



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106883323 B

(45)授权公告日 2019.04.09

(21)申请号 201610821622.X

(22)申请日 2012.04.11

(65)同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 106883323 A

(43)申请公布日 2017.06.23

(30)优先权数据  
11161907.8 2011.04.11 EP

(62)分案原申请数据  
201280017932.6 2012.04.11

(73)专利权人 欧尼克斯荷兰有限公司  
地址 荷兰贝亨奥普佐姆

(72)发明人 D·E·P·梅斯塔切 M·赫茨  
R·阿道夫斯

(74)专利代理机构 北京尚诚知识产权代理有限公司 11322  
代理人 顾小曼 张燕

(51)Int.Cl.

C08F 2/00(2006.01)

C08F 2/26(2006.01)

C08F 2/44(2006.01)

C08F 2/22(2006.01)

C08F 265/06(2006.01)

C08F 220/06(2006.01)

C08F 220/14(2006.01)

C09D 151/06(2006.01)

C09D 5/02(2006.01)

C09D 7/80(2018.01)

(56)对比文件

CN 1256295 A,2000.06.14,

EP 0338486 A2,1989.10.25,

WO 2011009560 A1,2011.01.27,

US 2007208129 A1,2007.09.06,

CN 1965042 A,2007.05.16,

审查员 蔡蒙蒙

权利要求书2页 说明书15页

(54)发明名称

用于制备水性乙烯基聚合物分散体的方法

(57)摘要

本发明涉及一种成膜特性良好、稳定性和罐内透明度良好的水性乙烯基聚合物分散体的制备方法,并涉及可通过该方法得到的聚合物分散体,以及由所述聚合物分散体制备的涂料组合物及其用途。该方法包括:(1)第一聚合步骤,其包括:(1a)制备包括羧酸官能性单体的第一单体混合物(1a1)、表面活性剂(1a2)和水溶性无机盐(1a3)在水中的乳液(1A),(1b)对得到的乳液1A进行乳液聚合,形成可水塑第一阶段聚合物颗粒分散体(1B),(2)第二聚合步骤,其包括(2a)向分散体1B中加入第二单体混合物(2a1),(2b)使第二单体混合物(2a1)聚合,以在第一颗粒分散体(1B)中形成第二阶段聚合物,以形成多相颗粒分散体(2B)。

CN 106883323 B

1. 一种用于制备水性涂料组合物的方法,包括制备可水塑多相乙烯基聚合物颗粒的分散体,包括:

(1) 第一聚合步骤,其包括:

(1a) 制备第一单体混合物(1a1)、表面活性剂(1a2)和水溶性无机盐(1a3)在水中的乳液(1A),

其中所述第一单体混合物(1a1)包括

- 1) 羧酸官能性单体,
- 2) 任选的1)以外的交联单体
- 3) 1)和2)以外的乙烯基单体,和
- 4) 任选的链转移剂,

其中所述第一单体混合物(1a1)中引入的酸官能性单体的量为,使得所述第一聚合物的酸值大于23mg KOH/g,且低于150mg KOH/g,

其中表面活性剂(1a2)是含有少于60wt%环氧乙烷的硫基阴离子表面活性剂,并且

其中在聚合(1b)开始时所述水溶性无机盐(1a3)的含量为0.01至3g/kg水,

(1b)对得到的乳液1A进行乳液聚合,形成可水塑第一阶段聚合物颗粒分散体(1B),所述第一阶段聚合物的Tg根据福克斯方程式计算为10至125°C,

其中在第二聚合开始之前不调节pH,或仅调节至以下程度:所述第一聚合物不被中和和溶解,并且所述颗粒保持为具有可测量粒度的颗粒,

(2) 第二聚合步骤,其包括

(2a) 向分散体1B中加入第二单体混合物(2a1),所述第二单体混合物(2a1)包括

- 1) 选自与所述第一单体混合物(1a1)中相同的单体
- 2) 任选的用于预交联的包括2种或更多种烯属不饱和基团的单体(2a2),

其中羧酸官能性单体在所述第二单体混合物中存在的量为使得所述第二聚合物的酸值小于23mg KOH/g,并且

其中单体混合物(2a1)的量为单体混合物(1a1)加上(2a1)的总重量的10至90wt%,

(2b)使第二单体混合物(2a1)聚合,以在所述第一阶段聚合物颗粒分散体(1B)中形成第二阶段聚合物,以形成多相颗粒分散体(2B),

其中通过在水塑化步骤(3)之前或者在过程中加入涂料添加剂,将可水塑分散体(2B)配制成涂料组合物,

(4) 任选地,加入单独的交联剂,用以与单体混合物(1a1)或(2a1)中的交联单体反应,或者与不饱和基团(2a2)反应。

2. 根据权利要求1所述的方法,其中所述单体(2a2)在所述第二单体混合物(2a1)中的量少于2wt%。

3. 根据权利要求1所述的方法,其中在聚合步骤(2b)中,所述多相颗粒分散体(2B)中的多相颗粒的平均粒度小于80nm,所述粒度是通过动态光散射测得的Z均平均值。

4. 根据权利要求1所述的方法,其中所述多相颗粒分散体(2B)在至少35wt%的固体含量下透明度值为至少35。

5. 根据权利要求1-4中任一项所述的方法,其中所述第一单体混合物(1a1)包括:

- 1) 1-45wt%的羧酸官能性单体,其中wt%相对于所述第一单体混合物中的单体总重

量,

- 2) 0-20wt%任选的1)以外的交联单体,
- 3) 98.5-50wt%1)和2)以外的乙烯基单体,
- 4) 任选的链转移剂。

6. 根据权利要求1-4中任一项所述的方法,其中相对于所述第一单体混合物(1a1)的总量,表面活性剂(1a2)的量小于2wt%。

7. 根据权利要求1-4中任一项所述的方法,其中所述表面活性剂(1a2)选自烷基乙氧基化物硫酸盐和磺酸盐、烷基酚乙氧基化物硫酸盐和磺酸盐、烷基硫酸盐和磺酸盐、烷基芳基磺酸盐、磺基琥珀酸盐、含有少于60wt%的环氧乙烷的硫基表面活性剂、具有能够参与自由基聚合的烯属不饱和键的硫基表面活性剂及其混合物。

8. 根据权利要求1-4中任一项所述的方法,其中所述第一阶段聚合物颗粒分散体(1B)的粒度小于50nm,所述粒度是通过动态光散射测得的Z均平均值。

9. 根据权利要求1-4中任一项所述的方法,其中在所述第二聚合开始时pH小于7。

10. 根据权利要求1-4中任一项所述的方法,还包括步骤(3),所述步骤(3)包括通过加入碱至pH为6.5至9,使所述多相颗粒分散体(2B)水塑化。

11. 根据权利要求10所述的方法,其中在步骤(3)中,所述碱为挥发性碱。

12. 根据权利要求1-4中任一项所述的方法,还包括步骤(4),所述步骤(4)包括加入单独交联剂,用以与所述第一或第二阶段聚合物中的交联单体反应,或者与所述第二阶段聚合物中的预交联单体(2a2)的不饱和基团反应。

