



(10) 授权公告号 CN 110832047 B

(45) 授权公告日 2023. 02. 10

(21) 申请号 201880046427.1

(22) 申请日 2018.07.12

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 110832047 A

(43) 申请公布日 2020.02.21

(30) 优先权数据
1756648 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/EP2018/069027 2018.07.12

(87) PCT国际申请的公布数据
W02019/012077 EN 2019.01.17

(73) 专利权人 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

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
72001
专利代理师 张琦璐 彭昶

(51) Int.Cl.
C08L 33/00 (2006.01)

(56) 对比文件
WO 2016102666 A1, 2016.06.30
CN 107250260 A, 2017.10.13
CN 102057010 A, 2011.05.11
FR 2934866 A1, 2010.02.12
CN 102924871 A, 2013.02.13
CN 101263197 A, 2008.09.10

审查员 王雅

权利要求书3页 说明书20页

(54) 发明名称

包含多级聚合物和(甲基)丙烯酸类聚合物的环氧粘合剂组合物、其制备方法及其用途

(57) 摘要

本发明涉及适合作为环氧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环氧粘合剂组合物、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或一部分组合物制成的结构环氧粘合剂组合物、其制备方法及其用途。

1. 适合作为环氧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) 环氧树脂,

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) 固化剂,

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 ;并且组分a2)具有多级聚合物(MP1),该多级聚合物(MP1)具有核-壳结构,其包含玻璃化转变温度低于10°C的聚合物(A1)作为级(A)、至少一个包含玻璃化转变温度高于60°C的聚合物(B1)的级(B),并且包含组分a3)聚合物(C1)作为另外的级(C),其中,级(A)是至少两个级中的第一级,且包含聚合物(B1)的级(B)被接枝在包含聚合物(A1)的级(A)上;玻璃化转变温度低于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单元,或者包含至少50重量%的来自异戊二烯或丁二烯的聚合单元,或者是聚二甲基硅氧烷;聚合物(B1)是(甲基)丙烯酸类聚合物;聚合物(C1)是包含(甲基)丙烯酸类单体的共聚物,具有在30°C和150°C之间的玻璃化转变温度 T_g ,聚合物(C1)和聚合物(B1)不是相同的聚合物;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%。

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35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%。

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。

9. 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)是(甲基)丙烯酸类聚合物。

10. 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)包含至少80重量%的甲基丙烯酸C1至C4烷基酯单体和/或丙烯酸C1至C8烷基酯单体。

11. 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)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共聚单体选自(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、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11所述的聚合物组合物, 其特征在于所述聚合物(C1)的至少80重量%丙烯酸类或甲基丙烯酸类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。

14. 制造适合作为环氧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) 环氧树脂,

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) 固化剂;

(c) 使(P1)和(P2)的混合物固化,

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 ; 并且组分a2)具有多级聚合物(MP1), 该多级聚合物(MP1)具有核-壳结构, 其包含玻璃化转变温度低于10°C的聚合物(A1)作为级(A)、至少一个包含玻璃化转变温度高于60°C的聚合物(B1)的级(B)并且包含组分a3)聚合物(C1)作为另外的级(C), 其中, 级(A)是至少两个级中的第一级, 且包含聚合物(B1)的级(B)被接枝在包含聚合物(A1)的级(A)上; 玻璃化转变温度低于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单元, 或者包含至少50重量%的来自异戊二烯或丁二烯的聚合单元, 或者是聚二甲基硅氧烷; 聚合物(B1)是(甲基)丙烯酸类聚合物; 聚合物(C1)是包含(甲基)丙烯酸类单体的共聚物, 具有在30°C和150°C之间的玻璃化转变温度 T_g , 聚合物(C1)和聚合物(B1)不是相同的聚合物; 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%。

15. 根据权利要求14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 。

16. 根据权利要求14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 。

17. 根据权利要求14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 。

18. 根据权利要求14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 。

19. 根据权利要求14至16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进行制备:

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)的在级(A)中的一个层,

b) 通过单体或单体混合物(B_{II})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℃的聚合物(B1)的在级(B)中的层,

c) 通过单体或单体混合物(C_{II})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℃的聚合物(C1)的在级(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,并且所述聚合物(C1))占至多30重量%。

20. 根据权利要求14至18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。

21. 根据权利要求14至18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35重量%。

22. 根据权利要求14至18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%。

23. 根据权利要求14至18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。

24. 根据权利要求14至18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。

25. 结构粘合剂聚合物组合物,其包含根据权利要求1至13任一项所述的组合物,或根据权利要求14至24任一项所述的方法制备的组合物。

26. 根据权利要求1至13任一项所述的组合物用于制备结构环氧粘合剂的用途。

包含多级聚合物和(甲基)丙烯酸类聚合物的环氧粘合剂组合 物、其制备方法及其用途

[0001] [发明领域]

[0002] 本发明涉及适合作为环氧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。

[0003] 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环氧粘合剂组合物、其制备方法及其用途。

[0004] 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或单一部分组合物制成的结构环氧粘合剂组合物、其制备方法及其用途。

[0005] [技术问题]

