

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C08L101/00

C09D 5/02 C08J 3/00

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 98811220.5

[43] 公开日 2001 年 1 月 3 日

[11] 公开号 CN 1278845A

[22] 申请日 1998.9.4 [21] 申请号 98811220.5

[30] 优先权

[32] 1997.9.18 [33] US [31] 60/059,506

[32] 1998.2.13 [33] US [31] 09/022,802

[86] 国际申请 PCT/US98/18610 1998.9.4

[87] 国际公布 WO99/14275 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 杨九昌

权利要求书 2 页 说明书 21 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 含聚(烯化亚胺)的稳定的水性聚合物组合物

[57] 摘要

本发明提供了水性聚合物组合物,该组合物通过加入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而被稳定防止由于加入聚(烯化亚胺)而引起的胶凝。这些稳定的聚合物组合物可以用于各种涂料配制物如油漆、油墨、密封胶、织物背涂层、粘合剂等。也公开了制备稳定的水性聚合物组合物的方法。

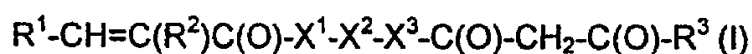
ISSN 1008-4274

权 利 要 求 书

1. 一种稳定的水性聚合物组合物,该组合物含有聚合物、聚(烯化亚胺)和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。

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

约 0.5 至约 30%重量的通式(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 或通式为 $-N(R')$ 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 至约 70%重量的其他乙烯基单体。

3. 权利要求 1 的稳定的水性聚合物组合物, 其中所述聚(烯化亚
15 胺)的存在量为约 0.5 至约 25%重量, 以聚合物的干重计。

4. 权利要求 1 的稳定的水性聚合物组合物, 其中所述聚(烯化亚胺)是聚(乙烯亚胺)。

5. 权利要求 1 的稳定的水性聚合物组合物, 其中具有亲水亲油平衡值(HLB)至少为约 17.5 的所述表面活性剂选自烷基聚乙二醇醚、
20 烷基酚聚乙二醇醚和 EO-PO-EO 嵌段共聚物。

6. 一种选自建筑涂料、金属涂料、木器涂料、塑料型涂料、织物涂料、水泥涂料、纸张涂料、油墨和粘合剂的涂料配制物, 它包含权利要求 1 的稳定的水性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、
25 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、催化剂、交联剂和聚结剂。

7. 一种含有聚合物和聚（烯化亚胺）的稳定的水性聚合物组合物，其中所述聚合物是在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的存在下聚合的。

8. 一种选自建筑涂料、金属涂料、木器用涂料、塑料型涂料、
5 织物涂料、水泥涂料、纸张涂料、油墨和粘合剂的涂料配制物，包含权利要求 7 的稳定的水性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、紫外光吸收剂、紫外光稳定剂、消泡剂、防泡剂、防沉降剂、
10 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、催化剂、交联剂和聚结剂。

9. 一种制备稳定的水性聚合物组合物的方法，它包括将含乙酰乙酰氧基的乙烯基单体与其他的乙烯基单体聚合以生成聚合物；往所述聚合物中加入聚（烯化亚胺）和具有亲水亲油平衡值（HLB）至少
15 为约 17.5 的非离子表面活性剂；及调节水性聚合物组合物的 pH 至小于约 10。

10. 一种稳定加入有聚（烯化亚胺）的水性胶乳聚合物的方法，该方法包括在加入所述聚（烯化亚胺）之前、之中或之后加入具有亲
20 水亲油平衡值（HLB）至少为约 17.5 的非离子表面活性剂的步骤。

说明书

含聚(烯化亚胺)的稳定的水性聚合物组合物

发明领域

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

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改配制成水性组合物。这就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、耐印刷性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
20 带不同的官能团,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后发生的。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份两者。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，仍然需要改进水性涂料组合物和用于这些组合物中的水性聚合物。详细地说，需要可以配制成单一的稳定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

