



# (12)发明专利申请



(10)申请公布号 CN 110869402 A

(43)申请公布日 2020.03.06

(21)申请号 201880046369.2

(22)申请日 2018.07.12

(30)优先权数据

1756647 2017.07.12 FR

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2020.01.10

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2018/068968 2018.07.12

(87)PCT国际申请的公布数据

W02019/012052 EN 2019.01.17

(71)申请人 阿科玛法国公司

地址 法国科隆布

(72)发明人 P.阿吉 R.皮里 R.伊努布利

A.库芬

(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001

代理人 张琦璐 彭昶

(51)Int.Cl.

C08F 265/06(2006.01)

C08F 279/02(2006.01)

C08F 283/12(2006.01)

C08L 33/08(2006.01)

C08L 51/00(2006.01)

C08L 51/04(2006.01)

C08L 51/08(2006.01)

权利要求书3页 说明书13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)丙烯酸类聚合物的组合物、其制备方法及其用途。特别地,本发明涉及包含通过多级法制备的聚合物粒子形式的多级聚合物和(甲基)丙烯酸类聚合物的组合物,同时(甲基)丙烯酸类聚合物具有中等分子量。更特别地,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粒子和具有中等分子量的(甲基)丙烯酸类聚合物的聚合物组合物、其制备方法、其在用于包含热固性树脂或热塑性聚合物的复合材料的聚合物组合物中作为抗冲改性剂的用途、以及包含它的组合物和制品。

1. 聚合物组合物(PC1), 其包含:

- a) 包含玻璃化转变温度为小于10℃的聚合物(A1)的一个级(A),
- b) 包含玻璃化转变温度为至少60℃的聚合物(B1)的一个级(B), 和
- c) 和玻璃化转变温度为至少30℃的聚合物(C1),

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)具有至少100000克/摩尔的质均分子量 $M_w$ , 并且所述组分c)占基于a)、b)和c)的组合物的至多40重量%。

2. 根据权利要求1所述的聚合物组合物, 其特征在于所述聚合物(C1)具有在100000克/摩尔和1000000克/摩尔之间的质均分子量 $M_w$ 。

3. 根据权利要求1所述的聚合物组合物, 其特征在于所述聚合物(C1)具有低于700000克/摩尔的质均分子量 $M_w$ 。

4. 根据权利要求1所述的聚合物组合物, 其特征在于所述聚合物(C1)具有在140000克/摩尔和500000克/摩尔之间的质均分子量 $M_w$ 。

5. 根据权利要求1所述的聚合物组合物, 其特征在于所述组分c)占基于a)、b)和c)的组合物的5重量%和35重量%之间。

6. 根据权利要求1所述的聚合物组合物, 其特征在于所述组分c)占基于a)、b)和c)的组合物的7重量%和小于25重量%之间。

7. 根据权利要求1所述的聚合物组合物, 其特征在于所述组分c)有利地占基于a)、b)和c)的组合物的大于10重量%。

8. 根据权利要求1所述的聚合物组合物, 其特征在于所述组分c)占基于a)、b)和c)的组合物的10重量%和小于20重量%之间。

9. 根据权利要求1所述的聚合物组合物, 其特征在于所述组分c)占基于a)、b)和c)的组合物的10重量%和小于20重量%之间, 并且所述聚合物(C1)具有低于700000克/摩尔的质均分子量 $M_w$ 。

10. 根据权利要求1所述的聚合物组合物, 其特征在于所述级(A)是第一级, 且包含聚合物(B1)的级(B)接枝在包含聚合物(A1)的级(A)上。

11. 根据权利要求1至10任一项所述的聚合物组合物, 其特征在于所述聚合物(C1)是(甲基)丙烯酸类聚合物。

12. 根据权利要求1至11任一项所述的聚合物组合物, 其特征在于所述聚合物(C1)包含至少80重量%的单体甲基丙烯酸C1至C4烷基酯和/或丙烯酸C1至C8烷基酯单体。

13. 根据权利要求1至12任一项所述的聚合物组合物, 其特征在于所述聚合物(C1)包含官能共聚单体。

14. 根据权利要求13所述的聚合物组合物, 其特征在于所述官能单体选自(甲基)丙烯酸缩水甘油酯、丙烯酸或甲基丙烯酸、衍生自这些酸的酰胺, 例如二甲基丙烯酰胺、丙烯酸2-甲氧基乙酯或甲基丙烯酸2-甲氧基乙酯、任选季铵化的丙烯酸2-氨基乙酯或甲基丙烯酸2-氨基乙酯、聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯。

15. 根据权利要求1至10任一项所述的聚合物组合物, 其特征在于所述聚合物(B1)是交联的。

16. 根据权利要求1至10任一项所述的聚合物组合物, 其特征在于所述聚合物(B1)和

(C1)是丙烯酸类或甲基丙烯酸类聚合物。

17.根据权利要求1至10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。

18.根据权利要求1至10任一项所述的聚合物组合物,其特征在于所述聚合物(A1)、(B1)和(C1)是丙烯酸类或甲基丙烯酸类聚合物。

19.根据权利要求18所述的聚合物组合物,其特征在于所述聚合物(A1)、(B1)或(C1)的至少80重量%的丙烯酸类或甲基丙烯酸类单体选自丙烯酸甲酯、丙烯酸丙酯、丙烯酸异丙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸叔丁酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丁酯及其混合物。

