



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 108368188 B

(45) 授权公告日 2021.04.06

(21) 申请号 201580085066.8

刘涵 张庆伟

(22) 申请日 2015.12.21

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司 31100

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 108368188 A

代理人 樊云飞

(43) 申请公布日 2018.08.03

(51) Int.Cl.

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2018.06.02

C08F 2/22 (2006.01)

C08F 220/18 (2006.01)

C08F 265/06 (2006.01)

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/CN2015/098013 2015.12.21

(56) 对比文件

CN 1039823 A, 1990.02.21

(87) PCT国际申请的公布数据
W02017/106994 EN 2017.06.29

WO 2009096925 A1, 2009.08.06

EP 2371870 A1, 2011.10.05

(73) 专利权人 陶氏环球技术有限责任公司
地址 美国密歇根州
专利权人 罗门哈斯公司

US 6646058 B1, 2003.11.11

WO 9833831 A1, 1998.08.06

审查员 罗曼

(72) 发明人 董祥亭 李棱 张金媛 崔巍

权利要求书1页 说明书11页

(54) 发明名称

多段水性乳液聚合物和由其形成的水性涂料组合物

(57) 摘要

一种多段水性乳液聚合物,包含以所述多段水性乳液聚合物的总干重计,88干重%至98干重%的第一聚合物核;和以所述多段水性乳液聚合物的总干重计,2干重%至12干重%的第二聚合物壳,其中所述第一聚合物核和所述第二聚合物壳各自独立地包含作为聚合单元的一种或多种烯属不饱和非离子单体,其中所述第二聚合物壳进一步包含作为聚合单元的以所述第二聚合物壳的总干重计,20干重%至60干重%的酸单体,其中作为聚合单元的所述酸单体以所述多段水性乳液聚合物的总干重计,为1.1干重%至4.2干重%。一种包含所述多段水性乳液聚合物的水性涂料组合物。

1. 一种多段水性乳液聚合物,包含:
以所述多段水性乳液聚合物的总干重计,88干重%至98干重%的第一聚合物核,
以所述多段水性乳液聚合物的总干重计,2干重%至12干重%的第二聚合物壳,
其中所述第一聚合物核和所述第二聚合物壳各自独立地包含作为聚合单元的一种或多种烯属不饱和非离子单体,
其中所述第二聚合物壳进一步包含作为聚合单元的以所述第二聚合物壳的总干重计,20干重%至60干重%的酸单体,
其中作为聚合单元的所述酸单体以所述多段水性乳液聚合物的总干重计,为1.1干重%至4.2干重%。
2. 根据权利要求1所述的多段水性乳液聚合物,其中所述多段水性乳液聚合物包含以所述多段水性乳液聚合物的总干重计,2干重%至9干重%的第二聚合物壳。
3. 根据权利要求1所述的多段水性乳液聚合物,其中所述第二聚合物壳包含作为聚合单元的以所述第二聚合物壳的总干重计,25干重%至55干重%的酸单体。
4. 根据权利要求1所述的多段水性乳液聚合物,其中作为聚合单元的所述酸单体以所述多段水性乳液聚合物的总干重计,为1.3干重%至3.6干重%。
5. 根据权利要求1所述的多段水性乳液聚合物,其中所述第二聚合物壳具有130至390的酸值。
6. 根据权利要求1所述的多段水性乳液聚合物,其中所述第二聚合物壳具有162至358的酸值。
7. 根据权利要求1所述的多段水性乳液聚合物,其中所述第一聚合物核包含作为聚合单元的以所述第一聚合物核的总干重计,0.01干重%至5干重%的酸单体。
8. 根据权利要求1所述的多段水性乳液聚合物,其中所述第一聚合物核包含作为聚合单元的以所述第一聚合物核的总干重计,0.01干重%至5干重%的稳定剂单体。
9. 根据权利要求1所述的多段水性乳液聚合物,其中所述第二聚合物壳具有1000至10000的计算Mn。
10. 一种水性涂料组合物,包含根据权利要求1至9中任一项所述的多段水性乳液聚合物。

多段水性乳液聚合物和由其形成的水性涂料组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及多段水性乳液聚合物。本发明还涉及包含其的水性涂料组合物。

背景技术

[0002] 涂料配制物可通过本领域技术人员公知的常规涂料制备技术来制备。通常，配制物通过两步法制备。

[0003] 首先，通过在恒定高剪切搅拌下将干颜料与其它研磨阶段组分混合来制备研磨阶段。需要亲水性分散剂来分散颜料和/或增量剂。所述方法的这一部分被设计成有效地润湿和解聚干颜料并且使其在水性分散体中稳定。

[0004] 所述方法的第二步通常被称为调稀阶段，其中粘性研磨物与通常比研磨混合物粘性低的剩余配制物组分混合稀释。通常，粘合剂、预分散颜料和其它仅需要混合的材料在调稀阶段期间掺入。通常，在建筑涂料领域，高剪切混合器或搅拌器叶片必须用低剪切混合器或搅拌器叶片代替。调稀阶段可通过依次将调稀组分添加到含有研磨混合物的容器中，或通过将研磨混合物添加到含有胶乳聚合物和其它调稀组分的预混物的容器中，然后依次添加最终调稀组分来进行。在任一情况下，在掺合期间，组分用搅拌器叶片以低速搅拌。

