

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200610067681.9

[51] Int. Cl.

C08L 101/12 (2006.01)

C08F 2/22 (2006.01)

C08F 253/00 (2006.01)

C09D 201/00 (2006.01)

C10M 161/00 (2006.01)

[43] 公开日 2006年10月4日

[11] 公开号 CN 1840583A

[22] 申请日 2006.3.23

[21] 申请号 200610067681.9

[30] 优先权

[32] 2005.3.24 [33] DE [31] 102005014271.0

[71] 申请人 莱茵化学莱茵璐有限公司

地址 德国曼海姆

共同申请人 兰爱克谢斯德国有限责任公司

[72] 发明人 A·费森贝克 P·加尔达

T·齐泽尔 T·弗吕 G·施特潘

W·奥布雷希特

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 范赤 李连涛

权利要求书 4 页 说明书 17 页 附图 1 页

[54] 发明名称

与官能添加剂结合的微粒凝胶

[57] 摘要

本发明涉及一种组合物，其包含至少一种微粒凝胶和至少一种官能添加剂，其制备方法，该组合物的用途，以及由其制备的包含微粒凝胶的聚合物、橡胶、润滑剂、涂料等等。

1. 组合物，其包含至少一种微粒凝胶（B）和至少一种官能添加剂（C）。
2. 权利要求1的组合物，其包含至少一种非可交联的有机介质（A）。
3. 权利要求1或者权利要求2的组合物，其特征在于微粒凝胶（B）的初级粒子具有大约球形的几何形状。
4. 权利要求1到3任何一项的组合物，其特征在于微粒凝胶（B）的单独的初级粒子的直径偏差，其定义为
$$[(d1-d2)/d2] \times 100,$$
其中，d1和d2是所述初级粒子的两个任意的直径，并且d1>d2，低于250%。
5. 权利要求4的组合物，其中上述偏差小于50%。
6. 权利要求1到5任何一项的组合物，其特征在于，微粒凝胶（B）的初级粒子的平均粒子尺寸为5到500纳米。
7. 权利要求1到6任何一项的组合物，其特征在于，微粒凝胶（B）的初级粒子的平均粒子尺寸小于99纳米。
8. 权利要求1到7任何一项的组合物，其特征在于，微粒凝胶（B）包含的在甲苯中在23°C下不溶的部分为至少大约70重量%。
9. 权利要求1到8任何一项的组合物，其特征在于，微粒凝胶（B）具有的在甲苯中在23°C下的溶胀指数小于80。
10. 权利要求1到9任何一项的组合物，其特征在于，微粒凝胶（B）具有的玻璃化转变温度为-100°C到+120°C。
11. 权利要求1到10任何一项的组合物，其特征在于，微粒凝胶（B）为不是通过高能辐射交联的交联的微粒凝胶。
12. 权利要求1到11任何一项的组合物，其特征在于，微粒凝胶（B）具有的玻璃化转变范围大于大约5°C。
13. 权利要求1到12任何一项的组合物，其特征在于微粒凝胶（B）通过乳液聚合制备。
14. 权利要求1到13任何一项的组合物，其特征在于微粒凝胶（B）是基于橡胶。
15. 权利要求1到14任何一项的组合物，其特征在于微粒凝胶（B）

是基于均聚物或者无规共聚物。

16. 权利要求1到15任何一项的组合物，其特征在于，微粒凝胶(B)通过能与C=C双键反应的官能团改性。

17. 权利要求1到16任何一项的组合物，其中官能添加剂(C)是至少一种包含至少一个杂原子的化合物，所述杂原子选自硫、磷、卤素、氧和金属。

18. 权利要求1到17任何一项的组合物，其中官能添加剂(C)是至少一种包含至少两个杂原子的化合物，所述杂原子选自硫、磷、卤素、氧和金属。

19. 权利要求1到16任何一项的组合物，其中官能添加剂(C)是至少一种选自以下的化合物：适合作为高压添加剂的化合物，例如基于硫化烯烃的有机聚硫化物、基于硫化三酸甘油酯、脂肪酸酯、脂肪醇等等的有机聚硫化物、基于硫化油的有机聚硫化物；其他含硫化合物，例如黄原酸酯、硫脲衍生物等等；有机氯化物，例如氯化石蜡等等；有机氮化合物，例如氨基甲酸酯等等；适合作为抗磨添加剂的化合物，例如含磷组分，例如磷酸酯、磷酸酯、烷基芳基磷、亚磷酸酯等等；含磷-和含硫衍生物，例如二硫代磷酸二烷基酯金属盐、二硫代磷酸二芳基和二烷基酯、二硫代磷酸单烷基和单芳基酯等等；含磷-和含氮化合物，例如胺中和的磷酸衍生物等等；含磷-和含氯-化合物，例如含氯的磷化合物；适合作为抗磨添加剂的化合物，例如中和的磺酸碱金属盐和碱土金属盐，及其衍生物，例如酯等等；中和的单羧酸和二羧酸，例如环烷酸、水杨酸等等，及其衍生物例如碱金属和碱土金属盐、酯、酰胺等等；脂肪油和脂肪酸衍生物；适合作为非铁金属抑制剂的化合物，例如三唑衍生物，例如苯并三唑，噻二唑衍生物，例如二巯基噻二唑等等；适合作为抗氧剂的化合物，例如烷基/芳基取代的苯酚衍生物，烷基/芳基取代的胺衍生物；其他含磷或者硫的苯酚/胺衍生物；适合作为摩擦改性剂的化合物，例如含金属的有机化合物，例如钼、锑二硫代氨基甲酸盐或者二硫代磷酸盐等等；脂肪酸或者脂肪醇衍生物，例如脂肪酸酰胺、多元醇酯、邻苯二甲酸酯、癸二酸酯、苯甲酸酯、己二酸酯等等；适合作为表面活性物质的化合物，例如洗涤剂，例如烷基/芳基脂肪酸衍生物，烷基/芳基磺酸衍生物，烷基酚衍生物等等；适合作为分散剂的化合物，例如二羧酸和二醇的酯化产

品等等；以及倾点下降剂、粘度指数改进剂、消泡剂、脱气剂、流动调节剂、增粘剂等等；适合作为催化剂的化合物，例如促进剂，例如巯基苯并噻二唑衍生物等等，适合作为交联剂的化合物，例如脲、三嗪、氨基甲酸衍生物等等。

