



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 03109549.6

[43] 公开日 2003 年 10 月 22 日

[11] 公开号 CN 1450114A

[22] 申请日 2003.4.9 [21] 申请号 03109549.6

[30] 优先权

[32] 2002.4.9 [33] US [31] 60/371,192

[32] 2002.10.11 [33] US [31] 60/417, 855

[71] 申请人 罗姆和哈斯公司

地址 美国宾夕法尼亚

[72] 发明人 M·S·格布哈特

D·G·弗雷德金 B·E·贝克

J·M·弗雷尔 S·S·爱德华兹

C·A·帕斯查克 R·C·伊文

C·埃克特

[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 刘明海

权利要求书 3 页 说明书 29 页

[54] 发明名称 含水聚合物共混物组合物

[57] 摘要

本发明提供了一种含水聚合物共混物组合物，包括主要量的软聚合物颗粒和少量的硬聚合物颗粒。该软聚合物颗粒包含作为共聚合单元的 70 – 99.7% 重量单烯属不饱和(甲基)丙烯酸单体和 0.3 – 10% 重量单烯属不饱和酸单体，基于软聚合物颗粒的重量。软聚合物颗粒通过选择工艺制成，包括氧化还原聚合反应或在过量未反应的单体存在下的聚合反应。该含水聚合物共混物组合物可用于制备具有改进的耐吸尘性和可接受的耐擦性的干涂层。还提供了一种由该含水聚合物共混物组合物制备干涂层的方法。

1. 一种含水聚合物共混物组合物，包含：

i) 2-30% 重量硬聚合物颗粒；和

ii) ii) 70-98% 重量软聚合物颗粒；

基于所述硬聚合物颗粒和所述软聚合物颗粒的总重；

其中所述软聚合物颗粒具有玻璃转变温度 (T_g) -20°C 至 25°C，和所述硬聚合物颗粒具有大于 25°C 的 T_g 和至少比所述软聚合物颗粒的所述 T_g 大 10°C；

其中所述软聚合物颗粒包含作为共聚合单元的 70-99.7% 重量单烯属不饱和(甲基)丙烯酸单体，0.3-10% 重量单烯属不饱和酸单体；和 0-29.7% 重量第三单体，基于所述软聚合物颗粒的重量；和其中：

a) 基于所述软聚合物颗粒的重量至少 40% 重量的每种所述软聚合物颗粒通过氧化还原聚合反应而形成；或

b) 至少 40% 重量的每种所述软聚合物颗粒在基于所述所加单体的累积重量至少 5% 重量的保持未反应的所加单体的存在下聚合，所述所加单体选自所述单烯属不饱和(甲基)丙烯酸单体，所述单烯属不饱和酸单体，所述第三单体，和其混合物。

2. 根据权利要求1的含水聚合物共混物组合物，其中所述氧化还原聚合反应在 0.001-0.05 摩尔链转移剂/kg 重量所述软聚合物颗粒的存在下进行。

3. 根据权利要求2的含水聚合物共混物组合物，其中所述氧化还原聚合反应在 0.0025-0.025 摩尔链转移剂/kg 重量所述软聚合物颗粒的存在下进行。

4. 根据权利要求1的含水聚合物共混物组合物，其中所述氧化还原聚合反应在 pH 4-8 下进行。

5. 根据权利要求1的含水聚合物共混物组合物，进一步包含颜料，其中所述含水聚合物共混物组合物的颜料体积浓度低于或等于 40 且挥发性有机化合物水平基于所述含水聚合物共混物组合物的总重低于 5

%重量。

6. 根据权利要求1的含水聚合物共混物组合物，进一步包含颜料，其中所述含水聚合物共混物组合物的颜料体积浓度大于或等于35且挥发性有机化合物含量基于所述含水聚合物共混物组合物的总重低于3%重量。

7. 根据权利要求1的含水聚合物共混物组合物，进一步包含颜料，其中所述含水聚合物共混物组合物的颜料体积浓度低于或等于85且挥发性有机化合物含量基于所述含水聚合物共混物组合物的总重低于1.7%重量。

8. 一种用于制备干涂层的方法，包括步骤：

a) 形成含水涂料组合物，所述组合物包含：

i) 2-30%重量硬聚合物颗粒；和

ii) 70-98%重量软聚合物颗粒；

基于所述硬聚合物颗粒和所述软聚合物颗粒的总重；

其中所述软聚合物颗粒具有玻璃转变温度(Tg)-20℃至25℃，和所述硬聚合物颗粒的Tg大于25℃且至少比所述软聚合物颗粒的所述Tg大10℃；

其中所述软聚合物颗粒包含作为共聚合单元的70-99.7%重量单烯属不饱和(甲基)丙烯酸单体，0.3-10%重量单烯属不饱和酸单体；和0-29.7%重量第三单体，基于所述软聚合物颗粒的重量；和

其中：

1) 基于所述软聚合物颗粒的重量至少40%重量的每种所述软聚合物颗粒通过氧化还原聚合反应而形成；或

2) 至少40%重量的每种所述软聚合物颗粒在基于所述所加单体的累积重量至少5%重量的保持未反应的所加单体的存在下聚合，所述所加单体选自所述单烯属不饱和(甲基)丙烯酸单体，所述单烯属不饱和酸单体，所述第三单体，和其混合物；

b) 将所述涂料组合物施用到基材上；和

c) 干燥，或使所述所施用的涂料组合物干燥以制备所述干燥涂

料。

9. 根据权利要求8的方法，其中所述氧化还原聚合反应在0.001-0.05摩尔链转移剂/kg重量所述软聚合物颗粒的存在下进行。

10. 根据权利要求8的方法，其中所述氧化还原聚合反应在 pH 4-8 下进行。

含水聚合物共混物组合物

本发明涉及适用于提供具有改进的耐吸尘性和可接受的水平的耐擦性的干涂层的含水聚合物共混物组合物。更尤其，本发明涉及一种包括少量的硬聚合物颗粒和主要量的软聚合物颗粒的含水聚合物共混物组合物。软聚合物颗粒包含作为共聚合单元的单烯属不饱和(甲基)丙烯酸单体和单烯属不饱和酸单体，并通过选择聚合反应工艺而制成。本发明还涉及一种用于制备干涂层的方法，包括将含水聚合物共混物组合物施用到基材上；然后干燥，或使含水聚合物共混物组合物干燥。

耐吸尘性一般被认为是涂层的所需特性，它能够将材料如污垢，灰尘，和煤烟在涂层表面上的聚集减至最低。具有不好的耐吸尘性的涂层的特征在于具有不洁净的，昏暗的外观。涂层还必须具有理想的其它性能，包括良好耐擦性的平衡。另外，理想的是，这种涂料视需要由包含低水平的挥发性有机化合物(VOC)的涂料组合物形成，或优选，在不存在挥发性有机化合物的情况下配制。

