

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C08J 3/09 (2006.01)
C08L 21/00 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200480027909.0

[45] 授权公告日 2009年8月19日

[11] 授权公告号 CN 100528939C

[22] 申请日 2004.9.23

[21] 申请号 200480027909.0

[30] 优先权

[32] 2003.9.27 [33] DE [31] 10344975.2

[86] 国际申请 PCT/EP2004/052290 2004.9.23

[87] 国际公布 WO2005/030843 德 2005.4.7

[85] 进入国家阶段日期 2006.3.27

[73] 专利权人 莱茵化学莱茵瑙有限公司

地址 德国曼海姆

共同专利权人 兰爱克谢斯德国有限责任公司

[72] 发明人 T·齐泽尔 T·弗吕 P·加尔达
W·奥布雷希特

[56] 参考文献

US2002/0049282A1 2002.4.25

CN1272509A 2000.11.8

JP2-170848A 1990.7.2

US4749506A 1988.6.7

EP0859015A2 1998.8.19

审查员 叶楠

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 庞立志 李连涛

权利要求书 3 页 说明书 35 页 附图 3 页

[54] 发明名称

在不可交联的有机介质中的微粒凝胶

[57] 摘要

本发明涉及含有特定的不可交联的介质和至少一种微粒凝胶的组合物。本发明还涉及生产所述组合物的方法,该组合物的用途以及由此制备的含微粒凝胶的聚合物、橡胶、润滑剂、涂料等。

1、组合物，其包含至少一种在 120℃ 的温度粘度低于 30,000mPas 的不可交联的有机介质 (A) 和至少一种微粒凝胶 (B)，特征在于所述凝胶 (B) 通过乳液聚合来获得，所述组合物包含 2 - 90wt% 的所述凝胶 (B)，以组合物的总量为基准计。

2、根据权利要求 1 的组合物，其中不可交联的有机介质 (A) 在 120℃ 温度的粘度低于 1,000mPas。

3、根据权利要求 1 的组合物，其中不可交联的有机介质 (A) 在 120℃ 温度的粘度低于 200mPas。

4、根据权利要求 1 - 3 任一项的组合物，特征在于微粒凝胶 (B) 的初级粒子具有球形几何形状。

5、根据权利要求 1 或 2 的组合物，特征在于微粒凝胶 (B) 的个体初级粒子的直径的偏差小于 250%，该偏差定义为：

$$[(d1-d2)/d2] \times 100,$$

其中 d1 和 d2 是初级粒子的任何两个所需直径并且 $d1 > d2$ 。

6、根据权利要求 5 的组合物，其中所述偏差小于 50%。

7、根据权利要求 1 或 2 的组合物，特征在于微粒凝胶 (B) 的初级粒子具有 5 - 500nm 的平均粒度。

8、根据权利要求 1 或 2 的组合物，特征在于微粒凝胶 (B) 的初级粒子具有小于 99nm 的平均粒度。

9、根据权利要求 1 或 2 的组合物，特征在于微粒凝胶 (B) 具有至少 70wt% 的在 23℃ 下的甲苯不溶物含量。

10、根据权利要求 1 或 2 的组合物，特征在于微粒凝胶 (B) 具有小于 80 的在 23℃ 的甲苯中的溶胀指数。

11、根据权利要求 1 或 2 的组合物，特征在于微粒凝胶 (B) 具有 -100℃ 到 +120℃ 的玻璃化转变温度。

12、根据权利要求 1 或 2 的组合物，特征在于微粒凝胶 (B) 是未用高能辐射交联的交联微粒凝胶。

13、根据权利要求 1 或 2 的任一项的组合物，特征在于微粒凝胶 (B) 具有高于 5℃ 的玻璃化转变范围宽度。

14、根据权利要求 1 或 2 的组合物，特征在于微粒凝胶 (B) 以橡胶为基础。

15、根据权利要求 1 或 2 的组合物，特征在于微粒凝胶 (B) 以均聚物或无规共聚物为基础。

16、根据权利要求 1 或 2 的组合物，特征在于微粒凝胶 (B) 用与 C=C 双键反应的官能团改性。

17、根据权利要求 1 或 2 的组合物，其中该不可交联的有机介质 (A) 是选自饱和或芳族烃，天然存在和合成酯油，聚醚油，磷酸酯，含硅的油，卤代烃和液体可再生的原料的至少一种化合物。

18、根据权利要求 1 或 2 的组合物，其中该不可交联的有机介质 (A) 选自溶剂。

19、根据权利要求 1 或 2 的组合物，特征在于它包含 10-99.9wt% 的不可交联的有机介质 (A)。

20、根据权利要求 1 或 2 的组合物，特征在于它另外包含填料和/或添加剂。

21、根据权利要求 1 或 2 的组合物，特征在于它通过用均化器、玻璃研磨机，即搅拌球磨机、三辊磨机、单螺杆或多螺杆挤出机、捏合机、Ultra-Turrax 装置和/或溶解器将不可交联的介质 (A) 和微粒凝胶 (B) 混合来制备。

22、根据权利要求 21 的组合物，特征在于它通过均化器、玻璃研磨机，即搅拌球磨机、三辊磨机或溶解器来制备。

23、根据权利要求 1 或 2 的组合物，特征在于它在 5s^{-1} 的速度具有 2mPas 到 50,000,000mPas 的粘度，该粘度根据 DIN 53018 在 20℃ 用锥板式测量系统来测定。

24、根据权利要求 1 或 2 的组合物，特征在于微粒凝胶 (B) 具有 1-15 的在 23℃ 的甲苯中的溶胀指数。

25、根据权利要求 1 或 2 的组合物，特征在于微粒凝胶 (B) 具有至少 95wt% 的在 23℃ 下的甲苯不溶物含量。

26、根据权利要求 1 或 2 的组合物，特征在于该微粒凝胶未用羟基改性。

27、根据权利要求 1 或 2 的组合物，特征在于该微粒凝胶未改性。

28、根据权利要求 1-27 的任一项的组合物用于引入到热塑性塑料、橡胶或热塑性弹性体中的用途。

29、根据权利要求 1-27 的任一项的组合物用于制备含微粒凝胶

的聚合物的用途。

30、根据权利要求 29 的用途，用于制备含微粒凝胶的橡胶。

31、根据权利要求 29 的用途，用于制备含微粒凝胶的热塑性弹性体。

32、根据权利要求 1-27 的任一项的组合物用于制备润滑剂、成形制品或涂层的用途。

33、根据权利要求 32 的用途，用于制备润滑脂或改性润滑油。

34、根据权利要求 1-27 的任一项的组合物作为用于塑料、橡胶、涂料组合物或润滑剂的添加剂的用途。

35、微粒凝胶作为流变添加剂在不可交联的有机介质中的用途，所述有机介质在 120℃ 的温度粘度低于 30,000mPas，特征在于所述微粒凝胶通过乳液聚合来获得，并且所述微粒凝胶存在量为 2-90wt%，以包含所述微粒凝胶和所述有机介质的组合物的总量为基准计。

36、根据权利要求 35 所述的用途，其中微粒凝胶作为增稠剂或触变剂。

37、包含根据权利要求 1-27 的任一项的组合物的塑料、橡胶、热塑性弹性体、涂料组合物或润滑剂。

38、用于制备根据权利要求 1-27 的任一项的组合物的方法，特征在于用均化器、玻璃研磨机、三辊磨机、单螺杆或多螺杆挤出机、捏合机和/或溶解器将不可交联的有机介质 (A) 和微粒凝胶 (B) 一起处理。

39、用于制备根据权利要求 1-27 的任一项的组合物的方法，特征在于不可交联的有机介质 (A) 和微粒凝胶 (B) 一起用均化器、玻璃研磨机、三辊磨机和/或溶解器处理。

在不可交联的有机介质中的微粒凝胶

技术领域

本发明涉及包含至少一种特定不可交联的介质和至少一种微粒凝胶的组合物及其制备方法，组合物的用途，和由此制备的含微粒凝胶的聚合物、橡胶、润滑剂、涂料等。

背景技术

已知使用橡胶凝胶，包括改性橡胶凝胶，与各种各样的橡胶混合，例如用于改进机动车轮胎制造中的滚动阻力（例如，参见 DE 42 20 563, GB-PS 10 78 400, EP 405 216 和 EP 854 171）。在这种情况下，橡胶凝胶总是被引入到固体基质中。

还已知将精细分布形式的印刷油墨颜料引入到适用于这些的液体介质中，最终为了制备印刷油墨（例如，参见 EP 0 953 615A2, EP 0 953 615 A3）。在这种情况下，获得了降至 100nm 的粒度。

各种分散装置，例如捏合机、玻璃研磨机、三辊磨机或均化器、单或多螺杆挤出机和/或溶解器用于分散。均化器的使用和它们的运行方式在 APV Homogeniser Group 的销售公告-“高压均化器操作、产品及应用（High-Pressure homogenisers processes, product and application）”，William D. Pandolfe 和 Peder Baekgaard 中有述，主要用于均化乳液。

在所述文献中没有描述橡胶凝胶作为固体组分与液体有机介质混合用于制备粒径显著小于 1 μ m 的精细分布的橡胶凝胶分散体及其用均化器的均化。

“中国聚合物科学杂志（Chinese Journal of Polymer Science），第 20 卷，第 2 期（2002），93-98 描述了用高能辐射完全交联的微粒凝胶及其用于增加塑料的冲击强度的用途。在特定环氧树脂组合物的制备中，立即形成了用羧基终端的辐射交联丁腈微粒凝胶和双酚 A 的二缩水甘油醚（可交联的有机介质）的混合物。没有描述其它含微粒凝胶的液体组合物。

US 20030088036A1 类似地公开了增强热固性树脂组合物，关于

它的制备，辐射交联的微粒凝胶颗粒同样与热固性预聚物混合（还参见 EP 1262510A 1）。

DE 2910154 公开了橡胶颗粒与有机溶剂的分散体。它们通过将溶剂加入到水性胶乳中，同时添加分散剂来制备。该说明书实际上还提到了脱除来自于胶乳的水的可能性。然而，没有描述无水分散体。基本上无水的分散体实际上不能通过该方法来获得（还参见同一申请人的 DE-A-3742180，第 2 页，第 10 行）。然而，这在许多情况下是一个缺点。在所述专利中描述的该分散体而且必需包括另外的分散剂或乳化剂来获得水相和有机相的均匀分布。这种乳化剂或分散剂的存在然而在许多用途中是很麻烦的。该专利描述的橡胶颗粒而且是相对粗的。

DE-A-3742180 公开了含硅的接枝聚合物在液体酰胺中的分散体，其同样由水性胶乳制备。在该专利所述的分散体中，然而，水仅仅被大部分分离，完全分离是困难的。该含硅的介质聚合物而且具有很粗的颗粒（240nm）。该专利所述的分散体能够用于改进 PAN 薄膜的纤维化性能。然而，因为它们的具有硅酮核和丙烯酸酯外壳的特定结构，该接枝聚合物由于不相容性而尤其不适合用于润滑剂。

