[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C09D 17/00 (2006.01)
C09D 11/00 (2006.01)

[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02119814.4

[45] 授权公告日 2006 年 3 月 29 日

[11] 授权公告号 CN 1247716C

[22] 申请日 2002.3.29 [21] 申请号 02119814.4

[30] 优先权

[32] 2001. 3.30 [33] US [31] 60/280,420

[32] 2002. 3.15 [33] US [31] 10/097,257

[71] 专利权人 罗姆和哈斯公司

地址 美国宾夕法尼亚

[72] 发明人 R·H·戈尔 E·J·兰根梅尔
W·H·迈克尔德 D·P·罗拉
A·K·范迪克 N·M·博特尼克

审查员 秦 艳

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司

代理人 沙永生

权利要求书 1 页 说明书 30 页

[54] 发明名称

着色剂、分散体、分散剂、和油墨

[57] 摘要

本发明提供了包括平均粒径为 1 – 50 纳米的 PNP 的着色剂、分散剂、分散体、和油墨，所述 PNP 包含至少一种多烯属不饱和单体作为聚合单元。 本发明还提供了制备包括 PNP 的着色剂、分散剂、分散体、和油墨的方法。

1. 一种着色剂，包含：至少一个发色团和平均粒径为 1-50 纳米的交联 PNP，所述 PNP 包含至少一种多烯属不饱和单体作为聚合单元，其中至少一个发色团连接到至少一部分 PNP 上。

2. 根据权利要求 1 的着色剂，其中所述发色团连接到 PNP 上。

3. 一种分散体，包含：分散在液体介质中的具有着色剂的颗粒和交联的 PNP，其中所述 PNP 的平均粒径为 1-50 纳米，所述 PNP 包含至少一种多烯属不饱和单体作为聚合单元，其中所述着色剂包含至少一个连接到至少一部分 PNP 上的发色团。

4. 根据权利要求 3 的分散体，其中所述至少一个发色团包含颜料。

5. 一种包含权利要求 3 的分散体的油墨。

6. 一种用于油墨的粘结剂，包括至少一种平均粒径为 1-50 纳米的 PNP，所述 PNP 包含至少一种多烯属不饱和单体作为聚合单元。

7. 包含权利要求 6 的粘结剂的油墨。

8. 包含权利要求 1 的着色剂的油墨。

着色剂、分散体、分散剂、和油墨

技术领域

本发明涉及着色剂、分散剂、分散体、和油墨。尤其是，本发明涉及一种包括具有平均粒径1-50纳米的交联聚合物纳米颗粒(以下“PNP”)的着色剂、分散剂、分散体、和油墨。本发明还涉及制备着色剂、分散剂、分散体、和油墨的方法。

背景技术

本文中的“着色剂”是指与射线相互作用的物质，如颜料和染料。

本文中的“与射线相互作用”是指通过一种物质而散射或改变射线，如电磁射线，如可见光。

本文中的“发色团”是指例如通过吸收、磷光或荧光而改变电磁射线的化学单元。

本文中的“颗粒”和“微粒”是指细分物质。

本文中的“颜料”是指一种微粒有机或无机物质形式的着色剂。在本发明范围内，无机颗粒包括(但不限于)微粒矿物、粘土、陶瓷、金属和类似物。

本文中的“染料”是指非微粒有机或无机物质形式的着色剂，如包含发色团的分子。

本文中的“分散体”是指细分散颗粒的一种液体分散体，可用于许多场合，包括：用于油墨、油漆、塑料、和涂料的聚合物网络结构；用于油墨、油漆、塑料、和涂料的着色剂分散体，如颜料分散体；陶瓷分散体；金属颗粒分散体；和矿物分散体(如，用于抑制污垢的粘土分散体、稳定化石灰分散体、和碳酸钙的稳定化分散体)。

本文中的“分散剂”是指颗粒分散体中的一种分子，可用于保持颗粒分配在整个颗粒分散体中，例如防止颗粒的聚集、结块、凝结、絮凝、相分离、和类似过程。

许多种类的着色剂可分散在包括有机和无机颜料颗粒和染料的液体中。但许多着色剂如有机颜料通常提供为初始颜料颗粒的聚集体的大(如，大于100微米)粉状结块。遗憾的是，加入大粉状着色剂结块的材料的颜色品质往往不好。因此，许多着色剂需要例如通过研磨和混炼进行大量的能量输入，而且

需要使用特定的分散剂来制备较小着色剂颗粒如初始颜料颗粒的分散体，用于具有改进的颜色品质的材料。尽管染料一般比颜料更容易分散，但许多染料往往在暴露于热、光、和射线时褪色(耐晒牢度差)。许多染料还往往迁移(即，“渗色”)。尽管有机颜料与染料相比通常具有较好的耐晒牢度且迁移较少，但它们往往如上所述难以分散。着色剂需要改进。

颗粒分散体本身是不稳定的。颗粒分散体往往需要一种有效的分散剂以防颗粒凝结。合适的分散剂的例子为阴离子、阳离子和非离子表面活性剂和聚合物分散剂。作为分散剂的表面活性剂在颗粒表面和连续相之间具有动态迁移性，这可在两个颗粒接近时导致不可逆的凝结。它们作为分散剂的效力也因为在分散体中存在水混溶性有机溶剂而受不利影响。聚合物分散剂在多个点上连接到颗粒表面上，因此它们不受表面活性剂的某些失败模式的影响。它们也可通过电荷和空间稳定化作用而稳定化。但即使聚合物分散剂可因存在各种有机添加剂而受不利影响，这可造成稳定化聚合物链的崩溃或聚合物分散剂在颗粒表面上的解吸。分散剂和分散体需要改进。

分散的聚合物如乳液聚合物广泛用作各种油墨的粘结剂。作为用于喷墨打印机的油墨配方的组分，乳液聚合物可用于向打印产品提供有益性能。耐水牢度、耐加亮笔性、耐湿擦性、耐干擦性、和基材粘附性之类的性能都可通过选择合适的粘结剂而增强。但胶乳粘结剂在油墨配方中的存在往往严重降低打印头中的油墨性能。胶乳粘结剂在油墨配方中的存在可导致打印性能以许多不同的模式下降。例如，热喷墨打印头具有可达到温度300℃或更高的电阻性加热器元件。胶乳粘结剂可在这些温度下变质，可造成加热器元件结垢，并可在加热器表面上形成膜。这些问题可改变给予油墨的热能的程度并造成打印性能差。在这些条件下，胶乳粘结剂还本身凝结，或与分散的颜料(如果存在)一起凝结。这种凝结可因为造成油墨物理性能如粘度或表面张力的变化或因为打印头喷嘴的物理堵塞而降低打印性能。在打印头中，存在高剪切的条件，因为油墨由打印头高频喷射且打印头尺寸小。这种高剪切条件也可造成胶乳粘结剂自身的凝结，胶乳粘结剂与分散颜料的凝结，或胶乳粘结剂在打印头内部表面上的吸附。高剪切条件不仅存在于热打印头，而且还存在于其它种类的喷墨打印头以及压电打印头。油墨需要改进。

发明内容

本发明寻求提供能够克服前述问题的着色剂。这些问题通过提供新的着色剂而克服，其中所述着色剂的尺寸、形态、分散性、和稳定性得到改进。本

发明还寻求提供不会出现上述分散剂失败的分散剂。本发明还寻求提供具有改进的稳定性的分散体，尤其是着色剂分散体。本发明还寻求提供具有改进性能的油墨，尤其是喷墨油墨。

现已发现，许多前述问题可通过在着色剂、分散剂、分散体和油墨的组合物中包括PNP而克服。有用的PNP具有1-50纳米的平均粒径，且具有至少一种多烯属不饱和单体作为聚合单元。

本文所提供的分散体特别有用，因为与使用非PNP分散剂相比，它们的粘度在使用本发明PNP分散剂时下降。

本发明的着色剂包含平均粒径为1-50纳米的PNP，所述PNP包含至少一种多烯属不饱和单体作为聚合单元、以及包括在PNP上、或包括在其中、或与其物理或化学连接的发色团。PNP使得本发明着色剂相对现有着色剂如颜料具有改进的粒径控制和形态控制。本发明着色剂可用于各种场合，例如油墨、涂料和塑料。

在本发明的第一方面，提供了一种着色剂，包含：至少一个发色团和平均粒径为1-50纳米的PNP，所述PNP包含至少一种多烯属不饱和单体作为聚合单元。

在本发明的第二方面，提供了一种分散体，包含：分散在液体介质中的颗粒和PNP，其中所述PNP的平均粒径为1-50纳米，所述PNP包含至少一种多烯属不饱和单体作为聚合单元。

在本发明的第三方面，提供了一种包括本发明分散体的油墨。

在本发明的第四方面，提供了一种分散剂，包含：至少一种平均粒径为1-50纳米的PNP，所述PNP包含至少一种多烯属不饱和单体作为聚合单元。

在本发明的第五方面，提供了一种得到着色剂的方法，包括：

形成平均粒径为1-50纳米的PNP，所述PNP包含至少一种多烯属不饱和单体作为聚合单元；和

将至少一个发色团连接到至少一部分所述PNP上。

在本发明的第六方面，提供了一种得到分散体的方法，包括：

形成平均粒径为1-50纳米的PNP，所述PNP包含至少一种多烯属不饱和单体作为聚合单元；和

将至少一种颗粒与所述PNP一起分散在液体介质中。

具体实施方式

除非清楚地另有所指，本文所用的以下简称具有以下含义：C=摄氏度；μm=微

米;UV=紫外;rpm=转数/分钟;nm=纳米;J=焦耳;cc=立方厘米;g=克;wt%=重量百分数;L=升;mL=毫升;PVC=(着色剂的总体积)/(着色剂的总体积加上所有其它非挥发性成分的总体积);MIAK=甲基异-戊基酮;MIBK=甲基异-丁基酮;BA=丙烯酸丁基酯;AA=丙烯酸;MAA=甲基丙烯酸;PS=粒径=平均粒径;PMA=聚(丙烯酸甲基酯);CyHMA=甲基丙烯酸环己基酯;EG=乙二醇;DPG=二亚丙基二醇;DEA=二甘醇乙基醚乙酸酯;BzA=丙烯酸苄基酯;BzMA=甲基丙烯酸苄基酯;MAPS=MATS=甲基丙烯酸 (三甲氧基甲硅烷基)丙酯;PETTA=季戊四醇四/三丙烯酸酯;PPG4000DMA=聚丙二醇4000二甲基丙烯酸酯;OFPMA=八氟戊基甲基丙烯酸酯;DPEPA=二季戊四醇五丙烯酸酯;TMSMA=甲基丙烯酸三甲基甲硅烷基酯;MOPTSOMS=甲基丙烯酰氧基丙基二(三甲基甲硅烷氧基)甲基硅烷;MOPMDMOS=3-甲基丙烯酰氧基丙基甲基二甲氧基硅烷;TAT=三烯丙基-1,3,5-三嗪-2,4,6-(1H,3H,5H)-三酮;IBOMA=甲基丙烯酸异冰片基酯;PGMEA=丙二醇单甲基醚乙酸酯;PEGMEMA475=聚(乙二醇甲基醚)甲基丙烯酸酯Mw=475;和PGDMA=丙二醇二甲基丙烯酸酯。

