



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102174157 B

(45) 授权公告日 2013. 12. 25

(21) 申请号 201110050839. 2

(22) 申请日 2001. 10. 12

(30) 优先权数据

60/239, 643 2000. 10. 12 US

(62) 分案原申请数据

01135415. 1 2001. 10. 12

(73) 专利权人 罗姆和哈斯公司

地址 美国宾夕法尼亚州

(72) 发明人 J · K · 巴德曼 R · M · 布兰肯什普

W · C · 芬驰

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公

司 31100

代理人 项丹

(51) Int. Cl.

C08F 291/00 (2006. 01)

C08F 285/00 (2006. 01)

C08F 257/02 (2006. 01)

C08F 265/04 (2006. 01)

C08F 265/06 (2006. 01)

C08L 51/00 (2006. 01)

C09D 151/00 (2006. 01)

D21H 19/58 (2006. 01)

(56) 对比文件

US 5273824 A, 1993. 12. 28, 说明书第 2 栏第 60 行 - 第 15 栏第 45 行 .

CN 1237598 A, 1999. 12. 08, 说明书第 2 页第 2 段 - 第 17 页第 2 段 .

审查员 赵金玲

权利要求书2页 说明书16页

(54) 发明名称

聚合物水分散液的形成方法

(57) 摘要

本发明涉及聚合物水分散液的形成方法, 提供了一种聚合物水分散液的形成方法, 还提供了一种聚合物水分散液, 以及包含该聚合物水分散液的水性纸张或纸板涂料组合物和水性涂料组合物。

1. 一种聚合物水分散液的形成方法,所述聚合物水分散液具有双峰乳液聚合物粒度分布,并且具有在干燥时,包含空隙的粒子群中的多级聚合物粒子,该方法包括:

(1) 通过以下步骤开始形成乳液聚合的多级第一乳液聚合物粒子:

(a) 由占芯聚合物总重 5 至 100 重量%的亲水性单烯属不饱和单体和占芯聚合物总重 0 至 95 重量%的至少一种非离子型单烯属不饱和单体形成亲水性芯聚合物;

(b) 由占第一壳聚合物 90 至 99.9 重量%的至少一种非离子型单烯属不饱和单体和占第一壳聚合物 0.1 至 10 重量%的酸官能单烯属不饱和单体形成第一壳聚合物,其中所述第一壳聚合物将所述芯聚合物完全包封,所述芯聚合物与所述第一壳聚合物之重量比为 1:2 至 1:100,所述第一壳聚合物的玻璃化转变温度大于 50℃;和

(c) 由占第二壳聚合物 93 至 99.9 重量%的至少一种非离子型单烯属不饱和单体和占第二壳聚合物 0.1 至 7 重量%的酸官能单烯属不饱和单体形成第二壳聚合物,其中所述第二壳聚合物是在第一壳聚合物存在下形成的,所述第二壳聚合物的玻璃化转变温度为 10℃至 -50℃,所述第二壳聚合物占所述第一壳聚合物和第二壳聚合物之总重的至少 10 重量%;

(2) 开始形成第二乳液聚合物:

(a) 在 2 重量%的所述芯聚合物已形成之后,加入足量的表面活性剂产生粒径小于 200nm 的新粒子或乳液聚合的胶乳晶种;

(b) 然后加入剩余的所述第一壳聚合物单体混合物,再加入剩余的所述第二壳聚合物单体混合物和占所述聚合物水分散液固体重量 0 至 90 重量%的至少一种烯属不饱和单体;

(3) 使占所述聚合物水分散液固体重量至少 95 重量%的所有加入的单体聚合;和

(4) 将形成的水分散液用碱中和使所述芯溶胀,形成干燥时含有空隙的粒子。

2. 一种聚合物水分散液的形成方法,所述聚合物水分散液具有双峰乳液聚合物粒度分布,并且具有在干燥时,包含空隙的粒子群中的多级聚合物粒子,该方法包括:

(1) 形成第一乳液聚合物,该第一乳液聚合物包含由至少一种烯属不饱和单体形成的粒子;

(2) 在所述第一乳液聚合物存在下,形成多级的第二乳液聚合物,所述多级的第二乳液聚合物包括:

(a) 由占芯聚合物总重 5 至 100 重量%的亲水性单烯属不饱和单体和占芯聚合物总重 0 至 95 重量%的至少一种非离子型单烯属不饱和单体形成的亲水性芯聚合物;

(b) 由占第一壳聚合物 90 至 99.9 重量%的至少一种非离子型单烯属不饱和单体和占第一壳聚合物 0.1 至 10 重量%的酸官能单烯属不饱和单体形成的第一壳聚合物,其中所述第一壳聚合物将所述芯聚合物完全包封,所述芯聚合物与所述第一壳聚合物之重量比为 1:2 至 1:100,所述第一壳聚合物的玻璃化转变温度大于 50℃;和

(c) 由占第二壳聚合物 93 至 99.9 重量%的至少一种非离子型单烯属不饱和单体和占第二壳聚合物 0.1 至 7 重量%的酸官能单烯属不饱和单体形成的第二壳聚合物,其中所述第二壳聚合物是在第一壳聚合物存在下形成的,所述第二壳聚合物的玻璃化转变温度为 10℃至 -50℃,所述第二壳聚合物占所述第一壳聚合物和第二壳聚合物之总重的至少 10 重量%;

(3) 使占所述聚合物水分散液固体重量至少 95 重量%的所有加入的单体聚合 ;和

(4) 将形成的水分散液用碱中和使所述芯溶胀,形成干燥时含有空隙的第二乳液聚合物粒子。

3. 一种聚合物水分散液,所述聚合物水分散液具有双峰乳液聚合物粒度分布,并且具有在干燥时,包含空隙的粒子群中的至少一个群,该聚合物水分散液包含:

(a)占所述聚合物水分散液固体重量 95-25 重量%的平均粒径为 150 至 3000nm 的第一乳液聚合物和

(b) 占所述聚合物水分散液固体重量 5-75 重量%的平均粒径为 40 至 600nm 的第二乳液聚合物,

其中所述第一乳液聚合的聚合物的平均粒径与所述第二乳液聚合的聚合物的平均粒径之比为 1.2 至 60,至少所述第一乳液聚合物粒子干燥时含有至少一个空隙,所述聚合物水分散液是通过权利要求 1 或权利要求 2 的方法形成。

4. 一种水性纸张或纸板涂料组合物,包含权利要求 3 的聚合物水分散液。

5. 一种水性涂料组合物,包含权利要求 3 的聚合物水分散液。

聚合物水分散液的形成方法

[0001] 本申请是申请人于 2001 年 10 月 12 日提交的、申请号为“01135415.1”、发明名称为“聚合物水分散液的形成方法”的发明专利申请的分案申请。

技术领域

[0002] 本发明涉及聚合物水分散液的形成方法,通过所述方法形成的聚合物水分散液,和包含所述聚合物水分散液的涂料组合物如水性纸张或纸板涂料组合物或涂料组合物。更具体地,本发明涉及包括至少两种不同粒径的乳液聚合物的多峰聚合物水分散液,所述乳液聚合物至少之一包括一个芯和至少两个壳层,第一壳层的玻璃化转变温度(“ T_g ”)大于 50°C ,最外壳层的 T_g 为 10°C 至 -50°C ,且包含至少一个空隙。

背景技术

[0003] 涂布纸和纸板通常被印刷,所述涂料必须显示出适度的光滑性和不透明性,以及足够的强度以经得住印刷操作。涂料的不透明性和强度主要受涂料中聚合物粘合剂和颜料的选择和用量影响,所用涂布、干燥和涂饰方法也有一些影响。有多峰粒度分布的聚合物水分散液可提供固含量更高的乳液聚合物产品和固含量更高的纸张和纸板涂料组合物,其性质有益于改善纸张的光泽,特别是在含有大量碳酸钙作为颜料的配方中。有双峰粒度分布的聚合物水分散液也可提供固含量更高的涂料组合物,例如建筑基体的内外涂料,其性质有益于减少增稠剂的需要量,使配方范围更大。

