

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C09D 5/02

C08L101/02

//(C08L101/00, 79: 02)

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 98811218.3

[43] 公开日 2001 年 1 月 3 日

[11] 公开号 CN 1278849A

[22] 申请日 1998.9.4 [21] 申请号 98811218.3
[30] 优先权
[32] 1997.9.18 [33] US [31] 60/059,217
[32] 1998.2.13 [33] US [31] 09/022,801
[86] 国际申请 PCT/US98/18859 1998.9.4
[87] 国际公布 WO99/14279 英 1999.3.25
[85] 进入国家阶段日期 2000.5.16
[71] 申请人 伊斯曼化学公司
地址 美国田纳西州
[72] 发明人 P·W·雷诺兹
D·A·斯科特

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 庞立志 杨丽琴

权利要求书 2 页 说明书 14 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 含聚(烯化亚胺)的稳定的低泡水性聚合物组合物

[57] 摘要

本发明提供了低泡水性聚合物组合物,该组合物通过加入表面活性剂而被稳定 以防止由于加入聚(烯化亚胺)而引起的胶凝。优选地,表面活性剂是具有亲水亲油平衡值(HLB)至少为约 17.5 的非离子表面活性剂。已发现,在 磷酸酯表面活性剂存在下的聚合反应可得到低泡的聚合物。这些稳定的低泡聚 合物组合物可以用于各种涂料配制物,例如,油漆、油墨、密封胶、织物背面涂层、粘合剂等。也公开了制备稳定的低泡聚合物的方法。

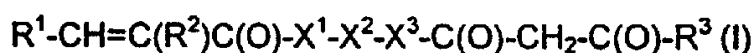
ISSN 1008-4274

权 利 要 求 书

1. 一种稳定的低泡水性聚合物组合物, 该组合物含有聚合物、聚(烯化亚胺)和表面活性剂, 其中所述的聚合物是在含磷酸酯的表面活性剂的存在下聚合得到的。

5 2. 权利要求 1 的稳定的低泡聚合物组合物, 其中所述聚合物含有以下组分的反应产物:

约 0.5-约 30% 重量的式 (1) 的含乙酰乙酰氧基型官能团的乙烯基单体:



其中, R^1 是氢或卤素; R^2 是氢、卤素、 C_1-C_6 的烷硫基或 C_1-C_6 烷基;
10 R^3 是 C_1-C_6 烷基; X^1 和 X^3 独立地为 O、S 或式 $-N(R')$ 的基团, 其中 R' 是 C_1-C_6 烷基; X^2 是 C_1-C_{12} 亚烷基或 C_3-C_{12} 亚环烷基; 和
约 99.5-约 70% 重量的其他乙烯基单体。

3. 权利要求 1 的稳定的低泡聚合物组合物, 其中所述聚(烯化亚胺)的存在量为约 0.5-约 25% 重量, 基于聚合物的干重。

15 4. 权利要求 1 的稳定的低泡聚合物组合物, 其中所述聚(烯化亚胺)是聚(乙烯亚胺)。

5. 权利要求 1 的稳定的低泡聚合物组合物, 其中所述表面活性剂是具有亲水亲油平衡值(HLB)至少为约 17.5 的非离子表面活性剂。

20 6. 权利要求 1 的稳定的低泡水性聚合物组合物, 其中所述磷酸酯表面活性剂选自脂族或芳族醇类的有机磷酸酯和有机磷酸二酯, 和所述醇类的乙氧基化的衍生物。

7. 一种涂料配制物, 其选自建筑涂料、金属涂料、木器用涂料、塑料型涂料、织物涂料、水泥涂料、纸张涂料、油墨和粘合剂, 其包含权利要求 1 的稳定的低泡聚合物组合物和至少一种添加剂, 该添加剂选自: 溶剂、颜料、缓冲剂、流平剂、流变剂、固化剂、流动性控制剂、增量剂、活性聚结助剂、消光剂、颜料润湿剂、分散剂、表面活性剂、紫外光(UV)吸收剂、紫外光稳定剂、消泡剂、防泡剂、防沉降剂、防流挂剂、增稠剂、防结皮剂、防浮色剂、防发花剂、杀菌剂、杀霉菌剂、腐蚀抑制剂、增稠剂、增塑剂、活性增塑剂、干燥剂、

25

催化剂、交联剂和聚结剂。

8. 一种制备稳定的低泡聚合物组合物的方法，其包括将含乙酰乙酰氧基官能团的乙烯基单体与其他的乙烯基单体在含磷酸酯的表面活性剂的存在下聚合生成聚合物；加入聚（烯化亚胺）和表面活性剂；并调节水性聚合物组合物的 pH。

