



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 112469741 A

(43) 申请公布日 2021.03.09

(21) 申请号 201980045087.5

(22) 申请日 2019.07.04

(30) 优先权数据

18182011.9 2018.07.05 EP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2021.01.04

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2019/068005 2019.07.04

(87) PCT国际申请的公布数据

W02020/007985 EN 2020.01.09

(71) 申请人 巴斯夫欧洲公司

地址 德国莱茵河畔路德维希港

申请人 巴斯克大学

(72) 发明人 M·班迪拉 R·巴尔克

B·罗梅杰 M·J·巴兰迪亚兰

(74) 专利代理机构 北京北翔知识产权代理有限公司 11285

代理人 苏萌 李慧

(51) Int.Cl.

C08F 2/22 (2006.01)

C09D 151/00 (2006.01)

C08F 265/06 (2006.01)

C08L 51/00 (2006.01)

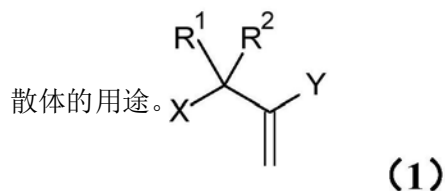
权利要求书3页 说明书27页

(54) 发明名称

制备水性聚合物分散体的方法

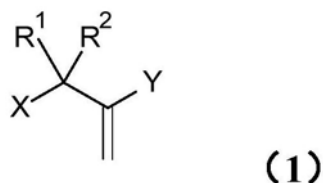
(57) 摘要

本发明涉及一种制备聚合的烯键式不饱和单体的水性聚合物分散体的方法,其中该方法包括第一聚合步骤——第一单体组合物M.a的水性自由基乳液聚合和随后的其他聚合步骤——第二单体组合物M.b的水性自由基乳液聚合,其中单体M包括至少一种选自式(1)的化合物的单体M0,其中X为Cl、Br或OS(O)₂R³,Y为H、Cl、Br、OS(O)₂R⁴、C₁-C₁₀烷基或C(=O)OR⁵,R¹为H或C₁-C₁₀烷基,R²为H或C₁-C₁₀烷基,R³为C₁-C₁₀烷基,R⁴为C₁-C₁₀烷基,R⁵为C₁-C₂₀烷基。本发明还涉及由这样的方法可获得的水性聚合物分散体以及这样的分



1. 一种制备聚合的烯键式不饱和单体M的水性聚合物分散体的方法,其中所述单体M包括

a) 至少一种单体M0,所述单体M0选自式1的化合物,



其中

X为Cl、Br或OS(O)₂R³,

Y为H、C₁-C₁₀烷基、Cl、Br、OS(O)₂R⁴或C(=O)OR⁵,

R¹为H或C₁-C₁₀烷基,

R²为H或C₁-C₁₀烷基,

R³为C₁-C₁₀烷基,

R⁴为C₁-C₁₀烷基,和

R⁵为C₁-C₂₀烷基;

b) 至少一种单体M1,所述单体M1选自在25℃和1bar下在去离子水中的溶解度为至多60g/L,且不同于单体M0的非离子单烯键式不饱和单体,

c) 至少一种单体M2,所述单体M2选自具有羧酸基团的烯键式不饱和单体,

d) 任选地一种或多种烯键式不饱和单体M3,所述单体M3不同于单体M0、M1和M2,

其中所述方法包括

i) 第一聚合步骤,所述第一聚合步骤为第一单体组合物M.a的水性自由基乳液聚合,所述第一单体组合物M.a包括

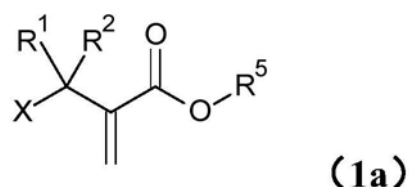
基于所述单体组合物M.a的总重量计,至少0.1重量%的至少一种单体M0,

基于所述单体组合物M.a的总重量计,至少1重量%的至少一种单体M2,

ii) 通过加入碱,将来自步骤i)的聚合物的单体M2的羧酸基团的至少50%中和,并且随后

iii) 至少一个其他聚合步骤,所述其他聚合步骤为第二单体组合物M.b在步骤ii)的聚合物的存在下的水性自由基乳液聚合。

2. 根据权利要求1所述的方法,其中所述单体M0选自式1a的化合物



其中X、R¹、R²和R⁵如式1定义。

3. 根据权利要求2所述的方法,其中

R²为H,

R³为H或甲基,

R⁵为C₁-C₁₀烷基,

X为Cl、Br。

4. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中所述单体组合M.a包括

- a) 基于单体组合M.a的总重量计,0.1至10重量%的至少一种单体M0,
- b) 基于单体组合M.a的总重量计,70至98.9重量%的至少一种单体M1,
- c) 基于单体组合M.a的总重量计,1至20重量%的至少一种单体M2,
- d) 基于单体组合M.a的总重量计,0至20重量%的至少一种单体M3。

5. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中所述单体组合M.a包括

-基于单体组合M.a的总重量计,0.5至9重量%、优选1至8重量%的至少一种单体M0,
和/或

-基于单体组合M.a的总重量计,3至19重量%,优选5至18重量%的至少一种单体M2。

6. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,

其中所述单体组合M.b包括

- a) 基于单体组合M.b的总重量计,90至100重量%的至少一种单体M1,
- b) 基于单体组合M.b的总重量计,0至2重量%的至少一种单体M2,
- c) 基于单体组合M.b的总重量计,0至10重量%的至少一种单体M3。

7. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中所述单体组合M.b由一种或多种单体M1组成,或者由单体M1和单体M3的混合物组成。

8. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中所述单体M1选自丙烯酸C₁-C₂₀烷基酯、丙烯酸的C₂₀环烷基酯、甲基丙烯酸的C₁-C₂₀烷基酯、甲基丙烯酸的C₅-C₂₀环烷基酯和单乙烯基芳族单体,及其混合物。

9. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中所述单体M2选自具有3至6个碳原子的单烯键式不饱和单羧酸、具有4至6个碳原子的单烯键式不饱和二羧酸及其混合物。

10. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中所述单体M3选自

- 具有3至6个碳原子的单烯键式不饱和单羧酸的伯酰胺(单体M3.1),
 - 具有3至6个碳原子的单烯键式不饱和单羧酸的N-C₁-C₁₀烷基酰胺(单体M3.2),
 - 携带脲基和/或酮基的单烯键式不饱和单体(单体M3.3),
 - 具有3至6个碳原子的单烯键式不饱和单羧酸的羟烷基酯(单体M3.4),
 - 携带至少一个单-、二-和/或三-C₁-C₄烷氧基硅烷基团的单烯键式不饱和单体(单体M3.5),
 - 多烯键式不饱和单体(单体M3.6),
 - 具有至少一个酸性基团和/或其盐的单烯键式不饱和单体(单体M3.7),条件是其不同于单体M2,
 - 携带至少一个环氧基,优选缩水甘油基的单烯键式不饱和单体(单体M3.8),
- 及其混合物。

11. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中用于步骤ii)中的所述碱为挥发性碱。

12. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中所述碱选自

- 氨,
- 伯胺、仲胺和叔胺,

如,乙基胺、丙基胺、单异丙基胺、单丁基胺、己基胺、乙醇胺、二甲基胺、二乙基胺、二正丙基胺、三丁基胺、三乙醇胺、二甲氧基乙基胺、2-乙氧基乙基胺、3-乙氧基丙基胺、二甲基乙醇胺、二异丙醇胺、吗啉、亚乙基二胺、2-二乙基氨基乙基胺、2,3-二氨基丙烷、1,2-亚丙基二胺、二甲基氨基丙基胺、新戊烷二胺、六亚甲基二胺、4,9-二氧杂十二烷-1,12-二胺,及其混合物,其中所述碱优选是氨。

13. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中在步骤ii)中,所述碱的加入量应使pH在5至10范围内,并且优选在6至9范围内。

14. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中所述单体M包括

-基于单体M的总量计,5至95重量%,优选5至50重量%的单体组合物M.a,和

-基于单体M的总量计,5至95重量%,优选50至95重量%的单体组合物M.b。

15. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中乳化剂E存在于所述第一聚合步骤和/或所述第二聚合步骤。

16. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中由步骤i)的聚合获得的聚合物的重均分子量 M_w 在1000至50000g/mol范围内。

17. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中所述第一聚合步骤i)是在链转移剂的存在下进行的,所述链转移剂不具有任何烯键式不饱和双键。

18. 由权利要求1至17中任一项所述的方法可获得的水性聚合物分散体。

19. 根据权利要求18所述的水性聚合物分散体,其中所述水性聚合物分散体中包含的聚合物颗粒具有由单体组合物M.a形成的聚合物相A和由单体组合物M.b形成的聚合物相B,其中所述聚合物相A具有玻璃化转变温度 $T_g(A)$,而所述聚合物相B具有玻璃化转变温度 $T_g(B)$,其中差值 $T_g(A) - T_g(B)$ 为至少10K,其中 $T_g(A)$ 和 $T_g(B)$ 是由福克斯方程确定的理论玻璃化转变温度。

20. 根据权利要求19所述的水性聚合物分散体,

-其中所述玻璃化转变温度 $T_g(A)$ 在0至150℃范围内,优选在25至150℃范围内,更优选在50至150℃范围内,和/或

-其中所述玻璃化转变温度 $T_g(B)$ 在-50至120℃范围内,优选-30至80℃范围内。

21. 根据权利要求18至20中任一项所述的水性聚合物分散体,其中这些聚合物颗粒的颗粒尺寸分布具有在20至300nm范围内的最大值。

22. 根据权利要求18至21中任一项所述的水性聚合物分散体,其中所述水性聚合物分散体具有35至55%的固体含量。

23. 根据权利要求18至22中任一项所述的水性聚合物分散体作为粘结剂或共粘结剂、特别是在水基涂料组合物中作为粘结剂或共粘结剂的用途。

24. 一种水基涂料组合物,其包含根据权利要求18至22中任一项所述的水性聚合物分散体,

-所述水基涂料组合物优选还至少包含颜料,和/或

-所述水基涂料组合物优选还至少包含填料。

25. 一种制备表面上的涂层的方法,包括

(a) 将根据权利要求24所述的组合物施用于所述表面,和

(b) 使所述组合物干燥以制备涂层。

制备水性聚合物分散体的方法

[0001] 本发明涉及一种制备聚合的烯键式不饱和单体的水性聚合物分散体的方法,其中该方法包括第一聚合步骤——第一单体组合物M.a的水性自由基乳液聚合,和随后的其他聚合步骤——第二单体组合物M.b的水性自由基乳液聚合。本发明还涉及通过这样的方法可获得的水性聚合物分散体,以及这种分散体的用途。

[0002] 发明背景

[0003] 聚合物分散体是普遍已知的,特别是作为粘结剂或粘结剂组分(也称为共粘结剂)。作为粘结剂,特别是涂料中的粘结剂,对这种涂料的重要要求之一是它们具备极好的硬度,并因此呈现良好的耐划伤性和抗粘连性。此外,为了使成膜剂的需要量最小化,低的成膜温度(即,在0至40℃范围内使粘结剂成膜)是相当理想的。另一需求是分散体中所含颗粒的细度高,以便使比表面积和随之而来的粘接能力最大化。

[0004] 主要来说,兼有玻璃化转变温度相对低的第一聚合物相和玻璃化转变温度相对高的第二聚合物相的两阶段水性聚合物分散体可改善成膜性能,因为玻璃化转变温度低的聚合物相服务于良好的成膜性能,而玻璃化转变温度高的聚合物相改善涂料的机械性能,如抗粘连性、聚合物膜的硬度和耐划伤性。然而,这些聚合物分散体的性能经常不令人满意。尤其是,同时实现成膜温度低和机械性能好,而不使用挥发性有机成膜剂,仍旧是富有挑战性的。这些聚合物分散体通常是由所谓两步骤或两阶段水性乳液聚合来制备的,其中两聚合物相在随后的乳液聚合步骤中制备。

[0005] 用于获得兼具良好机械性能和低成膜温度的改进的聚合物分散体的改进的方法包括两步骤乳液聚合。第一聚合步骤中,制备酸性低分子量聚合物,该酸性低分子量聚合物在进行第二聚合步骤之前通过加入碱而被中和,在该第二聚合步骤中,在第一聚合步骤中所获得的经中和的聚合物的存在下,将疏水性单体聚合。这样的方法记载在例如WO 95/04767、WO 95/29963和WO 2012/084973中。

[0006] WO 2016/042116记载了由两步骤乳液聚合制备的聚合物分散体,其中,在第一步中,通过自由基聚合,由包括至少一种单体和至少一种阴离子可共聚乳化剂的第一单体组合物制备聚合物A,然后用碱中和聚合物A,并且其中在第二步中,在经中和的聚合物A的存在下,通过自由基聚合,由包括至少一种单体和至少一种阴离子可共聚乳化剂的第二单体组合物制备聚合物B。

[0007] 人们认为,在上述方法中,第一聚合步骤的聚合物充当保护胶体,因为其被第一聚合步骤后加入的碱溶解。此外,由于第一阶段的聚合物中存在的羧基,其是水塑性的(hydroplasticizable),即,其在碱性条件下软化,这对于成膜是有利的,因为水塑性(hydroplasticization)使聚合物具有更高的玻璃化转变温度,并且因此,可改进机械性能而不损害成膜性能。

[0008] 水塑性已经例如由Lohmeijer等人在Journal of Coatings Technology and Research 2012,9(4):399-409(DOI 10.1007/s11998-012-9396-8)和由Tsavalas等人在Langmuir 2010,26(10):6960-6966以及Langmuir 2010,26(12):9408-9415中进行了记载。然而,当被用作漆(paint)和/或涂料(coating)中的组分,尤其是作为粘结剂或共粘结剂

时,第一聚合物的亲水性可能造成不利的效果。在将涂料暴露于水时,聚合物可能会从涂料浸出,从而导致涂料机械性能的严重损失。此外,聚合物的浸出可能导致本应避免的环境问题。

