

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

C08L101/00

C09D 5/02

C09D201/02

C09D133/14

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 99808551.0

[43]公开日 2001 年 8 月 22 日

[11]公开号 CN 1309683A

[22]申请日 1999.5.5 [21]申请号 99808551.0
[30]优先权
[32]1998.5.14 [33]US [31]09/078,924
[86]国际申请 PCT/US99/09750 1999.5.5
[87]国际公布 WO99/58608 英 1999.11.18
[85]进入国家阶段日期 2001.1.12
[71]申请人 伊斯曼化学公司
地址 美国田纳西州
[72]发明人 B·J·赫尔默 D·L·默累
C·H·福斯特

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 刘元金 罗才希

权利要求书 2 页 说明书 21 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 用于控制胶乳聚合物交联的质子化胺

[57]摘要

本发明的胶乳聚合物组合物显示出潜伏型交联性能。在此聚合物中的 潜伏型交联具有在聚合物组分中的胺活性羰基与交联组分中羰基活性胺氮 之间有快速反应,但又由挥发性酸使胺质子化而控制交联速度的优点。此 胶乳一旦涂布在基底上,挥发性酸蒸发,羰基活性胺氮与胺活性羰基反应,生成交联的涂层。

ISSN 1008-4274

权 利 要 求 书

1. 一种胶乳聚合物组合物，它包含：
 - 5 a. 具有胺活性羰基重复单元的聚合物组分；
 - b. 包括了具有至少两个能够被酸质子化的羰基活性胺氮的含氮化合物的交联组分；以及
 - c. 含有沸点低于 250℃ 的有机酸的挥发性酸组分。
2. 如权利要求 1 的胶乳聚合物组合物，其中所述聚合物组分选自乙
10 酰乙酰基类单体、二丙酮丙烯酰胺、(甲基)丙烯酰氧烷基二苯甲酮、(甲基)丙烯醛、巴豆醛、2-丁酮(甲基)丙烯酸酯等以及它们的混合物。
3. 如权利要求 1 的胶乳聚合物组合物，其中所述交联剂选自乙二胺、
丙二胺、四亚甲基二胺、五亚甲基二胺、六亚甲基二胺、二亚乙基三胺、
15 三亚乙基四胺、四亚乙基五胺、五亚乙基六胺、聚乙烯亚胺、聚丙烯亚胺、
环氧乙烷加合物、环氧丙烷加合物、环己烷二胺、亚二甲苯基二胺、氨基
三甲基环己烷胺、2,2,4-三甲基己烷二胺、2,2-二甲基丙烷二胺、三氨基
壬烷、三氨基乙胺、二氨基乙醇胺、二氨基甲基环己烷和它们的混合物。
4. 如权利要求 1 的胶乳聚合物组合物，其中所述挥发性酸组分选自
如甲酸、乙酸、丙酸、丁酸、戊酸、己酸、庚酸、辛酸和它们各自的异构
20 体、环己酸和苯甲酸、碳酸、碳酸盐和碳酸氢盐，和它们的混合物。
5. 如权利要求 1 的胶乳聚合物组合物，其中所述聚合物组分还包括
其它乙烯基单体。
6. 包括如下组分的水性聚合物组合物
 - a. 如权利要求 1 的胶乳聚合物；以及
 - 25 b. 水。
7. 选自建筑涂料、金属涂料、木材涂料、塑料涂料、纺织品涂料、
水泥涂料、纸张涂料、油墨和粘接剂的涂料配方，它们含有权利要求 6 的
水性聚合物组合物和选自下面的至少一种添加剂：溶剂、颜料、缓冲剂、
流平剂、流变剂、固化剂、流动控制剂、增量剂、反应性聚结助剂、消光
30 剂、颜料润湿剂、分散剂、表面活性剂、紫外线吸收剂、紫外线稳定剂、
消泡剂、抗泡剂、防沉降剂、防流挂剂、增稠剂、抗结皮剂、防浮色剂、
防发花剂、防霉剂、杀霉剂、腐蚀抑制剂、稠化剂、增塑剂、活性增塑剂、

干燥剂、催化剂、交联剂或聚结剂。

8. 如权利要求 1、6 或 7 的已交联涂层。

9. 潜伏型交联聚合物组合物的制造方法，包括在聚合物组分中加入交联组分和挥发性酸组分。

说明书

用于控制胶乳聚合物交联的质子化胺

发明背景

本发明属于乳液化学的领域。更具体，本发明涉及含有控制交联用质子化胺的胶乳聚合物组合物。该胶乳用于各种涂料配方。

在日益增多的众多工业中，水基涂料组合物持续地取代传统有机溶剂基涂料组合物。比如，现在原先用有机溶剂配方的油漆、油墨、密封剂和粘结剂都配方成为水基组合物。这降低了在通常在溶剂基组合物中遇到的挥发性有机化合物（VOC）中暴露的潜在危害。虽然由有机溶剂基组合物改为水基组合物带来了健康和安全方面的好处，可是水基涂料组合物必须满足或超出在溶剂基组合物所预期的性能标准。对满足或超出这样的性能标准的需要，就要求水基涂料组合物使用的水性聚合物组合物的特征和性能得到进一步的改进。

早已经使用具有各种官能基的水性聚合物给特定的涂料组合物赋予和实现所需的性能。比如，涂料组合物应该表现出良好的成膜性、抗印痕和阻塞性能，以及粘结和拉伸性能。具有乙酰乙酰基官能基的聚合物就是具有这些性能的水性聚合物的一个例子，它们可以具有不同的官能基，并用于水基涂料组合物中。

胶乳工业长期存在的目标是开发有效的单包装交联系统。这种理想的系统让成膜发生在实质性交联之前。这一类产品在化学上应该是在湿状态下是无活性的（或反应很慢），而在干状态（在室温下）下是高活性的。在下文中称此为潜伏型交联。潜伏型交联的结果是成膜性良好的胶乳，它还具有优异的耐溶剂性和硬度。

好几个专利都授给了各种单包装的化学，这包括了许多基于环氧化物（甲基丙烯酸缩水甘油酯）、硅烷、异氰酸酯和羰基（包括乙酰乙酰氧基甲基丙烯酸乙酯，即 AAEM）的化合物。这些专利中的大多数通过显示改善的耐溶剂性表明了有交联存在。然而，如果在成膜前的湿状态下发生反应，可以预期到同样的结果，因此没有理由相信这些系统是通过潜伏型交联而发生反应的。

