

[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 200580008434.5

[51] Int. Cl.

C09D 201/00 (2006.01)

C09D 7/00 (2006.01)

C09D 201/08 (2006.01)

[43] 公开日 2007年3月21日

[11] 公开号 CN 1934206A

[22] 申请日 2005.3.7

[21] 申请号 200580008434.5

[30] 优先权

[32] 2004.3.17 [33] US [31] 60/553,755

[86] 国际申请 PCT/EP2005/050997 2005.3.7

[87] 国际公布 WO2005/090503 英 2005.9.29

[85] 进入国家阶段日期 2006.9.15

[71] 申请人 西巴特殊化学品控股有限公司

地址 瑞士巴塞尔

[72] 发明人 D·A·耶尔 F·A·埃米

H·R·邓沃思 M·格林

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 张轶东 范 赤

权利要求书4页 说明书13页

[54] 发明名称

用于含水体系的液体分散体聚合物增稠剂

[57] 摘要

本发明公开了一种含水胶乳乳液涂料组合物，包含液体分散体聚合物，所述液体分散体聚合物包含分散在疏水性液体载体中的亲水性非离子或阴离子均聚物或共聚物并且含有水包油活化剂表面活性剂，其中该液体分散体聚合物呈微粒形式。该亲水性均聚物或共聚物包含例如衍生自丙烯酸或丙烯酸盐的单体单元。本发明同时公开了一种缔合的液体分散体聚合物，所述液体分散体聚合物包含分散在疏水性液体载体中的亲水性非离子或阴离子共聚物并且含有水包油活化剂表面活性剂，其中该液体分散体聚合物呈微粒形式，并且其中该共聚物含有少量衍生自烯属不饱和单体的缔合的单体单元，该烯属不饱和单体选自缔合的单体。该缔合的液体分散体聚合物可用作含水乳液体系的增稠剂。

1. 一种包含液体分散体聚合物的含水胶乳乳液涂料组合物，所述液体分散体聚合物包含分散在疏水性液体载体中的亲水性非离子或阴离子均聚物或共聚物并且含有水包油活化剂表面活性剂，其中该液体分散体聚合物呈微粒形式。

2. 根据权利要求 1 所述的涂料组合物，它基本上不含纤维素增稠剂。

3. 根据权利要求 1 所述的涂料组合物，它不含纤维素增稠剂。

4. 根据权利要求 1 所述的涂料组合物，其中亲水性阴离子均聚物或共聚物衍生自选自丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯酸或甲基丙烯酸的碱金属盐或铵盐、2-丙烯酰胺基-2-甲基-丙磺酸或其碱金属盐或铵盐、苯乙烯磺酸钠的烯属不饱和单体，并且其中亲水性非离子均聚物或共聚物衍生自选自丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、N-乙烯基吡咯烷酮和水溶性的羟基-取代的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯的烯属不饱和单体。

5. 根据权利要求 1 所述的涂料组合物，其中亲水性阴离子均聚物或共聚物衍生自选自丙烯酸、丙烯酸钠盐、丙烯酸铵盐、甲基丙烯酸、甲基丙烯酸钠盐、甲基丙烯酸铵盐的烯属不饱和单体，并且其中亲水性非离子均聚物或共聚物衍生自选自丙烯酰胺和甲基丙烯酰胺的烯属不饱和单体。

6. 根据权利要求 1 所述的涂料组合物，其中液体分散体聚合物包含

约 35 重量% ~ 约 65 重量%的亲水性非离子或阴离子均聚物或共聚物，

约 10 重量% ~ 约 50 重量%的疏水性液体载体，

和约 5 重量% ~ 约 25 重量%的低 HLB 油包水表面活性剂和高 HLB 水包油活化剂表面活性剂的表面活性剂混合物，

各自基于组合物的总重量。

7. 根据权利要求 1 所述的涂料组合物，其中液体分散体聚合物包含

约 45 重量% ~ 约 58 重量%的非离子或阴离子均聚物或共聚物，

约 20 重量% ~ 约 40 重量%的疏水性液体载体，和

约 10%重量 ~ 约 18 重量%的表面活性剂混合物，各自基于组合

物的总重量。

8. 根据权利要求 1 所述的涂料组合物，其中液体分散体聚合物包含

约 45 重量%~约 58 重量%的阴离子共聚物，该阴离子共聚物包含衍生自丙烯酸和丙烯酸碱金属盐或铵盐的单体单元，和

约 22 重量%~约 38 重量%的疏水性液体载体，和

约 12 重量%~约 18 重量%的低 HLB 油包水表面活性剂和高 HLB 水包油活化剂表面活性剂的表面活性剂混合物，

各自基于组合物的总重量。

9. 根据权利要求 1 所述的涂料组合物，其中液体分散体聚合物包含丙阴离子烯酸共聚物，该共聚物包含衍生自丙烯酸和丙烯酸碱金属盐或铵盐的单体单元，并且其中阴离子丙烯酸共聚物中大于约 50% 的酸基以盐形式存在。

