



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114258418 A

(43) 申请公布日 2022.03.29

(21) 申请号 202080060255.0

(22) 申请日 2020.06.26

(30) 优先权数据

FR1906954 2019.06.26 FR

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2022.02.25

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2020/068107 2020.06.26

(87) PCT国际申请的公布数据

W02020/260638 EN 2020.12.30

(71) 申请人 阿科玛法国公司

地址 法国科隆布

(72) 发明人 A·弗莫根 A·考芬 K·约卡

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001

代理人 郭佩 林毅斌

(51) Int.Cl.

C08L 71/02 (2006.01)

C08L 63/10 (2006.01)

C08L 67/06 (2006.01)

C08L 51/04 (2006.01)

C08L 51/00 (2006.01)

C09J 171/02 (2006.01)

C09J 163/10 (2006.01)

C09J 167/06 (2006.01)

C09J 11/08 (2006.01)

C09D 171/02 (2006.01)

C09D 163/10 (2006.01)

C09D 167/06 (2006.01)

C09D 7/65 (2018.01)

权利要求书5页 说明书19页

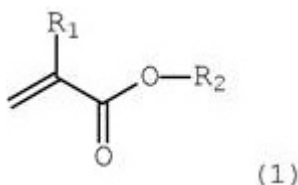
(54) 发明名称

包含具有两个可聚合基团的化合物、多级聚合物和热塑性聚合物的组合物、其制备方法、用途及包含其的制品

(57) 摘要

本发明涉及包含具有两个可聚合基团的化合物、多级聚合物和热塑性聚合物的组合物、其制备方法及其用途。具体而言,本发明涉及一种组合物,其包含具有两个可聚合基团的化合物、通过多级方法制备的聚合物颗粒形式的多级聚合物和(甲基)丙烯酸类聚合物。更具体地,本发明涉及一种包含具有两个可聚合基团的化合物、通过包括至少两个阶段的多级方法制备的聚合物颗粒和(甲基)丙烯酸类聚合物的聚合物组合物,其制备方法、其用于制备抗冲改性聚合物组合物(包含热固性树脂和组合物)的用途,及包含其的制品。

1. 一种组合物(PC1),其包含:
  - a) 多级聚合物(MP1),其包含:
    - a1) 包含玻璃化转变温度小于10°C的聚合物(A1)的一个级(A1),
    - a2) 包含玻璃化转变温度为至少60°C的聚合物(A1)的一个级(A2),和
  - b) 热塑性聚合物(B1),其玻璃化转变温度为至少30°C,和
  - c) 组分(LC1),其包含具有至少两个可聚合基团(PG1)和(PG2)的化合物(C1),
 其特征在于,所述聚合物(B1)的质均分子量Mw在10000g/mol和500000g/mol之间,并且所述组分b)占基于仅a)和b)的组合物的至多40重量%,并且对于100phr的组分c),组分a)和b)的总和在0.5phr和100phr之间。
2. 根据权利要求1所述的组合物,其特征在于,所述聚合物(B1)为(甲基)丙烯酸类聚合物。
3. 根据权利要求1或2所述的组合物,其特征在于,所述聚合物(B1)包含至少70重量%的选自(甲基)丙烯酸C1-C12烷基酯的单体。
4. 根据权利要求1至3中任一项所述的组合物,其特征在于,对于100phr的组分c),组分a)和b)的总和在1phr和15phr之间。
5. 根据权利要求1至3中任一项所述的组合物,其特征在于,对于100phr的组分c),组分a)和b)的总和在15phr和100phr之间。
6. 根据权利要求1至3中任一项所述的组合物,其特征在于,对于100phr的组分c),组分a)和b)的总和在21phr和100phr之间。
7. 根据权利要求1至3中任一项所述的组合物,其特征在于,对于100phr的组分c),组分a)和b)的总和在50phr和100phr之间。
8. 根据权利要求1至7中任一项所述的组合物,其特征在于,所述组合物(PC1)是在25°C下粘度在1mPa\*s和1000Pa\*s之间的液体。
9. 根据权利要求1至8中任一项所述的组合物,其特征在于,所述多级聚合物(MP1)为重均粒度在15nm和900nm之间的核/壳颗粒。
10. 根据权利要求1至9中任一项所述的组合物,其特征在于,所述聚合物(B1)的质均分子量Mw在15000g/mol和150000g/mol之间。
11. 根据权利要求1至9中任一项所述的组合物,其特征在于,所述聚合物(B1)的质均分子量Mw在30000g/mol和200000g/mol之间。
12. 根据权利要求1至11中任一项所述的组合物,其特征在于,所述聚合物(B1)包含具有式(1)的官能共聚单体



其中R<sub>1</sub>选自H或CH<sub>3</sub>,并且R<sub>2</sub>是H或具有非C或非H的至少一个原子的脂族或芳族基团。

13. 根据权利要求1至12中任一项所述的组合物,其特征在于,所述组分(LC1)是在25°C下粘度在0.5mPa\*s和10Pa\*s之间的液体。

14. 根据权利要求1至13中任一项所述的组合物,其特征在于,组分(LC1)额外包含单体

(M1)或单体混合物(Mx)。

15. 根据权利要求14所述的组合物,其特征在于,所述单体(M1)或所述单体混合物(Mx)选自(甲基)丙烯酸类单体、烯丙基单体或苯乙烯类单体。

16. 根据权利要求14所述的组合物,其特征在于,所述单体(M1)或所述单体混合物(Mx)选自具有含1至10个碳原子的烷基基团的(甲基)丙烯酸烷基酯,(甲基)丙烯酸羟乙酯,以及双官能(甲基)丙烯酸酯如丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯和具有二醇结构的二(甲基)丙烯酸酯,多官能(甲基)丙烯酸酯如三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯。

17. 根据权利要求14所述的组合物,其特征在于,所述单体(M1)或所述单体混合物(Mx)不包含苯乙烯。

18. 根据权利要求14所述的组合物,其特征在于,所述单体(M1)或所述单体混合物(Mx)不包含基于苯乙烯的单体。

19. 根据权利要求1至18中任一项所述的组合物,其特征在于,化合物(C1)的两个可聚合基团(PG1)和(PG2)为碳双键。

20. 根据权利要求1至18中任一项所述的组合物,其特征在于,化合物(C1)的两个可聚合基团(PG1)和(PG2)为 $\alpha, \beta$ -不饱和羰基基团。

21. 根据权利要求1至18中任一项所述的组合物,其特征在于,化合物(C1)的两个可聚合基团(PG1)和(PG2)选自丙烯酸酯基团、甲基丙烯酸酯基团或包含马来酸或衣康酸或富马酸的缩合产物。

22. 根据权利要求1至18中任一项所述的组合物,其特征在于,所述化合物(C1)是乙烯基酯或不饱和聚酯。

23. 根据权利要求1至18中任一项所述的组合物,其特征在于,所述化合物(C1)是乙烯基酯。

24. 根据权利要求1至18中任一项所述的组合物,其特征在于,所述化合物(C1)是不饱和和聚酯。

25. 根据权利要求1至7中任一项所述的组合物,其特征在于,所述组分b)占基于仅a)和b)的组合物在10重量%和20重量%之间。

26. 一种用于制造根据权利要求1至25中任一项所述的组合物(PC1)的方法,其包括以下步骤:

i) 提供组合物(Ci),所述组合物(Ci)包含:

a) 多级聚合物(MP1),其包含:

a1) 包含玻璃化转变温度小于10°C的聚合物(A1)的一个级(A1),

a2) 包含玻璃化转变温度为至少60°C的聚合物(A2)的一个级(A2),和

b) 热塑性聚合物(B1),其玻璃化转变温度为至少30°C且质均分子量 $M_w$ 在10000g/mol和500000g/mol之间,使得所述组分b)占基于a)和b)的组合物至多40重量%;并且

ii) 将所述组合物(Ci)与包含存在于所述组合物(PC1)中的至少一种其它组分或化合物的组合物(Ciia)混合;以及

iii) 任选地将在步骤ii)中获得的组合物与存在于所述组合物(PC1)中的、尚未在步骤ii)中添加的其它组分或化合物混合。

27. 一种用于制造根据权利要求1至25中任一项所述的组合物(PC1)的方法,其包括以下步骤:

i) 提供聚合物组合物(Ci),所述聚合物组合物(Ci)包含:

a) 多级聚合物(MP1),其包含:

a1) 包含玻璃化转变温度小于10°C的聚合物(A1)的一个级(A1),

a2) 包含玻璃化转变温度为至少60°C的聚合物(A2)的一个级(A2),和

b) 热塑性聚合物(B1),其玻璃化转变温度为至少30°C且质均分子量Mw在10000g/mol和500000g/mol之间,使得所述组分b)占基于a)和b)的组合物的至多40重量%,

ii) 提供包含c)组分(LC1)的组合物(Ciib),所述组分(LC1)包含具有至少两个可聚合基团(PG1)和(PG2)的化合物(C1),

iii) 以使得对于100phr的组分c),组分a)和b)的总和在0.5phr和100phr之间的比率来混合包含组分a)、b)和c)的所述组合物(Ci)和(Ciib)。

28. 一种用于减少组合物(PC1)的制备时间的方法,其包括以下步骤:

i) 提供聚合物组合物(Ci),所述聚合物组合物(Ci)包含:

a) 多级聚合物(MP1),其包含:

a1) 包含玻璃化转变温度小于10°C的聚合物(A1)的一个级(A1),

a2) 包含玻璃化转变温度为至少60°C的聚合物(A2)的一个级(A2),和

b) 热塑性聚合物(B1),其玻璃化转变温度为至少30°C且质均分子量Mw在10000g/mol和500000g/mol之间,使得所述组分b)占基于a)和b)的组合物的至多40重量%,

ii) 提供包含c)组分(LC1)的组合物(Ciib),所述组分(LC1)包含具有至少两个可聚合基团(PG1)和(PG2)的化合物(C1),

iii) 以使得对于100phr的组分c),组分a)和b)的总和在0.5phr和100phr之间的比率来混合包含组分a)、b)和c)的所述组合物(Ci)和(Ciib)。