为了延长含乙酰乙酸酯和胺基的组合物的使用期，建议用酮或醛来

5 阻断多胺的胺基，在与乙酰乙酸酯官能聚合物混合以前，形成相应的酮亚胺或醛亚胺化合物。在美国专利 4,772,680 中就公开了这样的非水组合物的例子。即使用专门的芳香族醛亚胺可以实现改善的稳定性，仍然会形成挥发性副产品，因而该组合物不能应用在水性涂料中，只限于用有机溶剂作为载体的涂料中。

WO 95/09209 叙述了一种可交联涂料组合物，它含有加聚聚合物的成膜水分散液，该聚合物具有乙酰乙酸酯基团，基本不含有具有至少两个伯胺基团的挥发性多胺，而且其中乙酰乙酸酯与伯胺基团的摩尔比为 1:4~40:1。

10 EP 555,774 和 WO 96/16998 叙述了使用羧基化的甲基丙烯酸乙酰乙酰氧基乙酯胶乳与多官能胺（如二亚乙基三胺）混合，成为储存稳定的单组分系统。在 EP 555,774 中，用与 AAEM 进行聚合的乙烯基酸使系统稳定，用多胺来“中和”胶乳。该专利公开，相对于乙酰乙酰氧基，羧基应该是 70~96% (mol)。WO 96/16998 类似地叙述了用乙烯基酸和在第 15 一步已经聚合的 AAEM 的聚合方法。

EP 744,450 叙述了含有乙酰乙酸酯官能聚合物和多官能胺的水基涂料组合物，该聚合物的重均分子量为 100,000 或更大，含有乙酰乙酸酯官能基和酸官能基以及多官能胺。

20 EP 778,317 叙述了一种水基可自交联的聚合分散液，它含有聚合物组分和交联剂，所述聚合物组分是一种比较疏水的聚合物，其 Hansch 值大于 1.5，至少有 5%的羰基官能团能够与含氮片段反应，至少 1%的非酸官能团具有能形成氢键的片段；所述交联剂包括一种含氮化合物，它具有至少两个能够与羰基官能片段反应的氮官能团。它还报道说，在 60℃ 下放置 10 天后仍不发生任何凝胶化。

25 美国专利 5,498,659 公开了一种单包装水基聚合物配方，它主要包括可蒸发的水基载体、至少一种具有能形成稳定烯胺结构的酸官能侧基片段的聚合组分、一种具有至少两个胺官能片段的非聚合多官能胺和有效量用来抑制凝胶化的碱。在此专利中显示，该组合物的交联至少有一部分，可能在添加非聚合的多官能胺 1~4 小时内，在液相内发生。它主 30 张在反应器内容物中加入碱与胺官能片段竞争与乙酰乙酰氧基官能片段的反应，借此降低交联度和/或增强聚合物分散液当发生交联时形成的胶体稳定性。

Geurink 等人在《有机涂料进展》(Progress in Organic Coating) 27 (1966) 73~78 中的一篇题为《乙酰乙酸酯功能性胶乳的分析特性和膜的性能》的文章里报道说, 乙酰乙酸酯功能胶乳与多胺化合物的交联反应是很快的, 用现存的烯胺很难阻止此交联反应。它进一步指出, 有很明显的征兆表明在湿状态下, 在各组分刚刚混合后就在颗粒内部或表面迅速发生了交联。他们得出结论说, 作为在颗粒内部交联的结果, 成膜的过程受到阻碍。

在上述的专利和文章中, 胶乳配方的可使用活化寿命表现为没有凝胶现象。然而, 很可能的是, 在每个颗粒内部发生了交联, 而没有引起胶乳的凝聚或凝胶(比如失去胶体的稳定性)。这一类颗粒内的交联(在干燥以前)限制了胶乳在干燥时形成膜的能力。这进而降低了膜的紧密性和聚合物的性能。因此, 仍然需要有真正的潜伏型交联系统——在该系统中, 颗粒内的交联在成膜之前一直受到抑制。特别是, 需要一种广泛地用于乳胶应用的单包装潜伏型交联系统。这些将包括装饰涂料和保护涂料、粘结剂、非织造物粘合剂、纺织品、纸张涂层、油墨等。在每一种情况下, 其优点都是一种柔软而有延展性的聚合物, 在干燥后, 它转化为较硬的, 更坚固的胶乳膜。

发明概要

本发明涉及胶乳聚合物组合物, 它含有一种有与胺反应活性的羰基的聚合物组分、一种有与羰基反应活性, 而且能被酸质子化的胺氮的交联组分和一种挥发性酸组分。

本发明的胶乳聚合物组合物显示出潜伏型的交联性能。在聚合物中的潜伏型交联具有在聚合物组分中胺活性的羰基和交联剂中羰基活性的胺氮之间发生的快速反应的优点, 但又借助于挥发性酸将胺质子化, 从而控制了交联的速度。一旦将胶乳涂布在基底上, 挥发性的酸蒸发, 羰基活性的胺氮就与胺活性的羰基反应, 形成交联的涂层。

本发明进一步涉及制造潜伏型交联聚合物组合物的方法, 即使具有胺活性羰基的乙烯基单体聚合形成聚合物、加入具有至少两个能够被酸质子化的羰基活性胺氮的交联剂和加入挥发性酸。

在另一个实施方案中, 本发明涉及上述的聚合物组合物的交联涂层。

详细说明

本发明提供了胶乳聚合物组合物。本发明的胶乳聚合物组合物一般包括，但不限于胶乳、分散液、微乳液或悬浮液。本发明的胶乳聚合物组合物可以在室温或稍高于室温的温度（比如大约 50~60℃）下储存，
5 当涂布在基底上时，在成膜时提供粘结和交联。用本发明聚合物形成的膜或涂层可以在室温下固化（环境固化）或在高温下固化（热固化）。

制备本发明的水性聚合物组合物使用的聚合物一般制成颗粒状。此颗粒可以是结构化的或者是非结构化的。结构化颗粒包括但不限于芯/壳型颗粒和梯度颗粒。聚合物的平均颗粒度为大约 25~大约 600nm。