13. 根据权利要求1-4中任一项所述的方法,还包括步骤(5),所述步骤(5)包括加入另一种水性聚合物。

14. 根据权利要求13所述的方法,其中所述水性聚合物是水性聚合物分散体。

15. 一种水性涂料组合物,其根据如权利要求1-14中任一项所述的方法得到。

16. 根据权利要求15所述的水性涂料组合物,其中所述多相颗粒的平均粒度小于80nm。

17. 根据权利要求16所述的水性涂料组合物,其中所述多相颗粒包括小于20wt%的粒度大于80nm的颗粒。

18. 根据权利要求16所述的水性涂料组合物,其中所述多相颗粒包括小于10wt%的粒度大于80nm的颗粒。

19. 根据权利要求15-18中任一项所述的水性涂料组合物,其包括中和的水塑化第一阶段聚合物,且pH为6.5至10。

20. 根据权利要求15-18中任一项所述的水性涂料组合物,其包括未中和的可水塑第一阶段聚合物,且pH为4至7。

21. 根据权利要求20所述的水性涂料组合物,其中所述pH为6.5。

22. pH为4至8的根据权利要求20所述的水性涂料组合物用于涂布木材的用途。

## 用于制备水性乙烯基聚合物分散体的方法

[0001] 本申请是申请日为2012年4月11日、申请号为201280017932.6、发明名称为“用于制备水性乙烯基聚合物分散体的方法”的专利申请的分案申请。

### 发明领域

[0002] 本发明主要涉及一种制造在低温下具有良好成膜特性的水性乙烯基(vinyl)聚合物分散体的方法,可通过该方法得到的聚合物分散体,以及用所述聚合物分散体制备的涂料组合物。

### 背景技术

[0003] 关于挥发性有机成分(VOC)使用和排放的环境法规正在促使传统的溶剂型(solvent-borne)涂料转变为水性(waterborne)涂料。尽管目前可得的水性涂料的质量正变得接近于溶剂型涂料,但仍存在一些明显的缺点。最重要的质量差别在各种不同基底上的透明涂料、染料(stain)和清漆中使用的水性无色涂料中十分明显。由于大多数水性涂料包括由分散的聚合物颗粒组成的水性粘合剂这一事实,湿的涂料会是不透明或混浊(milky)的,使得它缺乏与溶剂型涂料相关的罐内(in-can)透明度(ICC)。该特性最好描述为可见光透过聚合物分散体的能力。光线吸收得越少,被乙烯基聚合物分散体散射得越少,则ICC越好。ICC通过如下文所述的透明度值测量进行表征。

[0004] 在施用涂料时,湿的涂料层会具有白色到淡蓝色的外观,在干燥时该外观会缓慢消失。在很多情况下,与溶剂型涂料相比,干的水性涂料也具有较低的透明度水平。在大量应用中,例如,在透明木材涂料中,这些效果是极其不希望发生的,因此,需要具备提高的干、湿涂布透明度的水性涂料。干膜透明度差的原因之一是成膜性或聚结不足。为了促进聚结,水性涂料仍含有显著量的VOC,以降低聚合物分散体的最低成膜温度(MFT)。

[0005] 当要求水性涂料具有良好的硬度、抗粘着性和抗印痕性(print resistance)时,聚合物分散体应当具有远高于环境温度的玻璃化转变温度(Tg)。特别是对于这些高Tg聚合物,确保在环境温度或更低温度下发生适当成膜所需的VOC水平将会太高,而不能满足目前法规允许的最高水平。因此,MFT的降低不再能仅仅依赖于有机溶剂的塑化效果。

[0006] 已经开发出大量通过设计乙烯基聚合物分散体中的分散聚合物颗粒的形态来实现环境温度或更低温度下MFT降低的方法。Heuts等人在“形态对丙烯酸分散体成膜的影响(Influence of morphology on the film formation of acrylic dispersions)”,ACS Symposium Series(1996),648(Film Formation in Waterborne Coatings),271-285中讨论了这些方法的例子,其中描述了硬性和软性聚合物部分或作为共混物或在序列聚合中的组合。但是,在聚合物组合物中具有大量的低Tg聚合物会对涂布特性例如耐化学性、硬度和抗粘着性产生不利影响。

[0007] EP0758364(W095-29963,Overbeek等人)描述了一种在一方面成膜特性以及在另一方面涂布特性特别是Koenig硬度折衷优化的水性组合物。该组合物包括低分子量的亲水性第一阶段聚合物(低聚物)。所用方法的缺点在于以下事实:低聚物必须通过在第二阶段

聚合物的聚合之前加入碱而得以溶解。低聚物的碱性溶液充当着使第二阶段聚合物稳定的聚合分散剂。低聚物提供有可交联基团,以降低由低分子量亲水性低聚物造成的所得涂料的水敏性。而且,不可避免地,最终聚合物分散体的pH会是碱性的,这在例如用于对碱敏感的基底例如橡木(oak)用的涂料中时通常是不希望发生的。而且,低聚物的分子量必须相对较低,以防止碱性溶液的粘度变得过高或者溶解的第一阶段聚合物的分散剂作用丧失,导致形成粒度分布宽泛、透明度缺乏且凝块大量形成的产物。低分子量的亲水组分对于所得的涂布特性是不利的。

[0008] EP 1008 635 B1 (Bardman等人)描述了一种核-壳聚合物,其中第一聚合物基于该第一聚合物的重量含有0.5%至7%、优选1%至5%的共聚的单烯属不饱和离子单体。第二聚合物在第一聚合物的存在下进行聚合。在第二阶段,在该第二聚合物中,必须存在有0.25%至6% (基于所述第二聚合物的重量)的共聚的多烯属不饱和单体。该专利使用具有低浓度无机盐的反应器预装料(pre-charge),但是没有提及获得合意的特性组合所需的表面活性剂的类型。尽管提到30至500nm的粒度,所有实施例的粒度都在90nm之上,因此分散体不具备所需的罐内透明度。提到了使用链转移剂,但是该专利没有提及在最低成膜温度与硬度之间具备良好平衡所需的分子量范围。

## 发明内容

[0009] 本发明的问题是提供一种乙烯基聚合物的水性分散体的制备方法,以及提供可通过所述方法得到的水性分散体,该分散体一方面具有良好的成膜特性,另一方面具有良好的涂布特性,并且没有现有技术的前述缺点中的一个或更多个。

[0010] 根据本发明,该问题已经通过如下得以解决:提供一种可水塑(hydroplasticisable)多相乙烯基聚合物颗粒的水性分散体的制备方法,该方法包括:

[0011] (1) 第一聚合步骤,其包括:

[0012] (1a) 制备第一单体混合物(1a1)、表面活性剂(1a2)和水溶性无机盐(1a3)在水中的乳液(1A),

[0013] 其中第一单体混合物(1a1)包括

[0014] 1) 羧酸官能性单体,

[0015] 2) 任选的1以外的交联单体

[0016] 3) 1)和2)以外的乙烯基单体,和

[0017] 4) 任选的链转移剂,

[0018] 其中表面活性剂(1a2)是含有少于60wt%环氧乙烷的硫基(sulfur based)阴离子表面活性剂,并且

[0019] 其中在聚合(1b)开始时水溶性无机盐(1a3)含量为0.01至3g/kg水,

[0020] (1b)对得到的乳液1A进行乳液聚合,形成可水塑第一阶段聚合物(first stage polymer)颗粒分散体(1B),所述第一阶段聚合物的T<sub>g</sub>为10至125°C,

