(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 115466364 A
(43)申请公布日 2022.12.13

(21)申请号 202211230173.3
(22)申请日 2015.12.23
(30)优先权数据
1463308 2014.12.24 FR
(62)分案原申请数据
201580076838.1 2015.12.23
(71)申请人 阿肯马法国公司
地址 法国科隆布
(72)发明人 R.伊努布利 P.哈吉
(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001
专利代理师 郭佩 彭昶
(51)Int.Cl.
C08F 285/00(2006.01)
C08F 220/14(2006.01)
C08F 220/54(2006.01)
C08L 51/00(2006.01)
C08L 101/00(2006.01)

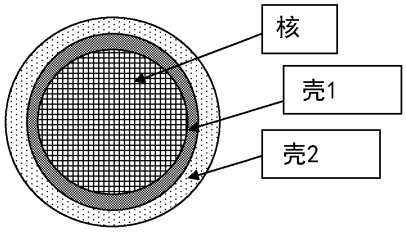
权利要求书2页 说明书12页 附图1页

(54)发明名称

多阶段聚合物组合物、其制备方法、其用途和包含其的组合物

(57)摘要

本发明涉及聚合物颗粒形式的多阶段聚合物、其组合物及其制备方法。具体而言，本发明涉及通过多阶段法、而最后阶段包含具有低分子量的聚合物制得的聚合物颗粒形式的多阶段聚合物。更具体地说，本发明涉及通过包括至少三个阶段的多阶段法、而最后阶段包含具有低分子量的聚合物制得的聚合物颗粒形式的聚合物组合物、其制备方法、其作为聚合物组合物中的抗冲改性剂用于包含热固性树脂或热塑性聚合物的复合材料的用途、以及包含其的组合物和制品。



CN 115466364 A

1.通过包括至少三个阶段的多阶段法获得的聚合物颗粒形式的聚合物组合物,所述聚合物组合物包括:

a)包含具有小于10℃的玻璃化转变温度的聚合物(A1)的一个阶段(A)中形成的层,

b)包含具有至少60℃的玻璃化转变温度的聚合物(B1)的一个阶段(B)中形成的层,以及

c)包含具有至少30℃的玻璃化转变温度的聚合物(C1)的一个阶段(C)中形成的层,其特征在于,聚合物(C1)具有小于100000g/mol的重均分子量Mw。

2.根据权利要求1的聚合物组合物,其特征在于,阶段(A)是第一阶段并且包含聚合物(B1)的阶段(B)中形成的层被接枝在包含聚合物(A1)的阶段(A)中形成的层上。

3.根据权利要求1-2中任一项的聚合物组合物,其特征在于,包含聚合物(C1)的阶段(C)中形成的层不接枝在聚合物(A1)或聚合物(B1)的任一者上。

4.根据权利要求1或权利要求2的聚合物组合物,其特征在于,聚合物(C1)包含官能共聚单体,或者聚合物(B1)和聚合物(C1)包含官能共聚单体。

5.根据权利要求2-4中任一项的聚合物组合物,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、任选地季铵化的丙烯酸2-氨基乙酯或甲基丙烯酸2-氨基乙酯、聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯。

6.根据权利要求1-5中任一项的聚合物组合物,其特征在于,聚合物(B1)是交联的。

7.根据权利要求1-6中任一项的聚合物组合物,其特征在于,聚合物(B1)和聚合物(C1)是丙烯酸类或甲基丙烯酸类聚合物。

8.根据权利要求1-6中任一项的聚合物组合物,其特征在于,聚合物(A1)包含丁二烯作为单体。

9.根据权利要求1-6中任一项的聚合物组合物,其特征在于,聚合物(A1)、聚合物(B1)和聚合物(C1)是丙烯酸类或甲基丙烯酸类聚合物。

10.根据权利要求7或权利要求9的聚合物组合物,其特征在于,聚合物(A1)、聚合物(B1)或聚合物(C1)的丙烯酸类或甲基丙烯酸类单体的至少80wt%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。

11.制备聚合物组合物的方法,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,以在阶段(A)中获得包含具有小于10℃的玻璃化转变温度的聚合物(A1)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,以在阶段(B)中获得包含具有至少60℃的玻璃化转变温度的聚合物(B1)的层,

c)通过单体或单体混合物(C_m)的乳液聚合进行聚合,以在阶段(C)中获得包含具有至少30℃的玻璃化转变温度的聚合物(C1)的层,

其特征在于,聚合物(C1)具有小于100000g/mol的重均分子量Mw。

12.根据权利要求11的方法,其特征在于,步骤a)在步骤b)之前进行。

13.根据权利要求11-12中任一项的方法,其特征在于,步骤b)在步骤a)中获得的聚合物(A1)的存在下进行。

14.根据权利要求11-13中任一项的方法,其特征在于,按照步骤a)、步骤b)和步骤c)的顺序实施步骤a)、步骤b)和步骤c)。

15.根据权利要求11-14中任一项的方法,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)。

16.根据权利要求11-15中任一项的方法,其特征在于,步骤d)通过凝结或通过喷雾干燥进行。

17.根据权利要求1-10中任一项的聚合物组合物或通过根据权利要求11-16中任一项的方法获得的聚合物组合物作为抗冲改性剂的用途。

18.聚合物组合物,其包含:

i)聚合物(P1)和

ii)通过多阶段法获得的聚合物,所述聚合物具有:

a)包含具有小于10℃的玻璃化转变温度的聚合物(A1)的一个阶段(A)中形成的层,

b)包含具有至少60℃的玻璃化转变温度的聚合物(B1)的一个阶段(B)中形成的层,以及

c)包含具有至少30℃的玻璃化转变温度的聚合物(C1)的一个阶段(C)中形成的层,其特征在于,聚合物(C1)具有小于100000g/mol的重均分子量Mw。

19.根据权利要求18的聚合物组合物,其特征在于,通过所述多阶段法获得的聚合物根据权利要求8-12中任一项的方法制得。

20.根据权利要求18或权利要求19的聚合物组合物,其特征在于,聚合物(P1)是热固性聚合物或其前体、或热塑性聚合物。

多阶段聚合物组合物、其制备方法、其用途和包含其的组合物

[0001] 本申请是申请号为“201580076838.1”，发明名称为“多阶段聚合物组合物、其制备方法、其用途和包含其的组合物”的发明申请的分案申请。

[0002] [技术领域]