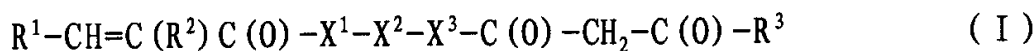
10 该聚合物颗粒一般具有球形的形状。在一个实施方案中，一般为球形的聚合物颗粒具有芯部分和壳部分。芯/壳聚合物颗粒也可以制备成多叶形的、花生壳形的、橡实形或悬钩子形。在这样的颗粒中进一步优选其芯部分包括所述颗粒总重量的大约 20~大约 80%，而壳部分包括该颗粒总重量的大约 80~大约 20%。

聚合物组分

具有胺活性羰基重复单元的聚合物是实施本发明时使用的优选类型聚合物。胺活性羰基型官能基的例子包括但不限于酮-或醛官能乙烯类不饱和单体，比如乙酰乙酰基类单体、二丙酮丙烯酰胺、(甲基)丙烯酰氧
20 烷基二苯甲酮、(甲基)丙烯醛、巴豆醛、2-丁酮(甲基)丙烯酸酯等以及它们的混合物。优选的胺活性羰基是具有乙酰乙酰基官能基的基团。虽然可以使用其它类型的胺活性羰基类官能基，为简单起见，下面的叙述将限于讨论乙酰乙酰基类官能聚合物。如在本说明书中所使用的，术语“(甲基)丙烯酸酯”既包括丙烯酸酯，也包括甲基丙烯酸酯。

25 可以通过具有乙酰乙酰基官能团的乙烯基单体，如下面通式(I)的单体，单独或其它乙烯基单体一起，经游离基乳液聚合来制备具有来自乙酰乙酰基官能团重复单元的聚合物。各种单体的这种结合提供了其中聚合物具有侧基乙酰乙酰基基团的聚合物颗粒水基分散液。在此处使用的“乙烯基”单体是一种乙烯类不饱和单体。侧基乙酰乙酰基基团不
30 严格限于在聚合物端部的基团。侧基乙酰乙酰基基团也包括附着于聚合物骨架上的和从进一步反应获得的基团。

乙酰乙酰基官能单体可以用如下通式(I)来代表：



对于通式 (I) 的乙酰乙酰基型单体, R 是氢或卤素。R 是氢、卤素、 $C_1 \sim C_6$ 的烷硫基或 $C_1 \sim C_6$ 烷基。R³ 是 $C_1 \sim C_6$ 烷基。X¹ 和 X³ 独立地是 O、S 或通式 -N(R')- 的基团, 这里 R' 是 $C_1 \sim C_6$ 烷基。X² 是 $C_2 \sim C_{12}$ 亚烷基或 $C_3 \sim C_{12}$ 环亚烷基。在这里和整个说明书中叙述的烷基和亚烷基可以是直链或分支的基团。优选的通式 (I) 单体是 (甲基) 丙烯酸乙酰乙酰氧基乙酯、(甲基) 丙烯酸乙酰乙酰氧基 (甲基) 乙酯、(甲基) 丙烯酸乙酰乙酰氧基丙酯、乙酰乙酸烯丙酯、(甲基) 丙烯酸乙酰乙酰胺基乙酯、(甲基) 丙烯酸乙酰乙酰氧基丁酯、乙酰乙酰氧基乙基 (甲基) 丙烯酰胺、乙酰乙酰胺基 (甲基) 丙烯酰胺和它们的混合物。甲基丙烯酸乙酰乙酰氧基乙酯 (AAEM) 是特别优选的通式 (I) 单体。

可以与具有乙酰乙酰基类官能基的乙烯基单体反应的其它适当的乙烯基单体包括但不限于 (甲基) 丙烯酸甲酯、(甲基) 丙烯酸乙酯、(甲基) 丙烯酸丁酯、(甲基) 丙烯酸异丁酯、(甲基) 丙烯酸乙基己酯、(甲基) 丙烯酸辛酯、苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、甲基丙烯酸缩水甘油酯、(甲基) 丙烯酸碳化二亚胺酯、巴豆酸 $C_1 \sim C_{18}$ 烷基酯、马来酸二正丁酯、马来酸二辛酯、(甲基) 丙烯酸烯丙酯、马来酸二烯丙酯、丙二酸二烯丙酯、(甲基) 丙烯酸甲氧基丁烯酯、(甲基) 丙烯酸异冰片基酯、(甲基) 丙烯酸羟基丁烯酯、(甲基) 丙烯酸羟乙基酯、(甲基) 丙烯酸羟丙基酯、丙烯腈、氯乙烯、乙烯、(甲基) 丙烯酰胺、丁基 (甲基) 丙烯酰胺、乙基 (甲基) 丙烯酰胺、(甲基) 丙烯酸乙烯基酯、(甲基) 丙烯酸异丙烯基酯、(甲基) 丙烯酸环脂族环氧酯和乙基甲酰胺。在《Brandon 世界单体参考指南和来源手册》(The Brandon Worldwide Monomer Reference Guide and Sourcebook) 第二版, 1992, Brandon 公司, Merrimack, New Hampshire 和《聚合物和单体》(Polymer and Monomers), 1996~1997 目录, Polyscience 公司, Warrington, 宾夕法尼亚中叙述了这些单体。

通式 (II) 的乙烯基酯表示有用的其它乙烯基单体的另一些例子:



在通式 (II) 中, R 独立地是氢或不多于 12 个碳原子的烷基。特定的通式 (II) 单体包括 $CH_2=CH-O-C(O)-CH_3$ 、 $CH_2=CH-O-C(O)-C(CH_3)_3$ 、 $CH_2=CH-O-C(O)-CH(C_2H_5)(C_4H_9)$ 和 $CH_2=CH-O-C(O)-CH_2CH_3$ 。乙烯基酯单体还包括乙烯基醇的乙烯基酯, 如 Shell 化学公司出售的 VEOVA 系列产品,

象 VEOVA5、VEOVA9、VEOVA10 和 VEOVA11 等产品。请见 O. W. Smith、M. J. Collin、P. S. Martin 和 D. R. Bassett 等人的《有机涂料进展》(Prog. Org. Coating) 22, 19 (1993)。