[0006] 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。

[0007] 热固性环氧粘合剂是橡胶增韧体系,其在室温下快速固化以提供适于以最小表面处理来粘接金属、工程塑料和许多其它基材的交联结构粘合剂。

[0008] 它们提供高拉伸剪切和剥离强度、耐化学性和冲击强度。该配制物利用核-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。

[0009] 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。

[0010] 此外,标准环氧结构粘合剂的断裂伸长率相对较低。

[0011] 此类环氧结构粘合剂的粘合性也应增加。

[0012] 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环氧粘合剂组合物的液体和/或反应性环氧树脂中。

[0013] 本发明的目的还在于提出一种适用于环氧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。

[0014] 本发明的附加目的在于提出结构环氧粘合剂聚合物组合物,其具有改善的冲击性能和韧性以及高强度,同时具有增加的断裂伸长率。

[0015] 本发明的附加目的在于提出结构环氧粘合剂聚合物组合物,其具有令人满意的冲击性能和高强度,同时具有增加的粘合性(搭接剪切)。

[0016] 本发明的另一目的在于提出用于结构环氧粘合剂聚合物组合物的方法,该组合物包含具有核-壳结构的多级聚合物,其可容易地分散在液体和/或反应性树脂中。

[0017] 本发明的再一目的在于制备包含环氧组分、固化剂和具有核-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)的方法。

[0018] 本发明的再另一目的在于包含环氧组分、固化剂和具有核-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)用于制备结构环氧粘合剂的用途。

[0019] [发明背景]现有技术

[0020] 文献US2009/0308534公开了一种高度增韧的两部分结构环氧粘合剂组合物。该组合物包含核-壳粒子。

[0021] 文献W02009/126862公开了一种包含增韧剂的单一部分环氧基结构粘合剂。优选的增韧剂是核壳聚合物。

[0022] 文献W02012/021258公开了一种环氧结构粘合剂。该粘合剂包含增韧剂,所述增韧剂在一些实施方案中是核壳抗冲改性剂。

[0023] 文献W02016/102666公开了一种包含多级聚合物的组合物。该组合物还包含具有小于100000克/摩尔的质均分子量的(甲基)丙烯酸类聚合物(P1),但其中给出了(甲基)丙烯酸类聚合物(P1)的特定比率。

[0024] 现有技术文献均未公开包含与具有特定分子量和重量比的附加聚合物组合的聚合物粒子形式的多级聚合物的环氧粘合剂组合物。

[0025] [发明概述]

[0026] 已经令人惊讶地发现,一种聚合物组合物适合作为环氧粘合剂组合物,所述聚合物组合物包含:

[0027] a) 第一部分组合物(P1),其包含:

[0028] a1) 环氧树脂,

[0029] a2) 具有核-壳结构的多级聚合物(MP1),

[0030] a3) 聚合物(C1),

[0031] 和

[0032] b) 第二部分组合物(P2),其包含:

[0033] b1) 固化剂,

[0034] 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Mw。

[0035] 已经令人惊讶地发现,一种聚合物组合物产生具有增加的断裂伸长率、韧性和剪切强度粘合性的环氧粘合剂组合物,所述聚合物组合物包含:

[0036] a) 第一部分组合物(P1),其包含:

[0037] a1) 环氧树脂,

[0038] a2) 具有核-壳结构的多级聚合物(MP1),

[0039] a3) 聚合物(C1),

[0040] 和

[0041] b) 第二部分组合物(P2),其包含:

[0042] b1) 固化剂,

[0043] 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Mw。

[0044] 还已经令人惊讶地发现,一种制造适合作为环氧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、韧性和剪切强度粘合性的环氧粘合剂组合物,所述方法包括以下步骤:

[0045] (a) 提供第一部分组合物(P1),其包含:

[0046] a1) 环氧树脂,

- [0047] a2) 具有核-壳结构的多级聚合物 (MP1),
- [0048] a3) 聚合物 (C1);
- [0049] (b) 提供第二部分组合物 (P2), 其包含:
- [0050] b1) 固化剂;
- [0051] (c) 固化 (P1) 和 (P2) 的混合物,
- [0052] 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 。
- [0053] 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、韧性和剪切强度粘合性的环氧粘合剂组合物, 所述聚合物组合物包含:
- [0054] a) 第一部分组合物 (P1), 其包含:
- [0055] a1) 环氧树脂,
- [0056] a2) 具有核-壳结构的多级聚合物 (MP1),
- [0057] a3) 聚合物 (C1),
- [0058] 和
- [0059] b) 第二部分组合物 (P2), 其包含:
- [0060] b1) 固化剂,
- [0061] 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 。
- [0062] [发明详述]
- [0063] 根据第一方面, 本发明涉及适合作为环氧粘合剂组合物的组合物, 其包含:
- [0064] a) 第一部分组合物 (P1), 其包含:
- [0065] a1) 环氧树脂,
- [0066] a2) 具有核-壳结构的多级聚合物 (MP1),
- [0067] a3) 聚合物 (C1),
- [0068] 和
- [0069] b) 第二部分组合物 (P2), 其包含:
- [0070] b1) 固化剂,
- [0071] 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 。
- [0072] 根据第二方面, 本发明涉及制造适合作为环氧粘合剂组合物的聚合物组合物的方法, 其包括以下步骤:
- [0073] (a) 提供第一部分组合物 (P1), 其包含:
- [0074] a1) 环氧树脂,
- [0075] a2) 具有核-壳结构的多级聚合物 (MP1),
- [0076] a3) 聚合物 (C1);
- [0077] (b) 提供第二部分组合物 (P2), 其包含:
- [0078] b1) 固化剂;
- [0079] (c) 固化 (P1) 和 (P2) 的混合物,
- [0080] 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

