

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200510059193.9

[51] Int. Cl.

C08L 33/06 (2006.01)

C08L 31/08 (2006.01)

C08L 33/26 (2006.01)

C08K 3/34 (2006.01)

C08F 2/44 (2006.01)

[45] 授权公告日 2007 年 5 月 23 日

[11] 授权公告号 CN 1317328C

[22] 申请日 2001.9.17

[21] 申请号 200510059193.9

分案原申请号 01816051.4

[30] 优先权

[32] 2000. 9. 21 [33] US [31] 60/234,263

[73] 专利权人 罗姆和哈斯公司

地址 美国宾夕法尼亚

[72] 发明人 周春雄 E·E·拉夫洛

K·D·尼格利亚 D·P·劳拉

R·V·斯隆

[56] 参考文献

CN1238353A 1999.12.15

WO99/07790A 1999.2.18

US5883173A 1999.3.16

审查员 肖 刚

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司

代理人 张宜红

权利要求书 2 页 说明书 56 页

[54] 发明名称

纳米复合材料水分散体：方法、组合物及其用途

[57] 摘要

本发明公开了采用各种乳液聚合方法制备纳米复合材料水分散体的方法。所公开的方法包括在存在至少部分页状分离的未改性粘土以及聚合物分散体与至少部分页状分离的未改性粘土分散体的混合物的条件下进行原位聚合。所公开的纳米复合材料分散体可用于制备各种材料，例如涂料、粘合剂、填缝剂、密封剂、塑料添加剂和热塑性树脂。还公开了制备聚合物粘土纳米复合材料粉末的方法以及这些粉末作为塑料树脂和塑料添加剂的用途。

1. 一种芯-壳纳米复合材料聚合物组合物, 包含:

(a) 10 至 90 份的第一段芯聚合物, 和

(b) 90 至 10 份的第二段纳米复合材料壳。

2. 如权利要求 1 的芯-壳纳米复合材料聚合物组合物, 其中所述第二段纳米复合材料壳包含:

(i) 0.1 至 20 份的至少部分页状分离的未改性的粘土, 和

(ii) 80 至 99.9 份的由至少一种烯属不饱和单体聚合的聚合物。

3. 如权利要求 2 的芯-壳纳米复合材料聚合物组合物, 其中(ii) 聚合物由选自下列单体中的至少一种或多种单体聚合得到: (甲基)丙烯酸 C₁-C₁₈ 烷基酯, (甲基)丙烯酸 2-乙基己酯, (甲基)丙烯酸异冰片酯, (甲基)丙烯酸月桂基酯, (甲基)丙烯酸烯丙基酯, (甲基)丙烯酸硬脂基酯, 丙烯酸, 衣康酸, 甲基丙烯酸, 乙烯, (甲基)丙烯酸羟乙酯, (甲基)丙烯酸羟丙酯, 丁二烯, 乙酸乙烯酯, 支链烷烃羧酸的乙烯基酯, 苯乙烯, 乙烯基芳族单体, 二乙烯基苯, 二乙烯基吡啶, 二乙烯基甲苯, 邻苯二甲酸二烯丙基酯, 二(甲基)丙烯酸乙二醇酯, 二(甲基)丙烯酸丁二醇酯, 二乙烯基二甲苯, 二乙烯基乙基苯, 二乙烯基砷, 二乙烯基酮, 二乙烯基硫, 马来酸二烯丙基酯, 富马酸二烯丙基酯, 琥珀酸二烯丙基酯, 碳酸二烯丙基酯, 丙二酸二烯丙基酯, 草酸二烯丙基酯, 己二酸二烯丙基酯, 癸二酸二烯丙基酯, 癸二酸二乙基酯, 酒石酸二烯丙基酯, 硅酸二烯丙基酯, 丙三羧酸三烯丙基酯, 乌头酸三烯丙基酯, 柠檬酸三烯丙基酯, 磷酸三烯丙基酯, N,N-亚甲基二甲基丙烯酰胺, N,N-亚甲基二甲基丙烯酰胺, N,N-亚乙基二丙烯酰胺, 三乙烯基苯, 和二元醇、甘油、季戊四醇、间苯二酚、二元醇的一硫代和二硫代衍生物的多乙烯基醚, 和它们的混合物。

4. 如权利要求 2 的芯-壳纳米复合材料聚合物组合物, 其中所述至少一种粘土选自绿土、层状硅酸盐、蒙脱石、滑石、贝得石、橙红

石、锂蒙脱石、斯皂石、蛭石、高岭土、多水高岭土、合成层状硅酸盐，和它们的组合。

5. 一种涂料、粘合剂、填缝剂、或密封剂产物，其包含水性组合物，该水性组合物包含权利要求 1、2 或 3 中所述的芯-壳纳米复合材料聚合物组合物。

6. 一种热固性材料、织物、织物粘合剂或塑料添加剂制品，包含水性组合物，该水性组合物包含权利要求 1、2 或 3 中所述的芯-壳纳米复合材料聚合物组合物。

7. 如权利要求 1、2 或 3 中所述的芯-壳纳米复合材料聚合物组合物，其中所述的芯聚合物或所述的壳由这样的单体混合物聚合而成，该单体混合物包含交联剂和/或接枝连接剂。

纳米复合材料水分散体：方法、组合物及其用途

本申请是申请日为 2001 年 9 月 17 日，国际申请号为 PCT/US01/28994，进入中国国家阶段的申请号为 01816051.4，发明名称为“纳米复合材料水分散体：方法、组合物及其用途”的中国申请的分案申请。

技术领域

本发明总体上涉及聚合物粘土纳米复合材料水分散体及其制备和使用方法。更具体而言，本发明涉及在含水体系中使用未改性粘土来制备聚合物粘土纳米复合材料的方法。本发明还涉及这些纳米复合材料组合物的用途，例如用作热塑性树脂、面料(capstock)、涂料、密封剂、填缝剂、粘合剂和塑料添加剂。

背景技术

热塑性树脂可单独或与其它材料组合形成复合材料来用作塑料材料。由于塑料时常是脆性的或缺少足够的强度，所以需要增加它们的机械性能。

改进热塑性树脂的一种途径是添加聚合物颗粒来改变热塑性树脂的机械和熔体加工性能。例如，聚氯乙烯树脂(此后称为“PVC”)具有组合的性能使其特别适合于用作结构材料。但 PVC 可能的问题是其脆性。为对此进行弥补，PVC 可与具有橡胶相的聚合物颗粒进行共混来改善其冲击强度(如作为冲击改进剂)。冲击改性的 PVC 的典型用途包括用于建筑物的壁板、百叶窗、用于窗和门框的工业型材(technical profiles)、雨水排放系统(如槽沟和落水管)和围栏。虽然冲击改进剂可改进塑料制品的冲击强度，但同时改性塑料的拉伸强度和弯曲强度(即模量)降低。因而需要一种用于塑料制品如热塑性树脂中的塑料添加剂来提供冲击强度同时使模量的减小最小化。

在复合材料中，可使用某些热塑性树脂如具有共挤出面料层的可挤出热塑性树脂来为具有较脆塑料基体的制品提供韧性和坚固的外层。可挤出热塑性树脂的实例包括但不限于 PVC、氯化聚氯乙烯(“CPVC”)、高抗冲聚苯乙烯(“HIPS”)、聚丙烯(“PP”)和丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(“ABS”)。为防止这些热塑性树脂受风蚀和/或物理影响，可在基体如 PVC 顶部共挤出面料层例如丙烯酸类材料。所得到的复合材料具有改进的耐擦划性、冲击强度、拉伸强度、粘合性、外观

和耐风蚀性。所述面料层通常比基体塑料薄很多，并可为复合材料(即所述复合材料定义为面料层与基体塑料的组合)总厚度的 10 至 25%。

面料材料一般具有组合的加工性能与其它物理、化学性能和美观性，包括优异的耐风蚀性如极好的保色性和高机械(如冲击和拉伸)强度。另外，面料材料通常不对使 PVC 广泛用作建筑材料的那些性能产生不利影响。特别是，面料组合物通常是坚固和韧性的以对这些物理性能提供改进。虽然胶乳聚合物如多级“芯-壳”丙烯酸聚合物可用作面料层中的改性剂，但仍持续需要性能的改进。

改善聚合物性能的方法之一是向聚合物中添加粘土材料以形成复合材料。然而，向聚合物中结合粘土不能在聚合物的物理性能，特别是机械性能方面提供需要的改进。这可能是由于例如材料内粘土和聚合物在界面处或者粘土和聚合物之间的边界处缺乏亲合力。在这方面，通过使粘土材料均一地分散在聚合物各处，粘土与聚合物之间的亲合力可改进所得到的纳米复合材料的物理性能。如果均匀地分散，粘土的较大的表面积可提供粘土与聚合物之间的更多的界面，并因而通过减少在这些界面处的聚合物链的移动性而改进物理性能。相反，由于粘土聚集成团而不是均匀地分散在聚合物各处，粘土与聚合物之间缺少亲合力，可不利地影响组合物的强度。粘土与聚合物之间的亲合力与粘土本质上一般为亲水性的而聚合物如在前述应用中使用的聚合物一般为憎水性的这一事实有关。

粘土材料一般由细粒的并通常是片状的水合硅酸铝组成。常规粘土材料的结晶结构是多层结构，由其上结合有 $\text{AlO}(\text{OH})_2$ 八面体层的 SiO_4 四面体层组成。本文中所用的术语“沟道 (gallery)”是指层状粘土材料的层间空间。本文中所用术语“d-间距”或“基本间距”定义了单层厚度和层间或沟道厚度的总和，它是多层材料的重复单元。根据粘土材料的不同，沟道可能含有水和/或其它组分例如钾、钠或钙阳离子。粘土材料基于它们的组成层和阳离子的组合而改变。经常发生粘土材料中阳离子的同形取代，例如四面体网络中 Al^{3+} 或 Fe^{3+} 取代 Si^{4+} ，或者八面体网络中 Al^{3+} ， Mg^{2+} 或 Fe^{2+} 取代其它阳离子，并赋予粘土结

构以净负电荷。由于该净负电荷，在粘土的沟道中自然存在的元素例如水分子或钠或钾阳离子就结合在粘土层的表面。

纳米复合材料是这样的组合物，其中其组分中至少一种的一个或多个维度如长度、宽度或厚度在纳米大小的范围。这里使用的术语“纳米复合材料”是指其中聚合物分子存在于至少部分页状分离的粘土层中的物质状态。近来，作为改善聚合物物理性能的手段，已开发出含有层状粘土材料如蒙脱石的纳米复合材料，所述蒙脱石具有分散于聚合物基质中的厚度为1纳米的硅酸盐层。为有效改进物理或机械性能，粘土通常均匀地分散在聚合物各处以在粘土和聚合物之间产生更多的界面并增强粘土与聚合物在这些界面处的亲合力。另外，如果粘土均匀地分散在聚合物各处，可在纳米复合材料组合物中添加较少的粘土材料同时保持纳米复合材料的物理性能。

聚合物-粘土纳米复合材料可以表征为下述几种常规类型中的一种：层插纳米复合材料、页状分离纳米复合材料或它们的结合。本文中所用术语“层插纳米复合材料”是指聚合物有规律的插在粘土层之间而组成的纳米复合材料。本文中所用术语“页状分离纳米复合材料”是指这样的纳米复合材料，其中1nm厚的粘土层分散在基质中形成微观尺寸的复合材料结构。后一种复合材料，或者说是页状分离纳米复合材料使聚合物-粘土之间的作用最大化，由此使得粘土层的全部表面能够与聚合物接触。这种改变将使所得聚合物的机械和物理性能产生最大的变化。相反，本文中所用术语“常规复合材料”是指其中粘土作为常规填料并没有在纳米级上进行分散的复合材料。这些复合材料通常不象页状分离纳米复合材料那样，热衷于提高机械和物理性能。在本发明的某些实施方案中，聚合物-粘土纳米复合材料中，一部分粘土可以以比页状分离或层插复合材料更大的结构存在。

为使粘土与聚合物在界面处有更大的亲合力，并提供粘土在聚合物内的均匀分散，可改变粘土的层间表面化学性质以使硅酸盐层亲水性变小。改变粘土的层间表面化学性质的先前的方法包括使用改性剂，如表面活性剂或硅烷，以在将粘土引入到聚合物之前制备粘土的分散

体。例如，表面活性剂通常可包含具有亲水功能（对极性介质如水或粘土有亲合力）和憎水功能（对有机分子如油或聚合物有亲合力）的分子。使用表面活性剂通常可使粘土分散在聚合物中。这里使用时，术语“疏水改性的粘土”指通过使用试剂如表面活性剂、硅烷或其它改性剂改变了其表面化学性质的粘土。这里使用的术语“未改性粘土”指未通过改性剂进行疏水改性的粘土，或以其天然状态使用的粘土。

用来使粘土亲水性变小的典型改性剂可包括但不限于氨基酸、烷基铵离子、硅烷、氨基甲基苯乙烯、或活性自由基聚合引发剂（“LFRP”）。用于合成纳米复合材料的其它适用试剂的其它非限定性实例在如下参考文献中提供：M. Ogawa et al., “Preparation of inorganic-organic nanocomposites through intercalation of organoammonium ions into layered silicates(通过将有机铵离子夹层插入层状硅酸盐中制备无机-有机纳米复合材料)”, Bull. Chem. Soc. Jpn., 70, 2593-2619(1997)。

氨基酸表面活性剂是由碱性氨基(-NH₂)和酸性羧基(-COOH)组成的分子。当加入到酸性介质中时，从-COOH基团中可以转移一个质子到分子内的-NH₂基团上。因此相信，在形成的-NH₃⁺官能团和自然存在于粘土层之间的阳离子（即Na⁺, K⁺等）之间发生阳离子交换。这产生一种层插状态，其中-NH₃⁺官能团被“夹层”在各个层之间代替自然存在的阳离子。本文中所用术语“层插”是指在粘土材料层之间结合异分子、原子或离子。这种层插状态的结果是粘土变得疏水。氨基酸表面活性剂一般被用于制备聚酰胺 6-粘土复合物，这是由于其酸性官能团能够与插在层间的ε-己内酰胺聚合。结果，沟道内聚合使聚合物基质中的粘土分层，由此形成纳米复合材料。

烷基铵离子表面活性剂例如季铵盐一般被用于制备用于纳米复合材料中的粘土分散体。常规烷基铵离子的基本结构是CH₃-(CH₂)_n-NH₃⁺，其中，n为1-18。据信烷基铵离子也易于与自然存在于粘土片之间的阳离子进行交换，产生层插状态。此外，据信烷基铵离子可以增加粘土层之间的d-间距，并且也可以降低粘土的表面

能，由此使具有不同极性的有机物嵌入在粘土层之间。

硅烷也被用于合成不饱和聚酯-粘土纳米复合材料。硅烷是一系列有机硅单体，它可以表征为式 $R-SiX_3$ ，其中 R 是以水解稳定的方式与硅连接的有机官能团， X 表示可以通过水解转变为硅醇基团的可水解基团。据信硅烷与无机表面例如具有主要与硅或铝连接的羟基的粘土相互作用，由此与无机表面形成键。

在制备纳米复合材料中经常使用疏水改性的粘土。Xavier Kornmann (本文中称作 Kornmann) 的文章 “Synthesis and Characterization of Thermoset-Clay Nanocomposites” 提供了一些使用疏水性改性的粘土，利用原位聚合、熔融嵌入或溶液基聚合方法合成纳米复合材料的实施例。在原位聚合方法中，该文章中称作 “有机粘土” 的疏水改性粘土在单体中溶胀，然后通过加入硫化剂或通过升高温度引发聚合反应，形成纳米复合材料。据信聚合反应造成粘土分层。在熔体嵌入方法中，将熔融的热塑性塑料与疏水改性粘土混合，然后在高于聚合物的玻璃化转变温度的温度下捏合，形成纳米复合材料。最后，在溶液聚合方法中，疏水改性粘土首先在溶剂例如甲苯或 N,N -二甲基甲酰胺中溶胀。然后将聚合物溶解在溶剂中，在此聚合物嵌入到粘土层之间。然后将溶剂通过蒸发从所得纳米复合材料之内除去。

由 Dong Choo Lee 和 Lee Wook Jang 撰写的论文 “Preparation and Characterization of PMMA-Clay Hybrid Composite by Emulsion Polymerization(通过乳液聚合制备 PMMA-粘土混合物复合物及其表征)”，*Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 61 No. 7, August 15, 1996(这里称为 “Lee”) 讨论了间歇乳液聚合方法，其中甲基丙烯酸甲酯 (“MMA”) 单体被分散于水相中，并在存在钠蒙脱石粘土的条件下用水溶性自由基引发剂进行聚合。所得到的聚合物粘土纳米复合材料具有较高的 T_g 以及增加的强度。我们令人惊讶且意外地发现，可有利地形成具有较低 T_g 而仍表现出强度增加的聚合物粘土纳米复合材料，但其没有预期的通过差示扫描量热法 (“DSC”) 测量的 T_g 的增加。Lee