本发明涉及聚合物颗粒形式的多阶段聚合物(multistage polymer)、其组合物及其制备方法。

[0003] 具体而言，本发明涉及通过多阶段法、而最后阶段包含具有低分子量的聚合物制得的聚合物颗粒形式的多阶段聚合物。

[0004] 更具体地说，本发明涉及通过包括至少三个阶段的多阶段法、而最后阶段包含具有低分子量的聚合物制得的聚合物颗粒形式的聚合物组合物、其制备方法、其作为聚合物组合物中的抗冲改性剂用于包含热固性树脂或热塑性聚合物的复合材料的用途、以及包含其的组合物和制品。

[0005] [背景技术]

在其使用过程中必须吸收高应力的机械或结构部件或制品广泛地由复合材料制造。复合材料是两种或更多种非混溶的材料的宏观组合。所述复合材料至少包含基质材料，所述基质材料形成用于结构内聚(cohesion)的连续相，和具有用于机械特性的各种结构的增强材料。

[0006] 使用复合材料的目的是从所述复合材料中获得如果单独使用成分则不能从其单独成分中获得的性能。因此，复合材料广泛用于若干个工业领域中，例如建筑、汽车、航空航天、运输、休闲、电子和运动，特别是由于其相比于均相材料更好的机械性能(更高的拉伸强度、更高的拉伸模量、更高的断裂韧性)及其低密度。

[0007] 就商业工业规模的量而言，最重要的类别是具有有机基质的复合材料，其中所述基质材料通常是聚合物。聚合物复合材料的主要基质或连续相是热塑性聚合物或热固性聚合物。

[0008] 热固性聚合物由交联的三维结构体组成。通过固化在所谓的预聚物内部的反应性基团来获得交联。例如，可以通过加热聚合物链以使材料永久地交联和硬化来获得固化。

[0009] 为了制备聚合物复合材料，将预聚物与其他组分例如玻璃珠或纤维或被润湿或浸渍的其他组分混合，然后固化。用于热固性聚合物的预聚物或基质材料的实例是不饱和的聚酯、乙烯基酯、环氧树脂或酚醛树脂。

[0010] 热固性树脂一旦固化，则其就尺寸稳定性、机械强度、电绝缘性、耐热性、耐水性和耐化学性而言具有优异的特性。这样的热固性树脂例如是环氧树脂或酚醛树脂。然而，这样的固化树脂具有小的断裂韧性并且是脆性的。

[0011] 热塑性聚合物由不交联的直链或支链聚合物组成。可以将热塑性聚合物加热，从而将生产复合材料所必需的成分(例如纤维基底和用于基质的热塑性聚合物)混合，并将其冷却用于固化(setting)。如果热塑性树脂是充分流动的，则只能实现通过热塑性聚合物来润湿或正确浸渍纤维。

[0012] 用于浸渍纤维基底的另一种途径是将热塑性聚合物溶解在有机溶剂中或使用基

于单体或单体的混合物和聚合物的浆料(syrup)。

[0013] 为了在大的温度范围内确保并获得令人满意的机械性能,必须增加热塑性聚合物基质的抗冲性能。

[0014] 通常,通过多阶段法制备核-壳颗粒形式的抗冲改性剂,其中至少一个阶段中形成的层包含橡胶状聚合物。然后,将颗粒并入脆性聚合物中,以增加它们的抗冲击性。

[0015] 然而,这些类型的多阶段聚合物不易分散在所有类型的树脂或聚合物中,特别是环氧树脂中。

[0016] 对于具有令人满意的抗冲性能而言,需要良好的均匀分散。

[0017] 本发明的目的是提出可快速且易于分散在液体和/或反应性环氧树脂或(甲基)丙烯酸类聚合物中的多阶段聚合物组合物。

[0018] 本发明的另一个目的是提出可易于分散在液体和/或反应性环氧树脂中的聚合物粉末形式的多阶段聚合物组合物。

[0019] 本发明的另一个目的是提出可易于分散在液体和/或反应性环氧树脂中的干的聚合物粉末形式的多阶段聚合物组合物。

[0020] 本发明的另一个目的是提出制备可易于分散在液体和/或反应性环氧树脂中的多阶段聚合物组合物的方法。

[0021] 本发明的另一个目的是制备可易于分散在液体和/或反应性环氧树脂中的干的多阶段聚合物组合物的方法。

[0022] 另一个目的是提出具有令人满意的抗冲特性的抗冲改性的固化环氧树脂组合物。

[0023] [发明背景]现有技术

文献EP 0 228 450公开了橡胶改性的环氧化合物。该组合物包含连续环氧树脂相和分散在连续相中的橡胶颗粒的不连续相。橡胶颗粒是接枝橡胶颗粒。采用混合或剪切装置将橡胶颗粒分散在环氧树脂相中。

[0024] 文献EP 0 911 358公开了在环氧树脂中使用嵌段共聚物作为抗冲改性剂。然而,嵌段共聚物是相对昂贵的,并且优选将标准核-壳抗冲改性剂分散在环氧树脂中。

[0025] 文献FR 2934866公开了具有包含亲水性单体的官能壳的特定核壳聚合物的聚合物制备。该核壳单体被用作热固性聚合物中的抗冲改性剂。

[0026] 文献EP 1 632 533描述了生产改性环氧树脂的方法。环氧树脂组合物具有通过使颗粒与分散橡胶颗粒的有机介质接触的方法而被分散在所述环氧树脂组合物中的橡胶状聚合物颗粒。

