

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C08F290/04

C09D151/00



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 98807328.5

[45] 授权公告日 2004 年 3 月 3 日

[11] 授权公告号 CN 1140553C

[22] 申请日 1998.7.14 [21] 申请号 98807328.5

[30] 优先权

[32] 1997.7.16 [33] US [31] 60/052560

[86] 国际申请 PCT/US98/14509 1998.7.14

[87] 国际公布 WO99/03905 英 1999.1.28

[85] 进入国家阶段日期 2000.1.17

[71] 专利权人 纳慕尔杜邦公司

地址 美国特拉华州威尔明顿

[72] 发明人 J·胡伊布雷希茨

P·P·布鲁伊兰茨 A·德马雷

审查员 林琳

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 郇红 吴大建

权利要求书 2 页 说明书 28 页

[54] 发明名称 接枝共聚物乳液及双罐装水性聚氨酯涂料

[57] 摘要

本发明涉及一种接枝共聚物乳液，它经过了阴离子稳定化并包含氨基官能单体。该接枝共聚物可用于涂料组合物，其重均分子量至少是约 3,000，并且还包含 20~95wt% 聚合物主链及 5~80wt% 大分子单体。聚合物主链还包含 0.5~30wt% 氨基官能单体，且大分子单体包含至少约 5wt% 不饱和酸官能单体。

ISSN 1008-4274

1. 一种重均分子量至少是 3,000、阴离子稳定化的可固化接枝共聚物乳液, 它包含:

5 i) 20~95 wt%的聚合物主链, 所述聚合物主链包含 5~50 wt%乙烯基芳族化合物, 10~70 wt%选自丙烯酸烷基酯、丙烯酸环烷酯及其混合物的化合物, 5~40 wt%选自羟基官能可聚合丙烯酸酯、羟基官能可聚合甲基丙烯酸酯及其混合物的化合物, 以及 1~8 wt%仲氨基官能单体;

10 ii) 5~80 wt%包含至少 5 wt%不饱和酸官能单体的大分子单体, 所述大分子单体是采用钴基催化链转移剂制备的, 且所述大分子单体的重均分子量为 1,000~30,000;

其中所述主链包含占总可聚合不饱和化合物 0.5~30 wt%的氨基官能可聚合组分。

15 2. 一种双罐装水性涂料组合物, 它包含作为粘合剂组分的:

a) 20~95 wt%权利要求 1 的可固化接枝共聚物乳液固体;

b) 5~80 wt%多异氰酸酯固化剂固体; 以及

c) 0~75 wt%其他成膜聚合物。

20 3. 权利要求 2 的水性涂料组合物, 其中所述仲氨基官能单体是甲基丙烯酸叔丁氨基乙基酯。

4. 权利要求 2 的水性涂料组合物, 其中所述催化链转移剂选自 CoII 或 CoIII 的二烷基-或二芳基-乙二肟的硼二氟-稳定化螯合物。

5. 权利要求 2 的水性涂料组合物, 其中所述接枝共聚物包含 60~95 wt% 聚合物主链及 5~40 wt% 大分子单体, 其中:

25 所述聚合物主链包含: 5~50 wt% 乙烯基芳族化合物; 10~70 wt% 选自丙烯酸烷基酯、丙烯酸环烷酯及其混合物的化合物; 5~40 wt% 选自羟基官能可聚合丙烯酸酯、羟基官能可聚合甲基丙烯酸酯及其混合物的化合物; 以及 1~8 wt% 仲氨基官能单体; 并且

30 所述大分子单体包含: 10~90 wt% 选自甲基丙烯酸烷基酯、甲基丙烯酸环烷酯及其混合物的化合物; 0~40 wt% 羟基官能甲基丙烯酸酯; 0~20 wt% 仲氨基官能甲基丙烯酸酯; 以及 5~80 wt% 不饱和酸官能单体; 其中所述大分子单体的重均分子量为 1,500~10,000。

6. 权利要求 2 的水性涂料组合物，其中所述多异氰酸酯固化剂选自六亚甲基二异氰酸酯衍生物、异佛尔酮二异氰酸酯衍生物、间二甲苯二异氰酸酯衍生物及其混合物；该组合物还包含聚合度为 2~10 的低聚甲基丙烯酸酯，其中所述低聚甲基丙烯酸酯的加入量足以将接枝共聚物的重均分子量控制在 3,000~80,000。

7. 权利要求 2 的水性涂料组合物，其中所述不饱和酸官能单体是甲基丙烯酸，且所述接枝共聚物被一种胺所中和。

8. 权利要求 2 的水性涂料组合物，它还包含 0~75 wt%选自辅助粘合剂及交联剂、添加剂、颜料以及增量剂的固体化合物；0~75 wt% 疏水多异氰酸酯；以及 25~100 wt%亲水多异氰酸酯。

9. 权利要求 1 的可固化接枝共聚物乳液，其中所述乳液的重均分子量在 3000~65,000 的范围。

接枝共聚物乳液及双罐装水性聚氨酯涂料

5

发明背景

本发明涉及接枝共聚物乳液及包含该接枝共聚物乳液的水性聚合物组合物，该乳液包含一种聚合物主链及一种大分子单体化合物。该组合物为阴离子稳定化的并包含 0.5 ~ 30 wt% 共聚在主链和/或大分子单体中的胺官能单体。本发明的共聚物乳液可采用多异氰酸酯进行
10 固化。

涂料组合物一般包含载液、成膜聚合物及固化(交联)剂。就水性涂料而言，载液主要是水。通常成膜聚合物与交联剂合起来叫做粘合剂。要求粘合剂具有低粘度以使该粘合剂易于采用自动喷涂设备进行喷涂，并具有高固体含量以便经喷枪的 1~2 遍交叉喷涂便能形成足
15 够的涂料膜厚度。