20.制造根据权利要求1至19任一项所述的聚合物组合物的方法,其包括以下步骤:

a)通过单体或单体混合物(A<sub>m</sub>)的乳液聚合进行聚合以获得包含玻璃化转变温度为小于10°C的聚合物(A1)的级(A)中的一个层,

b)通过单体或单体混合物(B<sub>m</sub>)的乳液聚合进行聚合以获得包含玻璃化转变温度为至少60°C的聚合物(B1)的级(B)中的层,

c)通过单体或单体混合物(C<sub>m</sub>)的乳液聚合进行聚合以获得包含玻璃化转变温度为至少30°C的聚合物(C1)的级(C)中的层,

其特征在于所述聚合物(C1)具有至少100000克/摩尔的质均分子量M<sub>w</sub>,并且所述组分c)占基于a)、b)和c)的组合物的至多40重量%。

21.制造根据权利要求1至19任一项所述的聚合物组合物(PC1)的方法,其包括以下步骤:

a)通过单体或单体混合物(A<sub>m</sub>)的乳液聚合进行聚合以获得包含玻璃化转变温度为小于10°C的聚合物(A1)的级(A)中的一个层,

b)通过单体或单体混合物(B<sub>m</sub>)的乳液聚合进行聚合以获得包含玻璃化转变温度为至少60°C的聚合物(B1)的级(B)中的层,

步骤a)和b)二者一起得到多级聚合物(MP1),和步骤

c)将多级聚合物(MP1)与玻璃化转变温度为至少30°C的聚合物(C1)共混,

其特征在于所述聚合物(C1)具有至少100000克/摩尔的质均分子量M<sub>w</sub>,并且所述组分c)占步骤a)、b)和c)中获得的组合物的至多40重量%。

22.根据权利要求20或21所述的方法,其特征在于所述步骤a)在步骤b)之前进行。

23.根据权利要求20至21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。

24.根据权利要求20至21任一项所述的方法,其特征在于所述步骤a)、b)和c)以所述顺序进行。

25.根据权利要求20至24任一项所述的方法,其特征在于所述方法包括回收所述聚合物组合物的附加步骤d)。

26.根据权利要求25所述的方法,其特征在于步骤d)通过聚沉或通过喷雾干燥来进行。

27.根据权利要求20至24任一项所述的方法,其特征在于所述聚合物(C1)具有在100000克/摩尔和1000000克/摩尔之间的质均分子量M<sub>w</sub>。

28.根据权利要求20至24任一项所述的方法,其特征在于所述聚合物(C1)具有低于

700000克/摩尔的质均分子量 $M_w$ 。

29. 根据权利要求20至24任一项所述的方法, 其特征在于所述聚合物(C1)具有在140000克/摩尔和500000克/摩尔之间的质均分子量 $M_w$ 。

30. 根据权利要求20至24任一项所述的方法, 其特征在于所述组分c)占基于a)、b)和c)的组合物的10重量%和小于20重量%之间。

31. 根据权利要求20至24任一项所述的方法, 其特征在于所述组分c)占基于a)、b)和c)的组合物的10重量%和小于20重量%之间, 并且所述聚合物(C1)具有低于700000克/摩尔的质均分子量 $M_w$ 。

32. 根据权利要求1至19任一项所述或通过根据权利要求20至31任一项所述的方法获得的聚合物组合物作为抗冲改性剂的用途。

33. 聚合物组合物(PC2), 其包含:

i) 聚合物(P2), 和

ii) 聚合物组合物(PC1), 其包含:

a) 包含玻璃化转变温度为小于10°C的聚合物(A1)的一个级(A),

b) 包含玻璃化转变温度为至少60°C的聚合物(B1)的一个级(B), 和

c) 玻璃化转变温度为至少30°C的聚合物(C1),

其特征在于所述聚合物(C1)具有至少100000克/摩尔的质均分子量 $M_w$ , 并且所述组分c)占基于a)、b)和c)的组合物的至多40重量%。

34. 根据权利要求33所述的聚合物组合物, 其特征在于根据权利要求20至31任一项的方法制造聚合物组合物(PC1)。

35. 根据权利要求33或34所述的聚合物组合物, 其特征在于所述聚合物(P2)是热固性聚合物或其前体、或热塑性聚合物或结构粘合剂。

36. 根据权利要求33或34所述的聚合物组合物, 其特征在于所述聚合物(C1)具有在100000克/摩尔和1000000克/摩尔之间的质均分子量 $M_w$ 。

37. 根据权利要求33或34所述的聚合物组合物, 其特征在于所述聚合物(C1)具有低于700000克/摩尔的质均分子量 $M_w$ 。

38. 根据权利要求33或34所述的聚合物组合物, 其特征在于所述聚合物(C1)具有在140000克/摩尔和500000克/摩尔之间的质均分子量 $M_w$ 。

39. 根据权利要求33或34所述的聚合物组合物, 其特征在于所述组分c)占基于a)、b)和c)的组合物的10重量%和小于20重量%之间。

40. 根据权利要求33或34所述的聚合物组合物, 其特征在于所述组分c)占基于a)、b)和c)的组合物的10重量%和小于20重量%之间, 并且所述聚合物(C1)具有低于700000克/摩尔的质均分子量 $M_w$ 。

## 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)丙烯酸类聚合物的组合物、其制备方法及其用途。

[0002] 特别地,本发明涉及包含通过多级法制备的聚合物粒子形式的多级聚合物和(甲基)丙烯酸类聚合物的组合物,同时(甲基)丙烯酸类聚合物具有中等分子量。

[0003] 更特别地,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粒子和具有中等分子量的(甲基)丙烯酸类聚合物的聚合物组合物、其制备方法、其在用于包含热固性树脂或热塑性聚合物的复合材料的聚合物组合物中作为抗冲改性剂的用途、以及包含它的组合物和制品。

### [0004] 技术问题

在其使用期间必须吸收高应力的机械或结构部件或制品或结构粘合剂广泛地由聚合物材料制造。虽然机械或结构部件或制品通常是复合材料,但结构粘合剂可以是纯聚合物的。复合材料是两种或更多种不可混溶材料的宏观组合。复合材料至少由形成用于结构内聚的连续相的基质材料和具有用于机械性质的各种架构的增强材料构成。

[0005] 使用复合材料的目的是由复合材料实现如果独自使用由其单独成分无法获得的性能。因此,复合材料广泛用于若干工业部门,例如建筑、汽车、航空航天、运输、休闲、电子和体育,特别是由于它们与均质材料相比更好的机械性能(更高的拉伸强度、更高的拉伸模量、更高的断裂韧性)以及它们的低密度。

[0006] 就商业工业规模的体量而言,最重要的类别是具有有机基质的复合材料,其中基质材料通常是聚合物。聚合物复合材料的主基质或连续相是热塑性聚合物或热固性聚合物。

