



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102037034 B

(45) 授权公告日 2013.06.19

(21) 申请号 200980118138.9

代理人 吴晓萍 钟守期

(22) 申请日 2009.03.20

(51) Int. Cl.

(30) 优先权数据

C08F 230/02 (2006.01)

08153095.8 2008.03.20 EP

C08F 220/18 (2006.01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

C08L 43/02 (2006.01)

2010.11.19

C09D 143/02 (2006.01)

C08K 5/521 (2006.01)

(86) PCT申请的申请数据

(56) 对比文件

PCT/EP2009/053326 2009.03.20

CN 1950408 A, 2007.04.18, 说明书实施例
IIb, Ia, 表 IIa, 3/ 评论结果.

(87) PCT申请的公布数据

CN 101010366 A, 2007.08.01, 全文.

W02009/115607 DE 2009.09.24

(73) 专利权人 巴斯夫欧洲公司

审查员 宋甜甜

地址 德国路德维希港

(72) 发明人 A·泰尔努瓦尔 C·提特马什

H·山下 C·S·尤 M·M·乔杜里

M·H(S)·关 J·艾伦

(74) 专利代理机构 北京北翔知识产权代理有限公司

公司 11285

权利要求书3页 说明书37页

(54) 发明名称

包含含磷聚合物和乳化剂的聚合物分散体

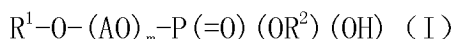
(57) 摘要

本发明涉及一种聚合物分散体 (PD) 在涂覆材料中用于改善由其制成的涂层的耐擦洗性和 / 或改善由其制成的涂层的抗磨光性和 / 或改善由其制成的涂层的耐污染性和 / 或改善由其制成的涂层的颜料分布和 / 或降低由其制成的涂层的挥发性有机化合物释放的用途, 涉及根据本发明使用的聚合物分散体, 以及涉及包含本发明的聚合物分散体的涂覆材料; 所述聚合物分散体包含至少一种聚合物 (P) 和至少一种选自磷酸与未烷氧基化或烷氧基化 C_8 - C_{30} 烷醇的酯或其盐的乳化剂 (E), 所述聚合物 (P) 通过至少一种烯键式不饱和单体 (M1) 和至少一种与其不同的单体 (M2) 的自由基乳液聚合获得, 所述单体 (M2) 选自磷酸或磷酸与未烷氧基化或烷氧基化 (甲基) 丙烯酸羟基烷基酯的酯。

1. 一种聚合物分散体(PD)在涂覆材料中用于改善由其制成的涂层的耐擦洗性和/或改善由其制成的涂层的抗磨光性和/或改善由其制成的涂层的耐污染性和/或降低由其制成的涂层的挥发性有机化合物释放的用途,所述聚合物分散体(PD)包含:

i) 至少一种聚合物(P),所述聚合物(P)通过至少一种烯键式不饱和单体(M1)和至少一种与其不同的单体(M2)的自由基乳液聚合获得,所述单体(M1)选自 α , β -烯键式不饱和一元羧酸和二元羧酸与 C_1 - C_{30} 烷醇的酯、单烯键式不饱和羧酸、 α , β -烯键式不饱和一元羧酸的伯酰胺,及其混合物,所述单体(M2)选自膦酸或磷酸与未烷氧基化或烷氧基化(甲基)丙烯酸羟基烷基酯的酯,和

ii) 至少一种选自式(I)化合物和式(I)化合物的盐的乳化剂(E)



其中

m 为 0 至 20 的整数,

AO 为亚烷氧基,

R^1 为 C_8 - C_{30} 烷基,且

R^2 为 H 或基团 $-(AO)_m-R^{2a}$, 其中 R^{2a} 如对 R^1 的定义, AO 和 m 具有一种上述定义,

其中以用于乳液聚合的单体的总重量为基准计,单体(M1)的分数在 95 重量%至 99.99 重量%范围内,单体(M2)的分数在 0.01 重量%至 5 重量%范围内,

并且其中以用于乳液聚合的单体的总重量为基准计,所述聚合物分散体(PD)包含最高达 20 重量%的至少一种乳化剂(E)。

2. 权利要求 1 的用途,所述聚合物(P)通过一种乳液聚合获得,其中至少部分所述单体(M1)选自 α , β -烯键式不饱和一元羧酸和二元羧酸与 C_1 - C_{30} 烷醇的酯,及其混合物。

3. 权利要求 1 的用途,所述聚合物(P)通过一种乳液聚合获得,其中以所述单体(M1)的总重量为基准计,至少 50 重量%的所述单体(M1)选自 α , β -烯键式不饱和一元羧酸和二元羧酸与 C_1 - C_{30} 烷醇的酯,及其混合物。

4. 权利要求 3 的用途,其中以所述单体(M1)的总重量为基准计,至少 60 重量%的所述单体(M1)选自 α , β -烯键式不饱和一元羧酸和二元羧酸与 C_1 - C_{30} 烷醇的酯,及其混合物。

5. 权利要求 3 的用途,其中以所述单体(M1)的总重量为基准计,至少 80 重量%的所述单体(M1)选自 α , β -烯键式不饱和一元羧酸和二元羧酸与 C_1 - C_{30} 烷醇的酯,及其混合物。

6. 权利要求 1 的用途,所述聚合物(P)通过一种乳液聚合获得,其中以所述单体(M1)的总重量为基准计,小于 50 重量%的所述单体(M1)选自烯键式不饱和一元羧酸和二元羧酸、(甲基)丙烯酰胺,及其混合物。

7. 权利要求 6 的用途,其中以所述单体(M1)的总重量为基准计,小于 40 重量%的所述单体(M1)选自烯键式不饱和一元羧酸和二元羧酸、(甲基)丙烯酰胺,及其混合物。

8. 权利要求 6 的用途,其中以所述单体(M1)的总重量为基准计,小于 20 重量%的所述单体(M1)选自烯键式不饱和一元羧酸和二元羧酸、(甲基)丙烯酰胺,及其混合物。

9. 权利要求 1 的用途,所述聚合物(P)通过一种乳液聚合获得,其中至少部分所述单体(M2)选自磷酸与未烷氧基化或烷氧基化(甲基)丙烯酸羟基烷基酯的酯,及其混合物。

10. 权利要求 9 的用途,所述聚合物(P)通过一种乳液聚合获得,其中至少部分所述单体(M2)选自磷酸与未烷氧基化或烷氧基化(甲基)丙烯酸羟基烷基酯的单酯。

11. 权利要求 1 至 10 中任一项定义的聚合物分散体(PD)用于改善由其制成的涂层的耐擦洗性的用途。

12. 权利要求 1 至 10 中任一项定义的聚合物分散体(PD)用于改善由其制成的涂层的抗磨光性的用途。

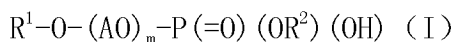
13. 权利要求 1 至 10 中任一项定义的聚合物分散体(PD)用于改善由其制成的涂层的耐污染性的用途。

14. 权利要求 1 至 10 中任一项定义的聚合物分散体(PD)用于降低由其制成的涂层的挥发性有机化合物释放的用途。

15. 一种包含聚合物分散体(PD)的涂覆材料,所述聚合物分散体(PD)包含:

i) 至少一种聚合物(P),所述聚合物(P)通过至少一种烯键式不饱和单体(M1)和至少一种与其不同的单体(M2)的自由基乳液聚合获得,所述单体(M1)选自 α , β -烯键式不饱和一元羧酸和二元羧酸与 C_1 - C_{30} 烷醇的酯、单烯键式不饱和羧酸、 α , β -烯键式不饱和一元羧酸的伯酰胺,及其混合物,所述单体(M2)选自膦酸或磷酸与未烷氧基化或烷氧基化(甲基)丙烯酸羟基烷基酯的酯,和

ii) 至少一种选自式(I)化合物和式(I)化合物的盐的乳化剂(E)



其中

m 为 0 至 20 的整数,

AO 为亚烷氧基,

R^1 为 C_8 - C_{30} 烷基,且

R^2 为 H 或基团 $-(AO)_m-R^{2a}$, 其中 R^{2a} 如 R^1 的定义, AO 和 m 具有一种上述定义;

其中以用于乳液聚合的单体的总重量为基准计,单体(M1)的分数在 95 重量%至 99.99 重量%范围内,单体(M2)的分数在 0.01 重量%至 5 重量%范围内,

并且其中以用于乳液聚合的单体的总重量为基准计,所述聚合物分散体(PD)包含最高达 20 重量%的至少一种乳化剂(E),且

所述聚合物分散体(PD)用于改善由所述涂覆材料制成的涂层的耐擦洗性和/或改善由所述涂覆材料制成的涂层的抗磨光性和/或改善由所述涂覆材料制成的涂层的耐污染性和/或降低由所述涂覆材料制成的涂层的挥发性有机化合物释放。

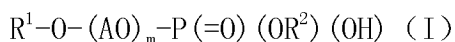
16. 一种包含以下物质的聚合物分散体(PD):

i) 至少一种通过一种单体组合物的自由基乳液聚合得到的聚合物(P),所述单体组合物包含:

- 以用于乳液聚合的单体的总重量为基准计,95 重量%至 99.99 重量%的选自下列物质的烯键式不饱和单体(M1): α , β -烯键式不饱和一元羧酸和二元羧酸与 C_1 - C_{30} 烷醇的酯、单烯键式不饱和羧酸、 α , β -烯键式不饱和一元羧酸的伯酰胺,及其混合物;和

- 以用于乳液聚合的单体的总重量为基准计,0.01 重量%至 5 重量%的至少一种与上述单体不同的单体(M2),且所述单体(M2)选自膦酸或磷酸与未烷氧基化或烷氧基化(甲基)丙烯酸羟基烷基酯的酯;和

ii) 至少一种选自式(I)化合物和式(I)化合物的盐的乳化剂(E),



其中

m 为 0 至 20 的整数,

AO 为亚烷氧基,

R¹ 为 C₈-C₃₀ 烷基, 且

R² 为 H 或基团 $-(AO)_m-R^{2a}$, 其中 R^{2a} 如对 R¹ 的定义, AO 和 m 具有一种上述定义,

其中以用于乳液聚合的单体的总重量为基准计, 所述聚合物分散体(PD) 包含最高达 20 重量 % 的至少一种乳化剂(E)。

17. 权利要求 16 的聚合物分散体(PD), 其中所述聚合物(P)通过一种乳液聚合获得, 其中至少部分所述单体(M1)选自 α , β -烯键式不饱和一元羧酸和二元羧酸与 C₁-C₃₀ 烷醇的酯。

18. 权利要求 16 或 17 的聚合物分散体(PD), 其中所述聚合物(P)通过一种乳液聚合获得, 其中至少部分所述单体(M2)选自磷酸与未烷氧基化或烷氧基化(甲基)丙烯酸羟基烷基酯的酯, 及其混合物。

19. 权利要求 18 的聚合物分散体(PD), 其中所述聚合物(P)通过一种乳液聚合获得, 其中至少部分所述单体(M2)选自磷酸与未烷氧基化或烷氧基化(甲基)丙烯酸羟基烷基酯的单酯。

20. 一种水性组合物形式的涂覆材料, 其包含至少一种权利要求 16 至 19 中任一项定义的聚合物分散体(PD)。

21. 权利要求 20 的涂覆材料, 其包含:

- 至少一种权利要求 16 至 19 中任一项定义的聚合物分散体(PD),
- 至少一种无机填充剂和 / 或至少一种无机颜料,
- 至少一种常规助剂, 和
- 水。

包含含磷聚合物和乳化剂的聚合物分散体

[0001] 本发明涉及如下分散体在涂覆材料中用于改善涂层性质的用途,该分散体包含至少一种如下聚合物以及至少一种磷酸与一种任选被烷氧基化的烷醇的酯,所述聚合物通过至少一种磷酸或磷酸与一种任选被烷氧基化的(甲基)丙烯酸羟基烷基酯的酯和一种与其不同的烯键式不饱和单体的自由基乳液聚合获得,本发明还涉及本发明中使用的聚合物分散体,以及包含本发明的聚合物分散体的涂覆材料。

[0002] 基于水性聚合物分散体的无颜料和有颜料涂覆材料的质量特别是通过由其制成的涂层的光泽度、耐污染性、耐擦洗性、抗磨光性或颜料分布测定。因此有很多通过向涂覆材料中适当添加而改善涂层的这些特性的尝试。

[0003] EP 0 960 889 描述了通过在保护胶体存在下,使包含(甲基)丙烯酸烷基酯、乙烯基酯、乙烯基芳香化合物或其混合物的单体混合物进行乳液聚合得到的水性聚合物分散体,所述保护胶体以并入形式包含含有至少一个磷酸酯或膦酸酯基团的烯键式不饱和可共聚单体,还描述了其作为防腐蚀涂覆材料中的粘合剂的用途。

[0004] EP 1 274 738 描述了式 $R^1-C(O)-R^2-X$ 的可聚合表面活性化合物及其盐,其中 R^1 为任选地取代的乙烯基, R^2 为二价聚氧亚烷基, X 为磷酸酯基团,还描述了其用于制备乳液聚合物的用途。

[0005] EP 1 725 595 描述了水性聚合物分散体,还描述了包含这种聚合物分散体的涂料组合物,以及描述了其作为金属或塑料基质的保护涂层的用途,其中的聚合物由一种单体混合物获得,所述单体混合物包含至少一种不含离子基的烯键式不饱和单体,至少一种含有至少一个羧基和/或羧酸酐官能团的烯键式不饱和单体,和至少一种含有至少一个磷酸酯、膦酸酯和/或亚膦酸酯基团的烯键式不饱和单体,所述水性聚合物分散体任选地包含烷氧基化磷酸烷基酯类型的阴离子表面活性剂。

[0006] EP 1 762 601 描述了选自硫酸或磷酸与任选地烷氧基化的 C_8-C_{30} 烷醇或 C_4-C_{30} 烷基苯酚的单酯的阴离子表面活性剂用于改善水性涂料组合物的耐污染性的用途。

[0007] EP 1 832 635 描述了包含至少一种单烯键式不饱和单体、至少一种阴离子或含酸基单体、至少一种含磷的单体,以及二氧化钛的涂料组合物,还描述了其用于制备耐擦洗性和耐污染性涂层的用途。

[0008] 以上提及的文献没有任何一篇描述兼具高耐污染性、高耐擦洗性、高抗磨光性和高颜料分布特性的涂层。相反,现有技术的涂层仅就这些性质之一得到优化。此外,很多情况下所描述的涂覆材料包含还具有一定挥发性的添加剂,这些添加剂对由所述涂覆材料制成的涂层的挥发性有机化合物(VOC)含量有不利影响。

[0009] 本发明的一个目的是提供用于涂覆材料的聚合物分散体,其适于改善由其制成的涂层的耐污染性和/或耐擦洗性和/或抗磨光性和/或颜料分布,而对这些性质中任意其他性质没有任何明显的不利影响。由基于这些聚合物分散体的涂覆材料制成的涂层还应尽可能地具有最小挥发性有机化合物(VOC)含量。

[0010] 出人意料地,发现该目的通过在涂覆材料中使用包含至少一种如下聚合物和至少一种磷酸或磷酸与一种任选被烷氧基化的烷醇的酯的聚合物分散体实现,所述聚合物通过

至少一种膦酸或磷酸与一种任选被烷氧基化的(甲基)丙烯酸羟基烷基酯的酯和一种与其不同的烯键式不饱和单体的自由基乳液聚合获得。

[0011] 因此,在第一个方面中,本发明提供了一种聚合物分散体(PD)在涂覆材料中用于改善由其制成的涂层的耐擦洗性和/或改善由其制成的涂层的抗磨光性和/或改善由其制成的涂层的耐污染性和/或改善由其制成的涂层的颜料分布和/或降低由其制成的涂层的挥发性有机化合物释放的用途,所述聚合物分散体(PD)包含:

[0012] i) 至少一种聚合物(P),所述聚合物(P)通过至少一种烯键式不饱和单体(M1)和至少一种与其不同的单体(M2)的自由基乳液聚合获得,所述单体(M2)选自膦酸或磷酸与任选被烷氧基化的(甲基)丙烯酸羟基烷基酯的酯,和

[0013] ii) 至少一种选自式(I)化合物和式(I)化合物的盐的乳化剂(E)

[0014]
$$R^1-O-(AO)_m-P(=O)(OR^2)(OH) \quad (I)$$

[0015] 其中

[0016] m为0至20的整数,

[0017] AO为亚烷氧基,

[0018] R^1 为 C_8-C_{30} 烷基,且

[0019] R^2 为H或基团 $-(AO)_m-R^{2a}$,其中 R^{2a} 如对 R^1 的定义,AO和m具有一种上述定义。

[0020] 本发明将所述聚合物分散体(PD)用于涂覆材料中所制备的涂层通常不仅具有高耐污染性,还具有高抗磨光性、高耐擦洗性和/或高颜料分布特性。此外,不仅本发明使用的聚合物分散体(PD),由其制成的涂覆材料和涂层通常也具有较低挥发性有机化合物(VOC)含量。

