

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200580045980.6

[51] Int. Cl.

C08F 2/44 (2006.01)

C08K 3/00 (2006.01)

C08F 2/24 (2006.01)

C08F 292/00 (2006.01)

[43] 公开日 2008年1月2日

[11] 公开号 CN 101098896A

[22] 申请日 2005.12.31

[21] 申请号 200580045980.6

[30] 优先权

[32] 2005.1.6 [33] DE [31] 102005000918.2

[86] 国际申请 PCT/EP2005/014160 2005.12.31

[87] 国际公布 WO2006/072464 德 2006.7.13

[85] 进入国家阶段日期 2007.7.5

[71] 申请人 巴斯福股份公司

地址 德国路德维希港

[72] 发明人 H·威瑟

[74] 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

代理人 林柏楠 刘金辉

权利要求书 3 页 说明书 26 页

[54] 发明名称

制备复合颗粒水性分散体的方法

[57] 摘要

本发明涉及一种制备由加聚物和细碎无机固体(复合颗粒)组成的颗粒的水性分散体的方法。该方法中,烯属不饱和单体被分散于水性介质中并且在至少一种分散的细碎无机固体和至少一种分散剂存在下利用至少一种自由基聚合引发剂通过自由基水性乳液聚合方法聚合。所用的单体混合物包含>0重量%但≤10重量%的至少一种含环氧基的烯属不饱和单体。

1. 一种制备由加聚物和细碎无机固体(复合颗粒)组成的颗粒的水性分散体的方法, 该方法中, 烯属不饱和单体分散性地分布于水性介质中并且在至少一种分散性分布的细碎无机固体和至少一种分散剂存在下利用至少一种自由基聚合引发剂通过自由基水性乳液聚合方法聚合, 其中使用由烯属不饱和单体 A 和 >0 重量% 但 ≤ 10 重量% 的至少一种含环氧基的烯属不饱和单体 B (环氧化物单体) 组成的单体混合物作为烯属不饱和单体。

2. 如权利要求 1 所述的方法, 其中所用的至少一种分散剂是阴离子和/或非离子分散剂。

3. 如权利要求 1 所述的方法, 其中所用的至少一种分散剂是阴离子、阳离子和非离子分散剂。

4. 如权利要求 3 所述的方法, 其中

a) 使用所述至少一种无机固体的稳定水性分散体, 所述分散体具有的特征在于: 以所述至少一种无机固体的水性分散体为基础, 初始固体浓度 > 1 重量%, 在其制备后 1 小时仍然以分散形式包含超过 90 重量% 的初始分散固体, 而且其分散的固体颗粒具有 < 100 nm 的直径,

b) 所述至少一种无机固体的分散颗粒在 pH 值与在添加分散剂之前水性分散介质的 pH 相当的标准氯化钾水溶液中显示非零电泳淌度,

c) 在开始添加单体混合物之前将至少一种阴离子、阳离子和非离子分散剂加入固体-颗粒水性分散体,

d) 然后将占单体混合物总量的 0.01-30 重量% 的单体加入固体颗粒水性分散体中并且聚合至转化率为至少 90%,

和

e) 之后在聚合条件下以单体混合物的消耗速率连续加入剩余的单体混合物。

5. 如权利要求 4 所述的方法, 其中按每 100 重量份单体混合物计使用 1-1000 重量份的所述至少一种细碎无机固体, 而且其中

a) 当分散的固体颗粒具有负电泳淌度时,使用 0.01-10 重量份的至少一种阳离子分散剂、0.01-100 重量份的至少一种非离子分散剂和至少一种阴离子分散剂,它们的量使得阴离子分散剂对阳离子分散剂的当量比大于 1, 或者

b) 当分散的固体颗粒具有正电泳淌度时,使用 0.01-10 重量份的至少一种阴离子分散剂、0.01-100 重量份的至少一种非离子分散剂和至少一种阳离子分散剂,它们的量使得阳离子分散剂对阴离子分散剂的当量比大于 1。

6. 如权利要求 5 所述的方法, 其中

a) 在具有负电泳淌度的分散固体颗粒存在下, 部分或全部的所述至少一种阴离子分散剂被等量的至少一种其中包含至少一个酸基和/或其相应阴离子的单体 E 替代, 而且

b) 在具有正电泳淌度的分散固体颗粒存在下, 部分或全部的所述至少一种阳离子分散剂被等量的至少一种单体 F 替代, 其中单体 F 包含至少一个氨基、酰胺、酰脲或 N-杂环基团和/或其 N-质子化或 N-烷基化的铵盐衍生物。

7. 如权利要求 3-6 中任一项所述的方法, 其中所述的至少一种非离子分散剂在所述至少一种阳离子和阴离子分散剂之前添加。

8. 如权利要求 1-7 中任一项所述的方法, 其中所述的至少一种无机固体选自二氧化硅、氧化铝、羟基氧化铝、碳酸钙、碳酸镁、正磷酸钙、正磷酸镁、氧化铁(II)、氧化铁(III)、氧化铁(II/III)、氧化锡(IV)、氧化铈(IV)、氧化钇(III)、二氧化钛、羟磷灰石、氧化锌和硫化锌。

9. 如权利要求 1-8 中任一项所述的方法, 其中所述至少一种无机固体是火成和/或胶态二氧化硅、二氧化硅溶胶和/或页硅酸盐。

10. 如权利要求 1-9 中任一项所述的方法, 其中丙烯酸缩水甘油酯和/或甲基丙烯酸缩水甘油酯用作所述的至少一种环氧化物单体。

11. 如权利要求 1-10 中任一项所述的方法, 其中的单体混合物包含基于单体 A 总量计 0.01-5 重量%的含硅氧烷基团的烯属不饱和单体。

12. 如权利要求 1-11 中任一项所述的方法，其中单体混合物中所述至少一种环氧化物单体的总量为 0.1-5 重量%。

13. 如权利要求 1-12 中任一项所述的方法，其中单体 A 组分按照下述原则选择：其单独聚合时形成玻璃化转变温度 $< 60^{\circ}\text{C}$ 的加聚物。

14. 一种可通过权利要求 1-13 中任一项所述方法获得的复合颗粒水性分散体。

15. 权利要求 14 所述的复合颗粒水性分散体用作基料、用于生产保护性涂层、用作粘合剂、用于改进水泥配方或砂浆配方或在医疗诊断中的用途。

16. 一种可通过干燥权利要求 14 所述的复合颗粒水性分散体获得的复合颗粒粉末。

制备复合颗粒水性分散体的方法

本发明涉及一种制备由加聚物和细碎无机固体(复合颗粒)组成的颗粒的水性分散体的方法,该方法中,烯属不饱和单体被分散性地分布于水性介质中,并且在至少一种分散性分布的细碎无机固体和至少一种分散剂的存在下利用至少一种自由基聚合引发剂通过自由基水性乳液聚合方法聚合,其中使用由烯属不饱和单体 A 和 >0 重量%但 <10 重量%的至少一种含环氧基的烯属不饱和单体 B (环氧化物单体)组成的单体混合物作为烯属不饱和单体。

本发明同样涉及通过本发明方法获得的复合颗粒水性分散体及其用作基料、用于生产保护涂层、用作粘合剂、用于改进水泥配方和砂浆配方或在医疗诊断中的用途。

相关的现有技术叙述如下:

Zeng 等人在 *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 第 42 卷第 2253-2262 页披露了复合颗粒水性分散体的制备,其中的复合颗粒具有核/壳结构。上述公开的核心点在于苯乙烯在经过特殊表面处理的二氧化硅颗粒存在下进行乳液聚合。在随后的第二阶段,获得的聚苯乙烯/二氧化硅复合颗粒用甲基丙烯酸缩水甘油酯接枝。在乳液聚合结束后,所述核/壳聚合物通过加入氯化铵 (III)水溶液沉淀。没有披露聚合物膜的制备。

WO 0118081 披露了一种制备复合颗粒水性分散体的特殊方法。实施例中比较了由复合颗粒水性分散体制备的复合膜和加聚物膜,后者由具有与复合颗粒相同聚合物组成的水性聚合物分散体制备或者由已经与制备所述复合颗粒水性分散体数量相同的细碎无机固体混合的相同水性聚合物分散体制备。比较证实可由复合颗粒水性分散体获得的复合膜比由对比分散体获得的膜坚韧。另外吸水性显著降低。但是,在这种情况下,复合

颗粒所基于的加聚物不含任何环氧基。

本发明的目的是提供一种复合颗粒水性分散体，该分散体中的包含细碎无机固体的加聚物膜（复合膜）具有提高的断裂应力。

因此，发现了本文开始定义的方法。

由加聚物和细碎无机固体，特别是它们的水性分散体制备的复合颗粒是普通的技术知识。它们是流体系统，包含作为分散性分布于水性分散介质的分散相的加聚物线团和细碎无机固体颗粒，其中的加聚物线团由许多互相缠绕的聚合物链组成，被称为聚合物基体。复合颗粒的平均直径一般在 $>10\text{ nm}$ 但 $<1000\text{ nm}$ 的范围内，常常在 $>50\text{ nm}$ 但 $<400\text{ nm}$ 的范围内，经常在 $>100\text{ nm}$ 但 $<300\text{ nm}$ 的范围内。

