



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102056982 A

(43) 申请公布日 2011.05.11

(21) 申请号 200980120688.4

代理人 宓霞

(22) 申请日 2009.04.23

(51) Int. Cl.

(30) 优先权数据

C08L 33/14 (2006.01)

102008002257.8 2008.06.06 DE

C08L 75/00 (2006.01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

2010. 12. 06

(86) PCT 申请的申请数据

PCT/EP2009/054862 2009. 04. 23

(87) PCT申请的公布数据

W02009/146977 DE 2009. 12. 10

(71) 申请人 赢创罗姆有限公司

地址 德国达姆施塔特

(72)发明人 T·许茨 J·克内贝尔 M·戈梅兹

C·M·布雷纳 M·贝勒

(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 11038

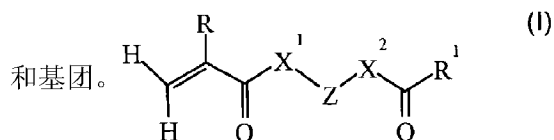
权利要求书 2 页 说明书 22 页

(54) 发明名称

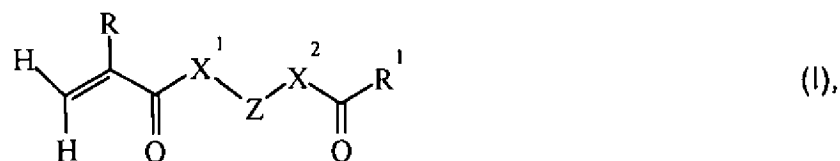
包含至少一种醇酸树脂的水性分散体

(57) 摘要

本发明涉及水性分散体,其包含至少一种醇酸树脂和至少一种含衍生自以下式 (I) 的单体 A 的重复单元的聚合物,其中 R 是氢或甲基, X¹和 X²独立地是氧或式 NR' 的基团,其中 R' 是氢或含 1-6 个碳原子的基团,条件是基团 X¹和 X²中至少一个是式 NR' 的基团,其中 R' 是氢或含 1-6 个碳原子的基团, Z 是连接基, R¹是含 9-25 个碳原子的不饱



1. 水性分散体,其包含至少一种醇酸树脂和至少一种含衍生自以下式 (I) 的单体 A 的重复单元的聚合物,



其中 R 是氢或甲基, X^1 和 X^2 独立地是氧或式 NR' 的基团,其中 R' 是氢或含 1-6 个碳原子的基团,条件是基团 X^1 和 X^2 中至少一个是式 NR' 的基团,其中 R' 是氢或含 1-6 个碳原子的基团, Z 是连接基, R^1 是含 9-25 个碳原子的不饱和基团。

2. 根据权利要求 1 的水性分散体,其特征在于所述醇酸树脂可通过使多元醇与多官能化异氰酸酯反应而获得。

3. 根据权利要求 1 或 2 的水性分散体,其特征在于所述醇酸树脂具有衍生自芳族二元羧酸的单元。

4. 根据上述权利要求中至少一项的水性分散体,其特征在于所述醇酸树脂具有衍生自含三个或更多个羟基的醇的单元。

5. 根据上述权利要求中至少一项的水性分散体,其特征在于所述醇酸树脂具有衍生自含 6-30 个碳原子的脂肪酸的单元。

6. 根据权利要求 5 的水性分散体,其特征在于所述醇酸树脂具有衍生自含 6-30 个碳原子的不饱和脂肪酸的单元。

7. 根据上述权利要求中至少一项的水性分散体,其特征在于所述醇酸树脂具有至少 10g/100g 的碘值。

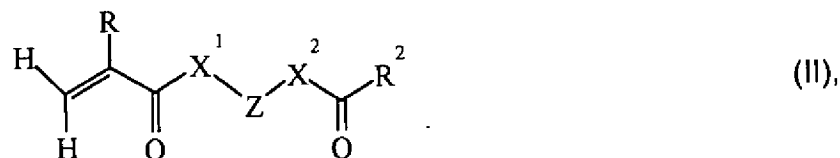
8. 根据上述权利要求中至少一项的水性分散体,其特征在于所述醇酸树脂具有 0.1-100mg KOH/g 醇酸树脂的酸值。

9. 根据上述权利要求中至少一项的水性分散体,其特征在于所述醇酸树脂具有 1-200mg KOH/g 醇酸树脂的羟值。

10. 根据上述权利要求中至少一项的水性分散体,其特征在于所述醇酸树脂是可通过使多元醇 A' 、改性的脂肪酸 B' 、脂肪酸 C' 和多官能化异氰酸酯 D' 反应而获得的氨基甲酸酯醇酸树脂。

11. 根据上述权利要求中至少一项的水性分散体,其特征在于所述含衍生自式 (I) 的单体 A 的重复单元的聚合物含有至少 2 个重复单元。

12. 根据上述权利要求中至少一项的水性分散体,其特征在于所述含衍生自式 (I) 的单体 A 的重复单元的聚合物具有衍生自以下通式 (II) 的单体 B 的重复单元



其中 R 是氢或甲基, X^1 和 X^2 独立地是氧或式 NR' 的基团,其中 R' 是氢或含 1-6 个碳原子的基团,条件是基团 X^1 和 X^2 中至少一个是式 NR' 的基团,其中 R' 是氢或含 1-6 个碳原子的基团, Z 是连接基, R^2 是含 9-25 个碳原子的饱和基团。

13. 根据上述权利要求中至少一项的水性分散体,其特征在于所述聚合物包含衍生自

单体 C 的重复单元, 该单体 C 包含酯基并且不同于单体 A 和 B。

14. 根据上述权利要求中至少一项的水性分散体,其特征在于所述含衍生自式(I)的单体A的重复单元的聚合物可通过包含以下物质的单体混合物的反应获得:

- 0.1 重量% -50 重量%单体 A,
0.1 重量% -50 重量%单体 B,
30 重量% -95 重量%包含酯基的单体 C,
0 重量% -10 重量%含酸基的单体,
0 重量% -50 重量%苯乙烯单体 ;和
0 重量% -50 重量%其它共聚单体。

15. 根据上述权利要求中至少一项的水性分散体,其特征在于所述含衍生自式(I)的单体A的重复单元的聚合物中的至少一部分与所述醇酸树脂共价键接。

16. 根据上述权利要求中至少一项的水性分散体,其特征在于所述含衍生自式(I)的单体A的重复单元的聚合物中的至少一部分不与所述醇酸树脂共价键接。

17. 根据上述权利要求中至少一项的水性分散体,其特征在于所述含衍生自式(I)的单体A的重复单元的聚合物是颗粒半径在1-500nm范围内的加成聚合物。

18. 根据权利要求 17 的水性分散体,其特征 在于所述含至少一个(甲基)丙烯酸酯链段的加成聚合物具有核-壳型结构。

19. 根据权利要求 18 的水性分散体,其特征 在于所述核包含 50 重量% -100 重量%衍 生自 (甲基)丙烯酸酯的单元。

20. 根据上述权利要求中至少一项的水性分散体,其特征在于所述含衍生自式(I)的单体A的重复单元的聚合物具有5-40g/100g聚合物的碘值。

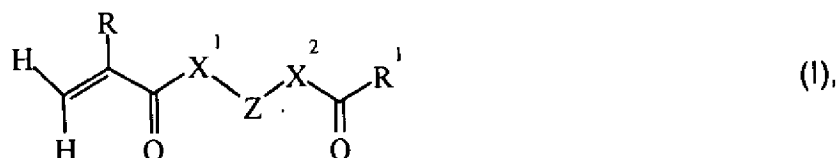
21. 根据上述权利要求中至少一项的水性分散体,其特征在于所述水性分散体具有2-100g/100g 分散体的碘值,基于固体含量。

22. 根据上述权利要求中至少一项的水性分散体,其特征在于所述水性分散体具有0.1-100g/100g 分散体的酸值,基于固体含量。

23. 根据上述权利要求中至少一项的水性分散体,其特征在于醇酸树脂与含衍生自式(I)的单体A的重复单元的聚合物的重量比在 20 : 1-1 : 20 的范围内,基于各组分的干重。

24. 制备根据上述权利要求 1-23 中至少一项的水性分散体的方法,其特征 在于制备含衍生自式 (I) 的单体 A 的重复单元的聚合物的水性分散体并将它与醇酸树脂混合。

25. 制备根据上述权利要求 1-23 中至少一项的水性分散体的方法,其特征在于制备醇酸树脂并使它与以下式 (I) 的单体 A 反应,



其中 R 是氢或甲基, X^1 和 X^2 独立地是氧或式 NR' 的基团, 其中 R' 是氢或含 1-6 个碳原子的基团, 条件是基团 X^1 和 X^2 中至少一个是式 NR' 的基团, 其中 R' 是氢或含 1-6 个碳原子的基团, Z 是连接基, R1 是含 9-25 个碳原子的不饱和基团。

包含至少一种醇酸树脂的水性分散体

技术领域

[0001] 本发明涉及包含至少一种醇酸树脂的水性分散体。本发明另外涉及这些分散体的制备方法。

背景技术

[0002] 涂料,尤其是漆(Lacke),自很长时间以来就以合成方式制备。这些涂料中许多基于所谓的醇酸树脂,该醇酸树脂一般是使用多官能酸、醇和脂肪酸和/或脂肪酸衍生物制备的。这些醇酸树脂中的特别的一类当暴露于氧气中时形成交联的薄膜,在此这种交联通过不饱和基团参与下的氧化而进行。这些醇酸树脂中许多包含有机溶剂或分散介质以便这些树脂可以以薄层涂布到涂覆体上。然而,这些溶剂的使用由于环境保护和职业安全而应放弃。因此已经开发了基于水性分散体的相应树脂,但是它们的储存稳定性受限制。另外,许多醇酸树脂的性能不是最佳的。例如,吸水性通常太高。另外,对于许多应用,耐溶剂性或硬度太低。

[0003] 因此,已经尝试替换上面所述的传统的醇酸树脂基漆。例如,基于乙烯基单体的基于溶液聚合物的漆组合物在DE-A-101 06 561中进行了描述。然而,该组合物包括高比例的有机溶剂。

[0004] 此外,基于(甲基)丙烯酸酯聚合物的水性分散体也是已知的。例如,公开文本DE-A-41 05 134描述了可以用作漆中的粘结剂的水性分散体。然而,那些粘结剂的制备经由数个阶段进行,其中首先制备溶液聚合物,将该溶液聚合物在中和之后用于乳液聚合。

[0005] 另外,DE-A-25 13 516描述了包含基于(甲基)丙烯酸酯的聚合物的水性分散体,其中(甲基)丙烯酸酯的一部分衍生自不饱和醇残基。所述分散体的一个缺点尤其是它们昂贵且复杂的制备,其中基于(甲基)丙烯酸酯的聚合物通过溶液聚合获得。在那种情况下,这些聚合物具有高比例的酸基,基于该溶液聚合物,所述比例为5重量%-20重量%。

[0006] 公开文本DE-A-26 38 544描述了包含基于(甲基)丙烯酸酯的乳液聚合物的氧化干燥性水性分散体,其中所使用的(甲基)丙烯酸酯的一部分衍生自不饱和醇残基。然而,链转移剂已经用来制备乳液聚合物,使得乳液聚合物显示高的溶解度。

[0007] 另外,包含氧化干燥性聚合物的水性分散体描述在F.-B.Chen, G.Bufkin, "Crosslinkable Emulsion Polymers by Autooxidation II", Journal of Applied Polymer Science, 第30卷, 4551-4570(1985)中。所述聚合物含有2重量%-8重量%衍生自具有不饱和的长链醇残基的(甲基)丙烯酸酯的单元。然而,这些聚合物不含有通过含酸基的单体的聚合获得的任何单元。对于许多应用,这些分散体的耐久性以及漆层的硬度是不足够的。