术语"(甲基)丙烯酸"包括丙烯酸和甲基丙烯酸两者且术语"(甲基)丙烯酸酯"包括丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯两者。同样，术语"(甲基)丙烯酰胺"是指丙烯酰胺和甲基丙烯酰胺两者。"烷基"包括直链、支链和环状烷基。

本文定义的所有范围都是包含性的和可合并的。

除非另有所指，本文所用的术语"或"是指"或"的包含形式，如，条件"A或B"在满足至少一个以下条件时是正确的:A是正确的;B是正确的;A和B都是正确的。

本发明涉及着色剂、分散剂、分散体和油墨，包括平均粒径为1-50纳米的PNP，所述PNP具有至少一种多烯属不饱和单体作为聚合单元。

PNP通过至少一种多烯属不饱和单体的自由基聚合反应而形成。通常PNP包含基于PNP重量至少1%重量的至少一种聚合的多烯属不饱和单体。基于PNP重量的最高至和包括100%聚合的多烯属不饱和单体可有效地用于本发明的PNP。聚合的多烯属不饱和单体的量优选为基于PNP重量的约1%-80%，更优选为基于PNP重量的约1%-60%，最优选基于PNP重量的1%-25%。

适用于本发明的多烯属不饱和单体包括二-，三-，四-，或更高的多烯属不饱和单体，例如，三乙烯基苯，二乙烯基甲苯，二乙烯基吡啶，二乙烯基萘和二乙烯基二甲苯;和例如乙二醇二丙烯酸酯，三羟甲基丙烷三丙烯酸酯，二甘醇二乙烯基醚，三乙烯基环己烷，甲基丙烯酸烯丙基酯("ALMA")，乙二醇二甲基丙烯酸酯

("EGDMA"),二甘醇二甲基丙烯酸酯("DEGDMA"),丙二醇二甲基丙烯酸酯,丙二醇二丙烯酸酯,三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯("TMPTMA"),二乙烯基苯("DVB"),2,2-二甲基丙烷-1,3-二丙烯酸酯,1,3-丁二醇二丙烯酸酯,1,3-丁二醇二甲基丙烯酸酯,1,4-丁二醇二丙烯酸酯,二甘醇二丙烯酸酯,二甘醇二甲基丙烯酸酯,1,6-己烷二醇二丙烯酸酯,1,6-己烷二醇二甲基丙烯酸酯,三亚丙基二醇二丙烯酸酯,三甘醇二甲基丙烯酸酯,四亚乙基二醇二丙烯酸酯,聚乙二醇200二丙烯酸酯、四亚乙基二醇二甲基丙烯酸酯、聚乙二醇二甲基丙烯酸酯、乙氧基化双酚A二丙烯酸酯,乙氧基化双酚A二甲基丙烯酸酯,聚乙二醇600二甲基丙烯酸酯,聚(丁二醇)二丙烯酸酯,季戊四醇三丙烯酸酯,三羟甲基丙烷三乙氧基三丙烯酸酯,丙氧基三丙烯酸甘油基酯,季戊四醇四丙烯酸酯,季戊四醇四甲基丙烯酸酯,二季戊四醇单羟基五丙烯酸酯,二乙烯基硅烷,三乙烯基硅烷,二甲基二乙烯基硅烷,二乙烯基甲基硅烷,甲基三乙烯基硅烷,二苯基二乙烯基硅烷,二乙烯基苯基硅烷,三乙烯基苯基硅烷,二乙烯基甲基苯基硅烷,四乙烯基硅烷,二甲基乙烯基二硅氧烷,聚(甲基乙烯基硅氧烷),聚(乙烯基氢硅氧烷),聚(苯基乙烯基硅氧烷)及其混合物。

可作为共聚单元引入PNP的合适的烯属不饱和单体包括(但不限于):(甲基)丙烯酸,(甲基)丙烯酰胺,(甲基)丙烯酸烷基酯,(甲基)丙烯酸链烯基酯,芳族(甲基)丙烯酸酯,乙烯基芳族单体,含磷化合物例如磷乙基(甲基)丙烯酸酯("PEM"),乙酸乙烯酯,含氮化合物和它们的硫代同系物,马来酸酯,单-和二烷基酯,马来酸,富马酸酯,马来酰胺酸酯及其与乙烯基芳族化物,乙烯基醚,乙烯基硫,和取代的乙烯单体的共聚物。

通常,可用于本发明的(甲基)丙烯酸烷基酯是 (甲基)丙烯酸(C_1-C_{24})烷基酯。合适的(甲基)丙烯酸烷基酯包括(但不限于),"低馏分"(甲基)丙烯酸烷基酯,"中馏分"(甲基)丙烯酸烷基酯和"高馏分"(甲基)丙烯酸烷基酯。

"低馏分"(甲基)丙烯酸烷基酯通常是其中烷基包含1-6个碳原子的那些。合适的"低馏分"(甲基)丙烯酸烷基酯包括(但不限于):甲基丙烯酸甲酯("MMA"),丙烯酸甲基酯,丙烯酸乙基酯,甲基丙烯酸丙酯,甲基丙烯酸丁酯("BMA"),丙烯酸丁基酯("BA"),甲基丙烯酸异丁酯("IBMA"),甲基丙烯酸己基酯,甲基丙烯酸环己基酯,丙烯酸环己基酯及其混合物。

"中馏分"(甲基)丙烯酸烷基酯通常是其中烷基包含 7-15 个碳原子的那些。

合适的"中馏分"(甲基)丙烯酸烷基酯包括(但不限于):丙烯酸 2-乙基己基酯("EHA"),甲基丙烯酸 2-乙基己基酯,甲基丙烯酸辛基酯,甲基丙烯酸癸基酯,甲基丙烯酸异癸基酯("IDMA",基于支链(C_{10})烷基异构体混合物),甲基丙烯酸十一烷基酯,甲基丙烯酸十二烷基酯(也称作甲基丙烯酸月桂基酯),甲基丙烯酸十三烷基酯,甲基丙烯酸十四烷基酯(也称作甲基丙烯酸肉豆寇基酯),甲基丙烯酸十五烷基酯及其混合物。有用的混合物包括甲基丙烯酸十二烷基-十五烷基酯("DPMA"),甲基丙烯酸十二烷基,十三烷基,十四烷基和十五烷基酯的直链和支链异构体的混合物;和甲基丙烯酸月桂基-肉豆寇基酯("LMA")。

"高馏分"(甲基)丙烯酸烷基酯通常是其中烷基包含16-24个碳原子的那些。合适的"高馏分"(甲基)丙烯酸烷基酯包括(但不限于):甲基丙烯酸十六烷基酯,甲基丙烯酸十七烷基酯,甲基丙烯酸十八烷基酯,甲基丙烯酸十九烷基酯,甲基丙烯酸二十烷基酯,甲基丙烯酸二十烷基酯及其混合物。"高馏分"(甲基)丙烯酸烷基酯的有用的混合物包括(但不限于):甲基丙烯酸鲸蜡基-二十烷基酯("CEMA"),它是甲基丙烯酸十六烷基,十八烷基,二十烷基和二十烷基酯的混合物;和甲基丙烯酸鲸蜡基-硬脂基酯("SMA"),它是甲基丙烯酸十六烷基和十八烷基酯的混合物。

上述的中馏分和高馏分(甲基)丙烯酸烷基酯单体一般通过标准酯化反应步骤制成,其中使用工业级长链脂族醇,且这些市售醇是具有不同链长的烷基中包含10-15或16-20个碳原子的醇的混合物。这些醇的例子为来自Vista Chemical(现在Sasol)公司的各种Ziegler催化的ALFOL醇,即,ALFOL 1618和ALFOL 1620,来自Shell Chemical Company的Ziegler催化的各种NEODOL醇,即NEODOL 25L,和来自天然的醇例如Proctor & Gamble的TA-1618和CO-1270。因此,就本发明而言,(甲基)丙烯酸烷基酯意味着不仅包括单个的上述(甲基)丙烯酸烷基酯产品,而且包括(甲基)丙烯酸烷基酯与主要量的所命名的特定(甲基)丙烯酸烷基酯的混合物。

可用于本发明的(甲基)丙烯酸烷基酯单体可以是单个单体或在烷基部分具有不同碳原子数的混合物。另外,可用于本发明的(甲基)丙烯酰胺和(甲基)丙烯酸烷基酯单体可视需要被取代。合适的视需要取代的(甲基)丙烯酰胺和(甲基)丙烯酸烷基酯单体包括(但不限于):(甲基)丙烯酸羟基(C_2-C_6)烷基酯,(甲基)丙烯酸二烷基氨基(C_2-C_6)-烷基酯,二烷基氨基(C_2-C_6)烷基(甲基)丙烯酰胺。

