(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 119855849 A
(43)申请公布日 2025.04.18

(21)申请号 202380065161.6
(22)申请日 2023.09.26
(30)优先权数据
63/411649 2022.09.30 US
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2025.03.11
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/US2023/033651 2023.09.26
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2024/072764 EN 2024.04.04
(71)申请人 罗门哈斯公司
地址 美国宾夕法尼亚州
(72)发明人 罗璞 A·E·埃文斯
(74)专利代理机构 北京泛华伟业知识产权代理有限公司 11280
专利代理师 徐舒
(51)Int.Cl.
C08F 285/00(2006.01)
C08L 51/00(2006.01)
C08F 6/22(2006.01)

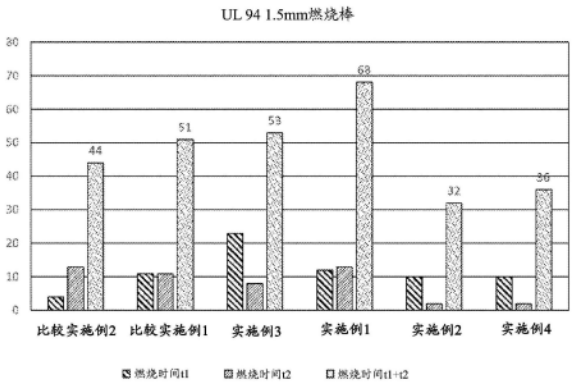
权利要求书2页 说明书11页 附图1页

(54)发明名称

用于制备阻燃丙烯酸粉末组合物的方法

(57)摘要

一种用于制备多阶段丙烯酸组合物的方法包括通过乳液聚合提供多阶段丙烯酸聚合物胶乳,其中该多阶段丙烯酸组合物包含第一阶段丙烯酸聚合物和最终阶段丙烯酸聚合物,该最终阶段丙烯酸聚合物在该第一阶段丙烯酸聚合物上或周围形成。该第一阶段丙烯酸聚合物和该最终阶段丙烯酸聚合物中的至少一者包含至少一种有机磷单体的结构单元。该多阶段丙烯酸聚合物通过凝结分离并干燥以形成粉末。



CN 119855849 A

1.一种用于制备多阶段丙烯酸组合物的方法,所述方法包括:

(i)通过乳液聚合提供多阶段丙烯酸聚合物胶乳,其中所述多阶段丙烯酸聚合物包含:

(a)第一阶段丙烯酸聚合物,和

(b)最终阶段丙烯酸聚合物,所述最终阶段丙烯酸聚合物在所述第一阶段丙烯酸聚合物上或周围形成;

其中所述第一阶段丙烯酸聚合物和所述最终阶段丙烯酸聚合物中的至少一者包含至少一种有机磷单体的结构单元;

(ii)通过凝结来分离所述多阶段丙烯酸聚合物;以及

(iii)干燥所述多阶段丙烯酸聚合物以形成粉末。

2.根据权利要求1所述的方法,其中基于所干燥的多阶段聚合物的重量,所述多阶段丙烯酸聚合物的所述粉末具有小于1重量%的水含量。

3.根据权利要求1或2所述的方法,其中所述第一阶段聚合物还包含一种或多种(甲基)丙烯酸烷基酯单体的结构单元,其中所述(甲基)丙烯酸烷基酯单体的烷基选自具有1个至12个碳原子的直链烷基基团和支链烷基基团。

4.根据权利要求3所述的方法,其中所述第一阶段聚合物包含至少一种单体的结构单元,所述至少一种单体选自丙烯酸丁酯、丙烯酸乙基己酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸丁酯和丙烯酸异辛酯。

5.根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中所述第一阶段聚合物包含至少一种单体的结构单元,所述至少一种单体选自二丙烯酸丁二醇酯、二甲基丙烯酸丁二醇酯、二丙烯酸乙二醇酯、二甲基丙烯酸乙二醇酯、二乙烯基苯、二丙烯酸二乙二醇酯、二甲基丙烯酸二乙二醇酯、马来酸二烯丙酯、甲基丙烯酸烯丙酯、邻苯二甲酸二烯丙酯、邻苯二甲酸三烯丙酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯。

6.根据前述权利要求中任一项所述的组合物,其中所述最终阶段丙烯酸聚合物包含一种或多种(甲基)丙烯酸芳基酯或(甲基)丙烯酸烷基酯单体的结构单元,其中所述(甲基)丙烯酸烷基酯单体的烷基选自具有1个至12个碳原子的直链烷基基团和支链烷基基团。

7.根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中所述第一阶段丙烯酸聚合物和第二阶段丙烯酸聚合物包含至少一种有机磷单体的结构单元,其中所述第一阶段丙烯酸聚合物中的所述至少一种有机磷单体与所述最终阶段丙烯酸聚合物中的所述至少一种有机磷单体是相同或不同的。

8.根据权利要求7所述的组合物,其中所述最终阶段丙烯酸聚合物包含一种或多种单体的结构单元,所述一种或多种单体选自丙烯酸丁酯、丙烯酸乙基己酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸环己酯、甲基丙烯酸环戊酯、甲基丙烯酸四氢呋喃酯和(甲基)丙烯酸苄酯。

9.根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中所述最终阶段丙烯酸聚合物中的所述至少一种有机磷单体为式$CH_2=C(R)—C(O)—O—(R'O)_n—P(O)(OH)_2$的化合物,其中R是H或$-CH_3$,R'是烷基,并且n在1至5的范围内。

10.根据权利要求9所述的方法,其中R是$-CH_3$,并且R'是包含1个至6个碳原子的烷基基团。

11.根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中基于所述多阶段聚合物的总重量,所

述第一阶段聚合物以70重量%至98重量%的量存在,并且基于所述多阶段聚合物的总重量,所述最终阶段聚合物以2重量%至30重量%的量存在。

12.根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中基于所述多阶段丙烯酸聚合物的总重量,所述至少一种有机磷单体以小于5重量%的量存在于所述多阶段丙烯酸聚合物中。

