



## (12)发明专利

(10)授权公告号 CN 107099212 B

(45)授权公告日 2019.11.22

(21)申请号 201710338684.X

(22)申请日 2013.02.05

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 107099212 A

(43)申请公布日 2017.08.29

(30)优先权数据

61/597,452 2012.02.10 US

(62)分案原申请数据

201380008759.8 2013.02.05

(73)专利权人 阿科玛股份有限公司

地址 美国宾夕法尼亚州

(72)发明人 W·吴 M·C·考夫曼

(74)专利代理机构 上海专利商标事务所有限公  
司 31100

代理人 乐洪咏

(51)Int.Cl.

C09D 151/08(2006.01)

C08F 283/06(2006.01)

(56)对比文件

CN 101977974 A,2011.02.16,

JP H05301933 A,1993.11.16,

EP 0741173 A2,1996.11.06,

审查员 胡婷婷

权利要求书2页 说明书14页

(54)发明名称

在零或低VOC涂料组合物中有用的胶乳粘合  
剂

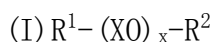
(57)摘要

通过使用可聚合聚亚烷基二醇单体,例如聚乙二醇甲基丙烯酸酯结合一种或两种乳化剂或包含芳香族环上取代的大疏水基团的可聚合的聚亚烷基二醇单体可以获得的制备零或低VOC的涂料组合物有用的胶乳粘合剂,这些涂料组合物具有优异的冻融稳定性以及在固化时良好着色强度和耐洗性。

1. 一种在制备零或低VOC的胶乳涂料组合物中有用的胶乳粘合剂,所述胶乳粘合剂包含:

a) 一种聚合物,其是至少以下各项的聚合产物:

i) 至少一种对应于结构式(I)的可聚合的聚亚烷基二醇单体:

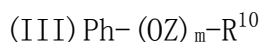


其中 $R^1$ 是选自由(甲基)丙烯酸酯、烯丙基、乙烯基、马来酸、衣康酸和富马酸组成的组的第一可聚合的部分, $X$ 是 $C_2-C_3$ 二价亚烷基基团, $x$ 是2至50,并且 $R^2$ 是H或 $CH_3$ ;

ii) 至少一种与可聚合的聚亚烷基二醇单体可共聚的丙烯酸单体;

b) 水;以及

c) 至少一种对应于结构式(III)的乳化剂:



其中Ph是分别在2、4和6位上被基团 $R^7$ 、 $R^8$ 和 $R^9$ 取代的苯基,其中 $R^7$ 、 $R^8$ 和 $R^9$ 独立地选自由丁基、叔丁基、异丁基、 $-CH_2-E$ 、以及 $-CH(CH_3)-E$ 组成的组,其中E是苯基或环己基;其中Z是包含具有从2至8个碳原子的直链的或支链的亚烷基自由基的一个二价烃自由基;其中m是从1至100的整数;并且其中 $R^{10}$ 是选自 $-OH$ 、 $-OCH_3$ 、 $-OC_2H_5$ 、 $-OC_3H_7$ 、 $-OC_4H_9$ 、 $-OC_5H_{11}$ 、 $-OC_6H_{13}$ 、 $-Cl$ 、 $-Br$ 、 $-CN$ 、膦酸盐( $-PO_3^-M^+$ )、磷酸盐( $PO_4^-M^+$ )、硫酸盐( $SO_4^-M^+$ )、磺酸盐( $SO_3^-M^+$ )、羧酸盐( $CO_2^-M^+$ )、以及季铵离子,其中 $M^+$ 是阳离子。

2. 如权利要求1所述的胶乳粘合剂,其中 $x$ 是从4至25。

3. 如权利要求1所述的胶乳粘合剂,其中在该结构式(I)的可聚合的聚亚烷基二醇单体中的聚亚烷基二醇部分的数均分子量为从200至1000。

4. 如权利要求1所述的胶乳粘合剂,其中 $X$ 是亚乙基并且 $R^2$ 是H。

5. 如权利要求1所述的胶乳粘合剂,其中该结构式(I)的可聚合的聚亚烷基二醇单体是以至少1pphm的量使用。

6. 如权利要求1所述的胶乳粘合剂,其中根据结构式(III)的乳化剂是以至少1pphm的量存在。

7. 如权利要求1所述的胶乳粘合剂,其中该丙烯酸单体是选自由 $\alpha,\beta$ -烯键式不饱和 $C_2-C_6$ 一元羧酸的 $C_1-C_{10}$ 烷基酯、 $\alpha,\beta$ -烯键式不饱和 $C_2-C_6$ 一元羧酸的羟基 $C_1-C_{10}$ 烷基酯、 $\alpha,\beta$ -烯键式不饱和 $C_4-C_8$ 二羧酸的 $C_1-C_{10}$ 烷基二酯、以及它们的混合物组成的组。

8. 如权利要求1所述的胶乳粘合剂,其中至少一种结构式(I)的可聚合的聚亚烷基二醇单体和至少一种结构式(III)的乳化剂是以从1:4至4:1结构式(I):结构式(III)的重量比使用。

9. 如权利要求1所述的胶乳粘合剂,其中至少一种结构式(I)的可聚合的聚亚烷基二醇单体和至少一种结构式(III)的乳化剂是以从1:3至3:1结构式(I):结构式(III)的重量比使用。

10. 如权利要求1所述的胶乳粘合剂,其中至少一种结构式(I)的可聚合的聚亚烷基二醇单体和至少一种结构式(III)的乳化剂是以从1:2至2:1结构式(I):结构式(III)的重量比使用。

11. 如权利要求1所述的胶乳粘合剂,其中该丙烯酸单体包括一种或多种选自由丙烯酸和甲基丙烯酸的 $C_1-C_{10}$ 烷基酯组成的组中的单体。

12. 如权利要求1所述的胶乳粘合剂,其中结构式(I)的可聚合的聚亚烷基二醇单体和结构式(III)的乳化剂的总重量是从1至8pphm。

13. 如权利要求1所述的胶乳粘合剂,其中结构式(I)的可聚合的聚亚烷基二醇单体和结构式(III)的乳化剂的总重量是从2至6pphm。

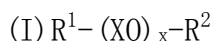
14. 如权利要求1所述的胶乳粘合剂,其中结构式(I)的可聚合的聚亚烷基二醇单体和结构式(III)的乳化剂的总重量是从3至5pphm。

15. 一种包含颜料和根据权利要求1所述的胶乳粘合剂的涂料组合物。

16. 一种制造用于制备低或零VOC的涂料组合物的有用的胶乳粘合剂的方法,其中该方法包括:

a) 形成一种水性乳液,包括:

i) 至少一种对应于结构式(I)的可聚合的聚亚烷基二醇单体:

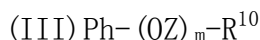


其中 $R^1$ 是选自由(甲基)丙烯酸酯、烯丙基、乙烯基、马来酸酯、衣康酸酯和富马酸酯组成的组的第一可聚合的部分,X是一个 $C_2-C_3$ 二价亚烷基基团,x是2至50,并且 $R^2$ 是H或 $CH_3$ ;

ii) 至少一种与结构式(I)的可聚合的聚亚烷基二醇单体可共聚的丙烯酸单体;

iii) 水;以及

iv) 至少一种对应于结构式(III)的乳化剂:



其中Ph是分别在2、4和6位上被基团 $R^7$ 、 $R^8$ 和 $R^9$ 取代的苯基,其中 $R^7$ 、 $R^8$ 和 $R^9$ 独立地选自由丁基、叔丁基、异丁基、 $-CH_2-E$ 、以及 $-CH(CH_3)-E$ 组成的组,其中E是苯基或环己基,其中Z是包含具有从2至8个碳原子的直链的或支链的亚烷基自由基的一个二价烃自由基;其中m是从1至100的整数;其中 $R^{10}$ 是选自 $-OH$ 、 $-OCH_3$ 、 $-OC_2H_5$ 、 $-OC_3H_7$ 、 $-OC_4H_9$ 、 $-OC_5H_{11}$ 、 $-OC_6H_{13}$ 、 $-Cl$ 、 $-Br$ 、 $-CN$ 、膦酸盐( $-PO_3^-M^+$ )、磷酸盐( $PO_4^-M^+$ )、硫酸盐( $SO_4^-M^+$ )、磺酸盐( $SO_3^-M^+$ )、羧酸盐( $CO_2^-M^+$ )、以及季铵离子,其中 $M^+$ 是阳离子;

b) 引发结构式(I)的可聚合的聚亚烷基二醇单体以及丙烯酸单体的聚合反应;并且

c) 形成一种包含结构式(I)的可聚合的聚亚烷基二醇单体以及丙烯酸单体的聚合单元的处于胶乳形式的聚合物。

## 在零或低VOC涂料组合物中有用的胶乳粘合剂

[0001] 分案申请说明

[0002] 本申请系申请日为2013年02月05日、国际申请号为PCT/US2013/024698、进入中国国家阶段后的国家申请号为201380008759.8、题为“在零或低VOC涂料组合物中有用的胶乳粘合剂”的发明专利申请的分案申请。

### 发明领域

[0003] 本发明涉及一种用于制备涂料组合物的胶乳粘合剂,该涂料组合物含有低水平的(或其基本上不含)挥发性有机化合物(VOC)如挥发性冻融添加剂,并且涉及制备此类胶乳粘合剂和涂料组合物的方法。

[0004] 发明背景

[0005] 胶乳涂料组合物被用于多种应用,包括,例如,作为各种类型的表面的涂料。然而,当此类组合物暴露于冻融循环时被认为是潜在地不稳定的。即,胶乳涂料组合物的反复冷冻和加热经常可以导致在胶乳中的分散的聚合物的不稳定(例如,导致凝胶的形成)。当然,因为这些涂料组合物在装运和存储过程中预期是暴露在宽范围的温度下,这是一个显著的问题。为此原因,不同的冻融添加剂已经被配制到胶乳涂料组合物中以便提高它们对此类温度循环的耐受性。传统上,这些添加剂包括相对低分子量的化合物,如醇类、二元醇和类似物。

[0006] 然而,近年来,此类低分子量的冻融添加剂已受到密切关注,因为许多被归类为挥发性有机化合物(VOC)。许多地方的环境法规限制可能存在于涂料组合物中的VOC的水平。为此原因,一直努力开发作为零或低VOC合适但仍符合行业内预期的冻融稳定性要求的不同的新配制品。然而,配制低VOC,冻融稳定的涂料组合物经常损害涂料组合物的其他重要特征,如耐磨损性(擦洗性)和着色强度。

[0007] 发明简述

[0008] 本发明涉及一种乳液聚合物组合物(在此也称为“胶乳粘合剂”),这种组合物对于配制具有零或低VOC含量(例如,小于50g/L的VOC)的涂料组合物是有利的。这种胶乳粘合剂包含例如,由烯键式不饱和单体(包括至少一种丙烯酸单体和一种可聚合的聚亚烷基二醇单体如烷氧基化的(甲基)丙烯酸酯)的乳液聚合形成的聚合物。在本发明的一个实施例中的单体混合物可以包含一种含有大的疏水基团(例如,苯乙烯基、丁基)取代的苯基的可聚合的聚亚烷基二醇单体。在另一个实施例中,胶乳粘合剂包含一种乳化剂,该乳化剂是一种在酚部分上被大的疏水基团取代的烷氧基化的酚。这种乳化剂可以被添加到已经形成的聚合物的乳液中和/或可以存在于形成聚合物的乳液聚合过程中。

[0009] 已经出乎意料地发现,包含根据本发明的胶乳粘合剂的零或低VOC的涂料组合物表现出优异的冻融稳定性,同时保持良好的耐擦洗性和着色强度。这种特性的组合在以前是很难实现的。

[0010] 在本发明的一个方面,提供了一种用于制备零或低VOC的胶乳涂料组合物的有用的胶乳粘合剂,该胶乳粘合剂包含:

[0011] a) 一种至少以下各项的聚合产物:

[0012] i) 至少一种对应于结构式 (I) 的可聚合的聚亚烷基二醇单体:

[0013] (I)  $R^1-(XO)_x-R^2$

[0014] 其中 $R^1$ 是选自由(甲基)丙烯酸酯、烯丙基、乙烯基、马来酸酯、衣康酸酯和富马酸酯组成的组的第一可聚合的部分, $X$ 是一个 $C_2-C_3$ 二价亚烷基基团, $x$ 是2至50,并且 $R^2$ 是H或 $CH_3$ ;

[0015] ii) 至少一种与结构式 (I) 的可聚合的聚亚烷基二醇单体可共聚的丙烯酸单体;以及

[0016] iii) 任选地,至少一种结构式 (II) 的可聚合的聚亚烷基二醇单体:

[0017] (II)  $Ph-(OY)_n-R^6$

[0018] 其中 $Ph$ 是一个分别在2、4和6位上被基团 $R^3$ 、 $R^4$ 和 $R^5$ 取代的苯基,其中 $R^3$ 、 $R^4$ 和 $R^5$ 独立地选自丁基、叔丁基、异丁基、 $-CH_2-A$ 、以及 $-CH(CH_3)-A$ 组成的组,其中 $A$ 是苯基或环己基,其中 $Y$ 是包含一个具有从约2至8个碳原子的直链或支链的亚烷基自由基的二价烃基团;其中 $n$ 是一个从1至100的整数;并且其中 $R^6$ 是一个选自由(甲基)丙烯酸酯、烯丙基、乙烯基、马来酸酯、衣康酸酯以及富马酸酯组成的组的第二可聚合的部分;

[0019] b) 水;以及

[0020] c) 至少一种乳化剂;

[0021] 条件是如果对应于结构式 (II) 的可聚合的聚亚烷基二醇单体没有在聚合物中使用,则该胶乳粘合剂包括对应于结构式 (III) 的乳化剂:

[0022] (III)  $Ph-(OZ)_m-R^{10}$

[0023] 其中 $Ph$ 是分别在2、4和6位上被基团 $R^7$ 、 $R^8$ 和 $R^9$ 取代的苯基,其中 $R^7$ 、 $R^8$ 和 $R^9$ 独立地选自丁基、叔丁基、异丁基、 $-CH_2-E$ 、以及 $-CH(CH_3)-E$ 组成的组,其中 $E$ 是苯基或环己基;其中 $Z$ 是一个包含具有从约2至8个碳原子的直链的或支链的亚烷基基团的二价烃自由基;其中 $m$ 是从1至100的整数;并且其中 $R^{10}$ 是选自 $-OH$ 、 $-OCH_3$ 、 $-OC_2H_5$ 、 $-OC_3H_7$ 、 $-OC_4H_9$ 、 $-OC_5H_{11}$ 、 $-OC_6H_{13}$ 、 $-Cl$ 、 $-Br$ 、 $-CN$ 、磷酸盐( $-PO_3^-M^+$ )、磷酸盐( $PO_4^-M^+$ )、硫酸盐( $SO_4^-M^+$ )、磺酸盐( $SO_3^-M^+$ )、羧酸盐( $CO_2^-M^+$ )、以及季铵离子,其中 $M^+$ 是阳离子。

[0024] 在结构式 (I) 的可聚合的聚亚烷基二醇单体和结构式 (III) 的乳化剂中存在的 $Ph$ 基团是大的疏水基团,这些疏水基团被认为有助于改善冻融稳定性,尽管不理解确切的作用机理。

[0025] 在本发明的另一个方面,提供了一种用于制备零或低VOC的胶乳涂料组合物的有用的胶乳粘合剂,该胶乳粘合剂包含:

[0026] a) 一种至少以下各项的聚合产物:

[0027] i) 至少一种对应于结构式 (I) 的可聚合的聚亚烷基二醇单体:

[0028] (I)  $R^1-(XO)_x-R^2$

[0029] 其中 $R^1$ 是选自(甲基)丙烯酸酯、烯丙基酯、乙烯基酯、马来酸酯、衣康酸酯和富马酸酯组成的组中的第一可聚合的部分, $X$ 是 $C_2-C_3$ 二价亚烷基基团, $x$ 是2至50,并且 $R^2$ 是H或 $CH_3$ ;

[0030] ii) 至少一种与可聚合的聚乙二醇单体可共聚的丙烯酸单体;以及

[0031] b) 水;以及

[0032] c) 一种对应于结构式 (III) 的乳化剂:

[0033] (III)  $\text{Ph}-(\text{OZ})_m-\text{R}^{10}$

[0034] 其中Ph是分别在2、4和6位上被基团 $\text{R}^7$ 、 $\text{R}^8$ 和 $\text{R}^9$ 取代的苯基,其中 $\text{R}^7$ 、 $\text{R}^8$ 和 $\text{R}^9$ 独立地选自由丁基、叔丁基、异丁基、 $-\text{CH}_2-\text{E}$ 、以及 $-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{E}$ 组成的组,其中E是苯基或环己基;其中Z是具有包含从约2至8个碳原子的直链的或支链的亚烷基自由基的一个二价烃自由基;其中m是从1至100的整数;并且其中 $\text{R}^{10}$ 是选自 $-\text{OH}$ 、 $-\text{OCH}_3$ 、 $-\text{OC}_2\text{H}_5$ 、 $-\text{OC}_3\text{H}_7$ 、 $-\text{OC}_4\text{H}_9$ 、 $-\text{OC}_5\text{H}_{11}$ 、 $-\text{OC}_6\text{H}_{13}$ 、 $-\text{Cl}$ 、 $-\text{Br}$ 、 $-\text{CN}$ 、膦酸盐( $-\text{PO}_3^-\text{M}^+$ )、磷酸盐( $\text{PO}_4^-\text{M}^+$ )、硫酸盐( $\text{SO}_4^-\text{M}^+$ )、磺酸盐( $\text{SO}_3^-\text{M}^+$ )、羧酸盐( $\text{CO}_2^-\text{M}^+$ )、以及季铵离子,其中 $\text{M}^+$ 是阳离子。

[0035] 在本发明的另一个方面,提供了一种制造用于制备低或零VOC的涂料组合物的有用的胶乳粘合剂的方法,其中该方法包括:

[0036] a) 形成一种水性乳液,包括:

[0037] i) 至少一种对应于结构式 (I) 的可聚合的聚亚烷基二醇单体:

[0038] (I)  $\text{R}^1-(\text{XO})_x-\text{R}^2$

[0039] 其中 $\text{R}^1$ 是选自(甲基)丙烯酸酯、烯丙基、乙烯基、马来酸酯、衣康酸酯和富马酸酯组成的组中的第一可聚合的部分,X是一个 $\text{C}_2-\text{C}_3$ 二价亚烷基基团,x是2至50,并且 $\text{R}^2$ 是H或 $\text{CH}_3$ ;

[0040] (II)  $\text{Ph}-(\text{OY})_n-\text{R}^6$

[0041] 其中Ph是分别在2、4和6位上被基团 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ 和 $\text{R}^5$ 取代的苯基,其中 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ 和 $\text{R}^5$ 独立地选自由丁基、叔丁基、异丁基、 $-\text{CH}_2-\text{A}$ 、以及 $-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{A}$ 组成的组,其中A是苯基或环己基,其中Y是包含具有从约2至8个碳原子的直链的或支链的亚烷基自由基的一个二价烃自由基;其中n是从1至100的整数;其中 $\text{R}^6$ 是选自由(甲基)丙烯酸酯、烯丙基、乙烯基、马来酸酯、衣康酸酯以及富马酸酯组成的组的第二可聚合的部分;

[0042] ii) 至少一种与可聚合的聚亚烷基二醇单体可共聚的丙烯酸单体;

[0043] iii) 任选地,至少一种对应于结构式 (II) 的可聚合的聚亚烷基二醇单体:

[0044] (II)  $\text{Ph}-(\text{OY})_n-\text{R}^6$

[0045] 其中Ph是分别在2、4和6位上被基团 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ 和 $\text{R}^5$ 取代的苯基,其中 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ 和 $\text{R}^5$ 独立地选自由丁基、叔丁基、异丁基、 $-\text{CH}_2-\text{A}$ 、以及 $-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{A}$ 组成的组,其中A是苯基或环己基,其中Y是包含具有从约2至8个碳原子直链的或支链的亚烷基自由基的一个二价烃自由基;其中n是从1至100的整数;并且其中 $\text{R}^6$ 是选自(甲基)丙烯酸酯、烯丙基、乙烯基、马来酸、衣康酸以及富马酸的第三可聚合的部分;

[0046] iv) 水;以及

[0047] v) 至少一种乳化剂;

[0048] 条件是如果对应于结构式 (II) 的可聚合的聚乙二醇单体不存在,则水性乳液包括对应于结构式 (III) 的乳化剂:

[0049] (III)  $\text{Ph}-(\text{OZ})_m-\text{R}^{10}$

[0050] 其中Ph是分别在2、4和6位上被基团 $\text{R}^7$ 、 $\text{R}^8$ 和 $\text{R}^9$ 取代的苯基,其中 $\text{R}^7$ 、 $\text{R}^8$ 和 $\text{R}^9$ 独立地选自由丁基、叔丁基、异丁基、 $-\text{CH}_2-\text{E}$ 、以及 $-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{E}$ 组成的组,其中E是苯基或环己基;其中Z是包含具有从约2至8个碳原子的直链的或支链的亚烷基自由基的一个二价烃自由基;其中m是从1至100的整数;并且其中 $\text{R}^{10}$ 是选自 $-\text{OH}$ 、 $-\text{OCH}_3$ 、 $-\text{OC}_2\text{H}_5$ 、 $-\text{OC}_3\text{H}_7$ 、 $-\text{OC}_4\text{H}_9$ 、 $-\text{OC}_5\text{H}_{11}$ 、-

OC<sub>6</sub>H<sub>13</sub>、-Cl、-Br、-CN、膦酸盐(-PO<sub>3</sub><sup>-M+</sup>)、磷酸盐(PO<sub>4</sub><sup>-M+</sup>)、硫酸盐(SO<sub>4</sub><sup>-M+</sup>)、磺酸盐(SO<sub>3</sub><sup>-M+</sup>)、羧酸盐(CO<sub>2</sub><sup>-M+</sup>)、以及季铵离子,其中M<sup>+</sup>是阳离子;

[0051] b) 引发结构式(I)的可聚合的聚亚烷基二醇单体、结构式(II)的可聚合的聚亚烷基二醇单体、以及丙烯酸单体(如果存在的话)的聚合反应;并且

[0052] c) 形成一种包含结构式(I)的可聚合的聚亚烷基二醇单体、结构式(II)的可聚合的聚亚烷基二醇单体、以及丙烯酸单体(如果存在的话)的处于胶乳形式的聚合物。

[0053] 发明详细说明

[0054] 根据本发明,已经发现除了零到低水平的挥发性冻融添加剂也可以使用特定的单体和/或乳化剂来获得具有良好的冻融稳定性以及在固化时具有良好的耐磨损性的零或低VOC的涂料组合物。冻融稳定性或为冻融稳定的总体上应理解是指一种在三个或更多个F/T循环(典型地5个或更多个F/T循环)中不会胶凝的组合物。如在此所用的“挥发性冻融添加剂”是指从所施加的胶乳涂料组合物的膜扩散出来并在典型的环境条件下蒸发的那些冻融添加剂。通过典型的环境条件,是指典型地施用胶乳涂料组合物并且固化时所处的温度、湿度以及气压条件。

