

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200810175664.6

[51] Int. Cl.

C08F 265/04 (2006.01)

C08F 257/02 (2006.01)

C08F 263/02 (2006.01)

C09J 4/06 (2006.01)

C09D 4/06 (2006.01)

C09K 3/10 (2006.01)

[43] 公开日 2009年3月25日

[11] 公开号 CN 101392042A

[51] Int. Cl. (续)

C08L 67/06 (2006.01)

C08L 63/10 (2006.01)

A61K 6/083 (2006.01)

C04B 24/26 (2006.01)

[22] 申请日 2008.7.11

[21] 申请号 200810175664.6

[30] 优先权

[32] 2007.7.12 [33] DE [31] 102007032836.4

[32] 2008.5.6 [33] DE [31] 102008001582.2

[71] 申请人 赢创罗姆有限责任公司

地址 德国达姆施塔特

[72] 发明人 G·施米特 W·克勒塞

J·克内贝尔

[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

代理人 殷 骏

权利要求书4页 说明书33页

[54] 发明名称

具有可控制的有效使用期的通过氧化还原引发体系固化的双组分或更多组分体系以及其用途

[57] 摘要

通过氧化还原引发体系固化的具有可控制的有效使用期的双组分或更多组分体系，包括：A) 通过混合物的聚合反应获得的0.8~69.94重量%乳液聚合产物；B) 30~99.14重量%的一种或多种乙烯基不饱和单体；C) 0.05~10重量%的过氧化物；和任选地包含其它成分；其特征在于，组分A)和组分C)共同储存且组分B)的至少一种成分与组分A)和C)分开储存，其中组分B)的分开储存的成分这样选择，使得组分B)的该成分对于聚合产物A)的溶胀能力高至使得聚合产物A)的聚合物固定化的活化剂e)可以与组分C)反应。

1. 通过氧化还原引发体系固化的具有可控制的有效使用期的双组分或更多组分体系, 包括:

A) 通过包含以下成分的混合物的聚合反应获得的 0.8 ~ 69.94 重量%乳液聚合产物, 所述混合物包含:

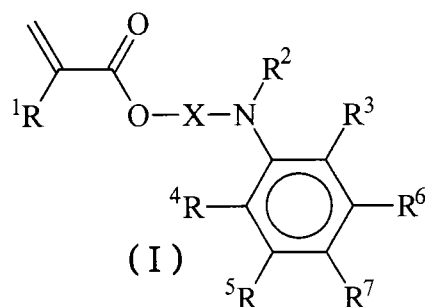
a) 5 至 99.9 重量%的具有在 20°C 下 < 2 重量%的水溶解度的一种或多种单体, 选自单官能的(甲基)丙烯酸酯单体、苯乙烯和乙烯基酯;

b) 0 至 70 重量%的一种或多种可与单体 a) 共聚的单体;

c) 0 至 20 重量%的一种或多种二重或更多重乙烯基不饱和化合物。

d) 0 至 20 重量%的一种或多种具有在 20°C 下水溶解度 > 2 重量%的极性单体; 和

e) 0.1 ~ 95 重量%的至少一种化学式 I 的活化剂,



其中

-R¹ 为氢或甲基;

-X 为具有 1 至 18 个碳原子的直链或分支的链烷双基基团, 其可以被羟基基团和/或被 C1-C4 烷氧基基团一重或更多重取代;

-R² 表示氢或具有 1 至 12 个碳原子的直链或分支的烷基残基, 其任选地被羟基基团或 C1-C4 烷氧基基团一重或更多重取代, 其中羟基基团可以部分与(甲基)丙烯酸酯化;

-R³、R⁴、R⁵、R⁶ 和 R⁷ 彼此独立地表示氢或具有 1 至 8 个碳原子的直链或分支的烷基或烷氧基基团, 其可以被羟基基团一重或更多重取代; 和其中任选地, 残基 R³ 至 R⁷ 中的两个彼此结合成五元至七元环并任选地与苯基残基形成稠合芳环体系;

其中活化剂 e) 经共价键构入乳液聚合产物中;

其中聚合产物 A) 通过如下方式获得, 根据核壳聚合反应技术使成分 a) 至 e) 在第一步中聚合用作为核并随即在至少一个其它步骤中使成分 a) 至 d) 的混合物聚合用作为壳; 和

其中组分 a) 至 e) 共同构成混合物 A) 的可聚合成分的 100 重量%;

B) 30~99.14 重量%的一种或多种乙烯基不饱和单体;

C) 0.05-10 重量%的过氧化物; 任选地

D) 0-60 重量%的不饱和低聚物; 任选地

E) 0.01-2 重量%的聚合抑制剂; 和任选地

F) 0~800 重量份的助剂和添加剂;

其中成分 A) +B) +C) +D) +E) 的和为 100 重量%并且 F) 的量基于 A) +B) +C) +D) +E) 之和的 100 重量份计,

所述体系的特征在于, 组分 A) 和组分 C) 共同储存且组分 B) 的至少一种成分与组分 A) 和 C) 分开储存, 其中组分 B) 的分开储存的成分这样选择, 使得组分 B) 的所述成分对于聚合产物 A) 的溶胀能力高至使得聚合产物 A) 的聚合物固定化的活化剂 e) 可以与组分 C) 反应。

2. 权利要求 1 的双组分或更多组分体系, 包括:

5 至 45 重量%的组分 A),

40 至 94.89 重量%的组分 B),

0.1 至 5 重量%的组分 C),

0 至 40 重量%的组分 D);

0.01 至 0.2 重量%的组分 E); 和

0 至 800 重量份的组分 F),

其中成分 A) +B) +C) +D) +E) 之和为 100 重量%且 F) 的量基于 A) +B) +C) +D) +E) 之和的 100 重量份计。

3. 根据权利要求 1 或 2 的双组分或更多组分体系, 其特征在于, 在聚合产物 A) 中在活化剂 e) 的化学式 (I) 中残基 R¹ 为甲基。

4. 根据前述权利要求中任一项的双组分或更多组分体系, 其特征在于, 在聚合产物 A) 中在活化剂 e) 的化学式 (I) 中 X 为亚乙基基团-CH₂-CH₂-。

5. 根据权利要求 1 至 3 中任一项的双组分或更多组分体系, 其特征在于, 在聚合产物 A) 中在活化剂 e) 的化学式 (I) 中 X 为 2-羟基亚丙基基团-CH₂-CH

(OH)-CH₂-。

6. 根据前述权利要求中任一项的双组分或更多组分体系,其特征在于,在聚合产物 A) 中在活化剂 e) 的化学式 (I) 中 R² 选自由甲基、乙基和 2-羟基乙基组成的组。

7. 根据前述权利要求中任一项的双组分或更多组分体系,其特征在于,在聚合产物 A) 中在活化剂 e) 的化学式 (I) 中残基 R³ 至 R⁷ 中的一个为甲基而剩下的四个残基为氢。

8. 根据权利要求 1 至 6 中任一项的双组分或更多组分体系,其特征在于,在聚合产物 A) 中在活化剂 e) 的化学式 (I) 中残基 R³ 至 R⁷ 中的两个为甲基而剩下的三个残基为氢。

9. 根据前述权利要求中任一项的双组分或更多组分体系,其特征在于,在聚合产物 A) 中组分 a) 由一种或多种甲基丙烯酸酯单体和/或丙烯酸酯单体组成。

10. 根据前述权利要求中任一项的双组分或更多组分体系,其特征在于,在聚合产物 A) 中组分 e) 以 10-60 重量%, 优选 20-50 重量%的量存在。

11. 根据权利要求 9 的双组分或更多组分体系,其特征在于,在聚合产物 A) 中组分 a) 为甲基丙烯酸甲酯。

12. 根据前述权利要求中任一项的双组分或更多组分体系,其中通过以下方式获得聚合产物 A), 即使根据权利要求 1 至 9 的成分 a) 至 e) 在含水乳液中聚合。

13. 根据前述权利要求中任一项的双组分或更多组分体系,其特征在于,用于核的成分 a) 至 e) 和用于壳的成分 a) 至 d) 这样选择,使得在获得的聚合产物 A) 中至少一个壳的玻璃化转变温度 T_{GS} 大于核的玻璃化转变温度 T_{GK}, 其中玻璃化转变温度 T_G 根据 EN ISO11357 来测定。

14. 根据权利要求 13 的双组分或更多组分体系,其特征在于,用于壳的成分 a) 至 d) 这样选择,使得在获得的聚合产物 A) 中至少一个壳的玻璃化转变温度 T_{GS} 高于 100°C, 其中玻璃化转变温度 T_{GS} 根据 EN ISO11357 来测定。

15. 根据前述权利要求中任一项的双组分或更多组分体系,其特征在于,组分 B) 为选自下列的一种或多种化合物: 甲基三甘醇甲基丙烯酸酯或乙基三甘醇甲基丙烯酸酯、丁基二甘醇甲基丙烯酸酯、四氢糠基甲基丙烯酸酯、甲基

丙烯酸苄酯、甲基丙烯酸异冰片酯、1,4-丁二醇二甲基丙烯酸酯、羟丙基甲基丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯、使用 3-10 Mol 环氧乙烷乙氧基化的三羟甲基丙烷的三甲基丙烯酸酯、使用 2-10 Mol 环氧乙烷乙氧基化的双酚 A 的二甲基丙烯酸酯、和/或具有 1-10 个环氧乙烷单元的聚乙二醇二甲基丙烯酸酯。

16. 根据前述权利要求中任一项的双组分或更多组分体系,其特征在於,与组分 A) 和 C) 分开储存的组分 B) 的成分为甲基丙烯酸甲酯 (MMA)。

17. 根据前述权利要求中任一项的双组分或更多组分体系,其特征在於,组分 C) 包含二苯甲酰过氧化物和/或二月桂基过氧化物。

18. 根据权利要求 1 至 17 的双组分或更多组分体系在粘合剂、浇铸树脂、地面覆盖物和其它反应性涂层、密封材料、浸渍材料、包埋材料、用来制备人造大理石和其它人造石的材料、用于反应性销栓的材料、牙科用材料、用于陶瓷制品的多孔塑料模中或在饱和聚酯树脂和乙烯基酯树脂中的用途。

具有可控制的有效使用期的通过氧化还原引发体系固化的双组分或更多组分体系以及其用途

本发明描述了具有可控制的有效使用期的通过氧化还原引发体系固化的双组分或更多组分体系以及其用途。

特别是本发明涉及双组分或更多组分体系，其中氧化还原引发体系的活化剂组分可以与过氧化物组分共同储存。合适的是，在本发明的双组分体系中除了至少一种单体组分以外，所有其它组分都共同储存至应用并在此期间稳定。只有通过添加单体成分才能起动聚合反应。最后本发明还涉及双组分或更多组分体系不同的用途。