13.根据权利要求12所述的方法,其中基于所述多阶段丙烯酸聚合物的总重量,所述至少一种有机磷单体以小于3重量%的量存在于所述多阶段丙烯酸聚合物中。

13.根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中步骤(i)的所述乳液聚合在至少一种有机磷皂的存在下进行。

14.根据权利要求13所述的方法,其中所述至少一种有机磷皂包含聚氧化烯烷基苯基醚磷酸酯盐、聚氧化烯烷基醚磷酸酯盐、聚氧乙烯烷基苯基醚磷酸酯盐和聚氧乙烯烷基醚磷酸酯盐中的一种或多种。

15.根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中所述多阶段丙烯酸聚合物胶乳具有50nm至1微米的平均粒度。

用于制备阻燃丙烯酸粉末组合物的方法

技术领域

[0001] 本发明整体涉及一种用于制备可以用作抗冲改性剂的多阶段丙烯酸聚合物组合物的方法。该组合物在多阶段丙烯酸聚合物的至少一个阶段中含有有机磷单体。

背景技术

[0002] 丙烯酸抗冲改性剂通常以核-壳橡胶(CSR)的形式制备,该核-壳橡胶(CSR)具有用较硬的接枝壳覆盖的软丙烯酸核。核-壳橡胶丙烯酸抗冲改性剂通常通过常规乳液聚合制备并分离成粉末。

[0003] 丙烯酸抗冲改性剂可以用于多种热塑性塑料,包括聚碳酸酯(PC)。

[0004] 长期以来期望将阻燃部分、分子或原子引入丙烯酸抗冲改性剂中。然而,由于与引入此类阻燃部分、分子或原子相关联的困难,此类努力只取得有限的成功。

[0005] 美国专利11,254,990号公开了一种包含亚微米尺寸颗粒和微米尺寸聚合物珠粒的水性分散体的组合物,其中该聚合物颗粒或珠粒中的一种或两种用磷酸基团官能化。然而,该组合物是水性分散体而不是粉末。

[0006] 欧洲专利EP 2 235 077 B1号公开了一种水性组合物,该水性组合物包含乳液聚合物组合物,该乳液聚合物组合物含有含磷单体。

[0007] 美国专利7,820,754号公开了一种由单体混合物获得的水性聚聚合物组合物,该单体混合物包括至少一种烯键式不饱和单体,该至少一种烯键式不饱和单体携带选自磷酸酯、膦酸酯或次磷酸酯的至少一种第二官能度。

[0008] 美国专利7,803,858号公开了一种水性组合物,该水性组合物包含颜料颗粒、含有磷酸酯或膦酸酯基团的丙烯酸聚合物颗粒和含有焦磷酸酯键且具有不超过12%碳的至少一种化合物。

[0009] 这些现有技术尝试中的每一者都提供水性组合物而不是粉末。

[0010] 期望提供呈粉末形式的阻燃多阶段丙烯酸组合物。

发明内容

[0011] 本发明提供了一种用于制备多阶段丙烯酸组合物的方法,该方法包括通过乳液聚合提供多阶段丙烯酸聚合物胶乳,其中该多阶段丙烯酸聚合物包含第一阶段丙烯酸聚合物和最终阶段丙烯酸聚合物,该最终阶段丙烯酸聚合物在该第一阶段丙烯酸聚合物上或周围形成。该第一阶段丙烯酸聚合物和该最终阶段丙烯酸聚合物中的至少一者包含至少一种有机磷单体的结构单元。该多阶段丙烯酸聚合物通过凝结分离并干燥以形成粉末。

附图说明

[0012] 该图是示出根据本发明的实施方案的聚碳酸酯配制物在点火后的总燃烧时间的曲线图。

具体实施方式

[0013] 本发明人已经令人惊讶地发现,在多阶段丙烯酸聚合物的最终阶段中掺入有机磷单体可以改善丙烯酸聚合物的可燃性。此外,本发明人已经发现,当用于树脂(诸如聚碳酸酯)时,多阶段丙烯酸聚合物可以形成为粉末并提供所需的抗冲击性。

[0014] 如本文所用,术语“聚合物”是指通过聚合相同或不同类型的单体而制备的聚合化合物。通用术语“聚合物”包括术语“均聚物”、“共聚物”、“三元共聚物”和“树脂”。如本文所用,术语“结构单元”是指所述单体在聚合后的残余物。如本文所用,术语“(甲基)丙烯酸酯”是指丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯或其组合,并且术语“(甲基)丙烯酸”是指丙烯酸或甲基丙烯酸或其组合。如本文所用,术语“取代的”是指具有至少一个附接的化学基团,例如烷基基团、烯基基团、乙烯基基团、羟基基团、羧酸基团、其他官能团和它们的组合。

[0015] 如本文所用,术语“丙烯酸聚合物”是指其中大于50重量%的构成聚合物的结构单元包含(甲基)丙烯酸单体或(甲基)丙烯酸酯单体的聚合物。优选地,丙烯酸聚合物的至少60重量%的结构单元是(甲基)丙烯酸单体或(甲基)丙烯酸酯单体。更优选地,丙烯酸聚合物的至少70重量%的结构单元是(甲基)丙烯酸单体或(甲基)丙烯酸酯单体。甚至更优选地,丙烯酸聚合物的至少80重量%的结构单元是(甲基)丙烯酸单体或(甲基)丙烯酸酯单体。又更优选地,丙烯酸聚合物的至少90重量%的结构单元是(甲基)丙烯酸单体或(甲基)丙烯酸酯单体。

[0016] 如本文所用,术语“有机磷”是指含有磷的有机化合物。如本文所用,术语“磷酸根”是指由磷原子和氧原子构成的阴离子。包括正磷酸根(PO_4^{-3})、多磷酸根($P_nO_{3n+1}^{-(n+2)}$,其中n为2或更大)和偏磷酸根(具有式$P_mO_{3m}^{-m}$的环状阴离子,其中m为2或更大)。如本文所用,“碱性磷酸盐”是指碱金属阳离子与磷酸根阴离子的盐。碱性磷酸盐包括碱金属正磷酸盐、碱金属多磷酸盐和碱金属偏磷酸盐。碱性磷酸盐还包括磷酸的部分中和的盐,包括例如正磷酸的部分中和的盐,诸如例如磷酸二氢钠和磷酸氢二钠。