可以加入到该聚合物中的任选单体包括丁基苯乙烯、乙烯基甲苯、(甲基)丙烯腈、醋酸乙烯酯和非醋酸的乙烯基酯、衣康酸酐、马来酸酐、甲酸乙烯基酯和(甲基)丙烯酸 2-磺酸乙酯的盐。

在一个实施方案中，乙酰乙酰基官能聚合物也可以加入含氮乙烯基单体，以促进湿粘接性。湿粘接性单体的例子包括比如甲基丙烯酸叔丁基胺乙酯、甲基丙烯酸二甲基氨基乙酯、甲基丙烯酸二乙基氨基乙酯、N,N-二甲基氨基丙基甲基丙烯酰胺、甲基丙烯酸 2-叔丁基氨基乙酯、丙烯酸 N,N-二甲基氨基乙酯、N-(2-甲基丙烯酰胺基-乙基)亚乙基脲和 N-(甲基丙烯酰氧基乙基)亚乙基脲。N-(2-甲基丙烯酰氧基乙基)亚乙基脲购自 RohmTech 公司，是 50% 的水溶液，商品名为 Rohmere 6852-0，而 25% 的水溶液商品名为 Rohmere 6844。N-(2-甲基丙烯酰胺基乙基)亚乙基脲购自 Rhone-Poulenc 公司商品名为 WAM。

也可以使用少量酸乙烯基单体来制备本发明的乙酰乙酰氧基乳液聚合物。这样的酸乙烯基单体包括：比如丙烯酸、甲基丙烯酸、巴豆酸、衣康酸、顺芷酸、马来酸、富马酸和 2-丙烯酰胺基-2-甲基-丙磺酸(钠、钾或铵盐)。这些单体的使用量一般都不大。酸乙烯基单体的量优选为比如 0~5phr。可以使用较多数量的酸乙烯基单体来达到所需的效果，如增大粘度。

乙酰乙酰基类官能聚合物优选含有大约 0.5~大约 99.5% (重量) 的具有如通式 (I) 的乙酰乙酰基类官能基的乙烯基单体，和大约 99.5~大约 0.05% (重量) 的其它乙烯基单体，优选具有 1~18 个碳原子的(甲基)丙烯酸烷基酯。乙酰乙酰基官能聚合物也用作 100% 的聚合物组合物。此重量百分数是基于组合物中全部单体量而言的。此乙酰乙酰基官能聚合物更优选具有大约 10~大约 50% (重量) 的乙酰乙酰基单体和大约 90~大约 50% (重量) 的其它乙烯基单体。

本发明的乙酰乙酰基官能聚合物可以用先有技术中已知的乳液聚合技术制备。此乙酰乙酰基聚合物可以用游离基乳液聚合技术制备，该技术可产生结构化或非结构化的颗粒。如上所述，结构化颗粒包括比如，芯/壳颗粒、悬钩子颗粒和梯度颗粒。可以使用在先有技术的乳液聚合中

已知的链转移剂、引发剂、还原剂、催化剂和表面活性剂来制备该聚合物。

可以任选地加入链转移剂，其用量不多于单体总量的大约 5% (重量)，用来控制聚合物的分子量。当希望得到低分子量聚合物时，优选使用链转移剂。链转移剂的例子是丁硫醇、巯基丙酸、2-乙基己基巯基丙酸、十二烷基硫醇、巯基丙酸正丁酯、辛硫醇、异癸硫醇、十八烷基硫醇、巯基乙酸、巯基丙酸烯丙酯、巯基乙酸烯丙酯、巯基丙酸巴豆醇酯、巯基乙酸巴豆醇酯和在美国专利 5,247,040 中公开的反应性链转移剂，该专利在此引作参考。

典型的引发剂包括过氧化氢、过硫酸钠、过硫酸钾或过硫酸铵、过氧化二苯甲酰、过氧化月桂酰、过氧化二叔丁基、2,2'-偶氮二异丁腈、过氧化氢叔丁基、过氧化苯甲酰等。

适当的还原剂是增加聚合速度的化合物，包括比如酸式亚硫酸钠、亚硫酸氢钠、甲醛次硫酸钠、抗坏血酸、异抗坏血酸和它们的混合物。

聚合催化剂是增加聚合速度的化合物，它与上述的还原剂一起使用可以在反应条件下促进聚合引发剂的分解。适当的催化剂包括过渡金属化合物，比如七水合硫酸亚铁、氯化亚铁、硫酸铜、氯化铜、醋酸钴、硫酸钴 (II)、和它们的混合物。也可以使用过氧化物-铁和过氧化物-亚硫酸盐氧化还原催化剂。

可以任选加入交联剂，用量不多于单体总重量的大约 2%，用来控制聚合物的分子量。当希望得到高分子量聚合物时，优选使用交联剂。有用的交联剂包括三(甲基)丙烯酸三羟甲基丙烷酯、二(甲基)丙烯酸 1,6-己二醇酯、甲基丙烯酸烯丙酯等。

可以使用任何常用的聚合表面活性剂来制造本发明的聚合物。可用的表面活性剂包括，但不限于离子型和非离子型表面活性剂，如烷基聚二醇的醚、烷基酚聚二醇的醚、烷基、芳基或烷芳基磺酸、硫酸的碱金属盐或铵盐、复合有机磷酸酯的酸、磷酸酯等，以及具有苯乙烯或烯丙基官能基的反应性阴离子或非离子表面活性剂。含磺酸盐的表面活性剂如十二烷基二苯醚二磺酸钠、十二烷基苯磺酸钠、十二烷基硫酸钠或钠磺基琥珀酸二酯，如二辛基磺基琥珀酸钠和 α -烯炔磺酸盐等都是适当的。但使用过硫酸盐催化剂时，就地产生的以硫酸根为端基的低聚物也可以作为表面活性剂。

与在先有技术中所知道的一样，在聚合工艺中使用的表面活性剂，其种类和数量取决于特定的组合物、反应条件和希望的最终颗粒度。

在本发明的水分散胶乳中也可以使用水分散和水溶性 聚合物作为表面活性剂/稳定剂。这种聚合稳定剂的例子包括如在美国专利 4,946,932 和 4,939,233 中叙述的水分散聚酯、如在美国专利 4,927,876 和 5,137,961 中叙述的水分散聚氨酯和在美国专利 3,876,596 和英国专利 1,155,275 中叙述的羟乙基纤维素。

