



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1984976 B

(45) 授权公告日 2011.05.18

(21) 申请号 200580023963.2

(22) 申请日 2005.07.06

(30) 优先权数据

0416166.7 2004.07.16 GB

0505667.6 2005.03.19 GB

(85) PCT申请进入国家阶段日

2007.01.16

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2005/007294 2005.07.06

(87) PCT申请的公布数据

W02006/007978 EN 2006.01.26

(73) 专利权人 帝斯曼知识产权资产管理有限公司  
地址 荷兰海尔德

(72) 发明人 于尔根·斯汉尔德

伊万内·威尔和尼纳·斯马克

格拉尔杜斯·柯纳里斯·欧文比克

(74) 专利代理机构 北京东方亿思知识产权代理  
有限责任公司 11258

代理人 肖善强

(51) Int. Cl.

*C09D 133/06* (2006.01)

*C09D 125/14* (2006.01)

*C08K 5/25* (2006.01)

*C08J 7/04* (2006.01)

(56) 对比文件

US 4609420 A, 1986.09.02, 实施例 1.

US 2004/0039089 A1, 2004.02.26, 说明书表  
3 P8, 表 4 P8, 0096 段.

JP 特开平 8-113749 A, 1996.05.07, 说明书  
第 0051, 0089-0095 段.

US 2004/0010071 A1, 2004.01.15, 全文.

马祥梅等. 室温交联丙烯酸乳液的合成. 中  
国皮革 32 15. 2003, 32(15), 27-28.

审查员 杨伟超

权利要求书 3 页 说明书 17 页

(54) 发明名称

水性乙烯基聚合物涂料组合物

(57) 摘要

本发明涉及一种水性涂料组合物, 所述组合物包括: (1) 至少一种具有  $\geq 15\text{KDa}$  的  $M_w$  和  $\geq 0^\circ\text{C}$  的  $T_g$  的乙烯基聚合物, 所述至少一种乙烯基聚合物由如下组分形成: (i) 0.1-20wt% 的含酸官能团的乙烯基单体, (ii) 0-0.49wt% 的含羰基官能团的乙烯基单体; (2) 0.01-10wt% 的至少一种多肼化合物 B, 其中, 所述组合物提供 **König** 硬度  $\geq 40\text{s}$  的膜涂层。

1. 一种水性涂料组合物,所述组合物包括:

(1) 至少一种具有至少 15KDa 的重均分子量 (Mw) 和至少 0°C 的 Tg 的乙烯基聚合物 A 的水性分散液,其中,所述至少一种乙烯基聚合物 A 由如下组分聚合形成:

- (i) 0.1-20wt% 的至少一种含酸官能团的乙烯基单体;
- (ii) 0-0.49wt% 的至少一种含羰基官能团的乙烯基单体;和
- (iii) 99.9-80wt% 的不包括在 (i) 或 (ii) 中的另外的乙烯基单体;

其中, (i)+(ii)+(iii) 加起来为 100%;和

(2) 基于所述至少一种乙烯基聚合物 A 重量的 0.01-10wt% 的至少一种多胍化合物 B;其中:

(a) 所述组合物提供 **König** 硬度  $\geq 40$  秒的膜涂层;并且

(b) 在所述组合物中的所述羰基官能团如果存在的话,仅通过 (ii) 中的所述单体来提供。

2. 一种水性涂料组合物,所述组合物包括:

(1) 至少一种具有至少 15KDa 的重均分子量 (Mw) 和至少 0°C 的 Tg 的乙烯基聚合物 A 的水性分散液,其中,所述至少一种乙烯基聚合物 A 由如下组分聚合形成:

- (i) 0.1-20wt% 的至少一种含酸官能团的乙烯基单体;
- (ii) 0-0.49wt% 的至少一种含羰基官能团的乙烯基单体;和
- (iii) 99.9-80wt% 的不包括在 (i) 或 (ii) 中的另外的乙烯基单体;

其中, (i)+(ii)+(iii) 加起来为 100%;和

(2) 基于所述至少一种乙烯基聚合物 A 重量的 0.01-10wt% 的至少一种多胍化合物 B;其中:

(a) 所述组合物提供 **König** 硬度  $\geq 40$  秒的膜涂层;并且

(b) 所述组合物对老化的醇酸树脂表面提供良好的湿附着力。

3. 一种水性涂料组合物,所述组合物包括:

(1) 至少一种具有至少 15KDa 的重均分子量 (Mw) 和至少 0°C 的 Tg 的乙烯基聚合物 A 的水性分散液,其中,所述至少一种乙烯基聚合物 A 由如下组分聚合形成:

- (i) 0.1-20wt% 的至少一种含酸官能团的乙烯基单体;
- (ii) 0-0.49wt% 的至少一种含羰基官能团的乙烯基单体;和
- (iii) 99.9-80wt% 的不包括在 (i) 或 (ii) 中的另外的乙烯基单体;

其中, (i)+(ii)+(iii) 加起来为 100%;和

(2) 基于所述至少一种乙烯基聚合物 A 重量的 0.01-10wt% 的至少一种多胍化合物 B;其中:

(a) 所述组合物提供 **König** 硬度  $\geq 40$  秒的膜涂层;并且

(b) 所述组合物对经处理的聚烯烃表面提供良好的附着力。

4. 如权利要求 1 所述的水性涂料组合物,所述组合物包括:

(1) 至少一种具有至少 15KDa 的重均分子量 (Mw) 和至少 0°C 的 Tg 的乙烯基聚合物 A 的水性分散液,其中,所述至少一种乙烯基聚合物 A 由如下组分聚合形成:

- (i) 0.5-18wt% 的至少一种含酸官能团的乙烯基单体;
- (ii) 0wt% 的至少一种含羰基官能团的乙烯基单体;和

- (iii) 99.5-82wt%的不包括在 (i) 或 (ii) 中的另外的乙烯基单体；  
其中，(i)+(ii)+(iii) 加起来为 100%；和
- (2) 基于所述至少一种乙烯基聚合物 A 重量的 0.01-10wt%的至少一种多胍化合物 B；  
其中：
- (a) 所述组合物提供 **König**硬度  $\geq 40$  秒的膜涂层；并且
- (b) 所述组合物对老化的醇酸树脂表面提供良好的湿附着力。
5. 如权利要求 1 所述的水性涂料组合物，所述组合物包括：
- (1) 至少一种具有至少 15KDa 的重均分子量 (Mw) 和至少 0°C 的 Tg 的乙烯基聚合物 A 的水性分散液，其中，所述至少一种乙烯基聚合物 A 由如下组分聚合形成：
- (i) 0.5-18wt%的至少一种含酸官能团的乙烯基单体；  
(ii) 0wt%的至少一种含羰基官能团的乙烯基单体；和  
(iii) 99.5-82wt%的不包括在 (i) 或 (ii) 中的另外的乙烯基单体；  
其中，(i)+(ii)+(iii) 加起来为 100%；和
- (2) 基于所述至少一种乙烯基聚合物 A 重量的 0.01-10wt%的至少一种多胍化合物 B；  
其中：
- (a) 所述组合物提供 **König**硬度  $\geq 40$  秒的膜涂层；并且
- (b) 所述组合物对经处理的聚烯烃表面提供良好的附着力。
6. 如前述权利要求中任意一项所述的水性涂料组合物，其中，关于所述乙烯基聚合物 A 或各个乙烯基聚合物 A，满足经验关系  $Tg+Mw > 55$ 。
7. 如前述权利要求 1-5 中任意一项所述的水性涂料组合物，其中，所述组合物提供 **König**硬度  $\geq 45$  秒的膜涂层。
8. 如前述权利要求 1-5 中任意一项所述的水性涂料组合物，其中，所述乙烯基单体 (i) 包含选自丙烯酸和甲基丙烯酸中一种或二者的酸官能团。
9. 如前述权利要求 1-5 中任意一项所述的水性涂料组合物，其中，所述乙烯基单体 (ii) 选自由二丙酮（甲基）丙烯酰胺、（甲基）丙烯醛、烷基中具有 1-20 个碳原子的乙烷基酮和乙酰乙酸基甲基丙烯酸乙酯组成的组。
10. 如前述权利要求 1-5 中任意一项所述的水性涂料组合物，其中，所述乙烯基单体 (iii) 选自由甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸正丁酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸乙酯和丙烯酸 2-乙基己酯、苯乙烯和丙烯腈组成的组。
11. 如前述权利要求 1-5 中任意一项所述的水性涂料组合物，其中，用于制备所述至少一种乙烯基聚合物 A 的所述乙烯基单体组合物包括 29.9-79.9wt%的具有  $\geq 80^\circ\text{C}$  的 Tg 的硬乙烯基单体 (iii) 和 20-60wt%的具有  $\leq 20^\circ\text{C}$  的 Tg 的软乙烯基单体 (iii)。
12. 如权利要求 11 所述的水性涂料组合物，其中，Tg  $\geq 80^\circ\text{C}$  的所述硬乙烯基单体 (iii) 选自甲基丙烯酸甲酯和苯乙烯中的一种或二者。
13. 如权利要求 11 所述的水性涂料组合物，其中，Tg  $\leq 20^\circ\text{C}$  的所述软乙烯基单体 (iii) 选自丙烯酸正丁酯、丙烯酸 2-乙基己酯和丙烯酸乙酯中的一种或更多种。
14. 如前述权利要求 1-5 中任意一项所述的水性涂料组合物，其中，所述至少一种乙烯基聚合物 A 由 34.5-79.5wt%的甲基丙烯酸甲酯和苯乙烯中的一种或二者，20-55wt%的丙烯酸正丁酯、丙烯酸 2-乙基己酯和丙烯酸乙酯中的一种或更多种和 0.8-11wt%的丙烯酸

和甲基丙烯酸中的一种或二者形成。

15. 如前述权利要求 1-5 中任意一项所述的水性涂料组合物,其中,用于组分 (2) 的所述多胍化合物 B 是己二酸二酰胍和 / 或丁二酸二酰胍。

16. 如前述权利要求 1-5 中任意一项所述的水性涂料组合物,所述组合物具有 30-600nm 的平均粒子尺寸。

17. 如前述权利要求中任意一项所述的组合物用于涂敷聚合物基材表面的用途。

18. 如权利要求 1-16 中任意一项所述的组合物用于涂敷老化的醇酸树脂表面的用途。

19. 如权利要求 1-16 中任意一项所述的组合物用于涂敷聚烯烃表面的用途。

20. 一种用于制备权利要求 1-16 中任意一项所述水性涂料组合物的方法,所述方法包括如下步骤:(a) 将单体 (i)-(iii) 进行水性乳液聚合以形成所述至少一种聚合物 A;(b) 在所述聚合以前、期间或以后,添加所述多胍化合物 B,其中,用于聚合物 A 的单体量、所述聚合物 A 的 Tg 和 Mw、所用多胍 B 化合物的量和所述组合物的 **König** 硬度如权利要求 1-5 中任意一项所定义。

## 水性乙烯基聚合物涂料组合物

[0001] 本发明涉及某种包含至少一种乙烯基聚合物和至少一种多胍化合物的水性涂料组合物,涉及所述组合物用于在某种聚合物基材表面上提供涂层的用途,还涉及用于制备所述涂料组合物的方法。

[0002] 涂层对聚合物基材表面的附着力在工业中是非常重要的,其中,此处术语“聚合物基材”包括被支撑在基材上的聚合物膜涂层本身和单独放置的聚合物膜、片或其它成型制品。目前,所关注的用于提供聚合物基材的特定聚合物体系是醇酸树脂和聚烯烃(醇酸树脂是含脂肪酸残基的聚酯)。已知对这些表面的附着力可以通过在聚合物基材表面上存在极性基团来提高。

[0003] 已知醇酸树脂基材表面是极性的,并且由于紫外线和可见辐射以及湿气在使用中对经暴露的醇酸树脂基材表面的影响,这种极性随着时间增加(即,该醇酸树脂基材被老化了)。这种表面极性的增加的作用被认为是两方面的:首先,它被认为改善了润湿性,第二,它应该为在其上的强附着力创造有利的条件。然而,实践中,尽管对老化的醇酸树脂基材表面的干附着力(即,在干燥环境条件下的附着力)通常很好,但是在其上的湿附着力(即,在湿润或相对高湿度环境条件下的附着力)通常很差。

[0004] 在本领域中已知,通常通过首先将基材表面采用磨料(例如,沙纸或氧化铝浸渍过的纸,或采用喷沙的研磨珠和研磨粒子,此处这种表面粗化为了方便通常被称为“打磨”)磨粗来改善对基材表面的附着力。虽然已知打磨对湿附着力具有有限的正面作用,但是打磨是一项耗时费力的过程,如果可能的话希望将其省略。如上所述,对老化的醇酸树脂基材表面的干附着力通常很好,该过程采用预打磨或未采用预打磨。然而,对老化的醇酸树脂基材表面的湿附着力仍相当差,因为醇酸树脂基涂料体系更多用在细木工制品和装修中,因此非常希望实现对未经打磨的老化的醇酸树脂基材表面具有良好的湿附着力。另外,尤其当老化的醇酸树脂用在细木工制品中,对该老化的醇酸树脂的湿附着力和任何所得涂层的硬度和粘连性是重要的必要条件。

[0005] 例如聚丙烯和聚乙烯的聚烯烃广泛用于提供各种基材,但由于低表面能(这表明缺少极性基团)对这种基材的表面的附着很难实现。一种增加表面能的方法是对聚烯烃表面进行等离子体或电晕处理,从而,希望使其润湿性和附着力改善。对于标记涂层,油墨通常直接印到例如经电晕处理的聚丙烯的聚烯烃基材的表面上,然而,极少数水基和/或UV固化油墨对这种经电晕处理的聚丙烯表面的附着力足够。使用对经处理的聚丙烯表面和油墨二者都具有良好附着力的中间聚合物涂层(即,初级涂层)使得可以使用更广泛的油墨,特别是UV固化油墨(该油墨不会很好的附着到未经涂敷的经电晕处理的聚丙烯上)。

[0006] 对经老化醇酸树脂膜涂层的湿附着力通过使用例如在GB 2086917、US 4104220、US 4151142、EP 1167356、US 5496907、WO 97/49676、WO97/49685、WO 97/49686 和 WO 97/49687 中所描述的环状胍基化合物来改善。为了改善对老化的醇酸树脂表面的湿附着力,也使用了其它N-官能化合物(以提供聚合基胍基团)。US 4176103 中已经描述了使用二丙酮二内烯酰胺和己二酸二胍的组合以改善湿附着力。EP 663927 中已经描述了乙酰乙酸基甲基丙烯酸乙酯和甲基丙烯酸二甲基氨基乙酯的组合。

[0007] EP 148386 描述了通过将二酰肼加到具有低硬度和通常具有约  $-38^{\circ}\text{C}$   $-10^{\circ}\text{C}$  低玻璃化转变温度 ( $T_g$ ) 的聚合粘合剂中来改善聚合物粘合剂对经电晕处理的聚烯烃基材的干附着力,这种粘性粘合剂不可用于非粘性(在干燥后)涂敷应用,在非粘性涂敷应用中需要高硬度和良好的防粘连性质。未公开油墨对采用这些聚合物粘合剂二酰肼混合物初次涂敷的基材的附着力。