[0021] (2) 第二聚合步骤,其包括

[0022] (2a)向分散体1B中加入第二单体混合物(2a1),其包括

[0023] 1)选自与第一单体混合物(1a1)中相同的单体

[0024] 2)任选的用于预交联的包括2种或更多种烯属(ethylenically)不饱和基团的单

体 (2a2), 优选其量少于 2wt%,

[0025] 其中羧酸官能性单体在第二单体混合物中存在的量为使得所得第二聚合物的酸值小于 23KOH/g, 并且

[0026] 其中单体混合物 (2a1) 的量为单体混合物 (1a1) 加上 (2a1)

[0027] 的总重量的 10 至 90wt%,

[0028] (2b) 使第二单体混合物 (2a1) 聚合, 以在第一颗粒分散体 (1B) 中形成第二阶段聚合物, 以形成多相颗粒分散体 (2B),

[0029] (3) 任选地, 通过加入碱, 优选挥发性碱, 至 pH 为 6.5 至 10, 使多相颗粒分散体 (2B) 水塑化。

[0030] (4) 任选地, 加入单独的交联剂, 用以与单体混合物 (1a1) 或 (2a1) 中的交联单体反应, 或者与不饱和基团 (2a2) 反应。

[0031] 在本发明的方法中所指定的条件下, 在第一聚合物分散体中获得明确的粒度和粒度分布, 其通常小于 80nm, 甚至小于 50nm (表示为通过光子关联光谱学测得的 Z 均平均值), 该颗粒则可以在第二聚合步骤中生长至所需的最终粒度。所得的聚合物分散体 2B 具有良好的稳定性, 粒度小, 即使在相对较高的固体含量下也具有非常好的罐内透明度。

[0032] 应注意到, 在第二聚合步骤中, 将第二单体混合物加入到包括可水塑第一聚合物的分散体 1B 中, 并进行聚合。这表明在第二聚合步骤中, 第一阶段聚合物尚未被水塑化, 即, 在第二阶段聚合之前没有被中和。因此第二阶段聚合过程中 pH 是低的; 通常小于 7, 优选小于 6.5, 更优选小于 6。在聚合过程结束时可以通过加入碱使乙烯基聚合物分散体水塑化, 但这并非必需。中和步骤 3 之后, pH 为 7 至 10, 优选 7-9。本发明的一个优势在于, 其允许在水塑化之前在较低的粘度下通过混入涂料添加剂将水性分散体配制成涂料组合物。未经过 (完全) 中和且 pH 小于 8、7.5 或甚至小于 7 的涂料组合物的进一步优势在于, 其可以有利地用在对高 pH 敏感的基底上, 例如某些木材基底。

[0033] 通常, 在聚合步骤 (2b) 中, 多相颗粒分散体 (2B) 中的多相颗粒的平均粒度为小于 80nm, 优选地, 在至少 35wt% 的固体含量下透明度值为至少 35。透明度值定义为如下文所详述使用 LICO 200 测得。在此以及下文中 (除非另外指出不同) 的固体含量是通过 ISO 3251 确定的上文所述聚合物组分的干的不挥发物重量。

[0034] 应注意到, EP338486 和 US 4,894,397 (Morgan 等人) 说明了一种乳液聚合法, 其中在第一阶段中, 制成亲水性低分子量聚合物, 并且其中在第二阶段中, 疏水性第二聚合物形成到第一阶段聚合物中, 之后加入碱, 由此产生反转的核-壳乳液。但是, 文件中没有提到在保持良好的涂布特性的同时获得良好的成膜特性。而且, 没有说明如何实现良好的粒度控制, 并且得到的聚合物分散体固体含量低, 并且/或者缺乏透明度。比较例显示, 根据 Morgan 的方法所产生的聚合物分散体的粒度显著大于本发明的分散体, 导致罐内透明度较低, 且成膜特性较差。

## 具体实施方式

[0035] 在第一聚合步骤中, 将单体混合物 (1a1)、指定的硫基阴离子表面活性剂 (1a2) 以及优选地引发剂在水中混合, 以制备乳液 (1A), 其中水溶性无机盐 (1a3) 以指定的低的量 (1a1) 存在。原则上, 在聚合步骤 1b 之前, 乳液 1A 中的组分可以以任意本领域已知的几种不

同顺序混合。单体混合物中的单体可以预混提供或者单独提供,可以连续提供或者以一部分或多部分提供,可以在装载水、表面活性剂、引发剂之前、该过程中或者之后提供,且可以在加热至反应温度之前、该过程中或者之后提供。

[0036] 但是,在优选的实施方式中,对乳液聚合反应器装载水和硫基阴离子表面活性剂。将水和表面活性剂的预装料加热至反应温度。乳液聚合反应可以在宽温度范围内进行;例如,50至120°C,优选60至100°C,但是,为了使单体充分地转化为聚合物,当反应在大气压下进行,优选选择70至95°C的温度。通常向反应器中加入自由基引发剂,以使聚合开始,优选地当反应器的内容物已经达到所需的反应温度时加入。这些通常的聚合条件适用于第一和第二聚合步骤。

[0037] 合适的硫基表面活性剂(1a2)包括,但不限于,烷基乙氧基化物硫酸盐和磺酸盐、烷基酚乙氧基化物硫酸盐和磺酸盐、烷基硫酸盐和磺酸盐、烷基芳基磺酸盐、磺基琥珀酸盐及其混合物。除常规类型的表面活性剂之外,还可以使用以少于60wt%、优选少于50wt%、更优选少于40wt%并且多于5wt%(wt%相对于总的表面活性剂重量)的量含有环氧乙烷并且优选具有可以参与自由基聚合(所谓的反应性表面活性剂)的烯属不饱和键的硫基表面活性剂。这些表面活性剂可以作为唯一乳化剂使用,或者与常规的表面活性剂组合使用。相对于第一阶段单体(1a1)的总量,表面活性剂的量优选地为少于5wt%,更优选少于3wt%,且最优选少于2wt%。

[0038] 在第一聚合步骤(1b)开始时,水溶性无机盐的总浓度在反应器中应当为小于3克/1000克水,更优选小于2.5g/kg水,更优选小于2.0g/kg水,且最优选小于1.5g/kg水。经发现,少量的水溶性无机盐与指定硫基阴离子表面活性剂的组合对于在第一聚合步骤中实现低粒度是必要的。水溶性无机盐包括所使用的水中存在的盐、作为杂质存在于所使用的表面活性剂中的盐(但是不包括有机表面活性剂盐本身)、自由基引发体系的盐或缓冲盐。有相关意义的是聚合反应的成核开始时反应体系中存在的无机盐的总含量,因此,如果单体是作为含有水溶性无机盐的预乳化的单体乳液加入,这些盐也是相关的,应该包括进去。在上下文中无机盐定义为由阳离子和阴离子的集合组成的化合物,不包括胶态电解质,如IUPAC Compendium of Chemical Terminology,第二版,("Gold Book",A.D.McNaught和A.Wilkinson编辑,Blackwell Scientific Publications,Oxford(1997),ISBN 0-9678550-9-8.doi:10.1351/goldbook)中所定义。有机盐(胶态电解质)例如离子或阳离子表面活性剂作为含有有机部分并且形成胶束者而被排除。