[0027] 文献EP 1 666 519公开了生产橡胶状聚合物颗粒的方法和生产含有该橡胶状聚合物颗粒的树脂组合物的方法。

[0028] 文献EP 2 123 711公开了具有分散在其中的橡胶状聚合物颗粒的热固性树脂组合物及其生产方法。

[0029] 现有技术文献都没有公开包括包含具有低分子量的聚合物的阶段的多阶段聚合物。

[0030] [发明内容]

已经令人惊讶地发现通过包括至少三个阶段的多阶段法获得的聚合物颗粒形式的聚合物组合物,所述聚合物组合物包括:

a)包含具有小于10℃的玻璃化转变温度的聚合物(A1)的一个阶段(A)中形成的层，

b)包含具有至少60℃的玻璃化转变温度的聚合物(B1)的一个阶段(B)中形成的层，以及

c)包含具有至少30℃的玻璃化转变温度的聚合物(C1)的一个阶段(C)中形成的层，

其特征在于，聚合物(C1)具有小于100000g/mol的重均分子量Mw，所述聚合物组合物可以容易地分散在用于热固性聚合物或热塑性聚合物的聚合物基质材料中。

[0031] 另外，已经令人惊讶地发现制备聚合物组合物的方法，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，以在阶段(A)中获得包含具有小于10℃的玻璃化转变温度的聚合物(A1)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，以在阶段(B)中获得包含具有至少60℃的玻璃化转变温度的聚合物(B1)的层，

c)通过单体或单体混合物(C_m)的乳液聚合进行聚合，以在阶段(C)中获得包含具有至少30℃的玻璃化转变温度的聚合物(C1)的层，

其特征在于，聚合物(C1)具有小于100000g/mol的重均分子量Mw，所述方法产生易于分散在用于热固性聚合物或热塑性聚合物的聚合物基质材料中的聚合物颗粒形式的聚合物组合物。

[0032] 另外，已经令人惊讶地已经发现聚合物组合物，其包含：

i)聚合物(P1)和

ii)通过多阶段法获得的聚合物，所述聚合物具有：

a)包含具有小于10℃的玻璃化转变温度的聚合物(A1)的一个阶段(A)中形成的层，

b)包含具有至少60℃的玻璃化转变温度的聚合物(B1)的一个阶段(B)中形成的层，以及

c)包含具有至少30℃的玻璃化转变温度的聚合物(C1)的一个阶段(C)中形成的层，其特征在于，聚合物(C1)具有小于100000g/mol的重均分子量Mw，所述聚合物组合物具有令人满意的抗冲特性。

[0033] [发明详述]

根据第一方面，本发明涉及通过包括至少三个阶段的多阶段法获得的聚合物颗粒形式的聚合物组合物，所述聚合物组合物包括：

a)包含具有小于10℃的玻璃化转变温度的聚合物(A1)的一个阶段(A)中形成的层，

b)包含具有至少60℃的玻璃化转变温度的聚合物(B1)的一个阶段(B)中形成的层，以及

c)包含具有至少30℃的玻璃化转变温度的聚合物(C1)的一个阶段(C)中形成的层，

其特征在于，聚合物(C1)具有小于100000g/mol的重均分子量Mw。

[0034] 根据第二方面，本发明涉及制备聚合物组合物的方法，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,以在阶段(A)中获得包含具有小于10℃的玻璃化转变温度的聚合物(A1)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,以在阶段(B)中获得包含具有至少60℃的玻璃化转变温度的聚合物(B1)的层,

c)通过单体或单体混合物(C_m)的乳液聚合进行聚合,以在阶段(C)中获得包含具有至少30℃的玻璃化转变温度的聚合物(C1)的层,

其特征在于,聚合物(C1)具有小于100000g/mol的重均分子量Mw。

[0035] 在第三方面,本发明涉及制备聚合物组合物的方法,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,以在阶段(A)中获得包含具有小于10℃的玻璃化转变温度的聚合物(A1)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,以在阶段(B)中获得包含具有至少60℃的玻璃化转变温度的聚合物(B1)的层,

c)通过单体或单体混合物(C_m)的乳液聚合进行聚合,以在阶段(C)中获得包含具有至少30℃的玻璃化转变温度的聚合物(C1)的层,

d)回收所述聚合物组合物,

其特征在于,聚合物(C1)具有小于100000g/mol的重均分子量Mw。

[0036] 在第四方面,本发明涉及聚合物组合物,其包含:

i)聚合物(P1)和

ii)通过多阶段法获得的聚合物,所述聚合物具有:

a)包含具有小于10℃的玻璃化转变温度的聚合物(A1)的一个阶段(A)中形成的层,

b)包含具有至少60℃的玻璃化转变温度的聚合物(B1)的一个阶段(B)中形成的层,以及

c)包含具有至少30℃的玻璃化转变温度的聚合物(C1)的一个阶段(C)中形成的层,其特征在于,聚合物(C1)具有小于100000g/mol的重均分子量Mw,所述聚合物组合物具有令人满意的抗冲特性。

[0037] 所用的术语“聚合物粉末”是指包含通过包含在纳米范围内的颗粒的初级聚合物的聚集获得的在至少1μm的范围内的粉末颗粒的聚合物。

[0038] 所用的术语“初级颗粒”是指包含在纳米范围内的颗粒的球形聚合物。优选地,所述初级颗粒具有50nm-500nm的重均颗粒尺寸。

[0039] 所用的术语“颗粒尺寸”是指被认为是球形的颗粒的体积平均直径。

[0040] 所用的术语“热塑性聚合物”是指当加热时转变成液体或变得更加液体的或较不粘性、并且可以通过施加热和压力而呈现新的形状的聚合物。

[0041] 所用的术语“热固性聚合物”是指处于软的、固体或粘性状态的预聚物,其通过固化不可逆地变化成不熔的不溶性聚合物网络。

[0042] 所用的术语“聚合物复合材料”是指包含多个不同相区域(phase domain)的多组分材料,其中至少一种类型的相区域是连续相,并且其中至少一种组分是聚合物。