[0017] 如本文所用,术语“多阶段聚合物”是指通过形成(即,聚合)称为“第一阶段”或“第一阶段聚合物”的第一聚合物,并且然后在第一阶段的存在下,在第一阶段上或周围形成称为“第二阶段”或“第二阶段聚合物”的第二聚合物(其可以是中间阶段或最终阶段)而制备的聚合物。多阶段聚合物具有至少第一阶段和最终阶段,以及在第一阶段和最终阶段之间形成的任选的中间阶段。每个中间阶段在由紧接在该中间阶段之前的阶段的聚合产生的聚合物的存在下形成。在其中每个后续阶段在从先前阶段剩余的颗粒中的每个颗粒周围形成部分或完整的壳的此类实施方案中,所得的多阶段聚合物被称为“核/壳”聚合物,其中第一阶段聚合物构成核,并且每个后续阶段在先前阶段上构成壳,其中最终阶段形成最外侧的壳。

[0018] 如本文所用,术语“重均分子量”或“M_w”是指如通过凝胶渗透色谱法(“GPC”),对于丙烯酸类聚合物根据ASTM D5296-11(2011)针对聚苯乙烯校准标准并且使用四氢呋喃(“THF”)作为流动相和稀释剂测量的聚合物的重均分子量。如本文所用,术语“聚合物的重量”意指聚合物的干重量。

[0019] 如本文所用,术语“玻璃化转变温度”或“T_g”是指玻璃态聚合物将经历聚合物链的链段运动的温度或高于该温度的温度。共聚物的玻璃化转变温度可以通过Fox方程(《美国物理学会通报(Bulletin of the American Physical Society)》,1(3)Page 123(1956))

如下估算：

[0020] $1/T_g = w_1/T_{g(1)} + w_2/T_{g(2)}$

[0021] 对于共聚物，w_1和w_2是指两种共聚单体的重量分数，并且$T_{g(1)}$和$T_{g(2)}$是指由这些单体制备的两种对应均聚物的玻璃化转变温度。对于含有三种或更多种单体的聚合物，添加了附加项($w_n/T_{g(n)}$)。均聚物的玻璃化转变温度可以例如见于由J.Brandrup和E.H.Immergut编辑的“《聚合物手册(Polymer Handbook)》”，国际科学出版社(Interscience Publishers)。聚合物的T_g也可以通过各种技术(包括例如差示扫描量热法(“DSC”))测量。如本文所用，短语“计算的T_g”应意指通过Fox方程计算的玻璃化转变温度。在测量多阶段聚合物的T_g时，可以观察到多于一个T_g。针对多阶段聚合物的一个阶段所观察到的T_g可以与形成该阶段的聚合物所特有的T_g(即，如果形成该阶段的聚合物被形成并且与其他阶段分离地测量，则将观察到的T_g)相同。当称单体具有特定的T_g时，其是指由该单体制成的均聚物具有该T_g。

[0022] 如本文所用，当陈述“聚合物组合物几乎不含或不含”某种物质时，其意指聚合物组合物不含该物质，或者如果该物质中的任一种存在于本发明组合物中，则基于聚合物组合物的重量，该物质的量为1重量％或更少。在本文中描述为“几乎不具有或没有”某种物质的实施方案中，设想了其中没有该某种物质的实施方案。

[0023] 本发明的聚合物组合物含有通过水性乳液聚合制备的多阶段丙烯酸聚合物。在水性乳液聚合中，水形成其中发生聚合的连续介质。水可以与或可以不与能够与水混溶或溶解于水中的一种或多种另外的化合物混合。基于连续介质的重量，连续介质可以含有30重量％或更多的水、或50重量％或更多的水、或75重量％或更多的水、或90重量％或更多的水。

[0024] 乳液聚合涉及一种或多种引发剂的存在。引发剂是形成一个或多个可以引发聚合过程的自由基的化合物。引发剂通常是水溶性的。一些合适的引发剂在加热时形成一个或多个自由基。一些合适的引发剂是氧化剂，并且当与一种或多种还原剂混合时、或当加热时、或它们的组合时形成一个或多个自由基。当暴露于辐射(诸如例如紫外线辐射或电子束辐射)时，一些合适的引发剂形成一个或多个自由基。合适引发剂的组合也是合适的。

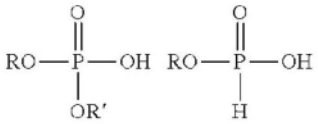
[0025] 优选地，多阶段丙烯酸聚合物通过乳液聚合形成胶乳来制备。胶乳优选地具有例如50nm或更高、或100nm或更高的平均粒度。胶乳优选地具有例如小于1微米、或小于800nm、或小于600nm的平均粒度。

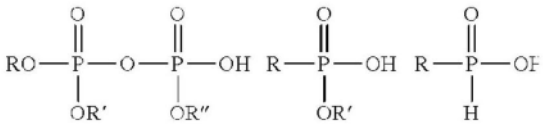
[0026] 乳液聚合可以任选地使用包含阴离子磷酸酯表面活性剂的至少一种有机磷皂。每种阴离子磷酸酯表面活性剂具有与其缔合的阳离子，形成磷酸酯表面活性剂的碱金属盐，包括例如烷基磷酸酯盐和烷基芳基磷酸酯盐。合适的阳离子包括例如铵、碱金属阳离子和它们的混合物。合适的磷酸酯表面活性剂的碱金属盐包括例如聚氧化烯烷基苯基醚磷酸酯盐、聚氧化烯烷基醚磷酸酯盐、聚氧乙烯烷基苯基醚磷酸酯盐和聚氧乙烯烷基醚磷酸酯盐。磷酸酯表面活性剂的碱金属盐可以包括聚氧乙烯烷基醚磷酸酯盐。多阶段聚合物的乳液聚合中存在的磷酸酯表面活性剂的重量可以在例如0.5重量％或更多、优选地1.0重量％或更多、并且更优选地1.5重量％或更多的范围内，如通过基于添加到聚合中的总单体重量的磷酸酯表面活性剂的重量所表征的。当存在于多阶段丙烯酸聚合物的乳液聚合中时，磷酸酯表面活性剂的重量可以在例如5重量％或更小、优选地4重量％或更小、并且更优选地3重

