

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 99815246.3

[51] Int. Cl.

C08F 292/00 (2006.01)

C08L 51/10 (2006.01)

C08F 291/00 (2006.01)

C08L 51/00 (2006.01)

C09D 151/00 (2006.01)

C09J 151/00 (2006.01)

[45] 授权公告日 2006年2月8日

[11] 授权公告号 CN 1240734C

[22] 申请日 1999.12.21 [21] 申请号 99815246.3

[30] 优先权

[32] 1998.12.30 [33] CL [31] 3177/98

[32] 1999.2.2 [33] DE [31] 19903801.5

[86] 国际申请 PCT/EP1999/010151 1999.12.21

[87] 国际公布 WO2000/040629 德 2000.7.13

[85] 进入国家阶段日期 2001.6.29

[71] 专利权人 汉高两合股份公司

地址 德国杜塞尔多夫

共同专利权人 汉高智利股份有限公司

[72] 发明人 罗伯托·帕韦斯·阿朗吉斯

审查员 秦 艳

[74] 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限责任公司

代理人 王维玉 丁业平

权利要求书 3 页 说明书 21 页

[54] 发明名称

含填料的聚合物分散体、生产方法和应用

[57] 摘要

本发明涉及一种含填料的聚合物分散体，其含有无机填料颗粒和至少一种合成有机聚合物颗粒，其中填料颗粒度和聚合物颗粒度之间的比例为 1.1 : 1 至 20 : 1。本发明也涉及所述分散体的生产方法和应用，如应用于粘合剂或表面涂料。

1. 含填料的聚合物分散体，其含有水、至少一种有机填料颗粒或至少一种无机填料颗粒或它们的混合物，和至少一种合成有机聚合物颗粒，该有机聚合物颗粒是在至少一种填料颗粒存在下聚合获得的，其特征不在于，填料颗粒的颗粒度和聚合物颗粒的颗粒度之间的比例为 1.1:1 至 20:1。

2. 根据权利要求 1 所述的含填料的聚合物分散体，其特征不在于，聚合物颗粒的 d_{50} 直径是 0.03 至 $0.5\mu\text{m}$ 。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的含填料的聚合物分散体，其特征不在于，作为无机填料，有白垩，石膏，石英粉，硅胶，二氧化钛，滑石粉，层状硅酸盐，硫酸钡或重晶石，以及作为有机填料的填料颗粒，含有聚醋酸乙烯酯或聚醋酸乙烯酯和 1 种或多种可聚合化合物的共聚物、聚苯乙烯、聚乙烯、聚丙烯、蜡、聚丁烯、聚丁二烯、丁二烯和苯乙烯的共聚物、聚丙烯腈、树脂、聚丙烯酸酯或聚甲基丙烯酸酯或含甲硅烷基团的聚合物。

4. 根据权利要求 1 所述的含填料的聚合物分散体，其特征不在于，至少含有一种分子量大于 600 和 HLB 值至少为 15 的水溶性有机聚合物。

5. 根据权利要求 1 所述的含填料的聚合物分散体，其特征不在于，至少含有一种 HLB 值为 1 至 10 的离子表面活性剂。

6. 根据权利要求 1 所述的含填料的聚合物分散体，其特征不在于，至少含有一种 HLB 值为 13 至 20 的非离子表面活性剂。

7. 根据权利要求 1 所述的含填料的聚合物分散体，其特征不在于，

其含有

- 10 至 70 重量%的形式为聚合物颗粒的有机聚合物;
- 5 至 55 重量%的填料颗粒;
- 0.05 至 0.5 重量%的其 HLB 值为 13 至 20 的非离子表面活性剂;
- 5 - 0.01 至 0.1 重量%的其 HLB 值为 1 至 10 的离子表面活性剂;
- 0.05 至 10 重量%其分子量大于 600 和 HLB 值大于 15 的水溶性有机聚合物;
- 24.89 至 84.89 重量%水; 和
- 0 至 30 重量%其它添加剂。

10

8. 生产含填料的聚合物分散体的方法, 其特征在于, 其中至少一种可发生自由基聚合的单体通过使用聚合引发剂在水相中发生乳液聚合, 其水相至少含有一种 d50 粒度为 0.01 至 0.5 μm 的分散的填料颗粒, 至少一种分子量大于 600 和 HLB 值大于 15 的水溶性有机聚合物, 并且水相还含有一种离子表面活性剂。

15

9. 根据权利要求 8 所述的方法, 其特征在于, 水相含有一种非离子表面活性剂。

20

10. 根据权利要求 8 所述的方法, 其特征在于, 应用一种水溶性聚合引发剂。

11. 根据权利要求 8 所述的方法, 其特征在于, 至少分二个连续的阶段进行, 其中在第一阶段中生产含有下述物质的分散体:

25

f) 至少一种 HLB 值为 1 至 10 的离子表面活性剂或一种 HLB 值为 13 至 20 的非离子表面活性剂或二种或多种上述物质的混合物;

g) 至少一种 d50 粒度为 0.01 至 0.5 μm 的无机填料;

h) 至少一种聚合引发剂; 和

i) 至少一种分子量大于 200 和 HLB 值大于 15 的水溶性有机聚合

30

物,

将第一阶段制备的分散体加热到 70-90℃，随后在第二阶段中加入：

j) 至少一种可发生自由基聚合的单体，并进行聚合。

5 12. 根据权利要求 11 所述的方法，其特征在于，在加入聚合引发剂之前加入无机填料颗粒。

13. 根据权利要求 8 所述的方法，其特征在于，在水相中分散的填料颗粒与一种或多种单体进行预乳化。

10

14. 根据权利要求 13 所述的方法，其特征在于，聚合引发剂分批加入到预乳化液中。

15 15. 粘合剂，其特征在于，它含有至少一种根据权利要求 1 所述的含填料的聚合物分散体。

含填料的聚合物分散体、生产方法和应用

5 本发明涉及一种含填料的聚合物分散体，其含有有机的或无机的填料颗粒和至少一种合成的有机聚合物颗粒，其中填料颗粒度与聚合物颗粒度之比为 1.1:1 至 20:1。