[0004] US4 567 099 公开了有两种分开的不同粒度分布的双峰胶乳。所述胶乳与矿物填料结合用于涂布纸。较大的粒子含有相对较硬的芯和相对较软的壳区域。单独形成较小的粒子,然后共混在一起;或者通过同时或在形成较大粒子的壳区域之后加入胶乳晶种制备。但希望获得含空隙的粒子和比这些涂料可达到的更高的固含量。

[0005] JP5-170802 公开了用于纸张涂料的乳胶粒,包括一组在干燥期间粒子内存在空隙的中空粒子和一组较小粒子。

[0006] EP959176 公开了用于纸或纸张涂料的中空球形有机颜料,所述中空球形有机颜料是通过多级乳液聚合形成的,所述乳胶粒有至少一个芯和两个壳层。

[0007] 本发明人所面临的问题是提供适用于形成涂料组合物如用于涂布纸张和纸板的水性涂料组合物和水溶性涂料组合物的聚合物水分散液的形成方法。虽然已公开了用于水性涂料的含空隙的聚合物乳胶粒,但所述粒子含有充满水的空隙或干燥对充满空气的空隙。空隙越大,粒子的有效密度越低,所述乳液聚合物的固含量越低,在其它相同的情况下,在适用粘度下所述涂料组合物的最大固含量越低。现已发现:在粒子群至少之一包含空隙的情况下由双峰乳液聚合物粒度分布提供的本发明聚合物水分散液可使纸张和纸板涂料组合物有比其它方式形成的更高的固含量,使纸张的光泽度更高,特别是在某些含碳酸钙的配方中,并降低干燥的能量需求。我们还发现本发明聚合物水分散液适用于形成涂料组合物。

发明内容

[0008] 第一方面,本发明提供一种聚合物水分散液的形成方法,包括:(1) 形成乳液聚合的多级第一聚合物粒子,有(a) 由占芯聚合物总重5至100%(重)的亲水性单烯属不饱和单体和占芯聚合物总重0至95%(重)的至少一种非离子型单烯属不饱和单体形成的亲水性芯聚合物;(b) 由占第一壳聚合物90至99.9%(重)的至少一种非离子型单烯属不饱和单体和占第一壳聚合物0.1至10%(重)的酸官能单烯属不饱和单体形成的第一壳聚合物,其中所述第一壳聚合物将所述芯聚合物完全包封,所述芯聚合物与所述第一壳聚合物之重量比为1:2至1:100,所述第一壳聚合物的玻璃化转变温度大于50℃;和(c) 由占第二壳聚合物93至99.9%(重)的至少一种非离子型单烯属不饱和单体和占第二壳聚合物0.1至7%(重)的酸官能单烯属不饱和单体形成的第二壳聚合物,其中所述第二壳聚合物是在第一壳聚合物存在下形成的,所述第二壳聚合物的玻璃化转变温度为10℃至-50℃,所述第二壳聚合物占所述第一壳聚合物和第二壳聚合物之总重的至少10%(重);(2) 通过以下方法在所述第一乳液聚合物存在下形成第二乳液聚合物:(a) 形成所述芯聚合物之后,加入足量的表面活性剂产生粒径小于200nm的新粒子或乳液聚合的胶乳晶种;(b) 然后加入剩余的第一壳聚合物单体混合物,再加入剩余的第二壳聚合物单体混合物和占所述聚合物水分散液固体重量0至90%(重)的至少一种烯属不饱和单体;(3) 使占所述聚合物水分散液固体重量至少95%(重)的所有加入的单体聚合;和(4) 将形成的水分散液用碱中和使所述芯溶胀,形成干燥时含有空隙的粒子。

[0009] 第二方面,本发明提供一种聚合物水分散液的形成方法,包括:(1) 形成第一乳液聚合物,有由至少一种烯属不饱和单体形成的粒子;(2) 形成第二乳液聚合物,包括(a) 由占芯聚合物总重5至100%(重)的亲水性单烯属不饱和单体和占芯聚合物总重0至95%(重)的至少一种非离子型单烯属不饱和单体形成的亲水性芯聚合物;(b) 由占第一壳聚合物90至99.9%(重)的至少一种非离子型单烯属不饱和单体和占第一壳聚合物0.1至10%(重)的酸官能单烯属不饱和单体形成的第一壳聚合物,其中所述第一壳聚合物将所述芯聚合物完全包封,所述芯聚合物与所述第一壳聚合物之重量比为1:2至1:100,所述第一壳聚合物的玻璃化转变温度大于50℃;和(c) 由占第二壳聚合物93至99.9%(重)的至少一种非离子型单烯属不饱和单体和占第二壳聚合物0.1至7%(重)的酸官能单烯属不饱和单体形成的第二壳聚合物,其中所述第二壳聚合物是在第一壳聚合物存在下形成的,所述第二壳聚合物的玻璃化转变温度为10℃至-50℃,所述第二壳聚合物占所述第一壳聚合物和第二壳聚合物之总重的至少10%(重);(3) 使占所述聚合物水分散液固体重量至少95%(重)的所有加入的单体聚合;和(4) 将形成的水分散液用碱中和使所述芯溶胀,形成干燥时含有空隙的第二乳液聚合物粒子。

[0010] 第三方面,本发明提供一种聚合物水分散液,包括:(a) 占所述聚合物水分散液固体重量95-25%(重)的平均粒径为150至3000nm的第一乳液聚合物和(b) 占所述聚合物水分散液固体重量5-75%(重)的平均粒径为40至600nm的第二乳液聚合物,其中所述第一乳液聚合的聚合物的平均粒径与所述第二乳液聚合的聚合物的平均粒径之比为1.2至60,至少所述第一乳液聚合物粒子干燥时含有至少一个空隙,所述聚合物水分散液是通过本发明第一或第二方面的方法形成。

[0011] 第四方面,本发明提供一种水性纸张或纸板涂料组合物,包括本发明第三方面的

聚合物水分散液。

[0012] 第五方面,本发明提供一种水性涂料组合物,包括本发明第三方面的聚合物水分散液。

[0013] 在本发明的第一方面,提供了一种聚合物水分散液的形成方法,所述聚合物水分散液具有双峰乳液聚合物粒度分布,并且在干燥时,粒子群中的多级聚合物粒子包含空隙,该方法包括:

[0014] (1)在一方法中开始形成乳液聚合的多级第一乳液聚合物粒子,该方法包括:

[0015] (a)由占芯聚合物总重 5 至 100 重量%的亲水性单烯属不饱和单体和占芯聚合物总重 0 至 95 重量%的至少一种非离子型单烯属不饱和单体形成亲水性芯聚合物;

[0016] (b)由占第一壳聚合物 90 至 99.9 重量%的至少一种非离子型单烯属不饱和单体和占第一壳聚合物 0.1 至 10 重量%的酸官能单烯属不饱和单体形成第一壳聚合物,其中所述第一壳聚合物将所述芯聚合物完全包封,所述芯聚合物与所述第一壳聚合物之重量比为 1:2 至 1:100,所述第一壳聚合物的玻璃化转变温度大于 50℃;和

[0017] (c)由占第二壳聚合物 93 至 99.9 重量%的至少一种非离子型单烯属不饱和单体和占第二壳聚合物 0.1 至 7 重量%的酸官能单烯属不饱和单体形成第二壳聚合物,其中所述第二壳聚合物是在第一壳聚合物存在下形成的,所述第二壳聚合物的玻璃化转变温度为 10℃至 -50℃,所述第二壳聚合物占所述第一壳聚合物和第二壳聚合物之总重的至少 10 重量%;

[0018] (2)通过以下方法,在所述第一乳液聚合物存在下,开始形成第二乳液聚合物:

[0019] (a)在 2 重量%的所述芯聚合物已形成之后,加入足量的表面活性剂产生粒径小于 200nm 的新粒子或乳液聚合的胶乳品种;

[0020] (b)然后加入剩余的所述第一壳聚合物单体混合物,再加入剩余的所述第二壳聚合物单体混合物和占所述聚合物水分散液固体重量 0 至 90 重量%的至少一种烯属不饱和单体;