交联组分

本发明中的交联组分可以是具有至少两个羰基活性胺氮的任何含氮化合物。这样的化合物可以是脂族或芳香族的、聚合或非聚合的，可以单独使用或组合使用。在实施本发明时使用的羰基活性胺包括多官能胺、胍、烷基二胍、亚烷基二脲醚和二羧酸的二酰胍。羰基活性胺优选是具有至少两个能够被酸质子化的伯胺基团的多官能胺类化合物。优选的胺包括但不限于乙二胺、丙二胺、四亚甲基二胺、五亚甲基二胺、六亚甲基二胺、二亚乙基三胺、三亚乙基四胺、四亚乙基五胺、五亚乙基六胺、聚乙烯亚胺、聚丙烯亚胺、环氧乙烷或环氧丙烷加合物（如三乙二醇二胺，即 Jeffamine®）、环己烷二胺、亚二甲苯基二胺、氨基三甲基环己烷胺、2,2,4-三甲基己烷二胺、2,2-二甲基丙烷二胺、三氨基壬烷、三氨基乙胺、二氨基乙醇胺、二氨基甲基环己烷和它们的混合物。

挥发酸组分

在实施本发明时使用的挥发性酸可以定义为沸点低于 250℃ 的有机酸。可以使用的挥发性酸包括羧酸，如甲酸、乙酸、丙酸、丁酸、戊酸、己酸、庚酸、辛酸和它们各自的异构体、环己酸和苯甲酸、碳酸、碳酸盐和碳酸氢盐，如碳酸铵或碳酸钠、碳酸氢铵或碳酸氢钠和它们的混合物。碳酸可以以气体、固体（如干冰）或涉及二氧化碳气体的盐的形式提供。优选的挥发性酸是碳酸（二氧化碳）和醋酸。

制造潜伏型交联聚合物的方法

可以以不同的顺序混合胶乳聚合物组合物的上述各个组分。在某些情况下，很容易在加入交联胺以前就将乙酰乙酰基官能胶乳聚合物与挥发酸组分混合。在另外一些情况下，比如当使用二氧化碳时，可以先将胺和二氧化碳混合形成胺盐，然后再加入到乙酰乙酰基官能胶乳聚合物中。在某些情况下，加入酸或胺的酸式盐可能引起胶乳的凝聚或凝胶化。

在这些情况下，可以通过加入表面活性剂，优选是非离子表面活性剂或稳定化单体，优选是丙烯酰胺来提供附加的稳定性。据信，使用丙烯酰胺单体实现稳定化是由于在胶乳粒子周围形成了能够提高稳定性的聚合物层。

5 在胶乳聚合物组合物中乙酰乙酰氧基官能聚合物的含量为大约 0.5 ~ 100%。羰基活性胺的含量与聚合物中乙酰乙酰氧基的摩尔比一般为大约 0.5 ~ 大约 1.5。挥发性酸的含量应足够将大部分胺质子化，一般相当于胺含量的大约 0.25 ~ 大约 1.5 当量。

10 根据最终用途的不同，本发明的胶乳聚合物组合物在性能上可以不同。一般说来，聚合物组分的第二循环玻璃化温度 (T_g) 为 $-50 \sim +100^\circ\text{C}$ ，更优选为 $-20 \sim +50^\circ\text{C}$ 。然而最终交联的聚合物组合物的 T_g 不高于大约 150°C 。

15 此胶乳聚合物组合物的重均分子量可以为 5,000 ~ 5,000,000 道尔顿，更优选为 20,000 ~ 2,000,000 道尔顿，最优选为 50,000 ~ 1,000,000 道尔顿。可以如在先有技术中已知的那样通过反应条件控制分子量的范围，或者如上所述通过使用链转移剂或交联剂。因为本发明的聚合物在干燥时交联度要提高，从低分子量聚合物开始就没有本质的缺点。在成膜和聚合物链相互扩散时，低分子量聚合物可以赋予优点。

20 用本发明的方法制造潜伏型交联聚合物的方法可以应用于其它使用胺进行交联的化学体系中。这些类型的系统包括但不限于环氧（甲基丙烯酸缩水甘油酯）、硅烷、异氰酸酯和其它羰基化合物。

可以使用本发明的胶乳聚合物组合物与其它已知的添加剂一起制备水性聚合物组合物，可以使用其它的乳液聚合技术。美国专利 5,371,148 对可能的添加剂提供了很好的叙述，该专利在此引作参考。

25 下面的各个实施例说明按照本发明的胶乳聚合物和水性聚合物组合物的制备。

含有小颗粒度聚合物的胶乳或其它水性组合物，即颗粒度在大约 25 ~ 大约 700nm，优选大约 50 ~ 大约 500nm，更优选大约 75 ~ 大约 300nm 的，表示本发明的一个优选实施方案。

30 本发明的聚合物和水性聚合物组合物可用于各种涂料配方，比如建筑涂料、金属涂料、木材涂料、塑料涂料、纺织品涂料、水泥涂料、纸张涂料、油墨和粘接剂。这些适合于特定用途的涂料配方的例子包括但

不限于腐蚀抑制剂、混凝土涂层、维护涂层、胶乳漆、工业涂层、汽车涂层、纺织品背衬、表面印刷油墨和层合油墨。因此，本发明涉及这些含有本发明水性聚合物组合物，优选是水基胶乳的涂料配方。本发明的聚合物和水性聚合物组合物可以加入到这些涂料配方中，加入的方式与
5 已知的聚合物胶乳相同，而且使用传统的组分和/或这些组分的添加剂。涂料配方可以是透明的，或者是含颜料的。由于其具有交联能力、粘接性能和耐受性能，本发明的水基胶乳赋予各种涂料配方以新的和/或改进了的性能。

含有本发明的胶乳聚合物或水性聚合物组合物的涂料配方配制后可以应用于各种表面、基底或制品，比如纸张、塑料、钢铁、铝、木材、
10 石膏板、混凝土、砖、石材或镀锌片材（可以有底漆，也可以没有底漆）。待涂布表面、基底或制品的种类确定了所使用的涂料配方的类型。可以用先有技术中已知的方法涂布这些涂料配方。比如，可以用喷涂或在基底上涂刷的方法涂布此涂料配方。一般说来，可以通过加热使涂料干燥，
15 但优选让其风干。使用本发明聚合物的涂料可优选是热固化的或环境温度固化的。从本发明的另一面看，它还涉及涂布有本发明涂料配方的成形或成型制品。