有用的取代(甲基)丙烯酸烷基酯单体是在烷基中具有一个或多个羟基的那些如,其中羟基存在于烷基中的β-位(2-位)的那些。其中取代烷基是直链或支链(C_2-C_6)烷基的(甲基)丙烯酸羟基烷基酯是优选的。合适的(甲基)丙烯酸羟基烷基酯单体包括(但不限于):甲基丙烯酸2-羟基乙酯("HEMA"),丙烯酸2-羟基乙基酯("HEA"),甲基丙烯酸2-羟基丙酯,甲基丙烯酸1-甲基-2-羟基乙酯,丙烯酸2-羟基-丙基酯,丙烯酸1-甲基-2-羟基乙基酯,甲基丙烯酸2-羟基丁酯,丙烯酸2-羟基丁基酯及其混合物。优选的(甲基)丙烯酸羟基烷基酯单体是HEMA,甲基丙烯酸1-甲基-2-羟基乙酯,甲基丙烯酸2-羟基丙酯及其混合物。后两种单体的混合物通常称作"甲基丙烯酸羟基丙酯"或"HPMA"。

可用于本发明的其它的取代(甲基)丙烯酸酯和(甲基)丙烯酰胺单体是在烷基中具有二烷基氨基或二烷基氨基烷基的那些。这些取代(甲基)丙烯酸酯和(甲基)丙烯酰胺的例子包括(但不限于):甲基丙烯酸二甲基氨基乙酯,丙烯酸二甲基氨基乙基酯,N,N-二甲基氨基乙基甲基丙烯酰胺,N,N-二甲基-氨基丙基甲基丙烯酰胺,N,N-二甲基氨基丁基甲基丙烯酰胺,N,N-二-乙基氨基乙基甲基丙烯酰胺,N,N-二乙基氨基丙基甲基丙烯酰胺,N,N-二乙基氨基丁基甲基丙烯酰胺,N-(1,1-二甲基-3-氧丁基)丙烯酰胺,N-(1,3-二苯基-1-乙基-3-氧丁基)丙烯酰胺,N-(1-甲基-1-苯基-3-氧丁基)甲基丙烯酰胺,和2-羟基乙基丙烯酰胺,氨基乙基亚乙基脲的N-甲基丙烯酰胺,N-甲基丙烯酰氧基乙基吗啉,二甲基氨基丙基胺的N-马来酰亚胺,及其混合物。

可用于本发明的其它的取代(甲基)丙烯酸酯单体是含硅单体如(甲基)丙烯酸γ-丙基三(C_1-C_6)烷氧基甲硅烷基酯,(甲基)丙烯酸γ-丙基三(C_1-C_6)烷基甲硅烷基酯,(甲基)丙烯酸γ-丙基二(C_1-C_6)烷氧基(C_1-C_6)烷基甲硅烷基酯,(甲基)丙烯酸γ-丙基二(C_1-C_6)烷基(C_1-C_6)烷氧基甲硅烷基酯,(甲基)丙烯酸乙烯基三(C_1-C_6)烷氧基甲硅烷基酯,(甲基)丙烯酸乙烯基二(C_1-C_6)烷氧基(C_1-C_6)烷基甲硅烷基酯,(甲基)丙烯酸乙烯基(C_1-C_6)烷氧基二(C_1-C_6)烷基甲硅烷基酯,(甲基)丙烯酸乙烯基三(C_1-C_6)烷基甲硅烷基酯,及其混合物。

可在本发明中用作不饱和单体的乙烯基芳族单体包括(但不限于):苯乙烯("STY"),α-甲基苯乙烯,乙烯基甲苯,p-甲基苯乙烯,乙基乙烯基苯,乙烯基萘,乙烯基二甲苯,及其混合物。乙烯基芳族单体还包括它们的相应取代对应物,如卤代衍生物,即,包含一个或多个卤素基团,如氟,氯或溴;和硝基,氰基,(C_1-C_{10})烷

氧基，卤代(C_1-C_{10})烷基，碳(C_1-C_{10})烷氧基，羧基，氨基，(C_1-C_{10})烷基氨基衍生物和类似物。

可在本发明中用作不饱和单体的含氮化合物及其硫代同系物包括(但不限于)：乙烯基吡啶如2-乙烯基吡啶或4-乙烯基吡啶；低级烷基(C_1-C_8)取代的N-乙烯基吡啶如2-甲基-5-乙烯基吡啶，2-乙基-5-乙烯基吡啶，3-甲基-5-乙烯基吡啶，2，3-二甲基-5-乙烯基吡啶，和2-甲基-3-乙基-5-乙烯基吡啶；甲基-取代的喹啉和异喹啉；N-乙烯基己内酰胺；N-乙烯基丁内酰胺；N-乙烯基吡咯烷酮；乙烯基咪唑；N-乙烯基咔唑；N-乙烯基琥珀酰亚胺；(甲基)丙烯腈；o-，m-，或p-氨基苯乙烯；马来酰亚胺；N-乙烯基-恶唑烷酮；N，N-二甲基氨基乙基乙烯基醚；乙基-2-氰基丙烯酸酯；乙烯基乙腈；N-乙烯基邻苯二甲酰亚胺；N-乙烯基吡咯烷酮如N-乙烯基硫代吡咯烷酮，3甲基1-乙烯基吡咯烷酮，4-甲基-1-乙烯基吡咯烷酮，5-甲基-1-乙烯基吡咯烷酮，3-乙基-1-乙烯基吡咯烷酮，3-丁基-1-乙烯基吡咯烷酮，3，3-二甲基-1-乙烯基吡咯烷酮，4，5-二甲基-1-乙烯基吡咯烷酮，5，5-二甲基-1-乙烯基吡咯烷酮，3，3，5-三甲基-1-乙烯基吡咯烷酮，4-乙基-1-乙烯基吡咯烷酮，5-甲基-5-乙基-1-乙烯基吡咯烷酮和3，4，5-三甲基-1-乙烯基吡咯烷酮；乙烯基吡咯；乙烯基苯胺；和乙烯基哌啶。

可在本发明中用作不饱和单体的取代的乙烯单体包括(但不限于)：烯丙基类单体，乙酸乙烯酯，乙烯基甲酰胺，氯乙烯，乙烯基苄基氯("VBC")，氟乙烯，溴乙烯，偏二氯乙烯，偏二氟乙烯和偏二溴乙烯。

美国专利申请出版物US20020025994A1也给出了可引入PNP中以连接各种染料分子的各种取代的乙烯基单体和官能化的乙烯基单体。

可用于本发明的PNP可通过乳液聚合反应，悬浮聚合反应，非水分散体聚合反应，或溶液聚合反应而制成。本文的"溶液聚合"是指在用作聚合物溶剂的水介质或非水介质中的自由基加成聚合反应。本文中的"用于聚合物的溶剂"是指没有交联的聚合物可溶于聚合反应介质中，这可根据在相同条件下制成的聚合物在没有用于聚合物(包含低于约 20％重量的多烯属不饱和单体)的交联单体时的溶解度而预知，或根据本文所公开的溶解度图而选择聚合反应介质。

PNP可在非水溶剂中制备。这些溶剂的例子包括(但不限于)：烃，如烷烃，氟化烃，和芳族烃，醚，酮，酯，醇及其混合物。特别合适的溶剂包括十二烷，均三苯，二甲苯，二苯基醚，γ-丁内酯，乙酸乙酯，乳酸乙酯，亚丙基二醇单甲基醚乙酸酯，己

内酯,2-庚酮,甲基异丁基酮,二异丁基酮,亚丙基二醇单甲基醚,癸醇,和叔丁醇。

PNP可通过首先向配有搅拌器、温度计和回流冷凝器的反应容器中装入溶剂尾料,或溶剂与某些部分的单体的混合物而制成。单体加料通常根据需要由单体、引发剂和链转移剂组成。溶剂或溶剂/单体尾料加料在氮气覆盖下搅拌加热至约55-125℃。在尾料加料已达到足以引发聚合反应的温度之后,将单体加料或单体加料的余量在15分钟至4小时内加入反应容器,同时在所需反应温度下保持反应。在单体混合物加料完成之后,可将溶剂中的其它引发剂装入该反应体系和/或可采用保持期。

PNP可通过乳液聚合反应制成。可用于本发明的乳液聚合物一般通过首先向配有搅拌器、温度计和回流冷凝器的反应容器中装入水和某些部分的单体乳液而制成。通常,单体乳液根据需要由单体、表面活性剂、引发剂和链转移剂组成。将单体乳液的起始加料加入合适的反应容器,在氮气覆盖下搅拌加热至约55-125℃。在种子加料已达到足以引发聚合反应的温度之后,将单体乳液或单体乳液的余量在15分钟至4小时内加入反应容器,同时在所需反应温度下保持反应。在单体乳液加料完成之后,可将其它引发剂装入该反应体系和/或可采用保持期。

另外,乳液聚合反应可以间歇工艺来进行。在该间歇工艺中,聚合物通过在搅拌下,在氮气覆盖下,根据需要向反应容器中装入水、单体、表面活性剂、引发剂和链转移剂以形成单体乳液而制成。该单体乳液加热至约55-125℃的温度以进行聚合反应。在单体乳液加料完成之后,将其它的引发剂装入该反应体系和/或可采用保持期。

合适的PNP包括,例如:

HEMA/DEGDMA, MMA/DEGDMA, MMA/MAPS/DEGDMA, MMA/MAPS/PETTA, MMA/MAPS/PPG4000DMA, MMA/MAPS/DPEPA, MAPS/DEGDMA, BA/DEGDMA, MMA/MAPS/TMPTMA, MMA/MAPS/DVB, STY/MAPS/DVB, BA/MAPS/DVB, BA/TMSMA/DVB, BA/MOPTSOMS/DVB, BA/MOPMDMOS/DVB, BA/MAPS/TAT, ALMA/BA/DVB, IBOMA/MAPS/DVB, IBOA/MAPS/DVB, BA/DVB, BA/PGDMA, BA/ALMA, BA/TMPTMA, BA/DPEPA, EHA/DVB, EHA/ALMA, EHA/TMPTMA, EHA/DPEPA, STY/DVB, STY/ALMA, EHA/STY/ALMA, MMA/BA/ALMA,

STY/MMA/DVB, MMA/丁二烯 /STY, MMA/EA/ALMA, BA/ALMA/MATS, STY/MATS/DVB, MMA/BA/MATS, STY/MMA/MATS/DVB, MMA/BA/MATS/ALMA, BzA/TMPTMA, BzA/DVB, IDMA/BzMA 和 MMA/ALMA/MATS.

