[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl[7]
C08F 2/22
C09K 3/10
C09D 5/02 C09D 7/12

[12]发明专利说明书

[21] ZL 专利号 93121231.6

[45]授权公告日 2001 年 5 月 23 日

[11]授权公告号 CN 1066157C

[22]申请日 1993.11.13 [24]颁证日 2001.2.3
[21]申请号 93121231.6
[30]优先权
[32]1992.11.13 [33]US [31]07/975,746
[73]专利权人 罗姆和哈斯公司
地址 美国宾夕法尼亚
[72]发明人 S·J·丘 M·H·L·沈
J·W·豪克 T·E·思蒂文斯
[56]参考文献
US4814373 1989. 3.21 C08F2/16
US5106903 1992. 4.21 C08F2/16
审查员 仲惟兵

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所
代理人 陈季壮

权利要求书 2 页 说明书 63 页 附图页数 3 页

[54]发明名称 大粒度乳液聚合物颗粒的制备方法、聚合物产品及其用途

[57]摘要

本发明公开了一种制备大粒度乳液聚合物颗粒的方法以及该方法的聚合物产品 。在一个实施方案中,本发明提供具有高长径比的,并且其形状用长轴和交叉 短轴描述的颗粒。这些颗粒的形状范围从类蛋形,经由类棒条形直到伸长的细 丝。在另一实施方案中,本发明涉及大的、接近球形的乳液聚合物颗粒。

ISSN1008-4274

权　　利　　要　　求　　书

1. 一种制备大粒度乳液聚合物颗粒的乳液聚合方法，包括在下列物质存在下聚合至少一种乙烯基不饱和单体

i)稳定剂体系，含有以单体反应物总量为准，0.5至50百分重量的基本两亲的聚合物稳定剂，以及任选的有机添加剂，其中聚合物稳定剂选自用有机或无机碱加溶的疏水－亲水平衡的碱溶树脂和用有机或无机酸加溶的疏水－亲水平衡的酸溶树脂，

ii)自由基聚合引发剂，

反应条件有助于基本两亲聚合物稳定剂的连续可溶性，并且以受控方式加入附加的单体以使球形颗粒增长为稳定的大粒度乳液颗粒，或者也可任选地连续加入单体以使大粒度乳液颗粒增长。

2. 根据权利要求1的方法，其中大粒度乳液聚合物颗粒是高长径比的乳液聚合物胶乳。

3. 根据权利要求1的方法，其中大粒度乳液聚合物颗粒是2至50微米直径的球形乳液聚合物颗粒。

4. 根据权利要求1的方法，其中聚合物稳定剂是含有5至75百分重量酸官能单体的并具有大于1000分子量的碱溶树脂。

5. 根据权利要求1的方法，其中聚合物稳定剂是含有20至70百分重量碱官能单体的并具有大于1000分子量的酸溶树脂。

6. 根据权利要求1的方法，其中存在有机添加剂，它选自含6至18个碳原子的疏水醇、表面活性剂、聚乙烯醇和凝结剂。

7. 根据权利要求1-6中任一项的方法得到的一种含有官能基的高长径比乳液聚合物颗粒。

8. 根据权利要求7的高长径乳液聚合物颗粒，其中官能基选自胺、羟基、乙酰乙酰基、N－链烷醇酰氨基、环氧乙烷和酸。

9. 根据权利要求1－6中任一项的方法得到的一种交联的高长径比聚合物颗粒。

10. 根据权利要求1的方法制备的具有2至50微米直径的球形乳液聚合物颗粒。

说　明　书

大粒度乳液聚合物颗粒的制备方法、聚合物产品及其用途

本发明涉及大粒度乳液聚合物颗粒，含有大粒度乳液聚合物颗粒的组合物，以及制造方法。

在一个实施方案中，大粒度乳液聚合物颗粒是高长径比的聚合物，其范围从3至4微米长度和0．3微米直径的颗粒到800微米长度和高达5－10微米直径的颗粒。这些颗粒的形状从类蛋形至棒条至伸长的线料。

在另一实施方案中，大粒度乳液聚合物颗粒是球形颗粒，其直径范围从2微米至40微米。

在本发明方法中生产出大粒度乳液聚合物颗粒。根据本发明方法可以生产出大的球形颗粒和高长径比的乳液聚合物颗粒。该方法就是单体在含有一种颗粒稳定剂体系的含水介质中的乳液聚合。

一方面本发明提供一种用于制备大粒度乳液聚合物颗粒的乳液聚合方法，该方法包括在下列物质存在下聚合至少一种 乙烯基不饱和单体:

i）稳定剂体系，含有以总的单体反应物为基础的大约0．5至50百分重量的基本两亲的聚合物稳定剂，以及任选的有机添加剂，其中聚合物稳定剂选自由用有机或无机碱加溶的疏水－亲水平衡的碱可溶树脂和用有机或无机酸加溶的疏水－亲水平衡的酸

溶树脂组成的一组物质，和：

ii）自由基聚合引发剂；

反应条件有助于基本两亲的聚合物稳定剂的连续可溶性，并且以控制加入附加的单体的方法使球形颗粒增长为稳定的大粒度乳液颗粒，也可选择连续加入单体以使大粒度乳液颗粒增长。

图1是根据例154制备的高长径比聚合物颗粒的透射光显微摄影（放大868×）。

图2是根据例6制备的高长径比聚合物颗粒的透射光显微摄影（放大868×）。

图3是根据例186制备的大球形乳液聚合物颗粒（大约16微米直径）的透射光显微摄影（放大868×）。

稳定剂体系

本发明的方法就是在稳定剂体系存在下所述单体的乳液聚合或共聚合。该稳定剂体系包含分别含有疏水和亲水链段的碱可溶树脂和酸可溶树脂两者之一的基本两亲聚合物稳定剂。两亲材料是含有疏水和亲水链段的材料，它们都被共价键合到相同分子上。亲水基的例子包括－OH，酰氨基，$-O(CH_2CH_2-O-)_mH[m=2至70]$，$-COO^-NH_4^+$，$SO_3^-Na^+$，和$-N(CH_3)_3^+Cl^-$。疏水基的例子包括有大于大约6个碳原子至大约20个碳原子的烷基（通式为$C_nH_{2n-1}^-$），例如辛基、壬基、癸基，十一烷基、十二烷基，等等以及环状基（即环己基）和芳基如苯基，甲苯基，和芳烷基如壬基苯基和叔－辛基苯基。

本发明所用的聚合物稳定剂，不管是由本体、悬浮、溶液或者乳液聚合技术中的那一种技术制备的，都具有疏水性和亲水性的平衡特性。

这些聚合物稳定剂可由一般自由基加成聚合方法制备。本体，溶液，悬浮和乳液聚合方法叙述于由C. E. Schildknecht、John Wiley和Sons 1 9 7 7 编的“Polymerzation Processes”一书中，优选的是由乳液和溶液聚合方法制备的树脂。商业上可买到的两亲聚合物稳定剂的例子是许多常规颜料分散剂例如Rohm 和Haas 公司的Tamol® 7 3 1，一种二异丁烯／马来酸聚合物和苯乙烯／马来酸酐树脂，例如可从ARCO Chemical Company 买到的SMA 1 0 0 0（MW－1 6 0 0，酸值4 8 0），等等。

在生产本发明特有的意想不到的颗粒形状中，基本聚合物稳定剂的结构和特性是重要的要素。由常规的乙烯不饱和单体和乙烯基单体的混合物可以制备合适的聚合物稳定剂，该混合物包括高比例的酸或胺官能单体并且通过乳液聚合或溶液聚合可生产出分子量大于1000的聚合物产品。该聚合物稳定剂通常分子量低于1 5 0 0 0的重均分子量。优选的分子量是从大约5 0 0 0至大约1 0，0 0 0。较高分子量的聚合物稳定剂一般是不优选的，因为它们在中和时提高粘度并且可能因太不溶于水中而无用。

本方法所用的聚合物稳定剂一般由任何已知的可聚合单体制备，这些单体是通常用于乳液聚合和溶液聚合的单体，它们包括，例如，乙烯不饱和单体，芳族乙烯基单体，具有1至2 0个碳原子烷基的丙烯酸和甲基丙烯酸酯。聚合物稳定剂的官能度可通过在聚合物制备中使用官能单体或通过后处理聚合物官能化反应而使之具体化。

本方法中所用聚合物稳定剂的酸性官能单体是已知的单体，包括丙烯酸，甲基丙烯酸，马来酸，富马酸，巴豆酸和衣康酸，磺酸单体，磷酸单体，等等。可用来制作本方法中所用聚合物稳定剂的碱性官能

单体是已知的单体，包括N，N－二甲基氨基乙基甲基丙烯酸酯，N，N－二甲基氨基乙基丙烯酸，N，N－二乙基氨基乙基甲基丙烯酸酯，叔丁基氨基乙基甲基丙烯酸酯，N，N－二甲基氨基丙基甲基丙烯酰胺，N，N－二甲基氨基丙基丙烯酰胺，噁唑烷基乙基甲基丙烯酸酯，等等。

酸官能单体的优选量和碱官能单体的优选量分别为从大约5至75%（重量）和大约20至70%（重量）。然而为形成棒条形或大球形颗粒所需的官能单体的水平明显地取决于聚合物稳定剂的总组成。例如，如果使用含有酸或碱官能基的链转移剂，则考虑到链转移剂这些官能基的影响，所用酸或碱官能单体的比例应当改变。所形成的酸官能或碱官能聚合物稳定剂然后分别用碱或酸加溶，形成合适的聚合物稳定剂。

申请人将引用以下出现的一些例子来更直接地结合一般讨论某些具体实例的技术效果。

要得到优选的5000－100000分子量的两亲聚合物稳定剂通常需要使用链转移剂（CTAs）。另外，链转移剂的疏水，亲水，缔合和空间效应在形成大乳液聚合物颗粒方面具有意义深远的影响。疏水CTAs（例16和17）产生65BA／35MMA棒条形聚合物。疏水性较小的CTAs（例18）产生大的球粒体，而亲水性CTA（3－MPA，例22）产生小球粒。使用例如正十六烷基硫醇，正十八烷基硫醇和苄基硫醇这样的疏水CTAs不能产生棒条料（例19、20和21）。

使用此特殊的ASR组合物，该非常疏水的正十六烷基硫醇和正十八烷基硫醇和苄基硫醇可能导致聚合物稳定剂太疏水以致不能产生

大聚合物颗粒，这是因为这些硫醇的空间位阻小因而导致疏水基有效地填充。

像羟乙基硫醇、巯基－1，2－丙二醇和1－巯基－2－丙醇这样的亲水CTAs 产生棒条形颗粒（例23、24、25和26）。我们假定亲水的含OH的CTA基随着加入的链段（即，多羧酸）而取向，于是削弱了某些静电力，结果产生足以形成棒条料的疏水－亲水平衡力。

