



(10) 授权公告号 CN 114981328 B

(45) 授权公告日 2025.07.08

(21) 申请号 202080094835.1

(22) 申请日 2020.11.30

(65) 同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 114981328 A

(43) 申请公布日 2022.08.30

(30) 优先权数据  
FR1913528 2019.11.29 FR

(85) PCT国际申请进入国家阶段日  
2022.07.27

(86) PCT国际申请的申请数据  
PCT/EP2020/083957 2020.11.30

(87) PCT国际申请的公布数据  
W02021/105508 EN 2021.06.03

(73) 专利权人 阿科玛法国公司  
地址 法国科隆布

(72) 发明人 A·科芬 P·哈吉 A·维莫根  
E·贝 J-C·圣-马丁 V·沙特瓦

(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 刘维升 林毅斌

(51) Int.Cl.  
C08F 265/06 (2006.01)  
C08L 51/00 (2006.01)  
C08F 220/14 (2006.01)  
C08F 279/02 (2006.01)

(56) 对比文件  
CN 101821298 A, 2010.09.01  
WO 2019011984 A1, 2019.01.17  
WO 2019012052 A1, 2019.01.17

审查员 陈雄

权利要求书3页 说明书17页

(54) 发明名称

包含多级聚合物和(甲基)丙烯酸类聚合物的组合物、其制备方法及其用途

(57) 摘要

本发明涉及包含多级聚合物和(甲基)丙烯酸类聚合物的多孔聚合物粉末形式的组合物、其制备方法及其用途。具体地,本发明涉及包含通过多级法制成的聚合物颗粒形式的多级聚合物和(甲基)丙烯酸类聚合物的多孔聚合物粉末形式的组合物,同时所述(甲基)丙烯酸类聚合物具有中等分子量。更具体地,本发明涉及包含通过包括至少两个级的多级法制备的聚合物颗粒和(甲基)丙烯酸类聚合物的多孔聚合物粉末形式的聚合物组合物、其制备方法、其用途、以及包含其的组合物和制品。

1. 一种聚合物粉末形式的聚合物组合物(PC1),其包含:
  - a) 一个级(A),其包含具有低于10°C的玻璃化转变温度的聚合物(A1),
  - b) 一个级(B),其包含具有至少60°C的玻璃化转变温度的聚合物(B1),和
  - c) 以及聚合物(C1),其具有至少30°C的玻璃化转变温度,所述聚合物(C1)仅占基于a)、b)和c)的组合物的至多40重量%,其特征在于组合物(PC1)的至少组分a)和组分b)是多级聚合物(MP1)的部分,并且其特征在于所述聚合物(C1)具有在10000g/mol和500000g/mol之间的质均分子量Mw,并且所述为聚合物粉末形式的聚合物组合物(PC1)具有通过汞孔隙率法测得的至少1.2ml/g的总压入体积。
2. 根据权利要求1所述的聚合物组合物,其特征在于,所述总压入体积为通过汞孔隙率法测得的至少1.35ml/g。
3. 根据权利要求1或2所述的聚合物组合物,其特征在于,所述总压入体积为通过汞孔隙率法测得的至多10ml/g。
4. 根据权利要求1所述的聚合物组合物(PC1),其特征在于,所述总压入体积为在1.25ml/g和8ml/g之间。
5. 根据权利要求1至2中任一项所述的聚合物组合物(PC1),其特征在于,对于孔尺寸大于10 $\mu$ m的所述聚合物粉末的相对增量压入量为至多85%。
6. 根据权利要求1或2所述的聚合物组合物(PC1),其特征在于,在10 $\mu$ m至1 $\mu$ m的孔尺寸之间的所述聚合物粉末的增量压入量为至少0.1ml/g。
7. 根据权利要求1或2所述的聚合物组合物(PC1),其特征在于,在10 $\mu$ m至0.1 $\mu$ m的孔尺寸之间的所述聚合物粉末的增量压入量为至少0.15ml/g。
8. 根据权利要求1或2所述的聚合物组合物,其特征在于,在10 $\mu$ m至1 $\mu$ m的孔尺寸之间的所述聚合物粉末的相对增量压入量为至少5%。
9. 根据权利要求1至2中任一项所述的聚合物组合物(PC1),其特征在于,所述聚合物粉末具有在1 $\mu$ m和700 $\mu$ m之间的体积中值粒度D50。
10. 根据权利要求1至2中任一项所述的聚合物组合物(PC1),其特征在于,所述聚合物粉末的表观堆积密度为在0.1g/cm<sup>3</sup>和0.60g/cm<sup>3</sup>之间。
11. 根据权利要求1至2中任一项所述的聚合物组合物,其特征在于,聚合物粉末形式的聚合物组合物(PC1)或聚合物粉末组合物POW1包含聚合物颗粒PAR,其占聚合物粉末形式的聚合物组合物(PC1)或聚合物粉末组合物POW1的至少50重量%。
12. 根据权利要求11所述的聚合物组合物,其特征在于,所述聚合物颗粒PAR具有在15nm和900nm之间的重均粒度。
13. 根据权利要求1至2中任一项所述的聚合物组合物,其特征在于,所述级(A)是第一级,以及包含聚合物(B1)的级(B)接枝在包含聚合物(A1)的级(A)上。
14. 根据权利要求1至2中任一项所述的聚合物组合物,其特征在于,聚合物(B1)和聚合物(C1)是丙烯酸类聚合物或(甲基)丙烯酸类聚合物。
15. 根据权利要求1至2中任一项所述的聚合物组合物,其特征在于,所述聚合物(A1)包含丁二烯作为单体。
16. 根据权利要求1至2中任一项所述的聚合物组合物,其特征在于,所述聚合物(A1)、

聚合物(B1)和聚合物(C1)是丙烯酸类聚合物或(甲基)丙烯酸类聚合物。

17. 根据权利要求14所述的聚合物组合物,其特征在于,所述聚合物(A1)、聚合物(B1)或聚合物(C1)的至少80重量%的丙烯酸类单体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。

18. 一种制备根据权利要求1至17中任一项所述的聚合物组合物的方法,其包括以下步骤:

a) 通过使单体或单体混合物(A<sub>m</sub>)乳液聚合进行聚合,以获得一个包含具有低于10°C的玻璃化转变温度的聚合物(A1)的级(A)的层,

b) 通过使单体或单体混合物(B<sub>m</sub>)乳液聚合进行聚合,以获得包含具有至少60°C的玻璃化转变温度的聚合物(B1)的级(B)的层,

c) 通过使单体或单体混合物(C<sub>m</sub>)乳液聚合进行聚合,以获得包含具有至少30°C的玻璃化转变温度的聚合物(C1)的级(C)的层,

d) 使在步骤a)至步骤c)中获得的组合物凝结。

19. 一种制备根据权利要求1至17中任一项所述的聚合物组合物(PC1)的方法,其包括以下步骤:

a) 通过使单体或单体混合物(A<sub>m</sub>)乳液聚合进行聚合反应,以获得一个包含具有低于10°C的玻璃化转变温度的聚合物(A1)的级(A)的层,

b) 通过使单体或单体混合物(B<sub>m</sub>)乳液聚合进行聚合反应,以获得包含具有至少60°C的玻璃化转变温度的聚合物(B1)的级(B)的层,

步骤a)和步骤b)二者一起产生多级聚合物(MP1),和步骤

c) 将多级聚合物(MP1)与具有至少30°C的玻璃化转变温度的聚合物(C1)共混,

d) 使在步骤a)至步骤c)中获得的组合物凝结。

20. 根据权利要求18或19所述的方法,其特征在于,所述步骤a)在步骤b)之前制备。

21. 根据权利要求18至19中任一项所述的方法,其特征在于,所述步骤b)在步骤a)中获得的聚合物(A1)的存在下进行。

22. 根据权利要求18至19中任一项所述的方法,其特征在于,所述步骤a)、步骤b)、步骤c)和步骤d)按所述顺序进行。

23. 根据权利要求18至19中任一项所述的方法,其特征在于,在开始所述凝结之前的固含量低于35重量%。

24. 根据权利要求18至19中任一项所述的方法,其特征在于,在开始所述凝结之前的固含量低于32重量%。

25. 根据权利要求18至19中任一项所述的方法,其特征在于,在所述步骤d)中,在开始所述凝结之前的固含量在5重量%和35重量%之间。

26. 根据权利要求18至19中任一项所述的方法,其特征在于,在所述步骤d)中,在开始所述凝结之前的固含量在20重量%和35重量%之间。

27. 根据权利要求18至19中任一项所述的方法,其特征在于,在所述步骤d)中,在开始所述凝结之前的固含量在5重量%和20重量%之间。

28. 根据权利要求18至19中任一项所述的方法,其特征在于,在所述步骤d)中,在开始

所述凝结之前的固含量在10重量%和25重量%之间。

29. 根据权利要求18至19中任一项所述的方法,其特征在于,在所述步骤d)中,在开始所述凝结之前的固含量在15重量%和27重量%之间。

30. 根据权利要求18至19中任一项所述的方法,其特征在于,在所述步骤d)中,采用盐或无机酸进行所述凝结。

31. 根据权利要求18至19中任一项所述的方法,其特征在于,所述方法额外包括干燥步骤e)。

32. 根据权利要求1至17中任一项所述的聚合物组合物(PC1)或通过根据权利要求18至31中任一项所述的方法获得的聚合物组合物(PC1)作为抗冲改性剂的用途。

33. 根据权利要求1至17中任一项所述的聚合物组合物(PC1)作为减少分散时间的组合物的用途。

34. 一种通过使用根据权利要求1至17中任一项所述的聚合物组合物(PC1)来减少聚合物粉末在液体组合物中的分散时间的方法。

35. 根据权利要求34所述的方法,其特征在于,所述方法包括以下步骤:

- 提供热固性聚合物的前体或热塑性聚合物的单体,
- 使所述聚合物组合物(PC1)与所述前体接触。

36. 一种减少聚合物组合物(PC1)在液体组合物中的分散时间的方法,其包括以下步骤:

- a) 提供多孔聚合物粉末POW1形式的根据权利要求1-17中任一项所述的聚合物组合物(PC1),其具有通过汞孔隙率法测得的至少1.2ml/g的总压入体积,
- b) 使所述聚合物组合物与液体组合物LC1接触。

37. 根据权利要求36所述的方法,其特征在于,所述液体组合物LC1选自用于制备乙烯基酯、不饱和聚酯或环氧树脂的组合物;或者它是苯乙烯类单体、或(甲基)丙烯酸类单体、或其混合物、或包含所述单体的液体组合物。

38. 根据权利要求36或37所述的方法,其特征在于,所述聚合物组合物(PC1)占包含液体组合物LC1和聚合物组合物(PC1)的组合物的0.5和50重量%之间。

39. 一种包含根据权利要求1至17中任一项所述的聚合物组合物(PC1)作为抗冲改性剂的聚合物组合物PC2。

## 包含多级聚合物和(甲基)丙烯酸类聚合物的组合物、其制备方法及其用途

### 发明领域

[0001] 本发明涉及包含多级聚合物和(甲基)丙烯酸类聚合物的多孔聚合物粉末形式的组合物、其制备方法及其用途。

[0002] 具体地,本发明涉及包含通过多级法制备的聚合物颗粒形式的多级聚合物和(甲基)丙烯酸类聚合物的多孔聚合物粉末形式的组合物,同时所述(甲基)丙烯酸类聚合物具有中等分子量。

[0003] 更具体地,本发明涉及包含通过包括至少两个级的多级法制备的聚合物颗粒和(甲基)丙烯酸类聚合物的多孔聚合物粉末形式的聚合物组合物、其制备方法、其用途、以及包含其的组合物和制品。

[0004] 技术问题

[0005] 聚合物也被广泛用作聚合物组合物中的添加剂。这些所谓的聚合物添加剂通常以颗粒物或粉末的形式添加到固体聚合物中,或添加到熔融聚合物中,或添加到液体树脂或液体组合物中。

[0006] 一类聚合物添加剂是加工助剂,另一类是聚合物抗冲改性剂。

[0007] 聚合物抗冲改性剂可以是聚合物颗粒的形式。通常这些聚合物抗冲改性剂是通过多级法制备的核-壳颗粒的形式,其中至少一个级包含橡胶状聚合物。之后,将这些颗粒引入聚合物或聚合物组合物中,以增加其抗冲击性。所述聚合物或聚合物组合物可以是热固性的或热塑性的。

[0008] 热固性聚合物由交联的三维结构构成。交联通过在所谓的预聚物内部固化反应性基团来获得。固化例如可以通过加热聚合物链或预聚物来获得以便使材料永久地交联和硬化。

[0009] 热塑性聚合物由通常未交联的直链或支化的聚合物组成。只要它们可以受热变形,就可有轻微交联。然而,这些前述的核-壳颗粒不容易分散或快速分散在所有类型的树脂或聚合物或聚合物前体中,特别是例如分散在液体环氧树脂或液体单体或其他液体聚合物前体中。

[0010] 为了使最终的聚合物组合物具有令人满意的冲击性能,良好的均匀且快速的分散是必要的。为了减少过程时间和获得更容易、更简单的方法,还需要容易的分散体制备和快速的分散时间。

[0011] 本发明的一个目的在于提出一种聚合物粉末形式的聚合物组合物,其可迅速且容易地分散,尤其是分散在液体树脂中,例如分散在热固性聚合物或热塑性聚合物各自的前体中,例如分散在环氧树脂或(甲基)丙烯酸类单体中,还有聚合物熔体中。

[0012] 本发明的另一个目的在于提出一种干燥聚合物粉末形式的聚合物组合物,其可容易地分散,尤其是分散在液体树脂中,例如分散在环氧树脂或(甲基)丙烯酸类单体中,还有聚合物熔体中。

[0013] 本发明的目的还在于提出一种聚合物粉末形式的多级聚合物组合物,其可容易地

分散在反应性环氧树脂、聚酯树脂或(甲基)丙烯酸类树脂/聚合物或液体单体或树脂中。

[0014] 本发明的另一个目的在于提出一种干燥聚合物粉末形式的多级聚合物组合物,其可容易地分散在反应性环氧树脂、聚酯树脂或(甲基)丙烯酸类树脂/聚合物或液体单体或树脂中,还有聚合物熔体中。

[0015] 本发明的另一个目的在于提出一种制备聚合物粉末形式的多级聚合物组合物的方法,所述聚合物组合物可容易地分散在反应性环氧树脂、聚酯树脂或(甲基)丙烯酸类树脂/聚合物或液体单体或树脂中,还有聚合物熔体中。

[0016] 本发明的再一个目的在于制备聚合物粉末形式的干燥多级聚合物组合物的方法,所述聚合物组合物可容易地分散在反应性环氧树脂、聚酯树脂或(甲基)丙烯酸类树脂/聚合物或液体单体或树脂中,还有聚合物熔体中。

[0017] 再一个另外的目的在于提出一种抗冲改性的固化树脂或粘合剂组合物,其具有令人满意的冲击性能。

[0018] 本发明的再一个另外的目的在于聚合物粉末形式的聚合物组合物用于制备液体组合物的用途,所述液体组合物包含热固性聚合物或热塑性聚合物的前体,例如液体反应性环氧树脂或(甲基)丙烯酸类单体,其中分散有所述聚合物组合物。

[0019] 再一个目的在于减少聚合物粉末在这样的液体组合物中的分散时间。

[0020] 再一个另外的目的在于提出一种聚合物粉末形式的抗冲改性剂,其可迅速且容易地分散,尤其是分散在液体树脂中,例如分散在热固性聚合物或热塑性聚合物各自的前体,例如环氧树脂或(甲基)丙烯酸类单体中。

[0021] 发明背景-现有技术

[0022] 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。该组合物还包含具有小于100000g/mol的质均分子量的(甲基)丙烯酸类聚合物。

[0023] 文献W02016/102682公开了一种多级聚合物组合物及其制备方法。该多级聚合物包含含有具有小于100000g/mol的质均分子量的(甲基)丙烯酸类聚合物的最后一级。