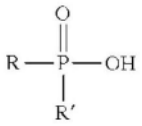
量%或更小的范围内,如通过基于添加到聚合中的总单体重量的磷酸酯表面活性剂的重量所表征的。还可以将除上述阴离子磷酸酯表面活性剂之外的一种或多种阴离子表面活性剂用于乳液聚合中。合适的另外的阴离子表面活性剂包括例如羧酸盐、磺基琥珀酸盐、磺酸盐和硫酸盐。

[0027] 本发明的多阶段丙烯酸聚合物包含第一阶段丙烯酸聚合物和最终阶段丙烯酸聚合物,该最终阶段丙烯酸聚合物在该第一阶段丙烯酸聚合物上或周围形成,其中该第一阶段丙烯酸聚合物和该最终阶段丙烯酸聚合物中的至少一者含有至少一种有机磷单体的结构单元。

[0028] 如本文所用,术语“有机磷单体”是指含磷单体。有机磷单体可以呈酸形式或呈磷酸基团的盐的形式。有机磷单体的示例包括:



[0029] 



[0030] 其中R是含有丙烯酰氧基、甲基丙烯酰氧基或乙烯基基团的有机基团,并且R’和R”独立地选自H和第二有机基团。第二有机基团可以是饱和的或不饱和的。合适的有机磷单体包括磷酸二氢酯官能单体,诸如醇的磷酸二氢酯,其中醇还含有可聚合的乙烯基或烯基基团,诸如磷酸烯丙酯、双(羟基-甲基)富马酸酸或衣康酸的单磷酸酯或二磷酸酯、(甲基)丙烯酸酯的衍生物,诸如例如(甲基)丙烯酸羟烷基酯(包括(甲基)丙烯酸2-羟乙酯、(甲基)丙烯酸3-羟丙酯等)的磷酸酯。

[0031] 其他合适的有机磷单体包括$CH_2=C(R)—C(O)—O—(R'O)_n—P(O)(OH)_2$,其中R=H或-$CH_3$,R’=烷基,并且n=1至5,诸如可从苏威公司(Solvay)获得的甲基丙烯酸酯SIPOMER™PAM-100、SIPOMER™PAM-200、SIPOMER™PAM-400、SIPOMER™PAM-600和丙烯酸酯SIPOMER™PAM-300。

[0032] 其他合适的有机磷单体是公开于WO 99/25780 A1中的膦酸酯官能单体,并且包括乙烯基膦酸、烯丙基膦酸、2-丙烯酰胺基-2-甲基丙烷膦酸、α-膦酰基苯乙烯、2-甲基丙烯酰胺基-2-甲基丙烷膦酸。进一步合适的有机磷单体是公开于美国专利4,733,005号中的1,2-烯键式不饱和(羟基)氧膦基烷基(甲基)丙烯酸酯单体,并且包括(羟基)氧膦基甲基丙烯酸甲酯。

[0033] 优选地,有机磷单体包括至少一种式$CH_2=C(R)—C(O)—O—(R'O)_n—P(O)(OH)_2$的化合物。更优选地,R是-$CH_3$,R’是包括1个至6个碳原子的烷基基团,并且n=1。

[0034] 基于该阶段中的丙烯酸聚合物的总重量,第一阶段丙烯酸聚合物和最终阶段丙烯酸聚合物中的至少一者可以含有0.25重量%或更多、或0.5重量%或更多的量的至少一种

有机磷单体的结构单元。基于该阶段中的丙烯酸聚合物的总重量,第一阶段丙烯酸聚合物和最终阶段丙烯酸聚合物中的至少一者可以含有5重量%或更少、4重量%或更少、3重量%或更少、2.5重量%或更少、或2.0重量%或更少的量的衍生自至少一种有机磷单体的聚合单元。优选地,基于相应阶段中的丙烯酸聚合物的总重量,第一阶段丙烯酸聚合物、最终阶段丙烯酸聚合物或两者含有在0.25重量%至小于5重量%范围内的量的至少一种有机磷单体的结构单元。更优选地,基于相应阶段中的丙烯酸聚合物的总重量,第一阶段丙烯酸聚合物、最终阶段丙烯酸聚合物或两者含有在0.5重量%至3重量%范围内的量的至少一种有机磷单体的结构单元。

[0035] 第一阶段丙烯酸聚合物包含一种或多种取代或未取代的(甲基)丙烯酸酯单体的结构单元。优选地,第一阶段聚合物包含一种或多种(甲基)丙烯酸烷基酯单体的结构单元,其中(甲基)丙烯酸烷基酯单体的烷基选自具有1个至12个碳原子的直链烷基基团和支链烷基基团。更优选地,第一阶段包含至少一种单体的结构单元,该至少一种单体选自丙烯酸丁酯、丙烯酸乙基己酯(例如,丙烯酸2-乙基己酯)、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸丁酯和丙烯酸异辛酯。甚至更优选地,第一阶段包含至少一种单体的结构单元,该至少一种单体选自丙烯酸丁酯和丙烯酸乙基己酯。

[0036] 第一阶段丙烯酸聚合物可以在交联或接枝连接单体的存在下聚合。可用于第一阶段丙烯酸聚合物的交联和/或接枝连接单体的示例包括但不限于二丙烯酸丁二醇酯、二甲基丙烯酸丁二醇酯、二丙烯酸乙二醇酯、二甲基丙烯酸乙二醇酯、二乙烯基苯、二丙烯酸二乙二醇酯、二甲基丙烯酸二乙二醇酯、马来酸二烯丙酯、甲基丙烯酸烯丙酯、邻苯二甲酸二烯丙酯、邻苯二甲酸三烯丙酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯。优选地,第一阶段丙烯酸聚合物包含甲基丙烯酸烯丙酯的结构单元。当存在时,基于第一阶段丙烯酸聚合物的总重量,第一阶段聚合物可以包含0.1重量%至10重量%的量的交联或接枝连接单体的结构单元。优选地,基于第一阶段丙烯酸聚合物的总重量,第一阶段聚合物包含0.2重量%至5重量%的量的交联或接枝连接单体的结构单元。