包含由酸单体聚合的单元的合适PNP包括:

MMA/AA/TMPTA, MMA/MAA/TMPTA, MMA/AA/ALMA, BA/MMA/AA/TMPTA, BA/AA/TMPTA, MMA/2-EHA/AA/TMPTA, STY/MMA/AA/TMPTA, BA/STY/AA/TMPTA, STY/MMA/AA/AAEM/TMPTA, AA/TMPTA, AA/ALMA, MAA/TMPTA, MMA/PEM/TMPTA, 和 MMA/AA/PEM/TMPTA.

包含由胺单体(如,甲基丙烯酸二甲基氨基丙酯("DMAPMA")和甲基丙烯酸二甲基氨基乙酯("DMAEMA")聚合的单元的合适PNP包括:

MMA/DMAPMA/TMPTA,
MMA/DMAEMA/TMPTA, MMA/ DMAPMA /ALMA, BA/MMA/ DMAEMA /TMPTA, BA/ DMAPMA /TMPTA, MMA/2-EHA/ DMAEMA /TMPTA, STY/MMA/ DMAPMA /TMPTA, BA/STY/ DMAEMA /TMPTA, STY/MMA/ DMAPMA /AAEM/TMPTA, DMAEMA /TMPTA, DMAPMA /ALMA, DMAEMA /TMPTA, MMA/ DMAPMA /TMPTA, 和 MMA/ DMAEMA /PEM/TMPTA.

粒径和分布的控制可通过选择溶剂、选择引发剂、总固体含量、多官能单体的数量和种类、链转移剂的种类和数量、引发剂含量和反应条件之类的方法而实现。粒径可使用标准动态光散射技术而测定。相关函数可使用LaPlace转化法,如CONTIN转化成流体动力学尺寸。

可用于本发明自由基聚合反应的引发剂包括,例如,一种或多种:过氧酯,二烷基过氧化物,烷基氢过氧化物,过硫酸盐,偶氮引发剂,氧化还原引发剂等。有用的自由基引发剂包括(但不限于):过氧化苯甲酰,过辛酸叔丁基酯,过戊酸t-戊基酯,氢过氧化枯烯,和偶氮化合物如偶氮异丁腈和2,2'-偶氮二(2-甲基丁腈)。自由基引发剂优选为过戊酸t-戊基酯。自由基引发剂的量通常为基于总单

体重量的0.05-10％重量。

链转移剂可视需要用于制备可用于本发明的聚合物。合适的链转移剂包括，例如：烷基硫醇如十二烷基硫醇，和具有活化氢的芳族烃如甲苯。

PNP的表观GPC重均分子量通常为500-1,000,000，优选1,000-900,000，更优选2,000-800,000，甚至更优选3,000-700,000，甚至进一步优选4,000-600,000，更进一步优选5,000-500,000，基本上更优选10,000-500,000和最优选15,000-100,000。本文所用的"表观重均分子量"是指PNP颗粒的尺寸。PNP的GPC洗脱时间因此提供了表观重均分子量指示，但不一定是绝对重均分子量测量值。本文所用的术语"分子量"在描述PNP时是指表观分子量，使用标准凝胶渗透色谱法而得到，如，使用THF溶剂(40C)，3Plgel柱(Polymer Labs)，100埃，10^3，10^4埃，30厘米长，7.8毫米ID，1mil/min，100微升注射体积，使用Polymer Labs CALIBRE™软件校正至窄聚苯乙烯标准物。

在本发明的各种实施方案中，除非另有所指，PNP的平均粒径为1-50nm，优选1-40nm，更优选1-30nm，甚至更优选1-25nm，进一步更优选1-20nm，甚至进一步更优选1-15nm，基本上更优选1-10nm，和最优选2-8nm。

PNP也可后官能化。PNP可通过本领域已知用于后官能化聚合物材料的各种技术进行后官能化。PNP的后聚合反应官能化是有利的，如用于连接染料或发色团以制备着色剂，用于连接颜料以制备分散剂和着色剂，和用于使PNP与分散体和油墨组合物相容。

PNP在流体态或干燥态下最好是离散的、未结块的和可分散的、可混溶的、或基本上与分散体或油墨相容和/或相容在分散体或油墨中。PNP与油墨或其它组合物的余量的相容性可通过它们的溶解度参数，如Van Krevelen的δd，δp，δh和δv参数的可比匹配而确定。参见，例如，Van Krevelen等人，聚合物性能.其评估和与化学结构的关系，Elsevier Scientific Publishing Co.，1976；Olabisi等人，聚合物-聚合物混溶性，Academic Press，NY，1979；Coleman等人，聚合物共混物的特定相互作用和混溶性，Technomic，1991；和A.F.M.Barton，溶解度参数和其它内聚参数的CRC手册，第二版，CRC Press，1991。δd是对材料的分散相互作用的一种度量，δp是对材料的极性相互作用的一种度量，δh是对材料的氢键相互作用的一种度量，δv是对材料的分散和极性相互作用两者的一种度量。本文使用SI单位，$J^{1/2}/cm^{3/2}$。这些

溶解度参数可例如通过组分配法计算,或通过在由可溶性溶剂和不溶性溶剂组成的混合溶剂体系中测定材料的浊点而确定。浊点时的溶解度参数定义为溶剂加权百分数。通常,测定材料的许多浊点,并将由这些浊点确定的中心区定义为该材料的溶解度参数区。

如果PNP和分散介质或油墨组合物介质的溶解度参数基本上类似,PNP间的相容性在介质中和/或因该介质而变大,且PNP往往发生相分离和/或聚集。优选的是,PNP和油墨或其它组合物介质的溶解度参数,尤其是δh和δv基本上匹配。如果PNP和油墨或其它组合物介质的余量之间在δd,δp,和δh溶解度参数上的均方根差值低于5,优选低于4,优选低3个溶解度单位,通常得到“基本上匹配的”和“基本上类似的”溶解度参数。本领域熟练技术人员可以理解,PNP的性能也影响干燥态的PNP的相容性。

PNP可分散在聚合反应溶剂中或它们可例如通过真空蒸发、通过沉淀到非溶剂中、和通过喷雾干燥而分离。分离的PNP可随后再分散在适合加入分散体或油墨组合物中的介质中。

本发明的着色剂可在PNP的存在下制备并随后将PNP与发色团部分进行处理或相互作用。

本发明的着色剂可通过将发色团部分,如染料和PNP的溶液合并而形成。在本发明中,发色团部分和PNP可通过共价力(如,用以形成PNP-染料大分子),离子力(如,用以形成PNP-染料盐),分散力(如,用以形成PNP-染料结块),或这些力的组合而连接。这些溶液可以是水性的、非水的、或水性和非水的混合物。因此,着色剂可通过将PNP与染料反应、沉淀、吸附、结块、或结合而得到。PNP优选官能化以共价或离子键接到发色团部分。美国专利申请出版物US20020025994A1提供了将染料连接到官能化乙烯基聚合物上的各种方法。

视需要优选后官能化的适用于制备着色剂的PNP组合物包括,例如,DVB/VBC;DVB;DVB/S;DVB/4-乙烯基苯胺(VAN);DVB/VBC+NH3——>DVB/VBNH2;DVB+SO2C12——>DVB/SO2C1;DVB/VAN——>DVB/N=N++X-;和DVB/MAAh。包含后官能化PNP的着色剂在各种着色剂分散体,如,油漆、塑料、油墨和涂料中具有改进的分散性。

在本发明的一个实施方案中,PNP用作颜料的分散剂。含水或非水介质中的颜料可在PNP的存在下以及根据需要任选与其它组分分散或“磨碎”。可以认为,

PNP 在所要稳定化的颜料的表面上的杂凝结可导致 PNP 与分散颜料表面的强键接。PNP 分散剂不可逆地被吸附到颜料表面上且不受水混溶性有机助溶剂的存在的影响。PNP 可利用电荷和空间机理使分散体稳定化。因此，PNP 可用作含水和非水颜料分散体的分散剂。PNP 可利用范德华力、化学键、或静电力、或力的组合而强烈键接到分散颜料表面上。此外，PNP 可使非颜料颗粒的分散体，如矿物和粘土的分散体稳定化。PNP 也可用作聚合物胶乳的分散剂。

在本发明的几个实施方案中，提供了包含 PNP 的着色剂和着色剂分散体。在这些实施方案中，着色剂通常是颜料且着色剂分散体通常是颜料分散体。在这些实施方案中，水基和溶剂基着色剂分散体都可制备。在含水着色剂分散体中，PNP 优选包含足够量的官能度以提供不同于 0 的表面电荷密度。在非水(即，溶剂基)着色剂分散体中，PNP 可具有不同于或等于 0 的表面电荷密度。一般在非水分散体中，尤其是在非水着色剂分散体中，PNP 优选包含至少一个可连接(例如，通过物理或化学相互作用而吸附)到着色剂如颜料的表面上的官能度。这些官能度的例子包括(但不限于)酸、芳族化物、和胺。具有不同于 0 的表面电荷密度的 PNP 可由阳离子和阴离子聚合单元，如 Bronsted 酸和碱。例如酸、胺和类似物而提供。

在该实施方案中，着色剂分散体包括液体介质，如至少一种有机溶剂、水、有机溶剂与水的混合物。本发明着色剂分散体的 PVC 可以非常低(如，1%)或非常高(如，99%)。PVC 值通常最高为 95%，更常见最高为 90%，甚至更常见最高为 85%，进一步更常见最高为 60%，最常见最高为 50%。优选地，液体介质与 PNP 相容。

