



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102510886 B

(45) 授权公告日 2015. 04. 29

(21) 申请号 201080042350. 4

(22) 申请日 2010. 07. 21

(30) 优先权数据

09166115. 7 2009. 07. 22 EP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2012. 03. 22

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2010/060512 2010. 07. 21

(87) PCT国际申请的公布数据

W02011/009875 DE 2011. 01. 27

(73) 专利权人 巴斯夫欧洲公司

地址 德国路德维希港

(72) 发明人 A·塔奇布雷特 O·瓦格纳

C·提特马什

(74) 专利代理机构 北京北翔知识产权代理有限公司

公司 11285

代理人 马慧 钟守期

(51) Int. Cl.

C09D 151/00(2006. 01)

C09D 7/12(2006. 01)

(56) 对比文件

WO 0168753 A1, 2001. 09. 20,

CN 1896110 A, 2007. 01. 17,

CN 1477134 A, 2004. 02. 25,

CN 101223202 A, 2008. 07. 16,

审查员 郝洪波

权利要求书2页 说明书26页

(54) 发明名称

成膜聚合物和有机中空粒子用于涂层剂的用途

(57) 摘要

本发明涉及一种由成膜聚合物和中空有机粒子制成的混合物用于涂层剂,特别是用于涂层组合物的用途,并且涉及含有所述掺合物的涂层剂。

1. 一种中空有机粒子水分散体与至少一种成膜聚合物水分散体的掺合物作为涂层组合物的用途,其中所述中空有机粒子通过一种制备乳液聚合物粒子的方法制得,所述方法通过以下述方式制备多级乳液聚合物进行:使以下物质序列聚合:

- i) 种子,随后与以下物质反应,
- ii) 膨胀种子,其包含 0 至 100 重量%的至少一种非离子烯键式不饱和单体和 0 至 40 重量%的至少一种单烯键式不饱和亲水单体,各自基于包括种子和膨胀种子二者在内的芯级聚合物的总重量计,随后与以下物质聚合
- iii) 第一壳,其含有 85%至 99.9 重量%的至少一种非离子烯键式不饱和单体和 0.1%至 15 重量%的至少一种亲水单烯键式不饱和单体,随后与以下物质聚合
- iv) 第二壳,其含有 85%至 99.9 重量%的至少一种非离子烯键式不饱和单体和 0.1%至 15 重量%的至少一种亲水单烯键式不饱和单体,随后加入以下物质
- v) 至少一种规定最高温度低于 181℃的增塑剂单体,
- vi) 将所得的粒子用碱中和至 pH 至少为 7.5 或更高,随后与以下物质聚合
- vii) 第三壳,其含有 90%至 99.9 重量%的至少一种非离子烯键式不饱和单体和 0.1%至 10 重量%的至少一种亲水单烯键式不饱和单体
- viii) 以及,任选地,与其他含有至少一种非离子烯键式不饱和单体和至少一种亲水单烯键式不饱和单体的壳聚合,

其中用于成膜聚合物水分散体的单体选自丙烯酸正丁酯与乙酸乙烯酯;丙烯酸正丁酯与苯乙烯;丙烯酸正丁酯与丙烯酸乙基己酯;丁二烯与苯乙烯;丁二烯与丙烯腈和/或甲基丙烯腈;丁二烯和异戊二烯与丙烯腈和/或甲基丙烯腈;丁二烯与丙烯酸酯;丁二烯与甲基丙烯酸酯。

2. 权利要求 1 的用途,其中步骤 v) 中所述增塑剂单体的规定最高温度低于 95℃。
3. 权利要求 1 的用途,其中在步骤 vi) 中将所得的粒子用碱中和至 pH 高于 8。
4. 权利要求 1 的用途,其中膨胀种子(ii)与种子(i)的重量比为 2:1 至 50:1。
5. 权利要求 1 至 4 任一项的用途,其中由种子(i)和膨胀种子(ii)组成的芯级聚合物的平均粒度在未膨胀状态下为 100 至 400nm。
6. 权利要求 1 至 4 任一项的用途,其中芯级聚合物与第一壳(iii)的重量比为 20:1 至 1:1。
7. 权利要求 1 至 4 任一项的用途,其中第一壳(iii)与第二壳(iv)的重量比为 1:30 至 1:1。
8. 权利要求 1 至 4 任一项的用途,其中(v)中所列的增塑剂单体选自 α -甲基苯乙烯、2-苯基丙烯酸的酯、2-甲基-2-丁烯、2,3-二甲基-2-丁烯、1,1-二苯基乙烯或 2-叔丁基丙烯酸甲酯。
9. 权利要求 8 的用途,其中所述 2-苯基丙烯酸的酯为甲酯、乙酯、正丙酯或正丁酯。
10. 权利要求 1 至 4 任一项的用途,作为含水涂料的添加剂以增加遮盖力和/或耐湿磨性。
11. 权利要求 1 至 4 任一项的用途,其中涂层组合物是一种油漆。
12. 权利要求 11 的用途,其中油漆是一种内用漆或一种外用漆。
13. 权利要求 1 至 4 任一项的用途,其中用于成膜聚合物水分散体的单体包含少量的其

他单体。

14. 权利要求 13 的用途,其中所述其他单体为丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯酰胺和 / 或甲基丙烯酰胺。

15. 权利要求 1 至 4 任一项的用途,其中含有成膜聚合物的水分散体与含有中空有机粒子的水分散体的掺合比率为 30:70。

16. 权利要求 1 至 4 任一项的用途,其中含有成膜聚合物的水分散体与含有中空有机粒子的水分散体的掺合比率为 20:80。

17. 权利要求 1 至 4 任一项的用途,其中含有成膜聚合物的水分散体与含有中空有机粒子的水分散体的掺合比率为 5:95。

18. 权利要求 1 至 4 任一项的用途,其中含有成膜聚合物的水分散体与含有中空有机粒子的水分散体的掺合比率为 10:90。

19. 一种含水组合物形式的涂料,其含有:

- 至少一种如权利要求 1 至 18 任一项所定义的中空有机粒子水分散体和至少一种如权利要求 1 至 18 任一项所定义的成膜聚合物水分散体的掺合物,

- 如果需要,至少一种无机填料和 / 或无机颜料,

- 常规助剂,以及

- 加至 100 重量%的水。

20. 一种涂料,其含有:

- 基于固体含量计 3%至 60 重量%的如权利要求 1 至 18 任一项所定义的至少一种中空有机粒子水分散体和至少一种成膜聚合物水分散体的掺合物,

- 10%至 70 重量%的无机填料和 / 或无机颜料,

- 0.1%至 20 重量%的常规助剂,以及

- 加至 100 重量%的水。

成膜聚合物和有机中空粒子用于涂层剂的用途

[0001] 本发明涉及成膜聚合物和中空有机粒子的混合物用于涂料、更具体地用于油漆的用途,并涉及含有所述掺合物的涂料。

[0002] 中空有机粒子是一类特别的芯/壳粒子,由被坚硬的壳所包围的干燥形式的充气空腔构成。这种构造使它们具有特别的散射光的性质,这是它们用作油漆、纸涂层和化妆品(例如防晒霜)中的白色颜料的原因。在这些体系中它们代替了一部分无机白色颜料二氧化钛,并且提高了剩余的 TiO_2 的效果。

[0003] C. J. McDonald 和 M. J. Devon, 在 *Advances in Colloid and Interface Science* 2002, 99, 181-213 中描述了一些制备这些中空粒子的可能方法,包括用有机溶剂或发泡剂膨胀、封装烃、或是基于 W/O/W 乳液的方法。然而,就环境 and 经济而言,优选的方法是使特殊的芯/壳粒子渗透膨胀。

[0004] EP 1 904 544 记载了中空有机粒子的制备。

[0005] 成膜聚合物在现有技术中已知晓,例如记载于 EP 939 774。

[0006] WO 94/04603 公开了中空有机粒子与粘合剂的结合应用、使用无酸芯来制备中空粒子的方法和最终的分散体,其以环境和经济上均不优选的方法在相当高的温度下进行。所得中空粒子的平均直径为 800nm 或更高。这类中空粒子优选用于纸涂层,其中不仅由于涂层的不透明性而且还由于其在压延后的光泽而起主要作用。

[0007] JP60223873 也公开了带有微腔的水基涂层组合物的混合物,其通过将成膜聚合物分散体与非成膜聚合物分散体掺合而制得,由多重粒子构成。制备所述带有微腔的聚合物粒子的方法与本发明所公开的操作有本质不同。

[0008] 现有技术的组合物首先具有从经济和环境的角度均不利的缺点,其次,它们不能满足所需的遮盖力和耐湿磨性方面的要求。

[0009] 因此,本发明的一个目的是通过将由一种避免现有技术方法的缺点的方法所制得的中空有机粒子与至少一种成膜聚合物水分散体 (PD) 混合,开发一种水基分散体作为涂料,从而增加外用漆和内用漆的展涂率和耐湿磨性。

[0010] 所述目的根据本发明通过使用中空有机粒子水分散体与至少一种成膜聚合物水分散体 (PD) 的掺合物作为涂层组合物而实现,其中所述中空有机粒子通过一种制备乳液聚合物粒子的方法获得,所述方法通过以下述方式制备一种多级乳液聚合物而进行:使以下物质发生序列聚合:

[0011] i) 种子,随后与以下物质反应,

[0012] ii) 膨胀种子,其包含 0 至 100 重量%的至少一种非离子烯键式不饱和单体和 0 至 40 重量%的至少一种单烯键式不饱和亲水单体,各自基于包括种子和膨胀种子二者在内的芯级聚合物的总重量计,随后与以下物质聚合

[0013] iii) 第一壳,其含有 85%至 99.9 重量%的至少一种非离子烯键式不饱和单体和 0.1%至 15 重量%的至少一种亲水单烯键式不饱和单体,随后与以下物质聚合

[0014] iv) 第二壳,其含有 85%至 99.9 重量%的至少一种非离子烯键式不饱和单体和 0.1%至 15 重量%的至少一种亲水单烯键式不饱和单体,随后加入以下物质

- [0015] v) 至少一种规定最高温度低于 181℃、优选低于 95℃的增塑剂单体,
- [0016] vi) 将所得的粒子用碱中和至 pH 至少为 7.5 或更高, 优选高于 8, 随后与以下物质聚合
- [0017] vii) 第三壳, 其含有 90% 至 99.9 重量%的至少一种非离子烯键式不饱和单体和 0.1% 至 10 重量%的至少一种亲水单烯键式不饱和单体
- [0018] viii) 以及, 任选地, 与其他含有至少一种非离子烯键式不饱和单体和至少一种亲水单烯键式不饱和单体的壳聚合。
- [0019] 本发明还提供含水组合物形式的涂料, 其包含:
- [0020] ●至少一种如下定义的中空有机粒子水分散体与至少一种如下定义的成膜聚合物水分散体 (PD) 的掺合物,
- [0021] ●如果需要, 至少一种无机填料和 / 或无机颜料,
- [0022] ●常规助剂, 以及
- [0023] ●加至 100 重量%的水。
- [0024] 本发明还提供本发明中空有机粒子的水分散体与至少一种成膜聚合物水分散体 (PD) 的掺合物的用途, 作为含水涂料的添加剂以增加遮盖力和 / 或耐湿磨性。
- [0025] 本发明还提供本发明的中空有机粒子水分散体与成膜聚合物水分散体 (PD) 的掺合物作为油漆添加剂的用途。
- [0026] 本发明还提供本发明的中空有机粒子水分散体与成膜聚合物水分散体 (PD) 的掺合物作为内用和外用漆添加剂的用途。
- [0027] 含有成膜聚合物水分散体与含有中空有机粒子水分散体的混合比率为 30:70, 优选为 20:80 或 5:95, 特别优选为 10:90。
- [0028] 本发明的一个优点在于, 在制备中空有机粒子的步骤 (iv) 中, 当使用规定最高温度 (Frieder Vieweg&Sohn Verlagsgesellschaft mbH, Braunschweig/Wiesbaden, 1997) 低于膨胀温度的单体或者——作为其极端情况——由于热力学原因而不能形成均聚物的单体时, 可以规避现有技术的缺点, 并且可以无需添加聚合抑制剂或还原剂而进行膨胀, 即使在存在剩余量的引发剂的情况下也是如此, 更甚者, 优选的膨胀温度低于 100℃。
- [0029] 就本发明而言, 表述“烷基”包括直链和支链的烷基。合适的短链烷基的实例为直链或支链的 C_1 - C_7 烷基, 优选 C_1 - C_6 烷基, 更优选 C_1 - C_4 烷基。它们更特别地包括甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、2-丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基、2-戊基、2-甲基丁基、3-甲基丁基、1,2-二甲基丙基、1,1-二甲基丙基、2,2-二甲基丙基、1-乙基丙基、正己基、2-己基、2-甲基戊基、3-甲基戊基、4-甲基戊基、1,2-二甲基丁基、1,3-二甲基丁基、2,3-二甲基丁基、1,1-二甲基丁基、2,2-二甲基丁基、3,3-二甲基丁基、1,1,2-三甲基丙基、1,2,2-三甲基丙基、1-乙基丁基、2-乙基丁基、1-乙基-2-甲基丙基、正庚基、2-庚基、3-庚基、2-乙基戊基、1-丙基丁基, 等等。
- [0030] 合适的长链 C_8 - C_{30} 烷基为直链和支链的烷基。它们优选主要为线性烷基, 例如也存在于天然或合成的脂肪酸和脂肪醇以及羰基合成醇中。它们包括, 例如, 正辛基、正壬基、正癸基、正十一烷基、正十二烷基、正十三烷基、正十四烷基、正十五烷基、正十六烷基、正十七烷基、正十八烷基、正十九烷基, 等等。词语“烷基”包括未取代的和取代的烷基。
- [0031] 上述关于烷基的论述也适用于芳基烷基中的烷基部分。优选的芳基烷基为苄基和

