



[12] 发明专利申请公开说明书

[21]申请号 93114942.8

[51]Int.Cl⁵

C08L101/00

[43]公开日 1994年9月14日

[22]申请日 93.11.20

[30]优先权

[32]92.11.20[33]US[31]07/979,118

[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·D·艾蒙斯 D·A·泊尔斯
A·J·基尔巴尼亚

[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 徐汝冀

C08K 5/11 C08K 5/17

C09D 4/00

说明书页数:

附图页数:

[54]发明名称 活性聚结剂

[57]摘要

本发明提供一种含有乙烯基加成聚合物的水分散系和活性聚结剂的涂布或浸渍组合物。活性聚结剂含有至少一个乙酰乙酸酯或由它衍生的烯胺。在一个具体实例中活性聚结剂也被用作乳液聚合物的交联剂。

权 利 要 求 书

1. 一种用来涂布或浸渍底物的组合物, 它包含乙烯基加成聚合物的水分散系, 以及基于所说的高聚物的重量计算为大约 1% 至 200% 重量百分数的活性聚结剂, 后者可选自具有下式 I 的乙酰乙酸酯类或具有或 II 的烯胺类, 或它们的混合物:



其中 R 是一个一价或多价的有机基, x 是由 1 至 6 的整数, 它的数值应等于有机基 R 的价数, R¹ 是氢或 C₁—C₂₂ 烷基。

2. 权利要求 1 的组合物, 它进一步含有基于所说的活性聚结剂计算为大约 0.0005% 至大约 2% 重量百分数的催干剂。

3. 权利要求 2 的组合物, 它进一步含有基于所说的活性聚结剂计算为大约 1% 至大约 15% 重量百分数的可自氧化的添加剂。

4. 权利要求 2 的组合物, 它进一步含有基于所说的活性聚结剂计算为大约 0.1% 至大约 2% 重量百分数的挥发性稳定剂。

5. 权利要求 2 的组合物, 其中所说的高聚物具有由大约—40°C 至大约 150°C 的玻璃化温度。

6. 权利要求 1 的组合物,其中所说的高聚物包含侧链的乙酰乙酸酯基。

7. 权利要求 1 的组合物,其中所说的高聚物含有基于所说的高聚物重量计算为大约 1%至大约 40%重量百分数的共聚的甲基丙烯酸乙酰乙酰氧乙基酯。

8. 一种形成熟化的组合物的方法,它包括(a):形成权利要求 1 的组合物;(b)把所说的组合物在空气中暴露至少 28 天。

9. 一种形成熟化的组合物的方法,它包括(a):形成权利要求 1 的组合物;(b):把所说的组合物暴露于波长为大约 200nm 至大约 400nm 的光照下。

10. 权利要求 8 的熟化的组合物。

11. 权利要求 9 的熟化的组合物。

12. 一种改进乙烯基加成聚合物水分散系的聚结性的方法,它包括掺入基于所说的高聚物的重量计算为大约 1%至大约 200%重量百分数的聚结剂,后者可选自具有式 I 的乙酰乙酸酯类,具有式 II 的烯胺类,或它们的混合物:



其中 R 是一个一价或多价的有机基, x 是 1 至 6 的整数,它的数值应和有机基 R 的价数相等, R¹ 是氢或 C₁-C₂₂ 烷基。

说 明 书

活性聚结剂

本发明涉及掺入了乙烯基加成聚合物的水分散系和一种活性聚结剂的涂布或浸渍组合物,以及由它们衍生的熟化的高聚物组合物。

本发明涉及改进乙烯基高聚物的成膜性质。这些高聚物特别在涂布和浸渍的应用方面有许多用途,最有用的是在水中的分散系。使用具有低 T_g 值的高聚物来制造水基涂布物或浸渍物使得水溶液为基底的涂料可在通常的室温下应用而无需使用增塑剂,不过至少在某些应用中这些形成的膜在许多情况下经干燥后具有不适当的硬度和韧性。但在许多情况下,却希望形成的硬膜具有硬度,抗粘着性,耐溶剂性和耐印染性。为达到这个目的需要使高聚物的玻璃化温度(T_g)在大约 30°C 以上,并且这类高聚物需要一种聚结剂或挥发性增塑剂,使在室温或更低的温度下能产生均匀的膜。

当需要在低于通常的室温的温度下形成膜时,通常的聚结剂诸如丁基 CELLOSOLVE[®] 丁基 CARBITOL[®], TEXANOL[®] 等可用来使由硬的高聚物(T_g 基本上在室温以上)和甚至是由软的高聚物(T_g 低于室温)形成膜的过程变得容易。但是在膜形成过程

完成以后,聚结剂的挥发将依赖于它的沸点,并可能产生气味和污染问题。

本发明的组合物通过掺入“活性聚结剂”而克服了这些缺点,后者的定义是在使成膜过程变得容易之后基本上不必挥发,而是通过反应而形成了膜的一部份。

美国专利 No. 4,141,868 公开了一种活性聚结剂,即二环烯烷氧乙基甲基丙烯酸酯,它是一种良好的聚结剂,并在随后的熟化过程中通过空气氧化而进入膜中。但是这种物质可能产生气味并且在老化过程中变脆。

本发明的一个目的是提供一种掺有低毒性、没有气味、基本上不挥发的活性聚结剂的组合物,它不会使膜变脆。

本发明的另一个目的是提供一种低毒性、没有气味、基本上不挥发的活性聚结剂,它也可用作乳液高聚物的交联剂。

本发明又一目的是提供一种活性聚结剂,它能产生由水溶液乙烯基高聚物分散系衍生的涂膜,并具有改进了的耐印染性,耐粘着性,耐溶剂性和/或膜的韧性。

因此本发明提供了一种含有乙烯基加成聚合物的水分散系和一种活性聚结剂的涂布或浸渍组合物,其中的聚结剂含有至少一个乙酰乙酸酯基或某种它的有关的烯胺。在一个具体实例中这种活性聚结剂也用作乳液高聚物的交联剂。

