[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C08F 220/10 (2006.01)
C08F 2/22 (2006.01)
C09D 133/06 (2006.01)

[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200810125115.8

[43] 公开日 2008 年 12 月 17 日

[11] 公开号 CN 101323655A

[22] 申请日 2008.6.10
[21] 申请号 200810125115.8
[30] 优先权
[32] 2007. 6.11 [33] US [31] 60/934,038
[71] 申请人 罗门哈斯公司
地址 美国宾夕法尼亚州
[72] 发明人 T·G·玛德勒 A·K·范迪克

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司
代理人 白益华
权利要求书 2 页 说明书 16 页

[54] 发明名称

水性乳液聚合物缔合性增稠剂

[57] 摘要

本发明涉及一种水性乳液聚合物缔合性增稠剂。具体地说本发明提供了一种适用于使水性组合物增稠的水性乳液聚合物，该水性乳液聚合物包含作为共聚单元的以下组分：含酸单体、以下通式的(甲基)丙烯酸酯：$H_2C=C(R)-C(O)-O-(CH_2-CH_2O)_n-R^o$，其中 R 是 H 或 CH_3，n 为 2 至 100，R^o是含有 4 至 36 个碳原子的基团，以及(甲基)丙烯酸(C_1-C_4)烷基酯；其中所述聚合物由活性自由基聚合法合成，或者是在包含 $-C(=S)-S-$基团的化合物存在下合成的。还提供了一种包含所述水性乳液聚合物的水性组合物和一种包含该聚合物的聚合物涂料，以及某些的相关方法。

1．一种水性乳液聚合物，其包含作为共聚单元的以下组分：

基于聚合物重量，8-25 重量%的含酸单体，

基于聚合物重量，2-30 重量%下式所示的(甲基)丙烯酸酯：$H_2C=C(R)-C(O)-O-(CH_2-CH_2O)_n-R^o$，其中 R 是 H 或 CH_3，n 为 2 至 100，R^o 是含有 4 至 36 个碳原子的基团，和

基于聚合物重量，35-90 重量%的(甲基)丙烯酸(C_1-C_4)烷基酯；

其中，所述的聚合物由活性自由基聚合法合成。

2．一种水性乳液聚合物，其包含作为共聚单元的以下组分：

基于聚合物重量，8-25 重量%的含酸单体，

基于聚合物重量，2-30 重量%的下式所示的(甲基)丙烯酸酯：$H_2C=C(R)-C(O)-O-(CH_2-CH_2O)_n-R^o$，其中 R 是 H 或 CH_3，n 为 2 至 100，R^o 是含有 4 至 36 个碳原子的基团，和

基于聚合物重量，35-90 重量%的(甲基)丙烯酸(C_1-C_4)烷基酯；

其中，所述的聚合物是在包含-C(=S)-S-基团的化合物存在下合成的。

3．一种包含权利要求 1 或 2 所述的水性乳液聚合物的水性组合物。

4．一种包含聚合物和权利要求 1 或 2 所述的水性乳液聚合物的干聚合物组合物。

5．一种提供水性乳液聚合物的方法，该方法包括通过活性自由基聚合法合成水性乳液聚合物，该水性乳液聚合物包含作为共聚单元的以下组分：

基于聚合物重量，8-25 重量%的含酸单体，

基于聚合物重量，2-30 重量%下式所示的(甲基)丙烯酸酯：$H_2C=C(R)-C(O)-O-(CH_2-CH_2O)_n-R^o$，其中 R 是 H 或 CH_3，n 为 2 至 100，R^o 是含有 4 至 36 个碳原子的基团，和

基于聚合物重量，35-90 重量%的(甲基)丙烯酸(C_1-C_4)烷基酯。

6．一种提供水性乳液聚合物的方法，该方法包括在包含-C(=S)-S-基团的化合物存在下合成水性乳液聚合物，该水性乳液聚合物包含作为共聚单元的以下组分：

基于聚合物重量，8-25 重量%的含酸单体，

基于聚合物重量，2-30 重量%下式所示的(甲基)丙烯酸酯：$H_2C=C(R)-C(O)-O-(CH_2-CH_2O)_n-R^o$，其中 R 是 H 或 CH_3，n 为 2 至 100，R^o 是含有 4 至 36 个碳原子的基团，和

基于聚合物重量，35-90 重量%的(甲基)丙烯酸(C_1-C_4)烷基酯。

7. 一种提供权利要求 4 所述的干聚合物组合物的方法，该方法包括：

a)形成包含水性介质和聚合物的组合物；

b)以所述聚合物的重量为基准计，将所述组合物与 0.1-10 重量%的权利要求 1 或 2 的水性乳液聚合物混合；

c)将所述的混合物施涂到基材上；

d)干燥所述混合物，或使所述混合物干燥。

8. 一种使水性组合物增稠或改变其流变性的方法，该方法包括：将所述组合物与权利要求 1 或 2 所述的水性乳液聚合物混合；使该混合物的 pH 值达到 7 或更高。