[0008] 此外,公开文本US 5,750,751、EP-A-1 044 993和WO 2006/013061描述了包含基于乙烯基单体的聚合物的涂料,该基于乙烯基单体的聚合物能够在室温下交联。所述聚合物可以既通过溶液聚合又通过乳液聚合获得。用于聚合的单体混合物可以尤其包含其醇残基已经被不饱和和脂肪酸改性的(甲基)丙烯酸酯。包含基于(甲基)丙烯酸酯的聚合物的

上述漆的缺点是它们的高价格。此外,由上述涂料获得的涂层通常具有低硬度。这些文献中没有指示这些聚合物在醇酸树脂中的使用。

[0009] 另外,日本公开文本 JP 59011376 描述了基于(甲基)丙烯酸酯的乳液聚合物。这一公开文本中描述的分散体的缺点是它们的低存储能力。另外,表明,所获得的涂层相对于所有溶剂不具有对于提高的要求而言足够的稳定性。

[0010] 另外,US 6,599,972 公开了基于聚合物的涂料组合物,该聚合物基于其醇残基衍生自不饱和脂肪酸衍生物的(甲基)丙烯酸酯。其中明确描述的涂料组合物的缺点是它们的存储能力以及可由所述组合物获得的涂层的稳定性。

[0011] 另外,现有技术中还公开了除了基于(甲基)丙烯酸酯的聚合物之外还可以包含醇酸树脂的分散体。例如,文献 W0 98/22545 描述了具有衍生自含不饱和醇残基的(甲基)丙烯酸酯的单元的聚合物。这些聚合物可以连同醇酸树脂一起使用。然而,为了由所述聚合物制备漆,使用溶剂。水性分散体在 W0 98/22545 中没有描述。因此,这些组合物具有上述缺点。

[0012] 此外,US 4,010,126 公开了包含醇酸树脂的组合物,该醇酸树脂被(甲基)丙烯酸酯聚合物改性并随后用于乳液聚合。所述组合物经数个步骤制备,使得所述树脂的制备非常昂贵且复杂。

[0013] 另外,公开文本 EP-A-0 267 562 描述了包含改性的醇酸树脂的分散体。尤其是,使用通过(甲基)丙烯酸酯和不饱和脂肪酸的溶液聚合获得的共聚物以制备醇酸树脂。在这种情况下,将这些脂肪酸经由它们的双键结合到所述共聚物中。这些树脂经数个步骤制备,其中尤其使用大量的溶剂。另外,为了获得分散体,需要大量的乙二醇单丁醚。类似的分散体同样在 DE-A-34 32 482 中进行了描述,但是其中所述分散体具有与 EP-A-0 267 562 中描述的那些相同的缺点。

[0014] 此外,EP-A-1 578 864 公开了已经用(甲基)丙烯酸酯聚合物改性的水性醇酸树脂。已经使用大量的不饱和脂肪酸以制备所述(甲基)丙烯酸酯聚合物。然而,这些分散体的复杂制备是缺点。另外,所述分散体导致得到硬度较低的涂层。

发明内容

[0015] 鉴于现有技术,因此,本发明的目的是提供具有突出性能的涂料和涂层。尤其是,所述涂料应该具有非常低的残余单体含量。因此,另外,本发明的目的是提供具有特别长久的存储能力和耐久性的分散体。另外,希望可由涂料获得的涂层的硬度可以在宽范围内变化。根据本发明的一个特定的方面,尤其希望提供导致得到非常硬的耐刮擦涂层的组合物。

[0016] 此外希望可由所述涂料获得的涂层具有高耐溶剂性。在这方面,这种稳定性相对于许多不同溶剂应该高。另一个目的可以认为是,在没有挥发性有机溶剂的情况下提供涂料。可由这种水性分散体获得的涂层应该具有高的气候老化稳定性,尤其是高的 UV 稳定性。另外,可由这种涂料获得的薄膜在短时间后应该具有低粘性。此外,本发明的涂料应该能够容易且廉价地制备。

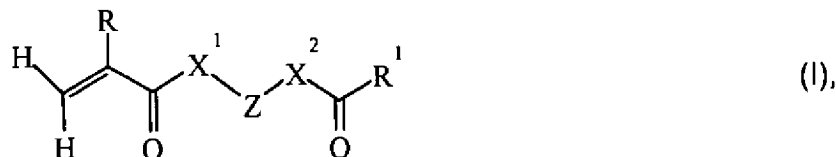
[0017] 这些目的以及其它没有明确说明但是可以容易地从本文介绍时讨论的上下文中推导或推断出的目的通过具有权利要求 1 的所有特征的水性分散体达到。本发明分散体的适宜改进型在从属权利要求中保护。至于制备方法方面,权利要求 24 和 25 提供了作为基

础的目的的解决方案。

[0018] 本发明因此提供水性分散体,其包含

[0019] 至少一种醇酸树脂和至少一种包含衍生自以下式 (I) 的单体 A 的重复单元的聚合物

[0020]



[0021] 其中 R 是氢或甲基, X¹ 和 X² 独立地是氧或式 NR' 的基团, 其中 R' 是氢或含 1-6 个碳原子的基团, 条件是基团 X¹ 和 X² 中至少一个是式 NR' 的基团, 其中 R' 是氢或含 1-6 个碳原子的基团, Z 是连接基, R¹ 是含 9-25 个碳原子的不饱和基团。

[0022] 经由根据本发明的措施,还可以尤其获得以下的优点:

[0023] 本发明的分散体具有非常低的残余单体含量。

[0024] 可由本发明分散体获得的涂层的硬度可以在宽范围内变化。因此,可以尤其获得非常硬的耐刮擦涂层。可由本发明分散体获得的涂层显示令人惊讶地高的耐溶剂性,其尤其在采用甲基异丁基酮(MIBK)、氨溶液或乙醇的试验中得到证明。例如,所获得的涂层尤其在根据 DIN68861-1 家具试验的实验中显示优异的等级。

[0025] 本发明的分散体优选不包含挥发性有机溶剂。另外,本发明的分散体显示高的存储稳定性、高的耐久性和非常好的存储能力。尤其是,几乎不形成聚集体。

[0026] 可由这种水性分散体获得的涂层显示高的气候老化稳定性,尤其是高的 UV 稳定性。另外,可由这种水性分散体获得的薄膜在短时间后具有低粘性。

[0027] 本发明的分散体可以廉价地以大规模制备。本发明的分散体是环境友好的并且可以安全地制备和加工,而没有大的成本和复杂性。在这一方面,本发明的分散体显示非常高的剪切稳定性。

[0028] 本发明的水性分散体包含至少一种醇酸树脂。醇酸树脂自很长时间以来就已知，在此该术语一般是指通过使多元羧酸和多元醇缩合获得的树脂，其中这些化合物一般被长链醇（脂肪醇）、脂肪酸或含脂肪酸的化合物，例如脂肪或油改性（DIN 55945；1968）。醇酸树脂例如描述于Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry，第5版，在CD-ROM上。除这些传统的醇酸树脂之外，还可以使用具有类似性能的树脂。这些树脂同样显示高含量的衍生自上面所述的长链醇（脂肪醇）、脂肪酸或含脂肪酸的化合物，例如脂肪或油的基团。然而，这些衍生物不一定含有多元羧酸，而是可以例如通过使多元醇与异氰酸酯反应而获得。可以使用的醇酸树脂优选可以与水混合或用水稀释。

[0029] 用于制备优选用于本发明分散体中的醇酸树脂的优选的多元羧酸尤其是二元羧酸和三元羧酸,例如邻苯二甲酸、间苯二甲酸、5-(钠磺基)间苯二甲酸、对苯二甲酸、偏苯三酸、1,4-环己烷二羧酸、丁二酸、马来酸、富马酸、癸二酸、己二酸和壬二酸。这些酸还可以作为酸酐用于制备过程。尤其优选使用芳族二羧酸来制备醇酸树脂。多元羧酸的比例优选在2重量%-50重量%,更优选5重量%-40重量%的范围内,基于用于制备所述树脂的在反应混合物中使用的反应物的重量。

[0030] 此外,多元醇也用于制备醇酸树脂。这些醇尤其包括三羟甲基丙烷、季戊四醇、

二季戊四醇、三羟甲基乙烷、新戊二醇、乙二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇、1,4-环己基二甲醇、二乙二醇、三乙二醇、聚乙二醇、聚四氢呋喃、聚己内酯二醇、聚己内酯三醇、三羟甲基单烯丙基醚、三羟甲基二烯丙基醚、季戊四醇三烯丙基醚、季戊四醇二烯丙基醚、季戊四醇单烯丙基醚、2-乙基-2-(羟甲基)-1,3-丙二醇、2-甲基-1,3-丙二醇、2,2,4-三甲基戊二醇、2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇、2,2'-双(4-羟基环己基)丙烷(氢化双酚A)、丙二醇、二丙二醇、聚丙二醇、甘油和山梨糖醇。它们中,尤其优选三羟甲基乙烷、三羟甲基丙烷、季戊四醇和山梨糖醇。根据一个特别的方面,更尤其优选含三个或更多个羟基的醇。多元醇的比例优选在2重量%-50重量%,更优选5重量%-40重量%的范围内,基于用于制备所述树脂的在反应混合物中使用的反应物的重量。

[0031] 另外,可以尤其使用脂肪酸来制备上面所述的醇酸树脂。在此方面,可以尤其使用饱和和不饱和脂肪酸,其中尤其优选包含不饱和脂肪酸的混合物。优选的脂肪酸含6-30,更优选10-26,非常优选12-22个碳原子。脂肪酸的比例优选在2重量%-90重量%,更优选10重量%-70重量%的范围内,基于用于制备所述树脂的在反应混合物中使用的反应物的重量。

[0032] 适合的饱和脂肪酸尤其包括辛酸、己酸、月桂酸、肉豆蔻酸、棕榈酸、十七烷酸、花生酸、山萘酸、木蜡酸、蜡酸、棕榈油酸和硬脂酸。

[0033] 优选的不饱和脂肪酸尤其包括十一碳烯酸、棕榈油酸、油酸、反油酸、异油酸、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、鲛鱼酸和/或二十二碳六烯酸。

[0034] 另外,上面给出的脂肪酸还可以呈它们的酯形式,例如呈甘油三酯形式使用。

[0035] 另外,上面给出的醇酸树脂可以具有其它组分。例如,它们包括一元羧酸、一元醇或在树脂中导致产生乳化性基团的化合物,例如聚氧化乙烯。另外,醇酸树脂可以含有羟基羧酸,例如2-、3-和4-羟基苯甲酸,蓖麻酸,二羟基丙酸,二羟基琥珀酸,二羟苯甲酸,2,2-二羟甲基乙酸,2,2-二羟甲基丙酸,2,2-二羟甲基丁酸和2,2-二羟甲基戊酸。

[0036] 另外,还可以使用已被树脂,尤其是松香,苯乙烯聚合物,丙烯酸类聚合物,环氧化物,氨基甲酸酯,聚酰胺和/或有机硅改性的经改性的醇酸树脂。这些改性尤其描述于上面给出的专利文献中,以及Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry,第5版,在CD-ROM上。经由这些设计可以尤其改变初始干燥、粘合强度、气候老化稳定性、存储能力、耐化学品性、充分固化、湿膜稳定性和耐磨强度。