29. 根据权利要求26至28中任一项所述的方法,其特征在于,所述组合物(Ciia)和(Ciib)包含:

- 聚环氧化物或

- 聚环氧化物和具有双键的有机酸或

- 乙烯基酯或

- 乙烯基酯和单体(M1)或单体混合物(Mx)

- 不饱和聚酯或

- 不饱和聚酯和单体(M1)或单体混合物(Mx)。

30. 根据权利要求26至28中任一项所述的方法,其特征在于,所述组合物(Ciia)和(Ciib)包含聚环氧化物。

31. 根据权利要求26至28中任一项所述的方法,其特征在于,所述组合物(Ciia)和(Ciib)包含聚环氧化物和具有双键的有机酸。

32. 根据权利要求26至28中任一项所述的方法,其特征在于,所述组合物(Ciia)和(Ciib)包含乙烯基酯。

33. 根据权利要求26至28中任一项所述的方法,其特征在于,所述组合物(Ciia)和(Ciib)包含乙烯基酯和单体(M1)或单体混合物(Mx)。

34. 根据权利要求26至28中任一项所述的方法,其特征在於,所述组合物(Ciia)和(Ciib)包含不饱和聚酯。

35. 根据权利要求26至28中任一项所述的方法,其特征在於,所述组合物(Ciia)和(Ciib)包含不饱和聚酯和单体(M1)或单体混合物(Mx)。

36. 根据权利要求29或31或33或35中任一项所述的方法,其特征在於,所述单体(M1)或所述单体混合物(Mx)选自(甲基)丙烯酸类单体、烯丙基单体或苯乙烯类单体。

37. 根据权利要求29或31或33或35中任一项所述的方法,其特征在於,所述单体(M1)或所述单体混合物(Mx)不包含基于苯乙烯的单体。

38. 根据权利要求29或31或33或35中任一项所述的方法,其特征在於,所述单体(M1)或所述单体混合物(Mx)选自具有含1至10个碳原子的烷基基团的(甲基)丙烯酸烷基酯和(甲基)丙烯酸羟乙酯,以及双官能(甲基)丙烯酸酯如丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯和具有二醇结构的二(甲基)丙烯酸酯,以及多官能(甲基)丙烯酸酯如三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯。

39. 一种制造根据权利要求1至25中任一项所述的组合物(PC1)的方法,其包括以下步骤:

i) 提供聚合物组合物,所述聚合物组合物包含:

a) 多级聚合物(MP1),其包含:

a1) 包含玻璃化转变温度小于10°C的聚合物(A1)的一个级(A1),

a2) 包含玻璃化转变温度为至少60°C的聚合物(A2)的一个级(A2),和

b) 热塑性聚合物(B1),其玻璃化转变温度为至少30°C,

ii) 提供包含具有至少两个可聚合基团(PG1)和(PG2)的化合物(C1)的c)组分(LC1),

iii) 混合所述组分a)、b)和c)。

40. 根据权利要求26至39中任一项所述的方法,其特征在於,在步骤iii)中,对于100phr的组分c),组分a)和b)的总和的比率在15phr和100phr之间。

41. 根据权利要求26至39中任一项所述的方法,其特征在於,在步骤iii)中,对于100phr的组分c),组分a)和b)的总和的比率在21phr和100phr之间。

42. 根据权利要求26至29中任一项所述的方法,其特征在於,在步骤iii)中,对于100phr的组分c),组分a)和b)的总和的比率在50phr和100phr之间。

43. 根据权利要求26至42中任一项所述的方法,其特征在於,所述步骤iii)的所述混合在0°C和50°C之间的温度下进行。

44. 根据权利要求26至42中任一项所述的方法,其特征在於,所述步骤iii)的所述混合在10°C和30°C之间的温度下进行。

45. 根据权利要求26至44中任一项所述的方法,其特征在於,所提供的所述多级聚合物(MP1)为聚合物粉末形式,所述聚合物粉末的总侵入体积通过水银孔隙率测定法测量为至少1.2ml/g。

46. 根据权利要求26至44中任一项所述的方法,其特征在於,所提供的所述多级聚合物(MP1)为聚合物粉末形式,所述聚合物粉末的总侵入体积通过水银孔隙率测定法测量在1.2ml/g和10ml/g之间。

47. 根据权利要求26至46中任一项所述的方法,其特征在於,所提供的所述多级聚合物

(MP1)是聚合物粉末的形式,所述聚合物粉末对于高于10 $\mu$ m的孔径的相对增量侵入为至多85%。

48.根据权利要求1至25中任一项所述的组合物或通过根据权利要求26至47中任一项所述的方法获得的组合物在制备抗冲改性聚合物组合物(PC2)中的用途。

49.一种聚合物组合物(PC2),其包含:

a)多级聚合物(MP1),其包含:

a1)包含玻璃化转变温度小于10 $^{\circ}$ C的聚合物(A1)的一个级(A1),

a2)包含玻璃化转变温度为至少60 $^{\circ}$ C的聚合物(A2)的一个级(A2),和

b)热塑性聚合物(B1),其玻璃化转变温度为至少30 $^{\circ}$ C,和

c)聚合物(P2),其包含来自具有至少两个可聚合基团(PG1)和(PG2)的化合物(C1)的单元,

其特征在于,所述聚合物(B1)的质均分子量Mw在10000g/mol和500000g/mol之间,并且所述组分b)占基于仅a)和b)的组合物的至多40重量%,并且对于100phr的组分c),组分a)和b)的总和在0.5phr和100phr之间。

50.根据权利要求49所述的聚合物组合物(PC2),其特征在于,所述聚合物(P2)是热固性聚合物。

51.根据权利要求49或50所述的聚合物组合物(PC2),其特征在于,所述聚合物组合物(PC2)包含其它组分如纤维或矿物填料。

52.根据权利要求49或50或51所述的聚合物组合物(PC2)的用途,用作胶粘剂,并且更优选地用作结构胶粘剂或用于聚合物复合材料;或用于如涂料、装饰铸件、地板、聚合物混凝土、固体表面、人造大理石的应用,或用于海洋应用、建筑物和构造物、风能应用。

## 包含具有两个可聚合基团的化合物、多级聚合物和热塑性聚合物的组合物、其制备方法、用途及包含其的制品

### 发明领域

[0001] 本发明涉及包含具有两个可聚合基团的化合物、多级聚合物和热塑性聚合物的组合物、其制备方法和用途。

[0002] 具体地,本发明涉及一种组合物,其包含具有两个可聚合基团的化合物、通过多级方法制备的呈聚合物颗粒形式的多级聚合物和(甲基)丙烯酸类聚合物。

[0003] 更具体地,本发明涉及包含具有两个可聚合基团的化合物、通过包括至少两个阶段的多级方法制备的聚合物颗粒和(甲基)丙烯酸类聚合物的聚合物组合物、其制备方法、其用于制备抗冲改性聚合物组合物(包含热固性树脂和组合物)的用途,及包含其的制品。

[0004] [技术问题]

当今的许多制品由聚合物材料制成或包含聚合物或聚合物组合物。这些制品在其使用过程中必须抵抗机械应力。所以它们必须被抗冲改性。

[0005] 一类聚合物材料是热固性聚合物,其例如用于胶粘剂或聚合物复合材料中。

[0006] 热固性聚合物由交联的三维结构组成。例如,交联是通过固化所谓的预聚物内的反应性基团来获得的。例如,可以通过加热聚合物链以使材料永久交联和硬化来实现固化。

[0007] 为了制备聚合物热固性复合材料,将预聚物与其它组分如玻璃珠或纤维或润湿或浸渍的其它组分混合并随后固化。用于热固性聚合物的预聚物或基质材料的实例是不饱和聚酯、乙烯基酯、环氧树脂或酚醛树脂。

[0008] 固化后的热固性树脂在尺寸稳定性、机械强度、电绝缘性、耐热性、耐水性和耐化学性方面具有优异的性能。这种热固性树脂例如是环氧树脂或酚醛树脂。然而,这种固化树脂的断裂韧性小且是脆性的。

[0009] 为了在大温度范围内保证并获得令人满意的机械性能,必须提高热固性聚合物基质的抗冲性能。

[0010] 一种形式的抗冲改性剂是核-壳颗粒,也称为多级聚合物,其由多级方法制成,其中至少一级包含橡胶状聚合物。然后将颗粒并入复合材料的脆性聚合物或结构胶粘剂的一种相中,以增加成品的抗冲性。

[0011] 然而,这类多级聚合物不易分散在所有种类的树脂或聚合物或甚至单体中,尤其是在合理的时间内的均匀分布和/或少量或大量地分散;例如在可固化树脂如不饱和聚酯或乙烯基酯,以及用于复合材料和结构胶粘剂的聚合物相或单体的其它前体中的分散。

[0012] 多级聚合物的良好均匀分散体对于具有令人满意的抗冲性能是必要的。分散体还应具有合理的稳定性(适用期)。

[0013] 本发明的目的在于提出一种适用于制备固化增韧热固性聚合物的组合物,该组合物包含多级聚合物和热塑性聚合物,其均匀且稳定,同时具有适合所需应用的粘度。

[0014] 本发明的另一个目的还在于提供一种适用于制备固化热固性聚合物的组合物,该组合物包含热固性聚合物的前体、多级聚合物和热塑性聚合物,其可以容易且快速地制备。

