

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C08F292/00

C08F283/01



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 03823329.0

[43] 公开日 2005 年 10 月 19 日

[11] 公开号 CN 1684992A

[22] 申请日 2003.9.23 [21] 申请号 03823329.0

[30] 优先权

[32] 2002.9.30 [33] ZA [31] 02/7813

[86] 国际申请 PCT/ZA2003/000140 2003.9.23

[87] 国际公布 WO2004/029116 英 2004.4.8

[85] 进入国家阶段日期 2005.3.30

[71] 申请人 巴洛世界帕拉生股份有限公司

地址 南非克鲁格斯多普

[72] 发明人 J·F·恩格尔布雷希特

D·德韦特-鲁斯 A·C·斯米特

B·库雷

[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 刘明海

权利要求书 2 页 说明书 12 页

[54] 发明名称 囊泡化聚合物粒子

[57] 摘要

本发明涉及囊泡化聚合物粒子及其制备方法，该粒子适合于有益地替代特别是二氧化钛颜料和增量剂，并具有改善的不透明度和白度，抗擦划性和耐水性合适。本发明的制备方法显示出可有效控制粒度和粒度分布。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 囊泡化聚合物粒子，其特征为其包括颗粒状固体并具有与其表面缔合的长链脂肪族化学基团和/或空间位阻的支化的链型化学基团。

2. 权利要求1的囊泡化聚合物粒子，其特征为化学基团为疏水性的。

3. 权利要求1或2的囊泡化聚合物粒子，其特征为化学基团包括至少一个可聚合的碳碳双键，该碳碳双键带有线性的、支化的或环状的部分，该部分具有至少四个碳原子，包括但不限于如下化合物：甲基丙烯酸缩水甘油酯；十八碳烯；甲基丙烯酸月桂酯；乙二醇二甲基丙烯酸酯（EGDMA）；环己烯；丙烯酸化的蓖麻油；丙烯酸化的蓖麻油酸；甲基丙烯酸化的蓖麻油酸；丙烯酸羟乙基酯；大豆油；不饱和脂肪酸，如油酸，动物脂肪酸；不饱和脂肪醇，如油醇，十五碳-12-烯-1-醇；油酰胺；三酸甘油酯，如妥尔油，ting油；烯属不饱和氨基甲酸酯；丙烯酸系不饱和氨基甲酸酯；空气干燥的短油醇酸树脂；马来酸酐的烷基和芳基酯，它们单独或组合使用。

4. 用于制备上述权利要求中任一项的囊泡化粒子的原料组合物，其特征为其包括羧酸官能的、可自由基聚合的聚酯树脂，共反应性稀释剂单体和改性共单体，该改性共单体包括至少一个可聚合的碳碳双键，该碳碳双键带有线性的、支化的或环状的部分，该部分具有至少四个碳原子，该改性共单体包括但不限于如下化合物：甲基丙烯酸缩水甘油酯；十八碳烯；甲基丙烯酸月桂酯；乙二醇二甲基丙烯酸酯（EGDMA）；环己烯；丙烯酸化的蓖麻油；丙烯酸化的蓖麻油酸；甲基丙烯酸化的蓖麻油酸；丙烯酸羟乙基酯；大豆油；不饱和脂肪酸，如油酸，动物脂肪酸；不饱和脂肪醇，如油醇，十五碳-12-烯-1-醇；油酰胺；三酸甘油酯，如妥尔油，ting油；烯属不饱和氨基甲酸酯；丙烯酸系不饱和氨基甲酸酯；空气干燥的短油醇酸树脂；马来酸酐的烷基和芳基酯，它们单独或组合使用。

5. 权利要求4的囊泡化聚合物粒子,其特征为改性共单体包含3至20质量%的反应性稀释剂单体。

6. 权利要求5的囊泡化聚合物粒子,其特征为改性共单体包含5至9质量%的反应性稀释剂单体。

7. 权利要求4至6的囊泡化聚合物粒子,其特征为稀释剂单体包含烯属、丙烯酸系和甲基丙烯酸系官能单体,它们单独或组合使用。

8. 权利要求7的囊泡化聚合物粒子,其特征为稀释剂共单体包含苯乙烯、丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸甲酯,它们单独或组合使用。

