

[19]中华人民共和国专利局

[51]Int.Cl<sup>6</sup>

C08F220/08



# [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 97117472.5

[43]公开日 1998 年 3 月 18 日

[11] 公开号 CN 1176260A

[22]申请日 97.8.20

[30]优先权

[32]96.8.20 [33]US[31]024,422

[71]申请人 罗姆和哈斯公司

地址 美国宾夕法尼亚州

[72]发明人 T·G·马德勒

[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 全 菁

权利要求书 3 页 说明书 20 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 同时含酸和胺官能团的聚合物组合物的  
制备方法

[57]摘要

公开了一种在自由基引发的加聚条件下制备酸和胺官能聚合物的方法。该方法涉及共聚合一种酸酐单体和一种烯属不饱和单体，以生成一种酸酐聚合物，然后于其中加入碱，之后立即加入一种二胺，然后使各组分反应。优选的介质是水性的。还公开了一种由这里所述的自由基引发的加聚方法形成的酸和胺官能聚合物。

## 权 利 要 求 书

1.一种在自由基引发的加聚条件下制备酸和胺官能聚合物的方法，包含下述步骤：

(a) 首先，将一种酸酐单体与一种烯属不饱和单体进行共聚，生成一种酸酐聚合物，其中酸酐单体的量基于全部单体重为 0.1wt % 至 50wt %；

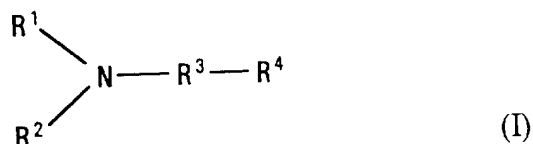
(b) 然后于其中加入碱；

(c) 然后立即加入相对于每摩尔酸酐为 0.001 至 2.0 摩尔的二胺；  
和

(d) 使各组份反应。

2.权利要求 1 的方法，其中聚合在水性介质中实施，酸酐单体与一种烯属不饱和单体的共聚合在表面活性剂的存在下完成，碱和二胺是在聚合物的大部分酸酐官能团水解之前加入到体系中的。

3.权利要求 1 的方法，其中的二胺包含下式表示的化合物：



其中：

$\text{R}^1 = \text{H}$ ；

$\text{R}^2 = \text{H}$ ，低级烷基，任选地含有杂原子如 O，S 或 N，只要该基团不与酸酐反应；

$\text{R}^3$  是一任意性可有可无的间隔基团，可以是低级亚烷基，任选地含有仲，叔或季低级烷基，也可任选地含有杂原子如 O，S 或 N，只要该基团不与酸酐反应；

$\text{R}^4$  为一空间受阻的，任选地为环状的胺，它不与酸酐反应，任选地含有非胺反应性的取代基。

4.权利要求 3 的方法，其中： $\text{R}^4 = \text{NR}^5\text{R}^6$  或 4 至 7 元含氮环，任选地被非胺反应性基团如杂原子或仲，叔或季低级烷基所取代； $\text{R}^5$ ， $\text{R}^6 = \text{H}$ ，低级烷基，任选地含有仲，叔或季低级烷基，并且也可任选地含

有杂原子如 O, S 或 N, 只要该基团不与酸酐反应; 并且条件是只有当另一个是叔丁基或一更受阻的基团时,  $R^5$  或  $R^6$  可为 H。

5. 权利要求 4 的方法, 其中二胺选自如下: 3 - 二乙氨基丙胺, 3 - 二甲氨基丙胺, N, N - 二乙基 - N' - 甲基乙二胺, N, N - 二乙基乙二胺, 氨基丙基二乙醇胺, 2 - 氨基 - 5 - 二乙氨基戊烷, 4 - (2 - 氨基乙基) 吗啉, 氨基丙基吗啉, 1 - 氨基 - 4 - 甲基哌嗪, 2 - (氨基甲基) - 1 - 乙基吡咯烷, 4 - 氨基吗啉, 1 - 氨基 - 4 - (2 - 羟乙基) 哌嗪, N - 氨基六亚甲基亚胺, 三丙酮二胺, N - 丁基三丙酮二胺, 2 - (氨基甲基) 吡啶, 3 - (氨基甲基) 吡啶, 4 - (氨基甲基) 吡啶, 和 5 - 氨基 - 2 - 甲氧基吡啶。

6. 权利要求 5 的方法, 其中二胺选自如下: 3 - 二甲氨基丙胺, 三丙酮二胺, 和 N - 丁基三丙酮二胺。

7. 权利要求 1 的方法, 其中酸酐单体选自那些含有不饱和部分并可进行自由基聚合的化合物。

8. 权利要求 7 的方法, 其中酸酐单体选自如下: 柠康酸酐, 马来酸酐, 四氢邻苯二甲酸酐, 衣康酸酐, 丙烯酸酐, 甲基丙烯酸酐, 正辛烯基琥珀酸酐, 正癸烯基琥珀酸酐, 正十二碳烯基琥珀酸酐, 正十四碳烯基琥珀酸酐, 正十六碳烯基琥珀酸酐, n-tricontenyl 琥珀酸酐, 壬烯基琥珀酸酐, 异十六碳烯基琥珀酸酐, 和异十八碳烯基琥珀酸酐。

9. 权利要求 8 的方法, 其中酸酐单体选自丙烯酸酐或甲基丙烯酸酐。

10. 由下述自由基引发的加聚方法形成的酸和胺官能聚合物:

(a) 首先, 将一种酸酐单体与一种烯属不饱和单体进行共聚合, 生成一种酸酐聚合物, 其中酸酐单体的量基于全部单体重为 0.1wt % 至 50wt %;

(b) 然后于其中加入碱;

(c) 然后立即加入相对于每摩尔酸酐为 0.001 至 2.0 摩尔的二胺; 和

(d) 使各组份反应。

11. 权利要求 10 的聚合物, 其中与二胺一起加入一种第二化合物, 这一第二化合物选自如下: 单胺, 单醇, 二反应性二胺, 二元醇, 多反



应性多胺，多元醇，氨基硅烷，和多氨基硅烷。

## 同时含酸和胺官能团的聚合物组合物的制备方法

本发明涉及新的酸和胺官能聚合物，以及它们的制备方法。该方法适用于含水体系，极性溶剂体系，非极性溶剂体系，或它们任何组合的体系。由于本发明方法涉及到将一种胺官能团引入阴离子稳定的胶乳，因此它尤其适用于制备胶乳组合物。