本发明是致力于含有乙烯基加成高聚物的水溶液分散系和一种

活性联结剂的涂布或浸渍组合物的，其中的聚结剂含有至少一个乙酰乙酸酯基，或它的某种烯胺，本发明也提供一种通过使用活性聚结剂来改进高聚物的水溶液分散系的聚结的方法。

乙烯基加成聚合物的水分散系形成膜的能力依赖于分散的高聚物的玻璃化温度以及涂布物被允许干燥的温度，如美国专利 No. 2,795,564 中公开的那样，上述专利已通过参考材料合并于此。被分散的高聚物最好是通过一种或多种单烯属不饱和单体经乳液聚合而制得，并且它的玻璃化温度应特别依赖于组份的特性和高聚物中单体的比例。一些烯属不饱和单体诸如，甲基丙烯酸甲酯，苯乙烯，乙酸乙烯酯，氯乙烯，丙烯腈，乙烯基甲苯，甲基丙烯腈，以及 1,1-二氯乙烯等，可产生具有比较高的玻璃化温度值的均聚物，即玻璃化温度高于大约 20°C 的高聚物。另一方面，有许多烯属不饱和单体诸如，丙烯酸酯单体包括丙烯酸甲酯，丙烯酸乙酯，丙烯酸丁酯，丙烯酸 2-乙基己基酯，丙烯酸癸酯，甲基丙烯酸丁酯，甲基丙烯酸异癸酯和丙烯酸羟乙基酯，丁二烯和氯乙烯等则产生比较软的均聚物，即具有大约 20°C 或更低的玻璃化温度的高聚物。

通过把各种硬和/或软的单体进行共聚，可得到玻璃化温度 (T_g) 从低于约 -40°C 到大约 150°C 或更高的适合于涂布或浸渍用的高聚物。这种高聚物也可掺入其它能进行加成聚合的单体中，诸如，带官能团的单体如甲基丙烯酸，丙烯酸羟乙基酯，甲基丙烯酸二甲胺基乙基酯，二甲胺基丙基甲基丙烯酰胺，甲基丙烯酸硫乙基酯等；多

烯属不饱和单体诸如二甲基丙烯酸 1,4-丁烯二醇酯,对苯二甲酸二烯丙基酯,二乙烯基苯,甲基丙烯酸烯丙基酯等;掺入的程度应使膜的形成过程不致遭受过份的损害等。掺入这类高聚物的涂布或浸渍组合物可以使成品具有良好的成膜性质,如果高聚物的 T_g 值不高于涂布物或浸渍物被干燥的温度。例如,含有 T_g 值为大约 15°C 的高聚物的水基涂料一般可在室温使用,并且只要简单地在环境大气中把涂膜干燥就能得到良好的成膜。另一方面,如果涂料组合物中作为它的主要成膜组份包含有是一种具有高于室温的 T_g 值的乳液高聚物,诸如 T_g 值在大约 35°C 或更高,则涂膜可能在干燥过程中需要升高的温度诸如 35°C 以上,以保证高聚物颗粒能适当地聚结或融化成为连续均匀的膜。某些高聚物的特征是具有基本上高于室温的 T_g 值,诸如 $30-35^\circ\text{C}$,但仍然能够在通常的室温下形成连续的膜,这是因为在分散的高聚物颗粒中存在亲水(亲水性)的共聚单体,例如醋酸乙烯基酯。由于大量醋酸乙烯酯(或等量的单体)而使高聚物具有的亲水性可能在聚结过程中促进高聚物颗粒在低于该高聚物的标称 T_g 值的温度下形成连续的膜。

用 *Fox* 方程(参见 *T. G. Fox, Bulletin American Physical Society*, 第 1 卷,第 3 期,123 页(1956))可以很容易地计算共聚物的玻璃化温度。高聚物的 T_g 值一般很接近最低成膜温度(*MFFT*)。而 *MFFT* 值可以直接用温度梯度棒测量。

本发明的组合物中掺入的活性聚结剂,都是选自基本上不挥发

的单官能团或多官能团的乙酰乙酸酯类和相应的烯胺类(后者可由乙酰乙酸酯和氨或一级胺反应而制得)。乙酰乙酸酯类可用通式 I 代表,而相应的烯胺可用通式 II 来代表:



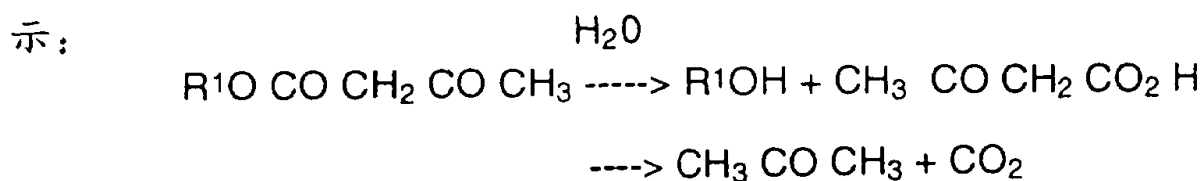
其中 R 是一个一价有机基或多价有机基。 X 是由 1 至 6 的整数,它的值应等于有机基 R 的价数, R^1 是氢或 C_1-C_{22} 烷基。这些乙酰乙酸酯类以及它们的烯胺可以是油溶性的或水溶性的。

乙酰乙酸酯活性聚结剂可以最方便地通过相应的醇或多元醇与二烯酮的反应,与 2,3,6-三甲基-4H-1,3-二恶唞-4-酮的热反应,或与别的乙酰乙酸酯的酯交换反应来制得(参见 *Journal of Coatings Technology* 62,101,October, 1990)。

典型的活性聚结剂包括 1,4-丁二醇二乙酰乙酸酯;新戊基二醇二乙酰乙酸酯;2,3,4-三甲基-1,3-戊二醇二乙酰乙酸酯;2-丁烷-1,4-二醇二乙酰乙酸酯;5-降冰片烯-2-甲醇乙酰乙酸酯;1,3-丁二醇二乙酰乙酸酯;2,3-丁二醇二乙醇乙酸酯;二丙二醇二乙酰乙酸酯;2-甲基-2,4-戊二醇二乙酰乙酸酯;冰片乙酰乙酸酯;三羟甲基丙烷三乙酰乙酸酯;山梨醇乙酰乙酸酯(有不同程度的取代);氧乙基化甘油三乙酰乙酸酯;2,5-己二醇二乙酰乙酸

酯;1,6-己二醇二乙酰乙酸酯;乙酰氧乙酰氧乙基甲基丙烯酸酯,以及由氨或乙醇形成的相应的烯胺。乙酰氧乙酰乙基甲基丙烯酸酯(本身是一种单体)是一种基本上不挥发的活性聚结剂,并且可以与上述的那些乙酰乙酸酯类非常相似的方式来使用。