苯乙基。

[0032] 就本发明而言, C_8 - C_{32} 烯基代表直链和支链的烯基, 其可以为单不饱和、双不饱和或多不饱和的。优选 C_{10} - C_{20} 烯基。表述“烯基”包括未取代的和取代的烯基。特别地, 它们主要为线性烯基, 例如也存在于天然或合成的脂肪酸和脂肪醇以及羧基合成醇中。它们更特别地包括辛烯基、壬烯基、癸烯基、十一碳烯基、十二碳烯基、十三碳烯基、十四碳烯基、十五碳烯基、十六碳烯基、十七碳烯基、十八碳烯基、十九碳烯基、亚油基 (linoly1)、亚麻基 (linolenyl)、桐酸基 (eleostearyl)、以及油烯基 (9-十八碳烯基)。

[0033] 就本发明而言, 表述“亚烷基”代表具有 1 至 7 个碳原子的直链或支链的烷烃基, 例如亚甲基、1, 2-亚乙基、1, 3-亚丙基, 等等。

[0034] 环烷基优选地为 C_4 - C_8 环烷基, 例如环丁基、环戊基、环己基、环庚基或环辛基。

[0035] 就本发明而言, 表述“芳基”包括单环或多环的芳香烃基团, 其可以为未取代的或取代的。表述“芳基”优选地代表苯基、甲苯基、二甲苯基、~~苯~~基、杜基、萘基、茛基、蒽基、菲基或蒽基, 更优选为苯基或萘基, 对于这些基团来说, 在被取代的情况下, 通常可以带有 1、2、3、4 或 5 个, 优选 1、2 或 3 个取代基。

[0036] 本发明的制备中空有机粒子的方法构成多级序列乳液聚合。“序列”涉及各单独阶段的实施, 每个单独阶段也可以由多个序列步骤组成。

[0037] 术语“种子”涉及一种在多级聚合开始时使用的、作为乳液聚合的产物的聚合物水分散体, 或者可涉及一种在制备中空粒子分散体的聚合阶段之一结束时存在的聚合物水分散体, 但最后一个阶段除外。

[0038] 第一阶段聚合开始时使用的种子也可原位制备, 并且优选地由丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯或其混合物组成。特别优选的混合物是丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸甲酯和甲基丙烯酸的混合物。

[0039] 种子聚合物的平均粒度在未膨胀状态下为 40 至 100nm, 优选为 60 至 90nm。

[0040] 膨胀种子包括 0 至 100 重量%、优选 55% 至 80 重量%的非离子烯键式不饱和单体和 0 至 45 重量%、优选 20% 至 35 重量%的单烯键式不饱和亲水单体。

[0041] 膨胀种子 (ii) 与种子聚合物 (i) 的重量比为 2:1 至 50:1、优选 2:1 至 30:1。由种子 (i) 和膨胀种子 (ii) 组成的芯级聚合物的平均粒度在未膨胀阶段下为 100 至 400nm, 优选为 100 至 250nm。

[0042] 通过 Fox 方程式测定 (John Wiley&Sons Ltd., Baffins Lane, Chichester, England, 1997), 芯级聚合物的玻璃化转变温度在 -20°C 至 150°C 之间。

[0043] 所述非离子烯键式不饱和单体包括苯乙烯、乙烯基甲苯、乙烯、丁二烯、乙酸乙烯酯、乙烯基氯、1, 1-二氯乙烯、丙烯腈、丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、丙烯酸或甲基丙烯酸的 (C_1 - C_{20}) 烷基或 (C_3 - C_{20}) 烯基酯、甲基丙烯酸酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸丁酯、丙烯酸 2-乙基己酯、甲基丙烯酸 2-乙基己酯、丙烯酸苄酯、甲基丙烯酸苄酯、丙烯酸月桂酯、甲基丙烯酸月桂酯、丙烯酸油酯、甲基丙烯酸油酯、丙烯酸棕榈酯、甲基丙烯酸棕榈酯、丙烯酸十八酯、甲基丙烯酸十八酯, 含羟基单体, 更特别是 (甲基) 丙烯酸 C_1 - C_{10} 羟烷基酯, 例如 (甲基) 丙烯酸羟乙酯、(甲基) 丙烯酸羟丙酯、(甲基) 丙烯酸缩水甘油酯、蓖麻油酸、棕榈油酸、油酸、反油酸、11-十八碳烯酸、11-二十碳烯酸、鲸蜡烯酸、芥酸、神经酸、亚油酸、亚麻酸、花生四烯酸、二十碳五烯酸、二十二碳五烯

酸。

[0044] 所述单烯键式不饱和亲水单体包括丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯酰氧基丙酸、甲基丙烯酰氧基丙酸、丙烯酰氧基乙酸、甲基丙烯酰氧基乙酸、巴豆酸、乌头酸、衣康酸、马来酸单甲酯、马来酸、衣康酸单甲酯、马来酸酐、富马酸、富马酸单甲酯、衣康酸酐、以及衣康酸单甲酯。

[0045] 所述第一壳 (iii) 含有 85% 至 99.9 重量%、优选 90% 至 99.9 重量%的至少一种非离子烯键式不饱和单体, 以及 0.1% 至 15 重量%、优选 0.1% 至 10 重量%的至少一种亲水单烯键式不饱和单体。

[0046] 所述非离子烯键式不饱和单体包括苯乙烯、乙烯基甲苯、乙烯、丁二烯、乙酸乙烯酯、乙烯基氯、1, 1- 二氯乙烯、丙烯腈、丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、丙烯酸或甲基丙烯酸的 (C_1 - C_{20}) 烷基或 (C_3 - C_{20}) 烯基酯、甲基丙烯酸酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸丁酯、丙烯酸 2- 乙基己酯、甲基丙烯酸 2- 乙基己酯、丙烯酸苄酯、甲基丙烯酸苄酯、丙烯酸月桂酯、甲基丙烯酸月桂酯、丙烯酸油酯、甲基丙烯酸油酯、丙烯酸棕榈酯、甲基丙烯酸棕榈酯、丙烯酸十八酯、甲基丙烯酸十八酯, 含羟基单体, 更特别是 (甲基) 丙烯酸 C_1 - C_{10} 羟烷基酯, 例如 (甲基) 丙烯酸羟乙酯、(甲基) 丙烯酸羟丙酯、(甲基) 丙烯酸缩水甘油酯、蓖麻油酸、棕榈油酸、油酸、反油酸、11- 十八碳烯酸、11- 二十碳烯酸、鲸蜡烯酸、芥酸、神经酸、亚油酸、亚麻酸、花生四烯酸、二十碳五烯酸、二十二碳五烯酸, 优选为苯乙烯、丙烯腈、甲基丙烯酰胺、甲基丙烯酸酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸丁酯、丙烯酸 2- 乙基己酯、以及甲基丙烯酸 2- 乙基己酯。

[0047] 所述单烯键式不饱和亲水单体包括丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯酰氧基丙酸、甲基丙烯酰氧基丙酸、丙烯酰氧基乙酸、甲基丙烯酰氧基乙酸、巴豆酸、乌头酸、衣康酸、马来酸单甲酯、马来酸、衣康酸单甲酯、马来酸酐、富马酸、富马酸单甲酯, 优选为丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸、衣康酸酐、以及衣康酸单甲酯。

[0048] 第一壳 (iii) 包裹芯级聚合物。芯级聚合物与第一壳 (iii) 的重量比为 20:1 至 1:1, 优选为 10:1 至 1:1, 并且根据 Fox 方程式, 壳聚合物的玻璃化转变温度在 -60°C 至 120°C 之间。

[0049] 这个阶段的粒度在未膨胀状态下为 120nm 至 500nm, 优选为 150 至 270nm。

[0050] 第二壳 (iv) 包括 85% 至 99.9%、优选 90% 至 99.9 重量%的至少一种非离子烯键式不饱和单体, 以及 0.1% 至 15 重量%、优选 0.1% 至 10 重量%的至少一种亲水单烯键式不饱和单体。

[0051] 所述非离子烯键式不饱和单体包括苯乙烯、乙烯基甲苯、乙烯、丁二烯、乙酸乙烯酯、乙烯基氯、1, 1- 二氯乙烯、丙烯腈、丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、丙烯酸或甲基丙烯酸的 (C_1 - C_{20}) 烷基或 (C_3 - C_{20}) 烯基酯、甲基丙烯酸酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸丁酯、丙烯酸 2- 乙基己酯、甲基丙烯酸 2- 乙基己酯、丙烯酸苄酯、甲基丙烯酸苄酯、丙烯酸月桂酯、甲基丙烯酸月桂酯、丙烯酸油酯、甲基丙烯酸油酯、丙烯酸棕榈酯、甲基丙烯酸棕榈酯、丙烯酸十八酯、甲基丙烯酸十八酯, 含羟基单体, 更特别是 (甲基) 丙烯酸 C_1 - C_{10} 羟烷基酯, 例如 (甲基) 丙烯酸羟乙酯、(甲基) 丙烯酸羟丙酯、(甲基) 丙烯酸缩水甘油酯、蓖麻油酸、棕榈油酸、油酸、反油酸、11- 十八碳烯酸、11- 二十

碳烯酸、鲸蜡烯酸、芥酸、神经酸、亚油酸、亚麻酸、花生四烯酸、二十碳五烯酸、二十二碳五烯酸,优选苯乙烯、丙烯腈、甲基丙烯酸酰胺、丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸丁酯、丙烯酸 2-乙基己酯、以及甲基丙烯酸 2-乙基己酯。

[0052] 所述单烯键式不饱和亲水单体包括丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯酰氧基丙酸、甲基丙烯酰氧基丙酸、丙烯酰氧基乙酸、甲基丙烯酰氧基乙酸、巴豆酸、乌头酸、衣康酸、马来酸单甲酯、马来酸、衣康酸单甲酯、马来酸酐、富马酸、富马酸单甲酯,优选丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸、衣康酸酐、以及衣康酸单甲酯。

[0053] 第一壳被第二壳包裹,第一壳 (iii) 与第二壳 (iv) 的重量比为 1:30 至 1:1,优选为 1:20 至 1:1,并且根据 Fox 壳聚合物的玻璃化转变温度为 50 至 120℃。这个阶段的平均粒度为 200 至 1500nm,优选为 250 至 600nm。

[0054] (v) 中所列的增塑剂单体包括,例如, α -甲基苯乙烯、2-苯基丙烯酸/阿托酸的酯(例如甲酯、乙酯、正丙酯、正丁酯)、2-甲基-2-丁烯、2,3-二甲基-2-丁烯、1,1-二苯基乙烯或 2-叔丁基丙烯酸甲酯,以及列于 J. Brandrup, E. H. Immergut, Polymer Handbook^{3rd} Edition, II/316ff 中的其他单体。一种优选使用的增塑剂单体为 α -甲基苯乙烯。

[0055] (vi) 中所述的中和用碱进行以使芯膨胀,从而形成中空粒子。可使用的碱的实例包括碱金属或碱土金属化合物,例如氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化钙、氧化镁、碳酸钠;氨;伯胺、仲胺和叔胺,例如乙胺、丙胺、单异丙胺、单丁胺、己胺、乙醇胺、二甲胺、二乙胺、二正丙胺、三丁胺、三乙醇胺、二甲氧基乙胺、2-乙氧基乙胺、3-乙氧基丙胺、二甲基乙醇胺、二异丙醇胺、吗啉、乙二胺、2-二乙胺乙基胺、2,3-二氨基丙烷、1,2-丙二胺、二甲基氨基丙胺、新戊二胺、六亚甲基二胺、4,9-二氧代十二烷-1,12-二胺、聚乙烯亚胺或聚乙酰胺。

[0056] 第三壳 (vii) 包括 90%至 99.9%、优选 95%至 99.9 重量%的至少一种非离子烯键式不饱和单体,以及 0.1%至 10%、优选 0.1%至 5 重量%的至少一种亲水单烯键式不饱和单体。

[0057] 所述非离子烯键式不饱和单体包括苯乙烯、乙烯基甲苯、乙烯、丁二烯、乙酸乙烯酯、乙烯基氯、1,1-二氯乙烯、丙烯腈、丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、丙烯酸或甲基丙烯酸的(C_1 - C_{20})烷基或(C_3 - C_{20})烯基酯、甲基丙烯酸酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸丁酯、丙烯酸 2-乙基己酯、甲基丙烯酸 2-乙基己酯、丙烯酸苄酯、甲基丙烯酸苄酯、丙烯酸月桂酯、甲基丙烯酸月桂酯、丙烯酸油酯、甲基丙烯酸油酯、丙烯酸棕榈酯、甲基丙烯酸棕榈酯、丙烯酸十八酯、甲基丙烯酸十八酯,含羟基单体,更特别是(甲基)丙烯酸 C_1 - C_{10} 羟烷基酯,例如(甲基)丙烯酸羟乙酯、(甲基)丙烯酸羟丙酯、(甲基)丙烯酸缩水甘油酯、蓖麻油酸、棕榈油酸、油酸、反油酸、11-十八碳烯酸、11-二十碳烯酸、鲸蜡烯酸、芥酸、神经酸、亚油酸、亚麻酸、花生四烯酸、二十碳五烯酸、二十二碳五烯酸,优选苯乙烯、丙烯腈、甲基丙烯酰胺、甲基丙烯酸酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸丁酯、丙烯酸 2-乙基己酯、以及甲基丙烯酸 2-乙基己酯。