[0021] (3)使占所述聚合物水分散液固体重量至少 95 重量%的所有加入的单体聚合;和

[0022] (4)将形成的水分散液用碱中和使所述芯溶胀,形成干燥时含有空隙的粒子。

[0023] 在本发明的第二方面,提供了一种聚合物水分散液的形成方法,所述聚合物水分散液具有双峰乳液聚合物粒度分布,并且在干燥时,粒子群中的多级聚合物粒子包含空隙,该方法包括:

[0024] 形成第一乳液聚合物,该第一乳液聚合物包含由至少一种烯属不饱和单体形成的粒子;

[0025] (2)形成多级的第二乳液聚合物,包括形成:

[0026] (a)由占芯聚合物总重 5 至 100 重量%的亲水性单烯属不饱和单体和占芯聚合物总重 0 至 95 重量%的至少一种非离子型单烯属不饱和单体形成的亲水性芯聚合物;

[0027] (b)由占第一壳聚合物 90 至 99.9 重量%的至少一种非离子型单烯属不饱和单体和占第一壳聚合物 0.1 至 10 重量%的酸官能单烯属不饱和单体形成的第一壳聚合物,其中所述第一壳聚合物将所述芯聚合物完全包封,所述芯聚合物与所述第一壳聚合物之重量比为 1:2 至 1:100,所述第一壳聚合物的玻璃化转变温度大于 50℃;和

[0028] (c)由占第二壳聚合物 93 至 99.9 重量%的至少一种非离子型单烯属不饱和单体

和占第二壳聚合物 0.1 至 7 重量%的酸官能单烯属不饱和单体形成的第二壳聚合物,其中所述第二壳聚合物是在第一壳聚合物存在下形成的,所述第二壳聚合物的玻璃化转变温度为 10℃至 -50℃,所述第二壳聚合物占所述第一壳聚合物和第二壳聚合物之总重的至少 10 重量% ;

[0029] (3)使占所述聚合物水分散液固体重量至少 95 重量%的所有加入的单体聚合 ;和

[0030] (4)将形成的水分散液用碱中和和使所述芯溶胀,形成干燥时含有空隙的第二乳液聚合物粒子。

具体实施方式

[0031] 本发明聚合物水分散液干燥时包含含有空隙的多级聚合物粒子和其它聚合物粒子,所述含有空隙的芯被至少两个壳层包封,所述其它聚合物粒子为平均粒径与所述多级聚合物粒子的平均粒径不同的实心粒子或也含有空隙的粒子。

[0032] 本发明聚合物水分散液通过顺序乳液聚合制备。本发明第一方面的方法中,先通过乳液聚合形成干燥时含有空隙的多级粒子,然后在所述先形成的粒子存在下形成干燥时含有或不含有空隙的相对较小的聚合物粒子。本发明第一方面的所述第一聚合物粒子的亲水性芯聚合物是占芯聚合物总重 5 至 100% (重) 的亲水性单烯属不饱和单体和占芯聚合物总重 0 至 95% (重) 的至少一种非离子型单烯属不饱和单体乳液聚合的产物。

[0033] 本发明多级聚合物粒子的亲水性芯聚合物是占芯聚合物总重 5 至 100% (重) 的亲水性单烯属不饱和单体和占芯聚合物总重 0 至 95% (重) 的至少一种非离子型单烯属不饱和单体乳液聚合的产物。

[0034] 包含占芯聚合物总重至少 5% (重) 的至少一种亲水性单烯属不饱和单体的亲水性芯聚合物具有适用于本发明的溶胀性。某些情况下,由于某些共聚单体或其组合的疏水性与特殊酸单体的疏水 / 亲水平衡相结合,所述共聚物可能要求低于所述芯聚合物总重的 5% (重)。优选亲水性单体的含量为所述芯聚合物总重的 5 至 100% (重);更优选 20 至 60% (重);最优选 30 至 50% (重)。所述亲水性芯聚合物可通过一步顺序聚合制备,也可通过顺序的多个步骤制备。

[0035] 所述亲水性芯聚合物包括至少一种亲水性单烯属不饱和单体,它可单独聚合或与至少一种非离子型单烯属不饱和单体一起聚合。术语“亲水性单烯属不饱和单体”包括在所述疏水性壳聚合物聚合之前、期间或之后吸入所述芯聚合物中置换所述亲水性芯聚合物中的亲水性单烯属不饱和单体的包含至少一个羧酸基团的非聚合型化合物,如 US4 880 842 中所述。此外,本发明所用术语“亲水性单烯属不饱和单体”包括使用不含亲水性单烯属不饱和单体但水解时可溶胀成亲水性芯聚合物的潜在亲水性芯聚合物,如 US5 157 084 中所述。

[0036] 适用于制备所述芯聚合物的亲水性单烯属不饱和单体包括含有酸官能团的单烯属不饱和单体如含有至少一个羧酸基团的单体,包括 (甲基) 丙烯酸 [本文中“(甲基) 丙烯酸”意指丙烯酸或甲基丙烯酸]、(甲基) 丙烯酰氧基丙酸、衣康酸、乌头酸、马来酸、富马酸、巴豆酸、马来酸单甲酯、富马酸单甲酯、衣康酸单甲酯等。还包括酸前体如酐,例如马来酐。优选丙烯酸和甲基丙烯酸。

[0037] 适用的含至少一个羧酸基团的非聚合型化合物包括 C₆-C₁₂ 脂族或芳族一元羧酸和

二元羧酸,如苯甲酸、间甲基苯甲酸、对氯苯甲酸、邻乙酸基苯甲酸、壬二酸、癸二酸、辛酸、环己烷羧酸、月桂酸和邻苯二甲酸一丁酯等。

[0038] 适用于制备所述亲水性芯聚合物的非离子型单烯属不饱和单体包括苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、乙烯基甲苯、乙烯、乙酸乙烯酯、氯乙烯、偏氯乙烯、丙烯腈、(甲基)丙烯酰胺、(甲基)丙烯酸的(C_1 - C_{20})烷基或(C_3 - C_{20})烯基酯如(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)丙烯酸苄酯、(甲基)丙烯酸月桂酯、(甲基)丙烯酸油醇酯、(甲基)丙烯酸棕榈酯、(甲基)丙烯酸硬脂醇酯等。

[0039] 所述亲水性芯聚合物,无论是通过单步法获得的,还是通过多步法获得的,在未溶胀状态下其平均直径尺寸为 50 至 2000nm,优选 100 至 1000nm,更优选 150 至 500nm。如果所述芯是由晶种聚合物获得,则所述晶种聚合物的平均粒度可为 30 至 200nm。

[0040] 所述亲水性芯聚合物还可任选地含有占芯聚合物总重低于 20% (重)、优选 0.1 至 3% (重)的多烯属不饱和单体,其中所述用量一般近似地与亲水性单烯属不饱和单体的用量成正比。或者,所述亲水性芯聚合物可含有占芯聚合物总重 0.1 至 60% (重)的丁二烯。

[0041] 适用的多烯属不饱和单体包括亚烷基二醇二丙烯酸酯和二甲基丙烯酸酯,例如乙二醇二丙烯酸酯、乙二醇二甲基丙烯酸酯、1,3-丁二醇二丙烯酸酯、1,4-丁二醇二丙烯酸酯、丙二醇二丙烯酸酯和三甘醇二甲基丙烯酸酯;1,3-甘油二甲基丙烯酸酯;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;季戊四醇三甲基丙烯酸酯;1,2,6-己烷三丙烯酸酯;山梨醇五甲基丙烯酸酯;亚甲基双丙烯酰胺、亚甲基双甲基丙烯酰胺、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、二乙烯基硫、二乙烯基醚、二乙烯基砜、二烯丙基氨脒、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;二环戊烯基(甲基)丙烯酸酯;二环戊烯氧基(甲基)丙烯酸酯;乙二醇单二环戊二烯基醚的不饱和酯;有末端烯属不饱和的 α , β -不饱和一元和二元羧酸的烯丙酯,包括甲基丙烯酸烯丙酯、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。

[0042] 形成所述亲水性芯聚合物之后,可在所述亲水芯上形成粘结层。所述粘结层(在一些现有技术专利文献中称为“第一级皮结构”)可以是使所述亲水性芯聚合物与所述一或多种疏水性壳聚合物相容的丙烯酸类聚合物,尤其用于粒径小于 280nm 的亲水性芯聚合物。