烯胺类可以在水中把氨或一级胺加到乙酰乙酸酯中而自动地生成。这可以作为分开的步骤来进行,也可以把适量的氨或胺加到水溶液涂料组合物中。一般,可加入适量的胺使 pH 值达到大约 9,在这样的条件下烯胺的生成(如紫外光度计指出的那样)基本上是完全的。如果使用一级醇形成的乙酰乙酸酯,并且乳液需要加热老化,则把乙酰乙酸酯转化为烯胺可能是重要的一步,因为这样可防止乙酰乙酸酯在水中水解。这种水解最终将产生二氧化碳和丙酮,如下所示:



比起极性较小的乙酰乙酸酯类来说,烯胺类通常作为胶乳聚结剂不是那么有效。但它们仍然是有用的。如果在胶乳配制液中不希望有胺或氨存在,则水解的问题也可通过使用由二级醇或三级醇衍生的乙酰乙酸酯来解决。这样的乙酰乙酸酯类水解的趋势要小得多,可以假定是由于立体效应的因素起作用。

掺入涂布或浸渍组合物中的活性聚结剂的量,基于乙烯基加成聚合物的重量计算,可由大约 1% 至大约 200% 重量百分数。优选的

量是基于乙烯基加成聚合物的重量计算掺入大约5%至大约50%重量百分数。

在膜生成完全以后,这些活性聚结剂基本上不会挥发,暴露于空气中时它们可自氧化并熟化而进入由分散的高聚物的衍生的膜的基体中。为促进快速的熟化,常常希望加入一种促干剂或催干剂以及一种可自氧化的添加剂诸如干性油或聚烷基醚。可自氧化的添加剂基于乙烯基加成聚合物的重量计算应在1—15%重量百分数的水平。

催干剂可以是任何一种含多价金属的络合物或盐,它能催化干性油用干性油改性的醇酸树脂的氧化熟化过程。催干剂的实例有各种多价金属盐,包括作为阳离子的钙、铜、锌、镁、铅、钴、铁和锆的盐。简单的无机盐诸如卤化物,氯化物,硝酸盐,硫酸盐等都有用的。有机酸的盐类诸如乙酰丙酮化物,醋酸盐,丙酸盐,丁酸盐等也是有用的。催干剂也可以是金属氧化物、醋酸盐或硼酸盐和植物油的复杂反应产物,有用的催干剂也包括环烷酸或 C_8 至 C_{30} 脂肪酸的盐。脂族酸或脂肪酸组份或催干剂盐的阴离子的实例有环烷酸、树脂酸(如松香酸),妥耳油脂肪酸,亚麻子油脂肪酸,2-乙基己酸,月桂酸,软脂酸,肉豆蔻酸,硬脂酸,油酸,亚麻酸,亚油酸,山俞酸,醋酸,褐煤酸和枞酸。优选的催干剂盐有钴盐和镁盐,诸如辛酸钴,环烷酸钴,辛酸镁和环烷酸镁。也可以用各种催干剂的混合物。也可以使用

Interscience Encyclopedia, Inc., NY(1950)出版的 Encyclopedia of

Chemical Technology, Kirk—Othmer 第 5 卷 195—205 页所叙述的催干剂。催干剂的用量基于活性聚结剂的重量计算应使其金属含量在大约 0.0005% 至大约 2% 之间。

催干剂可在组合物储存之前加到组合物中，如果这样的添加过程是在不存在氧的条件下进行的，或者，另一种情况是，如果在组合物中还存有挥发的稳定剂以抑制或防止催干剂的氧化作用，则把组合物放入密封的储存容器中以防止抑制剂的挥发。

这样，一种挥发性的稳定剂可用于含有活性聚结剂的涂料组合物中，以防止在成膜以前的任何时候在配制的组合物中发生偶然的氧化和交联。这种挥发性的稳定剂必须在使用的条件下具有充分的挥发性，(例如在薄膜中)以使它不致以任何可觉察的程度妨碍膜的性质的展现。挥发性的稳定剂可以是一种挥发性的酮肟，它可由具有 3 至 10 个碳原子的酮来制得，也可以是一种醛肟，可以由具有 1 至 10 个碳原子的醛衍生而来。优选的稳定剂有甲基乙基酮肟，甲基丁基酮肟，5-甲基-3-庚酮肟，环己酮肟和丁醛肟。挥发性稳定剂的用量基于活性聚结剂的重量计算可以由大约 0.1% 至大约 2% 重量百分数。

可作为需氧游离基源的可自氧化的添加剂，可以是干性油，聚烯丙基醚(诸如 *Monsanto Chemical Co.* 的 *SANTOLINK X1 100*) 或者是在共同未决的美国专利 No. 07/633,302 中描述过的任何一种可自氧化的组份，该专利已通过参考资料合并于此。可自氧化的

添加剂的用量基于活性聚结剂的重量计算为大约 1% 至大约 15% 重量百分数。优选的可自氧化的添加剂的是不饱和脂肪酸的简单酸类。

活性聚结剂—乙酰乙酸酯或烯胺也可以通过太阳光或紫外辐射来熟化。波长在 200nm 至 400nm 的紫外辐射是特别有效的。氧化熟化或光助熟化都是有效的，因为这些引发物对于配制一个包装的稳定涂料是适当的，别的熟化剂也可使用，诸如，甲醛和多官能团的一级胺；但中，这些熟化剂不适宜于包装的稳定涂料。

在另一个具体实例中，可能使用乙酰乙酸酯(I)或烯胺(II)作为一种活性聚结交换剂来和一种加成聚合物的水溶液分散系共熟化。当胶乳高聚物具有侧链的乙酰乙酸酯基团时尤其是这样。这类胶乳高聚物已在共同未决的美国专利 No. 07/633, 302 中被描述过。如果侧链的乙酰乙酸酯官能团是通过与乙酰乙酰氧乙基甲基丙烯酸酯共聚合而引入乙烯基分散系中，则这样的高聚物可包含 1—40% 重量百分数的这种单体。这些乙烯基加成聚合物分散系通常是用等当量的氨或一级胺处理来形成烯胺以防止在乳液的老化过程中乙酰乙酸酯官能团的水解反应的。当使用多官能团的乙酰乙酸酯类或烯胺类时，聚结剂的活性可能较低，但被空气或光熟化的能力则得到加强，并且这样使共熟化有条理，而且在熟化完成后提供了所需要的耐印染性，耐粘着性和耐溶剂性的结合。对这些膜的分析工作清楚地表明活性聚结剂的消失以及得到改进的膜的性质的展现。

