



(12) 发明专利申请



(10) 申请公布号 CN 118234767 A

(43) 申请公布日 2024.06.21

(21) 申请号 202280075705.2

(22) 申请日 2022.11.18

(30) 优先权数据

63/281761 2021.11.22 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.05.14

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2022/050365 2022.11.18

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/091641 EN 2023.05.25

(71) 申请人 罗门哈斯公司

地址 美国宾夕法尼亚州

(72) 发明人 M·W·莱昂纳多

(74) 专利代理机构 北京泛华伟业知识产权代理有限公司 11280

专利代理师 徐舒

(51) Int.Cl.

C08F 265/02 (2006.01)

C08F 285/00 (2006.01)

C08F 2/22 (2006.01)

C08F 2/38 (2006.01)

权利要求书1页 说明书6页

(54) 发明名称

用于制备乳浊颜料-粘结剂杂化聚合物颗粒的方法

(57) 摘要

本发明涉及用于制备乳浊颜料-粘结剂杂化颗粒的水性分散体的方法,该方法在不抑制聚合的情况下提供颗粒溶胀并伴随引入粘结剂层。通过本发明的方法制备的组合物可用于降低油漆中TiO₂的含量。

1. 一种用于制备乳浊颜料-粘结剂杂化颗粒的水性分散体的方法,所述方法包括以下步骤:a)在水性乳液聚合条件下,使羧酸官能化核聚合物颗粒与一种或多种第一烯键式不饱和单体接触,以形成核-壳聚合物颗粒的水性分散体;b)用捕获剂捕获残余的第一烯键式不饱和单体;c)在乳液聚合条件下向核-壳聚合物颗粒的所述分散体中逐渐添加i)来自第一容器的第二烯键式不饱和单体;和ii)来自第二容器的碱,以形成颜料-粘结剂杂化聚合物颗粒的分散体;其中所述碱的所述添加在所述第二烯键式不饱和单体的所述添加开始之后开始,并且在所述第二烯键式不饱和单体的所述添加完成之前完成;其中步骤c)在不抑制聚合的情况下进行。

2. 根据权利要求1所述的方法,其中所述羧酸官能化核包含基于所述核中单体的结构单元的重量计20重量百分比至60重量百分比的羧酸单体的结构单元,和40重量百分比至80重量百分比的非离子单烯键式不饱和单体的结构单元。

3. 根据权利要求2所述的方法,其中所述羧酸官能化核包含基于所述核中单体的结构单元的重量计30重量百分比至40重量百分比的羧酸单体的结构单元,和60重量百分比至70重量百分比的非离子单烯键式不饱和单体的结构单元,其中所述非离子单烯键式不饱和单体为甲基丙烯酸甲酯。

4. 根据权利要求3所述的方法,其中所述第一烯键式不饱和单体是选自以下组成的组的一种或多种单体:甲基丙烯酸甲酯、苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、甲基丙烯酸异冰片酯、甲基丙烯酸月桂酯和甲基丙烯酸环己酯。

5. 根据权利要求4所述的方法,其中所述第二烯键式不饱和单体形成计算的 T_g 在 -20°C 至 35°C 范围内的粘结剂层。

6. 根据权利要求5所述的方法,其中所述第二烯键式不饱和单体包括甲基丙烯酸甲酯和选自以下组成的组的一种或多种丙烯酸酯:丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸正丁酯和2-丙烯酸乙基己酯。

7. 根据权利要求5所述的方法,其中所述第一烯键式不饱和单体包含70重量百分比至94重量百分比的苯乙烯、2重量百分比至25重量百分比的丙烯腈、0.5重量百分比至3重量百分比的丙烯酸或甲基丙烯酸和0.5重量百分比至5重量百分比的二烯键式不饱和单体。

8. 根据权利要求6所述的方法,其中所述第一烯键式不饱和单体包含重量与重量比率为35:65至55:45的甲基丙烯酸甲酯和苯乙烯,以及0.5重量百分比至5重量百分比的三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯,其中甲基丙烯酸甲酯和苯乙烯占所述第一烯键式不饱和单体的至少90重量百分比。

