

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200810135747.2

[51] Int. Cl.

C08F 2/38 (2006.01)
C08F 220/10 (2006.01)
C08F 265/04 (2006.01)
C09D 4/06 (2006.01)
C09J 4/06 (2006.01)
C09K 3/10 (2006.01)

[43] 公开日 2009 年 1 月 14 日

[11] 公开号 CN 101343335A

[51] Int. Cl. (续)

A61K 6/083 (2006.01)

C04B 24/26 (2006.01)

C08L 67/06 (2006.01)

C08L 63/10 (2006.01)

[22] 申请日 2008.7.11

[21] 申请号 200810135747.2

[30] 优先权

[32] 2007.7.12 [33] DE [31] 102007032836.4

[32] 2008.5.6 [33] DE [31] 102008001583.0

[71] 申请人 赢创罗姆有限责任公司

地址 德国达姆施塔特

[72] 发明人 G·施米特 W·克勒塞

J·克内贝尔 V·克舍尔

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所

代理人 王长青

权利要求书 5 页 说明书 47 页

[54] 发明名称

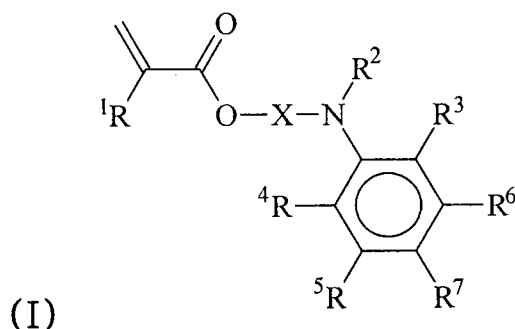
包含活化剂的乳液聚合物,及其制备方法和在
二组分或多组分体系中的用途

[57] 摘要

包含活化剂的乳液聚合物,及其制备方法和在二组分或多组分体系中的用途。本发明的乳液聚合物能够提供二组分或多组分体系,其通过氧化还原引发剂体系固化和具有可控制的有效使用期,其中优选利用能将乳液聚合物溶胀到不同程度的两种单体和其中具有足够的溶胀作用的单体与乳液聚合物分开贮存,优选与过氧化物在有机溶剂内一起贮存,直到体系被使用。该体系用于粘合剂,可浇注的树脂,地面涂料及其他反应性涂料,密封组合物,浸渍组合物,嵌入组合物,用于生产人造大理石及其他人造石的组合物,用于反应性定位针的组合物,牙科组合物,用于陶瓷物体的多孔塑性模制品或不饱和聚酯树脂和乙烯基酯树脂。

1. 一种乳液聚合物，其可以通过可聚合组分的混合物的聚合反应获得，该可聚合组分包括

- a) 5 至 99.9wt% 的一种或以上的单体，其在 20℃ 下在水中具有 < 2% 的溶解度和选自单官能(甲基)丙烯酸酯单体，苯乙烯和乙烯基酯；
- b) 0 至 70wt% 的一种或以上的单体，该单体能与单体 a) 共聚合；
- c) 0 至 20wt% 的一种或以上的二或多烯属不饱和化合物；
- d) 0 至 20wt% 的一种或以上的极性单体，其在 20℃ 下在水中具有 > 2wt% 的溶解度；和
- e) 0.1-95wt% 的至少一种通式 I 的活化剂，



其中

-R¹ 是氢或甲基；

-X 是线性或支化的烷二基，其具有 1 至 18 个碳原子和可以通过羟基和/或通过 C1-C4-烷氧基被单基取代或多取代；

-R² 是氢或线性的或支化的烷基，其具有 1 至 12 个碳原子和可以通过羟基或 C1-C4-烷氧基被单基取代或多取代，及羟基能与(甲基)丙烯酸部分地酯化；

-R³, R⁴, R⁵, R⁶ 和 R⁷ 每个彼此独立地是氢或具有 1 至 8 个碳原子的线性的或支化的烷基或烷氧基和其可能通过羟基被单取代或多取代；其中基团 R³ 至 R⁷ 中的两个可以彼此连接从而形成五至七元环和可以与

苯基形成稠合芳环体系；

其中该活化剂 e) 经由共价键构造入乳液聚合物；

和该乳液聚合物以核-壳聚合反应的方式经由下列步骤获得：在第一步骤中聚合组分 a) 至 e) 作为核和随后在至少另外一个步骤中聚合组分 a) 至 d) 的混合物作为壳；

其中组分 a) 至 e) 一起构成混合物的 100wt% 的可聚合组分。

2. 按照权利要求 1 的乳液聚合物，其特征在于活化剂 e) 的通式 (I) 中基团 R^1 是甲基。

3. 按照前述权利要求任何一项的乳液聚合物，其特征在于活化剂 e) 的通式 (I) 中 X 是亚乙基 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 。

4. 按照前述权利要求 1-2 任何一项的乳液聚合物，其特征在于活化剂 e) 的通式 (I) 中 X 是 2-羟基亚丙基 $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-$ 。

5. 按照前述权利要求任何一项的乳液聚合物，其特征在于活化剂 e) 的通式 (I) 中 R^2 选自甲基，乙基和 2-羟乙基组成的组。

6. 按照前述权利要求任何一项的乳液聚合物，其特征在于活化剂 e) 的通式 (I) 中基团 R^3 至 R^7 的一个是甲基同时剩余四个基团每个是氢。

7. 按照权利要求 1-5 任何一项的乳液聚合物，其特征在于活化剂 e) 的通式 (I) 中基团 R^3 至 R^7 的两个每个都是甲基同时剩余三个基团每个都是氢。

8. 按照前述权利要求任何一项的乳液聚合物，其特征在于组分 a) 包括一种或以上的甲基丙烯酸酯单体和/或丙烯酸酯单体。

9. 按照权利要求任何一项的乳液聚合物，其特征在于组分 e) 以 10-60wt%，优选 20-50wt% 的数量存在。

10. 按照权利要求 8 的乳液聚合物，其特征在于组分 A) 是甲基丙烯酸甲酯。

11. 按照前述权利要求任何一项的乳液聚合物，其中乳液聚合物通过在水乳液中聚合按照权利要求 1 至 9 任何一项的组分 a) 至 e) 获得。

12. 按照前述权利要求任何一项的乳液聚合物，其特征在于这样选择用于核的组分 a) 至 e) 和用于壳的组分 a) 至 d) 以便在得到的乳液聚合物中至少一个壳的玻璃化转变温度 T_{GS} 大于核的玻璃化转变温度 T_{GC} ，其中玻璃化转变温度 T_G 按照 EN ISO 11357 测定。

13. 按照权利要求 12 的乳液聚合物，其特征在于这样选择用于壳的组分 a) 至 d) 以便在得到的乳液聚合物中至少一个壳的玻璃化转变温度 T_{GS} 大于 100°C，其中玻璃化转变温度 T_{GS} 按照 EN ISO 11357 测定。

14. 二组分或多组分体系，其通过氧化还原引发剂体系固化，具有可控制有效使用期和包括

A) 0.8-69.94wt% 的按照权利要求 1 至 13 任何一项的乳液聚合物；

B) 30-99.14wt% 的两种或以上的烯属不饱和单体；

C) 0.05-10wt% 的过氧化物；

如果合适

D) 0-60wt%的不饱和低聚物;

如果合适

E) 0.01-2wt%的聚合抑制剂;

和如果合适

F) 0-800 重量份的助剂和添加剂;

其中组分 A) + B) + C) + D) + E) 的总和是 100wt%和 F) 的数量基于 100 重量份的 A) + B) + C) + D) + E) 的总和,

其特征在于

i) 组分 B) 的至少一个组分 B' 不会溶胀乳液聚合物或不会将其溶胀到足够的程度;

ii) 组分 B) 的至少一个组分 B' ' 溶胀乳液聚合物 A) 以便聚合物 A) 的聚合物-固定的活化剂 e) 能与组分 C) 反应;

iii) 组分 A) 和组分 B' 贮存在一起直到体系被使用;

和

iv) 组分 B' ' 与组分 A) 分开贮存直到体系被使用。

15. 按照权利要求 14 的二组分或多组分体系, 其特征在于

v) 组分 B) 的组分 B' ' 和组分 C) 一起贮存直到该体系被使用。

16. 按照权利要求 15 的二组分或多组分体系, 其特征在于 vi) 组分 B) 的组分 B' ' 和组分 C) 一起贮存在非水体系中直到体系被使用。

17. 按照权利要求 14 至 16 任何一项的二组分或多组分体系, 其包括

5 至 45wt%的组分 A),
40 至 94.89wt%的组分 B),
0.1 至 5wt%的组分 C),
0-40wt%的组分 D);
0.01-0.2wt%的组分 E); 和
0 至 800 重量份的组分 F),

其中组分 A) + B) + C) + D) + E) 的总和是 100wt%和 F) 的数量
基于 100 重量份的 A) + B) + C) + D) + E) 的总和。

18. 按照前述权利要求任何一项的二组分或多组分体系, 其特征在
于组分 C) 包括过氧化二苯甲酰和/或二月桂基过氧化物。

19. 按照权利要求14至18任何一项的二组分或多组分体系的用途,
其用于粘合剂, 可浇注的树脂, 地面涂料及其他反应性涂料, 密封组合
物, 浸渍组合物, 嵌入组合物, 用于生产人造大理石及其他人造石的组
合物, 用于反应性定位针的组合物, 牙科组合物, 用于陶瓷物体的多孔
塑性模制品或不饱和聚酯树脂和乙烯基酯树脂。

包含活化剂的乳液聚合物，及其制备方法和 在二组分或多组分体系中的用途

技术领域

本发明公开了一种新的包含活化剂化合物的乳液聚合物，一种二组分或多组分体系，该体系通过氧化还原引发剂体系固化和具有可控制的有效使用期(pot life)和包含新的乳液聚合物，以及该二组分或多组分体系的用途。

特别是，本发明涉及具有共价结合活化剂的乳液聚合物和涉及二组分或多组分体系，该二组分或多组分体系之中包含活化剂组分的乳液聚合物与用于乳液聚合物的两种具有不同溶胀能力的单体一起被使用。有利的是，第一单体组分的溶胀能力不足以触发该体系的聚合反应，而第二单体组分溶胀乳液聚合物的能力足够高以触发二组分或多组分体系的聚合反应。聚合反应仅仅通过添加具有足够高溶胀能力的该单体成分而触发。最后，本发明同样涉及该二组分或多组分体系的各种用途。

背景技术

基于自由基可聚合单体和通过氧化还原引发作用固化的二组分体系很久以前就已知。通常，液态的单体或单体混合物(其可以包含氧化还原组分)，在使用之前，与不含有氧化还原体系的组分或全部氧化还原体系的组分混合。

另外，已经公开了额外包含溶于单体或单体混合物中的聚合物的体系。此外，这样的体系，特别是从牙科应用是已知的，该体系之中在使用之前液态单体，珠状聚合物和氧化还原引发剂体系被混合以形成高粘性的组合物。

关于此主题的许多出版物中，可以提及例如 DE 4315788，DE A 1544924 和 DE 2710548。所有这些体系具有固有的缺陷，也就是当体系

被使用时,混合组分后的可以用于处理的时间(有效使用期)受到限制或必须引入能量,例如以研磨和摩擦力的形式。尽管有效使用期可以通过减少氧化还原组分的浓度而增加到某些程度,但是这必须受到限制,这是因为当氧化还原组分的浓度下降时固化将会不利地受到影响。来自现有技术的配制物的其它缺点是挥发性单体(例如甲基丙烯酸甲酯)的最大工作场所浓度(MAC 值)可能超出。因为经常使用的珠状聚合物例如不能被较少挥发性单体在足够的速率下溶胀,在使用中该缺点可以通过使用较少挥发性单体反而将其限定在一定程度。此外,当使用挥发性比甲基丙烯酸甲酯少的单体时,抑制通过氧的聚合反应更显著。