[0024] 文献FR 2934866公开了特定核壳聚合物的聚合物制备,该核壳聚合物具有包含亲水性单体的官能性壳。该核壳聚合物用作热固性聚合物中的抗冲改性剂。

[0025] 文献EP 1632533描述了一种生产改性环氧树脂的方法。该环氧树脂组合物通过使颗粒与分散橡胶颗粒的有机介质接触的方法而具有分散在其中的橡胶状聚合物颗粒。

[0026] 文献EP 1666519公开了生产橡胶状聚合物颗粒的方法和生产含有该橡胶状聚合物颗粒的树脂组合物的方法。

[0027] 文献EP 2123711公开了一种具有分散在其中的橡胶状聚合物颗粒的热固性树脂组合物及其生产方法。

[0028] 文献EP 0066382A1公开了本体可流动的抗冲改性剂颗粒。凝结的抗冲改性剂颗粒采用硬质非弹性体高分子量聚合物涂覆或附聚。硬质非弹性体高分子量聚合物具有优选高于800000的粘均分子量,并且其重量比为在0.1和10重量%之间。

[0029] 文件W02019/012052公开了一种包含多级聚合物的组合物及其制备方法。该组合物还包含具有在100000g/mol和1000000g/mol之间的质均分子量的(甲基)丙烯酸类聚合物。

[0030] 文件W02019/011984公开了一种可固化树脂组合物。该可固化聚合物树脂组合物

包含:i.包含至少一种树脂组分的树脂体系,ii.固化剂体系,和iii.颗粒体系,其包含含有聚合物组合物(PCI)的多级聚合物颗粒,其中聚合物组合物(PCI)包含:a)一个级(A),其包含具有小于10°C的玻璃化转变温度的聚合物(A1),b)一个级(B),其包含具有至少60°C的玻璃化转变温度的聚合物(B1),以及c)具有至少30°C的玻璃化转变温度的聚合物(C1),其中组合物(PCI)的至少组分a)和组分b)是多级聚合物(MPI)的部分,并且其特征在于,聚合物(C1)具有至少100000g/mol的质均分子量 $M_w$ ,以及组分c)占基于组合物的总重量的至多40重量%。

[0031] 现有技术文献均未公开包含多级聚合物与(甲基)丙烯酸类聚合物的组合的粉末形式的粉末组合物或制备其的方法,该粉末组合物具有以通过压汞法测得的至少1.2ml/g的总压入体积表示的孔隙率。

[0032] 发明概述

[0033] 令人惊讶地是已经发现一种聚合物粉末形式的聚合物组合物(PC1),其包含:

[0034] a)一个级(A),其包含具有低于10°C的玻璃化转变温度的聚合物(A1),

[0035] b)一个级(B),其包含具有至少60°C的玻璃化转变温度的聚合物(B1),和

[0036] c)以及聚合物(C1),其具有至少30°C的玻璃化转变温度,所述聚合物(C1)占基于仅a)、b)和c)的组合物的至多40重量%,其特征在于组合物(PC1)的至少组分a)和组分b)是多级聚合物(MP1)的部分,并且其特征在于所述聚合物(C1)具有在10000g/mol和500000g/mol之间的质均分子量 $M_w$ ,以及所述聚合物粉末具有通过汞孔隙率法测得的至少1.2ml/g的总压入体积;所述聚合物组合物(PC1)可以容易且迅速地分散在热固性聚合物或热塑性聚合物的聚合物基质材料或其各自的前体如液体树脂和/或单体中。

[0037] 令人惊讶地是还已经发现一种制备聚合物粉末形式的聚合物组合物(PC1)的方法,其包括以下步骤:

[0038] a)通过乳液聚合聚合单体或单体混合物( $A_m$ ),以获得一个包含具有低于10°C的玻璃化转变温度的聚合物(A1)的级(A)的层;

[0039] b)通过乳液聚合聚合单体或单体混合物( $B_m$ ),以获得包含具有至少60°C的玻璃化转变温度的聚合物(B1)的级(B)的层;

[0040] c)通过乳液聚合聚合单体或单体混合物( $C_m$ ),以获得包含具有至少30°C的玻璃化转变温度的聚合物(C1)的级(C)的层,使得所述聚合物(C1)占基于仅a)、b)和c)的组合物的至多40重量%;

[0041] d)使在步骤a)至步骤c)中获得的组合物凝结;

[0042] 其特征在于所述聚合物(C1)具有在10000g/mol和500000g/mol之间的质均分子量 $M_w$ ;并产生聚合物粉末形式的聚合物组合物,其具有通过汞孔隙率法测得的至少1.2ml/g的总压入体积,并且其容易地分散在热固性聚合物或热塑性聚合物的聚合物基质材料或其各自的前体如液体树脂和/或单体中。

[0043] 令人惊讶地是还已经发现一种制备聚合物粉末形式的聚合物组合物(PC1)的方法,其包括以下步骤:

[0044] a)通过乳液聚合聚合单体或单体混合物( $A_m$ ),以获得一个包含具有低于10°C的玻璃化转变温度的聚合物(A1)的级(A)的层;

[0045] b)通过乳液聚合聚合单体或单体混合物( $B_m$ ),以获得包含具有至少60°C的玻璃化

转变温度的聚合物(B1)的级(B)的层;

[0046] 步骤a)和步骤b)二者一起产生多级聚合物(MP1),和步骤

[0047] c)将多级聚合物(MP1)与具有至少30°C的玻璃化转变温度的聚合物(C1)共混,所述聚合物(C1)占基于仅a)、b)和c)的组合物的至多40重量%;

[0048] d)使在步骤a)至步骤c)中获得的组合物凝结;

[0049] 其特征在于所述聚合物(C1)具有在10000g/mol和500000g/mol之间的质均分子量 $M_w$ ;产生聚合物粉末形式的聚合物组合物,其具有通过汞孔隙率法测得的至少1.2ml/g的总压入体积,其容易地分散在热固性聚合物或热塑性聚合物的聚合物基质材料或其各自的前体如液体树脂和/或单体中。

[0050] 令人惊讶地是还已经发现一种制备液体聚合物组合物LPC1的方法,其包括以下步骤:

[0051] a)提供多孔聚合物粉末形式的聚合物组合物(PC1),其具有通过汞孔隙率法测得的至少1.2ml/g的总压入体积,

[0052] b)使聚合物组合物(PC1)与液体组合物LC1接触,

[0053] 产生液体聚合物组合物,其中聚合物组合物POW1均匀且快速地分散在液体组合物LC1中令人惊讶地是还已经发现一种多孔聚合物粉末POW1形式的聚合物组合物(PC1),其具有通过汞孔隙率法测得的至少1.2ml/g的总压入体积且可用于制备液体聚合物组合物或预聚物组合物。

[0054] 令人惊讶地是还已经发现一种多孔聚合物粉末POW1形式的聚合物组合物(PC1),其具有通过汞孔隙率法测得的至少1.2ml/g的总压入体积,可用于减少为了获得液体聚合物组合物或预聚物组合物而分散多孔聚合物粉末POW1的时间。

[0055] 令人惊讶地是另外已经发现一种减少聚合物组合物(PC1)在液体组合物中的分散时间的方法,其包括以下步骤:

[0056] a)提供多孔聚合物粉末POW1形式的聚合物组合物(PC1),其具有通过汞孔隙率法测得的至少1.2ml/g的总压入体积,

[0057] b)使聚合物组合物(PC1)与液体组合物LC1接触,

[0058] 该方法比使用具有通过汞孔隙率法测得的较低的总压入体积的聚合物粉末形式的聚合物组合物的相同方法更快。

[0059] 发明详述

[0060] 根据第一方面,本发明涉及聚合物粉末形式的聚合物组合物(PC1),其包含:

[0061] a)一个级(A),其包含具有低于10°C的玻璃化转变温度的聚合物(A1),

[0062] b)一个级(B),其包含具有至少60°C的玻璃化转变温度的聚合物(B1),和

[0063] c)以及聚合物(C1),其具有至少30°C的玻璃化转变温度,所述聚合物(C1)占基于仅a)、b)和c)的组合物的至多40重量%,其特征在于组合物(PC1)的至少组分a)和组分b)是多级聚合物(MP1)的部分,并且其特征在于所述聚合物(C1)具有在10000g/mol和500000g/mol的质均分子量 $M_w$ ,并且所述聚合物粉末具有通过汞孔隙率法测得的至少1.2ml/g的总压入体积。

