



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105175749 B

(45)授权公告日 2019.12.06

(21)申请号 201510289968.5

(22)申请日 2015.05.29

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 105175749 A

(43)申请公布日 2015.12.23

(30)优先权数据
62/011122 2014.06.12 US

(73)专利权人 罗门哈斯公司
地址 美国宾夕法尼亚州

(72)发明人 A·S·布朗奈尔 Y·蒂瓦里

(74)专利代理机构 上海专利商标事务所有限公
司 31100
代理人 樊云飞 陈哲锋

(51)Int.Cl.

C08J 3/03(2006.01)
C08F 265/06(2006.01)
C08F 230/02(2006.01)
C08F 220/18(2006.01)
C08F 220/14(2006.01)
C08F 220/06(2006.01)
C08F 228/00(2006.01)
C08L 51/00(2006.01)

(56)对比文件

CN 104277649 A,2015.01.14,
CN 104053679 A,2014.09.17,
CN 102993617 A,2013.03.27,
CN 104812787 A,2015.07.29,

审查员 曾玮

权利要求书1页 说明书6页 附图1页

(54)发明名称

吸附乳液聚合物粒子的分散液

(57)摘要

本发明是一种包含聚合物粒子的稳定水性分散液的组合物,所述聚合物粒子具有包含以下各者的结构单元的核:a)磷酸单体,b)酸单体,c)多烯属不饱和单体以及d)可聚合烯属不和本体单体;和包含以下各者的结构单元的壳:a1)含硫酸单体和b1)可聚合烯属不和本体单体;其中所述核从所述壳凸出,并且在壳中所述含硫酸单体的所述结构单元与羧酸单体的结构单元的比率至少为0.2:1。控制含硫酸单体单元与羧酸单体单元的比例致使含有具有橡实形态的胶乳的涂料配制品的粘度稳定性改进而不牺牲遮盖力。

1. 一种组合物,其包含具有壳和从所述壳凸出的核的聚合物粒子的稳定水性分散液,其中以所述核的重量计,所述凸出核包含:

- a) 2重量%到15重量%亚磷酸单体或其盐的结构单元;
- b) 0.2重量%到20重量%羧酸单体或含硫酸单体或其盐或其组合的结构单元;
- c) 0.1重量%到30重量%多烯属不饱和单体的结构单元;以及
- d) 50重量%到95重量%可聚合烯属不饱和本体单体的结构单元;

其中以所述壳的重量计,所述壳包含:

- a) 低于1重量%磷酸单体或其盐的结构单元;
- b) 以所述壳的重量计,0.1重量%到4重量%含硫酸单体或其盐的结构单元;
- c) 低于2重量%羧酸单体或其盐的结构单元;以及
- d) 80重量%到99重量%可聚合烯属不饱和本体单体的结构单元;

其中所述含硫酸单体的结构单元与羧酸单体的结构单元的比率至少为0.2:1,并且其中所述壳与所述核的重量与重量比在3:1到50:1范围内。

2. 根据权利要求1所述的组合物,其中以所述核的重量计,所述凸出核包含:

- a) 5重量%到10重量%磷酸单体或其盐的结构单元;
- b) 0.5重量%到4重量%羧酸单体或其盐的结构单元;
- c) 0.5重量%到5重量%多烯属不饱和单体的结构单元;以及
- d) 50重量%到95重量%所述可聚合烯属不饱和本体单体的结构单元,所述核中结构单元

的总重量百分比不超过100%;以及

其中以所述壳的重量计,所述壳包含:

- a) 低于0.1重量%磷酸单体的结构单元;
- b) 0.3重量%到1.5重量%含硫酸单体的结构单元;以及
- c) 低于1.5重量%羧酸单体或其盐的结构单元;

其中所述含硫酸单体的结构单元与羧酸单体的结构单元的所述比率至少为0.5:1。

3. 根据权利要求1或2所述的组合物,其中所述核和所述壳的所述可聚合烯属不饱和本体单体的所述结构单元是i) 甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯或苯乙烯或其组合;以及ii) 丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯或丙烯酸2-乙基己酯或其组合。