10. 根据权利要求 1 所述的涂料组合物，其中液体分散体聚合物包含丙烯酸阴离子共聚物，该共聚物包含衍生自丙烯酸和丙烯酸钠盐或铵盐的单体单元，并且其中在阴离子丙烯酸共聚物中约 65%~约 85%的酸基以钠盐或铵盐形式存在。

11. 根据权利要求 1 所述的涂料组合物，其中水包油表面活性剂是乙氧基化的脂肪醇。

12. 根据权利要求 1 所述的涂料组合物，其中基于全部组合物的重量，所述液体分散体聚合物以约 0.5 重量%~约 8 重量存在。

13. 一种缔合液体分散体聚合物，所述液体分散体聚合物包含分散在疏水性液体载体中的亲水性非离子或阴离子共聚物并且含有水包油活化剂表面活性剂，其中该液体分散体聚合物呈微粒形式，并且其中共聚物含有少量衍生自烯属不饱和单体的缔合的单体单元，该烯属不饱和单体选自缔合的单体。

14. 根据权利要求 13 所述的缔合的聚合物，其中缔合的单体选自乙氧基(20)甲基丙烯酸硬脂基酯、乙氧基(25)甲基丙烯酸山嵛基酯、硬脂基乙氧基(10)烯丙基醚、聚(甲基)丙烯酸(乙二醇)酯、聚(乙二醇)单甲基醚单(甲基)丙烯酸酯、聚丙烯酸(乙二醇)酯和聚(乙二醇)单甲基醚单丙烯酸酯。

15. 根据权利要求 13 所述的缔合的聚合物，其中缔合的单体选

自乙氧基(20)甲基丙烯酸硬脂基酯、乙氧基(25)甲基丙烯酸山嵛基酯和硬脂基乙氧基(10)烯丙基醚。

16. 根据权利要求 13 所述的缔合的聚合物，其中基于共聚物重量，缔合单体单元以低于约 5 重量%存在于共聚物中。

17. 根据权利要求 13 所述的缔合的聚合物，其中基于共聚物重量，缔合单体单元以低于约 2 重量%存在于共聚物中。

18. 根据权利要求 13 所述的缔合的聚合物，其中亲水性非离子或阴离子共聚物的主要部分衍生自烯属不饱和单体，该不饱和单体选自丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯酸或甲基丙烯酸的碱金属盐或铵盐、2-丙烯酰胺基-2-甲基-丙磺酸或其碱金属盐或铵盐、苯乙烯磺酸钠、丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、N-乙烯基吡咯烷酮和水溶性的羟基-取代的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯。

19. 根据权利要求 13 所述的缔合的聚合物，其中亲水性非离子或阴离子共聚物的主要部分衍生自烯属不饱和单体，该不饱和单体选自丙烯酸、丙烯酸钠盐、丙烯酸铵盐、甲基丙烯酸、甲基丙烯酸钠盐、甲基丙烯酸铵盐、丙烯酰胺和甲基丙烯酰胺。

20. 根据权利要求 13 所述的缔合的聚合物，它包含约 35 重量%~约 65 重量%的亲水性非离子或阴离子均聚物或共聚物，

约 10 重量%~约 50 重量%的疏水性液体载体，

和约 5 重量%~约 25 重量%的低 HLB 油包水表面活性剂和高 HLB 水包油活化剂表面活性剂的表面活性剂混合物，

各自基于组合物的总重量。

21. 根据权利要求 13 所述的缔合的聚合物，其中包含

约 45 重量%~约 58 重量%的非离子或阴离子均聚物或共聚物，

约 20 重量%~约 40 重量%的疏水性液体载体，和

约 10%重量~约 18 重量%的表面活性剂混合物，各自基于组合物的总重量。

22. 根据权利要求 13 所述的缔合的聚合物，其中包含

约 45 重量%~约 58 重量%的阴离子共聚物，该阴离子共聚物包含衍生自丙烯酸和丙烯酸的碱金属盐或铵盐的单体单元，和

约 22 重量%~约 38 重量%的疏水性液体载体，和

约 12 重量% ~ 约 18 重量% 的低 HLB 油包水表面活性剂和高 HLB 水包油活化剂表面活性剂的表面活性剂混合物,

各自基于组合物的总重量。

23. 根据权利要求 13 所述的缔合的聚合物, 它包含阴离子丙烯酸共聚物, 该共聚物包含衍生自丙烯酸和丙烯酸碱金属盐或铵盐的单体单元的主要部分, 并且其中在阴离子丙烯酸共聚物中大于约 50% 的酸基以盐形式存在。

