[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C09D 7/12 (2006.01)
C09D 5/03 (2006.01)
C08F 2/38 (2006.01)
C08L 51/00 (2006.01)

[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200610126252.4

[43] 公开日 2007 年 2 月 28 日

[11] 公开号 CN 1919937A

[22] 申请日 2006.8.21
[21] 申请号 200610126252.4
[30] 优先权
[32] 2005. 8.22 [33] EP [31] 05291765.5
[71] 申请人 罗门哈斯公司
地址 美国宾夕法尼亚州
[72] 发明人 J·R·黑格 周春雄

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司
代理人 范 征

权利要求书 2 页 说明书 20 页

[54] 发明名称

使用中空球状聚合物的方法

[57] 摘要

提供一种耐热中空球状聚合物在处于 100℃ - 350℃温度的应用中的使用方法，所述聚合物具有至少一个交联的聚合物层和已用挥发性碱溶胀的核层。 还提供用所述方法制得的制品。

1. 一种耐热中空球状聚合物的使用方法，包括以下步骤：

(a)提供一种包含中空球状聚合物的分散体的组合物，其中所述中空球状聚合物具有至少一个核层和至少一个壳层，

所述至少一个核层已用挥发性碱溶胀，和

所述核层和所述壳层中的至少一个是交联的；

(b)进行以下至少一项(i)将包含所述中空球状聚合物的所述组合物与涂料组合物混合，(ii)将包含所述中空球状聚合物的所述组合物与热塑性塑料混合，或(iii)将包含所述中空球状聚合物的所述组合物与基材接触；和

(c)将包含所述中空球状聚合物的所述组合物置于100℃-350℃的温度。

2. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于，包含所述中空球状聚合物的所述组合物在与所述热塑性塑料混合前干燥。

3. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于，包含所述分散体的所述组合物用 F 法测定的胺滴定度至少为 0.05 毫克当量/克固体。

4. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于，以所述中空球状聚合物中单体总摩尔数计，所述交联程度至少为 2 摩尔%。

5. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述基材选自热塑性组合物、粉末涂料颗粒和金属。

6. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述涂料组合物选自金属涂料和粉末涂料。

7. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述中空球状聚合物由以下步骤制备：

i.将至少一种含有酸官能团的单烯键不饱和单体聚合形成核层聚合物，

ii.通过在所述核层聚合物存在下乳液聚合至少一种壳层单体体系来用至少一种壳层聚合物包裹所述核层聚合物，

其中所述壳层聚合物允许挥发性碱渗透，

iii.将得到的多层聚合物颗粒与挥发性碱接触，

其中(1)所述壳层聚合物包含至少 1%的酸官能单体，或(2)所述接触在溶剂

存在下进行。

8. 如权利要求 7 所述的方法，其特征在于，通过聚合以核层聚合物的总重量计，约 5 重量%-100 重量%的所述含酸官能团的单烯键不饱和单体和 0 重量%-约 95 重量%的至少一种非离子单烯键不饱和单体形成所述核层聚合物；

通过聚合以壳层聚合物的总重量计，约 90 重量%-约 99.9 重量%的至少一种非离子单烯键不饱和单体和约 0.1 重量%-10 重量%的酸官能单烯键不饱和单体形成所述壳层聚合物；和

当所述核层聚合物的粒度约为 130 纳米-约 1.0 微米时，在总壳层单体加料的 100%的范围内将所述酸官能单烯键不饱和单体加入所述壳层聚合物的聚合反应中。

9. 如权利要求 7 所述的方法，其特征在于，通过聚合以核层聚合物的总重量计，约 5 重量%-100 重量%的所述含酸官能团的单烯键不饱和单体和 0 重量%-约 95 重量%的至少一种非离子单烯键不饱和单体形成所述核层聚合物；

通过聚合以壳层聚合物的总重量计，约 90 重量%-约 99.9 重量%的至少一种非离子单烯键不饱和单体和约 0.1 重量%-10 重量%的酸官能单烯键不饱和单体形成所述壳层聚合物；和

当所述核层聚合物的粒度小于约 130 纳米时，在总壳层单体加料的最初 50%的范围内将所述酸官能单烯键不饱和单体加入所述壳层聚合物的聚合反应中。

10. 通过权利要求 1-9 中任一项所述方法制备的制品，其中所述制品选自塑料、金属和粉末涂料制品。

使用中空球状聚合物的方法

技术领域

本发明涉及耐热中空球状聚合物在处于 100℃-350℃温度的应用中的使用方法，所述聚合物具有至少一个交联的聚合物层(polymer stage)和已用挥发性碱溶胀的核层(core stage)。

背景技术

通常通过溶胀具有核和壳的多层(multi-stage)聚合物使得在中空聚合物颗粒的内部形成一个或多个孔隙来制备多孔的或中空的聚合物颗粒。使用这种中空聚合物颗粒来提供有利的性能，例如亮度、白度(whiteness)、不透明度和/或低密度是公知的。在许多情况中，采用中空聚合物颗粒可通过替代或冲淡(extending)白色不透明矿物颜料来降低最终产品的成本，而一些这样的颜料是昂贵的(例如，二氧化钛)。中空聚合颗粒经常用于油漆、涂料、油墨(ink)、防晒剂、造纸和其它几个领域。然而，由于当温度升得太高时大多数中空聚合物瘪掉，它们的用途往往限于涉及在温度温和条件下制造的材料的应用。由于孔隙的扭曲或缺少孔隙等损害了中空球状聚合物散射光的能力，从而使中空球状聚合物不赋予不透明度等，这是不利的。

有许多可从使用中空聚合颗粒中获益的应用涉及材料的高温加工，例如粉末涂料、塑料、金属涂料、织物涂料、非织造织物、颜料印刷应用。因此需要一种即使置于高温后也能改善不透明度的中空球状聚合物。

美国专利申请号 2003/0176535 公开了一种包含载液和交联的中空球状聚合物颗粒的耐热油墨。然而，该专利申请未公开中空球状聚合物颗粒在除油墨以外的材料中或除喷墨打印以外的应用中的用途，因此，它未公开该聚合物在处于，例如溶剂、剪切条件和/或高于喷墨打印中遇到的温度等的应用中的使用情况。

