



## (12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101098901 B

(45) 授权公告日 2010.06.16

(21) 申请号 200580045993.3

(22) 申请日 2005.12.22

(30) 优先权数据

102005000823.2 2005.01.05 DE

(85) PCT申请进入国家阶段日

2007.07.05

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2005/013937 2005.12.22

(87) PCT申请的公布数据

W02006/072411 DE 2006.07.13

(73) 专利权人 瓦克化学有限公司

地址 德国慕尼黑

(72) 发明人 O·明格 H·p·外勒才勒

R·外德诺

(74) 专利代理机构 北京戈程知识产权代理有限公司  
11314

代理人 程伟

(51) Int. Cl.

C08F 230/08 (2006.01)

C09D 143/04 (2006.01)

(56) 对比文件

DE 101 40 131 A, 2003.04.30, 全文.

CN 1 139 944 A, 1997.01.08, 全文.

US 2002/007009 A, 2002.01.17, 全文.

CN 1 139 945 A, 1997.01.08, 全文.

审查员 刘瑶

权利要求书 1 页 说明书 10 页

(54) 发明名称

可交联、硅烷改性共聚物

(57) 摘要

本发明涉及可交联、硅烷改性、以其水性聚合物分散体或水中可再分散的聚合物粉末的形式共聚物。所述共聚物可以通过以下获得：在水性介质中，由烯键式不饱和单体与后交联烯键式不饱和硅烷共聚单体进行自由基引发的共聚，并且任选地，随后将所得聚合物分散体干燥。本发明的特征在于使 a) 一种或多种单体，其选自具有 1 至 15 个碳原子的非支化或支化烷基羧酸的乙烯酯、具有 1 至 15 个碳原子的醇的甲基丙烯酸酯或丙烯酸酯、乙烯芳烃、乙烯醚、烯烃、二烯或卤乙烯与 b) 0.1 至 50 重量% (以 a) 和 b) 的总重量计) 的一种或多种烯键式不饱和  $\alpha$ -硅烷进行共聚。

1. 水性聚合物分散体或水可再分散聚合物粉末形式的可交联的硅烷改性共聚物, 该共聚物通过水性介质中、由烯键式不饱和单体与后交联烯键式不饱和硅烷共聚单体进行自由基引发的共聚和如需要, 随后将所得聚合物分散体加以干燥而制得, 其特征在于使

a) 选自具有 1 至 15 个碳原子的非支化或支化烷基羧酸的乙烯酯、具有 1 至 15 个碳原子的醇的甲基丙烯酸酯或丙烯酸酯、乙烯芳烃、乙烯醚、烯炔、二烯炔或卤乙烯的一种或多种单体与

b) 0.1 至 50 重量%, 以 a) 和 b) 的总重量计, 一种或多种具有化学通式 (I) 的  $\alpha$ -硅烷,  $(R^1O)_{3-n}(R^2)_nSi-CR^3_2-X(I)$  进行共聚, 其中  $R^1$  和  $R^2$  表示具有 1 至 6 个碳原子的未取代烷基或氢,  $R^3$  为氢,  $X$  表示丙烯酰基或甲基丙烯酰基,  $n$  表示 0、1 或 2。

2. 根据权利要求 1 所述的水性聚合物分散体或水可再分散聚合物粉末形式的可交联的硅烷改性共聚物, 其特征在于进行共聚的共聚单体 a) 是选自乙酸乙烯酯、具有 9 至 11 个碳原子的  $\alpha$ -支化一羧酸的乙烯酯、氯乙烯、乙烯、丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、甲基丙烯酸丙酯、丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸正丁酯、丙烯酸 2-乙基己酯、苯乙烯或 1,3-丁二烯的一种或多种单体。

3. 根据权利要求 1 所述的水性聚合物分散体或水可再分散聚合物粉末形式的可交联的硅烷改性共聚物, 其特征在于进行共聚的  $\alpha$ -硅烷是一种或多种选自  $\alpha$ -甲基丙烯酰基氧基甲基甲氧基二甲基硅烷、 $\alpha$ -甲基丙烯酰基氧基甲基二甲氧基甲基硅烷、 $\alpha$ -甲基丙烯酰基氧基甲基三甲氧基硅烷、 $\alpha$ -甲基丙烯酰基氧基甲基乙氧基二甲基硅烷、 $\alpha$ -甲基丙烯酰基氧基甲基二乙氧基甲基硅烷或  $\alpha$ -甲基丙烯酰基氧基甲基三乙氧基硅烷。

4. 制备根据权利要求 1-3 所述的可交联的硅烷改性共聚物的方法, 其特征在于该聚合是溶液、悬浮液、乳液或微乳液聚合。

5. 根据权利要求 4 所述的方法, 其特征在于该聚合物分散体通过喷雾干燥进行干燥。

6. 权利要求 1-3 所述的可交联的硅烷改性共聚物在用于建筑的化学品中的应用。

7. 根据权利要求 1-3 任一项所述的可交联的硅烷改性共聚物作为涂料的粘合剂和接合剂的应用。

8. 根据权利要求 1-3 任一项所述的可交联的硅烷改性共聚物作为纺织品、纤维、木材及纸张的涂料及胶粘剂的应用。

## 可交联、硅烷改性共聚物

[0001] 本发明涉及可交联、硅烷改性、以其水性聚合物分散体或水中可再分散聚合物粉末形式的共聚物,该共聚物通过在水性介质中、由烯键式不饱和单体与后交联烯键式不饱和硅烷共聚单体进行自由基引发的共聚及(如需要)随后将所得聚合物分散体加以干燥而制得。