涂布或浸渍组合物可另外包含常用材料，例如颜料、扩展剂、分

散剂,表面活性剂,螯合剂,消泡剂,润湿剂,增稠剂,消泡剂,着色剂,蜡,杀菌剂,杀真菌剂,气味改性剂和别的树脂材料。

本发明的涂布或浸渍组合物可通过把一种加成聚合物的水分散系和活性聚结剂用通常的设备,例如一台 Cowles 溶解器进行混合而制得。

本发明的涂布或浸渍组合物可应用于各种各样的材料上,诸如,木材,水泥,混凝土,非编织的或编织的棉织品,铝或别的金属,玻璃,陶瓷,上釉或未上釉的瓷砖,聚氯乙烯和别的塑料,灰泥,拉毛水泥以及屋顶的底物诸如沥青涂料,屋顶的油毛毡,合成的高聚物膜,以及泡沫化的聚氨基甲酸酯绝缘体;或用于事先油漆过,上过底漆,有底涂层的,已用旧的或褪了色的底物上。

本发明的涂布或浸渍组合物可用本专业众所周知的技术来使用,诸如通过油漆刷,滚筒,气助喷雾,无气喷雾,涂抹等等。

以下实例是打算用来阐明本发明的涂布或浸渍组合物的。这些实例并不想限制本发明,因为对于普通熟练的技术人员来说,本发明的其它用途是显而易见的。

在这些实例中使用以下的一些缩写,它们的意义应理解为具有在下面的专门术语汇编中列出的意义。在这些实例中除特别指明外,所有百分数均指重量百分数。

MEK——甲基乙基酮

PAGE——聚烯丙基缩水甘油醚(孟山都公司生产的 San-

tolin k X1-100)

AAEM——甲基丙烯酸乙酰乙酰氧乙基酯

SR——溶胀比

g——克

Hg——汞

mm——毫米

wt——重量

MFFT——最低成膜温度

cm——厘米

h——小时

试验程序

下面的试验程序产生以下实例中所报导的数据：

对 MEK 的摩擦耐力

把膜恒定地用甲乙酮浸湿，试验数据是在沾色仪的臂上放置 2 公斤重量至总重量接近 3000 克得到的。当开始观察到穿透到面板上时即结束试验，以双摩擦（来回一次）的形式报告试验数据。

膜的溶胀比

把薄膜延流在一块玻璃载片上，从载片上切下膜的一部份并把它从载片上取下（把玻璃载片在温热的水中浸泡几分钟可有助于膜的除去）。从两个方向（长度和宽度）测量样膜。把样膜在甲乙酮中浸泡 15 钟后再重新测量。在每个方向上的增加量被平均后即得线

性溶胀的平均数值,这结果的三次乘方即得体积溶胀比。

耐印染能力

把薄膜延流在黑色乙烯基片上并在室温熟化,然后在薄膜上放一层干酪包布(一种粗布)并盖上一个表面积约为一平方英寸的橡胶塞。在塞子顶端加一公斤重量,然后把得到的试样在炉中在报告的温度下放置报告的时间(典型地是在 60°C 放两小时),然后冷却;按照干酪包布容易除去的程度和未染色的膜的深度来评估耐印染的能力,标度为 1 至 10(最好)。

耐粘着性

把薄膜延流在黑色乙烯基片上并在室温熟化。两种膜面对面地放在一起并在顶端放上一公斤重物,得到的试样通常是在 60°C 的炉中放置两小时,然后冷却,按两种膜容易分离的程度以及分离时膜损伤的程度来评估耐粘着性,标度为 1 至 10(最好)。

实施例 1 各种乙酰乙酸酯活性聚结剂的聚结效果

往 10 克一份的丙烯酸胶乳(含 45% 固体内容物, $T_g = 44^\circ\text{C}$, $MFFT = 35^\circ\text{C}$) 中以如下的水平加入下表所示的聚结剂: 0.23 克(5%); 0.45 克(10%); 0.67 克(15%), 试样在用 *Sheen* 温度梯度棒测定目视最小成膜温度之前先平衡 24 小时。

由 90 克 1,4-丁二醇, 500 克乙酰乙酸甲酯, 200 克二甲苯和 0.7 克二丁基氧化锡的混合物来制得活性聚结剂 A, 把这混合物在氮气下加热回流 8 小时并除去蒸馏液, 得 19% 单取代的物料。

由 400 克新戊基二醇, 1298 克乙酰乙酸甲酯, 400 克二甲苯和 1.0 克二丁基氧化锡的混合物来制得活性聚结剂 B, 把这混合物在氮气下加热回流 8 小时并除去蒸馏液, 混合物冷却至 95°C 时加上 0.5mmHg 的真空抽两小时以除去所有的挥发性物质, 产物混合物的分析表明存在 81% 的二取代物料和 19% 的单取代物料。

由 140 克 2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇和 300 克 2,2,6-三甲基-4H-1,3-二噁唞-4-酮的混合物制得活性聚结剂 C。把这混合物在氮气下加热到 120°C 3 小时并除去蒸馏液, 然后把混合物冷却到 60°C, 加上 0.4mm Hg 的真空抽 2 小时以除去所有挥发性物质。产物混合物的分析表明存在 44% 的单取代物料和 56% 的二取代物料。

由 500 克 2-丁烯-1,4-二醇, 1350 克乙酰乙酸甲酯和 0.1 克吩噻嗪的混合物来制得活性聚结剂 D, 把混合物在氮气下回流 8 小时并除去蒸馏液, 混合物被冷却至 97°C, 加上 0.5mm Hg 的真空抽两小时以除去所有的挥发性物质, 产物混合物的分析表明存在 85% 的二取代物料和 15% 的一取代物料。

由 90 克 5-降冰片烯-2-甲醇, 250 克乙酰乙酸甲酯和 0.3 二丁基氧化锡的混合物制得活性聚结剂 E, 把这混合物在氮气下加热回流 6 小时并除去蒸馏液, 混合物冷至 96°C, 加上 0.5mm Hg 的真空抽两小时以除去所有挥发性物质, 产物混合物的分析表明有 > 84% 的转化。