4. 根据权利要求3所述的组合物,其中以所述核中的所述可聚合烯属不饱和本体单体的所述结构单元的重量计,所述核中的所述可聚合烯属不饱和本体单体的所述结构单元包含20重量%到60重量%甲基丙烯酸甲酯或苯乙烯或其组合的结构单元,以及35重量%到70重量%丙烯酸丁酯的结构单元;并且其中以所述壳中的所述可聚合烯属不饱和本体单体的结构单元的重量计,所述壳中的所述可聚合烯属不饱和本体单体包含35重量%到75重量%甲基丙烯酸甲酯或苯乙烯或其组合,以及45重量%到65重量%丙烯酸丁酯的结构单元。

5. 根据权利要求1或2所述的组合物,其中以所述核的重量计,所述核包含0.1重量%到3重量%所述羧酸的结构单元,其中所述羧酸单体是丙烯酸或甲基丙烯酸;并且其中所述磷酸单体是甲基丙烯酸磷酸乙酯。

吸附乳液聚合物粒子的分散液

背景技术

[0001] 本发明涉及一种具有在涂料中的改进粘度稳定性的胶乳组合物。

[0002] 在涂料配制品中粘度漂移(drift),更确切地说克雷布斯单位粘度漂移(Krebs Unit viscosity drift, KU漂移)是不合需要的,因为配制者和最终使用者想要实现目标粘度同时保证那一粘度的稳定性。一些含有吸附到颜料粒子表面以形成复合物的胶乳聚合物的涂料配制品尤其易于发生KU漂移,尤其在吸附胶乳(也称为预复合物)与颜料粒子(典型地是TiO₂粒子)的吸附速率缓慢的情况下。这一缓慢吸附是归因于低吸附效率的存在,所述低效率是由TiO₂粒子的表面处理引起的,其减缓胶乳粒子与TiO₂粒子之间的吸附速率;另外,用于制备TiO₂浆料的表面活性剂也会不利地影响吸附胶乳粒子吸附到TiO₂粒子上的速率。此外,与胶乳粒子形成网状结构的缔合型增稠剂,如疏水改性环氧乙烷氨基甲酸酯聚合物(HEUR)和疏水改性碱可溶胀或可溶性乳液(HASE)被认为干扰这些粒子吸附到TiO₂粒子表面上的能力。

[0003] 因此,发现一种消除或实质上减少涂料配制品中的粘度漂移的方法将成为颜料吸附胶乳技术领域中的一个进步。

发明内容

[0004] 本发明解决在形成复合物的胶乳领域中已知的问题,其是通过提供一种具有壳和从壳凸出的核的聚合物粒子的稳定水性分散液,其中所述凸出核包含以核的重量计:a) 2重量%到15重量%亚磷酸单体或其盐的结构单元;b) 0.2重量%到20重量%羧酸单体或含硫酸单体或其盐或其组合的结构单元;c) 0.1重量%到30重量%多烯属不饱和单体的结构单元;以及d) 50重量%到95重量%可聚合烯属不饱和本体单体的结构单元;其中所述壳包含以壳的重量计:a1) 低于1重量%磷酸单体或其盐的结构单元;b1) 以壳的重量计0.1重量%到4重量%含硫酸单体或其盐的结构单元;c1) 低于2重量%羧酸单体或其盐的结构单元;以及d1) 80重量%到99重量%可聚合烯属不饱和本体单体的结构单元;其中含硫酸单体的结构单元与羧酸单体的结构单元的比率至少为0.2:1,并且其中壳与核的重量与重量比在3:1到50:1范围内。

[0005] 本发明的组合物通过为含有使用橡实形态的复合物的涂料配制品提供改进的KU稳定性来解决需要。

附图说明

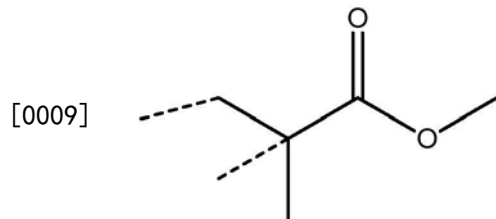
[0006] 图1显示,稳定水性分散液中的聚合物粒子的特征在于核-壳形态(也称为橡实(acorn)形态),其中核从壳凸出。

具体实施方式

[0007] 本发明是一种组合物,其包含具有壳和从壳凸出的核的聚合物粒子的稳定水性分散液,其中以核的重量计,所述凸出核包含:a) 2重量%到15重量%亚磷酸单体或其盐的结