[0039] 因此,本申请的上下文中的水溶性无机盐的例子是:氯化钠(NaCl)、硫酸钠(Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>),二者均可作为杂质存在于硫酸化表面活性剂中,过硫酸铵((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>)、过硫酸钾(K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>)、过硫酸钠(Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>)、亚硫酸氢钠(NaHSO<sub>3</sub>)、连二亚硫酸钠(Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub>),这些盐均可以是自由基引发体系的一部分。在计算水溶性无机盐的量时,来自表面活性剂的活性离子物质不包括在内,但该量的确包括所供应的表面活性剂中含有的无机盐、所使用的水、自由基引发剂中存在的无机盐 and 任何其它加入到最初装料中的无机盐。最大无机盐浓度可以根据供应商提供的所用原料的说明书计算。优选地,制备水性聚合物分散体时所使用水具有低水溶性无机盐含量。因此,优选地,水是根据ISO 5687电导率低于20μS/m的去离子水或去矿物质水。通常使用的确定水溶液中水溶性无机盐浓度的方法包括电导率测量或使用离子选择性电极。最大盐浓度要求可以,例如,通过使用混合物中不同量的盐的电导率的预制校准

曲线而由电导率确定。

[0040] 单体混合物(1a1)优选包括以下组分,且更优选由以下组分组成:1-45wt%、优选2.5-40wt%、更优选5-35wt%、最优选7.5-30wt%的羧酸官能性单体,0-20wt%、优选1-15wt%、更优选3-10wt%、最优选5-10wt%的i)中所提到者以外的交联单体,98.5-50wt%、优选90-50wt%、更优选85-60wt%、最优选80-70wt%的i)和ii)中提到者以外的乙烯基单体,以及任选的链转移剂。重量百分比相对于第一单体混合物中的单体总重量。第一单体混合物1a1中引入的酸官能性单体的量为,使得所得第一聚合物的酸值大于23mg KOH/g,优选大于35mg KOH/g,更优选大于45mg KOH/g,且最优选大于55mg KOH/g。优选地,酸值低于150,更优选低于125,且在低于100或低于75mg KOH/g的酸值下也可以得到良好的结果。酸值对于固体聚合物而给出,并根据单体组成计算。通过由50份甲基丙烯酸甲酯、40份丙烯酸丁酯和10份甲基丙烯酸组成的单体混合物的聚合得到的共聚物具有0.001161摩尔羧酸/克固体聚合物。将该数值乘以56,100给出以mg KOH/克固体聚合物表示的酸值,因此在该情况下为65.2mg KOH/g。酸值也可以根据DIN EN ISO 2114通过实验确定。

[0041] 单体可以如原样(neat)供应,或者使用额外的水和表面活性剂乳化供应。应当注意,聚合体系的pH在第一阶段聚合过程中保持酸性,优选低于数值6。第一阶段聚合物由以下成分组成:烯属不饱和单体,优选丙烯酸和甲基丙烯酸的酯,例如(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸环烷基酯,如(甲基)丙烯酸异冰片酯和(甲基)丙烯酸环己酯,或者烯属不饱和化合物,例如苯乙烯,如正常苯乙烯或取代苯乙烯如 $\alpha$ -甲基苯乙烯或叔丁基苯乙烯;乙烯基甲苯;二烯,例如1,3-丁二烯或异戊二烯,或者其混合物。单体组合中也可以使用乙烯基酯,例如乙酸乙烯酯、链烷酸乙烯基酯或其衍生物,或者其混合物。也可以使用腈类,例如(甲基)丙烯腈。

[0042] 单体组合中还含有具有羧酸官能性的不饱和单体。任选地,酸基是潜在的,正如例如在马来酸酐中那样,其中酸官能性以酸酐基团的形式存在。优选地,使用例如(甲基)丙烯酸的单体。其它可能的羧酸官能性单体是衣康酸、富马酸、马来酸、柠檬酸或其酸酐。除具有羧酸官能性的单体之外,单体组合中还可以存在有具备羧基官能团以外的进一步的酸官能团的单体,例如甲基丙烯酸乙酯-2-磺酸或2-丙烯酰氨基-2-甲基丙烷磺酸。

[0043] 单体组合中还可以存在具有酸官能团以外的其它官能团的其它单体。这些单体的例子是羟基-官能性单体,例如(甲基)丙烯酸羟乙酯、(甲基)丙烯酸羟丙酯、(甲基)丙烯酸羟丁酯,(甲基)丙烯酰胺衍生物,例如N-羟甲基(甲基)丙烯酰胺和双丙酮丙烯酰胺。单体组合中还可以存在有羟基-官能性单体与环氧乙烷或环氧丙烷的加合物。单体组合中还可以存在具有乙酰乙酰氧基官能团的乙烯基单体。这些乙烯基单体的例子是甲基丙烯酸乙酰乙酰氧基乙酯、丙烯酸乙酰乙酰氧基乙酯、丙烯酸乙酰乙酰氧基(甲基)乙酯、丙烯酸乙酰乙酰氧基丙酯、乙酰乙酸烯丙酯、(甲基)丙烯酸乙酰乙酰氨基乙酯和丙烯酸乙酰乙酰氧基丁酯。优选地,第一阶段聚合物是(甲基)丙烯酸和其它(共聚)单体,例如(甲基)丙烯酸酐和/或(甲基)丙烯酰胺衍生物的共聚体。优选地,第一阶段聚合物含有羰基-官能团。因此,会与亲水性第一聚合物以及与水溶性聚合物发生共价交联。优选地,羰基-官能团通过双丙酮丙烯酰胺引入到亲水性第一聚合物中。

[0044] 本发明的方法相对于使用水溶性第一阶段聚合物的现有技术方法来说,明显的优势在于,第一阶段聚合物的数均分子量(通过凝胶渗透色谱确定;GPC)可以相对较高。现有

技术的方法可以使用分子量至多10000的第一阶段聚合物,但是在例如大于7000g/mol的显著较低的分子量下粘度问题已经显现出来。第一阶段聚合物1B的数均分子量通常可以为750至100000,优选2500至75000,且最优选5000至75000g/mol。本发明允许使用对于一些应用来说很有用的更高的分子量,特别是高于7000、8000、9000、10000或高于20000g/mol。一个显著的优势在于,具有高分子量第一聚合物的分散体与缔合型增稠剂的相互作用得以改善。影响乳液聚合中的分子量以实现所需数均分子量的方法是本领域技术人员公知的,且描述于例如“Emulsion Polymerization, A Mechanistic Approach”, Bob Gilbert, 245-291, Academic Press, 1995。

[0045] 在优选的实施方式中,使用链转移剂,以降低聚合中的分子量。示例性的链转移剂是丁硫醇、巯基丙酸、巯基丙酸2-乙基己酯、正十二烷基硫醇、叔十二烷基硫醇、巯基丙酸正丁酯、巯基乙醇、辛硫醇、异癸硫醇、十八烷基硫醇、巯基乙酸、巯基丙酸烯丙酯、巯基乙酸烯丙酯、巯基丙酸巴豆酯、巯基乙酸巴豆酯。其它的非巯基链转移剂包括卤代烃或催化链转移剂,例如,钴-螯合物,如以下文献中所用:N. S. Enikolopyan等人, J. Polym. Chem. Ed, Vol 19, 879 (1981)。还可以使用 $\alpha$ -甲基苯乙烯二聚体或 $\alpha$ -甲基苯乙烯二聚体的低聚物,如US 2007/0043156 A1和US 6,872,789中所阐释。还有一种合成具有确定分子量的聚合物的方法是使用二芳基乙烯。二芳基乙烯的使用在以下文献中加以详细说明:W. Bremser等人, Prog. Org. Coatings, 45, (2002), 95和JP 3135151, DE 10029802, 和US 2002/0013414。通常使用的二芳基乙烯包括二苯基乙烯。