[0021] 因此,在另一方面,本发明提供了如上定义的聚合物分散体(PD)用于改善由其制成的涂层的耐擦洗性的用途。

[0022] 在另一方面,本发明提供了如上定义的聚合物分散体(PD)用于改善由其制成的涂层的抗磨光性的用途。

[0023] 在另一方面,本发明提供了如上定义的聚合物分散体(PD)用于改善由其制成的涂层的耐污染性的用途。

[0024] 在另一方面,本发明提供了如上定义的聚合物分散体(PD)用于改善由其制成的涂层的颜料分布的用途。

[0025] 在另一方面,本发明提供了如上定义的聚合物分散体(PD)用于降低由其制成的涂层的挥发性有机化合物释放的用途。

[0026] 在另一方面,本发明提供了包含聚合物分散体(PD)的涂覆材料,所述聚合物分散体(PD)包含:

[0027] i) 至少一种聚合物(P),所述聚合物(P)通过至少一种烯键式不饱和单体(M1)和至少一种与其不同的单体(M2)的自由基乳液聚合获得,所述单体(M2)选自膦酸或磷酸与任选被烷氧基化的(甲基)丙烯酸羟基烷基酯的酯,和

[0028] ii) 至少一种选自式(I)化合物和式(I)化合物的盐的乳化剂(E)

[0029]
$$R^1-O-(AO)_m-P(=O)(OR^2)(OH) \quad (I)$$

[0030] 其中

[0031] m为0至20的整数,

[0032] AO 为亚烷氧基,

[0033] R^1 为 C_8-C_{30} 烷基, 且

[0034] R^2 为 H 或基团 $-(AO)_m-R^{2a}$, 其中 R^{2a} 如对 R^1 的定义, AO 和 m 具有一种上述定义; 且

[0035] 所述聚合物分散体 (PD) 用于改善由所述涂覆材料制成的涂层的耐擦洗性和 / 或改善由所述涂覆材料制成的涂层的抗磨光性和 / 或改善由所述涂覆材料制成的涂层的耐污染性和 / 或改善由所述涂覆材料制成的涂层的颜料分布和 / 或降低由所述涂覆材料制成的涂层的挥发性有机化合物释放。

[0036] 本发明还提供了下述优选使用的聚合物分散体 (PD), 以及包含至少一种本发明的聚合物分散体 (PD) 的水性组合物形式的且根据本发明使用的涂覆材料。

[0037] 在本发明的上下文中, 术语“烷基”包括直链和支化烷基, 特别是含有 1 至 30 个碳原子的那些, 即“ C_1-C_{30} 烷基”。

[0038] 合适的短链烷基的实例有直链或支化 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。

[0039] 合适的长链烷基的实例有直链和支化 C_8-C_{30} 烷基、优选 C_8-C_{20} 烷基。优选地, 它们主要为直链烷基, 此类直链烷基还存在于天然或合成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、正十八烷基和正十九烷基。术语烷基包括未取代或取代烷基。

[0040] 加以必要的修正, 以上关于烷基的说明也适于烷醇、链烷二醇和氨基烷醇中的烷基。

[0041] 术语“亚烷基”, 如亚烷氧基中的“亚烷基”, 代表直链或支化烷二基 (alkanediyl) (优选含有 1 至 7 个碳原子), 例如亚甲基、1,2-亚乙基、1,2-亚丙基、1,3-亚丙基、1,2-亚丁基、1,3-亚丁基、1,4-亚丁基、2-甲基-1,2-亚丙基等。

[0042] 在本文的上下文中, “式 (I) 化合物的盐”为由式 (I) 化合物的磷酸根阴离子或任选的——在 R^2 为 H 的情况下——磷酸根二价阴离子与合适的阳离子等价物构成的化合物。优选式 (I) 化合物的盐由带一价负电的磷酸根阴离子和阳离子等价物构成。阳离子等价物优选选自碱金属如锂、钠和钾的阳离子, 碱土金属如钙或镁的阳离子, 和铵离子 (NH_4^+), 更优选选自钠和 / 或钾阳离子。

[0043] 在本文的上下文中, 术语“耐污染性”的含义还应理解为除尘性或特别是可洗性。在本发明的上下文中, 其意指在与染色剂 (如印章油墨、墨水、蜡笔、口红或芥末酱) 或与有色饮料 (例如红酒、咖啡、茶等) 接触并洗涤后, 涂层仅含少量污渍的能力。耐污染性可如下确定, 首先制备一种包含基于至少一种烯键式不饱和含磷单体 M2) 和至少一种含磷乳化剂 (E) 的聚合物分散体的涂覆材料的试验涂层。然后使这种涂层与染色剂接触, 所述染色剂包括常用于确定耐污染性的污染物。暴露一段时间后, 洗去染色剂, 并在标准条件下对所

述涂层进行湿式擦洗。耐污染性可通过 ΔE 值 (dE 值) 来表征。 ΔE 值用以报告两个测量区域的颜色差别, 并可使用 CIE $L^*a^*b^*$ 颜色系统。 ΔE 值为样品的未着色区域与样品的着色区域间的颜色差别, 其为正数。 ΔE 值越小, 颜色差别越小, 所测试的沉积涂层的耐污染性越好。使用常规分光光度计通过 ΔE 值的颜色测量是技术人员已知的, 描述于例如 AATCC Evaluation Procedure 7, “Instrumental Assessment of the Change in Color of a Test Specimen” 中。一般而言, 用不同的标准染色剂进行两个或更多个实验。技术人员应理解耐污染性改善是指可染性降低, 例如可通过较小的 ΔE 值测得。包含基于至少一种烯键式不饱和含磷单体 M2) 和至少一种含磷乳化剂 (E) 的聚合物分散体的涂覆材料特别适用于可洗油漆。

[0044] 在本发明的上下文中, 术语“耐擦洗性”意指在暴露于擦洗下, 涂层仅具有很少磨损的能力。例如, 其可通过根据 DIN EN ISO 11998 (2006 年 10 月) 确定湿耐磨性来确定。该标准规定了确定湿耐磨性的方法。根据涂层厚度损失, 细分为多个级别 (例如, 级别 1 至 5, 级别 1: 最好, 级别 5: 最差)。可以根据 DIN EN 13300 进行分类 (级别 1: 200 个擦洗周期中小于 $5\mu m$, 级别 2: 200 个擦洗周期中大于或等于 $5\mu m$ 且小于 $20\mu m$, 级别 3: 200 个擦洗周期中大于或等于 $20\mu m$ 且小于 $70\mu m$, 级别 4: 40 个擦洗周期中小于 $70\mu m$, 级别 5: 40 个擦洗周期中大于或等于 $70\mu m$)。或者, 可根据 ASTM D 2486 确定耐擦洗性。技术人员应理解耐擦洗性改善是指磨损降低, 例如可通过涂层的涂层厚度的下降减少或彻底擦洗涂层需要的擦洗周期数量增加测得。

[0045] 在本文的上下文中, 术语“抗磨光性”意指在干磨下涂层维持其光泽度水平大体恒定的能力。特别是在亚光涂层情况下, 这种光泽度增加是不想要的。为确定抗磨光性, 可以首先制备一种包含基于至少一种烯键式不饱和含磷单体 M2) 和至少一种含磷乳化剂 (E) 的聚合物分散体的涂覆材料的样品涂层。然后根据 DIN EN ISO 2813 确定该涂层的光泽度。然后根据 DIN EN ISO 11998 (2006 年 10 月) 将涂层在擦洗装置中进行擦洗暴露。然后再次确定光泽度。光泽度值之间的差别 (即 Δ 光泽度值) 越小, 试验涂层的抗磨光性越好。

[0046] 有利的是, 包含基于一种烯键式不饱和含磷单体 M2) 和至少一种含磷乳化剂 (E) 的聚合物分散体涂覆材料的涂层较为突出, 其在耐污染性、耐擦洗性和抗磨光性方面具有平衡的性能。这通常意味着对于所有这些性质均可得到较好的值, 特别是一种性质的改善不会使另一种性质有任何明显的劣化。

[0047] 在本文的上下文中, 术语“颜料分布”意指在本发明的聚合物分散体、涂覆材料以及由其获得的涂层中颜料排列的均匀性。颜料分布可以以一级近似——例如通过抗磨光性——确定。

[0048] 就本发明而言, 术语“挥发性有机化合物” (VOC) 意指沸点 $< 250^\circ C$ (在大气压力下) 的有机化合物。但现有技术涂覆材料中常添加有此类挥发性有机化合物 (以增塑剂形式), 例如由其制备的聚合物分散体和涂覆材料通常包含小于 $150g/l$ 、常小于 $50g/l$ 的挥发性有机化合物。

[0049] 本发明使用的聚合物分散体 (PD) 包含至少一种可通过至少一种烯键式不饱和单体 (M1) 和至少一种与其不同的单体 (M2) 的自由基乳液聚合得到的聚合物 (P)。

[0050] 适于制备本发明使用的聚合物分散体 (PD) 的 α , β -烯键式不饱和单体 (M1) 优选选自 α , β -烯键式不饱和一元羧酸和二元羧酸与 C_1 - C_{30} 烷醇的酯、乙烯醇或烯丙醇与

C₁-C₃₀ 一元羧酸的酯、单烯键式不饱和羧酸和磺酸、烯键式不饱和二元羧酸，和烯键式不饱和二元羧酸的酸酐以及单酯、 α ， β -烯键式不饱和一元羧酸的伯酰胺及其 N-烷基和 N，N-二烷基衍生物、乙烯基芳香化合物、烯键式不饱和腈、乙烯基卤化物、亚乙烯基卤化物、 α ， β -烯键式不饱和一元羧酸和二元羧酸与 C₂-C₃₀ 链烷二醇的酯、 α ， β -烯键式不饱和一元羧酸和二元羧酸与 C₂-C₃₀ 氨基醇的酰胺、N-乙烯基内酰胺、开链 N-乙烯基酰胺化合物、 α ， β -烯键式不饱和一元羧酸和二元羧酸与氨基醇的酯、 α ， β -烯键式不饱和一元羧酸和二元羧酸与二胺的酰胺、N，N-二烯丙基胺、N，N-二烯丙基-N-烷基胺、乙烯基和烯丙基取代的氮杂环、乙烯基醚、C₂-C₈ 单烯烃、含有至少两个共轭双键的非芳香烃、聚醚（甲基）丙烯酸酯、含脲基的单体，及其混合物。

[0051] 本发明使用的聚合物分散体 (PD) 优选使用至少一种 α ， β -烯键式不饱和单体 (M1) 制备，所述 α ， β -烯键式不饱和单体 (M1) 优选选自 α ， β -烯键式不饱和一元羧酸和二元羧酸与 C₁-C₃₀ 烷醇的酯、乙烯醇或烯丙醇与 C₁-C₃₀ 一元羧酸的酯、单烯键式不饱和羧酸和磺酸、 α ， β -烯键式不饱和一元羧酸的伯酰胺及其 N-烷基和 N，N-二烷基衍生物，及其混合物。

[0052] 其他合适的单体 (M1) 有，例如乙烯基芳香化合物、烯键式不饱和腈、乙烯基卤化物、亚乙烯基卤化物、 α ， β -烯键式不饱和一元羧酸和二元羧酸 C₂-C₃₀ 链烷二醇的酯、 α ， β -烯键式不饱和一元羧酸和二元羧酸与 C₂-C₃₀ 氨基醇的酰胺、N-乙烯基内酰胺、开链 N-乙烯基酰胺化合物、 α ， β -烯键式不饱和一元羧酸和二元羧酸与氨基醇的酯、 α ， β -烯键式不饱和一元羧酸和二元羧酸与二胺的酰胺、N，N-二烯丙基胺、N，N-二烯丙基-N-烷基胺、乙烯基和烯丙基取代的氮杂环，及其混合物。

[0053] 合适的 α ， β -烯键式不饱和一元羧酸和二元羧酸与 C₁-C₃₀ 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）丙烯酸正十一烷酯、（甲基）丙烯酸十三烷酯、（甲基）丙烯酸肉豆蔻酯、（甲基）丙烯酸十五烷酯、（甲基）丙烯酸棕榈酯、（甲基）丙烯酸十七烷酯、（甲基）丙烯酸十九烷酯、（甲基）丙烯酸二十烷酯、（甲基）丙烯酸山萘酯、（甲基）丙烯酸二十四烷酯、（甲基）丙烯酸二十六烷酯、（甲基）丙烯酸三十烷酯、（甲基）丙烯酸棕榈油醇酯、（甲基）丙烯酸油醇酯、（甲基）丙烯酸亚油酯、（甲基）丙烯酸亚麻酯、（甲基）丙烯酸十八烷酯、（甲基）丙烯酸月桂酯，及其混合物。

[0054] 合适的乙烯醇与 C₁-C₃₀ 一元羧酸的酯有，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。

[0055] 合适的烯键式不饱和羧酸和磺酸或其衍生物有丙烯酸、甲基丙烯酸、乙基丙烯酸、 α -氯丙烯酸、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、含有 4 至 10（优选 4 至 6）个 C 原子的单烯键式不饱和二元羧酸的单酯（实例有马来酸单甲酯）、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-丙烯酰氧基丙基磺酸、2-羟基-3-甲基丙烯酰氧基丙基磺酸、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有苯乙烯-4-磺

酸和苯乙烯-3-磺酸及其碱土金属盐或碱金属盐,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。

[0056] 合适的 α, β -烯键式不饱和一元羧酸的伯酰胺及其 N-烷基和 N,N-二烷基衍生物有丙烯酰胺、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-肉豆蔻基(甲基)丙烯酰胺、N-十五烷基(甲基)丙烯酰胺、N-棕榈基(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-山萘基(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-棕榈油醇基(甲基)丙烯酰胺、N-油烯基(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,及其混合物。

[0057] 合适的乙烯基芳香化合物有苯乙烯、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,更优选苯乙烯。

[0058] 合适的烯键式不饱和腈有丙烯腈、甲基丙烯腈,及其混合物。

[0059] 合适的乙烯基卤化物和亚乙烯基卤化物有氯乙烯、偏二氯乙烯、氟乙烯、偏二氟乙烯,及其混合物。

[0060] 合适的 α, β -烯键式不饱和一元羧酸和二元羧酸与 C_2 - C_{30} 链烷二醇的酯有,例如丙烯酸 2-羟乙酯、甲基丙烯酸 2-羟乙酯、乙基丙烯酸 2-羟乙酯、丙烯酸 2-羟丙酯、甲基丙烯酸 2-羟丙酯、丙烯酸 3-羟丙酯、甲基丙烯酸 3-羟丙酯、丙烯酸 3-羟丁酯、甲基丙烯酸 3-羟丁酯、丙烯酸 4-羟丁酯、甲基丙烯酸 4-羟丁酯、丙烯酸 6-羟己酯、甲基丙烯酸 6-羟己酯、丙烯酸 3-羟基-2-乙基己酯、甲基丙烯酸 3-羟基-2-乙基己酯,及其混合物。

[0061] 合适的 α, β -烯键式不饱和一元羧酸和二元羧酸与 C_2 - C_{30} 氨基醇的酰胺有,例如 N-(2-羟乙基)丙烯酰胺、N-(2-羟乙基)甲基丙烯酰胺、N-(2-羟乙基)乙基丙烯酰胺、N-(2-羟丙基)丙烯酰胺、N-(2-羟丙基)甲基丙烯酰胺、N-(3-羟丙基)丙烯酰胺、N-(3-羟丙基)甲基丙烯酰胺、N-(3-羟丁基)丙烯酰胺、N-(3-羟丁基)甲基丙烯酰胺、N-(4-羟丁基)丙烯酰胺、N-(4-羟丁基)甲基丙烯酰胺、N-(6-羟己基)丙烯酰胺、N-(6-羟己基)甲基丙烯酰胺、N-(3-羟基-2-乙基己基)丙烯酰胺、N-(3-羟基-2-乙基己基)甲基丙烯酰胺、N-甲基-N-(2-羟乙基)丙烯酰胺、N-甲基-N-(2-羟乙基)甲基丙烯酰胺、N-甲基-N-(2-羟乙基)乙基丙烯酰胺、N-甲基-N-(2-羟丙基)丙烯酰胺、N-甲基-N-(2-羟丙基)甲基丙烯酰胺、N-甲基-N-(3-羟丙基)丙烯酰胺、N-甲基-N-(3-羟丙基)甲基丙烯酰胺、N-甲基-N-(3-羟丁基)丙烯酰胺、N-甲基-N-(3-羟丁基)甲基丙烯酰胺、N-甲基-N-(4-羟丁基)丙烯酰胺、N-甲基-N-(4-羟丁基)甲基丙烯酰胺、N-甲基-N-(6-羟己基)丙烯酰胺、N-甲基-N-(6-羟己基)甲基丙烯酰胺、N-甲基-N-(3-羟基-2-乙基己基)丙烯酰胺、N-甲基-N-(3-羟基-2-乙基己基)甲基丙烯酰胺,及其混合物。