发明内容

申请人出乎意料地发现当具有至少一个交联的聚合物层和已用挥发性碱溶胀的核层的中空球状聚合物用于经受高温的应用，例如粉末涂料、塑料、金属涂料、织物涂料、非织造织物和颜料印刷时，该中空球状聚合物可用于改善亮度、白度、不透明度或低密度中的至少一个。

本发明的第一方面提供一种耐热中空球状聚合物的使用方法，包括以下步骤：(a)提供一种包含中空球状聚合物的分散体的组合物，其中所述中空球状聚合物具有至少一个核层和至少一个壳层，所述核层已用挥发性碱溶胀，所述核层和所述壳层中的至少一个是交联的；(b)进行以下至少一项(i)将包含所述中空球状聚合物的所述组合物与涂料组合物混合，(ii)将包含所述中空球状聚合物的所述组合物与热塑性塑料混合，或(iii)将包含所述中空球状聚合物的所述组合物与基材接触；和(c)将包含所述中空球状聚合物的所述组合物置于 100℃-350℃的温度。

本发明的第二方面提供采用本发明的方法形成的制品。

具体实施方式

我们发现，具有至少一个交联的聚合物层和已用挥发性碱溶胀的核层的中空球状聚合物能耐受高温。因此，它们可以使它们涂布或掺入的制品具有亮度、白度或不透明度中的至少一个。本发明的方法涉及将这种中空球状聚合物颗粒置于 100℃－350℃温度的应用中的用法。

本方法的第一步是提供一种其核已用挥发性碱溶胀的中空球状聚合物的分散体。在优选的实施方案中，用“F”法(描述见下文)测定的中空球状聚合物的分散体的胺滴定度至少为 0.05 毫克当量/克固体、优选至少为 0.1 毫克当量/克固体、更优选至少大于 0.2 毫克当量/克固体。

所述“F 法”如下所述。

F 法需要以下溶剂和试剂：四氢呋喃、10 重量%的氯化钾储备水溶液、0.500+/-0.003 N 氢氧化钾水溶液、0.5 N 盐酸水溶液、HLB 值为 17-18 的非离子表面活性剂(可用的非离子表面活性剂的例子包括均由 Dow Chemical，Midland，Michigan 生产的 Triton™ X-405 或 Tergitol™ NP-40 乙氧基化的烷基酚或 Tergitol™ 15-S-40 C_{12-14} 仲醇乙氧基化物)、交换容量以干重计为 4-5 毫克当量/克的完全质子化形式的强酸性阳离子交换树脂(可用的树脂的例子包括宾夕法尼

亚州费城的罗门哈斯公司生产的 Amberlite ™ IRN-77 强酸性阳离子交换树脂或 Dow Chemical，Midland，Michigan 生产的 Dowex™ 50WX8 强酸性阳离子交换树脂)。应该用所有溶剂和试剂进行空白滴定以保证无弱酸或弱碱物质的干扰。可用总交换容量以干重计为 1-5 毫克当量/克的混合床离子交换树脂(可用的混合床树脂的例子包括宾夕法尼亚州费城的罗门哈斯公司生产的 Amberlite ™ MB-3A 单床树脂或 Dow Chemical，Midland，Michigan 生产的 Dowex™ MB-50 混合床树脂)经离子交换从四氢呋喃或非离子表面活性剂中除去干扰物质、抑制剂或生产的副产物，进行离子交换从而使得空白滴定无干扰。

用 15 克去离子水稀释 15 克中空球状分散体，加入 10 克固体强酸性离子交换树脂(交换容量以干重计为 4-5 毫克当量/克)(由于提供的强酸性离子交换树脂通常含有一些水-这些树脂在使用前无需干燥)，混合物搅拌 60 分钟，然后经 325 目不锈钢网过滤以除去离子交换树脂。

中空球状聚合物分散体或用强酸性离子交换树脂处理的材料的质量固体含量通过重量分析测定如下。用分析天平将标称重量为 0.5 克的样品精确称量入配衡的铝称重盘并在强制通风干燥烘箱中于 150℃干燥 30 分钟。

从在下述两个滴定(实验)中测定的总滴定度之差来测定毫克当量/克固体计的胺滴定度。

对初始的中空球状聚合物分散体的样品(即，未用强酸性离子交换树脂处理)进行第一滴定。加入相当于 2 克活性成分量的非离子表面活性剂(HLB 值是 17-18)，并将其混入含 0.6 克中空聚合物固体的精确测定量的中空聚合物分散体。用 5 克 10%的氯化钾水溶液和 75 克四氢呋喃稀释该混合物。滴加 0.5 N 盐酸水溶液并搅拌将 pH 调节至 2.5 或更低。通过记录 pH 随 0.5 N 氢氧化钾水溶液加入量而变化得到滴定曲线；碱应以足够小的增量加入从而使得到的滴定曲线平滑。应持续加入碱直至测定的 pH 为 13.5 或更高。滴定曲线在 pH 约 5 处具有第一拐点，在 pH 约 12 处具有终拐点；也可能有一些中间拐点。第一和终拐点应通过直接检查滴定曲线或从滴定曲线的一阶导数图的峰值来精确定位。以毫克当量/克固体计的第一滴定的总滴定度是用从第一拐点到终拐点所需碱的毫克当量除以滴定样品中中空球状聚合物固体的实际重量。

对用上述强酸性离子交换树脂处理过的中空球状聚合物分散体的样品进行第

二滴定。加入相当于 2 克活性成分量的非离子表面活性剂，并将其混入含 0.6 克中空聚合物固体的精确测定量的中空聚合物分散体。用 5 克 10%的氯化钾水溶液和 75 克四氢呋喃稀释该混合物。滴加 0.5 N 盐酸水溶液并搅拌将 pH 调节至 2.5 或更低。通过记录 pH 随 0.5 N 氢氧化钾水溶液加入量而变化得到滴定曲线；碱应以足够小的增量加入从而使得到的滴定曲线平滑。应持续加入碱直至测定到 pH 为 13.5 或更高。滴定曲线在 pH 约 5 处具有第一拐点，在 pH 约 12 处具有终拐点；也可能有一些中间拐点。第一和终拐点应通过直接检查滴定曲线或从滴定曲线的一阶导数图的峰值来精确定位。以毫克当量/克固体计的第二滴定的总滴定度是用从第一拐点到终拐点所需碱的毫克当量除以滴定样品中中空球状聚合物固体的实际重量。