[0046] 由于第一阶段分散体含有玻璃化转变温度(T<sub>g</sub>)高的聚合物,可以实现成膜特性的显著改善。通过在第二阶段聚合物的聚合之后调节聚合物分散体的pH,可以用水使该聚合物塑化。第一阶段聚合物中含有的酸基的中和会使其变得部分或全部被水相溶解,导致最终聚合物分散体的最低成膜温度显著降低。在来自涂料的水和中和碱蒸发时,硬聚合物的水的塑化作用降低,并且对应于高T<sub>g</sub>聚合物的特性显现出来。第一阶段聚合物的T<sub>g</sub>应当在10至125℃的范围内,更优选20至125℃,更优选30至125℃,再更优选50至125℃;对于某些应用来说,甚至优选70至125℃。第二阶段聚合物的T<sub>g</sub>应当低于第一阶段聚合物的T<sub>g</sub>至少25℃,更优选至少40℃。通常,第二阶段聚合物的T<sub>g</sub>会在-50℃至50℃的范围内,更通常为-25℃至40℃。T<sub>g</sub>可以根据由下式表示的福克斯方程式(T. G. Fox, Bull. Am. Phys. Soc. 1 (1956), 123)计算: $1/T_g = W_1/T_g(1) + W_2/T_g(2) + W_3/T_g(3) + \dots$ 其中W<sub>1</sub>、W<sub>2</sub>、W<sub>3</sub>等等是共聚单体(1)、(2)和(3)、(等等)的重量分数,且T<sub>g</sub>(1)、T<sub>g</sub>(2)、T<sub>g</sub>(3)是指其各自的均聚物的玻璃化转变温度。下文给出均聚物的玻璃化转变温度的列表。

[0047] 表I所选单体的均聚物的玻璃化转变温度

单体	均聚物 Tg (K)
丙烯酸	379
丙烯酸甲酯	283
丙烯酸乙酯	249
丙烯酸丁酯	219
丙烯酸异丁酯	249
丙烯酸 2-羟基乙酯	258
丙烯酸 2-羟基丙酯	266
甲基丙烯酸	501
甲基丙烯酸甲酯	378
[0048] 甲基丙烯酸乙酯	338
甲基丙烯酸丁酯	293
甲基丙烯酸异丁酯	326
甲基丙烯酸 2-羟基乙酯	328
甲基丙烯酸 2-羟基丙酯	349
丙烯酸异冰片酯	367
苯乙烯	373
丙烯腈	370
丙烯酸 2-乙基己酯	205
丙烯酰胺	438
双丙酮丙烯酰胺	350

[0049] 对于上表未列出的单体,可以使用Encyclopedia Of Polymer Science and Technology第四版(Wiley Online ISBN:9780471440260)中公开的Tg值。组合物最低成膜温度MFT的范围通常为大约0至55℃,更优选0至30℃。

[0050] 第一阶段聚合步骤中得到的聚合物分散体1B的粒度(使用动态光散射测量为Z均平均值)优选小于80nm,更优选小于70nm,再更优选小于60nm,且在良好的条件下通常为小于50nm,优选为30至45nm。在第一单体加料完成,并留出充足时间以使单体转化率变得充分高、优选至少80或90%之后,可以向第一聚合物分散体1B中加入第二单体混合物(2a1)。用于该第二单体混合物的单体可以选自与用于第一阶段聚合物的单体混合物1a1中相同的单体,条件是,如果第二阶段单体混合物中引入有酸官能性单体,所得聚合物的酸值小于23mg KOH/g,优选小于20,更优选小于17,再更优选小于15,且最优选为至多10mg KOH/g。

[0051] 第二阶段单体混合物还可以包括多官能烯属不饱和单体(2a2),优选其量基于总的单体含量为至多约2wt%,以提供预交联,或者增加第二阶段聚合物的分子量。可使用的预交联剂包括三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、甲基丙烯酸烯丙酯、二乙烯基苯和类似物。

[0052] 第二阶段单体混合物(2a1)可以如原样供应,或者使用额外的水和表面活性剂预乳化供应。在第二聚合开始之前,不调节pH,或者仅仅略微调节至以下程度:第一聚合物不

被中和和溶解,并且颗粒保持为具有可测量粒度的颗粒,优选地,在第二聚合开始时pH小于7,优选小于6。应当注意,聚合体系的pH在第二阶段聚合过程中也保持为酸性(pH<7),优选数值小于6。混合物可以连续供应至反应器,或者可以分数部分加入。或者,第二阶段单体混合物可以分成组成不同的两部分,并且可以使用导致不均匀或梯度形态的加入方案。第一阶段聚合物和第二阶段聚合物的量之间的比例原则上可以在很宽的范围内变化,但优选地选择成20至80wt%,更优选30至70wt%,且最优选40至60wt%(第一单体混合物的量相对于第一和第二单体混合物总量)。

[0053] 第二阶段单体组合物可以通过热引发体系聚合,例如,类似于用于第一阶段单体组合物的碱金属过硫酸盐,如过硫酸钠、过硫酸钾或过硫酸铵,或者可以通过氧化还原引发体系聚合。典型的氧化还原体系中的引发剂包括过氧化氢、过氧化二苯酰、月桂基过氧化物、二叔丁基过氧化物、叔丁基氢过氧化物、过氧化苯甲酰和类似物。

[0054] 合适的还原剂是促进自引发剂形成自由基的试剂,包括,例如,亚硫酸氢钠、连二亚硫酸钠、甲醛合次硫酸氢钠、二钠2-羟基-2-亚磺酸乙酸、抗坏血酸、异抗坏血酸及其混合物。

[0055] 聚合催化剂是在反应条件下结合上述还原剂可以促进聚合引发剂分解的化合物。合适的催化剂包括过渡金属化合物,例如,七水硫酸亚铁、氯化亚铁、硫酸铜、氯化铜、醋酸钴、硫酸钴及其混合物。

[0056] 本发明方法的一个特别的优势在于,提供了对乙烯基聚合物分散体粒度的非常好的控制。这在即使较高的固体含量下也会导致非常好的透明性(和罐内透明度ICC)。就获得良好的ICC而言,分散体2B的粒度优选为小于100nm,但是更优选小于80nm,再更优选小于75nm,且最优选小于70nm。必须严格注意,分散体中存在最低可能部分的较大颗粒,因为即使少量的较大颗粒也会对ICC产生有害影响。因此,乙烯基聚合物分散体优选具有少于20wt%、更优选少于15wt%、且最优选少于10wt%的粒度大于100nm或再优选大于80nm的颗粒。

[0057] 第二阶段单体组合物一经聚合,便可以通过冷却来完成乙烯基聚合物分散体2B。得到的水性分散体是可水塑的。在本发明方法的优选实施方式中,该方法进一步包括步骤(3),其包括:通过加入碱,优选挥发性碱,直至pH为6.5至9,更优选6.5至8或6.5至7.5,使多相颗粒分散体(2B)水塑化。

[0058] 优选地,挥发性碱是氨。其它可能的碱为,例如,挥发性胺,例如氨基甲基丙醇、二甲基乙醇胺或2-二甲基氨基-2-甲基-1-丙醇、三乙胺或单乙醇胺。任选地,可以使用不同挥发性碱的共混物。