[0008] EP 130336 描述了用于水性油墨的粘合剂,所述粘合剂包含 0.5-10wt% 的至少一种可共聚合的酮或醛化合物和水溶性脂族二酰肼化合物。声称这些粘合剂用于改善对经预处理处理的聚烯烃基材的湿附着力和干附着力。

[0009] EP 296487 描述了两种不同聚合物的混合物,这两种组分中的至少一种必须包含羰基官能团。

[0010] US 6251973 描述了一种组合物,该组合物包含一种具有至少一个官能团的聚合物、一种硅烷和一种酰肼。该官能团为将酰肼基连接到所述聚合物上提供了位点。

[0011] EP 765922 描述了一种组合物的用途,该组合物包含具有可与所添加的交联剂反应的官能团的丙烯酸酯聚合物,还包括选自多异氰酸酯、氨基塑料、氨基甲酸酯和其混合物的交联剂以及酰肼。丙烯酸聚合物不需包含羰基官能团。

[0012] 令人惊讶地,我们已经发现,当多肼化合物被混入某种乙烯基聚合物涂料组合物中以提供高硬度涂层时,这种涂层对老化的醇酸树脂聚合物表面的湿附着力和对例如经电晕处理的聚烯烃表面的附着力(湿和干)都显著改善了。甚至更令人惊讶地,我们已经发现,包括多肼化合物的这种组合物中的至少一种乙烯基聚合物可以几乎不包括可与多肼化合物反应的羰基官能团,或可以不包括上述官能团。这是非常廉价或安全的,因为提供上述羰基官能团的反应性羰基官能单体(例如丙烯醛)价格昂贵或具有毒副作用。

[0013] 因此本发明提供了一种更经济、更实用的可替换方法以改善对未经打磨的老化的醇酸树脂的湿附着力和对经电晕处理的聚烯烃的附着力(湿或干)。而且,尽管添加了例如多肼的亲水性化合物,但是改善湿附着力并未以降低耐水性为代价。另外,通过本发明的组合物形成的涂层具有良好的硬度和耐粘连性。

[0014] 具体地,发现当使用本发明的组合物时,对经处理的双向拉伸聚丙烯(BOPP)基材的附着力(湿或干)显著改善了。而且,不仅对例如 BOPP 的聚烯烃的附着力改善了,而且各种油墨对采用本发明组合物涂敷的聚烯烃(例如, BOPP)的附着力也改善了。

[0015] 本发明的聚合物并不是用于粘性粘合剂应用(如现有技术中所描述),而是可用于油墨和硬涂料应用,因为附着力改善的同时伴随着高硬度和良好的粘连性。

[0016] 根据本发明,提供了一种水性涂料组合物,所述组合物包括:

[0017] (1) 至少一种具有至少 15KDa 的重均分子量 ( $M_w$ ) 和至少  $0^{\circ}\text{C}$  的  $T_g$  的乙烯基聚合物 A 的水性分散液,其中,所述至少一种乙烯基聚合物 A 由如下组分聚合形成:

[0018] (i) 0.1-20wt% 的至少一种含酸官能团的乙烯基单体;

[0019] (ii) 0-0.49wt% 的至少一种含羰基官能团的乙烯基单体;和

[0020] (iii) 99.9-80wt% 的不包括在 (i) 或 (ii) 中的另外的乙烯基单体;

[0021] 其中, (i)+(ii)+(iii) 加起来为 100%;和

[0022] (2) 基于所述至少一种乙烯基聚合物 A 重量的 0.01-10wt% 的至少一种多肼化合物 B;

[0023] 其中：

[0024] (a) 所述组合物提供König硬度 $\geq 40$  秒的膜涂层；并且

[0025] (b) 在所述组合物中的所述羰基官能团，如果存在的话，仅通过 (ii) 中的所述单体来提供。

[0026] 为了本发明的目的，乙烯基聚合物 A 的“水性分散液”或包含乙烯基聚合物 A 的“水性组合物”意指一种分散液、溶液或组合物，上述分散液、溶液或组合物包括在水是主要或唯一组分（通常为液体载体介质的至少 50wt%，更通常为至少 80wt%）的液体载体介质中的聚合物。另一些组分是有机溶剂，具体为可水溶有机溶剂。本发明的分散液或组合物通常包括胶状分散的聚合物离子，即，分散液或组合物通常包括水性聚合物乳液（或此处称为水性聚合物乳胶）。

[0027] 乙烯基聚合物 A 可以是碱性可溶的，但优选地，乙烯基聚合物 A 在水中仅具有部分或有限的溶解度。此处低水溶解度被定义为，在 pH 为 2-10 的水中，小于 50 重量%的乙烯基聚合物 A 可溶，该溶解度根据例如离心测试来测定。水溶解性可以通过将乙烯基聚合物 A 加到水中以稀释成 10% 的固体并随后将 pH 调节至 2-10 来测定。所选择的 pH 应当是希望乙烯基聚合物 A 最可溶的 pH，例如，通常 pH 为 9 适于阴离子稳定的分散液，pH 为 2 通常适于阳离子稳定的分散液。然后，将分散液在 21000rpm,  $23 \pm 2^\circ\text{C}$  下离心 5 小时。在离心后，取出上层清液样品，并在  $105^\circ\text{C}$  下蒸发 1 小时以测定上层清液的固含量。水溶解百分率通过如下方法来计算：将上层清液的固体 (g) 量除以样品中固体的总量，并乘以 100。优选地，在 pH 为 2-10 的水中， $\leq 40$  重量%，更优选 $\leq 30$  重量%，最优选 $\leq 15$  重量%的乙烯基聚合物可溶。优选地，乙烯基聚合物是水性分散液。

[0028] 在本发明中，乙烯基聚合物 A 的玻璃化转变温度  $T_g$  意指根据 Fox 方程（稍后参见）计算的  $T_g$ 。优选地，所述至少一种乙烯基聚合物 A 具有至少  $20^\circ\text{C}$  的  $T_g$ ，更优选至少  $40^\circ\text{C}$ 。

[0029] 在本发明中，乙烯基聚合物 A 的重均分子量  $M_w$  通过凝胶渗透色谱 (GPC) 利用聚苯乙烯标准校正来测定。优选地，所述至少一种乙烯基聚合物 A 具有至少 30kDa 的  $M_w$ ，更优选至少 95kDa。

[0030] 在本发明的优选实施方式中，关于所述组合物中的所述乙烯基聚合物 A 或各个乙烯基聚合物 A，满足如下经验关系：

[0031]  $T_g + M_w \geq 55$

[0032] 其中， $T_g$  是摄氏度， $M_w$  是 k 道尔顿 (kDa)。更优选地，满足关系  $T_g + M_w \geq 70$ ，还要更优选满足关系  $T_g + M_w \geq 100$ 。

[0033] 此处“乙烯基聚合物”通常意指由至少一种烯属不饱和单体进行加成聚合（通常通过自由基工艺）得到的聚合物。因此，此处“乙烯基单体”通常意指能够进行自由基聚合的烯属不饱和单体。