U. S. 专利5,731,377涉及一种可在含水涂料组合物中用作粘结剂的聚合物共混物。所公开的聚合物共混包含约20-约60%重量的玻璃转变温度大于室温的硬乳液聚合物，和约40-约80%重量的玻璃转变温度低于15°C的软乳液聚合物。该参考文件公开了，该聚合物共混物可用于油漆组合物以提供良好的抗粘着性而不使用挥发性有机化合物如凝结剂以帮助成膜。尽管如此公开，涂料组合物需要提供同时具有可接受的耐擦性和可接受的耐吸尘性的干涂层。

发明人所面临的问题是提供一种合适的含水聚合物组合物和一种用于制备干涂层的方法，这样在保持可接受的水平的耐擦性的同时产生有用水平耐吸尘性。发明人已经发现一种实现该所需目标的包括硬聚合物颗粒和选择软聚合物颗粒的含水聚合物共混物组合物。该含水

聚合物共混物组合物包含选择软聚合物颗粒，它是通过选择工艺制成的基本上丙烯酸乳液聚合物组合物，提供有用水水平的耐擦性和合适水平的耐吸尘性。该含水聚合物共混物组合物适合用于各种基材的装饰和/或防护涂层。由该组合物制成的涂层保持理想的性能，尤其良好的耐擦性和耐吸尘性的平衡。

在本发明的第一方面，提供了一种含水聚合物共混物组合物，包括2-30%重量硬聚合物颗粒和70-98%重量软聚合物颗粒；基于硬聚合物颗粒和软聚合物颗粒的总重；其中软聚合物颗粒具有玻璃转变温度(T_g) -20°C 至 25°C ，和硬聚合物颗粒的 T_g 大于 25°C 且比软聚合物颗粒的 T_g 大至少 10°C ；其中软聚合物颗粒包含作为共聚合单元的70-99.7%重量单烯属不饱和(甲基)丙烯酸单体，0.3-10%重量单烯属不饱和酸单体；和0-29.7%重量第三单体，基于软聚合物颗粒的重量；和其中：基于软聚合物颗粒的重量至少40%重量的每种软聚合物颗粒通过氧化还原聚合反应而形成；或至少40%重量的每种软聚合物颗粒在基于所加单体的累积重量至少5%重量的保持未反应的所加单体的存在下聚合，所加单体选自单烯属不饱和(甲基)丙烯酸单体，单烯属不饱和酸单体，第三单体，和其混合物。

在本发明的第二方面，提供了一种用于制备干涂层的方法，包括步骤：a)形成包含2-30%重量硬聚合物颗粒；和70-98%重量软聚合物颗粒的含水涂料组合物，基于硬聚合物颗粒和软聚合物颗粒的总重；其中软聚合物颗粒具有玻璃转变温度(T_g) -20°C 至 25°C ，和硬聚合物颗粒的 T_g 大于 25°C 且比软聚合物颗粒的 T_g 大至少 10°C ；其中软聚合物颗粒包含作为共聚合单元的70-99.7%重量单烯属不饱和(甲基)丙烯酸单体，0.3-10%重量单烯属不饱和酸单体；和0-29.7%重量第三单体，基于软聚合物颗粒的重量；和其中：基于软聚合物颗粒的重量至少40%重量的每种软聚合物颗粒通过氧化还原聚合反应而形成；或至少40%重量的每种软聚合物颗粒在基于所加单体的累积重量至少5%重量的保持未反应的所加单体的存在下聚合，所加单体选自单烯属不饱和(甲基)丙烯酸单体，单烯属不饱和酸单体，第三单体，和其混合物；b)将涂料

组合物施用到基材上；和c)干燥，或使所施用的涂料组合物干燥以制备干燥涂层。

本文所用的“玻璃转变温度”或“T_g”是指，玻璃状聚合物在该温度时或超过该温度时经历聚合体链的链段运动的温度。聚合物的玻璃转变温度可通过Fox等式[美国物理学会1, 3页123(1956)]估计如下：

$$\frac{1}{T_g} = \frac{w_1}{T_{g(1)}} + \frac{w_2}{T_{g(2)}}$$

对于共聚物，w₁和w₂是指两种共聚单体的重量分数，和T_{g(1)}和T_{g(2)}是指两种相应的均聚物的玻璃转变温度(开氏度)。对于包含三种或更多单体的聚合物，加入其它的项(w_n/T_{g(n)})。聚合物相的T_g也可通过使用例如，在“聚合物手册”(由J. Brandrup和E. H. Immergut编辑, Interscience Publishers)中找到的均聚物玻璃转变温度的合适值而计算。本文所记录的T_g值使用Fox等式计算。

本文所用的“kg”是指千克和“g”是指克。本发明的含水聚合物共混物组合物包含分散在含水介质中的硬聚合物颗粒和软聚合物颗粒。硬聚合物颗粒在不加入凝结剂或另一成膜助剂以降低硬聚合物颗粒的最低成膜温度的情况下在室温下是不成膜的。软聚合物颗粒在不加入凝结剂或另一成膜助剂的情况下在室温下是成膜的。成膜是指聚合物颗粒能够融合形成实质上均匀的膜。本文所用的“室温”是25℃。含水聚合物共混物组合物特征在于一种包含主要量的软聚合物颗粒和少量的硬聚合物颗粒的含水分散体。

软聚合物颗粒是包含基于软聚合物颗粒的重量70-99.7%重量的包括(甲基)丙烯酸的酯，酰胺，和腈，如，例如，(甲基)丙烯酸酯单体包括丙烯酸甲酯，丙烯酸乙酯，丙烯酸丁酯，丙烯酸2-乙基己酯，丙烯酸癸基酯，丙烯酸月桂基酯，丙烯酸硬脂基酯，甲基丙烯酸甲酯，甲基丙烯酸丁酯，甲基丙烯酸羟乙基酯，甲基丙烯酸羟丙基酯，(甲基)丙烯酸氨基烷基酯，(甲基)丙烯酸N-烷基氨基烷基酯，(甲基)丙烯酸N,N-二烷基

氨基烷基酯，(甲基)丙烯酸脲基酯，(甲基)丙烯腈，和(甲基)丙烯酰胺的单烯属不饱和(甲基)丙烯酸单体作为共聚单元的加成聚合物。在整个公开内容中所用的另一术语如丙烯酸酯，丙烯腈，或丙烯酰胺之前的术语“(甲基)”分别是指丙烯酸酯，丙烯腈，或丙烯酰胺，和甲基丙烯酸酯，甲基丙烯腈，和甲基丙烯酰胺。单烯属不饱和(甲基)丙烯酸单体不包括单烯属不饱和酸单体。