9. 根据权利要求8所述的方法,其中所述第二烯键式不饱和单体还包含甲基丙烯酸乙酰乙酰氧基乙酯和羧酸单体,其中碱的添加在所述第二烯键式不饱和单体的添加开始之后15分钟和60分钟之间开始,其中所述碱为NaOH、KOH或 NH_4OH 。

用于制备乳浊颜料-粘结剂杂化聚合物颗粒的方法

背景技术

[0001] 本发明涉及用于制备乳浊颜料-粘结剂杂化颗粒的方法。

[0002] 不透明聚合物(OP)是有机乳浊颜料颗粒,其有助于减少油漆制剂中二氧化钛(TiO_2)的负载量。(参见US 6,020,435和US10,919,999。)已经报告了用成膜粘结剂颗粒涂覆的OP(乳浊颜料-粘结剂杂化聚合物颗粒),例如,如US 7,629,414 B2中公开的不透明丙烯酸类聚合物(OAP)当掺入涂料制剂中时提供增加的不透明度。用于制备OP和OAP的方法中的关键步骤是颗粒溶胀步骤,其在基本上没有单体聚合的条件下进行,由此自由基含量如此低以至于反应容器中的静止单体的浓度在指定时间段内保持相当恒定。基本上没有聚合的条件最常用聚合抑制剂诸如4-羟基TEMPO、 α -甲基苯乙烯、氢醌、叔丁基对氢醌、2,5-二叔丁基对氢醌或4-叔丁基儿茶酚来实现。(参见US 6,020,435,第7栏第29-67行和第8栏第1-38行。)在溶胀步骤中不抑制聚合的情况下,OP的核具有从中心漂移的倾向,从而产生膜厚度的非均匀性;在聚合过程中,壳中较薄部分的后续形成引起不透明聚合物颗粒的塌陷。

[0003] 不幸的是,聚合抑制剂的引入对于乳浊颜料-粘结剂杂化聚合物颗粒的大规模生产存在两个缺点。首先,将批次时间延长至少1小时;其次,考虑到安全因素限制批次大小。因此,在有机乳浊颜料颗粒(更具体地,OAP)领域中,发现一种安全地减少批次时间和增加批次大小的方法将是一个进步。

发明内容

[0004] 本发明通过提供一种用于制备乳浊颜料-粘结剂杂化颗粒的水性分散体的方法来满足本领域的需要,所述方法包括以下步骤:a)在水性乳液聚合条件下,使羧酸官能化核聚合物颗粒与一种或多种第一烯键式不饱和单体接触,以形成核-壳聚合物颗粒的水性分散体;b)用捕获剂(chasing agent)捕获残余的第一烯键式不饱和单体;c)在乳液聚合条件下向核-壳聚合物颗粒的所述分散体中逐渐添加i)来自第一容器的第二烯键式不饱和单体;和ii)来自第二容器的碱,以形成颜料-粘结剂杂化聚合物颗粒的分散体;其中所述碱的所述添加在所述第二烯键式不饱和单体的所述添加开始之后开始,并且在所述第二烯键式不饱和单体的所述添加完成之前完成;其中步骤c)在不抑制聚合的情况下进行。

[0005] 已经发现本发明的方法适用于制备具有可接受的抗塌陷性和遮盖性质的乳浊颜料-粘结剂杂化颗粒。

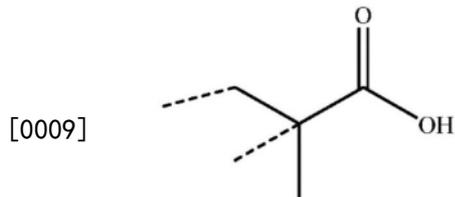
具体实施方式

[0006] 本发明是一种用于制备乳浊颜料-粘结剂杂化颗粒的水性分散体的方法,所述方法包括以下步骤:a)在水性乳液聚合条件下,使羧酸官能化核聚合物颗粒与一种或多种第一烯键式不饱和单体接触,以形成核-壳聚合物颗粒的水性分散体;b)用捕获剂捕获残余的第一烯键式不饱和单体;c)在水性乳液聚合条件下向核-壳聚合物颗粒的所述分散体中逐渐添加i)来自第一容器的第二烯键式不饱和单体;和ii)来自第二容器的碱,以形成颜料-粘结剂杂化聚合物颗粒的分散体;其中所述碱的所述添加在所述第二烯键式不饱和单体的