Mw。

[0081] 在第三方面,本发明涉及结构粘合剂聚合物组合物,其包含:

[0082] a) 第一部分组合物(P1),其包含:

[0083] a1) 环氧树脂,

[0084] a2) 具有核-壳结构的多级聚合物(MP1),

[0085] a3) 聚合物(C1),

[0086] 和

[0087] b) 第二部分组合物(P2),其包含:

[0088] b1) 固化剂,

[0089] 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 Mw。

[0090] 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:

[0091] a) 第一部分组合物(P1),其包含:

[0092] a1) 环氧树脂,

[0093] a2) 具有核-壳结构的多级聚合物(MP1),

[0094] a3) 聚合物(C1),

[0095] 和

[0096] b) 第二部分组合物(P2),其包含:

[0097] b1) 固化剂。

[0098] 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 μm 范围内的粉末颗粒的聚合物。

[0099] 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。

[0100] 所用的术语“粒度”是指被视为球形的粒子的体积平均直径。

[0101] 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。

[0102] 所用的术语“环氧树脂”理解为具有至少两个可以通过开环聚合的环氧乙烷类型的官能团的任何有机化合物。一旦固化,环氧树脂将是热固性聚合物。

[0103] 所用的术语“热固性聚合物”是指处于软的、固态或粘性状态的预聚物,其通过固化不可逆地变成不熔性、不溶性的聚合物网络。

[0104] 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。

[0105] 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。

[0106] 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。

[0107] 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。

[0108] 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%。

[0109] 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。

[0110] 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。

[0111] 关于根据本发明的聚合物组合物,其是两部分环氧粘合剂组合物,其包含第一部分组合物(P1)和第二部分组合物(P2)。

[0112] 第一部分(P1)至少包含以下组分:a1)环氧树脂,a2)具有核-壳结构的多级聚合物(MP1)和a3)聚合物(C1)。

[0113] 环氧树脂占第一部分组合物(P1)的所有组分的总和的至少20重量%。环氧树脂占第一部分组合物(P1)的所有组分的总和的至多97重量%。

[0114] 多级聚合物(MP1)占第一部分组合物(P1)的所有组分的总和的至少2重量%。多级聚合物(MP1)占第一部分组合物(P1)的所有组分的总和的至多50重量%。

[0115] 聚合物(C1)占第一部分组合物(P1)的所有组分的总和的至少0.1重量%。

[0116] 此外,第一部分组合物(P1)优选包含任选以下化合物之一:

[0117] - 流变改性剂。

[0118] 第二部分组合物(P2)至少包含b1)聚合引发剂。

[0119] 此外,第二部分组合物(P2)优选包含任选以下化合物之一:

[0120] - 加速剂。

[0121] 关于根据本发明的聚合物组合物,如果固化条件允许的话,还有可能将第一部分组合物(P1)和第二部分组合物(P2)的组分立刻在单一部分组合物中混合在一起。如果固化意味着加热至高温并且货架期足够长的话将是这种情况。

[0122] 关于根据本发明的组合物的环氧树脂,其可以是几种环氧树脂的混合物。

[0123] 环氧树脂可以具有2(双官能)或更高(三官能、四官能等)的官能度。

[0124] 用于形成该组合物的基质的合适的环氧双官能环氧树脂可以是任何合适的双官能环氧树脂。要理解的是,这包括具有两个环氧官能团的任何合适的环氧树脂。双官能环氧树脂可以是饱和的、不饱和的、脂族族的、脂环族的或杂环的。双官能环氧树脂可以单独使用或与多官能环氧树脂组合使用以形成树脂组分。仅含有多官能环氧树脂的树脂组分也是可能的。

[0125] 双官能环氧树脂例如包括基于以下的那些:双酚F、双酚A(任选溴化)的二缩水甘油醚,酚醛加合物的缩水甘油醚,脂族二醇的缩水甘油醚,二缩水甘油醚,二乙二醇二缩水甘油醚,Epikote,Epon,芳族环氧树脂,环氧化烯烃,溴化树脂,芳族缩水甘油基胺,杂环缩水甘油基酰亚胺和酰胺,缩水甘油醚,氟化环氧树脂或其任意组合。双官能环氧树脂优选选自双酚F的二缩水甘油醚、双酚A的二缩水甘油醚、二缩水甘油基二羟基萘或其任意组合。最优选的是双酚F的二缩水甘油醚。双酚F的二缩水甘油醚可以以商品名Araldite GY281和GY285购自Huntsman Advanced Materials (Brewster, N.Y.),和以商品名LY9703购自Ciba-Geigy(位置)。双官能环氧树脂可以单独使用或以与其它双官能环氧树脂或多官能环氧树脂的任何合适的组合形式使用以形成树脂组分。

