

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200410080082.1

[51] Int. Cl.

C08F 20/12 (2006.01)

C08F 22/10 (2006.01)

C08F 18/04 (2006.01)

C08F 2/22 (2006.01)

C08F 2/44 (2006.01)

C09K 3/10 (2006.01)

[45] 授权公告日 2008 年 5 月 14 日

[11] 授权公告号 CN 100387628C

[51] Int. Cl. (续)

C09J 133/04 (2006.01)

C09J 131/02 (2006.01)

[22] 申请日 2004.9.24

[21] 申请号 200410080082.1

[30] 优先权

[32] 2003.9.26 [33] DE [31] 10344801.2

[73] 专利权人 赛拉尼斯乳胶有限公司

地址 联邦德国克龙贝格

[72] 发明人 A·格雷戈尔 C·伊万

[56] 参考文献

CN 1 128 040 A 1996.1.31

CN 1 006 704 A 1987.1.10

CN 1 344 770 A 2002.4.17

EP 1 253 157 A 2002.10.30

JP 5050411 A 1993.3.2

审查员 刘 瑶

[74] 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

代理人 林柏楠 黄革生

权利要求书 3 页 说明书 19 页

[54] 发明名称

高固体的含水聚合物分散体、其制备及用途

[57] 摘要

本文描述了一种由至少一种烯属不饱和单体衍生得到的并具有基于聚合物分散体至少 60 重量%的固体含量的含水聚合物分散体。该聚合物分散体包括至少一种含磷的酸的盐。在至少一种乳化剂、至少一种引发剂和至少一种含磷的酸的盐的存在下，通过至少一种烯属不饱和单体在水相中自由基聚合制备所述分散体。利用所述方法，可以制备具有高固体含量、低粘度的含水聚合物分散体，这些聚合物分散体适用于配制粘合剂。

1、 由至少一种烯属不饱和单体衍生得到并具有基于聚合物分散体至少 60 重量%的固体含量的含水聚合物分散体,该分散体包括至少一种含磷的酸的盐,所述含水聚合物分散体的颗粒度分布为至少三重峰的形态。

2、 权利要求 1 的含水聚合物分散体,其中所用的烯属不饱和单体包括具有 1 至 18 个碳原子的羧酸的乙烯基酯,烯属不饱和 C_3-C_8 单羧酸和二羧酸与饱和 C_1-C_{18} 链烷醇的酯,具有卤素取代或没有卤素取代的芳香族或脂肪族烯属不饱和烃。

3、 权利要求 1 的含水聚合物分散体,其中所用的烯属不饱和主要单体包括丙烯酸和/或甲基丙烯酸与具有 1 至 18 个碳原子的伯和仲饱和单价醇的酯。

4、 权利要求 2 或 3 的含水聚合物分散体,其中所用的另外的烯属不饱和单体包括 α,β -不饱和二羧酸,及其与具有 1 至 18 个碳原子的饱和单价脂肪醇的单酯或者二酯。

5、 权利要求 4 的含水聚合物分散体,其中所述 α,β -不饱和二羧酸是马来酸、衣康酸或者柠康酸。

6、 权利要求 1 的含水聚合物分散体,其中所用的烯属不饱和主要单体包括具有一至八个碳原子的饱和脂肪酸的乙烯基酯;具有九或十个碳原子的饱和支化单羧酸的乙烯酯,具有十至二十个碳原子的饱和或不饱和脂肪酸的乙烯酯,还有苯甲酸的和苯甲酸的取代衍生物的乙烯酯,如果需要的话与具有二至十八个碳原子的 α -烯烃组合;以及与卤代不饱和脂肪烃组合。

7、 权利要求 6 的含水聚合物分散体,其中所述具有一至八个碳原子的饱和脂肪酸的乙烯基酯是甲酸乙烯酯、乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、异丁酸乙烯酯、新戊酸乙烯酯和 2-乙基己酸乙烯酯;所述具有二至十八个碳原子的 α -烯烃是乙烯、丙烯和/或丁烯以及与含有乙烯基团的芳香烃;所述卤

代不饱和脂肪烃是氯乙烯、氟乙烯、偏二氯乙烯和/或偏二氟乙烯。

8、权利要求7的含水聚合物分散体，其中所述含有乙烯基团的芳香烃是苯乙烯、乙烯基甲苯或者乙烯基二甲苯。

9、权利要求1的含水聚合物分散体，其中基于聚合物分散体的总质量，固体含量为65重量%至75重量%。

10、权利要求1的含水聚合物分散体，其中包含非离子和/或阴离子乳化剂。

11、权利要求1的含水聚合物分散体，其中包含至少一种含磷的酸的水溶性钠、钾或铵盐。

12、权利要求11的含水聚合物分散体，其中含磷的酸的水溶性盐选自单磷酸钠，以及磷酸二氢二钠、二磷酸四钠、三磷酸五钠或者具有更高缩合度的多磷酸钠，以及三偏磷酸钠和六偏磷酸钠或者这些磷酸盐相应的铵盐，以及两种或多种这些化合物的组合。

