



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 108047381 B

(45) 授权公告日 2021.02.02

(21) 申请号 201810007652.6

(51) Int.CI.

(22) 申请日 2014.06.30

C08F 255/02 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

C08F 220/14 (2006.01)

申请公布号 CN 108047381 A

C08F 220/18 (2006.01)

(43) 申请公布日 2018.05.18

C08F 220/06 (2006.01)

(30) 优先权数据

C08F 230/08 (2006.01)

61/841,675 2013.07.01 US

C08F 222/14 (2006.01)

(62) 分案原申请数据

(56) 对比文件

201480035704.0 2014.06.30

JP 2012188495 A, 2012.10.04

(73) 专利权人 罗门哈斯公司

JP 2000264933 A, 2000.09.26

地址 美国宾夕法尼亚州

CN 102391524 A, 2012.03.28

(72) 发明人 V·内里亚帕恩

褚明利.弹性体增韧PVC的性能优化.《中国优秀硕士学位论文全文数据库 工程科技I辑》
.2012, (第3期),

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司 31100

审查员 马玉玲

代理人 陈哲锋

权利要求书1页 说明书14页

(54) 发明名称

复合聚合物组合物

(57) 摘要

提供一种复合聚合物组合物,其包含以下各物的乳液聚合产物:(i)水性分散液,其包含一种或多种聚烯烃、2重量%到25重量%一种或多种分散液稳定剂、水以及任选地中和剂的熔融捏合产物,和(ii)一种或多种(甲基)丙烯酸单体;其中所述一种或多种聚烯烃的Tg等于或小于50℃并且包含0.5重量%到100重量%官能化聚烯烃;并且其中所述熔融捏合产物(i)包含体积平均粒径在150nm到2000nm之间并且分散于所述水中的聚合物粒子;并且其中所述一种或多种(甲基)丙烯酸单体使用乳液聚合方法聚合到所述聚合物粒子上形成复合聚合物粒子。

1. 一种复合聚合物组合物, 其包含:

以下各物的乳液聚合产物:

(i) 水性分散液, 其包含一种或多种聚烯烃、2重量%到25重量%一种或多种分散液稳定剂、水以及任选地中和剂的熔融捏合产物, 其中所述聚烯烃包含乙烯-辛烯共聚物, 以及

(ii) 一种或多种(甲基)丙烯酸单体;

其中所述一种或多种聚烯烃的Tg等于或小于50°C并且包含0.5重量%到90重量%官能化聚烯烃, 所述官能化聚烯烃是马来酸酐接枝的聚烯烃, 所述官能化聚烯烃组分的所述官能化在形成所述水性分散液期间进行, 所述官能化聚烯烃是交联的; 并且其中一种或多种聚烯烃的所述熔融捏合产物包含体积平均粒径为150nm到2000nm之间的聚合物粒子; 以及

其中所述一种或多种(甲基)丙烯酸单体聚合到所述聚合物粒子上形成复合聚合物粒子。

2. 根据权利要求1所述的复合聚合物组合物, 其中所述聚烯烃在形成所述水性分散液期间与过氧化物交联。

3. 根据权利要求1所述的复合聚合物组合物, 其中所述聚烯烃在形成所述水性分散液之后与过氧化物交联。

4. 根据权利要求1所述的复合聚合物组合物, 其中一种或多种聚烯烃与一种或多种(甲基)丙烯酸单体的重量比为60:40到95:5之间。

5. 根据权利要求1所述的复合聚合物组合物, 其中所述官能化聚烯烃通过一种或多种选自由以下组成的群组的工艺制备: 热接枝、光引发和氧化还原自由基产生。

复合聚合物组合物

[0001] 本发明专利申请是国际申请号为PCT/US2014/044799,国际申请日为2014年6月30日,进入中国国家阶段的申请号为201480035704.0,名称为“复合聚合物组合物”的发明专利申请的分案申请。

技术领域

[0002] 本发明涉及一种复合聚合物组合物。

背景技术

[0003] 聚合添加剂用于多种树脂改性应用中。举例来说,基于聚丁二烯/聚(甲基丙烯酸甲酯)核/壳的聚合物用于提高热塑性树脂(例如聚碳酸酯)的抗冲击特性。然而,基于丁二烯/(甲基)丙烯酸酯的聚合添加剂通常展现不良耐候性和完结褪色。聚烯烃粒子(复合物)还用于提高树脂(例如聚碳酸酯)的抗冲击性,同时不影响热塑性基质的耐候性。

[0004] 此外,还已知聚烯烃分散液用于多种应用。然而,此类分散液同样可通过官能化来改善一种或多种特性。这些复合聚合物粒子的官能化将使能够根据若干应用调适特性并且改善现有应用中的性能。此类官能化复合聚合物组合物可适用于罐涂层、涂层、纤维素涂层、黏合剂以及非编织纺织物、纺织物涂层、墨水和颜料、膜、吸附剂、离子交换、地毯衬底或粘着剂,以及纤维粘着剂。因此,持续有机会改良复合聚合物粒子。

发明内容

[0005] 本发明为一种复合聚合物组合物。

[0006] 在一个实施例中,本发明提供一种复合聚合物组合物,其包含以下各物的乳液聚合产物:(i)水性聚烯烃分散液,其包含一种或多种聚烯烃、2重量%到25重量%一种或多种分散液稳定剂、水以及任选地中和剂的熔融捏合产物,和(ii)一种或多种(甲基)丙烯酸单体;其中所述一种或多种聚烯烃的Tg等于或小于50°C并且包含0.5重量%到100重量%官能化聚烯烃;并且其中所述熔融捏合产物(i)包含体积平均粒径在150nm到2000nm之间并且分散于所述水中的聚合物粒子;并且其中所述一种或多种(甲基)丙烯酸单体聚合到聚合物粒子上形成复合聚合物粒子。

具体实施方式

[0007] 本发明为一种复合聚合物组合物。

[0008] 根据本发明的复合聚合物组合物包含:以下各物的乳液聚合产物:(i)水性聚烯烃分散液,其包含一种或多种聚烯烃、小于或等于8重量%一种或多种分散液稳定剂和水的熔融捏合产物,和(ii)一种或多种(甲基)丙烯酸单体;其中所述一种或多种聚烯烃的Tg等于或小于50°C并且包含0.5重量%到100重量%官能化聚烯烃;并且其中所述熔融捏合产物(i)包含体积平均粒径在150nm到2000nm之间并且分散于所述水中的聚合物粒子;并且其中所述一种或多种(甲基)丙烯酸单体聚合到所述聚合物粒子上形成复合聚合物粒子。

[0009] 水性聚烯烃分散液

[0010] 聚烯烃

[0011] 按水性分散液的固体含量的总重量计,水性分散液包含5重量%到99重量%一种或多种聚烯烃。本文中包括并且本文中公开5重量%到99重量%的所有个别值和子范围;举例来说,重量百分比可以从5、8、10、15、20、25重量%的下限到40、50、60、70、80、90、95或99重量百分比的上限。举例来说,按水性分散液的固体含量的总重量计,水性分散液可包含15重量%到99重量%,或15重量%到90重量%,或15重量%到80重量%,或15重量%到75重量%,或30重量%到70重量%,或35重量%到65重量%一种或多种聚烯烃。水性分散液包含至少一种或多种聚烯烃。