[0064] 根据第二方面,本发明涉及制备聚合物组合物(PC1)的方法,其包括以下步骤:

[0065] a)通过乳液聚合聚合单体或单体混合物( $A_m$ ),以获得一个包含具有低于10°C的玻

璃化转变温度的聚合物(A1)的级(A)的层;

[0066] b) 通过乳液聚合聚合单体或单体混合物(B<sub>m</sub>), 以获得包含具有至少60°C的玻璃化转变温度的聚合物(B1)的级(B)的层;

[0067] c) 通过乳液聚合聚合单体或单体混合物(C<sub>m</sub>), 以获得包含具有至少30°C的玻璃化转变温度的聚合物(C1)的级(C)的层, 所述聚合物(C1)占基于仅a)、b)和c)的组合物的至多40重量%;

[0068] d) 使在步骤a)至步骤c)中获得的组合物凝结;

[0069] 其特征在于所述聚合物(C1)具有在10000g/mol和500000g/mol之间的质均分子量M<sub>w</sub>, 并且所述聚合物粉末具有通过汞孔隙率法测得的至少1.2ml/g的总压入体积。

[0070] 在第三方面, 本发明涉及一种制备聚合物组合物(PC1)的方法, 其包括以下步骤:

[0071] a) 通过乳液聚合聚合单体或单体混合物(A<sub>m</sub>), 以获得一个包含具有低于10°C的玻璃化转变温度的聚合物(A1)的级(A)的层,

[0072] b) 通过乳液聚合聚合单体或单体混合物(B<sub>m</sub>), 以获得包含具有至少60°C的玻璃化转变温度的聚合物(B1)的级(B)的层,

[0073] 步骤a)和步骤b)二者一起产生多级聚合物(MP1), 和步骤

[0074] c) 将多级聚合物(MP1)与具有至少30°C的玻璃化转变温度的聚合物(C1)共混, 所述聚合物(C1)占基于仅a)、b)和c)的组合物的至多40重量%;

[0075] d) 使在步骤a)至步骤c)中获得的组合物凝结;

[0076] 其特征在于所述聚合物(C1)具有在10000g/mol和500000g/mol之间的质均分子量M<sub>w</sub>, 并且所述聚合物粉末具有通过汞孔隙率法测得的至少1.2ml/g的总压入体积。

[0077] 在第四方面, 本发明涉及聚合物组合物(PC1)作为抗冲改性剂的用途。

[0078] 在第五方面, 本发明涉及聚合物组合物(PC1)作为减少分散时间的组合物的用途。

[0079] 在第六方面, 本发明涉及通过使用聚合物粉末形式的聚合物组合物(PC1)来减少聚合物粉末在液体组合物中的分散时间的方法。

[0080] 在第七方面, 本发明涉及包含作为抗冲改性剂的聚合物组合物(PC1)的聚合物组合物PC2。

[0081] 在第八方面, 本发明涉及减少聚合物组合物(PC1)在液体组合物中的分散时间的方法, 其包括以下步骤:

[0082] a) 提供多孔聚合物粉末POW1形式的聚合物组合物(PC1), 其具有通过汞孔隙率法测得的至少1.2ml/g的总压入体积,

[0083] b) 使聚合物组合物(PC1)与液体组合物LC1接触。

[0084] 所用的术语“聚合物粉末”表示包含在至少1μm范围内的粉末颗粒物的粉末形式的聚合物, 所述粉末颗粒物通过包含一种或多种聚合物的初级聚合物颗粒的附聚获得, 所述初级聚合物颗粒是在纳米范围内。

[0085] 所用的术语“初级颗粒”表示包含纳米范围内的颗粒的球形聚合物颗粒。优选地, 初级颗粒具有20nm至800nm的重均粒度。

[0086] 所用的术语“粒度”表示被视为球形的颗粒的体积平均直径。

[0087] 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。

[0088] 所用的术语“热固性聚合物”表示柔软、固体或粘性状态下的预聚物,其通过固化不可逆地变成不溶性、不溶性的聚合物网络。

[0089] 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,其中至少一个类型的相畴为连续相,且其中至少一种组分是聚合物。

[0090] 所用的术语“共聚物”表示聚合物由至少两种不同的单体组成。

[0091] 所用的“多级聚合物”表示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,且第二聚合物是第二级聚合物,即第二聚合物在第一乳液聚合物的存在下通过乳液聚合来形成,其具有在组成上不同的至少两个级。

[0092] 所用的术语“(甲基)丙烯酸类”表示所有类型的丙烯酸类和甲基丙烯酸类单体。

[0093] 所用的术语“(甲基)丙烯酸类聚合物”表示(甲基)丙烯酸类聚合物基本包含含有构成(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。

[0094] 所用的术语“干燥”表示残余水的比率小于1.5重量%且优选地小于1.2重量%。

[0095] 在本发明中谈及x至y的范围,它是指包括该范围的上限和下限值,等同于至少x且至多y。

[0096] 在本发明中谈及在x和y之间的范围,它是指不包括该范围的上限和下限值,等同于大于x且小于y。

[0097] 所用的术语“总压入体积”表示根据ISO 15901-1:2016通过液态汞压入的总体积。该体积是累积的,且分析结果显示随施加的压力或孔径变化的累积的压入体积,单位为ml/g( $\text{cm}^3/\text{g}$ )。总压入体积是在最大的施加压力下压入的体积,这也对应于最小的孔隙。

[0098] 所用的术语“增量压入量”表示在两个特定的压力或两个孔尺寸之间压入的体积,单位为ml/g。这种增量压入量也可以相对于总压入体积以体积%表示。

[0099] 在液体树脂中容易分散是指获得均匀的分散体。如果在初始的均化之后发生分离,那么聚合物组合物(PC1)的分布是不均匀的。

[0100] 在液体树脂中快速分散是指比采用不具有最低要求的孔隙率的聚合物组合物(PC1)更快地获得均匀的分散体。

[0101] 关于根据本发明的聚合物组合物(PC1),其为聚合物粉末形式,也被称为聚合物粉末POW1,其包含:a)一个级(A),其包含具有低于10°C的玻璃化转变温度的聚合物(A1),b)一个级(B),其包含具有至少60°C的玻璃化转变温度的聚合物(B1),和c)具有至少30°C的玻璃化转变温度的聚合物(C1);其中组合物(PC1)的至少组分a)和组分b)是多级聚合物(MP1)的部分,并且其特征在于,聚合物(C1)具有在10000g/mol和500000g/mol之间的质均分子量 $M_w$ ,并且聚合物粉末形式的聚合物组合物(PC1)具有通过汞孔隙率法测得的至少1.2ml/g的总压入体积。

[0102] 组分c)占基于a)、b)和c)的组合物的至多40重量%。更优选地,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%,且更有利地小于20重量%。

[0103] 优选地,组分c)占基于a)、b)和c)的组合物的大于4重量%。更优选地组分c)占基于a)、b)和c)的组合物的大于5重量%;甚至更优选大于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%。

[0104] 在前两个段落中对于组分c)的量给出的相应的上限和下限值,可以以一个上限

值和一个下限值的任何组合进行组合。

[0105] 优选地,组分c)占基于a)、b)和c)的组合物的4重量%和40重量%之间。更优选地,组分c)占基于a)、b)和c)的组合物的5重量%和35重量%之间;甚至更优选在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,且更有利地在10重量%和小于20重量%之间。

[0106] 组合物(PC1)的至少组分a)和组分b)是多级聚合物(MP1)的部分。

[0107] 至少组分a)和组分b)通过分别包括至少两个级(A)和(B)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。

[0108] 关于本发明的聚合物粉末POW1,它具有在 $1\mu\text{m}$ 和 $700\mu\text{m}$ 之间的体积中值粒度D50。优选地,聚合物粉末的体积中值粒度在 $10\mu\text{m}$ 和 $600\mu\text{m}$ 之间,更优选在 $15\mu\text{m}$ 和 $550\mu\text{m}$ 之间,且有利地在 $20\mu\text{m}$ 和 $500\mu\text{m}$ 之间。