软聚合物颗粒包含作为共聚合单元的基于软聚合物颗粒的重量0.3-10%重量的单烯属不饱和酸单体，例如，含羧酸的单体和酸酐单体如丙烯酸，甲基丙烯酸，巴豆酸，衣康酸，富马酸，马来酸，衣康酸单甲基酯，富马酸单甲基酯，富马酸单丁基酯，和马来酸酐；含硫酸的单体如(甲基)丙烯酸磺基乙酯，2-丙烯酰氨基-2-甲基丙烷磺酸，乙烯基磺酸，苯乙烯磺酸，磺基邻苯二甲酸，氨基或二氨基烷基或芳基磺酸包括1,4-丁烷二醇-2-磺酸；含磷酸的单体，包括(甲基)丙烯酸二氧磷烷基酯如(甲基)丙烯酸二氧磷乙酯；和其盐。在一个实施方案中，软聚合物颗粒包含作为共聚合单元的0.3-4%重量(甲基)丙烯酸，基于软聚合物颗粒的重量。(甲基)丙烯酸二氧磷乙酯视需要在聚合反应之前进行处理以去除非可聚合的杂质如磷酸和磷酸盐。在另一实施方案中，软聚合物颗粒包含含羧酸的单体或酸酐单体，和0.01-3%重量的具有低于4的一个或多个PK_a值的单烯属不饱和强酸单体。合适的单烯属不饱和强酸单体包括含硫酸的单体，含磷酸的单体，和其盐。乙烯基磺酸，2-丙烯酰氨基-2-甲基丙烷磺酸，和苯乙烯磺酸的钠或铵盐是优选的。

软聚合物颗粒视需要包含作为共聚合单元的基于软聚合物颗粒的重量0-29.7%重量的不是单烯属不饱和(甲基)丙烯酸单体或单烯属不饱和酸单体的第三单体。第三单体包括，例如，苯乙烯或烷基-取代的苯乙烯；丁二烯；乙酸乙烯酯，丙酸乙烯酯，或其它乙烯基酯；乙烯基单体如氯乙烯，偏二氯乙烯，和N-乙烯基吡咯烷酮；甲基丙烯酸烯丙基酯，乙烯基甲苯，乙烯基二苯酮，邻苯二甲酸二烯丙基酯，1,3-亚丁基二醇二甲基丙烯酸酯，1,6-己烷二醇二丙烯酸酯，和二乙烯基苯。

软聚合物颗粒的玻璃转变温度低于或等于25℃，优选-20℃至25℃，

和更优选-20℃至20℃。

用于本发明的软聚合物颗粒是基本上未交联的，如果它们在本发明方法中应用于基材的话，但视需要可存在低水平的故意的或偶发的交联。如果需要低水平的预交联或凝胶含量，视需要使用低水平的可有可无的多烯属不饱和单体如，基于软聚合物颗粒的重量的0.1%-5%重量。但重要的是，成膜质量基本上不受损害。

乳液聚合反应技术常用于制备软聚合物颗粒。乳液聚合反应实践讨论于D. C. Blackley, 乳液聚合反应(Wiley, 1975) 和H. Warson, 合成树脂乳液的应用, 第2章(Ernest Benn Ltd., London 1972)。视需要使用常规表面活性剂，例如，阴离子和/或非离子乳化剂如，例如，烷基，芳基，或烷基芳基硫酸盐，磺酸盐或磷酸盐的碱金属或铵盐；烷基磺酸；磺基琥珀酸盐；脂肪酸；烯属不饱和表面活性剂单体；和乙氧基化醇或苯酚。表面活性剂的用量通常是0.1%-6%重量，基于单体的重量。

另一可有可无的合成功助剂是节制软聚合物颗粒的分子量的链转移剂。合适的链转移剂包括，例如，异丙醇，卤化化合物，正丁基硫醇，正戊基硫醇，正十二烷基硫醇，叔十二烷基硫醇，巯基乙酸烷基酯，巯基丙酸，和巯基链烷酸烷基酯。一般，用量是0.001-0.05，优选0.0025-0.05摩尔/kg重量软聚合物颗粒。线性或支化C₄-C₂₂烷基硫醇如正十二烷基硫醇和叔十二烷基硫醇是优选的。加入链转移剂的方法包括一次或多次加入，它在大部分或所有的整个反应期中或在反应期的有限部分的过程中例如在釜体加料或在减少剩余单体的阶段中的连续，线性的，或不是如此。

用于乳液聚合反应的反应温度通常在整个反应过程中保持在低于100℃的温度下。优选的反应温度是30℃-95℃，更优选50℃-90℃。通常，单体混合物纯净地或另外作为在水中的乳液而加入。加入单体混合物的方法包括一次或多次加入，和连续加入；其中单体的加入在反应期中是线性或不是线性的，或其组合。

适用于制备软聚合物颗粒的聚合反应工艺包括氧化还原聚合反应和在过量未反应的单体存在下的聚合反应。尽管不愿局限于理论，据

信这些聚合反应工艺提供的反应条件能够减少支化点在软聚合物主链上的形成。所得软聚合物颗粒与不通过这些选择工艺而制成的常规聚合物相比具有较高程度的线性度和改进的成膜特性。

用于制备软聚合物颗粒的一种方法是氧化还原聚合反应工艺。该工艺采用包括至少一种通常在氧化还原聚合反应工艺中称作氧化剂的引发剂，和一种或多种还原剂的氧化还原引发体系。适用于氧化还原聚合反应的氧化剂包括，例如，亲水引发剂如过氧化氢，过氧化钠，过氧化钾，氢过氧化叔丁基，氢过氧化枯烯，过硫酸铵和/或碱金属过硫酸盐，过硼酸钠，过磷酸和其盐，高锰酸钾，过氧二硫酸的铵或碱金属盐；和憎水引发剂如氢过氧化叔烷基，包括氢过氧化叔戊基，过氧化叔烷基，或叔烷基过酯，其中叔烷基基因包括至少5个碳原子。典型的氧化剂水平是0.01% - 3.0%重量，基于单体总重。至少一种合适的还原剂的例子包括，例如，甲醛次硫酸钠，含硫酸的碱金属和铵盐，如钠的亚硫酸盐，亚硫酸氢盐，硫代硫酸盐，连二亚硫酸盐，硫化物，氢硫化物或连二亚硫酸盐，万母定亚磺酸，丙酮亚硫酸氢盐，羟基甲烷磺酸，胺如乙醇胺，乙醇酸，乙醛酸水合物，抗坏血酸，异抗坏血酸，乳酸，甘油酸，苹果酸，2-羟基-2-亚磺酸根合乙酸，酒石酸，和前述酸的盐，用量通常是0.01% - 3.0%重量，基于干聚合物重量。视需要使用铁，铜，锰，银，铂，钒，镍，铬，钯，或钴的氧化还原反应催化金属盐。氧化剂和可有可无的还原剂通常根据需要一起，在不同加料中，一次或多次注射，或逐渐地（无论均匀或不均匀），或以其组合或其变型加入反应混合物。它们通常纯净地，在溶液中，或在合适的介质中乳化加入。优选，氧化剂和可有可无的还原剂与单体混合物同时加入。氧化还原聚合反应优选在pH 4-8下进行。

