[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C08L 43/04 (2006.01)
C08F 230/08 (2006.01)

[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200580038207.7

[43] 公开日 2007 年 10 月 17 日

[11] 公开号 CN 101056931A

[22] 申请日 2005.10.20
[21] 申请号 200580038207.7
[30] 优先权
[32] 2004.11.4 [33] DE [31] 102004053314.8
[86] 国际申请 PCT/EP2005/011301 2005.10.20
[87] 国际公布 WO2006/048133 德 2006.5.11
[85] 进入国家阶段日期 2007.5.8
[71] 申请人 瓦克化学股份公司
地址 德国慕尼黑
[72] 发明人 库尔特·施塔克
克里斯蒂安·赫格尔
[74] 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司
代理人 程大军

权利要求书 2 页 说明书 19 页

[54] 发明名称

制备有机硅改性的聚合物的方法

[57] 摘要

本发明涉及一种制备有机硅改性的、其聚合物水分散体或水再分散聚合物粉末形式的、烯键式不饱和单体的聚合物的方法，其特征在于：A)通过一种或多种烯键式不饱和单体与具有烯键式不饱和基团的至少一种有机硅大单体的聚合来制备预聚物，并对其进行分离，B)将所得的预聚物溶解在一种或多种烯键式不饱和单体中，C)将该溶液在水中乳化，并按照自由基机理聚合，以及，如果适宜，D)将所得的有机硅改性的聚合物的水分散体干燥。

1. 一种制备有机硅改性的、其聚合物水分散体或水再分散聚合物粉末形式的、烯键式不饱和单体的聚合物的方法，其特征在于：

A) 通过一种或多种烯键式不饱和单体与具有烯键式不饱和基团的至少一种有机硅大单体的聚合来制备预聚物，并对其进行分离，

B) 将所得的预聚物溶解在一种或多种烯键式不饱和单体中，

C) 将该溶液在水中乳化，并按照自由基机理聚合，以及，如果适宜，

D) 将所得的有机硅改性的聚合物的水分散体干燥。

2. 权利要求 1 的方法，其特征在于：在步骤 A)和 B)中使用的烯键式不饱和单体是选自以下组中的一种或多种单体：具有 1-15 个碳原子的非支链或支链的烷基羧酸的乙烯基酯、具有 1-15 个碳原子的醇的甲基丙烯酸酯和丙烯酸酯、乙烯基芳族化合物、烯烃、二烯和乙烯基卤化物。

3. 权利要求 1 或 2 的方法，其特征在于：在步骤 A)中使用的有机硅大单体是选自以下组中的有机硅大单体：具有至少 10 个硅氧烷重复单元和至少一个可自由基聚合的官能团的直链的、支链的、环的和三维交联的聚硅氧烷。

4. 权利要求 1-3 之一的方法，其特征在于：在步骤 A)中预聚物的制备通过自由基溶液聚合进行。

5. 权利要求 1-3 之一的方法，其特征在于：在步骤 A)中预聚物的制备通过自由基悬浮聚合进行。

6. 权利要求 1-5 之一的方法，其特征在于：使用乳液聚合方法的自由基聚合在步骤 C)中进行。

7. 通过权利要求 1-6 之一的方法得到的其聚合物水分散体或水再分散聚合物粉末形式的、有机硅改性的烯键式不饱和单体的聚合物。

8. 权利要求 7 的有机硅改性的聚合物用于粘合剂中、用于涂料组合物中、作为用于纤维或其它微粒状材料整固的粘结剂、用于织物领域中、作为改性剂及作为疏水化试剂的用途。

9. 权利要求 7 的有机硅改性的聚合物作为粘结剂在用于油漆、粘合剂和涂料组合物的建筑领域中的用途。

10. 权利要求 7 的有机硅改性的聚合物作为添加剂在表面涂料组合物和在化妆品配制物中的用途。

11. 权利要求 7 的有机硅改性的聚合物作为粘结剂在用于制备有机硅改性的调色剂颗粒的调色剂中的用途。

制备有机硅改性的聚合物的方法

技术领域

本发明涉及制备有机硅改性的、其聚合物水分散体或水再分散聚合物粉末形式的、烯键式不饱和单体的聚合物的方法。

背景技术

用于制备有机硅改性的共聚物的聚合物分散体的各种方法在现有技术中是已知的。EP-A 771826 公开了制备交联的有机硅共聚物胶乳的方法，其中，将水、单体、乳化剂和水溶性引发剂首先置于反应容器中，开始反应，然后将其它单体缓慢计量加入并使有机硅交联，该其它单体具有短链且是多不饱和的，并且是在最后与剩余单体一同加入的。

在 EP-A 614924 中，只有短链的有机硅大单体被用于乳液聚合中，因为相对长链的有机硅大单体不与有机单体产生明显聚合。包含可自由基聚合基团的有机硅与乙烯基单体各自在水相中乳化，然后聚合开始。US-A 6602949 描述了有机硅-有机聚合物接枝聚合物的制备，其中具有树枝状结构、并具有烯键式不饱和基的支链短链的有机硅、烯键式不饱和单体和可自由基聚合的乳化剂在油溶性引发剂的存在下反应。短链有机硅大单体的树枝状结构改进了其与有机单体的共聚合。在比较例中，据显示长链有机硅大单体(不具有树枝状结构)与有机单体仅聚合至至多最大 75%的程度，有大量未反应的有机硅大单体剩余下来。在 EP-A 810243 中，有机硅大单体与有机单体在乳液中聚合，仅专有地使用油溶性引发剂。采用油溶性引发剂引发的方法的缺点是所得分散体的不令人满意的稳定性，其表现出产生相分离的非常强烈的趋势。

US-A 5618879 描述了有机硅大单体与在水中通过阴离子乳化剂乳化的单体的混合物的共聚合，聚合由水溶性引发剂的引发。在 JP-A 05-140255 中，将含有可自由基聚合基团的有机硅大单体溶于有机单体中，所形成的

溶液在水中通过阴离子乳化剂乳化，而聚合由水溶性引发剂引发开始。这里，再次出现了可观部分的多于20%的有机硅大单体没有共聚合。

JP-A 09-052923 描述了制备含有机硅的接枝聚合物的方法，其中使有机聚硅氧烷和烯键式不饱和硅烷的混合物聚合，随后将乙烯基单体两阶段地加入，以进行接枝。

在从现有技术已知的所有方法中，有机硅大单体与有机单体在乳液中的共聚合通常仅进行至不充分的程度。这导致游离的有机硅残存在分散体中，从而导致以下相关的缺点后果：有机硅从涂层或薄膜迁移、分散体可能会凝结、粒径分布不均匀。另外，产生相分离的趋势对储存稳定性也具有不利的影响。