在本发明的一个实施方案中，PNP 用作分散剂以制备在水基材料(如，包含水性胶乳聚合物颗粒的涂料和油墨)中使用的颜料和颜料分散体。在该实施方案中，PNP 酸官能度的量通常至少为 1 个酸官能度/5 平方纳米 PNP 表面积。优选地，酸官能度的量优选为至少 1 个酸官能度/1 平方纳米表面积，更优选至少 2 个酸官能度/1 平方纳米表面积。酸官能度的量可通过用 PNP 中的酸官能度的总数除以直径为 PNP 平均粒径的球的表面积而确定。酸官能度的这种量有助于获得 PNP 与含水胶乳聚合物颗粒的相容性。这种改进的相容性有助于提高水基材料的稳定性。

酸官能度可通过用含烯属不饱和酸的单体制备 PNP 而提供。通常，可在水分

散体中用作颜料分散剂的PNP包含衍生自1-99%重量，优选5-95%重量，更优选15-60%重量，甚至更优选20-40%重量酸单体或成酸剂的单元。成酸剂通常为可通过处理步骤，如通过水解而形成酸的官能团。包含AA聚合单元的PNP(酸官能度为COOH)的酸表面浓度、酸量、和粒径之间的几种关系在下表中给出:

酸表面浓度相对粒径和酸含量的表

PNP平均粒径，纳米	聚合物表面积(a)	百分AA w/w，基于总单体组成	每COOH面积(平方埃)	COOH，每1纳米^2
50	3.6×10^4	2.0	72	1.4
20	9.0×10^4	5.0	72	1.4
10	1.8×10^5	10.0	72	1.4
5	3.6×10^5	20.0	72	1.4
2	9.0×10^5	50	72	1.4

(a)基于1升PNP分散体，30%固体含量

尽管任何含酸单体都可用于这些实施方案，但含酸单体通常可通过自由基聚合反应进行共聚。常用的含酸单体是烯属不饱和羧酸(其中优选使用丙烯酸和甲基丙烯酸)、和大单体酸。通常，可用作颜料分散剂的PNP包含衍生自1-50%重量，优选2-40%重量，更优选3-20%重量，甚至更优选5-15%重量至少一种多烯属不饱和单体的单元。优选地，PNP的酸官能度用合适的中和碱。如氢氧化物(如，氢氧化钠、氢氧化钾)、胺、和优选的氨进行中和。为了用于水基场合，PNP优选在水相容性溶剂(如，IPA之类的醇)中制备，用碱中和，并在水中稀释，然后进行颜料分散。优选地，水相容性溶剂至少部分从PNP中去除，更优选去除大部分的水相容性溶剂，最优选基本上完全去除水相容性溶剂。

包含酸单体和多烯属不饱和单体的PNP分散剂可视需要包含最高98%重量的衍生自其它既不是含酸单体也不是多烯属不饱和单体的烯属不饱和单体的单元。类似地，可用作分散剂的PNP还可包含可有可无的官能单体，包括(但不限于)羟基、乙酰乙酸酯、丙烯酰胺、丙烯酰胺/甲醛加成物、脲基、胺、硅氧烷、硅烷之类的官能度。

水基颜料分散体可用于包含水性聚合物胶乳粘结剂的涂料和油墨配方。优选地，包含含酸PNP的水分散体制成具有至少6的pH。使用包含酸单体如MAA或AA的PNP制成的含水颜料分散体通常具有至少8的pH，优选至少8.5的pH，最

优选8.5-9.5的pH。尽管任何碱可用于增加pH，如碱金属氢氧化物，如氢氧化钠，但氨是优选的。如果pH太高，那么过量的碱可对颜料分散体有害。包含使用较强酸单体如PEM制成的PNP的含水颜料分散体可在低于9.5，优选低于7的pH下制备，这样所需的碱量较少(如，较少量的氨有助于降低气味)。

通常，充分分散颜料所需的PNP分散剂的量通过保证PNP“脑回”(gyre)表面积与颜料表面积的比率大于0.7:1，通常至少为1:1，更常见至少为1.5:1，甚至更常见至少为2:1而确定。PNP“脑回”表面积类似于三维PNP颗粒在二维表面上的投影表面积。PNP“脑回”和颜料表面积由以下等式计算:

$$\text{PNP脑回表面积}=\pi(\text{PNP平均粒径}/2)^2$$

$$\text{颜料表面积}=4\pi(\text{颜料平均粒径}/2)^2$$

颜料平均粒径通过测定颜料的表面积而确定，其中使用BET氮吸附并假设球形颜料颗粒形状。

在本发明的一个实施方案中，颜料可例如通过过滤、干燥和蒸发从本发明颜料分散体中去除至少一部分液体介质而制成。

在本发明的一个实施方案中，提供了包含PNP的颜料和颜料分散体，所述PNP具有至少一种多烯属不饱和单体作为聚合单元、以及至少一种具有至少一个憎水聚合物嵌段和至少一个亲水聚合物嵌段的嵌段或接枝共聚物。优选的憎水嵌段的δh溶解度参数低于0.5，优选低于0.2，更优选低于0.1。优选的憎水嵌段包含(甲基)丙烯酸烷基酯单体，更优选BA和MMA单体的聚合单元。亲水嵌段不同于憎水嵌段。优选的亲水嵌段的δh溶解度参数大于0，优选大于0.1，更优选大于0.2。优选的亲水嵌段包含(甲基)丙烯酸烷基酯单体，更优选AA和MAA单体的聚合单元。嵌段或接枝共聚物可以许多方式与PNP共混，包括溶剂共混、熔体共混、和将嵌段共聚物、接枝共聚物或PNP中的任何一种在其它物质的存在下合成。用PNP/嵌段共聚物分散剂得到的颜料分散体具有对醇酸树脂油漆的改进的相容性和改进的稳定性。

在一个实施方案中，PNP在聚合物颗粒分散体，如通过乳液聚合反应工艺制成的聚合物胶乳之类的分散体中用作分散剂。在这些实施方案中，PNP一般包含酸。优选地，PNP使用含酸单体制成。也可优选，酸含量足够高以在PNP周围提供静电荷层。可用作分散剂的PNP的合适酸含量估计为已知用作乳液聚合反应稳定剂的典型“高酸”聚合物的酸含量。按照例如描述于美国专利4845149和美

国专利 6020061 的使用“高酸”聚合物稳定剂的已知方法，本发明的 PNP 可在乳液聚合反应中用作分散剂。

通常，可用作含水聚合物颗粒分散体的分散剂的 PNP 包含衍生自 1-99％重量，优选 5-95％重量，更优选 15-60％重量，甚至更优选 20-40％重量酸单体或成酸剂的单元。尽管可以使用任何含酸单体，但含酸单体通常可通过自由基聚合反应进行共聚。常用的含酸单体是烯属不饱和羧酸，其中优选使用丙烯酸和甲基丙烯酸。通常，可用作分散剂的 PNP 包含衍生自 1-50％重量，优选 2-40％重量，更优选 3-20％重量，甚至更优选 5-15％重量至少一种多烯属不饱和单体的单元。优选地，PNP 的酸官能度用合适的中和碱。如氢氧化物(如，氢氧化钠、氢氧化钾)、胺、和优选的氨进行中和。更优选，这些 PNP 在水相容性溶剂中制备，用碱中和，并在水中稀释，然后进行乳液聚合反应。甚至更优选，水相容性溶剂在进行乳液聚合反应之前至少部分从 PNP 分散体中去除，最优选基本上完全去除。

尽管这些 PNP 分散剂包含酸单体和多烯属不饱和单体，PNP 可视需要包含最高 98％重量，优选最高 90％重量，更优选最高 80％重量的衍生自其它不是含酸单体也不是多烯属不饱和单体的烯属不饱和单体的单元。类似地，可用作分散剂的 PNP 还可包含可有可无的官能单体，包括(但不限于)羟基、乙酰乙酸酯、丙烯酰胺、丙烯酰胺/甲醛加成物、脲基、胺之类的官能度。

PNP 在乳液聚合反应中用作分散剂的范围如下：基于 PNP 和乳液聚合物介质的总重的 5-80，优选 10-60，更优选 15-40％重量的 PNP。

在合适的乳液聚合物组合物中，任何乳液聚合物、共聚物、多层共聚物、共聚体、核-壳聚合物、和类似物都可引入本发明的 PNP 分散剂。尽管可以使用任何烯属不饱和单体，但引入 PNP 分散剂的乳液聚合物优选由至少一种(甲基)丙烯酸、乙酸乙烯酯、和乙烯基芳族单体制成。

在本发明的一个实施方案中，提供了一种包括分散在液体介质中的颗粒和 PNP 的分散体。尽管 PNP 在该实施方案中可用于制备任何种类的颗粒分散体，但颗粒通常是着色剂。如上所述，着色剂是包括发色团的物质，如颜料和染料。在该实施方案中，用于制备着色剂分散体的着色剂通常连接到 PNP 上。连接到 PNP 上的着色剂的例子包括(但不限于)具有所连接的发色团的 PNP，如具有如上所述吸附的 PNP 的颜料、具有所连接的染料的 PNP、和具有所连接的既不是颜料也不是染料的发色团化学单元的 PNP。发色团可通过共价、离子、和分散相互作用而

连接到PNP上。

在本发明中，发色团可连接到至少一部分PNP上。如果发色团是颜料，如上所述按照PNP脑回表面积关系提供PNP与颜料的所需比率。如果发色团在PNP上是染料或其它所连接的发色团化学单元，通常至少10%，优选至少25%，更优选至少50%，甚至更优选至少75%，甚至更优选至少95%的PNP具有至少一个连接到PNP上的发色团。也可预见较高发色团含量的PNP，这样PNP分别平均包含一个以上的所连接的发色团。美国专利申请出版物US20020025994 A1给出了可连接到聚合物(也可连接到PNP上)上的染料或其它发色团化学单元的例子。