20. 权利要求1到19任何一项的组合物，其中在120°C的温度下，所述官能添加剂具有小于1,000mPas的粘度。

21. 权利要求1到20任何一项的组合物，其不包含组分(A)。

22. 权利要求1到21任何一项的组合物，其由组分(B)和(C)组成。

23. 权利要求1到22任何一项的组合物，其包含基于组合物总量为0.1到99.9、优选10到90重量%的微粒凝胶(B)。

24. 权利要求1到23任何一项的组合物，其特征在于其包含0.1到99.9、优选10到90重量%的官能添加剂(C)。

25. 权利要求1到24任何一项的组合物，其特征在于还包含填料。

26. 权利要求1到21任何一项的组合物，其特征在于，其通过以下步骤制备：使用均化器、玻璃研磨机(磨碎机)、三组镇压器、单或者多挤出机螺杆、捏和机、Ultra-Turrax设备和/或溶解机，将官能添加剂(C)、微粒凝胶(B)和任选地非可交联的有机介质(A)混合。

27. 权利要求26的组合物，其特征在于，其使用均化器、玻璃研磨机(磨碎机)、三组镇压器或者溶解机制备。

28. 权利要求1到27任何一项的组合物，其特征在于，按照DIN53018，使用锥板测量系统，在20°C下，在5s⁻¹的旋转速度下测定，其粘度为2mPas直至50,000,000mPas。

29. 权利要求1到28任何一项的组合物，其特征在于微粒凝胶(B)具有的在甲苯中在23°C下的溶胀指数为1到15。

30. 权利要求1到29任何一项的组合物，其特征在于，微粒凝胶(B)包含的在甲苯中在23°C下不溶的部分为至少95重量%。

31. 权利要求1到30任何一项的组合物，其特征在于所述微粒凝胶不是通过羟基改性的。

32. 权利要求1到31任何一项的组合物，其特征在于所述微粒凝胶不是改性的。

33. 权利要求1到32任何一项的组合物用于引入热塑性聚合物、橡

胶或者热塑性弹性体的用途。

34. 权利要求1到22任何一项的组合物用于制备包含微粒凝胶的聚合物的用途。

35. 权利要求34的用于制备包含微粒凝胶的橡胶的用途。

36. 权利要求34的用于制备包含微粒凝胶的热塑性弹性体的用途。

37. 权利要求1到32任何一项的组合物用于制备润滑剂、模塑制品或者涂料的用途。

38. 权利要求37的所述组合物用于制备润滑脂或者改性的润滑油的用途。

39. 权利要求1到32任何一项的组合物作为添加剂用于塑料材料、橡胶、涂层剂或者润滑剂的用途。

40. 包含权利要求1到32任何一项的组合物的塑料材料、橡胶、热塑性弹性体、涂层剂或者润滑剂。

与官能添加剂结合的微粒凝胶

技术领域

本发明涉及一种组合物，其包含至少一种微粒凝胶和至少一种官能添加剂，其制备方法，该组合物的用途，以及由其制备的包含微粒凝胶的聚合物、橡胶、润滑剂、涂料等等。

背景技术

在具有各种各样的橡胶的混合物中使用橡胶凝胶，包括改性橡胶凝胶，以例如在机动车轮胎制造中改善滚动阻力是已知的（参考例如DE4220563、GB-PS1078400、EP405216和EP854171）。

包含硅氧烷的接枝聚合物在液体酰胺中的分散体，其也可以由水基胶乳制备，可见于DE-A-3742180。然而，在所述文献描述的分散体的情况下，水只是被基本上分离，并且完全分离是困难的。

包含微粒凝胶和有机介质的组合物已经由本发明人在未出版的（non-anticipatory）国际申请PCT/EP2004/052290中作了基本的描述。

发明内容

本发明的发明人已经发现，使用例如均化器，可以将微粒凝胶精细地分散在特别是液体功能添加剂中。将微粒凝胶分割到初级粒子的范围是例如使微粒凝胶的纳米-特征变得特别有用的前提。本发明包含特定微粒凝胶的组合物可以用于以前微粒凝胶本身不能应用的大量微粒凝胶应用中。

所述微粒凝胶/添加剂组合具有非常有益的特征，例如流变学、稠度、剪切稳定性、增稠作用等等。因此本发明人能够制备普通的商品液体润滑剂添加剂和微粒凝胶的混合物，这样的组合引入了两种体系的积极特征。因此，已经发现，例如，液体添加剂可以由微粒凝胶结合在表面或者网络中，并且可以以结合的形式引入润滑剂，其还在特定的条件下从那里被再次释放。令人惊奇地，已经发现，不仅可以制备添加剂的糊剂或者脂肪状的混合物，而且这些混合物事实上显示出协同作用。因此，例如，从硫-官能化的烯烃和微粒凝胶制备了透明的、具有脂肪的典型稠度值（滴落温度，针入度）的“添加剂脂肪”，具

有与不透明脂肪不同的结构。如果将这种添加剂脂肪以普通的浓度引入基础流体，则能够制备相对于对单独组分、添加剂或者微粒凝胶测定的测定值而言具有协同作用的润滑剂制剂。含硫添加剂或者含磷添加剂的其他混合物显示出类似的、通常糊状的稠度，在某些情况下显示出脂肪状的稠度。

因此，本发明提供了一种组合物，其包含至少一种微粒凝胶（B）和至少一种官能添加剂（C）。

微粒凝胶（B）

用于本发明组合物中的微粒凝胶（B）是交联的微粒凝胶。在优选的实施方案中，微粒凝胶不是借助于高能辐射交联的。本文中，术语“高能”辐射方便地指波长小于0.1微米的电磁辐射。借助于高能辐射交联的微粒凝胶的使用，如中国聚合物科学杂志（Chinese Journal of Polymer Science），第20卷，No.2，（2002），93-98页中描述的，是不利的，因为实际上不可能在工业规模制备借助于高能辐射交联的微粒凝胶。使用来自放射源例如放射性钴的高能辐射还涉及严重的安全问题。