没有公开含酸单体的聚合，而这令人惊讶并意外地进一步提高了纳米复合材料内聚合物与粘土之间的亲合力，导致改进的物理性能。Lee 还没有公开经半连续或逐渐添加方法来制备乳液聚合物，而该方法与间歇乳液聚合方法相对比，尤其可更好地控制颗粒尺寸、放热温度和固体百分比。另外，Lee 没有公开芯壳纳米复合材料聚合物组合物。

当使用疏水改性的粘土在水分散体中制备纳米复合材料时遇到了很大的操作困难。在这方面，授予 Elspass 等人的 U.S. 专利号 5883173(此后称为“Elspass”)描述了在层状(粘土)材料分散体存在下，通过聚合或混合胶乳聚合物来制备单段橡胶状纳米复合材料的方法。在提供的含水胶乳方法中，Elspass 公开了将层状材料分散在水中，用表面活性剂如镧盐分离所述材料的各层，然后单体聚合约 46 小时以使聚合物插入所述层之间。

添加表面活性剂以使所述层页状分离的步骤是耗时的(如，Elspass 公开了混合粘土、表面活性剂和单体浆状物达 20 小时，之后聚合再进行 26 小时)。再者，页状分离的粘土分散体趋向于为高粘性的，从而引起操作问题。本发明的方法不需要通过添加表面活性剂来使粘土页状分离，因此比 Elspass 所公开的方法要快得多，粘度也要低得多。

文献 Huang 等人的“Synthesis and Characterization of PMMA Nanocomposites by Suspension and Emulsion polymerization”, Amer. Chem. S.(2000)(“Huang”)公开了通过乳液聚合方法，利用疏水改性粘土形成 PMMA 纳米复合材料。在乳液聚合过程中，利用表面活性剂作为乳化剂，并在聚合后加入未改性粘土。所得纳米复合材料的 Tg 太高，不能用于在本文中所公开的许多应用中。此外，纳米复合材料是通过“熔体挤压”方法而不是在含水体系中形成的。

使用疏水改性粘土的另一缺点是，用来使粘土改性的表面活性剂，特别是阳离子表面活性剂可使聚合物胶乳乳液不稳定。用来分散粘土的许多表面活性剂如镧盐还是乳化剂。在某些情况下，在这类镧盐改性的粘土存在下，制备稳定的聚合物胶乳是极其困难的。为在这种镧

盐存在下使这种乳液保持稳定，通常需要大量的乳化剂。大量的乳化剂可能降低聚合物在最终应用时的性能(如不良的耐水性)。另外，大量的乳化剂可不利地影响聚合物胶乳颗粒的形成。不均匀的聚合物胶乳颗粒形成可导致乳液液滴尺寸的变化，进而导致不均匀的聚合物颗粒尺寸。大量的乳化剂还可导致形成“二级颗粒”，这可使颗粒尺寸分布进一步加宽。同样，伴随宽颗粒尺寸分布时常存在许多问题，如乳液的剪切不稳定性、聚合物分子量的变异性(导致聚合物方法和性能的变化)以及当干燥为粉末时性能的降低(如，由小聚合物颗粒的存在所致的粉尘)。

上述问题增加了利用乳液聚合方法制备胶乳聚合物颗粒的困难。更具体地说，上述问题增加了制备多段胶乳聚合物颗粒的困难。易受这些问题影响的多段聚合方法的实例包括“芯-壳”聚合物颗粒的制备和使用逐渐单体添加或逐渐添加“(grad-add)”的方法。

本发明不需要使用如表面活性剂的改性剂来产生页状分离状态。从而，本发明的目的是解决与使用未改性粘土制备含乳液聚合物的纳米复合材料水分散体有关的前述问题。

发明内容

因此，在水基体系例如乳液聚合中制备结合了未改性粘土的聚合物粘土纳米复合材料是令人惊奇并意想不到的。本发明的方法提供了具有控制的颗粒大小、稳定性并具有高的聚合速率的聚合物粘土纳米复合材料。本发明的方法能够控制反应条件例如温度，使之有利于工业或商业生产。本发明的方法还能够控制所得纳米复合材料水分散体的粘度，由此避免了与高粘度有关的加工问题。此外，本发明提供了制备软的、成膜聚合物粘土纳米复合材料的方法，该复合材料在不存在预期增加的 T_g 的情况下增加了强度。

本发明方法制备的纳米复合材料优选以适合直接用在各种组合物(例如涂料、密封剂、热固性塑料、纺织品、织物粘合剂、填缝剂、粘合剂)中和作为塑料添加剂的形式提供。本发明的聚合物粘土纳米复合材料在 0.1-20% 的粘土含量下表现出显著的性能改进，如增加的拉伸强度，对辅助性能如阻隔性能、柔韧性等有很小的或没有不利影

响。相反，常规复合材料通常需要 15-30%的填料以表现出明显的增强效果。在这种填料含量下，辅助性能如阻隔性能、柔韧性等会降低。

本发明部分是针对在含水体系中的纳米复合材料组合物及其制备方法。具体来说，在本发明的一个实施方案中，提供了制备纳米复合材料水分散体的方法，其中包括提供第一和第二含水反应混合物并混合，然后使在第一和第二含水反应混合物之内的至少一部分所述烯属不饱和单体聚合。第一含水反应混合物含有至少一种烯属不饱和单体，而第二含水反应混合物包含含有至少一种未改性粘土的至少部分页状分离的粘土水分散体和至少一种烯属不饱和单体。某些实施方案中，单体聚合在混合步骤之后进行。然而，应当理解，这些步骤可以按照各种不同顺序进行。举例说明，在一种实施方案中，第二提供步骤和混合步骤可以在聚合步骤之前或者在聚合步骤之后进行。

在本发明又一个实施方案中，提供了一种制备纳米复合材料水分散体的方法，包括如下步骤：提供含有大量聚合物种子的乳液，所述聚合物种子的平均颗粒直径为 20-500nm，其中以纳米复合材料分散体中聚合物的总干重量计，聚合物种子在乳液中的存在量为 0.1-10%；提供一种包含至少一种烯属不饱和单体的单体混合物；将所述单体混合物与水乳液混合，然后向所述乳液中添加水分散体。这种水分散体包含以纳米复合材料中总干聚合物重量计为 0.1 到 20%重量的层状未改性粘土。将至少一部分单体进行聚合从而形成聚合物粘土纳米复合材料分散体。但应理解，这些步骤可按各种不同次序来进行。

在本发明的另一种实施方案中，提供了按照本发明的方法制备的涂料、粘合剂、填缝剂、密封剂、塑料添加剂、热固性塑料、织物、织物粘结剂和热塑性树脂。

在本发明的再一种实施方案中，提供了一种聚合物粘土纳米复合材料粉末，其通过干燥按本发明方法制备的纳米复合材料聚合物颗粒分散体来制备。

在本发明的另一种实施方案中，提供了一种芯-壳纳米复合材料聚合物组合物，所述组合物包括第一段芯聚合物和第二段纳米复合材

料壳。在这种实施方案中，第二段纳米复合材料壳包括至少 10 份的至少部分页状分离的未改性粘土和高达 90 份的由至少一种烯属不饱和单体单元衍生的聚合物。

在本发明的另一种实施方案中，提供了一种芯-壳纳米复合材料聚合物组合物，包含：(a) 10 至 90 份的第一段芯聚合物，和 (b) 90 至 10 份的第二段纳米复合材料壳。在一个优选的实施方案中，其中所述的第二段纳米复合材料壳包含：(i) 0.1 至 20 份的至少部分页状分离的未改性的粘土，和 (ii) 80 至 99.9 份的由至少一种烯属不饱和单体聚合的聚合物。

在本发明的另一种实施方案中，提供了制备纳米复合材料水分散体的方法，其包括如下步骤：提供一种至少部分页状分离的未改性粘土水分散体，其中所述粘土分散体以干重计占所述纳米复合材料分散体的 0.1 至 20%，向所述粘土分散体中添加至少一种烯属不饱和单体，其中所述单体以干重计占所述纳米复合材料分散体的 80 至 99.9%，和使所述单体聚合来形成聚合物粘土纳米复合材料分散体。

在本发明的另一种实施方案中，提供了一种制备纳米复合材料水分散体的方法，包括使一种含水乳液聚合物与至少 0.1% 的层状未改性粘土混合。

本发明的这些和其它方面将从下面的详细说明中变得更清楚。

本发明涉及利用用于乳液聚合体系的未改性粘土制备纳米复合材料组合物、颗粒、胶体和分散体的方法。现已发现，各种乳液聚合方法例如多段聚合和逐渐添加聚合对于制备纳米复合材料聚合物材料来说是有用的，其中不需要改性剂如表面活性剂来使粘土层页状分离。本发明克服了利用现有技术的疏水改性粘土中经常遇到的操作困难，例如颗粒大小、粘度或其它方面。本发明还提供了这些水基纳米复合材料组合物作为例如涂料、密封剂、热固性塑料、纺织品、织物粘合剂、填缝剂、粘合剂和塑料添加剂的应用。

在本发明的某些实施方案中，经乳液基聚合技术来制备纳米复合材料。例如，在纳米复合材料水分散体的制备中，初始可制备两种或多种单独的含水反应混合物，随后使一种或所有反应混合物中的单体进行多段乳液聚合。虽然本申请讨论的是主要就两段而言的多段聚合，但应理解，两段以上的单体聚合也是可以想象的。这里使用的术语“单段”、“多段”和“芯壳”意欲包括其可能的最宽意义，如在 U.S. 专利号 3793402、3971835、5534594 和 5599854 所表达的意义，所述文献公开了实现“单段”和“多段”聚合物的各种方法。第一种含水反应

混合物通常包含单体混合物，而第二种含水反应混合物包含粘土水分散体，和任选的单体混合物。但是，在某些实施方案中，第一种含水反应混合物可包含粘土水分散体。术语“纳米复合材料水分散体”涉及粘土和聚合物粘土纳米复合材料，还包括含水相或水相。某些实施方案中，可以将第一和/或第二含水反应混合物中的单体混合物乳化。本发明的一种实施方案中，纳米复合材料水分散体中，粘土与单体总量的百分比可以为 0.05-20%，优选 0.1-15%，更优选 0.1-10%，甚至更优选 0.5-5%。

纳米复合材料水分散体含有由至少一种类型的烯属不饱和单体衍生的聚合单元。这里使用的术语“由…衍生的单元”是指按照公知的聚合技术合成的聚合物分子，其中聚合物含有“由其组成单体衍生的单元”。优选地，选择所述烯属不饱和单体，使得在纳米复合材料水分散体内的聚合单元是水不溶性的，即具有低的水溶解度或无水溶解度。“水不溶性”是指在 25°C 至 50°C，水溶解度不大于 150 毫摩尔/升。

单体混合物的制备通常包括至少一种烯属不饱和单体与水和乳化剂的剧烈混合。在本发明的其它实施方案中，单体可“净”添加，即无水添加。在单体混合物中单体、水和乳化剂的量可根据例如所选择的具体单体和/或乳化剂、设计的最终用途等而进行改变。在某些实施方案中，在单体混合物中单体量的优选范围为 25 至 100%重量、优选 40 至 90%重量、更优选 60 至 80%重量。如果单体混合物是水基的，在单体混合物中水的量优选为 0.1 至 75%重量、更优选 10 至 60%重量、更更优选 20 至 40%重量，以乳化的单体混合物的总重量(例如单体、乳化剂和水)计。如果添加乳化剂，在单体混合物中乳化剂的量优选为 0.01 至 10%重量、优选 0.05 至 2%重量、更优选 0.1 至 1%重量。如乳化剂的数量过低，则单体乳液液滴尺寸可能过大或产生不稳定的乳液。如乳化剂的数量过高，则过量的乳化剂可干扰聚合过程。

可聚合的单体包括本领域中公知的任何烯属不饱和单体，如在 *The Polymer Handbook*, 3rd Edition, Brandrup and Immergut, Eds, Wiley Interscience, Chapter 2, (1989)中所列出的那些。适用的烯属不

饱和单体包括例如(甲基)丙烯酸(C_1-C_{18} 烷基)酯单体(如(甲基)丙烯酸甲酯、乙酯、丙酯、正丁酯、仲丁酯、叔丁酯、戊酯、异冰片酯、己酯、庚酯、正辛酯、2-乙基己酯、癸酯、十一烷酯、十二烷酯、月桂酯、鲸蜡基酯和十八烷酯等); 乙烯基芳族单体(如苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、对甲基苯乙烯、氯苯乙烯、乙烯基甲苯、二溴苯乙烯、三溴苯乙烯、乙烯基萘、异丙烯基萘、二乙烯基苯等); 乙烯基酯(如乙酸乙烯基酯); 支链烷烃羧酸乙烯基酯(vinyl versitate)等); 乙烯基不饱和羧酸单体(如甲基丙烯酸、丙烯酸、马来酸、衣康酸); 含氮乙烯基不饱和单体(如丙烯腈、甲基丙烯腈和 C_1-C_{18} 烷基(甲基)丙烯酰胺等); 二烯(如丁二烯和异戊二烯); 乙烯、(甲基)丙烯酸羟乙酯、(甲基)丙烯酸羟丙酯等。这里使用的术语“(甲基)丙烯酸酯”是指甲基丙烯酸酯和丙烯酸酯两者。

在本发明的一个优选实施方式中, 所述的第二段纳米复合材料壳内的聚合物由选自下列单体中的至少一种或多种单体聚合得到:(甲基)丙烯酸 C_1-C_{18} 烷基酯,(甲基)丙烯酸2-乙基己酯,(甲基)丙烯酸异冰片酯,(甲基)丙烯酸月桂基酯,(甲基)丙烯酸烯丙基酯,(甲基)丙烯酸硬脂基酯,丙烯酸,衣康酸,甲基丙烯酸,乙烯,(甲基)丙烯酸羟乙酯,(甲基)丙烯酸羟丙酯,丁二烯,乙酸乙烯酯,支链烷烃羧酸的乙烯基酯,苯乙烯,乙烯基芳族单体,二乙烯基苯,二乙烯基吡啶,二乙烯基甲苯,邻苯二甲酸二烯丙基酯,二(甲基)丙烯酸乙二醇酯,二(甲基)丙烯酸丁二醇酯,二乙烯基二甲苯,二乙烯基乙基苯,二乙烯基砷,二乙烯基酮,二乙烯基硫,马来酸二烯丙基酯,富马酸二烯丙基酯,琥珀酸二烯丙基酯,碳酸二烯丙基酯,丙二酸二烯丙基酯,草酸二烯丙基酯,己二酸二烯丙基酯,癸二酸二烯丙基酯,癸二酸二乙烯基酯,酒石酸二烯丙基酯,硅酸二烯丙基酯,丙三羧酸三烯丙基酯,乌头酸三烯丙基酯,柠檬酸三烯丙基酯,磷酸三烯丙基酯,N,N-亚甲基二甲基丙烯酰胺,N,N-亚甲基二甲基丙烯酰胺,N,N-亚乙基二丙烯酰胺,三乙烯基苯,和二元醇、甘油、季戊四醇、间苯二酚、二元醇的一硫代和二硫代衍生物的多乙烯基醚,和它们的混合物。

为了制备具有所需耐候性的纳米复合材料组合物, 优选使用选自(甲基)丙烯酸烷基酯类的单体。为了提供低成本和可商业获得的纳米复合材料水分散体, 优选烯属不饱和单体选自甲基丙烯酸(C₁-C₁₈烷基)酯、丙烯酸(C₁-C₁₈烷基)酯、丙烯酸、甲基丙烯酸、丁二烯、乙烯基芳族单体等。对于使用纳米复合材料水分散体来制备涂料和粘合剂的目的而言, 优选使用(甲基)丙烯酸(C₁-C₁₈烷基)酯单体; 丙烯酸; 甲基丙烯酸; 衣康酸; 乙酸乙烯酯; 支链烷烃羧酸乙烯酯; 乙烯基芳族单体等。由于其较低的成本和商业易得性, 在多种应用中, 更优选使用丙烯酸正丁基酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸甲酯、苯乙烯、丁二烯、丙烯酸和甲基丙烯酸单体来提供纳米复合材料水分散体。