构单元;b) 0.2重量%到20重量%羧酸单体或含硫酸单体或其盐或其组合的结构单元;c) 0.1重量%到30重量%多烯属不饱和单体的结构单元;以及d) 50重量%到95重量%可聚合烯属不饱和本体单体的结构单元;其中所述壳包含以壳的重量计): a1) 低于1重量%磷酸单体或其盐的结构单元;b1) 以壳的重量计0.1重量%到4重量%含硫酸单体或其盐的结构单元;c1) 低于2重量%羧酸单体或其盐的结构单元;以及d1) 80重量%到99重量%可聚合烯属不饱和本体单体的结构单元;其中含硫酸单体的结构单元与羧酸单体的结构单元的比率至少为0.2:1,并且其中壳与核的重量与重量比在3:1到50:1范围内。

[0008] 如本文所用,术语指定单体的“结构单元”是指单体在聚合之后的剩余物。举例来说,甲基丙烯酸甲酯的结构单元如下图所说明:

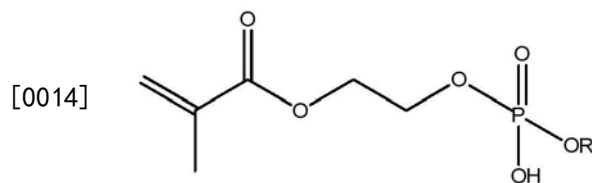


[0010] 甲基丙烯酸甲酯的结构单元

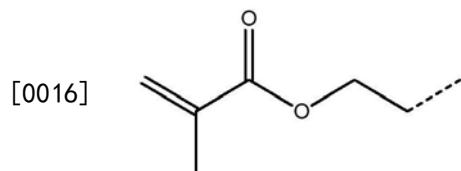
[0011] 其中虚线表示结构单元与聚合物主链的连接点。

[0012] 稳定水性分散液中的聚合物粒子的特征在于核-壳形态(也称为橡实(acorn)形态),其中核从壳凸出,如下图所说明:

[0013] 凸出核优选地包含5重量%到10重量%磷酸单体或其盐的结构单元。合适的磷酸单体的实例包括醇的磷酸酯和磷酸二氢酯,其中所述醇含有可聚合乙烯基或烯烃基团或被所述基团取代。优选的磷酸二氢酯为(甲基)丙烯酸羟烷基酯的磷酸酯,包括甲基丙烯酸磷酸乙酯和甲基丙烯酸磷酸丙酯,其中甲基丙烯酸磷酸乙酯是尤其优选的。“甲基丙烯酸磷酸乙酯”(PEM)在本文中用以指以下结构:



[0015] 其中R是H或



[0017] 其中虚线表示与氧原子的连接点。

[0018] 核心核优选地包含从0.5重量%,更优选地1重量%到优选地4重量%并且更优选到3重量%的羧酸单体或含硫酸单体或其盐或其组合的结构单元。合适的羧酸单体包括丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸以及其盐;合适的含硫酸包括甲基丙烯酸磺乙酯、甲基丙烯酸磺丙酯、苯乙烯磺酸、乙烯基磺酸和2-(甲基)丙烯酸酰胺基-2-甲基丙烷磺酸以及其盐。优选地,仅一种羧酸单体用于制备核,更优选地是丙烯酸或甲基丙烯酸。以核的重量计,丙烯酸或甲基丙烯酸的结构单元的优选浓度是从0.1重量%,更优选地0.5重量%到3重量%。

[0019] 核心核优选地包含从0.3重量%，更优选地0.5重量%到优选地5重量%，更优选到3重量%的多烯属不饱和单体的结构单元。优选的多烯属不饱和单体的一个实例是二烯属不饱和单体，如甲基丙烯酸烯丙酯。

[0020] 如本文所用，可聚合烯属不饱和本体单体是指苯乙烯单体或丙烯酸酯单体或其组合。以核的重量计，核中的可聚合烯属不饱和本体单体的总浓度是50重量%到95重量%。核中的可聚合烯属不饱和本体单体的结构单元优选地是以下单体的组合：i) 甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯或苯乙烯或其组合；和ii) 丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯或丙烯酸2-乙基己酯或其组合。本体单体的更优选组合是甲基丙烯酸甲酯或苯乙烯或其组合与丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯或丙烯酸2-乙基己酯或其组合，其中甲基丙烯酸甲酯与丙烯酸丁酯为尤其优选的。

