

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

C08L 61/06

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 98809690.0

[43]公开日 2000 年 11 月 1 日

[11]公开号 CN 1272122A

[22]申请日 1998.9.29 [21]申请号 98809690.0

[30]优先权

[32]1997.10.1 [33]US [31]08/942,061

[86]国际申请 PCT/US98/19889 1998.9.29

[87]国际公布 WO99/16827 英 1999.4.8

[85]进入国家阶段日期 2000.3.30

[71]申请人 亨凯尔公司

地址 美国宾夕法尼亚州

[72]发明人 D·R·麦考密克 A·林德特

J·R·皮尔斯

[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 黄泽雄

权利要求书 4 页 说明书 14 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 含多酚共聚物的组合物及其制备方法

[57]摘要

制备用作表面涂料的多酚聚合物的方法及由此而得到的水溶液,其中该方法在不存在有机溶剂的条件下实施,多酚聚合物是一种酚聚合物或共聚物、一种胺和一种醛、酮或其混合物的反应产物。

ISSN 1008-4274

权 利 要 求 书

1. 一种制备含有一种酚聚合物、甲醛和一种仲胺的树脂水溶液的方法，包括如下步骤：

I)、将至少一种酚聚合物或共聚物在水中与一种有机或无机碱反应形成相应的酚盐；

II)、将步骤 I) 的水溶液与至少一种伯或仲胺，和醛、酮、或其混合物在大约 20—100℃ 的温度范围内反应；

III)、向步骤 II) 的反应混合物中加入至少一种酸以中和任何剩余的有机或无机碱并与产物中的胺官能团反应以使产物溶解；和

IV)、将步骤 III) 所得的水溶液通过一酸性阳离子交换柱 (H^+ 形式)；

其中该方法在不存在有机溶剂的条件下完成，并且由该方法所得的水溶液不含有机溶剂且不含 0.18% 的氟钛酸。

2. 权利要求 1 的方法，其中步骤 I) 中酚聚合物或共聚物为聚乙烯基苯酚。

3. 权利要求 1 的方法，其中步骤 I) 中有机或无机碱为一种碱金属氢氧化物。

4. 权利要求 3 的方法，其中碱为氢氧化钠。

5. 权利要求 1 的方法，其中步骤 I) 在大约 20—50℃ 左右的范围内的温度下实施。

6. 权利要求 1 的方法，其中步骤 II) 中至少一种胺为至少一种选自如下的仲胺：N-甲基乙醇胺、甲基乙胺、二甲胺、二乙胺、二乙醇胺、二丙胺、二正丁胺、二异戊胺、二苄胺、甲基二乙基乙二胺、甲基苯胺、哌啶、1, 2, 3, 4-四氢异喹啉、6-甲氧基-1, 2, 3, 4-四氢异喹啉、吗啉、哌嗪、 α -甲氨基苄基·乙基酮、 α -乙酰乙基苄胺；苄基(2-环己酮基甲基)胺、3, 4-亚甲二氧基苄基(2-环己酮基甲基)胺，N-甲基-葡萄糖胺、葡萄糖胺和叔丁基胺。

7. 权利要求 1 的方法，其中步骤 II) 中醛、酮或其混合物为无水

甲醛、含水甲醛或多聚甲醛。

8. 权利要求 1 的方法, 其中至少一种步骤Ⅲ) 中的酸选自: 碳酸、乙酸、柠檬酸、草酸、抗坏血酸、苯膦酸、氯甲基膦酸; 一、二和三氯乙酸、三氯乙酸、硝酸、磷酸、氢氟酸、硫酸、硼酸和盐酸。

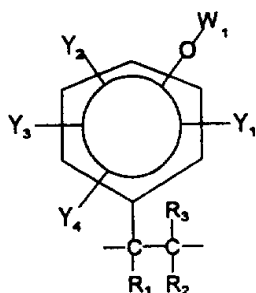
9. 权利要求 8 的方法, 其中至少一种酸为磷酸。

10. 权利要求 1 的方法, 其中步骤Ⅳ) 中酸性阳离子交换柱是一种强酸阳离子交换柱。

11. 权利要求 1 的方法, 其中步骤Ⅳ) 中酸性阳离子交换柱是一种弱酸阳离子交换柱。

12. 权利要求 1 的方法, 其中步骤 I) 中至少一种酚聚合物或共聚物选自如下:

a)、一种聚合物材料, 具有至少一个下式的单元:

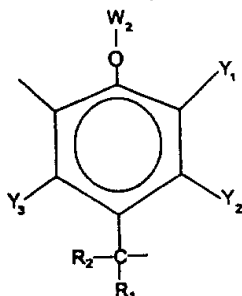


其中: R_1-R_3 对每一个所述单元来说独立地选自如下: 氢、一个具有 1—5 个左右碳原子的烷基基团、或一个具有 6—18 个左右碳原子的芳基基团;