本发明水性聚合物组合物与溶剂一起还可以含有水、颜料（有机的或无机的）和/或先有技术已知并在下面列举的其它添加剂和填料。当使用溶剂时，优选和水相容的溶剂。本发明的胶乳漆组合物可以含有本发
20 明的水性聚合物组合物、颜料和一种或几种在胶乳漆中使用的添加剂或填料。

在涂料配方中使用的添加剂或填料包括，但不限于流平、流变和流动控制剂，如聚硅氧烷、氟碳化合物、聚氨酯或纤维素、增量剂、固化
25 剂如多官能异氰酸酯、多官能碳酸酯、多官能环氧化合物或多官能丙烯酸酯等、反应性聚结助剂如在美国专利 5,349,026 中叙述的化合物、消光剂、颜料润湿和分散剂和表面活性剂、紫外线吸收剂、紫外线稳定剂、着色颜料、增量剂、消泡剂和抗泡剂、防沉降、防流挂和增稠剂、抗结皮剂、防浮色剂和防发花剂、防霉剂和杀霉剂、腐蚀抑制剂、稠化剂、
30 增塑剂、活性增塑剂、干燥剂、催化剂、交联剂或聚结剂。在《原料索引》[(Raw Materials Index), National Paint & Coating Association 出版, 1500 Rhode Island Avenue, NY, Washington, D.C.20005]中可

以找到这些添加剂的例子。

本发明的聚合物或水性聚合物组合物可以单独使用或与其它传统的水性聚合物一起使用。这些聚合物包括但不限于水分散聚合物如由聚酯、聚酯酰胺、纤维素酯、醇酸树脂、聚氨酯、环氧树脂、聚酰胺、丙烯酸酯、乙烯基聚合物、具有侧基烯丙基的聚合物如在美国专利 5,539,073 中叙述的聚合物、苯乙烯-丁二烯聚合物、醋酸乙烯-乙烯共聚物等。

下面的实施例用来说明而非限制本发明。

实施例

10 测试方法

甲乙酮擦拭

用胶乳涂布铝测试板，得到 1mil (密耳) 厚的干膜。在圆头 16oz 球形针锤上卡紧多层软布。该锤附着在一个机械装置上，当操作时该机器带动锤前后运动。在机器上装有计数器。该软布用甲乙酮 (MEK) 饱和，用浸饱的布擦拭每一块板，直至膜从基底中心部分剥离。所报告的数值就是“双擦拭数”，即通过膜前后的次数。

摆杆硬度

用胶乳涂布剥离测试板，得到 2~3mil 厚的膜。用 Gardener 摆杆硬度测试仪测量每块试样的硬度。将试样放在仪器的摆杆下面，摆杆前后摆动，用膜阻尼摆杆的摆动。膜越硬，则摆杆的摆动时间越长。报告的数值是摆杆的摆动次数。

玻璃化转变温度 (T_g)

用加热速度 20°C/min，用 Du Pont 2200 差示扫描量热计测定玻璃化转变温度 (T_g)，报告的值是中点 T_g。

25 吸水性

在预先称量的铝板上浇注 4mil 厚的湿膜制备出试样。然后将该膜干燥，再次称量以确定聚合物的干重量。将该板浸入水中 24 小时，然后擦干并再次称重。吸水后的增重除以聚合物的干重就得到增重的百分数。

膜的凝胶份 (FGF) 和膜的溶胀比 (FSR)

30 用刀刃从玻璃板上除去干膜，称重 (初始膜重，约 0.5g)，放入 200mL 的玻璃罐中。在罐里装满四氢呋喃 (THF) (约 100g)，然后放入一个振荡器中约 24 小时，24 小时以后，通过一个预先称重的 100 目金属筛网过滤

THF/膜。将带有湿膜的筛网折叠起来，甩干过量的 THF。然后立即称量筛网/膜（湿膜重量）。将筛网/膜放入强制通风的 80℃烘箱中 6 小时至干。一旦干燥，取出试样，让其冷却至室温，再次称重筛网/膜（干膜重量）。用下面的公式计算出“溶胀指数”：

$$5 \quad (\text{湿膜重量} - \text{筛网重量}) / (\text{干膜重量} - \text{筛网重量})$$

用下面的公式计算出“%凝胶”

$$(\text{干膜重量} - \text{筛网重量}) / \text{初始膜重} \times 100。$$

屠康 (Tukon) 硬度

用胶乳涂布玻璃测试板，得到 2 ~ 3mil 厚的干膜。用 Wilson®
10 Tukon®200 系列仪器测定每个试样的硬度。在固定负载下探头在膜上得到的压痕尺寸确定硬度。报告的数值以努普 (knoop) 单位表示。

最低受阻成膜温度：

用 1-mil 的立方涂膜器在给定温度的 MFFT 棒上涂布一层湿胶乳膜，来测定最低受阻成膜温度（受阻 MFFT），在此温度范围内将膜干燥时，膜
15 将发生聚结。30 分钟以后，将黄铜挂刀的刀刃在 MFFT 棒上从冷端向热端通过膜，记录下挂刀明显受膜的阻力时的温度。

表面活性剂

购自 Union Carbide 公司的 Tergitol®15-S-40 是 HLB 值为 18.0 的 C₁₁ ~ C₁₅ 仲醇乙氧基化物。购自 Rhone-Poulenc 公司的 Rhodofac® RE-
20 610 表面活性剂是复合有机磷酸酯的酸。购自 Dow Chemical 公司的 Dowfax®2A1 表面活性剂是十二烷基联苯醚二磺酸钠。购自 Rhone-Poulenc 公司的 Igepal®C0887 表面活性剂是 HLB 值为 17.2 的壬基酚乙氧基化物。