[0109] 按体积计的粒度分布的D10为至少 $7\mu\text{m}$ ,且优选至少 $10\mu\text{m}$ ,更优选至少 $15\mu\text{m}$ 。

[0110] 按体积计的粒度分布的D90为至多 $1000\mu\text{m}$ ,且优选至多 $950\mu\text{m}$ ,更优选至多 $900\mu\text{m}$ ,且甚至更优选至多 $800\mu\text{m}$ 。

[0111] 聚合物粉末POW1形式的聚合物组合物(PC1)的孔隙率以单位为毫升(ml)的汞/所述聚合物粉末POW1的质量(g)的总压入体积或总累积压入量(累积压入体积)表示。这是根据规范ISO 15901-1:Evaluation of pore size distribution and porosity of solid materials by mercury porosity and gas adsorption-第1部分:Mercury Porosity测得的。本发明的多孔聚合物粉末POW1具有至少 $1.2\text{ml/g}$ ,优选至少 $1.25\text{ml/g}$ ,更优选至少 $1.3\text{ml/g}$ ,甚至更优选至少 $1.35\text{ml/g}$ 的总压入体积或总累积压入量。计算总累积压入量直至 $0.005\mu\text{m}$ 的孔尺寸。优选地,计算在 $100\mu\text{m}$ 和 $0.005\mu\text{m}$ 的孔尺寸之间或在 $0.01\text{MPa}$ 和 $400\text{MPa}$ 的压力之间的总压入体积或总累积压入量。

[0112] 本发明的多孔聚合物粉末POW1具有至多 $10\text{ml/g}$ 的总压入体积或总累积压入量。优选地,总压入体积为至多 $8\text{ml/g}$ ,更优选至多 $7\text{ml/g}$ ,甚至更优选至多 $6\text{ml/g}$ ,有利地为至多 $5\text{ml/g}$ ,且最有利地为至多 $4\text{ml/g}$ 。

[0113] 在前两个段落中对于本发明的多孔聚合物粉末POW1的总压入体积或总累积压入量给出的各自的上限值和下限值,可以以一个上限值和一个下限值的任何组合进行组合。

[0114] 优选地,本发明的多孔聚合物粉末POW1具有在 $1.2\text{ml/g}$ 和 $10\text{ml/g}$ 之间,更优选在 $1.25\text{ml/g}$ 和 $8\text{ml/g}$ 之间,甚至更优选在 $1.3\text{ml/g}$ 和 $7\text{ml/g}$ 之间,有利地在 $1.35\text{ml/g}$ 和 $6\text{ml/g}$ 之间,更有利地在 $1.35\text{ml/g}$ 和 $5\text{ml/g}$ 之间,且最有利地在 $1.35\text{ml/g}$ 和 $4\text{ml/g}$ 之间的总压入体积或总累积压入量。

[0115] 增量压入量(增量压入体积)是两个特定孔径之间的体积。增量压入量可以表示为单位为 $\text{ml/g}$ 的绝对值,或者表示为相对值,即占总压入体积或总累积压入量的百分数(其是在 $100\mu\text{m}$ 和 $0.005\mu\text{m}$ 的孔尺寸之间计算的)。

[0116] 优选地,本发明的多孔聚合物粉末POW1对于 $10\mu\text{m}$ 以上(大于 $10\mu\text{m}$ )的孔尺寸具有至少 $0.9\text{ml/g}$ 、更优选至少 $1\text{ml/g}$ 的累积压入量。

[0117] 优选地,本发明的多孔聚合物粉末POW1对于 $10\mu\text{m}$ 以上(大于 $10\mu\text{m}$ )的孔尺寸具有至多85%、更优选至多82%、且甚至更优选至多80%的相对增量压入量。

[0118] 优选地,本发明的多孔聚合物粉末POW1在 $10\mu\text{m}$ 至 $1\mu\text{m}$ 的孔尺寸之间具有至少

0.1ml/g、更优选至少0.12ml/g、且甚至更优选至少0.15ml/g的增量压入量。

[0119] 优选地,本发明的多孔聚合物粉末POW1在10 $\mu$ m至1 $\mu$ m的孔尺寸之间具有至少5%、更优选地至少8%、且甚至更优选地至少10%的相对增量压入量。

[0120] 优选地,本发明的多孔聚合物粉末POW1在10 $\mu$ m至0.1 $\mu$ m的孔尺寸之间具有至少0.15ml/g、更优选至少0.2ml/g、且甚至更优选至少0.25ml/g的增量压入量。

[0121] 优选地,本发明的多孔聚合物粉末POW1在10 $\mu$ m至0.1 $\mu$ m的孔尺寸之间具有至少10%、更优选至少15%、且甚至更优选至少20%的相对增量压入量。

[0122] 优选地,本发明的多孔聚合物粉末POW1在1 $\mu$ m至0.1 $\mu$ m的孔尺寸之间具有至少.05ml/g、更优选至少0.06ml/g、且甚至更优选至少0.07ml/g的增量压入量。

[0123] 优选地,本发明的多孔聚合物粉末POW1在1 $\mu$ m至0.1 $\mu$ m的孔尺寸之间具有至少5%、更优选至少7.5%、且甚至更优选至少为10%的相对增量压入量。

[0124] 聚合物粉末POW1的表观堆积密度小于0.60g/cm<sup>3</sup>。优选地,表观堆积密度小于0.45g/cm<sup>3</sup>,更优选地小于0.43g/cm<sup>3</sup>,且甚至更优选地小于0.41g/cm<sup>3</sup>。

[0125] 聚合物粉末POW1的表观堆积密度大于0.1g/cm<sup>3</sup>。优选地,表观堆积密度大于0.11g/cm<sup>3</sup>,更优选地大于0.12g/cm<sup>3</sup>,甚至更优选地大于0.13g/cm<sup>3</sup>。

[0126] 聚合物粉末POW1的表观堆积密度在0.1g/cm<sup>3</sup>和0.60g/cm<sup>3</sup>之间。优选地,聚合物粉末POW1的表观堆积密度在0.12g/cm<sup>3</sup>和0.45g/cm<sup>3</sup>之间。

[0127] 可以将本发明的多孔聚合物粉末POW1的所有不同特征的各自的优选实施方案组合。

[0128] 根据本发明的组合物(PC1)的多级聚合物(MP1)分别具有至少两个级(A)和(B);并且这两个级分别包含它们的聚合物组成不同的聚合物(A1)和聚合物(B1)。

[0129] 多级聚合物(MP1)优选地为被视为球形颗粒PAR的聚合物颗粒形式。这些颗粒PAR也被称为核-壳颗粒。第一级形成核,第二级或所有后续级形成相应的壳。也被称为核/壳颗粒的这样的多级聚合物是优选的。

[0130] 包含在根据本发明的聚合物粉末形式的聚合物组合物(PC1)中的颗粒PAR是初级颗粒。颗粒PAR具有在15nm和900nm之间的重均粒度。优选地,该聚合物颗粒的重均粒度在20nm和800nm之间、更优选在25nm和600nm之间、还更优选在30nm和550nm之间、再次还更优选在35nm和500nm之间、有利地在40nm和400nm之间、甚至更有利地在75nm和350nm之间且有利地在80nm和300nm之间。初级聚合物颗粒PAR可以附聚,得到本发明的聚合物粉末形式的聚合物组合物(PC1)或聚合物组合物(PC1)的一部分。

[0131] 根据本发明的聚合物组合物(PC1)包含多级聚合物(MP1),其包括至少a)一个级(A),其包含具有低于10°C的玻璃化转变温度的聚合物(A1),和至少b)一个级(B),其包含具有大于60°C的玻璃化转变温度的聚合物(B1)。

[0132] 在第一优选实施方案中,级(A)是至少两个级中的第一级,并且包含聚合物(B1)的级(B)接枝在包含聚合物(A1)的级(A)或另一中间层上。

[0133] 在第二优选实施方案中,在级(A)之前还可以存在另一级,使得级(A)也可以是壳。

[0134] 在第三优选实施方案中,具有大于30°C的玻璃化转变温度的聚合物(C1)也是多级聚合物(MP1)的部分。还存在至少一个级(C)。优选地,级(C)发生在级(B)之后。更优选地,级(C)是最后一个级,并且聚合物(C1)是多级聚合物(MP1)的外壳。

