



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200410033346.8

[43] 公开日 2004年10月13日

[11] 公开号 CN 1536045A

[22] 申请日 2004.4.2
[21] 申请号 200410033346.8
[30] 优先权
 [32] 2003.4.7 [33] US [31] 60/460,947
[71] 申请人 罗姆和哈斯公司
 地址 美国宾夕法尼亚
[72] 发明人 T·G·马德尔 M·S·格布哈德
 钟昭仁 G·D·格林布拉特

[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 邓毅

权利要求书2页 说明书29页

[54] 发明名称 可常温固化的聚合物

[57] 摘要

提供了可常温固化的聚合物粒子含水分散体，该聚合物粒子包含侧挂烯属不饱和侧链；将涂料组合物涂敷到基材上的方法，该涂料组合物包含聚合物粒子的含水分散体；和制备聚合物粒子含水分散体的方法。

1.一种聚合物粒子的含水分散体，包括具有一个或多个阶段的聚合物粒子，该聚合物粒子包括：

(i)10wt%-100wt%第一阶段聚合物，该第一阶段聚合物包含至少一个侧挂烯属不饱和侧链，

其中由至少一种共反应性烯烃材料与前体聚合物上的至少一个环氧基团的反应形成该侧挂烯属不饱和侧链；

(ii)0wt%-20wt%第二阶段聚合物，该第二阶段聚合物包括2wt%-50wt%具有羧酸官能度的共聚的单体；和

(iii)0wt%-70wt%第三阶段聚合物，该第三阶段聚合物不具有环氧官能度，但其小于2wt%的共聚的单体具有羧酸官能度。

2.根据权利要求1的含水分散体，其中第三阶段聚合物进一步包括0.1-10mol%共聚的多烯属不饱和单体。

3.根据权利要求1的含水分散体，其中该含水分散体进一步包括多官能伯胺或仲胺。

4.权利要求1的方法，其中该含水分散体进一步包括强碱催化剂。

5.根据权利要求1的含水分散体，包含金属离子催化剂。

6.根据权利要求1的含水分散体，其中该含水分散体进一步包括非挥发性烯烃化合物的酰胺或酯。

7.根据权利要求1的含水分散体，其中该含水分散体包含至多5wt%的挥发性有机化合物。

8.一种制备可常温固化的聚合物粒子含水分散体的方法，该方法包括如下步骤：

(i)通过如下方式制备具有一个或多个阶段的聚合物粒子：

(a)通过如下方式制备第一阶段聚合物，该第一阶段聚合物包含至少一个环氧基团和至少一个侧挂烯属不饱和侧链：

(I)通过至少一种烯属不饱和单体的自由基加聚制备包含至少一个环氧基团的前体聚合物，和然后

(II)通过使该前体聚合物上的至少一个环氧基团与至少一种共反应性烯烃材料反应，形成至少一个侧挂烯属不饱和侧链；

(b)非必要地制备第二阶段聚合物，该第二阶段聚合物包括2wt%-50wt%具有羧酸官能度的共聚的单体；和

(c)非必要地制备第三阶段聚合物，该第三阶段聚合物不具有环氧官能度，但其小于2wt%的共聚的单体具有羧酸官能度。

9.权利要求8的方法，其中在该含水乳液分散体制备期间使用强碱催化剂。

10.一种在基材上常温固化涂料组合物的方法，包括如下步骤：

(a)形成涂料组合物，该组合物包括具有一个或多个阶段的聚合物粒子的可常温固化含水分散体，该聚合物粒子包括：

(i)10wt%-100wt%第一阶段聚合物，该第一阶段聚合物包含至少一个侧挂烯属不饱和侧链，

其中由至少一种烯烃材料与前体聚合物上的至少一个环氧基团的反应形成该侧挂烯属不饱和侧链；

(ii)0wt%-20wt%第二阶段聚合物，该第二阶段聚合物包括2wt%-50wt%具有羧酸官能度的共聚的单体；和

(iii)0wt%-70wt%第三阶段聚合物，该第三阶段聚合物不具有环氧官能度，但其小于2wt%的共聚的单体具有羧酸官能度；和

(b)将该涂料组合物涂敷到基材上；和

(c)干燥，或使该涂料组合物干燥；和

(d)使该干燥的组合物在氧气存在下反应。

可常温固化的聚合物

本发明涉及可常温固化 (ambient curable) 的聚合物粒子含水分散体, 该聚合物粒子包含侧挂烯属不饱和侧链; 涂敷包含该聚合物粒子的含水分散体的涂料组合物到基材上的方法; 和制备该聚合物粒子含水分散体的方法。

含水涂料组合物包括各种粒子的分散体, 该各种粒子包括聚合物粒子。通过在干燥含水涂料组合物之后交联包含在涂料组合物中的聚合物, 因此引起涂料组合物固化, 而提高涂敷涂料组合物的许多有用性能。一般由交联提高的性能尤其包括耐溶剂性, 拾污性, 粘合性, 印刷和粘连性, 耐擦痕性, 和拉伸强度。涂料组合物通常要求施加热量以交联聚合物粒子, 因此固化涂料组合物。热量施加的要求是不利的在于加热能力可能不是总是可得到的。或者, 可以由涂料组合物中聚合物粒子上化学基团的自氧化达到固化。许多常规常温固化涂料组合物的缺点是固化工艺完成要求的时间长度。按照可更新技术的增长需要, 以及可从这样涂料组合物获得的独特特性, 基于烯烃化学性的常温固化涂料组合物是特别所需的。

US4,244,850 公开了可空气固化的胶乳涂料组合物, 该涂料组合物包含含水乳液共聚物粒子, 该共聚物粒子具有烯属不饱和侧链, 和在水不互溶性有机溶剂中的溶液中的干燥剂盐, 在胶乳中乳化。含水乳液共聚物粒子由如下方式制备: 单体的聚合, 该单体包括 1-20wt% 包含羧基或 1,2-环氧反应性基团的单烯属不饱和(甲基)丙烯酸酯单体, 随后进行在胶乳中选择的反应性基团与带有其它类型反应性基团的单烯属不饱和单体的反应, 以提供不饱和基团到胶乳聚合物上。不由至少一种共反应性烯烃材料与前体聚合物上的至少一个环氧基团的反应形成本发明的烯属不饱和侧链, 且该组合物不在环境条件下于有用时间范围内明显交联。

申请人发现可常温固化的聚合物粒子含水分散体可以由如下方式制备：通过自由基加聚制备包含环氧基团的前体聚合物，和然后使环氧基团与烯烃材料反应以生产包含环氧基团和侧挂烯属不饱和侧链的第一阶段聚合物。申请人进一步发现在聚合物粒子具有多于一个阶段，和进一步包括羧酸官能度时，可以通过在不同聚合物阶段中引入羧酸官能度而保持聚合物的稳定性。本发明包含聚合物粒子的含水涂料组合物保持所需的性能平衡，例如，它们显示良好的硬度，耐溶剂性，耐油污性，耐印刷性，耐粘连性，和耐化学品性。

在本发明的第一方面，提供一种聚合物粒子的含水分散体，该分散体包括具有一个或多个阶段的聚合物粒子，该聚合物粒子包括：**(i)**10wt%-100wt%包含至少一个侧挂烯属不饱和侧链的第一阶段聚合物，其中由至少一种共反应性烯烃材料与前体聚合物上的至少一个环氧基团的反应形成该侧挂烯属不饱和侧链；**(ii)**0wt%-20wt%第二阶段聚合物，该第二阶段聚合物包括2wt%-50wt%具有羧酸官能度的共聚的单体；和**(iii)**0wt%-70wt%第三阶段聚合物，该第三阶段聚合物不具有环氧官能度，但其小于2wt%的共聚的单体具有羧酸官能度。

在本发明的第二方面，提供一种制备聚合物粒子含水分散体的方法，该方法包括如下步骤：**(i)**通过如下方式制备具有一个或多个阶段的聚合物粒子：**(a)**通过如下方式制备第一阶段聚合物，该第一阶段聚合物包含至少一个环氧基团和至少一个侧挂烯属不饱和侧链：**(I)**通过至少一种烯属不饱和单体的自由基加聚制备包含至少一个环氧基团的前体聚合物，和然后**(II)**通过该前体聚合物上的该至少一个环氧基团与至少一种共反应性烯烃材料的反应，形成至少一个侧挂烯属不饱和侧链；**(b)**非必要地制备第二阶段聚合物，该第二阶段聚合物包括2wt%-50wt%具有羧酸官能度的共聚的单体；和**(c)**非必要地制备第三阶段聚合物，该第三阶段聚合物不具有环氧官能度，但其小于2wt%的共聚的单体具有羧酸官能度。