10 直径为约 0.01 至约 30 μm 的聚合物颗粒在塑料技术很多领域中起着重要的作用。特别在物体粘合或表面涂层的领域中，粘合剂或涂料常常使用含有这种颗粒度的聚合物颗粒。其应用领域是如以油漆或其它涂层形式的表面装饰涂料和粘结技术经常要求的粘结相同和不同性质的表面粘结剂。

15 所述的聚合物颗粒一般通过不饱和的烯烃单体的聚合作用制得。它们的性质可以通过不同单体混合物的聚合作用，如共聚作用或三元共聚来改变。单个聚合物颗粒的性质经过改性后，可以借助这些聚合物颗粒生产表面涂料或粘结剂。整体性质通常服从于应用目的。经改性的整体性质是如硬度、弹性，特别在粘结剂应用领域中的粘结力、
20 粘结时间或早期粘合力。

 同样地生产涂料或粘结剂所使用的成分的性质具有重要的作用，如表面涂层组合物或粘合力。根据所希望的应用目的，有关的粘度、流动性或剩余单体含量经常改变。

25 为了改变表面涂料或粘结剂的上述性质，常常在含有聚合物颗粒的表面涂料组合物或含有聚合物颗粒的粘结剂中添加无机填料或有机填料。在添加无机填料的情况中，由于减少涂料中有机聚合物的含量，这样有利于提高涂料的硬度、环境保护和节省资源。而添加有机填料
30 可以使含有填料和聚合物颗粒的聚合物分散体具有一定的组合性质。

5 聚合物颗粒和填料的混合，在表面涂料领域中常常会导致表面无光彩和粗糙，而在粘合剂中常常会降低粘结剂的粘合力并使粘结物的弹性降低。此外在聚合物分散体中存在填料时常常会降低早期的粘结强度。

10 特别在表面涂料和粘结剂的高质量应用领域中，如高亮漆层或在纸张或家具领域中的粘结剂，这些影响特别明显。如它常常会导致木材最终粘结强度的显著降低，并伴随降低早期的粘合力。

15 EP-A 0392065 公开了一种用聚合物涂覆的填料颗粒，其中填料核用一种疏水聚合物膜覆盖。为了生产这种聚合物覆盖的颗粒，在填料颗粒和一种两性聚合物存在下，在水溶液中进行单体聚合。其中没有说明关于生产含填料的聚合物分散体的方法，其中填料颗粒和聚合物颗粒基本上毗邻存在。

20 DE-OS 2243687 公开了一种粘合剂，特别是用于生产波纹纸板的粘合剂。专利叙述了一种聚合物颗粒和矿物颗粒一起存在的聚合物分散体并给出了各种颗粒的尺寸范围，但是没有指出颗粒的尺寸比例。

25 因此本发明的目的是消除已有技术中已知的由聚合物颗粒和填料组成的混合物中的缺点，提供一种含填料的用于生产高质量表面涂料或粘合剂的聚合物分散体，它具有已有技术中已知的聚合物颗粒和填料混合物的优点而避免了已知技术中的缺点。

本发明还有一个目的是提供一种含有填料的聚合物分散体，它应用于生产高质量的表面涂料或粘合剂。

30 此外本发明还有一目的是提供一种含填料的聚合物分散体，它可应用作为具有高粘合力的粘合剂，特别是粘合木材的粘合剂。

本发明另有一目的是提供一种含填料的聚合物，它具有较低的剩余单体含量。

5 本发明再有一目的是提供一种粘合剂，它有足够的粘结时间、高的早期粘合力 and 具有良好的流动性又有较低的粘度。

此外本发明还有一目的是提供一种生产含填料的聚合物分散体的方法。

10

本发明上述目的是通过一种含填料的聚合物分散体来实现的，其含有有机填料颗粒或无机填料颗粒和至少一种在填料存在下聚合而成的合成有机聚合物的颗粒，其中填料颗粒的颗粒直径与聚合物颗粒的颗粒直径的比例范围为 1.1:1 至 20:1。

15

因此本发明涉及一种含填料的聚合物分散体，其含有水、至少一种有机填料或至少一种无机填料的颗粒或它们的混合物(填料颗粒)和至少一种在至少一种填料颗粒(聚合物颗粒)存在下聚合而成的合成的有机聚合物颗粒。其特征在于，填料颗粒度与聚合物颗粒度之比为 1.1:1 至 20:1。

20

试验证明，藉助本发明的聚合物分散体制得的表面涂料组合物和表面涂料和粘合剂及粘合剂化合物，其粘结时间、粘合力 and 早期粘合力与没有填料的粘合剂至少可以相等，但是超过已知在先技术中含填料的系统。另外本发明含填料的聚合物分散体一般比在先技术中已知的具有相同聚合物含量和填料含量的系统具有较低的粘度和较好的流动性。

25

本发明生产含填料的聚合物分散体方法与已有技术已知聚合方法的区别在于，其聚合时间比可比较的系统缩短，有可能进行简单的温

30

度控制，且本发明制得的聚合物分散体与用已有技术的聚合方法生产的聚合物分散体相比，具有较低的残余单体含量。

5 因此，本发明涉及一种含填料的聚合物分散体，其含有水、无机填料或有机填料颗粒(填料颗粒)，或由二种或多种有机或无机填料组成的混合物或一种由二种或多种上述物质组成的混合物，和至少一种在一种填料或多种填料(聚合物颗粒)存在下聚合而成的合成有机聚合物，其中填料颗粒度与聚合物颗粒度的比例为 1.1:1 至 20:1。