以毫克当量/克固体计的胺滴定度是第一滴定测得的总滴定度减去第二滴定测得的总滴定度。

在本发明优选的实施方案中，通过形成具有被壳层所包裹的核层的多层聚合物，然后使之与挥发性碱接触来溶胀该多层聚合物，以形成中空球状聚合物来制备中空球状聚合物。这种类型的中空球状聚合物为本领域所公知并可商业购得。

核层聚合物是将至少一种含酸官能团的单烯键(mono-ethylenically)不饱和单体聚合形成的乳液聚合物。核层聚合物通过将含酸单体进行乳液均聚，或通过将含酸单体和至少一种不同的单体共聚而制得。适用于制备核层聚合物的含酸官能团的单烯键不饱和单体包括，例如含有至少一个羧酸官能团的单体，包括丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯酰氧基丙酸、(甲基)丙烯酰氧基丙酸、衣康酸、乌头酸、马来酸或酸酐、富马酸、巴豆酸、马来酸单甲酯、富马酸单甲酯和衣康酸单甲酯；还考虑使用含末端不饱和酸的低聚物，如美国专利 5,710,227 和 6,046,278 和 EP1010706 中讲述的，也包括梳型/接枝、嵌段和混合嵌段低聚物。全文使用的术语“(甲基)”后有另一术语，例如丙烯酸酯、丙烯腈、或丙烯酰胺，同时指丙烯酸酯、丙烯腈、或丙烯酰胺和甲基丙烯酸酯、甲基丙烯腈和甲基丙烯酰胺。优选丙烯酸和甲基丙烯酸。

通常，就本发明的目的而言，含有至少约 5 重量%、优选至少 10 重量%的含酸单体的核共聚物具有实际溶胀性。然而，由于某些共聚单体的疏水性，在一些例子中，共聚物可能需要多于或少于 5 重量%的含酸单体。如上所述，核层聚合物可通

过含酸单体均聚得到。因此，本发明包括含有 100%的乳液聚合的含酸单体的核。按核层单体的总重量计，含酸单体的最大量优选约 70%。

在优选的实施方案中，含酸单体与一种或多种非离子单烯键不饱和单体共聚。在一个实施方案中，核层聚合物通过按核层聚合物重量计 5-100 重量%、优选 20-60 重量%、更优选 30-50 重量%的至少一种含酸官能团的烯键不饱和单体与 0-95 重量%的至少一种非离子单烯键不饱和单体共聚形成。适用于制备核层聚合物的非离子单烯键不饱和单体包括：苯乙烯、α-甲基苯乙烯、对甲基苯乙烯、叔丁基苯乙烯、乙烯基甲苯、乙烯、乙酸乙烯酯、氯乙烯、亚乙烯基二氯、(甲基)丙烯腈、(甲基)丙烯酰胺、(甲基)丙烯酸(C_1-C_{20})烷酯或(C_3-C_{20})烯酯，例如(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸 2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸羟乙酯、(甲基)丙烯酸羟丙酯、(甲基)丙烯酸苄酯、(甲基)丙烯酸月桂酯、(甲基)丙烯酸油酯、(甲基)丙烯酸棕榈酯、(甲基)丙烯酸硬脂酯等。

核层聚合物可任选含有按核总重量计少于 20%、优选 0.1-3 重量%的多烯键不饱和单体，其用量一般大致与单烯键不饱和的含酸单体的用量直接成正比。换言之，多烯键不饱和单体的含量随单烯键不饱和含酸单体的相对量的增加而增加是可接受的。或者，核聚合物可含有按核聚合物的总重量计 0.1-60 重量%的丁二烯。

合适的多烯键不饱和单体包括含有至少两个可加成聚合亚乙烯基的共聚单体，所述的多烯键不饱和单体是含 2-6 个酯基的多元醇的α-β烯键不饱和一元羧酸酯。这种共聚单体包括二丙烯酸和二甲基丙烯酸的亚烷基二醇酯，例如，二丙烯酸乙二醇酯、二甲基丙烯酸乙二醇酯、二甲基丙烯酸 1,3－丁二醇酯、二丙烯酸 1,4－丁二醇酯、二丙烯酸丙二醇酯和二甲基丙烯酸三甘醇酯；二甲基丙烯酸 1，3－甘油酯；1,1,1－三羟甲基丙烷二甲基丙烯酸酯；1,1,1－三羟甲基乙烷二丙烯酸酯；三甲基丙烯酸季戊四醇酯；三丙烯酸 1,2,6－己烷酯；五甲基丙烯酸山梨醇酯；亚甲基双丙酰胺、亚甲基双甲基丙酰胺、二乙烯基苯、甲基丙烯酸乙烯酯、巴豆酸乙烯酯、丙烯酸乙烯酯、乙烯基乙炔、三乙烯基苯、氰脲酸三烯丙酯、二乙烯基乙炔、二乙烯基乙烷、乙烯硫醚、二乙烯基醚、二乙烯基砜、二烯丙基氨腈、乙二醇二乙烯基醚、邻苯二甲酸二烯丙酯、二乙烯基二甲基硅烷、甘油三乙烯基醚、己二酸二乙烯酯；(甲基)丙烯酸二环戊烯酯；(甲基)丙烯酸二环戊烯氧酯；乙二醇单二环戊烯基醚的不饱和酯；末端为不饱和烯键的一元和二元羧酸的烯丙酯，包括：(甲基)

丙烯酸烯丙酯、马来酸二烯丙酯、富马酸二烯丙酯、衣康酸二烯丙酯等。

本发明的中空球状聚合物的壳层具有相对中到高的玻璃转化温度(Tg)。以 Fox 公式(T.G.Fox，Bull.Am.Physics Soc.，第 1 卷，第 3 期，第 123 页 (1956))计算，最外壳层聚合物的 Tg 优选大于 25℃，更优选大于 50℃，再优选大于 70℃，最优选大于 90℃。即，对于计算单体 M1 和 M2 的共聚物的 Tg，