[0062] 合适的 N-乙烯基内酰胺及其衍生物有,例如 N-乙烯基吡咯烷酮、N-乙烯基哌啶

酮、N- 乙基己内酰胺、N- 乙基-5- 甲基-2- 吡咯烷酮、N- 乙基-5- 乙基-2- 吡咯烷酮、N- 乙基-6- 甲基-2- 哌啶酮、N- 乙基-6- 乙基-2- 哌啶酮、N- 乙基-7- 甲基-2- 己内酰胺、N- 乙基-7- 乙基-2- 己内酰胺,及其混合物。

[0063] 合适的开链 N- 乙基酰胺化合物有,例如 N- 乙基甲酰胺、N- 乙基-N- 甲基甲酰胺、N- 乙基乙酰胺、N- 乙基-N- 甲基乙酰胺、N- 乙基-N- 乙基乙酰胺、N- 乙基丙酰胺、N- 乙基-N- 甲基丙酰胺、N- 乙基丁酰胺,及其混合物。

[0064] 合适的 α , β - 烯键式不饱和一元羧酸和二元羧酸与氨基醇的酯有 (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、(甲基) 丙烯酸 N, N- 二甲基氨基环己酯,及其混合物。

[0065] 合适的 α , β - 烯键式不饱和一元羧酸和二元羧酸与含有至少一个伯氨基或仲氨基的二胺的酰胺有 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,及其混合物。

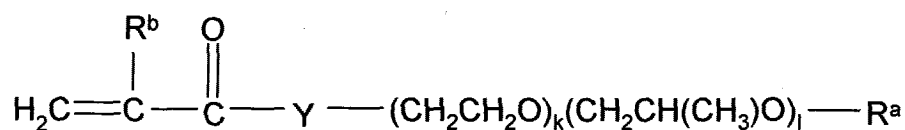
[0066] 合适的单体 (M1) 还有 N, N- 二烯丙基胺和 N, N- 二烯丙基-N- 烷基胺及其酸加成盐和季铵化产物。在此情况下,烷基优选代表 C_1 - C_{24} 烷基。优选 N, N- 二烯丙基-N- 甲胺和 N, N- 二烯丙基-N, N- 二甲基铵化合物,例如氯化物和溴化物。

[0067] 合适的单体 (M1) 还有乙烯基和烯丙基取代的氮杂环,如 N- 乙基咪唑, N- 乙基-2- 甲基咪唑,以及乙烯基和烯丙基取代的氮杂环化合物如 2- 乙基吡啶和 4- 乙基吡啶、2- 烯丙基吡啶和 4- 烯丙基吡啶,及其盐。

[0068] 合适的单体 (M1) 还有 C_2 - C_8 单烯烃和含有至少两个共轭双键的非芳香烃,例如乙烯、丙烯、异丁烯、异戊二烯、丁二烯等。

[0069] 合适的聚醚 (甲基) 丙烯酸酯有通式 (A) 的化合物

[0070]



(A)

[0071] 其中

[0072] 亚烷氧基单元的顺序是任意的,

[0073] k 和 l 彼此独立地为 0 至 100 的整数,k 和 l 之和至少为 3,

[0074] R^a 为氢、 C_1 - C_{30} 烷基、 C_5 - C_8 环烷基、 C_6 - C_{14} 芳基或 (C_6 - C_{14}) 芳基 (C_1 - C_4) 烷基,

[0075] R^b 为氢或 C_1 - C_8 烷基,

[0076] Y 为 O 或 NR^c ,且 R^c 为氢、 C_1 - C_{30} 烷基或 C_5 - C_8 环烷基。

[0077] k 优选为 1 至 100、更优选 3 至 50、更特别是 4 至 25 的整数。l 优选为 0 至 100、更优选 3 至 50、更特别是 4 至 25 的整数。

[0078] k 和 l 之和优选为 3 至 200、更特别是 4 至 100。

[0079] 式 (A) 中的 R^a 优选为氢或 C_1-C_{18} 烷基, 如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、正戊基、正己基、辛基、2-乙基己基、癸基、月桂基、棕榈基或硬脂基, 以及苄基。

[0080] R^b 优选为氢或 C_1-C_6 烷基, 如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基或正己基, 更特别是氢、甲基或乙基。 R^b 更优选为氢或甲基。

[0081] 式 (A) 中的 Y 优选为 O 或 NH, 特别是 O。

[0082] 在一个具体变形方案中, 制备 PD) 的自由基乳液聚合使用至少一种聚醚(甲基)丙烯酸酯进行。以用于聚合的单体总重量为基准计, 聚醚(甲基)丙烯酸酯的用量优选最高达 25 重量%、更优选最高达 20 重量%。对于乳液聚合, 特别优选使用 0 重量%至 20 重量%、优选 0 重量%至 15 重量%的至少一种聚醚(甲基)丙烯酸酯。合适的聚醚(甲基)丙烯酸酯有, 例如以上提及的 α , β -烯键式不饱和一元羧酸和/或二元羧酸及其酰基氯、酰胺、和酸酐与聚醚醇的缩聚产物。合适的聚醚醇易于通过环氧乙烷、1,2-环氧丙烷和/或表氯醇与诸如水或短链醇 R^a-OH 的起始分子反应制备。环氧烷可以单独使用, 相继交替使用, 或以混合物形式使用。聚醚丙烯酸酯可单独或以混合物形式用于制备本发明使用的乳液聚合物。例如, 合适的聚醚(甲基)丙烯酸酯可以以 Bisomer[®]标识的多种产品形式从 Laporte Performance Chemicals, UK 商购获得。例如, 这包括 Bisomer[®] MPEG 350 MA, 其为甲氧基聚乙二醇单甲基丙烯酸酯。

[0083] 在另一个具体变形方案中, 制备 PD) 的自由基乳液聚合使用至少一种含脲基的单体进行。以用于聚合的单体总重量为基准计, 这种单体的用量优选最高达 25 重量%、更优选最高达 20 重量%。对于乳液聚合, 特别优选使用 0 重量%至 20 重量%、更特别是 0 重量%至 15 重量%的至少一种含脲基单体。合适的含脲基单体的实例包括 N-乙烯基脲或 N-烯丙基脲、或咪唑啉-2-酮的衍生物。其包括 N-乙烯基咪唑啉-2-酮和 N-烯丙基咪唑啉-2-酮、N-乙烯氧基乙基咪唑啉-2-酮、N-(2-(甲基)丙烯酰胺基乙基)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)丙烯酰氧基乙酰胺基)乙基]咪唑啉-2-酮等。

[0084] 以上提及的单体 (M1) 可单独使用, 以与同类单体的混合物形式使用, 或以与不同类单体的混合物形式使用。

[0085] 优选的聚合物 (P) 可通过一种乳液聚合获得, 其中单体 (M1) 的分数在 95 重量%至 99.99 重量%范围内、更优选在 98 重量%至 99.9 重量%范围内、极特别优选在 99 重量%至 99.8 重量%范围内, 各自以用于乳液聚合的单体的总重量为基准计。

[0086] 还优选通过乳液聚合物获得的聚合物 (P), 其中单体 (M1) 的主要部分(后文称为主要单体 (M1.a))——即以单体 (M1) 的总重量为基准计至少 50 重量%、优选至少 60 重量%、更优选至少 80 重量%——选自以上优选的 α , β -烯键式不饱和一元羧酸和二元羧酸与 C_1-C_{30} 烷醇的酯、乙烯醇或烯丙醇与 C_1-C_{30} 一元羧酸的酯、烯键式不饱和腈、乙烯基卤化物、亚乙烯基卤化物及其混合物。

[0087] 特别优选聚合物 (P) 可通过一种乳液聚合获得, 其中以单体 (M1) 的总重量为基准计至少 50 重量%、优选至少 60 重量%、更优选至少 80 重量%的单体 (M1) 选自 α , β -烯键式不饱和一元羧酸和二元羧酸与 C_1-C_{30} 烷醇的酯。特别优选所述主要单体 (M1.a) 选自 α , β -烯键式不饱和一元羧酸和二元羧酸与 C_1-C_{30} 烷醇的酯, 特别是选自(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)丙烯酸仲丁酯、(甲基)丙烯酸叔丁酯、(甲基)丙烯酸正戊酯、(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 2-乙基己酯,及其混合物。

[0088] 一种特别适于本发明方法的主要单体 (M1. a) 的混合物为,例如丙烯酸正丁酯和甲基丙烯酸甲酯的混合物。

[0089] 单体 (M1) 的次要部分 (后文称为次要单体 (M1. b))——即以单体 (M1) 的总重量为基准计小于 50 重量%、优选小于 40 重量%、更优选小于 20 重量%——优选选自烯键式不饱和一元羧酸和二元羧酸、烯键式不饱和二元羧酸的酸酐和单酯,以及 (甲基)丙烯酸酰胺、(甲基)丙烯酸 C_1 - C_{10} 羟基烷基酯、 C_1 - C_{10} 羟基烷基 (甲基)丙烯酸酰胺及其混合物。特别优选次要单体 (M1. b) 选自丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸、马来酸、富马酸、马来酸酐、丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺及其混合物。

[0090] 如果存在的话,以单体 (M1) 的总重量为基准计,次要单体 (M1. b) 通常以至少 0.1 重量%、优选至少 0.5 重量%、更优选至少 1 重量%的量用于乳液聚合。

[0091] 以上确定的特别合适的主要单体 (M1. a) 的混合物可优选与更特别选自丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺及其混合物的次要单体 (M1. b) 混合。

[0092] 在一个具体实施方案中,单体 (M1) 仅包含选自以上优选的主要单体 (M1. a) 和以上优选的次要单体 (M1. b) 的单体。

[0093] 根据本发明,聚合物 (P) 可通过至少一种上述单体 (M1) 和至少一种与其不同的单体 (M2) 的自由基乳液聚合获得。

[0094] 通常,为通过乳液聚合提供聚合物 (P),以使用的单体的总重量为基准计,使用最高达 5 重量%、优选最高达 2 重量%、更优选最高达 1 重量%的至少一种单体 (M2)。此外,为通过乳液聚合提供聚合物 (P),以使用的单体的总重量为基准计,使用至少 0.01 重量%、优选至少 0.1 重量%、更优选至少 0.2 重量%的所述至少一种单体 (M2)。

[0095] 合适的单体 (M2) 有膦酸或磷酸与 (甲基)丙烯酸羟基烷基酯的酯,例如单酯或二酯,特别是单酯。通常膦酸或磷酸的单酯和二酯共同存在。在本发明的一个具体实施方案中,单体 (M2) 为膦酸或磷酸的单酯和二酯的混合物。

[0096] 合适的单体 (M2) 还有膦酸或磷酸的二酯,所述二酯用 (甲基)丙烯酸羟基烷基酯酯化过一次,另外用一种不同的醇 (例如 C_1 - C_{30} 烷醇) 酯化过一次。

[0097] 合适的单体 (M2) 的 (甲基)丙烯酸羟基烷基酯成分有以下作为独立单体具体指出的那些,更特别是 (甲基)丙烯酸 2-羟基乙酯、(甲基)丙烯酸 2-羟基丙酯、(甲基)丙烯酸 3-羟基丙酯、(甲基)丙烯酸 2-羟基丁酯、(甲基)丙烯酸 3-羟基丁酯、(甲基)丙烯酸 4-羟基丁酯等。相应的磷酸二氢酯单体包括 (甲基)丙烯酸磷酸烷基酯,如 (甲基)丙烯酸 2-磷酸乙酯、(甲基)丙烯酸 2-磷酸丙酯、(甲基)丙烯酸 3-磷酸丙酯、(甲基)丙烯酸磷酸丁酯和 (甲基)丙烯酸 3-磷酸基-2-羟基丙酯。

[0098] 合适的单体 (M2) 还有膦酸或磷酸与烷氧基化的 (甲基)丙烯酸羟基烷基酯的酯,实例有膦酸或磷酸与 (甲基)丙烯酸酯的环氧乙烷缩合物的酯,如 $H_2C=CH-C(=O)O(CH_2CH_2O)_nP(OH)_2$ 、 $H_2C=CH-C(=O)O(CH_2CH_2O)_nP(=O)(OH)_2$ 、 $H_2C=C(CH_3)C(=O)O(CH_2CH_2O)_nP(OH)_2$ 和 $H_2C=C(CH_3)C(=O)O(CH_2CH_2O)_nP(=O)(OH)_2$,其中 n 为 1 至 20 的数。

[0099] 优选的单体 (M2) 有磷酸与任选地烷氧基化的 (甲基) 丙烯酸羟基烷基酯的酯及其混合物。特别优选的单体 (M2) 有磷酸与任选地烷氧基化的 (甲基) 丙烯酸羟基烷基酯的单酯。

[0100] 特别优选聚合物 (P) 以共聚形式包含丙烯酸与至少一种式 $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(=\text{O})\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{P}(=\text{O})(\text{OH})_2$ (其中 n 为 1 至 20 的数) 的磷酸与甲基丙烯酸的环氧乙烷缩合物的酯的结合物。一种更为合适的式 $(\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(=\text{O})\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_7\text{P}(=\text{O})(\text{OH})_2)$ 的末端被磷酸改性的聚乙二醇的甲基丙烯酸酯可以以名称 Sipomer PAM 100 从 Rhodia 购得。

[0101] 聚合物 (P) 的因子 F 优选在大于 0.4 至 0.6、更优选 0.405 至 0.55 范围内, 其中 F 为定量的单体重量比 $M2/(MS+M2)$, MS 代表包含至少一种下列基团的烯键式不饱和单体的重量份: 羧基、羧酸酐基或磺酸基。 $M2$ 表示选自磷酸或磷酸与任选地烷氧基化的 (甲基) 丙烯酸羟基烷基酯的酯的单体。

[0102] 因子 F 的计算:

$$[0103] \quad F = \frac{M2}{MS + M2}$$

[0104] (其中 F = 大于 0.4 至 0.6, 更优选 F = 0.405 至 0.55)

[0105] 在一个具体实施方案中:

[0106]

$$F = \frac{M2}{\text{丙烯酸} + M2}$$

[0107] 其中 $M2 = \text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(=\text{O})\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{P}(=\text{O})(\text{OH})_2$, $n = 1$ 至 20, F = 大于 0.4 至 0.6、更优选 F = 0.405 至 0.55。

[0108] 以聚合物 (P) 的总重量为基准计, 聚合物 (P) 优选含有至少 95.01 重量%、更优选至少 98.1 重量%、极优选至少 99.2 重量%的共聚形式的单体 (M1) 和 (M2)、更特别是共聚形式的以上优选的单体 (M1) 和 (M2)。在一个具体实施方案中, 聚合物 (P) 仅由共聚形式的单体 (M1) 和 (M2) 构成。

[0109] 在制备本发明使用的聚合物 (P) 中, 除了以上提及的单体 (M1) 和 (M2), 还可使用至少一种交联剂。

[0110] 具有交联功能的单体有, 分子中含有至少两个可聚合的烯键式不饱和非共轭双键的化合物。

[0111] 例如, 交联还可通过光化学活化进行。为此, 可另外使用至少一种含有光活化基团的单体制备聚合物 (P)。还可独立地加入光敏引发剂。

[0112] 例如, 交联还可通过官能团进行, 所述官能团能够与与其互补的官能团进行化学交联反应。这些互补基团均可连接至乳液聚合物。对于交联, 可使用能够与乳液聚合物的官能团进行化学交联反应的交联剂。

[0113] 合适的交联剂有, 例如至少二元的醇的丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、烯丙基醚或乙烯基醚。母体醇的 OH 基团可被全部或部分地醚化或酯化; 但交联剂包含至少两个烯键式不饱和基团。

[0114] 母体醇的实例有二元醇, 如 1,2- 乙二醇、1,2- 丙二醇、1,3- 丙二醇、1,2- 丁二醇、1,3- 丁二醇、2,3- 丁二醇、1,4- 丁二醇、丁-2- 烯-1,4- 二醇、1,2- 戊二醇、1,5- 戊二醇、

1,2- 己二醇、1,6- 己二醇、1,10- 癸二醇、1,2- 十二烷二醇、1,12- 十二烷二醇、新戊二醇、3- 甲基戊-1,5- 二醇、2,5- 二甲基-1,3- 己二醇、2,2,4- 三甲基-1,3- 戊二醇、1,2- 环己二醇、1,4- 环己二醇、1,4- 二(羟基甲基)环己烷、羟基新戊酸的新戊二醇单酯、2,2- 二(4- 羟基苯基)丙烷、2,2- 二[4-(2- 羟基丙基)苯基]丙烷、二甘醇、三乙二醇、四乙二醇、双丙甘醇、三丙二醇、四丙二醇、3- 硫代戊-1,5- 二醇,以及分子量各自为 200 至 10 000 的聚乙二醇、聚丙二醇和聚四氢呋喃。除了环氧乙烷或环氧丙烷的均聚物,还可使用环氧乙烷或环氧丙烷的嵌段共聚物,或以嵌入形式包含环氧乙烷或环氧丙烷的共聚物。含有两个以上 OH 基团的母体醇的实例有三羟甲基丙烷,甘油,季戊四醇,1,2,5- 戊三醇,1,2,6- 己三醇,三聚氰酸,脱水山梨糖醇,糖如蔗糖、葡萄糖和甘露糖。应认识到多元醇可在与环氧乙烷或环氧丙烷反应之后,分别以相应乙氧基化物或丙氧基化物形式使用。多元醇还可通过与表氯醇反应首先被转化为相应缩水甘油醚。