[0021] 核心核优选地含有以核的重量计浓度为从5重量%，更优选地20重量%到60重量%，更优选到40重量%的甲基丙烯酸甲酯或苯乙烯或其组合的结构单元；并且优选地含有以核的重量计优选地浓度为从35重量%，更优选地50重量%到90重量%，更优选到70重量%的丙烯酸丁酯的结构单元。

[0022] 核心核优选地具有在从30nm，更优选地40nm到90nm，更优选到80nm范围内的体积平均直径（如通过BI-90动态光散射粒子分析仪(Dynamic Light Scattering Particle Analyzer)所测量)，并且优选地具有在从-30℃，更优选地-20℃到优选地60℃，更优选到40℃，并且最优选到20℃范围内的 T_g 。

[0023] 以壳的重量计，壳优选地包含低于0.1重量%，更优选地低于0.01重量%磷酸单体的结构单元，以及以壳的重量计，优选地低于0.1重量%，更优选低于0.01重量%多烯属不饱和单体的结构单元。壳最优选不包括磷酸单体或多烯属不饱和单体的结构单元。

[0024] 用于形成壳的可聚合烯属不饱和本体单体优选地包含i) 甲基丙烯酸甲酯或苯乙烯或其组合；和ii) 丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯或丙烯酸乙基己酯或其组合。

[0025] 在壳中的可聚合烯属不饱和本体单体的结构单元的优选组合包括1) 甲基丙烯酸甲酯或苯乙烯或其组合，以壳的重量计其浓度优选地在35重量%到75重量%，更优选到55重量%的范围内；和2) 丙烯酸丁酯或丙烯酸乙酯或其组合的结构单元，更优选为丙烯酸丁酯的结构单元，以壳的重量计其浓度优选地在从25重量%，更优选地45重量%到优选地70重量%，更优选到65重量%的范围内。

[0026] 优选地，壳包含0.3重量%到1.5重量%含硫酸单体的结构单元。优选的含硫酸单体是苯乙烯磺酸钠（如4-乙烯基苯磺酸钠）或2-丙烯酰胺基-2-甲基丙烷磺酸（AMPS）或其盐或其组合。

[0027] 优选地，壳包含低于1.5重量%羧酸单体（如丙烯酸或甲基丙烯酸）的结构单元，更优选地包含0.1重量%到1.5重量%丙烯酸的结构单元；优选地，含硫酸单体的结构单元与羧酸单体的结构单元的比率为至少0.5:1，更优选为至少1:1，并且最优选为至少5:1。在一个实施例中，壳不含羧酸单体的结构单元。

[0028] 优选地，壳与核的重量与重量比在5:1到35:1范围内。

[0029] 在制得聚合物粒子的稳定水性分散液的优选方法中，第一单体乳液可以通过使水、丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸烯丙酯、甲基丙烯酸磷酸乙酯以及甲基丙烯酸在乳液聚合条件下接触以形成凸出核的前体来制备。接着，使水、所述前体以及丙烯酸丁

酯、甲基丙烯酸甲酯、苯乙烯磺酸钠(更确切地说4-乙烯基苯磺酸钠)和任选地丙烯酸的单体乳液在乳液聚合条件下接触以形成具有橡胶实形态的聚合物粒子的稳定水性分散液(也称为橡胶实预复合聚合物)。

[0030] 预复合聚合物可以接着以任何顺序并且任选地在其它涂料成分存在下与颜料粒子(如TiO₂粒子)混合以致使开始形成复合物。这一混合物可以接着在添加一或多种选自自由分散剂、消泡剂、表面活性剂、溶剂、额外粘合剂、增稠剂、增量剂、聚结剂、杀生物剂以及着色剂组成的群组的成分的情况下用于配制涂料。已经出人意料地发现,在预复合聚合物的壳中使用磺酸作为稳定酸并且使羧酸减到最少致使涂料配制品的粘度稳定性显著改进。

[0031] 实例

[0032] 所有用作实例的粘合剂都使用相同核,并且唯一差异是在第二阶段加工中用于制得壳的酸的量和类型。亚乐顺(ACRYSOL)是陶氏化学公司(The Dow Chemical Company)或其附属公司的商标。