1/Tg(计算值)＝w(M1)/Tg(M1)+w(M2)/Tg(M2)，式中

Tg(计算值)是计算得到的共聚物的玻璃转化温度；

w(M1)是共聚物中 M1 单体的重量分数；

w(M2)是共聚物中 M2 单体的重量分数；

Tg(M1)是 M1 均聚物的玻璃转化温度；

Tg(M2)是 M2 均聚物的玻璃转化温度；

所有的温度(单位)是°K。

壳层聚合物优选具有 0.2 微米-2 微米，更优选 0.3 微米-1 微米，还要优选 0.35 微米-0.6 微米的粒度。

壳层聚合物是在核层聚合物存在下乳液聚合壳层单体体系的产物。所用单体及其在壳层聚合物中的相对比例应使壳层聚合物能渗透挥发性碱。优选壳层单体体系均为丙烯酸类。然而，在一具体的优选实施方案中，壳层聚合物含有作为共聚单元的甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸甲酯和约 1-10 重量%的甲基丙烯酸。

在本发明的一个实施方案中，核层聚合物含有共聚物，所述共聚物具有按核层聚合物重量计 5-100 重量%的至少一种含有酸官能团的烯键不饱和单体和 0-95 重量%的至少一种非离子单烯键不饱和单体作为共聚单元；通过聚合按壳层聚合物总重量计，约 90 重量%-99.9 重量%的至少一种非离子单烯键不饱和单体和约 0.1 重量%-10 重量%的酸官能单烯键不饱和单体形成壳层聚合物。在该实施方案中，当核层聚合物的粒度约为 130 nm-1.0 μm 时，按壳层单体加料的总重量计，优选在总壳层单体加料的 100%的范围内，更优选在加料的最初 50％的范围内，还要优选在加料的最初 25％的范围内，最优选在加料的最初 10％的范围内将酸官能单烯键不饱和单体加入壳层聚合物的聚合反应中，。当核层聚合物的粒度小于约 130 nm 时，按壳层单体加料的总重量计，优选在总壳层单体加料的最初 50％的范围内，更优选在加料的最初 25％的范围内，最优选在加料的最初 10％的范围内将酸官能单烯键不饱和单体加入壳层聚合物的聚合反应中。

中空球状聚合物体系含有壳层单体体系，该单体体系含有至少 1 重量%的酸官能单体，其剩余部分(balance)可以是非离子单烯键不饱和共聚单体，例如上述用于核层聚合物的非离子单烯键不饱和共聚单体。用于制备壳层聚合物的单体体系中酸官能单体的用量，在不使用溶剂时优选 5-10 重量%，使用溶剂时优选约 1-2 重量%。或者，中空球状聚合物体系涉及在溶剂存在下溶胀中空球状聚合物。

溶剂的使用有助于挥发性碱渗透壳。按中空球状聚合物为 100 重量份计，溶剂的合适用量为 1-100 重量份，优选 5-10 重量份。合适的溶剂是任何会塑化壳的溶剂，例如己醇、乙醇、3-羟基-2,2,4-三甲基戊基异丁酸酯、甲苯、溶剂的混合物等。可以在碱加入前、加入后或在加入同时加入溶剂。在某些情况中，壳层单体体系本身可起壳层聚合物的溶剂的作用。

如上所述，申请人意外发现具有至少一个交联的聚合物层和已用挥发性碱溶胀的核层的中空球状聚合物能耐受 100℃-350℃的温度。交联的聚合物层优选是壳层聚合物。交联可以在形成核层和/或壳层聚合物的聚合期间发生，也可在形成核和/或壳层聚合物的聚合之后发生，或是同时在两种情况中发生。

按中空球状聚合物中所用单体的总摩尔数计，交联程度优选 2 摩尔%-70 摩尔%，更优选 5 摩尔%-50 摩尔%。可以通过使用一种或多种多烯键不饱和单体来交联壳。合适的多烯键不饱和单体包括本文上述核与壳层聚合物中的多烯键不饱和单体。或者，为在聚合反应后交联壳，可使用一种或多种多官能单体来交联壳层聚合物。多官能单体包含至少一个可以进行乙烯基共聚反应的官能团和至少一个可以与合适的活性分子反应的官能团。合适活性分子包括，例如胺、二胺、氨基酸和氨基烷基三烷氧基硅烷；任选以后加入其它活性分子，例如醛(如甲醛)、二元醛(如戊二醛)、肼和二肼(如琥珀二肼)以形成聚合后交联的溶剂-凝胶(sol-gel)。适用于聚合后交联壳层聚合物的官能团和活性分子，以及适用于聚合后交联的多官能单体的例子见(不限于)欧洲专利申请 EP 1092421 的说明。优选的交联剂包括二乙烯基苯、甲基丙烯酸烯丙酯和甲基丙烯酸乙酰乙酰氧基乙酯。

以下物质在本发明的范围内：完全包裹核层聚合物的壳层聚合物；基本上但不完全包裹核层聚合物的壳层聚合物；被溶胀以形成具有至少一个孔的颗粒的聚合

物，所述孔连接颗粒的表面和内部(即，核或孔隙)；具有多个孔的聚合物颗粒；多层聚合物，其中核聚合物是本发明含酸官能团的核聚合物的前体，随后根据美国专利号 5,041,464；5,157,084 和 5,216,044 的讲述通过例如水解核聚合物的方式在壳聚合物形成之前、期间或之后转变为本发明的含酸官能团的核聚合物，核聚合物在水解期间或之后与挥发性碱接触。

包括核和壳层聚合物的多层聚合物颗粒由顺序(sequential)乳液聚合法制备，该聚合法是本领域公知的，例如美国专利 4,594,363 所述。“顺序乳液聚合”在本文中表示：在以前通过乳液聚合形成的聚合物层的分散聚合物颗粒存在下，在水性介质中通过乳液聚合方法制备一层聚合物的均聚物或共聚物，从而使得以前形成的乳液聚合物通过在其上沉积一种或多种连续单体加料的乳液聚合产物而增大粒度，将所述加料加入含有预先形成的乳液聚合物的分散颗粒的介质中。中空球状聚合物的每一层可在顺序聚合的一个阶段或一步中形成，或依次通过多个步骤形成。