[0037] 举例来说,优选可以使用已经用可通过自由基加成聚合获得的聚合物改性的醇酸树脂。这种树脂尤其从公开文本US 5,538,760、US6,369,135和DE-A-199 57 161获知。将于95年5月22日向美国专利局(USPTO)提交的申请号446,130的公开文本US 5,538,760中给出的树脂为了公开的目的引入本申请。将于96年8月13日向美国专利局(USPTO)提交的申请号08/696,361的公开文本US 6,369,135B1中给出的树脂为了公开的目的引入本申请。将于99年11月27日向德国专利商标局提交的申请号DE 19957161.9的公开文本DE-A-199 57 161中给出的树脂为了公开的目的引入本申请。

[0038] 根据公开文本US 5,538,760和US 6,369,135,可以尤其通过如下方式获得改性的醇酸树脂:在醇酸树脂存在下使单体混合物聚合。在这种情况下,单体混合物与醇酸树脂的重量比优选在100:1-1:4,更优选5:1-1:1的范围内。

[0039] 特别适宜的尤其是 DE-A-199 57 161 中描述的丙烯酸酯改性的醇酸树脂。这些醇酸树脂除了醇酸树脂核之外还具有通过使(甲基)丙烯酸酯聚合获得的基团。

[0040] 这些丙烯酸酯改性的醇酸树脂可如下制备:在至少一种水混溶性二醇存在下,

[0041] (1) 将至少一种醇酸树脂分散在水中,由此获得分散体 1,该醇酸树脂基于其总量含 0.1 重量% -10 重量%侧和 / 或端烯丙氧基,

[0042] (2) 使由甲基丙烯酸和至少一种另外的无羧酸基的烯属不饱和单体形成的混合物在该分散体 1 中接枝共聚合,由此获得分散体 2,和

[0043] (3) 如下进行一次或 n 次:使

[0044] (3.1) 至少一种无酸基的烯属不饱和单体和 / 或

[0045] (3.2) 至少一种由至少一种含酸基的烯属不饱和单体和至少一种无酸基的烯属不饱和单体形成的混合物,在得自相应的在先进行的方法步骤 (2) 或 (2) 至 (n-1) 的分散体 2 或 2 至 n-1 中接枝共聚合,条件是,在方法步骤 (3) 或其重复步骤 (3) 至 (n) 中,引入的酸基的量总计最高对应应在方法步骤 (2) 中引入的酸基的量的 90 摩尔%。

[0046] 上面给出的侧和 / 或端烯丙氧基可以按 0.1 重量% -10 重量%,优选 0.2 重量% -9 重量%,更优选 0.3 重量% -8 重量%,尤其优选 0.4 重量% -7 重量%,非常尤其优选 0.5 重量% -6%,更尤其是 0.6 重量% -5 重量%的量存在于醇酸树脂中,在每种情况下基于这种醇酸树脂。烯丙氧基的氧原子可以是将烯丙基与醇酸树脂的主链连接的氨基甲酸酯基、酯基或醚基的组成部分。

[0047] 用于引入侧和 / 或端烯丙氧基的适合的化合物的实例是烯丙醇,2-羟乙基烯丙基醚,3-羟丙基烯丙基醚,三羟甲基丙烷单烯丙基醚或二烯丙基醚,甘油单烯丙基醚或二烯丙基醚,季戊四醇单烯丙基醚、二烯丙基醚或三烯丙基醚,甘露糖醇单烯丙基醚、二烯丙基醚、三烯丙基醚或四烯丙基醚,二羟基丙酸、二羟基琥珀酸、二羟苯甲酸、2,2-二羟甲基乙酸、2,2-二羟甲基丙酸、2,2-二羟甲基丁酸或 2,2-二羟甲基戊酸的烯丙酯,或烯丙基氨基甲酸酯;它们中,三羟甲基丙烷单烯丙基醚是有利的。为了采用丙烯酸酯的改性,可以使一个阶段 (2) 中的分散体 1 与甲基丙烯酸和至少一种另外的烯属不饱和单体接枝共聚合。除了烯属不饱和双键之外,另外的烯属不饱和单体还可以含有除羧基之外的反应性官能团,该反应性官能团的实例是异氰酸酯反应性的、氨基甲酸酯反应性的、N-羟甲基或 N-羟甲基醚反应性的或烷氧基羰基氨基反应性的基团。在此重要的是,在给定反应条件和本发明分散体的后续储存下,这些反应性官能团不与甲基丙烯酸的羧基或其它任选存在的反应性官能团发生任何反应。满足这些要求的反应性官能团的一个实例是羟基。这些单体本身是已知的,其中在 DE 199 57 161 中给出了实例。它们尤其包括丙烯酸、甲基丙烯酸或另一种 α , β -烯属不饱和羧酸的羟烷基酯,丙烯酸、甲基丙烯酸、巴豆酸或乙基丙烯酸的酯,所述酯在烷基中含至多 20 个碳原子。

[0048] 进一步优选的是可根据公开文本 US 5,096,959 获得的醇酸树脂。将于 90 年 10 月 30 日向美国专利局 (USPTO) 提交的申请号 609,024 的公开文本 US 5,096,959B1 中给出的树脂为了公开的目的引入本申请。通过环脂族多元羧酸将这些醇酸树脂改性,其中环己烷二羧酸和环戊烷二羧酸尤其适合于这种改性。

[0049] 另外,可以使用已经被聚乙二醇改性的醇酸树脂。在许多专利说明书中描述了经由用聚乙二醇 (PEG) 的改性制备水可乳化的醇酸树脂。在大多数方法中,通过酯交换或酯

化,将大约 10% -30% PEG 直接地引入醇酸树脂(尤其参见,美国专利说明书 2,634,245; 2,853,459;3,133,032;3,223,659;3,379,548;3,437,615;3,437,618;103,442,835; 3,457,206;3,639,315;德国公开文本 1495032;或英国专利说明书 1,038,696 和 1,044,821)。

[0050] 优选的用聚乙二醇改性的醇酸树脂尤其从公开文本 EP-A-0 029145 获知。将于 80 年 10 月 30 日向欧洲专利局提交的申请号 EP80106672.1 的公开文本 EP-A-0 029 145 中给出的树脂为了公开的目的引入本申请。根据该公开文本,可以首先使聚乙二醇与含环氧化物基团的羧酸反应。这样所得的反应产物可以然后用于制备醇酸树脂的反应混合物中。用于改性醇酸树脂的优选的聚乙二醇具有例如 500-5000g/mol 的数均分子量。

[0051] 尤其优选的用聚乙二醇改性的醇酸树脂可以另外用共聚物改性,这种共聚物可通过使甲基丙烯酸、不饱和脂肪酸和乙烯基和 / 或乙烯叉基化合物聚合而获得。

[0052] 用氨基甲酸酯基改性的醇酸树脂也是适宜的。这种醇酸树脂尤其描述在 WO 2006/092211 和 EP-A-1 533 342 中。

[0053] 根据一个适宜的实施方案,可以使用 EP-A-1 533 342 中描述的氨基甲酸酯醇酸树脂,该氨基甲酸酯醇酸树脂含有衍生自以下物质的单元:不饱和脂肪酸 A1、不含烯属双键的脂族或芳族或芳族-脂族一元羧酸 A2、环脂族二羧酸 A3 或它们的酸酐,至少三元,优选至少四元的醇 A4,和芳族或脂族多官能的,尤其是双官能的异氰酸酯 A5。这种氨基甲酸酯醇酸树脂优选以二阶段反应制备,其中在该第一阶段中,将组分 A1-A4 酯化,其中第一阶段的产物的酸值优选最大为 10mg/g,尤其优选最大 5mg/g。在第二阶段中,使第一阶段的含羟基的产物在添加少量(第一阶段产物质量的至多 1%,优选其质量的至多 0.5%)的叔胺的条件下与异氰酸酯 A5 反应,同时发生分子扩大。优选的氨基甲酸酯醇酸树脂具有在氯仿中在 23°C 下测量的至少 9cm³/g,优选至少 11cm³/g 的施陶丁格 (Staudinger) 指数。

[0054] 将于 04 年 11 月 9 日向欧洲专利局提交的申请号 EP 04026511.8 的公开文本 EP-A-1 533 342 中给出的树脂为了公开的目的引入本申请。

[0055] 优选可以使用可通过使多元醇 A'、改性的脂肪酸 B'、脂肪酸 C' 和多官能异氰酸酯 D' 反应获得的氨基甲酸酯醇酸树脂。可以通过使不饱和脂肪酸 B1' 与不饱和羧酸 B2' 反应制备改性的脂肪酸 B'。这些氨基甲酸酯醇酸树脂尤其从 WO 2006/092211 获知。将于 06 年 2 月 20 日向欧洲专利局提交的申请号 PCT/EP2006/001503 的公开文本 WO 2006/092211 中给出的树脂为了公开的目的引入本申请。改性的脂肪酸 B' 优选具有至少 80mg/g 的酸值。尤其优选地,由于接枝导致的酸值增量在 80mg/g-250mg/g,非常尤其优选 100mg/g-150mg/g 的范围内,其中酸值可根据 DINEN ISO 2114 测定。用来制备氨基甲酸酯醇酸树脂的脂肪酸 C' 的碘值优选是至少 80g/100g,更优选至少 120g/100g。为了制备 WO 2006/092211 中描述的氨基甲酸酯醇酸树脂,一般而言,首先使组分 A'、B' 和 C' 反应,其中缩合物优选具有至少 1.9,更优选至少 2 的羟基官能度。这种缩合物还可以含有衍生自多元羧酸,更尤其是上面给出的二元羧酸和三元羧酸的基团。随后使这种缩合物与多官能异氰酸酯反应。优选的多官能异氰酸酯尤其包括 2,4- 和 2,6- 甲苯-二异氰酸酯以及它们的工业混合物,双(4-异氰酸基苯基)甲烷,异佛尔酮二异氰酸酯,双(4-异氰酸基环己基)甲烷和 1,6-二异氰酸基己烷,和衍生自它们的异氰脲酸酯、脲基甲酸酯和缩二脲。

[0056] 除上面给出的一般使用多元羧酸制备的传统的醇酸树脂之外,还可以使用其它醇

酸树脂,如上面已经给出的那些。这些尤其包括基于氨基甲酸酯的醇酸树脂。可例如通过使多元醇与多官能异氰酸酯反应而获得氨基甲酸酯醇酸树脂。优选的氨基甲酸酯树脂例如从 EP-A-1 129 147 获知。它们可以例如通过使酰胺酯二醇与多元醇和多官能异氰酸酯反应而获得。根据 EP-A-1 129 147 使用的酰胺酯二醇可以通过使植物油与 N,N-二乙醇胺反应而获得。

[0057] 根据本发明的一个优选的方面,醇酸树脂可以具有至少 1g 碘 /100g, 优选至少 10g 碘 /100g, 更优选至少 15g 碘 /100g 的根据 DIN 53241 的碘值。根据本发明的一个特定的方面,醇酸树脂的碘值可以在 2-100g 碘 /100g 醇酸树脂,更优选 15-50g 碘 /100g 醇酸树脂的范围内。可以借助分散体测定碘值,其中该数值基于固体含量。

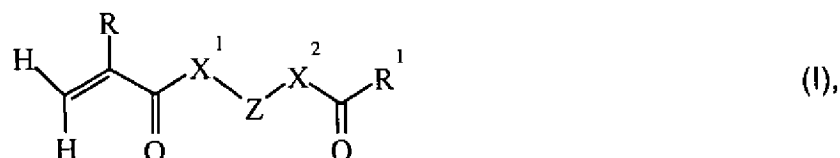
[0058] 适宜地,所述醇酸树脂可以具有 0.1-100mg KOH/g, 优选 1-40mgKOH/g, 非常尤其优选 2-10mg KOH/g 的酸值。酸值可以根据 DIN EN ISO2114 借助分散体测定,其中该数值基于固体含量。