在单罐装的体系中，粘合剂装在 1 个罐中，实现固化的典型方法是在施涂后对涂层进行烤干。在双罐装(2K)体系中，粘合剂装在 2 个分开的罐中：第 1 个罐中装有成膜聚合物，第 2 个罐中装有固化剂。临要施涂之前，将 2 个罐内的物料合在一起，经过化学交联反应便产生
20 固化。一旦将 2 个罐合在一起，交联反应便不可逆转，因此双罐装体系具有比较短的适用期。

最普遍使用的成膜聚合物是含有诸如羟基基团的线型加成型共聚物，而这种共聚物是通过与交联剂的反应固化的。在双罐装聚氨酯技术中，采用以异氰酸酯官能聚合物为基础的固化剂，它在与羟基官能
25 共聚物混合之后便起反应形成交联网络。

最密切相关的技术可认为是 W095/32229。然而该文却没有公开以如同本文所描述(见表 11)的优异干膜厚度、珀苏兹硬度及耐溶剂综合特性为特征的(本发明)特定接枝共聚物乳液或(本发明)涂料组
30 合物。

30

发明概述

本发明涉及接枝共聚物乳液，借助一种酸官能大分子单体实现了其阴离子稳定化，且其中大分子单体和/或主链包含胺官能单体，优

选甲基丙烯酸叔丁氨乙酯(TBAEMA)。我们发现,此种大分子单体能稳定包含氨基官能团的整个水质聚合物组合物。

本发明涉及一种接枝共聚物乳液,它经过了阴离子稳定化并包含胺官能单体。该接枝共聚物的重均分子量至少是3,000,且还包含20~95 wt%聚合物主链及5~80 wt%大分子单体。该接枝共聚物优选包含60~95 wt%聚合物主链及5~40 wt%大分子单体。聚合物主链和/或大分子单体还包含0.5~30 wt%仲氨基官能单体,优选甲基丙烯酸叔丁氨乙酯。大分子单体还包含至少约5 wt%不饱和酸官能单体,优选甲基丙烯酸。大分子单体是采用钴基催化链转移剂制备的,并具有约1,000~30,000的重均分子量。

该接枝共聚物乳液可用于本发明的水质涂料组合物,以粘合剂固体为基准,它包含20~95 wt%接枝共聚物固体和5~80 wt%多异氰酸酯固化剂固体及0~75%其他成膜聚合物。

本发明的优选实施方案如下。

15 A.一种重均分子量至少是3,000、阴离子稳定化的接枝共聚物乳液,它包含

i)20~95 wt%聚合的不饱和化合物构成的聚合物主链;

ii)5~80 wt%包含至少约5 wt%不饱和酸官能单体的大分子单体,所述大分子单体是采用钴基催化链转移剂制备的,且所述大分子单体的重均分子量为约1,000~30,000;

20 因此主链包含占总可聚合不饱和化合物0.5~30 wt%的氨基官能可聚合组分。

B.一种水性涂料组合物,它包含作为粘合剂组分的:

a)20~95 wt%接枝共聚物乳液A固体;

25 b)5~80 wt%多异氰酸酯固化剂固体;以及

c)0~75 wt%其他成膜聚合物。

C.水性涂料组合物B,其中所述仲氨基官能单体是甲基丙烯酸叔丁氨乙酯。

30 D.水性涂料组合物B,其中所述催化链转移剂选自CoII或CoIII的二烷基-或二芳基-乙二肟的硼二氟-稳定化螯合物。

E.水性涂料组合物B,其中所述接枝共聚物包含60~95 wt%所述聚合物主链及5~40 wt%所述大分子单体。

F.水性涂料组合物 B, 其中所述聚合物主链包含 5~50 wt% 乙烯基芳烃; 10~70 wt% 选自丙烯酸烷基酯、丙烯酸环烷酯及其混合物的化合物; 5~40 wt% 选自羟基官能可聚合丙烯酸酯、羟基官能可聚合甲基丙烯酸酯及其混合物的化合物; 1~8 wt% 仲氨基官能单体。

5 G.水性涂料组合物 B, 其中所述大分子单体包含 10~90 wt% 选自甲基丙烯酸烷基酯、甲基丙烯酸环烷酯及其混合物的化合物; 0~40 wt% 羟基官能甲基丙烯酸酯; 0~20 wt% 仲氨基官能甲基丙烯酸酯; 以及 5~80 wt% 不饱和酸官能单体, 其中所述大分子单体的重均分子量为 1,500~10,000。

10 H.水性涂料组合物 B, 其中所述不饱和酸官能单体是甲基丙烯酸。

I.水性涂料组合物 B, 其中所述接枝共聚物被一种胺所中和。

J.水性涂料组合物 B, 它还包含聚合度为 2~10 的低聚甲基丙烯酸酯, 其中所述低聚甲基丙烯酸酯的加入量足以将接枝共聚物的重均分子

15 分子量控制在约 3,000~80,000。

K.水性涂料组合物 B, 其中所述多异氰酸酯固化剂选自六亚甲基二异氰酸酯衍生物、异佛尔酮二异氰酸酯衍生物、间二甲苯二异氰酸酯衍生物及其混合物。

L.水性涂料组合物 B, 它还包含 0~75 wt% 选自辅助粘合剂及交

20 联剂、添加剂、颜料以及增量剂的固体化合物。

M.水性涂料组合物 B, 其中所述多异氰酸酯固化剂还包含 0~75 wt% 疏水多异氰酸酯及约 25~100 wt% 亲水多异氰酸酯。

N.水性涂料组合物 M, 其中所述疏水多异氰酸酯固化剂选自六亚甲基二异氰酸酯和/或异佛尔酮二异氰酸酯的缩二脲或环三聚体。

25 O.水性涂料组合物 M, 其中所述多异氰酸酯固化剂选自诸如六亚甲基二异氰酸酯及异佛尔酮二异氰酸酯之类的经聚环氧乙烷改性而使疏水多异氰酸酯转化为水可分散性的多异氰酸酯。

P.水性涂料组合物 L, 其中所述辅助粘合剂及交联剂选自碳化二亚胺、环氧衍生物、聚氨酯及丙烯酸乳液。

30 其他优选实施方案包括:含 0.5~20 wt% 仲氨基官能不饱和单体如甲基丙烯酸叔丁氧乙酯的(i)组分; 优选的交联剂是异氰酸酯官能度至少是 2 的多官能异氰酸酯。本发明的组合物的特征在于干燥性能特别