[0115] 合适的交联剂还有乙烯基酯或单羟基不饱和醇与烯键式不饱和 C_3-C_6 羧酸的酯,所述烯键式不饱和 C_3-C_6 羧酸的实例有丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸、马来酸或富马酸。这种醇的实例有烯丙醇、1- 丁烯-3- 醇、5- 己烯-1- 醇、1- 辛烯-3- 醇、9- 癸烯-1- 醇、二环戊烯醇、10- 十一碳烯-1- 醇、肉桂醇、香茅醇、巴豆醇或顺-9- 十八碳烯-1- 醇。或者,可用多元羧酸酯化单羟基不饱和醇,所述多元羧酸的实例有丙二酸、酒石酸、苯三甲酸、邻苯二甲酸、对苯二甲酸、柠檬酸或琥珀酸。

[0116] 合适的交联剂还有不饱和羧酸与上述多元醇的酯,实例有油酸、巴豆酸、肉桂酸或 10- 十一碳烯酸的酯。

[0117] 合适的交联剂还有含有至少两个双键(其在脂族烃类情况下必须不是共轭的)的直链或支化、线性或环状、脂族或芳香族烃类;实例有二乙烯基苯、二乙烯基甲苯、1,7- 辛二烯、1,9- 癸二烯、4- 乙烯基-1- 环己烯、三乙烯基环己烷或分子量为 200 至 20 000 的聚丁二烯。

[0118] 合适的交联剂还有官能度至少为 2 的胺的丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺和 N- 烯丙基胺。此类胺的实例有 1,2- 二氨基乙烷、1,3- 二氨基丙烷、1,4- 二氨基丁烷、1,6- 二氨基己烷、1,12- 十二烷二胺、哌嗪、二亚乙基三胺或异佛尔酮二胺。合适的还有烯丙基胺与不饱和羧酸——如上所述的丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸、马来酸、或至少二元羧酸——的酰胺。

[0119] 另外,合适的交联剂还有三烯丙基胺和三烯丙基单烷基铵盐,例如三烯丙基甲基氯化铵或三烯丙基甲基甲基硫酸铵。

[0120] 合适的还有脲衍生物、至少二官能度的酰胺、氰脲酸酯或氨基甲酸乙酯的 N- 乙烯基化合物,如脲、亚乙基脲、亚丙基脲或酒石酰胺的 N- 乙烯基化合物,例如 N,N'- 二乙烯基亚乙基脲或 N,N'- 二乙烯基亚丙基脲。

[0121] 合适的交联剂还有二乙烯基二氧杂环己烷、四烯丙基硅烷或四乙烯基硅烷。应认识到还可使用以上提及的化合物的混合物。优选使用水溶性交联剂。

[0122] 交联单体还包括除了烯键式不饱和双键外,还含有能够与添加的交联剂反应的反应活性官能团——例如醛基、酮基或氧杂环丙基——的单体。所讨论的官能团优选为酮基或醛基。酮基或醛基优选通过与含有酮基或醛基的可共聚烯键式不饱和化合物共聚连接至聚合物上。合适的此类化合物有丙烯醛;甲基丙烯醛;烷基中含有 1 至 20 个、优选 1 至 10 个碳原子的乙烯基烷基酮;甲酰基苯乙烯;烷基中含有一个或两个酮基或醛基、或一个醛

基和一个酮基的(甲基)丙烯酸烷基酯,所述烷基优选包含一共 3 至 10 个碳原子,实例有 DE-A-2722097 中描述的(甲基)丙烯酸酰氧基烷基丙醛。合适的还有,例如从 US-A-4226007、DE-A-2061213 或 DE-A-2207209 中已知的 N-氧代烷基(甲基)丙烯酰胺。特别优选的有(甲基)丙烯酸乙酰乙酰酯、(甲基)丙烯酸乙酰乙酰氧基乙酯、和更特别是二丙酮丙烯酰胺。交联剂优选包含至少两个官能团、更特别是两个至五个官能团的化合物,所述官能团能够与聚合物的官能团、特别是酮基或醛基进行交联反应。交联酮基或醛基的官能团包括,例如酰肼基、羟胺基或肟基或氨基。合适的具有酰肼基的化合物有,例如分子量最高达 500g/mol 的聚羧酸酰肼(polycarboxylic hydrazide)。特别优选的酰肼化合物为含有优选 2 至 10 个 C 原子的二羧酸二酰肼(dicarboxylic dihydrazide)。实例包括草酸二酰肼、丙二酸二酰肼、琥珀酸二酰肼、戊二酸二酰肼、己二酸二酰肼、癸二酸二酰肼、马来酸二酰肼、富马酸二酰肼、衣康酸二酰肼和/或间苯二甲酸二酰肼。特别感兴趣的有下列物质:己二酸二酰肼、癸二酸二酰肼和间苯二甲酸二酰肼。例如,WO 93/25588 中指出了合适的含羟胺基或肟基的化合物。

[0123] 此外,表面交联还可通过适当添加水性聚合物分散体(PD)进行。例如,这包括添加光敏引发剂或干燥剂。合适的光敏引发剂为被太阳光激发的那些,实例有苯甲酮或苯甲酮的衍生物。适于添加的干燥剂有推荐用于水性醇酸树脂且基于例如 Co 或 Mn 的化合物(综述于 U. Poth, Polyester und Alkydharze, Vincentz Network 2005, p. 183f.)。

[0124] 以用于聚合的单体(包括交联剂)的总重量为基准计,交联组分的用量优选为 0.0005 重量%至 4.99 重量%、更优选 0.001 重量%至 2.5 重量%、更特别是 0.01 重量%至 1.5 重量%。

[0125] 一个特别的实施方案为不含共聚的交联剂的聚合物分散体(PD)。

[0126] 单体(M1)和(M2)的自由基聚合可在至少一种调节剂存在下进行。以用于聚合的单体的总重量为基准计,调节剂的用量优选为 0.0005 重量%至 5 重量%、更优选 0.001 重量%至 2.5 重量%、更特别是 0.01 重量%至 1.5 重量%。

[0127] 作为调节剂(聚合调节剂)被提及的化合物通常有具有较高转移常数的那些。调节剂加速链转移反应,从而降低形成的聚合物的聚合度,而不影响总体反应速率。可根据分子中能够引起一个或多个链转移反应的官能团的数量将调节剂区分为单官能调节剂和二官能或多官能调节剂。合适的调节剂例如由 K. C. Berger 和 G. Brandrup 全面地描述于 J. Brandrup, E. H. Immergut, Polymer Handbook, 第 3 版, John Wiley & Sons, New York, 1989, II/81-II/141 页中。

[0128] 合适的调节剂的实例包括醛类,如甲醛、乙醛、丙醛、正丁醛、异丁醛。

[0129] 此外,还可使用以下物质作调节剂:甲酸、其盐或酯,如甲酸铵,2,5-二苯基-1-己烯、羟基硫酸铵和羟基磷酸铵。

[0130] 合适的调节剂还有卤素化合物,实例有烷基卤化物,如四氯化碳、氯仿、溴三氯甲烷、溴仿、烯丙基溴,以及苄基化合物如苄基氯或苄基溴。

[0131] 合适的调节剂还有烯丙基化合物如烯丙醇,官能化烯丙基醚例如烯丙基乙氧基化物、烷基烯丙基醚或甘油单烯丙基醚。

[0132] 优选使用包含结合形式的硫的化合物作调节剂。

[0133] 这种化合物的实例有无机亚硫酸氢盐、焦亚硫酸盐和连二亚硫酸盐,或有机硫化

物、二硫化物、多硫化物、亚砷和砷。其包括二正丁基硫醚、二正辛基硫醚、二苯基硫醚、硫二甘醇、乙硫基乙醇、二异丙基二硫醚、二正丁基二硫醚、二正己基二硫醚、二乙酰基二硫醚、二乙醇硫化物 (diethanol sulfide)、二叔丁基三硫化物 (di-t-butyl trisulfide)、二甲亚砷、二烷基硫醚、二烷基二硫醚和 / 或二芳基硫醚。

[0134] 合适的聚合调节剂还有硫醇 (以 SH 基团形式包含硫的化合物)。优选的调节剂有单、二和多官能度的硫醇、巯基醇和 / 或巯基羧酸。这些化合物的实例有巯基乙酸烯丙酯, 巯基乙酸乙酯, 巯基丙氨酸, 2- 巯基乙醇, 1,3- 巯基丙醇, 3- 巯基丙-1,2- 二醇, 1,4- 巯基丁醇, 巯基乙酸, 3- 巯基丙酸, 巯基琥珀酸, 硫甘油, 硫代乙酸, 硫脲, 和烷基硫醇如正丁基硫醇、正己基硫醇或正十二烷基硫醇。

[0135] 二官能调节剂——其包含两个结合形式的硫原子——的实例有二官能度的硫醇, 例如二巯基丙磺酸 (钠盐)、二巯基琥珀酸、二巯基-1- 丙醇、二巯基乙烷、二巯基丙烷、二巯基丁烷、二巯基戊烷、二巯基己烷、乙二醇二巯基乙酸酯和丁二醇二巯基乙酸酯。多官能调节剂的实例有包含多于两个结合形式的硫原子的化合物。其实例有三官能和 / 或四官能硫醇。

[0136] 所有所述调节剂可以单独使用, 或以彼此的结合物使用。一个具体方案涉及不添加调节剂而通过自由基乳液聚合制备的聚合物 (P) 的本发明用途。

[0137] 对于制备聚合物 (P), 可借助自由基引发剂使单体聚合。

[0138] 作为自由基聚合的引发剂, 可使用常规用于此目的的过氧化合物和 / 或偶氮化合物, 实例为碱金属或过二硫酸铵、二乙酰过氧化物、二苯甲酰过氧化物、琥珀酰过氧化物、二叔丁基过氧化物、过苯甲酸叔丁酯、过新戊酸叔丁酯、过氧-2- 乙基己酸叔丁酯、过马来酸叔丁酯、氢过氧化枯烯、过氧基二氨基甲酸二异丙酯、二 (邻甲苯酰) 过氧化物、二癸酰过氧化物、二辛酰过氧化物、二月桂酰过氧化物、过异丁酸叔丁酯、过乙酸叔丁酯、二叔戊基过氧化物、叔丁基氢过氧化物、偶氮二异丁腈、2,2'- 偶氮二 (2- 脒基丙烷) 二盐酸盐或 2,2'- 偶氮-二-(2- 甲基丁腈)。所述引发剂的混合物也是合适的。

[0139] 可使用的引发剂有还原 / 氧化 (即氧化还原) 引发剂体系。所述氧化还原引发剂体系由至少一种通常为无机的还原剂和一种有机或无机氧化剂构成。所述氧化组分包含例如上文已说明的乳液聚合引发剂。还原组分包含, 例如亚硫酸的碱金属盐, 如亚硫酸钠、亚硫酸氢钠; 焦亚硫酸的碱金属盐, 如焦亚硫酸钠; 脂族醛和酮的亚硫酸氢盐加合物, 如丙酮合亚硫酸氢盐; 或还原剂如羟基甲亚磺酸及其盐、或抗坏血酸。所述氧化还原引发剂体系可以与其金属组分能够以多价态存在的可溶性金属化合物一起使用。典型的氧化还原引发剂体系有, 例如抗坏血酸 / 硫酸铁 (II) / 过二硫酸钠、叔丁基过氧化氢 / 焦亚硫酸钠、叔丁基氢过氧化物 / 羟基甲亚磺酸钠。各种组分, 例如还原组分, 还可以是混合物, 例如羟基甲亚磺酸的钠盐与焦亚硫酸钠的混合物。

[0140] 以待聚合的全部单体为基准计, 引发剂的量通常为 0.1 重量%至 10 重量%、优选 0.1 重量%至 5 重量%。还可在乳液聚合中使用两种或更多种不同引发剂。

[0141] 本发明使用的聚合物 (P) 的制备通常在至少一种表面活性化合物的存在下进行。除了以上提及的乳化剂 (E), 适于此目的的特别是有保护胶体, 此类保护胶体描述于例如 Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, volume XIV/1, Makromolekulare Stoffe, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1961, 411-420 中; 此类乳化剂描述于例

如 Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Volume 14/1, Makromolekulare Stoffe, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1961, 192-208 中。

[0142] 除了本发明使用的乳化剂 (E), 合适的乳化剂不仅包括阴离子乳化剂, 还包括阳离子和非离子乳化剂。作为表面活性物质, 优选使用其相对分子量通常低于保护胶体的分子量的乳化剂。

[0143] 合适的非离子乳化剂有芳脂族或脂族非离子乳化剂, 实例有乙氧基化单烷基苯酚、二烷基苯酚和三烷基苯酚 (乙氧基化度: 3 至 50, 烷基: C_4-C_{10}), 长链醇的乙氧基化物 (乙氧基化度: 3 至 100, 烷基: C_8-C_{36}) 以及聚环氧乙烷 / 聚环氧丙烷均聚物和共聚物。其可以包含无规分布或嵌段形式共聚的烷撑氧单元。极合适的有例如环氧乙烷 / 环氧丙烷嵌段共聚物。优选使用长链烷醇的乙氧基化物 (烷基: C_1-C_{30} , 平均乙氧基化度为 5 至 100), 其中特别优选含有直链 $C_{12}-C_{20}$ 烷基且平均乙氧基化度为 10 至 50 的那些, 以及乙氧基化单烷基苯酚。

[0144] 合适的阴离子乳化剂有, 例如烷基硫酸酯 (烷基: C_8-C_{22}) 的碱金属盐和铵盐, 乙氧基化烷醇 (乙氧基化度: 2 至 50, 烷基: $C_{12}-C_{18}$) 和乙氧基化烷基苯酚 (乙氧基化度: 3 至 50, 烷基: C_4-C_9) 的硫酸单酯的碱金属盐和铵盐, 烷基磺酸 (烷基: $C_{12}-C_{18}$) 的碱金属盐和铵盐, 以及烷基芳基磺酸 (烷基: C_9-C_{18}) 的碱金属盐和铵盐。另外合适的乳化剂见于 Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, volume XIV/1, Makromolekulare Stoffe, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, 1961, 192-208。还适用作阴离子乳化剂的有在一个或两个芳香族环上均带有 C_4-C_{24} 烷基的二 (苯基磺酸) 醚及其碱金属或铵盐。所述化合物为公知常识, 见于例如 US 4, 269, 749; 并且市售可得, 可以以例如 Dowfax® 2A1 (Dow Chemical Company) 形式商购获得。

[0145] 合适的阳离子乳化剂优选为季铵卤化物, 例如三甲基十六烷基氯化铵、甲基三辛基氯化铵、苯甲基三乙基氯化铵, 或者 $N-C_6-C_{20}$ 烷基吡啶、 $N-C_6-C_{20}$ 烷基吗啉或 $N-C_6-C_{20}$ 烷基咪唑的季铵化合物, 例如氯化 N -月桂基吡啶。

[0146] 在至少一种表面活性化合物存在下进行聚合物 (P) 的制备情况下, 所述化合物的用量以待聚合的单体的量为基准计通常为约 0.01 重量%至 10 重量%、优选 0.1 重量%至 5 重量%。

[0147] 所述聚合通常在 0 至 150°C、优选 20 至 100°C、更优选 30 至 95°C 范围内的温度进行。所述聚合优选在大气压力下进行, 但在加压下聚合也是可行的, 如在用于聚合的组分的自生压力下。在一个合适的变形方案中, 所述聚合在至少一种惰性气体 (例如氮气或氩气) 存在下进行。

[0148] 聚合介质可以单独由水构成, 或者由水和水混溶性液体 (如甲醇) 的混合物构成。优选仅使用水。乳液聚合可以分批操作, 或者以进料法 (feed process) 形式——包括分段或梯度程序——进行。优选进料法, 其中一部分聚合批料 (polymerization batch) 或聚合物种子被作为初始进料加入并被加热至聚合温度, 开始聚合, 然后通常以两股或更多股空间分离的进料——其中的一股或多股包含纯净形式或乳化形式的单体——将剩余聚合批料连续地、分段地或以浓度梯度叠加的方式 (superimposition) 供至聚合区域, 并维持聚合。