[0009] WO 2012/140042记载了制备水性聚合物分散体的方法,其包括第一聚合步骤和第二聚合步骤;在第一聚合步骤中,包括羧酸官能单体、表面活性剂和水溶性无机盐的第一单体混合物的水性乳液在链转移剂的存在下进行乳液聚合,以形成低分子量的水塑性第一阶段聚合物的分散体,该第一阶段聚合物具有10至125℃的玻璃化转变温度;在第二聚合步骤中,将第二单体混合物加入第一步骤中获得的聚合物分散体中,并使该第二单体混合物进行乳液聚合,以在第一颗粒分散体中形成第二阶段聚合物,以形成多相聚合物颗粒的水性聚合物分散体,其中,在第二单体混合物中,羧酸官能单体的存在量应使所得聚合物的酸值小于23KOH/g。浸出性能仍不令人满意。

[0010] Li An等人,Colloid Polymer Science 290:719:729,2012记载了苯乙烯在不可逆加成断裂链转移剂(如2,3-二氯丙烯、 α -对苯磺酰甲基丙烯酸乙酯或丁基(2-苯基丙烯-3-基)硫烷)的存在下进行乳液聚合。

[0011] Stefan Bon等人,Macromolecules 33:5819-5824,2000记载了一种聚合物乳胶的制备方法,其通过以下方式制备:甲基丙烯酸甲酯在作为链转移剂的2-(溴甲基)丙烯酸甲酯的存在下进行乳液聚合,得到官能化的大分子单体,并随后使苯乙烯在由此得到的聚甲基丙烯酸甲酯乳胶中进行聚合。

[0012] US 2002/0064652和US 2004/0167269记载了一种制备水性聚合物分散体的方法,其包括烯键式不饱和单体在大分子单体的存在下进行水性乳液聚合。大分子单体必须以单独的步骤在链转移剂的存在下来制备——在酸性单体的情况下,通过溶液聚合来制备,或者在非极性单体的情况下,通过乳液聚合来制备。该方法需要额外的工作量,因为大分子单体需要以单独的步骤制备。涂料中聚合物分散体的应用性能不令人满意。

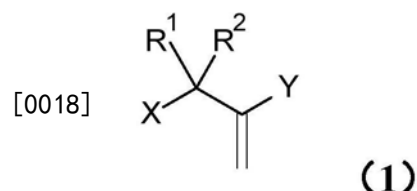
[0013] 发明概述

[0014] 本发明的目的是提供水性聚合物分散体,其不具有上述浸出缺点。此外,聚合物分散体应当具有低成膜温度并提供良好的涂覆性能,如抗粘连性好、聚合物膜硬度高和耐划伤性好。此外,以简单的方式制备聚合物分散体应该是可能的。

[0015] 出人意料地发现,这些目的可以通过如本文所述的方法实现。

[0016] 因此,本发明的第一方面涉及制备聚合的烯键式不饱和单体M的水性聚合物分散体的方法,其中该单体M包括

[0017] a) 至少一种单体M0,其选自式1的化合物,



[0019] 其中

[0020] X为Cl、Br或OS(O)₂R³,其中X为优选Cl或Br,

[0021] Y为H、Cl、Br、OS(O)₂R⁴、C₁-C₁₀烷基或C(=O)OR⁵,其中Y优选为Cl、Br和C(=O)OR⁵,

[0022] R¹为H或C₁-C₁₀烷基,特别是H或C₁-C₄烷基,

- [0023] R^2 为H或 C_1-C_{10} 烷基,特别是H或 C_1-C_4 烷基,
- [0024] R^3 为 C_1-C_{10} 烷基,特别是 C_1-C_4 烷基,
- [0025] R^4 为 C_1-C_{10} 烷基,特别是 C_1-C_4 烷基,和
- [0026] R^5 为 C_1-C_{20} 烷基,特别是 C_1-C_{10} 烷基;
- [0027] b) 至少一种单体M1,其选自在25℃和1bar下在去离子水中的溶解度为至多60g/L,且不同于单体M0的非离子单烯键式不饱和单体,
- [0028] c) 至少一种单体M2,其选自具有羧酸基团的烯键式不饱和单体,
- [0029] d) 任选地一种或多种烯键式不饱和单体M3,其不同于单体M0、M1和M2,
- [0030] 其中该方法包括
- [0031] i) 第一聚合步骤,其为第一单体组合物M.a的水性自由基乳液聚合,第一单体组合物M.a包括
- [0032] 基于单体组合物M.a的总重量计,至少0.1重量%的至少一种单体M0,
- [0033] 基于单体组合物M.a的总重量计,至少1重量%的至少一种单体M2,
- [0034] ii) 通过加入碱,将至少50%的来自步骤i)的聚合物的单体M2的羧基中和,并且随后
- [0035] iii) 至少一个其他聚合步骤,其为第二单体组合物M.b在步骤ii)的聚合物存在下的水性自由基乳液聚合。
- [0036] 由该方法获得的水性聚合物分散体是新的,并且在被用作水基涂料(water-borne coating)组合物中的粘结剂时,具有有益性能。因此,本发明还涉及通过本文所述的方法可获得的水性聚合物分散体。
- [0037] 步骤i)和/或步骤ii)中获得的聚合物的至少一部分与步骤iii)中获得的聚合物共价键合。接枝程度主要取决于第一聚合步骤中所使用的单体M0的量。由于共价键合,保护胶体因此被阻碍而免于被洗掉。类似地,由步骤iii)所获得的聚合物不能从步骤i)的聚合物被溶解掉。
- [0038] 由本发明的方法可获得的水性聚合物分散体展示了优越的性能。特别是,它们具有低成膜温度并且在被用作涂料组合物(特别是水基涂料)中的粘结剂时提供有利的机械性能,如抗粘连性、聚合物膜的硬度和耐划伤性。同时,由此获得的涂料在与水(尤其是具有碱性pH值,如碱水溶液或氨水溶液)接触时,确实显示出降低的浸出行为。因此,它们作为水性涂料组合物的粘结剂是特别有用的。
- [0039] 发明详述
- [0040] 此处及说明书全文中,前缀 C_n-C_m 在与化合物或分子部分一起使用时,各自指分子部分或化合物可以具有的可能的碳原子的数量范围。术语“ C_1-C_n 烷基”命名了一组具有1至n个碳原子的线性或支化的饱和烃基团。举例来说,术语 C_1-C_{20} 烷基命名了一组具有1至20的碳原子的线性或支化的饱和烃基团,而术语 C_1-C_4 烷基命名了一组具有1至4个碳原子的线性或支化的饱和烃基团。烷基的实例包括但不限于甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、2-丁基、2-甲基丙基(异丙基)、1,1-二甲基乙基(叔丁基)、戊基、1-甲基丁基、2-甲基丁基、3-甲基丁基、2,2-二甲基丙基、1-乙基丙基、己基、1,1-二甲基丙基、1,2-二甲基丙基、1-甲基戊基、2-甲基戊基、3-甲基戊基、4-甲基戊基、1,1-二甲基丁基、1,2-二甲基丁基、1,3-二甲基丁基、2,2-二甲基丁基、2,3-二甲基丁基、3,3-二甲基丁基、1-乙基丁基、2-乙基丁基、1,1,

2-三甲基丙基、1,2,2-三甲基丙基、1-乙基-1-甲基丙基、1-乙基-2-甲基丙基、庚基、辛基、2-乙基己基、壬基、癸基、十一烷基、十二烷基、十三烷基、十四烷基、十五烷基、十六烷基、十七烷基、十八烷基、十九烷基、二十烷基、二十一烷基、二十二烷基及其异构体。 C_1 - C_4 烷基的实例是例如甲基、乙基、丙基、1-甲基乙基、丁基、1-甲基丙基、2-甲基丙基或1,1-二甲基乙基。

[0041] 术语“聚合条件”通常被理解为意为那些温度和压力——在该温度和压力下自由基引发的水性乳液聚合以足够的聚合速率进行。它们部分取决于所使用的自由基引发剂。有利地,选择自由基引发剂的种类和用量、聚合温度和聚合压力以使总是存在足够量的引发自由基来引发或维持聚合反应。

[0042] 此处及说明书全文中,术语“pphm”(份/百份单体)被用作以重量%计的某一单体相对于单体总量的相对量的同义词。举例来说,x pphm单体M2意为,基于单体M的总量计,x重量%的单体M2。在阶段或步骤各自的上下文中,pphm值可指具体单体相对于所述阶段或步骤中聚合的单体的总量的相对量或水平。举例而言,阶段A中的x pphm单体M2意为所述阶段A中的所述单体M2的相对量或水平是x重量%,基于在所述阶段A中聚合的单体的总量计。

[0043] 此处及说明书全文中,术语“(甲基)丙烯酰基”既包括丙烯酰基又包括甲基丙烯酰基。因此,术语“(甲基)丙烯酸酯”包括丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯,而术语“(甲基)丙烯酰胺”包括丙烯酰胺和甲基丙烯酰胺。

[0044] 此处及说明书全文中,术语“装饰涂料组合物”被理解为意为用于表面装饰目的的涂料组合物,如漆或透明涂料组合物。漆——与透明涂料相比——包含至少一种选自颜料和填料的颗粒材料。

[0045] 术语“水基”在组合物语境中意为包括足以实现流动性的量的水作为连续相的液体水性组合物。

[0046] 术语“重量%(wt.-%)”和“重量%(%by weight)”同义使用。

[0047] 如非另有说明,水性聚合物分散体中的聚合物颗粒的尺寸以及聚合物颗粒的颗粒尺寸分布通过准弹性光散射(quasielastic light scattering,QELS)(也称为动态光散射(dynamic light scattering,DLS))来测定。ISO 13321:1996标准记载了测量方法。可以使用高性能粒度仪(High-Performance Particle Sizer,HPPS)来进行测定。为此目的,将水性聚合物乳胶样品稀释,并分析稀释物。在DLS语境中,取决于颗粒尺寸,水性稀释物可具有范围在0.001至0.5重量%的聚合物浓度。对大多数场合,适当的浓度将是0.01重量%。然而,更高或更低的浓度可被用于实现最佳的信号/噪声比。通过将聚合物乳胶加入水或表面活性剂的水溶液(以避免絮凝)来得到稀释物。通常,通过使用非离子乳化剂(例如乙氧基化的C16/C18烷醇(乙氧基化度为18))的0.1重量%水溶液作为稀释剂,来进行稀释。测量配置:来自Malvern的HPPS,自动化,具有连续流式吸收池和Gilson自动进样器。参数:测量温度20.0℃;测量时间120秒(6个循环,每循环20s);散射角173°;波长激光633nm(HeNe);介质折射率1.332(水性);粘度0.9546mPa·s。测量得到二阶积累量分析的平均值(拟合平均),即,Z平均。“拟合平均”是平均强度加权水力颗粒直径,以nm计。

[0048] 如非另有说明,本文所述的玻璃化转变温度是理论玻璃化温度,分别由用于制备相应聚合物相的单体计算得到。然而,也可通过使用测量玻璃化转变温度的已知方法(如,差示扫描量热法(DSC)或机械方法)来测量聚合物颗粒的聚合物相的实际玻璃化转变温度。

通常,理论玻璃化转变温度和实际玻璃化转变温度是相似的,并且彼此偏离不超过5K。

[0049] 理论玻璃化转变温度通常通过福克斯方程(Fox equation)由单体组成计算:

[0050] $1/T_g = x_1/T_{g1} + x_2/T_{g2} + \dots x_n/T_{gn}$

[0051] 在该方程中, x_1 、 x_2 、... x_n 是单体1、2、... n 的质量分数,而 T_{g1} 、 T_{g2} 、... T_{gn} 是以开尔文(Kelvin)计的每次仅由单体1、2、... n 中的一种合成的均聚物的玻璃化转变温度。福克斯方程由T.G.Fox在Bull.Am.Phys.Soc.1956,1,第123页以及在Ullmann's **Encyclopädie** der technischen Chemie[Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry],vol.19,p.18,第4版,Verlag Chemie,Weinheim,1980中有记载。大多数单体的均聚物的 T_g 值是已知的,并且列在例如Ullmann's **Encyclopädie** der technischen Chemie[Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry],第5版,vol.A21,p.169,Verlag Chemie,Weinheim,1992中。均聚物的玻璃化转变温度的其他来源是例如J.Brandrup,E.H.Immergut,Polymer Handbook,1st Ed.,J.Wiley,New York 1966,第2版J.Wiley,New York 1975和第3版J.Wiley,New York 1989。

[0052] 聚合物相(例如相A)的(理论)玻璃化转变温度可通过选择适当单体 M_1 、 M_2 ... M_n 及其在单体组合物中的质量分数 x_1 、 x_2 、... x_n 进行调整,以便分别实现所需玻璃化转变温度 T_g ,例如 $T_g(A)$ 。选择适当量的单体 M_1 、 M_2 ... M_n 来获得具有所需玻璃化转变温度的共聚物和/或共聚物相,对于本领域技术人员是常识。

[0053] 实际玻璃化转变温度通常通过差示扫描量热法(DSC)按照ISO11357-2:2013,优选按照ISO 16805:2003的试样制备方法,以实验方式测定。通常,按照本文所述的福克斯(Fox)计算的理论玻璃化温度和本文所述的实验测定的玻璃化转变温度是相似的或者甚至是相同的,并且彼此偏离不超过5K,特别是它们偏离不超过2K。

[0054] 单体M0特别是选自上文所述的式1的化合物,其中X、Y、 R^1 和 R^2 ——单独或优选一起——具有以下含义中的一种:

[0055] X为Cl或Br,尤其是Br;

[0056] Y选自Cl、Br和C(=O)OR⁵,其中R⁵如上文定义,并且特别是C₁-C₁₀烷基,优选C₁-C₄烷基,且尤其是甲基、乙基、正丙基或正丁基;