当希望共价交联聚合物和/或接枝连接多段聚合物(例如用于制备芯-壳两段聚合物颗粒)时, 单体混合物中也可以含有交联剂和/或接枝剂。本文中所用术语“交联剂”是指能够在相同类型的聚合物分子之间形成两个或多个共价键的多官能团单体。本文中所用术语“接枝剂”是指能够在一种类型的聚合物分子与另一种类型的聚合物分子之间形成两个或多个共价键的多官能团单体。合适的交联剂或接枝剂包

括例如二乙烯基苯、二(甲基)丙烯酸丁二醇酯、链烷多元醇-多丙烯酸酯或链烷多元醇-多甲基丙烯酸酯如二(甲基)丙烯酸乙二醇酯、二丙烯酸丁二醇酯、二丙烯酸低聚乙二醇酯、二甲基丙烯酸低聚乙二醇酯、三羟甲基丙烷二丙烯酸酯、三羟甲基丙烷二甲基丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯("TMPTA")或三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯和不饱和羧酸烯丙基酯如丙烯酸烯丙基酯、马来酸二烯丙基酯和典型的甲基丙烯酸烯丙基酯,等。

在某些优选实施方案中,含单体混合物中至少一种单体是极性单体。本文中所用术语“极性单体”是指带有部分或全部负电荷的单体。这些单体的实例包括但不限于含有羧酸、磷酸盐或硫酸盐官能团的单体。极性单体的其它实例是带有羟基、酯、醚、酰胺、醛和酮官能团的单体。优选极性单体是含羧酸单体。本文中所用术语“含酸单体”是指含有一个或多个酸官能团或能够形成酸的官能团例如酸酐的任何烯属不饱和单体,例如甲基丙烯酸酐、马来酸酐或衣康酸酐。含酸单体的实例包括例如带有羧酸的烯属不饱和单体如丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸、马来酸和富马酸;丙烯酰氧基丙酸和(甲基)丙烯酰氧基丙酸;带有磺酸的单体例如苯乙烯磺酸、乙烯基磺酸钠、丙烯酸磺基乙酯、甲基丙烯酸磺基乙酯、甲基丙烯酸乙酯-2-磺酸或2-丙烯酰氨基-2-甲基丙烷磺酸;甲基丙烯酸(二氧磷基(phospho)乙基)酯;所述含酸单体相应的盐;或它们的组合。本发明其它实施方案中,极性单体包括极性低聚物或不饱和低聚物,例如三聚体,它们具有部分或全部负电荷,并具有一个或多个不饱和位点,例如末端不饱和键。在本发明的某些其它实施方案中,极性单体包括可以溶解在碱中的低分子量聚合物稳定剂(即含有多个 CO_2H 基团并且是碱溶性的)。这些极性的聚合物稳定剂的一些非限定性实例包括 MOREZ® 101 或 TAMOL® 731,它们都是在 Philadelphia, PA 的 Rohm and Haas Inc.制备的。这些实施方案中,体系中极性稳定剂的含量可以为 15-50%重量。

在某些实施方案中,粘土水分散体,或第二反应混合物可以包括至少一种烯属不饱和单体(是阴离子单体)的单体混合物。优选地,

该阴离子单体是含酸单体。这些实施方案中，一部分阴离子单体是“分段的”；即将一部分阴离子单体，50%或更少，优选25%或更少，甚至更优选10%或更少，加入到不含有粘土的第一含水反应混合物中，阴离子单体的剩余部分加入到第二含水反应混合物中。据信，在包括含酸单体的实施方案中，这允许酸官能团在粘土沟道中平衡，并在聚合过程中保留在沟道中。含酸单体可以帮助降低含有粘土的含水反应混合物的粘度，并提高聚合物与粘土表面的亲合力。与直接在第一含水反应混合物中加入阴离子单体相比，阴离子单体加入的这种分段方法可以有利地提高物理性能。

在分段加入含酸单体的实施方案中，分段加入到含有粘土的第二含水反应混合物中的酸量可为大于0% - 小于100%，以纳米复合材料水分散体中加入的总酸量计。第二含水反应混合物中可含有1 - 50%，优选5 - 25%，甚至更优选5 - 15%的纳米复合材料水分散体中的含酸单体。对于利用更高酸量的实施方案（即纳米复合材料水分散体中总单体的10%或更多是含酸单体）或利用阴离子表面活性剂来稳定聚合物分散体的实施方案，将更少百分比的含酸单体导入第二含水反应混合物中。含酸单体的最佳用量将随着反应混合物的组成和酸类型变化。因此，用于提高聚合物和粘土之间亲合力的最佳用量将包括一个粘土酸官能团、一个两价离子和一个含酸单体。最佳用量是仅在第二含水反应混合物中使用所需量的含酸单体来改性含有聚合物的粘土，第一含水反应混合物中的剩余量含酸单体将辅助稳定生长中的聚合物/粘土纳米复合材料颗粒。

在使用非离子聚合物稳定剂例如烷基乙氧基化的表面活性剂的实施方案中，与第一含水反应混合物相比，第二含水反应混合物中含酸单体的相对量将在纳米复合材料的含酸单体总量中占更高的比例。这些实施方案中，含酸单体意图专门帮助粘土的嵌入和页状分离，而不用于稳定聚合物颗粒。

在某些实施方案中，反应混合物可包括聚合物胶乳或聚合物胶乳颗粒。在这些实施方案中，聚合物胶乳可由任何前述单体来制备或聚

合。优选所述聚合物胶乳或聚合物胶乳颗粒是在含水介质中，在不存在粘土颗粒情况下聚合的。在一种实施方案中，聚合物胶乳是经乳液聚合来制备的，其采用包括至少一种可聚合的含酸单体的单体混合物，其中所述含酸单体可选自醇的衣康酸酯和二氢磷酸酯(所述醇含有可聚合的烯属基团)、磷酸或甲基丙烯酸。例如在 Vogel 等人的 WO93/12184 中提供了在本发明的聚合物胶乳或聚合物胶乳颗粒中使用的其它单体。

合适的乳化剂可包括但不限于在乳液聚合中通常使用的那些，如烷基-、芳基-、芳烷基-、烷芳基-硫酸酯的盐或磺酸盐；烷基-、芳基-、芳烷基-、烷芳基-聚(烷氧基烷基)醚；烷基-、芳基-、芳烷基-、烷芳基-聚(烷氧基烷基)硫酸酯；长链脂肪酸的碱金属盐如油酸钾，典型的烷基二苯基氧化物二磺酸盐(alkyl diphenyloxide disulfonate)；等。优选的乳化剂可包括例如十二烷基苯磺酸盐和磺基丁二酸二辛酯盐。

第二含水反应混合物包含粘土水分散体。以纳米复合材料水分散体中单体重量计，粘土水分散体中含有至少 0.05，一般为 0.1-20，更典型地为 0.1-15，甚至更典型地为 0.1-10，最典型地为 0.5-5% 重量的未改性粘土。粘土水分散体中的水量为 70 至几乎 100% 重量。某些实施方案中，粘土水分散体中还可包括一种单体混合物，该混合物中含有至少一种烯属不饱和单体，例如本文中公开的单体。在将单体混合物加入到粘土水分散体中的实施方案中，粘土水分散体中的单体重量百分数可以为 0.01-100% 重量。

在本发明的某些实施方案中，随着粘土逐渐结合到纳米复合材料水分散体的纳米复合材料/聚合物相中，在含水相中粘土的重量百分比可能降低。这种粘土浓度的降低可在聚合步骤(一或多个步骤)中随着形成聚合物并且粘土(即页状分离粘土层状物和/或未页状分离的粘土颗粒)结合进纳米复合材料颗粒而发生。

适用于粘土水分散体的粘土包括能够被插入或页状分离的任何天然或合成层状矿物质。这种粘土的实例可包括例如层状硅酸盐矿物质。可采用的层状硅酸盐矿物质包括能够形成层插化合物的天然和合成矿

物质。一些天然存在的矿物质的实例包括但不限于称为绿土、层状硅酸盐、蒙脱石、滑石、贝得石、橙红石 (monttronite)、锂蒙脱石、斯皂石、蛭石、高岭土和多水高岭土 (hallosite) 的那些。在这些矿物质中优选的是蒙脱石。合成矿物质或合成层状硅酸盐的一些非限定性实例可包括 LAPONITE®，其由 Laporte Industries, Ltd., Charlotte, North Carolina 制造，麦羟硅钠石，和含氟锂蒙脱石。

粘土通常具有至少一种天然存在的阳离子或第一阳离子，如钾、钙或钠，存在于其沟道内，受粘土表面净负电荷吸引。例如，开采的粘土如蒙脱石可能含有天然存在的或第一阳离子如钠或钙。术语“钠形式”或“钙形式”是指分别具有钠或钙可交换阳离子的粘土。

粘土的阳离子交换能力 (“CEC”) 是指粘土的离子交换能力，或吸附到粘土表面上的正电荷的总量，以每单位质量的胶体颗粒的正电荷表示。例举性的粘土材料的一些 CEC 数值如下：蒙脱石粘土为 70 至 150 毫当量/100g；多水高岭土粘土为 40 至 50 毫当量/100g；高岭土粘土为 1 至 10 毫当量/100g。在本发明的某些实施方案中，所选择的粘土优选具有较高的 CEC 数值。在优选形式中，在本发明中使用的粘土具有的 CEC 容量为约 40 毫当量/100g 或更大，优选 CEC 容量为约 70 毫当量/100g 或更大，更优选 CEC 容量为约 90 毫当量/100g 或更大，更特别优选 CEC 容量为约 100 毫当量/100g 或更大。在本发明的某些实施方案中，可在至少一部分单体进行聚合之前通过对粘土进行电化学还原来增加粘土的 CEC 容量，这可增强在纳米复合材料分散体中粘土与聚合物的亲合力。

可通过使包含至少一种未改性粘土的含水粘土混合物经受剪切力如通过机械混合来部分和/或完全使粘土页状分离，以制备粘土水分散体。还可想到在水中破坏粘土颗粒物理整体性以在不需如表面活性剂的改性剂的条件下至少部分使粘土页状分离的各种高剪切方法。这些方法包括但不限于超声波破碎、宏声波 (megasonication)、研磨/磨碎、高速混合、均化等。粘土水分散体可在 10 至 150°C、优选 20 至 100°C、更优选 20 至 90°C 的温度下经受剪切力以进一步辅助粘土

层的页状分离。虽然在本发明的方法中可使用这类高剪切方法，但并不要求这些方法来实现至少部分页状分离状态。在本发明的各种实施方案中，粘土可包括页状分离的粘土层和非页状分离的粘土颗粒。在本发明的某些实施方案中，不需要粘土分散体的均化。

在本发明中，在粘土水分散体中的粘土可以是部分或者是完全页状分离的。优选粘土是至少部分页状分离的粘土。这里使用的术语“至少部分页状分离的粘土”一般是指其中的各层已完全或部分互相分离的粘土。相反，术语“非页状分离的粘土”一般是指不呈分离层存在的粘土的物理状态。术语“插入”一般是指这样的状态，其中在体系内聚合物插入在粘土层间。术语“部分插入”一般是指这样的状态，其中在体系内，一些粘土层具有位于层间的聚合物而其它的粘土层不具有位于层间的聚合物。本发明可使用聚合物和粘土体系的各种状态中的任何一种。

通常，完全(彻底)页状分离的粘土的水分散体在粘土浓度大于百分之几时是相当粘的和/或呈胶状。本领域技术人员应理解，形成这种高度粘稠的凝胶的粘土的准确重量百分比(浓度)取决于若干种因素，包括但不限于粘土类型、温度、pH等。通常，粘土分散体形成自由流动的液体淤浆而不是粘稠的凝胶。

在本发明中，将页状分离程度限制为小于 100%完成、即部分页状分离(小于 100%)，通常提供粘度减小和/或非凝胶的液态的粘土分散体。因而，页状分离为粘土层的粘土部分通常对粘度的增加提供主要的贡献，而非页状分离的部分(即粘土颗粒)对粘度的增加提供较小的贡献。因此，在粘土水分散体中部分页状分离的粘土的总量通常小于几个重量百分比，优选 5%或更小，更优选 4%或更小，更更优选 3%或更小，以分散体的总重量计。在随后的加工中如在乳液聚合步骤中，可发生粘土的进一步的页状分离。可想到，可通过分散剂，例如但不限于聚磷酸盐，来帮助粘土水分散体粘度的减小。这些分散剂可在聚合过程中添加或添加到聚合产物中。

通常，不需要高剪切的中等程度的机械混合可适合于提供至少部

分页状分离的粘土在水中的分散体。当完全页状分离的粘土造成与在反应介质中存在高粘度和/或凝胶有关的操作问题时，页状分离的程度应小于完全状态。同样，为实现所需的化学和物理性能，粘土应至少部分是页状分离的。还有，在含水环境中剪切粘土的步骤通常会导致含水环境的粘度增加。通常，页状分离程度越大，粘度的增加越大。

除增加粘土的页状分离程度外，增加纳米复合材料水分散体中粘土浓度也可导致增加的粘度。为此，可通过用适当的液体如水来稀释反应介质和/或粘土分散体来控制粘度。通常，可能需要在聚合步骤之前通过稀释来控制反应介质和/或粘土分散体的粘度。例如，为在本发明的纳米复合材料中获得高水平的粘土富集(如粘土数量大于纳米复合材料水分散体中聚合物总重量的 5%)，可用足够数量的水对反应介质进行稀释来减少粘度，然后进行聚合步骤。本领域普通技术人员可容易地确定实现特定粘度值所需的稀释量。通常，为在添加随后的反应物之前获得适当的粘度范围，反应介质的固体浓度可控制为小于 50%，通常为 10 至 40%，更通常为 20 至 30%。在某些实施方案中，在添加反应物之前的水分散体的粘度可高达 5000 厘泊(“cps”)，使用 Brookfield Viscometer(粘度计)并在每分钟 60 转下使用 3 号转子测量。

在本发明的一种实施方案的第三步骤中，第一和第二含水反应混合物，或含水混合物和粘土水分散体，被多段乳液聚合。这种多段乳液聚合优选包括两种或多种单体混合物的顺序聚合，其中第一单体混合物中单体的聚合转化率超过 80%，优选超过 90%，甚至更优选超过 95%，以形成一种聚合物颗粒分散体。该聚合之后，优选在聚合物颗粒分散体存在下，进行含有粘土分散体的第二单体混合物的聚合，形成与聚合物颗粒缔合的附加聚合物(例如围绕聚合物颗粒的聚合物壳层或占据聚合物颗粒内部的区域)和/或形成附加聚合物颗粒。

根据本发明的另一方面，可通过多段乳液聚合方法来制备水分散体，其中以顺序方式进行至少两段组成不同的聚合。这种方法通常导致形成至少两种互相不相容的聚合物组合物，从而导致在纳米复合材料水分散体的聚合物颗粒内形成至少两相。这种颗粒由各种几何构造

的两相或更多相组成，所述几何构造是例如，芯/壳或芯/包层颗粒、壳相不完全包封芯的芯/壳颗粒、具有多个芯的芯/壳颗粒和互穿网络颗粒。在所有这些情况下，颗粒的大部分表面积被至少一种外部相占据，颗粒的内部将被至少一种内部相占据。同本文中上面对乳液聚合物描述的一样，在纳米复合材料水分散体中的多段乳液聚合物的各段可含有相同的单体、表面活性剂、氧化还原引发体系、链转移剂等。在现有技术中，例如 U.S.专利号 4325856、4654397 和 4814373 中，已公知用于制备这种多段乳液聚合物的聚合技术。

在这一步骤中，应理解，第一和第二含水反应混合物可按任一次序来进行多段聚合。为制备呈干粉形态的纳米复合材料组合物，优选在含粘土的混合物或第二含水反应混合物中的单体在第一含水反应混合物中的单体之后进行聚合。

本发明的一个实施方案中，粘土可以在第二反应混合物（含有单体和未改性粘土）中的单体聚合过程中被至少部分页状分离。该实施方案中，粘土/单体可以是多段聚合的第一段，这样，多段聚合物的内部聚合物芯部分将优选含有至少一部分未改性粘土。另一个实施方案中，该粘土/单体混合物可以是多段聚合的第二段，这样多段聚合物的外部聚合物壳部分一般含有至少一部分未改性粘土。又一个实施方案中，两段中都可以含有未改性粘土。

乳液聚合步骤通常在合适的反应器中进行，其中反应物(单体、引发剂、乳化剂、未改性的粘土水分散体和任选的链转移剂)适当地合并、混合，并在含水介质中进行反应，其中热量可传导到反应器中和从中移出。反应物通常随时间缓慢（逐渐，如在半连续方法中）、连续、或快速地呈“射流”状(分批)添加到反应器中。通常，反应物逐渐添加(“逐加”)到反应器中。