在本发明的一个实施方案中，由以上所述的着色剂分散体制备出一种油墨。

在本发明的一个实施方案中，PNP可通过将PNP或PNP分散体与其它溶解的或分散的聚合物和/或其它油墨助剂进行混合而加入油墨组合物中，这是油墨配制领域的熟练技术人员所熟知的。油墨组合物还可包含本发明着色剂。该油墨可包括含水或非水介质。该油墨组合物可包含常规油墨助剂如颜料、乳化剂、单体、低聚物、聚合物、溶剂、聚结剂、缓冲剂、中和剂、增稠剂或流变改性剂、湿润剂、杀虫剂、增塑剂、消泡剂、着色剂、蜡和抗氧化剂。

可以理解,在喷墨油墨中加入PNP作为粘结剂可尽量减少打印头性能的下降。当在喷墨打印机中用于喷墨油墨配方时，高玻璃化转变温度(“Tg”)胶乳粘结剂通常比低Tg胶乳粘结剂更稳健。但对于高Tg粘结剂，通常在产品打印时需要一个熔凝器。在本发明的一个实施方案中，在包含低Tg胶乳粘结剂的油墨配方中的少量高Tg PNP可导致这些油墨在喷墨打印头的性能明显增加。可以理解，优选具有5-40纳米直径的高Tg PNP保护低Tg粘结剂不污染电阻性加热器元件且不与分散的颜料颗粒或与打印头的内表面杂凝结。

该油墨可应用于基材，例如塑料(包括片材和膜)、木材、金属、皮革、织制或无纺织物、纸，事先进行或不进行基材处理如静电处理或底漆。

以下实施例用于进一步说明本发明的各个方面。

实施例1. PNP的制备

将500毫升反应器配备热电偶、温度控制器、清洗气体入口、具有清洗气体出口的水冷却回流冷凝器、搅拌器、和加料漏斗。向加料漏斗中装入由18.00克甲基丙烯酸甲酯(100%纯度)、2.00克二甘醇二甲基丙烯酸酯(100%纯度)、1.60克过氧新戊酸叔戊基酯在松香水中的75%溶液(Luperox 554-M-75)、和

180.00 克二异丁基酮(“DIBK”)组成的 201.60 克单体混合物。将包含 180.00 克 DIBK 的反应器随后用氮气冲洗 30 分钟，然后加热以使反应器内容物达到 75℃。在反应器内容物达到 75℃时，将加料漏斗中的单体混合物在 90 分钟内均匀加料到反应器中。在单体混合物加料结束之后 30 分钟时，加入相距 30 分钟且由 0.06 克过氧新戊酸叔戊基酯在松香水中的 75％溶液(Luperox 554-M-75)和 2.00 克 DIBK 组成的两种追加剂(chaser)等分试样的头一种。在第二追加剂等分试样结束之后，将反应器内容物在 80℃下保持 2.5 小时以完成反应。所得聚合物用庚烷沉淀分离，过滤收集并在真空下干燥得到白色粉末。将该物质重新溶解在丙二醇单甲基醚乙酸酯中。如此形成的 PNP 的粒径分布为 0.8-5.0 纳米，平均为 1.4 纳米，通过动态激光散射测定，且分子量为约 22642 克/摩尔，其中数均分子量为约 14601 克/摩尔且 Mw/Mn 分布为 1.6，通过 GPC 测定。

实施例 2. 利用半间歇乳液聚合反应工艺制备 PNP-AAEM/ALMA 共聚物

在一瓶中由 17 克去离子水、8.85 克 28％w/w 固体含量月桂基硫酸铵(“ALS”)、12.4 克甲基丙烯酸乙酰乙酰氧基乙基酯(“AAEM”)、和 1.78 克甲基丙烯酸烯丙基酯(“ALMA”)的混合物得到一种单体乳液。反应釜随后备以 600 克去离子水、15.0 克 28％w/w 固体含量 ALS、和在 1 毫升去离子水中的 0.15 克过硫酸铵(“APS”)。将反应釜加热至 90℃，同时用氮气清洗。在 200rpm 搅拌下向反应釜中加入一半的单体乳液。在 20 分钟之后，加入剩余的单体乳液。釜温在 90℃下保持 30 分钟，冷却至 55℃，并随后分别加入 0.02 克氢过氧化叔丁基(“t-BHP”)在 1 毫升去离子水中的溶液和 0.010 克甲醛次硫酸氢钠(“SSF”)在 1 毫升去离子水中的溶液。反应随后冷却至室温并将乳液分别滤过 400 目和 100 目筛。

通过冷冻干燥从水中分离出样品，得到一种白色易碎的自由流动的粉末。所得白色粉末用多量的双蒸馏和去离子水洗涤以去除大多数表面活性剂。

实施例 3. 利用间歇乳液聚合反应工艺制备 PNP-AAEM/ALMA 共聚物

在一瓶中由 17 克去离子水、8.85 克 28％w/w 固体含量 ALS、12.4 克 AAEM、和 1.78 克 ALMA 的混合物得到一种单体乳液。反应釜随后备以 600 克去离子水、15.0 克 28％w/w 固体含量 ALS、和在 1 毫升去离子水中的 0.15 克 APS。将反应釜加热至 90℃，同时用氮气清洗。在 200rpm 搅拌下向反应釜中一次性加入所有单体乳液。在 30 分钟之后，将反应烧瓶的温度冷却至 75℃，并随后分别加入 0.02

克 t-BHP 在 1 毫升去离子水中的溶液。反应进一步冷却至 55℃，然后加入 0.010 克 SSF 在 2 毫升去离子水中的溶液。将反应随后冷却至室温并将乳液分别滤过 400 目和 100 目筛。

实施例 4. 利用渐加聚合反应工艺制备 PNP

由 100 克水、1.60 克 28％w/w 固体含量 ALS、68 克丙烯酸乙酯（“EA”）、17 克甲基丙烯酸甲酯（“MMA”）、12.5 克二乙烯基苯（“DVB”）、和 5 克甲基丙烯酸（“MAA”）的混合物得到一种单体乳液。将包含 445 克水、22.2 克 28％w/w 固体含量 ALS 和 0.37 克 APS 的反应釜在氮气气氛下加热至 85℃。将单体乳液在 90 分钟内加料到釜中。反应在加料结束之后在 85℃下保持 30 分钟，并随后冷却至 65℃。冷却之后，加入 1.33 克 10％硫酸铁($FeSO_4$)。1 分钟之后，加入 0.2 克 70％t-BHP 并在 2 分钟之后加入 0.10 克 100％异抗坏血酸（“IAA”），然后保持反应 15 分钟。第二追加剂体系以相同顺序在相同时间内加入。反应随后冷却至室温并滤过 400 目筛。

实施例 5. 各种 PNP 的制备

PNP 组合物记录于表 5.1。这些聚合物按照实施例 1-4 的一般步骤制成。简称“Mw”是指重均分子量且术语“Mn”是指数均分子量。术语“Dist”是指 Mw/Mn 的比率。分子量使用标准 GPC 法以四氢呋喃作为溶剂来测定。

表5.1 PNP组合物

样品 5-	组成	比例	Mw	Mn	Dist
1	HEMA/DEGDMA	90/10			
2	MMA/DEGDMA	90/10			
3	MMA/DEGDMA	90/10	19073	11183	1.7
4	MMA/DEGDMA	90/10	644	221	2.9
5	MMA/DEGDMA	90/10	7710	3989	1.9
6	MMA/MAPS/ DEGDMA	70/20/10	10640	4254	2.5
7	MMA/MAPS/ DEGDMA	80/10/10	12819	8091	1.6
8	MMA/MAPS/DEGDMA	60/30/10			
9	MMA/MAPS/DEGDMA	40/50/10	43667	9047	4.8
10	MMA/MAPS/DEGDMA	20/70/10	166432	7404	22.5
11	MAPS/DEGDMA	90/10	11683	3484	3.4
12	MMA/MAPS	88.9/11.1	15965	7424	2.2
13	BA/DEGDMA	90/10	51007	29065	1.8
14	MMA/MAPS/PETTA	80/10/10			
15	MMA/MAPS/ PPG4000DMA	80/10/10			
16	MMA/MAPS/DPEPA	80/10/10			
17	MMA/MAPS/TMPTMA	80/10/10			
18	MMA/MAPS/DEGDMA	75/10/15			
19	MMA/MAPS/DEGDMA	85/10/5			
20	MMA/MAPS/DVB	10/60/30	95613	12003	8.0
21	MMA/MAPS/DVB	20/60/20	110422	19814	5.6
22	MMA/MAPS/DVB	25/60/15			
23	MMA/MAPS/DVB	30/60/10			
24	MMA/MAPS/DEGDMA	20/70/10	35249	7438	4.7
25	MMA/MAPS/DEGDMA	30/60/10	35105	7003	5.3
26	MMA/MAPS/DVB	10/80/10	331732	29918	11.1
27	STY/MAPS/DVB	30/60/10	38455	12320	3.1
28	BA/MAPS/DVB	30/60/10	499094	36317	13.7
29	BA/MAPS/DVB	10/80/10	312848	16102	19.4

30	BA/TMSMA/DVB	10/80/10	674730	30989	21.8
31	BA/MOPTSOMS/DVB	10/80/10	97530	12154	8.0
32	BA/MOPMDMOS/DVB	10/80/10	363561	37553	9.7
33	BA/MAPS/TAT	10/80/10	12201	5182	2.4
34	ALMA/BA/DVB	10/80/10			
35	IBOMA/MAPS/DVB	10/80/10			
36	BA/DVB	90/10	223436	29309	7.6
37	BA/PGDMA	90/10	26797	8242	3.3
38	BA/ALMA	90/10	104529	15967	6.5
39	BA/TMPTMA	90/10	39638	16306	2.4
40	BA/DPEPA	90/10	103945	18702	5.6
41	EHA/DVB	90/10			
42	EHA/ALMA	90/10			
43	EHA/TMPTMA	90/10			
44	EHA/DPEPA	90/10			
45	STY/DVB	90/10			
46	STY/ALMA	90/10			
47	EHA/STY/ALMA	20/70/10			
48	EHA/STY/ALMA	45/45/10			
49	MMA/DEGDMA	90/10	22642	14601	1.6