[0005] 由于需要在研磨阶段中添加分散剂和调稀阶段中添加粘合剂，并且改变在调稀阶段中使用的搅拌器叶片，所以前述两步涂料制备方法复杂且耗时。

[0006] 因此期望提供乳液聚合物以简化涂料制备方法。这类乳液聚合物既可用作研磨分散剂又可用作调稀粘合剂。用这类乳液聚合物，高剪切叶片不需要由低剪切叶片代替。还期望提供含有这类乳液聚合物的具有期望涂料性能，如良好的机械稳定性和比常规涂料更高的固体体积的水性涂料组合物。

发明内容

[0007] 本发明提供一种可简化涂料制备方法的新型多段水性乳液聚合物，以及一种包含这类多段乳液聚合物的具有可接受的涂料性能，如良好的机械稳定性和更高的固体体积的水性涂料组合物。

[0008] 在本发明的第一方面中，提供一种多段水性乳液聚合物，包含以多段水性乳液聚合物的总干重计，88干重%至98干重%的第一聚合物核；和以多段水性乳液聚合物的总干重计，2干重%至12干重%的第二聚合物壳，其中第一聚合物核和第二聚合物壳各自独立地包含作为聚合单元的一种或多种烯属不饱和非离子单体，其中第二聚合物壳进一步包含作为聚合单元的以第二聚合物壳的总干重计，20干重%至60干重%的酸单体，其中作为聚合单元的所述酸单体以多段水性乳液聚合物的总干重计，1.1干重%至4.2干重%。

[0009] 在本发明的第二方面中，提供一种包含这类多段水性乳液聚合物的水性涂料组合物。

具体实施方式

[0010] 多段水性乳液聚合物包含以多段水性乳液聚合物的总干重计,88干重%至98干重%,优选91干重%至98干重%,并且更优选93干重%至96干重%的第一聚合物核,和以多段水性乳液聚合物的总干重计,2干重%至12干重%,优选2干重%至9干重%,并且更优选4干重%至7干重%的第二聚合物壳。

[0011] 在本文中“多段水性乳液聚合物”意指通过依次添加两种或更多种不同单体组合物而制备的乳液聚合物。在本文中“第一聚合物”和“第二聚合物”意指不管其在多段乳液聚合方法中制备的顺序,两种具有不同组成的聚合物。在本文中“第一段聚合物”意指首先形成的第一聚合物和第二聚合物的乳液聚合物;在本文中“第二段聚合物”意指在第一段聚合物存在下形成的聚合物。在本文中“核”意指多段水性乳液聚合物的碱不溶层;在本文中“壳”意指在多段水性乳液聚合物的碱不溶层以外的碱溶性层。

[0012] 第一聚合物核和第二聚合物壳各自独立地包含作为聚合单元的一种或多种烯属不饱和和非离子单体。

[0013] 如本文所用,术语“非离子单体”是指不具有pH=1-14之间的离子电荷的单体。烯属不饱和和非离子单体的合适实例包括(甲基)丙烯酸的烷基酯如丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸2-乙基己酯、丙烯酸癸酯、丙烯酸月桂酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸异癸酯、甲基丙烯酸月桂酯、甲基丙烯酸羟乙酯、甲基丙烯酸羟丙酯及其任意组合;(甲基)丙烯腈;(甲基)丙烯酰胺;氨基官能和脲基官能单体如羟乙基乙烯脲甲基丙烯酸酯;带有乙酰乙酸酯官能团的单体如甲基丙烯酸乙酰乙酰氧基乙酯;带有含羰基基团的单体如双丙酮丙烯酰胺;具有苯环的烯属不饱和单体如苯乙烯和取代的苯乙烯;丁二烯; α -烯炔如乙烯、丙烯和1-癸炔;醋酸乙烯酯、丁酸乙烯酯、叔碳酸乙烯酯和其它乙烯基酯;乙烯基单体如氯乙烯和偏二氯乙烯;(甲基)丙烯酸缩水甘油酯;及其任何组合。

[0014] 在优选的实施例中,烯属不饱和和非离子单体选自苯乙烯、(甲基)丙烯酸的C₂-C₁₂烷基酯、其衍生物及其任何组合。

[0015] 第二聚合物壳进一步包含作为聚合单元的以第二聚合物壳的总干重计,20干重%至60干重%,优选25干重%至55干重%,并且更优选30干重%至50干重%的酸单体。

[0016] 第一聚合物核还可包含作为聚合单元的以第一聚合物核的总干重计,0.01干重%至5干重%,优选地0.5干重%至3干重%,并且更优选地1干重%至2干重%的酸单体。

[0017] 酸单体包括羧酸单体,如丙烯酸、甲基丙烯酸、巴豆酸、衣康酸、富马酸、马来酸和马来酸酐;以及含硫和含磷的酸单体。酸单体优选为羧酸单体。更优选地,酸单体为(甲基)丙烯酸。