以自由基可聚合的单体为基础的通过氧化还原引发作用固化的双组分体系长期以来为人熟知。通常采取的方法是，向可能包含氧化还原组分的液态单体或单体混合物中，在应用前添加所缺少的氧化还原体系组分或所有氧化还原体系组分。

此外描述了还包含在单体或单体混合物中溶解的聚合物的体系。此外首先由牙科应用已知的体系为，其中将液态单体、珠粒聚合物和氧化还原引发体系在应用前混合为高粘性物质。

大量针对该主题的公开文献的实例要提及 DE4315788、DE OS1544924 和 DE2710548。所有这些体系中存在的缺点为，在将组分共同混合后，限制了可用于加工的时间（有效使用期），或在应用时必须介入能量，例如研磨力或摩擦力形式的能量。尽管通过减少氧化还原组分的浓度可以有条件地延长有效使用期，但是其有界限，因为随着氧化还原组分的浓度降低妨碍了固化。现有技术中的配制剂的其它缺点在于，可能超过易挥发的单体如甲基丙烯酸甲酯在工作场所的最大浓度（MAK-值）。通过应用难挥发的单体的方式只能有限地克服所述应用技术上的缺点，因为例如经常使用的珠粒聚合物不能通过难挥发的单体以足够的速度溶胀。此外在使用难挥发的单体时比在应用甲基丙烯酸甲酯时聚合反应的氧抑制作用更明显。

DE10051762 提供了基于含水分散体的单体-聚合物体系，其除了提供良好

的机械特性以外还提供的优点为，不释放或只释放非常少量的单体且此外可简单操作并具有高储存稳定性。为此应用含水分散体的混合物，其颗粒借助分别包含氧化还原组分之一的乙烯基不饱和单体被溶胀。所述经溶胀的含水体系实际上是无限储存稳定的并只有在水蒸发并接着结皮后固化。所述体系的缺点在于，通过必要的水蒸发，尤其是在较厚层中，持续长时间固化并且较大量的水干扰了很多应用如反应性粘合剂。

W099/15592 描述了反应性-增塑溶胶，其在热凝胶化和固化后导致形成具有良好的机械特性的薄膜。所述增塑溶胶由优选以喷雾干燥的乳液聚合产物的形式的已知基体聚合产物、由至少一种单官能的（甲基）丙烯酸酯单体组成的反应性单体部分、增塑剂以及任选的其它交联性单体、填料、颜料和助剂组成。所述基体聚合产物可以具有核/壳-结构并包含 0-20% 的极性共聚单体。增塑溶胶在几周内是储存稳定的并必须加热至高温（例如 130℃）以便成膜。

DE10339329A1 描述了通过氧化还原引发体系固化的具有可控制的有效使用期的双组分体系，其由一种乳液聚合产物或更多种乳液聚合产物和乙烯基不饱和单体或由乙烯基不饱和单体组成的单体混合物组成，其中不仅乳液聚合产物而且单体或单体混合物均可包含氧化还原引发体系组分中的一种。通过在聚合物上吸收氧化还原引发体系组分的至少一种实现对有效使用期的控制。在此，将低分子量的引发剂组分物理包囊在聚合物颗粒中，其通过乳液聚合反应来制备。如果使包囊聚合物在应用双组分体系时与单体相遇，则该聚合物溶胀，之前包囊的和/或吸收的引发剂组分释放并可以发挥其作用。尽管在聚合物中引发剂体系的组分的“包囊”已经允许非常有利和可变地控制有效使用期，但是这种调控从某些角度来说仍然值得改善。

在此，一方面涉及的是应用的可靠性。由于过期储存，也就是说太长期的储存，例如在聚合物中包封的组分的浓度可能降低，例如通过迁移。结果，体系的反应性某些情况下可能偏离理论值。

另一方面本身难以在 DE10339329A1 中所述的体系中实现具有包囊组分的聚合物的高负载量。实际上，在较高负载量时，例如 5% 或更高时显示出的效果，其可推断出活化剂不完全包封。然而目前可能的是，特别需要反应性体系，使得能期望有时高达 40 重量% 或甚至更高（>40 重量%）的非常高的负载量。

最后还必须确保在高负载量时并正好在这种情况下负载量的长期可靠性。

除此之外，在很多体系中应用可靠性获得越来越重大的意义。氧化还原引发体系的成分，基本上也就是活化剂成分和过氧化物成分对于整个体系的固化速度很重要。如果必须直至固化前将这两种所谓的特殊成分彼此分开储存，经常存在这样的危险，即由于错误地计量添加了这两种组分之一而导致不期望的过慢或过快的固化反应。

考虑到文首提及和讨论的现有技术，本发明的目的在于，提供在室温下固化的双组分或更多组分体系，其有效使用期可在很宽的限度内调整且尽管如此其无需能量导入或外部机械冲击而在规定的时间点快速并完全固化。

此外，本发明的目的在于，即使是在不排除空气的薄层中也能实现完全固化。

本发明要实现的另一个目的在于，将气味污染减至最小并在应用时保持空气中单体的浓度低于对于每种单体适用的极限值。

另一个目的在于，使活化剂浓度的大变化范围成为可能。

此外应该使有效使用期不依赖于双组分或更多组分体系的储存时间。这样有效使用期主要通过确定的抑制剂浓度来调节。在不利条件下长期储存后抑制剂可能部分消耗，使得有效使用期比希望的短。

本发明的目的还尤其是提供可以满足以上提及的特征谱总合且尽管如此仍可简单并可靠操作的体系。

还提供了本发明体系的使用说明。

此外，本发明的目的还在于，尽可能减少多组分体系的组分数，即尽可能避免三组分或更多组分体系并尽可能使用双组分体系。

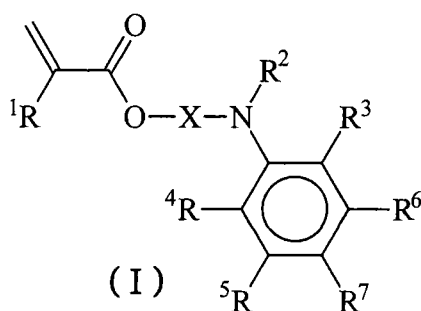
最后本发明的目的为提供这样的体系，即在活化剂和过氧化物的混合方面确保这两种组分的计量添加的可靠性。在此，活化剂与过氧化物的比例应该尽可能地不能由使用者改变，以便可以排除在引发整个体系固化中的困难。

本发明的目的或本发明目的的部分方面通过借助氧化还原引发体系固化并具有可控制的有效使用期的新的双组分或更多组分体系得以解决，所述体系包含：

A) 通过包含以下成分的混合物的聚合反应获得的 0.8 ~ 69.94 重量%的乳液聚合产物：

a) 5 至 99.9 重量%的具有在 20℃ 下 < 2 重量%的水溶解度的一种或多

- 种单体, 其选自单官能的(甲基)丙烯酸酯单体、苯乙烯和乙烯基酯组成的组;
- b) 0至70重量%的一种或多种可与单体a)共聚的单体;
- c) 0至20重量%的一种或多种二重或更多重乙烯基不饱和化合物;
- d) 0至20重量%的一种或多种具有在20°C下>2重量%的水溶解度的极性单体; 和
- e) 0.1~95重量%的至少一种化学式I的活化剂,



其中

-R1 为氢或甲基;

-X 为直链或分支的具有 1 至 18 个碳原子的链烷双基基团 (Alkandiylgruppe), 其可以被羟基和/或被 C1-C4 的烷氧基基团一重或更多重取代;

-R² 表示氢或具有 1 至 12 个碳原子的直链或分支的烷残基, 其任选地被羟基基团或 C1-C4 烷氧基基团一重或更多重取代, 其中羟基基团可以部分与(甲基)丙烯酸酯化;

-R³、R⁴、R⁵、R⁶ 和 R⁷ 彼此独立地表示氢或具有 1 至 8 个碳原子的直链或分支的烷基或烷氧基基团, 其可以被羟基基团一重或更多重取代; 和其中任选地, 残基 R³ 至 R⁷ 中的两个彼此结合成五元至七元环并任选地与苯残基形成稠合芳环体系;

其中活化剂 e) 经共价键构入乳液聚合产物中;

其中聚合产物 A) 通过如下方式获得, 根据核壳聚合反应技术使成分 a) 至 e) 在第一步中聚合用作为核并随即在至少一个其它步骤中成分 a) 至 d) 的混合物聚合用作为壳; 和

其中组分 a) 至 e) 共同构成混合物 A) 的可聚合成分的 100 重量%;

B) 30~99.14 重量%的一种或多种乙烯基不饱和单体;

- C) 0.05-10 重量%的过氧化物; 任选地包含
- D) 0-60 重量%的不饱和低聚物; 任选地包含
- E) 0-2 重量%的聚合反应抑制剂; 和任选地包含
- F) 0~800 重量份的助剂和添加剂;

其中成分 A) +B) +C) +D) +E) 的和为 100 重量%并且 F) 的量基于 A) +B) +C) +D) +E) 之和的 100 重量份计,

其中所述体系的特征在于, 组分 A) 和组分 C) 共同储存且组分 B) 的至少一种成分与组分 A) 和 C) 分开储存, 其中组分 B) 的分开储存的成分这样选择, 使得组分 B) 的该成分对于聚合产物 A) 的溶胀能力高至使得聚合产物 A) 的聚合物固定化的活化剂 e) 可以与组分 C) 反应。

通常组分 A) 和 C) 在本发明的体系中共同存在于混合物中。这是特别令人惊讶的, 因为活化剂组分 e) 和过氧化物 C) 形成通常导致固化的氧化还原引发体系。通过将活化剂组分包囊在核壳乳液聚合产物的核中实现储存稳定性, 使得对于过氧化物组分, 只有当乳液聚合产物通过具有足够高的溶胀能力的单体溶胀时才能提供与活化剂组分反应的可能性。

本发明的一个重要的优点尤其还在于, 通常双组分体系就足够了。如果过氧化物和经包囊的活化剂组分不共同储存, 则某些情况下可能不得不另选三组分体系。然而这与双组分体系相比不太适合。过氧化物与单体共同储存同样不是优选的选择, 因为由此可能导致有缺陷的储存稳定性。

在本发明的双组分或更多组分体系中, 组分 A)、C)、D)、E) 和 F) 优选作为可储存的混合物存在, 而组分 B) 在应用前混入该混合物中。

另一方面还可以优选的是, 只是除了组分 B) 的一种成分以外, 将组分 A)、B)、C)、D)、E) 和 F) 共同储存, 所述成分具有足够高的溶胀能力以便将乳液聚合产物 A) 在一定程度上溶胀, 使得共价键合于聚合产物 A) 的核上的活化剂组分 e) 提供与过氧化物组分 C) 反应。以此方式例如实现, 仅依赖于唯一单体来调节有效使用期而不改变体系的固化时间。这为本发明的体系开辟了广泛的应用领域。