短语“阴离子稳定的胶乳”指的是由于在胶乳颗粒的表面上或附近存在被吸附的或化学键合的阴离子基团，而获得胶体稳定性的胶乳。对胶乳合成来说，通常阴离子稳定剂比阳离子稳定剂更优选，这是因为它们易于得到，成本较低，并且在较低的使用量时可对胶乳提供较高的胶体稳定性。然而，乳液聚合领域的技术人员熟知，给胶乳赋予阳离子特性将对提高所得涂料的工作性能大为有益。

将胺官能团引入阴离子稳定的胶乳是很困难的。一种公知的方法是在聚合时使用含胺单体和含酸单体。该方法的主要缺点是，在典型的一步阴离子聚合中，强碱性，极性，含胺单体的引入将导致阳离子聚合种的生成，它们将在一定程度上凝结并絮凝阴离子稳定的胶乳粒子，以至所得的胶乳具有很小或无商业价值。此外，由于反应器中过量凝聚物的聚集，会带来严重的反应器清理问题。

US 3,404,114(Snyder 等)和 US 4,760,110(Das)均阐述了无凝聚物的制备酸和胺官能胶乳的两步法，其中首先形成羧酸官能胶乳，然后通过加入碱将乳液的 pH 值升高，最终通过加入一种胺官能单体引入胺官能团。这些方法的主要缺点是，它们通过两步聚合法制备，在胶乳粒子中这将使酸和胺部分隔离在分离的聚合物链上。

某些类型的酸-胺溶液聚合物是公知的，其中胺单体，例如甲基丙烯酸二甲氨基乙酯，与甲基丙烯酸或其它丙烯酸酯类进行聚合。这些类型的酸-胺聚合物的主要局限性是可得胺官能单体相对很少。

本发明涉及一种在自由基引发的加聚条件下制备一种酸和胺官能聚

合物的方法，它包含下述步骤：（a）首先，将一种酸酐单体与一种烯属不饱和单体进行共聚，生成一种酸酐聚合物，其中酸酐单体的量基于全部单体重为 0.1wt % 至 50wt %；（b）然后于其中加入碱；（c）然后立即加入相对于每摩尔酸酐为 0.001 至 2.0 摩尔的二胺；（d）使各组份反应。

本发明还涉及一种由自由基引发的加聚方法形成的酸和胺官能聚合物，该方法为：（a）首先，将一种酸酐单体与一种烯属不饱和单体进行共聚，生成一种酸酐聚合物，其中酸酐单体的量基于全部单体重为 0.1wt % 至 50wt %；（b）然后于其中加入碱；（c）然后立即加入相对于每摩尔酸酐为 0.001 至 2.0 摩尔的二胺；（d）使各组份反应。

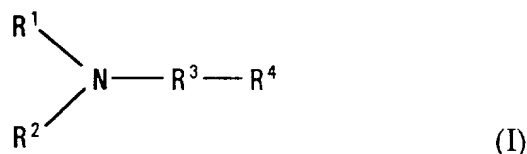
本说明书中使用的下述术语具有下述定义，除非上下文中另有清楚的说明。“胶乳”或“胶乳组合物”指的是可由通常的聚合方法，例如通过乳液聚合制备的一种水不溶性聚合物的分散体，“树脂”指的是胶乳中的聚合物。“酸-胺聚合物”或“酸和胺官能聚合物”指的是一种同时含有酸和胺官能团的聚合物；而“酸-胺胶乳”或“酸和胺官能胶乳”指的是其中粒子，但不一定是构成粒子的单个聚合物链，同时含有酸和胺官能团的胶乳。“二胺”指的是至少含两个胺基团的化合物，因此包括三胺等。与烷基或亚烷基连用的“低级”指的是  $C_{1-12}$ 。说明书中使用下述缩写：nm=纳米；g=克；THF = 四氢呋喃；以及 wt % = 重量百分比。如不另加说明的话指定的范围是指包括端值。

现已发现，一种含伯胺或非受阻仲胺作为第一胺，叔胺或受阻仲胺作为第二胺的二胺将与乳液聚合物中的一当量聚合的酸酐反应，在乳液聚合物中同时生成一个酸基团和一个酰氨基-胺基团。酰氨基-胺部分的酰氨基部分是由二胺的伯胺或非受阻仲胺端与乳液聚合物中的酸酐官能团反应生成的。二胺的叔胺或受阻仲胺部分不与酸酐反应，将保持“原样”，因此生成一种同时含酸基团和胺基团的乳液聚合物。

现还发现，含有可与偶联在不与酸酐反应的叔胺或受阻仲胺上的酸酐反应的醇基团的类似氨基醇，将生成一种同时含酸和胺基团的聚合物。这种情况下，氨基醇生成的是酯氨基，而不是酰氨基胺基团。通常，典型地，由于胺是比醇更好的亲核试剂，酸酐聚合物与醇的反应进行得

要比与类似胺的反应慢得多。

可生成这些酸-胺聚合物的二胺通常由下述的式 (I) 描述:



其中:

$\text{R}^1 = \text{H}$ ;

$\text{R}^2 = \text{H}$ , 低级烷基, 任选地含有杂原子如 O, S 或 N, 只要该基团不与酸酐反应;

$\text{R}^3$  是一任意性可有可无的间隔基团, 可以是低级亚烷基, 任选地含有仲, 叔或季碳, 也可任选地含有杂原子如 O, S 或 N, 只要该基团不与酸酐反应;

$\text{R}^4$  为一空间受阻的, 任选地为环状的胺, 它不与酸酐反应, 任选地含有非胺反应性的取代基。

本说明书中使用的术语“不与酸酐反应的”是指如下述试验确定的不与甲基丙烯酸酐反应的基团。95℃时, 一当量的二胺的每一官能胺部分与一当量的甲基丙烯酸酐在水中反应 16 小时。这时, 滴定产物中的甲基丙烯酸副产物。如果胺部分是非反应性的, 则 16 小时反应后产物将为 2 当量的甲基丙烯酸和一当量的起始胺。