所述添加开始之后开始,并且在所述第二烯键式不饱和单体的所述添加完成之前完成;其中步骤c)在不抑制聚合的情况下进行。

[0007] 羧酸官能化核聚合物颗粒可如US 6,020,435实施例1至16中所公开的制备。核优选包含基于核中单体的结构单元的重量计20重量百分比、或25重量百分比、或30重量百分比、或32重量百分比至优选60重量百分比、或至50重量百分比、或至40重量百分比、或36重量百分比的羧酸单体或其盐的结构单元。

[0008] 如本文所用,术语“结构单元”是指所述单体在聚合后的残余物。例如,甲基丙烯酸的结构单元如下所示:



甲基丙烯酸的结构单元

[0010] 合适的羧酸单体的示例包括丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸和马来酸。羧酸单体的结构单元也可以由酯的共聚合、随后进行水解产生。

[0011] 核还包含基于核中单体的结构单元的重量计优选40重量百分比、或50重量百分比、或55重量百分比、或60重量百分比、或64重量百分比至优选80重量百分比、或至75重量百分比、或至70重量百分比、或至68重量百分比的一种或多种非离子单烯键式不饱和单体的结构单元。非离子单烯键式不饱和单体的示例包括一种或多种丙烯酸酯和/或甲基丙烯酸酯,诸如丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸叔丁酯、丙烯酸2-乙基己酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸叔丁酯、甲基丙烯酸异丁酯、甲基丙烯酸异冰片酯、甲基丙烯酸月桂酯和甲基丙烯酸环己酯;以及一种或多种单烯键式不饱和芳族化合物,诸如苯乙烯、 α -甲基苯乙烯和4-叔丁基苯乙烯。优选的非离子单烯键式不饱和单体是甲基丙烯酸甲酯。

[0012] 在本发明的方法的第一步骤中,使羧酸官能化核聚合物颗粒与一种或多种第一烯键式不饱和单体在反应器容器中乳液聚合条件下接触,以形成核-壳聚合物颗粒的水性分散体。

[0013] 第一烯键式不饱和单体在核聚合物颗粒周围形成壳。选择第一烯键式不饱和单体以获得计算的 T_g 在大于80°C或90°C至110°C范围内的壳。如本文所用,计算的 T_g 是指通过Fox方程计算的玻璃化转变温度。

[0014] 合适的第一烯键式不饱和单体包括甲基丙烯酸甲酯、苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、甲基丙烯酸异冰片酯、甲基丙烯酸月桂酯或甲基丙烯酸环己酯。在第一方面,第一烯键式不饱和单体包含70重量百分比至94重量百分比的苯乙烯、2重量百分比至25重量百分比的丙烯腈、0.5重量百分比至3重量百分比的丙烯酸或甲基丙烯酸和0.5重量百分比至5重量百分比的二烯键式不饱和单体,诸如甲基丙烯酸烯丙酯(ALMA)、二乙烯基苯(DVB)、三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯(TMPTMA)或三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(TMPTA)。

[0015] 在本发明的第二方面,第一烯键式不饱和单体包含重量与重量比率为35:65或40:60至55:45或至50:50的甲基丙烯酸甲酯和苯乙烯,其中甲基丙烯酸甲酯和苯乙烯占第一烯

键式不饱和单体的至少90重量百分比。在该第二方面,第一烯键式不饱和单体还包含基于第二烯键式不饱和单体的重量计0.5重量百分比、或1重量百分比、或2重量百分比至5重量百分比、或至4重量百分比的三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯。在本发明的这一方面,第一烯键式不饱和单体优选包含小于2重量百分比、或小于1重量百分比、或小于0.5重量百分比、或小于0.1重量百分比或0重量百分比的AN和DVB两者。