发明内容

本发明的发明人现已发现，微粒凝胶可以精细地分布于一定粘度的液体有机介质中，例如使用均化器。在有机介质中的微粒凝胶分裂至初级颗粒范围是例如，在任何应用中，如在引入到塑料中的情况下，用于使微粒凝胶的纳米性能生效，尤其可再现地生效的先决条件。包含特定微粒凝胶的根据本发明的液体组合物能够打开迄今为止用微粒凝胶本身不能达到的许多微粒凝胶的新用途。

因此，例如，在本发明的一个实施方案中，基于所能达到的精细分布，将根据本发明的组合物例如引入到塑料和润滑剂中，结果，获得了全新的性能。根据本发明的组合物因此令人惊奇地显示了比得上商购润滑脂的那些性能（沉降稳定性，油的低分离，稠度等）；然而，它们具有就例如剪切稳定性（即，在用 60,000 次撞击研磨之后针入值几乎没有改变）和例如另外只能通过耐热润滑脂，例如 PU 润滑脂或 Ca 络合物润滑脂获得的格外高的滴点而言的更有利的性能。此外，

根据本发明的组合物显示了对摩擦系数的积极作用，这完全不是标准润滑脂特有的。

根据本发明的含微粒凝胶的组合物可以在许多领域中使用，例如在弹性体 PU 系统中（冷铸系统和热铸系统），在涂料组合物中，或作为润滑剂的添加剂。在根据本发明的含微粒凝胶的组合物中，本身不相容的材料形成了均匀的分布，并且甚至在相对长的储存过程中（6个月）保持稳定。

P. Potschke 等人，*Kautschuk Gummi Kunststoffe*, 50(11) (1997) 787 指出在不相容材料，例如对亚苯基二胺衍生物作为分散相和 TPU 作为周围相的情况下，不能获得小于 $1.5\mu\text{m}$ 的分散相。

令人惊奇的是，用本发明的微粒凝胶的组合物获得了这种小的分散相。

已经发现了各种各样的流变性能被测定的含微粒凝胶的组合物。在适合的含微粒凝胶的组合物中，令人惊奇的是，已经发现了极高的结构粘度或触变性，而且还有类似于牛顿流体的流动性能。除了其它性能以外，这能够用于通过微粒凝胶控制任何需要的液体组合物的流动性能。

本发明因此提供了包含至少一种在 120°C 的温度下粘度低于 $30,000\text{mPas}$ 的不可交联的有机介质 (A) 和至少一种微粒凝胶 (B) 的组合物。

优选地，有机介质的粘度在 120°C 下低于 $1,000\text{mPas}$ ，更优选低于 200mPas ，还更优选低于 100mPas ，进一步优选在 120°C 下低于 20mPas 。不可交联的有机介质 (A) 的粘度在 5s^{-1} 的速度下用锥板式测量系统根据 DIN 53018 在 120°C 下测定。

微粒凝胶 (B)

在根据本发明的组合物中使用的微粒凝胶 (B) 是交联微粒凝胶。在一个优选实施方案中，它不是用高能辐射交联的微粒凝胶。高能辐射适宜地在这里指具有小于 $0.1\mu\text{m}$ 的波长的电磁辐射。如在“中国聚合物科学杂志 (*Chinese Journal of Polymer Science*)”，第 20 卷，第 2 期 (2002)，93-98 中所述的，高能辐射交联的微粒凝胶的使用是不利的，因为用高能辐射交联的微粒凝胶实际上不能以工业规模制备。

来自放射性辐射源，例如放射性钴的高能辐射的使用此外伴有严重的安全问题。因为辐射交联的微粒凝胶而且通常是完全辐射交联的微粒凝胶，在将根据本发明的组合物例如引入到塑料中时，从基质相到分散相的模量改变是直接的。结果，在突然的应力作用下，在基质和分散相之间可以发生撕裂效应，从而损害了使用根据本发明的组合物制备的含微粒凝胶的塑料的机械性能、溶胀性能和应力腐蚀开裂等。

在本发明的一个优选实施方案中，微粒凝胶(B)的初级粒子具有大致球形的几何形状。根据 DIN 53206:1992-08，初级粒子是分散于连续相(coherent phase)的微粒凝胶颗粒，其能够通过适合的物理方法(电子显微镜)作为个体被检测(例如参见 Römpp Lexikon, Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, 1998)。“大致球形”几何形状是指当用例如电子显微镜观察组合物时，微粒凝胶的分散初级粒子基本上形成了可检测到的圆形区域的图像。因为微粒凝胶在根据本发明的组合物的进一步加工过程中基本上不改变它们的形状或形态，所以上和以下的陈述还以同样的方式适用于用根据本发明的组合物获得的含微粒凝胶的组合物，例如塑料，涂料组合物，润滑剂等。

在根据本发明的组合物中含有的微粒凝胶(B)的初级粒子中，各初级粒子的直径的偏差优选小于 250%，更优选小于 100%，还更优选小于 80%，进一步优选小于 50%，该偏差定义为：

$$[(d1-d2)/d2] \times 100,$$

其中 d1 和 d2 是初级粒子的任何两个所需直径并且 $d1 > d2$ 。

优选地，至少 80%，更优选至少 90%，还更优选至少 95%的微粒凝胶的初级粒子的直径的偏差小于 250%，更优选小于 100%，还更优选小于 80%，进一步优选小于 50%，该偏差定义为：

$$[(d1-d2)/d2] \times 100,$$

其中 d1 和 d2 是初级粒子的任何两个所需直径并且 $d1 > d2$ 。

上述各个粒子的直径的偏差通过下列方法来测定。首先制成根据本发明的固化组合物的薄切片。然后以例如 10,000 倍或 200,000 倍放大形成透射电子显微照片。在 $833.7 \times 828.8\text{nm}$ 的区域中，对 10 个微粒凝胶初级粒子测定，最大和最小的直径作为 d1 和 d2。如果所测定的在至少 80%，更优选至少 90%，还更优选至少 95%的微粒凝胶初级粒子中的以上定义的偏差在各种情况下小于 250%，更优选小于 100

%，还更优选小于 80%，进一步优选小于 50%，那么微粒凝胶初级粒子具有以上定义的偏差特征。

如果微粒凝胶在组合物中的浓度高得使可见微粒凝胶初级粒子明显重叠，可以通过预先适当稀释测量样品来改进可评价性。

在根据本发明的组合物中，微粒凝胶 (B) 的初级粒子优选具有 5-500nm，更优选 20-400nm，更优选 20-300nm，还更优选 20-250nm，进一步优选 20-99nm，进一步优选 40-80nm 的平均粒度 (根据 DIN 53206 的直径值)。用乳液聚合制备特别高度分散的微粒凝胶通过以本身已知的方式控制反应参数来进行 (例如，参见 H.G. Elias, Makromoleküle, 第 2 卷, Technologie, 第 5 版, 1992, 第 99 页及以下)。

因为微粒凝胶的形态在根据本发明的组合物的进一步加工过程中基本上不改变，所以分散初级粒子的平均粒度基本上相应于在用根据本发明的组合物获得的进一步加工产物，例如含微粒凝胶的塑料、润滑剂、涂料等中分散初级粒子的平均粒度。这是根据本发明的组合物的一个特定优点。用户可以获得一定程度上定制的液体储存稳定的微粒凝胶配制料，该配制料含有规定形态的微粒凝胶，并且用户可以在所需应用中容易地进一步加工。预先的高成本的微粒凝胶的分散、均化乃至制备不再是必要的，为此，预计这种微粒凝胶还可用于它们的应用迄今似乎太昂贵的领域。

在根据本发明的组合物中，微粒凝胶 (B) 适当地具有至少大约 70wt%，更优选至少大约 80wt%，还更优选至少大约 90wt% 的在 23℃ 下的甲苯不溶物含量 (凝胶含量)。

甲苯不溶物含量在这里在 23℃ 的甲苯中测定。在该方法中，将 250mg 的微粒凝胶在 20ml 甲苯中在 23℃ 下溶胀 24 小时，同时振荡。在 20,000rpm 下离心之后，将该不溶物分离，并干燥。凝胶含量通过干燥残留物和称出量的商来给出，并且按重量百分率表示。

在根据本发明的组合物中，微粒凝胶 (B) 适当地具有低于大约 80，更优选低于 60，还更优选低于 40 的在 23℃ 的甲苯中的溶胀指数。微粒凝胶的溶胀指数 (Qi) 因此更尤其优选是 1-15 和 1-10。溶胀指数由在 23℃ 的甲苯中溶胀 24 小时的含溶剂的微粒凝胶 (在 20,000rpm 下离心之后) 的重量和干燥微粒凝胶的重量计算。

Q_i = 微粒凝胶的湿重/微粒凝胶的干重

为了测定溶胀指数, 250mg 的微粒凝胶在 25ml 甲苯中溶胀 24 小时, 同时振荡。离心出凝胶, 并称重, 然后在 70℃ 下干燥至恒重, 再次称重。

在根据本发明的组合物中, 微粒凝胶(B)适当地具有-100℃到+120℃, 更优选-100℃到+100℃, 还更优选-80℃到+80℃的玻璃化转变温度 T_g 。在特殊的情况下, 还可以使用由于高交联度而不具有玻璃化转变温度的微粒凝胶。

此外, 在根据本发明的组合物中使用的微粒凝胶(B)优选地具有高于 5℃, 优选高于 10℃, 更优选高于 20℃的玻璃化转变范围。具有这种玻璃化转变范围的微粒凝胶原则上不完全均匀交联 - 与完全均匀辐射交联的微粒凝胶相反。这意味着, 在例如由根据本发明的组合物制备的塑料的含微粒凝胶的组合物中, 从基质相到分散相的模量改变不是直接的。因此, 在施加于这些组合物的突然的应力作用下, 在基质和分散相之间不会发生撕裂效应, 从而有利地影响了机械性能、溶胀性能和应力腐蚀开裂等。

微粒凝胶的玻璃化转变温度 (T_g) 和玻璃化转变范围 (ΔT_g) 通过差热分析 (DTA, 还可以通过差示扫描量热法 (DSC)) 在下列条件下来测定: 为了测定 T_g 和 ΔT_g , 进行两个冷却/加热循环。 T_g 和 ΔT_g 在第二加热循环中测定。关于测定, 将 10-12mg 精选的微粒凝胶放入到出自 Perkin-Elmer 的 DSC 样品容器 (标准铝盘) 内。第一个 DSC 循环通过首先用液氮将样品冷却到-100℃, 然后在 20K/min 的速率下将它加热到+150℃来进行。第二个 DSC 循环通过一旦达到+150℃的样品温度立即冷却样品来开始。冷却以大约 320K/min 的速度进行。在第二个加热循环中, 与第一个循环一样再次将样品加热到+150℃。在第二个循环中的加热速率仍然是 20K/min。在第二个加热操作的 DSC 曲线图上测定 T_g 和 ΔT_g 。为此, 三条直线位于 DSC 曲线上。第一条直线位于 T_g 以下的 DSC 曲线的曲线部分, 第二条直线位于穿过 T_g 的曲线分支, 其具有拐点, 第三条直线位于在 T_g 以上的 DSC 曲线的曲线分支。这样获得了具有两个交点的 3 条直线。两个交点各自以特征性温度为特点。玻璃化转变温度 T_g 作为这两个温度的平均值来获得, 玻璃化转变范围 ΔT_g 由这两个温度的差来获得。