[0149] 在一个具体实施方案中, 本发明的并根据本发明使用的聚合物分散体 (PD) 使用

种子聚合物制备。技术人员应理解术语种子聚合物是指一种水性聚合物分散体形式的细粒聚合物。种子聚合物的重量平均颗粒大小（重量平均， d_{50} 值）通常低于 200nm、经常在 10 至 150nm 的范围内。种子聚合物的单体构成通常不太重要。合适的不仅有主要由乙烯基芳香族单体——更特别是由苯乙烯（所谓的苯乙烯种子）——构成的种子聚合物，还有主要由丙烯酸 C_1 - C_{10} 烷基酯和 / 或甲基丙烯酸 C_1 - C_{10} 烷基酯（例如丙烯酸丁酯和甲基丙烯酸甲酯的混合物）构成的种子聚合物。除了通常占所述种子聚合物重量至少 80%、更特别是至少 90% 的所述主要单体，所述种子聚合物还可包含共聚形式的不同单体，更特别是具有增加的水溶性的单体；实例有具有至少一个酸官能团的单体和 / 或具有增加的水溶性的中性单体。以所述种子聚合物的构成单体的总量为基准计，此类单体的分数通常不超过 20 重量%、更特别是 10 重量%，并且当此类单体存在时，通常在 0.1 重量%至 10 重量%的范围内。

[0150] 在自由基水性乳液聚合过程中将引发剂加入聚合容器的方式是本领域的普通技术人员已知的。其可被全部包括在聚合容器的初始进料中，或者根据在自由基水性乳液聚合过程中其消耗速率分段或连续使用。在每种情况下，这将以对于本领域中普通技术人员而言本身已知的方式取决于引发剂体系的化学性质和聚合温度。优选将一部分包括在初始进料中，而剩余的根据其消耗速率被供给聚合区域。

[0151] 聚合中所形成的分散体可在聚合操作后接受物理或化学后处理。此类技术的实例有用于降低残余单体的已知技术，如通过在合适的温度下加入聚合引发剂或者两种或更多种聚合引发剂的混合物的后处理；使用水蒸气或氨蒸气对聚合物溶液的后处理；或用惰性气体气提；或用氧化剂或还原剂对反应混合物的处理；吸附技术，如将杂质吸附在选定的介质例如活性炭上；或例如超滤。

[0152] 本发明使用的聚合物 (P) 优选的重均分子量 M_w 在约 1000 至 2 000 000、优选 1500 至 1 000 000、更特别是 2000 至 500 000 的范围内。这种摩尔质量的确定可通过使用诸如聚甲基丙烯酸甲酯的标准物的凝胶渗透色谱完成。

[0153] 本发明使用的聚合物 (P) 的玻璃化转变温度 T_g 优选低于 50°C、更优选低于 40°C、更特别是低于 30°C。

[0154] 本发明使用的聚合物分散体 (PD) 包含至少一种上述乳化剂 (E) 和聚合物 (P)。通常自由基乳液聚合在这种乳化剂 (E) 存在下进行。或者，可以仅在乳液聚合进行后添加乳化剂 (E)。

[0155] 合适的乳化剂 (E) 有酯类，例如磷酸与任选地被烷氧基化最高达 20 次的 C_8 - C_{30} 烷醇的单酯和二酯，特别是单酯。通常，以彼此的混合物形式提供单酯和二酯。因此，在本发明的一个特别的实施方案中，乳化剂 (E) 以单酯和二酯的混合物形式存在于聚合物分散体 (PD) 中。

[0156] 合适的乳化剂 (E) 还有用任选地被烷氧基化最高达 20 次的 C_8 - C_{30} 烷醇酯化过一次、并另外用一种不同的 C_1 - C_{30} 烷醇（优选 C_1 - C_7 烷醇）酯化过一次的磷酸的二酯。

[0157] 任选地烷氧基化的 C_8 - C_{30} 烷醇优选被乙氧基化和 / 或丙氧基化，特别优选被乙氧基化；换句话说，式 (I) 的化合物中的 $-(AO)_m-$ 更优选代表聚醚基团 $-(CH_2CH_2-O)_m-$ 。

[0158] 在本发明的一个优选实施方案中，式 (I) 的化合物中的 m 至少为 1，更优选至少为 2。 m 的值通常不超过 20，经常不超过 15。

[0159] 优选的乳化剂 (E) 为通式 $C_sH_{2s+1}O(CH_2CH_2O)_t-P(=O)(OH)_2$ 的化合物, 其中 s 为 6 至 30, 且 t 为 0 至 20。

[0160] 优选的乳化剂 (E) 的实例有

[0161] Maphos 24 T($C_{10}H_{21}O(CH_2CH_2O)_4-P(=O)(OH)_2$) 和

[0162] Maphos 10 T(磷酸(2-乙基己基)酯), 均购自 BASF BTC。

[0163] 以用于乳液聚合的单体的总重量为基准计, 本发明的聚合物分散体 (PD) 通常包含最高达 20 重量%、优选最高达 10 重量%、更优选最高达 5 重量%的至少一种乳化剂 (E)。以用于乳液聚合的单体的总重量为基准计, 本发明的聚合物分散体 (PD) 通常包含至少 0.05 重量%、优选至少 0.1 重量%的至少一种乳化剂 (E)。

[0164] 另外, 可向所述聚合物分散体 (PD) 中添加通常的助剂和添加剂。此类助剂和添加剂的实例包括 pH 调节剂, 还原剂和漂白剂如羟基甲亚磺酸的碱金属盐 (例如购自 BASF Aktiengesellschaft 的 Rongalit® C), 络合剂, 除臭剂, 香料, 添味剂和粘度调节剂如醇 (例如甘油、甲醇、乙醇、叔丁醇、乙二醇等)。这些助剂和添加剂可以在初始进料中、在一种进料中、或在聚合结束后加入聚合物分散体中。

[0165] 所述水性聚合物分散体 (PD) 中的固体含量通常为 20 重量%至 70 重量%、优选 40 重量%至 65 重量%。在一个特别的变形方案中, 固体含量至少为 50 重量%、更特别是至少 55 重量%、还更特别是至少 58 重量%。固体含量也可以是至少 60 重量%, 或甚至至少 65 重量%。

[0166] 特别适于本发明使用的为包含以下物质的聚合物分散体 (PD) :

[0167] i) 至少一种通过一种单体组合物的自由基乳液聚合得到的聚合物 (P), 所述单体组合物包含:

[0168] - 以用于乳液聚合的单体的总重量为基准计, 95 重量%至 99.99 重量%的选自下列物质的烯键式不饱和单体 (M1): α, β -烯键式不饱和一元羧酸和二元羧酸与 C_1 - C_{30} 烷醇的酯、乙烯醇或烯丙醇与 C_1 - C_{30} 一元羧酸的酯、单烯键式不饱和羧酸和磺酸、 α, β -烯键式不饱和一元羧酸的伯酰胺及其 N-烷基和 N,N-二烷基衍生物, 及其混合物; 和

[0169] - 以用于乳液聚合的单体的总重量为基准计, 0.01 重量%至 5 重量%的至少一种与其不同的单体 (M2), 且所述单体 (M2) 选自膦酸或磷酸与任选地烷氧基化的(甲基)丙烯酸羟基烷基酯的酯; 和

[0170] ii) 至少一种选自式 (I) 化合物和式 (I) 化合物的盐的乳化剂 (E),

[0171] $R^1-O-(AO)_m-P(=O)(OR^2)(OH)$ (I)

[0172] 其中

[0173] m 为 0 至 20 的整数,

[0174] AO 为亚烷氧基,

[0175] R^1 为 C_8 - C_{30} 烷基, 且

[0176] R^2 为 H 或基团 $-(AO)_m-R^{2a}$, 其中 R^{2a} 如对 R^1 的定义, AO 和 m 具有一种上述定义。

[0177] 本发明使用的特别合适的聚合物分散体 (PD) 是新的, 且——由于其用在涂覆材料中——适于改善由其制成的涂层的耐擦洗性和/或由其制成的涂层的抗磨光性和/或由其制成的涂层的耐污染性和/或由其制成的涂层的颜料分布和/或由其制成的涂层的挥发性有机化合物释放。因此, 本发明提供了本发明使用的这些特别合适的聚合物分散体及其用

途。

[0178] 关于本发明的聚合物分散体 (PD) 的优选实施方案,可全部参考上文关于本发明用途中的描述。

[0179] 根据本发明,除了单体 (M1) 和 (M2),用于通过自由基乳液聚合提供聚合物 (P) 的单体组合物还可包含以用于乳液聚合的单体总重量为基准计最高达 4.99 重量%的其他单体。合适的其他单体更特别是包括上文在用途部分中所述的作为其他合适的单体 (M1) 的单体,以及上文所述的作为交联剂的单体。然而,其他单体在用于自由基乳液聚合的单体组合物中的分数通常不超过 3 重量%、优选 1 重量%、更优选 0.1 重量%。

[0180] 在本发明的一个具体实施方案中,以用于乳液聚合的单体的总重量为基准计,单体 (M1) 和 (M2) 在用于自由基乳液聚合的单体组合物中总计达 100 重量%;换句话说,所述聚合物 (P) 只包含共聚形式的单体 (M1) 和 (M2)。

[0181] 本发明的聚合物分散体 (PD) 中包含的聚合物 (P) 优选地通过一种乳液聚合获得,其中至少部分单体 (M1) 选自 α, β -烯键式不饱和一元羧酸和二元羧酸与 C_1 - C_{30} 烷醇的酯。关于本发明的聚合物分散体 (PD) 中单体 (M1) 的进一步优选的定义和量,可全部参考前文的描述。

[0182] 本发明的聚合物分散体 (PD) 中包含的聚合物 (P) 还优选通过一种乳液聚合获得,其中至少部分单体 (M2) 选自磷酸与任选地烷氧基化的(甲基)丙烯酸羟基烷基酯的酯,更特别是磷酸与任选地烷氧基化的(甲基)丙烯酸羟基烷基酯的单酯及其混合物。关于本发明的聚合物分散体 (PD) 中单体 (M2) 的进一步优选的定义和量,可全部参考前文的描述。

[0183] 以用于乳液聚合的单体的总重量为基准计,本发明的聚合物分散体 (PD) 包含最高达 20 重量%、优选最高达 10 重量%、更优选最高达 5 重量%的至少一种乳化剂 (E)。关于本发明的聚合物分散体 (PD) 中单体 (E) 的优选的定义,可全部参考前文的描述。

[0184] 上述本发明的聚合物分散体 (PD) 可以其本身或以与另外的聚合物(通常为成膜聚合物)的混合物形式用作水性涂覆材料(如油漆或清漆混合物)中的粘结剂组合物。

[0185] 本发明的聚合物分散体 (PD) 优选以水性涂覆材料形式使用。所述涂覆材料的形式有,例如无颜料的体系(透明清漆)或有颜色的体系。颜料的分数可以由颜料体积浓度 (PVC) 描述。PVC 描述了颜料体积 (V_p) 和填充剂体积 (V_f) 与由干燥涂层膜的粘合剂体积 (V_b)、颜料体积和填充剂体积构成的总体积的百分比: $PVC = (V_p + V_f) \times 100 / (V_p + V_f + V_b)$ 。涂覆材料可以例如基于 PVC 如下分类:

[0186]	高度填充的内用漆、耐洗、白色 / 无光泽	约 85
[0187]	内用漆、耐擦洗、白色 / 无光泽	约 80
[0188]	半光漆、丝光 - 无光泽	约 35
[0189]	半光漆、丝光	约 25
[0190]	光泽漆	约 15-25
[0191]	外用圬工漆、白色	约 45-55
[0192]	透明清漆	0

[0193] 本发明的一个实施方案涉及透明清漆形式的涂覆材料。本发明的另一个实施方案包含乳胶漆形式的涂覆材料。本发明的有颜色的涂覆材料的形式优选为水性半光漆或光泽漆。

[0194] 在一个方面,本发明提供了一种水性组合物形式的涂覆材料,其包含:

[0195] - 至少一种如上定义的聚合物分散体 (PD),

[0196] - 至少一种无机填充剂和 / 或至少一种无机颜料,

[0197] - 至少一种常规助剂,和

[0198] - 水。

[0199] 优选包含以下物质的涂覆材料:

[0200] -10 重量%至 60 重量%的至少一种如上定义的聚合物分散体 (PD),

[0201] -10 重量%至 70 重量%的无机填充剂和 / 或无机颜料,

[0202] -0.1 重量%至 20 重量%的常规助剂,和

[0203] - 补足 100 重量%的水。

[0204] 下文阐明了典型乳胶漆的组成。乳胶漆通常包含 30 重量%至 75 重量%、优选 40 重量%至 65 重量%的不挥发性成分。它们是指制剂中不是水的所有成分,但至少是例如粘合剂、填充剂、颜料、低挥发性溶剂(沸点在 220℃ 以上)、增塑剂,以及聚合助剂的总重量。该数据说明如下:

[0205] a) 3 重量%至 90 重量%、更特别是 10 重量%至 60 重量%的本发明的聚合物分散体 (PD),

[0206] b) 0 重量%至 85 重量%、优选 5 重量%至 60 重量%、更特别是 10 重量%至 50 重量%的至少一种无机颜料,

[0207] c) 0 重量%至 85 重量%、更特别是 5 重量%至 60 重量%的无机填充剂,和

[0208] d) 0.1 重量%至 40 重量%、更特别是 0.5 重量%至 20 重量%的常规助剂。

[0209] 本发明的聚合物分散体 (PD) 更特别是适于制备 PVC 在 30 至 65 范围内的圬工漆或 PVC 在 65 至 80 范围内的内用漆。颜料体积浓度 PVC 的含义是颜料和填充剂的总体积除以颜料、填充剂和粘合剂聚合物的总体积乘以 100;参见 Ullmann's **Enzyklopädie** der technischen Chemie,第 4 版,第 15 卷,667 页。

[0210] 术语“颜料”在本发明上下文中用以全面指所有颜料和填充剂,实例为彩色颜料、白色颜料和无机填充剂。其包括无机白色颜料,如二氧化钛(优选以金红石形式)、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);或彩色颜料,例如氧化铁、炭黑、石墨、锌黄、锌绿、群青、锰黑、铋黑、锰紫、巴黎蓝或巴黎绿(Schweinfurt green)。除了所述无机颜料,本发明的乳胶漆还可包含有机彩色颜料,实例为乌贼染料、藤黄、铁棕、甲苯胺红、对位红、汉撒黄、靛蓝、偶氮染料、青色(anthraquinonoid)和靛类染料,以及二噁嗪、喹吖啶酮、酞菁染料、异吲哚啉酮和金属配位颜料。合适的还有具有气泡以增加光散射的合成白色颜料,如 Rhopaque[®]分散体。

[0211] 合适的填充剂有,例如铝硅酸盐,如长石;硅酸盐,如高岭土、滑石、云母、菱镁矿;碱土金属碳酸盐,如以例如方解石或白垩形式的碳酸钙,碳酸镁、白云石;碱土金属硫酸盐,如硫酸钙;二氧化硅等。当然细粒填充剂在涂覆材料中是优选的。填充剂可以以单独成分使用。但在实际实践中,已证明填充剂混合物是特别合适的,实例有碳酸钙/高岭土和碳酸钙/滑石。有光的涂覆材料通常包括仅少量的极细粒填充剂,或不含填充剂。

[0212] 细粒填充剂还可用以提高遮盖力和 / 或节约白色颜料的使用。为调节遮盖力、色调和色浓度,优选使用彩色颜料和填充剂的混合物。

[0213] 如上所述,颜料的分数可以由颜料体积浓度(PVC)来描述。例如光泽漆形式的本发明涂覆材料的PVC在12%至35%、优选15%至30%的范围内。

[0214] 除了所述聚合物分散体(PD)及任选的另外的成膜聚合物和颜料,本发明的涂覆材料(水性涂覆材料)可包含另外的助剂。

[0215] 除了聚合中使用的乳化剂,常规助剂包括润湿剂或分散剂,如多磷酸钠、多磷酸钾或多磷酸铵,丙烯酸共聚物或马来酸酐共聚物的碱金属盐和铵盐,多磷酸盐如1-羟基乙烷-1,1-二膦酸钠,萘磺酸的盐,更特别是其钠盐。

[0216] 其他合适的助剂有流动控制剂、消泡剂、生物杀灭剂和增稠剂。合适的增稠剂有,例如缔合性增稠剂如聚氨酯增稠剂。所述增稠剂的量以所述涂覆材料的固体含量为基准计优选低于1重量%、更优选低于0.6重量%。

[0217] 本发明的涂覆材料通过以下方式以已知方式制备:在常规用于此目的的混合装置中混合所述组分。发现合适的是:由颜料、水和任选的助剂制备水性膏体或分散体,然后混合聚合粘合剂——即一般而言,聚合物的水性分散体——与颜料膏体或颜料分散体。

[0218] 本发明的涂覆材料通常包含30重量%至75重量%、优选40重量%至65重量%的不挥发性成分。它们是指制剂中非水的所有成分,但至少是以所述涂覆材料的固体含量为基准计的粘合剂、颜料和助剂的总量。所述挥发性成分主要是水。

