



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102159595 B

(45) 授权公告日 2014. 04. 09

(21) 申请号 200980136314. 1

(22) 申请日 2009. 09. 18

(30) 优先权数据

0856309 2008. 09. 19 FR

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2011. 03. 17

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/FR2009/051760 2009. 09. 18

(87) PCT国际申请的公布数据

W02010/031973 FR 2010. 03. 25

(73) 专利权人 阿克马法国公司

地址 法国科隆布

(72) 发明人 斯蒂芬妮·马格内特

海伦妮·赫迪格 奥利维尔·格莱特

(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

11105

代理人 宋莉

(51) Int. Cl.

C08F 2/38 (2006. 01)

C08F 212/08 (2006. 01)

C08F 220/06 (2006. 01)

C08F 220/18 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1738841 A, 2006. 02. 22, 说明书第 5 页第 2 行 - 第 6 页第 24 行, 第 8 页第 3-24 行, 第 9 页第 18-21 行, 实施例 1.

CN 1506035 A, 2004. 06. 23, 说明书第 3 页第 1 行 - 第 5 页第 16 行.

WO 2007140192 A2, 2007. 12. 06, 说明书实施例 1-7.

审查员 李颀

权利要求书3页 说明书7页

(54) 发明名称

可溶解和 / 或可分散在水中和有机溶剂中的
刚性基体组成梯度共聚物

(57) 摘要

本发明涉及组成梯度共聚物, 包含 : 由至少第一单体 M1 聚合产生的重复单元, 所述第一单体 M1 的相应均聚物具有小于 20℃ 的玻璃化转变温度 Tg1, 其中所述重复单元占相对于所述共聚物总质量的 15 ~ 40 质量%; 由至少第二单体 M2 聚合产生的重复单元, 所述第二单体 M2 的相应均聚物具有大于 20℃ 的玻璃化转变温度 Tg2, 其中所述重复单元占相对于所述共聚物总质量的 45 ~ 65 质量%; 由至少第三单体 M3 聚合产生的亲水重复单元, 其中所述重复单元占相对于所述共聚物总质量的 10 ~ 25 质量%。

1. 组成梯度共聚物, 包含:

- 由至少一种第一单体 M_1 聚合产生的重复单元, 所述第一单体 M_1 相应均聚物呈现小于 20°C 的玻璃化转变温度 T_{g1} , 所述重复单元占 15 ~ 40 重量 %, 相对于所述共聚物的总重量;
- 由至少一种第二单体 M_2 聚合产生的重复单元, 所述第一单体 M_2 相应均聚物呈现大于 20°C 的玻璃化转变温度 T_{g2} , 所述重复单元占 45 ~ 65 重量 %, 相对于所述共聚物的总重量;
- 由至少一种第三单体 M_3 聚合产生的亲水重复单元, 所述重复单元占 10 ~ 25 重量 %, 相对于所述共聚物的总重量。

2. 权利要求 1 的梯度共聚物, 其中由所述第一单体 M_1 聚合产生的所述重复单元占 20 ~ 35 重量 %, 相对于所述共聚物的总重量。

3. 权利要求 1 或 2 的梯度共聚物, 其中由所述第二单体 M_2 聚合产生的所述重复单元占 50 ~ 62 重量 %, 相对于所述共聚物的总重量。

4. 权利要求 1 的梯度共聚物, 其中由所述第三单体 M_3 聚合产生的所述重复单元占 13 ~ 21 重量 %, 相对于所述共聚物的总重量。

5. 权利要求 1 的梯度共聚物, 其中 T_{g1} 在 -150°C 和 20°C 之间。

6. 权利要求 5 的梯度共聚物, 其中 T_{g1} 在 -120°C 和 15°C 之间。

7. 权利要求 1 的梯度共聚物, 呈现 30000g/mol ~ 70000g/mol 的重均分子量, 和小于 2 的多分散指数。

8. 权利要求 7 的梯度共聚物, 呈现 40000g/mol ~ 60000g/mol 的重均分子量, 和小于 2 的多分散指数。

9. 权利要求 1 的梯度共聚物, 其中所述第三单体 M_3 选自:

- 包含至少一个羧基的烯属单体;
- 包含至少一个聚乙二醇和 / 或二醇基团的 (甲基) 丙烯酸酯单体, 所述基团任选地在它们的末端官能团上被烷基、磷酸酯、膦酸酯或磺酸酯基团取代;
- 包含至少一个酰胺基团的烯属单体;
- 氨基烷基 (甲基) 丙烯酸酯单体;
- 氨基烷基 (甲基) 丙烯酰胺单体;
- 包含至少一个酸酐基团的烯属单体;
- 乙烯基酰胺类单体;
- 乙烯基胺类单体;
- 乙烯基吡啶; 和
- 这些的混合物。

10. 权利要求 9 的梯度共聚物, 其中所述包含至少一个羧基的烯属单体为 (甲基) 丙烯酸、衣康酸或富马酸。

11. 权利要求 9 的梯度共聚物, 其中所述包含至少一个酰胺基团的烯属单体为 (甲基) 丙烯酰胺和它们的 N- 取代衍生物。

12. 权利要求 9 的梯度共聚物, 其中所述包含至少一个酸酐基团的烯属单体为马来酸酐或富马酸酐。

13. 权利要求 9 的梯度共聚物, 其中所述乙烯基酰胺类单体为乙烯基吡咯烷酮或乙烯基乙酰胺。

14. 权利要求 9 的梯度共聚物,其中所述乙烯基胺类单体为乙烯基吗啉或乙烯胺。

15. 权利要求 1 的梯度共聚物,其中所述第一单体 M_1 选自:丙烯酸烷基酯,其相应均聚物呈现小于 20°C 的玻璃化转变温度;聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯;和二烯单体。

16. 权利要求 1 的梯度共聚物,其中所述第二单体 M_2 选自:苯乙烯类单体;(甲基)丙烯酸酯单体,其相应均聚物呈现大于 20°C 的玻璃化转变温度;或(甲基)丙烯腈。

17. 权利要求 1 的梯度共聚物,其为包含如下的共聚物:

- 由至少一种第一单体 M_1 聚合产生的重复单元,所述第一单体 M_1 为丙烯酸乙酯,所述重复单元占 32 重量%或 23 重量%,相对于所述共聚物的总重量;

- 由至少一种第二单体 M_2 聚合产生的重复单元,所述第二单体 M_2 为苯乙烯,所述重复单元占 53 重量%或 60 重量%,相对于所述共聚物的总重量;和

- 由至少一种第三单体 M_3 聚合产生的亲水重复单元,所述第三单体 M_3 为甲基丙烯酸,所述重复单元占 15 重量%或 17 重量%,相对于所述共聚物的总重量。

18. 制备权利要求 1 ~ 17 中任一项的梯度共聚物的方法,包括下列阶段:

a) 受控的自由基聚合的阶段,其在于使包括如下的单体的混合物与至少一种控制剂和任选的一种聚合引发剂接触,如果所述控制剂不能引发聚合反应:

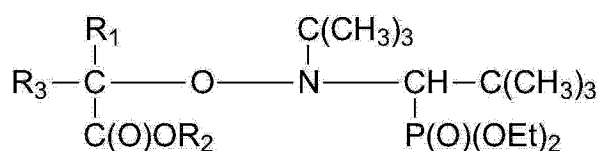
* 至少一种第一单体 M_1 ,其相应均聚物呈现小于 20°C 的玻璃化转变温度 T_{g1} ,所述第一单体占 15 ~ 40 重量%,相对于所述混合物的总重量;

* 至少一种第二单体 M_2 ,其相应均聚物呈现大于 20°C 的玻璃化转变温度 T_{g1} ,所述第二单体占 45 ~ 65 重量%,相对于所述共聚物的总重量;和

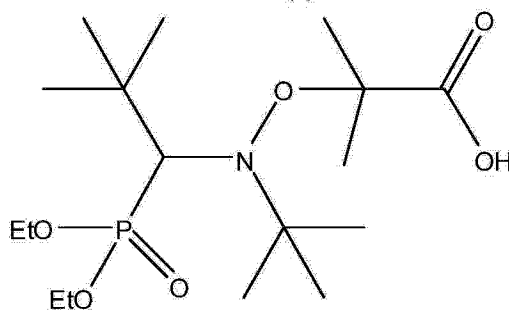
* 至少一种第三单体 M_3 ,其为亲水的或其包含至少一种能够转化为亲水官能团的基团,所述第三单体占 10 ~ 25 重量%,相对于所述共聚物的总重量;以及

