



[12] 发明专利申请公开说明书

[21]申请号 95101510.9

[51]Int.Cl⁶

C08F220 / 26

[43]公开日 1996年8月21日

[22]申请日 95.2.14

[71]申请人 罗姆和哈斯公司

地址 美国宾夕法尼亚

[72]发明人 W·J·罗沙诺

F·J·欣德勒

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商
标事务所

代理人 孙 爱

C08F210 / 02 C08F 8 / 42

权利要求书 3 页 说明书 48 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 一元体系环境条件固化的组合物

[57]摘要

本发明涉及有活性官能基团的水基聚合物的制备。更具体地说，本发明涉及这样的水稀释的或水分散的聚合物，它们在性能上与以前以溶剂基聚合物为主的应用相同。本发明的聚合物有许多用途，包括用作粘合剂、浸渍剂、在水中或水共溶剂混合物中的溶液或分散液，而最适合用作木材、玻璃、金属、混凝土的涂料和密封剂以及砂浆和无纺织物的粘合剂。更具体地说，由本发明的聚合物制得的表面涂料使许多性能得到改善，例如耐用性、韧性、耐溶剂性、抗积垢性、抗印痕和抗粘连性以及抗划痕性。

权 利 要 求 书

1. 一种含有乙酰乙酸基团的聚合物后反应的方法, 该法包括使含有乙酰乙酸基官能化的单体和乙烯基单体的单体混合物聚合, 聚合后乙酰乙酸基官能化的聚合物产物再与氨基官能化的硅烷反应。

2. 根据权利要求 1 的方法, 其中乙酰乙酸基官能化的单体选自丙烯酸乙酰乙酰氧乙酯、甲基丙烯酸乙酰乙酰氧乙酯、甲基丙烯酸乙酰乙酰氧乙酯、乙酰乙酸烯丙酯、甲基丙烯酸乙酰乙酰氧乙酯和甲基丙烯酸 2,3-二(乙酰乙酰氧基)丙酯。

3. 根据权利要求 2 的方法, 其中乙酰乙酸基官能化的单体按聚合物的总重计为约 0.5 至约 100%(重), 优选约 0.5 至约 20%(重)。

4. 根据权利要求 1 的方法, 其中氨基官能化的硅烷选自三甲氧基甲硅烷基丙基二乙三胺、N-甲基氮丙基三甲氧基硅烷、氮乙基氮丙基甲基二甲氧基硅烷、氮乙基氮丙基三甲氧基硅烷(Dow

Corning Z-6020)、氮丙基甲基二甲氧基硅烷、氮丙基三甲氧基硅烷、聚氮烷基硅氧烷、氮乙基氮乙基氮丙基-三甲氧基硅烷、N-甲基氮丙基三甲氧基硅烷、甲氨基-丙基三甲氧基硅烷、氮丙基甲基二甲氧基硅烷、氮丙基三乙氧基硅烷、4-氮丁基三乙氧基

硅烷、低聚氨烷基硅烷。

5. 根据权利要求 4 的方法,其中氨基官能化的硅烷按乙酰乙酰胺官能化的聚合物的总重计为约 0.1 至约 20%(重)。

6. 根据权利要求 5 的方法,其中氨基官能化的硅烷的重均分子量为约 140 至约 500,优选约 150 至约 250,用凝胶渗透色谱法测定。

7. 根据权利要求 4 的方法,其中氨基官能化的硅烷是氨丙甲基二乙氧基硅烷。

8. 一种用权利要求 1 的经后反应的氨基改性的乙酰乙酰胺官能化的聚合物制备的涂料组合物。

9. 一种用权利要求 1 的经后反应的氨基改性的乙酰乙酰胺官能化的聚合物制备的密封剂组合物。

10. 一种改善木材基材抗划痕性和抗擦伤性的方法,该法包括将权利要求 1 的氨基改性的乙酰乙酰胺官能化的聚合物涂覆到木材基材上。

11. 根据权利要求 10 的方法,其中乙酰乙酰胺官能化的聚合物和氨基硅烷的后反应在选自如下表面活性剂的存在下进行:辛基苯氧基聚乙氧基乙醇、壬基苯氧基聚乙氧基乙醇、聚丙氧基乙氧基醇、十二烷基硫酸钠和硬脂酸钠。

12. 根据权利要求 11 的方法,其中表面活性剂的含量按乙酰乙酰胺官能化的聚合物重量计为约 0.5 至约 20%(重),优选

约 3 至约 6%(重)。

13. 根据权利要求 12 的方法,其中表面活性剂的亲水亲油平衡值大于或等于 8,优选大于或等于 15。

14. 根据权利要求 12 的方法,其中表面活性剂是非离子型表面活性剂。

15. 根据权利要求 14 的方法,其中表面活性剂是辛基苯氧基聚乙氧基乙醇。

说 明 书

一元体系环境条件固化的聚合物

本发明涉及有活性官能基团的水基聚合物的制备方法。更具体地说,本发明涉及这样的水稀释的或水分散的聚合物,它们在性能上与以前以溶剂基聚合物为主的应用相同。

本发明的聚合物有许多用途,包括用作粘合剂、浸渍剂、在水中或水—共溶剂混合物中的溶液或分散液,而最适合用作木材、玻璃、金属、混凝土的涂料和密封剂以及砂浆和无纺织物的粘合剂。

更具体地说,由本发明的聚合物制得的表面涂料使许多性能得到改善,例如耐用性、韧性、耐溶剂性、抗积垢性、抗印痕和抗粘连性以及抗划痕性。

在环境条件下高耐用性和高韧性有重要意义的应用场合中,通常使用分散在有机溶剂中的聚合物。此外,溶剂基聚合物可使配方设计师生产出在一元体系中有所有所需的配方成分的涂料。但是,近年来由于健康、安全和环保方面的问题,溶剂基涂料受到极大的压力。为了解决这些问题,配方设计师需要从原料供应商那里得到挥发性有机溶剂含量少但有相同性能的聚合物。由于健康、安全和环保方面的问题,配方设计师已增加了水基聚合物的用量。

但是与溶剂基聚合物相比,当水基聚合物在环境条件下固化时,它在耐用性和韧性方面有一些固有的缺点。因此,在强度和耐用性很重要的应用场合中,水稀释的涂料未得到广泛的认可。水基聚合物的另一缺点是为了与溶剂基聚合物体系有相同的性能需要有多元体系。多元体系要求用户在涂料应用前至少要将两种组分混合。但是有许多场合,使用多元体系是不现实的和不方便的。

我们找到的新型的和意想不到的聚合物是水稀释或水分散的聚合物,它可在环境温度下固化,并可配制成一元体系涂料,与溶剂基聚合物体系有相同的耐用性和韧性。这一点可通过乙酰乙酰氧基官能化的聚合物与胺官能化的硅烷后反应来实现。

硅烷官能度结合到聚合物中可得到在大约 25°C 下可自交联的组合物是大家都知道的。由于烷氧基硅烷基在水存在下易水解成硅烷醇,随后缩合成 Si—O—Si 链而使产生交联。(参见 *Feasibility of Using Alkoxy Silane Functional Monomers for the Development of Crosslinking Emulsions*, T. R. Bourne, B. G. Bufkin, G. C. Wildman and J. B. Grave in the *Journal of Coatings Technology*, Vol. 54, No. 684, Jan. 1982)。但是,由于硅烷的官能度易于水解随后缩合,因此难以在一元体系中制成稳定而适用的硅氧烷改性的水稀释聚合物。对于需要高交联度,因此需要硅烷高改性度的应用场合,上述这一点是特别有问题的。