本发明的双组分或更多组分体系可以非常有利地用在粘合剂、浇铸树脂、地面覆盖物、用于反应性销栓的材料、牙科用材料或密封材料中。

采用本发明的组合物可以实现较宽范围的活化剂浓度(变化范围)。一个

特别的优点在于，在组分 A 中高活化剂浓度的情况下，必须在应用前将少量 A 混入双组分或更多组分体系中。

改变反应性的可能性也是有利的。在保持组分 A 添加量相同的情况下，可以通过活化剂在 A 中不同的高浓度改变反应性。

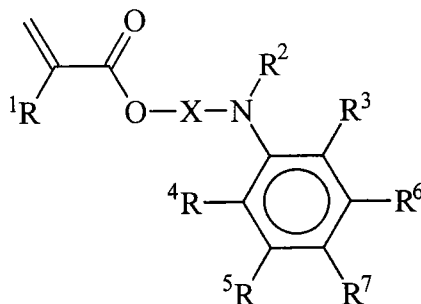
通过包含以下成分的混合物的聚合反应获得组分 A:

- a) 5 至 99.9 重量%的具有在 20°C 下 < 2 重量%的水溶解度的一种或多种单体，其选自单官能的（甲基）丙烯酸酯单体、苯乙烯和乙烯基酯；
- b) 0 至 70 重量%的一种或多种可与单体 a) 共聚的单体；
- c) 0 至 20 重量%的一种或多种二重或更多重乙烯基不饱和化合物；
- d) 0 至 20 重量%的一种或多种在 20°C 下具有 > 2 重量%的水溶解度的极性单体；和
- e) 0.1 ~ 95 重量%的至少一种活化剂，

其中成分 a) 至 e) 共同构成混合物的可聚合成分的 100 重量%，据此达到乳液聚合产物=组分 A。

其中

e1) 活化剂为化学式 I 的化合物:



(I)

其中，

$-\text{R}^1$ 为氢或甲基；

$-\text{X}$ 为具有 1 至 18 个碳原子的直链或分支的链烷双基基团，其可以被羟基基团和/或被 C1-C4 的烷氧基基团一重或更多重取代；

$-\text{R}^2$ 表示氢或具有 1 至 12 个碳原子的直链或分支的烷残基，其任选地被羟基基团或被 C1-C4 烷氧基基团一重或更多重取代，

$-R^3$ 、 R^4 、 R^5 、 R^6 和 R^7 彼此独立地表示氢或具有1至8个碳原子的直链或分支的烷基或烷氧基基团，其可以被羟基基团一重或更多重取代，其中羟基基团可以部分与(甲基)丙烯酸酯化；和其中任选地，残基 R^3 至 R^7 中的两个彼此结合成五元至七元环并任选地与苯残基形成稠合芳环体系；

e2) 其中活化剂 e) 经共价键构入乳液聚合产物中；

且其中聚合产物 A) 通过以下方式获得，根据核壳聚合反应技术使成分 a) 至 e) 在第一步中聚合用作为核且随后在至少一个其它步骤中成分 a) 至 d) 的混合物聚合用作为壳。

(甲基)丙烯酸酯的表述方式在此处以及在本发明全文中不仅包括甲基丙烯酸酯，例如甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯等等，还包括丙烯酸酯，例如丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯等等，以及二者的混合物。

乳液聚合产物=组分 A) 优选基本由(甲基)丙烯酸酯单体以及苯乙烯和/或苯乙烯衍生物和/或乙烯基酯构成。

特别优选由至少80%的甲基丙烯酸酯单体和丙烯酸酯单体，还特别优选仅由甲基丙烯酸酯单体和丙烯酸酯单体构成。

对于在20℃下具有<2重量%的水溶解度的单官能甲基丙烯酸酯单体和丙烯酸酯单体(组分 Aa)) 的实例为(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丙酯、(甲基)丙烯酸异丙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸异丁酯、(甲基)丙烯酸叔丁酯、(甲基)丙烯酸己酯、乙基己基(甲基)丙烯酸酯、甲基丙烯酸异癸酯、甲基丙烯酸月桂酯、(甲基)丙烯酸环己酯、四氢糠基(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸异冰片酯、(甲基)丙烯酸苄酯、苯基(甲基)丙烯酸酯、苯基乙基(甲基)丙烯酸酯、3,3,5-三甲基环己基(甲基)丙烯酸酯。用于测定有机化合物的水溶解度的方法是本领域的技术人员所熟悉的。

苯乙烯衍生物是指例如甲基苯乙烯、氯代苯乙烯或对甲基苯乙烯。乙烯基酯的实例是乙酸乙烯酯和长链衍生物如乙烯基叔羧酸酯。

优选构入甲基丙烯酸酯单体，特别是甲基丙烯酸甲酯，以便实现较高玻璃化转变温度，构入丙烯酸酯和在侧链上具有C数>4的甲基丙烯酸酯，以便降低玻璃化转变温度。当乳液聚合产物 A) 应通过干燥分离时，有利的是将单体这样组合，使得玻璃化转变温度达到超过60℃，优选超过80℃且特别是超过100

℃。根据 EN ISO11357 来测量玻璃化转变温度。如果将乳液聚合产物 A) 作为水分散体添加到双组分或更多组分体系中，则玻璃化转变温度可以较低。为了对单体 B) 有足够高的溶胀抵抗性，多数情况下超过室温的玻璃化转变温度是有利的。优选为超过 30℃，特别优选超过 40℃，特别是超过 60℃。

因此不排除，在特定的情况下，低于室温的玻璃化转变温度可能是有利的。这可以例如是这种情况，即用于组分 B) 的单体的溶解力低，使得溶胀持续时间过长。

在均聚物的玻璃化转变温度已知的情况下可以根据以下的 Fox 公式以一级近似计算共聚物的玻璃化转变温度：

$$\frac{1}{T_g} = \frac{W_A}{T_{gA}} + \frac{W_B}{T_{gB}} + \frac{W_C}{T_{gC}} + \dots$$

在此： T_g 表示共聚产物的玻璃化转变温度（以 K 计）， T_{gA} 、 T_{gB} 、 T_{gC} 等表示单体 A、B、C 等的均聚产物的玻璃化转变温度（以 K 计）， w_A 、 w_B 、 w_C 等等代表单体 A、B、C 等等在聚合物中的重量份额。

聚合物的玻璃化转变温度越高，对于应用前添加的单体的耐溶胀性和因此的有效使用期也越高。同样，聚合产物的提高的摩尔质量/分子量通常导致耐溶胀性升高。

就此而言，特别优选的聚合产物的特征在于，a) 由一种或多种甲基丙烯酸酯单体和/或丙烯酸酯单体组成。还特别适合的是 a) 为甲基丙烯酸甲酯。

组分 Ab) 的实例是马来酸酐、衣康酸酐以及衣康酸和马来酸的酯。它们在乳液聚合产物中的份额最多可以为 70 重量%，优选为 0-30 重量%，特别是 0-10 重量%。还特别优选不含组分 Ab)。

构入较高份额的二元或更多元不饱和单体（交联剂=组分 Ac)）限制了在配制剂中可达到的溶胀程度并可以在纳米级水平上导致非均相聚合产物。这并非在每种情况下都是不利的，但是优选不以此为目的。因此优选将多元不饱和单体的含量限制在基于组分 A) 计为 20 重量%，还更优选其为低于 10 重量%，特别优选低于 2 重量%，特别是低于 0.5 重量%或其完全不含更多重不饱和单体。

属于在本发明的范围内可成功使用的更多重不饱和单体（交联剂）的尤其

是乙二醇二(甲基)丙烯酸酯以及二乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三乙二醇二(甲基)丙烯酸酯和其较高级同系物, 1, 3-和 1, 4-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、1, 6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷二(甲基)丙烯酸酯或乙氧基化的三羟甲基丙烷的(甲基)丙烯酸酯、三烯丙基氰尿酸酯和/或烯丙基(甲基)丙烯酸酯。

也可以通过在乳液聚合产物中构入极性单体(组分 Ad), 如甲基丙烯酰胺或甲基丙烯酸来调控耐溶胀性。其随着甲基丙烯酰胺或甲基丙烯酸的量的增加而提高。

其它极性单体的实例为丙烯酸、丙烯酰胺、丙烯腈、甲基丙烯腈、衣康酸、马来酸或 N-甲基丙烯酰基氧基乙基亚乙基脲和 N-甲基丙烯酰氨基亚乙基脲。也可以考虑 N-羟甲基丙烯酰胺或 N-羟甲基甲基丙烯酰胺和它们的醚, 只要如此限制其含量, 即使得尽管分散颗粒的交联, 其仍然可以充分溶胀且不会破坏聚合反应的起动。

N-羟甲基丙烯酰胺或 N-羟甲基甲基丙烯酰胺的含量基于组分 A) 计应该尽可能不超过 10 重量%。优选含量为低于 5 重量%, 特别优选低于 2 重量%, 特别是 0 重量%。

其它极性单体为羟基乙基(甲基)丙烯酸酯, 羟基丙基(甲基)丙烯酸酯, 烷氧基聚乙二醇甲基丙烯酸酯、烷氧基聚丙二醇甲基丙烯酸酯、甲基丙烯酰基氧基聚乙二醇和甲基丙烯酰基氧基聚丙二醇以及乙烯基氧基聚乙二醇和乙烯基氧基聚丙二醇的同系物。全部提及的单体还可以作为乙二醇和丙二醇重复单元的混合形式存在。聚合度可以为 2 至 150, 优选 2 至 25。烷氧基首先代表甲基、乙基和丁基残基。也可以是更长的烷基链, 例如 C18, 但不是优选的。特别优选的是甲基残基。

极性单体的份额首先取决于所追求的配制剂的有效使用期, 然而其也与聚合物的玻璃化转变温度相关。玻璃化转变温度越低, 极性单体所需要的份额越高, 以便获得一定的耐溶胀性。此外极性单体的份额与在配制剂中使用的单体 B 的溶解力相协调。

通常极性单体的份额基于组分 A) 计为在 0 和 20 重量%的范围内, 优选从 1 至 10 重量%, 特别优选从 2 至 5 重量%, 特别是 3 至 5 重量%。如果需要短有效使用期, 例如几分钟, 或组分 B) 中单体的溶解力低, 则有利的是将含量

限制在低于2%或完全不含极性单体。

当追求长有效使用期时，甲基丙烯酰胺和丙烯酰胺以及甲基丙烯酸和丙烯酸是特别有效的并因此优选。特别优选由甲基丙烯酰胺或丙烯酰胺与甲基丙烯酸或丙烯酸以3:1至1:3的重量比的组合。