24. 根据权利要求 13 所述的缔合的聚合物, 它包含阴离子丙烯酸共聚物, 该共聚物包含衍生自丙烯酸和丙烯酸钠盐或铵盐的单体单元的主要部分, 并且其中在阴离子丙烯酸共聚物中约 65% ~ 约 85% 的酸基以钠盐或铵盐形式存在。

25. 根据权利要求 13 所述的缔合的聚合物, 其中水包油表面活性剂是乙氧基化的脂肪醇。

26. 一种包含缔合的液体分散体聚合物的含水乳液体系,

所述的液体分散体聚合物包含分散在疏水性液体载体中的亲水性非离子或阴离子共聚物并且含有水包油活化剂表面活性剂, 其中该液体分散体聚合物呈微粒形式, 和

其中共聚物含有少量衍生自烯属不饱和单体的缔合的单体单元, 该烯属不饱和单体选自缔合的单体。

27. 根据权利要求 26 所述的含水乳液, 基本上不含纤维素增稠剂。

28. 根据权利要求 26 所述的含水乳液, 不含纤维素增稠剂。

29. 根据权利要求 26 所述的含水乳液, 选自涂料组合物、粘合剂、墨水、颜料分散体和乳胶。

30. 根据权利要求 26 所述的含水乳液, 其中基于全部组合物的重量, 所述液体分散体聚合物以约 0.5 重量% ~ 约 8 重量% 存在。

用于含水体系的液体分散体聚合物增稠剂

本发明涉及用作乳胶漆的增稠剂的液体分散体聚合物。还公开了缔合的液体分散体聚合物以及它们作为含水胶乳乳液体系的增稠剂的用途。

U.S. 专利号 4, 395, 524 教导了非离子和阴离子的丙烯酰胺和 N-取代的丙烯酰胺共聚物用作含水体系的流动改性剂。

U.S. 专利号 6, 365, 656 公开了将基于丙烯酸的聚合物分散在二-或三酸甘油酯油和水包油表面活性剂中的液体分散体聚合物。

U.S. 专利号 4, 075, 141 公开了通过加入不溶性的交联聚合物微粒到羧酸酰胺共聚体溶液或分散体中而制备的涂料组合物。

Viscalex® AT88, Ciba Specialty Chemicals, Data Sheet of January, 2000, 描述了负载在脂族烃中并含有少量乳化该载体溶剂的表面活性剂的丙烯酸共聚物。其描述了该共聚物在粘合剂和胶乳中的用途, 例如以 0.5 ~ 1.0% 使用。

本发明的目的在于使用某些液体分散体聚合物作为含水胶乳乳液漆的增稠剂(即涂料配方或组合物)。

本发明还有一个目的是提供新的缔合的液体分散体聚合物以及它们在含水乳化体系(例如油漆、粘合剂、墨水、颜料分散体、胶乳等)中作为增稠剂的用途。本发明的增稠剂可以完全替换此类体系中的纤维素增稠剂。

本发明公开了一种包括液体分散体聚合物的含水胶乳乳液涂料配方, 所述液体分散体聚合物包含分散在疏水性液体载体中的亲水性非离子或阴离子均聚物或共聚物并且含有水包油活化剂表面活性剂, 其中该液体分散体聚合物呈微粒形式。

还公开了一种包括所述液体分散体聚合物的含水胶乳乳液涂料配方, 其中基本上没有纤维素增稠剂存在。例如, 纤维素增稠剂完全地由本发明的增稠剂替代。

另外公开了新的缔合的液体分散体聚合物, 所述聚合物包含分散在疏水性液体载体中的亲水性非离子或阴离子共聚物并且含有水包油活化剂表面活性剂, 其中该液体分散体聚合物呈微粒形式, 其中共聚

物包括少量的衍生自至少一种选自缔合的单体的单体单元。

缔合的液体分散体聚合物可用作含水胶乳乳液体系的增稠剂。缔合的液体分散体聚合物也可以基本上替换全部或完全替换这些体系中的纤维素增稠剂。

本发明的含水胶乳乳液体系具有改进的流变性质、优越的流动性和流平性和良好的成膜性。该胶乳乳液体系也具有优异的长期稳定性。

本发明的液体分散体聚合物包含亲水性非离子或阴离子均聚物或共聚物、作为载体的疏水性液体和水包油活化剂表面活性剂。

本发明的缔合的液体分散体聚合物包含相同的三种组分，其中非离子或阴离子共聚物另外含有单体单元，该单体单元衍生自至少一种选自缔合单体的单体。根据此发明，这些共聚物被称作“非离子或阴离子的缔合的共聚物”。

