



(12) 发明专利申请



(10) 申请公布号 CN 118574896 A

(43) 申请公布日 2024. 08. 30

(21) 申请号 202380018145.1

(22) 申请日 2023.01.23

(30) 优先权数据

2022-008672 2022.01.24 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.07.22

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2023/001941 2023.01.23

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/140382 JA 2023.07.27

(71) 申请人 株式会社可乐丽

地址 日本

(72) 发明人 梅田康成 中村公俊

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限
责任公司 11219

专利代理师 杨海荣 曲盛

(51) Int.Cl.

C08L 101/00 (2006.01)

C08F 265/06 (2006.01)

C08L 63/00 (2006.01)

权利要求书1页 说明书17页

(54) 发明名称

可固化树脂组合物、胶粘剂、成形材料、固化
物

(57) 摘要

本发明的目的是提供：一种丙烯酸系橡胶粒子在可固化树脂中具有高分散性并能提供外观优良的固化物的可固化树脂组合物；一种胶粘剂；一种成形材料；以及一种固化物。提供了一种可固化树脂组合物，包含可固化树脂(A)和丙烯酸系橡胶粒子(B)，其中所述丙烯酸系橡胶粒子(B)各自具有：包含内层和最外层的两层以上的多层结构，所述内层含有具有丙烯酸酯单元的交联橡胶聚合物，所述最外层包含刚性聚合物，并且其中所述丙烯酸系橡胶粒子(B)的所述最外层具有3.5 nm以上的厚度。还提供了各自包含所述可固化树脂组合物的胶粘剂和固化剂、以及所述可固化树脂组合物的固化物。

1. 一种可固化树脂组合物, 包含可固化树脂 (A) 和丙烯酸系橡胶粒子 (B),
所述丙烯酸系橡胶粒子 (B) 具有包含内层和最外层的两层以上的多层结构, 所述内层包含含有丙烯酸酯单元 of 交联橡胶聚合物, 所述最外层包含硬质聚合物,
所述丙烯酸系橡胶粒子 (B) 的所述最外层具有 3.5 nm 以上的厚度。
2. 根据权利要求 1 所述的可固化树脂组合物, 其中所述可固化树脂 (A) 是选自由环氧树脂、不饱和聚酯树脂、环氧 (甲基) 丙烯酸酯和氨基甲酸酯 (甲基) 丙烯酸酯组成的组的至少一种。
3. 根据权利要求 1 所述的可固化树脂组合物, 其中所述丙烯酸系橡胶粒子 (B) 的所述最外层包含选自由含羧基单体单元 (x) 和含环氧基单体单元 (y) 组成的组的至少一种。
4. 根据权利要求 1 所述的可固化树脂组合物, 其中所述含羧基单体单元 (x) 是选自由丙烯酸和甲基丙烯酸组成的组的至少一种。
5. 根据权利要求 1 所述的可固化树脂组合物, 其中所述含环氧基单体单元 (y) 是 (甲基) 丙烯酸缩水甘油酯。
6. 根据权利要求 1 所述的可固化树脂组合物, 其中所述丙烯酸系橡胶粒子 (B) 的所述最外层具有 50°C 以上的玻璃化转变温度。
7. 根据权利要求 1 至 6 中任一项所述的可固化树脂组合物, 其中所述丙烯酸系橡胶粒子 (B) 的所述最外层的一部分与内接的交联橡胶聚合物共价结合。
8. 一种胶粘剂, 包含根据权利要求 1 所述的可固化树脂组合物。
9. 一种成形材料, 包含根据权利要求 1 所述的可固化树脂组合物。
10. 根据权利要求 1 所述的可固化树脂组合物的固化物。

可固化树脂组合物、胶粘剂、成形材料、固化物

技术领域

[0001] 本发明涉及一种可固化树脂组合物、胶粘剂、成形材料和固化物。

背景技术

[0002] 可固化树脂例如环氧树脂、不饱和聚酯树脂、乙烯基酯树脂和酚醛树脂的固化物因其优异的耐热性、机械强度、尺寸精度等,而被广泛用于土木工程和建筑材料、电气和电子材料、纤维增强复合材料、胶粘剂等。另一方面,可固化树脂的固化物断裂韧性低,表现出脆性特性,导致抗冲击性和/或胶粘强度差。

[0003] 作为一种增强可固化树脂的固化物的韧性的方法,已知一种混合橡胶成分等的方法。专利文献 1公开了一种含有核壳聚合物的环氧树脂组合物,其中壳部分的玻璃化转变温度小于25℃,所述壳部分含有具有环氧基的单体。专利文献 2公开了一种环氧树脂组合物,包含含橡胶聚合物和环氧树脂,其中所述含橡胶聚合物含有至少一种橡胶质聚合物和至少一种乙烯基单体部分,并且所述乙烯基单体部分具有基于多官能团(甲基)丙烯酸酯的单元、基于选自由含环氧基的(甲基)丙烯酸酯和芳族乙烯基单体组成的组的至少一种单体的单元、以及基于(甲基)丙烯酸烷基酯的单元。

[0004] 然而,专利文献 1的核壳聚合物的问题在于,由于最外层的玻璃化转变温度低,因此在含核壳聚合物的环氧树脂组合物的制造工序中,所述核壳聚合物的粒子容易因它们之间的碰撞而团聚,并且在所述环氧树脂中的分散性趋于降低。

[0005] 专利文献 2的含橡胶聚合物的问题在于,除非使用有机溶剂如甲乙酮(MEK)将含所述含橡胶聚合物和所述环氧树脂预混合,或通过高速剪切搅拌或使用三辊等捏合机彻底混合,否则所述含橡胶聚合物不能良好地分散在所述环氧树脂中。

[0006] 引用列表

[0007] 专利文献

[0008] 专利文献 1:W02015/53289

[0009] 专利文献 2:W02020/213642

发明内容

[0010] 技术问题

[0011] 本发明的一个目的是提供一种丙烯酸系橡胶粒子在可固化树脂中的分散性优异并能得到外观品质优良的固化物的可固化树脂组合物,并且还提供胶粘剂、成形材料和固化物。

[0012] 技术方案

[0013] 作为为实现上述目的的广泛研究的结果,本发明人完成了本发明,包括以下方面。

[0014] [项1]

[0015] 一种可固化树脂组合物,包含可固化树脂(A)和丙烯酸系橡胶粒子(B),

[0016] 所述丙烯酸系橡胶粒子(B)具有包含内层和最外层的两层以上的多层结构,所述

内层包含含有丙烯酸酯单元的交联橡胶聚合物,所述最外层包含硬质聚合物,

[0017] 所述丙烯酸系橡胶粒子 (B) 的所述最外层具有3.5 nm以上的厚度。

[0018] [项2]

[0019] 根据项1所述的可固化树脂组合物,其中所述可固化树脂 (A) 是选自由环氧树脂、不饱和聚酯树脂、环氧(甲基)丙烯酸酯和氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯组成的组的至少一种。

[0020] [项3]

[0021] 根据项1或2所述的可固化树脂组合物,其中所述丙烯酸系橡胶粒子 (B) 的所述最外层包含选自由含羧基单体单元 (x) 和含环氧基单体单元 (y) 组成的组的至少一种。

[0022] [项4]

[0023] 根据项1至3中任一项所述的可固化树脂组合物,其中所述含羧基单体单元 (x) 是选自由丙烯酸和甲基丙烯酸组成的组的至少一种。

[0024] [项5]

[0025] 根据项1至4中任一项所述的可固化树脂组合物,其中所述含环氧基单体单元 (y) 是(甲基)丙烯酸缩水甘油酯。

[0026] [项6]

[0027] 根据项1至5中任一项所述的可固化树脂组合物,其中所述丙烯酸系橡胶粒子 (B) 的所述最外层具有50°C以上的玻璃化转变温度。

[0028] [项7]

[0029] 根据项1至6中任一项所述的可固化树脂组合物,其中所述丙烯酸系橡胶粒子 (B) 的所述最外层的一部分与内接的交联橡胶聚合物共价结合。

[0030] [项8]