疏水的CTA，例如n－DDM（正十二碳硫醇）在ASR中的含量对颗粒形态有影响（例31－35）。例30仅含1%n－DDM，不能形成棒条形颗粒，据认为其原因是例30中ASR的加溶性差。当存在过量的亲水CTA，HEM或3－MMP时（例39和43），ASR聚合物链具有的静电排斥力大于疏水相互作用，这是因为在低分子量ASR中每个聚合物链只有较少的BA单元。据认为这些疏水－亲水特性的平衡变化是在这些例子中不能形成棒条形颗粒的原因。

如上所述，所用亲水单体的类型和用量以及所用CTA的特性使两亲聚合物稳定剂对产生的大乳液聚合物颗粒具有显著的影响。ASR主链的疏水性也影响大颗粒的生产。当丙烯酸丁酯代替低疏水性甲基丙烯酸甲酯时，碱溶树脂的疏水性有明显提高。少量的非常疏水单体如甲基丙烯酸十二酯，十六酯和十八酯对形成棒条形聚合物有很强的影响。

ASR的中和

本方法所用的碱溶树脂中和剂可选自有机和无机碱，包括例如氢氧化钠，氢氧化钾，氢氧化锂，氢氧化铵，伯，仲和叔胺如三乙胺和三乙醇胺，和季胺。本方法所用的酸溶树脂的中和剂可以是有机和无

机酸，包括例如盐酸、乙酸、丙酸、酒石酸等等。本方法所用中和剂的类型和用量在每种情况下都要依据聚合物稳定剂（ＡＳＲ）的成份、最终乳液聚合物成分、以及所希望的形态而进行选择。

对于形成棒条形颗粒来说，三乙醇胺是特别理想的碱中和剂。这可能是由于这种有机两亲胺与聚合物稳定的吸附作用，这种吸附是以降低聚合物稳定剂中离子头的相互斥力的方式进行的。在这种方式下降低了形成颗粒集合所需要的电力。三乙醇胺可被用作单独的中和碱或以其它挥发的或非挥发的碱的混合物形式使用。

ASRs 的中和度通常影响疏水－亲水平衡，也影响所生产的聚合物颗粒的形状和尺寸。由于高比率的酸（或胺）官能度而使已经明显亲水的聚合物稳定剂比更疏水，更低官能化的树脂，较少受中和度的影响。我们发现当使用未加溶的ＡＳＲ时，仅能得到规则的小球形乳胶颗粒。当ＡＳＲ被碱中和后就可得到棒条形颗粒胶乳。ＡＳＲ需要的某些溶解度或溶胀能使聚合物稳定剂的两亲特性在水相中起作用。

因此，ＣＴＡ的结构、所用ＣＴＡ的量、所选择的乙烯基单体、酸（或胺）含量、加溶碱（或酸）以及制备方法都是可变化的，它们影响这些低分子量碱或酸溶树脂的疏水相互作用和静电斥力（两亲特性）的平衡。

在设计一种方法时，要决定在该方法中使用酸可溶还是碱可溶的聚合物稳定剂，应根据该聚合方法的ＰＨ限制，尤其当根据ＡＳＲ溶解度所确定的ＰＨ要求而定。一种由碱加溶的羧酸官能树脂的聚合物稳定剂，可通过加入酸性物质例如酸官能单体而被变成不溶解的。因此，对于制造酸官能聚合物以及由在碱条件下不稳定的单体组成的聚合物来说，酸可溶树脂稳定剂是优选的，例如含乙烯乙酸酯聚合物。

在制造胺官能聚合物以及碱稳定聚合物时优选使用的聚合物稳定剂是碱可溶树脂。

稳定剂体系也可以包含其它影响颗粒形态的有机添加剂。影响胶乳颗粒形态的有机添加剂包括疏水醇、疏水胺、离子和非离子表面活性剂，聚乙烯醇和凝结剂。疏水醇、非离子表面活性剂和/或离子表面活性剂的存在特别促进长棒条形胶乳颗粒的形成。本方法中优选使用的疏水醇是其中烷基为从大约6至18个碳原子的醇。

在文献中，例如H. Hoffmann Angew Chemie Int. Ed. Engl 27, 902-912（1988），报导了少量有机材料，尤其是两亲醇分子在胶囊的界面吸附并且可能使表面活性剂的Critical Micelle Concentration （临界胶束浓度）（CMC）产生显著的变化。链较短的醇主要被吸附在胶囊的外部，靠近胶囊－水的界面，在此处它们可以快速吸附和解吸，中等链长的醇像癸醇据信被掺入主要在芯外部的胶囊排列，并且在这里所讨论的聚合物稳定剂被假定设置在此区域。添加剂以这种方式的吸附，通过降低聚合物稳定剂中离子头的相互排斥力而降低了形成颗粒集合所需的电力。

在这些方法中，用作稳定剂体系的一部分的表面活性剂包括离子表面活性剂，即当使用酸官能聚合物稳定剂时的阴离子表面活性剂例如十二烷基硫酸钠，十二烷基磺酸钠，等等，和当使用胺官能聚合物稳定剂时的阳离子表面活性剂。非离子表面活性剂例如乙氧基化烷基酚和乙氧基化线性和支链的$C_{10}-C_{18}$醇也可使用。当想要制备由高Tg聚合物组成棒条形颗粒时，最好是使用凝结剂或其它软化剂来促进棒条形胶乳颗粒的形成。用于本方法的凝结剂包括Texanol，二甲苯，等等。

本发明所用ＡＳＲ的量通常为０．５～５０％重量，以所用制取聚合物颗粒的单体总重量为基准。不使用例如离子和非离子表面活性剂这样的添加剂，当ＡＳＲ用量下降时，棒条形聚合物颗粒的长度就缩短并且棒条的直径下降。聚合物稳定剂可作为预成型产品加入反应容器中或可在现场制取。棒条形和大球形胶乳聚合物颗粒的形成取决于乳液聚合物组成以及聚合物两亲稳定剂和有机添加剂。我们发现通过提高所希望的乳液聚合物的Ｔｇ或提高疏水单体在乳液聚合物组成中的比率而改进可产生大粒度颗粒的方法时，在该改进的方法中提高所使用的ＡＳＲ稳定剂中的酸含量或亲水单体的比率是可行的。已注意到表面活性剂或稳定剂的吸附是稳定剂疏水部分和聚合物颗粒表面的一个函数[1]。通常，胶乳表面的疏水性或非极性越强，稳定剂吸附作用越大。可能需要较为亲水的ＡＳＲ来抵消与疏水聚合物组成相对抗的强疏水相互作用。

注[1]．Kine 和G. H. Redlich，表面活性剂在乳液聚合中的作用（The Role of Surfactants in Emulsion Polymerization）p２６３－３１４在“化学／工艺工程中的表面活性剂”（Surfactants in chemical／Process Engineering）Ed, By D.T. Wusan, M. E. Ginn 和D. O. Sheh. Marcel Dekker, Inc. N. Y. １９８８。

乳液聚合物

本发明的大乳液聚合物颗粒优选用传统的乳液聚合方法来制取，该方法是用合适的单体以适当的比例在水溶性稳定剂体系的含水相中进行。水溶性稳定剂体系包括加溶的两亲聚合物稳定剂，和生成游离

基的引发剂例如碱金属过硫酸盐或氧化还原引发剂体系例如叔丁基过氧化氢／焦亚硫酸钠．在美国专利２７５４２８０，２７９５５６４和３７３２１８４中以及Gary W. Poehlein在“Encyclopedia of Polymer Science and Engineering”（聚合物科学与工程百科全书）2nd Ed（第2版）第6卷P１－１５１，John Wiley and Sons，１９８６中都讲授了乳液聚合技术。

该方法优选的是在聚合条件下加入能形成所希望的大颗粒聚合物组成的单体混合物，或者还可任选地将其在水中乳化成为一种水相，该水相中含有加溶两亲聚合物稳定剂，还可任选地含有其它合适的阴离子、阳离子或非离子乳化剂或其混合物。还可以任选地存在有机添加剂或保护胶体，例如各种分子量和水解度的聚乙烯醇。

可以聚合形成本发明的棒条形和大球形颗粒的适用单体，包括丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯单体，例如烷基丙烯酸酯其中烷基含有大约１至２２个碳原子，包括甲基丙烯酸酯，乙基丙烯酸酯，丁基丙烯酸酯，２－乙基己基丙烯酸酯，十二烷基丙烯酸酯等，和烷基甲基丙烯酸酯例如甲基丙烯酸甲酯，甲基丙烯酸乙酯，甲基丙烯酸丁酯，甲基丙烯酸异癸酯，甲基丙烯酸十二烷基酯和相类似的甲基丙烯酸烷基酯。

其它适用的单体，包括丙烯腈，甲基丙烯腈，甲基乙烯基醚，甲酸乙烯基酯，甲酸乙烯酯，带支链的烷烃羧酸乙烯基酸酯，等等。其它特别优选的单体，包括单亚乙烯基芳族单体例如，苯乙烯，α－甲基苯乙烯，和其它被取代的苯乙烯。

也可以使用羧酸单体例如丙烯酸，甲基丙烯酸，衣康酸，马来酸，富马酸，巴豆酸，等等。类似地，胺官能单体，例如Ｎ，Ｎ－二甲基氨基乙基丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯，叔丁基氨基乙基甲基丙烯酸酯，

N，N－二甲基氨基丙基甲基丙烯酰胺，等等．也可容易地将它们掺入乳液聚合物大颗粒。

官能单体例如甲基丙烯酸缩水甘油酯，甲基丙烯酸乙酰乙酰氧乙酯，甲基丙烯酸羟乙酯，丙烯酸羟乙酯，丙烯酰胺，羟甲基化丙烯酰胺和甲基丙烯酰胺，可以将它们掺入这些乳液聚合物大颗粒中而没有困难。这些官能聚合物可用已知方法将它们后交联，得到交联的耐溶剂的大颗粒。含有高官能亲水物质的含羟基聚合物大颗粒，可以通过制备含聚乙烯基乙酸酯的聚合物，然后水解乙酸酯基产生羟基的方法来制备。

在实施本发明中也可以使用传统的链转移剂，而且的确在许多例子中，尤其是与亲水的较高Tg 聚合物都使用了链转移剂。优选使用两亲链转移剂，例如正十二烷基硫醇。这种传统的链转移剂的例子包括溴仿，四氯化碳，长链硫醇（辛基硫醇，十二烷基硫醇），巯基醚例如甲基巯基丙酸酯和2－乙基己基巯基乙酸酯和其它硫醇例如巯基丙酸，2－羟乙基硫醇，等等。

聚合物温度在大约30℃至大约100℃的范围，最优选从大约55℃至大约90℃。聚合温度趋向此范围的高端，看来似乎促进形成棒条形聚合物颗粒。这些温度可以促进为棒条形成的模式而假定的聚集过程。温度也可以影响稳定剂体系的溶解度及两亲平衡。

在制备这些乳液聚合物大颗粒时可以使用现有技术中已知的用于乳液聚合中特殊目的的其它配合剂。例如相当大量的（0.1-25%）水可溶混的溶剂例如叔丁醇、乙醇、甲基卡必醇、丁基溶纤剂、等等，可以存在于含水聚合介质中。可以存在螯合剂以除去金属离子。