在本发明优选的实施方案中，微粒凝胶（B）的初级粒子具有大致球形的几何形状。按照DIN 53206: 1992-08，使用适合的物理方法（电子显微镜）可以作为单个实体识别并且被分散在连续相中的凝胶微粒被指定为初级粒子（参看例如Römpp Lexikon, Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, 1998）。术语“大致球形的”几何形状是指，在例如使用电子显微镜观察组合物时，可以看到所述微粒凝胶的初级粒子具有基本上圆形的表面。因为在处理本发明的组合物期间，所述微粒凝胶基本上不改变其形式或者形态，因此以上和以下的叙述也类似地适用于使用本发明组合物制备的包含微粒凝胶的组合物，例如塑料、涂层剂、润滑剂等等。

在包含在本发明组合物中的微粒凝胶（B）的初级粒子中，单个粒子的直径偏差定义为：

$$[(d1-d2)/d2] \times 100,$$

其中，d1和d2是初级粒子的两个任意直径，并且d1>d2，所述直径偏差优选小于250%、更优选小于100%、甚至更优选小于80%、甚至更优选小于50%。

优选至少80%、更优选至少90%、甚至更优选至少95%的微粒凝胶的初级粒子具有的直径偏差，该直径偏差定义为

$$[(d1-d2)/d2] \times 100,$$

其中d1和d2是初级粒子的两个任意的直径，并且d1>d2，小于250%、优选小于100%、更优选小于80%、甚至更优选小于50%。

上述单个粒子的直径偏差可以通过以下方法测定。首先，制备压实的本发明组合物的薄切片。然后摄制放大例如10,000或者200,000倍的透射式电子显微镜照片。在833.7 x 828.8纳米的区域中，将10个微粒凝胶初级粒子的最大和最小直径确定为d1和d2。如果在至少80%、优选至少90%、更优选至少95%的测定的微粒凝胶初级粒子中，上述定义的偏差在每种情况下小于250%、优选小于100%、甚至更优选小于80%、甚至更优选小于50%，则所述微粒凝胶初级粒子具有上述规定的偏差特征。

如果组合物中微粒凝胶的浓度足够高，以至于可见的微粒凝胶初级粒子明显地重叠，则可以通过将试样事先适当地稀释而便于评价。

在本发明的组合物中，微粒凝胶(B)的初级粒子优选具有的平均粒径为5到500纳米、更优选20到400纳米、更优选20到300纳米、更优选20到250纳米、甚至更优选20到99纳米、甚至更优选40到80纳米(按照DIN 53206的直径)。通过乳液聚合制备特别精细分散的微粒凝胶通过以本身已知的方式控制反应参数来进行(参考例如H. G. Elias, Makromolekule, 第2卷, Technologie, 第五版, 第99及以下页)。

因为在加工本发明的组合物期间，微粒凝胶的形态基本上没有改变，因此在利用本发明的组合物进一步加工制备的产品、例如包含微粒凝胶的塑料、润滑剂、涂料等等中的分散的初级粒子的平均粒径基本上相当于分散的初级粒子的平均粒径。这是本发明组合物的特别的优点。在某些情况下，可以为消费者提供特制的、液体微粒凝胶制剂，其在储存中是稳定的，具有限定的微粒凝胶形态，并且在所需应用中可以由消费者容易地进行加工。不再需要复杂的现有技术的微粒凝胶的分散、均化或者甚至制备，因此可以预见到这种类型的微粒凝胶也可以被用于过去其应用似乎过于复杂的领域。

在本发明的组合物中，微粒凝胶(B)方便地包含至少大约70重量%、更优选至少大约80重量%、甚至更优选至少90重量%的在23°C

下在甲苯中不溶的级分(凝胶含量)。

在甲苯中不溶的级分在甲苯中在23°C下测定。在23°C下,在摇动的同时,将250毫克的微粒凝胶浸渍在20毫升甲苯中24小时。在20,000rpm下离心之后,将不溶的级分分离出来并且干燥。由干燥残余物的份额和称重的部分确定了凝胶含量,并且以重量百分比给出。

在本发明的组合物中,微粒凝胶(B)方便地具有小于大约80、更优选小于60、甚至更优选小于40的在23°C下在甲苯中的溶胀指数。因此微粒凝胶的溶胀指数(Q_i)可以特别优选地在1-15和1-10之间。溶胀指数由在甲苯中在23°C下浸渍24小时的包含溶剂的微粒凝胶的重量(在20,000rpm下离心之后)和干燥微粒凝胶的重量计算:

$$Q_i = \text{微粒凝胶的湿重} / \text{微粒凝胶的干重}.$$

为了测定溶胀指数,在摇动下将250毫克的微粒凝胶在25毫升甲苯中浸渍24小时。将凝胶离心,称重,然后在70°C下干燥直到达到恒重,然后再次干燥。

在本发明的组合物中,微粒凝胶(B)方便地具有-100°C到+120°C、更优选-100°C到+100°C、甚至更优选-80°C到+80°C的玻璃化转变温度。偶尔还可以使用由于具有高交联度而不具有玻璃化转变温度的微粒凝胶。

此外,用于本发明组合物中的微粒凝胶(B)优选具有高于5°C、优选高于10°C、更优选高于20°C的玻璃化转变温度范围。具有这样的玻璃化转变温度范围的微粒凝胶,与完全均匀地辐射交联的微粒凝胶不同,通常不是完全均化的。因此,从基质相到分散相的模量变化,在例如从本发明组合物制备的包含微粒凝胶的塑料材料组合物中不是直接的。因此,在这些组合物经受突变的应力的情况下,在基质和分散相之间不存在撕裂作用,因此有利地影响了机械特性、溶胀行为和应力腐蚀开裂等等。

微粒凝胶的玻璃化转变温度(T_g)和玻璃化转变温度范围(ΔT_g)通过差示扫描量热法(DSC)在以下条件下测定:为了测定T_g和ΔT_g,进行了两个冷却/加热循环。T_g和ΔT_g在第二个加热循环中测定。为了测定这些值,将10-12毫克选择的微粒凝胶放入Perkin-Elmer DSC