[0031] 一种胶粘剂,包含根据项1至7中任一项所述的可固化树脂组合物。

[0032] [项9]

[0033] 一种成形材料,包含根据项1至7中任一项所述的可固化树脂组合物。

[0034] [项10]

[0035] 一种根据项1至7中任一项所述的可固化树脂组合物的固化物。

[0036] 有益效果

[0037] 根据本发明,可以获得丙烯酸系橡胶粒子在可固化树脂中的分散性优异并能得到外观品质优良的固化物的可固化树脂组合物、胶粘剂、成形材料和固化物。

具体实施方式

[0038] 在本说明书中,除非本说明书另有明确指示或上下文明显矛盾,否则单数形式(“一个”、“一种”、“该”等)包括单数和复数。

[0039] 本发明的可固化树脂组合物包含可固化树脂 (A) 和丙烯酸系橡胶粒子 (B)。

[0040] 可固化树脂 (A)

[0041] 所述可固化树脂 (A) 没有特别限制,只要它是分子中具有至少两个可固化官能团例如环氧基或可聚合不饱和键的化合物即可,并且可以使用已知的和常用的树脂,例如环氧树脂、不饱和聚酯树脂、环氧(甲基)丙烯酸酯和氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯。

[0042] 所述环氧树脂没有特别限制,只要它是分子中具有至少两个环氧基的化合物即可。

[0043] 所述环氧树脂的实例包括双酚A型环氧树脂、双酚F型环氧树脂、双酚AD型环氧树脂、双酚E型环氧树脂、萘型环氧树脂、联苯型环氧树脂、双环戊二烯型环氧树脂、苯酚酚醛清漆型环氧树脂、脂环族环氧树脂和缩水甘油胺型环氧树脂。其它实例包括改性环氧树脂,例如聚氨酯改性环氧树脂、橡胶改性环氧树脂和螯合物改性环氧树脂。

[0044] 所述环氧树脂的其它实例包括上述环氧树脂与其它聚合物的共聚物、以及所述环氧树脂的一部分被具有环氧基的反应性稀释剂取代而得的那些环氧树脂。

[0045] 环氧树脂与其它聚合物的共聚物的实例包括聚醚改性环氧树脂和聚硅氧烷改性环氧树脂。

[0046] 所述反应性稀释剂的实例包括聚亚烷基二醇二缩水甘油醚,例如聚乙二醇二缩水甘油醚和聚丙二醇二缩水甘油醚;二醇二缩水甘油醚,例如新戊二醇二缩水甘油醚和1,4-丁二醇二缩水甘油醚;脂族多元酸的二缩水甘油酯,例如己二酸二缩水甘油酯和马来酸二缩水甘油酯;二元以上的多元脂族醇的缩水甘油醚,例如三羟甲基丙烷三缩水甘油醚和三羟甲基乙烷三缩水甘油醚;单缩水甘油基化合物,例如间苯二酚缩水甘油醚、叔丁基苯基缩水甘油醚和烯丙基缩水甘油醚;以及单脂环族环氧化合物,例如2-(3,4-环氧环己基)乙基三甲氧基硅烷。

[0047] 这些环氧树脂可以单独使用,或者以两种以上的组合使用。

[0048] 由于固化物的优异耐热性和相对低的成本,上述环氧树脂中优选的是双酚A型环氧树脂、双酚F型环氧树脂和脂环族环氧树脂。

[0049] 本发明中使用的环氧树脂的环氧当量没有特别限制,但例如在80至2000的范围内。此类环氧树脂可以通过已知的方法例如使多元醇或多元酚在碱存在下与过量的环氧卤丙烷反应的方法获得。

[0050] 本发明中使用的、分子中具有至少两个可聚合不饱和键的化合物没有特别限制,并且实例包括具有可自由基聚合的碳-碳双键的可固化树脂。具体实例包括不饱和聚酯树脂、环氧(甲基)丙烯酸酯、氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯、聚醚(甲基)丙烯酸酯、丙烯酸化(甲基)丙烯酸酯等。它们可以单独使用,或者以两种以上的组合使用。从经济角度来看,其中优选的是不饱和聚酯树脂、环氧(甲基)丙烯酸酯和氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯。

[0051] 所述不饱和聚酯树脂没有特别限制,并且实例包括从多元醇与不饱和多元羧酸或其酸酐的缩合反应获得的那些不饱和聚酯树脂。

[0052] 多元醇的实例包括二元醇,例如乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇和1,4-丁二醇。这些多元醇可以单独使用,或者以两种以上的组合使用。

[0053] 不饱和多元羧酸的实例包括二元羧酸,例如富马酸和马来酸。这些不饱和多元羧酸可以单独使用,或者以两种以上的组合使用。

[0054] 所述不饱和聚酯树脂可以通过将上述多元醇与不饱和多元羧酸或其酸酐在酯化催化剂例如有机钛酸盐(例如钛酸四丁酯)或有机锡化合物(例如二丁基氧化锡)存在下进行缩合反应而获得。

[0055] 所述环氧(甲基)丙烯酸酯是通过将聚环氧化物例如双酚A型环氧树脂、不饱和一元酸例如(甲基)丙烯酸和任选的多元酸在催化剂存在下进行加成反应而获得的加成反应

产物,包括通过任选地将所述加成反应产物与乙烯基单体混合而获得的混合物,通常称为乙烯基酯树脂。

[0056] 所述环氧(甲基)丙烯酸酯没有特别的限制,并且可以例如通过使分子中具有至少两个环氧基的多官能环氧化合物、不饱和单羧酸以及任选的多元羧酸在酯化催化剂存在下进行酯化反应来获得。

[0057] 多官能环氧化合物的具体实例包括上述作为环氧树脂实例的那些。

[0058] 不饱和单羧酸的实例包括丙烯酸、甲基丙烯酸等。此外,这种不饱和单羧酸的一部分可以用肉桂酸、巴豆酸、山梨酸以及不饱和二元酸的半酯置换。

[0059] 多元羧酸的实例包括马来酸、马来酸酐、富马酸、衣康酸、衣康酸酐、柠康酸、己二酸、壬二酸、邻苯二甲酸、邻苯二甲酸酐、间苯二甲酸、对苯二甲酸、偏苯三甲酸酐、六氢邻苯二甲酸酐、1,6-环己烷二甲酸、十二烷二酸、二聚酸等。

[0060] 可以使用常规已知的化合物作为所述酯化催化剂。具体实例包括叔胺化合物,例如三乙胺、N,N-二甲基苄胺和N,N-二甲基苯胺;季铵盐,例如三甲基苄基氯化铵和氯化吡啶鎓;磷化合物,例如三苯基磷、四苯基氯化磷、四苯基溴化磷和四苯基碘化磷;磺酸化合物,例如对甲苯磺酸;有机金属盐,例如辛酸锌;等。

[0061] 进行上述反应的反应方法和反应条件没有特别限制。在所述酯化反应中,更优选的是向反应体系中添加阻聚剂和/或分子氧,以防止由于聚合而凝胶化。

[0062] 所述氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯没有特别限制,并且实例包括通过多异氰酸酯化合物、多元醇化合物和含羟基的(甲基)丙烯酸酯化合物的聚氨酯化反应获得的氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯、通过多元醇化合物和含(甲基)丙烯酰基的异氰酸酯化合物的聚氨酯化反应获得的氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯、以及通过含羟基的(甲基)丙烯酸酯化合物和多异氰酸酯化合物的聚氨酯化反应获得的氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯。

[0063] 多异氰酸酯化合物的具体实例包括2,4-甲苯二异氰酸酯及其氢化物、2,4-甲苯二异氰酸酯异构体及其氢化物、二苯甲烷二异氰酸酯、氢化二苯甲烷二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯三聚体、异佛尔酮二异氰酸酯、二甲苯二异氰酸酯、氢化二甲苯二异氰酸酯、二环己基甲烷二异氰酸酯、联甲苯胺二异氰酸酯、萘二异氰酸酯和三苯基甲烷三异氰酸酯;或Millionate MR和Coronate L(由日本Polyurethane Industry公司制造)、Burnock D-750和Crisvon NX(由Dainippon Ink & Chemicals公司制造)、Desmodur L(由Sumitomo Bayer Urethane公司制造)、Takenate D102(由Takeda Pharmaceutical公司制造)等。