实施例 6. 50/50=DVB/VBC PNP 的制备

将 DVB(0.5M)、VBC(0.5M)在异辛烷(1 升)中的混合物在回流下加热和搅拌，并在剧烈搅拌下在 1 小时内逐渐加入过辛酸叔丁基酯(0.02M)。当聚合反应结束时(2-4 小时)，准备随后反应。

实施例 7. 50/50=DVB/乙烯基苄基胺(VBA)PNP; 50/50=DVB/VBC 共聚物的氨解

在 200psig 额定高压釜中，用在甲醇(200 毫升)中的过量氨(2M)处理实施例 6 的反应混合物。加热并搅拌 1 小时; 然后冷却。检查等分试样以确保所存在的全部有机氯化物已转化成无机氯化物。加入水(1 升)进行水洗，分离有机相，用水重新洗涤，随后共沸该有机相进行干燥。用标准酸滴定分散体的等分试样以确定其胺含量。

实施例 8. 氨基烷基化蒽醌红 177 类似 PNP

将蒽醌红 177(0.05M)颜料与实施例 6 的 PNP 分散体的 0.1M 等分试样、碳酸钾(0.1M)和 DMSO(200 毫升)混合。加热并搅拌，同时在顶部去除异辛烷，直到罐温达到 175℃，然后在 175℃下保持 3 小时。使用旋转式蒸发器在真空下汽提掉 DMSO。加入水并将内容物洗涤到离心瓶中。倾析水相，用热水重新洗涤残余物，再次离心，并去除上层清液。真空干燥残余物以分离产物。该实施例的颜料产物可用于制备喷墨油墨和用于其它印刷和装饰用途。

实施例 9. 来自分散红 60 和来自溶剂红 172 的氨基烷基化蒽醌 PNP 类似物

按照实施例 8 的类似方式，将以上指定的染料转化成其氨基烷基化 PNP 类似物。可以使用其它的高沸点介质，包括 N-甲基吡咯烷酮(NMP)、HMPA、和 N,N' -二甲基亚乙基脲(DMEU)而不是 DMSO。按照类似方式，制备 PNP 烷基化喹吖啶酮、皮蒽酮、和芘。该实施例的着色剂产物可用于制备喷墨油墨和用于其它印刷和装饰用途。

实施例 10. 氨基烷基化分散黄 54 PNP 类似物

按照实施例 8 和 9 的类似方式，将分散黄 54 转化成其氨基烷基化 PNP 类似物。本发明的颜料产物可用于制备喷墨油墨和用于其它印刷和装饰用途。

实施例 11. 磺酰化蒽醌染料 PNP 类似物

按照实施例 6 的步骤但 STY 替代 VBC,制备出在异辛烷中的 50/50=DVB/S PNP 分散体。用 30％摩尔过量的 SO2C12 在回流条件下处理该分散体，在反应过程中

将HCl气体(和某些SO2)排出到洗涤器中。当气体释放停止时，在真空下去除异辛烷和过量SO2C12，然后将磺酰化PNP重新分散在新鲜异辛烷中以随后使用。使用该分散体/“溶液”的等分试样，利用实施例8的工艺制备蒽醌红177、分散红60、溶剂红172和分散黄54的磺酰基酰氨基PNP类似物。该实施例的颜料产物可用于制备喷墨油墨和用于其它印刷和装饰用途。

实施例12. 活性蓝2和活性蓝5的三氨基三嗪PNP类似物

使用实施例9所示的优选介质和实施例8的方法，用20M%过量的实施例7产物分别处理活性蓝2和活性蓝5的一氯二氨基三嗪前体。在水洗之后，用含水乙酸洗涤固体物质以去除未转化的DVB/VBA PNP，真空干燥得到所需的三氨基三嗪活性蓝PNP类似物。本发明的颜料产物可用于制备喷墨油墨和用于其它印刷和装饰用途。

实施例13. PNP酞菁颜料类似物

氯磺化酞菁颜料是市售的。将它们分散在HPMA中，加入摩尔过量的实施例7的DVB/VBA产物和过量的碳酸钾，并按照实施例8的方法进行反应。在水洗去除无机氯化物和过量碱之后，残余物用含水乙酸处理以去除过量的DVB/DVA PNP，随后真空干燥得到所需的磺酰氨基酞菁PNP。该实施例的颜料产物可用于制备喷墨油墨和用于其它印刷和装饰用途。

实施例14-A. 分散体和油墨的制备

将100克炭黑加入500克10纳米PNP的水溶液(5%固体含量，BA/AA/TMPTA，pH用氢氧化钾调节至7-9)中。将该混合物用高速圆盘分散器分散以润湿炭黑。该预混物加料到装有0.5毫米聚苯乙烯/DVB研磨介质的50毫升Eiger水平介质磨机中。该混合物以循环模式研磨，直到分散炭黑的粒径为90-120纳米。结果，本发明的炭黑细分散体对有机助溶剂的存在、冻熔循环操作和热老化是稳定的。该炭黑细分散体可在由6.5克N-甲基-2-吡咯烷酮、4.0克聚乙二醇-600、10.2克1,3-丙二醇、20克PNP分散炭黑、和59.3克去离子水组成的喷墨油墨配方中用作着色剂。将本发明油墨充分混合，滤过1微米玻璃微纤维过滤器，并注入HP51629A喷墨盒。该墨盒用于喷射高品质印刷图像。

实施例14-B. 分散体和改进油墨的制备

将100克炭黑加入包含Tamol 731分散剂(基于炭黑的2%重量，pH调节至8-11)的500克水溶液中。将该混合物用高速圆盘分散器分散以润湿炭黑。该预

混物加料到装有0.5毫米聚苯乙烯/DVB研磨介质的50毫升Eiger水平介质磨机中。该混合物以循环模式研磨，直到分散炭黑的粒径为90-120纳米。向磨机中的分散体加入10nm纳米颗粒(5％固体含量，BA/AA/TMPTA，pH用氢氧化钾调节至7-9)并继续研磨至少30分钟。结果，本发明的炭黑细分散体对有机助溶剂的存在、冻熔循环操作和热老化是稳定的。该炭黑细分散体可在由6.5克N-甲基-2-吡咯烷酮、4.0克聚乙二醇-600、10.2克1,3-丙二醇、20克纳米颗粒分散的炭黑、和59.3克去离子水组成的喷墨油墨配方中用作着色剂。将本发明油墨充分混合，滤过1微米玻璃微纤维过滤器，并注入HP51629A喷墨盒。该墨盒用于喷射高品质印刷图像。

实施例15. 油墨的制备

向包含6.5克N-甲基-2-吡咯烷酮、4.0克聚乙二醇-600、10.2克1,3-丙二醇、20克Acryjet™Black 357(20％固体含量)、8克胶乳粘结剂(50％固体含量，-20℃Tg)和59.3克去离子水的喷墨油墨配方中加入PNP(10纳米直径PNP，BA/AA/TMPTA 30/60/10)在水中的6.7克15％固体含量溶液。将油墨充分混合，随后用于填充HP51629A喷墨盒。该墨盒打印至干燥，结果没有发现喷嘴堵塞、方向错误、或喷嘴结壳，并得到具有优异的湿擦、加亮、和干擦耐性的高品质打印产品。

实施例16. 油墨的制备

向包含4.8克N-甲基-2-吡咯烷酮、4.0克Liponic EG-7(Lipo Chemicals)、7.6克甲基卡必醇、20克Acryjet™Yellow 747(Rohm and Haas公司)(20％固体含量)、8克胶乳粘结剂(50％固体含量，-20℃Tg)和59.3克去离子水的喷墨油墨配方中加入PNP(10纳米直径PNP，BA/AA/TMPTA 30/60/10)在水中的6.7克15％固体含量溶液。将油墨充分混合，随后用于填充HP51629A喷墨盒(Hewlett Packard)。该墨盒打印至干燥，结果没有发现喷嘴堵塞、方向错误、或喷嘴结壳，并得到具有优异的湿擦、加亮、和干擦耐性的高品质打印产品。

实施例17-1至17-8

用作颜料分散剂的PNP

按照下述使用含水PNP作为颜料分散剂来制备颜料分散体。用于这些实施例的PNP起始在IPA中制备，用氨中和，用水稀释。IPA在制备颜料分散体之前被去除。“％w/w固体含量”是指基于PNP和水的总重的PNP固体含量重量百分数。

试验结果也给出。

实施例 17-1

组分	重量份
PNP 分散体: 10 纳米 11.5%w/w 固体含量 70MMA/ 20MAA/ 10TMPTA 分散体	12.0
丙二醇	2.0
氧化铁红 Copperas™ R-1299(Elementis Pigments)	30.0

聚合物脑回:颜料表面积为 2:1, 颜料:粘结剂为 4.8:1, PVC 为 83%, 重量固体含量为 71%w/w, 体积固体含量为 39%v/v, 密度为 2.192 千克/升。加入 5.0-25 克丙烯酸系市售半光泽水基油漆, 结果得到良好的相容性和稳定性, 且在高剪切时低于 5%的显色。

实施例 17-2

组分	重量份
PNP 分散体: 4 纳米 27.8%w/w 固体含量 70MMA/20AA /10TMPTA 分散体	8.0
自来水	4.9
TiO2 TiPure™ R-706(DuPont)	25

聚合物脑回表面积:颜料表面积为 4:1, 颜料:粘结剂为 3:1, PVC 为 75%, 重量固体含量为 72%w/w, 体积固体含量为 45%v/v, 密度为 2.042 千克/升。形成一种良好的颜料分散体。

实施例 17-3

组分	重量份
PNP 分散体: 4 纳米 27.0 % w/w 固体含量 70MMA/20MAA/10TMPTA 分散体	30.0
丙二醇	1.0
喹吖啶酮 Quindo™ Red R-6700 (Mobay Chem.)	10.0