Y_1-Y_4 对每一个所述单元来说独立地选自如下: 氢、具有 1—18 个碳原子的一个烷基或芳基基团; 和

W_1 对每个所述的单元来说独立地选自氢或一个可水解的基团;

b)、一种聚合物材料, 具有至少一个下式的单元:

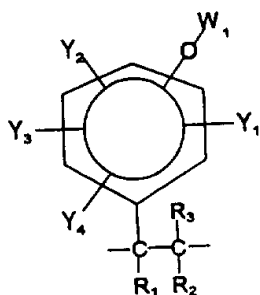


其中, R_1-R_2 对每个所述的单元来说独立地选自如下: 氢、一个具有 1—5 个左右碳原子的烷基基团、或一个具有 6—18 个左右碳原子的芳基基团;

Y_1-Y_3 对每一个所述单元来说独立地选自如下: 氢、具有 1—18 个碳原子的一个烷基或芳基基团; 和

W_1 对每个所述的单元来说独立地选自氢或一个可水解的基团;

c)、一种共聚物材料, 其中至少所述共聚物的一部分具有如下结构, 并且至少所述该部分的一部分与一种或多种具有 $C=C$ 部分的单体聚合;



其中 Y_1-Y_4 、 R_1-R_3 和 W_1 如上述所定义,

d)、一种缩聚物, 其中任何聚合材料 a)、b) 或 c) 与第二种选自如下的化合物缩合而得到缩合聚合物: 酚、单宁、酚醛清漆树脂、木素化合物及醛、酮或它们的混合物。

13. 权利要求 1 的方法, 其中步骤 I) 中酚聚合物或共聚物为聚乙烯基苯酚, 碱是一种碱金属氢氧化物; 步骤 II) 中醛、酮或其混合物为无水甲醛或多聚甲醛; 步骤 III) 中至少一种酸为磷酸。

14. 权利要求 13 的方法, 其中步骤 IV) 中酸性阳离子交换柱为一种强酸阳离子交换柱。

15. 权利要求 1 制备含一种酚聚合物、甲醛和一种伯胺或仲胺的树脂水溶液的方法, 包括如下步骤:

I)、将至少一种酚聚合物或共聚物在水中与一种有机或无机碱反应形成相应的酚盐;

II)、将步骤I)的水溶液与至少一种仲胺和醛、酮、或其混合物在大约 20—100℃ 的温度范围内反应;

III)、向步骤II)的反应混合物中加入至少一种酸以中和任何剩余的有机或无机碱并与产物中的胺官能团反应以使产物溶解; 和

IV)、将步骤III)所得的水溶液通过一酸性阳离子交换柱(H⁺形式)。

V)、向步骤IV)所得的水溶液中加入一种氯化金属酸;

其中该方法在不存在有机溶剂的条件下实施, 由本方法得到的水溶液不含有机溶剂, 并且除了步骤V), 至少一种步骤III)中的酸为氯化金属酸。

16. 权利要求 15 的方法, 其中步骤II)中胺为 N—甲基乙醇胺或 N—甲基葡糖胺。

17. 权利要求 15 的方法, 其中步骤I)中酚聚合物或共聚物为聚乙烯基苯酚, 碱是一种碱金属氢氧化物; 步骤II)中醛、酮或其混合物为无水甲醛或多聚甲醛; 步骤III)中至少一种酸为磷酸; 步骤V)中氯化金属酸为 H₂TiF₆ 或 H₂ZrF₆。

18. 权利要求 17 的方法, 其中步骤IV)中酸性阳离子交换柱为一种强酸阳离子交换柱。

19. 权利要求 17 的方法, 其中步骤I)中碱为氢氧化钠。

20. 权利要求 15 的方法, 其中在步骤V)之后溶液再次通过一酸性阳离子交换柱。

21. 由权利要求 1 的方法制备的水溶液。

22. 由权利要求 15 的方法制备的水溶液。

含多酚共聚物的组合物及其制备方法

本发明涉及用作表面涂层的多酚聚合物的水溶液以及它们的制备方法。

用多酚化合物的衍生物制表面处理用的组合物已为公众所知。

然而，该类酚化合物都是在一种或多种有机溶剂存在的条件下制备的，所得的溶液或分散体在用水任意稀释之后使用时并不除去有机溶剂组分。

除了在操作实施例中或其它声明的地方，在此所用的所有表示成分数量和反应条件的数字可由术语“大约”而理解为在一切情况下都是可以改变的。

现已发现多酚聚合物的水溶液可以在不存在有机溶剂的条件下制备，并且所得水溶液显示出了比先前的含有机溶剂的组合物，包括含有机溶剂的水性组合物令人惊奇的改善。这些改善包括提高了对冷热天气的稳定性、除去了溶剂气味和有害的闪点、降低了使用过程中的发泡、反应温度较低、残余的胺较低、低分子量的阳离子除去较易、提高了所需反应产物的产率，这使得残余的甲醛浓度和其它挥发性有机化合物较低。