在制备这些乳液聚合物大颗粒的胶态分散体过程中，人们必须考

虑到用加溶的基本聚合物稳定剂使它们稳定化。在碱溶树脂的情况下，例如胶态分散体的ＰＨ值降低至中和稳定剂的水平，将会使该分散体絮凝。相类似地，由酸溶树脂稳定化的大颗粒分散体，在使该酸溶树脂的溶解度降低的高ＰＨ值情况下，将不会稳定。ＰＨ值的调节，为这些聚合物大颗粒的絮凝提供了一种方法。

如果希望的话，用常规的第二阶段聚合可使这些大颗粒的耐化学性质或物理性质提高或改变。在该聚合中，用常规的单体和／或交联单体例如１，３－丁二醇二甲基丙烯酸酯，烯丙基甲基丙烯酸酯，三甲醇丙烷三丙烯酸酯和三甲基丙烯酸酯，二乙烯基丙烷三丙烯酸酯和三甲基丙烯酸酯，二乙烯基苯等（例如参见美国专利４８１４３７３，它于１９８９年３月２１日颁发给Frankel，Jones 和Winey）。

在不受理论解释约束的同时，我们提供以下论述作为对实施本发明感兴趣的那些人的入门。

我们推理，当基本聚合物稳定剂、ＡＳＲ具有的疏水相互作用和静电排斥力（亲水相互作用）达到平衡时就能得到棒条形颗粒，并推理，棒条或大球体形成的机理是一个聚集过程，当在有初始聚合物稳定剂存在下产生的小尺寸球形乳液聚合物颗粒迅速集合为棒条或球体时，发生此聚集过程。我们推测相同的力学过程都可以形成棒条或球体料，但稳定剂体系中的相互作用力，在形成大球体时可能未被很好地平衡。所形成的大颗粒的形状明显地受小颗粒集合体中两亲稳定剂分子堆积参数的控制。在叙述不同形状的大胶囊聚集作用时，已经注意到“这些体系的一个吸引人的方面是这样一个事实，即该体系中微观含量的微小变化可导致该体系宏观性质的惊人变化”（以上引用的Ｈ．Hoffmann，Angew Chem）。在相类似的方式中，并不总是能立即

确切地明白为什么特殊的条件能促进或阻止棒条或大球体料的形成。与力学理论无关，本发明的技术效果是具有重现性的。

在本方法各步骤样品的光学或电子显微摄影显示出在初期步骤中先形成小球体颗粒，然后通过凝聚小球体颗粒而形成棒条形或大球体颗粒。最早出现棒条形或大球形颗粒的时间随着ＡＳＲ和聚合物组成两者而变化，在出现第一个大尺寸颗粒后迅速出现小球形颗粒到棒条或大球形颗粒的转变。最终产品常常含有大约７０%重量的棒条或大球形颗粒和大约３０%重量的细粉（＜４００nm）。每一挡次细粉的含量是由离心分离方法确定的。据推测，加溶的ＡＳＲ（一种盐）会导致细颗粒附聚为棒条形或大球体颗粒。然而在由过量的离子表面活性剂而不用任何ＡＳＲ制备的含细颗粒（３０－１００nm）的胶乳中，后期加入加溶的ＡＳＲ并不能形成棒条形或大球形颗粒；仅能生产出～３００nm 的颗粒（如下面的例１７３所示）。显然，要形成棒条形或大球形颗粒需要在早期聚合阶段将ＡＳＲ分子掺入到细颗粒中。

在聚集过程的时间内存在的所有小球形颗粒（此处称作细粉）并非都混入棒条或大球形料中。一般在这些制备方法中除了棒条和／或球体以外还有１０～４０%的细粉。这些细粉可从颗粒中分离出来并再循环至下一个大颗粒制备过程中，在那里它们将参与大颗粒的形成。

通过用过量的单体或溶剂溶胀棒条形胶乳颗粒，可将棒条形胶乳颗粒转变为大球体胶乳颗粒。在乳液聚合方法中，高标准单体含量可促进形成球体而不是棒条。

能用来溶胀高长径比颗粒而形成大球体颗粒的溶剂包括，例如，己烷、庚烷、甲苯、二甲苯等等。尽管如此，由溶剂和过量单体将棒

条料转变为大球形料仍明显取决于聚合物主链。用过量的溶剂或单体都是不可能或不大可能将交联的棒条形胶乳颗粒转变为球形颗粒的。

固体颗粒

细粉状的棒条形和大球形聚合物颗粒可由棒条形和大球形聚合物胶乳通过除去水而制得，并且如果需要，可从胶乳中除去表面活性剂（包括ＡＳＲｓ）和细粉颗粒。可以通过各种技术，例如过滤、冻干、离心分离、喷雾干燥、用有机溶剂沉淀或盐析等等而得到聚合物细粉。

由本发明制备的大胶乳颗粒的直径和长度包括很宽的尺寸范围。优选的大球形胶乳颗粒的直径范围在２至 50 微米。本发明制备了高长径比颗粒其直径从０．３至１０微米，长度高达～８００微米。本发明已制备了长径比为３或更大的长颗粒。

用途

本发明可能的应用包括大球形颗粒作为平光剂的用途，并对PVC板壁、无光泽和有光泽漆提供优异的耐摩擦性，并可作为悬浮聚合物工艺的聚合种子例如离子交换珠粒。高长径比颗粒可用于提供含色素和不含色素薄膜的耐龟裂性（尤其是在多孔基材上的接近或高于临界颜料体积浓度的涂层），可用作薄膜和塑料中的增强剂，作为流变改性剂，作为碳棒的母料，以及作为无纺的织物和受控多孔膜的基料。

例子

细粒测定

在一塑料离心管中充入０．５克胶乳和大约３０克水。将该混合

物置于高速离心机，然后在6000rpm 旋转30分钟，从大于1微米的颗粒中分离细粒。将漂浮层、含细粒的层倾注到称重盘上，将水溶液在150℃炉中干燥2小时后测量总的非挥发物。然后用充入到离心管中的总固体重量（胶乳重量乘以胶乳的固体）除漂浮层中的总固体重量计算出细粒%。

颗粒粒度测定

胶乳的颗粒粒度可用光学显微镜法（西德的Zeiss）进行测定。

材料的缩写	材料的全称
ASR	碱可溶树脂
AA	丙烯酸
MAA	甲基丙烯酸甲 酯
IA	衣康酸
AMPS	2-丙烯酰胺－2－甲基－1－丙磺酸
AMA1000	苯乙烯/马来酐共聚物
BA	丙烯酸丁酯
MMA	甲基丙烯酸甲酯
EA	丙烯酸乙酯
EHA	丙烯酸2-乙基己基酯
Sty	苯乙烯
DMAEMA	N,N-二甲基氨基乙基甲基丙烯酸酯
TBAEMA	N-叔丁基氨基乙基甲基丙烯酸酯
VAc	乙烯基乙酸酯
IDMA	甲基丙烯酸异癸酯

MLAM	N-甲醇丙烯酰胺
GMA	甲基丙烯酸缩水甘油酯
AAEM	甲基丙烯酸2-乙酰乙酸基乙酯
HEMA	甲基丙烯酸2-羟乙酯
ALMA	甲基丙烯酸烯丙酯
TEA	三乙醇胺
PPA	丙酸
TTA	酒石酸
HMPA	2,2-双(羟甲基)-丙酸
VT	乙烯基甲苯
AN	丙烯腈
PVOH	聚乙烯醇
Airvol 203	具有7000～13000数均分子量的～88%水解PVOH
Airvol 205	具有15000～27000数均分子量的～88%水解PVOH
Airvol 523	具有44000～65000数均分子量的～88%水解PVOH
ConcoAAS-60S	十二烷基苯磺酸盐的三乙醇胺盐
SLS	月桂基硫酸钠
DS-4	十二烷基苯磺酸钠
Alipal CO- 436	磺化聚乙氧壬基酚的铵盐
Triton X-405	辛基苯氧基环氧乙烷(带有～40EO)
Triton X-100	辛基苯氧基环氧乙烷(带有～9-10EO)
CTA	链转移剂
n-DDM	正-十二烷基硫醇
tert-DDM	叔十二烷基硫醇

HEM	2-巯基乙醇
3-MMP	甲基3-巯基丙酸酯
n-C_8 SH	正-辛烷硫醇
3-MPA	3-巯基丙酸
TBHP	叔-丁基过氧化氢
NaBS	亚硫酸氢钠
SSF(Formopon)	甲醛次硫酸氢钠($NaHSO_2 \cdot CH_2O\ 2H_2O$)
IAA	异抗坏血酸
APS	过硫酸铵
VAZO 52	2,2-偶氮双(2,3-二甲基戊腈)
Versene	乙二胺四乙酸四钠盐水合物

例1

本例说明用作基本聚合物稳定剂的碱溶树脂（ＡＳＲ）的制备方法。

在一个5升四颈烧瓶（配备有机械搅拌器，氮喷射，热电偶和冷凝器）中加入７００克水和１．７克Alipal CO-４３６。将该瓶溶液在８０℃加热并加入种子单体，１２克丙烯酸丁酯，１２克甲基丙烯酸甲酯，１２克甲基丙烯酸和１．６克正十二烷基硫醇，很好地混合。五分钟后，加入溶于１００克水中的１０克过硫酸铵（ＡＰＳ），（一种引发剂）。十五分钟后，将一种单体乳液，４８８克丙烯酸丁酯，４８８克甲基丙烯酸甲酯，４８８克甲基丙烯酸，６６克链转移剂，１－十二烷基硫醇和在４８８克水中的6克Alipal CO-４３６，及一种引发剂，溶于１００克水中的5克ＡＰＳ，这些在2小时期间

内加入，同时将瓶的温度维持在８０℃。加完料后将瓶的温度在８０℃保持１５分钟然后冷却至６０℃。然后加入一个追加体系，即２克硫酸亚铁溶液（０．１%），在１０克水中的１克叔－丁基过氧化氢（ＴＢＨＰ）和在１５克水中的０．７克Formopon。完成聚合后，将共聚物乳液冷却至环境温度并将其通过１００目孔的筛过滤。所得乳液聚合物的总固体量为５１．７%，０．３５克湿凝胶，且每克１．９６毫克当量酸。

例２

此例表示从预先制备的ＡＳＲ制备棒条形胶乳颗粒的方法

将１２０克上述的乳液聚合物（例１）用５００克水稀释，将其充入一个５升的四颈烧瓶中并在６８℃加热。然后在该瓶中加入２８克三乙醇胺以溶解第一种稳定剂，以及１０克硫酸亚铁溶液（０.1%活性）和１０克versene 溶液（１%活性）的混合物。随后在１．５小时期间内在该瓶内共加入三种料：（１）含有３００克水、６．５克Conco AAS－６０Ｓ（６０%活性）、３２５克丙烯酸丁酯、１７５克甲基丙烯酸甲酯和０．４克正－十二烷基硫醇的单体乳液（２）一种引发剂，溶于５０克水中的１．５克ＴＢＨＰ和１．５克ＡＰＳ；以及（３）一种还原剂，溶于５０克水中的２克亚硫酸氢钠，同时将该瓶温度维持在６８℃。所得聚合物含有０．８微米直径和５０－７０微米长的棒条形颗粒。