b) 任选的将所述共聚物分离的阶段。

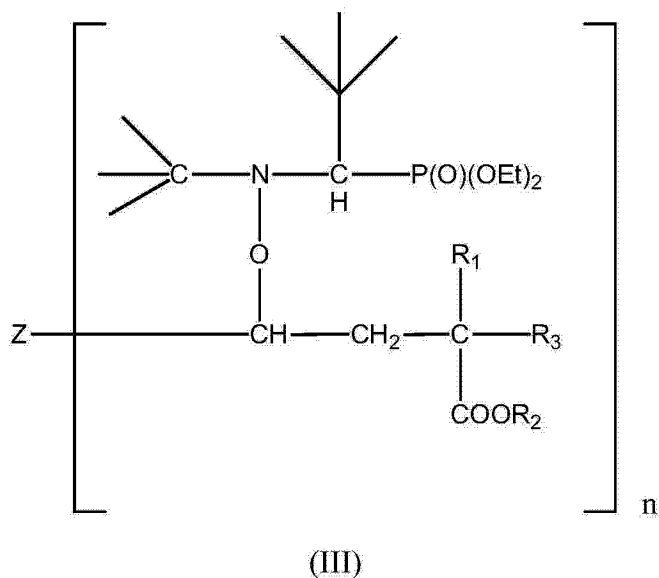
19. 权利要求 18 的制备方法,其中所述控制剂选自下式 (I)、(II) 和 (III) 的化合物:



(I)



(II)



其中：

*R₁ 和 R₃ 相同或不同,表示具有 1 ~ 3 碳原子数的直链或支链烷基；

*R₂ 表示氢原子、具有 1 ~ 8 碳原子数的直链或支链烷基、苯基、碱金属或铵离子；

*Z 表示芳基或式 Z₁-[X-C(O)]_n 的基团,其中 Z₁ 表示多官能结构,且 X 是氧原子、带有含碳基团或氢原子的氮原子、或硫原子,和

*n 是大于或等于 2 的整数。

20. 权利要求 19 的制备方法,其中所述多官能结构源自多元醇型化合物。

21. 权利要求 18-20 中任一项的制备方法,其中所述聚合阶段在 10℃ ~ 160℃ 的温度下进行。

22. 用于权利要求 1 ~ 17 中任一项的梯度共聚物或者能够通过权利要求 18 ~ 21 中任一项的方法得到的梯度共聚物的水溶解的方法,包括下列阶段：

- a) 将所述共聚物溶解在包括酮溶剂的有机溶液中；
- b) 任选地通过添加酸或碱的溶液将 a) 中得到的所述溶液中和；
- c) 将水或水溶液加入 a) 或 b) 中得到的溶液的阶段；
- d) 将所述有机溶剂蒸发的阶段。

23. 包含至少一种权利要求 1 ~ 17 中任一项的梯度共聚物或者能够通过权利要求 18 ~ 21 中任一项的方法得到的梯度共聚物的水或有机组合物,所述梯度共聚物的浓度等于或大于 5 重量 %。

24. 至少一种权利要求 1 ~ 17 中任一项的梯度共聚物或者能够通过权利要求 18 ~ 21 中任一项的方法得到的梯度共聚物或至少一种权利要求 23 的水或有机组合物在涂料或粘合剂配料或在化妆品配料或用于颜料分散体的用途。

可溶解和 / 或可分散在水中和有机溶剂中的刚性基体组成 梯度共聚物

[0001] 本发明涉及可溶解和 / 或可分散在水中和有机溶剂中且通过受控的自由基聚合得到的刚性基体组成梯度共聚物,所述共聚物呈现两亲性质,即它们呈现亲水部分和疏水部分两者。

[0002] 本发明还涉及用于制备这样的共聚物的方法和这些共聚物的水溶解的方法。

[0003] 这些共聚物应用于许多领域,特别是需要这种类型的共聚物的水溶解的领域,如表面处理的领域,特别是涂料或粘合剂,或者还有例如化妆品领域,和颜料分散体。

[0004] 因此,本发明的一般领域是两亲共聚物。

背景技术

[0005] 两亲共聚物是在它们的结构中包含至少亲水部分和至少疏水部分的共聚物,所述亲水部分由带有至少一种亲水官能团的单体聚合产生,所述疏水部分由带有至少一种疏水官能团的单体聚合产生。