[0002] 由一种或多种烯烃单体与含硅烷、水中可交联的烯烃单体(例如乙烯基三烷氧基硅烷、乙烯基三酰氧基硅烷及  $\gamma$ -(甲基)丙烯酰基氧基丙基三烷氧基硅烷)进行自由基共聚所得到的聚合物可用作如美容、胶粘合的不同领域中的粘着剂、密封材料、油墨或涂料的主要成分,用于建筑界或印刷界以修整纺织品、木材、纸张或金属。此类硅烷基官能性的结合可使该聚合物在使用(如膜)之后进行后固化,由于所述自由硅醇官能(所述硅醇官能由于水解而产生,且(如此作用)可产生醇或乙酸等低分子量化合物)进行缩合而建造一硅氧烷单元的密集网络。

[0003] 为能排除因使用溶剂对健康及环境所造成的灾害及能符合有关挥发性有机化合物法定限制的要求,多年来已经朝水性系统(所述水性系统通常通过乳液或悬浮液聚合制得)方面研究发展。此类水性、可后交联聚合物分散体的制造已经开始很长一段时间,并描述于例如美国专利 US-A 3,706,697 中。在该文献内,具有烷氧基硅烷-官能基团的可交联丙烯酸酯共聚物是通过  $\gamma$ -(甲基)丙烯酰基氧基烷基三烷氧基硅烷的共聚制得的。

[0004] 然而,一再遇到的缺点是:因为由于烷氧基硅烷基官能度的出现,该分散体原本就容易进行水解和缩合反应,所以所得分散体的储藏稳定性低。此外,同理,对酸性及碱性环境特别敏感。

[0005] 以前已有许多试图防止该提早交联的解决方法,如美国专利 US-A4,526,930 和 US-A 5,827,922 中曾描述使用具有空间本体(bulky)取代形式的烷氧基硅烷以制造水性聚合物分散体,由于硅中心的空间(排列)方面的屏障,所述水性聚合物分散体的水解稳定性增高,因而储藏稳定性也增高。该聚合物随后可分散在水相内和通过乳液内进行共聚制成分散体形式。依照上述方法使用位阻烷氧基硅烷的两项主要缺点是:对应单体硅烷建构嵌段的高成本及该硅烷已对水解无反应性以致需要使用有机锡-或以有机钛-基的交联催化剂(在毒物学范围内,该交联催化剂应同样避免使用)。

[0006] 所以目前制造硅烷-交联聚合物分散体所用的单体通常是源自乙烯基三烷氧基硅烷或源自  $\gamma$ -(甲基)丙烯酰基氧基丙基三烷氧基硅烷。典型代表性实例包含乙烯基三乙氧基硅烷或  $\gamma$ -(甲基)丙烯酰基氧基丙基三甲氧基硅烷。

[0007] 例如,用乙烯基取代的硅烷作为单体单元改性的聚合物分散体可用作油漆粘合剂(如欧洲专利 EP1153979A2 中所述)或用作建筑物防护剂(如德国专利 DE-A 2148457 中所述)。在所述文献中,具有乙烯基三烷氧基硅烷及  $\gamma$ -(甲基)丙烯酰基氧基烷基三烷氧基硅烷单元的共聚物并非用以进行交联而用以改进湿粘着性。然而,乙烯基取代硅烷一族的共聚参数通常较为不利,以使当混入聚合物链内时会导致单体分布不良,且由此直接影响而导致交联特性差(局部高交联区对无交联区)。

[0008] 相反地,上述  $\gamma$ -甲基丙烯酰基硅烷的上述一族通常具有非常优异的共聚能力。

此外,经如此改性的聚合物,其储藏稳定性也达到合格标准。例如,欧洲专利 EP 327376 A2 中描述了使用用于制造聚乙烯酯分散体的共聚单体制造具有改善湿粘着性的乳液分散染料。英国专利 GB-B 1407827 描述了使用  $\gamma$ -甲基丙烯酰基硅烷改性的聚合物制造同样具有改进湿粘着性的建筑物涂料。

[0009] 虽然如此,所制得的聚合物的交联速率经常不适当。为确保足够快速的固化,经常需要改用三甲氧基取代的衍生物,因为只有如此才可获得合格的水解速率。并且,该甲氧基衍生物必须以相对高的百分比比例混入共聚物内。其结果是产生大量带有甲醇的挥发性有机化合物。或者,如专利 W097/12940 A1 中所述,必须另外添加基于烷氧化钛或锡的催化剂和/或在固化步骤内必须使用较高的温度。