由本发明的方法生产的多酚聚合物的水溶液是如下 A)、B)、C) 的反应产物：

- A)、至少一种酚聚合物或共聚；
- B)、一种醛、酮、或其混合物；和
- C)、至少一种胺。

本发明的方法包含以下步骤：

I)、将酚聚合物或共聚物(组分 A)在水中与一种有机或无机碱反应形成相应的酚盐；

II)、将步骤 I) 的水溶液与胺，优选为一种仲胺(组分 C)，和醛、

酮、或其混合物(组分 B)在 20—100℃, 优选 50—80℃ 的温度范围内反应;

III)、加入一种酸以中和碱并与产物中的胺官能团反应以使产物溶解; 和

IV)、将步骤 III) 所得的水溶液通过一酸性阳离子交换柱(H^+ 形式)以除去碱离子, 如钠离子。如果还需除去未反应的仲胺, 就使用强酸阳离子交换柱。如果仅需除去碱离子, 就用弱酸阳离子交换柱。

制备在水溶液中的多酚聚合物产物所用的组分 A)、B) 和 C) 的数量通常为大约 0.25—2.0 分子当量的组分 B)、大约 0.25—2.0 分子当量的组分 C), 以 1 分子当量的组分 A) 为基准。对这些组分的绝对量进行选择以提供一种步骤 IV) 的水溶液, 该溶液中含有 5—50, 优选 15—35% 重量的固体。粘度情况当然要测定任何个别产品的上限浓度。

在步骤 I) 中有机或无机碱优选为一种碱金属氢氧化物, 如: 氢氧化钠或氢氧化钾, 尽管氢氧化四烷基铵, 如氢氧化四丁铵, 或氢氧化四芳基铵也可以用。碱应存在有至少 10mol%, 优选至少 25mol%, 以酚聚合物或共聚物为基准。

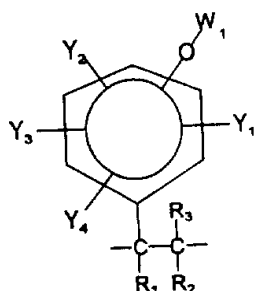
步骤 I) 优选在 20—50℃, 更优选 20—25℃ 范围内的温度下进行。

步骤 III) 中所用来中和碱的酸可以是有机或无机的。为此, 有用的和优选的酸包括: 碳酸、乙酸、柠檬酸、草酸、抗坏血酸、苯膦酸、氯甲基膦酸; 一、二和三氯乙酸、三氯乙酸、硝酸、磷酸、氢氟酸、硫酸、硼酸、盐酸等等; 这些酸可以单独使用或者相互结合使用。最优选的酸为磷酸。

步骤 IV) 中, 强酸阳离子交换柱为磺酸或膦酸型的那些。弱酸阳离子交换柱为羧酸型的。

组分 A), 即酚聚合物或共聚物, 优选选自如下聚合化合物:

a)、一种聚合物材料, 具有至少一个下式的单元:

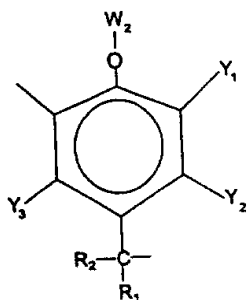


其中：R₁—R₃对每一个所述单元来说独立地选自如下：氢、一个具有1—5个左右碳原子的烷基基团、或一个具有6—18个左右碳原子的芳基基团；

Y₁—Y₄对每一个所述单元来说独立地选自如下：氢、具有1—18个碳原子的一个烷基或芳基基团；和

W₁对每个所述的单元来说独立地选自氢或一个可水解的基团诸如酰基基团，例如乙酰基、苯甲酰基等等。优选氢。

b)、一种聚合物材料，具有至少一个下式的单元：



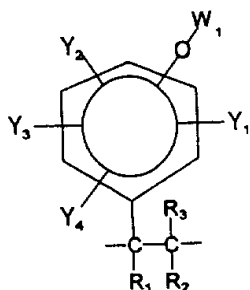
其中，R₁—R₂对所述的单元来说独立地选自如下：氢、一个具有1—5个左右碳原子的烷基基团、或一个具有6—18个左右碳原子的芳基基团；