[0033] A. 核(预成型体)合成

[0034] 通过混合去离子水(200g)、迪斯邦尼尔(Disponil)FES 993表面活性剂(43g,30%活性)、丙烯酸丁酯(371.2g)、甲基丙烯酸甲酯(195.2g)、甲基丙烯酸烯丙酯(9.6g)、甲基丙烯酸磷酸乙酯(51.2g,60%活性)以及甲基丙烯酸(12.8g)制备第一单体乳液。

[0035] 向配备有桨式搅拌器、温度计、氮气入口以及回流冷凝器的5L四颈圆底烧瓶中添加去离子水(600g)和迪斯邦尼尔FES 32表面活性剂(43g,30%活性)。在N₂下将烧瓶的内含物加热到85℃,并且开始搅拌。接着添加一部分第一单体乳液(70g),紧接着添加溶解于去离子水(30g)中的过硫酸钠(2.56g)溶液,接着添加去离子水冲洗液(5g)。在搅拌10分钟之后,在40分钟内线性地并且单独地添加第一单体乳液的剩余部分,接着是冲洗液(25g)以及溶解于去离子水(50g)中的过硫酸钠(0.64g)的引发剂溶液。在单体乳液进料完成之后,使烧瓶的内含物保持在85℃下10分钟,在此时间之后共进料完成;并且接着使烧瓶的内含物保持在85℃下额外10分钟。使烧瓶的内含物冷却到室温,并且用氢氧化铵的稀释溶液中和到pH 3。经测量粒径为60nm到75nm,并且固体为40%到41%。

[0036] B. 橡胶实核-壳合成

[0037] 使用去离子水(400g)、十二烷基苯磺酸钠(66.5g,23%活性)、迪斯邦尼尔FES 993表面活性剂(51g,30%活性)、丙烯酸丁酯(810.9g)、甲基丙烯酸甲酯(679.9g)、不同量的丙烯酸(如在表2中指定)以及不同量的4-乙烯基苯磺酸钠或AMPS(如在表2中指定)来制备第二单体乳液。向配备有桨式搅拌器、温度计、N₂入口以及回流冷凝器的5L四颈圆底烧瓶中添加去离子水(950g)。在N₂下将烧瓶的内含物加热到84℃,并且开始搅拌。将过硫酸钠水溶液(在20g去离子水中的5.1g),接着去离子水冲洗液(5g)添加到锅中。接着添加来自步骤A的预成型体,接着是添加第二单体乳液并且接着添加含有溶解于去离子水(58g)中的过硫酸钠(1.7g)和氢氧化钠(2g)的溶液,所述每一者都是在80分钟的总时间段内单独地添加到烧瓶中。在添加第二单体乳液期间使烧瓶的内含物维持在84℃的温度下。当所有添加都完成时,用去离子水(25g)冲洗含有第二单体乳液的烧瓶,接着将所述去离子水添加到烧瓶中。

[0038] 使烧瓶的内含物冷却到65℃,并且向烧瓶中添加催化剂/活化剂对以减少残余单体。添加TERGITOL™ 15-S-40表面活性剂(12.15g,70%固体)。接着用稀释氢氧化铵溶液将聚合物中和到pH 8.5。使用BI-90动态光散射粒径分析仪,经测量粒径为130nm到150nm,并

且固体典型地为45%到47%。

[0039] 油漆涂料配制品

[0040] 表1中示出的配制品A用于测试使用橡胶实预复合聚合物制备的涂料的粘度稳定性、遮盖力以及光泽。预复合聚合物是这一配制品中的唯一粘合剂以放大性能差异,但调配者可以使用以不同比率掺合的任选非吸附粘合剂。使涂料的pH维持在大致9.0下,并且从开始到最终混合使用大致相同的时间量(45分钟)来制得涂料。

[0041] 表1-使用预复合聚合物的涂料配制品

[0042]

	配制品A
	重量(%)
橡胶实预复合聚合物	56.46
氨(28%)	0.08
水	9.75
杜邦淳泰(DuPont Ti-Pure)R-746 TiO ₂	26.82
(5分钟混合)	
毕克(BYK)-348表面活性剂	0.31
消泡星(Foamstar)A-34消泡剂	0.13
德萨诺尔(Texanol)聚结剂	1.06
水	3.07
亚乐顺™ RM-2020NPR流变改性剂	1.95
亚乐顺™ RM-8W流变改性剂	0.35
(15分钟混合)	
总重量	100.0