[0010] 迄今为止,已经使用其中由烷氧基或 OH 基取代的硅原子通过亚甲基桥直接与含有一个或多个烯键式不饱和碳键相连的硅烷许多年,该亚甲基桥的氢基可以由烷基和/或芳基取代,且 C=C 双键位于硅原子的  $\alpha$ -位置(以下简称为  $\alpha$ -硅烷)。与具有丙基桥(-C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-)的传统  $\gamma$ -硅烷相较,该化合物的结构特性是仅一个亚甲基(-CH<sub>2</sub>-)将可自由基聚合的甲基丙烯酰基与硅烷-交联烷氧基硅烷基分开。

[0011] 德国专利 DE 10140131 A1 中描述了烯键式不饱和  $\alpha$ -硅烷是用以制造硅烷改性聚乙烯缩醛的已知共聚单体且可导致聚乙烯缩醛粘着方面的改进。欧洲专利 EP 1308468 A1 中描述了除乙烯酯和/或丙烯酸酯单元以外的共聚物,该共聚物还含有聚硅氧烷、烯键式不饱和硅烷和环氧官能团。在这种情况下,硅烷部分用于改进共聚物的粘着性。

[0012] 本发明的目的是提供可交联聚合物,与通过硅烷官能团进行交联的传统聚合物相比较,本发明所提供可交联共聚物的显著优点是反应性比传统系统好,而不损害储藏稳定性。

[0013] 现在令人吃惊地,烯键式不饱和  $\alpha$ -硅烷适于制造水性、硅烷-交联共聚物,其显示出较高的交联反应性和与现有系统相同的储藏稳定性。根据这样的方法,可以制造出如下的烷氧基硅烷-官能共聚物:由于其交联性得到改进,可使该共聚物内的硅烷含量减低,因此由无害的乙氧基-取代的硅烷替代具有毒性的甲氧基-取代硅烷,不会造成交联反应作用的连带、过分的损失,因而明显改进了挥发性有机化合物的平衡。

[0014] 本发明提供可交联、硅烷改性、以其水性聚合物分散体或水中可再分散聚合物粉末形式的共聚物,该共聚物通过在水性介质中、由烯键式不饱和单体与后交联烯键式不饱和硅烷共聚单体进行自由基引发的共聚及(如需要)随后将所得聚合物分散体加以干燥而制得,其特征为:

[0015] a) 一种或多种单体(所述单体选自具有 1 至 15 个碳原子的非支化或支化烷基羧酸的乙烯酯、具有 1 至 15 个碳原子的醇的甲基丙烯酸酯或丙烯酸酯、乙烯芳烃、乙烯醚、烯炔、二烯炔或卤乙烯)与

[0016] b) 0.1 至 50 重量%(以 a) 和 b) 的总重量计)的一种或多种烯键式不饱和  $\alpha$ -硅烷进行共聚。

[0017] 优选的乙烯酯是乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、丁酸乙烯酯、2-乙基己酸乙烯酯、月桂酸乙烯酯、乙酸 1-甲基乙烯酯、三甲基乙酸乙烯酯和具有 9 至 13 个碳原子的  $\alpha$ -支化一羧酸的乙烯酯,其实例是 VeoVa9<sup>R</sup> 或 VeoVa10<sup>R</sup>(Shell 的商标名称)。其中尤其优选乙酸乙烯酯。

[0018] 适当的甲基丙烯酸酯或丙烯酸酯是具有 1 至 15 个碳原子、非支化或支化醇的酯，例如丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、甲基丙烯酸丙酯、丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸正丁酯、丙烯酸 2-乙基己酯和丙烯酸降冰片酯。其中优选丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸正丁酯和丙烯酸 2-乙基己酯。

[0019] 烯烃及二烯烃的实例是乙烯、具有  $C_1$  至  $C_6$  烷基的 1-烷基乙烯、丙烯和 1,3-丁二烯。优选乙烯和 1,3-丁二烯。优选的乙烯芳烃是苯乙烯、 $\alpha$ -甲基苯乙烯、异构型乙烯基甲苯和乙烯基二甲苯，以及二乙烯基苯。特别优选的是苯乙烯。可提及的乙烯基卤素化合物是氯乙烯、偏二氯乙烯和四氟乙烯、二氟乙烯、己基过氟乙烯、3,3,3-三氟丙烯、过氟丙基乙烯醚、六氟丙烯、氯三氟乙烯和氟乙烯。特别优选氯乙烯。优选乙烯醚的一个实例是甲基乙烯醚。

[0020] 如需要，也可与 0.05 至 20 重量%（优选 1 至 10 重量%，以 a）和 b）的总重量计）的辅助单体进行共聚。辅助单体的实例是烯键式不饱和一羧酸和二羧酸，优选丙烯酸、甲基丙烯酸、反丁烯二酸和顺丁烯二酸；烯键式不饱和羧酰胺和腈，优选丙烯酰胺和丙烯腈；反丁烯二酸和顺丁烯二酸的一酯和二酯，如二乙酯和二异丙酯，以及顺丁烯二酐、烯键式不饱和磺酸及其盐，优选乙烯磺酸和 2-丙烯酰胺基-2-甲基丙烯磺酸。其他实例是预交联共聚单体，如聚烯键式不饱和共聚单体，其实例是己二酸二乙烯酯、顺丁烯二酸二烯丙基酯、甲基丙烯酸烯丙基酯或异氰酸三烯丙基酯，或后交联共聚单体，例如丙烯酰胺基羟基乙酸（AGA）、甲基丙烯酰胺基羟基乙酸甲酯（MAGME）、N-羟甲基丙烯酰胺（NMA）、N-羟甲基甲基丙烯酰胺（NMMA）、N-羟甲基烯丙基胺基甲酸酯、N-羟甲基丙烯酰胺、N-羟甲基甲基丙烯酰胺和 N-羟甲基烯丙基胺基甲酸酯的烷基醚（如异丁氧基醚）或酯。