在本发明的范围内成功使用的组分Ae)遵从上述的通式I。

对于本发明公开内容而言，对于具有1至18个碳原子的直链或分支的链烷双基是指具有1至18个碳原子的不分支或分支的烃残基，例如甲烷双基- (=亚甲基)、乙烷双基-、丙烷双基-、1-甲基乙烷双基-、2-甲基丙烷双基-、1,1-二甲基乙烷双基-、戊烷双基-、2-甲基丁烷双基-、1,1-二甲基丙烷双基-、己烷双基-、庚烷双基-、辛烷双基-、1,1,3,3-四甲基丁烷双基-、壬烷双基-、异壬烷双基-、癸烷双基-、十一烷双基-、十二烷双基或十六烷双基残基。

术语具有1至8个碳原子的直链或分支的烷残基对于本发明是指例如以下残基：甲基-、乙基-、丙基-、1-甲基乙基-、2-甲基丙基-、1,1-二甲基乙基残基-、戊基-、2-甲基丁基-、1,1-二甲基丙基-、己基-、庚基-、辛基-、或1,1,3,3-四甲基丁基残基。

具有1至12个碳原子的直链或分支的烷残基对于本发明是指具有1至8个碳原子的如前述的残基以及例如壬基-、异壬基-、癸基-、十一烷基或十二烷基残基。

术语C1-C4烷氧基基团对于本发明是指烷氧基基团，其中烃残基为具有1至4个碳原子的分支或不分支的烃残基，例如甲基-、乙基-、丙基-、1-甲基乙基-、2-甲基丙基或1,1-二甲基乙基残基。

术语具有1至8个碳原子的直链或分支的烷氧基基团对于本发明是指烷氧基基团，其中烃残基为具有1至8个碳原子的分支或不分支烃残基，例如甲基-、乙基-、丙基-、1-甲基乙基-、2-甲基丙基、1,1-二甲基乙基、戊基-、2-甲基丁基-、1,1-二甲基丙基-、己基-、庚基-、辛基-或1,1,3,3-四甲基丁基。

如式(I)所示，可能的活化剂组分Ae)通常为(甲基)丙烯酰基-官能化的胺衍生物。在此，通常活化剂或促进剂组分来自改性的胺，如2-N-(乙基苯胺基)乙醇或2-N-(乙基苯胺基)丙醇，且这些胺优选通过引入(甲基)丙烯酸酯基团转化为可聚合的促进剂-/活化剂组分。相应地也可以例如使用间-甲苯胺衍生物以及二甲代苯胺衍生物或其它衍生物作为起始原料来获得活化剂-或

促进剂组分。

属于优选的可使用的活化剂-/促进剂组分 Ae) 的尤其是以下化合物类别：
N-((甲基)丙烯酰基(聚)氧烷基)-N-烷基-(邻、间、对)-(单、二、三、四、五)烷基苯胺、N-((甲基)丙烯酰基(聚)氧烷基)-N-(芳基烷基)-(邻、间、对)-(单、二、三、四、五)烷基苯胺、N-((甲基)丙烯酰基(聚)氧烷基)-N-烷基-(邻、间、对)-(单、二、三、四、五等)烷基苯胺、N-((甲基)丙烯酰胺基烷基)-N-烷基-(邻、间、对)-(单、二、三、四、五)烷基苯胺。

其它胺的实例为 N,N-二甲基氨基乙基(甲基)丙烯酸酯、二乙基氨基乙基(甲基)丙烯酸酯、3-二甲基氨基-2,2-二甲基丙基(甲基)丙烯酸酯、叔丁基氨基乙基(甲基)丙烯酸酯、N-乙基咪唑和二甲基氨基丙基(甲基)丙烯酰胺。优选 N-((甲基)丙烯酰基氧乙基)-N-甲基苯胺、N-((甲基)丙烯酰基氧基丙基)-N-甲苯胺、N-((甲基)丙烯酰基氧基丙基)-N-甲基-(邻、间、对)-甲苯胺、N-((甲基)丙烯酰基氧基乙基)-N-甲基-(邻、间、对)-甲苯胺、N-((甲基)丙烯酰基聚氧乙基)-N-甲基-(邻、间、对)-甲苯胺。将这些物质单独使用或以二种或更多种的混合物使用。

特别适合于本发明目的的乳液聚合产物为甲基丙烯酰基官能化的物质，也就是说，化学式(I)中 R¹ 为甲基的这些化合物。

在另一个优选的实施方案中，聚合产物的特征为，在化学式(I)中 X 为乙烷双基基团，即亚乙基基团-CH₂-CH₂-。

在另一个特别优选的实施方案中，乳液聚合产物的特征为，在化学式(I)中 X 为羟基取代的丙烷双基基团，即 2-羟基亚丙基基团-CH₂-CH(OH)-CH₂-。

其他优选的活化剂的特征在于，在化学式(I)中残基 R² 选自由甲基、乙基和 2-羟基乙基组成的组。

优选 e1) 只包含(甲基)丙烯酰基基团。可能的是，即使不优选，更多重不饱和度通过 R² 中的羟基基团与(甲基)丙烯酸的部分酯化形成，这在合成中经常不能完全避免。这种起交联作用的结构含量是不重要的，只要其不损害乳液聚合产物 A) 在双组分或更多组分体系中的可用性，例如通过由于过高的交联度，乳液聚合产物在组分 B) 中不再充足的可溶胀性引起的损害。典型地，基于聚合物组合物计低于 5 重量%的更多重不饱和活化剂单体的份额并不绝对

禁止, 优选低于 3, 特别是低于 1 重量%。然而也不排除较高的含量。通过例如测试由此制备的乳液聚合产物 A) 是否在双组分或更多组分体系中在希望的时间段内引发聚合反应和该聚合反应是否快速并完全进行和聚合产物是否具有希望的特性, 本领域的技术人员可以容易地确定所述单体是否适合。

同样优选这种聚合物作为活化剂, 其中残基 R^3 至 R^7 中的一个为甲基而剩下的四个残基为氢。

此外, 适合的聚合产物, 其特征在于, 在化学式 (I) 中残基 R^3 至 R^7 中的两个为甲基而剩下的三个残基为氢。

可聚合的活化剂 Ae) 在组分 A) 中的份额可以在 0.1 和 95 重量%之间。优选尽可能选择高含量, 例如在 5 和 60 重量%之间, 特别优选 10~60 重量%, 特别是 20~50 重量%。通过选择的活化剂在乳液聚合反应中的行为来确定上限。本领域的技术人员将注意到, 由于过高的份额既不会形成不可接受含量的凝结, 也不会留下过高含量的残余单体。也可能的是, 活化剂的专一有效性随着构入量的升高而降低。由于可聚合的活化剂是更昂贵的单体组分, 本领域的技术人员力求在尽可能高的构入量和经济性之间寻找折衷的方法。

为了本发明的目的, 乳液聚合产物 A) 为核壳聚合物结构。

在此核壳聚合物代表通过两步或多步乳液聚合反应制备的聚合产物而无例如电子显微显示的核壳构造。如果可聚合的活化剂只构入核中, 即在第一步中构入, 那么这种结构有助于使活化剂直至溶胀前都不能用于过氧化物并因此避免了过早的聚合反应。本发明的特别的实施方案涉及将极性单体限制在壳上, 而核与壳除了可聚合的活化剂在核中以外, 其它构造相同。在另一个实施方案中, 核与壳在单体组合物中可以显著不同, 这例如对各自的玻璃化转变温度产生作用。在这种情况下有利的是, 壳的玻璃化转变温度超过核, 优选超过 60°C , 特别优选超过 80°C , 特别是超过 100°C 。此外, 在所述的实施方案中, 也可以将极性单体限制于壳上。特别是通过核壳构造获得特别有利的特性。属于此的尤其是通过一个壳或多个壳更好地保护活化剂避免与过氧化物过早接触。为此优选将活化剂单体构入核中。同样这可以关系到使固化后的聚合产物更柔韧。在这种情况下, 制备具有相对低的玻璃化转变温度的核。这样具有较高的玻璃化转变温度的壳具有的功能为, 确保希望的耐溶胀性和任选地作为固体分离。壳与核的重量比取决于应该将活化剂保护得如何好或通过所述的构造期待怎样

的效果。原则上，其可以在 1: 99 和 99: 1 之间，即其通常不重要，只要不损害乳液聚合产物 A) 以希望的方式活化双组分体系或多组分体系的聚合反应的目的。

如果意图通过壳来保护活化剂，那么通常将壳的份额限制在必要的范围内，以便使得在乳液聚合产物中的高活化剂份额成为可能。

如果想要通过所述构造实现特别的效果，例如通过具有较低的玻璃化转变温度的核聚合物实现经固化的聚合物体系的柔韧化，那么根据所希望的效果调整核壳的比例。本领域的技术人员通常将壳份额设置在 10 和 50 重量%之间，优选在 20 和 40 重量%之间，特别是在 25 和 35 重量%之间。

就此而言，本发明还涉及制备本发明的乳液聚合产物的方法，其中组分 A) 的成分 a) 至 e) 在含水乳液中聚合。

在此乳液聚合反应将以本领域技术人员通常已知的技术和方式进行。乳液聚合反应的实施方案例如在 EP0376096B1 中有描述。

优选选择与可聚合的活化剂 Ae) 不形成氧化还原体系的引发剂。适合的是例如偶氮引发剂如 4, 4'-偶氮双-(4-氰基戊酸) 的钠-盐。

组分 A) 的固体可以通过已知的方法由分散体获得。属于此的是喷雾干燥、带有去水和干燥的冻结过程以及借助挤出机挤压。优选通过喷雾干燥获得聚合产物。

然而对于本发明的目的还优选，不分离组分 A)。由于一定量的水通常不干扰所追求的应用，所以组分 A) 也可以作为含水分散体添加到体系中。

表达为重均分子量 M_w 的组分 A) 的摩尔质量在一定程度上影响耐溶胀性。高重均分子量 M_w 有倾向于提高耐溶胀性的作用，而较低的重均分子量 M_w 起降低作用。因此所希望的有效使用期尤其决定了本领域的技术人员是选择高摩尔质量还是选择低摩尔质量。

如果不想通过摩尔质量达到特别的效果，那么本领域的技术人员将摩尔质量通常调整到 10, 000g/mol 和 5, 000, 000g/mol 之间，优选在 50, 000g/mol 和 1, 000, 000g/mol 之间和极其优选在 100, 000g/mol 和 500, 000g/mol 之间。借助凝胶渗透色谱法测定摩尔质量。测量在 THF 中进行，PMMA 用作校准标准。