顺序乳液聚合可能涉及使用种子聚合物。术语“种子”聚合物用于指水性乳液聚合物分散体，该分散体可以是含有最初形成的聚合物层的分散体，也可以是在除顺序聚合的最终阶段以外是任何后续阶段结束时获得的乳液聚合物分散体。因此，要被一个或多个后续阶段的乳液聚合包裹的核层聚合物本身也可称为后一阶段的种子聚合物。种子聚合物同样可用于形成在其上形成核层聚合物的核。

水性乳液聚合中可用水溶性自由基引发剂。合适的水溶性自由基引发剂包括：过氧化氢；叔丁基过氧化物；碱金属过硫酸盐例如过硫酸钠、过硫酸钾和过硫酸锂；过硫酸铵；和上述引发剂和还原剂的混合物。还原剂包括：亚硫酸盐，例如碱金属偏亚硫酸氢盐、亚硫酸氢盐、硫代硫酸盐(hyposulfite)；甲醛合次硫酸氢钠；还原糖，例如抗坏血酸和异抗坏血酸。引发剂的用量优选按单体的总重量计为 0.01-3 重量%，在氧化还原体系中，还原剂的用量优选按单体的总重量计为 0.01-3 重量%。引发温度可以是约 10℃到约 100℃。在过硫酸盐体系中，温度优选约 60℃－90℃。在氧化还原体系中，温度优选 30℃－70℃。多段聚合反应的各种阶段中，引发剂的种类和用量可相同或不同。

可以单独或同时使用一种或多种非离子或阴离子乳化剂或表面活性剂。合

适的非离子乳化剂的例子包括叔辛基苯氧基乙基聚(39)-乙氧基乙醇、十二烷氧基聚(10)乙氧基乙醇、壬基苯氧基乙基一聚(40)乙氧基乙醇、聚乙二醇 2000 单油酸酯、乙氧基化蓖麻油、氟化烷酯和烷氧化物、聚氧乙烯(20)脱水山梨醇单月桂酯、蔗糖单椰油酸酯、二(2-丁基)苯氧基聚(20)乙氧基乙醇、羟乙基纤维素聚丙烯酸丁酯接枝共聚物、聚(环氧乙烷)聚(丙烯酸丁酯)嵌段共聚物、环氧丙烷和环氧乙烷的嵌段共聚物、用 30 摩尔的环氧乙烷乙氧基化的 2,4,7,9-四甲基-5-癸炔-4，7-二醇、N-聚氧乙烯(20)月桂酰胺、N-月桂基-N-聚氧乙烯(3)胺和聚(10)乙二醇十二烷基硫醚。合适的阴离子乳化剂的例子包括月桂基硫酸钠、十二烷基苯磺酸钠、硬脂酸钾、二辛基磺基琥珀酸钠、十二烷基二苯氧基二磺酸钠(sodium dodecyldiphenyloxide disulfonate)、壬基苯氧基乙基聚(1)乙氧基乙基硫酸铵盐、苯乙烯磺酸钠、十二烷基烯丙基磺基琥珀酸钠、亚麻油脂肪酸、乙氧基化的壬基酚磷酸酯的钠盐或铵盐、辛基酚聚醚-3-磺酸钠(sodium octoxynol-3-sulfonate)、椰油酰基肌氨酸钠、1-烷氧基-2-羟丙基磺酸钠、α-烯烃（C_{14}-C_{16}）磺酸钠、羟基烷醇的硫酸盐、N-(1,2-二羧基乙基-)N-十八烷基磺基-琥珀酰胺酸四钠、N-十八烷基磺基琥珀酰胺酸二钠、烷基酰氨基聚乙氧基磺基琥珀酸二钠、磺基琥珀酸的乙氧基化壬基酚半酯二钠和叔辛基苯氧基乙氧基聚(39)乙氧基乙基硫酸钠盐。按多层聚合物重量计，表面活性剂的用量通常为 0-3%。可以在任何单体加料加入前或期间加入表面活性剂，或在二种情况中均可加入。在某些形成壳的单体/乳化剂体系中，加入按壳聚合物总重量计约 0.05 重量%一约 2.0 重量%的乳化剂可以减少或防止反应介质中产生胶状物或凝结物的可能性同时也不妨碍生成的聚合物沉积在以前形成的核颗粒上。

进行乳液聚合的同时保持低含量的乳化剂有助于控制在聚合反应的各阶段产生的胶束数，有助于后续阶段形成的聚合物沉积在以前步骤或阶段产生的已有分散聚合物颗粒上。乳化剂的量一般应保持低于具体单体体系的相应临界胶束浓度，但是尽管该这个限制是优选的并制备了单峰产物，在某些体系中仍发现稍微超过乳化剂的临界胶束浓度也不会形成不良的或数量过多的分散胶束或颗粒。

在给定阶段形成的聚合物的粘均分子量范围在 100，000 到数百万分子量

之间。如果使用了链转移剂，分子量可小于 100，000。当使用按单体重量计 0.1 重量%－20 重量%的多烯键不饱和单体来制备核时，无论交联是否发生，分子量均增加。当多层聚合物用核溶胀剂处理时，采用多烯键不饱和单体减少了核聚合物溶解的可能性。如果要生成分子量在此范围的较低部分的核，例如从 500,000 低至 20,000，最可行的方法一般避免使用多烯键不饱和单体并使用链转移剂例如烷基硫醇，如仲丁基硫醇，而其用量按单体总重量计优选为 0.05 重量%-2 重量%。

无论壳层聚合物是在单一阶段还是多个阶段中形成，沉积形成壳层聚合物的聚合物用量一般应足以使多层聚合物颗粒的总粒度在未溶胀时为 70 纳米到 4.5 微米，优选 100 纳米到 3.5 微米，更优选 200 纳米到 2.0 微米。为使终产品的干密度最小，优选只沉积能完全包裹核所需的壳层聚合物。