13、权利要求12的含水聚合物分散体，其中所述单磷酸钠是单磷酸二氢单钠、单磷酸氢二钠或单磷酸三钠，所述具有更高缩合度的多磷酸钠是马德里奥盐、格拉哈姆盐和库洛盐。

14、权利要求1的含水聚合物分散体，其固体含量为至少60重量%，在25℃下用布氏粘度计在转子#5、20转/分的条件下测定的动态粘度低于3000Pa·sec。

15、权利要求1的含水聚合物分散体，其固体含量为至少65重量%，在25℃下用布氏粘度计在转子#5、20转/分的条件下测定的动态粘度低于8000Pa·sec。

16、权利要求1的含水聚合物分散体，其固体含量为至少70重量%，在25℃下用布氏粘度计在转子#5、20转/分的条件下测定的动态粘度低于15000Pa·sec。

17、通过乳液聚合制备含水聚合物分散体的方法，该方法通过在至少一种乳化剂和至少一种引发剂的存在下使至少一种烯属不饱和单体在水

相中发生自由基聚合而进行，该方法包括在至少一种含磷的酸的盐的存在下进行乳液聚合，所述含水聚合物分散体的颗粒度分布为至少三重峰的状态。

18、权利要求 17 的方法，其中聚合在 25 和 100℃之间的温度下进行。

19、权利要求 17 的方法，其中聚合在阴离子和/或非离子乳化剂的存在下进行。

20、权利要求 17 的方法，其中聚合在至少一种保护性胶体的存在下进行。

21、权利要求 1 的含水聚合物分散体在粘合剂配方和建筑材料中的用途。

22、权利要求 21 的用途，其中所述粘合剂配方和建筑材料为在密封剂和地板粘合剂。

高固体的含水聚合物分散体、其制备及用途

本发明涉及具有高固体含量和低粘度的聚合物分散体，也涉及一种制备它们的方法及它们的应用，特别是作为地板粘合剂或者作为密封剂的应用。

含水聚合物分散体应用于多种领域；例如，作为涂料、油漆和粘合剂的基础材料，作为纸的层压组合物或者作为建筑材料的粘合剂。

多数分散体具有 45 重量%至 60 重量%的固体含量。这些分散体好于对应的较低固体含量的分散体的优点被认为是具有减少的膜干燥时间和更低的运输成本。

然而，随着固体含量的增加，粘度会剧烈增加，在聚合过程中这不仅导致斑点的产生，也甚至会使分散体完全凝固。

现有技术公开了许多制备具有相对低粘度的、高浓聚合物分散体的方法。这里，一般而言，用单峰或多峰种子胶乳作为至少一种单体聚合的基础，或者使用需要与多重条件相一致的乳液聚合方法。

制备高浓聚合物分散体时，目标是颗粒直径的宽和/或多峰分布，从而使得聚合物颗粒最大效率地填充可得到的空间，近似于例如最紧密的球形装填的情况。

在已知的制备过程中，需要克服的、时常发生的困难是随着过程的进行最初存在或形成的颗粒的直径向中间汇聚。

EP-A-784,060 公开了一种固体含量为至少 67 重量%、室温下的粘度不高于 2000 cP 的共聚物胶乳。通过在乳化剂存在下使羧基官能化单体与另一种烯属不饱和单体聚合，其中在单体转化率为 40%至 60%时加入另一种乳化剂，来制得这种共聚物胶乳。

WO-A-96/11,234 公开了一种固体含量为至少 60 重量%、具有至少双峰颗

粒分布的含水聚合物分散体。通过在初始装料中包括其上接枝了可自由基聚合单体接枝于的种子胶乳，形成大的、非球形的颗粒来制备这种分散体。

EP-A-81,083 公开了一种方法，其中初始装料中包括平均颗粒度不同的两种聚合物胶乳并随后使单体聚合。

EP-A-554,832 描述了通过使丙烯酸烷酯与可与其共聚合的极性共聚单体共聚来制备固体含量为 40-70 重量%的高浓聚合物分散体，所述共聚在疏水聚合物和可共聚合的乳剂存在下发生。

EP-A-567,811、EP-A-567,819、EP-A-568,831 和 EP-A-568,834 公开了制备固体含量高的分散体的方法，每种情况下需要遵照一系列的复杂工艺步骤。

对于 EP-A-567,811，初始装料中含有至少一些非常细碎的胶乳，且遵照许多非常复杂的工艺条件使单体聚合。

EP-A-567,819 中，初始装料中包括尺寸可达 400nm 的胶乳颗粒与尺寸可达 100nm 的胶乳颗粒的种子胶乳混合物，且遵照非常复杂的工艺条件使单体聚合。

EP-A-567,831 描述了一种通过在初始装料中包括粗颗粒胶乳并计量加入细碎胶乳和单体从而制备高浓分散体的方法。

最后，EP-A-568,834 描述了这样一种方法，其中在初始装料中包括两种种子胶乳（其中两种种子胶乳中一种包括粗和细的聚合物颗粒）并计量加入单体的方法。

制备高浓分散体的已知方法都具有使用相当复杂的方法的特征，并通常需要同时遵照不便利的种子胶乳技术。

在一组制备高浓聚合物分散体的已知方法中，使用颗粒度不同的多种种子胶乳、并在聚合过程的不同阶段中加入颗粒度不同的多种种子胶乳。

另一组已知的方法中，原位制造种子胶乳并在聚合过程中后来引发二次和进一步的颗粒种群的成核。

在现有技术的基础上，本发明提供一种允许以简单方式制备高固体含量的、实际上无斑点且无凝结块的分散体的方法。

本发明进一步提供一种不涉及使用种子胶乳的制备高固体含量的聚合物分

散体的方法。

本发明的另一目的是提供实际上无斑点且无凝结块的、高固体含量且低粘度的分散体，它特别迅速地干燥/成膜，而这可用在地板粘合剂配方中的快速开始“拉丝 (stringing)”来证明。

本发明提供一种由至少一种烯属不饱和单体衍生得到的含水聚合物分散体，它具有基于聚合物分散体的至少 60 重量%的固体含量，并包括至少一种含磷的酸的盐。

本发明还提供一种通过乳液聚合来制备含水聚合物分散体的方法，在该方法中，通过在至少一种乳化剂和至少一种引发剂的存在下，使至少一种烯属不饱和单体在水相进行自由基聚合，该方法包括在至少一种含磷的酸的盐的存在下进行乳液聚合。

选择适用于制备本发明聚合物分散体的烯属不饱和单体自身并不是很关键。适当的单体是那些常用于制备含水聚合物分散体、并以合理的方式根据本领域的需要彼此可组合的单体。

典型的烯属不饱和单体是饱和羧酸的乙烯基酯、烯属不饱和羧酸与饱和醇的酯（包括单酯）、含有烯属不饱和基团的烯属不饱和脂肪烃或芳香烃、烯属不饱和离子单体、烯属不饱和非离子单体、以及除了上述之外的另外的烯属不饱和单体类型。