[0058] 所述单烯键式不饱和亲水单体包括丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯酰氧基丙酸、甲基丙烯酰氧基丙酸、丙烯酰氧基乙酸、甲基丙烯酰氧基乙酸、巴豆酸、乌头酸、衣康酸、马来酸单甲酯、马来酸、衣康酸单甲酯、马来酸酐、富马酸、富马酸单甲酯,优选为丙烯酸、甲基丙烯

酸、衣康酸、衣康酸酐、以及衣康酸单甲酯。

[0059] 第三壳同样地包裹第二壳,第三壳与第二壳的重量比为 5:1 至 1:2,优选为 3:1 至 1:1,并且根据 Fox 壳聚合物的玻璃化转变温度为 50 至 120℃。

[0060] 最终的平均粒度为 300 至 800nm。

[0061] 在涂漆过程中,使用的颜料,特别是 TiO_2 ,可以完全地或部分地用本文所述的聚合物分散体代替。这些油漆一般包括,除其他组分以外,水、增稠剂、氢氧化钠水溶液、颜料分散剂、联合增稠剂、消泡剂、抗微生物剂、粘合剂以及成膜助剂。

[0062] 聚合物可以通过乳液聚合的一般聚合方法制备。优选在无氧条件下进行,优选在氮气流中进行。为进行聚合方法,使用常规装置,实例为搅拌槽、级联搅拌槽、高压釜、管式反应器和捏合装置。聚合可以在溶剂或稀释剂中进行,例如甲苯、邻二甲苯、对二甲苯、异丙基苯、氯苯、乙基苯、烷基芳族化合物的工业级混合物、环己烷、工业级脂肪族混合物、丙酮、环己酮、四氢呋喃、二噁烷、二醇和二醇衍生物、聚亚烷基二醇和其衍生物、二乙醚、叔丁基甲醚、乙酸甲酯、异丙醇、乙醇、水或者诸如异丙醇 / 水混合物等混合物。

[0063] 聚合作用可以在 20 至 300℃ 的温度下进行,优选 50 至 200℃。

[0064] 聚合作用优选在形成自由基的化合物的存在下进行。这些化合物所需的用量最高达 30%,优选 0.05% 至 15%,更优选 0.2 至 8 重量%,基于聚合所使用的单体计。在多组分引发剂体系的情况下(例如氧化还原引发剂体系),以上的重量数字基于组分的总量计。

[0065] 合适的聚合引发剂的实例包括过氧化物、氢过氧化物、过氧二硫酸盐、过碳酸盐、过氧酯、过氧化氢和偶氮化合物。引发剂可溶于水或不溶于水,其实例为过氧化氢、过氧化二苯甲酰、过氧化二碳酸二环己酯、过氧化十二烷酰、过氧化甲基乙基酮、过氧化二叔丁基、过氧化乙酰丙酮、叔丁基过氧化氢、枯烯过氧化氢、过氧化新癸酸叔丁酯、过氧化新戊酸叔戊酯、过氧化新戊酸叔丁酯、过氧化新己酸叔丁酯、过氧化 2-乙基己酸叔丁酯、过氧化苯甲酸叔丁酯、过氧二硫酸锂、过氧二硫酸钠、过氧二硫酸钾和过氧二硫酸铵、偶氮二异丁腈、2,2'-偶氮二(2-脒基丙烷)二盐酸盐、2-(氨甲酰基偶氮)异丁腈、以及 4,4'-偶氮二(4-氰基戊酸)。

[0066] 所述引发剂可以单独使用或相互混合使用,实例为过氧化氢和过氧二硫酸钠的混合物。为了在含水介质中聚合,优选使用可溶于水的引发剂。

[0067] 同样可使用已知的氧化还原引发剂体系作为聚合引发剂。这些氧化还原引发剂体系包括至少一种过氧化物与氧化还原共引发剂的结合物,所述氧化还原共引发剂的实例为还原性硫化物,例如碱金属的亚硫酸氢盐、亚硫酸盐、硫代硫酸盐、连二亚硫酸盐和连四亚硫酸盐以及铵化合物。例如,可以使用过氧二硫酸盐与碱金属或铵的亚硫酸氢盐的结合物,例如,过氧二硫酸铵与亚硫酸氢铵。过氧化物的用量相对于氧化还原共引发剂为 30:1 至 0.05:1。

[0068] 与引发剂或氧化还原引发剂体系结合,还可使用过渡金属催化剂,实例为铁、钴、镍、铜、钒和锰的盐。合适的盐的实例包括硫酸铁(II)、氯化钴(II)、硫酸镍(II)和氯化铜(I)。基于单体计,使用的还原性过渡金属盐的浓度为 0.1ppm 至 1000ppm。例如,可以使用过氧化氢与铁(II)盐的结合物,例如 0.5% 至 30% 的过氧化氢和 0.1 至 500ppm 的莫尔盐(Mohr's salt)。

[0069] 同样地,有机溶剂中的聚合可以使用氧化还原共引发剂和 / 或过渡金属催化剂与

上述引发剂结合物进行,这些共引发剂和 / 或催化剂的实例为苯偶姻、二甲基苯胺、抗坏血酸、以及重金属(例如铜、钴、铁、锰、镍和铬)的有机可溶性络合物。本文通常使用的氧化还原共引发剂或过渡金属催化剂的量一般为大约 0.1 至 1 000ppm,基于所用单体的量计。

[0070] 如果反应混合物的聚合在合适的聚合温度范围的下限开始,然后在较高温度下完成,则有利的是使用至少两种不同的在不同温度下分解的引发剂,从而可在各自的温度区间产生足够浓度的自由基。

[0071] 引发剂也可以分阶段加入,或者引发剂的添加速率可随着时间改变。

[0072] 为了制备低平均分子量的聚合物,在调节剂的存在下进行共聚经常是有利的。为此目的可以使用常规调节剂,例如含 SH 的有机化合物,例如 2-巯基乙醇、2-巯基丙醇、巯基乙酸、叔丁基硫醇、正辛基硫醇、正十二烷基硫醇和叔十二烷基硫醇;C₁ 至 C₄ 醛,例如甲醛、乙醛、丙醛;羟铵盐例如羟铵硫酸盐;甲酸、亚硫酸氢钠或次磷酸或其盐,或异丙醇。聚合调节剂的通常用量为 0.1% 至 20 重量%,基于单体计。平均分子量也可以通过选择合适的溶剂来影响。例如,在含有苄氢原子的稀释剂的存在下或在仲醇(例如异丙醇)的存在下聚合时,会由于链转移而使平均分子量降低。

[0073] 低分子量或相对低分子量的聚合物也通过改变温度和 / 或引发剂的浓度,和 / 或单体的进料速率而获得。

[0074] 为了制备较高分子量的共聚物,在交联剂的存在下进行聚合经常是有利的。所述交联剂是具有两个或更多个烯键式不饱和基团的化合物,例如,至少二元饱和醇的二丙烯酸酯或二甲基丙烯酸酯,例如二丙烯酸乙二醇酯、二甲基丙烯酸乙二醇酯、二丙烯酸 1,2-丙二醇酯、二甲基丙烯酸 1,2-丙二醇酯、二丙烯酸丁烷-1,4-二醇酯、二甲基丙烯酸丁烷-1,4-二醇酯、二丙烯酸己二醇酯、二甲基丙烯酸己二醇酯、二丙烯酸新戊二醇酯、二甲基丙烯酸新戊二醇酯、二丙烯酸 3-甲基戊二醇酯和二甲基丙烯酸 3-甲基戊二醇酯。具有多于两个 OH 基团的醇的丙烯酸或甲基丙烯酸酯也可以作为交联剂使用,例如三羟甲基丙烷三丙烯酸酯或三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯。另一类交联剂是分子量各自为 200-9000 的聚乙二醇或聚丙二醇的二丙烯酸酯或二甲基丙烯酸酯。用于制备二丙烯酸酯和二甲基丙烯酸酯的聚乙二醇和聚丙二醇的分子量各自优选为 400 至 2000。除了环氧乙烷和 / 或环氧丙烷的均聚物,还可使用环氧乙烷和环氧丙烷的嵌段共聚物,或者含有无规分布的环氧乙烷和环氧丙烷单元的环氧乙烷和环氧丙烷的共聚物。环氧乙烷和 / 或环氧丙烷的低聚物也适合用于制备交联剂,例如二丙烯酸二甘醇酯、二甲基丙烯酸二甘醇酯、二丙烯酸三甘醇酯、二甲基丙烯酸三甘醇酯、二丙烯酸四甘醇酯和 / 或二甲基丙烯酸四甘醇酯。

[0075] 合适的交联剂还包括丙烯酸乙烯酯、甲基丙烯酸乙烯酯、衣康酸乙烯酯、己二酸二乙烯酯、丁二醇二乙烯基醚、三羟甲基丙烷三乙烯基醚、丙烯酸烯丙酯、甲基丙烯酸烯丙酯、季戊四醇三烯丙醚、三烯丙基蔗糖、五烯丙基蔗糖、亚甲基二(甲基)丙烯酰胺、二乙烯基乙脲、二乙烯基丙脲、二乙烯基苯、二乙烯基二噁烷、三聚氰酸三烯丙酯、四烯丙基硅烷、四乙烯基硅烷、以及二丙烯酰基硅氧烷或多丙烯酰基硅氧烷(例如 **Tegomers**[®], 购自 Th. Goldschmidt AG)。

[0076] 所用的交联剂优选的用量为 0.1% 至 30 重量%,基于待聚合的单体计或基于一个阶段内的待聚合的单体计。交联剂可以在任何阶段加入。

[0077] 还有利的是通过表面活性助剂将聚合物滴或聚合物粒子稳定化。通常为此目的使

用乳化剂或保护胶体。合适的乳化剂包括阴离子、非离子、阳离子和两性乳化剂。阴离子乳化剂的实例为烷基苯磺酸、磺化脂肪酸、磺基琥珀酸盐、脂肪醇硫酸盐、烷基酚硫酸盐和脂肪醇醚硫酸盐。可以使用的非离子乳化剂的实例包括烷基苯酚乙氧基化物、伯醇乙氧基化物、脂肪酸乙氧基化物、烷醇酰胺乙氧基化物、脂肪胺乙氧基化物、EO/PO 嵌段共聚物和烷基聚葡萄糖苷。使用的阳离子和两性乳化剂的实例包括季铵化胺烷氧基化物、烷基甜菜碱、烷基氨基甜菜碱和磺基甜菜碱。

[0078] 常用的保护胶体的实例包括纤维素衍生物、聚乙二醇、聚丙二醇、乙二醇和丙二醇的共聚物、聚乙酸乙烯酯、聚乙烯基醇、聚乙烯醚、淀粉和淀粉衍生物、葡聚糖、聚乙烯吡咯烷酮、聚乙烯吡啶、聚乙烯亚胺、聚乙烯咪唑、聚乙烯琥珀酰亚胺、聚乙烯-2-甲基琥珀酰亚胺、聚乙烯-1,3-噁唑啉-2-酮、聚乙烯-2-甲基咪唑啉和马来酸或马来酸酐共聚物，例如记载于 DE 2 501 123 中。

[0079] 通常使用的乳化剂或保护胶体的浓度为 0.05% 至 20 重量%，基于单体计。

[0080] 如果在水溶液或稀释剂中进行聚合，那么可以在聚合之前或聚合之中将单体全部或部分用碱中和。合适的碱的实例包括碱金属和碱土金属化合物，例如氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化钙、氧化镁、碳酸钠；氨水；伯胺、仲胺和叔胺，例如乙胺、丙胺、单异丙胺、单丁胺、己胺、乙醇胺、二甲胺、二乙胺、二正丙胺、三丁胺、三乙醇胺、二甲氧基乙胺、2-乙氧基乙胺、3-乙氧基丙胺、二甲基乙醇胺、二异丙醇胺或吗啉。

[0081] 此外，还可使用多元胺实现中和，例如乙二胺、2-二乙基氨基乙胺、2,3-二氨基丙烷、1,2-丙二胺、二甲基氨基丙胺、新戊二胺、六亚甲基二胺、4,9-二氧代十二烷-1,12-二胺、聚乙烯亚胺或聚乙烯胺。

[0082] 为了在聚合之前或之中部分或全部中和烯键式不饱和羧酸，优选使用氨水、三乙醇胺和二乙醇胺。

[0083] 特别优选地，所述烯键式不饱和羧酸不在聚合之前和之中进行中和。聚合可以根据多种变量连续进行或分批进行。通常，如果合适在合适的稀释剂或溶剂中并且如果合适在乳化剂、保护胶体或其他助剂的存在下，引入一部分单体作为初始进料，从而惰化气氛，并且升高温度直至达到期望的聚合温度。然而，所述初始进料也可为合适的单独的稀释剂。如果需要，在给定的时间段内计量加入各自在稀释剂中的自由基引发剂、其他单体和其他助剂，例如调节剂或交联剂。进料时间的长度可以不同。例如，引发剂进料可在与单体进料所选定的时间相比更长的时间内进行。