在用于制备软聚合物颗粒的氧化还原聚合反应工艺中，基于软聚合物颗粒的重量至少40%重量，优选至少75%重量，更优选至少95%重量的软聚合物颗粒通过氧化还原聚合反应而形成。优选地，最后40%重量，更优选最后75%重量，和最优选最后95%重量的软聚合物颗粒通过氧化还原聚合反应而形成。氧化还原聚合反应可以包括其中一些聚

合物通过聚合物种子而引入，现场形成或不是这样，或在保持期过程中形成或在其中单体加料已结束且残余单体正转化成聚合物的时期形成的实施方案。

在用于制备软聚合物颗粒的氧化还原工艺的某些实施方案中，有利地选择一种包含一种亲水引发剂和憎水引发剂的氧化剂混合物以增加引发剂体系在引发全程亲水和憎水单体方面的总效率。优选亲水引发剂低于氧化剂混合物总量的50%重量。该实施方案的氧化还原工艺视需要包括至少一种合适的还原剂如在上文中列举的那些。

在一个实施方案中，基于软聚合物颗粒的重量至少40%重量，优选至少75%重量，更优选至少95%重量的软聚合物颗粒通过氧化还原聚合反应在0.001-0.05摩尔链转移剂/kg重量软聚合物颗粒的存在下而形成。“基于软聚合物颗粒的重量至少40%重量的软聚合物颗粒通过氧化还原聚合反应在0.001-0.05摩尔链转移剂/kg干聚合物重量的存在下而形成”在本文中是指，基于软聚合物颗粒的重量至少40%重量的软聚合物颗粒通过氧化还原乳液聚合反应而形成且该聚合反应在事先存在和/或加入总共0.001-0.05摩尔链转移剂/kg重量软聚合物颗粒的同时而进行。

用于制备软聚合物颗粒的第二种方法是具有控制的单体至聚合物的转化率的聚合反应工艺。在该受控转化工艺中，将单体加入含水反应介质并在过量未反应的单体的存在下聚合以形成软聚合物颗粒。本文所用的“过量未反应的单体”是指基于所加单体的累积重量至少5%重量的保持未反应的所加单体。所加单体的累积重量是从单体加入反应容器开始的加入含水反应介质的单体的总重。过量未反应的单体等于所加单体的累积重量减去由所加单体形成的聚合物的重量，前提是没有任何其它明显通道以从含水反应介质中去除单体或分解未反应的单体。在描述受控转化工艺时，所用的术语“单体”是指一种或多种被聚合以制备软聚合物颗粒的单体且“所加单体”是指已加入含水反应介质的单体。在本方法中，至少40%重量的每种软聚合物颗粒在过量未反应的单体的存在下制备。优选，至少60%重量的软聚合物颗粒和

更优选至少90%重量的软聚合物颗粒在过量未反应的单体的存在下制备。

含水反应介质中的%重量未反应的单体通过测量未反应的单体在聚合反应工艺过程中的浓度而确定。含水反应混合物的等分试样在聚合反应工艺过程中以各种时间间隔被去除并将显著量的聚合反应抑制剂加入等分试样以防未反应的单体随后聚合。具有合适的标准和检测器的气体色谱技术用于定量确定未反应的单体在等分试样中的重量百分数。%重量反应单体使用公式I计算：

$$\text{等分试样(i)中的%重量未反应的单体} = 100 \times [\text{Mu}]_i / [\text{Ma}]_i \quad (\text{I})$$

其中:[Mu]_i是未反应的单体的浓度,单位是在等分试样(i)从含水反应介质中被去除时的单体克数/克加入反应容器的总物质,和[Ma]_i是在等分试样(i)从含水反应介质中被去除时每克加入反应容器的总物质的单体累积重量的浓度。加入反应容器的物质的总重包括单体,水,和可有可无的材料如表面活性剂,溶剂,催化剂,和引发剂的重量。[Ma]_i值由在去除等分试样(i)时加入反应容器的单体的量和加入反应容器的总物质的量计算。根据在聚合反应工艺中用于制备软聚合物颗粒的总单体的%重量,间隔地收集至少四种等分试样。优选等分试样以均匀分隔的间隔收集。

例如,使用受控转化聚合反应工艺,软聚合物颗粒通过700 g丙烯酸乙酯,200 g甲基丙烯酸甲酯,和100 g甲基丙烯酸的聚合反应而形成。将总量1000 g的单体在四小时加料时间内加入含水反应混合物。未反应的所加单体的量在每次间隔100 g单体加料之后测定。未反应的单体在聚合反应中的含量是:

累积所加单体(g)	100	200	300	400	500	600	700	800	900	1000
所加单体的%重量	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
未反应的单体的%重量	7.3	6.6	6.2	7.0	5.5	5.2	4.8	6.0	7.0	1.0

至少5%重量未反应的单体的条件在头60%重量单体加入和70至90%重量单体加入的过程中出现在聚合反应中。在该例子中,至少80

%重量的每种软聚合物颗粒在过量未反应的单体的存在下制备。

受控转化工艺的例子包括氧化还原聚合反应工艺和采用热活化引发剂的聚合反应工艺。合适的热活化引发剂包括但不限于在上文中列举的亲水引发剂。适用于具有氧化还原聚合反应的受控转化工艺的引发剂包括但不限于在上文中列举的引发剂。

在受控转化工艺中，各种技术适用于获得具有过量未反应的单体的反应条件。一项技术是加入一种或多种能够抑制聚合反应的物质如聚合反应抑制剂。聚合反应抑制剂的例子是需氧聚合反应抑制剂如对苯二酚和其它苯酚材料，包括2-硝基苯酚，4-硝基苯酚，和1-亚硝基-2-萘酚；氧；和胺如N,N-二乙基羟基胺和对亚苯基二胺。其它合适的聚合反应抑制剂是厌氧抑制剂如亚硝基化合物，包括对亚硝基苯酚，N-亚硝基二苯基胺，叔亚硝基丁烷，和叔亚硝基辛烷；和醌如作为1,4-苯醌，1,4-萘醌，和2,6-二氯苯醌。其它合适的聚合反应抑制剂是正羟基基团，例如，公开于EP 135,280, DE 19,651,307, U.S. 专利No. 5,322,912, U.S. 专利No. 4,581,429, U.S. 专利No. 5,412,047, 和DE 19,727,502。