[0012] 本发明所用的聚烯烃的Tg小于或等于50°C。本文公开并且本文包括等于或小于50°C的所有个别值和子范围。举例来说,Tg可等于或小于50°C,或在替代方案中,Tg可等于或小于(除50°C之外)40°C,或在替代方案中,Tg可等于或小于30°C,或在替代方案中,Tg可等于或小于15°C,或在替代方案中,Tg可等于或小于0°C,或在替代方案中,Tg可等于或小于-15°C。在一个实施例中,聚烯烃的Tg等于或小于-50°C。

[0013] 聚烯烃的实例包括(但不限于)一种或多种 α -烯烃的均聚物和共聚物(包括弹性体),所述 α -烯烃例如乙烯、丙烯、1-丁烯、3-甲基-1-丁烯、4-甲基-1-戊烯、3-甲基-1-戊烯、1-庚烯、1-己烯、1-辛烯、1-癸烯以及1-十二烯,所述 α -烯烃的均聚物和共聚物(包括弹性体)通常以聚乙烯、聚丙烯、聚-1-丁烯、聚-3-甲基-1-丁烯、聚-3-甲基-1-戊烯、聚-4-甲基-1-戊烯、乙烯-丙烯共聚物、乙烯-1-丁烯共聚物以及丙烯-1-丁烯共聚物为代表; α -烯烃与共轭或非共轭二烯的共聚物(包括弹性体)通常以乙烯-丁二烯共聚物和乙烯-亚乙基降冰片烯共聚物为代表;以及聚烯烃(包括弹性体),例如两种或更多种 α -烯烃与共轭或非共轭二烯的共聚物,如通常以乙烯-丙烯-丁二烯共聚物、乙烯-丙烯-二环戊二烯共聚物、乙烯-丙烯-1,5-己二烯共聚物以及乙烯-丙烯-亚乙基降冰片烯共聚物为代表;乙烯-乙烯基化合物共聚物,例如乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、乙烯-乙烯醇共聚物、乙烯-氯乙烯共聚物、乙烯丙烯酸或乙烯-(甲基)丙烯酸共聚物以及乙烯-(甲基)丙烯酸酯共聚物。这些树脂可以单独使用或以两种或更多种的组合使用。

[0014] 在所选实施例中,基质聚合物可例如包含一种或多种选自由以下组成的群组的聚烯烃:乙烯- α 烯烃共聚物、丙烯- α 烯烃共聚物和烯烃嵌段共聚物。具体来说,在所选实施例中,基质聚合物可包含一种或多种非极性聚烯烃。

[0015] 在具体实施例中,可以使用聚烯烃,例如聚丙烯、聚乙烯、其共聚物以及其掺合物,以及乙烯-丙烯-二烯三元共聚物。在一些实施例中,示范性烯烃聚合物包括如美国专利第3,645,992号中所描述的均匀聚合物;如美国专利第4,076,698号中所描述的高密度聚乙烯(HDPE);非均匀支化的线性低密度聚乙烯(LLDPE);非均匀支化的超低线性密度聚乙烯(ULDPE);均匀支化的线性乙烯/ α -烯烃共聚物;均匀支化的实质上线性的乙烯/ α -烯烃聚合物,所述聚合物可例如通过美国专利第5,272,236号和第5,278,272号中所披露的方法制备,所述专利的披露内容以引用的方式并入本文中;以及高压自由基聚合的乙烯聚合物和共聚物,例如低密度聚乙烯(LDPE)或乙烯乙酸乙烯酯聚合物(EVA)。

[0016] 在其它具体实施例中,基质聚合物可例如是基于乙烯乙酸乙烯酯(EVA)的聚合物。在其它实施例中,基质聚合物可以例如是基于乙烯-丙烯酸甲酯(EMA)的聚合物。在其它具

体实施例中,乙烯- α -烯烃共聚物可以是例如乙烯-丁烯、乙烯-己烯或乙烯-辛烯共聚物或互聚物。在其它具体实施例中,丙烯- α -烯烃共聚物可以是例如丙烯-乙烯或丙烯-乙烯-丁烯共聚物或互聚物。

[0017] 在一个具体实施例中,聚烯烃是丙烯/ α -烯烃共聚物,其特征在于具有实质上等规的丙烯序列。“实质上等规的丙烯序列”意思是具有大于约0.85;在替代方案中,大于约0.90;在另一替代方案中,大于约0.92;并且在另一替代方案中,大于约0.93的通过 ^{13}C NMR测量的等规三单元组(mm)的序列。等规三单元组为所属领域中众所周知的并且描述于例如美国专利第5,504,172号和国际公开案第W0 00/01745号中,其指的是就通过 $^{13}\text{CNMR}$ 光谱测定的共聚物分子链中的三单元组单元来说的等规序列。丙烯/ α -烯烃共聚物包含衍生自丙烯的单元和衍生自一种或多种 α -烯烃共聚单体的聚合单元。用于制造丙烯/ α -烯烃共聚物的示范性共聚单体是C₂和C₄到C₁₀ α -烯烃;例如C₂、C₄、C₆以及C₈ α -烯烃。

[0018] 根据ASTM D-1238(190°C/2.16kg)所测量,烯烃共聚物的熔体流动速率可以在1到1500g/10min范围内。本文中包括并且本文中公开1到1500g/10min的所有个别值和子范围;举例来说,熔体流动速率可为1g/10min、2g/10min、3g/10min、4g/10min、5g/10min、100g/10min、200g/10min、500g/10min、800g/10min、1000g/10min、1300g/10min或1400g/10min的下限到1500g/10min、1250g/10min、1000g/10min、800g/10min、500g/10min、100g/10min、50g/10min、40g/10min和30g/10min的上限。举例来说,丙烯/ α -烯烃共聚物的熔体流动速率可在1到1500g/10min;或1到500g/10min;或500到1500g/10min;或500到1250g/10min;或300到1300g/10min;或5到30g/10min的范围内。

[0019] 烯烃共聚物的分子量分布(MWD;定义为重量平均分子量除以数量平均分子量(M_w/M_n))为3.5或更小;在替代方案中,3.0或更小;或在另一替代方案中,1.8到3.0。

[0020] 此类烯烃共聚物可以商品名VERSIFYTM和ENGAGETM购自陶氏化学公司(The DowChemical Company)或以商品名VISTAMAXXTM和EXACTTM购自埃克森美孚化学公司(ExxonMobil Chemical Company)。

[0021] 在某些其它实施例中,聚烯烃可例如为半结晶聚合物并且可具有低于110°C的熔点。在优选实施例中,熔点可以是25°C到100°C。在更优选实施例中,熔点可以在40°C到85°C之间。

[0022] 在其它所选实施例中,可以使用烯烃嵌段共聚物,例如乙烯多嵌段共聚物,例如国际公开案第W02005/090427号和美国专利申请公开案第US 2006/0199930号中描述的那些(以引入的方式并入本文中,达到描述此类烯烃嵌段共聚物的程度)作为聚烯烃。此类烯烃嵌段共聚物可以是乙烯/ α -烯烃互聚物:

[0023] (a) 具有约1.7到约3.5的M_w/M_n、至少一个熔点T_m(以摄氏度为单位)和密度d(以克/立方厘米为单位),其中T_m和d的数值对应于以下关系:

[0024] T_m>-2002.9+4538.5(d)-2422.2(d)²;或

[0025] 具有约1.7到约3.5的M_w/M_n,并且以熔解热 ΔH (以J/g为单位)和增量 ΔT (以摄氏度为单位,定义为最高DSC峰与最高CRYSTAF峰之间的温差)为特征,其中 ΔT 和 ΔH 的数值具有以下关系:

[0026] 对于 ΔH 大于0和至多为130J/g, ΔT >-0.1299(ΔH)+62.81,

[0027] 对于 ΔH 大于130J/g, ΔT ≥48°C,

[0028] 其中CRYSTAF峰是使用至少5%的累积聚合物测定,并且如果低于5%的聚合物具有可鉴别的CRYSTAF峰,那么CRYSTAF温度是30°C;或

[0029] (c) 以通过使用乙烯/α-烯烃互聚物的压塑膜在300%应变和1个循环下测量的弹性回复率 Re (以百分比为单位)为特征,并且具有密度 d (以克/立方厘米为单位),其中当乙烯/α-烯烃互聚物实质上不含交联相时, Re 和 d 的数值满足以下关系:

[0030] $Re > 1481 - 1629(d)$;或

[0031] (d) 具有当使用TREF分馏时在40°C到130°C之间洗脱的分子馏份,其特征在于,所述馏份的摩尔共聚单体含量比在相同温度之间洗脱的类似的无规乙烯互聚物馏份高至少5%,其中所述相当的无规乙烯互聚物具有相同共聚单体并且其熔融指数、密度和摩尔共聚单体含量(以全部聚合物计)在乙烯/α-烯烃互聚物的10%以内;或

[0032] (e) 具有在25°C下的储能模量 G' (25°C)和在100°C下的储能模量 G' (100°C),其中 G' (25°C)与 G' (100°C)的比率在约1:1到约9:1范围内。

[0033] 此类烯烃嵌段共聚物,例如乙烯/α-烯烃互聚物也可以:

[0034] (a) 在使用TREF分馏时,具有在40°C到130°C之间洗脱的分子馏份,其特征在于,所述馏份具有至少0.5并且最多约1的嵌段指数和大于约1.3的分子量分布 M_w/M_n ;或 (b) 具有大于零并且最多约1.0的平均嵌段指数和大于约1.3的分子量分布 M_w/M_n 。

[0035] 在某些实施例中,聚烯烃可例如包含一种或多种具有作为共聚单体或接枝单体的极性基团的极性聚烯烃。示范性极性聚烯烃包括(但不限于)乙烯-丙烯酸(EAA)和乙烯-甲基丙烯酸共聚物,例如可以商标PRIMACOR购自陶氏化学公司、可以商标NUCREL购自杜邦公司(E.I.DuPont de Nemours)以及可以商标ESCOR购自埃克森美孚化学公司(ExxonMobil Chemical Company)并且描述于美国专利第4,599,392号、第4,988,781号和第5,938,437号中的那些,所述专利中的每一个以全文引用的方式并入本文中。其它示范性基质聚合物包括(但不限于)乙烯丙烯酸乙酯(EEA)共聚物、乙烯甲基丙烯酸甲酯(EMMA)和乙烯丙烯酸丁酯(EBA)。

[0036] 在一个实施例中,极性聚烯烃可选自由以下组成的群组:乙烯-丙烯酸(EAA)共聚物、乙烯-甲基丙烯酸共聚物以及其组合,并且稳定剂可例如包含选自由以下组成的群组的极性聚烯烃:乙烯-丙烯酸(EAA)共聚物、乙烯-甲基丙烯酸共聚物以及其组合;然而,限制条件是根据ASTM D-974测量,基质聚合物的酸数目可例如少于稳定剂。

[0037] 在某些实施例中,聚烯烃可含有0.5重量%到100重量%改性或官能化聚烯烃。本文中包括并且本文中公开0.5重量%到100重量%的全部值和子范围;举例来说,改性聚烯烃的量可在下限0.5、1、15、25、35、45、55、65、75、85或95重量%全部聚烯烃到上限1、5、10、20、30、40、50、60、70、80、90或100重量%全部聚烯烃的范围内。

[0038] 在各种实施例中,当聚烯烃分散于流体介质、固态、溶胀状态等中时,聚烯烃的官能化可在熔融物、溶液、挤压机中进行。应理解,官能化将导致一定程度的交联。

[0039] 烯烃聚合物和/或复合聚合物粒子可以通过典型接枝、氢化、亚氨基插入反应或所属领域的技术人员众所周知的其它官能化反应改性。优选官能化是使用自由基机制的接枝反应。如本文所用,术语“官能化聚烯烃”意思是复合聚合粒子的烯烃聚合物或聚烯烃组分已根据任何这些官能化反应改性或官能化。

[0040] 多种自由基可接枝物质可个别地或作为相对较短接枝物连接到聚合物。这些物质

包括不饱和分子,各含有至少一个杂原子。这些物质包括(但不限于)顺丁烯二酸酐、顺丁烯二酸二丁酯、顺丁烯二酸二环己酯、顺丁烯二酸二异丁酯、顺丁烯二酸二(十八烷)酯、N-苯基顺丁烯二酰亚胺、柠檬酸酐、四氢酞酸酐、溴代顺丁烯二酸酐、氯代顺丁烯二酸酐、纳迪克酸酐(nadic anhydride)、甲基纳迪克酸酐、烯基丁二酸酐、顺丁烯二酸、反丁烯二酸、反丁烯二酸二乙酯、衣康酸、柠檬酸、巴豆酸以及对应的酯、酰亚胺、盐以及这些化合物的狄尔斯-阿德耳加成物。这些物质还包括硅烷化合物:

[0041] 材料的硅烷类别的自由基可接枝物质可以个别地或作为相对较短的接枝物连接到聚合物。这些物质包括(但不限于)乙烯基烷氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、乙烯基三乙酰氧基硅烷、乙烯基三氯硅烷等。一般来说,这一类别的材料包括(但不限于)可水解基团,例如连接于硅的烷氧基、酰氧基或卤化物基团。此类材料还包括连接到硅的不可水解基团,例如烷基和硅烷氧基。其它自由基可接枝的物质可个别地或作为短-较长接枝物连接到聚合物。这些物质包括(但不限于)甲基丙烯酸;丙烯酸;丙烯酸的狄尔斯-阿尔德加成物;甲基丙烯酸酯,包括甲基、乙基、丁基、异丁基、乙基己基、月桂基、硬酯酰基、羟乙基以及二甲基氨基乙基;丙烯酸酯,包括甲基、乙基、丁基、异丁基、乙基己基、月桂基、硬酯酰基以及羟乙基;甲基丙烯酸缩水甘油酯;三烷氧基硅烷甲基丙烯酸酯,例如3-(甲基丙烯酰氧基)丙基三甲氧基硅烷和3-(甲基丙烯酰氧基)丙基-三乙氧基硅烷、甲基丙烯酰氧基甲基三甲氧基硅烷、甲基丙烯酰氧基甲基三乙氧基硅烷;丙烯腈;2-异丙烯基-2-噁唑啉;苯乙烯;α-甲基苯乙烯;乙烯基甲苯;二氯苯乙烯;N-乙烯基吡咯烷酮;乙酸乙烯酯;甲基丙烯酰氧基丙基三烷氧基硅烷、甲基丙烯酰氧基甲基三烷氧基硅烷以及氯乙烯。