也可以通过选择粒度来调整耐溶胀性。粒径越大溶胀速度越小。

组分 A) 的初级粒度通常为在 50nm 和 2 微米之间，优选在 100nm 和 600nm

之间并还特别优选在 150nm 和 400nm 之间。借助 Mastersizer 2000 4.00 版测量粒度。

在一个特别优选的本发明的方法的变体中，采取这样的措施，用于核的成分 a) 至 e) 和用于壳的成分 a) 至 d) 这样选择，使得在得到的聚合产物中，至少一个壳的玻璃化转变温度 T_{GS} 大于核的玻璃化转变温度 T_{GK} ，其中玻璃化转变温度 T_G 根据 EN ISO 11357 测定。

另一个改进的方法还设计为，用于壳的成分 a) 至 d) 这样选择，使得在得到的聚合产物中至少一个壳的玻璃化转变温度 T_{GS} 大于 80，优选大于 100℃，其中玻璃化转变温度 T_{GS} 根据 EN ISO 11357 测定。

乳液聚合反应原则上可以是间歇聚合或连续聚合 (Zulaufpolymerisation)，优选连续聚合。同样可以通过微乳液聚合反应制备 A)。所述方法是本领域技术人员已知的。

可以通过在组分 B) 中所使用的单体的溶胀力影响由组分 A)、B)、C)、D)、E) 和 F) 组成的配制剂的有效使用期。(甲基)丙烯酸甲酯具有高溶胀力并因此导致低有效使用期，而强疏水性单体例如 1,4-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯，和具有高分子量的单体例如乙基三甘醇(甲基)丙烯酸酯，通常提高有效使用期。

原则上可以将以某种方式起溶胀作用的多种单体用于本发明。重要的是，使用的单体根据对组分(A)的溶胀能力而选择和使用。在此了解本发明的本领域技术人员能够借助少数常规试验可靠地调整组分 B) 与组分(A)相适应且如此提供具有所希望的有效使用期的体系。

原则上可以使用所有甲基丙烯酸酯单体和丙烯酸酯单体和苯乙烯以及其混合物作为单体。次要份额的其它单体如乙酸乙烯酯、乙烯基叔羧酸酯、乙烯基氧基聚乙二醇、马来酸和富马酸和它们的酸酐或酯也可以，只要不干扰共聚作用，但它们不是优选的。选择单体的标准为其溶解力、聚合收缩、在基材上的粘附性、蒸气压、毒理特性和气味。(甲基)丙烯酸酯的实例为(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丙酯、(甲基)丙烯酸异丙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸异丁酯、(甲基)丙烯酸己酯、乙基己基(甲基)丙烯酸酯、环己基(甲基)丙烯酸酯、四氢糠基(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸异冰片酯、(甲基)丙烯酸苄酯、苯基(甲基)丙烯酸酯、苯

乙基(甲基)丙烯酸酯、3,3,5-三甲基环己基(甲基)丙烯酸酯、羟乙基(甲基)丙烯酸酯、羟丙基(甲基)丙烯酸酯、甲基-或乙基三甘醇甲基丙烯酸酯、丁基二甘醇甲基丙烯酸酯、乙二醇二(甲基)丙烯酸酯以及二乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三乙二醇二(甲基)丙烯酸酯和它们较高级的同系物、二丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三丙二醇二(甲基)丙烯酸酯和它们的高级同系物,1,3-和1,4-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,12-十二烷二醇二(甲基)丙烯酸酯、甘油二(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷二(甲基)丙烯酸酯、使用3~10 Mol的环氧乙烷乙氧基化的三羟甲基丙烷的三(甲基)丙烯酸酯、使用2~20 Mol环氧乙烷且优选2~10 Mol环氧乙烷乙氧基化的双酚A的二(甲基)丙烯酸酯、和/或具有1~15个环氧乙烷单元的聚乙二醇二甲基丙烯酸酯、和(甲基)丙烯酸烯丙酯。其它的实例为(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酰胺、N-羟甲基(甲基)丙烯酰胺、马来酸和琥珀酸与羟乙基甲基丙烯酸酯的单酯和羟乙基(甲基)丙烯酸酯的磷酸酯,其含量通常是次要的。

对于组分B)尤其优选一种或多种选自下组的化合物:乙基三甘醇甲基丙烯酸酯、四氢糠基甲基丙烯酸酯、甲基丙烯酸苄酯、甲基丙烯酸异冰片酯、1,4-丁二醇二甲基丙烯酸酯、羟丙基甲基丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯、使用3~10 Mol的环氧乙烷乙氧基化的三羟甲基丙烷的三甲基丙烯酸酯、使用2~10 Mol环氧乙烷乙氧基化的双酚A的二甲基丙烯酸酯、和/或具有1~10个环氧乙烷单元的聚乙二醇二甲基丙烯酸酯的化合物。

特别优选的是具有超过140g/mol,特别优选超过165g/mol和特别是超过200g/mol的分子量的(甲基)丙烯酸酯。

与丙烯酸酯相比,出于毒理学的原因也优选甲基丙烯酸酯。

除了长有效使用期以外,由于低溶胀速度,具有高分子量的单体还具有低释放的优点。另一方面,通常随着摩尔质量的增加粘度增加且对乳液聚合产物的溶解力降低,从而,特别是当聚合物或低聚物以可观的份额共同使用时,必须采取折衷方案。

过氧化物C)在氧化还原体系中是活化剂伴侣。其份额通常为在0.05和10重量%之间,优选0.1至5重量%之间。通常选择0.5~5重量%,优选0.5~3,特别是0.5~2重量%的份额。对于过氧化物的含量重要的是,在给定的应

用的情况下, 在所希望的时间内进行完全固化且经固化的体系具有与使用目的协调的特性。

通常过氧化物以稳定化 (phlegmatisiert) 的形式例如在增塑剂或水或其它介质中存在。

对于本发明特别优选过氧化物引发剂存在于含水相中。

所述过氧化物配制剂的过氧化物典型的含量在 20-60 重量%。

作为过氧化物考虑特别优选的过氧化二苯甲酰和二月桂基过氧化物。还适合的是这两种过氧化物, 或者单独或在彼此的混合物中或是其它未具体提及的过氧化物化合物的含水相。

另一个变体为, 将过氧化物吸收在乳液聚合产物中 (组分 C')。在本发明的另一个实施方案中, 组分 C 也由包含过氧化物的乳液聚合产物 (组分 C') 组成。组分 C' 的乳液聚合产物可以与组分 A 相同或不同地构造, 但是不包含可聚合的活化剂作为共聚单体。在组分 C' 中典型的过氧化物含量低于 20, 特别是低于 10 重量%。

在将所有组分混合后, 只有当这两种组分 A 和 C' 的聚合物颗粒溶胀时, 才引发聚合反应。

在此, 通常不重要的是, 乳液聚合产物 A 和 C' 的组成是否相同或不同, 只要可能的不相容性不产生不利影响。

可以使用不饱和聚酯, 以及基于聚醚-、聚酯-或聚碳酸酯-二醇的聚氨酯-(甲基)丙烯酸酯, 以及这些物质的混合物作为低聚物 (组分 D))。此外可以使用基于丙烯腈和丁二烯的乙烯基封端的预聚物。此外可以使用环氧化 (甲基)丙烯酸酯以及星形共聚产物, 例如通过 (甲基)丙烯酸酯在多官能硫醇存在下的聚合反应可获得的那些。

优选的是更多重不饱和和低聚物。

此外还可以使用基于聚丙烯酸酯、聚酯、聚醚、聚碳酸酯的聚合物或相应的共聚物。这些可以是饱和的也可以是不饱和的。混合物的比例以及用量取决于所追求的应用。聚合物或其份额通常这样选择, 使得混合物的粘度不受不利影响。

不饱和和低聚物的摩尔质量典型地为 500 至 20,000, 特别是 1,000 至 5,000 g/mol。饱和聚合物典型地具有超过 20,000, 例如 50,000~200,000 g/mol 的

摩尔质量。在所有情况下其为分子量的重均值。

聚合反应引发剂(组分E)任选地需要用来确保组分B)、D)、E)和F)的混合物的储存稳定性。通常引发剂的作用为,它们作为用于在聚合反应中出现的自由基的自由基捕捉剂。对于其它详情参考常见的专业文献,特别是参考Römpf-Lexikon Chemie;编者:J.Falbe,M.Regitz;Stuttgart,New York;第10版(1996);关键词“Antioxioxidantien”和此处引用的参考文献。

适合的抑制剂包括尤其是任选取代的苯酚、任选取代的氢醌、例如氢醌单甲醚(HQME)、任选取代的醌、任选取代的焦儿茶酚、生育酚、叔丁基甲氧基苯酚(BHA)、丁基羟基甲苯(BHT)、没食子酸辛酯、没食子酸十二烷基酯、抗坏血酸、任选取代的芳族胺、任选取代的芳族胺金属络合物、任选取代的三嗪、有机硫化物、有机多硫化物、有机二硫代氨基甲酸酯(盐)、有机亚磷酸盐和有机膦酸盐、吩噻嗪和4-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧基。

优选使用任选取代的氢醌和任选取代的苯酚。特别优选氢醌、氢醌单甲醚和4-甲基-2,6-二叔丁基苯酚。

通常0.2重量%的抑制剂就足够了,份额通常明显较低,例如在0.05重量%或更低。根据本发明通过组分A的溶胀来控制在组分A与C混合后该体系的有效使用期。份额高于0.2重量%的抑制剂,例如1重量%或更高,其在现有技术的体系中,有时用来延长有效使用期,因此通常没有必要,但是应该也不排除在外。优选含量最大为0.2重量%,特别是最大0.05重量%。

所述的配制剂除了所述的组分以外可包含常规的颗粒状填料(组分F),例如二氧化钛、炭黑或二氧化硅、玻璃、玻璃珠、玻璃粉、水泥、石英砂、石英粉、砂子、刚玉、陶瓷(Steingut)、缸砖、重晶石、镁砂、碳酸钙、大理石粉或氢氧化铝、矿物或有机颜料和助剂(组分F))。

助剂可以例如是:增塑剂、水、流平剂(Verlaufshilfsmittel)、增稠剂、消泡剂、粘合剂或润湿剂。优选除了可能用于使过氧化物稳定化的增塑剂以外不包含其它增塑剂。

颗粒状填料通常具有从约0.001mm至约6mm的颗粒直径。

基于聚合物的重量份计通常使用0至8重量份的填料。

本发明涉及双组分或更多组分体系。这意味着,在整个体系实际应用前至少两个分体系以“成分套件组”的意义存在,其彼此混合用于体系的实际应用。

在此，本发明的体系的特别的优点在于，氧化还原引发体系的成分彼此形成储存稳定的混合物。在此特别有利的是组分 A) 和 C) 存在于储存稳定的含水相中。此外，含有组分 A) 和 C) 的混合物还可以包含部分组分 B)，同所有其它组分 D)、E) 和 F) 一样，前提是与组分 A) 和 C) 共同储存的单体成分 B) 不能使组分 A) 溶胀到足够的程度。这样整个体系的真正固化只有通过适合的单体 B) 混合才能实现。