本发明提供稳定的水性聚合物组合物，该组合物优选通过表面活性剂的后聚合加入而被稳定以防止在加入聚（烯化亚胺）时胶凝发生。优选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。这些稳定的水性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，本发明的稳定的水性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水性聚合物组合物的方法，以及稳定胶乳组合物以阻止在加入聚（烯化亚胺）时发生胶凝的方法。

发明详述

本发明提供稳定的水性聚合物组合物，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后提供粘附性和交联。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 25-600nm。

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 20-80%，及壳部分占颗粒的总重量体积的约 80-20%。

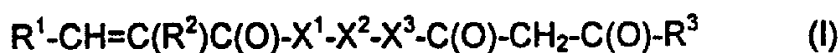
虽然下面的描述是针对特定类型聚合物的讨论，但是从实例可以看出，加入聚（烯化亚胺）时易于胶凝的其他水性胶乳聚合物在本发明的范畴之内。

烯胺官能聚合物代表了用于形成本发明稳定的水性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。烯胺官能的聚合物已述于 Moszner 等人，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通式（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那些在聚合物端部的基。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 0.5-30% 重量含乙酰乙酰氧基型官能团如式（1）所示的那些乙烯基单体，和约 99.5-约 70% 重量的其他乙烯基单体，优选为含 1-18 个碳原子的（甲基）丙烯酸烷基酯。重量百分数以组合物中单体的总重量计。更优选被稳定的聚合物含有约 1-15% 重量乙酰乙酰氧基单体和约 99-85% 的其他乙烯基单体。

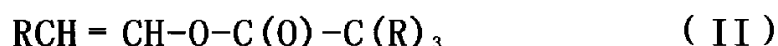
下面讨论的有关这种乳液聚合的情况和优选的实施方案，采用式（1）的含乙酰乙酰氧基型官能团的乙烯基单体。



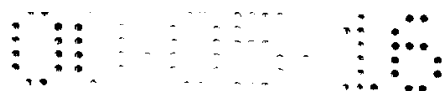
式(1)的乙酰乙酰氧基型单体中, R^1 是氢或卤素。 R^2 是氢、卤素、 C_1-C_6 的烷硫基或 C_1-C_6 烷基。 R^3 是 C_1-C_6 烷基。 X^1 和 X^3 独立地为 O、S 或式 $-N(R')$ 的基团, 其中 R' 是 C_1-C_6 烷基。 X^2 是 C_2-C_{12} 亚烷基或 C_3-C_{12} 亚环烷基。这里及整个说明书所述的烷基和亚烷基可以是直链的或支化的基团。优选的式(1)的单体是甲基丙烯酸乙酰乙酰氧基乙酯、丙烯酸乙酰乙酰氧基乙酯、丙烯酸乙酰乙酰氧基(甲基)乙酯、丙烯酸乙酰乙酰氧基丙酯、乙酰乙酸烯丙酯、(甲基)丙烯酸乙酰乙酰氧基乙酯和丙烯酸乙酰乙酰氧基丁酯。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、巴豆酸 C_1-C_{18} 烷基酯、马来酸二正丁酯、马来酸二辛酯、甲基丙烯酸烯丙酯、马来酸二烯丙酯、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、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。这类单体描述于“Brandon 世界范围单体参考指南和原始资料”第二版, 1992, Brandon Associates, Merrimack, New Hampshire; 和“聚合物和单体”1996-1997 目录, 来自 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,

5 P. S. Martin, 和 D. R. Bassett, 有机涂料进展, 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。

10 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。例举的湿粘单体包括例如甲基丙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-甲基丙烯酰氨基-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% 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-甲基丙烯酰氨基-乙基)亚乙基脲可以从 Rhone-Poulenc 得到, 商品名为 WAM。

20 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、甲基丙烯酸、巴豆酸、衣康酸、马来酸、富马酸和 2-丙烯酰氨基-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所得到的胶乳粘度, 并且可对根据本发明的烯胺官能聚合物的形成有不利的影

25 响。通常这些单体用量小。优选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果, 如增大粘度。

乙

30 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。

链转移剂也可以加入，用量最高约 2% 重量，以单体总量计，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 5,247,040 提出的反应性链转移剂，该专利在此引入作为参考。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。