[0064] 多元醇化合物的实例包括聚醚多元醇、聚酯多元醇、聚丁二烯多元醇、双酚A与环氧烷例如环氧丙烷或环氧乙烷的加成物等。所述聚醚多元醇的数均分子量优选在300至5,000范围内、特别优选在500至3,000范围内。具体实例包括聚氧乙二醇、聚氧丙二醇、聚四亚甲基二醇、聚氧亚甲基二醇等。所述聚酯多元醇的数均分子量优选在1,000至3,000范围内。

[0065] 所述含羟基的(甲基)丙烯酸酯化合物是分子中具有至少一个羟基的(甲基)丙烯酸酯化合物。所述含羟基的(甲基)丙烯酸酯化合物的实例包括(甲基)丙烯酸2-羟乙酯、(甲基)丙烯酸2-羟丙酯、(甲基)丙烯酸3-羟丁酯、聚乙二醇单(甲基)丙烯酸酯、聚丙二醇单(甲基)丙烯酸酯等。

[0066] 所述含(甲基)丙烯酰基的异氰酸酯化合物是一种在分子中共享至少一个(甲基)

丙烯酰基和异氰酸酯基的化合物。实例包括2-(甲基)丙烯酰基氧甲基异氰酸酯和2-(甲基)丙烯酰基氧乙基异氰酸酯;或通过将含羟基的(甲基)丙烯酸酯化合物和多异氰酸酯以1:1的摩尔比进行聚氨酯化反应而获得的化合物。

[0067] 上述聚氨酯化反应中的反应方法没有特别限制。此外,可以适当地设置反应条件例如反应温度和反应时间以便完成反应,并且没有特别限制。例如,当多异氰酸酯化合物、多元醇化合物和含羟基的(甲基)丙烯酸酯化合物进行聚氨酯化反应时,首先,可以使所述多异氰酸酯化合物的异氰酸酯基与所述多元醇化合物的羟基的比(异氰酸酯基/羟基)在3.0至2.0的范围内,使所述多异氰酸酯化合物和所述多元醇化合物进行聚氨酯化反应,从而产生在末端具有异氰酸酯基的预聚物,随后,使含羟基的(甲基)丙烯酸酯的羟基与所述预聚物的异氰酸酯基大致成当量,进行聚氨酯化反应。

[0068] 在上述反应过程中,优选使用聚氨酯化催化剂,以促进聚氨酯化反应。所述聚氨酯化催化剂的实例包括叔胺化合物例如三乙胺和金属盐例如二正丁基二月桂酸锡;但是,可以使用任何通用的聚氨酯化催化剂。此外,在上述反应过程中,优选添加阻聚剂和/或分子氧,以防止由于聚合而凝胶化。

[0069] 丙烯酸系橡胶粒子(B)

[0070] 所述丙烯酸系橡胶粒子(B)是含有通过乳液聚合法得到的丙烯酸系交联橡胶聚合物的粒子,优选为具有两层以上的多层橡胶粒子,所述两层以上包括含有硬质聚合物(P)的最外层以及与所述最外层接触并被其覆盖的、含有交联橡胶聚合物(Q)的层。所述多层橡胶粒子的实例包括芯是交联橡胶聚合物(Q)、外壳(最外层)是热塑性聚合物(P)的两层结构(Q-P),芯是交联聚合物(R)、内壳是交联橡胶聚合物(Q)、外壳(最外层)是热塑性聚合物(P)的三层结构(R-Q-P),以及芯是交联橡胶聚合物(Q),第一内壳是交联聚合物(R)、第二内壳是交联橡胶聚合物(Q)、外壳(最外层)是热塑性聚合物(P)的四层结构(Q-R-Q-P)。

[0071] 在所述丙烯酸系橡胶粒子中,除所述最外层以外的层(在下文中,除最外层以外的层也称为“内层”;例如,上述Q、R+Q以及Q+R+Q对应于内层)与最外层的质量比(内层/最外层)优选为50/50至95/5、更优选为60/40至90/10。在所述内层中,含有所述交联橡胶聚合物(Q)的层的百分比优选为20至70质量%、更优选为30至50质量%。

[0072] 所述丙烯酸系橡胶粒子的平均粒度优选为0.05至0.5 μm 、更优选为0.06至0.4 μm 、甚至更优选为0.08至0.35 μm 、甚至更优选为0.1至0.3 μm 。当使用平均粒度在这样的范围内、特别是平均粒度为0.1至0.3 μm 的丙烯酸系橡胶粒子时,能够使用少量的丙烯酸系橡胶粒子实现韧性,因此不会损害成形制品的刚性和表面硬度。本说明书中的平均粒度是通过光散射法测量的、体积基准的粒度分布的平均值(体积平均粒度),或从电子显微照片测量的粒度的平均值。

[0073] 构成所述丙烯酸系橡胶粒子的所述最外层的所述硬质聚合物(P)是玻璃化转变温度为30°C以上、优选为50°C以上、更优选为60°C以上、甚至更优选为70°C以上的聚合物。所述硬质聚合物(P)的玻璃化转变温度的上限没有特别限制,但例如为150°C以下、优选为130°C以下。

[0074] 所述硬质聚合物(P)的组成没有特别限制,但优选含有具有 C_{1-8} 烷基的甲基丙烯酸烷基酯(在下文中也称为“甲基丙烯酸 C_{1-8} 烷基酯”)单元以及选自由含羧基单体单元(x)和含环氧基单体单元(y)组成的组的至少一种单体单元。所述甲基丙烯酸烷基酯单元是指通

过甲基丙烯酸烷基酯的聚合而引入的结构单元,所述含羧基单体单元是指通过含羧基的烯属不饱和单体的聚合而引入的结构单元,所述含环氧基单体单元是指通过含环氧基的烯属不饱和单体的聚合而引入的结构单元。

[0075] 所述具有C₁₋₈烷基的甲基丙烯酸烷基酯优选是例如甲基丙烯酸甲酯。

[0076] 所述含羧基单体单元(x)优选是丙烯酸或甲基丙烯酸。

[0077] 所述含环氧基单体单元(y)的实例包括含环氧基的烯属不饱和单体,例如(甲基)丙烯酸缩水甘油酯、烯丙基缩水甘油醚和(甲基)丙烯酸3,4-环氧环己基酯;优选为(甲基)丙烯酸缩水甘油酯。

[0078] 基于所述硬质聚合物(P)的质量,当所述硬质聚合物(P)含有具有C₁₋₈烷基的甲基丙烯酸烷基酯单元时,其含量优选为80至99.9质量%、更优选90至99.5质量%。

[0079] 基于所述硬质聚合物(P)的质量,当所述硬质聚合物(P)含有含羧基单体单元(x)时,其含量优选为0.1至20质量%、更优选0.5至10质量%。

[0080] 基于所述硬质聚合物(P)的质量,当所述硬质聚合物(P)含有含环氧基单体单元(y)时,其含量优选为0.1至20质量%、更优选0.5至10质量%。

[0081] 所述硬质聚合物(P)可以含有其它单官能单体单元,实例包括丙烯酸酯,例如丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、丙烯酸正丁酯和丙烯酸2-乙基己酯;以及芳族乙烯基单体,例如苯乙烯。所述单官能单体单元是指通过单官能单体的聚合而引入的结构单元。

[0082] 所述最外层可以是由一种硬质聚合物(P)构成的单层、或者由两种以上硬质聚合物(P)构成的多层。

[0083] 构成所述丙烯酸系橡胶粒子的所述内层的所述交联橡胶聚合物(Q)含有丙烯酸酯单体单元。所述丙烯酸酯单体单元是指通过丙烯酸酯的聚合而引入的结构单元。所述丙烯酸酯单体单元的实例包括具有C₁₋₈烷基的丙烯酸酯单元,例如丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、丙烯酸正丁酯和丙烯酸2-乙基己酯。就固化物的韧性而言,优选丙烯酸正丁酯和丙烯酸2-乙基己酯,更优选丙烯酸正丁酯。