[0016] 残余的未反应的第一烯键式不饱和单体用合适的捕获剂诸如氧化还原对叔丁基过氧化氢和异抗坏血酸捕获(消耗)。然后,将第二烯键式不饱和单体逐渐添加到反应器容器中。合适的第二烯键式不饱和单体包括能够形成具有通过Fox方程测量的计算的 T_g 不大于 35°C 、或不大于 25°C 、或不大于 15°C 、且不小于 -20°C 、或不小于 -10°C 的粘结剂层的单体。单体的组合的示例包括苯乙烯、或甲基丙烯酸甲酯、和一种或多种丙烯酸酯(诸如丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸正丁酯或2-丙烯酸乙基己酯)。第二烯键式不饱和单体还可包含甲基丙烯酸乙酰乙酰氧基乙酯(AAEM)、羧酸单体、磺酸单体和磷酸单体。

[0017] 在第二烯键式不饱和单体的添加开始之后,通常约15分钟或30分钟至60分钟,将碱从单独的源逐渐添加到反应器容器中。添加足够的碱以将核的pH升至高于6或高于7。合适的碱的示例包括 NH_4OH 、 LiOH 、 NaOH 和 KOH 。碱的添加在第二烯键式不饱和单体的添加完成之前完成。该步骤诱导颗粒溶胀并伴随在核-壳聚合物颗粒的表面周围引入粘结剂层,并且在抑制聚合的情况下进行,换句话说讲,在不抑制聚合的情况下进行。

[0018] 如本文所用,“不存在聚合抑制剂”意指在引入碱之前或期间添加不足量(包括无量)的聚合抑制剂以可测量地影响聚合的速率。

[0019] 羧酸官能化核聚合物颗粒与第一烯键式不饱和单体的重量与重量比率优选在1:12至1:16的范围内。第二烯键式不饱和单体与第一烯键式不饱和单体和羧酸官能化核聚合物颗粒的总和的重量与重量比率在1:1、或1.2:1、或1.5:1至3.5:1、或至3.0:1、或至2.5:1、或至2.2:1、或至2.0:1的范围内。

[0020] 乳浊颜料-粘结剂杂化颗粒(优选OPA颗粒)的z均粒度在300nm、或400nm、或450nm、或475nm至750nm、或至700nm、更优选600nm、最优选至550nm的范围内。如本文所用,z均粒度是指通过动态光散射,例如使用BI-90Plus粒度分析仪(Brookhaven)测定的粒度。

[0021] 已经证明,当使用在基本上不存在聚合的情况下不需要溶胀的制备乳浊颜料-粘结剂杂化颗粒的水性分散体的方法时,批次时间可减少超过1小时,并且釜容量增加几乎40%。此外,已经令人惊讶地发现,在溶胀步骤中在不抑制聚合的情况下可实现期望的性质。

[0022] 实施例

[0023] Kubelka-Munk散射系数测量

[0024] 散射系数(S/Mi1)是OAP不透明度的量度。将OAP的水性分散体的样品与RHOPLEXTMAC-264乳液聚合物(AC-264, The Dow Chemical Company或其分支机构的商标)以15:85的OAP:AC-264基于固体的重量与重量比率共混。将共混物的7密耳湿膜在黑色乙烯基片上拉伸,用Ames计测量四个小限定区域中的厚度。将膜在低相对湿度($<40\%$ R.H.)下干燥2小时。通过加德纳(Gardner)仪器反射计在四个限定区域上测量干燥膜的反射率。还使用Ames计在相同的限定区域上测定干燥膜的厚度。如下计算每个限定区域的散射系数:

$$[0025] \quad S/mil = 1 - \left(\frac{R}{(1-R) \times T} \right) \times 100$$

[0026] 其中R是反射率,T是以密耳计的膜厚度。然后将四个S/Mil测量值进行平均以获得膜的S/Mil。

[0027] 塌陷

[0028] 塌陷是不透明聚合物抵抗作用在内部微孔壁上的干燥的力的能力的指示。这些力在高湿度下最大,这导致颗粒干燥缓慢。使用与上述用于测定S/Mil基本相同的程序测定塌陷,不同之处在于将第二涂层在75% R.H.下干燥过夜,然后在<40% R.H.下干燥1小时。

$$[0029] \quad \text{塌陷}\% = 1 - \left(\frac{\text{高湿度 S/mil}}{\text{低湿度 S/mil}} \right) \times 100$$

[0030] 在以下实施例中,核#1是指基本上如US 6,020,435中所述制备的聚合物颗粒(66MMA/34MAA,固体32.0%,135nm的z均粒度)的水性分散体。