[0043] 所述第一壳聚合物由占壳聚合物总重 90 至 99.9% (重)的至少一种非离子型单烯属不饱和单体和占壳聚合物总重 0.1 至 10% (重)的酸官能单烯属不饱和单体形成。所述第二壳聚合物由占壳聚合物总重 93 至 99.9% (重)的至少一种非离子型单烯属不饱和单体和占壳聚合物总重 0.1 至 7% (重)的酸官能单烯属不饱和单体形成。

[0044] 适用于制备所述第一或第二疏水性壳聚合物的非离子型单烯属不饱和单体包括苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、乙烯基甲苯、乙烯、乙酸乙烯酯、氯乙烯、偏氯乙烯、丙烯腈、(甲基)丙烯酰胺、(甲基)丙烯酸的(C_1 - C_{20})烷基或(C_3 - C_{20})烯基酯如(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

苜酯、(甲基)丙烯酸月桂酯、(甲基)丙烯酸油醇酯、(甲基)丙烯酸棕榈酯、(甲基)丙烯酸硬脂醇酯等。对于所述第一壳聚合物而言,优选苯乙烯。

[0045] 适用于制备所述第一或第二疏水性聚合物壳的含酸官能团的单烯属不饱和单体包括丙烯酸、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、富马酸、巴豆酸、马来酸单甲酯、富马酸单甲酯、衣康酸单甲酯等。还包括酸前体如酐,例如马来酐。优选丙烯酸和甲基丙烯酸。

[0046] 所述第一壳聚合物将所述芯聚合物完全包封。所述芯聚合物与所述第一壳聚合物之重量比为 1 : 2 至 1 : 100。所述第一壳聚合物的玻璃化转变温度 (“T_g”) 大于 50℃。优选所述第一壳聚合物的 T_g 大于 90℃。

[0047] 所述第二壳聚合物在第一壳聚合物存在下形成。形成所述第一壳聚合物之后,可形成其它壳聚合物组合物或粘结层,但无论如何它们都在形成所述第二壳聚合物之前形成。所述第二壳聚合物的玻璃化转变温度为 10℃ 至 -50℃,所述第二壳聚合物占所述第一壳聚合物和第二壳聚合物总重的至少 10%。

[0048] 本文中玻璃化转变温度 (T_g) 是通过 Fox 等式计算的,即用下或计算单体 M1 和 M2 的共聚物的 T_g :

[0049] $1/T_g(\text{计算值}) = w(M1)/T_g(M1) + w(M2)/T_g(M2)$,

[0050] 其中 :

[0051] T_g(计算值) 为计算的所述共聚物的玻璃化转变温度

[0052] w(M1) 为共聚物中单体 M1 的重量分数

[0053] w(M2) 为共聚物中单体 M2 的重量分数

[0054] T_g(M1) 为 M1 的均聚物的玻璃化转变温度

[0055] T_g(M2) 为 M2 的均聚物的玻璃化转变温度

[0056] 此计算中所用所有温度都以 °K 表示。

[0057] 均聚物的玻璃化转变温度可在例如“聚合手册 (Polymer Handbook)”, edited by J. Brandrup and E. H. Immergut, Interscience Publishers 中找到。

[0058] 本文所用术语“多级”或“顺序乳液聚合”意指在水介质中通过乳液聚合法制备的聚合物 (包括均聚物和共聚物), 其中预形成的胶乳或“品种”聚合物在所述水介质中的分散聚合物粒的尺寸随着在一或多个顺序步骤中引入包含所述预形成胶乳分散粒的介质中的一或多种单体进料的聚合产物沉积在其上而增大。

[0059] 本文所用术语“品种”意指乳液聚合物水分散液, 它可以是初始形成的分散液, 即单级乳液聚合的产物, 也可以是除所述顺序聚合的最后一级之外后续任何级结束时得到的乳液聚合物分散液。因此, 本文中要通过至少两级后续乳液聚合而被壳完全包封的亲水性芯聚合物本身可称为使所述成壳聚合物沉积在此品种聚合物粒子之上的下一级的品种聚合物。

[0060] 所述第一疏水壳聚合物可在单一级或一步顺序聚合中制备, 或在不需粘结层的情况下在亲水性芯聚合物聚合之后通过多个顺序步骤制备。本发明方法中所述第一级乳液聚合可以是制备包含不溶于水乳聚合介质的分散的小聚合物粒子的品种聚合物。此品种聚合物可含有或不含亲水性单体组分, 但提供微小尺寸的粒子, 构成在其上形成有或没有非离子型共聚单体的亲水性芯聚合物的核。

[0061] 所述水乳聚合中可使用水溶性自由基引发剂。适用的水溶性自由基引发剂包括过氧化氢；过氧化叔丁基；碱金属如钠、钾和锂的过硫酸盐；过硫酸铵；和此类引发剂与还原剂如亚硫酸盐包括碱金属焦亚硫酸盐、亚硫酸氢盐和次亚硫酸盐；甲醛合次硫酸氢钠；和还原糖的混合物形成氧化还原引发系统。引发剂的量可为装载单体的 0.01 至 2%（重），在氧化还原引发系统中，可使用 0.01 至 2%（重）还原剂。温度可在 10 至 100℃ 的范围内。在过硫酸盐引发系统的情况下，所述温度优选在 60 至 95℃ 的范围内。在氧化还原引发系统中，温度优选在 30 至 85℃ 的范围内，优选低于 60℃。

[0062] 可使用任何非离子或阴离子型乳化剂，单独使用或一起使用。适用的非离子型乳化剂的例子包括叔辛基苯氧乙基聚（39）-乙氧基乙醇、聚乙二醇 2000 单油酸酯、乙氧基化蓖麻油、环氧丙烷和环氧乙烷的嵌段共聚物、聚氧乙烯（20）山梨糖醇单月桂酸酯、和壬基苯氧乙基聚（40）乙氧基乙醇。适用的阴离子型乳化剂的例子包括月桂基硫酸钠、十二烷基苯磺酸钠、月桂基乙醚硫酸钠、 α -烯烃（C14-C16）磺酸钠、磺基琥珀酸衍生物的铵或碱金属盐、脂肪酸如硬脂酸、亚麻子油脂肪酸和椰油脂肪酸的铵或碱金属盐、乙氧基化壬基酚磷酸酯的铵或碱金属盐、和叔辛基苯氧乙氧基聚（39）乙氧基乙醇硫酸酯的钠盐。给定级中形成的聚合物的粘均分子量可在 100 000（使用链转移剂时更低）至数百万分子量的范围内。制备所述酸聚合物中使用占单体重量 0.1 至 20%（重）的前面所述多烯属不饱和单体时，无论是否发生交联，所述分子量都增加。所述多烯属不饱和单体的应用使得用所述芯的溶胀剂处理多级聚合物时所述芯聚合物的溶解趋势下降。如果要产生分子量在所述范围下部如 500 000 至 20 000 的亲水性芯聚合物，通常避免使用所述多烯属不饱和单体，而使用链转移剂如 0.05 至 2% 或更多，其例子是烷基硫醇如仲丁基硫醇。

[0063] 所述第一壳聚合物或第二壳聚合物的聚合可在形成所述芯的同一反应容器中进行，或者可将含有所述分散的芯粒子的反应介质移至另一反应容器中。

[0064] 无论所述壳聚合物是分两级或多级形成，形成壳聚合物的沉积聚合物量一般使所述多级聚合物粒子在未溶胀状态（即使 pH 升至 6 或更高的任何中和之前）下的总尺寸为 100 至 2500nm，优选 200 至 1500nm。所述第二壳聚合物占所述第一壳聚合物和第二壳聚合物的至少 15%（重），优选至少 20%（重）。

[0065] 所述多级聚合物粒子内的空隙可通过向被疏水性壳聚合物完全包封的亲水性芯聚合物中加入可渗透通过所述疏水性壳聚合物的适合溶胀剂形成。

[0066] 在优选实施方案中，可通过用可渗透通过所述壳聚合物的适合共轭碱和溶剂（需要时）使所述芯聚合物溶胀，然后使所述溶胀的多级聚合物粒子干燥，形成有空隙的聚合物粒子。