[0219] 本发明的涂覆材料可以以常规方式——例如通过涂铺、喷涂、浸涂、辊涂、刮涂等——施用于基质。

[0220] 其优选用作建筑涂料,即涂覆于建筑或部分建筑。所述基质可以是矿物基质,如灰底、石膏或石膏板、砖石或混凝土、木材、木质材料、金属或纸张例如壁纸、或塑料例如PVC。

[0221] 所述涂覆材料优选用于建筑内部,如内墙、内门、镶板、扶手、家具等。

[0222] 本发明的涂覆材料的特征为易于处理、良好的加工性质和高遮盖力。其污染物含量较低。其具有良好的效能性质,如高防水性、良好的湿附着性、高抗粘连性、良好的再涂性和良好的施用流动性。使用的设备易于用水清洗。

[0223] 由本发明的涂覆材料制成的涂层的特征为良好的耐污染性,以及良好的耐擦洗性和抗磨光性。此外,由本发明的涂覆材料制成的涂层的挥发性有机化合物含量通常较低。

[0224] 通过以下实施例更详细地说明本发明,但这些实施例不应解释为限制性的。

实施例:

[0225] I. 聚合物分散体1至7(PD 1至PD 7)的制备

[0226] 实施例1:聚合物分散体1的制备

[0227] 将下列物质装入带有计量装置和温度调节的聚合容器:

[0228] 初始进料:

[0229] 201.24g 软化水

[0230] 0.13g 硫酸铜(II)(浓度为0.1%的水溶液)

[0231] 3.25g Maranil A 20(浓度为20%的水溶液,(正-(C₁₀-C₁₃)烷基

[0232] 苯基)磺酸钠)

[0233] 然后在搅拌(150rpm)下将初始进料加热至95°C。接下来,保持在该温度下,加入36.33g进料1,并再搅拌10分钟后,加入10.92g进料2,并将该混合物再搅拌5分钟。之后

在 2.5 小时内平行加入余量的进料 1 和进料 2。

[0234] 进料 1：

[0235] 371.88g 软化水

[0236] 6.50g Maphos 24 T($C_{10}H_{21}O(CH_2CH_2O)_4-P(=O)(OH)_2$, BASF

[0237] BTC)

[0238] 2.60g Sipomer PAM 100

[0239] ($CH_2=C(CH_3)C(=O)O(CH_2CH_2O)_7-P(=O)(OH)_2$,

[0240] Rhodia)

[0241] 5.78g Dowfax 2A1(浓度为 45%的水溶液,烷基二苯醚双磺酸

[0242] 盐(alkyldiphenyl oxide disulfonate))

[0243] 8.45g 丙烯酸

[0244] 19.50g 丙烯酰胺(浓度为 50%的水溶液)

[0245] 362.70g 丙烯酸正丁酯

[0246] 266.50g 甲基丙烯酸甲酯

[0247] 进料 2：

[0248] 31.20g 过二硫酸钠(浓度为 2.5%的水溶液)

[0249] 添加结束后,用 7.22g 水清洗进料 1。将聚合混合物在 90℃再搅拌 15 分钟。然后相继在 15 分钟内加入 2.60g 氨水(浓度为 25%的水溶液)与 3.90g 软化水;在 1 小时内加入 3.90g 叔丁基氢过氧化物(浓度为 10%的水溶液)与 5.92g 软化水;在 1 小时内加入 4.96g 丙酮合亚硫酸氢盐(浓度为 13.1%的水溶液)与 9.30g 软化水。将聚合混合物再搅拌 15 分钟,并在 90 分钟内冷却至 30℃。接下来,相继加入 37.90g 软化水、4.35g Actacid MBS(浓度为 5%的水溶液)、和 11.05g 氢氧化钠(浓度为 10%的水溶液)与 11.57g 软化水,并将聚合混合物冷却至室温。

[0250] 实施例 2:聚合物分散体 2 的制备

[0251] 将下列物质装入带有计量装置和温度调节的聚合容器：

[0252] 初始进料：

[0253] 216.72g 软化水

[0254] 0.14g 硫酸铜(II)(浓度为 0.1%的水溶液)

[0255] 3.50g Maranil A 20(浓度为 20%的水溶液,(正-(C_{10} - C_{13})烷基

[0256] 苯基)磺酸钠)

[0257] 然后在搅拌(200rpm)下将初始进料加热至 95℃。接下来,保持在该温度下,加入 39.02g 进料 1,并再搅拌 10 分钟后,加入 11.76g 进料 2,并将该混合物再搅拌 5 分钟。之后在 2.5 小时内平行加入余量的进料 1 和进料 2。

[0258] 进料 1：

[0259] 398.97g 软化水

[0260] 5.60g Maphos 10 T(磷酸(2-乙基己基)酯, BASF BTC)

[0261] 4.20g Sipomer PAM 300

[0262] ($CH_2=CH-C(=O)O(CH_2CH_2O)_{7-10}-P(=O)(OH)_2$, Rhodia)

[0263] 6.22g Dowfax 2A1(浓度为 45%的水溶液,烷基二苯醚双磺酸

- [0264] 盐)
- [0265] 9.10g 丙烯酸
- [0266] 21.00g 丙烯酰胺(浓度为50%的水溶液)
- [0267] 389.90g 丙烯酸正丁酯
- [0268] 286.30g 甲基丙烯酸甲酯
- [0269] 进料2:
- [0270] 33.60g 过二硫酸钠(浓度为2.5%的水溶液)
- [0271] 添加结束后,用7.77g 软化水清洗进料1。将聚合混合物在90℃再搅拌15分钟。然后相继在15分钟内加入2.80g 氨水(浓度为25%的水溶液)与4.20g 软化水;在1小时内加入4.20g 叔丁基氢过氧化物(浓度为10%的水溶液)与6.37g 软化水;和在1小时内加入5.34g 丙酮合亚硫酸氢盐(浓度为13.1%的水溶液)与10.01g 软化水。将聚合混合物再搅拌15分钟,并在90分钟内冷却至30℃。接下来,相继加入40.81g 软化水、4.68g Actacid MBS(浓度为5%的水溶液)、和11.90g 氢氧化钠(浓度为10%的水溶液)与12.46g 软化水,并将聚合混合物冷却至室温。
- [0272] 实施例3:聚合物分散体3的制备(非本发明的)
- [0273] 将下列物质装入带有计量装置和温度调节的聚合容器:
- [0274] 初始进料:
- [0275] 216.72g 软化水
- [0276] 0.14g 硫酸铜(II)(浓度为0.1%的水溶液)
- [0277] 3.50g Maranil A 20(浓度为20%的水溶液,(正-(C₁₀-C₁₃)烷基
- [0278] 苯基)磺酸钠)
- [0279] 然后在搅拌(150rpm)下将初始进料加热至95℃。接下来,保持在该温度下,加入35.32g 进料1,并再搅拌10分钟后,加入11.76g 进料2,并将该混合物再搅拌5分钟。之后在2.5小时内平行加入余量的进料1和进料2。
- [0280] 进料1:
- [0281] 267.17g 软化水
- [0282] 9.33g Dowfax 2A1(浓度为45%的烷基二苯醚双磺酸盐水溶
- [0283] 液,)
- [0284] 28.00g Lutensol T0 89(浓度为20%的乙氧基化C₁₃羰基合成醇
- [0285] 的水溶液,BASF)
- [0286] 9.10g 丙烯酸
- [0287] 21.00g 丙烯酰胺(浓度为50%的水溶液)
- [0288] 392.00g 丙烯酸正丁酯
- [0289] 288.40g 甲基丙烯酸甲酯
- [0290] 进料2:
- [0291] 33.60g 过二硫酸钠(浓度为2.5%的水溶液)
- [0292] 添加结束后,用7.77g 软化水清洗进料1。将聚合混合物在90℃再搅拌15分钟。然后相继在15分钟内加入2.80g 氨水(浓度为25%的水溶液)与4.20g 软化水;在1小时内加入4.20g 叔丁基氢过氧化物(浓度为10%的水溶液)与6.37g 软化水;和在1小

时内加入 5.34g 丙酮合亚硫酸氢盐（浓度为 13.1% 的水溶液）与 10.01g 软化水。将聚合混合物再搅拌 15 分钟，并在 90 分钟内冷却至 30℃。接下来，相继加入 40.81g 软化水、4.68g Actacid MBS（浓度为 5% 的水溶液）、和 11.90g 氢氧化钠（浓度为 10% 的水溶液）与 12.46g 软化水，并将聚合混合物冷却至室温。

[0293] 实施例 4：聚合物分散体 4 的制备（非本发明的）

[0294] 将下列物质装入带有计量装置和温度调节的聚合容器：

[0295] 初始进料：

[0296] 185.76g 软化水

[0297] 0.12g 硫酸铜 (II)（浓度为 0.1% 的水溶液）

[0298] 3.00g Maranil A 20（浓度为 20% 的（正-(C₁₀-C₁₃) 烷基苯基）磺酸

[0299] 钠水溶液）

[0300] 然后在搅拌（150rpm）下将初始进料加热至 95℃。接下来，保持在该温度下，加入 29.95g 进料 1，并再搅拌 10 分钟后，加入 10.08g 进料 2，并将该混合物再搅拌 5 分钟。之后在 2.5 小时内平行加入余量的进料 1 和进料 2。

[0301] 进料 1：

[0302] 243.74g 软化水

[0303] 4.80g Sipomer PAM 100

[0304] $(\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(=\text{O})\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_7\text{P}(=\text{O})(\text{OH})_2,$

[0305] Rhodia)

[0306] 8.00g Dowfax 2A1（浓度为 45% 的烷基二苯醚双磺酸盐水溶液）

[0307] 7.80g 丙烯酸

[0308] 18.00g 丙烯酰胺（浓度为 50% 的水溶液）

[0309] 333.6g 丙烯酸正丁酯

[0310] 244.80g 甲基丙烯酸甲酯

[0311] 进料 2：

[0312] 28.80g 过二硫酸钠（浓度为 2.5% 的水溶液）

[0313] 添加结束后，用 6.66g 软化水清洗进料 1。将聚合混合物在 90℃ 再搅拌 15 分钟。然后相继在 15 分钟内加入 2.40g 氨水（浓度为 25% 的水溶液）与 3.60g 水；在 1 小时内加入 3.60g 叔丁基氢过氧化物（浓度为 10% 的水溶液）与 5.46g 软化水；和在 1 小时内加入 4.58g 丙酮合亚硫酸氢盐（浓度为 13.1% 的水溶液）与 8.58g 软化水。将聚合混合物再搅拌 15 分钟，并在 90 分钟内冷却至 30℃。接下来，相继加入 34.98g 软化水、4.01g Actacid MBS（浓度为 5% 的水溶液）、和 10.20g 氢氧化钠（浓度为 10% 的水溶液）与 10.68g 软化水，并将聚合混合物冷却至室温。

[0314] 实施例 5：聚合物分散体 5 的制备（非本发明的）

[0315] 将下列物质装入带有计量装置和温度调节的聚合容器：

[0316] 初始进料：

[0317] 185.76g 软化水

[0318] 0.12g 硫酸铜 (II)（浓度为 0.1% 的水溶液）

[0319] 3.00g Maranil A 20（浓度为 20% 的（正-(C₁₀-C₁₃) 烷基苯基）磺

[0320] 酸钠水溶液)

[0321] 然后在搅拌(150rpm)下将初始进料加热至 95℃。接下来,保持在该温度下,加入 29.95g 进料 1,并再搅拌 10 分钟后,加入 10.08g 进料 2,并将该混合物再搅拌 5 分钟。之后在 2.5 小时内平行加入余量的进料 1 和进料 2。

[0322] 进料 1:

[0323] 243.74g 软化水

[0324] 4.80g Sipomer PAM 300

[0325] $(\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{C}(=\text{O})\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{7-10}-\text{P}(=\text{O})(\text{OH})_2$, Rhodia)

[0326] 8.00g Dowfax 2A1(浓度为 45%的烷基二苯醚双磺酸盐水溶液)

[0327] 7.80g 丙烯酸

[0328] 18.00g 丙烯酰胺(浓度为 50%的水溶液)

[0329] 333.60g 丙烯酸正丁酯

[0330] 244.80g 甲基丙烯酸甲酯

[0331] 进料 2:

[0332] 28.80g 过二硫酸钠(浓度为 2.5%的水溶液)

[0333] 添加结束后,用 6.66g 软化水清洗进料 1。将聚合混合物在 90℃再搅拌 15 分钟。然后相继在 15 分钟内加入 2.40g 氨水(浓度为 25%的水溶液)与 3.60g 软化水;在 1 小时内加入 3.60g 叔丁基氢过氧化物(浓度为 10%的水溶液)与 5.46g 软化水;和在 1 小时内加入 4.58g 丙酮合亚硫酸氢盐(浓度为 13.1%的水溶液)与 8.58g 软化水。将聚合混合物再搅拌 15 分钟,并在 90 分钟内冷却至 30℃。接下来,相继加入 34.98g 软化水、4.01g Actacid MBS(浓度为 5%的水溶液)、和 10.20g 氢氧化钠(浓度为 10%的水溶液)与 10.68g 软化水,并将聚合混合物冷却至室温。

[0334] 实施例 6:聚合物分散体 6 的制备(非本发明的)

[0335] 将下列物质装入带有计量装置和温度调节的聚合容器:

[0336] 初始进料:

[0337] 216.72g 软化水

[0338] 0.14g 硫酸铜(II)(浓度为 0.1%的水溶液)

[0339] 3.50g Maranil A 20(浓度为 20%的(正-(C₁₀-C₁₃)烷基苯基)磺

[0340] 酸钠水溶液)

[0341] 然后在搅拌(150rpm)下将初始进料加热至 95℃。接下来,保持在该温度下,加入 35.32g 进料 1,并再搅拌 10 分钟后,加入 11.76g 进料 2,并将该混合物再搅拌 5 分钟。之后在 2.5 小时内平行加入余量的进料 1 和进料 2。

[0342] 进料 1:

[0343] 289.57g 软化水

[0344] 5.60g Maphos 10 T(磷酸(2-乙基己基)酯, BASF BTC)

[0345] 9.33g Dowfax 2A1(浓度为 45%的烷基二苯醚双磺酸盐水溶液)

[0346] 9.10g 丙烯酸

[0347] 21.00g 丙烯酰胺(浓度为 50%的水溶液)

[0348] 392.00g 丙烯酸正丁酯

[0349] 288.40g 甲基丙烯酸甲酯

[0350] 进料 2 :

[0351] 33.60g 过二硫酸钠 (浓度为 2.5% 的水溶液)

[0352] 添加结束后,用 7.77g 软化水清洗进料 1。将聚合混合物在 90℃ 再搅拌 15 分钟。然后相继在 15 分钟内加入 2.80g 氨水 (浓度为 25% 的水溶液) 与 4.20g 软化水;在 1 小时内加入 4.20g 叔丁基氢过氧化物 (浓度为 10% 的水溶液) 与 6.37g 软化水;和在 1 小时内加入 5.34g 丙酮合亚硫酸氢盐 (浓度为 13.1% 的水溶液) 与 10.01g 软化水。将聚合混合物再搅拌 15 分钟,并在 90 分钟内冷却至 30℃。接下来,相继加入 40.81g 软化水、4.68g Actacid MBS (浓度为 5% 的水溶液)、和 11.90g 氢氧化钠 (浓度为 10% 的水溶液) 与 12.46g 软化水,并将聚合混合物冷却至室温。

[0353] 实施例 7:聚合物分散体 7 的制备 (非本发明的)

[0354] 将下列物质装入带有计量装置和温度调节的聚合容器:

[0355] 初始进料:

[0356] 216.72g 软化水

[0357] 0.14g 硫酸铜 (II) (浓度为 0.1% 的水溶液)

[0358] 3.50g Maranil A 20 (浓度为 20% 的 (正-(C₁₀-C₁₃) 烷基苯基) 磺

[0359] 酸钠水溶液)

[0360] 然后在搅拌 (150rpm) 下将初始进料加热至 95℃。接下来,保持在该温度下,加入 35.32g 进料 1,并再搅拌 10 分钟后,加入 11.76g 进料 2,并将该混合物再搅拌 5 分钟。之后在 2.5 小时内平行加入余量的进料 1 和进料 2。

[0361] 进料 1:

[0362] 289.57g 软化水

[0363] 5.60g Maphos 43 T (含有 3 个 EO 的乙氧基化 C₁₃-C₁₅ 羰基合

[0364] 成醇的单磷酸酯, BASF BTC)

[0365] 9.33g Dowfax 2A1 (浓度为 45% 的烷基二苯醚双磺酸盐水溶液)

[0366] 9.10g 丙烯酸

[0367] 21.00g 丙烯酰胺 (浓度为 50% 的水溶液)

[0368] 392.00g 丙烯酸正丁酯

[0369] 288.40g 甲基丙烯酸甲酯

[0370] 进料 2:

[0371] 33.60g 过二硫酸钠 (浓度为 2.5% 的水溶液)