好。

发明详述

本发明的接枝共聚物是通过将大分子单体接枝到聚合物主链上制备的。大分子单体通过自由基聚合制备并包含至少 5% 不饱和酸官能单体。大分子单体被胺中和并转化为阴离子稳定化的分散体。钴链转移剂被用来生产重均分子量为约 1,000-30,000 的大分子单体。主链单体和/或大分子单体可包含最高 30% 仲氨基官能单体。

大分子单体合成

该大分子单体包含 1 个用于聚合到接枝共聚物主链上去的烯键不饱和端基并主要包含聚合的单体。优选的是，该大分子单体以甲基丙烯酸酯或甲基丙烯酰胺衍生物为基础。

甲基丙烯酸酯单体的例子是甲基丙烯酸烷基酯，如甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸异丁酯、甲基丙烯酸叔丁酯、甲基丙烯酸 2-乙基己基酯、甲基丙烯酸月桂基酯、甲基丙烯酸十八烷基酯。其他的例子包括甲基丙烯酸酯的环烷基-、芳基-、芳烷基-酯，如甲基丙烯酸环己基酯、甲基丙烯酸异冰片酯、甲基丙烯酸叔丁基环己基酯、甲基丙烯酸苯酯、甲基丙烯酸苄酯等。官能甲基丙烯酸酯是：羟基官能甲基丙烯酸酯，如甲基丙烯酸 2-羟乙基酯、甲基丙烯酸 2-及 3-羟丙基酯、甲基丙烯酸 4-羟丁基酯等。酸官能甲基丙烯酸(酯)类的例子，并且是优选的，乃是甲基丙烯酸。甲基丙烯酰胺衍生物的例子是甲基丙烯酰胺、N-羟甲基甲基丙烯酰胺、N-甲氧基甲基甲基丙烯酰胺、N-丁氧基甲基甲基丙烯酰胺等。

其他官能单体也可共聚到大分子单体组合物中，如甲基丙烯酸二甲氨基乙基酯、甲基丙烯酸二乙基氨基乙基酯、甲基丙烯酸叔丁氨基乙基酯、甲基丙烯酰氧基乙基磷酸、甲基丙烯酰磺基乙基酯、甲基丙烯酰氧基乙基、2,2-螺环己基噁唑烷、甲基丙烯酰硝基苯酚酯、甲基丙烯酰亚乙基脲乙基酯、甲基丙烯腈、邻苯二甲酰亚氨基甲基丙烯酰、甲基丙烯酰聚乙二醇酯(各种不同分子量的)、甲基丙烯酰聚丙二醇酯(各种不同分子量的)、甲基丙烯酰乙酰乙酸乙基酯、甲基丙烯酰 M-吗啉基乙基酯、甲基丙烯酰三甲氧基甲硅烷基丙基酯。

少量多官能甲基丙烯酸酯也可结合到该大分子单体中，如乙二醇的二甲基丙烯酸酯、1,4-丁二醇的二甲基丙烯酸酯、三羟甲基丙烷的

三甲基丙烯酸酯以及甲基丙烯酸烯丙基酯。

各种甲基丙烯酸(酯)类单体的反应产物可以是共聚的。例子包括但不限于,甲基丙烯酸与环氧衍生物起反应,后者例如是氧化环己烯、苯基缩水甘油基醚、支链烷烃羧酸环氧酯如 Cardura[®] E10 及 E5,1,2-环氧丁烷。

其他可聚合甲基丙烯酸酯衍生物包括甲基丙烯酸羟烷基酯与 ϵ -己内酯的反应产物及甲基丙烯酸缩水甘油酯与诸如乙酸、苯甲酸之类酸的反应产物。至少 50%且优选 70%以上可以是甲基丙烯酸酯型单体。可共聚上最多 40%的其他可聚合化合物。例子包括丙烯酸酯单体、丙烯酰胺衍生物,乙烯基单体如乙烯基芳烃及乙烯基酯,马来酸、富马酸、衣康酸及其衍生物、丙烯腈及丙烯醛。

第一步,大分子单体是通过在 40°C ~ 190°C 的高温下,使用自由基引发剂和钴链转移剂,在有机溶剂或溶剂混合物(包括与水的混合物)中聚合单体混合物而制备的。可用于制备大分子单体的典型溶剂是:酮,如甲乙酮、异丁基酮、乙基戊基酮、丙酮;醇,如甲醇、乙醇、异丙醇;酯,如乙酸乙酯;二醇,如乙二醇单丁酯;醚,如四氢呋喃;芳烃溶剂,如甲苯、二甲苯等。

为了保证获得的大分子单体只具有 1 个将与主链单体聚合生成接枝共聚物的烯键不饱和端基,大分子单体的聚合采用包含 Co^{+2} 或 Co^{3+} 基团的催化链转移剂。优选的钴链转移剂是二烷基的硼二氟稳定化的螯合物、二芳基乙二肟的硼二氟稳定化的螯合物及其混合物。更具体而言,优选的钴链转移剂是五氟基合钴(II)、二水二(硼二氟代二甲基乙二肟基)合钴(II)及二水二(硼二氟代苯基乙二肟基)合钴(II)。一般地,钴链转移剂的使用浓度为约 5 ~ 5,000 ppm,具体视所使用的特定单体而定。

在随后的步骤中,加入另外的单体及钴催化剂以及常规的偶氮型聚合引发剂,如 2,2-偶氮二(2-甲基丁腈)及 2,2'-偶氮二(2,4'-二甲基戊腈)、2,2'-偶氮二(2,4-二甲基-4-甲氧基戊腈),聚合反应持续到生成所要求分子量的大分子单体。