在根据本发明的组合物中含有并且优选不用高能辐射交联的微粒凝胶能够按本身已知的方式制备（例如，参见 EP-A-405 216, EP-A-854171, DE-A 4220563, GB-PS 1078400, DE 197 01 489.5, DE 197 01 488.7, DE 198 34 804.5, DE 198 34 803.7, DE 198 34 802.9, DE 199 29 347.3, DE 199 39 865.8, DE 199 42 620.1, DE 199 42 614.7, DE 100 21 070.8, DE 100 38 488.9, DE 100 39 749.2, DE 100 52 287.4, DE 100 56 311.2 和 DE 100 61 174.5）。CR、BR 和 NBR 微粒凝胶与含有双键的橡胶的混合物的应用在专利/专利申请 EP-A 405 216, DE-A 4220563 和 GB-PS 1078400 中作为权利来要求。DE 197 01 489.5 描述了后续改性的微粒凝胶与含有双键的橡胶，例如 NR, SBR 和 BR 的混合物的用途。

微粒凝胶被适宜地理解为尤其通过交联下列橡胶所获得的橡胶颗粒：

BR: 聚丁二烯,

ABR: 丁二烯/丙烯酸 C1-4-烷基酯共聚物,

IR: 聚异戊二烯,

SBR: 具有 1 - 60, 优选 5 - 50wt% 的苯乙烯含量的苯乙烯/丁二烯共聚物,

X-SBR: 羧基苯乙烯/丁二烯共聚物,

FM: 氟化橡胶,

ACM: 丙烯酸酯橡胶,

NBR: 具有 5 - 60wt%, 优选 10 - 50wt% 的丙烯腈含量的聚丁二烯/丙烯腈共聚物,

X-NBR: 羧基丁腈橡胶,

CR: 聚氯丁二烯,

IIR: 具有 0.5 - 10wt% 的异戊二烯含量的异丁烯/异戊二烯共聚物,

BIIR: 具有 0.1 - 10wt% 的溴含量的溴化异丁烯/异戊二烯共聚物,

CIIR: 具有 0.1 - 10wt% 的氯含量的氯化异丁烯/异戊二烯共聚物,

HNBR: 部分和完全氢化丁腈橡胶,

EPDM: 乙烯/丙烯/二烯共聚物,

EAM: 乙烯/丙烯酸酯共聚物,

EVM: 乙烯/乙酸乙烯酯共聚物,

CO 和

ECO: 表氯醇橡胶,

Q: 硅橡胶, 不包括硅接枝聚合物,

AU: 聚酯-聚氨酯聚合物,

EU: 聚醚-聚氨酯聚合物,

ENR: 环氧化天然橡胶或它们的混合物。

非交联微粒凝胶起始物质适当地通过下列方法来制备:

- 1、乳液聚合
- 2、通过变型 1 不能获得的橡胶的溶液聚合
- 3、此外可以使用天然存在的乳胶, 例如天然橡胶胶乳。

在根据本发明的组合物中, 所使用的微粒凝胶 (B) 优选是通过乳液聚合和交联所获得的那些。

能够进行自由基聚合的下列单体例如在根据本发明使用的微粒凝胶的乳液聚合制备中使用: 丁二烯, 苯乙烯, 丙烯腈, 异戊二烯, 丙烯酸和甲基丙烯酸的酯, 四氟乙烯, 偏二氟乙烯, 六氟丙烯, 2-氯丁二烯, 2,3-二氯丁二烯和含有双键的羧酸, 例如丙烯酸, 甲基丙烯酸, 马来酸, 衣康酸等, 含有双键的羧基化合物, 例如甲基丙烯酸羟乙酯, 丙烯酸羟乙酯和甲基丙烯酸羟丁酯, 胺官能化 (甲基) 丙烯酸酯, 丙烯醛, N-烯丙基-2-吡咯烷酮, N-烯丙基-脲和 N-烯丙基硫脲以及仲氨基-(甲基) 丙烯酸酯, 例如甲基丙烯酸 2-叔丁基氨基乙基酯, 和 2-叔丁基氨基乙基甲基丙烯酰胺等。橡胶凝胶的交联可以直接在乳液聚合过程中获得, 例如通过与具有交联作用的多官能化合物共聚, 或通过如下所述后续交联。直接交联是本发明的优选实施方案。优选的多官能共聚单体是具有至少两个, 优选 2-4 个可共聚 C=C 双键的化合物, 例如二异丙烯基苯, 二乙烯基苯, 二乙烯基醚, 二乙烯基砜, 邻苯二甲酸二烯丙酯, 氰脲酸三烯丙酯, 异氰脲酸三烯丙酯, 1,2-聚丁二烯, N,N'-间亚苯基马来酰亚胺, 2,4-亚甲基双 (马来酰亚胺) 和/或偏苯三酸三烯丙酯。此外可行的化合物是多羟基, 优选 2-4 个羟基 C₂-C₁₀ 醇, 例如乙二醇, 1,2-丙二醇, 丁二醇, 己二醇, 具有 2-20, 优选 2-8 个氧化乙烯单元的聚乙二醇, 新戊二醇, 双酚 A, 甘油, 三羟甲基丙烷, 季戊四醇和山梨醇的丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯, 以及由脂族二醇和多元醇和马来酸、富马酸和/或衣康酸获得的不饱和聚

酯。

在乳液聚合过程中形成橡胶微粒凝胶的交联还可以通过持续聚合至高转化率，或者在单体进料过程中通过以高内部转化率聚合来进行。在没有调节剂的情况下进行乳液聚合也是另一种可能性。

为了交联乳液聚合后的非交联或弱交联微粒凝胶起始物质，在乳液聚合中获得的胶乳是最优选使用的。原则上，该方法还可以用于以其它方式，例如通过再溶解而获得的非水性聚合物分散体。天然橡胶胶乳也可以这种方式交联。

具有交联作用的适合化学品例如是有机过氧化物，例如二枯基过氧化物，叔丁基枯基过氧化物，双-(叔丁基过氧异丙基)苯，二叔丁基过氧化物，2,5-二甲基己烷 2,5-二氢过氧化物，2,5-二甲基己炔 3,2,5-二氢过氧化物，过氧化二苯甲酰，双-(2,4-二氯苯甲酰基)过氧化物和过苯甲酸叔丁酯，和有机偶氮化合物，例如偶氮二异丁腈和偶氮-二环己腈，以及二巯基和多巯基化合物，例如二巯基乙烷，1,6-二巯基己烷，1,3,5-三巯基三嗪和巯基终端的聚硫橡胶，例如双-氯乙基甲缩醛与多硫化钠的巯基终端的反应产物。

用于进行后交联的最佳温度当然取决于交联剂的反应性，该后交联可以在室温到大约 180℃ 的温度下进行，任选在增高的压力下进行（在这方面，参见 Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, 第 4 版，第 14/2 卷，第 848 页）。过氧化物是尤其优选的交联剂。

获得微粒凝胶的含有 C=C 双键的橡胶的交联还可以在分散体或乳液中通过 C=C 双键用如在 US5,302,696 或 US 5,442,009 中所述的腈，或任选其它的氢化剂，例如有机金属氢化物配合物的同时部分氢化，任选完全氢化来进行。

通过附聚导致的粒度增大任选可以在后交联之前、期间或之后进行。

在根据本发明优选使用的不用高能辐射的制备方法中，总是获得了能够具有上述优点的不完全均匀交联的微粒凝胶。

通过溶液聚合制备的橡胶还可以用作制备微粒凝胶的起始物质。在这些情况下，这些橡胶在适合有机溶剂中的溶液用作起始物质。

微粒凝胶的所需粒度通过采用适合的装置在液体介质，优选水中将橡胶溶液混合，并任选添加适合的表面活性辅助物质，例如表面活

性剂，使得获得适合粒度范围的橡胶的分散体来建立。用于交联分散溶液橡胶的工序如先前就乳液聚合物的后续交联所述。适合的交联剂是上述化合物，在交联之前，用于制备该分散体的溶剂任选例如可以通过蒸馏来脱除。

能够用于制备根据本发明的组合物的微粒凝胶是基本上不含反应性基团，尤其在表面上不含反应性基团的非改性微粒凝胶，以及用官能团改性，尤其在表面上用官能团改性的改性微粒凝胶。后一种微粒凝胶可以通过已经交联的微粒凝胶与可同 C=C 双键反应的化学品的化学反应来制备。这些反应性化学品尤其是借助极性基团，例如醛，羟基，羧基，腈等和含硫的基团，例如巯基，二硫代氨基甲酸盐，多硫化物，黄原酸盐，硫代苯并噻唑和/或二硫代磷酸基团和/或不饱和二羧酸基团，能够以化学键连接于微粒凝胶的那些化合物。这还适用于 N,N'-间亚苯基二胺。微粒凝胶改性的目的是改进微粒凝胶的相容性，如果根据本发明的组合物用于制备引入了微粒凝胶的胶乳基质或根据本发明的组合物用于引入到基质中，以便获得在制备过程中的良好分布性和良好的偶联。

尤其优选的改性方法是微粒凝胶用官能化单体的接枝和与低分子量试剂的反应。

为了用官能化单体接枝微粒凝胶，水性微粒凝胶分散体适宜用作起始原料，其与极性单体，例如丙烯酸，甲基丙烯酸，衣康酸，（甲基）丙烯酸羟乙酯，（甲基）丙烯酸羟丙酯，（甲基）丙烯酸羟丁酯，丙烯酰胺，甲基丙烯酰胺，丙烯腈，丙烯醛，N-乙烯基-2-吡咯烷酮，N-烯丙基-脲和 N-烯丙基-硫脲以及仲氨基-（甲基）丙烯酸酯，例如甲基丙烯酸 2-叔丁基氨基乙基酯和 2-叔丁基氨基乙基甲基丙烯酰胺在自由基乳液聚合条件下反应。以这种方式获得了具有核/壳形态的微粒凝胶，其中壳应该具有与基质的高相容性。希望在改性步骤中使用的单体尽可能定量接枝于非改性微粒凝胶上。官能化单体适宜在微粒凝胶完全交联之前计量加入。

原则上还可以设想微粒凝胶在非水性体系中的接枝，以这种方式，通过离子聚合方法用单体的改性也是可行的。

以下试剂尤其可用于微粒凝胶用低分子量试剂的表面改性：元素硫，硫化氢和/或烷基聚硫醇，例如 1,2-二巯基乙烷或 1,6-二巯基己烷，

而且二烷基-和二烷基芳基-二硫代氨基甲酸盐，例如二甲基二硫代氨基甲酸和/或二苄基二硫代氨基甲酸的碱金属盐，此外烷基-和芳基-黄原酸盐，例如甲基黄原酸钾和异丙基黄原酸钠，以及与二丁基二硫代磷酸和二辛基二硫代磷酸以及十二烷基二硫代磷酸的碱金属盐或碱土金属盐的反应。所提到的反应还可以有利地在硫的存在下进行，该硫在多硫键形成的同时引入。可以添加自由基引发剂，例如有机和无机过氧化物和/或偶氮引发剂来用于添加该化合物。

含有双键的微粒凝胶例如通过臭氧分解和通过用氯、溴和碘的卤化来改性也是可能的。改性微粒凝胶的进一步反应，例如由环氧化微粒凝胶制备用羟基改性的微粒凝胶也被认为是微粒凝胶的化学改性。