[0055] 术语“胶乳”在此以其常规含义使用,即微粒物质在包含适用于制备胶乳的乳化剂或表面活性剂的水相中的分散体。如在此所用,胶乳粘合剂包括一种分散在具有适当的乳化剂或表面活性剂的水相中的聚合物。

[0056] 根据本发明的一个实施例,提供了包括丙烯酸或苯乙烯/丙烯酸聚合物的聚合胶乳粘合剂,该胶乳粘合剂是除了至少一种丙烯酸单体,至少一种结构(I)的可聚合的聚亚烷基二醇单体的聚合产物:

[0057] (I) R<sup>1</sup>-(XO)<sub>x</sub>-R<sup>2</sup>

[0058] 其中R<sup>1</sup>是选自自由(甲基)丙烯酸酯、烯丙基、乙烯基、马来酸酯、衣康酸酯和富马酸酯组成的组的第一可聚合的部分,X是C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>二价亚烷基基团,x是2至50,并且R<sup>2</sup>是H或CH<sub>3</sub>;

[0059] 该聚合物可以另外包含0至40pphm的任选的苯乙烯单体(如苯乙烯、卤代的苯乙烯和烷基取代的苯乙烯),以及其他可能的类型的单体的聚合残基,这将在随后更详细地进行说明。其他任选的单体包括赋予机械稳定性的离子单体以及提高湿附着力单体。在本发明的另一个实施例中,胶乳涂料组合物使用以有效提供一种涂料组合物的量的本发明的胶乳粘合剂,该涂料组合物是冻融稳定的并且具有良好的耐磨损性(擦洗性)以及着色强度,但低水平的VOC。在一个方面,该涂料组合物的VOC水平为低于50g/L。

[0060] 本发明的胶乳粘合剂在水性涂料组合物中使用是特别有利的。这些粘合剂的第一个优点是它们允许具有足够的成膜性以及硬度、耐擦洗性、以及着色强度的所希望的平衡的水性涂层的配制品。第二个优点是它们可以用来配制乳胶涂料并且要求很少或没有挥发性冻融添加剂(如乙二醇或丙二醇),仍然表现出优异的冻融稳定性的其他此类的组合物。在一个实施例中,本发明的胶乳粘合剂和涂料组合物基本上不含任何挥发性冻融添加剂。将认识的是如果希望的话,可以添加少量的挥发性冻融添加剂,尽管它们不应该以任何可观的量出现并且在本发明中不要求。

[0061] 可聚合的聚亚烷基二醇单体-结构式(I)

[0062] 本发明的胶乳粘合剂包括至少一种含有一个或多个重复单元作为聚合物主链的一部分的聚合物,该重复单元衍生自对应于结构式(I)的可聚合的聚亚烷基二醇单体:

[0063] (I)  $R^1-(XO)_x-R^2$

[0064] 其中 $R^1$ 是选自由(甲基)丙烯酸酯(即丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯)、烯丙基、乙烯基、马来酸酯、衣康酸酯和富马酸酯组成的组的第一可聚合的部分, $X$ 是一个 $C_2-C_3$ 二价亚烷基基团, $x$ 是2至50(在另一个实施例中,4至25),并且 $R^2$ 是H或 $CH_3$ 。如果希望的话,此类单体的混合物可用于制备聚合物。

[0065] 在本发明的一个实施例中, $X$ 是亚乙基( $-CH_2CH_2-$ )。 $X$ 可以是不同亚烷基基团的混合物;即,单体内的聚氧化烯部分可以包括无规或嵌段序列的不同的氧化烯基团,如氧化乙烯和氧化丙烯(例如, $-CH_2CH(CH_3)O-$ )基团的无规混合物。

[0066] 结构式(I)的单体可以是其中不同 $x$ 值的化合物的混合物,因此制备此类单体的通常方法(它涉及含活性氢的起始剂分子的烷氧基化)产生具有一系列烷氧基化的程度的反应产物。在这种情况下,前面提及的 $x$ 值是指单体混合物的 $x$ 的平均值。

[0067] 聚乙二醇甲基丙烯酸酯是具有结构式(I)的单体的具体实例,它是适合于在本发明中使用。

[0068] 对应于结构式(I)的可聚合的聚亚烷基二醇单体是本领域众所周知的并且例如,在美国专利号5,530,056和5,610,225中描述,出于所有目的各自以其全文通过引用结合在此。此类单体也可以从商业来源获得。

[0069] 在结构(I)的可聚合的聚亚烷基二醇单体中包含的聚亚烷基二醇部分的数均分子量可以为从约175至约1,100,可替代地从约200至约1,000。在一个实施例中,这部分的数均分子量为小于约900并且在又一个实施例中是从约200至约880。该单体能够以向该胶乳粘合剂或使用该胶乳粘合剂而不使用挥发性冻融添加剂制备的涂料组合物有效赋予冻融稳定性的量使用,考虑到对应于结构式(II)和(III)的物质的量,这些量典型地也有助于冻融稳定性。所采用的结构式(I)的可聚合的聚亚烷基二醇单体的量可以取决于以下因素,如颜料/体积浓度、聚合物的相对亲水性、表面活性剂(乳化剂)系统和类似物。一旦拥有本说明书,本领域技术人员将能够确定使用多少结构式(I)的单体来制备用在一种特定的胶乳涂料组合物中的特定的胶乳粘合剂。例如,该聚合物可包含从约0.5至约6重量份,或约1至约4重量份的聚合残基/100重量份的用于制备聚合物(pphm)的一种或多种总单体的结构式(I)的可聚合的聚亚烷基二醇单体。

[0070] 可聚合的聚亚烷基二醇单体-结构式(II)

[0071] 在本发明的一个实施例中,该胶乳涂料组合物中存在的至少一种聚合物包括含有一个或多个重复单元作为聚合物主链的一部分,这些重复单元衍生自对应于结构式(II)的可聚合的聚亚烷基二醇单体:

[0072] (II)  $Ph-(OY)_n-R^6$

[0073] 其中 $Ph$ 是分别在2、4和6位上被基团 $R^3$ 、 $R^4$ 和 $R^5$ 取代的苯基,其中 $R^3$ 、 $R^4$ 和 $R^5$ 独立地选自由丁基、叔丁基、异丁基、 $-CH_2-A$ 、以及 $-CH(CH_3)-A$ 组成的组中,其中 $A$ 是苯基或环己基,其中 $Y$ 是包含具有从约2至8个碳原子直链的或支链的亚烷基自由基的一个二价烃自由基;其中 $n$ 是从1至100的整数;其中 $R^6$ 是选自由(甲基)丙烯酸酯、烯丙基、乙烯基、马来酸酯、衣康酸酯以及富马酸酯的第二可聚合的部分。

[0074] 在本发明的某些实施例中, $n$ 是从4至80、从8至25、从4至60、从10至50、或从10至25的整数。结构式(II)的单体可以是其中不同 $n$ 值的化合物的混合物,因此制备此类单体的通



常方法(它涉及含活性氢的起始剂分子的烷氧基化)产生具有一系列烷氧基化的程度的反应产物。在这种情况下,前面提及的n值是指单体混合物的n的平均值。

[0075] 在本发明的一个实施例中,X是亚乙基( $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ )。X可以是不同亚烷基基团的混合物;即,单体内的聚氧化烯部分可以包括无规或嵌段序列的不同的氧化烯基团,如氧化乙烯和氧化丙烯(例如, $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}-$ )基团的无规混合物。