[0042] 热接枝方法是一种反应方法,然而,可以使用其它接枝方法,例如光引发,包括不同形式的放射线、电子束或产生氧化还原自由基。

[0043] 官能化可通过自由基机制,例如借助于过氧化物进行,但也可以在末端不饱和基团(例如乙烯基)或内部不饱和基团处进行(当聚合物中存在此类基团时)。此类官能化包括(但不限于)氢化、卤化(例如氯化)、臭氧化、羟基化、磺化、羧化、环氧化以及接枝反应。可以通过已知化学方法遍及末端或内部不饱和处添加任何官能团,例如卤素、胺、酰胺、酯、羧酸、醚、硅烷、硅氧烷等;或官能不饱和化合物,例如顺丁烯二酸酐。其它官能化方法包括以下美国专利第5,849,828号,题为“《聚合物和共聚物的金属化和官能化》(Metalation and Functionalization of Polymers and Copolymers)”;第5,814,708号,题为“《用于氧化官能化含有烷基苯乙烯的聚合物的方法》(Process for Oxidative Functionalization of Polymers Containing Alkylstyrene)”;以及第5,717,039号,题为“《基于科克化学方法的聚合物以及其衍生物的官能化》(Functionalization of Polymers Based on Koch Chemistry and Derivatives Thereof.)”中披露的那些,这些专利中的每一个都以全文引用的方式并入本文中。

[0044] 存在可以通过分解形成自由基而引发接枝反应的若干类型的化合物,尤其包括含偶氮化合物、羧酸过氧酸以及过氧酯、烷基氢过氧化物以及二烷基和二酰基过氧化物。已经描述了许多这些化合物和其特性(参考文献:J.布兰德拉普(J.Branderup),E.伊默古特(E.Immergut),E.格鲁克(E.Grulke)编《聚合物手册》(Polymer Handbook),第4版,威立(Wiley),纽约,1999,第II章,第1-76页.)。通过引发剂分解形成的物质优选为基于氧的自由基。引发剂更优选选自羧酸过氧酯、过氧化缩酮、二烷基过氧化物以及二酰基过氧化物。

[0045] 顺丁烯二酸酐以及许多其它含有不饱和杂原子的物质可通过任何常规方法,通常在自由基引发剂(例如过氧化物和偶氮基类别的化合物)等存在下或通过电离辐射接枝到聚合物。有机引发剂是优选的,例如过氧化物引发剂中的一个,例如过氧化二异丙苯、二叔丁基过氧化物、过苯甲酸叔丁酯、过氧化苯甲酰、异丙苯氢过氧化物、过辛酸叔丁酯、甲基乙基酮过氧化物、2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧基)己烷、2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧基)-3-己炔、月桂基过氧化物以及过乙酸叔丁酯。适合偶氮化合物是2,2'-偶氮二(异丁腈)。有机引发剂在不同温度具有不同反应性,并且可产生不同类型的自由基用于接枝。所属领域的技术人员可根据接枝条件需要选择适当有机引发剂。

[0046] 接枝方法中采用的引发剂的量和类型、顺丁烯二酸酐的量以及反应条件(包括温度、时间、剪应力、环境、添加剂、稀释剂等)可影响顺丁烯二酸化聚合物的最终结构。举例来说,可通过上述考虑因素影响顺丁烯二酸酐/丁二酸酐、其寡聚物以及其衍生物(包括水解产物)接枝到接枝聚合物上的程度。另外,分支程度和类型以及交联的量还可以受反应条件和浓度影响。基质烯烃互聚物的组成还可以对顺丁烯二酸化聚合物的最终结构起作用。所得结构又将影响最终产物的特性和用途。通常,所用的引发剂和顺丁烯二酸酐的量将不超过确定提供所要顺丁烯二酸化程度和所要熔体流动的量,各自为官能化聚合物和其随后用途所需。

[0047] 接枝反应应该在使聚合物主链上的接枝物达最多并且使副反应(例如不接枝到烯烃互聚物的接枝剂的均聚)达最小的条件下执行。一些顺丁烯二酸酐(和/或其衍生物)部分不接枝到烯烃互聚物并非不常见并且其一般需要未反应的接枝剂降至最低。例如过氧化物和顺丁烯二酸的接枝反应物可添加到聚烯烃分散液,并且当其处于分散液状态、固态、溶胀状态等时,接枝反应可在熔融物、溶液或挤压机中进行。顺丁烯二酸化可以在多种设备中进行,例如(但不限于)双螺杆挤压机、单螺杆挤压机、布氏设备(Brabenders)、批式反应器等中进行。

[0048] 优选顺丁烯二酸酐接枝聚合物包括AMPLIFY聚合物(可从陶氏化学公司购得)。其它实例包括FUSABOND(获自杜邦公司)、EXXELOR(获自埃克森美孚化学公司)以及POLYBOND(获自科聚亚公司(Chemtura Corporation))以及LICOCENE(获自科莱恩国际有限公司(Clariant International Ltd.))。

[0049] 在一个实施例中,按接枝聚合物的总重量计,顺丁烯二酸酐接枝聚合物包含0.3重量%到10.0重量%接枝顺丁烯二酸。在另一实施例中,顺丁烯二酸酐接枝聚合物为基于顺丁烯二酸酐接枝乙烯的聚合物。在另一实施例中,顺丁烯二酸酐接枝聚合物为顺丁烯二酸酐接枝乙烯/α-烯烃互聚物。

[0050] 本发明的其它实施例提供与其它含有羧基的化合物接枝的烯烃互聚物。在一个实施例中,这些接枝烯烃互聚物可具有与上文针对接枝顺丁烯二酸酐烯烃互聚物所述相同或类似的分子量分布和/或密度。在另一实施例中,这些接枝烯烃互聚物使用与如上文所述用于接枝顺丁烯二酸酐烯烃互聚物所用相同或类似量的接枝化合物和引发剂制备。在另一实施例中,这些接枝烯烃互聚物含有与如上文所述接枝顺丁烯二酸酐相同或类似含量的接枝化合物。

[0051] 其它含有羧基的化合物包括(但不限于)顺丁烯二酸二丁酯、顺丁烯二酸二环己酯、顺丁烯二酸二异丁酯、顺丁烯二酸二(十八烷)酯、N-苯基顺丁烯二酰亚胺、柠檬酸酐、四

氢邻苯二甲酸酐、溴代顺丁烯二酸酐、氯代顺丁烯二酸酐、纳迪克酸酐(nadic anhydride)、甲基纳迪克酸酐、烯基琥珀酸酐、顺丁烯二酸、反丁烯二酸、反丁烯二酸二乙酯、衣康酸、柠檬酸、巴豆酸、其酯、其酰亚胺、其盐以及其狄尔斯-阿德耳加成物。