[0135] 在第一实施方案中,具有低于10°C的玻璃化转变温度的聚合物(A1)包含至少50重量%的来自一种或多种丙烯酸烷基酯的聚合物单元,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(A)是聚合物颗粒的核。

[0136] 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物单元的(甲基)丙烯酸类聚合物。聚合物(A1)的优选60重量%和更优选70重量%是丙烯酸类单体。

[0137] 聚合物(A1)中的丙烯酸类单体包括选自丙烯酸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括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括C2至C8烷基丙烯酸类单体或其混合物的单体。

[0138] 聚合物(A1)可以包含可与丙烯酸类单体共聚的一种或多种共聚单体,只要聚合物(A1)具有低于10°C的玻璃化转变温度。

[0139] 聚合物(A1)中的一种或多种共聚单体优选地选自(甲基)丙烯酸类单体和/或乙烯基单体。

[0140] 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)具有低于10°C的玻璃化转变温度。

[0141] 在一个特定实施方案中,聚合物(A1)是丙烯酸丁酯的均聚物。

[0142] 更优选地,包含至少70重量%的来自丙烯酸C2至C8烷基酯的聚合物单元的聚合物(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-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。

[0143] 在第二优选实施方案中,具有低于10°C的玻璃化转变温度的聚合物(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(A)是聚合物颗粒的核。

[0144] 例如,第二实施方案的核的聚合物(A1),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。

[0145] 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°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。

[0146] 在第三优选实施方案中,聚合物(A1)是基于硅酮橡胶的聚合物。硅酮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。

[0147] 具有低于10°C的玻璃化转变温度的聚合物(A1)包含已聚合的单体单元。在一般情况下的聚合物(A1)以及第一优选实施方案、第二优选实施方案和第三优选实施方案的相应的聚合物(A1)是由相应的产生组成聚合物(A1)的单体单元的单体或单体混合物( $A_m$ )来制备。

[0148] 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。

[0149] 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。

[0150] 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。

[0151] 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。

[0152] 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。

[0153] 优选地,聚合物(B1)接枝在前一级中制备的聚合物上。

[0154] 在某些实施方案中,聚合物(B1)是交联的。

[0155] 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、任选地季铵化的丙烯酸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400g/mol至10000g/mol的分子量。

[0156] 具有至少60°C的玻璃化转变温度的聚合物(B1)包含已聚合的单体单元。聚合物(B1)在一般情况下以及在相应的实施方案中,由相应的产生组成聚合物(B1)的单体单元的单体或单体混合物( $B_m$ )来制备。

[0157] 关于聚合物(C1),其具有在10000g/mol和500000g/mol之间的质均分子量 $M_w$ 。

[0158] 聚合物(C1),其具有大于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且还更有利地大于15000g/mol的质均分子量 $M_w$ 。

[0159] 聚合物(C1),其具有低于500000g/mol、优选低于450000g/mol、更优选低于400000g/mol、有利地低于350000g/mol、更有利地低于300000g/mol且还更有利地低于250000g/mol且最有利地低于200000g/mol的质均分子量 $M_w$ 。

[0160] 优选地,聚合物(C1)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之间且最有利地在15000g/mol和200000g/mol之间。

[0161] 在第一有利的实施方案中,(甲基)丙烯酸类聚合物MP1的质均分子量 $M_w$ 在10500g/mol和200000g/mol之间、更优选在11000g/mol和190000g/mol之间、且甚至更优选在12000g/mol和180000g/mol之间、有利地在13000g/mol和150000g/mol之间、更有利地在14000g/mol和135000g/mol之间且最有利地在15000g/mol和120000g/mol之间。

[0162] 在第二有利的实施方案中,(甲基)丙烯酸类聚合物MP1的质均分子量 $M_w$ 在15000g/mol和450000g/mol之间、更优选在16000g/mol和400000g/mol之间、且甚至更优选在

17000g/mol和350000g/mol之间、有利地在18000g/mol和300000g/mol之间、更有利地在19000g/mol和250000g/mol之间且最有利地在20000g/mol和200000g/mol之间。

[0163] 优选地,聚合物(C1)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)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。

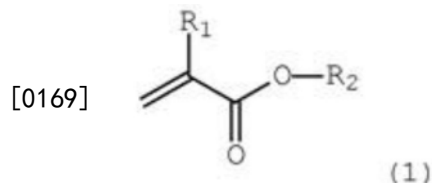
[0164] 优选地,聚合物(C1)的玻璃化转变温度 $T_g$ 在30°C和150°C之间。聚合物(C1)的玻璃化转变温度更优选在40°C和150°C之间、有利地在45°C和150°C之间且更有利地在50°C和150°C之间。

[0165] 优选地,聚合物(C1)是未交联的。

[0166] 优选地,聚合物(C1)未接枝在聚合物(A1)或聚合物(B1)的任一者上,尤其是如果它是多级聚合物(MP1)的部分。所谓未接枝是指多级聚合物(MP1)中至少有50重量%的聚合物(C1)可以溶解在聚合物(C1)的溶剂中。

[0167] 在一个实施方案中,聚合物(C1)还包含官能共聚单体。

[0168] 该官能共聚单体具有式(1):



[0170] 其中 $R_1$ 选自H或 $CH_3$ ,且 $R_2$ 是H或具有至少一个不是C或H的原子的脂族或芳族基团。

[0171] 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、任选地季铵化的丙烯酸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400g/mol至10000g/mol的分子量。

[0172] 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。

[0173] 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(C1)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%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%之间且最有利地在5重量%和30重量%之间的官能单体。

[0174] 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)或式(3):



[0175]



[0176] 其中在式(2)和式(3)二者中,  $\text{R}_1$ 选自H或 $\text{CH}_3$ ;并且在式(2)中, Y为O,  $\text{R}_5$ 为H或具有至少一个不是C或H的原子的脂族或芳族基团;并且在式(3)中, Y为N且 $\text{R}_4$ 和/或 $\text{R}_3$ 是H或脂族或芳族基团。

[0177] 优选地,官能单体(2)或官能单体(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、任选地季铵化的丙烯酸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单体或甲基丙烯酸酯单体、烷基咪唑烷酮(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400g/mol至10000g/mol的分子量。

[0178] 具有至少30°C的玻璃化温度的聚合物(C1)包含已聚合的单体单元。聚合物(C1)在一般情况下和在相应的实施方案中是由相应的产生组成聚合物(C1)的单体单元的单体或单体混合物( $\text{C}_m$ )来制备。

[0179] 聚合物(A1)、聚合物(B1)和聚合物(C1)的所有不同特征的各自的优选实施方案可以以任何组合方式进行组合。

[0180] 多级聚合物(MP1)通过包括至少两个级的多级法获得。组合物(PC1)的至少组分a)和组分b)是多级聚合物(MP1)的部分。

[0181] 优选地,在级(A)的过程中制备的具有低于10°C的玻璃化转变温度的聚合物(A1)在级(B)之前制备,或是多级法的第一级。

[0182] 优选地,在级(B)的过程中制备的具有大于60°C的玻璃化转变温度的聚合物(B1)在多级法的级(A)之后制备。

[0183] 在第一优选实施方案中,具有至少60°C的玻璃化转变温度的聚合物(B1)是具有多层结构的聚合物颗粒的中间层。

[0184] 在第一优选实施方案中,在级(C)的过程中制备的具有大于30°C的玻璃化转变温度的聚合物(C1)在多级法的级(B)之后制备。

[0185] 更优选地,在级(C)的过程中制备的具有大于30°C的玻璃化转变温度的聚合物(C1)是多级聚合物(MP1)或具有多层结构的初级聚合物颗粒的外层。

[0186] 在级(A)和级(B)之间和/或在级(B)和级(C)之间,可以存在额外的中间级。

[0187] 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重叠。本质区别在于聚合物(B1)始终是多级聚合物(MP1)的部分。