例３

此例说明用现场制备的ＡＳＲ制取棒条形聚合物颗粒的方法。

在一个5升四颈烧瓶（配备有机械搅拌器、氮喷射、热电偶和冷凝器）中加入208克水和0.01克Alipal CO-436，将该瓶溶液在80℃加热。然后向该瓶中加入0.6克丙烯酸丁酯，0.6克甲基丙烯酸甲酯，0.6克甲基丙烯酸，和0.08克正-十二烷基硫醇。五分钟后，加入一罐引发剂，溶于20克水中的0.4克APS。十五分钟后，在1小时期间内共加料含有19.4克丙烯酸丁酯、19.4克甲基丙烯酸甲酯、19.4克甲基丙烯酸、2.32克链转移剂、1-十二烷基硫醇、和溶于242克水中的0.3克Alipal CO-436的单体乳液及一种引发剂溶液，即溶于30克水中的0.6克APS，同时将瓶温度维持在82℃。加完料后将瓶温在82℃维持15分钟。

然后在以上的乳液聚合物（ASR）中加入32克三乙醇胺和10克硫酸亚铁溶液（0.1%活性）与10克versene 溶液（1%活性）的混合物。随后在1.5小时期间内在该瓶中共加入三种料，一种是含有300克水、6.5克Conco AAS-60S（60%活性），325克丙烯酸丁酯、175克甲基丙烯酸甲酯、和0.4克正-十二烷基硫醇的单体乳液，第二种是一种引发剂，即溶于50克水中的1.5克TBHP和1.5克APS，第三种是一种还原剂，即溶于50克水中的2克亚硫酸氢钠，同时将釜温度维持在82℃。完成加料15分钟后，将瓶冷却至63℃。随后加入一个追加体系，即在10克水中的10克TBHP和在10克水中的1.0克Formopon。十五分钟后，将该聚合物冷却至环境温度。所得的聚合物有36%的总固体量，且棒条形颗粒为0.9微米直径，100-150微米长。它也含有细颗粒（总胶乳颗粒的36%重量）。

例4

此例说明借助一步法制备ＡＳＲ，随后在现场制备棒条形乳液聚合物颗粒。

在一５升四颈烧瓶（配备有机械搅拌器，氮喷射，热电偶，和冷凝器）中充入３００克水和０．５克Alipal CO-４３６。将该混合物在８０℃加热，将单体，４０克甲基丙烯酸甲酯和２０克甲基丙烯酸加入，同时还加入２．６克链转移剂１－十二烷基硫醇。接着在烧瓶中加入溶于１０克水中的０．５克ＡＰＳ引发剂。将含有该混合物的单体在８０℃维持大约１５分钟。完成聚合后，加入１４克氨水（２５%重量）以中和（加溶）稳定剂。于是，得到一种清澈的溶液聚合物。然后在该清澈的溶液聚合物中加入１０克硫酸亚铁溶液（０．１%活性）与１０克versene 溶液（１%活性）的混合物。

在一小时期间内缓慢地向以上已中和的聚合物中共加入三种料：（１）含有３２５克丙烯酸丁酯、１７５克甲基丙烯酸甲酯、０．５克正－十二烷基硫醇、４克Conco AAS-６０S和２５０克水的单体乳液；（２）一种引发剂，溶于１００克水中的１．０克ＡＰＳ和１．５克ＴＢＨＰ；和（３）一种还原剂，溶于１００克水中的1.8克亚硫酸氢钠。将烧瓶适中加热，以使烧瓶温度维持在７０℃，加完料后将溶液在７０℃维持１５分钟，然后冷却至６０℃，随后加入一个追加体系，即溶于１０克水中的１．０克ＴＢＨＰ和溶于１５克水中的０．７克Formopon。十五分钟后，将聚合物冷却至环境温度。所得聚合物有很小量的凝胶，３５．６%的总固体量，棒条形颗粒直径为０．９微米，长度为５０－７０微米。

例5

此处使用例1的ＡＳＲ稳定剂以逐步加料的热法制备棒条形乳液聚合物颗粒。

用２８０克水稀释如例1制备的１２０克乳液聚合物，将其充入一5升的四颈口烧瓶中并在８２℃加热。然后在该瓶中加入３２克三乙醇胺以溶解稳定剂，还加入１０克硫酸亚铁溶液（０．１活性）和１０克versene 溶液（１%活性）的混合物，随后在一小时期间内共加入一种含有２５０克水、６．５克Conco AAS－６５Ｓ（６０%活性）、３２５克丙烯酸丁酯、１７５克甲基丙烯酸甲酯、和０．４克正－十二烷基硫醇的单体乳液，和一种引发剂，即溶于５０水中的２．５克ＡＰＳ。同时将瓶温维持在８２℃，加料结束十五分钟后，将瓶冷却至６３℃。随后加入一追加体系，即在5克水中的１．０克ＴＢＨＰ和在１０克水中的０．７克Formopon。十五分钟后，将该聚合物冷却至环境温度。所得聚合物有４５．６%的总固体，棒条形颗粒直径为１．５微米，长度为２０－６０微米。

例6

此例表示棒条形胶乳颗粒也可从由溶液聚合制备的ＡＳＲ而制取。

在一5升四颈烧瓶（配备有机械搅拌器，氮喷射，热电偶，和冷凝器）中加入１０００克叔－丁醇。将瓶在８０℃加热，将种子单体，１６．５克丙烯酸丁酯、１６．５克甲基丙烯酸甲酯、１７．０克甲基丙烯酸、以及０．４５克链转移剂２－巯基乙醇加入。随后在烧瓶中加入溶于１０克叔丁醇的１．０克自由基引发剂VAZO－５２。将该混合物在８０℃维持大约１５分钟。然后在三小时期间内共加入

两种混合物，其中一种含有３１３．５克丙烯酸丁酯、３１３．５克甲基丙烯酸甲酯、３１７克甲基丙烯酸和８．５５克２－巯基硫醇，另一种含有１０克VAZO－５２和１００克叔－丁醇，同时维持该瓶溶液回流。完成加料１５分钟后，加入在１０克叔－丁醇中的２克VAZO－５２作为追加剂。三十分钟后，将瓶中溶液冷却至７０℃然后加入在１０克叔－丁醇中的１克VAZO－５２。将瓶温在７０℃保持１小时然后用Oean－Stark 阱汽提去掉叔－丁醇直至温度达到９０℃，然后在瓶中加入５３０克三乙醇胺和２０００克水。继续进行汽提直至去掉所有的叔－丁醇。所得溶液聚合物的酸含量为每克１．２７７毫克当量。

将部分的以上溶液聚合物（７．８克），８７克十二烷基苯磺酸钠（２３%活性）和２００克水充入一５升四颈口烧瓶中并在８０℃加热。然后在釜中加入１０克硫酸亚铁溶液（０．１%活性）和１０克versene 溶液（１%活性）的混合物。随后在１．５小时期间内向该釜中共加三种料，一种单体乳液，含有３００克水、４．２克Conco AAS－６０S（６０%活性）、２５０克丙烯酸丁酯、２５０克苯乙烯，和０．５克正十二烷基硫醇，一种引发剂溶液，含有溶于５０克水中的１．５克ＴＢＨＰ和１．５克ＡＰＳ，和一种还原剂，含有溶于５０克水中的２克亚硫酸氢钠，同时将釜温维持在８０℃。加料完成１５分钟后，加入一追加剂，即溶于５克水中的１克ＴＢＨＰ和溶于１０克水中的０．７克Formopon 以追聚残余单体。所得胶乳具有３３．２%的总固体量，棒条形颗粒的直径为２－３微米，长度为４０－１００微米。

以下概括在例1－6中进行的工艺过程

例号	ASR制备	ASR Neuer	聚合物制备
1	逐步加料的热法;原料		
2	逐步加料的热法;原料	TEA	逐步加成氧化还原；70℃
3	逐步加料的热法;现场	TEA	逐步加成氧化还原；80℃
4	一步法热；现场	NH_4OH	逐步加成氧化还原；70℃
5	逐步加料的热法;原料	TEA	逐步加成热法；80℃
6	溶液聚合方法	TEA	逐步加成氧化还原；80℃

例7－13

该工艺过程类似于例2，只是ASR中和剂改变为如表1所示。

表1结果显示所有用来中和33BA／33MMA／34MMA（4，5n－DDM）ASR的碱都产生棒条料，只是三丙胺例外（生产球形）。三丙胺可能是太疏水或太疏散以致与此特定的聚合物稳定剂不能产生棒条料。中和剂的类型必然影响棒条料的形状和尺寸。

表1

例	对ASR的中和剂类型	中和的%	颗粒的形状和尺寸(d×L,微米)
7	氨	80	棒条：0.8×50-70
8	氢氧化钠	80	棒条：0.8×50-70
9	三乙胺	80	棒条：0.8-2×30-60
10	三丙胺	80	球形：1-7
11	N-苄基三甲基氢氧化铵	80	棒条：3.5×50-70
12	三(羟甲基)氨甲烷(THAM)	80	棒条(60%)：2×40-60 球形(40%)：3-7

例13－15

该工艺过程类似于例2，只是聚合温度改为如表2所示。较高的聚合温度有利于棒条形聚合物颗粒的形成。

表2

ASR：33BA／33MMA／34MAA（4.5n－DDM）

聚合物：65BA／35MMA（0.1n－DDM）

例	聚合温度（C）	颗粒形状和尺寸（微米）
13	40	球形：2－7
14	60	棒条形（60%）：0.8×40－60 球形（40%）：3－8
15	80	棒条形：0.8×50－70

例16－28

用类似于例2和3的两种工艺过程A和B中之一进行一组实验，只是用来制备ASR的链转移剂如表3所示进行变更。

表3

例	重量%	ASR中的CTA类型	颗粒形状	颗粒尺寸 (d×L,微米)	ASR* 工艺
16	4.5	叔-十二烷基硫醇	棒条形	0.8×40-60	A
17	3.5	叔-辛基硫醇	棒条形	1×40和3-4×40	A
18	2.5	正-辛基硫醇	球形	15-25	A
19	1.7	苄基硫醇	三叶草形	5	B
20	4.5	十六烷基硫醇	球形	0.3	A
21	4.9	十八烷基硫醇	球形	0.5	B
22	2.3	3-巯基丙酸	球形	<1	B
23	1.6	羟乙基硫醇	棒条形	0.8×40-60	B
24	2.4	巯基-1,2-丙二醇	棒条形	0.7×20-40	B
25	2.1	1-巯基-2-丙醇	棒条形	0.7×20-40	B
26	2.4	3-巯基-2-丁醇	棒条形	0.7×80和2×20	B
27	3.1	3-巯基乙基乙醚	球形	15-25	B
28	2.8	4-羟基苯硫酚	球形	1	B