在一个优选实施方案中，微粒凝胶用羟基来改性，尤其也是在其表面上。微粒凝胶的羟基含量根据 DIN 53240 通过与乙酸酐反应和用 KOH 滴定由此释放的乙酸作为羟基值来测定（量度 mg KOH/g 聚合物）。微粒凝胶的羟基值优选是 0.1 - 100，还更优选 0.5 - 50mg KOH/g 聚合物。

所使用的改性剂的量取决于它的活性和在各个情况下施加的要求，是基于所使用的橡胶微粒凝胶的总量的 0.05 - 30wt%，以及按橡胶凝胶的总量计，0.5 - 10wt%是特别优选的。

改性反应可以在 0 - 180℃，优选 20 - 95℃的温度，任选在 1 - 30 巴的压力下进行。改性可以在橡胶微粒凝胶本身上或分散体形式的橡胶微粒凝胶上进行，在后一种情况下，可以使用惰性有机溶剂或水作为反应介质。改性尤其优选在交联橡胶的水分散体中进行。

在根据本发明的组合物用于引入到非极性橡胶或非极性热塑性材料例如聚丙烯、聚乙烯和基于苯乙烯、丁二烯和异戊二烯的嵌段共聚物（SBR，SIR）以及氢化异戊二烯/苯乙烯嵌段共聚物（SEBS）和普通 TPE-O 和 TPE-V 等的情况下，非改性微粒凝胶的使用是尤其优选的。

在根据本发明的组合物用于引入到极性橡胶或极性热塑性材料（A），例如 PA，TPE-A，PU，TPE-U，PC，PET，PBT，POM，PMMA，PVC，ABS，PTFE，PVDF 等的情况下，改性微粒凝胶的使用是尤其优选的。

所制备的微粒凝胶的平均直径能够以高精度（例如 0.1 微米（100

纳米) ± 0.01 微米 (10nm)) 调节, 从而例如能够获得其中全部微粒凝胶颗粒的至少 75% 的粒度为 0.095 微米到 0.105 微米的粒度分布。可以相同精度 (全部颗粒的至少 75wt% 位于积分粒度分布曲线 (通过光散射测定) 的最大值附近, 在最大值上下 $\pm 10\%$ 范围内) 确立并使用微粒凝胶的其它平均直径, 尤其 5 - 500nm。因此, 分散在根据本发明的组合物中的微粒凝胶的形态能够以实际上 “点精确的方式 (pinpoint accuracy)” 调节, 并且例如可以调节根据本发明的组合物和由此制备的塑料的性能。

以这种方式制备的微粒凝胶, 优选基于 BR、SBR、NBR、SNBR 或丙烯腈或 ABR 的微粒凝胶例如能够通过蒸发、凝结, 与其它胶乳聚合物共凝结, 冷冻-凝结 (参阅, US-PS 2187146) 或通过喷雾干燥来后加工。市购流动助剂, 例如 CaCO_3 或硅酸盐还可以在后处理的情况下通过喷雾干燥来添加。

在根据本发明的组合物的一个优选实施方案中, 微粒凝胶 (B) 以橡胶为基础。

在根据本发明的组合物的一个优选实施方案中, 微粒凝胶 (B) 通过与 C=C 双键反应的官能团来改性。

在一个优选实施方案中, 微粒凝胶 (B) 具有 1 - 15 的在 23°C 的甲苯中的溶胀指数。

根据本发明的组合物优选在 5s^{-1} 的速度下具有 2mPas 到 50,000,000mPas, 更优选 50mPas 到 3,000,000mPas 的粘度, 该粘度根据 DIN 53018 在 20°C 下用锥板粘度计来测定。

有机不可交联的介质 (A)

根据本发明的组合物包含至少一种有机介质 (A), 其粘度在 120°C 的温度下低于 30,000mPas, 更优选低于 1,000mPas, 更优选低于 200mPas, 还更优选低于 100mPas, 进一步优选在 120°C 下低于 20mPas。

这种介质在室温下 (20°C) 是液体到固体, 优选是液体或可流动。

在本发明意义上的有机介质是指该介质含有至少一个碳原子。

在本发明意义上的不可交联的介质被认为是指尤其不含可通过含有杂原子或 C=C 基团的官能团交联的基团的那些介质, 尤其, 例如

双-(2-乙基己基)酯和癸二酸或己二酸双-(3,5,5-三甲基己基)酯以及天然存在的脂肪酸与单官能或多官能醇的酯,例如TMP油酸酯。含氟的酯油形成了另一类。在磷酸酯的情况下,在磷酸三芳基酯、磷酸三烷基酯和磷酸烷基芳基酯之间进行区分。实例是磷酸三-(2-乙基己基)酯和磷酸双-(2-乙基己基)苯基酯。实例是磷酸三-(2-乙基己基)酯和磷酸双-(2-乙基己基)苯基酯。

含硅的油是硅油(烷基-和芳基-硅氧烷系列的聚合物)和硅酸酯。

可再生的不可交联的有机介质包括液体可再生的原料,实例是菜籽油和向日葵油。

卤代烃类和卤化碳包括氯化链烷烃,例如氯三氟乙烯聚合物油,和六氟苯。

根据DIN 55 945的(非反应性)溶剂是己烷,规定沸程的汽油,白油精,二甲苯,溶剂油,香脂松脂,甲基乙基酮,甲基异丁基酮,甲基戊基酮,异佛尔酮,乙酸丁酯,乙酸1-甲氧基丙基酯,丁基乙二醇乙酸酯,乙基二甘醇乙酸酯和N-甲基吡咯烷酮(Brock, Thomas, Groteklaes, Michael, Mischke, Peter, Lehrbuch der Lacktechnologie, Curt R. Vincentz Verlag Hannover, (1998) 93页及以下)。

尤其优选的不可交联的介质包括:聚醚,例如Baylube 68CL,环烷油,例如Nynas T110,石蜡油,高度精制的矿物油,例如Shell Catenex S 932,酯油,例如Methyl Ester SU,以及基于可再生的原料的油,例如精制菜籽油。

尤其优选的不可交联的介质(A)是一大类的烃,聚醚油和根据DIN 55 945的溶剂。

根据本发明的组合物优选含有0.5-90wt%,更优选1-40wt%,还更优选2-3wt%的微粒凝胶(B),以组合物的总量为基准计。

根据本发明的组合物此外优选含有10-99.5wt%,更优选40-97wt%,还更优选50-95wt%,此外更优选60-95wt%的有机介质(A)。

根据本发明的组合物优选包含有机不可交联的介质(A)和微粒凝胶(B)以及任选的下述其它组分。水的存在不是优选的,根据本发明的组合物优选含有低于0.8wt%,还更优选低于0.5wt%的水。最优选排除水的存在(<0.1wt%)。后者通常是归因于制备的根据本发明的组合物的情况。

根据本发明的组合物能够另外包含填料,颜料和添加剂,例如分

散助剂，脱气剂，流动剂，流动促进剂，用于润湿基材的辅助物质，增粘剂，抗沉降剂，用于控制基材的润湿或用于控制导电率的辅助物质，用于控制色度、光泽和浮出(floating out)的稳定性的辅助物质，氧化抑制剂，倾点降低剂，高压添加剂，消泡剂，破乳剂，防磨添加剂，防腐剂，非铁金属钝化剂，摩擦系数改性剂等。

所述添加剂尤其可以在这里特别均匀地引入到根据本发明的组合物中，进而导致由此制备的产品，例如聚合物组合物，润滑剂等的改进。

尤其适合的用于制备包含不可交联的介质(A)的根据本发明的组合物和由此制备的含微粒凝胶的塑料的颜料和填料例如是：无机和有机颜料，硅酸盐填料，例如高岭土，滑石，碳酸盐，例如碳酸钙和白云石，硫酸钡，金属氧化物，例如氧化锌，氧化钙，氧化镁和氧化铝，高度分散二氧化硅(沉淀和热法制备的二氧化硅)，金属氢氧化物，例如氢氧化铝和氢氧化镁，玻璃纤维和玻璃纤维产品(板条，线材或玻璃微珠)，碳纤维，热塑性纤维(聚酰胺，聚酯或芳族聚酰胺)，基于聚氯丁二烯和/或聚丁二烯的橡胶凝胶或具有高交联度和5-1,000nm的粒度的前述所有其它凝胶颗粒。

所述填料可以单独和混合使用。在该方法的特别优选的实施方案中，使用0.5-3.0重量份的橡胶凝胶(B)，任选0.1-40重量份的填料和30-99.5重量份的液体不可交联介质(A)来制备根据本发明的组合物。

根据本发明的组合物能够包括其它辅助物质，例如抗老化剂，热稳定剂，光稳定剂，臭氧保护剂，加工助剂，增塑剂，增粘剂，发泡剂，染料，蜡，增量剂，有机酸和填料活化剂，例如三甲氧基硅烷，聚乙二醇或所述工业已知的其它物质。

辅助物质以常量使用，这尤其取决于预期用途。常量例如是基于所使用的液体介质(A)和所使用的橡胶凝胶(B)的量的0.1-50wt%的量。

在一个优选实施方案中，根据本发明的组合物通过用均化器、玻璃珠研磨机、三辊磨机、单螺杆或多螺杆挤出机、捏合机和/或溶解器，优选用均化器、玻璃珠研磨机和三辊磨机将至少一种在120℃的温度下粘度低于30,000mPas的不可交联的有机介质(A)和至少一种未用高

能辐射交联的干燥的微粒凝胶粉末(B) (优选低于 1wt%，还更优选低于 0.5wt%的挥发物含量(在组分(A)和(B)的混合过程中不使用微粒凝胶胶乳)混合来制备。

鉴于所要制备的组合物的粘度，捏合机(其中可以使用优选仅极高粘度(几乎固体到固体)的组合物)是最受限的，即，它仅能在特殊情况下使用。

玻璃研磨机的缺点是相对受限的粘度范围(趋向于低粘度的组合物)，高清洁费用，能够使用的组合物的高成本的产品改变以及球和研磨装置的磨损。

根据本发明的组合物的均化尤其优选通过均化器和三辊磨机来进行。三辊磨机的缺点是相对有限的粘度范围(倾向于粘度大的组合物)，低产量和非封闭式操作程序(工作安全性低)。根据本发明的组合物的均化因此非常优选用均化器来进行。均化器可以使低粘度组合物和高粘度组合物在高产量加工(高灵活性)。可以相对快地，没有任何问题地改变产品。