在本发明的其它实施方案中，本发明的聚合物组合物可经乳液聚合以外的技术来制备。例如，本发明的纳米复合材料水分散体可以通过悬浮聚合或微粒乳液聚合技术来聚合。

在本发明的某些实施方案中，提供了制备纳米复合材料水分散体

的一种方法，其中所述方法包括：经悬浮聚合使包含至少一种烯属不饱和单体和未改性粘土的悬浮液聚合，以在聚合之后形成纳米复合材料分散体，其中粘土分散在水中。以悬浮液中组分的干重计，在悬浮液中单体的含量为30至99%，优选45至99%，更优选60至98%重量。这里使用时，悬浮聚合一般包括将一种或多种单体的悬浮液分散在液体介质中，其中单体以液滴状聚合。所述液体介质优选为水，但也可使用其它介质如全氟化碳。伴随机械搅拌向悬浮液中添加一种或多种稳定剂有助于防止单体液滴聚集。在George Odian, Principles of Polymerization(聚合原理), 2nd ed(第二版). John Wiley and Sons, NY(1981), pp287-288中提供了悬浮聚合的其它非限定性实例。

这里使用的术语分散聚合是指悬浮聚合的一种变例。但在分散聚合中使用的引发剂和分散剂可是水溶性的，而在悬浮聚合中如液体介质是水则分散剂可是水不溶性的。可在本发明的某些实施方案中使用的水不溶性的无机稳定剂或分散剂的一些非限定性实例包括例如羟基磷灰石、硫酸钡、高岭土和硅酸镁。水溶性稳定剂或分散剂的实例可包括例如有机聚合物如明胶、甲基纤维素、聚(乙烯基)醇和聚(甲基丙烯酸)的碱金属盐，任选地与无机电解质相结合。在例如U.S.专利4582859中提供了可在本发明某些实施方案中使用的其它稳定剂或分散剂。优选悬浮液中使用的稳定剂是在液体介质中可分散或溶解的，所述液体介质可为水或另一种溶剂。在悬浮液中可添加的稳定剂或分散剂的数量以悬浮液中组分干重计为0.01至10%，优选0.01至5%，更优选0.01%至2%重量。任选地，在悬浮液中还可添加盐来减少单体在液体介质中的溶解度，盐的量为0%至非限制量。悬浮液中可添加的引发剂根据所采用的聚合技术和液体介质而变化。根据所使用的聚合技术和液体介质，所述引发剂可为水不溶性的。

在本发明的某些实施方案中，提供了制备聚合物粘土纳米复合材料胶体的方法，其中所述方法包括：经微粒乳液聚合来使包含至少一种烯属不饱和单体和未改性粘土的悬浮液进行聚合以在聚合之后形成纳米复合材料胶体，其中粘土分散在水中。在本发明的某些优选实施

方案中，提供了制备聚合物粘土纳米复合材料胶体的方法，包括：提供包含至少一种表面活性剂和未改性粘土的粘土含水混合物；提供至少一种烯属不饱和单体，非必需的至少一种表面活性剂，及非必需的至少一种助表面活性剂，以提供单体乳液；在搅拌条件下将单体乳液添加到粘土含水混合物中来提供单体粘土水分散体；对单体粘土水分散体进行加工以提供大量包含单体和粘土的微粒乳液液滴；和对微粒乳液液滴中的单体进行聚合以形成聚合物粘土纳米复合材料胶体。

这里使用的术语“胶体”是指均颗粒尺寸范围为 0.05 至 1 μm 的复合材料颗粒。这里使用的术语“微粒乳液聚合”一般是指包括稳定亚微细粒水包油分散体的方法，其中在分散体中的单体液滴尺寸范围可为 0.05 至 1 μm 。在 E.D.Sudol 等人的“Mini-emulsion Polymerization(微粒乳液聚合)”，*Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers(乳液聚合和乳液聚合物)*, John Wiley and Sons, NY(1997), pp.700-722 中提供了对微粒乳液聚合技术的进一步讨论。文献，Erdem 等人的“Encapsulation of Inorganic Particles via Mini-emulsion Polymerization(经微粒乳液聚合的无机颗粒的包封)”，*Proc.Am. Chem. Soc.(Div Polym Mater Sci Eng)*1999, 80, 583 和 Erdem 等人的“Encapsulation of Inorganic Particles via Miniemulsion Polymerization.(经微粒乳液聚合的无机颗粒的包封) III.Characterization of Encapsulation(包封的特征)”，*Journal of Polymer Science(聚合物科学杂志): Part A: Polymer Chemistry(聚合物化学)*, Vol. 38, 4441-4450(2000)，提供了微粒乳液聚合的一些例举性方法。所述分散体通常通过对包含油、水、表面活性剂和非必需的助表面活性剂的体系进行剪切来获得。由于含水分散体的小液滴尺寸，相信在微粒乳液中的单体液滴可以成为颗粒成核的优势位置。

各种引发剂体系是在自由基引发领域中所公知的，且可用于本文所述的方法中。引发剂体系的选择可根据所使用的聚合技术来变化。可以使用热引发剂，例如但不限于过硫酸盐。或者，可采用自由基氧化还原引发剂体系。这类体系的实例包括例如，氧化剂与还原剂的组

合，所述氧化剂如过硫酸盐、偶氮、过氧化物(如过氧化氢、叔丁基过氧化氢、叔戊基过氧化氢)等，所述还原剂如焦亚硫酸钠、亚硫酸氢钠、甲醛次硫酸钠、连二亚硫酸钠、异抗坏血酸、保险粉、2-羟基-2-亚磺基合(sulfinato)乙酸、2-羟基磺基合(sulfonato)乙酸等。

在本发明方法各步骤中通常使用的自由基引发剂是在于 10°C 至 100°C，优选 20°C 至 95°C，更优选 55°C 至 90°C 温度范围内进行的自由基氧化还原聚合中通常使用的那些。使用设计用于提高的压力的设备，则高于 100°C 的温度是可行的。在包括氧化还原引发的某些实施方案中，氧化还原引发的引发温度优选保持低于 85°C，更优选低于 55°C。在包括用过硫酸盐的热引发的其它实施方案中，使用 80°C 至 90°C 的温度。

在某些实施方案中，本发明可使用氧化还原方法来引发粘土表面改性，并辅助单体在粘土层之间的聚合。存在于粘土沟道内和/或表面层上的有氧化还原活性的多价金属离子如铁、铜、锰等构成粘土的较大重量百分比，通常 2%重量可更大。在粘土中固有的或添加到所述体系中的这些有氧化还原活性的多价金属离子，可用来加速从有氧化还原活性的引发剂组分中产生自由基。在氧化还原过程中，含有金属离子如 Fe^{II} 或 Fe^{III} 的粘土可分别在氧化剂或还原剂的存在下进行反应来形成自由基。氧化还原衍生的自由基形成于粘土层之间的空间或粘土表面上，并促进粘土的插入和/或页状分离。另外，氧化还原方法产生的聚合物粘土纳米复合材料可表现出比无氧化还原时更高的膜透明度。

在其中含 Fe^{II} 的粘土在氧化剂存在下进行反应的氧化还原方法中，将化学还原剂添加到含水反应混合物中，所述含水反应混合物含有呈其天然 Fe^{III} 形态的粘土以及任选的表面活性剂。优选地，添加的还原剂的数量足以使粘土内所含的每摩尔铁还原。通过观察含水反应混合物的颜色的改变，可确认粘土由其 Fe^{III} 形态还原为 Fe^{II} 形态。含水反应混合物在外观上可变为灰/绿色。一旦铁已还原，即将化学氧化剂与一种或多种单体一起添加到所述含水反应混合物中。 Fe^{II} 与氧化

剂的相互作用引起电化学反应，其导致电子由与粘土缔合的铁转移到氧化剂上。氧化剂的还原使得氧化剂分裂为阴离子和氧化还原衍生的自由基，所述自由基然后可引发在粘土表面或在粘土层之间的沟道空间的聚合物链。以这种方式，氧化还原引发体系有助于聚合物/粘土纳米复合材料的插入和/或页状分离。这种氧化还原过程可用来引发聚合和/或维持在整个纳米复合材料形成中的聚合。另外，氧化还原过程可用来改变粘土的 CEC 值。

在另一种实施方案中， Fe^{III} 形态的粘土在还原剂存在下进行反应，并且单体乳液种子被添加到含有呈其天然 Fe^{III} 形态的粘土的含水反应混合物中。还原剂与粘土的 Fe^{III} 基团相互作用并被氧化，这导致在粘土表面或接近表面处自由基的形成和随后的聚合物链引发。一旦完成了种子形成，则按照这里公开的标准方法形成纳米复合材料胶乳。这种氧化还原过程还可用来引发聚合和/或维持在整个纳米复合材料形成中的聚合。另外，氧化还原过程可用来改变粘土的 CEC 数值。

在其中氧化还原体系是自由基的唯一来源的某些实施方案中，聚合物链的生长可持续至受限于接近粘土表面的区域，其程度为铁被限制到粘土平板上或粘土表面上的交换空间。还原剂(如甲醛次硫酸钠、异抗坏血酸等)和氧化剂(如过硫酸铵、过氧化氢、叔丁基过氧化氢等)与粘土中存在的或单独添加的具有氧化还原活性的多价金属离子一起使用，也是制备本发明的聚合物粘土纳米复合材料的有用的方法。

在本发明的一个实施方案中，单体可以在整个过程中分批(“射流”)或连续加入到反应釜中。在 0.5-18 小时，优选 1-12 小时，甚至更优选 2-6 小时的时间内，向反应釜中通过逐渐添加方式连续加入含水反应混合物将有利于控制反应温度。

任选地，聚合过程中可以加入至少一种链转移剂来控制聚合物的分子量。链转移剂的实例包括但不限于硫醇、多硫醇和多卤素化合物。进一步地，链转移剂的非限定性实例包括烷基硫醇如乙基硫醇、正丙基硫醇、正丁基硫醇、异丁基硫醇、叔丁基硫醇、正戊基硫醇、异戊基硫醇、叔戊基硫醇、正己基硫醇、环己基硫醇、正辛基硫醇、正癸

基硫醇、正十二烷基硫醇；巯基羧酸和它们的酯，如巯基丙酸甲酯和3-巯基丙酸；醇如异丙醇、异丁醇、十二烷基醇和叔辛基醇；和卤化物如四氯化碳、四氯乙烯和三氯溴代乙烷。一般可使用0至10%，以单体混合物重量计。聚合物分子量还可通过其它技术来控制，如选择引发剂与单体的比例。

可以向反应混合物之一或二者中加入稳定化表面活性剂来阻止聚合物胶乳颗粒的凝聚。一般来讲，乳液聚合过程中，生长的胶乳颗粒是通过一种或多种表面活性剂例如阴离子或非离子表面活性剂或它们的混合物来稳定的。适用于乳液聚合的表面活性剂的实例参见每年出版的 McCutcheon's Detergents and Emulsifiers (MC Publishing Co., Glen Rock, N.J.)。其它的稳定剂例如保护性胶体也可以使用。

在乳液聚合过程中，在反应混合物中可存在缓冲剂。缓冲剂通常为弱酸的盐，例如但不限于碳酸氢钠、碳酸钠或乙酸钠。如果添加缓冲剂，在所述反应混合物中可存在的缓冲剂的数量可为0.01至5%重量，以在聚合中使用的单体的总量计。通常还可使用低水平的强碱如氨或氢氧化钠来控制聚合的pH。这些试剂可在任何时间添加，可在聚合步骤之前、进行过程中或之后添加。还可使用缓冲剂来控制某些单体的水解，影响在聚合过程中早期(premature)交联的程度(如在使用N-羟甲基丙烯酰胺单体的情况)，影响引发剂的分解速率，和/或影响羧酸单体和表面活性剂的解离程度以控制胶体稳定性。

第一单体混合物可以在预先形成的聚合物分散体(“种子”胶乳)的存在下聚合，以控制所需的颗粒大小。种子还通常用于控制最终聚合物的结构和/或形态。根据最终乳液聚合物的所需的用途，“种子”胶乳可包含小颗粒。在某些实施方案中，所述颗粒的平均直径可小于200nm，优选小于100nm，更优选小于65nm。在其它实施方案中，如当需要较大的乳液聚合物颗粒尺寸时，所述颗粒的平均直径可小于250nm，优选小于200nm，更优选小于110nm。通常的种子胶乳颗粒的组成可与制备多段纳米复合材料的第一段或加种子的单段纳米复合材料聚合物的第一段所使用的单体组成相似或不同。预先形成的聚合

物分散体可包括橡胶状材料的聚合物颗粒，并可与芯聚合物的组成相似或不同。这里使用的术语“橡胶状”是指在其玻璃化转变温度以上的聚合物的热力学状态。或者，种子可包括硬的非橡胶状聚合物颗粒，(如聚苯乙烯或聚甲基丙烯酸甲酯)，其可用于调整折射率，如在 Myers 等人的 U.S.专利号 3971835 中所教导的。

在本发明的某些实施方案中，第一含水反应混合物包含一种含有大量聚合物种子的乳液，其中以所得纳米复合材料分散体的总干聚合物的干重量计，所述聚合物种子在乳液中的存在量为 0.1-20，优选 0.1-15，更优选 0.1-10%。含有所述纳米复合材料中总干聚合物重量的至少 0.1-20%的层状粘土的水分散体，优选逐渐加入到所述乳液中。在水分散体之前或与之一一起，使包含至少一种烯属不饱和单体的单体混合物与所述包含种子的乳液混合。随后，至少一部分单体聚合，由此形成聚合物粘土纳米复合材料分散体。在某些实施方案中，水乳液中的聚合物种子是在单体进行聚合的同一反应容器中形成的。这些实施方案中，粘土水分散体可包含高达 200% (基于干重) 的层状粘土。反应容器中固体百分含量越低，在维持有效粘度的同时可以加入越多的粘土。

本发明的另一种方法包括向一种或多种乳液聚合物种子中，逐渐加入并聚合含有至少一种烯属不饱和单体和未改性层状粘土的水分散体。该方法中，乳液聚合物种子的颗粒直径优选为 20 - 500nm，更优选为 30 - 400nm，甚至更优选为 40 - 300nm。以纳米复合材料分散体中聚合物的总干重量计，乳液聚合物种子的量为 0.1-10%，优选 0.5-8%，甚至更优选 1 - 5%。虽然聚合物种子通常可不含粘土，但这种实施方案还可预想，以所述纳米复合材料分散体中总聚合物重量的干重计，聚合物种子可含有高达 20%的粘土，优选高达 10%的粘土，更优选高达 5%的粘土。

以纳米复合材料分散体中聚合物的总干重量计，该方法中水分散体含有 80 - 99.95%，优选 85-99.9%，甚至更优选 90-99.9%的至少一种烯属不饱和单体，并且以所述纳米复合材料中总干聚合物重量计，

还含有 0.05-25%，优选 0.1-15%，甚至更优选 0.1-10% 的层状粘土。

在每段聚合之后，在后续聚合阶段开始之前，希望反应釜中以单体重量的至少 95%，优选至少 97%，甚至更优选至少 99% 的单体被聚合。

所述乳液聚合物种子可在单体进行聚合的同一反应容器中形成，和/或在独立的反应器容器中制备并随后引入到单体进行聚合的反应器容器中。在另一种实施方案中，聚合物种子可含有至少部分页状分离的、未改性的层状粘土。在这种实施方案中，以聚合物种子中总干聚合物重量计，粘土的数量范围为 0.05% 至 20%，优选 0.1% 至 15%，更优选 0.1% 至 10%。

本发明的另一种方法包括通过混合水乳液聚合物与 0.1-10%（以所述乳液聚合物的干重量计）的层状粘土来制备纳米复合材料水分散体。该方法中，水乳液聚合物一般是根据乳液聚合领域中制备乳液聚合物的多种公知方法中的任何一种方法来制备的。该方法的一种实施方案中，典型的是，纳米复合材料分散体是利用逐渐加入的“逐加”方法制备的。该实施方案中，还典型的是，纳米复合材料聚合物是通过多段聚合方法制备的，例如具有橡胶芯和硬壳的芯-壳聚合物颗粒。该实施方案中，粘土的量为聚合物种子中总干聚合物重量的 0.05-20%，优选 0.1-15%，甚至更优选 0.1-10%。

本发明还包括在前聚合或附加聚合段中形成的纳米复合材料聚合物颗粒。这些段可在形成含粘土段之前、其过程中或之后发生。因此，第一段芯聚合物颗粒可含有橡胶状聚合物。含有橡胶状聚合物颗粒的纳米复合材料水分散体可用于若干种用途，如：塑料添加剂耐冲击改性剂；具有柔性和/或良好冲击强度的热塑性树脂如面料（capstock）应用；热塑性弹性体；涂料粘合剂、堵缝剂、密封剂和粘合剂等。