9. 权利要求 8 的方法，其中所述磷酸酯表面活性剂是选自脂族或芳族醇类的有机磷酸酯和有机磷酸二酯，和所述醇类的乙氧基化的衍生物。

10. 权利要求 8 的方法，其中所述表面活性剂是具有亲水亲油平衡值（HLB）至少为约 17.5 的非离子表面活性剂。

说明书

含聚(烯化亚胺)的稳定的低泡水性聚合物组合物

发明领域

5 本发明涉及乳液化学的领域。更具体地说,本发明涉及用于各种涂料配制物的稳定的低泡水性聚合物组合物。

发明背景

在越来越多的工业领域中,水性涂料组合物不断地取代传统的有机溶剂型涂料组合物。例如,以前是用有机溶剂配制的油漆、油墨、
10 密封胶和粘合剂现在都配制成水性组合物。这样减少了由于暴露在溶剂型组合物通常含有的挥发性有机化合物(VOC's)所引起的潜在伤害。尽管将有机溶剂型组合物转变到水性组合物可以带来健康和安全方面的好处,但是水性涂料组合物必须满足或超过溶剂型组合物所预期的性能标准。满足或超过这种性能标准的需要使得更为重视用于水性
15 涂料组合物水性聚合物组合物的特性和性能。

具有各种官能团的水性聚合物已被用来使特定的涂料组合物得到所需的性能。例如,涂料组合物应该具有良好的成膜性、耐印刷和抗粘着性以及粘附性和拉伸性。含有乙酰乙酰氧基和烯胺官能团的聚合物代表具有这种性能的水性聚合物的一个实例,这类聚合物可以带
20 不同的官能团,并且用于水性涂料组合物。

美国专利 5,296,530 公开了从含有乙酰乙酰基的聚合物制备的快速固化涂料,其中基本上所有的乙酰乙酰基被转变为烯胺官能团。这种转变是例如通过用氨或伯胺处理发生的。这样制备的涂料在阳光或紫外光下要比含乙酰乙酰基官能聚合物但是未被转变成烯胺的形式
25 的涂料更为快速地固化。

美国专利 5,484,975 和 5,525,662 描述了制备含乙酰乙酸基官能团的聚合物,然后在聚合后,使乙酰乙酸基与官能胺反应形成烯胺。得到的聚合物据报道有各种各样的用途,包括涂料、密封胶、粘合剂和饱和剂等。

30 美国专利 5,498,659 公开了含有水性载体、至少一种聚合物成分、非聚合的多官能胺和碱的聚合物配制物。该聚合物成分含有酸官能团和乙酰乙酰氧型官能部分两者。该水性聚合物配制物在基板上形

成交联的聚合物表面涂层。

日本专利 61-21171 描述了两组分液体的快速固化粘合剂。第一种液体是含乙酰乙酰基的聚合物化合物的水溶液和/或水乳液。第二种液体由聚乙烯亚胺组成。

即使对于现有的水性聚合物配制物，仍然需要改进的水性涂料组合物和用于这些组合物中的水性聚合物。特别是，需要可以配制成单一的稳定的组合物中的水性聚合物组合物，而且该水性聚合物组合物成膜时进行交联，赋予形成的涂层一种或几种所需要的性能。本发明满足这种需要。

发明简述

本发明提供稳定的低泡水性聚合物组合物，该组合物优选通过表面活性剂的后加入而被稳定，以防止在加入聚（烯化亚胺）时胶凝发生。优选用于后加入的表面活性剂是具有亲水亲油平衡值（HLB）至少约 17.5 的非离子表面活性剂。已经发现在磷酸酯表面活性剂存在下进行聚合可以得到低泡聚合物。这些稳定的低泡聚合物组合物可以用于各种涂料配制物，例如油漆、油墨、密封胶和粘合剂。当用于涂料配制物时，本发明的稳定的低泡聚合物组合物提供最终的膜或涂层中的粘附性和交联。膜或涂层可以在室温固化或进行热固化。也公开了制备稳定的低泡聚合物组合物的方法。

发明详述

本发明提供稳定的低泡聚合物组合物，这是一种含聚合物和水的组合物。水性聚合物组合物包括但不限于胶乳、分散体、微乳液或悬浮液。本发明的水性聚合物组合物是稳定的，且可以在室温或比室温略高的温度（例如约 50-60℃）下储存，当涂敷到基板上成膜时提供粘附性和交联。此外，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）。

用于制备本发明水性聚合物组合物的聚合物通常制成颗粒形。该颗粒可以是结构型的或非结构型的，结构型的颗粒包括但不限于芯/壳颗粒和梯度颗粒。平均聚合物粒径为约 25-约 600nm。

聚合物颗粒通常是球形。在一个实施方案中，通常，球形聚合物颗粒可以具有一个芯部分和一个壳部分。该芯/壳聚合物颗粒也可以制成多叶形、花生壳形、橡实形或木莓形。在这种颗粒中还优选芯部

分占所述颗粒总重量的约 20 - 约 80%，及壳部分占颗粒的总重量体积的约 80 - 约 20%。

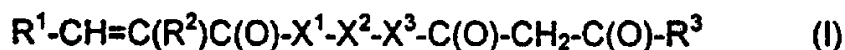
虽然下面的描述是针对特定类型聚合物的讨论，但是从实例可以看出，加入聚（烯化亚胺）时易于胶凝的其他水性胶乳聚合物也在本发明的范畴之内。