优选的式 (I) 的二胺是这样一些化合物, 其中:  $\text{R}^4 = -\text{NR}^5\text{R}^6$  或 4 至 7 元含氮环, 任选地被非胺反应性基团如杂原子或仲, 叔或季低级烷基所取代;  $\text{R}^5, \text{R}^6 = \text{H}$ , 低级烷基, 任选地含有仲, 叔或季低级烷基, 并且也可任选地含有杂原子如 O, S 或 N, 只要该基团不与酸酐反应; 并且条件是只有当另一个是叔丁基或一更受阻的基团时,  $\text{R}^5$  或  $\text{R}^6$  可为 H。

一些适用于本发明的二胺的例子是: 3-二乙氨基丙胺, 3-二甲氨基丙胺, N, N-二乙基-N'-甲基乙二胺, N, N-二乙基乙二胺, 氨基丙基二乙醇胺, 2-氨基-5-二乙氨基戊烷, 4-(2-氨基乙基)吗啉, 氨基丙基吗啉, 1-氨基-4-甲基哌嗪, 2-(氨基甲基)-1-乙基吡咯烷, 4-氨基吗啉, 1-氨基-4-(2-羟乙

基)哌嗪, N-氨基六亚甲基亚胺, 三丙酮二胺, N-丁基三丙酮二胺, 2-(氨基甲基)吡啶, 3-(氨基甲基)吡啶, 4-(氨基甲基)吡啶, 和 5-氨基-2-甲氧基吡啶。最优选的二胺包括: 3-二甲氨基丙胺, 氨基丙基吗啉, 三丙酮二胺, 和 N-丁基三丙酮二胺。

本发明上下文中所用的二胺的用量可表达成二胺与酸酐的摩尔比。二胺与酸酐适用的摩尔比为每摩尔酸酐 0.001 至 2 摩尔二胺。优选的二胺与酸酐的摩尔比为每摩尔酸酐 0.01 至 1.5 摩尔二胺, 最优选的二胺与酸酐的摩尔比为每摩尔酸酐 0.1 至 1.0 摩尔二胺。

当所用的二胺(基于酸酐)小于完全当量时, 任选单胺, 单醇, 二反应性二胺, 二元醇, 多反应性多胺, 多元醇, 氨基硅烷, 和多氨基硅烷可作为共反应剂以使聚合物性能如玻璃化转变温度和交联的改进容易进行。适宜的这些化合物包括但不限于: 氨, 甲胺, 二甲胺, 乙胺, 二乙胺, 丙胺, 二丙胺, 异丙胺, 二异丙胺, 丁胺, 二丁胺, 异丁胺, 二异丁胺, 己胺, 环己胺, 2-(环己氨基)磺酸, 辛胺, 癸胺, , 十二烷基胺, 十六烷基胺, 十八烷基胺, 炔丙基胺, 烯丙基胺, 二甘醇胺, 乙二胺, 二亚乙基三胺, 三亚乙基三胺, 四亚乙基五胺, 1-(2-氨基乙基)哌嗪, N-(2-氨基乙基)-1, 3-丙二胺, 4-(氨基甲基)哌啶, 1, 2-二氨基丙烷, 1, 3-二氨基丙烷, 3, 3'-二氨基二丙胺, 1, 4-二氨基丁烷, 1, 6-己二胺, 1, 7-庚二胺, 1, 8-辛二胺, 1, 9-壬二胺, 1, 10-癸二胺, 1, 12-十二烷二胺, 1, 2-二氨基环己烷, N, N-二乙基乙二胺, 乙二醇, 二甘醇, Jeffamine<sup>®</sup>C-346, Jeffamine<sup>®</sup>D-230, Jeffamine<sup>®</sup>D-400, Jeffamine<sup>®</sup>D-2000, Jeffamine<sup>®</sup>D-4000, Jeffamine<sup>®</sup>DU-700, Jeffamine<sup>®</sup>ED-600, Jeffamine<sup>®</sup>ED-900, Jeffamine<sup>®</sup>ED-2001, Jeffamine<sup>®</sup>ED-4000, Jeffamine<sup>®</sup>ED-6000, Jeffamine<sup>®</sup>EDR-148, Jeffamine<sup>®</sup>T-403, Jeffamine<sup>®</sup>T-3000, Jeffamine<sup>®</sup>T-5000, 六亚甲基-双-三丙酮二胺, Polymin FG<sup>®</sup>, Polymin FG-SG<sup>®</sup>, Polymin P, Polymin PR-971<sup>®</sup>, Polymin G-35-SG<sup>®</sup>, 1, 7-庚二醇, 1, 2, 3-庚三醇, 1, 8-辛二醇, 1, 9-壬二醇, 1, 10-癸二醇, 1, 12-十二烷二醇, 1, 16-

十六烷二醇，三甘醇，四甘醇，丙二醇，二丙二醇，三丙二醇，四丙二醇，丁二醇，1，5-戊二醇，1，6-己二醇，聚丙烯酸羟乙酯和其共聚物，聚甲基丙烯酸羟乙酯和其共聚物，聚丙烯酸羟丙酯和其共聚物，聚甲基丙烯酸羟丙酯和其共聚物，聚乙烯醇和其共聚物，乙醇胺，二乙醇胺，2-(2-氨基乙氧基)乙醇，2-(2-氨基乙基氨基)乙醇，2-(2-氨基乙基氨基)异丙醇，N-氨基乙基异丙醇胺，2-氨基-2-乙基-1，3-丙二醇，1-氨基-4-(2-羟乙基)哌嗪，6-氨基-1-己醇，氨基三羟甲基甲烷，5-氨基-1-戊醇，2-氨基-1-戊醇，2-氨基苯酚，3-氨基苯酚，4-氨基苯酚，N-甲基氨丙基三甲氧基硅烷，〔2-(3-三甲氧基甲硅烷基丙氨基)乙氨基〕-3-丙酸甲酯，N-(3-丙烯酰氧基-2-羟丙基)-3-氨基丙基三乙氧基硅烷，4-氨基丁基二甲基甲氧基硅烷，4-氨基丁基三乙氧基硅烷，(氨基乙基氨基甲基)苯乙基三甲氧基硅烷，N-(2-氨基乙基)-3-氨丙基三甲氧基硅烷，N-(6-氨基己基)氨丙基-三甲氧基硅烷，3-氨丙基二甲基乙氧基硅烷，3-氨丙基甲基二乙氧基硅烷，3-氨丙基二异丙基乙氧基硅烷，3-氨丙基三乙氧基硅烷，3-氨丙基三甲氧基硅烷，双(2-羟乙基)-3-氨丙基三乙氧基硅烷，1，4-双〔(3-甲氧基甲硅烷基)丙基〕乙二胺，双〔3-(三乙氧基甲硅烷基)丙基〕胺，三甲氧基甲硅烷基丙基二亚乙基三胺，以及类似的由前述的烷氧基氨基硅烷的水解和缩合得来的多氨基硅烷。