9. 一种形成 RAFT 剂的方法，该方法包括：

a)提供羧酸官能 RAFT 剂和

b)使所述的 RAFT 剂和缩水甘油醚官能的疏水基接触，所述的疏水基包含 4 至 36 个碳原子。

水性乳液聚合物缔合性增稠剂

技术领域

本发明涉及包括某些水性乳液聚合物的水性组合物和方法，尤其是作为用于水性体系的缔合性增稠剂有效的水性乳液聚合物。更具体地，本发明涉及一种水性乳液聚合物，其包括作为共聚合单元的基于聚合物重量 8-25 重量%的含酸单体，基于聚合物重量 2-30 重量%以下通式的(甲基)丙烯酸酯：$H_2C=C(R)-C(O)-O-(CH_2-CH_2O)_n-R^o$，其中 R 是 H 或 CH_3，n 为 2 至 100，R^o 是含有 4 至 36 个碳原子的基团，基于聚合物重量 35-90 重量%的(甲基)丙烯酸(C_1-C_4)烷基酯；其中所述的聚合物由活性自由基聚合法合成，或者，其中所述的聚合物是在包括-C(=S)-S-基团的化合物存在下形成的。也提供了包括该水性乳液聚合物的水性组合物，和包括该聚合物的干聚合物组合物。而且，本发明涉及方法，以此方法可提供水性乳液聚合物、干聚合物组合物和 RAFT 剂。本发明的干聚合物组合物作为膜、涂料、密封化合物或填充化合物特别有用，这些物质具有优于包含以前公开的酸含量更高的增稠剂的相应组合物的防水性。

本发明涉及由“受控制的”或“活性”自由基聚合形成的水性乳液聚合物，这些聚合作用形成的聚合物具体来说具有以下性质：不溶于、但是在 pH 提高至约 7 以上时变成水溶性的或可膨胀的遥爪(telechelic)、梯度和嵌段水性乳液聚合物。

背景技术

美国专利申请公开第 2006/0039939 号公开了用作体系(包括水性体系)流变改性剂或缔合增稠剂的硫代碳酸酯(盐)化合物。该硫代碳酸酯(盐)化合物包括至少一种亲水基团，该基团含有较优地来自(甲基)丙烯酸或(甲基)丙烯酰胺或类似物的重复单元，和至少一种疏水基团。然而，公开的增稠剂包括较高的亲水性单体水平，诸如会对结合该增稠剂的体系产生不利影响的较高的酸基团水平。

发明内容

在本发明的第一个方面，提供了水性乳液聚合物，该聚合物包含作为共聚单元的以下组分：

基于聚合物重量 8-25 重量%的含酸单体，

基于聚合物重量 2-30 重量%以下通式的(甲基)丙烯酸酯：$H_2C=C(R)-C(O)-O-(CH_2-CH_2O)_n-R^o$，其中 R 是 H 或 CH_3，n 是 2 至 100，R^o 是含有 4 至 36 个碳原子的基团，和

基于聚合物重量 35-90 重量%的(甲基)丙烯酸(C_1-C_4)烷基酯；

其中所述的聚合物由活性自由基聚合法合成。

本发明的第二方面，提供了一种水性乳液聚合物，包含作为共聚合单元的以下组分：

基于聚合物重量 8-25 重量%的含酸单体，

基于聚合物重量 2-30 重量%以下通式的(甲基)丙烯酸酯：$H_2C=C(R)-C(O)-O-(CH_2-CH_2O)_n-R^o$，其中 R 是 H 或 CH_3，n 为 2 至 100，R^o 是含有 4 至 36 个碳原子的基团，和

基于聚合物重量 35-90 重量%的(甲基)丙烯酸(C_1-C_4)烷基酯；

其中所述的聚合物是在包含-C(=S)-S-基团的化合物存在下形成的。

本发明的第三方面，提供了一种包含本发明第一或第二方面的水性乳液聚合物的水性组合物。

本发明的第四个方面，提供了一种干聚合物组合物，其包含一种聚合物和本发明的第一或第二方面的水性乳液聚合物。

也提供了提供所述水性乳液聚合物、干聚合物组合物和 RAFT 剂的方法。

具体实施方式

在本发明的一个实施方式中，提供了水性乳液聚合物，其包含作为共聚单元的以下组分：

基于聚合物重量 8-25 重量%、较优地 10-20%的含酸单体，

基于聚合物重量，2-30 重量%的以下通式的(甲基)丙烯酸酯：

$H_2C=C(R)-C(O)-O-(CH_2-CH_2O)_n-R^o$，其中 R 是 H 或 CH_3，较优地是 CH_3；n 为 2 至 100，较优地，2 至 60，更优地，2 至 40 或 2 至 10；R^o 是含有 4 至 36 个碳原子、较优地 4 至 24 个碳原子、更优地 12 至 18 个碳原子或具有平均 12 至 18 或更多个碳原子、取代或非取代的烷基、芳基或聚芳基的基团；基于聚合物重量，35-90 重量%的(甲基)丙烯酸(C_1-C_4)烷基酯，较优地是丙烯酸乙酯；

其中所述的聚合物由活性自由基聚合法合成，或者，其中所述的聚合物是在包含-C(=S)-S-基团的化合物存在下合成的。

在整个发明公开中，在术语“(甲基)”后跟随另一个术语，诸如(甲基)丙烯酸酯或(甲基)丙烯酰胺，分别指丙烯酸酯或丙烯酰胺和甲基丙烯酸酯或甲基丙烯酰胺。

所述水性乳液聚合物也可以独立地包括作为共聚单元的基于聚合物重量，0 至 10 重量%的烯键式不饱和疏水单体，该单体在 25℃时的水溶解度小于 0.1％重量/重量，诸如丙烯酸月桂酯；基于聚合物重量，0-40 重量％的烯键式不饱和单体，该单体在 25℃时的水溶解度为 0.1-20％重量/重量，比如 N-乙烯基吡咯烷酮；基于聚合物重量 0-10 重量%的聚烯键式不饱和单体，诸如(甲基)丙烯酸烯丙基酯、邻苯二甲酸二烯丙基酯、二(甲基)丙烯酸 1,4-丁二醇酯、二(甲基)丙烯酸 1,2-乙二醇酯、二(甲基)丙烯酸 1,6-己二醇酯和二乙烯基苯。