为了制备具有橡胶状组分的材料，希望至少一种组成聚合物相的玻璃化转变温度小于使用温度（如对于环境条件下使用的用途约为 25°C）。通过使用聚合物领域公知的 Fox 方程可容易地确定控制玻璃化转变温度所需的单体的选择和数量。

所述聚合物还可含有至少一种附加聚合物来形成共聚物(如无规共聚物、嵌段共聚物、接枝共聚物、星形高聚物及其各种组合), 所述附加聚合物衍生自前述任何烯属不饱和共聚单体的至少一种。

在本发明方法的一个实施方案中, 第一含水反应混合物可以聚合形成第一级乳液聚合物芯颗粒, 其颗粒直径为 20 - 7000nm, 优选 50-2000nm, 甚至更优选 50-800nm。该实施方案中, 聚合物为纳米复合材料分散体中总干聚合物重量的 0.1-99%, 第二含水反应混合物可以聚合形成围绕所述芯颗粒的第二级乳液聚合物壳。

可通过除乳液聚合以外的聚合技术来形成较大的芯壳纳米复合材料, 如 1000 纳米或更大。这些较大的芯壳纳米复合材料可通过本文公开的悬浮聚合或通过“溶胀技术”来形成, 所述溶胀技术例如是公开在如“Aqueous Dispersions of Polymer-Oligomer Particles(聚合物-低聚物颗粒的水分散体)”, Polymer Colloids(聚合物胶体) II, Robert Fitch editor, Plenum Press, New York, N.Y.1980, pp83-93 中的技术。例如通过通用的乳液聚合技术可制备胶乳。在聚合之后, 胶乳然后用单体和链转移剂溶胀, 然后所述单体进行聚合以在水分散体中形成低聚物。所述低聚物与乳化剂的水分散体然后用单体溶胀并聚合来提供较大尺寸的颗粒。在所述方法过程中可在某些点添加粘土来提供大的芯壳纳米复合材料。这些较大的芯壳纳米复合材料可以原样使用或例如作为塑料添加剂中的芯。

在本发明的另一种实施方案中, 提供的具有芯-壳形态的纳米复合材料聚合物组合物含有橡胶态的第一段聚合物和第二段纳米复合材料壳。以重量计, 这种纳米复合材料聚合物组合物可含有 1 至 99、优选 30 至 70、更优选 35 至 60、更更优选 35 至 45 份的橡胶态的第一段芯聚合物, 和 99 至 1、优选 70 至 30、更优选 40 至 65、更更优选 55 至 65 份的第二段纳米复合材料壳。这里使用的术语“份”是指“基于重量的份数”。

在芯-壳纳米复合材料聚合物组合物中, 橡胶态的第一段芯聚合物含有 45 至 99.9、优选 80 至 99.5、更优选 94 至 99.5%重量的由至少一

种丙烯酸 (C_1-C_8 烷基) 酯单体衍生的单元。这些聚合物还含有 0 至 35、优选 0 至 20、更优选 0 至 4.5% 重量的由不同于所述至少一种丙烯酸 (C_1-C_8 烷基) 酯单体的至少一种烯属不饱和共聚单体衍生的单元。这些第一段芯聚合物还含有 0.1 至 5、优选 0.1 至 2、更优选 0.5 至 1.5% 重量的由至少一种交联剂或接枝剂衍生的单元, 以重量计。

在芯-壳纳米复合材料聚合物组合物中, 第二段纳米复合材料壳具有的未改性粘土相对于单体和粘土总重量的重量百分比范围为 0.05% 至 20%、优选 0.2% 至 15%、更优选 0.5% 至 10%, 余量为由至少一种烯属不饱和单元衍生的聚合物, 所述烯属不饱和单元选自(甲基)丙烯酸 C_1-C_{18} 烷基酯、丙烯酸、甲基丙烯酸、丁二烯和乙烯基芳族单体。在这种实施方案中, 所述壳通常为硬的; 硬壳一般使得纳米复合材料聚合物组合物可呈干粉形态来提供。含有较软壳的纳米复合材料的干粉形态, 可使用在粉末制备领域公知的各种粉末流动助剂来提供。再有, 如果纳米复合材料聚合物以水分散体形态来使用(如涂料、粘合剂、填缝剂、密封剂和塑料添加剂), 则所述壳可是硬的或软的。

还可以用各种方法从纳米复合材料聚合物颗粒分散体中分离本发明的聚合物粘土纳米复合材料粉末。粉末分离方法的一些非限定性实例包括喷雾干燥或凝结。分离聚合物粘土纳米复合材料颗粒的其它技术包括例如在 U.S. 专利号 4897462 中公开的技术。这些技术还可应用于分离过程中的乳液来制备球形的产物, 所述产物当干燥时表现出比常规分离的粉末突出的粉末流动性、低粉尘性和较高的堆积密度。

所述聚合物粘土纳米复合材料粉末还可含有 0 至 5 份(以重量计) 的粉末流动助剂。适用的粉末流动助剂可引入到用于回收面料组合物干粉的喷雾干燥方法中。粉末流动助剂的一种非限制性实例是包覆了硬脂酸的碳酸钙。文献 U.S. 专利号 4278576 还提供了可用于喷雾干燥聚合物颗粒乳液的流动助剂的其它实例。

本发明的方法通常用于制备具有热塑性树脂所需的加工和物理特性的纳米复合材料树脂粉末。如上所述, 纳米复合材料聚合物干粉通常通过回收颗粒来制备, 所述回收颗粒通过喷雾干燥或者通过凝结随

后进行湿饼干燥来进行。这些纳米复合材料聚合物可作为单独的粉末来独立地回收，随后使用合适的粉末混合装置(如螺条掺合器)将所述单独的粉末混合在一起来制备可用作热塑性树脂的干粉混合物。或者，单独的未改性粘土水分散体和无粘土的乳液聚合物可以以乳液状态来混合，随后通过共同喷雾干燥或共凝结接着干燥而作为混合干粉混合物来回收。

在纳米复合材料树脂组合物中的其它组分如 UV 稳定剂、颜料、PVC 树脂、消光剂、流动助剂、加工助剂、润滑剂、填料等可以以粉末或液体形态与纳米复合材料树脂粉末混合。这些组分可例如在用于面料组合物的基础树脂中使用。各种添加剂例如 UV 光稳定剂，可以被乳化、添加到纳米复合材料树脂颗粒分散体中并共同喷雾干燥。或者，乳化的添加剂如颜料分散体可在合适的可加热并可除去水的混合装置中直接添加到纳米复合材料树脂粉末中。类似的，PVC 湿饼也可与粉末或水基纳米复合材料树脂颗粒分散体混合。本领域普通技术人员可设想到混合乳液基添加剂和粉末随后进行后续干燥的许多种组合。

在另一种实施方案中，可设想到粒状聚合物粘土纳米复合材料组合物。这种粒状物可用于例如制备热塑性膜、板和其它各种制品。在某些情况下，粒状聚合物粘土纳米复合材料可能比使用粉末形态的更有利，可避免使用粉末所常见的一些问题，如形成粉尘。因此，可使用任何适用的塑料造粒设备或其它塑料加工领域中公知的方法将粉末成型为粒状。这些造粒步骤可与混合步骤相结合，其中聚合物粘土纳米复合材料树脂组合物的组分可进行复合(混合)，然后使用标准塑料加工设备进行造粒。

本发明的另一种方法包括通过混合水乳液聚合物与 0.1-10% (以所述乳液聚合物的干重量计) 的层状粘土来制备纳米复合材料水分散体。该方法中，水乳液聚合物一般是根据乳液聚合领域中制备乳液聚合物的多种公知方法中的任何一种方法来制备的。该方法的一种实施方案中，典型的是，纳米复合材料分散体是利用逐渐加入的“逐加”

方法制备的。该实施方案中，还典型的是，纳米复合材料聚合物是通过多段聚合方法制备的，例如具有橡胶芯和硬壳的芯-壳聚合物颗粒。该实施方案中，粘土的量为聚合物种子中总干聚合物重量的0.05-20%，优选0.1-15%，甚至更优选0.1-10%。

在这种实施方案中的改性层状粘土的混合步骤优选不需要使用如表面活性剂的粘土改性剂来完成。在另一种实施方案中，粘土预分散在水中并与含水乳液聚合物混合。任何机械混合装置均是适用的，只要粘土颗粒被至少部分页状分离。更优选所述粘土颗粒被混合至将所述粘土均匀地分散在纳米复合材料分散体中。例如，可使用COWLES™机械混合器来制备含有高达20%粘土的粘土水分散体，但更优选使用机械均化器来制备含有0.1至10%粘土的粘土水分散体。

本发明的纳米复合材料粘土-聚合物水分散体也可使用反相乳液聚合来制备。在例如U.S.专利号3284393；3826771；4745154和其中的相关参考文献中叙述的方法，可用来将粘土加入到用来制备含酸聚合物(高或低水平的酸)的这些聚合的水相中。其它由粘土改性的水溶性聚合物如聚丙烯酰胺可通过这种途径来制备。反相乳液聚合方法可产生基于水溶性单体和包含其的混合物的高分子量的聚合物或共聚物。这些单体的水溶液可通过油包水乳化剂分散在油相中，随后在自由基形成条件下进行聚合。

纳米复合材料粘土-聚合物水分散体可以用作例如涂料、密封剂、填缝剂、粘合剂和塑料添加剂。含有纳米复合材料粘土-聚合物水分散剂的涂料组合物可显示改进的性能，如抗粘连、抗粘污和抗积尘性能，提高了阻隔性能并提高了阻燃性。另外，含有本发明的含水纳米复合材料的涂料组合物具有使用更软的粘结剂的能力，为了成膜不需要使用其它凝结剂(溶剂)，还保持了干燥膜中充足的硬度、韧性和更低的粘着性。本发明涂料组合物的合适用途可包括建筑涂料(特别是用于半光泽和有光泽的低VOC用途)；工业用途涂料(金属和木材，热塑性和热固性塑料)；维护涂料(例如金属上)；汽车涂料；混凝土屋顶瓦涂料；弹性屋顶涂料；弹性墙面涂料；外部绝缘装饰体系；和

油墨。还可想象到,当作为添加剂加入到涂料中时,本发明的纳米复合材料水分散体可以赋予硬度。纳米复合材料水分散体的另一个用途是不透明聚合物和中空球形颜料。纳米复合材料水分散体的加入可以提供例如更硬,更耐撞击的壳,或者适用于改性纤维。水性粘土-聚合物纳米复合材料分散体的其他非限定用途实例是:抛光剂;粘结剂(例如用于无纺布的粘结剂、纸涂料、颜料印刷或喷墨油墨);粘合剂(例如压敏粘合剂,植绒(flocking)粘合剂,或其它水基粘合剂);塑料添加剂;离子交换树脂;毛发固定剂;填缝剂;交通标志涂料;和密封剂。水性粘土-聚合物纳米复合材料分散体能够赋予上述用途以强度和韧性。

在本发明的一种实施方案中,纳米复合材料水分散体在干燥时能够形成膜(例如涂料和粘合剂)。该实施方案中,优选的是,纳米复合材料的聚合物的玻璃化转变温度为 -80°C 至 50°C 。玻璃化转变温度可通过Fox公式计算(参见T.G. Fox, Bull, Am. Physics Soc., Vol. 1. Issue No 3,第123页(1956))。

在本发明的另一个实施方案中,提供了含有纳米复合材料水分散体的填缝剂和密封剂组合物。上述涂料组合物的各种组分、方法和用途优选适用于这些含纳米复合材料的填缝剂和密封剂组合物。另外,填缝剂和密封剂组合物优选具有类似膏剂或类似凝胶的稠度,并优选比涂料具有更高的粘度。因此,可以根据由乳液聚合物制备填缝剂和密封剂领域中公知的一般配方,利用本发明的纳米复合材料水分散体来制备填缝剂和密封剂。该实施方案中,填缝剂和密封剂可以根据该领域公知的方法,通过混合填料与纳米复合材料水分散体来制备。

本发明的某些实施方案中,在加入或不加入增塑剂或凝结剂(例如涂料和粘合剂)的情况下,纳米复合材料水分散体干燥时有利地形成膜。这些实施方案中,优选地,纳米复合材料的聚合物的玻璃化转变温度为 -80°C 至 10°C 。

本发明的一种实施方案中,制备了含有纳米复合材料水分散体的涂料组合物。本发明的涂料组合物包括例如在本领域中称为建筑涂料、

维护涂料、工业应用涂料、汽车涂料、弹性墙面或屋顶涂料、外部绝缘装饰体系涂料、纸或纸板涂料、罩印清漆、织物涂料和背涂料、皮革涂料、水泥屋顶瓦涂料和交通标志涂料的涂料或油漆组合物。或者，涂料或油漆组合物被描述为透明涂料、无光涂料、缎纹涂料、半光泽涂料、光泽涂料、底漆、纹理涂料(textured coatings)等。在这些实施方案中，优选纳米复合材料的聚合物具有 0°C 至 70°C 的玻璃化转化温度。

本发明的涂料组合物还可包括颜料和/或填料，例如二氧化钛、氧化铁、氧化锌、硅酸镁、碳酸钙、有机和无机着色颜料和除层状粘土以外的粘土。这种着色的涂料组合物通常含有以体积计的 3 至 70% 的颜料，或更优选以体积计的 15 至 60% 的二氧化钛。所述涂料组合物可通过涂料领域中公知的技术来制备。首先任选地，在如由 COWLES™ 混合器所提供的高剪切下将至少一种颜料分散于含水介质中，或者，可使用至少一种预分散的颜料。然后，在低剪切搅拌下，与所需的其它涂料辅剂一起添加纳米复合材料水分散体。或者，纳米复合材料水分散体可被包括在任选的颜料分散步骤中。所述涂料组合物还可包含通用的涂料辅剂，例如增粘剂、乳化剂、聚结剂、增塑剂、缓冲剂、中和剂、增稠剂或流变改性剂、保湿剂、交联剂（包括可通过热-、水分-、光-和其它化学-或能量-固化的试剂）、润湿剂、杀虫剂、增塑剂、消泡剂、着色剂、蜡、抗水剂、滑爽剂或抗损伤助剂(mar aids)、抗氧化剂等。除本文公开的纳米复合材料水分散体外，所述涂料组合物还可包含至少一种附加的聚合物，优选选自成膜和非成膜乳液聚合物的附加乳液聚合物，包括但不限于聚合物颜料，如固体颗粒，具有单一空穴的颗粒或多空穴的颗粒。如果添加到本发明的涂料组合物中，这些附加聚合物存在的数量可为 0 至 200%，以纳米复合材料分散体中总干聚合物重量计。

涂料组合物中的固体含量可为 10% 至 70% (体积)。涂料组合物的粘度可为 0.05 至 100 帕斯卡秒(Pa.s)，或 50 至 100000 厘泊(cP)，使用 Brookfield 粘度计测量；适合于不同应用方法的粘度可有很大的变化。

可通过通用的涂布方法来涂布所述涂料组合物，所述涂布方法是例如但不限于刷涂和喷涂方法、辊涂、刮刀施工、印刷方法、空气雾化喷涂、气助喷涂、无空气喷涂、高体积低压力喷涂、空气辅助无空气喷涂、气刀刮涂、拖刀涂布、幕涂和挤涂。

所述涂料组合物可涂覆到一种基材上，例如纸或纸板；固定的木制品；玻璃；塑料；木材、金属；涂底漆的或预先涂漆的表面；风化的表面；沥青基材；陶瓷；皮革；和带水的(hydraulic)基材如“未硬化的”或固化形态的水泥、混凝土、石膏和灰泥。涂覆在基材上的涂料组合物通常被干燥，或使之在 10°C 至 95°C 的温度下干燥。

在本发明的另一实施方案中，涉及的是含有纳米复合材料水分散体的粘合剂组合物。所述粘合剂组合物可包括例如在本领域中称为压敏粘合剂、层压粘合剂、包装胶粘剂、热熔胶、反应性粘合剂、植绒粘合剂和柔性或刚性工业粘合剂的那些。在这些实施方案中，优选纳米复合材料的聚合物具有 -80°C 至 80°C 的玻璃化转变温度。所述粘合剂通常通过混合任选的颜料与任选的以上作为涂料辅剂所列出的辅剂来制备。所述粘合剂组合物通常涂布于基材上，包括塑料基材如膜、片材和强化塑料复合物；金属箔；织物；金属；玻璃；水泥基材；和木材或木材复合物。通常在机器上通过例如转送辊涂布机，或通过手工涂布装置来实现在基材上的涂布。