* A：用原料ASR（参见例1和2）

B：连续工艺（参见例3）

如表3所示，在ASR（BA／MMA／MAA）中的链转移剂（CTA）对于棒条形颗粒的形成具有显著影响。疏水CTAs（例16和17）产生65BA／35MMA棒条形聚合物。疏水性较低的CTA（例18）产生大球形聚合物，而亲水的CTA（例22，3－MPA）产生小球形聚合物。使用疏水的CTAs 例如正－十六烷基硫醇，正－十八烷基硫醇，和苄基硫醇不产生棒条形聚合物（例19，20和21）。

用此特殊的ASR组合物，非常疏水的正十六烷基和正十八烷基硫醇以及苄基硫醇（由于其空间位阻小，可使疏水基团能有效地集合）可能造成聚合物稳定剂太疏水性以致不能产生大聚合物颗粒。

亲水性CTAs 如羟乙基硫醇、巯基－1，2－丙二醇和1－巯基－2－丙醇产生棒条形聚合物（例23，24，25和26）。我们推测含OH的亲水CTA基沿着带电链段定向（即，多羧酸），这样就减小了一些静电力，结果造成疏水－亲水力充分平衡而形成棒条形聚合物。

例29－43

其工艺类似于例3，只是ASR中的CTA含量如表4所示变更。

表4

ASR组成：33BA／33MMA／34MAA（CTA）

颗粒的形状和尺寸及重量比例

例	CTA	%CTA	棒条形	重量%	球形	重量%
29	None	--	---		<1u,	100%
30	n-DDM	1.0	---		<2u,	>90%
31	n-DDM	2.0	1×50u,	70%	2-4u,	30%
32	n-DDM	4.0	1×50-90u,	80%	2-4u,	20%
33	n-DDM	8.0	1×30-90u,	80%	2-4u,	20%
34	n-DDM	12.0	2×30-70u,	80%	2-4u,	20%
35	n-DDM	16.0	2×40-100u,	80%	2-4u,	20%
36	HEM	0.8	1×30u,	30%	3u,	70%
37	HEM	1.55	1×100u,	80%	4u,	20%
38	HEM	3.1	1×100u,	70%	5u,	30%
39	HEM	4.7	1×100u,	10%	10u,	90%
40	3-MMP*	1.3	1×100u,	60%	10u,	40%
41	3-MMP*	2.7	1×100u,	80%	10u,	20%
42	3-MMP*	5.4	1×100u,	40%	25u,	60%
43	3-MMP*	8.10	0		<1u,	100%

* 含有2%癸醇的聚合物（以单体总量为基准）。

表4中的数据显示，在ＡＳＲ中疏水性ＣＴＡ（例如n-DDM）的含量对颗粒形状有影响（例３１－３５）。例３０仅含１％n－DDM，不形成棒条形颗粒，例３０中ＡＳＲ的溶解性不好据信就是此原因。当存在过量亲水性ＣＴＡ、ＨＥＭ或３－ＭＭＰ时（例３９和４３），ＡＳＲ聚合物链所具有的静电排斥力大于疏水相互作用，因为在低分子量ＡＳＲ中，每个聚合物链只有较少的ＢＡ单元。在疏水－亲水平衡特性中的这些变化被认为是在这些例子中不能形成棒条形颗粒的原因。

例４４－５２

此工艺类似于例３，只是ＡＳＲ组成如表５所示进行变更。

表5

聚合物组成：65BA／35MMA

例	ASR组合物	ASR 中的CTA	颗粒形状和尺寸（微米）
44	33BA/33MMA/34MMA	正-辛基硫醇	球形:15-25
45	42BA/25MMA/33MMA	同上	棒条形:2×40
46	55BA/12MMA/33MMA	同上	球形:4-9
47	33BA/33MMA/34MMA	3-MMP	球形:7-24
48	50BA/17MMA/33MMA	同上	棒条形:2×40
聚合物组合物：70BA／30MMA			
49	36.2BA/26.3MMA/37.5MMA	3-MMP	棒条形(60%):3×60 球形(40%):4-12
50	62.5BA/37.5MAA	同上	棒条形:1×60
51	36.2BA/26.3MMA/37.5MAA	n-DDM	棒条形:2×36
52	62.5BA/37.5MAA	同上	棒条形:0.8×80

表5显示，除了在聚合物链端部的疏水基（CTAs）之外，ASR主链的疏水性就以相类似的方式影响棒条形颗粒的形成。当正辛基硫醇和3－MMP封端的ASRs 中的BA量增加时，ASR的疏水性也提高，一旦疏水相互作用和静电排斥力之间的力达到平衡，就形成棒条形颗粒（例44、45、47、48、49和50）。然而在ASR变得太疏水时，棒条消失（例46）。在n－DDM封端

的ＡＳＲs 中主链疏水性对棒条形颗粒大小的影响大于对颗粒形状的影响（例５１和５２）。

例５３－５５

此工艺类似于例７，只是ＡＳＲ含量如表６所示进行变更。

表６

ＡＳＲ含量对棒条尺寸的影响

ＡＳＲ：６５ＭＭＡ／３５ＭＡＡ（４．５n-ＤＤＭ）

乳液聚合物：６５ＢＡ／３５ＭＭＡ

例	ＡＳＲ* 重量%	棒条尺寸（微米）
53	１２	０．８×３５
54	４	１．５×３０
55	２．４	２．５×１６

* 以乳液聚合物单体为基准

表６显示ＡＳＲ含量对棒条形颗粒尺寸的影响。当ＡＳＲ用量降低量，棒条长度降低而棒条直径逐渐增加。然而，在低含量ＡＳＲ和其它离子表面活性剂存在下可以制备长棒条（参见下面例１００－１１１）。

例５６－６２

此工艺类似于例２，只是ＡＳＲ中和度如表７所示进行变更。

ＡＳＲs 的中和度也影响所生产的聚合物颗粒的尺寸和形状。然而，ＡＳＲ中的ＭＡＡ越高，中和度的影响越小。显然ＡＳＲ的加溶

作用影响疏水物－亲水物的平衡。众所周知，加溶所需的碱越少，ＡＳＲs 的酸性越高（越亲水）。从未加溶的ＡＳＲ仅能获得标准小球形胶乳颗粒（见表７）。一旦ＡＳＲ被碱加溶就可获得棒条形颗粒胶乳。

例６３－８３

此工艺类似于例２和３，只是ＡＳＲs 含有疏水性单体，如表８所示。

将疏水性单体掺入封端的ＡＳＲs 的亲水性链转移剂中促进了棒条形颗粒的形成。

表 7

例	ASR组合物	中和度	聚合物组合物	颗粒形状和尺寸（微米）
56	33BA/17MMA/50MAA/4n-DDM	0%	30BA/70Sty/0.1n-DDM	球形：0.2-0.4
57	同上	39%	同上	球形：1-2带 少量1×100um 棒条形
58	同上	58%	同上	棒条形:1-2×100
59	同上	90%	同上	棒条形:1-2×50-100
60	33BA/33MMA/34MAA/4.5-DDM	60%	同上	球形:<1
61	同上	90%	同上	棒条形:0.8×50-70
62	同上	100%	同上	棒条形:0.8×50-70

表 8

聚合物组合物：65BA／35MMA（0.08n－DDM）

例	ASR组合物	颗粒形状和尺寸（微米）
63	32BA/32MMA/34MAA/2 丙烯酸十八烷基酯(2.0nDDM)	大部分棒条形：1×10-70
64	32BA/32MMA/34MAA/2 丙烯酸十八烷基酯(4.0nDDM)	大部分棒条形：1×10-90
65	32BA/32MMA/34MAA/2 丙烯酸月桂酯(2.4MMP)	大球形：7-12
66	31BA/31MMA/34MAA/4 丙烯酸月桂酯(2.4MMP)	大部分棒条形：1×60-180
67	29BA/29MMA/34MAA/8 丙烯酸月桂酯(2.4MMP)	大球形：2-6
68	25BA/33MMA/34MAA/8 丙烯酸月桂酯(2.4MMP)	棒条形：1×55-120
69	33EA/37MMA/25MAA/5 丙烯酸月桂酯(2.4MMP)	大球形：10-25
70	23EA/37MMA/25MAA/15 丙烯酸月桂酯(2.4MMP)	大球形：5-35
71	31BA/31MMA/34MAA/4 甲基丙烯酸月桂酯(2.4MMP)	棒条形：1×30-90(80%)；球形：3-8(20%)

表 8（续）

例	ASR组合物	颗粒形状和尺寸（微米）
72	28.6BA/28.6MMA/32.4MAA/5.7IDA/4.7LA (2.4MMP)	棒条形：1×50-120
73	32BA/32MMA/34MAA/2 甲基丙烯酸十六烷基酯(2.4MMP)	棒条形：1×～60(30%)； 球形：6-15(70%)
74	31BA/31MMA/34MAA/4 甲基丙烯酸十六烷基酯(2.4MMP)	棒条形：3×30(40%)； 球形：6-12(60%)
75	29BA/33MMA/34MAA/4 甲基丙烯酸十六烷基酯(2.4MMP)	大部分棒条形：1×40-120(60%)
76	32.5BA/32.5MMA/34MAA/1 丙烯酸十八烷基酯(2.4MMP)	大球形：5-16
77	32.0BA/32.0MMA/34MAA/2 丙烯酸十八烷基酯(2.4MMP)	棒条形：1×40-200
78	31.0BA/31.0MMA/34MAA/4 丙烯酸十八烷基酯(2.4MMP)	棒条形：1×40-200(80%)； 球形：3-7(20%)

表 8（续）

例	ASR组合物	颗粒形状和尺寸（微米）
79	31BA/31MMA/34MAA/4 IDMA (2.4MMP)	大部分细粒和大球形:3-20
80	30.5BA/30.5MMA/34MAA/5 IDMA (2.4MMP)	棒条形：1×25-145， 大部分1×～120
81	30BA/30MMA/34MAA/6 IDMA (2.4MMP)	棒条形：1×30-100(30%)； 球形：～6(70%)
82	27BA/33MMA/34MAA/6 IDMA (2.4MMP)	棒条形：1×30-80(85%)； 球形：3-8(15%)
83	29BA/29MMA/34MAA/8 IDMA (2.4MMP)	大球形：4-10