DE 10051762 提供基于含水分散体的单体-聚合物体系,其不仅具有优良的机械性能,而且提供如下优点:不释放单体或仅仅释放非常少量的单体并且易于处理和具有高贮存稳定性。对于此目的,使用含水分散体的混合物,其粒子已经通过在所有情况下均包含一种氧化还原组分的烯属不饱和单体溶胀。这些被溶胀的含水体系实际上具有无限的贮存稳定性和仅仅在水蒸发以及随后的成膜之后固化。这些体系的缺点是通过所需的水的蒸发而固化需要花费很长时间(特别是对于相对厚的层),和大量的水扰乱了一系列的应用(例如反应性粘合剂)。

WO 99/15592 公开了反应性塑料溶胶,其在热凝胶化和固化之后形成具有优良机械性能的膜。这些塑料溶胶包括已知的基础聚合物,优选喷雾干燥的乳液聚合物形式,包含至少一种单官能(甲基)丙烯酸酯单体的反应性单体组分,增塑剂和,如果合适的话,进一步包括交联单体,填料,颜料和助剂。该基础聚合物可以具有核/壳结构和包含 0-20% 的极性共聚单体。该塑料溶胶可以稳定的贮存几周和为成膜必须加热到高温(例如 130℃)。

DE 10339329A1 公开了一种二组分体系,其包括一种乳液聚合物或多种乳液聚合物和烯属不饱和单体或烯属不饱和单体的单体混合物和

通过氧化还原引发剂体系固化和具有可控制的有效使用期，其中乳液聚合物和单体或单体混合物都能包含氧化还原引发剂体系的一种组分。对有效使用期的控制是通过在聚合物上吸收氧化还原引发剂体系的至少一种组分而达成的。这里，低分子量的引发剂组分被物理包封在通过乳液聚合生产的聚合物粒子中。当包封的聚合物与单体接触时当使用二组分体系时，聚合物溶胀，先前包封和/或吸收的引发剂组分被释放和由此能发挥其作用。尽管在聚合物中引发剂体系的组分的“包封”使得有效使用期获得很有利和可变的控制，但是这样的调整在某些方面仍然需要改善。

其中之一是使用的可靠性。由于过度贮存，即非常长时间的贮存，聚合物中包封的组分的浓度可能会下降(比如通过迁移)。因此，体系的反应性可能会偏离预定值。

另一方面，本质上在 DE 10339329A1 所述的体系中聚合物的高填充量是很难实现的，该聚合物具有包封的组分。实际上，相对高的填充量，例如 5%以上，才能产生效果，其指向活化剂的不完全包含。然而，可能在有些情况下需要特别地反应体系以致于需要非常高的填充量，其有时达到 40% (ww) 乃至更高(>40% [w/w])。

最后，甚至在高填充量和特别是在高填充量时，必须保证填充程度的长期可靠性。

另外，对于许多体系使用中的可靠性变得日益重要。氧化还原引发剂体系的组分(即基本上活化剂组分和过氧化组分)对于整个体系的固化速率是必不可少的。如果直到固化之前，提及的两种具体组分必须彼此分开贮存，那么二组分之一总有计量不正确的风险从而导致不期望的缓慢或不期望的快速固化反应。

考虑到上述提及和讨论的现有技术，本发明的目的是提供新的乳液聚合物，其用于二组分或多组分体系时能确保体系的长储存期限。该乳液聚合物将允许有效使用期的可靠控制和能够一起贮存的组分的非常宽的变化性。该乳液聚合物也将允许在有机非含水体系内过氧化物组分的使用。

关于该体系，要提供二组分或多组分体系，其能在室温下固化和在宽的界限内调整有效使用期，和其然而能在时间内的设定点快速和完全地固化并且不需要引入能量或外部的机械动力。

另外的目的是即使在没有排除空气的薄层内仍然能实现完全的固化。

本发明的另外的目的是将气味污染最小化和保持空气中单体浓度低于适用于使用期间各个单体的极限。

另外的目的是使活化剂浓度的宽变化成为可能。

此外，应该使有效使用期独立于二组分或多组分体系的贮存时间。因而，往往通过抑制剂的特定浓度来设定有效使用期。在不利条件下延期贮存后，抑制剂可能部分被耗损，因此有效使用期比期望的要短。

本发明的目的尤其也是提供能满足所有上述范围的特性，而同时处理又简单和安全的体系。

也给出了本发明体系的使用指示。

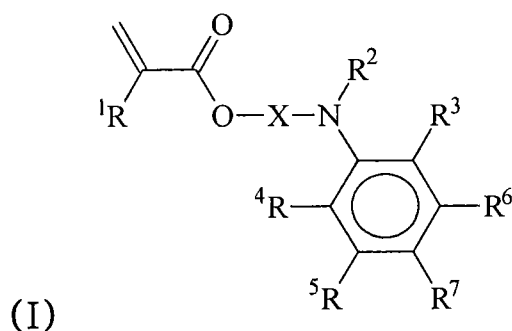
本发明的另外一个目的是尽可能减少多组分体系的组分数目，即如果可能就避免包含三种或以上组分的多组分体系和如果可能就使用二组分体系。

最后,提供能够确保涉及活化剂和过氧化物混合的二种组分可靠计量的体系也是本发明的目的。活化剂与过氧化物的比率如果可能就不应当被用户改变以便能排除整个体系固化引发的困难。

发明内容

本发明的目的或本发明目的的子方面是通过新的乳液聚合物实现的,该乳液聚合物可以通过混合物的聚合反应而获得,该混合物包括:

- a) 5 至 99.9wt%的一种或以上的单体,其在 20℃下在水中具有 < 2% 的溶解度和选自单官能(甲基)丙烯酸酯单体,苯乙烯和乙烯基酯;
- b) 0 至 70wt%的一种或以上的单体,该单体能与单体 a) 共聚合;
- c) 0 至 20wt%的一种或以上的二或多烯属不饱和化合物;
- d) 0 至 20wt%的一种或以上的极性单体,其在 20℃下在水中具有 > 2wt%的溶解度; 和
- e) 0.1-95wt%的至少一种通式 I 的活化剂,



其中

-R¹ 是氢或甲基;

-X 是线性或支化的烷二基(alkanediyl), 其具有 1 至 18 个碳原子和可以通过羟基和/或通过 C1-C4-烷氧基被单取代或多取代;

-R² 是氢或线性的或支化的烷基, 其具有 1 至 12 个碳原子和可以通过羟基或 C1-C4-烷氧基被单取代或多取代, 及羟基能与(甲基)丙烯酸部分地酯化;

-R³, R⁴, R⁵, R⁶ 和 R⁷ 每个彼此独立地是氢或具有 1 至 8 个碳原子的线性的或支化的烷基或烷氧基和其可以通过羟基被单取代或多取代;

其中基团 R³ 至 R⁷ 中的两个可以彼此连接从而形成五至七元环和可

以与苯基形成稠合芳环体系；

其中该活化剂 e) 经由共价键构造入乳液聚合物；

和该乳液聚合物以核-壳聚合反应的方式经由下列步骤获得：在第一步骤中聚合组分 a) 至 e) 作为核和随后在至少另外一个步骤中聚合 a) 至 d) 的混合物作为壳；

其中组分 a) 至 e) 一起构成该乳液聚合物的 100wt% 的可聚合组分。

具体实施方式

所提及的乳液聚合物以下在二组分或多组分体系的上下文中也称为组分 A)。

在这里和整个说明书的上下文中，(甲基)丙烯酸酯的表述既表示甲基丙烯酸酯例如甲基丙烯酸甲酯，甲基丙烯酸乙酯等等，也表示丙烯酸酯例如丙烯酸甲酯，丙烯酸乙酯等等，以及两者的混合物。

乳液聚合物 = 组分 A) 优选基本上由(甲基)丙烯酸酯单体和苯乙烯和/或苯乙烯衍生物和/或乙烯基酯构成。

特别优选其由至少 80% 的甲基丙烯酸酯和丙烯酸酯单体构成，尤其优选仅仅是甲基丙烯酸酯和丙烯酸酯单体。

在 20℃ 下在水中具有 <2wt% 溶解度的单官能甲基丙烯酸酯和丙烯酸酯单体(组分 Aa)) 的例子不完全列举为(甲基)丙烯酸甲酯，(甲基)丙烯酸乙酯，(甲基)丙烯酸丙酯，(甲基)丙烯酸异丙酯，(甲基)丙烯酸正丁酯，(甲基)丙烯酸异丁酯，(甲基)丙烯酸叔丁酯，(甲基)丙烯酸己酯，(甲基)丙烯酸乙基己酯，甲基丙烯酸异癸酯，甲基丙烯酸月桂酯，(甲基)丙烯酸环己酯，(甲基)丙烯酸四氢糠酯，(甲基)丙烯酸异冰片酯，(甲基)丙烯酸苄酯，(甲基)丙烯酸苯酯，(甲基)丙烯酸苯基乙酯，(甲基)

丙烯酸 3, 3, 5-三甲基环己酯。测定水中有机化合物溶解度的方法对于本领域技术人员是已知的。

对本发明而言，苯乙烯衍生物例如是 α -甲基苯乙烯，氯代苯乙烯或对-甲基苯乙烯。乙烯基酯的例子是醋酸乙烯酯和相对长链的衍生物如叔羧酸乙烯酯(vinyl versatate)。

优选引入甲基丙烯酸酯单体，特别是甲基丙烯酸甲酯，从而实现比较高的玻璃化转变温度，和引入在支链具有>4个碳原子的甲基丙烯酸酯和丙烯酸酯从而减少玻璃化转变温度。有利地结合不同单体以致如果要通过干燥分离乳液聚合物 A)，得到超过 60℃，优选超过 80℃和特别是超过 100℃的玻璃化转变温度。玻璃化转变温度按照 EN ISO 11357 测定。如果乳液聚合物 A) 要作为水分散体被添加到二组分或多组分体系中，玻璃化转变温度可以较低。为获得对于在二组分或多组分体系中稍后出现的单体的足够高的抗溶胀性，超过室温的玻璃化转变温度有时候是有利的。优选超过 30℃，特别优选超过 40℃，尤其优选超过 60℃。

这并不意味着低于室温的玻璃化转变温度在特定情况下可能是不利的。这样的情况可能是例如当溶剂溶解力或二组分或多组分体系中所用的单体的溶胀性能较低以致于溶胀将花费太长时间时。

如果均聚物的玻璃化转变温度已知，则共聚物的玻璃化转变温度可以通过 Fox 公式计算到第一近似值：

$$\frac{1}{T_g} = \frac{w_A}{T_{gA}} + \frac{w_B}{T_{gB}} + \frac{w_C}{T_{gC}} + \dots$$

在该公式中： T_g 是共聚物的玻璃化转变温度(K)， T_{gA} ， T_{gB} ， T_{gC} 等是单体 A，B，C 等的均聚物的玻璃化转变温度(K)，和 w_A ， w_B ， w_C 等是聚合物中单体 A，B，C 等的质量分数。