合适的N-羟基基团的例子包括2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧基；4-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧基；4-羟基-2,6-二苯基-2,6-二甲基哌啶-1-氧基；4-羧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧基；4-羧基-2,6-二苯基-2,6-二甲基哌啶-1-氧基；3-羧基-2,2,5,5-四甲基吡咯烷-1-氧基；3-羧基-2,5-二苯基-2,5-二甲基吡咯烷-1-氧基；和4-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧基的硫酸单酯的钠或钾盐。一些N-羟基基团可溶于水或在调节pH下可溶于水；其它则溶解在用于聚合反应的单体中。聚合反应抑制剂的典型含量是20-1500 ppm, 优选50-1000 ppm, 更优选250-1000 ppm, 基于所加单体的重量。

另外，将抑制性单体加入含水反应介质以减慢聚合反应速率。抑制性单体是一种与用于聚合反应工艺的另一单体的共聚速率慢的单体。适用于丙烯酸酯的抑制性单体包括1,1-二苯基乙烯；苯乙烯类如苯乙烯，烷基苯乙烯，乙烯基磺酸钠，卤代苯乙烯，烷氨基苯乙烯，和亚

硝基苯乙烯；乙烯基甲苯；乙烯基萘；乙烯基苯胺；乙烯基吡啶；(甲基)丙烯腈；乙酰氨基丙烯腈；富马腈；马来酸酯如马来酸二烷基酯，包括马来酸二乙酯，马来酸二-异-丙基酯，和马来酸二-叔-丁基酯；和烷基酸马来酸酯，包括乙基酸马来酸酯，马来酸二苄基酯，和二乙基氯马来酸酯；富马酸酯如富马酸二烷基酯，包括富马酸二甲基酯，富马酸二乙基酯，富马酸二-正丁基酯，和富马酸二-2-乙基己基酯；和烷基酸富马酸酯，包括乙基酸富马酸酯，丁烷二醇富马酸酯，和乙二醇富马酸酯；巴豆酸酯如巴豆酸烷基酯，包括巴豆酸乙基酯，巴豆酸正丙基酯，和巴豆酸正丁基酯，巴豆醛，巴豆酰胺，和巴豆酸。

用于提供过量未反应的单体的反应条件的另一技术包括在选择催化链转移剂如钴催化剂存在下的聚合反应，例如公开于欧洲专利No. 822944 B1或欧洲专利No. 1138730 A2。

用于提供过量未反应的单体的另一技术是通过采用更低水平的引发剂或更低聚合反应温度来限制所加单体的聚合反应速率。

在本发明的一个实施方案中，软聚合物颗粒通过热引发受控转化工艺而制成，其中热活化引发剂的用量调节使得在至少40%重量的每种软聚合物颗粒的聚合反应过程中未反应的所加单体在含水反应介质的量保持为基于所加单体的累积重量的至少5%重量。用于将热活化引发剂引入含水反应介质的一种方法是将热活化引发剂与单体共加料。合适的热活化引发剂包括但不限于亲水氧化剂。

在受控转化工艺的一个实施方案中，至少40%重量，优选至少80%重量，和更优选至少95%重量的每种软聚合物颗粒通过一次注射或多次注射聚合反应工艺而制成。一次注射聚合反应工艺是指，将至少40%重量，优选至少80%重量，和更优选至少95%重量的要聚合形成软聚合物颗粒的单体加入反应容器。在该单体加料加入反应容器之后，聚合反应使用热活化引发剂或氧化还原活化引发剂而引发。热活化引发剂通过增加包含所加单体和热活化引发剂的含水反应介质的温度而活化。氧化还原活化引发剂通过加入氧化还原反应的还原剂或氧化剂组分；将两者以不同的加料同时加入；或加入合适的金属离子催化剂而活

化。在多次注射聚合反应的情况下，进行系列上述的一次注射聚合反应以使软聚合物颗粒的至少40%重量单体在过量未反应的单体的条件下聚合。典型的注射聚合反应工艺公开于Rohm and Haas出版物CM-104A/cf。

在受控转化工艺或氧化还原工艺中，未反应的单体在形成软聚合物颗粒之后剩下的量通常通过聚合反应领域已知的各种技术而降低。这些技术的例子包括加入一次或多次引发剂加料以聚合残余单体，或通过蒸馏或蒸汽汽提而去除未反应的单体，例如公开于U. S. 专利No. 6, 348, 636。

在一个实施方案中，在基于软聚合物颗粒的总重90-99.7%，优选95-99.7%重量的单体已转化成聚合物之后，至少一半的剩余单体在基于软聚合物颗粒的总重0.01-3.0%重量的氢过氧化叔烷基，过氧化叔烷基，或叔烷基过酯（其中叔烷基基团包括至少5个碳原子）的存在下；优选在基于软聚合物颗粒的总重0.01-1.0%重量的氢过氧化叔烷基（其中叔烷基基团包括至少5个碳原子）；和更优选在基于软聚合物颗粒的总重0.01-1.0%重量的氢过氧化叔戊基的存在下转化成聚合物。该部分反应通常一旦在90-99.7%重量，优选95-99.7%重量的单体在相同的反应容器或釜体中完成至聚合物的转化就进行。另外，它在一段时间之后，在不同的反应容器或釜体中，或在不同于在先部分的聚合反应的温度下进行。优选仅在90%，更优选仅在95%的单体完成至聚合物的转化之后存在氢过氧化叔烷基，过氧化叔烷基，或叔烷基过酯（其中叔烷基基团包括至少5个碳原子）。

在本发明的一个实施方案中，软聚合物颗粒通过多级乳液聚合反应工艺而制成，其中具有不同组成的至少两级按照连续方式而聚合。这种工艺通常导致形成至少两种相互不相容的聚合物组合物，这样导致软聚合物颗粒内形成至少两相。这些颗粒由具有各种几何的两个或更多相组成，例如，核/壳或核/鞘颗粒，壳相不完全包封核的核/壳颗粒，具有多个核的核/壳颗粒，和互穿网状结构颗粒。在所有的这些情况下，软聚合物颗粒的大部分表面积被至少一个外相占据且颗粒的内部

被至少一个内相占据。多级乳液聚合物的每一级视需要包含例如与本文以上在软聚合物颗粒时所公开的相同的单体，表面活性剂，氧化还原引发体系，链转移剂，等。包含一个以上聚合物相的软聚合物颗粒具有至少70%重量的Tg为-20°C至25°C的一个或多个软聚合物相，基于软聚合物颗粒的重量。在多级软聚合物颗粒的情况下，本发明意义上的Tg通过本文详细描述的Fox等式使用软聚合物颗粒的软聚合物相的总组成但不考虑其中的级或相的数目而计算。同样地，多级聚合物颗粒的组成量，例如，单烯属不饱和(甲基)丙烯酸单体和单烯属不饱和酸单体的量应该由软聚合物颗粒的总组成但不考虑其中的级或相的数目而确定。用于制备这些多级乳液聚合物的聚合反应技术是本领域熟知的，例如，U.S. 专利No. 4,325,856; U.S. 专利No. 4,654,397; 和U.S. 专利No. 4,814,373。