我们发现,通过乙酰乙酰氧官能化的聚合的与胺官能化的硅烷

后反应可避免那些与研制一元体系的自交联水稀释聚合物有关的多问题。

所以,虽然通常都知道可通过引入官能基团改变聚合物的性质,但是有关的技术都没有公开用乙酰乙酸基与胺官能化的硅烷后反应制备含官能化的乙酰乙酸基的聚合物的方法。

欧洲专利申请 EP0442653A2 公开了一种制备有所需官能基团的聚合物的方法。官能基团可为增粘剂、硅氧烷、烯属不饱和基团等。通过生成含有 $-NH-$ 和/或 $-NH_2-$ 键官能度的前体聚合物,然后进一步与含有至少一个能与 $-NH-$ 或 $-NH_2-$ 官能度形成烯胺的烯醇羰基和至少一个所需基团的分子反应的方法,可将所需的基团引入组成中。甲基丙烯酸乙酰乙酰氧乙酯是含有烯醇羰基和所需基团(在这种情况下是烯属不饱和基团)的物种的一个例子。 $-NH-$ 和/或 $-NH_2-$ 官能化的前体例如可由羧基官能化的聚合物与含氮丙啶的物种反应来制备。

欧洲专利申请 EP0483583A2 公开了使用氨基硅烷作硬化剂或乙酰乙酸酯和/或乙酰乙酰胺官能化的聚合物用作硬化剂。由空气中的水汽在生成烯胺的过程中释放的水的存在下得到的烷氧硅烷基的水解随后缩合使该组合物固化。这是一个二元体系,在这一体系中在就要使用前必须将硅烷和乙酰乙酸基功能化的聚合物混合或掺合。

申请号 091489(Rohm 和 Haas)公开了聚合物用各种所需的基

团如增粘剂、立体稳定剂等通过含烯醇羰基的前体聚合物与含有至少一个所需官能基团和至少一个能与烯醇羰基形成烯胺的胺的物种反应来官能化。但是申请号 091489 未公开使用氨基官能化的硅烷。

本发明提供了一种生产自交联的、环境固化的成膜聚合物的方法：含乙酰乙酸基团的聚合物聚合，聚合后乙酰乙酸官能化的聚合物与氨基官能化的硅烷后反应。

本发明提供了含有官能化的乙酰乙酸基团的自交联的、环境条件固化的水基成膜聚合物，官能化的乙酰乙酸基与氨基官能化的硅烷后反应。

由本发明的聚合物生产的涂料使以下性质都得到改善，如耐溶剂性、抗积垢性、抗印痕和抗粘连性、抗划痕性、粘合性和拉伸性质（如抗冲击性和拉伸强度）。

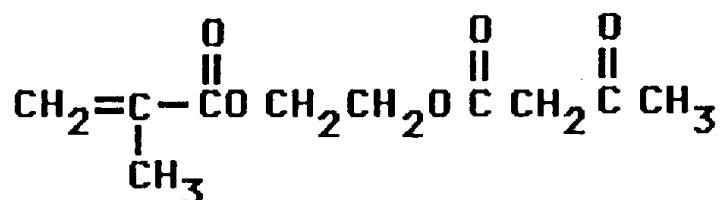
聚合物

在本发明中使用的优选聚合物是有乙酰乙酸侧基的乙烯基聚合物，或称为 β -酮酯。在说明书中使用的术语“侧基”指的是连接在聚合物主链上并可进一步反应的基团。侧基不应理解为狭义上的侧基，狭义上的侧基则排除连接在聚合物链末端的基团。有通过乙酰乙酸官能化的硫醇引入到链末端的乙酰乙酸官能度的聚合物适用于本发明，如美国专利 4960924 中提到的聚合物。通常，乙酰乙酸侧基通过一有机二价基 R^1 连接到聚合物主链上而 R^1 连接到乙酰乙酸部分或通过一带有两个乙酰乙酸基的有机三价基 R^2 连接到聚合物主链

上。



乙酰乙酸官能化的聚合物可用本领域已知的方法来制备。优选的方法是通过插入的聚合，它包括乙酰乙酸官能化的单体。优选的单体是甲基丙烯酸乙酰乙酰氧乙酯，在整个说明书中它简称为AAEM，如下所示：



适用于引入乙酰乙酸官能度的其他单体的例子是丙烯酸乙酰乙酰氧乙酯、甲基丙烯酸乙酰乙酰氧丙酯、乙酰乙酸烯丙酯、甲基丙烯酸乙酰乙酰氧丁酯、甲基丙烯酸2,3-二(乙酰乙酰氧基)丙酯等。通常，任何可聚合的羟基官能化的单体都可通过与双烯酮或其他适合的乙酰乙酰化剂反应转化成相应的乙酰乙酸酯(参见 *Comparison of Methods for the Preparation of Acetoacetylated Coating Resins*, Witzeman, J. S.; Dell Nottingham, W.; Dell Rector, F. J. *Coatings Technology*; Vol. 62, 1990, 101(以及所引的参考文献)。

本发明的乙烯基聚合物常常是乙酰乙酸官能化的单体和其他单

体的共聚物。适用的共聚单体的例子是简单烯烃(如乙烯)、丙烯酸烷基酯和甲基丙烯酸烷基酯(其中烷基有1—20个碳原子(更优选1—8个碳原子)、乙酸乙烯酯、丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯腈、苯乙烯、甲基丙烯酸异冰片基酯、丙烯酰胺、丙烯酸羟乙酯和甲基丙烯酸羟乙酯、甲基丙烯酸羟丙酯和丙烯酸羟丙酯、*N*-乙烯基吡咯烷酮、丁二烯、异戊二烯、乙烯基卤(如乙烯基氯和1,1-二氯乙烯)、马来酸烯烷基酯、富马酸烷基酯、富马酸、马来酸、衣康酸等。包括低浓度二乙烯基或多乙烯基单体也是可能的,有时也是希望的,如聚丙烯酸乙二醇酯、甲基丙烯酸烯丙酯、二乙烯基苯等,以便在乳胶颗粒中引入控制量的凝胶。但是,这样做时确保成膜的质量不会受到严重损害是很重要的。另外,人们可能希望含有链转移剂来控制聚合物的分子量。

乙酰乙酸官能化的聚合物可含有约0.5至100%(重)乙酰乙酸官能化的单体。在任何应用场合,所需的乙酰乙酸官能化的单体的数量都会随逐个情况变化,取决于特定最终用途所需的后官能化程度。但是,通常乙酰乙酸酯单体的浓度为1—40%。常规涂料通常含有约0.5至20%(重)乙酰乙酸酯单体。可以使用分子量为1000至100万以上的聚合物。较低分子量的聚合物应含有足够多的乙酰乙酸酯,以便使后官能度最大。例如,分子量低于10000的AAEM共聚单体通常应含有30%或30%以上AAEM。

通常,乙烯基聚合物用适宜的自由基引发的聚合技术,用自由基

引发剂和适当加热制成在水中的分散液或乳化液。由于有时需要成膜聚合物,适用的乳液聚合物的玻璃化转变温度通常低于 60°C , 因为含有凝集剂聚合物在环境温度下会形成有良好质量的膜。如果在成膜过程中使用可溶性聚合物。宜使用有更高玻璃化转变温度的聚合物,因为它们易成膜。

在本发明的某些方面,在含水介质中的聚合,特别是含水乳液聚合被用来制备该聚合物。可使用常规的分散剂(例如,阴离子型和/或非离子型乳化剂,如碱金属或铵的烷基硫酸盐、烷基磺酸和脂肪酸、乙氧基化的烷基苯等)。所用的分散剂的数量按单体总重计通常为 $0.1-6\%$ (重)。可使热引发法或氧化还原引发法。可使用常规的自由基引发剂(过氧化氢、有机氢过氧化物(如叔丁基氢过氧化物、异丙苯氢过氧化物、叔戊基氢过氧化物)、过硫酸铵和/或碱金属过硫酸盐、有机过氧化物(如过新戊酸叔丁酯、过苯甲酸叔丁酯、苯甲酸过氧化物、过氧二碳酸二(正丙基)酯、乙酰基环己磺酰过氧化物等);按单体总量计通常为 $0.05-3.0\%$ (重)。使用相同引发剂的氧化还原体系与适宜还原剂相结合(例如,还原糖类如异抗坏血酸、亚硫酸钠、硫代硫酸钠、羟胺、肼、亚硫酸氢钠),可使用类似的浓度,常常与金属催化剂一起使用,例如过渡金属盐,其例子是硫酸铁、硫酸铜、硫酸钒等。另外,还有非氧化的热引发剂,如 $2,2'$ -偶氮-双-异丁腈、 $4,4'$ -偶氮-双(4-氰基戊酸)、 $2,2'$ -偶氮-双(2-脒基丙烷)二盐酸化物等。常常可使用低含量的链转移剂来控制分子量,如硫醇