复合颗粒及其以复合颗粒水性分散体形式制备的方法以及它们的用途是本领域技术人员公知的并且已经在例如下述说明书和文献中披露：**US-A3,544,500、US-A4,421,660、US-A4,608,401、US-A 4,981,882、EP-A 104 498、EP-A 505 230、EP-A 572 128、GB-A 2 227 739、WO 0118081、WO 0129106、WO 03000760，Long 等人 Tianjin Daxue Xuebao 1991, 4, 第 10-15 页；Bourgeat-Lami 等人, Die Angewandte Makromolekulare Chemie 1996, 242, 第 105-122 页；Paulke 等人, Synthesis Studies of Paramagnetic Polystyrene Latex Particles in Scientific and Clinical Applications of Magnetic Carriers, 第 69-76 页, Plenum Press, New York, 1997 和 Armes 等人 Advanced Materials 1999, 11, No. 5, 第 408-410 页。**

依照本发明可以使用所有的用包含 >0 但 $<10\%$ 、优选 $0.1-5\%$ 、特别优选 $0.5-3$ 重量% 环氧化物单体的单体混合物制备的复合颗粒水性分散体，包括例如可依照上述现有技术获得的那些。

一种有利于本发明方法的程序披露于 **WO 03000760**，因此将该专利引入本说明书作为参考。该方法的区别特征在于单体混合物分散性地分布于水性介质中并且在至少一种分散性分布的细碎无机固体和至少一种分散剂存在下利用至少一种自由基聚合引发剂通过自由基水性乳液聚合方法聚合，其中

a) 使用所述至少一种无机固体的稳定水性分散体, 所述分散体具有的特征在于: 以所述至少一种无机固体的水性分散体为基础, 初始固体浓度 > 1 重量%, 在其制备后 1 小时仍然以分散形式包含超过 90 重量%的初始分散固体, 而且其分散的固体颗粒具有的重均直径 < 100 nm,

b) 所述至少一种无机固体的分散颗粒在 pH 值与在开始添加分散剂之前水性分散介质的 pH 相当的标准氯化钾水溶液中显示非零电泳淌度,

c) 在开始添加单体混合物之前将至少一种阴离子、阳离子和非离子的分散剂加入固体-颗粒水性分散体中,

d) 然后将占单体混合物总量的 0.01-30 重量%的单体加入固体颗粒水性分散体中并且聚合至转化率为至少 90%,

和

e) 之后在聚合条件下以单体混合物的消耗速率连续加入剩余的单体混合物。

适合本发明方法的细碎无机固体是所有形成下述稳定水性分散体的那些: 以所述至少一种无机固体的水性分散体为基础, 初始固体浓度 > 1 重量%, 制备后 1 小时在无搅拌或振动条件下仍然以分散形式包含超过 90 重量%的初始分散固体, 而且其分散的固体颗粒具有的直径 < 100 nm, 而且, 在与添加分散剂之前水性反应介质的 pH 相当的 pH 值下显示非零电泳淌度。

初始固体浓度和 1 小时后的固体浓度的定量以及颗粒直径的确定通过分析超速离心方法进行(参见 S. E. Harding 等人, *Analytical Ultracentrifugation in Biochemistry and Polymer Science*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, Great Britain 1992, 第 10 章, *Analysis of Polymer Dispersions with an Eight-Cell-AUC-Multiplexer: High Resolution Particle Size Distribution and Density Gradient Techniques*, W. Mächtle, 147 - 175 页)。所述的颗粒直径是公知的 d_{50} 值。

确定电泳淌度的方法是本领域熟练技术人员公知的(参见, e.g., R.J. Hunter, *Introduction to Modern Colloid Science*, 8.4 节, 241 -248 页,

Oxford University Press, Oxford, 1993, 以及 K. Oka 和 K. Furusawa 在 *Electrical Phenomena at Interfaces*, Surfactant Science Series, 第 76 卷, 第 8 章, 151-232 页, Marcel Dekker, New York, 1998)。分散于水性反应介质中的固体颗粒的电泳淌度在 20°C 和 1 巴 (绝对) 下用工业上通用的电泳仪测量, 实例为来自 Malvern Instruments Ltd., 公司的 Zetasizer 3000。为此, 固体颗粒的水性分散体用 pH 中性的 10 毫摩尔 (mM) 氯化钾水溶液 (标准氯化钾溶液) 稀释直到固体颗粒的浓度为约 50-100 mg/l。在开始添加分散剂之前用传统无机酸 (如稀盐酸或硝酸) 或碱 (如稀释的氢氧化钠溶液或氢氧化钾溶液) 将待测试样调整到水性反应介质所具有的 pH 值。分散的固体颗粒在电场中的迁移利用所谓的电泳光散射方法探测 (参见, 例如, B.R. Ware and W.H. Flygare, *Chem. Phys. Lett.* 12 (1971) 81-85 页)。在该方法中, 电泳淌度的符号以分散的固体颗粒的迁移方向定义, 换句话说, 如果分散的固体颗粒向阴极移动, 其电泳淌度为正, 反之, 如果它们向阳极移动则电泳淌度为负。

影响或调整分散的固体颗粒的电泳淌度达到一定程度的适当参数是水性反应介质的 pH。分散的固体颗粒的质子化和脱质子化作用分别在酸性 pH 范围 ($\text{pH} < 7$) 正向地改变电泳淌度和在碱性范围 ($\text{pH} > 7$) 负向地改变电泳淌度。对 WO 03000760 所述方法合适的 pH 范围是在可以进行自由基引发的水性乳液聚合的范围内。该 pH 范围通常为 1-12, 常常为 1.5-11, 经常为 2-10。

水性反应介质的 pH 可以用工业上常用的无机酸如稀盐酸或硝酸, 或碱如稀释的氢氧化钠溶液或氢氧化钾溶液调整。常常有利的是, 在添加所述至少一种细碎无机固体之前加入部分或全部量的用于调整水性反应介质 pH 的酸或碱。

如果按每 100 重量份单体混合物计使用 1-1000 重量份的所述细碎无机固体, 和如果在上述 pH 条件下, WO 03000760 披露的方法是有利的,

- 当分散的固体颗粒具有负的电泳淌度时, 使用 0.01-10 重量份、优选 0.05-5 重量份、特别优选 0.1-3 重量份的至少一种阳离子分散剂,

0.01-100 重量份、优选 0.05-50 重量份、特别优选 0.1-20 重量份的至少一种非离子分散剂和至少一种阴离子分散剂，它们的量使得阴离子分散剂对阳离子分散剂的当量比大于 1，或者

- 当分散的固体颗粒具有的总的电泳淌度时，使用 0.01-10 重量份、优选 0.05-5 重量份、特别优选 0.1-3 重量份的至少一种阴离子分散剂，0.01-100 重量份、优选 0.05-50 重量份、特别优选 0.1-20 重量份的至少一种非离子分散剂和至少一种阳离子分散剂，它们的量使得阳离子分散剂对阴离子分散剂的当量比大于 1。

阴离子分散剂对阳离子分散剂的当量比代表用所用阴离子分散剂的摩尔数和每摩尔阴离子分散剂包含的阴离子基团数目的乘积除以阳离子分散剂的摩尔数和每摩尔阳离子分散剂包含的阳离子基团数目的乘积。这同样适用于阳离子分散剂对阴离子分散剂的当量比，具体细节作必要调整。

在所述水性固体分散体的初始装料中可以包含依照 WO 03000760 使用的所有至少一种阴离子、阳离子和非离子分散剂。但是，所述水性固体分散体的初始装料中可以仅包含一部分所述分散剂，而且在自由基乳液聚合期间连续或非连续地添加剩余部分。但是，所述方法的关键在于，在自由基引发的乳液聚合之前或期间，保持上述阴离子分散剂对阳离子分散剂的当量比作为细碎固体电泳符正负号的函数。因此，如果所用的无机固体颗粒在上述 pH 条件下具有的电泳淌度为负，那么阴离子分散剂对阳离子分散剂的当量比在整个乳液聚合期间必须大于 1。相应地，当无机固体颗粒具有的电泳淌度为正时，阳离子分散剂对阴离子分散剂的当量比在整个乳液聚合期间必须大于 1。有利的是，所述当量比 > 2 、 > 3 、 > 4 、 > 5 、 > 6 、 > 7 或 > 10 ，特别有利的是当量比在 2-5 范围内。

对于 WO 03000760 披露和通常用于制备复合颗粒水性分散体的方法，可以使用的细碎无机固体包括金属、金属化合物（如金属氧化物和金属盐），以及半金属化合物和非金属化合物。可以使用的细碎金属粉末为贵金属胶体，例如钯、银、钨、铂、金和铑以及它们的合金。可以提及的