通常，软聚合物颗粒的重量平均分子量是75,000至大于2,000,000，优选90,000-1,500,000，和更优选100,000-1,000,000。

硬聚合物颗粒的玻璃转变温度大于25°C，优选至少35°C，和最优选至少40°C。另外，硬聚合物颗粒的玻璃转变温度是大于软聚合物颗粒的玻璃转变温度至少10°C，优选至少15°C，和更优选至少20°C。硬聚合物颗粒通常是包含烯属不饱和单体作为聚合单元的加成聚合物。由烯属不饱和单体制成的硬聚合物颗粒的例子包括，例如，丙烯酸(共)聚合物，乙烯基/丙烯酸共聚物，苯乙烯/丙烯酸共聚物，聚氯乙烯聚合物，苯乙烯/丁二烯聚合物，和其混合物。这些加成聚合物通常通过包括热聚合反应工艺和氧化还原聚合反应工艺的乳液聚合反应而制成。另外，聚合反应工艺是溶液聚合反应，随后乳化和视需要包括溶剂去除步骤。关于对溶液聚合反应随后微型乳液聚合反应或微乳液聚合反应的详细描述参见U.S. 专利No. 5,539,021。硬聚合物颗粒另外是一种缩合聚合物，包括，例如，聚氨酯如脂族聚氨酯和芳族聚氨酯；聚酯；聚碳酸酯；聚酰胺；和聚脲。硬聚合物颗粒视需要是具有两种或多种不同的聚合物相的多级聚合物颗粒。多级硬聚合物颗粒具有至少40%重量的Tg大于25°C的一个或多个硬聚合物相，基于多级硬聚合物颗粒的重量。

多级硬聚合物颗粒的Tg通过本文详细描述的Fox等式使用多级聚合物颗粒的一个或多个硬聚合物相的总组成但不考虑其中的级或相的数目而确定。通常，硬聚合物颗粒提供为水分散体。

优选地，硬聚合物颗粒具有重量平均分子量至少25,000，优选至少100,000，和更优选，至少300,000。软聚合物颗粒和硬聚合物颗粒的重均分子量通过凝胶渗透色谱使用聚甲基丙烯酸甲基酯等同物测定。

硬聚合物颗粒和软聚合物颗粒通常分别具有平均颗粒直径20-1000纳米，优选70-300纳米。本文的颗粒尺寸是使用Brookhaven BI-90型颗粒筛分器（由Brookhaven仪器公司，Holtsville NY制造）测定的那些，记录为“有效直径”。也可考虑多峰颗粒尺寸乳液聚合物，其中提供一个或多个不同的颗粒尺寸或非常宽的分布，例如教导于U. S. 专利 No. 5,340,858; U. S. 专利 No. 5,350,787; U. S. 专利 No. 5,352,720; U. S. 专利No. 4,539,361; 和U. S. 专利No. 4,456,726.

在一个实施方案中，含水聚合物共混物组合物包含平均颗粒直径大于软聚合物颗粒的平均颗粒直径的硬聚合物颗粒。由该含水聚合物共混物组合物制成的涂层具有增加的耐擦性。优选硬聚合物颗粒的平均颗粒直径比软聚合物颗粒的平均颗粒直径大2-5倍。

在另一实施方案中，含水聚合物共混物组合物包含其平均颗粒直径大于硬聚合物颗粒的平均颗粒直径的软聚合物颗粒。由该含水聚合物共混物组合物制成的涂层具有增加的耐吸尘性。优选软聚合物颗粒的平均颗粒直径比硬聚合物颗粒的平均颗粒直径大2-5倍。

在另一实施方案中，含水聚合物共混物组合物包含平均颗粒直径大于软聚合物颗粒的大的硬聚合物颗粒和平均颗粒直径小于软聚合物颗粒的小的硬聚合物颗粒。与仅包含较小的硬聚合物颗粒或仅包含较大的硬聚合物颗粒的涂层相比，由该实施方案的含水聚合物共混物组合物形成的涂层同时具有改进的耐吸尘性和改进的耐擦性。

含水聚合物共混物组合物包含2-30%重量，优选3-25%重量，和更优选，5-21%重量的硬聚合物颗粒，基于硬聚合物颗粒和软聚合物颗粒的总重。软聚合物颗粒在含水聚合物共混物组合物中的含量是70-98

%重量，优选75–97%重量，和更优选79–95%重量，基于硬聚合物颗粒和软聚合物颗粒的总重。

其它材料视需要加入含水聚合物共混物组合物，包括流变改性剂；凝结剂；溶剂；杀虫剂；润湿剂；消泡剂；染料；保湿剂；蜡；表面活性剂；填料或增量剂；着色剂；消光剂；中和剂；缓冲剂；冻结-解冻添加剂；增塑剂；消泡剂；增粘剂；位阻胺光稳定剂；UV吸收剂如二苯酮，取代的二苯酮，和取代的苯乙酮；分散剂；抗氧化剂；和颜料。合适的颜料和增量剂的例子包括二氧化钛如锐钛矿和金红石二氧化钛；氧化锌；氧化锑；氧化铁；硅酸镁；碳酸钙；有机和无机着色颜料；硅铝酸盐；硅石；各种粘土如高岭土和脱层粘土；和氧化铅。也可考虑的是，含水聚合物共混物组合物视需要包含不透明聚合物颗粒，例如，RopaqueTM不透明聚合物(Rohm and Haas Co., Philadelphia PA)，它可用于进一步提高由本发明含水聚合物共混物组合物制成的涂层的干遮蔽。也可考虑的是，将具有低油吸收值的增量剂颗粒视需要加入本发明的含水聚合物共混物组合物，例如，ExpancelTM 551 DE20丙烯腈/氯乙烯发泡颗粒(Expancel Inc., Duluth Georgia)；Sil-CellTM 35/34硅酸铝钾钠颗粒(Silbriko Corporation, Hodgkins IL)；涂有CaCO₃的DualiteTM 27聚偏二氯乙烯共聚物(Pierce and Steven Corporation, Buffalo NY)；FillitteTM 150陶瓷球形颗粒(Trelleborg Fillite Inc., Norcross GA)；MicrobeadsTM 4A苏打石灰颗粒(Cataphote Inc.)；SphericellTM中空玻璃颗粒(Potter Industries Inc. Valley Forge PA)；EccosphereTM中空玻璃球(New Metals & Chemicals Ltd. ;Essex England)；Z-lightTM Sphere W-1200陶瓷中空球(3M, St. Paul, MN)；ScotchliteTM K46玻璃泡(3M, St. Paul, MN)；VistamerTM UH 1500聚乙烯颗粒和VistamerTM HD 1800聚乙烯颗粒(Fluoro-Seal Inc, Houston TX)。