令人惊奇并且新颖的是，微粒凝胶(B)可以分散于不可交联的有机介质中；成功地变为初级粒子的分散是特别令人惊奇的(参见实施例)。

微粒凝胶(B)在液体介质(A)中的分散在均化器内用均化阀门进行(参见图1)。

在根据本发明优选使用的方法中，团块被分割为团粒和/或初级粒子。团块是能够物理分离的单位，在其分散过程中，初级粒度没有发生改变。

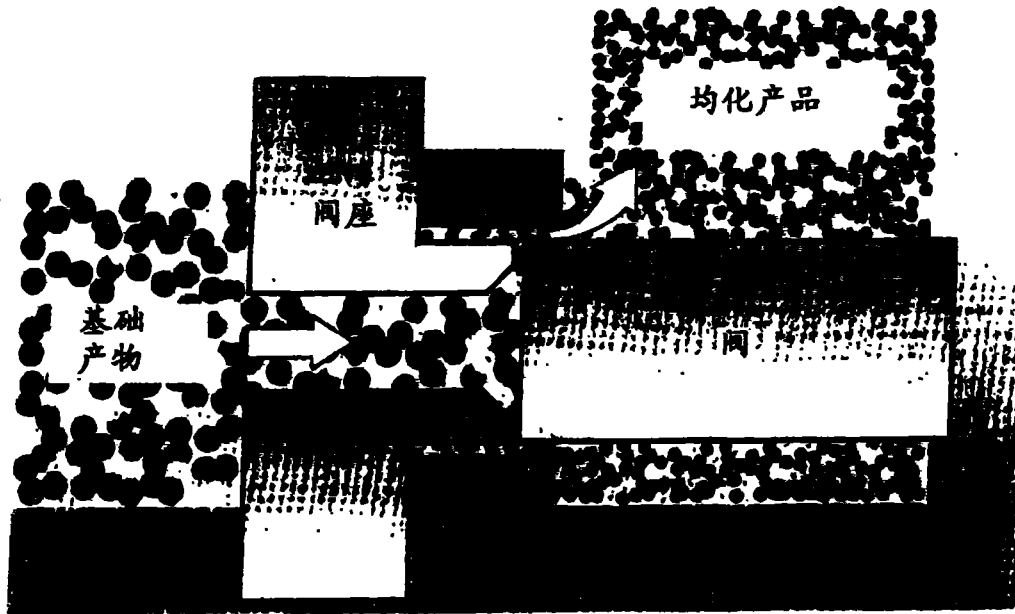


图 1.均化阀的工作方式

所要均化的产品在缓慢速度下进入均化阀，并且在均化间隙中加速至高速。分散在该间隙后发生，主要基于紊流和空化作用（William D. Pandolfe, Peder Baekgaard, Marketing Bulletin of APV Homogeniser Group-“High-pressure homogenisers processes, product and applications”）。

在引入到均化器中时根据本发明的组合物的温度适宜是-40 到 140℃，优选 20 到 80℃。

所要均化的根据本发明的组合物适宜在装置中在 20 - 4,000 巴，优选 100 - 4,000 巴，优选 200 - 4,000 巴，优选 200 - 2,000 巴，更优选 500 - 1,500 巴的压力下均化。通过次数取决于所需的分散质量，可以为 1 - 20，优选 1 - 10，更优选 1 - 4 次通过。

根据本发明制备的组合物具有特别精细的颗粒分布，这尤其用均化器获得，就相对于改变液体介质和所得组合物的粘度和所需的温度的工艺的灵活性以及分散质量而言，这是极其有利的。

本发明此外涉及根据本发明的组合物用于制备如上所述的含微粒凝胶的聚合物和塑料的用途。

如果将根据本发明的组合物引入到热塑性聚合物中，完全令人惊奇地发现，获得了特性象热塑性弹性体的含微粒凝胶的聚合物。

本发明此外还涉及通过普通方法由此获得的成形制品和涂料。

以下参考实施例来详细说明本发明。本发明当然不限于这些实施例。

实施例

实施例 1: 在 Nynas T110 中的 SBR 凝胶

在以下所述的实施例 1 中表明, 使用基于 SBR 的微粒凝胶获得了根据本发明的组合物, 其显示了特定的流变特性, 例如结构粘度, 触变性和大致牛顿流动性能。

根据本发明的组合物作为功能和/或流变添加剂的应用尤其从这可以看出。对粘度具有很小影响(也就是说, 第一近似)的微粒凝胶显示了牛顿流动性能, 具有对于根据本发明的混合物在橡胶或塑料中的应用来说的有利先决条件。显著影响粘度, 也就是说显示了结构粘度或触变流动性能的微粒凝胶对于根据本发明的混合物在润滑脂中的应用来说是特别适合的。

在下表中示出了组成:

1. Nynas T 110	80%
2. Micromorph 1P 或 5P	20%
总计	100%

Nynas T 110 是出自 Nynas Naphthenics AB 的氢化环烷油。

Micromorph 5P 是出自 Rhein Chemie Rheinau GmbH 的基于 SBR 的具有 4 的 OH 值的交联橡胶凝胶。Micromorph 5P 包含 40wt% 苯乙烯, 57.5wt% 丁二烯和 2.5wt% 二枯基过氧化物。

Micromorph 1P 是出自 Rhein Chemie Rheinau GmbH 的基于 SBR 的交联的表面改性橡胶凝胶。Micromorph 1P 包含 80wt% 苯乙烯, 12wt% 丁二烯, 5wt% 乙二醇二甲基丙烯酸酯 (EGDMA) 和 3wt% 甲基丙烯酸羟乙酯 (HEMA)。

在表 1 中总结了 SBR 凝胶的特性数据。

表 1、微粒凝胶 Micromorph 1P 和 5P 的性能

产品	凝胶类型	D ₅₀ [nm]	Tg [°C]	凝胶含量 [wt%]	OH 值	酸值
					[mg KOH/g pol.]	
Micromorph 1P	SBR	69	56	96	41	0.4
Micromorph 5P	SBR	50	无	92	4	0.7

表中的缩写具有下列含义:

DCP: 二枯基过氧化物

d₅₀: 直径 d₅₀ 根据 DIN 53 206 定义为平均值。在该情况下, 它是胶乳中的颗粒的平均粒度。胶乳颗粒的粒径在这里通过超速离心来测定(W. Scholtan, H. Lange, "Bestimmung der Teilchengrößenverteilung von Latices mit der Ultrazentrifuge", Kolloid-Zeitschrift und Zeitschrift für Polymere (1972), 第 250 卷, 第 8 期)。在根据本发明的组合物中的胶乳和初级粒子的直径值基本上是相同的, 因为微粒凝胶颗粒的粒度在根据本发明的组合物的制备过程中没有改变。

Tg: 玻璃化转变温度

为了测定 Tg 和 ΔTg, 使用出自 Perkin-Elmer 的 DSC-2 装置。

溶胀指数 QI

溶胀指数 QI 如下测定:

溶胀指数由在 23°C 的甲苯中溶胀 24 小时的含溶剂的微粒凝胶的重量和干燥凝胶的重量来计算:

QI = 微粒凝胶的湿重/微粒凝胶的干重。

为了测定溶胀指数, 将 250mg 的微粒凝胶在 25ml 甲苯中溶胀 24 小时, 同时振荡。在 20,000rpm 下离心之后, 将用甲苯溶胀的(湿)凝胶称重, 然后在 70°C 下干燥至恒重, 再次称重。

OH 值 (羟基值)

根据 DIN 53240 测定 OH 值 (羟基值), 对应于 KOH 的量(mg), 其相当于在 1g 物质用乙酸酐乙酰化过程中释放的乙酸的量。

酸值

该酸值根据 DIN 53402 如上所述测定, 并且对应于中和 1g 的聚合物所需的 KOH 的量 (mg)。

凝胶含量

该凝胶含量对应于在 23℃ 的甲苯中不溶的物质含量。凝胶含量通过干燥残留物和称出量的商来给出，并且以重量百分率表示。

Micromorph 1P 的制备实施例 1

Micromorph 1P 是通过使用交联共聚单体乙二醇二甲基丙烯酸酯的直接乳液聚合制备的基于羟基改性的 SBR 的微粒凝胶。

将 325g 的长链烷基磺酸的钠盐(330g 的出自 Bayer AG 的 Mersolat K30/95) 和 235g 的亚甲基桥连的萘磺酸的钠盐(出自 Bayer AG 的 Baykanol PQ) 溶于 18.71kg 水中，首先将该溶液引入到 40L 高压釜中。将该高压釜抽空并用氮气填充 3 次。此后，添加 8.82kg 苯乙烯，1.32kg 丁二烯，503g 乙二醇二甲基丙烯酸酯(90% 纯度)，314g 甲基丙烯酸羟乙酯(96%) 和 0.75g 氢醌单甲基醚。在搅拌的同时，将反应混合物加热到 30℃。然后计量加入由 170g 水、1.69g 乙二胺四乙酸(Merck-Schuchardt)、1.35g 七水硫酸亚铁(II)($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)、3.47g Rongalit C(Merck-Schuchardt) 和 5.24g 十二水磷酸三钠($\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$)组成的水溶液。该反应通过添加 2.8g 对薄荷烷氢过氧化物(出自 Akzo-Degussa 的 Trigonox NT 50) 和 10.53g Mersolat K 30/95 溶于 250g 水的水溶液来开始。在 5 小时的反应时间之后，该混合物用溶有 10.53g Mersolat K30/95 和 2.8g 对薄荷烷氢过氧化物(Trigonox NT50) 的 250g 水组成的水溶液后活化。当达到 95-99% 的聚合转化率时，通过添加溶于 500g 水的 25.53g 二乙基羟胺的水溶液来停止该聚合。此后，通过用蒸汽汽提从胶乳中除去未反应的单体。将胶乳过滤，如 US 6399706 的实施例 2 那样，添加稳定剂，将产物凝结并干燥。

类似地制备 Micromorph 5P。通过喷雾干燥由该胶乳获得根据本发明进一步加工的干燥微粒凝胶粉末 Micromorph 1P 和 Micromorph 5P。

为了制备根据本发明的组合物，首先将 Nynas T 110 引入到制备容器中，在用溶解器搅拌的同时，添加 Micromorph 5P。该组合物在 950 巴的压力下在均化器中通过 4 次。

使用出自 Invensys 的实验室高压均化器 APV1000 作为该均化器。组合物的流变性能用出自 Physica 的流变仪 MCR300 测定。使用

锥板系统 CP 25-1 作为测量主体。这些测量在 20℃ 下进行。

在以下表 2 中示出了 80% Nynas T 110 和 20% Micromorph 1P 和 Micromorph 5P 的组合物的一些测量结果。

润滑脂 Li-12OH (半成品) 和 E301 (15%) (出自 Rhein Chemie Rheinau GmbH 的实验室产品) 也作为对比物测定。

下表示出了在 5 s^{-1} , 100 s^{-1} , $1,000\text{ s}^{-1}$, $3,000\text{ s}^{-1}$ 和 0.1 s^{-1} 的剪切速率 v' 下测定的粘度 η 。该测量用一测量程序进行, 其中测量值 (动态粘度 η 等) 按以上给出的顺序记录。商 $\eta(v'=0.1\text{ s}^{-1})/\eta(v'=3,000\text{ s}^{-1})$ 被定义为微粒凝胶的粘度增高作用的适宜衡量标准。

在 950 巴的压力下在均化器中通过 4 次的 80% Nynas T 110 和 20% Micromorph 5P 的组合物的流变性能比得上 Li-120H AK 33 或 E301 的那些性能, 即, Micromorph 5P 适合作为制备润滑脂的原材料。

表 2 中的值非常清楚地显示, 用这些微粒凝胶可以获得各种流变性能。

表2、在Nynas T_110中的Micromorph 1P和Micromorph 5P (在所有情况下为20wt%)的流变特性; 20℃; 锥板: CP 25-1