聚合物的玻璃化转变温度越高,对体系使用之前被加入的单体的抗溶胀性越好和因而有效使用期也越好。同样地,增加摩尔质量/增加聚合物的分子量通常增加抗溶胀性。

在这方面,特别优选的乳液聚合物 A) 其特征不在于 a) 包括一种或以上的甲基丙烯酸酯单体和/或丙烯酸酯单体。a) 特别有利地是甲基丙烯酸甲酯。

组分 A b) 的例子尤其包括马来酸酐,衣康酸酐和衣康酸以及马来酸的酯。它们在乳液聚合物中的比例可以为至多 70wt%, 优选 0-30wt%, 特别优选 0-10wt%。尤其优选省去组分 A b)。

加入比较高的比例的二和/或多不饱和单体(交联剂=组分 A c)) 限制配制物中可达到的溶胀度和可以导致形成纳米级的非均相聚合物。这并不意味着在任何情况下都是不利的,但优选不寻求此类情况。为此,基于组分 A), 多不饱和单体的含量优选限制到 20wt%, 和更优选低于 10wt%, 特别地优选低于 2wt%, 尤其优选低于 0.5wt%, 或完全省去多不饱和单体。

可以成功地用于本发明的多不饱和单体(交联剂)尤其包括乙二醇二(甲基)丙烯酸酯和二甘醇二(甲基)丙烯酸酯,三甘醇二(甲基)丙烯酸酯及其高级同系物,1,3-和1,4-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯,1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯,三羟甲基丙烷二(甲基)丙烯酸酯或乙氧基化三羟甲基丙烷的(甲基)丙烯酸酯,氰脲酸三烯丙酯和/或(甲基)丙烯酸烯丙酯。

对于具有溶胀效应的化合物,乳液聚合物的抗溶胀性还可以通过乳液聚合物中加入极性单体(组分 A d)) 如甲基丙烯酰胺或甲基丙烯酸获得控制。随着甲基丙烯酰胺或甲基丙烯酸数量的增加,抗溶胀性也增

加。

另外的极性单体的例子为丙烯酸，丙烯酰胺，丙烯腈，甲基丙烯腈，衣康酸，马来酸或 N-甲基丙烯酰氧基乙基亚乙基脲和 N-甲基丙烯酰氨基乙基亚乙基脲。只要其比例受到限制以致尽管分散体粒子交联，但是它们仍然能被足够容易地溶胀和聚合反应的引发不被削弱，N-羟甲基丙烯酰胺或 N-羟甲基甲基丙烯酰胺及其醚同样是可能的。

基于组分 A)，N-羟甲基丙烯酰胺或 N-甲基丙烯酰胺的比例将优选不超过 10wt%。优选其含量低于 5wt%，特别地优选低于 2wt%，尤其优选 0wt%。

另外的极性单体尤其为(甲基)丙烯酸羟乙酯，(甲基)丙烯酸羟丙酯，烷氧基聚乙二醇甲基丙烯酸酯的同系物，烷氧基聚丙二醇甲基丙烯酸酯的同系物，甲基丙烯酰氧基聚乙二醇的同系物，甲基丙烯酰氧基聚丙二醇的同系物，和乙烯氧基聚乙二醇以及乙烯氧基聚丙二醇的同系物。所有提及的单体还能以混合的乙二醇和丙二醇重复单元的形式存在。聚合度可以是 2 至 150，优选 2 至 25。烷氧基首选为甲基，乙基和丁基。相对长的烷基链，例如 C18，同样可能然而并非优选。特别优选甲基。

极性单体的比例首先取决于配制物的所需的有效使用期，但是同样也与聚合物的玻璃化转变温度有关。玻璃化转变温度越低，为达到特定的抗溶胀性所需的极性单体的比例越高。此外，极性单体的比例必须与配制物中所用的单体 B 的溶剂溶解力匹配。

通常，基于组分 A)，极性单体的比例为 0 至 20wt%，优选 1 至 10wt%，特别地优选 2 至 5wt%，尤其优选 3 至 5wt%。如果所需的有效使用期短，例如几分钟，或组分 B) 中单体的溶剂溶解力低，限制极性单体的含量到

小于 2%或完全地省去极性单体将是有利的。

当寻求长的有效使用期时，甲基丙烯酰胺和丙烯酰胺以及甲基丙烯酸和丙烯酸是特别有效的和因此是优选的。特别优选是重量比例为 3: 1 至 1: 3 的甲基丙烯酰胺或丙烯酰胺与甲基丙烯酸或丙烯酸的组合。

能成功用于本发明目的的组分 Ae) 符合上述的通式 I。

对本发明的公开内容而言，线性的或支化的具有 1 至 18 个碳原子的烷二基为未支化的或支化的具有 1 至 18 个碳原子的烃基，例如甲二基 (=亚甲基)，乙二基，丙二基，1-甲基乙二基，2-甲基丙二基，1,1-二甲基乙二基，戊二基，2-甲基丁二基，1,1-二甲基丙二基，己二基，庚二基，辛二基，1,1,3,3-四甲基丁二基，壬二基，异壬二基，癸二基，十一烷二基，十二烷二基或十六烷二基。

对本发明而言，术语具有 1 至 8 个碳原子的线性或支化的烷基表示基团如甲基，乙基，丙基，1-甲基乙基，2-甲基丙基，1,1-二甲基乙基，戊基，2-甲基丁基，1,1-二甲基丙基，己基，庚基，辛基，或 1,1,3,3-四甲基丁基。

对本发明而言，术语具有 1 至 12 个碳原子的线性或支化的烷基表示上述具有 1 至 8 个碳原子的基团和例如也表示壬基，异壬基，癸基，十一烷基或十二烷基。

对本发明而言，术语 C₁-C₄-烷氧基表示这样的烷氧基，其中烃基是具有 1 至 4 个碳原子的支化或未支化的烃基，例如甲基，乙基，丙基，1-甲基乙基，2-甲基丙基或 1,1-二甲基乙基。

对本发明而言，术语具有 1 至 8 个碳原子的线性或支化的烷氧基表

示这样的烷氧基，其中烃基是具有1至8个碳原子的支化或未支化的烃基，如甲基，乙基，丙基，1-甲基乙基，2-甲基丙基，1,1-二甲基乙基，戊基，2-甲基丁基，1,1-二甲基丙基，己基，庚基，辛基，或1,1,3,3-四甲基丁基。

如通式(I)所示，可能的活化剂组分 A e)通常是(甲基)丙烯酰基-官能化的胺衍生物。该活化剂或促进剂组分通常由改性的胺，例如2-N-(乙基苯胺基)乙醇或2-N-(乙基苯胺基)丙醇生产，其可以转变为可聚合的促进剂/活化剂组分，优选通过引入(甲基)丙烯酸酯基。相应地，例如使用间-甲苯胺和二甲苯胺衍化物或其它的衍生物作为用于活化剂或促进剂组分生产的原材料也是可能的。

优选的活化剂/促进剂组分 A e)尤其包括下列种类的化合物：
N-((甲基)丙烯酰基(多)氧基烷基)-N-烷基-(邻,间,对)-(一,二,三,四,五)烷基苯胺，N-((甲基)丙烯酰基(多)氧基烷基)-N-(芳基烷基)-(邻,间,对)-(一,二,三,四,五)烷基苯胺，N-((甲基)丙烯酰基(多)氧基烷基)-N-烷基-(邻,间,对)-(一,二,三,四,五等)烷基苯胺，N-((甲基)丙烯酰基氨基烷基)-N-烷基-(邻,间,对)-(一,二,三,四,五)烷基苯胺。另外的胺的例子为 N,N-二甲基氨基乙基(甲基)丙烯酸酯，二乙基氨基乙基(甲基)丙烯酸酯，3-二甲基氨基-2,2-二甲基丙基(甲基)丙烯酸酯，叔丁基氨基乙基(甲基)丙烯酸酯，N-乙烯基咪唑和二甲基氨基丙基(甲基)丙烯酰胺。优选 N((甲基)丙烯酰氧基乙基)-N-甲基苯胺，N-((甲基)丙烯酰氧基丙基)-N-甲基苯胺，N-((甲基)丙烯酰氧基丙基)-N-甲基-(邻,间,对)-甲苯胺，N-((甲基)丙烯酰氧基乙基)-N-甲基-(邻,间,对)-甲苯胺，N-((甲基)丙烯酰基多氧基乙基)-N-甲基-(邻,间,对)-甲苯胺。这些材料单独地或作为它们两种或以上的混合物使用。

对本发明而言，特别有利的乳液聚合物是甲基丙烯酰基-官能化的物质，例如其中 R¹ 是甲基的通式(I)的化合物。

在另外的优选实施方式中，该聚合物的特征在于通式(I)中的 X 是乙二基，即亚乙基， $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 。

在另一个特别优选方案中，该乳液聚合物其特征在于通式(I)中的 X 是羟基-取代的丙二基，即 2-羟基亚丙基 $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-$ 。

当通式(I)中的基团 R^2 选自甲基，乙基和 2-羟乙基时，获得另外优选的活化剂。

e1) 优选包含仅仅一个(甲基)丙烯酰基。即使并非优选，可能由于 R^2 中羟基与(甲基)丙烯酸的部分酯化而存在多个不饱和，该情况在合成中不能总是完全避免。只要其不会削弱二组分或多组分体系中乳液聚合物 A) 的使用性能，例如因为交联度太高导致现在单体内乳液聚合物的可溶胀性不足，这样的交联结构的含量并非关键。典型地，基于聚合物组合物，小于 5wt% 的多不饱和的活化剂单体的比率并不必须是受禁止的，但是优选小于 3wt%，特别是小于 1wt%。然而，不排除更高的含量。通过例如用实验方法确定由其制备的乳液聚合物 A) 在二组分或多组分体系中在所需的时间间隔内是否引发聚合反应和聚合反应是否快速和完全地进行及聚合物是否具有所需的特性，本领域技术人员能容易地确定单体是否合适。

同样地优选这样的聚合物作为活化剂，其中基团 R^3 至 R^7 之一是甲基而剩余四个基团每个都是氢。

此外，聚合物的特征在于通式(I)中基团 R^3 至 R^7 的两个都是甲基，而剩余三个基团每个都是氢，这样的聚合物是有利的。

组分 A) 中可聚合的活化剂 Ae) 的比率可以是 0.1 至 95wt%。非常高

的比率优选选自例如 5 至 60wt%，特别地优选 10-60wt%，尤其优选 20-50wt%。通过乳液聚合中所选活化剂的特性来确定上限。本领域技术人员将确定该比率不会太高以致于形成不能接受数量的凝结物或在聚合物中保留非常高残余量的单体。当加入数量的增加时，活化剂的具体活性却减少也是可能的。因为可聚合的活化剂趋向于是昂贵的单体组分，本领域技术人员尝试在非常高的加入数量和优良的经济性之间找到平衡。