[0076] 三苯乙烯基苯酚乙氧基化物(甲基)丙烯酸酯(其中 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ 和 $\text{R}^5$ 各自是 $-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{A}$ ,其中A是苯基,Y是亚乙基,并且 $\text{R}^6$ 是丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯)是具有结构式(II)的单体的具体实例,其适合于在本发明中使用。三丁基苯酚乙氧基化物(甲基)丙烯酸酯(其中 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ 和 $\text{R}^5$ 各自是 $-\text{C}_4\text{H}_9$ ,Y是亚乙基,并且 $\text{R}^6$ 是丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯)是另一种示例性的适合的单体。

[0077] 如果胶乳粘合剂不含有根据结构式(III)的乳化剂,至少一定量的结构式(II)的一种或多种可聚合的聚亚烷基二醇单体被用作制备结合到该胶乳粘合剂以及由其制备的涂料组合物的聚合物中的共聚单体。在本发明的不同实施例中,一种或多种结构式(II)的单体(如果存在的话)可包括,例如,至少约0.1、至少约0.5、至少约1、至少约1.5、或至少约2重量份/百重量份的用于制备该聚合物的总单体。在其他不同实施例中,结构式(II)的单体的量不超过约6、约5、约4、或约3pphm。

[0078] 根据结构式(II)的单体是本领域众所周知的并且例如在以下美国公开申请中描述,出于所有目的其各自以其本文通过引用结合在此:2009/0186972;2010/0016485;以及2009/0186968。

[0079] 丙烯酸单体

[0080] 该聚合物还包含至少一种与结构式(I)(以及结构式(II),如果使用了这种类型的单体)的可聚合的聚亚烷基二醇单体可共聚的丙烯酸单体的聚合残基。丙烯酸单体可以选自由 $\alpha$ , $\beta$ -烯键式不饱和 $\text{C}_2$ - $\text{C}_6$ 一元羧酸的 $\text{C}_1$ - $\text{C}_{10}$ 烷基酯; $\alpha$ , $\beta$ -烯键式不饱和 $\text{C}_2$ - $\text{C}_6$ 一元羧酸的羟基 $\text{C}_1$ - $\text{C}_{10}$ 烷基酯;以及 $\alpha$ , $\beta$ -烯键式不饱和 $\text{C}_4$ - $\text{C}_8$ 二羧酸的 $\text{C}_1$ - $\text{C}_{10}$ 烷基二酯组成的组。在一个实施例中,该丙烯酸单体是选自由丙烯酸和甲基丙烯酸的 $\text{C}_1$ - $\text{C}_{10}$ 烷基酯以及马来酸、衣康酸和富马酸的 $\text{C}_1$ - $\text{C}_{10}$ 烷基二酯组成的组中。在另一个实施例中,使用了至少一种丙烯酸的 $\text{C}_1$ - $\text{C}_8$ 烷基酯。示例性丙烯酸单体包括丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸2-乙基己酯、丙烯酸癸酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸异丁酯、甲基丙烯酸异冰片酯、丙烯酸羟乙酯、甲基丙烯酸羟乙酯,以及它们的混合物。在本发明的不同实施例中,一种或多种 $\text{C}_1$ - $\text{C}_8$ 烷基(甲基)丙烯酸酯(特别地,丙烯酸丁酯和甲基丙烯酸甲酯的混合物)包含用于制备聚合物的单体的总量的至少50重量%、至少60重量%、至少70重量%,至少80重量%、或至少90重量%。

[0081] 一种或多种其他单体

[0082] 该聚合物也可包含0至4pphm的离子单体的聚合残基。在某些实施例中,使用了不超过约2pphm的离子单体。该离子单体可以用于赋予该胶乳粘合剂和该胶乳涂料组合物机械稳定性,即,它们在向胶乳粘合剂或涂料组合物施加剪切力时是稳定的,如在胶乳粘合剂和/或涂料组合物的泵送过程中在加工过程中以及在向涂料配制品的“磨料”部分中添加胶乳粘合剂的过程中在其制备过程中。该“磨料”是该涂料配制品的一部分,它包括颜料、填充剂以及类似物。这些颜料和填充剂使用常规的混合技术被“研磨”至一个特定的赫格曼

(Hegman) 分散值。该磨料然后被“调稀”，即，该涂料组合物的余量(包括一种胶乳结合剂以及任何余量的水)被加入到该磨料中并且进行混合。离子单体的典型类型包括，但不限于， $\alpha, \beta$ -烯键式不饱和 $C_3$ - $C_8$ 一元羧酸和 $C_4$ - $C_8$ 二羧酸(包括其酸酐)，以及 $\alpha, \beta$ -烯键式不饱和 $C_4$ - $C_8$ 二羧酸的 $C_4$ - $C_8$ 烷基半酯。示例性离子单体包括丙烯酰胺基甲基丙烷、磺酸、苯乙烯磺酸盐、乙烯基磺酸钠、丙烯酸和甲基丙烯酸，以及马来酸、马来酸酐、富马酸、以及衣康酸的 $C_4$ - $C_8$ 烷基半酯。适合的离子单体包括丙烯酸和甲基丙烯酸。

[0083] 为了提高该胶乳涂料组合物的湿粘合性，该聚合物可以包含0至约5或0至约4pphm的一种湿粘合单体或多种湿粘合单体的组合的聚合残基。这些单体是本领域众所周知的并且包括含烯键式不饱和的氨基、脒和脒基官能化的单体(如所提供的，例如，(甲基)丙烯酸酯或(甲基)丙烯酰胺基团)如氨乙基(甲基)丙烯酸酯、二甲基氨基丙基(甲基)丙烯酸酯、3-二甲基氨基-2,2-二甲基丙基-1-(甲基)丙烯酸酯、2-N-吗啉基乙基(甲基)丙烯酸酯、2-N-哌啶基乙基(甲基)丙烯酸酯、N-(3-二甲基氨基丙基)(甲基)丙烯酰胺、N-(3-二甲基氨基-2,2-二甲基丙基)(甲基)丙烯酰胺、N-二甲基氨基甲基(甲基)丙烯酰胺、N-二甲基氨基甲基(甲基)丙烯酰胺、N-(4-吗啉基-甲基)(甲基)丙烯酰胺、乙烯基咪唑、乙烯基吡咯烷酮、N-(2-甲基丙烯酰氧乙基)亚乙基脒、N-(2-甲基丙烯酰乙酰氨基乙基)-N,N'-亚乙基脒、烯丙基亚乙基脒、N-甲基丙烯基氨基甲基脒、N-甲基丙烯酰基脒、N-[3-(1,3-二氮杂环己烷)-2-酮-丙基]甲基丙烯酰胺(N-[3-(1,3-diazacyclohexan)-2-on-propyl]methacrylamide)、甲基丙烯酸2-(1-咪唑基)乙酯、2-(1-咪唑烷基-2-酮)乙基甲基丙烯酸酯、N-(甲基丙烯酰氨基)乙基脒和烯丙基脒的湿粘合单体以及它们的混合物。当使用时，该湿粘合单体可以是，例如，典型地存在量的为从0.2至2.0pphm。

[0084] 其他适合的共聚单体包括在胶乳聚合物领域中已知的任何可聚合的单体，包括，例如但不限于，苯乙烯单体(例如，苯乙烯、 $\alpha$ -甲基苯乙烯)、氯乙烯、(甲基)丙烯酰胺、(甲基)丙烯腈、脒基(甲基)丙烯酸酯、乙酸乙烯酯、支链叔一元羧酸的乙烯基酯(如以商标VEOVA和EXXAR可商购的乙烯基酯)、衣康酸、马来酸、巴豆酸、富马酸、乙烯、以及 $C_4$ - $C_8$ 共轭二烯。