发明内容

因此，本发明的目的是提供烯键式不饱和单体的有机硅改性的聚合物，其中有机硅组分的存在形式在很大程度上防止了游离有机硅的迁移。

本发明提供了一种制备有机硅改性的、其聚合物水分散体或水再分散聚合物粉末形式的、烯键式不饱和单体的聚合物的方法，其特征在于：

A) 通过一种或多种烯键式不饱和单体与具有烯键式不饱和基团的至少一种有机硅大单体的聚合来制备预聚物，并对其进行分离，

B) 将所得的预聚物溶解在一种或多种烯键式不饱和单体中，

C) 将该溶液在水中乳化，并按照自由基机理聚合，以及，如果适宜，

D) 将所得的有机硅改性的聚合物的水分散体干燥。

就制备所述预聚物的烯键式不饱和单体而言，可以使用选自以下组中的一种或多种单体：具有 1-15 个碳原子的非支链或支链的烷基羧酸的乙烯基酯、具有 1-15 个碳原子的醇的甲基丙烯酸酯和丙烯酸酯、乙烯基芳族化合物、烯烃、二烯和乙烯基卤化物。通常，所述烯键式不饱和单体的用量在各种情况下为基于所述有机硅大单体和单体总重量的 1-99 重量%，优选 40-95 重量%。

适宜的乙烯基酯是具有 1-15 个碳原子的非支链或支链羧酸的乙烯基

酯。优选的乙烯基酯是乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、丁酸乙烯酯、乙烯基-2-乙基己酸酯、月桂酸乙烯酯、乙酸 1-甲基乙烯酯、新戊酸乙烯酯，以及具有 5-13 个碳原子的α-支链单羧酸的乙烯基酯，例如 VeoVa9^{R}或 VeoVa10^R(决定性能产品的商品名)。特别优选的是乙酸乙烯酯。

适合的选自丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯的单体是具有 1-15 个碳原子的非支链或支链的醇。优选的甲基丙烯酸酯或丙烯酸酯是丙烯酸甲酯、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、丙烯酸异丁酯和丙烯酸叔丁酯、甲基丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸异丁酯和甲基丙烯酸叔丁酯、丙烯酸 2-乙基己酯、丙烯酸降冰片酯。特别优选的是丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸异丁酯和丙烯酸叔丁酯、丙烯酸 2-乙基己酯及丙烯酸降冰片酯。

适合的二烯是 1,3-丁二烯和异戊二烯。可共聚合的烯烃的实例是乙烯和丙烯。就乙烯基芳族化合物而言，可以使苯乙烯和乙烯基甲苯共聚合。作为代表性的乙烯基卤化物，通常可以使用氯乙烯、偏二氯乙烯或氟乙烯，优选使用氯乙烯。

如果合适，另外可以用基于烯键式不饱和单体总重量 0.05-30 重量%的辅助单体共聚合。辅助单体的实例是烯键式不饱和的一元羧酸和二元羧酸或其盐，优选巴豆酸、丙烯酸、甲基丙烯酸、富马酸和马来酸；烯键式不饱和羧酰胺和腈，优选丙烯酰胺和丙烯腈；富马酸和马来酸的单酯和二酯，例如二乙酯和二异丙酯，以及马来酸酐；烯键式不饱和磺酸或其盐，优选乙烯基磺酸、2-丙烯酰胺-3-甲基丙烷磺酸。其它合适的辅助单体是阳离子单体，例如二烯丙基甲基氯化铵(DADMAC)、3-三甲基氨丙基(甲基)丙烯酰胺氯化物(MAPTAC)和 2-三甲基氨乙基(甲基)丙烯酸酯氯化物。也可以具有杂原子的乙烯基醚、乙烯基酮、其它乙烯基芳族化合物也适合于作为辅助单体。

另外适合的辅助性单体是可聚合的硅烷和巯基硅烷。优选的是 γ-丙烯酰氧基丙基三(烷氧基)硅烷或 γ-甲基丙烯酰氧基丙基三(烷氧基)硅烷、α-甲基丙烯酰氧基甲基三、γ-甲基丙烯酰氧基丙基甲基二(烷氧基)硅烷、乙烯

基烷基二(烷氧基)硅烷和乙烯基三(烷氧基)硅烷，可以使用的烷氧基是例如甲氧基、乙氧基、甲氧基乙二醇醚基、乙氧基乙二醇醚基、甲氧基丙二醇醚基、或乙氧基丙二醇醚基。实例是乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、乙烯基三丙氧基硅烷、乙烯基三异丙氧基硅烷、乙烯基三(1-甲氧基)异丙氧基硅烷、乙烯基三丁氧基硅烷、乙烯基三乙酰氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基-甲基二甲氧基硅烷、甲基丙烯酰氧基甲基三甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基三(2-甲氧基乙氧基)硅烷、乙烯基三氯硅烷、乙烯基甲基二氯硅烷、乙烯基三(2-甲氧基乙氧基)硅烷、三乙酰氧基乙烯基硅烷、3-(三乙氧基甲硅烷基)丙基(琥珀酸酐)硅烷。优选的还有 3-巯基丙基三乙氧基硅烷、3-巯基丙基三甲氧基硅烷和 3-巯基丙基甲基二甲氧基硅烷。

其它的实例是官能化的(甲基)丙烯酸酯及官能化的烯丙基和乙烯基醚，尤其是环氧官能的化合物，例如丙烯酸缩水甘油酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯、烯丙基缩水甘油醚、乙烯基缩水甘油醚，或羟烷基官能的化合物，例如(甲基)丙烯酸羟乙酯，或取代的或未取代的(甲基)丙烯酸氨基烷基酯，或环的单体，例如 N-乙烯吡咯烷酮；或 N-乙烯基甲酰胺。

合适的辅助单体的其它实例是预交联的共聚单体，例如多烯键式不饱和共聚单体，例如己二酸二乙烯酯、二乙烯基苯、马来酸二烯丙酯、甲基丙烯酸烯丙酯、二丙烯酸丁二醇酯或氰脲酸三烯丙酯，或后交联的共聚单体，例如丙烯酰氨基乙醇酸(AGA)、甲基甲基丙烯酰氨基乙醇酸酯(MMAG)、N-羟甲基丙烯酰胺(NMA)、N-羟甲基甲基丙烯酰胺、N-羟甲基烯丙基氨基甲酸酯、烷基醚，例如 N-羟甲基丙烯酰胺、N-羟甲基甲基丙烯酰胺及 N-羟甲基烯丙基氨基甲酸酯的异丁氧基醚或酯。

