



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108602921 A

(43)申请公布日 2018.09.28

(21)申请号 201680080300.2

(74)专利代理机构 北京市中咨律师事务所
11247

(22)申请日 2016.12.01

代理人 张双双 刘金辉

(30)优先权数据

15197224.7 2015.12.01 EP

(51)Int.Cl.

C08F 212/08(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2018.07.27

C08F 2/28(2006.01)

C08F 2/30(2006.01)

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2016/079365 2016.12.01

C08F 26/06(2006.01)

C08F 220/14(2006.01)

(87)PCT国际申请的公布数据

W02017/093368 EN 2017.06.08

C08F 220/34(2006.01)

C08F 220/44(2006.01)

(71)申请人 巴斯夫欧洲公司

地址 德国莱茵河畔路德维希港

D21H 17/45(2006.01)

D21H 21/16(2006.01)

(72)发明人 C-E·肯佩亚努 K·莫勒

P·阿诺德 K·乔治艾娃

R·迪英 C·耶恩-朗迪 Q·温

权利要求书3页 说明书33页

(54)发明名称

细碎的阳离子含水聚合物分散体、其制备方法及其用途

(57)摘要

本发明涉及一种细碎的阳离子含水聚合物分散体,其可通过烯属不饱和单体在含有阳离子预聚物作为分散剂的含水液体中的乳液聚合获得,其中阳离子预聚物在至少一种聚合引发剂存在下通过如下而制备:在第一乳液聚合中在至少一种非离子乳化剂存在下聚合以下组分:(a)15-45重量%的至少一种包含至少一个季铵基团的烯属不饱和单体;(b)5-80重量%的至少一种任选取代的苯乙烯;(c)0-50重量%的至少一种(甲基)丙烯酸C₁₋₁₂烷基酯;(d)0-10重量%的至少一种包含酸基团的烯属不饱和单体;(e)0-10重量%的至少一种包含胺基团的烯属不饱和单体;和(f)0-20重量%的至少一种不同于(b)、(c)和(e)的非离子烯属不饱和单体,其中(a)+(b)+(c)+(d)+(e)+(f)的总和为100重量%,以及随后在包含阳离子预聚物的含水液体中在至少一种聚合引发剂存在下进行包含如下的单体混合物的

第二乳液聚合:(i)10-70重量%的至少一种任选取代的苯乙烯或(甲基)丙烯腈;(ii)30-90重量%的至少一种CMS(甲基)丙烯酸酯;(iii)0-30重量%的至少一种直链或支化C₁₋₃₀羧酸的乙烯基酯;和(iv)0-30重量%的至少一种不同于(i)、(ii)和(iii)的非离子烯属不饱和单体,其中(i)+(ii)+(iii)+(iv)的总和为100重量%,并且第一乳液聚合和/或第二乳液聚合任选地在0-10重量%的至少一种聚合调节剂存在下进行。本发明聚合物分散体适合用作纸张、纸板和卡纸板用施胶剂。

1. 一种细碎的阳离子含水聚合物分散体,其可通过烯属不饱和单体在包含阳离子预聚物作为分散剂的含水液体中的乳液聚合获得,其中阳离子预聚物在至少一种聚合引发剂存在下通过如下而制备:

在第一乳液聚合中在至少一种非离子乳化剂存在下聚合以下组分

(a) 15-45重量%的至少一种包含至少一个季铵基团的烯属不饱和单体;

(b) 5-80重量%的至少一种任选取代的苯乙烯;

(c) 0-50重量%的至少一种(甲基)丙烯酸 C_{1-12} 烷基酯;

(d) 0-10重量%的至少一种包含酸基团的烯属不饱和单体;

(e) 0-10重量%的至少一种包含胺基团的烯属不饱和单体;和

(f) 0-20重量%的至少一种不同于(b)、(c)和(e)的非离子烯属不饱和单体,其中(a)+(b)+(c)+(d)+(e)+(f)的总和为100重量%,

以及随后在包含阳离子预聚物的含水液体中在至少一种聚合引发剂存在下进行包含如下的单体混合物的第二乳液聚合:

(i) 10-70重量%的至少一种任选取代的苯乙烯或(甲基)丙烯腈;

(ii) 30-90重量%的至少一种(甲基)丙烯酸 C_{1-18} 烷基酯;

(iii) 0-30重量%的至少一种直链或支化 C_{1-30} 羧酸的乙烯基酯;和

(iv) 0-30重量%的至少一种不同于(i)、(ii)和(iii)的非离子烯属不饱和单体,其中(i)+(ii)+(iii)+(iv)的总和为100重量%,

并且第一乳液聚合和/或第二乳液聚合任选地在0-10重量%的至少一种聚合调节剂存在下进行。

2. 根据权利要求1的细碎的阳离子含水聚合物分散体,其中阳离子预聚物可通过聚合以下组分而制备:

(a) 20-45重量%的至少一种包含至少一个季铵基团的烯属不饱和单体;

(b) 15-75重量%的苯乙烯;

(c) 0-50重量%的至少一种(甲基)丙烯酸 C_{1-12} 烷基酯;

(d) 0-10重量%的丙烯酸和/或甲基丙烯酸;和

(e) 0-10重量%的N,N-二甲基氨基丙基甲基丙烯酸酰胺、N,N-二甲基氨基乙基甲基丙烯酸酯和N,N-二甲基氨基乙基丙烯酸酯中的至少一种。

3. 根据权利要求1或2的细碎的阳离子含水聚合物分散体,其中阳离子预聚物可通过聚合以下组分而获得

(a) 20-45重量%的至少一种包含至少一个季铵基团的烯属不饱和单体,其选自由如下组成的组:二烷基氨基烷基丙烯酸酯的季铵盐、二烷基氨基烷基甲基丙烯酸酯的季铵盐、二烯丙基二甲基铵盐和乙烯基咪唑的季铵盐;

(b) 15-60重量%的苯乙烯;

(c) 0-50重量%的至少一种丙烯酸 C_{1-C4} 烷基酯和/或至少一种甲基丙烯酸 C_{1-C4} 烷基酯;

和

(d) 0-10重量%的丙烯酸和/或甲基丙烯酸。

4. 根据前述权利要求中任一项的细碎的阳离子含水聚合物分散体,其中在第二乳液聚合中,使包含如下的单体混合物经受乳液聚合:

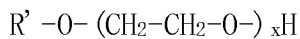
(i) 10-60重量%的苯乙烯,

(ii) 30-90重量%的丙烯酸正丁酯、丙烯酸叔丁酯或丙烯酸正丁酯和丙烯酸叔丁酯的混合物。

5. 根据前述权利要求中任一项的细碎的阳离子含水聚合物分散体,其中第一乳液聚合和/或第二乳液聚合在0.1-10重量%的至少一种聚合调节剂存在下进行。

6. 根据权利要求5的细碎的阳离子含水聚合物分散体,其中所用聚合调节剂选自由如下组成的组:硫醇、合适地乙基硫醇、正丁基硫醇、叔丁基硫醇、正十二烷基硫醇或叔十二烷基硫醇;硫代乙醇酸;四溴化碳;和萘,合适地单环萘,特别合适地蒽二烯,特别是萘品油烯。

7. 根据前述权利要求中任一项的细碎的阳离子含水聚合物分散体,其中存在于第一乳液聚合中的至少一种非离子乳化剂是或者包括具有下式的化合物



其中R'为具有至少12个碳原子的烷基,优选具有16-18个碳原子的直链饱和烷基,并且x为至少12,优选18和80。

8. 根据前述权利要求中任一项的细碎的阳离子含水聚合物分散体,其中在第一乳液聚合中存在的至少一种非离子乳化剂是或者包括具有下式的化合物



其中R''为具有至少一个碳原子,优选1-22个碳原子的烷基,并且M为包含烯属不饱和基团的可聚合结构部分,优选选自丙烯酰氧基、甲基丙烯酰氧基、丙烯酰胺基、甲基丙烯酰胺基和烯丙基醚。

9. 一种用于制备可通过烯属不饱和单体在包含阳离子预聚物作为分散剂的含水液体中的乳液聚合获得的细碎的阳离子含水聚合物分散体的方法,其中阳离子预聚物在至少一种聚合物引发剂存在下通过如下而制备:在第一乳液聚合中在至少一种非离子乳化剂存在下聚合以下组分:

(a) 15-45重量%的至少一种包含至少一个季铵基团的烯属不饱和单体;

(b) 5-80重量%的至少一种任选取代的苯乙烯;

(c) 0-50重量%的至少一种(甲基)丙烯酸C₁₋₁₂烷基酯;

(d) 0-10重量%的至少一种包含酸基团的烯属不饱和单体;

(e) 0-10重量%的至少一种包含胺基团的烯属不饱和单体;和

(f) 0-20重量%的至少一种不同于(b)、(c)和(e)的非离子烯属不饱和单体,其中(a)+(b)+(c)+(d)+(e)+(f)的总和为100重量%,

以及随后在包含阳离子预聚物的含水液体中在至少一种聚合引发剂存在下进行包含如下的单体混合物的第二乳液聚合:

(i) 10-70重量%的至少一种任选取代的苯乙烯或(甲基)丙烯腈;

(ii) 30-90重量%的至少一种(甲基)丙烯酸C₁₋₁₈烷基酯;

(iii) 0-30重量%的至少一种直链或支化C₁₋₃₀羧酸的乙烯基酯;和

(iv) 0-30重量%的至少一种不同于(i)、(ii)和(iii)的非离子烯属不饱和单体,其中(i)+(ii)+(iii)+(iv)的总和为100重量%,

并且第一乳液聚合和/或第二乳液聚合任选地在0-10重量%的至少一种聚合调节剂存

在下进行。

10. 根据权利要求1-8中任一项的细碎的阳离子含水聚合物分散体作为纸张、纸板和卡纸板用施胶剂的用途。

细碎的阳离子含水聚合物分散体、其制备方法及其用途

[0001] 本发明涉及细碎的阳离子含水聚合物分散体,其可通过在包含含水液体的连续相中聚合烯属不饱和单体而获得。本发明还涉及一种用于制备聚合物分散体的方法以及它们作为纸张、纸板和卡纸板用施胶剂的用途。

[0002] US 3174874描述了通过使用阳离子活性共聚物的含水分散体而使纸张表面施胶,所述共聚物具有基于共聚物总重量为15-50重量%的包含在核中具有单个季氮原子的杂环化合物(其中所述杂环化合物选自咪唑、吡啶和喹啉的N-和C-乙烷基取代的衍生物)以及基于共聚物总重量为85-50重量%的难水溶性烯属不饱和单体。

[0003] GB 1421597涉及一种用于纸张表面施胶的方法,其涉及施用水溶性共聚物的水溶液,所述共聚物具有50-90重量%的一种或多种具有2-12个碳原子的 α -烯烃和10-40重量%的一种或多种包含一个或多个叔或季氮原子的单烯属不饱和单体和0-20重量%的一种或多种其他烯属不饱和单体。该共聚物具有20-45的K值。

[0004] US 2012/083563涉及可通过两阶段聚合获得的细碎的阳离子含水聚合物分散体。首先制备阳离子预聚物作为分散剂,随后在烯属不饱和单体存在下在该预聚物的水溶液中进行乳液聚合。聚合物分散体用作纸张、纸板和卡纸板用施胶剂。

[0005] 中国公开的专利申请103103878描述了一种阳离子表面施胶剂改性的田菁胶及其制备方法。

[0006] 中国公开的专利申请102086614教导了一种使用聚硅氧烷、阳离子单体、丙烯酸酯单体、交联单体和苯乙烯制备的表面施胶剂。

[0007] 中国公开的专利申请101871184涉及一种阳离子苯乙烯丙烯酸酯表面施胶剂。该制备方法在乳液聚合中使用苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸十八烷基酯、烯丙醇和甲基丙烯酰氧基乙基三甲基氯化铵。

[0008] WO 12/132044公开了一种用于制备阳离子表面施胶剂的方法,该方法包括通过包含具有叔氨基的单体、(甲基)丙烯酸酯和苯乙烯的单体混合物的溶液聚合获得共聚物的第一步。在第二步中,使在第一步中获得的共聚物和非离子亲水单体在第二步中聚合以获得其他共聚物。在第三步中,使该其他共聚物在表面活性剂存在下与疏水单体聚合。最后,在第四步中,使共聚物中存在的叔氨基季化。

[0009] 日本公开的专利申请2009 242686提供了一种通过在含叔氨基单体、(甲基)丙烯酸酯型单体和苯乙烯型单体的共聚物存在下聚合疏水单体而制备的阳离子表面施胶剂。使共聚物中的叔氨基转化为季铵盐。

[0010] 中国公开的专利申请102140768教导了通过包括天然大分子、天然高分子改性剂、硬单体、软单体和阳离子单体而制备的阳离子表面施胶剂。聚合借助引发剂和分子调节剂进行。

[0011] 在本申请提交之日未公开的国际公开申请号WO 2016/098006教导了可通过单步乳液聚合方法制备的细碎的阳离子含水聚合物分散体,所述方法使用5-20重量%的至少一种包含阳离子基团的烯属不饱和单体;至多60重量%的至少一种任选取代的苯乙烯;至多80重量%的至少一种丙烯酸C₁-C₁₂烷基酯和/或至少一种甲基丙烯酸C₁-C₁₂烷基酯;至多10

重量%的至少一种包含至少一个酸基团的烯属不饱和单体;和至多50重量%的至少一种不同于任何上述非离子单体的非离子烯属不饱和单体。聚合物分散体可用作纸张、纸板和卡纸板的施胶剂。

[0012] 然而,造纸工业持续需要新颖有效的内面施胶和表面施胶来生产纸张、纸板和卡纸板。

[0013] 因此,本发明的目的是提供其他聚合物分散体,其作为纸张施胶剂是有效的。希望提供该类阳离子聚合物分散体。

[0014] 阳离子聚合物施胶剂对于提供具有良好疏水性的纸张、纸板和卡纸板是公知的。典型地,阳离子表面施胶剂通常由a) 保护胶体(其形成各颗粒的亲水外壳或亲水外层)和b) 疏水核组成。该类阳离子聚合物施胶剂通常在两步法中制备,其中第一保护胶体溶液聚合制备,随后在该保护胶体存在下进行疏水单体的含水乳液聚合。本发明的另一目的是提供带有永久阳离子电荷的该类聚合物分散体。

[0015] 该类聚合物施胶剂的阳离子组分通常由胺单体如二烷基氨基烷基(甲基)丙烯酸酯、二烷基氨基烷基(甲基)丙烯酰胺形成。通过保持酸性pH使得胺质子化,将该类胺基团变成阳离子。然而,该类质子化胺聚合物在较小酸性的pH环境中失去它们的阳离子电荷。这是不利的,因为然后施胶剂不再有效地对纸张、纸板或卡纸板的表面施胶。

[0016] 季铵基团提供更持久的阳离子电荷,当pH升高时其不会丢失。尽管如此,通常更难以制备季铵单体与疏水单体的共聚物且仍然制备能够实现与由含叔胺或其他游离胺单体形成的聚合物分散体相当的施胶性能的聚合物分散体。

[0017] 在本发明的再一目的中,希望提供带有永久阳离子电荷的聚合物分散体,该分散体在环境温度下在pH 7的环境中是稳定的。

[0018] 根据本发明,我们提供一种细碎的阳离子含水聚合物分散体,其可通过烯属不饱和单体在包含阳离子预聚物作为分散剂的含水液体中的乳液聚合而获得,其中阳离子预聚物在至少一种聚合引发剂存在下而制备,其通过在第一乳液聚合中在至少一种非离子乳化剂存在下聚合以下组分:

[0019] (a) 15-45重量%的至少一种包含至少一个季铵基团的烯属不饱和单体;

[0020] (b) 5-80重量%的至少一种任选取代的苯乙烯;

[0021] (c) 0-50重量%的至少一种(甲基)丙烯酸 C_{1-12} 烷基酯;

[0022] (d) 0-10重量%的至少一种包含酸基团的烯属不饱和单体;

[0023] (e) 0-10重量%的至少一种包含胺基团的烯属不饱和单体;和

[0024] (f) 0-20重量%的至少一种不同于(b)、(c)和(e)的非离子烯属不饱和单体,

[0025] 其中(a)+(b)+(c)+(d)+(e)+(f)的总和为100重量%,

[0026] 随后在包含阳离子预聚物的含水液体中在至少一种聚合引发剂存在下进行包含如下的单体混合物的第二乳液聚合:

[0027] (i) 10-70重量%的任选取代的苯乙烯或(甲基)丙烯腈中的至少一种;

[0028] (ii) 30-90重量%的至少一种(甲基)丙烯酸 C_{1-18} 烷基酯;