在本发明的另一实施方案中，涉及含有纳米复合材料水分散体的堵缝剂或密封剂组合物。在这些实施方案中，优选纳米复合材料的聚合物的玻璃化转变温度为 -80°C 至 0°C。堵缝剂或密封剂组合物通常通过混合颜料与任选的以上作为涂料辅剂所列出的合适辅剂制备。堵缝剂和密封剂组合物通常以如 70%重量和以上的高固体含量来制备，以使在干燥时的收缩最小化，并因而可具有凝胶样或膏样的稠度。堵缝剂和密封剂组合物通常应用于基材的填充和/或密封结合处，所述基材包括金属；玻璃；水泥基材；木材或木材复合物；和它们的组合，并通常使之在环境条件下干燥。

在本发明的另一实施方案中，针对的是含有纳米复合材料水分散

体的油墨组合物。所述油墨组合物可包括例如在本领域中称为胶印油墨、凹印油墨、喷墨印墨(ink jet inks)和颜料印刷膏(pigment printing pastes)的那些。在这些实施方案中,优选纳米复合材料的聚合物的玻璃化转变温度为 -50°C 至 50°C 。所述油墨通常通过混合任选的颜料、预分散颜料或染料和任选的以上作为涂料辅剂所列出的辅剂制备。所述油墨组合物通常涂布在包括下列的基材上:塑料基材如膜、片材和强化塑料复合物;纸或纸板;金属箔;织物;金属;玻璃;布;和木材或木材复合物。在所述基材上的涂布通常在机器上通过胶印辊筒、凹版印刷辊和丝网来实现。

在本发明的另一实施方案中,针对的是含有纳米复合材料水分散体的无纺织物粘合剂。所述无纺织物粘合剂组合物可包括例如在本领域中作为用于消费者和工业无纺织物如抹布和中间衬料的粘合剂,用于绝缘无纺织物如纤维填塞物和玻璃纤维的粘合剂,和用于无纺织物和纸如油过滤纸的粘合剂/增强剂所公知的那些。在这些实施方案中,优选纳米复合材料的聚合物的玻璃化转变温度为 -60°C 至 50°C 。所述无纺织物粘合剂通常通过混合任选的颜料和任选的以上作为涂料辅剂所列出的合适辅剂制备。所述无纺织物粘合剂组合物通常涂布在包括下列的基材上:由纤维素纤维形成的无纺织物,如纸和人造纤维;合成纤维如聚酯、芳族聚酰胺和尼龙;玻璃纤维和它们的混合物。在所述基材上的涂布通常在机器上通过饱和浴(saturation bath)、辊涂机、喷涂等来实现。

在本发明的另一实施方案中,针对的是含有纳米复合材料水分散体的抛光剂。所述抛光剂组合物可包括例如在本领域中作为地板抛光剂、家具抛光剂和汽车抛光剂所公知的那些。在这些实施方案中,优选纳米复合材料的聚合物的玻璃化转变温度为 0°C 至 50°C 。所述抛光剂通常通过混合任选的颜料和任选的以上作为涂料辅剂所列出的合适辅剂尤其是蜡来制备。所述抛光剂组合物通常涂布在包括下列的基材上:木头、乙烯基或聚氨酯地板、陶瓷瓷砖、涂漆的金属等。在所述基材上的涂布通常通过喷雾、辊、拖布等来实现。

在本发明的另一实施方案中，针对的是含有纳米复合材料水分散体的塑料添加剂。所述塑料添加剂组合物可包括例如在本领域中作为加工助剂和耐冲击改性剂所公知的那些。在这些实施方案中，优选纳米复合材料的聚合物的玻璃化转变温度为 -50°C 至 50°C 。塑料添加剂通常通过混合任选的颜料和任选的以上作为涂料辅剂所列出的合适辅剂来制备，且典型地，将所述组合物干燥为粉末形态。塑料添加剂组合物通常通过混炼或挤出而与塑料如聚氯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯和聚丙烯混合。

在本发明的另一方面中，针对的是包含纳米复合材料水分散体和/或纳米复合材料颗粒的数字成象组合物。这里使用的术语“数字成象”一般是指允许在基材上复制图象的组合物。数字成象组合物的合适应用包括用于电子照相术如静电复印的调色剂或用于喷墨打印机或类似用途的组合物。数字成象组合物的 T_g 和颗粒尺寸根据其使用方法或体系而变化。一般地，与用于电子照相术应用领域的数字成象组合物的颗粒尺寸和 T_g 相对比，用于喷墨应用领域的数字成象组合物可具有较低的颗粒尺寸和 T_g 。例如，用于喷墨用途的典型 T_g 值可为 45°C 至 60°C ，而用于电子照相术用途的 T_g 值可为 55°C 至 85°C 。另外，数字成象组合物的非限制性变量如粘度、表面张力和 pH 也可根据该组合物的最终用途而调整。

在本发明的另一方面中，纳米复合材料的乳液聚合物可以通过多段乳液聚合方法来制备，其中以顺序方式进行至少两段组成不同的聚合。这种方法通常导致形成至少两种互相不相容的聚合物组合物，从而导致在聚合物颗粒内形成至少两相。这种颗粒由各种几何构造的两相或更多相组成，所述几何构造是例如，芯/壳或芯/包层颗粒、壳相不完全包封芯的芯/壳颗粒、具有多个芯的芯/壳颗粒和互穿网络颗粒。在所有这些情况下，颗粒的大部分表面积被至少一种外部相占据，颗粒的内部将被至少一种内部相占据。同本文中上面对乳液聚合物描述的一样，在多段乳液聚合物的各段可含有相同的单体、表面活性剂、链转移剂等。在多段聚合物颗粒的情况下，本发明中的 T_g 可利用整个乳

液聚合物的组成而不考虑其中段或相的多少，通过 Fox 公式计算。用于制备这种多段乳液聚合物的聚合技术是本领域公知的，例如美国专利 4,325,856; 4,654,397 和 4,814,373。

在本发明的其它方面中，纳米复合材料的乳液聚合物可通过乳液聚合方法来制备，所述方法进行的方式使得产生出如在 U.S.专利号 4247438; 4657966; 和 5498655 中教导的双峰或多峰颗粒尺寸分布，如在 U.S.专利号 4501845 和 5990228 中教导的双峰或多峰分子量分布，或非球形颗粒，例如在 U.S.专利号 5369163 中教导的棒状物和在本 U.S.专利号 4791151 中教导的多叶片颗粒。

在本发明的另一方面中，纳米复合材料的乳液聚合物可通过这样一种方法来制备，该方法产生出当干燥时含有至少一个空穴的颗粒，例如具有单一空穴的颗粒、多空穴的颗粒和具有空穴与聚合物互穿网络的颗粒(聚合物“海绵”)。

在本发明的另一方面中，纳米复合材料的乳液聚合物可通过一种方法来制备，该方法制得的颗粒可不起粘合剂功能，或除提供粘合剂功能外有其它作用。所针对的乳液聚合物起颜料分散剂或增稠剂/流变性改性剂作用，如碱溶性、酸溶性、和憎水改性的碱溶性或酸溶性乳液聚合物。

具体实施方式

实施例

表 I 总结了示范性组合物和对比组合物。在表 I 中的组合物在以下方面进行改变：组合物是单段或多段聚合的，添加的未改性粘土的重量百分比，和粘土是否通过与含水乳液共聚物物理混合(本文称为“混合”)而引入，或在聚合过程中引入(本文称为“原位”)。粘土与共聚物物理混合以及丙烯酸单体在粘土片状物存在下的原位聚合均在含水乳液介质中进行。

表 II 至 VI 提供了包含例举性聚合物粘土纳米复合材料与对比组合物的薄聚合物膜的介电弛豫的对比。这些例举性和对比组合物浇铸在相同的铝基板或试样上以展示聚合物粘土纳米复合材料与聚合物对

比组合物之间的机械性能的差别。使用由 Solartron Instruments, Inc., Allentown, Pennsylvania 制造的 Solartron Frequency Response Analyzer Model 1260 来获得介电弛豫光谱测量。介电弛豫因子, 这里也称为介电贮存因子, 与组合物的动态机械储能模量(dynamic mechanical storage modulus)有关。

表 II 比较了包含 50: 50 甲基丙烯酸甲酯(“MMA”)与丙烯酸丁酯(“BA”)混合物的单段共聚物与在反应混合物中包含 5%重量未改性钠蒙脱石粘土的两种聚合物粘土纳米复合材料组合物的介电弛豫测量。两种聚合物粘土纳米复合材料组合物的差别在于粘土是在聚合过程中原位引入的还是混合的。与无粘土的对比组合物相比, 两种聚合物粘土纳米复合材料组合物的机械性能总体上有改进, 在具有混合的粘土的聚合物粘土纳米复合材料组合物中介电贮存因子的增加更明显。但是, 其中粘土为混合态的聚合物粘土纳米复合材料组合物导致膜的透明度不及在聚合过程中形成的聚合物粘土纳米复合材料组合物。

表 III 提供了混合有具有未改性钠蒙脱石粘土片状物的含水乳液共聚物的丙烯酸共聚物 p(BA/MMA=88:12)的介电弛豫光谱。该光谱表明, 聚合物纳米复合材料的介电贮存因子大于对比共聚物。这种介电贮存因子的增加可归因于由于存在粘土颗粒所致的共聚物的机械模量的增加。

表 IV 提供了对比共聚物 p(BA/MMA=98:2)和两种聚合物粘土纳米复合材料组合物的介电弛豫光谱, 所述两种聚合物粘土纳米复合材料组合物包含物理混合有不同量的未改性钠蒙脱石的相同共聚物。表 IV 表明, 随着在组合物中粘土数量的增加, 介电贮存因子有相似的增加。

表 V 提供了对比共聚物 p(BA/MMA=50:50)和三种聚合物粘土纳米复合材料组合物的介电弛豫光谱, 所述三种聚合物粘土纳米复合材料组合物包含物理混合有不同数量的未改性钠蒙脱石的相同共聚物。表 IV 表明, 随着在组合物中粘土数量的增加, 介电贮存因子增加。

表 VI 提供了对比组合物和两种聚合物粘土纳米复合材料的介电贮存因子对比, 所述两种聚合物粘土纳米复合材料分别衍生自原位聚合的具有芯-壳形态的聚合物和具有相似重量百分比的未改性粘土的混合物。例如, 芯-壳聚合物-粘土复合材料由一种聚合物来制备, 所述聚合物由芯: 40%的交联丙烯酸丁酯(BA/ALMA=99: 1)和壳: 60%甲基丙烯酸甲酯-丙烯酸丁酯共聚物(MMA/BA=95: 5)组成。由钠蒙脱石衍生的粘土片状物分散在乳化的第二段(壳)单体混合物中, 然后接枝聚合到芯-壳聚合物的橡胶芯上。使用 X 射线衍射(XRD)技术确认了在聚合物壳中存在页状分离的粘土层。

单段乳液聚合的装置和通用程序

通过均化方法制备至少部分页状分离的、未改性的 2.22%钠蒙脱石(粘土)的备用溶液。也可使用各种商业来源的其它未改性粘土, 如“PGV”, 其是由 Nanocor, Arlington Heights, Illinois 出售的钠蒙脱石粘土的商品名, 或“sodium cloisite”, 是得自 Southern Clay Products, Gonzales, Texas 的钠粘土的商品名。在均化过程中观察到备用溶液粘度的增加以及在得到的聚合物粘土纳米复合材料中经 XRD 观察到存在非页状分离的、层插的粘土颗粒, 即实现了部分页状分离。在 440g 去离子水中添加 10g 的粘土来形成粘土水分散体。采用 Cyclone IQ² 微处理器控制的机械均化器, 使用最小的轴, 在 20000rpm 下对分散体均化 2 分钟。由于粘土分散体保持为块状的, 用较大轴在相同速度下重复进行相同时间量的均化过程。这种 2.22%的粘土分散体随后用于乳液聚合过程中。

在存在粘土分散体的乳液聚合方法中, 第一步是提供反应混合物。单体混合物, 加上乳化剂即十二烷基硫酸钠(SLS)溶液和粘土分散体在 20000rpm 下均化最长达两分钟。所述混合物包含 30.6%重量的单体、68.83%重量的浓度为 2.22%重量的粘土水分散体和 0.58%重量的浓度为 28%重量的 SLS 溶液。然后将这种均化的反应混合物及 33g 的去离子水冲洗液添加到 500ml 的圆底玻璃容器中, 所述容器装有搅拌器、

加热套、回流冷凝器和氮吹扫装置。在室温和在 140rpm 搅拌的条件下，将由 0.59%重量的过硫酸钠和 99.41%重量去离子水组成的引发剂添加到所述反应混合物中。向反应容器中再添加 30g 去离子水。将全部混合物加热至 60°C，并使反应放热。在放热峰值温度下，将反应保持在 80°C 下达一小时。冷却反应混合物，过滤，并测试总固体含量和颗粒尺寸。

对比实施例 1(单段 50MMA/50BA 共聚物，无粘土)

使用以上叙述的乳液聚合过程来聚合包含比例为 50: 50 的甲基丙烯酸甲酯(“MMA”)和丙烯酸丁酯(“BA”)的单体混合物。不存在粘土分散体。将一部分所述乳液涂覆在 0.002cm 厚的铝片上得到 0.013cm 厚的膜。膜和基体的总装配物或层合物在 75°C 真空烘箱中干燥过夜。在干燥后，从层合物上切下 2.4439cm² 表面积的盘状物并使用介电弛豫光谱来进行检测。在表 II 中提供了这一检测结果。

实施例 1(单段、原位共聚合 50MMA/50BA，含有 5%的粘土)

使用以上叙述的乳液聚合过程来聚合包含重量比为 50: 50 的 MMA 和 BA 的单体混合物以及粘土水分散体的反应混合物，得到以干重计含有 5%粘土的纳米复合材料分散体。聚合物颗粒的最终尺寸为 92nm。纳米复合材料分散体的总固体含量为 23.16%重量。将一部分纳米复合材料分散体涂覆在 0.002cm 厚的铝片上得到 0.015cm 厚的膜。膜和基体的总装配物在 75°C 真空烘箱中干燥过夜。在干燥后，从层合物上切下 2.4439cm² 表面积的盘状物并使用介电弛豫光谱来进行评价，在表 II 中提供了评价结果。如表 II 所示，实施例 1 的组合物的介电贮存因子至少为对比实施例 1 的两倍。

实施例 2(混合有 5%粘土的 50MMA/50BA 共聚物分散体)

将对比实施例 1 的乳液制备的共聚物与适当数量的粘土水分散体混合，得到以干重计 5%粘土的纳米复合材料分散体。通过在通用乳

液程序中叙述的方法对所述混合物进行彻底均化。将一部分均化的混合物涂覆在 0.002cm 厚的铝片上得到 0.004cm 厚的膜。膜和基体的总装配物在 75°C 真空烘箱中干燥过夜。在干燥后，从层合物上切下 2.4439cm² 表面积的盘状物并使用介电弛豫光谱来评价介电贮存因子的改进。在表 II 中提供的数据表明，介电贮存因子略大于对比实施例 1。

对比实施例 2(单段共聚合 88MMA/12BA, 无粘土)

将乳液制备的组合物共聚物 p(MMA/BA=88: 12) 涂覆在 0.002cm 厚的铝片上得到 0.005cm 厚的膜。膜和基体的总装配物(“层合物”) 在 75°C 真空烘箱中干燥过夜。在干燥后，从层合物上切下 2.4439cm² 表面积的盘状物并使用介电弛豫光谱来评价介电贮存因子的改进。在表 III 中提供了对比组合物的介电贮存因子。

实施例 3(88MMA/12BA 共聚物分散体, 混合有 5%的粘土分散体)

将一部分乳液制备的组合物共聚物 p(MMA/BA=88: 12)与适当数量的粘土水分散体混合，得到以混合物内粘土干重计含 5%未改性粘土的纳米复合材料分散体。通过在通用乳液程序中叙述的方法对所述混合物进行彻底均化。将一部分均化的混合物涂覆在 0.002cm 厚的铝片上得到 0.004cm 厚的膜。膜和基体的总装配物在 75°C 真空烘箱中干燥过夜。在干燥后，从层合物上切下 2.4439cm² 表面积的盘状物并使用介电弛豫光谱来评价介电贮存因子的改进。在表 III 列出的数据表明，介电贮存因子略大于对比实施例 2 的聚合物。

实施例 4 至 6 (98MMA/2BA 共聚物分散体, 混合有 0%、2%和 5%的粘土)

将乳液制备的组合物共聚物 p(MMA/BA=98: 2)与足够数量的粘土水分散体混合，以得到以聚合物粘土混合物总重量计的 0%、2%和 5%的总粘土含量(分别为实施例 4、5 和 6)。通过在通用乳液程序中