10 本发明的聚合物分散体含有一种无机填料颗粒或一种有机填料颗粒或二种或多种的无机填料颗粒或二种或多种不同种类的有机填料颗粒或一种有机填料颗粒和二种或多种不同种类的有机填料颗粒或一种有机填料颗粒和二种或多种不同种类的无机填料颗粒或二种或多种不同种类的无机填料颗粒和二种或多种不同种类的有机填料颗粒。

15 目前关于本发明的分散体中的有机聚合物颗粒可以区分为有机填料颗粒和有机聚合物颗粒，其区别在于有机聚合物颗粒在填料颗粒存在下形成，也就是说，形成聚合物颗粒的聚合作用是在填料颗粒存在下进行的。如果有机填料颗粒和聚合物颗粒基本上具有相同的单体成分时，这样就达到了本发明的效果。然而在一个优选的本发明的实施方案，有机填料颗粒和聚合物颗粒具有不同的单体成分。

20

25 在本发明范围内通常用“d50”值来表示二个同义的概念“颗粒度”或“颗粒大小”，即约 50%颗粒有较小的直径，约 50%的颗粒有较大的直径。所有颗粒的测量方法基本上均适宜测定上述数值，如基于光线折射原理的测量方法。本发明说明书所测量的颗粒度的数据均是用 Malven 仪表公司(Herrsching 德国)生产的 MASTERSIZERX 仪表测定的(版本为 1.2b)。该仪器的功能方法是基于光线折射的基础上，其中颗粒度与折射角之间建立联系。

30

其它的测定颗粒度的方法还有如粒度测定法，其中在一种适宜的分散体介质中，少量待测定的粉末会产生均匀的悬浮物，然后进行沉降。颗粒尺寸的分布百分比可以通过尺寸、球形颗粒的密度，其沉降速率(由斯托克斯定律测定)及沉降时间的关系估算出来。其它测定颗粒度方法是显微镜法、电子显微镜法、筛分分析法、沉降分析法、表面密度测定法等等。

在本发明范围中关于“聚合物颗粒”是指基本上水溶性的合成有机聚合物的分散颗粒，它在无机或有机填料颗粒或由二种或多种填料颗粒组成的混合物存在下进行聚合而成。

在本发明范围中所有颗粒度(根据上述定义)为约 0.033 至约 10 μm ，如约 0.05 至 5 μm ，或约 0.1 至约 4 μm ，或 0.2 至约 3 μm ，或约 0.5 至约 1.0 μm 的有机或无机颗粒均适宜作为填料颗粒。其中聚合物颗粒的 d50 直径是 0.03 至 0.5 μm 。本发明范围中的颗粒度分级是基于初生颗粒的颗粒度。

在本发明范围内，称之为“初生颗粒”的可理解为在初生离子键力或共价键力基础上结合在一起的颗粒，如以晶格点阵形式。区别于“初生颗粒”，“二级颗粒”是在弱离子键或基于其它极性力基础上在初生颗粒外表面或晶界相互粘结在一起的二个或多个初生颗粒的凝聚物，它可通过消耗较小的能量，如通过一般的机械分散和/或通过加入分散剂，由于消除或降低各初生颗粒之间存在的弱的结合力而分裂成初生颗粒。

在本发明范围中适宜作为填料颗粒的是无机物，在生产含填料的聚合物分散体过程中占主导的反应条件下它至少对一种有机聚合物是惰性的。适宜的无机物是硅酸铝，如红柱石、硅线石、蓝晶石、多铝红柱石、叶蜡石或水铝英石。此外适宜的无机矿物还有硅酸钠或钴酸钙类的化合物。同样的适宜矿物还有二氧化硅、石英粉、硅胶、硫酸

钡、金属氧化物如氧化锌、二氧化钛、沸石、高岭铁镁闪石(Kaohlilit)、白榴石、钾长石、黑云母、侏硅酸盐、环状硅酸盐、链状硅酸盐、层状硅酸盐和网状硅酸盐等硅酸盐族、可溶或难溶硫酸盐族，如石膏、硬石膏或重晶石，和钙矿物如滑石或白垩(CaCO_3)。在本发明范围内所列举的无机矿物可以单独用作一种填料，同样也可使用所列举的二种或多种填料的混合物。

此外在本发明范围内，有机填料颗粒也适宜作为填料颗粒，在它们的存在下，聚合物颗粒进行聚合，合适的有机填料是如聚醋酸乙烯酯、聚醋酸乙烯酯和一种或多种可聚合化合物的共聚物、聚苯乙烯、聚乙烯、聚丙烯、蜡如聚乙烯蜡、聚丁烯、聚丁二烯、丁二烯和苯乙烯共聚物、聚丙烯腈、树脂如松香树脂或烃树脂、聚丙烯酸酯或含直链或支链脂肪族的、芳香族的或脂环族醇的聚甲基丙烯酸酯，这些醇是如甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、同分异构的丁醇、含有 22 个碳原子以下的上述较高级的醇同系物、环己醇、苯甲醇等等，聚二烷基马来酸盐如二丁基马来酸盐和它们的共聚物或含甲硅烷基团的聚合物如聚乙烯硅烷或一种或多种上述单体与乙烯硅烷共聚物。