[0029] (iii) 0-30重量%的至少一种直链或支化 C_{1-30} 羧酸的乙烯基酯;和

[0030] (iv) 0-30重量%的至少一种不同于(i)、(ii)和(iii)的非离子烯属不饱和单体,其中(i)+(ii)+(iii)+(iv)的总和为100重量%,

[0031] 并且第一乳液聚合和/或第二乳液聚合任选在0-10重量%的至少一种聚合调节剂存在下进行。

[0032] 掺入预聚物中的含季铵基团的单体 (a) 的摩尔量通常应高于阴离子单体 (d) 的摩尔量,使得预聚物主要具有阳离子电荷。

[0033] 阳离子预聚物可通过上述单体混合物 (a)、(b)、任选地 (c)、任选地 (d)、任选地 (e) 和任选地 (f) 在至少一种聚合引发剂存在下在第一乳液聚合中在至少一种非离子乳化剂存在下聚合而获得。

[0034] 在第一乳液聚合阶段中制备的预聚物包含作为组分 (a) 的至少一种包含至少一个季铵基团的烯属不饱和单体。

[0035] 组 (a) 的单体包括例如包含疏水链且具有以下通式的丙烯酰胺衍生的阳离子单体 (式I) 或丙烯酸酯衍生的阳离子单体 (式II)

[0036]



[0037] 其中:

[0038] R1、R2、R3、R4、R5、R6可独立地为氢或包含1-4个碳的烷基链

[0039] Q: 包含1-8个碳的烷基链

[0040] R7: 包含6-30个碳的烷基或链烯基或芳基烷基链

[0041] X: 合适的阴离子,包括甲硫酸根、磷酸根或选自包括如下的组:氯、溴、碘、氟的卤离子,或具有负电荷的另一抗衡离子。

[0042] 式 (I) 的优选结构是当R1=R2=R3=R4=H时,其产生丙烯酰胺结构部分。另一优选的结构在R1=R2=R4且R3=CH3时获得。然后产生甲基丙烯酰胺衍生物。

[0043] 类似于式 (I), 式 (II) 的优选结构是当R1=R2=R3=H时,其产生丙烯酸酯结构部分。另一优选的结构在R1=R2=H且R3=CH3时获得。然后产生甲基丙烯酸酯衍生物。

[0044] 在Q的所有烷基可能性中,优选Q为乙基或丙基。

[0045] 优选地,R5=R6并且为甲基或乙基结构部分。

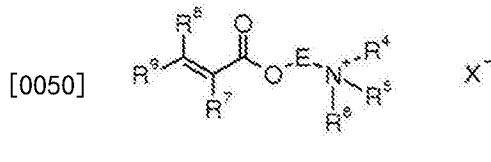
[0046] 对于取代基R7, 优选的结构是己基、辛基、癸基、十二烷基、十六烷基、十八烷基或苄基。

[0047] 具有式 (I) 的本发明优选结构的实例是N-丙烯酰胺基丙基-N,N-二甲基-N-十二烷基氯化铵、N-甲基丙烯酰胺基丙基-N,N-二甲基-N-十二烷基氯化铵、N-丙烯酰胺基丙基-N,N-二甲基-N-十二烷基溴化铵、N-甲基丙烯酰胺基丙基-N,N-二甲基-N-十二烷基溴化铵、N-丙烯酰胺基丙基-N,N-二甲基-N-十八烷基氯化铵、N-甲基丙烯酰胺基丙基-N,N-二甲基-N-十八烷基氯化铵、N-丙烯酰胺基丙基-N,N-二甲基-N-十八烷基溴化铵、N-甲基丙烯酰胺基丙基-N,N-二甲基-N-十八烷基溴化铵、N-丙烯酰胺基丙基-N,N-二甲基-N-苄基氯化铵、N-甲基丙烯酰胺基丙基-N,N-二甲基-N-苄基氯化铵、N-丙烯酰胺基丙基-N,N-二甲基-N-苄基溴化铵、N-甲基丙烯酰胺基丙基-N,N-二甲基-N-苄基溴化铵。

[0048] 具有式 (II) 的本发明优选结构的实例是N,N-二甲基氨基乙基丙烯酸酯-N-十二烷基氯化物、N,N-二甲基氨基乙基甲基丙烯酸酯-N-十二烷基氯化物、N,N-二甲基氨基乙基丙

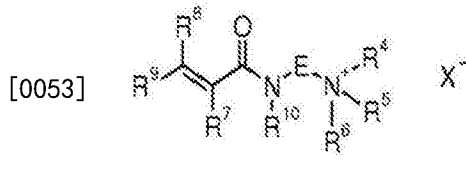
烯酸酯-N-十二烷基溴化物、N,N-二甲基氨基乙基丙烯酸酯-N-十二烷基溴化物、N,N-二甲基氨基乙基丙烯酸酯-N-十八烷基氯化物、N,N-二甲基氨基乙基甲基丙烯酸酯-N-十八烷基氯化物、N,N-二甲基氨基乙基丙烯酸酯-N-十八烷基溴化物、N,N-二甲基氨基乙基甲基丙烯酸酯-N-十八烷基溴化物、N,N-二甲基氨基乙基丙烯酸酯-N-苄基氯化物、N,N-二甲基氨基乙基甲基丙烯酸酯-N-苄基氯化物、N,N-二甲基氨基乙基丙烯酸酯-N-苄基溴化物、N,N-二甲基氨基乙基甲基丙烯酸酯-N-苄基溴化物。

[0049] 组(a)的合适单体包括带有季铵基团的烯属不饱和酯或酰胺。通常该类酯可以具有式(III)



[0051] 其中R⁷、R⁸和R⁹相同或不同且为氢或甲基,E为C₂₋₃亚烷基,R⁴、R⁵和R⁶相同或不同且为C₁₋₃烷基,并且X是合适的阴离子,包括甲硫酸根、卤离子或磷酸根。

[0052] 带有季铵基团的烯属不饱和酰胺的实例可以具有式(IV)

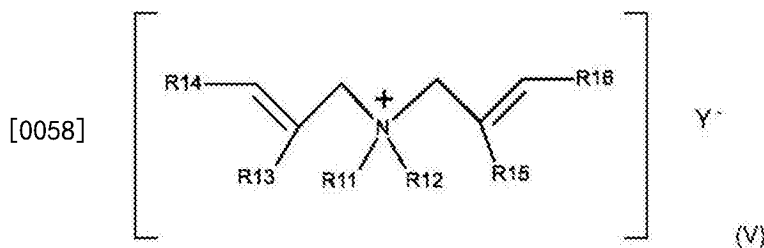


[0054] 其中R⁷、R⁸、R⁹、E、R⁴、R⁵、R⁶和X具有如上所述的含义,R¹⁰是氢或甲基。

[0055] C₂₋₃亚烷基的实例为亚乙基、三亚甲基和亚丙基。C₁₋₃烷基的实例是甲基、乙基、丙基和异丙基。

[0056] 优选的单体包括丙烯酰氧基乙基三甲基铵盐(包括氯盐)和甲基丙烯酰氧基乙基三甲基铵盐(包括氯盐)。特别优选丙烯酰氧基乙基三甲基铵盐,特别是氯盐。

[0057] 带有阳离子基团的另一类合适的烯属不饱和单体包括二烯丙基铵化合物。典型地,该类化合物可以具有式(V)



[0059] 其中,

[0060] R₁₁和R₁₂独立地为氢或C₁₋₄烷基、羟基-C₁₋₄烷基、羧基-C₁₋₄烷基、羧基酰胺-C₁₋₄烷基、烷氧基烷基,其中烷氧基烷基如烷基中具有1-18个碳原子所定义;

[0061] R₁₃和R₁₅独立地为氢、甲基、乙基或卤素;

[0062] R₁₄和R₁₆独立地为氢、C₁₋₆烷基或卤素;和

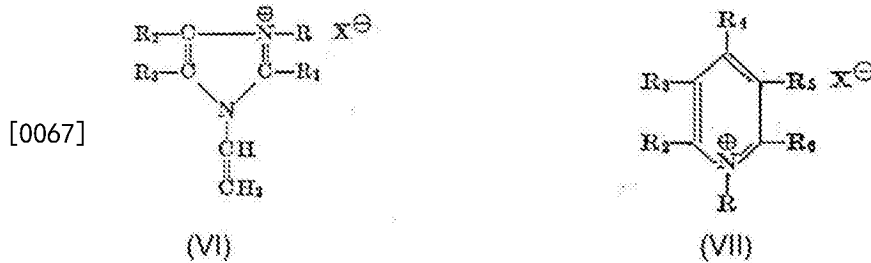
[0063] Y⁻是阴离子。

[0064] Y⁻优选是卤离子。

[0065] 二烯丙基二烷基铵盐优选为卤盐,且二烯丙基二烷基铵为式(V)的单体。最优选二

烯丙基二烷基铵盐是二烯丙基二甲基氯化铵 (DADMAC)。

[0066] 组 (a) 的另一类合适单体包括由烯属不饱和结构部分取代的阳离子杂环化合物。特别合适的化合物包括在核中仅包含氮原子作为杂原子的N-或C-乙烯基取代的杂环化合物,尤其是通式 (VI) 和通式 (VII) 的咪唑的N-乙烯基取代的衍生物和吡啶的C-乙烯基取代的衍生物:



[0068] 其中 X^{\ominus} 是阴离子,尤其是卤离子或烷基硫酸根基团,优选阴离子氯离子、溴离子、碘离子、甲基硫酸根、乙基硫酸根和丙基硫酸根中的一个。R是烷基、环烷基或芳烷基,优选甲基、乙基、丙基、环己基或苄基, R_1-R_6 是氢和/或具有1-3个碳原子的烷基,例如甲基、乙基、丙基和/或异丙基,并且此外取代基 R_4-R_6 中的一个必须是乙烯基。取代基 R_2 和 R_3 一起也可以是基团 $-CH=CH-CH=CH-$ 。

[0069] 合适的化合物包括1-甲基-2-乙烯基吡啶鎓氯化物和甲基硫酸盐、1,2-二甲基-5-乙烯基吡啶鎓甲基硫酸盐、1-乙基-2-乙烯基吡啶鎓氯化物和溴化物、1-丙基-2-乙烯基吡啶鎓氯化物、2-乙烯基吡啶鎓乙基硫酸盐、1-苄基-4-乙烯基吡啶鎓氯化物、N-乙烯基-N'-乙基咪唑鎓氯化物、N-乙烯基-N'-异丙基咪唑鎓氯化物、1-乙烯基-3-甲基-苯并咪唑鎓甲基硫酸盐、1-甲基-2-乙烯基喹啉鎓甲基硫酸盐和1-苄基-4-乙烯基喹啉鎓氯化物。这些单体中优选的是包括甲基硫酸盐的N-乙烯基-N'-甲基咪唑鎓盐。

[0070] 组 (a) 的最优选的单体首先包括丙烯酰氧基乙基三甲基铵盐 (包括氯盐),也称为二甲基氨基乙基丙烯酸酯的甲基氯化物季铵盐,其次是N-乙烯基-N'-甲基咪唑鎓盐,特别是甲基硫酸盐,也称为3-甲基-乙烯基-1H-咪唑鎓甲基硫酸盐。

[0071] 优选当组 (a) 的单体为丙烯酰氧基乙基三甲基氯化铵时,包括组 (d) 的单体。然而,优选当组 (a) 的单体是N-乙烯基-N'-甲基咪唑鎓盐如甲基硫酸盐时,组 (d) 的单体不存在。还优选当组 (a) 的单体为N-乙烯基-N'-甲基咪唑鎓盐如甲基硫酸盐和丙烯酰氧基乙基三甲基氯化铵的组合时,组 (d) 的单体不存在。

[0072] 在制备预聚物中,基于单体混合物 (a) - (f),组 (a) 的单体以15-45重量%,优选20-45重量%的量使用。

[0073] 为了制备阳离子预聚物,可以使用任选取代的苯乙烯如苯乙烯、邻甲基苯乙烯、乙基苯乙烯或乙烯基甲苯作为组 (b) 的单体。在包含 (a) - (f) 的单体混合物中,组 (b) 的单体以5-80重量%,优选15-75重量%,更优选15-60重量%的量存在。

[0074] 当在制备阳离子预聚物中包含组 (c) 的单体时,该组 (c) 的合适单体全部是由一元 C_1-C_{12} 醇衍生的丙烯酸和甲基丙烯酸的酯,例如丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸乙酯、丙烯酸正丙酯、甲基丙烯酸正丙酯、丙烯酸异丙酯、甲基丙烯酸异丙酯、丙

烯酸正丁酯、甲基丙烯酸正丁酯、丙烯酸异丁酯、甲基丙烯酸异丁酯、丙烯酸叔丁酯、甲基丙烯酸叔丁酯、丙烯酸仲丁酯、甲基丙烯酸仲丁酯、丙烯酸正戊酯、甲基丙烯酸正戊酯、丙烯酸新戊酯、甲基丙烯酸新戊酯、丙烯酸环己酯、甲基丙烯酸环己酯、丙烯酸2-己基酯、甲基丙烯酸2-己基酯、丙烯酸2-乙基己基酯、甲基丙烯酸2-乙基己基酯、丙烯酸正辛酯、甲基丙烯酸正辛酯、丙烯酸异辛酯、甲基丙烯酸异辛酯、丙烯酸癸酯和甲基丙烯酸癸酯、丙烯酸十二烷基酯、甲基丙烯酸十二烷基酯、丙烯酸2-丙基庚基酯和甲基丙烯酸2-丙基庚基酯。该组中优选使用的单体是丙烯酸和甲基丙烯酸与C₁-C₈醇的酯,例如丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸正丙酯、丙烯酸异丙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸仲丁酯、丙烯酸异丁酯、丙烯酸叔丁酯、丙烯酸环己酯、丙烯酸2-乙基己基酯和甲基丙烯酸2-乙基己基酯。非常特别优选丙烯酸与C₁-C₄醇的酯如丙烯酸正丁酯、丙烯酸仲丁酯、丙烯酸异丁酯和丙烯酸叔丁酯。

[0075] 根据本发明,使用至少一种丙烯酸C₁-C₁₂烷基酯和/或甲基丙烯酸C₁-C₁₂烷基酯作为组(c)的单体,例如任何所需彼此混合物形式的两种或更多种上述酯。优选组(c)的单体包含C₁-C₄醇与丙烯酸或甲基丙烯酸的任何酯。组(c)中特别优选的单体包括丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸叔丁酯或其混合物。

[0076] 组(c)的单体在制备阳离子预聚物中是任选的,也可以在单体混合物(a)-(f)中以至多50重量%的量存在。当单体混合物中包含组(c)的单体时,理想地在单体混合物(a)-(f)中以5-45重量%,合适地10-40重量%,更合适地10-35重量%的量包含单体。

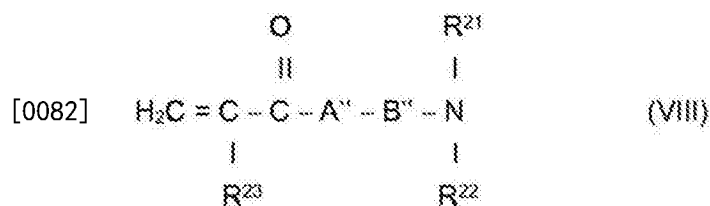
[0077] 组(d)的单体是制备阳离子预聚物中的单体混合物的任选组分。

[0078] 组(d)的单体的实例是烯属不饱和C₃-C₆羧酸(例如丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸、富马酸、衣康酸、乙基丙烯酸、巴豆酸),烯属不饱和二羧酸的单酯(例如马来酸单甲酯、富马酸单甲酯、马来酸单乙酯、富马酸单乙酯、马来酸单丙酯、富马酸单丙酯、马来酸单正丁酯、富马酸单正丁酯),以及苯乙烯羧酸和烯属不饱和酸酐(例如马来酸酐和衣康酸酐)。取决于第一乳液聚合中使用的单体混合物的水含量,单体的酐基团可水解成羧基。此外,包含磺基和/或膦基团的单体如2-丙烯酰胺基-2-甲基丙烷磺酸和乙烯基膦酸适合作为单体(d)。包含酸基团的单体可以以游离酸基团的形式以及以用碱金属碱、碱土金属碱、氨和/或胺部分或完全中和的形式使用。例如,将氢氧化钠溶液、氢氧化钾溶液、碳酸钠、碳酸氢钠、氨、三甲胺、三乙胺、吗啉、乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺或二亚乙基三胺用于中和单体的酸基团。当然可以使用两种或更多种碱作为中和剂。