[0188] 这在制备根据本发明的包含聚合物(C1)和多级聚合物(MP1)的聚合物组合物

(PC1)的方法中有更详细的解释。

[0189] 级(C)中包含的外层的聚合物(C1)相对于完整的聚合物颗粒的重量比 $r$ 为至少5重量%、更优选至少7重量%且还更优选至少10重量%。

[0190] 根据本发明,包含聚合物(C1)的外部级(C)相对于完整的聚合物颗粒的比率 $r$ 为至多40重量%。

[0191] 优选地,聚合物(C1)相对于初级聚合物颗粒的比率在5重量%和30重量%之间且优选在5重量%和20重量%之间。

[0192] 在第二优选实施方案中,具有至少60°C的玻璃化转变温度的聚合物(B1)是具有多层结构的初级聚合物颗粒(换言之,多级聚合物(MP1))的外层。

[0193] 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)和级(B)的话,则聚合物(B1)的一部分接枝在聚合物(A1)上。更优选地,聚合物(B1)的至少50重量%是接枝的。接枝率可以通过用聚合物(B1)的溶剂萃取并在萃取前后进行重量测量以测定未接枝的量来确定。

[0194] 可以例如通过动态法如热机械分析来估测各个聚合物的玻璃化转变温度 $T_g$ 。

[0195] 为了获得各个聚合物(A1)、聚合物(B1)和聚合物(C1)的样品,它们可以单独制备而不是通过多级法来制备,以便更容易地分别估测和测量各个级的各个聚合物的玻璃化转变温度 $T_g$ 。可以萃取聚合物(C1)以便估测和测量玻璃化转变温度 $T_g$ 。

[0196] 优选地,本发明的聚合物组合物不包含溶剂。无溶剂是指最终存在的溶剂占该组合物的小于1重量%。合成相应聚合物的单体不被视为溶剂。组合物中的残余单体占该组合物的小于2重量%。

[0197] 优选地,根据本发明的聚合物组合物是干燥的。干燥是指根据本发明的聚合物组合物包含小于3重量%的湿度且优选小于1.5重量%的湿度且更优选小于1.2重量%的湿度。

[0198] 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。

[0199] 根据本发明的组合物不包含任何主动添加的溶剂。来自相应单体的聚合的最终残余的单体和水不被视为溶剂。

[0200] 本发明的聚合物粉末POW1形式的聚合物组合物(PC1)包含聚合物颗粒PAR。如果有若干不同种类的颗粒,它们分别被称为PAR1、PAR2等。聚合物颗粒PAR占聚合物粉末组合物POW1的至少50重量%。更优选地,聚合物颗粒PAR1占聚合物粉末组合物POW1的至少60重量%,还更优选至少70重量%。

[0201] 在第一优选实施方案中,本发明的聚合物粉末POW1形式的聚合物组合物(PC1)仅由聚合物颗粒PAR1组成。聚合物颗粒PAR1由包含组分a)、组分b)和组分c)的多级聚合物(MP1)组成。

[0202] 在第二优选实施方案中,本发明的聚合物粉末POW1形式的聚合物组合物(PC1)包含至少60重量%的聚合物颗粒PAR1。聚合物颗粒PAR1由包含至少组分a)和组分b)的多级聚合物(MP1)组成。

[0203] 在第三优选实施方案中,本发明的聚合物粉末POW1形式的聚合物组合物(PC1)包含聚合物颗粒PAR1。聚合物颗粒PAR1由包含组分a)、组分b)和组分c)的多级聚合物(MP1)组成。

[0204] 在第四优选实施方案中,本发明的聚合物粉末POW1形式的聚合物组合物(PC1)包含两种不同种类的颗粒PAR1和颗粒PAR2。聚合物颗粒PAR1由包含组分a)和组分b)的多级聚合物(MP1)组成。聚合物颗粒PAR2包含聚合物(C1)或由其组成。

[0205] 关于制备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:

[0206] a) 通过乳液聚合聚合单体或单体混合物(A<sub>m</sub>),以获得一个包含具有低于10°C的玻璃化转变温度的聚合物(A1)的级(A)的层,

[0207] b) 通过乳液聚合聚合单体或单体混合物(B<sub>m</sub>),以获得包含具有至少60°C的玻璃化转变温度的聚合物(B1)的级(B)的层,

[0208] c) 通过乳液聚合聚合单体或单体混合物(C<sub>m</sub>),以获得包含具有至少30°C的玻璃化转变温度的聚合物(C1)的级(C)的层,

[0209] d) 使在步骤a)至步骤c)中获得的组合物凝结。

[0210] 优选地,步骤a)在步骤b)之前进行。

[0211] 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。

[0212] 有利地,制备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:

[0213] a) 通过乳液聚合聚合单体或单体混合物(A<sub>m</sub>),以获得一个包含具有低于10°C的玻璃化转变温度的聚合物(A1)的级(A)的层,

[0214] b) 通过乳液聚合聚合单体或单体混合物(B<sub>m</sub>),以获得包含具有至少60°C的玻璃化转变温度的聚合物(B1)的级(B)的层,

[0215] c) 通过乳液聚合聚合单体或单体混合物(C<sub>m</sub>),以获得包含具有至少30°C的玻璃化转变温度的聚合物(C1)的级(C)的层,

[0216] d) 使在步骤a)至步骤c)中获得的组合物凝结。

[0217] 优选地,步骤a)、步骤b)、步骤c)和步骤d)按该顺序进行。由于使用了乳液聚合,因此在聚合结束时获得的聚合物组合物为水性分散体。

[0218] 用于分别形成分别包含聚合物(A1)、聚合物(B1)和聚合物(C1)的级(A)、级(B)和级(C)的层的相应单体或单体混合物(A<sub>m</sub>)、(B<sub>m</sub>)和(C<sub>m</sub>)与前文所限定的相同。单体或单体混合物(A<sub>m</sub>)、(B<sub>m</sub>)和(C<sub>m</sub>)包括作为相应聚合物(A1)、聚合物(B1)和聚合物(C1)的聚合物链中的聚合单体单元的相应单体。聚合物(A1)、聚合物(B1)和聚合物(C1)的特征分别与前文所限定的相同。

[0219] 关于制备包含聚合物(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:

[0220] a) 通过乳液聚合聚合单体或单体混合物(A<sub>m</sub>),以获得一个包含具有低于10°C的玻璃化转变温度的聚合物(A1)的级(A)的层,

[0221] b) 通过乳液聚合聚合单体或单体混合物(B<sub>m</sub>),以获得包含具有至少60°C的玻璃化转变温度的聚合物(B1)的级(B)的层,

[0222] 步骤a)和步骤b)二者一起产生多级聚合物(MP1),和步骤

[0223] c) 将多级聚合物(MP1)与具有至少30°C的玻璃化转变温度的聚合物(C1)共混,

[0224] d) 使在步骤a)至步骤c)中获得的组合物凝结。

[0225] 优选地,聚合物(C1)是水性分散体的形式。该水性分散体包含聚合物颗粒形式的

聚合物(C1)。

[0226] 关于制备包含聚合物(C1)和多级聚合物(MP1)的聚合物组合物(PC1)的第三优选方法,其包括以下步骤:

[0227] a) 提供具有至少30°C的玻璃化转变温度的聚合物(C1)和包含一个级(A)和一个级(B)的多级聚合物(MP1),所述级(A)包含具有低于10°C的玻璃化转变温度的聚合物(A1),所述级(B)包含具有至少60°C的玻璃化转变温度的聚合物(B1),

[0228] b) 将聚合物(C1)和多级聚合物(MP1)混合或共混,

[0229] c) 使在步骤b)中获得的组合物凝结,

[0230] 其中步骤b)中的聚合物(C1)和多级聚合物(MP1)是水相中的分散体的形式。相应的水性分散体包含聚合物(C1)和聚合物颗粒形式的多级聚合物(MP1)。

[0231] 优选地,多级聚合物(MP1)和聚合物(C1)已经提供为水性分散体。

[0232] 以基于所获得的混合物中的仅固体部分计的多级聚合物的重量比为至少60重量%、优选至少65重量%、更优选至少68重量%和有利地至少70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。