[0007] 热固性聚合物由交联的三维结构组成。交联通过固化在所谓的预聚物内部的反应性基团来获得。固化例如可以通过加热聚合物链以便使材料永久交联和硬化来获得。

[0008] 为了制备聚合物复合材料,将预聚物与其它组分如玻璃珠或纤维或润湿或浸渍的其它组分混合,并随后固化。热固性聚合物的预聚物或基质材料的实例是不饱和聚酯、乙烯基酯、环氧或酚醛类聚合物。

[0009] 热固性树脂一旦固化就具有尺寸稳定性、机械强度、电绝缘性质、耐热性、耐水性和耐化学性方面的优异性质。此类热固性树脂例如是环氧树脂或酚醛树脂。然而,此类固化树脂具有小的断裂韧性,并且是脆性的。

[0010] 热塑性聚合物由未交联的直链或支链聚合物组成。可以将热塑性聚合物加热以便混合用于生产复合材料所需的成分(例如纤维基材和用于基质的热塑性聚合物)并冷却以便凝固。在热塑性树脂具有足够的流动性的情况下,才能够实现热塑性聚合物对纤维的润湿或正确浸渍。

[0011] 浸渍纤维基材的另一种方法是在有机溶剂中溶解热塑性聚合物或使用基于单体或单体与聚合物的混合物的浆料。

[0012] 为了确保和获得在大的温度范围内令人满意的机械性能,必须提高热塑性聚合物基质的冲击性能。

[0013] 通常,通过多级法制造核壳粒子形式的抗冲改性剂,其中至少一级包含橡胶状聚合物。随后,将粒子并入用于复合材料的脆性聚合物或用于结构粘合剂的相之一中以提高成品的抗冲击性。

[0014] 但是,这些类型的多级聚合物不容易分散在所有类型的树脂或聚合物中,尤其是均匀分布和/或以主要量分散;例如分散在环氧树脂或甲基丙烯酸类树脂中,但也可以是用于复合材料和结构粘合剂的聚合物相的其它前体或单体。

[0015] 为了具有令人满意的冲击性能,良好的均匀分散体是必需的。

[0016] 本发明的目的在于提出一种多级聚合物组合物,其可快速且容易地分散在反应性环氧树脂、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,同时具有适于所需应用的粘度。

[0017] 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。

[0018] 本发明的附加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。

[0019] 本发明的另一目的在于提出制造多级聚合物组合物的方法,该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。

[0020] 本发明的再一目的在于制造干燥多级聚合物组合物的方法,该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。

[0021] 再一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质。

[0022] [发明背景]现有技术

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100000克/摩尔的质均分子量的(甲基)丙烯酸类聚合物。

[0023] 文献W02016/102682公开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质均分子量小于100000克/摩尔的(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 1 632 533描述了生产改性环氧树脂的方法。该环氧树脂组合物通过使粒子与分散橡胶粒子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粒子。

[0026] 文献EP 1 666 519公开了生产橡胶状聚合物粒子的方法和生产含有该橡胶状聚合物粒子的树脂组合物的方法。

[0027] 文献EP 2 123 711公开了一种具有分散在其中的橡胶状聚合物粒子的热固性树脂组合物,以及其生产方法。

[0028] 文献EP 0066382A1公开了本体可流动的抗冲改性剂粒子。聚沉的抗冲改性剂粒子用硬质非弹性体高分子量聚合物涂布或附聚。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,并且其重量比在0.1和10重量%之间。

[0029] 现有技术文献均未公开以选择性重量比与具有中等分子量的(甲基)丙烯酸类聚合物组合的多级聚合物。

[0030] [发明概述]

已经令人惊讶地发现,聚合物组合物(PC1)可以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前体中,所述聚合物组合物(PC1)包含:

- a) 包含玻璃化转变温度为小于10°C的聚合物(A1)的一个级(A),
- b) 包含玻璃化转变温度为至少60°C的聚合物(B1)的一个级(B),和
- c) 和玻璃化转变温度为至少30°C的聚合物(C1)

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,并且其特征在于聚合物(C1)具有至少100000克/摩尔的质均分子量 $M_w$ ,并且组分c)占基于a)、b)和c)的组合物的至多40重量%。

[0031] 还已经令人惊讶地发现,制造聚合物组合物(PC1)的方法产生聚合物粒子形式的聚合物组合物,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前体中,所述方法包括以下步骤:

- a) 通过单体或单体混合物( $A_m$ )的乳液聚合进行聚合以获得包含玻璃化转变温度为小于10°C的聚合物(A1)的级(A)中的一个层,
- b) 通过单体或单体混合物( $B_m$ )的乳液聚合进行聚合以获得包含玻璃化转变温度为至少60°C的聚合物(B1)的级(B)中的层,
- c) 通过单体或单体混合物( $C_m$ )的乳液聚合进行聚合以获得包含玻璃化转变温度为至少30°C的聚合物(C1)的级(C)中的层,

其特征在于聚合物(C1)具有至少100000克/摩尔的质均分子量 $M_w$ ,并且组分c)占基于a)、b)和c)的组合物的至多40重量%。

[0032] 还已经令人惊讶地发现,制造聚合物组合物(PC1)的方法产生聚合物粒子形式的聚合物组合物,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前体中,所述方法包括以下步骤:

- a) 通过单体或单体混合物( $A_m$ )的乳液聚合进行聚合以获得包含玻璃化转变温度为小于10°C的聚合物(A1)的级(A)中的一个层,
- b) 通过单体或单体混合物( $B_m$ )的乳液聚合进行聚合以获得包含玻璃化转变温度为至少60°C的聚合物(B1)的级(B)中的层,
- 步骤a)和b)二者一起得到多级聚合物(MP1),和步骤
- c) 将多级聚合物(MP1)与玻璃化转变温度为至少30°C的聚合物(C1)共混,

其特征在于聚合物(C1)具有至少100000克/摩尔的质均分子量 $M_w$ ,并且组分c)占步骤a)、b)和c)中获得的组合物的至多40重量%。

[0033] 还已经令人惊讶地发现,聚合物组合物(PC2)具有令人满意的冲击性质,所述聚合物组合物(PC2)包含:

- i) 聚合物(P2),和
- ii) 聚合物组合物(PC1),其包含:
  - a) 包含玻璃化转变温度为小于10°C的聚合物(A1)的一个级(A),
  - b) 包含玻璃化转变温度为至少60°C的聚合物(B1)的一个级(B),和

c) 和玻璃化转变温度为至少30℃的聚合物(C1),

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,并且其特征在于聚合物(C1)具有至少100000克/摩尔的质均分子量 $M_w$ ,并且组分c)占基于a)、b)和c)的组合物的至多40重量%。

#### [0034] 发明详述

根据第一方面,本发明涉及聚合物组合物(PC1),其包含:

- a) 包含玻璃化转变温度为小于10℃的聚合物(A1)的一个级(A),
- b) 包含玻璃化转变温度为至少60℃的聚合物(B1)的一个级(B),和
- c) 和玻璃化转变温度为至少30℃的聚合物(C1),

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,其特征在于聚合物(C1)具有至少100000克/摩尔的质均分子量 $M_w$ ,并且组分c)占基于a)、b)和c)的组合物的至多40重量%。

[0035] 根据第二方面,本发明涉及制造聚合物组合物(PC1)的方法,其包括以下步骤:

- a) 通过单体或单体混合物( $A_m$ )的乳液聚合进行聚合以获得包含玻璃化转变温度为小于10℃的聚合物(A1)的级(A)中的一个层,
- b) 通过单体或单体混合物( $B_m$ )的乳液聚合进行聚合以获得包含玻璃化转变温度为至少60℃的聚合物(B1)的级(B)中的层,
- c) 通过单体或单体混合物( $C_m$ )的乳液聚合进行聚合以获得包含玻璃化转变温度为至少30℃的聚合物(C1)的级(C)中的层,

其特征在于聚合物(C1)具有至少100000克/摩尔的质均分子量 $M_w$ ,并且组分c)占基于a)、b)和c)的组合物的至多40重量%。

[0036] 在第三方面,本发明涉及制造聚合物组合物(PC1)的方法,其包括以下步骤:

- a) 通过单体或单体混合物( $A_m$ )的乳液聚合进行聚合以获得包含玻璃化转变温度为小于10℃的聚合物(A1)的级(A)中的一个层,
- b) 通过单体或单体混合物( $B_m$ )的乳液聚合进行聚合以获得包含玻璃化转变温度为至少60℃的聚合物(B1)的级(B)中的层,

步骤a)和b)二者一起得到多级聚合物(MP1),和步骤

- c) 将多级聚合物(MP1)与玻璃化转变温度为至少30℃的聚合物(C1)共混,

其特征在于聚合物(C1)具有至少100000克/摩尔的质均分子量 $M_w$ ,并且组分c)占步骤a)、b)和c)中获得的组合物的至多40重量%。

[0037] 在第四方面,本发明涉及聚合物组合物(PC2),其包含:

- i) 聚合物(P2),和
- ii) 聚合物组合物(PC1),其包含:
  - a) 包含玻璃化转变温度为小于10℃的聚合物(A1)的一个级(A),
  - b) 包含玻璃化转变温度为至少60℃的聚合物(B1)的一个级(B),和
  - c) 和玻璃化转变温度为至少30℃的聚合物(C1),

其特征在于聚合物(C1)具有至少100000克/摩尔的质均分子量 $M_w$ ,并且组分c)占基于a)、b)和c)的组合物的至多40重量%。

[0038] 所用的术语“聚合物粉末”是指通过包含纳米范围内的粒子的初级聚合物的附聚



获得的包含至少1微米范围内的粉末颗粒的聚合物。

[0039] 所用的术语“初级粒子”是指包含纳米范围内的粒子的球形聚合物粒子。优选地，初级粒子具有在20 nm和800 nm之间的重均粒度。

[0040] 所用的术语“粒度”是指被视为球形的粒子的体积平均直径。

[0041] 所用的术语“热塑性聚合物”是指在加热时变成液体或变得更液态或粘性更小并且通过施加热和压力可以呈现新的形状的聚合物。

[0042] 所用的术语“中等分子量”是指100000克/摩尔至1000000克/摩尔的质均分子量 $M_w$ 。

[0043] 所用的术语“热固性聚合物”是指处于软、固态或粘性状态的预聚物，其通过固化不可逆地变成不熔性、不溶性的聚合物网络。

[0044] 所用的术语“聚合物复合材料”是指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。

[0045] 所用的术语“共聚物”是指聚合物由至少两种不同的单体组成。

[0046] 所用的“多级聚合物”是指通过多级聚合法以顺序方式形成的聚合物。优选为多级乳液聚合法，其中第一聚合物是第一级聚合物，第二聚合物是第二级聚合物，即第二聚合物通过在第一乳液聚合物存在下的乳液聚合来形成，具有在组成上不同的至少两个级。

[0047] 所用的术语“(甲基)丙烯酸类”是指所有类型的丙烯酸类和甲基丙烯酸类单体。

[0048] 所用的术语“(甲基)丙烯酸类聚合物”是指(甲基)丙烯酸类聚合物基本上包含含有构成(甲基)丙烯酸类聚合物的50重量%或更多的(甲基)丙烯酸类单体的聚合物。

[0049] 所用的术语“干燥”是指残余水的比率小于1.5重量%且优选小于1重量%。

[0050] 在本发明中谈及x至y的范围是指包括该范围的上限和下限，等价于至少x和至多y。

[0051] 在本发明中谈及范围在x和y之间是指不包括该范围的上限和下限，等价于大于x和小于y。

[0052] 关于根据本发明的聚合物组合物(PC1)，其包含a)玻璃化转变温度为小于10℃的聚合物(A1)、b)玻璃化转变温度为至少60℃的聚合物(B1)和c)和玻璃化转变温度为至少30℃的聚合物(C1)。

[0053] 组分c)占基于a)、b)和c)的组合物的至多40重量%。优选地，组分c)占基于a)、b)和c)的组合物的至多35重量%；更优选至多30重量%、还更优选小于30重量%、有利地小于25重量%且更有利地小于20重量%。

[0054] 组分c)占基于a)、b)和c)的组合物的大于4重量%。优选地，组分c)占基于a)、b)和c)的组合物的大于5重量%；更优选大于6重量%、还更优选大于7重量%、有利地大于8重量%且更有利地大于10重量%。