9. 权利要求4至8的囊泡化聚合物粒子,其特征为聚酯树脂组合物包含以质量%计的丙二醇30.35%,邻苯二甲酸酐12.96%,马来酸酐25.75%,苯乙烯30.75%,阻聚剂(10%溶液)0.18%。

10. 权利要求1至3的囊泡化粒子的制备方法,其特征为它包括如下步骤:

- 将颜料粒子预分散在聚酯中;
- 将此经预分散的颜料-聚酯在水溶性碱存在下溶解于合适单体中;
- 形成由预分散的颜料-聚酯和单体组成的溶液小滴(油相)在水中的稳定乳液;
- 加入疏水性单体并将聚酯和可共聚的单体聚合,由此得到作为在水中的分散体形式的不透明的、交联囊泡化粒子组成的颗粒,所述粒子包括与其表面缔合的疏水性基团。

11. 权利要求10的囊泡化粒子的制备方法,其特征为碱包含多胺。

12. 权利要求11的囊泡化粒子的制备方法,其特征为碱包含二亚乙基三胺。

囊泡化聚合物粒子

本发明的技术领域

本发明涉及囊泡化 (vesiculated) 聚合物粒子及其制备方法, 特别涉及它们在涂料组合物中的用途。

背景技术

在现有技术中描述的交联多囊泡化聚酯粒子的形态为由在干燥状态下带有多重空气空隙的基本上球形的中空粒子组成。这些粒子在油漆和涂料中再吸收水分, 它们难以制备, 并且它们的粒度控制受限于加工参数, 如温度、搅拌速度和加工时间。

本发明的目的在于提供交联聚酯粒子, 其形态为带有多重空气空隙的基本球形, 这些空气空隙阻碍当交联粒子干燥时水的再进入和再吸收。

本发明的进一步目的在于提供原料组合物的转化方法, 该方法允许通过工艺参数如温度、搅拌速率和加工时间和通过改性共单体在原料组合物中的浓度和优化添加此共单体到所述组合物中的加工步骤来控制交联粒子尺寸及分布。

本发明的更进一步的目的在于提供可以用于油漆和涂料配方中的囊泡化聚合物粒子, 以有利地替代二氧化钛颜料、昂贵的增量剂、乳液聚合物、晾置时间改性剂如二醇和保湿剂, 同时达到改善的不透明度、白度、抗擦划性、耐水性和特殊人工修饰效果。

发明内容

根据本发明, 囊泡化聚合物粒子包括颗粒状固体并具有与其表面缔合的长链脂肪族化学基团和/或空间位阻的支化的链型化学基团。

在本发明的一种形式中, 化学基团为疏水性的并且包含带有至少

一个可聚合的碳碳双键的有机化合物，所述碳碳双键带有线性的、支化的或环状的部分，该部分具有至少四个碳原子，所述化合物包括但不限于如下化合物：

甲基丙烯酸缩水甘油酯；十八碳烯；甲基丙烯酸月桂酯；乙二醇二甲基丙烯酸酯（EGDMA）；环己烯；丙烯酸化的蓖麻油；丙烯酸化的蓖麻油酸；甲基丙烯酸化的蓖麻油酸；丙烯酸羟乙基酯；大豆油；不饱和脂肪酸，如油酸，动物脂肪酸；不饱和脂肪醇，如油醇，十五碳-12-烯-1-醇；油酰胺；三酸甘油酯，如妥尔油，ting 油；烯属不饱和氨基甲酸酯；丙烯酸系不饱和氨基甲酸酯；空气干燥的短油醇酸树脂；马来酸酐的烷基和芳基酯，它们单独或组合使用。

在本说明书中，术语“缔合的”可以指包括在聚合物粒子中或者施用到其表面或部分表面上的基团。

根据本发明的第二个方面，用于制备囊泡化粒子的原料组合物包括羧酸官能的、可自由基聚合的聚酯树脂，共反应性稀释剂单体和改性共单体，该改性共单体包括至少一个可聚合的碳碳双键，该碳碳双键带有线性的、支化的或环状的部分，该部分具有至少四个碳原子，所述改性共单体包括但不限于如下化合物：