试样容器（标准铝盘）。第一个DSC循环通过首先使用液氮将样品冷却到 -100°C ，然后以 $20\text{K}/\text{min}$ 的速度将其加热到 $+150^{\circ}\text{C}$ 来进行。第二个DSC循环通过在样品温度达到 $+150^{\circ}\text{C}$ 时立即将样品冷却来开始。冷却以大约 $320\text{K}/\text{min}$ 的速度进行。在第二个加热循环中，与在第一个循环中一样，再次将样品加热到 $+150^{\circ}\text{C}$ 。在第二个循环中加热速率同样是 $20\text{K}/\text{min}$ ，在第二个加热过程的DSC曲线上用图形法确定 T_g 和 ΔT_g 。为了该目的，在DSC曲线上画三条直线。第一条直线在低于 T_g 的DSC曲线的曲线段上画出，第二条直线在延长通过 T_g 具有转折点的曲线的分支上画出，并且第三条直线在高于 T_g 的DSC曲线的分支上画出。如此获得具有两个交点的三条直线。每个交点具有特征温度的特征。玻璃化转变温度 T_g 以这两个温度的平均值得到，而玻璃化转变温度范围 ΔT_g 由两个温度之间的差得到。

本发明组合物中包含的并且优选不是借助于高能辐射交联的微粒凝胶可以以本身已知的方法制备（参考例如EP-A-405216、EP-A-854171、DE-A4220563、GBPS1078400、DE19701489.5、DE19701488.7、DE19834804.5、DE19834803.7、DE19834802.9、DE19929347.3、DE19939865.8、DE19942620.1、DE19942614.7、DE10021070.8、DE10038488.9、DE10039749.2、DE10052287.4、DE10056311.2和DE10061174.5）。专利（申请）EP-A-405216、DE-A4220563和GBPS1078400要求保护CR、BR和NBR微粒凝胶在与包含双键的橡胶的混合物中的用途。DE19701489.5公开了随后改性的微粒凝胶在与包含双键的橡胶例如NR、SBR和BR的混合物中的用途。

术语“微粒凝胶”方便地指特别地通过交联以下橡胶制备的橡胶粒子：

- | | |
|--------|------------------------------------|
| BR: | 聚丁二烯， |
| ABR: | 丁二烯/丙烯酸/C1-4烷基酯共聚物， |
| IR: | 聚异戊二烯， |
| SBR: | 苯乙烯/丁二烯共聚物，苯乙烯含量为1-60、优选5-50重量百分率， |
| X-SBR: | 羧化苯乙烯/丁二烯共聚物， |
| FKM: | 氟橡胶， |
| ACM: | 丙烯酸酯橡胶， |

- NBR:** 聚丁二烯/丙烯腈共聚物, 丙烯腈含量为5-60、优选10-50重量百分率,
- X-NBR:** 羧基丁腈橡胶
- CR:** 聚氯丁二烯
- IIR:** 异丁烯/异戊二烯共聚物, 异戊二烯含量为0.5-10重量百分率,
- BIIR:** 溴化异丁烯/异戊二烯共聚物, 溴含量为0.1-10重量百分率,
- CIIR:** 氯化异丁烯/异戊二烯共聚物, 溴含量为0.1-10重量百分率,
- HNBR:** 部分和完全氯化丁腈橡胶
- EPDM:** 乙烯/丙烯/二烯烃共聚物,
- EAM:** 乙烯/丙烯酸酯共聚物,
- EVM:** 乙烯/醋酸乙烯酯共聚物
- CO和ECO:** 氯醇橡胶,
- Q:** 硅氧烷橡胶, 除了硅氧烷接枝聚合物,
- AU:** 聚酯聚氨酯聚合物,
- EU:** 聚醚聚氨酯聚合物
- ENR:** 环氧化天然橡胶或者其混合物。

未交联的微粒凝胶起始产品方便地通过以下方法制备:

1. 乳液聚合
2. 通过方案1不易制备的橡胶的溶液聚合
3. 当然还可以使用天然存在的胶乳, 例如天然橡胶胶乳。

在本发明的热固性塑料组合物中, 使用的微粒凝胶(B)优选是可以通过乳液聚合和交联制备的那些。

在通过乳液聚合制备按照本发明使用的微粒凝胶中, 使用了以下可自由基聚合的单体, 例如: 丁二烯、苯乙烯、丙烯腈、异戊二烯、丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯。四氟乙烯、偏二氟乙烯、六氟丙烯、2-氯丁二烯、2,3-二氯丁二烯, 以及包含双键的羧酸, 例如丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸、衣康酸等等, 包含双键的羟基化合物, 例如甲基丙烯酸羟乙酯、丙烯酸羟乙酯、甲基丙烯酸羟丁酯, 胺-官能化的(甲基)丙烯酸酯、丙烯醛、N-乙烯基-2-吡咯烷酮、N-烯丙基-脲和N-烯丙基-

硫脲，仲氨基（甲基）丙烯酸酯和2-叔丁基氨基乙基甲基丙烯酸酯和2-叔丁基氨基乙基甲基丙烯酰胺等等。在乳液聚合期间橡胶凝胶可以被直接交联，例如借助于与交联多官能化合物共聚合，或者通过随后交联，如以下描述的。直接交联构成本发明优选的实施方案。优选的多官能共聚单体是包含至少两个、优选两个到四个可共聚C=C双键的化合物，例如二异丙烯基苯、二乙烯基苯、二乙烯基醚、二乙烯基砜、邻苯二甲酸二烯丙酯、氰脲酸三烯丙酯、异氰脲酸三烯丙酯、1,2-聚丁二烯、N,N'-间亚苯基马来酰亚胺、2,4-甲代亚苯基双（马来酰亚胺）和/或偏苯三酸三烯丙酯。其他适合的化合物包括：多羟基、优选二羟基到四羟基C2到C10醇的丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯，所述醇例如是乙二醇、丙二醇-1,2、丁二醇、己二醇、包含2到20、优选2到8个环氧乙烷单元的聚乙二醇、新戊二醇、双酚-A、甘油、三羟甲基丙烷、季戊四醇、山梨糖醇，包括脂肪族二醇和多元醇以及马来酸、富马酸和/或衣康酸的不饱和聚酯。

在乳液聚合期间对橡胶微粒凝胶的交联还可以通过连续聚合直到达到高转化率来进行，或者在单体进料工艺中，通过具有高内部转化率的聚合来进行。还可以在没有任何调节剂的情况下实施乳液聚合。