[0052] 本发明的其它实施例提供与其它含有羰基的化合物接枝的烯烃互聚物。在一个实施例中,这些接枝烯烃互聚物可具有与上文针对接枝顺丁烯二酸酐烯烃互聚物所述相同或类似的分子量分布和/或密度。在另一实施例中,这些接枝烯烃互聚物使用与如上文所述用于接枝顺丁烯二酸酐烯烃互聚物所用相同或类似量的接枝化合物和引发剂制备。在另一实施例中,这些接枝烯烃互聚物含有与如上文所述接枝顺丁烯二酸酐相同或类似含量的接枝化合物。

[0053] 其它含有羰基的化合物包括(但不限于)顺丁烯二酸二丁酯、顺丁烯二酸二环己酯、顺丁烯二酸二异丁酯、顺丁烯二酸二(十八烷)酯、N-苯基顺丁烯二酰亚胺、柠檬酸酐、四氢邻苯二甲酸酐、溴代顺丁烯二酸酐、氯代顺丁烯二酸酐、纳迪克酸酐、甲基纳迪克酸酐、烯基琥珀酸酐、顺丁烯二酸、反丁烯二酸、反丁烯二酸二乙酯、衣康酸、柠檬酸、巴豆酸、其酯、其酰亚胺、其盐以及其狄尔斯-阿德耳加成物。

[0054] 在一个实施例中,本发明提供与至少一种硅烷化合物接枝的烯烃互聚物。接枝硅烷烯烃互聚物可含有或不含有少量水解产物和/或其它衍生物。

[0055] 所属领域的普通技术人员将认识到,上述清单是示范性聚烯烃的不全面清单。应了解,本发明的范围仅受权利要求书限制。

[0056] 交联剂

[0057] 本文披露的官能化聚烯烃还可以通过多种增链或交联工艺改性,包括(但不限于)基于过氧化物、硅烷、硫、辐射或叠氮化物的固化系统。多种交联技术的充分描述描述于美国专利第5,869,591号和第5,977,271号中,其都通过全文引用并入本文中。在各种实施例中,当聚烯烃分散于流体介质、固态、溶胀状态等中时,聚烯烃的交联可以在熔融物、溶液、挤压机中进行。应理解,聚烯烃可与或不与聚烯烃的官能化交联。

[0058] 稳定剂

[0059] 水性分散液进一步包含至少一种或多种稳定剂(在本文中也称为分散剂)以促进稳定分散液的形成。稳定剂可以优选是外部稳定剂。按分散液的固体含量的总重量计,水性分散液包含2重量%到25重量%的一种或多种稳定剂。本文中包括并且本文中公开2重量%到25重量%的所有个别值和子范围;举例来说,重量百分比可以从2、5、7、9、11、14、19或24重量%的下限到4、6、8、10、15、20或25重量%的上限。举例来说,按分散液的固体含量的总重量计,分散液可包含2到25,或在替代方案中1到5,或在替代方案中3到10,或在替代方案中2到8%,或在替代方案中5到20%,或在替代方案中10到20重量%的一种或多种稳定剂。在所选实施例中,稳定剂可以是表面活性剂、聚合物或其混合物。在某些实施例中,稳定剂可以是具有极性基团作为共聚单体或接枝单体的极性聚合物。在示范性实施例中,稳定剂包含一种或多种具有极性基团作为共聚单体或接枝单体的极性聚烯烃。示范性聚合稳定剂包括(但不限于)乙烯-丙烯酸(EAA)和乙烯-甲基丙烯酸共聚物,例如可以商标PRIMACOR购自陶氏化学公司、可以商标NUCREL购自杜邦公司以及可以商标ESCOR购自埃克森美孚化学公司并且在美国专利第4,599,392号、第4,988,781号和第5,938,437号中有所描述的那些,所述专利中的每一个都以全文引用的方式并入本文中。其它示范性聚合稳定剂包括(但不

限于) 乙烯丙烯酸乙酯(EEA) 共聚物、乙烯甲基丙烯酸甲酯(EMMA) 以及乙烯丙烯酸丁酯(EBA)。还可以使用其它乙烯-羧酸共聚物。所属领域普通技术人员将认识到,还可以使用多种其它有用的聚合物。

[0060] 可以使用的其它稳定剂包括(但不限于) 长链脂肪酸、脂肪酸盐或脂肪酸烷基酯,其具有12到60个碳原子。在其它实施例中,长链脂肪酸或脂肪酸盐可以具有12到40个碳原子。

[0061] 稳定剂可任选地经中和剂部分或完全中和。在某些实施例中,稳定剂,例如长链脂肪酸或EAA的中和可以是25到200摩尔%;或在替代方案中,其可以是50到110摩尔%。举例来说,对于EAA,中和剂可以是碱,例如氢氧化铵或氢氧化钾。其它中和剂可以包括例如氢氧化锂或氢氧化钠。在另一替代方案中,中和剂可以是例如碳酸盐。在另一替代方案中,中和剂可以例如是任何胺,例如单乙醇胺或2-氨基-2-甲基-1-丙醇(AMP)。适用于本文所披露的实施例中的胺可以包括单乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺以及TRIS AMINO(各自购自安格斯(Angus))、NEUTROL TE(购自巴斯夫(BASF))以及三异丙醇胺、二异丙醇胺和N,N-二甲基乙醇胺(DMEA)(各自购自密歇根州米德兰的陶氏化学公司)。其它有用的胺可以包括氨、单甲胺、二甲胺、三甲胺、单乙胺、二乙胺、三乙胺、单正丙胺、二甲基正丙胺、N-甲醇胺、N-氨基乙基乙醇胺、N-甲基二乙醇胺、单异丙醇胺、N,N-二甲基丙醇胺、2-氨基-2-甲基-1-丙醇、三(羟基甲基)-氨基甲烷、N,N,N',N'-四(2-羟丙基)乙二胺、1,2-二氨基丙烷。在一些实施例中,可以使用胺混合物或胺与表面活性剂的混合物。所属领域中的一般技术人员应了解,适当中和剂的选择取决于配制的特定组合物,并且此类选择在所属领域的一般技术人员的知识范围内。

[0062] 可能适用于实施本发明的其它稳定剂包括(但不限于) 阳离子表面活性剂、阴离子表面活性剂或非离子表面活性剂。阴离子表面活性剂的实例包括(但不限于) 磷酸盐、羧酸盐以及磷酸盐。阳离子表面活性剂的实例包括(但不限于) 季胺。非离子表面活性剂的实例包括(但不限于) 含有环氧乙烷的嵌段共聚物和硅酮表面活性剂。可用于实施本发明的稳定剂可以是外部表面活性剂或内部表面活性剂。外部表面活性剂是在分散液制备期间不会发生化学反应产生聚烯烃的表面活性剂。本文中适用的外部表面活性剂的实例包括(但不限于) 十二烷基苯磺酸盐和月桂基磺酸盐。内部表面活性剂是在分散液制备期间会发生化学反应产生聚烯烃的表面活性剂。本文中适用的内部表面活性剂的实例包括2,2-二羟甲基丙酸和其盐。可以用于实施本发明的其它表面活性剂包括阳离子表面活性剂、阴离子表面活性剂、非离子表面活性剂或其组合。各种可商购的表面活性剂都可以用于本文披露的实施例中,包括:OP-100(硬脂酸钠)、OPK-1000(硬脂酸钾)和OPK-181(油酸钾),各自可购自雷特德赫斯达(RTD Hallstar);UNICID 350,可购自贝克派楚赖特(Baker Petrolite);DISPONIL FES 77-IS和DISPONIL TA-430,各自可购自科宁(Cognis);RHODAPEX CO-436、SOPROPHOR 4D384、3D-33和796/P、RHODACAL BX-78和LDS-22、RHODAFAC RE-610和RM-710,以及SUPRAGIL MNS/90,各自可购自罗地亚(Rhodia);以及TRITON QS-15、TRITON W-30、DOWFAX 2A1、DOWFAX 3B2、DOWFAX 8390、DOWFAX C6L、TRITON X-200、TRITON XN-45S、TRITON H-55、TRITON GR-5M、TRITON BG-10以及TRITON CG-110,各自可购自密歇根州米德兰的陶氏化学公司。