[0021] 特别优选的共聚单体 a）是一种或多种单体，所述单体选自乙酸乙烯酯、具有 9 至 11 个碳原子、 $\alpha$ -支化一羧酸的乙烯酯、氯乙烯、乙烯、丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、甲基丙烯酸丙酯、丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸正丁酯、丙烯酸 2-乙基己酯、苯乙烯和 1,3-丁二烯。特别优选的共聚单体 a）是乙酸乙烯酯和乙烯的混合物，乙酸乙烯酯、乙烯和具有 9 至 11 个碳原子、 $\alpha$ -支化一羧酸乙烯酯的混合物，丙烯酸正丁酯和丙烯酸 2-乙基己酯和 / 或甲基丙烯酸甲酯的混合物，苯乙烯和选自丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、丙烯酸正丁酯或丙烯酸 2-乙基己酯的一种或多种单体的混合物，乙酸乙烯酯和选自丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸 2-乙基己酯的一种或多种单体和（如需要）乙烯的混合物，1,3-丁二烯和苯乙烯和 / 或甲基丙烯酸甲酯的混合物，如需要，所述的混合物也可包含一种或多种上述的辅助单体。

[0022] 应选择单体和 / 或应选择共聚单体所占部分的重量比以使通常可形成玻璃转移温度  $T_g \leq 60^\circ\text{C}$ （优选  $-30^\circ\text{C}$  至  $+40^\circ\text{C}$ ）。聚合物的玻璃转移温度  $T_g$  可以现有的方式根据微差扫描热量测定法（DSC）测定。该  $T_g$  还可根据福斯方程式事先加以概略计算求得。依照 Fox T.G., Bull. Am. Physics Soc. 1, 3, 第 123 页（1956 年），其方程式为： $1/T_g = x_1/T_{g1} + x_2/T_{g2} + \dots + x_n/T_{gn}$ ，其中  $x_n$  是单体  $n$  的质量分数（重量% / 100）和  $T_{gn}$  是单体  $n$  的均聚物的玻璃转移温度（绝对温度）。均聚物的  $T_g$  值详载于“Polymer Handbook”，第二版，J. Wiley & Sons, New York (1975)。

[0023]  $\alpha$ -硅烷表示其中由烷氧基或 OH 基取代的硅原子通过亚甲基桥直接连接于具有一个或多个烯键式不饱和碳键的不饱和烃基上的一类硅烷，其中亚甲基桥的氢基也可由烷

基和 / 或芳基加以替代,且 C = C 双键位于硅原子的  $\alpha$  位置。

[0024] 优选的  $\alpha$ -硅烷是具有化学通式 (I) 的那些,  $(R^1O)_{3-n}(R^2)_nSi-CR^3_2-X(I)$ ,  $R^1$ 、 $R^2$  及  $R^3$  是相同或不同且各自是氢或具有 1 至 18 个碳原子、线性、支化或环状、脂族或芳族烃基,  $n$  表示 0、1 或 2, 且  $X$  是具有 2 至 20 个烃原子的基团且含有一个位于硅原子  $\alpha$  位置的烯键式不饱和基团。

[0025] 优选的  $R^1$  和  $R^2$  是具有 1 至 6 个碳原子的未取代的烷基, 苯基和氢。特别优选的  $R^1$  是甲基和乙基。 $R^2$  优选氢、甲基或乙基。 $R^3$  优选氢。基团  $X$  可以是线性、支化或环状。除双键外, 也可有存在其他官能团, 该官能团对乙烯聚合通常具有惰性, 例如卤素、羧基、亚磺酸酯基、磺酸酯基、氨基、叠氮基、硝基、环氧基、醇、醚、酯、磺醚和硫酯基以及芳族同素环和杂环基。 $X$  的优选实例是单不饱和的  $C_1$  至  $C_{10}$  基团; 最优选的基团  $X$  是丙烯酰基和甲基丙烯酰基。

[0026] 优选的是  $\alpha$ -甲基丙烯酰基氧基甲基甲氧基二甲基硅烷、 $\alpha$ -甲基丙烯酰基氧基甲基二甲氧基甲基硅烷和  $\alpha$ -甲基丙烯酰基氧基甲基三甲氧基硅烷。特别优选的是  $\alpha$ -甲基丙烯酰基氧基甲基乙氧基二甲基硅烷、 $\alpha$ -甲基丙烯酰基氧基甲基二乙氧基甲基硅烷和  $\alpha$ -甲基丙烯酰基氧基甲基三乙氧基硅烷。