[0015] 本发明的另一个目的在于提出一种用于制造适用于制备固化热固性聚合物的组

合物的方法,该组合物包含热固性聚合物的前体、多级聚合物和热塑性聚合物,其均匀且稳定,同时具有适合所需应用的粘度。

[0016] 本发明的又一个目的在于制造具有令人满意的抗冲性能的固化增韧聚合物组合物的方法。

[0017] 本发明的目的在于提出一种减少组合物制备时间的方法,该组合物适用于制备包含多级聚合物的固化热固性聚合物。

[0018] 还有另一个目的在于提出一种具有令人满意的抗冲性能的抗冲改性固化聚合物或具有令人满意的抗冲和粘合强度性能的胶粘剂组合物。

[0019] [发明背景]现有技术

文献W02016/102666公开了一种包含多级聚合物的组合物及其制备方法。该组合物也包含质均分子量小于100000g/mol的(甲基)丙烯酸类聚合物。

[0020] 文献W02016/102682公开了一种多级聚合物组合物及其制备方法。多级聚合物包括包含质均分子量小于100000g/mol的(甲基)丙烯酸类聚合物的最后一级。

[0021] 文献EP2441784A1公开了一种包含聚合物细颗粒的乙烯基酯组合物。聚合物细颗粒是核壳聚合物,其壳包含芳族乙烯基单体和乙烯基氰单体。

[0022] 文献EP1632533描述了一种生产改性环氧树脂的方法。环氧树脂组合物具有分散在其中的橡胶状聚合物颗粒,通过使颗粒与分散橡胶颗粒的有机介质接触的方法制备。

[0023] 文献W02019/011984公开了一种树脂组合物。该树脂组合物包含树脂体系、固化剂体系和颗粒体系。颗粒体系是多级聚合物。

[0024] 现有技术文献均未公开如要求保护的组合物或方法。

[0025] [发明简述]

令人惊讶地,发现了一种组合物(PC1),其包含:

a) 多级聚合物(MP1),其包含:

a1) 包含玻璃化转变温度小于10°C的聚合物(A1)的一个级(SA1),

a2) 包含玻璃化转变温度为至少60°C的聚合物(A2)的一个级(SA2),和

b) 热塑性聚合物(B1),其玻璃化转变温度为至少30°C,和

c) 组分(LC1),其包含具有至少两个可聚合基团(PG1)和(PG2)的化合物(C1),

其特征在于,所述聚合物(B1)的质均分子量 $M_w$ 在10000g/mol和500000g/mol之间,并且组分b)占基于仅a)和b)的组合物的至多40重量%,并且对于100phr的组分c),组分a)和b)的总和在0.5phr和100phr之间;

所述组合物(PC1)可以容易地分散在热固性聚合物的聚合物基质材料的前体中。

[0026] 令人惊讶的是,还发现了组合物(PC1),其包含:

a) 多级聚合物(MP1),其包含:

a1) 包含玻璃化转变温度小于10°C的聚合物(A1)的一个级(SA1),

a2) 包含玻璃化转变温度为至少60°C的聚合物(A2)的一个级(SA2),和

b) 热塑性聚合物(B1),其玻璃化转变温度为至少30°C,和

c) 组分(LC1),其包含具有至少两个可聚合基团(PG1)和(PG2)的化合物(C1),

其特征在于,所述聚合物(B1)的质均分子量 $M_w$ 在10000g/mol和500000g/mol之间,并且组分b)占基于仅a)和b)的组合物的至多40重量%,并且对于100phr的组分c),组分a)

和b)的总和在0.5phr和100phr之间；

所述组合物(PC1)具有良好的稳定性并在长时间内保持均匀。长时段是指23℃下的至少2周,并且均匀是指各个组分之间不发生显著分离。

[0027] 令人惊讶的是,还发现了一种用于制造组合物(PC1)的方法,其包括以下步骤:

i) 提供组合物(Ci),所述组合物(Ci)包含:

a) 多级聚合物(MP1),其包含:

a1) 包含玻璃化转变温度小于10℃的聚合物(A1)的一个级(SA1),

a2) 包含玻璃化转变温度为至少60℃的聚合物(A2)的一个级(SA2),和

b) 热塑性聚合物(B1),其玻璃化转变温度为至少30℃且质均分子量Mw在10000g/mol和500000g/mol之间,使得所述组分b)占基于a)和b)的组合物的至多40重量%;并且

ii) 将所述组合物(Ci)与包含存在于所述组合物(PC1)中的至少一种其它组分或化合物的组合物(Ciia)混合;以及

iii) 任选地将在步骤ii)中获得的组合物与存在于所述组合物(PC1)中的、尚未在步骤ii)中添加的其它组分或化合物混合,

所述方法与不包含所述组分b)的组合物相比,允许制备稳定且均匀的组合物并且还允许减少所述组合物(PC1)的制备时间。

[0028] 令人惊讶的是,还发现了一种用于制造组合物(PC1)的方法,其包括以下步骤:

i) 提供聚合物组合物,所述聚合物组合物包含:

a) 多级聚合物(MP1),其包含:

a1) 包含玻璃化转变温度小于10℃的聚合物(A1)的一个级(SA1),

a2) 包含玻璃化转变温度为至少60℃的聚合物(A2)的一个级(SA2),和

b) 热塑性聚合物(B1),其玻璃化转变温度为至少30℃且质均分子量Mw在10000g/mol和500000g/mol之间,使得所述组分b)占基于a)和b)的组合物的至多40重量%,

ii) 提供c)组分(LC1),其包含具有至少两个可聚合基团(PG1)和(PG2)的化合物(C1),

iii) 以对于100phr的组分c),组分a)和b)的总和在0.5和100phr之间的比率来混合组分a)、b)和c);

所述方法与不包含所述组分b)的组合物相比,产生了具有减少的所述组合物(PC1)的制备时间的方法。

[0029] 令人惊讶的是,还发现了玻璃化转变温度为至少30℃且质均分子量Mw在10000g/mol和500000g/mol之间的热塑性聚合物(B1)在组合物(PC1)中的用途,所述组合物(PC1)包含:

a) 多级聚合物(MP1),其包含:

a1) 包含玻璃化转变温度小于10℃的聚合物(A1)的一个级(SA1),

a2) 包含玻璃化转变温度为至少60℃的聚合物(A2)的一个级(SA2),和

b) 所述热塑性聚合物(B1),其占基于a)和b)的组合物的至多40重量%,和

c) 组分(LC1),其包含具有至少两个可聚合基团(PG1)和(PG2)的化合物(C1),

并且对于100phr的组分c),组分a)和b)的总和在0.5phr和100phr之间;

所述用途与不包含所述组分b)的组合物相比,减少了所述组合物(PC1)的制备时

间。

[0030] 令人惊讶的是,还发现了一种用于制造聚合物组合物(PC2)的方法,其包括以下步骤:

i) 提供聚合物组合物(Ci),所述聚合物组合物(Ci)包含:

a) 多级聚合物(MP1),其包含:

a1) 包含玻璃化转变温度小于10°C的聚合物(A1)的一个级(SA1),

a2) 包含玻璃化转变温度为至少60°C的聚合物(A2)的一个级(SA2),和

b) 热塑性聚合物(B1),其玻璃化转变温度为至少30°C且质均分子量Mw在10000g/mol和500000g/mol之间,使得所述组分b)占基于a)和b)的组合物的至多40重量%,

ii) 提供包含c)组分(LC1)的组合物(Ciib),所述组分(LC1)包含具有至少两个可聚合基团(PG1)和(PG2)的化合物(C1),

iii) 以对于100phr的组分c),组分a)和b)的总和在0.5phr和100phr之间的比率来混合组分a)、b)和c),

iv) 聚合或固化所述混合物,

所述方法产生具有令人满意的增韧和/或抗冲性能的聚合物组合物。

[0031] 令人惊讶的是,还发现了一种聚合物组合物(PC2),其包含:

a) 多级聚合物(MP1),其包含:

a1) 包含玻璃化转变温度小于10°C的聚合物(A1)的一个级(SA1),

a2) 包含玻璃化转变温度为至少60°C的聚合物(A2)的一个级(SA2),和

b) 热塑性聚合物(B1),其玻璃化转变温度至少为30°C,和

c) 聚合物(P2),其包含来自具有至少两个可聚合基团(PG1)和(PG2)的化合物(C1)的单元,

其特征在于,所述聚合物(B1)的质均分子量Mw在10000g/mol和500000g/mol之间,并且所述组分b)占基于仅a)和b)的组合物的至多40重量%,并且对于100phr的组分c),组分a)和b)的总和在0.5phr和100phr之间,

所述聚合物组合物(PC2)具有令人满意的增韧性能。

[0032] [发明详述]

根据第一方面,本发明涉及一种组合物(PC1),其包含:

a) 多级聚合物(MP1),其包含:

a1) 包含玻璃化转变温度小于10°C的聚合物(A1)的一个级(SA1),

a2) 包含玻璃化转变温度为至少60°C的聚合物(A2)的一个级(SA2),和

b) 热塑性聚合物(B1),其玻璃化转变温度为至少30°C,和

c) 组分(LC1),其包含具有至少两个可聚合基团(PG1)和(PG2)的化合物(C1),

其特征在于,所述聚合物(B1)的质均分子量Mw在10000g/mol和500000g/mol之间,并且组分b)占基于仅a)和b)的组合物的至多40重量%,并且对于100phr的组分c),组分a)和b)的总和在0.5phr和100phr之间。