(如正辛基硫醇、正癸基硫醇、巯基丙酸丁酯或巯基丙酸甲酯、巯基丙酸),按单体总量计为0.05—6%(重)。

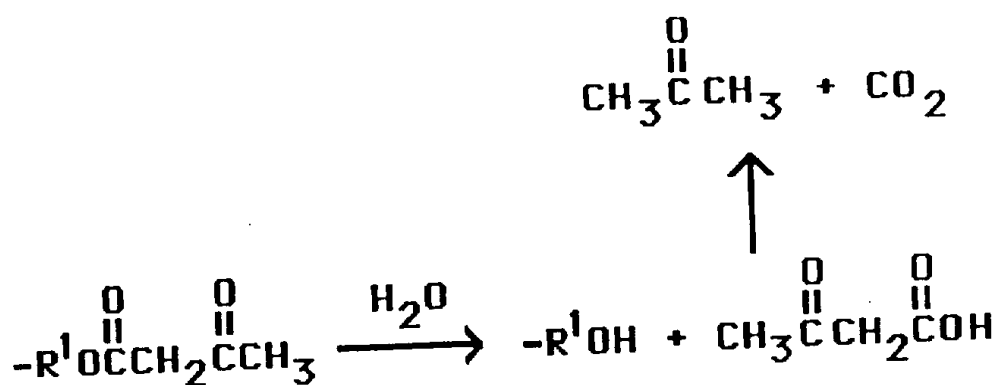
本发明也可用溶剂溶性的聚合物或水溶性的聚合物来实施。当这是希望的,可在水中直接制备聚合物,如果单体混合物是水溶性的,或者作为最常遇到的情况,聚合溶剂是水可互溶的溶剂,如异丙醇、丁基纤溶剂、丙二醇等。在这种情况下,水可含在聚合混合物中或聚合完成后加入。在某些情况下,聚合物在常规的有机溶剂中制备,例如二甲苯、乙酸丁酯、甲乙酮、甲基叔丁基醚等。当和水一起或不与水一起使用有机溶剂时,适宜于使用有机可溶的自由基引发剂如偶氮—双—异丁腈、过辛酸叔丁酯或苯甲酸过氧化物,不管怎样为了确保共聚平稳,加热都是适宜的。制备本发明的水溶性聚合物的另一方法是制备有足够丙烯酸或甲基丙烯酸或其他可聚合的酸单体(通常大于10%)的乙烯基分散液聚合物,以致可通过加入氨或其他碱使乳液聚合物溶解。这类水溶性聚合物宜用作与常规分散聚合物的共混料,优选它们也有乙酰乙酸侧基官能度。碱溶性树脂和乳胶聚合物的共混料具有使光泽性和流变性相结合的特别有利的性质,适用于涂料和印墨。

在本发明的另一实施方案中,含水分散液含有由至少两种互不相溶的共聚物构成的共聚物颗粒。这些相不相溶的共聚物可以以下形态结构存在,例如芯/壳、芯/壳颗粒(壳相不完全包封芯)、芯/壳颗粒(多芯)、互穿网络颗粒等。在所有这些情况下,颗粒的大部分表

面积被至少一种外相占据，而颗粒的内部将被至少一个内相占据。两种聚合物组合物的互不相溶性可用本领域已知的各种方法测定。例如，使用染色技术来突出各相外观之间的差异的扫描电镜的使用就是这样的技术。

使用乳液聚合技术来制备这样的分散液在本领域是大家熟悉的。有时宜通过顺序聚合法通过低浓度交联单体(如甲基丙烯酸烯丙酯、磷酸二烯丙酯、马来酸二烯丙酯、二甲基丙烯酸丁二醇酯、二乙烯基苯、异氰酸三烯丙酯、二丙烯酸乙二醇酯等)在芯中引入某些交联的或凝胶结构。轻度交联的芯不会对成膜有坏影响，并且在某些情况下还得到更好的涂料，特别是当乙酰乙酸侧基集中在壳中时。

如上所述，该技术的主要应用是使分散在或溶解在含水溶剂中的乙烯基聚合物官能化。不幸的是，含有乙酰乙酸侧基的聚合物在水中，特别是加热老化时易于水解。几乎在任何 pH 值下都出现水解，生成乙酰乙酸，它再分解成丙酮和二氧化碳。



在早期的美国专利申请 632302 中，提供了通过在制备后用一

摩尔当量的氨或伯胺(如乙醇胺、甲胺或异丙胺)处理含水的乙酰乙酸酯聚合物来解决这一问题。正如在该申请中描述的,通常聚合物用上述胺之一中和到碱性 pH 值,优选中和到 pH 值大于 9。在这些条件下,生成烯胺。通常随着温度升高,生成烯胺的反应速度迅速增加。通常,烯胺的生成在 8 小时内完成。另一方法是把 pH 值提高到 9 左右,使体系达到平衡,然后再把 pH 值调节到 9 左右,以便补充生成烯胺消耗的胺。通常在 pH 值大于 7 下烯胺对水解是稳定的。

制备含有相等烯胺侧基官能度的乙烯基聚合物的另一方法是使用由适宜的胺和乙酰乙酸酯单体得到的预先形成的烯胺单体。在这种情况下,在聚合过程中必须把 pH 值保持在碱性一侧,以便避免烯胺水解回乙酰乙酸酯。

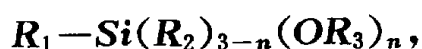
氨基官能化的硅烷

本发明的氨基硅烷改性的聚合物用以下方法制备:将有效量氨基硅烷加到有乙酰乙酸官能度的聚合物中,该聚合物是通过乙酰乙酸官能化的单体(如甲基丙烯酸乙酰乙酰氧乙酯)引入到聚合物链上得到的。加到聚合物中的氨基硅烷的数量随聚合物中乙酰乙酰氧官能化的单体含量变化。如上所述,乙酰乙酰氧官能化的单体的含量按聚合物的重量计一般约 1 至约 40%(重)。用于使聚合物改性的氨基硅烷的含量对一摩尔乙酰乙酰氧基为约 0.10 至约 1.0 摩尔胺部分。

如果使用的氨基硅烷相对于乙酰乙酸官能化的乙烯基聚合物

数量不足,那么干涂料的性质可能受到损害,这些性质例如是耐溶剂性、抗积垢性、抗印痕和抗粘连性以及抗划痕性。而另一方面,如果乙烯基聚合物的氨基硅烷摩尔数与乙酰乙酸官能度摩尔数的比大于1,那么由于硅氧烷基过量的预交联可能使涂料性能(如成膜性)受损。这也可能使对水的敏感性增加以及使某些基材如木质基材褪色。

不同分子量和结构的氨基硅烷都可用于实施本发明改性乙酰乙酸官能化的聚合物。适用于本发明的氨基硅烷的通用结构为



其中 n 大于或等于 1,但小于或等于 3, R_1 为烷基或苯基或其组合,并至少含有一个能与乙酰乙酰氧基形成烯胺的胺基, R_3 为烷基、苯基或氢原子或其组合, R_2 为氢原子、苯基或烷基或其组合。 R_2 也可作为硅烷低聚物,它可含或不含 OR_3 ,可含或不含能与乙酰乙酰氧基生成烯胺的胺官能度。但是,优选氨基硅烷的平均分子量为约 140 至约 500,最优选为约 150 至约 250,可用凝胶渗透色谱法测定。实用的考虑因素是唯一对氨基硅烷的结构和分子量的限制,这些因素如溶解度、水解速度、与乙酰乙酸酯前体聚合物的相溶性、聚合物稳定性等。虽然为了方便起见,最好氨基硅烷分子量最大不超过约 190 至约 250, n 等于 1 或 2, R_2 为甲氧基或乙氧基, R_1 为有 3—6 个碳原子的烷基,而所含的能与乙酰乙酰氧基生成烯胺的胺基不大于 1。