[0027]  $\alpha$ -硅烷 b) 优选以 0.1 至 20 重量%的量进行共聚, 以 a) 和 b) 的总重量计。

[0028] 以溶液、悬浮液或乳液聚合的公知技术制得共聚物。在溶液聚合的情况中, 分散是在聚合已发生之后在水性介质中发生。优选地, 聚合通过乳液聚合或相关技术 (例如悬浮液、分散体或微乳液聚合) 进行; 在此具体实施例中反应温度为  $0^\circ\text{C}$  至  $100^\circ\text{C}$ , 优选  $5^\circ\text{C}$  至  $80^\circ\text{C}$ , 更优选  $30^\circ\text{C}$  至  $70^\circ\text{C}$ 。分散体介质的酸度值为 2 至 9, 优选 4 至 8。在特别优选的具体实施方案中, 酸度值为 6.5 至 7.5。反应开始前, 可通过盐酸或氢氧化钠溶液进行酸度值的调节。

[0029] 可分批或连续进行聚合, 部分或全部反应混合物的组分包含在初始进料内, 和反应混合物的部分组分包括在初始进料内、部分随后定量加入, 或用定量加入法而无初始进料。所有的定量添加优选依照各成分的消耗速率而定。在一个优选具体实施例中所采用的程序是在聚合开始前, 将部分共聚单体 a) 包含在初始进料内, 在引发之后将其余部分定量加入, 在引发之后, 将  $\alpha$ -硅烷 b) 完全定量加入。

[0030] 通过典型的水溶性引发剂或还原氧化引发结合物完成聚合的引发。引发剂的实例是过氧二硫酸的钠、钾和铵盐、过氧化氢、叔丁基过氧化物、叔丁基氢化过氧化物、过氧二磷酸钾、过氧基三甲基乙酸叔丁酯、氢化过氧异丙苯、一氢化过氧异丙基苯和偶氮基双异丁腈。上述引发剂的使用量优选为 0.01 至 4.0 重量%, 以单体的总重量计。所用还原氧化引发剂结合物是结合还原剂的上述引发剂。适当的还原剂是一价阳离子的亚硫酸盐及亚硫酸氢盐 (例如亚硫酸钠), 次硫酸的衍生物, 如锌或碱金属羟甲亚磺酸盐, 例如羟甲亚磺酸钠和抗坏血酸。还原剂的使用量优选为所用单体量的 0.15 至 3 重量%。此外, 可加入少量的金属化合物, 该金属化合物可溶解于聚合介质中且在聚合情况下其金属成分具有还原氧化活性, 实例是基于铁或钒的化合物。由上述组分组成的一个特别优选的引发剂系统为叔丁基氢化过氧化物 / 羟甲亚磺酸钠 /  $Fe(EDTA)^{2+/3+}$  系统。

[0031] 作为分散剂, 可采用常用的所有保护胶体和 / 或乳化剂。适当保护胶体的实例包含部分水解的聚乙烯醇、聚乙烯吡咯啉酮、聚乙烯缩醛、淀粉、纤维素及其羧基甲基、甲基、

羟基乙基和羟基丙基衍生物。适当的乳化剂包含阴离子、阳离子及非离子乳化剂,其实例是阴离子表面活性剂,如链长度为 8 至 18 个碳原子的硫酸烷基酯、疏水基上具有 8 至 18 个碳原子及高达 60 个环氧乙烷或环氧丙烷单元的硫酸醚烷基酯或烷芳基酯,具有 8 至 18 个碳原子的磺酸烷基酯或烷芳基酯,磺基琥珀酸与一元醇或烷基酚的酯和单酯,或非离子表面活性剂,如具有高达 60 个环氧乙烷和 / 或环氧丙烷单元的烷基聚二醇醚或烷芳基聚二醇醚。

[0032] 在聚合中,保护胶体和 / 或乳化剂的总添加量为 1 至 20 重量%,以单体 a) 和 b) 的总重量计。

[0033] 反应后,所得分散体的 pH 为 4 至 9,优选 7 至 8。但随后通过盐酸或氢氧化钠水溶液调节这个 pH 值。在反应开始前或反应结束后,也可将常用的有机或无机缓冲剂(例如基于碳酸氢盐或磷酸氢盐的缓冲剂)加入以调整 pH。聚合后或将溶液聚合物加入水中后,分散体的固体含量优选为 25 至 75 重量%,特别地 30 至 60 重量%,更特别地 45 至 55 重量%。分散聚合物粒子的粒径是由几个因素决定的,其中包含所用分散剂的本质和数量、剪切的方式和时间及所加的疏水性助剂。聚合物粒子的直径通常为 10 至 5000 纳米,特别地 50 至 1000 纳米。非常优选的粒径为 100 至 250 纳米。