[0084] 如果聚合物在蒸汽挥发性 (steam-volatile) 溶剂或溶剂混合物中制备，则可通过引入蒸汽而分离溶剂，从而获得水溶液或水分散体。也可以通过干燥操作使聚合物与有机稀释剂分离。

[0085] 聚合物分散体 (PD) 使用至少一种 α , β -烯键式不饱和单体 (M) 制得的，所述单体优选选自 α , β -烯键式不饱和单羧酸和二羧酸与 C_1 - C_{20} 链烷醇的酯、乙烯基芳香族化合物、乙烯基醇与 C_1 - C_{30} 单羧酸的酯、烯键式不饱和腈、乙烯基卤化物、亚乙烯基卤化物、单烯键式不饱和羧酸和磺酸、磷单体、 α , β -烯键式不饱和单羧酸和二羧酸与 C_2 - C_{30} 烷二醇的酯、 α , β -烯键式不饱和单羧酸和二羧酸与含有伯氨基或仲氨基的 C_2 - C_{30} 氨基醇的酰胺、 α , β -烯键式不饱和单羧酸的伯酰胺及它们的 N-烷基和 N,N-二烷基衍生物、N-乙烯基内酰胺、开链的 N-乙烯基酰胺化合物、烯丙醇与 C_1 - C_{30} 单羧酸的酯、 α , β -烯键式不饱和单羧

酸和二羧酸与氨基醇的酯、 α , β -烯键式不饱和单羧酸和二羧酸与含有至少一个伯氨基或仲氨基的二胺的酰胺、N,N-二烯丙基胺、N,N-二烯丙基-N-烷基胺、被乙烯基和烯丙基取代的氮杂环、乙烯基醚、 C_2 - C_8 单烯烃、具有至少两个共轭双键的非芳香族烃、聚醚(甲基)丙烯酸酯、含脲基的单体,及其混合物。

[0086] 合适的 α , β -烯键式不饱和单羧酸和二羧酸与 C_1 - C_{20} 链烷醇的酯有(甲基)丙烯酸甲酯、乙基丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、乙基丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸正丙酯、(甲基)丙烯酸异丙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸仲丁酯、(甲基)丙烯酸叔丁酯、乙基丙烯酸叔丁酯、(甲基)丙烯酸正己酯、(甲基)丙烯酸正庚酯、(甲基)丙烯酸正辛酯、(甲基)丙烯酸 1,1,3,3-四甲基丁酯、(甲基)丙烯酸乙基己酯、(甲基)丙烯酸正壬酯、(甲基)丙烯酸正癸酯、(甲基)丙烯酸正十一烷基酯、(甲基)丙烯酸十三烷基酯、(甲基)丙烯酸十四烷基酯、(甲基)丙烯酸十五烷基酯、(甲基)丙烯酸十六烷基酯、(甲基)丙烯酸十七烷基酯、(甲基)丙烯酸十九烷基酯、(甲基)丙烯酸二十烷基酯、(甲基)丙烯酸二十二烷基酯、(甲基)丙烯酸二十四烷基酯、(甲基)丙烯酸二十六烷基酯、(甲基)丙烯酸三十烷基酯、(甲基)丙烯酸棕榈油酸醇酯、(甲基)丙烯酸油基酯、(甲基)丙烯酸亚油基酯、(甲基)丙烯酸亚麻基酯、(甲基)丙烯酸硬脂基酯、(甲基)丙烯酸月桂基酯、及其混合物。

[0087] 优选的乙烯基芳香族化合物为苯乙烯、2-甲基苯乙烯、4-甲基苯乙烯、2-(正丁基)苯乙烯、4-(正丁基)苯乙烯、4-(正癸基)苯乙烯,以及特别优选苯乙烯。

[0088] 合适的乙烯基醇与 C_1 - C_{30} 单羧酸的酯为,例如甲酸乙烯酯、乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、丁酸乙烯酯、月桂酸乙烯酯、硬脂酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、叔碳酸乙烯酯、及其混合物。

[0089] 合适的烯键式不饱和腈为丙烯腈、甲基丙烯腈,及其混合物。

[0090] 合适的乙烯基卤化物和亚乙烯基卤化物为氯乙烯、1,1-二氯乙烯、氟乙烯、1,1-二氟乙烯,及其混合物。

[0091] 合适的烯键式不饱和羧酸、磺酸、磷酸或它们的衍生物为丙烯酸、甲基丙烯酸、乙基丙烯酸、 α -氯代丙烯酸、巴豆酸、马来酸、马来酸酐、衣康酸、柠康酸、中康酸、戊烯二酸、乌头酸、富马酸、具有 4 至 10 个、优选 4 至 6 个 C 原子的单烯键式不饱和二羧酸的单酯如马来酸单甲酯、乙烯基磺酸、烯丙基磺酸、丙烯酸磺乙酯、甲基丙烯酸磺乙酯、丙烯酸磺丙酯、甲基丙烯酸磺丙酯、2-羟基-3-丙烯酰氧基丙磺酸、2-羟基-3-甲基丙烯酰氧基丙磺酸、苯乙烯磺酸和 2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸。合适的苯乙烯磺酸及其衍生物为苯乙烯-4-磺酸和苯乙烯-3-磺酸及其碱金属或碱土金属盐,例如苯乙烯-3-磺酸钠和苯乙烯-4-磺酸钠。特别优选丙烯酸、甲基丙烯酸及其混合物。

[0092] 磷单体的实例为例如乙烯基磷酸和烯丙基磷酸。同样合适的是膦酸和磷酸与(甲基)丙烯酸羟烷基酯的单酯和二酯,特别是单酯。还合适的是膦酸和磷酸被(甲基)丙烯酸羟烷基酯酯化一次,并且也被一种不同的醇(例如一种链烷醇)酯化一次生成的二酯。为生成所述酯,合适的(甲基)丙烯酸羟烷基酯为下文作为单独的单体给出的那些酯,更特别是(甲基)丙烯酸 2-羟基乙酯、(甲基)丙烯酸 3-羟基丙酯、(甲基)丙烯酸 4-羟基丁酯,等等。相应的二氢磷酸酯单体包括(甲基)丙烯酸二氧磷基烷基酯,例如(甲基)丙烯酸 2-二氧磷基乙酯、(甲基)丙烯酸 2-二氧磷基丙酯、(甲基)丙烯酸 3-二氧磷基丙酯、(甲基)丙烯酸二氧磷基丁酯、以及(甲基)丙烯酸 3-二氧磷基-2-羟基丙酯。同样合适

的是膦酸和磷酸与烷氧基化的(甲基)丙烯酸羟烷基酯的酯,实例为(甲基)丙烯酸酯的环氧乙烷缩合物,例如 $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{P}(\text{OH})_2$ 和 $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{P}(=\text{O})(\text{OH})_2$, 其中 n 为 1 至 50。其他合适的为巴豆酸二氧磷基烷基酯、马来酸二氧磷基烷基酯、富马酸二氧磷基烷基酯、(甲基)丙烯酸二氧磷基烷基酯、巴豆酸二氧磷基二烷基酯和磷酸烯丙酯。其他合适的含有磷基团的单体记载于 WO 99/25780 和 US 4,733,005,其在此以引用方式纳入本说明书。

[0093] 合适的 α, β -烯键式不饱和单羧酸和二羧酸与 C_2 - C_{30} 烷二醇的酯为,例如,丙烯酸 2-羟基乙酯、甲基丙烯酸 2-羟基乙酯、乙基丙烯酸 2-羟基乙酯、丙烯酸 2-羟基丙酯、甲基丙烯酸 2-羟基丙酯、丙烯酸 3-羟基丙酯、甲基丙烯酸 3-羟基丙酯、丙烯酸 3-羟基丁酯、甲基丙烯酸 3-羟基丁酯、丙烯酸 4-羟基丁酯、甲基丙烯酸 4-羟基丁酯、丙烯酸 6-羟基己酯、甲基丙烯酸 6-羟基己酯、丙烯酸 3-羟基-2-乙基己酯、甲基丙烯酸 3-羟基-2-乙基己酯,等等。

[0094] 合适的 α, β -烯键式不饱和单羧酸的伯酰胺及其 N -烷基和 N, N -二烷基衍生物为丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、 N -甲基(甲基)丙烯酰胺、 N -乙基(甲基)丙烯酰胺、 N -丙基(甲基)丙烯酰胺、 N -正丁基(甲基)丙烯酰胺、 N -叔丁基(甲基)丙烯酰胺、 N -正辛基(甲基)丙烯酰胺、 N -(1,1,3,3-四甲基丁基)(甲基)丙烯酰胺、 N -乙基己基(甲基)丙烯酰胺、 N -正壬基(甲基)丙烯酰胺、 N -(正癸基)(甲基)丙烯酰胺、 N -(正十一烷基)(甲基)丙烯酰胺、 N -十三烷基(甲基)丙烯酰胺、 N -十四烷基(甲基)丙烯酰胺、 N -十五烷基(甲基)丙烯酰胺、 N -十六烷基(甲基)丙烯酰胺、 N -十七烷基(甲基)丙烯酰胺、 N -十九烷基(甲基)丙烯酰胺、 N -二十烷基(甲基)丙烯酰胺、 N -二十二烷基(甲基)丙烯酰胺、 N -二十四烷基(甲基)丙烯酰胺、 N -二十六烷基(甲基)丙烯酰胺、 N -三十烷基(甲基)丙烯酰胺、 N -棕榈油基(甲基)丙烯酰胺、 N -油基(甲基)丙烯酰胺、 N -亚油基(甲基)丙烯酰胺、 N -亚麻基(甲基)丙烯酰胺、 N -硬脂基(甲基)丙烯酰胺、 N -月桂基(甲基)丙烯酰胺、 N, N -二甲基(甲基)丙烯酰胺、 N, N -二乙基(甲基)丙烯酰胺、吗啉基(甲基)丙烯酰胺。

[0095] 合适的 N -乙烯基内酰胺及其衍生物为,例如, N -乙烯基吡咯烷酮、 N -乙烯基吡啶酮、 N -乙烯基己内酰胺、 N -乙烯基-5-甲基-2-吡咯烷酮、 N -乙烯基-5-乙基-2-吡咯烷酮、 N -乙烯基-6-甲基-2-哌啶酮、 N -乙烯基-6-乙基-2-哌啶酮、 N -乙烯基-7-甲基-2-己内酰胺、 N -乙烯基-7-乙基-2-己内酰胺,等等。

[0096] 合适的开链 N -乙烯基酰胺化合物为,例如, N -乙烯基甲酰胺、 N -乙烯基- N -甲基甲酰胺、 N -乙烯基乙酰胺、 N -乙烯基- N -甲基乙酰胺、 N -乙烯基- N -乙基乙酰胺、 N -乙烯基丙酰胺、 N -乙烯基- N -甲基丙酰胺和 N -乙烯基丁酰胺。

[0097] 合适的 α, β -烯键式不饱和单羧酸和二羧酸与氨基醇的酯为(甲基)丙烯酸 N, N -二甲基氨基甲酯、(甲基)丙烯酸 N, N -二甲基氨基乙酯、丙烯酸 N, N -二乙基氨基乙酯、(甲基)丙烯酸 N, N -二甲基氨基丙酯、(甲基)丙烯酸 N, N -二乙基氨基丙酯、以及(甲基)丙烯酸 N, N -二甲基氨基环己酯。

[0098] 合适的 α, β -烯键式不饱和单羧酸和二羧酸与含有至少一个伯氨基或仲胺基的二胺的酰胺为 N -[2-(二甲基氨基)乙基]丙烯酰胺、 N -[2-(二甲基氨基)乙基]甲基丙烯酰胺、 N -[3-(二甲基氨基)丙基]丙烯酰胺、 N -[3-(二甲基氨基)丙基]甲基丙烯酰胺、

N-[4-(二甲基氨基)丁基]丙烯酰胺、N-[4-(二甲基氨基)丁基]甲基丙烯酰胺、N-[2-(二乙基氨基)乙基]丙烯酰胺、N-[4-(二甲基氨基)环己基]丙烯酰胺、N-[4-(二甲基氨基)环己基]甲基丙烯酰胺,等等。

[0099] 此外,合适的单体 M) 为 N,N-二烯丙胺和 N,N-二烯丙基-N-烷基胺和它们的酸加成盐以及季铵化产物。这里,烷基优选地为 C₁-C₂₄ 烷基。优选 N,N-二烯丙基-N-甲基胺和 N,N-二烯丙基-N,N-二甲基铵化合物,例如氯化物和溴化物。

[0100] 其他合适的单体 M) 为被乙烯基和烯丙基取代的氮杂环,例如 N-乙烯基咪唑、N-乙烯基-2-甲基咪唑,以及被乙烯基和烯丙基取代的杂环芳香族化合物,例如 2-和 4-乙烯基吡啶、2-和 4-烯丙基吡啶、以及其盐。