适于制备所述预聚物的有机硅大单体是具有至少 10 个硅氧烷重复单元和至少一个可自由基聚合的官能团的直链的、支链的、环的和三维交联的聚硅氧烷。所述链长优选为 10-10 000 个硅氧烷重复单元。烯键式不饱和基团如链烯基优选作为可聚合的官能团。

优选有机硅大单体是具有通式 $R^1_aR_{3-a}SiO(SiR_2O)_nSiR_{3-a}R^1_a$ 的有机硅，

其中基 R 是相同或不同的，并且各自是一价的、取代的或未取代的、在各种情况下具有 1-18 个碳原子的烷基或烷氧基，R^1 是可聚合的基团，a 是 0 或 1，n = 10~10 000。

在通式 $R^1_aR_{3-a}SiO(SiR_2O)_nSiR_{3-a}R^1_a$ 中，基 R 的实例是甲基、乙基、正丙基、异丙基、1-正丁基、2-正丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、异戊基、新戊基、叔戊基、己基如正己基、庚基如正庚基、辛基如正辛基和异辛基，例如 2,2,4-三甲基戊基、壬基如正壬基、癸基如正癸基、十二基如正十二基、和十八基如正十八基；环烷基，例如环戊基、环己基、环庚基和甲基环己基。基 R 优选为具有 1-6 个碳原子的一价烃基，例如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、戊基和己基，特别优选为甲基。

优选的烷氧基 R 是具有 1-6 个碳原子的烷氧基，例如甲氧基、乙氧基、丙氧基和正丁氧基，其可以另外由氧化烯基如氧化乙烯或氧化亚甲基取代。特别优选的是甲氧基和乙氧基。所提及的烷基和烷氧基也可以被取代，例如由卤素、巯基、环氧官能团、羧基、酮基、烯胺基、氨基、氨基乙基氨基、异氰酸根基、芳氧基、烷氧基甲硅烷基和羟基取代。

适宜的可聚合基团 R^1 是具有 2-8 个碳原子的链烯基。这种可聚合基团的实例是乙烯基、烯丙基、丁烯基，以及丙烯酰氧基烷基和甲基丙烯酰氧基烷基，其中所述烷基含 1-4 个碳原子。优选的是乙烯基及 3-甲基丙烯酰氧基丙基、丙烯酰氧基甲基和 3-丙烯酰氧基丙基。

优选的是α,ω-二乙烯基聚二甲基硅氧烷、α,ω-二(3-丙烯酰氧基丙基)聚二甲基硅氧烷、α,ω-二(3-甲基丙烯酰氧基丙基)聚二甲基硅氧烷。在仅由一个不饱和基团取代的有机硅中，优选的是α-单乙烯基聚二甲基硅氧烷、α-单(3-丙烯酰氧基丙基)聚二甲基硅氧烷、α-单(丙烯酰氧基甲基)聚二甲基硅氧烷、α-单(3-甲基丙烯酰氧基丙基)聚二甲基硅氧烷。在单官能的聚二甲基硅氧烷中，诸如甲基或丁基的烷基或烷氧基存在于链的另一末端。

优选的是，具有直链或支链的单乙烯基聚二甲基硅氧烷的直链或支链的二乙烯基聚二甲基硅氧烷和/或未官能化的聚二甲基硅氧烷(后者没有可聚合的基团)的混合物。乙烯基基团位于链的末端。这种混合物的实例是得

自 Wacker-Chemie GmbH 的、不含溶剂的 Dehesive®-6 系列(支链的)，或 Dehesive®-9 系列(未支链的)有机硅。在二元或三元混合物中，在各种情况下以所述有机硅大单体的总重量计，未官能化的聚二烷基硅氧烷的比例至多为最大 15 重量%，优选至多 5 重量%；单官能的聚二烷基硅氧烷的比例至多为 50 重量%；双官能的聚二烷基硅氧烷的比例至少为 50 重量%，优选至少 60 重量%。

在 EP-A 614924 中描述的可聚合的有机硅大单体也是适宜的。

最优选的有机硅大单体是α,ω-二乙烯基聚二甲基硅氧烷、α-单(3-甲基丙烯酰氧基丙基)聚二甲基硅氧烷和α,ω-二(3-甲基丙烯酰氧基丙基)聚二甲基硅氧烷。

步骤 A)中预聚物的制备通过自由基聚合方法进行，如本体聚合、在水性介质中的溶液聚合、悬浮聚合或乳液聚合。优选使用溶液聚合物方法和悬浮聚合方法。适宜的溶剂是酯，例如乙酸甲酯和乙酸乙酯；酮，例如丙酮和甲基乙基酮；醇，例如甲醇、乙醇、叔丁醇、异丁醇，或其混合物。

所述聚合优选在 20°C - 100°C、特别是 40°C - 80°C 的温度下进行。具有烯键式不饱和基团的有机硅大单体的用量为在各种情况下基于有机硅大单体和烯键式不饱和单体总重量的 1- 99 重量%，优选 5- 60 重量%。通过自由基生成剂(引发剂)进行引发，其优选用量为基于所述有机硅大单体和单体总重量的 0.01-5.0 重量%。可以采用水溶性或油溶性引发剂，或它们的混合物。

适宜的水溶性引发剂是在正常条件下在水中的溶解度为≥ 10 重量%的引发剂。实例是水溶性的无机过氧化物，例如铵、钠、钾的过氧二硫酸盐，或过氧化氢，无论是单独使用或与还原剂组合使用，还原剂如亚硫酸钠、亚硫酸氢钠、甲醛合次硫酸氢钠或抗坏血酸。也可以使用水溶性有机过氧化物，例如叔丁基过氧化氢(TBHP)、氢过氧化枯烯，其通常与还原剂组合使用，或者还有水溶性偶氮化合物。