上述偶氮型催化剂中任何一种,乃至其他合适的引发剂如过氧化物、过氧酯、过氧碳酸酯及氢过氧化物均可使用。后面一类催化剂的典型是过氧化二叔丁基、过氧化二枯基、过氧化二叔戊基、枯

烯过氧化氢、过氧二碳酸二正丙基酯、过氧酯如过乙酸戊酯等。

可用于制备大分子单体的优选甲基丙烯酸烷基酯具有 $C_1 \sim C_{18}$ -烷基，如甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丙酯、甲基丙烯酸异丙酯、甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸戊酯、甲基丙烯酸己酯、甲基丙烯酸 2-乙基己酯、甲基丙烯酸月桂基酯等。

用量小于 50 wt% 的以非甲基丙烯酸酯为基础的其他可聚合单体是苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、甲基丙烯酰胺及甲基丙烯腈。可使用的优选羟基官能单体是甲基丙烯酸 2-羟乙酯、甲基丙烯酸 2-及 3-羟丙酯等。优选的氨基官能单体是甲基丙烯酸二乙氨基乙酯，甲基丙烯酸叔丁氨基乙酯、甲基丙烯酰氧基乙基 (2-2' -螺环己基) 噁唑烷。

以大分子单体重量为基准，大分子单体可包含 3~100 wt%，优选约 20~50 wt% 不饱和酸官能单体，即聚合的烯键不饱和酸。甲基丙烯酸是唯一组分时是尤其优选的。用量可小于 50 wt% 的其他酸是诸如丙烯酸、衣康酸、马来酸之类的烯键不饱和羧酸。烯键不饱和的磺酸、亚磺酸、磷酸或膦酸以及它们的酯也可使用，例如苯乙烯磺酸、丙烯酰氨基甲基丙磺酸、乙烯基膦酸等。

优选的大分子单体包含 10~90 wt% 的甲基丙烯酸烷基酯、甲基丙烯酸环烷酯及其混合物；0~40wt% 的羟基官能甲基丙烯酸酯；0~20 wt% 的仲氨基官能甲基丙烯酸酯；以及 5~80 wt% 的不饱和酸官能单体，其中所述大分子单体的重均分子量为约 1,500~10,000。更为优选的另一种重均分子量为约 2,000~5,000 的大分子单体包含约 20~80 wt% 聚合的甲基丙烯酸甲酯；10~50 wt% 聚合的甲基丙烯酸；以及 10~40 wt% 甲基丙烯酸 2-羟乙酯及 0~20 wt% 甲基丙烯酸叔丁氨基乙酯。

25 接枝共聚物的合成

接枝共聚物是通过乳液聚合制备的，其中首先用碱中和大分子单体，随后分散在水中，主链在大分子单体分散体的存在下形成。这样，不需要乳化剂便可生成接枝共聚物乳液。典型的碱是胺并且包括氨基丙醇、氨基乙基丙醇、二甲基乙醇胺、三乙胺等。优选的碱是二甲基乙醇胺及氢氧化铵。可使用的其他碱是钠、钾、锂之类金属的氢氧化物。主链单体可以是如上所述用于大分子单体的单体混合物。

甲基丙烯酸烷基酯可用于接枝共聚物的主链中,并一般具有 $C_1 - C_{18}$ -烷基,如甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丙酯、甲基丙烯酸异丙酯、甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸戊酯、甲基丙烯酸己酯、甲基丙烯酸 2-乙基己酯、甲基丙烯酸月桂基酯等。甲基丙烯酸环脂族酯也可使用,例如甲基丙烯酸三甲基环己基酯、甲基丙烯酸异丁基环己基酯、甲基丙烯酸异冰片基酯等。

诸如甲基丙烯酸苄酯之类的甲基丙烯酸芳基酯也可用于接枝共聚物的主链中。可使用的其他可聚合单体是苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、甲基丙烯酰胺及甲基丙烯腈。可使用羟基官能单体,如甲基丙烯酸羟乙酯、甲基丙烯酸羟丙酯等。可使用氨基官能单体,例如甲基丙烯酸二乙氨基乙酯、甲基丙烯酸氨基叔丁酯(或叔丁氨基甲基丙烯酸)、甲基丙烯酰氧基(2-2'-螺环己基)噁唑烷、甲基丙烯酸 2-(4-吡啶基)乙酯等。

可使用丙烯酸烷基酯,优选具有 $C_1 - C_{18}$ -烷基基团,如丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、丙烯酸异丙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸戊酯、丙烯酸己酯、丙烯酸 2-乙基己酯、丙烯酸壬酯、丙烯酸月桂基酯等。可使用诸如丙烯酸羟烷基酯、丙烯酸氨烷基酯、丙烯酰胺及丙烯腈之类的官能单体,包括丙烯酸 2-羟乙酯、丙烯酸 2-及 3-羟丙酯、丙烯酸 2-及 4-羟丁酯、N-丁氧基甲基丙烯酰胺、N-甲氧基甲基甲基丙烯酰胺、丙烯酸二甲氨基乙酯、N-羟甲基丙烯酰胺等。其他官能单体还包括酸官能单体与单环氧醚或单环氧酯的反应产物及缩水甘油基官能单体与单胺或单酸的反应产物。可使用丙烯酸环脂族酯,例如丙烯酸三甲基环己基酯、丙烯酸叔丁基环己基酯等。也可使用丙烯酸芳基酯,如丙烯酸苄酯。可使用乙烯基芳烃,如苯乙烯、乙烯基甲苯、叔丁基苯乙烯、 α -甲基苯乙烯等。可使用乙烯基衍生物,例如醋酸乙烯、丙酸乙烯、乙烯醇的支链烷烃羧酸酯(VEOVA-Shell)、氯乙烯、乙烯基硅烷等。其他可聚合单体包括在上面大分子单体组合物标题下所提到的那些。