[0033] 根据第二方面,本发明涉及一种用于制造组合物(PC1)的方法,其包括以下步骤:

i) 提供组合物(Ci),所述组合物(Ci)包含:

a) 多级聚合物(MP1),其包含:

a1) 包含玻璃化转变温度小于10℃的聚合物(A1)的一个级(SA1),  
a2) 包含玻璃化转变温度为至少60℃的聚合物(A2)的一个级(SA2), 和  
b) 热塑性聚合物(B1), 其玻璃化转变温度为至少30℃且质均分子量Mw在10000g/mol和500000g/mol之间, 使得所述组分b)占基于a)和b)的组合物的至多40重量%; 并且  
ii) 将所述组合物(Ci)与包含存在于所述组合物(PC1)中的至少一种其它组分或化合物的组合物(Ciia)混合; 以及  
iii) 任选地将在步骤ii)中获得的组合物与存在于所述组合物(PC1)中的、尚未在步骤ii)中添加的其它组分或化合物混合。

[0034] 在第三方面, 本发明涉及一种用于制造组合物(PC1)的方法, 其包括以下步骤:

i) 提供聚合物组合物(Ci), 所述聚合物组合物(Ci)包含:  
a) 多级聚合物(MP1), 其包含:  
a1) 包含玻璃化转变温度小于10℃的聚合物(A1)的一个级(SA1),  
a2) 包含玻璃化转变温度为至少60℃的聚合物(A2)的一个级(SA2), 和  
b) 热塑性聚合物(B1), 其玻璃化转变温度为至少30℃且质均分子量Mw在10000g/mol和500000g/mol之间, 使得所述组分b)占基于a)和b)的组合物的至多40重量%,  
ii) 提供包含c)组分(LC1)的组合物(Ciib), 所述组分(LC1)包含具有至少两个可聚合基团(PG1)和(PG2)的化合物(C1),  
iii) 以对于100phr的组分c), 组分a)和b)的总和在0.5phr和100phr之间的比率来混合包含组分a)、b)和c)的所述组合物(Ci)和(Ciib)。

[0035] 在第四方面, 本发明涉及一种用于减少组合物(PC1)的制备时间的方法, 其包括以下步骤:

i) 提供聚合物组合物(Ci), 所述聚合物组合物(Ci)包含:  
a) 多级聚合物(MP1), 其包含:  
a1) 包含玻璃化转变温度小于10℃的聚合物(A1)的一个级(SA1),  
a2) 包含玻璃化转变温度为至少60℃的聚合物(A2)的一个级(SA2), 和  
b) 热塑性聚合物(B1), 其玻璃化转变温度为至少30℃且质均分子量Mw在10000g/mol和500000g/mol之间, 使得所述组分b)占基于a)和b)的组合物的至多40重量%,  
ii) 提供包含c)组分(LC1)的组合物(Ciib), 所述组分(LC1)包含具有至少两个可聚合基团(PG1)和(PG2)的化合物(C1),  
iii) 以对于100phr的组分c), 组分a)和b)的总和在0.5phr和100phr之间的比率来混合组分a)、b)和c)。

[0036] 在第五方面, 本发明涉及一种聚合物组合物(PC2), 其包含:

a) 多级聚合物(MP1), 其包含:  
a1) 包含玻璃化转变温度小于10℃的聚合物(A1)的一个级(SA1),  
a2) 包含玻璃化转变温度为至少60℃的聚合物(A2)的一个级(SA2), 和  
b) 热塑性聚合物(B1), 其玻璃化转变温度为至少30℃, 和  
c) 聚合物(P2), 其包含来自具有至少两个可聚合基团(PG1)和(PG2)的化合物(C1)的单元,

其特征在于, 所述聚合物(B1)的质均分子量Mw在10000g/mol和500000g/mol之间,

并且所述组分b)占基于仅a)和b)的组合物的至多40重量%，并且对于100phr的组分c)，组分a)和b)的总和在0.5phr和100phr之间。

[0037] 根据第六方面，本发明涉及组合物(PC1)用于制备抗冲改性聚合物组合物(PC2)的用途，所述组合物(PC1)包含：

a) 多级聚合物(MP1)，其包含：

a1) 包含玻璃化转变温度小于10°C的聚合物(A1)的一个级(SA1)，

a2) 包含玻璃化转变温度为至少60°C的聚合物(A2)的一个级(SA2)，和

b) 热塑性聚合物(B1)，其玻璃化转变温度为至少30°C，和

c) 组分(LC1)，其包含具有至少两个可聚合基团(PG1)和(PG2)的化合物(C1)，

其特征在于，所述聚合物(B1)的质均分子量 $M_w$ 在10000g/mol和500000g/mol之间，并且所述组分b)占基于仅a)和b)的组合物的至多40重量%，并且对于100phr的组分c)，组分a)和b)的总和在0.5phr和100phr之间。

[0038] 所用的术语“聚合物粉末”表示包含通过包含在纳米范围内的颗粒的初级聚合物的聚集获得的在至少1 $\mu$ m范围内的粉末颗粒的聚合物。

[0039] 所用的术语“初级颗粒”表示包含在纳米范围内的颗粒的球形聚合物颗粒。优选地，初级颗粒的重均粒度(particle size)在50nm和500nm之间。

[0040] 所用的术语“粒度”表示被视为球形的颗粒的体积平均直径。

[0041] 所用的术语“热塑性聚合物”表示在加热时变成液体或变得更液态或更不粘稠并且可以通过施加热和压力而呈现新形状的聚合物。在本发明的范围内，热塑性聚合物也可以是交联的，如果它仍然可以热成型的话。

[0042] 所用的术语“热固性聚合物”是指由通过固化不可逆地变成不熔性和不溶性聚合物网络的软、固态或粘性状态的预聚物(例如具有至少两个反应性基团的低聚物或单体或两者的混合物)制成的聚合物。

[0043] 所用的术语“聚合物复合材料”表示包含多个不同相畴的多组分材料，其中至少一种类型的相畴是连续相并且其中至少一种组分是聚合物。

[0044] 所用的术语“共聚物”表示该聚合物由至少两种不同的单体组成。

[0045] 所用的“多级聚合物”表示以顺序的方式通过多级聚合方法形成的聚合物。优选的是多级乳液聚合方法，其中第一聚合物是第一级聚合物，并且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形成，其中至少两个级在组成上是不同的。

[0046] 所用的术语“(甲基)丙烯酸类”表示所有种类的丙烯酸类和甲基丙烯酸类单体。

[0047] 所用的术语“(甲基)丙烯酸类聚合物”表示基本包含含有占(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的(甲基)丙烯酸类聚合物。

[0048] 所用的术语“干”表示残留水的比率小于1.5重量%，且优选地小于1.25重量%。

[0049] 所使用的术语“总侵入体积”表示根据ISO 15901-1:2016，由液态汞侵入的总体积。该体积被累积并且分析结果示出单位为ml/g( $\text{cm}^3/\text{g}$ )的累积侵入体积作为所施加压力或孔径的函数。总侵入体积是在最大施加压力下侵入的体积，它也对应于最小的孔。

[0050] 所用的术语“增量侵入”表示在两个特定压力或两个孔径之间的单位为ml/g的侵入体积。这种增量侵入也可以相对于总侵入体积以体积%表示。

[0051] 所用的术语“phr”表示每一百重量份的份数。例如，在组合物中化合物A相对于化合物B为1phr意味着1kg的化合物A添加至100kg化合物B中或相对于100kg化合物B存在。

[0052] 本发明中x至y的范围是指包括该范围的上限和下限，等同于至少x且至多y。

[0053] 本发明中在x和y之间的范围是指不包括该范围的上限和下限，等同于大于x且小于y。

[0054] 关于根据本发明的组合物(PC1)，其优选是聚合物组合物。

[0055] 聚合物组合物(PC1)包含a)多级聚合物(MP1)、b)热塑性聚合物(B1)和c)包含具有至少两个可聚合基团(PG1)和(PG2)的化合物(C1)的组分(LC1)，其特征在于，聚合物(B1)的质均分子量Mw在10000g/mol和500000g/mol之间，并且组分b)占基于仅a)和b)的组合物的至多40重量%，并且对于100phr的组分c)，组分a)和b)的总和在0.5phr和100phr之间。

[0056] 多级聚合物(MP1)包含a1)包含玻璃化转变温度小于10°C的聚合物(A1)的一个级(SA1)和a2)包含玻璃化转变温度为至少60°C的聚合物(A2)的一个级(SA2)。

[0057] 热塑性聚合物(B1)的玻璃化转变温度为至少30°C。

[0058] 组合物(PC1)的组分b)占基于仅a)和b)的组合物的至多40重量%。基于仅a)和b)的组合物称为组合物(Ci)。优选地，组合物(Ci)的组分b)占基于仅a)和b)的组合物的至多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%，且更有利地小于20重量%。

[0059] 组合物(Ci)的组分b)占基于仅a)和b)的组合物的大于0.5重量%。优选地，组合物(Ci)的组分b)占基于仅a)和b)的组合物的大于1重量%；更优选大于2重量%，还更优选大于4重量%，有利地大于8重量%并且更有利地大于10重量%。

[0060] 组分b)占基于仅a)和b)的组合物的比例在0.5重量%和40重量%之间。优选地，组分b)占基于仅a)和b)的组合物的比例在5重量%和35重量%之间；更优选地在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%之间并且更有利地在10重量%和小于20重量%之间。

[0061] 组合物(PC1)或组合物(Ci)的至少组分a)是多级聚合物(MP1)的一部分。

[0062] 至少组分a)通过包括至少两个阶段(SA1)和(SA2)的多级方法获得；并且两种聚合物(A1)和(A2)形成多级聚合物(MP1)。

[0063] 在组合物(PC1)中，对于100phr的组分c)，组分a)和b)的总和在0.5phr和100phr之间。优选地，对于100phr的组分c)，组分a)和b)的总和在1phr和100phr之间。