[0055] 组分c)占基于a)、b)和c)的组合物的4重量%和40重量%之间。优选地，组分c)占基于a)、b)和c)的组合物的5重量%和35重量%之间；更优选在6重量%和30重量%之间、还更优选在7重量%和小于30重量%之间、有利地在7重量%和小于25重量%之间且更有利地在10重量%和小于20重量%之间。

[0056] 组合物(PC1)的至少组分a)和组分b)是多级聚合物(MP1)的部分。

[0057] 至少组分a)和组分b)通过包括至少两个级的多级法获得；并且这两种聚合物(A1)

和聚合物(B1)形成多级聚合物。

[0058] 根据本发明的组合物(PC1)的多级聚合物(MP1)具有其聚合物组成不同的至少两个级。

[0059] 多级聚合物(MP1)优选呈被视为球形粒子的聚合物粒子形式。这些粒子也被称为核壳粒子。第一级形成核,第二级或所有后续级形成相应的壳。也被称为核/壳粒子的这种多级聚合物是优选的。

[0060] 根据本发明的粒子(其为初级粒子)具有在15 nm和900 nm之间的重均粒度。优选地,该聚合物的重均粒度在20 nm和800 nm之间、更优选在25 nm和600 nm之间、还更优选在30 nm和550 nm之间、还更优选在35 nm和500 nm之间、有利地在40 nm和400 nm之间、甚至更有利地在75 nm和350 nm之间且有利地在80 nm和300 nm之间。初级聚合物粒子可以附聚,得到本发明的聚合物粉末。

[0061] 根据本发明的初级聚合物粒子具有多层结构,其包含至少一个包含玻璃化转变温度低于10°C的聚合物(A1)的级(A)、至少一个包含玻璃化转变温度高于60°C的聚合物(B1)的级(B)、和至少一个包含玻璃化转变温度高于30°C的聚合物(C1)的级(C)。

[0062] 优选地,级(A)是至少两个级中的第一级,且包含聚合物(B1)的级(B)接枝在包含聚合物(A1)的级(A)或另一中间层上。

[0063] 在级(A)之前还可以存在另一级,由此级(A)也可以是壳。

[0064] 在第一实施方案中,玻璃化转变温度低于10°C的聚合物(A1)包含至少50重量%的来自一种或多种丙烯酸烷基酯的聚合单元,并且级(A)是具有多层结构的聚合物粒子的最内层。换言之,包含聚合物(A1)的级(A)是聚合物粒子的核。

[0065] 关于第一优选实施方案的聚合物(A1),其是包含至少50重量%的来自丙烯酸类单体的聚合单元的(甲基)丙烯酸类聚合物。聚合物(A1)的优选60重量%和更优选70重量%是丙烯酸类单体。

[0066] 聚合物(A1)中的丙烯酸类单体包含选自丙烯酸C1至C18烷基酯或其混合物的单体。更优选地,聚合物(A1)中的丙烯酸类单体包含C2至C12烷基丙烯酸类单体或其混合物的单体。还更优选地,聚合物(A1)中的丙烯酸类单体包含C2至C8烷基丙烯酸类单体或其混合物的单体。

[0067] 聚合物(A1)可以包含可与丙烯酸类单体共聚合的一种或多种共聚单体,只要聚合物(A1)具有小于10°C的玻璃化转变温度。

[0068] 聚合物(A1)中的一种或多种共聚单体优选选自(甲基)丙烯酸类单体和/或乙烯基单体。

[0069] 最优选地,聚合物(A1)的丙烯酸类或甲基丙烯酸类共聚单体选自丙烯酸甲酯、丙烯酸丙酯、丙烯酸异丙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸叔丁酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丁酯及其混合物,只要聚合物(A1)具有小于10°C的玻璃化转变温度。

[0070] 在一个特定实施方案中,聚合物(A1)是丙烯酸丁酯的均聚物。

[0071] 更优选地,包含至少70重量%的来自丙烯酸C2至C8烷基酯的聚合单元的聚合物(A1)的玻璃化转变温度 $T_g$ 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。

[0072] 在第二优选实施方案中,玻璃化转变温度低于10°C的聚合物(A1)包含至少50重

量%的来自异戊二烯或丁二烯的聚合单元,并且级(A)是具有多层结构的聚合物粒子的最内层。换言之,包含聚合物(A1)的级(A)是聚合物粒子的核。

[0073] 作为第二实施方案的核的聚合物(A1)的实例,可以提及异戊二烯均聚物或丁二烯均聚物、异戊二烯-丁二烯共聚物、异戊二烯与至多98重量%的乙烯基单体的共聚物和丁二烯与至多98重量%的乙烯基单体的共聚物。乙烯基单体可以是苯乙烯、烷基苯乙烯、丙烯腈、(甲基)丙烯酸烷基酯、或丁二烯或异戊二烯。在一个优选实施方案中,核是丁二烯均聚物。

[0074] 更优选地,包含至少50重量%的来自异戊二烯或丁二烯的聚合单元的聚合物(A1)的玻璃化转变温度 $T_g$ 在 $-100^{\circ}\text{C}$ 和 $10^{\circ}\text{C}$ 之间、甚至更优选在 $-90^{\circ}\text{C}$ 和 $0^{\circ}\text{C}$ 之间、有利地在 $-80^{\circ}\text{C}$ 和 $0^{\circ}\text{C}$ 之间且最有利地在 $-70^{\circ}\text{C}$ 和 $-20^{\circ}\text{C}$ 之间。

[0075] 在第三优选实施方案中,聚合物(A1)是基于硅橡胶的聚合物。硅橡胶例如是聚二甲基硅氧烷。更优选地,第二实施方案的聚合物(A1)的玻璃化转变温度 $T_g$ 在 $-150^{\circ}\text{C}$ 和 $0^{\circ}\text{C}$ 之间、甚至更优选在 $-145^{\circ}\text{C}$ 和 $-5^{\circ}\text{C}$ 之间、有利地在 $-140^{\circ}\text{C}$ 和 $-15^{\circ}\text{C}$ 之间且更有利地在 $-135^{\circ}\text{C}$ 和 $-25^{\circ}\text{C}$ 之间。