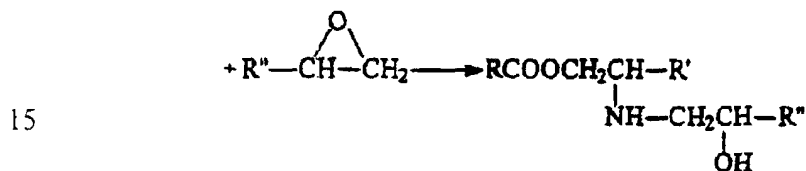
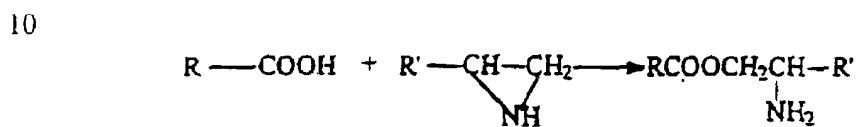
主链单体优选包括仲氨基官能单体,如甲基丙烯酸叔丁氨基乙酯。仲氨基官能性还可通过甲基丙烯酰氧基乙基-(2,2'-螺环己基)噁唑烷在水中水解生成甲基丙烯酸 2-羟乙基氨基乙酯来获得。另一种获得仲氨基官能性的途径是按照如式 1 所示的反应将此种官能团

加入到聚合物链中，其中共聚的甲基丙烯酸缩水甘油基酯与单官能胺进行反应。



式 1

也可通过亚氨基化(imination)将酸官能性转化为伯胺官能性，再与单环氧化物反应，结果将生成仲胺，如式 2 所示。



式 2

与来自可在接枝共聚物的合成中使用的大分子单体分散体中的水形成共混物的典型共溶剂是酮，如甲乙甲酮、异丁基酮、乙基戊基酮、丙酮；醇，例如甲醇、乙醇、异丙醇；酯，如乙酸乙酯；二醇，如乙二醇单丁醚等。

在接枝共聚物的制备中使用聚合引发剂。一些合适的热引发剂是可水溶混的并且包括过硫酸钾、过硫酸钠、过硫酸铵以及 4,4'-偶氮双(4-氰基戊酸)。其他的热引发剂包括偶氮化合物，如 2,2'-偶氮二(2-甲基丁腈)及 2,2'-偶氮二(2,4'-二甲基戊腈)、2,2'-偶氮二(2,4'-二甲基-4-甲氧基戊腈)。优选的偶氮催化剂是 4,4'-偶氮二(4-氰基戊酸)。其他合适的热催化剂包括过氧化物及氢过氧化物，如过氧化二叔丁基、过氧化二枯基、过氧化二叔戊基、枯烯过氧化氢、过氧二碳酸二正丙基酯、过氧酯如过乙酸叔戊基酯等。

可以使用氧化还原引发剂，包括过氧化物与合适的还原剂的组合，所述还原剂包括抗坏血酸；甲醛次硫酸钠；硫代硫酸盐；硫酸

氢盐；水溶性胺，如二亚乙基三胺等；以及盐，如可以 1 种以上价态存在的金属的硫酸盐，所述金属包括钴、铈、铁、镍、铜等。

链转移剂，如硫醇及卤代衍生物，可用来控制共聚物的分子量。其他控制分子量的方式是采用低分子量或大分子单体。优选的链转移剂是聚合度为 2~10 的低聚甲基丙烯酸酯，其中低聚甲基丙烯酸酯的加入量应满足将接枝共聚物的重均分子量控制在约 10,000~80,000 的范围。本发明的接枝共聚方法通常是在低于 140℃，优选在 20℃~100℃的范围进行，具体视引发剂而定。该接枝共聚过程既可是间歇的、半间歇的，亦可是连续加料的。

10 优选的聚合物主链包含：5~50 wt% 乙烯基芳烃；10~70 wt% 丙烯酸烷基酯、丙烯酸环烷基酯或其混合物；5~40 wt% 羟基官能可聚合丙烯酸酯、羟基官能可聚合甲基丙烯酸酯或其混合物；以及 1~8 wt% 仲氨基官能单体。

15 用于双组分涂料配方中的更为优选的另一种主链聚合物包含 1~10 wt% 甲基丙烯酸叔丁氨基乙酯；5~40 wt% 乙烯基芳烃；5~40 wt% 丙烯酸烷基酯或环烷基酯；以及 5~40 wt% 羟基官能单体，优选甲基丙烯酸羟异丙基酯。

罐 A-粘合剂

20 在双罐装水质体系中，水乳液接枝共聚物包占据 1 个罐装，本文称其为罐 A。该乳液接枝共聚物可直接用作粘合剂，或者与其他辅助聚合物粘合剂混合使用。辅助粘合剂可以但不一定需要具有羟基和/或仲氨基官能性。

25 含水的或乳液的接枝共聚物也可以在引入另外的化合物，如辅助粘合剂、颜料、增量剂及添加剂的配方中使用。优选水质涂料组合物包含 0~75 wt% 固体辅助粘合剂、添加剂、颜料及增量剂。颜料的例子是有机及无机颜料，如酞菁、喹吖啶酮、氧化铁、二氧化钛、硅酸铝、滑石粉及防腐型颜料如磷酸锌之类。添加剂的例子包括但不限于消泡剂、增稠剂、流平剂、分散剂、紫外吸收剂、抗氧化剂等。

30 包含接枝共聚物乳液和辅助聚合物及各种化学剂的配方可用水或共溶剂进一步稀释以便将其调整到合适的粘度。典型的溶剂包括醇、醚、酮、酯、芳烃、脂族烃。可加入酸或碱来调节配方的 pH 值。

罐 B-固化剂

在双罐装水质体系中，多异氰酸酯固化剂包括一个单独的组分，本文称其为罐 B。固化剂可以是具有脂族、环脂族、芳基-脂族或芳基键合的异氰酸酯基团的任何有机多异氰酸酯或其混合物。该多异氰酸酯固化剂将具有至少 2 个异氰酸酯官能(NCO)基团。需要的话，多异氰酸酯可与少量惰性溶剂一起使用以降低粘度。