由 99.6 克 1,3-丁二醇和 345 克 2,2,6-三甲基-4H-1,3-二噁唞-4-酮的混合物制得活性聚结剂 F, 把它在氮气下加热到 120°C 3 小时并除去蒸馏液。然后把混合物冷却到 60°C, 加上 0.4mm Hg 的真空抽两小时以除去所有的挥发性物质。产物混合物的分析表明存在 31% 的单取代物料和 69% 的二取代物料。

由 98.0 克 2,3-丁二醇和 340 克 2,2,6-三甲基-4H-1,3-二噁唞-4-酮的混合物制得活性聚结剂 G。把这混合物氮气加热到 120°C 3 小时并除去蒸馏液。然后把混合物冷却到 60°C, 加上 0.4mm Hg 的真空抽两小时以除去所有的挥发性物质。产物混合物的分析表明存在 38% 的一取代物料和 62% 的二取代物料。

由 240 克 2-甲基-2,4-戊二醇, 600 克乙酰乙酸甲酯和 1,2 克二丁基氧化锡的混合物制得活性聚结剂 H, 混合物在氮气下加热回流 6 小时并除去蒸馏液。把混合物冷却到 96°C, 加上 0.5mm Hg 的真空抽两小时以除去所有挥发性物质。产物混合物的分析表明存在 78% 的一取代物料和 22% 的二取代物料。

由 97.0 克冰片和 93.8 克 2,2,6-三甲基-4H-1,3-二噁唞-4-酮的混合物制得活性聚结剂 I, 把这混合物在氮气下加热到 120°C 2 小时并除去蒸馏液。然后把混合物冷却到 80°C 并加上 0.4mm Hg 的真空抽两小时以除去所有挥发性物质, 产物混合物的分析表明 >95% 的转化。

表 1.1 在各种活性聚结剂水平上的 MFFT

| <u>组合物</u> | <u>聚结剂</u> | <u>5 wt. %</u> | <u>10 wt. %</u> | <u>15 wt. %</u> |
|------------|------------|----------------|-----------------|-----------------|
| 1 | TEXANOL | 19 | 9 | 3 |
| 2 | A | 19 | 11 | 5 |
| 3 | B | 18 | 10 | 3 |
| 4 | C | 19 | 12 | 6.5 |
| 5 | D | 17 | 9 | 4 |
| 6 | E | 18 | 11 | 4 |
| 7 | F | 18.5 | 11 | 4 |
| 8 | G | 21 | 12.5 | 6 |
| 9 | H | 19 | 12 | 4 |
| 10 | I | 15 | 10 | 3 |

含有活性聚结剂 A—I 的本发明的组合物 2—10 的效果与含有非活性聚结剂 TEXANOL (Eastman Kodak 公司出品) 的供比较用的组合物 1 相似。

实施例 2 用醋酸乙烯酯胶乳和各种乙酰乙酸酯活性聚结剂的聚结效果

往 10 克一份的醋酸乙烯酯胶乳 (45% 固体, $T_g = 32^\circ\text{C}$, $MFFT = 18^\circ\text{C}$) 中以如下的水平加入下表中所指出的聚结剂: 0.23 克 (5%); 0.45 克 (10%), 试样在测定最低成膜温度之前先平衡 24 小时。

表 2.1 MFFT 作为活性聚结剂水平的函数

| <u>组合物</u> | <u>聚结剂</u> | <u>5 wt. %</u> | <u>10 wt. %</u> |
|------------|------------|----------------|-----------------|
| 11 | Texanol | 7 | 2 |
| 12 | D | 8 | 3 |
| 13 | E | 8.5 | 4.5 |

掺入活性聚结剂 *D* 和 *E* 的本发明的组合物 12 和 13 显示出与含有非活性的聚结剂 (*TEXANOL*) 的供比较用的组合物 11 相似的聚结效果。

实施例 3 烯胺活性聚结剂的聚结效果

由含有 501.7 克水, 45.74 克十二碳烷基苯磺酸钠 (23% 溶液), 470.6 克丙烯酸丁酯, 1001 克甲基丙烯酸甲酯和 22.4 克甲基丙烯酸的单体混合物制得高聚物 (*I*)。从这一单体混合物中取出 47.2 克并把它加到在氮气下加热到 85°C 的含有 1317.9 克水和 22.0 克十二碳烷基苯磺酸钠的混合物的釜中, 再加入溶于 50 克水中的 2.26 克过硫酸钠形成的引发剂。十分钟后, 在 3 小时内逐渐加入其余的单体乳液和溶于 50 克水中的 1.13 克过硫酸钠。经 3 小时后把乳液冷却到 60°C, 加入溶解在 12.5 克水中的 0.7 克叔丁基过氧化氢, 接着加入溶解在 12.5 克水中的 1.03 克异抗坏血酸, 胶乳被冷却到室温。

由 293.9 克三羟甲基丙烷和 1143.3 克乙酰乙酸叔丁基酯的混合物制得活性聚结剂 *J*, 把这混合物加到 115°C 8 小时, 并收集作为馏出液的叔丁醇。把反应混合物冷却到 60°C, 加上 1mm Hg 的真空抽两小时以除去所有的挥发性物质。得到的产物为三羟甲基丙烷的三乙酰乙酸酯。

用下表中指出的碱把一部份胶乳中和到 $pH=9.5$ 。往 100 克一份的中和的胶乳液中加入指示数量的三羟甲基丙烷的三乙酰乙酸酯。用 *TEXANOL* 作为聚结剂也配制出比较用的系列。对于胺中和

的物料，可基于乙酰乙酸酯计算加入另一外一当量的胺以保证完全形成三羟甲基丙烷三乙酰乙酸酯的烯胺。在这些情况下，加入的聚结剂的标称重量百分数是基于三羟甲基三乙酰乙酸酯的烯胺形式的重量来计算的。在测定最低成膜温度之前应使配制的乳液平衡三天。