烯胺官能聚合物代表了用于形成本发明稳定的低泡聚合物组合物的聚合物的优选实施方案。烯胺官能聚合物可以通过具有乙酰乙酰氧基的聚合物与氨或伯胺或仲胺的反应来制备。伯胺或仲胺可以是单胺化合物或多胺化合物。优选的胺类包括例如三氨基壬烷 $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{CH}_2\text{NH}_2)(\text{CH}_2)_4\text{NH}_2$ （CAS 登录号 1572-55-0），购自 Monsanto；2-氨基-2-甲基-1-丙醇，购自 Angus 化学公司，Buffalo Grove, IL，的产品 AMP-95；或如下面所述的聚乙烯亚胺（PEI）。在水性胶乳中，烯胺官能团可以进一步稳定乙酰乙酰氧基并防止它们水解。烯胺官能聚合物已经见述于 Moszner 等，Polymer Bulletin 32, 419-426 (1994)；欧洲专利申请 0 492 847 A2；美国专利 5, 296, 530；和美国专利 5, 484, 849。这些文件在此引入作为参考。

可用于本发明的乙酰乙酰氧基型官能聚合物可以通过如下面式（1）的那些含有乙酰乙酰氧官能团的乙烯基单体与其他的乙烯基单体的自由基乳液聚合来制备。这些单体的结合提供了聚合物颗粒的水性分散体，该聚合物带有乙酰乙酰氧基侧基。本文所用的“乙烯基”单体是指烯属不饱和单体。乙酰乙酰氧基侧基并不严格限于处于聚合物端基的那些。乙酰乙酰氧基侧基也包括连在聚合物主链上的基团，它们可用于进一步的反应。

乙酰乙酰氧基型官能聚合物优选含有约 0.5-约 30% 重量的含乙酰乙酰氧基型官能团的乙烯基单体，如式（1）所示的那些，和约 99.5-约 70% 重量的其他乙烯基单体，优选为 1-18 个碳原子的（甲基）丙烯酸烷基酯。重量百分数是基于组合物中单体的总重量。更优选，被稳定的聚合物含有约 1-约 15% 重量的乙酰乙酰氧基单体和约 99-约 85% 的其他乙烯基单体。

下面讨论有关这种乳液聚合的情况和优选的实施方案，采用式（1）的含乙酰乙酰氧基型官能团的乙烯基单体。



式(1)的乙酰乙酰氧基型单体中, R^1 是氢或卤素。 R^2 是氢、卤素、 C_1-C_6 的烷硫基或 C_1-C_6 烷基。 R^3 是 C_1-C_6 烷基。 X^1 和 X^3 独立地为 O、S 或式 $-N(R')$ 的基团, 其中 R' 是 C_1-C_6 烷基。 X^2 是 C_2-C_{12} 亚烷基或 C_3-C_{12} 亚环烷基。这里及整个说明书所述的烷基和亚烷基可以是直链的或支化的基团。优选的式(1)的单体是甲基丙烯酸乙酰乙酰氧基乙酯、丙烯酸乙酰乙酰氧基乙酯、丙烯酸乙酰乙酰氧基(甲基)乙酯、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乙酯和丙烯酸乙酰乙酰氧基丁酯。特别优选的式(1)的单体是甲基丙烯酸乙酰乙酰氧基乙酯(AAEM)。

可与含有乙酰乙酰氧基型官能团的乙烯基单体反应的适合的其
他乙烯基单体包括但不限于丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸乙
酯、甲基丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸丁酯、丙烯酸异丁酯、
甲基丙烯酸异丁酯、丙烯酸乙基己酯、甲基丙烯酸乙基己酯、丙烯酸
15 辛酯、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-C_{18} 烷基酯、马来酸二正
丁酯、马来酸二辛酯、甲基丙烯酸烯丙基酯、马来酸二烯丙基酯、丙
二酸二烯丙酯、甲基丙烯酸甲氧基丁烯酯、甲基丙烯酸异冰片酯、甲
基丙烯酸羟丁烯酯、(甲基)丙烯酸羟乙酯、(甲基)丙烯酸羟丙酯、
20 丙烯腈、氯乙烯、乙烯、甲基丙烯酰胺、丙烯酰胺、丁基丙烯酰胺、
乙基丙烯酰胺、(甲基)丙烯酸乙烯酯、(甲基)丙烯酸异丙烯酯、
(甲基)丙烯酸脂环族环氧酯和乙基甲酰胺。这些单体描述于
“Brandon 世界范围单体参考指南和原始资料”(The Brandon
Worldwide Monomer Reference Guide and Sourcebook)第二
25 版, 1992, Brandon Associates, Merrimack, New Hampshire; 和“聚
合物和单体”1996-1997 目录, Polyscience Inc., Warrington,
Pennsylvania.