[0059] 任选地,中和碱的水塑化添加可以延迟到直至聚合物分散体配制成涂料组合物。因此,在本发明方法的另一实施方式中,涂料组合物以如下方法制备:其中通过在上述的水塑化步骤(3)之前或在该过程中加入一种或更多种涂料添加剂,将可水塑分散体2B配制成涂料组合物。术语涂料添加剂在此含义宽泛,包括本领域中用以配制用于特定应用的涂料组合物的助粘剂(co-binder)聚合物、交联剂、颜料、填充剂、流变学和稳定性改善剂。优势在于,在水塑化之前,分散体的粘度显著较低,且可以更加容易地将涂料添加剂均匀混入。

[0060] 该方法还可以包括步骤(4),其包括:加入单独的交联剂,用以与单体混合物(1a1)或(2a1)中的交联单体反应,或者与不饱和基团(2a2)反应。原则上交联剂可以在该方法的

化学上不产生干扰的任意阶段添加,但优选在该方法步骤2之后添加,更优选在步骤3之后添加。

[0061] 可以添加到聚合物分散体中并可以与源自第一和(任选的)第二阶段聚合物中的交联单体的聚合物官能团发生反应的交联剂的选择,取决于该基团的化学性质。该化合物可以是聚合的或低分子量化合物。为了实现交联,交联化合物必须具备至少两种反应性基团。对于给定侧链官能团来说合适的共反应性(co-reactive)基团的例子是本领域技术人员已知的。表II中给出非限定性的例子。

[0062] 表II

[0063]

侧链官能团	共反应性基团
胺	环氧乙烷、异氰酸酯、酮、醛、乙酰乙酰氧基
羟基	羟甲基、醚化羟甲基、异氰酸酯、醛
酮	氨基、酰肼、醛
乙酰乙酰氧基、乙酰乙酰胺	氨基、异氰酸酯、醛、金属离子、酰肼
醛	氨基、酰肼
尿素	乙二醛
环氧乙烷	羧酸、氨基、硫醇
羧基	氮丙啶、环氧乙烷、碳二亚胺、金属离子

[0064] 当使用的交联单体具有酮或乙酰乙酰氧基官能性时,优选的交联剂为酸二酰肼,例如草酸二酰肼、丙二酸二酰肼、琥珀酸二酰肼、戊二酸二酰肼、己二酸二酰肼、癸二酸二酰肼、马来酸二酰肼、富马酸二酰肼、衣康酸二酰肼、邻苯二甲酸二酰肼或对苯二甲酸二酰肼。或者,交联剂可以是水溶性脂肪族二酰肼,例如,亚乙基-1,2-二酰肼、亚丙基-1,3-二酰肼和亚丁基-1,4-二酰肼,或者多胺,例如异佛尔酮二胺或4,7-二氧杂癸烷-1,10-二胺。最优选的是己二酸二酰肼或酮-封端的己二酸二酰肼。当使用具有酮或乙酰氧基以外的交联单体时其它合适的交联剂包括但不限于,烷基化尿素(ureum)或三聚氰胺甲醛树脂、(封端)聚异氰酸酯、环氧硅烷、碳二亚胺、聚氮丙啶(polyazetidines)和类似物。

[0065] 本发明的可水塑乙烯基聚合物分散体2B可以单独地或者与其它水性聚合物结合使用于涂料组合物。本发明的方法还可以包括步骤(5),其包括:在水塑化之前、水塑化过程中或水塑化之后,向可水塑乙烯基聚合物分散体2B中加入另一种水性聚合物,优选为水性聚合物分散体。这样的聚合物包括但不限于,水分散性聚合物,例如由以下成分组成:聚酯、聚酯-酰胺、纤维素酯、氧化性干燥醇酸树脂(oxidatively drying alkyds)、聚氨酯、环氧树脂、聚酰胺、丙烯酸树酯(acrylics)、乙烯基聚合物、具有侧链烯丙基的聚合物、苯乙烯-丁二烯聚合物、乙烯基乙酸酯乙烯共聚物和类似物。这些聚合物也可以根据本发明制成,或者含有不均匀或梯度形态。如果使用其它的聚合物(助粘剂),其量取决于设想的应用,优选1至50wt%,优选5至40wt%,更优选5至35wt%(相对于第一和第二阶段聚合物以及助粘剂的总量)。

[0066] 本发明还涉及根据本发明的方法可得到的多相乙烯基聚合物颗粒分散体,可以是包括中和的水塑化第一阶段聚合物且pH为7至10、优选7至9的中和的形式,或者是包括可水塑第一阶段聚合物且pH为4至7的未经中和的形式。本发明还涉及包括根据本发明的多相乙

烯基聚合物颗粒分散体以及一种或更多种其它涂料添加剂的涂料组合物。本发明的方法具有以下优势:涂料组合物可以通过不同的方法制备,其中在水塑化步骤(3)之前或者在该过程中,通过加入涂料添加剂将可水塑分散体2B配制成涂料组合物。另一优势在于,多相乙烯基聚合物颗粒分散体可以用于制造pH为4至8的涂料组合物,这对于对高pH敏感的基底例如暴露于碱时变暗的木材来说具有特别的优势。

[0067] 根据本发明的水性涂料组合物可以包括本发明单独使用或者与另外的水性聚合物和水结合使用的水塑化乙烯基聚合物分散体,以及有机溶剂、颜料(有机或无机)和/或本领域已知的其它添加剂和填充剂。当使用有机溶剂时,优选可与水混溶的溶剂。用于配制涂料的添加剂或填充剂包括,但不限于,匀染剂、流变剂、防粘着和流动控制剂,例如硅酮、碳氟化合物、氨基甲酸酯或纤维素材料;增充剂(extender);消光剂;颜料润湿和分散剂和表面活性剂;紫外(UV)吸收剂;UV光稳定剂;着色颜料;增充剂;消泡剂和防沫剂;抗沉降、防流挂和增稠剂;防结皮剂;防浮色剂和防发花剂;杀真菌剂和防霉剂;腐蚀抑制剂;增稠剂;增塑剂;反应性增塑剂;干燥剂;催化剂;或聚结剂。

[0068] 一经配制,则可以将含有本发明的水塑化聚合物分散体的涂料制剂施用于多种表面、基底或制品,例如,纸、塑料、钢、铝、木材、石膏板、混凝土、砖、砌体或镀锌板(涂底漆或未涂底漆的)。待涂布的表面、基底或制品的类型通常决定着使用的涂料制剂的类型。涂料制剂可以使用本领域已知的方式施用,例如,通过喷射、浸渍、刷涂、辊涂、凸版印刷、凹版印刷、喷墨印刷、任意其它图形艺术应用法和类似方法。

[0069] 通常,涂料可以通过加热干燥,但优选使其风干。采用本发明聚合物的涂料的交联可以用热的方法或者在环境温度下进行。作为进一步的方面,本发明涉及涂有本发明的涂料制剂的成型或成形制品。

[0070] 以下实施例意在说明根据本发明的可水塑和水塑化乙烯基聚合物分散体的制备方法,得到的产品及其应用,而无意对本发明进行限定。

[0071] 测试方法

[0072] 聚合物分散体的透明度值

[0073] 通过使用LICO 200分光光度计(HACH LANGE)测量分散体的透明度,确定聚合物分散体的透明度。LICO 200分光光度计运用标准光C(如DIN标准5033中定义)测量380-720nm范围内样品的透射率。透射率(T)是从样品出射的光的强度相对于入射辐射强度( $I_0$ )的比值 $I/I_0$ 。透射率可以表示为透明度值 $dL = T * 100$ ,其中 $dL = 100$ 是透明的, $dL = 0$ 是不透明的。分光光度计使用11毫米的圆形样品池。