[0079] 在这组单体中,优选使用丙烯酸和甲基丙烯酸或丙烯酸和甲基丙烯酸的任何所需比例的混合物。组(d)的单体在包含(a)-(f)的反应混合物中以0-10重量%的量存在。理想地可以以0.5-10重量%,合适地1-7重量%,例如1.5-6重量%的量包含这些单体。在一些情况下,可能希望组分(d)的单体不存在。

[0080] 还可希望将组(e)的单体包含在用于制备阳离子预聚物的单体混合物中。合适的单体可以包括至少一种包含胺基团的烯属不饱和单体。

[0081] 该类具有氨基的化合物包括通式(VIII)的那些:



[0083] 其中

[0084] A^{''}为O、NH,

[0085] B^{''}为C_nH_{bn},其中n为1-8的整数,

[0086] R²¹、R²²为C_mH_{bm+1},其中m为1-4的整数,和

[0087] R²³为H、CH₃。

[0088] 通常将式(VIII)的化合物指定为碱性单体。碱性烯属不饱和单体是例如氨基醇的丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯(例如N,N-二甲基氨基乙基丙烯酸酯、N,N-二甲基氨基乙基甲基丙烯酸酯、N,N-二乙基氨基乙基丙烯酸酯、N,N-二乙基氨基乙基甲基丙烯酸酯、N,N-二甲基氨基丙基丙烯酸酯、N,N-二甲基氨基丙基甲基丙烯酸酯、N,N-二丁基氨基丙基丙烯酸酯、N,N-二丁基氨基丙基甲基丙烯酸酯、N,N-二甲基氨基新戊基丙烯酸酯),包含氨基的丙烯酰胺或甲基丙烯酰胺的衍生物(例如N,N-二甲基氨基乙基丙烯酰胺、N,N-二甲基氨基乙基甲基丙烯酰胺、N,N-二甲基氨基丙基丙烯酰胺和N,N-二甲基氨基丙基甲基丙烯酰胺)。

[0089] 在制备阳离子预聚物中,组(e)的单体可以以0-10重量%的单体混合物(a)-(f)的量存在。当该组(e)的单体包含在单体混合物中时,它们可以以0.1-9%,例如1-7%的量包含。优选用于制备阳离子预聚物的单体混合物中不存在组(e)的单体。

[0090] 组(f)的单体包含一种或多种不同于单体(b)、(c)和(e)的非离子烯属不饱和单体。该类单体的实例是酰胺,如丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、N-甲基丙烯酰胺、N-甲基甲基丙烯酰胺、N-乙基丙烯酰胺和N-乙基甲基丙烯酰胺;乙烯基化合物,如乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯或乙烯基甲酰胺;(甲基)丙烯酸C₁₃₋₃₀烷基酯。酯的烷基结构部分可以例如包含13-24个碳原子。合适的化合物包括丙烯酸十三烷基酯、甲基丙烯酸十三烷基酯、丙烯酸十四烷基酯、甲基丙烯酸十四烷基酯、丙烯酸十五烷基酯、甲基丙烯酸十五烷基酯、丙烯酸十六烷基酯、甲基丙烯酸十六烷基酯、丙烯酸十七烷基酯、甲基丙烯酸十七烷基酯、丙烯酸十八烷基酯如丙烯酸正十八烷基酯(丙烯酸硬脂基酯)、甲基丙烯酸十八烷基酯如甲基丙烯酸正十八烷基酯(丙烯酸硬脂基酯)、丙烯酸十九烷基酯、甲基丙烯酸十九烷基酯、丙烯酸二十烷基酯(cosyl acrylate)、甲基丙烯酸二十烷基酯(cosyl methacrylate)、丙烯酸二十烷基酯(eicosyl acrylate)、甲基丙烯酸二十烷基酯(eicosyl methacrylate)、丙烯酸二十二烷基酯、甲基丙烯酸二十二烷基酯、丙烯酸二十三基酯、甲基丙烯酸二十三基酯、丙烯酸二十四烷基酯、甲基丙烯酸二十四烷基酯或其混合物。作为替换,通过使至少一种氧化乙烯单元,例如甲基丙烯酸羟乙酯或二乙二醇单甲基丙烯酸酯反应而制备丙烯酸或甲基丙烯酸的酯。该组的其他合适单体包括丙烯腈和甲基丙烯腈。当然也可以使用所述单体的混合物。

[0091] 如果使用单体组(f),则基于制备阳离子预聚物中的单体混合物中的单体(a)-(f)的总量,它们以至多20重量%,通常不多于10重量%的量,例如至多5重量%的量存在。合适地,这些单体在单体混合物中可以以0.5-5重量%,例如0.7-3.5重量%的量包含在含有单体(a)-(f)的单体混合物中。优选地,组(f)的单体不存在。

[0092] 单体(a)-(f)的重量%的量的总和总是100。

[0093] 优选的细碎阳离子含水聚合物分散体是其中阳离子预聚物可通过聚合以下组分获得的那些:

[0094] (a) 20-45重量%的至少一种包含至少一个季铵基团的烯属不饱和单体;

[0095] (b) 15-75重量%的苯乙烯;

[0096] (c) 0-50重量%的至少一种(甲基)丙烯酸 C_{1-12} 烷基酯;

[0097] (d) 0-10重量%的丙烯酸和/或甲基丙烯酸;和

[0098] (e) 0-10重量%的N,N-二甲基氨基丙基甲基丙烯酰胺、N,N-二甲基氨基乙基甲基丙烯酸酯和N,N-二甲基氨基乙基丙烯酸酯中的至少一种。

[0099] 更优选的细碎阳离子含水聚合物分散体是其中阳离子预聚物可通过聚合以下组分而获得的那些:

[0100] (a) 20-45重量%的至少一种包含至少一个季铵基团的烯属不饱和单体,其选自自由如下组成的组:二烷基氨基烷基丙烯酸酯的季铵盐、二烷基氨基烷基甲基丙烯酸酯的季铵盐、二烯丙基二甲基铵盐和乙烯基咪唑的季铵盐;

[0101] (b) 15-60重量%的苯乙烯;

[0102] (c) 0-50重量%的至少一种丙烯酸 C_{1-4} 烷基酯和/或至少一种甲基丙烯酸 C_{1-4} 烷基酯;和

[0103] (d) 0-10重量%的丙烯酸和/或甲基丙烯酸。

[0104] 在第一聚合阶段中,单体(a)-(f)通过含水乳液聚合在至少一种非离子乳化剂和至少一种聚合引发剂存在下聚合。

[0105] 理想地,在整个第一聚合阶段期间使反应混合物搅拌或经受混合。

[0106] 优选地,第一聚合阶段可以通过提供包含至少一种组(a)的单体、水和至少一种非离子乳化剂的初始混合物并随后将组(b)、(c)、任选地(d)、任选地(e)和任选地(f)的单体供入初始混合物中而进行。组(b)、(c)、任选地(d)、任选地(e)和任选地(f)的单体可以单独地或作为一种或多种组(b)、(c)、任选地(d)、任选地(e)和任选地(f)的单体的混合物供入初始混合物。优选将组(b)、(c)、任选地(d)、任选地(e)和任选地(f)的单体组合成单个单体混合物并供入初始混合物中,所述初始混合物包含至少一种组(a)的单体。

[0107] 优选将单体(b)、(c)、任选地(d)、任选地(e)和任选地(f)在一段时间内引入初始混合物中。合适地,这可以经10分钟至6小时,例如10分钟至4小时,通常20分钟至2小时,经常30分钟至1小时的时间段。

[0108] 用于进行第一乳液聚合的单体的进料可以连续或分批进行。通过使用单体混合物,单体的进料可以作为混合物或单独或以步骤或梯度程序的方式进行。添加可以均匀或不均匀地进行,即在进料时间内以变化的进料速率进行。这可以例如包括以任何这些方式将组(b)、(c)、任选地(d)、任选地(e)和任选地(f)的单体的混合物加入包含至少一种组(a)的单体的初始混合物中。

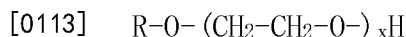
[0109] 存在于单体混合物中的非离子乳化剂对于引发第一聚合阶段所需的分散作用而为乳液聚合是必需的。常规非离子乳化剂可用于此目的。用量基于单体(a)-(f)的重量为0.1-10重量%。单体的量优选基于单体(a)-(f)的重量为0.2-9重量%,更优选0.5-8重量%,还更优选1-7重量%。

[0110] 为了增强分散效果,可以向聚合批料中加入常规的离子、非离子或两性乳化剂。常规乳化剂仅任选使用。用量基于所用单体(a)、(b)和(c)的总和为0-3重量%,优选0.02-2重量%。

[0111] 常规非离子乳化剂详细描述在文献中,参见例如M.Ash, I.Ash, Handbook of Industrial Surfactants, 第三版, Synapse Information Resources Inc.。常规乳化剂的

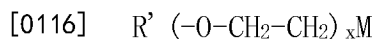
实例是长链一元醇 (C₁₀-C₂₂链烷醇) 与每摩尔醇或乙氧基化酚4-50摩尔的氧化乙烯和/或氧化丙烯的反应产物。

[0112] 优选的乳化剂可以根据本发明使用的乳化剂,其包含具有下式的化合物



[0114] 其中R为具有至少12个碳原子的烷基,优选具有16-18个碳原子的直链饱和烷基,x为至少12,优选18和80。更优选的乳化剂包括**Lutensol®**AT 18、**Lutensol®**AT 25、**Lutensol®**AT 50和**Lutensol®**AT 80,其均可得自BASF SE。

[0115] 在一些情况下,可能希望使用包含可聚合化合物的乳化剂。该可聚合化合物可以具有下式



[0117] 其中R'为具有至少一个碳原子,优选1-22个碳原子的烷基,并且M为包含烯属不饱和基团的可聚合结构部分,其优选选自丙烯酰氧基、甲基丙烯酰氧基、丙烯酰胺基、甲基丙烯酰胺基和烯丙基醚。

[0118] 合适的可聚合乳化剂包括**Plex®**6954-0,其是乙氧基化C₁₆-C₁₈脂肪醇的甲基丙烯酸酯,可得自Evonik;和**Bisomer®**MPEG 350 MA,其是甲氧基聚乙二醇350甲基丙烯酸酯,可得自GEO Specialty Chemicals。

[0119] 在本发明的优选形式中,非离子乳化剂包含在初始混合物中。作为替换,可包含一部分非离子乳化剂与单体(a)和水一起以形成初始混合物,且可包含剩余部分的非离子乳化剂与单体(b)-(f)的混合物一起。

[0120] 除了上述非离子乳化剂之外,可能希望在第一乳液聚合阶段中包含其他乳化剂。该其他乳化剂通常应是非离子乳化剂或阴离子乳化剂。当其他乳化剂是非离子乳化剂时,它可以是本说明书中提及的任何非离子乳化剂。当其他乳化剂是阴离子乳化剂时,它可以是任何常规的阴离子乳化剂,其详细描述在文献中,参见例如M. Ash, I. Ash, Handbook of Industrial Surfactants, 第三版, Synapse Information Resources Inc.。合适的阴离子乳化剂胶的实例为烷基磺酸钠、烷基硫酸钠、十二烷基苯磺酸钠和磺基琥珀酸酯。其他乳化剂也可以包含在含有单体(a)的初始混合物中。然而,优选在引入单体(b)-(f)的混合物期间同时引入其他乳化剂。更优选地,其他乳化剂应包含在单体(b)-(f)的混合物中,将该混合物引入初始混合物中。

[0121] 第一乳液聚合阶段中所含其他乳化剂的量可以基于单体(a)-(f)的重量为0.05-3重量%,优选0.1-1重量%。

[0122] 还希望在第一乳液聚合阶段的单体混合物中包含一种或多种酸。优选一种或多种酸应包含在含有单体(a)、水、非离子乳化剂的初始混合物中。优选一种或多种酸是有机酸,尤其是羧酸。特别优选的酸是乙酸和甲酸。所包含的酸量可以例如基于单体(a)-(f)的重量为至多40重量%,优选10-35重量%。

[0123] 第一乳液聚合阶段需要存在至少一种聚合引发剂。任何合适的自由基引发剂可用于引发聚合。优选地,应使用氧化还原引发剂体系以进行聚合。所述氧化还原引发剂优选为接枝-连接的水溶性氧化还原体系,例如包含过氧化氢和重金属盐或包含过氧化氢和二氧化硫或包含过氧化氢和焦亚硫酸氢钠。其他合适的氧化还原体系是氢过氧化叔丁基/二氧

化硫、过硫酸钠或过硫酸钾/亚硫酸氢钠、过硫酸铵/亚硫酸氢钠或过硫酸铵/硫酸铁(II)的组合。优选地,过氧化氢与重金属盐如硫酸铁(II)组合使用。氧化还原体系额外通常包含其他还原剂,例如抗坏血酸、甲醛合次硫酸氢钠、焦亚硫酸钠(sodium disulfite)或连二硫酸钠。氧化还原引发剂以例如基于单体(a)-(f)为0.05-10重量%,优选0.1-5重量%的量使用。

[0124] 通常希望将至少一种聚合引发剂引入包含单体(a)、水和非离子乳化剂的初始混合物中,然后在引入组(b)-(f)的单体期间引入至少一种其他聚合引发剂。

[0125] 当至少一种聚合引发剂是包含两种聚合引发剂作为氧化还原对的氧化还原引发剂体系时,优选将氧化还原对的一种组分引入上述初始混合物中,并将氧化还原对的其他组分引入单体(b)-(f)的混合物。更优选地,将氧化还原对的还原剂组分引入初始混合物中,并将氧化还原对的氧化剂组分引入单体(b)-(f)的混合物中。

[0126] 可能需要通过提高单体混合物或单体混合物的至少一种组分的温度开始第一乳液聚合。理想地,温度应升至至少60°C,例如60-100°C,优选70-95°C,更优选75-90°C。优选地,应提高包含单体(a)、水和非离子乳化剂的初始混合物的温度。优选地,第一乳液聚合阶段期间的温度应保持在升高的温度下,例如在任何上述范围内的温度下。第一乳液聚合阶段期间的温度可以在上述范围内波动或优选保持在基本恒定的温度下。

[0127] 在所有单体混合物(a)-(f)和所有聚合引发剂已经引入第一乳液聚合阶段之后,可能希望采用后聚合步骤。例如,这可以通过继续搅拌或混合反应混合物一段时间而实现。这可以长达2小时,但通常将是5-90分钟,优选10-60分钟,通常20-50分钟。后聚合步骤通常通过维持升高的温度(其通常对应于在聚合过程的主要部分中使用的温度或温度范围)而进行。通常在后聚合步骤期间保持聚合过程的主要部分的温度。

[0128] 在第一乳液聚合阶段中,反应混合物的pH例如为1-6,通常为2-5。

[0129] 第一乳液聚合阶段制备的阳离子预聚物具有相对低的摩尔质量,例如M_w为500-100,000,优选2000-50,000(通过光散射测定)。分子量分布和质均分子量的测定可以通过本领域技术人员已知的方法,例如凝胶渗透色谱法、光散射或超离心进行。

[0130] 第一乳液聚合的产物是包含分散在含水介质中的阳离子预聚物的含水阳离子预聚物组合物。在第一乳液聚合阶段中制备的阳离子预聚物的浓度例如为5-60重量%,优选10-50重量%,例如10-35重量%或10-30重量%。然后可将含水阳离子预聚物组合物在聚合的第二阶段中用作起初取出的混合物或乳化剂/保护胶体,并且可能地用作第二乳液聚合的种子。

[0131] 理想地通过将第二乳液聚合的组分引入含水阳离子预聚物组合物而进行第二乳液聚合阶段。

[0132] 在第二乳液聚合阶段中,使包含如下的单体混合物聚合:

[0133] (i) 10-70重量%的至少一种任选取代的苯乙烯或(甲基)丙烯腈;

[0134] (ii) 30-90重量%的至少一种(甲基)丙烯酸C₁₋₁₈烷基酯;

[0135] (iii) 0-30重量%的至少一种直链或支化C₁₋₃₀羧酸的乙烯基酯;和

[0136] (iv) 0-30重量%的至少一种不同于(i)、(ii)和(iii)的非离子烯属不饱和单体,

[0137] 其中(i)+(ii)+(iii)+(iv)的总和为100重量%。

[0138] 组(i)的单体是任选取代的苯乙烯、丙烯腈或甲基丙烯腈中的至少一种。任选取代

的苯乙烯例如苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、乙基苯乙烯或乙烯基甲苯。组(i)的优选单体是苯乙烯。该组的单体(例如苯乙烯)的量优选应基于单体混合物(i)-(iv)为10-60重量%。