[0063] 流体介质

[0064] 分散液进一步包含流体介质。流体介质可以是任何介质；举例来说，流体介质可以是水。按分散液的总体积计，本发明的分散液包含35体积%到80体积%的流体介质。在具体实施例中，按分散液的总体积计，含水量的范围可以是35体积%到75体积%，或在替代方案中35体积%到70体积%，或在替代方案中45体积%到60体积%。可以优选控制分散液的含水量以使得固体含量(聚烯烃加稳定剂)是在约1体积%到约74体积%之间。在具体实施例中，固体范围可以在约10体积%到约70体积%之间。在其它具体实施例中，固体范围是在约20体积%到约65体积%之间。在某些其它实施例中，固体范围是在约25体积%到约55体积%之间。

[0065] 其它组分

[0066] 在一些实施例中，水性分散液可以另外包含任选地一种或多种粘合剂组合物，例如丙烯酸乳胶、乙烯基丙烯酸乳胶、苯乙烯丙烯酸乳胶、乙酸乙烯酯乙烯乳胶以及其组合；任选地一种或多种填充剂；任选地一种或多种添加剂；任选地一种或多种颜料，例如二氧化钛、云母、碳酸钙、二氧化硅、氧化锌、研磨玻璃、三水合铝、滑石、三氧化锑、飞灰以及粘土；任选地一种或多种共溶剂，例如二醇、二醇醚、2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇单异丁酸酯、醇、矿油精以及苯甲酸酯；任选地一种或多种分散剂，例如氨基醇和聚羧酸酯；任选地一种或多种表面活性剂；任选地一种或多种消泡剂；任选地一种或多种防腐剂，例如杀生物剂、杀霉菌剂、杀真菌剂、除藻剂以及其组合；任选地一种或多种增稠剂，例如基于纤维素的增稠剂，例如羟乙基纤维素、疏水性改性的碱溶性乳液(HASE增稠剂，例如UCAR POLYPHOBE TR-116)以及疏水性改性的乙氧基化氨基甲酸酯增稠剂(HEUR)；或任选地一种或多种其它中和剂，例如氢氧化物、胺、氨以及碳酸盐。

[0067] 形成水性分散液

[0068] 水性分散液可以通过任何数目的所属领域的技术人员认可的方法形成。在一个实施例中，一种或多种聚烯烃、一种或多种亚粒子以及任选地一种或多种稳定剂在压出机中与水和中和剂(例如氨、氢氧化钾或两个的组合)一起熔融捏合形成分散液。在另一实施例中，混配一种或多种聚烯烃和一种或多种亚粒子，并且接着在挤压机中在任选稳定剂、水和一种或多种中和剂存在下熔融捏合聚烯烃/亚粒子化合物，由此形成分散液。在一些实施例中，首先将分散液稀释成含有约1重量%到约3重量%的水，然后进一步稀释到包含超过约25重量%的水。

[0069] 可以使用所属领域中已知的任何熔融捏合方法。在一些实施例中，使用捏合机、BANBURY混合器、单螺杆挤压机或多螺杆挤压机，例如双螺杆挤压机。用于制造根据本发明的分散液的方法不受具体限制。举例来说，将挤压机(在某些实施例中，例如为双螺杆挤压机)耦合到背压调节器、熔体泵或齿轮泵。示范性实施例还提供了原料储存器和初始水储存器，其各自包括泵。分别从基质储存器和初始水储存器提供所需量的基质和初始水。可以使用任何适合的泵，但在一些实施例中，例如，使用了在240巴压力下提供约150cc/min的流量的泵向挤压机中提供基质和初始水。在其它实施例中，液体注入泵在200巴下提供300cc/min的流量或在133巴下提供600cc/min的流量。在一些实施例中，在预热器中预加热碱和初始水。

[0070] 一种或多种呈团块、粉末或薄片形式的聚烯烃从馈送器馈入到熔融或混配树脂的挤压机的入口。一种或多种亚粒子可与一种或多种聚烯烃一起通过馈送器同时馈入到挤压

机中；或在替代方案中，一种或多种亚粒子可混配成一种或多种聚烯烃，并且接着通过馈送器馈入到挤压机。在替代方案中，其它一种或多种亚粒子可通过乳化区之前的入口进一步定量到包含一种或多种聚烯烃和任选地一种或多种亚粒子的熔融合化合物中。在一些实施例中，分散剂通过并且与树脂一起添加到一种或多种聚烯烃中，并且在其它实施例中，分散剂分别地提供到双螺杆挤压机中。树脂熔融物随后从挤压机的混合与输送区传递到乳化区，在乳化区中，通过入口从水和碱储存器添加初始量的水和碱。在一些实施例中，可以向水流中另外或仅仅添加分散剂。在一些实施例中，可以通过水入口从水储存器向挤压机的稀释与冷却区再添加稀释水。通常，分散液在冷却区中稀释到至少30重量%水。

[0071] 在其它实施例中，交联剂（例如过氧化物）以及官能化添加剂（例如顺丁烯二酸）可与稀释水一起注入，使得在挤压机或熔融掺合器/捏合机中的高温下，这些可使官能基交联和/或官能化。另外，稀释的混合物可以稀释任何次数，直到达到所需的稀释水平。在一些实施例中，水没有添加到双螺杆挤压机中，而是在熔融物离开挤压机之后添加到含有树脂熔融物的物流中。使用这一方式，挤压机中的蒸汽压积聚得以消除并且在如转子定子混合器的二次混合装置中形成分散液。

[0072] 在其它实施例中，聚烯烃分散液与顺丁烯二酸和有机过氧化物一起在加压的反应器中在高温（>120°C）下加热，使得过氧化物交联聚烯烃并且还将顺丁烯二酸接枝到聚烯烃。可向这些官能化粒子进一步添加丙烯酸壳层形成核/壳型复合粒子。

[0073] 熔融捏合产物包含分散于水中的官能化和/或交联聚合物粒子，其体积平均粒径为150nm到2000nm。本文中包括并且本文中公开150nm到2000nm的全部值和子范围；例如粒径可在150、350、550、750、950、1150、1350、1550、1750或1950nm的下限到200、400、600、800、1000、1200、1400、1600、1800或2000nm的上限的范围。