[0043] 所用的术语“共聚物”是指由至少两种不同的单体组成的聚合物。

[0044] 所用的术语“多阶段聚合物”是指通过多阶段聚合方法以依次的方式形成的聚合

物。优选的是具有至少两个在组成上不相同的阶段的多阶段乳液聚合方法，其中第一聚合物是第一阶段聚合物，第二聚合物是第二阶段聚合物，即第二聚合物通过在第一乳液聚合物的存在下的乳液聚合形成。

[0045] 所用的术语“(甲基)丙烯酸类”是指所有类型的丙烯酸类单体和甲基丙烯酸类单体。

[0046] 所用的术语“(甲基)丙烯酸类聚合物”是指所述(甲基)丙烯酸类聚合物主要包括包含占所述(甲基)丙烯酸类聚合物的50wt%或更多的(甲基)丙烯酸类单体的聚合物。

[0047] 所用的术语“干的”是指残余的水的比率小于1.5wt%，优选小于1wt%。

[0048] 关于作为初级颗粒的根据本发明的聚合物颗粒，其具有15nm-900nm的重均颗粒尺寸。优选地，所述聚合物的重均颗粒尺寸为20nm-800nm，更优选25nm-600nm，还更优选30nm-550nm，又还更优选35nm-500nm，有利地为40nm-400nm，甚至更有利地为75nm-350nm，有利地为80nm-300nm。初级聚合物颗粒可以聚集，得到本发明的聚合物粉末。

[0049] 根据本发明的多阶段聚合物具有至少三个在其聚合物组成上不相同的阶段。

[0050] 所述多阶段聚合物优选为被认为是球形颗粒的聚合物颗粒的形式。这些颗粒也称为核壳颗粒。第一阶段形成核，第二阶段或所有随后的阶段形成各个壳。

[0051] 根据本发明的初级聚合物颗粒具有多层结构，所述多层结构包括至少一个包含具有小于10℃的玻璃化转变温度的聚合物(A1)的阶段(A)中形成的层，至少一个包含具有大于60℃的玻璃化转变温度的聚合物(B1)的阶段(B)中形成的层，和至少一个包含具有大于30℃的玻璃化转变温度的聚合物(C1)的阶段(C)中形成的层。

[0052] 优选地，阶段(A)是所述至少三个阶段中的第一阶段，并且包含聚合物(B1)的阶段(B)中形成的层被接枝在包含聚合物(A1)的阶段(A)中形成的层或另一个中间层上。

[0053] 在阶段(A)之前还可以存在另一个阶段，从而使得阶段(A)中形成的层也将是壳。

[0054] 在第一实施方案中，具有小于10℃的玻璃化转变温度的聚合物(A1)包含至少50wt%的来自丙烯酸烷基酯的聚合单元，并且阶段(A)中形成的层是具有多层结构的聚合物颗粒的最内层。换句话说，包含聚合物(A1)的阶段(A)中形成的层是聚合物颗粒的核，如图1中示意性所示。

[0055] 关于第一实施方案的聚合物(A1)，其是包含至少50wt%的来自丙烯酸类单体的聚合单元的(甲基)丙烯酸类聚合物。优选聚合物(A1)的60wt%、更优选70wt%为丙烯酸类单体。

[0056] 聚合物(A1)中的丙烯酸类单体包括选自丙烯酸C1-C12烷基酯或其混合物的单体。还更优选地，聚合物(A1)中的丙烯酸类单体包括C2-C8烷基丙烯酸类单体或其混合物的单体。

[0057] 聚合物(A1)可以包含一种或多种可与丙烯酸类单体共聚的共聚单体，只要聚合物(A1)具有小于10℃的玻璃化转变温度。

[0058] 聚合物(A1)中的所述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。

[0059] 最优选地，聚合物(A1)的丙烯酸类共聚单体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℃的玻璃化转变温度。

[0060] 在一个具体的实施方案中，聚合物(A1)是丙烯酸丁酯的均聚物。

[0061] 更优选地，包含至少70wt%的来自丙烯酸C2-C8烷基酯的聚合单元的聚合物(A1)的玻璃化转变温度Tg为-100℃至10℃，甚至更优选为-80℃至0℃，有利地为-80℃至-20℃，更有利地为-70℃至-20℃。

[0062] 在第二实施方案中，具有小于10℃的玻璃化转变温度的聚合物(A1)包含至少50wt%的来自异戊二烯或丁二烯的聚合单元，并且阶段(A)中形成的层是具有多层结构的聚合物颗粒的最内层。换句话说，包含聚合物(A1)的阶段(A)中形成的层是聚合物颗粒的核。

[0063] 作为第二实施方案的核的聚合物(A1)的实例而言，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98wt%的乙烯基单体的共聚物和丁二烯与至多98wt%的乙烯基单体的共聚物。所述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。在一个优选的实施方案中，所述核是丁二烯均聚物。

[0064] 更优选地，包含至少50wt%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Tg为-100℃至10℃，甚至更优选-90℃至0℃，有利地为-80℃至0℃，最有利地为-70℃至-20℃。

[0065] 在第三实施方案中，聚合物(A1)是基于硅酮橡胶的聚合物。所述硅酮橡胶例如是聚二甲基硅氧烷。更优选地，第二实施方案的聚合物(A1)的玻璃化转变温度Tg为-150℃至0℃，甚至更优选-145℃至-5℃，有利地为-140℃至-15℃，更有利地为-135℃至-25℃。