颜料和增量剂在含水聚合物共混物组合物中的量由颜料体积浓度(PVC)0变化至85，因此包括在本领域中以其它方式描述的涂料，例如，作为透明涂料，污点，平坦涂料，缎面涂料，半光泽涂料，光泽涂料，底漆，

纹理涂料, 和类似物。颜料体积浓度通过以下结构式计算:

$$\text{PVC} (\%) = (\text{颜料的体积} + \text{增量剂的体积}) \times 100 \div \text{总干体积}.$$

以下给出具有不同的可有可无的光泽水平的典型PVC。

干涂层的光泽	PVC (%)
污点	4-15
光泽	15-30
半光泽	23-30
蛋壳, 缎子, 或低光泽	30-40
平坦	35-85

一般, 含水聚合物共混物组合物通过将包含软聚合物颗粒的水分散体和包含硬聚合物颗粒的水分散体合并而制成。通常采用混合以使硬聚合物颗粒或软聚合物颗粒在含水聚合物共混物组合物的水介质中的局部浓度最小化。如果含水聚合物共混物组合物要颜料化, 优选使用高剪切混合将至少一种颜料分散在含水介质中。另外, 使用至少一种预分散的颜料。在一种方法中, 将包含软聚合物颗粒的水分散体和包含硬聚合物颗粒的水分散体同时或连续地, 在低剪切搅拌混合的同时与根据需要的其它助剂一起加入颜料分散体中, 得到颜料化的含水聚合物共混物组合物。另外, 颜料淤浆在包含软聚合物颗粒和硬聚合物的含水聚合物共混物组合物的存在下制备。

优选含水聚合物共混物组合物包含基于含水聚合物共混物组合物的总重低于5%重量的VOC; 更优选含水聚合物共混物组合物包含基于含水聚合物共混物组合物的总重低于3%重量的VOC; 甚至更优选含水聚合物共混物组合物包含基于含水聚合物共混物组合物的总重低于1.7%重量的VOC。挥发性有机化合物(“VOC”)在本文中定义为一种在大气压下沸点低于28°C的含碳化合物, 其中化合物如水和氨排除在VOC之外。

本文的“低VOC”含水聚合物共混物组合物是一种包含基于含水聚合物共混物组合物的总重低于5%重量的VOC的含水聚合物共混物组

合物；优选它包含0.01%-1.7%重量，基于含水聚合物共混物组合物的总重。

通常VOC被故意加入油漆或涂料以提高涂料的膜性能或有助于用于制备涂料的组合物的施用性能。例子是二醇醚，有机酯，芳族化合物，乙二醇和丙二醇，和脂族烃。优选的是，含水聚合物共混物组合物包含低于5%重量(基于含水聚合物共混物组合物的总重)的所加VOC和更优选低于1.7%重量(基于含水聚合物共混物组合物的总重)的所加VOC。

另外，低VOC含水聚合物共混物组合物视需要包含不是VOC的聚结剂。聚结剂是一种加入水基乳液聚合物，油漆或涂料并降低乳液聚合物，油漆或涂料的最低成膜温度(MFFT)至少1°C的化合物。MFFT使用ASTM试验方法D2354测定。不是VOC的聚结剂的例子包括增塑剂，低分子量聚合物，表面活性剂，和可自动氧化的增塑剂如不饱和脂肪酸的烷基酯。优选的是由油如亚麻子，油桐，脱水蓖麻油，大豆，妥尔油，向日葵，和谷类制成的烷基酯。在一个实施方案中，以上的可自动氧化的增塑剂与包含0.25-12%重量(甲基)丙烯酸乙酰乙酰氧基乙酯作为聚合单元的软聚合物颗粒结合使用。自动氧化通常通过使用金属离子催化剂如钴，锆，钙，锰，铜，锌，和铁而增强。这些金属离子催化剂通常提供为简单的盐，如，卤化物，硝酸盐，和硫酸盐；或另外，提供为有机盐，如，乙酸盐，环烷酸盐，和乙酰丙酮化物。即，非VOC聚结剂是一种在大气压下的沸点超过280°C的聚结剂。

油漆或涂料制备的典型方法由乳液聚合物如包含软聚合物颗粒的水分散体或包含硬颗粒，杀虫剂，消泡剂，皂，分散剂，和增稠剂的水分散体引入外来的VOC。这些通常占0.1%重量VOC，基于含水聚合物共混物组合物的总重。其它方法如蒸汽汽提和对包含低VOC的添加剂如杀虫剂，消泡剂，皂，分散剂，和增稠剂的选择适用于进一步降低含水聚合物共混物组合物至低于0.01%重量VOC，基于含水聚合物共混物组合物的总重。

在优选的实施方案，含水聚合物共混物组合物的PVC低于或等于38

和具有低于5%重量的VOC, 优选低于3%重量的VOC, 和更优选低于1.7%重量的VOC, 基于含水聚合物共混物组合物的总重。在另一优选的实施方案中, 含水聚合物共混物组合物的PVC大于35和具有低于3%重量和优选低于1.7%重量的VOC, 基于含水聚合物共混物组合物的总重。在其它的实施方案中, 该含水聚合物共混物组合物的PVC低于或等于85和具有低于1.7%重量, 优选低于0.5%重量, 和更优选低于0.1%重量的VOC, 基于含水聚合物共混物组合物的总重。

含水聚合物共混物组合物的固体含量通常是25%-60%体积。含水聚合物共混物组合物的粘度通常是50 KU(Krebs单位)-120 KU, 例如使用 Brookfield 数字粘度计KU-1测定;适合不同的施用方法的粘度变化明显。

该含水聚合物共混物组合物适合施用到基材上以制备干涂层. 采用各种技术将含水聚合物共混物组合物施用到基材上, 包括, 例如, 刷涂, 铲涂, 刮涂, 浸涂(使用刀或铲), 帘幕涂布, 和喷涂方法如, 例如, 空气雾化喷涂, 空气辅助喷涂, 无气喷涂, 高容量低压热喷涂, 和空气辅助无气喷涂。所施用的含水聚合物共混物组合物的湿涂层厚度可以是1微米-250微米。将含水聚合物共混物组合物作为单层或多层施用到基材上。在施用之后, 通常使所施用的含水聚合物共混物组合物在环境条件下干燥或另外通过施加热进行干燥以提供干涂层. 干燥通常在环境条件如, 例如, 在0°C-35°C下进行。