[0085] 在本发明的一个实施例中，一种或多种含羰基的单体(如具有乙酰乙酸官能团的单体)可以用作共聚单体。含乙酰乙酸部分的单体的实例包括(甲基)丙烯酸2-乙酰乙酰氧乙基酯、(甲基)丙烯酸3-乙酰乙酰氧丙基酯、(甲基)丙烯酸4-乙酰乙酰氧丁基酯、(甲基)丙烯酸2-氰基乙酰氧乙基酯、(甲基)丙烯酸3-氰基乙酰氧丙基酯、(甲基)丙烯酸4-氰基乙酰氧丁基酯、N-(2-乙酰乙酰氧乙基)(甲基)丙烯酰胺、乙酰乙酸烯丙酯、(甲基)丙烯酸2,3-二(乙酰乙酰氧基)丙基酯、以及乙酰乙酸乙烯酯。涉及此类含羰基的单体的交联反应可以通过向聚合物中加入羰基反应性交联剂或化合物来实现。聚合物的交联可以在胶乳涂料组合物的膜的干燥过程中发生。

[0086] 羰基反应性化合物的实例包括多官能胺类、酰肼、烷基二酰肼、亚烷基二脒醚类、以及二羧酸的二酰肼。例如，室温交联化学品如双丙酮丙烯酰胺与己二酸二酰肼结合可以并入胶乳粘合剂。

[0087] 在本发明的一个实施例中，该聚合物包含0至20或0至10pphm的一种或多种上述共聚单体。

[0088] 用于制备本发明的聚合物的不同单体可以选择为在该聚合物中提供所希望的特

性,诸如例如玻璃化转变温度(Tg)。

[0089] 在本发明的一个实施例中,该聚合物是45-65pphm丙烯酸丁酯、35-45pphm甲基丙烯酸甲酯、0.1-2pphm离子单体(例如,甲基丙烯酸)、0.5-6pphm湿粘合单体、以及0.3-5pphm聚乙二醇甲基丙烯酸酯的聚合产物。

[0090] 制备胶乳粘合剂的方法

[0091] 用于获得所希望的含有聚合物的胶乳粘合剂的所选择的单体的乳液聚合反应可以通过在水性乳液中用于聚合的已知程序来实现。可任选地,常规的接种程序也可以被用于协助控制聚合,以便实现所希望的平均粒度和粒度分布。如果使用了接种,聚合物种子可以,例如,以对应于按总聚合物的重量计约0.1%至8%的量存在,并且可以,例如,尺寸范围为要形成的聚合物颗粒的直径的从约20%至60%。

[0092] 该种子胶乳可以构成一种之前制备的胶乳或者聚合物粉末,或者该种子胶乳可以在原位制备。该种子胶乳的单体组成可以变化;然而,在一个实施例中该组成基本上是与该聚合物的组成相同的。

[0093] 该单体或共聚单体以及(可任选地)有待应用在该聚合物的制备中的种子是通过足以使该混合物乳化的搅拌而分散到水中。水性介质还可以含有自由基聚合催化剂(如一种热引发剂或包含氧化剂和还原剂的氧化还原引发剂体系)、乳化剂(即表面活性剂)、或者在本领域中已知的且常规地用作乳液聚合助剂的其他成分。

[0094] 适合的自由基聚合催化剂是已知的促进乳液聚合的催化剂并且包括水溶性的氧化剂,如有机过氧化物(例如,叔丁基氢过氧化物、氢过氧化枯烯,等等)、无机氧化剂(例如,过氧化氢、过硫酸钾、过硫酸钠、过硫酸铵,等等)以及那些在水相中通过水溶性还原剂活化的催化剂。此类催化剂是以足以引起聚合(例如,自由基聚合)的催化量使用。作为惯例,催化量的范围为从约0.1至5pphm。作为热或催化性化合物来活化聚合反应的替代方案,可以使用其他自由基产生方法,如暴露于活化辐射。

[0095] 适合的乳化剂包括在乳液聚合中通常使用的阴离子、阳离子和非离子型乳化剂,包括不同乳化剂的混合物。例如,也可以使用与多种非离子型乳化剂组合的至少一种阴离子乳化剂。代表性的阴离子乳化剂是烷基芳基磺酸酯、碱金属烷基磺酸盐、磺化的烷基酯、以及脂肪酸皂。具体的实例包括十二烷基苯磺酸钠、丁基萘磺酸钠、月桂基硫酸钠、十二烷基二苯醚二磺酸二钠、N-十八烷基磺基丁二酸二钠、以及二辛基磺基丁二酸二钠。按量使用这些乳化剂以实现适当的乳化并且提供所希望的粒度和粒度分布。

[0096] 具有结构式(III)的乳化剂

[0097] 在本发明的一个实施例中,由其制备的胶乳粘合剂和/或涂料组合物包括根据结构式(III)的至少一种乳化剂:

[0098] (III)  $\text{Ph}-(\text{OZ})_m-\text{R}^{10}$

[0099] 其中Ph是分别在2、4和6位上被基团 $\text{R}^7$ 、 $\text{R}^8$ 和 $\text{R}^9$ 取代的苯基,其中 $\text{R}^7$ 、 $\text{R}^8$ 和 $\text{R}^9$ 独立地选自丁基、叔丁基、异丁基、 $-\text{CH}_2-\text{E}$ 、以及 $-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{E}$ 组成的组中,其中E是苯基或环己基,其中Z是包含具有从约2至8个碳原子的直链的或支链的亚烷基自由基的一个二价烃自由基;其中m是从1至100的整数;其中 $\text{R}^{10}$ 是选自 $-\text{OH}$ 、 $-\text{OCH}_3$ 、 $-\text{OC}_2\text{H}_5$ 、 $-\text{OC}_3\text{H}_7$ 、 $-\text{OC}_4\text{H}_9$ 、 $-\text{OC}_5\text{H}_{11}$ 、 $-\text{OC}_6\text{H}_{13}$ 、 $-\text{Cl}$ 、 $-\text{Br}$ 、 $-\text{CN}$ 、膦酸盐( $-\text{PO}_3^-\text{M}^+$ )、磷酸盐( $\text{PO}_4^-\text{M}^+$ )、硫酸盐( $\text{SO}_4^-\text{M}^+$ )、磺酸盐( $\text{SO}_3^-\text{M}^+$ )、羧酸盐( $\text{CO}_2^-\text{M}^+$ )、以及季铵离子,其中 $\text{M}^+$ 是阳离子。

[0100] 在本发明的某些实施例中， $m$ 是从4至80、从8至25、从4至60、从10至50、或从10至25的整数。结构式(III)的乳化剂可以是其中不同 $m$ 值的化合物的混合物，因此制备此类乳化剂的通常方法(它涉及含活性氢的起始剂分子的烷氧基化)产生具有一系列烷氧基化的程度的反应产物。在这种情况下，前面提及的 $m$ 值是指乳化剂混合物的 $m$ 的平均值。

[0101] 在本发明的一个实施例中， $Z$ 是亚乙基( $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ )。 $Z$ 可以是不同亚烷基基团的混合物；即，乳化剂内的聚氧化烯部分可以包括无规或嵌段序列的不同的氧化烯基团，如氧化乙烯和氧化丙烯(例如， $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}-$ )基团的无规混合物。

[0102] 三苯乙烯基苯酚乙氧基化物(其中 $\text{R}^7$ 、 $\text{R}^8$ 和 $\text{R}^9$ 各自是 $-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{A}$ ，其中 $\text{A}$ 是苯基， $Z$ 是亚乙基，并且 $\text{R}^{10}$ 是 $-\text{OH}$ )是适合于在本发明中使用的具有结构式(III)的乳化剂的具体实例。三丁基苯酚乙氧基化物(其中 $\text{R}^7$ 、 $\text{R}^8$ 和 $\text{R}^9$ 各自是 $-\text{C}_4\text{H}_9$ ， $Z$ 是亚乙基，并且 $\text{R}^{10}$ 是 $-\text{OH}$ )是另一种示例性的适合的乳化剂。