Y₁—Y₃对每一个所述单元来说独立地选自如下：氢、具有1—18个碳原子的一个烷基或芳基基团；和

W₁对每个所述的单元来说独立地选自氢或一个可水解的基团诸如酰基基团，例如乙酰基、苯甲酰基等等。优选氢。

c)、一种共聚物材料，其中至少所述共聚物的一部分具有如下结

构并且至少所述该部分的一部分与一种或多种具有 C=C 部分的单体聚合。



有用的单体包括对每个所述单元来说独立地选自如下的那些：丙烯腈、甲基丙烯腈、丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、乙酸乙烯酯、乙烯基·甲基酮、异丙烯基·甲基酮、丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、甲基丙烯酸正戊酯、苯乙烯、间-溴苯乙烯、对-溴苯乙烯、吡啶、二烯丙基二甲基铵盐、1,3-丁二烯、丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸叔丁基氨基乙酯、甲基丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸叔丁酯、正丁基·乙烯基醚、叔丁基·乙烯基醚、间-氯苯乙烯、邻-氯苯乙烯、对-氯苯乙烯、甲基丙烯酸正癸酯、N,N-二烯丙基蜜胺、N,N-二正丁基丙烯酰胺、衣康酸二正丁酯、马来酸二正丁酯、甲基丙烯酸二乙氨基乙酯、二甘醇单乙烯基醚、富马酸二乙酯、衣康酸二乙酯、乙烯基膦酸二乙酯、乙烯基膦酸、马来酸二异丁酯、衣康酸二异丙酯、马来酸二异丙酯、富马酸二甲酯、衣康酸二甲酯、马来酸二甲酯、富马酸二正壬酯、马来酸二正壬酯、富马酸二辛酯、衣康酸二正辛酯、衣康酸二正丙酯、正十二烷基乙烯基醚、酸性富马酸乙酯、酸性马来酸乙酯、丙烯酸乙酯、肉桂酸乙酯、N-乙基甲基丙烯酰胺、甲基丙烯酸乙酯、乙基·乙烯基醚、5-乙基-2-乙烯基吡啶、5-乙基-2-乙烯基吡啶-1-氧化物、丙烯酸缩水甘油酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯、甲基丙烯酸正己酯、甲基丙烯酸2-羟乙酯、甲基丙烯酸2-羟丙酯、甲基丙烯酸异丁酯、异丁基·乙烯基醚、异戊二烯、甲基丙烯酸异丙酯、异丙基·乙烯基醚、衣康酸、甲基丙烯酸月桂酯、甲基丙烯酰胺、甲基丙烯酸、甲基丙烯腈、N-羟甲基丙烯酰胺、N-羟甲基甲

基丙烯酰胺、N-异丁氧基甲基丙烯酰胺、N-异丁氧基甲基甲基丙烯酰胺、N-烷氧基甲基丙烯酰胺、N-烷氧基甲基甲基丙烯酰胺、N-乙烯基己内酰胺、丙烯酸甲基、N-甲基甲基丙烯酰胺、 α -甲基苯乙烯、间-甲基苯乙烯、邻-甲基苯乙烯、对-甲基苯乙烯、2-甲基-5-乙烯基吡啶、甲基丙烯酸正丙酯、对-苯乙烯磺酸钠、甲基丙烯酸硬脂基酯、苯乙烯、对-苯乙烯磺酸、对-苯乙烯磺酰胺、溴代乙烯、9-乙烯基吡啶、氯乙烯、1,1-二氯乙烯、1-乙烯基萘、2-乙烯基萘、2-乙烯基吡啶、4-乙烯基吡啶、2-乙烯基吡啶N-氧化物、4-乙烯基嘧啶、N-乙烯基吡咯烷酮； W_1 、 Y_1 - Y_4 和 R_1 - R_3 如上述(a)中所述。

上述材料中，任何一种单体与另外任一种单体的比率可为大约1：99—99：1，优选大约5：1—1：5，更优选大约1.5：1—1：1.5。

d)、一种缩聚物，即：其中任何聚合材料a)、b)或c)与第二种选自如下的化合物缩合而得到一种缩合树脂产物：酚(优选苯酚、烷基酚、芳基酚、甲酚、间苯二酚、儿茶酚、焦棓酚)、单宁、(可水解和缩合的)酚醛清漆树脂、木素化合物及醛、酮或它们的混合物。

组分A的分子量可在360—30,000或更高的范围内。优选的组分A为聚(4-乙烯基苯酚)，分子量为2500—10,000，优选5,000左右。

这里所用的术语“共聚物”包括由两种或多种单体组分构成的聚合物，如三元聚合物。

组分B)优选醛，最优选甲醛，特别是以多聚甲醛的形式。市售的甲醛通常含有大量甲醇，如15%甲醇。由于现在的方法是在不存在有机溶剂的条件下进行，所以应该用不含甲醇的甲醛，诸如不受限制的含水甲醛。多聚甲醛也是一种很方便形式的不含任何醇组分的甲醛。