[0372] 添加结束后,用 7.77g 软化水清洗进料 1。将聚合混合物在 90℃ 再搅拌 15 分钟。然后相继在 15 分钟内加入 2.80g 氨水 (浓度为 25% 的水溶液) 与 4.20g 软化水;在 1 小时内加入 4.20g 叔丁基氢过氧化物 (浓度为 10% 的水溶液) 与 6.37g 软化水;和在 1 小时内加入 5.34g 丙酮合亚硫酸氢盐 (浓度为 13.1% 的水溶液) 与 10.01g 软化水。将聚合混合物再搅拌 15 分钟,并在 90 分钟内冷却至 30℃。接下来,相继加入 30.81g 软化水、4.68g Actacid MBS (浓度为 5% 的水溶液)、和 11.90g 氢氧化钠 (浓度为 10% 的水溶液) 与 12.46g 软化水,并将聚合混合物冷却至室温。

[0373] II. 涂覆材料 1 至 7 (CM 1 至 CM 7) 的制备

[0374] 在使用齿盘搅拌器搅拌下,按表 A 中指出的量(重量份)和顺序计量加入各种组分。加入消泡剂 1 之后,将该混合物以低速均化 10 分钟。然后继续添加各组分。加入消光剂后,将转速增加至 2000rpm,并进行 20 分钟分散直至颜料颗粒的直径 $< 50 \mu\text{m}$ 。加入消泡剂 2,将该混合物在降低的转速下再均化 5 分钟。然后在搅拌下加入剩余组分,并且如果需要,将该批物料冷却至室温。

[0375] 表 A:涂覆材料的配制

[0376]

组分	名称(生产商)	量[重量份]
水	-	100
分散剂	Pigment Disperser [®] MD 20 (BASF)	12
分散剂	多磷酸三钾(浓度为 25% 的溶液) (Sinoreagent)	8
防腐剂	Acticide SPX (Thor Chemicals)	1
消泡剂 1	DS 065 (Dow Corning)	2
增稠剂 1	Aquaflow NHS 300 (Aqualon)	9
二氧化钛颜料	Tronox CR 828 (Kerr McGee)	200
填充剂 1	Tonerde DB-1 (China Clay Co, Ltd.)	52
填充剂 2	CaCO ₃ 700 (Fine Chemicals Industry Co, Ltd.)	52
消光剂	Celite 499 (Imerys)	52
消泡剂 2	Dispelair CF 246 (Blackburn Chemicals)	2
聚合物分散体(固 相分数 50 重量%)	由实施例 2 至 7 获得	350
聚合物(不透明)	Opaque Ultra (Rohm & Haas)	60
pH 调节剂	氢氧化钠溶液,浓度为 10 重量%	0.5
增稠剂 2	BA905, 在水中浓度为 50 重量%	2.0
水	-	97.5
总计	-	1000

[0377] III。性能实施例

[0378] 1. 耐污染性

[0379] 根据 BASF Australia Ltd 的改进方法“BALTM048”确定涂层的耐污染性。将所研究的本发明涂覆材料以 125 μm 的湿膜厚度施于黑色 PVC 板上。将样品在 23℃ 固化 24 小时。以 125 μm 的湿膜厚度将另一层涂覆材料施于第一层上, 得到双层样品。将其在 23℃ 再固化 7 天。

[0380] 测试对于 Artline 红色印章油墨、Parker Quink 蓝色墨水、10 重量% 的咖啡粉溶液、红茶、蜡笔和口红的耐污染性。将液体污渍施于 1 至 2cm 宽的条上的涂层, 每个污渍的量约为 1ml。将蜡笔和口红施于 1 至 2cm 的条上。将污渍在涂层上保持 5 分钟, 然后冲洗以除去过量污渍。对于每种涂覆材料制备两个样品板。

[0381] 将样品板固定在 Sheen 湿式摩擦耐刷洗试验机 903 上。用 50ml 浓度为 1% 的 Teric® N9 溶液使被切割成一定尺寸的海绵 (Oates Clean) 饱和。用这种溶液将样品洗涤 200 次。为确保海绵在整个洗涤步骤中潮湿, 用滴液漏斗向所述样品板的一端每分钟施以 4 滴 Teric® N9。洗涤后, 冲洗样品板, 并在 23℃ 干燥 24 小时。在表 1 中以实测“dE”值形式给出试验结果。“dE 值”对应于使用 data color 分光光度计测得的样品的未着色并洗涤区域与着色并洗涤区域间的颜色差异。对于每个样品, 测量每个着色区域的三个点。表 1 中报告的数据是所研究的两个样品中每一个的三个结果的平均值。

[0382] 表 1 :dE 值

[0383]

	CM 1	CM 2	CM 3 ^{*)}	CM 4 ^{*)}	CM 5 ^{*)}	CM 6 ^{*)}	CM 7 ^{*)}
印章油墨	4.45	0.88	5.75	5.46	5.59	3.82	3.80
墨水	0.22	0.16	0.10	0.13	0.24	0.38	0.49
咖啡	0.81	1.08	1.85	1.51	1.57	2.16	0.83
茶	0.96	0.75	4.04	2.72	1.88	1.28	1.48
蜡笔	0.80	1.88	0.48	0.25	0.65	0.53	0.68
口红	0.18	0.51	0.08	0.24	0.38	1.33	0.55
Σ	7.42	5.26	12.30	10.31	10.31	9.50	7.83

[0384] ^{*)} 比较例

[0385] 2. 光泽度与抗磨光性

[0386] 涂层的抗磨光性由光泽度的变化确定。

[0387] 为此目的, 以 125 μm 的齿缝宽度将所述涂料组合物施用于玻璃板, 并在室温干燥 7 天。

[0388] 根据 DIN EN ISO 2813 确定涂层的光泽度。为此目的, 将试验样品插入校准的反射计 (Byk-Gardner, Tri Head), 并在 20、60 和 85° 的入射角下确定反射计值。实测反射计

值为光泽度的量度（所述值越高，光泽度越高）。

[0389] 接下来将试验样品固定在 Sheen 湿式摩擦耐刷洗试验机 903 上。用干布（chux superwipe, 300mmx200mm）将所述仪器的软木块（85mmx40mmx30mm）包裹两层。进行 200 个擦洗周期。接下来，小心除去试验样品的刮擦材料，置于室温下 5 分钟，然后再次测量其光泽度。

[0390] 表 2. 在 20° 角下确定的光泽度

[0391]

	之前	之后	Δ (光泽度)
CM 1	1.4	1.4	0.0
CM 2	1.4	1.5	0.1
CM 3 ^{*)}	1.4	1.7	0.3
CM 4 ^{*)}	1.4	1.4	0.0
CM 5 ^{*)}	1.4	1.5	0.1
CM 6 ^{*)}	1.4	1.4	0.0
CM 7 ^{*)}	1.5	1.6	0.1

[0392] ^{*)} 比较例

[0393] 表 3. 在 60° 的角下确定的光泽度

[0394]

	之前	之后	Δ (光泽度)
CM 1	4.3	5.0	0.7
CM 2	4.1	5.1	1.0
CM 3 ^{*)}	4.1	7.7	3.6
CM 4 ^{*)}	3.7	4.0	0.3
CM 5 ^{*)}	3.8	5.2	1.4
CM 6 ^{*)}	3.7	5.2	1.5
CM 7 ^{*)}	4.0	7.1	3.1

[0395] ^{*)} 比较例

[0396] 表 4. 在 85° 的角下确定的光泽度

[0397]

	之前	之后	Δ (光泽度)
CM 1	8.5	13.7	5.2
CM 2	8.8	15.9	7.1
CM 3 ^{*)}	7.5	21.0	13.5
CM 4 ^{*)}	6.4	13.3	6.9
CM 5 ^{*)}	6.7	15.7	9.0
CM 6 ^{*)}	6.7	15.6	8.9
CM 7 ^{*)}	6.8	17.8	9.0

[0398] ^{*)} 比较例

[0399] 由磨光过程之前和之后的光泽度差别 (Δ) 可以确定涂层的抗磨光性。 Δ (光泽度) 越小, 抗磨光性越高。

[0400] 2. 耐擦洗性 (ASTM D 2486)

[0401] 根据 ASTM D 2486, 使用 Gardner 擦洗机和标准化擦洗介质 (磨损类型 SC-2) 确定耐擦洗性 (抗磨损性)。

[0402] 用一种盒式涂棒 (齿缝宽度 175 μm) 将所述涂覆材料施用于 Leneta 片。然后使该片在气候控制室中在 23°C 和 50% 相对湿度下干燥 14 天。得到的涂层的干膜厚度为约 50 μm 。

[0403] 将所得到的片在中间用 250 μm 厚的金属带材衬垫。然后施用标准化擦洗介质, 用尼龙刷进行擦洗, 直至衬垫所述金属带材的点处的涂层被擦穿。

[0404] 表 5 再现将一个点处的涂层擦穿需要的双向摩擦 (来回摩擦) 的次数, 在每种情况下为 3 个片的平均值。

[0405] 表 5 : 耐擦洗性

[0406]

	CM 1	CM 2	CM 3 ^{*)}	CM 4 ^{*)}	CM 5 ^{*)}	CM 6 ^{*)}	CM 7 ^{*)}
双向摩擦	470	449	478	370	480	190	390

[0407] ^{*)} 比较例

[0408] III. 聚合物分散体 8 至 14 (PD 8 至 PD 14) 的制备

[0409] 实施例 8 : 聚合物分散体 8 的制备

[0410] 将下列物质装入带有计量装置和温度调节的聚合容器 :

[0411] 初始进料 :

[0412] 197.61g 软化水

[0413] 17.73g 聚苯乙烯种子乳胶 (聚合物固体含量 33 重量%, 数均粒

[0414] 径约 30nm)

[0415] 然后在搅拌 (150rpm) 下将初始进料加热至 95℃。接下来,保持在该温度并在搅拌下,加入 1.13g 进料 2,并将该混合物再搅拌 5 分钟。之后在 2.75 小时内平行加入进料 1 和余量的进料 2。

[0416] 进料 1:

[0417] 371.42g 软化水

[0418] 5.77g Dowfax 2A1 (浓度为 45% 的烷基二苯醚双磷酸盐水溶液)

[0419] 6.46g Maphos 24T ($C_{10}H_{21}O(CH_2CH_2O)_4-P(=O)(OH)_2$, BASF

[0420] BTC)

[0421] 5.20g Sipomer PAM 100

[0422] $(CH_2=C(CH_3)C(=O)O(CH_2CH_2O)_7-P(=O)(OH)_2$,

[0423] Rhodia)

[0424] 7.15g 丙烯酸

[0425] 19.50g 丙烯酰胺 (浓度为 50% 的水溶液)

[0426] 362.70g 丙烯酸正丁酯

[0427] 265.20g 甲基丙烯酸甲酯

[0428] 进料 2:

[0429] 11.26g 过二硫酸钠 (浓度为 7% 的水溶液)

[0430] 添加结束后,用 14.15g 水清洗进料 1。将聚合混合物在 95℃ 再搅拌 15 分钟。将聚合混合物冷却至 90℃,在此过程中在 15 分钟内添加 2.59g 氨水 (浓度为 25% 的水溶液)。之后在 1 小时内添加 3.90g 叔丁基氢过氧化物 (浓度为 10% 的水溶液) 和 4.70g 丙酮合亚硫酸氢盐 (浓度为 13.1% 的水溶液)。将聚合混合物冷却至室温。在此过程中,添加 18.11g 氢氧化钠 (浓度为 10% 的水溶液)。接下来,相继加入 4.35g Actacid MBS (购自 Thor Chemie 的生物杀灭剂,浓度为 5% 的水溶液)、1.38g Actacid MV (购自 Thor Chemie 的生物杀灭剂,浓度为 1.5% 的水溶液) 和 28.14g 软化水。

[0431] 实施例 9: 聚合物分散体 9 的制备

[0432] 将下列物质装入带有计量装置和温度调节的聚合容器:

[0433] 初始进料:

[0434] 197.61g 软化水

[0435] 17.73g 聚苯乙烯种子乳胶 (聚合物固体含量 33 重量%, 数均粒

[0436] 径约 30nm)

[0437] 然后在搅拌 (150rpm) 下将初始进料加热至 95℃。接下来,保持在该温度并在搅拌下,加入 1.13g 进料 2,并将该混合物再搅拌 5 分钟。之后在 2.75 小时内平行加入进料 1 和余量的进料 2。

[0438] 进料 1:

[0439] 371.42g 软化水

[0440] 5.77g Dowfax 2A1 (浓度为 45% 的烷基二苯醚双磷酸盐水溶液)

[0441] 6.46g Maphos 24 T ($C_{10}H_{21}O(CH_2CH_2O)_4-P(=O)(OH)_2$, BASF

[0442] BTC)

- [0443] 5.85g Sipomer PAM 100
[0444] $(\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(=\text{O})\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_7\text{P}(=\text{O})(\text{OH})_2,$
[0445] Rhodia)
[0446] 8.45g 丙烯酸
[0447] 19.50g 丙烯酰胺 (浓度为 50% 的水溶液)
[0448] 362.70g 丙烯酸正丁酯
[0449] 263.25g 甲基丙烯酸甲酯
[0450] 进料 2 :
[0451] 11.26g 过二硫酸钠 (浓度为 7% 的水溶液)
[0452] 添加结束后,用 14.15g 水清洗进料 1。将聚合混合物在 95℃ 再搅拌 15 分钟。将聚合混合物冷却至 90℃,在此过程中在 15 分钟内添加 2.59g 氨水 (浓度为 25% 的水溶液)。之后在 1 小时内添加 3.90g 叔丁基氢过氧化物 (浓度为 10% 的水溶液) 和 4.70g 丙酮合亚硫酸氢盐 (浓度为 13.1% 的水溶液)。将聚合混合物冷却至室温。在此过程中,添加 18.11g 氢氧化钠 (浓度为 10% 的水溶液)。接下来,相继加入 4.35g Actacid MBS (浓度为 5% 的水溶液)、1.38g Actacid MV (浓度为 1.5% 的水溶液) 和 28.14g 软化水。
[0453] 实施例 10 :聚合物分散体 10 的制备
[0454] 将下列物质装入带有计量装置和温度调节的聚合容器 :
[0455] 初始进料 :
[0456] 197.61g 软化水
[0457] 17.73g 聚苯乙烯种子乳胶 (聚合物固体含量 33 重量%,数均粒径约 30nm)
[0459] 然后在搅拌 (150rpm) 下将初始进料加热至 95℃。接下来,保持在该温度并在搅拌下,加入 1.13g 进料 2,并将该混合物再搅拌 5 分钟。之后在 2.75 小时内平行加入进料 1 和余量的进料 2。
[0460] 进料 1 :
[0461] 368.81g 软化水
[0462] 5.77g Dowfax 2A1 (浓度为 45% 的烷基二苯醚双磺酸盐水溶液)
[0463] 3.90g Maphos 24 T ($\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_4\text{P}(=\text{O})(\text{OH})_2$, BASF
[0464] BTC)
[0465] 5.85g Sipomer PAM 100
[0466] $(\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(=\text{O})\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_7\text{P}(=\text{O})(\text{OH})_2,$
[0467] Rhodia)
[0468] 7.15g 丙烯酸
[0469] 19.50g 丙烯酰胺 (浓度为 50% 的水溶液)
[0470] 362.70g 丙烯酸正丁酯
[0471] 264.55g 甲基丙烯酸甲酯
[0472] 进料 2 :
[0473] 11.26g 过二硫酸钠 (浓度为 7% 的水溶液)
[0474] 添加结束后,用 14.15g 水清洗进料 1。将聚合混合物在 95℃ 再搅拌 15 分钟。将聚

合混合物冷却至 90℃,在此过程中在 15 分钟内添加 2.59g 氨水(浓度为 25%的水溶液)。之后在 1 小时内添加 3.90g 叔丁基氢过氧化物(浓度为 10%的水溶液)和 4.70g 丙酮合亚硫酸氢盐(浓度为 13.1%的水溶液)。将聚合混合物冷却至室温。在此过程中,添加 18.11g 氢氧化钠(浓度为 10%的水溶液)。接下来,相继加入 4.35g Actacid MBS(浓度为 5%的水溶液)、1.38g Actacid MV(浓度为 1.5%的水溶液)和 28.14g 软化水。

[0475] 实施例 11:聚合物分散体 11 的制备

[0476] 将下列物质装入带有计量装置和温度调节的聚合容器:

[0477] 初始进料:

[0478] 197.61g 软化水

[0479] 17.73g 聚苯乙烯种子乳胶(聚合物固体含量 33 重量%,数均粒

[0480] 径约 30nm)

[0481] 然后在搅拌(150rpm)下将初始进料加热至 95℃。接下来,保持在该温度并在搅拌下,加入 1.13g 进料 2,并将该混合物再搅拌 5 分钟。之后在 2.75 小时内平行加入进料 1 和余量的进料 2。

[0482] 进料 1:

[0483] 368.81g 软化水

[0484] 5.77g Dowfax 2A1(浓度为 45%的烷基二苯醚双磷酸盐水溶液)