细碎金属氧化物的例子包括二氧化钛(可商业获得,例如,来自 Sachtleben Chemie GmbH 的 Hombitec®级别),氧化锆(IV),氧化锡(II),氧化锡(IV)(可商业获得,例如来自 Akzo-Nobel 的 Nyacol®SN 级别),氧化铝(可商业获得,例如来自 Akzo-Nobel 的 Nyacol®AL 级别),氧化钡,氧化镁,各种铁氧化物,例如氧化铁(II)(铁酸盐)氧化铁(III)(赤铁矿)和氧化铁(II/III)(磁铁矿),氧化铬(III),氧化铈(III),氧化铋(III),氧化锌(可商业获得,例如来自 Sachtleben Chemie GmbH 的 Sachtotec®级别),氧化镍(II),氧化镍(III),氧化钴(II),氧化钴(III),氧化铜(II),氧化钇(III)(可商业获得,例如来自 Akzo-Nobel 的 Nyacol®YTTRIA),氧化铈(IV)(可商业获得,例如来自 Akzo-Nobel 的 Nyacol®CEO2 级别),非晶态和/或它们的不同晶体形式,以及它们的非晶态和/或其不同晶体形式的羟基氧化物,例如羟基氧化钛(IV)、羟基氧化锆(IV)(可商业获得,例如来自 Condea-Chemie GmbH 的 Disperal®)和羟基氧化铁(III)。下述非晶态和/或不同晶体结构的金属盐原则上可用于本发明方法:硫化物,例如硫化铁(II),硫化铁(III),二硫化铁(II)(黄铁矿),硫化锡(II),硫化锡(IV),硫化汞(II),硫化镉(II),硫化锌,硫化铜(II),硫化银,硫化镍(II),硫化钴(II),硫化钴(III),硫化锰(II),硫化铬(III),硫化钛(II),硫化钛(III),硫化钛(IV),硫化锆(IV),硫化铈(III)和硫化铋(III);氢氧化物,例如氢氧化锡(II),氢氧化铝,氢氧化镁,氢氧化钙,氢氧化钡,氢氧化锌,氢氧化铁(II),氢氧化铁(III);硫酸盐,例如硫酸钙,硫酸锶,硫酸钡和硫酸铅(IV);碳酸盐,例如碳酸锂,碳酸镁,碳酸钙,碳酸锌,碳酸锆(IV),碳酸铁(II),碳酸铁(III);正磷酸盐,例如正磷酸锂,正磷酸钙,正磷酸锌,正磷酸镁,正磷酸铝,正磷酸锡(III),正磷酸铁(II)和正磷酸铁(III);偏磷酸盐,例如偏磷酸锂,偏磷酸钙和偏磷酸铝;焦磷酸盐,例如焦磷酸镁,焦磷酸钙,焦磷酸锌,焦磷酸铁(III)和焦磷酸锡(II);磷酸铵,例如磷酸镁铵,链酸锌铵;羟磷灰石[Ca₅{(PO₄)₃OH}];正硅酸盐,例如正硅酸锂,正硅酸钙/镁,正硅酸铝,正硅酸铁(II),正硅酸铁(III),正硅酸镁,正硅酸锌,正硅酸锆(III)和正硅酸锆(IV);硅酸盐,例如硅

酸锂，硅酸钙/镁，硅酸钙，硅酸镁和硅酸锌；页硅酸盐，例如硅酸钠铝和硅酸钠镁，特别是自然分层形式的页硅酸盐，如例如 Optigel®SH (商标 Südchemie AG), Saponit®SKS-20 和 Hektorit®SKS 21 (商标 Hoechst AG), Laponite®RD 和 Laponite®GS (商标 Laporte Industries Ltd.); 铝酸盐，例如铝酸锂，铝酸钙和铝酸锌；硼酸盐，例如偏硼酸镁和正硼酸镁；草酸盐，例如草酸钙，草酸锆 (IV)，草酸镁，草酸锌和草酸铝；酒石酸盐，例如酒石酸钙；乙酰丙酮化物，例如乙酰丙酮铝和乙酰丙酮铁 (III)；水杨酸盐，例如水杨酸铝；柠檬酸盐，例如柠檬酸钙，柠檬酸铁 (II) 和柠檬酸锌；棕榈酸盐，例如棕榈酸铝，棕榈酸钙和棕榈酸镁；硬脂酸盐，例如硬脂酸铝，硬脂酸钙，硬脂酸镁和硬脂酸锌；月桂酸盐，例如月桂酸钙；亚油酸盐，例如亚油酸钙；油酸盐，例如油酸钙，油酸铁(II)和油酸锌。

至于可依照本发明使用的主要半金属化合物，可以提及的是非晶态二氧化硅和/或以不同晶体结构存在的二氧化硅。适合依照本发明使用的二氧化硅可商业获得并且可以作为例如 Aerosil® (商标 Degussa AG), Levasil® (商标 Bayer AG), Ludox® (商标 DuPont), Nyacol®和 Bindzil® (商标 Akzo-Nobel) 以及 Snowtex® (商标 Nissan Chemical Industries, Ltd.)获得。适合依照本发明使用的非金属化合物是例如胶态石墨和金刚石。

特别合适的细碎无机固体是在 20℃和 1 巴 (绝对)下在水中的溶解度 < 1 g/l、优选 < 0.1 g/l、特别是 < 0.01 g/l 的那些。特别优选选自下述的化合物：二氧化硅，氧化铝，氧化锡 (IV)，氧化钇 (III)，氧化铈 (IV)，羟基氧化铝，碳酸钙，碳酸镁，正磷酸钙，正磷酸镁，偏磷酸钙，偏磷酸镁，焦磷酸钙，焦磷酸镁，正硅酸盐，例如正硅酸锂、正硅酸钙/镁、正硅酸铝、正硅酸铁(II)、正硅酸铁(III)、正硅酸镁、正硅酸锌，正硅酸锆 (III) 和正硅酸锆(IV)，硅酸盐，例如硅酸锂、硅酸钙/镁、硅酸钙、硅酸镁和硅酸锌，页硅酸盐，例如硅酸钠铝和硅酸钠镁，特别是自然分层形式的页硅酸盐，例如 Optigel®SH、Saponit®SKS-20 和 Hektorit®SKS 21、

Laponite®RD 和 Laponite®GS , 氧化铁 (II), 氧化铁(III) , 氧化铁 (II/III), 二氧化钛, 羟磷灰石, 氧化锌和硫化锌。

优选地, 至少一种细碎无机固体选自二氧化硅、氧化铝、羟基氧化铝、碳酸钙、碳酸镁、正磷酸钙、正磷酸镁、氧化铁 (II)、氧化铁(III)、氧化铁(II/III)、氧化锡(IV)、氧化铈(IV)、氧化钇(III)、二氧化钛、羟磷灰石、氧化锌和硫化锌。

特别优选硅化合物, 例如火成和/或胶态二氧化硅, 二氧化硅溶胶和/或页硅酸盐。优选那些具有负电泳淌度的硅化合物。

在本发明方法中还可以有利地使用可商业获得的化合物 **Aerosil®、Levasil®、Ludox®、Nyacol®和 Bindzil®级别 (二氧化硅)、Disperal®级别 (羟基氧化铝), Nyacol®AL 级别 (氧化铝)、Hombitec®级别 (二氧化钛)、Nyacol®SN 级别 (氧化锡(IV))、Nyacol®YTTRIA 级别 (氧化钇(III))、Nyacol®CEO2 级别 (氧化铈(IV))和 Sachtotec®级别 (氧化锌)。**

可用于制备所述复合颗粒的细碎无机固体具有下述颗粒: 分散于水性反应介质中具有 $< 100 \text{ nm}$ 的粒径。成功应用的细碎无机固体是其分散颗粒具有的粒径 $> 0 \text{ nm}$ 但是 $< 90 \text{ nm}$ 、 $< 80 \text{ nm}$ 、 $< 70 \text{ nm}$ 、 $< 60 \text{ nm}$ 、 $< 50 \text{ nm}$ 、 $< 40 \text{ nm}$ 、 $< 30 \text{ nm}$ 、 $< 20 \text{ nm}$ 或 $< 10 \text{ nm}$ 以及在此期间所有值的那些。有利地, 使用具有 $< 50 \text{ nm}$ 粒径的细碎无机固体。粒径通过分析超离心方法确定。

细碎固体的可获得性在原则上为本领域熟练技术人员公知, 而且可以通过例如沉淀反应或在气相中的化学反应获得(参见, E. Matijevic, *Chem. Mater.* 5 (1993) 412-426 页; *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Vol. A 23, 583-660 页, Verlag Chemie, Weinheim, 1992; D.F. Evans, H. Wennerström, *The Colloidal Domain*, 363-405 页, Verlag Chemie, Weinheim, 1994, 和 R.J. Hunter, *Foundations of Colloid Science*, 第 I 卷, 10-17 页, Clarendon Press, Oxford, 1991)。

稳定的固体分散体经常在水性介质中合成细碎无机固体期间直接制备或者通过将细碎无机固体分散于水性介质中制备。根据制备所述细碎无

机固体的方法，稳定的固体分散体或者直接制备（在例如沉淀或火成二氧化硅，氧化铝等的情况下），或者利用适当的辅助设备制备，例如分散剂或超声波。

适合有利地制备复合颗粒水性分散体的细碎无机固体是形成下述固体分散体的那些：以所述细碎无机固体的水性分散体为基础，初始固体浓度 > 1 重量%，制备后 1 小时或通过搅拌或摇动沉降的固体后不经进一步搅拌或振动仍然以分散形式包含超过 90 重量%的初始分散固体，而且其分散的固体颗粒具有 < 100 nm 的直径。初始固体浓度通常 < 60 重量%。但是，有利地，还可以使用 < 55 重量%、 < 50 重量%、 < 45 重量%、 < 40 重量%、 < 35 重量%、 < 30 重量%、 < 25 重量%、 < 20 重量%、 < 15 重量%、 < 10 重量%且 > 2 重量%、 > 3 重量%、 > 4 重量%或 > 5 重量%以及在此范围内所有值的初始固体浓度，所述值在各种情况下均基于细碎无机固体的水性分散体。在复合颗粒水性分散体的制备中，按每 100 重量份单体混合物计，经常使用 1-1000、通常 5-300、常常 10-200 重量份的至少一种细碎无机固体。