为了应用通常设计为，将体系的所有组分 A) 至 F) 彼此混合。聚合产物 A) 在一定时期内通过一种或多种单体 B) 而溶胀。由此，经聚合物固定化的活化剂组分 Ae) 对过氧化物而言是可触及的并因此引发聚合反应。

在将组分混合后可从长有效使用期推断出，聚合物固定化的活化剂 Ae) 充分隐藏在聚合物颗粒中。令人惊讶的是在某个时间点快速和显著的温度升高，这表明，使用本发明的方法可以调整生长有效使用期，而不给后来的聚合反应带来不利影响。

混合比例取决于所追求的应用。这决定了组分 A-F 的使用量。使用的组分的混合比优选这样选择，使得给定的体系达到完全聚合。特别适合的是应该提供足够量的氧化还原引发体系，其中活化剂至少主要以乳液聚合产物 (组分 A) 的形式提供。

由于可聚合的活化剂 Ae) 在组分 A) 中的含量可以在广泛的范围内选择，所以对于组分 A) 的用量也具有广泛的余地。这样，组分 A) 的份额可以为在 0.8 和 69.94 重量%之间并且甚至本身又包含约 0.1 至 95 重量%的可聚合的活化剂。通常将活化剂的量与所使用的过氧化物的份额相协调。所述过氧化物在氧化还原体系中是活化剂的伴侣。其份额通常为在 0.05 和 10 重量%之间，优选 0.1 至 5 重量%。通常选择 0.5-5 重量%，优选 0.5-3，特别是 0.5-2 重量%。对于过氧化物的份额和组分 A 的份额重要的是，在给定的应用中在所希望的时间内以所希望的程度进行完全聚合且固化后的体系需提供与使用目的协调的性能。

乙烯基不饱和单体 (组分 B) 的份额可以为在 30 和 99.14 重量%之间。优选其为 40~94.89 重量%，特别是 40~80 重量%。低聚物或聚合物 (组分 D) 的份额为 0~60 重量%，优选 0~40 重量%，特别是 0-30 重量%。

此外混合物可以基于 A-D 之和等于 100 重量份，包含在 0 和 800 重量份之

间的填料、颜料和其它助剂。

优选的双组分或更多组分体系根据本发明包含:

A) 0.8 ~ 69.94 重量%的聚合产物, 如上所述其中具有聚合物固定化的活化剂组分;

B) 30 ~ 99.14 重量%的一种或多种乙烯基不饱和单体;

C) 0.05 ~ 10 重量%的过氧化物; 任选地包含

D) 0 ~ 60 重量%的低聚物;

E) 0.01 ~ 2 重量%的聚合反应抑制剂; 和任选地包含

F) 0 ~ 800 重量份的助剂和添加剂;

其中成分 A) + B) + C) + D) + E) 之和为 100 重量%且 F) 的量基于 A) + B) + C) + D) + E) 之和的 100 重量份计。

此外还优选体系包含

5 ~ 45 重量%的组分 A) ,

40 ~ 94.89 重量%的组分 B) ,

0.1 ~ 5 重量%的组分 C) ,

0 ~ 30 重量%的组分 D) ;

0.01 ~ 0.2 重量%的组分 E))

和

0 ~ 800 重量份的组分 F) ,

其中成分 A) + B) + C) + D) + E) 之和为 100 重量%且 F) 的量基于 A) + B) + C) + D) + E) 之和的 100 重量份计。

还更优选体系包含

5 ~ 45 重量%的组分 A) ,

40 ~ 94.89 重量%的组分 B) ,

0.5 ~ 5 重量%的组分 C) ,

0 ~ 30 重量%的组分 D) ,

0.01 ~ 0.2 重量%的组分 E))

和

0 ~ 800 重量份的组分 F) ,

其中成分 A) + B) + C) + D) + E) 之和为 100 重量%且 F) 的量基于 A) + B)

+C) +D) +E) 之和的 100 重量份计。

特别优选地组分 D) 的含量为 0 至 30 重量%。

在特别适合的实施方案中, 本发明包括一种体系, 其特征为, 组分 A) 和组分 C) 共同储存且直至该体系的应用前组分 B) 的至少一种成分与 A) 和 C) 分开储存, 其中组分 B) 的分开储存的成分的溶胀能力对于聚合产物 A) 很高, 以至可导致聚合产物 A) 的聚合物固定化的活化剂与组分 C) 反应。

该体系原则上适合于所有的双组分体系如粘合剂、浇铸树脂、地面覆盖物和其它反应性涂层, 密封材料、浸渍材料、包埋材料、反应性销栓、牙科用材料、制备人造大理石或其它人造石、用于陶瓷制品的多孔塑料模和类似应用。其也适合于不饱和聚酯树脂中和其典型的应用中。

特别优选所述的双组分或更多组分体系应用于粘合剂、浇铸树脂、地面覆盖物中、用于反应性销栓的材料、牙科用材料或密封材料。

在为作浇铸树脂的应用中, 高聚合物份额(组分 A), 例如在 30 和 70 重量%之间, 是有利的。这样, 在组分 A 中活化剂的份额可以例如基于组分 A 计限制在 0.1 至 5 重量%。这样组分 B 和 D 总计为在 69.9 和 30 重量%之间。过氧化物份额优选为 0.1 至 5 重量%。

在高度交联的体系领域内有意义的是, 限制聚合物(组分 A) 的含量并仅仅将其作为活化剂的载体使用。因此组分 A 的份额优选相应地低并例如在 1 和 10 重量%之间。在组分 A 中的聚合物固化的活化剂相应地选择高份额并可以基于组分 A 计为 10 或甚至达到 60 重量%, 在个别情况下也可以达到 95 重量%。这样, 组分 B 和 C 总计为在 98.9 和 90 重量%之间。过氧化物的份额优选为 0.1 至 5 重量%。

以下的实施例和对比实施例用于进一步解释本发明。

制备乳液聚合产物

所有乳液聚合产物都以连续导入法(Zulaufverfahren)制备。

将原料在反应容器中于 80°C 搅拌 5 分钟。随即将剩余的导入流 1 经 3h 的时间段内和导入流 2 经 1h 的时间段内添加。在添加到反应混合物中之前将导入流 1 和 2 乳化。这使用去离子水。

批次在表 1 中列出。

表 1

试验号	原料	导入流 1	导入流 2	表征
1	341.0g 水 0.72g 10% 的 C15-链烷磺酸盐、链烷磺酸盐、Na-盐溶液 6.0g 10% 的 4,4'-偶氮二-(4-氰基戊酸), Na-盐溶液	12.0g 10% 的 C15-链烷磺酸盐, Na-盐溶液 24.0g 10% 的 4,4'-偶氮二-(4-氰基戊酸), Na-盐溶液 400.0g MMA 400.0g 水	12.0g 10% 的 C15-链烷磺酸盐, Na-盐溶液 24.0g 10% 的 4,4'-偶氮二-(4-氰基戊酸), Na-盐溶液 380.0g MMA 20.0g MAS 400.0g 水	FG: 38.8% 平均粒度, 装置 Mastersizer: 158nm pH-值: 6.1
2	341.5g 水 0.72g 10% 的 C15-链烷磺酸盐, Na-盐溶液 6.0g 10% 的 4,4'-偶氮二-(4-氰基戊酸), Na-盐溶液	12.0g 10% 的 C15-链烷磺酸盐, Na-盐溶液 24.0g 10% 的 4,4'-偶氮二-(4-氰基戊酸), Na-盐溶液 396.0g MMA 4.13g 2-N-(乙基苯胺基)-乙基甲基丙烯酸酯 400.0g 水	12.0g 10% 的 C15-链烷磺酸盐, Na-盐溶液 24.0g 10% 的 4,4'-偶氮二-(4-氰基戊酸), Na-盐溶液 380.0g MMA 20.0g MAS 400.0g 水	FG: 39.0% 平均粒度, 装置 Mastersizer: 171nm pH-值: 6.1
3	341.5g 水 0.72g 10% 的 C15-链烷磺酸盐, Na-盐溶液 6.0g 10% 的 4,4'-偶氮二-(4-氰基戊酸), Na-盐溶液	12.0g 10% 的 C15-链烷磺酸盐, Na-盐溶液 24.0g 10% 的 4,4'-偶氮二-(4-氰基戊酸), Na-盐溶液 392.0g MMA 8.20g 2-N-(乙基苯胺基)-乙基甲基丙烯酸酯 400.0g 水	12.0g 10% 的 C15-链烷磺酸盐, Na-盐溶液 24.0g 10% 的 4,4'-偶氮二-(4-氰基戊酸), Na-盐溶液 380.0g MMA 20.0g MAS 400.0g 水	FG: 38.7% 平均粒度, 装置 Mastersizer: 176nm pH 值: 6.0

表1续

4	341.0g 水 0.72g 10% 的C15-链 烷磺酸盐, Na-盐溶液 24.0g 10% 的4,4'-偶 氮二-(4-氰基戊酸), Na-盐溶液 6.0g 10% 的4,4'-偶 氮二-(4-氰基戊酸), Na-盐溶液	12.0g 10% 的C15-链 烷磺酸盐, Na-盐溶液 24.0g 10% 的4,4'-偶 氮二-(4-氰基戊酸), Na-盐溶液 388.0g MMA 12.38g 2-N-(乙基苯 胺基)-乙基甲基丙烯 酸酯 400.0g 水	12.0g 10% 的C15-链 烷磺酸盐, Na-盐溶液 24.0g 10% 的4,4'-偶 氮二-(4-氰基戊酸), Na-盐溶液 380.0g MMA 20.0g MAS 400.0g 水	FG: 38.9% 平均粒度, 装置Mastersizer: 189nm pH-值: 6.1
5	341.0g 水 0.72g 10% 的C15-链 烷磺酸盐, Na-盐溶液 24.0g 10% 的4,4'-偶 氮二-(4-氰基戊酸), Na-盐溶液 6.0g 10% 的4,4'-偶 氮二-(4-氰基戊酸), Na-盐溶液	12.0g 10% 的C15-链 烷磺酸盐, Na-盐溶液 24.0g 10% 的4,4'-偶 氮二-(4-氰基戊酸), Na-盐溶液 384.0g MMA 16.50g 2-N-(乙基苯 胺基)-乙基甲基丙烯 酸酯 400.0g 水	12.0g 10% 的C15-链 烷磺酸盐, Na-盐溶液 24.0g 10% 的4,4'-偶 氮二-(4-氰基戊酸), Na-盐溶液 380.0g MMA 20.0g MAS 400.0g 水	FG: 38.6% 平均粒度, 装置Mastersizer: 167nm pH-值: 5.9