[0076] 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。

[0077] 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。

[0078] 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 $60^{\circ}\text{C}$ 的玻璃化转变温度。

[0079] 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。

[0080] 优选地,聚合物(B1)的玻璃化转变温度 $T_g$ 在 $60^{\circ}\text{C}$ 和 $150^{\circ}\text{C}$ 之间。聚合物(B1)的玻璃化转变温度更优选在 $80^{\circ}\text{C}$ 和 $150^{\circ}\text{C}$ 之间、有利地在 $90^{\circ}\text{C}$ 和 $150^{\circ}\text{C}$ 之间且更有利地在 $100^{\circ}\text{C}$ 和 $150^{\circ}\text{C}$ 之间。

[0081] 优选地,聚合物(B1)接枝在前一级中制备的聚合物上。

[0082] 在某些实施方案中,聚合物(B1)是交联的。

[0083] 在一个实施方案中,聚合物(B1)包含官能共聚单体。官能共聚物选自丙烯酸或甲基丙烯酸、衍生自该酸的酰胺,例如二甲基丙烯酰胺、丙烯酸2-甲氧基乙酯或甲基丙烯酸2-甲氧基乙酯、任选季铵化的丙烯酸2-氨基乙酯或甲基丙烯酸2-氨基乙酯、聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯、水溶性乙烯基单体如N-乙烯基吡咯烷酮或其混合物。优选地,聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯的聚乙二醇基团具有400克/摩尔至10000克/摩尔的分子量。

[0084] 关于聚合物(C1),其具有至少100000克/摩尔、优选大于100000克/摩尔、更优选大于105000克/摩尔、还更优选大于110000克/摩尔、有利地大于120000克/摩尔、更有利地大于130000克/摩尔和还更有利地大于140000克/摩尔的质均分子量 $M_w$ 。

[0085] 聚合物(C1)具有低于1000000克/摩尔、优选低于900000克/摩尔、更优选低于800000克/摩尔、还更优选低于700000克/摩尔、有利地低于600000克/摩尔、更有利地低于550000克/摩尔和还更有利地低于500000克/摩尔且最有利地低于450000克/摩尔的质均分子量 $M_w$ 。

[0086] 聚合物(C1)的质均分子量 $M_w$ 在100000克/摩尔和1000000克/摩尔之间、优选在105000克/摩尔和900000克/摩尔之间且更优选在110000克/摩尔和800000克/摩尔之间、有利地在120000克/摩尔和700000克/摩尔之间、更有利地在130000克/摩尔和600000克/摩尔之间且最有利地在140000克/摩尔和500000克/摩尔之间。

[0087] 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。

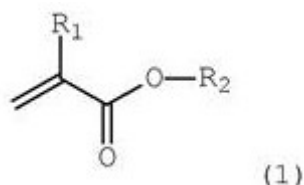
[0088] 优选地,聚合物(C1)的玻璃化转变温度 $T_g$ 在30℃和150℃之间。聚合物(C1)的玻璃化转变温度更优选在40℃和150℃之间、有利地在45℃和150℃之间且更有利地在50℃和150℃之间。

[0089] 优选地,聚合物(C1)是未交联的。

[0090] 优选地,聚合物(C1)没有接枝在聚合物(A1)或(B1)的任一种上。

[0091] 在一个实施方案中,聚合物(C1)还包含官能共聚单体。

[0092] 该官能共聚单体具有式(1)



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

[0093] 优选地,官能单体选自(甲基)丙烯酸缩水甘油酯、丙烯酸或甲基丙烯酸、衍生自这些酸的酰胺,例如二甲基丙烯酰胺、丙烯酸2-甲氧基乙酯或甲基丙烯酸2-甲氧基乙酯、任选季铵化的丙烯酸2-氨基乙酯或甲基丙烯酸2-氨基乙酯、聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯。优选地,聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯的聚乙二醇基团具有400克/摩尔至10000克/摩尔的分子量。

[0094] 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99.8重量%的甲基丙烯酸甲酯和0.2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。

[0095] 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%、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。

[0096] 优选地,第二优选实施方案的官能单体是(甲基)丙烯酸类单体。该官能单体具有式(2)或(3):



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

[0097] 优选地,官能单体(2)或(3)选自(甲基)丙烯酸缩水甘油酯、丙烯酸或甲基丙烯酸、衍生自这些酸的酰胺,例如二甲基丙烯酰胺、丙烯酸2-甲氧基乙酯或甲基丙烯酸2-甲氧基乙酯、任选季铵化的丙烯酸2-氨基乙酯或甲基丙烯酸2-氨基乙酯、包含磷酸酯或磷酸酯基团的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯单体、烷基咪唑啉酮(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯。优选地,聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯的聚乙二醇基团具有400克/摩尔至10000克/摩尔的分子量。

[0098] 根据本发明的初级聚合物粒子通过包括至少两个级的多级法获得。组合物(PC1)的至少组分a)和组分b)是多级聚合物(MP1)的部分。

[0099] 优选地,在级(A)过程中制备的玻璃化转变温度低于 $10^\circ\text{C}$ 的聚合物(A1)在级(B)之前制造,或是多级法的第一级。

[0100] 优选地,在级(B)过程中制备的玻璃化转变温度高于 $60^\circ\text{C}$ 的聚合物(B1)在多级法的级(A)之后制备。

[0101] 在第一优选实施方案中,玻璃化转变温度为至少 $30^\circ\text{C}$ 的聚合物(B1)是具有多层结构的聚合物粒子的中间层。

[0102] 优选地,在级(C)过程中制备的玻璃化转变温度高于 $30^\circ\text{C}$ 的聚合物(C1)在多级法的级(B)之后制备。

[0103] 更优选地,在级(C)过程中制备的玻璃化转变温度高于 $30^\circ\text{C}$ 的聚合物(C1)是具有多层结构的初级聚合物粒子的外层。

[0104] 在级(A)与级(B)之间和/或在级(B)与级(C)之间,可能存在附加的中间级。

[0105] 聚合物(C1)和聚合物(B1)不是相同的聚合物,即使它们的组成可能非常接近,且它们的一些特性是重叠的。本质区别在于聚合物(B1)总是多级聚合物(MP1)的部分。