在一个本发明的优选实施方案中，有机填料颗粒含有作为有机填料的聚醋酸乙烯酯填料颗粒或聚醋酸乙烯酯和一种或多种可聚合化合物的共聚物、聚苯乙烯、聚乙烯、聚丙烯、蜡、聚丁烯、聚丁二烯、丁二烯和苯乙烯的共聚物、聚丙烯腈、树脂、聚丙烯酸盐或聚甲基丙烯酸酯或含甲硅烷基的聚合物。在另一个优选实施方案中，有机填料颗粒由上述聚合物组成。

在一个本发明优选实施方案中，含填料的聚合物分散体含有少于 5 种不同种类的填料颗粒，如 4 种、3 种或 2 种。在另一个本发明的优选的实施方案中，本发明的聚合物分散体含有一种填料颗粒。

在本发明范围内可使用的填料颗粒可以有光滑的、粗糙的或多孔

的表面。在一种优选实施方案中，填料颗粒具有一粗糙的或多孔表面。

5 在本发明的一种优选实施方案中，本发明含有填料的聚合物分散体含有作为填料的白垩(CaCO_3)、石膏(CaSO_4)(包括硬石膏、半水石膏或二水石膏)、石英粉、硅胶、二氧化钛、石英粉、滑石或层状硅酸盐。

10 在本发明的另一个优选实施方案中，本发明的含填料的分散体含有作为填料颗粒的白垩(CaCO_3)或石膏(CaSO_4)或含有白垩和石膏填料颗粒的混合物。在一个更优选的实施方案中含有白垩颗粒作为填料颗粒。

含填料的聚合物分散体含有由一种有机聚合物或由二种或多种有机聚合物组成的混合物的聚合物颗粒。

15 所有通过不饱和烯烃的自由基聚合及可发生自由基聚合的单体得到的有机聚合物均适宜作为本发明有机聚合物。

20 容易发生乳液聚合的不饱和烯烃单体特别适宜生产聚合物颗粒。适宜的聚合物(如乙烯酯聚合物)，它的基本单体单元是一种含约 2 至约 10 个碳原子的直链或支链羧酸的乙烯酯。

25 乙烯酯聚合物不仅作为乙烯酯单体的共聚物或均聚物使用，在本发明的另一种优选实施方案中，醋酸乙烯酯和乙烯的共聚物(EVA-共聚物)作为有机聚合物使用。

其它适宜的有机聚合物来自苯乙烯/丁二烯橡胶族(SBRs)。通过苯乙烯和丁二烯的共聚作用制得这种橡胶，这二种单体的重量比一般约为 23.5:76.5 或约 40:60。SBRs 通常在水中通过乳液聚合制得。

30 另一种适宜的聚合物族是聚醋酸乙烯酯(PVAC)。聚醋酸乙烯酯

是醋酸乙烯酯的热塑性聚合物。一般通过悬浮或乳液聚合进行聚合。

5 另一种适宜的聚合物组是聚乙烯均聚物和共聚物。在约 1400 至 3500 巴压力和温度 150 至 350℃的条件下，乙烯通过自由基聚合，如高压聚合生成 LDPE。通过氧气或过氧化物引发该反应。直链或支链 α,β -不饱和烯烃适宜作为共聚物。

10 另一组适宜聚合物是聚丙烯酸酯或聚甲基丙烯酸酯或丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯的共聚物。可选择的上述聚合物其自由酸的含量可相应于 20-25ml, 0.1N 的 KOH 溶液。

15 另一种适宜的聚合物是聚偏二氯乙烯。该聚合物优选通过 1,1-二氯乙烯的乳液聚合制得。1,1-二氯乙烯与丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、氯乙烯或丙烯腈的共聚物特别适宜。

20 另一种适宜的聚合物是聚偏二氟乙烯。通过偏二氟乙烯的聚合作用获得聚合物。如通过它与适宜的单体如乙烯、丙烯腈、丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯等的共聚作用可改变其化学性质和力学性质。

25 同样适宜的还有通过悬浮聚合(S-PVC)、微悬浮聚合或乳液聚合(E-PVC)制得的聚氯乙烯。

30 在本发明范围内含填料的聚合物分散体中，上述聚合物不仅可以单独地存在也可以二种或多种组成的混合物存在。

35 在本发明的另一个优选的实施方案中，含填料的聚合物分散体含有作为聚合物颗粒的聚醋酸乙烯酯或聚丙烯酸酯，特别是聚丙烯酸丁酯或由聚醋酸乙烯酯和聚丙烯酸酯组成的混合物。

40 根据所希望的聚合物颗粒的性质和生产方式，填料在聚合物分散

体中的含量约为总重量的 5%和约 55%之间。在一个优选的本发明实施方案中，百分比含量约为 5 和约 50 重量%之间，例如约为 10 和约 35 重量%之间。在另一个优选的实施方案中，填料颗粒含量可以为约 15、20、25 或 30 重量%或在其中间数值。

5

本发明含填料的聚合物分散体还可以选择至少含有一种水溶性有机聚合物，其分子量大于 600，HLB 值至少为 15，如约大于 16 或约大于 17 或约大于 18。特别优选的情况是在本发明聚合物分散体中至少存在部分的无机填料颗粒作为填料颗粒。

10

其中，在水相中分散的填料颗粒与一种或多种单体进行预乳化。并且，聚合引发剂分批加入到预乳化液中。

15

一种适宜作为水溶性有机聚合物的化合物是如聚乙烯醇，其水解可达约 99%之多，如约 70%至约 95%，或约 80%至约 88%，其中链上的醋酸基被 OH 基取代，这些 OH 基团优选统计式地分布在整个聚合物链上。

20

优选聚合度大于 100 的聚乙烯醇，特别优选是约大于约 2000。如聚乙烯醇的聚合度约为 1000 至约 2000 可得到特别好的结果。

优选聚乙烯醇具有 HLB 值至少约为 19 或至少约 20，如约 21 至约 26，如约 22 至约 24。

25

适宜的聚乙烯醇可从 Clariant 公司获得，如商品名为 Mowiol 40/88、Mowiol 26/88、Mowiol 8/88 或 Mowiol 4/88。