名称	特性	η	η	η	η	η	η	备注
		$v' = 5 \text{ s}^{-1}$	$v' = 100 \text{ s}^{-1}$	$v' = 1,000 \text{ s}^{-1}$	$v' = 3,000 \text{ s}^{-1}$	$v' = 0.1 \text{ s}^{-1}$	$v' = 0.1 \text{ s}^{-1}$	
		[Pas]	[Pas]	[Pas]	[Pas]	[Pas]	[Pas]	
Li-120H	0.0935 s^{-1} 而非	375	23.3	3.9	-	7,950	2,023 ³⁾	没有添加剂的实例润滑油 滑脂(半成品); 结构粘 度, 触变性不是很高
	0.15 s^{-1} 而非	83	14.6	6.6	-	2,420	368 ³⁾	
E301 (15%)	0.1 s^{-1}							没有添加剂的实例润滑油 脂; 结构粘度, 在矿物油 中
AE25648/5 ¹⁾	M. 1P/ 0x950 巴	23.4	5.1	3.45	2.3	1350	391	
AE25648/5 ¹⁾	M. 1P/ 1x950 巴	1.81	1.42	1.24	1.11	5.9	5	大致牛顿流动性能
AE25648/5 ¹⁾	M. 1P/ 2x950 巴	2.3	1.77	1.34	1.20	1.99	1.5	大致牛顿流动性能
AE25648/5 ¹⁾	M. 1P/ 3x950 巴	3.9	2.01	1.42	1.25	1.72	1.2	轻微的触变性
AE25648/5 ¹⁾	M. 1P/ 4x950 巴	9.3	2.80	1.71	1.46	3.3	2	触变性
AE25648/6 ²⁾	M. 5P/ 0x950 巴	6.8	1.94	1.56	1.38	2.02	1.3	
AE25648/6 ²⁾	M. 5P/ 1x950 巴	11.9	5.4	3.8	2.44	2150	563	结构粘度
AE25648/6 ²⁾	M. 5P/ 2x950 巴	19.6	6.0	3.6	2.34	1750	489	结构粘度
AE25648/6 ²⁾	M. 5P/ 3x950 巴	33	6.8	3.6	2.36	1580	444	结构粘度
AE25648/6 ²⁾	M. 5P/ 4x950 巴	57	7.7	3.6	2.40	1720	475	结构粘度, 触变性 不是很高

- 1) 在 Nynas T110 中的 20wt% Micromorph 5P
- 2) 在 Nynas T110 中的 20wt% Micromorph 5P
- 3) $\eta(\dot{\gamma}=0.1 \text{ s}^{-1}) / \eta(\dot{\gamma}=1,000 \text{ s}^{-1})$

所测定的值显示了增稠，从流变学的观点适当选择微粒凝胶/润滑剂组合，令人惊奇地允许制备润滑油脂。

而且，流变性能可以用在所述液体介质中的微粒凝胶来控制。根据本发明的组合物作为增稠剂，作为防止流动和沉降的试剂和作为流变添加剂特别有益。

所述组合物或类似组合物可以有利地用于润滑油脂、喷漆和油漆、粘合剂、橡胶、塑料和凝胶涂料或热塑性弹性体。

在实施例 1 中制备的组合物尤其可以有利地用于润滑油脂。在这些当中，它们导致了特别有利的性能，例如高触变性或结构粘度。

经由微粒凝胶一起引入到特定体系中的其它有利性能可以从以下实施例中见到。

实施例 2: 由 2%微粒凝胶-润滑油的组合获得的润滑剂的透明性和相分离以及流变和摩擦性能

在以下所述的实施例 2 中表明，使用基于 SBR 和 NBR 的微粒凝胶获得了显示了就透明性和分离稳定性而言的特定性质的根据本发明的组合物。

下表示出了组成:

1. 润滑油	98%
2. 微粒凝胶	2%
总计	100%

Shell Catenex S 932 是出自 Deutsche Shell GmbH 的链烷属、高度精制的矿物油。

Shell Gravex 921 是出自 Shell & DEA Oil GmbH 的氯化环烷烃基工业油。

Methyl Ester SU 是出自 Oleon NV 的甲基酯 (Radia 7961)。

Silicone Oil M350 是出自 Bayer MaterialScience AG 的聚二甲基硅氧烷。

Baylube 68CL 是出自 RheinChemie Rheinau GmbH 的聚醚。

微粒凝胶 OBR 1210 和 OBR1212 是由 RheinChemie Rheinau GmbH 出售的基于 SBR 的交联、表面改性的橡胶凝胶。Micromorph 4P 是由 RheinChemie Rheinau GmbH 出售的未表面改性并且基于 SBR 的交联橡胶凝胶。

OBR 1310D 是基于 NBR 的交联、表面改性橡胶凝胶（表 3）。该微粒凝胶通过类似于实施例 1 所述用于 Micromorph 1P 的工序来制备。

表 3、微粒凝胶 OBR 1210、OBR1212、OBR 1310D 和 Micromorph 4P 的组成

名称	丙烯腈	丁二烯	苯乙烯	TMPTMA	HEMA	备注
OBR 1210	0	51.6	34.4	12.5	1.5	-
OBR 1212	0	46.5	31	12.5	10	-
OBR 1310D	23.8	61.2	0	5	10	-
Micromorph 4P						作为 Micromorph 5P; 但 1.5DCP ¹⁾

在表 4 中总结了 SBR 凝胶和 NBR 凝胶的特性数据。

表 4、微粒凝胶 OBR 1210、OBR1212、OBR 1310D 和 Micromorph 4P 的性能

微粒凝胶	凝胶类型	分析数据								
		D ₅₀	SA _{spec.}	颗粒密度	Tg	凝胶	QI	OH 值	酸值	Tg水平
		[nm]	[m ² /g]	[g/ml]	[°C]	[wt.%]		[mg KOH/g]		[°C]
OBR 1210	SBR	60	102	0.993	-20.0	95.4	4.9	4	1.1	-
OBR 1212	SBR	55	107	1.017	-5.0	99.2	4.4	42	1.7	-
OBR 1310 D	NBR	78	80	0.992	-25.0	99.4	4.9	32	1.3	11.0
Micromorph 4P	SBR	57	111	-	-15.0	94.6	9.0	8	6	-

表中的缩写具有以下含义:

SA_{spec.}: 比表面积, m²/g

玻璃化转变范围:

玻璃化转变范围如上所述测定。

另外参见实施例 1。

均匀性的控制:

在制备后 1 周，目测样品的分离。

透明性的控制:

目测样品的透明性。在评价前搅拌显示了分离或絮凝的样品。

根据本发明的组合物的制备

为了制备根据本发明的组合物，首先将特定润滑油引入到制备容器内，在用溶解器搅拌的同时添加特定的微粒凝胶。将混合物静置至少 1 天，然后用均化器进一步加工。在室温下将根据本发明的组合物引入到均化器中，并在 900 - 1,000 巴下按间歇操作在均化器中通过 6 次。在第一次通过期间，将微粒凝胶膏料加热到大约 40℃，在第二次通过期间，加热到大约 70℃。此后，通过静置将微粒凝胶膏料冷却到室温，重复操作，直到完成 6 次通过为止。

用出自 Physica 的流变仪 MCR300 测定组合物的流变性能。使用锥板系统 CP 50-2 作为测量主体。测量在 40℃ 下进行。

在以下表 5-7 中示出了上述微粒凝胶的一些测量结果。

表 5、含微粒凝胶的润滑油（2%微粒凝胶）的浑浊和分离：室温

润滑油	微粒凝胶	分散	浑浊	相分离
Shell Catenex S932	OBR 1212	6×	乳状浑浊	无沉降
	OBR 1310D	6×	中度透明	严重沉降
	Micromorph 4P	6×	乳状浑浊	严重沉降
Shell Gravex 921	OBR 1212	6×	乳状浑浊	严重沉降
	OBR 1310D	6×	浑浊/中度透明	严重沉降
	Micromorph 4P	6×	乳状浑浊	无沉降
Methyl Ester SU	OBR 1210	6×	非常弱的透明 度	无沉降
	OBR 1212	6×	乳状浑浊	无沉降
	OBR 1310D	6×	乳状浑浊	中度沉降
	Micromorph 4P	6×	乳状浑浊	无沉降
Silicone Oil M350	OBR 1212	6×	乳状浑浊	无沉降
	OBR 1310D	6×	乳状浑浊	严重沉降
	Micromorph 4P	6×	乳状浑浊	无沉降

从表 5 可以看出，有许多的一方面基于不同润滑油和另一方面不沉降的根据本发明的组合物。尤其，Micromorph 4P 在任意组合中均不显示沉降。这是令人惊奇的，因为仅仅添加了 2wt% 微粒凝胶。

此外，发现了基本上透明并且不分离的组合物，即在 Methyl Ester SU 中的 OBR 1210。

表 6. 含有微粒凝胶的润滑油的流变特性; 40℃; 锥板: 测量系统 CP 50-2

粘结剂	微粒凝胶	均化	粘度	粘度	粘度	粘度(5s ⁻¹)/
			(40 °C; 5 s ⁻¹)	(40 °C; 1,000 s ⁻¹)	(40 °C; 3,000 s ⁻¹)	粘度 (3,000 s ⁻¹) 商
			[mPas]	[mPas]	[mPas]	[mPas]
Methyl Ester SU	-	0x	1.83	3.9	5.3	0.35
Methyl Ester SU	OBR1310D (2%)	6x	23.8	5.9	6.4	3.7
Methyl Ester SU	Micromorph 4P (2%)	6x	83.8	9.5	8.3	10.
Shell Catenex S932	-	0x	55	54	53	1.0
Shell Catenex S932	OBR1212 (2%)	6x	107	64	60	1.8
Shell Gravex 921	-	0x	19.8	21	21	0.9
Shell Gravex 921	Micromorph 4P (2%)	6x	118	34	30	4.0
Silicone Oil M350	OBR1210 (2%)	6x	269	244	238	1.1

从表 6 的值可以得出, 即使在 2% 的浓度下也清楚看到了微粒凝胶的流变作用; 然而, 与牛顿、结构粘度和触变流动性能具有明显区别。OBR 1210 在 Silicone Oil M350 中具有牛顿流动性能。

SRV 试验此外用于测定摩擦系数 (表 7; 图 2a 和 2b)。SRV 试验通过 ASTM 5706-97 的方法进行, 选择环板几何结构代替球板几何结构:

重叠在 100CR 6 钢板上的 100 CR6 钢环

频率: 50Hz

负荷: 300N (根据需要变化)

温度: 100℃

幅度: 1,500mm

持续时间: 60 分钟

表 7、2wt%微粒凝胶 (OBR 1210) -润滑油 (Baylube 68CL) 的结合物和用于对比的 Baylube 68CL 的 SRV 试验; 环板

负荷: 300N 100CR 6 钢环 /100CR6 钢板, 重叠	最小摩擦系数	最大摩擦系数	板的磨损	摩擦部位的外观
68CL-1210	0.025 μ	0.087 μ	不能测到	金属坯件 (metallic blank)
作为参照物的 Baylube 68CL	0.044 μ	0.081 μ	同上	同上