为了制备复合颗粒水性分散体，所用的分散剂通常是能不仅维持细碎无机固体颗粒而且维持单液滴和所得复合颗粒分布于水相中的那些，从而保证所制备的复合颗粒水性分散体的稳定性。合适的分散剂包括通常用于进行自由基水性乳液聚合的保护胶体和乳化剂。

关于合适保护胶体的详尽描述见于 Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, XIV/1 卷, Makromolekulare Stoffe [大分子化合物], Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, 1961, 第 411-420 页。

合适的中性保护胶体的实例为聚乙烯醇、聚亚烷基二醇、纤维素衍生物、淀粉衍生物和明胶衍生物。

合适的阴离子保护胶体，即其分散组分具有至少一个负电荷的保护胶体是例如聚丙烯酸、聚甲基丙烯酸和它们的碱金属盐，包含丙烯酸、甲基丙烯酸、2-丙烯酰氨基-2-甲基丙磺酸、4-苯乙烯磺酸和/或马来酸酐的共聚物和这些共聚物的碱金属盐，以及高分子量化合物（例如聚苯乙烯）的磺

酸碱金属盐。

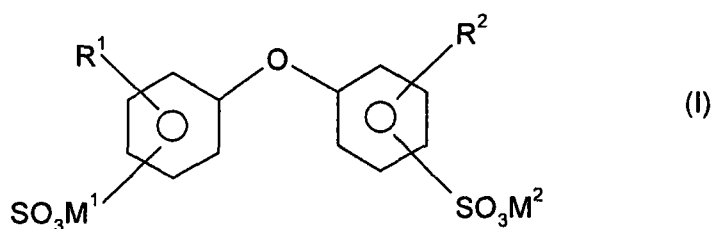
合适的阳离子保护胶体, 即其分散组分具有至少一个正电荷的保护胶体是例如包含 N-乙烯基吡咯烷酮、N-乙烯基己内酰胺、N-乙烯基吡啶、1-乙烯基咪唑、2-乙烯基咪唑、2-乙烯基吡啶、4-乙烯基吡啶、丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、胺基官能化丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、丙烯酰胺和/或甲基丙烯酰胺的均聚物和共聚物的 N-质子化和/或 N-烷基化衍生物。

当然还可以使用乳化剂和/或保护胶体的混合物。作为分散剂, 通常专门使用的乳化剂, 与保护胶体不同, 其相对分子量一般低于 1500。在使用表面活性物质混合物的情况下, 毫无疑问, 各个组分必须彼此相容, 在不确定的情况下可以利用少量的初步试验检验相容性。合适乳化剂的综述可见于 Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, XIV/1 卷, Makromolekulare Stoffe [大分子物质], Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, 1961, 第 192-208 页。

传统的非离子乳化剂是例如乙氧基化的一-、二-、和三-烷基酚(EO 单元: 3-50, 烷基: C₄-C₁₂) 和乙氧基化脂肪醇 (EO 单元: 3-80; 烷基: C₈-C₃₆)。它们的实例为来自 BASF AG 的 Lutensol[®]A 级别 (C₁₂C₁₄ 脂肪醇乙氧基化物, EO 单元: 3-8)、Lutensol[®]AO 级别 (C₁₃C₁₅ 羧基合成醇乙氧基化物, EO 单元: 3-30)、Lutensol[®]AT 级别 (C₁₆C₁₈ 脂肪醇乙氧基化物 EO 单元: 11-80)、Lutensol[®]ON 级别 (C₁₀ 羧基合成醇乙氧基化物, EO 单元: 3-11)和 Lutensol[®]TO 级别 (C₁₃ 羧基合成醇乙氧基化物, EO 单元: 3-20)。

传统的阴离子乳化剂是例如以下物质的碱金属盐和铵盐: 烷基硫酸酯 (烷基: C₈-C₁₂), 与乙氧基化链烷醇(EO 单元: 4-30, 烷基: C₁₂-C₁₈) 和乙氧基化烷基酚 (EO 单元: 3-50, 烷基: C₄-C₁₂)的硫酸单酯, 烷基磺酸(烷基: C₁₂-C₁₈), 和烷基芳基磺酸(烷基: C₉-C₁₈)。

此外, 已经证实适合作为其它阴离子乳化剂的化合物为通式 I 化合物,



其中 R^1 和 R^2 为氢或 C_4-C_{24} 烷基,但是两者不同时为氢, M^1 和 M^2 可以是碱金属离子和/或铵离子。在通式 I 中, R^1 和 R^2 优选为 6-18 个碳原子、特别是 6、12 和 16 个碳原子的线性或支化烷基或-H, R^1 和 R^2 不同时为氢。 M^1 和 M^2 优选为钠、钾或铵,特别优选钠。特别有利的化合物 I 是其中 M^1 和 M^2 为钠、 R^1 为 12 个碳原子的支化烷基而且 R^2 为氢或 R^1 的那些化合物。经常使用包含 50-90 重量%单烷基化产物的工业级混合物,例如 Dowfax[®]2A1 (商标, Dow Chemical Company)。化合物 I 是普遍公知的,例如由 US-A 4,269,749, 而且可商业获得。

合适的阳离子活性乳化剂通常为含 C_6-C_{18} 烷基、芳烷基或杂环基的伯、仲、叔或季铵盐,链烷醇铵盐,吡啶鎓盐,咪唑啉鎓盐,噁唑啉鎓盐,吗啉鎓盐,噻唑鎓盐,胺氧化物的盐,喹啉鎓盐,异喹啉鎓盐,卓鎓盐,铈盐 和 磷盐。可以提及的实例包括乙酸十二烷基铵或相应的盐酸盐,各种链烷酸 2-(N,N,N-三甲基铵乙基酯的氯化物或乙酸盐,例如氯化 N-鲸蜡基吡啶鎓、硫酸 N-月桂基吡啶鎓 以及 N-鲸蜡基-N,N,N-三甲基溴化铵、N-十二烷基-N,N,N-三甲基溴化铵、N-辛基-N,N,N-三甲基溴化铵、N,N-二硬脂基-N,N-二甲基氯化铵,和吉米奇表面活性剂 (gemini surfactant) 二溴化 N,N'-(月桂基二甲基)乙二胺。其它的许多实例可见于 H. Stache, Tensid-Taschenbuch, Carl-Hanser-Verlag, Munich, Vienna, 1981, 和 McCutcheon's, Emulsifiers & Detergents, MC Publishing Company, Glen Rock, 1989。

用于制备复合颗粒水性分散体的分散剂的量通常为 0.1-10 重量%, 常常 0.5-7.0 重量%, 经常 1.0-5.0 重量%, 所述值在各种情况下均基于复合颗粒水性分散体总量。优选使用乳化剂, 特别是非离子和/或阴离子乳化

剂。在 WO03000760 披露的方法中，阴离子、阳离子和非离子乳化剂用作分散剂。

本发明方法的关键在于，使用由下述组分组成的单体混合物制备本发明复合颗粒水性分散体：包含烯属不饱和单体 A，和 > 0 且 < 10 重量%的至少一种包含环氧基的烯属不饱和单体 B（环氧化物单体）。

合适的单体 A 特别地包括容易自由基聚合的烯属不饱和单体，例如，乙烯；乙烯基芳族单体，例如苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、邻-氯苯乙烯或乙烯基甲苯；乙烯基醇与 C_1 - C_{18} 一元羧酸的酯，例如乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、正丁酸乙烯酯、月桂酸乙烯酯和硬脂酸乙烯酯；优选的 C_3 - C_6 α , β -单烯属不饱和一或二元羧酸（如丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸、富马酸和衣康酸）与通常 C_1 - C_{12} 、优选 C_1 - C_8 、尤其 C_1 - C_4 链烷醇的酯，例如，特别是，丙烯酸和甲基丙烯酸的甲基、乙基、正丁基、异丁基和 2-乙基己基酯，马来酸二甲酯和马来酸二-正丁酯； α , β -单烯属不饱和羧酸的腈，例如丙烯腈；和 $C_{4,8}$ 共轭二烯烃，例如 1,3-丁二烯和异戊二烯。这些单体通常构成主要单体，以准备通过本发明方法聚合的单体为基础，所述主要单体通常占 $> 50\%$ 、 $> 80\%$ 或 > 90 重量%的比例。作为通用原则，在标准条件下[20°C , 1 巴（绝对）]，这些单体在水中的溶解度仅为中等或较差。