[0018] 第一聚合物核具有0至32,优选3至19的酸值。第二聚合物壳具有130至390,优选162至358的酸值。在本文中酸值通过测定仅基于第一聚合物中共聚单烯属不饱和酸单体,每克第一聚合物中酸的毫当量数并乘以氢氧化钾的分子量来计算。

[0019] 第一聚合物核可进一步包含作为聚合单元的以第一聚合物核的总干重计,0.01干重%至5干重%,优选0.2干重%至3干重%,并且更优选0.3干重%至1干重%的稳定剂单体。

[0020] 稳定剂单体的合适实例包括苯乙烯磺酸钠、乙烯基磺酸钠、2-丙烯酰氨基-2-甲基丙磺酸、丙烯酰胺和其任何组合。

[0021] 计算的第二聚合物壳的数均分子量Mn为1000至10000,优选2000至8000,并且更优选3000至5000。

[0022] 在多段乳液聚合方法中,以连续方式形成至少两个组成不同的阶段。在优选的多段乳液聚合方法中,第一聚合物为第一段聚合物,并且第二聚合物为第二段聚合物,即第二聚合物通过在第一乳液聚合物存在下乳液聚合而形成。

[0023] 用于制备这类多段水性聚合物的聚合技术在本领域中为公知的,如公开于美国专利第4,325,856号和第4,814,373号中。可使用常规表面活性剂如阴离子和/或非离子乳化剂,如碱金属烷基硫酸盐或铵烷基硫酸盐、烷基磺酸、脂肪酸和乙氧基化烷基酚。所用表面活性剂的量以总单体的干重计,通常为0.1干重%至6干重%。可使用热引发方法或氧化还原引发方法。以总单体的重量计,通常以0.01重量%至3.0重量%的水平可使用常规自由基引发剂,如过氧化氢、叔丁基过氧化氢、叔戊基过氧化氢、铵和/或碱金属过硫酸盐。使用与适合还原剂,如甲醛次硫酸钠、连二亚硫酸钠、异抗坏血酸、硫酸羟胺和亚硫酸氢钠耦接的相同引发剂的氧化还原体系可以类似水平使用,任选地组合金属离子如铁和铜,任选地另外包括金属络合剂。针对某一阶段的单体混合物可纯净地或以在水中的乳液的形式添加。针对某一阶段的单体混合物在分配给所述阶段的反应时间段内可使用均一或不同组合物以单次添加或以多次添加或连续添加;优选的是以单次添加的形式添加第一和/或第二聚合物单体乳液。可在任一阶段之前、期间或之后添加附加成分,例如自由基引发剂、氧化剂、还原剂、链转移剂、中和剂、表面活性剂以及分散剂。

[0024] 水性涂料组合物通过涂料领域公知的技术制备,不同之处在于多段乳液聚合物在研磨阶段中添加以用作用于在研磨阶段中添加的分散剂和用作用于在调稀阶段中添加的粘合剂,而高剪切叶片不需要在调稀阶段中由低剪切叶片代替。除了多段乳液聚合物和任选的(一种或多种)颜料之外,水性涂料组合物还可含有多段乳液聚合物的0重量%至300重量%的量的成膜或非成膜溶液或乳液聚合物,和常规涂料助剂,如乳化剂、聚结试剂、防冻剂、固化剂、中和剂、增稠剂、流变改性剂、润湿剂、杀生物剂、消泡剂、紫外线吸收剂、荧光增白剂、光或热稳定剂、杀生物剂、螯合剂、分散剂、着色剂、蜡、防水剂和抗氧化剂。

[0025] 在本公开中,除非另外规定,否则每个优选技术方案和更优选技术方案中的技术特点可彼此组合来形成新技术方案。为了简洁,本说明书省略对这些组合的描述。然而,所有通过组合这些技术特点而获得的技术方案应被视为明确地逐字地被描述在本说明书中。

[0026] 为了进一步说明本发明,提供以下实例。然而,应该理解,本发明不限于这些说明实例。

[0027] 表1

[0028]

缩写	化合物
AA	丙烯酸
ALMA	甲基丙烯酸烯丙酯
AM	丙烯酰胺
AMPS	2-丙烯酰氨基-2-甲基丙磺酸
APS	过硫酸氨
BA	丙烯酸丁酯
DI水	去离子水

EDTA	乙二胺四乙酸四钠盐
IAA	异抗坏血酸
MAA	甲基丙烯酸
MMP	甲基巯基丙酸酯
正DDM	正十二烷基硫醇
PEM	甲基丙烯酸磷酸乙酯 (65%活性)
SBS	亚硫酸氢钠
SSS	苯乙烯磺酸钠
ST	苯乙烯
SVS	乙烯基磺酸钠
t-BHP	叔丁基过氧化氢 (70%活性)
2-EHA	丙烯酸2-乙基己酯

[0029]

‘

[0030]

实例

[0031]

I. 原材料

[0032]