所述水性乳液聚合物包含以下作为共聚合单元的组分：基于聚合物重量，8-25 重量％、较优地，10-20 重量%的含酸单体。酸单体包括羧酸单体，诸如丙烯酸、甲基丙烯酸、巴豆酸、衣康酸、富马酸、马来酸、衣康酸单甲基酯、富马酸单甲基酯、富马酸单丁基酯和马来酸酐；含硫或含磷的酸的单体；和它们的化合物，较优地是(甲基)丙烯酸。

水性乳液聚合物包含作为共聚合单元的以下组分：基于聚合物重量 2-30 重量％的以下通式的(甲基)丙烯酸酯：$H_2C=C(R)-C(O)-O-(CH_2-CH_2O)_n-R^o$。$R^o$ 是含有 4 至 36 个碳原子的基团，该基团可以是烷基、芳烷基、聚芳基，诸如三苯乙烯基苯酚或多环烃基化合物残基，诸如羊毛脂或胆固醇。烷基包括月桂基、十三烷基、肉豆蔻基、十五烷基、十六烷基、棕榈基、十八烷基和二十烷基。也可以使用混合物，诸如由月桂醇、十八烷醇、十六烷醇和棕榈醇的混合物乙氧基化制得的烷基。芳烷基包括烷基苯基，诸如辛基苯基和壬基苯基。

所述水性乳液聚合物较优地是遥爪、梯度或嵌段水性乳液聚合物。“遥爪”指端部官能聚合物，其中官能度是疏水基(相对于聚合物主链组合物是疏水的，聚合物主链组合物通常是诸如 MAA 和 EA 的组合物)，在每一端至少有一个这样的疏水基。该端官能度可以由聚合物每个端部上的含有一个、两个或更多个疏水基的嵌段组成。该端官能度也可以由梯度组成，其中疏水基集中在聚合物端部的附近。

水性乳液聚合物中的聚合物是水不溶性的聚合物。本文中的“水不溶性聚合物”意味着通过离心 pH＝4 的水性乳液聚合物样品得到的聚合物在 25℃、pH＝3 的条件下的水溶解度小于 1%重量/重量。然而，该水性乳液聚合物是碱溶性的或可碱溶胀的和可碱增稠的材料，这在本文中意味着向该水性乳液共聚物中加入碱(其量至少部分中和共聚物)会溶解该共聚物，同时造成共聚物溶胀并以此使组合物增稠。

水性乳液聚合物颗粒的平均颗粒直径通常是 40 纳米至 400 纳米，用布鲁克海文仪器公司(Brookhaven Instrument Corp.)(纽约州霍尔特斯威尔(Holtsville))，提供的布鲁克海文 BI-90 型粒径测定仪测定。按 GPC 测量所测定，所述水性乳液聚合物的数均分子量通常是 10000 至 500000。

水性乳液聚合物由“受控的”或“活性”或“活性的”基团聚合形成的，或者，聚合物是在包含-C(=S)-S-基团的化合物的存在下形成的。本文中的“活性自由基聚合”指制备嵌段和受控的聚合物，较优地，包括至少两种疏水性不同的不同组成嵌段的聚合物的方法，所述的疏水性可以由对每一个嵌段计算汉斯(Hansch)参数来测定，并以此排除不受控的或可控性差的聚合反应的情况。活性自由基聚合包括本领域公开的 ATRP(原子转移自由基聚合)、NMP(硝基氧介导的聚合)和 RAFT(可逆加成-断裂-链转移)法。术语 RAFT 剂与硫代羰基硫代化合物(包括二硫代酸酯、三硫代碳酸酯(盐)、黄原酸酯(盐)、二黄原酸二硫化物和类似物)最相关。在“自由基聚合化学”(The Chemistry of Radical Polymerization)，默德(Mode)和索罗门(Solomon)，艾尔斯维尔(Elsvier)出版社，2006，第 508-514 页中列出了 RAFT 剂表。在更一般的意义上，术语 RAFT 剂是任何介导 RAFT 聚合的化合物，包括大分子单体 RAFT 剂。在某个优选的实施方式中，使用 RAFT 剂大分子单体或硫代羰基硫代化合物，诸如含有

-X-C(=S)-S-的大分子单体或化合物，其中 X 是取代的或未取代的 S、O、N 或 C、还有三硫代碳酸二苄酯(DBTTC)或 O-二硫代氨基甲酸乙酯(黄原酸酯 A)。

常规的自由基聚合反应通过大分子自由基的增殖以生长来进行。那些寿命很短的大分子自由基通过耦合或歧化作用可逆地重组。当聚合在几种共聚单体存在下进行时，考虑到大分子自由基的寿命，混合物的组成变化很小，使得链由单体单元随机形成，而不形成嵌段链。美国专利第 6255402 号中描述了在来自硝基氧族的稳定自由基存在下制备共聚物的方法。如美国专利第 6255448 号和美国专利申请公开第 2002/0040117 号中所述地，硝基氧介导的稳定的自由基被用于产生受控的嵌段共聚物。美国专利第 3862975 和 6380335 号、WO 98/01478 、 WO98/58974 、 WO99/31144 、 WO99/35177 、 WO03/055919 和 WO2006/037161 中描述了在 RAFT 剂(RAFT 剂、RAFT 剂大分子单体、硫代羰基硫代、黄原酸酯(盐)或二黄原酸酯(盐)化合物)存在下制备嵌段共聚物的方法。