常用于提高聚合物基体膜内部强度的其它单体 A 通常包含至少一个羟基、N-羟甲基或羰基或至少两个非共轭的烯属不饱和双键。其中的实例为具有两个乙烯基的单体、具有两个亚乙烯基的单体和具有两个链烯基的单体。本文中特别有利的是二元醇与 α , β -单烯属不饱和一元羧酸的酯，其中丙烯酸和甲基丙烯酸为优选。此类具有两个非共轭烯属不饱和双键的单体的实例为亚烷基二醇二丙烯酸酯和二甲基丙烯酸酯，例如乙二醇二丙烯酸酯、1,2-丙二醇二丙烯酸酯、1,3-丙二醇二丙烯酸酯、1,3-丁二醇二丙烯酸酯、1,4-丁二醇二丙烯酸酯和乙二醇二甲基丙烯酸酯、1,2-丙二醇二甲基丙烯酸酯、1,3-丙二醇二甲基丙烯酸酯、1,3-丁二醇二甲基丙烯酸酯、1,4-丁二醇二甲基丙烯酸酯，以及二乙烯苯，甲基丙烯酸乙烯酯，丙烯酸乙

烯酯, 甲基丙烯酸烯丙基酯, 丙烯酸烯丙基酯, 马来酸二烯丙基酯, 富马酸二烯丙基酯, 亚甲基二丙烯酰胺, 丙烯酸环戊二烯酯, 氰脲酸三烯丙基酯和异氰脲酸三烯丙基酯。在本中中特别重要的还有甲基丙烯酸和丙烯酸的 C₁-C₈ 羟烷基酯, 例如, 丙烯酸和甲基丙烯酸的正羟乙酯、正羟丙酯或正羟丁酯, 和化合物如双丙酮丙烯酰胺和丙烯酸和甲基丙烯酸的乙酰乙氧基乙酯。依照本发明, 上述单体用于聚合的量为基于准备聚合的单体 A 总量计的最多 5 重量%、尤其 0.1-3 重量%和优选 0.5-2 重量%。

单体 A 还可以使用包含硅氧烷基的烯属不饱和单体, 如乙烯基三烷氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷, 烷基乙烯基二烷氧基硅烷, 丙烯酰氧基烷基三烷氧基硅烷, 或甲基丙烯酰氧基烷基三烷基硅烷, 例如丙烯酰氧基乙基三甲氧基硅烷、甲基丙烯酰氧基乙基三甲氧基硅烷、丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷或甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷。这些单体的使用总量为基于单体 A 总量计的最高 5 重量%, 常常 0.01-3 重量%, 经常 0.05-1 重量%。有利地, 依照本发明, 上述包含硅烷基的单体使用总量为准备聚合的单体 A 总量计的 0.01-5 重量%, 尤其 0.01-3 重量%, 优选 0.05-1 重量%。重要的是, 上述包含硅氧烷基的烯属不饱和单体可以在其它的单体 A 之前、之后或与其同时计量加入。

除此之外, 还可以另外使用下述单体作为单体 A: 包含至少一个酸基和/或其相应阴离子的烯属不饱和单体 E, 或包含至少一个氨基、酰胺、酰脲或 N-杂环基团的烯属不饱和单体 F 和/或其 N-质子化或 N-烷基化铵盐衍生物。基于准备聚合的单体 A 的总量计, 单体 E 或单体 F 的总量分别为最高 10 重量%, 常常为 0.1-7 重量%, 经常为 0.2-5 重量%。

所用的单体 E 是包含至少一个酸基的烯属不饱和单体。酸基可以是例如羧酸、磺酸、硫酸、磷酸和/或膦酸基。此类单体 E 的实例为丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸、富马酸、衣康酸、巴豆酸、4-苯乙烯磺酸、2-甲基丙烯酰氧基乙磺酸、乙烯基磺酸和乙烯基膦酸, 还有丙烯酸正-羟烷基酯和甲基丙烯酸正-羟烷基酯的膦酸单酯, 例如丙烯酸羟乙酯、丙烯酸正-羟丙酯、丙烯酸正-羟丁酯和甲基丙烯酸羟乙酯、甲基丙烯酸正-羟丙酯、甲

基丙烯酸正-羟丁酯的膦酸单酯。但是，依照本发明，还可以使用上述包含至少一个酸基的烯属不饱和单体的铵盐和碱金属盐。特别优选的碱金属盐是钠和钾盐。此类化合物的实例是下述酸的铵、钠和钾盐：丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸、富马酸、衣康酸、巴豆酸、4-苯乙烯磺酸、2-甲基丙烯酰氧基乙磺酸、乙烯基磺酸和乙烯基膦酸，还有丙烯酸羟乙酯、丙烯酸正-羟丙酯、丙烯酸正-羟丁酯和甲基丙烯酸正-羟乙酯、甲基丙烯酸正-羟丙酯、甲基丙烯酸正-羟丁酯的膦酸单酯的一-和二铵、钠和钾盐。

优选使用丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸、富马酸、衣康酸、巴豆酸、4-苯乙烯磺酸、2-甲基丙烯酰氧基乙磺酸、乙烯基磺酸和乙烯基膦酸作为单体 E。

关于单体 F，使用包含至少一个氨基、酰胺、酰脲或 N-杂环基团的烯属不饱和单体和/或其 N-质子化或 N-烷基化的铵盐衍生物。

包含至少一个氨基的单体 F 的实例为丙烯酸 2-氨基乙基酯、甲基丙烯酸 2-氨基乙基酯、丙烯酸 3-氨基丙基酯、甲基丙烯酸 3-氨基丙基酯、丙烯酸 4-氨基-正丁酯、甲基丙烯酸 4-氨基-正丁酯、丙烯酸 2-(N-甲氨基)乙酯、甲基丙烯酸 2-(N-甲氨基)乙酯、丙烯酸 2-(N-乙氨基)乙酯、甲基丙烯酸 2-(N-乙氨基)乙酯、丙烯酸 2-(N-正-丙基氨基)乙酯、甲基丙烯酸 2-(N-正-丙基氨基)乙酯、丙烯酸 2-(N-异-丙基氨基)乙酯、甲基丙烯酸 2-(N-异-丙基氨基)乙酯、丙烯酸 2-(N-叔-丁基氨基)乙酯、甲基丙烯酸 2-(N-叔-丁基氨基)乙酯 (可商业获得，例如，来自 Elf Atochem 的 Norsocryl[®]TBAEMA)、丙烯酸 2-(N,N-二甲氨基)乙酯(可商业获得，例如，来自 Elf Atochem 的 Norsocryl[®]ADAME from)、甲基丙烯酸 2-(N,N-二甲氨基)乙酯 (可商业获得，例如，来自 Elf Atochem 的 Norsocryl[®]MADAME)、丙烯酸 2-(N,N-二乙氨基)乙酯、甲基丙烯酸 2-(N,N-二乙氨基)乙酯、丙烯酸 2-(N,N-二-正-丙基氨基)乙酯、甲基丙烯酸 2-(N,N-二-正-丙基氨基)乙酯、丙烯酸 2-(N,N-二-异-丙基氨基)乙酯、甲基丙烯酸 2-(N,N-二-异-丙基氨基)乙酯、丙烯酸 3-(N-甲氨基)丙酯、甲基丙烯酸 3-(N-甲氨基)丙酯、丙烯酸 3-(N-乙氨基)丙酯、甲基丙烯酸 3-(N-

乙氨基)丙酯、丙烯酸 3-(N-正-丙基氨基)丙酯、甲基丙烯酸 3-(N-正-丙基氨基)丙酯、丙烯酸 3-(N-异-丙基氨基)丙酯、甲基丙烯酸 3-(N-异-丙基氨基)丙酯、丙烯酸 3-(N-叔-丁基氨基)丙酯、甲基丙烯酸 3-(N-叔-丁基氨基)丙酯、丙烯酸 3-(N,N-二甲氨基)丙酯、甲基丙烯酸 3-(N,N-二甲氨基)丙酯、丙烯酸 3-(N,N-二乙氨基)丙酯、甲基丙烯酸 3-(N,N-二乙氨基)丙酯、丙烯酸 3-(N,N-二-正-丙基氨基)丙酯、甲基丙烯酸 3-(N,N-二-正-丙基氨基)丙酯、丙烯酸 3-(N,N-二-异-丙基氨基)丙酯和甲基丙烯酸 3-(N,N-二-异-丙基氨基)丙酯。

包含至少一个酰胺基的单体 F 的实例为丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、N-甲基丙烯酰胺、N-甲基甲基丙烯酰胺、N-乙基丙烯酰胺、N-乙基甲基丙烯酰胺、N-正丙基丙烯酰胺、N-正丙基甲基丙烯酰胺、N-异丙基丙烯酰胺、N-异丙基甲基丙烯酰胺、N-叔丁基丙烯酰胺、N-叔丁基甲基丙烯酰胺、N,N-二甲基丙烯酰胺、N,N-二甲基甲基丙烯酰胺、N,N-二乙基丙烯酰胺、N,N-二乙基甲基丙烯酰胺、N,N-二-正丙基丙烯酰胺、N,N-二-正丙基甲基丙烯酰胺、N,N-二-异丙基丙烯酰胺、N,N-二-异丙基甲基丙烯酰胺、N,N-二-正丁基丙烯酰胺、N,N-二-正丁基甲基丙烯酰胺、N-(3-N',N'-二甲氨基丙基)甲基丙烯酰胺、双丙酮丙烯酰胺、N,N'-亚甲基二丙烯酰胺、N-(二苯基甲基)丙烯酰胺、N-环己基丙烯酰胺、以及 N-乙基吡咯烷酮和 N-乙基己内酰胺。