表2

材料	可购自
AMP-95 基料	安格斯化学股份有限公司 (ANGUS Chemie GmbH)
ASP 170 增量剂	巴斯夫 (BASF)
CC-700 增量剂	广福建材 (上海) 有限公司 (Guangfu Building Materials (Shanghai) Co., Ltd.)
DB-80 增量剂	广福建材 (上海) 有限公司
具有 19%活性的 DISPONIL LDBS 19 表面活性剂 (“A-19”)	巴斯夫
NATROSOL 250 HBR 增稠剂	赫克力士股份有限公司 (Hercules Incorporated)
NOPCO NXZ 消泡剂	圣诺普科有限公司 (SAN NOPCO Ltd.)
OROTAN™ 1288 分散剂	陶氏化学公司 (The Dow Chemical Company)
ROCIMA™ 361 杀生物剂	陶氏化学公司
ROPAQUE™ Ultra E 不透明聚合物	陶氏化学公司
SILQUEST A-171 乙烯基三甲氧基硅烷 (“A-171”)	迈图高性能材料有限公司 (Momentive Performance Materials Inc.)
具有 70%活性的 TERGITOL™ 15-S-40 表面活性剂 (“15-S-40”)	陶氏化学公司
TEXANOL 聚结剂	伊士曼化学公司 (Eastman Chemical Company)
TI-PURE R-706 颜料	杜邦公司 (DuPont)

[0033]

[0034]

II. 测试方法

[0035]

1. 布鲁克菲尔德 (Brookfield) 粘度

[0036]

132g 乳液聚合物、132g CC-700 增量剂、21g TEXANOL 聚结剂和 15g 水在配备有 COWLES 混合器的 500ml 容器中混合, 并且在 2500rpm 下搅拌 1 小时。制备混合物并且通过 4# 轴以 6rpm 平衡 10 秒至 40°C, 测试并且通过 LVDV-I+ 型布鲁克菲尔德数字粘度计记录粘度。

[0037]

2. 耐水性

[0038]

乳液聚合物的刮涂通过 100µm Bird Film Applicator 在毕克加特纳股份有限公

司(BYK-Gardner GmbH)的BYKO-图表PA-2810上进行,并且随后使得在恒定温度房间(25℃,50%相对湿度)中干燥1天。将透明膜水平地浸入去离子水中24小时,并且观察是否发生起

[0039] III. 样品制备

[0040] 1. 制备本发明多段水性乳液聚合物1至9(Inv.MEP 1至9)

[0041] INV.MEP 1:通过混合400.9g去离子水、88.8g A-19、669.3g BA、873.8g ST、32.0g AA、4.9g A-171、4.0g PEM和5.7g SSS来制备单体乳液#1。通过混合8.2g去离子水、1.8g A-19、14.6g ST、17.9g MAA和4.4g MMP来制备单体乳液#2。向烧瓶中装入727.8g去离子水和8.9g A-19,并且然后在氮气吹扫下加热至88℃。此后,向烧瓶中装入0.025g七水合硫酸亚铁和0.25g EDTA在5.0g去离子水中的溶液和5.8g APS在18.0g去离子水中的溶液。然后将单体乳液#1以17.6克/分钟的速率进料到烧瓶。将2.3g APS在64.0g去离子水中的混合物和2.5g SBS在64.0g去离子水中的混合物以0.51克/分钟的速率同时进料到烧瓶。在添加单体乳液#1完成后,然后以11.0克/分钟的速率将单体乳液#2进料到烧瓶。在进料完成后,冲洗生产线,并且将烧瓶内容物在85-88℃下搅拌10分钟。然后将烧瓶冷却至75℃。然后在45分钟时间内将4.9g t-BHP在41.0g去离子水中的溶液和2.3g IAA在46.0g去离子水中的溶液进料到烧瓶中以减少残余单体。然后用NH₄OH中和聚合物至pH=7.4,并且冷却至室温。聚合物具有110nm的粒度和48.8%的固体体积。然后过滤聚合物以去除任何凝结核。

[0042] 结果,使用上述方法制备的Inv.MEP 1中的第一聚合物核和第二聚合物壳具有98/2的重量比。

[0043] 使用与Inv.MEP 1所概述的相同程序制备INV.MEP 2至9,除了用于制备单体乳液#1和单体乳液#2的不同组分的量以外。制备单体乳液#1和单体乳液#2的各种组分的量(以克为单位),以及Inv.MEP 1至9的第一聚合物核/第二聚合物壳的重量比在下表3中示出。