在本发明的第三方面，提供一种在基材上常温固化涂料组合物的方法，该方法包括如下步骤：**(a)**形成涂料组合物，该组合物包括具有

一个或多个阶段的聚合物粒子的可常温固化含水分散体，该聚合物粒子包括：(i)10wt%-100wt%包含至少一个侧挂烯属不饱和侧链的第一阶段聚合物，其中由至少一种共反应性烯烃材料与前体聚合物上的至少一个环氧基团的反应形成该侧挂烯属不饱和侧链；(ii)0wt%-20wt%第二阶段聚合物，该第二阶段聚合物包括2wt%-50wt%具有羧酸官能度的共聚的单体；和(iii)0wt%-70wt%第三阶段聚合物，该第三阶段聚合物不具有环氧官能度，但其小于2wt%的共聚的单体具有羧酸官能度；和(a)将该涂料组合物涂敷到基材上；和(b)干燥，或允许干燥该涂料组合物。

本发明的组合物和方法涉及包含聚合物粒子的可常温固化含水分散体，该聚合物粒子具有一个或多个阶段。具有多于一个阶段的聚合物粒子包含至少两种相互不相容的聚合物组合物，该聚合物组合物在聚合物粒子中形成至少两个相。多阶段聚合物粒子由这样的方法制备，其中以顺序方式聚合组成不同的至少两个不同阶段。这样的聚合物粒子由各种几何形状的两个或多个相组成，例如核/壳或核/鞘粒子、壳相不完全包覆核的核/壳粒子、具有多个核的核/壳粒子、和互穿网络粒子。在所有这些情况下，聚合物粒子的大部分表面积由至少一个外相占据和粒子的内部由至少一个内相占据。

至少一个聚合物阶段是包含至少一个侧挂烯属不饱和侧链的聚合物。“侧挂”在此表示连接到前体聚合物上且可用于进一步的反应。此聚合物阶段，第一聚合物阶段，构成聚合物粒子的10-100wt%，优选25-100wt%，更优选40-100wt%。由共反应性烯烃材料与前体聚合物上的至少一个环氧基团的反应形成侧挂烯属不饱和侧链。“共反应性”在此表示烯烃材料包含能够与环氧基团反应的基团。合适的共反应性基团包括，例如，酸、胺、和羟基。“烯烃材料”在此表示包含至少一个C-C双键的烃化合物，该C-C双键不与羧基相邻，如在(甲基)丙烯酸酯或酸中那样。烯烃材料的选择确定变黄程度和包含本发明含水分散体的组合物的固化时间。不同的烯烃材料可以彼此结合使用以改变变黄程度，或固化时间。在其中需要短固化时间的那些实施方案中，

优选烯烃材料包含三个或多个双键。在其中需要降低变黄的那些实施方案中，优选烯烃材料包含两个双键。用于降低变黄的优选烯烃材料包括例如，亚油酸油 (linoleic oil) 和脱水蓖麻油的脂肪酸、脂肪醇或脂肪胺。依赖于所需的性能，双键可以共轭或可以不共轭。在其中烯烃材料含有非共轭双键的那些实施方案中，包含本发明含水分散体的组合物倾向于具有更长的固化时间和降低的变黄。在其中烯烃材料含有共轭双键的那些实施方案中，包含本发明含水分散体的组合物倾向于具有更短的固化时间和增加的变黄。在其中于不存在金属离子催化剂下发生自氧化的那些实施方案中，优选是包含共轭双键的三重不饱和和烯烃材料(桐油的脂肪酸、脂肪醇或脂肪胺)。

由至少一种烯属不饱和单体的自由基加聚制备包含至少一个环氧基团的前体聚合物，该不饱和单体具有环氧官能度。合适的烯属不饱和和环氧化物官能单体包括，例如，丙烯酸缩水甘油酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯、肉桂酸缩水甘油酯、和烯丙基缩水甘油醚。前体聚合物的 2-50wt%，优选 5-40wt%，更优选 10-35wt%是共聚的烯属不饱和和环氧化物官能单体。其它合适的烯属不饱和单体包括，例如酰胺如(甲基)丙烯酰胺、丙烯酰胺、二甲基丙烯酰胺；酯如丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸丙酯、丙烯酸 2-乙基己酯、丙烯酸羟乙酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸羟乙酯、丙烯酸羟甲酯、甲基丙烯酸羟甲酯、丙烯酸羟丙酯、甲基丙烯酸羟丙酯。(甲基)丙烯酸二氧磷基乙酯；乙烯基单体如氯乙烯、偏二氯乙烯、乙烯基甲苯、N-乙烯基吡咯烷酮、乙烯基二苯酮、醋酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、或其它乙烯基酯；腈如丙烯腈；苯乙烯或烷基取代的苯乙烯；丁二烯；甲缩醛丙烯酰胺；聚乙二醇；乙烯基磺酸钠；苯乙烯磺酸钠和上述物质的结合物。

在本发明的一个实施方案中，至少一个聚合物阶段含有 0.1wt%-12.5wt%含醛反应性基团的单体，基于该阶段的干燥聚合物重量。“含醛反应性基团的单体”在此表示单体，该单体在 pH 为 1-14 的包含 20wt%单体和等摩尔量甲醛的均相溶液中，在 25℃下在摩尔基础上于 24 小时内显示大于 10%的单体和甲醛之间的反应程度。适于本

发明的烯属不饱和含醛反应性基团的单体包括,例如,乙酰乙酸乙烯酯、(甲基)丙烯酸乙酰乙酰氧基乙酯、(甲基)丙烯酸乙酰乙酰氧基丙酯、乙酰乙酸烯丙酯、(甲基)丙烯酸乙酰乙酰氧基丁酯、(甲基)丙烯酸 2,3-二(乙酰乙酰氧基)丙酯、乙烯基乙酰乙酰胺、乙酰乙酰氧基乙基(甲基)丙烯酰胺、3-(2-乙烯氧基乙基氨基)丙酰胺、N-(2-(甲基)丙烯酰氧基乙基)-吗啉-2,2-甲基-1-乙烯基-2-咪唑啉、2-苯基-1-乙烯基-2-咪唑啉、(甲基)丙烯酸 2-(3-噁唑烷基)乙酯、N-(2-乙烯氧基乙基)-2-甲基噁唑烷、4,4-二甲基-2-异丙烯基噁唑啉、(甲基)丙烯酸 3-(4-吡啶基)丙酯、2-甲基-5-乙烯基-吡啶、2-乙烯氧基乙胺、2-乙烯氧基乙基乙二胺、3-氨基丙基乙烯基醚、2-氨基-2-甲基丙基乙烯基醚、2-氨基丁基乙烯基醚、(甲基)丙烯酸叔丁基氨基乙酯、2-(甲基)丙烯酰氧基乙基二甲基-β-丙炔甜菜碱(propriobetaine)、二乙醇胺单乙烯基醚、邻苯胺乙烯基硫醚、(甲基)丙烯酰氧基乙酰氨基乙基亚乙基脲、(甲基)丙烯酸亚乙基脲基乙酯、(甲基)丙烯酰氨基乙基亚乙基脲、(甲基)丙烯酰氨基乙基亚乙基硫脲、N-((甲基)丙烯酰氨基乙基)-N¹-羟甲基亚乙基脲、N-((甲基)丙烯酰氨基乙基)-N¹-甲氧基甲基亚乙基脲、N-甲酰氨基乙基-N¹-乙烯基亚乙基脲、N-乙烯基-N¹-氨基乙基-亚乙基脲、N-(亚乙基脲基乙基)-4-戊烯酰胺、N-(亚乙基硫脲基-乙基)-10-十一碳烯酰胺、丁基亚乙基脲基-乙基富马酸酯、甲基亚乙基脲基-乙基富马酸酯、苄基 N-(亚乙基脲基-乙基)富马酸酯、苄基 N-(亚乙基脲基-乙基)马来酸酯、N-乙烯氧基亚乙基脲、N-(亚乙基脲基乙基)-巴豆酰胺、脲基戊基乙烯基醚、(甲基)丙烯酸 2-脲基乙酯、N-2-(烯丙基氨基甲酸根合)氨基乙基咪唑啉酮、1-(2-((2-羟基-3-(2-丙烯氧基)丙基)氨基)乙基)-2-咪唑啉酮、氢亚乙基脲基乙基衣康酰胺、亚乙基脲基乙基氢衣康酸酯、双亚乙基脲基乙基衣康酸酯、亚乙基脲基乙基十一碳烯酸酯、亚乙基脲基乙基十一碳烯酰胺、2-(3-羟甲基咪唑啉酮-2-基-1)乙基丙烯酸酯、N-丙烯酰氧基烷基噁唑烷、酰基酰氨基烷基乙烯基亚烷基脲、含醛反应性氨基的单体如甲基丙烯酸二甲基氨基乙酯、和包含氮丙啶官能度的烯属不饱和单体。优选是基于总单体重量 0.25wt%-5wt%共聚的烯属不饱和含醛反应性基团的单