[0084] 所述交联橡胶聚合物(Q)可以含有除丙烯酸酯以外的单官能单体单元和多官能单体单元。所述单官能单体单元是指通过单官能单体的聚合而引入的结构单元,所述多官能单体单元是指通过多官能单体的聚合而引入的结构单元。

[0085] 基于所述交联橡胶聚合物(Q)的质量,所述交联橡胶聚合物(Q)中所述丙烯酸酯单体单元的含量优选为10至100质量%、更优选为15至95质量%。

[0086] 基于所述交联橡胶聚合物(Q)的质量,所述交联橡胶聚合物(Q)中除丙烯酸酯外的单官能单体单元的含量优选为0至90质量%、更优选为5至85质量%。

[0087] 基于所述交联橡胶聚合物(Q)的质量,所述交联橡胶聚合物(Q)中所述多官能单体单元优选为0.01至3质量%、更优选为0.1至2质量%。

[0088] 在本发明的一个优选实施方式中,所述内层具有由交联橡胶聚合物(Q)构成的中间层,以及由交联聚合物(R)构成的、与所述中间层接触并被其覆盖的芯(中心层)(内层=R+Q)。

[0089] 所述交联聚合物(R)的组成没有特别限制,只要不损害本发明的效果即可,但优选由甲基丙烯酸甲酯单元、除甲基丙烯酸甲酯外的单官能单体单元以及多官能单体单元构成。所述甲基丙烯酸甲酯单元是指通过甲基丙烯酸甲酯的聚合而引入的结构单元。

[0090] 基于所述交联聚合物(R)的质量,构成所述交联聚合物(R)的甲基丙烯酸甲酯单元的量优选为40至98.5质量%、更优选为80至95质量%。

[0091] 基于所述交联聚合物(R)的质量,构成所述交联聚合物(R)的除甲基丙烯酸甲酯外的单官能单体单元的量优选为1至59.5质量%、优选为5至20质量%。

[0092] 所述除甲基丙烯酸甲酯外的单官能单体的实例优选包括丙烯酸酯,例如丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、丙烯酸正丁酯和丙烯酸2-乙基己酯;以及芳族乙烯基化合物,例如苯乙烯。

[0093] 基于所述交联聚合物(R)的质量,构成所述交联聚合物(R)的所述多官能单体单元的量优选为0.05至0.4质量%、更优选为0.1至0.3质量%。

[0094] 基于所述多层橡胶粒子的量,所述交联聚合物(R)的量优选为5至40质量%、更优选为7至35质量%、甚至更优选为10至30质量%。

[0095] 用于所述硬质聚合物(P)、所述交联橡胶聚合物(Q)和所述交联聚合物(R)的丙烯酸酯的实例包括具有C₁₋₈烷基的丙烯酸烷基酯,例如丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸正丙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸仲丁酯、丙烯酸叔丁酯、丙烯酸正丁基甲酯(*n*-butyl methyl acrylate)、丙烯酸正庚酯、丙烯酸2-乙基己酯和丙烯酸正辛酯。这些丙烯酸酯可以单独使用,或者以两种以上的组合使用。其中优选的是丙烯酸甲酯和/或丙烯酸正丁酯。

[0096] 用于所述交联橡胶聚合物(Q)和所述交联聚合物(R)的所述多官能单体单元的实例包括乙二醇二甲基丙烯酸酯、丙二醇二甲基丙烯酸酯、三乙二醇二甲基丙烯酸酯、己二醇二甲基丙烯酸酯、乙二醇二丙烯酸酯、丙二醇二丙烯酸酯、三乙二醇二丙烯酸酯、甲基丙烯酸烯丙酯和三烯丙基异氰脲酸酯。

[0097] 所述交联聚合物(R)中除甲基丙烯酸甲酯外的单官能单体单元、以及所述交联橡胶聚合物(Q)中除丙烯酸酯外的单官能单体单元可以是可与甲基丙烯酸酯或丙烯酸酯共聚的任何乙烯基单体。实例包括芳族乙烯基单体,例如苯乙烯、对甲基苯乙烯、邻甲基苯乙烯和乙烯基萘;不饱和腈单体,如丙烯腈;烯烃单体,例如乙烯和丙烯;卤乙烯单体,例如氯乙烯、偏二氯乙烯和偏二氟乙烯;不饱和羧酸单体,例如丙烯酸、甲基丙烯酸和马来酸酐;以及马来酰亚胺单体,例如醋酸乙烯基酯、*N*-丙基马来酰亚胺、*N*-环己基马来酰亚胺和*N*-邻氯苯基马来酰亚胺。这些化合物可以单独使用,或者以两种以上的组合使用。

[0098] 所述丙烯酸系橡胶粒子(B)的所述最外层的厚度为3.5 nm以上、优选5 nm至40 nm、更优选6 nm至35 nm、甚至更优选7.5至30 nm。当所述丙烯酸系橡胶粒子(B)的所述最外层的厚度在上述范围内时,所述丙烯酸系橡胶粒子(B)良好地分散在所述可固化树脂组合物中。

[0099] 构成所述丙烯酸系橡胶粒子(B)的所述内层的所述交联橡胶聚合物(Q)的玻璃化转变温度优选为10°C以下、更优选0°C以下、甚至更优选-10°C以下。当所述交联橡胶聚合物(Q)的玻璃化转变温度在上述范围内时,所述固化物具有较好的韧性。

[0100] 所述丙烯酸系橡胶粒子(B)的所述最外层的玻璃化转变温度优选为50°C以上、更优选60°C以上、甚至更优选70°C以上。当所述丙烯酸系橡胶粒子(B)的所述最外层的玻璃化转变温度在上述范围内时,所述丙烯酸系橡胶粒子(B)之间的融合受到抑制,所述丙烯酸系橡胶粒子(B)的凝固物(稍后描述)在所述可固化树脂(A)中进行搅拌期间容易分离成单独粒子,并且所述丙烯酸系橡胶粒子良好地分散在所述可固化树脂组合物中。

[0101] 构成所述丙烯酸系橡胶粒子(B)的所述最外层的所述硬质聚合物(P)的重均分子量优选为25000至100000、更优选为30000至95000、甚至更优选35000至90000。当重均分子量在该范围内时,所述可固化树脂组合物的固化物具有较好的韧性。

[0102] 优选的是,所述丙烯酸系橡胶粒子(B)的所述最外层的一部分与内接的交联橡胶聚合物共价结合。这样的结构可以通过将多官能单体单元引入构成与所述最外层内接的所述交联橡胶聚合物的单体单元中来形成。与所述最外层内接的所述交联橡胶聚合物中所述多官能单体单元的含量优选为0.01至3质量%、更优选为0.1至2质量%。

[0103] 制造所述丙烯酸系橡胶粒子(B)的方法没有特别限制。具体实例包括以下方法,所述方法包括使含有(甲基)丙烯酸酯单体的单体混合物进行乳液聚合以获得含有多层丙烯酸系聚合物的乳胶,使所述含有多层丙烯酸系聚合物的乳胶凝固以获得含有丙烯酸系橡胶粒子(B)的浆料,对所述浆料进行洗涤和脱水,以及对脱水的浆料进行干燥。

[0104] 所述丙烯酸系橡胶粒子的乳胶具有由热塑性聚合物(P)构成的最外层,由交联橡胶聚合物(Q)构成的、与所述最外层接触并被其覆盖的内壳,以及任选的由交联聚合物(R)构成的芯,其可以按照常规方法使用各单体混合物、聚合引发剂、乳化剂等分多个阶段聚合来制造。

[0105] 各聚合中使用的聚合引发剂没有特别限制。所述聚合引发剂的实例包括水溶性无机引发剂,例如过硫酸钾和过硫酸铵;通过将无机引发剂与亚硫酸盐或硫代硫酸盐组合而获得的氧化还原引发剂;通过将有机过氧化物与亚铁盐或次硫酸钠组合而获得的氧化还原引发剂等。所述聚合引发剂可以在聚合开始时一次性添加至反应体系中,或者可以考虑反应速率等在聚合开始时和聚合过程中分多次添加至反应体系中。可以适当地设定所述聚合引发剂的使用量,例如使得所述丙烯酸系橡胶粒子中所含有的颗粒材料的平均粒度在上述范围内。