此外，若需要的话可以使用催化剂，以增加胺和醇与酸酐聚合物的反应速度。

适用于本发明的酸酐单体是那些含有不饱和部分并可进行自由基聚合的物质。酸酐单体可以是不饱和的开链酸酐或者是不饱和的环状酸酐。一些不饱和酸酐单体的例子是柠康酸酐，马来酸酐，四氢邻苯二甲酸酐，衣康酸酐，丙烯酸酐，甲基丙烯酸酐，正辛烯基琥珀酸酐，正癸烯基琥珀酸酐，正十二碳烯基琥珀酸酐，正十四碳烯基琥珀酸酐，正十六碳烯基琥珀酸酐，n-tricontenyl 琥珀酸酐，壬烯基琥珀酸酐，异十六碳烯基琥珀酸酐，和异十八碳烯基琥珀酸酐。用于本发明的优选的酸酐单体是丙烯酸酐或甲基丙烯酸酐。

聚合中所用的酸酐单体的量基于全部单体重为 0.1 至 50.0wt %。优选使用 0.5 至 35.0wt % 的酸酐单体；更优选使用 1.0 至 10.0wt %。

适用于本发明的典型的共聚单体为那些可与前述的酸酐单体进行自由基聚合的物质。用于本说明书中的术语“丙烯酸”是通常意义上用来描述聚合物的，这些聚合物中至少一种单体是丙烯酸或甲基丙烯酸类型的，包括丙烯酸和甲基丙烯酸，丙烯酸或甲基丙烯酸的酯，以及它们的取代的衍生物。“（甲基）丙烯酰基”包括丙烯酸和甲基丙烯酸衍生物。这些单体在本领域内是熟知的。这些丙烯酸单体的例子包括：（甲基）丙烯酸烷基酯如甲基丙烯酸甲酯，丙烯酸乙酯，丙烯酸甲酯，丙烯酸正丁酯，丙烯酸 2 - 乙基己酯，丙烯酸月桂酯，丙烯酸环己酯，丙烯酸异丙酯，丙烯酸异丁酯，丙烯酸正戊酯，丙烯酸正丙酯，甲基丙烯酸乙酯，甲基丙烯酸正丙酯，甲基丙烯酸正丁酯，甲基丙烯酸异丙酯，甲基丙烯酸正辛酯，甲基丙烯酸十二烷酯，丙烯酸新戊酯，丙烯酸正十四烷基酸，甲基丙烯酸正十四烷基酸，甲基丙烯酸异丁酯，甲基丙烯酸正戊酯，甲基丙烯酸正己酯，甲基丙烯酸异戊酯，甲基丙烯酸环戊酯，甲基丙烯酸正癸酯，及类似物；其它丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯如甲基丙烯酸 2 - 溴乙酯，甲基丙烯酸异冰片酯，甲基丙烯酸苯酯，甲基丙烯酸 1 - 萘酯，甲基丙烯酸苄酯，甲基丙烯酸 2 - 苯乙酯，丙烯酸 3 - 甲氧基丁酯，甲基丙烯酸 2 - 甲氧基丁酯，甲基丙烯酸 2 - 正丁氧基乙酯；活泼氢官能单体，包括羟基取代的（甲基）丙烯酸酯如丙烯酸 2 - 羟乙酯和丙烯酸 3 - 羟丙酯；（甲基）丙烯酸酯，包括磺酸如甲基丙烯酸磺基乙酯，和丙烯酸磺基丙酯；以及磷酸如（甲基）丙烯酸 2 - 二氧磷基乙酯。

其它可用于本发明的共聚单体包括：丁二烯，苯乙烯， $\alpha$  - 甲基苯乙烯，苯乙烯磺酸钠，乙烯基甲苯，丙烯腈，甲基丙烯腈， $\alpha$  - 氯代丙烯腈，乙基丙烯腈，甲基乙烯基醚，异丙基乙烯基醚，正丁基乙烯基醚，异丁基乙烯基醚，叔丁基乙烯基醚，2 - 乙基己基乙烯基醚，4 - 羟丁基乙烯基醚，1, 4 - 丁二醇二乙烯基醚，二甘醇二乙烯基醚，乙烯基酯如醋酸乙烯酯，一种有支链的烷烃羧酸乙烯酯（Vinyl versatate），丙酸乙烯酯，丁酸乙烯酯，异丁酸乙烯酯，己酸乙烯酯，2 - 乙基己酸乙烯酯和癸酸乙烯酯；烯丙基氯，甲代烯丙基氯，亚乙烯基二氯，氯乙

烯，氯乙烯，亚乙烯基二氯，乙烯基磺酸钠，乙烯基磺酸丁基酯，苯基乙烯基砷，甲基乙烯基砷，N-乙烯基吡咯烷酮，N-乙烯基噁唑烷酮，丙烯醛，丙烯酰胺，甲基丙烯酰胺，N，N-二甲基（甲基）丙烯酰胺，羟甲基丙烯酰胺，N-丁氧基（甲基）丙烯酰胺，异丁氧基（甲基）丙烯酰胺及其类似物；烯丙基三乙氧基硅烷，烯丙基三（三甲基甲硅烷氧基）硅烷，3-丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷，及其类似物；其它烯属不饱和羧酸酯如二和三羧酸如衣康酸及其类似物的二烷基或三烷基酯，包括马来酸二（2-乙基己基）酯，富马酸二甲酯，衣康酸二甲酯，柠康酸二乙酯，乌头酸三甲酯，中康酸二乙酯，衣康酸二（2-乙基己基）酯，和衣康酸二（2-氯代乙基）酯。

典型地，这些类型的单体在水溶性或油溶性引发剂的存在下聚合。适用的引发剂的例子包括：过硫酸盐，过氧化物，氢过氧化物，过碳酸盐，过乙酸盐，过苯甲酸盐，偶氮官能化合物和其它自由基生成种。