[0067] 所用单体及其在形成的任何疏水性壳聚合物中的相对比例应使之对所述亲水性芯聚合物的含水的或气态挥发性的或固定的碱溶胀剂是可被渗透。用于制备所述疏水性壳聚合物的单体混合物含有占所述壳聚合物总重 0.1 至 10%（重）的酸官能单烯属不饱和单体。但任何壳聚合物中酸官能单烯属不饱和单体的比例应不超过其在所述芯聚合物中比例的三分之一。所述壳聚合物中酸官能单烯属不饱和单体的此含量可起几个作用：

[0068] (1) 稳定所述最终后续聚合物分散液；

[0069] (2) 确保所述疏水性壳聚合物对所述亲水性芯聚合物的溶胀剂的渗透性；和

[0070] (3) 使所述疏水性第一壳聚合物与所述亲水性芯聚合物相容以使所述芯可被所述

第一壳完全包封。但酸官能单体的含量更高可能导致所述纸张或纸板涂料有不希望的水敏性。

[0071] 所述聚合物粒经碱溶胀剂透过所述壳至少部分地中和（至 pH 为至少 6 至 10）所述亲水性芯聚合物的亲水官能团从而导致所述亲水性芯聚合物水合溶胀时，所述多级聚合物粒的亲水性芯聚合物溶胀。所述膨胀可涉及所述芯的外周边部分地并入所述壳内周边的孔中，和所述壳和整个粒子部分地扩大或鼓起。通过干燥除去所述溶胀剂时，所述芯收缩形成空隙，其程度取决于所述壳对恢复至其预先尺寸的阻力。本文中“空隙”意指无聚合物的空间，在水分散液中典型地充满水，在干燥的空心球状颜料中典型地充满空气。

[0072] 在优选实施方案中，在基本上不发生聚合的条件下向所述多级乳液聚合物粒子中提供未反应单体以及溶胀剂。有许多手段使单体基本上不发生聚合，包括添加一或多种阻聚剂、添加一或多种还原剂、等待足够长时间直至基本上没有自由基流动、使反应器的内容物冷却以限制自由基的反应性及其组合。优选方法包括添加一或多种阻聚剂，例如 N,N-二乙基羟胺、N-亚硝基二苯胺、2,4-二硝基苯肼、对苯二胺、phenathiazine、别罗勒烯、亚磷酸三乙酯、4-亚硝基苯酚、2-硝基苯酚、对氨基苯酚、4-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶氧基自由基、氢醌、对甲氧基氢醌、叔丁基对氢醌、2,5-二叔丁基对氢醌、1,4-萘二醇、4-叔丁基儿茶酚、硫酸铜、硝酸铜、甲酚、和苯酚。使用时，使用基本上停止聚合的有效量的阻聚剂，基于聚合物固体一般为 25 至 5 000ppm，优选 50 至 3500ppm。

[0073] 适用于亲水性芯聚合物的溶胀剂包括挥发性碱如氨、氢氧化铵、和挥发性低级脂族胺如吗啉、三甲胺和三乙胺等；固定或永久性碱如氢氧化钾、氢氧化锂、锌铵络合物、铜铵络合物、银铵络合物、氢氧化铯、氢氧化钡等。可加入溶剂如乙醇、己醇、辛醇、TEXANOL 溶剂和 US4 594 363 中所述溶剂以有助于固定或永久性碱的渗透。

[0074] 所述亲水性芯聚合物被完全包封时，在室温下在 1 小时的正常分析条件下它不被碱金属碱滴定。实施例 1 中为证明完全包封，可在壳聚合期间取样，用氢氧化钠滴定。

[0075] 所述第二乳液聚合物在所述第一乳液聚合物存在下形成；可在与第一乳液聚合物相同的反应容器中或在不同地点或时间或与形成第一乳液聚合物所用条件不同的条件下形成。无论如何，在所述第一乳液聚合物的芯聚合物已形成之后，通过引入足量的表面活性剂以形成新微胞和由其形成新粒子或者通过引入粒径小于 200nm 的乳液聚合晶种胶乳引发形成第二乳液聚合物。优选引入粒径小于 200nm 的乳液聚合晶种胶乳。然后加入剩余的第一乳液聚合物壳单体混合物（如果有的话），再加入剩余的第二乳液聚合物壳单体混合物（如果有的话），和占所述聚合物水分散液固体重量 0 至 90%（重）的至少一种烯属不饱和单体。所述 0 至 90% 单体可选自本文中适用于形成第一乳液聚合物壳的非离子型羧酸单体，条件是：(1) 如果在形成所述多级第一聚合物粒子的第二壳聚合物期间开始形成第二乳液聚合物，则所述剩余的第二乳液聚合物壳单体混合物和占所述聚合物水分散液固体重量 0 至 90%（重）的至少一种烯属不饱和单体的总组成应满足所述第二聚合物壳的组成要求，因为在此阶段的聚合累积至所述第二乳液聚合物以及新形成的或引入粒子的壳聚合物；或 (2) 如果在形成所述多级第一聚合物粒子的第一壳聚合物期间开始形成第二乳液聚合物，则所述剩余的第一乳液聚合物壳单体混合物和占所述聚合物水分散液固体重量 0 至 90%（重）的至少一种烯属不饱和单体的总组成应满足所述第一聚合物壳的组成要求，因为在此阶段的聚合累积至所述第一乳液聚合物以及新形成的或引入粒子的第一壳聚合物，

所述剩余的第二乳液聚合物壳单体混合物和剩余的所述占所述聚合物水分散液固体重量 0 至 90% (重) 的至少一种烯属不饱和单体的总组成应满足所述第二聚合物壳的组成要求, 因为在此阶段的聚合累积至所述第一乳液聚合物以及新形成的或引入粒子的第二壳聚合物。即所述第二乳液聚合物粒子可包含分两或多级形成的聚合物, 但这些级几何排列。每级中的单体可以纯单体形式或以单体乳液形式加入, 可一次注入、分多次添加、连续加入或其组合。优选以单体乳液形式均匀地连续加入。利用本文针对所述第一乳液聚合物壳的形成所公开的表面活性剂、引发剂和技术实现聚合。使占所述聚合物水分散液固体重量至少 95% (重) 的所有加入的单体聚合。

[0076] 另一实施方案中, 可用于引发形成第二乳液聚合物的粒径小于 200nm 的乳液聚合晶种胶乳的组成满足所述第一乳液聚合物的亲水性芯聚合物的要求, 剩余的第一乳液聚合物壳单体混合物和占所述聚合物水分散液固体重量 0 至 90% (重) 的至少一种烯属不饱和单体的总组成满足所述第一聚合物壳的组成要求。在此情况下, 用碱中和所述聚合物水分散液时, 所述第二乳液聚合物将形成干燥时含有空隙的粒子, 但粒度与所述第一乳液聚合物不同。

[0077] 所述亲水性芯聚合物被疏水性壳聚合物完全包封时, 向其中加入可透过所述疏水性壳聚合物的适合溶胀剂, 形成包含空隙的第一乳液聚合物粒子和可选的第二乳液聚合物粒子。

[0078] 一优选实施方案中, 用可透过所述壳聚合物的适合共轭碱和溶剂 (必要时) 使芯聚合物溶胀, 然后使溶胀的多级聚合物粒子干燥, 形成包含空隙的聚合物粒子。

[0079] 所用单体及其在形成的任何疏水性壳聚合物中的相对比例应使之可渗透所述亲水性芯聚合物的含水的或气态挥发性的或固定的碱性溶胀剂。用于制备所述疏水性壳聚合物的单体混合物含有占所述壳聚合物总重 0.1 至 10% (重) 的酸官能单烯属不饱和单体。但任何壳聚合物中酸官能单烯属不饱和单体的比例应不超过其在芯聚合物中比例的三分之一。