通式(II)的乙烯酯类代表了有用的其他乙烯基单体的另外的实
例:



在式 (II) 中, R 独立地为氢或最高至 12 个碳原子的烷基。具体的式 (II) 的单体包括:

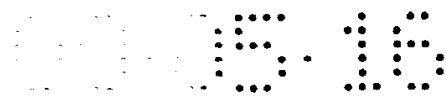
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{CH}_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_4\text{H}_9)$ 和 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{CH}_2\text{CH}_3$ 。乙烯酯单体也包括乙烯醇的
5 乙烯酯类如 Shell 化学公司的 VEOVA 系列产品如 VEOVA5、VEOVA9、VEOVA10 和 VEOVA11。参看 O.W.Smith, M.J.Collins, P.S. Martin, 和 D.R.Bassett, 《有机涂料进展》(Prog.Org.Coating), 22, 19 (1993)。

可以任选加入聚合物的单体包括苯乙烯、丁基苯乙烯、乙烯基甲
10 苯、 α -甲基苯乙烯、(甲基)丙烯酰胺、(甲基)丙烯腈、乙酸乙烯酯和除乙酸以外的酸类的乙烯酯、衣康酸酐、马来酸酐、甲酸乙烯酯和(甲基)丙烯酸 2-磺基乙酯的盐。

在一个实施方案中, 乙酰乙酰氧基官能聚合物也可包含已知能提高湿粘性的含氮乙烯基单体。例举的湿粘性单体包括, 例如, 甲基丙
15 烯酸叔丁基氨基乙酯、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-甲基丙烯酰氧基-乙基)亚乙基脲和 N-(2-甲基丙烯酰氧基-乙基)亚乙基脲。N-(2-甲基丙烯酰氧基-乙基)亚乙基脲可以从 Rohm Tech 得到, 50%
20 的水溶液的商品名为 Rohamere 6852-0, 25% 的水溶液的商品名为 Rohamere 6844。N-(2-甲基丙烯酰氧基-乙基)亚乙基脲可以从 Rhone-Poulenc 得到, 商品名为 WAM。

少量的酸类乙烯基单体也可以用于制备根据本发明的乙酰乙酰氧基乳液聚合物。这种酸类乙烯基单体包括, 例如, 丙烯酸、甲基丙
25 烯酸、巴豆酸、衣康酸、马来酸、富马酸和 2-丙烯酰氧基-2-甲基-1-丙磺酸(钠、钾或铵盐)。被稳定的聚合物中加入酸类乙烯基单体可以增加得到的胶乳的粘度, 并且对本发明烯胺官能聚合物的形成有不利的影响。一般地, 这些单体用量小。优选地, 酸类乙烯基单体的量为, 例如, 0-5phr。较大量的酸类乙烯基单体可用来达到所需要的效
30 果, 如增大粘度。

乙酰乙酰氧基聚合物可以采用本领域已知的乳液聚合技术制备。如本领域所知, 乙酰乙酰氧基聚合物可以采用自由基乳液聚合技术



制备，这种方法可以得到结构型或非结构型颗粒。如上所述，结构型的颗粒包括，例如，芯/壳颗粒、木莓颗粒和梯度颗粒。可以使用乳液聚合领域已知的链转移剂、引发剂、还原剂、催化剂和表面活性剂来制备聚合物。

5 链转移剂也可以任选加入，用量最高约 2% 重量，基于总的单体含量，以控制聚合物的分子量。当希望得到低分子量的聚合物时，优选采用链转移剂。例举的链转移剂有丁硫醇、巯基丙酸、巯基丙酸 2-乙基己酯、十二烷硫醇、巯基丙酸正丁酯、辛硫醇、异癸硫醇、十八烷硫醇、巯基乙酸、巯基丙酸烯丙基酯、巯基乙酸烯丙基酯、巯基丙酸巴豆酯、巯基乙酸巴豆酯，和美国专利 5247040 提出的反应性链转移剂，该专利在此加入作为参考。特别是，巯基丙酸 2-乙基己酯和十二烷硫醇代表优选的链转移剂。

15 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、过氧化月桂基、过氧化二叔丁基、2, 2'-偶氮二异丁腈、叔丁基过氧化氢、过氧化苯甲酰等。

 适合的还原剂是增大聚合速度的那些试剂，包括，例如，亚硫酸氢钠、连二亚硫酸钠、甲醛合次硫酸钠、抗坏血酸、异抗坏血酸和它们的混合物。

20 聚合催化剂是增加聚合反应速率的那些化合物，这些化合物与上述还原剂相结合，可以在反应条件下促进聚合引发剂的分解。适合的催化剂包括过渡金属化合物例如，硫酸亚铁七水化物、氯化亚铁、硫酸铜、氯化铜、乙酸钴、硫酸钴，和其混合物。过氧化物-铁和过氧化物-亚硫酸盐氧化还原催化剂也可使用。

25 交联剂也可以任选加入，用量最高约 2% 重量，基于总单体含量，以控制聚合物的分子量。当希望得到高分子量的聚合物时，优选采用交联剂。有用的交联剂包括三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、二(甲基)丙烯酸 1, 6-己二醇酯、甲基丙烯酸烯丙酯等。

30 任何常规的聚合表面活性剂可以用来形成本发明的聚合物。有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乙二醇醚，烷基酚聚乙二醇醚，烷基、芳基或烷基芳基磺酸、硫酸、磷酸等的碱金属铵盐等，及具有苯乙烯或烯丙基基团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苯磺酸钠、十