叙述的方法对这些混合物进行彻底均化。将部分净聚合物乳液和均化的混合物各涂覆在 0.002cm 厚的铝片上，实施例 4、5 和 6 分别得到 0.015cm、0.021cm、和 0.034cm 厚的膜。膜和基体的总装配物在 75°C 真空烘箱中干燥过夜。在干燥后，从层合物上切下 2.4439cm² 表面积的盘状物并使用介电弛豫光谱来评价介电贮存因子的改进。在表 IV 列出的数据表明，介电贮存因子总体上随着粘土数量的增加而增加。

实施例 7 至 10(50MMA/50BA 共聚物分散体，混合有 0%、5%、10%和 20%的粘土)

将部分乳液制备的组合物的共聚物 p(MMA/BA=50: 50)与适当数量的粘土水分散体混合，得到以聚合物粘土混合物总重量计 0%、5%、10%和 20%的总粘土含量(分别为实施例 7、8、9 和 10)。通过在通用乳液程序中叙述的方法对这些混合物进行彻底均化。将部分净聚合物乳液和均化的混合物各涂覆在 0.002cm 厚的铝片上，分别得到 0.013cm、0.004cm、0.007cm 和 0.006cm 厚的膜。膜和基体的总装配物在 75°C 真空烘箱中干燥过夜。在干燥后，从层合物上切下 2.4439cm² 表面积的盘状物并使用介电弛豫光谱来评价介电贮存因子的改进。在表 V 列出的数据表明，介电贮存因子总体上随着粘土数量的增加而增加。

制备两段聚合物的装置和通用程序

由衍生自 51 份丙烯酸乙酯(“EA”)、49 份 MMA 和 1 份 MAA 的 40nm 直径的聚合物种子起始，通过 40:60 芯:壳逐渐加料乳液聚合方法，以 5L 规模来制备如下的两段(芯-壳)聚合物。含粘土聚合物的制备方法为，首先经过简单的手动搅拌来对单体乳液进行预乳化，然后在 Cyclone IQ² 机械均化器中在 20000rpm 下对含有 10g 粘土的混合物均化 2 分钟。

各两段共聚物反应的进行包括：向 5L 圆底烧瓶中添加 99.96%的去离子水和 0.04%的乙酸，所述烧瓶装有的搅拌器、加热套、回流冷凝

器和氮鼓泡管和用于单体乳液和催化剂进料的加料管。将搅拌设定为 150rpm，所述混合物用氮鼓泡一小时并加热至 50°C。所述氮鼓泡改变为吹扫，并向反应容器中添加由 1.92%的甲醛次硫酸钠(SSF)和 64.29%的去离子水组成的活化剂溶液，接着添加 33.82%的去离子水冲洗液。然后添加 61.6%的聚合物种子料，并添加 38.4%的去离子水冲洗液。在开始逐渐添加单体乳液和催化剂之前，反应混合物温度达到 50°C。

第一段单体乳液由 81.1%的丙烯酸丁酯(BA)、0.82%的甲基丙烯酸烯丙基酯(ALMA)、1.71%的浓度为 23%的 DS-4 溶液或 1.71%的浓度为 75%的磺基丁二酸二辛基酯钠溶液和 16.37%的去离子水组成。第一段催化剂进料由 1.71%的叔丁基过氧化氢(t-BHP)和 98.29%的去离子水组成。在设定的 50°C 温度下，停止加热，并监测反应混合物以观察放热。单体乳液和催化剂进料同时开始。单体乳液和催化剂溶液均设定为进料持续 90 分钟。单体乳液原料以 9.63g/分钟的速率来加料，t-BHP 引发剂原料以 0.4g/分钟的速率来输送。在乳化单体混合物进料 80 分钟时，将余下的 126.9g 乳液添加到反应容器中。单体进料后向反应器中添加 30g 去离子水来冲洗管线。在引发剂进料结束时，向反应器中加入 15g 去离子水来冲洗管线。在添加了所有管线冲洗液后，对第一段胶乳进行采样来检测颗粒尺寸和聚合物转化率。

为进行第二段聚合，将第一段反应混合物在 170rpm 下进行搅拌。向反应中添加第二段活化剂溶液，其由 2.62%的 SSF、86.91%的去离子水和 10.47%的去离子水冲洗液组成。此时开始单体乳液和引发剂 t-BHP 进料，用 120 分钟完成。用于与粘土原位聚合的单体乳液由 69.74%的 MMA、3.67%的 BA、24.47%的去离子水、1.28%的浓度为 23%的 DS-4 溶液或 1.71%的浓度为 75%的磺基丁二酸二辛基酯钠溶液、0.15%的正十二烷基硫醇(n-DDM)和 0.7%的粘土组成。无粘土实施例的单体乳液由 70.23%的 MMA、3.70%的 BA、24.64%的去离子水、1.29%的浓度为 23%的 DS-4 溶液、0.15%的 n-DDM 和 0%的粘土组成。催化剂溶液由 11.1%的 t-BHP 和 88.9%的去离子水组成。单体

乳液以 11.9g/分钟的速率来加入, 引发剂以 0.562g/分钟的速率来加入。在反应过程中, 如反应温度降到 65°C 以下, 对反应容器施行加热。在进料结束时, 添加 30g 去离子水冲洗单体乳液和 15g 去离子水。反应混合物保持在其峰值温度下达 30 分钟, 然后冷却和过滤。

对比实施例 3: (多段共聚合 40(99BA/1ALMA)//60(95MMA/5BA), 含 DOSS 乳化剂, 但不存在粘土)

使用上述就两段共聚物所述的乳液聚合方法, 合成由比例为 60: 40 的甲基丙烯酸甲酯: 丙烯酸丁酯组成的两段共聚物, 得到 204nm 平均颗粒的聚合物胶乳(无粘土)。在聚合方法中使用的乳化剂为 1.28% 的浓度为 75% 的磺基丁二酸二辛基酯钠盐溶液。乳液的总固体含量为 48.55% 重量。将一部分乳液涂覆在 0.002cm 厚的铝片上得到 0.069cm 厚的膜。膜和基体的总装配物在 75°C 真空烘箱中干燥过夜。在干燥后, 从层合物上切下 2.7318cm² 表面积的盘状物并使用介电弛豫光谱来评价介电贮存因子的量值。在表 VI 列出的数据表明了介电贮存因子数值。在表 VII 中给出了机械性能列表。

实施例 11(多段共聚合 40(99BA/1ALMA)//60(95MMA/5BA), 含有 DOSS 乳化剂, 在第二段中含 0.7% 的粘土)

采用在对比实施例 3 中就两段共聚物所述的乳液聚合过程来制备由比例为 60: 40 的 MMA:BA 组成的两段共聚物。在存在 0.7% 重量的粘土的条件下合成共聚物, 得到 204nm 平均颗粒的聚合物胶乳。在聚合方法中使用的乳化剂为 1.28% 的浓度为 75% 的磺基丁二酸二辛基酯钠盐(DOSS)溶液。乳液的总固体含量为 48.55% 重量。将一部分乳液涂覆在 0.002cm 厚的铝片上得到 0.047cm 厚的膜。膜和基体的总装配物在 75°C 真空烘箱中干燥过夜。在干燥后, 从层合物上切下 1.4935cm² 表面积的盘状物并使用介电弛豫光谱来评价介电贮存因子的量值。在表 VI 列出的数据表明, 介电贮存因子至少是对比实施例 3 中限定的聚合物的数值的两倍。在表 VII 中给出的机械性能列表支持

介电贮存因子的改进。

对比实施例 4(多段共聚合 40(99BA/1ALMA)//60(95MMA/5BA), 含有 DDBS 乳化剂, 但不含粘土)

采用以上就两段共聚物所述的乳液聚合过程来制备由比例为 60:40 的 MMA:BA 组成的两段共聚物。在不存在粘土的条件下来合成共聚物, 得到 204nm 平均颗粒的聚合物胶乳。在聚合方法中使用的乳化剂为 1.28% 的浓度为 75% 的十二烷基苯磺酸盐(DDBS)溶液。乳液的总固体含量为 48.55% 重量。在表 VII 中列出了机械性能。

实施例 12(多段共聚合 40(99BA/1ALMA)//60(95MMA/5BA), 含有 DDBS 乳化剂, 在第二段中含 0.7% 的粘土)

按照实施例 11 来制备多段纳米复合材料分散体, 不同之处是乳液中使用 DDBS 来代替 DOSS。在表 VII 中列出的机械性能表明, 在多段纳米复合材料分散体中, 使用 DDBS 提供比使用 DOSS 增强的 Dynatup 冲击强度。

实施例 13(40(99BA/1ALMA)//60(95MMA/5BA)芯-壳共聚物分散体, 混合有 0.6% 的粘土)

在这一实施例中, 使用以上就两段共聚物所述的乳液聚合方法来制备由比例为 60:40 的 MMA:BA 组成的两段共聚物。在不存在粘土的条件下合成共聚物, 得到 204nm 平均颗粒的聚合物胶乳。在聚合方法中使用的乳化剂为 1.28% 的 75% 的十二烷基苯磺酸盐溶液。乳液的总固体含量为 48.56% 重量。将一部分乳液与均化的粘土水分散体混合, 得到 0.6% 的聚合物粘土混合物。通过在通用乳液程序中所述的方法对所述混合物进行彻底均化。将一部分乳液涂覆在 0.002cm 厚的铝片上得到 0.104cm 厚的膜。膜和基体的总装配物在 75°C 真空烘箱中干燥过夜。在干燥后, 从层合物上切下 2.4885cm² 表面积的盘状物并使用介电弛豫光谱来评价介电贮存因子的量值。在表 VI 列出的数据表

明，介电贮存因子是对比实施例 3 中限定的聚合物的至少两倍。在表 VII 中列出的机械性能、落镖冲击能量(falling Impact energy)与较低的介电贮存因子一致。

表 I: 组合物概述

实施例编号	I 段聚合物	II 段聚合物	% wt 粘土	粘土添加
对比 1	p(MMA/BA)=50:50)	-	0.0	-
对比 2	p(MMA/BA=88:12)	-	0.0	-
1	p(MMA/BA=50:50)	-	5.0	原位
2	p(MMA/BA=50:50)	-	5.0	混合
3	p(MMA/BA=88:12)	-	5.0	混合
4	p(MMA/BA=98:2)	-	0.0	-
5	p(MMA/BA=98:2)	-	2.0	混合
6	p(MMA/BA=98:2)	-	5.0	混合
7	p(MMA/BA=50:50)	-	0.0	混合
8	p(MMA/BA=50:50)	-	5.0	混合
9	p(MMA/BA=50:50)	-	10.0	混合
10	p(MMA/BA=50:50)	-	20.0	混合
对比 3	40 份 p(BA-ALMA=99:1)	60 份 p(MMA/BA=95:5)	0.0	-
11	40 份 p(BA-ALMA=99:1)	60 份 p(MMA/BA=95:5)	0.7	II 段原位
对比 4	40 份 p(BA-ALMA=99:1)	60 份 p(MMA/BA=95:5)	0.0	-
12	40 份 p(BA-ALMA=99:1)	60 份 p(MMA/BA=95:5)	0.7	II 段原位
13	40 份 p(BA-ALMA=99:1)	60 份 p(MMA/BA=95:5)	0.6	混合

表 II: 在 p(MMA/BA=50:50)+粘土体系中单段共聚物和复合材料的介电弛豫

频率 (Hz)	E'		
	对比实施例 1 (无粘土)	实施例 1 (5% 原位粘土)	实施例 2 (5% 混合粘土)
1.00E+06	2.58E-13	6.29E-13	8.93E-13
3.16E+05	5.38E-13	7.54E-13	1.25E-12
1.00E+05	6.86E-13	8.29E-13	1.44E-12
3.16E+04	7.10E-13	8.87E-13	1.50E-12
1.00E+04	7.18E-13	9.62E-13	1.56E-12
3.16E+03	7.56E-13	1.06E-12	1.66E-12
1.00E+03	6.80E-13	1.18E-12	1.75E-12

表 III: 在 p(MMA/BA=88:12)+粘土体系中单段共聚物和复合材料的介电弛豫

频率 (Hz)	E'	
	对比实施例 2 (无粘土)	实施例 3 (5% 混合粘土)
1.00E+06	5.90E-13	5.79E-13
3.16E+05	7.07E-13	9.35E-13
1.00E+05	7.61E-13	1.14E-12
3.16E+04	7.72E-13	1.24E-12
1.00E+04	7.73E-13	1.36E-12
3.16E+03	7.82E-13	1.55E-12
1.00E+03	7.65E-13	1.78E-12

表 IV: 在 p(MMA/BA=98:2)+混合粘土体系中单段共聚物和复合材料的介电弛豫

频率 (Hz)	E'		
	对比实施例 4 (0% 粘土)	实施例 5 (2% 粘土)	实施例 6 (5% 粘土)
1.00E+06	4.80E-13	5.32E-13	1.52E-12
3.16E+05	8.21E-13	1.02E-12	2.55E-12
1.00E+05	1.00E-12	1.28E-12	3.16E-12
3.16E+04	1.02E-12	1.33E-12	3.47E-12
1.00E+04	1.04E-12	1.35E-12	3.86E-12
3.16E+03	1.06E-12	1.38E-12	4.42E-12
1.00E+03	1.08E-12	1.42E-12	5.22E-12

表 V: 在 p(MMA/BA=50:50)+混合粘土体系中单段共聚物和复合材料的介电弛豫

频率 (Hz)	E'			
	对比实施例 7	实施例 8	实施例 9	实施例 10
	(0% 粘土)	(5% 粘土)	(10% 粘土)	(20% 粘土)
1.00E+06	2.58E-13	6.29E-13	8.28E-13	1.47E-12
3.16E+05	5.38E-13	7.54E-13	1.08E-12	1.76E-12
1.00E+05	6.86E-13	8.29E-13	1.25E-12	1.92E-12
3.16E+04	7.10E-13	8.87E-13	1.39E-12	2.03E-12
1.00E+04	7.18E-13	9.62E-13	1.60E-12	2.16E-12
3.16E+03	7.56E-13	1.06E-12	1.88E-12	2.28E-12
1.00E+03	6.80E-13	1.18E-12	2.36E-12	2.35E-12

表 VI: 在 40(99BA/1 ALMA)//60(95MMA/5BA)+粘土体系中多段共聚物和复合材料的介电弛豫

频率 (Hz)	E'		
	对比实施例 3	实施例 11	实施例 13
	(无粘土)	(0.7% 原位粘土)	(0.6% 混合粘土)
1.00E+06	3.26E-13	9.40E-13	3.84E-13
3.16E+05	4.84E-13	1.14E-12	6.46E-13
1.00E+05	4.73E-13	1.12E-12	6.27E-13
3.16E+04	4.62E-13	1.11E-12	6.26E-13
1.00E+04	4.69E-13	1.10E-12	6.44E-13

表 VII: 多段纳米复合材料的机械测试结果

实施例 (注1)	对比实施例 3		实施例 11		对比实施例 4		实施例 12		实施例 13	
	数值	标准偏差	数值	标准偏差	数值	标准偏差	数值	标准偏差	数值	标准偏差
Dynatup 冲击(D3763), 1/8"板, n=5										
总能量(ft-lb)	8.7	1.5	9.3	2.5	8.1	1.4	11.7	1.2	5.4	0.7
% 延展	0		0		20		0		0	
缺口悬臂式冲击(D256), n=5										
1/8"悬臂梁(ft-lb/in)	1.41	0.11	1.48	0.06	1.45	0.19	1.48	0.02	1.18	0.03
% 折合(Hinged)	0		0		0		0		0	
1/4"悬臂梁(ft-lb/in)	0.75	0.07	0.89	0.06	0.89	0.11	0.89	0.09	0.51	0.03
% 折合(Hinged)	0		0		0		0		0	
拉伸冲击(D1822), n=5										
强度(ft-lb)	99.3	9.5	131.7	33.8	89.7	19.7	99.6	21.3	84.6	14.9
拉伸性能(D638)类型 5, n=5										
屈服(%)	5.4	0.1	5.3	0.1	5.9	0.7	5.7	0.1	5.8	0.2
(psi)	4198	33	3924	30	4358	172	4578	44	4658	31
最大(%)	79.1	7.4	85.2	13.3	101.3	6.2	69.3	6.9	95.0	8.1
(psi)	4655	224	4530	319	5174	144	5190	211	5202	261
峰值(%)	79.5	6.7	85.4	12.8	101.3	6.2	69.5	6.6	95.1	8.0
(psi)	4648	236	4526	327	5174	144	5184	223	5198	265
Tan 模量(psi)	185,425	1,276	173,800	1,751	187,140	11,408	204,600	3,130	195,920	5,116
弯曲性能(D790), n=5										
模量(pai)	160,013	3,048	145,742	2,404	166,618	468	162,684	1,058	178,726	1,101
DTUFL(D648), @264psi, 如所接收, n=2										
DTUFL(C)	59.8	1.8	58.1	0.8	62.3	1.6	61.6	1.3	64.8	1.5
Rockwell 硬度(D785), 'R'级, n=3										
Rockwell('R')	49.6	1.0	34.9	4.3	63.9	1.7	53.7	1.5	68.2	1.7