[0106] 这在制备根据本发明的包含聚合物(C1)和多级聚合物的组合物的方法中有更详细的解释。

[0107] 级(C)中包含的外层的聚合物(C1)相对于完整的聚合物粒子的重量比r为至少5重量%、更优选至少7重量%和还更优选至少10重量%。

[0108] 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粒子的比率r为至多30重量%。

[0109] 优选地,聚合物(C1)相对于初级聚合物粒子的比率在5重量%和30重量%之间且优

选在5重量%和20重量%之间。

[0110] 在第二优选实施方案中,玻璃化转变温度为至少30℃的聚合物(B1)是具有多层结构的初级聚合物粒子(换言之,多级聚合物(MP1))的外层。

[0111] 优选地,层(B)的聚合物(B1)的至少一部分接枝在前一层中制备的聚合物上。如果仅存在分别包含聚合物(A1)和(B1)的两个级(A)和(B)的话,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)的溶剂提取并在提取前后进行重量测量以测定未接枝的量来确定。

[0112] 可以例如通过动态法如热机械分析来估测相应聚合物的玻璃化转变温度 $T_g$ 。

[0113] 为了获得相应的聚合物(A1)和(B1)的样品,它们可以单独制备而不是通过多级法来制备,以便更容易地独立估测和测量相应级的相应聚合物的玻璃化转变温度 $T_g$ 。可以提取聚合物(C1)以便估测和测量玻璃化转变温度 $T_g$ 。

[0114] 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%。

[0115] 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%的湿度和优选小于1.5重量%的湿度且更优选小于1.2重量%的湿度。

[0116] 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。

[0117] 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单体和水不被视为溶剂。

[0118] 关于制造根据本发明的聚合物组合物(PC1)的第一优选方法,其包括以下步骤:

a) 通过单体或单体混合物( $A_m$ )的乳液聚合进行聚合以获得包含玻璃化转变温度为小于10℃的聚合物(A1)的级(A)中的一个层,

b) 通过单体或单体混合物( $B_m$ )的乳液聚合进行聚合以获得包含玻璃化转变温度为至少60℃的聚合物(B1)的级(B)中的层,

c) 通过单体或单体混合物( $C_m$ )的乳液聚合进行聚合以获得包含玻璃化转变温度为至少30℃的聚合物(C1)的级(C)中的层,

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

[0119] 优选地,步骤a)在步骤b)之前进行。

[0120] 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。

[0121] 有利地,制造根据本发明的聚合物组合物(PC1)的第一优选方法是多步法,其包括相继的以下步骤:

a) 通过单体或单体混合物( $A_m$ )的乳液聚合进行聚合以获得包含玻璃化转变温度为小于10℃的聚合物(A1)的级(A)中的一个层,

b) 通过单体或单体混合物( $B_m$ )的乳液聚合进行聚合以获得包含玻璃化转变温度为至少60℃的聚合物(B1)的级(B)中的层,

c) 通过单体或单体混合物( $C_m$ )的乳液聚合进行聚合以获得包含玻璃化转变温度为至少30℃的聚合物(C1)的级(C)中的层,

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

[0122] 优选地,步骤a)、b)和c)以该顺序进行。

[0123] 用于形成分别包含聚合物(A1)、(B1)和(C1)的层(A)、(B)和(C)的相应单体或单体混合物(A<sub>m</sub>)、(B<sub>m</sub>)和(C<sub>m</sub>)与前文所定义的相同。聚合物(A1)、(B1)和(C1)的特性分别与前文所定义的相同。

[0124] 优选地,制造根据本发明的聚合物组合物的第一优选方法包括回收聚合物组合物的附加步骤d)。

[0125] 回收是指水相与固相之间的分化(partial)或分离,所述固相包含聚合物组合物。

[0126] 更优选地,根据本发明,通过聚沉或通过喷雾干燥来回收聚合物组合物。

[0127] 如果玻璃化转变温度低于10℃的聚合物(A1)包含至少50重量%的来自丙烯酸烷基酯的聚合单元且级(A)是具有多层结构的聚合物粒子的最内层,则对于根据本发明的聚合物粉末组合物的制造方法而言喷雾干燥是用于回收和/或干燥的优选方法。

[0128] 如果玻璃化转变温度低于10℃的聚合物(A1)包含至少50重量%的来自异戊二烯或丁二烯的聚合单元且级(A)是具有多层结构的聚合物粒子的最内层,则对于根据本发明的聚合物粉末组合物的制造方法而言聚沉是用于回收和/或干燥的优选方法。

[0129] 制造根据本发明的聚合物组合物的方法可以任选包括干燥聚合物组合物的附加步骤e)。

[0130] 如果回收聚合物组合物的步骤d)通过聚沉进行,则优选进行干燥步骤e)。

[0131] 优选地,在干燥步骤e)之后,聚合物组合物包含小于3重量%、更优选小于1.5重量%、有利地小于1%的湿度或水。

[0132] 聚合物组合物的湿度可以用热天平测量。

[0133] 聚合物的干燥可以在烘箱或真空烘箱中进行,其中在50℃下加热组合物48小时。

[0134] 关于制造包含聚合物(C1)和多级聚合物(MP1)的聚合物组合物(PC1)的第二优选方法,其包括以下步骤:

a)将聚合物(C1)和多级聚合物(MP1)混合或共混,

b)任选回收聚合物粉末形式的前一步骤所获得的混合物,

其中步骤a)中的聚合物(C1)和多级聚合物(MP1)为水相分散体的形式。

[0135] 在不进行所述第一优选方法的步骤c)的情况下,根据第一优选方法制备制造聚合物组合物(PC1)的第二优选方法的多级聚合物(MP1)。

[0136] 以基于在所获得的混合物中的仅固体部分计多级聚合物的重量比为至少5重量%、优选至少10重量%、更优选至少20重量%和有利地至少50重量%的方式选择聚合物(C1)的水性分散体和多级聚合物(MP1)的水性分散体的量。