[0064] 在组合物(PC1)的第一更优选实施方案中，对于100phr的组分c)，组分a)和b)的总和在1phr和50phr之间，还更优选在1phr和25phr之间，甚至更优选在1phr和20phr之间，并且有利地在1phr和15phr之间。

[0065] 在组合物(PC1)的第二更优选实施方案中，对于100phr的组分c)，组分a)和b)的总和在2phr和100phr之间，还更优选在5phr和100phr之间，甚至更优选在10phr和100phr之间，并且有利地在15phr和100phr之间。

[0066] 在组合物(PC1)的第三更优选实施方案中，对于100phr的组分c)，组分a)和b)的总和在15phr和100phr之间，还更优选在17phr和100phr之间，甚至更优选在19phr和100phr之间，并且有利地在21phr和100phr之间。

[0067] 在组合物(PC1)的第四更优选实施方案中，对于100phr的组分c)，组分a)和b)的总

和在20phr和100phr之间,还更优选在30phr和100phr之间,甚至更优选在40phr和100phr之间,并且有利地在50phr和100phr之间。

[0068] 在一个实施方案中,组合物(PC1)是液体。在这种情况下,组合物(PC1)的粘度在1mPa\*s和1000Pa\*s之间。粘度是在25°C下测量的。粘度是动态粘度。如果应该有剪切稀化,动态粘度的值是在11/s的剪切速率下获取的。粘度用流变仪测量。

[0069] 优选地,在25°C的温度和11/s的剪切速率下,液体组合物(PC1)的粘度在5mPa\*s和900Pa\*s之间,更优选在10mPa\*s和800Pa\*s之间。

[0070] 根据本发明的组合物(PC1)的多级聚合物(MP1)具有分别包含聚合物(A1)和(A2)的至少两个级(SA1)和(SA2),它们相应的聚合物组成不同。

[0071] 多级聚合物(MP1)优选为被认为是球形颗粒的聚合物颗粒的形式。这些颗粒也称为核/壳颗粒。第一阶段(SA1)形成核,第二阶段(SA2)形成壳。任选地,所有后续阶段形成额外的相应壳。优选也称为核/壳颗粒的这种多级聚合物(MP1)。

[0072] 核/壳颗粒的重均粒度(直径)在15nm和900nm之间。优选地,聚合物的重均粒度在20nm和800nm之间,更优选在25nm和600nm之间,还更优选在30nm和550nm之间,再更优选在35nm和500nm之间,有利地在40nm和400nm之间,甚至更有利地在75nm和350nm之间并且有利地在80nm和300nm之间。聚合物核/壳颗粒本身可以聚集得到包含许多这样的聚合物核/壳颗粒的聚合物粉末。

[0073] 所述多级聚合物(MP1)具有多层结构,所述多层结构包括包含玻璃化转变温度小于10°C的聚合物(A1)的至少一个级(SA1)和包含玻璃化转变温度超过60°C的聚合物(A2)的至少一个级(SA2)。

[0074] 在一个任选变体中,多级聚合物(MP1)也可以已经包括包含玻璃化转变温度超过30°C的聚合物(B1)的级(SB1)。在该任选变体中,组合物(Ci)的组分b)与本发明的组合物的组分a)组合。该变体在方法部分中更详细地解释。

[0075] 优选地,级(SA1)是至少两个级中的第一级,并且包含聚合物(A2)的级(SA2)接枝在包含聚合物(A1)的级(SA1)或另一任选中间层上。

[0076] 在进一步变体中,在级(SA1)之前还可以有另一级,因此该级(SA1)也可以是一种壳,例如在种子(seed)上。

[0077] 在第一实施方案中,玻璃化转变温度小于或低于10°C的聚合物(A1)包含至少50重量%的来自丙烯酸烷基酯的聚合物单元,并且级(SA1)是多级聚合物(MP1)或具有多层结构的聚合物颗粒的最内层。换言之,包含聚合物(A1)的级(SA1)是多级聚合物(MP1)或聚合物颗粒的核。

[0078] 关于第一优选实施方案的聚合物(A1),它是包含至少50重量%的来自丙烯酸类单体的聚合物单元的(甲基)丙烯酸类聚合物。优选60重量%和更优选70重量%的聚合物(A1)是丙烯酸类单体。

[0079] 聚合物(A1)中的丙烯酸类单体单元包括选自丙烯酸C1-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括C2-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括C2-C8烷基丙烯酸类单体或其混合物的单体。

[0080] 聚合物(A1)可以包含与丙烯酸类单体可共聚的一种或多种共聚单体,只要聚合物

(A1)的玻璃化转变温度低于10℃。

[0081] 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。

[0082] 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)的玻璃化转变温度低于10℃。

[0083] 在一个具体实施方案中,聚合物(A1)是丙烯酸丁酯的均聚物。

[0084] 更优选地,包含至少70重量%的来自丙烯酸C2-C8烷基酯的聚合物单元的聚合物(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,并且有利地在-80℃和-20℃之间并且更有利地在-70℃和-20℃之间。

[0085] 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物单元,并且级(A)是具有多层结构的聚合物颗粒的最内层。换言之,包含聚合物(A1)的级(SA1)是聚合物颗粒的核。

[0086] 例如,第二实施方案的核的聚合物(A1)可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。

[0087] 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物单元的聚合物(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-85℃和0℃之间并且最有利地在-80℃和-20℃之间。

[0088] 在第三优选实施方案中,聚合物(A1)是硅橡胶基聚合物。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℃和0℃之间,甚至更优选在-145℃和-5℃之间,有利地在-140℃和-15℃之间,并且更有利地在-135℃和-25℃之间。

[0089] 关于聚合物(A2),可以提及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(A2)是(甲基)丙烯酸类聚合物,包含大于50重量%的来自(甲基)丙烯酸类单体的单体单元,和任选的(甲基)丙烯酸类单体的共聚单体,如苯乙烯类共聚单体,例如苯乙烯。

[0090] 优选地,聚合物(A2)包含至少70重量%的选自(甲基)丙烯酸C1-C12烷基酯的单体。还更优选地,聚合物(A2)包含至少80重量%的单体甲基丙烯酸C1-C4烷基酯和/或丙烯酸C1-C8烷基酯单体。

[0091] 最优选地,聚合物(A2)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(A2)的玻璃化转变温度为至少60℃。

[0092] 有利地,聚合物(A2)包含至少70重量%的来自甲基丙烯酸甲酯的单体单元。

[0093] 优选地,聚合物(A2)的玻璃化转变温度 $T_g$ 在60℃和150℃之间。聚合物(A2)的玻璃化转变温度更优选在80℃和150℃之间,有利地在90℃和150℃之间并且更有利地在100℃和150℃之间。

[0094] 优选地,多级聚合物(MP1)的聚合物(A2)接枝在先前阶段中制备的聚合物(A1)上。

[0095] 在某些实施方案中,聚合物(A2)是交联的。

[0096] 在一个实施方案中,聚合物(A2)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(例如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的分子量为400g/mol至10000g/mol。

[0097] 关于热塑性聚合物(B1),其质均分子量 $M_w$ 在10000g/mol和500000g/mol之间。

[0098] 热塑性聚合物(B1)的质均分子量 $M_w$ 为大于10000g/mol,优选大于10500g/mol,更优选大于11000g/mol,还更优选大于12000g/mol,有利地大于13000g/mol,更有利地大于14000g/mol并且还更有利地大于15000g/mol。

[0099] 热塑性聚合物(B1)的质均分子量 $M_w$ 低于500000g/mol,优选低于450000g/mol,更优选低于400000g/mol,还更优选低于400000g/mol,有利地低于350000g/mol,更有利地低于300000g/mol,并且还更有利地低于250000g/mol且最有利地低于200000g/mol。

[0100] 优选地,聚合物(B1)的质均分子量 $M_w$ 在10500g/mol和450000g/mol之间,更优选在11000g/mol和400000g/mol之间并且甚至更优选在12000g/mol和350000g/mol之间,有利地在13000g/mol和300000g/mol之间,更有利地在14000g/mol和250000g/mol之间并且最有利地在15000g/mol和200000g/mol之间。

[0101] 在第一更优选实施方案中,聚合物(B1)的质均分子量 $M_w$ 在15000g/mol和300000g/mol之间,更优选在15000g/mol和200000g/mol之间,并且甚至更优选在15000g/mol和190000g/mol之间,有利地在15000g/mol和180000g/mol之间,更有利地在15000g/mol和160000g/mol之间并且最有利地在15000g/mol和150000g/mol之间。

[0102] 在第二更优选实施方案中,聚合物(B1)的质均分子量 $M_w$ 在15000g/mol和450000g/mol之间,更优选在18000g/mol和400000g/mol之间,并且甚至更优选在20000g/mol和350000g/mol之间,有利地在22000g/mol和300000g/mol之间,更有利地在25000g/mol和250000g/mol之间并且最有利地在30000g/mol和200000g/mol之间。

[0103] 优选地,聚合物(B1)是包含(甲基)丙烯酸类单体的共聚物。更优选地,聚合物(B1)是(甲基)丙烯酸类聚合物。还更优选地,聚合物(B1)包含至少70重量%的选自(甲基)丙烯酸C1-C12烷基酯的单体。有利地,聚合物(B1)包含至少80重量%的单体甲基丙烯酸C1-C4烷基酯和/或丙烯酸C1-C8烷基酯单体。

[0104] 优选地,聚合物(B1)的玻璃化转变温度 $T_g$ 在30°C和150°C之间。聚合物(B1)的玻璃化转变温度更优选在40°C和150°C之间,有利地在45°C和150°C之间并且更有利地在50°C和150°C之间。