本发明的缔合的液体分散体聚合物包含亲水性的非离子或阴离子共聚物，该共聚物衍生自选自非离子和阴离子单体的单体的主要部分，和衍生自选自缔合单体的单体的次要部分。

术语“衍生自...的单体单元”是指作为聚合物或共聚物部分的聚合的单体。同样地，术语“衍生自单体的聚合物”意思是所述的聚合物由起反应的(聚合的)单体组成。

本发明的非离子或阴离子均聚物或共聚物由烯属不饱和单体制备。非离子聚合物由非离子单体制备(衍生)，并且阴离子聚合物由阴离子单体或非离子和阴离子单体的混合物制备。

亲水性的阴离子均聚物或共聚物衍生自选自丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯酸或甲基丙烯酸的碱金属或铵盐、2-丙烯酰胺基-2-甲基-丙磺酸或其碱金属或铵盐、苯乙烯磺酸钠的烯属不饱和单体，其中亲水性非离子均聚物或共聚物衍生自选自丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、N-乙烯基吡咯烷酮和水溶性的羟基-取代的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯的烯属不饱和单体。

亲水性阴离子均聚物或共聚物优选选自丙烯酸、丙烯酸钠盐、丙烯酸铵盐、甲基丙烯酸、甲基丙烯酸钠盐、甲基丙烯酸铵盐，亲水性非离子均聚物优选选自丙烯酰胺和甲基丙烯酰胺。

丙烯酸是最优选的阴离子单体。

在本发明的聚合物或共聚物中，羧酸基团至少为约 50%，有利地为约 65%~约 85%，呈碱金属盐或铵盐，尤其是钠盐或铵盐形式。

本发明的共聚物包含衍生自多于一个上述单体的单体单元。

如果共混单体被用来生产阴离子共聚物，则阴离子单体的量优选占共混物重量的 60%以上，通常至少占共混物重量的 80%。优选的阴离子聚合物全部由阴离子单体形成。

缔合的单体是公知的并且是烯属不饱和两亲性单体，例如是乙氧基(20)甲基丙烯酸硬脂基酯、乙氧基(25)甲基丙烯酸山嵛基酯、硬脂基乙氧基(10)烯丙基醚、聚(甲基)丙烯酸(乙二醇)酯、聚(乙二醇)单甲基醚单(甲基)丙烯酸酯、聚丙烯酸(乙二醇)酯和聚(乙二醇)单甲基醚单丙烯酸酯。括号中的数字表示重复的乙氧基单元的数目。

优选所述的缔合的单体选自乙氧基(20)甲基丙烯酸硬脂基酯、乙氧基(25)甲基丙烯酸山嵛基酯、乙氧基(10)烯丙基硬脂基醚。

基于共聚物的重量，缔合的单体以少量存在于共聚物中。例如，基于共聚物的重量，缔合的单体以低于约 5 重量%存在。例如，基于共聚物的重量，缔合的单体以低于约 3 重量%、低于约 2 重量%、低于约 1 重量%或低于约 0.5 重量%存在。例如，基于共聚物重量，缔合的单体以约 0.1%~0.5%存在于共聚物中。基于共聚物重量，例如缔合的单体以约 0.1%~约 1%，从约 0.1~约 2%，约 0.1~约 3%或约 0.1%~约 5%的量存在。例如，基于共聚物的重量，缔合的单体在共聚物中的存在量为约 0.1 重量%、0.2 重量%、0.3 重量%、0.4 重量%或约 0.5 重量%。

术语“主要量”和“少量”是指重量百分数的多数或少数。例如，“主要量”意味着大于或等于约 90 重量%，少量意味着小于或等于约 10 重量%。

疏水性液体是与水具有充分低溶混性的液体以便于它能在反相聚合中作为非水相使用。该液体对聚合物或衍生聚合物的单体在整个聚合物可能的合成温度范围内基本上没有溶剂化效应(例如约 15~约 100 ℃)。同样地，非离子和阴离子单体必须是水溶性的以允许反相聚合。疏水性液体的实例为烃油，例如矿物油(石蜡油)。

用于聚合反应的疏水性液相的量主要由需要而定以提供令人满意的反相乳液介质。该量一般为每重量份的亲水性聚合物或共聚物(干重)

至少约 1 重量份的疏水性液体。

为了获得在油中具有较高微粒量的液体分散体聚合物组合物，例如在疏水性载体中约 1.2 ~ 约 1.7 重量份的亲水性聚合物或共聚物(干重)，以及为了方便加工，权宜之计是使用另外的挥发性惰性疏水性溶剂。