当能溶胀核的挥发性碱作用于颗粒时，包含核与壳层的多层聚合物得到溶胀，形成了中空球状聚合物。形成的中空球状聚合物孔隙分数优选 20%-70%，更优选 30%-55%。本文的“孔隙分数”表示聚合物颗粒内的孔隙体积除以多孔聚合物颗粒总体积的值。核的溶胀或膨胀包括核的外周部分并入壳内周的孔中和/或壳与整个颗粒部分扩大或膨胀。合适的溶胀剂的是在多层乳液聚合物存在下能渗透壳并溶胀核的挥发性碱。本文的“挥发性”指在室温或在干燥时从乳液中蒸发的碱。挥发性碱通常具有 pKb<7（25℃水中）。合适的挥发性碱包括，例如氨、氢氧化铵、胺等。挥发性碱不同于在室温不蒸发的固定碱或永久碱(permanent base)，例如金属氢氧化物，如氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化锂、氢氧化锶、氢氧化钡。可加入溶剂，例如乙醇、己醇、辛醇、Texanol™溶剂(由 Eastman Chemical Company，Kingsport Tennessee 生产)，以及美国专利 4,594,363 所述的溶剂以帮助挥发性碱的渗透。

本发明的组合物可以(i)与涂料组合物混合，(ii)与热塑性组合物混合，(iii)与基材接触，或以上方式的组合。然后将含中空球状聚合物的组合物置于 100℃-350℃的温度，优选 120℃-350℃，更优选 125℃-350℃。放置时间取决于放置温度以及具体的最终用途。同样，放置温度取决于放置时间和最终用途。

将组合物置于 100℃-350℃温度下使其部分或完全干燥，当使用可固化组

合物时，则使其部分或完全干燥、或干燥并固化。其中放置时间和温度将影响干燥速度、可加工性或可处理性、以及与组合物接触的基材的性能产生。如果需要，可在两个或更多的不同步骤中实现干燥和固化作用。例如，首先在足以使其基本干燥但还不足以使其基本固化的温度加热可固化组合物一段时间，然后在更高的温度加热第二段时间，和/或更长的时间以实现固化。该过程称为“B 阶段”，可用于使材料在后一阶段固化，在固化过程的同时可成形或模塑成特定的外形，或不成形或模塑成特定的外形。

在本发明的一个实施方案中，含有中空球状聚合物的组合物用于粉末涂料。本文的“粉末涂料”表示通过例如静电法或压缩空气法将粉末材料涂布到基材上，然后加热至粉末材料的熔点，使其流动形成薄膜而形成的涂层。在本发明的该实施方案中，含有中空球状聚合物的组合物可与液体粉末涂料组合物或干燥的粉末涂料粉混合。含中空球状聚合物的组合物在与粉末涂料混合前或混合后可进行干燥，例如喷雾干燥。当至少一种混合组分是液体时，混合物可以干燥、挤出，然后粉碎和/或研磨成粉末。在与粉末涂料组合物混合后，含中空球状聚合物的组合物与基材按上述方法接触，并置于 100℃-240℃，优选 100℃-180℃，更优选 120℃-180℃的温度。当粉末涂料是热固化粉末涂料时，放置组合物的温度优选 120℃-240℃，更优选 160℃-200℃。当粉末涂料是热塑塑料粉末涂料时，温度优选 100℃-240℃，更优选 100℃-160℃，还要优选 120℃-140℃。当粉末涂料是 UV 固化的粉末涂料时，温度优选 100℃-200℃，更优选 100℃-150℃。

在本发明的另一个实施方案中，含有中空球状聚合物的组合物用于塑料。含有中空球状聚合物的组合物可以进行干燥，例如喷雾干燥，然后与干燥或是液体的热塑性组合物混合。在前一情况中，混合物可以与热塑性组合物一起挤出或注塑(injection molding)并加热。混合物可以在挤出或注塑前干燥。本文的“热塑性组合物”指加热时变软而冷却时变硬的材料。合适的热塑性组合物包括，例如聚乙烯、聚氯乙烯、聚苯乙烯等。或者，含有中空球状聚合物的液体组合物可与液体或干的热塑性组合物混合。在任一情况中，混合物均可在挤出前干燥，并置于 150℃-250℃，优选 170℃-210℃的温度。

本发明还有的另一实施方案中，含有中空球状聚合物的组合物用于金属涂

料中，例如卷材涂料、罐头涂料、汽车涂料、工业金属面漆(finish)等。本文的“卷材涂料”指在未卷绕的金属卷材上形成、然后固化的涂料。本文的“罐头涂料”指在金属片材加工成罐头，例如用于装食品、饮料、气溶胶等的罐头之前或之后涂布在金属上的涂料。含有中空球状聚合物的组合物与卷材涂料组合物混合，与金属卷材涂料基材接触，然后置于 150℃-350℃的温度。就卷材涂料而言，放置的时间一般为 30 秒-2 分钟，但在一些情况下可放置更长时间。在放置期间，涂布组合物的金属达到 150℃-250℃，优选 160℃-230℃的金属峰值温度。本文的“金属峰值温度”指置于高温，例如炉中时涂布金属表面达到的最高温度。就罐头涂料而言，放置时间通常是 1 分钟-10 分钟，然而在某些情况下可放置更长时间。在放置过程中，组合物所涂布的金属达到 150℃-230℃，优选 160℃-200℃金属峰值温度。就工业金属面漆和汽车涂料而言，放置时间通常为 5 分钟-20 分钟，然而在某些情况下可放置更长时间。工业金属面漆和汽车涂料通常的放置温度是 120℃-200℃，优选 140℃-180℃。

在本发明的实施方案中，含有中空球状聚合物的组合物与基材接触，所述接触方法包括，例如涂布，包括如辊涂、幕涂、空气或无空气喷涂；上胶(sizing)；浸轧(padding)；浸透；粘合；打浆机沉积；凝结或这些方法的组合等。因此，组合物可以在基材上或基材内，或它们的组合等。