[0106] 各聚合中使用的乳化剂没有特别限制。所述乳化剂的实例包括阴离子乳化剂,例如长链烷基磺酸盐、磺基琥珀酸烷基酯盐和烷基苯磺酸盐;非离子乳化剂,例如聚氧乙烯烷基醚和聚氧乙烯壬基苯基醚;非离子和阴离子乳化剂,例如聚氧乙烯壬基苯基醚硫酸盐如聚氧乙烯壬基苯基醚硫酸钠,聚氧乙烯烷基醚硫酸盐如聚氧乙烯烷基醚硫酸钠,以及烷基醚羧酸盐如聚氧乙烯三癸基醚乙酸钠。可以适当地设定所述乳化剂的使用量,例如使得所述丙烯酸系橡胶粒子中所含有的颗粒材料的平均粒度在上述范围内。

[0107] 在各聚合中可以使用链转移剂来调节分子量。各聚合中使用的链转移剂没有特别限制。所述链转移剂的实例包括烷基硫醇化合物,例如正辛基硫醇、正十二烷基硫醇、叔十二烷基硫醇和正十六烷基硫醇;二硫化黄原化合物,例如二硫化二甲基黄原和二硫化二乙基黄原;二硫化秋兰姆化合物,例如二硫化四秋兰姆;卤代烃,例如四氯化碳和溴化乙烯;等。可以适当地将所述链转移剂的使用量设置在能够在各聚合中将聚合物调节至预定分子量的范围内。用于所述最外层的聚合的所述链转移剂的量根据所述最外层的聚合中使用的所述聚合引发剂的量而变化,但基于总量为100质量份的在所述最外层的聚合中使用的单体,优选为0.05至2质量份,更优选为0.08至1质量份。

[0108] 在上述制造方法中,通过使乳液乳胶凝固,从上述乳液乳胶中回收所述丙烯酸系橡胶粒子(B)。所述乳胶可以通过已知的方法凝固。凝固方法包括冷冻凝固、盐析凝固、酸析凝固等。在这些方法中,优选盐析凝固,它能够连续制造高品质的凝固物。

[0109] 可用于本发明的凝固剂可以是能够使乳液聚合乳胶凝固和固化的无机酸或其盐的水溶液、或者有机酸或其盐的水溶液。

[0110] 凝固步骤中使用的乳液乳胶可以是含有丙烯酸系多层聚合物的单种乳胶、两种以上含有丙烯酸系多层聚合物的乳胶的混合物、或含有丙烯酸系多层聚合物的乳胶与至少一种单层丙烯酸系聚合物乳胶的混合物。

[0111] 可以使用例如压滤机、压带机、Guinard离心机或螺旋倾析离心机将所述浆料进行洗涤和脱水。就生产率和洗涤效率而言,优选使用螺旋倾析离心机。优选将所述浆料进行至少两次洗涤和脱水。洗涤和脱水次数越多,水溶性成分的残余量越低。但是,就生产率而言,洗涤和脱水的次数优选为3次以下。

[0112] 脱水后的凝固物的水含量优选为5至50质量%、更优选5至45质量%、甚至更优选5至40质量%。优选将脱水后凝固物的水含量设置在上述范围内,因为后续的干燥能够充分进行,并且干燥后能够获得具有合适水含量的凝固物。

[0113] 脱水期间排放的废水的浊度优选为1000以下、更优选700以下、甚至更优选400以下。优选将脱水期间排放的废水的浊度设置在上述范围内,因为能够获得高固液分离特性,从而改善产物收率,并防止排放泵滤网堵塞等问题。

[0114] 将凝固物干燥,使得水含量优选为小于0.2质量%、更优选为小于0.1质量%。当水含量在该范围内时,所述丙烯酸系橡胶粒子(B)良好地分散在所述可固化树脂组合物中。

[0115] 基于所述可固化树脂组合物总量,所述可固化树脂组合物中所述丙烯酸系橡胶粒子(B)的含量优选为3至50质量%、更优选为4至40质量%、甚至更优选为5至30质量%。对于本发明的可固化树脂组合物,当所述丙烯酸系橡胶粒子(B)的含量为3质量%以上时,所述固化物的韧性改善,而当所述含量为50质量%以下时,所述可固化树脂组合物的所述固化物的硬度没有损失,所述粒子良好地分散,能够实现优异的表面平滑度。

[0116] 固化促进剂

[0117] 本发明的可固化树脂组合物可以任选地含有固化促进剂。可以使用已知的固化促进剂。例如,当使用环氧树脂作为所述可固化树脂(A)时,用于所述环氧树脂的热固化催化剂的实例包括脲化合物,例如3-(3,4-二氯苯基)-1,1-二甲基脲(DCMU);咪唑化合物,例如2-甲基咪唑和2-乙基-4-甲基咪唑;咪唑化合物与环氧树脂的加成化合物;有机磷化合物,例如三苯基磷;硼酸盐/酯化合物,例如四苯基硼酸四苯基磷;二氮杂双环十一烯(DBU);等。这些可以单独使用,或者以两种以上的组合使用。

[0118] 当本发明的可固化树脂组合物含有固化促进剂时,基于100质量份的所述可固化树脂,所述固化促进剂的含量优选为1质量份以上且20质量份以下、更优选为2质量份以上且10质量份以下。当所述固化促进剂的含量等于或大于上述范围的下限时,固化速度较好。当所述固化促进剂的含量等于或小于上述范围的上限时,韧性较好。

[0119] 其它成分

[0120] 本发明的可固化树脂组合物中可能含有的其它成分的实例包括抗氧化剂;脱模剂,例如硅油、天然蜡和合成蜡;玻璃珠、结晶二氧化硅、熔融二氧化硅、硅酸钙或氧化铝的粉末;纤维,例如玻璃纤维和碳纤维;阻燃剂,例如三氧化锑;卤素捕集剂,例如水滑石和稀土氧化物;着色剂,例如炭黑和红铁;硅烷偶联剂;消泡剂;流变改性剂;阻燃剂;颜料;和染料。

[0121] 就防止树脂的氧化劣化和获得更优异的耐热着色性而言,所述可固化树脂组合物优选含有抗氧化剂。

[0122] 可以使用已知的抗氧化剂作为抗氧化剂。就抗氧化性能而言,优选选自由酚抗氧化剂、硫醚抗氧化剂、亚磷酸盐/酯抗氧化剂组成的组的至少一种,更优选选自由酚抗氧化剂和硫醚抗氧化剂组成的组的至少一种。

[0123] 酚抗氧化剂的实例包括二丁基羟基甲苯、1,1,3-三(2-甲基-4-羟基-5-叔丁基苯基)丁烷、4,4'-亚丁基双(6-叔丁基间甲酚)、3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸硬脂基酯、季戊四醇-四[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯]和双[3-(3-叔丁基-4-羟基-5-甲基苯基)丙酸][亚乙基双(氧亚乙基)]。其中优选的是3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸硬脂基酯和季戊四醇-四[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯]。

[0124] 硫醚抗氧化剂的实例包括二月桂基-3,3'-硫代二丙酸酯、双十三烷基-3,3'-硫代二丙酸酯、二肉豆蔻基-3,3'-硫代二丙酸酯、二硬脂基-3,3'-硫代二丙酸酯、月桂基硬脂基-3,3'-硫代二丙酸酯、季戊四醇四(3-月桂基硫代丙酸酯)、双[2-甲基-4-(3-月桂基硫代丙酰氧基)-5-叔丁基苯基]硫化物、十八烷基二硫化物、巯基苯并咪唑、2-巯基-6-甲基苯并咪唑和1,1'-硫代双(2-萘酚)(双[3-(十二烷基硫代)丙酸]2,2-双[[3-(十二烷基硫代)-1-氧代丙氧基]甲基]-(1,3-丙二基)1,3-丙二基)。其中优选的是(双[3-(十二烷基硫代)丙酸]2,2-双[[3-(十二烷基硫代)-1-氧代丙氧基]甲基]-(1,3-丙二基)1,3-丙二基)。