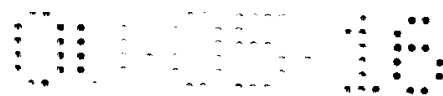
10 典型的引发剂包括过氧化氢、过硫酸钠、过硫酸钾或过硫酸铵、过氧化二苯甲酰、过氧化月桂基、过氧化二叔丁基、2,2'-偶氮二异丁腈、叔丁基过氧化氢、过氧化苯甲酰等。

15 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、甲醛化次硫酸钠、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，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。

交联剂也可以任选加入，用量最高约 2% 重量，以单体总含量，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。

25 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、芳基或烷芳基磺酸、硫酸、磷酸等的碱金属铵盐，及含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，以及
30 α -烯炔磺酸盐是适合的。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。



虽然上列有用的表面活性剂可以包括某些列于下面的在后聚合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，是稳定聚合物以防止在加入聚（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。

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。

水可分散的和可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 4,946,932 和 4,939,233 所述的水可分散聚酯；美国专利 4,927,876 和 5,137,961 所述的水可分散聚氨酯；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或这些基团的衍生物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。

如上所讨论的，烯胺官能的聚合物可以通过将伯胺或仲胺加入到乙酰乙酰氧基聚合物中来制备。优选的胺类是聚（烯化亚胺）。用于本发明的聚（烯化亚胺）的重均分子量为约 800-750,000。优选的聚（烯化亚胺）是聚（乙烯亚胺）（PEI），更优选 PEI 的重均分子量为约 800-25,000。PEI 可以例如，按 1.5:1.4:1.0 的比例分别含有伯、仲和叔胺基团。这种 PEI 化合物有 BASF 公司的市售品 LUPASOL™G-35 聚乙烯亚胺。取决于对配制物的最终用途的要求，聚乙烯亚胺的含量可以为 0.5-25% 重量，以乙酰乙酰氧基聚合物的干重计。更优选聚乙烯亚胺的含量可以为 2-12% 重量，以乙酰乙酰氧基聚合物的干重计。

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，并且实际上也是为此目的出售的。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。

其他添加剂，以及采用其他的乳液聚合方法。美国专利 5,371,148 详细描述了可能的添加剂，该文献在此引入作为参考。

在本发明的水性组合物中，稳定的乙酰乙酰氧基官能聚合物，或烯胺官能聚合物的存在量为约 5-60% 重量，更优选约为 25-55% 重量以树脂的干重计。下面的实施例阐述了根据本发明的聚合物和水性组合物的制备方法。

含有小粒度聚合物，范围为约 25-100nm，更优选为约 45-85nm 的那些的胶乳或其他水性组合物，代表了本发明的一个优选实施方案。

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。通常，涂层可以通过加热的方法来干燥，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
5 和流动性控制剂如聚硅氧烷、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
10 和增稠剂；防起皮剂；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〈原料索引〉上找到。

15 本发明的聚合物或水性聚合物组合物可以单独使用或与其他常规的
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 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
20 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:

胶乳的合成:

25 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, 38.5% 的水溶液），并加热到 80℃。用 700g 水、10.9g (0.3 phm) Rhodacal
30 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 丙烯酰胺基-2-甲基丙烷磺酸钠 (AMPS 2405 单体，购自 Lubrizol 公

司, 50% 水溶液) 制备乳液。往反应器中加入 110g 上述的乳液, 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 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℃。

PEI 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) 的 40% 水溶液, 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。将整批料快速通过 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 与实施例 1 所述相类似的胶乳，但未后加入 Tergitol 15-S-40，胶乳的 pH 调节到 9.8，10 分钟后引起混合物胶凝。

实施例3: 对各种非离子表面活性剂的评估

制备与实施例1类似的胶乳，该胶乳的pH为7.36，固含量42.1%，粒径为74nm。往3270g上述胶乳内加入330g LUPASOL™ G-35 聚乙烯亚胺（50%固体，BASF的产品）40%的水溶液。粒径为80nm。