油溶性引发剂是在正常条件下在水中的溶解度为≤ 1 重量%的引发剂。所使用的油溶性引发剂组的代表是叔丁基过氧-2-乙基己酸酯(TBPEH)、叔

丁基过氧新戊酸酯(PPV)、叔丁基过氧新癸酸酯(TBPND)、过氧化二苯甲酰、叔戊基过氧新戊酸酯(TAPPI)、二(2-乙基己基)过氧二碳酸酯(EHPC)、1,1-双(叔丁基过氧)-3,3,5-三甲基环己烷和二(4-叔丁基环己基)过氧二碳酸酯。其它适宜的油溶性引发剂是偶氮引发剂，例如偶氮二异丁腈(AIBN)。

使用气体单体如乙烯和氯乙烯的共聚合在超级大气压下进行，通常在1- 100 巴$_{绝对}$的范围内。

如果适宜，分子量可以用普通的调节剂进行调节，例如醇，如异丙醇；醛，例如乙醛；含氯化合物；硫醇，例如正十二基硫醇、叔十二基硫醇、巯基丙酸(酯)。为了设定 pH，在分散体的制备中可以使用 pH 调节剂化合物，例如乙酸钠或甲酸。

如果聚合在水相中进行，则在步骤 C)的描述中所涉及的乳化剂和保护胶也可用于稳定化的目的。

无论采用何种聚合方法，所述聚合可以在反应混合物的所有组分或单个组分在开始时进料的条件下进行，或反应混合物的部分组分在开始时进料，而其它量的组分或单个组分则计量加入，或通过进料流方法加入，无需进行初期进料。聚合结束后，分离预聚物。取决于聚合方法，分离可以采用已知的方法，通过过滤、沉淀或通过蒸馏除去溶剂来进行。

将由此得到的预聚物在接下来的步骤中溶解在一种或多种烯键式不饱和单体中。溶液中的预聚物的比例为基于所述有机硅大单体和烯键式不饱和单体总重量的 5-60 重量%。适宜的烯键式不饱和单体是选自以下组中的单体：具有 1-15 个碳原子的非支链或支链的烷基羧酸的乙烯基酯、具有 1-15 个碳原子的醇的甲基丙烯酸酯和丙烯酸酯、乙烯基芳族化合物、烯烃、二烯和乙烯基卤化物，其也已经在步骤 A)中被提到，并且如果合适，也可以包括所述量的上述辅助单体。

优选的是乙酸乙烯酯、乙酸乙烯酯和乙烯的混合物、乙酸乙烯酯和其它乙烯基酯的混合物，例如月桂酸乙烯酯、新戊酸乙烯酯、乙烯基 2-乙基己酸酯、α-支链羧酸的乙烯基酯、尤其 Versatic 酸的乙烯基酯(VeoVa9^{R}、VeoVa10^{R})，以及如果合适时的乙烯；乙烯基酯、乙烯和氯乙烯的混合

物，优选的是乙酸乙烯酯和/或丙酸乙烯酯和/或一种或多种可共聚合的乙烯基酯，例如月桂酸乙烯酯、新戊酸乙烯酯、乙烯基 2-乙基己酸酯、α-支链羧酸的乙烯基酯，尤其是 Versatic 酸的乙烯基酯(VeoVa9^{R}、VeoVa10^{R})存在作为乙烯基酯；

含有乙酸乙烯酯的乙烯基酯/丙烯酸酯混合物和/或月桂酸乙烯酯和/或 Versatic 酸的乙烯基酯与丙烯酸酯，尤其是丙烯酸丁酯或丙烯酸 2-乙基己酯，其可以另外地含有乙烯。

同样优选的是(甲基)丙烯酸酯，例如甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸正丁酯和/或丙烯酸 2-乙基己酯，以及它们的混合物，还有苯乙烯；苯乙烯与(甲基)丙烯酸酯的混合物，例如与丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸甲酯和/或丙烯酸 2-乙基己酯的混合物；1,3-丁二烯与甲基丙烯酸甲酯和/或苯乙烯的混合物。所提及的混合物可以另外包含以上所提及量的上述辅助单体。

所述预聚物和烯键式不饱和单体的溶液在水中乳化，并优选通过自由基机理使用乳液聚合的方法进行聚合。所述聚合通常在 20°C -100°C 的温度下进行。引发通过自由基形成基(引发剂)进行，其优选用量为基于所述有机硅有机共聚物和单体总重量的 0.01-5.0 重量%。可以采用水溶性或油溶性引发剂，或这种引发剂的混合物。适宜的水溶性和油溶性引发剂是以上所描述的那些引发剂。

为了是水分散体稳定，可以使用阴离子和非离子乳化剂，以及保护胶，这些能够包含可聚合的基团。优选的是使用非离子或阴离子乳化剂，特别优选是非离子和阴离子乳化剂的混合物。就非离子乳化剂而言，优选的是使用环氧乙烷或环氧丙烷与具有 8-18 个碳原子的直链或支链醇、烷基酚或者直链或支链的具有 8-18 个碳原子的羧酸的缩合产物，以及环氧乙烷和环氧丙烷的嵌段共聚物。适宜的非离子乳化剂举例来说是烷基硫酸盐、烷基磺酸盐、烷基芳基硫酸盐以及环氧乙烷与直链或支链烷基醇缩合产物的硫酸盐或磷酸盐，这种缩合产物具有 3-60 个 EO 单元；烷基酚和磺基琥珀酸的单酯或二酯。乳化剂的量为基于所使用的单体和预聚物总重量的 0.1-30 重量%。

如果合适，保护胶也可以使用。合适的保护胶的实例是包含 75- 95 摩尔%、优选 84-92 摩尔%的乙烯醇单元的聚乙烯醇；聚 N-乙烯基酰胺，例如聚乙烯吡咯烷酮；多糖，例如淀粉和纤维素，以及它们的羧甲基、甲基、羟乙基、羟丙基的衍生物；合成聚合物，例如聚(甲基)丙烯酸、聚(甲基)丙烯酰胺。也可以使用聚乙二醇醚，例如聚乙二醇、聚丙二醇、或含有环氧乙烷和环氧丙烷基团的混合的聚烯化氧。特别优选的是使用上述的聚乙烯醇。同样优选的是使用具有至少一个可聚合基团和不多于两个可聚合基团如乙烯基或烯丙基的聚烯化氧。所述保护胶的用量通常为基于所使用的单体和预聚物总重量 0.1-30 重量%。

如果适宜，分子量可以用普通的调节剂进行调节，例如醇，如异丙醇；醛，例如乙醛；含氯化合物；硫醇，例如正十二基硫醇、叔十二基硫醇、巯基丙酸(酯)。为了设定 pH，在分散体的制备中可以使用 pH 调节剂化合物，例如乙酸钠或甲酸。