[0043] 库贝尔卡-芒克(Kubelka-Munk)S/密耳测试方法

[0044] 对于每一涂料,使用1.5密耳伯德(Bird)刮涂棒在黑色释放卡(Black Release Chart)(莱纳塔形式(Leneta Form)RC-BC)上制备四个刮涂物,并且允许所述卡干燥过夜。使用模板,在每一卡上切出3.25"×4"矩形。使用爱色丽色彩i7分光光度计(X-Rite Color i7 Spectrophotometer)在划线区域中的每一者中测量Y-反射率五次,并且记录平均Y-反射率。对于每一涂料,在黑色释放卡上使用3"25密耳块刮涂棒制备厚膜刮涂物,并且允许所述卡干燥过夜。在刮涂物的五个不同区域中测量Y-反射率,并且记录平均Y-反射率。通过以下方程式1给出库贝尔卡-芒克遮盖力值S:

[0045] 方程式1

$$[0046] \quad S = \frac{R}{X \times (1 - R^2)} \times \ln \frac{1 - (R_B \times R)}{1 - \frac{R_B}{R}}$$

[0047] 其中X是平均膜厚度,R是厚膜的平均反射率,并且R_B是在薄膜的黑色部分上的平均反射率。X可以由涂膜的重量(W_{pf})、干膜的密度(D)以及膜面积(A)计算。3.25"×4"模板的膜面积是13in²。

$$[0048] \quad X(\text{密耳}) = \frac{W_{pf}(\text{g}) \times 1000(\text{密耳} / \text{英寸})}{D(\text{lbs} / \text{gal}) \times 1.964(\text{g} / \text{in}^3 / \text{lbs} / \text{gal}) \times A(\text{in}^2)}$$

[0049] 油漆涂料样品的1天KU升高和遮盖力(S/密耳)概括在表2中。在1天粘度升高(Δ KU)之后,所有涂料样品都显示就常规涂料而言典型的显著较小和类似粘度变化。

[0050] 表2-涂料配制品的1天KU增加和遮盖力数据。

[0051]

	AA%	SSS%	AMPS%	磺酸/AA	Δ KU	S/密耳
比较实例1	2	0.3		0.15	33	6.4
比较实例2	1.5			0.00	30	6.4
实例1	1.2	0.3		0.25	23	6.4
实例2	1.2	0.6		0.50	23	6.4
实例3	1.2	1.2		1.00	17	6.4
实例4		1.5		无穷大	19	6.4
实例5			1.5	无穷大	16	6.4
实例6	0.3	0.6		2.00	17	6.2
实例7	0.6	0.6		1.00	22	6.3
实例8	0.9	0.6		0.67	20	6.4

[0052] 数据显示所有使用具有苯乙烯磺酸钠或AMPS以及减少的或零含量的丙烯酸的橡胶预复合聚合物制得的涂料具有显著改进的粘度稳定性,其中对遮盖力的影响可以忽略。此外,与递增含量的AA相反,递增含量的SSS显示对粘度稳定性无不利影响。

[0053] 具有相对较高的磺酸结构单元与丙烯酸结构单元比(≥ 0.2)的具有相对较低羧酸官能团总浓度的预复合聚合物呈现改进KU稳定性而不牺牲遮盖力的有成本效益的方法。此外,在减少的总酸用量的情况下实现这些所需特性的能力提供额外的性能益处,如改进的水敏感度和耐擦洗性。

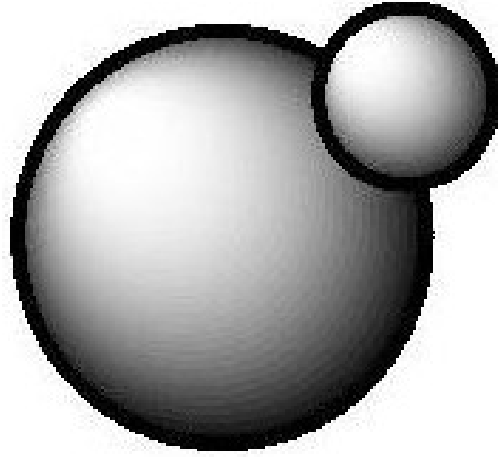


图1