[0105] 优选地,聚合物(B1)未交联。

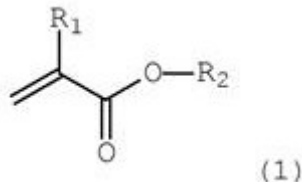
[0106] 如果聚合物(B1)是多级聚合物的一部分,则优选聚合物(B1)不接枝到聚合物(A1)或(A2)中的任一者上。这意味着用于制备聚合物(B1)的一种或多种单体不包含交联剂或接枝交联剂。尽管如此,不能排除聚合物(B1)的一部分与先前阶段的聚合物相连。这是由于用于交联或接枝的反应性基团仍然存在于先前阶段或通过聚合物链的缠结。聚合物(B1)可以至少部分地通过用溶剂萃取来回收。

[0107] 聚合物(B1)的质均分子量 $M_w$ 通过尺寸排阻色谱法(SEC)测量。如果聚合物(B1)是

多级聚合物的一部分,则它可以用溶剂萃取并测量其分子量;可替代地,在不存在先前阶段的情况下,聚合物(B1)可以在相同条件下合成,并且获得用于测量的“纯”聚合物(B1),同时避免萃取步骤。

[0108] 在一个实施方案中,聚合物(B1)还包含官能共聚单体。

[0109] 官能共聚单体具有式(1)



其中 $\text{R}_1$ 选自H或 $\text{CH}_3$ 并且 $\text{R}_2$ 是H或具有非C或非H的至少一个原子的脂族或芳族基团。

[0110] 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的分子量为 $400\text{g/mol}$ 至 $10000\text{g/mol}$ 。

[0111] 在第一优选实施方案中,聚合物(B1)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-C8烷基酯单体。有利地,丙烯酸C1-C8烷基酯单体选自丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯或丙烯酸丁酯。

[0112] 在第二优选实施方案中,聚合物(B1)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(B1)包含在0重量%和30重量%之间,更优选地在1重量%和30重量%之间,还更优选地在2重量%和30重量%之间,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%之间并且最有利地在5重量%和30重量%之间的官能单体。

[0113] 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。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, $\text{Y}$ 为O, $\text{R}_5$ 为H或具有非C或非H的至少一个原子的脂族或芳族基团;并且在式(3)中, $\text{Y}$ 为N且 $\text{R}_4$ 和/或 $\text{R}_3$ 为H或脂族或芳族基团。

[0114] 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、包含磷酸酯或磷酸酯基

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的分子量为400g/mol至10000g/mol。

[0115] 多级聚合物(MP1)或核/壳聚合物颗粒通过包括至少两个阶段的多级方法获得。组合物(PC1)的至少组分a1)和组分a2)是多级聚合物(MP1)的一部分。

[0116] 优选地,在阶段(SA1)期间制备的玻璃化转变温度低于10°C的聚合物(A1)在阶段(SA2)之前制备或者是多级方法的第一阶段。

[0117] 优选地,在阶段(SA2)期间制备的玻璃化转变温度超过60°C的聚合物(A2)在多级方法的阶段(SA1)之后制备。

[0118] 在第一优选实施方案中,玻璃化转变温度为至少30°C的热塑性聚合物(B1)通过用于得到聚合物(B1)的聚合物颗粒的方法制备。这些聚合物(B1)颗粒的重均粒度(直径)在15nm和900nm之间。优选地,聚合物(B1)颗粒的重均粒度在20nm和800nm之间,更优选地在25nm和600nm之间,还更优选地在30nm和550nm之间,再还更优选地在35nm和500nm之间,有利地在40nm和400nm之间,甚至更有利地在75nm和350nm之间并且有利地在80nm和300nm之间。聚合物颗粒本身可以与多级聚合物(MP1)颗粒聚集在一起,得到包含许多这样的两种聚合物颗粒的聚合物粉末。这产生包含组分a)和b)的组合物(Ci)。

[0119] 在第二优选实施方案中,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颗粒(即多级聚合物(MP1))的外层。

[0120] 在阶段(SB1)期间制造的玻璃化转变温度超过30°C的聚合物(B1)在多级方法的阶段(SA2)之后制造的。在阶段(SA1)和阶段(SA2)之间和/或阶段(SA2)和阶段(SB1)之间可以存在额外的中间阶段。这也产生包含组分a)和b)的组合物(Ci)。

[0121] 聚合物(B1)的至少一部分可以接枝在先前层中制备的聚合物上或与先前层的聚合物链缠结。如果只有两个分别包含聚合物(A1)和(A2)的级(SA1)和(SA2),则聚合物(B1)的一部分可以接枝在聚合物(A2)上或与聚合物(A2)的链缠结。

[0122] 在一个实施方案中,至少50重量%的聚合物(B1)被接枝。

[0123] 在另一实施方案中,少于50重量%的聚合物(B1)被接枝。

[0124] 在又一实施方案中,少于20重量%的聚合物(B1)被接枝。

[0125] 在又一实施方案中,5重量%和60重量%之间的聚合物(B1)被接枝。

[0126] 在又一实施方案中,少于5重量%的聚合物(B1)被接枝。

[0127] 在又一实施方案中,0重量%的聚合物(B1)被接枝。

[0128] 接枝率可以通过用溶剂萃取聚合物(B1)和萃取前后用于确定非接枝量的重量测定来确定。

[0129] 聚合物(B1)和聚合物(A2)是不一样的聚合物,即使其组成可以非常接近且它们的一些性质是重叠的。本质区别在于聚合物(A2)始终是多级聚合物(MP1)的一部分。如前所述,存在其中聚合物(B1)也可以是多级聚合物的一部分的实施方案,但是聚合物(B1)并不自动接枝在多级聚合物(MP1)上。

[0130] 各个聚合物的玻璃化转变温度T<sub>g</sub>可以例如通过动态方法如热机械分析来估计。

[0131] 为了获得各个聚合物(A1)和(A2)的样品,它们可以单独制备,而不是通过多级方法制备,以便更容易地单独估计和测量各个阶段的各个聚合物的玻璃化转变温度T<sub>g</sub>。可以

萃取聚合物(B1)以更容易地估计和测量玻璃化转变温度 $T_g$ 。

[0132] 关于组合物(PC1)的组分(LC1),其优选为液体。

[0133] 粘度在25°C下在0.5mPa\*s和10Pa\*s之间。优选地,粘度在1mPa\*s和10Pa\*s之间,更优选在10mPa\*s和10Pa\*s之间,甚至更优选在50mPa\*s和10Pa\*s之间并且有利地在100mPa\*s和10Pa\*s之间。(LC1)的粘度是动态粘度。如果应该有剪切稀变,则动态粘度值是在11/s的剪切速率下获取的。粘度用流变仪测量。

[0134] 组分(LC1)也可以是几种化合物的混合物,这些化合物中的一者是具有至少两个可聚合基团(PG1)和(PG2)的化合物(C1)。

[0135] 组分(LC1)或液体组分(LC1)可以额外包含单体(M1)或单体混合物(Mx)。单体(M1)或单体混合物(Mx)包含至少一个碳双键。

[0136] 单体(M1)可以选自(甲基)丙烯酸类单体、烯丙基单体或苯乙烯类单体或其混合物(用于(Mx))。

[0137] 在一个变体中,单体(M1)可以选自(甲基)丙烯酸类单体、烯丙基单体或其混合物(用于(Mx))。

[0138] 优选地,单体(M1)选自苯乙烯、 $\alpha$ -甲基苯乙烯、乙烯基甲苯、二乙烯基苯、具有含1至10个碳原子的烷基基团的(甲基)丙烯酸烷基酯、和(甲基)丙烯酸羟乙酯以及双官能(甲基)丙烯酸酯例如丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯和具有二醇结构的二(甲基)丙烯酸酯,以及多官能(甲基)丙烯酸酯例如三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯。

[0139] 在第一更优选实施方案中,单体(M1)选自具有含1至10个碳原子的烷基基团的(甲基)丙烯酸烷基酯、和(甲基)丙烯酸羟乙酯以及双官能(甲基)丙烯酸酯如丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、和具有二醇结构的二(甲基)丙烯酸酯、和多官能(甲基)丙烯酸酯如三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯。

[0140] 在第二更优选实施方案中,单体(M1)或其混合物(用于(Mx))不包含苯乙烯。

[0141] 在第三更优选实施方案中,单体(M1)或其混合物(用于(Mx))不包含基于苯乙烯的单体。

[0142] 化合物(C1)的两个可聚合基团(PG1)和(PG2)优选为碳双键。

[0143] 化合物(C1)的两个可聚合基团(PG1)和(PG2)更优选为 $\alpha$ , $\beta$ -不饱和羰基基团。

[0144] 化合物(C1)的两个可聚合基团(PG1)和(PG2)可以选自丙烯酸酯基团、甲基丙烯酸酯基团或包含马来酸或衣康酸或富马酸的缩合产物。

[0145] 优选地,化合物(C1)是乙烯基酯或不饱和聚酯。

[0146] 在第一更优选实施方案中,化合物(C1)是乙烯基酯。乙烯基酯通常是将聚环氧化物(例如环氧树脂)与含有烯键式不饱和双键的一元羧酸如(甲基)丙烯酸反应而可获得的反应产物,例如它具有与其主链中的聚环氧化物相同的骨架,并且由于其分子中存在不饱和和双键而可固化。骨架优选为选自双酚A、双酚F、苯酚酚醛清漆、甲酚酚醛清漆、氢化双酚A、氢化双酚F、脂族酯、脂族醚和芳族酯类型的骨架中的一种或多种类型的骨架。