[0044] 表3

	Inv. MEP 1	Inv. MEP 2	Inv. MEP 3	Inv. MEP 4	Inv. MEP 5	Inv. MEP 6	Inv. MEP 7	Inv. MEP 8	Inv. MEP 9
单体乳液#1									
去离子水	400.9 g	388.6 g	388.6 g	372.3 g	388.6 g	388.6 g	360.0 g	360.0 g	388.6 g
A-19	87.8 g	85.2 g	85.2 g	81.6 g	85.2 g	85.2 g	78.9 g	78.9 g	85.2 g
BA	669.3 g	648.8 g	648.8 g	621.4 g	648.8 g	648.8 g	601.0 g	601.0 g	648.8 g
ST	873.8 g	847.0 g	847.0 g	811.3 g	847.0 g	847.0 g	784.6 g	784.6 g	855.5 g
AA	32.0 g	31.0 g	28.7 g	28.7 g	31.0 g				
A-171	4.9 g	4.8 g	4.8 g	4.6 g	4.8 g	4.8 g	4.4 g	4.4 g	0 g
PEM	4.0 g	3.8 g	3.8 g	3.7 g	3.8 g	3.8 g	3.6 g	3.6 g	0 g
SSS	5.7 g	5.6 g	5.6 g	5.4 g	5.6 g	5.6 g	5.2 g	5.2 g	5.6 g
单体乳液#2									
去离子水	8.2 g	20.5 g	20.5 g	36.8 g	20.5 g	20.5 g	49.1 g	49.1 g	20.5 g
A-19	1.8 g	4.5 g	4.5 g	8.1 g	4.5 g	4.5 g	10.8 g	10.8 g	4.5 g
ST	14.6 g	60.8 g	44.6 g	102.1 g	36.5 g	36.5 g	136.1 g	126.4 g	44.6 g
MAA	17.9 g	20.4 g	36.7 g	44.0 g	44.8 g	44.8 g	58.7 g	68.5 g	36.7 g
MMP	4.4 g	11.0 g	3.3 g	5.8 g	2.0 g	1.0 g	7.8 g	7.8 g	3.2 g
第一聚合物核/第二聚合物壳的重量比									
	98/2	95/5	95/5	91/9	95/5	95/5	88/12	88/12	95/5

[0047] 2. 比较多段水性乳液聚合物1至4(Comp.MEP 1至4)的制备

[0048] Comp.MEP 1至4通过使用与Inv.MEP 1所概述的相同程序制备,除了用于制备单体乳液#1和单体乳液#2的不同组分的量以外。制备单体乳液#1和单体乳液#2的各种组分的量(以克为单位),以及Comp.MEP 1至4的第一聚合物核/第二聚合物壳的重量比在下表4中示出。

[0049] 表4

	Comp.MEP 1	Comp.MEP 2	Comp.MEP 3	Comp.MEP 4
单体乳液#1				
去离子水	405.1 g	388.6 g	351.8 g	368.2 g
A-19	88.8 g	85.2 g	77.1 g	80.7 g
BA	676.1 g	648.8 g	587.3 g	614.6 g
ST	882.7 g	847.0 g	766.8 g	802.4 g
AA	32.3 g	31.0 g	28.0 g	29.3 g
A-171	4.9 g	4.8 g	4.3 g	4.5 g
PEM	4.0 g	3.8 g	3.5 g	3.6 g
SSS	5.8 g	5.6 g	5.0 g	5.3 g
单体乳液#2				
去离子水	4.1 g	20.5 g	57.3 g	40.9 g
A-19	0.9 g	4.5 g	12.6 g	9.0 g
ST	7.3 g	66.4 g	170.2 g	89.1 g
MAA	9.0 g	14.7 g	57.1 g	73.4 g
MMP	2.2 g	11.0 g	5.7 g	6.5 g
第一聚合物核/第二聚合物壳的重量比				
	99/1	95/5	86/14	90/10

[0050] 3. 本发明水性涂料组合物1至4的制备

[0051] 本发明组合物1

[0052] 研磨阶段:将260.0g水、10.0g丙二醇、2.0g 15-S-40、3.0g NATROSOL 250 HBR增稠剂、1.0g AMP-95基料、1.0g NOPCO NXZ消泡剂、89.0g Inv.MEP 3、100.0g DB-80增量剂、40.0g ASP 170增量剂、35.0g TI-PURE R-706颜料、310.0g CC-700增量剂和2.0g ROCIMA™361杀生物剂依次添加到槽中,并且用在高速下的COWLES混合器搅拌。研磨阶段组分然后很好地分散。

[0053] 调稀阶段:在研磨阶段之后,将COWLES混合器调整到低速。然后将136.47g水、10.0g TEXANOL聚结剂和0.5g NOPCO NXZ消泡剂添加到槽中并且搅拌以控制最低成膜温度和适当粘度。

[0054] 本发明组合物2和3

[0055] 本发明组合物2和3通过使用与本发明组合物1所概述的相同程序制备,除了本发明组合物2使用89.5g Inv.MEP 2替代89.0g Inv.MEP 3和本发明组合物3使用89.0g Inv.MEP 9替代89.0g Inv.MEP 3以外。

[0056] 本发明组合物4

[0057] 研磨阶段:将180.0g水、10.0g丙二醇、2.0g 15-S-40、3.0g NATROSOL 250 HBR增稠剂、1.0g AMP-95基料、1.0g NOPCO NXZ消泡剂、89.0g Inv.MEP 3、100.0g DB-80增量剂、40.0g ASP 170增量剂、35.0g TI-PURE R-706颜料、310.0g CC-700增量剂和2.0g ROCIMA™361杀生物剂依次添加到槽中,并且用在高速下的COWLES混合器搅拌。研磨阶段组分然后很好地分散。