[0066] 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。

[0067] 优选地，聚合物(B1)包含至少70wt%的选自(甲基)丙烯酸C1-C12烷基酯的单体。还更优选地，聚合物(B1)包含至少80wt%的甲基丙烯酸C1-C4烷基酯单体和/或丙烯酸C1-C8烷基酯单体。

[0068] 最优选地，聚合物(B1)的丙烯酸类单体或甲基丙烯酸类单体选自丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、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℃的玻璃化转变温度。

[0069] 有利地，聚合物(B1)包含至少70wt%的来自甲基丙烯酸甲酯的单体单元。

[0070] 优选地，聚合物(B1)的玻璃化转变温度Tg为60℃-150℃。聚合物(B1)的玻璃化转变温度更优选为80℃-150℃，有利地为90℃-150℃，更有利地为100℃-150℃。

[0071] 优选地，聚合物(B1)被接枝在前一阶段中制备的聚合物上。

[0072] 在某些实施方案中，聚合物(B1)是交联的。在一个实施方案中，聚合物(B1)包含官能共聚单体。所述官能共聚物选自丙烯酸或甲基丙烯酸、衍生自这些酸的酰胺(例如二甲基丙烯酰胺)、丙烯酸2-甲氧基乙酯或甲基丙烯酸2-甲氧基乙酯、任选地季铵化的(quaternized)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(例如N-乙烯基吡咯烷酮)或其混合物。优选地，聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯的聚乙二醇基团具有400g/mol-10000g/mol的分子量。

[0073] 关于聚合物(C1)，其具有小于100000g/mol、优选小于90000g/mol、更优选小于80000g/mol、还更优选小于70000g、有利地小于60000g/mol、更有利地小于50000g/mol、还更有利地小于40000g/mol的重均分子量Mw。

[0074] 聚合物(C1)具有大于2000g/mol、优选大于3000g/mol、更优选大于4000g/mol、还

更优选大于5000g/mol、有利地大于6000g/mol、更有利地大于6500g/mol、还更有利地大于7000g/mol、最有利地大于10000g/mol的重均分子量Mw。

[0075] 聚合物(C1)的重均分子量Mw为2000g/mol-100000g/mol，优选为3000g/mol-90000g/mol，更优选为4000g/mol-80000g/mol，有利地为5000g/mol-70000g/mol，更有利地为6000g/mol-50000g/mol，最有利地为10000g/mol-40000g/mol。

[0076] 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70wt%的选自(甲基)丙烯酸C1-C12烷基酯的单体。有利地优选地，聚合物(B1)包含至少80wt%的甲基丙烯酸C1-C4烷基酯单体和/或丙烯酸C1-C8烷基酯单体。

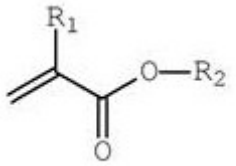
[0077] 优选地，聚合物(C1)的玻璃化转变温度Tg为30℃-150℃。聚合物(C1)的玻璃化转变温度更优选为40℃-150℃，有利地为45℃-150℃，更有利地为50℃-150℃。

[0078] 优选地，聚合物(C1)不交联。

[0079] 优选地，聚合物(C1)不被接枝在聚合物(A1)或聚合物(B1)的任一者上。

[0080] 在一个实施方案中，聚合物(C1)还包含官能共聚单体。

[0081] 所述官能共聚单体具有式(1)



(1)

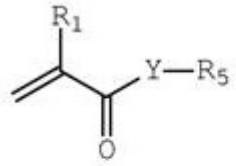
其中R_1选自H或CH_3，R_2是H或具有至少一个不是C或H的原子的脂族或芳族基团。

[0082] 优选地，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、任选地季铵化的丙烯酸2-氨基乙酯或甲基丙烯酸2-氨基乙酯、聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯。优选地，聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯的聚乙二醇基团具有400g/mol-10000g/mol的分子量。

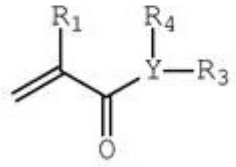
[0083] 在第一优选实施方案中，聚合物(C1)包含80wt%-100wt%的甲基丙烯酸甲酯、优选80wt%-99.8wt%的甲基丙烯酸甲酯和0.2wt%-20wt%的丙烯酸C1-C8烷基酯单体。有利地，所述丙烯酸C1-C8烷基酯单体选自丙烯酸甲酯或丙烯酸丁酯。

[0084] 在第二优选实施方案中，聚合物(C1)包含0wt%-50wt%的官能单体。优选地，所述(甲基)丙烯酸类聚合物(P1)包含0wt%-30wt%、更优选1wt%-30wt%、还更优选2wt%-30wt%、有利地3wt%-30wt%、更有利地5wt%-30wt%、最有利地5wt%-30wt%的官能单体。

[0085] 优选地，所述第二优选实施方案的官能单体是(甲基)丙烯酸类单体。所述官能单体具有式(2)或式(3)



(2)



(3)

其中在式(2)和式(3)两者中，R_1选自H或CH_3；在式(2)中，Y为O，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；在式(3)中，Y为N，R_4和/或R_3是H或脂族或芳族基团。

[0086] 优选地，官能单体(2)或官能单体(3)选自(甲基)丙烯酸缩水甘油酯、丙烯酸或甲基丙烯酸、衍生自这些酸的酰胺(例如二甲基丙烯酰胺)、丙烯酸2-甲氧基乙酯或甲基丙烯酸2-甲氧基乙酯、任选地季铵化的丙烯酸2-氨基乙酯或甲基丙烯酸2-氨基乙酯、包含膦酸酯或磷酸酯基团的丙烯酸酯单体或甲基丙烯酸酯单体、烷基咪唑啉酮(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400g/mol-10000g/mol的分子量。