合适的情性疏水性溶剂包括烃和卤代烃。

方便地，按干重计每份亲水性聚合物使用约 1 ~ 约 2 重量份，例如约 1.3 ~ 约 1.9 重量份的挥发性惰性疏水性溶剂。

水包油活化剂表面活性剂的实例为 HLB 大于或等于约 10、例如大于或等于约 12 (高 HLB 表面活性剂)的非离子水包油乳化剂。适合的乳化剂为大家所公知。乙氧基化的脂族醇是优选的，例如单乙氧基化或聚乙氧基化的十三烷基醇。聚乙氧基化的是指例如约 2 ~ 约 10 个乙氧基化物重复单元。活化剂表面活性剂可以是合适的表面活性剂的混合物。活化剂表面活性剂的使用量如下所述。

本发明的液体分散体聚合物和缔合的液体分散体聚合物可以通过在疏水液体中使合适的单体反相胶乳乳液聚合、以平均粒度约 0.1 ~ 约 2 微米的微粒形式获得。

聚合物或共聚物通过常规的反相乳液方法制备，即通过加入 1 重量份(干重)的至少一种含水烯属不饱和单体(任选地包括掩蔽剂)到约 1 ~ 3 重量份的疏水性液体中，该疏水性液体含有约 0.1 ~ 约 0.2 重量份 HLB 值小于或等于约 9 (低 HLB 表面活性剂)的至少一种常规油包水乳化剂和任选约 0.1 ~ 约 0.2 重量份的聚合物稳定剂表面活性剂，采用强烈搅拌以便形成基本上稳定的所需细粒级胶乳乳液。合适的水包油乳化剂是本领域技术人员所公知的。脱水山梨糖醇酯如脱水山梨糖醇单油酸酯和乙氧基化的脱水山梨糖醇酯是优选的，它们的混合物尤其是优选的。二亚乙基三胺五乙酸钠盐是适合的掩蔽剂。

将反应混合物用氮气冲洗，通过加入常规的自由基源引发聚合。适合的聚合引发剂是本领域技术人员熟知的。典型的形成自由基的催化剂包括过氧化物，如过硫酸钠、钾和铵，辛酰基过氧化物，苯甲酰过氧化物，过氧化氢，壬酰过氧化物，枯烯氢过氧化物，双过对苯二甲酸叔丁基酯，过苯甲酸叔丁基酯，过乙酸钠，过氧二碳酸二(2-乙基己基)酯等，以及偶氮催化剂，如偶氮二异丁腈。其它有用的催化剂

是重金属活化的催化剂体系。聚合物引发剂优选的类型是氧化还原引发剂对。引发之后，保持合适的温度和搅拌条件直到单体向聚合物的转化基本上完成。合适的条件是本领域技术人员公知的。

然后，例如通过减压蒸馏从反相乳液中除去水和任何挥发性溶剂，以便生成基本上无水的稳定聚合物颗粒分散体，该颗粒在疏水液体中以低于 2 微米的粒径分散。

基于组合物的重量，在蒸馏完成后加入约 0.5 重量%~约 15 重量%、例如约 1 重量%~约 12 重量%的活化剂表面活性剂。例如，在蒸馏完成后加入约 2 重量%~约 8 重量%的活化剂表面活性剂。在最终液体分散体聚合物中，高 HLB 表面活性剂相对于低 HLB 表面活性剂的重量比为约 1:4~约 4:1，约 1:3~约 3:1，约 1:2~约 2:1 或约 1:1。

合适的两亲性“稳定剂”表面活性剂(聚合物稳定剂表面活性剂)可以任选地被用作加工助剂以维持整个蒸馏过程中的乳液完整性，并保证最终液态聚合物分散体是易流动的液体，即使当它含有高水平的水溶性或溶胀性分散的聚合物或共聚物微粒。有利地，每重量份(干重)的烯属不饱和单体使用约 0.02~约 0.3 重量份、尤其约 0.1~约 0.2 重量份的稳定剂表面活性剂。

例如，两亲性稳定剂表面活性剂是作为一种聚-12-羟基硬脂酸、甲基丙烯酸缩水甘油酯和甲基丙烯酸反应产物的聚合物。例如，一种 60~80 重量%的聚-12-羟基硬脂酸、10%~20 重量%的甲基丙烯酸缩水甘油酯和 5%~25 重量%的甲基丙烯酸反应产物。

聚-12-羟基硬脂酸、甲基丙烯酸缩水甘油酯和甲基丙烯酸的聚合物可以如 U.S. Pat.No.6, 365, 656 公开的方法制备，其中公开内容在此引入作为参考。

两亲性稳定剂也可以是低分子量共聚物或水溶性单体和水不溶性疏水性单体的共聚低聚物。水溶性单体例如是丙烯酸和甲基丙烯酸。例如，水不溶性单体是其中低于约 0.2 重量份的单体溶于 100 重量份的水中。示范的疏水性单体包括 α, β -烯属不饱和羧酸的高级烷基酯，如丙烯酸十二烷基酯、甲基丙烯酸十二烷基酯、丙烯酸十三烷基酯、甲基丙烯酸十三烷基酯、丙烯酸十四烷基酯、甲基丙烯酸十四烷基酯、丙烯酸十八烷基酯、甲基丙烯酸十八烷基酯、甲基丙烯酸硬脂基酯、马来酸酐的乙基半酯、马来酸二乙酯，和其它衍生自 8~20 碳原子醇