[0139] 组(ii)的单体包括 C_1 - C_{18} 醇的(甲基)丙烯酸酯。单体(ii)例如是丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸正丙酯、丙烯酸异丙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸仲丁酯、丙烯酸异丁酯、丙烯酸叔丁酯、丙烯酸乙基己酯、丙烯酸正辛酯、丙烯酸环己酯、丙烯酸癸酯、丙烯酸十二烷基酯、丙烯酸十四烷基酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸正丙酯、甲基丙烯酸异丙酯、甲基丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸仲丁酯、甲基丙烯酸异丁酯、甲基丙烯酸叔丁酯、甲基丙烯酸乙基己酯、甲基丙烯酸正辛酯、甲基丙烯酸环己酯、甲基丙烯酸癸酯、甲基丙烯酸十二烷基酯和甲基丙烯酸十四烷基酯。在这组单体中,优选在每种情况下单独或以任何所需的混合物使用丙烯酸正丁酯和丙烯酸叔丁酯。

[0140] 组(iii)的单体是直链或支化 C_1 - C_{30} 羧酸的乙烯基酯。该类羧酸是饱和的和直链的,如甲酸、乙酸、丙酸、丁酸、戊酸、己酸、庚酸、辛酸、壬酸、癸酸、十一烷酸、月桂酸(十二烷酸)、十三烷酸、肉豆蔻酸(十四烷酸)、十五烷酸、棕榈酸、十七烷酸、硬脂酸、十九烷酸、花生酸、山萘酸、二十四烷酸、蜡酸、蜂花酸(三十烷酸)。根据本发明,饱和的支化羧酸,例如异丁酸、异戊酸(3-甲基丁酸)和结核硬脂酸(tubercolostearic acid),以及强支化饱和羧酸也是合适的。后者已知为术语叔碳酸类,例如新戊酸、新己酸、新庚酸、新辛酸、新壬酸和新癸酸。合适的直链或支化 C_1 - C_{30} 羧酸的乙烯基酯例如是月桂酸乙烯酯、硬脂酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、叔碳酸乙烯酯、乙酸乙烯酯、丙基庚酸乙烯酯、新癸酸乙烯酯(来自Hexion Specialty Chemicals的**Veova®10**)、新癸酸乙烯酯(来自Hexion Specialty Chemicals的**Veova®9**)和壬酸乙烯酯。优选地,组(iii)的单体应不存在于第二乳液聚合的单体混合物中。

[0141] 组(iv)的合适单体的实例是丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、N-羟甲基丙烯酰胺、N-羟甲基甲基丙烯酰胺、N- C_1 - C_{18} 烷基丙烯酰胺、N- C_1 - C_{18} 烷基甲基丙烯酰胺、N-乙烯基酰胺、N-乙基吡咯烷酮、N-乙基咪唑、 C_1 - C_{18} 烷基乙烯基醚、羟烷基酯和单烯属不饱和单羧酸和二羧酸与 C_2 - C_4 聚亚烷基二醇的酯。

[0142] 此外,组(iv)的单体还包括在(a)中已经提及并且具有至少一个在含水介质和中可质子化的氨基/或季铵基团的单烯属不饱和单体。

[0143] 此外,交联单体也可以用作单体(iv)。该类交联剂的实例是二丙烯酸丁二醇酯、二甲基丙烯酸丁二醇酯、二丙烯酸己二醇酯、二甲基丙烯酸己二醇酯、二丙烯酸乙二醇酯、二甲基丙烯酸乙二醇酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯、季戊四醇三丙烯酸酯、季戊四醇四丙烯酸酯、烷氧基化二元醇的二丙烯酸酯和二甲基丙烯酸酯、二乙烯基脲和/或共轭二烯烃如丁二烯或异戊二烯。

[0144] 取决于预期的用途,组(iv)的单体还可以包含所谓的官能单体,即除了可聚合的 $C=C$ 双键之外还具有反应性官能团如环氧乙烷基团,反应性羰基如乙酰乙酰基、异氰酸酯基、N-羟甲基、N-烷氧基甲基、三烷基甲硅烷基、三烷氧基甲硅烷基或对亲核试剂具有反应性的其他基团的单体。

[0145] 优选组(iv)的单体应不存在于第二乳液聚合的单体混合物中。

[0146] 优选单体混合物包含

[0147] (i) 10-60重量%的苯乙烯;

[0148] (ii) 30-90重量%的丙烯酸正丁酯、丙烯酸叔丁酯或丙烯酸正丁酯与丙烯酸叔丁酯的混合物。

[0149] 通常优选在第二乳液聚合阶段中使反应混合物经受搅拌或混合。

[0150] 在第二乳液聚合阶段中,应将组(i)、(ii)、如果使用的话(iii)以及如果使用的话(iv)的单体引入含水阳离子预聚物组合物中。这些单体可以单独引入或优选作为混合物引入。合适地,单体可以通过在一段时间内将单体料流供入含水阳离子预聚物组合物中而引入。

[0151] 用于进行第二乳液聚合的单体的进料可以连续或分批进行。通过使用单体混合物,单体的进料可以作为混合物或单独或以步骤或梯度程序的方式进行。加料可以均匀或不均匀地进行,即在进料时间内以变化的进料速率进行。通过将一部分单体加入包含阳离子预聚物的含水组合物的初始提取的混合物中,可以借助溶胀程序进料。

[0152] 理想地,单体可以在数小时的时间内进料,但通常将进料一段时间,例如30分钟至3小时,优选45分钟至2小时,尤其是45分钟至90分钟。

[0153] 第二乳液聚合阶段需要存在至少一种聚合引发剂。任何合适的自由基引发剂可用于引发聚合。可能希望使用氧化还原引发剂体系来进行聚合,类似于就第一乳液聚合阶段而言所提及的任何前述氧化还原引发剂体系。然而,在许多情况下,可能更希望使用单自由基引发剂。优选该自由基引发剂是氧化剂引发剂,例如过氧化物如过氧化氢、氢过氧化叔丁基等。

[0154] 至少一种聚合引发剂可以在第二乳液聚合阶段开始时引入,但通常优选通过在一段时间内将引发剂供入第二乳液聚合阶段的反应混合物中来引入引发剂。将至少一种聚合引发剂供入反应混合物中的时间可以类似于将单体混合物(i)加入(iv)的时间长度。优选至少一种聚合引发剂进料与单体进料开始同时开始。引发剂进料可以持续多达数小时,例如30分钟至4小时,典型地45分钟至3小时,通常60分钟至2.5小时。

[0155] 可能希望通过在整个第二乳液聚合阶段中保持第一乳液聚合阶段的温度而开始第一乳液聚合。

[0156] 理想地,温度应为至少60°C,例如60-100°C,优选70-95°C,更优选75-90°C。优选第二乳液聚合阶段期间的温度应保持在任何前述范围内的温度下。第二乳液聚合阶段期间的温度可以在上述范围内波动或优选保持在基本恒定的温度下。

[0157] 为了尽可能地从聚合物分散体中移除剩余的单体,在实际聚合结束后方便地进行后聚合。后聚合通常可以在将全部单体混合物(i)-(iv)和所有聚合引发剂引入第二乳液聚合阶段之后进行。作为替换,可能希望使用额外的聚合引发剂。为此,例如在主聚合结束后,将来自过氧化氢、过氧化物、氢过氧化物和/或偶氮引发剂的引发剂加入聚合物分散体中。引发剂与合适还原剂如抗坏血酸、Rongalit™ C(BASF SE的产品)(羟基甲烷亚磺酸钠)或亚硫酸氢钠的组合也是可能的。优选使用油溶性微水溶性引发剂,例如常规有机过氧化物如二苯甲酰基过氧化物、二叔丁基过氧化物、氢过氧化叔丁基、氢过氧化枯基或过氧化二碳酸二环己酯。对于后聚合,将反应混合物加热,例如加热至对应于进行主聚合的温度或至多40°C,优选至多20°C、更低的温度。当聚合引发剂已消耗或单体转化率为例如至少98%,优选至少99.5%时,主聚合完成。对于后聚合,优选使用氢过氧化叔丁基。

[0158] 在第二乳液聚合阶段中,反应混合物的pH例如为1-6,通常为2-5。

[0159] 可能不需要在第二乳液聚合阶段中使用任何其他乳化剂。在第二乳液聚合期间阳离子预聚物通常提供了足够的分散效果。然而,在一些情况下,可能希望使用一种或多种乳化剂。

[0160] 仅任选使用常规乳化剂。基于所用单体(a)、(b)和(c)的总和,用量为0-3重量%,优选0.02-2重量%。常规乳化剂详细描述在文献中,参见例如M.Ash,I.Ash,Handbook of Industrial Surfactants,第三版,Synapse Information Resources Inc.。常规乳化剂的实例是长链一元醇(C₁₀-C₂₂链烷醇)与每摩尔醇或乙氧基化酚4-50摩尔氧化乙烯和/或氧化丙烯的反应产物,或用硫酸酯化的烷氧基化醇(它们通常以经碱中和的形式使用)。其他常规乳化剂例如烷基磺酸钠、烷基硫酸钠、十二烷基苯磺酸钠、磺基琥珀酸酯、季烷基铵盐、烷基苄基铵盐如二甲基-C₁₂-C₁₈烷基苄基氯化铵、伯、仲和叔脂肪胺盐、季酰胺基胺化合物、烷基吡啶盐、烷基咪唑啉盐和烷基噁唑啉盐。

[0161] 合适的乳化剂包括例如二乙基己基磺基琥珀酸钠。这可以由BASF以Lumiten® 1-SC获得。

[0162] 在本发明的一个优选实施方案中,第一乳液聚合和/或第二乳液聚合在聚合调节剂存在下进行。合适的调节剂是例如硫醇如乙基硫醇、正丁基硫醇、叔丁基硫醇、正十二烷基硫醇或叔十二烷基硫醇、巯基乙醇酸或四溴化碳。此外,合适的调节剂来自萜类,合适地来自单环萜类,例如~~盖~~二烯。

[0163] 在本发明的上下文中,含萜聚合调节剂应理解为是指由异戊二烯单元[H₂C=C(CH₃)-CH=CH₂]组成且因此可以衍生自异戊二烯规则的那些烃。萜烯分为单萜(C₁₀)、倍半萜(C₁₅)、二萜(C₂₀)、二倍半萜(C₂₅)、三萜(C₃₀)和四萜(C₄₀)以及多萜(>C₄₀),基本上为无环、单环、双环和三环的萜。萜是本领域技术人员已知的,例如来自Rompp Chemie Lexikon,第9扩展和修订版,1989-1992,Georg Thieme Verlag Stuttgart。

[0164] 从狭义上讲,萜应理解为具有C₁₀H₁₆骨架的烃,以及其氢化和脱氢衍生物及由其衍生的醇、酮、醛和酯。

[0165] 根据本发明,优选使用单环单萜,特别优选二不饱和单环单萜(所谓的对~~盖~~二烯)。二不饱和单环单萜的实例是 α -、 β -和 γ -萜品烯、萜品油烯、(+)-(S)- α -水芹烯,(-)-(S)- α -水芹烯和柠檬烯。优选 α -萜品烯和萜品油烯,特别优选萜品油烯。

[0166] 当然,也可以使用所述含萜聚合调节剂的混合物,但合适地仅使用一种含萜聚合调节剂,特别合适地仅使用萜品油烯。

[0167] 基于单体,聚合调节剂如含萜化合物以至少0.01重量%的量用于聚合中。量基本取决于每种情况下使用的链转移剂的效率。基于对第一乳液聚合而言的单体(a)、(b)、(c)、(d)、(e)和(f)且基于对第二乳液聚合而言的单体(i)、(ii)、(iii)和(iv),它们通常以0.01-10重量%,合适地0.05-5.0重量%,优选0.05-1重量%使用。

[0168] 在第二聚合阶段,获得由于预聚物的组成而具有阳离子性能的细碎的含水聚合物分散体。分散颗粒的平均颗粒尺寸例如为5-250nm,优选<200nm,特别优选10-150nm。平均颗粒尺寸可以借助来自Malvern的高性能颗粒分级器(HPPS)使用He-Ne激光(633nm)以173°的散射角来测定。

[0169] 作为替换,可以通过本领域技术人员已知的方法,例如激光相关光谱学、超离心或

CHDF来测定平均颗粒尺寸。分散的聚合物颗粒的颗粒尺寸的另一度量是LT值。为了测定LT值(透光率),在每种情况下待研究的聚合物分散体用波长600nm的光在边长2.5cm的单元的浓度为0.1重量%的含水配制剂中测定。平均颗粒尺寸可以由测量值计算,参见B.Verner, M.Barta, B.Sedlacek, Tables of Scattering Functions for Spherical Particles, Prague 1976, Edice Marco, Rada D-DATA, SVAZEK D-1。

[0170] 乳液聚合中获得的含水分散体的聚合物浓度例如为15-45重量%,优选25-35重量%。

[0171] 本发明还涉及一种用于制备细碎的阳离子含水聚合物分散体的方法,该分散体可通过烯属不饱和单体在包含阳离子预聚物作为分散剂的含水液体中的乳液聚合获得,其中阳离子预聚物在聚合引发剂存在下而制备,其通过在第一乳液聚合中在至少一种非离子乳化剂存在下聚合以下组分:

[0172] (a) 15-45重量%的至少一种包含至少一个季铵基团的烯属不饱和单体;

[0173] (b) 5-80重量%的至少一种任选取代的苯乙烯;

[0174] (c) 0-50重量%的至少一种(甲基)丙烯酸 C_{1-12} 烷基酯;

[0175] (d) 0-10重量%的至少一种包含酸基团的烯属不饱和单体;

[0176] (e) 0-10重量%的至少一种包含胺基团的烯属不饱和单体;和

[0177] (f) 0-20重量%的至少一种不同于(b)、(c)和(e)的非离子烯属不饱和单体,

[0178] 其中(a)+(b)+(c)+(d)+(e)+(f)的总和为100重量%,

[0179] 且随后在包含阳离子预聚物的含水液体中在聚合引发剂存在下进行包含如下的单体混合物的第二乳液聚合:

[0180] (i) 10-70重量%的至少一种任选取代的苯乙烯或(甲基)丙烯腈;

[0181] (ii) 30-90重量%的至少一种(甲基)丙烯酸 C_{1-18} 烷基酯;

[0182] (iii) 0-30重量%的至少一种直链或支化 C_{1-30} 羧酸的乙烯基酯;和

[0183] (iv) 0-30重量%的至少一种不同于(i)、(ii)和(iii)的非离子烯属不饱和单体,

[0184] 其中(i)+(ii)+(iii)+(iv)的总和为100重量%,

[0185] 并且第一乳液聚合和/或第二乳液聚合任选在0-10重量%的至少一种聚合调节剂存在下进行。

[0186] 上述细碎的阳离子含水聚合物分散体用作纸张、纸板和卡纸板用施胶剂。它们可用于生产所有纸张品种,例如书写和印刷纸张以及包装纸张和用于液体包装的纸张。它们特别适用于纸制品的表面施胶。本发明分散体可以通过适用于表面施胶的所有方法加工,但它们也可以用于机内施胶。为了用作施胶剂,通过加入水将含水聚合物分散体稀释,通常至例如0.05-5重量%的聚合物含量。聚合物分散体的量取决于待整饰的纸张或纸制品所需施胶度。该类制备溶液可以包含其他物质,例如淀粉、染料、荧光增白剂、杀生物剂、纸张增强剂、固定剂、消泡剂、助留剂和/或助滤剂。

[0187] 可以通过施胶机或其他应用单元(如膜压机(film press)、高速施胶机(speedsize)或门辊(gate roll))将施胶分散体施加至纸张、纸板或卡纸板上。施加至纸制品表面的聚合物量例如为 $0.005-1.0g/m^2$,优选 $0.01-0.5g/m^2$ 。

[0188] 即使在非常低的剂量下,本发明聚合物分散体对所有用选自未漂白软木、未漂白落叶木、未漂白硬木、漂白软木、漂白落叶木、漂白硬木、脱墨纤维的不同纤维类型或不同纤

维类型的混合物生产的纸张显现出优异的施胶效果。此外,本发明分散体显现出与常规淀粉如马铃薯淀粉、玉米淀粉、小麦淀粉、木薯淀粉非常好的相容性。此外,本发明分散体在紧邻纸幅的生产和干燥之后显现出施胶的完全形成。