表 3.1 含有烯胺活性聚结剂的组合物的 MFFT

| <u>组合物</u> | <u>碱</u> | <u>聚结剂</u> | <u>MFFT</u> |
|------------|----------|-------------|-------------|
| 14 | 氨 | 0% | 48 |
| 15 | 氨 | 5% Texanol | 30 |
| 16 | " | 10% Texanol | 19 |
| 17 | " | 15% Texanol | 9 |
| 18 | KOH | 5% J | 38 |
| 19 | KOH | 10% J | 25 |
| 20 | KOH | 15% J | 18 |
| 21 | 氨 | 5% J | 38 |
| 22 | " | 10% J | 27 |
| 23 | " | 15% J | 23 |
| 24 | 乙醇胺 | 5% J | 39 |
| 25 | " | 10% J | 34 |
| 26 | " | 15% J | 25 |

含有烯胺活性聚结剂(由活性聚结剂了和氨或一级胺形成)的本

发明组合物 18—26 呈现出比供比较用的没有聚结剂的组合物 14 为低的 *MFFT* 值。而由活性聚结剂 *J* 形成的烯胺活性聚结剂的聚结效力依赖于用来生成烯胺的胺。

实施例 4 可熟化的活性聚结剂

由 182.0 克山梨醇, 900 克乙酰乙酸甲酯和 1.0 克二丁基氧化锡的混合物制得活性聚结剂 *K*。把这混合物在氮气下加热回流 8 小时并除去蒸馏液。混合物冷至 94°C 并在真空 (1mmHg) 下于两小时内除去所有的挥发物。产物混合物含有 36% 四乙酰乙酸酯, 42% 三乙酰乙酸酯和 22% 二乙酰乙酸酯。

由含有 61.2 克干燥的甘油和 0.75 克氢氧化钠的混合物制得活性聚结剂 *L*。把这混合物加热到 160°C 并在 4 小时内慢慢加入 438.8 克环氧乙烷。混合物冷至 100°C, 加入 1.2 克磷酸, 把反应物冷却。在一个分开进行的反应中, 把 300 克乙酰乙酸甲酯, 1.4 克醋酸和 2.0 克二丁基氧化锡加乙氧基化的甘油中, 混合物在 138°C 回流 6 小时并除去蒸馏液。混合物被冷却到 95°C 并加上 0.5mm Hg 的真空抽两小时以除去所有的挥发物, 即给出三乙酰乙酸酯。

由含有 57.2 克三羟甲基丙烷和 200 克 2, 2, 6—三甲基—4H—1, 3—二恶唞—4—酮的混合物制得活性聚结剂 *M*。混合物在氮气下被加热到 125°C 2.5 小时, 并除去蒸馏液。产物的分析表明只存在三乙酰乙酸酯。

由包含 505.6 克水, 18.1 克 23% 的十二碳烷基苯磺酸钠溶液,

1062.9 克丙烯酸丁酯, 453.3 克甲基丙烯酸甲酯, 25.7 克甲基丙烯酸, 171.4 克乙酰乙酰氧乙基甲基丙烯酸酯, 3.42 克正十二碳烷基硫醇的单体混合物制备出高聚物 II。然后取出 40.0 克这种单体乳液混合物, 把它加到一个已加热到 85℃ 并含有 1432.7 克水和 11.0 克 2.3% 十二碳烷基苯磺酸钠溶液的反应釜中。加入溶解在 84.0 克水中的 2.52 克过硫酸钠引发剂。10 分钟后开始加入其余的单体乳液并在两小时内连续地逐渐加入。两小时后, 把乳液冷至 60℃, 加入溶解在 16 克水中的 0.8 克叔丁基过氧化氢, 接着加入 0.5 克溶解在 16 克水中的甲醛亚硫酸氢钠。然后把胶乳冷却到室温。

往 200 克高聚物 II 中加入 0.5 克 TRITON X-405 (Union Carbide 公司产品), 乳液用氨中和到 $pH=7$ 。同时也制备一个包含 9 克二异丙基己二酸酯, 9 克丙二醇, 0.5 克 Triton X-405 和 22.5 克 2% Natrosol 250 MHR (Hercules 公司产品) 水溶液混合物的预混物, 然后往 3 克这种预混物中加入下表所列数量的聚结剂, 再加入 15 克胶乳。配好的乳液放置过夜平衡后在 Bonderite B-1000 型钢嵌板上造膜。把膜在 60℃ 加热 3 天使膜聚结, 然后放在密封的含有大过量摩尔数的 37% 甲醛水溶液的容器中三天。然后除去膜, 经空气干燥后测得的溶剂耐磨性用来量度熟化水平。

表 4.1 含有可熟化的活性聚结剂的组合物的评价

| 组合物 | 聚结剂类型 | | MEK 溶剂 | | |
|-----|---------|--------|---------|--------|-----|
| | 油溶性的(量) | | 水溶性的(量) | | |
| | | | | 耐磨性 | |
| 28 | (无) | | (无) | 50 | |
| 29 | M | 0.47 g | " | 300 | |
| 30 | C | 0.5 g | " | 180 | |
| 31 | (无) | | K | 0.46 g | 380 |
| 32 | M | 0.47 g | K | 0.46 g | 720 |
| 33 | C | 0.5 g | K | 0.46 g | 315 |
| 34 | (无) | | L | 1.03 g | 190 |
| 35 | M | 0.47 g | L | 1.03 g | 360 |
| 36 | C | 0.5 g | L | 1.03 g | 290 |

含有活性聚结剂的本发明的组合物 29—36 显示出比没有活性添加剂的试样 28 要好的熟化。

实例 5 含有乙酰乙酸酯活性聚结剂组合物的自氧化熟化

这一实例表明含有乙酰乙酸酯活性聚结剂和带有一个乙酰乙酸酯官能团的高聚物可通过自氧化过程而熟化。

由含有 500 克 *d*-山梨醇和 1300 克乙酰乙酸叔丁基酯的混合物制得活性聚结剂 N, 这混合物被加热到 105°C 8 小时, 并在减压下收集作为馏出液的叔丁醇, 反应混合物被冷却到 60°C, 并加上 1mm Hg 的真空抽两小时以除去所有的挥发物。得到的产物的分析结果指出每个山梨醇分子平均取代有 3.2 个乙酰乙酸酯官能基。

由含有 501.7 克水, 18.13 克 Alipal CO—436, 149.4 克乙酰乙酐氧乙基甲基丙烯酸酯, 672.3 克丙烯酸丁酯, 652.9 克甲基丙烯酸