碱组份可以是任何可中和甲基丙烯酸并与聚合物酸酐反应的碱。适宜的碱的例子包括：氨，碱金属或碱性金属的氢氧化物， $C_1-3$ 烷基或二烷基胺，乙醇胺，二乙醇胺，N-甲基乙醇胺，和羟胺。优选使用氨，氢氧化钠，氢氧化钾，乙醇胺和二乙醇胺。

通常本发明的方法涉及自由基引发的加聚。尽管聚合优选在水性介质中实施，但也可使用极性或非极性的有机溶剂，或它们的混合物。由于本领域技术人员熟知这类聚合工艺，这里将不再过多讨论；然而，本发明方法中所用的改进将总结如下。首先，一种酸酐单体与一种烯属不饱和单体在适宜的介质中进行共聚合生成一种酸酐聚合物。这时往体系中引入碱，然后立即加入一种二胺，并使各组份反应。在水或极性溶剂存在于该介质的体系中，酸酐聚合物受到该介质的进攻；因此，碱和二胺的加入必须在酸酐聚合物显著分解之前。

在使用水性介质的场合，这些树脂的分散体可以是单级或多级粒子的形式。多级粒子至少含有两种互不相容的具有多种形态构型中的任一种的共聚物-例如：核/壳；壳不完全包封核的核/壳粒子；有多个核的核/壳粒子，互穿网络粒子；以及类似物，其中粒子表面积的大部分被至少一个外层级占据，粒子的内部至少被一个内层级占据。

表面活性剂通常用于乳液或分散聚合中以提供稳定性，同时控制粒子大小。通常的表面活性剂包括阴离子型或非离子型乳化剂或它们的结合。典型的阴离子乳化剂包括但不局限于：烷基硫酸的碱金属盐或铵盐，烷基醚硫酸的碱金属盐或铵盐，烷基芳基醚硫酸的碱金属盐或铵盐，烷基磺酸盐，脂肪酸的盐，磺基琥珀酸盐的酯，烷基二苯基醚二磺酸盐，络合有机磷酸酯的盐或游离酸。典型的非离子型乳化剂包括但不局限于：聚醚，例如包括直链和支链烷基和烷基芳基聚乙二醇和聚丙二醇醚和硫醚的氧化乙烯和氧化丙烯的缩合物；具有含约 7 至 18 个碳原子的烷基以及约 4 至 100 个亚乙基氧基单元的烷基苯氧基聚（氧化乙烯）乙醇；和己糖醇，包括脱水山梨糖醇，山梨糖醇酐，一缩甘露醇，和二缩甘露醇的聚氧化烯衍生物。基于最终组合物的总重量，本发明的聚合物组合物中所用的表面活性剂为 0.1-3wt% 或更大。

可包括于本发明的其它任选组分包括共溶剂，颜料，填料，分散剂，固化剂，润湿剂，消泡剂，紫外线吸收剂，抗氧剂，生物杀伤剂和稳定剂。

可使用固化剂或其混合物在成膜前或成膜后控制聚合物的分子量发展。典型的与酸酐反应的固化剂为二胺，三胺，四胺等，二元醇，三元醇，四元醇等，氨基醇，氨基硅烷，其中固化剂分子内多于一个的官能团与酸酐或其自身反应形成共价交联。这些任选的固化剂可在最终胶乳产品冷却至室温后加入其中。当固化剂为胺时，它或以游离胺或以其类似盐加入到胶乳中。优选的盐为乙酸盐，甲酸盐，乳酸盐，或碳酸氢盐。

在制备本发明的酸-胺聚合物时，可使用任何链转移剂，或其混合物控制分子量。适宜的链转移剂包括，例如， $C_1 - 12$  烷基或官能化烷基硫醇，巯基链烷酸的烷基或官能化烷基酯，或卤代烃，基于聚合物重量，在聚合物中的使用量为 0.1-10wt %。

本发明的聚合物尤其适用于皮革湿端加工的鞣制，复鞣或其它阶段的组合物中，以及抛光和涂料组合物中。

下述实施例用来进一步说明本发明的诸方面，但并不是要限制本发明的范围。

### 实施例 1

下表列出了本发明胶乳组合物的反应器用料。

| <u>反应器用料</u>            |       |
|-------------------------|-------|
| 组份                      | 量 (克) |
| <u>起始用料</u>             |       |
| 去离子水                    | 978.6 |
| 壬基酚 4.5EO 硫酸铵盐 ( 58 % ) | 6.7   |
| 月桂基硫酸钠 ( 28 % )         | 13.3  |
| 乙酸钠                     | 7.78  |
| <u>物料 A</u>             |       |
| 过硫酸铵                    | 6.5   |
| 去离子水                    | 36.0  |
| <u>物料 B</u>             |       |
| 丙烯酸聚合物种子(45 %; 150nm)   | 77.8  |
| <u>物料 C</u>             |       |
| 去离子水                    | 852.8 |
| 壬基酚 4.5EO 硫酸铵盐(58%)     | 26.6  |
| <u>物料 D</u>             |       |
| 丙烯酸丁酯                   | 910.0 |
| 甲基丙烯酸甲酯                 | 735.0 |
| 甲基丙烯酸酐                  | 87.5  |
| 甲基丙烯酸                   | 17.5  |
| <u>漂洗 1</u>             |       |
| 去离子水                    | 50.0  |
| <u>物料 E</u>             |       |
| 过硫酸铵                    | 1.0   |
| 去离子水                    | 60.0  |
| <u>物料 F</u>             |       |
| 壬基酚乙氧基化物 40EO(70 % )    | 50.0  |
| <u>聚合物反应物物料 # 1</u>     |       |

氢氧化铵 ( 28 % )