包含至少一个酰脲基的单体 F 的实例为 N,N'-二乙基亚乙基脲和甲基丙烯酸 2-(1-咪唑啉-2-酮基)乙酯 (可商业获得,例如,来自 Elf Atochem 的 Norsocryl®100)。

包含至少一个 N-杂环基团的单体 F 的实例为 2-乙基吡啶、4-乙基吡啶、1-乙基咪唑、2-乙基咪唑和 N-乙基吡唑。

优选使用下述化合物作为单体 F: 2-乙基吡啶、4-乙基吡啶、2-乙基咪唑、丙烯酸 2-(N,N-二甲氨基)乙酯、甲基丙烯酸 2-(N,N-二甲氨基)乙酯、丙烯酸 2-(N,N-二乙氨基)乙酯、甲基丙烯酸 2-(N,N-二乙氨基)乙酯、甲基丙烯酸 2-(N-叔-丁基氨基)乙酯、N-(3-N',N'-二甲氨基丙

基)甲基丙烯酰胺和甲基丙烯酸 2-(1-咪唑啉-2-酮基)乙酯。

根据水性反应介质的 pH, 上述含氮单体 F 还可以部分或全部以 N-质子化季铵盐的形式存在。

关于在氮原子上具有季铵盐结构的单体 F, 可以提及的实例包括丙烯酸 2-(N,N,N-三甲基铵)乙酯氯化物(可商业获得, 例如, 来自 Elf Atochem 的 Norsocryl[®]ADAMQUAT MC 80)、甲基丙烯酸 2-(N,N,N-三甲基铵)乙酯氯化物(可商业获得, 例如, 来自 Elf Atochem 的 Norsocryl[®]MADQUAT MC 75)、丙烯酸 2-(N-甲基-N,N-二乙基铵)乙酯氯化物、甲基丙烯酸 2-(N-甲基-N,N-二乙基铵)乙酯氯化物、丙烯酸 2-(N-甲基-N,N-二丙基铵)乙酯氯化物、甲基丙烯酸 2-(N-甲基-N,N-二丙基铵)乙酯氯化物、丙烯酸 2-(N-苄基-N,N-二甲铵)乙酯氯化物(可商业获得, 例如, 来自 Elf Atochem 的 Norsocryl[®]ADAMQUAT BZ 80)、甲基丙烯酸 2-(N-苄基-N,N-二甲铵)乙酯氯化物(可商业获得, 例如, 来自 Elf Atochem 的 Norsocryl[®]MADQUAT BZ 75)、丙烯酸 2-(N-苄基-N,N-二乙基铵)乙酯氯化物、甲基丙烯酸 2-(N-苄基-N,N-二乙基铵)乙酯氯化物、丙烯酸 2-(N-苄基-N,N-二丙基铵)乙酯氯化物、甲基丙烯酸 2-(N-苄基-N,N-二丙基铵)乙酯氯化物、丙烯酸 3-(N,N,N-三甲基铵)丙酯氯化物、甲基丙烯酸 3-(N,N,N-三甲基铵)丙酯氯化物、丙烯酸 3-(N-甲基-N,N-二乙基铵)丙酯氯化物、甲基丙烯酸 3-(N-甲基-N,N-二乙基铵)丙酯氯化物、丙烯酸 3-(N-甲基-N,N-二丙基铵)丙酯氯化物、甲基丙烯酸 3-(N-甲基-N,N-二丙基铵)丙酯氯化物、丙烯酸 3-(N-苄基-N,N-二甲铵)丙酯氯化物、甲基丙烯酸 3-(N-苄基-N,N-二甲铵)丙酯氯化物、丙烯酸 3-(N-苄基-N,N-二乙基铵)丙酯氯化物、甲基丙烯酸 3-(N-苄基-N,N-二乙基铵)丙酯氯化物、丙烯酸 3-(N-苄基-N,N-二丙基铵)丙酯氯化物和 3-(N-苄基-N,N-二丙基铵)丙酯氯化物。当然还可以用相应的溴化物和硫酸盐替代所述的氯化物。

优选使用丙烯酸 2-(N,N,N-三甲基铵)乙酯氯化物、甲基丙烯酸 2-(N,N,N-三甲基铵)乙酯氯化物、丙烯酸 2-(N-苄基-N,N-二甲铵)乙酯氯化物和甲基丙烯酸 2-(N-苄基-N,N-二甲铵)乙酯氯化物。

当然还可以使用上述烯属不饱和单体 E 和/或 F 的混合物。

重要的是, 在具有负电泳淌度的分散固体颗粒存在下, 部分或全部所述至少一种阴离子分散剂可以被等量的至少一种单体 E 替代, 和在具有正电泳淌度的分散固体颗粒存在下, 部分或全部所述至少一种阳离子分散剂可以被等量的至少一种单体 F 替代。

特别有利的是, 按照下述原则选择单体 A 组合物: 它们单独聚合时会形成玻璃化转变温度 $< 100^{\circ}\text{C}$ 、优选 $< 60^{\circ}\text{C}$ 、尤其 $< 40^{\circ}\text{C}$ 且常常 $> -30^{\circ}\text{C}$ 、经常 $> -20^{\circ}\text{C}$ 或 $> -10^{\circ}\text{C}$ 的加聚物。

玻璃化转变温度通常依照 DIN 53 765 (差示扫描量热法, 20 K/min, 中点测量)测定。

根据 Fox (T. G. Fox, Bull. Am. Phys. Soc. 1956 [Ser. II] 1, 第 123 页和, 依照 Ullmann's Encyclopädie der technischen Chemie, 卷 19, 第 18 页第 4 版, Verlag Chemie, Weinheim, 1980), 具有低度交联的共聚物的玻璃化转变温度 T_g 与下述公式值基本近似:

$$1/T_g = x^1/T_g^1 + x^2/T_g^2 + \dots x^n/T_g^n,$$

其中 $x^1, x^2, \dots x^n$ 是单体 1, 2, ..., n 的质量比例, $T_g^1, T_g^2, \dots T_g^n$ 是仅由单体 1, 2, ..., n 中的一种单体合成的加聚物的玻璃化转变温度, 单位是开尔文 (Kelvin)。大多数单体的均聚物的 T_g 值是公知的而且列于例如 Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 第 5 版, 卷 A21, 第 169 页, Verlag Chemie, Weinheim, 1992; 其它的均聚物玻璃化转变温度原始资料由例如下述文献收集提供: J. Brandrup, E. H. Immergut, Polymer Handbook, 第 1 版, J. Wiley, New York, 1966; 第 2 版 J. Wiley, New York, 1975 和第 3 版 J. Wiley, New York, 1989。

关于单体 B (环氧化物单体), 可以使用所有的包含至少一个环氧基的烯属不饱和化合物。但是, 特别是, 至少一种环氧化物单体选自 1,2-环氧丁-3-烯、1,2-环氧-3-甲基丁-3-烯、丙烯酸缩水甘油酯(丙烯酸 2,3-环氧丙基酯)、甲基丙烯酸缩水甘油酯(甲基丙烯酸 2,3-环氧丙基酯)、丙烯酸 2,3-环氧丁基酯、甲基丙烯酸 2,3-环氧丁基酯、丙烯酸 3,4-环氧丁基酯、甲基

丙烯酸 3,4-环氧丁基酯, 以及相应的烷氧基化、特别是乙氧基化和/或丙氧基化的丙烯酸缩水甘油酯和甲基丙烯酸酯缩水甘油酯, 正如, 例如 US-A5,763,629 所述。依照本发明, 当然还可以使用环氧化物单体的混合物。优选使用丙烯酸缩水甘油酯和/或甲基丙烯酸缩水甘油酯作为环氧化物单体。

基于单体总量, 环氧化物单体的量是 > 0 且 < 10 重量%。环氧化物单体的总量通常为 > 0.01 重量%、 > 0.1 重量%或 > 0.5 重量%, 经常 > 0.8 重量%、 > 1 重量% 或 > 1.5 重量%, 和/或 < 8 重量%、 < 7 重量% 或 < 6 重量%, 而且经常 < 5 重量%、 < 4 重量% 或 < 3 重量%, 所述值在各种情况下均基于单体总量。环氧化物单体的量优选 $> 0.1\%$ 且 < 5 重量%, 特别优选 $> 0.5\%$ 且 < 3 重量%, 所述值在各种情况下均基于单体总量。

因此, 用于聚合的单体混合物优选包含 $> 95\%$ 且 < 99.9 重量%、更优选 $> 97\%$ 且 < 99.5 重量%的单体 A 和 $> 0.1\%$ 且 < 5 重量%、更优选 $> 0.5\%$ 且 < 3 重量%的环氧化物单体。