对本发明而言，乳液聚合物 A) 是核-壳聚合物。

这里，核-壳聚合物是这样的聚合物，其通过二步骤或多步骤乳液聚合制备而不必须由例如电子显微镜方法显示核壳结构。如果可聚合的活化剂仅仅被加入核内，即在第一步骤，这样的结构有助于活化剂对于过氧化物不可用直到足够的溶胀发生和太早的聚合反应因而得以防止。在本发明的特定实施方式中，极性单体只限于壳，但是如果不考虑核内的可聚合活化剂，核和壳在其它方面具有一样的结构。在另一个实施方式中，按照单体组成，核和壳可以显著不同，其例如具有对各自玻璃化转变温度的影响。在这种情况下，壳的玻璃化转变温度高于核的玻璃化转变温度是有利的，优选超过 60℃，特别地优选超过 80℃，尤其优选超过 100℃。另外，也在这个实施方式中极性单体也可以只限于壳。特别地通过核-壳结构实现了格外有利的特性。这些特性尤其包括通过一层壳或多层壳使得活化剂防止与过氧化物过早接触的更好保护。该活化剂单体优选构造入核。该目的同样可以使得固化的聚合物更具有柔性。在此情况下，赋予核相对低的玻璃化转变温度。具有较高玻璃化转变温度的壳因而具有确保所需抗溶胀性和如果需要分离成为固体的任务。核与壳的重量比取决于活化剂要多好的受到保护或期望该结构达到怎样的效果。原则上，其可以在 1:99 至 99:1 之间，即只要乳液聚合物 A) 的功能，即以所需的方式活化二组分或多组分体系的聚合反应，不受到不利的影响，重量比不是关键。

如果活化剂要通过壳受到保护，那么壳的比率通常限于必须的大小以使乳液聚合物内高比率活化剂成为可能。

如果通过具有低玻璃化转变温度的核聚合物，要由于该结构达到特定的效果，例如固化的聚合物体系的柔性，核/壳比率应当与期望的效果匹配。本领域技术人员通常设定壳的比率为 10 至 50wt%，优选 20 至 40wt%，特别是优选 25 至 35wt%。

在这方面，本发明也提供用于制备按照本发明的乳液聚合物的方法，其中组分 A) 的组分 a) 至 e) 在水乳液中被聚合。

该乳液聚合以本领域技术人员通常已知的方法进行。其中进行乳液聚合的方法举例来说在 EP 0376096B1 中公开。

优选选择这样的氧化剂，其不会与可聚合的活化剂 A e) 形成氧化还原体系。合适的引发剂例如是偶氮引发剂如 4, 4'-偶氮二(4-氰基戊酸) 的钠盐。

如果固体 A) 需要用于特定的应用，其能够以已知的方法分离。组分 A) 的固体例如能从分散体通过已知的方法获得。这些方法包括喷雾干燥，使用抽吸过滤的冻结和干燥以及通过挤出机的脱水。该聚合物优选通过喷雾干燥获得成为固体。

然而，对本发明而言，也优选组分 A) 不被分离。因为某些水分含量通常并不干扰期望的应用，所以组分 A) 也可以作为水分散体被添加到体系中。

尤其可以使用的组分 A) 的摩尔质量(以重均分子量 MW 表示)影响将

对化合物如单体的抗溶胀性到某些程度。高的重均分子量 MW 趋向于增加抗溶胀性，然而较低的重均分子量 MW 趋向于减少抗溶胀性。因此所需的有效使用期尤其在决定本领域技术人员是否会选择高摩尔质量或宁愿较低的摩尔质量中是关键因素。

如果不需要经由该摩尔质量实现特定效果，本领域技术人员通常会将摩尔质量 MW 设定为 10000 g/mol 至 5000000 g/mol，优选 50000 g/mol 至 1000000 g/mol 和特别优选 100000 g/mol 至 500000 g/mol。该摩尔质量通过凝胶渗透色谱法确定。该测定是在 THF 进行的，和 PMMA 作为校准标准物。

抗溶胀性还可以通过粒度的选择进行调整。粒径越大，溶胀率越低。较小的平均粒径提供了相对高的抗由于单体的溶胀性。

组分 A) 的初级粒度通常是在 50 nm 至 2 μ m 之间，优选 100 nm 至 600 nm 和特别优选 150 nm 至 400 nm。粒度通过 Mastersizer 2000 的 4.00 版本测定。

在本发明方法的一个特别优选的变化方案中，选择用于核的组分 a) 至 e) 和用于壳的组分 a) 至 d) 以便在得到的聚合物中至少一个壳的玻璃化转变温度 T_{GS} 大于核的玻璃化转变温度 T_{GC} ，其中玻璃化转变温度 T_g 按照 EN ISO 11357 测定。

另外方法的改进提供了所选的用于壳的组分 a) 至 d) 以便在得到的聚合物中至少一个壳的玻璃化转变温度 T_{GS} 大于 80°C，优选大于 100°C，其中玻璃化转变温度 T_{GS} 按照 EN ISO 11357 测定。

该乳液聚合可原则上作为间歇聚合或进料流聚合间断地或连续地进行。其也可以半连续地进行。优选是进料流聚合反应。通过微型乳液

聚合制备 A) 同样是可能的。所提及的该方法对于本领域技术人员通常是已知的。

本发明也提供二组分或多组分体系，其通过氧化还原引发剂体系固化和具有可控制的有效使用期及包括：

A) 0.8-69.94wt%的如上所述的乳液聚合物；

B) 30-99.14wt%的两种或以上的烯属不饱和单体；

C) 0.05-10wt%的过氧化物；

如果合适

D) 0-60wt%的不饱和低聚物；

如果合适

E) 0-2wt%的聚合抑制剂；

和，如果合适，

F) 0-800 重量份的助剂和添加剂；

其中组分 A)+B)+C)+D)+E) 的总和是 100wt%和 F) 的数量基于 100 重量份的 A)+B)+C)+D)+E) 的总和，

其特征在于：

i) 组分 B) 的至少一个组分 B' 不会溶胀乳液聚合物或不会将其溶胀到足够的程度；

ii) 组分 B) 的至少一个组分 B' 溶胀乳液聚合物 A) 以便聚合物 A) 的聚合物-固定的活化剂 e) 能与组分 C) 反应；

iii) 组分 A) 和组分 B' 贮存在一起直到体系被使用；

和

iv) 组分 B' 与组分 A) 分开贮存直到体系被使用。

本发明的二组分或多组分体系的组分 A) 是上述具有共价嵌入的活化剂 e) 的乳液聚合物。

本发明的二组分或多组分体系另外基本上包括组分 B)，该组分 B) 具有至少两个不同的组分 B' 和 B''。特别地，组分 B) 的特征在于 i) 组分 B) 的至少一个组分 B' 不会溶胀乳液聚合物或不会将其溶胀到足够的程度；和

ii) 组分 B) 的至少一个组分 B'' 溶胀乳液聚合物 A) 以便聚合物 A) 的聚合物-固定的活化剂 e) 能与组分 C) 反应。

影响单体的溶胀能力的一些因素已经在说明乳液聚合物中如上所阐明。

原则上，对本发明而言，使用具有某种溶胀作用的多种单体是可能的。重要的是挑选所用的单体和按照对组分 A) 的溶胀能力使用该单体。这里，了解本发明知识的本领域技术人员能够可靠地将组分 B) 的单体通过少量常规试验分成组 B' 和组 B''。具备了这些知识后，单体 B' 和 B'' 能因此与组分 A) 匹配以便提供具有所需有效使用期的体系。

作为单体，原则上能够使用全部甲基丙烯酸酯和丙烯酸酯单体和苯乙烯及其混合物。只要其不会干扰共聚，较小比率的其它单体如醋酸乙烯酯，叔羧酸乙烯酯，乙烯氧基聚乙二醇，马来酸和富马酸及其酐或酯也是可能的，但是并非优选。选择单体的标准是溶剂溶解力，聚合收缩，对基质的粘着，蒸气压，毒理学性质和气味。(甲基)丙烯酸酯的例子是(甲基)丙烯酸甲酯，(甲基)丙烯酸乙酯，(甲基)丙烯酸丙酯，(甲基)丙烯酸异丙酯，(甲基)丙烯酸丁酯，(甲基)丙烯酸异丁酯，

(甲基)丙烯酸己酯, (甲基)丙烯酸乙基己酯, (甲基)丙烯酸环己酯, (甲基)丙烯酸四氢糠酯, (甲基)丙烯酸异冰片酯, (甲基)丙烯酸苄酯, (甲基)丙烯酸苯酯, (甲基)丙烯酸苯基乙酯, (甲基)丙烯酸 3, 3, 5-三甲基环己酯, (甲基)丙烯酸羟乙酯, (甲基)丙烯酸羟丙酯, 甲基或乙基三甘醇甲基丙烯酸酯, 丁基二甘醇甲基丙烯酸酯, 乙二醇二(甲基)丙烯酸酯和二甘醇二(甲基)丙烯酸酯, 三甘醇二(甲基)丙烯酸酯和它们的高级同系物, 二丙二醇二(甲基)丙烯酸酯, 三丙二醇二(甲基)丙烯酸酯及其高级同系物, 1, 3-和 1, 4-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯, 1, 6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯, 1, 12-十二烷二醇二(甲基)丙烯酸酯, 甘油二(甲基)丙烯酸酯, 三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯, 三羟甲基丙烷二(甲基)丙烯酸酯, 包含 3-10mol 环氧乙烷的乙氧基化三羟甲基丙烷的三(甲基)丙烯酸酯, 包含 2-20mol 的环氧乙烷, 优选 2-10mol 的环氧乙烷的乙氧基化双酚 A 的二(甲基)丙烯酸酯, 和/或具有 1-15 个环氧乙烷单元的聚乙二醇二甲基丙烯酸酯和(甲基)丙烯酸烯丙酯。另外的例子是(甲基)丙烯酸, (甲基)丙烯酰胺, N-羟甲基(甲基)丙烯酰胺, 马来酸和琥珀酸与甲基丙烯酸羟乙酯的单酯和(甲基)丙烯酸羟乙酯的磷酸酯, 其比率通常是较小的。

对于组分 B), 尤其优选选自如下的一种或以上的化合物: 乙基三甘醇甲基丙烯酸酯, 甲基丙烯酸四氢糠酯, 甲基丙烯酸苄酯, 甲基丙烯酸异冰片酯, 1, 4-丁二醇二甲基丙烯酸酯, 甲基丙烯酸羟丙酯, 三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯, 包含 3-10mol 环氧乙烷的乙氧基化三羟甲基丙烷的三甲基丙烯酸酯, 包含 2-10mol 环氧乙烷的乙氧基化双酚 A 的二甲基丙烯酸酯和具有 1-10 个环氧乙烷单元的聚乙二醇二甲基丙烯酸酯。

特别优选具有分子量超过 140 g/mol, 特别优选超过 165 g/mol 和尤其优选超过 200 g/mol 的(甲基)丙烯酸酯。

甲基丙烯酸酯由于毒理学的原因优于丙烯酸酯。

除由于较低的溶胀比率的长有效使用期外，具有高分子量的单体具有低排放的额外优点。另一方面，随着摩尔质量增加其粘度通常会增加然而乳液聚合物的溶剂溶解力反而会下降，因此，特别当聚合物或低聚物以可评估的比率伴随使用时，必须进行妥协。

在氧化还原体系中过氧化物 C) 是活化剂的匹配物。其比率通常为 0.05 至 10wt%，优选 0.1 至 5wt%。通常选择 0.5-5wt%，优选 0.5-3%，特别是 0.5-2wt% 的比率。选择过氧化物比率的关键因素是在预定的使用中，完全的固化必须在期望的时间内发生和固化的体系必须具有适合于该应用的特性。