甲酯和 19.4 克甲基丙烯酸的单体混合物制备出高聚物(Ⅲ)。从这个单体乳液混合物中取出 472.2 克,把它加到一个包含 1317.9 克水和 8.7 克 *Alipal CO-436* 并已加热到 85°C 的在氮气下的反应釜中,再加入溶解在 50 克水中的 2.26 克过硫酸钠引发剂,10 分钟后,于 3 小时内逐渐加入其余的单体乳液以及溶解在 50 克水中的 1.3 克过硫酸钠。3 小时以后把乳液冷却到 60°C,加入溶解在 12.5 克水中的 0.7 克叔丁基过氧化氢,接着加入溶解在 12.5 克水中的 0.5 克异抗坏血酸。胶乳被冷却到室温。

把含有 0.3 克 *Triton X-405* (*Union Carbide* 公司产品),4.10 克丙二醇,4.1 克己二酸二异丙基酯,5.11 克 2% *Natrosol 250 MHR* (*Hercules*) 水溶液,0.68 克 6% 钴盐溶液 (*Intercar* 公司产品),0.12 克甲乙酮肟以及 1.23 克亚油酸混合在一起,和这溶液混合的是在下表中列出的添加剂(7% 重量百分数的亚油酸乙酯和 10% 重量百分数的 *Santolink X1-100*)。然后把预混合物加到已用氨中和到平衡时的 $pH=9.5$ 的 100 克胶乳中。把配制的混合物平衡 24 小时。膜被使用并于经空气干燥即给出大约 1—2 密耳厚的膜,这些膜可在环境条件下熟化并进行试验。

表 5.1 含有乙酰乙酸酯活性聚结剂的组合物的熟化的评价

| 化合物 | 活性 聚结剂 | 其它交联剂 | 膜的溶胀比 | | 印染 | 压粘 |
|-----|-----------|------------------|-------|-----|-----|-----|
| | | | 7天 | 28天 | 28天 | 28天 |
| 37 | 无 | (无) | 4.8 | 3.4 | 8 | 9 |
| 38 | J | 无 | 8.7 | 5.3 | 4 | 7 |
| 39 | J | 亚油酸乙酯 | 4.0 | 2.8 | 6 | 5 |
| 40 | J | Santolink XI-100 | 3.9 | 3.4 | 8 | 9 |
| 41 | N | 无 | 5.6 | 5.8 | 3 | 1 |
| 42 | N | 亚油酸乙酯 | 3.9 | 8.4 | 6 | 1 |
| 43 | N | Santolink XI-100 | 5.3 | 3.3 | 6 | 6 |

注：Santolink XI-100(Monsanto 公司产品)是一种 10 当量聚烯丙基缩水甘油醚,分子量=1200。

掺入乙酰乙酸酯活性聚结剂和一种含乙酰乙酸酯官能团胶乳的本发明的组合物 38—43, 显示出有较高交联剂水平的自氧化熟化的证据(组合物 39, 40, 42 和 43), 它的熟化比得上不含活性聚结剂的供对照的膜。

实施 6 含有乙酰乙酸酯活性聚结剂和乙酸乙酸酯高聚物的组合物的自氧化熟化速率

在实例 5 制得的膜中, 用带有一个乙酰乙酸酯官能团的高聚物(Ⅲ)配制的多官能团乙酰乙酸酯活性聚结剂 J 的反应速率, 可通过把熟化的膜溶解在已知量的二甲亚砜中, 再用高压液相色谱相对校正试样分析活性添加剂 J 的量来测定。

表 6.1 自氧化熟化的速率

| <u>熟化时间(天)</u> | 1 | 7 | 14 | 28 |
|----------------|-----------------|-----|-----|----|
| <u>组合物</u> | <u>残留在膜中的重量</u> | | | |
| 38 | 9.6 | 5.2 | 2.5 | 0 |
| 39 | 8.0 | 0 | 0 | 0 |
| 40 | 8.3 | 0.5 | 0.8 | 0 |

本发明的组合物 38—40 显示出已把活性聚结剂掺入到膜内。

实施例 7 含有乙酰乙酸酯活性聚结剂和无官能团的高聚物的组合物的自动氧化熟化速率

用相似于制备高聚物(I)的实验程序,由含有 501.7 克水,45.74 克十二碳烷基苯磺酸钠(23%溶液),747 克丙烯酸丁酯,727.6 克甲基丙烯酸甲酯以及 19.4 克甲基丙烯酸和 3.0 克正十二碳烷基硫醇的单体混合物制得高聚物(IV)。

配制好组合物并用类似于实例 5 中用于组合物 38—40 的实验程序来制膜,不过用没有带官能团的高聚物 IV 来代替有乙酰乙酸酯官能团的高聚物 III。与没有带官能团的高聚物 IV 混合的活性聚结剂的反应速率,是通过把熟化的膜溶解在已知量的二甲亚砜中,并用高压液相色谱相对校正试样分析活性添加剂的量来测定。

7 天内所有三种膜都显示出活性添加剂已完全消失。

实例 8 含有烯胺活性聚结剂的组合物的熟化效率

由含 501.7 克,45.74 克十二碳烷基苯磺酸钠(23%溶液),74.7 克乙酰乙酰氧乙基甲基丙烯酸酯,709.7 克丙烯酸丁酯,690.2 克甲基丙烯酸甲酯,19.4 克甲基丙烯酸和 2.99 克正—十二碳烷基硫醇的单体混合物制备高聚物(V)。从这一单体乳液混合物中取出 47.2

克,把它加到一个已在氮气下加热到 85°C 并含有由 1317.9 克水和 22.04 克十二碳烷基苯磺酸钠组成的混合物的反应釜中。加入溶解于 50 克水中的 2.26 克过硫酸钠引发剂。10 分钟后,在 3 小时内逐渐中入其余的单体乳液以及溶解 50 克水中的 1.13 克过硫酸钠。3 小时以后,把乳液冷却到 60°C,加入溶解在 12.5 克水中的 0.7 克叔丁基过氧化氢,接着加入溶解在 12.5 克水中的异抗坏血酸,胶乳被冷却到室温。