12.35

聚合物反应物物料 # 2

氨基丙基吗啉

52.5

去离子水

157.5

氮气保护下，将起始反应器用料搅拌加热至 85 - 88 °C，同时准备物料 A，C，D，E，和 F，聚合物反应物物料 # 1 和聚合物反应物物料 # 2。当反应釜达到 88 °C 时，将物料 A 在 2 分钟内加入反应器中。物料 A 加完后，立即在 5 分钟内将物料 B 加入反应器中。物料 B 加完后，立即同时开始加物料“CD”和物料 E（物料“CD”是在物料 C 中混入物料 D 制得的乳液）。在恒定的搅拌下于 150 分钟内加入物料 C/D，用时在加入物料 C/D 的过程中保持反应温度在 85 °C，物料 E 在 180 分钟内加入。加完物料 E 后，将反应器内容物冷却至 60 °C。这时，将聚合物反应物物料 # 1 在 5 分钟内加入至反应器中。在聚合物反应物物料 # 1 加完后，立即在 5 分钟内将物料 F 加入至反应器中。在物料 F 加完后，立即在 5 分钟内将聚合物反应物物料 # 2 加入至反应器中。在聚合物反应物物料 # 2 加完后，保持反应器温度在 60 °C 4 小时，以帮助聚合物反应物物料 # 1 和聚合物反应物物料 # 2 的消耗。（聚合物反应物物料的消耗可在反应中简单地通过联合使用气相色谱，电势滴定和 IR 来检测）。然后将反应器内容物冷却至 25 °C 并通过 100/325 目筛网过滤。

所得的过滤胶乳的 pH 值为 6.0，固含量为 45.0wt %，粒度为 200nm，Brookfield 粘度为 20 厘泊（1 号转子，60 转/分）。经由 100 和 325 目筛网过滤测定，胶乳基本上无凝聚物。

实施例 2

下表列出了本发明的胶乳组合物的反方器用料。重复实施例 1 的步骤，不同的是聚合物反应物物料 # 2 中的氨基丙基吗啉被二甲氨基丙胺替代。



| <u>反应器用料</u>            |       |
|-------------------------|-------|
| 组份                      | 量 (克) |
| <u>起始用料</u>             |       |
| 去离子水                    | 978.6 |
| 壬基酚 4.5EO 硫酸铵盐 ( 58 % ) | 6.7   |
| 月桂基硫酸钠 ( 28 % )         | 13.3  |
| 乙酸钠                     | 7.78  |
| <u>物料 A</u>             |       |
| 过硫酸铵                    | 6.5   |
| 去离子水                    | 36.0  |
| <u>物料 B</u>             |       |
| 丙烯酸聚合物种子(45 % ; 150nm)  | 77.8  |
| <u>物料 C</u>             |       |
| 去离子水                    | 852.8 |
| 壬基酚 4.5EO 硫酸铵盐(58%)     | 26.6  |
| <u>物料 D</u>             |       |
| 丙烯酸丁酯                   | 910.0 |
| 甲基丙烯酸甲酯                 | 735.0 |
| 甲基丙烯酸酐                  | 87.5  |
| 甲基丙烯酸                   | 17.5  |
| <u>漂洗 1</u>             |       |
| 去离子水                    | 50.0  |
| <u>物料 E</u>             |       |
| 过硫酸铵                    | 1.0   |
| 去离子水                    | 60.0  |
| <u>物料 F</u>             |       |
| 壬基酚乙氧基化物 40EO(70 % )    | 50.0  |
| <u>聚合物反应物物料 # 1</u>     |       |
| 氢氧化铵 ( 28 % )           | 12.35 |
| <u>聚合物反应物物料 # 2</u>     |       |

二甲氨基丙胺

37.2

去离子水

157.5

所得的过滤胶乳的 pH 值为 7.5，固含量为 44.5wt %，粒度为 205nm，Brookfield 粘度为 70 厘泊（1 号转子，60 转/分）。经由 100 和 325 目筛网过滤测定，胶乳基本上无凝聚物。

### 实施例 3

下表列出了本发明胶乳组合物的反应器用料。重复实施例 1 的步骤，不同的是聚合物反应物物料 # 2 中的氨基丙基吗啉被三丙酮二胺替代。

| 反应器用料                     |       |
|---------------------------|-------|
| 组份                        | 量 (克) |
| <u>起始用料</u>               |       |
| 去离子水                      | 978.6 |
| 壬基酚 4.5EO 硫酸铵盐 ( 58 % )   | 6.7   |
| 月桂基硫酸钠 ( 28 % )           | 13.3  |
| 乙酸钠                       | 7.78  |
| <u>物料 A</u>               |       |
| 过硫酸铵                      | 6.5   |
| 去离子水                      | 36.0  |
| <u>物料 B</u>               |       |
| 丙烯酸聚合物种子 ( 45 % ; 150nm ) | 77.8  |
| <u>物料 C</u>               |       |
| 去离子水                      | 852.8 |
| 壬基酚 4.5EO 硫酸铵盐 ( 58 % )   | 26.6  |
| <u>物料 D</u>               |       |
| 丙烯酸丁酯                     | 910.0 |
| 甲基丙烯酸甲酯                   | 735.0 |
| 甲基丙烯酸酐                    | 87.5  |
| 甲基丙烯酸                     | 17.5  |



### 漂洗 1

|      |      |
|------|------|
| 去离子水 | 50.0 |
|------|------|

### 物料 E

|      |      |
|------|------|
| 过硫酸铵 | 1.0  |
| 去离子水 | 60.0 |

### 物料 F

|                     |      |
|---------------------|------|
| 壬基酚乙氧基化物 40EO(70 %) | 50.0 |
|---------------------|------|

### 聚合物反应物物料 # 1

|               |       |
|---------------|-------|
| 氢氧化铵 ( 28 % ) | 12.35 |
|---------------|-------|

### 聚合物反应物物料 # 2

|       |       |
|-------|-------|
| 三丙酮二胺 | 56.9  |
| 去离子水  | 157.5 |

所得的过滤胶乳的 pH 值为 7.9，固含量为 45.0wt %，粒度为 210nm， Brookfield 粘度为 40 厘泊（ 1 号转子， 60 转/分）。经由 100 和 325 目筛网过滤测定，胶乳基本上无凝聚物。

### 实施例 4

下表列出了本发明胶乳组合物的反应器用料。重复实施例 1 的步骤，不同的是聚合物反应物物料 # 2 中的氨基丙基吗啉被 N - 丁基三丙酮二胺替代。

### 反应器用料

| 组份 | 量 ( 克 ) |
|----|---------|
|----|---------|

### 起始用料

|                         |       |
|-------------------------|-------|
| 去离子水                    | 978.6 |
| 壬基酚 4.5EO 硫酸铵盐 ( 58 % ) | 6.7   |
| 月桂基硫酸铵钠 ( 28 % )        | 13.3  |
| 乙酸钠                     | 7.78  |