[0059] 醇酸树脂的羟值可以优选在 0-400mg KOH/g, 尤其优选 1-200mgKOH/g, 非常尤其优选 3-150mg KOH/g 的范围内。羟值可以根据 DIN ENISO 4629 借助分散体测定,其中该数值基于固体含量。

[0060] 醇酸树脂的制备自很长时间以来就是已知的并通过使上面给出的醇和酸缩合而进行,其中改性既可在该缩合期间进行,又可在该缩合后进行。关于这一点,尤其参考上面给出的文献。

[0061] 本发明水性分散体进一步包含至少一种包含衍生自以下式 (I) 的单体 A 的重复单元的聚合物

[0062]



[0063] 其中 R 是氢或甲基, X^1 和 X^2 独立地是氧或式 NR' 的基团,其中 R' 是氢或含 1-6 个碳原子的基团,条件是基团 X^1 和 X^2 中至少一个是式 NR' 的基团,其中 R' 是氢或含 1-6 个碳原子的基团, Z 是连接基,和 R^1 是含 9-25 个碳原子的不饱和基团。

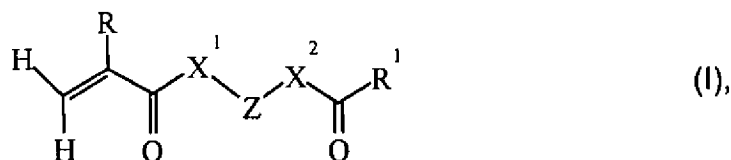
[0064] 术语“聚合物”是指所述分散体包含可以通过使单体 A 彼此反应或与其它单体反应而获得的化合物,其中这种反应可以一步进行或分阶段地进行。所述聚合物可以优选包含至少 2 个,更优选至少 5 个,非常优选至少 10 个重复单元,该重复单元可以衍生自单体 A 或共聚单体。重复单元的数目的上限依赖于反应的性质。在乳液聚合的情况下,甚至可以获得大于 107 个重复单元的数值。因此,术语“聚合物”应广义地理解,其中在本发明范围中还包括通常称为低聚物的化合物。

[0065] 所述分散体可以包含一种或多种含衍生自单体 A 的重复单元的聚合物。例如,这些聚合物可以在单体 A 的比例方面或在链长度方面,溶解性行为或其它性能方面不同。

[0066] 所述聚合物可以优选通过自由基聚合获得。因此,术语“重复单元”得自用来制备聚合物的单体。

[0067] 本发明的分散体包含至少一种具有衍生自以下通式 (I) 的单体 A 的重复单元的聚合物

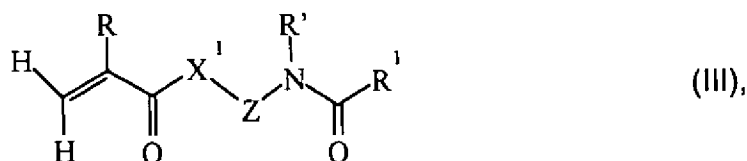
[0068]



[0069] 其中 R 是氢或甲基, X^1 和 X^2 独立地是氧或式 NR' 的基团, 其中 R' 是氢或含 1-6 个碳原子的基团, 条件是基团 X^1 和 X^2 中至少一个是式 NR' 的基团, 其中 R' 是氢或含 1-6 个碳原子的基团, Z 是连接基, 和 R^1 是含 9-25 个碳原子的不饱和基团。

[0070] 根据一个优选的实施方案, 聚合物的至少一部分重复单元衍生自以下通式 (III) 的单体 A

[0071]



[0072] 其中 R 是氢或甲基, X^1 是氧或式 NR' 的基团, 其中 R 是氢或含 1-6 个碳原子的基团, Z 是连接基, R 是氢或含 1-6 个碳原子的基团, 和 R^1 是含 9-25 个碳原子的不饱和基团。

[0073] 表述“含 1-6 个碳原子的基团”代表包含 1-6 个碳原子的基团。它涵盖芳族和杂芳族基团以及烷基、环烷基、烷氧基、环烷氧基、烯基、烷酰基、烷氧基羰基以及杂脂族基团。在此所提及的基团可以是支化或未支化的。另外, 这些基团可以含有取代基, 特别是卤素原子或羟基。

[0074] 优选地, 基团 R' 是烷基。优选的烷基包括甲基、乙基、丙基、异丙基、1-丁基、2-丁基、2-甲基丙基、叔丁基。

[0075] 基团 Z 优选代表含 1-10, 优选 1-5, 非常优选 2-3 个碳原子的连接基。尤其是, 此类基团包括线性或支化的脂族或环脂族基团, 例如亚甲基、亚乙基、亚丙基、亚异丙基、亚正丁基、亚异丁基、亚叔丁基或亚环己基, 其中亚乙基是尤其优选的。

[0076] 式 (I) 中的基团 R^1 是含 9-25 个碳原子的不饱和基团。这些基团尤其涵盖烯基、环烯基、烯氧基、环烯氧基、烯酰基以及杂脂族基团。另外, 这些基团可以含有取代基, 特别是卤素原子或羟基。优选的基团尤其包括烯基, 例如壬烯基、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、二十碳烯基、二十一碳烯基、二十二碳烯基、辛二烯基、壬二烯基、癸二烯基、十一碳二烯基、十二碳二烯基、十三碳二烯基、十四碳二烯基、十五碳二烯基、十六碳二烯基、十七碳二烯基、十八碳二烯基、十九碳二烯基、二十碳二烯基、二十一碳二烯基、二十二碳二烯基、二十三碳二烯基和 / 或十七碳三烯基。

[0077] 优选的式 (I) 或 (III) 的单体 A 尤其包括十七碳烯基酰氧基-2-乙基-(甲基)丙烯酰胺、十七碳-二烯基-酰氧基-2-乙基-(甲基)丙烯酰胺、十七碳-三烯基-酰氧基-2-乙基-(甲基)丙烯酰胺、十七碳烯基酰氧基-2-乙基-(甲基)丙烯酰胺、(甲基)丙烯酰氧基-2-乙基-棕榈油酰胺、(甲基)丙烯酰氧基-2-乙基-油酰胺、(甲基)丙烯酰氧基-2-乙基-二十碳烯酰胺、(甲基)丙烯酰氧基-2-乙基-鲸蜡烯酰胺、(甲基)丙烯酰氧基-2-乙基-芥酰胺、(甲基)丙烯酰氧基-2-乙基-亚油酰胺、(甲基)丙烯酰

氧基-2-乙基-亚麻酰胺、(甲基)丙烯酰氧基-2-丙基-棕榈油酰胺、(甲基)丙烯酰氧基-2-丙基-油酰胺、(甲基)丙烯酰氧基-2-丙基-二十碳烯酰胺、(甲基)丙烯酰氧基-2-丙基-鲸蜡烯酰胺、(甲基)丙烯酰氧基-2-丙基-芥酰胺、(甲基)丙烯酰氧基-2-丙基-亚油酰胺和(甲基)丙烯酰氧基-2-丙基-亚麻酰胺。

[0078] 表述“(甲基)丙烯酰基”代表丙烯酰基和甲基丙烯酰基,其中甲基丙烯酰基是优选的。式(I)和(III)的尤其优选的单体A是甲基丙烯酰氧基-2-乙基-油酰胺、甲基丙烯酰氧基-2-乙基-亚油酰胺和/或甲基丙烯酰氧基-2-乙基-亚麻酰胺。

[0079] 根据本发明的一个特定的实施方案,用于制备聚合物的式(I)的单体A可以具有50-300g 碘/100g,更优选100-200g 碘/100g 的碘值。

[0080] 尤其可以通过如下方式实现特别的优点:用于制备聚合物的式(I)的单体A中的至少一部分在不饱和基团 R^1 中正好具有一个双键。根据本发明的另一个方面,用于制备聚合物的式(I)的单体A中的至少一部分可以在不饱和基团 R^1 中具有两个或更多个双键。优选可以使用单体A的混合物,其中这些混合物不但可以含有在基团 R^1 中正好具有一个双键的单体A,而且可以含有在基团 R^1 中具有两个或更多个双键的单体A。在这种情况下,在不饱和基团 R^1 中正好具有一个双键的式(I)的单体A与在不饱和基团 R^1 中具有两个或更多个双键的式(I)的单体A的重量比可以为100:1-1:10,特别优选10:1-1:5。

[0081] 式(I)和(III)的单体A可以尤其通过多阶段方法获得。在第一阶段中,例如,可以使一种或多种不饱和脂肪酸或脂肪酸酯与胺,例如亚乙基二胺、乙醇胺、亚丙基二胺或丙醇胺起反应,以形成酰胺。在第二阶段中,使所述酰胺的羟基或胺基与(甲基)丙烯酸酯,例如(甲基)丙烯酸甲酯起反应,以分别产生式(I)和(III)的单体。这些单体的制备的有用的提示可以尤其参见本申请的实施例。为了制备其中 X^1 是式 NR' 的基团(其中 R' 是氢或含1-6个碳原子的基团)和 X^2 是氧的单体,可以相应地首先使(甲基)丙烯酸烷基酯,例如(甲基)丙烯酸甲酯,与上述胺之一反应,以生成在烷基中具有羟基的(甲基)丙烯酰胺,随后使该(甲基)丙烯酰胺与不饱和脂肪酸反应而生成式A的单体。另外,醇与(甲基)丙烯酸酯的酯交换或(甲基)丙烯酰胺的制备描述在以下文献中:CN 1355161、于71年6月14日向德国专利局提交的申请号P2129425.7的DE 21 29 425、于84年6月26日向德国专利局提交的申请号P 3423443.8的DE 34 23 443、或于92年9月16日向欧洲专利局提交的申请号EP 92308426.3的EP-A-0 534 666,其中那些公开文本中描述的反应条件,以及其中描述的催化剂等为了公开的目的引入到本申请中。另外,这些反应描述在“Synthesis of Acrylic Esters by Transesterification”, J. Haken, 1967 中。

[0082] 在这方面,可以纯化所获得的中间体,例如在烷基中含羟基的羧酰胺。根据本发明的一个特别的实施方案,可以使所获得的中间体反应生成根据式(I)的单体A,而不需要昂贵且复杂的纯化。

[0083] 可以用于制备本发明式(I)的单体A的优选的不饱和脂肪酸尤其包括十一碳烯酸、棕榈油酸、油酸、反油酸、异油酸、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、鳕鱼酸和/或二十二碳六烯酸。这些酸优选还可以作为含1-4个碳原子的醇的酯使用,例如以乙基酯、丙基酯、丁基酯,尤其甲基酯形式使用。

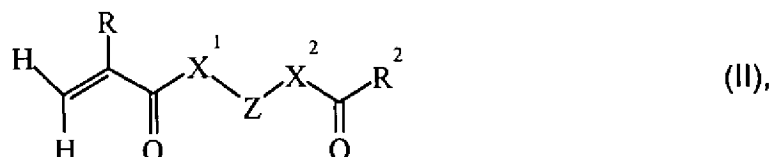
[0084] 用于脂肪酸或脂肪酸酯的反应的优选的胺尤其包括亚乙基二胺、乙醇胺、丙醇胺和亚丙基二胺。

[0085] 对于本领域技术人员来说本身不显而易见的优点可以利用聚合物达到,该聚合物通过使用含至少 2 重量%,优选至少 5 重量%,更优选至少 10 重量%在不饱和基团 R^1 中含 17-21 个碳原子的单体 A 的单体混合物获得,基于该单体混合物的总重量。