[0058] 调稀阶段:在研磨阶段之后,将COWLES混合器调整到低速。然后将60.0g水、10.0g

TEXANOL 聚结剂和 0.5g NOPCO NXZ 消泡剂添加到槽中并且搅拌以控制最低成膜温度和适当粘度。

[0060] 在制备本发明组合物 1 至 4 期间,不添加单独的亲水性分散剂或粘合剂,并且 COWLES 混合器在调稀阶段中不用低剪切混合器代替。用于本发明组合物 1 至 4 的研磨阶段和调稀阶段中的不同混合器、分散剂和粘合剂在下表 7 中列出。

[0061] 4. 比较水性涂料组合物 1 至 4 的制备

[0062] 制备比较单段乳液聚合物分散剂和粘合剂用于制备比较共混物乳液聚合物和比较水性涂料组合物。

[0063] 分散剂 1

[0064] 通过混合 70.2g 去离子水、16.6g A-19、79.3g ST、97.5g MAA 和 4.4g MMP 来制备单体乳液。用于制备分散剂 1 的组分和量与用于制备 Inv.MEP 5 的单体乳液#2 的组分和量相同。

[0065] 向烧瓶中装入 281.0g 去离子水和 4.9g A-19, 并且然后在氮气吹扫下加热至 83°C。此后,向烧瓶中装入 1.14g APS 在 12.0g 去离子水中的溶液。然后将单体乳液以 5.9 克/分钟的速率向烧瓶进料 46 分钟。将 0.48g APS 在 20.0g 去离子水中的混合物和 0.48g SBS 在 20.0g 去离子水中的混合物以 0.38 克/分钟的速率同时向烧瓶进料 52 分钟。在进料完成后,冲洗生产线,并且将烧瓶内容物在 80-83°C 下搅拌 10 分钟。然后将烧瓶冷却至 75°C。将 0.015g 七水合硫酸亚铁在 5.0g 去离子水中的溶液添加到烧瓶。然后在 40 分钟时间内将 0.36g t-BHP 在 6.0g 去离子水中的溶液和 0.2g IAA 在 6.0g 去离子水中的溶液进料到烧瓶中以减少残余单体。然后用乙酸钠溶液将聚合物中和至 pH=3.6, 并且冷却至室温。聚合物具有 243nm 的粒度和 28.1% 的固体体积。过滤聚合物以去除任何凝结核。

[0066] 分散剂 2 和 3

[0067] 除了用于制备单体乳液的不同组分的量之外,分散剂 2 和 3 通过使用与分散剂 1 所概述的相同程序制备。用于制备分散剂 2 的组分和量与用于制备 Inv.MEP 3 的单体乳液#2 的组分和量相同。用于制备分散剂 3 的组分和量与用于制备 Inv.MEP 2 的单体乳液#2 的组分和量相同。

[0068] 制备单体乳液的各种组分的量(以克为单位),ST/MAA 重量比和分散剂 1 至 3 的计算 Mn 在下表 5 中示出。

[0069] 表 5

[0070]	分散剂 1	分散剂 2	分散剂 3
去离子水	70.2g	70.2g	70.2g
A-19	16.6g	16.6g	16.6g
ST	79.3g	96.9g	132.2g
MAA	97.5g	79.8g	44.3g
MMP	4.4g	7.0g	23.9g
ST/MAA 重量比	45/55	55/45	75/25
计算 Mn	5000	3000	1000

[0071] 粘合剂 1

[0072] 通过混合 409.1g 去离子水、89.6g 表面活性剂 A-19、682.9g BA、891.5g ST、32.6g

AA、5.0g A-171、4.0g PEM和5.9g SSS制备单体乳液。用于制备粘合剂1的组分和量与用于制备Inv.MEP 3和Inv.MEP 5的单体乳液#1的组分和量相同。

[0073] 向烧瓶中装入727.8g去离子水和8.9g A-19,并且然后在氮气吹扫下加热至88°C。此后,向烧瓶中装入0.025g七水合硫酸亚铁、0.25g EDTA在5.0g去离子水中的溶液和5.8g APS在18.0g去离子水中的溶液。然后将单体乳液以17.6克/分钟的速率进料到烧瓶。将2.3g APS在64.0g去离子水中的混合物和2.5g SBS在64.0g去离子水中的混合物以0.51克/分钟的速率同时进料到烧瓶。在进料完成后,冲洗生产线,并且将烧瓶内容物在85-88°C下搅拌10分钟。然后将烧瓶冷却至75°C。然后在45分钟时间内将4.9g t-BHP在41.0g去离子水中的溶液和2.3g IAA在46.0g去离子水中的溶液进料到烧瓶中以减少残余单体。然后用NH₄OH将聚合物中和至pH=8.6,并且冷却至室温。聚合物具有123nm的粒度和47.8%的固体体积。然后过滤聚合物以去除任何凝结物。