### 物料 A

|      |      |
|------|------|
| 过硫酸铵 | 6.5  |
| 去离子水 | 36.0 |



| <u>物料 B</u>               |      |
|---------------------------|------|
| 丙烯酸聚合物种子 ( 45 % ; 150nm ) | 77.8 |

| <u>物料 C</u>             |       |
|-------------------------|-------|
| 去离子水                    | 852.8 |
| 壬基酚 4.5EO 硫酸铵盐 ( 58 % ) | 26.6  |

| <u>物料 D</u> |       |
|-------------|-------|
| 丙烯酸丁酯       | 910.0 |
| 甲基丙烯酸甲酯     | 735.0 |
| 甲基丙烯酸酐      | 87.5  |
| 甲基丙烯酸       | 17.5  |

| <u>漂洗 1</u> |      |
|-------------|------|
| 去离子水        | 50.0 |

| <u>物料 E</u> |      |
|-------------|------|
| 过硫酸铵        | 1.0  |
| 去离子水        | 60.0 |

| <u>物料 F</u>         |      |
|---------------------|------|
| 壬基酚乙氧基化物 40EO(70 %) | 50.0 |

| <u>聚合物反应物物料 # 1</u> |       |
|---------------------|-------|
| 氢氧化铵 ( 28 % )       | 12.35 |

| <u>聚合物反应物物料 # 2</u> |       |
|---------------------|-------|
| N - 丁基三丙酮二胺         | 77.3  |
| 去离子水                | 157.5 |

所得的过滤胶乳的 pH 值为 8.0，固含量为 44.5wt %，粒度为 205nm，Brookfield 粘度为 40 厘泊（1 号转子，60 转/分）。经由 100 和 325 目筛网过滤测定，胶乳基本上无凝聚物。

#### 实施例 5

下表列出了本发明胶乳组合物的反应器用料。重复实施例 1 的步骤，不同的是甲基丙烯酸酐的用量降低 50 %（基于单体量由 5 % 至 2.5wt %），以及聚合物反应物物料 # 2 中的氨基丙基吗啉减少 50 %。



| <u>反应器用料</u>              |       |
|---------------------------|-------|
| 组份                        | 量 (克) |
| <u>起始用料</u>               |       |
| 去离子水                      | 978.6 |
| 壬基酚 4.5EO 硫酸铵盐 ( 58 % )   | 6.7   |
| 月桂基硫酸钠 ( 28 % )           | 13.3  |
| 乙酸钠                       | 7.78  |
| <u>物料 A</u>               |       |
| 过硫酸铵                      | 6.5   |
| 去离子水                      | 36.0  |
| <u>物料 B</u>               |       |
| 丙烯酸聚合物种子 ( 45 % ; 150nm ) | 77.8  |
| <u>物料 C</u>               |       |
| 去离子水                      | 852.8 |
| 壬基酚 4.5EO 硫酸铵盐 ( 58 % )   | 26.6  |
| <u>物料 D</u>               |       |
| 丙烯酸丁酯                     | 910.0 |
| 甲基丙烯酸甲酯                   | 778.7 |
| 甲基丙烯酸酐                    | 43.7  |
| 甲基丙烯酸                     | 17.5  |
| <u>漂洗 1</u>               |       |
| 去离子水                      | 50.0  |
| <u>物料 E</u>               |       |
| 过硫酸铵                      | 1.0   |
| 去离子水                      | 60.0  |
| <u>物料 F</u>               |       |
| 壬基酚乙氧基化物 40EO(70 % )      | 50.0  |
| <u>聚合物反应物物料 # 1</u>       |       |
| 氢氧化铵 ( 28 % )             | 12.35 |
| <u>聚合物反应物物料 # 2</u>       |       |

|        |       |
|--------|-------|
| 氨基丙基吗啉 | 26.2  |
| 去离子水   | 157.5 |

所得的过滤胶乳的 pH 值为 8.2，固含量为 45.0wt %，粒度为 190nm，Brookfield 粘度为 20 厘泊（1 号转子，60 转/分）。经由 100 和 325 目筛网过滤测定，胶乳基本上无凝聚物。

#### 实施例 6

下表列出了本发明胶乳组合物的反应器用料。重复实施例 1 的步骤，不同的是甲基丙烯酸酐的用量加倍（基于单体量由 5 % 至 10wt %），以及聚合物反应物物料 # 2 中的氨基丙基吗啉也加倍。此外，通过在聚合物反应物物料 # 2 中加入额外的水将固体含量由 45 % 降至 38 %。

| <u>反应器用料</u>         |       |
|----------------------|-------|
| 组份                   | 量（克）  |
| <u>起始用料</u>          |       |
| 去离子水                 | 978.6 |
| 壬基酚 4.5EO 硫酸铵盐（58 %） | 6.7   |
| 月桂基硫酸钠（28 %）         | 13.3  |
| 乙酸钠                  | 7.78  |
| <u>物料 A</u>          |       |
| 过硫酸铵                 | 6.5   |
| 去离子水                 | 36.0  |
| <u>物料 B</u>          |       |
| 丙烯酸聚合物种子（45 %；150nm） | 77.8  |
| <u>物料 C</u>          |       |
| 去离子水                 | 852.8 |
| 壬基酚 4.5EO 硫酸铵盐（58 %） | 26.6  |
| <u>物料 D</u>          |       |
| 丙烯酸丁酯                | 910.0 |
| 甲基丙烯酸甲酯              | 647.6 |

|        |       |
|--------|-------|
| 甲基丙烯酸酐 | 174.8 |
| 甲基丙烯酸  | 17.5  |

漂洗 1

|      |      |
|------|------|
| 去离子水 | 50.0 |
|------|------|

物料 E

|      |      |
|------|------|
| 过硫酸铵 | 1.0  |
| 去离子水 | 60.0 |

物料 F

|                     |      |
|---------------------|------|
| 壬基酚乙氧基化物 40EO(70 %) | 50.0 |
|---------------------|------|

聚合物反应物物料 # 1

|               |       |
|---------------|-------|
| 氢氧化铵 ( 28 % ) | 12.35 |
|---------------|-------|