发现对乙酰乙酸官能化的乙烯基聚合物是有效改性剂的氨基硅烷可选自甲氧基甲硅烷基丙基二乙三胺、 N -甲基氮丙基三甲氧基

硅烷、氨乙基氨丙基甲基二甲氧基硅烷、氨乙基氨丙基三甲氧基硅烷 (Dow Corning Z-6020)、氨丙基甲基二甲氧基硅烷、氨丙基三甲氧基硅烷、聚氨烷基硅氧烷、氨乙基氨乙基氨丙基—三甲氧基硅烷、N—甲基氨丙基三甲氧基硅烷、甲氨基—丙基三甲氧基硅烷、氨丙基甲基二甲氧基硅烷、氨丙基三乙氧基硅烷、4—氨丁基三乙氧基硅烷、低聚氨烷基硅烷等，它们由 Dow Corning, Midland, Michigan; Union Carbide Specialty Chemicals Division, Danbury Connecticut and Huls of America, Piscataway, New, Jersey, Wacker Silicones Corporation of Adrian Michigan 提供。

在本发明实施中，通过将一定数量的氨基硅烷加到乙酰乙酸官能化的乙烯基聚合物中来制备氨基硅烷改性的涂料。由于上面所述的原因，加入的硅烷数量应根据聚合物的乙酰乙酸基的含量按一定比例加入。氨基官能化的硅烷最好在乙酰乙酸基官能化的乙烯基乳液聚合物聚合后加入。

通常，氨基硅烷可直接加到乙酰乙酸基官能化的前体聚合物中。但是，为了优化硅氧烷改性的最终聚合物的性能和加工，辅助表面活性剂可能是需要的。在前体聚合物通过乳液聚合制备的情况下特别是这样。在这种情况下，当与氨基硅烷一起使用时，表面活性剂例如可提高稳定性，以及提高所需的性能，如抗划痕性。

辅助表面活性剂可在氨基硅烷加入前后加入，或作为制备乳液

聚合前体的一部分加入。

表面活性剂可用其亲水亲油平衡(*HLB*)值来表征。*HLB*值小于10的表面活性剂的亲油性更强,而*HLB*值大于10的表面活性剂的亲水性更强。在优选的表面活性剂中,希望有更强亲水性的非离子型表面活性剂,其*HLB*值大于10。更优选的是,*HLB*值应大于15。

可使用的表面活性剂含量至多为前体的10%(重)。更优选的表面活性剂的含量为前体的3—6%(重)。对表面活性剂含量的唯一限制例如是耐水性差、不稳定性等。

可用于实施本发明的表面活性剂的例子选自非离子型表面活性剂(如辛基苯氧基聚乙氧基乙醇、壬基苯氧基聚乙氧基乙醇、聚丙氧乙氧基醇等)和离子型表面活性剂(如十二烷基硫酸钠、硬脂酸钠等)。

添加剂

用本发明的氨基硅烷改性的乙酰乙酸盐官能化的乙烯基聚合物可根据所选的最终用途来调配。可加入各种添加剂,例如增稠剂、分散剂、颜料、增量剂、填充剂、防冻剂、增塑剂、增粘剂、凝集剂、润湿剂、消泡剂、着色剂、非醛杀虫剂、皂和滑爽剂等。

测试方法

以硅改性的乳胶为基础的透明涂料性能的评价

抗划痕性

该试验是基于用硬的物体以小角度触击涂层；在提供的实施例中，该物体是试验人的指甲。该试验给出涂层是否抗划痕，划痕会使涂层的光泽度下降。

涂料涂覆在基材上并使其固化后，将经涂覆的基材放在固体表面上，如桌面上，并用操作人员的指甲触击。操作人员的指甲与经涂覆的表面保持平行，冲击角大于 45° （离表面的法线），以便使涂层留下划痕的可能增加。

当比较涂料时，同一操作人员进行这一试验是重要的。这试验用于区分相对差别。

我们使用了以下评价分级：

评级	外观
1—极好	无看得出的划痕
2—良好	有细的划痕
3—差	有粗的划痕

黑底痕和抗擦伤性

测定黑底痕和抗擦伤性的方法在化学专用品制造商协会公报 9—73 号中描述，不同点是用商业购买的橡胶鞋底代替推荐的 2 英寸橡胶立方体，基材为木板（枫木）而不是聚氯乙烯地板。

我们测定了被黑底痕和划痕覆盖的经涂覆的基材的面积百分数；使用透明图纸很容易进行测定。黑底痕是橡胶在涂料上或涂料中实际的沉积量。黑底痕可为暂时的，可用干粗布（如干酪包布）和适

宜的溶剂(如无气味的矿油精)除去。

另一方面,擦伤痕是涂层物理位移的结果,表现为光泽下降的面积。擦伤痕和黑底痕可在鞋底触击基材的地方同时出现,即当除去黑底痕时,擦伤可能还存在。

地板磨损试验

将涂料涂覆到木板上并在 25℃ 下固化一定时期,然后将它们放在繁忙的交通通道上。所用的通道经受行人交通和维修手推车、样品架等的车辆交通。在足够长的暴露时间前后测定在 60℃ 和 20℃ 的光泽以及擦伤痕和划痕。

用干布除去黑痕

如上所述试验板暴露到橡胶底以后,测试了用干布除去涂层上橡胶痕的难易。用适中的压力将粗平布在黑色橡胶痕上摩擦,此后评价除去程度,“完全”指所有的黑色橡胶痕都被除去;“部分”指不是所有的黑色橡胶痕被除去;“没有”指擦后所有的黑色橡胶痕都存在。

如下的实施例用于说明本发明的某些实施方案。不应把它们看成是对本发明范围的限制,本发明的范围在说明书和权利要求书中更全面地描述。

除非另加说明,百分数都以固体总重计。

实施例 I

实施例 I 说明氨基硅烷改性使含 AAEM 的乳胶的涂料性能提

高。我们还说明了氨基硅烷的含量和类型对涂料性能的影响。

前体乳胶的制备

前体乳胶 I-A 和 I-B 的制备细节描述如下。两种前体其制备方法相同,不同点是 I-B 没有 AAEM 单体。表 I-1 说明前体的组成以及一些特性。

将 121.3 克去离子水(DIW)和 6.1 克 ALIPAL CO436 加到玻璃容器中。将 4.8 克十二烷基硫酸钠,随后将 326.3 克丙烯酸丁酯(BA)、386.8 克甲基丙烯酸甲酯(MMA)、7.25 克甲基丙烯酸烯丙酯(ALMA)和 3.65 克甲基丙烯酸(MAA)加到容器中,然后搅拌至乳化。这就是单体乳液 1(ME-1)。

将 260 克 DIW 和 14.2 克 ALIPAL CO 436 加到另一玻璃容器中。将 380.9 克 BA、515 克 MMA、167.8 克 AAEM 和 27.5 克 MAA 加到容器中,然后搅拌至乳化。这就是单体乳液 2(ME-2)。

将 1282.3 克 DIW 在干燥氮气下加到聚合反应器中,随后加入 18.6 克 ALIPAL CO436。将该混合物搅拌,然后加热到 85°C。随后加入 100 克 ME-1。两分钟后,加入 3.6 克于 DIW 中的过硫酸钠。10 分钟后,加入 7.2 克于 DIW 中的碳酸钠。5 分钟后,将 ME-1 和 0.90 克于 DIW 中的 SP 在 90 分钟内一起加入。加完 ME-1 后,ME-1 容器用 40 克 DIW 冲洗。聚合反应器在 85°C 下再维持 15 分钟。随后一起加入 ME-2 和 0.90 克于 DIW 中的 SP。在 90 分钟内完成这一加入。加入 ME-2 后,ME-2 容器用 40 克 DIW 冲洗。聚