用于制备水性乳液聚合物的乳液聚合技术是本领域熟知的，诸如美国专利第 4325856、4654397 和 4814373 中公开的技术。可以使用常规的表面活性剂，诸如阳离子和/或非离子乳化剂，诸如碱金属或铵的烷基硫酸盐、烷基磺酸、脂肪酸和氧乙烯化烷基苯酚。使用的表面活性剂的量通常是基于总单体重量的 0.1 重量-6 重量%。可以使用热引发、氧化还原引发、UV 引发法。除了提供活性聚合反应所需的试剂以外，还可以使用常规自由基引发剂，诸如过氧化氢、叔丁基过氧化氢、叔戊基过氧化氢、碱金属或铵的过硫酸盐，以及偶氮引发剂，诸如 4,4'-偶氮二(4-氰基戊酸)和 2,2'-偶氮二异丁腈(AIBN)，它们的量一般是(基于总单体重量)0.01 重量-3.0 重量%。可以以类似的量使用氧化还原体系，该体系将合适的还原剂与上述引发剂结合使用，合适的还原剂是诸如甲醛次硫酸钠、连二亚硫酸钠、异抗坏血酸、硫酸羟胺和亚硫酸氢钠，并任选地与诸如铁和铜之类的金属离子结合，任选地进一步包括用于金属的络合剂。可以使用链转移试剂，诸如硫醇，以降低聚合物的分子量。单体混合物可以以净相形式或作为水乳液的形式加入。可以一次加入单体混合物或分多次加入，或使用均一或变化的组成在整个反应期间连续地加入。该过程可以利用预先形成的晶种乳液聚合物，诸如向釜中加入 5%(基于总单体)50 nm 预先形成的晶种(preform seed)。可以使用减少残余单体的技术，诸如对反应混合物汽提(steam stripping)、

维持时间、加入另外的自由基源。可以使用如美国专利第 4384056 和 4539361 号中公开的能产生多峰粒径分布的方法。

较优地根据以下过程制备水性乳液聚合物。RAFT 剂和任选的表面活性剂和/或甲基-β-环糊精(本文中记作“CD”)和任选的晶种胶乳颗粒较优地加入反应釜的水中。一开始约 2 至约 20 个疏水单体(此处“疏水单体”选自：以下通式的(甲基)丙烯酸酯：$H_2C=C(R)-C(O)-O-(CH_2-CH_2O)_n-R^o$，其中 R 是 H 或 CH_3，n 为 2 至 100，R^o 是含有 4 至 36 个碳原子的基团；25℃时水中溶解度小于 0.1％重量/重量的烯键式不饱和疏水单体；较优地，它们的混合物)和任选的单体，诸如 MAA 和 EA，插入每一个 RAFT 剂中。可以使用单官能的或双官能的 RAFT 剂。在一个实施方式中，使用双功能的 RAFT 剂，较优地为诸如 DBTTC，DBTTC RAFT 剂的每一侧都插入 1 至约 10 个疏水单体，较优地，在每一侧至少插入两个疏水单体，诸如以下通式的(甲基)丙烯酸酯：$H_2C=C(R)-C(O)-O-(CH_2-CH_2O)_n-R^o$，其中 R 是 H 或 CH_3，n 为 2 至 100，R^o 是含有 4 至 36 个碳原子的基团。可以任选地包括诸如 MAA 和 EA 的其它单体。可以使用疏水单体的混合物。包括疏水性单体的单体可以在间歇聚合过程中一次性加入，或在一段时间诸如 20 分钟内加入。包括疏水性单体的单体可以以净相的形式加入，或作为与表面活性剂和水的单体乳液或与 CD 和水的单体溶液的形式加入。任选地，可以大量操作该第一阶段聚合，然后加入反应釜内的水中。接着，加入 EA、MAA、和任选的共聚单体，诸如 N-乙烯基吡咯烷酮，和任选的疏水单体，和任选的多烯键式不饱和单体，诸如邻苯二甲酸二烷基酯，并聚合以产生上述的组合物，所述单体优选作为与表面活性剂和水的单体乳液的形式加入。釜中水的 pH 值可以用 H_3PO_4 或类似物调节至低于约 3 以促进引入 MAA 或其它酸单体。可以引入相同或不同的疏水单体和相同或不同疏水单体的混合物。单体进料可以是一致的或有差别的，可以使用具有保持时间或不采用保持时间的单体脉冲、单体梯度和单体阶段。

本发明的水性组合物包含水性介质，即排除任何可溶聚合物后主要是水的水性组合物连续相；任选地，所述的介质可以包括各种可溶物质，诸如醇和醇酯。在某个实施方式中，可以整个提供水性介质，或部分水性介质与聚合物一起提供，比如后一种情况通过可以同时提供聚合物和水性介质的水性乳液聚合

物来实现。本发明的水性组合物除了水性乳液聚合物以外，还可以包含其它的聚合物，该聚合物在水性组合物中可以是可溶的、可溶胀的或可分散的。该聚合物经由外部交联剂的作用可以是热塑性的、自交联的或热固性的。较优地，该聚合物是由乳液聚合合成的分散的聚合物。