[0057] R^1 和 R^2 彼此独立地是H或C₁-C₄烷基。特别是, R^1 是H,且 R^2 是H或C₁-C₄烷基,优选H或CH₃或C₂H₅。尤其是, R^2 和 R^3 均为H。

[0058] 在式1的上下文中,即,在OS(O)₂R³和OS(O)₂R⁴的上下文中, R^3 和 R^4 彼此独立地优选是C₁-C₄烷基,尤其是甲基或乙基。

[0059] 在式1的上下文中,即,在C(=O)OR⁵的上下文中,R⁵特别是C₁-C₁₀烷基,优选C₁-C₄烷基,并且尤其是甲基、乙基、正丙基或正丁基。

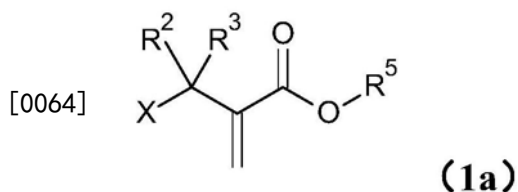
[0060] 在第一组优选的实施方案中,单体M0选自式1的化合物,其中Y是Br。在该组具体实施方案中,X、 R^1 和 R^2 ——单独或一起——优选具有以下含义中的一种:

[0061] X是Cl或Br,尤其是Br;

[0062] R^1 和 R^2 彼此独立地是H或C₁-C₄烷基。特别是, R^1 为H,且 R^2 为H或C₁-C₄烷基,优选H或CH₃或C₂H₅。尤其, R^2 和 R^3 均为H。

[0063] 在第二组特别优选的实施方案中,单体M0选自式1的化合物,其中Y为C(=O)OR⁵。

这些化合物可由下式1a来描述,其中X



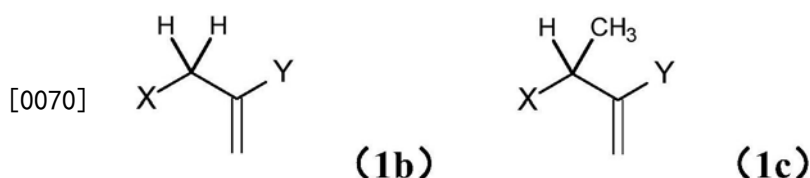
[0065] 在该组具体的实施方案中,X、R¹、R²和R⁵——单独或优选一起——具有以下含义中的一种:

[0066] X为Cl、Br或OS(O)₂R³,其中R³特别是C₁-C₄烷基,并且其中X尤其是Br;

[0067] R¹和R²彼此独立地是H或C₁-C₄烷基。特别是,R¹为H,且R²为H或C₁-C₄烷基,优选H或CH₃或C₂H₅。尤其是,R²和R³均为H;

[0068] R⁵特别是C₁-C₁₀烷基,优选C₁-C₄烷基,且尤其是甲基、乙基、正丙基或正丁基,即,Y为C(=O)O-CH₃、C(=O)O-C₂H₅、C(=O)O-C₃H₇或C(=O)O-C₄H₉。

[0069] 特别优选式1的化合物为式1b和1c的化合物,



[0071] 其中X和Y如本文定义。

[0072] 在另一组优选的实施方案中,单体M0选自式1b和1c的化合物,其中Y为Br。在该组具体的实施方案中,X优选为Cl或Br,尤其是Br。

[0073] 在再一组特别优选的实施方案中,单体M0选自式1b和1c的化合物,其中Y为C(=O)OR⁵。在该组具体的实施方案中,X和R⁵——单独或优选一起——具有以下含义中的一种:

[0074] X为Cl、Br或OS(O)₂R³,其中R³如上文定义,并且特别是C₁-C₄烷基,并且其中X特别是Cl或Br,并且尤其是Br;

[0075] R⁵特别是C₁-C₁₀烷基,优选C₁-C₄烷基,并且尤其是甲基、乙基、正丙基或正丁基,即,Y为C(=O)O-CH₃、C(=O)O-C₂H₅、C(=O)O-C₃H₇或C(=O)O-C₄H₉。

[0076] 单体M0的优选实例是式1a和1b的那些化合物,其中

[0077] -Y为Br,且X为Br,或

[0078] -Y为Br,且X为Cl,或

[0079] -Y为C(=O)O-CH₃,且X为Br,或

[0080] -Y为C(=O)O-C₂H₅,且X为Br,或

[0081] -Y为C(=O)O-C₂H₅,且X为OS(O)₂R³,其中R³为C₁-C₄烷基。

[0082] 单体M1的实例包括,但不限于

[0083] -具有3至6个碳原子的单烯键式不饱和单羧酸的C₁-C₂₀烷基酯和C₅-C₂₀环烷基酯,如

[0084] -丙烯酸的C₁-C₂₀烷基酯,如丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸正丙酯、丙烯酸异丙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸2-丁基酯、丙烯酸异丁酯、丙烯酸叔丁酯、丙烯酸正戊酯、丙烯酸正己酯、丙烯酸正辛酯、丙烯酸2-乙基己基酯、丙烯酸正癸酯、丙烯酸2-丙基庚基酯、丙烯酸月桂酯、丙烯酸C₁₂/C₁₄烷基酯和丙烯酸硬脂基酯,

[0085] -丙烯酸的C₅-C₂₀环烷基酯,如丙烯酸环己酯、丙烯酸降冰片基酯和异冰片基丙烯酸酯。

[0086] -甲基丙烯酸的C₁-C₂₀烷基酯,如甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸正丙酯、甲基丙烯酸异丙酯、甲基丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸2-丁酯、甲基丙烯酸异丁酯、甲基丙烯酸叔丁酯、甲基丙烯酸正戊酯、甲基丙烯酸正己酯、甲基丙烯酸正辛酯、甲基丙烯酸2-乙基己基酯、甲基丙烯酸正癸酯、甲基丙烯酸2-丙基庚基酯、甲基丙烯酸月桂酯、甲基丙烯酸C₁₂/C₁₄烷基酯和甲基丙烯酸硬脂基酯,

[0087] -甲基丙烯酸的C₅-C₂₀环烷基酯,如甲基丙烯酸环己酯、甲基丙烯酸降冰片基酯和甲基丙烯酸异冰片基酯,

[0088] -具有4至6个碳原子的单烯键式不饱和二羧酸的二C₁-C₂₀烷基酯,如衣康酸的二C₁-C₂₀烷基酯、柠康酸的二C₁-C₂₀烷基酯、马来酸的二C₁-C₂₀烷基酯和富马酸的二C₁-C₂₀烷基酯,

[0089] -C₁-C₂₀链烷酸的乙烯基酯,

[0090] -乙烯基芳族单体,也称为单乙烯基芳族单体,如单乙烯基取代的芳族烃,如苯乙烯、2-甲基苯乙烯、4-甲基苯乙烯、2-正丁基苯乙烯、4-正丁基苯乙烯、4-正癸基苯乙烯和 α -甲基苯乙烯,

[0091] -C₂-C₆单链烯烃和丁二烯。

[0092] 优选的单体M1选自具有3至6个碳原子的单烯键式不饱和单羧酸的C₁-C₂₀烷基酯、具有3至6个碳原子的单烯键式不饱和单羧酸的C₅-C₂₀环烷基酯和乙烯基芳族化合物。甚至更优选的单体M1选自具有3至6个碳原子的单烯键式不饱和单羧酸的C₁-C₂₀烷基酯和单乙烯基芳族化合物。

[0093] 特别是,单体M1选自丙烯酸的C₁-C₂₀烷基酯、丙烯酸的C₅-C₂₀环烷基酯、甲基丙烯酸的C₁-C₂₀烷基酯、甲基丙烯酸的C₅-C₂₀环烷基酯和单乙烯基芳族单体。更特别是,单体M1选自丙烯酸的C₁-C₂₀烷基酯、甲基丙烯酸的C₁-C₂₀烷基酯和单乙烯基芳族单体。

[0094] 合适的丙烯酸的C₁-C₂₀烷基酯包括但不限于丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸正丙酯、丙烯酸异丙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸仲丁酯、丙烯酸异丁酯、丙烯酸叔丁酯、丙烯酸正戊酯、丙烯酸正己酯、丙烯酸正辛酯、丙烯酸2-乙基己基酯、丙烯酸正癸酯、丙烯酸2-丙基庚基酯、丙烯酸月桂酯、丙烯酸C₁₂/C₁₄烷基酯和丙烯酸硬脂基酯。

[0095] 合适的甲基丙烯酸的C₁-C₂₀烷基酯包括但不限于

[0096] -甲基丙烯酸的C₁-C₄烷基酯,如甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸正丙酯、甲基丙烯酸异丙酯、甲基丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸仲丁酯、甲基丙烯酸异丁酯和甲基丙烯酸叔丁酯;和

[0097] -甲基丙烯酸的C₅-C₂₀烷基酯,如甲基丙烯酸正戊酯、甲基丙烯酸正己酯、甲基丙烯酸正辛酯、甲基丙烯酸2-乙基己基酯、甲基丙烯酸正癸酯、甲基丙烯酸2-丙基庚基酯、甲基丙烯酸月桂酯、甲基丙烯酸C₁₂/C₁₄烷基酯和甲基丙烯酸硬脂基酯;

[0098] 及其混合物。

[0099] 合适的乙烯基芳族单体包括但不限于单乙烯基取代的芳族烃,如苯乙烯、2-甲基苯乙烯、4-甲基苯乙烯、2-正丁基苯乙烯、4-正丁基苯乙烯、4-正癸基苯乙烯和 α -甲基苯乙烯,特别优选苯乙烯。

[0100] 特别是,单体M1选自

[0101] -丙烯酸C₁-C₁₀烷基酯,特别是丙烯酸乙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸仲丁酯、丙烯酸异丁酯、丙烯酸叔丁酯、丙烯酸正己酯、丙烯酸正辛酯、丙烯酸2-乙基己基酯、丙烯酸2-丙基庚基酯及其混合物,如丙烯酸正丁酯与丙烯酸2-乙基己基酯的混合物,或丙烯酸正丁酯与丙烯酸乙酯的混合物,或丙烯酸乙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸叔丁酯和丙烯酸2-乙基己基酯的混合物;

[0102] -甲基丙烯酸的C₁-C₄烷基酯,如甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸叔丁酯,特别是甲基丙烯酸甲酯;

[0103] -乙烯基芳族单体,特别是单乙烯基取代的芳族烃,尤其是苯乙烯。

[0104] 单体M2选自具有至少一个式-COOH的羧基(也称为羧酸基团)的单烯键式不饱和单体,即,单体M2携带一个烯式双键(特别是亚乙烯基(H₂C=C<)或乙烯基(H₂C=CH-))和至少一个羧基(例如1或2个羧基,特别是一个羧基)。优选地,单体M2选自具有3至6个碳原子的单烯键式不饱和单羧酸和具有4至6个碳原子的单烯键式不饱和二羧酸。

[0105] 优选的单体M2包括但不限于

[0106] -具有3至6个碳原子的单烯键式不饱和单羧酸,如丙烯酸、甲基丙烯酸、巴豆酸、2-乙基丙烯酸、2-丙基丙烯酸、2-丙烯酰氧基乙酸和2-甲基丙烯酰氧基乙酸;

[0107] -具有4至6个碳原子的单烯键式不饱和二羧酸,如衣康酸和富马酸。

[0108] 特别是,单体M2选自具有3至6个碳原子的单烯键式不饱和单羧酸,特别是选自丙烯酸、甲基丙烯酸和丙烯酸与甲基丙烯酸的混合物。在该组具体的实施方案中,单体M2包括甲基丙烯酸。尤其是,单体M2为甲基丙烯酸或丙烯酸与甲基丙烯酸的混合物。

[0109] 单体M3——其不同于单体M0、M1和M2——优选选自

[0110] -具有3至8个碳原子的单烯键式不饱和单羧酸的伯酰胺(单体M3.1),如丙烯酰胺和甲基丙烯酰胺;

[0111] -具有3至6个碳原子的单烯键式不饱和单羧酸的N-C₁-C₁₀烷基酰胺(单体M3.2),如丙烯酸或甲基丙烯酸的N-C₁-C₁₀烷基酰胺,如N-甲基丙烯酰胺、N-乙基丙烯酰胺、N-丙基丙烯酰胺、N-异丙基丙烯酰胺、N-丁基丙烯酰胺、N-甲基甲基丙烯酰胺、N-乙基甲基丙烯酰胺、N-丙基甲基丙烯酰胺、N-异丙基甲基丙烯酰胺和N-丁基甲基丙烯酰胺;

[0112] -携带脲基和/或酮基的单烯键式不饱和单体(单体M3.3),

[0113] -单烯键式不饱和C₃-C₆单羧酸的羟烷基酯(单体M3.4),

[0114] -携带至少一个单、二和/或三C₁-C₄烷氧基硅烷基团的单烯键式不饱和单体(单体M3.5),

[0115] -多烯键式不饱和单体(单体M3.6),

[0116] -具有至少一个选自SO₃H、PO₃H₂或OP₃H₂的酸性基团或其盐的单烯键式不饱和单体(单体M3.7),

[0117] -携带至少一个环氧基,特别是缩水甘油基的单烯键式不饱和单体(单体M3.8),和

[0118] 前述单体M3.1至M3.8的混合物。

[0119] 单体M3.3包括携带脲基的单烯键式不饱和单体,下文的单体M3.3a,如丙烯酸2-(2-氧-咪唑烷-1-基)乙基酯、甲基丙烯酸2-(2-氧-咪唑烷-1-基)乙基酯(也称为2-脲基(甲基)丙烯酸酯)、N-(2-丙烯酰氧基乙基)脲、N-(2-甲基丙烯酰氧基乙基)脲、N-(2-(2-氧-咪

唑烷-1-基)乙基)丙烯酸酰胺、N-(2-(2-氧-咪唑烷-1-基)乙基)甲基丙烯酸酰胺、1-烯丙基-2-氧代咪唑啉、N-乙烯基脒,和携带酮基的单体,下文的单体M3.3b,如丙烯酸乙酰乙酰氧基乙基酯、甲基丙烯酸乙酰乙酰氧基丙基酯、甲基丙烯酸乙酰乙酰氧基丁基酯、甲基丙烯酸2-(乙酰乙酰氧基)乙基酯、二丙酮丙烯酸酰胺(DAAM)和二丙酮甲基丙烯酸酰胺。