合反应器在 85℃ 下维持 30 分钟。

在 85℃ 下维持 30 分钟后，将反应器冷却到 55℃，并按顺序用 5 克 0.15% $FeSO_4$ 、5 克 1% *Versene* 和 0.5 克 70% *t-BHP* (它们都在 *DIW* 中)“赶走”单体。一分钟后，加入 0.30 克于 *DIW* 中的异抗坏血酸。在 55℃ 下再维持 30 分钟后，加入 62.5 克 28% 氨水。在用氨基硅烷改性前，先前生成的聚合物冷却到室温。

前体 I-A 和 I-B 在制备方法、两步法和组成方面是相同的，不同点是 I-B 没有 *AAEM*。

硅改性的乳胶的制备

将上述制备方法制备的前体 I-A 加到混合容器中。在搅拌下，在大约 5 分钟内将 *TRITON X405* (70%) 加到搅拌的前体中。*X405* 加完约 10 分钟后，在约 5 分钟内将氨基硅烷滴加入。在加完氨基硅烷后，将混合物搅拌约 1 小时。所用材料的数量列入表 I-2。在硅烷改性的乳胶配制密封剂以前，将它放置约 16 小时。

基于硅烷改性的乳胶的含水木材密封剂的制备

表 I-3 列出用于评价组合物 I-1 至 I-9 的密封剂配方。通用配方以及基于组合物 I-4 的特例的配方被列出。除乳胶外的所有材料都加到混合容器中。在搅拌下，将硅烷改性的乳胶加入，至少再搅拌 1 小时，使用前放置至少 16 小时。

基于组合物 I-1 至 I-9 的密封剂的测试

将基于组合物 I-1 至 I-9 的密封剂的三层涂料涂覆到枫木

板上,每两次涂层之间约隔 1 至 2 小时。最后涂层后测试前,将经密封的木板在 25°C 下固化 72 小时。试验结果列入表 I-4。

表 I-1

含 AAEM 的前体的特性

AAEM 前体	固含量(%(重量))	毫摩尔当量 AAEM/克固体
IA	46.0	0.42
IB	46.1	0.00

前体 IA 的组成

第一步 40% of 45 BA/53.5 MMA/1 ALMA/0.5 MAA

第二步 = 60% of 35 BA/47.5 MMA/2.5 MAA/15 AAEM

前体 IB 的组成: 除没有 AAEM 外其他与 IA 相同

表 I-2

硅氧烷改性的乳胶的配方(份重)

组合物	<u>I1</u>	<u>I2</u>	<u>I3</u>	<u>I4</u>	<u>I5</u>	<u>I6</u>	<u>I7</u>	<u>I8</u>	<u>I9</u>
(加入顺序)									
材料									
前体 IA	100	100	100	100	100	100	100	100	100
前体 IB									
Triton X405 ¹	3.4	3.4	3.4	3.4	3.4	3.4	3.4	3.4	3.4
A0700 ²	0.0	1.5	2.9	4.3	5.8			4.3	0.0
A0800 ³						3.5	1.2		
毫克当量硅烷/									
毫克当量 AAEM	0.00	0.33	0.66	1.00	1.33	0.33	1.00	1.00	0.00

注:

1. 浓度 70%
2. 氨乙基氨丙基三甲氧基硅烷
3. 氨丙基三甲氧基硅烷

表 I-3

乳胶组合物 I-1 至 I-9 的含水木材密封剂配方
通用配方
(25% 固体, 示出加入顺序)

材料	数量(份重)
硅烷改性的乳胶	25 pph ¹ (固体)
DE ²	35 % 按乳胶固体计
FC-120 ³	1.2 pph
SWS-211 ⁴	0.02 pph
水	稀释到 25% 固含量

基于组合物 I-4 的含水木材密封剂的特例

材料	数量(份重)
乳胶组合物 I4	53.87
DE	8.14
FC-120	1.2
SWS-211	0.02
水	40.60

注:

1. pph = 每百份密封剂的份数
2. 乙二醇单乙醚
3. 在水中 1% 活性的 Fluorad 120 润湿助剂/二丙二醇甲醚: 47/1
4. Wacker 提供的硅氧烷消泡剂

表 1-4

基于组合物 1-9 的含水木材密封剂的性能

乳胶组合物	抗划痕性	%黑底痕	除去黑底痕(干布)
I1	5	2.3	没有
I2	2	1.5	部分
I3	1	1.1	完全
I4	1	1.6	完全
I5	1	1.5	完全
I6	4	1.5	没有
I7	4	2.0	部分
I8	5	2.6	没有
I9	5	2.9	没有

实施例 II

实施例 II 说明氨基硅烷改性使含 AAEM 的乳胶的涂料性能提高。我们还说明了氨基硅烷的含量和类型对涂料性能的影响。

前体乳胶的制备

通过加入 475 克 DIW、20 克十二烷基硫酸钠(SLS)、600 克丙烯酸乙酯、335 克 MMA、15 克 MAA 和 50 克 AAEM 随后进行搅拌的方法制备单体乳液(ME)。

在氮气下将 800 克 DIW 和 25 克 SLS 加到聚合反应器中。将温度升到 85℃后,将 4.2 克于 DIW 中的过硫酸铵(ASP)加入。加入 APS 以后,分别以约 12.5 克/分钟和 0.88 毫升/分钟的速度将 ME 和 2.1 克于 DIW 中的 APS 一起加入。加完 ME 后,乳液容器用 30 克 DIW 冲洗。在 1 小时内将反应器冷却到 56℃,此后将 1 克于 DIW 中的 *t*-BHP 和 0.5 克于 DIW 中的异抗坏血酸加入。将反应器冷却到室温并在用氨基硅烷改性前过滤。表 II 列出前体 II A 的某些特性。

硅改性的乳胶的制备

前体 II - A 基硅氧烷改性的乳胶的制备步骤与实施例 I 中描述的相同,不同点是所使用的材料和数量列入表 II - 2。在硅烷改性的乳胶用于密封剂配方以前,先将它放置 4 天。

基于硅烷改性的乳胶的含水木材密封剂的制备

表 II - 3 列出所用的密封剂配方以评价组合物 II - 1 至 II - 4。列出了通用配方以及基于组合物 II - 4 的特例。除乳胶外其他所有的材料都加到混合容器中。在搅拌下加入硅烷改性的乳胶。在使用前将混合物至少再搅拌 1 小时并放置至少 16 小时。

基于组合物 II - 1 至 II - 4 的密封剂的测试

将基于组合物 II - 1 至 II - 4 的密封剂的三层涂料涂覆到枫木板，每两次涂层之间约隔 1 至 2 小时。最后涂层后测试前，将经密封的木板在 25℃ 下固化 72 小时。试验结果列入表 II - 4。

表 II-1

含 AAEM 的前体 IIA 的特性

固含量(%(重)) 毫摩尔 AAEM/克固体
40.1 0.23

前体 IIA 的组成: 60 EA/33.5 MMA/1.5 MAA/5 AAEM

表 II-2

含硅氧烷改性的乳胶的配方(份重)

组合物(加入顺序)	II1	II2	II3	II4
材料				
前体 IIA	100	100	100	100
Triton X405 ¹	2.9	2.9	2.9	2.9
A07002	0.0	0.7	2.1	
A0699 ³				1.9
毫克当量硅烷/ 毫克当量 AAEM	0.00	0.33	1.00	1.00

注:

1. 浓度 70%
2. 氨乙基氨丙基三甲氧基硅烷
3. 氨乙基氨丙基甲基二甲氧基硅烷

表 II-3

乳胶组合物 II-1 至 II-4 的含水木材密封剂配方

通用配方

(25% 固体, 所示的加入顺序)