[0074] 粘合剂2

[0075] 除了不同的单体乳液是通过混合409.1g去离子水、89.6g A-19、682.9g BA、900.5g ST、32.6g AA和5.9g SSS来制备的以外,使用与粘合剂1所概述的相同程序制备粘合剂2。用于制备粘合剂2的组分和量与用于制备Inv.MEP 9的单体乳液#1的组分和量相同。

[0076] 用于制备粘合剂1和粘合剂2的单体乳液的各种组分的量(以克为单位)在下表6中示出。

[0077] 表6

[0078]

	粘合剂1	粘合剂2
去离子水	409.1g	409.1g
A-19	89.6g	89.6g
BA	682.9g	682.9g
ST	891.5g	900.5g
AA	32.6g	32.6g
A-171	5.0g	0g
PEM	4.0g	0g
SSS	5.9g	5.9g

[0079] 比较组合物1

[0080] 研磨阶段:将260.0g水、10.0g丙二醇、2.0g 15-S-40、3.0g NATROSOL 250 HBR增稠剂、1.0g AMP-95基料、1.0g NOPCO NXZ消泡剂、5.16g分散剂2、85.0g粘合剂1、100.0g DB-80增量剂、40.0g ASP 170增量剂、35.0g TI-PURE R-706颜料、310.0g CC-700增量剂和2.0g ROCIMA™361杀生物剂依次添加到槽中,并且用在高速下的COWLES混合器搅拌。研磨阶段组分然后很好地分散。

[0081] 调稀阶段:在研磨阶段之后,将COWLES混合器调整到低速。然后将135.3g水、10.0g TEXANOL聚结剂和0.5g NOPCO NXZ消泡剂添加到槽中并且在低速分散下搅拌以控制最低成膜温度和适当粘度。

[0082] 比较组合物2和3

[0083] 比较组合物2和3通过使用与比较组合物1所概述的相同程序制备,不同之处在于比较组合物2使用5.11g分散剂3替代5.16g分散剂2,并且比较组合物3使用5.07分散剂2替

代5.16g分散剂2,和85.0g粘合剂2替代85.0g粘合剂1。

[0084] 比较组合物4

[0085] 研磨阶段:将260.0g水、10.0g丙二醇、2.0g 15-S-40、3.0g NATROSOL 250 HBR增稠剂、1.0g AMP-95基料、1.0g NOPCO NXZ消泡剂、4.3g OROTAN 1288分散剂、100.0g DB-80增量剂、40.0g ASP 170增量剂、35.0g TI-PURE R-706颜料、310.0g CC-700增量剂和2.0g ROCIMA™361杀生物剂依次添加到槽中,并且用在高速下的COWLES混合器搅拌。研磨阶段组分然后很好地分散。

[0086] 调稀阶段:在研磨阶段之后,COWLES混合器用低剪切混合器代替。然后将60.0g水、85.0g粘合剂1、10.0g TEXANOL聚结剂和0.5g NOPCO NXZ消泡剂添加到槽中并且在低速分散下搅拌以控制最低成膜温度和适当粘度。

[0087] 用于比较组合物1至4的研磨阶段和调稀阶段中的不同混合器、分散剂和粘合剂也在下表7中列出。

[0088] 表7

涂料组合物	研磨阶段			调稀阶段		总 PVC
	混合器	分散剂	粘合剂	混合器	粘合剂	
本发明组合物 1	COWLES 混合器	89.0 g Inv. MEP 3		COWLES 混合器	没有粘合剂	82.2%
本发明组合物 2	COWLES 混合器	89.5 g Inv. MEP 2		COWLES 混合器	没有粘合剂	82.2%
本发明组合物 3	COWLES 混合器	89.0 g Inv. MEP 9		COWLES 混合器	没有粘合剂	82.7%
[0089] 本发明组合物 4	COWLES 混合器	89.0 g Inv. MEP3		COWLES 混合器	没有粘合剂	82.2%
比较组合物 1	COWLES 混合器	5.16 g 分散剂 2	85.0 g 粘合剂 1	COWLES 混合器	没有粘合剂	82.9%
比较组合物 2	COWLES 混合器	5.11 g 分散剂 3	85.0 g 粘合剂 1	COWLES 混合器	没有粘合剂	82.9%
比较组合物 3	COWLES 混合器	5.07 g 分散剂 2	85.0 g 粘合剂 2	COWLES 混合器	没有粘合剂	82.3%
比较组合物 4	COWLES 混合器	4.31 g OROTAN 1288 分散剂	没有粘合剂	低剪切混合器	85.0 g 粘合剂 1	82.8%

[0090] IV. 结果

[0091] 由于本发明的多段水性乳液聚合物既可用于分散剂又可用于粘合剂,所以测量布鲁克菲尔德粘度以评估其分散效率,并且测量耐水性以评估其抗起泡性。下表8总结水性乳液聚合物的评估。如表8说明,所有本发明多段水性乳液聚合物(即Inv.MEP 1至9)满足性能要求,并且表现出良好的分散能力和良好的耐水性(没有起泡)。