对于在乳液聚合之后使未交联的或者轻微交联的微粒凝胶起始产品交联，最好使用在乳液聚合期间制备的胶乳。原则上，这种方法还可以用于以不同的方式获得的非水基聚合物分散体，例如通过再溶解。天然橡胶胶乳也可以用这种方法交联。

适合的交联剂的实例包括有机过氧化物，例如过氧化二枯基、过氧化叔丁基枯基、双（叔丁基-过氧-异丙基）苯、过氧化二叔丁基、2,5-二甲基己烷-2,5-二氢过氧化物、2,5-二甲基己炔-3,2,5-二氢过氧化物、过氧化二苯甲酰、双（2,4-二氯苯甲酰基）过氧化物、过苯甲酸叔丁酯，以及有机偶氮化合物，例如偶氮二异丁腈和偶氮二环己腈，以及二巯基和多巯基化合物，例如二巯基乙烷、1,6-二巯基己烷、1,3,5-三巯基三嗪和巯基封端的聚硫橡胶，例如巯基封端的双氯乙基缩甲醛与多硫化钠的反应产物。

用于实施后固化的最佳温度当然取决于交联剂的反应活性。其可以在从环境温度到大约180°C的温度下，任选地在高压下实施（关于这一点参考Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, 第四

版, 第14/2卷, 第848页)。过氧化物是特别优选的交联剂。

包含C=C双键的橡胶还可以在分散体或者乳剂中被交联成微粒凝胶, 同时用胂(如在US 5,302,696或者US 5,442,009中公开的)或者任选地其他氢化试剂(例如有机金属氢化物配合物)将C=C双键部分地或者完全地氢化。

在后固化之前、期间或者之后, 所述粒子可以任选地通过附聚增大。

在本发明优选使用的、不使用高能辐射的制备过程中, 总是获得了不完全均匀地交联的并且可以具有上述优点的微粒凝胶。

通过溶液聚合制备的橡胶也可以被用作用于制备微粒凝胶的起始产品。在此情况下, 这些橡胶的适合的有机溶液被用作起始原料。

通过使用适合的单元将橡胶溶液在液体介质中(优选在水中)混合, 任选地加入适合的表面活性助剂, 例如表面活性剂, 从而获得在适当粒度范围内的橡胶分散体, 制备了具有希望的尺寸的微粒凝胶。为了将分散的溶液橡胶交联, 使用了与前面对乳液聚合物的后续交联所描述的相同的程序。适合的交联剂包括上述化合物, 其中用于制备分散体的溶剂可以任选地被除去, 例如通过在交联之前蒸馏。

基本上不包含反应性基团、特别地在表面上基本上不包含反应性基团的非改性微粒凝胶和包含官能团、特别地在表面上包含官能团的改性微粒凝胶两者均可以用作用于制备本发明组合物的微粒凝胶。所述改性的微粒凝胶可以通过已经被交联的微粒凝胶同与C=C双键具有反应性的化学品的化学反应来制备。这些反应性的化学品尤其是借助于它们可以将极性基团和含硫基团以化学方式结合到微粒凝胶上的化合物, 所述极性基团例如是醛、羟基、羧基、腈等等基团, 所述含硫基团例如是巯基、二硫代氨基甲酸酯、聚硫化物、黄原酸酯、硫代苯并噻唑和/或二硫代磷酸基团, 和/或不饱和二羧酸基团。这也适合于N,N'-间苯二胺。微粒凝胶改性的目的是改善微粒凝胶的相容性, 如果本发明的组合物被用于制备其中引入了微粒凝胶的后续基质, 或者本发明的组合物被用于引入到基质中, 以便在制备过程期间获得有效的分散性和有效的连接。

特别优选的改性方法包括微粒凝胶与官能单体的接枝和与低分子试剂的反应。

用于微粒凝胶与官能单体的接枝的起始原料方便地是水基微粒凝胶分散体，其在自由基乳液聚合条件下与极性单体反应，所述极性单体例如是丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸、(甲基)丙烯酸羟乙基酯、(甲基)丙烯酸羟丙基酯、(甲基)丙烯酸羟丁基酯、丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、丙烯腈、丙烯醛、N-乙烯基-2-吡咯烷酮、N-烯丙基脲和N-烯丙基-硫脲，以及仲氨基(甲基)丙烯酸酯例如甲基丙烯酸2-叔丁基氨基乙基酯和2-叔丁基氨基乙基甲基丙烯酰胺。如此制备了具有芯/壳形态的微粒凝胶，其中壳具有与基质的高度相容性。希望的是用于改性步骤的单体尽可能定量地接枝到未改性的微粒凝胶上。方便地，官能单体在微粒凝胶完全交联之前加入。

原则上，微粒凝胶在非水基体系中的接枝也是可能的，因此也允许使用离子聚合方法进行单体改性。

以下试剂特别适合于微粒凝胶与低分子试剂的表面改性：元素硫、硫化氢和/或烷基多硫醇例如1,2-二巯基乙烷或者1,6-二巯基己烷，以及二烷基和二烷基芳基二硫代氨基甲酸酯和二甲基二硫氨基甲酸和/或二苄基二硫代氨基甲酸的碱金属盐，以及烷基和芳基黄原酸盐例如乙基黄原酸钾和异丙基黄原酸钠，以及与二丁基二硫代磷酸和二辛基二硫代磷酸和十二烷基二硫代磷酸的碱金属或者碱土金属盐的反应。上述反应还可以有利地在硫存在下实施，其中也引入硫，形成聚硫化物键接。为了加入这种化合物，可以加入自由基引发剂例如有机和无机过氧化物和/或偶氮引发剂。

包含双键的微粒凝胶的改性，例如通过臭氧分解和通过用氯、溴和碘卤化，也是可能的。改性微粒凝胶的其他反应，例如从环氧化微粒凝胶制备羟基改性微粒凝胶，也被理解为是微粒凝胶的化学改性。

在优选的实施方案中，微粒凝胶通过羟基改性，特别是在其表面上被改性。微粒凝胶的羟基含量按照DIN53240，通过与乙酸酐反应和用KOH滴定由此释放的乙酸来测定，羟值单位为mg KOH/g聚合物。微粒凝胶的羟值优选在0.1和100、更优选0.5和50mg KOH/g聚合物之间。