材料	数量(份重)
硅烷改性的乳胶	25 pph ¹ (固体)
DE ²	35 % 按乳胶固体计
FC-120 ³	1.2 pph
SWS-211 ⁴	0.02 pph
水	稀释到 25% 固体

基于组合物 II-4 的含水材料密封剂的特例

材料	数量(份重)
乳胶组合物 II-4	64.18
DE	9.98
FC-170C	0.20
SWS-211	0.02
水	25.63

注:

1. pph = 每百份密封剂的份数
2. 二乙二醇单乙醚
3. 3M Fluorad 170C 润湿助剂
4. Wacker 提供的硅氧烷消泡剂

表 II-4

基于组合物 II-1 至 II-4 的含水木材密封剂的性能

乳胶组合物	黑底(相对)	擦伤率%
II1	3	3.3
II2	2	1.6
II3	2	0.0
II4	1	0.0

注：1.1=最好(在约 2.5%覆盖率下)。数字增加意味着性能下降

实施例 III

实施例 III 说明氨基硅烷的结构对涂料性能的影响。

前体乳胶的制备

使用如实施例 I 中描述的前体乳胶 I A。

硅氧烷改性的乳胶的制备

基于前体 I A 的硅氧烷改性的乳胶的制备步骤与实施例 I 中描述的相同，不同的是使用的材料和数量列入表 III-1，使用前体/Triton405(70%)的通用预共混料。在硅烷改性的乳胶用于密封剂配方以前，将它放置 1 小时。

基于硅烷改性的乳胶的含水木材密封剂的制备

表 III-2 列出用于评价组合物 III-1 至 III-4 的密封剂配方。通用配方以及基于组合物 III-1 的特定例被列出。涂料制备如实施例 I 所描述的。

基于组合物 III-1 至 III-5 的密封剂的测试

将基于组合物 III-1 至 III-5 的密封剂的三层涂料涂覆到枫木板上，每两次涂层之间约隔 1 至 2 小时。最后涂层后测试前，将经密封的木板在 25℃ 下固化 72 小时。试验结果列入表 III-3。

表 III-1

硅氧烷改性的乳胶的配方(份重)

予共混料 = 100 前体乳胶 IA
3.3 Triton X405 (70%)

组合物 (加入顺序)	<u>III1</u>	<u>III2</u>	<u>III3</u>	<u>III4</u>	<u>III5</u>
材料					
预混料					
前体 IA	100	103.3	103.3	103.3	103.3
Triton X405 ¹	3.3				
A0700 ²		3.4			
A0699 ³			3.2		
A0800 ⁴				2.8	
A0742 ⁵					2.9
毫克当量硅烷/ 毫克当量 AAEM	0.00	0.80	0.80	0.80	0.80

注:

1. 浓度 70%
2. 氨乙基氨丙基三甲氧基硅烷
3. 氨乙基氨丙基甲基二甲氧基硅烷
4. 氨丙基三甲氧基硅烷
5. 氨丙基甲基二乙氧基硅烷

表 III-2

乳胶组合物 III-1 至 III-5 的含水木材密封剂配方
通用配方
(25%固体, 所示的加入顺序)

材料	数量(份数)
硅烷改性的乳胶	25 pph ¹ (固体)
DE ²	35 % 按乳胶固体计
FC-120 ³	1.2 pph
SWS-211 ⁴	0.02 pph
水	稀释到 25% 固体

基于组合物 III-2 的含水木材密封剂特例

材料	数量(份重)
乳胶组合物 III-2	54.19
DE	8.14
FC-120	1.2
SWS-211	0.02
水	36.30

注:

1. pph = 每 100 份密封剂的份数
2. 乙二醇单乙醚
3. 在水中 1% 活性的 Fluorad 120 润湿助剂/丙二醇甲醚: 47/1
4. Wacker 提供的硅氧烷:

表 III-3

基于组合物 III-1 至 III-5 的含水木材密封剂的性能

乳胶组合物	% 黑底痕	% 擦伤率	耐划痕性
III-1	3.8	2.2	5 (差)
III-2	2.2	0.0	1 (极好)
III-3	1.0	0.0	1 (极好)
III-4	1.7	1.0	4 (良好)
III-5	1.2	0.0	1 (极好)

实施例IV

实施例IV说明硅氧烷改性使基于室温成膜前体乳胶的涂料的性能提高。

前体乳胶IV的制备

前体乳胶IV A的制备方法和特性如上述实施例I中描述的,不同的是在第一步,在ME-1中BA/MMA比从35/47.5变到69.8/12.7,得到较软的玻璃化转变温度较低的前体乳胶。前体乳胶IV A的固含量为45.3。

硅氧烷改性的乳胶的制备

基于前体IV A的硅氧烷改性的乳胶的制备步骤与上述实施例I中描述的相同,不同的是使用的材料和数量列入表IV-1

基于硅烷改性的乳胶的含水木材密封剂的制备

表IV-2列出用于评价组合物IV-1的密封剂配方。步骤与以前的实施例相同。注意,当组合物IV 1和前体IV A在低于室温形成膜时,不使用共溶剂(DE)。

基于组合物IV 1和前体IV的密封剂的测试

将基于组合物IV 1和前体IV A的密封剂的4层涂料涂覆到枫木板上,每两次涂层之间约隔1-2小时。最后涂层后测试前,将经密封的木板在25℃下固化3天。试验结果列入表IV-3。

表 IV-1

硅氧烷改性的乳胶 IV-1 的制备(份重)
(加入顺序)

材料	
前体 IVA	100.0
Triton X405 ¹	3.2
A0700 ²	4.3
毫克当量/毫克当量 AAEM	1.00

注:

1. 浓度 70%
2. 氨乙基氨丙基三甲氧基硅烷

表 IV-2

组合物 IV1 的含水木材密封剂配方
(25%固体,所示的加入顺序)

材料	数量(份重)	
水	45.65	39.85
FC-120	0.93	0.93
SWS-211	0.02	0.02
组合物 IV1	50.00	
前体 IVA		50.00

表 IV-3

基于组合物 IV1 的含水木材密封剂的性能

乳胶组合物	%黑底痕	%擦伤率	Mar <u>Resistance</u>
IV1	2.0	0	1 (极好)
Pre 前体 IV	3.5	2.2	5 (差)

实施例 V

地板磨损试验

在这一实施例中，组合物 III—5 如实施例 III 中描述的被制备和配方。对比组合物(前体未用氨基硅烷改性)为实施例 III 的组合物 III—1，不同的是没有 X405，按实施例 III 配方到密封剂中。每一涂料有 5 层涂层涂覆到枫木板上，并在放置在暴露区的地板上以前在 25℃ 下固化 1 周。

表 V—1 列出 26 天磨损的影响。

表 V—1

硅烷改性的和未改性的前体 I—1 在磨损试验中的比较

乳胶组合物	20℃光泽度 保持率%	60℃下光泽度 保持率%	外 观
前体 I—1 (未改性)	62	72	高度擦伤和划痕
III—5	91	82	很少的擦伤和划痕

注：

1 光泽度保持率 = (最后的光泽度 / 初始光泽度) × 100

实施例 VI

在实施例 VI 中，我们说明用氢氧化钾中和而不是用氨。

前体乳胶的制备

前体乳胶 VI-A 和 VI-B 的制备和特性如上述实施例 I 中描述的,不同的是乳胶都不用氨中和 VI-B 用均相法制备,在那里所有的单体都由单一的单体乳体引入。前体 VI-A 和 VI-B 的固含量分别为 47.6% 和 47.8%。

硅改性的乳胶的制备

基于前体 VI-A 和 VI-B 的硅氧烷改性的乳胶的制备步骤如在实施例 I 中描述的,不同的是所用的材料和数量列入表 VI-1。还有,在加其他材料以前,用氢氧化钾水溶液把前体乳胶的 pH 值升到约 7.5。