例84－111

表9显示添加剂对胶乳颗粒的形状和尺寸的影响。其工艺类似于例2，只是在釜中随着被加溶的ＡＳＲ一道加入添加剂。

在用ＭＭＰ或正－辛基硫醇链封端的ＡＳＲ中添加醇可在颗粒形状上产生显著的变化（从球形至棒条形），通过提高醇的浓度或所用醇的链长度可以增加此效果。

以前的例子表明当ＡＳＲ用量降低时棒条尺寸也降低，然而，如表9所示，在也存在过量离子表面活性剂条件下，从低含量ＡＳＲ体系可以得长棒条形颗粒。

表9　添加剂的影响

例	ASR组合物	ASR重量%	第二阶段聚合物组合物	添加剂*	颗粒的形状和尺寸(微米)
84	33BA/33MMA/34MAA/2.5C$_8$ SH	12	65BA/35MMA/0.1 n-DDM	无	球形：15-20
85	同上	12	同上	2.0 癸醇	棒条形：1-1.5×30-60
86	33BA/33MMA/34MAA/2.73-MMP	12	65BA/35MMA/0.1n-DDM	无	球形：7-24
87	同上	12	同上	0.6丁醇**	球形：9-15
88	同上	12	同上	0.8己醇**	球形：20-30
89	同上	12	同上	1.0辛醇**	棒条形：1×60-90 & 球形：15-22
90	同上	12	同上	1.2癸醇**	棒条形：2×50-70
91	同上	12	同上	1.4十二烷醇**	棒条形：1×70-90
92	同上	12	同上	0.6癸醇	球形：15-30
93	同上	12	同上	2.4癸醇	棒条形：1-1.5×70-90

表9 （续）

例	ASR组合物	ASR重量%	第二阶段聚合物组合物	添加剂*	颗粒的形状和尺寸(微米)
94	同上	12	同上	2.4丁醇	球形：12-25
95	65MMA/35MAA(4.5n-DDM)	12	50BA/50MMA/0.1n-DDM	无	球形：<1
96	同上	12	同上	2.0癸醇	混合棒条形:3×40&0.8×60
97	33BA/22MMA/45MAA/4n-DDM	12	100Sty/0.1n-DDM	2癸醇,10 Texanol	棒条形：1.5×10-40
98	同上	12	同上	2癸醇,10 二甲苯	棒条形：1.5×10-25
99	同上	12	同上	2.0癸醇	球形：<1
100	33BA/33MMA/34MAA/4.5t-DDM	1	65BA/35MMA/0.1n-DDM	1.5 SLS	棒条形：2×200
101	同上	1	同上	4.0× X-165	球形:10-15 &少量短棒条形

表9（续）

例	ASR组合物	ASR重量%	第二阶段聚合物组合物	添加剂*	颗粒的形状和尺寸(微米)
102	33BA/33MMA/34MAA(3.5n-C_8SH)	1	同上	3.0 SLS	棒条形：2×200
103	33BA/33MMA/34MAA(4.5-DDM)	2	同上	3.0 SLS	棒条形：2×300
104	同上	1	同上	1.0 SLS	球形：6-15
105	同上	1	同上	0.5 SLS	球形：6-10
106	同上	1	同上	3.0 SLS	棒条形：2×300
107	同上	1	同上	3.0 DS-4	棒条形：2×300
108	同上	1	同上	3.0 Alipal CO-436	棒条形：2×150 & 球形：～5
109	同上	0.5	同上	0.75 SLS	棒条形：4×50-100
110	同上	2	40BA/60 Sty	3.0 SLS	棒条形：2×200
111	同上	2	40BA/60MMA	3.0 SLS	棒条形：2×200

* 以第二阶段单体总重量为基准

** 相同摩尔的醇

例112－153

表10显示例如EA、EHA和苯乙烯这样的单体也可以产生棒条形或大球形胶乳颗粒。通常含有EHA或苯乙烯的ASRs产生较短的棒条。如表10所示，得到的是含有各种官能单体的棒条形胶乳颗粒。交联的棒条形胶乳颗粒也可以制备。如表10所示，除MAA以外的单体，例如以AA、AMPS和马来酸为基础的ASRs也可以产生棒条形或大球形胶乳颗粒。

表１０

例	ＡＳＲ组合物	聚合物组合物	稳定剂	中和剂	颗粒（微米）
112	33EA/42MMA/25MAA(2.4MMP)	A	12ASR/.8 己醇	氨	球形：25
113	33EA/42MMA/25MAA(6.0MMP)	同上	12ASR/1.2 己醇	氨	棒条形:0.8×50(40%)；2-4×10-20u(60%)
114	33EA/12MMA/55MAA(4.0MMP)	同上	12ASR/1.3 癸醇	TEA	球形：<0.6
115	33EA/10stvrene/2MMA/55MAA(4.0nDDM)	同上	12ASR/1.3 癸醇	氨	棒条形：0.3×10
116	33BA/27MMA/40MAA(3.6MMP)	同上	12ASR/1.3 癸醇	TEA	球形：9-12
117	33BA/27MMA/40MAA(4.0nDDM)	同上	12ASR/1.9 癸醇	TEA	棒条形：1×100(60%)；球形：6-10(40%)
118	33EHA/10styrene/17MMA/40MAA(4.0nDDM)	同上	12ASR/1.2 己醇	氨	棒条形：0.25×3-4
119	33EHA/10styrene/32MMA/25MAA(4.0nDDM)	同上	12ASR/1.3 癸醇	氨	球形：<1
120	33EA/42MMA/25MAA(2.4MMP)	B	12ASR/1.9 癸醇	氨	棒条形:0.8×20-80(70%)；球形：10-15(30%)

表10（续）

例	ASR组合物	聚合物组合物	稳定剂	中和剂	颗粒（微米）
121	33EA/12MMA/55MAA(4.0nDDM)	同上	12ASR/0.8 己醇	TEA	棒条形:1×80(85%)；球形：5-8(15%)
122	33EA/27MMA/40MAA(4.0nDDM)	同上	12ASR/1.9 癸醇	氨	棒条形：0.6×3-10
123	33EA/10styrene/32MMA/25MAA(2.4MMP)	同上	12ASR/1.3 癸醇	TEA	球形：7-20
124	33BA/27MMA/40MAA(4.0nDDM)	同上	12ASR	TEA	棒条形：2×70
125	33BA/42MMA/25MAA(2.4MMP)	同上	12ASR/0.8 己醇	TEA	球形：2－10
126	33BA/10styrene/17MMA/40MAA(4.0nDDM)	同上	12ASR/1.2 己醇	氨	棒条形:1.5×20-50(70%)；球形：2-5(30%)
127	33EHA/12MMA/55MAA(2.4MMP)	同上	12ASR/1.9 癸醇	氨	球形：<1
128	30BA/45MMA/15HEMA/10MAA/4.5n-DDM	C	10ASR	TEA/氨	球形：～1
129	同上	同上	4ASR/6 SLS	氨	棒条形(50%):2×50-100;球形(50%):5-12

表１０（续）

例	ＡＳＲ组合物	聚合物组合物	稳定剂	中和剂	颗粒（微米）
130	同上	同上	2ASR/3 SLS	氨	球形：6-18
131	30BA/40MMA/25HEMA/5MMA/4.5n-DDM	同上	2ASR/3 SLS	氨	大部分小球形，<1
132	30BA/40MMA/25HEMA/5MMA/4.5n-DDM	同上	2ASR/3 SLS	氨	球形：25-50

例１１２－１２７类似于例１的工艺

例１２８－１３２类似于例２的工艺

在表１０中使用这三种聚合物：A=65BA/35MMA/0.08n-DDM；B=50BA/50MMA/0.08n-DDM and C=65BA/35MMA/0.1n-DDM.

表10（续）

例	ASR组合物	聚合物组合物	稳定剂	颗粒（微米）
133	33BA/33MMA/34MAA/4.5n-DDM	100BA	12ASR	棒条形：0.8×10-20
134	同上	100MMA	12ASR	球形：<1
135	同上	86EA/14MMA	12ASR	棒条形：2×20-40
136	同上	45BA/55EA	12ASR	棒条形：2×20-30
137	同上	93BA/7AN	2ASR/2DS-4	棒条形：2×50-100
138	同上	20(65BA/35MMA/0.1n-DDM)// 80(65BA/27.5MMA/7.5TBAEMA)*	12ASR	棒条形：3×80-165
139	33BA/33MMA/34MAA/3.5n-C_8 SH	34BA/60Sty/4EA/3ALMA	12ASR	球形：9-15
140	33BA/27MMA/40MAA/4n-DDM	50BA/40MMA/10AAEM/0.1n-DDM	12ASR/2 癸醇	棒条形：1.5×100-150
141	33BA/22MMA/45MAA/4n-DDM	100VT/3DVB*	5ASR/2SLS/4 二甲苯	棒条形：2×40-100
142	25BA/75MAA/4.5n-DDM	65BA/35MMA/0.1n-DDM	10ASR	球形：3-5

表１０（续）

例	ＡＳＲ组合物	聚合物组合物	稳定剂	颗粒（微米）
143	73MMA/27MAA/4.5n-DDM	60BA/38MMA/2DMAEMA	5ASR	棒条形：4×50-100
144	65MMA/35MAA/4.5n-DDM	65BA/35MMA	12ASR	棒条形：0.9×50-70
145	50MMA/50MAA/4n-DDM	20BA/80VOAc	15ASR	棒条形：1×7-18
146	25BA/50MLAM/25MAA(4.0n-DDM)	46BA/54MMA	2ASR/2SLS/4癸醇	棒条形：1×90
147	40BA/35MLAM/25MAA	50BA/50EA	2.0ASR/4SLS	棒条形：1×(15-30)
148	同上	49.74BA/49.75EA//0.5IA*	0.5ASR/4SLS	棒条形：4×(20-40)，一些小球形
149	同上	48BA/48EA//1MAA/3MLAM*	0.5ASR/4SLS	棒条形(90%)：1×20，球形(10%)：2-5

表１０（续）

例	ＡＳＲ组合物	聚合物组合物	稳定剂	颗粒（微米）
150	30BA/70AMPS/3n-DDM	65BA/35MMA/0.1n-DDM	8ASR	球形：6-8
151	33BA/33MMA/33AA/4n-DDM	50BA/50Sty	2.4ASR/4SLS	棒条形：2-3×50-90
152	SMA 1000	50BA/50sty	2ASR/3SLS	棒条形：2×50-100
153	SMA 1000	65BA/35MMA	2ASR/3SLS	球形：10-18

* 双斜线(//) 后的单体在观察到棒条形颗粒之后加入到单体乳液中。

所有例中的中和剂都是TEA，例145 除外，它的中和剂是NaOH 并在TEA 中加入Lime，在例145 中使用KOH。

例１３３－１３８，１４１－１４５及１５０－１５２根据例２的工艺进行。

例１３９－１４０按照例３的工艺进行。

例１４６－１４９和１５１根据例６的工艺进行。

例154

此例显示棒条形胶乳颗粒也可由酸溶树脂制备。

酸溶树脂的制备（含DMAEMA 的树脂）

在一5升四颈口烧瓶（配备有机械搅拌器，氮喷射，热电偶和冷凝器）中充入360克水和13克Triton X－405。将该混合物在40℃进行加热，加入75克甲基丙烯酸甲酯以及6克n－DDM。20分钟后，加入75克甲基丙烯酸二甲基氨乙基酯。接着加入10克硫酸亚铁溶液（0.1%）和10克versone 溶液（1%）的混合物作为促进剂。然后在釜中加入在15克水中的1.5克TBHP，随后加入溶于20克水中的1克异抗坏血酸。在10分钟反应时间之内可观察到温度升高20℃。当釜温达到最大值（60℃）时，加入一种追加体系，即溶于10克水中的1克TBHP 和溶于10克水中的0.7克Formopon，完成聚合。所得聚合物含24.7%总固体量以及每克含0.644毫克当量氨。