[0147] 在第二更优选实施方案中,化合物(C1)是不饱和聚酯。不饱和聚酯是至少一种二元有机酸或其酸酐和至少一种多元醇的反应产物。

[0148] 任选地,组分(LC1)可以包含用于自由基聚合的引发剂。例如,可以添加有机过氧

化物。

[0149] 本发明还涉及一种用于制造组合物(PC1)的方法。

[0150] 关于用于制造根据本发明的组合物(PC1)的第一优选方法,其包括以下步骤:

i) 提供组合物(Ci),所述组合物(Ci)包含:

a) 多级聚合物(MP1),其包含

a1) 包含玻璃化转变温度小于10°C的聚合物(A1)的一个级(SA1),

a2) 包含玻璃化转变温度为至少60°C的聚合物(A2)的一个级(SA2),和

b) 热塑性聚合物(B1),其玻璃化转变温度为至少30°C和质均分子量 $M_w$ 在10000g/mol和500000g/mol之间,使得组分b)占基于a)和b)的组合物的至多40重量%;和

ii) 将组合物(Ci)与包含存在于组合物(PC1)中的至少一种其它组分或化合物的组合物(Ciia)混合;以及

iii) 任选地将在步骤ii)中获得的组合物与存在于组合物(PC1)中的、尚未在步骤ii)中添加的其它组分或化合物混合。

[0151] 组合物(Ciia)可以包含:

- 聚环氧化物或

- 聚环氧化物和具有双键的有机酸或

- 乙烯基酯或

- 乙烯基酯和单体(M1)或单体混合物( $M_x$ )

- 不饱和聚酯或

- 不饱和聚酯和单体(M1)或单体混合物( $M_x$ )。

[0152] 在步骤iii)中任选添加的其它组分或化合物是单体(M1)或单体混合物( $M_x$ )或用于聚合的引发剂。如果在步骤ii)中没有加入单体(M1)或单体混合物( $M_x$ ),则在步骤iii)中加入它们,因为它们不存在于组合物(Ciia)中,或者当单体(M1)或单体混合物( $M_x$ )存在于步骤ii)的组合物(Ciia)中时,在步骤iii)中加入额外的单体(M1)或单体混合物( $M_x$ )。

[0153] 在第一优选实施方案中,组合物(Ciia)包含聚环氧化物。

[0154] 在第二优选实施方案中,组合物(Ciia)包含聚环氧化物和具有双键的有机酸。

[0155] 在第三优选实施方案中,组合物(Ciia)包含乙烯基酯。

[0156] 在第四优选实施方案中,组合物(Ciia)包含乙烯基酯和单体(M1)或单体混合物( $M_x$ )。

[0157] 在第五优选实施方案中,组合物(Ciia)包含不饱和聚酯。

[0158] 在第六优选实施方案中,组合物(Ciia)包含不饱和聚酯和单体(M1)或单体混合物( $M_x$ )。

[0159] 用于制备组合物(PC1)的第一优选方法的步骤ii)和iii)将添加并形成具有至少两个可聚合基团(PG1)和(PG2)的化合物(C1)。

[0160] 优选地,步骤i)至iii)以指定的顺序进行。

[0161] 关于用于制造根据本发明的组合物(PC1)的第二优选方法,其包括以下步骤:

i) 提供组合物(Ci),所述组合物(Ci)包含:

a) 多级聚合物(MP1),其包含:

a1) 包含玻璃化转变温度小于10°C的聚合物(A1)的一个级(A1),

a2) 包含玻璃化转变温度为至少60°C的聚合物(A2)的一个级(A2),和  
b) 热塑性聚合物(B1),其玻璃化转变温度为至少30°C且质均分子量 $M_w$ 在10000g/mol和500000g/mol之间,使得组分b)占基于a)和b)的组合物的至多40重量%;和  
ii) 提供包含c)组分(LC1)的组合物(Ciib),组分(LC1)包含具有至少两个可聚合基团(PG1)和(PG2)的化合物(C1)或化合物(C1)的一种或多种前体,  
iii) 将来自i)的组合物与来自ii)的组合物混合。

[0162] 组合物(Ciib)可以包含:

- 聚环氧化物或
- 聚环氧化物和具有双键的有机酸或
- 乙烯基酯或
- 乙烯基酯和单体(M1)或单体混合物( $M_x$ )
- 不饱和聚酯或
- 不饱和聚酯和单体(M1)或单体混合物( $M_x$ )。

[0163] 用于制造组合物(PC1)的第二优选方法还可以包括任选的附加步骤iv):添加其它组分或化合物。

[0164] 优选地,步骤i)至iii)以指定的顺序进行。

[0165] 在第一优选实施方案中,组合物(Ciib)包含聚环氧化物。

[0166] 在第二优选实施方案中,组合物(Ciib)包含聚环氧化物和具有双键的有机酸。

[0167] 在第三优选实施方案中,组合物(Ciib)包含乙烯基酯。

[0168] 在第四优选实施方案中,组合物(Ciib)包含乙烯基酯和单体(M1)或单体混合物( $M_x$ )。

[0169] 在第五优选实施方案中,组合物(Ciib)包含不饱和聚酯。

[0170] 在第六优选实施方案中,组合物(Ciib)包含不饱和聚酯和单体(M1)或单体混合物( $M_x$ )。

[0171] 关于用于制造根据本发明的组合物(PC1)的第三优选方法,其包括以下步骤:

i) 提供聚合物组合物,所述聚合物组合物包含:

a) 多级聚合物(MP1),其包含

a1) 包含玻璃化转变温度小于10°C的聚合物(A1)的一个级(SA1),

a2) 包含玻璃化转变温度为至少60°C的聚合物(A2)的一个级(SA2),和

b) 热塑性聚合物(B1),其玻璃化转变温度为至少30°C,

ii) 提供包含具有至少两个可聚合基团(PG1)和(PG2)的化合物(C1)的c)组分(LC1),

iii) 混合组分a)、b)和c)。

[0172] 化合物(C1)是聚环氧化物、乙烯基酯或不饱和聚酯。

[0173] 在第一优选实施方案中,化合物(C1)是聚环氧化物。

[0174] 在第二优选实施方案中,化合物(C1)是乙烯基酯。

[0175] 在第三优选实施方案中,化合物(C1)是不饱和聚酯。

[0176] 在更优选实施方案中,化合物(C1)是乙烯基酯。

[0177] 所有实施方案的各个组分的混合可以通过搅拌进行。用搅拌器进行搅拌。

[0178] 混合步骤的重要条件是温度。优选地,混合步骤的温度在0℃和50℃之间,更优选在5℃和45℃之间,甚至更优选在10℃和40℃之间,最优选在10℃和35℃之间并且有利地在10℃和30℃之间。

[0179] 与不含玻璃化转变温度为至少30℃的热塑性聚合物(B1)的组合物相比,混合步骤所需的时间更少。

[0180] 混合时间优选小于120分钟并且有利地小于90分钟(实验室规模)。该参数受使用数量的影响。对于相同比率的组分,如果使用的所有数量的绝对值较少,则时间可以更短。

[0181] 用于制造组合物(PC1)的不同方法优选使用聚合物粉末POW1形式的多级聚合物(MP1)或组合物(Ci),通过水银孔隙率测定法测量的所述聚合物粉末POW1的总侵入体积为至少1.2ml/g。

[0182] 聚合物粉末POW1的孔隙率是以每质量(g)的所述聚合物粉末POW1的毫升(ml)汞表示的总侵入体积或总累积侵入量(累积侵入体积)。这是根据标准ISO 15901-1:通过汞孔隙率和气体吸附来评价固体材料的孔径分布和孔隙率-第1部分:汞孔隙率测量的。在孔径为0.005 $\mu$ m之前,考虑总累积侵入量。

[0183] 聚合物粉末POW1的总侵入体积或总累积侵入量为至多10ml/g。优选地,本发明的聚合物粉末POW1的总侵入体积或总累积侵入量在1.2ml/g和10ml/g之间。

[0184] 增量侵入(增量侵入体积)是两个特定孔径之间的体积。增量侵入也可以表示为绝对值,单位为ml/g,或表示为相对值,即占总侵入体积或总累积侵入量的百分比。优选地,聚合物粉末POW1对于高于10 $\mu$ m(大于10 $\mu$ m)的孔径的相对增量侵入为至多85%。优选地,聚合物粉末POW1对于孔径高于10 $\mu$ m(大于10 $\mu$ m)的累积侵入为至少0.9ml/g。

[0185] 本发明还涉及组合物(PC1)的用途。组合物(PC1)用于制备增韧聚合物组合物(PC2)。

[0186] 聚合物组合物(PC2)通过将组分(LC1)的具有至少两个可聚合基团(PG1)和(PG2)的化合物(C1)聚合而制备。化合物(C1)聚合后,得到聚合物(P2)。

[0187] 本发明涉及一种聚合物组合物(PC2),其包含:

a) 多级聚合物(MP1),其包含:

a1) 包含玻璃化转变温度小于10℃的聚合物(A1)的一个级(SA1),

a2) 包含玻璃化转变温度为至少60℃的聚合物(A2)的一个级(SA2),和

b) 热塑性聚合物(B1),其玻璃化转变温度为至少30℃,和

c) 聚合物(P2),其包含来自具有至少两个可聚合基团(PG1)和(PG2)的化合物(C1)

的单元,

其特征在于,聚合物(B1)的质均分子量Mw在10000g/mol和500000g/mol之间,并且组分b)占基于仅a)和b)的组合物的至多40重量%,并且对于100phr的组分c),组分a)和b)的总和在0.5和100phr之间。

[0188] 聚合物(P2)是热固性聚合物。

[0189] 聚合物组合物(PC2)可以任选地包含其它组分如纤维或矿物填料。优选地,聚合物组合物(PC2)的其它组分选自纤维或矿物填料。在这种情况下,聚合物组合物(PC2)是聚合物复合材料。