基于硅烷改性的乳胶的含水木材密封剂的制备

表 VI-2 列出用于评价组合物 VI-1 至 VI-5 的密封剂配方。步骤与以前的实施例相同。

基于组合物 IV-1 和前体 IV 的密封剂的测试

将基于组合物 IV-1 和前体 IV 的密封剂的 4 层涂料涂覆到枫木板上,每两次涂层之间约隔 1-2 小时。最后涂层后测试前,将经密封的木板在 25°C 下固化 3 天。试验结果列入表 VI-3。

表 VI-1

硅氧烷改性的乳胶的配方(份重)

组合物(加入顺序)	<u>VI1</u>	<u>VI2</u>	<u>VI3</u>	<u>VI4</u>	<u>VI5</u>
材料					
前体 VI-A	100	100			
前体 VI-B			100	100	100
KOH (2.1N)	1.70	1.70	1.50	1.50	1.50
水	5.08	11.36	5.52	11.20	11.72
Triton X405 ¹			3.40	3.4	3.4
A0700 ²					3.6
A0742 ³		3.06		3.1	
毫克当量硅烷/ 毫克当量 AAEM	0.00	0.80	0.00	0.80	0.80

注:

1. 浓度 70%
2. 氨乙基氨丙基三甲氧基硅烷
3. 氨乙基氨丙基甲基二甲氧基硅烷

表 VI-2

通用配方

(25%固体,所示的加入顺序)

材料	数量(份重)
硅烷改性的乳胶	25 pph ¹ (固体)
DE ²	35% 按乳胶固体计
FC-120 ³	1.2 pph
SWS-211 ⁴	0.02 pph
水	稀释到 25%固体

基于组合物 VI-2 的含水木材密封剂特例

材料	数量(份重)
乳胶组合物 VI-1	35.00
DE	3.80
FC-120	0.94
SWS-211	0.02
水	22.70

注:1. pph=每 100 份密封剂的份数

2. 二乙二醇单乙醚

3. 在水中 1%活性的 Fluorad 120 润湿助剂/二丙二醇甲醚:47/1

4. Wacker 提供的硅氧烷消泡剂

表 VI-3

基于组合物 IV1 的含水木材密封剂的性能

乳胶组合物	%黑底痕	%擦伤率	抗划痕性
VI1	2.4	2.5	5(差)
VI2	1.6	<0.1%	1(极好)
VI3	1.6	1.7	5(差)
VI4	1.3	<0.1%	1(极好)
VI5	1.5	0.0	1(极好)

实施例VII

中和和方法的影响

实施例VII说明硅改性的乳胶可通过将氨基硅烷和表面活性剂的预混料加到前体中而不是分开加入的方法来制备。这样使制备方式得以改进，因为稀释的材料加入不太可能影响乳胶并使它絮凝。我们还说明用氢氧化钾的中和步骤可以取消。

前体乳胶的制备

在不用 NH_3 中和的情况下按实施例 I 中描述的方法制备了乳胶、前体 VIIA。固含量为 46.5%。

硅改性的乳胶的制备

按实施例 VI 中描述的制备硅改性的乳胶，不同的是氨基硅烷、表面活性剂和水的预混料用于两组合物(见表 VII-1)。

基于硅烷改性的乳胶的含水木材密封剂的制备

基于前体 VII-1 至 VII-4 的含水密封剂按实施例 VI 描述的制备，不同的是调节前体的固含量。将密封剂涂覆到木板上并按以前的实施例描述的进行固化。试验结果列入表 VI-3。

表 VII-1

硅氧烷改性的乳胶的配方(份重)

组合物 加入顺序	<u>VII1</u>	<u>VII2</u>	<u>VII3</u>	<u>VII4</u>
材料				
前体 VII-A	100.00	100.00	100.00	100.00
KOH (2.1N)	0.70	0.60		0.60
Premix ¹		8.1	8.4	
水				1.76
Triton X405 ²				3.20
A0742 ³				2.97
毫克当量硅烷/ 毫克当量 AAEM	0.00	0.80	0.83	0.80

注:

1. Premix = 36.9 A0742/41.2 X 405/21.8 水。制备后将 Premix 立即加到所示的前体中!
2. 浓度 70%
3. 氨乙基氨丙基甲基二甲氧基硅烷

表 VII-2

基于组合物 IV1 的含水木材密封剂的性能

乳胶组合物	絮凝 (沉积)	%黑底	抗划痕性
VII1	没有	1.4	5(差)
VII2	没有	1.0	1(极好)
VII3	没有	0.90	1(极好)
VII4	稍有	1.0	1(极好)

实施例VIII

实施例VIII说明表面活性剂对于优化密封剂性能的重要性。

前体乳胶的制备

将 812.5 克 *DIW* 加热到 85°C，此后将 20.4 克 *SIPONATE DS-4* 在氮气氛下加到聚合反应器中。在另一个容器中，通过将 12 克 *DS-4*、150 克 *DIW*、110 克 *BA*、355 克 *MMA* 和 10 克 *MAA* 混合来制备单体乳液 (*ME*)。将 31 克 *ME* 和 10 克 *DIW* 加到聚合反应器中，随后加 1.5 克于水中的过硫酸铵 (*APS*) 和 1.5 克于水中的碳酸钠。将 25 克 *ALMA* 加到 *ME* 容器中。然后在 90 分钟内将 *ME* 加到聚合反应器中，同时以 0.84 克/分钟的速度加入 1.5 克于 150 克 *DIW* 中的 *APS*。加完 *ME* 后，停止 *APSDIW* 进料。然后聚合反应器在 85°C 下再维持 30 分钟。第二份 *ME* 如上述方法制备，但使用 12g

DS-4，150g *DIW*，212.5g 丙烯酸乙基己基酯，67.5g 苯乙烯，125g 丙烯腈，75g *AAEM* 和 20g *MAA*。将该 *ME* 历时 90 分钟，伴随着 *APSDIW* 的消耗加到聚合容器中。在加完 *ME* 后，用 25g *DIW* 冲洗乳化液容器。将聚合容器在 85°C 下再保持 30 分钟。此后将它冷却到 60°C，并用实施例 I 描述类似方法赶出。

硅改性的乳胶的制备

在不用 NH_3 中和的条件下，在固含量为 45.9% 下按实施例 I 描述的制备了前体。前体 VIII B 的制备在附件 VIII 中描述，并有以下特

点。

组成：第一步：50%的 22BA/71MMA/5ALMA/2MAA

第二步：50%的 42.5EHA/13.5STY/25AN/15AAEM

固含量：39.7%

基于硅烷改性的乳胶的含水木材密封剂的制备

基于前体VIII—1至VIII—6的含水密封剂按表VIII—2制备。将密封剂涂覆到木板上并按以前的实施例固化。试验结果列入表VIII—3。

表 VIII-1

硅氧烷改性的乳胶的配方 (份重)

组合物 (加入顺序)	VIII1	VIII2	VIII3	VIII4	VIII5	VIII6
材料						
前体 VIIIA	100.00	100.00	100.00			
前体 VIIB				100.00	100.00	100.00
Premix ²	5.67	6.82	7.96	3.44	2.45	0.0
特性						
X405含量 ³	0.0	2.5%	5.0%	5.0%	0.0	0.0
毫克当量硅烷/ 毫克当量 AAEM	0.80	0.80	0.80	0.80	0.80	0.0

注:

1. 用氨水中和到 pH=7.5

2. 予混料制备如下:

组合物 1: 3.56 水 + 3.85A0742

组合物 2: 3.92 水 + 2.41X 405(70%) + 4.32A0742

组合物 3: 4.38 水 + 8.23 X405(70%) + 7.39 A0742

组合物 4: 1.27 水 + 2.38X 405(70%) + 2.14A0742

组合物 5: 1.98 水 + 2.14A 0742

3. 前体固体的百分数

表 VIII-2

组合物 VIII 的含水密封剂配方(30%固体)

材料

(加入顺序)