棒条形聚合物颗粒的制备

部分的上述乳液聚合物（200克）用100克水稀释，将其充入一5升的四颈口烧瓶并中70℃加热。然后在釜中加入12克丙烯加溶该稳定剂，以及10克亚硫酸铁溶液（0.1%活性）和10克versone 溶液（1%活性）的混合物。接着在1小时期间内在釜中共加入三种料，即一种含300克水、20克Triton X－100、100克丙烯酸丁酯和400克醋酸乙烯酯的单体乳液，一种含1.5克TBHP 和溶于60克水中1.5克APS的引发剂，和一种

合有溶于６０克水中２克硫酸氢钠的还原剂，同量将釜温保持在７２℃。加料后３０分钟，加入一个追加体系，即在５克水中的１克TBHP和溶于１０克水中的０．７克Formopon 以追聚残余的单体。所得胶乳具有４５．９%的固体总量且棒条形颗粒，直径为１微米，长度为３－１２微米。

例１５５－１６４

在例１５５至１６４中按类似于例１５４的工艺进行，只是酸溶树脂组合物、中和剂、用料量以及共表面活性剂按表１１所示进行变更。如表１１所示，可用各种类型的酸来中和含DMAEMA 树脂，然后该树脂产生棒条形胶乳颗粒。在含DMAEMA 的ＡＳＲ中棒条形颗粒的形成明显地取决于稳定剂组合物及疏水和亲水的平衡，如同在用含ＭＡＡ的ＡＳＲs 所见的那样。

表11

例	聚合物组合物	釜加料	中和剂	ME皂和添加剂	颗粒形状和尺寸（微米）
ASR：50MMA/50DMAEMA(4.0nDDM)					
155	20BA/80VAc	10ASR	PPA	0.8Conco AAS	棒条形：1×15-90
156	20BA/80VAc	10ASR	TTA[2]	0.8Conco AAS	棒条形：10-15×35-140(40%)；球形,10(60%)
157	20BA/80VAc	10ASR	HMPA[3]	0.8Conco AAS	棒条形：2×20-140(30%)；球形,10(70%)
158	20BA/80VAc	10ASR	HCl	0.8Conco AAS	棒条形：1×3-15(50%)；球形,3(50%)
159	20BA/80VAc	10ASR	PPA	无	棒条形：0.7×60-70
160	50BA/50VAc	10ASR	PPA	4.0Triton X-100	棒条形：1×3-6
161	60BA/40MMA	10ASR	PPA	4.0Triton X-100	棒条形：0.8×8-10

表11（续）

例	聚合物组合物	釜加料	中和剂	ME皂和添加剂	颗粒形状和尺寸（微米）
ASR：50MMA/50DMAEMA(4.0nDDM)					
162	98BA/2MMA	6ASR	PPA	4.0Triton X-100	棒条形：1×12-40
ASR：40MMA/60DMAEMA(4.0n-DDM)					
163	20BA/80VAc	10ASR	PPA	0.8Conco AAS	大部分球形，～1；一些棒条形
ASR：10BA/30MMA/60DMAEMM(4.0nDDM)					
164	20BA/80VAc	10ASR	PPA	无	棒条形：1×15-50

1．PPA：丙酸

2．TTA：酒石酸

3．HMPA：2，2－双（羟甲基）－丙酸

例１０５

在聚乙烯醇存在下通过一步法乳液聚合制备ＡＳＲ。将ＡＳＲ用氨水加溶并用作稳定剂。

稳定剂：１％PVOH／１２％ＡＳＲ

PVOH：　Airvol　２０３

ＡＳＲ：32BA/35MMA/33MAA(4.3n-DDM)

聚合物：65BA/35MMA(0.5n-DDM)

在一５升的四颈口烧瓶（配备有机械搅拌器，氮喷射，热电偶和冷凝器）中加入３４５克水，５克Airvol２０３（聚乙烯醇）和０.２克Alipal CO－４３６。将该混合物在８０℃加热，加入１９克丙烯酸丁酯、２１克甲基丙烯酸甲酯、２０克甲基丙烯酸的单体和２．６克链转移剂、１－十二烷基硫醇，并充分混合。接着，在烧瓶中加入自由基引发剂,溶于５克水中的０．５克ＡＰＳ。将该台单体的混合物在８０℃大约维持１５分钟。完成聚合后，加入１４克氨水（２６％重量）以中和（加溶）稳定剂。于是得到一种清澈的聚合物溶液。

然后在一小时期间内缓慢地向以上之中和的聚合物中共加三种料，即含有第二种单体的乳液，它包括３２５克丙烯酸丁酯、１７５克甲基丙烯酸甲酯、２．５克正－十二烷基硫醇、１．８克Conco AAS－６０S、１４．５克Triton Ｘ－１６５、和２５０克水，一种引发剂,即１．０克ＡＰＳ和溶于１００克水中的１．５克TBHP，及一种还原剂，在１００克水中的１．８克硫酸氢钠。对烧瓶适度加温使釜温维持在７０℃，加料结束后将溶液在７０℃维持１５分钟。然后冷却至６０℃。随后加入一追加体系。即１０克水中的１．０克TBHP 和

溶于１５克水中的Formopon。十五分钟后，将聚合物冷却至环境温度。所得聚合物有微量凝胶，３９.９%非挥发物，６５０厘泊Brookfield粘度和０．５微米直径、１０微米长度的棒条形颗粒。

例１６６－１７２

如例１６５的工艺，只是ＰＶＯＨ，ＡＳＲ和聚合物组合物如表１２所示进行变更。

表１２显示ＰＶＯＨ对棒条形颗粒的影响。ＰＶＯＨ的存在必然影响棒条尺寸；当存在PVOH 时产生较短的棒条。部分水解（８８%）的ＰＶＯＨ接枝在ＡＳＲ上也能使所得聚合物稳定至沉积和凝固状态。

表 1 2

例	%PVOH	第1步（ASR）组合物	ASR	第2步组合物	颗粒的形状和尺寸（微米）
166	1 Airvol 203	32BA/35MMA/33MAA/4.3n-DDM	12	65BA/35MMA/0.5n-DDM	棒条形：0.5×10
167	同上	同上	12	65BA/35MMA	棒条形：0.6×30-40
168	同上	66.7MMA/33.3MAA/4.3n-DDM	12	65BA/35MMA/0.3n-DDM	棒条形：0.7×10-15
169	同上	同上	12	65EA/35MMA/0.3n-DDM	棒条形：0.8×15-25
170	1 Airvol 205	同上	12	65EA/35MMA/0.3n-DDM	棒条形：0.8×35
171	1 Airvol 523	同上	12	同上	棒条形：0.5×10
172	1 Airvol 203	66.7MMA/33.3MAA/4.3n-DDM	12	65EA/30MMA/5GMA	棒条形：0.3×4

例173

此例显示用一种ASR的盐对细颗粒进行后处理，可将细球形胶颗粒（<50nm）变为较大尺寸（～300nm）的颗粒。然而，通过这种方法不能得到大球形（>1微米）颗粒或棒条形颗粒。因此在聚合的开始阶段将ASR分子掺入颗粒，看来对棒条形或大球形颗粒的形成是关键性的。

工艺

在一5升，四颈口烧瓶（配备有机械搅拌器，氮喷射，热电偶和冷凝器）中加入200克水，50克月桂基硫酸钠（28%活性），2.7克三乙醇胺并在80℃加热。在釜中加入10克硫酸亚铁溶液（0.1%）和10克versone（1%）的混合物。随后在1小时期间内向釜中共加三种料，（1）含有300克水、6.5克Conco AAS-60S（60%活性）、325克丙烯酸丁酯、175克甲基丙烯酸甲酯和1.0克正-十二烷基硫醇的单体乳液，（2）一种引发剂，含1.5克TBHP和溶于50克水中的1.5克APS，和（3）一种还原剂，含溶于50克水中的2克硫酸氢钠，同时将釜温维持在80℃。所得聚合物含有细球颗粒（～36nm）。然后在所得聚合物中加入三乙醇胺（溶于20克水中5克）中和的ASR（40克25.2%总固体量的33.3BA/33.3MMA/33.3MAA/4.5 叔-DDM组合物ASR，它是按例1所述的方法制备的）。加入ASR之后，釜内聚合物立即变为白霜样的并且有293nm 尺寸的球形颗粒。

例１７４

过滤高Ｔｇ的大球形胶乳颗粒。

为过滤胶乳，使用与吸滤瓶由橡胶固定的瓷漏斗，该瓶通过厚壁橡胶管连接到水空吸泵上。将自Whatman Inc. Clifton. N. J 的品位为２３０的过滤纸放在瓷漏斗的顶部。然后借助于真空将胶乳过滤。收集过滤纸顶部的高Ｔｇ大球形胶乳颗粒，用例６所述的工艺制备胶乳聚合物（３４ＢＡ／６０sty／４ＥＡ／２ＡＬＭＡ）。将所得的胶乳借助于真空通过瓷漏斗。在过滤纸顶部收集到一种不粘结的、可流动的白粉末（３６８克，～７３%产率）。此再分散的粉末具有２３－３２微米的球形颗粒尺寸。

例１７５

此例显示，用过量的单体或溶剂溶胀棒条形颗粒，可将棒条形颗粒转变为大球形颗粒。

如例４所述，从ＡＳＲ（６５ＭＭＡ／３５ＭＡＡ／４．５ｎ－ＤＤＭ）制备６５ＢＡ／３５ＭＭＡ／０．１ｎ－ＤＤＭ组成的棒条形胶乳。所得胶乳有３２%总固体量和棒条形颗粒（０．８微米直径和５０－７０微米长）。在２０克这种棒条形胶乳中加入２０克１，３－丁二醇二甲基丙烯酸酯。将该混合物用ＴＢＨＰ／ＳＳＦ引发并搅拌１２小时。所得颗粒是４至６微米的球形颗粒。

在另一例中，将１７克己烷与２０克棒条形胶乳混合并搅拌１２小时。所得胶乳为３至５微米的球形颗粒。

例176－178

以下的样品（表13）显示，用氢氧化钠部分水解的乙烯基乙酸酯／丙烯酸共聚物可以制备含有羟基的棒条形胶乳。

表13

例	基本聚合物	ASR组合物	Vinyl乙烯基醇含量*
176	20BA/80VAc	7.5% 50MMA/50DMAEMA	36%
177	20EA/80VAc	7.5% 50MMA/50DMAEMA	32%
178	20MA/80VAc	7.5% 50MMA/50DMAEMA	54%