[0086] 除衍生自上述单体 A 中至少一种的重复单元之外,本发明分散体中存在的优选的聚合物还可以包含衍生自其它单体的重复单元。

[0087] 优选的聚合物尤其包含衍生自以下通式 (II) 的单体 B 的重复单元

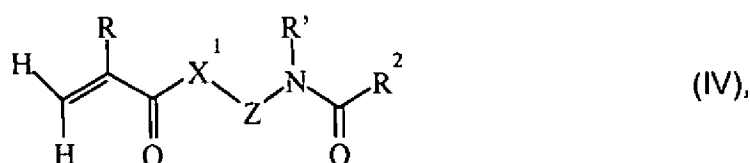
[0088]



[0089] 其中 R 是氢或甲基, X^1 和 X^2 独立地是氧或式 NR' 的基团,其中 R' 是氢或含 1-6 个碳原子的基团,条件是基团 X^1 和 X^2 中至少一个是式 NR' 的基团,其中 R' 是氢或含 1-6 个碳原子的基团, Z 是连接基,和 R^2 是含 9-25 个碳原子的饱和基团。

[0090] 为了制备根据本发明使用的聚合物,在此优选可以采用以下通式 (IV) 的单体 B

[0091]



[0092] 其中 R 是氢或甲基, X^1 是氧或式 NR' 的基团 (其中 R' 是氢或含 1-6 个碳原子的基团), Z 是连接基, R' 是氢或含 1-6 个碳原子的基团, R^2 是含 9-25 个碳原子的饱和基团。

[0093] 上面已经与式 (I) 的单体 A 相关地描述了式 (II) 中给出的基团 R' 和 Z,使得为了描述式 (II) 的单体 B 将参照它们。

[0094] 式 (II) 和 (IV) 中的基团 R^2 代表含 9-25 个碳原子的饱和基团。这些基团尤其包含烷基、环烷基、烷氧基、环烷氧基、烷酰基、烷氧基羰基以及杂脂族基团。另外,这些基团可以含有取代基,特别是卤素原子或羟基。优选的基团尤其包括烷基,例如壬基、癸基、十一烷基、十二烷基、十三烷基、十四烷基、十五烷基、十六烷基、十七烷基、十八烷基、十九烷基、二十烷基和二十二烷基。

[0095] 式 (II) 和 (IV) 的优选的单体 B 尤其包括十五烷基酰氧基-2-乙基-(甲基)丙烯酰胺、十七烷基酰氧基-2-乙基-(甲基)丙烯酰胺、(甲基)丙烯酰氧基-2-乙基-月桂酰胺、(甲基)丙烯酰氧基-2-乙基-肉豆蔻酰胺、(甲基)丙烯酰氧基-2-乙基-棕榈酰胺、(甲基)丙烯酰氧基-2-乙基-硬脂酰胺、(甲基)丙烯酰氧基-2-丙基-月桂酰胺、(甲基)丙烯酰氧基-2-丙基-肉豆蔻酰胺、(甲基)丙烯酰氧基-2-丙基-棕榈酰胺和(甲基)丙烯酰氧基-2-丙基-硬脂酰胺。

[0096] 式 (II) 和 (IV) 的特别优选的单体 B 尤其包括甲基丙烯酰氧基-2-乙基-棕榈酰胺和甲基丙烯酰氧基-2-乙基-硬脂酰胺。

[0097] 根据本发明的一个特定的改进型,为了制备根据本发明使用的聚合物,优选使用式 (II) 的在基团 R^2 中含 15 或 17 个碳原子的单体 B。

[0098] 优选,用于制备聚合物的二种或更多种式 (II) 的单体 B 按基团 R^2 中碳原子数目不

同的单体混合物形式使用。在此优选这样的混合物,即该混合物含有在基团 R^2 中含 15 个以及含 17 个碳原子的式 (II) 的单体 B。式 (II) 的在饱和基团 R^2 中含 15 个碳原子的单体 B 与式 (II) 的在饱和基团 R^2 中含 17 个碳原子的单体 B 的重量比优选位于 100 : 1-1 : 10, 更优选 10 : 1-1 : 2 的范围内。

[0099] 在本发明的一个特定的实施方案中,可以使用含有至少 0.5 重量%,优选至少 1 重量%,尤其优选至少 3 重量%在饱和基团 R^2 中含 11-17 个碳原子的单体 B 的单体混合物制备聚合物,基于该单体混合物的总重量。

[0100] 式 (II) 的单体 B 可以按与上述式 (I) 的单体 A 相似的方式制备,只是在此使用饱和脂肪酸或脂肪酸酯。优选的脂肪酸尤其包括己酸、月桂酸、肉豆蔻酸、棕榈酸、十七烷酸、花生酸、山萘酸、木蜡酸、蜡酸和硬脂酸。这些酸还优选可以作为含 1-4 个碳原子的醇的酯形式使用,例如以乙基酯、丙基酯、丁基酯,尤其甲基酯形式使用。

[0101] 包含式 (I) 的单体 A 和式 (II) 的单体 B 的单体混合物可以通过单体 A 和单体 B 的混合获得。优选地,这些混合物还可以如下获得:使含不饱和和饱和脂肪酸和/或脂肪酸酯的脂肪酸混合物或脂肪酸酯混合物按上面给出的方式与胺反应,随后与(甲基)丙烯酸酯或烷基中具有羟基的(甲基)丙烯酰胺反应。

[0102] 优选的聚合物可以利用除单体 A 之外还含单体 B 的单体混合物获得。单体 A 与单体 B 的重量比本身不是关键的。然而,如果单体 A 与单体 B 的重量比位于 100 : 1-1 : 10, 优选 10 : 1-1 : 3, 更优选 3 : 1-1 : 1 的范围内,则可以获得令人意外的优点。

[0103] 除式 (I) 和 (II) 的上述单体之外,用于制备根据本发明使用的聚合物的单体混合物还可以含有可与单体 A 和 B 共聚合的其它单体。

[0104] 这些可共聚合的单体包括含酸基的单体、含酯基的单体 C (它们不同于式 I 或 II 的单体) 和苯乙烯单体。

[0105] 含酸基的单体是可以优选与上述单体 A 和 B 自由基共聚合的化合物。它们包括,例如,含磺酸基的单体,例如乙烯基磺酸;含膦酸基的单体,例如乙烯基膦酸;和不饱和羧酸,例如甲基丙烯酸、丙烯酸、富马酸和马来酸。甲基丙烯酸和丙烯酸是尤其优选的。含酸基的单体可以单独地使用或作为两种、三种或更多种的含酸基的单体的混合物形式使用。

[0106] 优选的含酯基的单体 C 尤其包括不同于单体 A 或 B 的(甲基)丙烯酸酯、富马酸酯、马来酸酯和/或乙酸乙烯酯。表述“(甲基)丙烯酸酯”涵盖甲基丙烯酸酯和丙烯酸酯以及两者的混合物。这些单体是广泛已知的。

[0107] 这些单体更尤其包括,烷基中含 1-6 个碳并从饱和醇衍生的(甲基)丙烯酸酯,例如(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸正丙酯、(甲基)丙烯酸异丙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸叔丁酯和(甲基)丙烯酸戊酯、(甲基)丙烯酸己酯;(甲基)丙烯酸环烷基酯,例如(甲基)丙烯酸环戊酯、(甲基)丙烯酸环己酯;和从不饱和醇衍生的(甲基)丙烯酸酯,例如(甲基)丙烯酸 2-丙炔基酯、(甲基)丙烯酸烯丙基酯和(甲基)丙烯酸乙烯酯。

[0108] 尤其优选使用包含甲基丙烯酸酯和丙烯酸酯的混合物。例如,可以更尤其使用甲基丙烯酸甲酯和含 2-6 个碳的丙烯酸酯,例如丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯和丙烯酸己酯的混合物。

[0109] 此外,它们包括,例如,烷基中含至少 7 个碳原子并衍生自饱和醇的(甲基)丙烯

酸酯,例如(甲基)丙烯酸 2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸庚酯、(甲基)丙烯酸 2-叔丁基庚酯、(甲基)丙烯酸辛酯、(甲基)丙烯酸 3-异丙基庚酯、(甲基)丙烯酸壬酯、(甲基)丙烯酸癸酯、(甲基)丙烯酸十一烷基酯、(甲基)丙烯酸 5-甲基十一烷基酯、(甲基)丙烯酸十二烷基酯、(甲基)丙烯酸 2-甲基十二烷基酯、(甲基)丙烯酸十三烷基酯、(甲基)丙烯酸 5-甲基十三烷基酯、(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 2-甲基十六烷基酯、(甲基)丙烯酸十七烷基酯、(甲基)丙烯酸 5-异丙基十七烷基酯、(甲基)丙烯酸 4-叔丁基十八烷基酯、(甲基)丙烯酸 5-乙基十八烷基酯、(甲基)丙烯酸 3-异丙基十八烷基酯、(甲基)丙烯酸十八烷基酯、(甲基)丙烯酸十九烷基酯、(甲基)丙烯酸二十烷基酯、(甲基)丙烯酸鲸蜡基二十烷基酯、(甲基)丙烯酸硬脂基二十烷基酯、(甲基)丙烯酸二十二烷基酯和/或(甲基)丙烯酸二十烷基-三十四烷基酯;(甲基)丙烯酸环烷基酯,例如(甲基)丙烯酸 3-乙基环己酯、(甲基)丙烯酸冰片基酯,(甲基)丙烯酸环烷基酯,例如(甲基)丙烯酸 2,4,5-三-叔丁基-3-乙基环己酯、(甲基)丙烯酸 2,3,4,5-四-叔丁基环己酯;杂环形(甲基)丙烯酸酯,例如(甲基)丙烯酸 2-(1-咪唑基)乙酯、(甲基)丙烯酸 2-(4-吗啉基)乙酯和 1-(2-甲基丙烯酰氧基乙基)-2-吡咯烷酮;(甲基)丙烯酸的腈及其它含氮甲基丙烯酸酯,例如 N-(甲基丙烯酰氧基乙基)二异丁基酮亚胺、N-(甲基丙烯酰氧基乙基)二(十六烷基)酮亚胺、甲基丙烯酰氨基乙腈、2-甲基丙烯酰氧基乙基甲基氰胺、甲基丙烯酸氰基甲酯;(甲基)丙烯酸芳基酯,例如(甲基)丙烯酸苄基酯或(甲基)丙烯酸苯基酯,其中芳基各自可以是未取代的或被至多四取代;含两个或更多个(甲基)丙烯酰基的(甲基)丙烯酸酯,二醇二(甲基)丙烯酸酯,例如乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、二乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、四和聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,3-丁二醇(甲基)丙烯酸酯、1,4-丁二醇(甲基)丙烯酸酯、1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、甘油二(甲基)丙烯酸酯;乙氧基化双酚 A 的二甲基丙烯酸酯;含三个或更多个双键的(甲基)丙烯酸酯,例如甘油三(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯和二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯。

[0110] 含酯基的单体 C 还包括乙烯基酯,例如乙酸乙烯酯;马来酸衍生物,例如马来酸酐,马来酸的酯,例如马来酸二甲酯,甲基马来酸酐;和富马酸衍生物,例如富马酸二甲酯。

[0111] 另一类优选的共聚单体是苯乙烯单体,例如苯乙烯,侧链中具有烷基取代基的取代的苯乙烯,例如 α -甲基苯乙烯和 α -乙基苯乙烯,环上具有烷基取代基的取代的苯乙烯,例如乙烯基甲苯和对甲基苯乙烯,和卤化苯乙烯例如单氯代苯乙烯、二氯代苯乙烯、三溴代苯乙烯和四溴代苯乙烯。