[0126] 树脂组分可以包括一种或多种具有大于2的官能度的环氧树脂。优选的多官能环氧树脂是作为三官能环氧树脂或四官能环氧树脂的那些。多官能环氧树脂可以是三官能和

四官能环氧树脂的组合。多官能环氧树脂可以是饱和的、不饱和的、环脂族的、脂环族的或杂环的。

[0127] 合适的多官能环氧树脂例如包括基于以下的那些：苯酚和甲酚环氧酚醛清漆、酚醛加合物的缩水甘油醚；二脂族二醇的缩水甘油醚；二缩水甘油醚；二乙二醇二缩水甘油醚；芳族环氧树脂；二脂族三缩水甘油醚、脂族聚缩水甘油醚；环氧化烯烃；溴化树脂；芳族缩水甘油基胺；杂环缩水甘油基酰亚胺和酰胺；缩水甘油醚；氟化环氧树脂或其任意组合。

[0128] 三官能环氧树脂将理解为具有在化合物主链中的苯环上的对位或间位方向上直接或间接取代的三个环氧基团。四官能环氧树脂将理解为具有在化合物主链中的苯环上的间位或对位方向上直接或间接取代的四个环氧基团。

[0129] 苯环可以附加地被其它合适的非环氧取代基取代。合适的取代基例如包括氢、羟基、烷基、烯基、炔基、烷氧基、芳基、芳氧基、芳烷氧基、芳烷基、卤素、硝基或氰基。合适的非环氧取代基可以在对位或邻位键合到苯环上，或在未被环氧基团占据的间位键合。合适的四官能环氧树脂包括N,N,N',N'-四缩水甘油基-间二甲苯二胺(可以以名称Tetrad-X购自Mitsubishi Gas Chemical Company (Chiyoda-Ku, Tokyo, Japan))和Erisys GA-240(来自CVC Chemicals, Morrestown, N.J.)。合适的三官能环氧树脂例如包括基于以下的那些：苯酚和甲酚环氧酚醛清漆、酚醛加合物的缩水甘油醚；芳族环氧树脂；二脂族三缩水甘油醚、脂族聚缩水甘油醚；环氧化烯烃；溴化树脂；芳族缩水甘油基胺和缩水甘油醚；杂环缩水甘油基酰亚胺和酰胺；缩水甘油醚；氟化环氧树脂或其任意组合。

[0130] 示例性的三官能环氧树脂是三缩水甘油基间氨基苯酚。三缩水甘油基间氨基苯酚可以以商品名Araldite MY0600购自Huntsman Advanced Materials (Monthey, Switzerland) 和以商品名ELM-120购自Sumitomo Chemical Co. (Osaka, Japan)。另一示例性的三官能环氧树脂是三缩水甘油基对氨基苯酚。三缩水甘油基对氨基苯酚可以以商品名Araldite MY0510购自Huntsman Advanced Materials (Monthey, Switzerland)。

[0131] 合适的多官能环氧树脂的附加实例包括例如N,N,N',N'-四缩水甘油基-4,4'-二氨基二苯基甲烷(TGDDM, 可以作为Araldite MY720和MY721购自Huntsman Advanced Materials (Monthey, Switzerland), 或作为ELM 434购自Sumitomo)、对氨基苯酚的三缩水甘油醚(可以作为Araldite MY 0500或MY 0510购自Huntsman Advanced Materials)、基于二环戊二烯的环氧树脂, 如Tactix 556(可购自Huntsman Advanced Materials)、基于三-(羟基苯基)甲烷的环氧树脂, 如Tactix 742(可购自Huntsman Advanced Materials)。其它合适的多官能环氧树脂包括DEN 438(来自Dow Chemicals, Midland, Mich.)、DEN 439(来自Dow Chemicals)、Araldite ECN 1273(来自Huntsman Advanced Materials)和Araldite ECN 1299(来自Huntsman Advanced Materials)。

[0132] 关于根据本发明的固化剂, 其可以是包含胺的化合物或酰胺化合物或咪唑化合物或包含硫醇的化合物或包含酸酐的化合物。

[0133] 根据本发明的组合物的多级聚合物(MP1)具有在其聚合物组成方面不同的至少两个级a)和b)。

[0134] 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。

[0135] 根据本发明的粒子(其为初级粒子)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。

[0136] 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,其包含至少一个包含玻璃化转变温度低于10°C的聚合物(A1)的级(A)、至少一个包含玻璃化转变温度高于60°C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°C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°C的聚合物(A1)的级(A)、至少一个包含玻璃化转变温度高于60°C的聚合物(B1)的级(B)并且组分a3)聚合物(C1)作为另外的级(C)。

[0137] 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。

[0138] 在级(A)之前还可以存在另一级,由此级(A)也可以是壳。

[0139] 在第一实施方案中,玻璃化转变温度低于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。

[0140] 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。

[0141] 聚合物(A1)中的丙烯酸类单体包含选自丙烯酸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。