过氧化物往往以例如，在增塑剂或水或其它介质中稳定的形式存在。过氧化物例如可以存在于水相中。

对本发明而言，过氧化引发剂特别优选存在于有机相，例如有机溶剂或组分 B) 的组分。

该过氧化物配制物的典型过氧化物含量是 20-60wt%。

可能的过氧化物特别优选过氧化二苯甲酰和二月桂基过氧化物。该过氧化物既可以单独存在或者也可以两种或以上的没有被个别提及的过氧化物化合物的混合物存在。

另外的变型是在乳液聚合物内吸收过氧化物(组分 C')。在本发明另外一个实施方式中，组分 C 因而包括包含过氧化物(组分 C') 的乳液聚合物。组分 C' 的乳液聚合物可以具有与组分 A 相同或不同的结构，但是不存在任何可聚合活化剂作为共聚单体。组分 C' 的典型的过氧化物含量小于 20wt%，特别是小于 10wt%。

在所有的组分被混合之后,仅仅当二组分 A 和 C' 的聚合物粒子已经被溶胀时,聚合反应开始。

只要任何不相容性不会产生副作用,乳液聚合物 A 和 C' 是否具有相同或不同的组成通常并不是关键。

作为体系的低聚物(组分 D)),可以使用不饱和聚酯以及基于聚醚二醇,聚酯二醇或聚碳酸酯二醇的聚氨酯(甲基)丙烯酸酯,及其混合物。此外,可以使用基于丙烯腈和丁二烯的乙烯基封端的预聚物。也可能使用环氧化物(甲基)丙烯酸酯以及如在多官能硫醇的存在下通过(甲基)丙烯酸酯的聚合反应获得的星形共聚物。

该低聚物优选是多不饱和的。

基于聚丙烯酸酯,聚酯,聚醚,聚碳酸酯或其相应共聚物的聚合物也可以被使用。这些既可以是饱和的或者也可以是不饱和的。混合比和所用的数量取决于期望的应用。通常这样选择该聚合物及其比率以便对混合物的粘度不会产生不利的影响。

不饱和的低聚物的摩尔质量一般地为 500 至 20000 g/mol,特别是 1000 至 5000 g/mol。饱和的聚合物一般地具有超过 20000 g/mol 的摩尔质量,例如为 50000-200000 g/mol。在所有情况下摩尔质量是重均分子量。

聚合抑制剂(组分 E))是任选地被要求以确保组分 B), D), E) 和 F) 的混合物具有足够的贮存稳定性。抑制剂的作用方式通常是它们作为聚合反应中产生的自由基的自由基清除剂。更多细节可以在有关的专业文献中找到,特别是 Römpp-Lexikon Chemie; 编辑: J. Falbe, M. Regitz;

斯图加特, 纽约; 第 10 版 (1996); 关键词 “Antioxydantien”, 和那里引用的参考文献。

合适的抑制剂尤其包括取代的或未取代的酚, 取代的或未取代的对苯二酚如对苯二酚单甲醚 (HQME), 取代的或未取代的苯醌, 取代的或未取代的儿茶酚, 生育酚, 叔-丁基甲氧基苯酚 (BHA), 丁基羟基甲苯 (BHT), 没食子酸辛酯, 没食子酸十二烷基酯, 抗坏血酸, 取代的或未取代的芳香族胺, 芳香族胺的取代的或未取代的金属络合物, 取代的或未取代的三嗪, 有机硫化物, 有机多硫化合物, 有机二硫代氨基甲酸酯, 有机亚磷酸酯和有机膦酸酯, 吩噻嗪和 4-羟基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-1-氧基。

优选使用取代的和未被取代的对苯二酚和取代的或未取代的酚。特别优选对苯二酚, 对苯二酚单甲醚和 4-甲基-2, 6-二-叔丁基苯酚。

0.2wt% 的抑制剂通常是足够的, 和其比率是显著较低的, 例如 0.05wt% 或更少。按照本发明, 在混入组分 A 和 C 之后体系的有效使用期经由组分 A 的溶胀被控制。因此, 有时被用于增加现有技术中体系有效使用期的比率超过 0.2wt%, 例如 1wt% 或更高的抑制剂, 通常是没有必要的, 但是也不应该被排除。不超过 0.2wt% 的含量为优选, 特别是优选不超过 0.05wt%。

除所描述的组分之外, 该配制物可以包含惯常的粒状填料 (组分 F) 如二氧化钛, 炭黑或二氧化硅, 玻璃, 玻璃珠, 玻璃粉, 水泥, 硅砂, 石英粉, 沙, 金刚砂, 瓷器, 水泥熟料 (klinker), 重晶石, 氧化镁, 碳酸钙, 大理石或氢氧化铝, 矿物质或有机颜料和助剂 (组分 F))。

助剂可以是例如: 增塑剂, 水, 流平剂, 增稠剂, 防沫剂, 粘结剂或润湿剂。优选除用于稳定所用过氧化物的任何增塑剂之外, 没有其它

增塑剂。

粒状填料通常具有约 0.001 mm 至约 6 mm 的粒径。

每重量份的聚合物通常使用 0 至 8 重量份填料。

就该体系来说，本发明的特征在于

iii) 组分 A) 和组分 B' 贮存在一起直到体系被使用；

和

iv) 组分 B'' 与组分 A) 分开贮存直到体系被使用。

这就意味着包含被包封的活化剂的乳液聚合物和不容胀或不足够溶胀的单体 B') 提供了贮存-稳定的混合物。聚合反应最后通过加入具有溶胀作用的单体 B'' 而开始。

因而具有贮存本发明体系的多种可能的方法。在本发明的一个实施方式中，除组分 B'') 之外，一起贮存所有组分 A) 至 F) 将是有利的。

然而，本发明特别有利的改进其特征在于

v) 组分 B) 的组分 B'' 和组分 C) 一起贮存直到该体系被使用。

本发明的二组分或多组分体系的特定改进其特征在于

vi) 组分 B) 的组分 B'' 和组分 C) 一起贮存在非水体系中直到体系被使用。

这里特别有利的是不用另外的溶剂直接在单体 B'' 中贮存过氧化物。

本发明的重要的优点尤其在于二组分体系通常已经足够。

如上所述，特别有利的是仅仅除如下的组分 B 的组分之外组分 A)，B)，C)，D)，E) 和 F) 一起贮存：该组分对于溶胀乳液聚合物 A) 具有足够高溶胀性能以致于达到这样的程度，即共价结合到聚合物 A) 的核的活化剂组分 e) 变为可与过氧化物组分 C) 反应。这样，例如有可能在体系的固化时间没有变化的情况下调整有效使用期作为单一单体的函数。这就拓展了本发明体系的宽应用范围。

按照本发明的二组分或多组分体系在粘合剂，可浇注的树脂，地面涂料，用于反应性定位针(reactive pegs)的组合物，牙科的组合物中或在密封组合物中使用具有巨大的优势。

本发明的组合物允许活化剂浓度的宽范围(变化范围)可以实现。

特定的优点是在在组分 A 中高活化剂浓度的情况下，在使用之前较少的组分 A 需要混合入二组分或多组分体系中。

能够改变反应性的可能性也是有利的。在添加组分 A 的恒定数量下，可以通过在组分 A 中不同的活化剂浓度改变反应性。

包含组分 A)，B)，C)，D)，E) 和 F) 的配制物的有效使用期可以受到组分 B) 中所用单体的溶胀能力的影响。尽管甲基(甲基)丙烯酸酯具有高溶胀能力和因而导致相对短的有效使用期，更强疏水的单体，例如 1,4 丁二醇二(甲基)丙烯酸酯，和具有高分子量的单体，例如乙基三甘醇(甲基)丙烯酸酯，通常能增加有效使用期。

本发明提供了二组分或多组分体系。这就意味着至少二部分体系在总的体系实际使用之前是以“部分试剂盒”的形式存在的和在体系实际使用时必须彼此混合。

本发明体系的特定的优点是氧化还原引发剂体系的组分一起形成了贮存-稳定的混合物。贮存-稳定的水相中组分 A) 和 C) 的存在是特别有利的。此外，假如单体组分 B) 与组分 A) 和 C) 一起贮存不能溶胀组分 A) 达到足够的程度，包含组分 A) 和 C) 的一种混合物还可以包括部分组分 B)，和同样还可以包括全部另外的组分 D)，E) 和 F)。因而总体系的实际固化仅仅通过与合适的单体 B) 的混合而实现。

为使用该体系，体系的所有组分 A) 至 F) 通常彼此混合。聚合物 A) 在特定的一段时间内被单体 B) 溶胀。结果是，聚合物-固定的活化剂组分 Ae) 变为可以用于过氧化物和聚合反应因而启动。

可以从组分混合之后的长有效使用期概括得出聚合物-固定的活化剂 Ae) 被足够地埋入聚合物粒子内。一个令人惊奇的观察结果是在特定时间点快速和大的温度增加，这就显示可以通过本发明的方法实现长有效使用期同时也不会对后面的聚合反应产生不利的影响。

混合比取决于计划的用途。这就确定了使用的组分 A-F 的数量。优选选择所用组分的混合比以便给定体系的完全的聚合反应可以实现。特别是，能获得氧化还原引发剂体系的足够数量是有利的，及活化剂至少主要以乳液聚合物(组分 A) 的形式得到。

因为组分 A) 中可聚合活化剂 A e) 的比率可以在宽界限内选择，所以所用组分 A) 的数量也有宽的范围。因而，组分 A) 的比率可以为可聚合活化剂的 0.8 至 69.94wt% 和甚至可以为 0.1 至 95wt%。通常，活化剂的数量与所用的过氧化物比率相匹配。在氧化还原体系中过氧化物是活化剂的匹配物。其比率通常为 0.05 至 10wt%，优选 0.1 至 5wt%。通常选择 0.5-5wt%，优选 0.5-3%，特别是 0.5-2wt% 的比率。确定过氧化物比率和组分 A 比率的关键因素是在预定的用途中，达到所需程度的完全聚合反应必须在期望的时间内发生和固化的体系必须提供该应用所

需的特性。

烯属不饱和单体(组分 B)的比率可以为 30 至 99.14wt%。它优选为 40-94.89wt%，特别是 40-80wt%。低聚物或聚合物(组分 D)的比率是 0-60wt%，优选 0-40wt%，特别是 0-30wt%。

此外，基于 A-D 的总和 = 100 重量份，该混合物可以包含 0 至 800 重量份的填料，颜料及其他助剂。

按照本发明，优选的二组分或多组分体系包括

A) 0.8-69.94wt%的如上所述的具有活化剂组分被固定于其上的聚合物；

B) 30-99.14wt%的一种或以上的烯属不饱和单体；

C) 0.05-10wt%的过氧化物；如果合适

D) 0-60wt%的低聚物；

E) 0.01-2wt%的聚合抑制剂；和，如果合适，

F) 0-800 份(重量份)的助剂和添加剂；

其中组分 A)+B)+C)+D)+E) 的总和是 100wt%和 F) 的数量基于 100 重量份的 A)+B)+C)+D)+E) 的总和。

优选体系包括 5 至 45wt%的组分 A)，

40 至 94.89wt%的组分 B)，

0.1 至 5wt%的组分 C)，

0-40wt%的组分 D)，

0.01-0.2wt%的组分 E)，

和

0 至 800 重量份的组分 F)，

其中组分 A)+B)+C)+D)+E) 的总和是 100wt%和 F) 的数量基于 100 份

(重量份)的 A)+B)+C)+D)+E) 的总和。

甚至更为优选体系包含

5 至 45wt%的组分 A),

50 至 94.50wt%的组分 B),

从 0.5 至 5wt%的组分 C),

0 到 30wt%的 D),

0.01-0.1wt%的组 E),

和

0 至 800 重量份的组分 F),

其中组分 A)+B)+C)+D)+E) 的总和是 100wt%和 F) 的数量基于 100 份 (重量份)的 A)+B)+C)+D)+E) 的总和。

组分 D) 的含量特别优选 0 至 30wt%。

在一个特别有利的实施方式中, 本发明提供的体系其特征在于: 组分 A) 与组分 C) 一起贮存和组分 B) 的至少一个组分与 A) 和 C) 单独贮存直到该体系被使用, 其中被分开贮存的用于聚合物 A) 的组分 B) 的组分的溶胀能力达到这样高的程度以便被固定到聚合物 A) 中的活化剂能与组分 C) 反应。