[0190] 聚合物组合物(PC2)可用作胶粘剂,并且更优选地用作结构胶粘剂或用于聚合物

复合材料;或用于如涂料、装饰铸件、地板、聚合物混凝土、固体表面、人造大理石的应用,或用于海洋应用、建筑物和构造物、风能应用。

[0191] [评价方法]

玻璃化转变温度

使用能够实现热机械分析的设备测量聚合物的玻璃化转变( $T_g$ )。使用了Rheometrics Company提供的RDAII “RHEOMETRICS DYNAMIC ANALYSER”。热机械分析精确测量随所施加的温度、应变或变形而变的样品的粘弹性变化。应变为0.1%。温度范围在-125℃和150℃之间,并且温度以2℃/min变化。设备在温度变化的受控程序期间在保持应变固定的情况下连续记录样品变形。

[0192] 通过作为温度的函数绘制弹性模量( $G'$ )、损耗模量和 $\tan \delta$ 得到结果。当 $\tan \delta$ 的导数等于0时, $T_g$ 是 $\tan \delta$ 曲线中读取的最高温度值。

[0193] 分子量

通过尺寸排阻色谱法(SEC)测量聚合物的质均分子量( $M_w$ )。聚苯乙烯标准品用于校准。聚合物以1g/L的浓度溶解在THF中。色谱柱使用改性二氧化硅。流量为1ml/min并使用折射率检测器。

[0194] 粒度分析

用Zetasizer测量多级聚合后的初级颗粒的粒度。

[0195] 用来自MALVERN的Malvern Mastersizer 3000测量回收后聚合物粉末的粒度。

[0196] 对于重均粉末粒度、粒度分布和细颗粒比率的估计,使用带有300mm透镜、测量范围为0.5-880 $\mu\text{m}$ 的设备Malvern Mastersizer 3000。

[0197] 孔隙率

聚合物粉末POW1的孔隙率是以每质量(g)的所述聚合物粉末POW1的毫升(ml)汞表示的总侵入体积或总累积侵入量(累积侵入体积)。这是根据标准ISO 15901-1:通过汞孔隙率和气体吸附来评价固体材料的孔径分布和孔隙率-第1部分:汞孔隙率测量的。

[0198] [实施例]

原料:

作为组分(LC1),使用来自Aliancys公司的商业树脂ATLAC430、ATLAC590和ATLAC P600。

[0199] 根据以下合成制备多级聚合物(MP1):第一阶段(SA1)-(A1)型聚合物的聚合:向20升高压反应器中加入:去离子水116.5份,乳化剂牛油脂肪酸钾盐0.1份、1,3-丁二烯21.9份、叔十二烷基硫醇0.1份和过氧化氢对盖烷0.1份作为初始釜装料。在搅拌下将溶液加热至43℃,此时加入氧化还原型催化剂溶液(水4.5份、焦磷酸四钠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℃并在该温度下保持三小时的时间段。聚合引发3小时后,在8小时内连续加入第二单体装料(77.8份BD,叔十二烷基硫醇0.2份)、一半的额外乳化剂和还原剂装料(去离子水30.4份,乳化剂牛油脂肪酸钾盐2.8份,右旋糖0.5份)和额外的引发剂(过氧化氢对盖烷0.8份)。在第二单体添加完成后,在额外的5小时内连续添加剩余的乳化剂和还原剂装料以及引发剂。聚合引发13小时后,将溶液加热至68℃并使其反应直到自聚合引发至少过去20小时,产生聚丁二烯橡胶胶乳R1。所得聚丁二烯橡胶胶乳(A1)含有38%的固体并且重均粒度为约160nm。

[0200] 第二阶段(SA2)-(A2)型聚合物的聚合:向3.9升反应器中加入基于固体的75.0份聚丁二烯橡胶胶乳R1、37.6份去离子水和0.1份甲醛次硫酸氢钠。搅拌溶液,用氮气吹扫,并加热至77°C。当溶液达到77°C时,在70分钟内连续加入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,然后保持80分钟的时间段。保持时间段开始30分钟后,立即将0.1份甲醛次硫酸氢钠和0.1份叔丁基过氧化氢添加到反应器中。在80分钟的保持期之后,将稳定乳液添加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3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸十八烷基酯制备稳定乳液。所得核壳聚合物(A1+A2)的重均粒度为约180nm。然后回收最终的多级聚合物(MP1),将聚合物组合物凝结并干燥,得到核/壳粉末-1。

[0201] 根据一个优选实施方案,玻璃化转变温度为至少30°C的热塑性聚合物(B1)作为多级聚合物(MP1)的附加级来制备-C1型聚合物组合物的聚合。

[0202] 聚合物(B1)的合成:半连续方法:在搅拌下将10000g仍分散在去离子水中的核壳聚合物(A1+A2)、0.01g FeSO<sub>4</sub>和0.032g乙二胺四乙酸钠盐(溶于10g去离子水中)、溶于110g去离子水中的3.15g甲醛次硫酸氢钠和21.33g牛油脂肪酸钾盐乳化剂(溶于139.44g水中)加入反应器中,并搅拌混合物直至加入的除核壳聚合物外的原料完全溶解。连续进行三次真空-氮气吹扫,并将反应器置于微真空下。然后加热反应器。同时,将包含1066.7g甲基丙烯酸甲酯和10.67g正辛基硫醇的混合物进行氮气脱气30分钟。将反应器加热到63°C并保持在温度下。接下来,使用泵在180分钟内将单体混合物引入反应器中。并行地引入5.33g叔丁基过氧化氢(溶解在100g去离子水中)的溶液(相同的添加时间)。将管线用50g和20g水冲洗。然后将反应混合物在80°C的温度下加热,然后在单体添加结束后持续60分钟使聚合完成。将反应器冷却至30°C。共聚物B1的质均分子量为 $M_w=28000\text{g/mol}$ 。

[0203] 然后回收由多级聚合物(MP1)和聚合物(B1)组成的最终聚合物组合物,将聚合物组合物凝结并干燥,得到核/壳粉末-2。

[0204] 组分混合:将100g组分(LC1)放入铝制容器中。以粉末形式添加已经包含或不包含热塑性聚合物(B1)的不同量的多级聚合物(MP1)。以150-200rpm的速度将其搅拌60min。

[0205] 流变学:用Anton Parr流变仪测量组合物的粘度。在25°C下使用锥板几何结构(模块CP-50)。

[0206] 分散测试:以粉末形式将5重量%的组分MP1或MP1+B1添加到95%的组分LC1中。在标准条件下,使用分散叶片以100-200RPM进行混合。60分钟后,根据存在未分散的粉末颗粒(小颗粒)、粉末颗粒的聚集体、单相或双相分散体和存在气泡来评价分散体外观。在分散不良的情况下,在500RPM下额外混合60分钟。对组分MP1或MP1+B1的数量进行相同程序。

[0207] 生产用于机械测试的部件的样品制备:使用标准BPO/胺体系(过氧化苯甲酰/二甲基苯胺)固化剂。选择剂量以在室温下获得约30分钟的胶凝时间。

[0208] 机械评价:使用配备有50kN单元的ZWICK Z050 TH AllroundLine按照ISO 527规范评价拉伸性能,如断裂伸长率、拉伸强度和杨氏模量。

[0209] 搭接剪切评价:使用配备有50kN单元的ZWICK Z050 TH AllroundLine按照EN 1465规范进行评价。铝板用作基材。

[0210] 组合物实施例:组合物由以下化合物组成:

表1:在ATLAC树脂中的组成和分散结果

	对比例纯树脂	对比例核/壳-1	本发明核/壳-2
核/壳含量	0 重量%	5 重量%	5 重量%
	<b>ATLAC 430</b>		
ATLAC430 中的核/壳分散	-	困难/长时间	简单/快速
粘度@1s-1 (Pa.s)	1	12,44	2,36
分散体外观		双相 有颗粒	均匀, 白色
额外混合后的分散体外观 (500rpm 下 1 小时)	-	均匀, 白色	- (无变化)
额外混合后 1s-1 下的粘度 (Pa.s)		3,8	
	<b>ATLAC P600</b>		
ATLAC P600 中的核/壳分散	-		简单/快速
1s-1 下的粘度 (Pa.s)	1,24	2,22	2,05
分散体外观		透明, 略微双相, 存在颗粒 (较小量)	均匀、透明
	<b>ATLAC590</b>		
ATLAC 590 中的核/壳分散	-	长时间/困难	简单/快速
1s-1 下的粘度 (Pa.s)	0,23	1.86	1.51
分散体外观		透明但双相有颗粒	均匀、透明

[0211] 基于本发明的组合物(包含化合物b)热塑性聚合物(B1))可以容易且快速地制备用于不同的化合物c)。获得的本发明分散体是均匀的。

[0212] 表2:在聚合的ATLAC 430中的机械性能结果

	对比例纯树脂	本发明核/壳-2
核/壳含量	0 重量%	5 重量%
杨氏模量 (Gpa)	2.66 +/-0.09	3.32 +/-0.05
断裂搭接剪切应力 (MPa)	5.1 +/-0.1	7.0 +/-0.6
$K_{Ic}$ (MPa.m <sup>1/2</sup> )	0.58 +/-0.20	1.29 +/-0.39
$G_{Ic}$ (kJ/m <sup>2</sup> )	0.23 +/-0.10	1.49 +/-0.39

[0213] 在表2中,观察到由根据本发明的组合物获得的聚合物的增韧显著增加。断裂韧性显著增加,如裂纹扩展阻力 $K_{Ic}$ 和断裂韧性 $G_{Ic}$ 所示。