有利地, 用于聚合的单体混合物应按下述原则选择: 由其获得的加聚物具有 $< 100^{\circ}\text{C}$ 、优选 $< 60^{\circ}\text{C}$ 或 $< 40^{\circ}\text{C}$ 、特别是 $< 30^{\circ}\text{C}$ 或 $< 20^{\circ}\text{C}$, 且常常 $> -30^{\circ}\text{C}$ 、 $> -15^{\circ}\text{C}$ 、经常 $> -10^{\circ}\text{C}$ 或 $> -5^{\circ}\text{C}$ 的玻璃化转变温度, 因此, 复合颗粒水性分散体--如果合适的话, 在传统的成膜助剂存在下--可容易地转化为包含细碎无机固体的聚合物膜(复合材料膜)。

适用于通过自由基聚合制备本发明复合颗粒水性分散体的引发剂包括所有能够引发自由基水性乳液聚合的自由基聚合引发剂。此类引发剂基本上可以包括过氧化物和偶氮化合物两类。当然, 氧化还原引发剂体系同样适用。所用的过氧化物原则上可以包括无机过氧化物, 例如过氧化氢或过硫酸盐, 如过硫酸的一-或二碱金属盐或铵盐, 实例为其一-或二钠和钾盐或铵盐, 或有机过氧化物, 例如烷基氢过氧化物, 实例为氢过氧化叔丁基、对-孟基和枯基过氧化物, 还有二烷基或二芳基过氧化物, 例如过氧化二-叔丁基或过氧化二枯基。所用的偶氮化合物主要是 2,2'-偶氮二(异丁腈), 2,2'-偶氮二(2,4-二甲基戊腈)和 2,2'-偶氮二(胺基丙基)二盐酸化物

(AIBA, 相当于来自 Wako Chemicals 的 V-50)。适合氧化还原体系的氧化剂主要是上述过氧化物。相应地, 所用还原剂可以是低氧化态的硫化物, 例如碱金属的亚硫酸盐, 例如, 亚硫酸钾和/或钠, 如, 亚硫酸氢钾和/或钠; 碱金属的偏亚硫酸氢盐, 例如偏亚硫酸氢盐钾和/或钠; 甲醛化次硫酸盐, 例如, 甲醛化次硫酸盐钾和/或钠; 脂族次磺酸的碱金属盐, 特别是钾盐和/或钠盐; 和碱金属的硫化物, 例如, 硫化钾和/或钠; 多价金属盐, 例如硫酸铁 (II)、硫酸铁 (II) 铵、磷酸铁 (II); 烯二醇, 例如二羟基马来酸、苯偶姻和/或抗坏血酸; 和还原糖类, 例如山梨糖、葡萄糖、果糖和/或二氨基丙酮。通常, 基于单体混合物总量计, 自由基聚合引发剂的使用量为 0.1-5 重量%。

在细碎无机固体存在下自由基水性乳液聚合的合适反应温度包括 0-170℃ 的整个范围。通常, 所用温度为 50-120℃, 常常为 60-110℃, 经常为 70-100℃。自由基水性乳液聚合可以在小于、等于或大于 1 巴 (绝对) 的压力下进行, 而且聚合温度可以超过 100℃ 并且可高达 170℃。高挥发性单体如乙烯、丁二烯或二氯乙烯优选在高压下聚合。这种情况下, 压力可以采用 1.2、1.5、2、5、10 或 15 巴或更高的值。当乳液聚合在低于大气压力下进行, 建立 950 毫巴、常常 900 毫巴且经常 850 毫巴 (绝对) 的压力。自由基水性聚合有利地在 1 巴 (绝对) 压力下在惰性气氛 (例如氮气或氩气) 下进行。

水性反应介质原则上还包含最小程度的水溶性有机溶剂, 例如甲醇、乙醇、异丙醇、丁醇、戊醇以及丙酮等。但是, 聚合反应优选在不存在此类溶剂下进行。

除上述组分之外, 在制备复合颗粒水性分散体的方法中还可以, 任选地, 使用自由基链转移剂以降低或控制可通过聚合反应获得的加聚物的分子量。合适的此类化合物包括, 主要地, 脂族和/或芳脂族的卤素化合物, 例如正丁基氯、正丁基溴、正丁基碘, 二氯甲烷、二氯乙烷、氯仿、溴仿、一溴三氯甲烷、二溴二氯甲烷、四氯化碳、四溴化碳、苜基氯、苜基溴; 有机硫化物, 例如伯、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、正庚硫醇和其异构体、正辛硫醇和其异构体、正壬硫醇和其异构体、正癸硫醇和其异构体、正十一硫醇和其异构体、正十二硫醇和其异构体、正十三硫醇和其异构体，取代的硫醇，例如2-羟基乙硫醇，芳族硫醇，例如苯硫醇、邻-、间-或对-甲基苯硫醇，以及在 *Polymer Handbook* 第3版，1989, J. Brandrup and E.H. Immergut, John Wiley & Sons, Section II, 133-141 页描述的所有的其它硫化合物；还有脂族和/或芳族醛，例如乙醛、丙醛和/或苯甲醛；不饱和脂肪酸，例如油酸，具有非共轭双键的二烯烃，例如二乙烯基甲烷、或乙烯基环己烷，或具有容易被夺取的氢原子的烃，例如甲苯。但是，还可以使用相容的上述自由基链转移剂化合物的混合物。基于准备聚合的单体总量计，任选所用的自由基链转移剂化合物的总量一般为 <5 重量%，常常 <3 重量%，经常 <1 重量%。

通过本发明方法获得的复合颗粒水性分散体具有的总固体含量通常为 1-70 重量%。常常为 5-65 重量%，经常为 10-60 重量%。

通过本发明方法获得的复合颗粒水性分散体具有的平均粒径一般在 $>10\text{ nm}$ 但 $<1000\text{ nm}$ 的范围内，常常在 $>50\text{ nm}$ 但 $<400\text{ nm}$ 的范围内，经常在 $>100\text{ nm}$ 但 $<300\text{ nm}$ 的范围内。复合颗粒的平均粒径的确定同样利用分析超离心方法进行（参见 S. E. Harding 等人，*Analytical Ultracentrifugation in Biochemistry and Polymer Science*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, Great Britain 1992, 第10章, Analysis of Polymer Dispersions with an Eight-Cell AUC Multiplexer: High Resolution Particle Size Distribution and Density Gradient Techniques, W. Mächtle, 147-175 页）。所指出的数值相当于公知的 d_{50} 值。为了形成断裂张力提高的复合材料模，下述复合颗粒分散体具有更有利的适应性：其复合颗粒具有的平均粒径 $>50\text{ nm}$ 但 $<300\text{ nm}$ ，优选 $<200\text{ nm}$ ，尤其优选

< 150 nm.

通过本发明方法获得的复合颗粒具有不同的结构。这些复合颗粒可以包含一种或多种细碎固体颗粒。细碎固体颗粒可完全被聚合物基体包裹。但是,也可以部分细碎颗粒被聚合物基体包裹,而其它的排列在聚合物基体表面上。可以理解的是,主要部分的细碎固体颗粒还可以键结在聚合物基体表面上。

可通过本发明方法获得的复合颗粒的细碎无机固体含量通常 > 10%, 优选 > 15%, 更优选 > 20%、> 25% 或 > 30 重量%。

可依照本发明获得的复合颗粒水性分散体有利地适合例如用作基料,用于生产保护性涂层,用作粘合剂,或用于改进水泥配方和砂浆配方。可通过本发明方法获得的复合颗粒原则上还可以用于医疗诊断和其它医疗应用(参见,例如, K. Mosbach 和 L. Andersson, *Nature* 270 (1977), 259-261 页; P.L.Kronick, *Science* 200 (1978), 1074-1076 页; 和 US-A 4,157,323)。

根据计划的最终用途,依照本发明获得的复合颗粒水性分散体可以与其它配方组分混合,实例为颜料和填料和/或其它的传统助剂,例如那些公知的成膜助剂,例如增稠剂、消泡剂、湿润剂、分散助剂、中和剂和/或防腐剂。

关于颜料,原则上可以使用本领域熟练技术人员公知的所有白色和彩色颜料。

最重要的白色颜料是各种改进形式的二氧化钛,原因在于其高折射率和高度的不透明性。但是,氧化锌和硫化锌也用作白色颜料。这些白色颜料可以表面涂覆形式或未涂覆形式使用。但是,另外,还可以使用有机白色颜料,例如非成膜的中空聚合物颗粒,这些颗粒富含苯乙烯和羧基并且具有约300-400 nm的粒径(称为不透明颗粒)。

对于彩色设计(例如,包含依照本发明获得的复合颗粒水性分散体的涂料组合物),除白色颜料之外,还可以使用本领域熟练技术人员公知的各种彩色颜料,实例为价格上略有优势的铁、镉、铬和铅的无机氧化物和

/或硫化物、钼酸铅、钴蓝或碳黑，以及价格略微昂贵的有机颜料，实例为酞菁染料、偶氮颜料、喹吡酮、茈或吡唑。

使用的填料基本是折射率低于颜料的无机材料。粉状的填料常常是自然存在的矿物质，例如方解石、白垩、白云石、高岭土、滑石、云母、硅藻土、重晶石、石英或滑石/绿泥石共生物，以及合成制备的无机化合物，例如沉淀的碳酸钙、煅烧高岭土或硫酸钡，还有火成二氧化硅。优选使用的填料是晶体方解石或非晶态白垩形式的碳酸钙。