然后将该混合物与各种非离子表面活性剂按每100g聚合物（干基）加3g表面活性剂（活性基准）的比例掺混，并用5%碳酸铵和15%碳酸氢铵的溶液使pH调节到9.8。产物的粘度通过胶凝时间变化评估。各种非离子表面活性剂的结果如表1所示。含具有HLB值至少约为17.5的非离子表面活性剂的混合物是稳定的，而HLB值低于约17.5的

那些混合物是不稳定的。

表1 非离子表面活性剂

表面活性剂	类型	分类	HLB	pH调节到9.8后的结果
无(实施例 2)	—	—	—	15 分钟内胶凝
Igepal®C0210	壬基酚乙氧基化物	非离子	4.6	立即胶凝
IgepalC0520	壬基酚乙氧基化物	非离子	10	立即胶凝
IgepalC0630	壬基酚乙氧基化物	非离子	13	2分钟内胶凝
Triton®CF-10	烷基芳基聚醚	非离子	14	立即胶凝
IgepalC0720	壬基酚乙氧基化物	非离子	14.2	15 分钟内胶凝
Tergitol®NP-40	壬基酚乙氧基化物	非离子	17.8	在 60℃ 稳定
IgepalC0990	壬基酚乙氧基化物	非离子	19	在 60℃ 稳定
IgepalDM- 970	二壬基酚氧基聚(氧乙烯)乙醇	非离子	19	在 60℃ 稳定
Tergitol 15-S-7	仲醇乙氧基化物	非离子	12.1	立即胶凝
Surfonic® LF-17	烷基聚氧化烯醚	非离子	12.2	立即胶凝
Tergitol 15-S-40	仲醇乙氧基化物	非离子	18	在 60℃ 稳定
Span®80	脱水山梨醇单油酸酯	非离子	4.3	3分钟内胶凝
Span 20	脱水山梨醇单月桂酸酯	非离子	8.6	立即胶凝
Tween® 85	PEO(20) 脱水山梨醇三油酸酯	非离子	11	立即胶凝

表 1 续

Tween 60	PEO(20) 脱水山梨醇单硬脂酸酯	非离子	14.9	60℃烘箱, 20分钟内胶凝
Tween 40	PEO(20) 脱水山梨醇单棕榈酸酯	非离子	15.6	60℃烘箱, 20分钟内胶凝
Tween 20	PEO(20) 脱水山梨醇单月桂酸酯	非离子	16.7	60℃烘箱, 15分钟内胶凝
Pluronic®L-61	EO-P0-EO 嵌段共聚物, 10%EO	非离子	1-7	立即胶凝
Pluronic P-103	EO-P0-EO 嵌段共聚物, 30%EO	非离子	7-12	立即胶凝
Pluronic P-105	EO-P0-EO 嵌段共聚物, 50%EO	非离子	12-18	15 分钟内胶凝
Pluronic F-77	EO-P0-EO 嵌段共聚物, 70%EO	非离子	24	在 60℃稳定
Pluronic F-87	EO-P0-EO 嵌段共聚物, 70%EO	非离子	24	在 60℃稳定
Pluronic F-127	EO-P0-EO 嵌段共聚物, 70%EO	非离子	18-23	在 60℃稳定
Pluronic F-68	EO-P0-EO 嵌段共聚物, 80%EO	非离子	24	在 60℃稳定
Pluronic F108	EO-P0-EO 嵌段共聚物, 80%EO	非离子	24	在 60℃稳定
聚乙二醇	Mn=2000, 4600, 8000, 12000	非离子	-	立即胶凝
聚(乙二醇-共丙二醇)	Mn=2500, 75%EO 无规共聚物	非离子	-	立即胶凝
PO-EO-PO 嵌段共聚物	Mn=2000, 50%EO 或 Mn=2700, 40%EO 或 Mn=3300, 10%EO	非离子	-	立即胶凝

表 1 续

Press-Wet OC20A	乙氧基乙基化的 蓖麻油	非离子	未知	立即胶凝
Surfynol®104E	炔属二醇	非离子	4	立即胶凝
Surfynol 440	乙氧基化炔属二 醇	非离子	8	立即胶凝
Surfynol 485	乙氧基化炔属二 醇	非离子	17	60℃烘箱, 15 分钟内胶凝