[0006] 这些共聚物可通过各种聚合技术如阴离子聚合、常规的自由基聚合或受控的自由基聚合制备。

[0007] 由常规的自由基聚合产生的两亲共聚物通常是无规共聚物,它们中的一些特别地以 ASR(碱溶性树脂)的术语已知。这些共聚物由疏水单体如苯乙烯或 α -甲基苯乙烯和亲水单体如丙烯酸或甲基丙烯酸形成。在 ASR 中可提及来自 JohnsonPolymer 的 Joncryl 共聚物(苯乙烯-丙烯酸类树脂)的实例、Neocryl 产品(苯乙烯-丙烯酸类共聚物)的实例和 Haloflex 产品(乙烯基-丙烯酸类共聚物)的实例。

[0008] 由常规的自由基聚合产生的无规共聚物的缺点是它们呈现出在各聚合物链之间非均匀分布的单元。由此仍然存在以下事实:聚合物链的一些部分可为非常亲水的,因此包括高比例的由亲水单体聚合产生的单元,而另外的部分可为非常疏水的。

[0009] 克服聚合物链的组成中的非均匀性所固有的问题的一种解决方法是通过受控的自由基聚合进行聚合物的合成。因此这种类型的聚合使得可产生共聚物,所述共聚物的聚合物链的化学组成是均匀的并且链与链之间类似。

[0010] 由受控的自由基聚合常规产生的两亲共聚物大部分是嵌段共聚物,其各嵌段呈现出特定性质。

[0011] 然而,制备这样的共聚物的方法经常是长的和昂贵的,并且需要多阶段合成。这是因为为了形成至少两种嵌段,嵌段共聚物的制备涉及至少两个聚合阶段的次序,在它们之间插入将第一阶段结尾存在的残留单体脱挥发分的阶段。

[0012] 因此,本发明人的目的是提供组成梯度共聚物,其不呈现在相同链中组成非均匀性的问题和嵌段共聚物的合成所固有的问题。

[0013] 包含两种或更多种不同单体的组成梯度共聚物是已知的,例如由文献 US2007/0128127 已知,该文献教导了包含 2 ~ 25 重量%的亲水单体、50 ~ 90 重量%的 Tg 小于或等于 20℃的单体和 5 ~ 25 重量%的另外的单体的组合物通过当以添加有硅酮的水

配料的形式使用时防止头发的脱色而适合用于头发处理。其它组成梯度共聚物描述于文献 WO 2008/079677、US 2004/180019 和 WO 2007/140192 中。

[0014] 本发明着手提供新的组成梯度共聚物。

发明内容

[0015] 因此,根据第一主题,本发明涉及组成梯度共聚物,包含:

[0016] - 由至少一种第一单体 M_1 聚合产生的重复单元,所述第一单体 M_1 的相应均聚物呈现小于 20°C 的玻璃化转变温度 T_{g1} ,所述重复单元占 15 ~ 40 重量%,有利地 20 ~ 35 重量%,相对于所述共聚物的总重量;

[0017] - 由至少一种第二单体 M_2 聚合产生的重复单元,所述第二单体 M_2 的相应均聚物呈现大于 20°C 的玻璃化转变温度 T_{g2} ,所述重复单元占 45 ~ 65 重量%,有利地 50 ~ 62 重量%,相对于所述共聚物的总重量;

[0018] - 由至少一种第三单体 M_3 聚合产生的亲水重复单元,所述重复单元占 10 ~ 25 重量%,有利地 13 ~ 21 重量%,相对于所述共聚物的总重量。

[0019] 规定术语“组成梯度共聚物”理解为表示其中单体的局部组成沿着聚合物链连续变化的共聚物,这种组成是已集合的单体的反应性的函数。组成梯度共聚物区别于其中局部组成沿着链不连续变化的嵌段共聚物,并且它们也区别于在组成方面不呈现连续变异的无规共聚物。

[0020] T_{g1} 在 -150°C 和 20°C 之间,且优选在 -120°C 和 15°C 之间。

[0021] 玻璃化转变温度是通过差示扫描量热法 (DSC) 测量的。

[0022] 本发明的组成梯度共聚物可呈现 30000g/mol ~ 70000g/mol,优选 40000g/mol ~ 60000g/mol 的重均分子量,和小于 2 的多分散指数。