二烷基硫酸钠，或钠代磺基琥珀酸的二酯如琥珀酸二辛酯磺酸钠，和 α -烯烴磺酸盐是适合的。当采用过硫酸盐作催化剂时，就地生成的带硫酸根端基的低聚物可以作为表面活性剂。

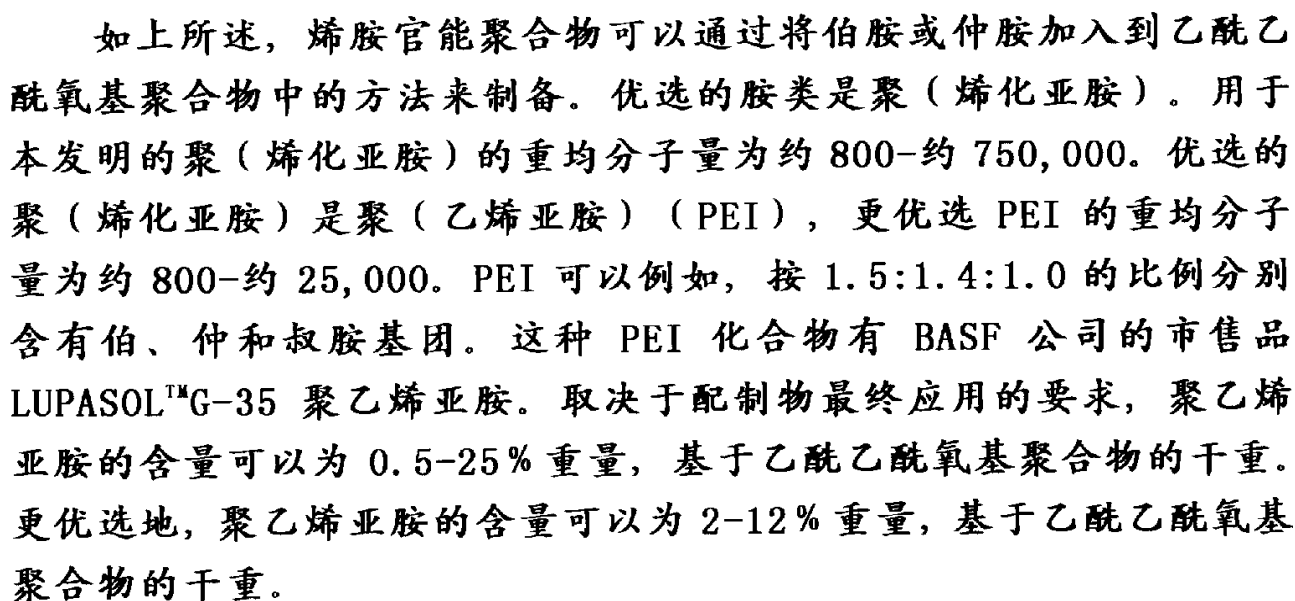
虽然上列有用的聚合表面活性剂可以包括某些列于下面的在后加入时使用的同样表面活性剂，但是在聚合过程中加入这些特定的表面活性剂是稳定聚合物以阻止在加入聚（烯化亚胺）以及调节聚合物的 pH 时发生胶凝的一种不太优选的方法。虽然它们可以在乳液聚合中使用，但是它们可以引起加工的问题，如增大粒径及增大聚合物中凝聚物的量。

10 有机磷酸酯和二酯代表了一类优选的表面活性剂，该表面活性剂用于制备本发明稳定的低泡水性组合物用的单体的乳液聚合。与采用常规的带磺酸盐或硫酸盐基团的阴离子表面活性剂制备的聚合物相比，这些类型的表面活性剂可以提供具有低泡性能的聚合物。优选的是脂族或芳族的醇类和这些醇的乙氧基化的衍生物的有机磷酸酯及
15 有机磷酸二酯。适合的磷酸酯表面活性剂包括，但不限于此，Triton QS-44 表面活性剂，购自联碳公司；Naxonac 600 和 610 表面活性剂，购自 Ruetgers-Nease 公司；Maphos 30、60A、6600 和 8135 表面活性剂，购自 PPG 工业公司；Rhodafac L6-36A、PE-9、PE-510、PL-620、RA-600 和 RE-610 表面活性剂，购自 Rhone Poulenc 公司；及
20 DeSopos 6DNP、5BMP、5AP 和 9NP 表面活性剂，购自 Witco 公司。

如本领域所已知的那样，用于聚合过程的表面活性剂的类型和用量取决于具体的组合物、反应条件和所要求的最终粒径。

水可分散的和水溶性的聚合物也可以用作本发明的水性胶乳的表面活性剂/稳定剂。这类聚合物稳定剂的例子包括美国专利
25 4,946,932 和 4,939,233 所述的水可分散的聚酯；美国专利 4,927,876 和 5,137,961 所述的水可分散的聚氨酯；美国专利 4,839,413 所述的可碱溶的丙烯酸类树脂；和美国专利 3,876,596 和英国专利 1,155,275 所述的羟乙基纤维素。