[0120] 单体M3.4优选选自丙烯酸的羟烷基酯和甲基丙烯酸的羟烷基酯,下文也称为(甲基)丙烯酸羟烷基酯,特别是选自丙烯酸的羟基-C₂-C₄烷基酯和甲基丙烯酸的羟基-C₂-C₄烷基酯,如丙烯酸2-羟基乙基酯、丙烯酸3-羟基丙基酯、丙烯酸4-羟基丁基酯、甲基丙烯酸2-羟基乙基酯、甲基丙烯酸3-羟基丙基酯和甲基丙烯酸4-羟基丁基酯。

[0121] 携带至少一个单、二和/或三C₁-C₄烷氧基硅烷基团的单体M3.5,如乙烯基二甲氧基甲基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、甲基丙烯酰氧基乙基三甲氧基硅烷、甲基丙烯酰氧基乙基三乙氧基硅烷,及其混合物。所述单体M3.5(如果有的话)的量通常不超过1pphm,且特别是在0.01至1pphm范围内。

[0122] 单体M3.6通常具有至少2个、例如2、3或4个非共轭烯键式不饱和双键。合适的单体M3.6的实例包括:

[0123] -单烯键式不饱和C₃-C₆单羧酸与饱和脂族或环脂族二醇的二酯,特别是丙烯酸或甲基丙烯酸的二酯,如乙二醇(1,2-乙二醇)、丙二醇(1,2-丙二醇)、1,2-丁二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、新戊二醇(2,2-二甲基-1,3-丙二醇)、1,6-己二醇和1,2-环己二醇的二丙烯酸酯和二甲基丙烯酸酯;

[0124] -单烯键式不饱和C₃-C₆单羧酸与单烯键式不饱和脂族或环脂族单羟基化合物的单酯,如乙烯基醇(乙烯醇)、烯丙基醇(2-丙烯-1-醇)、2-环己烯-1-醇或降冰片烯醇的丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯,如丙烯酸烯丙基酯和甲基丙烯酸烯丙基酯;和

[0125] -二乙烯基芳族化合物,如1,3-二乙烯基苯、1,4-二乙烯基苯。

[0126] 所述单体M3.6(如果有的话)的量通常不超过2pphm,并且特别是在0.01至2pphm的范围内。

[0127] 单体M3.7包括例如乙烯基磺酸、烯丙基磺酸、甲基烯丙基磺酸、2-丙烯酰氧基乙磺酸、2-丙烯酰氧基丙磺酸、2-丙烯酰氨基乙磺酸、2-丙烯酰氨基丙磺酸、2-丙烯酰氨基-2-甲基丙磺酸、乙烯基膦酸、烯丙基膦酸、甲基烯丙基膦酸、2-丙烯酰氧基乙烷膦酸、2-丙烯酰氧基丙烷膦酸、2-丙烯酰氨基乙烷膦酸、2-丙烯酰氨基丙烷膦酸、2-丙烯酰氨基-2-甲基丙烷膦酸,及其盐,特别是其钠盐、钾盐或铵盐。

[0128] 单体M3.8优选携带缩水甘油基。合适的单体M3.8特别是烯键式不饱和单羧酸与缩水甘油的酯(例如丙烯酸缩水甘油酯和甲基丙烯酸缩水甘油酯),和缩水甘油醚(如烯丙基缩水甘油醚)。

[0129] 特别是,单体M3(如果有的话)选自单体M3.1、M3.3、M3.4、M3.6和M3.8,并且特别是包括至少一种单体M3.3,特别是单体M3.3a与单体M3.3b的组合。

[0130] 在第一聚合步骤中被聚合的单体组合物M.a优选由一种或多种选自单体M的烯键式不饱和单体组成。优选地,单体组合物M.a包括基于单体的总重量计,至少70重量%,更优选至少90重量%,更优选至少99重量%的单体M,该单体M选自单体M0、M1、M2和M3及其混合物。

[0131] 根据本发明,单体组合物M.a包括

[0132] -基于单体组合物M.a中的单体的总重量计,至少0.1重量%,特别是至少0.2重量%,更优选至少0.5重量%,尤其是至少1重量%,例如0.1至10重量%,特别是0.2至9重量%,优选0.5至9重量%,尤其是1至8重量%的至少一种单体M0,和

[0133] -基于单体组合物M.a中的单体的总重量计,至少1重量%,特别是至少2重量%,更优选至少3重量%,尤其是至少5重量%,例如1至20重量%,特别是2至19.8重量%或2至19.5重量%,优选3至19重量%,尤其是5至18重量%的至少一种单体M2。

[0134] 基于单体组合物M.a中的单体的总重量计,单体M0+M2的总量通常为至少1.1重量%,特别是至少2.2重量%,更优选至少3.5重量%,且尤其是至少6重量%。特别是,基于单体组合物M.a中的单体的总重量计,单体M0+M2的总量通常不超过30重量%,特别是25重量%,且尤其是20重量%。

[0135] 优选地,单体M.a还包括基于单体组合物M.a中的单体的总重量计,至少70重量%,特别是至少75重量%,尤其是至少80重量%,例如70至98.9重量%,特别是75至97.8重量%,尤其是70至96.5重量%或80至94重量%的至少一种单体M1。

[0136] 优选地,单体组合物M.a包括

[0137] a) 基于单体组合物M.a的总重量计,0.1至10重量%,特别是0.2至9重量%,优选0.5至9重量%,尤其是1至8重量%的至少一种单体M0,特别是式M1a、M1b或M1c的单体;

[0138] b) 基于单体组合物M.a中的单体的总重量计,70至98.9重量%,特别是75至97.8重量%,尤其是70至96.5重量%或80至94重量%的至少一种单体M1,该单体M1特别是选自

[0139] -丙烯酸C₁-C₁₀烷基酯,特别是丙烯酸乙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸仲丁酯、丙烯酸异丁酯、丙烯酸叔丁酯、丙烯酸正己酯、丙烯酸正辛酯、丙烯酸2-乙基己基酯、丙烯酸2-丙基庚酯及其混合物,如丙烯酸正丁基酯与丙烯酸2-乙基己基酯的混合物,或丙烯酸正丁酯与丙烯酸乙酯的混合物,或丙烯酸乙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸叔丁酯与丙烯酸2-乙基己基酯的混合物;

[0140] -甲基丙烯酸的C₁-C₄烷基酯,如甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸叔丁酯,特别是甲基丙烯酸甲酯和甲基丙烯酸丁酯;

[0141] -乙烯基芳族单体,特别是单乙烯基取代的芳族烃,尤其是苯乙烯;

[0142] 及其混合物;

[0143] c) 基于单体组合物M.a中的单体的总重量计,1至20重量%,特别是2至19.8重量%或2至19.5重量%,更优选3至19重量%,尤其是5至18重量%的至少一种单体M2,该单体M2特别选自具有3至6个碳原子的单烯键式不饱和单羧酸,并且其甚至更优选选自丙烯酸、甲基丙烯酸及丙烯酸与甲基丙烯酸的混合物,更优选甲基丙烯酸及甲基丙烯酸与丙烯酸的混合物;

[0144] d) 基于单体组合物M.a中的单体的总重量计,0至20重量%,特别是0至10重量%的一种或多种单体M3,该单体M3(如果有的话)特别是选自组M3.1、M3.3和M3.4的单体,并且尤其包括至少一种单体M3.3,特别是单体M3.3a与单体M3.3b的组合。

[0145] 正如本文所解释的,通过选择适当的单体M₁、M₂...M_n及其在单体组合物M.a中的质量分数x₁、x₂、...x_n,可调整所得聚合物的玻璃化转变温度,由此获得所需的玻璃化转变温度T_g(A)。优选地,选择单体组合物M.a以使T_g(A)在0至150℃范围内,特别是在25至150℃范围内,更优选在50至150℃范围内。

[0146] 在第二聚合步骤被聚合的单体组合物M.b优选由一种或多种选自单体M的烯键式不饱和单体组成。优选地,单体组合物M.b包括基于单体的总重量计,至少70重量%,更优选至少90重量%,更优选至少99重量%的单体M,所述单体M选自单体M1、M2和M3及其混合物。

[0147] 优选地,单体组合物M.b包括基于单体组合物总重量计,至多1重量%,更优选至多0.2重量%的单体M0。特别是,单体组合物M.b不包括任何单体M0。

[0148] 特别是,单体组合物M.b包括基于单体组合物总重量计,至多1重量%,更优选至多0.2重量%,更优选至多0.1重量%的单体M2。特别是,单体组合物M.b不包括任何单体M2。

[0149] 优选地,单体组合物M.b包括

[0150] a) 基于单体组合物M.b中的单体的总重量计,80至100重量%,特别是90至100重量%的至少一种单体M1,该单体M1特别是选自

[0151] -丙烯酸的C₁-C₁₀烷基酯,特别是丙烯酸乙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸仲丁酯、丙烯酸异丁酯、丙烯酸叔丁酯、丙烯酸正己酯、丙烯酸正辛酯、丙烯酸2-乙基己酯、丙烯酸2-丙基庚酯及其混合物,如丙烯酸正丁酯与丙烯酸2-乙基己酯的混合物,或丙烯酸正丁酯与丙烯酸乙酯的混合物,或丙烯酸乙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸叔丁酯与丙烯酸2-乙基己基酯的混合物;

[0152] -甲基丙烯酸的C₁-C₄烷基酯,如甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸叔丁酯,特别是甲基丙烯酸甲酯和甲基丙烯酸丁酯;

[0153] -乙烯基芳族单体,特别是单乙烯基取代的芳族烃,尤其是苯乙烯;

[0154] 及其混合物;

[0155] b) 基于单体组合物M.b中单体的总重量计,不多于2重量%,特别是不多于1重量%,尤其是不多于0.5重量%的一种或多种单体M2,该单体M2(如果有的话)特别是选自具有3至6个碳原子的单烯键式不饱和单羧酸,并且甚至更优选选自丙烯酸、甲基丙烯酸以及丙烯酸与甲基丙烯酸的混合物,更优选甲基丙烯酸及甲基丙烯酸与丙烯酸的混合物;

[0156] c) 基于单体组合物M.b中单体的总重量计,0至20重量%,特别是0至10重量%的一种或多种单体M3,该单体M3(如果有的话)特别是选自组M3.3、M3.4、M3.6和M3.8的单体,并且尤其是包括至少一种单体M3.3。

[0157] 尤其是,单体组合物M.b由一种或多种单体M1组成或由单体M1与M3的混合物组成。单体组合物M.b因此特别包括

[0158] a) 基于单体组合物M.b的总重量计,90至100重量%的至少一种单体M1,和

[0159] c) 基于单体组合物M.b的总重量计,0至10重量%的至少一种单体M3。

[0160] 优选的单体M3是上文所述那些。特别优选地,M.b中包括的这些单体M3选自单体M3.3、M3.6和单体M3.8。更特别优选地,单体M3(如果单体组合物M.b中有的话)选自丙烯酸乙酰乙酰氧基乙基酯、甲基丙烯酸乙酰乙酰氧基乙基酯、丙烯酸烯丙基酯、甲基丙烯酸烯丙基酯、丙烯酸缩水甘油酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯和烯丙基缩水甘油醚。

[0161] 正如本文所解释的,通过选择适当的单体M₁、M₂...M_n及其在单体组合物M.b中的质量分数x₁、x₂、...x_n,可以调整所得的聚合物的玻璃化转变温度,由此获得所需的玻璃化转变温度T_g(B)。优选地,选择单体组合物M.b以使差值T_g(A)-T_g(B)为至少10K。特别是,T_g(B)在-50至120℃范围内,优选在-30至80℃范围内。

[0162] 优选选择单体组合物M.a和M.b中单体的相对量以使单体M包括-基于单体M的总量

计,5至95重量%,特别是5至50重量%,尤其是10至50重量%的单体组合物M.a,和

[0163] -基于单体M的总量计,5至95重量%,特别是50至95重量%,尤其是50至90重量%的单体组合物M.b。

[0164] 根据本发明的方法包括

[0165] i) 第一聚合步骤,该第一聚合步骤作为第一单体组合物M.a的水性自由基乳液聚合来进行,然后是

[0166] ii) 通过加入碱,将来自步骤i)的聚合物的单体M2的羧基的至少50%中和,然后

[0167] iii) 第二聚合步骤,该第二聚合步骤作为第二单体组合物M.b在步骤ii)的聚合物的存在下的水性自由基乳液聚合来进行,和任选地一个或多个其他聚合步骤,该其他聚合步骤作为第三或其他单体组合物M.b'的水性自由基乳液聚合来进行。

[0168] 在上下文中,关于单体组合物M.b的所有表述也适用于单体组合物M.b'。然而,第二聚合步骤的单体组合物M.b.可以与在第三或其他聚合步骤中被聚合的单体组合物M.b'相同或不同。

[0169] 通常,任何碱均可用作步骤ii)中的碱。优选地,碱是挥发性碱,这意味着在干燥聚合物分散体时其会蒸发。当然,也可使用至少两种不同的碱的混合物。在这种情况下,优选碱中的至少一种为挥发性的,并且更优选用于步骤ii)中的所有碱均为挥发性碱。术语挥发性碱被理解为该碱在大气压力(即,1bar)下的沸点不超过250℃,特别是200℃。

[0170] 在优选的实施方案中,碱选自

[0171] -氨,

[0172] -伯、仲和叔有机胺,

[0173] 如乙基胺、丙基胺、单异丙基胺、单丁基胺、己基胺、乙醇胺、二甲基胺、二乙基胺、二正丙基胺、三丁基胺、二甲氧基乙基胺、2-乙氧基乙基胺、3-乙氧基丙基胺、二甲基乙醇胺、二异丙醇胺、吗啉、亚乙基二胺、2-二乙基氨基乙基胺、2,3-二氨基丙烷、1,2-亚丙基二胺、二甲基氨基丙基胺、新戊烷二胺、六亚甲基二胺、4,9-二氧杂十二烷-1,12-二胺。