优选的烯属不饱和单体是具有 1 至 18 个碳原子的羧酸的乙烯基酯、烯属不饱和 C_3 - C_8 单羧酸和二羧酸与饱和 C_1 - C_{18} 链烷醇的酯（包括单酯）、有或没有卤素取代的芳香或脂肪类烯属不饱和烃或者含有烯属不饱和基团的芳香烃。

作为具有 1 至 18 个碳原子的羧酸的乙烯基酯，可以使用本领域技术人员已知的所有单体。

然而，特别优选具有 1 至 8 个碳原子的羧酸的乙烯基酯，例如，如甲酸乙烯酯、乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、异丁酸乙烯酯、新戊酸乙烯酯和 2-乙基己酸乙烯酯；酸部分中具有 9、10 或 11 个碳原子的饱和支化单羧酸的乙烯基酯（[®]Versatic acid）；相对长链的、饱和与不饱和脂肪酸的乙烯基酯，例子是具有

8 至 18 个碳原子的脂肪酸的乙烯基酯，如月桂酸乙烯酯和硬脂酸乙烯酯；苯甲酸的乙烯酯或者对叔丁基苯甲酸的乙烯酯，及其混合物，如 Versatic acid 和乙酸乙烯酯的混合物或者乙酸乙烯酯和月桂酸乙烯酯的混合物。特别优选乙酸乙烯酯。

作为烯属不饱和 C_3 - C_8 单羧酸和二羧酸与饱和 C_1 - C_{18} 链烷醇的酯、包括单酯，可以使用本领域技术人员已知的所有单体。

本文优选烯属不饱和 C_3 - C_8 单羧酸和二羧酸与饱和 C_1 - C_{12} 链烷醇的酯和单酯，特别优选与 C_1 - C_8 链烷醇或者 C_5 - C_8 环烷醇的酯和单酯。适当的 C_1 - C_{18} 链烷醇的例子包括甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、1-丁醇、2-丁醇、异丁醇、叔丁醇、正己醇、2-乙基己醇、月桂醇和硬脂醇。适当的环烷醇的例子包括环戊醇和环己醇。

特别优选丙烯酸、甲基丙烯酸、巴豆酸、马来酸、衣康酸和柠康酸的酯。特殊优选丙烯酸的酯和/或甲基丙烯酸的酯，如（甲基）丙烯酸甲酯、（甲基）丙烯酸乙酯、（甲基）丙烯酸异丙酯、（甲基）丙烯酸正丁酯、（甲基）丙烯酸异丁酯、（甲基）丙烯酸 1-己酯、（甲基）丙烯酸叔丁酯、（甲基）丙烯酸 2-乙基己酯，以及马来酸的酯，如马来酸二甲酯、马来酸二正丁酯、马来酸二正辛酯和马来酸二-2-乙基己酯。

如果需要，所述酯也可以被环氧和/或羟基基团所取代。

优选的含有烯属不饱和基团的烯属不饱和脂肪烃或芳香烃是乙烯、丙烯、1-丁烯、2-丁烯、异丁烯、苯乙烯、乙烯基甲苯、氯乙烯和偏二氯乙烯，优选乙烯和苯乙烯。

用于本说明书目的的烯属不饱和离子单体这样的单体，即在 25℃ 和 1 巴时水溶性高于 50 g/l、优选高于 80 g/l，并且在 pH 为 2 和/或 pH 为 11 的稀释水溶液中多于 50%、优选多于 80% 以离子化合物的形式而存在，或者在 pH 为 2 和/或 pH 为 11 时多于 50%、优选多于 80% 通过质子化或脱质子化转变为离子化合物。

优选的烯属不饱和离子单体的例子是带有直接邻近双键单元的或者通过间

隔基团连接到所述单元的至少一个羧酸、磺酸、磷酸或者膦酸基团的化合物。

可提及的例子包括烯属不饱和 C_3-C_8 单羧酸和它们的酸酐，烯属不饱和 C_5-C_8 二羧酸和它们的酸酐，及烯属不饱和 C_4-C_8 二羧酸的单酯。

特别优选不饱和单羧酸，如丙烯酸和甲基丙烯酸和它们的酸酐；不饱和二羧酸，如马来酸、衣康酸和柠康酸以及它们与 C_1-C_{12} 链烷醇的单酯，如马来酸单甲酯和马来酸单正丁酯。

还优选的烯属不饱和离子单体是烯属不饱和磺酸如乙烯基磺酸、2-丙烯酰胺基-2-甲基丙烷磺酸、2-丙烯酰氧乙烷磺酸和 2-甲基丙烯酰氧乙烷磺酸、3-丙烯酰氧磺酸和 3-甲基丙烯酰氧丙烷磺酸、乙烯基苯磺酸和烯属不饱和膦酸，如乙烯基膦酸。

除了所述酸，也可以使用它们的盐，优选它们的碱金属或铵盐，更优选它们的钠盐，如乙烯基磺酸和 2-丙烯酰胺基丙烷磺酸的钠盐。

所述烯属不饱和游离酸在 pH 为 11 的水溶液中主要是以它们的阴离子形式的共轭碱的形式存在，且类似于所指的盐，可被称作阴离子单体。

用于本说明书目的烯属不饱和非离子单体是在 25℃ 和 1 巴时水溶性低于 80 g/l、优选低于 50 g/l，并且在 pH 为 2 和 pH 为 11 的稀释水溶液中主要是以非离子形式的烯属不饱和化合物。