甲基丙烯酸缩水甘油酯；十八碳烯；甲基丙烯酸月桂酯；乙二醇二甲基丙烯酸酯（EGDMA）；环己烯；丙烯酸化的蓖麻油；丙烯酸化的蓖麻油酸；甲基丙烯酸化的蓖麻油酸；丙烯酸羟乙基酯；大豆油；不饱和脂肪酸，如油酸，动物脂肪酸；不饱和脂肪醇，如油醇，十五碳-12-烯-1-醇；油酰胺；三酸甘油酯，如妥尔油，ting 油；烯属不饱和氨基甲酸酯；丙烯酸系不饱和氨基甲酸酯；空气干燥的短油醇酸树脂；马来酸酐的烷基和芳基酯，它们单独或组合使用。

所述改性共单体可以包含 3 至 20 质量%的添加的（added）或反应性的稀释剂单体，并优选包含 5 至 9 质量%的添加的稀释剂单体。这排除存在于聚酯树脂中的稀释剂单体。

合适的稀释剂共单体包含烯属、丙烯酸系和甲基丙烯酸系官能单体，例如苯乙烯、丙烯酸丁酯，甲基丙烯酸甲酯并优选苯乙烯。

在一种形式中，聚酯树脂组合物包含：

丙二醇	30.35 %
邻苯二甲酸酐	12.96 %
马来酸酐	25.75 %
苯乙烯	30.75 %
阻聚剂（10%溶液）	0.18 %
总计	100.00

根据本发明的第三方面，囊泡化粒子的制备方法包括如下步骤

- 将颜料粒子预分散在聚酯中；
- 将此经预分散的颜料-聚酯在水溶性碱存在下溶解于合适单体中；
- 形成由预分散的颜料-聚酯和单体组成的溶液小滴（油相）在水中的稳定乳液；
- 加入疏水性单体并将聚酯和可共聚的单体聚合，由此得到作为在水中的分散体形式的不透明的、交联囊泡化粒子组成的颗粒，所述粒子包括与它们的表面缔合的疏水性基团。

在一种形式中，碱可以包含多胺，如二亚乙基三胺。

当在水中乳化聚酯时，可以使用具有不同混合强度的不同混合器制备各种尺寸的粒子。在本发明的一种形式中，可以使用合适设计的控制压力、温度和滞留时间的设备，如均化器。也通过引入长链脂族化物或空间位阻的支化的链型共单体，实现化学控制粒度和粒度分布。

由于这些单体或大单体中的大部分当引入囊泡化聚合物粒子中时使平均粒度粗糙，所以发现优选的是将其在乳化有机相过程中的较晚阶段加入水相。这最小化了对粒度的影响。然而更加粗糙的粒度形式可用于赋予油漆中的特殊效果，如网纹。

经改性的囊泡化聚合物粒子当引入到油漆体系中时，具有改善耐水性、抗磨损性、白度和不透明度的作用。

实施例

以下实施例意于对本发明加以说明，但不是提供作为对本发明范

围的限制。

实施例 1

下列囊泡化聚合物粒子是依据现有技术合成的。

	重量份数
级 1	
聚酯	14.99
二氧化钛	0.86
苯乙烯	6.54
二亚乙基三胺	0.21
级 2	
聚乙烯醇溶液 (10%)	13.28
羟乙基纤维素溶液 (2.5%)	10.45
水	52.92
二亚乙基三胺	0.06
级 3	
水	0.21
硫酸亚铁	0.01
氢过氧化枯烯	0.12
级 4	
杀菌剂	0.35
	100.00

操作步骤

1. 将二氧化钛在高剪切混合器中高速分散于聚酯中。
2. 将苯乙烯和二亚乙基三胺低速加入到上述 1 中。
3. 于低速条件下在单独容器中制备级 2。
4. 将级 1 (有机相) 在高速下在高剪切混合器中加到级 2 中, 并搅拌直到获得所需的有机相的粒度。
5. 然后在低剪切条件下通过首先预混合硫酸亚铁和水并然后加入的方式将级 3 加入。随后加入氢过氧化枯烯。
6. 停止搅拌器, 将产物静置以固化过夜。
7. 然后搅拌囊泡化粒子直至均相, 并加入合适的杀菌剂。