与烯属不饱和羧酸的烷基酯，该不饱和羧酸例如是丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸酐、富马酸、衣康酸和乌头酸，烯属不饱和羧酸的烷基芳基酯，如丙烯酸壬基- α -苯基酯、甲基丙烯酸壬基- α -苯基酯、丙烯酸十二烷基- α -苯基酯和甲基丙烯酸十二烷基- α -苯基酯；N-烷基烯属不饱和酰胺，如N-十八烷基丙烯酰胺、N-十八烷基甲基丙烯酰胺、N,N-二辛基丙烯酰胺及其类似衍生物； α -烯炔，如辛烯-1、癸烯-1、十二烷基烯-1和十六烷基烯-1；烷酸乙烯基酯，其中烷基至少含有8个碳原子，如月桂酸乙烯基酯和硬脂酸乙烯基酯；乙烯基烷基醚，如十二烷基乙烯基醚和十六烷基乙烯基醚；N-乙烯基酰胺，如N-乙烯基-月桂酰胺和N-乙烯基硬脂酰胺；和芳烷基苯乙烯，如叔丁基苯乙烯。在上述疏水性单体中，优选其中烷基具有8~20个碳原子的丙烯酸和甲基丙烯酸的烷基酯。更优选其中烷基具有10~20个碳原子的甲基丙烯酸烷基酯。

液体分散体聚合物组合物可以有利地通过向聚合混合物中引入少量适合的交联剂进行交联，交联剂例如是增加多官能乙烯基的单体。优选使用水溶性的交联剂。

可以使用任何常规的可溶于单体或单体共混物的多烯属不饱和交联剂，包括二-、三-或四-烯属不饱和材料。优选二烯属不饱和化合物，如亚甲基双丙烯酰胺、二(甲基)丙烯酸乙二醇酯、二(甲基)丙烯酰胺、丙烯酸乙烯基氧基乙基酯或甲基丙烯酸乙烯基氧基乙基酯等。亚甲基双丙烯酰胺是最优选的交联剂。

交联剂的量一般是每百万份单体(干重)，约100~约10,000重量份的交联剂。最优选为约500~约2000ppm，尤其是约500~约900ppm。最适量可以由常规实验确定。

本发明的液体分散体聚合物包含

亲水性的非离子或阴离子均聚物或共聚物，即水溶性或溶胀性分散的聚合物或共聚物，

疏水性液体载体，

低HLB表面活性剂和高HLB表面活性剂的混合物(油包水表面活性剂和油包水表面活性剂)，和

其它少量和任选的组分包括例如残余水、残余的挥发性烃溶剂和聚合物稳定剂。

例如，本发明的液体分散体聚合物包含
约 35 重量%~约 65 重量%的亲水性非离子或阴离子均聚物或共聚物，

约 10 重量%~约 50 重量%的疏水性液体载体，
和约 5 重量%~约 25 重量%的低 HLB 油包水表面活性剂和高 HLB 水包油活化剂表面活性剂的表面活性剂混合物，
各自基于组合物的总重量。

例如，该液体分散体聚合物包含
约 40 重量%~约 60 重量%的非离子或阴离子均聚物或共聚物，
约 15 重量%~约 45 重量%的疏水性液体载体，和
约 8%重量~约 20 重量%的该表面活性剂混合物，各自基于组合物的总重量。

尤其是，该液体分散体聚合物包含
约 45 重量%~约 58 重量%的非离子或阴离子均聚物或共聚物，
约 20 重量%~约 40 重量%的疏水性液体载体，和
约 10%重量~约 18 重量%的表面活性剂混合物，各自基于组合物的总重量。

例如，该液体分散体聚合物包含
约 45 重量%~约 58 重量%的非离子或阴离子均聚物或共聚物，
约 20 重量%~约 40 重量%的疏水性液体载体，和
约 10 重量%~约 18 重量%的表面活性剂混合物，各自基于组合物的总重量。

例如，本发明的液体分散体聚合物包含
约 45 重量%~约 58 重量%的阴离子共聚物，该阴离子共聚物包含衍生自丙烯酸和丙烯酸碱金属盐或铵盐的单体单元，和
约 22 重量%~约 38 重量%的疏水性液体载体，和
约 12 重量%~约 18 重量%的低 HLB 油包水表面活性剂和高 HLB 水包油活化剂表面活性剂的表面活性剂混合物，
各自基于组合物的总重量。