[0080] 所述聚合物粒经碱溶胀剂透过所述壳至少部分地中和 (至 pH 为至少 6 至 10) 所述亲水性芯聚合物的亲水官能团从而导致所述亲水性芯聚合物水合溶胀时, 所述多级聚合物粒的亲水性芯聚合物溶胀。所述膨胀可涉及所述芯的外周边部分地并入所述壳内周边的孔中, 和所述壳和整个粒子部分地扩大或鼓起。通过干燥除去所述溶胀剂时, 所述芯收缩形成空隙, 其程度取决于所述壳对恢复至其预先尺寸的阻力。本文中“空隙”意指无聚合物的空间, 在水分散液中典型地充满水, 在干燥的空心球状颜料中典型地充满空气。

[0081] 在优选实施方案中, 在基本上不发生聚合的条件下向所述多级乳液聚合物粒子中提供未反应单体以及碱溶胀剂。有许多手段使单体基本上不发生聚合, 包括添加一或多种阻聚剂、添加一或多种还原剂、等待足够长时间直至基本上没有自由基流动、使反应器的内容物冷却以限制自由基的反应性及其组合。优选方法包括添加一或多种阻聚剂, 例如 N, N-二乙基羟胺、N-亚硝基二苯胺、2,4-二硝基苯肼、对苯二胺、phenathiazine、别罗勒烯、亚磷酸三乙酯、4-亚硝基苯酚、2-硝基苯酚、对氨基苯酚、4-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶氧基自由基、氢醌、对甲氧基氢醌、叔丁基对氢醌、2,5-二叔丁基对氢醌、1,4-萘二醇、4-叔丁基儿茶酚、硫酸铜、硝酸铜、甲酚、和苯酚。使用时, 使用基本上停止聚合的有效量的阻聚剂, 基于聚合物固体一般为 25 至 5 000ppm, 优选 50 至 3500ppm。

[0082] 适用于亲水性芯聚合物的溶胀剂包括挥发性碱如氨、氢氧化铵、和挥发性低级脂族胺如吗啉、三甲胺和三乙胺等；固定或永久性碱如氢氧化钾、氢氧化锂、锌铵络合物、铜铵络合物、银铵络合物、氢氧化锶、氢氧化钡等。可加入溶剂如乙醇、己醇、辛醇、Texanol[®]溶剂和 US4 594 363 中所述溶剂以有助于固定或永久性碱的渗透。

[0083] 所述亲水性芯聚合物被完全包封时，在室温下在 1 小时的正常分析条件下它不被碱金属碱滴定。为证明完全包封，可在壳聚合期间取样，用氢氧化钠滴定。

[0084] 一可选实施方案中，用碱中和所述聚合物水分散液时，所述亲水性芯聚合物可溶胀至所述完全包封壳破裂的程度，形成 US5 527 613 教导的在粒子表面和粒子内部（即芯或空隙）间有至少一个通孔的粒子和粒度不同的第二乳液聚合物。另一可选实施方案中，根据 US5 409 776 的教导形成的粒子可包括基本上被壳聚合物包封但未完全包封的亲水性芯聚合物。在此情况下，可使所述聚合物溶胀形成在粒子表面和粒子内部（即芯或空隙）间有至少一个通孔的粒子和粒度不同的第二乳液聚合物。另一实施方案中，在多级聚合物粒子中有多个芯，形成干燥时包含多个空隙的粒子和粒度不同的第二乳液聚合物。还包括这样的多级聚合物，其中所述芯聚合物是本发明含酸官能团的芯聚合物的前体，随后在形成壳聚合物之前、期间或之后通过例如按 US5 041 464；5 157 084；和 5 216 044 教导的芯聚合物水解等方法使之转化成本发明含酸官能团的芯聚合物，并有粒度与之不同的第二乳液聚合物。

[0085] 第二方面，本发明提供一种聚合物水分散液的形成方法。该方法中，先通过乳液聚合形成聚合物粒，然后在所述先形成的粒子存在下形成干燥时包含空隙的相对较大的多级粒子。所述聚合物组成、乳液聚合成分和技术、及溶胀步骤与本发明第一方面所述方法的用于形成第一乳液聚合物的芯和壳聚合物的那些相同。

[0086] 第三方面，本发明提供一种聚合物水分散液，包括：(a) 占所述聚合物水分散液固体重量 95-25%、优选 90-40%、更优选 85-50%（重）的平均粒径为 150 至 3000nm、优选 200-2000nm、更优选 200-1500nm 的第一乳液聚合物；和 (b) 占所述聚合物水分散液固体重量 5-75%、优选 10-60%、更优选 15-50%（重）的平均粒径为 40-600nm、优选 75-500nm、更优选 100-400nm 的第二乳液聚合物，其中所述第一乳液聚合物的平均粒径与所述第二乳液聚合物的平均粒径之比为 1.2 至 60、优选 1.4 至 50、更优选 1.9 至 40，至少所述第一乳液聚合物粒干燥时包含至少一个空隙，所述聚合物水分散液是通过本文所公开的本发明第一或第二方面的任何实施方案的方法形成。

[0087] 第四方面，本发明提供一种水性纸张或纸板涂料组合物，包含本发明第三方面的聚合物水分散液。

[0088] 本发明水性纸张或纸板涂料组合物包含本发明聚合物水分散液和可选的粘合剂、水、颜料和涂料辅料，如本领域所公知。用于纸张和纸板涂料中主要颜料典型地为粘土和/或碳酸钙，但也可包含其它无机或有机颜料例如分层粘土、煅烧粘土、二氧化钛、碳酸钙和固体聚苯乙烯粒子。本发明涂料使用颜料时，基于所述纸张或纸板涂料中本发明聚合物水分散液的干重和所述颜料的干重，典型地包含 2 至 25%（重）本发明聚合物水分散液。

[0089] 用于纸张或纸板涂料中的粘合剂可以是水溶液或水分散液形式的天然或合成聚合物，例如淀粉、羟乙基化淀粉、蛋白质、聚乙酸乙烯酯、聚（苯乙烯/丙烯酸酯）和聚（苯乙烯/丁二烯）。使用粘合剂时，其总用量典型地为干颜料重量的 3-20%（干重）。

[0090] 用于纸张或纸板涂料的涂料辅料可任选地包含交联剂、润滑剂、增稠剂、流变改性剂、缓冲剂、抗微生物剂、颜料分散剂、表面活性剂、和蜡。

[0091] 所述水性涂料通过纸张和纸板涂料领域公知的技术制备。对于着色涂料，在如 COWLES 混合机提供的高剪切下使颜料均匀分散在水性介质中。然后将本发明聚合物水分散液和粘合剂在低剪切搅拌下与需要的其它涂料辅料一起加入。所述水性着色涂料的固含量可为 40 至 70%（重）。所述水性着色涂料组合物的粘度可为 1000 至 5000mPs，用 Brookfield 粘度计（Model LVT，在 12rpm 下使用 #3 锭）测量；适用于不同涂布方法的粘度变化很大。

[0092] 涂布纸或纸板是一侧或两侧涂有水性涂料（典型地为着色涂料）的纸或纸板。未涂布纸或纸板基材典型地可有 20-350g/m² 的基重，所述涂料的涂布量（每侧）典型地为 4-30g/m²，用常规涂布方法例如后刮板式涂布机、施胶压机（size press）、和气刀刮涂机。典型地在 50 至 100℃ 的温度下使所述纸张或纸板涂料干燥，随后可在环境或升温下压延。

[0093] 另一实施方案中，利用例如施胶压机或浸渍浴处理纸张或纸板将本发明聚合物水分散液（可选地有其它成分）掺入纸张或纸板中。

[0094] 另一实施方案中，将本发明聚合物水分散液掺入形成的湿（未干燥的）纸张或纸板中。即在由纤维形成片材或板期间将本发明聚合物水分散液掺入湿片材中。一般地，提供主要由纤维素纤维组成的纸浆，加入本发明聚合物水分散液，混合，通过本领域公知技术在造纸机上将所述改性纸浆制成湿片材，并使所述片材干燥。