聚合物脑回面积:颜料面积为 5:1, 颜料:粘结剂为 0.8:1, PVC 为 43%, 重量固体含量为 44%w/w, 体积固体含量为 38%v/v, 密度为 1.192 千克/升, 在 CPVC 测试油漆上具有良好的颜色接受性, 成为商业平整白色。

实施例 17-4

组分	重量份
PNP 分散体：10 纳米 11.5 % w/w 固体含量 70MMA/20MAA/10TMPTA 分散体	35
喹吖啶酮 Quindo™ Violet RV-6926 (Mobay Chem.)	10

聚合物脑回面积:颜料面积为 0.7:1，颜料:粘结剂为 1.9:1，PVC 为 65%，重量固体含量为 31%w/w，体积固体含量为 27%v/v，密度为 1.145 千克/升，在 CPVC 测试油漆上成为商业平整白色的颜色接受性差(聚合物表面积不足以分散和稳定化颜料)。该实施例说明，颜料脑回面积:颜料面积通常大于 0.7:1。

实施例 17-5

组分	重量份
PNP 分散体：10 纳米 11.5 % w/w 固体含量 70MMA/20MAA/10TMPTA 分散体	25
酞菁蓝 Heliogen™ L6875F (BASF)	15

聚合物脑回面积:颜料面积为 0.4:1，颜料:粘结剂为 3.4:1，PVC 为 77%，重量固体含量为 45%w/w，体积固体含量为 36%v/v，密度为 1.241 千克/升，分散性差(聚合物表面积不足以分散和稳定化颜料)。该实施例说明，颜料脑回面积:颜料面积通常大于 0.4:1。

实施例 17-6

组分	重量份
PNP 分散体：4 纳米 27.8 % w/w 固体含量 70MMA/20MAA/10TMPTA 分散体	22.1
自来水	6
氨溶液 28%	0.4
酞菁蓝 Heliogen™ L6875F (BASF)	12

聚合物脑回面积:颜料面积为 2.4:1，颜料:粘结剂为 1.3:1，PVC 为 56%，重量固体含量为 45%w/w，体积固体含量为 38%v/v，密度为 1.143 千克/升。得到良好的分散性。

实施例 17-7

由以下配方得到灯黑颜料分散体:

组分	重量份
PNP: 4纳米27%含水胶乳固体含量，用氨中和IPA基MMA/MAA/TMPTP 70/20/10而制成	25
水	8
氨溶液28%	0.18
黑色颜料-RAVEN 14™(Columbian Chemicals Co.)	12

以上配方使用实验室磨机在2500rpm下用46份1毫米玻璃珠研磨5分钟，得到一种黑色颜料分散体。pH为7-9。

灰色油漆配方由该黑色颜料分散体制成如下: 使用低剪切将0.83份颜料分散体与10.1份低TiO_2半光泽丙烯酸系胶乳油漆混合。着色接受性(擦拭试验)得到0.3的δE。

颜料分散体特性: 密度1.138，重量固体含量43.7%，体积固体含量37.2%，颜料含量27.6%，聚合物横截面(“脑回”)与颜料表面积之比2:1。对于该颜料，颜料加入量高(通常为基于分散体总重的15-20颜料含量百分数)。为了比较，UCD Q-Line具有17.5%的Raven 14颜料。分散时间比预期短(低于5分钟，相对预期的10-20分钟)。着色油漆的粘度较少变化。在同样条件下使用时着色接受性(0.3 的δE 难以察觉)明显优于由相当的未交联共聚物分散剂制成的颜料分散体。

实施例17-8

在该实施例中，重复实施例17-7的黑色颜料分散体，只是PNP包含嵌段共聚物。该嵌段共聚物包含憎水嵌段，包含BA和MMA的聚合单元; 和亲水第二嵌段，包含MAA的聚合单元。该嵌段共聚物与用于实施例17-7的IPA基PNP溶液进行溶剂共混(嵌段共聚物固体含量:PNP固体含量为1:2)。由该PNP/嵌段共聚物分散剂得到的颜料分散体具有对醇酸树脂油漆的改进的相容性和稳定性。

实施例18

使用标准油漆配制方法，制备出一种包含用PNP分散剂稳定化的胶乳基聚合物颗粒分散体的金属底漆涂料组合物。金属底漆涂料组合物在下表中给出:

组分	重量份
PNP 分散体：4 纳米 27.8 % w/w 固体含量 70MMA/20AA/10TMPTA 分散体	11.0
自来水	6.0
Dowanol™ DPM(Dow Chemical)	2.0
氨溶液 28 %	0.1
Ti-Pure™ R-706(DuPont)	21.5
Mistron™ 353 滑石(Luznac America)	14.5
Omyacarb™ UF 碳酸钙(Omya Corp. S.A.)	7.26
Maincote™ HG-86(Rohm and Haas)	39.2
自来水	11.6
Triton™ CF-10	0.2
Texanol™ (Eastman Chemical)	2.58
亚硝酸钠 10 %	0.87
氨溶液 28 %	0.48
Acrysol™ RM-8W(Rohm and Haas)	0.29

所得涂料有效地使用该实施例的 PNP 分散剂稳定化。

实施例 19-31

用作聚合物胶乳的分散剂的 PNP

实施例 19:如下通过溶液聚合反应制备甲基丙烯酸甲酯/甲基丙烯酸/三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(70/20/10 % 重量)的 PNP。将 5 升反应器配备热电偶、温度控制器、清洗气体入口、具有清洗气体出口的水冷却回流冷凝器、搅拌器、和单体加料线路。向单独的容器中装入由 315.00 克甲基丙烯酸甲酯(MMA)、90.00 克甲基丙烯酸(MAA)和 45.00 克三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(TMPTA)组成的 450.00 克单体混合物(A)。向另一容器中装入由 18.00 克过氧新戊酸叔戊基酯在松香水中的 75 % 溶液(Triganox 125-C75)和 112.50 克异丙醇组成的引发剂混合物(B)。向反应器中加入 2325.00 克异丙醇加料。在用氮气吹扫约 30 分钟之后，加热以使反应器加料达到 79℃。在反应器内容物达到 79℃时，将单体混合物(A)和引发剂混合物(B)都双重加料到反应器中。使用加料泵在 120 分钟内将两种混合物均

匀加料。在单体和引发剂加料结束时，将该批料在79℃下保持30分钟，然后加入由9.00克过氧新戊酸叔戊基酯在松香水中的75%溶液(Triganox 125-C75)和22.50克异丙醇组成的三种引发剂追加剂的头一种。第二引发剂追加剂在加入第一引发剂追加剂之后30分钟时加入。类似地，最后的引发剂追加剂在加入第二引发剂追加剂之后30分钟时加入。该批料随后在聚合反应温度79℃下再保持2.5小时以完全转化单体。在最终保持期结束时，将批料用42.5克NH_4OH的50%水溶液和450.00克水的混合物中和。将该中和聚合物溶液转移到旋转蒸发器并在约35℃下在全室(full house)真空下汽提掉溶剂。在去除所有溶剂之后，将批料用水进一步稀释至在水中约40%的聚合物(PNP)。粒径测定为约5.0纳米。所得PNP水分散体可用作聚合物胶乳的分散剂。

实施例20:将295.3克去离子水加入配有侧臂、冷凝器、搅拌器和热电偶的2升4颈圆底烧瓶中。随后向该圆底烧瓶中加入160.6克(51.6%活性，在水中)氨中和的丙烯酸基PNP(pH8-9,70MMA/20MAA/10TMPTA，粒径低于10纳米-按照实施例19制备)并用作分散剂。将烧瓶内容物在氮气吹扫下加热至85℃并加入由145.9克苯乙烯、185.7克丙烯酸2-乙基己酯和0.35克巯基丙酸丁酯组成的6.8克单体混合物。在向烧瓶中加入6.8克单体混合物之后，立即将过硫酸铵溶液(溶解在3克去离子水中的0.33克过硫酸铵)加入烧瓶并将烧瓶的内容物在85℃下保持15分钟。在保持15分钟之后，另外将过硫酸铵溶液(溶解在17.8克水中的1.0克过硫酸铵)加入烧瓶并将剩余的单体混合物在150分钟内加料到烧瓶中。在单体混合物加料60分钟之后，将一种过硫酸铵共加料溶液(溶解在29.9克水中的1.2克过硫酸铵)在120分钟内加入烧瓶。在单体混合物加料140分钟之后，将反应温度升至87℃。在单体混合物加料完成之后，将烧瓶内容物在87℃下再保持60分钟。然后，将烧瓶内容物冷却至25℃并滤过100/325目组的堆叠筛，得到可省略量的凝结聚合物。所得过滤乳液聚合反应产物的固体含量为48.1%，pH8.3，粒径700纳米和粘度1340厘泊。

实施例21-31:在下表中列举的PNP按照实施例19的方法制备并按照实施例20用于乳液聚合反应。采用具有不同组成的PNP导致不同粒径的胶乳和在它们所具有的改进性能上的变化。所得乳液聚合物可用于配制涂料。

可用作聚合物胶乳的分散剂的PNP的表

实施例	组成	粒径(纳米)
21	70 MMA / 20 MAA /10 TMPTA	10
22	80 MMA / 10 AA/ 10 TMPTA	10
23	75 MMA / 20 AA / 5 ALMA	8
24	35 MMA / 35 BA / 20 AA / 10 TMPTA	8
25	30 MMA / 30 BA / 30 AA / 10 TMPTA	10
26	60 BA / 30 AA / 10 TMPTA	10
27	20 MMA / 40 2-EHA / 30 AA / 10 TMPTA	10
28	30 Sty / 30 MMA / 20 AA / 10 TMPTA / 10 AAEM	10
29	70 MMA / 20 PEM / 10 TMPTA	15
30	20 BA / 60 AA / 20 TMPTA	15
31	80 AA / 20 TMPTA	20