体，基于聚合物的总重量。优选的含醛反应性基团的单体是包含亚乙基脲基、或乙酰乙酰氧基的那些。同样有利的是包含亚乙基脲基和乙酰乙酰氧基两者的含醛反应性基团的单体的组合物。

至少一个环氧基团与至少一种共反应性烯烃材料反应，导致至少一个侧挂烯属不饱和侧链的形成。包含第一阶段聚合物的含水分散体包含 10-150mol% 烯烃材料，基于前体聚合物上环氧基团的总摩尔数。至少 10wt%，优选至少 25wt%，更优选至少 50wt%，甚至更优选至少 75wt% 该烯烃材料与前体聚合物上的环氧基团反应。合适烯烃材料的例子包括，例如下述油的脂肪酸或脂肪胺：玉米油、向日葵油、蓖麻油、桐油、亚麻子油、大豆油、牛脂油、低芥酸菜籽油、椰子油、棉籽油、鱼油、奥气油、棕榈仁油、花生油、紫苏子油、红花油、和胡核油。

在氧气存在下，含有侧挂烯属不饱和侧链的聚合物粒子可自氧化。不受特定机理的约束，相信可自氧化的物质包含容易抽出的氢原子，该氢原子进行与分子氧的反应以形成氢过氧化物，该氢过氧化物可以反应以形成自由基。因此，侧挂烯属不饱和侧链使得本发明的组合物可以在环境温度和以上的温度下固化。“可固化”表示聚合物可以在环境温度，或以上温度下，由聚合物对它们自身或对其它化合物的共价键合而交联。本发明的组合物因此提供交联机理，该机理在包含本发明含水分散体的组合物成膜完成之后是可操作的。

本发明聚合物的含水分散体提供相对于常规聚合物的优点，其中脂肪酸单体已经与烯属不饱和单体共聚，在于在后者聚合物中，烯属不饱和单体的存在非所需地抑制脂肪酸单体的聚合。因此，它们使得难以在有用时间范围 (timeframe) 内将残余单体水平降低到环境安全标准，和防止包含聚合物的聚合物分散体的空气固化。

在本发明的一个实施方案中，除第一阶段聚合物以外，含水分散体中的聚合物进一步包含 0wt%-20wt% 第二阶段聚合物。第二阶段聚合物包含 2wt%-50wt%，优选 10wt%-45wt%，更优选 20wt%-40wt% 具有羧酸官能度的聚合物。本领域公知的是包含羧酸官能度的聚合物

倾向于与包含环氧官能度的聚合物反应。申请人已经令人惊奇地发现，此交联并不发生，其中包含环氧官能度的聚合物和具有羧酸官能度的聚合物存在于多阶段聚合物粒子的单独阶段中。由于其提高了聚合物粒子的稳定性，和保护了前体聚合物上的环氧官能度用于与至少一种共反应性烯烃材料的稍后反应，因此使得能够形成可常温固化聚合物，这是有利的。适于本发明的羧酸单体的例子包括，例如丙烯酸、甲基丙烯酸、巴豆酸、衣康酸、富马酸、和马来酸。

在本发明的另一个实施方案中，除第一阶段聚合物以外，或除第一和第二阶段聚合物以外，含水分散体中的聚合物进一步包含0-70wt%第三阶段聚合物，基于聚合物粒子的总重量。第三阶段聚合物包含共聚的烯属不饱和聚合物，不具有环氧官能度，和包含小于2wt%具有羧酸官能度的共聚的单体。非必要地，第三阶段聚合物包含0.1-10mol%共聚的多烯属不饱和单体。合适多烯属不饱和单体的例子包括，例如甲基丙烯酸烯丙酯、邻苯二甲酸二烯丙酯、二甲基丙烯酸1,4-丁二醇酯、二甲基丙烯酸1,2-乙二醇酯、二丙烯酸1,6-己二醇酯、和二乙烯基苯。非必要地，第二阶段聚合物包含交联剂。在本发明的那些实施方案中，其中需要包含本发明含水分散体的组合物的改进耐溶剂性，第二阶段聚合物优选是交联的。在本发明的那些实施方案中，其中需要包含本发明含水分散体的组合物的早期硬度出现(development)，或改进的耐粘连性，第二阶段聚合物优选是硬聚合物。“硬聚合物”在此表示聚合物的Tg至少为25°C，优选至少35°C，更优选至少40°C，和该聚合物在如下情况下在室温下不成膜：不加入凝结剂或另一种成膜助剂以降低硬聚合物粒子的最小成膜温度。在本发明的那些实施方案中，其中需要包含本发明含水分散体的组合物的柔韧性，第二阶段聚合物优选是软聚合物。“软聚合物”在此表示聚合物的Tg为-20°C~25°C，和该聚合物在如下情况下在室温下成膜：不加入凝结剂或另一种成膜助剂。

“第一阶段”，“第二阶段”和“第三阶段”的使用在此不表示排除如下的可能性：可以在聚合物粒子的不同阶段之间插入，或在其上形成

一种或多种聚合物。此外，“第一阶段”，“第二阶段”和“第三阶段”不用于暗示形成聚合物的什么顺序。

通常有意向聚合物粒子的含水分散体，如油漆和涂料中加入挥发性有机化合物，以改进涂料的膜性能，或有助于涂料的涂敷性能。“挥发性有机化合物”(“VOC”)在此表示在大气压下沸点小于 280°C 的含碳化合物，从 VOC 中排除化合物如水和氨。VOC 的例子包括二醇醚、有机酯、芳族化合物、乙二醇和丙二醇、和脂族烃。在本发明的一个实施方案中，本发明的含水分散体是低 VOC 组合物。“低 VOC 组合物”在此表示包含小于 5wt%，优选小于 3wt%，更优选小于 1.7wt%，甚至更优选 0.01wt%-1.7wt%VOC 的含水组合物，基于含水组合物的总重量。在本发明的仍然另一个实施方案中，含水组合物的颜料体积浓度(PVC)至多为 85 和含有小于 1.7wt%的 VOC，优选 PVC 大于 35 和含有小于 3wt%的 VOC，和更优选 PVC 至多为 38 和含有小于 5wt%的 VOC，其中 VOC 百分比是基于含水组合物的总重量。PVC 是配制剂如何“富含粘结剂”的量度。它使用如下公式(1)计算：

$$\text{PVC}(\%)=100 \times (\text{颜料体积} + \text{填充剂体积}) / (\text{颜料体积} + \text{填充剂体积} + \text{粘结剂体积}) \quad (1)$$

可以使用含低 VOC 的添加剂、或不含 VOC 的添加剂由蒸汽汽提，或由其它常规方法降低 VOC 水平。例如，可以由低 VOC 或非 VOC 变体替换添加剂如杀虫剂、消泡剂、肥皂、分散剂、增稠剂和凝结剂，它们典型地占约 0.1wt%VOC，基于含水组合物的总重量。在本发明的仍然另一个实施方案中，本发明的含水分散体包括非 VOC 凝结剂，该凝结剂是非挥发性烯烃化合物的酰胺或酯。“凝结剂”在此表示这样的化合物，将该化合物加入到含水聚合物分散体中，该分散体包括油漆或涂料，用于降低含水聚合物分散体的最小成膜温度(MFFT)至少 1°C 的目的，使用 ASTM 测试方法 D2354 测量该最小成膜温度。“非 VOC 凝结剂”在此表示在大气压下沸点大于 280°C 的凝结剂。在本发明的此实施方案中优选是从油如亚麻子油、桐油、脱水蓖麻油、大豆油、牛脂油、向日葵油、和玉米油制备的烷基酯、酰胺、或醚。

非必要地，可以促进含水分散体的交联。在本发明的一个实施方

案中，这通过向本发明的含水分散体中加入多官能伯胺或仲胺、酸或醇而达到。伯胺或仲胺的使用特别用于两包装（two-pack）体系。亲水性胺用于单包装（one-pack）体系。合适二元胺和三元胺的例子是 Jeffamine®D-230、Jeffamine®D-400、Jeffamine®D-2000、Jeffamine®HK Jeffamine®、Jeffamine®T-5000、Jeffamine®T-3000。优选是 Jeffamine®D-230、Jeffamine®D-2000、和 Jeffamine®D-400。Jeffamine®是位于德克萨斯休斯顿的 Huntsman Corporation 的商标。在本发明的另一个实施方案中，在聚合物粒子第一聚合物阶段的形成期间，通过使用金属离子催化剂促进聚合物粒子的交联。合适金属离子催化剂（也在本领域已知为干燥剂）的例子包括，例如，钴、镉、钙、锰、铜、锌和铁。也可以使用简单盐如卤化物、硝酸盐、和硫酸盐、或有机阴离子如乙酸盐、环烷酸盐或乙酰丙酮化物。金属离子催化剂的使用量低，且一般为含水成膜组合物的 0.01-1wt% 金属含量，其中使用本发明的可固化含水分散体。自氧化可在没有金属离子催化剂下发生，然而，它可能相当缓慢。如果使用的金属离子催化剂是钴，和需要真实的单包装稳定性，其可以有用地包括挥发性稳定剂如酮肟或位阻醛肟。具体的例子包括甲基乙基酮肟、甲基丁基酮肟、5-甲基-3-庚酮肟、和环己酮肟。肟的确切功能不清楚，然而相信它通过配合物形成而稳定钴。典型地以含水成膜组合物的 0.05wt%-1wt% 使用肟稳定剂，该成膜组合物包含本发明的可固化含水分散体。