该体系基本上适合于所有的二组分体系如粘合剂, 可浇注的树脂, 地面涂料及其他反应性涂料, 密封组合物, 浸渍组合物, 嵌入组合物, 反应性定位针, 牙科的组合物, 人造大理石的生产或其它的人造石, 用于陶瓷物体的多孔塑性模制品和类似的应用。它也同样适合用于不饱和聚酯树脂及其典型应用。

优选所述的二组分或多组分体系用于粘合剂, 可浇注的树脂, 地面涂料, 用于反应定位针的组合物, 牙科的组合物或密封组合物。

在作为可浇注的树脂的用途中，高比率的聚合物(组分 A)，如 30 至 70wt%的范围，可能是有利的。因此基于组分 A，在组分 A 中活化剂的比率可以例如限制为 0.1 至 5wt%。因而，组分 B 和 D 一起构成 69.9 至 30wt%。过氧化物的比率优选 0.1 至 5wt%。

在高度交联的体系领域内，限制聚合物(组分 A)的含量和仅仅使用其作为活化剂的载体是有用的。组分 A 的比率因此优选相当低和例如为 1 至 10wt%。基于组分 A，可以使固定于组分 A 内的活化剂的比率相当高和可能为 10%乃至达到 60wt%，在个别情况下同样可以达到 95wt%。因而组分 B 和 D 总共为 98.9 至 90wt%。过氧化物的比率优选 0.1 至 5wt%。

下列实施例和对比例用于阐明本发明。

乳液聚合物的制备

全部乳液聚合物通过进料流方法制备。

初始进料在反应容器内于 80℃下搅拌 5 分钟。然后在 3 小时的期间内添加剩余的进料流 1 和在 1 小时的期间内添加进料流 2。添加到反应混合物之前，乳化进料流 1 和 2。使用去离子水。

分批量显示在表 1。

表 1

实验序号	初始进料	进料流 1	进料流 2	表征
1	341.0 g 的水 0.72 g 的 10%浓度的 C15-石蜡磺酸酯 (paraffin sulphonate), Na 盐溶液 6.0 g 的 10% 浓度 4,4'-偶氮二(4-氰基戊酸), Na 盐溶液	12.0 g 的 10%浓度的 C15-石蜡磺酸酯, Na 盐溶液 24.0 g 的 10% 浓度 4,4'-偶氮二(4-氰基戊酸), Na 盐溶液 400.0 g MMA 400.0 g 水	12.0 g 10%浓度的 C15-石蜡磺酸酯, Na 盐溶液 24.0 g 的 10% 浓度 4,4'-偶氮二(4-氰基戊酸), Na 盐溶液 380.0 g MMA 20.0 g MAA 400.0 g 水	SC: 38.8% 平均粒径, Mastersizer: 158 nm pH: 6.1
2	341.5 g 的水 0.72 g 的 10%浓度的 C15-石蜡磺酸酯, Na 盐溶液 6.0 g 10% 浓度 4,4'-偶氮二(4-氰基戊酸), Na 盐溶液	12.0 g 的 10%浓度的 C15-石蜡磺酸酯, Na 盐溶液 24.0 g 10%浓度的 C15-石蜡磺酸酯, Na 盐溶液 396.0 g MMA 4.13 g 2-N-(乙基苯胺基) 乙基甲基丙烯酸酯 400.0 g 的水	12.0 g 的 10%浓度的 C15-石蜡磺酸酯, Na 盐溶液 24.0 g 10%浓度的 C15-石蜡磺酸酯, Na 盐溶液 380.0 g MMA 20.0 g MAA 400.0 g 水	SC: 39.0% 平均粒径, Mastersizer: 171 nm pH: 6.1

实验序号	初始进料	进料流 1	进料流 2	表征
3	341.5 g 水 0.72 g 的 10%浓度的 C15-石蜡磺酸酯, Na 盐溶液 6.0 g of 10% 浓度 4,4'-偶氮二(4-氟基戊酸), Na 盐溶液	12.0 g 的 10%浓度的 C15-石蜡磺酸酯, Na 盐溶液 24.0 g 10% 浓度 4,4'-偶氮二(4-氟基戊酸), Na 盐溶液 392.0 g MMA 8.20 g 2-N-(乙基苯胺基) 乙基甲基丙烯酸酯 400.0 g 水	12.0 g 的 10%浓度的 C15-石蜡磺酸酯, Na 盐溶液 24.0 g 10% 浓度 4,4'-偶氮二(4-氟基戊酸), Na 盐溶液 392.0 g MMA 20.0 g MAA 400.0 g 水	SC: 38.7% 平均粒径 , Mastersizer: 176 nm pH: 6.0
4	341.0 g 的水 0.72 g 的 10%浓度的 C15-石蜡磺酸酯, Na 盐溶液 6.0 g 10%浓度 4,4'-偶氮二(4-氟基戊酸), Na 盐溶液	12.0 g 的 10%浓度的 C15-石蜡磺酸酯, Na 盐溶液 24.0 g 10% 浓度 4,4'-偶氮二(4-氟基戊酸), Na 盐溶液 388.0g MMA 12.38 g 2-N-(乙基苯胺基) 乙基甲基丙烯酸酯 400.0 g 水	12.0 g 的 10%浓度的 C15-石蜡磺酸酯, Na 盐溶液 24.0 g 10% 浓度 4,4'-偶氮二(4-氟基戊酸), Na 盐溶液 380.0 g MMA 20.0 g MAA 400.0 g 水	SC: 38.9% 平均粒径 , Mastersizer: 189 nm pH: 6.1

实验序号	初始进料	进料流 1	进料流 2	表征
5	341.0 g 的水 0.72 g 的 10%浓度的 C15-石蜡磺酸酯, Na 盐溶液 6.0 g 10%浓度 4,4'-偶氮二(4-氰基戊酸), Na 盐溶液	12.0 g 的 10%浓度的 C15-石蜡磺酸酯, Na 盐溶液 24.0 g 10% 浓度 4,4'-偶氮二(4-氰基戊酸), Na 盐溶液 384.0 g MMA 16.50 g 2-N-(乙基苯胺基) 乙基甲基丙烯酸酯 400.0 g 水	12.0 g 的 10%浓度的 C15-石蜡磺酸酯, Na 盐溶液 24.0 g 10% 浓度 4,4'-偶氮二(4-氰基戊酸), Na 盐溶液 380.0 g MMA 20.0 g MAA 400.0 g 水	SC: 38.6% 平均粒径 , Mastersizer: 167 nm pH: 5.9
6	342.2 g 的水 0.72 g 的 10%浓度的 C15-石蜡磺酸酯, Na 盐溶液 6.0 g 10%浓度 4,4'-偶氮二(4-氰基戊酸), Na 盐溶液	12.0 g 的 10%浓度的 C15-石蜡磺酸酯, Na 盐溶液 24.0 g 10% 浓度 4,4'-偶氮二(4-氰基戊酸), Na 盐溶液 376.0 g MMA 24.80 g 2-N-(乙基苯胺基) 乙基甲基丙烯酸酯 400.0 g 水	12.0 g 的 10%浓度的 C15-石蜡磺酸酯, Na 盐溶液 24.0 g 10% 浓度 4,4'-偶氮二(4-氰基戊酸), Na 盐溶液 380.0 g MMA 20.0 g MAA 400.0 g 水	SC: 39.1% 平均粒径 , Mastersizer: 183 nm pH: 6.1

实验序号	初始进料	进料流 1	进料流 2	表征
7	342.2 g 的水 0.72 g 的 10%浓度的 C15-石蜡磺酸酯, Na 盐溶液 6.0 g 10%浓度 4,4'- 偶氮二(4-氰基戊 酸), Na 盐溶液	12.0 g 的 10%浓度 的 C15-石蜡磺酸 酯, Na 盐溶液 24.0 g 10% 浓度 4,4'-偶氮二(4-氰 基戊酸), Na 盐溶 液 368.0 g MMA 33.03 g 2-N-(乙基 苯胺基) 乙基甲基 丙烯酸酯 400.0 g 水	12.0 g 的 10%浓度 的 C15-石蜡磺酸 酯, Na 盐溶液 24.0 g 10% 浓度 4,4'-偶氮二(4-氰 基戊酸), Na 盐溶 液 380.0 g MMA 20.0 g MAA 400.0 g 水	SC: 39.0% 平均粒径 , Mastersizer: 165 nm pH: 6.3
8	342.2 g 的水 0.72 g 的 10%浓度的 C15-石蜡磺酸酯, Na 盐溶液 6.0 g 10%浓度 4,4'- 偶氮二(4-氰基戊 酸), Na 盐溶液	12.0 g 的 10%浓度 的 C15-石蜡磺酸 酯, Na 盐溶液 24.0 g 10% 浓度 4,4'-偶氮二(4-氰 基戊酸), Na 盐溶 液 360.0 g MMA 41.30 g 2-N-(乙基 苯胺基) 乙基甲基 丙烯酸酯 400.0 g 水	12.0 g 的 10%浓度 的 C15-石蜡磺酸 酯, Na 盐溶液 24.0 g 10% 浓度 4,4'-偶氮二(4-氰 基戊酸), Na 盐溶 液 380.0 g MMA 20.0 g MAA 400.0 g 水	SC: 38.8% 平均粒径 , Mastersizer: 236 nm pH: 6.0

实验序号	初始进料	进料流 1	进料流 2	表征
9	343.9 g 的水 0.72 g 的 10%浓度的 C15-石蜡磺酸酯, Na 盐溶液 6.0 g 10%浓度 4,4'- 偶氮二(4-氰基戊 酸), Na 盐溶液	12.0 g 的 10%浓度 的 C15-石蜡磺酸 酯, Na 盐溶液 24.0 g 10% 浓度 4,4'-偶氮二(4-氰 基戊酸), Na 盐溶 液 340.0 g MMA 62.40 g 2-N-(乙基 苯胺基) 乙基甲基 丙烯酸酯 400.0 g 水	12.0 g 的 10%浓度 的 C15-石蜡磺酸 酯, Na 盐溶液 24.0 g 10% 浓度 4,4'-偶氮二(4-氰 基戊酸), Na 盐溶 液 380.0 g MMA 20.0 g MAA 400.0 g 水	SC: 38.7% 平 均 粒 径 , Mastersizer: 198 nm pH: 6.1
10	262.5 g 的水 0.54 g 的 10%浓度的 C15-石蜡磺酸酯, Na 盐溶液 4.5 g 10%浓度 4,4'- 偶氮二(4-氰基戊 酸), Na 盐溶液	9.0 g 的 10%浓度的 C15-石蜡磺酸酯, Na 盐溶液 18.0 g 10% 浓度 4,4'-偶氮二(4-氰 基戊酸), Na 盐溶 液 240.0 g MMA 62.10 g 2-N-(乙基 苯胺基) 乙基甲基 丙烯酸酯 300.0 g 的水	9.0 g 的 10%浓度的 C15-石蜡磺酸酯, Na 盐溶液 18.0 g 10% 浓度 4,4'-偶氮二(4-氰 基戊酸), Na 盐溶 液 285.0 g MMA 15.0 g MAA 300.0 g 的水	SC: 38.7% 平 均 粒 径 , Mastersizer: 289 nm pH: 5.3