实施例 4

胶乳的合成

试验装置与实施例 1 相同。反应器中加入 1100g 水、9.2g 碳酸氢钠并加热到 80℃。用 18g Aerosol OT-75 表面活性剂琥珀酸（二（2-乙基己基）酯磺酸钠的 75% 水-醇溶液，Cytec 化学公司产品）、748g 丙烯酸 2-乙基己酯、100g 苯乙烯、187g 甲基丙烯酸甲酯、55g 甲基丙烯酸乙酰乙酰氧基乙酯、1.4g 三羟甲基丙烷三丙烯酸酯制备单体混合物。反应器中加入 44g 上述单体混合物，再加入 6.0g 过硫酸钠在 35g 水中的溶液。15 分钟后，在 3 小时内将剩余的单体混合物加入反应器。与此同时，于同一 3 小时内将 3.4g 过硫酸钠、3g 十二烷基苯磺酸钠和 112g 水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，通过单体加料管线快速加入 1.5g 叔丁基过氧化氢在 30g 水中的溶液，并在 30 分钟内加入 3g 焦亚硫酸钠和 80g 水的溶液。胶乳的固含量为 44.8%，在 0.01M NaCl 中的直径为 224nm，T_g 为 -21°。

PEI 的加入和 pH 的调节

往 150g 制备的胶乳产物中加入 0.96g Tergitol 15-S-40 表面活性剂（活性物 70%）随后加入 8.4g LUPASOL™ G-35 聚乙烯亚胺（50% 固体，BASF 的产品）的 40% 水溶液。30 分钟后，加入 5% 碳酸铵和 15% 碳酸氢铵的水溶液，使混合物的 pH 调节到 9.8，如实施例 1 那样。该混合物无凝固物，在 60℃ 稳定 2 周。

实施例 5 - 比较例

往 150g 实施例 4 制备的胶乳产物中加入 8.4g LUPASOL™ G-35 聚乙烯亚胺（50% 固体，BASF 的产品）的 40% 水溶液，但是，未加入

Tergitol 15-S-40 表面活性剂。只要加入 PEI, 该混合物就马上部分凝聚。

实施例 6 - 无乙酰乙酰氧基/烯胺官能团的胶乳聚合物

胶乳的合成:

5 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化。反应器中加入 800g 水、60g Maphos 60A 表面活性剂 (30% 的水溶液, 用氢氧化钠中和到 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、
10 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。乳液加料开始的 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
15 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, Tg 为 +31℃。

PEI 的加入

20 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%) 的溶液, 随后加入 11.3 g LUPASOL™G-35 聚乙烯亚胺 (50% 固体, BASF 的产品) 的 40% 水溶液。混合物快速通过 100 目的不锈钢网过滤。在 60℃ 1 周后, 该混合物未发生胶凝, 且粘度未明显增加。

25 pH:

胶乳的 pH 未调节。

实施例 7 - 比较例:

用同样比例的 PEI 处理 100g 实施例 7 的胶乳, 但未后聚合加入 Tergitol 15-S-40 表面活性剂。胶乳的 pH 未调节。加入 PEI, 但未
30 后聚合加入表面活性剂, 引起该混合物立即胶凝。

实施例 8 - 使用胶乳作为层压油墨的粘合剂

往 65 份实施例 1 的胶乳中加入 35 份蓝色颜料, Flexisperse BFD

1121 的水分散体。使用 RK 涂敷器用#3 RD 绕线棒控涂漆器将蓝油墨涂敷到 Mobil LBW 100 聚丙烯膜上。在一种 0-5 级（5 是最好）标度中粘合力被确定为 4.5 级。同样，耐水性为 4.5，及干摩擦为 4.5。采用 Sentinel 热封器将涂敷后的聚丙烯层压到敷铝聚乙烯的聚乙烯面上，层压条件是夹合压力 40psi，温度 149℃（300°F），时间 3 秒钟。4 次重复试验的平均层压强度为 156g/cm(395g/英寸)。典型的市售层压油墨的层压强度为 40-100 g/cm。