优选的烯属不饱和非离子单体是与烯属不饱和离子单体相联系说明的羧酸的酰胺，如甲基丙烯酰胺和丙烯酰胺，和水溶性的 N-乙烯基内酰胺、如 N-乙烯基吡咯烷酮，以及含有共价键连的聚乙二醇单元的烯属不饱和化合物，如聚乙二醇单烯丙基或二烯丙基醚或者烯属不饱和羧酸与聚烷撑二醇的酯。

适当的不属于上述种类中的一种的另外的适当的烯属不饱和单体包括一般式为 $RSi(CH_3)_{0-2}(OR^1)_{3-1}$ 的硅氧烷官能单体，其中 R 为 $CH_2=CR^2(CH_2)_{0-1}$ 或 $CH_2=CR^2CO_2-(CH_2)_{1-3}$ ， R^1 为具有 3 至 12 个碳原子的非支化或支化的、未取代或取代的烷基基团，如果需要它们可以被醚基团所中断， R^2 为 H 或 CH_3 。

其他不属于上述种类中一种的另外的适当的烯属不饱和单体包括烯属不饱和和 C_3-C_8 羧酸的腈、如丙烯腈和甲基丙烯腈，以及促进粘合的单体和交联单体。

C₄-C₈共轭二烯、如1,3-丁二烯、异戊二烯和氯丁二烯也用作烯属不饱和单体。

促进粘合的单体不仅包括含有共价键连到双键系统上的乙酰乙酰氧单元的化合物，还包括含有共价键连的脲基团的化合物。

如果需要，可以使用基于单体总量0.1重量%至10重量%、优选0.5重量%至5重量%的促进粘合的单体。

作为交联单体，可以使用双官能的或多官能单体。它们的例子包括邻苯二甲酸二烯丙酯、马来酸二烯丙酯、氰脲酸三烯丙酯、四烯丙氧乙烷、二乙烯基苯、丁烷-1,4-二醇二(甲基)丙烯酸酯、三乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、己二酸二乙烯酯、(甲基)丙烯酸烯丙酯、巴豆酸乙烯酯、亚甲基双丙烯酰胺、己二醇二(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇二(甲基)丙烯酸酯和三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯。

如果需要可以使用基于单体总量0.02重量%至5重量%、优选0.02重量%至1重量%的交联单体。

适当的单体或者单体组合的选择必须考虑与制备含水分散体相关的一般认可的方面。因此，特别地，必须保证对制备共聚物的单体的选择使得通过聚合参数的设置来形成共聚物成为可能。

优选的烯属不饱和主要单体是丙烯酸和/或甲基丙烯酸与具有1至18个碳原子的饱和单价伯或仲醇(例如甲醇、乙醇、丙醇、丁醇和2-乙基己基醇，脂环族醇和相当长的链的脂肪醇)的酯。

用于与上述单体组合使用的另外的优选烯属不饱和单体包括 α,β -不饱和二羧酸，如马来酸、衣康酸或柠康酸，及它们与具有1至18个碳原子的饱和单价脂肪醇的单酯或二酯。

基于所用单体的总量，作为对总单体量的比例，这些共聚单体的分数通常可最多至20重量%、优选最多至10重量%。

优选使用的另外的烯属不饱和单体是具有一至八个碳原子的饱和脂肪酸的乙烯基酯，如甲酸乙烯酯、乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、异丁酸乙烯酯、新戊酸乙烯酯和2-乙基己酸乙烯酯；具有九或十个碳原子的饱和支化单羧酸的乙烯酯，

具有十至二十个碳原子的饱和或不饱和脂肪酸的乙烯酯，如，月桂酸乙烯酯和硬脂酸乙烯酯；以及苯甲酸和苯甲酸的取代衍生物的乙烯酯，如对叔丁基苯甲酸乙烯酯。特别优选乙酸乙烯酯。

所述乙烯酯也可互相共同存在于聚合物中。聚合物中这些乙烯酯的分数一般为至少 50 重量%，优选至少 80 重量%。

另外优选的共聚单体是具有两个到十八个碳原子的 α -烯烃，例子如乙烯、丙烯或丁烯，还有含有乙烯基团的芳香烃，如苯乙烯、乙烯基甲苯和乙烯基二甲苯，还有卤化的不饱和脂肪烃，如氯乙烯、氟乙烯、偏二氯乙烯和偏二氟乙烯。

作为对总单体量的比例，这些共聚单体的分数最多至 50 重量%，优选最多至 20 重量%。

另外优选的共聚单体是多烯属不饱和单体，如苯二甲酸二烯丙酯、马来酸二烯丙酯、氰脲酸三烯丙酯、四烯丙氧基乙烷、二乙烯基苯、丁烷-1,4-二醇二甲基丙烯酸酯、三乙二醇二甲基丙烯酸酯、己二酸二乙烯酯、(甲基)丙烯酸烯丙酯、巴豆酸乙烯酯、亚甲基二(甲基)丙烯酰胺、己二醇二(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇二(甲基)丙烯酸酯和三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯。

作为对总单体量的比例，这些共聚单体的分数一般最多至 5 重量%，优选 2 至 4 重量%。

使用含有 N-官能团的共聚单体是特别适用的，其中特别包括包括(甲基)丙烯酰胺、氨基甲酸烯丙酯、丙烯腈、N-羟甲基(甲基)丙烯酰胺、氨基甲酸 N-羟甲基烯丙酯，还有 N-羟甲基(甲基)丙烯酰胺或者氨基甲酸 N-羟甲基烯丙酯的曼尼希碱、N-羟甲基酯或者烷基醚，丙烯酰胺基乙醇酸、甲基丙烯酰胺甲氧乙酸酯、N-(2,2-二甲氧-1-羟基乙基)丙烯酰胺、N-二甲基氨基丙基(甲基)丙烯酰胺、N-甲基(甲基)丙烯酰胺、N-丁基(甲基)丙烯酰胺、N-环己基(甲基)丙烯酰胺、N-十二烷基(甲基)丙烯酰胺、N-苯甲基(甲基)丙烯酰胺、对羟基苯基(甲基)丙烯酰胺、N-(3-羟基-2,2-二甲基丙基)甲基丙烯酰胺、咪唑烷酮甲基丙烯酸乙酯、N-乙烯基甲酰胺和 N-乙烯基吡咯烷酮。