实验序号	初始进料	进料流 1	进料流 2	表征
11	263.4 g 的水 0.54 g 的 10%浓度的 C15-石蜡磺酸酯, Na 盐溶液 4.5 g 10%浓度 4,4'- 偶氮二(4-氰基戊 酸), Na 盐溶液	9.0 g 的 10%浓度的 C15-石蜡磺酸酯, Na 盐溶液 18.0 g 10% 浓度 4,4'-偶氮二(4-氰 基戊酸), Na 盐溶 液 225.0 g MMA 77.60 g 2-N-(乙基 苯胺基) 乙基甲基 丙烯酸酯 300.0 g 的水	9.0 g 的 10%浓度的 C15-石蜡磺酸酯, Na 盐溶液 18.0 g 10% 浓度 4,4'-偶氮二(4-氰 基戊酸), Na 盐溶 液 285.0 g MMA 15.0 g MAA 300.0 g 的水	SC: 38.0% 平均粒径, Mastersizer: 283 nm pH: 5.2
12	264.1 g 的水 0.54 g 的 10%浓度的 C15-石蜡磺酸酯, Na 盐溶液 4.5 g 10%浓度 4,4'- 偶氮二(4-氰基 戊酸), Na 盐溶液	9.0 g 的 10%浓度的 C15-石蜡磺酸酯, Na 盐溶液 18.0 g 10% 浓度 4,4'-偶氮二(4-氰 基戊酸), Na 盐溶 液 210.0 g MMA 93.1 g 2-N-(乙基 苯胺基) 乙基甲基 丙烯酸酯 300.0 g 的水	9.0 g 的 10%浓度的 C15-石蜡磺酸酯, Na 盐溶液 18.0 g 10% 浓度 4,4'-偶氮二(4-氰 基戊酸), Na 盐溶 液 285.0 g MMA 15.0 g MAA 300.0 g 的水	SC: 38.9% 平均粒径, Mastersizer: 340 nm pH: 6.8

实验序号	初始进料	进料流 1	进料流 2	表征
13	264.9 g 的水 0.54 g 的 10%浓度的 C15-石蜡磺酸酯, Na 盐溶液 4.5 g 10%浓度 4,4'- 偶氮二(4-氰基戊 酸), Na 盐溶液	9.0 g 的 10%浓度的 C15-石蜡磺酸酯, Na 盐溶液 18.0 g 10% 浓度 4,4'-偶氮二(4-氰 基戊酸), Na 盐溶 液 195.0 g MMA 108.0 g 2-N-(乙基 苯胺基) 乙基甲基 丙烯酸酯 300.0 g 的水	9.0 g 的 10%浓度的 C15-石蜡磺酸酯, Na 盐溶液 18.0 g 10% 浓度 4,4'-偶氮二(4-氰 基戊酸), Na 盐溶 液 285.0 g MMA 15.0 g MAA 300.0 g 的水	SC: 39.3% 平均粒径, Mastersizer: 161 nm pH: 5.2
14	177.05 g 的水 0.36 g 的 10%浓度的 C15-石蜡磺酸酯, Na 盐溶液 3.0 g 10%浓度 4,4'- 偶氮二(4-氰基戊 酸), Na 盐溶液	6.0 g 的 10%浓度的 C15-石蜡磺酸酯, Na 盐溶液 12.0 g 10% 浓度 4,4'-偶氮二(4-氰 基戊酸), Na 盐溶 液 120.0 g MMA 82.70 g 2-N-(乙基 苯胺基) 乙基甲基 丙烯酸酯 200.0 g 的水	6.0 g 的 10%浓度的 C15-石蜡磺酸酯, Na 盐溶液 12.0 g 10%浓度 4,4' -偶氮二(4-氰基 戊酸), Na 盐溶液 190.0 g MMA 10.0 g MAA 200.0 g 的水	SC: 38.7% 平均粒径, Mastersizer: 173 nm pH: 5.3

实验序号	初始进料	进料流 1	进料流 2	表征
15	177.6 g 的水 0.36 g 的 10%浓度的 C15-石蜡磺酸酯, Na 盐溶液 3.0 g 10%浓度 4,4'- 偶氮二(4-氰基戊 酸), Na 盐溶液	6.0 g 的 10%浓度的 C15-石蜡磺酸酯, Na 盐溶液 12.0 g 10% 浓度 4,4'-偶氮二(4-氰 基戊酸), Na 盐溶 液 110.0 g MMA 93.10 g 2-N-(乙基 苯胺基) 乙基甲基 丙烯酸酯 200.0 g 的水	6.0 g 的 10%浓度的 C15-石蜡磺酸酯, Na 盐溶液 12.0 g 10% 浓度 4,4'-偶氮二(4-氰 基戊酸), Na 盐溶 液 190.0 g MMA 10.0 g MAA 200.0 g 的水	SC: 38.7% 平均粒径, Mastersizer: 164 nm pH: 5.4
16	260.1 g 的水 0.54 g 的 10%浓度的 C15-石蜡磺酸酯, Na 盐溶液 4.5 g 10%浓度 4,4'- 偶氮二(4-氰基戊 酸), Na 盐溶液	9.0 g 的 10%浓度的 C15-石蜡磺酸酯, Na 盐溶液 18.0 g 10% 浓度 4,4'-偶氮二(4-氰 基戊酸), Na 盐溶 液 210.0 g MMA 92.9 g 2-N-(乙基 苯胺基) 乙基甲基 丙烯酸酯 300.0 g 的水	9.0 g 的 10%浓度的 C15-石蜡磺酸酯, Na 盐溶液 18.0 g 10% 浓度 4,4'-偶氮二(4-氰 基戊酸), Na 盐溶 液 285.0 g MMA 15.0 g 的 MA 酰胺 300.0 g 的水	SC: 38.2% 平均粒径, Mastersizer: 229 nm pH: 6.1

实验序号	初始进料	进料流 1	进料流 2	表征
17	260.1 g 的水 0.54 g 的 10%浓度的 C15-石蜡磺酸酯, Na 盐溶液 4.5 g 10%浓度 4,4'- 偶氮二(4-氟基戊 酸), Na 盐溶液	9.0 g 的 10%浓度的 C15-石蜡磺酸酯, Na 盐溶液 18.0 g 10% 浓度 4,4'-偶氮二(4-氟 基戊酸), Na 盐溶 液 210.0 g MMA 92.9 g 2-N-(乙基 苯胺基) 乙基甲基 丙烯酸酯 300.0 g 的水	9.0 g 的 10%浓度的 C15-石蜡磺酸酯, Na 盐溶液 18.0 g 10% 浓度 4,4'-偶氮二(4-氟 基戊酸), Na 盐溶 液 270.0 g MMA 15.0 g 的 MA 酰胺 15.0 g MAA 300.0 g 的水	SC: 39.0% 平均粒径 , Mastersizer: 255 nm pH: 5.5
18	260.1 g 的水 0.54 g 的 10%浓度的 C15-石蜡磺酸酯, Na 盐溶液 4.5 g 10%浓度 4,4'- 偶氮二(4-氟基戊 酸), Na 盐溶液	9.0 g 的 10%浓度的 C15-石蜡磺酸酯, Na 盐溶液 18.0 g 10% 浓度 4,4'-偶氮二(4-氟 基戊酸), Na 盐溶 液 210.0 g MMA 92.9 g 2-N-(乙基 苯胺基) 乙基甲基 丙烯酸酯 300.0 g 的水	9.0 g 的 10%浓度的 C15-石蜡磺酸酯, Na 盐溶液 18.0 g 10% 浓度 4,4'-偶氮二(4-氟 基戊酸), Na 盐溶 液 285.0 g MMA 15.0 g MAA 300.0 g 的水	SC: 39.1% 平均粒径 , Mastersizer: 227 nm pH: 5.3

表 1 中所用的缩写:

MMA: 甲基丙烯酸甲酯

MAA: 甲基丙烯酸

SC: 固体含量

单体/聚合物的混合物的制备和溶胀时间的测定

将 20 g (=40wt%) 的各个聚合物 (组分 A) 置于烧杯 (0.2 l) 内。添加 30 g (=60wt%) 的烯属不饱和单体或单体混合物 (组分 B) 和该混合物用木刮刀搅拌直到其被认为不再需要处理。该时间被记录作为溶胀时间或有效使用期。

结果显示于表 2 中。没有固化的实验显示如何可以通过加入极性单体增加抗溶胀性。

使用 GELNORM-Gel Timer 测定胶凝时间

仪器说明:

GELNORM Gel Timer 是根据 DIN 16945, 部分 1 和 DIN 16916 用于测定反应性树脂胶凝时间的自控仪表。

仪器构成:

持夹器, 滚花螺钉, 测量冲床, 微动开关, 夹持弹簧, 测试管, 测试管夹

步骤:

将在实验 1-19 (表 1) 中获得的分散体干燥和产生的固体被粉碎。然后制备 5 g 粉末和 7.5 g 单体的混合物。用木刮刀搅拌该混合物约 1 分钟和被引入 160 mm x 16 mm 直径的测试管 (空重: 约 10 g)。为了确保测量结果优良的可重现性, 测试管和试验混合物的总重量将总是 22 g。

该试管包括夹持弹簧和试验混合物处于计量头的容器内和夹持弹簧在同一时间内被吊到微动开关上。该测量冲床随后被浸渍入混合物和被紧固在夹持器。然后实验在室温下开始。

一旦到达胶凝点，通过微动开关经卷取试管停止时间测量。仪器具有一秒的读数精度。

表 2

实验 序号。	组成		单体组分	溶胀时 间 [min]	胶凝时 间 [min]	聚合时间 [min]	峰值温 度 [℃]
	核: 50%	壳: 50%					
1	100%的 MMA	95%的 MMA 5%的 MAA	THFMA	31	17	-	-
2	99%的 MMA 1%的 2-(N-乙基苯胺基)乙基甲基丙烯酸酯	95%的 MMA 5%的 MAA	THFMA	20	13	144	26.5
3	98%的 MMA 2%的 2-(N-乙基苯胺基)甲基丙烯酸乙酯 2-(N-乙基苯胺基)乙基甲基丙烯酸酯	95%的 MMA 5%的 MAA	THFMA	24	37	1440	24
4	97%的 MMA 3%的 2-(N-乙基苯胺基)乙基甲基丙烯酸酯	95%的 MMA 5%的 MAA	THFMA	30	47	215	47
5	96%的 MMA 4%的 2-(N-乙基苯胺基)乙基甲基丙烯酸酯	95%的 MMA 5%的 MAA	THFMA	50	38	130	61
6	94%的 MMA 6%的 2-(N-乙基苯胺基)乙基甲基丙烯酸酯	95%的 MMA 5%的 MAA	THFMA	34	43	101	68
7	92%的 MMA 8%的 2-(N-乙基苯胺基)乙基甲基丙烯酸酯	95%的 MMA 5%的 MAA	THFMA	30	38	79	70
8	90%的 MMA 10%的 2-(N-乙基苯胺基)乙基甲基丙烯酸酯	95%的 MMA 5%的 MAA	THFMA	60	19	123	80