30

在本发明范围内的水溶性有机聚合物还可以由纤维素醚、羧甲基纤维素、羟乙基纤维素、酪素、海藻酸钠或海藻酸钾、聚氨酯等所组成。

在另一个本发明的优选实施方案中，有机聚合物的平均比表面与有机或无机填料颗粒的平均比表面之比为 5:1。以有机水溶性聚合物为基准，无机填料的总比表面在本发明分散体中为分散体总表面的约 5%至约 35%。

在本发明另一个实施方案中，填料提高了分散体平均总比表面。

在本发明另一个优选的实施方案中，含填料的聚合物分散体至少含一种 HLB 值为 1 至 10 的离子表面活性剂。在本发明的一个优选实施方案中离子表面活性剂的分子量小于约 600。

此处也可含有阴离子的、阳离子的或两性表面活性剂，或由 2 种或多种表面活性剂组成的混合物。适宜的阴离子表面活性剂例子是烷基硫酸盐，特别是链长为约 8 至约 18 个碳原子的烷基硫酸盐，在疏水部分中含约 8 至约 18 个碳原子，和亲水部分中含有 1 至约 10 个环氧乙烷(EO)或环氧丙烷(PO)单元或其混合物的烷基和烷芳基醚硫酸盐，特别是含约 8 至约 18 个碳原子的烷基磺酸盐、含约 8 至约 18 个碳原子的烷芳基磺酸盐、氨基乙磺酸、含 4 至约 15 个碳原子的一元醇或烷基酚的硫代琥珀酸酯或半酯，它可选择性地与 1 至约 20 个 EO 单元乙氧基化、羧酸的碱金属盐和铵盐、如含约 8 至约 32 个碳原子的脂肪酸或树脂酸的碱金属盐和铵盐或它们的混合物、磷酸偏酯和它的碱金属盐和铵盐。

在本发明的一个优选实施方案中，作为阴离子表面活性剂使用的是烷基或烷芳基磷酸盐或在有机部分中含约 8 至约 22 个碳原子的烷基或烷芳基硫酸盐，在烷基或烷芳基部分含约 8 至约 22 个碳原子和 1 至约 10 EO 单元的烷基醚或烷芳基醚磷酸盐或烷基醚或烷芳基醚硫酸盐，或由二种或多种以上物质组成的混合物。

在另一个优选实施方案范围内作为阴离子表面活性剂使用的是在有机部分中含约 8 至约 22 个碳原子的烷基或烷基硫酸盐或在烷基或烷基部分中含约 8 至约 22 个碳原子和 1 至约 10 EO 单元的烷基醚或烷基醚硫酸盐，或由二种或多种上述物质组成的混合物。

5

阳离子表面活性剂是含约 8 至约 24 个碳原子的伯、仲、叔脂肪胺与醋酸、硫酸、盐酸或磷酸生成的盐、烷基和烷基苯季铵盐，特别是它们的烷基团具有约 6 至约 24 个碳原子的盐，特别是卤化物、硫酸盐、磷酸盐或醋酸盐，或由二种或多种上述物质组成的混合物，烷基吡啶盐、烷基咪唑啉盐，或烷基噁唑啉盐，特别是它们的烷基链含有小于 18 个碳原子，如卤化物、硫酸盐、磷酸盐或乙醋酸盐，或由二种或多种上述物质组成的混合物。

10

两性表面活性剂的例子有长链取代的氨基酸，如 N-烷基-二(氨基乙基)甘氨酸或 N-烷基-2-氨基丙酸盐，甜菜碱，如带有一个 C₈₋₁₈ 酰基的 N-(3-酰基氨基丙基)-N,N-二甲基铵盐或烷基咪唑基甜菜碱。

15

在一个本发明的优选实施方案中，使用下述阴离子表面活性剂：碱金属盐，特别是 C_{12/14} 脂肪醇醚硫酸钠盐、烷基酚基醚硫酸盐，特别是它们的碱金属或 NH₄ 盐、正十二烷基硫酸钠、油酸磺酸二钾(C₁₈)、正烷基-(C₁₀C₁₃)-苯磺酸钠、2-乙基己基硫酸钠、十二烷基硫酸铵(C_{8/14})、十二烷基硫酸钠(C_{12/14})、十二烷基硫酸钠(C_{12/16})、十二烷基硫酸钠(C_{12/18})、十六烷基十八酰基硫酸钠(C_{16/18})、油酰基十六烷基硫酸钠(C_{16/18})、硫代琥珀酸单酯钠、脂肪醇硫代琥珀酸二钠、二烷基硫代琥珀酸钠或硫代琥珀酸二钠或由二种或多种上述物质组成的混合物。

20

25

如本发明聚合物分散体含有离子表面活性剂，在一个本发明的优选实施方案中含有的表面活性剂最大到分散体总量的 1 重量%，如小于 0.8 重量%或约 0.5 重量%或更少。也可选择含有更小量的离子表面活性剂，如最大约总重量的 0.2 重量%或更少，如约 0.1 重量%、0.05

30

重量%或 0.02 重量%。在另一个优选的实施方案中，离子表面活性剂与有机水溶性聚合物之比约为 0.1 至约 3.0 重量%。

5 在另一个优选的实施方案中，含填料的聚合物分散体至少含有一种具有 HLB 值为 13 至 20 的非离子表面活性剂。在一个本发明优选的实施方案中，非离子表面活性剂的分子量约小于 600。