[0189] 本发明还提供了聚合物分散体,其可在中性pH和环境温度下在施胶组合物中使用时为稳定的。

[0190] 参考以下非限制性实施例更详细地说明本发明。

实施例

[0191] 实施例中的百分比数据是重量百分比,除非上下文另有说明。

[0192] 通过来自Malvern的高性能粒度仪(HPPS)使用He-Ne激光(633nm)以173°的散射角度测定颗粒尺寸。

[0193] 对比例1,根据W02010/139683的实施例13。对比分散体1的制备

[0194] 首先将101.4g无水乙酸(冰醋酸)加入具有搅拌器和内部温度测量装置的平磨口(plane-ground)的2L烧瓶中,并在氮气气氛下加热至105°C。在105°C下,在45分钟内在搅拌下计量加入155g苯乙烯、10gN,N-二甲基氨基乙基丙烯酸酯、55g N,N-二甲基氨基丙基甲基丙烯酸酰胺和5g丙烯酸。与单体进料同时,开始8.8g位于18.2g异丙醇中的过辛酸叔丁酯的进料并在60分钟内计量加入。然后使反应混合物在105°C下后聚合60分钟。

[0195] 然后在85°C下将870g软化水加入均匀聚合物物质中。在加入1.5g浓度为10重量%的硫酸铁(II)溶液和10g浓度为10重量%的抗坏血酸溶液后,在80°C下在30分钟的过程中加入20g浓度为5重量%的过氧化氢溶液。此后,在80°C下在120分钟的时间内计量加入55g苯乙烯和220g丙烯酸叔丁酯的混合物。同时,在150分钟的时间内以单独进料加入80g浓度为5重量%的过氧化氢溶液。引发剂进料结束后,进行后聚合30分钟并冷却至70°C。此后,加入10g浓度为10重量%的抗坏血酸溶液并再搅拌20分钟。进一步添加10g浓度为10重量%的抗坏血酸溶液。然后将反应混合物再搅拌20分钟。最后,加入5g市售消泡剂(来自BASF SE的Afranil®T)和65g软化水并冷却至室温。得到固体含量为30.4重量%且颗粒尺寸为45nm的细碎聚合物分散体。

[0196] 实施例1(分散体1的制备):

[0197] 在装有搅拌器和内部温度测量装置的磨口连接(ground-joint)的2L烧瓶中,将10.00g(100重量%)的乙酸、16.25g(80重量%)的二甲基氨基乙基丙烯酸酯甲基氯、2.00g(100重量%)可得自GEO Specialty Chemicals的Bisomer™ MPEG 350 MA(甲氧基聚乙二醇350甲基丙烯酸酯)和240.00g软化水加入装料中并在搅拌下加热至85°C。然后加入0.40g(10重量%)七水合硫酸铁(II)水溶液。随后开始16.00g(5重量%)过氧化氢溶液(引发剂)的进料并在90分钟内进料。同时在60分钟内加入15.00g苯乙烯、5.00g丙烯酸甲酯、3.00g甲基丙烯酸甲酯和2.00g丙烯酸的混合物。在引发剂进料结束时,将批料进一步搅拌30分钟(后聚合),随后开始32.00g(5重量%)过氧化氢溶液的下一引发剂进料并在120分钟内进料。同时还开始12.00g苯乙烯和48.00g丙烯酸叔丁酯的进料并在120分钟内进料。在引发剂和单体进料都结束时,将反应混合物进一步搅拌60分钟(后聚合),然后将反应混合物冷却至室温。得到固体含量为24.8重量%且颗粒尺寸为152nm的细碎聚合物分散体。

[0198] 实施例2(分散体2的制备):

[0199] 在装有搅拌器和内部温度测量装置的磨口连接的2L烧瓶中,将10.00g (100重量%)的乙酸,16.25g (80重量%)的二甲基氨基乙基丙烯酸酯甲基氯,2.00g (100重量%)可得自GEO Specialty Chemicals的Bisomer™ MPEG 350 MA (甲氧基聚乙二醇350甲基丙烯酸酯)和240.00g软化水加入装料并在搅拌下加热至85℃。然后加入0.40g (10重量%)七水合硫酸铁(II)的水溶液。随后开始16.00g (5重量%)过氧化氢溶液(引发剂)的进料并在90分钟内进料。同时还在60分钟内加入7.50g苯乙烯、10.00g丙烯酸甲酯、7.50g甲基丙烯酸甲酯和0.50g萘品油烯(90重量%)的混合物。在引发剂进料结束时,将批料进一步搅拌30分钟(后聚合),随后开始32.00g (5重量%)过氧化氢溶液的下一引发剂进料并在120分钟内进料。同时还开始12.00g苯乙烯和48.00g丙烯酸叔丁酯的进料并在120分钟内进料。在引发剂和单体进料都结束时,将反应混合物进一步搅拌60分钟(后聚合),然后将反应混合物冷却至室温。得到固体含量为25.3重量%且颗粒尺寸为178nm的细碎聚合物分散体。

[0200] 实施例3(分散体3的制备):

[0201] 在装有搅拌器和内部温度测量装置的磨口连接的2L烧瓶中,将10.00g (100重量%)乙酸、26.00g (50重量%)1-乙烯基咪唑二甲基硫酸酯季盐、2.00g (100重量%)可得自GEO Specialty Chemicals的Bisomer™ MPEG 350 MA (甲氧基聚乙二醇350甲基丙烯酸酯)和125.00g软化水加入装料中并在搅拌下加热至85℃。然后加入0.40g (10重量%)七水合硫酸铁(II)的水溶液。随后开始16.00g (5重量%)过氧化氢溶液(引发剂)的进料并在90分钟内进料。同时还在60分钟内加入7.50g苯乙烯、10.00g丙烯酸甲酯、7.50g甲基丙烯酸甲酯、0.56g萘品油烯(90重量%)、0.09g (58重量%)可得自BASF SE的乳化剂Lumiten™ I-SC(二乙基己基磺基琥珀酸钠)和30.00g软化水的混合物。在引发剂进料结束时,将批料进一步搅拌30分钟(后聚合),随后开始32.00g (5重量%)过氧化氢溶液的下一引发剂进料并在120分钟内进料。同时还开始12.00g苯乙烯、48.00g丙烯酸叔丁酯、0.17g (58重量%)可得自BASF SE的乳化剂Lumiten™ I-SC(二乙基己基磺基琥珀酸钠)以及60.00g去离子水的进料并在120分钟内进料。在引发剂和单体进料都结束时,将10.00g软化水加入反应器中,并将反应混合物进一步搅拌60分钟(后聚合),然后将反应混合物冷却至室温。得到固体含量为24.1重量%且颗粒尺寸为74nm的细碎聚合物分散体。

[0202] 实施例4(分散体4的制备):

[0203] 在装有搅拌器和内部温度测量装置的磨口连接的2L烧瓶中,将10.00g (100重量%)的乙酸、26.00g (50重量%)的1-乙烯基咪唑二甲基硫酸酯季盐、1.00g (100重量%)可得自GEO Specialty Chemicals的Bisomer™ MPEG 350 MA (甲氧基聚乙二醇350甲基丙烯酸酯)和125.00g软化水加入装料中并在搅拌下加热至85℃。然后加入0.40g (10重量%)七水合硫酸铁(II)的水溶液。随后开始16.00g (5重量%)过氧化氢溶液(引发剂)的进料并在90分钟内进料。同时还在60分钟内加入16.00g苯乙烯、5.00g丙烯酸甲酯、5.00g甲基丙烯酸甲酯、0.56g萘品油烯(90重量%)、0.09g (58重量%)可得自BASF SE的乳化剂Lumiten™ I-SC(二乙基己基磺基琥珀酸钠)以及30.00g软化水的混合物。在引发剂进料结束时,将批料进一步搅拌30分钟(后聚合),随后开始32.00g (5重量%)过氧化氢溶液的下一引发剂进料并在120分钟内进料。同时还开始12.00g苯乙烯、48.00g丙烯酸叔丁酯、0.17g (58重量%)乳化剂Lumiten™ I-SC(二乙基己基磺基琥珀酸钠)和60.00g软化水的进料并在120分钟内进料。在引发剂和单体进料都结束时,将10.00g软化水加入反应器中,并将反应混合物进一步搅

拌60分钟(后聚合),然后将反应混合物冷却至室温。得到固体含量为23.2重量%且颗粒尺寸为104nm的细碎聚合物分散体。

[0204] 实施例5(分散体5的制备):

[0205] 在装有搅拌器和内部温度测量装置的磨口连接的2L烧瓶中,将10.00g(100重量%)的乙酸、26.00g(50重量%)的1-乙烯基咪唑二甲基硫酸酯季盐,1.00g(100重量%)可得自GEO Specialty Chemicals的Bisomer™ MPEG 350 MA(甲氧基聚乙二醇350甲基丙烯酸酯)和125.00g软化水加入装料中并在搅拌下加热至85℃。然后加入0.40g(10重量%)七水合硫酸铁(II)的水溶液。随后开始16.00g(5重量%)过氧化氢溶液(引发剂)的进料并在90分钟内进料。同时还在60分钟内加入26.00g苯乙烯、0.56g萘品油烯(90重量%)、0.09g(58重量%)可得自BASF SE的乳化剂Lumiten™ 1-SC(二乙基己基磺基琥珀酸钠)和30.00g软化水的混合物。在引发剂进料结束时,将批料进一步搅拌30分钟(后聚合),随后开始32.00g(5重量%)过氧化氢溶液的下一引发剂进料并在120分钟内进料。同时还开始12.00g苯乙烯、48.00g丙烯酸叔丁酯、0.17g(58重量%)乳化剂Lumiten™ 1-SC(二乙基己基磺基琥珀酸钠)和60.00g软化水的进料并在120分钟内进料。在引发剂和单体进料都结束时,将10.00g软化水加入反应器中,并将反应混合物进一步搅拌60分钟(后聚合),然后将反应混合物冷却至室温。得到固体含量为23.6重量%且颗粒尺寸为145nm的细碎聚合物分散体。

[0206] 实施例6(分散体6的制备):

[0207] 在装有搅拌器和内部温度测量装置的磨口连接的2L烧瓶中,将10.00g(100重量%)乙酸、26.00g(50重量%)1-乙烯基咪唑二甲基硫酸酯季盐、5.00g(20%)由BASF SE获得的Lutensol™ AT 25和120.00g软化水加入装料中并在搅拌下加热至85℃。然后加入0.40g(10重量%)七水合硫酸铁(II)的水溶液。随后开始16.00g(5重量%)过氧化氢溶液(引发剂)的进料并在90分钟内进料。同时还在60分钟内加入27.00g苯乙烯、0.56g萘品油烯(90重量%)、0.09g(58重量%)可得自BASF SE的乳化剂Lumiten™ 1-SC(二乙基己基磺基琥珀酸钠)和30.00g软化水的混合物。在引发剂进料结束时,将批料进一步搅拌30分钟(后聚合),随后开始32.00g(5重量%)过氧化氢溶液的下一引发剂进料并在120分钟内进料。同时还开始12.00g苯乙烯、48.00g丙烯酸叔丁酯、0.17g(58重量%)乳化剂Lumiten™ 1-SC(二乙基己基磺基琥珀酸钠)和60.00g软化水的进料并在120分钟内进料。在引发剂和单体进料都结束时,将10.00g软化水加入反应器中,并将反应混合物进一步搅拌60分钟(后聚合),然后将反应混合物冷却至室温。得到固体含量为23.8重量%且颗粒尺寸为138nm的细碎聚合物分散体。

[0208] 实施例7(分散体7的制备):

[0209] 在装有搅拌器和内部温度测量装置的磨口连接的2L烧瓶中,将10.00g(100重量%)的乙酸、26.00g(50重量%)的1-乙烯基咪唑二甲基硫酸酯季盐,5.00g(20重量%)可得自BASF SE的Lutensol™ AT 25和120.00g软化水加入装料中并在搅拌下加热至85℃。然后加入0.40g(10重量%)七水合硫酸铁(II)的水溶液。随后开始16.00g(5重量%)过氧化氢溶液(引发剂)的进料并在90分钟内进料。同时还在60分钟内加入17.00g苯乙烯、5.00g丙烯酸甲酯、5.00g甲基丙烯酸甲酯、0.56g萘品油烯(90重量%)、0.09g(58重量%)可得自BASF SE的乳化剂Lumiten™ 1-SC(二乙基己基磺基琥珀酸钠)和30.00g软化水的混合物。在引发剂进料结束时,将批料进一步搅拌30分钟(后聚合),随后开始32.00g(5重量%)过氧化氢溶

液的下一引发剂进料并在120分钟内进料。同时还开始12.00g苯乙烯、48.00g丙烯酸叔丁酯、0.17g (58重量%)的乳化剂Lumiten™ I-SC(二乙基己基磺基琥珀酸钠)和60.00g软化水的进料并在120分钟内进料。在引发剂和单体进料都结束时,将10.00g软化水加入反应器中,并将反应混合物进一步搅拌60分钟(后聚合),然后将反应混合物冷却至室温。得到固体含量为23.8重量%且颗粒尺寸为71nm的细碎聚合物分散体。

[0210] 实施例8(分散体8的制备):

[0211] 在装有搅拌器和内部温度测量装置的磨口连接的2L烧瓶中,将5.00g (100重量%)乙酸、26.00g (50重量%) 1-乙烯基咪唑二甲基硫酸酯季盐、5.00g (20重量%) 可得自BASF SE的Lutensol™ AT 25和125.00g软化水加入装料并在搅拌下加热至85℃。然后加入0.40g (10重量%) 七水合硫酸铁(II)的水溶液。随后开始16.00g (5重量%) 过氧化氢溶液(引发剂)的进料并在90分钟内进料。同时还在60分钟内加入22.00g苯乙烯、5.00g丙烯酸甲酯、0.56g萘品油烯(90重量%)、0.09g (58重量%) 可得自BASF SE的乳化剂Lumiten™ I-SC(二乙基己基磺基琥珀酸钠)和30.00g软化水的混合物。在引发剂进料结束时,将批料进一步搅拌30分钟(后聚合),随后开始32.00g (5重量%) 过氧化氢溶液的下一引发剂进料并在120分钟内进料。同时还开始12.00g苯乙烯、48.00g丙烯酸叔丁酯、0.17g (58重量%) 乳化剂Lumiten™ I-SC(二乙基己基磺基琥珀酸钠)和60.00g软化水的进料并在120分钟内进料。在引发剂和单体进料都结束时,将10.00g软化水加入反应器中,并将反应混合物进一步搅拌60分钟(后聚合),然后将反应混合物冷却至室温。得到固体含量为24.2重量%且颗粒尺寸为88nm的细碎聚合物分散体。

[0212] 实施例9(分散体9的制备):

[0213] 在装有搅拌器和内部温度测量装置的磨口连接的2L烧瓶中,将10.00g (100重量%)甲酸、26.00g (50重量%) 1-乙烯基咪唑二甲基硫酸酯季盐、5.00g (20重量%) 可得自BASF SE的Lutensol™ AT 25和120.00g软化水加入装料并在搅拌下加热至85℃。然后加入0.40g (10重量%) 七水合硫酸铁(II)的水溶液。随后开始16.00g (5重量%) 过氧化氢溶液(引发剂)的进料并在90分钟内进料。同时还在60分钟内加入22.00g苯乙烯、5.00g丙烯酸甲酯、0.56g萘品油烯(90重量%)、0.09g (58重量%) 可得自BASF SE的乳化剂Lumiten™ I-SC(二乙基己基磺基琥珀酸盐)和30.00g软化水的混合物。在引发剂进料结束时,将批料进一步搅拌30分钟(后聚合),随后开始32.00g (5重量%) 过氧化氢溶液的下一引发剂进料并在120分钟内进料。同时还开始12.00g苯乙烯、48.00g丙烯酸叔丁酯、0.17g (58重量%) 乳化剂Lumiten™ I-SC(二乙基己基磺基琥珀酸钠)和60.00g软化水的进料并在120分钟内进料。在引发剂和单体进料都结束时,将10.00g软化水加入反应器中,并将反应混合物进一步搅拌60分钟(后聚合),然后将反应混合物冷却至室温。得到固体含量为23.4重量%且颗粒尺寸为120nm的细碎聚合物分散体。

[0214] 实施例10(分散体10的制备):

[0215] 在装有搅拌器和内部温度测量装置的磨口连接的2L烧瓶中,将5.00g (100重量%)的甲酸、26.00g (50重量%)的1-乙烯基咪唑二甲基硫酸酯季盐、5.00g (20重量%) 可得自BASF SE的Lutensol™ AT 25和125.00g软化水加入装料并在搅拌下加热至85℃。然后加入0.40g (10重量%) 七水合硫酸铁(II)的水溶液。随后开始16.00g (5重量%) 过氧化氢溶液(引发剂)的进料并在90分钟内进料。同时还在60分钟内加入22.00g苯乙烯、5.00g丙烯酸甲