组分C)是一种胺，优选仲胺，如：甲基乙胺、二甲胺、二乙胺、二乙醇胺、二丙胺、二正丁胺、二异戊胺、二苄胺、甲基二乙基乙二胺、甲基苯胺、哌啶、1,2,3,4-四氢异喹啉、6-甲氧基-1,2,3,4-四氢异喹啉、吗啉、哌嗪、 α -甲氨基苯基·乙基酮、 α -乙

酰乙基苄胺；苄基-(2-环己酮基甲基)胺、3,4-亚甲二氧基苄基(2-环己酮基甲基)胺，N-甲基-葡萄糖胺、葡萄糖胺和叔丁基胺，或它们的混合物。伯胺也可使用，如C₁-C₁₂烷基胺等等。

如果需要向组合物中加入一种氟化金属酸，则可选用另一步骤V)。步骤V)是通过向步骤IV)的组合物中加入一种氟化金属酸，如氟钛酸(H₂TiF₆)、氟硅酸(H₂SiF₆)、氟锆酸(H₂ZrF₆)等等，来实施的，通常为大约0.01-5.0%重量，以最终水性组合物的重量为基准。该溶液可再次通过酸性阳离子交换柱。

另外，除了步骤V)，步骤III)中所用的酸也可以是氟化金属酸。

本发明的组合物和方法可用于很宽范围内的金属表面处理，包括具有用适合的转化涂料进行了转化涂敷的表面的金属，适合的转化涂料诸如磷酸铁、磷酸锰、磷酸锌、和用钙、镍或锰离子改性的磷酸锌。适合的金属表面的例子包括锌、铁、铝和冷轧的、抛光的、浸渍的与热轧的钢和镀锌钢表面。在此所用的术语“金属表面”既包括未处理的金属表面又包括转化涂敷的金属表面。对于铝表面，本发明的组合物和方法可在任何另外的耐腐蚀/油漆打底的表面处理之前使用或将其替代。

本发明的组合物和方法也可用于处理塑性和“类塑性”表面。优选的塑性和“类塑性”表面包括树脂和聚合材料的表面，包括热塑性和热固性聚合物、以及天然橡胶、这些材料的混合物等等。

本发明的水性组合物可用水稀释至固含量0.001%-20%重量，优选固含量为0.001-5%重量。

干燥涂层的厚度将取决于其目的或功能，但典型的范围是大约0.0001-25密耳(mil)或更厚。

本发明由下列实施例来证明但并不局限于这些实施例。

实施例 1:

向装有顶部搅拌器，回流冷凝器，氮气入口，加热套和热电偶的500ml三颈圆底烧瓶中加入353.5g去离子水，4.7g氢氧化钠和32.3g甲基乙醇胺并混合至溶解。接着加入53.8g聚(4-羟基苯乙烯)，同时

混合。接着混合物加热到 65℃，同时混合。在 65℃ 混合 1.5 小时后聚合物完全溶解。使溶液冷却到 30℃ 并加入 13.9g 92% 多聚甲醛，持续混合。溶液混合 30 分钟，之后多聚甲醛完全溶解。混合条件下加热溶液至 65℃ 并保持 1.5 小时。溶液冷却到约 30℃ 后转移到配备有搅拌器的 1500ml 烧杯中并用 508.4g 去离子水稀释。混合溶液并加入 33.4g 75% 的磷酸。加入磷酸后溶液从透明变为极浑浊，然后在一小时内再变清。此时的 pH 值为 6.7。然后溶液通过含有至少 100ml Rohm and Haas IR-120+阳离子交换树脂的离子交换柱。最后的 pH 值为 5.4。钠含量低于 1ppm 和残余甲醛为 90ppm。混合条件下加入 3.33g 60% 氟钛酸和 107.8g 去离子水。

实施例 2:

向装有顶部搅拌器，回流冷凝器，氮气入口，加热套和热电偶的 500ml 三颈圆底烧瓶中加入 353.5g 去离子水，4.7g 氢氧化钠和 32.3g 甲基乙醇胺并混合至溶解。接着加入 53.8g 聚(4-羟基苯乙烯)，同时混合。接着混合物加热到 65℃，同时混合。在 65℃ 混合 1.5 小时后聚合物完全溶解。使溶液冷却到 30℃ 并加入 13.9g 92% 多聚甲醛，持续混合。溶液混合 30 分钟，之后多聚甲醛完全溶解。混合条件下加热溶液至 65℃ 并保持 1.5 小时。溶液冷却到约 30℃ 后转移到配备有搅拌器的 1500ml 烧杯中并用 616.2g 去离子水稀释。混合溶液并加入 33.4g 75% 的磷酸。加入磷酸后溶液从透明变为极浑浊，然后在一小时内再变清。此时的 pH 值为 6.7。然后溶液循环通过含有至少 100ml Rohm and Haas IR-120+阳离子交换树脂的离子交换柱直到 pH 值低于 6.25。接着混合条件下加入 3.33g 60% 的氟钛酸。溶液再次通过同样的阳离子交换柱。最后的 pH 值为 4.9。钠含量低于 1ppm 和残余甲醛为 81ppm。在去离子步骤中未除去钛。