实施例 9-使用胶乳作为无纺玻璃纤维的粘结剂：

胶乳合成：（聚合过程中加入 HLB>17.5 的非离子表面活性剂）：

10 反应装置同实施例 1。反应器中加入 1350g 水、7g 碳酸钠并加热到 80℃。用 24.5g Aerosol OT-75 表面活性剂（琥珀酸二辛酯磺酸钠的 75% 水-醇溶液）、1020g 丙烯酸 2-乙基己酯、150g 苯乙烯、255g 甲基丙烯酸甲酯、75g 甲基丙烯酸乙酰乙酰氧基乙酯，AAEM，制备单体混合物。用 3.5g 过硫酸钠、100g 水和 22g Tergitol 15-S-40
15 表面活性剂（70% 活性物）制备催化剂混合物。反应器中加入 47g 上述单体混合物，再加入 6.0g 过硫酸钠在 35g 水中的溶液。15 分钟后，在 3 小时内将剩余的单体和催化剂混合物加入反应器。加料完成后，反应混合物在 80℃ 下保持 60 分钟，然后将反应器冷却。当反应器冷却时，通过单体加料管线快速加入 1.5g 叔丁基过氧化氢在 30g 水中的
20 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。这个执行顺序重复第二次。产物的固含量为 46.5%，pH 为 6.9，粒径为 243nm，多分散性为 0.74，第二周期 Tg 为 -25.2℃。

PEI 的加入：

25 30 分钟内，往 700g 制备的胶乳中加入 32.6g LUPASOL™ G-35 聚乙烯亚胺（50% 固体，BASF 的产品）40% 水溶液的混合物。16 小时后，用 5% 碳酸铵和 15% 碳酸氢铵的 40g 水溶液，将该材料（pH 为 11.2）调节到 pH 为 9.8。得到的胶乳保持稳定。

无纺玻璃纤维的粘结剂：

30 用实施例 9 的组合物，含和不含 PEI 这两种，来增强无纺玻璃纤维织物。玻璃纤维基板是购自 CEM 公司的产品。玻璃纤维垫用胶乳填充，并空气干燥。某些试样在 120℃ 固化 1 分钟，而其他的试样则不

固化。所有的试样在测定拉伸性能之前在 72°F 和 50% 相对湿度下平衡 2 天。

表 2

描述	热历史	涂敷率	拉伸强度
未处理	未加热	0	170psi
纯胶乳	未加热	38.8 g/m ²	756 psi
纯胶乳	120℃ /1 min.	50.1 g/m ²	380 psi
含 5% PEI 的胶乳	未加热	36.9 g/m ²	922 psi
含 5% PEI 的胶乳	120℃ /1 min.	41.8 g/m ²	588 psi

实施例 10 - 使用胶乳作为建筑涂料

5 胶乳合成:

反应装置同实施例 1. 反应器中加入 1100g 水、5.8g 碳酸钠和 32g Aerosol OT-75 表面活性剂的 1% 溶液, 并加热到 80℃。用 264g 苯乙烯、583g 丙烯酸 2-乙基己酯、143g 甲基丙烯酸甲酯和 110g 甲基丙烯酸乙酰乙酰氧基乙酯制备单体混合物。反应器中加入 47g 上述单
10 体混合物, 再加入 6.0g 过硫酸钠在 35g 水中的溶液。15 分钟后, 在 2 小时内将剩余的单体混合物加入反应器。在此同时, 于 3 小时内将 3.4g 过硫酸钠和 15g 十二烷基苯磺酸钠 20% 溶液在 100g 水中的溶液加入该反应器。加料完成后, 将反应混合物在 80℃ 下保持 30 分钟, 然后将反应器冷却。当反应器冷却时, 通过单体加料管线快速加入
15 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。再第二次加入叔丁基过氧化氢, 随后加入 1.5g 焦亚硫酸钠在 80g 水中的溶液。整批物料快速通过 40mm 直径 100 目的网过滤, 网上的残留量为 6ppm, 干基。乳液的 pH 为 7.1, 固含量为 42.2%, Tg 为 -2℃, 在 0.01M NaCl
20 中的粒径为 190nm。