[0023] 根据本发明,所述对本发明的共聚物赋予亲水性质的第三单体 M_3 有利地选自:

[0024] - 包含至少一个羧基的烯属 (ethylenic) 单体,如 (甲基)丙烯酸、衣康酸或富马酸;

[0025] - 包含至少一个聚乙二醇和/或二醇基团的 (甲基)丙烯酸酯单体,所述基团任选地在它们的末端官能团上被烷基、磷酸酯、膦酸酯或磺酸酯基团取代;

[0026] - 包含至少一个酰胺基团的烯属单体,如 (甲基)丙烯酰胺和它们的 N- 取代衍生物;

[0027] - 氨基烷基 (甲基)丙烯酸酯单体;

[0028] - 氨基烷基 (甲基)丙烯酰胺单体;

[0029] - 包含至少一个酸酐基团的烯属单体,如马来酸酐或富马酸酐;

[0030] - 乙烯基酰胺类单体,如乙烯基吡咯烷酮或乙烯基乙酰胺;

[0031] - 乙烯基胺类单体,如乙烯基吗啉或乙烯胺;

[0032] - 乙烯基吡啶;和

[0033] - 这些的混合物。

[0034] 特别地,所述第三单体 M_3 可为甲基丙烯酸。

[0035] 所述第一单体 M_1 有利地选自:丙烯酸烷基酯,其相应均聚物呈现小于 20°C 的玻璃化转变温度,例如丙烯酸直链或支链 $C_1 \sim C_{12}$ 烷基酯,特别是丙烯酸乙酯;聚乙二醇 (甲基)

丙烯酸酯；和二烯单体，而第二单体 M_2 有利地选自：苯乙烯类单体，特别是苯乙烯；（甲基）丙烯酸酯单体，其相应均聚物呈现大于 20°C 的玻璃化转变温度，如丙烯酸降冰片酯或甲基丙烯酸甲酯；或（甲基）丙烯腈。

[0036] 本发明的具体组成梯度共聚物是包含如下的共聚物：

[0037] - 由至少一种第一单体 M_1 聚合产生的重复单元，所述第一单体 M_1 为丙烯酸乙酯，所述重复单元可占 32 重量%或 23 重量%，相对于所述共聚物的总重量；

[0038] - 由至少一种第二单体 M_2 聚合产生的重复单元，所述第二单体 M_2 为苯乙烯，所述重复单元可占 53 重量%或 60 重量%，相对于所述共聚物的总重量；和

[0039] - 由至少一种第三单体 M_3 聚合产生的亲水重复单元，所述第三单体 M_3 为甲基丙烯酸，所述重复单元可占 15 重量%或 17 重量%，相对于所述共聚物的总重量。

[0040] 本发明的组成梯度共聚物可通过包括下列阶段的方法制备：

[0041] a) 受控的自由基聚合的阶段，其在于使包括如下的单体的混合物与至少一种控制剂和任选的一种聚合引发剂接触，如果所述控制剂不能引发聚合反应：

[0042] * 至少一种第一单体 M_1 ，其相应均聚物呈现小于 20°C 的玻璃化转变温度 T_{g1} ，所述第一单体占 15 ~ 40 重量%，相对于所述混合物的总重量；

[0043] * 至少一种第二单体 M_2 ，其相应均聚物呈现大于 20°C 的玻璃化转变温度 T_{g1} ，所述第二单体占 45 ~ 65 重量%，相对于所述共聚物的总重量；和

[0044] * 至少一种第三单体 M_3 ，其为亲水的或其包含至少一种能够转化为亲水官能团的基团，所述第三单体占 10 ~ 25 重量%，相对于所述共聚物的总重量；和

[0045] b) 任选的所述共聚物分离的阶段。

[0046] 更具体地，聚合阶段 a) 有利地在对于受控的自由基聚合中使用的反应物惰性的气体如氩气或氮气的气氛下，任选地在意在溶解反应物（单体、控制剂、任选的引发剂）的有机溶剂的存在下进行，该有机溶剂可为乙酸烷基酯如乙酸丁酯或乙酸乙酯。其也可作为芳族溶剂、酮溶剂或醇溶剂。