[0485] 3.90g Maphos 24 T($C_{10}H_{21}O(CH_2CH_2O)_4-P(=O)(OH)_2$, BASF

[0486] BTC)

[0487] 4.88g Sipomer PAM 100

[0488] $(CH_2=C(CH_3)C(=O)O(CH_2CH_2O)_7-P(=O)(OH)_2$,

[0489] Rhodia)

[0490] 7.15g 丙烯酸

[0491] 19.50g 丙烯酰胺(浓度为 50%的水溶液)

[0492] 362.70g 丙烯酸正丁酯

[0493] 265.52g 甲基丙烯酸甲酯

[0494] 进料 2:

[0495] 11.26g 过二硫酸钠(浓度为 7%的水溶液)

[0496] 添加结束后,用 14.15g 水清洗进料 1。将聚合混合物在 95℃再搅拌 15 分钟。将聚合混合物冷却至 90℃,在此过程中在 15 分钟内添加 2.59g 氨水(浓度为 25%的水溶液)。之后在 1 小时内添加 3.90g 叔丁基氢过氧化物(浓度为 10%的水溶液)和 4.70g 丙酮合亚硫酸氢盐(浓度为 13.1%的水溶液)。将聚合混合物冷却至室温。在此过程中,添加 18.11g 氢氧化钠(浓度为 10%的水溶液)。接下来,相继加入 4.35g Actacid MBS(浓度为 5%的水溶液)、1.38g Actacid MV(浓度为 1.5%的水溶液)和 28.14g 软化水。

[0497] 实施例 12:聚合物分散体 12 的制备(非本发明的)

[0498] 将下列物质装入带有计量装置和温度调节的聚合容器:

[0499] 初始进料:

[0500] 197.61g 软化水

[0501] 17.73g 聚苯乙烯种子乳胶(聚合物固体含量 33 重量%,数均粒

[0502] 径约 30nm)

[0503] 然后在搅拌 (150rpm) 下将初始进料加热至 95℃。接下来, 保持在该温度并在搅拌下, 加入 1.13g 进料 2, 并将该混合物再搅拌 5 分钟。之后在 2.75 小时内平行加入进料 1 和余量的进料 2。

[0504] 进料 1:

[0505] 371.42g 软化水

[0506] 5.77g Dowfax 2A1 (浓度为 45% 的烷基二苯醚双磺酸盐水溶液)

[0507] 6.46g Maphos 24 T ($C_{10}H_{21}O(CH_2CH_2O)_4-P(=O)(OH)_2$, BASF

[0508] BTC)

[0509] 7.15g 丙烯酸

[0510] 19.50g 丙烯酰胺 (浓度为 50% 的水溶液)

[0511] 365.70g 丙烯酸正丁酯

[0512] 267.40g 甲基丙烯酸甲酯

[0513] 进料 2:

[0514] 11.26g 过二硫酸钠 (浓度为 7% 的水溶液)

[0515] 添加结束后, 用 14.15g 水清洗进料 1。将聚合混合物在 95℃ 再搅拌 15 分钟。将聚合混合物冷却至 90℃, 在此过程中在 15 分钟内添加 2.59g 氨 (浓度为 25% 的水溶液)。之后在 1 小时内添加 3.90g 叔丁基氢过氧化物 (浓度为 10% 的水溶液) 和 4.70g 丙酮合亚硫酸氢盐 (浓度为 13.1% 的水溶液)。将聚合混合物冷却至室温。在此过程中, 添加 18.11g 氢氧化钠 (浓度为 10% 的水溶液)。接下来, 相继加入 4.35g Actacid MBS (浓度为 5% 的水溶液)、1.38g Actacid MV (浓度为 1.5% 的水溶液) 和 28.14g 软化水。

[0516] 实施例 13: 聚合物分散体 13 的制备 (非本发明的)

[0517] 将下列物质装入带有计量装置和温度调节的聚合容器:

[0518] 初始进料:

[0519] 197.61g 软化水

[0520] 17.73g 聚苯乙烯种子乳胶 (聚合物固体含量 33 重量%, 数均粒

[0521] 径约 30nm)

[0522] 然后在搅拌 (150rpm) 下将初始进料加热至 95℃。接下来, 保持在该温度并在搅拌下, 加入 1.13g 进料 2, 并将该混合物再搅拌 5 分钟。之后在 2.75 小时内平行加入进料 1 和余量的进料 2。

[0523] 进料 1:

[0524] 364.83g 软化水

[0525] 5.77g Dowfax 2A1 (浓度为 45% 的烷基二苯醚双磺酸盐水溶液)

[0526] 5.85g Sipomer PAM 100

[0527] ($CH_2=C(CH_3)C(=O)O(CH_2CH_2O)_7-P(=O)(OH)_2$,

[0528] Rhodia)

[0529] 7.15g 丙烯酸

[0530] 19.50g 丙烯酰胺 (浓度为 50% 的水溶液)

[0531] 362.70g 丙烯酸正丁酯

[0532] 264.55g 甲基丙烯酸甲酯

[0533] 进料 2 :

[0534] 11.26g 过二硫酸钠 (浓度为 7% 的水溶液)

[0535] 添加结束后,用 14.15g 水清洗进料 1。将聚合混合物在 95℃ 再搅拌 15 分钟。将聚合混合物冷却至 90℃,在此过程中在 15 分钟内添加 2.59g 氨水 (浓度为 25% 的水溶液)。之后在 1 小时内添加 3.90g 叔丁基氢过氧化物 (浓度为 10% 的水溶液) 和 4.70g 丙酮合亚硫酸氢盐 (浓度为 13.1% 的水溶液)。将聚合混合物冷却至室温。在此过程中,添加 18.11g 氢氧化钠 (浓度为 10% 的水溶液)。接下来,相继加入 4.35g Actacid MBS (浓度为 5% 的水溶液)、1.38g Actacid MV (浓度为 1.5% 的水溶液) 和 28.14g 软化水。

[0536] 实施例 14: 聚合物分散体 14 的制备 (非本发明的)

[0537] 将下列物质装入带有计量装置和温度调节的聚合容器:

[0538] 初始进料:

[0539] 197.61g 软化水

[0540] 17.73g 聚苯乙烯种子乳胶 (聚合物固体含量 33 重量%, 数均粒

[0541] 径约 30nm)

[0542] 然后在搅拌 (150rpm) 下将初始进料加热至 95℃。接下来,保持在该温度并在搅拌下,加入 1.13g 进料 2,并将该混合物再搅拌 5 分钟。之后在 2.75 小时内平行加入进料 1 和余量的进料 2。

[0543] 进料 1:

[0544] 364.83g 软化水

[0545] 5.77g Dowfax 2A1 (浓度为 45% 的烷基二苯醚双磺酸盐水溶液)

[0546] 7.15g 丙烯酸

[0547] 19.50g 丙烯酰胺 (浓度为 50% 的水溶液)

[0548] 365.69g 丙烯酸正丁酯

[0549] 267.41g 甲基丙烯酸甲酯

[0550] 进料 2:

[0551] 11.26g 过二硫酸钠 (浓度为 7% 的水溶液)

[0552] 添加结束后,用 14.15g 水清洗进料 1。将聚合混合物在 95℃ 再搅拌 15 分钟。将聚合混合物冷却至 90℃,在此过程中在 15 分钟内添加 2.59g 氨水 (浓度为 25% 的水溶液)。之后在 1 小时内添加 3.90g 叔丁基氢过氧化物 (浓度为 10% 的水溶液) 和 4.70g 丙酮合亚硫酸氢盐 (浓度为 13.1% 的水溶液)。将聚合混合物冷却至室温。在此过程中,添加 18.11g 氢氧化钠 (浓度为 10% 的水溶液)。接下来,相继加入 4.35g Actacid MBS (浓度为 5% 的水溶液)、1.38g Actacid MV (浓度为 1.5% 的水溶液) 和 28.14g 软化水。

[0553] IV. 涂覆材料 8 至 14 (CM 8 至 CM 14) 的制备

[0554] 在使用齿盘搅拌器搅拌下,按表 B 中给出的量 (重量份) 和顺序计量加入各种组分。加入消泡剂 1 之后,将该混合物以低转速下均化 10 分钟。然后继续添加各组分。加入消光剂后,将转速增加至 2000rpm,并进行 20 分钟分散直至颜料颗粒的直径 $< 50 \mu\text{m}$ 。加入增稠剂 3,将该混合物在降低的转速下再均化 5 分钟。然后在搅拌下加入剩余组分,并且如果需要,将该批物料冷却至室温。

[0555] 表 B :涂覆材料 CM 8 至 CM 14 的配方

[0556]

组分	CM 8	CM 9	CM 10	CM 11	CM 12 ^{*)}	CM 13 ^{*)}	CM 14 ^{*)}
水	200.0	200.0	200.0	200.0	200.0	200.0	200.0
分散剂 1	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0
防腐剂 1	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0

[0557]

增稠剂 1	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
增稠剂 2	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
消泡剂 1	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
二氧化钛颜料	180.0	180.0	180.0	180.0	180.0	180.0	180.0
硅藻土	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
消光剂	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0
Glass Bubbles S22	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
填充剂 1	35.0	35.0	35.0	35.0	35.0	35.0	35.0
填充剂 2	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0
ZnO 锌白	23.0	23.0	23.0	23.0	23.0	23.0	23.0
增稠剂 3	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0
PM 8 (SF 48.6 重量%)	352.8	-	-	-	-	-	-
PM 9 (SF 48.2 重量%)	-	355.7	-	-	-	-	-
PM 10 (SF 48.4 重量%)	-	-	354.3	-	-	-	-
PM 11 (SF 49.1 重量%)	-	-	-	349.2	-	-	-
PM 12 (SF 49.1 重量%)	-	-	-	-	349.2	-	-
PM 13 (SF 49.1 重量%)	-	-	-	-	-	349.2	-
PM 14 (SF 49.4 重量%)	-	-	-	-	-	-	347.1
成膜助剂 1	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
水	50.2	47.3	48.7	53.8	53.8	53.8	55.9
总计	1000.0	1000.0	1000.0	1000.0	1000.0	1000.0	1000.0

- [0558] *) 比较例
- [0559] SF : 固体分数
- [0560] 分散剂 1 购自 BASF 的 Pigmentverteiler MD 20, 浓度 25%
- [0561] 防腐剂 1 购自 Thor Chemie 的 Actacid SPX,
- [0562] 增稠剂 1 购自 BASF 的 Collacral [®] LR 8989, 浓度 20%
- [0563] 增稠剂 2 Optigel [®] CK, Rockwood Additives
- [0564] 消泡剂 1 Byk [®] 037, Byk
- [0565] 二氧化钛颜料 购自 Tronox 的 Tronox [®] CR 828
- [0566] 硅藻土 购自 World Minerals 的 Celite [®] 281
- [0567] 消光剂 购自 World Minerals 的 Optimatt [®] 2550
- [0568] Glass Bubbles S22 购自 3M 德国
- [0569] 填充剂 1 购自 Unimin Speciality Chemicals 的 Minex [®] 10
- [0570] 填充剂 2 购自 Unimin Speciality Chemicals 的 Minex [®] 4
- [0571] 增稠剂 3 购自 BASF 的 Collacral [®] LR 8990, 浓度 40%
- [0572] 成膜助剂 1 购自 Eastman Chemicals 的 Optifilm Enhancer 300
- [0573] V. 涂覆材料 CM 8 至 CM 14 的性能实施例
- [0574] V. 1 抗磨光性

[0575] 以 200 μm 的齿缝宽度将涂覆材料 CM 8、CM 9、CM 10、CM 11、CM 12、CM 13 和 CM 14 施用于 Leneta 片 (PVC), 并在 23°C 和 50% 相对湿度下干燥 7 天。之后根据 DIN EN ISO 2813 使用校准的反射计在 20°、60° 和 85° 的入射角下测量所述膜的光泽度。然后将所述膜根据 DIN EN ISO 11998 夹持于磨损设备中。使用棉布包裹的海绵代替磨垫, 对所述膜进行 500 次双向摩擦干式擦洗。然后拭净, 并在 20°、60° 和 85° 下再次确定光泽度。结果总结于表 6 中。

[0576] 表 6 : 抗磨光性

[0577]

	CM 8	CM 9	CM 10	CM 11	CM 12 ^{*)}	CM 13 ^{*)}	CM 14 ^{*)}
20° 下之前的光泽度	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1
20° 下之后的光泽度	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1
Δ 光泽度	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
60° 下之前的光泽度	2.6	2.6	2.6	2.6	2.7	2.6	2.7
60° 下之后的光泽度	2.6	2.7	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8
Δ 光泽度	0.0	0.1	0.2	0.2	0.1	0.2	0.1

[0578]

85° 下之前的光泽度	1.1	1.2	1.2	1.1	1.2	1.2	1.3
85° 下之后的光泽度	1.5	1.6	1.7	1.7	1.7	1.7	1.8
Δ 光泽度	0.4	0.4	0.5	0.6	0.5	0.5	0.5

[0579] 由磨光过程之前和之后的光泽度差别 (Δ) 可以确定涂层的抗磨光性。 Δ (光泽度) 越小, 抗磨光性越高。

[0580] V. 2 湿式摩擦 (耐擦洗性)

[0581] 以 400 μm 的齿缝宽度将涂覆材料 CM 8、CM 9、CM 10 和 CM 11 施用于 Leneta 片 (PVC)。使涂层在 23°C 和 50% 相对湿度下干燥 7 天。根据 DIN EN ISO 11998 确定涂覆材料 CM 8、CM 9、CM 10 和 CM 11 的湿式抗磨损性。评价结果归为以下 5 个级别之一:

[0582] 级别 1 : 200 个擦洗周期中 $< 5 \mu\text{m}$ [0583] 级别 2 : 200 个擦洗周期中 $\geq 5 \mu\text{m}$ 且 $< 20 \mu\text{m}$ [0584] 级别 3 : 200 个擦洗周期中 $\geq 20 \mu\text{m}$ 且 $< 70 \mu\text{m}$ [0585] 级别 4 : 40 个擦洗周期中 $< 70 \mu\text{m}$ [0586] 级别 5 : 40 个擦洗周期中 $\geq 70 \mu\text{m}$

[0587] 结果总结于表 7 中。

[0588] 表 7 : 耐擦洗性

[0589]

涂覆材料	CM 8	CM 9	CM 10	CM 11
以 μm 计的平均值	5	8	7	7
级别	2	2	2	2

[0590] V. 3 耐污染性

[0591] 各自以 120 μm 的齿缝宽度将涂覆材料向 Leneta 片上施用两层, 并在 23°C 和 50% 相对湿度下干燥 7 天。然后以约 1ml 的量将下列试验液体施于所述表面: 红茶、咖啡溶液 (咖啡粉, 浓度 4%)、红酒、甜菜根、口红 1 (Creamy and Care, Manhattan)、口红 2 (X-treme Last and Shine, Manhattan)、芥末酱 (Tomy medium-sharp) 和番茄酱 (Knorr)。5 分钟的暴露时间后, 洗去试验物质, 并将所述膜夹持于擦洗装置中。用 4ml 浓度为 0.25% 的 Marlon A 350 (购自 Sasol Olefins & Surfactants, Hamburg, Germany 的基于烷基苯磺酸盐的表面活性剂) 溶液润湿擦洗垫和擦洗轨道 (scrub track), 并进行 100 次双向摩擦的擦洗。清洗和干燥后, 在污染和未污染区域测量实验值, 并由这些测量值计算颜色差别 “ ΔE ”。对于每个污渍, 记录 2 个测量值, 对于白色对照区域, 记录 3 个测量值, 并对这些测量值进行平均。对每种颜色共 3 个膜以此方式进行试验, 并再次平均得到的 “ ΔE ” 值。“ ΔE ” 值越小, 所述膜的耐污染性越好且永久变色越低。结果总结于表 8 中。

[0592] 表 8 : 耐污染性

[0593]

ΔE	CM 8	CM 9	CM 10	CM 11	CM 12 ^{*)}	CM 13 ^{*)}	CM 14 ^{*)}
ΔE 红茶	0.48	0.44	0.46	0.32	0.78	1.01	1.22
ΔE 咖啡	0.73	0.78	0.72	0.59	0.97	1.21	2.06
ΔE 红酒	0.11	0.11	0.16	0.15	0.26	0.17	0.23
ΔE 甜菜根	1.01	1.19	1.13	1.03	1.54	1.8	2.55
ΔE 口红 1	0.18	0.3	0.22	0.25	0.38	0.36	0.26
ΔE 口红 2	0.59	0.4	0.4	0.36	0.62	0.3	0.43
ΔE 芥末酱	0.25	0.25	0.27	0.23	0.21	0.13	0.18
ΔE 番茄酱	0.07	0.19	0.19	0.18	0.37	0.14	0.14
Σ	3.42	3.66	3.55	3.11	5.13	5.12	7.07
8 个 ΔE 的平均值	0.43	0.46	0.44	0.39	0.64	0.64	0.88

[0594] ^{*)} 比较例

[0595] 可见本发明的涂覆材料比对照涂覆材料的耐污染性更好。