使用成膜助剂（又称为合并助剂）的目的在于即使在那些加聚物包含在复合颗粒内而且具有高于20°C的玻璃化转变温度时，也能够容易地在室温下成膜。这些成膜助剂在形成涂层时增强聚合物基料的成膜性，然后随环境温度、大气湿度和沸点以及所形成的蒸汽压变化由涂层释放进入环境。本领域熟练技术人员公知的成膜助剂包括例如石油溶剂油、与水混溶的乙二醇醚，例如丁基乙二醇、丁基二甘醇、双丙甘醇一甲醚或双丙甘醇丁醚，和乙酸乙二醇酯，例如乙酸丁基乙二醇酯、乙酸丁基乙二醇酯，还有羧酸和二羧酸的酯，例如苯甲酸2-乙基己酯、一异丁酸2,2,4-三甲基戊烷-1,3-二醇酯或一异丁酸三丙甘醇酯。

为了达到对包含本发明复合颗粒水性分散体的水性配方组合物的流变学最佳调整，在制备、处理、贮存、施加期间，常常使用所谓的增稠剂或流变添加剂作为配剂组分。本领域熟练技术人员了解多种不同的增稠剂，实例为有机增稠剂，例如黄原胶增稠剂、瓜尔树胶增稠剂（多糖）、羧甲基纤维素、羟乙基纤维素、甲基纤维素、羟丙基纤维素、乙基羟乙基纤维素（纤维素衍生物）、可碱溶胀的分散体（丙烯酸酯增稠剂）或憎水性改性的聚醚基聚氨酯（聚氨酯增稠剂），或无机增稠剂，例如斑脱土、锂蒙脱石、蒙脱石、绿坡缕石（Bentone）以及钛酸盐或锆酸盐（metal organyls）

为了避免依照本发明获得的水性配方组合物在制备、处理、贮存和施加期间发泡，使用所谓的消泡剂。消泡剂是本领域熟练技术人员公知的。其中主要包括矿物油消泡剂和硅油消泡剂。消泡剂，特别是那些高活性硅消泡剂，通常需要仔细选择和计量加入，因为它们可能在涂层中导致表面

缺陷(坑、凹痕等)。重要的是,通过将非常细碎的憎水性颗粒(如憎水性二氧化硅)或蜡颗粒加入消泡剂液体,可以进一步增强消泡作用。

使用湿润剂和分散剂的目的在于优化粉状颜料和填料在依照本发明获得的水性配方组合物中的分布。在该组合物中,湿润剂和分散剂通过下述作用帮助分散:促进粉状颜料和填料在水性分散介质中湿润(湿润剂作用)、通过破坏粉末聚结(分裂作用)和通过为在剪切操作期间形成的原始颜料和填料颗粒提供空间或静电稳定(分散剂作用)。优选使用的湿润剂和分散剂是本领域熟练技术人员公知的多磷酸盐和多羧酸盐,特别是聚丙烯酸钠盐和/或丙烯酸共聚物。

如果必要的话,可以使用本领域熟练技术人员熟悉的酸或碱用作中和剂以调整依照本发明获得的水性配方组合物的pH。

为了避免依照本发明获得的水性配方组合物在制备、处理、贮存和施加期间受到微生物例如细菌、真菌(包括霉菌)或酵母的侵害,一般使用本领域熟练技术人员公知的杀菌剂或防腐剂。在本发明范围内,特别使用甲基-和氯异噻唑啉酮、苯并异噻唑啉酮、甲醛和/或甲醛供体的活性物质组合。

除上述助剂之外,在依照本发明获得的水性配方组合物在制备、处理、贮存和施加期间还可以加入本领域熟练技术人员公知的其它助剂,这样的助剂的实例包括消光剂、蜡或流平助剂等。

还要指出的是,依照本发明方法获得的复合颗粒水性分散体可以按照容易且本领域熟练技术人员公知的方式干燥以形成可再分散的复合颗粒粉末(例如冻干干燥或喷雾干燥)。当依照本发明方法获得的复合颗粒的聚合物基体的玻璃化转变温度 $> 50^{\circ}\text{C}$ 、优选 $> 60^{\circ}\text{C}$ 、更优选 $> 70^{\circ}\text{C}$ 、特别优选 $> 80^{\circ}\text{C}$ 、尤其优选 $> 90^{\circ}\text{C}$ 时尤其如此。依照本发明方法获得的复合颗粒粉末适合用作,尤其,塑料添加剂、调色剂配方的组分或在电子照相应用中的添加剂,以及水泥配方和上浆配方中的组分。

本发明将参照下述非限定实施例进一步说明。

实施例

1. 制备复合颗粒水性分散体 D1

在氮气氛、20-25°C (室温)和压力 1 巴 (绝对)和搅拌 (200 转/分钟)下,向装配有回流冷凝器、温度计、机械搅拌器和计量设备的 2 升四口烧瓶中装入 416.6g Nyacol®2040,然后装入 2.5g 甲基丙烯酸与 12g 浓度 10 重量% 的氢氧化钠水溶液的混合物,加料时间为 5 分钟。之后,在 15 分钟内将 10.4g 浓度 20 重量% 的非离子表面活性剂 Lutensol®AT18 (BASF AG 商标, C₁₆C₁₈ 脂肪醇乙氧基化物,具有 18 个氧化乙烯单元)的水溶液与 108.5 g 去离子水的混合物加入受到搅拌的反应混合物中。然后,在 60 分钟内计量加入 0.83g N-鲸蜡基-N,N,N-三甲基溴化铵(CTAB)于 200g 去离子水中的溶液。然后将反应混合物加热到 80°C。

同时准备供给物料 1,它是包含 115g 甲基丙烯酸甲酯(MMA)、127.5g 丙烯酸正丁酯(n-BA)、5 g 甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)和 0.5g 甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷(MEMO)的单体混合物;和供给物料 2,它是包含 2.5g 过硫酸钠、7g 浓度 10 重量%的氢氧化钠水溶液和 200g 去离子水的引发剂溶液。

然后在 5 分钟内通过两条独立的供给管道将 21.1g 供给物料 1 和 57.1g 供给物料 2 加入反应混合物,在室温下搅拌。然后在反应温度下搅拌反应混合物 1 小时。之后,将 0.92g 浓度 45 重量%的 Dowfax®2A1 水溶液加入该反应混合物。然后在 2 小时内连续计量加入剩余的供给物料 1 和 2,添加同时开始。之后反应混合物在反应温度下搅拌 1 个多小时,然后冷却到室温。

由此获得的复合颗粒水性分散体具有的固体含量为基于复合颗粒水性分散体总重量计的 35.1 重量%。

固体含量通过下述步骤测定:将大约 1g 复合颗粒水性分散体置于内径约 3cm 的开口铝坩埚内,然后在 150°C 的烘箱中干燥至恒重。为了确定固体含量,各种情况下独立测量两次,取相应的平均值。

复合颗粒中的无机固体量按 40 重量%计算,以复合颗粒水性分散体

的总固体含量/复合颗粒总重量为基础。

所得的复合颗粒加聚物具有 $<5^{\circ}\text{C}$ 的玻璃化转变温度(DIN 53 765)。

所获得的复合颗粒的平均粒径(d_{50})，按照分析超离心方法测定为 70 nm。

2. 制备对比水性复合颗粒分散体 C1

按照与 D1 相同的方式制备对比复合颗粒分散体 C1,但是所用的供给物料 1 是包含 117.5 g MMA、130 g n-BA 和 0.5 g MEMO 的单体混合物。

由此获得的对比水性复合颗粒分散体 C1 具有的固体含量为基于复合颗粒水性分散体总重量计的 35.1 重量%。复合颗粒的平均粒径(d_{50})为 65 nm。对比复合颗粒加聚物具有的玻璃化转变温度 $<5^{\circ}\text{C}$ 。

对比复合颗粒中的无机固体量同样按 40 重量%计算，以复合颗粒水性分散体的总固体含量为基础。

3. 性能试验

水性分散体 D1 和 C1 在硅橡胶模具中于 23°C 和 50%的相对湿度下干燥 7 天，形成厚度约 0.4-0.7mm 的复合材料膜。在该膜上进行的断裂张力测量利用来自 Instron 4464 的拉伸试验机依照 DIN 53455/rod 3 (拉伸速率: 100 mm/min)进行。

总共进行两组试验，每组包含 6 个独立测量。第一组测量在于 23°C 和 50% 相对湿度下干燥的复合材料膜上进行 (断裂张力 1)。第二组测量在下述复合材料膜上进行: 在 23°C 和 50% 相对湿度下干燥 7 天后，在 23°C 和 100% 相对湿度下进一步贮存 60 小时 (断裂张力 2)。断裂张力测量获得的结果列于下述表中。表中的断裂张力 1 和 2 代表各情况下 6 个独立测量的平均值。

制备复合材料膜的原料	断裂张力 1 [MPa]	断裂张力 2 [MPa]
D1	12.1 +/- 0.9	5.0 +/- 0.5
C1	9.9 +/- 0.4	3.4 +/- 0.2

由上述结果清楚地看到，由本发明复合颗粒水性分散体 D1 (包含共聚形式的含环氧基的单体) 获得的复合材料膜的断裂张力远远高于由对比分散体 C1 (不包含共聚形式的含环氧基的单体) 获得的复合材料膜的断裂张力。