实施例 3:

向装有顶部搅拌器，回流冷凝器，氮气入口，加热套和热电偶的 500ml 三颈圆底烧瓶中加入 196.71g 去离子水，2.98g 氢氧化钠和 59.34g N-甲基-D-葡萄糖胺并混合至溶解。接着加入 35.76g 聚(4-羟基

苯乙烯), 同时混合。接着混合物加热到 65℃, 同时混合。在 65℃ 混合 1.5 小时后聚合物完全溶解。使溶液冷却到 30℃ 并加入 9.73g 92% 多聚甲醛, 持续混合。溶液混合 30 分钟, 之后多聚甲醛完全溶解。混合条件下加热溶液至 75℃ 并保持 10 小时。溶液冷却到约 30℃ 后转移到配备有搅拌器的 1500ml 烧杯中并用 678.74g 去离子水稀释。混合溶液并在混合条件下加入 16.74g 75% 的磷酸。此时的 pH 值为 7.3。然后溶液通过含有至少 150ml Rohm and Haas IR-120+阳离子交换树脂的离子交换柱。最后的 pH 值为 5.5。钠含量低于 1ppm 和残余甲醛为 300ppm。

实施例 4:

向装有顶部搅拌器, 回流冷凝器, 氮气入口, 加热套和热电偶的 500ml 三颈圆底烧瓶中加入 196.71g 去离子水, 2.98g 氢氧化钠和 59.34g N-甲基-D-葡萄糖胺并混合至溶解。接着加入 35.76g 聚(4-羟基苯乙烯), 同时混合。接着混合物加热到 65℃, 同时混合。在 65℃ 混合 1.5 小时后聚合物完全溶解。使溶液冷却到 30℃ 并加入 9.73g 92% 多聚甲醛, 持续混合。溶液混合 30 分钟, 之后多聚甲醛完全溶解。混合条件下加热溶液至 75℃ 并保持 10 小时。溶液冷却到约 30℃ 后转移到配备有搅拌器的 1500ml 烧杯中并用 587.41g 去离子水稀释。混合溶液并加入 108.07g 20% 的氟锆酸。然后溶液通过含有至少 150ml Rohm and Haas IR-120+阳离子交换树脂的离子交换柱。最后的 pH 值为 3.5。钠含量低于 1ppm 和残余甲醛为 300ppm。

实施例 5:

向装有顶部搅拌器, 回流冷凝器, 氮气入口, 加热套和热电偶的 500ml 三颈圆底烧瓶中加入 353.5g 去离子水, 4.7g 氢氧化钠和 32.3g 甲基乙醇胺并混合至溶解。接着加入 53.8g 聚(4-羟基苯乙烯), 同时混合。接着混合物加热到 65℃, 同时混合。在 65℃ 混合 1.5 小时后聚合物完全溶解。使溶液冷却到 30℃ 并加入 13.9g 92% 多聚甲醛, 持续混合。溶液混合 30 分钟, 之后多聚甲醛完全溶解。混合条件下加热溶液至 65℃ 并保持 1.5 小时。溶液冷却到约 30℃ 后转移到配备有搅拌器

的 1500ml 烧杯中并用 508.4g 去离子水稀释。混合溶液并加入 33.4g 75%的磷酸。加入磷酸后溶液从透明变为极浑浊，然后在一小时内再变清。此时的 pH 值为 6.7。然后溶液通过含有至少 100ml Rohm and Haas IR-120+阳离子交换树脂的离子交换柱。最后的 pH 值为 5.4。钠含量低于 1ppm 和残余甲醛为 90ppm。

实施例 6:

向装有顶部搅拌器，回流冷凝器，氮气入口，加热套和热电偶的 500ml 三颈圆底烧瓶中加入 353.5g 去离子水，4.7g 氢氧化钠和 23.8g 甲基乙醇胺并混合至溶解。接着加入 53.8g 聚(4-羟基苯乙烯)，同时混合。接着混合物加热到 65℃，同时混合。在 65℃混合 1.5 小时后聚合物完全溶解。使溶液冷却到 30℃并加入 10.2g 92%多聚甲醛，持续混合。溶液混合 30 分钟，之后多聚甲醛完全溶解。混合条件下加热溶液至 65℃并保持 1.5 小时。溶液冷却到约 30℃后转移到配备有搅拌器的 1500ml 烧杯中并用 512.6g 去离子水稀释。混合溶液并加入 41.4g 75%的磷酸。加入磷酸后溶液从透明变为极浑浊，然后在一小时内再变清。此时的 pH 值为 4.75。然后溶液通过含有至少 100ml Rohm and Haas IR-120+阳离子交换树脂的离子交换柱。最后的 pH 值为 2.25。钠含量低于 1ppm 和残余甲醛低于 50ppm。