优选的多异氰酸酯是包含缩二脲、氨基甲酸酯、氮氧甲基二酮(uretdione)和/或异氰尿酸酯基团者，所述基团是由六亚甲基二异氰酸酯(HDI)、异佛尔酮二异氰酸酯、1-异氰酸根合-3,3,5-三甲基-5-异氰酸根合-甲基环己烷(IPDI)、双(异氰酸根合环己基)-甲烷(HDPDI)以及四甲基间二甲苯二异氰酸酯(mTMXDI)制备的，例如 N,N',N'-三(6-异氰酸根合己基)-缩二脲和/或 N,N',N'-三(6-异氰酸根合己基)异氰酸酯；以及，由 2,6-二异氰酸根合甲苯和 4,4'-二异氰酸根合二苯甲烷或其混合物制备的多异氰酸酯。可使用以聚环氧乙烷赋予了亲水性的多异氰酸酯作为固化剂。此外，疏水多异氰酸酯可与亲水多异氰酸酯进行掺混，最高重量比为 75 份疏水多异氰酸酯对 25 份亲水多异氰酸酯。合适的亲水多异氰酸酯包括 Desmodur[®] LS2032，由拜尔公司供应。

罐 A 与 B 罐 B 的结合-涂料组合物

在基材上施涂之前，通过将罐 A 包装中的乳液接枝共聚物与包含在罐 B 包装中的多异氰酸酯固化剂合在一起并在室温进行搅拌，制备成本发明的涂料组合物。可加入乳化剂来促进涂料组合物的分散和稳定化。罐 A 包装中的共聚物包含羟基(OH)官能团和仲氨基(NH)官能团；而罐 B 的固化剂包含异氰酸酯(NCO)官能团。多异氰酸酯固化剂用量的计算依据以下的原则，即，使获得的异氰酸酯与羟基加上仲氨基(NCO/(OH+NH))的当量比等于 0.5/1 - 5/1，优选 0.8/1 - 2/1。

本发明的涂料组合物适用于所有应用领域。例子包括用于混凝土、木材、纸及金属的涂料。该涂料组合物还可用作汽车涂料中的底漆或填料，或者作为面漆的粘合剂。在以水和/或共溶剂将涂料组合物的粘度降低到适当水平之后，将涂料组合物施涂到基材上并在室温或最高 220℃的烘干条件下进行干燥。下面的实施例用于更详细地说明本发明。所有份数和百分数均以重量表示。分子量系采用

凝胶渗透色谱法测定的。

实施例及实施程序

程序 1~10, 大分子单体

这些程序说明 CoII螯合物在下列大分子单体合成中的应用。该

5 螯合物是 BF_2 桥连的 CoII(1,2-二苯基-1,2-二氧代亚氨基乙烷)
 $2(\text{H}_2\text{O})_2$ 螯合物。将下表 1 的混合物 1 在氮气保护下的反应容器中加
热回流($\pm 80^\circ\text{C}$)。在 4 h 内加入混合物 2。与混合物 2 同时在 90 min
内加入混合物 3 并随后立即加入混合物 4。为了冲洗, 加入混合物 5,
随后等待 5 min。继而, 在 30 min 内加入混合物 6, 接着进行另一个

10 冲洗步骤, 并保持 60 min。整个过程期间, 温度维持在回流状态。

表 1

	<u>程序 1</u>	<u>程序 2</u>	<u>程序 3</u>	<u>程序 4</u>	<u>程序 5</u>	<u>程序 6</u>
<u>混合物 1</u>						
<u>甲乙酮</u>	20	20	20	20	20	20
<u>混合物 2</u>						
<u>甲基丙烯酸甲酯</u>	30	26	45			
<u>甲基丙烯酸 2-乙基己基酯</u>				26	30	37.5
<u>甲基丙烯酸叔丁氧基乙酯</u>						2.5
<u>甲基丙烯酸 2-羟乙酯</u>		14		14		5
<u>甲基丙烯酸</u>	20	10	5	10	20	5
<u>甲乙酮</u>	6	6	6	6	6	6
<u>混合物 3</u>						
<u>甲乙酮</u>	4	4	9.33	4	4	4
<u>COII 聚合物</u>	0.006	0.006	0.003	0.012	0.006	0.004
<u>VAZO®67 引发剂</u>	0.35	0.35	1	0.35	0.35	0.35
<u>混合物 4</u>						
<u>甲乙酮</u>	10	10	4.67	10	10	10
<u>COII 聚合物</u>	0.003	0.003	0.0015	0.006	0.003	0.002
<u>VAZO®52 引发剂</u>	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
<u>混合物 5</u>						
<u>甲乙酮</u>	1.23	1.23	1.6955	1.23	1.23	1.23

表 1 (续)

	<u>程序 1</u>	<u>程序 2</u>	<u>程序 3</u>	<u>程序 4</u>	<u>程序 5</u>	<u>程序 6</u>
<u>混合物 6</u>						
Tignox®25C75	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
VAZO®52 引发剂	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9
甲乙酮	1	1	1	1	1	1
<u>最终稀释</u>						
甲乙酮	5.111	5.111	4	5.102	5.111	5.114
总计	100	100	100	100	100	100

表 2

	<u>程序 1</u>	<u>程序 2</u>	<u>程序 3</u>	<u>程序 4</u>	<u>程序 5</u>	<u>程序 6</u>
<u>试验结果</u>						
固体	51.8%	50.2%	50.0%	48.7%	未测	49.7%
粘度 (Gardner Holdt)	Z3	I-1/4	M	<A	>Z6	Z4-1/3
酸值	252	143	68	133	250	65
数均分子量	2300	1500	3200	1700	2000	6900
重均分子量	4800	3000	6400	3400	4100	15400
VAZO®52	Dupont	2,2-偶氮-二(2,4-二甲基戊腈)				
VAZO®67	Dupont	2,2-偶氮-二(2-甲基丁腈)				
Trigonox®25C75	Akzo	过氧戊酸叔丁酯				
		75%在矿油精中				