[0142] 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°C的玻璃化转变温度。

[0143] 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。

[0144] 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°C的玻璃化转变温度。

[0145] 在一个特定实施方案中,聚合物(A1)是丙烯酸丁酯的均聚物。

[0146] 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)的玻璃化转变温度在-100°C和10°C之间、甚至更优选在-80°C和0°C之间且有利地在-80°C和-20°C之间且更有利地在-70°C和-20°C之间。

[0147] 在第二优选实施方案中,玻璃化转变温度低于10°C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。

[0148] 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。

[0149] 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°C 和 10°C 之间、甚至更优选在 -90°C 和 0°C 之间、有利地在 -80°C 和 0°C 之间且最有利地在 -70°C 和 -20°C 之间。

[0150] 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°C 和 0°C 之间、甚至更优选在 -145°C 和 -5°C 之间、有利地在 -140°C 和 -15°C 之间且更有利地在 -135°C 和 -25°C 之间。

[0151] 关于聚合物(B1),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(B1)是(甲基)丙烯酸类聚合物。

[0152] 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。

[0153] 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°C 的玻璃化转变温度。

[0154] 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。

[0155] 优选地,聚合物(B1)的玻璃化转变温度 T_g 在 60°C 和 150°C 之间。聚合物(B1)的玻璃化转变温度更优选在 80°C 和 150°C 之间、有利地在 90°C 和 150°C 之间且更有利地在 100°C 和 150°C 之间。

[0156] 优选地,聚合物(B1)接枝在前一级中制备的聚合物上。

[0157] 在某些实施方案中,聚合物(B1)是交联的。

[0158] 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。

[0159] 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。

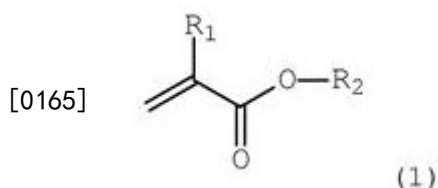
[0160] 优选地,聚合物(C1)的玻璃化转变温度 T_g 在 30°C 和 150°C 之间。聚合物(C1)的玻璃化转变温度更优选在 40°C 和 150°C 之间、有利地在 45°C 和 150°C 之间且更有利地在 50°C 和 150°C 之间。

[0161] 优选地,聚合物(C1)是未交联的。

[0162] 优选地,聚合物(C1)没有接枝在聚合物(A1)或(B1)的任一种上。

[0163] 在一个实施方案中,聚合物(C1)还包含官能共聚单体。

[0164] 该官能共聚单体具有式(1)



[0166] 其中 R_1 选自H或 CH_3 ,且 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。

[0167] 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。

[0168] 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。

[0169] 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。

[0170] 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)



[0171]



[0172] 其中在式(2)和(3)二者中, R_1 选自H或 CH_3 ;并且在式(2)中,Y为O, 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 R_4 和/或 R_3 是H或脂族或芳族基团。

[0173] 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。

[0174] 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 。

[0175] 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/摩尔且还更有利地大于140000克/摩尔的质均分子量 M_w 。

[0176] 聚合物(C1),其具有低于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 。

[0177] 聚合物(C1)的质均分子量 M_w 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。

[0178] 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 。

[0179] 聚合物(C1),其具有高于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/摩尔且甚至更有利地高于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 。

[0180] 聚合物(C1)的质均分子量 M_w 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。

[0181] 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。

[0182] 根据本发明的初级聚合物粒子通过包括至少两个级的多级法获得。至少组分a)聚合物(A1)和组分b)聚合物(B1)是多级聚合物(MP1)的部分。

[0183] 优选地,在级(A)过程中制备的玻璃化转变温度低于10℃的聚合物(A1)在级(B)之前制备,或是多级法的第一级。

[0184] 优选地,在级(B)过程中制备的玻璃化转变温度高于60℃的聚合物(B1)在多级法的级(A)之后制备。

[0185] 在第一优选实施方案中,玻璃化转变温度为至少30℃的聚合物(B1)是具有多层结构的聚合物粒子的中间层。

[0186] 优选地,在级(C)过程中制备的玻璃化转变温度高于30℃的聚合物(C1)在多级法的级(B)之后制备。

[0187] 更优选地,在级(C)过程中制备的玻璃化转变温度高于30℃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。

[0188] 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。

[0189] 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。

[0190] 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。

[0191] 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为至少5重量%、更优选至少7重量%且还更优选至少10重量%。

[0192] 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为至多30重量%,且更优选至多24重量%。

[0193] 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、优选在5重量%和24重量%之间且更优选在5重量%和20重量%之间。

[0194] 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。

[0195] 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,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。

[0196] 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_g。

[0197] 为了获得相应聚合物(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_g。可以提取聚合物(C1)以便估测和测量玻璃化转变温度T_g。

[0198] 优选地,本发明的组合物的多级聚合物(MP1)不包含溶剂。无溶剂是指最终存在的溶剂构成该组合物的小于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%。