实施例 7:

向装有顶部搅拌器，回流冷凝器，氮气入口，加热套和热电偶的 500ml 三颈圆底烧瓶中加入 196.71g 去离子水，2.98g 氢氧化钠和 59.34g N-甲基-D-葡萄糖胺并混合至溶解。接着加入 35.76g 聚(4-羟基苯乙烯)，同时混合。接着混合物加热到 65℃，同时混合。在 65℃混合 1.5 小时后聚合物完全溶解。使溶液冷却到 30℃并加入 9.73g 92%多聚甲醛，持续混合。溶液混合 30 分钟，之后多聚甲醛完全溶解。混合条件下加热溶液至 75℃并保持 10 小时。溶液冷却到约 30℃后转移到配备有搅拌器的 1500ml 烧杯中并用 675.13g 去离子水稀释。混合溶液并加入 20.35g 60%的氟钛酸。此时的 pH 值为 6.7。然后溶液通过含有至少 150ml Rohm and Haas IR-120+阳离子交换树脂的离子交

换柱。最后的 pH 值为 4.65。钠含量低于 1ppm 和残余甲醛为 300ppm。
实施例 8:

向装有顶部搅拌器，回流冷凝器，氮气入口，加热套和热电偶的 500ml 三颈圆底烧瓶中加入 196.71g 去离子水，2.98g 氢氧化钠和 59.34g N-甲基-D-葡萄糖胺并混合至溶解。接着加入 35.76g 聚(4-羟基苯乙烯)，同时混合。接着混合物加热到 65℃，同时混合。在 65℃ 混合 1.5 小时后聚合物完全溶解。使溶液冷却到 30℃ 并加入 9.73g 92% 多聚甲醛，持续混合。溶液混合 30 分钟，之后多聚甲醛完全溶解。混合条件下加热溶液至 75℃ 并保持 10 小时。溶液冷却到约 30℃ 后转移到配备有搅拌器的 1500ml 烧杯中并用 682.33g 去离子水稀释。混合溶液并混合条件加入 13.15g 70% 的硝酸。此时的 pH 值为 8.25。然后溶液通过含有至少 150ml Rohm and Haas IR-120+阳离子交换树脂的离子交换柱。最后的 pH 值为 6.19。钠含量低于 1ppm 和残余甲醛为 300ppm。

实施例 9:

向装有顶部搅拌器，回流冷凝器，氮气入口，加热套和热电偶的 500ml 三颈圆底烧瓶中加入 196.71g 去离子水，2.98g 氢氧化钠和 59.34g N-甲基-D-葡萄糖胺并混合至溶解。接着加入 35.76g 聚(4-羟基苯乙烯)，同时混合。接着混合物加热到 65℃，同时混合。在 65℃ 混合 1.5 小时后聚合物完全溶解。使溶液冷却到 30℃ 并加入 9.73g 92% 多聚甲醛，持续混合。溶液混合 30 分钟，之后多聚甲醛完全溶解。混合条件下加热溶液至 75℃ 并保持 10 小时。溶液冷却到约 30℃ 后转移到配备有搅拌器的 1500ml 烧杯中并用 685.45g 去离子水稀释。混合溶液并加入 10.03g 98% 的硫酸。此时 pH 值为 7.47。然后溶液通过含有至少 150ml Rohm and Haas IR-120+阳离子交换树脂的离子交换柱。最后的 pH 值为 5.43。钠含量低于 1ppm 和残余甲醛为 300ppm。

实施例 10:

向装有顶部搅拌器，回流冷凝器，氮气入口，加热套和热电偶的 500ml 三颈圆底烧瓶中加入 320.10g 去离子水，4.48g 氢氧化钠和

38.14g 乙基乙醇胺并混合至溶解。接着加入 51.33g 聚(4-羟基苯乙烯)，同时混合。接着混合物加热到 65℃，同时混合。在 65℃ 混合 1.5 小时后聚合物完全溶解。使溶液冷却到 30℃ 并加入 13.96g 92% 多聚甲醛，持续混合。溶液混合 30 分钟，之后多聚甲醛完全溶解。混合条件下加热溶液至 70℃ 并保持 4 小时。溶液冷却到约 30℃ 后转移到配备有搅拌器的 1500ml 烧杯中并用 538.45g 去离子水稀释。混合溶液并加入 33.54g 75% 的磷酸。此时的 pH 值为 6.75。然后溶液通过含有至少 150ml Rohm and Haas IR-120+ 阳离子交换树脂的离子交换柱。最后的 pH 值为 4.5。钠含量低于 1ppm 和残余甲醛为 900ppm。