[0101] 合适的 C₂-C₈ 单烯烃和具有至少两个共轭双键的非芳香族烃为,例如,乙烯、丙烯、异丁烯、异戊二烯、丁二烯,等等。

[0102] 合适的含有脲基团的单体的实例为 N-乙烯基脲或者 N-烯丙基脲或咪唑啉-2-酮的衍生物。它们包括 N-乙烯基-和 N-烯丙基咪唑啉-2-酮、N-乙烯基氧代乙基咪唑啉-2-酮、N-(2-(甲基)丙烯酰氨基乙基)咪唑啉-2-酮、N-(2-(甲基)丙烯酰氧基乙基)咪唑啉-2-酮(即 2-脲基(甲基)丙烯酸酯)、N-[2-((甲基)丙烯酰氧基乙酰氨基)乙基]咪唑啉-2-酮,等等。

[0103] 优选的含有脲基团的单体为 N-(2-丙烯酰氧基乙基)咪唑啉-2-酮和 N-(2-甲基丙烯酰氧基乙基)咪唑啉-2-酮。特别优选的是 N-(2-甲基丙烯酰氧基乙基)咪唑啉-2-酮(2-脲基甲基丙烯酸酯,UMA)。

[0104] 其他合适的单体 M) 为醇酸树脂、环氧树脂、聚酯树脂、聚氨酯或聚氯乙烯。

[0105] 上述单体 M) 可以单独使用、与同一类单体混合使用、或与不同类单体混合使用。

[0106] 为制备成膜聚合物水分散体(PD),特别合适的单体结合物为,例如,丙烯酸正丁酯与乙酸乙烯酯;丙烯酸正丁酯与苯乙烯;丙烯酸正丁酯与丙烯酸乙基己酯;丁二烯与苯乙烯;丁二烯与丙烯腈和/或甲基丙烯腈;丁二烯和异戊二烯与丙烯腈和/或甲基丙烯腈;丁二烯与丙烯酸酯;丁二烯与甲基丙烯酸酯。所有上述单体结合物还可含有少量的其他单体,优选丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯酰胺和/或甲基丙烯酰胺。

[0107] 本发明的成膜聚合物分散体(PD)的一种优选的制备方法记载于 EP 939 774,其内容在此以引用方式纳入本说明书。

[0108] 本发明的混合物优选用于含水油漆。这些油漆具有例如未着色体系的形式(透明清漆)或着色体系的形式。颜料的分数可以用颜料体积浓度(PVC)描述。PVC 描述颜料的体积(V_p)和填料的体积(V_f)与由干燥涂膜的粘合剂体积(V_b)、颜料体积和填料体积组成的总体积的比值,以百分数表示:PVC = (V_p+V_f) × 100/(V_p+V_f+V_b)。涂料可以基于 PVC 分级如下,例如:

[0109]

高填充内用漆，耐洗涤，白色/无光泽	约 85
内用漆，抗湿磨，白色/无光泽	约 80
半光泽漆，丝光-无光泽	约 35
半光泽漆，丝光-光泽	约 25
高光泽漆	约 15-25
外用圬工漆，白色	约 45-55
透明清漆	0

[0110] 本发明还提供一种含水组合物形式的涂料，其包含：

[0111] - 至少一种本发明的中空有机粒子水分散体与至少一种本发明的成膜聚合物水分散体 (PD) 的掺合物，

[0112] - 如果需要，至少一种无机填料和 / 或无机颜料，

[0113] - 常规助剂，以及

[0114] - 加至 100 重量%的水。

[0115] 优选的一种涂料包含：

[0116] - 基于固体含量计 3% 至 60 重量%的上文所定义的至少一种本发明的中空有机粒子水分散体与至少一种本发明的成膜聚合物水分散体 (PD) 的掺合物，

[0117] - 10% 至 70 重量%的无机填料和 / 或无机颜料，

[0118] - 0.1% 至 20 重量%的常规助剂，以及

[0119] - 加至 100 重量%的水。

[0120] 作为上述涂料的一部分的 (PD) 的分数基于固体计，即基于不含水的乳液聚合物计。

[0121] 本发明的含水组合物形式的涂料优选地用作油漆。一个实施方案是透明清漆形式的油漆。另一个实施方案是乳胶漆形式的油漆。

[0122] 下文说明一种典型乳胶漆的组成。所述乳胶漆通常含有 30% 至 75 重量%、优选 40% 至 65 重量%的非挥发性组分。它们意指制剂中除水以外的所有成分，但至少是粘合剂、填料、颜料、低挥发性溶剂（沸点在 220°C 以上，如增塑剂）和聚合助剂的总量。该数字大约以下述程度说明：

[0123] a) 3% 至 90%、更特别地 10% 至 60 重量%的上文所定义的至少一种本发明的中空有机粒子水分散体与至少一种本发明的成膜聚合物水分散体 (PD) 的掺合物，

[0124] b) 0% 至 85%、优选 5% 至 60%、更特别地 10% 至 50 重量%的至少一种无机颜料，

[0125] c) 0% 至 85%、更特别地 5% 至 60 重量%的无机填料，以及

[0126] d) 0.1% 至 40%、更特别地 0.5% 至 20 重量%的常规助剂。

[0127] 本发明的聚合物分散体更优选地适合用于生产内用漆和外用漆。这些油漆的特征通常在于颜料体积浓度 PVC，对于圬工油漆来说在 30 至 65 范围内，对于内用漆来说在 65 至 80 范围内。

[0128] 此处的颜料体积浓度 PVC 意指颜料加填料的总体积除以颜料、填料和粘合剂聚合物的总体积的比率乘以 100；参见 Ullmann's **Enzyklopädie** der technischen Chemie, 第

4 版,第 15 卷,第 667 页。

[0129] 就本发明而言,术语“颜料”以包括式的方式使用以标识所有的颜料和填料,实例为彩色颜料、白色颜料以及无机填料。它们包括无机白色颜料,例如二氧化钛(优选为金红石形式)、硫酸钡、氧化锌、硫化锌、碱性碳酸铅、三氧化铋、锌钡白(硫化锌+硫酸钡),或者有色颜料,实例为氧化铁、碳黑、石墨、锌黄、锌绿、群青、锰黑、铋黑、锰紫、巴黎蓝(Paris blue)或巴黎绿(Schweinfurt green)。除了无机颜料外,本发明的乳胶漆也可以包括有机彩色颜料,实例为乌贼墨颜料、藤黄、卡塞尔棕(Cassel brown)、甲苯胺红(toluidine red)、对位红(para red)、汉撒黄(Hansa yellow)、靛青、偶氮染料、蒽醌染料和靛类染料,以及二噁嗪、喹吖啶酮、酞菁染料、异吲哚酮、以及金属复合颜料。同样适合的是包含空气以增加光散射的合成白色颜料,例如 **Rhopaque[®]** 分散体。

[0130] 合适的填料为,例如,铝硅酸盐,例如长石、硅酸盐,例如高岭土、滑石、云母、菱镁矿、碱土金属碳酸盐,例如碳酸钙,以例如方解石或白垩的形式、碳酸镁、白云石、碱土金属硫酸盐,例如硫酸钙、二氧化硅,等等。细碎的填料当然是油漆中优选的。所述填料可以作为单独组分使用。然而,在实践中,已证实填料混合物特别适合,实例为碳酸钙/高岭土和碳酸钙/滑石。光泽油漆通常仅包括少量的非常细碎的填料,或不包括填料。

[0131] 细碎填料也可以用来增加遮盖力和/或节省白色颜料的使用。为了调整色调的遮盖力和颜色的深度,优选使用彩色颜料和填料的掺合物。

[0132] 所述常规助剂,除了聚合中使用的乳化剂以外,还包括润湿剂或分散剂,例如钠、钾或铵的多磷酸盐、丙烯酸共聚物或马来酸酐共聚物的碱金属盐和铵盐、多膦酸盐,例如 1-羟基乙烷-1,1-二膦酸钠,以及萘磺酸盐,更特别地为它们的钠盐。

[0133] 其他合适的助剂为流控剂、消泡剂、抗微生物剂和增稠剂。合适的增稠剂为,例如,联合增稠剂,例如聚氨酯增稠剂。增稠剂的用量优选为小于 1 重量%,更优选小于 0.6 重量%的增稠剂,基于油漆中的固体含量计。

[0134] 本发明的油漆用一种已知方法,通过将各组分在常用于此目的的混合装置中混合而制得。已经发现适合的是由颜料、水,以及如果合适,助剂,制备含水浆料或分散体,仅在其后将聚合物粘合剂,即通常是聚合物的水分散体,与颜料浆料或颜料分散体混合。

[0135] 本发明的油漆通常含有 30%至 75 重量%,优选 40%至 65 重量%的非挥发性组分。它们意指制剂中除水以外的所有成分,但至少是粘合剂、颜料和助剂的总量,基于油漆中的固体含量计。挥发性组分主要是水。

[0136] 本发明的油漆可以通过常用方法应用在基底上,例如通过展涂(spread)、喷洒、浸渍、滚轧、刮涂,等等。

[0137] 其优选作为建筑涂料使用,即,用于涂布建筑物或建筑物的部分。所述基底可以为矿物基底例如底灰(render)、石膏或石膏板、圬工或混凝土、木材、木质材料、金属或纸(例如墙纸)或塑料(例如 PVC)。

[0138] 所述油漆优选用于建筑物的内部或用于外立面。

[0139] 本发明油漆的特点是容易处理以及良好的加工性能,例如良好的耐湿磨性和高的遮盖力。它们的污染物含量低。它们具有良好的性能,例如高防水性、良好的湿附着性(wet adhesion),特别是醇酸油漆、高的抗粘连性、良好的再涂布性、以及应用时良好的流动性。所用的设备容易用水清洗。

[0140] 参考下列非限制性的实施例更详细地说明本发明。

[0141] 实验方法

[0142] 确定玻璃化转变温度

[0143] 玻璃化转变温度使用 Fox 方程通过理论计算确定 (John Wiley & Sons Ltd., Baffins Lane, Chichester, England, 1997)。

[0144] $1/T_g = W_a/T_{ga} + W_b/T_{gb}$, 其中

[0145] T_{ga} 和 T_{gb} = 聚合物“a”和“b”的玻璃化转变温度

[0146] W_a 和 W_b = 聚合物“a”和“b”的重量分数

[0147] 测定粒度

[0148] 粒度使用 Coulter M4+ (粒子分析仪) 或使用光子关联光谱法 (也称为准弹性光散射法 (quasielastic light scattering) 或动态光散射法 (dynamic light scattering)) (ISO13321 标准) 用购自 Malvern 的 HPPS (高性能粒度仪) 测定, 或通过水力分离法 (hydrodynamic fractionation) 使用购自 Polymer Labs 的 PSDA (粒度分布分析仪 (Particle Size Distribution Analyzer)) 测定, 或通过 AUC (分析超高速离心机) 测定。

[0149] 耐湿磨性

[0150] 为测定耐湿磨性, 使用薄膜取样设备, 以给定的厚度将进行测试的油漆取样到一个薄板上。在室温下干燥 7 天并在 50°C 干燥 2 天后, 使涂布的薄板在湿磨测试器中经受 200 个湿磨循环, 然后计算薄膜的损耗, 以微米计。此测试根据 DIN EN ISO11998 的方法进行。

[0151] 涂布率 (spreading rate)

[0152] 将具有含黑色和白色部分的标准表面的薄板称重。用薄膜取样设备将油漆施用在已称重的薄板上, 湿润薄膜厚度为 150、200 和 240 μm 。将新鲜涂布的薄板再次称重, 然后在 23°C 和 50% 湿度干燥 24 小时。之后使用带有所谓的光阱的 Byk Gardner 分光光度计测定所有取样物的对比率。在三个黑色部分 (Y_s 值) 和三个白色部分 (Y_w 值) 上的五个测试点上进行测试。用平均值 Y_w 和 Y_s 带入比值 $Y_s/Y_w \times 100[\%]$ 而测定对比率。随后考虑到油漆的具体密度和在各个情况下施用的油漆用量, 在 98% 的对比率时测定的涂布率, 以 m^2/L 计。

[0153] 测定白度 (whiteness) 的程序

[0154] 称出 6g 的下文所述的彩色浆料和 1g 的大约 30% 的中空粒子分散体置于容器中, 然后使混合物均匀化而不搅拌入空气。使用 200 μm 刮刀以 0.9cm/ 秒的速率将这一混合物的薄膜取样至黑色塑料薄膜上 (无光表面处理, Article No. 13. 41EG870934001, Bernd Schwegmann GmbH & Co. KG, D)。在 23°C 和相对湿度为 40-50% 的条件下将试样干燥 24 小时。随后在三个不同的位置使用 Minolta CM-508i 分光光度计测试白度。在测试点做记号, 以便随后通过差动测量法使用测微螺旋来测量油漆薄膜相对于未涂布的塑料薄膜的相应厚度。在由三组单独测量计算出平均薄膜厚度和平均白度之后, 将所得白度通过线性外推法最后标准化为 50 μm 的干膜厚度。为此所需的校准通过测量标准中空粒子分散体在约 30-60 μm 的干膜厚度范围内的白度而进行。

[0155] 制备彩色浆料

[0156] A) 在一个容器中装入 240g 水, 随后将下列成分以所述顺序加入, 溶解器以约 1000rpm 运行, 将混合物搅拌总共大约 15 分钟直到均匀:

[0157] 2.5g 的 **Natrosol®** 250HR (羟乙基纤维素增稠剂, 购自 Hercules GmbH)、1g 的

10%浓度的氢氧化钠溶液、6g的 **Pigmentverteiler®** MD20(马来酸和二异丁烯的颜料分散共聚物,购自 BASF AG)、10g的 **Collacral®** LR8990(聚氨酯联合增稠剂,购自 BASF AG)、3g的 **Agitan®** E255(硅氧烷消泡剂,购自 Münzing Chemie GmbH)、2g的 **Proxel®** BD20(抗微生物剂,购自 Avecia Inc.)、370g的 **Acronal®** A684(粘合剂,50%分散体,购自 BASF AG)、20g的 **Texanol®** (成膜助剂,购自 Eastman Chemical Company)、2g的 **Agitan®** E255(硅氧烷消泡剂,购自 Münzing Chemie GmbH)、以及10g的5%浓度的 **Collacral** LR8989(聚氨酯联合增稠剂,购自 BASF AG)。

[0158] B) 在一个容器中装入250g水,随后将下列组分以所述顺序加入,同时以大约1000rpm运转一个溶解器,将混合物搅拌总共大约15分钟直到均匀:

[0159] 2.5g的 **Natrosol®** 250HR(羟乙基纤维素增稠剂,购自 Hercules GmbH)、1g的10%浓度的氢氧化钠溶液、6g的 **Pigmentverteiler®** MD20(马来酸和二异丁烯的颜料分散共聚物,购自 BASF AG)、10g的 **Collacral®** LR8990(聚氨酯联合增稠剂,购自 BASF AG)、3g的 **Agitan®** E255(硅氧烷消泡剂,购自 Münzing Chemie GmbH)、2g的 **Proxel®** BD20(抗微生物剂,购自 Avecia Inc.)、203g的 **Kronos2300**、370g的 **Acronal®** A684(粘合剂,50%分散体,购自 BASF AG)、20g的 **Texanol®** (成膜助剂,购自 Eastman Chemical Company)、2g的 **Agitan®** E255(硅氧烷消泡剂,购自 Münzing Chemie GmbH)、以及10g的5%浓度的 **Collacral** LR8989(聚氨酯联合增稠剂,购自 BASF AG),以及116g的中空粒子分散体。

实施例

[0160] 制备中空有机粒子的分散体

[0161] 本发明制备中空有机粒子水分散体的方法通过顺次排序多个单独的步骤而公开。首先制备分散体A,然后令分散体A反应,从中制得分散体B,然后令分散体B反应,得到分散体C。

[0162] 分散体A(种子)

[0163] 由230g的水、2.17g的芳基磺酸盐(15%浓度)、338g的丙烯酸正丁酯、303.6g的甲基丙烯酸甲酯和8.45g的甲基丙烯酸,制得一种预制乳状液。由2356g的水、32.0g的芳基磺酸盐(15%浓度)和41.2g的预制乳状液组成的初始进料在氮气气氛下在装有锚式搅拌器、回流冷凝器和两个进料导管的聚合容器中加热到80℃,在加入14g的22.4%浓度的过硫酸铵溶液之后,开始聚合15分钟。之后将剩余的预制乳状液在80℃经60分钟的过程计量加入。之后继续聚合15分钟,随后经20分钟的过程将反应混合物冷却到55℃。为消耗剩余的单体,将6.5g的10%浓度的叔丁基过氧化氢溶液和8.1g的5%浓度 **Rongalit C** 溶液加入到反应混合物中,在冷却到30℃后,加入8.1g的25%浓度氨水溶液调节分散体的pH。

[0164] 固体含量:19.7%

[0165] pH :2.6

[0166] 粒度 (AUC, D50) :47nm

[0167] 分散体 B1 (膨胀芯)

[0168] 由 1455g 的水和 63.2g 的分散体 A 组成的初始进料在氮气气氛下在装有锚式搅拌器、回流冷凝器和两个进料导管的聚合容器中加热到 79℃ 的温度,在加入 10g 的 2.5% 浓度的过硫酸钠溶液之后,开始聚合 5 分钟。之后将预制乳状液 1 (由 262g 水、3.33g 芳基磺酸盐 (15% 浓度)、20.75g 的 Lutensit A-EP (酸型,20% 浓度)、186.6g 的甲基丙烯酸甲酯和 124.4g 的甲基丙烯酸组成) 经过 113 分钟的过程在 79℃ 计量加入。之后将预制乳状液 2 (由 254g 的水、2.67g 的芳基磺酸盐 (15% 浓度)、187g 的甲基丙烯酸甲酯和 2.05g 的甲基丙烯酸组成) 与 22g 的 2.5% 浓度过硫酸钠溶液一起在 79℃ 经过 67 分钟的过程计量加入。最后继续聚合 30 分钟。

[0169] 固体含量 :19.9%

[0170] pH :2.5

[0171] 粒度 (Autosizer) :195nm

[0172] 分散体 B2 (膨胀芯)

[0173] 由 1455g 的水和 42.0g 的分散体 A 组成的初始进料在氮气气氛下在装有锚式搅拌器、回流冷凝器和两个进料导管的聚合容器中加热到 79℃ 的温度,在加入 10g 的 2.5% 浓度的过硫酸钠溶液之后,开始聚合 5 分钟。之后将预制乳状液 1 (由 262g 水、3.33g 芳基磺酸盐 (15% 浓度)、20.75g 的 Lutensit A-EP (酸型,20% 浓度)、211.8g 的甲基丙烯酸甲酯和 104.3g 的甲基丙烯酸组成) 经过 113 分钟的过程在 79℃ 计量加入。之后将预制乳状液 2 (由 254g 的水、2.67g 的芳基磺酸盐 (15% 浓度)、186g 的甲基丙烯酸甲酯和 2.05g 的甲基丙烯酸组成) 与 22g 的 2.5% 浓度过硫酸钠溶液一起在 79℃ 经过 67 分钟的过程计量加入。最后继续聚合 30 分钟。

[0174] 固体含量 :19.7%

[0175] pH :2.9

[0176] 粒度 (Autosizer) :211nm

[0177] 分散体 B3 (膨胀芯)

[0178] 由 1009g 的水和 28.7g 的 Acronal A508 组成的初始进料在氮气气氛下在装有锚式搅拌器、回流冷凝器和两个进料导管的聚合容器中加热到 82℃ 的温度,在加入 20.2g 的 2.5% 浓度的过硫酸钠溶液之后,开始聚合 5 分钟。之后将预制乳状液 1 (由 163g 水、2.24g 芳基磺酸盐 (15% 浓度)、13.95g 的 Lutensit A-EPA (部分中和,20% 浓度)、124.9g 的甲基丙烯酸甲酯、83.6g 的甲基丙烯酸和 0.50g 的甲基丙烯酸烯丙酯组成) 经过 70 分钟的过程在 82℃ 计量加入。在进料结束后,加入 3.0g 的 2.5% 浓度的过硫酸钠溶液并将混合物搅拌 5 分钟。之后将预制乳状液 2 (由 171g 的水、1.79g 的芳基磺酸盐 (15% 浓度)、112g 的甲基丙烯酸甲酯、13.8g 的丙烯酸正丁酯和 1.38g 的甲基丙烯酸组成) 与 12g 的 2.5% 浓度过硫酸钠溶液一起在 82℃ 经过 70 分钟的过程计量加入。最后继续聚合 30 分钟。

[0179] 固体含量 :19.8%

[0180] pH :4.4

[0181] 粒度 (Autosizer) :207nm

[0182] 分散体 B4(膨胀芯)

[0183] 由 1542g 的水和 44.2g 的分散体 A 组成的初始进料在氮气气氛下在装有锚式搅拌器、回流冷凝器和两个进料导管的聚合容器中加热到 82℃ 的温度,在加入 10.6g 的 2.5% 浓度的过硫酸钠溶液之后,开始聚合 5 分钟。之后将预制乳状液 1(由 277g 水、3.53g 芳基磺酸盐(15%浓度)、22.00g 的 Lutensit A-EP(酸型,20%浓度)、222.6g 的甲基丙烯酸甲酯和 109.7g 的甲基丙烯酸组成)经过 113 分钟的过程计量加入,在这个过程中聚合温度从 82℃ 持续降低到 80℃。之后将预制乳状液 2(由 269g 的水、2.83g 的芳基磺酸盐(15%浓度)、196g 的甲基丙烯酸甲酯和 2.17g 的甲基丙烯酸组成)与 23g 的 2.5% 浓度过硫酸钠溶液一起在 80℃ 经过 67 分钟的过程计量加入。最后继续聚合 30 分钟。

[0184] 固体含量:19.7%

[0185] pH:2.7

[0186] 粒度(Autosizer):215nm

[0187] 分散体 B5(膨胀芯)

[0188] 由 1009g 的水和 28.7g 的 Acronal A508 组成的初始进料在氮气气氛下在装有锚式搅拌器、回流冷凝器和两个进料导管的聚合容器中加热到 82℃ 的温度,在加入 20.2g 的 2.5% 浓度的过硫酸钠溶液之后,开始聚合 5 分钟。之后将预制乳状液 1(由 163g 水、2.24g 芳基磺酸盐(15%浓度)、13.95g 的 Lutensit A-EPA(部分中和,20%浓度)、125.0g 的甲基丙烯酸甲酯、83.6g 的甲基丙烯酸和 0.34g 的甲基丙烯酸烯丙酯组成)经过 70 分钟的过程在 82℃ 计量加入。在进料结束后,加入 3.0g 的 2.5% 浓度的过硫酸钠溶液并将混合物搅拌 5 分钟。之后将预制乳状液 2(由 171g 的水、1.79g 的芳基磺酸盐(15%浓度)、112g 的甲基丙烯酸甲酯、13.8g 的丙烯酸正丁酯和 1.38g 的甲基丙烯酸组成)与 12g 的 2.5% 浓度过硫酸钠溶液一起在 82℃ 经过 70 分钟的过程计量加入。最后继续聚合 30 分钟。

[0189] 固体含量:19.8%

[0190] pH:4.4

[0191] 粒度(Autosizer):220nm

[0192] 分散体 B6(膨胀芯)

[0193] 由 1613g 的水和 45.2g 的 Acronal A508 组成的初始进料在氮气气氛下在装有锚式搅拌器、回流冷凝器和两个进料导管的聚合容器中加热到 82℃ 的温度,在加入 10.6g 的 2.5% 浓度的过硫酸钠溶液之后,开始聚合 5 分钟。之后将预制乳状液 1(由 127g 水、1.77g 芳基磺酸盐(15%浓度)、11.13g 的 Lutensit A-EPA(部分中和,20%浓度)、99.1g 的甲基丙烯酸甲酯和 65.7g 的甲基丙烯酸组成)经过 70 分钟的过程在 82℃ 计量加入。与此同时,将预制乳状液 2(由 127g 的水、1.77g 的芳基磺酸盐(15%浓度)、11.13g 的 Lutensit A-EPA(部分中和,20%浓度)、110.1g 的甲基丙烯酸甲酯、54.2g 的甲基丙烯酸和 0.53g 的甲基丙烯酸烯丙酯组成)经 70 分钟的过程计量加入预制乳状液 1 中(自动进料模式)。在进料结束后,加入 4.7g 的 2.5% 浓度的过硫酸钠溶液并将混合物搅拌 5 分钟。之后将预制乳状液 3(由 269g 的水、2.83g 的芳基磺酸盐(15%浓度)、176g 的甲基丙烯酸甲酯、21.7g 的丙烯酸正丁酯和 2.17g 的甲基丙烯酸组成)与 19g 的 2.5% 浓度过硫酸钠溶液一起在 82℃ 经过 70 分钟的过程计量加入。最后继续聚合 30 分钟。

[0194] 固体含量:19.8%

[0195] pH :4.3

[0196] 粒度 (Autosizer) :210nm

[0197] 分散体 B7(膨胀芯)

[0198] 由 1589g 的水和 45.2g 的 Acronal A508 组成的初始进料在氮气气氛下在装有锚式搅拌器、回流冷凝器和两个进料导管的聚合容器中加热到 82℃ 的温度,在加入 10.6g 的 2.5% 浓度的过硫酸钠溶液之后,开始聚合 5 分钟。之后将预制乳状液 1(由 277g 水、3.53g 芳基磺酸盐 (15% 浓度)、22.00g 的 Lutensit A-EPA(部分中和,20% 浓度)、222.1g 的甲基丙烯酸甲酯、0.53g 的甲基丙烯酸烯丙酯和 109.7g 的甲基丙烯酸组成)经过 70 分钟的过程在 82℃ 计量加入。在进料结束后,加入 4.7g 的 2.5% 浓度的过硫酸钠溶液并将混合物搅拌 5 分钟。之后将预制乳状液 2(由 269g 的水、2.83g 的芳基磺酸盐 (15% 浓度)、196g 的甲基丙烯酸甲酯、和 2.17g 的甲基丙烯酸组成)与 23g 的 2.5% 浓度过硫酸钠溶液一起在 82℃ 经过 70 分钟的过程计量加入。最后继续聚合 30 分钟。

[0199] 固体含量 :19.7%

[0200] pH :4.8

[0201] 粒度 (Autosizer) :209nm

[0202] 分散体 B8(膨胀芯)