[0087] 根据本发明的初级聚合物颗粒通过包括至少三个阶段的多阶段法获得。

[0088] 优选地，在阶段(A)期间制得的具有小于10℃的玻璃化转变温度的聚合物(A1)在阶段(B)之前制得或者是所述多阶段法的第一阶段。

[0089] 优选地，在阶段(B)期间制得的具有大于60℃的玻璃化转变温度的聚合物(B1)在所述多阶段法的阶段(A)之后制得。

[0090] 优选地，在阶段(C)期间制得的具有大于30℃的玻璃化转变温度的聚合物(C1)在所述多阶段法的阶段(B)之后制得。

[0091] 更优选地，在阶段(C)期间制得的具有大于30℃的玻璃化转变温度的聚合物(C1)是具有多层结构的聚合物颗粒的外层。

[0092] 在阶段(A)和阶段(B)之间和/或阶段(B)和阶段(C)之间可以存在附加的中间阶段。

[0093] 阶段(C)中包含的外层的聚合物(C1)相对于完整聚合物颗粒的重量比r为至少5wt%，更优选至少7wt%，还更优选至少10wt%。

[0094] 根据本发明，包含聚合物(C1)的外部阶段(C)中形成的层相对于完整聚合物颗粒的比r为至多30w%。

[0095] 优选地，聚合物(C1)相对于初级聚合物颗粒的比为5wt%-30wt%，优选为5wt%-20wt%。

[0096] 各聚合物的玻璃化转变温度Tg可以例如通过动态方法(例如热机械分析)来估算。

[0097] 为了获得各聚合物(A1)和聚合物(B1)的样品，它们可以单独制备，而不是通过多阶段法制备，用于更容易地分别估算和测量各阶段各自的聚合物的玻璃化转变温度Tg。可以提取聚合物(C1)用于估算和测量玻璃化转变温度Tg。

[0098] 优选地，本发明的聚合物组合物不含溶剂。不含溶剂意味着最终存在的溶剂占所述组合物的小于1wt%。各聚合物的合成单体不被认为是溶剂。组合物中的残余单体以小于

所述组合物的2wt%存在。

[0099] 优选地，根据本发明的聚合物组合物是干的。“干的”是指根据本发明的聚合物组合物包含小于3wt%的水分(humidity)，优选小于1.5wt%的水分，更优选小于1.2wt%的水分。

[0100] 所述水分可以通过加热所述聚合物组合物并测量重量损失的热平衡来测量。

[0101] 根据本发明的组合物不包含任何主动加入的溶剂。来自各单体的聚合的最终残余的单体和水不被认为是溶剂。

[0102] 关于制备根据本发明的聚合物组合物的方法，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，以在阶段(A)中获得包含具有小于10℃的玻璃化转变温度的聚合物(A1)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，以在阶段(B)中获得包含具有至少60℃的玻璃化转变温度的聚合物(B1)的层，

c)通过单体或单体混合物(C_m)的乳液聚合进行聚合，以在阶段(C)中获得包含具有至少30℃的玻璃化转变温度的聚合物(C1)的层，

其特征在于，聚合物(C1)具有小于100000g/mol的重均分子量Mw。

[0103] 优选地，步骤a)在步骤b)之前进行。

[0104] 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。

[0105] 有利地，所述制备根据本发明的聚合物组合物的方法是多步骤方法，其依次地包括以下步骤：

a)通过单体或单体混合物(A_m)的乳液聚合进行聚合，以在阶段(A)中获得包含具有小于10℃的玻璃化转变温度的聚合物(A1)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，以在阶段(B)中获得包含具有至少60℃的玻璃化转变温度的聚合物(B1)的层，

c)通过单体或单体混合物(C_m)的乳液聚合进行聚合，以在阶段(C)中获得包含具有至少30℃的玻璃化转变温度的聚合物(C1)的层，

其特征在于，聚合物(C1)具有小于100000g/mol的重均分子量Mw。

[0106] 用于形成分别包含聚合物(A1)、聚合物(B1)和聚合物(C1)的层(A)、层(B)和层(C)的各单体或单体混合物(A_m)、(B_m)和(C_m)与前述定义相同。聚合物(A1)、聚合物(B1)和聚合物(C1)的特征分别与前述定义相同。

[0107] 优选地，所述制备根据本发明的聚合物组合物的方法包括回收所述聚合物组合物的附加步骤d)。

[0108] “回收”是指水相和固体相(后者包含所述聚合物组合物)之间的分开(partial)或分离。

[0109] 更优选地，根据本发明，所述聚合物组合物的回收通过凝结或通过喷雾干燥进行。

[0110] 如果具有小于10℃的玻璃化转变温度的聚合物(A1)包含至少50wt%的来自丙烯酸烷基酯的聚合单元并且阶段(A)中形成的层是具有多层结构的聚合物颗粒的最内层，则喷雾干燥是用于根据本发明的聚合物粉末组合物的制备方法的回收和/或干燥的优选方法。

[0111] 如果具有小于10℃的玻璃化转变温度的聚合物(A1)包含至少50wt%的来自异戊二烯或丁二烯的聚合单元并且阶段(A)中形成的层是具有多层结构的聚合物颗粒的最内层，则凝结是用于根据本发明的聚合物粉末组合物的制备方法的回收和/或干燥的优选方法。

[0112] 所述制备根据本发明的聚合物组合物的方法可以任选地包括干燥所述聚合物组合物的附加步骤e)。

[0113] 优选地,如果回收所述聚合物组合物的步骤d)通过凝结进行,则进行干燥步骤e)。

[0114] 优选地,在干燥步骤e)之后,所述聚合物组合物包含小于3wt%、更优选小于1.5wt%、有利地小于1%的水分或水。

[0115] 所述聚合物组合物的水分可以采用热平衡测量。

[0116] 所述聚合物的干燥可以在烘箱或真空烘箱中在50℃下将组合物加热48小时来进行。

[0117] 根据本发明的组合物还可以是较大的聚合物颗粒:聚合物粉末的形式。聚合物粉末颗粒包括通过多阶段法制成的聚集的初级聚合物颗粒。

[0118] 关于本发明的聚合物粉末,其具有1μm-500μm的体积中值颗粒尺寸D50。优选地,所述聚合物粉末的体积中值颗粒尺寸为10μm-400μm,更优选15μm-350μm,有利地为20μm-300μm。