[0125] 亚磷酸盐/酯抗氧化剂的实例包括亚磷酸三苯酯、亚磷酸三壬基苯酯、亚磷酸三(2,4-二叔丁基苯基)酯、亚磷酸三癸酯、亚磷酸三辛酯、亚磷酸三(十八烷基)酯、亚磷酸二癸基单苯酯、亚磷酸二辛基单苯酯、亚磷酸二异丙基单苯酯、亚磷酸单丁基二苯酯、亚磷酸单癸基二苯酯、亚磷酸单辛基二苯酯、双(2,6-二叔丁基-4-甲基苯基)季戊四醇二亚磷酸酯、2,2-亚甲基双(4,6-二叔丁基苯基)辛基亚磷酸酯、双(壬基苯基)季戊四醇二亚磷酸酯、双(2,4-二叔丁基苯基)季戊四醇二亚磷酸酯和二硬脂基季戊四醇二亚磷酸酯。其中优选的是亚磷酸三壬基苯酯、亚磷酸三苯酯、亚磷酸三(2,4-二叔丁基苯基)酯、双(2,4-二叔丁基苯基)季戊四醇二亚磷酸酯和双(2,6-二叔丁基-4-甲基苯基)季戊四醇二亚磷酸酯;更优选的是亚磷酸三(2,4-二叔丁基苯基)酯。

[0126] 当所述可固化树脂组合物含有抗氧化剂时,基于100质量份的所述可固化树脂组合物,所述抗氧化剂的含量优选为0.0001质量份以上且10质量份以下。下限优选为0.001质量份以上、更优选为0.01质量份以上。上限优选为6质量份以下、更优选为3质量份以下。当所述抗氧化剂的含量等于或大于上述下限时,耐热着色性趋于较好。另一方面,当所述抗氧化剂的含量等于或小于上述上限时,能够获得表面外观良好的固化物。

[0127] 制造可固化树脂组合物的方法

[0128] 本发明的制造可固化树脂组合物的方法没有特别限制,并且可以使用已知的方法。

[0129] 例如,可以将可固化树脂、丙烯酸系橡胶粒子、任选的固化促进剂和其它成分同时混合,或者可以将一些成分(例如,可固化树脂和丙烯酸系橡胶粒子)预先混合,并且可以将所得的混合物与其余成分混合。混合方法没有特别限制,可以使用已知的混合器,例如机械搅拌器、行星式混合器、自转/公转混合器、混合辊(例如三辊)或捏合机。

[0130] 在将含橡胶的聚合物乳胶和环氧树脂混合后,可以除去水相以获得环氧树脂组合

物。可以将含橡胶的聚合物乳胶、环氧树脂和有机溶剂混合,并且可以除去水相和有机相,从而获得环氧树脂组合物。

[0131] 固化物

[0132] 本发明的可固化树脂组合物的固化物可以通过向所述可固化树脂组合物中添加固化剂,然后进行固化来获得。

[0133] 所述固化剂使所述可固化树脂组合物固化,并用于调节可固化性和固化物的特性。作为所述固化剂,可以使用已知的可固化树脂用固化剂。环氧树脂用固化剂的实例包括酸酐、胺化合物、酚化合物、潜伏性固化剂和阳离子聚合引发剂。

[0134] 酸酐的实例包括邻苯二甲酸酐、甲基四氢邻苯二甲酸酐、甲基六氢邻苯二甲酸酐、六氢邻苯二甲酸酐、四氢邻苯二甲酸酐、三烷基四氢邻苯二甲酸酐、甲基纳迪克酸酐(methylhydric anhydride)、甲基环己烯二羧酸酐、偏苯三甲酸酐、均苯四甲酸酐、二苯甲酮四羧酸酐、乙二醇双偏苯三甲酸酯、甘油三偏苯三甲酸酯、十二烯基琥珀酸酐、聚壬二酸酐和聚(乙基十八烷二酸)酐。其中对于需要耐候性、耐光性、耐热性等的应用,优选的是甲基六氢邻苯二甲酸酐和六氢邻苯二甲酸酐。这些酸酐可以单独使用,或者以两种以上的组合使用。

[0135] 胺化合物的实例包括2,5(2,6)-双(氨基甲基)双环[2,2,1]庚烷、异佛尔酮二胺、乙二胺、二亚乙基三胺、三亚乙基四胺、四亚乙基五胺、二乙基氨基丙胺、双(4-氨基-3-甲基二环己基)甲烷、二氨基二环己基甲烷、双(氨基甲基)环己烷、双(氨基甲基)降冰片烷、双(4-氨基环己基)甲烷、间苯二胺、二氨基二苯基甲烷、二氨基二苯基砜、二氨基二乙基二苯基甲烷、二乙基甲苯二胺、二氨基二苯基砜例如3,3'-二氨基二苯基砜(3,3'-DDS)和4,4'-二氨基二苯基砜(4,4'-DDS)、二氨基二苯基醚(DADPE)、双苯胺、二甲基苯胺、三乙二胺、二甲基苄胺、2,4,6-三(二甲基氨基甲基)苯酚、苄基二甲基苯胺、3,3'-二氯-4,4'-二氨基二苯基甲烷(MOCA)、4,4'-二氨基二苯基甲烷、2,4'-二氨基二苯基甲烷、3,3'-二氨基二苯基甲烷、3,4'-二氨基二苯基甲烷、2,2'-二氨基联苯、3,3'-二氨基联苯、2,4-二氨基苯酚、2,5-二氨基苯酚、邻苯二胺、间苯二胺、对苯二胺、间苯二甲二胺、2,3-甲苯二胺、2,4-甲苯二胺、2,5-甲苯二胺、2,6-甲苯二胺、3,4-甲苯二胺、甲基硫代甲苯二胺、二乙基甲苯二胺和双氰胺。这些胺化合物可以单独使用,或者以两种以上的组合使用。

[0136] 酚化合物的实例包括苯酚酚醛清漆树脂、甲酚酚醛清漆树脂、双酚A、双酚F、双酚AD以及这些双酚化合物的二烯丙基化衍生物。这些酚化合物可以单独使用,或者以两种以上的组合使用。

[0137] 潜伏性固化剂是在室温下为固体的化合物,在环氧树脂组合物的加热和固化过程中会液化,并起到固化剂的作用。

[0138] 潜伏性固化剂的实例包括双氰胺、碳酰肼、草酸二酰肼、丙二酸二酰肼、琥珀酸二酰肼、亚氨基二乙酸二酰肼、己二酸二酰肼、庚二酸二酰肼、辛二酸二酰肼、壬二酸二酰肼、癸二酸二酰肼、十二烷二酰肼、十六烷二酰肼、马来酸二酰肼、富马酸二酰肼、二甘醇酸二酰肼、酒石酸二酰肼、苹果酸二酰肼、间苯二甲酸二酰肼、对苯二甲酸二酰肼、2,6-萘甲酸二酰肼、4,4'-双苯二酰肼、1,4-萘甲酸二酰肼、Amicure VDH(产品名称,由味之素公司制造,注册商标)、Amicure UDH(产品名称,由味之素公司制造,注册商标)、柠檬酸三酰肼和其它有机酸酰肼。这些潜伏性固化剂可以单独使用,或者以两种以上的组合使用。

[0139] 阳离子聚合引发剂的实例包括含有 BF_4 、 PF_6 、 AsF_6 和 SbF_6 作为抗衡阴离子的二烯丙基碘鎓盐、三烯丙基铊盐、脂族铊盐等。可使用的市售品包括SP70、SP172、CP66 (由ADEKA公司制造)、CI2855和CI2823 (由日本曹达公司制造)、SI-100L和SI-150L (由三新化学工业公司制造) 等。这些阳离子聚合引发剂可以单独使用, 或者以两种以上的组合使用。