无论聚合方法如何，所述聚合可以在存在或不存在种子胶乳下进行，反应混合物的所有组分或单个组分在开始时进料，或反应混合物的部分组分在开始时进料，而其它量的组分或单个组分则计量加入，或通过进料流方法加入，无需进行初期进料。预聚物则总是以溶液加入单体中。

所述乳化剂和保护胶可以在开始时进料以制备分散体，或可以计量进料，或者其部分可以在开始时加入，而剩余的部分则进料加入。这里，表面活性物质可以单独加入，或与含有预聚物溶解于其中的共聚单体作为预制乳液加入。

在气体单体如乙烯的共聚合中，通过设定特定的压力将所需要的量加入。加入气体单体的压力可以在开始时设定于特定值，并且可以在聚合期间下降，或在整个聚合期间保持压力不变。后面的实施方案为优选。

在聚合结束后，后聚合可以通过已知方法进行，以除去残余单体，例如借助于通过氧化还原催化剂引发的后聚合。所述分散体的挥发性残余单体及其它的挥发份、非水成分也可以通过蒸馏去掉，优选在减压下，并且如果合适，使惰性共沸剂气体如空气、氮气或水蒸汽经过或越过分散体。

通过本发明的方法可以得到的水分散体的固含量为 20-70 重量%，优选 25-65 重量%。所述固含量也可通过在乳液聚合结束后加入水来设定。为了制备水可再分散的聚合物粉末，可以在加入保护胶作为雾化助剂后，如果合适，通过例如流化床干燥、冷冻干燥或喷雾干燥来干燥水分散体。分散体优选通过喷雾干燥。喷雾干燥可以在常规的喷雾干燥装置中借助于单流体、双流体或多流体喷嘴或借助于转盘进行雾化来进行。出口温度通常在 45°C- 120°C，优选为 60°C-90°C，其取决于所述装置、树脂的 T_g 及所要求的干燥度。通常，雾化助剂的总用量为基于所述分散体的聚合物组分的 3-30 重量%。适宜的雾化助剂是以上所提及的保护胶。据发现含量为基于基础聚合物的至多 1.5 重量%的消泡剂通常是有利于雾化的。为了提高结块稳定性，可以向得到的粉末提供抗结块剂(防粘剂)，其优选量为基于聚合物组分总重量的至多 30 重量%、抗结块剂的实例是碳酸钙或碳酸镁、滑石、石膏、硅石、高岭土、硅酸盐等。

本发明的过程使得可以得到含有共聚物的有机硅，其中所有的有机硅化合物都与有机组分相结合，而这可通过预聚物的分别制备得到保证。由此方法得到的分散体具有一系列的优点：有利的粒度分布、储存稳定、没有相分离、没有有机硅的渗出、没有斑点形成和优异的成膜性。得到了不会弄脏并具有高的粘合性及有利的机械性能的薄膜。

从与有机聚合物的基体，以预先形成的有机硅有机共聚物形式的有机硅可以展现出其作用，例如，其可以导致隔离行为和疏水性行为。有机硅有机共聚物的作用也可以通过热活化而形成。

以其水分散体和可水再分散粉末形式的共聚物适宜用于粘合剂、涂料组合物、以及作为用于例如金属、薄膜、木材的保护性涂层，或作为用于纸张处理的隔离涂层，例如用于薄纱纸，作为粘结剂用于纤维或其它微粒状材料的整固。它们也可以用于织物领域中，以用于织物处理、涂布、织物修整，以及用于纺织品护理的领域。它们也适于作为改性剂及作为疏水化试剂。它们还可以有利地用于磨光(polishe)领域。另外，所述分散体可以用作脱模剂。它们也适宜作为粘结剂而用于油漆、粘合剂和涂料组合物

的建筑领域中，例如在瓷砖粘合剂和热封粘合剂，以及特别是用于低挥发性的塑性乳胶漆和塑性乳胶粉底(render)，两者都用于内墙和外墙用途。它们也可以用作添加剂，例如用于表面涂料组合物中，以及在化妆品配制物如发胶、发乳、头发洗剂或洗发香波中。此外，以其水分散体和可水再分散粉末形式的共聚物适宜作为粘结剂用于制备有机硅改性的调色剂颗粒的调色剂中。

以下实施例的作用是举例说明本发明，而不是以任何方式限制它。

具体实施方式

预聚物的制备：

实施例 a)：通过溶液聚合制备预聚物：

组成：33 重量%的聚二甲基硅氧烷和 67 重量%的乙酸乙烯酯

将 51.05 kg 乙酸乙酯、8.01 kg 异丙醇、983.4 g α,ω-二乙烯基官能化的具有 133 个 $SiOMe_2$ 重复单元的聚二甲基硅氧烷(Wacker 的有机硅大单体 VIPO 300®)、51.3 g 过新戊酸叔丁酯(引发剂 PPV)和 2.00 kg 乙酸乙烯酯置于 120L 的搅拌容器中，该搅拌容器装配有锚式搅拌器、回流冷凝器和计量装置。然后在 95 rpm 的搅拌速度下将搅拌容器加热至 70°C。在内部温度达到 70°C 后，开始以 819.0 g/h 的速度加入引发剂溶液(4.03 kg 的乙酸乙酯和 199.3 g PPV)。在计量加入引发剂开始后 10 分钟，以 5.97 kg/h 的速度加入单体(7.88 kg 的 Wacker 的有机硅大单体 VIPO 300®和 15.99 kg 乙酸乙烯酯)。计量加入引发剂持续 310 分钟，而计量加入单体早 60 分钟结束。在两种计量进料结束后，在 70°C 下继续进行聚合另外 120 分钟。随后得到的一个相的聚合物溶液在所述搅拌容器中在 95°C 下通过加入 1000 ml 水来稀释，再随后在 120°C 下干燥 1 小时。冷却至室温后，得到了一种透明的树脂。

分析：有机硅有机共聚物的组成根据 1H-NMR 光谱进行分析：33 重量%的有机硅和 67 重量%的乙酸乙烯酯；SC：99.90%，GC 分析：残余 VAc 含量 < 5 ppm；残余乙酸乙酯：45 ppm；残余异丙醇 10 ppm，酸值：

1.80 mgKOH/g，粘度(Höppler，在乙酸乙酯中 10%浓度的溶液) = 1.16 mPas；SEC M_w = 21 700 g/mol, M_n = 4530 g/mol, 多分散指数= 4.79；T_g = 24.3°C。