作为对总单体量的比例,这些共聚单体的分数一般最多至5重量%,优选2至4重量%。

特别适合的共聚单体是羟基官能单体如(甲基)丙烯酸羟乙酯、(甲基)丙烯酸羟丙酯和它们与环氧乙烷或环氧丙烷的加成物。

作为对总单体量的比例,这些共聚单体的分数一般最多至5重量%,优选2至4重量%。

另外,可通过羰基交联或者自交联而交联的共聚单体是特别适用的,所述共聚单体选自二丙酮丙烯酰胺、乙酰乙酸烯丙酯、乙酰乙酸乙烯酯和(甲基)丙烯酸乙酰乙酸乙酯。

作为对总单体量的比例,这些共聚单体的分数一般最多至5重量%,优选2至4重量%。

用于本发明方法中的烯属不饱和单体或者单体组合物的选定的量使得达到含水分散体的目标固体含量成为可能。可以在刚刚开始乳液聚合时加入单体的总量,或者,优选地,在开始时加入少量的单体并在聚合开始后将剩余的单体分一步或几步加入,特别优选连续加入。

基于分散体的总质量,所用烯属不饱和单体的量优选为至少65重量%,特别是65至75重量%。

根据本发明的烯属不饱和单体在用于烯属不饱和单体的至少一种乳化剂存在下发生聚合。此处的乳化剂可以是非离子和/或离子乳化剂。

适合的非离子乳化剂是芳脂族和脂族的非离子乳化剂,如乙氧基化的单-、双-和三烷基苯酚(EO单元:3至50,烷基基团C₄至C₉),长链醇的乙氧基化物(EO单元:3至50,烷基基团C₈至C₃₆),还有聚环氧乙烷/环氧丙烷嵌段共聚物。

优选长链醇的乙氧基化物(烷基基团C₁₀至C₂₂,平均乙氧化度:3至50),其中,特别优选具有线性或支化的C₁₂-C₁₈烷基基团和8至50的乙氧化度的基于天然产生的醇、格尔伯特醇或者含氧醇的那些。

可在Houben-Weyl的《有机化学方法》(Methoden der organischen Chemie)

第 XIV/I 卷《高分子化合物》(Makromolekulare Stoffe) (Stuttgart 的 Georg-Thieme-Verlag 出版于 1961 年) 第 192-208 页中找到其他适合的乳化剂。

阴离子的乳化剂包括以下物质: 烷基硫酸的碱金属盐和铵盐 (烷基基团: C_8 至 C_{18})、烷基磷酸的碱金属盐和铵盐 (烷基基团: C_8 至 C_{18})、乙氧基化链烷醇 (EO 单元: 2 至 50, 烷基基团: C_8 至 C_{22}) 和乙氧基化烷基苯酚 (EO 单元: 3 至 50, 烷基基团: C_4 至 C_9) 的硫酸单酯或磷酸单酯和二酯的碱金属盐和铵盐, 烷基磺酸的碱金属盐和铵盐 (烷基基团: C_{12} 至 C_{18})、烷芳基磺酸的碱金属盐和铵盐 (烷基基团: C_9 至 C_{18})、链烷醇 (烷基基团: C_8 至 C_{22}) 和乙氧基化链烷醇 (EO 单元: 2 至 50, 烷基基团: C_8 至 C_{22}) 以及与非乙氧基化和乙氧基化的烷基酚 (EO 单元: 3 至 50, 烷基基团: C_4 至 C_9) 的磺基丁二酸单酯和磺基丁二酸二酯的碱金属盐和铵盐。

一般以工业级混合物的形式使用所列举的乳化剂, 给出的烷基基团和 EO 链长度的表示是指混合物中产生的分布的各自最大值。

所述种类的乳化剂的例子是[®]Texapon K12 (来自 Cognis 的月桂基硫酸钠)、[®]Emulsogen EP (来自 Clariant 的 C_{13} - C_{17} 的烷基磺酸盐)、[®]Maranil A 25 IS (来自 Cognis 的正烷基 (C_{10} - C_{13}) 苯磺酸钠)、[®]Genapol 液体 ZRO (来自 Clariant 的具有 3 个 EO 单元的 C_{12} / C_{14} 烷基醚硫酸钠)、[®]Hostapal BVQ-4 (来自 Clariant 的具有 4 个 EO 单元的壬基酚醚硫酸钠盐)、Aerosol MA 80 (来自 Cytec Industries 的二己基磺基丁二酸钠)、Aerosol A-268 (来自 Cytec Industries 的异癸基磺基丁二酸二钠) 和 Aerosol A-103 (来自 Cytec Industries 的磺基丁二酸与乙氧基化壬基酚的单酯的二钠盐)。

另外不仅可以使使用离子的还可以使用非离子的乳化剂, 所述乳化剂含有一个或多个不饱和双键单元作为额外的官能团, 且在聚合过程中可混入它形成的聚合物链中。称作可共聚乳化剂 (“surfmers”) 的这些化合物, 是本领域技术人员所公知的。其例子可以在一系列出版物 (如: A. Guyot 等的 “reactive surfactants in heterophase polymerization”, Acta Polym., 1999, 第 57-66 页) 中发现并可购得 (如来自 Clariant 的[®]Emulsogen R 208 或者来自 Cognis 的 Trem

LF 40)。

所用乳化剂的量在通常遵守的限制内。

一般而言使用基于制备分散体所用单体的总量的最多至约 10 重量%、优选最多至 5 重量%。

可以在刚刚开始乳液聚合时加入全部乳化剂，或者优选地，在开始时加入一些乳化剂并在一个或多个步骤中或者连续地在聚合开始后加入剩余部分。乳化剂可单独加入或者与其它组分（如单体和/或引发剂）一起加入。