[0119] 体积颗粒尺寸分布的D10为至少7μm,优选10μm。

[0120] 体积颗粒尺寸分布的D90为至多500μm,优选400μm,更优选至多250μm。

[0121] 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作为聚合物中的抗冲改性剂的用途,以获得抗冲改性的聚合物组合物。优选地,所述聚合物是热固性聚合物或其前体。

[0122] 关于根据本发明的抗冲改性的聚合物组合物,其包含:

i)聚合物(P1)和

ii)通过多阶段法获得的聚合物,所述聚合物具有:

a)包含具有小于10℃的玻璃化转变温度的聚合物(A1)的一个阶段(A)中形成的层,

b)包含具有至少60℃的玻璃化转变温度的聚合物(B1)的一个阶段(B)中形成的层,以及

c)包含具有至少30℃的玻璃化转变温度的聚合物(C1)的一个阶段(C)中形成的层,

其特征在于,聚合物(C1)具有小于100000g/mol的重均分子量Mw,所述聚合物组合物具有令人满意的抗冲性能。

[0123] 制备通过多阶段法获得的聚合物组合物的方法的优选和有利的变体与前述定义相同。

[0124] 分别包含聚合物(A1)、聚合物(B1)和聚合物(C1)的各个阶段(A)、阶段(B)和阶段(C)中形成的层与前述定义相同。

[0125] 根据本发明的抗冲改性的聚合物组合物包含1wt%-50wt%的通过多阶段法获得的聚合物。

[0126] 聚合物(P1)可以是热固性聚合物或其前体、或热塑性聚合物。

[0127] 关于所述热固性聚合物,可以例如提及不饱和聚酯树脂、聚丙烯酸类、聚氨酯、氰基丙烯酸酯、双马来酰亚胺类和通过硬化剂交联的环氧树脂。

[0128] 在抗冲改性的聚合物组合物的第一具体实施方案中,聚合物(P1)是具有大于120

℃的玻璃化转变温度的环氧树脂，并且聚合物(B1)包含前述定义的官能共聚单体。

[0129] 关于所述热塑性聚合物，可以例如提及(甲基)丙烯酸类聚合物或聚碳酸酯或聚酯。

[0130] 关于所述环氧树脂聚合物，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(novolak)的多缩水甘油醚(polyglycidyl ether)、邻甲酚酚醛清漆的多缩水甘油醚和四苯基乙烷的四缩水甘油醚。还可以使用这些树脂中的至少两种的混合物。

[0131] 根据本发明的环氧树脂组合物包含1wt%-50wt%、优选2wt%-30wt%、更优选5-20wt%的通过多阶段法获得的聚合物。

[0132] [评价方法]

玻璃化转变温度

采用能够实现热机械分析的设备测量聚合物的玻璃化转变温度(Tg)。已使用由Rheometrics Company提出的RDAII “RHEOMETRICS DNANAMIC ANALYZER”。热机械分析精确地测量作为施加的温度、应变或变形的函数的样品的粘弹性变化。在受控的温度变化程序期间，在保持应变固定下，该设备连续地记录样品变形。

[0133] 通过作为温度的函数绘制弹性模量(G')、损耗模量和tanδ来获得结果。当tanδ的导数等于零时，Tg是在tanδ曲线中读取的较高温度值。

[0134] 分子量

通过尺寸排阻色谱法(SEC)测量聚合物的重均分子量(Mw)。

[0135] 颗粒尺寸分析

采用Zetasizer测量在多阶段聚合后的初级颗粒的颗粒尺寸。

[0136] 采用来自MALVERN的Malvern Mastersizer 3000测量在回收后的聚合物粉末的颗粒尺寸。

[0137] 为了估算重量平均粉末颗粒尺寸、颗粒尺寸分布和细颗粒比，使用具有300mm透镜、测量范围为0.5-880μm的Malvern Mastersizer 3000设备。

[0138] [具体实施方式]

实施例1：多阶段聚合物颗粒的合成

第一阶段A—A1型聚合物的聚合：向20升高压反应器中装入：116.5份去离子水、0.1份牛油脂肪酸的钾盐(乳化剂)、21.9份1,3-丁二烯、0.1份叔十二烷基硫醇和0.1份对薄荷烷氢过氧化物作为初始釜装料。在搅拌下将溶液加热至43℃，此时装入氧化还原型催化剂溶液(4.5份水、0.3份焦磷酸四钠、0.004份硫酸亚铁和0.3份右旋糖)，有效地引发聚合。然后将溶液进一步加热至56℃，并在该温度下保持3小时。在聚合开始三小时后，经8小时连续加入第二单体装料(77.8份BD，0.2份叔十二烷基硫醇)、一半的另外的乳化剂和还原剂装料(30.4份去离子水，2.8份牛油脂肪酸的钾盐(乳化剂)，0.5份右旋糖)和另外的引发剂(0.8份对薄荷烷氢过氧化物)。完成第二单体的加入后，经另外5小时连续加入剩余的乳化剂和还原剂装料以及引发剂。在聚合开始13小时后，将溶液加热至68℃，使其反应直到自聚合开始至少经过了二十小时，产生聚丁二烯橡胶胶乳R1。得到的聚丁二烯橡胶胶乳(A1)含有38%的固体，具有约160nm的重均颗粒尺寸。