聚合物中的乙酰乙酰氧基官能团可以作为游离的乙酰乙酰氧基
30 或这些基团的衍生物如，例如，烯胺基团或乙酰乙酰胺基团存在。乙酰乙酰氧基官能的聚合物可以含有游离的乙酰乙酰氧基和乙酰乙酰氧基衍生物两者。



但是，聚（烯化亚胺），特别是聚（乙烯亚胺），已知是使胶乳絮凝用的，并且实际上市售品也是为此目的。制得的胶乳的 pH 通常大于 11，对于很多工业应用来说是太高了。在加入聚（烯化亚胺）后，一旦将胶乳的 pH 调节到小于约 10，胶乳通常发生胶凝。

已经意外地发现，这样形成的烯胺聚合物可以通过后加入表面活性剂被稳定，防止由于加入聚（烯化亚胺）发生胶凝。优选该表面活性剂是具有亲水亲油平衡值（HLB）至少约 17.5 的非离子表面活性剂。该表面活性剂可以在加入聚（烯化亚胺）的之前、之中或之后，但是在 pH 调节之前加入。加到乳液聚合物中的表面活性剂的选择不依赖于表面活性剂的化学结构，而仅仅取决于具有至少约 17.5 的 HLB 值的表面活性剂。与一旦加入聚（烯化亚胺）就发生絮凝的聚合物相反，将聚（烯化亚胺），特别是聚（乙烯亚胺），加到已经加入具有至少约 17.5 的 HLB 值的表面活性剂的聚合物中，不会引起絮凝，从而提供一种稳定的水性聚合物组合物。

满足 HLB 要求的适合的非离子表面活性剂包括某些类型的表面活性剂, 如烷基聚乙二醇醚类, 包括月桂醇、油醇和硬脂醇的乙氧基化产物; 烷基酚聚乙二醇醚类, 包括辛基酚或壬基酚、二异丙基酚和三异丙基酚的乙氧基化产物; 及 EO-PO-EO 嵌段共聚物。优选的非离子表面活性剂是 TERGITOL 15-S-40 和 TERGITOL NP-40 表面活性剂, 购自联碳公司; IGEPAL CO-990 和 IGEPAL DN-970 表面活性剂, 购自 Rhone-Poulenc 公司; Pluronic F-77、Pluronic F-87、Pluronic F-127、Pluronic F-68 和 Pluronic F-108 表面活性剂, 购自 BASF

本发明的稳定的聚合物和水性聚合物组合物可用于各种涂料配制物如建筑涂料、金属涂料、木器用涂料、塑料型涂料、织物涂料、水泥涂料、纸张涂料、油墨和粘合剂。用于特殊用途的这种涂料配制物的例子包括但不限于腐蚀抑制剂、混凝土涂料、维修涂料、乳胶漆、工业涂料、汽车漆、织物背面涂层、表面印刷油墨和层压用油墨。所以，本发明涉及含有本发明的水性聚合物组合物优选水性胶乳的这类涂料配制物。本发明的聚合物和水性聚合物组合物可以按与已知的聚合物胶乳同样的方式加到那些涂料配制物中，并与这种组合物的常规组分和/或添加剂一起使用。该涂料配制物可以是透明的或着色的。本发明的水性胶乳以其交联能力、粘附性能和稳定性能赋予各种涂料配制物新的和/或改进的性能。

配制时，含有本发明的稳定的聚合物或水性聚合物组合物的涂料配制物然后可以涂敷到各种表面、基板或制品，如纸张、塑料、钢、铝、木材、石膏板、混凝土、砖、砖石建筑、镀锌板（无论是底涂的或未底涂的）之上。要涂敷的表面、基板或制品的类型通常决定了所用的涂料配制物的类型。涂料配制物可以采用本领域已知的方法进行涂敷。例如，涂料配制物可以通过喷涂或通过涂敷基板的方法涂敷。一般地，涂层可以通过加热的方法干燥，但优选采用空气干燥的方法。有利地，应用本发明聚合物的涂层可以进行热固化或环境固化。另一方面，本发明涉及已经涂敷了本发明的涂敷配制物的成型或已形成的制品。

本发明的水性聚合物组合物可以含有本发明被稳定的聚合物和水，以及溶剂、颜料（有机的或无机的）和/或本领域已知的其他添加剂和填料，并例举如下。当使用溶剂时，优选为与水溶混的溶剂。本发明的乳胶漆组合物可以含有本发明的水性聚合物组合物、颜料和一种或几种在乳胶漆中使用的添加剂或填料。

在配制涂料时采用的添加剂或填料包括但不限于流平剂、流变剂和流动性控制剂如硅氧烷、碳氟化合物、聚氨酯或纤维素；增量剂；固化剂如多官能的异氰酸酯、多官能的碳酸酯、多官能的环氧化物或多官能的丙烯酸酯；如美国专利 5,349,026 所述的活性聚结助剂；消光剂；颜料润湿剂和分散剂及表面活性剂；紫外光（UV）吸收剂；紫外光稳定剂；着色颜料；增量剂；消泡剂和防泡剂；防沉降剂；防流