1H-NMR 光谱表明，有机硅有机共聚物中不再存在任何游离双键。因此，所有的有机硅大单体已经与有机单体共聚合，不再存在游离的有机硅。

实施例 b)：通过悬浮聚合制备预聚物

组成：30.0 重量%的聚二甲基硅氧烷(有机硅)、70.0 重量%的苯乙烯

将 237.35 kg 去离子水、771.94 g 乙酸铜(1%浓度的水溶液)和 10.29 kg 聚乙烯吡咯烷酮(5%浓度的水溶液)置于 500L 的搅拌容器中，该搅拌容器装配有搅拌器、回流冷凝器、计量装置、加热装置(具有温控器)，并连通氮气。将溶液在 100 rpm 下搅拌。同时，制备 15.42 kg α-甲基丙烯酰氧基丙基官能化的具有 11 个 $SiOMe_2$ 重复单元的聚二甲基硅氧烷(Chisso FM 0711)和 15.42 kg α-甲基丙烯酰氧基官能化的具有 63 个 $SiOMe_2$ 重复单元的聚二甲基硅氧烷(Chisso FM 0721)及 71.95 kg 苯乙烯的混合物。将两种不同引发剂的混合物加入该单体混合物中。使用的引发剂是 1.80 kg 过氧新癸酸叔丁酯(在脂族化合物中 95 重量%；64°C 时的半衰期 t1/2 = 1 h)和 1.75 kg 过新戊酸叔丁酯(在脂族化合物中 75 重量%；74°C 时的半衰期 t1/2 = 1 h)。将含有引发剂的单体混合物在室温下简单搅拌，然后缓慢加入搅拌容器中的水性原料中。将容器中所含物质在 100 rpm 下搅拌混合，使得单体悬浮在水中。随后将温度升高至 55°C，并保持 4 小时。然后以 0.1°C/min 的升温幅度将温度升高至 60°C，并保持 4 小时。然后再以 0.1°C/min 的升温幅度将反应混合物的温度升高至 65°C。在该温度下保持 4 小时。然后再次以 0.1°C/min 的升温幅度将反应混合物加热至 70°C。在该温度下保持 4 小时。然后以 0.1°C/min 的升温幅度将温度升高至 75°C，并保持 4 小时。为了完成聚合，将温度升高至 80°C，并保持 2 小时。对反应混合物用蒸汽进行处理，以驱赶出挥发性化合物，最后将其冷却至室温。通过过滤步骤将得到的珠粒与悬浮介质分开，即与水分开。多次用水洗涤所述珠粒，然

后干燥。得到了高度透明的硬质珠粒。

分析：组成根据 1H-NMR 光谱进行分析：30.0 重量%的有机硅，70.0 重量%苯乙烯。分子量 M_w(GPC 测得的重均分子量；洗脱液：THF)：312 000 g/mol (基于聚苯乙烯标准物)；多分散指数 D：6.5；玻璃化转变温度 T_g (DSC 测得)：68°C。

1H-NMR 光谱表明，有机硅有机共聚物中不再存在任何游离双键。因此，所有的有机硅大单体已经与有机单体共聚合，不再存在游离的有机硅。

聚合物分散体的制备：

使用的原料：

Mersolat K30：烷基中具有 12-14 个碳原子的烷基磺酸钠。

Genapol X050：具有 5 个 EO 的 C_{13} 羰基合成醇乙氧基化物。

Texapon K12：十二烷基硫酸钠。

Genapol PF80：具有 80% EO 的 EO-PO 嵌段共聚物。

Brüggolith：甲醛合次硫酸氢钠(还原剂)。

聚乙烯醇 W25/140：粘度为 25 mPas (20°C, 4%浓度的溶液，由 Höppler 方法测量)，并且皂化值为 140 (mg KOH/g 聚合物) (水解度= 88 摩尔%)。

实施例 1：

将 622.0 g W 25/140 (聚乙烯醇, 10%浓度的水溶液)、155.5 g Genapol PF 80 (20%浓度的水溶液)、11.47 g Mersolat K30 (30%浓度的水溶液)置于 2L 的搅拌装置中，该搅拌装置配有锚式搅拌器和计量装置。将预先制备的组成为 33 重量%的有机硅和 67 重量%的乙酸乙烯酯(在实施例 a)中制备)的 311.0 g 有机硅有机共聚物和 2.62 g Trigonox 23 (过氧新癸酸叔丁酯(在脂族化合物中浓度：95 重量%)在 311.0 g 乙酸乙烯酯中的溶液加入其中。该初始进料在 300rpm 下搅拌。用 10%浓度的甲酸将 pH 调节至 5-5.5。随后将容器加热至 60°C。在 300 rpm 的搅拌下保持该 60°C 温度 2 小时。聚合结束后，用蒸汽处理分散体(汽提)，以使残余单体含量最小化，随后加入

Hydorol W 作为防腐剂。在包装前用 185 g 水稀释分散体。得到了均匀稳定的分散体。

分散体分析：

固含量：44.2%；pH：4.1；布氏粘度 20 (轴 7)：28 200 mPas；MFT：10°C；玻璃化转变温度 T_g：19.2°C；平均粒度：1653.5 nm (Nanosizer)；Coulter：D_n (数均粒度) = 0.479 μm；D_v (体均粒度) = 0.839 μm；表面积= 8.5 m^2/g。

实施例 2：

将 622.0 g W 25/140 (聚乙烯醇, 10%浓度的水溶液)、146.0 g Genapol PF 80 (20%浓度的水溶液)、10.77 g Mersolat K30 (30%浓度的水溶液) 置于 2L 的搅拌装置中，该搅拌装置配有锚式搅拌器。将预先制备的组成为 33 重量%的有机硅和 67 重量%的乙酸乙烯酯(在实施例 a)中制备)的 292.0 g 有机硅有机共聚物在 292.0 g 乙酸乙烯酯中的溶液加入其中。该初始进料在 300rpm 下搅拌。用 10%浓度的甲酸将 pH 调节至 5-5.5。随后将容器加热至 60°C，并在 300 rpm 下搅拌。一旦反应器处于热平衡，就以 12.4 g/h 的速度将 8.7%浓度的 TBHP(叔丁基过氧化氢)水溶液和 32.8 g/h 的速度将 4.92%浓度的 Brüggolith 溶液加入。该两种计量进料持续 2 小时。TBHP 和 Brüggolith 计量进料结束后，将反应混合物保持在 60°C 下 1 小时。聚合结束后，用蒸汽处理分散体(汽提)，以使残余单体含量最小化，随后加入 Hydorol W 作为防腐剂。得到了均匀稳定的分散体。