[0034] 适于提供 (iii) 的乙烯基单体的实例包括：共轭（可选被取代的）二烯；苯乙烯和被取代的苯乙烯；烯烃，例如乙烯或丙烯；卤化乙烯；乙烯基酯，例如乙酸乙烯基酯、丙烯酸乙烯基酯、月桂酸乙烯基酯和支链烷酸乙烯基酯 (vinyl esters of versatic acid)，例如 VeoVa™9 和 VeoVa™10 (VeoVa 是 Shell 的商标)；杂环乙烯基化合物，单烯属不饱和二羧酸的二烷基酯（例如，马来酸二正丁酯和富马酸二正丁酯）；乙烯基醚；和具体地，式  $\text{CH}_2 = \text{CR}^1\text{CO}_2\text{R}^2$  的丙烯酸和甲基丙烯酸的酯（其中， $\text{R}^1$  是 H 或甲基， $\text{R}^2$  是任选被取代的 1-20 个碳原

子（更优选 1-8 个碳原子）的烷基或 5-12 个碳原子的环烷基）。上述单体的更加具体的实例包括，烷基酯和（氯）烷基酯，例如， $\alpha$ -氯丙烯酸甲酯、 $\alpha$ -氯丙烯酸正丙酯、 $\alpha$ -氯丙烯酸正丁酯、丙烯酸  $\beta$ -氯乙酯、丙烯酸  $\beta$ -氯丁酯、（甲基）丙烯酸甲酯、（甲基）丙烯酸乙酯、（甲基）丙烯酸丙酯（所有异构体）、（甲基）丙烯酸丁酯（所有异构体）、（甲基）丙烯酸异冰片酯、（甲基）丙烯酸环己酯、（甲基）丙烯酸 2-乙基己酯、（甲基）丙烯酸辛酯、（甲基）丙烯酸十二烷酯、（甲基）丙烯酸三氟乙酯、马来酸二乙酯、富马酸二乙酯；乙烯基酯，例如，乙酸烯丙基酯、氯乙酸烯丙基酯、乙酸甲代烯丙基酯、乙酸乙烯基酯、乙酸异丙烯基酯；卤化乙烯，例如，乙烯基氯、偏氯乙烯、烯丙基氯、1,2-二氯丙烯-2、甲代烯丙基氯和三氯乙烯；腈，例如，丙烯腈和甲基丙烯腈；芳基乙烯，例如，苯乙烯、 $\alpha$ -甲基苯乙烯、*o*-甲基苯乙烯、*m*-甲基苯乙烯、*p*-甲基苯乙烯、全氯苯乙烯、*o*-氯苯乙烯、*m*-氯苯乙烯、*p*-氯苯乙烯和 *p*-氰基苯乙烯；共轭二烯和氯二烯，例如，丁二烯和氯丁二烯；和被乙烯基取代的杂环亚胺，例如，2-乙烯基-吡啶和乙烯基吡啶。其它乙烯基单体包括，有机二异氰酸酯的（甲基）丙烯酸二羟基烷酯加合物，例如，购自 Rohm GmbH，作为 PLEX6661.0 的  $C_9H_{18}$  二异氰酸酯的甲基丙烯酸二羟基乙酯加合物。

[0035] 也可用于形成乙烯基聚合物 A 的其它单体 (iii) 是具有官能团的那些（上述未涉及）。这些可以包括例如羟基官能单体，例如，丙烯酸羟基乙酯 (HEA) 和甲基丙烯酸羟基乙酯 (HEMA)，和烯属不饱和酰胺，例如，丙烯酰胺和甲基丙烯酸胺。这些作为 (iii) 一部分的官能单体的用量基于形成所述至少一种乙烯基聚合物 A 的单体组分的总量为 0-20wt%，优选为 0-7wt%，更优选为 0-2wt%。然而，在多数情况下，不使用这种官能单体。

[0036] 对于 (iii)，特别优选的乙烯基单体选自甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸正丁酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸乙酯、丙烯酸 2-乙基己酯、苯乙烯和丙烯腈中的一种或更多种。

[0037] 优选地，82-99.5wt% 的单体 (iii) 用于提供乙烯基聚合物 A，更优选为 89-99.2wt%，尤其为 93-99wt%。

[0038] 包含酸官能团的乙烯基单体 (i) 优选是烯属不饱和一元羧酸或二元羧酸，其实例包括丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯酸 2-羧基乙酯、富马酸、马来酸、衣康酸和二元羧酸的单取代 C1-C20 烷基酯。优选的是一元羧酸，对于 (i) 特别优选的单体是甲基丙烯酸和丙烯酸中的一种或二者。

[0039] 优选地，0.5-18wt% 的单体 (i) 用于提供乙烯基聚合物 A，更优选为 0.8-11wt%，尤其为 1-7wt%，更尤其为 2-5wt%。

[0040] 除非另有声明，此处羰基官能团意指，醛基（醛）或酮基（酮）的羰基（并且包括例如在乙酰乙酰基中的烯醇羰基）。优选的包含羰基的单体 (ii) 如果在乙烯基聚合物 A 中存在的话，选自二丙酮（甲基）丙烯酰胺 (DA(M)AM)、（甲基）丙烯醛、烷基中具有 1-20 个碳原子的乙烯基烷基酮和乙酰乙酰基甲基丙烯酸乙酯 (AAEM)。特别优选的是二丙酮丙烯酰胺。

[0041] 优选地，用于提供乙烯基聚合物 A 的含羰基官能团的单体量为 0-0.4wt%。如果存在的话，该用量优选为 0.2-0.4wt%。然而，在多数情况下，根本不存在含羰基单体 (0wt%)。

[0042] 优选地，用于制备所述至少一种乙烯基聚合物 A 的单体组合物包括



29.9-79.9wt%的具有 $\geq 80^{\circ}\text{C}$ 的 $T_g$ (更优选 $\geq 90^{\circ}\text{C}$ )的硬单体(iii)和20-60 wt%的具有 $\leq 20^{\circ}\text{C}$ 的 $T_g$ (更优选 $\leq 10^{\circ}\text{C}$ )的软单体(iii)。优选地, $T_g \geq 80^{\circ}\text{C}$ 的硬单体(iii)选自甲基丙烯酸甲酯和苯乙烯中的一种或二者,优选地, $T_g \leq 20^{\circ}\text{C}$ 的软单体(iii)选自丙烯酸正丁酯、丙烯酸2-乙基己酯和丙烯酸乙酯中的一种或更多种。【为了本发明的目的,在利用顺序聚合工艺(即,一种聚合物在另一种聚合物的存在下形成)制备的本发明的组合中的二种或更多种乙烯基聚合物A就 $T_g$ 计算而言被认方是一种乙烯基聚合物A,其中顺序聚合物的全部单体组成作为 $T_g$ 计算的基础】。

[0043] 通常,本发明组合物的乙烯基聚合物A由34.5-79.5wt%,更优选39.2-74.2wt%,尤其39-69wt%的甲基丙烯酸甲酯和苯乙烯中的一种或二者;20-55wt%,更优选25-55wt%,尤其30-55wt%的丙烯酸正丁酯、丙烯酸2-乙基己酯和丙烯酸乙酯中的一种或更多种和0.5-18wt%,更优选0.8-11wt%,尤其1-7wt%的丙烯酸和甲基丙烯酸中的一种或二者形成。

[0044] 水性乙烯基聚合物可以通过本领域已知的任何自由基聚合方法来制备。优选的是乳液聚合。该聚合可以利用本领域已知的各种聚合方法来制备,例如,间隙聚合、顺序聚合和逐步聚合,通常也被称为动力加料聚合。如果希望的话,可以预形成或原位形成种子。