[0031] 比较例1-具有4-羟基TEMPO抑制的AN官能化OAP的制备

[0032] 5升四颈圆底烧瓶装配有桨式搅拌器、温度计、N₂入口和回流冷凝器。将DI水(475g)添加到烧瓶中并在N₂下加热至89°C。立即将过硫酸钠(NaPS,3g于25g水中)添加到烧瓶中,随后添加核#1(125g)。然后将通过混合DI水(125.0g)、Disponil FES-32乳化剂(FES-32,10.0g)、苯乙烯(424.2g)、甲基丙烯酸(7.0g)、亚麻籽油脂肪酸(2.8g)、丙烯腈(AN,112.0g)和二乙烯基苯(DVB,14.0g)制备的单体乳液1(ME 1)在45分钟内添加到烧瓶中。使反应混合物的温度在15分钟后升至84°C,并在25分钟后升至92°C。在ME 1添加开始后2分钟,将甲基丙烯酸(5.6g)于DI水(40g)中的溶液添加到烧瓶中。在ME 1添加完成后,将反应冷却至60°C。

[0033] 当烧瓶的内容物达到80°C时,将硫酸亚铁和EDTA的水性混合物(20g,0.1重量%的FeSO₄,和2g,1重量%的EDTA)添加到烧瓶中。当烧瓶温度达到60°C时,将包括叔丁基过氧化氢(t-BHP 1.9g)和与DI水(100g)混合的NaPS(5.0g)的溶液的共进料,连同异抗坏血酸(IAA,2.6g于100g水中)的单独溶液以1.2g/分钟同时添加到烧瓶中。在装入共进料溶液开始后2分钟,将通过混合DI水(240g)、FES-32乳化剂(17.0g)、丙烯酸正丁酯(431.46g)、甲基丙烯酸甲酯(430.5g)、丙烯酸2-乙基己酯(124.4g)、甲基丙烯酸乙酰乙酰氧基乙酯(25.5g)和甲基丙烯酸(8.0g)制备的ME 2在55分钟内添加到烧瓶中,同时在不提供任何外部热量的情况下使温度升至86°C。在ME 2添加完成后,停止添加共进料溶液并将批料保持在80°C至86°C下5分钟。然后将与DI水(5.0g)混合的NH₄OH溶液(5g,28重量%水溶液)连同热(90°C)DI水(175g)添加到烧瓶中。

[0034] 将通过混合DI水(54.0g)、FES-32乳化剂(3.0g)、丙烯酸正丁酯(104.4g)、甲基丙烯酸甲酯(75.6g)和4-羟基TEMPO(3.0g)制备的ME 3在5分钟内进料到烧瓶中。在ME 3进料添加完成之后,立即将与DI水(35g)混合的NH₄OH(35.0g,28重量%水溶液)在2分钟内添加到烧瓶中。当NH₄OH添加完成时,将批料保持5分钟。以1.2g/分钟重新开始添加共进料溶液直至完成,随后将分散体冷却至25°C。在冷却时,将包括t-BHP(1.5g)于DI水(25g)中的溶液的附加共进料,连同IAA(0.7g)于水(25g)中的单独溶液以1.30g/分钟的速率同时添加到烧

瓶中。在第二共进料的添加完成后,过滤分散体以去除任何凝结物。过滤的不透明丙烯酸分散体(OAP)的固体含量为48.7%。测量的S/ml为1.03,塌陷率为0.0%。

[0035] 比较例2-具有4-羟基TEMPO抑制的非AN官能化OAP的制备

[0036] 5升四颈圆底烧瓶装配有桨式搅拌器、温度计、N₂入口和回流冷凝器。将DI水(475g)添加到烧瓶中并在N₂下加热至89°C。立即将NaPS(1.38g于30g水中)添加到烧瓶中,随后添加核#1(125g)。然后将通过混合DI水(40.0g)、FES-32乳化剂(3.0g)、苯乙烯(40.0g)、甲基丙烯酸(4.8g)和甲基丙烯酸甲酯(35.2g)制备的ME 1在77°C至79°C的恒定温度范围下在40分钟内添加到烧瓶中。在ME 1添加完成后,将通过混合DI水(110.0g)、FES-32乳化剂(8.66g)、苯乙烯(264.0g)、甲基丙烯酸(7.2g)、亚麻籽油脂肪酸(2.4g)、甲基丙烯酸甲酯(192.0g)和三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯(16.8g)制备的ME 2在40分钟内添加到烧瓶中,同时将NaPS(0.4g于30g水中)的共进料溶液在35分钟内添加到烧瓶中。使反应混合物的温度立即升至84°C,然后在15分钟后升至92°C。在ME 2进料完成后,将反应冷却至50°C。