无机颗粒，诸如颜料和增量剂，可以包括在水性组合物中，基于水性组合物和无机颗粒的总干体积，所述无机颗粒的含量是 0 至 95 体积%。通常，本发明的水性组合物的固体含量(基于水性组合物的体积)为 20 至 50 体积%范围内。水性组合物的 pH 通常在 6 至 11、较优地，7 至 10 范围内。水性组合物的合适的粘度范围是 50 至 130 克雷布斯粘度单位(KU)、较优地 70 至 120 KU、更优地 90 至 110 KU。

无机颗粒包括：颜料和填充剂，诸如金属氧化物，诸如氧化锌、氧化钙、氧化铈、氧化锡、氧化锑、氧化锆、氧化铬，含镉颜料，诸如镉黄、镉红和镉朱；含铋颜料，诸如钒酸铋和钼酸钒酸铋；混合金属氧化物颜料，诸如钛酸钴绿和其它混合金属氧化物颜料；铬酸盐和钼酸盐颜料，诸如铬黄、钼红和钼橙；群青颜料；氧化钴颜料；钛酸锑镍；铅铬；蓝铁颜料；炭黑；金属效果颜料(metal effect pigment)，诸如铝、铜、氧化铜、青铜、不锈钢、镍、锌和黄铜；氧化铅、氧化铝、氧化硅、二氧化钛；硫化锌、锌钡白、碳酸钙、硫酸钙、硫酸钡、云母、粘土、煅烧粘土、长石、霞石正长岩、硅灰石、硅藻土、硅酸铝、硅酸镁和滑石。二氧化钛包括在涂料应用中有用的处理级和表面涂布级(含有比如二氧化硅和氧化铝)。

在一个实施方式中，无机颗粒的粒径可以为 10 nm 至 100 μm，较优地，50 nm 至 50 μm。所需的粒径小于 100 μm 的无机颗粒的例子包括氧化锌、氧化硅、二氧化钛和氧化铁。在另一个实施方式中，无机颗粒的粒径可以为 100 nm 至 100 mm。所需的粒径小于 100 mm 的无机颗粒和填料的例子包括石头、玄武岩、花岗岩、片岩、石灰石、粘土、氧化钙、沙、氧化硅、水凝水泥和非水凝水泥，包括石膏，和任选的有色颜料，所述有色颜料包括二氧化钛和氧化铁。

水性组合物可以任选地含有有机颜料颗粒。合适的有机颜料包括塑料颜料，诸如含有空隙或小泡的固体珠颜料和微球颜料。固体珠粒颜料的例子包括聚苯乙烯和聚氯乙烯珠粒。微球体颜料的例子包括含有一个或多个空隙的聚合

物颗粒，包括 Ropaque™ 不透明聚合物和有小泡的聚合物颗粒，如美国专利第 4427835、4920160、4594363、4469825、4468498、4880842、4985064、5157084、5041464、5036109、5409776 和 5510422 中所公开的。

所述水性组合物可以任选地含有某些其它有机和无机颜料颗粒。着色剂颗粒为有颜色的聚合物组合物和由这些有颜色的聚合物组合物制得的涂料提供颜色。着色剂颗粒包括有色的颜料、黑色颜料、金属效果颜料和发光颜料，诸如荧光颜料和磷光颜料。用于有颜色的聚合物组合物的颜色的例子包括黑色、紫红色、黄色、蓝绿色以及这些颜色的组合，诸如橙色、蓝色、红色、粉色、绿色和棕色。其它用于有颜色的聚合物组合物的合适的颜色包括荧光色；金属颜色，诸如银色、金色、青铜色和铜色；珍珠般的颜料。这些颜色可通过使用一种或多种不同的着色剂颗粒来获得。

着色剂颗粒包括无机着色剂颗粒和有机着色剂颗粒。通常，着色剂颗粒的平均粒径在 10 nm 至 50 μm、较优地，20 nm 至 5 μm、更优地，40 nm 至 2 μm 的范围内。

合适的有机着色剂颗粒包括比如偶氮颜料、单偶氮颜料、重氮颜料、偶氮色淀颜料、β-萘酚颜料、萘酚 AS 颜料、苯并咪唑酮颜料、重氮缩合颜料、金属络合物颜料、异吲哚啉酮和异吲哚啉颜料、多环颜料、酞菁颜料、喹吖啶颜料、苝和紫环酮(perinone)颜料、硫靛颜料、蒽素嘧啶酮(anthrapyrimidone)颜料、黄烷士酮颜料、三苯并芘二酮(anthanthrone)颜料、二噁嗪颜料、三芳基碳鎓颜料、喹啉并酞酮颜料和二酮基吡咯并吡咯(diketopyrrolo pyrrole)颜料。

合适的有机着色剂颗粒和无机着色剂颗粒的例子包括颜色索引(color index)颜料黄 1，2，3，5，6，10，12，13，14，16，17，62，65，73，74，75，81，83，87，90，93，94，95，97，98，99，199，101，104，106，108，109，110，111，113，114，116，117，120，121，123，124，126，127，128，129，130，133，136，138，139，147，148，150，151，152，153，155，165，166，167，168，169，170，171，172，173，174，175，176，177，179，180，181，182，183，184，185，187，188，190，192，193 和 194；颜色索引颜料橙 1，2，5，6，13，15，16，17，17:1，19，22，24，31，34，36，38，40，43，44，46，48，49，51，60，61，62，64，65，66，67，68 和 69；颜色索