根据本发明的烯属不饱和单体在用于使烯属不饱和单体或多种单体进行基团聚合的至少一种引发剂的存在下发生聚合。在分散体制备过程中用于引发聚合并使聚合持续的适当的基团聚合引发剂包括能够引发基团含水乳液聚合的所有已知的引发剂。

引发剂可以是过氧化物，如碱金属过二硫酸盐（alkali metal peroxodisulfate）或者偶氮化合物。

作为聚合引发剂可以使用称作氧化还原引发剂的物质，它们由以下物质构成：至少一种有机和/或无机还原剂和至少一种过氧化物和/或过氧化氢，例如，叔丁基过氧化氢，与硫化合物、如羟基甲烷亚磺酸的钠盐、亚硫酸钠、亚硫酸氢钠（sodium disulfite）、硫代硫酸钠和丙酮-亚硫酸氢盐加成物，或者过氧化氢与抗坏血酸，或者硫化合物如 Bruggolites® FF07 和 FF06 的组合；作为与过氧化物形成自由基的其他还原剂，也可能使用还原糖。

也可能使用这样的组合体系，该体系含有少量的能溶于聚合介质中的金属化合物，并且其金属成分能够存在多种化合价态，例如抗坏血酸/硫酸铁（II）/过氧化氢，抗坏血酸也可以经常被羟基甲烷亚磺酸的钠盐、丙酮-亚硫酸氢盐加成物、亚硫酸钠、亚硫酸氢钠（sodium hydrogen sulfite）或者亚硫酸氢钠（sodium bisulfite）所替代，且过氧化氢也可以经常被有机过氧化物如叔丁基过氧化氢或者碱金属过二硫酸氢盐和/或过二硫酸铵（ammonium peroxodisulfate）所替代。除了所述丙酮-亚硫酸氢盐加成物，也可使用本领域技术人员已知的另外的亚硫酸氢盐加成物，如 EP-A-778,290 和本文所引用的文献中所述的那些。

另外优选的引发剂是过二硫酸盐 (peroxodisulfate), 如过二硫酸钠。

用于本发明方法中的引发剂或者引发剂组合的量在水性乳液聚合常用量的限制内。一般来说, 基于要聚合的单体的总量, 所用引发剂的量不超过 2 重量%。

基于要聚合的单体的总量, 所用引发剂的量优选为 0.05 重量%至 1 重量%。

可以在刚刚开始乳液聚合时加入全部引发剂, 或者, 优选地, 在开始时加入一些引发剂并在一个或多个步骤中或者连续地在聚合开始后加入剩余部分。

引发剂可单独加入或者与其它组分 (如单体和/或乳化剂) 一起加入。

烯属不饱和单体在至少一种含磷的酸的盐的存在下发生乳液聚合。

对于本文而言, 所述的是指从任何所需的含磷的酸衍生的盐, 如磷酸、膦酸、次膦酸或者特别优选的磷酸。

根据本发明使用的盐是水溶性的。对于本文而言, 这些盐是在 25℃在水中溶解到至少 10g/l 程度的盐。

根据本发明优选使用任何所需的磷酸盐, 只要它们是水溶性的。因此此处的磷酸盐可以是线性或者环状的 (= 偏磷酸盐) 单磷酸盐或者多磷酸盐。也可以使用支化的或交联的缩合的磷酸盐。

作为本发明中使用的水溶性的含磷的酸的盐的反离子, 可以使用任何所需的阳离子, 只要所述盐是水溶性的。例子是碱金属或者碱土金属阳离子或者铵或者膦阳离子。

优选钠、钾和铵盐。

优选使用的含磷的酸的盐的例子是单磷酸钠, 如单磷酸二氢单钠、单磷酸氢二钠或单磷酸三钠, 以及二磷酸二氢二钠、二磷酸四钠、三磷酸五钠或者具有更高缩合度的多磷酸钠, 如马德里奥盐 (Madrell' salt)、格拉哈姆盐 (Graham' salt) 或者库洛盐 (Kurrol' salt), 还有三偏磷酸钠和六偏磷酸钠或者这些磷酸盐的相应的铵盐。

优选使用的含磷的酸的盐是水溶性磷酸盐, 包括磷酸氢盐。

它们的例子是水溶性磷酸铵、碱金属磷酸盐或者碱土金属磷酸盐, 以及相应的磷酸氢盐。

选择根据本发明所用的含磷的酸的盐或者其组合的量使得得到目标固体含量成为可能。一般而言，所用含磷的酸的盐的量基于要聚合的单体的总量不超过5重量%。

基于要聚合的单体的总量，所用的含磷的酸的盐的量，优选为0.1重量%至2重量%。

可以在刚刚开始乳液聚合时加入全部含磷的酸的盐，或者，优选地，在开始时加入一部分含磷的酸的盐并在一个或多个步骤中、或者连续地在聚合开始后加入剩余量的。含磷的酸的盐可单独加入或者与其它组分（如单体和/或乳化剂和/或引发剂）一起加入。

如果需要，本发明方法中不仅可以使使用乳化剂也可以使使用保护性胶体。保护性胶体是聚合的化合物，一般具有多于2000g/mol的分子量，而乳化剂是低分子量的化合物，其相对分子量一般低于2000g/mol。

保护性胶体的例子包括天然的聚合物材料，如淀粉、阿拉伯树胶，藻酸盐或者黄蓍胶；改性的聚合天然材料，如甲基-、乙基-、羟乙基-或者羧甲基纤维素或者用饱和酸或者环氧化物改性的淀粉；合成的聚合物质如聚乙烯醇（具有或者没有剩余的乙酰基含量）或者用饱和基团部分酯化或者缩醛化或者醚化的聚乙烯醇；以及多肽，如明胶，还有聚乙烯吡咯烷酮、聚乙烯基甲基乙酰胺或者聚（甲基）丙烯酸。