实验 序号。	组成		单体组分	溶胀时 间 [min]	胶凝时 间 [min]	聚合时间 [min]	峰值温 度 [℃]
9	85%的 MMA 15%的 2-(N-乙基苯 胺基)乙基甲基丙烯 酸酯	95%的 MMA 5%的 MAA	THFMA	60	17	98	97
10	80%的 MMA 20%的 2-(N-乙基苯 胺基)乙基甲基丙烯 酸酯	95%的 MMA 5%的 MAA	THFMA	60	39	60	99
11	75%的 MMA 25%的 2-(N-乙基苯 胺基)乙基甲基丙烯 酸酯	95%的 MMA 5%的 MAA	THFMA	36	52	66	102
12	70%的 MMA 30%的 2-(N-乙基苯 胺基)乙基甲基丙烯 酸酯	95%的 MMA 5%的 MAA	THFMA	43	63	73	112
13	65%的 MMA 35%的 2-(N-乙基苯 胺基)乙基甲基丙烯 酸酯	95%的 MMA 5%的 MAA	THFMA	15	21	35	116
14	60%的 MMA 40%的 2-(N-乙基苯 胺基)乙基甲基丙烯 酸酯	95%的 MMA 5%的 MAA	THFMA	12	22	26	114
15	55%的 MMA 45%的 2-(N-乙基苯 胺基)乙基甲基丙烯 酸酯	95%的 MMA 5%的 MAA	THFMA	21	20	46	111
16	70%的 MMA 30%的 2-(N-乙基苯 胺基)乙基甲基丙烯 酸酯	95%的 MMA 5%的 MA 酰 胺	THFMA	125	不可测 量	188	80
17	70%的 MMA 30%的 2-(N-乙基苯 胺基)乙基甲基丙烯 酸酯	90%的 MMA 5%的 MA 酰 胺 5%的 MAA	THFMA	>450	不可测 量	>450	22

实验 序号。	组成		单体组分	溶胀时 间 [min]	胶凝时 间 [min]	聚合时间 [min]	峰值温 度 [℃]
18	70%的 MMA 30%的 2-(N-乙基苯 胺基)乙基甲基丙烯 酸酯	95%的 MMA 5%的 MAA	THFMA	61	61'	90	100
19	70%的 MMA 30%的 2-(N-乙基苯 胺基)乙基甲基丙烯 酸酯	98%的 MMA 2%的 MAA	1, 4-BDDMA : HPMA = 1: 1	20	36	24	144

表 2 中所用的缩写:

MMA: 甲基丙烯酸甲酯

MAA: 甲基丙烯酸

MA 酰胺: 甲基丙烯酰胺

THFMA: 甲基丙烯酸四氢糠酯

1, 4-BDDMA: 1, 4-丁二醇二甲基丙烯酸酯

HPMA: 甲基丙烯酸羟丙酯

薄膜的固化:

步骤: 5 g 的各个聚合物(组分 A)置于烧杯(0.2 l)中和与各种数量的 MMA 混合。该混合物在每种情况下与 1.3 g 的 BP-50-FT 混合。

考察下列混合比:

聚合物(组分 A)	甲基丙烯酸甲酯	混合比 (wt%/wt%)	BP-50-FT
5 g	11.65 g	30: 70	1.3 g
5 g	15.00 g	25: 75	1.3 g
5 g	20.00	20: 80	1.3 g

生产的混合物通过刮刀铺展以形成膜。该层的厚度在 0.85 mm 至

0.07 mm 之间。膜的固化在空气中进行和在 60 分钟内完成。

聚合时间的测定：

聚合方法：过氧化苯甲酰 BP-50-FT (BP-50-FT 是包含 50%质量过氧化二苯甲酰和用邻苯二甲酸酯稳定的白色易流动性粉末)以对活化剂 aquimolar 数量与单体 B 和组分 A 混合。

以用于测定有效使用期的如上所述相同的混合比进行全部聚合反应。

聚合时间定义为从聚合反应开始(添加引发剂)到这一批次物所要达到聚合反应峰值温度的时间。该结果报导为所需的时间和峰值温度。通过接触式温度计及记录接触式温度计温度分布曲线进行测量。

关于包含 2-N-乙基苯胺基乙基甲基丙烯酸酯的聚合物分散体在过氧化苯甲酰存在下的贮存实验

如上所述的核-壳乳液聚合物通过进料流方法制备，其中 2-N-乙基苯胺基乙基甲基丙烯酸酯作为胺组分被加入核。这些在通过过氧化物-胺氧化还原引发剂体系固化的单体-聚合物体系内作为胺组分。该乳液聚合物具有的组成在表 3 中示出。

在过氧化苯甲酰悬浮液存在下对分散体进行贮存实验，实验使用比率为 1:1 (摩尔)的 2-N-乙基苯胺基乙基甲基丙烯酸酯与 BP0。为此目的，在 100 ml 广口瓶内称重相当于 10 g 粉末的适量的分散体和接着称重加入 7.8 g 过氧化苯甲酰(水中 20%浓度)。

样品的贮存稳定性每天目视评定。此外，样品每天重新搅拌从而确保与 BP0 悬浮液的优良混合。加入 MMA 之后通过检查溶胀和聚合反应行为进行最终的评定。

42 天的贮存时间之后,全部分散体是稳定的和未改变的(参见表 3)。

对于 MMA 中分散体的贮存实验以分散体固体与 MMA 为 1:3 的比率进行,其中包含过氧化苯甲酰,过氧化苯甲酰与 2-N-乙基苯胺基乙基甲基丙烯酸酯的摩尔比率为 1:1 (参见表 4),在 100 mL 广口瓶内称重相当于 5 g 粉末的适量的分散体,3.9 g 过氧化苯甲酰(水中 20%浓度悬浮液)和接着称重加入规定数量的 MMA。

全部分散体在 3-4 小时内被聚合(参见表 4),即通过 MMA 的溶胀已经发生,胺组分已经释放和氧化还原聚合已经开始。

可以得出结论包含 2-N-乙基苯胺基乙基甲基丙烯酸酯和具有 C/S 结构(核内的苯胺基组分)的水分散体在 BPO 悬浮液存在下是稳定的。一旦溶胀单体添加到含水体系,固化就发生。

表 3:

对包含与乙基苯胺基乙基甲基丙烯酸酯的比率为 1:1 (摩尔)的过氧化苯甲酰(水悬浮液)的水分散体贮存实验

实验序号	组成	稳定性
20 =来自表 1 和 2 的 No. 18	核: 70%的 MMA 30%的乙基苯胺基乙基甲基丙烯酸酯 壳: 95%的 MMA 5%的甲基丙烯酸	42 天后稳定
21 =来自表 1 和 2 的 No. 17	核: 70%的 MMA 30%的乙基苯胺基乙基甲基丙烯酸酯 壳: 90%的 MMA 5%的 MAA 5%的甲基丙烯酰胺	42 天后稳定

22 =来自表 1 和 2 的 No. 16	核: 70%的 MMA 30%的 乙基苯胺基乙基甲基丙烯酸酯 壳: 95%的 MMA 5%的 MAA	42 天后稳定
------------------------	---	---------

表 4

以分散体固体与 MMA 的比率为 1:3 的 MMA 中水分散体的溶胀/聚合实验,其中使用与乙基苯胺基乙基甲基丙烯酸酯的摩尔比率为 1:1 的过氧化苯甲酰

实验序号	组成	稳定性
23 = No. 20	核: 70%的 MMA 30%的乙基苯胺基乙基甲基丙烯酸酯 壳: 95%的 MMA 5%的 MAA	5 小时之后聚合
24 = No. 21	核: 70%的 MMA 30%的乙基苯胺基乙基甲基丙烯酸酯 壳: 90%的 MMA 5%的 MAA 5%的甲基丙烯酰胺	4 小时之后聚合
25 = No. 22	核: 70%的 MMA 30%的乙基苯胺基乙基甲基丙烯酸酯 壳: 90%的 MMA 5%的 MAA	5 小时之后聚合

在各种单体内分散体粉末的贮存

制备如表 1 和 2 所述的分散体。上述分散体粉末由分散体获得。

在单体内分离的分散体粉末的贮存实验以聚合物粉末与单体的比率为 1:3 (w/w) 进行。摇动样品和每天目视检查。被归类为贮存-或溶胀-稳定的混合物经受聚合反应测试,其通过再一次进行上述贮存测试进行,但是其中添加与 2-N-乙基苯胺基乙基甲基丙烯酸酯的摩尔比率为 1:1 的 BPO (过氧化苯甲酰)。

测试下列单体:

C13-MA = C₁₀-C₁₆-醇类的甲基丙烯酸酯

C17, 4-MA=牛脂脂肪醇 (C₁₂-C₂₀-醇混合物) 的甲基丙烯酸酯

1, 6HDDMA = 1, 6-己二醇二甲基丙烯酸酯

1, 12DDMA = 1, 12-十二烷二醇二甲基丙烯酸酯

PEG400DMA =聚乙二醇 400 二甲基丙烯酸酯

E4BADMA=具有 4 个环氧乙烷单元的乙氧基化双酚 A 二甲基丙烯酸酯

TAPTMA =乙氧基化三羟甲基丙烷三丙烯酸酯 (Sartomer SR 415)

据发现测试的分散体粉末(对于组成, 参见表 5)没有一种在单体 C13-MA, C17, 4-MA, 1, 6HDDMA 或 1, 12-DDMA 中在 37 天内溶胀。就在 PEG400DMA, E4BADMA 或 TAPTMA 中的贮存来说, 各种的分散体粉末已经成为固体和因而在各种时段完全溶胀(参见表 5)。这就容许密封在乳液聚合物内的活化剂与单体如 C13-MA, C17, 4-MA, 1, 6HDDMA 或 1, 12-DDMA 一起贮存和通过另一个单体如 PEG400DMA, E4BADMA 或 TAPTMA 引发聚合反应。

表 5: 使用各种单体以分散体固体与单体的比率为 1:3 的分散体粉末溶胀实验

实验序号	组成	单体	贮存时间
25 = No. 23	核: 70%的 MMA 30%的乙基苯胺基乙基甲基丙烯酸酯 壳: 95%的 MMA 5%的 MAA	C13-MA	37 天 好
		C17, 4-MA	37 天 好
		1, 6HDDMA	37 天 好
		1, 12-DDMA	37 天 好
		PEG400DMA	4 天固体
		E4BADMA	1 天固体
		TAPTMA	1 天固体
26 = No. 24	核: 70%的 MMA 30%的乙基苯胺基乙基甲基丙烯酸酯 壳: 90%的 MMA 5%的 MAA 5%的甲基丙烯酰胺	C13-MA	37 天 好
		C17, 4-MA	37 天 好
		1, 6HDDMA	37 天 好
		1, 12-DDMA	37 天 好
		PEG400DMA	37 天 好
		E4BADMA	3 天固体
		TAPTMA	1 天固体
27 = No. 25	核: 70%的 MMA 30%的乙基苯胺基乙基甲基丙烯酸酯 壳: 90%的 MMA 5%的 MAA	C13-MA	37 天 好
		C17, 4-MA	37 天 好
		1, 6HDDMA	37 天 好
		1, 12-DDMA	37 天 好
		PEG400DMA	3 天固体
		E4BADMA	2 天固体
		TAPTMA	1 天固体

。