表 3

	<u>程序 7</u>	<u>程序 8</u>	<u>程序 9</u>	<u>程序 10</u>
<u>混合物 1</u>				
<u>甲乙酮</u>	20	20	-	20
<u>异丙醇</u>	-	-	20	-
<u>混合物 2</u>				
<u>甲基丙烯酸甲酯</u>	22.5	18	-	27.5
<u>异丙醇</u>	-	-	6.5	-
<u>甲基丙烯酸叔丁氧乙酯</u>	-	-	-	2.5
<u>甲基丙烯酸 2-羟乙酯</u>	17.5	22	30	10
<u>甲基丙烯酸</u>	10	10	20	10
<u>甲乙酮</u>	6	6	-	6
<u>混合物 3</u>				
<u>甲乙酮</u>	4	4	7.5	4
<u>COII 螯合物</u>	0.006	0.006	0.0075	0.010
<u>VAZO®67 引发剂</u>	0.35	0.35	-	0.35
<u>VAZO®52 引发剂</u>	-	-	0.1875	-

表 3 (续)

	<u>程序 7</u>	<u>程序 8</u>	<u>程序 9</u>	<u>程序 10</u>
<u>混合物 4</u>				
甲乙酮	10	10	12.5	10
COII 螫合物	0.003	0.003	0.0125	0.005
VAZO®52 引发剂	0.3	0.3	0.3125	0.3
<u>混合物 5</u>				
甲乙酮	1.23	1.23	1	1.23
异丙醇	-	-	1	-
<u>混合物 6</u>				
Trigonox®25C75	-	-	-	0.1
VAZO®52 引发剂	0.1	0.1	0.1	-
甲乙酮	1.9	1.9	1.9	1.9
甲乙酮	1	1	1	-
<u>最终稀释</u>				
甲乙酮	5.11	5.11	1.5	0.1
异丙醇	-	-	7.48	6.11
总计	100	100	111	100

表 4

<u>试验结果</u>	<u>程序 7</u>	<u>程序 8</u>	<u>程序 9</u>	<u>程序 10</u>
固体	49.9%	48.4%	45%	46.9%
粘度 (Gardner Holdt)	K	K	X+1/2	>>Z6
酸值	141	125	231	138
数均分子量	1800	1900	1800	1500
重均分子量	3300	3300	3500	6300

程序 11 及 12. 低聚甲基丙烯酸酯表 5

混合物 1 在氮气吹入条件下回流。混合物 2 被一次加入，随后在 4 h 内加入混合物 3。

	<u>程序 11</u>	<u>程序 12</u>
<u>混合物 1</u>		
甲基丙烯酸 2-乙基己基酯	-	14
甲乙酮	6	6
甲基丙烯酸甲酯	14	-
<u>混合物 2</u>		
COII 螯合物	0.01	0.02
甲乙酮	2.5	2.5
甲乙酮 (冲洗)	1	1
<u>混合物 3</u>		
甲基丙烯酸 2-乙基己基酯	-	56
甲基丙烯酸甲酯	56	-
甲乙酮	18.93	18.92
VAZO®52	0.56	0.56
<u>最终稀释</u>		
甲乙酮	1	1
总计	100	100
<u>试验结果</u>		
粘度 (Gardner Holdt)	<A	<A
MN	230	610
MW	330	800
	(三峰)	(三峰)

5

实施例 1~12. 接枝共聚物乳液

这些实施例说明本发明接枝共聚物乳液的制备。

在 pH 值调节到 7.5~8 之后，将混合物 1 加热至回流($\pm 95^{\circ}\text{C}$)。借助共沸蒸馏除去溶剂甲乙酮和/或异丙醇。在 4 h 内同时地加入混
10 合物 2 及 3。混合物 4 作为冲洗液加入，反应物料进而在回流下保持

1 h。加入混合物 5，然后共沸蒸出溶剂(甲乙酮和/或异丙醇)。最后，将 pH 值调节到约 8。

表 6

	<u>实例 1</u>	<u>实例 2</u>	<u>实例 3</u>	<u>实例 4</u>	<u>实例 5</u>	<u>实例 6</u>
<u>混合物 1</u>						
去离子水	26.79	26.79	27.99	26.74	26	26
大分子单体程序 1	-	-	-	11.25	-	-
大分子单体程序 2	22.50	22.50	22.50	-	-	-
大分子单体程序 4	-	-	-	-	22.50	22.50
二甲基乙醇胺	2.1	-	2.1	2.1	-	-
二氨基甲基丙醇 (80% in H ₂ O)	-	3.3	-	-	3.3	3.3
<u>混合物 2</u>						
苯乙烯	13.5	13.5	13.5	13.5	13.5	13.5
丙烯酸 2-乙基己酯	8.10	8.10	8.10	13.725	-	-
甲基丙烯酸 2-羟丙酯	7.65	7.65	7.65	7.65	-	-
加成丙烯酸与 Cardura®E10*	-	-	-	-	15	15
甲基丙烯酸叔丁氧乙酯	-	2.25	2.25	2.25	2.25	2.25
丁基溶剂	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50
步骤 11 的低聚物	3.21	3.21	3.21	3.21	6.43	6.43
甲基丙烯酸酰氧基乙基 (2,2'-螺环	2.25	-	-	-	-	-

表 6 (续)