[0103] 如果涂料组合物不包括含有衍生自根据结构式(II)的可聚合的聚亚烷基二醇单体的一个或多个部分的一种聚合物作为其主链的一部分，至少一定量的结构式(III)的一种或多种乳化剂用作在制备结合入涂料组合物的胶乳的乳化剂和/或用作已形成的胶乳聚合物的水分散体的添加剂。此类乳化剂可以与一种或多种其他类型的乳化剂组合使用。在本发明的不同实施例中，一种或多种结构式(III)的乳化剂(如果存在的话)可以包括，例如，至少约0.1、至少约0.5、至少约1、至少约1.5、或至少约2重量份/百重量份用于制备该聚合物的总单体。在其他不同的实施例中，结构式(III)的乳化剂的量不超过约6、约5、约4、或约3pphm。

[0104] 根据结构式(III)的乳化剂是本领域众所周知的并且例如在以下美国公开申请中描述，出于所有目的其各自以其本文通过引用结合在此：2009/0186972；2010/0016485；以及2009/0186968。对应于结构式(III)的乳化剂也是从商业来源可获得的，如罗地亚公司(Rhodia)。

[0105] 在本领域中已知对乳液聚合中不同的特定目的有用的其他成分，如酸、盐、链转移剂、以及螯合剂，也可以用在聚合物的制备中。例如，如果可聚合的成分包括一种单烯键式不饱和羧酸单体，在酸性条件下( $\text{pH}$ 为2至7，优选地为2至5)的聚合是优选的。在这种情况下，水性介质可以包括通常用于在所希望的 $\text{pH}$ 范围内提供一个缓冲系统的那些已知的弱酸及其盐。

[0106] 组合这些聚合成分的方式可以通过不同的已知的单体进料方法，如连续的单体添加、增量的单体添加、或者将全部单体量在一个单次的进料中添加。该具有聚合添加剂的水性介质的全部量可以在引入单体之前存在于聚合容器中，或者可替代地，该水性介质或其一部分可以在聚合过程中被连续地或增量地加入。

[0107] 聚合反应通过在持续搅拌下将乳化的混合物加热至通常在约 $50^\circ\text{C}$ 至 $100^\circ\text{C}$ 的温度下引发。聚合反应继续通过将乳化的混合物维持在选定的温度下直到达到一种单体或多种单体向聚合物的所希望的转化度。

[0108] 在聚合之后，可以通过加水或者通过蒸馏去除水来将所生成的水性非均相聚合物胶乳的固体含量调整到所希望的水平。总体上，聚合物固体含量的所希望的水平是以总重量为基础按重量计从约20%至60%。

[0109] 该聚合物颗粒的尺寸可以变化；然而，为了更好的耐水性，在一个实施例中该颗粒

具有小于500纳米的平均直径。在另一个实施例中,该聚合物具有的粒度在从约0.1至约0.3微米的范围内。从该聚合反应总体上可以直接实现合适的粒度。然而,可以使用所生成的胶乳的筛选以除去在所希望的尺寸范围外的颗粒,并且从而缩小粒度分布。

[0110] 其他添加剂

[0111] 对于不同的应用,有时所希望的是具有少量的添加剂(如表面活性剂、杀菌剂、pH调节剂以及消泡剂)并入胶乳涂料组合物中。这可以按一种常规的方式并且在胶乳涂料组合物的制备中的任何便利点来完成。

[0112] 本发明的水性涂料组合物可以通过包括基于水性涂料组合物的总重量按重量计小于2%或按重量计小于1.0%的挥发性抗冻剂。在另一个实施例中,该水性涂料组合物基本上不含挥发性抗冻剂。

[0113] 该水性涂料组合物可以包括至少一种颜料。在此所用的术语“颜料”包括非成膜固体如颜料、增充剂、以及填充剂。该至少一种颜料可以是,例如,选自以下由各项组成的组:TiO<sub>2</sub>(处于锐钛型和金红石型这两种形式)、粘土(硅酸铝)、CaCO<sub>3</sub>(处于研磨的和沉淀的这两种形式)、氧化铝、二氧化硅、氧化镁、滑石(硅酸镁)、重晶石(硫酸钡)、氧化锌、亚硫酸锌、氧化钠、氧化钾和它们的混合物。典型地,该至少一种颜料包括TiO<sub>2</sub>、CaCO<sub>3</sub>或粘土中的至少一种。总体上,颜料的平均粒度可以在从约0.01至约50微米的范围内。例如,在水性涂料组合物中所用的TiO<sub>2</sub>颗粒可以具有从约0.15至约0.40微米的平均粒度。该颜料可以作为粉末或以浆料的形式添加到水性涂料组合物中。该颜料典型地在最终配制的涂料组合物中存在的量是从约5至约50重量百分数,更典型的是从约10至约40重量百分数。

[0114] 该涂料组合物可以任选地包含多种添加剂如一种或多种成膜助剂或聚结剂。适合的成膜助剂或聚结剂包括增塑剂和干燥抑制剂(如高沸点的极性溶剂)。其他常规的涂料添加剂诸如例如,分散剂、附加的表面活性剂(即润湿剂)、流变改性剂、消泡剂、增稠剂、杀生物剂、防霉剂、着色剂(如有色颜料和染料)、蜡、香料、共溶剂、以及类似物也可以根据本发明使用。这些添加剂典型地在水性涂料组合物中存在的量基于该涂料组合物的总重量为按重量计从0至约15%,更典型地按重量计从约1%至约10%。

[0115] 如上面提到的,在一些实施例中的水性涂料组合物可以包括基于该水性涂料组合物的总重量小于2.0%的抗冻剂。示例性抗冻剂包括乙二醇、二甘醇、丙二醇、丙三醇(1,2,3-三羟基丙烷)、乙醇、甲醇、1-甲氧基-2-丙醇、2-氨基-2-甲基-1-丙醇、以及FTS-365(来自爱诺华特用化学品公司(Inovachem Specialty Chemicals)的冻融稳定剂)。更典型地,水性涂料组合物包含小于1.0%或基本上不含(例如,包含小于0.1%)的抗冻剂。因此,本发明的水性涂料组合物典型地具有小于约100g/L并且更典型地小于或等于约50g/L的VOC水平。尽管本发明的水性涂料组合物包含很少或不含抗冻剂的事实,该组合物具有本领域中所希望的水平冻融稳定性。

[0116] 本发明的水性涂料组合物的其余部分可以是水。虽然大量的水存在于胶乳粘合剂以及水性涂料组合物的其他成分中,总体上还单独向水性涂料组合物中加入水。典型地,该水性涂料组合物包含按重量计从约10%至约85%并且更典型地按重量计从约35%至约80%的水。换句话说,该水性涂料组合物的总固体含量典型地是从约15%至约90%,更典型地从约20%至约65%。

[0117] 该涂料组合物典型地这样配制使得干涂层包含按体积计至少10%的干聚合物固

体,并且另外包含按体积计5%至90%的处于颜料形式的非聚合物固体。干涂层还可以包含诸如增塑剂、分散剂、表面活性剂、流变改性剂、消泡剂、增稠剂,杀生物剂、防霉剂、着色剂、蜡、以及类似物的添加剂,这些添加剂在涂料组合物的干燥时不会挥发。

[0118] 本发明的水性涂料组合物典型地是处于稳定流体的形式,这些流体可以应用到各种各样的材料诸如例如,金属、木材、纸张、纸板、复合材料、塑料、混凝土、玻璃、陶瓷、石膏、清水墙、其他涂层、布、泡沫、以及类似物。基底可以是预先涂漆的、涂底漆的、底涂层的、砂磨的、转化涂布的、氧化的、化学处理的、蚀刻的、或类似的。该涂料组合物可以通过任何适合的方法诸如,例如,浸渍、刷涂、喷涂、辊涂、刮涂、或类似物施加到材料或基底上。典型地,该涂料组合物的薄均匀层(薄膜)在基底表面上形成并且然后干燥以形成干涂层。如果需要的话,干燥可以通过加热来加速。多个干涂层可以通过施加涂料组合物的连续层来形成。本发明的胶乳粘合剂适合于在宽范围的内部和外部的从光泽的到亚光的零至低VOC涂料中使用。