聚酯种子胶乳

在美国专利 4,946,932 中叙述了在胶乳合成实施例中所使用的含磺酸
25 基的水分散聚酯树脂，该专利在此引作参考。

碳酸盐合成

在搅拌下，在 25% 的胺的水溶液中加入过量的固体二氧化碳（干冰），直至不再消耗二氧化碳（即恒重）为止。比如，在 150g 去离子水中溶解
30 50.0g 三甘醇二胺，在 1 小时的时间内在搅拌下加入干冰，得到的总重量增益 11.5g，pH 值为 8.6。

实施例 1-胶乳合成

在一个装有搅拌器、回流冷凝器和氮气入口的 2L 三颈玻璃反应器

中，装入由 616.6g 去离子水和 12.8g 的 33% 聚酯水分散液组成的溶液。制备一种在 73.9g 去离子水中含有 4.2g 过硫酸铵和 28.2g 表面活性剂(15% 的 Rhodafac®RE 610 铵盐的溶液)的水溶液。制备含 275.3g 醋酸丁酯、262.6g 甲基丙烯酸甲酯、296.5g 甲基丙烯酸乙酰乙酰氧基乙酯和 4.2g 3-巯基丙酸 2-乙基己酯的单体混合物。在 200.1g 去离子水中制备含 25.4g 50% 的丙烯酰胺水溶液的单体混合物水溶液。

在氮气气氛下将反应器内容物加热到 82℃ 后，将水性单体和单体混合物泵入反应器中。以 0.39g/min 的速度在 270 分钟内加入水溶液，以 0.93g/min 的速度在 45 分钟内，然后以 0.25g/min 的速度在 45 分钟内，再后以 0.95g 的速度在 225 分钟内加入混合单体。在添加完成以后，反应器保持在 82℃ 下 1 小时，然后冷却至室温。产物是 pH 值 2.6、固体含量 46.8%、颗粒度 95nm、玻璃化转变温度 (T_g) 20.1℃ 的胶乳聚合物。

实施例 2

将 50g 的部分上述胶乳用 2.0g Tergitol® 15-S-40 表面活性剂(活性成分 35%)，然后用如下表 1 中所示的酸和胺进行配方。

表 1. 酸和多官能胺的用量

序号	挥发酸	浓度	量(g)	胺	浓度	量(g)
1(对照)	无					
2C*	无			EDA**	30%	3.8
3	EDA/CO ₂	30%	6.3			
4	醋酸	30%	7.8	EDA	30%	3.8
5	醋酸	30%	3.9	EDA	30%	3.8
6	碳酸氢铵	100%	1.5	EDA	30%	3.8

*对照

**乙二胺

在样品 2~6 中，乙二胺与 AAEM 是等当量的。在样品 3、4 和 6 中，酸与胺是等当量的。在样品 5 中，酸是胺的 0.5 当量。

表 2 显示，样品 3~6 比对照样品 1 具有更好的干膜性能，包括较高的 T_g、较低的溶胀指数和较大的硬度。这表明有广泛的交联。样品 3~6

也比对照样品 2 有低得多的成膜温度。这说明实施例 2 在湿态（成膜以前）就发生了不希望的交联，而 3~6 是在成膜后才发生交联的。

实施例 3-胶乳的合成

5 在一个装有搅拌器、回流冷凝器和氮气入口的 2L 三颈玻璃反应器中，装入由 533g 去离子水和 7.7g 的 33%聚酯水分散液组成的溶液。制备一种在 68.3g 去离子水中含有 4.6g 过硫酸铵和 30.8g 表面活性剂（15%的 Rhodafac®RE 610 铵盐的溶液）的水溶液。制备含 3000.4g 醋酸丁酯、286.6g 甲基丙烯酸甲酯和 323.6g 甲基丙烯酸乙酰乙酰氧基乙酯的单体混合物。在 217.2g 去离子水中制备含 27.7g 50%的丙烯酰胺水溶液的单体
10 混合物水溶液。

15

20

25

在氮气气氛下将反应器内容物加热到 82℃ 后，将水性单体和单体混合物泵入反应器中。以 0.38g/min 的速度在 270 分钟内加入水溶液，以 1.01g/min 的速度在 45 分钟内，然后以 3.84g/min 的速度在 225 分钟内加入混合单体，以 0.27g/min 的速度在 45 分钟内，然后以 1.03g/min 的速度在 225 分钟内加入丙烯酰胺水溶液。在添加完成以后，在 82℃ 下保持反应器 1 小时，然后冷却至室温。产物是 pH 值 2.7、固体含量 50.8%、颗粒度 167nm、玻璃化转变温度 (T_g) 22.2℃ 的胶乳聚合物。

实施例 4

将 50g 的部分上述胶乳用 1.4gTergitol® 15-S-40 表面活性剂 (35% 水溶液)，然后用如下表 3 中所示的酸和胺进行配方。

表 3. 加入的胺盐的量

序号	组分	浓度	量 (g)
7 对照组	无		
8	三甘醇二胺/CO ₂	30%	13.3
9	六亚乙基二胺/CO ₂	30%	11.1
10	乙二胺/CO ₂	30%	7.2

在样品 8~10 中，胺与 AAEM 是等当量的。对于样品 8~10，使用在表 4 中显示的三种不同的胺，都得到优异的膜性能。

表 4. 膜性能 (膜在 82℃ 交联 1 小时)

序号	T _g (°C)	(Tukon) 屠康	摆杆	溶胀指数	吸水率* (%增重)
7 对照组	14	<0.2	11	11.8	31
8	50	10.7	104	3.0	17
9	54	10.8	107	2.1	14
10	64	13.0	110	2.8	12

*在水中 24 小时吸水。

实施例 5-胶乳的合成

在一个装有搅拌器、回流冷凝器和氮气入口的 2L 三颈玻璃反应器中，

装入由 860.1g 去离子水和 12.5g 的 33% 聚酯水分散液组成的溶液。制备一种在 75.4g 去离子水中含有 4.1g 过硫酸钠、1.7g 碳酸氢钠和 18.4g 表面活性剂（45% 的 Dowfax® 2A1 的溶液）的水溶液。制备含 413.9g 醋酸丁酯、393.2g 甲基丙烯酸甲酯和 20.7g 甲基丙烯酸乙酰乙酰氧基乙酯的混合单体。在 200.1g 去离子水中制备含 25.4g 50% 的丙烯酰胺水溶液的水性混合单体。