引颜料红 1，2，3，4，5，6，7，8，9，10，11，12，13，14，15，16，17，18，21，22，23，31，32，38，48:1，48:2，48:3，49:1，49:2，49:3，50:1，51，52:1，52:2，53:1，57:1，60:1，63:1，66，67，68，81，95，112，114，119，122，136，144，146，147，148，149，150，151，164，166，168，169，170，171，172，175，176，177，178，179，181，184，185，187，188，190，192，194，200，202，204，206，207，210，211，212，213，214，216，220，222，237，238，239，240，242，243，245，247，248，251，252，253，254，255，256，258，261 和 264；颜色索引颜料紫：1，2，3，5:1，13，19，23，25，27，29，31，32，37，39，42，44 和 50；颜色索引颜料蓝 1，2，9，10，14，15:1，15:2，15:3，15:4，15:6，15，16，18，19，24:1，25，56，60，61，62，63，64 和 66；颜色索引颜料绿 1，2，4，7，8，10，36 和 45；颜色索引颜料黑 6，7，10，11 和 28；颜色索引颜料棕 1，5，22，23，25，38，41 和 42。

一种使水性组合物增稠或改变其流变性的方法，包括将其与本发明的水性乳液聚合物混合，使得该混合物的 pH 值等于或大于 7，即调整或维持混合物的 pH 等于或高于 7。

本发明的水性组合物可以应用在粘合剂和密封胶、混凝土、薄胶泥、底灰、墁灰、灰泥、E.I.F.S.(外保温装饰体系)和砂浆、农业和医药组合物、处理多孔基质，诸如毛皮、非编织或编织织物、木材等，或作为水性涂料组合物。包含无机颗粒和任选的有机颗粒的水性组合物，可以由涂料领域熟知的技术来合成。首先，在有机聚合物分散剂和任选的本发明的水性乳液聚合物(包括任选的添加剂，诸如表面活性剂、消泡剂、杀菌剂、防霉剂、着色剂、共增稠剂(cothickener)、流动性助剂、滑动助剂(slip aid)、气味掩盖剂、溶剂、助溶剂和聚结剂)存在下，通常在高剪切，诸如由 COWLES™ 混合器提供的剪切下使无机颗粒很好地分散在水性介质中。然后，在一些实施方式中，可以在低剪切力搅拌下加入有机颜料和(独立地)乳液聚合物以及所需的其它涂料辅助剂。所述水性组合物除了本发明的水性乳液聚合物缔合性增稠剂外，还可包含常规的涂料辅助剂，诸如乳化剂、聚结剂、增塑剂、防冻剂、固化剂、缓冲剂、中和剂、增稠剂、不同于本发明的流变改性剂、湿润剂、润湿剂、杀菌剂、防霉剂、增

塑剂、防泡剂、消泡剂、UV 吸收剂、荧光增白剂、光稳定剂或热稳定剂、螯合剂、分散剂、着色剂、石蜡、抗水剂和抗氧化剂。

可以使用常规的涂料施涂方法来施用本发明的水性组合物，这些方法是诸如刷涂法、辊涂法、浸涂法、抹涂法、喷雾涂布法(spreading)、修刮法(scraping)、喷雾法，诸如空气雾化喷涂、空气辅助喷涂、无气喷涂、静电喷涂、高体积低压喷涂、空气辅助无气喷涂、电沉积。另外，对于一些体系，可以使用其它施涂技术来施用所述水性涂料组合物，诸如压电喷墨打印设备、热喷墨打印设备等之类的印刷设备、凹印辊等、填缝枪、辊涂机、幕涂机和气刀涂布。所述水性涂料组合物较优地可以施涂于以下的基材：诸如塑料、木料、金属、涂底漆的表面、预先涂油漆的表面、风蚀的油漆表面、玻璃、织物、纸、非编织物、复合物和水泥基质。干燥本发明的水性组合物以提供干的聚合组合物，诸如膜、涂层、密封化合物或填料化合物，干燥过程通常可以在环境条件，诸如 0℃至 35℃下进行，但是更高的温度或低湿度可以加速干燥。

在本发明的一个实施方式中，提供了形成 RAFT 剂的方法，该方法包括：a)提供羧酸官能 RAFT 剂和 b)使所述的 RAFT 剂和缩水甘油醚官能的、含有 4 至 36 个碳原子的疏水基接触。

实验方法

鉴定本发明水性乳液聚合物的方法

在合适的容器中称入 100 g Rhoplex™ AC-261。然后在搅拌下加入 0.6 g 测试聚合物于 4.4 g 水中的溶液或分散体。用 NH_4OH 溶液将 pH 调节至 9.0。在豪斯切尔德快速混合器(Hauschild SpeedMixer)™DAC 150FVZ 上连续混合 2 分钟以确保均匀。使用布鲁克菲尔德 DV-I+粘度计、第 3 号转子、转速 100 rpm，在 25℃测量样品的粘度。

取出 25g 该增稠组合物，与 1.25 g Polystep™ B7 表面活性剂溶液(30％于水中)在豪斯切尔德快速混合器 ™ DAC150FVZ 上混合 2 分钟。将样品调节至 25℃，在 100 rpm 转速下测量其粘度。比较具有和没有表面活性剂时的粘度。采用原本的粘度和表面活性剂抑制下的粘度之间更大的差别作为该增稠剂的缔合性增稠剂功能的量度。已经发现本发明的水性乳液聚合物的粘度比它们的表面活性剂抑制的粘度大 20 至 1000 倍，在此指出的表面活性剂抑制粘度意味