例如，在阴离子丙烯酸共聚物中大于约 50%或约 65%~约 85%的酸基以盐，例如钠盐或铵盐形式存在。

本发明的缔合的液体分散体聚合物具有与如上相同的重量比，其

中非离子或阴离子的缔合的共聚物替换非离子或阴离子的均聚物或共聚物。

本发明的液体分散体聚合物和缔合的液体分散体聚合物用作胶乳乳液体系增稠剂，其水平基于全部组合物的重量为约 0.1 重量%~约 8 重量%。例如，基于全部胶乳乳液体系的重量，本发明的分散体聚合物以约 0.5 重量%~约 7 重量%、约 1 重量%~约 6 重量%或约 2 重量%~约 5 重量%的水平使用。

例如，基于全部胶乳乳液体系的重量，本发明的分散体聚合物以约 0.5 重量%~约 8 重量%、约 0.5 重量%~约 7 重量%、约 0.5 重量%~约 6 重量%或约 0.5 重量%~约 5 重量%的水平使用。

本发明的液体分散体聚合物和缔合的液体分散体聚合物作为增稠剂的量相当大地依赖于参数包括分子量和均聚物或共聚物的选择而变化。

本发明的液体分散体聚合物和缔合的液体分散体聚合物在胶乳乳液漆中用作增稠剂。此类配方是公知的，并描述于例如 U.S.专利号 4,395,524、2,795,564 和 3,356,627 中，相关公开内容在此引入作为参考。