[0095] 第五方面，本发明提供一种水性涂料组合物，包括本发明第三方面的聚合物水分散液。本发明水性涂料组合物包含本发明聚合物水分散液和可选的粘合剂、水、颜料和涂料辅料，如本领域所公知。所述水性涂料组合物通过涂料领域公知的技术制备。首先，在高剪切（例如 COWLES 混合机提供的）下使颜料（如果需要的话）均匀分散在水介质中，或使用预分散的着色剂或其混合物。然后在低剪切搅拌下加入本发明聚合物水分散液以及需要的其它涂料辅料。所述水性涂料组合物除本发明聚合物水分散液和可选的颜料之外还可包含其量为所述多级乳液聚合物的 0 至 500%（重）的成膜或不成膜溶液或胶乳聚合物，和常规涂料辅料如乳化剂、凝结剂、增塑剂、防冻剂、固化剂、缓冲剂、中和剂、增稠剂、流变改性剂、保湿剂、润湿剂、抗微生物剂、消泡剂、UV 吸收剂、荧光增白剂、光或热稳定剂、抗微生物剂、螯合剂、分散剂、着色剂、蜡、抗水剂、和抗氧化剂。

[0096] 所述水性涂料组合物的固含量可为 10 至 70%（体积）。所述水性涂料组合物的粘度可为 50 至 50 000 厘泊，用 Brookfield 粘度计测量；适用于不同涂布方法的粘度变化很大。

[0097] 可用常规涂料的涂布方法例如刷涂、辊涂、和喷涂法如空气雾化喷涂、气助喷涂、无气喷涂、高真空低压喷涂、和气助无气喷涂。典型地将所述水性涂料组合物涂于诸如木材、金属、塑料、胶结基材例如混凝土、灰泥和灰浆、预先上漆或上底漆的表面、和风化表面等基材上。所述水性涂料组合物可用常规涂料的涂布方法例如刷涂、辊涂、和喷涂如空气雾化喷涂、气助喷涂、无气喷涂、高真空低压喷涂和气助无气喷涂等方法涂于基材上。

[0098] 所述水性涂料组合物的干燥可在环境条件例如 0 至 35℃ 下进行，或者在升温例如 35 至 150℃ 下使所述涂料干燥。

[0099] 实验方法

[0100] 粒度的测量

[0101] 利用购自 Matec Applied Sciences 的仪器 CHDF 2000。所述 CHDF2000 配有来自 Matec Applied Sciences 的中等尺寸的毛细管和 220nm UV 光检测仪。用苯甲酸钠作为参比标记。载液通过用去离子水 1 : 10 稀释购自 Matec Applied Sciences 的 GR-500 (2X) 浓缩液制备。所述 CHDF 2000 与保持在 35℃ 的中等尺寸的毛细管和 1.4ml/min 的载液流速一起使用。该仪器用商购的 NIST 可追踪粒度标准 - 单分散聚苯乙烯晶格校正粒度。注入所述毛细管中之前将胶乳试样用载液稀释至 0.25-0.5wt% 用于 CHDF 分析。

[0102] 基于所述粒度校正,将未加工的数据转化成粒子% (重) 对粒度的曲线;由所述粒子%对粒度曲线中的峰确定所存在粒子模态的粒度,通过相对峰积分确定两模态的相对量。

[0103] 离心测试法

[0104] 将一部分聚合物分散液稀释至 18% 总固体,将 35g 所述稀释分散液在 50ml 离心管中离心分离产生透明的上层清液,将其倾析出并称重。典型地在 Sorval™ SA-300A 转子中以 24000rpm 将试样离心 75 分钟已足够。由 EP915108 中所公开的固体粒子的上层清液数据外推,上层清液重量低于 24.8g 表示存在中空粒子。

[0105] 本文中所用缩写包括:MMA = 甲基丙烯酸甲酯;AA = 丙烯酸;MAA = 甲基丙烯酸;BA = 丙烯酸丁酯;Sty = 苯乙烯

[0106] 实施例 1 聚合物水分散液的制备

[0107] 在配有桨式搅拌机。热电偶、氮气入口和回流冷凝器的 5 升圆底烧瓶中装入 1161g 热的去离子水、1.2g 过硫酸钠、和 318.4g 按 US5 494 971 中实施例 0 的步骤制备的聚合物组成为 60MMA/40MAA 和固含量为 31% 的 390nm 胶乳晶种的混合物。制备由 135g 去离子水、1.65g 十二烷基苯磺酸钠 (23%) 和 786.2g 苯乙烯组成的第一单体乳液。开始逐渐加入此第一单体乳液,并逐渐加入 2.9g 过硫酸钠在 108g 去离子水中的溶液。使所述混合物保持在 85℃,经 25 分钟加入 4.4g 丙烯酸在 85g 去离子水中的溶液。然后在反应温度保持在 92℃ 的情况下,再用 77 分钟添加所述第一单体乳液直至保留剩余 123g 此第一单体乳液。然后将 17.3g 固含量为 33% 的 40nm 胶乳晶种加入反应器中。在反应温度保持在 94℃ 的情况下,经 38 分钟加入由 26.4g 去离子水、25.8g 十二烷基苯磺酸钠 (23%)、237.2g BA、44.5g 苯乙烯、和 14.8g 甲基丙烯酸组成的第二单体乳液。再向保持在 85℃ 的所述反应器中加入阻聚剂、所述保留的第一单体乳液、和 960g 去离子水。加入 48g 氨水 (28%)、29.9g 十二烷基苯磺酸钠、和 1.6g 表面活性剂在 57.5g 去离子水中的溶液。20 分钟后,加入 0.009g 七水合硫酸亚铁和 0.009g Vcrsene 在 5.9g 去离子水中的溶液,然后加入 1.4g 过氧化氢叔丁基 (70%) 在 24g 去离子水中的溶液和 1.7g 异抗坏血酸在 24g 去离子水中的溶液。15 分钟后,向所述反应器中加入 1.4g 过氧化氢叔丁基 (70%) 在 24g 去离子水中的溶液和 1.7g 异抗坏血酸在 24g 去离子水中的溶液。使反应混合物冷却,加入抗微生物剂,将所述反应产物过滤除去形成的任何凝结物。

[0108] 表 1.1 实施例 1 的合成参数

[0109]

试样	第一乳液 聚合物芯 晶种大小 (nm)	芯晶 种的 分数	第二乳 液聚合 物晶种 大小 (nm)	第二晶种 的分数 /wt%MAA	第二晶 种添加 部分(% 单体)	单体组成
1	390	9.1	40	0.53/1.3	63.1	9(95.4Sty/4.6AA)//54.1 (100Sty)//27.3(80/BA/15 Sty/5MAA)//9.6(100Sty)

[0110] 表 1.2 实施例 1 的特性参数

试样	CHDF 数据			离心数据		其它物性	
	大模态尺寸 (nm)	小模态尺 寸(nm)	小模态 分数(%)	上层清液重 量(g)	%TS	pH	粘度 (cps)
1	780	50	5	16.8	26.1	9.0	1000

[0112] 注：离心分离这样进行：将所述聚合物水分散液稀释至 18% 固体，离心分离得到透明的上层清液，倾析，称重。

[0113] 实施例 2 聚合物水分散液的制备

[0114] 在配有桨式搅拌机、热电偶、氮气入口和回流冷凝器的 5 升圆底烧瓶中装入 1162g 热的去离子水、1.2g 过硫酸钠、和 318.4g 按 US5 494 971 中实施例 0 的步骤制备的聚合物组成为 60MMA/40MAA 和固含量为 31% 的 390nm 胶乳晶种的混合物。制备由 135g 去离子水、1.65g 十二烷基苯磺酸钠 (23%) 和 786.2g 苯乙烯组成的第一单体乳液。开始逐渐加入此第一单体乳液，并逐渐加入 2.9g 过硫酸钠在 108g 去离子水中的溶液。使所述混合物保持在 85℃，经 25 分钟加入 4.4g 丙烯酸在 108g 去离子水中的溶液。然后在反应温度保持在 92℃ 的情况下，再用 65 分钟添加所述第一单体乳液直至保留剩余 123g 此第一单体乳液。将 47.3g 十二烷基苯磺酸钠 (23%) 的溶液和 6g 去离子水加入反应器中。在反应温度保持在 94℃ 的情况下，经 40 分钟加入由 26.4g 去离子水、25.8g 十二烷基苯磺酸钠 (23%)、237.2g 丙烯酸丁酯、44.5g 苯乙烯、和 14.8g 甲基丙烯酸组成的第二单体乳液。再向保持在 85℃ 的所述反应器中加入阻聚剂、所述保留的第一单体乳液、和 960g 去离子水。加入 40g 氨水 (28%)、29.9g 十二烷基苯磺酸钠、和 1.6g 另一种表面活性剂在 57.5g 去离子水中的溶液。20 分钟后，加入 0.009g 七水合硫酸亚铁和 0.009g Versene 在 9.8g 去离子水中的溶液，然后加入 1.4g 过氧化氢叔丁基 (70%) 在 24g 去离子水中的溶液和 1.7g 异抗坏血酸在 24g 去离子水中的溶液。15 分钟后，向所述反应器中加入 1.4g 过氧化氢叔丁基 (70%) 在 24g 去离子水中的溶液和 1.7g 异抗坏血酸在 24g 去离子水中的溶液。使反应混合物冷却，加入抗微生物剂，将所述反应产物过滤除去形成的任何凝结物。