[0047] 聚合阶段在根据所述单体的混合物的化学组成且特别是所述单体增长（propagation）的动力学常数和所述单体对所述控制剂的亲和力而选择的温度下进行。该温度可在 10°C ~ 160°C ，例如 25°C ~ 130°C 和优选 50°C ~ 100°C 的范围内选择。

[0048] 在聚合阶段期间，可将单体的混合物一次或在整个聚合阶段期间连续加入。

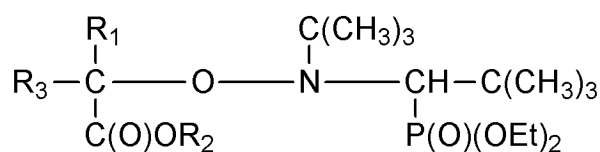
[0049] 一旦实现所需的转化率就停止聚合阶段，已知优选实现至少 50% 的转化率，优选至少 75% 的转化率且更优选至少 90% 的转化率。

[0050] 在聚合阶段结尾，如果合适，可有通过蒸发或通过添加适量的常规聚合引发剂如过氧化物或偶氮衍生物除去可能残留的单体的阶段。

[0051] 最后，得到的梯度共聚物可在阶段 b) 期间与其聚合介质分离。

[0052] 根据本发明，所述控制剂有利地对应于下式 (I)：

[0053]



(I)

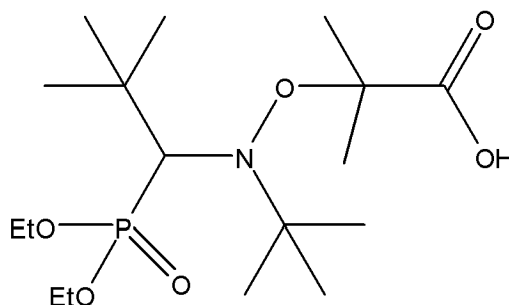
[0054] 其中：

[0055] *R₁ 和 R₃ 相同或不同,表示具有 1 ~ 3 碳原子数的直链或支链烷基;

[0056] *R₂ 表示氢原子、具有 1 ~ 8 碳原子数的直链或支链烷基、苯基、碱金属如 Li、Na 或 K、或者铵离子如 NH₄⁺ 或 NHBu₃⁺, R₁ 和 R₃ 优选为 CH₃ 且 R₂ 优选为 H。

[0057] 可用于设计本发明的梯度共聚物的具体控制剂对应于下式 (II)：

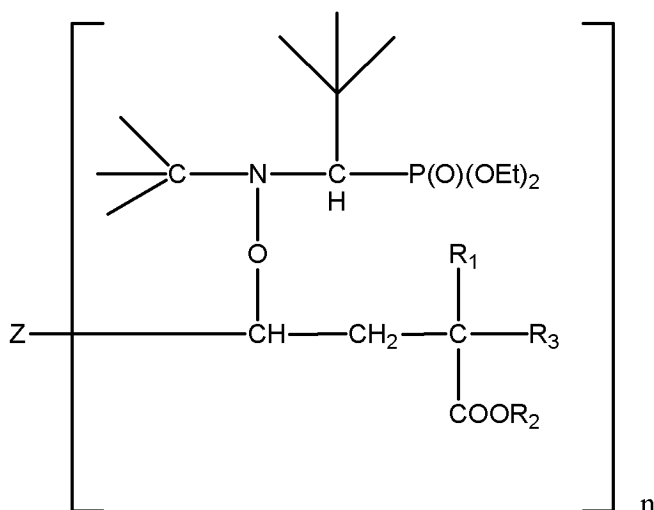
[0058]


$$(II)$$

[0059] 该控制剂以名称 BlocBuilder 表示。

[0060] 所述控制剂也可对应于下式 (III) 的多官能烷氧基胺：

[0061]



(III)

[0062] 其中：

[0063] *R₁ 和 R₃ 相同或不同,表示具有 1 ~ 3 碳原子数的直链或支链烷基;

[0064] *R₂ 表示氢原子、具有 1 ~ 8 碳原子数的直链或支链烷基、苯基、碱金属如 Li、Na 或 K、或者铵离子如 NH₄⁺ 或 NHBu₃⁺, R₁ 和 R₃ 优选为 CH₃ 且 R₅ 优选为 H;

[0065] *Z 表示芳基或式 $Z_1-[X-C(O)]_n$ 的基团, 其中 Z_1 表示源自例如多元醇型化合物的多官能结构, 和 X 是氧原子、带有含碳基团或氢原子的氮原子、或硫原子; 和