[0037] 当烧瓶的内容物达到80°C时,将硫酸亚铁和EDTA的水性混合物(20g,0.1重量%的FeSO₄,和2g,1重量%的EDTA)添加到烧瓶中。当烧瓶的内容物温度达到50°C时,将包括t-BHP(1.9g)和与DI水(100g)混合的NaPS(5.0g)的溶液的共进料,连同IAA(2.6g于100g水中)的单独溶液以1.2g/分钟同时添加到烧瓶中。在装入共进料溶液开始后2分钟,将通过混合DI水(240g)、FES-32乳化剂(17.0g)、丙烯酸正丁酯(431.4g)、甲基丙烯酸甲酯(430.6g)、丙烯酸2-乙基己酯(124.4g)、甲基丙烯酸乙酰乙酰氧基乙酯(25.5g)和甲基丙烯酸(8.0g)制备的ME 3在55分钟内添加到烧瓶中,同时在不提供任何外部热量的情况下使温度升至86°C。在ME 3添加完成后,停止添加共进料溶液并将批料保持在80°C至86°C下5分钟。然后将与DI水(5.0g)混合的NH₄OH溶液(5g,28重量%水溶液)连同热(90°C)DI水(175g)添加到烧瓶中。

[0038] 将通过混合DI水(54.0g)、FES-32乳化剂(3.0g)、丙烯酸正丁酯(104.4g)、甲基丙烯酸甲酯(75.6g)和4-羟基TEMPO(3.0g)制备的ME 4在5分钟内进料到烧瓶中。在ME 4进料添加完成之后,立即将与DI水(35g)混合的NH₄OH(35.0g,28重量%水溶液)在2分钟内添加到烧瓶中。当NH₄OH添加完成时,将批料保持5分钟。以1.2g/分钟重新开始添加共进料溶液直至完成,随后将分散体冷却至25°C。在冷却时,将包括t-BHP(1.5g)于DI水(25g)中的溶液的附加共进料,连同IAA(0.7g)于水(25g)中的单独溶液以1.3g/分钟的速率同时添加到烧瓶中。在第二共进料的添加完成后,过滤分散体以去除任何凝结物。过滤的不透明丙烯酸分散体(OAP)的固体含量为48.1%。测量的S/ml为1.73,塌陷率为7.4%。

[0039] 实施例1-不含聚合抑制剂的OAP的制备

[0040] 5升四颈圆底烧瓶装配有桨式搅拌器、温度计、N₂入口和回流冷凝器。将DI水(600g)添加到烧瓶中并在N₂下加热至89°C。立即将NaPS(2g于40g水中)添加到烧瓶中,随后添加核#1(125g)。然后在45分钟内将通过混合DI水(150g)、FES-32乳化剂(11.5g)、苯乙烯(414.0g)、亚麻籽油脂肪酸(2.5g)、甲基丙烯酸甲酯(159.0g)和三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯(18.0g)制备的ME 1添加到烧瓶中。使反应混合物的温度在15分钟后升至90°C。在ME 1添加开始后2分钟,将丙烯酸(9.0g)于DI水(85g)中的溶液添加到烧瓶中。在ME 1进料完成后,将反应冷却至60°C。