从表 7 可以看出, 对于根据本发明的组合物, OBR1210/Baylube 68CL, 与纯润滑油 Baylube 68CL 相比, 发现了明显更低的摩擦系数。而且发现, 在测量过程中的曲线的走向是更平滑的, 这指示微粒凝胶降低了在试板表面上的磨损。

该微粒凝胶象许多其它微粒凝胶一样也令人惊奇地具有减低摩擦系数的性能, 因此可以用作摩擦系数改性剂。

实施例 3: 由 10%、15%、20% 和 30% 微粒凝胶-润滑油的组合得到润滑剂的相分离以及流变和摩擦性能

在以下所述的实施例 3 中表明, 使用基于 SBR 和 NBR 的微粒凝胶可以获得显示了就透明性而言的特定性质和就分离而言的稳定性的根据本发明的组合物。此外发现, 可以获得润滑油脂。下表示出了微粒凝胶膏料的组成:

1、润滑油	90%, 85%, 80%, 70%
2、微粒凝胶	10%, 15%, 20%, 30%
总计	100%

Shell Catenex S 932 是出自 Deutsche Shell GmbH 的链烷属、高度精制的矿物油。

Methyl Ester SU 是出自 Oleon NV 的甲基酯 (Radia 7961)。

精制菜籽油是出自 Cereol Deutschland GmbH 的油，它由可再生的原材料获得。

Baylube 68CL 是出自 RheinChemie Rheinau GmbH 的聚醚。

Nynas T110 是出自 Nynas Naphthenics AB 的氧化环烷油。

微粒凝胶 OBR 1210 和 OBR1212 是由 RheinChemie Rheinau GmbH 出售的基于 SBR 的交联、表面改性的橡胶凝胶。OBR 1135 和 Micromorph 5P 是由 RheinChemie Rheinau GmbH 出售的未表面改性和分别基于 BR 和 SBR 的交联橡胶凝胶。

实施例 1 描述了 Micromorph 5P。实施例 2 描述了微粒凝胶 OBR 1210 和 OBR 1212 的组合物。OBR 1135 是 BR 凝胶；它包含 97.5% 和 2.5% 二枯基过氧化物。这些微粒凝胶如在实施例 1 中对于 Micromorph 1P 所述那样来制备。

还作为对照测定润滑脂 Li-120H（半成品）和 E301（15%）和 M10411，出自 RheinChemie Rheinau GmbH 的实验室产品。

在实施例 1 和 2 中总结了微粒凝胶的特性数据。

根据本发明的组合物的制备

根据本发明的组合物如上所述来制备。与这不符合，在某些情况下需要 1-5 巴的空气压力来将该材料输送到均化器。在下文说明了通过次数。

组合物的流变性能用出自 Physica 的流变仪 MCR300 测定。使用锥板系统 CP 25-1 作为测量主体。这些测量在 20℃ 下进行。

在以下(表 8-10) 中示出了上述微粒凝胶的一些测量结果：

20 和 30% Micromorph 5P/Nynas T110 渗出很少的润滑油，并且是固体。

仅仅 30% OBR 1135 和 OBR 1210/Nynas T 110 渗出很少的润滑油，并且是固体。

20% OBR 1135/菜籽油和 20% Micromorph 5P/菜籽油在表面上没有显示任何分离，即使在 1 年半之后。用在菜籽油中的 10% 的相同凝胶，几乎没有显示任何分离。

表 8、含有微粒凝胶的润滑油的流变特性; 20℃; 锥板: 测量系统 CP 25-1

润滑油	微粒凝胶	均化	粘度 (20 °C; 5 s ⁻¹)	粘度 (20 °C; 100 s ⁻¹)	粘度 (20 °C; 1,000 s ⁻¹)	粘度(5 s ⁻¹)/ 粘度(1,000 s ⁻¹) 商
			[Pas]	[Pas]	[Pas]	[]
Baylube 68CL	OBR1210 (30%)	6x	172	20.4	5.7	30
Shell Catenex S932	OBR1212 (30%)	6x	22.6	4.2	1.4	16

通过以下特定标准的方法或根据以下特定标准测定滴点、针入度和油分离能力。

DIN 51801: 滴点:

滴点描述了从所要测定的材料上形成第一滴并接触滴下容器的底部的温度。

DIN 51580: 针入度:

针入度被认为是指通过锥形外壳穿透到样品内来测定膏状或蜡状固体材料的稠度。针入深度 (1/10mm) 被描述为针入值 P。

在未处理的样品上: Pu

在研磨样品上: Pm, 60 (在 60 次研磨之后) 或 Pm, 100,000 (在 100,000 次研磨之后)。

DIN 51817: 油分离

油分离是增稠剂和基础液体的润滑脂基质的稳定性的衡量标准。该样品例如用砝码在 40℃ 下施加负荷一定时间。通过该方式, 基础液体在加载过程中从润滑脂基质中出来。测定在既定温度下在加载时间之后的基础液体的百分率含量。

表 9、30% 微粒凝胶 (Micromorph 5P, OBR1135, OBR1210) - 润滑油 (Baylube 68CL, Methyl Ester SU, Nynas T110, Shell Catenex S932) 的各种组合与用于对比的 PU 润滑脂 M10411 和 Lithium 12OH 润滑脂的物理性能

	滴点 (DIN 51801) [°C]	针入度 P_u/P_m 60 (DIN 51580) [1/10mm]	针入度 P_m , 60,000 [1/10mm]
Li-12OH 润滑脂	186	188/190	241
Methyl Ester SU-Micromorph 5P (30%)	177	215/214	249
Baylube 68CL- OBR 1210 (30%)	174/137	238/247	238
Nynas T110-OBR 1135 (30%)	>280	180/191	196
Nynas T110-PU 润滑脂 M 10411 (12%)		190/213	320

对于 Nynas T110-OBR 1135(30%)的根据本发明的组合物和锂基润滑脂 Li-12OH 润滑脂(0.29%)，油分离能力 (18h/40°C) 是相同的。

低 P_u 和高 $P_{m,60,000}$ 值是润滑脂的典型特征。从表 9 可以看出，这通过对锂 12 润滑脂和 PU 润滑脂的测量来证实。

微粒凝胶-润滑油组合显示了静止针入度 P_u 和研磨针入度 $P_{m,60,000}$ 的值具有很小的差别或无差别。因此，OBR1210-Baylube 68CL 组合对于剪切力是尤其稳定的。

表 10、30% 微粒凝胶 (Micromorph 5P, OBR1210) - 润滑油 (Baylube 68CL, Methyl Ester SU, Shell Catenex S932) 的各种组合与用于对比的 PU 润滑脂 M10411 和锂 12 润滑脂的 SRV 试验

负荷: 300N 100CR 6 钢 环 /100CR6 钢板, 重叠	最小摩 擦系数 [μm]	最大摩 擦系数 [μm]	板的磨 损 [μm]	摩擦部位的外观
没有添加 Fuchs (P1031) 的 Li-12OH 润滑脂	0.020	0.230	2.84	金属坯件, 周围 区域具有许多黑 色磨损
Methyl Ester SU- Micromorph 5P (30%)	0.095	0.295	2.07	金属坯件, 周围 区域具有黑色, 具有沟槽
Baylube 68CL -OBR 1210 (30%)	0.045	0.080	不能测 定	金属坯件, 周围 区域没有沉积
在 Nynas T110 中的 PU 润 滑 脂 M 10411(12%)	0.075	>0.40	5.92	摩擦部位具有侵 蚀污点, 摩擦侵 蚀周围区域有严 重的黑色沉积

SRV 曲线的走向显示了以下结果:

与对比润滑脂相反, OBR 1210 润滑脂显示了在较低的摩擦系数水平下终止的平滑的曲线走向和金属坯件摩擦部位。

表 11、30% 微粒凝胶 (Micromorph 5P, OBR1210) - 润滑油 (Baylube 68CL, Methyl Ester SU, Shell Catenex S932) 的各种组合与用于对比的 PU 润滑脂 M10411 和锂 12 润滑脂的磨损试验

	FBA 冲击载荷(用 DIN 51350 的方法; DIN 球) 1,000N, 1,420rpm, 1min	FBA 物品/焊接载荷 (DIN 51530, 部分 4) 1,420rpm, 1min
没有添加 Fuchs (P1031) 的 Li-12OH 润滑脂	2.60mm	+1,400/-1,500N
Methyl Ester SU-Micromorph 5P (30%)	1.75mm	+1,800/-1,900N
Baylube 68CL -OBR 1210 (30%)	0.78mm	+1,800/-1,900N
在 Nynas T110 中的 PU 润滑脂 M 10411(12%)	3.50mm	<1,400N

表 11 显示, 根据本发明显著改进了冲击载荷和 FBA 物品/焊接载荷。

实施例 3 显示, 具有相对高的微粒凝胶含量 (15-30%) 的根据本发明的组合物令人惊奇地具有比得上工业润滑脂的性能 (沉降稳定性, 低的油分离, 稠度等), 而且具有更有利的性能 (高剪切稳定性, 即在用 60,000 次撞击研磨后针入度值几乎没有改变) 和格外高的滴点, 例如否则只能由耐热润滑脂, 例如 PU 润滑脂或 Ca 络合物润滑脂获得的高滴点。此外, 这些组合物显示了对摩擦系数的积极作用, 这完全不是标准润滑脂的典型特征。

实施例 4: 在 Baylube 68CL 中的用羟基改性的 SBR 凝胶 OBR 1312B

在下述实施例 4 中表明, 使用基于用羟基改性的 SBR 的微粒凝胶, 可以通过施加 900-1,000 巴的压力 2-6 次而在均化器中制备主要含有平均粒度大约 43nm 的初级粒子的根据本发明的组合物。

下表示出了组成:

1、Baylube 68CL 97.8

2、OBR 1312B	2.0
3、分散助剂	0.2
总计	100.0

Baylube 68CL 是由 RheinChemie Rheinau GmbH 出售的聚醚。

微粒凝胶 OBR 1312B 是由 RheinChemie Rheinau GmbH 出售的基于 SBR 的交联、表面改性橡胶凝胶 (表 12)。该微粒凝胶与实施例 1 的 Micromorph 1P 类似地制备。

表 12、微粒凝胶 OBR 1312B 的组成

名称	丙烯腈	丁二烯	苯乙烯	TMPTMA	HEMA	备注
OBR 1312B	0	46	42.5	1.5	10	-

OBR 1312B 的特性数据在表 13 中总结。

表 13、OBR 1312B 的性能

微粒凝胶	凝胶类型	分析数据								
		d ₅₀	SA _{spec.}	颗粒密度	Tg	凝胶	QI	OH 值	酸值	Tg 水平
		[nm]	[m ² /g]	[g/ml]	[°C]	[wt%]		[mg KOH/g]		[°C]
OBR 1312B	SBR	43	141	0.996	-21.5	99.9	9.7	44	1.3	-

为了制备根据本发明的组合物，首先将 Baylube 68CL 引入到制备容器内，并在用溶解器搅拌的同时添加 OBR 1312B。将该混合物静置至少 1 天，然后进一步用均化器加工。

在室温下将根据本发明的组合物引入到均化器中，并按间歇操作在 960 巴的压力下在均化器中通过 6 次。在第一次通过期间，微粒凝胶膏料加热到大约 40°C，在第二次通过期间，加热到大约 70°C。此后，将微粒凝胶膏料冷却到室温，进行第三和第四次分散。重复此操