表1续

6	342.2g 水 0.72g 10% 的C15-链 烷磺酸盐, Na-盐溶液 24.0g 10% 的4,4'-偶 氮二-(4-氰基戊酸), Na-盐溶液 6.0g 10% 的4,4'-偶 氮二-(4-氰基戊酸), Na-盐溶液	12.0g 10% 的C15-链 烷磺酸盐, Na-盐溶液 24.0g 10% 的4,4'-偶 氮二-(4-氰基戊酸), Na-盐溶液 376.0g MMA 24.80g 2-N-(乙基苯 胺基)-乙基甲基丙烯 酸酯 400.0g 水	12.0g 10% 的C15-链 烷磺酸盐, Na-盐溶液 24.0g 10% 的4,4'-偶 氮二-(4-氰基戊酸), Na-盐溶液 380.0g MMA 20.0g MAS 400.0g 水	FG: 39.1% 平均粒度, 装置Mastersizer: 183nm pH-值: 6.1
---	---	--	--	--

7	342.2g 水 0.72g 10% 的C15-链 烷磺酸盐, Na-盐溶液 6.0g 10% 的4,4'-偶 氮二-(4-氰基戊酸), Na-盐溶液	12.0g 10% 的C15-链 烷磺酸盐, Na-盐溶液 24.0g 10% 的4,4'-偶 氮二-(4-氰基戊酸), Na-盐溶液 368.0g MMA 33.03g 2-N-(乙基苯 胺基)-乙基甲基丙烯 酸酯 400.0g 水	12.0g 10% 的C15-链 烷磺酸盐, Na-盐溶液 24.0g 10% 的4,4'-偶 氮二-(4-氰基戊酸), Na-盐溶液 380.0g MMA 20.0g MAS 400.0g 水	FG: 39.0% 平均粒度, 装置Mastersizer: 165nm pH-值: 6.3
8	342.2g 水 0.72g 10% 的C15-链 烷磺酸盐, Na-盐溶液 6.0g 10% 的4,4'-偶 氮二-(4-氰基戊酸), Na-盐溶液	12.0g 10% 的C15-链 烷磺酸盐, Na-盐溶液 24.0g 10% 的4,4'-偶 氮二-(4-氰基戊酸), Na-盐溶液 360.0g MMA 41.30g 2-N-(乙基苯 胺基)-乙基甲基丙烯 酸酯 400.0g 水	12.0g 10% 的C15-链 烷磺酸盐, Na-盐溶液 24.0g 10% 的4,4'-偶 氮二-(4-氰基戊酸), Na-盐溶液 380.0g MMA 20.0g MAS 400.0g 水	FG: 38.8% 平均粒度, 装置Mastersizer: 236nm pH-值: 6.0

表1续

9	343.9g 水 0.72g 10% 的C15-链 烷磺酸盐, Na-盐溶液 6.0g 10% 的4,4'-偶 氮二-(4-氰基戊酸), Na-盐溶液	12.0g 10% 的C15-链 烷磺酸盐, Na-盐溶液 24.0g 10% 的4,4'-偶 氮二-(4-氰基戊酸), Na-盐溶液 340.0g MMA 62.40g 2-N-(乙基苯 胺基)-乙基甲基丙烯 酸酯, 400.0g 水	12.0g 10% 的C15-链 烷磺酸盐, Na-盐溶液 24.0g 10% 的4,4'-偶 氮二-(4-氰基戊酸), Na-盐溶液 380.0g MMA 20.0g MAS 400.0g 水	FG: 38.7% 平均粒度, 装置Mastersizer: 198nm pH-值: 6.1
---	--	---	--	--

10	262.5g 水 0.54g 10% 的 C15-链烷磺酸盐, Na-盐溶液 4.5g 10% 的 4,4'-偶氮二-(4-氰基戊酸), Na-盐溶液	9.0g 10% 的 C15-链烷磺酸盐, Na-盐溶液 18.0g 10% 的 4,4'-偶氮二-(4-氰基戊酸), Na-盐溶液 240.0g MMA 62.10g 2-N-(乙基苯胺基)-乙基甲基丙烯酸酯, 300.0g 水	9.0g 10% 的 C15-链烷磺酸盐, Na-盐溶液 18.0g 10% 的 4,4'-偶氮二-(4-氰基戊酸), Na-盐溶液 285.0g MMA 15.0g MAS 300.0g 水	FG: 38.7% 平均粒度, 装置 Mastersizer: 289nm pH-值: 5.3
----	---	---	--	---

表 1 续

11	263.4g 水 0.54g 10% 的 C15-链烷磺酸盐, Na-盐溶液 4.5g 10% 的 4,4'-偶氮二-(4-氰基戊酸), Na-盐溶液	9.0g 10% 的 C15-链烷磺酸盐, Na-盐溶液 18.0g 10% 的 4,4'-偶氮二-(4-氰基戊酸), Na-盐溶液 225.0g MMA 77.60g 2-N-(乙基苯胺基)-乙基甲基丙烯酸酯 300.0g 水	9.0g 10% 的 C15-链烷磺酸盐, Na-盐溶液 18.0g 10% 的 4,4'-偶氮二-(4-氰基戊酸), Na-盐溶液 285.0g MMA 15.0g MAS 300.0g 水	FG: 38.0% 平均粒度, 装置 Mastersizer: 283nm pH-值: 5.2
12	264.1g 水 0.54g 10% 的 C15-链烷磺酸盐, Na-盐溶液 4.5g 10% 的 4,4'-偶氮二-(4-氰基戊酸), Na-盐溶液	9.0g 10% 的 C15-链烷磺酸盐, Na-盐溶液 18.0g 10% 的 4,4'-偶氮二-(4-氰基戊酸), Na-盐溶液 210.0g MMA 93.1g 2-N-(乙基苯胺基)-乙基甲基丙烯酸酯 300.0g 水	9.0g 10% 的 C15-链烷磺酸盐, Na-盐溶液 18.0g 10% 的 4,4'-偶氮二-(4-氰基戊酸), Na-盐溶液 285.0g MMA 15.0g MAS 300.0g 水	FG: 38.9% 平均粒度, 装置 Mastersizer: 340nm pH-值: 6.8

表1续

13	264.9g 水 0.54g 10% 的C15-链烷磺酸盐, Na-盐溶液 4.5g 10% 的4,4'-偶氮二-(4-氰基戊酸), Na-盐溶液	9.0g 10% 的C15-链烷磺酸盐, Na-盐溶液 18.0g 10% 的4,4'-偶氮二-(4-氰基戊酸), Na-盐溶液 195.0g MMA 108.0g 2-N-(乙基苯胺基)-乙基甲基丙烯酸酯 300.0g 水	9.0g 10% 的C15-链烷磺酸盐, Na-盐溶液 18.0g 10% 的4,4'-偶氮二-(4-氰基戊酸), Na-盐溶液 285.0g MMA 15.0g MAS 300.0g 水	FG: 39.3% 平均粒度, 装置Mastersizer: 161nm pH-值: 5.2
14	177.05g 水, 0.36g 10% 的C15-链烷磺酸盐, Na-盐溶液 3.0g 10% 的4,4'-偶氮二-(4-氰基戊酸), Na-盐溶液	6.0g 10% 的C15-链烷磺酸盐, Na-盐溶液 12.0g 10% 的4,4'-偶氮二-(4-氰基戊酸), Na-盐溶液 120.0g MMA 82.70g 2-N-(乙基苯胺基)-乙基甲基丙烯酸酯 200.0g 水	6.0g 10% 的C15-链烷磺酸盐, Na-盐溶液 12.0g 10% 的4,4'-偶氮二-(4-氰基戊酸), Na-盐溶液 190.0g MMA 10.0g MAS 200.0g 水	FG: 38.7% 平均粒度, 装置Mastersizer: 173nm pH-值: 5.3

表1续

15	177.6g 水 0.36g 10% 的C15-链烷磺酸盐, Na-盐溶液 3.0g 10% 的4,4'-偶氮二-(4-氰基戊酸), Na-盐溶液	6.0g 10% 的C15-链烷磺酸盐, Na-盐溶液 12.0g 10% 的4,4'-偶氮二-(4-氰基戊酸), Na-盐溶液 110.0g MMA 93.10g 2-N-(乙基苯胺基)-乙基甲基丙烯酸酯 200.0g 水	6.0g 10% 的C15-链烷磺酸盐, Na-盐溶液 12.0g 10% 的4,4'-偶氮二-(4-氰基戊酸), Na-盐溶液 190.0g MMA 10.0g MAS 200.0g 水	FG: 38.7% 平均粒度, 装置Mastersizer: 164nm pH-值: 5.4
----	---	--	--	--

16	260.1g 水 0.54g 10% 的 C15-链烷磺酸盐, Na-盐溶液 4.5g 10% 的 4,4'-偶氮二-(4-氰基戊酸), Na-盐溶液	9.0g 10% 的 C15-链烷磺酸盐, Na-盐溶液 18.0g 10% 的 4,4'-偶氮二-(4-氰基戊酸), Na-盐溶液 210.0g MMA 92.9g 2-N-(乙基苯胺基)-乙基甲基丙烯酸酯 300.0g 水	9.0g 10% 的 C15-链烷磺酸盐, Na-盐溶液 18.0g 10% 4,4'-偶氮二-(4-氰基戊酸), Na-盐溶液 285.0g MMA 15.0g MAA 300.0g 水	FG: 38.2% 平均粒度, 装置 Mastersizer: 229nm pH-值: 6.1
----	---	---	--	---

表 1 续

17	260.1 g 水 0.54 g 10% 的 C15-链烷磺酸盐, Na-盐溶液 4.5 g 10% 的 4,4'-偶氮二-(4-氰基戊酸), Na-盐溶液	9.0 g 10% 的 C15-链烷磺酸盐, Na-盐溶液 18.0 g 10% 的 4,4'-偶氮二-(4-氰基戊酸), Na-盐溶液 210.0 g MMA 92.9 g 2-N-(乙基苯胺基)-乙基甲基丙烯酸酯 300.0 g 水	9.0 g 10% 的 C15-链烷磺酸盐, Na-盐溶液 18.0 g 10% 的 4,4'-偶氮二-(4-氰基戊酸), Na-盐溶液 270.0 g MMA 15.0 g MAA 15.0 g MAS 300.0 g 水	FG: 39.0% 平均粒度, 装置 Mastersizer: 255 nm pH-值: 5.5
18	260.1 g 水 0.54 g 10% 的 C15-链烷磺酸盐, Na-盐溶液 4.5 g 10% 的 4,4'-偶氮二-(4-氰基戊酸), Na-盐溶液	9.0 g 10% 的 C15-链烷磺酸盐, Na-盐溶液 18.0 g 10% 的 4,4'-偶氮二-(4-氰基戊酸), Na-盐溶液 210.0 g MMA 92.9 g 2-N-(乙基苯胺基)-乙基甲基丙烯酸酯 300.0 g 水	9.0 g 10% 的 C15-链烷磺酸盐, Na-盐溶液 18.0 g 10% 的 4,4'-偶氮二-(4-氰基戊酸), Na-盐溶液 285.0 g MMA 15.0 g MAS 300.0 g 水	FG: 39.1% 平均粒度, 装置 Mastersizer: 227nm pH-值: 5.3