10 非离子表面活性剂的例子有烷基聚乙二醇醚，优选带约 8 至约 20 个 EO 单元和含约 8 至约 20 个碳原子的烷基；烷基芳基聚乙二醇醚，优选含约 8 至约 40 个 EO 单元和在烷基和芳基中含约 8 至约 20 个碳原子；环氧乙烷/环氧丙烷(EO/PO)嵌段共聚物，优选含约 8 至约 40 个 EO 或 PO 单元；带有约 8 至约 22 个碳原子烷基的烷基胺与环氧乙烷或环氧丙烷的加成物；含约 6 至约 32 个碳原子的脂肪酸和树脂酸；带平均约 8 至约 24 个碳原子的直链或支链的饱和或不饱和的烷基和带含约 1 至约 10 个己糖单元或戊糖单元的寡糖苷基的烷基多糖苷或由二种或多种上述物质组成的混合物；天然物和它的衍生物、如卵磷脂、羊毛脂或肌氨酸；含极性基团的直链有机(聚)硅氧烷，特别是含有最多含约 10 个碳原子和最多至 20 EO 或 PO 基团的氧烷基团。

20 在一个本发明优选的实施方案中，本发明的聚合物分散体含有作为非离子表面活性剂的表面活性剂，如壬基苯酚乙氧化物、辛基苯酚乙氧化物、C_{12/14} 脂肪醇乙氧化物、油酰基十六烷基乙氧化物、C_{16/18} 脂肪醇乙氧化物、十六烷基十八烷基乙氧化物、乙氧基化的甘油三酸酯、山梨糖醇酐-20 EO-单油酸酯、山梨糖醇酐-20 EO-单硬脂酸酯或由二种或多种上述物质组成的混合物。

30 如果本发明的聚合物分散体含非离子表面活性剂时，在一个本发明的优选实施方案中它的含量最大为总重量的 1%或更低，如最大至分散体重量的约 0.8 重量%或约 0.5 重量%或更低。也可选择性地含有较小量的非离子表面活性剂，如最大至约 0.2 重量%或更低，如约 0.1

重量%，0.05 重量%或 0.02 重量%。在另一个优选的实施方案中，非离子表面活性剂与有机水溶性聚合物(以重量为基准)之比为约 0.01 至约 1.0 重量%。在一个本发明优选的实施方案中，非离子表面活性剂与阴离子表面活性剂(以重量为基准)之比为约 5:1 至约 1:5，例如约 3:1
5 至约 1:3 或约 2:1 至约 1:2。在一个本发明的优选实施方案中，非离子表面活性剂与阴离子表面活性剂的重量比为约 1.2:1 至 1:1.2 或约 1:1。

在另一个本发明优选实施方案中，分散体含有占分散体总量约 30 重量%的添加剂。这些添加剂包括稳定剂、消泡剂、抗氧化剂、光稳定剂、色素分散剂、填料、pH 调节剂、增塑剂等等。
10

适宜作为增塑剂的是如酯，例如松香酸酯、己二酸酯、壬二酸酯、苯甲酸酯、丁酸酯、醋酸酯、含约 8 至约 44 个碳原子的高级脂肪酸酯、携带 OH 基的或环氧化的脂肪酸酯、脂肪酸酯和脂肪、羟基乙酸酯、磷酸酯、邻苯二甲酸酯、含 1 至 12 个碳原子的直链或支链醇、
15 丙酸酯、癸二酸酯、磺酸酯、硫代丁酸酯、偏苯三酸酯、柠檬酸酯，和由二种或多种上述物质组成的混合物。特别适宜的是非对称的二元脂肪族二羧酸酯，如含 2-乙基己醇(Düsseldorf 市汉高两合股份公司的 Edenot DOA 产品)的己二酸单辛酯的酯化产物。

20 同样适宜作为增塑剂的还有单羟基、直链或支链 C_{4-16} 醇的纯醚或混合醚或由二种或多种不同的醇醚组成的混合物，如二辛基醚(Düsseldorf 市汉高两合股份公司的产品 Cetiol OE)。

25 在另一个优选的实施方案中使用端基封闭的聚乙二醇，如聚乙二醇或聚丙二醇二- C_{1-4} -烷基醚，特别是二乙二醇或二丙二醇的二甲基或二乙基醚，和由二种或多种上述物质组成的混合物。

30 如果用它作为粘合剂时，本发明的分散体可含有最大至约占重量 10%的典型增粘剂。适宜作为增粘剂的例子有树脂、萜烯低聚物、香

豆酮/茛树脂、脂肪族的石油化学树脂及改性的酚醛树脂。

本发明的分散体可以最大含有约占重量 2%的 UV 稳定剂，优选含约 1%。特别适宜作为 UV 稳定剂的是称之为受阻胺光稳定剂 (HALS)。

5

在另一个本发明优选的实施方案中，含填料的聚合物分散体含有

- 占重量 10%至 70%，形式为聚合物颗粒的有机聚合物；

- 占重量 5%至 55%的填料颗粒；

10

- 占重量 0.05%至 0.5%，其 HLB 值为 13 至 20 的非离子表面活性剂；

- 占重量 0.01%至 0.1%，其 HLB 值为 1 至 10 的离子表面活性剂；

- 占重量 0.05%至 10%，其分子量大于 600 和 HLB 值大于 15 的水溶性有机聚合物(假如在聚合物分散体中存在无机填料颗粒)；

15

- 占重量 24.89%至 84.89%的水；和

- 占重量 0%至 30%的其它添加剂。

如果本发明的聚合物分散体只含有有机填料时，在分散体中分子量大于 600 和 HLB 值大于 15 的水溶性有机聚合物还可与相应的其它化合物一起存在。但是如果分散体中只有有机填料存在，为达到本发明的效果并不是必须使用水溶性有机聚合物。假如分子量大于 600 和 HLB 值大于 15 的水溶性有机聚合物与一种有机填料或由二种或多种有机填料组成的混合物一起使用时，则使用分子量大于 600 和 HLB 值大于 15 的水溶性有机聚合物，用量一般小于可比较量的无机填料。