[0140] 当使用分子中具有至少两个可聚合不饱和键的化合物例如不饱和聚酯树脂、环氧(甲基)丙烯酸酯或氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯作为所述可固化树脂(A)时, 可以使用自由基引发剂作为所述固化剂。

[0141] 自由基引发剂的实例包括有机过氧化物例如过氧化苯甲酰、异丙苯过氧化氢、过氧化二异丙苯、过氧化月桂酰、二叔丁基过氧化物、叔丁基过氧化氢、过氧化甲乙酮、过氧化苯甲酸叔丁酯、叔丁基过氧基-2-乙基己酸酯和过氧化辛酸叔丁酯; 以及偶氮化合物例如偶氮二异丁腈。就使可固化树脂(A)更有效地固化而言, 优选的是选自过氧化苯甲酰、异丙苯过氧化氢、过氧化二异丙苯和过氧化甲乙酮组成的组的一种以上; 更优选的是异丙苯过氧化氢和过氧化甲乙酮。这些自由基引发剂可以单独使用, 或者以两种以上的组合使用。

[0142] 所述自由基引发剂可以任选地与固化助剂和/或助催化剂一起使用。

[0143] 固化助剂是充当自由基引发剂的分解反应(自由基生成反应)的催化剂的添加剂。实例包括环烷酸或辛烯酸的金属盐(钴盐、锡盐、铅盐等)。就改善韧性和外观而言, 优选环烷酸钴。当添加固化促进剂时, 为了防止固化反应剧烈发生, 优选在即将进行固化反应之前基于100质量份的所述可固化树脂(A)添加0.1至1质量份的固化助剂。

[0144] 助催化剂是使自由基引发剂即使在低温下也能分解并且在低温下也能生成自由基的添加剂。实例包括胺化合物, 例如N,N-二甲基苯胺、三乙胺和三乙醇胺。优选的是N,N-二甲基苯胺, 它使得能够进行高效的反应。当添加助催化剂时, 其量优选为0.01至0.5质量份(基于100质量份的所述成分(A))、或者1至15质量份(基于100质量份的所述自由基引发剂)。

[0145] 可以根据固化剂的种类适当地选择固化剂的含量。例如, 当所述固化剂是双氰胺时, 基于100质量份的所述环氧树脂, 所述双氰胺的含量优选为3质量份以上且20质量份以下、更优选为3质量份以上且12质量份以下。当所述固化剂的含量等于或大于上述范围的下限时, 固化后的胶粘强度更优异。当所述固化剂的含量等于或小于上述范围的上限时, 所述可固化树脂组合物具有更优异的可使用时间。

[0146] 向所述可固化树脂组合物中添加固化剂、固化助剂和助催化剂的方法没有特别限制, 并且可以使用已知的方法。

[0147] 例如, 可以将构成所述可固化树脂组合物的所述可固化树脂(A)和丙烯酸系橡胶粒子(B)、固化剂、任选的固化促进剂和其它成分同时混合, 或者可以在预先制造所述可固化树脂组合物后, 将固化剂、任选的固化助剂、助催化剂等混合。混合方法没有特别限制, 并且可以使用上述已知的混合器。

[0148] 用于使本发明的可固化树脂组合物固化的方法没有特别限制。可以使用常规的可固化树脂组合物固化方法, 并且通常使用热固化法。

[0149] 本发明的可固化树脂组合物可用作胶粘剂、成形材料等, 因为所述丙烯酸系橡胶粒子良好地分散在所述可固化树脂中, 并且能够获得表面平滑度优异的固化物。

[0150] 胶粘剂的实例包括用于汽车和其它车辆的构造用途、土木工程和建筑用途、电子

材料用途、一般办公用途、医疗用途以及工业用途的胶粘剂。电子材料用胶粘剂的实例包括用于多层板例如积层板的层间胶粘剂,半导体用胶粘剂例如芯片粘接剂和底部填充剂,以及安装用胶粘剂例如BGA增强用底部填充剂、各向异性导电膜(ACF)和各向异性导电膏(ACP)。

[0151] 成形材料的实例包括片、膜、纤维增强复合材料(FRP)等。成形材料的应用包括飞机、汽车、体育用品、风力涡轮机等。

[0152] 然而,本发明的可固化树脂组合物的应用并不限于上述应用,也可以用于其它应用。例如,本发明的可固化树脂组合物可用于使用热固性树脂例如环氧树脂的各种应用。此类应用的实例包括涂料、涂覆剂、绝缘材料(包括印刷电路板、电线包覆层等)、密封剂等。密封剂的实例包括电容器、晶体管、二极管、发光二极管、IC、LSI等的灌剂封、浸渍剂和转移成形密封剂,IC和LSI的COB、COF、TAB等的灌封密封剂,倒装芯片等的底部填充剂,安装IC封装例如QFP、BGA和CSP时的密封剂(包括增强用底部填充剂)等。

[0153] 实施例

[0154] 下面参照实施例更详细地描述本发明。本发明不受实施例的限制。

[0155] 物理性质等通过以下方法测量。

[0156] 玻璃化转变温度

[0157] 根据以下Fox方程,从丙烯酸系橡胶粒子(B)的各层的单体组成使用各均聚物的Tg值来计算玻璃化转变温度。

[0158] $1/T_g = w_1/T_{g1} + w_2/T_{g2} + \dots + w_n/T_{gn}$

[0159] MMA:105°C

[0160] BA:-54°C

[0161] MA:9°C

[0162] MAA:228°C

[0163] GMA:74°C

[0164] 体积平均粒度

[0165] 使用含有所述丙烯酸系橡胶粒子(B)的乳液,使用激光散射粒度分布分析仪(LA-950V2,由Horiba公司制造)通过光散射法测定体积平均粒度(中位直径)。

[0166] 最外层的厚度

[0167] 所述最外层的厚度使用通过上述方法确定的所述丙烯酸系橡胶粒子(B)的粒度和内层比率根据下式计算,所述内层比率是通过从构成所述丙烯酸系橡胶粒子(B)的单体单元的总值中减去构成所述最外层(d)的单体单元的总值而得到的值占构成所述丙烯酸系橡胶粒子(B)的单体单元的总值的百分比。

[0168] 最外层的厚度 = $\left(\frac{\text{粒度}}{2}\right) - \left(\frac{\text{粒度}}{2} \times \text{内层比率}^{1/3}\right)$

[0169] 丙烯酸系橡胶粒子的分散状态

[0170] 根据JIS K 5600-2-5使用研磨细度计评价了实施例和比较例中获得的可固化树脂组合物中丙烯酸系橡胶粒子(B)的分散状态。在沿着细度计凹槽在3 mm宽的带中出现5个以上粒子的点处读取刻度,并根据以下标准进行评价。

[0171] A:读数值为1 μm以下

[0172] C:读数值大于1 μm

[0173] 固化物的表面平滑度

[0174] 用光学显微镜观察实施例和比较例中获得的可固化树脂组合物的固化物的表面,并根据以下标准进行评价。

[0175] A:平滑,没有凹凸

[0176] B:轻微凹凸

[0177] C:大部分表面有凹凸

[0178] 各种材料的实例

[0179] 对于根据本发明的可固化树脂(A),使用了下列材料。

[0180] 可固化树脂(A-1):Celloxide 2021P,由Daicel公司制造

[0181] 可固化树脂(A-2):jER828,由三菱化学公司制造

[0182] 可固化树脂(A-3):Neopol 8250L,由日本U-Pica公司制造

[0183] 缩写表示以下物质。

[0184] MMA:甲基丙烯酸甲酯

[0185] MA:丙烯酸甲酯

[0186] ALMA:甲基丙烯酸烯丙酯

[0187] BA:丙烯酸丁酯

[0188] St:苯乙烯

[0189] MAA:甲基丙烯酸

[0190] GMA:甲基丙烯酸缩水甘油酯

[0191] nOM:正辛基硫醇

[0192] 制造例1

[0193] 将147.7质量份的去离子水、0.024质量份的烷基二苯醚二磺酸钠和0.15质量份的碳酸钠置于配备有搅拌器、温度计、氮气导入部、单体导入管和回流冷凝器的反应器中。在将反应器内部用氮气充分置换以形成基本上无氧的状态后,将内部温度设置为80°C。向其中添加0.67质量份的过硫酸钾3%水溶液,随后搅拌5分钟。然后,在25分钟内向其中连续滴加具有下表1的“第一层”中所示组成的10.02质量份的单体混合物。滴加完成后,进一步进行聚合反应20分钟,使聚合转化率为98%以上。