[0045] 可以使用所有通常使用的表面活性剂和引发剂。单体组分进行聚合以形成乙烯基聚合物A通常需要使用产生自由基的引发剂以引发聚合物。合适的产生自由基的引发剂包括无机过氧化物,例如,过硫酸K、Na或铵,过氧化氢或过碳酸盐;有机过氧化物,例如酰基过氧化物(包括,例如过氧化苯甲酰),烷基氢过氧化物(例如,叔丁基氢过氧化物和氢过氧化枯烯);二烷基过氧化物(例如,二叔丁基过氧化物);过氧化酯(例如,叔丁基过硼酸酯等);还可以使用混合物。在一些情况下,过氧化合物与合适的还原试剂(氧化还原体系)(例如,焦亚硫酸或亚硫酸氢Na或K和异抗坏血酸)组合使用是有利的。还可以使用例如偶氮二异丁腈的偶氮化合物。金属化合物(例如,Fe. EDTA, EDTA是乙二胺四乙酸)也可以用作氧化还原引发剂体系的一部分。可以使用在水相和有机相之间分配的引发剂体系,例如,叔丁基氢过氧化物、异抗坏血酸和Fe. EDTA的组合。所用引发剂或引发体系的量基于所用的全部单体通常为例如0.05-6wt%。

[0046] 可以使用表面活性剂以协助聚合单体的分散或乳化和所得乙烯基聚合物A在水中的分散和乳化。合适的表面活性剂包括,但不限于,传统的阴离子、阳离子和/或非离子表面活性剂和其混合物,例如,二烷基硫代琥珀酸Na、K和 $\text{NH}_4$ 盐、经硫酸化油的Na、K和 $\text{NH}_4$ 盐、烷基磺酸的Na、K和 $\text{NH}_4$ 盐、烷基硫酸Na、K和 $\text{NH}_4$ 、磺酸的碱金属盐;脂肪醇、乙氧基化脂肪酸和/或脂肪酰胺和脂肪酸的Na、K和 $\text{NH}_4$ 盐(例如,硬脂酸钠和油酸钠)。其它阴离子性表面活性剂包括经烷基或(烷基)芳基连接到其上的磺酸基、硫酸半酯基(依次连接到聚乙二醇醚基上)、膦酸基、磷酸类似物和磷酸盐或羧酸基。阳离子表面活性剂包括经烷基或(烷基)芳基连接到其上的季铵盐基。非离子性表面活性剂包括在M. J. Schick编辑的“Non-Ionic Surfactants-Physical Chemical”, M. Decker 1987中公开的聚乙二醇醚化合物,优选聚氧化乙烯化合物。所用表面活性剂的量基于乙烯基低聚物A的重量优选为0-15重量%,更优选为0-8重量%,还要更优选为0-5重量%,尤其为0.1-3重量%,尤其最优为0.3-2重量%。

[0047] 乙烯基聚合物A的分子量 $M_w$ 可以通过在聚合工艺中使用例如3-巯基丙酸和n-月

桂基硫醇的链转移剂 (CTA) 来降低。使用具体的 Co 整合催化剂作为 CTA 进行催化链转移聚合也可以用于降低 Mw。所用 CTA 的量基于单体总量通常为 0-10wt%，优选为 0-4wt%，更优选为 0-2wt%。

[0048] 在本说明书中乙烯基聚合物 A 的玻璃化转变温度通过 Fox 方程来计算。因此，具有“n”个共聚合的共聚单体的共聚物的 Tg (开氏温度) 根据方程“ $1/T_g = W_1/T_{g1} + W_2/T_{g2} + \dots + W_n/T_{gn}$ ”，通过每一共聚单体类的重量分率“W”和各自均聚物的 Tg 值 (开氏温度) 给出。所计算出的 Tg (开氏温度) 可容易地转换为 °C。

[0049] 在本发明的聚合物分散液中，优选的是，聚合物粒子的重均粒子直径 (Dw) (即，粒子尺寸，因为这些粒子被认为基本上是圆的) 为 30-600nm，更优选为 50-300nm，尤其为 60-250nm。如果乙烯基聚合物 A 是碱性可溶的，那么粒子的粒子尺寸优选在添加碱以前测量。

[0050] 本发明组合物的固含量为 20-70wt%，优选为 30-60wt%，更优选为 35-55wt%。

[0051] 此处多胍化合物 B (作为本发明组合物的组分 (2)) 意指每分子包含至少两个胍官能团 (-NH-NH<sub>2</sub>) 的化合物。合适的多胍化合物包括式 R<sup>3</sup>(C(=O)-NH-NH<sub>2</sub>)<sub>n</sub> 的多酰胍，其中，R<sup>3</sup> 是可选被取代的亚烷基、脂环即或芳基或聚合物链，n 是 2-10，优选为 2 或 3，更具体为 2。合适的多胍化合物包括，但不限于，二羧酸二酰胍，该化合物的实例包括，己二酸、草酸、丙二酸、马来酸、富马酸、衣康酸、戊二酸、新戊酸、癸二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、十一烷二酸、十二烷二酸、十三烷二酸、十四烷二酸、十五烷二酸、十六烷二酸和 2-甲基十四烷二酸二酰胍。其它羧酸酰胍包括甲基、乙基、丙基、丁基、己基、庚基、辛基、2-乙基己基、壬基、癸基、十一烷基和十二烷基丙二酸二酰胍、甲基、乙基、丙基、丁基、己基、庚基和辛基丁二酸二酰胍、2-乙基-3-丙基丁二酸和戊二酸二酰胍、环己烷二羧酸和环己基甲基丙二酸二酰胍、对苯二甲酸、苯基丁二酸、肉桂基丙二酸和苄基丙二酸二酰胍、戊烷-1,3,5-三羧酸三酰胍、己-4-烯-1,2,6-三羧酸三酰胍，3-氰基戊烷-1,3,5-三羧酸三酰胍和二氰基富马酸二酰胍，以及二聚和低聚不饱和脂肪酸的二胍和低聚酰胍。还可以使用硫代酰胍 (R<sup>3</sup>(-C(=S)-NH-NH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>，其中 R<sup>3</sup> 和 n 如上)。

[0052] 还可以使用芳族多元羧酸的多酰胍，例如，邻苯二甲酸、对苯二甲酸和间苯二甲酸的二酰胍和 1,2,4,5-苯四酸的二酰胍、三酰胍和四酰胍。

[0053] 其它合适的多酰胍化合物的实例是聚丙烯酸的多酰胍，该聚合物包含 2 个或多个酰胍基，在多数情况下每分子包含 20-100 个酰胍基；三酰胍，例如，次氨基三乙酸三酰胍；和四酰胍，例如乙二胺四乙酸四酰胍。另外可以的酰胍是二胍-和三胍-三嗪、硫代碳酰胍和 N, N' -二氨基胍以及如下类型的胍基吡啶衍生物：2-胍基-吡啶-5-羧酸酰胍、3-氯-2-胍基吡啶-5-羧酸酰胍、6-氯-2-胍基吡啶-4-羧酸酰胍和 2,5-二胍基-4-羧酸酰胍。

[0054] 其它合适的化合物是羧酸的多酰胍，例如，羧酸二酰胍和通式 H<sub>2</sub>N-NHC(=O)-(NH-NH-C(=O)-)<sub>x</sub>NH-NH<sub>2</sub> 的化合物，其中，x 是 1-5，优选为 1-3。

[0055] 其它合适的多酰胍是通式 H<sub>2</sub>N-NH-C(=O)-NH-R<sup>4</sup>-HN=C(O)-NH-NH<sub>2</sub> 的脂族和脂环族双氨基胍 (bis-semicarbazide)，其中，-R<sup>4</sup>- 是 2-14 个碳原子的直链或支化脂族基团或 6-14 个碳原子的碳环形基团，例如，o-、m- 或 p- 亚苯基、甲代亚苯基、环亚己基或甲基环亚己基。还可以使用双硫代卡巴胍。