[0199] 优选地,根据本发明的聚合物组合物的多级聚合物(MP1)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。

[0200] 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。

[0201] 根据本发明的组合物的多级聚合物(MP1)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。

[0202] 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)。

[0203] 组分c)占基于a)、b)和c)的组合物的至多40重量%。优选地,组分c)占基于a)、b)和c)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%、更有利地小于24重量%且甚至更有利地小于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%。

[0204] 组分c)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%。

[0205] 组分c)占基于a)、b)和c)的组合物的大于4重量%和40重量%之间。优选地,组分c)占基于a)、b)和c)的组合物的大于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。

[0206] 组合物(PC1)的至少组分a)和组分b)是多级聚合物(MP1)的部分。

[0207] 至少组分a)和组分b)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)。

[0208] 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:

[0209] 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,

[0210] 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,

[0211] 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,

[0212] 其特征在于聚合物(C1)具有至少100000克/摩尔的质均分子量 M_w ,并且组分c)占基于a)、b)和c)的组合物的大于30重量%。

[0213] 优选地,步骤a)在步骤b)之前进行。

[0214] 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。

[0215] 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:

[0216] 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,

[0217] 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,

[0218] 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,

[0219] 其特征在于聚合物(C1)具有至少100000克/摩尔的质均分子量 M_w 。

[0220] 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_m)、(B_m)和(C_m)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。

[0221] 优选地,制造根据本发明的聚合物组合物的第一优选方法包括回收聚合物组合物的附加步骤d)。

[0222] 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。

[0223] 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。

[0224] 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。

[0225] 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。

[0226] 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)。

[0227] 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)。

[0228] 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。

[0229] 聚合物组合物的湿度可以用热天平测量。

[0230] 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。

[0231] 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:

[0232] a)将聚合物(C1)和多级聚合物(MP1)混合,

[0233] b)任选回收聚合物粉末形式的前一步骤所获得的混合物,

[0234] 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。

[0235] 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)。

[0236] 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。

[0237] 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。

[0238] 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。

[0239] 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在10重量%和65重量%之间。

[0240] 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。

[0241] 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)。

[0242] 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。

[0243] 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。

[0244] 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)。

[0245] 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。

[0246] 关于本发明的聚合物粉末,其具有在1 μm 和500 μm 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 μm 和400 μm 之间、更优选在15 μm 和350 μm 之间且有利地在20 μm 和300 μm 之间。

[0247] 按体积计的粒度分布的D10为至少7 μm 且优选10 μm 。

[0248] 按体积计的粒度分布的D90为最高500 μm 且优选400 μm 、更优选350 μm 且还更优选最高250 μm 。

[0249] [评价方法]

[0250] 玻璃化转变温度

[0251] 用能够实现热机械分析的设备测量聚合物粒子的玻璃化转变温度(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。

[0252] 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。

[0253] 分子量

[0254] 通过尺寸排阻色谱法(SEC)测量聚合物的质均分子量(M_w)。

[0255] 粒度分析

[0256] 用Zetasizer测量多级聚合后初级粒子的粒度。

[0257] 用来自MALVERN的Malvern Mastersizer 3000测量回收后聚合物粉末的粒度。

[0258] 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 μm 。

[0259] 拉伸强度

[0260] 在25 $^{\circ}\text{C}$ 下以5 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1BA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。

[0261] 简支梁(Charpy)冲击试验

[0262] 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具有(45°± 1°)的V形切口且半径 $r = (0.25 \pm 0.05)$ mm的钴钢刀。切口深度为0.8 mm。

[0263] 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。

[0264] 韧性测量

[0265] 按照ASTM D5045-99 (2007) e1标准要求以张力模式(即使用CT型试样)测量K1C和G1C。

[0266] 多级聚合物(核/壳粉末)的分散评估

[0267] 测试了包含多级聚合物(核/壳粉末)的组合物在环氧树脂中的分散容易性。这通过目视检查当加入到单独的环氧树脂中时核/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。

[0268] 粘度测量

[0269] 在25℃下使用来自Anton Paar的MCR 301流变仪在 0.1 s^{-1} 和 100 s^{-1} 之间的剪切速率下测量粘度。使用板/板夹具(geometry)(直径30毫米)。在 100 s^{-1} 下获得的粘度值用于评估核/壳添加剂对主体环氧树脂基质的粘度的影响。对纯净树脂和仅含有主体树脂和核/壳的组合物进行这些测量(即在引入硬化剂和加速剂之前进行测量)。

[0270] 差示扫描量热法

[0271] 使用TA Instruments Q1000 DSC系统以10℃/分钟的加热速率对最终的固化环氧粘合剂进行差示扫描量热法(DSC)分析。在中点处测定玻璃化转变温度 T_g 。

[0272] 模具

[0273] 模具由不锈钢制成。在130℃下用来自Henkel的Loctite Frekote脱模剂涂布模具以方便脱模操作。

[0274] 它们用于制造厚度为4 mm的环氧树脂实心板,从中取得各种测试试样。对于环氧树脂固化阶段,使用通风炉。以200 rpm的转速使用并装配有分散叶片的Heidolph RZR 2051搅拌电机用于共混过程。