以下的实施例阐明本发明的特定方面和具体的实施方案，然而这些实施例不应视为对本发明的限制。

用于粉末涂料的中空球状聚合物性能

实施例 1-3

为证实本发明的交联中空球状聚合物在粉末涂料中改善了不透明度，在典型的高温固化条件下将中空球状聚合物乳液 Ropaque™ AF 1055，一种硬碱(hard-base)溶胀中空球状聚合物(比较实施例 1)、含 5%二乙烯基苯(DVB)的 Ropaque™ AF1055 (比较实施例 2)和 Sunspheres™ LCG，一种挥发性碱溶胀的交联中空球状聚合物(实施例 3)与粉末涂料 Vedoc™ 丙烯酸透明粉末面涂料(由宾夕法尼亚州费城的罗门哈斯公司生产)混合并用 200 μM 开口刮刀(opening draw down blade)涂布到黑色浮法玻璃上。得到的涂层在 180℃空气循环烘箱

中固化 10 分钟。用 Byk Gardner 反射计(角度 45/0)测定得到的涂层的反射系数。

表 1

	比较实施例 1	比较实施例 2	实施例 3
中空球状聚合物(HSP)	Ropaque™ AF 1055	交联的 Ropaque™ AF 1055	Sunspheres™ LCG
HSP 溶胀碱	固定	固定	挥发性
不透明聚合物固体	26.5%	26.5%	27%
含量(g):			
中空球状聚合物	55	55	55
Vedoc™ 丙烯酸面涂料	25	25	25
总计	80	80	80
最终固体	49.4%	49.4%	49.8%
固化后反射系数	5.3	9.3	74.1

用于卷材涂料的中空球状聚合物性能

实施例 4-7

为证实本发明的中空球状聚合物在卷材涂料中改善了不透明度因而将几种罐头涂料(在高温固化条件下,在凝结剂存在下),中空球状聚合物 Ropaque™ AF 1055(比较实施例 5)、含 5%(DVB)的 Ropaque™ AF1055 (比较实施例 6)和 Sunspheres™ LCG(实施例 7)筛入(screen in)水性丙烯酸卷材涂料配方物。参考样品(实施例 4)只含有 TiO_2作为颜料。TiO_2浆料按以下配方用 Cowles 分散器以高速(1000 rpm)分散 $TiO_2$20 分钟。

表 2

TiO_2浆料组成	功能	重量
Orotan™ 165	分散剂	7.04
Triton™ CF 10	润湿剂	0.91

Tegofoamex™ K1488 Ti-Pure™ R706 水	消泡剂 颜料	0.7 78.3 13.05
总重		100

注：

Orotan™ 165 由宾夕法尼亚州费城的罗门哈斯公司生产。

Tegofoamex™ K1488 由德国 Essen 的 Tego Chimie 生产。

Ti-Pure™ R706 由 Dupont，Wilmington，Delaware 生产。

四种组合物用带 100 μm 开口的刮板(draw down bar)涂布到黑色浮法玻璃上。样品于 100-220℃在空气循环烘箱中干燥 3 分钟。冷却至室温后，用 Byk Gardner 反射计(角度 45/0)测定反射系数来确定薄膜的不透明度。得到的不透明度如下所示：

		比较实施例 4	比较实施例 5	比较实施例 6	实施例 7
	中空球状聚合物(HSP)：	TiO_2 (g)	Ropaque™ AF 1055 (g)	交联的 Ropaque™ AF 1055 (g)	Sunspheres™ LCG (g)
	HSP 溶胀碱：	-	固定	固定	挥发性
组成	**功能**				
含 78%固体的 TiO_2 浆料	颜料	79.25	0	0	0
中空球状聚合物	颜料	0	79.25	79.25	79.25
Rhoplex™ AC3094	粘合剂	138.5	138.5	138.5	138.5
Cymel™ 303	粘合剂	9.25	9.25	9.25	9.25
Dowanol™ PnB	凝结剂	7.5	7.5	7.5	7.5
Arcosolv™	凝结剂	4.25	4.25	4.25	4.25

DPM					
Surfynol™ TM104E	润湿剂	1.5	1.5	1.5	1.5
亚硝酸钠，15%	抗闪蚀	4.25	4.25	4.25	4.25
水		4	4	4	4
Acrysol™ RM8W	流变学控制	0.50	0.50	0.50	0.50
二甲基氨基乙醇	碱	1.00	1.00	1.00	1.00
总重 g		250	250	250	250
干燥3分钟的条件(℃)	干燥后的不透明度(反射系数)				
100		83	13	34.2	35.55
120		81.3	13.15	26.5	35.67
140		82.5	9.55	20.9	42.83
160		80	7	19.3	34.8
180		82	4.9	14.1	32.6
200		81.4	6.4	11.35	28.85
220		82.2	4.6	10.3	29.12

注：

Rhoplex™ AC3094、Surfynol™ TM 104E 和 Acrysol™ RM8W 由宾夕法尼亚州费城的罗门哈斯公司生产。

Cymel™ 303 由新泽西州 West Paterson 的 Cytec Idustries 生产。

Dowanol™ PnB 由密歇根州 Midland 的 Dow Chemical 生产。

Arcosolv™ DPM 由荷兰鹿特丹的 Lyondell 生产。

在工业卷材涂布条件下，空气温度较高但在烘箱中的停留时间短从而使达到的金属峰值温度一般为 180-220℃。

用于塑料的中空球状聚合物性能

实施例 8

将交联的，挥发性碱溶胀的中空球状聚合物 HSP1 和 HSP2 的固体颗粒在 Haake Rheocord 压辊(bowl)熔融加工到各种聚氯乙烯(PVC)配方物中。用 vise-grip 工具压制一平方英寸-1/8 英寸厚，含中空球状聚合物的 PVC 板。一些样品在液氮中冷冻破碎(cyrofracture)。用扫描电子显微镜(SEM)检查破碎的表面以确定熔融加工的中空球状聚合物的形态。在任何测试的 PVC 配方情况下，SEM 照片显示 HSP1 和 HSP2 颗粒在 Haake 压辊熔融加工实验中未压瘪。SEM 照片显示 HSP1 和 HSP2 颗粒在 PVC 基质主体中分散良好、未压瘪、未变形且未破裂。在透明 PVC 配方中，HSP1 和 HSP2 改性样品的不透明度非常好。