当存在时，这种保护性胶体的重量分数，基于制备所用单体的总量，通常最多至10%。

可通过添加少量的一种或多种分子量调节物质调整含水分散体的均聚物和/或共聚物的分子量。正如已知的，这些调节剂通常以基于要聚合的单体的最多至2重量%的量来使用。作为调节剂可以使使用本领域技术人员已知的任何物质。例如，优选有机硫化合物、硅烷、烯丙醇和醛。

含水分散体可进一步包括一系列额外的物质，如增塑剂、防腐剂、pH调节剂和/或消泡剂。

本发明的方法可以多种多样的方式来实施。例如，可分批进行乳液聚合或

者优选地通过连续或者半分批的过程来进行乳液聚合。

对于半分批的过程，主要数量的例如至少 70 重量%、优选至少 90 重量%的要聚合的单体被连续提供给聚合过程，包括通过分阶段地或者按照梯度供给。这种步骤也称作单体供料工艺，其中单体供料指的是气态单体、液态单体（混合物）、单体溶液或者特别是含水单体乳液的计量添加。

各单体的计量添加可通过单独的供料来完成。此外，当然也可以以这样的方式进行单体的计量，即改变所计量单体混合物组成，从而使得所得聚合物具有不同的聚合物相，这可通过例如当用差示扫描量热法（DSC）分析干聚合物时产生不止一个的玻璃化转变温度来证明。

聚合温度在含水乳液聚合的已知范围内。一般选择 25 和 100℃之间的温度。

在实际的聚合反应之后，希望和/或基本必需的是使所得含水聚合物分散体脱除有气味的物质，例如残余的单体和其它挥发性有机成分。这可以常规方式进行物理脱除，例如通过蒸馏除去（特别是通过水蒸汽蒸馏）或者通过用惰性气体气提。残余单体量的降低也可通过自由基后聚合化学地完成，特别是在氧化还原引发剂系统的作用下进行，如 DE-A-4,435,423 中所述。

本发明的含水分散体可含有其他组分，可根据各种应用的需要来选择这些其他组分。

其他组分的例子是流变调节添加剂、消泡剂、防滑添加剂、彩色颜料、抗菌防腐剂、增塑剂、成膜助剂和消光剂。

使用本发明的方法可制备具有高固体含量的含水聚合物分散体。这些分散体由于令人惊奇的低粘度和由此产生的优良的加工性能而是卓越的。

一般的固体含量为至少 60 重量%，优选为至少 65 重量%，更优选为至少 70 重量%，基于聚合物分散体。

优选的聚合物分散体具有至少 70 重量%的固体含量，特别是 70 至 75 重量%。

固体含量为 60 重量%时，在 25℃下用布氏粘度计（转子#5，20 转/分）测定的典型动态粘度低于 3000Pa·sec。

固体含量为 65 重量%时，在 25℃下用布氏粘度计（转子#5，20 转/分）测

定的典型动态粘度低于 8000Pa · sec。

固体含量为 70 重量%时，在 25℃下用布氏粘度计（转子#5，20 转/分）测定的典型动态粘度低于 15000Pa · sec。

特别优选的本发明的聚合物分散体具有多于 70 重量%的固体含量且同时具有此数量级的低粘度。

本发明的分散体的颗粒度分布为至少三峰的，尽管它们的形态也可以是更多重峰的。

本发明分散体一般具有在 40 和 1000nm 范围内的平均颗粒直径。

本发明的分散体可用于粘合剂配方和建筑材料中，如密封剂和地板粘合剂。

本发明同样提供这些应用。

下面通过实施例来解释本发明。但它们并非旨在限制本发明。

实施例 1

向配置有回流冷凝器和锚式搅拌器的 3 升反应器中装入 268.38 克软化水(下面称为 DI 水)和 8.68 克的十二水合磷酸氢二钠，并伴随搅拌（速度：80 rpm）将该初始装料加热到 75℃。在该温度下将 48.35 克根据下表的单体乳液和引发剂，1.05 克的过硫酸铵（APS）在 9.45 克 DI 水中的溶液，加入到反应器中以引发聚合。引发聚合后 20 分钟，开始从单独容器中计量地添加单体乳液。计量时间为 4.5 小时。

表：单体乳液的组成（以克为单位的量）

DI 水	238
含有 20mol EO 的 C ₁₁ 烷基乙氧基化物（70%）	15.20
含有 7mol EO 的 C ₁₁ 烷基醚硫酸盐（28%）	65.50
甲基丙烯酸	14.00
丙烯酸	11.20
甲基丙烯酸乙酰乙酰氧乙酯	28.00

过硫酸钾	4.20
丙烯酸丁酯	840.0
甲基丙烯酸甲酯	252.0
丙烯酸 2-乙基己酯	308.0
正十二烷基硫醇	1.40

计量加入后, 接下来另外加入 1.05 克 APS 在 9.45 克 DI 水中的溶液, 30 分钟之后逐滴加入 25.20 克氨 (12.5%), 随后在 75℃ 搅拌 2 小时以上。冷却到 50℃ 并根据下表加入还原剂混合物 1。另外 20 分钟的搅拌之后加入还原剂混合物 2, 搅拌持续 20 分钟。此后冷却产物。

还原剂混合物 1 和 2 的组成 (以克为单位的量)

叔丁基过氧化氢 (70% 浓度)	0.50
DI 水	3.15
Na ₂ S ₂ O ₅	0.18
DI 水	3.15

由所述方法得到的分散体没有斑点, 固体含量为 71 重量% 并具有优良的加工性能。

通过高分辨分析超速离心机 (AUC) 进行的颗粒度分布的测定表明了对于质量分布 dw 的三个分开的、具有用于紧密包装的理想比例的颗粒分布。。

样品中平均直径为 457nm 的颗粒占 76%, 平均直径为 167nm 的颗粒占 19%, 平均直径为 47nm 的最小的颗粒占 5%。

在 25℃、转子号为 5、20rpm 时, 利用布氏粘度计测定的粘度为 13300mPas。玻璃化转变温度 T_g (DSC 法测定) 为 -30℃。

实施例 2

向配置有回流冷凝器和锚式搅拌器的3升反应器中装入249.21克软化水(下面称为DI水)和8.06克的十二水合磷酸氢二钠,并伴随搅拌(速度:80 rpm)将该初始装料加热到75℃。该温度下将46.66克根据下表的单体乳液和引发剂,0.98克的APS在8.78克DI水中的溶液,加入到反应器中以引发聚合。引发聚合后20分钟,开始从单独容器中计量地添加单体乳液。计量时间为4.5小时。