使用的改性试剂的量由其功效和个别的要求决定，并且基于使用的橡胶微粒凝胶的总量在0.05到30重量百分率范围内，0.5到10重量百分率是特别优选的。

改性反应可以在0-180°C、优选20-95°C的温度下、任选地在1-30巴的压力下进行。改性可以在橡胶微粒凝胶本身上或者其分散体形式上进行，在后一种情况中惰性有机溶剂或者甚至水可以用作反应介质。特别优选地，改性在交联的橡胶的水分散体中进行。

制备的微粒凝胶的平均直径可以高度精确地调节到例如0.1微米(100纳米)±0.01微米(10纳米)，因此例如可以获得这样的粒子尺寸分布，其中全部微粒凝胶粒子的至少75%处于0.095微米到0.105微米之间。其他平均直径的微粒凝胶，特别是在5到500纳米范围内的平均直径，可以以相同精度制备和使用(所有粒子的至少75重量%位于积分粒径分布曲线(通过光散射测定)的峰值以上和以下±10%范围内)。这允许以几乎“极精确的”精确度调节分散在本发明组合物中的微粒凝胶的形态，并且因此调节本发明组合物的性能和例如由其制备的塑料材料。

用这样的方式制备的微粒凝胶，其优选基于BR、SBR、NBR、SNBR或者丙烯腈或者ABR，可以例如通过蒸发、凝聚、通过与其他胶乳聚合物共凝聚、通过冷冻凝聚(参看US-PS2187146)或者通过喷雾干燥进行后处理。在通过喷雾干燥进行后处理的情况下，可以加入普通的商品流动促进剂，例如CaCO₃或者硅酸。

在本发明组合物的优选实施方案中，微粒凝胶(B)基于橡胶。

在本发明组合物的优选实施方案中，微粒凝胶(B)借助于与C=C双键具有反应性的官能团改性。

在优选的实施方案中，微粒凝胶(B)具有1到15的在甲苯中在23°C下的溶胀指数。

本发明的组合物优选具有2mPas直至50,000,000mPas、优选50mPas直至3,000,000mPas的粘度，该粘度按照DIN53018，使用锥板粘度计，在20°C下、在5s⁻¹的旋转速度下测定。

有机非可交联的介质(A)

本发明的组合物可以包含一种或多种有机介质(A)，有机介质(A)在120°C的温度下具有的粘度小于30,000mPas、更优选小于1,000mPas、更优选小于200mPas、更优选小于100mPas、甚至更优选小于20mPas。

这种类型的介质优选是液态到固态的，优选在环境温度(20°C)

下是液态到自由流动状态的。

本发明中使用的术语“有机介质”指包含至少一个碳原子的介质。

本发明中使用的术语“非可交联的介质”特别地指这种类型的介质，其不包含任何可通过包含杂原子的官能团或者C=C基团交联的基团，例如，特别地，以普通的方式，借助于自由基、利用紫外辐射、用热的方法和/或通过加聚或者缩聚交联的或者聚合的普通单体或者预聚物，其中加入交联剂（例如多异氰酸酯、多胺、酸酐等等），并且形成低聚物或者聚合物。按照本发明，使用的有机非可交联介质还可以是包含例如特定的不饱和键的部分（特定的聚酯油、菜油等等）或者羟基（聚醚）、但是不以普通的方式被交联或者聚合而形成低聚物或者聚合物的介质。所述非可交联的介质还特别是溶剂，特别是按照DIN 55945的溶剂。

优选的是按照DIN 55945的非-反应性溶剂，例如己烷、特种沸点酒精、石油溶剂油、二甲苯、溶剂石脑油、香脂松节油、甲基乙基酮、甲基异丁基酮、甲基戊基酮、异佛尔酮、乙酸丁酯、乙酸1-甲氧基丙酯、丁基乙二醇乙酸酯、乙基二甘醇乙酸酯和N-甲基吡咯烷酮（Brock, Thomas, Groteklaes, Michael, Mischke, Peter, Lehrbuch der Lacktechnologie, Curt R. Vincentz Verlag, Hanover, (1998) 93ff).

特别优选的非可交联的介质包括：聚醚，例如Baylube 68CL，环烷油例如Nynas T110，石蜡族深度精制矿物油例如Shell Catenex S932，酯油例如甲酯SU，基于可再生原材料的油例如精制的菜子油。特别优选的非可交联的介质（A）包括烃的主要类别，例如聚 α -烯烃、加氢裂化油、加氢处理油等等，聚醚油和按照DIN 55945的溶剂。

在优选的实施方案中，本发明的组合物不包含组分（A）。

在另一个优选的实施方案中，本发明的组合物仅仅由组分（B）和（C）组成。

官能添加剂（C）

在本申请中使用的术语“官能添加剂（C）”指所有以小的量加入到其他物质或者物质混合物中，以便以希望的方式改变其特征或者提高其加工性能的物质。这类添加剂尤其、但非排他地是包含官能团的有机化合物。