[0056] 当然,不同多胍化合物 B 的混合物也可用作组分 (2)。

[0057] 特别优选的多胍化合物 B 是己二酸二酰胍和 / 或丁二酸二酰胍。

[0058] 上述提及的多酰胍化合物在一些情况下可以通过已知方法来制备,例如,通过二羧酸前驱体或含酯基低聚物的羧酸酯基团的胍解作用。在 H. Zabicky 编辑的“The Chemistry of Amides”, Interscience Publishers, New York, 1970 中的 H. Paulsen 和 D. Stoye 的“The Chemistry of Hydrazides”第 10 章, pp. 515-600 中描述了这种和其它胍解反应。

[0059] 本发明组合物的组分 (2) 优选包含基于乙烯基聚合物 A 的总聚合物重量为 0.05-8wt%, 更优选为 0.01-6wt%, 特别为 0.2-5wt% 的多胍化合物 B。

[0060] 组分 (2) 的多胍化合物 B 可以在进行聚合以形成所述至少一种乙烯基聚合物 A 以前、期间或以后混入本发明的组合物中。优选地,所述多胍化合物 A 在聚合以后混入。

[0061] 从改善对老化的醇酸树脂的湿附着力和对其它聚合物的聚烯烃基材(例如, BOPP) 的附着力的观点出发,本发明的组合物(包含乙烯基聚合物 A 和多胍化合物 B) 如果希望的话还可以包括合适的其它聚合物,这些聚合物不是乙烯基聚合物 A(例如,通过共混聚合物乳液)。优选地,乙烯基聚合物 A 未被共混。在这种共混物中乙烯基聚合物 A 的量优选  $\geq 50\text{wt}\%$ , 更优选  $\geq 65\text{wt}\%$ , 最优选  $\geq 80\text{wt}\%$ 。这些其它聚合物可以是例如,乙烯基聚合物(不是聚合物 A)、聚氨酯或聚酯(以例如聚合物乳液的形式可以与包含乙烯基聚合物 A 的分散液或包含乙烯基聚合物 A 的组合物共混)。然而,由于存在这种其它聚合物,所得膜的 K $\ddot{o}$ nig 硬度必须不能低于 40 秒。

[0062] 此处所用的 K $\ddot{o}$ nig 硬度是硬度的标准量度,该硬度决定由组合物形成的膜的粘弹性如何使膜表面变形的摇摆运动慢下来,并根据 DIN53157 利用 Erichsen 硬度仪测量。优选地,本发明组合物的 K $\ddot{o}$ nig 硬度  $\geq 45$  秒,更优选  $\geq 50$  秒,还要更优选  $\geq 60$  秒,尤其  $\geq 70$  秒,尤其最优  $\geq 90$  秒。

[0063] 优选地,本发明的水性涂料组合物对老化的醇酸树脂表面提供良好的湿附着力。对老化的醇酸树脂表面的湿附着力良好被定义为:在如下所描述的湿附着力测试(2000 次擦洗后)中,分数为 4 或 5。

[0064] 优选地,本发明的水性组合物对经处理的聚烯烃表面提供了良好的附着力。对经处理的聚烯烃表面的附着力良好被定义为:在如下所描述的附着力测试(剥离(lift-off))中,分数  $< 10\%$ 。

[0065] 在本发明的实施方式中,水性涂料组合物包括:(1)至少一种具有至少 15KDa 的 Mw 和至少  $0^{\circ}\text{C}$ , 更优选至少  $20^{\circ}\text{C}$  的 Tg 的乙烯基聚合物 A 的水性分散液,其中,所述至少一种乙烯基聚合物 A 由如下组分聚合形成:

[0066] (i) 0.5-18wt%, 更优选 0.8-11wt%, 尤其 1-7wt% 的至少一种含酸官能团的乙烯基单体;

[0067] (ii) 0wt% 的至少一种含羰基官能团的乙烯基单体;和 (iii) 99.5-82wt%, 更优选 99.2-89wt%, 尤其 93-99wt% 的不包括在 (i) 或 (ii) 中的另外的乙烯基单体;

[0068] 其中, (i)+(ii)+(iii) 加起来为 100%; 和

[0069] (2) 基于所述至少一种乙烯基聚合物 A 重量的 0.01-10wt%, 更优选 0.05-6wt%, 尤其 0.1-5wt% 的至少一种多胍化合物 B;

[0070] 其中：

[0071] (a) 所述组合物提供König硬度 $\geq 40$  秒的膜涂层；并且

[0072] (b) 所述组合物对老化的醇酸树脂表面提供良好的湿附着力。

[0073] 在本发明的另一实施方式中，水性涂料组合物包括：(1) 至少一种具有至少 15KDa 的重均分子量 (Mw) 和至少 0°C，更优选至少 20°C 的 T<sub>g</sub> 的乙烯基聚合物 A 的水性分散液，其中，所述至少一种乙烯基聚合物 A 由如下组分聚合形成：

[0074] (i) 0.5-18wt%，更优选 0.8-11wt%，尤其 1-7wt% 的至少一种含酸官能团的乙烯基单体；

[0075] (ii) 0wt% 的至少一种含羰基官能团的乙烯基单体；和

[0076] (iii) 99.5-82wt%，更优选 99.2-89wt%，尤其 93-99wt% 的不包括在 (i) 或 (ii) 中的另外的乙烯基单体；

[0077] 其中，(i)+(ii)+(iii) 加起来为 100%；和

[0078] (2) 基于所述至少一种乙烯基聚合物 A 重量的 0.01-10wt%，更优选 0.05-6wt%，尤其 0.1-5wt% 的至少一种多胍化合物 B；

[0079] 其中：

[0080] (a) 所述组合物提供König硬度 $\geq 40$  秒的膜涂层；并且

[0081] (b) 所述组合物对经处理的聚烯烃表面提供良好的附着力。

[0082] 在本发明的另一实施方式中，提供了根据本发明的组合物（如上定义）用于涂敷聚合物基材表面，特别是老化的醇酸树脂表面或经处理的（优选经电晕处理的）聚烯烃（优选双向拉伸聚丙烯 BOPP）表面，的用途。尤其在涂敷 BOPP 的情况下，在另一实施方式中，本发明的组合物用于为次级涂层（即，随后涂敷的涂层，优选是水基和 / 或 UV 固化油墨）提供初级涂层。

[0083] 配制适当的话，本发明的水性组合物可以例如用于膜、上光剂、清漆、漆、涂料和油墨。然而，它们特别可用于并适用于木质基材（例如，木质地板、窗框）和塑料、纸制和金属基材的保护层。因此，本发明的另一实施方式提供了一种采用本发明的组合物涂敷的基材。

[0084] 本发明的另一实施方式提供了一种用于制备根据本发明的水性涂料组合物的方法，所述方法具有如下步骤：(a) 将单体 (i)-(iii) 进行水性乳液聚合以形成所述的至少一种聚合物 A；(b) 在所述聚合以前、期间或以后，添加所述多胍化合物 B，其中，用于聚合物 A 的单体的量，所述聚合物 A 的 T<sub>g</sub> 和 Mw，所用多胍 B 化合物的量和所述组合物的König硬度如上所定义。

[0085] 本发明的水性组合物可以用在各种应用中，并且为了上述应用目的，该组合物可以进一步可选与其它添加剂或组分组合或配制以形成组合物，例如，消泡剂、流变控制试剂、增稠剂、分散和稳定剂（通常是表面活性剂）、润湿剂、填料、扩链剂、杀真菌剂、杀菌剂、防冻剂、蜡和颜料。

[0086] 被涂敷的组合物可以在室温下自然干燥，或干燥工艺可以通过加热来加速。

[0087] 现在，本发明通过如下实施例说明，但并非受限于如下实施例。除非另有声明，所有的份、百分比和比都是以重量为基准。实例号前的前缀 C 表示它是用于比较的比较例。