分散体分析：

固含量：45.8%；pH：3.9；布氏粘度 20 (轴 7)：83 000 mPas；MFT：6°C；玻璃化转变温度 T_g：20.2°C；平均粒度：557.7 nm (Nanosizer)；Coulter：D_n = 0.268 μm；D_v = 0.810 μm；表面积 = 10.8 m^2/g。

实施例 3：

将 116.74 g W 25/140 (聚乙烯醇, 10%浓度的水溶液)、29.18 g Genapol

PF 80 (20%浓度的水溶液)、2.22 g Mersolat K30 (30%浓度的水溶液)置于2L 的搅拌装置中，该搅拌装置配有锚式搅拌器。将预先制备的组成为 70.0 重量%的苯乙烯和 30.0 重量%的有机硅(在实施例 b)中制备)的 23.35 g 有机硅有机共聚物在 93.4 g 乙酸乙烯酯中的溶液加入其中。该初始进料在 300 rpm 下搅拌。用 10%浓度的甲酸将 pH 调节至 5-5.5。随后将容器加热至 60°C。一旦反应器处于热平衡，就以 5.72 g/h 的速度将 8.7%浓度的 TBHP (叔丁基过氧化氢)溶液和以 15.15 g/h 的速度将 4.94%浓度的 Brüggolith 溶液加入。20 分钟后，开始以 353.3 g/h 的速度加入(计量加入预制乳液)以下混合物(以预制乳液的形式)：150.0 g 水、467.0 g W 25/140 (聚乙烯醇, 10%浓度的水溶液)、116.74 g Genapol PF 80 (20%浓度的水溶液)、8.87 g Mersolat K30 (30%浓度的水溶液)和预先制备的组成为 70.0 重量%的苯乙烯和 30.0 重量%的有机硅(在实施例 b)中制备)的 93.4 g 有机硅有机共聚物在 373.6 g 乙酸乙烯酯中的溶液。在反应期间，以 300rpm 搅拌混合物。计量加入预制乳液的总加料时间是 3 小时。计量加入预制乳液结束后，继续加入 TBHP 和 Brüggolith 1 小时。随后用蒸汽处理分散体(汽提)，以使残余单体含量最小化，并加入 Hydorol W 作为防腐剂。得到了均匀稳定的分散体。

分散体分析：

固含量：43.4%；pH：4.3；布氏粘度 20 (轴 7)：7900 mPas；玻璃化转变温度 T_g：$T_g1 = 25.1°C$, $T_g2 = 66.3°C$ (非常低)；平均粒度：438.8 nm (Nanosizer)；Coulter：$D_n = 0.339\ \mu m$；$D_v = 0.521\ \mu m$；表面积 = 16.3 m^2/g。

实施例 4：

将 97.95 g W 25/140 (聚乙烯醇, 10%浓度的水溶液)、4.49 g Genapol PF 80 (20%浓度的水溶液)、1.86 g Mersolat K30 (30%浓度的水溶液)置于2L 的搅拌装置中，该搅拌装置配有锚式搅拌器。将预先制备的组成为 70.0 重量%的苯乙烯和 30.0 重量%的有机硅(在实施例 b)中制备)的 19.59 g 有机硅有机共聚物在 78.36 g 甲基丙烯酸甲酯中的溶液加入其中。该初始进料

在 200 rpm 下搅拌。用 10%浓度的甲酸将 pH 调节至 5-5.5。随后将容器加热至 60°C。一旦反应器处于热平衡，就以 4.8 g/h 的速度将 8.7%浓度的 TBHP(叔丁基过氧化氢)溶液和以 12.7 g/h 的速度将 4.92%浓度的 Brüggolith 溶液加入。20 分钟后，开始以 370 g/h 的速度加入(计量加入预制乳液)以下混合物(以预制乳液的形式)：225.29 g 水、391.81 g W 25/140 (聚乙烯醇，10%浓度的水溶液)、97.95 g Genapol PF 80 (20%浓度的水溶液)、7.44 g Mersolat K30 (30%浓度的水溶液)和预先制备的组成为 70.0 重量%苯乙烯和 30.0 重量%有机硅(在实施例 b)中制备)的 78.36 g 有机硅有机共聚物在 313.45 g 甲基丙烯酸甲酯中的溶液。在反应期间，以 200rpm 搅拌混合物。计量加入预制乳液的总加料时间是 3 小时。计量加入预制乳液结束后，继续加入 TBHP 和 Brüggolith 1 小时。随后用蒸汽处理分散体(汽提)，以使残余单体含量最小化，并加入 Hydorol W 作为防腐剂。在包装前用 200 g 水稀释分散体。得到了均匀稳定的分散体。

分散体分析：

固含量：33.0%；pH：5.1；布氏粘度 20 (轴 5)：12 240 mPas；玻璃化转变温度 T_g：$T_g1 = 68.3°C$ (low)，$T_g2 = 104.1°C$ (高)；平均粒度：637.2 nm (Nanosizer)；Coulter：$D_n = 0.115\ \mu m$；$D_v = 26.25\ \mu m$；表面积 $= 9.06\ m^2/g$。

实施例 5：

将 91.55 g 水、91.55 g W 25/140 (聚乙烯醇，10%浓度的水溶液)、22.89 g Genapol PF 80 (20%浓度的水溶液)、1.74 g Mersolat K30(30%浓度的水溶液)置于 2L 的搅拌装置中，该搅拌装置配有锚式搅拌器。将预先制备的组成为 67.0 重量%的乙酸乙烯酯和 33.0 重量%的有机硅(在实施例 a)中制备)的 18.31 g 有机硅有机共聚物在 73.24 g 甲基丙烯酸甲酯中的溶液加入其中。用 10%浓度的甲酸将 pH 调节至 5-5.5。该初始进料在 200 rpm 下搅拌。随后将容器加热至 60°C。一旦反应器处于热平衡，就以 4.5 g/h 的速度将 8.7%浓度的 TBHP (叔丁基过氧化氢)溶液和以 11.9 g/h 的速度将 4.92%浓度的 Brüggolith 溶液加入。20 分钟后，开始以 346.7 g/h 的速度加