[0115] 实施例 3 聚合物水分散液的制备

[0116] 实施例 3 按实施例 2 的方法制备。实施例 2-3 的合成参数示于表 3.1 中，实施例

2-3 的特性参数示于表 3.2 中。

[0117] 表 3.1 实施例 2-3 的合成参数

[0118]

试样	第一乳液聚合物芯 晶种大小 (nm)	芯晶种 的分数	表面活性剂的添加	组成
2	390	9.1	63.1%壳单体之后添 加 1.0%DS-4	9(95.4Sty/4.6AA)//5 4.1(100Sty)//27.3(8 0BA/15Sty/5MAA)//9. 6(100Sty)
3	390	9.1	63.1%壳单体之后添 加 0.55%DS-4	9(95.4Sty/4.6AA)//5 4.1(100Sty)//27.3(8 0BA/15Sty/5MAA)//9. 6(100Sty)

[0119] 表 3.2 实施例 2-3 的特性参数

[0120]

试样	CHDF 数据			离心数据		其它物性	
	大模态尺 寸 (nm)	小模态尺 寸 (nm)	小模态 分数 (%)	上层清液 重量 (g)	%TS	pH	粘度 (cps)
2	760	300	48	12.4	26.5	9.1	13400
3	760	260	55	13.9	26.6	9.1	3750

[0121] 实施例 4 聚合物水分散液的制备

[0122] 在配有桨式搅拌机、热电偶、氮气入口和回流冷凝器的 5 升圆底烧瓶中装入 1200g 热的去离子水、3.8g 过硫酸钠、和 186.0g 按 US5 494 971 中实施例 0 的步骤制备的聚合物组成为 60MMA/40MAA 和固含量为 32.3% 的 400nm 胶乳晶种的混合物。制备由 25g 去离子水、1.5g 十二烷基苯磺酸钠 (23%)、5.4g 甲基丙烯酸丁酯、53.4g 甲基丙烯酸甲酯、和 1.2g 甲基丙烯酸组成的第一单体乳液。在 78-80℃ 的温度下在 35 分钟内完成此第一单体乳液在反应器中的逐渐加入。制备由 145g 去离子水、2.7g 十二烷基苯磺酸钠 (23%)、406.8g 苯乙烯、2.4g 羧酸表面活性剂、和 1.2g 甲基丙烯酸烯丙酯组成的第二单体乳液,在使温度升至 88℃ 的情况下经 45 分钟的时间周期供入所述反应器中。1.0g 过硫酸钠在 10g 去离子水中的溶液与所述第二单体乳液一起供入反应器中。加完单体乳液 #2 和所述共进料溶液时,将 52.4g 十二烷基苯磺酸钠溶液 (23%) 和 50g 去离子水加入所述反应器中。然后在使反应温度升至 91℃ 的情况下经 10 分钟向反应器加入由 40g 去离子水、2.0g 十二烷基苯磺酸钠 (23%)、58.8g 丙烯酸丁酯、58.8g 苯乙烯、和 2.4g 甲基丙烯酸组成的第三单体乳液。加完单体乳液 #3 时,将阻聚剂加入所述反应器中,在反应温度保持在 85℃ 的情况下,经 5 分钟加入由 21g 去离子水、1g 十二烷基苯磺酸钠 (23%)、和 72g 苯乙烯组成的第四单体乳液。向反应器中加入 42g 氨水 (28%) 和 50g 去离子水的溶液。10 分钟后,加入 0.02g 七水合硫酸亚铁和 0.02g Versene 在 22g 去离子水中的溶液。然后加入 1.5g 过氧化氢叔丁基 (70%) 在 30g 去离子水中的溶液。再向反应器加入 0.75g 异抗坏血酸在 30g 去离子水中的溶液。

使反应混合物冷却,加入抗微生物剂,将反应产物过滤除去形成的任何凝结物。最终的胶乳固含量为 25.0%, pH 为 9.9, Brookfield 粘度为 180cps。

[0123] 实施例 5 水性涂料组合物的制备和评价

[0124] 使磨碎的成分(颜料、分散剂、消泡剂、共溶剂等)高速(Cowles 混合机)混合。在低速下使所述磨料与以下所示胶乳粘合剂、凝结剂、增稠剂、其它消泡剂和氨中和剂一起排出。使实施例 4 的聚合物水分散液试样混入所述涂料中,用水稀释至要求的最终体积固含量。制备两类涂料,一类是低于临界的 PVC 无光泽/光泽配方(表 5.1),另一类是高于临界的 PVC 无光泽配方(表 5.2)。将两类涂料的薄膜拉下,测试着色力。此外测量所述高于临界的 PVC 无光泽涂料的薄膜的抗湿磨性。

[0125] 表 5.1 有实施例 4 的聚合物水分散液的无光泽/先泽配方

[0126]

原料名称	重量(g)	涂料特性
研磨:		颜料的体积含量 49
水	30.00	体积固含量 34.7
丙二醇	60.61	测量的膜性能:
分散剂(TAMOL 1124)(50.0%)	4.92	着色力 46.0
表面活性剂(TRITON CF-10)	1.00	
消泡剂(COLLOID 643)	2.00	
抗微生物剂(KATHON LX 1.5%)	2.00	
Rozone 2000	6.00	
二氧化钛(TI-PURE R-706)	200.00	
MINEX 4	100.00	
DIAPIL 525	25.00	
灯黑(COLOREND 8807)	10.40	
排出:		
丙烯酸胶乳(RHOPLEX ML-200)	306.13	
凝结剂(TEXANOL)	9.55	
消泡剂(COLLOID 643)	2.00	
氨水(28%)	2.00	
增稠剂(NATROSOL 250 MHR 2.5%)	134.24	
流变改性剂(ACRYSOL RM-2020)	9.44	
水	75.00	
实施例 4 的分散液	81.33	
水	30.35	

[0127] 本发明实施例 4 的聚合物水分散液配制成着色力可接受的涂料。

[0128] 表 5.2 有实施例 4 的聚合物水分散液的无光泽配方

[0129]

原料名称	重量 (g)	涂料特性	
研磨:		颜料的体积含量	71
水	10.00	体积固含量	32.0
分散剂 (TAMOL 731A (25%))	0.44	测量的膜性能:	
KTPP (100.0%)	0.09	着色力	48.3
表面活性剂 (TRITON CF-10)	0.10	擦洗 (1st cut)	46
消泡剂 (COLLOID 643)	0.15	擦洗 (1st line)	59
丙二醇	0.87		
氨水 (28%)	0.15		
流变改性剂 (ACRYSOL TT-935)	0.63		
二氧化钛 (TI-PURE R-902)	6.46		
粘土 (ASP-400)	6.66		
CELITE 281	1.31		
雪片状碳酸钙	7.57		
灯黑 (COLORTREND 8807)	0.52		
排出:			
水	5.02		
Res 661	7.99		
TEXANOL	0.40		
流变改性剂 (ACRYSOL TT-935)	0.17		
实施例 4 的分散液	3.50		
水	5.03		

[0130] 本发明实施例 4 的聚合物水分散液配制成着色力可接受的涂料。