在表 1 中使用的简写

MMA: 甲基丙烯酸甲酯

MAS: 甲基丙烯酸

FG: 固体含量

制备单体-聚合物-混合物并测定溶胀时间

将 20g (=40 重量%) 的各聚合物 (组分 A) 预置于烧杯 (0.2 l) 中。向其中添加 30g (=60 重量%) 的乙烯基不饱和单体或单体混合物 (组分 B) 并使用木质刮勺搅拌, 直至认为混合物不再可加工。该时间视为溶胀或有效使用期。

结果在表 2 中列出。未固化的试验表明, 通过构入极性单体可以提高耐溶胀性。

使用 GELNORM-Gel Timer 测量凝胶化时间

装置描述:

GELNORM-Gel-Timer 为根据 DIN16945, 页 1 和 DIN16916 的教导来测定反应性树脂的凝胶化时间的自动装置:

装置构造

夹子架、滚花高头螺钉 (Rändelschraube)、测量冲头 (Messstempel)、微型开关、支撑弹簧、试管、试管架

实施:

将在试验 1-19 (表 1) 中获得的分散体干燥并将得到的固体粉末化。然后由 5g 粉末和 7.5g 单体制备混合物。将混合物使用木质刮勺搅拌约 1 分钟并填充到 160mm × Ø16mm 的试管 (自重约 10g) 中。试管和受试的混合物的总重量应该总是 22g, 以便确保测量结果良好的可再现性。

将包括支撑弹簧和受试混合物的试管置于测量头的支架内并同时将支撑弹簧挂在微型开关上。随即将测量冲头浸渍到混合物中并固定在夹子架上。然后在室温开始试验。

在达到凝胶化点之后借助微型开关通过提起试管终止时间测量。该装置具有一秒的读数精度。

表 2

试验号	组成		单体组分	溶胀时间 [min]	凝胶化时间 [min]	聚合时间 [min]	峰值温 度[°C]
	核 50%	壳 50%					
1	100% MMA	95% MMA 5% MAS	THFMA	31	17	-	-
2	99% MMA 1% 2-(N-乙基苯胺基) -乙基甲基丙烯酸酯	95% MMA 5% MAS	THFMA	20	13	144	26.5
3	98% MMA 2% 2-(N-乙基苯胺基) -乙基甲基丙烯酸酯 2- (N-乙基苯胺基)-乙基 甲基丙烯酸酯	95% MMA 5% MAS	THFMA	24	37	1440	24
4	97% MMA 3% 2-(N-乙基苯胺基) -乙基甲基丙烯酸酯	95% MMA 5% MAS	THFMA	30	47	215	47
5	96% MMA 4% 2-(N-乙基苯胺基) -乙基甲基丙烯酸酯	95% MMA 5% MAS	THFMA	50	38	130	61

表 2 续

6	94% MMA 6% 2-(N-乙基苯胺基) -乙基甲基丙烯酸酯	95% MMA 5% MAS	THFMA	34	43	101	68
7	92% MMA 8% 2-(N-乙基苯胺基) -乙基甲基丙烯酸酯	95% MMA 5% MAS	THFMA	30	38	79	70
8	90% MMA 10% 2-(N-乙基苯胺基) -乙基甲基丙烯酸酯	95% MMA 5% MAS	THFMA	60	19	123	80

9	85% MMA 15% 2-(N-乙基苯胺基) -乙基甲基丙烯酸酯	95% MMA 5% MAS	THFMA	60	17	98	97
10	80% MMA 20% 2-(N-乙基苯胺基) -乙基甲基丙烯酸酯	95% MMA 5% MAS	THFMA	60	39	60	99
11	75% MMA 25% 2-(N-乙基苯胺基) -乙基甲基丙烯酸酯	95% MMA 5% MAS	THFMA	36	52	66	102
12	70% MMA 30% 2-(N-乙基苯胺基) -乙基甲基丙烯酸酯	95% MMA 5% MAS	THFMA	43	63	73	112
13	65% MMA 35% 2-(N-乙基苯胺基) -乙基甲基丙烯酸酯	95% MMA 5% MAS	THFMA	15	21	35	116
14	60% MMA 40% 2-(N-乙基苯胺基) -乙基甲基丙烯酸酯	95% MMA 5% MAS	THFMA	12	22	26	114

表 2 续

15	55% MMA 45% 2-(N-乙基苯胺基) -乙基甲基丙烯酸酯	95% MMA 5% MAS	THFMA	21	20	46	111
16	70% MMA 30% 2-(N-乙基苯胺基) -乙基甲基丙烯酸酯	95% MMA 5% MAA	THFMA	125	不可测	188	80
17	70% MMA 30% 2-(N-乙基苯胺基) -乙基甲基丙烯酸酯	90% MMA 5% MAA 5% MAS	THFMA	>450	不可测	>450	22

18	70% MMA 30% 2-(N-乙基苯胺基) -乙基甲基丙烯酸酯	95% MMA 5% MAS	THFMA	61	61'	90	100
19	70% MMA 30% 2-(N-乙基苯胺基) -乙基甲基丙烯酸酯	98% MMA 2% MAS	1,4-BDDM A: HPMA = 1:1	20	36	24	144

在表 2 中采用的简写:

MMA: 甲基丙烯酸甲酯

MAS: 甲基丙烯酸酯

MAA: 甲基丙烯酰胺

THFMA: 四氢糠基甲基丙烯酸酯

1,4-BDDMA: 1,4 丁二醇二甲基丙烯酸酯

HPMA: 羟基丙基二甲基丙烯酸酯

薄层内的膜的固化

实施: 将 5g 的各聚合物 (组分 A) 添加到烧杯 (0.2 l) 中并与不同量的 MMA 混合。将混合物分别与 1.3gBP-50-FT 混合。

检验以下的混合比:

聚合物 (组分 A)	甲基丙烯酸甲酯	混合比 (重量%/重量%)	BP-50-FT
5g	11.65g	30:70	1.3g
5g	15.00g	25:75	1.3g
5g	20.00	20:80	1.3g

将所制备的混合物刮涂成膜。在此, 层厚在 0.85mm 和 0.07mm 之间变化。膜的固化在空气中进行并在 60 分钟内完全结束。

测定聚合时间

聚合方法: 苯甲酰基过氧化物 BP-50-FT (BP-50-FT 为白色的可流动的粉末, 含有 50 重量%的二苯甲酰基过氧化物, 使用苯甲酸酯稳定化) 以与活化剂等摩尔的量与单体 B 和组分 A 混合。

所有的聚合反应以相同的混合比,如已经在测定有效使用期中所描述的那样实施。

聚合时间定义为一个批次从聚合反应开始(添加引发剂)直至达到聚合反应的峰值温度所需要的时间。需要的时间和峰值温度作为结果给出。借助接触式量热计通过指示温度过程进行测量。

含有 2-N-乙基苯胺基-乙基甲基丙烯酸酯的聚合物分散体在苯甲酰过氧化物的存在下的储存试验

核-壳乳液-聚合产物在如上述的连续导入法中制备,其中 2-N-乙基苯胺基-乙基甲基丙烯酸酯作为胺组分构入核中。其在可以借助过氧化物-胺-氧化还原引发体系固化的单体-聚合物-体系中作为胺组分。乳液聚合产物具有在表 3 中下述的组成。

分散体在苯甲酰过氧化物-悬浮液存在的情况下的储存试验在 2-N-乙基苯胺基-乙基甲基丙烯酸酯: BPO 的比例=1:1(摩尔)的情况下实施。为此向 100ml 的广口瓶中称量加入相当于 10g 粉末的量并向其中称量 7.8g 苯甲酰过氧化物(在水中 20%)。

每天目测样品的储存稳定性。此外每天都要重新搅拌样品,以便确保与 BPO-悬浮液充分混合。在添加了 MMA 以后通过检验溶胀和聚合反应行为进行最终评价。

所有的分散体在 42 天的储存时间后保持稳定不变(参见表 3)。

为进行 MMA 中的分散液的储存试验(分散液中分散固体: MMA 为 1:3 并且含有与 2-N(乙基苯胺基)-乙基甲基丙烯酸酯的摩尔比为 1:1 的苯甲酰过氧化物(参见表 4))向 100ml 的广口烧瓶中称量入相当于 5g 粉末的量的分散液。向其中称量加入 3.9g 苯甲酰过氧化物(在水中 20%的悬浮液)和规定量的 MMA。

所有的分散体都在 3~4 小时内聚合(参见表 4),即其通过 MMA 进行溶胀,释放出胺组分并引发氧化还原-聚合反应。

结果表明, K/S-构造(苯胺组分在核中)的含有 2-N-乙基苯胺基-乙基甲基丙烯酸酯的含水分散体在 BPO-悬浮液的存在下储存稳定。在向含水体系中添加溶胀性单体的情况下进行固化。

表 3: 包含与乙基苯胺基-乙基甲基丙烯酸酯的比例 1:1(摩尔)的苯甲酰

过氧化物(含水悬浮液)的含水分散体的储存试验

试验号	组成	稳定性
20 = 来自 表 1 和 2 的 18 号	核: 70% MMA 30% 乙基苯胺基乙基甲基丙烯酸酯 壳: 95% MMA 5% MAS	42 天后稳定
21 = 来自 表 1 和 2 的 17 号	核: 70% MMA 30% 乙基苯胺基乙基甲基丙烯酸酯 壳: 90% MMA 5% 甲基丙烯酸, 5% 甲基丙烯酰胺	42 天后稳定
22 = 来自 表 1 和 2 的 16 号	核: 70% MMA 30% 乙基苯胺基乙基甲基丙烯酸酯 壳: 95% MMA 5% 甲基丙烯酸	42 天后稳定

表 4

具有分散固体: MMA 之比为 1:3 且含有与乙基苯胺基乙基甲基丙烯酸酯比例
 例为 1:1 摩尔的苯甲酰过氧化物 MMA 中的水分散液的溶胀/聚合反应试验

试验号	组成	稳定性
23 = 20 号	核: 70% MMA 30% 乙基苯胺基乙基甲基丙烯酸酯 壳: 95% MMA 5% MAS	5 小时后聚合
24 = 21 号	核: 70% MMA 30% 乙基苯胺基乙基甲基丙烯酸酯 壳: 90% MMA 5% 甲基丙烯酸, 5% 甲基丙烯酰胺	4 小时后聚合
25 = 22 号	核: 70% MMA 30% 乙基苯胺基乙基甲基丙烯酸酯 壳: 90% MMA 5% 甲基丙烯酸	5 小时后聚合