* 基于聚合物组合物的摩尔%

按类似例154的方式制备乳液聚合物。所得聚合物具有44%的总固体量，然后将棒条形胶乳用NaOH 水解。在100克含有0.4摩尔乙烯基乙酸酯的VAc／丙烯酸酯共聚物中加入12克Triton X－405、10克28%的氨和0.1至0.4摩尔的16.5%氢氧化钠溶液。将该混合物在60℃烘箱中加热过夜。样品178所含棒条少于样品176和177，这可能是由于在那个样品中较高聚乙烯醇含量所增加的溶解度。

例179－181

另一种制备含羟基的棒条形颗粒胶乳的方法是将甲基丙烯酸羟乙酯（HEMA）作为壳，加到BA／MMA棒条聚合物（例181）或在棒条形成后，后加HEMA至单体乳液中（例179和180）。

表１４　含－ＯＨ基的颗粒

例	稳定剂	聚合物组	形态
179	2(33BA/27MMA/40MAA)1SLS	33(68BA/32MMA)/ 67(67BA/30MMA/3HEMA)	棒条形：　1×30μm
180	3(33BA/27MMA/40MAA)1SLS	25(50BA/50MMA)/ 75(50BA/46.5MMA/2.0AM/ 1.5HEMA)	棒条形：5×(10-30)
181	11.5(33BA/27MMA/40MAA)	39.5BA/59.5MMA/1ALMA/ /5HEMA	棒条形：1×(25-50) and 2×(10-30)

制备ＡＳＲ程序类似于例１，只是组合物如表１４所示进行变更。用预制的ＡＳＲ以类似于例２的方式制备棒条形胶乳颗粒。在例179和１８０中，形成棒条形颗粒后在单体乳液中加入ＨＥＭＡ。在例１８１中，将ＨＥＭＡ单独加入预制的棒条形聚合物形成一个壳。

例１８２－１８３

表１５（例１８２和１８３）显示，聚合工艺对聚合物形态有影响。用逐渐加入工艺制备的聚合物可得到棒条形颗粒。另一方面，条步投料工艺产生具有大球形颗粒的胶乳。

表１５　工艺影响

ＡＳＲ：３３ＢＡ／３３ＭＭＡ／３４ＭＡＡ（２．７ＭＭＰ）

乳液聚合物：６５ＢＡ／３５ＭＭＡ

例	工艺	形态
１８２	逐渐加料	棒条形，２×１００μｍ
１８３	多步投料	球形，１１－１４μｍ

例１８２类似于例３的方式进行，只是用巯基丙酸酯取代稳定剂（ＡＳＲ）中的正－十二烷基硫醇。所得聚合物总固体量为３６．６%，颗粒尺寸为２×１００μｍ。

例１８３的ＡＳＲ是以与例１８２ＡＳＲ相同的方式进行制备的。该乳液聚合物是用一步投料工艺而不是像例１８２那样用逐渐加料工艺制备的。将单体乳液分成四份（１０／２０／３５／３５）且每份物料都在６０℃用氧化还原引发剂进行聚合。所得聚合物有３５．８%的总固体量和１１－１４μｍ的颗粒尺寸。

应用数据

根据本发明制备的聚合物，以最终用途的应用来进行评价。该聚合物在减少薄膜中公知的大龟裂现象以及耐光泽方面的性能有了提高。

按照加料顺序列出所有配方的各个配料。在配方A和C中，配方的研磨部分达到所有配料，但不包括粘合剂（配方A，粘合剂是UCAR 367（Union Carbide Chemicals and Plastics），配方C粘合剂是Rhoplex AC-490（Rohm and Haas Company））。例2不具有颜料粉末。

材料	组合物	ASR含量	形状和尺寸
184	60BA/40MMA	2%	2×80μ棒条形
185	20BA/80VAc	10%	1×3 to 12μ棒条形 (DMAEMA ASR)
186	30BA/70MMA	12%	10μ球形
187	20BA/80VAc	6%	4 to 7μ球形
188	20BA/80Sty	2%	6 to 14μ球形

工艺说明：例184是根据类似于例111的工艺制备的；例185是根据类似于例155的工艺制备的；例186是根据类似于例47的工艺制备的；例187是根据类似于例145的工艺制备的；例188是根据类似于例116的工艺制备的。

配方A

大龟裂－无光泽的内墙涂料－丙烯酸和乙烯基乙酸酯棒条颗粒

材料	控制量	丙烯酸棒条	乙烯基乙酸酯棒条
水	176.2	176.2	176.2
乙二醇	27.6	27.6	27.6
Tamol 850	7.7	7.7	7.7
AMP-95	2.0	2.0	2.0
Colloid 643	2.0	2.0	2.0
250 MHR(2.5%)	70.0	70.0	70.0
Acrysol RM-825	14.1	14.1	14.1
Ti-Pure R-900	153.4	153.4	153.4
Optiwhite P	247.5	247.5	247.5
Nyad 400	42.9	42.9	42.9
Ucar 367	252.9	187.5	190.8
例 184	0.0	86.5	0.0
例 185	0.0	0.0	74.8
Texanol	5.1	5.1	5.1
Colloid 643	4.0	4.0	4.0
Nuosept 95	1.0	1.0	1.0
NH4OH(28%)	0.0	0.0	2.8
水	129.0	105.8	113.7
总量	1135.4	1133.3	1135.6
PVC	58.1	58.1	58.1
固体体积	34.2	34.2	34.2

例	控制量	184	185
大龟裂	4.2	7.4	9.8

大龟裂测试方法

使用多层薄膜流涎器将涂料倒在未密封的墙板上，成为30密耳厚的湿膜，在恒定温度／湿度房间内（77°／50%相对湿度）干燥24小时然后用一0（不良）至10（极好）的刻度表肉眼评估大龟裂。

配方B

透明木纹漆的无光涂料－丙烯酸大球形颗粒

材料	控制量	丙烯酸球
Rhoplex CL-104	540.0	410.1
Sancure 815	148.5	148.5
Surfynol 104PG-50	3.0	3.0
Tego 800	0.7	0.7
Propylene Glycol	30.0	30.0
Hexyl Carbitol	20.8	0.0
Dowanol PnB	0.0	20.8
Michem 39235	22.4	22.4
Water	76.3	106.1
Aqueous Ammonia	2.5	2.5
Ex.186 Concentrate*	0.0	88.7
Acrysol Rm-1020	18.0	24.0
总量	862.2	856.8
固体体积	28.6	28.6

* 注 被称为“186浓缩物”的材料是使上述的186分散体沉降过夜，然后轻轻倒出上面的清液部分而制取的。浓缩物就是留下的沉积物，它很容易分散到该配方中。此工艺从大球形颗粒中除去了较小的（<0.7μ）颗粒（“细粉”）。

例	控制量	1 8 6
Gloss, 20Degree	62.9	2.9
Gloss, 60Degree	88.5	13.9
Gloss, 85Degree	102.4	12.8

无光测试方法

用刷子在失去光泽的白松木板上施涂三种涂料。在涂每两种涂料之间干燥２４小时，并用砂纸轻轻打光。让第三种涂料在测量光泽之前干燥２４小时。测量光泽在２０，６０和８５度。

配方C

耐磨擦内光泽涂料－丙烯酸和醋酸乙烯酯球

材料	控制量	丙烯酸球	乙烯基乙酸酯球
Tamol 731	11.0	10.6	10.6
Colloid 643	2.0	2.0	2.0
丙二醇	43.0	43.0	43.0
水	50.0	50.0	50.0
Ti-Pure R-900	234.5	234.5	234.5
Atomite	36.2	26.2	36.2
Celite 281	69.2	0.0	0.0
AC-490	370.8	374.1	374.1
丙二醇	34.4	34.4	34.4
Texanol	17.0	17.0	17.0
Colloid 643	4.0	4.0	4.0

Nuosept 95	2.0	2.0	2.0
例 188	0.0	71.0	0.0
例 187	0.0	0.0	86.2
2.5% HEC 溶液	159.2	159.2	159.2
水	60.0	21.2	8.6
总计	1093.3	1059.3	1061.8
PVC	40.0	40.0	40.0
固体体积	30.0	30.0	30.0
Celite 281 PVC	12.0		
例 188PVC		12.0	
例 187PVC			12.0

例	控制量	188	187
光泽变化（%）	77	10	5

而磨擦值是以85度光泽的百分变化率报告的。此值越低，耐磨擦性越好。

说　明　书　附　图

图1



图2

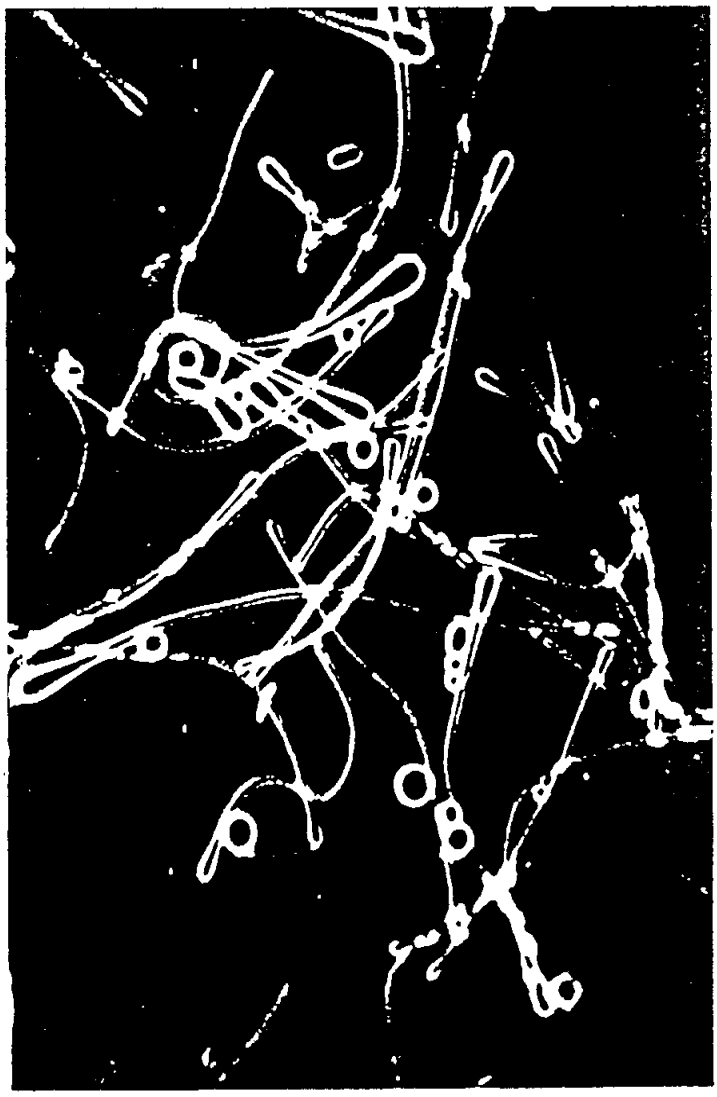


图3