入(计量加入预制乳液)以下混合物(以预制乳液的形式)：210.56 g 水、366.19 g W 25/140 (聚乙烯醇, 10%浓度的水溶液)、91.55 g Genapol PF 80 (20%浓度的水溶液)、6.96 g Mersolat K30 (30%浓度的水溶液)和预先制备的组成为 67.0 重量%的乙酸乙烯酯和 33.0 重量%的有机硅(在实施例 a)中制备)的 73.24 g 有机硅有机共聚物在 292.95 g 甲基丙烯酸甲酯中的溶液。在反应期间，以 200rpm 搅拌混合物。计量加入预制乳液的总加料时间是 3 小时。计量加入预制乳液结束后，继续加入 TBHP 和 Brüggolith 1 小时。随后用蒸汽处理分散体(汽提)，以使残余单体含量最小化，并加入 Hydorol W 作为防腐剂。在包装前用 200 g 水稀释分散体。得到了均匀稳定的分散体。

分散体分析：

固含量：32.2%；pH：4.9；布氏粘度 20 (轴 4)：5650 mPas；玻璃化转变温度 T_g：81.3°C (broad)；平均粒度：1295.1 nm (Nanosizer)；Coulter：D_n = 0.104 μm；D_v = 32.41 μm；表面积 = 5.39 m^2/g。

实施例 6：

将 91.55 g 水、91.55 g W 25/140 (聚乙烯醇, 10%浓度的水溶液)、22.89 g Genapol PF 80 (20%浓度的水溶液)、1.74 g Mersolat K30 (30%浓度的水溶液)置于 2L 的搅拌装置中，该搅拌装置配有锚式搅拌器。将预先制备的组成为 70.0 重量%的苯乙烯和 30.0 重量%的有机硅(在实施例 b)中制备)的 18.31 g 有机硅有机共聚物在 36.62 g 甲基丙烯酸甲酯和 36.62 丙烯酸丁酯中的溶液加入其中。该初始进料在 200 rpm 下搅拌。用 10%浓度的甲酸将 pH 调节至 5-5.5。随后将容器加热至 60°C。一旦反应器处于热平衡，就以 4.5 g/h 的速度将 8.7%浓度的 TBHP (叔丁基过氧化氢)溶液和以 11.88 g/h 的速度将 4.92%浓度的 Brüggolith 溶液加入。20 分钟后，开始以 346.7 g/h 的速度加入(计量加入预制乳液)以下混合物(以预制乳液形式)：210.56 g 水、366.19 g W 25/140 (聚乙烯醇, 10%浓度的水溶液)、91.55 g Genapol PF 80 (20%浓度的水溶液)、6.96 g Mersolat K30 (30%浓度的水溶液)和预先制备

的组成为 70.0 重量%的苯乙烯和 30.0 重量%的有机硅(在实施例 b)中制备)的 73.24 g 有机硅有机共聚物在 146.48 g 甲基丙烯酸甲酯和 146.48 丙烯酸丁酯中的溶液。在反应期间，以 200rpm 搅拌混合物。计量加入预制乳液的总加料时间是 3 小时。计量加入预制乳液结束后，继续加入 TBHP 和 Brüggolith 1 小时。随后用蒸汽处理分散体(汽提)，以使残余单体含量最小化，并加入 Hydorol W 作为防腐剂。得到了均匀稳定的分散体。

分散体分析：

固含量：37.54%；pH：4.9；布氏粘度 20 (轴 4)：12 300 mPas；玻璃化转变温度 T_g：10.4°C；平均粒度：841.4 nm (Nanosizer)；Coulter：D_n = 0.257 μm；D_v = 1.643 μm；表面积 = 11.8 m^2/g。

比较例 7：

将 1.29 kg 水、2.67 kg W 25/140 (聚乙烯醇，10%浓度的水溶液)、101.55 g Genapol X 050 (100%浓度)、115.66 g Texapon K12 (10%浓度的水溶液)、4.19 g 乙酸钠、641.34 g 乙酸乙烯酯和 427.56 g α,ω-二乙烯基官能化的具有 133 个 $SiOMe_2$ 重复单元的聚二甲基硅氧烷(Wacker 的有机硅大单体 VIPO 300®)置于 20L 的高压釜中。用 10%的甲酸将 pH 调节至 5。另外加入 10 ml Trilon B (EDTA；2%浓度的水溶液)和 31 ml 硫酸铁铵 (1%浓度的溶液)。将容器加热至 70°C，并以 8 巴的氮气加压。一旦反应器处于热平衡，就以 84 g/h 的速度加入 5.8%浓度的过硫酸铵溶液(APS 溶液)，和以 176 g/h 的速度加入 2.68%浓度的亚硫酸钠溶液。25 分钟后，开始以 2140 g/h 的速度加入(计量加入单体)以下混合物：2.57 kg 乙酸乙烯酯和 1.71 kg VIPO 300。同时，以 625 g/h 的计量速度加入乳化剂混合物。该乳化剂混合物包括 385.32 g 水、406.18 g Genapol X 050 和 462.62g Texapon K12 (10%浓度的水溶液)。计量加入单体和计量加入乳化剂的总加料时间是 2 小时。反应开始后 20 分钟，加入 APS 溶液的速度增至 126 g/h，加入亚硫酸钠的速度增至 262 g/h。计量加入单体和计量加入乳化剂结束后，继续加入 APS 和亚硫酸钠 1 小时。撤去压力后，用蒸汽处理分散体(汽提)，以使残余单体含量最小化，随后加入 Hydorol W 作为防腐剂。

分散体分析：

固含量：50.5%；pH：5.3；布氏粘度 20 (轴 4)：1040 mPas；MFT：0°C；玻璃化转变温度 T_g：18.4°C；平均粒度：452.5 nm (Nanosizer)；Coulter：D_n = 0.124 μm；D_v = 1.697 μm；表面积 = 14.7 m^2/g。

Soxhlet 萃取：完全蒸发洗脱液的残余物 1.94 g = 38.8% (由 5 g 干燥的分散体薄膜用环己烷萃取得到)。

比较例 7 表明，在此情况下为乙酸乙烯酯与有机硅大单体的常规乳液聚合导致有机硅大单体与有机单体不充分的结合，这也描述在文献中。这里，可以在萃取中从干燥的分散体薄膜洗涤出 38.8%的组分。1H-NMR 的光谱显示，这里可萃取的组分主要是游离的有机硅大单体。本发明的方法消除了该问题及所有由此而导致的缺点。本发明的方法保证有机单体完全与有机硅大单体结合，即，游离的有机硅不再存在。这是通过在聚合前分别制备有机硅有机共聚物而得以实现的。