水	23.09	24.09	25.04	15.88	13.50	11.89
DE	7.05	6.89	6.73	6.73	7.05	7.50
FC120 (1%)	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50
KP-140 ¹	1.41	1.38	1.35	1.35	1.41	1.50
EG ²	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00
消泡剂 ³	0.02	0.02	0.02	0.04	0.04	0.04

上述材料装入混合容器。在搅拌下加入如下：

VIII1	64.91					
VIII2		64.10				
VIII3			63.34			
VIII4				72.50		
VIII5					74.50	
VIII6						75.57

注：

1. 磷酸三丁氧基乙酯
2. 乙二醇
3. 硅氧烷消泡剂

表 VIII-3

基于组合物 VIII 的含水密封剂的性能

乳胶组合物	抗划痕性	%黑底痕
VIII-1	5(差)	0.8
VIII-2	3(良好)	1.1
VIII-3	1(极好)	1.2
VIII-4	1(极好)	0.9
VIII-5	5(差)	0.5
VIII-6	5(差)	1.2

实施例 IX

实施例 IX 说明表面活性剂对于优化硅氧烷改性的乳胶的性能来说不必存在。

硅改性的乳胶的制备

实施例 VI 中描述的前体用来制备硅改性的乳胶组合物 IX-1 至 IX-4 (见表 IX)。组合物 IX 3 通过 X405 后加到一部分 IX 1 中来制备, IX 1 先 24 小时。

基于硅烷改性的乳胶的含水木材密封剂的制备

基于前体 IX 1 至 IX 4 的含水密封剂按表 VIII-2 制备。将密封剂涂覆到木板上,并按以前实施例中描述的固化。

基于组合物 IX 的含水密封剂的性能

密封剂的测试与实施例 1 至 VIII 是相同的,不同点是使用的 Snell 盒较小,在盒中的底数大,板暴露时间为 10 分钟,而不是 5 分钟。给出的测试条件比以前的实施例更苛刻。结果列入表 IX-3。

表 IX-1

硅氧烷改性的乳胶的配方(份重)

组合物 (加入顺序)	<u>IX1</u>	<u>IX2</u>	<u>IX3¹</u>	<u>IX4²</u>
材料				
前体	100.00	100.00	100.00	100.00
予混料 3	5.67	7.96	5.67	
X 405 (70%)		3.35		
特性				
X405 含量 ⁴	0.0	5.0%	5.0%	0.0
毫克当量硅烷/ 毫克当量 AAEM	0.80	0.80	0.80	0.0

注:

1. 通过将 X 405 (70%) 掺混到早 24 小时的组合物 IX 1 中来制备, 100 份组合物 IX 1 与 3.1 份 X 405 (70%)

2. 用氨水中和到 pH=8.1

3. 予混料制备如下:

组合物 1: 3.56 水 + 3.85A0742

组合物 2: 4.38 水 + 8.23X 405(70%) + 7.39A0742

组合物 4: 3.56 水 + 3.85A 0742

4. 前体固体的百分数

表 IX—2

组合物 IX 的含水密封剂配方
(30%固体)

材料 (加入顺序)				
水	20.84	22.77	22.17	19.94
DE	7.05	6.73	6.73	7.50
FC120 (1%)	1.50	1.50	1.50	1.50
KP-140 ¹	1.40	1.40	1.40	1.40
EC ²	2.00	2.00	2.00	2.00
消泡剂 ³	0.20	0.20	0.20	0.20

将上述材料装入混合容器。在搅拌下加以下材料。

IX-1	64.91			
IX-2		63.30		
IX-3			63.91	
IX-4				65.36

搅拌 30 分钟后加以下材料：

Acrysol RM-1020 ⁴	2.1	2.1	2.1	2.1
------------------------------	-----	-----	-----	-----

注：

1. 磷酸三丁氧乙酯
2. 乙二醇
3. Foamaster 111
4. 流变改性剂

表 IX—3

基于组合组 IX 的含水密封剂的性能

乳胶组合物	抗划痕性	%黑底痕	%擦伤痕
IX-1	3-4 (好)	1.4	1.2
IX-2	2 (很好)	1.1	0.9
IX-3	1 (极好)	1.0	0.7
IX-4	5 (差)	2.8	1.8

注：

1. 在 25°C 下固化 3 周后

实施例 X

实施例 X 说明表面活性剂的亲水亲油平衡(HBL)可影响硅改性的乳胶的性能。

硅改性的乳胶的制备

实施例 VI 中描述的前体被用来制备改性的乳胶组合物 X-1 至 X-3。表面活性剂对前体固体的毫克当量数保持在 0.25 不变。正如上述实施例 X 中描述的,在搅拌下将表面活性剂、氨基硅烷和水的预混料加到前体中。

基于硅烷改性的乳胶的含水木材密封剂的制备

基于前体 IX 1 至 IX 4 的含水密封剂按表 X-2 制备。将密封剂涂覆到木板上,并按以前实施例描述的进行固化。

基于组合物 IX 的含水密封剂的性能

密封剂的测试与实施例 I 至 VIII 相同,不同的是使用的 Snell 盒较小,盒中的底较大。在 Snell 盒中的时间为 5 分钟。测试条件比以前的实施例中的更加苛刻。结果列入表 X-3。

表 X-1

硅氧烷改性的乳胶的配方(份重)

组合物 (加入顺序)	X1	X2	X3
材料			
前体	108.93	108.93	108.93
Premix ¹	10.38	8.70	6.94
特性			
表面活性剂	X705	X405	X100
表面活性剂HBL	13.5	17.9	18.7
毫克当量硅烷/ 毫克当量AAEM	0.80	0.80	0.80

注:

1. 预混料制备以下:

组合物 1: 2.38 水 + 11.94 Triton X 705 (70%) + 6.43 A0742

组合物 2: 3.82 水 + 7.14 Triton X 405 (70%) + 6.43 A0742

组合物 3: 5.96 水 + 1.49 Triton X 100 (100%) + 6.43 A0742

注意: 在所有预混料中水重/硅烷重 = 0.93

表 X-2

组合物 X 的含水密封剂配方
(30%固体)

材料 (加入顺序)			
水	23.89	22.72	21.63
DE	6.63	6.73	6.83
FC120 (1%)	1.50	1.50	1.50
KP-140 ¹	1.40	1.40	1.40
EG ²	2.00	2.00	2.00
消泡剂 ³	0.15	0.15	0.15

将上述材料装入混合容器。在搅拌下加入以下材料。

IX-1	62.33		
IX-2		63.30	
IX-3			64.39

搅拌 30 分钟后加入以下材料：

Acrysol RM-1020 ⁴	2.1	2.1	2.1
------------------------------	-----	-----	-----

注：

1. 磷酸三丁氧乙酯
2. 乙二醇
3. Foamaster 111
4. 流变改性剂

表 X-3

基于组合物 X 的含水密封剂的性能

乳胶组合物	抗划痕性	%黑底痕	评价 模糊膜
X-1	1(极好)	0.80	
X-2	1(极好)	1.2	
X-3	4(好)	1.4	

实施例 XI

地板磨损试验

在实施例 XI 中, 实施例 X 的氨基硅烷改性的组合物 X-2 与商业购买的溶剂分散的、油改性的聚氨酯(OMU)进行比较。

将 3 层商购的 OMU (Hillyard Chemical Company, St. Joseph, MO) 涂覆到枫木板上。将 2 层新鲜水稀释的底涂料涂覆到另一枫木板上, 随后将 2 层基于组合物 X-2 的涂料涂覆在上。在放置在地板试验区中以前, 两块木板都在 25°C 下固化 72 小时。

表 XI-1 比较了在 20°C 和 60°C 下的光泽度随暴露时间的变化。氨基硅烷改性的聚合物的光泽度保留优于单一配方包的溶剂分散的 OMU。

表 XI-1

60°/20°光泽度:	初始	暴露 11 天	暴露 1 个月后
组合物 X-2	63/27	66/27	64/24
OMU	73/29	63/16	67/15