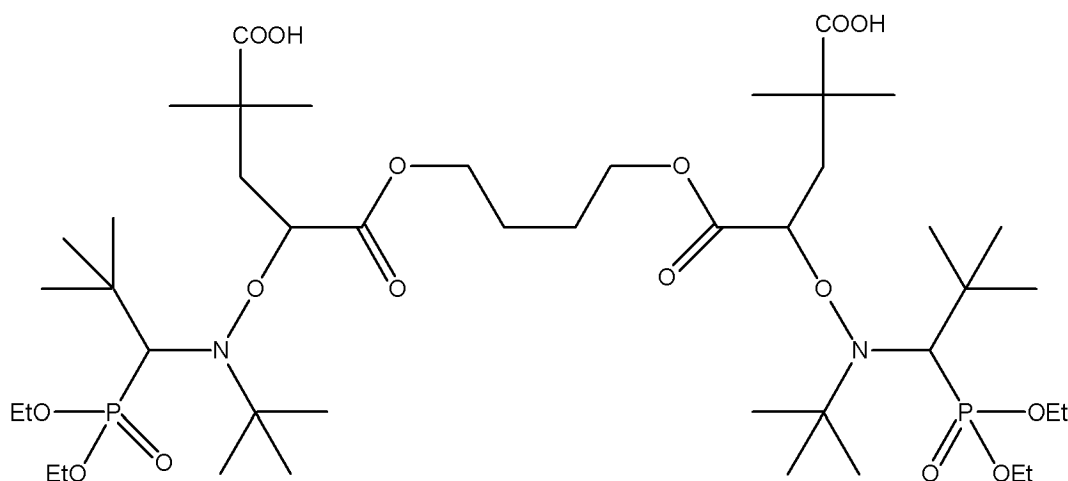
[0066] *n 是大于或等于 2 的整数。

[0067] 规定缩写 Et 对应于乙基且缩写 Bu 对应于可以不同的异构形式存在的丁基（正丁基、仲丁基或叔丁基）。

[0068] 根据以上给出的一般定义的多官能烷氧基胺型控制剂的具体实例是对应于下式

的多官能烷氧基胺：

[0069]



[0070] 单体的选择将由在链中精确点处定位亲水单体的重要性规定。

[0071] 因此,如果希望亲水单元在聚合物链的中心部分,优选选择双官能引发剂和单体的混合物,使得亲水单体的反应性大于疏水单体的反应性。这是例如通常甲基丙烯酸相对于丙烯酸酯单体的情况。在希望在外围具有亲水单元的情况下,例如选择丙烯酸酯/乙烯基吡咯烷酮对。

[0072] 本发明的梯度共聚物是水溶性或水分散性的。术语“水溶性共聚物”常规地理解为表示当其处于在 25℃温度的水中 5 重量%的溶液时可形成清液的共聚物。术语“水分散性共聚物”理解为表示在 25℃的水中 5 重量%的含量下能够形成细的通常球形的颗粒的稳定悬浮液的共聚物。形成所述分散体的颗粒的平均尺寸小于 1 μm,和更通常在 5 和 400nm 之间变化,优选 10 ~ 250nm,这些平均粒径是通过光散射测量的。

[0073] 因此,所述共聚物可非常自然地置于水溶液中。

[0074] 因此,根据第三主题,本发明涉及以上限定的或能够通过以上限定方法得到的梯度共聚物的水溶解的方法,包括下列阶段：

[0075] a) 将所述共聚物溶解在包括酮溶剂的有机溶液中；

[0076] b) 任选地通过添加酸或碱的溶液将 a) 中得到的所述溶液中和；

[0077] c) 将水或水溶液加入 a) 或 b) 中得到的溶液的阶段；

[0078] d) 将所述有机溶液蒸发的阶段。

[0079] 因此,第一阶段在于将所述共聚物溶解在包括酮溶剂的有机溶液中,所述共聚物常规地以所述溶液总重量的 20 ~ 90 重量%,优选 20 ~ 50 重量%的含量比例溶解,所述酮溶剂可为丙酮或甲乙酮。