[0041] 当烧瓶的内容物达到80°C时,将硫酸亚铁和EDTA的水性混合物(20g,0.1重量%的

FeSO₄,和2g,1重量%的EDTA)添加到烧瓶中。当烧瓶的内容物达到60°C时,将包括t-BHP(1.9g)和与DI水(100g)混合的NaPS(5.0g)的溶液的共进料,连同IAA(2.6g)于DI水(55g)中的单独溶液在94分钟内同时添加到烧瓶中。在装入共进料溶液开始后2分钟,将通过混合DI水(290g)、FES-32乳化剂(20.0g)、丙烯酸丁酯(720.0g)、甲基丙烯酸甲酯(445.8g)、甲基丙烯酸乙酰乙酰氧基乙酯(25.2g)和甲基丙烯酸(9.0g)制备的ME 2在72分钟内添加到烧瓶中,同时在不提供任何外部热的情况下使温度升至85°C。在ME 2进料开始后45分钟,将NH₄OH(1.0g,28重量%的水溶液)添加到IAA共进料溶液中,并将与DI水(50g)混合的NH₄OH(50.0g,28重量%的水溶液)在20分钟内添加到烧瓶中。在所有进料完成后,将批料在80°C至85°C下保持10分钟。

[0042] 在保持完成后,将包括t-BHP(1.5g)于DI水(10g)中的溶液的附加共进料,连同IAA(0.7g)和碳酸钠(0.3g)于水(21g)中的单独溶液在30分钟内同时添加到烧瓶中。在第二共进料的添加完成后,将乳液冷却至25°C。过滤分散体以去除任何凝结物。过滤的不透明丙烯酸分散体(OAP)的固体含量为49.9%。测量的S/mil为1.39,塌陷率为4.2%。

[0043] 实施例2-不含聚合抑制剂的非AN官能化OAP的制备

[0044] 5升四颈圆底烧瓶装配有桨式搅拌器、温度计、N₂入口和回流冷凝器。将DI水(600g)添加到烧瓶中并在N₂下加热至89°C。立即将NaPS(2g于40g水中)添加到烧瓶中,随后添加核#1(125g)。然后在45分钟内将通过混合DI水(150g)、FES-32乳化剂(17.25g)、苯乙烯(414.0g)、亚麻籽油脂肪酸(2.5g)、甲基丙烯酸甲酯(159.0g)和三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯(18.0g)制备的ME 1添加到烧瓶中。使反应混合物的温度在30分钟后升至84°C,并在45分钟后升至92°C。在ME 1添加开始后2分钟,将丙烯酸(9.0g)于DI水(85g)中的溶液添加到烧瓶中。在ME 1进料完成后,将反应冷却至60°C。

[0045] 当烧瓶的内容物达到80°C时,将硫酸亚铁和EDTA的水性混合物(20g,0.1重量%的FeSO₄,和2g,1重量%的EDTA)添加到烧瓶中。当烧瓶的内容物达到60°C时,将包括t-BHP(1.9g)和与DI水(100g)混合的NaPS(5.0g)的溶液的共进料,连同IAA(2.6g)于DI水(55g)中的单独溶液在74分钟内同时添加到烧瓶中。在装入共进料溶液开始后2分钟,将通过混合DI水(290g)、FES-32乳化剂(30.0g)、丙烯酸正丁酯(720.0g)、甲基丙烯酸甲酯(445.8g)、甲基丙烯酸乙酰乙酰氧基乙酯(25.2g)和甲基丙烯酸(9.0g)制备的ME 2在72分钟内添加到烧瓶中,同时在不提供任何外部热的情况下使内容物的温度升至85°C。在ME 2进料开始后45分钟,将NH₄OH(1.0g,28重量%的水溶液)添加到IAA共进料溶液中,并将与DI水(50g)混合的NH₄OH(50.0g,28重量%的水溶液)在20分钟内添加到烧瓶中。在所有进料完成后,将批料在80°C至85°C下保持10分钟。

[0046] 在保持完成后,将包括t-BHP(1.5g)于DI水(10g)中的溶液的附加共进料,连同IAA(0.7g)和碳酸钠(0.3g)于水(21g)中的单独溶液在30分钟内同时添加到烧瓶中。在第二共进料的添加完成后,将乳液冷却至25°C。过滤分散体以去除任何凝结物。过滤的不透明丙烯酸分散体(OAP)的固体含量为49.6%。测量的S/mil为1.29,塌陷率为8.1%。

[0047] 本发明的实施例1和2的批次时间分别比较例的批次时间短约1.5小时和1.7小时。此外,在每种情况下,批次容量增加38%,同时提供具有可接受的塌陷和>1.2的目标S/mil的OAP。