酯、0.56g萘品油烯(90重量%)、0.09g(58重量%)可得自BASF SE的乳化剂Lumiten™ I-SC(二乙基己基磺基琥珀酸钠)和30.00g软化水的混合物。在引发剂进料结束时,将批料进一步搅拌30分钟(后聚合),随后开始32.00g(5重量%)过氧化氢溶液的下一引发剂进料并在120分钟内进料。同时还开始12.00g苯乙烯、48.00g丙烯酸叔丁酯、0.17g(58重量%)乳化剂Lumiten™ I-SC(二乙基己基磺基琥珀酸钠)和60.00g软化水的进料并在120分钟内进料。在引发剂和单体进料都结束时,将10.00g软化水加入反应器中,并将反应混合物进一步搅拌60分钟(后聚合),然后将反应混合物冷却至室温。得到固体含量为23.8重量%且颗粒尺寸为92nm的细碎聚合物分散体。

[0216] 实施例11(分散体11的制备):

[0217] 在装有搅拌器和内部温度测量装置的磨口连接的2L烧瓶中,加入10.00g(100重量%)乙酸、26.00g(50重量%)1-乙烯基咪唑二甲基硫酸酯季盐、2.50g(20重量%)可得自BASF SE的Lutensol™ AT25和120.00g软化水加入装料并在搅拌下加热至85℃。然后加入0.40g(10重量%)七水合硫酸铁(II)的水溶液。随后开始16.00g(5重量%)过氧化氢溶液(引发剂)的进料并在90分钟内进料。同时还在60分钟内加入22.00g苯乙烯、5.00g丙烯酸甲酯、0.56g萘品油烯(90重量%)、0.09g(58重量%)可得自BASF SE的乳化剂Lumiten™ I-SC(二乙基己基磺基琥珀酸钠)和30.00g软化水的混合物。在引发剂进料结束时,将批料进一步搅拌30分钟(后聚合),随后开始32.00g(5重量%)过氧化氢溶液的下一引发剂进料并在120分钟内进料。同时还开始12.00g苯乙烯、48.00g丙烯酸叔丁酯、0.17g(58重量%)乳化剂Lumiten™ I-SC(二乙基己基磺基琥珀酸钠)和60.00g软化水的进料并在120分钟内进料。在引发剂和单体进料都结束时,将10.00g软化水加入反应器中,并将反应混合物进一步搅拌60分钟(后聚合),然后将反应混合物冷却至室温。得到固体含量为24.4重量%且颗粒尺寸为102nm的细碎聚合物分散体。

[0218] 实施例12(分散体12的制备):

[0219] 在装有搅拌器和内部温度测量装置的磨口连接的2L烧瓶中,将10.00g(100重量%)乙酸、26.00g(50重量%)1-乙烯基咪唑二甲基硫酸酯季盐、5.00g(20重量%)可得自BASF SE的Lutensol™ AT18和120.00g软化水加入装料中并在搅拌下加热至85℃。然后加入0.40g(10重量%)七水合硫酸铁(II)的水溶液。随后开始16.00g(5重量%)过氧化氢溶液(引发剂)的进料并在90分钟内进料。同时还在60分钟内加入22.00g苯乙烯、5.00g丙烯酸甲酯、0.56g萘品油烯(90重量%)、0.09g(58重量%)可得自BASF SE的乳化剂Lumiten™ I-SC(二乙基己基磺基琥珀酸钠)和30.00g软化水的混合物。在引发剂进料结束时,将批料进一步搅拌30分钟(后聚合),随后开始32.00g(5重量%)过氧化氢溶液的下一引发剂进料并在120分钟内进料。同时还开始12.00g苯乙烯、48.00g丙烯酸叔丁酯、0.17g(58重量%)乳化剂Lumiten™ I-SC(二乙基己基磺基琥珀酸钠)和60.00g软化水的进料并在120分钟内进料。在引发剂和单体进料都结束时,将10.00g软化水加入反应器中,并将反应混合物进一步搅拌60分钟(后聚合),然后将反应混合物冷却至室温。得到固体含量为23.8重量%且颗粒尺寸为160nm的细碎聚合物分散体。

[0220] 实施例13(分散体13的制备):

[0221] 在装有搅拌器和内部温度测量装置的磨口连接的2L烧瓶中,将10.00g(100重量%)乙酸、26.00g(50重量%)1-乙烯基咪唑二甲基硫酸酯季盐、5.00g(20重量%)可得自

BASF SE的Lutensol™ AT50和120.00g软化水加入装料中并在搅拌下加热至85℃。然后加入0.40g (10重量%) 七水合硫酸铁(II)的水溶液。随后开始16.00g (5重量%) 过氧化氢溶液(引发剂)的进料并在90分钟内进料。同时还在60分钟内加入22.00g苯乙烯、5.00g丙烯酸甲酯、0.56g萘品油烯(90重量%)、0.09g (58重量%) 可得自BASF SE的乳化剂Lumiten™ I-SC(二乙基己基磺基琥珀酸钠)和30.00g软化水的混合物。在引发剂进料结束时,将批料进一步搅拌30分钟(后聚合),随后开始32.00g (5重量%) 过氧化氢溶液的下一引发剂进料并在120分钟内进料。同时还开始12.00g苯乙烯、48.00g丙烯酸叔丁酯、0.17g (58重量%) 乳化剂Lumiten™ I-SC(二乙基己基磺基琥珀酸钠)和60.00g软化水的进料并在120分钟内进料。在引发剂和单体进料都结束时,将10.00g软化水加入反应器中,并将反应混合物进一步搅拌60分钟(后聚合),然后将反应混合物冷却至室温。得到固体含量为24.4重量%且颗粒尺寸为96nm的细碎聚合物分散体。

[0222] 实施例14(分散体14的制备):

[0223] 在装有搅拌器和内部温度测量装置的磨口连接的2L烧瓶中,将10.00g (100重量%) 乙酸、26.00g (50重量%) 1-乙烯基咪唑二甲基硫酸酯季盐、5.00g (20重量%) 可得自BASF SE的Lutensol™ AT80和120.00g软化水加入装料并在搅拌下加热至85℃。然后加入0.40g (10重量%) 七水合硫酸铁(II)的水溶液。随后开始16.00g (5重量%) 过氧化氢溶液(引发剂)的进料并在90分钟内进料。同时还在60分钟内加入22.00g苯乙烯、5.00g丙烯酸甲酯、0.56g萘品油烯(90重量%)、0.09g (58重量%) 可得自BASF SE的乳化剂Lumiten™ I-SC(二乙基己基磺基琥珀酸钠)和30.00g软化水的混合物。在引发剂进料结束时,将批料进一步搅拌30分钟(后聚合),随后开始32.00g (5重量%) 过氧化氢溶液的下一引发剂进料并在120分钟内进料。同时还开始12.00g苯乙烯、48.00g丙烯酸叔丁酯、0.17g (58重量%) 乳化剂Lumiten™ I-SC(二乙基己基磺基琥珀酸钠)和60.00g软化水的进料并在120分钟内进料。在引发剂和单体进料都结束时,将10.00g软化水加入反应器中,并将反应混合物进一步搅拌60分钟(后聚合),然后将反应混合物冷却至室温。得到固体含量为24.4重量%且颗粒尺寸为96nm的细碎聚合物分散体。

[0224] 实施例15(分散体15的制备):

[0225] 在装有搅拌器和内部温度测量装置的磨口连接的2L烧瓶中,将10.00g (100重量%) 乙酸、30.00g (50重量%) 1-乙烯基咪唑二甲基硫酸酯季盐、5.00g (20重量%) 可得自BASF SE的Lutensol™ AT25和120.00g软化水加入装料并在搅拌下加热至85℃。然后加入0.40g (10重量%) 七水合硫酸铁(II)的水溶液。随后开始16.00g (5重量%) 过氧化氢溶液(引发剂)的进料并在90分钟内进料。同时还在60分钟内加入20.00g苯乙烯、5.00g丙烯酸甲酯、0.56g萘品油烯(90重量%)、0.09g (58重量%) 可得自BASF SE的乳化剂Lumiten™ I-SC(二乙基己基磺基琥珀酸钠)和30.00g软化水的混合物。在引发剂进料结束时,将批料进一步搅拌30分钟(后聚合),随后开始32.00g (5重量%) 过氧化氢溶液的下一引发剂进料并在120分钟内进料。同时还开始12.00g苯乙烯、48.00g丙烯酸叔丁酯、0.17g (58重量%) 乳化剂Lumiten™ I-SC(二乙基己基磺基琥珀酸钠)和60.00g软化水的进料并在120分钟内进料。在引发剂和单体进料都结束时,将10.00g软化水加入反应器中,并将反应混合物进一步搅拌60分钟(后聚合),然后将反应混合物冷却至室温。得到固体含量为24.1重量%且颗粒尺寸为82nm的细碎聚合物分散体。

[0226] 实施例16(分散体16的制备):

[0227] 在装有搅拌器和内部温度测量装置的磨口连接的2L烧瓶中,将10.00g(100重量%)乙酸、24.00g(50重量%)1-乙烯基咪唑二甲基硫酸酯季盐、5.00g(20重量%)可得自BASF SE的Lutensol™ AT25和120.00g软化水加入装料并在搅拌下加热至85℃。然后加入0.40g(10重量%)七水合硫酸铁(II)的水溶液。随后开始16.00g(5重量%)过氧化氢溶液(引发剂)的进料并在90分钟内进料。同时还在60分钟内加入23.00g苯乙烯、5.00g丙烯酸甲酯、0.56g萘品油烯(90重量%)、0.09g(58重量%)可得自BASF SE的乳化剂Lumiten™ I-SC(二乙基己基磺基琥珀酸钠)和30.00g软化水的混合物。在引发剂进料结束时,将批料进一步搅拌30分钟(后聚合),随后开始32.00g(5重量%)过氧化氢溶液的下一引发剂进料并在120分钟内进料。同时还开始加入12.00g苯乙烯、48.00g丙烯酸叔丁酯、0.17g(58重量%)乳化剂Lumiten™ I-SC(二乙基己基磺基琥珀酸钠)和60.00g软化水的进料并在120分钟内进料。在引发剂和单体进料都结束时,将10.00g软化水加入反应器中,并将反应混合物进一步搅拌60分钟(后聚合),然后将反应混合物冷却至室温。得到固体含量为23.0重量%且颗粒尺寸为86nm的细碎聚合物分散体。

[0228] 实施例17(分散体17的制备):

[0229] 在装有搅拌器和内部温度测量装置的磨口连接的2L烧瓶中,将10.00g(100重量%)的乙酸、22.00g(50重量%)的1-乙烯基咪唑二甲基硫酸酯季盐、5.00g(20重量%)可得自BASF SE的Lutensol™ AT25和120.00g软化水加入装料中并在搅拌下加热至85℃。然后加入0.40g(10重量%)七水合硫酸铁(II)的水溶液。随后开始16.00g(5重量%)过氧化氢溶液(引发剂)的进料并在90分钟内进料。同时还在60分钟内加入24.00g苯乙烯、5.00g丙烯酸甲酯、0.56g萘品油烯(90重量%)、0.09g(58重量%)可得自BASF SE的乳化剂Lumiten™ I-SC(二乙基己基磺基琥珀酸钠)和30.00g软化水的混合物。在引发剂进料结束时,将批料进一步搅拌30分钟(后聚合),随后开始32.00g(5重量%)过氧化氢溶液的下一引发剂进料并在120分钟内进料。同时还开始12.00g苯乙烯、48.00g丙烯酸叔丁酯、0.17g(58重量%)乳化剂Lumiten™ I-SC(二乙基己基磺基琥珀酸钠)和60.00g软化水的进料并在120分钟内进料。在引发剂和单体进料都结束时,将10.00g软化水加入反应器中,并将反应混合物进一步搅拌60分钟(后聚合),然后将反应混合物冷却至室温。得到固体含量为24.4重量%且颗粒尺寸为90nm的细碎聚合物分散体。

[0230] 实施例18(分散体18的制备):

[0231] 在装有搅拌器和内部温度测量装置的磨口连接的2L烧瓶中,将10.00g(100重量%)乙酸、20.00g(50重量%)1-乙烯基咪唑二甲基硫酸酯季盐,5.00g(20重量%)可得自BASF SE的Lutensol™ AT 25和120.00g软化水加入装料并在搅拌下加热至85℃。然后加入0.40g(10重量%)七水合硫酸铁(II)的水溶液。随后开始16.00g(5重量%)过氧化氢溶液(引发剂)的进料并在90分钟内进料。同时还在60分钟内加入25.00g苯乙烯、5.00g丙烯酸甲酯、0.56g萘品油烯(90重量%)、0.09g(58重量%)可得自BASF SE的乳化剂Lumiten™ I-SC(二乙基己基磺基琥珀酸钠)和30.00g软化水的混合物。在引发剂进料结束时,将批料进一步搅拌30分钟(后聚合),随后开始32.00g(5重量%)过氧化氢溶液的下一引发剂进料并在120分钟内进料。同时还开始12.00g苯乙烯、48.00g丙烯酸叔丁酯、0.17g(58重量%)乳化剂Lumiten™ I-SC(二乙基己基磺基琥珀酸钠)和60.00g软化水的进料并在120分钟内进料。在

引发剂和单体进料都结束时,将10.00g软化水加入反应器中,并将反应混合物进一步搅拌60分钟(后聚合),然后将反应混合物冷却至室温。得到固体含量为25.0重量%且颗粒尺寸为99nm的细碎聚合物分散体。

[0232] 实施例19(分散体19的制备):

[0233] 在装有搅拌器和内部温度测量装置的磨口连接的2L烧瓶中,将10.00g(100重量%)的乙酸、18.00g(50重量%)的1-乙烯基咪唑二甲基硫酸酯季盐、5.00g(20重量%)可得自BASF SE的乳化剂Lutensol™ AT25和120.00g软化水加入装料中并在搅拌下加热至85℃。然后加入0.40g(10重量%)七水合硫酸铁(II)的水溶液。随后开始16.00g(5重量%)过氧化氢溶液(引发剂)的进料并在90分钟内进料。同时还在60分钟内加入26.00g苯乙烯、5.00g甲基丙烯酸、0.56g萘品油烯(90重量%)、0.09g(58重量%)可得自BASF SE的乳化剂Lumiten™ I-SC(二乙基己基磺基琥珀酸钠)和30.00g软化水的混合物。在引发剂进料结束时,将批料进一步搅拌30分钟(后聚合),随后开始32.00g(5重量%)过氧化氢溶液的下一引发剂进料并在120分钟内进料。同时还开始12.00g苯乙烯、48.00g丙烯酸叔丁酯、0.17g(58重量%)乳化剂Lumiten™ I-SC(二乙基己基磺基琥珀酸钠)和60.00g软化水的进料并在120分钟内进料。在引发剂和单体进料都结束时,将10.00g软化水加入反应器中,并将反应混合物进一步搅拌60分钟(后聚合),然后将反应混合物冷却至室温。得到固体含量为24.5重量%且颗粒尺寸为103nm的细碎聚合物分散体。

[0234] 实施例20(分散体20的制备):

[0235] 在装有搅拌器和内部温度测量装置的磨口连接的2L烧瓶中,将10.00g(100重量%)的乙酸、16.00g(50重量%)的1-乙烯基咪唑二甲基硫酸酯季盐、5.00g(20重量%)可得自BASF SE的乳化剂Lutensol™ AT25和120.00g软化水加入装料中并在搅拌下加热至85℃。然后加入0.40g(10重量%)七水合硫酸铁(II)的水溶液。随后开始16.00g(5重量%)过氧化氢溶液(引发剂)的进料并在90分钟内进料。同时还在60分钟内加入27.00g苯乙烯、5.00g丙烯酸甲酯、0.56g萘品油烯(90重量%)、0.09g(58重量%)可得自BASF SE的乳化剂Lumiten™ I-SC(二乙基己基磺基琥珀酸钠)和30.00g软化水的混合物。在引发剂进料结束时,将批料进一步搅拌30分钟(后聚合),随后开始32.00g(5重量%)过氧化氢溶液的下一引发剂进料并在120分钟内进料。同时还开始12.00g苯乙烯、48.00g丙烯酸叔丁酯、0.17g(58重量%)乳化剂Lumiten™ I-SC(二乙基己基磺基琥珀酸钠)和60.00g软化水的进料并在120分钟内进料。在引发剂和单体进料都结束时,将10.00g软化水加入反应器中,并将反应混合物进一步搅拌60分钟(后聚合),然后将反应混合物冷却至室温。得到固体含量为24.5重量%且颗粒尺寸为130nm的细碎聚合物分散体。

[0236] 实施例21(分散体21的制备):