用乙醇胺把等分的(100 克)高聚物 1V 和高聚物 V 中和到 $pH = 9.5$,往高聚物 V 的部份加入另外 0.57 克乙醇胺以使烯胺形成完全。往每种高聚物的一个等份中加入 4.0 克活性聚结剂 J 和 1.9 克乙醇胺以使烯胺(活性聚结剂 JE)完全形成。然后加入含有 4 克丙二醇和 1 克 10% QR-708(Rohm and Haas 公司产品)水溶液的预混物。24 小时平衡时间以后,把膜涂在玻璃载片和乙烯基片上,经空气干燥后即得到 1—2 密耳厚的涂层。把膜在由 8 UVA-340 紫外灯(Q-Panel 公司产品)提供的紫外线下照射不同的时间,照射是在一个光照盒中把灯安置在膜上方 16 英寸处进行。在膜上的总辐射水平是 4.7 焦耳/厘米²/小时。由此可得到未经照射的膜和经过照射的膜在甲乙酮中的膜溶胀比。

表 8.1 含有烯胺活性聚结剂的组合物的熟化

| 组合物 | 高聚物 | 活性聚结剂 | 膜的溶胀比 | | 印染评价 | |
|-----|-----|-------|-------|------|------|------|
| | | | 24小时 | 72小时 | 0小时 | 72小时 |
| 44 | IV | 无 | 溶解 | 溶解 | 2 | 2 |
| 45 | IV | JE | " | " | 2 | 6 |
| 46 | V | 无 | 4.8 | 6.4 | 3 | 7 |
| 47 | V | JE | 溶解 | 5.7 | 1 | 6 |

掺入烯胺活性聚结剂 JE 和不含 AAEM 的高聚物 IV 的组合物 45, 其熟化后的膜的印染评价相对于供比较使用的组合物 44 有所改进。组合物 47 呈现出比没有烯胺活性稀释剂的组合物 46 有改进的溶胀比。

实例 9 活性聚结剂的耐水解性

由 118.8 克 1,6-己二醇和 323.0 克乙酰乙酸叔丁酯的混合物制得活性聚结剂 O。把这混合物在氮气下加热到 100°C 7 小时, 同时收集所有的馏出液, 即得到一个液体产物, 经鉴定为 1,6-己二醇二乙酰乙酸酯。

由 115.0 克 2,5-己二醇和 320.0 克乙酰乙酸叔丁酯的混合物制得活性聚结剂 P。把这混合物在氮气下加热到 100°C 6 小时, 同时收集所有的馏出液, 即得到一个低熔点固体, 经鉴定为 2,5-己二醇的二乙酰乙酸酯。

高聚物 VI 是由丙烯酸丁酯, 甲基丙烯酸甲酯和甲基丙烯酸形成单体混合物制得的, 后者是用基于表 9.1 中所指出的二乙酰乙酸酯的高聚物重量的 20% 来配制的。试样的 pH 值用二甲基乙醇胺或氨调节到指出的水平。试样经平衡过夜后, 再把含氨试样的 pH 值

重新调节到表中所列的值以保证烯胺的安全形成。然后把试样密封并在 60°C 加热 10 天,再测处理后的 pH 值。乙酰乙酸酯/烯胺官能团的水解程度可用定量的 $^{13}\text{CNMR}$ 来测定,表中列出的是和原来物料比较失去的百分数。

表 9.1 耐水解性能

| 组合物 | 聚结剂 | 碱 | pH | | 水解% 通过 $^{13}\text{CNMR}$ 测定 |
|-----|-----|-----------------|-----|-----|---------------------------------|
| | | | 处理前 | 处理后 | |
| 48 | O | 无 | 2.9 | 2.6 | 33% |
| 49 | O | 二甲基乙醇胺 | 6.9 | 4.8 | 12% |
| 50 | O | " | 9.0 | 6.5 | 37% |
| 51 | O | NH ₃ | 9.5 | 9.3 | <3% |
| 52 | P | 无 | 2.9 | 2.9 | 5% |
| 53 | P | 二甲基乙醇胺 | 6.9 | 6.0 | 4% |
| 54 | P | " | 9.0 | 7.8 | 7% |
| 55 | P | NH ₃ | 9.5 | 9.4 | <3% |

表中的数据说明,由二级醇制得的乙酰乙酸酯官能团(组合物 52—55)比由一级醇制得的乙酰乙酸酯官能团(组合物 48—51)具有更好的耐水解性能,用氨形式的烯胺(组合物 51 和 55)也给出耐水解的产物。

实例 10 乙酰乙酰氧乙基甲基丙烯酸酯单体作为活性聚结剂

以基于高聚物的重量计各为 3%, 6% 和 10% 的量,把乙酰乙酰氧乙基甲基丙烯酸酯加到由甲基丙烯酸甲酯,丙烯酸丁酯和甲基丙

烯酸组成的丙烯酸胶乳高聚物中(45%固体内容物, $MFFT = 33^{\circ}\text{C}$)。然后把混合物分成两份,一份用氨中和到 $\text{pH} = 9.5$,这时形成 AAEM 的烯胺,另一份用氢氧化钾中和到 $\text{pH} = 7$,平衡后测定其 $MFFTs$ 值;结果列于表 10.1 中。

表 10.1 AAEM 单体作为活性聚结剂

| <u>%AAEM 单体</u> | <u>as AAEM</u> | <u>MFFT</u> | <u>AAEM 的烯胺</u> |
|-----------------|----------------|-------------|-----------------|
| 0 | 33 | | 33 |
| 3 | 23 | | 25 |
| 6 | 14 | | 17 |
| 10 | 6 | | 8 |

AAEM 单体以单体的烯胺形式作为聚结剂,其功能比单体本身的效果稍差。

实例 11 AAEM 单体在经空气干燥后的膜中的挥发性

把基于高聚物重量计算为 10% 的乙酰乙酰氧乙基甲基丙烯酸酯加到由甲基丙烯酸甲酯,丙烯酸丁酯和甲基丙烯酸组成的丙烯酸胶乳高聚物中(含 45% 固体内容物; $T_g = 0^{\circ}\text{C}$)。然后用氨把胶乳混合物中和到 $\text{pH} = 9.5$,把膜涂在玻璃嵌盘上并在环境条件下干燥。每隔一定时间对膜称重以测定 AAEM 挥发的速率对时间的函数关

系，失重的数据列于表 11.1 中。

表 11.1 AAEM 单体在空气干燥的膜中的挥发性

| <u>时间(天)</u> | <u>残留的 AAEM%</u> |
|--------------|------------------|
| 0 | 100 |
| 3 | 95 |
| 4 | 91 |
| 7 | 77 |
| 10 | 70 |

在相当长的时间内大部份的 AAEM 仍然留存在膜内，因而允许 AAEM 做为活性聚结剂来应用。