比较例 C1:

向装有顶部搅拌器，回流冷凝器，氮气入口，加热套和热电偶的 500ml 三颈圆底烧瓶中加入 94.59g 丙氧基丙醇。接着缓慢加入 53.29g 聚(4-羟基苯乙烯)，同时混合。接着溶液加热到 80℃，同时混合并保持 1 小时，之后聚合物完全溶解。使溶液冷却到 45℃ 并加入 33.29g 甲基乙醇胺和随后加入 106.47g 去离子水，持续混合。用 45 分钟的时间缓慢加入 36.00g 37% 的甲醛溶液(含 10% 甲醇抑制剂)并持续混合，同时温度保持在 45°—50℃。加入甲醛后，溶液在 45°—50℃ 保持两小时接着加热至 80℃ 并保持 3 小时。接着将溶液冷却至 30℃ 并加入 14.47g 75% 的磷酸且混合好。接着溶液转移到配备有搅拌器的 1500ml 烧杯中。然后加入 661.89g 去离子水并混合。所得溶液残余的甲醛水平为 800ppm。最后的 pH 值为 7.43。

比较例 C2:

向装有顶部搅拌器，回流冷凝器，氮气入口，加热套和热电偶的 500ml 三颈圆底烧瓶中加入 83.33g 正丙氧基丙醇。接着缓慢加入 37.58g 聚(4-羟基苯乙烯)，同时混合。接着溶液加热到 80℃，同时混合并保持 1 小时，之后聚合物完全溶解。使溶液冷却到 45℃ 并加入 61.88g N-甲基-D-葡萄糖胺在 93.75g 去离子水中的溶液，持续混合。溶液加热至 57℃ 并在持续混合下用 45 分钟时间缓慢加入 25.42g 37% 的甲醛(含 10% 甲醇抑制剂)。加入甲醛后，溶液加热至 90℃ 并保持 9

小时，接着溶液冷却至 30℃ 并转移到配备有搅拌器的 1500ml 烧杯中。接着加入 693.88g 去离子水并混合，之后加入 4.17g 75%的磷酸。所得溶液残余的甲醛水平为 650ppm。最后的 pH 值为 8.1。

实施例 11:

实施例 3 的组合物的特性与比较例 2 的组合物的特性进行对比，结果列于下面表 1 中：

表 1

特性	实施例 3	比较例 2
pH	5.5	8.2
%聚合物	8.50	8.50
%磷酸	1.26	0.32
残余 CH ₂ O	200-300ppm	650ppm
挥发性有机化合物	<0.1%重量/重量	8.58%重量/重量
可氧化化合物	177,500ppm	410,000ppm
稳定性@49℃	30 天	30 天
凝固点	-11℃	-1℃
受冷稳定性	>-11℃	>4.5℃
闪点	>93℃	61℃

实施例 12:

实施例 5 的组合物的特性与比较例 1 的组合物的特性进行对比，结果列于下面表 2 中：

表 2

特性	实施例 5	比较例 1
pH	5.50	7.25
%聚合物	9.2	9.2
%磷酸	2.50	1.08
残余 CH ₂ O	<100ppm	800ppm
挥发性有机化合物	<0.1%重量/重量	9.98%重量/重量
可氧化化合物	250,000ppm	520,000ppm
稳定性@49℃	55 天	5 天
凝固点	-11℃	-1℃
受冷稳定性	>-11℃	>4.5℃
闪点	>93℃	59℃

实施例 13:

通过对比实施例 3 与比较例 2 的组合物的 1%的水溶液和实施例 5 与比较例 1 的组合物的 1%的水溶液的泡沫高度来研究起泡。每种水溶液也含有 5ppm 的 Parker Amchem PIn 95B 消泡剂。溶液在以 2 平方英尺/升的速率在 120°F 下以 5 磅/平方英寸 (psi) 喷于相同的转化涂敷金属表面上。结果见下面表 3 和 4:

表 3

实施例	泡沫高度 (cm) ¹	泡沫高度 (cm) ²
3	0.1	0.2
C2	1.0	1.5

1——底特律自来水制备的 1%水溶液

2——硬井水制备的 1%水溶液

表 4

实施例	泡沫高度 (cm) ¹	泡沫高度 (cm) ²
5	0.2	2.0
C1	1.0	9.0

1——底特律自来水制备的 1%水溶液

2——硬井水制备的 1%水溶液