[0237] 在装有搅拌器和内部温度测量装置的磨口连接的2L烧瓶中,将10.00g(100重量%)乙酸、14.00g(50重量%)1-乙烯基咪唑二甲基硫酸酯季盐、5.00g(20重量%)可得自BASF SE的乳化剂Lutensol™ AT25和120.00g软化水加入装料中并在搅拌下加热至85℃。然后加入0.40g(10重量%)七水合硫酸铁(II)的水溶液。随后开始16.00g(5重量%)过氧化氢溶液(引发剂)的进料并在90分钟内进料。同时还在60分钟内加入28.00g苯乙烯、5.00g甲基丙烯酸、0.56g萘品油烯(90重量%)、0.09g(58重量%)可得自BASF SE的乳化剂Lumiten™ I-SC(二乙基己基磺基琥珀酸钠)和30.00g软化水的混合物。在引发剂进料结束时,将批料

进一步搅拌30分钟(后聚合),随后开始32.00g(5重量%)过氧化氢溶液的下一引发剂进料并在120分钟内进料。同时还开始12.00g苯乙烯、48.00g丙烯酸叔丁酯、0.17g(58重量%)乳化剂Lumiten™ I-SC(二乙基己基磺基琥珀酸钠)和60.00g软化水的进料并在120分钟内进料。在引发剂和单体进料都结束时,将10.00g软化水加入反应器中,并将反应混合物进一步搅拌60分钟(后聚合),然后将反应混合物冷却至室温。得到固体含量为24.8重量%且颗粒尺寸为117nm的细碎聚合物分散体。

[0238] 实施例22(分散体22的制备):

[0239] 在装有搅拌器和内部温度测量装置的磨口连接的2L烧瓶中,将10.00g(100重量%)的乙酸、12.00g(50重量%)的1-乙烯基咪唑二甲基硫酸酯季盐、5.00g(20重量%)可得自BASF SE的乳化剂Lutensol™ AT25和120.00g软化水加入装料中并在搅拌下加热至85℃。然后加入0.40g(10重量%)七水合硫酸铁(II)的水溶液。随后开始16.00g(5重量%)过氧化氢溶液(引发剂)的进料并在90分钟内进料。同时还在60分钟内加入29.00g苯乙烯、5.00g丙烯酸甲酯、0.56g萘品油烯(90重量%)、0.09g(58重量%)可得自BASF SE的乳化剂Lumiten™ I-SC(二乙基己基磺基琥珀酸钠)和30.00g软化水的混合物。在引发剂进料结束时,将批料进一步搅拌30分钟(后聚合),随后开始32.00g(5重量%)过氧化氢溶液的下一引发剂进料并在120分钟内进料。同时还开始12.00g苯乙烯、48.00g丙烯酸叔丁酯、0.17g(58重量%)乳化剂Lumiten™ I-SC(二乙基己基磺基琥珀酸钠)和60.00g软化水的进料并在120分钟内进料。在引发剂和单体进料都结束时,将10.00g软化水加入反应器中,并将反应混合物进一步搅拌60分钟(后聚合),然后将反应混合物冷却至室温。得到固体含量为24.6重量%且颗粒尺寸为122nm的细碎聚合物分散体。

[0240] 实施例23(分散体23的制备):

[0241] 在装有搅拌器和内部温度测量装置的磨口连接的2L烧瓶中,将10.00g(100重量%)的乙酸、20.00g(50重量%)的1-乙烯基咪唑二甲基硫酸酯季盐、15.00g(20重量%)可得自BASF SE的乳化剂Lutensol™ AT25和120.00g软化水加入装料中并在搅拌下加热至85℃。然后加入0.40g(10重量%)七水合硫酸铁(II)的水溶液。随后开始16.00g(5重量%)过氧化氢溶液(引发剂)的进料并在90分钟内进料。同时还在60分钟内加入25.00g苯乙烯、5.00g甲基丙烯酸、0.56g萘品油烯(90重量%)、0.09g(58重量%)可得自BASF SE的乳化剂Lumiten™ I-SC(二乙基己基磺基琥珀酸钠)和30.00g软化水的混合物。在引发剂进料结束时,将批料进一步搅拌30分钟(后聚合),随后开始32.00g(5重量%)过氧化氢溶液的下一引发剂进料并在120分钟内进料。同时还开始12.00g苯乙烯、48.00g丙烯酸叔丁酯、0.17g(58重量%)乳化剂Lumiten™ I-SC(二乙基己基磺基琥珀酸钠)和60.00g软化水的进料并在120分钟内进料。在引发剂和单体进料都结束时,将10.00g软化水加入反应器中,并将反应混合物进一步搅拌60分钟(后聚合),然后将反应混合物冷却至室温。得到固体含量为24.4重量%且颗粒尺寸为72nm的细碎聚合物分散体。

[0242] 实施例24(分散体24的制备)

[0243] 在装有搅拌器和内部温度测量装置的磨口连接的2L烧瓶中,将10.00g(100重量%)乙酸、20.00g(50重量%)1-乙烯基咪唑二甲基硫酸酯季盐、5.00g(20重量%)可得自BASF SE的乳化剂Lutensol™ AT 25和120.00g软化水加入装料中并在搅拌下加热至85℃。然后加入0.40g(10重量%)七水合硫酸铁(II)的水溶液。随后开始16.00g(5重量%)过氧化

氢溶液(引发剂)的进料并在90分钟内进料。同时还在60分钟内加入20.00g苯乙烯、10.00g丙烯酸正丁酯、0.56g萘品油烯(90重量%)、0.09g(58重量%)可得自BASF SE的乳化剂Lumiten™ I-SC(二乙基己基磺基琥珀酸钠)和30.00g软化水的混合物。在引发剂进料结束时,将批料进一步搅拌30分钟(后聚合),随后开始加入32.00g(5重量%)过氧化氢溶液的下一引发剂进料并在120min内进料。同时还开始12.00g苯乙烯、48.00g丙烯酸叔丁酯、0.17g(58重量%)乳化剂Lumiten™ I-SC(二乙基己基磺基琥珀酸钠)和60.00g软化水的进料并在120分钟内进料。在引发剂和单体进料都结束时,将10.00g软化水加入反应器中,并将反应混合物进一步搅拌60分钟(后聚合),然后将反应混合物冷却至室温。得到固体含量为24.4重量%且颗粒尺寸为92nm的细分散聚合物分散体。

[0244] 实施例25(分散体25的制备):

[0245] 在装有搅拌器和内部温度测量装置的磨口连接的2L烧瓶中,将10.00g(100重量%)的乙酸、18.75g(80重量%)的二甲基氨基乙基丙烯酸酯甲基氯、2.00g(100重量%)可得自GEO Specialty Chemicals的Bisomer™ MPEG 350 MA(甲氧基聚乙二醇350甲基丙烯酸酯)和240.00g软化水加入装料中并在搅拌下加热至85℃。然后加入0.40g(10重量%)七水合硫酸铁(II)的水溶液。随后开始16.00g(5重量%)过氧化氢溶液(引发剂)的进料并在90分钟内进料。同时还在60分钟内加入21.00g苯乙烯、2.00g丙烯酸和0.50g萘品油烯(90重量%)的混合物。在引发剂进料结束时,将批料进一步搅拌30分钟(后聚合),随后开始32.00g(5重量%)过氧化氢溶液的下一引发剂进料并在120min内进料。同时还开始12.00g苯乙烯、48.00g丙烯酸叔丁酯、0.17g(58重量%)可得自BASF SE的乳化剂Lumiten™ I-SC(二乙基己基磺基琥珀酸钠)和60.00g软化水的进料并在120分钟内进料。在引发剂和单体进料都结束时,将反应混合物进一步搅拌60分钟(后聚合),然后将反应混合物冷却至室温。得到固体含量为25重量%且颗粒尺寸为245nm的细碎聚合物分散体。

[0246] 实施例26(分散体26的制备):

[0247] 在装有搅拌器和内部温度测量装置的磨口连接的2L烧瓶中,将15.00g(100重量%)的乙酸、24g(50重量%)的1-乙烯基咪唑二甲基硫酸酯季盐、15g(50重量%) Maltodextrine 019S1(可得自Cargill)和225.00g软化水加入装料中并在搅拌下加热至85℃。然后加入0.60g(10重量%)七水合硫酸铁(II)的水溶液。随后开始60.00g(5重量%)过氧化氢溶液(引发剂)的进料并在45分钟内进料。从引发剂进料开始5分钟后,还在30分钟内加入18.00g苯乙烯和15.00g丙烯酸正丁酯的混合物。在引发剂进料结束时,将批料进一步搅拌30分钟(后聚合),随后开始30.00g(5重量%)过氧化氢溶液的下一引发剂进料并在120分钟内进料。同时还开始30.00g苯乙烯、75.00g丙烯酸叔丁酯的进料并在90分钟内进料。在引发剂进料结束时,加入15.00g软化水并将反应混合物进一步搅拌30分钟(后聚合)。在此期间,将反应混合物冷却至50℃。在50℃下加入3.0g(10重量%)氢过氧化叔丁基溶液并搅拌30分钟(后聚合)。得到固体含量为30.9重量%且颗粒尺寸为185nm的细碎聚合物分散体。

[0248] 实施例27(分散体27的制备):

[0249] 在装有搅拌器和内部温度测量装置的磨口连接的2L烧瓶中,将15.00g(100重量%)乙酸、30.00g(50重量%)1-乙烯基咪唑二甲基硫酸酯季盐、3.00g(20重量%)可得自BASF SE的乳化剂Lutensol™ AT25和225.00g软化水加入装料中并在搅拌下加热至85℃。然后加入0.60g(10重量%)七水合硫酸铁(II)的水溶液。随后开始60.00g(5重量%)过氧化氢

溶液(引发剂)的进料并在45分钟内进料。从引发剂进料开始5分钟后,还在30分钟内加入15.00g苯乙烯、15.00g丙烯酸正丁酯和0.38g巯基乙酸2-乙基己酯的混合物。在引发剂进料结束时,将批料进一步搅拌30分钟(后聚合),随后开始30.00g(5重量%)过氧化氢溶液的下一引发剂进料并在120分钟内进料。同时还开始30.00g苯乙烯、75.00g丙烯酸叔丁酯的进料并在90分钟内进料。在引发剂进料结束时,加入15.00g软化水并将反应混合物进一步搅拌30分钟(后聚合)。在此期间,将反应混合物冷却至50℃。在50℃下加入3.0g(10重量%)氢过氧化叔丁基溶液并搅拌30分钟(后聚合)。得到固体含量为30.9重量%且颗粒尺寸为82nm的细碎聚合物分散体。

[0250] 实施例28(分散体28的制备):

[0251] 在装有搅拌器和内部温度测量装置的磨口连接的2L烧瓶中,将15.00g(100重量%)乙酸、30.00g(50重量%)1-乙烯基咪唑二甲基硫酸酯季盐、3.00g(20重量%)可得自BASF SE的乳化剂Lutensol™ AT25和225.00g软化水加入装料中并在搅拌下加热至85℃。然后加入0.60g(10重量%)七水合硫酸铁(II)的水溶液。随后开始60.00g(5重量%)过氧化氢溶液(引发剂)的进料并在45分钟内进料。从引发剂进料开始5分钟后,还在30分钟内加入15.00g苯乙烯、15.00g丙烯酸正丁酯和0.83g萘品油烯(90重量%)的混合物。在引发剂进料结束时,将批料进一步搅拌30分钟(后聚合),随后开始30.00g(5重量%)过氧化氢溶液的下一引发剂进料并在120分钟内进料。同时还开始30.00g苯乙烯、75.00g丙烯酸叔丁酯的进料并在90分钟内进料。在引发剂进料结束时,加入15.00g软化水并将反应混合物进一步搅拌30分钟(后聚合)。在此期间,将反应混合物冷却至50℃。在50℃下加入3.0g(10重量%)氢过氧化叔丁基溶液并搅拌30分钟(后聚合)。得到固体含量为30.8重量%且颗粒尺寸为118nm的细碎聚合物分散体。

[0252] 实施例29(分散体29的制备):

[0253] 在装有搅拌器和内部温度测量装置的磨口连接的2L烧瓶中,将15.00g(100重量%)的乙酸,30.00g(50重量%)的1-乙烯基咪唑二甲基硫酸酯季盐,3.00g(20重量%)可得自BASF SE的乳化剂Lutensol™ AT25和97.50g软化水加入装料并在搅拌下加热至85℃。然后加入0.60g(10重量%)七水合硫酸铁(II)的水溶液。随后开始24.00g(5重量%)过氧化氢溶液(引发剂)的进料并在90分钟内进料。同时还在60分钟内加入30.00g苯乙烯、15.00g丙烯酸正丁酯和0.83g萘品油烯(90重量%)的混合物。在引发剂进料结束时,将批料进一步搅拌30分钟(后聚合),随后开始48.00g(5重量%)过氧化氢溶液的下一引发剂进料并在120分钟内进料。同时还开始30.00g苯乙烯、60.00g丙烯酸叔丁酯的进料,并在120分钟内进料。在引发剂进料结束时,加入15.00g软化水并将反应混合物进一步搅拌30分钟(后聚合)。在此期间,将反应混合物冷却至50℃。在50℃下加入3.0g(10重量%)氢过氧化叔丁基溶液并搅拌30分钟(后聚合)。得到固体含量为42.9重量%且颗粒尺寸为181nm的细碎聚合物分散体。

[0254] 根据实施例1-29获得的聚合物分散体1-29和对比例1中制备的对比分散体1的性能特征测试:

[0255] 通过加入NaOH(25重量%)溶液直至达到pH 7而进行pH稳定性测试。将稳定的样品(在pH调节期间不能观察到凝结物)在25℃下储存1小时。当处理后不受影响(即不能观察到凝结物)时,则分散体为pH稳定的。

[0256] 实施例1-25中制备的聚合物分散体1-25和对比例1制备的对比分散体1的性能测试:

[0257] 为了测试使用中的表面施胶效果,将本发明分散体和对比分散体通过实验室尺寸施胶机施加到衬纸(100%再生纸,80g/m²纸张定量,未施胶)。将降解的玉米淀粉的水溶液调整到所需浓度。然后将待测试的分散体加入淀粉溶液中,使得如此生产的施胶机液在聚氯化铝(PAC)(以每升含PAC.I的最终施胶机液的淀粉溶液2g PAC固体的剂量)存在下包含60g/l降解玉米淀粉,0.3-0.5g/l分散体(参见表1)。

[0258] 然后将施胶机液表面施加到未施胶的测试纸上,测定如实施例1-25和对比例1中所述获得的分散体1-25的相应施胶效果。施胶剂液在55℃的温度、2m/min的速度和1巴的压力下施用。为此,使纸张通过施胶机两次,其中实现了平均重量增加约65%。

[0259] 将表面施胶的纸张在120℃下的干燥滚筒上干燥。随后在测定施胶度之前,将纸张在调节室(23℃,相对湿度50%)中储存过夜。

[0260] 为了测定表面施胶纸张的施胶度,Cobb60和Cobb120值根据DIN53132测定。Cobb60值定义为纸片接触水后和接触时间为60s(或Cobb120值的情况下为120s)时的纸片吸水量(以g/m²计)。Cobb值越低,所用分散体的施胶效果越好。

[0261] 表1中显示了聚合物分散体1-25的施胶和稳定性结果。

[0262] 表1:

[0263]

剂量[g/l 固体]	Cobb60 值[g/m ²]			Cobb120 值[g/m ²]	在 25℃下在 pH7 下稳定的分散体
	0.3	0.4	0.5	0.5	
对比分散体 1	43	30	22	32	否
分散体 1	44	36	34	92	否
分散体 2	46	31	30	69	否
分散体 3	56	34	28	56	是
分散体 4	81	46	30	51	是
分散体 5	80	52	32	67	是
分散体 6	70	55	37	74	是
分散体 7	77	41	29	56	是
分散体 8	48	38	34	60	是
分散体 9	75	40	31	63	是
分散体 10	70	42	34	72	是
分散体 11	44	33	30	53	是
分散体 12	66	35	31	70	是
分散体 13	55	44	30	55	是
分散体 14	60	41	32	58	是
分散体 15	46	37	28	56	是
分散体 16	48	42	26	45	是

[0264]

分散体 17	61	52	30	58	是
分散体 18	48	39	31	76	是
分散体 19	94	63	61	72	是
分散体 20	42	40	34	54	是
分散体 21	95	35	34	72	是
分散体 22	77	67	55	116	否
分散体 23	50	39	28	88	是
分散体 24	82	47	34	75	是
分散体 25	37	34	33	54	是

[0265] 在实施例26-29中制备的聚合物分散体26-29和对比例1的对比分散体1的性能测试:

[0266] 聚合物分散体26-29和对比聚合物分散体1以与聚合物分散体1-25完全相同的方式评估,不同之处在于测试在不存在PAC下进行并且施胶机液中包含的聚合物分散体的剂量为0.6g/l、0.8g/l和1.0g/l。