[0112] 除上述单体之外,通过单体混合物的聚合获得的本发明聚合物还可以含有其它单体。它们包括,例如,杂环乙烯基化合物,例如 2-乙基基吡啶、3-乙基基吡啶、2-甲基-5-乙基基吡啶、3-乙基-4-乙基基吡啶、2,3-二甲基-5-乙基基吡啶、乙烯基嘧啶、乙烯基哌啶、9-乙基基吡唑、3-乙基基吡唑、4-乙基基吡唑、1-乙基基咪唑、2-甲基-1-乙基基咪唑、N-乙基基吡咯烷酮、2-乙基基吡咯烷酮、N-乙基基吡咯烷、3-乙基基吡咯烷、N-乙基基己内酰胺、N-乙基基丁内酰胺、乙烯基氧杂环戊烷、乙烯基呋喃、乙烯基噻吩、乙烯基硫杂环戊烷、乙烯基噻唑和氢化乙烯基噻唑、乙烯基噁唑和氢化乙烯基噁唑;马来酰亚胺、甲基马来酰亚胺;乙烯基醚和异戊二烯基醚;和卤乙烯,例如氯乙烯、氟乙烯、偏二氯乙烯和偏二

氟乙烯。

[0113] 用于制备根据本发明使用的聚合物的优选的单体混合物包含

[0114] 0.1 重量% -100 重量%，优选 0.5 重量% -50 重量%，更优选 1 重量% -30 重量% 单体 A；

[0115] 0 重量% -50 重量%，优选 0.5 重量% -30 重量% 单体 B；

[0116] 0 重量% -99 重量%，优选 30 重量% -95 重量%，更优选 40 重量% -90 重量% 含酯基的单体 C；

[0117] 0 重量% -10 重量%，优选 1 重量% -8 重量% 含酸基的单体；

[0118] 0 重量% -50 重量% 苯乙烯单体；和

[0119] 0 重量% -50 重量% 其它共聚单体，其中所述数据在每种情况下基于单体的总重量。

[0120] 根据本发明使用的聚合物的碘值根据 DIN 53241-1 测量优选是 1-150g 碘 /100g 聚合物，更优选 2-100g 碘 /100g 聚合物，非常优选 5-40g 碘 /100g 聚合物。碘值也可以尤其借助于本发明的分散体测量。

[0121] 适宜地，根据本发明使用的聚合物可以具有 0.1-40mg KOH/g，优选 1-20mg KOH/g，非常优选 2-10mg KOH/g 的酸值。酸值可以根据 DIN EN ISO 2114 同样借助分散体测定。

[0122] 根据本发明使用的聚合物的羟值优选可以在 0-200mg KOH/g，更优选 1-100mg KOH/g，非常优选 3-50mg KOH/g 的范围内。羟值可以根据 DIN EN ISO 4629 同样借助分散体测定。

[0123] 优选地，根据本发明使用的聚合物可以具有 2 重量% -60 重量%，更优选 10 重量% -50 重量%，非常优选 20 重量% -40 重量% 在 20℃ 下可溶于四氢呋喃 (THF) 的级分，基于乳液聚合物的重量。为了测定可溶级分，将已经在排除氧的情况下干燥的聚合物样品在 20℃ 下储存在 200 倍量的溶剂中 4h，基于该样品的重量。为了排除氧，例如可以在氮气下或在真空下干燥该样品。随后，将该溶液与不溶性级分分离，例如通过过滤。在已经蒸发掉溶剂后，测定残余物的重量。例如，可以将 0.5g 在真空下干燥的乳液聚合物的样品储存在 150ml THF 中 4 小时。

[0124] 根据本发明的一个优选的改进型，待使用的聚合物可以显示在四氢呋喃 (THF) 中在 20℃ 下至少 1000%，更优选至少 1400%，非常优选至少 1600% 的溶胀度。溶胀度的上限值本身不是决定性的，在此溶胀度优选最高 5000%，更优选最高 3000%，非常优选最高 2500%。为了测定溶胀度，将已经在排除氧的情况下干燥的乳液聚合物的样品在 20℃ 下储存在 200 倍量的 THF 中 4 小时。结果，样品溶胀。将这样溶胀的样品与上层溶剂分离。随后，从该样品中除去溶剂。例如，可以在室温 (20℃) 下蒸发掉大部分的溶剂。可以在干燥箱 (140℃) 中除去溶剂残余物，其中一般在 1 小时内成功实现。从被样品吸收的溶剂的重量和干燥样品的重量，得出溶胀度。另外，由在溶胀实验之前的样品重量和溶胀实验之后干燥样品的重量之差得出乳液聚合物的可溶级分。

[0125] 根据本发明使用的聚合物的颗粒半径可以位于宽范围内。例如，可以尤其使用颗粒半径在 1-500nm，优选 1-100nm，更优选 5-59nm 的范围内的乳液聚合物。根据本发明的另一个方面，颗粒的半径优选在 60nm-500nm，更优选 70-150nm，非常优选 75-100nm 的范围内。可以利用 PCS (光子相关光谱) 测定颗粒的半径，其中给出的数据涉及 d_{50} 值 (颗粒的 50%

是更小的,50%是更大的)。为此可以例如使用 Beckman CoulterN5 Submicron Particle Size Analyzer。

[0126] 聚合物的玻璃化转变温度优选在 -30°C 至 70°C , 更优选 -20 至 40°C , 非常优选 $0-25^{\circ}\text{C}$ 的范围内。玻璃化转变温度可能经由用来制备聚合物的单体的性质和比例而加以影响。聚合物的玻璃化转变温度 T_g 在此可以按已知的方式利用差示扫描量热法 (DSC) 测定。此外,玻璃化转变温度 T_g 还可以预先利用 Fox 方程式近似计算。根据 Fox T. G., Bull. Am. Physics Soc. 1,3, 第 123 页 (1956), 适用的是:

$$[0127] \quad \frac{1}{T_g} = \frac{x_1}{T_{g_1}} + \frac{x_2}{T_{g_2}} + \dots + \frac{x_n}{T_{g_n}}$$

[0128] 其中 x_n 表示单体 n 的质量分数 (重量% /100), T_{g_n} 是指单体 n 的均聚物的玻璃化转变温度 (开尔文)。其它有用信息可以由本领域技术人员参见 Polymer Handbook, 第二版, J. Wiley & Sons, New York (1975), 该文献给出了最常用的均聚物的 T_g 值。在此, 聚合物可以具有一个或多个不同的玻璃化转变温度。这些数据因此适用于可通过本发明的单体混合物的聚合获得的链段。

[0129] 对于许多应用和性能, 聚合物的体系结构不是决定性的。聚合物, 特别是乳液聚合物, 因此可以是无规共聚物、梯度共聚物、嵌段共聚物和 / 或接枝共聚物。嵌段共聚物和梯度共聚物可以例如通过在链增长期间不连续地改变单体组成来获得。根据本发明的一个优选的方面, 乳液聚合物是无规共聚物, 其中单体组成在聚合过程内是基本上恒定的。然而, 因为单体可以具有不同共聚参数, 所以精确的组成可以在聚合物的聚合物链内波动。

[0130] 聚合物, 优选乳液聚合物, 可以是均相聚合物, 该均相聚合物例如在水性分散体中形成具有一致组成的颗粒。在这种情况下, 该乳液聚合物可以例如由一个或多个可通过上述单体或单体混合物的聚合获得的链段组成。

[0131] 根据另一个实施方案, 聚合物可以包含两个或更多个链段。例如, 可以使用具有核-壳型结构的乳液聚合物, 该核-壳型结构可以具有一个、两个、三个或更多个壳。在这种情况下, 可通过上述单体混合物的聚合获得的链段优选形成该核-壳型聚合物的最外部的壳。该壳可以与核或内部壳通过共价键连接。此外, 壳还可以聚合到核或内部壳上。在这个实施方案中, 可通过上述单体或单体混合物的聚合获得的链段在很多情况下可以利用适合的溶剂与核分离和离析。

[0132] 可通过上述单体混合物的聚合获得的链段与核的重量比可以优选在 $2:1-1:6$, 更优选 $1:1-1:3$ 的范围内。

[0133] 核可以优选由包含 50 重量% -100 重量%, 优选 60 重量% -90 重量% 衍生自 (甲基) 丙烯酸酯的单元的聚合物形成。这里优选其醇残基优选包含 1-30 个碳原子, 更优选 1-20 个碳原子, 非常优选 1-10 个碳原子的 (甲基) 丙烯酸的酯。这些尤其包括衍生自饱和醇的 (甲基) 丙烯酸酯, 例如 (甲基) 丙烯酸甲酯、(甲基) 丙烯酸乙酯、(甲基) 丙烯酸正丙酯、(甲基) 丙烯酸异丙酯、(甲基) 丙烯酸正丁酯、(甲基) 丙烯酸叔丁酯和 (甲基) 丙烯酸戊酯、(甲基) 丙烯酸己酯。

[0134] 根据本发明的一个特别的实施方案, 可以使用包含甲基丙烯酸酯和丙烯酸酯的混合物制备核。例如, 可以更尤其使用甲基丙烯酸甲酯和含 2-6 个碳的丙烯酸酯, 例如丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯和丙烯酸己酯的混合物。

[0135] 另外,核的聚合物可以包含上面给出的共聚单体。根据一个优选的改进型,核可以是交联的。这种交联可以通过使用含两个、三个或更多个自由基可聚合的双键的单体达到。

[0136] 优选使用的乳液聚合物的壳可以优选包含 15 重量% -50 重量%衍生自式 (I) 的单体 A 的单元,该单体 A 在基团 R^1 中含至少一个双键。

[0137] 根据一个特别的方面,核优选可以具有 -30 至 200°C,更优选 -20 至 150°C 的玻璃化转变温度。所述壳优选可以具有在 -30°C 至 70°C,更优选 -20 至 40°C,非常优选 0-25°C 的范围内的玻璃化转变温度。根据本发明的一个特别的方面,核的玻璃化转变温度可以大于壳的玻璃化转变温度。适宜地,核的玻璃化转变温度可以高于壳的玻璃化转变温度至少 10°C,优选至少 20°C。

[0138] 上述含衍生自以式 (I) 的单体 A 的重复单元的聚合物可以按已知的方式,例如通过溶液、本体或乳液聚合制备,其中也可以使用这些聚合方法的变体,例如,ATRP(原子转移自由基聚合)、NMP 方法(氮氧调控聚合)或 RAFT(可逆加成断裂链转移)。聚合优选作为乳液聚合进行。

[0139] 乳液聚合方法尤其描述在 Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 第五版中。为此一般制备水相,该水相除水之外还可以包括常用的添加剂,尤其是用于将乳液稳定化的乳化剂和保护性胶体。

[0140] 然后向这种水相中添加单体,并在水相中进行聚合。当制备均相聚合物颗粒时,在此可以在时间隔内间歇地或连续地添加单体混合物。

[0141] 乳液聚合可以例如作为细乳液或作为微乳液形式进行。这些更详细地描述在 Chemistry and Technology of Emulsion Polymerisation, A. M. van Herk(编者), Blackwell Publishing, Oxford 2005 和 J. O' Donnell, E. W. Kaler, Macromolecular Rapid Communications 2007, 28(14), 1445-1454 中。细乳液通常以使用共稳定剂或溶胀剂为特征,其中通常使用长链烷烃或烷醇。在细乳液情况下的液滴尺寸优选位于 0.05-20 μm 的范围内。在微乳液情况下的液滴尺寸优选位于低于 1 μm 的范围内,在此由此可以获得低于尺寸 50nm 的颗粒。在微乳液的情况下,经常使用附加的表面活性剂,实例是己醇或类似的化合物。