注 1: 乳液烘箱干燥为粉末, 造粒并注模成板。

对比实施例 14

经如下方法来合成胶乳：向空的反应器中添加 436.00g 去离子水（DI 水），5.08g 阴离子表面活性剂（30%水溶液），和 3.10g 碳酸钠。形成一种单体乳液，其中含有 626.60g 水，36.90g 阴离子表面活性剂（30%水溶液），654.67g 丙烯酸丁酯，350.00g 甲基丙烯酸甲酯，和 15.10g 甲基丙烯酸。将所述反应器内容物加热至 85°C。向所述反应器中添加 55.80g 的单体乳液，形成一种聚合物种子。然后添加 4.03g 的过硫酸铵（溶解于 28g 水中）来引发聚合。将单体乳液加入到所述反应器中使得反应器温度维持在 85°C。在单体加入完成后，将该批物料冷却至 65°C，并在达到 65°C 时向反应器中添加 5.58g 的硫酸亚铁（0.15%水溶液）。然后，添加在 20g 水中的 1.12g 的 70%叔丁基过氧化氢和在 20.00g 水中的 0.56g 的异抗坏血酸。将温度降至低于 45°C。使用氢氧化铵（28%水溶液）将该批物料的 pH 升至 7.5，并添加杀虫剂（在 6.20g 水中的 4.77g Kathon LX（1.4%水溶液））。将试样经 100 目筛过滤以除去任何大块凝结物质。

实施例 15

用存在于反应器中的 5%未改性层状硅酸盐粘土（基于加料的单体的重量的%），按照在对比实施例 14 中叙述的聚合方法来制备纳米复合材料分散体。在已向反应器中添加了 55.80g 单体乳液进料来形成聚合物种子后，在剧烈搅拌下将粘土引入到余下的单体乳液中，并加入到反应器中。

实施例 16

使用 PRO250 均化器（由 Pro Scientific Monroe, Connecticut 制造），将按照对比实施例 14 制备的胶乳混合物与 5%层状硅酸盐粘土均化 1 小时。

实施例 14 至 16 应用试验的结果

制备实施例 14 至 16 的各个“未复配”涂料的膜。使用 Instron Model 1122 装置(由 Instron Corporation, Canton, Massachusetts 制造)收集未复配涂料的拉伸强度和伸长率数据。将试样以 5.08cm/分钟的速率拉伸。样品数据根据每个膜的厚度、宽度和重量进行校正。固定每个试验样品膜的夹具的初始距离为 2.54cm。测试是在将环境温度控制在 22℃, 湿度控制在 50% 的条件下进行的。在表 VIII 中提供了拉伸测量结果。

表 VIII: 纳米复合材料膜的拉伸测量结果

实施例	拉伸 _{最大} /伸长	拉伸强度/伸长率 _{最大}
	lbs 每英寸/%	lbs 每英寸/%
14(对比)	211/920	21/3200
15(原位)	517/660	501/740
16(混合)	548/940	539/985

使用实施例 14 至 16 的分散体来制备复配涂料, 并测试流变改性剂(“RM”)需求值、光泽度和平均耐擦洗性。RM 需求值测量为, 使复配漆达到约 90KU 单位或在 ICI 粘度标尺上 1.3 的粘度、每百磅复配漆所需的流变改性剂的重量。光泽度按照 ASTM D-523-89 在 20 度和 60 度角由下拉图表(draw down charts)来测量。耐擦洗性按照 ASTM D-2486-74A 来测量。这些测量值记录在表 IX 中。

在表 IX 中的结果显示, 由实施例 15 和 16 的纳米复合材料粘土水分散体制备的复配涂料的 RM 需求值比无粘土而制备的复配涂料的 RM 需求值低得多, 对某些用途来说这是一种改进。光泽度结果表明, 相对于对比实施例 14 的无粘土分散体, 实施例 15 原位制备的纳米复合材料分散体提供相同或略高的光泽度, 而实施例 16 的混合制备的分散体提供较低的光泽度。与由对比实施例 14 的无粘土分散体制备的复配涂料的平均耐擦洗性相比, 实施例 15 的原位制备的纳米复合材料分散体提供双倍的平均耐擦洗性, 而实施例 16 的混合制备的分散体提供近三倍的平均耐擦洗性。

表 IX: 纳米复合材料涂料的性能

实施例	RM 需求值 2020npr ^(a) /8W ^(b) (lbs)	光泽度 20/60	平均擦洗
对比 14	25/3.8	20/64	320
实施例 15(原位)	10/0	20/67	645
实施例 16(混合)	20.4/0	9/52	926

(a) ACRY SOL^(TM)RM-2020NPR, Rohm and Haas Company, Philadelphia, Pennsylvania

(b) ACRY SOL^(TM)RM-8W, Rohm and Haas Company, Philadelphia, Pennsylvania

实施例 17 至 21

实施例 17 至 21 表明使用本发明的方法制备聚合物粘土纳米复合材料分散体的各种途径是可行的。在这些实施例中,按照对比实施例 14 的聚合方法,用 PGV 未改性蒙脱石粘土(由 Nanocor, Inc., Arlington Heights, Illinois 提供),采用如下工艺变化,来制备纳米复合材料分散体:

1) 无均化合成(仅机械搅拌):在形成种子之前和之后,粘土通常添加到初始反应器水中并用简单的机械混合分散。不含粘土的乳化单体混合物通常随后共同进料到反应混合物中来生长出纳米复合材料颗粒。

2) 将粘土添加到初始反应器水并采用均化的合成:不含粘土的乳化单体混合物通常随后共同进料来生长出纳米复合材料聚合物颗粒。

表 X: 粘土添加的各种方法

实施例编号	粘土添加方法
对比 14	-
17	在乳化的单体混合物水中均化
18	在形成聚合物种子前在反应器水中对 5%PGV 粘土进行机械搅拌, 无均化。
18B(氧化还原方法)	在加热至 85°C 后, 向反应器中添加 2.65g 亚硫酸氢钠和 20g DI 水, 然后在反应器水中添加 5%PGV 粘土(只机械搅拌) 和形成聚合物种子
18C(分段加酸)	在形成聚合物种子前向反应器水中添加 5%PGV 粘土(只机械搅拌)。在 PGV 之后但在 55.80g 单体乳液种子加料之前, 向反应器中添加 1/2 的 MAA(7.55g)。余量的 MAA 如通常添加到单体乳液中。
18D(氧化还原方法和分段加酸)	在加热至 85°C 后, 向反应器中添加 2.65g 亚硫酸氢钠和 20g DI 水, 然后在反应器水中添加 5%PGV 粘土(只机械搅拌) 和形成聚合物种子。在 PGV 粘土之后但在 55.80g 单体乳液种子加料之前, 向反应器中添加 1/2 的 MAA(7.55g)。余量的 MAA 如通常添加到单体乳液中。
18E(分段加酸然后氧化还原方法)	在形成聚合物种子前向反应器水中添加 5%PGV 粘土(只机械搅拌)。在 PGV 粘土之后但在 55.80g 单体乳液种子加料之前, 向反应器中添加 1/2 的 MAA(7.55g)。在分段加酸之后和在过硫酸铵之前, 向反应器中添加 2.65g 亚硫酸氢钠和 20g DI 水。余量的 MAA 如通常添加到单体乳液中。
19	在形成聚合物种子之后, 在反应器水中对 5%PGV 粘土进行机械搅拌, 无均化。
20	在反应器水中对 2%PGV 粘土进行均化(在种子形成前)
21	在反应器水中对 5%PGV 粘土进行均化(在种子形成前)

在 Tinius Olsen Benchtop Universal Testing Machine(由 Tinius Olsen Testing Machine Company, Willow Grove, Pennsylvania 制造)

上, 收集由按照上述工艺变化所得纳米复合材料分散体的未复配涂料制备的膜的拉伸强度和伸长率数据。以 5.08cm/分钟的速率对膜进行拉伸。对试样数据根据各试样膜的膜厚度、宽度和重量校正。夹持测试试样的夹具的初始距离为 2.54cm。在温度为 22°C 和湿度值为 50% 的控制环境室中进行实验。在下表中提供了拉伸测量结果:

表 XI: 拉伸测量结果

实施例编号	粘土含量&类型	拉伸 _{最大} /伸长率
对比 14	无粘土	58.8psi/1067%
17	5%PGV	84.9 psi/1085%
18	5%PGV	84.0 psi/1110%
18B	5%PGV	205.0 psi/947%
18C	5%PGV	186.4 psi/948%
18D	5%PGV	245.0 psi/1136%
18E	5%PGV	167.0 psi/1283%
19	5%PGV	78.8 psi/1163%
20	2%PGV	84.0 psi/1253%
21	5%PGV	109.3 psi/1225%

¹ 29.2 psi/3180% 与 75 psi/1578% 的平均值

拉伸_{最大}值为 +/-3 psi.

如表 XI 所示, 其中使用粘土中的 Fe 还原来促进还原-氧化反应从而形成自由基 (如实施例 18B)、以及其中促进还原-氧化反应同时分段加酸的途径 (如实施例 18D) 的聚合物粘土纳米复合材料, 在拉伸性能方面显示了比由相同单体聚合的聚合物和聚合物粘土纳米复合材料组合物的显著的改进。

实施例 22

经如下方法来合成 98.1BA/1.9MAA 胶乳: 向空的反应器中添加 650.00gDI 水, 26.30g 聚合物预形成物(45%固体胶乳), 和 0.90g 碳酸钠。使用 1200.00g 水, 17.90g 阴离子表面活性剂(23%水溶液), 1748.00g

丙烯酸丁酯, 32.60g 甲基丙烯酸甲来形成单体乳液。将所述反应器内容物加热至 85°C。然后逐渐添加 7.60g 过硫酸铵和 1.90g 碳酸钠(溶解于总共 182.00g 水中)来引发聚合。将单体乳液加入到所述反应器中使得反应器温度维持在 85°C。在种子加入完成后, 将该批物料冷却至 65°C, 并在达到 65°C 时向反应器中与 1.20g 维尔烯(0.1%水溶液)一起来添加 0.80g 的硫酸亚铁(0.15%水溶液)。然后, 与在 45.00g 水中的 2.00g 的甲醛次硫酸钠一起来添加在 45g 水中的 4.00g 的 70%叔丁基过氧化氢。然后将温度降至低于 45°C。使用氢氧化铵(28%水溶液)将该批物料的 pH 升至 7.5, 并添加杀虫剂(在 5.00g 水中的 4.90gKathon LX(1.4%水溶液))。将试样经 100 目筛过滤以除去任何大块的凝结物质。

实施例 23

按照实施例 22 的方法合成纳米复合材料分散体, 其中在反应器中添加 2%的未改性层状硅酸盐粘土(以单体加料的重量%计)。在剧烈搅拌下将粘土引入到单体乳液中, 并加入到反应器中。

实施例 24

使用 PRO250 均化器(Pro Scientific Monroe, Connecticut), 将在实施例 22 中制备的胶乳混合物与 2%未改性层状硅酸盐粘土均化 1 小时, 来制备混合的纳米复合材料分散体。

实施例 22 至 24 的应用试验结果

按照如下方法对实施例 22 至 24 的纳米复合材料水分散体作为压敏粘合剂进行测试: 剥离:PSTC-1 在 180°角剥离单涂压敏胶带粘合剂 (Peel Adhesion of Single Coated Pressure Sensitive Tapes at 180° Angle) (PSTC=Pressure Sensitive Tape Council (压敏胶带委员会),410 N. Michigan Avenue, #00, Chicago, IL60611)。环带粘着(loop tack): ASTM D6195 环带粘着标准测试方法。剪切: 用于测试在持

续剪切载荷下压敏制品粘合失败时间的 ASTM D6463 标准测试方法，使用 1'' × 1'' × 1kg(2.54cm × 2.54cm × 1kg)或 0.5'' × 1'' × 1kg(1.27cm × 2.54cm × 1kg)测试形状。在表 XII 中提供了压敏粘合剂 (PSA) 性能。

表 XII: 纳米复合材料压敏粘合剂的性能

实施例	180° 剥离 SS		剪切 0.5'' × 1'', 1kg 小时	环带粘着	
	(oz./in)	(N/12.7mm)		(oz.)	(N)
22(对比)	24.0	6.7	6.7	36.7	10.2
23(原位)	22.8	6.3	14.2	35.2	9.8
24(混合)	18.8	5.2	10.5	24.9	6.9

实施例 25 至 28: 涂料的耐积尘性

将本发明制备的涂料以及市售的对比涂料涂覆在混凝土屋顶瓦上并测试耐积尘性。按照实施例 15(由原位粘土制备的纳米复合材料水分散体)和对比实施例 14(无粘土分散体)中所述方法制备用于屋顶瓦配方的纳米复合材料水分散体，分别代表实施例 25 和对比实施例 26。这些分散体由如下单体数量来制备：452.25gBA，537.68gMMA，和 15.10gMAA，来提供共聚单体比例为 45.0BA/53.5MMA/1.5MAA 的聚合物。混凝土配方和由各种纳米复合材料和对比分散体制备复配试样按照例如 U.S.专利 5718943 中所述。

对 ASTM 标准测试 D3719-78 进行如下改变来测试屋顶瓦涂料：在铝板上用 4mil 条棒拉涂(draw down)复配涂料。将所述膜干燥过夜。在所述膜上刷涂 Mapico 422 氧化铁浆液。将涂覆了所述浆液的板空气中干燥，然后置于 140°F 烘箱中一小时。然后使所述板降回室温。用温热水洗涤所述板，同时用一粗棉布垫轻轻均匀地摩擦。在空气干燥后，评价所述膜的耐积尘性(DPUR)，并按 0-10 分级；0 为氧化铁未除去或无耐积尘性，10 为完全除去氧化铁或有突出的耐积尘性。DPUR 结果(表 XIII)表明，与由无粘土制备的相似对比涂料(对比实施例 26)以及市售涂料(对比实施例 27 和 28)相比，由纳米复合材料分散体(实

施例 25)制备的涂料具有明显更佳的 DPUR。

表 XIII: 涂料的 DPUR

用于配制的涂料的水分散体来源	DPUR 分级
实施例 25	8.5
对比实施例 26	7.0
对比实施例 27	6.0
PRIMAL ^(TM) ^a MRB-102K, 无粘土	
对比实施例 28	5.0
PRIMAL ^(TM) ^a MLT#4, 无粘土	

^aPRIMAL 为 Rohm and Haas Company, Philadelphia, Pennsylvania 的商标

实施例 29: 氧化还原方法进料

经如下方法来合成胶乳。向空的反应器中添加 436.00gDI 水, 24.40g PGV 钠蒙脱石粘土, 5.08g 阴离子表面活性剂(30%水溶液), 和 3.10g 碳酸钠。在分开的容器中, 来形成一种单体乳液, 其中含有 626.60g 水, 36.90g 阴离子表面活性剂(30%水溶液), 654.67g 丙烯酸丁酯, 350.00g 甲基丙烯酸甲酯, 和 15.10g 甲基丙烯酸。将所述反应器内容物加热至 85°C。向所述反应器中添加 55.80g 的单体乳液来形成聚合物种子。经过三个空间分开的进口, 将单体乳液和在 40g 水中的 2.0g 的 70%的叔丁基过氧化氢、在 40g 水中的 2g 异抗坏血酸一起加入到所述反应器中, 使得反应器温度维持在 65°C。在单体进料完成后, 向反应器中添加 5.58g 硫酸亚铁(0.15%水溶液)。然后, 与在 20.00g 水中的 0.56g 异抗坏血酸一起, 添加在 20.00g 水中的 1.12g 的 70%叔丁基过氧化氢。将温度降至低于 45°C。使用氢氧化铵(28%水溶液)将该批物料的 pH 升至 7.5, 并添加杀虫剂(在 6.20g 水中的 4.77gKathon LX(1.4%水溶液))。将试样经 100 目筛过滤以除去任何大块的凝结物质。所得到的聚合物粘土纳米复合材料可表现出比不包括氧化还原方法的纳米复合材料或聚合物更高的膜透明度。