25

在一个本发明的优选实施方案中，含填料的聚合物分散体通过乳液聚合制得，在本发明的范围内，对“乳液聚合”可理解为一种聚合方法，藉助乳化剂，一种不溶于水或难溶于水的单体在水中乳化并应用水溶性的引发剂进行聚合。如在综合聚合物化学(Comprehensive Polyme Chemistry), 4, 171-218, Eliao (第 5 版), 2, 93 等，聚合物科学与

30

工程百科全书(Encyclopaedia of Polyme Science and Engineering), 12, 512 等, 及聚合物科技百科全书(Encyclopaedia of Polyme Science and Technology), 5, 801 等中叙述了这种适宜的乳液聚合的方法。其它合适的参考书如对专业人员均很熟悉的参考书乌氏化学工程百科全书(Enzyklopadie de Technische Chemie), Houben-Weyl (E20, 218-268)或 Kirker Othmer。上述文献明确地涉及此方法, 上述文献内容也作为本说明书公开内容的一部分。

在先技术中已知的含填料的聚合物分散体一般涉及在制备好的聚合物分散体中加入填料, 与此不同的是, 在本发明的方法中在单体聚合开始前以初始颗粒形式存在的填料颗粒已经在分散体中存在。

在一个本发明优选的实施方案中, 分散填料颗粒继续不断地乳化使存在的填料颗粒凝聚物重量的至少约 80%或 90%分离成初始颗粒。一般分裂成初始颗粒是通过存在的乳化剂或分散剂来促进的, 就如它们在乳液或悬浮聚合中的作用。在本发明方法范围内也有可能使用其它的把填料颗粒凝聚物分离成为初始颗粒的方法, 如超声波解凝聚法、浮选法或电动技术。

在本发明范围内通过乳液聚合生产含填料的聚合物分散体。为了这个目的优选首先在水中制成一种填料颗粒的分散体。如首先制成一种离子表面活性剂的水溶液, 此时使用一种随后在乳液聚合中也可应用的表面活性剂作为离子表面活性剂。

在另一个本发明优选的实施方案中, 首先生产一种分子量至少约 600 和 HLB 值至少约 15 的有机水溶性聚合物的水溶液。

在另一个本发明优选的实施方案中, 首先生产一种水溶液, 它含有一种离子表面活性剂, 和一种分子量至少约 600 和 HLB 值至少约 15 的水溶性聚合物。

在本发明优选的实施方案范围内，在生产所述的溶液之后制备填料颗粒的分散体。为此填料颗粒在上述的一种溶液中分散，此时尽可能长地对分散体进行搅拌，直至存在的填料凝聚物达到大部分分散。

5 如有疑问时，如使用新填料而还没有试验数据，可以在分散过程中通过多次连续相继地测量颗粒度分布来跟踪填料颗粒分散和存在的凝聚物的分散。如果在二次连续的测量中，颗粒度分布不再有变化或只有很少的变化，分离成初始颗粒就完成了。凝聚物分离可以通过影响温度、搅拌速度或所使用的乳化剂或由二种或多种乳化剂组成的混合物

10 来影响。所建议措施的效果可简单地通过颗粒度分布测量来监控，个别情况下还可进行最优化处理。

如果存在一合适的填料颗粒的分散体时，则随后进行乳液聚合。为此将聚合引发剂溶入乳化剂中，并将分散体加热到适宜的温度，通过滴加单体开始聚合反应。也有其它的适宜方法代替这种方法，即可

15 在填料颗粒分散体中进行乳液聚合。

在另一个本发明优选的实施方案中，可以根据上述方法生产一种单体或单体混合物和填料分散体的预乳化液。这种可能含有聚合引发剂的预乳化液可在对聚合反应适宜的温度下滴加或分批加入。

20

因此，本发明还涉及含填料聚合物分散体的生产方法，其中至少一种可发生自由基聚合的单体通过使用聚合引发剂在水相中发生乳液聚合，水相中含有至少一种颗粒度(d50)为 0.01 至 0.5 μm 的分散填料的填料颗粒，至少一种分子量大于 600 和 HLB 值大于 15 的水溶性有机聚合物和至少一种离子表面活性剂。合适的离子表面活性剂是前面

25 列举的任意一种。

在一个本发明的优选实施方案中，水溶液还含有非离子表面活性剂，其中合适的非离子表面活性剂已经在前面叙述过。

30

在另一个本发明优选实施方案中，在本发明的聚合物分散体生产方法范围内，应用一种水溶性聚合引发剂，特别是有机或无机酸的过氧化物。

5

适宜作为聚合引发剂的是水溶性引发剂如叔丁基过氧化氢、过氧二硫酸钠、过氧焦硫酸、异丙苯过氧化氢、过氧化氢、过碳酸钠或钾；偶氮化合物如偶氮二异丁腈或过氧化苯甲酰。同样也可使用氧化还原引发剂，即由氧化或还原试剂组成的体系。在很多情况下，水溶性氧化还原引发剂含有过渡金属，如 Fe/HO(I)。它也可以含有其它的基本成分，如过硫酸盐/偏亚硫酸氢盐、过硫酸盐/硫代硫酸盐或过氧化物/硫代硫酸盐体系。

10

在本发明优选实施方案中使用过硫酸钠、过硫酸钾或过硫酸铵作为聚合引发剂。

15

在本发明的范围内一般使用的聚合引发剂的用量为分散体总重量的约 0.01 至约 0.5 重量%。在一个本发明的优选实施方案中，聚合引发剂应用总量为约 0.03 至约 0.2 重量%，例如约 0.05 至约 0.15 重量%。