在氮气气氛下将反应器内容物加热到 82℃ 后，将水性单体和混合单体泵入反应器。以 0.37g/min 的速度在 270 分钟内加入水溶液，以 0.92g/min 的速度在 45 分钟内，然后以 3.49g/min 的速度在 225 分钟内加入混合单体。在添加完成以后，在 82℃ 下保持反应器 1 小时，然后冷却至室温。产物是 pH 值 6.8、固体含量 46.7%、颗粒度 110nm、玻璃化转变温度 (T_g) 17.6℃ 的胶乳聚合物。

实施例 6

将 50g 的部分上述胶乳用 3.9g Igepal® C0887 表面活性剂（活性成分 30%），然后用如下表 5 中所示的酸和胺进行配方。

表 5. 加入的胺盐的量

序号	组分	浓度	量 (g)
11 对照组	无		
12	三甘醇二胺/ CO_2	30%	0.87
13	乙二胺/ CO_2	30%	0.47

在试样 12 和 13 中，胺与 AAEM 是等当量的。

即使在低 AAEM 含量时，在溶胀指数和百分比凝胶上仍然看到明显的差别，而对 T_g 的影响很小。一般情况下，对于在胶乳中每 1%（重量）的 AAEM，预期看到 T_g 升高 1~1.5℃。

表 6. 膜性能*

序号	溶胀指数	百分比凝胶	T_g (°C)
11C	46.4	66	10
12	6.8	92	11
13	6.8	92	16

*试样在 22℃ 干燥 3 天。

实施例 7-胶乳合成

在一个装有搅拌器、回流冷凝器和氮气入口的 2L 三颈玻璃反应器中，装入由 865.1g 去离子水和 12.6g 的 33% 聚酯水分散液组成的溶液。制备一种在 75.4g 去离子水中含有 4.1g 过硫酸钠、1.7g 碳酸氢钠和 9.2g 表面活性剂（45% 的 Dowfax® 2A1 的溶液）的水溶液。单体进料含 831.9g 甲基丙烯酸乙酰乙酰氧基乙酯。

在氮气气氛下将反应器内容物加热到 82℃ 后，将水性单体和混合单体系入反应器。以 0.33g/min 的速度在 270 分钟内加入水溶液，以 0.92g/min 的速度在 45 分钟内，然后以 3.51g/min 的速度在 225 分钟内加入原料单体。在添加完成以后，在 82℃ 下保持反应器 1 小时，然后冷却至室温。产物是 pH 值 4.5、固体含量 44.4%、颗粒度 290nm、玻璃化转变温度 (T_g) 3.2℃ 的胶乳聚合物。

实施例 8

将 50g 的部分上述胶乳用 3.7g Igepal® C0887 表面活性剂（活性成分 30%），然后用如下表 7 中所示的酸和胺进行配方。

表 7. 加入的胺盐的量

序号	组分	浓度	量 (g)
14 对照组	无		
15	三甘醇二胺/CO ₂	30%	33.2
16	乙二胺/CO ₂	30%	18.0

在试样 15 和 16 中，胺与 AAEM 是等当量的。

如表 8 所示，在此高 AAEM 含量下，在交联后 T_g 有明显升高。

表 8. 膜性能

序号	T _g (°C)	(Tukon) 屠康	摆杆	溶胀指数	吸水率* (%增重)
14 对照组	-3.5	<0.6	2	49	17
15	115	5.2	47	2.9	87
16	120	9.9	73	3.1	90

实施例 9-胶乳合成

在一个装有搅拌器、回流冷凝器和氮气入口的 2L 三颈玻璃反应器中，装入由 574.7g 去离子水和 7.4g 的 33% 聚酯水分散液组成的溶液。制备一种在 71.1g 去离子水中含有 4.4g 过硫酸铵、1.59g 28% 的氢氧化铵和 29.6g 表面活性剂（15% 的 Rhodafac® RE-610 铵盐的溶液）的水溶液。制备含 288.9g 醋酸丁酯、253.3g 甲基丙烯酸甲酯、311.1g 甲基丙烯酸乙酰乙酰氧基乙酯和 22.2g 甲基丙烯酸的混合单体。在 208.9g 去离子水中制备含 26.7g 50% 的丙烯酰胺水溶液的水性混合单体。

在氮气气氛下将反应器内容物加热到 82℃ 后，将水性单体和混合单体泵入反应器中。以 0.40g/min 的速度在 270 分钟内加入水溶液，以 0.97g/min 的速度在分钟内，然后以 3.70g/min 的速度在 225 分钟内加入混合单体。以 0.26g/min 的速度在 45 分钟内，然后以 0.99g/min 的速度在 225 分钟内加入丙烯酰胺水性混合物。在添加完成以后，在 82℃ 下保持反应器 1 小时，然后冷却至室温。产物是 pH 值 4.9、固体含量 48.6%、颗粒度 171nm、玻璃化转变温度 (T_g) 25.9℃ 的胶乳聚合物。

实施例 10

将 50g 的部分上述胶乳用如下表 9 中所示的酸和胺进行配方。

表 9. 加入的胺盐的量

序号	组分	浓度	量 (g)
17 对照组	无		
18C*	三甘醇二胺	30%	9.8
19	三甘醇二胺/CO ₂	30%	12.7
20C*	乙二胺	30%	4.0
21	乙二胺/CO ₂	30%	6.9

*对照组

在试样 18~21 中，胺与 AAEM 是等当量的。

试样 19 和 21 在比对照组 18 和 20 低得多的温度下成膜。试样 19 也显示出比对照组试样 17 好得多的膜性能。

表 10

老化试样的成膜温度				膜性能**				
序号	3.5 小时	44 小时	170 小时	Tg	屠康硬度	摆杆硬度	甲乙酮擦拭	溶胀指数
17 (对照组)	5	5	6	21	<0.6	21	39	12.0
18C*	35	39	42	***				
19	10	14	19	50	12.0	112	109	2.6
20C*	47	55	59					
21	10	15	21					

*对照组

**在测试前将膜在 82℃固化 1 小时。

***在室温下未形成膜。

上面特别参考优选的实施方案详细地叙述了本发明，但应该理解，在本发明的精神和范围内可以进行各种改变和变化。

5

10

15

20