第一阶段聚合物的玻璃化转变温度(Tg)优选为-20℃~60℃。第二阶段聚合物的 Tg 比制备第一阶段聚合物的温度优选至少高 5℃。优选，第二阶段聚合物的玻璃化转变温度至少为 100℃。第三阶段聚合物的 Tg 优选为-40℃~100℃。使用 Fox 公式计算每个聚合物阶段的 Tg(T.G. Fox, Bull. Am. Physics Soc.,卷 1,发行 No.3,123 页(1956))。即，为计算单体 M1 和 M2 的共聚物的 Tg:

$1/Tg(\text{计算})=w(M1)/Tg(M1)+w(M2)/Tg(M2)$ ，其中

Tg(计算)是从共聚物计算的玻璃化转变温度

w(M1)是共聚物中单体 M1 的重量分率

$w(M2)$ 是共聚物中单体 $M2$ 的重量分率

$Tg(M1)$ 是 $M1$ 均聚物的玻璃化转变温度

$Tg(M2)$ 是 $M2$ 均聚物的玻璃化转变温度,

所有的温度以 $^{\circ}K$ 计。可以通过增加前体聚合物上侧挂烯属不饱和侧链的数目而降低聚合物粒子的 Tg 。

由自由基加聚制备本发明的聚合物粒子含水分散体。这样的聚合技术是本领域公知的, 该技术包括乳液聚合。热或氧化还原引发工艺适于本发明。在整个反应过程期间将反应温度典型地保持在低于 $100^{\circ}C$ 的温度。优选是 $45^{\circ}C-95^{\circ}C$, 优选 $75^{\circ}C-90^{\circ}C$, 更优选约 $85^{\circ}C$ 的温度。

如上所述, 在本发明的一个实施方案中, 通过使用第二聚合物阶段稳定聚合物粒子, 该第二聚合物阶段包含 $2wt\%-5wt\%$ 具有羧酸官能度的共聚的单体。在本发明的另一个实施方案中, 通过将表面活性剂加入到反应混合物中而稳定聚合物粒子。适于本发明的常规表面活性剂包括, 例如, 阴离子和/或非离子乳化剂, 例如, 烷基、芳基、或烷芳基硫酸、磺酸或磷酸的碱金属或铵盐; 烷基磺酸; 磺基琥珀酸盐; 脂肪酸; 烯属不饱和表面活性剂单体; 和乙氧基化醇或酚。使用的表面活性剂数量通常为 $0.1wt\%-6wt\%$, 基于单体的重量。

在本发明的不同实施方案中, 通过使用如下物质稳定聚合物粒子: 水溶性, 非离子单体, 或它们的聚合物, 例如二甲基丙烯酰胺、(甲基)丙烯酰胺、聚乙烯醇、(甲基)丙烯酸羟乙酯、聚环氧乙烷(甲基)丙烯酸酯、聚环氧丙烷(甲基)丙烯酸酯、 N -乙基吡咯烷酮、聚乙烯基吡咯烷酮、聚乙烯醇、羟乙基纤维素、淀粉、及上述物质的结合物。

可以典型地在 $0.1wt\%-3wt\%$ 的水平下, 使用常规自由基引发剂, 例如, 过氧化氢、过氧化钠、过氧化钾、氢过氧化叔丁基、氢过氧化叔戊基、氢过氧化枯烯、铵和/或碱金属过硫酸盐、过硼酸钠、过磷酸及其盐、高锰酸钾、和过氧二硫酸的铵或碱金属盐, 基于总单体重量。可以使用氧化还原体系, 该氧化还原体系使用与如下物质结合的相同引发剂: 合适的还原剂, 例如, 甲醛次硫酸钠、抗坏血酸、异抗坏血

酸、含硫的酸的碱金属和铵盐，如亚硫酸钠、亚硫酸氢钠 (sodium bisulfite)、硫代硫酸钠、亚硫酸氢钠 (sodium hydrosulfite)、硫化钠、氢硫化钠或连二亚硫酸钠、formadine 亚磺酸、羟基甲磺酸、丙酮亚硫酸氢盐、胺如乙醇胺、乙醇酸、水合乙醛酸、乳酸、甘油酸、苹果酸、酒石酸和前述酸的盐。可以使用催化如下金属盐的氧化还原反应：铁、铜、锰、银、铂、钒、镍、铬、钨、或钴。

链转移剂可用于本发明的聚合物粒子。优选，将它们加入到第一阶段聚合物中。合适链转移剂的例子包括，例如，卤素化合物如四溴甲烷；烯丙基化合物；或硫醇如硫代乙醇酸烷基酯、巯基链烷酸烷基酯、巯基丙酸酯、和 C₄-C₂₂ 线性或支化烷基硫醇可用于降低乳液聚合物的分子量和/或提供不同于另外由任何自由基产生引发剂获得的分子量分布。优选是线性或支化 C₄-C₂₂ 烷基硫醇如正十二烷基硫醇和叔十二烷基硫醇。可以在一个或多个加入中或连续地、线性地或不，在大多数或所有整个反应周期内或在反应周期的有限部分期间，例如，在釜进料中和在残余单体的还原阶段中，加入链转移剂。优选使用 0wt%(重量百分比)-5wt%，更优选 0wt%-1wt%，最优选 0wt%-0.5wt% 链转移剂，基于用于形成含水乳液共聚物的单体总重量。为形成含水乳液共聚物，有效地提供 1,000-5,000,000 的 GPC 重均分子量。

在本发明的一个实施方案中，通过向反应器中加入单体混合物制备第一阶段聚合物，单体混合物包含至少一种具有环氧官能度的烯属不饱和单体。可以纯净地或作为在水的乳液加入单体混合物。典型地，以 30 分钟-3 小时的时间将单体混合物加入到反应器中。可以在一个或多个加入中或连续地、线性地或不，在反应周期内，或采用其结合方式加入单体混合物。优选，在前体聚合物与烯烃材料反应之前，单体转化率是 99%，更优选 99.9%，仍然更优选 100%，基于单体混合物的总重量。在本发明的一个实施方案中，以盐的形式加入至多 10wt% 的烯烃材料。合适的盐包括，例如锂、钠、钾、铷、铯、和铊的盐。优选是钠盐。铵盐不适于本发明。然后加入烯烃材料，和依赖于需要将多少烯烃材料引入前体聚合物中，以及具体类型烯烃材料的

引入动力学和前体聚合物的具体类型，将反应混合物加热 30 分钟-24 小时。非必要地由强碱催化剂催化官能化反应。依赖于被官能化的聚合物类型，一些强碱性催化剂相对于其它催化剂是优选的。适于本发明的强碱性催化剂包括，例如三甲胺、三乙胺、三丙胺、三丁胺、二异丙胺、二异丁胺、二甲基乙醇胺、甲基二乙醇胺、三乙醇胺、苄基二甲胺、二苄基甲胺、三(二甲基氨基丙基)胺、甲基二环己胺、三甲基氨基丙基乙醇胺、五甲基二亚丙基三胺、氢氧化四甲基铵、氢氧化四乙基铵、氢氧化四丙基铵、氢氧化四丁基铵、氢氧化苄基三甲基铵、氢氧化二甲基二乙基铵、氢氧化四丁基磷、双(2,2,6,6-甲基-4-哌啶基)癸二酸酯、三丙酮氨基醇、正丁基三丙酮二胺、N,N-双(2-羟乙基)-三丙酮二胺。当不使用仲胺或叔胺时，反应优选在 2-7 的 pH 下进行。

典型地在前体聚合物上引入 10%-99%，优选 20%-50%，更优选 30%-70% 烯烃材料。由于在前体聚合物上引入的烯烃材料数量可显著地变化，烯烃材料和环氧基团的化学计量并不必须平衡。优选，烯烃材料的引入在连续氮气惰性化下进行，以防止烯烃材料与氧气的反应，该反应会导致聚合物粒子的预交联。