20

在本发明范围内，全部聚合引发剂可以在聚合过程开始时放在填料颗粒的分散体中。然而，在一个本发明的优选实施方案中在聚合反应不同的阶段至少分二批加入聚合引发剂。例如，在单体加入前加入聚合引发剂总量中的一部分，而剩余部分可在加入单体期间或在加入单体结束后分批或连续地加入。

25

在本发明的一个优选实施方案中，本发明的方法的整个过程分二个连续的阶段进行，其中在第 1 个阶段中生产一种有下述物质的分散体：

30

a) 至少一种 HLB 值 1 至 10 的离子表面活性剂或 HLB 值为 13

至 20 的一种非离子表面活性剂或由二种或多种上述物质组成的混合物；

b) 至少一种其颗粒度(d50)为 0.01 至 0.5 μ m 的无机填料；

c) 至少一种聚合引发剂；和

5 d) 至少一种分子量大于 200 和 HLB 值大于 15 的水溶性有机聚合物。

加热此分散体使温度升至 70 至 90 $^{\circ}$ C，随后在第 2 阶段中加入：

e) 至少一种可发生自由基聚合的单体并进行聚合。

10

在本发明的另一个优选的实施方案中，在加入聚合引发剂之前加入有机或无机填料颗粒或它们的混合物。

15

在根据本发明方法的另一个优选的实施方案中，在聚合前有机填料或无机填料或它们的混合物基本上以它们的初始颗粒形式存在。

在本发明方法范围内应用的聚合温度决定于所应用的单体选择和应用的聚合方法。对在本发明范围内的一个优选的实施方案中所应用的丙烯酸酯和醋酸乙烯酯族的单体的聚合温度为约 80 至 90 $^{\circ}$ C。

20

本发明还涉及含填料聚合物的应用，它应用于油漆、乳胶漆、胶水、粘合剂、表面涂料组合物或其它面层涂料。

25

因此本发明还涉及粘合剂或一种表面涂料组合物，它们含有本发明或根据本发明方法生产的含填料的聚合物分散体。

下面通过一些实施例来进一步说明本发明：

实施例

30

关于生产含填料的聚醋酸乙烯酯分散体：

1.1 在一个单体容器中装入 200 g 醋酸乙烯酯单体；

1.2 催化剂溶液的制备

在一清洁的塑料容器中溶解 1 g 过硫酸铵于 3 g 的水中；

1.3 生产预混合液

5 在一个清洁的容器中装入 592.3 g 水和 32.7 g Vinol V-205(生产商: Air Products, Kentucky)。搅拌混合液, 随后加热至约 85 至 90°C。搅拌约 2 小时直至组分完全溶解。随后再进行冷却。

1.4 加入 0.37 g 月桂基醚硫酸钠和 0.12 g Tergitol 15S9(生产商: Union Carbide Chemicals and Elastics (Europe)S.A.)。将混合液均匀化
10 几分钟, 随后加入 100 g 白垩。再搅拌约 30 分钟, 使白垩分裂成初始颗粒。

1.5 在分散体中加入 0.09 g 消泡剂

1.6 聚合

15 将预混合液加热至 80°C, 加入 90%的催化剂溶液, 搅拌 5 分钟使混合液均匀。

1.7 随后加入醋酸乙烯酯单体, 开始聚合过程, 持续约 3.5 至 4 小时。

1.8 在获得最终产品后, 研究物理化学参数和最终应用。

20 2. 剩余单体含量

本发明分散体与一分散体进行比较, 它仅通过聚醋酸乙烯酯与白垩简单混合制得。此外二种分散体在它们的成分方面是完全相同的。分散体用气相色谱法测定单体的醋酸乙烯酯。测定不仅通过萃取, 也根据顶空法进行。测定结果见表 1。

25

表 1 醋酸乙烯酯含量

样 品	顶空法	萃 取
对照例	551 ppm	872
本发明分散体	28	27

3. 实施例配方

表 2 给出了一些实施例的配方。所给出的含量均是指重量单位。

5

表 2

成分	实施例 1	实施例 2	实施例 3
水	450	450	582
SK1	--	--	14
SK2	23.5	23.5	36
SK3	23.5	23.5	--
非离子表面活性剂	0.4	0.4	0.4
阴离子表面活性剂	0.4	0.4	0.4
消泡剂	0.2	0.2	0.2
二氧化钛	--	--	90
白垩	110	165	--
醋酸乙烯酯	390	335	260
过硫酸铵	1.3	1.3	1.3
合计	999.3	999.3	984.3
固体含量	55.33%	55.84%	41.32%
pH 值	6.5	6.65	--
粘度(5/2/20)cps	38,000	38,000	83,000

表中 SK1 为部分皂化的聚乙烯醇，水解度 87.2%-88.8%、乙酰基含量 10%-11.4%、聚合度 900、粘度 3.5-4.5 mPas(4%水溶液)。

SK2 为部分皂化的聚乙烯醇，水解度 86.7%-88.7%、乙酰基含量 10%-11.4%，酯化值 130-150，pH 值为 4.5-7(4%水溶液)，粘度 24.5-27.5 mPas(4%水溶液)。

SK3 为部分皂化的聚乙烯醇，水解度 87.2%-88.8%、乙酰基含量 10%-11.4%，聚合度 900、粘度 3.4-4.5 mPas(4%水溶液)。

非离子表面活性剂为 C₁₁₋₁₅醇+9EO

阴离子表面活性剂为 C_{12-14} 脂肪醇+2EO 硫酸钠盐
消泡剂为由烃和非离子表面活性剂组成的混合物。