[0088] 所用缩写：

[0089] S = 苯乙烯

- [0090] MMA = 甲基丙烯酸甲酯  
[0091] MAA = 甲基丙烯酸  
[0092] BA = 丙烯酸正丁酯  
[0093] 2-EHA = 丙烯酸 2-乙基己酯  
[0094] AA = 丙烯酸  
[0095] LMKT = n-月桂基硫醇  
[0096] SLS = 月桂基硫酸钠  
[0097] t-BHP0 = 叔丁基过氧化氢  
[0098] iAA = 异抗坏血酸  
[0099] CTA = 链转移剂

[0100] 聚合物 1-11 的制备方法

[0101] 在每个制备方法中,在装有搅拌器、氮气入口、温度计和挡板的 2 升三口圆底玻璃反应器中加入表 1 中所列用量的反应物。在滴液漏斗中,通过将水和 SLS 与表 1 中所示用量的单体搅拌来制备(加料保持在室温下)用于乳化单体物料的混合物。每个制备方法中,0.5wt%的过硫酸铵(基于单体总量)用作引发剂。SLS 的用量和在各个制备方法中其在反应相和单体物料中的分配由目标粒子尺寸来决定。将反应器的温度加热到 85°C,于是,将单体物料在 120 分钟内加入。将反应混合物在 85°C 下保持 30 分钟,此后冷却到室温。如果必要的话,在这个阶段在 85°C 下使用 t-BHP0 和 iAA(基于单体二者均为 0.1wt%)以消耗剩余的单体。利用 25%氨水溶液,将 pH 调节至约 7-8。最后,将反应混合物过滤并收集(在各个情况下为聚合物乳液)。表 1 中还示出了所制备聚合物的规格。所有被制备的聚合物具有 40%的固含量和低于 0.10%的凝结物。

[0102] 表 1 的下部给出了每个制备方法中以 wt%计的单体组分。

[0103]

表 1

聚合物	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
反应器相											
水	391.3	391.3	389.7	391.3	389.8	584.8	584.8	587.2	587.2	584.9	587.2
SLS	-	-	2.9	-	2.9	4.4	4.4	-	-	4.3	-
单体物料											
水	188.8	185.2	184.1	188.8	184.4	276.2	276.2	283.9	283.5	276.6	283.9
SLS	10.5	15.7	16.6	10.5	16.2	24.9	24.9	14.8	15.4	24.3	14.8
MMA	-	241.2	-	143.7	-	-	278.9	-	-	352.5	398.1
BA	-	131.0	-	230	-	-	301.2	-	-	191.4	186.3
S	277.2	-	252.4	-	227.2	389.1	-	270.5	404.2	-	-
2-EHA	112.2	-	118.8	-	143.0	167.6	-	290.3	166.5	-	-
MAA	-	19.6	19.5	-	-	-	5.9	29.5	5.8	28.6	-
AA	3.9	-	-	19.7	11.5	29.3	-	-	-	-	5.9
CTA	-	-	-	-	LMKT	-	-	-	LMKT	LMKT	-
Tg(°C)	40	40	40	0	40	40	10	10	40	40	40
Mw(kDa)	99	383	177	190	16	141	200	136	31	32	30
PH	7.4	7.2	7.5	7.2	7.7	7.2	7.1	7.1	7.1	7.2	7.2
粒子尺寸(nm)	350	351	87	325	93	1.03	92	238	295	84	332

[0104]

	10	9	22	39	51	28	89	22	24	44	16
粘度(mPa.s)											
单体(wt%)											
MMA	-	61.6	-	36.5	-	-	47.6	-	-	61.6	67.4
BA	-	33.4	-	58.5	-	-	51.4	-	-	33.4	31.6
S	70.5	-	64.6	-	59.5	66.4	-	45.8	70.1	-	-
2-EHA	28.5	-	30.4	-	37.5	28.6	-	49.2	28.9	-	-
MAA	-	5	5	-	-	-	1	5	1	5	-
AA	1	-	-	5	3	3	-	-	-	-	1

[0105] 聚合物 12 的制备方法

[0106] 制备两种经乳化的单体物料。单体物料 1 通过如下方法制备：将水 (142.0g)、

SLS(7.4g)、过硫酸铵(1.3g)、MMA(14.8g)、S(190.7g)和2-EHA(89.7g)进行混合。单体物料2通过如下方法制备:将水(142.0g)、SLS(7.4g)、过硫酸铵(1.3g)、MAA(14.8g)、S(79.2g)和2-EHA(201.2g)进行混合。

[0107] 在装有搅拌器、氮气入口、温度计和挡板的2升三口圆底玻璃反应器中加入水(587.2g)和过硫酸铵(0.3g)。

[0108] 将反应器相的温度升至85℃,将单体物料1在120分钟内加入反应器中,同时将单体物料2在120分钟内加入单体物料1中。在完成单体加料后,将反应混合物在85℃下保持30分钟,此后冷却到室温。如果必要的话,在这个阶段在85℃下使用t-BHP0和iAA(基于单体二者为0.1wt%)以消耗任何剩余的单体。利用25%氨水溶液,调节pH。最后,将反应混合物过滤并收集为聚合物乳液。聚合物12具有7.0的pH,9mPa.s的粘度,40%的固含量并且具有低于1.10%的凝结核。粒子尺寸为190nm,Mw为151kDa,基于全部单体组分(物料1和物料2)的经计算的T<sub>g</sub>为10℃。

[0109] 实施例 1-11、14、15 和 16

[0110] 涂料配方

[0111] 将固含量为40%的聚合物1-11的各个乳液100g根据表2和表4所列的用量与己二酸二酰肼(ADH)共混。这些共混物通过添加乙二醇(5g)、Dehydran 1293(0.3g)和49.5克基于金红石TiO<sub>2</sub>的颜料膏来配制。采用50%Borchigel L75N溶液将粘度调节至4000-6000mPa.s。

[0112] 实施例 12

[0113] 将100g固含量为40%的聚合物9乳液与3.23g来自Asahi kasei的Hardner SC聚氨基脲化合物(替代ADH)组合。这种共混物通过添加乙二醇(5g),Dehydran 1293(0.3g)和49.5克基于金红石TiO<sub>2</sub>的颜料膏来配制。采用50%Borchigel L75N溶液将粘度调节至4000-6000mPa.s。

[0114] 实施例 13

[0115] 将100g固含量为40%的聚合物12乳液与ADH(2.79g)组合。这种共混物通过添加乙二醇(5g),Dehydran 1293(0.3g)和49.5克基于金红石TiO<sub>2</sub>的颜料膏来配制。采用50%Borchigel L75N溶液将粘度调节至4000-6000mPa.s。

[0116] 对比例 C1、C2 和 C3

[0117] 如上所述但未采用己二酸二酰肼来配制聚合物4和11的乳液分别得到对比例C1和C2(见表2)。重复EP 148386的实例3得到对比例C3(见表5)

[0118] 表 2

[0119]