在水中得到交联聚合物粒子的一种流体白色分散体, 其在干燥时

形成存在有多重空气空隙的非成膜性粒子。平均粒度将取决于当将级 1 加入到级 2 中时使用的搅拌强度而改变。

实施例 2

除用甲基丙烯酸月桂酯代替 0.1% 的苯乙烯以外，如实施例 1。搅拌条件如实施例 1。

实施例 3

除用甲基丙烯酸月桂酯代替 3% 的苯乙烯以外，如实施例 1。搅拌条件如实施例 1。

实施例 4

除用甲基丙烯酸月桂酯代替 5% 的苯乙烯以外，如实施例 1。搅拌条件如实施例 1。

实施例 5

除用甲基丙烯酸月桂酯代替 7% 的苯乙烯以外，如实施例 1。搅拌条件如实施例 1。

实施例 6

除用甲基丙烯酸月桂酯代替 9% 的苯乙烯以外，如实施例 1。搅拌条件如实施例 1。

实施例 7

除用甲基丙烯酸月桂酯代替 20% 的苯乙烯以外，如实施例 1。搅拌条件如实施例 1。

实施例 8

测量在上述实施例 1 至 7 中制备的囊泡化粒子的下述性能：

1. 使用 Mettler HR73 卤素湿度分析仪测量总固体含量。
2. 使用 Brookfield LVT 粘度计测量粘度。
3. 使用 Metrohm 744 pH 计测量 pH 值。
4. 使用 Sheen 100cc 比重瓶测量比重。
5. 使用 Leneta 形式 2A 不透明度图表 (chart) 和 Sheen micropac 反射计测量不透明度。
6. 使用 BYK - Gardner 色可见光分光光度计测量白度。
7. 使用扫描电子显微镜 (Topcon & Scion 成像分析软件) 测量平均粒度。

结果如下:

在可变剪切 Cowles 混合器上制备的囊泡化粒子							
LMA %	固体 %	粘度 cps	pH	S. G.	不透明度	白度	平均粒度, 微米
0	23.50	800	6.78	1.043	0.93	94.0	5.6
0.1	23.80	610	6.66	1.044	0.96	96.7	6.1
3	23.90	1200	6.50	1.044	0.96	96.1	6.9
5	23.63	1250	6.55	1.046	0.95	96.4	7.5
7	23.7	3720	6.74	1.042	0.96	97.0	8.3
9	23.46	3900	6.75	1.044	0.95	95.4	16.0
20	23.67	14800	6.73	1.033	0.88	94.5	36.5

明显说明了不透明度和白度上的改善以及增加粒度的效果。

实施例 9

把实施例 1 至 7 得到的囊泡化聚合物粒子配制成如下混合物以制备出水基乳液油漆:

原料	重量份数
囊泡化粒子	77.5
苯乙烯丙烯酸系乳液聚合物	9.7
聚结剂	1.1

氨（用水 1：1 稀释）	1
二氧化钛水分散体	9.7
增稠剂	1

对通过在此实施例中实施使用实施例 1-7 中得到的囊泡化粒子获得的油漆测量抗湿擦洗（磨损）性能，记录下述结果：

1. 用实施例 1 的囊泡化粒子的油漆 = 20 次循环
2. 用实施例 2 的囊泡化粒子的油漆 = 120 次循环
3. 用实施例 3 的囊泡化粒子的油漆 = 500 次循环
4. 用实施例 4 的囊泡化粒子的油漆 = 1100 次循环
5. 用实施例 5 的囊泡化粒子的油漆 = 1500 次循环
6. 用实施例 6 的囊泡化粒子的油漆 = 900 次循环
7. 用实施例 7 的囊泡化粒子的油漆 = 600 次循环