[0203] 由 986g 的水和 28.2g 的 Acronal A508 组成的初始进料在氮气气氛下在装有锚式搅拌器、回流冷凝器和两个进料导管的聚合容器中加热到 82℃ 的温度,在加入 20.9g 的 2.5% 浓度的过硫酸钠溶液之后,开始聚合 5 分钟。之后将预制乳状液 1(由 161g 水、2.20g 芳基磺酸盐 (15% 浓度)、13.70g 的 Lutensit A-EPA(部分中和,20% 浓度)、0.07g 的叔十二烷基硫醇、136.3g 的甲基丙烯酸甲酯、0.66g 的甲基丙烯酸烯丙酯和 68.3g 的甲基丙烯酸组成)经过 70 分钟的过程在 82℃ 计量加入。在进料结束后,加入 2.9g 的 2.5% 浓度的过硫酸钠溶液并将混合物搅拌 5 分钟。之后将预制乳状液 2(由 167g 的水、1.76g 的芳基磺酸盐 (15% 浓度)、110g 的甲基丙烯酸甲酯、13.5g 的丙烯酸正丁酯和 1.35g 的甲基丙烯酸组成)与 12g 的 2.5% 浓度过硫酸钠溶液一起在 82℃ 经过 70 分钟的过程计量加入。最后继续聚合 30 分钟。

[0204] 固体含量 :19.7%

[0205] pH :4.3

[0206] 粒度 (Autosizer) :213nm

[0207] 分散体 C1

[0208] 由 513g 的水和 158.3g 分散体 B1 组成的初始进料在氮气气氛下在装有锚式搅拌器、回流冷凝器和两个进料导管的聚合容器中加热到 80℃ 的温度,在加入 14.4g 的 2.5% 浓度的过硫酸钠溶液之后,开始聚合 5 分钟。之后将预制乳状液 1(由 158g 水、6.6g 芳基磺酸盐 (15% 浓度)、11.3g 甲基丙烯酸和 180g 苯乙烯组成)与 18.3g 的 2.5% 浓度过硫酸钠溶液一起经过 80 分钟的过程在 80℃ 开始计量加入;接近进料结束时内部温度升高到 92℃,停止加入过硫酸钠。在乳液进料完成后,加入预制乳状液 2(由 16g 的水、0.6g 的芳基磺酸盐 (15% 浓度)和 15.8g 的 α -甲基苯乙烯组成),然后将此混合物搅拌 5 分钟,之后加入 30g 的 10% 浓度氨水;将反应混合物在 92℃ 再搅拌 15 分钟。之后将 4.0g 的 2.5% 浓度过硫酸钠溶液经 3 分钟过程计量加入。将预制乳状液 3(由 210g 水、7.5g 芳基磺酸盐 (15%

浓度)、22.5g 甲基丙烯酸甲酯和 221g 苯乙烯组成)与 27.4g 的 2.5%浓度过硫酸钠溶液一起经过 100 分钟的过程在 92℃计量加入。最后继续聚合 30 分钟。通过最终的化学除臭减少剩余的单体。为此目的将 13.5g 的 10%浓度叔丁基过氧化氢溶液和 13.5g 的 10%浓度抗坏血酸溶液平行地经过 60 分钟的过程在 92℃计量加入到反应混合物中。

[0209] 固体含量 :29.9%

[0210] pH :7.6

[0211] 其他本发明的中空粒子分散体 :

[0212] 分散体 C2a :

[0213] 由 501g 的水和 152.0g 分散体 B2 组成的初始进料在氮气气氛下在装有锚式搅拌器、回流冷凝器和两个进料导管的聚合容器中加热到 80℃的温度,在加入 14.4g 的 2.5%浓度的过硫酸钠溶液之后,开始聚合 5 分钟。之后将预制乳状液 1(由 158g 水、6.6g 芳基磺酸盐(15%浓度)、9.7g 甲基丙烯酸和 155g 苯乙烯组成)与 16.7g 的 2.5%浓度过硫酸钠溶液一起经过 80 分钟的过程在 80℃开始计量加入;接近进料结束时内部温度升高到 92℃,停止加入过硫酸钠。在乳液进料完成后,加入预制乳状液 2(由 16g 的水、0.6g 的芳基磺酸盐(15%浓度)和 13.5g 的 α -甲基苯乙烯组成),然后将此混合物搅拌 5 分钟,之后加入 26g 的 10%浓度氨水;将反应混合物在 92℃再搅拌 15 分钟。之后将 4.0g 的 2.5%浓度过硫酸钠溶液经 3 分钟过程计量加入。将预制乳状液 3(由 229g 水、7.5g 芳基磺酸盐(15%浓度)、25.2g 甲基丙烯酸甲酯和 247g 苯乙烯组成)与 29.0g 的 2.5%浓度过硫酸钠溶液一起经过 100 分钟的过程在 92℃计量加入。最后继续聚合 30 分钟。通过最终的化学除臭减少剩余的单体。为此目的将 13.5g 的 10%浓度叔丁基过氧化氢溶液和 13.5g 的 10%浓度抗坏血酸溶液平行地经过 60 分钟的过程在 92℃计量加入到反应混合物中。

[0214] 固体含量 :28.5%

[0215] pH :8.7

[0216] 粒度 (Autosizer) :731nm(0.13 多分散性)

[0217] 白度 :74

[0218] 分散体 C2b :

[0219] 由 486g 的水和 174.7g 分散体 B2 组成的初始进料在氮气气氛下在装有锚式搅拌器、回流冷凝器和两个进料导管的聚合容器中加热到 80℃的温度,在加入 14.4g 的 2.5%浓度的过硫酸钠溶液之后,开始聚合 5 分钟。之后将预制乳状液 1(由 179g 水、7.5g 芳基磺酸盐(15%浓度)、11.0g 甲基丙烯酸和 176g 苯乙烯组成)与 18.9g 的 2.5%浓度过硫酸钠溶液一起经过 90 分钟的过程在 80℃开始计量加入;接近进料结束时内部温度升高到 92℃,停止加入过硫酸钠。在乳液进料完成后,加入预制乳状液 2(由 16g 的水、0.6g 的芳基磺酸盐(15%浓度)和 15.3g 的 α -甲基苯乙烯组成),然后将此混合物搅拌 5 分钟,之后加入 29g 的 10%浓度氨水;将反应混合物在 92℃再搅拌 15 分钟。之后将 4.0g 的 2.5%浓度过硫酸钠溶液经 3 分钟过程计量加入。将预制乳状液 3(由 207g 水、6.6g 芳基磺酸盐(15%浓度)、22.7g 甲基丙烯酸甲酯和 225g 苯乙烯组成)与 26.7g 的 2.5%浓度过硫酸钠溶液一起经过 90 分钟的过程在 92℃计量加入。最后继续聚合 30 分钟。通过最终的化学除臭减少剩余的单体。为此目的将 13.5g 的 10%浓度叔丁基过氧化氢溶液和 13.5g 的 10%浓度抗坏血酸溶液平行地经过 60 分钟的过程在 92℃计量加入到反应混合物中。

[0220] 固体含量 :29.3%

[0221] pH :8.7

[0222] 粒度 (Autosizer) :719nm(0.18PD)

[0223] 白度 :70

[0224] 分散体 C3

[0225] 由 486g 的水和 181.2g 分散体 B3 组成的初始进料在氮气气氛下在装有锚式搅拌器、回流冷凝器和两个进料导管的聚合容器中加热到 82℃ 的温度,在加入 14.4g 的 2.5% 浓度的过硫酸钠溶液之后,开始聚合 5 分钟。之后将预制乳状液 1(由 179g 水、7.5g 芳基磺酸盐 (15% 浓度)、11.0g 甲基丙烯酸和 176g 苯乙烯组成)与 18.9g 的 2.5% 浓度过硫酸钠溶液一起经过 90 分钟的过程在 82℃ 开始计量加入;在这两种进料都结束后,内部温度经过 30 分钟的过程升高到 92℃,之后加入预制乳状液 2(由 16g 的水、0.6g 的芳基磺酸盐 (15% 浓度)和 15.3g 的 α -甲基苯乙烯组成),然后将此混合物搅拌 5 分钟,之后加入 29g 的 10% 浓度氨水;将反应混合物在 92℃ 再搅拌 15 分钟。之后将 4.0g 的 2.5% 浓度过硫酸钠溶液经 3 分钟过程计量加入。将预制乳状液 3(由 177g 水、6.6g 芳基磺酸盐 (15% 浓度)、22.7g 甲基丙烯酸甲酯和 223g 苯乙烯组成)与 26.7g 的 2.5% 浓度过硫酸钠溶液一起经过 115 分钟的过程在 92℃ 计量加入。在 55 分钟的进料时间之后,将 32.1g 的 7% 浓度的衣康酸加入到预制乳状液 3 之中。最后继续聚合 30 分钟。通过最终的化学除臭减少剩余的单体。为此目的将 13.5g 的 10% 浓度叔丁基过氧化氢溶液和 13.5g 的 10% 浓度抗坏血酸溶液平行地经过 60 分钟的过程在 92℃ 计量加入到反应混合物中。

[0226] 固体含量 :29.1%

[0227] pH :7.0

[0228] 粒度 (Autosizer) :519nm(0.09PD)

[0229] 白度 :73

[0230] 分散体 C4

[0231] 由 431g 的水和 155.3g 分散体 B4 组成的初始进料在氮气气氛下在装有锚式搅拌器、回流冷凝器和两个进料导管的聚合容器中加热到 80℃ 的温度,在加入 12.8g 的 2.5% 浓度的过硫酸钠溶液之后,开始聚合 5 分钟。之后将预制乳状液 1(由 159g 水、6.7g 芳基磺酸盐 (15% 浓度)、9.8g 甲基丙烯酸和 156g 苯乙烯组成)与 16.8g 的 2.5% 浓度过硫酸钠溶液一起经过 90 分钟的过程在 80℃ 开始计量加入;接近进料结束时内部温度升高到 92℃,停止加入过硫酸钠。在乳液进料完成后,加入预制乳状液 2(由 14g 的水、0.5g 的芳基磺酸盐 (15% 浓度)和 13.6g 的 α -甲基苯乙烯组成),然后将此混合物搅拌 5 分钟,之后加入 26g 的 10% 浓度氨水;将反应混合物在 92℃ 再搅拌 15 分钟。之后将 3.6g 的 2.5% 浓度过硫酸钠溶液经 3 分钟过程计量加入。将预制乳状液 3(由 158g 水、5.9g 芳基磺酸盐 (15% 浓度)、20.2g 甲基丙烯酸甲酯和 198g 苯乙烯组成)与 23.7g 的 2.5% 浓度过硫酸钠溶液一起经过 90 分钟的过程在 92℃ 计量加入。在 45 分钟的进料时间之后,将 28.6g 的 7% 浓度的衣康酸加入到预制乳状液 3 之中。最后继续聚合 30 分钟。通过最终的化学除臭减少剩余的单体。为此目的将 12.0g 的 10% 浓度叔丁基过氧化氢溶液和 12.0g 的 10% 浓度抗坏血酸溶液平行地经过 60 分钟的过程在 92℃ 计量加入到反应混合物中。

[0232] 固体含量 :28.8%

[0233] pH :8.0

[0234] 粒度 (Autosizer) :不可测量

[0235] 白度 :72

[0236] 分散体 C5

[0237] 由 458g 的水和 154.5g 分散体 B5 组成的初始进料在氮气气氛下在装有锚式搅拌器、回流冷凝器和两个进料导管的聚合容器中加热到 82℃ 的温度,在加入 12.8g 的 2.5% 浓度的过硫酸钠溶液之后,开始聚合 5 分钟。之后将预制乳状液 1(由 159g 水、6.7g 芳基磺酸盐 (15% 浓度)、9.8g 甲基丙烯酸和 156g 苯乙烯组成)与 16.8g 的 2.5% 浓度过硫酸钠溶液一起经过 90 分钟的过程在 82℃ 计量加入;在这两种进料都结束后,内部温度经过 30 分钟的过程升高到 92℃,之后加入预制乳状液 2(由 14g 的水、0.5g 的芳基磺酸盐 (15% 浓度)和 13.6g 的 α -甲基苯乙烯组成),然后将此混合物搅拌 5 分钟,之后加入 26g 的 10% 浓度氨水;将反应混合物在 92℃ 再搅拌 15 分钟。之后将 3.6g 的 2.5% 浓度过硫酸钠溶液经 3 分钟过程计量加入。将预制乳状液 3(由 157g 水、5.9g 芳基磺酸盐 (15% 浓度)、20.2g 甲基丙烯酸甲酯和 198g 苯乙烯组成)与 23.7g 的 2.5% 浓度过硫酸钠溶液一起经过 100 分钟的过程在 92℃ 计量加入。最后继续聚合 30 分钟。通过最终的化学除臭减少剩余的单体。为此目的将 12.0g 的 10% 浓度叔丁基过氧化氢溶液和 12.0g 的 10% 浓度抗坏血酸溶液平行地经过 60 分钟的过程在 92℃ 计量加入到反应混合物中。

[0238] 固体含量 :28.9%

[0239] pH :8.3

[0240] 粒度 (Autosizer) :571nm(0.06PD)