[0139] 第二阶段B—B1型聚合物的聚合:在3.9升反应器中,按照固体计,装入75.0份的聚丁二烯橡胶胶乳R1、37.6份的去离子水和0.1份的甲醛合次硫酸氢钠。将溶液搅拌,用氮气吹扫,并加热至77℃。当溶液达到77℃时,经70分钟连续加入22.6份甲基丙烯酸甲酯、1.4份二乙烯基苯和0.1份叔丁基氢过氧化物引发剂的混合物,然后保持80分钟。在保持期开始三十分钟后,一次性地向反应器中加入0.1份的甲醛合次硫酸氢钠和0.1份的叔丁基氢过氧化物。在保持80分钟后,向接枝共聚物胶乳中加入稳定化乳液。通过将3.2份去离子水(基于接枝共聚物质量)、0.1份油酸、0.1份氢氧化钾和0.9份十八烷基-3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯混合制备所述稳定化乳液。得到的核壳聚合物(A+B)具有约180nm的重均颗粒尺寸。

[0140] 第三阶段C—C1型聚合物的聚合

聚合物C1的合成:半连续方法:在搅拌下将去离子水中的10000g的核壳聚合物(A+B)、0.01g的$FeSO_4$和0.032g的乙二胺四乙酸钠盐(溶解在10g的去离子水中)、3.15g的甲醛合次硫酸氢钠(溶解在110g的去离子水中)和21.33g的乳化剂牛油脂肪酸的钾盐(溶解在139.44g的水中)装入反应器中,搅拌混合物直到除了核-壳聚合物之外的加入的原材料完全溶解。连续进行三次真空氮气吹扫,将反应器置于轻微的真空中。然后加热反应器。同时,将包含960.03g的甲基丙烯酸甲酯、106.67g的二甲基丙烯酰胺和10.67g的正辛基硫醇的混合物氮气脱气30分钟。将反应器在63℃下加热并保持在该温度。接下来,使用泵在180分钟内将单体混合物引入反应器中。同步地,引入5.33g的叔丁基氢过氧化物(溶解在100g的去离子水中)的溶液(相同的加入时间)。用50g和20g的水冲洗管线。然后将反应混合物在80℃的温度下加热,然后在单体加入结束后60分钟完成聚合。将反应器冷却至30℃。共聚物C1的重均分子量为M_w=28000g/mol。

[0141] 然后回收最终的聚合物组合物,通过喷雾干燥干燥所述聚合物组合物。

[0142] [附图说明]

图1:根据本发明的一个实施方案的初级聚合物颗粒的示意性结构,其包含核和两个壳。在阶段(A)中制得的核包含聚合物(A1),在阶段(B)中制得的壳(1)包含聚合物(B1)和在阶段(C)中制得的壳(2)包含聚合物(C1);

图2:在喷雾干燥后由聚集的初级聚合物颗粒组成的聚合物粉末形式的聚合物组合物的示意性结构。

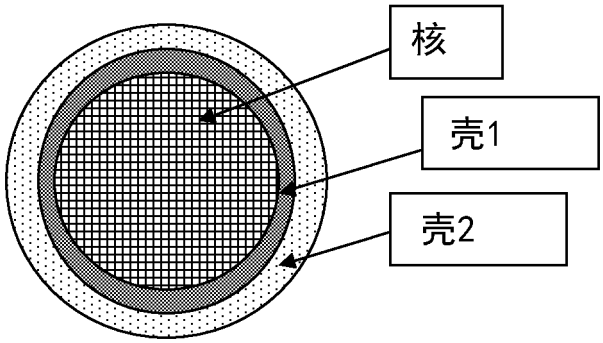


图 1

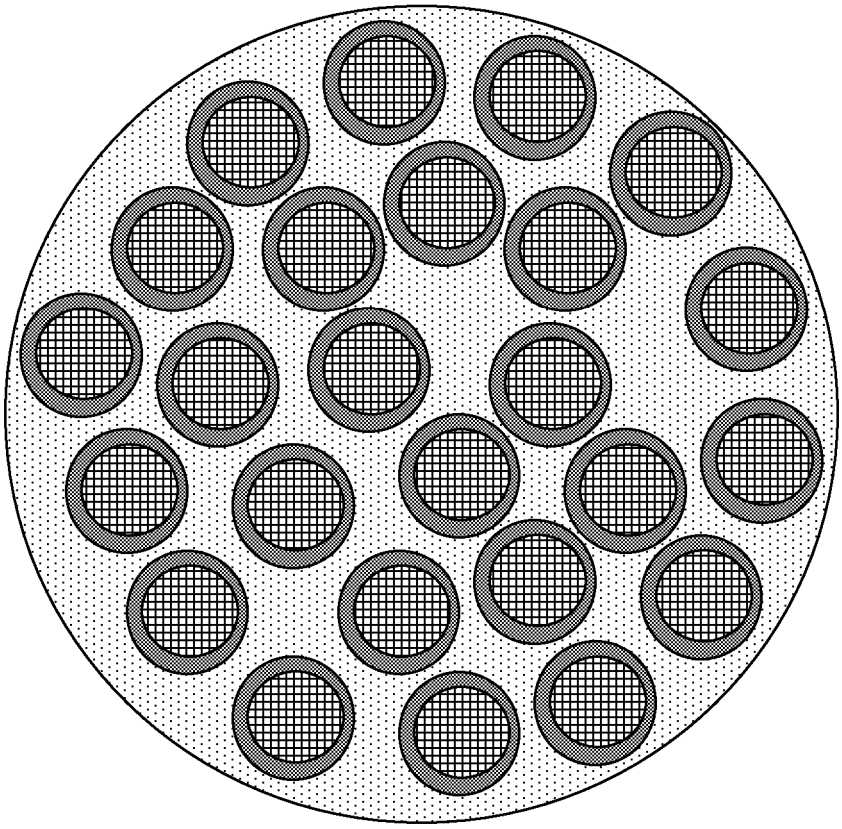


图 2