用环己酮萃取剩余的样品以溶解 PVC，从而可从熔融加工的样品中回收 HSP1 和 HSP2 颗粒。为证实这些颗粒仍是中空的，将它们置于液氮中并用研钵和杵研磨。对颗粒表面进行 SEM 检查证实这些颗粒仍是中空的。该实验总结于表 6。

实施例 9

将交联的，挥发性碱溶胀的中空球状聚合物 HSP1、HSP2 的固体颗粒挤出成 2 英寸宽-1/16 英寸厚的条带。一些样品在液氮中冷冻破碎。通过 SEM 检查破碎的表面以确定挤出的中空球状聚合物的形态。在任何测试的 PVC 配方的情况下，SEM 照片显示 HSP1 和 HSP2 颗粒在挤出实验中未压瘪。SEM 照片显示 HSP1 和 HSP2 颗粒在 PVC 基质主体中分散良好、未压瘪、未变形且未破裂。在透明 PVC 配方中，HSP1 和 HSP2 改性样品的不透明度非常好。

用环己酮萃取剩余的样品以溶解 PVC，从而可从挤出样品中回收 HSP1 和 HSP2 颗粒。为证实这些颗粒仍是中空的，将它们置于液氮中并用研钵和杵研磨。对颗粒表面进行 SEM 检查证实这些颗粒仍是中空的。该实验总结于表 6。

比较实施例 10

使用未交联的，挥发性碱溶胀的中空球状聚合物，Ropaque™ HP1055(宾夕法尼亚州，费城的罗门哈斯公司生产)取代 HSP1 和 HSP2 重复实施例 8 所述熔融

加工、冷冻破碎和 SEM 检查。SEM 照片显示 Ropaque™ HP1055 中空球状聚合物在熔融加工过程中完全压瘪，而且这些样品的不透明度不佳。该实验总结于表 6。

比较实施例 11

使用不含中空球状聚合物的透明 PVC 配方重复实施例 9 所述的挤出方法。如表 6 所述，挤出的 PVC 保持透明。

表 4

中空球状聚合物	粒度(nm)	孔隙%	孔隙大小 (nm)	壳中的交联剂%
HSP1	350	约 30%	约 230	30%的二乙烯基苯
HSP2	585	约 40%	约 431	30%的二乙烯基苯

表 5

成分 配方 A	类型	生产商	每 100 份树脂的份数
Borden™ DCP-59PVC(K-59)	PVC	PolyOne Corporation (俄亥俄州，Avon Lake)	100
Advastab™ TM-181	热稳定剂	罗门哈斯公司 (宾夕法尼亚州，费城)	1.5
Aldo™ MS(单硬脂酸甘油酯)	蜡/润滑剂	Lonza Inc. (新泽西州，Allendale)	0.5
Licowax™ OP	蜡/润滑剂	Clariant Corporation (北卡罗莱纳州，夏洛特)	0.2
Paraloid™ K120ND	加工助剂	罗门哈斯公司 (宾夕法尼亚州，费城)	1
Toner	染料	Pfaltz and Bauer (康涅狄格州，	0.0006

		Waterbury)	
TiO_2	遮光剂	杜邦公司 (特拉华州， Wilmongton)	可变
$CaCO_3$	遮光剂	Omya (佛蒙特州,Florence)	可变
配方 B			
Geon™ 103 EPF PVC	PVC	PolyOne Corporation (俄亥俄州，Avon Lake)	100
Advastab™ TM-181	热稳定剂	罗门哈斯公司 (宾夕法尼亚州，费城)	1.6
硬脂酸钙(常规白色)	润滑剂	Crompton (康涅狄格州， Middlebury)	1.3
Licolub™ XL-165 蜡	蜡/润滑剂	Clariant Corporation (北卡罗莱纳州，夏洛特)	1
Paraloid™ K-120N	加工助剂	罗门哈斯公司 (宾夕法尼亚州，费城)	0.5
Paraloid™ K-175	加工助剂	罗门哈斯公司 (宾夕法尼亚州，费城)	1
TiO_2 Zopaque™ R C14	遮光剂	Millenium Chemicals (Hunt Valley Maryland)	10
配方 C			
Geon™ SPVC K68	PVC	PolyOne Corporation (俄亥俄州，Avon Lake)	100
Naftovin™ T90	热稳定剂	Chemson (奥地利，Arnoldstein)	3

Listab™ 51	热稳定剂	Chemson (奥地利，Arnoldstein)	0.3
Listab™ 28	热稳定剂	Chemson (奥地利，Arnoldstein)	0.7
Ceasit™ 1	润滑剂	SpecialChem (法国，巴黎)	0.3
Loxitol™ G61	润滑剂	罗门哈斯公司 (宾夕法尼亚州，费城)	0.4
Loxitol™ G32	润滑剂	罗门哈斯公司 (宾夕法尼亚州，费城)	0.5
A-C™ 307A	蜡/润滑剂	Honeywell (新泽西州，Morristown)	0.05
Paraloid™ K-175	加工助剂	罗门哈斯公司 (宾夕法尼亚州，费城)	0.5
硬脂酸钙	遮光剂	杜邦公司 (特拉华州，Wilmongton)	5
TiO_2	遮光剂	Omya (佛蒙特州,Florence)	4
遮光剂			可变

表 6

Eg.	中空球状聚合物	配方	配方中的 HSP%	加工	处理	结果和 SEM
C11	-	A	-	挤出机	无	透明的
8A	HSP1	A	10%	Haake	N_2 中冷冻破碎	不透明度非常好/颗粒均匀

8B	HSP1	C	10%	Haake	N_2中冷冻破碎	不透明度非常好/颗粒均匀
8C	HSP1	B	10%	Haake	N_2中冷冻破碎	不透明度非常好/颗粒均匀
8D	HSP2	A	10%	Haake	用环己酮萃取 PVC	颗粒略微变形
C10	HP1055	A	10%	Haake	N_2中冷冻破碎	无不透明/颗粒压瘪
9A	HSP1	A	10%	挤出机	N_2中冷冻破碎	不透明/颗粒均匀
9B	HSP1	A	10%	挤出机	用环己酮萃取 PVC	颗粒均匀
9C	HSP2	A	10%	挤出机	N_2中冷冻破碎	不透明/颗粒略微变形