挂剂和增稠剂；防结皮剂；防浮色剂和防发花剂；杀菌剂和杀霉菌剂；
 腐蚀抑制剂；增稠剂；增塑剂；活性增塑剂；干燥剂；催化剂；交联
 剂或聚结剂。这些添加剂的具体例子可以从国家油漆和涂料协会，
 1500 Rhode Island Avenue, NW, Washington, D.C. 20005, 出版的
 5 “原料索引”上找到。

本发明的聚合物或水性聚合物组合物可以单独的使用或与其他
 的常规的水性聚合物结合使用。这些聚合物包括但不限于水可分散的
 聚合物如聚酯、聚酯-酰胺、纤维素酯、醇酸树脂、聚氨酯、环氧树
 脂、聚酰胺、丙烯酸类树脂、乙烯基聚合物、如描述于美国专利
 10 5,539,073 的带侧烯丙基的聚合物、苯乙烯-丁二烯聚合物、乙酸乙烯
 酯-乙烯共聚物等。

下面的实施例仅打算阐述本发明，而不是对本发明的限制：

实施例

实施例 1:

15 胶乳的合成:

反应器的结构是一个 4L 的带夹套的釜，用循环水保温在 80℃。
 使用去离子水，反应区上方的气氛用氮气惰性化。反应器中加入 1000g
 水、3g 碳酸氢钠和 54.5g (1.5phm) Rhodacal A246L 表面活性剂（一
 种 C_{12,14}- α 烯烃磺酸钠表面活性剂，购自 Rhone-Poulenc，为 38.5%
 20 的水溶液），并加热到 80℃。用 700g 水、10.9g (0.3 phm) Rhodacal
 A246L 表面活性剂、672g 苯乙烯、476g 丙烯酸丁酯、70g 甲基丙烯酸
 2-羟乙酯 (HEMA)、140g 甲基丙烯酸乙酰乙酰氧基乙酯 (AAEM) 和 84g
 2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸钠 (AMPS 2405 单体，购自 Lubrizol 公
 司，为 50% 水溶液) 制备乳液。反应器中加入 110g 上述的乳液，再
 25 加入 2.7g 过硫酸钠在 20g 水中的溶液。5 分钟后，在 2 小时内将剩余
 的乳液加入反应器。在此同时，于 1 小时内将 1.5g 过硫酸钠在 50g
 水中的溶液加入该反应器。加料完成后，反应混合物在 80℃ 下保持
 30 分钟，然后将反应器冷却。当反应器冷却时，通过乳液加料装置快
 速加入 1.5g 叔丁基过氧化氢在 30g 水中的溶液，并在 30 分钟内加入
 30 1.5g 焦亚硫酸钠、1.0g 50% 氢氧化钠溶液和 80g 水的溶液。胶乳的
 pH 为 6.90，粒径为 77nm，第二周期玻璃化转变温度 (T_g) 为 +38℃。

聚乙烯亚胺的加入

30 分钟内, 采用液面下加料装置将 336g LUPASOL™ G-35 聚(乙烯亚胺) (50% 固体, BASF 的产品), 60g Tergitol 15-S-40 表面活性剂(活性物 70%, HLB 值为 18.0 的 C₁₁-C₁₅ 仲醇乙氧基化物, 联碳公司的产品) 和 84g 水的混合物加到反应器中。胶乳的 pH 为 11.2, 粒径为 81nm。

pH 的调节

15 分钟后, 加入 5% 碳酸铵和 15% 碳酸氢铵的水溶液 (550g), 使 pH 达到 9.84。整批料快速通过 40mm、100 目的不锈钢网过滤。胶乳的 pH 为 9.84, 粒径为 80nm, 固含量为 37.25%。该胶乳在 60℃ 下 2 周后无明显的稠化现象。

实施例 2-比较例

用同样比例的 PEI 处理 100g 类似实施例 1 所述的胶乳, 但未后加入 Tergitol 15-S-40, 胶乳的 pH 调节到 9.8, 10 分钟内引起混合物胶凝。

15 实施例 3: 无乙酰乙酰氧基/烯胺官能团的胶乳聚合物 胶乳合成

反应器的结构是一个 4L 的带夹套的釜, 用循环水保温在 80℃。使用去离子水, 反应区上方的气氛用氮气惰性化。反应器中加入 800g 水、60g Maphos 60A 表面活性剂(一种脂族磷酸酯表面活性剂, PPG 公司的产品, 30% 的水溶液, 用 50% 氢氧化钠中和到 pH 为 8.6) 和 3.5 g 丙烯酸。反应器的内容物用 50% 氢氧化钠溶液调节到 pH 为 8。用 700g 水、23.3g 30% Maphos 60A 表面活性剂、714g 苯乙烯、602g 丙烯酸丁酯、70g 甲基丙烯酸 2-羟乙酯和 14g 甲基丙烯酸制备乳液。反应器中加入 2g 过硫酸钠在 20g 水中的溶液。5 分钟后, 在 2 小时内将单体乳液加入反应器。30 分钟后, 于 1 小时内将 1.5g 过硫酸钠在 50g 水中的溶液加入该反应器。乳液加料开始后 1 小时, 将 4.2g 巯基丙酸 2-乙基己酯, 一种链转移剂, 加到单体乳液中。加料完成后, 反应器在 80℃ 下保持 30 分钟。当反应器冷却时, 快速加入 1.5g 叔丁基过氧化氢在 30g 水中的溶液, 并在 30 分钟内加入 1.5g 焦亚硫酸钠、4.0g 50% 氢氧化钠溶液和 50g 水的溶液。胶乳的 pH 为 6.5, 胶乳的固含量为 45.6%, 粒径为 90nm, 以及 Tg 为 +31℃。