表: 单体乳液的组成(以克为单位的量)

DI 水	286.00
含有 20mol EO 的 C ₁₁ 烷基乙氧基化物 (70%)	14.11
含有 7mol EO 的 C ₁₁ 烷基醚硫酸盐 (28%)	16.82
甲基丙烯酸	13.00
丙烯酸	10.40
甲基丙烯酸乙酰乙酰氧乙酯	26.00
过硫酸钾	3.90
丙烯酸丁酯	780.0
甲基丙烯酸甲酯	234.0
丙烯酸 2-乙基己酯	286.0
正十二烷基硫醇	1.30

计量加入后,接下来另外加入0.98克APS在8.78克DI水中的溶液。30分钟之后逐滴加入23.40克氨(12.5%浓度),随后在75℃搅拌2小时以上。冷却到50℃并根据下表加入还原剂混合物1。另外20分钟的搅拌之后加入还原剂混合物2,搅拌持续20分钟。此后冷却产物。

还原剂混合物1和2的组成(以克为单位的量)

叔丁基过氧化氢(70%浓度)	0.46
----------------	------

DI 水	2.93
Na ₂ S ₂ O ₅	0.17
DI 水	2.93

由所述方法得到的分散体没有斑点，具有 67.5 重量%的固体含量并具有好的加工性能。

在 25℃、转子号为 5、20rpm 时，利用布氏粘度计测定的粘度为 7500mPas。
玻璃化转变温度 T_g （DSC 法测定）为 -30℃。

应用实施例

试验实施例 1 和 2 中的分散体作为制备地板粘合剂时的粘合剂的用途。虽然具有高的固体含量，所述分散体还是易于处理并被轻易地改变以形成具有优良工艺性能的地板粘合剂。

在存储试验中试验树脂相容性和填料相容性，没有发现可投诉的理由。

所用地板粘合剂的配方如下：

- 35 重量% 各分散体
- 10.0 重量% 水
- 0.2 重量% 消泡剂（Agitan 305）
- 0.2 重量% 防腐剂（Mergal K11）
- 0.5 重量% 分散体（聚丙烯酸酯）
- 1.2 重量% 分散体和润湿剂（聚磷酸盐）
- 20.0 重量% 填料 Omyacarb 10 BG
- 20.0 重量% 填料 Omyacarb 20 BG
- 20.0 重量% 松香、Alresat KE 300 和乙酸丁基二甘醇酯的混合物
- 0.2 重量% 增稠剂（纤维素醚）

标准地板粘合剂配方中铺设时间和湿附着能力（wet tack）的试验

	实施例分散体 1		实施例分散体 2		对比例 3	
时间	粘合强度	润湿性	粘合强度	润湿性	粘合强度	润湿性
[分]	[g]	[%]	[g]	[%]	[g]	[%]
10	200	100	200	100	150	100
20	1000	100	800	100	550	100
30	2200	100	1400	100	800	100
40	4800	10	4300	80	2400	100
50	-	-	3500	0	2500	0
润湿后	4500	0	4500	0	3500	0

涂布粘合剂后刚 40 分钟后测得的湿附着能力粘合强度 $\geq 4300\text{g}/5\text{cm}$ 地板覆盖宽度。这保证了即使具有高弹力的地板覆盖物也可保持在地板上。

实施例 3: (对比)

以与实施例 1 相同的方式进行聚合，不同的是初始装料中没有十二水合磷酸氢二钠。发现粘度急剧增加，有凝结物。

实施例 4: (对比)

向配置有回流冷凝器和锚式搅拌器的 3 升反应器中装入 210.87 克软化水，并伴随搅拌（速度：80 rpm）将该初始装料加热到 75℃。该温度下将 50.25 克单体乳液和引发剂，0.83 克的 APS 在 7.43 克 DI 水中的溶液，加入到反应器中以引发聚合。引发聚合后 20 分钟，开始从单独容器中计量地添加单体乳液。计量时间为 4.5 小时。

表: 单体乳液的组成 (以克为单位的量)

DI 水	638.00
含有 20mol EO 的 C ₁₁ 烷基乙氧基化物 (70%)	11.94
含有 7mol EO 的 C ₁₁ 烷基醚硫酸盐 (28%)	51.46
甲基丙烯酸	11.00
丙烯酸	8.80
甲基丙烯酸乙酰乙酰氧乙酯	22.00
过硫酸钾	3.30
丙烯酸丁酯	660.0
甲基丙烯酸甲酯	198.0
丙烯酸 2-乙基己酯	242.0
正十二烷基硫醇	1.10

计量加入后, 接下来另外加入 0.83 克 APS 在 7.43 克 DI 水中的溶液。30 分钟之后逐滴加入 19.80 克氨 (12.5% 浓度), 随后在 75℃ 搅拌 2 小时以上。冷却到 50℃ 并根据下表加入还原剂混合物 1。另外 20 分钟的搅拌之后加入还原剂混合物 2, 搅拌持续 20 分钟。此后冷却产物。

还原剂混合物 1 和 2 的组成 (以克为单位的量)

叔丁基过氧化氢 (70% 浓度)	0.39
DI 水	2.48
Na ₂ S ₂ O ₅	0.14
DI 水	2.48

该分散体在其颗粒度分布中未显示出多重峰。