[0275] 使用分别装配有50 kN和5 kN力传感器的Instron拉伸试验机来进行搭接-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)。

[0276] 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(聚四氟乙烯)膜间隔物来确保粘合剂层的恒定厚度。PTFE膜为200 μm 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。

[0277] 搭接-剪切铝板表面处理

[0278] 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。

[0279] 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,直到前两步骤的痕迹变得不可见。通过压缩干燥空气除去粉尘。

[0280] 铝板结合步骤

[0281] 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×25 mm×2 mm。

[0282] 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。

[0283] 搭接-剪切测试方案

[0284] 根据EN 1465标准要求,使用Instron拉伸试验机在25℃下评价搭接-剪切试样的剪切粘合强度。十字头速度为2 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。

[0285] 试样制备

[0286] 将在钢模具中制备的环氧树脂板切割成合适的形状和尺寸以制备测量韧性(K1C、G1C)、拉伸模量(E)和拉伸性质(应力和断裂伸长率)以及简支梁冲击强度所需的测试试样。使用来自Mecanumeric的DMC Charlyrobot铣床进行切割操作。所有机械测试结果是5个受试试样的平均值。

[0287] [实施例]

[0288] 合成

[0289] 实施例1:多级聚合物粒子的合成

[0290] 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℃,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℃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。

[0291] 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。

[0292] 第三级C - 聚合物类型C1的聚合

[0293] 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_4 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 $M_w=28000$ 克/摩尔。

[0294] 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。

[0295] 对比例1: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。

[0296] 配制物1 - DEGBA/DDA体系

[0297] 所用的双酚A二缩水甘油醚(DGEBA)树脂是来自Huntsman的Araldite LY556,其摩尔质量为383克/摩尔且每一个环氧基团的平均羟基基团数为 $n=0.075$ 。硬化剂是双氰胺(DDA),来自AlzChem的Dyhard 100S。该硬化剂的官能度为4。使用了同样购自AlzChem的Dyhard UR300加速剂。

[0298] 反应性共混物的制备

[0299] 在此,环氧-胺网络的增韧包括在添加硬化剂和加速剂之前将主体环氧树脂与核/壳改性剂的粉末共混。设定80℃的共混温度以促进共混步骤。

[0300] 组合物制备方案如下:

[0301] 将200克DGEBA树脂倒入2升反应器中。然后在200 rpm下的持续搅拌下使用加热套将反应器的温度设定在80℃下并保持在该温度下。

[0302] 然后仍在200 rpm下的持续搅拌下将反应器置于真空下15分钟。维持这些搅拌条件直到共混物制备结束。

[0303] 然后使用铝漏斗以最终组合物的5重量%、10重量%或15重量%将相应的核/壳-1或核/壳-2粉末添加到环氧树脂中(例如,添加38.65克的核/壳以达到15重量%)。该添加在大气压下进行,并在80℃下搅拌60分钟。然后,将共混物在真空下放置15分钟。

[0304] 然后使用铝漏斗在大气压和搅拌下将DDA硬化剂(13克)以及加速剂(6克)添加到共混物中(以化学计量比)。将共混物放置在真空下并在80℃下搅拌15分钟。

[0305] 然后将所得的反应性共混物倒入在80℃下预热的钢模具中,并放入预热的通风炉中。

[0306] 应当注意,使用相同的上述方案但不添加核/壳粉末来简单地制备参比“纯净树脂”组合物(0重量%核/壳组合物)。

[0307] 固化步骤

[0308] 在模具引入之前,将通风炉在120℃下预热1小时。将含有反应性共混物的模具保持在120℃下1小时,然后在180℃下再保持1小时。

[0309] 通过核/壳改性剂增韧的本发明的配制物1的环氧/胺组合物可以被认为是一种非常简单的基于环氧树脂的结构粘合剂组合物。为了更好地证明单独的核/壳改性剂对环氧-胺网络的应用性能的影响,此处未使用所有其它常用添加剂。

[0310] 对应于配制物1的应用结果报道在表1中。可以得出结论,根据本发明的创新性核/壳-2在DGEBA/DDA组合物中提供了比标准核/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允许达到更高的增韧效果(K_{Ic} 、 G_{Ic} 、简支梁冲击强度)、粘合剪切应力和断裂伸长率,同时较少地增加主体DGEBA树脂的粘度。如对于非反应性增韧剂所期望的那样,核/壳-2不会敏感地影响主体环氧-胺网络的 T_g 。当在类似环氧-胺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。

[0311] 表1:对应于配制物1的应用结果

[0312]