[0119] 除了涂料,本发明的涂料组合物也可以容易地适合于在压敏粘合剂、嵌缝胶和密封剂中使用。

[0120] 实例

[0121] 以下方法用于表征根据本实例制备的涂料组合物(涂料)。

[0122] 冻融稳定性是使用修改的ASTM D2243-82程序测定的:1)用涂料将半品脱罐充满;测量并记录初始KU粘度;2)将罐放置在0°F下的冰箱中持续约16至18小时并然后在室温下放置24小时解冻;如果该涂料呈现流体测量KU粘度;3)步骤2和3重复5次或直到涂料不可逆地凝固。

[0123] 耐擦洗性是使用ASTM D-2486-79的程序测量的(7天干燥)。

[0124] 着色强度:1)称量半品脱罐内的测试涂料和2盎司的来自着色剂分配器的酞菁蓝。2)在红魔鬼摇床(red devil shaker)上摇晃3至5分钟。3)使用3密耳的鸟式棒(bird bar)在Leneta 1B纸上刮涂,4)使刮涂干燥1天,在色度计上测量Y%亮度值。该%着色强度是由库贝尔卡-蒙克公式(Kubelka-Monk formula)计算的。

[0125] 胶乳粘合剂(乳液聚合物)是如下制备的:

[0126] 对比实例1:向配备有双叶轮、回流冷凝器、和不锈钢进料管的三升、带夹套的玻璃反应器中加入15.75g的种子胶乳和500g的水。然后将该反应器加热到75°C。将单体(589克丙烯酸丁酯、419克甲基丙烯酸甲酯、31.5g Rohamere® 6852N-(2-甲基丙烯酰氧基)-N,N'-亚乙基脲、5.3g 甲基丙烯酸)与240g水和49.0g Rhodacal® A-246/L C<sub>14</sub>-C<sub>16</sub>的 $\alpha$ -烯烃磺酸钠结合并在搅拌下乳化。氧化剂溶液是通过将7.0g叔丁基氢过氧化物(tBHP)混合在72g水中制备的。还原剂溶液是通过将4.6克焦亚硫酸钠(SMBS)溶解在72g水中制备的。同时开始,分别经210分钟和220分钟将单体预制乳液、氢氧化铵溶液、氧化剂和还原剂溶液进料到反应器中。将温度保持在75°C。在加入氧化剂和还原剂进料结束之后,将该反应器在75°C下保持30分钟。然后,将在水溶液中的3.2g t-BHP和2.3g SMBS经60分钟进料以降低残留单体。将所生成的胶乳的pH用28%氢氧化铵调节至约8.5至9.5。胶乳的固体含量为约50%。

[0127] 对比实例2a-2c(2%至4%PEGMA):对比胶乳粘合剂2a、2b和2c是使用与在对比实例1中描述的相同程序制备的,除了聚(乙二醇)甲基丙烯酸酯("PEGMA")是分别以2、3和4份/百份单体(pphm)包括在单体预制乳液中的。

[0128] 对比实例3a和3b (4%和6%的乳化剂DV-9407) :对比胶乳粘合剂3a和3b是使用与在对比实例1中描述的相同程序制备的,除了Rhodacal<sup>®</sup>A-246L $\alpha$ -烯烴磺酸钠被替换为DV-9407三苯乙烯基苯酚乙氧基化物 (“TSPE0”;来自罗地亚公司) 分别以4和6份每百份单体 (pphm) 作为单体预制乳液中的唯一乳化剂。

[0129] 对比实例4a和4b:对比胶乳粘合剂4a和4a是使用与在对比实例1中描述的相同程序制备的,不同的是Sipomer<sup>®</sup>SEM-25三苯乙烯基苯酚乙氧基化物甲基丙烯酸酯 (“TSPEOMA”;来自罗地亚公司) 是分别以2和4份/百份单体 (pphm) 包括在单体预制乳液中的。

[0130] 实例1 (根据本发明) :胶乳粘合剂是使用与在对比实例1中描述的相同程序制备的,不同的是加入了2pphm的PEGMA并且使用2pphm的DV9407三苯乙烯基苯酚乙氧基化物 (“TSP-E0”) 代替Rhodacal<sup>®</sup>A-246L $\alpha$ -烯烴磺酸钠。

[0131] 表1.实例乳液聚合物 (乳胶粘合剂) 的组分

[0132]

胶乳粘 合剂	CE1	CE2a	CE2b	CE2c	CE3a	CE3b	CE4a	CE4b	E1
PEGMA, pphm	0	2	3	4	0	0	0	0	2
TSPEOM A, pphm	0	0	0	0	0	0	2	4	0
TSP-E0 , pphm	0	0	0	0	4	6	0	0	2

[0133] 涂料组合物的制备

[0134] 将表2中列出的磨料物质在高速COWLES混合器中研磨45分钟至1小时 (取决于粘度)。然后使用置顶式混合器将调稀 (letdown) 与磨料物质共混以形成这些涂料组合物。

[0135] 表2. 零或低VOC涂料配制品 (涂料组合物) 的实例

[0136]

成分	磅	加仑
磨料		
水	102. 0	12. 2
Cellose <sup>®</sup> QP4400 <sup>1</sup>	4. 0	0. 4
乙二醇	12. 0	1. 4
Amp95 <sup>®2</sup>	5. 0	0. 6

<sup>1</sup> 羟乙基纤维素 (Cellosize)

[0137]

Drewplus <sup>®</sup> L475 <sup>3</sup>	2.0	0.3
Proxel <sup>®</sup> GXL <sup>4</sup>	1.9	0.2
Tamol <sup>®</sup> 1124 <sup>5</sup>	10.0	1.1
Kronos <sup>®</sup> 4311 <sup>6</sup>	325.0	16.9
Polygloss <sup>®</sup> 90 <sup>7</sup>	50.0	2.7
调稀		
胶乳粘合剂	520.1	58.6
水	109.9	13.2
总计	1141.9	107.7
固体重量, %	50.1	
固体体积, %	36.5	
PVC, % <sup>8</sup>	30.2	
VOC, g/l	49.6	

[0138] 表3. 零或低VOC涂料配制品的特性

[0139]

胶乳	CE1	CE2a	CE2b	CE2c	CE3a	CE3b	CE4a	CE4b	E1
归一化的擦洗, %	100	81	72	63	102	122	98	48	100
FT 循环	失败	失败	失败	5	失败	失败	失败	5	5



- <sup>2</sup> 助分散剂并中和伯胺醇（陶氏化学（Dow Chemical））
- <sup>3</sup> 泡沫控制剂（德鲁化学公司（Drew Chemical Corporation））
- <sup>4</sup> 杀生物剂（奥麒化工（Arch Chemicals））
- <sup>5</sup> 亲水性共聚物颜料分散剂（陶氏化学）
- <sup>6</sup> 二氧化钛（克罗诺斯公司（Kronos））
- <sup>7</sup> 高岭土（KaMin 性能矿物公司（KaMin Performance Minerals））
- <sup>8</sup> 颜料体积浓度

[0140]

FT 后的 KU 改变				3				11	1
着色 强度, %	100. 00	96. 1	87	97. 7	96. 6	99. 1	100. 1	102. 1	101. 8

[0141] 根据本发明的实例E1是提供一种同时为冻融稳定的并具有良好的耐擦洗性和良好的着色强度的涂料组合物的唯一实例。这个结果是出人意料的,特别是在考虑到用于制备胶乳粘合剂的PEGMA和TSP-EO的各自的相对低的量。