[0037] 优选地,第一阶段聚合物具有40℃或更低、20℃或更低、0℃或更低、-20℃或更低、或-35℃或更低、或-50℃或更低的T_g。第一阶段聚合物优选地具有-150℃或更高、或-100℃或更高的T_g。

[0038] 基于多阶段聚合物的总重量,多阶段聚合物可以含有例如70重量%或更多、或80重量%或更多、或90重量%或更多的量的第一阶段聚合物。基于多阶段聚合物的总重量,多阶段聚合物可以含有98重量%或更少、或95重量%或更少的量的第一阶段聚合物。

[0039] 第一阶段丙烯酸聚合物还可以包含衍生自至少一种有机磷单体的聚合单元。

[0040] 当存在时,基于第一阶段聚合物的总重量,第一阶段聚合物中的衍生自至少一种有机磷单体的聚合单元可以以0.25重量%或更多、或0.5重量%或更多的量的存在。基于第一阶段聚合物的总重量,第一阶段可以含有5重量%或更少、4重量%或更少、3重量%或更少、2重量%或更少、或1重量%或更少的量的衍生自至少一种有机磷单体的聚合单元。

[0041] 最终阶段在第一阶段丙烯酸聚合物上或周围形成,或者直接在第一阶段丙烯酸聚合物上或周围形成,或者通过在中间阶段上形成最终阶段而间接形成。优选地,最终阶段丙烯酸聚合物经由用于形成第一阶段丙烯酸聚合物的接枝连接剂接枝到第一阶段丙烯酸聚合物。

[0042] 最终阶段丙烯酸聚合物优选地包含一种或多种(甲基)丙烯酸芳基酯或(甲基)丙烯酸烷基酯单体的结构单元,其中(甲基)丙烯酸烷基酯单体的烷基选自具有1个至12个碳原子的直链烷基基团和支链烷基基团。优选地,最终阶段丙烯酸聚合物包含一种或多种单体的结构单元,该一种或多种单体选自丙烯酸丁酯、丙烯酸乙基己酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸环己酯、甲基丙烯酸环戊酯、甲基丙烯酸四氢呋喃酯和(甲基)丙烯酸苄酯。更优选地,最终阶段丙烯酸聚合物包含甲基丙烯酸甲酯的结构单元。

[0043] 最终阶段丙烯酸聚合物还可包含一种或多种取代或未取代的苯乙烯的结构单元。合适的取代的苯乙烯包括例如α-烷基苯乙烯(例如,α-甲基苯乙烯)。当存在时,一种或多种取代或未取代的苯乙烯的结构单元可以占最终阶段丙烯酸聚合物总重量的至多40重量%。例如,一种或多种取代或未取代的苯乙烯的结构单元可以占最终阶段丙烯酸聚合物总重量的5重量%、10重量%、20重量%、30重量%或40重量%。

[0044] 最终阶段丙烯酸聚合物还可以包含衍生自至少一种有机磷单体的聚合单元。

[0045] 当存在时,基于最终阶段聚合物的总重量,最终阶段聚合物中的衍生自至少一种有机磷单体的聚合单元可以以0.25重量%或更多、或0.5重量%或更多的量的存在。基于最终阶段聚合物的总重量,最终阶段可以含有5重量%或更少、4重量%或更少、3重量%或更少、2重量%或更少、或1重量%或更少的量的衍生自至少一种有机磷单体的聚合单元。

[0046] 当第一阶段丙烯酸聚合物和最终阶段丙烯酸聚合物两者都包含至少一种有机磷单体时,第一阶段丙烯酸聚合物中的至少一种有机磷单体可以与最终阶段丙烯酸聚合物中的至少一种有机磷单体相同或不同。优选地,第一阶段丙烯酸聚合物的至少一种有机磷单体和最终阶段丙烯酸聚合物的至少一种有机磷单体是相同的。在不希望受理论的束缚的情况下,据信在第一阶段丙烯酸聚合物和最终阶段丙烯酸聚合物两者中掺入有机磷单体可以进一步改善可燃性。

[0047] 最终阶段聚合物可以具有50℃或更高、或90℃或更高的T_g。最终阶段聚合物可以具有200℃或更低、或150℃或更低的T_g。

[0048] 基于多阶段聚合物的总重量,多阶段聚合物可以含有例如2重量%或更多、或10重量%或更多、或20重量%或更多的量的最终阶段聚合物。基于多阶段聚合物的总重量,多阶段聚合物可以含有例如50重量%或更少、或25重量%或更少、或10重量%或更少的量的最终阶段聚合物。

[0049] 优选地,基于最终阶段聚合物的总重量,最终阶段聚合物含有50重量%或更高、或75重量%或更高、或90重量%或更高的量的衍生自具有50℃或更高的T_g的单体的聚合单元。

[0050] 第一阶段聚合物与最终阶段聚合物的重量比可以在例如0.1:1或更高、或0.2:1或更高、或0.4:1或更高、或1:1或更高、或1.5:1或更高、或3:1或更高、或4:1或更高的范围内。第一阶段聚合物与最终阶段聚合物的重量比可以在例如50:1或更低、或25:1或更低、或20:1或更低的范围内。

[0051] 多阶段聚合物可以含有一种或多种中间阶段聚合物。基于多阶段聚合物的总重量,中间阶段聚合物的总量可以以1重量%或更多、或2重量%或更多、或5重量%或更多、或10重量%或更多的量存在。基于多阶段聚合物的总重量,中间阶段聚合物的总量可以以60

重量%或更少、或2重量%或更少、或5重量%或更少、或10重量%或更少的量存在。与多阶段聚合物中的最终阶段聚合物一样,一种或多种中间阶段聚合物也可以包含衍生自一种或多种有机磷单体的聚合单元。