[0074] (甲基)丙烯酸单体

[0075] 如本文所用，术语“(甲基)丙烯酸”意思是丙烯酸或甲基丙烯酸。

[0076] 本文所用的(甲基)丙烯酸酯单体包括例如C1-C18(甲基)丙烯酸酯，例如丙烯酸丁酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸2-乙基己酯、丙烯酸丙酯、丙烯酸甲酯、丙烯酸己酯、甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙基己酯、丙烯酸硬脂酰酯、丙烯酸苯甲酯、甲基丙烯酸环己酯、甲基丙烯酸异冰片酯、甲基丙烯酸四氢呋喃甲酯、甲基丙烯酸环戊酯、甲基丙烯酸三氟乙酯、甲基丙烯酸羟乙酯以及甲基丙烯酸二环戊二烯酯以及其掺合物，以及其组合。

[0077] (甲基)丙烯酸单体可经官能化、单官能化或其组合。

[0078] 示范性官能化(甲基)丙烯酸单体包括(但不限于)丙烯酸、甲基丙烯酸、甲基丙烯酸缩水甘油酯、甲基丙烯酸烯丙基酯、甲基丙烯酸羟基乙酯以及丙烯酰胺。

[0079] 乳液聚合

[0080] 乳液聚合条件在所属领域中是众所周知的。乳液聚合工艺通常利用一种或多种表面活性剂。任选地，示范性表面活性剂包括例如十二烷基苯磺酸钠表面活性剂。

[0081] 一种或多种交联和/或接枝键联剂可任选地添加到乳液聚合中。示范性交联剂包括例如二乙烯基苯；含有乙烯基的单体，包括(异)氰尿酸三烯丙酯和偏苯三甲酸三烯丙酯；(多)烷二醇二(甲基)丙烯酸酯化合物，包括乙二醇二甲基丙烯酸酯(EGDMA)、二乙二醇二甲基丙烯酸酯、1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、(多)乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、(多)丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、(多)丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三

(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇二(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯以及甘油三(甲基)丙烯酸酯以及其混合物和组合。

[0082] 示范性接枝键联剂包括例如甲基丙烯酸烯丙酯、顺丁烯二酸二烯丙酯以及丙烯酰氧基丙酸烯丙酯。

[0083] 在替代实施例中,本发明的复合聚合物粒子可用作基质聚合物树脂中的添加剂。此类基质聚合物树脂可包括例如聚碳酸酯(PC)和PC掺合物、聚酯(例如聚对苯二甲酸丁二酯/聚对苯二甲酸乙二酯(PBT/PET)和聚乳酸)、聚苯乙烯(PS)、苯乙烯类共聚物(例如丙烯腈丁二烯苯乙烯(ABS))、聚氯乙烯(PVC)、聚酰胺(PA)(例如聚酰胺6和聚酰胺66)以及缩醛树脂(例如POM共聚物)。

[0084] 复合聚合物粒子

[0085] 如本文所用,术语复合聚合物粒子指的是由(甲基)丙烯酸单体在聚烯烃分散液存在下乳液聚合制成的粒子。

[0086] 在一个实施例中,复合聚合物粒子具有交联结构。

[0087] 在另一实施例中,复合聚合物粒子呈现核/壳结构。

[0088] 在另一实施例中,复合聚合物粒子具有含部分壳结构的核。

[0089] 在另一实施例中,复合聚合物粒子的聚烯烃组分在形成聚烯烃分散液之后(包括例如在乳液聚合加工期间)官能化。

[0090] 在一个替代实施例中,复合聚合物粒子具有其中核包含聚烯烃的核/壳结构。

[0091] 在另一替代实施例中,复合聚合物粒子具有其中(甲基)丙烯酸单体聚合到聚烯烃上以形成围绕聚烯烃核的至少一部分壳的核/壳结构。

[0092] 在一些实施例中,复合聚合物粒子可含有50重量%到95重量%衍生自烯烃的单元和5重量%到50重量%衍生自(甲基)丙烯酸的单元。本文中包括并且本文中公开50重量%到95重量%的所有个别值和子范围;举例来说,衍生自烯烃的单元可为从55、60、65、70、75、80、85、90或95重量%的上限到50、55、60、65、70、75、80、85或90重量%的下限。举例来说,衍生自烯烃的单元可在50到95重量%范围内,或在替代方案中,衍生自烯烃的单元可在60到95重量%范围内,或在替代方案中,衍生自烯烃的单元可在70到90重量%范围内,或在替代方案中,衍生自烯烃的单元可在85到95重量%范围内,或在替代方案中,衍生自烯烃的单元可在65到85重量%范围内。本文中包括并且本文中公开5到50重量%的所有个别值和子范围;举例来说,衍生自(甲基)丙烯酸的单元可在从10、15、20、25、30、35、40、45或50重量%的上限到5、10、15、20、25、30、35、40或45重量%的下限的范围内。举例来说,衍生自(甲基)丙烯酸的单元可在5到50重量%范围内,或在替代方案中,衍生自(甲基)丙烯酸的单元可在5到40重量%范围内,或在替代方案中,衍生自(甲基)丙烯酸的单元可在5到30重量%范围内,或在替代方案中,衍生自(甲基)丙烯酸的单元可在15到35重量%范围内。

[0093] 在复合粒子的一些实施例中,甲基(丙烯酸)相部分交联。

[0094] 在复合粒子的一些实施例中,(甲基)丙烯酸相的Tg为至少50℃。至少50℃的所有个别值和子范围都包括在本文中并且公开于本文中。举例来说,(甲基)丙烯酸相的Tg可为至少50℃,或在替代方案中,(甲基)丙烯酸相的Tg可为至少50℃,或在替代方案中,(甲基)

丙烯酸相的Tg可为至少60°C,或在替代方案中, (甲基)丙烯酸相的Tg可为至少70°C,或在替代方案中, (甲基)丙烯酸相的Tg可为至少80°C到125°C的上限。

[0095] 复合聚合物组合物可用作基质树脂中的添加剂来改进基质树脂的一种或多种特性。此类特性包括例如抗冲击强度、冷温度特性、耐候性、色彩稳定性、高温特性和可加工性。

[0096] 此外,使用或不使用基质树脂时,复合聚合物组合物可适用。举例来说,复合聚合物组合物可用于罐涂层、涂层、纤维素涂层、黏合剂以及非编织纺织物、纺织物涂层、墨水和颜料、膜、吸附剂、离子交换、地毯衬底或粘着剂,纤维粘着剂、擦拭产品和发泡体。

[0097] 实例

[0098] 以下实例说明本发明,但并不打算限制本发明的范围。

[0099] 根据以下程序,利用KWP(克虏伯维尔纳和弗莱德尔公司(Krupp Werner & Pfleiderer Corp.) (拉姆齐(Ramsey),新泽西州(New Jersey)) ZSK25挤压机(25mm螺杆直径,在450rpm下60L/D旋转)制备水性聚烯烃分散液。基质聚烯烃树脂(乙烯-辛烯共聚物),例如来自陶氏化学公司的ENGAGE 8200(密度=0.87g/cm³,熔融流动指数=5(190°C/2.16kg)),玻璃态转变温度(Tg)=-53°C和顺丁烯二酸化聚乙烯(例如来自科莱恩国际有限公司(Clariant International Ltd.) (穆滕茨(Muttenz),瑞士(Switzerland)的LICOCENE PE MA 4351)分别通过申克麦卡曲龙(Schenck Mechatron)失重补偿馈送器和申克定体积馈送器供应到挤压机的馈料导入口。聚合物接着熔融掺合,并且接着在初始水性物流和月桂基醚(2EO)硫酸酯(来自亨茨曼公司(Huntsman Corporation)的Empicol ESB 70)存在下,在高压下乳化。另外,向挤压机的这一区域添加过氧化物(例如LUPEROX 101)和/或顺丁烯二酸的混合物,使得过氧化物将交联粒子,和/或交联粒子以及将顺丁烯二酸酐接枝到粒子表面。LUPEROX 101获自多种来源,例如阿科玛公司(Arkema, Inc.)和西格玛-阿尔德里奇有限公司(Sigma-Aldrich Co., LLC)。