[0137] 以基于在所获得的混合物中的仅固体部分计多级聚合物的重量比为至多99重量%、优选至多95重量%且更优选至多90重量%的方式选择聚合物(C1)的水性分散体和多级聚合物(MP1)的水性分散体的量。

[0138] 以基于在所获得的混合物中的仅固体部分计多级聚合物的重量比在5重量%和99重量%之间、优选在10重量%和95重量%之间且更优选在20重量%和90重量%之间的方式选择聚合物(C1)的水性分散体和多级聚合物的水性分散体的量。

[0139] 如果不进行回收步骤b)的话,则聚合物组合物(PC1)以聚合物粒子的水性分散体的形式获得。该分散体的固体含量在10重量%和65重量%之间。

[0140] 在一个实施方案中,制造包含聚合物(C1)和多级聚合物(MP1)的聚合物组合物的方法的回收步骤b)不是任选的,并优选通过聚沉或通过喷雾干燥来进行。

[0141] 制造包含聚合物(C1)和多级聚合物的聚合物组合物(PC1)的第二优选方法的过程可以任选包括干燥聚合物组合物的附加步骤c)。

[0142] 干燥是指根据本发明的聚合物组合物包含小于3重量%的湿度和优选小于1.5重量%的湿度且更优选小于1.2重量%的湿度。

[0143] 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。

[0144] 制造包含聚合物(C1)和多级聚合物的聚合物组合物的第二优选方法优选产生聚合物粉末。本发明的聚合物粉末为粒子形式。聚合物粉末粒子包含通过多级法制备的附聚的初级聚合物粒子和聚合物(C1)。

[0145] 如已经提及的那样,根据本发明的聚合物组合物(PC1)还可以为更大的聚合物粒子的形式:聚合物粉末。聚合物粉末粒子包含根据第一优选方法通过多级法制备的附聚的初级聚合物粒子或根据第二优选方法通过将多级法所获得的多级聚合物(MP1)与由聚合物(C1)制备的聚合物粒子共混制备的附聚的初级聚合物粒子。

[0146] 关于本发明的聚合物粉末,其具有1  $\mu\text{m}$ 和500  $\mu\text{m}$ 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400  $\mu\text{m}$ 之间、更优选在15  $\mu\text{m}$ 和350  $\mu\text{m}$ 之间且有利地在20  $\mu\text{m}$ 和300  $\mu\text{m}$ 之间。

[0147] 按体积计的粒度分布的D10为至少7  $\mu\text{m}$ 且优选10  $\mu\text{m}$ 。

[0148] 按体积计的粒度分布的D90为最高500  $\mu\text{m}$ 且优选400  $\mu\text{m}$ 、更优选最高350  $\mu\text{m}$ 且有利地为最高250  $\mu\text{m}$ 。

[0149] 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以便获得抗冲改性聚合物组合物的用途。优选地,聚合物是热固性聚合物或热塑性聚合物或其前体。

[0150] 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)作为结构粘合剂中的抗冲改性剂的用途。优选地,粘合剂是环氧型或(甲基)丙烯酸类型的热固性聚合物。

[0151] 关于根据本发明的抗冲改性聚合物组合物(PC2),其包含:

i) 聚合物(P2),和

ii) 聚合物组合物(PC1),其包含:

a) 包含玻璃化转变温度为小于10°C的聚合物(A1)的一个级(A),

b) 包含玻璃化转变温度为至少60°C的聚合物(B1)的一个级(B),和

c) 玻璃化转变温度为至少30°C的聚合物(C1),

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

[0152] 制造通过多级法或通过共混获得的聚合物组合物(PC1)的方法的优选和有利的变体与上文所定义的相同。

[0153] 相应的级(A)和(B)以及聚合物(A1)、(B1)和(C1)分别与上文所定义的相同。

[0154] 根据本发明的抗冲改性聚合物组合物(PC2)包含在1重量%和50重量%之间的聚合物组合物(PC1)。

[0155] 聚合物(P2)可以是热固性聚合物或其前体、或热塑性聚合物。聚合物(P2)还可以是粘合剂且更优选结构粘合剂。



[0156] 关于热固性聚合物,作为实例,可以提及不饱和聚酯树脂、聚丙烯酸类、聚氨酯、氰基丙烯酸酯、双马来酰亚胺和环氧树脂,其通过硬化剂交联。

[0157] 关于热塑性聚合物,作为实例,可以提及(甲基)丙烯酸类聚合物或聚酯。

[0158] 关于环氧树脂聚合物,可以提及:间苯二酚二缩水甘油醚、双酚A二缩水甘油醚、三缩水甘油基-对-氨基-苯酚、溴代双酚F二缩水甘油醚、间-氨基-苯酚的三缩水甘油醚、四缩水甘油基亚甲基二苯胺、(三羟基-苯基)甲烷的三缩水甘油醚、苯酚-甲醛酚醛清漆的聚缩水甘油醚、邻甲酚酚醛清漆的聚缩水甘油醚和四苯基乙烷的四缩水甘油醚。也可以使用这些树脂中的至少两种的混合物。

[0159] 根据本发明的环氧树脂组合物包含在1重量%和50重量%之间、优选在2重量%和30重量%之间且更优选在5%和20%之间的通过多级法获得的聚合物。

[0160] [评价方法]

玻璃化转变温度

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 “RHEOMETRICS DYNAMIC ANALYSER”。热机械分析精确测量样品的粘弹性随所施加的温度、应变或变形的变化。该装置在受控的温度变化程序过程中连续记录样品变形,保持应变固定。

[0161] 通过相对于温度绘制弹性模量(G')、损耗模量和tanδ获得结果。Tg是当tanδ的导数(derived)等于零时,在tanδ曲线中读取的较高温度值。

[0162] 分子量

通过尺寸排阻色谱法(SEC)测量聚合物的质均分子量(Mw)。

[0163] 粒度分析

用来自Malvern的Zetasizer测量多级聚合后初级粒子的粒度。

[0164] 用来自MALVERN的Malvern Mastersizer 3000测量回收后聚合物粉末的粒度。

[0165] 为了估测重均粉末粒度、粒度分布和细粒子的比率,使用具有300 mm透镜的Malvern Mastersizer 3000装置,测量范围为0.5-880 μm。