用于制备多阶段乳液聚合物的聚合技术是本领域公知的，例如，US 专利 No.4,325,856、4,654,397、和 4,814,373。如下事实意味着会形成多阶段聚合物的核：并不必须首先聚合加入到反应器中的第一单体混合物。例如，可以在第一单体混合物的聚合形成的聚合物中聚合随后加入的单体混合物。在本发明的那些实施方案中，其中多阶段聚合物包含交联的第三阶段聚合物，第三阶段聚合物优选首先反应，保证在反应期间消耗大多数交联剂以防止随后制备的聚合物阶段的交联。通过加入组成不同于先前单体混合物的第二单体混合物制备下一聚合物阶段。持续加入和反应单体混合物的过程直到已经制备出具有所需聚合物阶段数目的聚合物粒子。

本发明的一个方面是本发明含水聚合物分散体在涂料组合物中的用途。设想这样的含水涂料组合物可包含常规涂料助剂如颜料、填料、增量剂、不透明聚合物、增粘剂、乳化剂、缓冲剂、中和剂、增稠剂

或流变改性剂、保湿剂、润湿剂、杀虫剂、增塑剂、消泡剂、着色剂、蜡、抗氧化剂、和凝结剂。

包含本发明聚合物粒子含水分散体的涂料组合物适于涂敷到基材上以制备干燥涂层。采用各种技术以将涂料涂敷到基材上，包括例如，刷涂、辊涂、刮涂、浸涂、采用刀或泥铲涂敷、帘涂、和喷涂法，例如，空气雾化喷涂、空气辅助喷涂、无空气喷涂、高体积低压力喷涂、和空气辅助无空气喷涂。涂敷涂料的湿涂料厚度可以为 1 微米-50 微米。将涂料以一道涂层或多道涂层涂敷到基材上。在涂敷之后，典型地使涂敷含水聚合物共混物组合物在环境条件下干燥或通过施加热量而干燥以提供干燥涂层。典型地使干燥在环境条件，例如，在 0°C-35°C 下进行。

含水聚合物共混物组合物适于涂敷到各种基材上，基材包括加工的木材如中密度纤维板、粗纸板、层压材料；矿物质基材如砖石、水泥、纤维水泥、水泥石棉、石膏、石膏板、上釉和未上釉陶瓷；金属基材如镀锌铁、镀锌钢、冷轧钢、Zincaluminum 金属、Zincaluminum II 金属、铝、锻铁、滴锻钢、不锈钢；包括但不限于如下的预先涂敷或涂底漆的表面(新鲜、老化或耐候的)：丙烯酸类涂料、乙烯基丙烯酸类涂料、苯乙烯丙烯酸类涂料、粉末涂敷表面、溶剂丙烯酸类涂料、醇酸树脂涂料、溶剂聚氨酯涂料、环氧涂料；纤维素基材如纸和纸板；玻璃；沥青；皮革；壁纸；非织造材料；和合成基材如聚氯乙烯；聚偏二氯乙烯、聚乙烯、和聚丙烯。

从本发明组合物制备的干燥涂料适于用作保护性涂料或美观涂料。合适涂料的例子包括建筑涂料如内和外油漆涂料，包括砖石涂料、木材涂料和处理剂；地板抛光剂；维护涂料如金属涂料；纸涂料；和交通涂料如用于道路、人行道、和飞机跑道上提供标志的那些涂料。

给出以下实施例以说明本发明。

在以下部分中使用如下缩写：

NAPS 是过硫酸钠

BMA 是甲基丙烯酸丁酯

BA 是丙烯酸丁酯

Sty 是苯乙烯

EHA 是丙烯酸 2-乙基己酯

MMA 是甲基丙烯酸甲酯

MAA 是甲基丙烯酸

GMA 是甲基丙烯酸缩水甘油酯

DDM 是正十二烷基硫醇

BMP 是巯基丙酸丁酯

ALMA 是甲基丙烯酸烯丙酯

t-BMP 是氢过氧化叔丁基(在水中的 70%)

SSF 是甲醛次硫酸钠

FSH 是硫酸亚铁七水合物

DCO 是脱水蓖麻油脂肪酸

Linseed 是亚麻子油脂肪酸

Tung 是桐油脂肪酸

TBA 是三丁胺

DMBA 是二甲基苄胺

实施例 1 乳液聚合物的合成

实施例 1.1-1.7 单阶段聚合物的制备

单阶段聚合物(实施例 1.1-1.8)是由常规的逐渐加入, 热引发, 乳液聚合工艺制备的单阶段聚合物。加入的每种组分数量见表 1.1。通过混合适当数量的单体与去离子(D.I.)水和根据表 1.1 的磺基琥珀酸的二钠乙氧基化壬基酚半酯的 34%水溶液(Surf#1), 制备单体乳液(M.E.)。将 D.I.水和 Surf#1 加入到反应器中并在氮气下加热到 89°C。将 9wt% 的 ME 在 89°C下加入到反应器中, 随后立即加入过硫酸钠(NAPS)催化剂。十分钟之后在 80 分钟内向反应器中逐渐加入 M.E.进料以及在 90 分钟内加入的 NAPS 催化剂共进料溶液, 同时在聚合过程期间保持反应温度于 86°C。在聚合结束时加入管线清洗剂和将批次物在 86°C下另外保持 20 分钟。然后向反应器釜中加入金属催化剂添加剂溶液, 随

后在 20 分钟内加入 t-BHP 和 SSF 的共进料。在此点将用于官能化步骤的 10wt%脂肪酸与 1 当量氢氧化钠溶于水中，以制备脂肪酸钠盐的 10wt%水溶液。将此脂肪酸钠盐的水溶液加入到包含先前形成的聚合物粒子的釜中。在脂肪酸钠盐水溶液的加入之后，将剩余的游离脂肪酸和胺催化剂加入到釜中并将内容物在 95°C 下在氮气下加热 30 分钟-24 小时，以反应可氧化的脂肪酸(OFA)添加剂与乳液。然后将反应器冷却到 25°C 和过滤反应产物。由此方法制备的单阶段胶乳聚合物的组成见表 1.3。

实施例 1.8-1.20 单阶段和多阶段聚合物的制备

单阶段聚合物和多阶段聚合物(实施例 1.8-1.20)由常规的逐渐加入，热引发，乳液聚合工艺制备。每种组分的数量见表 1.3 和 1.4。通过混合适当的单体与 D.I.水和 SURF#1 或根据表 2.1 或表 2.2 的烷基硫酸钠盐的 28%水溶液(Surf#2)，制备单体乳液(M.E.)。将 D.I.水和 SURF#1 或 SURF#2 加入到反应器中并在氮气下加热。

在其中将 SURF#1 加入到反应器中的实施例中，将 NAPS 催化剂加入到在 85°C 下的反应釜中并在 30 分钟(用于多阶段聚合物)或 75 分钟(用于单阶段聚合物)内将 M.E.进料逐渐加入到反应釜中。将 NAPS 催化剂共进料溶液与 M.E.进料同时开始且在 80 分钟内加入，同时保持反应温度在 85°C。在多阶段的情况下(实施例 1.11-1.20 和 1.21)，当完成第一 ME 进料时，停止 NAPS 共进料和将反应在 86°C 下保持 15min。在多阶段的情况下，在 15min 保持结束时，将 NAPS 共进料与阶段 2M.E.进料一起再开始，后者在 40min 分钟内在 85°C 下加入。

在其中将 SURF#2 加入到反应器中的情况下，将 7%部分的单体乳液#1 在 89°C 下加入到反应釜中，随后立即加入 NAPS。然后将反应在 84°C 下保持 10 分钟。在 10 分钟保持之后，在 60 分钟内在 84°C 下将 M.E.#1 加入到反应器中。在多阶段情况下(实施例 1.11-1.20)，当完成初始 M.E.#1 进料时，将管线清洗剂加入到反应器中且停止 NAPS 共进料并将反应在 84°C 下保持 20min。在 20min 保持结束时，将 NAPS 共进料与 ME#2 进料一起再开始，后者在 60 分钟内在 84°C

下进行第一个 30min 和在 88℃ 下进行剩余的 30min。

在 4 种不同的任一种情况下(单阶段,多阶段,SURF#1 或 SURF#2 实施例),当完成 NAPS 共进料向反应器中的进料时,将最终的管线清洗剂加入到反应器中并将批次物在 85℃ 下保持另外 20min。然后向反应器中加入金属催化剂添加剂溶液(FSH)。将釜在 95℃ 下在氮气下加热 30 分钟-24 小时以反应油添加剂与乳液。然后将反应器冷却到 35℃ 和过滤反应产物。由此方法制备的单阶段和多阶段胶乳聚合物的组成见表 1.3 和 1.4。