[0052] 在本发明的方法中,多阶段聚合物胶乳可以通过凝结或喷雾干燥来分离以形成粉末。优选地,多阶段聚合物胶乳通过凝结来分离。

[0053] 当存在时,有机磷皂可以在凝结时保留在多阶段聚合物的表面上。合适的凝结方法包括例如用二价阳离子凝结。

[0054] 合适的二价阳离子包括例如二价金属阳离子和碱土金属阳离子。合适的二价阳离子包括例如钙(+2)、钴(+2)、铜(+2)、铁(+2)、镁(+2)、锌(+2)和它们的混合物。优选地,多价阳离子选自钙(+2)和镁(+2)。更优选地,存在的每种二价阳离子是钙(+2)或镁(+2)或它们的混合物。甚至更优选地,二价阳离子包括钙(+2)。基于多阶段聚合物的干重量,二价阳离子按重量计可以例如以10ppm或更多、或30ppm或更多、或100ppm或更多的量存在。基于多阶段聚合物的干重量,二价阳离子可以例如以3重量%或更少、或1重量%或更少、或0.3重量%或更少的量存在。

[0055] 优选地,存在于组合物中的大部分或全部二价阳离子是水不溶性磷酸盐的形式。基于组合物中存在的二价阳离子的总摩尔数,以水不溶性磷酸盐形式存在的二价阳离子的摩尔量可以为例如80%或更多、或90%或更多、或95%或更多、或98%或更多、或100%。

[0056] 优选地,通过以下操作中的一个或多个操作从分离的聚合物中去除与分离的聚合物一起保留的大部分或全部的水:过滤(包括例如真空过滤)和/或离心。分离的聚合物可以任选地用水洗涤一次或多次。凝结的聚合物是复杂的结构,并且已知水不能容易地接触凝结的聚合物的每个部分。虽然不希望受理论的束缚,但经考虑将留下显著量的二价阳离子和残余有机磷皂。因此,基于多阶段聚合物的干重量,本发明的组合物可以含有50ppm或更多、或100ppm或更多、或500ppm或更多的量的有机磷皂。基于多阶段聚合物的干重量,本发明的组合物可以含有10,000ppm或更少、或7,500ppm或更少、或5,000ppm或更少的量的有机磷皂。

[0057] 优选地,基于干燥的多阶段聚合物的重量,干燥的多阶段聚合物具有小于1.0重量%的水含量。

[0058] 本发明的聚合物组合物还可以包含稳定剂。合适的稳定剂包括例如自由基清除剂、过氧化物分解剂和金属钝化剂。合适的自由基清除剂包括例如受阻酚(例如,具有附接到与羟基基团所附接的碳原子相邻的芳香族环的每个碳原子上的叔丁基基团的那些受阻酚)、仲芳香族胺、受阻胺、羟胺和苯并呋喃酮。合适的过氧化物分解剂包括例如有机硫化物(例如,二价硫化合物,例如硫代二丙酸的酯)、亚磷酸(H_3PO_3)的酯和羟基胺。合适的金属钝化剂包括例如螯合剂(例如,乙二胺四乙酸)。

[0059] 如上所述,本发明的一个方面利用本文所述的聚合物组合物作为含有多阶段聚合物组合物和基质树脂的基质树脂组合物中的抗冲改性剂。在将多阶段丙烯酸聚合物粉末和基质树脂的混合物混合并熔融并形成固体物品之后,该物品的抗冲击性将比由未与多阶段聚合物混合的基质树脂制成的相同固体物品更好。多阶段聚合物可以以固体形式(例如,粒料或粉末或它们的混合物)提供。基质树脂也可以以固体形式(例如,粒料或粉末或它们的混合物)提供。固体多阶段丙烯酸聚合物粉末可以与固体基质树脂在室温(20℃)或升高的

温度(例如,30℃至90℃)下混合。另选地,固体多阶段丙烯酸聚合物粉末可以与熔融的基质树脂混合,例如在挤出机或其他熔融混合器中混合。还可以将固体多阶段丙烯酸聚合物粉末与固体基质树脂混合,然后可以将固体混合物充分加热以使基质树脂熔融,并且可以例如在挤出机或其他熔融加工装置中进一步混合该混合物。

[0060] 基质树脂与本发明的多阶段丙烯酸聚合物粉末的重量比可以在例如1:1或更高、或1.1:1或更高、或2.3:1或更高、或4:1或更高、或9:1或更高、或19:1或更高、或49:1或更高、或99:1或更高的范围内。

[0061] 合适的基质树脂包括例如聚烯烃、聚苯乙烯、苯乙烯共聚物、聚氯乙烯、聚(乙酸乙烯酯)、丙烯酸聚合物、聚醚、聚酯、聚碳酸酯、聚氨酯和聚酰胺。优选地,基质树脂含有至少一种聚碳酸酯。合适的聚碳酸酯包括例如衍生自双酚A(“BPA”)的聚合单元的均聚物,以及包含BPA的聚合单元以及一种或多种其他聚合单元的共聚物。

[0062] 基质树脂可以含有至少一种聚酯。合适的聚酯包括例如聚对苯二甲酸乙二醇酯和聚对苯二甲酸丁二醇酯。

[0063] 基质树脂可以含有聚合物的共混物。合适的聚合物共混物包括例如聚碳酸酯和苯乙烯树脂的共混物,以及聚碳酸酯和聚酯的共混物。合适的苯乙烯树脂包含例如聚苯乙烯和苯乙烯与其他单体的共聚物,例如丙烯腈/丁二烯/苯乙烯(“ABS”)树脂。

[0064] 含有多阶段丙烯酸聚合物和基质树脂的基质树脂组合物可以含有一种或多种添加到混合物中的另外的材料。在形成所有材料的最终混合物之前,可以将任何一种或多种此类另外的材料添加到多阶段聚合物或基质树脂中。当基质树脂呈固体形式或熔融形式时,可以将另外的材料中的每种材料(如果使用的话)添加(单独或彼此组合和/或与多阶段聚合物组合)到基质树脂中。合适的另外的材料包括例如染料、着色剂、颜料、炭黑、填料、纤维、润滑剂(例如,褐煤蜡)、阻燃剂(例如,硼酸盐、三氧化锑或钼酸盐)和不是本发明的多阶段聚合物的其他抗冲改性剂。