往 800g 该乳液中加入 43.5g 23.3% 的 Tergitol 15-S-40 表面活性剂 (每 100 份胶乳聚合物, 3 份表面活性剂, 干基) 的溶液。加入一种粘度改性剂, 1.5g DSX-1514 缔合增稠剂, 购自 Henkel 公司, 得到 Brookfield 粘度为 200cps, 及 Tg 为 -2℃。往该乳液混合物的
25 各份中加入 LUPASOL™ G-35 聚乙烯亚胺 (50% 固体, BASF 的产品) 40% 水溶液, 使得每 100 份胶乳聚合物分别有 2、4、6、8 和 10 份的

PEI (干基)。1 小时后, 用 5% 碳酸铵和 15% 碳酸氢铵的水溶液, 调节这些混合物的 pH 到 9.8。然后将这些液体涂敷到剥离纸上形成 20 密耳 (0.5mm) 的湿膜。3 天后在 22℃/50% 相对湿度下固化, 测定试样的拉伸强度。下面报告的值是 10 次测定的平均值。

- 5 无 PEI 的试样强度差, 并难于处理, 仅仅进行 4 次测定。结果如表 3 所示。无论在室温下固化 10 天, 还是在 120℃ 的烘箱中加热 1 分钟, 拉伸强度都无明显增加。

表 3
在不同 PEI 含量下胶乳的拉伸强度

PEI 含量*	拉伸强度, kg/cm ² (psi)	断裂伸长
0	1.8 (26)	761%
2	68 (967)	139%
4	64 (913)	138%
6	60 (853)	148%
8	14 (199)	66%
10	12 (167)	75%

10 *PEI 份/100 份胶乳聚合物 (干基)

实施例 11: - 在层压油墨配制物中使用胶乳

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, 反应上方的气氛用氮气惰化。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, 并加热到 80℃。用 700g 水、10.9g (0.3 phm) Rhodacal A246L 表面活性剂、686g 苯乙烯、518g 丙烯酸丁酯、70g 甲基丙烯酸 2-羟乙酯和 84g AMPS 2405 单体, (购自 Lubrizol 公司, 50% 水溶液) 制备乳液。反应器中加入 110g 上述的乳液, 再加入 2.7g 过硫酸钠在 20g 水中的溶液。5 分钟后, 在 2 小时内将剩余的乳液加入反应器。开始加乳液后 30 分钟, 以 1.4g/分钟的速率将 84g 甲基丙烯酸乙酰乙酰氧基乙酯泵入乳液。当乳液加料开始时, 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。加料结束后, 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, 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。胶乳的固含量为 42.15%，通过光散射测定的粒径为 75nm。

PEI 的加入和 pH 的调节

往 700g 该胶乳内加入 88.5 g LUPASOL™G-35 聚乙烯亚胺（50% 固体，BASF 的产品）的 40% 水溶液和 12.6g 的 Tergitol 15-S-40 表面活性剂（活性物 70%）。将混合物滚磨过夜，并快速通过 100 目的不锈钢网过滤，残留物很少。往该混合物内加入 120g 5% 碳酸铵和 15% 碳酸氢铵的水溶液，得到 pH 为 9.8 的胶乳。该材料很容易通过筛网过滤，在 60℃ 下 2 周后，粘度未明显增加。

10 油墨实施例 1

将重 65.0g 的实施例 11 的胶乳置于广口瓶内。往该广口瓶中加入 35.0g Flexiverse Blue BHD-1121 颜料分散体（市售的 C.I. Blue 15:3 着色剂，购自太阳化学公司，分散体分部，Amelia, OH）。胶乳和油墨用试验室搅拌器混合 10 分钟，然后辊磨 1 小时，使其静止直至泡沫消失。