[0100] 乳液相接着输送到挤压机的稀释与冷却区,在其中添加额外稀释水形成固体料面含量在小于70重量%范围内的水性分散液。初始水性物流和稀释水全部由伊斯科双重注射泵(Isco dual syringe pump)(来自特尔戴恩公司伊斯科公司(Teledyne Isco, Inc.) (林肯(Lincoln),内布拉斯加州(Nebraska),美国(USA)))供应。挤压机的机筒温度被设定成150°C。在分散液从挤压机离开之前,注射顺丁烯二酸(1.75%)和LUPEROX 101(0.2%)过氧化物溶液,百分比按分散液的固体计。在分散液离开挤压机后,将其进一步冷却并且通过200μm目径的布袋过滤器过滤。可使用贝克曼库尔特(Beckman Coulter)LS 13320激光散射粒径分析仪(贝克曼库尔特公司(Beckman Coulter Inc.),富勒顿(Fullerton),加利福尼亚(California)),使用标准程序进行粒径分析来获得体积平均粒径。

[0101] 表1.聚烯烃分散液的概述

	ENGAGE 8200 (份数)	LICOCENE PE MA 4351	月桂基醚(2EO)硫酸酯	LUPEROX 101*	顺丁烯二酸*
[0102]	分散液 1	80	16	4	0.2
	分散液 2	88	10	2	0.15

[0103] *可在形成聚烯烃粒子之后添加到挤压机下游

[0104] 使用乳液聚合使用水性聚烯烃分散液作为晶种根据以下程序制造本发明核/壳聚合物组合物,来制造聚烯烃/(甲基)丙烯酸复合核/壳聚合物。

[0105] 全部聚合都是通过向圆底烧瓶反应器中装入表1中的指定量的固体形式的聚烯烃分散液并且用氮气净化同时维持在65°C下来进行。在搅拌下向反应器中添加催化剂溶液。通过预混合指定单体(包括功能性单体以及交联单体)并且以表1中指示的比例制备单体乳液,并且将混合物经60分钟注射到反应器来进行反应。同时,经90分钟将氧化还原催化剂对馈入到反应器作为自由基引发剂。使反应物保持在60°C下90分钟,接着使其冷却到25°C并且经190μm过滤器过滤。所得分散液将包含含有基于PMMA的丙烯酸壳层的聚烯烃粒子,壳层相对于聚烯烃为15重量%。

[0106] 表2.晶种乳液聚合组成

[0107]	反应器装料	去离子水 (DI 水) 811.35 g 表 1 中的聚烯烃分散液 2 (50.8 重量% 固体) 2700 g
	催化剂 (丸粒)	FeSO ₄ 0.135 g 去离子水 5.4 g
	单体乳液:	DI 水: 49.5 g 十二烷基磺酸钠 1.88 g 甲基丙烯酸乙基己酯 (EHA) 12.33 g
[0108]		甲基丙烯酸甲酯 (MMA) 190.35 g 甲基丙烯酸 (MAA) 12.33 g 甲基丙烯酸 3-(三甲氧基硅烷基)丙酯 1.03 g 乙二醇二甲基丙烯酸酯 (EGDMA) 2.06 g
	引发剂 (共进料)	溶解于 27 g 去离子水中的叔丁基过氧化物 (70% 活性) 0.99 g 溶解于 27 g 去离子水中的甲醛次硫酸钠 0.69 g

[0109] 通过改变单体与烯烃的比率,可获得具有基于PMMA的丙烯酸壳层(相对于聚烯烃10-40重量%)的聚烯烃粒子。

[0110] 根据以下程序喷雾干燥本发明核/壳聚合物组合物。双流体喷嘴雾化器装备在移动小喷雾干燥器(基伊埃工程技术有限公司(GEA Process Engineering Inc.) (哥本哈根(Copenhagen),丹麦(Denmark)))上。用相当于6.0千克/小时空气流的50%流量将喷嘴的氮气压力固定在1巴。将玻璃罐放置在旋风器下,同时旋风器底部上的阀门打开。接着通过乳液饲料泵将烯烃-丙烯酸分散液(约40重量%固体)泵送到加热室中。在N₂环境中,使用固定在120°C的入口温度进行喷雾干燥实验,并且通过调整分散液的馈入速率将出口温度控制在40°C。同时,将疏水性表面改性CaCO₃(WINNOFIL®S,来自苏威化学公司(Solvay Chemicals)(布鲁塞尔(Brussels),比利时(Belgium)))馈入到室中用作抗结块剂。干燥粉末的平均粒径预期在20-40μm范围内。

[0111] 本发明复合聚合物组合物(烯烃:丙烯酸=100:15,丙烯酸相90.5%MMA/MAA4%/EHA4%/1.5%乙二醇二甲基丙烯酸酯和0.5重量%三甲基硅烷基甲基丙烯酸酯(TMOSMA))可用作聚碳酸酯中的抗冲击改性剂(LEXAN 141,购自沙特基础工业公司美国公司(SABIC Americas, Inc.) (休斯顿(Houston),德克萨斯(Texas)),熔融指数12g/min)。

[0112] 混配程序

[0113] 接枝聚烯烃核-壳用作聚碳酸酯中的抗冲击改性剂(例如LEXAN 141R,获自沙特基础工业公司(Saudi Basic Industries Corporation) (SABIC))或聚酰胺6(例如ULTRAMID

8202, 获自巴斯夫)。混配之前, 树脂在110°C下, 在低压干燥器中彻底干燥4小时。

[0114] 使用维尔纳和弗莱德尔 (Werner and Pfleiderer) ZSK 30同向旋转双螺杆挤压机 (L/D=26) 混配树脂和5%添加含量的抗冲击改性剂。

[0115] 通过重力K-Tron馈送器将树脂和改性剂供应到挤压机的馈料导入口并且接着熔融掺合。挤出股接着冷却并且使用粒度计 (Sheer&Cie-Stuttgart 30) 粒化。

[0116] 挤压机的温度分布通常为260-270-280-285-290°C (从料斗到模具) 并且使用150RPM的螺杆速度和10Kg/h的输出进行混配。

[0117] 测试方法

[0118] 测试方法包括以下:

[0119] 根据ISO 1183测量基于乙烯的聚合物的密度。

[0120] 根据ASTM D792测量基于丙烯的聚合物的密度。

[0121] 根据ASTM D-1238测量熔融流动指数。

[0122] 在不背离本发明精神和基本特质的情况下可以其它形式实施本发明, 并且因此, 应参考所附权利要求书而非前文说明书来指定本发明的范围。