[0080] 如果需要,本发明的方法包括意在将所述共聚物的酸和/或碱官能团中和的中和阶段。更具体地,在其中所述共聚物包含酸性亲水官能团的情况下,中和阶段可在于向包含所述共聚物的有机溶液加入包含羟离子 OH⁻、胺化合物、碳酸根离子 CO₃²⁻ 或碳酸氢根离子 HCO₃⁻ 的优选至少 1M 的碱性溶液。在其中所述共聚物包含胺型的碱性亲水官能团的情况下,所述中和阶段可在于向包含所述共聚物的有机溶液加入优选至少 1M 的酸溶液如盐酸、氢溴酸、氢碘酸、醋酸、丙酸、硫酸、磷酸或氢硼酸的溶液。

[0081] 在其中所述共聚物包含单独亲水的官能团如由二甲基丙烯酰胺或 N- 乙烯基吡咯

烷酮单体产生的那些的情况下,将不进行中和步骤。

[0082] 在有机溶解阶段和任选的中和阶段之后,所述方法包括添加水或最低限度添加水溶液的阶段,有利地以使得所述共聚物占所得溶液(有机溶液+水/水溶液)总重量的1~80%的比例。如果合适,所述水溶液可为包含水和醇的溶液,水和醇的比例可为99/1~50/50,所述醇可为乙醇和异丙醇。

[0083] 最后,所述方法包括将有机溶剂蒸发直至得到所需共聚物浓度的阶段。该蒸发阶段可由在足以蒸发所述有机溶剂的温度下加热的阶段构成。

[0084] 本发明还涉及包含至少一种以上限定的或能够通过以上限定方法得到的共聚物的水或有机组合物(或溶液),这些水或有机组合物以及未溶解的本发明的共聚物可用于意在特别施加到对水具有很小的天然亲合力的表面的涂料或粘合剂配料的领域,或者化妆品配料的领域,或者还有颜料分散体的领域。在这些组合物中,所述共聚物有利地溶解在水中或水/醇混合物中,有利地以大于或等于5重量%的浓度。

[0085] 现在将参考以下实施例描述本发明,所述实施例通过说明且没有暗示的限制地给出。

具体实施方式

[0086] 在这些实施例中,对于共聚物,采用使用聚苯乙烯作为标准和用于PMMA的马克-豪威克(Mark-Houwink)系数的普适标定通过空间排阻色谱测定摩尔质量和它们的分布(多分散指数)。

[0087] 所述共聚物的化学组成可通过质子NMR、UV光谱法或红外光谱法确定。

[0088] 实施例1

[0089] 在环境温度下将624g丙烯酸乙酯、729.6g苯乙烯、246.4g甲基丙烯酸、400g甲乙酮和14.1g BlocBuilder(纯度=99%)引入5升反应器中。将所述反应介质脱气,然后加热到119°C。将温度保持200分钟,然后将该反应介质冷却到环境温度。所得转化率为73%。然后加入500g甲乙酮并将所述聚合物溶液引入到脱挥发分设备中以除去溶剂和残留单体。然后回收固体形式的聚合物。

[0090] 所述聚合物呈现下列特性:

[0091]

%聚(丙烯酸乙酯)	32 重量%
%聚(苯乙烯)	53 重量%
%聚(甲基丙烯酸)	15 重量%
数均分子量(Mn)	20 840 g/mol
峰值分子量(Mp)	51 280 g/mol
重均分子量(Mw)	46 500 g/mol
多分散指数(PI)	1.9

[0092] 实施例2

[0093] 在环境温度下将404g丙烯酸乙酯、928g苯乙烯、272g甲基丙烯酸、400g甲乙酮和

14.2g BlocBuilder(纯度=99%)引入5升反应器中。将所述反应介质脱气,然后加热到119℃。将温度保持255分钟,然后将该反应介质冷却到环境温度。所得转化率为73%。然后加入500g 甲乙酮并将所述聚合物溶液引入到脱挥发分设备中以除去溶剂和残留单体。然后回收固体形式的聚合物。

[0094] 所述聚合物呈现下列特性:

[0095]

%聚(丙烯酸乙酯)	23 重量%
%聚(苯乙烯)	60 重量%
%聚(甲基丙烯酸)	17 重量%
数均分子量(Mn)	22 390 g/mol
峰值分子量(Mp)	51 680 g/mol
重均分子量(Mw)	47 330 g/mol
多分散指数(PI)	1.9