[0142] 含单体的相在水相中的分散可以使用已知的试剂进行。它们尤其包括机械方法以及应用超声波。

[0143] 在均相乳液聚合物的制备中,优选可以使用包含 10 重量% -40 重量%式 (I) 的单体 A 的单体混合物。

[0144] 当制备核-壳型聚合物时,可以逐步地变化单体混合物的组成,其中聚合优选在改变组成之前进行直到至少 80 重量%,更优选至少 95 重量%的转化率,在每种情况下基于所使用的单体混合物的总重量。每一步骤中的聚合反应进程可以按已知的方式监测,例如通过重量分析法或气相色谱进行。

[0145] 用于制备核的单体混合物优选包含 50 重量% -100 重量%(甲基)丙烯酸酯,在此尤其优选使用丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯的混合物。在制备核后,可以优选将包含 15 重量% -40 重量%式 (I) 的单体 A 的单体混合物接枝或聚合到这种核上。

[0146] 乳液聚合优选在 0-120°C,更优选 30-100°C 的温度下进行。已经证明在此特别有利的聚合温度是在大于 60 至小于 90°C,适宜地在大于 70 至小于 85°C,优选大于 75 至小于

85℃的范围内的温度。

[0147] 用常用于乳液聚合的引发剂引发聚合。适合的有机引发剂是例如，氢过氧化物例如氢过氧化叔丁基或氢过氧化枯烯。适合的无机引发剂是过氧化氢和过氧二硫酸的碱金属盐和铵盐，特别是过氧二硫酸铵、过氧二硫酸钠和过氧二硫酸钾。适合的氧化还原引发剂体系是，例如，叔胺与过氧化物或二亚硫酸钠和过氧二硫酸的碱金属盐和铵盐，尤其是过氧二硫酸钠和过氧二硫酸钾的组合。更多细节可以从专业文献，尤其是 H. Rauch-Puntigam, Th. **Völker**, " Acryl-und Methacrylverbindungen " , Springer, Heidelberg, 1967 或 Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 第 1 卷, 第 386 页及后续页, J. Wiley, New York, 1978 获得。本发明范围中优选使用有机和 / 或无机引发剂。

[0148] 给出的引发剂既可以单独地又可以以混合物形式使用。它们优选按 0.05 重量% -3.0 重量%的量使用，基于相应阶段的单体的总重量。还优选可以用具有不同半衰期的各种不同的聚合引发剂的混合物进行聚合，以保持聚合过程内以及在不同聚合温度下自由基流恒定。

[0149] 优选利用乳化剂和 / 或保护性胶体达到批料的稳定化。优选通过乳化剂使乳液稳定化，以获得低分散体粘度。乳化剂的总量优选是 0.1 重量% -15 重量%，尤其是 1 重量% -10 重量%，更优选 2 重量% -5 重量%，基于所使用的单体的总重量。根据本发明的一个特别的方面，可以在聚合期间添加一部分乳化剂。

[0150] 尤其适合的乳化剂是阴离子或非离子型乳化剂或它们的混合物，尤其是，

[0151] - 烷基硫酸盐，优选烷基中含 8-18 个碳原子的那些，烷基中含 8-18 个碳原子并具有 1-50 个氧化乙烯单元的烷基和烷芳基醚硫酸盐；

[0152] - 磺酸盐，优选烷基中含 8-18 个碳原子的烷基磺酸盐，烷基中含 8-18 个碳原子的烷芳基磺酸盐，磺基琥珀酸与一元醇或烷基中含 4-15 个碳原子的烷基酚的酯和单酯；当合适时，这些醇或烷基酚还可以经采用 1-40 个氧化乙烯单元乙氧基化；

[0153] - 磷酸偏酯和它们的碱金属盐和铵盐，优选烷基或烷芳基中含 8-20 个碳原子并且具有 1-5 个氧化乙烯单元的烷基和烷芳基磷酸酯；

[0154] - 烷基聚二醇醚，优选烷基中含 8-20 个碳原子并且具有 8-40 个氧化乙烯单元；

[0155] - 烷芳基聚二醇醚，优选烷基或烷芳基中含 8-20 个碳原子并且具有 8-40 个氧化乙烯单元；

[0156] - 氧化乙烯 / 氧化丙烯共聚物，优选嵌段共聚物，有利地具有 8-40 个氧化乙烯和 / 或氧化丙烯单元。

[0157] 尤其优选的阴离子乳化剂尤其包括脂肪醇醚硫酸盐、二异辛基磺基琥珀酸盐、月桂基硫酸盐、C15- 链烷烃磺酸盐，其中可以使用一般呈碱金属盐，尤其是钠盐形式的这些化合物。这些化合物可以商业上获得，尤其是以商品名称 **Disponil®** FES 32、**Aerosol®** OT 75、**Texapon®** K1296 和 **Statexan®** K1 从 Cognis GmbH、Cytec Industries, Inc. 和 Bayer AG 获得。

[0158] 适宜的非离子乳化剂尤其包括含 30 个氧化乙烯单元的叔辛基苯酚乙氧基化物和优选在烷基中含 8-20 个碳原子并具有 8-40 个氧化乙烯单元的脂肪醇聚乙二醇醚。这些乳化剂可以商品名称 **Triton®** X 305 (Fluka)、**Tergitol®** 15-S-7 (Sigma-Aldrich Co.)、**Marlipal®** 1618/25 (Sasol Germany) 和 **Marlipal®** 013/400 (Sasol Germany) 商业获

得。

[0159] 优选可以使用阴离子乳化剂和非离子乳化剂的混合物。阴离子乳化剂与非离子乳化剂的重量比可以适宜地在 20 : 1-1 : 20, 优选 2 : 1-1 : 10, 更优选 1 : 1-1 : 5 的范围内。在此已经证明特别合适的是包含硫酸盐, 尤其是脂肪醇醚硫酸盐、月桂基硫酸盐, 或磺酸盐, 尤其是二异辛基磺基琥珀酸盐或链烷烃磺酸盐作为阴离子乳化剂, 和在每种情况下优选在烷基中含 8-20 个碳原子并具有 8-40 个氧化乙烯单元的烷基酚乙氧基化物或脂肪醇聚乙二醇醚作为非离子乳化剂的混合物。

[0160] 当合适时, 乳化剂还可以呈含保护性胶体的混合物形式使用。适合的保护性胶体尤其包括部分水解的聚乙酸乙烯酯、聚乙烯基吡咯烷酮、羧甲基纤维素、甲基纤维素、羟乙基纤维素和羟丙基纤维素、淀粉、蛋白质、聚(甲基)丙烯酸、聚(甲基)丙烯酰胺、聚乙烯基磺酸、蜜胺-甲醛磺酸盐、萘-甲醛磺酸盐、苯乙烯-马来酸和乙烯基醚-马来酸共聚物。如果使用保护性胶体, 则基于单体的总量, 优选按 0.01 重量% -1.0 重量% 的量使用。保护性胶体可以在聚合开始之前作为初始进料加入或被计量加入。引发剂可以作为初始进料加入或被计量加入。另外, 还可以将一部分引发剂作为初始进料加入并计量加入其余部分。

[0161] 优选通过将批料加热到聚合温度并计量加入引发剂(优选在水溶液中)引发聚合。乳化剂和单体的计量进料可以分开进行或作为混合物形式进行。在计量添加乳化剂和单体的混合物情况下, 如下进行: 将乳化剂和单体在聚合反应器上游的混合器中预混合。优选地, 将没有作为初始进料加入的其余乳化剂和单体在聚合开始后彼此分开地计量加入。优选可以在聚合开始后 15-35 分钟开始进行计量进料。

[0162] 可以按上面给出的方式获得优选使用的具有高比例不溶性聚合物的乳液聚合物, 在此获得高分子量的反应参数是已知的。例如, 在此尤其可以省略使用分子量调节剂。

[0163] 可以尤其通过乳化剂的比例影响颗粒半径的调节。这种比例越高, 尤其是在聚合开始时, 获得的颗粒越小。

[0164] 为了制备本发明的水性分散体, 可以将水性醇酸树脂与上面给出的聚合物混合。另外, 还可以预先加入醇酸树脂分散体, 在其中随后制备含衍生自式(I)的单体A的重复单元的聚合物。

[0165] 在这种情况下, 可以将含衍生自式(I)的单体A的重复单元的聚合物的至少一部分与醇酸树脂共价链接。根据本发明另一个方面, 可以将含衍生自式(I)的单体A的重复单元的聚合物的至少一部分不与醇酸树脂共价链接。可以通过使用具有自由基可聚合双键的醇酸树脂实现聚合物和醇酸树脂之间的共价链接。例如, (甲基)丙烯酸或上面给出的化合物可以用于在醇酸树脂的制备期间引入侧和/或端烯丙氧基, 以实现这一点。

[0166] 在醇酸树脂的制备之后, 例如, 可以使含至少一种式(I)的单体A的组合物反应。在这种情况下, 可以将单体A接枝到醇酸树脂上或以壳的形式聚合到醇酸树脂的一部分上。另外, 还可以首先制备含式(I)的单体A的聚合物。在含这种聚合物的分散体中, 可以随后制备醇酸树脂。在水性分散体中, 可以尤其利用上面给出的水溶性引发剂引起单体A的反应。涉及单体与醇酸树脂的反应的有用信息可以尤其参见US5, 538, 760、US 6, 369, 135和DE-A-199 57 161。

[0167] 醇酸树脂和含衍生自式(I)的单体A的重复单元的聚合物的重量比例可以在宽范围内, 其中该范围一般可以适应于所需性能分布。优选地, 醇酸树脂与含衍生自式(I)

的单体 A 的重复单元的聚合物的重量比在 20 : 1-1 : 20, 更优选 5 : 1-1 : 5, 非常优选 3 : 1-1 : 3 的范围内, 基于相应组分的干重。在分散体含一定比例的与醇酸树脂共价键接的聚合物的分散体情况下, 这些数据涉及用于制备该分散体的相应化合物的比例。

[0168] 通过本发明方法获得的水性分散体可以用作涂料。水性分散体优选具有 10 重量% -70 重量%, 更优选 20 重量% -60 重量% 的固体含量。

[0169] 为了制备本发明的分散体, 优选可以使用具有根据 DIN EN ISO 2555 在 25°C 下 (Brookfield) 测量的 0.1-180mPas, 优选 1-80mPas, 非常优选 10-50mPas 的动态粘度的聚合物分散体。

[0170] 除水和上文所述的醇酸树脂和含衍生自式 (I) 的单体 A 的重复单元的聚合物之外, 本发明分散体还可以包括添加剂或其它组分, 以使涂料的性能适应特定要求。这些附加物质尤其包括干燥助剂 (所谓催干剂), 流动改进剂, 颜料和染料。

[0171] 本发明的涂料不需要催干剂, 但是在此后者可以作为任意的成分存在于组合物中。尤其优选可以将催干剂添加到水性分散体中。这些催干剂尤其包括有机金属化合物, 实例是如下金属的金属皂: 过渡金属, 例如钴、锰、铅和锆; 碱金属或碱土金属, 例如锂、钾和钙。可以示例性提及的实例包括萘二甲酸钴和乙酸钴。所述催干剂可以单独地使用或作为混合物形式使用, 在这种情况下尤其优选包含钴盐、锆盐和锂盐的混合物。