表 1.1 单阶段聚合物组分

实施例	11	12	13	14	15	16	17	18	19	110
反应器										
去离子水	1196	1196	1196	1196	1196	1081	898	1330	1330	1293
Sur#1(34%)	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	6.1	6.1	6.1
Sur#2(28%)	25
ME	104	104	104	104	104	104	104	64
NAPS/DL水	8.0/26	8.0/26	8.0/26	8.0/26	8.0/26	8.0/26	8.0/26	4.6/24	4.6/24	3.6/80
单体乳液#1										
去离子水	243.7	243.7	243.7	243.7	243.7	243.7	243.7	369	369	516
SURF#1 (34%)	43.7	43.7	43.7	43.7	43.7	43.7	43.7	116	116	42
SURF#2 (28%)	27
BMA	86.5	86.5	86.5	86.5	86.5	212.7	129.7
BA	186	666
Sty	129.7	129.7	129.7	129.7	129.7	129.7	129.7	377
MMA	302.7	302.7	302.7	302.7	302.7	302.7	302.7	763	689	...
GMA	346	346	346	346	346	219.8	116.4	55.8	350.8	...
EHA	56.1	33.9	...
N-DDM	8.6	8.6	8.6	8.6	8.6	8.6	8.6
BMP	28
管线清洗剂	40	40	40	40	40	40	40	36	36	92
引发剂共进料										
NAPS/DL水	0.5/30	0.5/30	0.5/30	0.5/30	0.5/30	0.5/30	0.5/30	0.9/122	0.9/122	1.4/100
金属催化剂添加剂										
FSH (0.15%)	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	26.7	26.7	26.7
添加剂共进料										
t-BHP/DL水	1/50	1/50	1/50	1/50	1/50	1/50	1/50	3/73	3/73	3/73
SSF/DL水	0.5/50	0.5/50	0.5/50	0.5/50	0.5/50	0.5/50	0.5/50	1.4/76	1.4/76	1.4/76
钠盐脂肪酸油添加剂										
大豆(soya)(10%)	405
DCO (10%)	...	405
Linseed(10%)	405	...	405	357	315	...	552	411
Tung (10%)	405	145
脂肪酸油添加剂										
大豆	405
DCO	...	405
Linseed	405	...	405	253	121	...	405	411
Tung	405	58
胺催化剂										
DMBA	11
TBA	14.7	14.7	14.7	14.7	14.7	9.6	5.1	12	15	...

备注：所有的数值以克计

表 1.2 多阶段聚合物组分

实施例#:	1.11	1.12	1.13	1.14	1.15	1.16	1.17	1.18	1.19	1.20
反应器										
去离子水	1330	1330	1330	1330	1330	1293	1293	1293	1330	1330
SURF#1(34%)	6.1	6.1	6.1	6.1	6.1	6	6
SURF#2(28%)	2.5	2.5	2.5
ME#1	64	64	64	64
NAPS/D.I.水	4.6/24	4.6/24	4.6/24	4.6/24	4.6/24	3.6/80	3.6/80	3.6/80	4.6/24	4.6/24
单体乳液#1										
去离子水	164	164	164	164	164	220	220	220	212	250
SURF#1(34%)	38	38	38	38	38	49	58
SURF#2(28%)	27	27	27
MMA	514	500	514	499	499	663	782
EHA	91	91	91	91	91	117	138
GMA
BA	399	399	399
Sty	259	277	294
MAA	7	7	7
甲基丙烯酸烯丙酯	15	15	15	35	17
管线清洗剂	18	18	18	18	18	40	40	40	18	18
单体乳液#2										
去离子水	205	205	205	205	205	296	296	296	157	120
SURF#1(34%)	78	78	78	78	78	42	42	42	67	58
MMA	175	175	175	211	249	136	104
EHA	249	249	249	356	470	193	148
GMA	351	351	351	208	56	356	356	356	272	208
BA	267	267	267
Sty	76	76	76
BMP	2.8	2.8	2.8
管线清洗剂	18	18	18	18	18	52	52	52	18	18
NAPS 共进料										
NAPS/D.I.水	0.9/122	0.9/122	0.9/122	0.9/122	0.9/122	1.4/100	1.4/100	1.4/100	0.9/122	0.9/122
金属催化剂										
FSH(0.15%)	26.7	26.7	26.7	26.7	26.7	26.7	26.7	26.7	26.7	26.7
添加剂共进料										
t-BHP/D.I.水	3/73	3/73	3/73	3/73	3/73	3/73	3/73	3/73	3/73	3/73
SSF/D.I.水	1.4/76	1.4/76	1.4/76	1.4/76	1.4/76	1.4/76	1.4/76	1.4/76	1.4/76	1.4/76
钠盐脂肪酸油添加剂										
Linseed(10%)	552	552	560	560	560	428	328
Tung(10%)	552	328	145
脂肪酸油添加剂										
Linseed	405	405	411	411	411	314	240
Tung	405	240	58
胺催化剂										
DMBA	11	11	11	14	14
TBA	15	15	12	13	12

备注：所有的数值以克计

表 1.3 多阶段聚合物的组成

实施例	组合物重量比(wt%)	胶乳对OFA	OFA 类型	反应的%OFA*
1.1	10BMA/15Sty/35MMA/40GMA/1.0DDM	66/34	大豆	86.0
1.2	10BMA/15Sty/35MMA/40GMA/1.0DDM	66/34	DCO	91.2
1.3	10BMA/15Sty/35MMA/40GMA/1.0DDM	66/34	Linseed	91.0
1.4	10BMA/15Sty/35MMA/40GMA/1.0DDM	66/34	Tung	90.7
1.5	16BMA/15Sty/35MMA/34GMA/1.0DDM	66/34	Linseed	81.8
1.6	25BMA/15Sty/35MMA/25GMA/1.0nDDM	75/25	Linseed	89.1
1.7	21.5BMA/15Sty/35MMA/13.5GMA/1.0DDM	85/15	Linseed	83.9
1.8	55MMA/41EHA/4GMA	95/5	Tung	80.0
1.9	50MMA/25EHA/25GMA	75/25	Linseed	89.3
1.10	47BA/27Sty/25GMA/0.4BMP	75/25	Linseed	88.1

*通过脂肪酸的电位滴定以确定在反应之后保留的游离酸数量而确定反应的油。

表 1.4 多阶段聚合物的组成

实施例	第一阶段组合物(wt%)	第二阶段组合物(wt%)	第一阶段对第二阶段的比例	胶乳对油的比	油类型	反应的%
1.11	85MMA/15EHA	23MMA/32EHA/45GMA	44/56	75/25	Linseed	87.2
1.12	82.5MMA/15EHA/2.5ALMA	23MMA/32EHA/45GMA	44/56	75/25	Linseed	85.1
1.13	85MMA/15EHA	23MMA/32EHA/45GMA	44/56	75/25	Tung	88.2
1.14	82.5MMA/15EHA/2.5ALMA	27MMA/46EHA/27GMA	44/56	84/16	Tung	82.8
1.15	82.5MMA/15EHA/2.5ALMA	32MMA/61EHA/7GMA	44/56	95/5	Tung	85.1
1.16	57BA/37Sty/5ALMA/1MAA	38BA/11Sty/51GMA/0.4BMP	50/50	75/25	Linseed	87.9
1.17	57BA/39.5Sty/2.5ALMA/1MAA	38BA/11Sty/51GMA/0.4BMP	50/50	75/25	Linseed	85.5
1.18	57BA/42Sty/1MAA	38BA/11Sty/51GMA/0.4BMP	50/50	75/25	Linseed	89.6
1.19	85MMA/15EHA	23MMA/32EHA/45GMA	56/44	80/20	Tung	86.9
1.20	85MMA/15EHA	23MMA/32EHA/45GMA	67/33	84/16	Tung	84.9

表 1.5 实施例 1.1-1.21:脂肪酸官能化步骤

实施例	在 95℃下用于官能化的保持时间(小时)	%固体聚合物	pH	凝胶 ¹ (g)	粒度 (nm) ²
1.1	6	40.8	8.9	无	174
1.2	7	40.7	9.9	无	212
1.3	6	40.3	11.0	无	164
1.4	6	40.0	10.9	无	164
1.5	23	40.3	8.4	无	177
1.6	9	39.1	10.4	0.75	107
1.7	24	39.5	9.3	无	126
1.8	30	40.0	8.4	无	102
1.9	7	42.1	10.7	无	148
1.10	5	41.9	10.7	无	304
1.11	7	42.0	10.2	无	117
1.12	5	42.0	10.6	无	270
1.13	8	41.3	8.9	无	105
1.14	8	40.1	7.9	无	100
1.15	9	40.7	9.2	无	140
1.16	9	40.9	8.2	无	142
1.17	7	41.3	9.6	无	142
1.18	13	40.9	9.6	无	125
1.19	5	41.9	10.2	无	108
1.20	6	41.8	10.0	无	238