优选地，官能添加剂（C）是至少一种包含至少一个杂原子、优

选至少两个杂原子的化合物，所述杂原子选自硫、磷、氮、卤素和氧。

官能添加剂 (C) 优选是选自以下的化合物：适合作为高压添加剂的化合物，例如基于硫化烯烃的有机聚硫化物、基于硫化三酸甘油酯、脂肪酸酯、脂肪醇等等的有机聚硫化物、基于硫化油的有机聚硫化物；其他含硫化合物，例如黄原酸酯、硫脲衍生物等等；有机氯化物，例如氯化石蜡等等；有机氮化合物，例如氨基甲酸酯等等；适合作为抗磨添加剂的化合物，例如含磷化合物，例如磷酸酯、膦酸酯、烷基芳基膦、亚磷酸酯等等；含磷-和含硫衍生物，例如二硫代磷酸二烷基酯金属盐、二硫代磷酸二芳基和二烷基酯、二硫代磷酸单烷基和单芳基酯等等；含磷-和含氮化合物，例如胺中和的磷酸衍生物等等；含磷-和含氯-化合物，例如含氯的磷化合物；适合作为抗磨添加剂的化合物，例如中和的磺酸碱金属盐和碱土金属盐，及其衍生物，例如酯等等；中和的单羧酸和二羧酸，例如环烷酸、水杨酸等等，及其衍生物例如碱金属和碱土金属盐、酯、酰胺等等；脂肪油和脂肪酸衍生物；适合作为非铁金属抑制剂的化合物，例如三唑衍生物，例如苯并三唑，噻二唑衍生物，例如二硫基噻二唑等等；适合作为抗氧剂的化合物，例如烷基/芳基取代的苯酚衍生物，烷基/芳基取代的胺衍生物；其他含磷或者硫的苯酚/胺衍生物；适合作为摩擦改性剂的化合物，例如含金属的有机化合物，例如钼、锶二硫代氨基甲酸盐或者二硫代磷酸盐等等；脂肪酸或者脂肪醇衍生物，例如脂肪酸酰胺、多元醇酯、邻苯二甲酸酯、癸二酸酯、苯甲酸酯、己二酸酯等等；适合作为表面活性物质的化合物，例如洗涤剂，例如烷基/芳基脂肪酸衍生物，烷基/芳基磺酸衍生物，烷基酚衍生物等等；适合作为分散剂的化合物，例如二羧酸和二醇的酯化产品等等；以及倾点下降剂、粘度指数改进剂、消泡剂、脱气剂、流动调节剂、增粘剂等等；适合作为催化剂的化合物，例如促进剂，例如巯基苯并噻二唑衍生物等等，适合作为交联剂的化合物，例如脲、三嗪、氨基甲酸衍生物等等。

组分 (C) 特别优选是以下化合物的一种：

适合作为高压添加剂的化合物，例如基于硫化烯烃的有机聚硫化物、基于硫化三酸甘油酯、脂肪酸酯、脂肪醇等等的有机聚硫化物、基于硫化油的有机聚硫化物；有机氯化物，例如氯化石蜡等等；有机氮化合物，例如氨基甲酸酯等等；适合作为抗磨添加剂的化合物，

例如含磷组分，例如磷酸酯、亚磷酸酯等等；含磷和硫的衍生物，例如二硫代磷酸二烷基酯金属盐、二硫代磷酸二芳基和二烷基酯等等；含磷-和含氮化合物，例如胺中和的磷酸衍生物等等；适合作为抗磨添加剂的化合物，例如中和的磺酸碱金属盐和碱土金属盐，及其衍生物，例如酯等等；中和的单羧酸和二羧酸，例如环烷酸、水杨酸等等，及其衍生物例如碱金属和碱土金属盐、酯、酰胺等等；脂肪油和脂肪酸衍生物；适合作为非铁金属抑制剂的化合物，例如三唑衍生物，例如苯并三唑，噻二唑衍生物，例如二巯基噻二唑等等；适合作为抗氧化剂的化合物，例如烷基/芳基取代的苯酚衍生物，烷基/芳基取代的胺衍生物；适合作为摩擦改性剂的化合物，例如含金属的有机化合物，例如钼、锶二硫代氨基甲酸盐或者二硫代磷酸盐等等；脂肪酸或者脂肪醇衍生物，例如脂肪酸酰胺、邻苯二甲酸酯、癸二酸酯、己二酸酯等等；适合作为表面活性物质的化合物，例如洗涤剂，例如烷基/芳基磺酸衍生物、烷基酚衍生物等等；适合作为分散剂的化合物，例如二羧酸和二醇的酯化产品等等；以及消泡剂、脱气剂、流动调节剂、增粘剂等等；适合作为催化剂的化合物，例如促进剂，例如巯基苯并噻二唑衍生物等等，适合作为交联剂的化合物，例如氨基甲酸衍生物等等。

官能添加剂 (C) 优选具有的在120°C的温度下的粘度小于1,000mPas。特别优选地，其在环境温度下是液态的或者自由流动状态的。

本发明的组合物优选包含基于组合物总量为0.5到99.9重量%、更优选10到90重量%、甚至更优选20到70重量%的微粒凝胶 (B)，其中上述上限和下限的每一个还可以是彼此独立的。

本发明的组合物还优选包含0.1到99.5重量%、更优选10到90重量%、更优选30到80重量%、更优选40到97重量%、甚至更优选50到95重量%、甚至更优选60到90重量%的官能添加剂 (C)，其中上述上限和下限的每一个还可以是彼此独立的。

本发明的组合物优选由微粒凝胶 (B) 和官能添加剂组成。水的存在是尤其不优选的。本发明的组合物优选包含小于0.8重量%、甚至更优选小于0.5重量%的水。最优选，水不存在 (<0.1%重量)。

本发明的组合物可以包含一种、两种、三种或以上的官能添加剂。按照本发明，所谓的添加剂包是优选的，其包含多于一种的官能添加

剂，特别地，所述添加剂与微粒凝胶（B）结合或者被微粒凝胶（B）吸收。

本发明的组合物还可以包含颜料和填料，例如无机和有机颜料，含硅填料例如高岭土，滑石，碳酸盐例如碳酸钙和白云石，硫酸钡，金属氧化物例如氧化锌、氧化钙、氧化镁、氧化铝，高度分散的二氧化硅（沉淀和热法制备的二氧化硅），金属氢氧化物例如氢氧化铝和氢氧化镁，玻璃纤维和玻璃纤维产品（板条（slats）、线料或者玻璃微珠），碳纤维，热塑性纤维（聚酰胺、聚酯、芳族聚酰胺），基于聚氯丁二烯和/或聚丁二烯的橡胶凝胶，或者任何其他的具有高交联度和5到1,000纳米粒子尺寸的上述凝胶粒子。

上述的填料可以单独地使用或者混合使用。在优选的实施方案中，本发明的组合物通过以下步骤制备：使用均化器、玻璃研磨机、三组镇压器（triple roller）、单挤出机螺杆或者多挤出机螺杆、捏和机和/或溶解机，优选使用均化器、玻璃研磨机或者三组镇压器，将至少一种官能添加剂（C），特别是在120°C的温度下具有小于30,000mPas的粘度的那种，和至少一种干燥的微粒凝胶粉末（B）（优选低于1%重量、甚至更优选低于0.5重量%的挥发性级分（在混合组分（A）和（B）时不使用微粒凝胶胶乳）混合。