[0174] 特别地,用于步骤ii)中的碱是氨。

[0175] 碱可以作为纯的碱或作为水溶液加入。水溶液的通常浓度在10至30重量%范围内。当然,其他浓度也是合适的。

[0176] 优选地,碱在步骤ii)中加入以获得范围在5至10,优选范围在6至9的pH。

[0177] 根据本发明,单体组合物M.a、M.b和任何其他单体组合物M.b'通过水性自由基乳液聚合来聚合。水性自由基乳液聚合是本领域技术人员已知的,且在文献中详细记载。

[0178] 进行单体M的自由基乳液聚合所需的条件是本领域技术人员非常熟悉的,例如来自开头引用的现有技术和来自Encyclopedia of Polymer Science and Engineering中的“Emulsionspolymerisation”[Emulsion Polymerization],vol.8,第659页及后文.(1987);D.C.Blackley,High Polymer Latices,vol.1,第35页及后文(1966);H.Warson,The Applications of Synthetic Resin Emulsions,第5章,第246页及后文(1972);D.Diederich,Chemie in unserer Zeit 24,第135至142页(1990);Emulsion Polymerisation,Interscience Publishers,New York(1965);DE-A 40 03 422和Dispersionen synthetischer Hochpolymerer[Dispersions of Synthetic High Polymers],F. **Hölscher**,Springer-Verlag,Berlin(1969)]。

[0179] 自由基引发的水性乳液聚合是用自由基聚合引发剂(自由基引发剂)来起动的。原则上,这些可以是过氧化物或偶氮化合物。当然,氧化还原引发剂体系也是可用的。原则上,所使用的过氧化物可为无机过氧化物,如过氧化氢或过硫酸盐,如过氧二硫酸的单或二碱金属或铵盐,例如单钠和二钠、单钾和二钾或单铵或二铵盐,或有机过氧化物,如烷基氢过氧化物,例如叔丁基氢过氧化物、对甲基氢过氧化物或异丙苯基氢过氧化物以及二烷基或二芳基过氧化物,如二叔丁基或二异丙苯基过氧化物。所使用的偶氮化合物基本上是2,2'-偶氮双(异丁腈)、2,2'-偶氮双(2,4-二甲基戊腈)和2,2'-偶氮双(脒基丙基)二盐酸盐(AIBA,对应于Wako Chemicals的V-50)。用于氧化还原引发剂体系的合适的氧化剂基本上是上文详述的过氧化物。可使用的相应的还原剂是具有低氧化态的硫化合物,如碱金属亚硫酸盐(例如亚硫酸钾和/或亚硫酸钠)、碱金属亚硫酸氢盐(例如亚硫酸氢钾和/或亚硫酸氢钠)、碱金属焦亚硫酸盐(例如焦亚硫酸钾和/或焦亚硫酸钠)、甲醛次硫酸盐(例如甲醛次硫酸钾和/或甲醛次硫酸钾钠),碱金属盐(尤其是脂族亚磺酸的钾和/或钠盐)和碱金属硫氢化物(例如硫氢化钾和/或硫氢化钠)、多价态金属的盐(如硫酸亚铁(II)、硫酸亚铁(II)铵、磷酸亚铁(II))、烯二醇(如二羟基马来酸、安息香和/或抗坏血酸),和还原糖(如山梨糖、葡萄糖、果糖和/或二羟基丙酮)。

[0180] 优选的自由基引发剂是无机过氧化物(尤其是过二硫酸盐)和氧化还原引发剂体系。

[0181] 一般,基于单体M的总量计,所使用的自由基引发剂的量为0.01至5pphm,优选0.1至3pphm。

[0182] 本发明的方法中对于步骤i)和iii)(即第一和第二聚合步骤)的乳液聚合所需的自由基引发剂的量可在开始时全部加入聚合容器中。然而,也可能的是,不加入自由基引发剂或仅加入一部分自由基引发剂,例如基于水性聚合介质中所需的自由基引发剂的总量计,不多于30重量%,尤其是不多于20重量%,然后在聚合条件下,在单体组合物M.a和M.b的自由基乳液聚合期间,根据消耗情况,以一份或多份的方式分批地或以恒定或变化的流速连续地加入全部量或任何剩下的剩余量。

[0183] 本发明的自由基水性乳液聚合通常在0至170℃范围的温度进行。所采用的温度通常在50至120℃范围内,特别是在60至120℃范围内,尤其是在70至110℃范围内。

[0184] 本发明的自由基水性乳液聚合可在低于、等于或高于1atm(大气压力)的压力下进行,并因此聚合温度可超过100℃并可高至170℃。单体的聚合通常在环境压力下进行,但是,其也可在升高的压力下进行。在这种情况下,压力可采取这些值:1.2、1.5、2、5、10、15bar(绝对),或甚至更高的值。如果乳液聚合在降低的压力下进行,则已确认是950mbar的压力,通常是900mbar并且经常是850mbar(绝对)。有利地,本发明的自由基水性乳液聚合是在环境压力(约1atm)并排除氧——例如在惰性气体氛围下,例如在氮或氩下——进行。

[0185] 单体组合物M.a和M.b的聚合可任选在不同于单体M0(单体M0也可被认为是链转移剂)的链转移剂的存在下进行。链转移剂被理解为意为转移自由基并降低聚合物的分子量或控制聚合中的链增长的化合物。特别是,这样的链转移剂不具有可聚合的烯键式不饱和双键。链转移剂的实例是脂族和/或芳脂族含卤素化合物,例如正丁基氯、正丁基溴、正丁基碘、亚甲基氯、亚乙基二氯、氯仿、溴仿、一溴三氯乙烷、二溴二氯甲烷、四氯化碳、四溴化碳、苄基氯、苄基溴;有机含硫化合物,如伯、仲或叔脂族硫醇,例如乙硫醇、正丙硫醇、2-丙硫

醇、正丁硫醇、2-丁硫醇、2-甲基-2-丙硫醇、正戊硫醇、2-戊硫醇、3-戊硫醇、2-甲基-2-丁硫醇、3-甲基-2-丁硫醇、正己硫醇、2-己硫醇、3-己硫醇、2-甲基-2-戊硫醇、3-甲基-2-戊硫醇、4-甲基-2-戊硫醇、2-甲基-3-戊硫醇、3-甲基-3-戊硫醇、2-乙基丁硫醇、2-乙基-2-丁硫醇、正庚硫醇及其异构体化合物、正辛硫醇及其异构体化合物、正壬硫醇及其异构体化合物、正癸硫醇及其异构体化合物、正十一硫醇及其异构体化合物、正十二硫醇及其异构体化合物、正十三硫醇及其异构体化合物,取代的硫醇例如2-羟基乙硫醇,芳族硫醇如苯硫醇、邻甲基苯硫醇、间甲基苯硫醇或对甲基苯硫醇,巯基乙酸(mercaptoacetic acid、thioglycolic acid)的烷基酯如巯基乙酸2-乙基己基酯,巯基丙酸的烷基酯如巯基丙酸辛酯,以及Polymer Handbook,第3版,1989,J.Brandrup and E.H.Immergut,John Wiley& Sons,第II部分,第133至141页中记载的其他含硫化合物);以及脂族和/或芳族醛如乙醛、丙醛和/或苯甲醛;不饱和脂肪酸如油酸;或具有易提取的氢原子的烃例如甲苯。任何其他链转移剂优选选自有机含硫化合物,如伯、仲或叔脂族硫醇、取代的硫醇(例如2-羟基乙硫醇)、巯基乙酸的烷基酯(如巯基乙酸2-乙基己基酯),和巯基丙酸的烷基酯(如巯基丙酸辛酯)。特别优选巯基乙酸的C₁-C₁₀烷基酯和巯基丙酸的C₁-C₁₀烷基酯。任何其他链转移剂(如果有的话)以基于该方法的所有步骤中被聚合的单体M的总量计,0.01至5重量%的量,特别是以0.1至3重量%的量来使用。

[0186] 或者,可使用前述互不干扰的链转移剂的混合物。任选用于本发明方法的步骤i)的链转移剂的总量基于单体M.a的总量计通常不超过7重量%,特别是5重量%。同样,任选用于本发明方法的步骤iii)的链转移剂的总量基于单体M.b的总量计通常不超过2重量%,特别是1重量%。然而,在某些情况下,更高的量是合适的。同样,也可能是,聚合反应的某段时间期间,加入聚合反应的链转移剂的量可超过1重量%,基于单体的总量计。

[0187] 优选地,单体M在至少一种乳化剂E的存在下,通过水性自由基乳液聚合被聚合。该乳化剂起到使单体和聚合物乳胶的聚合物颗粒的乳液稳定化的作用。除乳化剂E之外,在本发明方法期间也可存在聚合物表面活性剂(也称“保护胶体”)。保护胶体——与乳化剂相反——被理解为意为分子量高于2000g/mol的聚合化合物,而乳化剂通常具有较低的分子量。乳化剂E可为阴离子或非离子的,或非离子和阴离子乳化剂的混合物。

[0188] 阴离子乳化剂通常携带至少一个阴离子基团,其选自磷酸根、膦酸根、硫酸根和磺酸根基团。携带至少一个阴离子基团的阴离子乳化剂通常以其碱金属盐(尤其是其钠盐)或其铵盐的形式使用。

[0189] 优选的阴离子乳化剂是携带至少一个硫酸根或磺酸根基团的阴离子乳化剂。同样,携带至少一个磷酸根或膦酸根基团的阴离子乳化剂可单独用作阴离子乳化剂或与一种或多种携带至少一个硫酸根或磺酸根基团的阴离子乳化剂一起使用。

[0190] 携带至少一个硫酸根或磺酸根基团的阴离子乳化剂的实例为,例如

[0191] -烷基硫酸(尤其是C₈-C₂₂烷基硫酸)的盐,尤其是碱金属盐和铵盐,

[0192] -C₂-C₃烷氧基化的烷醇的硫酸单酯的盐,尤其是C₂-C₃烷氧基化的C₈-C₂₂烷醇(优选具有2至40范围内的C₂-C₃烷氧基化水平(A0水平))的硫酸单酯的盐,尤其是碱金属盐和铵盐,

[0193] -C₂-C₃烷氧基化的烷基酚的硫酸单酯的盐,尤其是C₂-C₃烷氧基化的C₄-C₁₈烷基酚(A0水平优选为3至40)的硫酸单酯的盐,尤其是碱金属盐和铵盐,

- [0194] -烷基磺酸的盐,尤其是C₈-C₂₂烷基磺酸的盐,尤其是碱金属盐和铵盐,
- [0195] -磺基琥珀酸的二烷基酯的盐,尤其是磺基琥珀酸的二C₄-C₁₈烷基酯的盐,尤其是碱金属盐和铵盐,
- [0196] -烷基苯磺酸的盐,尤其是C₄-C₂₂烷基苯磺酸的盐,尤其是碱金属盐和铵盐,和
- [0197] -单或二磺化的烷基取代的二苯基醚的盐,例如在一个或两个芳环上携带C₄-C₂₄烷基的双(苯基磺酸)醚的盐,尤其是碱金属盐和铵盐。后者是常识,例如来自US-A-4,269,749,并且例如作为**Dowfax®** 2A1 (Dow Chemical Company) 市售可得。
- [0198] 上述术语C₂-C₃烷氧基化的意为乙氧基化的、丙氧基化的或共乙氧基化/丙氧基化的化合物。换言之,术语C₂-C₃烷氧基化的意为通过将聚环氧乙烷基团、聚环氧丙烷基团或聚(环氧乙烷-共-环氧丙烷)基团引入的方法获得的各化合物。
- [0199] 携带磷酸根或膦酸根基团的阴离子乳化剂的实例包括但不限于以下盐,选自以下各组:
- [0200] -单烷基磷酸和二烷基磷酸的盐,尤其是C₈-C₂₂烷基磷酸的盐,尤其是碱金属盐和铵盐,
- [0201] -C₂-C₃烷氧基化的烷醇(优选烷氧基化水平在2至40范围内,尤其是在3至30范围内)的磷酸单酯的盐,例如乙氧基化的C₈-C₂₂烷醇(优选乙氧基化水平(E0水平)在2至40范围内)的磷酸单酯的盐,丙氧基化的C₈-C₂₂烷醇(优选丙氧基化水平(P0水平)在2至40范围内)的磷酸单酯的盐,和乙氧基化-共-丙氧基化的C₈-C₂₂烷醇(优选乙氧基化水平(E0水平)在1至20范围内和丙氧基化水平为1至20)的磷酸单酯的盐,尤其是碱金属盐和铵盐,
- [0202] -C₂-C₃烷氧基化的烷基酚的磷酸单酯的盐,尤其是C₂-C₃烷氧基化的C₄-C₁₈烷基酚(A0水平优选为3至40)的磷酸单酯的盐,尤其是碱金属盐和铵盐,
- [0203] -烷基膦酸的盐,尤其是C₈-C₂₂烷基膦酸的盐,尤其是碱金属盐和铵盐,
- [0204] -烷基苯膦酸的盐,尤其是C₄-C₂₂烷基苯膦酸的盐,尤其是碱金属盐和铵盐。
- [0205] 优选的阴离子乳化剂E选自以下各组:
- [0206] -烷基硫酸的盐,尤其是C₈-C₂₂烷基硫酸的盐,尤其是碱金属盐和铵盐,
- [0207] -C₂-C₃烷氧基化的烷醇的硫酸单酯的盐,尤其是C₂-C₃烷氧基化的C₈-C₂₂烷醇(优选A0水平在2至40范围内)的硫酸单酯的盐,尤其是碱金属盐,
- [0208] -C₂-C₃烷氧基化的烷基酚的硫酸单酯的盐,尤其是C₂-C₃烷氧基化的C₄-C₁₈烷基酚(A0水平优选为3至40)的硫酸单酯的盐,
- [0209] -烷基苯磺酸的盐,尤其是C₄-C₂₂烷基苯磺酸的盐,和
- [0210] -单或二磺化的烷基取代的二苯基醚的盐,例如在一个或两芳环上携带C₄-C₂₄烷基的双(苯基磺酸)醚的盐。
- [0211] 合适的乳化剂E也可为非离子乳化剂。合适的非离子乳化剂是例如芳脂族或脂族非离子乳化剂。例如
- [0212] -C₂-C₃烷氧基化的单、二和三烷基酚(A0水平:3至50,烷基基团:C₄-C₁₀),
- [0213] -长链醇的C₂-C₃烷氧基化物(即乙氧基化物、丙氧基化物或乙氧基化物-共-丙氧基化物)(A0水平:3至100,烷基基团:C₈-C₃₆),和
- [0214] -聚环氧乙烷/聚环氧丙烷均聚和共聚物。这些可包括以随机分布方式或以嵌段形式共聚的环氧烷单元。