[0241] 白度 :78

[0242] 分散体 C6

[0243] 由 458g 的水和 154.5g 分散体 B6 组成的初始进料在氮气气氛下在装有锚式搅拌器、回流冷凝器和两个进料导管的聚合容器中加热到 82℃ 的温度,在加入 12.8g 的 2.5% 浓度的过硫酸钠溶液之后,开始聚合 5 分钟。之后将预制乳状液 1(由 159g 水、6.7g 芳基磺酸盐 (15% 浓度)、9.8g 甲基丙烯酸和 156g 苯乙烯组成)与 16.8g 的 2.5% 浓度过硫酸钠溶液一起经过 90 分钟的过程在 82℃ 计量加入。在这两种进料都结束后,内部温度经过 30 分钟的过程升高到 92℃,之后加入预制乳状液 2(由 14g 的水、0.5g 的芳基磺酸盐 (15% 浓度)和 13.6g 的 α -甲基苯乙烯组成),然后将此混合物搅拌 5 分钟,之后加入 26g 的 10% 浓度氨水;将反应混合物在 92℃ 另外搅拌 15 分钟。之后将 3.6g 的 2.5% 浓度过硫酸钠溶液经 3 分钟过程计量加入。将预制乳状液 3(由 157g 水、5.9g 芳基磺酸盐 (15% 浓度)、20.2g 甲基丙烯酸甲酯和 198g 苯乙烯组成)与 23.7g 的 2.5% 浓度过硫酸钠溶液一起经过 100 分钟的过程在 92℃ 计量加入。最后继续聚合 30 分钟。通过最终的进行化学除臭来减少剩余的单体。为此目的将 12.0g 的 10% 浓度叔丁基过氧化氢溶液和 12.0g 的 10% 浓度抗坏血酸溶液平行地经过 60 分钟的过程在 92℃ 计量加入到反应混合物中。

[0244] 固体含量 :29.4%

[0245] pH :8.8

[0246] 粒度 (Autosizer) :560nm(0.11PD)

[0247] 白度 :77

[0248] 分散体 C7

[0249] 由 458g 的水和 155.3g 分散体 B7 组成的初始进料在氮气气氛下在装有锚式搅拌器、回流冷凝器和两个进料导管的聚合容器中加热到 82℃ 的温度,在加入 12.8g 的 2.5% 浓度的过硫酸钠溶液之后,开始聚合 5 分钟。之后将预制乳状液 1(由 159g 水、6.7g 芳基磺酸盐 (15% 浓度)、9.8g 甲基丙烯酸和 156g 苯乙烯组成)与 16.8g 的 2.5% 浓度过硫酸钠溶液一起经过 90 分钟的过程在 82℃ 计量加入。在这两种进料都结束后,内部温度经过 30 分钟的过程升高到 92℃,之后加入预制乳状液 2(由 14g 的水、0.5g 的芳基磺酸盐 (15% 浓度)和 13.6g 的 α -甲基苯乙烯组成),然后将此混合物搅拌 5 分钟,之后加入 26g 的 10% 浓度氨水;将反应混合物在 92℃ 再搅拌 15 分钟。之后将 3.6g 的 2.5% 浓度过硫酸钠溶液经 3 分钟过程计量加入。将预制乳状液 3(由 157g 水、5.9g 芳基磺酸盐 (15% 浓度)、20.2g 甲基丙烯酸甲酯和 198g 苯乙烯组成)与 23.7g 的 2.5% 浓度过硫酸钠溶液一起经过 100 分钟的过程在 92℃ 计量加入。最后继续聚合 30 分钟。通过最后终的进行化学除臭来减少剩余的单体。为此目的将 12.0g 的 10% 浓度叔丁基过氧化氢溶液和 12.0g 的 10% 浓度抗坏血酸溶液平行地经过 60 分钟的过程在 92℃ 计量加入到反应混合物中。

[0250] 固体含量 :29.4%

[0251] pH :8.8

[0252] 粒度 (Autosizer) :578nm(0.08PD)

[0253] 白度 :77

[0254] 分散体 C8

[0255] 由 458g 的水和 154.5g 分散体 B8 组成的初始进料在氮气气氛下在装有锚式搅拌器、回流冷凝器和两个进料导管的聚合容器中加热到 82℃ 的温度,在加入 12.8g 的 2.5% 浓度的过硫酸钠溶液之后,开始聚合 5 分钟。之后将预制乳状液 1(由 159g 水、6.7g 芳基磺酸盐 (15% 浓度)、9.8g 甲基丙烯酸和 156g 苯乙烯组成)与 16.8g 的 2.5% 浓度过硫酸钠溶液一起经过 90 分钟的过程在 82℃ 计量加入。在这两种进料都结束后,内部温度经过 30 分钟的过程升高到 92℃,之后加入预制乳状液 2(由 14g 的水、0.5g 的芳基磺酸盐 (15% 浓度)和 13.6g 的 α -甲基苯乙烯组成),然后将此混合物搅拌 5 分钟,之后加入 26g 的 10% 浓度氨水;将反应混合物在 92℃ 再搅拌 15 分钟。之后将 3.6g 的 2.5% 浓度过硫酸钠溶液经 3 分钟过程计量加入。将预制乳状液 3(由 157g 水、5.9g 芳基磺酸盐 (15% 浓度)、20.2g 甲基丙烯酸甲酯和 198g 苯乙烯组成)与 23.7g 的 2.5% 浓度过硫酸钠溶液一起经过 100 分钟的过程在 92℃ 计量加入。最后继续聚合 30 分钟。通过最终的化学除臭减少剩余的单体。为此目的将 12.0g 的 10% 浓度叔丁基过氧化氢溶液和 12.0g 的 10% 浓度抗坏血酸溶液平行地经过 60 分钟的过程在 92℃ 计量加入到反应混合物中。

[0256] 固体含量 :29.3%

[0257] pH :8.6

[0258] 粒度 (Autosizer) :544nm(0.13PD)

[0259] 白度 :76

[0260] 制备成膜聚合物水分散体 (PD) :

[0261] 进料 1A 和 2 在管线的一个区域合并到一起。之后将进料 1B 计量加入进料 1A 和 2 的混合物中。将进料 1A、1B 和 2 的混合物使用一个安装在进料线内紧邻搅拌槽之前的管

线内混合元件 (a 或 b) 进行乳化, 然后进入搅拌槽。

[0262] 所使用的管线内混合元件如下:

[0263] a) 型号为 SMX-S, DN3.2 的静态混合器, 由 10 个混合元件组成, 购自 Sulzer Chemtech;

[0264] b) 齿轮分散机, Megatron MT5000, 购自 Kinematica。

[0265] 分散体 1

[0266] 在搅拌槽中装入 13kg 水, 将其加热到 90℃。之后加入 5% 的进料 1 和 9% 的进料 2, 使聚合开始 5 分钟。此后将剩余的进料 1A 和 B, 以及进料 2, 各自使用上述计量加入方法之一经过 3 小时的过程计量加入, 同时保持聚合温度。之后继续聚合 1 小时以完成转化。

[0267] 进料 1:

[0268] A: 24.94kg 水

[0269] 4.33kg 乳化剂 I

[0270] 1.25kg 丙烯酸

[0271] 1.50kg 50% 重量浓度的丙烯酰胺水溶液

[0272] B: 25.00kg 丙烯酸正丁酯

[0273] 23.00kg 乙酸乙烯酯

[0274] 进料 2:

[0275] 一种溶液, 含有

[0276] 0.375kg 过氧二硫酸钠

[0277] 4.98kg 水

[0278] 固体含量: 52.0%

[0279] 分散体 2:

[0280] 在搅拌槽中装入 15kg 水, 将其加热到 85℃。之后加入 6% 的进料 1 和 10% 的进料 2, 使聚合开始 10 分钟。此后将剩余的进料 1A 和 B, 以及进料 2, 各自使用上述计量加入方法之一经过 3.5 小时的过程计量加入, 同时保持聚合温度。之后继续聚合 1 小时以完成转化。

[0281] 进料 1:

[0282] A: 19.01kg 水

[0283] 2.00kg 乳化剂 II

[0284] B: 30.00kg 丙烯酸正丁酯

[0285] 20.00kg 苯乙烯

[0286] 进料 2:

[0287] 一种溶液, 含有

[0288] 0.30kg 过氧二硫酸钠

[0289] 4.70kg 水

[0290] 固体含量: 55.6%

[0291] 分散体 3:

[0292] 在搅拌槽中装入 4.33kg 水, 将其加热到 85℃。之后加入 5% 的进料 1 和 8% 的进料 2, 使聚合开始 5 分钟。此后将剩余的进料 1A 和 B, 以及进料 2, 各自使用上述计量加入方

法之一经过 3.5 小时的过程计量加入,同时保持聚合温度。之后继续聚合 1 小时以完成转化。

[0293] 进料 1:

[0294] A:10.25kg 水

[0295] 1.33kg 乳化剂 II

[0296] 1.50kg 乳化剂 III

[0297] 1.00kg 丙烯酸

[0298] 1.40kg 25%重量浓度的氢氧化钠水溶液

[0299] B:15.00kg 丙烯酸乙基己酯

[0300] 34.00kg 丙烯酸正丁酯

[0301] 进料 2:

[0302] 一种溶液,含有

[0303] 0.35kg 过氧二硫酸钠

[0304] 5.48kg 水

[0305] 固体含量:68.6%

[0306] 分散体 4:

[0307] 在一个额定压力搅拌槽中装入 16.7kg 水和 0.3kg 衣康酸的混合物,然后将此初始进料加热到 85℃。之后加入 4.8%的进料 1 和 9%的进料 2,使聚合开始 10 分钟。此后将剩余的进料 1A 和 B,以及进料 2,各自使用上述计量加入方法之一经过 4.5 小时的过程计量加入,同时保持聚合温度。之后继续聚合 1.5 小时以完成转化。

[0308] 进料 1:

[0309] A:19.21kg 水

[0310] 3.00kg 乳化剂 II

[0311] 0.69kg 丙烯酸

[0312] 0.40kg 25%重量浓度的氢氧化钠水溶液

[0313] B:31.00kg 苯乙烯

[0314] 18.00kg 丁二烯

[0315] 0.44kg 叔十二烷基硫醇

[0316] 进料 2:

[0317] 一种溶液,含有

[0318] 0.35kg 过氧二硫酸钠

[0319] 5.50kg 水

[0320] 固体含量:53.7%

[0321] 所用的乳化剂如下:

[0322] 乳化剂 I:30%重量浓度的乙氧基化异壬基酚的硫酸单酯水溶液,E0 度:25

[0323] 乳化剂 II:15%重量浓度的十二烷基硫酸钠水溶液

[0324] 乳化剂 III:20%重量浓度的乙氧基化异辛基酚水溶液,E0 度:25

[0325] 实施例制剂和测试

[0326] 制备了内用漆的油漆制剂,由以下物质组成:

[0327]

制剂	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4
水	326	326	326	326
Natrosol 250 HR (Hercules-Aqualon)	6	6	6	6
TKPP, 50%形式 (Ronas Chemicals)	2	2	2	2
Pigmentverteiler S (BASF SE)	4	4	4	4
Parmetol A 26 (Schülke & Mayr)	3	3	3	3
Agitan 280 (Münzing)	2	2	2	2
White spirit (180-210°C) (DHC Solvent Chemie)	12	12	12	12
Texanol (Eastman)	13	13	13	13
Tronox CR-828 (Tronox)	115	115	109	104
Omyacarb 2 GU (Omya)	205	205	210	215

[0328]

Plustalc C 700 AW (Mondominerals)	60	60	60	60
Omyacarb 5 GU (Omya)	160	160	160	160
Agitan 280 (Münzing)	2	2	2	2
分散体 3	90			
分散体 3/分散体 C7 (9:1)		90	90	90
水	0	0	1	1
总量	1000	1000	1000	1000
固体含量 (%)	59.4	59.2	59.1	59.1
体积固体含量 (%)	38.2	38.1	38.2	38.2
PVC (%)	81.6%	81.6%	81.7%	81.7%
制剂密度(计算值)	1.553	1.552	1.549	1.547
ICI	2.5	2.5	2.5	2.4
24 小时后的 KU	132	128	127	129
14 天后的 KU, 50°C	126	124	120	125
密度	1.556	1.553	1.549	1.548
对比率 (CR, %)	97.24	97.25	97.14	97.67
	98.19	98.42	98.46	98.42
	98.91	99.22	98.98	99.09
亮度 (%)	90.96	91.37	91.12	91.07
	91.67	91.76	91.83	91.69
	92.02	92.26	92.23	92.22
98%CR 时的遮盖力	7.9	8.1	8.0	8.8
7 天后和在 50°C 干燥又两天后 的抗湿磨性				
ISO 13300	22	25	25	28
取样 240 μm 薄膜, 24 小时后的 光泽				
60°	2.1	2.1	2.1	2.1
85°	3.9	4.1	4.2	4.1

[0329] 所选择的聚合物水分散体是分散体 3。在实施例 2 中,9 重量份的分散体 3 被 9 重量份的分散体 C7 所代替。体积固体没有补偿。在实施例 3 中,9 重量份的分散体 3 被 9 重量份的分散体 C7 所代替。Tronox CR-828 减少了 6 重量份。Omyacarb2GU 增加了 5 重量份。实施例 3 与实施例 1 具有同样的体积固体含量。在实施例 4 中,9 重量份的分散体 3 被 9 重量份的分散体 C7 所代替。Tronox CR-828 减少了 11 重量份。Omyacarb2GU 增加了 10 重量份。实施例 4 与实施例 1 具有同样的体积固体含量。与实施例 1 相比,在实施例 3 中对比率为 98%时的遮盖力可以增加 0.1,并且耐湿磨性可以增加 $3\mu\text{m}$ 。与实施例 1 相比,在实施例 4 中对比率为 98%时的遮盖力可以增加 0.9,并且耐湿磨性可以增加 $6\mu\text{m}$ 。