只要涉及到要被制备的组合物粘度，仅对于很高粘性的（将近固态到固态）组合物可能被优选使用的捏和机是最受限制的方案，即其仅在特别的情况中被使用。

玻璃研磨机的缺点是相对受限制的粘度范围（通常低粘度组合物），对其进行清洗需要很大工作量，可能使用的组合物产品的复杂变换，以及对玻璃和研磨设备的磨损。

特别优选地，本发明的组合物借助于均化器或者三组镇压器均化。三组镇压器的缺点是相对限制的粘度范围（通常很高粘度的组合物），低通过量和非封闭的操作方式（在操作期间保护性差）。因此非常优选地，本发明组合物借助于均化器均化。均化器允许以高通过量加工低粘度和高粘度组合物（高度的适应性）。产品的变换是相对迅速和简单的。

微粒凝胶（B）可以以令人惊讶的和新颖的方式被分散在液态添加剂中。甚至初级粒子可以被分散的事实是特别令人惊讶的。

在均化器中的均化阀门中，微粒凝胶（B）被分散在液态添加剂中（参考图1）。

在本发明优选使用的方法中，附聚物破碎为聚集体和/或初级粒子。附聚物是物理地可分离的单位，在其分散期间，初级粒子尺寸保持不变。

附图说明

图1显示了均化器阀门的操作方式。

在图中使用的术语是：

“基础产品”，

“阀座”，

“阀门”和

“均化的产品”。

要被均化的产品以低速进入均化阀门，并且在均化间隙中被加速到高速。作为湍动和空腔化的结果，分散主要地在间隙之后发生（William D. Pandolfe, Peder Baekgaard, APV均化器集团的市场公告-“高压均化器：工艺、产品和应用”）。

在进入均化器时，本发明组合物的温度方便地为-40-140°C、优选20-80°C。

要被均化的本发明的组合物方便地在所述设备中以如下的压力被均化：20到4,000巴、优选100到4,000巴、优选200到4,000巴、优选200到2,000巴、非常优选500到1,500巴。循环数由希望的分散质量决定，并且可以为1到20、优选1到10、更优选1到4次循环。

因此，按照本发明制备的组合物具有特别精细的粒子分布，这特别地使用均化器达到，均化器在与液态添加剂和得到的组合物的各种粘度和必要的温度有关的加工适应性方面以及在分散质量方面也是极其有利的。

本发明还涉及本发明组合物用于制备包含微粒凝胶的聚合物或者塑料材料的用途。

现在参考以下实施例更详细地描述本发明。当然，本发明不局限于这些实施例。

具体实施方式

实施例

制备以下本发明的添加剂/微粒凝胶混合物，然后引入润滑油中。

测试了添加剂和微粒凝胶在矿物油中的混合物，与纯矿物油和单独的添加剂在矿物油中的混合物或者微粒凝胶在矿物油中的混合物两者进行了对比。促进稳定的分散剂被加到微粒凝胶中。

按照DIN 51350，在所谓的四球试验机中测试了润滑剂的应力和耐磨性能的典型特性。试验设备和所进行的试验的描述可以参考DIN 51350，部分1到部分3。按照DIN 51350，部分2测定了直至熔点的负荷极限-被称为熔化负载，单位N。

耐磨特征-被称为顶盖（cap）直径-按照DIN 51350，部分3测定，单位毫米。

结果：

尽管与矿物油相比，添加剂/矿物油混合物导致提高的熔化负载，而不显著地影响顶盖直径，但是微粒凝胶/稳定分散剂混合物与矿物油相比导致顶盖直径的显著改进，而不显著地降低熔化负载。

最后，添加剂、微粒凝胶/稳定分散剂和矿物油的组合与矿物油相比导致两个变量的显著改进，即熔化负载增加，而顶盖直径减小。

	混合物1	基础介质	混合物2	混合物3
组合物	2%添加剂，0.66% 微粒凝胶/1%分散 剂，96.37%矿物油	纯矿物油	2%添加剂， 98%矿物油	0.66%微粒凝胶， 1%分散剂， 98.37%矿物油
四球试验机，熔化负 载[DIN 51350，部分2]	4,600N	800N	3,000N	1,400N
四球试验机，顶盖 [DIN 51350，部分3]， 1h/1,500rpm/300N	0.63mm	0.68mm	0.70mm	0.50mm

结论：

试验表明使用的微粒凝胶/添加剂组合具有协同作用。相信，通过加入微粒凝胶，添加剂可以部分地结合在表面上，部分地通过扩散作用结合到一种顶部结构中。一方面，作为均匀引入的结果或者作为缓

慢释放的结果，在测量过程中在混合物中，添加剂似乎可以具有更有目标的效果。

特别地，在润滑剂中，主要地在脂肪和糊剂中，以及在溶液中，本发明的添加剂/微粒凝胶组合能够获得更有效的润滑剂效果，例如通过有目标地释放添加剂。所述组合值得注意的特征是，与单独组分、液体添加剂和微粒凝胶粉末相比，脂肪/糊剂的处理明显更简单。特别地，在润滑油脂情况下，这类组合能够防止稠度降低，这种稠度降低在加入液态添加剂时将会发生。

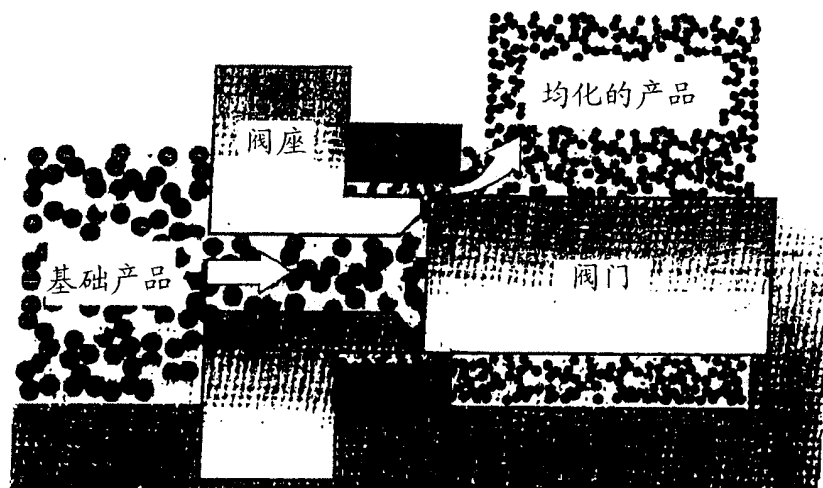


图 1