[0267] 聚合物分散体1-25的施胶和稳定性结果示于表2中。

[0268] 表2

[0269]

	Cobb60 值			Cobb120 值	在 25°C下在 pH7 下稳定的分散体
	[g/m ²]			[g/m ²]	
剂量[g/l 固体]	0.6	0.8	1.0	1.0	
对比分散体 1	43	31	28	37	否
分散体 26	90	50	40	83	是
分散体 27	57	40	32	51	是
分散体 28	47	31	29	46	是
分散体 29	119	62	44	115	是

[0270] 实施例30(分散体30的制备):

[0271] 在装有搅拌器和内部温度测量装置的磨口连接的烧瓶中,将1.75g(100重量%)乙酸、19.69g(80重量%)二甲基氨基乙基丙烯酸酯甲基氯、60.74g(60重量%)二烯丙基二甲基氯化铵、0.88g(40重量%)可得自Lanxess Deutschland GmbH的Mersolat™ 40和17.50g软化水加入装料并在搅拌下加热至85°C。然后加入0.14g(100重量%)七水合硫酸铁(II)。随后开始52.5g(10重量%)过氧化氢溶液(引发剂)和17.5g(100重量%)异丙醇(链转移剂)

的进料,并在150分钟内进料。同时还在120分钟内加入48.44g苯乙烯、11.55g甲基丙烯酸甲酯、9.98g丙烯酸甲酯、8.37g丙烯酸和0.44g(40重量%)Mersolat™ 40的混合物。在引发剂进料结束时,将批料进一步搅拌30分钟(后聚合),随后开始175g(10重量%)过氧化氢溶液的下一引发剂进料,并在120分钟内进料。同时还开始107.73g丙烯腈、86.17g丙烯酸正丁酯、21.56g丙烯酸2-乙基己酯、1.37g萘品油烯、0.44g(40重量%)Mersolat™ 40和525g软化水的进料并在120分钟内进料。在引发剂和单体进料都结束时,将反应混合物进一步搅拌60分钟(后聚合),然后将反应混合物冷却至室温。得到固体含量为29.8重量%且颗粒尺寸为107.3nm的细碎聚合物分散体。

[0272] 实施例31(分散体31的制备):

[0273] 在装有搅拌器和内部温度测量装置的磨口连接的烧瓶中,将1.75g(100重量%)乙酸、19.69g(80重量%)二甲基氨基乙基丙烯酸酯甲基氯、60.74g(60重量%)二烯丙基二甲基氯化铵、0.88g(40重量%)可得自Lanxess Deutschland GmbH的Mersolat™ 40和17.50g软化水加入装料中并在搅拌下加热至85℃。然后加入0.14g(100重量%)七水合硫酸铁(II)。随后开始52.5g(10重量%)过氧化氢水溶液(引发剂)和28g(100重量%)异丙醇(链转移剂)的进料,并在150分钟内进料。同时还在120分钟内加入48.44g苯乙烯、11.55g甲基丙烯酸甲酯、9.98g丙烯酸甲酯、8.37g丙烯酸和0.09g(40重量%)Mersolat™ 40的混合物。在引发剂进料结束后,将批料进一步搅拌30分钟(后聚合),随后开始175g(10重量%)过氧化氢溶液的下一引发剂进料,并且在120分钟内进料。同时还开始107.73g丙烯腈、86.17g丙烯酸正丁酯、21.56g丙烯酸2-乙基己酯、1.37g萘品油烯、0.44g(40重量%)Mersolat™ 40和525g软化水的进料并在120分钟内进料。在引发剂和单体进料都结束时,将反应混合物进一步搅拌60分钟(后聚合),然后将反应混合物冷却至室温。得到固体含量为28.3重量%且颗粒尺寸为106.6nm的细碎聚合物分散体。

[0274] 实施例32(分散体32的制备):

[0275] 在装有搅拌器和内部温度测量装置的磨口连接的烧瓶中,将0.7g(100重量%)乙酸、19.69g(80重量%)二甲基氨基乙基丙烯酸酯甲基氯、60.74g(60重量%)二烯丙基二甲基氯化铵、0.44g(40重量%)Mersolat™ 40(可得自Lanxess Deutschland GmbH)和17.50g软化水加入装料并在搅拌下加热至85℃。然后加入0.14g(100重量%)七水合硫酸铁(II)。随后开始52.5g(10重量%)过氧化氢溶液(引发剂)和28g(100重量%)异丙醇(链转移剂)的进料并在150分钟内进料。同时还在120分钟内加入48.44g苯乙烯、11.55g甲基丙烯酸甲酯、9.98g丙烯酸甲酯、8.37g丙烯酸和0.09g(40重量%)Mersolat™ 40的混合物。在引发剂进料结束时,将批料进一步搅拌30分钟(后聚合),随后开始175g(10重量%)过氧化氢溶液的下一引发剂进料,并在120分钟内进料。同时还开始107.73g丙烯腈、86.17g丙烯酸正丁酯、21.56g丙烯酸2-乙基己酯、1.37g萘品油烯、0.18g(40重量%)Mersolat™ 40和525g软化水的进料并在120分钟内进料。在引发剂和单体进料都结束时,将反应混合物进一步搅拌60分钟(后聚合),然后将反应混合物冷却至室温。得到固体含量为29.0重量%且颗粒尺寸为105.7nm的细碎聚合物分散体。

[0276] 实施例33(分散体33的制备):

[0277] 在装有搅拌器和内部温度测量装置的磨口连接的烧瓶中,将1.75g(100重量%)乙酸、19.69g(80重量%)二甲基氨基乙基丙烯酸酯甲基氯、60.74g(60重量%)二烯丙基二甲

基氯化铵、0.88g (40重量%) Mersolat™ 40 (可得自Lanxess Deutschland GmbH) 和17.50g 软化水加入装料并在搅拌下加热至85℃。然后加入0.14g (100重量%) 七水合硫酸铁(II)。随后开始52.5g (10重量%) 过氧化氢溶液(引发剂) 和21g (100重量%) 异丙醇(链转移剂) 的进料并在150分钟内进料。同时还在120分钟内加入48.44g 苯乙烯、11.55g 甲基丙烯酸甲酯、9.98g 丙烯酸甲酯、8.37g 丙烯酸和0.44g (40重量%) Mersolat™ 40的混合物。在引发剂进料结束时, 将批料进一步搅拌30分钟(后聚合), 随后开始175g (10重量%) 过氧化氢溶液的下一引发剂进料, 并且在120分钟内进料。同时还开始59.5g 苯乙烯、175g 丙烯酸叔丁酯、0.44g (40重量%) Mersolat™ 40和525g 软化水的进料并在120分钟内进料。在引发剂和单体进料都结束时, 将反应混合物进一步搅拌60分钟(后聚合), 然后将反应混合物冷却至室温。得到固体含量为30.1重量%且颗粒尺寸为115.9nm的细碎聚合物分散体。

[0278] 实施例34(分散体34的制备):

[0279] 在装有搅拌器和内部温度测量装置的磨口连接的烧瓶中, 将1.75g (100重量%) 乙酸、19.69g (80重量%) 二甲基氨基乙基丙烯酸酯甲基氯、60.74g (60重量%) 二烯丙基二甲基氯化铵、0.18g (40重量%) Lutensol™ AT25 (可得自BASF SE) 和17.50g 软化水加入装料并在搅拌下加热至85℃。然后加入0.14g (100重量%) 七水合硫酸铁(II)。随后开始52.5g (10重量%) 过氧化氢溶液(引发剂) 和21g (100重量%) 异丙醇(链转移剂) 的进料并在150分钟内进料。同时还在120分钟内加入48.44g 苯乙烯、11.55g 甲基丙烯酸甲酯、9.98g 丙烯酸甲酯、8.37g 丙烯酸和0.26g (40重量%) Lutensol™ AT25的混合物。在引发剂进料结束时, 将批料进一步搅拌30分钟(后聚合), 随后开始175g (10重量%) 过氧化氢溶液的下一引发剂进料并在120分钟内进料。同时还开始59.5g 苯乙烯、175g 丙烯酸叔丁酯、0.88g (40重量%) Lutensol™ AT25和525g 软化水的进料, 并在120分钟内进料。在引发剂和单体进料都结束时, 将反应混合物进一步搅拌60分钟(后聚合), 然后将反应混合物冷却至室温。得到固体含量为30.4重量%且颗粒尺寸为122.6nm的细碎聚合物分散体。

[0280] 实施例35(分散体35的制备):

[0281] 在装有搅拌器和内部温度测量装置的磨口连接的烧瓶中, 将1.75g (100重量%) 乙酸、10.94g (80重量%) 二甲基氨基乙基丙烯酸酯甲基氯、60.74g (60重量%) 二烯丙基二甲基氯化铵、0.18g (40重量%) Mersolat™ 40 (可得自Lanxess Deutschland GmbH) 和17.50g 软化水加入装料并在搅拌下加热至85℃。然后加入0.14g (100重量%) 七水合硫酸铁(II)。随后开始52.5g (10重量%) 过氧化氢溶液(引发剂) 和21g (100重量%) 异丙醇(链转移剂) 的进料并在150分钟内进料。同时还在120分钟内加入38.5g 苯乙烯、11.55g 甲基丙烯酸甲酯、9.98g 丙烯酸甲酯、8.37g 丙烯酸和0.18g (40重量%) Mersolat™ 40的混合物。在引发剂进料结束时, 将批料进一步搅拌30分钟(后聚合), 随后开始175g (10重量%) 过氧化氢溶液的下一引发剂进料, 并在120分钟内进料。同时还开始133g 苯乙烯、69.3g 丙烯酸叔丁酯、25.2g 丙烯酸正丁酯、0.44g (40重量%) Mersolat™ 40和525g 软化水的进料并在120分钟内进料。在引发剂和单体进料都结束时, 将反应混合物进一步搅拌60分钟(后聚合), 然后将反应混合物冷却至室温。得到固体含量为28.4重量%且颗粒尺寸为101.9nm的细碎聚合物分散体。

[0282] 实施例36(分散体36的制备):

[0283] 在装有搅拌器和内部温度测量装置的磨口连接的烧瓶中, 将1.75g (100重量%) 乙酸、10.94g (80重量%) 二甲基氨基乙基丙烯酸酯甲基氯、60.74g (60重量%) 二烯丙基二甲

基氯化铵、0.18g (40重量%) Mersolat™ 40 (可得自Lanxess Deutschland GmbH) 和17.50g 软化水加入装料并在搅拌下加热至85℃。然后加入0.14g (100重量%) 七水合硫酸铁(II)。随后开始52.5g (10重量%) 过氧化氢溶液(引发剂) 和21g (100重量%) 异丙醇(链转移剂) 的进料,并在150分钟内进料。同时还在120分钟内加入38.5g 苯乙烯、11.55g 甲基丙烯酸甲酯、9.98g 丙烯酸甲酯、8.37g 丙烯酸和0.18g (40重量%) Mersolat™ 40的混合物。在引发剂进料结束时,将批料进一步搅拌30分钟(后聚合),随后开始175g (10重量%) 过氧化氢溶液的下一引发剂进料,并在120分钟内进料。同时还开始133g 苯乙烯、69.3g 丙烯酸叔丁酯、25.2g 丙烯酸正丁酯、0.22g (40重量%) Mersolat™ 40和525g 软化水的进料,并在120分钟内进料。在引发剂和单体进料都结束时,将反应混合物进一步搅拌60分钟(后聚合),然后将反应混合物冷却至室温。得到固体含量为29.0重量%且颗粒尺寸为100.9nm的细碎聚合物分散体。

[0284] 实施例37(分散体37的制备):

[0285] 在装有搅拌器和内部温度测量装置的磨口连接的烧瓶中,将5.25g (100重量%) 乙酸、45.77g (60重量%) 二烯丙基二甲基氯化铵、0.18g (40重量%) Lutensol™ AT25(可得自BASF SE) 和35g 软化水加入装料中并在搅拌下加热至85℃。然后加入0.14g (100重量%) 七水合硫酸铁(II)。随后开始52.5g (10重量%) 过氧化氢溶液(引发剂) 和21g (100重量%) 异丙醇(链转移剂) 的进料并在150分钟内进料。同时还在120分钟内加入31.5g 苯乙烯、5.25g 二甲基氨基乙基甲基丙烯酸酯、8.09g 甲基丙烯酸甲酯、6.65g 丙烯酸甲酯、5.95g 丙烯酸和0.09g (40重量%) Lutensol™ AT 25的混合物。在引发剂进料结束时,将批料进一步搅拌30分钟(后聚合),随后开始175g (10重量%) 过氧化氢溶液的下一引发剂进料并在120分钟内进料。同时还开始161g 苯乙烯、87.5g 丙烯酸叔丁酯、28g 丙烯酸正丁酯、0.18g (40重量%) Lutensol™ AT25和525g 软化水的进料,并在120分钟内进料。在引发剂和单体进料都结束时,将反应混合物进一步搅拌60分钟(后聚合),然后将反应混合物冷却至室温。得到固体含量为27.6重量%且颗粒尺寸为105nm的细碎聚合物分散体。

[0286] 实施例38(分散体38的制备):

[0287] 在装有搅拌器和内部温度测量装置的磨口连接的烧瓶中,将14g (100重量%) 乙酸、45.77g (60重量%) 二烯丙基二甲基氯化铵、0.18g (40重量%) Lutensol™ AT25(可得自BASF SE) 和35g 软化水加入装料并在搅拌下加热至85℃。然后加入0.14g (100重量%) 七水合硫酸铁(II)。随后开始52.5g (10重量%) 的氢过氧化物溶液(引发剂) 和28g (100重量%) 的异丙醇(链转移剂) 的进料,并在150分钟内进料。同时还在120分钟内加入31.5g 苯乙烯、5.25g 二甲基氨基乙基甲基丙烯酸酯、8.09g 的甲基丙烯酸甲酯、6.65g 丙烯酸甲酯、5.95g 丙烯酸和0.09g (40重量%) Lutensol™ AT 25的混合物。在引发剂进料结束时,将批料进一步搅拌30分钟(后聚合),随后开始175g (10重量%) 过氧化氢溶液的下一引发剂进料并在120分钟内进料。同时还开始161g 苯乙烯、105g 丙烯酸叔丁酯、14g 丙烯酸正丁酯、0.18g (40重量%) Lutensol™ AT 25和525g 软化水的进料,并在120分钟内进料。在引发剂和单体进料都结束时,将反应混合物进一步搅拌60分钟(后聚合),然后将反应混合物冷却至室温。得到固体含量为29.7重量%且颗粒尺寸为104.5nm的细碎聚合物分散体。

[0288] 实施例30-38中制备的聚合物分散体30-38和对比例1的对比分散体1的性能测试:

[0289] 聚合物分散体30-38和对比分散体1和2以与聚合物分散体1-25完全相同的方式评估,不同之处在于施胶机液以4m/min的速度施加,仅使用一个施用周期,干燥温度为95℃。

包含在施胶机液中的聚合物分散体的剂量为0.45g/l、0.6g/l和0.9g/l。

[0290] 聚合物分散体30-38的施胶和稳定性结果示于表3中。

[0291] 表3

[0292]

施加量[g/l 固体]	Cobb60 值[g/m ²]			在 25°C下在 pH7 下稳定的分散体
	0.45	0.6	0.9	
对比分散体 1	75	54	35	非 pH 稳定
分散体 30	120	100	65	pH 稳定
分散体 31	107	107	81	pH 稳定
分散体 32	122	107	70	pH 稳定
分散体 33	97	90	44	pH 稳定
分散体 34	116	95	46	pH 稳定
分散体 35	116	104	75	pH 稳定
分散体 36	117	98	70	pH 稳定
分散体 37	106	99	90	pH 稳定
分散体 38	103	94	78	pH 稳定

[0293] 以与上述相同的方式评估聚合物分散体30-38和对比分散体1和2,不同之处在于以每升淀粉溶液1g明矾固体的剂量包含明矾,使得最终施胶机液包含明矾。

[0294] 聚合物分散体30-38在包含明矾的施胶机液中的施胶结果示于表4中。施胶机液中包含的聚合物分散体的剂量为0.3g/l、0.45g/l和0.6g/l。

[0295] 表4

施用量[g/l 固体]	Cobb60 值[g/m ²]		
	0.3	0.45	0.6
对比分散体 1	28	21	20
实施例 1	98	87	61
实施例 2	88	85	65
实施例 3	99	82	62
实施例 4	84	63	34
实施例 5	90	57	32

[0296]

[0297]

实施例 6	91	90	69
实施例 7	90	82	38
实施例 8	84	72	54
实施例 9	85	76	59