[0172] 本发明涂料优选具有最高 50°C, 尤其优选最高 35°C, 非常尤其优选最高 25°C 的最小成膜温度, 其可以根据 DIN ISO 2115 测量。

[0173] 根据本发明的一个优选的方面, 本发明水性分散体可以具有至少 1g 碘 /100g, 优选至少 10g 碘 /100g, 更优选至少 15g 碘 /100g 的根据 DIN 53241 的碘值。根据本发明的一个特定的方面, 水性分散体的碘值可以在 2-100g 碘 /100g 水性分散体, 更优选 15-50g 碘 /100g 水性分散体的范围内。可以借助分散体测定碘值, 其中该数值基于固体含量。

[0174] 适宜地, 所述水性分散体可以具有 0.1-100mg KOH/g, 优选 1-40mgKOH/g, 非常优选 2-10mg KOH/g 的酸值。酸值可以根据 DIN EN ISO 2114 借助分散体测定, 其中该数值基于固体含量。

[0175] 本发明水性分散体的羟值优选可以在 0-400mg KOH/g, 更优选 1-200mg KOH/g, 非常优选 3-150mg KOH/g 的范围内。羟值可以根据 DIN EN ISO4629 借助分散体测定, 其中该数值基于固体含量。

[0176] 本发明的水性分散体尤其可以用作涂料或添加剂。此类材料尤其包括漆、浸渍组合物、粘合剂和 / 或底漆体系。尤其优选所述水性分散体可以用于制备应用在木材和 / 或金属上的漆或浸渍组合物。

[0177] 可由本发明涂料获得的涂层显示高耐溶剂性; 尤其是仅小部分被溶剂从涂层溶解。优选的涂层尤其相对于甲基异丁基酮 (MIBK) 显示高耐性。例如, 在用 MIBK 处理后的重量损失优选最高为 50 重量%, 更优选最高 35 重量%。MIBK 的吸收率优选最高 300 重量%, 尤其优选最高 250 重量%, 基于所使用的涂层的重量。这些值是在大约 25°C 的温度下和在至少 4 小时的暴露时间下测量的, 其中测量的涂层是完全干燥的涂层。在此, 干燥在氧气, 例如空气存在下进行, 以使得可以实现交联。

[0178] 由本发明涂料获得的涂层显示高机械稳定性。根据 DIN ISO 1522 测量的摆锤硬度优选是至少 15s, 更优选至少 25s。

[0179] 下面将参照实施例和对比实施例更详细地举例说明本发明,但不意于由此进行任何限制。

具体实施方式

[0180] 实施例 1

[0181] 所采用的甲基丙烯酰氧基-2-乙基-脂肪酸酰胺混合物的制备

[0182] 向装备有具有搅拌夹套和搅拌马达的刀形搅拌器,氮气入口,塔底(Sumpf)温度计和蒸馏桥的四颈圆底烧瓶中预先加入 206.3g(0.70mol) 脂肪酸甲基酯混合物、42.8g(0.70mol) 乙醇胺和 0.27g(0.26%)LiOH。所述脂肪酸甲基酯混合物包含 6 重量%饱和 C12-C16 脂肪酸甲基酯、2.5 重量%饱和 C17-C20 脂肪酸甲基酯、52 重量%单不饱和 C18 脂肪酸甲基酯、1.5 重量%单不饱和 C20-C24 脂肪酸甲基酯、36 重量%多不饱和 C18 脂肪酸甲基酯和 2 重量%多不饱和 C20-C24 脂肪酸甲基酯。

[0183] 将该反应混合物加热到 150°C。在 2h 过程内通过蒸馏除去 19.5ml 甲醇。所得的反应产物含有 86.5%脂肪酸乙醇酰胺。在没有纯化的情况下进一步加工所获得的反应混合物。

[0184] 在进行冷却后,添加 1919g(19.2mol) 甲基丙烯酸甲酯、3.1gLiOH和由 500ppm 氢醌单甲醚和 500ppm 吩噻嗪构成的抑制剂混合物。

[0185] 在搅拌下,用氮气吹洗反应设备 10 分钟。之后,将该反应混合物加热到沸腾。将甲基丙烯酸甲酯/甲醇共沸物分离出来,然后逐步将塔顶温度提高到 100°C。在反应结束后,将反应混合物冷却到大约 70°C 并过滤。

[0186] 在旋转蒸发器上将过量甲基丙烯酸甲酯分离出来。获得 370g 产物。本发明分散体的制备

[0187] 然后,在 2L PE 烧杯中,使用 Ultra-Turrax 在 4000rpm 下将 180g 丙烯酸丁酯(BA)、156g 甲基丙烯酸甲酯(MMA)、60g 甲基丙烯酰氧基-2-乙基-脂肪酸酰胺混合物、4g 甲基丙烯酸(MAS)、1.2g 过氧二硫酸铵(APS)、12.0g Disponil FES 32(30%浓度)和 359.18g 水乳化 3 分钟。

[0188] 向采用水浴进行调温处理并安装有桨叶式搅拌器的 2L 玻璃反应器中预先加入 230g 水和 0.3g Disponil FES 32(30%浓度),将这种初始进料加热到 80°C 并与 0.3g 过氧二硫酸铵(APS)(在 10g 水中溶解的形式)掺混。在添加 APS 后 5 分钟,在 240 分钟的过程内向其中计量加入上述制备的乳液(间隔:3 分钟进料,4 分钟停顿,237 分钟的剩余部分进料)。

[0189] 在进料结束后,在 80°C 下后搅拌该批料 1 小时。此后,将它冷却到室温并让分散体滤过具有 0.09mm 筛孔大小的 VA 筛网织物。

[0190] 制备的乳液具有 40±1%的固体含量,5.6 的 pH 值,37mPas 的粘度和 70-75nm 的 rN5 值。

[0191] 将 117.15g 之前制备的水性乳液与 33.7gPU 醇酸树脂(可从 Worlée 以品名 Worlée E150W 商购)混合。

[0192] 通过不同的方法研究这样所得的涂料的性能。为此对经干燥的薄膜进行与耐溶剂性、吸水率和耐刮擦性有关的实验。

[0193] 使用甲基异丁基酮 (MIBK) 测定耐溶剂性,其中用 MIBK 在室温下溶胀样品 4 小时。此后,从溶剂取出样品并除去过量溶剂。随后,在大约 140℃ 下干燥样品 1 小时。由重量损失计算通过溶剂移除的样品的比例。

[0194] 按与上述实验描述相似的方式,但是使用乙醇作为溶剂测定表 1 中指示的在乙醇中的溶胀度。数值基于在该试验后获得的涂层的重量,其中所述重量由于重量损失而低于原始样品的重量。

[0195] 可以使用未经处理的实心松木(尺寸:45-50mm×45-50mm×17mm)的试样测定吸水率。将该试样涂覆并在室温下放入水中,使得仅让经涂覆表面与水接触。由该试样的重量增加计算吸水率。此外进行根据 DIN68861-1 的家具试验。

[0196] 用摆锤冲击试验研究耐刮擦性。所获得的结果在表 1 中给出。

[0197] 实施例 2

[0198] 基本上重复实例 1,只是在此将 66.29g 实施例 1 中制备的水性分散体与 57.2g 聚氨酯醇酸树脂(可从 Worlée 公司以品名 E150W 商购)混合。对经干燥的薄膜进行与耐溶剂性、吸水率和耐刮擦性有关的实验。所获得的结果在表 1 中给出。

[0199] 对比实施例 1

[0200] 在另一个实验中,研究实施例 1 中使用的醇酸树脂,而不掺混上述基于(甲基)丙烯酸酯的聚合物。对经干燥的薄膜进行与耐溶剂性、吸水率和耐刮擦性有关的实验。所获得的结果在表 1 中给出。

[0201] 对比实施例 2

[0202] 首先,在 2L PE 烧杯中,使用 Ultra-Turrax 在 4000rpm 下将 216g 丙烯酸丁酯(BA)、180g 甲基丙烯酸甲酯(MMA)、4g 甲基丙烯酸(MAS)、1.2g 过氧二硫酸铵(APS)、12.0g Disponil FES 32(30%浓度)和 359.18g 水乳化 3 分钟。

[0203] 向采用水浴调温处理并安装有桨叶式搅拌器的 2L 玻璃反应器中预先加入 230g 水和 0.3g Disponil FES 32(30%浓度),将这种初始进料加热到 80℃ 并与 0.3g 过氧二硫酸铵(APS)(在 10g 水中溶解的形式)掺混。在添加 APS 后 5 分钟,在 240 分钟的过程内向其中计量加入上述制备的乳液(间隔:3 分钟的进料,4 分钟的停顿,237 分钟的剩余部分进料)。

[0204] 在进料结束后,在 80℃ 下后搅拌该批料 1 小时。此后,将它冷却到室温并让分散体滤过具有 0.09mm 筛孔大小的 VA 筛网织物。

[0205] 对经干燥的薄膜进行与耐溶剂性、吸水率和耐刮擦性有关的实验。所获得的结果在表 1 中给出。

[0206] 实施例 3

[0207] 基本上重复实施例 1,但是在此将 117.15g 实施例 1 中制备的水性分散体与 33.7g 氨基甲酸酯改性的无共溶剂的短油度醇酸树脂乳液混合。对经干燥的薄膜进行与耐溶剂性、吸水率和耐刮擦性有关的实验。

[0208] 在这种情况下,额外进行根据 DIN 68861-1 的家具试验。所获得的结果在表 1 中给出。

[0209] 实施例 4

[0210] 基本上重复实施例 3,但是在此将 66.29g 实施例 1 中制备的水性分散体与 57.2g

氨基甲酸酯改性的无共溶剂的短油度醇酸树脂乳液混合。对经干燥的薄膜进行与耐溶剂性、吸水率和耐刮擦性有关的实验。所获得的结果在表 1 中给出。

[0211] 实施例 5

[0212] 基本上重复实施例 3,但是在此将 33.7g 实施例 1 中制备的水性分散体与 117.15g 氨基甲酸酯改性的无共溶剂的短油度醇酸树脂乳液混合。对经干燥的薄膜进行与耐溶剂性、吸水率和耐刮擦性有关的实验。所获得的结果在表 1 中给出。

[0213] 对比实施例 3

[0214] 在另一个实验中,研究实施例 3 中使用的醇酸树脂,而不掺混上述基于(甲基)丙烯酸酯的聚合物。对经干燥的薄膜进行与耐溶剂性、吸水率和耐刮擦性有关的实验。所获得的结果在表 1 中给出。

[0215] 表 1 :性能研究结果

[0216]

	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4
摆锤硬度 [s]	68.2	45.3	18.1	17.3
MIBK 中的重量损失 [%]	19.7	20.3	15.2	19.4
在乙醇中的溶胀度 [%]	89	97	103	125
在 6h 后的吸水率	8.7%	10.5%	7.2%	9.0
家具试验 EtOH(48%)1h	5	5	5	5
家具试验 HOAc(15%)1h	5	5	5	5
家具试验 NH ₃ (10%)1h	3	3	3	3

[0217] 表 1 :性能研究结果 (续)

[0218]

	实施例 5	对比实施例 1	对比实施例 2	对比实施例 3
摆锤硬度 [s]	20.1	13.3	7	12.6
MIBK 中的重量损失 [%]	19.8	47.7	溶解	59.0
在乙醇中的溶胀度 [%]	139	—	135	281
在 6h 后的吸水率	10.9%	14.0%	11.2%	16.9%
家具试验 EtOH(48%)1h	5	—	1	3
家具试验 HOAc(15%)1h	5	—	3	3

家具试验 NH ₃ (10%) 1h	3	—	1	2
--------------------------------	---	---	---	---