更高的湿擦洗循环次数表明在最终的油漆中具有更好的抗擦洗和抗磨损性。结果确证了通过在油漆和涂料中使用本发明的组合物可获得在耐水性和抗擦洗性方面的改善。

实施例 10

除用十八碳烯代替甲基丙烯酸月桂酯外，重复实施例 4。搅拌条件如实施例 1。

实施例 11

除用丙烯酸化的蓖麻醇酸甲酯代替甲基丙烯酸月桂酯外，重复实施例 4。搅拌条件如实施例 1。

实施例 12

除用甲基丙烯酸化的蓖麻醇酸酯代替甲基丙烯酸月桂酯外，重复实施例 4。搅拌条件如实施例 1。

实施例 13

如上述在实施例 8 中所述，测量从实施例 10、11 和 12 制得的囊泡化聚合物粒子的性能。

结果如下所示：

在可变剪切 Cowles 混合器上制备的囊泡化粒子							
实施例	固体 %	粘度 cps	pH	S. G.	不透明度	白度	平均粒度, 微米
10	23.39	10000	6.56	1.045	0.95	95.0	17
11	23.48	1800	6.72	1.043	0.96	95.4	9
12	23.50	1900	6.47	1.045	0.96	95.2	9

实施例 14

把实施例 10、11 和 12 得到的囊泡化聚合物粒子配制成依照实施例 9 的水基油漆，并测量其抗湿擦洗（磨损）性能。

1. 使用实施例 1 的囊泡化粒子的油漆 = 20 次循环
2. 使用实施例 10 的囊泡化粒子的油漆 = 500 次循环
3. 使用实施例 11 的囊泡化粒子的油漆 = 1000 次循环
4. 使用实施例 12 的囊泡化粒子的油漆 = 1200 次循环

结果确证了通过在油漆和涂料中使用本发明的组合物获得了在耐水性和抗擦洗性方面的改善。

实施例 15

将包含如下粒子的油漆的耐水性和白度加以比较：

用现有技术中的技术合成的囊泡化粒子（实施例 1），

用本专利技术合成的囊泡化粒子（实施例 4）。油漆具有中等质量并适合于内用和外用两者。

下面为得到的结果:

油漆 囊泡化粒子得自	A (实施例 1)	B (实施例 4)
耐水性		
•水滴法 ⁽¹⁾	5 分钟	10 分钟
•抗湿磨损性 ⁽²⁾	1280 次循环	2198 次循环
颜色 D10° (相对于标准) ⁽³⁾		
L	-0.28D	-0.51D
A	-0.06G	-0.10G
B	1.09Y	0.43Y
DE CMC	1.41	0.63

(1) 用此方法得到的耐水性可通过下述方法测定: 使在室温下已干燥 24 小时的油漆膜在油漆表面上遭受水滴侵蚀。记录用于与水滴接触的油漆起泡或软化所花费的时间。时间越长, 耐水性能越好。此项测试在 10 分钟后停止。

(2) 抗湿磨损性由所附方法测试。循环次数越高, 抗湿磨损性越好。

(3) 在较色计算机上测量颜色, 并比较于包含从实施例 1 得到的囊泡化粒子的油漆。

L 值如果为正表明亮度差异, 而如果为负表明其暗度差异。油漆 B 比油漆 A 稍暗。

A 值如果为正表明红度差异, 而如果为负表明其绿度差异。油漆 B 比油漆 A 非常微小地更绿。

B 值如果为正表明黄度差异, 而如果为负表明其蓝度差异。油漆 B 不如油漆 A 黄并因此更白。

DE CMC 为颜色的整体差异。油漆 B 比油漆 A 有更少的整体颜色变化。

实施例 16

将囊泡化粒子 (即实施例 1 和实施例 4) 配制成如下水基油漆:

- 中等质量内用/外用油漆
- 高质量内用无光油漆
- 效应油漆。

评价油漆的性能。

下面所列的是油漆配方和测试结果:

实施例 17

依据实施例 1 和实施例 4，合成囊泡化粒子。

将囊泡化粒子通过一个 200 毫米湿膜刮涂器施涂于黑色和白色不透明度图表上。

通过反射计在不透明度图表的黑色和白色部分上方测量不透明度（即涂盖力）。将白色上方得到的反射度测量结果除以（divided into）在黑色上方的反射度测量结果。

结果如下：

	实施例 1	实施例 4
不透明度	0.93	0.95

此数值越高，囊泡化珠粒的涂盖力越大。

高质量无光内用/外用油漆

	油漆 A	油漆 B
水	28.11	28.11
分散剂	0.24	0.24
二氧化钛	7.90	7.90
碳酸钙（2 微米）	21.82	21.82
碳酸钙（5 微米）	8.11	8.11
丙二醇	1.02	1.02
阴离子表面活性剂	0.09	0.09
消泡剂	0.31	0.31
羟乙基纤维素	0.33	0.33
氨	0.11	0.11
苯乙烯/丙烯酸系乳液（50% 固体）	17.20	17.20
聚结剂	1.66	1.66
杀菌剂	0.21	0.21
囊泡化粒子（实施例 1）	12.91	-
囊泡化粒子（实施例 2）	-	12.91
总计	100.0	100.0

结果

	油漆 A	油漆 B
耐水性		
●水滴法	8	10
●抗湿磨损性	>10,000	>10,000
不透明度	0.88	0.92
白度 ⁽¹⁾	79.57	81.06

注：油漆 B 比油漆 A 具有更好的耐水性，更高的不透明度和更白。

(1) 在较色计算机上测量白度。该数值越高，油漆越白。

高质量无光内用油漆

	油漆 A	油漆 B
1. 二氧化钛分散体	21.32	21.32
2. 滑石分散体	19.07	19.07
3. 增稠剂	0.29	0.29
4. 水	2.02	2.02
5. 氨	0.24	0.24
6. 丙二醇	0.77	0.77
7. 聚结剂	1.345	1.345
8. 消泡剂	0.25	0.25
9. 分散剂	0.19	0.19
10. 杀菌剂	0.10	0.10
11. 纯丙烯酸系乳液 (48% 固体)	39.55	39.55
12. 增稠剂 (用于低剪切)	0.15	0.15
13. 增稠剂 (用于高剪切)	0.29	0.29
14. 水	2.95	2.95
15. 囊泡化粒子 ⁽¹⁾	11.51	-
16. 囊泡化粒子 ⁽²⁾	-	11.51
总计	100.0	100.0

结果

	油漆 A	油漆 B
耐水性		
●水滴法	8	10
●抗湿磨损性	>10,000	>10,000
不透明度	92.8	95.1
白度	78.23	82.14

注：油漆 B 比油漆 A 具有更好的耐水性、更高的不透明度和更白。

(1) 制备囊泡化粒子至依据实施例 1 所述粒度并且通过调节搅拌速率达到 25 微米平均粒度

(2) 制备囊泡化粒子至依据实施例 4 所述粒度并且达到 25 微米平均粒度

效应油漆

	重量份数	
	油漆 A	油漆 B
1. 水	6.07	6.07
2. 丙二醇	1.79	1.79
3. 分散剂	0.11	0.11
4. 表面活性剂	0.18	0.18
5. 消泡剂	0.09	0.09
6. 杀菌剂	0.05	0.05
7. 氨	0.10	0.10
8. 羟乙基纤维素	0.05	0.05
9. 纯丙烯酸系乳液 (48% 固体)	47.04	47.04
10. 聚结剂	2.09	2.09
11. 囊泡化粒子 ⁽¹⁾	39.16	-
12. 囊泡化粒子 ⁽²⁾	-	39.16
13. 增稠剂	1.23	1.23
14. 水	0.82	0.82
15. 调色料	1.22	1.22
总计	100.0	100.0

结果

	油漆 A	油漆 B
绒面效应 ⁽³⁾	否	是

(1) 制备囊泡化粒子至依据实施例 1 所述粒度并且通过调节搅拌速率达到 25 微米平均粒度

(2) 制备囊泡化粒子至依据实施例 4 所述粒度并且达到 25 微米平均粒度

(3) 绒面效应为赋予油漆的效应以得到彩色网纹效果

因为囊泡化珠粒由于吸水性低而在表面上更突出, 所以油漆 B 比油漆 A 具有更高的绒面效应。