[0074] 分子量测定

[0075] 使用尺寸排阻色谱测定分子量和分子量分布。所用的尺寸排阻装置是由泵、自动进样器和He-脱气装置(Degasys DG-1210,来自Uniflows)组成的Alliance系统,其装配有PLgel 5 $\mu$ m MIXED-C 600x7.5mm柱和Plgel 5 $\mu$ m保护柱(50 x 7.5mm-Polymer Laboratories)。柱温箱(Separations Analytical Instruments)设定在30 $^{\circ}$ C。使用四氢呋喃(THF-特干(Extra Dry), Biosolve 206347)+2%乙酸(Baker 6052)作为洗脱剂,流速为0.8ml/min。使用二硫化碳(Backer)作为标记物。使用Waters 410折射率作为检测器。注射体积为100 $\mu$ l,浓度为1.5mg/ml。使用聚苯乙烯标准物(Polymer Laboratories, Easical PS-1, 2010-0501 (M范围580g/mol-8.500.000g/mol) en Easical PS-2, 2010-0601 (M范围

580g/mol-400.000g/mol))使用三阶多项式进行校准。用于数据分析的软件是Empower (Waters)。

[0076] MFT测定

[0077] 使用温度范围在0℃至60℃的Rhpoint MFT-Bar 60测定MFT。以25微米的湿膜厚度施用膜。MFT是膜不显示开裂的最低温度。

[0078] 粒度测定

[0079] 使用Malvern Zetasizer型号Nano-S90通过动态光散射测定粒度。Z均值报道为粒度。Z均直径是平均流体动力学直径,根据动态光散射国际标准ISO13321计算。

[0080] pH测定

[0081] 使用Proline QIS pH计测量pH。

[0082] 布氏粘度测定

[0083] 根据ISO 2555-1974用布氏RVT粘度计在 $23 \pm 1$ ℃下测量布氏粘度。

[0084] 实施例中的术语定义:

[0085] 第一阶段的聚合物固体是所用的单体和链转移剂的总和。总的聚合物固体是第一阶段聚合物固体和第二阶段聚合物固体的总和。第一阶段中水溶性无机盐浓度是水溶性无机盐相对于第一阶段的水相的重量。表面活性剂浓度是表面活性剂相对于总的聚合物固体的重量。所加入水的量可以各实验间不同。

[0086] 实施例中使用的原料:

[0087] 月桂基硫酸钠:Texapon K 12G,来自Cognis,如制造商说明,含有不大于2.5%的硫酸钠和1%氯化钠。

[0088] 去矿物质水:通过离子交换或反渗透制造,电导率根据ISO 5687低于 $20 \mu\text{S}/\text{m}$ ,对应于0.018%的最大盐含量。

[0089] 过硫酸铵由Caldic提供,最小纯度为99%。

[0090] 实施例1

[0091] 对3升反应器装载968.3克去离子水和7.1克月桂基硫酸钠。在反应器中生成氮气气氛的同时将反应器内容物加热至83℃。在整个聚合过程中保持氮气气氛。当反应器到达83℃时,向反应器中加入1.1克过硫酸铵溶于15.0克去离子水中的溶液,以引发第一聚合反应。根据原料说明书计算出的预装料的盐浓度低于1.6g/kg (1.1克过硫酸铵加上7.1加上1.6克月桂基硫酸钠中的0.25克(最大3.5%可溶盐杂质)和水中最大0.174克)。在这之后,随即在1小时内将第一单体进料(feed)供应到反应器中。第一单体进料是由以下组分组成的预乳化进料:194.6克去离子水、1.6克月桂基硫酸钠、5.7克正十二烷基硫醇、2.9克3-巯基丙酸、22.2克双丙酮丙烯酰胺、44.4克甲基丙烯酸、288.5克甲基丙烯酸甲酯和88.8克甲基丙烯酸正丁酯。当第一单体进料完成后,将进料罐用19.6克去离子水漂洗。将漂洗的水加入到批次中。漂洗之后将批次在83℃下再保持15分钟,然后冷却至70℃。在这时,对样品进行粒度和分子量分析。样品的粒度(PS1)为32nm。数均分子量(Mn)为7700。

[0092] 当批次冷却至70℃时,向批次中加入1.9克叔丁基氢过氧化物(70%)和4.6克去离子水的混合物,以及1.0克每100克溶液含有0.065克七水硫酸亚铁(II)和0.079克无水乙二胺四乙酸二钠盐的溶液。当批次达到70℃时,开始还原剂进料和第二单体进料。还原剂进料含有111.3克去离子水、1.1克异抗坏血酸和1.1克氨(25%,以中和异抗坏血酸)。第二单体

进料由332.9克甲基丙烯酸甲酯和111.0克丙烯酸正丁酯组成。将第二单体进料在1<sup>1</sup>/<sub>2</sub>小时内供应到反应器中,将还原剂进料在2小时内供应到反应器中。在第二单体进料结束时,将进料罐用19.6克去离子水漂洗。漂洗水加入至批次中。当第二单体进料结束时,批次的温度逐渐降低至60℃,同时还原剂进料仍在运行。还原剂进料完成后大约20分钟,对样品进行粒度分析。第二聚合步骤(PS2)之后的粒度为45nm。然后将批次冷却至室温。在冷却过程中向批次中加入20.93克氨(强度25%),以中和并水塑化聚合物中的酸基。在室温下向批次中加入11.5克己二酸二酰肼交联剂,然后加入23.5克去离子水。水塑化之后最终产物的pH为7.6,粒度(PSF)为63nm,dL值为45.4,固体含量(SC)为39.9wt%,且布氏粘度(BV)为65mPa.s。测得的产品特性总结于表1。

[0093] 表1:

[0094]

	PS1	Mn1	PS2	pH	PSF	dL	SC	BV
实施例1	32	7700	45	7.6	63	45.4	39.9	65
比较实验2	42	7600	68	7.5	75	30.5	39.9	28
实施例3	35	12400	50	8.4	58	55	37.3	-
实施例4	48	12400	60	8.6	67	39	37.5	-
比较实验5	*	12100	*					
实施例7	21	-	-	8.8	64	61	40	425

[0095] -:未测量

[0096] \*:未形成颗粒;第二阶段中形成凝胶

[0097] 比较实验2

[0098] 以实施例1中所述的方法制备水性组合物,不同之处在于,在预装料中使用3.3(iso 1.1)克过硫酸铵,导致盐浓度高于3g/kg。测得的产品特性总结于表1。比较例显示,根据本发明的方法生成粒度显著低于现有技术方法分散体(Morgan)的分散体。

[0099] 实施例3

[0100] 以实施例1中所述的方法制备水性组合物,不同之处在于,在预装料中使用4.0(iso 7.1)克月桂基硫酸钠和1.8(iso 1.1)克过硫酸铵,导致盐浓度低于2.3g/kg。对于预乳化进料,使用4.9(iso 1.6)克月桂基硫酸钠和3.6(iso 5.7)克正十二烷基硫醇。测得的产品特性总结于表1。

[0101] 实施例4

[0102] 以实施例1中所述的方法制备水性组合物,不同之处在于,对于预装料,使用2.0(iso 1.1)克过硫酸铵和6.2(iso 1.2)克月桂基硫酸钠,导致盐浓度低于2.7g/kg。在预乳化进料中,使用3.6(iso 5.7)克正十二烷基硫醇,且不使用3-巯基丙酸。向400g最终产物中加入2.0克己二酸二酰肼于24.7克去离子水中的溶液。测得的产品特性总结于表1。