[0233] 以基于所获得的混合物中的仅固体部分计的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。

[0234] 以基于所获得的混合物中的仅固体部分计的多级聚合物的重量比在60重量%和99重量%之间、优选在65重量%和95重量%之间且更优选在68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。

[0235] 制备包含聚合物(C1)和多级聚合物(MP1)的聚合物组合物(PC1)的优选方法产生聚合物粉末POW1。聚合物粉末POW1是颗粒物(大颗粒)的形式。聚合物粉末颗粒物或颗粒包括通过多级法制得包含多级聚合物(MP1)和聚合物(C1)的附聚的初级聚合物颗粒或包含多级聚合物(MP1)和聚合物(C1)的附聚的初级聚合物颗粒。

[0236] 在开始凝结之前,包含多级聚合物(MP1)和聚合物(C1)的水性组合物具有低于35重量%的固含量。如果固含量高于35重量%,则加入水以调节固含量。优选地,固含量低于34重量%,更优选地低于33重量%,且有利地低于32重量%。

[0237] 固含量通过在水完全蒸发之前和之后的称重来重量分析地测量或估测。

[0238] 在第一优选实施方案中,在开始凝结之前,包含多级聚合物(MP1)和聚合物(C1)的水性组合物的固含量在5重量%和35重量%之间,更优选在6重量%和34重量%之间,还更优选在7重量%和33重量%之间,且有利地在8重量%和32重量%之间。

[0239] 在第二优选实施方案中,在开始凝结之前,包含多级聚合物(MP1)和聚合物(C1)的水性组合物的固含量在20重量%和35重量%之间,更优选在20重量%和34重量%之间,还更优选在20重量%和33重量%之间,且有利地在20重量%和32重量%之间。

[0240] 在第三优选实施方案中,在开始凝结之前,包含多级聚合物(MP1)和聚合物(C1)的水性组合物的固含量在5重量%和20重量%之间,更优选在6重量%和20重量%之间,还更优选在7重量%和20重量%之间,且有利地在8重量%和20重量%之间。

[0241] 在第四优选实施方案中,在开始凝结之前,包含多级聚合物(MP1)和聚合物(C1)的水性组合物的固含量在10重量%和25重量%之间,更优选在11t%至24重量%,还更优选在

12重量%至23重量%之间,且有利地在13重量%至22重量%之间。

[0242] 在第五优选实施方案中,在开始凝结之前,包含多级聚合物(MP1)和聚合物(C1)的水性组合物的固含量在15重量%和27重量%之间,更优选在17重量%和27重量%之间,还更优选在19重量%和27重量%之间,且有利地在21重量%和27重量%之间。

[0243] 凝结可以采用盐或无机酸进行。

[0244] 在第一优选实施方案中,凝结采用无机酸进行。

[0245] 制备根据本发明的聚合物组合物(PC1)的方法可以任选地包括干燥聚合物组合物的附加步骤e)。

[0246] 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1.2重量%的湿度或水。

[0247] 聚合物组合物的湿度可以用热天平测量。

[0248] 聚合物的干燥可以在烘箱或真空烘箱中进行,其中在50°C下加热组合物48小时。

[0249] 本发明第八方面的液体组合物LC1,是热固性聚合物或热塑性聚合物的前体。这可以是单体、单体的混合物、可聚合或可固化的低聚物、可聚合或可固化的低聚物与(一种或多种)单体的混合物、或聚合物与(一种或多种)单体的混合物,它们在25°C下为液体。优选地,所述液体具有小于1000Pa\*s、且更优选在0.5mPa\*s和1000Pa\*s之间的动态粘度。动态粘度的值是在 $1s^{-1}$ 的剪切速率下测定的。采用流变仪测量粘度。

[0250] 例如,液体组合物LC1可以选自用于制备乙烯基酯、不饱和聚酯或环氧树脂的组合物;或者它可以是例如苯乙烯类单体、或(甲基)丙烯酸类单体、或其混合物或包含所述单体的液体组合物。

[0251] 优选地,聚合组合物(PC1)占包含液体组合物LC1和聚合组合物(PC1)的组合物的0.5和50重量%之间。

[0252] 本发明还涉及根据本发明的聚合物粉末形式的聚合物组合物(PC1)作为聚合物中的抗冲改性剂的用途,以获得抗冲改性的聚合物组合物。优选地,所述聚合物是热固性聚合物或热塑性聚合物或其前体。

[0253] 在第一优选实施方案中,用于减少分散时间的方法包括以下步骤:

[0254] -提供热固性聚合物的前体或热塑性聚合物的单体,和

[0255] -使聚合物组合物(PC1)与所述前体接触。

[0256] 在第二优选实施方案中,用于减少分散时间的方法包括至少提供聚合物粉末形式的聚合物组合物(PC1)的步骤,其具有通过汞孔隙率法测得的至少1.2ml/g的总压入体积。

[0257] 第二优选实施方案中的方法还任选地包括提供热固性聚合物的前体或热塑性聚合物的单体的步骤。优选地,所述前体是液体。更优选地,所述前体在25°C的温度下具有在0.5mPas和1000Pa\*s之间的粘度。该粘度是动态粘度。

[0258] 在第二优选实施方案中,用于减少分散时间的方法还任选地包括使聚合物粉末形式的聚合物组合物(PC1)与所述前体接触的步骤。优选地,使在0.5重量份和100重量份之间的聚合物粉末形式的聚合物组合物(PC1)与100重量份的所述前体接触。

[0259] 聚合物组合物(PC2)可以是热固性聚合物或其前体,或热塑性聚合物。聚合物组合物PC2也可以是粘合剂,且更优选是结构粘合剂。

[0260] 评价方法

[0261] 玻璃化转变温度

[0262] 采用能够实现热机械分析的设备测量聚合物的玻璃化转变温度(Tg)。已经使用了由Rheometrics Company提供的RDAII“RHEOMETRICSDYNAMIC ANALYSER”。热机械分析精确测量样品的粘弹性随温度、应变或所施加的变形的变化。该装置在保持应变固定的情况下在受控的温度变化程序过程中连续记录样品变形。

[0263] 通过绘制随温度变化的弹性模量(G')、损耗模量和tanδ来获得结果。Tg是当tanδ的导数(derived)等于零时,在tanδ曲线中读取的最高温度值。

[0264] 分子量

[0265] 通过尺寸排阻色谱法(SEC)测量聚合物的质均分子量(Mw)。聚苯乙烯标准物用于校准。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,并且使用折射率检测器。

[0266] 粒度分析

[0267] 采用来自Malvern的Zetasizer使用动态光散射测量多级聚合后的初级颗粒的粒度。采用重均粒度(直径)作为结果。

[0268] 采用来自MALVERN的Malvern Mastersizer 3000采用激光衍射测量回收后的聚合物粉末的粒度。

[0269] 为了估测重均粉末粒度、粒度分布和细颗粒的比率,使用具有300mm透镜的Malvern Mastersizer 3000装置,测量范围为0.5-880μm。

[0270] 分散试验,将各个粉末的样品分散在液体组合物中。分散试验的结果以++符号至-符号给出。这表示粉末在液体组合物中分散的速度和容易程度。符号“-”表示分散不好,粉末在分散试验之后可能还出现分离,或者漂浮,或者下沉或其它相分离。符号“+”或“++”表示良好的即时分散或非常好的即时分散。在实施例中,单体甲基丙烯酸甲酯(MMA)被用作液体组合物。在25°C下,在含有99g的MMA的玻璃容器中加入1g的相应的粉末。在不搅拌的情况下,在60秒后观察混合物中的粉末是否分散。

[0271] 表观密度

[0272] 使用规范ISO 60:1977。将样品通过指定的漏斗倒入容量为100立方厘米的量筒中,用直尺除去多余的部分,并通过称重确定内容物的质量。

[0273] 粘度

[0274] 可以采用流变仪或粘度计容易地测量粘度。在25°C下测量动态粘度。如果液体具有牛顿流体行为,意为没有剪切稀化,则动态粘度与流变仪中的剪切作用或粘度计中的移动速度无关。如果液体组合物具有非牛顿流体行为,意为剪切稀化,则在25°C和1s<sup>-1</sup>的剪切速率下测量动态粘度。