[0215] 在非离子乳化剂当中,优选C₂-C₃烷氧基化的长链烷醇,特别优选其中烷基基团C₈-C₃₀的平均烷氧基化水平为5至100的那些,在这些化合物中,尤其优选具有线性或C₁₂-C₂₀烷基和10至50的平均烷氧基化水平的那些,以及优选C₂-C₃烷氧基化的单烷基酚。

[0216] 此外,也可使用可共聚乳化剂。合适的可共聚乳化剂是例如W02016/042116中公开的。这样的可共聚乳化剂通常具有可聚合的和/或可共聚的烯键式不饱和部分。

[0217] 第一组可共聚乳化剂是聚乙二醇的磷酸酯和聚乙二醇单丙烯酸酯的单丙烯酸酯和/或膦酸酯。市售可得的产品是**Maxemul®**和**Sipomer®**PAM乳化剂。另一组可共聚乳化剂是聚氧化烯烯基 (polyoxyalkylenealkenyl) 醚硫酸酯。市售可得的产品是**Latemul®**PD乳化剂。另一组可共聚乳化剂是支化的不饱和烷基烷氧基磺酸酯和/或支化的不饱和烷基烷氧基硫酸酯。市售可得的产品是**Adeka®**Reasoap乳化剂。

[0218] 这样的可共聚乳化剂通常以相当小的量使用。

[0219] 优选地,乳化剂E包括至少一种携带至少一个硫酸根或磺酸根基团的阴离子乳化剂。至少一种携带至少一个硫酸根或磺酸根基团的阴离子乳化剂可为单一类型的阴离子乳化剂。然而,也可使用至少一种携带至少一个硫酸根或磺酸根基团的阴离子乳化剂与至少一种携带至少一个磷酸根或膦酸根基团的阴离子乳化剂的混合物。在这样的混合物中,至少一种携带至少一个硫酸根或磺酸根基团的阴离子乳化剂的量优选为基于本发明的方法中所使用的阴离子表面活性剂的总量计至少50重量%。特别是,基于本发明的方法中所使用的阴离子表面活性剂的总量计,携带至少一个磷酸根或膦酸根基团的阴离子乳化剂的量不超过20重量%。

[0220] 优选地,乳化剂E包括基于本发明的方法中所使用的乳化剂E的总量计少于20重量%,尤其是不多于10重量%的非离子表面活性剂,并且尤其不包括任何非离子表面活性剂。在本发明的另一个实施方案中,本发明的方法中使用的表面活性剂包括至少一种阴离子表面活性剂和至少一种非离子表面活性剂,阴离子表面活性剂与非离子表面活性剂的比例通常是在0.5:1至10:1范围内,特别是1:1至5:1。

[0221] 优选地,基于在本发明的方法中被聚合的单体M的总量计,乳化剂E的用量应使乳化剂的量在0.2至5重量%范围内,尤其是在0.3至3重量%范围内。

[0222] 当然,不同于乳化剂E的其他表面活性剂可另外被用于本发明的方法中。其他合适的表面活性剂可见于Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie [Methods of Organic Chemistry], XIV/1卷, Makromolekulare Stoffe [Macromolecular Substances], Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, 1961, p. 192-208。举例来说,合适的其他表面活性剂是例如可共聚表面活性剂,如封端或非封端的聚乙二醇的烯丙基醚和乙烯基醚,以及丙烯酸或甲基丙烯酸与OH官能化封端或非封端的聚乙二醇的酯,例如GEO Specialty Chemicals的Bisomer产品系列。

[0223] 乳化剂E通常存在于第一聚合步骤和/或存在于第二聚合步骤。优选地,乳化剂E存在于第一和第二聚合步骤中,其中乳化剂可相同或不同。更优选地,至少一种乳化剂E在第一和第二聚合步骤中均存在。

[0224] 根据本发明,单体M(特别是第一聚合步骤的单体组合物M.a,但第二或其他聚合步骤的一种或多种单体组合物M.b也经常如此)的自由基乳液聚合是通过所谓进料法 (feed process) 来进行,这意味着在计量期期间,在聚合条件下将至少95%的,特别是至少98%的

或者全部量的待聚合的各单体组合物M.a和M.b计量入聚合反应。显然,乳化剂E的至少一部分也在该期间与单体组合物一起被计量入聚合反应。

[0225] 术语“聚合条件”通常被理解为意为以足够的聚合速率进行自由基引发的水性乳液聚合所处于的那些温度和压力。它们特别取决于所使用的自由基引发剂。有利地,选择自由基引发剂的类型和量、聚合温度和聚合压力使得始终存在足够量的引发自由基以引发或维持聚合反应。

[0226] 本发明的自由基乳液聚合通常在水性聚合介质中发生,该水性聚合介质(以及水)包括至少一种表面活性物质(所谓表面活性剂),用于稳定化单体和聚合物乳胶的聚合物颗粒的乳液。合适的表面活性剂在本文中提及。

[0227] 将单体M聚合完成时所获得的水性聚合物分散体进行后处理以降低残余单体含量通常是有利的。该后处理以化学方式(例如通过用更有效的自由基引发剂体系完成聚合反应(称为后聚合))和/或以物理方式(例如通过用蒸汽或惰性气体汽提水性聚合物分散体)进行。相应的化学和物理方法对于本领域技术人员而言是熟悉的,例如由EP 771328 A、DE 19624299 A、DE 19621027 A、DE 19741184 A、DE 19741187 A、DE 19805122 A、DE 19828183 A、DE 19839199 A、DE 19840586 A和DE 19847115 A。化学和物理后处理的组合具有这样的好处:其不仅从水性聚合物分散体去除了未转化的烯键式不饱和单体,还去除了其他干扰性的挥发性有机成分(VOC)。

[0228] 此外,用后固化剂来配制聚合物分散体可能是合适的。理想地,通过与聚合物颗粒的表面的反应性位点形成配位键或共价键,这样的后固化剂(也称为后交联剂)将导致膜形成期间和/或之后的交联反应。

[0229] 适于提供后交联的交联剂是例如具有至少两个选自噁唑啉、氨基、醛、氨氧基、碳二亚胺、吡丙啶基、环氧基和酰肼基团的官能团的化合物,携带乙酰乙酰基的衍生物或化合物。这些交联剂与在聚合物中携带互补官能团的聚合物分散体的聚合物的反应性位点(其能够与交联剂形成共价键)发生反应。合适的体系是技术人员已知的。或者,后交联可通过加入多价态金属的无机盐,特别是钙或锌的卤化物和硫酸盐来获得。

[0230] 由于本发明聚合物分散体中所包含的聚合物携带羧基,后交联可通过聚合物分散体与一种或多种聚碳二亚胺的制剂来实现,正如US 4977219、US 5047588、US 5117059、EP 0277361、EP 0507407、EP 0628582、US 5352400、US 2011/0151128和US 2011/0217471中所记载的。认为交联基于聚合物的羧基与聚碳二亚胺的反应。该反应通常导致主要基于N-酰基脲键的共价交联(J.W.Taylor和D.R.Bassett,在E.J.Glass(Ed.),Technology for Waterborne Coatings,ACS Symposium Series 663,Am.Chem.Soc.,Washington,DC,1997,第8章,第137至163页中)。

[0231] 同样,因为本发明的聚合物分散体中所包含的聚合物颗粒携带源于单体M2的羧基,合适的后固化剂也可携带噁唑啉基团的水溶性或水可分散的聚合物,例如,如US 5300602和WO 2015/197662中记载的聚合物。

[0232] 后交联也可通过类似于EP 1227116的方式获得——EP 1227116记载了包含具有羧酸和羟基官能团的粘结剂聚合物和具有选自异氰酸酯、碳二亚胺、吡丙啶基和环氧基的官能团的多官能交联剂的水性二组分涂料组合物。

[0233] 如果聚合物分散体中的聚合物携带酮基,例如通过使用单体M3.3b如二丙酮丙烯

酰胺 (DAAM) 实现, 后交联可通过用一种或多种二酰肼, 特别是脂族二羧酸 (如己二酸二酰肼 (ADHD)) 配制水性聚合物分散体来实现, 如US 4931494、US 2006/247367和US 2004/143058中所记载的。尽管可能发生一定程度的初步反应, 这些组分基本上在膜形成期间和之后发生反应。

[0234] 其他可逆交联体系基于金属化合物或半金属化合物, 例如多价态金属 (如锌) 的金属盐, 或半金属化合物, 如烷基硅酸盐、硼酸等。这些金属化合物或半金属化合物可与聚合物颗粒表面上的官能团 (如羟基、羧基或羧酰胺基) 发生反应, 从而导致聚合物颗粒的交联。合适的体系被记载于例如EP 0709441。

[0235] 实现后固化的其他合适的试剂包括

[0236] -环氧基硅烷, 以交联聚合物中的羧酸基团,

[0237] -二醛, 如乙二醛, 以交联脲基或乙酰乙酰氧基, 如来自本文所定义的单体M3.3a或M3.3b的那些, 特别是 (甲基) 丙烯酸脲基酯或 (甲基) 丙烯酸乙酰乙酰氧基乙基酯; 和

[0238] -二胺和/或多胺, 以交联酮基或环氧基, 如来自本文所定义的单体M3.3b或M3.8的那些。

[0239] 合适的体系例如记载于EP 0789724、US 5516453和US 5498659。

[0240] 优选进行制备水性聚合物分散体的方法以获得步骤i) 的聚合物, 其具有1000至50000g/mol范围内的重均分子量 M_w 和/或具有 <2.5 的多分散性 $PD=M_w/M_n$ 。

[0241] 优选进行该方法以获得包含于水性聚合物分散体中的聚合物颗粒, 所述聚合物颗粒具有由单体组合物M.a形成的聚合物相A和由单体组合物M.b形成的聚合物相B。优选地, 聚合物相A具有玻璃化转变温度 $T_g(A)$, 而聚合物相B具有玻璃化转变温度 $T_g(B)$, 其中差值 $T_g(A)-T_g(B)$ 为至少10K, 其中 $T_g(A)$ 和 $T_g(B)$ 是由福克斯方程确定的理论玻璃化转变温度。

[0242] 优选选择形成聚合物相A的单体组合物M.a以使理论玻璃化转变温度 $T_g(A)$ 在0至150°C范围内, 优选在25至150°C范围内, 更优选在50至150°C范围内。

[0243] 优选选择形成聚合物相B的单体组合物M.b, 以使理论玻璃化转变温度 $T_g(B)$ 在-50至120°C范围内。其中, 差值 $T_g(A)-T_g(B)$ 为至少10K。

[0244] 水性聚合物分散体的优选实施方案是本文所述那些, 特别是针对上文中记载的方法所说明的那些。

[0245] 水性聚合物分散体优选具有在35至55重量%范围内的聚合物固体含量。聚合物含量可按照ISO 124:2014(en), 通过使2g聚合物分散体在铝坩埚中于1320°C下干燥22h, 以实验方式测定。

[0246] 水性聚合物分散体优选包括包含在水性聚合物分散体中的聚合物颗粒, 其中该聚合物颗粒具有由单体组合物M.a形成的聚合物相A和由单体组合物M.b形成的聚合物相B。

[0247] 水性聚合物分散体优选包括具有至少两个玻璃化转变温度——即较高的玻璃化转变温度 $T_g(A)$ 和较低的玻璃化转变温度 $T_g(B)$ ——的聚合物颗粒。当然, 颗粒也可能具有其他玻璃化转变温度 $T_g(C)$, 其可能高于 $T_g(A)$ 、在 $T_g(A)$ 和 $T_g(B)$ 之间或低于 $T_g(B)$ 。

[0248] 优选地, 聚合物相A具有玻璃化转变温度 $T_g(A)$, 并且聚合物相B具有玻璃化转变温度 $T_g(B)$, 其中差值 $T_g(A)-T_g(B)$ 为至少10K, 其中 $T_g(A)$ 和 $T_g(B)$ 是由福克斯方程确定的理论玻璃化转变温度。

[0249] 进一步优选地, 玻璃化转变温度 $T_g(A)$ 在0至150°C范围内, 优选在25至150°C范围

内,更优选在50至150℃范围内,和/或玻璃化转变温度 T_g (B) 在-50至120℃范围内,优选在-30至80℃范围内,条件是差值 T_g (A) - T_g (B) 为至少10K。在优选的实施方案中,聚合物颗粒优选具有:

[0250] -玻璃化转变温度 T_g (A),其在0至150℃范围内,优选在25至150℃范围内,更优选在50至150℃范围内,和

[0251] -玻璃化转变温度 T_g (B),其在-50至120℃范围内,优选在-30至80℃范围内。

[0252] 在优选的实施方案中,包含在由本文所述方法获得的聚合物分散体中的聚合物颗粒包括

[0253] -基于聚合物颗粒的总重量计,5至95重量%,优选5至70重量%,优选10至60重量%的具有玻璃化转变温度 T_g (A) 的聚合物相,和

[0254] -基于聚合物颗粒的总重量计,5至95重量%,优选30至95重量%,优选40至90重量%的具有较低的玻璃化转变温度 T_g (B) 的聚合物相,和

[0255] -基于聚合物颗粒的总重量计,0至50重量%,优选0至40重量%,优选0至30重量%的具有玻璃化转变温度 T_g (C) 的聚合物相。

[0256] 在颗粒不包括具有玻璃化转变温度 T_g (C) 的聚合物相的情况下,该颗粒包括

[0257] -基于聚合物颗粒的总重量计,5至95重量%,优选5至50重量%,优选10至50重量%的具有玻璃化转变温度 T_g (A) 的聚合物相,和

[0258] -基于聚合物颗粒的总重量计,5至95重量%,优选50至95重量%,优选50至90重量%的具有较低的玻璃化转变温度 T_g (B) 的聚合物相。

[0259] 优选地,由步骤i) 获得的聚合物的重均分子量 M_w 在1000至50000g/mol范围内,多分散性 $PD < 2.5$ 。

[0260] 由步骤iii) 或任何其他步骤获得的聚合物通常具有比由步骤i) 获得的聚合物更高的重均分子量 M_w 。优选地,由步骤iii) 获得的聚合物的重均分子量 M_w 为至少15000g/mol,更优选至少25000g/mol,并且可能高达 5×10^6 g/mol,或更高。由步骤iii) 获得的聚合物的多分散性可比由步骤i) 获得的聚合物的多分散性更小或更大。优选地,由步骤iii) 获得的聚合物的多分散性大于由步骤i) 获得的聚合物的多分散性。

[0261] 由步骤iii) 获得的聚合物可完全可溶于THF中或不可完全溶于THF中。通常由步骤iii) 获得的聚合物为至少部分可溶于THF中。

[0262] 如由DLS所确定的,本发明的水性聚合物分散体的体积平均颗粒尺寸通常在20至500nm范围内,特别是在20至300nm范围内,并且优选在50至300nm范围内。

[0263] 可由本文所述方法获得的水性聚合物分散体对于以下应用是特别有用的:

[0264] -作为漆中的组分,和/或

[0265] -作为涂料特别是透明涂层、建筑涂料中的组分,和/或

[0266] -作为水基涂料组合物中的粘结剂或共粘结剂。

[0267] 本发明分散体特别优选的用途是作为粘结剂或共粘结剂的用途,优选在水基涂料组合物作为粘结剂或共粘结剂的用途。

[0268] 优选的实施方案是本文提及的那些,特别是针对如本文所述的方法来说明的那些。

[0269] 本发明另一个目的是包含聚合的烯键式不饱和单体M的分散体的水基涂料组合

物,该分散体可由本文所述的方法获得。

[0270] 水基涂料组合物包括水基漆和水基透明涂层。

[0271] 除聚合物分散体之外,水基漆通常还包含至少一种选自颜料和填料的颗粒状固体,特别是至少一种颜料和任选地至少一种填料。与此相反,透明涂层是水基涂料组合物,其不包含任何颜料或填料。

[0272] 水基组合物通常包括水性聚合物分散体和水。组合物通常不包括任何挥发性有机化合物。在存在挥发性有机化合物的情况下,所述化合物的浓度通常低于0.2重量%,优选低于0.1重量%,更优选低于0.05重量%,基于液体组合物的总量计且优选基于组合物中所包含的聚合物的量计。本发明中的挥发性化合物是在1013mbar下沸点低于250℃的化合物。

[0273] 为本发明目的的颜料是几乎不溶、细分的按照德国标准规范DIN55944中定义的有机或优选无机着色剂。颜料的实例特别无机颜料,如:

[0274] -白色颜料,如二氧化钛(C.I.Pigment White 6)、锌白、颜料级锌氧化物;硫化锌、锌钡白;铅白;此外,白色填料,如硫酸钡和CaCO₃,在本发明的上下文中也被称为无机白色颜料,

[0275] -黑色颜料,如氧化铁黑(C.I.Pigment Black 11)、铁锰黑、尖晶石黑(C.I.Pigment Black 27)、碳黑(C.I.Pigment Black 7);

[0276] -彩色颜料,如氧化铬、水合氧化铬绿、铬绿(C.I.Pigment Green 48);钴绿(C.I.Pigment Green 50);群青绿;钴蓝(C.I.Pigment Blue 28和36);群青蓝、铁蓝(C.I.Pigment Blue 27)、锰蓝、群青紫、钴紫、锰紫、铁红(C.I.Pigment Red 101);硫硒化镉(C.I.Pigment Red 108);钼铬红(C.I.Pigment Red 104);群青红,

[0277] -氧化铁棕、混合棕、尖晶石相和Korundum相(C.I.Pigment Brown 24、29和31)、铬橙;

[0278] -氧化铁黄(C.I.Pigment Yellow 42);镍钛黄(C.I.Pigment Yellow 53; C.I.Pigment Yellow 157和164);铬钛黄;硫化镉和硫化镉锌(C.I.Pigment Yellow 37和35);铬黄(C.I.Pigment Yellow 34)、锌黄、碱土金属铬酸盐;拿浦黄(Naples yellow);钒酸铋(C.I.Pigment Yellow 184);

[0279] -干涉颜料,如,基于经涂覆金属小片(platelet)的金属效果颜料、基于覆金属氧化物的云母小片的珠光颜料和液晶颜料。

[0280] 该组合物也可包括两种或多种不同颜料的混合物,在这种情况下,优选至少一种颜料是无机的。颜料通常是颗粒状形式的,即,颗粒形式的。颜料可选自未加工的颜料,即,未处理的合成颜料。颜料颗粒可为形状规则或不规则的,例如,颗粒可具有球形的或基本上球形的形状,或针状(针形)形状。

[0281] 水基涂料组合物也可包含一种或多种填料。合适的填料的实例是铝硅酸盐,如长石,硅酸盐,如高岭土,滑石,云母,菱镁矿,碱土金属碳酸盐,如碳酸钙,例如方解石或白垩形式的碳酸钙,碳酸镁,白云石,碱土金属硫酸盐,如硫酸钙,二氧化硅等。在本发明的涂料组合物中,细分的填料通常是优选的。填料可以单独组分的形式来使用。然而,实践中,填料混合物已被发现是特别有用的,例如碳酸钙/高岭土、碳酸钙/滑石。光泽漆通常仅包括少量的非常细分的填料,或不包括任何填料。如果需要,填料也包括显著削弱光泽的平光剂。平光剂一般是透明的,并且可为有机或无机的。平光剂的实例是无机硅酸盐,例如来自

W.R.Grace&Company的**Syloid®**品牌和来自Evonik GmbH的**Acematt®**品牌。有机平光剂可例如从BYK-Chemie GmbH以**Ceraflour®**品牌和**Ceramatt®**品牌,以及从Deuteron GmbH以Deuteron**MK®**品牌获得。

[0282] 涂料组合物中的颜料和填料的比例可以本身已知的方式,通过颜料体积浓度(PVC)来描述。PVC描述颜料(VP)和填料(VF)的体积相对于总体积的比例,以百分比计,总体积由经干燥的涂膜中的粘结剂(VB)、颜料(VP)和填料(VF)的体积组成: $PVC = (VP+VF) \times 100 / (VP+VF+VB)$ 。

[0283] 组合物通常具有至少5,尤其是至少10的颜料体积浓度(PVC)。优选地,PVC的值不超过60,尤其是40,并且特别是在5至60或5至40的范围内。然而,聚合物分散体的发明效果也在清漆中得到证明,该清漆通常具有基于清漆计,低于5重量%的颜料/填料含量,并且相应具有低于5的PVC。

[0284] 本发明的水性涂料组合物也可包含惯常的助剂。惯常助剂以众所周知的方式取决于涂料类型,且包括但不限于:

[0285] -润湿剂或分散剂,

[0286] -成膜助剂,也称为聚结剂,

[0287] -均化剂,

[0288] -灭生物剂,和

[0289] -消泡剂。

[0290] 合适的润湿剂或分散剂是例如多磷酸钠、多磷酸钾或多磷酸铵,丙烯酸共聚物或马来酸酐共聚物的碱金属盐和铵盐,多膦酸盐,如1-羟基乙烷-1,1-二膦酸钠,和萘磺酸盐,尤其是其钠盐。

[0291] 合适的成膜助剂是溶剂和增塑剂。与溶剂恰相反,增塑剂具有低的挥发性,并且优选在1013mbar下具有高于250℃的沸点,而溶剂具有比增塑剂更高的挥发性,且优选在1013mbar下具有低于250℃的沸点。合适的成膜助剂是例如石油溶剂、松树油、丙二醇、乙二醇、丁二醇、丁二醇乙酸酯、丁二醇二乙酸酯、丁基二甘醇、丁基卡必醇、1-甲氧基-2-丙醇、2,2,2-三甲基-1,3-戊二醇单异丁酸酯(**Texanol®**)和二醇醚和酯,其可例如从BASF SE以**Solvenon®**和**Lusolvan®**和**Loxanol®**商品名,和从Dow以**Dowanol®**商品名市售可得。基于整个制剂计,用量为优选<5重量%,并且更优选<1重量%。制剂也可完全不含成膜助剂。如果涂料组合物包含成膜助剂,其优选选自增塑剂。通常,涂料组合物不需要任何成膜助剂。

[0292] 其他合适的助剂和组分例如由J.Bieleman在“Additives for Coatings”, Wiley-VCH, Weinheim 2000中;由T.C.Patton在“Paint Flow and Pigment Dispersions”,第2版, John Wiley&Sons 1978中;以及由M.Schwartz和R.Baumstark在“Water based Acrylates for Decorative Coatings”, Curt R.Vincentz Verlag, Hanover 2001中记载。

[0293] 在优选的实施方案中,包括至少一种如本文定义的水性聚合物分散体的组合物还包括流变改性剂。合适的流变改性剂包括缔合增稠剂聚合物和非缔合流变改性剂。水性液体组合物优选包括选自缔合增稠剂和任选非缔合增稠剂的增稠剂。

[0294] 本发明还涉及在表面上制备涂层的方法。该方法通常包括

[0295] (a) 将包括由本文所述方法可获得的聚合的烯键式不饱和单体M的分散体的组合物施加至表面,和

[0296] (b) 使组合物干燥以制备涂层。

[0297] 优选的实施方案是本文提及的那些,特别是针对如本文所述的方法来说明的那些。

[0298] 如果液体组合物是漆,该漆可被用于提供任意表面上的装饰涂层,特别是用于内壁或外壁或屋顶的涂层,或涂覆木材、金属和塑料的涂层。可以惯常方式(例如,通过用刷子或滚筒来施加漆、通过喷洒、通过浸蘸、通过滚压,或通过棒式涂覆(bar coating))将乳胶漆施加于待涂覆的基底。

[0299] 在这种情况下,基底的涂覆是通过这样的方式来进行:该基底首先被涂覆以本发明的水性涂料制剂,然后使该水性涂料经历干燥步骤,尤其是在以下温度范围内: ≥ -10 且 $\leq 50^{\circ}\text{C}$,有利地 ≥ 5 且 $\leq 40^{\circ}\text{C}$,且尤其有利的是 ≥ 10 且 $\leq 35^{\circ}\text{C}$ 。

实施例

[0300] 本发明通过以下非限制性实施例来说明。

[0301] 1. 分析

[0302] 1.1 固体含量

[0303] 通过在干燥箱中将定量的水性聚合物分散体(约2g)在内径约5cm的铝坩埚中在 120°C 下干燥至恒重(约2小时),来确定固体含量。进行两次单独的测量。实施例中报告的值是两次测量的平均值。

[0304] 1.2 颗粒直径

[0305] 颗粒尺寸以及颗粒尺寸的分布是通过准弹性光散射(QELS)、也称为动态光散射(DLS)来测定的。测量方法记载在ISO 13321:1996标准中。可使用高性能粒度仪(HPPS)来进行测定。上文中详细说明。

[0306] 1.3 玻璃化转变温度

[0307] 玻璃化转变温度通过DSC法(差示扫描量热法)使用以下参数:20K/min,中点测量,ISO 11357-2:2013,借助DSC仪器(来自TA仪器的Q 2000系列)来测定。

[0308] 1.4 分子量

[0309] 分子量是通过凝胶渗透色谱法(GPC)来测定。

[0310] 将试样溶解于0.1重量%的三氟乙酸的四氢呋喃(THF)溶液中,至浓度为2mg/mL。该GPC装置由泵、折光率检测器(Agilent 1100)和串联的三根色谱柱(PLgel MIXED-B,操作范围为500Da-107Da),以及保护柱(PLgel)组成。色谱图在 35°C 下使用1mL/min的洗脱液流速(与制备样品相同的洗脱液)来获得。在注入(100 μL)之前,样品用0.20 μm 尼龙过滤器过滤。设备用窄分布(narrow)聚苯乙烯标准品校准,并且报告值参照该校准值。

[0311] 1.5 浸出

[0312] 膜被浇铸在聚乙烯基底上,湿厚度为400 μm ,在 23°C 和55%相对湿度(r.h.)下干燥3周。

[0313] 移除基底之后,膜被切成均等的块,并被置于水中24小时。该膜随后被干燥直至恒

重,来测量溶于水相中的量。报告值表达为相对于最初的膜的重量百分比。相同膜随后被置于0.1mol/l的氨水溶液24小时,干燥直至恒重,以评价可被溶解于碱性环境中的百分比。测试重复两次,并且报告值是多次测量的平均。该值可被认为,对于浸出到水中,有 $\pm 0.1\%$ 的误差,而对于浸出到0.1mol/l的氨水溶液中,有 $\pm 0.3\%$ 的误差。

[0314] 2. 聚合物分散体的制备

[0315] 实施例1 (E1)