着疏水缔合性基团已经结合入了链的端部。

提供以下实施例进行说明。

使用的缩写

丙烯酸乙酯	EA
甲基丙烯酸	MAA
丙烯酸月桂酯	LA
十二烷基硫酸钠	SLS
1-十二烷硫醇	n-DDM
过硫酸钠	NaPS
去离子水	DI 水

实施例 1. 制备水性乳液聚合物

步骤		克
A	去离子水	907.3
	Disponil™ FES 32 (30%)	17.2
	EA	33.6
	MAA	7.46
	C18-EO20-MA	26.11
	RAFT 剂	1.52
	NaPS	1.0
	保持 30 分钟	
	在 90 分钟内加入单体乳液 B	
B	去离子水	275.1
	Disponil™ FES32 (30%)	17.2
	EA	316.4
	MAA	61.9
	C12-EO23-MA	34.4
	保持 30 分钟	
	最终固体 29%	

Disponil™ FES32 由科宁公司(Cognis Corp.)合成，是月桂基醚硫酸钠。

向反应釜中加入 DI 水和表面活性剂，开启搅拌器。将釜加热至 80℃。将 RAFT 剂(诸如二苄基三硫代碳酸酯(DBTTC))溶解在单体混合物中，然后加入单体混合物以及 NaPS 引发剂，将反应釜加热至 85℃，保持 30 分钟。在 1.5 小时期间加入 EA、MAA 和 C12-EO23-MA 的单体乳液，加料完成后保持 30 分钟。

实施例 2. 制备水性乳液聚合物

步骤		克
A	去离子水	706.3
	SLS (28%)	17.2
	CD 50%	200
	EA	33.6
	MAA	7.46
	C18-EO20-MA	26.11
	RAFT 剂	1.52
	NaPS	1.0
	保持 30 分钟	
	在 120 分钟内加入以下单体乳液	
B	去离子水	275.2
	SLS (28%)	17.2
	EA	316.4
	MAA	61.9
	C12-EO23-MA	34.4
	保持 30 分钟	
	最终固体 35%	

实施例 2 是以实施例 1 为基础，并加入了七(2,6-二-O-甲基)-β-环糊精，Cavasol™ W7 M TL，来自瓦克化学公司(Wacker Chemie)(CD)。可以任选地在第三步骤中加入环糊精。

实施例 3 制备水性乳液聚合物

步骤		克
A	水性水	906.3
	H_3PO_4 (85%)以调节 pH 至< 3.0	1.0
	SLS (28%)	27.4
	EA	65.0
	MAA	3.0
	LA	5.2
	RAFT 剂	1.52
	NaPS	1.0
	保持 30 分钟	
	在 120 分钟期间加入以下单体乳液	
B	DI 水	275.2
	SLS (28%)	17.2
	EA	316.4
	MAA	68.5
	C12-EO23-MA	34.4
	保持 30 分钟	
	最终固体 29%	

实施例 3 是以实施例 1 为基础，在步骤 A 中丙烯酸月桂酯疏水单体代替 C18-EO20-MA 单体。

实施例 4 制备水性乳液聚合物

		克
A	去离子水	976.3
	SLS (28%)	17.2
	EA	33.6
	MAA	7.46
	C18-EO20-MA	26.11
	RAFT 剂	1.52
	NaPS	1.0
	保持 30 分钟	
B	H_3PO_4 (85%)以调节 pH 至< 3.0	1.0
	在 2 小时内加入以下单体乳液	
C	去离子水	70
	SLS (28%)	10
	EA	158
	MAA	30.8
	C12-EO23-MA	22
	保持 30 分钟	
	最终固体 21%	

实施例 4 制得数均分子量 Mn 为约 20000 的遥爪碱溶胀性乳液增稠剂。

实施例 5. 制备水性乳液聚合物

步骤		克
A	去离子水	906.3
	SLS (28%)	17.2
	EA	33.6
	MAA	7.46
	C18-EO20-MA	26.11
	RAFT 剂	1.52
	NaPS	0.6
	在 4 小时内加入以下单体乳液	
B	去离子水	275.2
	SLS (28%)	17.2
	EA	316.4
	MAA	61.9
	保持 120 分钟	
	最终固体 28%	

实施例 5 使用更低含量的引发剂 NaPS。

实施例 6. 制备水性乳液聚合物

步骤		克
A	去离子水	1007.3
	SLS (28%)	17.2
	EA	33.6
	MAA	7.46
	Sipomer™ SEM-25	26.11
	RAFT 剂	1.52
	NaPS	1.0
	保持 30 分钟	
	在 120 分钟内加入以下单体乳液	
B	DI 水	175.1
	SLS (28%)	17.2
	EA	316.4
	MAA	61.9
	C12-EO23-MA	34.4
	保持 60 分钟	
	最终固体 29%	