1.通过 100/325U.S.标准筛网的官能化乳液聚合物的过滤确定,并确定是否存在任何不可过滤的材料(以克给出)。

2.由 Brookhaven B.I.90 粒度分析仪确定。

实施例 1.21:采用在不同相中的 GMA 和 MAA 制备多阶段胶乳聚合物

此方法涉及多步骤工艺,其中首先制备含酸聚合物,随后在含酸聚合物存在下制备包含 GMA 的另外聚合物相。

根据在美国专利 No.3,577,515 中公开的方法形成含酸聚合物。含酸聚合物的组成为 65%MMA/10%Sty/25%MAA 及 Mw 为 11,000。在含酸聚合物的制备之后,将含水分散体聚合物冷却和贮存。

在方法的第二步骤中,在含酸聚合物存在下制备 GMA 聚合物阶段。使用如下过程。通过混合 243.7g DI 水, 43.75g SURF#1, 86.5g BMA, 129.7Sty, 302.7 MMA, 346g GMA, 8.65g DDM, 和 40g DI 清洗水而制备单体乳液(ME)。乳化单体混合物。向反应釜中加入 429.6g DI 水, 7.06g SURF#1, 溶于 26g DI 水的 8.0g NAPS, 和 139g 含酸聚合物。将反应釜的内容物加热到 89°C。在 80 分钟内将剩余 ME 和溶于 30g DI 水的 0.5g NAPS 的单独引发剂进料加入到反应釜中,同时将釜的内容物保持在 85-87°C。在 ME 的加入完成之后,将反应釜保持在 85-87°C 下 20 分钟。将 7g 0.15%FSH 溶液加入到釜中,随后同时加入在 50g DI 水中的 1g t-BHP, 和在 50g DI 水中的 0.5g SSF 的混合物。在 20 分钟内将其加入到反应釜中同时将内容物保持在 85-87°C。使获得的胶乳冷却并过滤。

实施例 1.22:采用在不同相中的 GMA 和 MAA 和具有侧挂多烯属不饱和基团的多相胶乳聚合物的制备

如上所述,由实施例 1.21 的技术制备含酸聚合物。在该方法的第二步骤中,在含酸聚合物存在下制备 GMA 聚合物阶段。使用如下过程。通过混合 243.7g DI 水, 43.75g SURF#1, 86.5g BMA, 129.7Sty, 302.7 MMA, 346g GMA, 8.65g DDM, 和 40g DI 清洗水而制备单体乳液(ME)。乳化单体混合物。向反应釜中加入 429.6g DI 水, 7.06g SURF#1, 溶于 26g DI 水中的 8.0g NAPS, 和 139g 含酸聚合物。将反应釜的内容物加热到 89°C。在 80 分钟内将剩余 ME 和溶于 30g DI 水的 0.5g NAPS 的单独引发剂进料加入到反应釜中,同时将釜的内容物

保持在 85-87°C。在 ME 的加入完成之后，将反应釜保持在 85-87°C 下 20 分钟，将 7g 0.15%FSH 溶液加入到釜中，随后同时加入在 50g DI 水中的 1g t-BHP，和在 50g DI 水中的 0.5g SSF 的混合物。在 20 分钟内将此加入到反应釜中同时将内容物保持在 85-87°C。然后向反应釜中加入 404.9g 亚麻子油脂肪酸钠盐的 10%水溶液。在此之后加入 404.9g 亚麻子油脂肪酸和 18.7g 二甲基乙胺。将反应釜温度升高到 95°C 并保持 5 小时。然后将获得的聚合和冷却到室温。

对比例 C1.23-C1.24:采用 GMA 通过将 MAA 后官能化到包含 GMA 的聚合物主链上制备多相胶乳聚合物

对比例 C1.23

遵循 U.S.专利 No.4,244,850 中描述的过程制备对比例 C1.23。通过后官能化 GMA 到包含甲基丙烯酸 MAA 的聚合物主链上而制备专利保护的胶乳。为说明 GAMAFAT 胶乳是化学上独特的，必须改变上述的专利保护胶乳工艺使得它包含不饱和环氧化物，该环氧化物能够形成环氧官能的共聚物。这可以由如下方式进行：逆转 GMA 和 MAA 的顺序，因此产生含有后官能化到含 GMA 聚合物主链上的 MAA 的乳液共聚物。在此试验中，采用上述变化重复专利保护的方法，即将聚合物采用 BA, MMA, 和 GMA 合成，和随后采用 MAA 后官能化。

加入的每种组分数量见表 1.6。通过混合适当的单体与 D.I.水和根据表 1.6 的 Surf#2 的 23%水溶液，制备单体乳液(M.E.)。将 D.I.水和 Surf#2 加入到反应器中并在氮气下加热到 80°C，随后加入 2.59 克 ME，随后加入碳酸钠和 NAPS 催化剂，其在 30 分钟内加入到釜中。在 150 分钟内将 M.E.进料逐渐加入到反应器中，同时将反应温度保持在 80°C。在聚合结束时，将批次物在 80°C 下保持另外 30min。然后将金属催化剂添加剂溶液加入到反应釜中，随后在 30 分钟内加入 SSF 共进料。在此点将甲基丙烯酸后官能化材料加入到釜中，同时将反应在 80°C 下保持 30 分钟。然后将反应器冷却到 25°C 并过滤反应产物。

表 1.6 实施例 1.23:后官能化聚合物组分

釜进料#:	对比例 C1.23(g)
DI 水	376
Surf#2(23%)	3.1
M.E.	2.59
碳酸钠	0.5
NAPS/水稀释液	1.9/12.9
单体乳液	
去离子水	126.7
SURF#2(23%)	22.3
BA	256.4
MMA	172.5
GMA	61.5
金属催化剂添加剂	
FSH(0.15%)	1.3
添加剂共进料	
SSF	0.1
后官能化添加剂	
MAA	37.3
对苯二酚	0.5
溴化四乙基铵	0.9

对比例 C1.24

对比例 C1.24 是不存在侧挂烯属不饱和基团的 BA 和 MMA 共聚物胶乳。实施例 C1.24 由如下过程制备。通过混合 621g DI 水, 22.2g 的壬基苯氧基聚乙氧基硫酸盐的 58wt% 水溶液(SURF#3), 982.9g BA, 982.9g MMA, 和 40.1g MAA。乳化单体混合物。向反应釜中加入 1400g DI 水, 和加热到 84℃的 10.4SURF#3。然后, 将 110gME 加入到反应釜中, 随后加入溶于 22g DI 水中的 4g 过硫酸铵(APS)。在 105 分钟内

将剩余的 ME 和溶于 118g DI 水中的 1.8g APS 单独引发剂进料加入到反应釜中，同时将釜的内容物保持在 83-85°C。在 ME 的加入完成之后，将反应釜在 83-85°C 下保持 15 分钟和然后使其冷却到 75°C。加入在 49g DI 水中稀释的 25g 的 29% 含水氢氧化铵的混合物。获得的对比聚合物组合物，实施例 C1.24，平均粒径为 108nm，粘度为 152cps，和 pH 为 9.4。

实施例 2:从乳液聚合物的含水涂料制备

实施例 2.1

通过混合 100g 实施例 1.1，2.91g Triton™X-405(在水中的 70%)，3.06g 丙二醇单丁基醚(PnB)，1.02g 二丙二醇单丁基醚(DPnB)，和 29.8 克干燥剂包 1(DP-1)制备实施例 2.1。DP-1 在表 2.1 中给出且通过混合列出的组分制备 DP-1。

表 2.1:干燥剂包 1

<u>组分</u>	<u>重量(克)</u>	<u>供应商</u>
水	55.4	
Acumer™9400	13.86	Rohm and Haas Co.,位于费城,宾夕法尼亚
丙二醇	27.72	
Intercar™ Cobalt6%	2.28	Akros Chemicals America, 位于 New Brunswick NJ
Active™8	0.68	R.T.Vanderbilt Co.,位于 Norwalk CT

实施例 2.2-2.8

采用与实施例 2.1 相同的方式制备实施例 2.2-2.8。表 2.2 列出了用于制备实施例 2.2-2.8 的组分。

表 2.2:用于制备实施例 2.2-2.8 的组分

实施例	胶乳(g)	Triton™X-405(g)	PnB(g)	DPnB(g)	DP-1(g)
2.2	100	2.82	2.96	0.99	28.85
2.3	100	2.90	3.1	1.0	29.4
2.4	100	2.82	2.96	0.99	28.85
2.5	100	2.90	3.1	1.0	0.0
2.6	100	2.82	2.96	0.99	28.85
2.7	100	2.79	2.93	0.98	28.56
2.8	100	2.80	2.94	0.99	28.66

对比例 C9:

使用实施例 2.1 的过程采用如下组分制备实施例 C9: 22.5g 对比例 A(DBH-10241), 0.72g Triton™X-405, 0.84g PnB, 0.28g DPnB, 0.82g Acrysol™ RM-825, 5.88g DP-1。

实施例 2.10-2.22

采用与实施例 2.1 相同的方式制备实施例 2.10-2.22。表 3 列出用于制备实施例 2.10-2.22 的组分。用于实施例 2.10-2.22 的干燥剂包 (DP-2)包含如下组分: 6.4g Acumer™ 9400, 79.5g 水, 14.1 Intercar™ Co(6%)。

表 3:用于制备实施例 2.10-2.22 的组分

实施例	胶乳(100g)	Triton™X-405(g)	PnB(g)	DPnB(g)	DP-2(g)
2.10	实施例 1.7	1.1	4.5	1.5	4.9
2.11	实施例 1.8	1.2	6.3	2.1	4.9
2.12	实施例 1.9	1.2	3.1	1.1	4.9
2.13	实施例 1.10	1.2	3.1	1.1	4.9
2.14	实施例 1.11	1.2	3	1	4.9
2.15	实施例 1.12	1.2	3	1	4.9
2.16	实施例 1.13	1.1	4.5	1.5	4.9
2.17	实施例 1.14	1.2	3	1	4.6
2.18	实施例 1.15	1.2	3	1	4.9
2.19	实施例 1.16	1.2	3	1	4.7
2.20	实施例 1.17	1.2	3	1	4.7
2.21	实施例 1.18	1.2	4.5	1.5	4.9
2.22	实施例 1.19	1.2	6	2	4.9

对比例 C2.23:

使用实施例 1 的过程采用如下组分制备实施例 C2.23: 25g 实施例 C1.24, 0.7g Triton™X-405, 0.75g PnB, 0.25g DPnB, 和 1.2g DP-2.

实施例 3:涂料性能测量

如下测试方法用于评价涂料性能:

溶胀比测试方法

使用溶剂溶胀技术确定对于胶乳聚合物发生的交联“固化”程度。将实施例在聚丙烯上以 250 μ m 刮涂。使涂料在 70°F/50%相对湿度(RH)下干燥 14 天。从干燥膜上切割尺寸为 1cm 乘 1cm 的正方形并将其放入由水饱和的甲乙酮中。对溶剂的曝露溶胀聚合物膜。在浸泡 1 小时之后, 测量膜的尺寸并转化成原始体积与溶胀体积的比例。当聚合物变得更为交联时, 溶胀程度降低。典型的高度交联聚合物的溶胀比为 2-3。

反冲击试验方法

使用反冲击测试涂料的总体柔韧性。将实施例在铝板(由 Q-样板 Cleveland OH 提供的 A-412)上以 250 μ m 刮涂。使涂料在 70°F/50%RH 下干燥 14 天。遵循 ASTM2794 测量反向冲击。将样板放入设备中使涂层侧向上, 和在涂层上落下重球, 引起铝板的变形。将重物升高的越高, 冲击越大。通过目测评定涂层的断裂并记录让涂料不断裂的最高 in*lb。in*lb 数值越高, 聚合物膜的柔韧性越大。

最小成膜温度

该方法遵循 ASTM 测试方法 D-2354。该方法涉及确定对于胶乳聚合物产生膜的最低温度。

实施例 3.1:两阶段胶乳与单阶段胶乳的最小成膜温度(MFFT)的比较

针对实施例 2.16, 两阶段胶乳, 和实施例 2.10, 单阶段胶乳确定 MFFT。更低的温度指示要求较少的共溶剂以达到由聚合物的适当成膜。表 3.1 中的结果显示两阶段胶乳的 MFFT 小于单阶段胶乳和因此是获得更低 VOC 油漆和涂料的优选方式。

表 3.1 单阶段和多阶段聚合物的 MFFT

实施例	构造	MFFT°C
实施例 2.16	两阶段	< 5
实施例 2.10	单阶段	16

实施例的溶胀比**实施例 3.2:不同油和金属干燥剂存在的影响**

由以上方法确定实施例 2.1-2.5 和对比例 C2.9 的溶胀比。结果见表 3.2。数据显示所有的油改性胶乳表现出显著的交联，而实施例 C2.9 表现出差的交联。所有的油表现良好，且不要求在膜中存在 Co^{2+} 干燥剂。

表 3.2 油选择和金属干燥剂的效果

实施例	油类型	Co^{2+} 干燥剂	溶胀比
2.1	大豆	是	2.83
2.2	DCO	是	2.25
2.3	Linseed	是	3.13
2.4	Tung	是	1.8
2.5	Linseed	否	3.25
C2.9	NA	是	> 20

实施例 3.3:油含量的影响

如上所述确定实施例 2.6-2.10 和对比例 C2.23 的溶胀比。结果见表 3.3。结果显示由少至 5% 的油改性就能发生适当的交联。当不使用油改性时，则没有证据显示聚合物交联。

表 3.3 油含量的影响

实施例	油类型	基于总聚合物的油%	溶胀比
2.6	Linseed	34	3.13
2.7	Linseed	25	3.13
2.8	Linseed	15	5.4
2.9	Tung	5	5.75
C2.23	None	0.0	完全溶解

实施例 3.4:链转移剂的影响

如上所述确定实施例 2.6 和 2.12 的溶胀比。结果见表 3.4。结果显示采用或不采用链转移剂而发生适当的交联，以降低胶乳聚合物的分子量。

表 3.4 链转移剂的影响

实施例	基于总聚合物的 nDDM%	溶胀比
2.6	1	3.13
2.11	0	2.89

实施例 3.5:使用具有两阶段的聚合物的影响

对于实施例 2.11 和 2.12 确定溶胀比和反冲击值。这些数值见表 3.5。结果显示在 1 和 2 阶段聚合物两者中达到交联。对于两阶段聚合物，存在一个油改性的相，和一个未改性的相。此外，对于两阶段聚合物看到耐冲击性的显著增加。这指示聚合物膜更为柔韧。

表 3.5:使用具有两阶段的聚合物的影响

实施例	阶段#	反冲击(in*lb)	溶胀比
2.11	1	2	2.89
2.12	2	40	2.83

实施例 3.6:在两阶段聚合物中 ALMA 的影响

对于实施例 2.12 和 2.13 确定溶胀比。这些数值见表 3.6。实施例 2.13 中的 ALMA 导致交联相。聚合物的此预交联并不干扰成膜和导致交联密度的显著改进，如由更低的溶胀比所证实的。

表 3.6:在两阶段聚合物中 ALMA 的影响

实施例	%ALMA	溶胀比
2.12	0	2.83
2.13	2.5	1.84

实施例 3.7:在具有两阶段的聚合物中油含量的影响

对于实施例 2.14 - 2.16 确定溶胀比。为了比较，也给出单相聚合物实施例 2.10 的溶胀比。这些数值见表 3.7。结果显示在少至 5% 的油改性下发生显著数量的固化。也显示在 5% 油含量下，两相聚合物比单相聚合物具有显著更低的溶胀比。

表 3.7:在具有两阶段的聚合物中油含量的影响

实施例	%油	溶胀比
2.14	25	2.11
2.15	16	1.76
2.16	5	2.35
2.10	5	5.75

实施例 3.8:在具有两阶段和软相的聚合物中 ALMA 的影响

对于实施例 2.17-2.20, 2.11-2.13 确定溶胀比和反冲击值。这些数值见表 3.8。结果显示固化独立于 ALMA 使用含量。采用所有含量的 ALMA 冲击数值也良好。相对于实施例 2.12 和 2.13(高 Tg 相)的实施例 2.18 和 2.19(低 Tg 相)的比较揭示当非油改性相的 Tg 更低时, 对于两相体系看到的冲击改进更好。实施例 2.19, 2.20, 2.11, 2.12 的结果显示两相聚合物具有更高的耐冲击性水平, 指示增加的柔韧性。

表 3.8:在具有两阶段和软相的聚合物中 ALMA 的影响

实施例	%ALMA	相#	非油改性相的 Tg	反冲击(in*lb)	溶胀比
2.17	5	2	低	50	2.25
2.18	2.5	2	低	60	2.21
2.19	0	2	低	> 100	2.89
2.11	0	1	...	2	2.89
2.12	0	2	高	40	2.83
2.20	0	1	...	70	2.94
2.13	2.5	2	高	2	1.84

实施例 3.9:在具有两阶段的聚合物中相比比例的影响

对于实施例 2.12, 2.21 和 2.22 确定溶胀比。这些数值见表 3.9。结果显示可以采用高至 55%总聚合物的非油改性相含量获得交联。

表 3.9:在具有两阶段的聚合物中相比比例的影响

实施例	基于总聚合物的非油改性相%	溶胀比
2.12	33	2.83
2.21	44	2.30
2.22	55	2.11