聚合物反应物物料 # 2

|        |        |
|--------|--------|
| 氨基丙基吗啉 | 104.8  |
| 去离子水   | 1131.2 |

所得的过滤胶乳的 pH 值为 8.0，固含量为 38.0wt %，粒度为 211nm，Brookfield 粘度为 8500 厘泊（4 号转子，60 转/分）。经由 100 和 325 目筛网过滤测定，胶乳基本上无凝聚物。

**实施例 7**

下表列出了本发明胶乳组合物的反应器用料。在该实施例中，基于全部单体量，甲基丙烯酸酐的量为 30.6 %，反应物物料 # 2 为 1 当量的二甲氨基丙胺（基于甲基丙烯酸酐）。步骤描述如下。

反应器用料

| 组份 | 量 (克) |
|----|-------|
|----|-------|

起始用料

|      |       |
|------|-------|
| 去离子水 | 782.1 |
|------|-------|

物料 A

|      |      |
|------|------|
| 过硫酸铵 | 0.33 |
| 去离子水 | 10.0 |

物料 B

丙烯酸聚合物种子 ( 32.5 %; 175nm ) 52.6

物料 C

去离子水 367.9

壬基酚 4.5EO 硫酸铵盐 ( 58 % ) 18.2

物料 D

丙烯酸乙酯 261.8

甲基丙烯酸甲酯 88.9

甲基丙烯酸酐 154.8

漂洗 1

去离子水 16.6

物料 E

过硫酸铵 0.64

去离子水 43.5

物料 F

去离子水 3223.2

聚合物反应物物料 # 1

氢氧化铵 ( 28 % ) 3.46

聚合物反应物物料 # 2

二甲氨基丙胺 102.7

氮气保护下, 将起始反应器用料搅拌加热至 85 - 88 ℃, 同时准备物料 A, C, D, E, 和 F, 聚合物反应物物料 # 1 和聚合物反应物物料 # 2。当反应釜达到 88 ℃ 时, 将物料 A 在 2 分钟内加入反应器中。物料 A 加完后, 立即在 5 分钟内将物料 B 加入反应器中。物料 B 加完后, 立即同时开始加物料 “CD” 和物料 E。(物料 “CD” 是在物料 C 中混入物料 D 制得的乳液)。在恒定的搅拌下于 60 分钟内加入物料 C/D, 同时在加入物料 C/D 的过程中保持反应温度在 85 ℃; 物料 E 在 70 分钟内加入。加完物料 E 后, 该反应器内容物于 85 ℃ 保温 30 分钟。这时, 将物料 F 在 5 分钟内加入到反应器中, 并且将聚合物反应物物料 # 1 在 5 分钟内加入到反应器中。聚合物反应物物料 # 1 加完后, 立即将聚合物反应物物料 #

2 在 5 分钟内加入到反应器中。聚合物反应物物料 # 2 加完后，保持反应器温度在 90 ℃ 8 小时，以帮助聚合物反应物物料 # 1 和聚合物反应物物料 # 2 的消耗（聚合物反应物物料的消耗可在反应中简单地通过联合使用气相色谱，电势滴定和 IR 来检测）。然后将反应器内容物冷却至 25 ℃ 并通过 100/325 目筛网过滤。

所得的过滤胶乳的 pH 值为 7.2，固含量为 11.2wt %，粒度为 254nm，Brookfield 粘度为 16000 厘泊（4 号转子，30 转/分）。经由 100 和 325 目筛网过滤测定，胶乳基本上无凝聚物。所得的胶乳或用酸或用碱，易于被转化成溶液聚合物。

### 实施例 8

下表列出了本发明胶乳组合物的反应器用料。重复实施例 5 的步骤，不同的是显著减少了聚合物反应物物料 # 2 中的氨基丙基吗啉，并且于冷却下来后的最终胶乳中后加入了一种固化剂。

| <u>反应器用料</u>         |       |
|----------------------|-------|
| 组份                   | 量（克）  |
| <u>起始用料</u>          |       |
| 去离子水                 | 978.6 |
| 壬基酚 4.5EO 硫酸铵盐（58 %） | 6.7   |
| 月桂基硫酸钠（28 %）         | 13.3  |
| 乙酸钠                  | 7.78  |
| <u>物料 A</u>          |       |
| 过硫酸铵                 | 6.5   |
| 去离子水                 | 36.0  |
| <u>物料 B</u>          |       |
| 丙烯酸聚合物种子（45 %；150nm） | 77.8  |
| <u>物料 C</u>          |       |
| 去离子水                 | 852.8 |
| 壬基酚 4.5EO 硫酸铵盐（58 %） | 26.6  |
| <u>物料 D</u>          |       |
| 丙烯酸丁酯                | 910.0 |

|                              |       |
|------------------------------|-------|
| 甲基丙烯酸甲酯                      | 778.7 |
| 甲基丙烯酸酐                       | 43.7  |
| 甲基丙烯酸                        | 17.5  |
| <u>漂洗 1</u>                  |       |
| 去离子水                         | 50.0  |
| <u>物料 E</u>                  |       |
| 过硫酸铵                         | 1.0   |
| 去离子水                         | 60.0  |
| <u>物料 F</u>                  |       |
| 壬基酚乙氧基化物 40EO(70 %)          | 50.0  |
| <u>聚合物反应物物料 # 1</u>          |       |
| 氢氧化铵 ( 28 % )                | 12.35 |
| <u>聚合物反应物物料 # 2</u>          |       |
| 氨基丙基吗啉                       | 2.62  |
| 去离子水                         | 15.75 |
| <u>后加入的固化剂</u>               |       |
| Jeffamine <sup>®</sup> D-400 | 37.2  |
| 去离子水                         | 141.8 |

所得的过滤胶乳的 pH 值为 9.5，固含量为 45.0wt %，粒度为 200nm， Brookfield 粘度为 30 厘泊（ 1 号转子， 60 转/分）。经由 100 和 325 目筛网过滤测定，胶乳基本上无凝聚物。于室温下干燥 10 天后所得的胶乳膜不溶于 95 % THF/4 % 水/1 % HCl 的溶液中，显示出其为高度固化/交联的丙烯酸膜。由实施例 5（没用固化剂）中的对照聚合物生成的膜溶于 95 % THF/4 % 水/1 % HCl 的溶液中，显示出其为未交联的膜。