实施例 6 在步骤 A 中使用代替的疏水性单体

比较实施例 A. 制备水性乳液聚合物

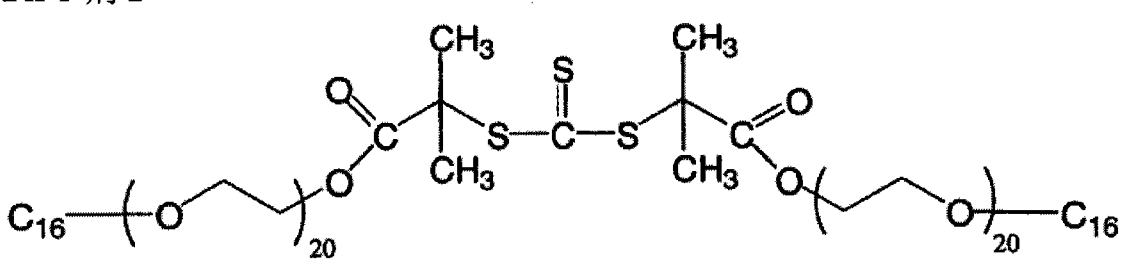
步骤		克
A	去离子水	976.3
	SLS (28%)	17.2
	EA	33.6
	MAA	7.46
	C18-EO20-MA	26.11
	RAFT 剂	1.52
	NaPS	0.14
	保持 30 分钟	
	在 4 小时期间加入以下单体乳液	
C	DI 水	70
	SLS (28%)	10
	EA	158
	MAA	30.8
	保持 120 分钟	
	最终固体 20%	

比较实施例 A 使用引发剂 NaPS 的量是 RAFT 剂的约 10 重量%，如美国专利申请公开第 20060039939 和 20060223936 号所教导的。这个实施例转化率低，即引入的单体小于约 80%。

比较实施例 B. 制备水性乳液聚合物

		克
A	去离子水	906.3
	SLS (28%)	17.2
	EA	33.6
	MAA	7.46
	RAFT 剂 2	2.8
	AIBN	0.14
	保持 30 分钟	
	在 4 小时期间加入以下单体乳液	
C	去离子水	70
	SLS (28%)	10
	EA	158
	MAA	30.8
	保持 120 分钟	
	最终固体 20%	

RAFT 剂 2



Brij 58 s,s'-双-(2-甲基-2-羧甲基)三硫代碳酸二酯

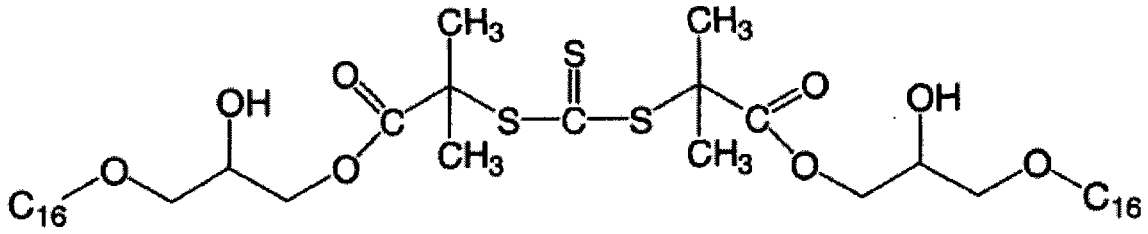
根据美国专利申请公开第 20060039939 号的教导实行比较实施例 B。其中公开的方法包括使醇与含羧基的 RAFT 剂酯化，这样得到的 RAFT 剂二酯的得率低，在酯化过程中 RAFT 剂严重降解。在上述合成中，反应动力学很差，转化率低，即在约 60%以下，EA 过度回流。从未反应的单体中分离出聚合物，发现与本发明的增稠剂相比，是很差的增稠剂。增稠剂对酯基连接的单个遥爪疏水基的依赖性造成粘度随着时间丧失，推测是因为在 pH 约为 9 的水性涂料组合物中酯基发生水解。

实施例 7. 制备水性乳液聚合物

按比较实施例 B 制备实施例 7，不同之处在与本实施例采用含羧酸的

RAFT 剂，它能与憎水物上的缩水甘油醚官能度在温和得多的条件和更低的温度下反应，得到二酯 RAFT 剂 3 的产率要大得多，以提供遥爪可碱溶胀的乳液聚合物增稠剂。

RAFT 剂 3



HAGE 16 s,s'-双-(2-甲基-2-羧甲基)三硫代碳酸二酯

实施例 8. 水性乳液聚合物、包含该水性乳液聚合物的水性组合物和包含该水性乳液聚合物的干涂料的评估。

实施例 1-6 的低粘度水性乳液聚合物是可碱溶胀的，当 pH 提高到约高于 7 时制得高粘度组合物。遥爪水性碱溶胀性乳液聚合物是可用于需要控制流动性的油漆、涂料和水性组合物的有效增稠剂。

将实施例 1-6 的水性乳液聚合物缔合性增稠剂用于水性涂料组合物，其增稠响应可与美国专利第 4421902 号中公开的已知 HASE 增稠剂相比，大大改善了初始起泡性质和防水性质。增稠性比诸如美国专利申请公开第 20060039939 号公开的比较实施例 A 之类的增稠剂的增稠性更有效。

使用水性涂料组合物(包含实施例 1-6 和比较实施例 A 和 B 的缔合性增稠剂)在 6 个月之久的醇酸树脂上浇铸 3 密耳的膜。在 25℃和 50％RH(相对湿度)下使该膜干燥 2 小时。然后应用“1×1”的正方形薄纱，用去离子水浸泡。浸泡 60 分钟后，每一种包括实施例 1-6 的膜不会起泡或剥离。比较实施例 A 和 B 膜在约 5 分钟后起泡。每一种包括实施例 1-6 的膜在 60 度和 20 度测量的光泽度高于包括比较实施例 A 或 B 的膜。每一种包括实施例 1-6 的膜相对包括比较实施例 A 或 B 的膜具有更好的流动性、流平性和可比的抗流挂性。