[0065] 基质树脂组合物可以用于例如通过薄膜吹塑、型材挤出、模塑、其他方法或它们的组合来形成有用的制品。模塑方法包括例如吹塑、注塑、压塑、其他模塑方法和它们的组合。

[0066] 本发明的多阶段聚合物可以提供基质树脂组合物的可燃性的显著改善。

[0067] 现在将在以下实施例中详细地描述本发明的一些实施方案。

[0068] 实施例

[0069] 多阶段丙烯酸聚合物的制备

[0070] 向配备有机械搅拌器、温度计、冷凝器和电加热套的5升4颈圆底烧瓶中加入1873g去离子水、1.5g焦磷酸四钠和0.2g烷基二苯醚二磺酸盐。用氮气吹扫反应器内容物,并在搅拌下将其加热至45℃。在单独的容器中,将91g丙烯酸丁酯、30g丙烯酸2-乙基己酯和1g甲基丙烯酸烯丙酯混合。然后将单体混合物作为一次射出添加到釜中。然后立即添加0.3g叔丁基过氧化氢和0.25g甲醛次硫酸氢钠。保持反应内容物直至反应放热完成,之后使反应内容物达到50℃并添加由91g丙烯酸丁酯、30g丙烯酸2-乙基己酯和1g甲基丙烯酸烯丙酯组成的混合物,随后添加0.1g叔丁基过氧化氢和0.1g甲醛次硫酸氢钠。保持反应内容物直到反应放热完成,然后将2.0g烷基二苯醚二磺酸盐添加到反应器中,之后使反应内容物再次达到50℃。然后添加由327g丙烯酸丁酯、109g丙烯酸2-乙基己酯和3g甲基丙烯酸烯丙酯组成的混合物,随后添加0.3g叔丁基过氧化氢和0.3g甲醛次硫酸氢钠。保持反应内容物直到反应

放热完成,然后将4.0g烷基二苯醚二磺酸盐添加到反应器中,并且使反应内容物再次达到50℃。然后添加由327g丙烯酸丁酯、109g丙烯酸2-乙基己酯和3g甲基丙烯酸烯丙酯组成的混合物,随后添加0.3g叔丁基过氧化氢和0.3g甲醛次硫酸氢钠。保持反应内容物直至反应放热完成,然后添加由0.1g叔丁基过氧化氢和0.1g甲醛次硫酸氢钠组成的氧化还原对,随后添加1.3g烷基二苯醚二磺酸盐并保持20分钟的持续时间。使反应内容物再次达到50℃,然后向反应器中添加97g甲基丙烯酸甲酯,随后添加0.3g叔丁基过氧化氢和0.3g甲醛次硫酸氢钠。放热完成后,将反应内容物保持10分钟。在保持之后,将该批料冷却至40℃,然后在表征乳液并发现其具有308nm的粒度和34.9%的固体时进行包装。

[0071] 对于其中将磷酸酯单体(SIPOMER™PAM-600,甲基丙烯酸磷酸乙酯)添加到核的实施例,在第3次单体混合物添加和第4次单体混合物添加中的每一者中使用一半的进料,并且基于活性物用有机磷皂代替烷基二苯醚二磺酸盐。在其中将磷酸酯单体添加到壳中的实施例中,进料代替相应量的甲基丙烯酸甲酯。

[0072] 使用根据下表1的组合物制备对照样品(比较实施例1)和本发明的样品(实施例1至4),其中值以第一阶段丙烯酸聚合物中单体的重量%提供。

[0073] 多阶段丙烯酸聚合物的凝结

[0074] 抗氧化剂乳液的制备

[0075] 向250ml塑料容器中添加1.5g Dowfax 2A1(25%)、12.7g Irganox 1076和70.9g去离子水。将混合物加热至60℃并且以10,000rpm均质化5分钟。

[0076] 乳液制备

[0077] 向1升瓶中添加用85.1g去离子水稀释至30% TS的481.6g乳液(CP7605-“第1比较实施例”,EXL-2390对照),并在水浴中加热至51℃。一旦达到目标温度,就添加34.2g上文所列出的抗氧化剂乳液并且充分混合。将乳液储存在51℃下直到准备凝结为止。

[0078] 凝结

[0079] 向3升烧杯中添加4.76g氯化钙粉末和1133.3g去离子水。在以350rpm的搅拌下将烧杯内容物加热至51℃。当内容物达到51℃时,在45秒至60秒内将上述预加热的乳液缓慢添加到烧杯中。这导致混合物相分离成水相和固体聚合物相。添加79.3g 10%氯化钙水溶液以完成凝结。一分钟后将30.6g K-120(稀释至10% TS)缓慢添加到烧杯中。然后将混合物加热至81℃并且在81℃下保持30分钟。保持后,将混合物冷却,脱水,并在布氏漏斗中洗涤。用去离子水洗涤样品直到滤液电导率低于30μS/m,然后脱水。脱水后,用磷酸盐喷雾处理所得湿滤饼。磷酸盐喷雾由0.9g 6%的磷酸二氢钠溶液和7.43g 20%的磷酸二钠溶液组成。将样品在真空烘箱中在65℃下干燥过夜。在Malvern Mastersizer 2000上测量粉末的粒度。

[0080] 在其他实施例中,修改上述方法以掺入添加的附加组分。

[0081] 表1

[0082]

	比较实施例1（重量%）	实施例1（重量%）	实施例2（重量%）	实施例3（重量%）	实施例4（重量%）
第一阶段：					
丙烯酸丁酯	74.5	73.5	72.5	74.5	72.5
丙烯酸2-乙基己酯	24.8	24.8	24.8	24.8	24.8
甲基丙烯酸烯丙酯	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
PAM-600	0	1	2	0	2
最终阶段：					
甲基丙烯酸甲酯	100	100	100	98	98
PAM-600	0	0	0	2	2

[0083] 比较实施例2

[0084] 比较聚合物组合物M732的制备

[0085] 将本发明的多阶段丙烯酸聚合物粉末与市售的具有阻燃性能的抗冲改性剂(由株式会社钟化(Kaneka Corporation)制造的产品名称M-732)进行比较。M-732的橡胶成分是聚丁二烯并且是核/壳型的甲基丙烯酸酯-丁二烯-苯乙烯共聚物。