[0092] Comp.MEP 1由于低水平的第二聚合物壳/乳液聚合物比率(1%,低于2%)和低水平的酸单体/乳液聚合物比率(0.6%,低于1.1%)而具有差的分散能力(凝胶化)。

[0093] Comp.MEP 2由于低水平的酸单体/乳液聚合物比率(0.9%,低于1.1%)和低水平的酸单体/第二聚合物壳比率(18%,低于20%)而具有差的分散能力(凝胶化),尽管其第二聚合物壳/乳液聚合物比率(5%)在2%至12%的范围内。

[0094] Comp.MEP 3由于高水平的第二聚合物壳/乳液聚合物比率(14%,大于12%)而具有差的耐水性(起泡),尽管其酸单体/乳液聚合物比率(3.5%)在1.1%至4.2%的范围内。

[0095] Comp.MEP 4由于高水平的酸单体/乳液聚合物比率(4.5%，大于4.2%)而具有差的耐水性(起泡)，尽管其第二聚合物壳/乳液聚合物比率(10%) 在2%至12%的范围内。

[0096] Comp.共混物1为分散剂1(以固体含量的重量计,5%)和粘合剂1(以固体含量的重量计,95%)的混合物,并且将pH水平调整到7.6。用于制备分散剂1的单体乳液的组分和重量比与用于制备Inv.MEP 5的单体乳液#2的组分和重量比相同。用于制备粘合剂1的单体乳液的组分和重量比与用于制备Inv.MEP 5的单体乳液#1的组分和重量比相同。当比较Comp.共混物1与Inv.MEP 5时,Inv.MEP 5表明,多段水性乳液聚合物的分散能力比Comp.共混物1作为混合物好得多。

[0097] 总之,为了很好地平衡乳液聚合物的分散效率和耐水性,第二聚合物壳/乳液聚合物比率、酸单体/第二聚合物壳比率和酸单体/乳液聚合物比率应当在适当的范围内。

[0098] 表8:水性乳液聚合物的评估

	第二聚合物壳比率*	MAA 比率 A**	MAA 比率 B***	第二个聚合物壳的计算 Mn	起泡	布鲁克菲尔德粘度 (cps)
Inv. MEP 1	2%	55%	1.1%	1000	否	28000
Inv. MEP 2	5%	25%	1.3%	1000	否	38900
Inv. MEP 3	5%	45%	2.3%	3000	否	27500
Inv. MEP 4	9%	30%	2.7%	3000	否	23100
Inv. MEP 5	5%	55%	2.8%	5000	否	29500
Inv. MEP 6	5%	55%	2.8%	10000	否	27800
Inv. MEP 7	12%	30%	3.6%	3000	否	29300
Inv. MEP 8	12%	35%	4.2%	3000	否	11300
Inv. MEP 9	5%	45%	2.3%	3000	否	13900
Comp.MEP 1	1%	55%	0.6%	1000	否	凝胶
Comp.MEP 2	5%	18%	0.9%	1000	否	凝胶
Comp.MEP 3	14%	25%	3.5%	5000	是	16700
Comp.MEP 4	10%	45%	4.5%	3000	是	26100
Comp.共混物 1	不适用	不适用	不适用	不适用	不适用	凝胶

[0100] *:以多段乳液聚合物的总干重计,以干重计

[0101] **:作为聚合单元,以第二聚合物壳的总干重计,以干重计

[0102] ***:作为聚合单元,以多段乳液聚合物的总干重计,以干重计

[0103] 下表9总结涂料组合物的评估。

[0104] 如表9说明,所有本发明组合物1-4满足性能要求,并且表现出良好的机械稳定性(即,没有观察到磨粒)。

[0105] 比较组合物1至3在调稀阶段后大约几分钟变得凝胶化(即观察到磨粒)时不稳定。相比之下,本发明组合物1至4在施加至基材之后示出良好的机械稳定性(即,没有观察到磨粒)。因此,当在比较例中使用等量的分散剂和粘合剂时,本发明实例使得涂料组合物比比较例更稳定。

[0106] 比较组合物4在传统涂料制备方法中制备,其被用作性能基准的对照样品。比较组合物4具有35%的固体体积。相比之下,本发明组合物4获得40.7%的较高固体体积,因为本发明多段水性乳液聚合物包含额外的水,使得在研磨阶段中需要较少的水。因此,本发明不仅可简化制备方法(即,不添加粘合剂并且在调稀阶段中改变混合器),而且如果需要,还可获得比常规涂料更高的固体体积。

[0107] 表9:涂料组合物的评估

[0108]

涂料组合物	机械稳定性(通过视觉)	固体体积
本发明组合物1	没有磨粒	31.4%
本发明组合物2	没有磨粒	31.4%
本发明组合物3	没有磨粒	31.4%
本发明组合物4	没有磨粒	40.7%
比较组合物1	磨粒	31.15%
比较组合物2	磨粒	31.15%
比较组合物3	磨粒	31.15%
比较组合物4	没有磨粒	35%