油墨实施例 2-7

用实施例 13 所述的方法，包括 pH 调节，制备实施例 11 的胶乳和 LUPASOL™G-35 聚乙烯亚胺（50% 固体，BASF 的产品）40% 水溶液的六个掺混物。这些掺混物分别含 4、8、12、16、20 和 24phr 的 PEI。术语“phr”定义为每 100 份胶乳固体所含的聚乙烯亚胺固体的份数。将重 65.0g 这样制备的胶乳和 PEI 的掺混物置于广口瓶中。每个广口瓶中加入 35.0g Flexiverse Blue BHD-1121 颜料分散体。混合物用试验室搅拌器混合 10 分钟，然后辊磨 1 小时，使其静止直至泡沫消失。

25 油墨涂敷和测试方法：

油墨根据下面的方法涂敷和测试。油墨涂敷到购自 Mobil 公司的 Mobil 100 LBW 取向聚丙烯（OPP）上，该聚丙烯在使用前 6 个月用电晕处理，涂敷是用带#3 RD 棒的操作速度在 2.5 的 K-Coat 自动涂敷机。该印样置于 VWR-1350FD 强制鼓风烘箱中干燥，试样距烘箱的鼓风机面 5 英寸，距底面 8-11.5 英寸，距后壁 2-13 英寸。印样置于一个木制框架上干燥，以便精确地放置，并且在与空气流垂直的方向上干燥。干燥时间是从关门到开门 3 秒。干燥温度为 100℃（+/- 1

℃)。干燥后 5 分钟测试感兴趣的表面印刷性能(湿摩擦、水斑、干燥斑和粘合性)。

表面性能测试:

耐水性: 将一滴蒸馏水置于干燥的油墨膜上。使其静置 5 分钟, 然后被吸入绕在中指和食指上的干燥 Shurwipe 纸上。用中等的压力, 使该湿手巾纸在浸湿区对角方向上被来回摩擦 20 次。根据浸湿区(斑点)和其周围的情况分成 0-5 级, 其中 5 是无油墨被除去, 0 是油墨被完全除去。

干摩擦: 绕在中指和食指上的干燥 Shurwipe 手巾纸在中等的压力下, 在干膜对角方向上被来回摩擦 20 次。根据摩擦的情况分成 0-5 级, 其中 5 是无油墨被除去, 0 是油墨被完全除去。

胶带粘合性: 将一片 Scotch 牌 600 型胶带的一端施加到干的油墨膜的表面上。紧紧地擦拭以除去气泡, 以保证与油墨膜有良好的接触。以约 45°角把胶带快速拉起。按 0-5 分级, 其中 5 是无油墨被除去, 0 是油墨被完全除去。

层压强度测试:

印样在层压前陈化过夜, 并且在测试层压强度之前再老化过夜。Sentinel 热封机的上下夹具被预热到 300℃。夹具压力设定为 40psi。层压的基板, 一种涂敷聚乙烯掺混物的金属化膜, 被切割成刚好完全覆盖印样基板。这两种基板按聚乙烯涂层面向油墨放置, 然后该“夹心”膜放入一个折叠的纸片内。用杆的标识部分作位置指导物, 将纸一直推到热封机的背后, 然后抽出约 1/8 英寸。基板在 300℃层压 3 秒钟。从热封机中取出层压试样, 并迅速将一个铝板盖上几秒钟以利散热。层压物在层压后 24 小时用 Istron 拉伸试验机, TM 型 (Drive BX, Low BY=2), 采用 5 磅压力传感器, 进行测试。强度是记录图上开始的 3 英寸处强度的平均值, 这里拉伸角是近似一个“T”型。每个试样重复 4 次。

表 4 表面印刷和层压油墨的性能

油墨实施例	PEI (phr)	层压粘合强度 (g/in)	胶带粘合性	水斑	水斑周围	干摩擦
1	0	50	5	4	5	2
2	4	250	4	4	5	2
3	8	320	4	5	5	4
4	12	撕裂粘合	4	4	4	4
5	16	撕裂粘合	4	0	0	4
6	20	撕裂粘合	4	0	0	3
7	24	撕裂粘合	4	0	0	2