[0086] 聚碳酸酯配制物

[0087] 用比较实施例1和实施例1至4的多阶段丙烯酸聚合物粉末(AIM)以及比较实施例2的M732粉末(MBS)制备聚碳酸酯配制物。将根据表1的配制物在挤出机中配混以产生用于注塑的粒料。

[0088] 表2

[0089]

配制物	描述	负载水平
PC（LEXAN 141）	MFI 10g/10min	至多100%
MBS/AIM	抗冲改性剂	2.5%
全氟磺酸盐	阻燃剂	0.1%
抗滴落剂	PTFE 50% MB	0.50%
Irganox 1076	BASF AO	0.10%
Irgafos 168	BASF AO	0.10%

[0090] PC Lexan 141:来自沙特基础工业公司(SABIC)的聚碳酸酯

[0091] AIM/MBS:实施例1至4以及比较实施例1的AIM粉末或比较实施例2的M732粉末

[0092] FR-2025a:来自3M的100％全氟丁烷磺酸钾

[0093] IRGANOX®1076和IRGANOX®168:来自巴斯夫公司(BASF)的抗氧化剂

[0094] 将聚碳酸酯配制物注塑以形成双端门控的1.5mm ASTM燃烧棒,以供使用UL 94可燃性测试方法进行可燃性测试。注塑条件在下表3中示出。

[0095] 表3

[0096]

机筒温度（区1、2、3、4，喷嘴）	°F	525直线型分布
模具温度	°F	120
保持时间	s	6
保持压力	psi	17500
冷却时间	s	18
背压	psi	1000
螺杆速度	rpm	25
注射速度	立方厘米/秒	65
垫层	cc	11
转移	cc	13
射出量	cc	36
回吸	cc	1

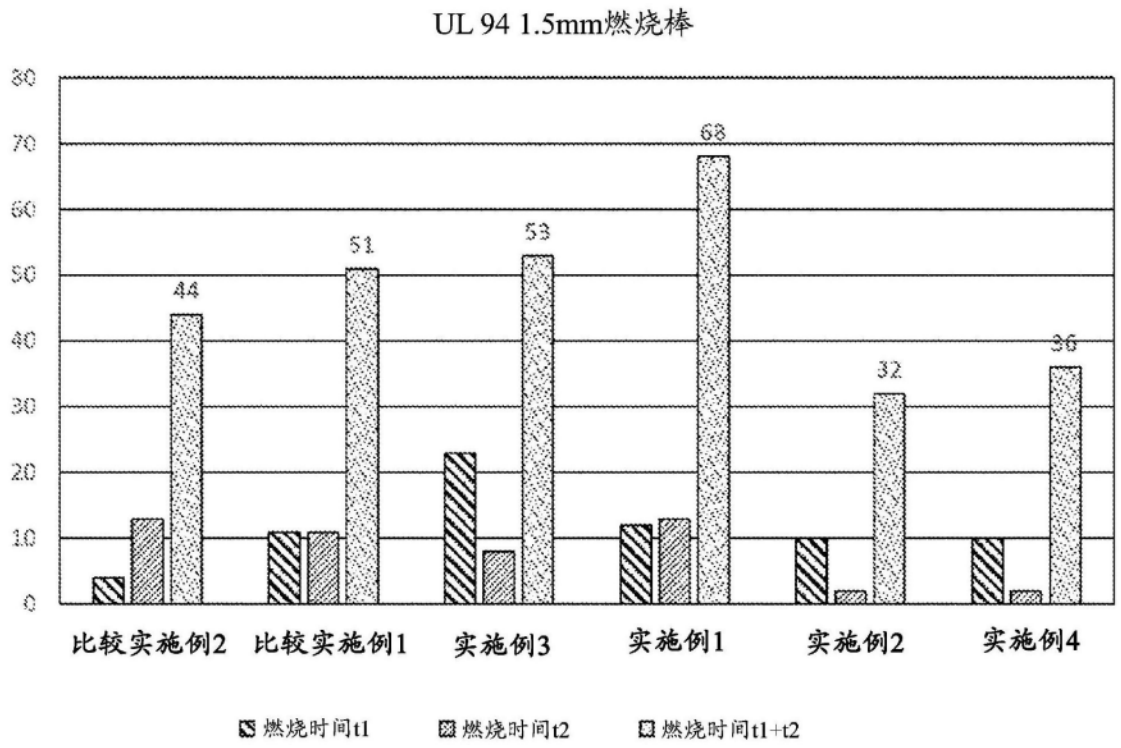
[0097] UL 94测试的结果在图1的曲线图中示出，其示出了5个棒在点火后的总燃烧时间。从图1中的曲线图可以看出，实施例1至4的多阶段丙烯酸粉末配制物在UL 94测试中表现良好，其中每个样品评分为V-1等级或更好。实施例2和4在UL 94测试中将可燃性评分为V-0等级，这是对比较实施例1的改进，并且与比较实施例2相比具有显著更好的t2和t1+t2燃烧时间。

[0098] 悬臂梁缺口冲击结果示出于下表4中。如表4所示，本发明实施例的冲击强度显示出优于比较实施例2的改进。

[0099] 表4

[0100]

样品ID	UL	冲击强度[Ft-lbf/in]			粒度合成（nm）
		-20℃	0℃	RT	
比较实施例1	V-1	11.37	14.41	15.95	308
实施例1	V-1	10.02	15.3	15.22	165
实施例2	**V-0**	2.71	10.14	15.33	253
实施例3	V-1	8.30	14.46	14.74	168
实施例4	**V-0**	2.40	3.33	14.40	240
比较实施例2	V-0	2.73	5.14	13.23	-


UL 94 1.5mm燃烧棒
80
70
60
50
40
30
20
10
0
44
51
53
68
32
36
比较实施例2
比较实施例1
实施例3
实施例1
实施例2
实施例4
燃烧时间t1
燃烧时间t2
燃烧时间t1+t2