[0194] 然后,向反应器中添加1.67质量份的过硫酸钾3%水溶液,随后搅拌5分钟。然后,在90分钟内向其中连续滴加具有下表1的“第二层”中所示组成的51.6质量份的单体混合物。滴加完成后,进一步进行聚合反应90分钟,使聚合转化率为98%以上。

[0195] 然后,在60分钟内向反应器中连续滴加具有下表1的“第三层”中所示组成的、40.32质量份的单体混合物。滴加完成后,进一步进行聚合反应30分钟,使聚合转化率为98%以上,从而获得含有体积平均粒度为0.26 μm 的丙烯酸系橡胶粒子(B-1)的乳胶。

[0196] 随后,将500质量份的离子交换水和2.4质量份的硫酸镁七水合物添加到300质量份的所述含有丙烯酸系橡胶粒子(B-1)的乳胶中,在搅拌的同时将液体温度升高至86°C。在将液体温度维持在86°C的同时,继续搅拌1.1小时,从而获得凝聚的浆料。此外,将浆料加热至105°C,在将液体温度维持在105°C的同时继续搅拌1.6小时,从而获得粒化浆料。使用穿孔篮型离心脱水机将获得的粒化浆料进行洗涤和脱水,并干燥,从而获得丙烯酸系橡胶粒

子(B-1)的凝固粉末。

表 1

[0197]

			制造例 1	制造例 2	制造例 3	制造例 4	制造例 5	制造例 6
			B-1	B-2	B-3	B-4	B-5	B-6
单体混合物 [质量份]	第一层	MMA	9.4	9.4	9.4	9.4	9.4	9.4
		MA	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
		ALMA	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
	第二层	BA	41.1	41.1	41.1	41.1	65.76	41.1
		St	8.9	8.9	8.9	8.9	14.24	8.9
		ALMA	1.6	1.6	2	2	2.56	1.6
	第三层	MMA	38.8	38.8	40	38.8	9.7	6.8
		BA	0	0	0	0	0	32
		MA	0	0	0	0	0	0
		MAA	1.2	1.2	0	0	0.3	1.2
		GMA	0	0	0	1.2	0	0
		nOM	0.3204	0.3204	0.196	0.3204	0.0801	0.3204
第三层的玻璃化转变温度中点	℃	125	125	120	118	125	-26	
体积平均粒度		μm	0.26	0.10	0.29	0.25	0.10	0.26
最外层的厚度		nm	20	8	23	20	2	20

[0198] 制造例2

[0199] 以与制造例1相同的方式获得丙烯酸系橡胶粒子(B-2)的乳胶和凝固粉末,但将烷基二苯醚二磺酸钠的添加量改为1.88质量份。乳胶中丙烯酸系橡胶粒子(B-2)的体积平均粒度为0.10 μm。

[0200] 制造例3

[0201] 以与制造例1相同的方式获得丙烯酸系橡胶粒子(B-3)的乳胶,但将单体混合物的组成改为如表1所示。此外,以与制造例1相同的方式获得丙烯酸系橡胶粒子(B-3)的凝固粉末,但将硫酸镁七水合物的添加量改为6质量份,将凝聚期间的液体温度设置为40℃,将粒化期间的液体温度设置为90℃。乳胶中丙烯酸系橡胶粒子(B-3)的体积平均粒度为0.29 μm。

[0202] 制造例4

[0203] 以与制造例1相同的方式获得丙烯酸系橡胶粒子(B-4)的乳胶和凝固粉末,但将单体混合物的组成改为如表1所示。乳胶中丙烯酸系橡胶粒子(B-4)的体积平均粒度为0.25 μm。

[0204] 制造例5

[0205] 以与制造例1相同的方式获得丙烯酸系橡胶粒子(B-5)的乳胶和凝固粉末,但将烷基二苯醚二磺酸钠的添加量改为1.88质量份,将单体混合物的组成改为如表1所示。乳胶中丙烯酸系橡胶粒子(B-5)的体积平均粒度为0.10 μm。

[0206] 制造例6

[0207] 以与制造例1相同的方式获得丙烯酸系橡胶粒子(B-6)的乳胶和凝固粉末,但将单体混合物的组成改为如表1所示。乳胶中丙烯酸系橡胶粒子(B-6)的体积平均粒度为0.26 μm。

[0208] 实施例1

[0209] 将95质量份的可固化树脂(A-1)以及5质量份的丙烯酸系橡胶粒子(B-1)的凝固粉末添加到配备有具有半月形搅拌桨叶的机械搅拌器的玻璃制可分离烧瓶中,在60℃下保温的同时以600 rpm的搅拌速度搅拌3小时,从而获得可固化树脂组合物(C-1)。丙烯酸系橡胶粒子(B-1)在可固化树脂组合物(C-1)中的分散状态被评定为A。

[0210] 将1质量份的固化剂(SI-150L,由三新化学工业公司制造)添加至100质量份所获得的可固化树脂组合物(C-1)中,随后搅拌。然后,将所得的混合物浇注在PTFE培养皿中,在箱式干燥器中在160℃下加热1小时,然后在180℃下加热1小时,从而获得可固化树脂组合物(C-1)的固化物。所获得的固化物的表面平滑度被评定为A。

[0211] 实施例2、5至7以及比较例1和2

[0212] 以与实施例1相同的方式获得可固化树脂组合物(C-2和C-5至C-9)及其固化物,但将可固化树脂组合物的组成改为如表2和表3所示。表2和表3示出了评价结果。

[0213] 实施例3

[0214] 以与实施例1相同的方式获得可固化树脂组合物(C-3),但将可固化树脂组合物的组成改为如表2所示。

[0215] 将1质量份的Permek N(由NOF公司制造)和0.5质量份的6%环烷酸钴(由FUJIFILM Wako Pure Chemical公司制造)添加至100质量份所获得的可固化树脂组合物(C-3)中,随后搅拌。然后,将所得的混合物浇注在PTFE培养皿中,在23℃下静置16小时,然后在箱式干燥器中在60℃下加热2小时,然后在80℃下加热2小时,在120℃下加热2小时,从而获得可固化树脂组合物(C-3)的固化物。表2示出了评价结果。

[0216] 实施例4

[0217] 以与实施例3相同的方式获得可固化树脂组合物(C-4)及其固化物,但将可固化树脂组合物的组成改为如表2所示。表2示出了评价结果。

表 2

			实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6	实施例 7
			C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7
可固化树脂 组合物 [质量份]	可固化树脂 (A)	A-1	95				95	95	95
		A-2		95					
		A-3			95	90			
	丙烯酸系 橡胶粒子(B)	B-1	5	5	5	10			
		B-2					5		
		B-3						5	
		B-4							5
评价	丙烯酸系 橡胶粒子的 分散状态	-	A	A	A	A	A	A	A
	固化物的 表面平滑度	-	A	B	A	A	B	B	A

[0218]

表 3

			比较例 1	比较例 2
			C-8	C-9
[0219]	可固化树脂组合物 [质量份]	可固化树脂(A)	A-1	95
		丙烯酸系橡胶粒子(B)	B-5	5
			B-6	5
	评价	丙烯酸系橡胶粒子的分散状态	-	C
		固化物的表面平滑度	-	C

[0220] 如表2所示,实施例1至7中获得的可固化树脂组合物中丙烯酸系橡胶粒子具有优异的分散性,并能得到表面平滑度优异的固化物。另一方面,如表3所示,比较例1和2中获得的可固化树脂组合物存在以下问题:丙烯酸系橡胶粒子的分散性低,并且丙烯酸系橡胶粒子的凝固物有残留,从而降低了固化物的表面平滑度。因此,这些组合物不如实施例1至7的那些组合物。