[0034] 为制造水中可再分散的聚合物粉末(如需要在添加保护胶体作为喷洒助剂之后),通过流化床干燥、冻干或喷干,将水性分散体干燥。分散体优选喷干。在此情况下,喷干是在常用的喷干装置内进行的,其中可通过单流体、二流体或多流体喷嘴或使用转动盘进行雾化。取决于干燥装置、树脂玻璃转移温度  $T_g$  和预期的干燥程度,所选择的出口温度通常为 45°C 至 120°C,优选 60°C 至 90°C。

[0035] 在进行干燥以形成水中可再分散聚合物粉末期间,通常使用总量为 3 至 30 重量%的喷雾助剂(以分散体的聚合物组成计)。换言之,在干燥之前,保护胶体的总量应为至少 3 至 30 重量%,以聚合物部分计,优选使用 5 至 20 重量%,以聚合物部分计。

[0036] 适当的喷雾助剂是部分水解的聚乙烯醇、聚烯吡酮、水溶性多糖,例如淀粉(直链淀粉和支链淀粉)、纤维素及其羧基甲基、甲基、羟基乙基和羟丙基衍生物,蛋白质,例如酪蛋白或酪蛋白盐、大豆蛋白质,明胶;木质素磺酸酯;合成聚合物,例如聚(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酸酯与羧基-官能共聚单体单元的共聚物;聚(甲基)丙烯酰胺;聚乙烯磺酸及其水溶性共聚物;三聚氰胺-甲醛磺酸酯,萘-甲醛磺酸酯,苯乙烯-顺丁烯二酸共聚物和乙烯醚-顺丁烯二酸共聚物。

[0037] 在许多情况中已经证实,在喷雾期间加入高达 1.5 重量%的防泡剂(以基础聚合物计)是有利的。为了改进结块稳定性以增加耐储性(尤其在玻璃转移温度低的粉末情况中),所得粉末中可添加抗结块剂,优选高达 30 重量%(以聚合物组成的总重量计)。抗结块剂的实例是碳酸钙和 / 或镁、滑石、石膏、硅石、高岭土及粒径优选为 10 纳米至 10 微米的硅酸盐。

[0038] 如此制得的共聚物在水性分散体或再分散体内的储藏稳定性优良,特别显著的是经应用之后,固化温度低,同时固化速率高。通过以硅-氧-硅键所形成的三维网络进行固化。

[0039] 以水性聚合物分散体或水中可再分散粉末形式的可交联、硅烷改性共聚物在适于下述各系统的用途中可用作,例如,建筑物化学品(单独或连同水固粘合剂(例如卜特兰、

高铝、火山灰、高镁及磷酸盐水泥)、石膏和水玻璃)以制造建筑物用粘合剂,特别地瓷砖粘合剂和户外绝缘及外表面涂饰粘合剂、粉刷头道浆、填充剂、抹涂地板填充剂、匀涂化合物、不收缩浆、接合砂浆和油漆,以及作为涂料的胶粘剂或作为纺织品、纤维、木材和纸张的胶粘剂。

[0040] 通过以下实施例对本发明作进一步的说明。

[0041] 除另有说明外,所有数量及百分率均以重量计。所有反应是在惰性环境(氮气)下进行的。所得分散体的粒径通过粒径测量仪器(Coulter 计数器)测定。用组合电极测定 pH。

[0042] 实施例 1:聚合物分散体 1(PD1)

[0043] 在 1000 毫升、附有锚式搅拌器的聚合反应器内将

[0044] 21.8 克丙烯酸正一酯

[0045] 11.4 克苯乙烯

[0046] 83.4 毫升水

[0047] 1.7 克丙烯酸

[0048] 0.4 克十二烷基硫酸钠

[0049] 0.16 克乙烯磺酸钠

[0050] 硫酸铁(II)和乙二胺四乙酸二钠盐各 10 毫克调节至 pH 为 6.5 并在温度 40℃及不停搅拌(200 转/分钟)的情况下加热(初始进料)。

[0051] 在第一容器内(进料 1a)制造 10 浓度%叔丁基氢化过氧化物水溶液。

[0052] 在第二容器内(进料 1b)制造 5 浓度%的羟甲亚磺酸钠水溶液。

[0053] 在第三容器内(进料 2)制造由

[0054] 169.3 毫升水

[0055] 5.10 克丙烯酸

[0056] 29.0 克  $\alpha$ -甲基丙烯酰基氧基甲基三乙氧基硅烷

[0057] 13.6 克十二烷基硫酸钠

[0058] 197 克丙烯酸正丁酯

[0059] 103 克苯乙烯

[0060] 所组成的单体乳液。

[0061] 以 105 微升/分钟的速率开始定量加入进料 1a 和 1b,在 40℃温度下使初始进料聚合 20 分钟。之后以 4 毫升/分钟的速率开始定量加入进料 2,并连续定量加入该单体乳液,历时 165 分钟。最后,聚合继续持续 1 小时。随后将批成品冷却至室温。聚合物分散体的固体含量为 53.5%,pH 为 7.6。Tg 为 +2℃。通过光散射测得平均粒径为 140 纳米且聚分散度接近 1。

[0062] 实施例 2:聚合物分散体 2(PD2)

[0063] 如同实施例 1,但在 20℃温度下进行总共 6.5 小时的聚合。进料 2 的组成如下:

[0064] 进料 2:水 169.3 克

[0065] 丙烯酸 5.1 克

[0066]  $\alpha$ -甲基丙烯酰基氧基甲基三乙氧基硅烷 7.0 克

[0067] SDS 13.6 克



- [0068] 丙烯酸正丁酯 196.5 克
- [0069] 苯乙烯 103.0 克
- [0070] 所得聚合物分散体的固体含量为 48%，pH 为 7.6。平均粒径为 130 纳米且聚分散度为 1.1。
- [0071] 实施例 3：聚合物分散体 3(PD3)
- [0072] 如同实施例 1，但进料 2 的组成如下：
- [0073] 进料 2：水 169.3 克
- [0074] 丙烯酸 5.1 克
- [0075]  $\alpha$ -甲基丙烯酰基氧基甲基三乙氧基硅烷 7.0 克
- [0076] SDS 13.6 克
- [0077] 丙烯酸正丁酯 196.5 克
- [0078] 苯乙烯 103.0 克
- [0079] 所得聚合物分散体的固体含量为 50%，pH 为 7.5。平均粒径为 150 纳米且聚分散度为 1.08。T<sub>g</sub> 为 -3℃。
- [0080] 实施例 4：聚合物分散体 4(PD4)
- [0081] 如同实施例 1，但进料 2 的组成如下：
- [0082] 进料 2：水 169.3 克
- [0083] 丙烯酸 5.1 克
- [0084]  $\alpha$ -甲基丙烯酰基氧基甲基三乙氧基硅烷 60 克
- [0085] SDS 13.6 克
- [0086] 丙烯酸正丁酯 196.5 克
- [0087] 苯乙烯 103.0 克
- [0088] 所得聚合物分散体的固体含量为 50%，pH 为 7.5。平均粒径为 150 纳米且聚分散度为 1.08。T<sub>g</sub> 为 0℃。
- [0089] 实施例 5：聚合物分散体 5(PD5)
- [0090] 如同实施例 1，但进料 2 的组成如下：
- [0091] 进料 2：水 169.3 克
- [0092] 丙烯酸 5.1 克
- [0093]  $\alpha$ -甲基丙烯酰基氧基甲基二甲基一甲氧基硅烷 60.7 克
- [0094] SDS 13.6 克
- [0095] 丙烯酸正丁酯 196.5 克
- [0096] 苯乙烯 103.0 克
- [0097] 所得聚合物分散体的固体含量为 53%，pH 为 7.6。平均粒径为 147 纳米且聚分散度为 1.13。T<sub>g</sub> 为 -3℃。
- [0098] 实施例 6：聚合物分散体 6(PD6)
- [0099] 如同实施例 1，但进料 2 的组成如下：
- [0100] 进料 2：水 169.3 克
- [0101] 丙烯酸 5.1 克
- [0102]  $\alpha$ -甲基丙烯酰基氧基甲基二甲基一甲氧基硅烷 29.0 克

- [0103] SDS 13.6 克
- [0104] 丙烯酸正丁酯 196.5 克
- [0105] 苯乙烯 103.0 克
- [0106] 所得聚合物分散体的固体含量为 53.6%，pH 为 7.3。平均粒径为 150 纳米且聚分散度为 1.12。T<sub>g</sub> 为 +5℃。
- [0107] 实施例 7：聚合物分散体 7 (PD7)
- [0108] 如同实施例 1，但进料 2 的组成如下：
- [0109] 进料 2：水 169.3 克
- [0110] 丙烯酸 5.1 克
- [0111]  $\alpha$ -甲基丙烯酰基氧基甲基三乙氧基硅烷 3.0 克
- [0112] SDS 13.6 克
- [0113] 丙烯酸正丁酯 196.5 克
- [0114] 苯乙烯 103.0 克
- [0115] 所得聚合物分散体的固体含量为 50%，pH 为 7.6。平均粒径为 147 纳米且聚分散度为 1.08。
- [0116] 实施例 8：聚合物分散体 8 (PD8)
- [0117] 如同实施例 1，但进料 2 的组成如下：
- [0118] 进料 2：水 169.3 克
- [0119] 丙烯酸 5.1 克
- [0120]  $\alpha$ -甲基丙烯酰基氧基甲基三乙氧基硅烷 29.0 克
- [0121] SDS 13.6 克
- [0122] 丙烯酸正丁酯 196.5 克
- [0123] 苯乙烯 103.0 克
- [0124] 所得聚合物分散体的固体含量为 51.4%，pH 为 7.8。平均粒径为 156 纳米且聚分散度为 1.12。
- [0125] 实施例 9：聚合物分散体 9 (PD9)
- [0126] 如同实施例 1，但进料 2 的组成如下：
- [0127] 进料 2：水 169.3 克
- [0128] 丙烯酸 5.1 克
- [0129]  $\alpha$ -甲基丙烯酰基氧基甲基二甲基一乙氧基硅烷 29.0 克
- [0130] SDS 13.6 克
- [0131] 丙烯酸正丁酯 196.5 克
- [0132] 苯乙烯 103.0 克
- [0133] 所得聚合物分散体的固体含量为 51.4%，pH 为 7.8。平均粒径为 156 纳米且聚分散度为 1.12。
- [0134] 实施例 10：聚合物分散体 10 (PD10)
- [0135] 如同实施例 1，但该聚合物乳液通过 20 浓度重量%的聚乙烯醇的水溶液（水解度为 88 摩尔%，贺普勒粘度为 4 毫帕斯卡秒）加以稳定化。初始进料及进料 2 的组成如下：
- [0136] 初始进料：7.3 克丙烯酸正丁酯