因此，本申请的另一个目的是提供增稠方法或通过加入有效量的本发明液体分散体聚合物到含水胶乳乳液涂料组合物中提供粘度控制。

本发明还有一个目标是提供增稠方法或通过加入有效量的本发明的缔合的液体分散体聚合物到含水乳液体系中来提供粘度控制的方法。

本发明方法允许加入基本上没有纤维素的增稠剂。例如，加入没有纤维素的增稠剂。

实施例

以下通过反相乳液聚合来制备液体分散体聚合物(LDP)和缔合的液体分散体聚合物(ALDP)。百分数是占整个组合物的重量百分数。

LDP1 : 40% 丙烯酸钠:丙烯酸:丙烯酰胺以重量比 2:1:1 的共聚物
30% 矿物油
10% 乙氧基化的十三烷基醇

20% 水、残余的挥发性有机物、聚合物稳定剂、脱水山梨糖醇单油酸酯的混合物

LDP2 : 55% 丙烯酸钠:丙烯酸以重量比 3:1 的共聚物

25% 矿物油

5% 乙氧基化的十三烷基醇

15% 水、残余的挥发性有机物、聚合物稳定剂、脱水山梨糖醇单油酸酯的混合物

LDP3 : 50% 丙烯酸铵:丙烯酸以重量比 3:1 的共聚物

25% 矿物油

5% 乙氧基化的十三烷基醇

20% 水、残余的挥发性有机物、聚合物稳定剂、脱水山梨糖醇单油酸酯的混合物

LDP4: 45% 丙烯酸铵:丙烯酸:甲基丙烯酸以重量比 4:1:1 的共聚物

30% 矿物油

10% 乙氧基化的十三烷基醇

15% 水、残余的挥发性有机物、聚合物稳定剂、脱水山梨糖醇单油酸酯的混合物

LDP5 : 55% 丙烯酸铵:丙烯酸:丙烯酰胺以重量比 3:1:1 的共聚物

25% 矿物油

5% 乙氧基化的十三烷基醇

15% 水、残余的挥发性有机物、聚合物稳定剂、脱水山梨糖醇单油酸酯的混合物

ALDP1: 40% 丙烯酸钠:丙烯酸:丙烯酰胺以重量比 2:1:1 的共聚物; 包括基于共聚物为 1 重量%的硬脂基乙氧基(10)烯丙基醚

30% 矿物油

10% 乙氧基化的十三烷基醇

20% 水、残余的挥发性有机物、聚合物稳定剂、脱水山梨糖醇单油酸酯的混合物

ALDP2: 55% 丙烯酸钠:丙烯酸以 3:1 混合的共聚物; 包括占共聚物 0.5 重量%的乙氧基(25)甲基丙烯酸山萮基酯

25% 矿物油

5% 乙氧基化的十三烷基醇

15% 水、残余的挥发性有机物、聚合物稳定剂、脱水山梨糖醇单油酸酯的混合物

ALDP3: 50% 丙烯酸铵:丙烯酸以 3:1 混合的共聚物;包括占共聚物 1 重量 % 的乙氧基(20)甲基丙烯酸硬脂基酯

25% 矿物油

5% 乙氧基化的十三烷基醇

20% 水、残余的挥发性有机物、聚合物稳定剂、脱水山梨糖醇单油酸酯的混合物

ALDP4: 45% 丙烯酸铵:丙烯酸:甲基丙烯酰胺以重量比 4:1:1 的共聚物, 包括占共聚物 0.5 重量%的硬脂基乙氧基(10)烯丙基醚

30% 矿物油

10% 乙氧基化的十三烷基醇

15% 水、残余的挥发性有机物、聚合物稳定剂、脱水山梨糖醇单油酸酯的混合物

ALDP5: 55% 丙烯酸铵:丙烯酸:丙烯酰胺以重量比 3:1:1 的共聚物; 包括占共聚物 1 重量%的乙氧基(20)甲基丙烯酸硬脂基酯

25% 矿物油

5% 乙氧基化的十三烷基醇

15%水、残余的挥发性有机物、聚合物稳定剂、脱水山梨糖醇单油酸酯的混合物

实施例 1

制备了以下标准胶乳乳液漆:

1. 磨碎	磅数/100 加仑
分散剂	11
消泡剂	2
丙二醇	60
二氧化钛	270
<u>稀释</u>	
丙二醇	58
丙烯酸聚合物	556(46.5% 固体)

防腐剂	1
聚结剂	16
表面活性剂	2
水	15
消泡剂	3
纤维素增稠剂/水	80

重复该配方,同时用本发明上述的 LDP1-LDP5 和 ALDP1-ALDP5 液体分散体聚合物和缔合的液体分散体聚合物替换纤维素增稠剂。获得了优异的结果。本发明的配方显示出极好的流变性能、优越的流动性和流平性、良好的成膜性、良好的长期稳定性和优异的抗洗涤性。

实施例 2

制备了以下标准胶乳乳液漆, 80%的颜料体积浓度:

磨碎:	重量份
二氧化钛	7.0
碳酸钙	41.0
水	41.1
丙烯酸分散剂	0.4
抗泡添加剂	0.1
稀释:	
乙烯基丙烯酸胶乳	9.4
聚结溶剂	0.5
胺	0.5
	100 份

将各种增稠剂加入该稀释中。增稠剂的流平性见下表,重量百分数基于油漆配方。调节粘度以便适于乳胶漆。涂料的抗洗涤性在 Sheen Wet Abrasion Scrub Tester REF903 上测量。涂料在黑色 Leneta 洗涤试验板/P121-10N(20 密耳润湿)上。在将涂料干燥 24 小时、48 小时和 1 周后,视觉检查板上漆膜的劣化。初始是最初的破损标志。最终是完全破损。

增稠剂	重量% 湿重/湿重	24小时		1周	
		起初	最终	起初	最终
ASE 1	2.3%	50	100	125	270
ASE 2	2.5	45	80	115	240
HASE 1	1.0	160	375	360	1480
HASE 2	1.2	200	410	330	1040
HASE 3	1.0	180	360	400	1450
HASE 4	0.8	185	375	540	1100
HASE 5	1.3	180	350	700	1750
HASE 6	1.8	110	220	520	1050
LDP5	0.8	>500	-----	>2000	-----

ASE 是碱溶性的乳液。 HASE 是疏水改性的 ASE。各自为不同的市场可购得的样品。

包含本发明的液体分散体聚合物作为增稠剂的乳胶漆显示出优异的抗洗涤性。

重复抗洗涤性试验，比较本发明的液体分散体聚合物增稠剂与不同羟乙基纤维素(HEC)和缔合的 HEC 增稠剂的商业样品。结果见下表。

增稠剂	重量% 干重/湿重	48小时		1周	
		起初	最终	起初	最终
HEC 1	1.0%	900	1700	800	1950
HEC 2	0.6	700	1500	700	2700
缔合HEC	0.6	1800	3200	1900	3800
LDP5	0.5	>4000	-----	>4000	-----

当用本发明的液体分散体聚合物增稠剂替换 HEC 增稠剂时，提供了优异的抗洗涤性。

重复抗洗涤性试验，比较本发明液体分散体聚合物增稠剂与羟乙基纤维素增稠剂，其中改变了胶乳。结果见下表。

增稠剂	乳胶	重量% 干重/湿重	48小时		1周	
			起初	最终	起初	最终
HEC 1	乙烯基丙烯酸	1.1%	10	50	30	90
HEC 1	苯乙烯丙烯酸	1.1	5	20	20	45
HEC 1	全部为丙烯酸	1.1	20	50	120	2700
HEC 1	苯乙烯丁二烯	1.1	5	20	5	20
LDP5	乙烯基丙烯酸	0.5	700	1200	750	2400
LDP5	苯乙烯丙烯酸	0.5	300	800	400	2700
LDP5	全部为丙烯酸	0.5	>4000	-----	>4000	-----
LDP5	苯乙烯丁二烯	0.5	>4000	-----	>4000	-----

当用本发明液体分散体聚合物增稠剂替换 HEC 增稠剂时，提供了优异的抗洗涤性，不管什么样的胶乳种类。