	实例 1	实例 2	实例 3	实例 4	实例 5	实例 6
<u>混合物 3</u>						
过硫酸铵	-	-	-	-	0.64	-
Azo-Carboxy**	0.8	0.8	0.8	0.8	-	0.8
二甲基乙醇胺	0.6	-	0.6	0.6	-	-
二甲氨基乙基丙醇 (80% in H ₂ O)	-	0.8	-	-	-	0.8
去离子水	18.6	18.4	18.6	18.6	19.36	18.4
<u>混合物 4</u>						
去离子水	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
丁基溶剂	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
<u>混合物 5</u>						
去离子水	2.45	2.45	2.45	3.90	2.45	2.45
总计	112.213	112.213	112.213	105.625	112.93	112.93
损失	12.213	12.213	12.213	6.588	12.93	12.93
收率	100	100	100	99.037	100	100

*在 90% 异丙醇中制备的丙烯酸与 Cardura[®] E10(Shell, C₁₀ 支链脂肪酸混合物的环氧酯) 的反应产物。

**4,4'-偶氮二(4-氰基戊酸)]

表 7

	<u>实例 1</u>	<u>实例 2</u>	<u>实例 3</u>	<u>实例 4</u>	<u>实例 5</u>	<u>实例 6</u>
<u>试验结果</u>						
固体	45.3%	47.3%	45.3%	44.27%	40.1%	42.7%
粘度 (Brookfield)	400cps	14,800cps	360cps	720cps	45cps	520cps
pH	7.9	8.2	8.3	8.3	7.3	8.2
MN	5900	5600	5700	8800	3000	2900
MW	31,200	36,400	39,300	55,700	14,500	18,300

表 8

	<u>实例 7</u>	<u>实例 8</u>	<u>实例 9</u>	<u>实例 10</u>	<u>实例 11</u>	<u>实例 12</u>
<u>混合物 1</u>						
去离子水	28	28	28	28	28	28
大分子单体程序 1	11.25	-	-	-	-	-
二甲基乙醇胺	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	1.68
大分子单体程序 7	-	22.5	-	-	-	-
大分子单体程序 8	-	-	-	22.5	-	-
大分子单体程序 9	-	-	-	-	-	10
大分子单体程序 10	-	-	22.5	-	22.5	-
<u>混合物 2</u>						
苯乙烯	13.5	13.5	13.5	13.5	13.5	13.5
丙烯酸 2-乙基己基酯	9.225	9	10.35	9	8.66	9
甲基丙烯酸 2-羟丙酯	11.025	6.75	7.65	5.625	7.65	7.65
甲基丙烯酸叔丁氧乙酯	3.375	2.25	-	3.375	1.69	2.25
丁基溶剂	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
步骤 II 的低聚物	3.21	3.21	3.21	3.21	3.21	3.21
甲基丙烯酸甲酯	-	-	-	-	-	5.85

表 8 (续)

	<u>实例 7</u>	<u>实例 8</u>	<u>实例 9</u>	<u>实例 10</u>	<u>实例 11</u>	<u>实例 12</u>
<u>混合物 3</u>						
Azo-Carboxy (见表 7)	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
二甲基乙醇胺	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
去离子水	18.6	18.6	16.39	18.6	16.39	18.6
<u>混合物 4</u>						
去离子水	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
丁基溶剂剂	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
<u>混合物 5</u>						
去离子水	3.403	3.403	29.57	3.403	29.57	3.823
总计	106.588	112.213	136.17	112.213	136.17	106.463
损失	6.588	12.213	12.21	12.213	12.21	6.463
收率	100	100	123.96	100	123.96	100

表 9

	<u>实例 7</u>	<u>实例 8</u>	<u>实例 9</u>	<u>实例 10</u>	<u>实例 11</u>	<u>实例 12</u>
<u>试验结果</u>						
固体	49%	44.8%	36.2%	44.9%	34.9%	43.5%
粘度 (固体)	75,000cps	560cps	88,000cps	1400cps	116,000cps	120cps
pH	8.2	8.3	7.9	8.4	8.4	8.5
MN	5900	2800	5800	2200	2500	4700
MW	26,600	14,300	47,300	11,700	25,800	20,600

实例 13~17

以 100 重量份为准，接枝共聚物组成如下：

表 10

	<u>实例 13</u>	<u>实例 14</u>	<u>实例 15</u>	<u>实例 16</u>	<u>实例 17</u>
程序 2 的大分子单体	15	25	25	-	-
程序 4 的大分子单体	-	-	-	-	25
程序 1 的大分子单体	-	-	-	12.5	-
程序 9 的低聚物	5	5	5	5	5
苯乙烯	30	40	15	30	30
丙烯酸 2-乙基己基酯	23	8	33	25	25.5
甲基丙烯酸 2-羟丙酯	22	17	17	10	24.5
甲基丙烯酸叔丁氧乙酯	5	5	5	5	2.5
总计	100	100	100	100	100
<u>试验结果</u>					
固体	45.7	48.5	45.3	48.5	45.5
粘度	3350cps	800cps	350cps	400cps	4600cps
pH	8.3	8	8.1	9.2	8
MN	8100	7500	4600	5100	7700
MW	49,200	65,000	21,400	25,500	37,800

实施例 18 及 19

将丙烯酸乳液与水分散性多异氰酸酯(Desmodur[®] 2032 按照 NCO 比羟基官能团为 1.5 比 1 的比例进行掺混。在玻璃上制备刮涂膜并将玻璃板风干(AD)并以红外线干燥(IR)。干燥膜的厚度以微米(μ)表示。在几小时(H)至几日(D)之后,测定 AD 后的珀苏兹硬度以及 AD 及 IR 后的耐溶剂性。

表 11

基料	珀苏兹硬度 (AD)												耐溶剂性			
	不用多异氰酸酯						用多异氰酸酯									
	2H	4H	50 μ	30 μ	55 μ	30 μ	1D	55 μ	30 μ	4D	55 μ	30 μ	9D	1D	4D	8D
实例 3 的实例 18 乳液			103	170	162	257	234	304	273	267	287	287	P-F	VG-EX	G	EX
实例 2 的实例 19 乳液			114	207	176	273	173	317	204	303	188	188	P-F	VG-EX	F-G	G