[0316] 在20至25℃(室温)下将527.0g去离子水和8.3g强度为15重量%的月桂基硫酸钠水溶液加入装有计量装置和温度调节的聚合容器,并在温和氮气流下伴随搅拌将该初始加料加热至95℃。当已达到该温度时,加入8.9g强度为7重量%的过二硫酸钠水溶液,将批料搅拌五分钟。随后,保持温度,在40分钟过程中以恒定流速,与进料料流1平行地计量10.9g强度为7重量%的过二硫酸钠水溶液。在两进料料流结束后,从容器取少量试样来测量所制备的聚合物的分子量分布,然后使聚合混合物在95℃下再反应10分钟。

[0317] 在那之后,将其与22.1g强度为25重量%的氨水溶液混合。然后使混合物在95℃下再反应10分钟。随后,在90分钟过程中以恒定流速,与进料料流2平行地计量24.5g强度为7重量%的过二硫酸钠水溶液。在两进料料流结束后,使聚合混合物在95℃下进一步反应60分钟。

[0318] 此后,将所获得的水性聚合物分散体冷却至室温,并通过260 μ m过滤器过滤。

[0319] 进料料流1(以下组分的均质混合物):

[0320] 130.2g去离子水

[0321] 7.0g强度为15重量%的月桂基硫酸钠水溶液

[0322] 11.7g 2-(溴甲基)丙烯酸乙酯

[0323] 139.5g甲基丙烯酸丁酯

[0324] 18.6g苯乙烯

[0325] 27.9g甲基丙烯酸

[0326] 进料料流2(以下组分的均质混合物):

[0327] 229.4g去离子水

[0328] 9.5g强度为15重量%的月桂基硫酸钠水溶液

[0329] 434.0g甲基丙烯酸丁酯

[0330] 所获得的水性聚合物分散体固体含量为40.0重量%。取自进料料流1结束时的聚合物的数均分子量Mn是2200Da,重均分子量Mw是4600Da,最大峰值在4400Da处。最终聚合物分散体的数均分子量Mn是6200Da,重均分子量Mw是17400Da,最大峰值在15800Da处。

[0331] 实施例2 (E2)

[0332] 实施例2的制备方法与实施例1的制备方法相同,区别在于在进料料流1中,使用了8.7g 2-(溴甲基)丙烯酸乙酯,而不是11.7g。

[0333] 所获得的水性聚合物分散体固体含量为39.9重量%。取自进料料流1结束时的聚合物的数均分子量为3500Da,重均分子量为6900Da,最大峰值在7100Da处。最终聚合物分散体的数均分子量为11600Da,重均分子量为24600Da,最大峰值在20900Da处。

[0334] 实施例3 (E3)

[0335] 实施例3的制备方法与实施例1的制备方法相同,区别在于在进料料流1中,使用了

124.0g去离子水而非130.2g,且使用了5.8g 2-(溴甲基)丙烯酸乙酯而非11.7g。

[0336] 所获得的水性聚合物分散体固体含量为39.9重量%。取自进料料流1结束时的聚合物的数均分子量为5600Da,重均分子量为11900Da,最大峰值在10600Da处。最终聚合物分散体的数均分子量为16200Da,重均分子量为29900Da,最大峰值在27500Da处。

[0337] 实施例4 (E4)

[0338] 实施例4的制备方法与实施例1的制备方法相同,区别在于在进料料流1中,使用了124.0g去离子水而非130.2g,并且使用了5.8g 2-(溴甲基)丙烯酸乙酯而非11.7g。在进料料流2中,使用了434.0g丙烯酸丁酯而非434.0g甲基丙烯酸丁酯。

[0339] 所获得的水性聚合物分散体固体含量为39.9重量%。所获得的聚合物在THF中几乎不溶。

[0340] 实施例5 (E5)

[0341] 实施例5的制备方法与实施例1的制备方法相同,区别在于在进料料流1中,使用了124.0g去离子水而非130.2g,且使用了5.8g 2-(溴甲基)丙烯酸乙酯而非11.7g。在进料料流2中,使用了217.0g丙烯酸丁酯和217.0g甲基丙烯酸甲酯,而非434.0g甲基丙烯酸丁酯。

[0342] 所获得的水性聚合物分散体固体含量为39.9重量%。所获得的聚合物在THF中部分可溶。聚合物分散体(可溶部分)的数均分子量为6700Da,重均分子量为103000Da,最大峰值在61100Da处。

[0343] 实施例6 (E6)

[0344] 实施例6的制备方法与实施例1的制备方法相同,区别在于在进料料流1中,使用了124.0g去离子水而非130.2g,且使用了5.8g 2-(溴甲基)丙烯酸乙酯而非11.7g。在进料料流2中,使用了86.8g丙烯酸丁酯和347.2g甲基丙烯酸丁酯而非434.0g甲基丙烯酸丁酯。

[0345] 所获得的水性聚合物分散体固体含量为39.9重量%。所获得的聚合物在THF中部分可溶。聚合物分散体(可溶部分)的数均分子量为15600Da,重均分子量为185000Da,最大峰值在67000Da处。

[0346] 实施例7 (E7)

[0347] 在20至25℃(室温)下将527.0g去离子水和8.3g强度为15重量%的月桂基硫酸钠水溶液加入装有计量装置和温度调节的聚合容器,并在温和的氮气流下伴随搅拌将该初始加料加热至95℃。当已达到该温度时,加入8.9g强度为7重量%的过二硫酸钠水溶液,将批料搅拌五分钟。随后,保持温度,在40分钟过程中以恒定流速与进料料流1平行地计量10.9g强度为7重量%的过二硫酸钠水溶液。在两进料料流结束后,从容器取少量试样来测量所制备的聚合物的分子量分布,然后使聚合混合物在95℃下再反应10分钟。在那之后,将其与22.1g强度为25重量%的氨水溶液混合。然后使混合物在95℃下再反应10分钟。随后,在90分钟过程中以恒定流速,与进料料流2平行地计量24.5g强度为7重量%的过二硫酸钠水溶液。在两进料料流结束后,然后使聚合混合物在95℃下再反应60分钟。此后,将所获得的水性聚合物分散体冷却至室温,并通过260μm过滤器过滤。

[0348] 进料料流1(以下组分的均质混合物):

[0349] 130.2g去离子水

[0350] 7.0g强度为15重量%的月桂基硫酸钠水溶液

[0351] 15.1g强度为80重量%的2,3-二溴丙烯

[0352] 139.5g甲基丙烯酸丁酯

[0353] 18.6g苯乙烯

[0354] 27.9g甲基丙烯酸

[0355] 进料料流2 (以下组分的均质混合物) :

[0356] 229.4g去离子水

[0357] 9.5g强度为15重量%的月桂基硫酸钠水溶液

[0358] 434.0g甲基丙烯酸丁酯

[0359] 所获得的水性聚合物分散体固体含量为39.9重量%。取自进料料流1结束时的聚合物的数均分子量为2900Da,重均分子量为4200Da,最大峰值在6100Da处。最终聚合物分散体的数均分子量为6400Da,重均分子量为20500Da,最大峰值在17400Da处。

[0360] 实施例8 (E8)

[0361] 实施例8的制备方法与实施例7的制备方法相同,区别在于在进料料流1中,使用了11.3g强度为80重量%的2,3-二溴丙烯而非15.1g。在进料料流2中,使用了86.8g丙烯酸丁酯和347.2g甲基丙烯酸丁酯,而非434.0g甲基丙烯酸丁酯。

[0362] 所获得的水性聚合物分散体固体含量为39.9重量%。取自进料料流1结束时的聚合物的数均分子量为3900Da,重均分子量为8600Da,最大峰值在8300Da处。最终聚合物分散体的数均分子量为12900Da,重均分子量为88600Da,最大峰值在29500Da。

[0363] 对比例1 (C1)

[0364] 在20至25℃ (室温) 下将718.2g去离子水加入装有计量装置和温度调节的聚合容器,并将该初始加料加热至60℃。当已达到该温度时,在搅拌下加入180.2g从BASF SE以“**Joncryl® 680**”获得的苯乙烯丙烯酸聚合物。随后,加入55.4g强度为25重量%的氨水溶液,并将混合物在60℃下在搅拌下保持4小时。在那之后,将容器在温和的氮气流下加热至80℃。

[0365] 当已达到该温度时,加入54.2g强度为4.7重量%的过二硫酸钠水溶液,将批料搅拌五分钟。随后,保持温度,以与120分钟过程中恒定流速的420.0g甲基丙烯酸丁酯平行的方式,在150分钟过程中以恒定流速计量126.4g强度为4.7重量%的过二硫酸钠水溶液。在过二硫酸钠的进料料流结束之后,然后使聚合混合物在80℃下再反应120分钟。此后,将所获得的水性聚合物分散体冷却至室温,并通过260μm过滤器过滤。

[0366] 所获得的水性聚合物分散体固体含量为40.0重量%。最终的聚合物分散体的数均分子量为5200Da,重均分子量为75400Da,这是由分子量的双峰分布造成的——最大峰值在5000Da和99400Da处。

[0367] 对比例2 (C2)

[0368] 在20至25℃ (室温) 下将510.0g去离子水和8.0g强度为15重量%的月桂基硫酸钠水溶液加入装有计量装置和温度调节的聚合容器,并在温和氮气流下伴随搅拌将该初始加料加热至80℃。当已达到该温度时,加入42.8g强度为7重量%的过二硫酸钠水溶液,将批料搅拌五分钟。随后,保持温度,在40分钟过程中以恒定流速计量进料料流1。在进料料流1结束之后,然后使聚合混合物在80℃下再反应10分钟。在那之后,将其与21.1g强度为25重量%的氨水溶液混合。然后使混合物在80℃下再反应10分钟。随后,在90分钟过程中以恒定流速计量进料料流2。在进料料流2结束后,然后使聚合混合物在80℃下再反应120分钟。此

后,将所获得的水性聚合物分散体冷却至室温,并通过260 μ m过滤器过滤。

[0369] 进料料流1 (以下组分的均质混合物):

[0370] 120.0g去离子水

[0371] 6.8g强度为15重量%的月桂基硫酸钠水溶液

[0372] 6.6g巯基乙酸2-乙基己基酯

[0373] 135.0g甲基丙烯酸甲酯

[0374] 18.0g苯乙烯

[0375] 27.0g甲基丙烯酸

[0376] 进料料流2 (以下组分的均质混合物):

[0377] 222.0g去离子水

[0378] 9.2g强度为15重量%的月桂基硫酸钠水溶液

[0379] 420.0g甲基丙烯酸丁酯

[0380] 所获得的水性聚合物分散体固体含量为40.0重量%。最终的聚合物分散体的数均分子量为9200Da,同一聚合物的重均分子量为154000Da,这是由分子量的双峰分布造成的——最大峰值在11500Da和84000Da处。

[0381] 对比例3 (C3):

[0382] 对比例3的制备方法与对比例1的制备方法相同,区别在于用210g丙烯酸丁酯和210g甲基丙烯酸甲酯的混合物替代了420.0g甲基丙烯酸丁酯,以及使用了重均分子量为大约8500Da,酸值为大约210mg KOH/g树脂的苯乙烯、 α -甲基苯乙烯和丙烯酸的共聚物。

[0383] 对比例4 (C4):

[0384] 对比例4的制备方法与对比例2的制备方法相同,区别在于用210g丙烯酸丁酯与210g甲基丙烯酸甲酯的混合物替代了420.0g甲基丙烯酸丁酯。

[0385] 2.制剂的制备

[0386] 制备以下制剂:

[0387] 320.7重量%粘结剂(干燥聚合物),

[0388] 18.0重量%共溶剂,例如,丁基二甘醇

[0389] 6.0重量%共溶剂,例如,产品Texanol

[0390] 2.0重量%表面活性剂,例如,产品Byk 346 (固体含量为52重量%)

[0391] 4.0重量%消泡剂,例如,Tego Foamex 810 (固体含量为100重量%)

[0392] 3.5重量%消泡剂,例如,Tegy Airex 902W (固体含量为22-26重量%)

[0393] 5.0重量%UV稳定剂,例如,产品Tinuvin 1130 (固体含量为100重量%)

[0394] 12.5重量%消光剂,例如,产品Acematt TA 100 (固体含量为100重量%)

[0395] 12.5重量%消光剂,例如,产品Deuteron MK (固体含量为100重量%)

[0396] 1.5重量%氨 (25重量%水溶液)

[0397] 5.8-28.0重量%流变改性剂,例如,产品Rheovis PU 1190 (固体含量为34重量%)。仅用于制剂F1至F4。

[0398] 5.0-18.5重量%流变改性剂,例如,产品Rheovis PE 1330 (固体含量为30重量%)。仅用于制剂F5和F6。

[0399] 已使用以下组分作为粘结剂组分:

[0400] F1:W0 2016/042116的实施例2

[0401] F2:出处同F1,但是进料2中以18.2g甲基丙烯酸甲酯替代25重量%甲基丙烯酸脲酯的甲基丙烯酸甲酯溶液,且最终不加入己二酸二酰肼的水溶液

[0402] F3:对比例C4

[0403] F4:对比例C3

[0404] F5:实施例E6

[0405] F6:实施例E8

[0406] 4. 结果

[0407] 当测定是用游离膜(该游离膜可通过将分散体倒入橡胶模具并在60℃下将其干燥至恒定重量获得)的溶解于碱性环境的材料进行时(将膜浸在0.1mol/l氨水溶液中7天,并测定重量的改变量),发现重量损失(例如实施例E1)远低于对比例C1和C2(对于E1,基于干燥膜的重量计,少于1%;对于C1和C2,基于干燥膜的重量计,多于15%)。

[0408] 4浸出测试的结果

[0409] 在1.5节下描述的浸出测试给出以下结果:

	F1	F2	F3	F4	F5	F6
[0410] 浸出到水中	1.2%	1.3%	2.8%	4.1%	0.5%	1.8%
浸出到氨(0.1 mol/l的水溶液)中	5.6%	31.5%	22.7%	31.4%	6.6%	7.7%

[0411] 导致本申请的项目已获得欧盟Horizon 2020研究与创新计划的资助,资助协议号为642514。