- [0137] 3.8 克苯乙烯
- [0138] 66 毫升水
- [0139] 1.7 克丙烯酸
- [0140] 10.6 毫升聚乙烯醇 (20% 浓度)
- [0141] 0.10 克乙烯磺酸钠
- [0142] 硫酸铁 (II) 及二胺四乙酸二钠盐各 20 毫克
- [0143] 进料 2 : 水 134 克
- [0144] 丙烯酸 5.0 克
- [0145]  $\alpha$  - 甲基丙烯酰基氧基甲基三乙氧基硅烷 29.0 克
- [0146] 聚乙烯醇 (20% 浓度) 354.4 毫升
- [0147] 丙烯酸正丁酯 65.5 克
- [0148] 苯乙烯 34.3 克
- [0149] 所得聚合物分散体的固体含量为 27%, pH 为 7.5。平均粒径为 116 纳米且聚分散度为 1.12。
- [0150] 比较例 1 : 比较分散体 1 (CD1)
- [0151] 如同实施例 1, 但进料 2 的组成如下。所制得的分散体 (比较分散体 CD1) 用于进行比较。
- [0152] 进料 2 : 水 169.3 克
- [0153] 丙烯酸 5.1 克
- [0154] SDS 13.6 克
- [0155] 丙烯酸正丁酯 196.5 克
- [0156] 苯乙烯 103.0 克
- [0157] 所得聚合物分散体的固体含量为 49%, pH 为 8。平均粒径为 143 纳米且聚分散度为 1.08。
- [0158] 比较例 2 : 比较分散体 2 (CD2)
- [0159] 如同实施例 1, 但进料 2 的组成如下。所制得的分散体 (比较分散体 CD2) 用于进行比较。
- [0160] 进料 2 : 水 169.3 克
- [0161] 丙烯酸 5.1 克
- [0162]  $\gamma$  - 甲基丙烯酰基氧基丙基三甲氧基硅烷 29.0 克
- [0163] SDS 13.6 克
- [0164] 丙烯酸正丁酯 196.5 克
- [0165] 苯乙烯 103.0 克
- [0166] 所得聚合物分散体的固体含量为 50.0%, pH 为 7.5。平均粒径为 146 内米且聚分散度为 1.08。
- [0167] 稳定性测试
- [0168] 为评估该分散体的储存稳定性而进行一系列的测试。
- [0169] 首先, 通过顶部空间气相色谱 / 质谱仪测定分散体上方气相内因提升水解所释出的醇 : 以各个醇峰值的缓慢增加量为基础, 气相色谱 / 质谱仪间接表明该分子的 Si (OR) 部

分逐渐水解。但这种现象对分散体的稳定性或其成膜及交联特性并无影响。

[0170] 每间隔一定时段对分散体的粘度加以测定以量度分散体内聚合物提早交联的程度。历经四个月的量测时段,粘度仅显示些许变化。

[0171] 交联测试

[0172] 为测定不同硅烷改性分散体的交联历程的特性,利用 100 微米刮刀在许多试样上涂覆一系列分散体,并在 50°C 温度下储存不同的时段。通过测定在室温下,在 20 小时内的可溶解于丙酮内的比例以测量预定时间之后凝胶含量的变化。所有分散体的制成时间均相等,其聚合物内硅烷所占比例均相同。

[0173] 下表为各个测试结果的概述。自然地,最快速的增加发生在三烷氧基取代的制备体 PD1 和 CD2 的情况中。将 PD1( $\alpha$ -三乙氧基)和 CD2( $\gamma$ -三甲氧基)进行比较,可清晰地看出分散体 PD1 增加的交联速率。

| [0174] PDX |     | %凝胶量增加所需的分钟数 |    |    |    |    |    |    |     |     |
|------------|-----|--------------|----|----|----|----|----|----|-----|-----|
| [0175]     |     | 2            | 5  | 10 | 15 | 30 | 60 | 80 | 100 | 120 |
| [0176] PD1 |     | 11           | 13 | 16 | 23 | 27 | 30 | 33 | 36  | 40  |
| [0177] PD6 |     | 2            | 4  | 5  | 5  | 5  | 6  | 6  | 7   | 7   |
| [0178]     | PD8 | 2            | 7  | 12 | 13 | 13 | 17 | 21 | 25  |     |
| [0179]     | PD9 | 1            | 3  | 5  | 5  | 6  | 6  | 5  | 7   |     |
| [0180]     | CD1 | 0            | 0  | 0  | 0  | 0  | 0  | 0  | 0   |     |
| [0181]     | CD2 | 1            | 2  | 6  | 8  | 9  | 14 | 27 | 32  | 37  |