	对比	对比			本发明		
	纯净树脂	核/壳-1			核/壳-2		
核/壳含量	0 重量%	5 重量%	10 重量%	15 重量%	5 重量%	10 重量%	15 重量%
核/壳在 DGEBA 中的分散	NA	困难/漫长	困难/漫长	困难/漫长	容易/快速	容易/快速	容易/快速
粘度(Pa.s)	10.5	22.8	51.1	106.6	15.5	35.5	77.8
E 模量(MPa)	2079 +/- 193		1779 +/- 99			1811 +/- 103	
断裂伸长率 (%)	6.0 +/- 1.1		7.4 +/- 0.8			10.7 +/- 1.5	
断裂应力(MPa)	84.3 +/- 6.2		67.7 +/- 2.2			69.4 +/- 3.0	
简支梁冲击强度 (kJ/m ²)	1.97 +/- 0.17		4.19 +/- 0.35			5.91 +/- 0.61	
K_{Ic} (MPa.m ^{1/2})	0.74 +/- 0.09		1.54 +/- 0.12			2.41 +/- 0.15	
G_{Ic} (J/m ²)	390 +/- 80		1400 +/- 260			2480 +/- 390	
剪切强度粘合性 (MPa)	12.8 +/- 0.1		13.2 +/- 0.4			14.5 +/- 0.4	
T_g (°C)	138.0		136.7			136.6	

[0313] 配制物2:DEGBA/DDS体系

[0314] 用于配制物1的相同的双酚A二缩水甘油醚 (DGEBA) 树脂也用于配制物2。硬化剂是4,4'-二氨基二苯砜 (DDS),来自Huntsman的ARADUR 976-1。

[0315] 配制物1中使用的相同核/壳粉末样品也用于配制物2:核/壳-1用作参比,与根据本发明的核/壳-2直接比较。

[0316] 反应性共混物的制备

[0317] 在此,环氧-胺网络的增韧包括在添加硬化剂之前将主体环氧树脂与核/壳改性剂的粉末共混。设定135℃的共混温度以促进共混步骤。

[0318] 组合物制备方案如下:

[0319] 将300克DGEBA树脂倒入2升反应器中。然后在200 rpm下的持续搅拌下使用加热套将反应器的温度设定在135℃下并保持在该温度下。

[0320] 然后仍在200 rpm下的持续搅拌下将反应器置于真空下15分钟。维持这些搅拌条件直到共混物制备结束。

[0321] 然后在大气压下使用铝漏斗将核-壳粉末(20.91克)添加到环氧树脂中(最终组合物的5重量%),并在135℃下搅拌60分钟。然后,将共混物在真空下放置15分钟。

[0322] 然后在大气压和搅拌下使用铝漏斗将DDS硬化剂(97.4克)添加到共混物中(以化学计量比)。将共混物放置在真空下并在135℃下搅拌15分钟。

[0323] 然后将所得的反应性共混物倒入在135℃下预热的钢模具中,并放入预热的通风炉中。

[0324] 应当注意,使用相同的上述方案但不添加核/壳粉末来简单地制备参比“纯净树脂”组合物(0重量%核/壳组合物)。

[0325] 固化步骤

[0326] 在模具引入之前,将通风炉在135℃下预热1小时。在135℃下将含有反应性共混物的模具引入炉中。将炉温以2℃/分钟从135℃提高至175℃。炉温在175℃下保持2小时。然后,将炉温以2℃/分钟从175℃提高至220℃。炉温在220℃下保持3小时。最后,将炉温以大约2℃/分钟从220℃降低至室温。

[0327] 通过核/壳改性剂增韧的本发明的配制物2的环氧/胺组合物可以被认为是一种非常简单的基于环氧树脂的结构粘合剂组合物。为了更好地证明单独的核/壳改性剂对环氧-胺网络的应用性能的影响,此处未使用所有其它常用添加剂。

[0328] 对应于配制物2的应用结果报道在表2中。类似于配制物1,可以得出结论,本发明的创新性核/壳-2在DGEBA/DDS组合物中提供了比标准核/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允许达到更高的增韧效果(K_{1c} 、 G_{1c} 、简支梁冲击强度)、粘合剪切应力和断裂伸长率,同时较少地增加主体DGEBA树脂的粘度。如对于非反应性增韧剂所期望的那样,核/壳2不会敏感地影响主体环氧-胺网络的 T_g 。在类似环氧/胺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。

[0329] 表2:对应于配制物2的应用结果

[0330]

	对比	对比	本发明
	纯净树脂	核/壳1	核/壳2
核/壳含量	0重量%	5重量%	5重量%
核/壳在DGEBA中的分散	NA	困难/漫长	容易/快速
粘度 (Pa.s)	10.5	22.8	15.5
E模量 (MPa)	3184+/- 97	2527+/- 103	2847+/- 39
断裂伸长率 (%)	1.2+/- 0.2	5.0+/- 0.2	6.4+/- 0.6
断裂应力 (MPa)	32.9+/- 1.0	72.1+/- 2.6	79.0+/- 2.2

简支梁冲击强度 (kJ/m ²)	1.8+/- 0.2	2.4+/- 0.3	3.5+/- 0.2
K _{lc} (MPa·m ^{1/2})	0.63+/- 0.06	0.85+/- 0.05	0.96+/- 0.04
G _{lc} (J/m ²)	330+/- 60	390+/- 42	460+/- 58
剪切强度粘合性 (MPa)	7.9+/- 0.4	11.9+/- 1.4	14.4+/- 1.2
Tg (°C)	208.9	207.2	207.8