[0103] 比较实验5(根据EP 0758364;Overbeek)

[0104] 以实施例4所述的方法制备水性组合物。向该聚合物分散体中加入34.3克氨(25%)于24.0克去离子水中的溶液,以中和并溶解聚合物。加入氨之后大约3分钟,批次变得极其粘滞,必须向批次中加入额外的328.0克水,以便能够继续搅拌。一经加入由167.2克甲基丙烯酸甲酯和55.7克丙烯酸丁酯组成的第二阶段单体混合物,反应器的内容物便变成

坚固的凝胶。比较例显示,与现有技术的方法相比较,在本发明的方法中,可以在第一聚合步骤中使用更高的分子量,而在第二聚合步骤中不形成凝胶。

[0105] 实施例6

[0106] 通过混合表2所列的组分制备涂料制剂。实施例6A基于实施例1的分散体(低Mn1),实施例6B基于实施例4的分散体(高Mn1)。

[0107] 表2:

[0108]

组分	实施例 6A (克)	实施例 6B (克)
实施例 1 的分散体	188.0	----
实施例 4 的分散体	----	200.0
去矿物质水	22.9	10.9
Dowanol DPM (二丙二醇甲基醚 ex. Dow Chemicals)	10.6	10.6
Dehydran 1293 (消泡剂 ex. Cognis)	0.8	0.8
Surfynol 104 DPM (润湿剂 ex. Air Products and Chemicals, Inc)	0.8	0.8
Tego Visco Plus 3060 (缔合型增稠剂 ex. Evonik)	3.1	3.1
总量	226.2	226.2

[0109] 随时间记录制剂的粘度。表3列出了实施例6A和6B的制剂的粘度。

[0110] 表3:

[0111]

时间 (天)	粘度实施例 6A (mPa.s)	粘度实施例 6B (mPa.s)
0	195	620
1	370	1100
7	610	3800

[0112] 如表3中的结果显示,与实施例4的分散体相比(涂料6B),在存在相同量缔合型增稠剂(Tego Visco Plus 3060)的情况下,实施例1的分散体(涂料6A)随着时间变化粘度的增加明显更低。这表明在制剂6B中需要更少量的缔合型增稠剂来实现适当的施用粘度。这不仅更加经济,而且就所得的涂布特性方面而言也是有利的。这说明了能够在第一聚合阶段中制造分子量较高的可水塑聚合物的益处之一。

[0113] 实施例7

[0114] 以实施例1中所述的方法制备水性组合物,不同之处在于,使用947.2克去离子水和3.73克月桂基硫酸钠和1.87克过硫酸铵,导致无机盐浓度小于2.3g/kg。将表4给出(以克计)的预乳化第一单体进料组合物在1小时内供应到反应器中。

[0115] 表4:

[0116]

去矿物质水	147.4
月桂基硫酸钠	2.2
双丙酮丙烯酰胺	43.6
甲基丙烯酸	26.1
甲基丙烯酸甲酯	300.5
甲基丙烯酸丁酯	65.3
辛硫醇	4.5

[0117] 批次的pH测得为3.1。样品粒度为21nm,透明度值dL为71。第二单体进料的组成在表5中给出。

[0118] 表5:

[0119]

甲基丙烯酸甲酯	126.4
丙烯酸正丁酯	304.9
苯乙烯	15.9
二乙烯基苯	6.8

[0120] 在冷却过程中加入氨,以进行中和。在室温下向批次中加入11.71克己二酸二酰肼,然后加入23.46克去离子水。最终的产物特性总结于表1。

[0121] 实施例8. 涂料评价

[0122] 使用高速溶解器使表6中给出的组分共混,配制透明清漆。

[0123] 表6:

	重量
实施例 7 的聚合物分散体	171.4
丁基二乙二醇	6.9
预混的 Tego foamex 800/去离子水 1:1 份	1.1
Surfynol 104 DPM (润湿剂, ex. Air Products and Chemicals, Inc)	1
[0124] 预混溶液 Byk 333 (ex. Byk Chemie) /去矿物质水 1:3 份	2.2
去矿物质水	8.6
预混的增稠剂溶液 Borchigel L75N(增稠剂 ex. Borchers)/Dowanol PnP (聚结剂 ex. Dow Chemical) 1:2 份	1.9
Acticide MBS (杀生物剂 ex. Thor Specialities)	0.4
去矿物质水	3.2

[0125] 配制的清漆透明度为42。将清漆以150微米的湿层厚度涂施于玻璃板上,并在环境温度下干燥。根据DIN 52157测量König硬度。下面给出硬度作为温度函数的发展:

[0126]

干燥时间 (天)	König 硬度 (s)
1	43
7	92
14	100
21	110

[0127] 根据DIN 68861-1B测试耐化学特性。下面给出结果：

[0128]

丙酮	3
乙醇 (50%水溶液)	4
氨 (25%)	4
黑色墨水	3
咖啡	5

[0129] 评级5为优异,0为很差。所配制清漆的布氏粘度为925mPa.s。21天之后再次测量粘度,发现其值为863mPa.s,表明该产品具有优异的粘度稳定性。

[0130] 实施例9

[0131] 对3升反应器装载900克去离子水和16克月桂基硫酸钠。在反应器中生成氮气气氛的同时将反应器内容物加热至80℃。在整个聚合过程中保持氮气气氛。当反应器到达80℃时,向反应器中加入1克过硫酸铵溶于50克去离子水中的溶液。根据原料说明书计算出的预装料的水溶性无机盐浓度低于1.5g/kg。在这之后,随即在1小时内将第一单体进料供应到反应器中。第一单体进料由16克正十二烷基硫醇、50克甲基丙烯酸和350克甲基丙烯酸甲酯组成。将批次在80℃下再保持15分钟。开始由200克甲基丙烯酸甲酯和200丙烯酸丁酯组成的第二单体进料,并在60分钟的时间内定量(dosed)给料至反应器中。同时开始加入1克过硫酸铵溶于50克去离子水中的溶液。将溶液在70分钟的时间内计量加入到反应器中。添加结束后,将批次在80℃下再额外保持60分钟。保持期间过后将批次冷却至环境温度。所得的聚合物分散体固体含量为43%,pH为2.7,布氏粘度为7850cPa.s。粒度(PSF)测定为54nm,且dL-(透明度)值为30。

[0132] 比较例9

[0133] 以实施例9中所述的方法制备聚合物分散体,不同之处在于,使用3.75(而不是1)克过硫酸铵的溶液,使得预装料的水溶性无机盐的浓度高于3.0(而不是低于1.5)g/kg。在第二聚合步骤中,使用3.75(而不是1)克过硫酸铵溶于50克去离子水中的溶液。所得的聚合物分散体固体含量为42%,pH为2.3,布氏粘度为15cPa.s。粒度(PSF)测定为107nm,且dL值为6。

[0134] 因此,已经参考上文讨论的一些实施方式对本发明进行了说明。应当认识到,这些实施方式很容易有各种本领域技术人员公知的改进形式和替代形式。除上述说明的之外,还可以在不偏离本发明宗旨和范围的情况下对在此所述的结构和技术进行改进。因此,尽管描述了具体的实施方式,这些仅仅是作为例子,而不对本发明的范围进行限定。