作，直到完成6次通过为止。

胶乳颗粒的粒径通过超速离心来测定 (W. Scholtan, H. Lange, "Bestimmung der Teilchengrößenverteilung von Latices mit der Ultrazentrifuge", Kolloid-Zeitschrift und Zeitschrift für Polymere (1972), 第 250 卷, 第 8 期)。

OBR 1312B 微粒凝胶和再分散于 Baylube 68CL 的 OBR 1312B (TZE122) 的初始、仍未干燥的胶乳的粒度分布可以在以下附图中见到。

可以看出，令人惊奇的是，几乎全部量的干燥和因此附聚的 OBR 粉料已经成功地再分散成初级粒子，再分散混合物的平均粒度甚至低于原始胶乳的平均粒度。另外应该注意的是，该测量用在室温下储存 6 个月的再分散样品进行，即，该分散令人惊奇地保持稳定达 6 个月。

由于再附聚颗粒的含量低，所以该再分散组合物是高度透明的。

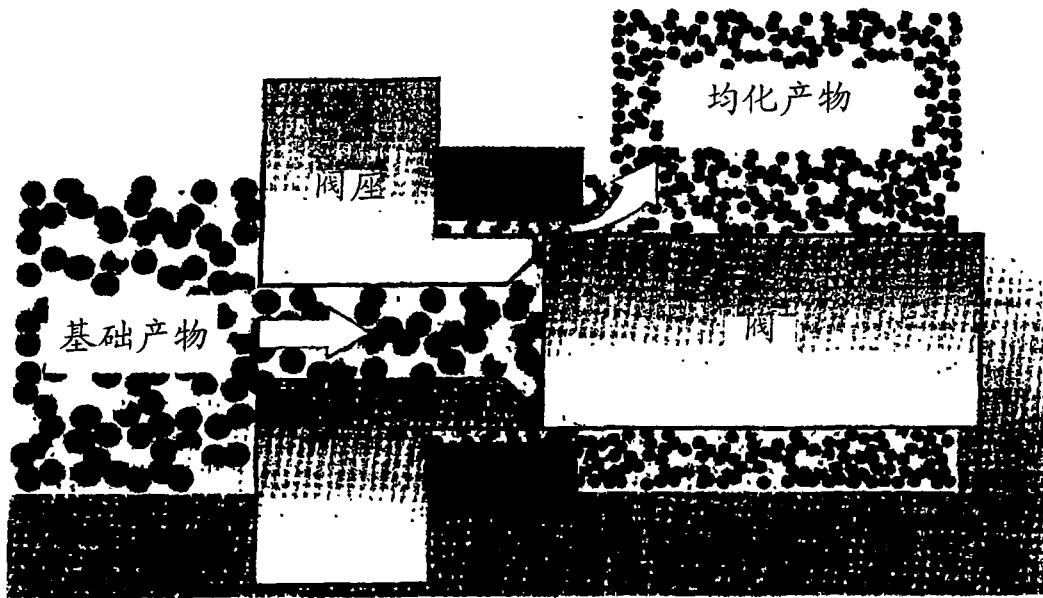


图 1: 均化阀的工作方式

微分和积分粒度分布-由BIS-SUA-SPA测定

委托人: 奥博立克特博士, BPO-INN-SYR-PBD
物质: 胶乳

日期: 2004-09-16

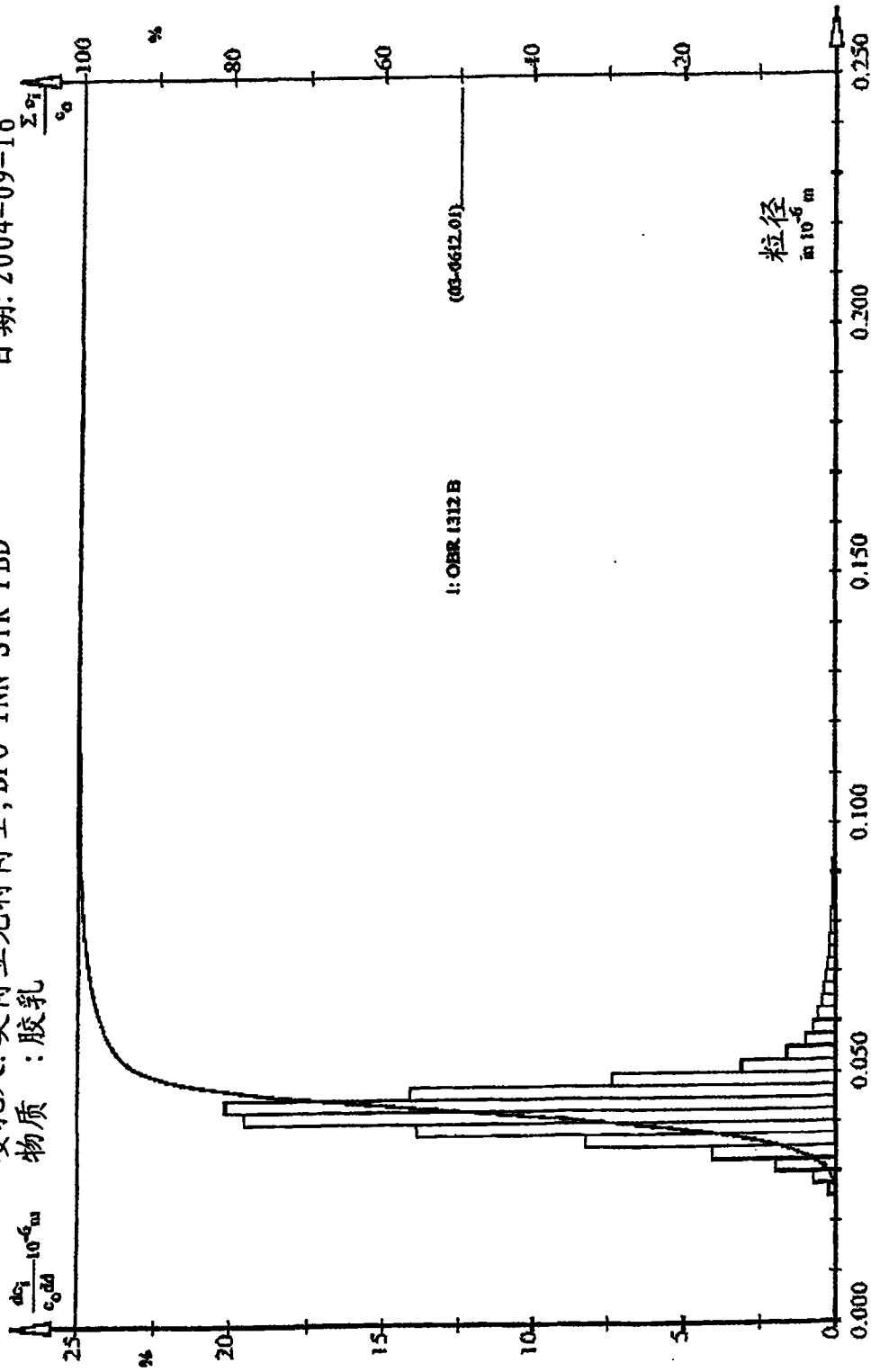


图 2

微分和积分粒度分布-由BIS-SUA-SPA测定

委托人: 奥博立克特博士, BPO-INN-SYR-PBD

物质: 胶乳

日期: 2004-09-16

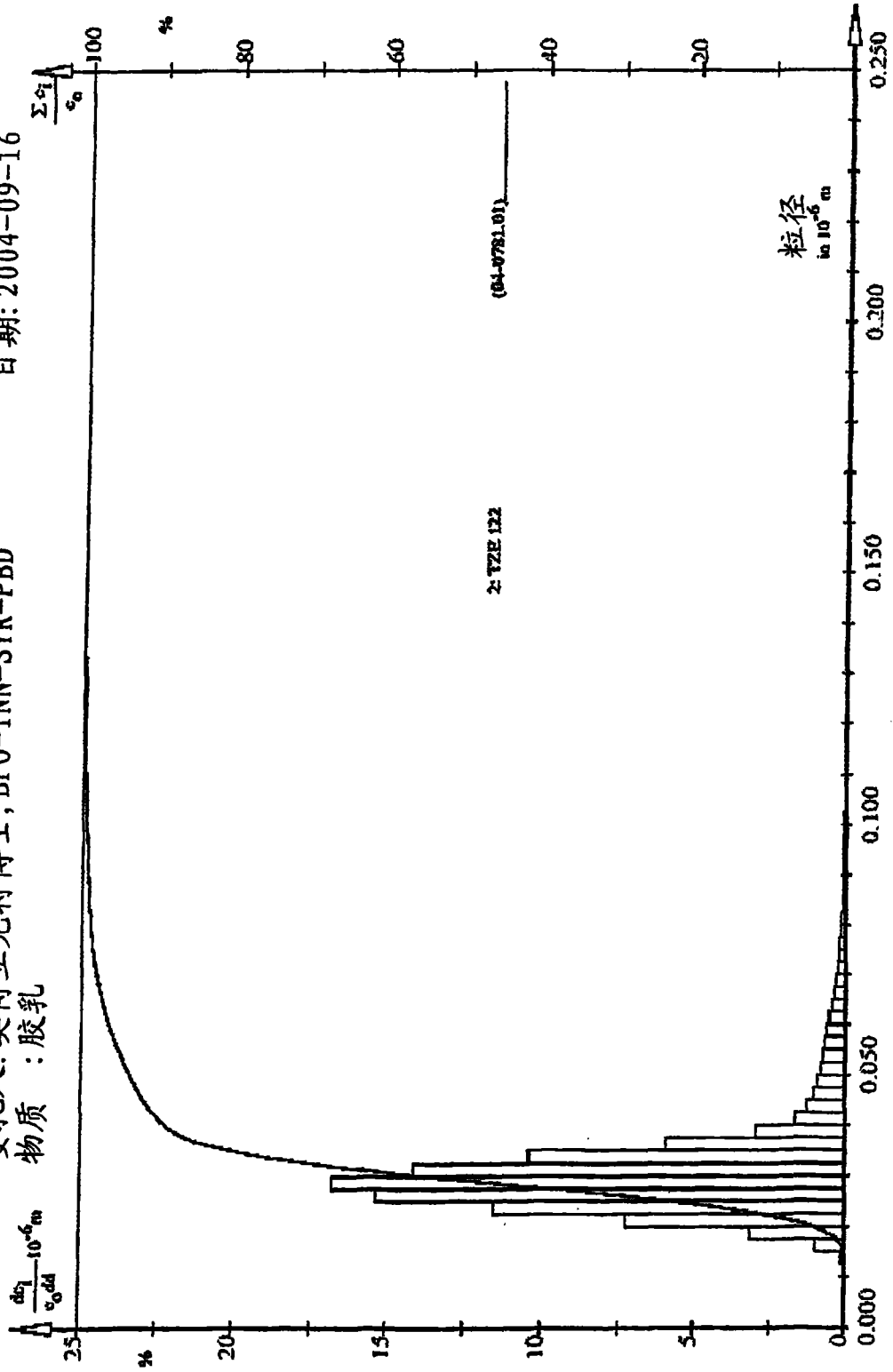


图 3