聚乙烯亚胺的加入

往 100g 胶乳内加入 5.87g 23.3% 的 Tergitol 15-S-40 表面活性剂（活性物 70%，HLB 值为 18.0）溶液，随后加入 11.3 g LUPASOL™G-35 聚乙烯亚胺（50% 固体，BASF 的产品）。混合物快速通过 100 目的不锈钢网过滤。在 60℃ 下 1 周后，该混合物未发生胶凝，且粘度未明显增加。

pH:

胶乳的 pH 未调节。

实施例 4 - 比较例:

用同样比例的 PEI 处理 100g 实施例 7 的胶乳，但未后加入 Tergitol 15-S-40 表面活性剂。胶乳的 pH 未调节。加入 PEI，但未后加入 HLB 大于约 17.5 的非离子表面活性剂，引起该混合物立即胶凝。

实施例 5: 低泡的层压油墨胶乳

胶乳合成:

反应器结构同实施例 1。反应器中加入 800g 水和 21g Maphos 60A 表面活性剂（一种脂族磷酸酯表面活性剂，PPG 公司的产品，用 50% 氢氧化钠溶液中和到 pH 为 7.8）。用 700g 水、4.2g Maphos 60A 表面活性剂（用 50% 氢氧化钠溶液中和到 pH 为 7）、658g 苯乙烯、490g 丙烯酸丁酯、70g 甲基丙烯酸羟乙酯、140g 甲基丙烯酸乙酰乙酰氧基乙酯和 84g 2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸钠（AMPS 2405 单体，购自 Lubrizol 公司，为 50% 的水溶液）制备乳液。反应器中加入 110g 上述乳液，再加入 2.7g 过硫酸钠在 20g 水中的溶液。5 分钟后，在 2 小时内将乳液加入反应器。与此同时，于 1 小时内将 1.5g 过硫酸钠在 50g 水中的溶液加入该反应器。加料完成后，反应混合物在 80℃ 下保持 30 分钟，然后将反应器冷却。当反应器冷却时，通过乳液加料装置快速加入 1.5g 叔丁基过氧化氢在 30g 水中的溶液，并在 30 分钟内加入 1.5g 焦亚硫酸钠、1.0g 50% 氢氧化钠溶液和 80g 水的溶液。整批料快速通过直径 40mm，100 目的网过滤，且残留在网上的量为 9ppm，干基。胶乳的 pH 为 6.8，胶乳的固含量为 45.3%，第二周期玻璃化转变温度为 25.1℃，在 0.01M NaCl 中的粒径为 85nm。

聚乙烯亚胺的加入和 pH 的调节

将 700g 上述胶乳、27.2g 的 23.3% 的 Tergitol 15-S-40 表面活

性剂溶液，和 3.2g Pluronic L-121 表面活性剂（一种含 10% 氧化
 乙烯的 EO-P0-EO 嵌段共聚物，购自联碳公司）的混合物用 7% 的氢
 氧化铵水溶液调节到 pH 为 9.6。在 30 秒内往该混合物中加入 95g
 LUPASOL™ G-35 聚乙烯亚胺（50% 固体，BASF 的产品）的 40% 水
 5 溶液。1 小时后，当在 0.1% 碳酸钠和 0.5% Tergitol 15-S-7 表面活
 性剂溶液中测定时，粒径为 88nm，pH 为 11.2。混合物的 pH 然后用 86g
 5% 碳酸铵和 15% 碳酸氢铵的水溶液调节到 9.8。粒径为 87nm。该混
 合物每 100 份含有 Tergitol 15-S-40 表面活性剂 2 份，且该混合物
 每 100 份干基重量的胶乳聚合物含 12 份 PEI。在三个温度下监测粒径
 10 随时间的变化，并作为定量稳定性的方法。结果如下表 1 所示。

表 1 粒径随时间的变化

温度	起始	1 天	3 天	7 天	14 天
22℃	87	94	93	93	94
50℃	-	91	92	91	97
60℃	-	93	96	96	103

实施例 6 - 胶乳的发泡

将 200ml 实施例 5 的含 PEI，pH 调节到 9.8，的胶乳在有刻度的
 Waring Blender 容器内高速搅拌 1 分钟。起始时记下泡沫的高度
 15 为 380ml，在 30 分钟后降至 340ml。相反，实施例 1 的含 PEI 的胶乳
 （pH 同样为 9.8），其在乳液聚合时采用磺酸钠表面活性剂而不是磷
 酸酯表面活性剂，起始泡沫的高度是 480ml，30 分钟内降至 400ml。
 聚合物中含磷酸酯表面活性剂的胶乳比含磺酸钠表面活性剂的胶乳
 产生的泡沫少。