实施例	聚合物	ADH(g)
1	1	0.8
2	2	3.2



3	3	3.2
4	4	3.9
5	5	2.3
6	6	3.9
7	7	0.7
8	8	3.2
9	9	0.7
10	10	3.2
11	11	0.8
13	12	2.8
C1	4	-
C2	11	-

[0120] 用于老化的醇酸树脂基材的测试方法

[0121] (i) 湿附着力测试

[0122] 在金属平板上涂敷醇酸树脂初级层 (Schakelverf, 来自 Sigma) 并在 23°C 下老化 14 天。将实施例 1-11 和对比例 C1 和 C2 的经配制的涂料组合物利用例如 120 μm 涂敷器涂敷到老化的醇酸树脂平板上并在室温下干燥 1 小时, 然后在 50°C 下 16 小时。将各个经涂敷的平板的一半打磨 (3M Fre-cut 沙纸 (P220))。在两个半份中, 都利用标准刀进行十字切口得到 1cm<sup>2</sup> 的正方形。将平板放置在 Erichsen™ 擦拭测试仪上并利用 15cm<sup>3</sup> 的擦拭介质进行擦拭测试。擦拭介质是在 200 份水中的 1 份 Reworyl™ NKS (可得自 Goldschmidt, Germany)。在每 500 次擦拭后, 应用 15cm<sup>3</sup> 擦拭介质。在 2000 次擦拭后 (或更早, 如果涂层已经被除去了话), 附着力的水平被评定为 0-5 (0, > 65% 的涂层被除去; 1, 36-65% 的涂层被除去; 2, 16-35% 的涂层被除去; 3, 6-5% 的涂层被除去; 4, 1-5% 的涂层被除去; 5, 涂层完好)。如果在擦拭测试后涂层完好, 则将该涂层干燥并根据 DIN 53151 进行胶带测试。将胶带采用高指压附到经涂敷的醇酸树脂平板上, 并将胶带采用高速除去。如果在 2000 次擦拭或更少的擦拭后涂层被除去 (0 级或 1 级), 则不进行胶带测试。所给出的数字表示在除去胶带 (宽 25mm 的 Sellotape™ 1109) 后被剥离的涂层的百分率。在胶带测试后, 再次

评定湿附着力水平等级 0 (> 65% 的涂层被除去) 至 5 (涂层完好)。因此优选地, 当将本发明的水性涂料组合物涂敷到老化的醇酸树脂表面时在 2000 次擦拭后仅 0-5% 的上述水性涂料组合物被除去。

[0123] (ii) 耐水性

[0124] 在 Leneta™ 卡片上, 由实施例 1-11 和对比例 C1 和 C2 涂料浇铸 100 μm 湿膜。将膜在室温下干燥 4 小时, 接着在 52°C 下 16 小时。在冷却到室温后, 将采用去矿物水浸泡的棉织物放置在膜顶部并用小陪替氏培养皿覆盖。将其放置 16 小时。在将水和织物除去后, 目视评估膜外观。

[0125] 水的影响被评定为 0 (膜被除去) 至 5 (未见受损), 以及 - 表示未测定。

[0126] 表 3

[0127]

实施例	擦拭数	湿附着水平	胶带测试	耐水性
1	2000	5	0	5
2	2000	5	0	5
3	2000	1	-	4
4	2000	0	-	5
5	2000	5	5	4
6	2000	0	-	5
7	2000	5	5	3
8	2000	5	5	4
9	2000	5	5	5
10	2000	5	4	5
11	2000	5	5	4
12	2000	5	2	4

13	2000	4	4	4
C1	200	0	-	5
C2	300	0	-	5

[0128] 表 3 中的结果表明,与未存在 ADH 的实例 (C1 和 C2) 相比,添加 ADH 对老化的醇酸树脂的附着力具有非常有利的影晌 (甚至是在实施例 3 和 6 中,可以进行 2000 次擦拭,而在 C1 和 C2 中,仅可以进行不超过 300 次的擦拭)。另外,未以牺牲耐水性为代价。而且,表 3 还示出了,多氨基脲化合物 (实施例 12) 也使对老化醇酸树脂表面的湿附着力改善。

[0129] 实施例 14-16

[0130] 在这些实施例中,调查了在聚合物 8 中使用更少的多酰阱 (ADH) 对醇酸树脂初级层 (Schakelverf, 可得自 Sigma) 的湿附着力的影响,该醇酸树脂在 23°C 下老化 14 天,结果列于表 4 中。

[0131] 表 4

[0132]

实施例	ADH(g)	擦拭数 / 湿附着水平	胶带测试	耐水性
14	0.6	2000/5	5	5
15	1.3	2000/5	1	4
16	2.6	2000/5	3	4

[0133] 表 4 表明,即使减少 ADH 的量,对老化的醇酸树脂的湿附着力的水平仍很高。

[0134] 粘连性测试

[0135] 粘连性通过如下方法来测定:将经配制的聚合物组合物浇铸在 Leneta 卡片上 (120  $\mu$ m 湿膜) 并将膜在室温下干燥 1 小时,然后在 52°C 下 16 小时。将膜切成 3.5 $\times$ 3.5cm 的片,将各片的经涂敷侧彼此紧接着放置。将其放置在粘连性测试仪中,并在 52°C 下施加 1kg/cra<sup>2</sup> 的压力 4 小时。在将涂层片从支撑台上除去后,将其分离并目视评估损失,评定 5 (未见损伤) 至 0 (经涂敷的片未分离)。结果列于表 5 中。

[0136] 硬度测试

[0137] **König** 硬度通过如下方法测定:将经配制的聚合物组合物浇铸在玻璃片上 (80  $\mu$ m 湿膜) 并将膜在室温下干燥 1 小时,然后在 52°C 下 16 小时。如下表 5 列出了这些结果。

[0138] 表 5

[0139]

[0140]

实施例	耐粘连性	König 硬度(秒)
1	3	104
2	5	91
3	2	140
4	2	41
5	2	59
6	3	119
7	2	50
8	2	50
9	2	71
10	2	130
11	5	60
12	3	170
13	4	45
14	2	51
15	2	51
16	2	50
C3	0	30

[0141] 表 5 表明, 根据本发明的聚合物与 C3 相比更硬并具有更好的耐粘连性。这表明, 根据 EP148386 的聚合物不可用于涂料应用。

[0142] 对 BOPP 附着力的测试方法

[0143] 对于这个测试, 使用双向拉伸聚丙烯 (BOPP) 基材, 它厚 50 微米由 Innovia Films 提供。将 BOPP 基材采用 Vetaphone ET-1, 在 10m/min 的线速度下, 采用 325W 进行电晕处理。

[0144] 聚合物 1-12 的乳液采用 0.4wt% 的无定型硅土配制并稀释至最终固含量为 15wt%。将配制品采用 RK 涂敷仪涂敷到 BOPP 基材上, 干重 1g/m<sup>2</sup>。膜涂敷的速度被设定为 10m/分钟, 被涂敷的膜在 98°C 下干燥约 10 秒。本发明的组合物对 BOPP 的附着力通过 DIN53151 胶带测试米测定。

[0145] 因此, 当本发明的水性涂料组合物被涂敷到经处理的聚烯烃表面上时, 在胶带测试 (DIN 53151) 期间, 优选 < 10%, 更优选 < 8% 的水性涂料组合物被除去。

[0146] 检查油墨对经本发明的聚合物初级涂敷的 BOPP 的附着力。所用的油墨是商业可得的 UV 固化油墨 (Combination white), 该油墨在测试附着力 24 小时以前利用 420nm 的 UV 灯在  $250\text{mJ}/\text{cm}^2$  下固化两次。根据 DIN53151 测试 UV 固化油墨对经本发明的聚合物初级涂敷的 BOPP 的附着力。结果列于表 6 中。

[0147] 表 6

[0148]

聚合物	对 BOPP 的附着力 (剥离的%)	油墨的附着力 (剥离的%)
1	0	0
2	0	0
3	0	0
6	0	0
7	0	0
8	0	0
9	0	0
10	0	0
11	0	5
12	0	未测量
C1	90	100
C2	0	100

[0149] 表 6 表明了, 根据本发明的组合物对 BOPP 具有改善的附着力, 并且油墨对经本发明的组合物初级涂敷的 BOPP 的附着力也被改善了。