该含水聚合物共混物组合物适合施用到各种基材上, 包括加工材如中密度纤维板, 粗纸板, 层压品; 矿物基材如砖石部分, 水泥, 纤维水泥, 水泥石棉, 石膏, 石膏板, 上釉的和未上釉的陶瓷; 金属基材如镀锌铁, 镀锌钢, 冷轧钢, Zincalum金属, Zincalum II金属, 铝, 镀铁, 模锻钢, 不锈钢; 以前涂漆或涂底的表面(新鲜的, 老化的或风化的), 包括但不限于丙烯酸涂层, 乙烯基丙烯酸涂层, 苯乙烯丙烯酸涂层, 粉末涂覆表面, 溶剂丙烯酸涂层, 醇酸树脂涂层, 溶剂氨基甲酸酯涂层, 环氧涂层; 纤维素基材如纸和纸板; 玻璃; 沥青; 皮革; 壁板; 无纺材料; 和合成基材如聚氯乙烯, 聚偏二氯乙烯, 聚乙烯, 和聚丙烯。

由含水聚合物共混物组合物制成的干涂层适用作防护涂层或美学涂层。合适的涂层的例子包括建筑涂层如内和外用油漆涂层，包括砖石建筑涂层，木材涂层和处理剂；地板抛光剂；保养涂层如金属涂层；纸涂层；和交通涂层如用于在道路，路面和跑道上提供标记的那些涂层。

在本发明的一个实施方案中，提供了一种用于提高干涂层的粘附性的方法，包括步骤：a)形成一种含水聚合物共混物组合物，包括2-30%重量的Tg大于25℃的硬聚合物颗粒和70-98%重量的Tg为-20℃至25℃的软聚合物颗粒，基于硬聚合物颗粒和软聚合物颗粒的总重；其中硬聚合物颗粒的Tg比软聚合物颗粒的Tg大至少10℃；其中软聚合物颗粒包含作为共聚合单元的基于软聚合物颗粒的重量70-99.6%重量的单烯属不饱和(甲基)丙烯酸单体，0.1-12.5%重量的含醛反应性基团的单体，0.3-10%重量的单烯属不饱和酸单体，和视需要，第三单体；和其中基于软聚合物颗粒的重量至少40%重量的软聚合物颗粒通过氧化还原聚合反应而形成，或至少40%重量的每种软聚合物颗粒在基于所加单体的累积重量至少5%重量的保持未反应的所加单体的存在下聚合，所加单体选自单烯属不饱和(甲基)丙烯酸单体，含醛反应性基团的单体，单烯属不饱和酸单体，和第三单体；b)将该含水聚合物共混物组合物施用到基材上；和c)干燥，或使所施用的含水聚合物共混物组合物干燥。“含醛反应性基团的单体”是指一种单体，它在包含20%重量单体和等摩尔量甲醛的均相溶液中在任何pH 1-14下在1天内在25℃下表现出大于10%（摩尔基）的在该单体和甲醛之间的反应程度。作为烯属不饱和含醛反应性基团的单体，例如包括乙酰乙酸乙烯基酯，(甲基)丙烯酸乙酰乙酰氧基乙酯，(甲基)丙烯酸乙酰乙酰氧基丙酯，乙酰乙酸烯丙基酯，(甲基)丙烯酸乙酰乙酰氧基丁酯，(甲基)丙烯酸2,3-二(乙酰乙酰氧基)丙酯，乙烯基乙酰乙酰胺，乙酰乙酰氧基乙基(甲基)丙烯酰胺，3-(2-乙烯基氧基乙基氨基)-丙酰胺，N(2-(甲基)丙烯酰氧基乙基)-吗啉酮-2,2-甲基-1-乙烯基-2-咪唑啉，2-苯基-1-乙烯基-2-咪唑啉，(甲基)丙烯酸2-(3-噁唑烷基)乙酯，N-(2-乙烯氧基乙基)-2-甲基噁唑烷，4,4-二甲基-2-异丙烯基噁唑啉，(甲基)丙烯酸3-(4-吡啶

基)丙酯,2-甲基-5-乙烯基-吡啶,2-乙烯氨基乙基胺,2-乙烯氨基乙基亚乙基-二胺,3-氨基丙基乙烯基醚,2-氨基-2-甲基丙基乙烯基醚,2-氨基丁基乙烯基醚,(甲基)丙烯酸叔-丁基氨基乙酯,2-(甲基)丙烯酰氨基乙基二甲基- β -丙酰甜菜碱,二乙醇胺单乙烯基醚,邻苯胺乙烯基醚,(甲基)丙烯酰氨基乙酰氨基乙基亚乙基脲,(甲基)丙烯酸亚乙基脲基乙酯,(甲基)丙烯酰氨基乙基亚乙基脲,(甲基)丙烯酰氨基乙基-亚乙基硫代脲,N-((甲基)丙烯酰氨基乙基)-N-(1-羟基甲基)亚乙基脲,N-((甲基)丙烯酰氨基乙基)-N-(1-甲氧基)甲基亚乙基脲,N-甲酰氨基乙基N-(1-乙烯基)亚乙基脲,N-乙烯基-N-(1-氨基乙基)-亚乙基脲,N(亚乙基脲基乙基)-4-戊烯酰胺,N-(亚乙基硫代脲基-乙基)-10-十一碳烯酰胺,富马酸丁基亚乙基脲基-乙基酯,富马酸甲基亚乙基脲基乙基酯,富马酸苄基N-(亚乙基脲基-乙基)酯,马来酸苄基N-(亚乙基脲基-乙基)酯,N-乙烯氨基乙基亚乙基-脲,N-(亚乙基脲基乙基)-巴豆酰胺,脲基戊基乙烯基醚,(甲基)丙烯酸2-脲基乙酯,N-2-(烯丙基氨基甲酰基)氨基乙基咪唑啉酮,1-(2-((2-羟基-3-(2-丙烯基氧基)丙基)氨基)乙基)-2-咪唑啉酮,氢亚乙基脲基乙基衣康酰胺,衣康酸亚乙基脲基乙基氢酯,衣康酸二亚乙基脲基乙基酯,十一碳烯酸亚乙基脲基乙基酯,亚乙基脲基乙基十一碳烯酰胺,丙烯酸2-(3-羟甲基咪唑啉酮-2-基-1)乙酯,N-丙烯酰氨基烷基咪唑烷,酰基酰氨基烷基乙烯基亚烷基脲,含醛反应性氨基基团的单体如甲基丙烯酸二甲基氨基乙酯,和包含环乙亚胺官能度的烯属不饱和单体。优选的是基于总单体重量0.25%-5%重量的共聚烯属不饱和含醛反应性基团的单体,基于重量软聚合物颗粒。在一个实施方案中,软聚合物颗粒的氧化还原聚合反应在0.001-0.05摩尔链转移剂/kg重量软聚合物颗粒的存在下进行。在第二实施方案中,0.25-12.5%重量的共聚(甲基)丙烯酸乙酰乙酰氨基乙酯用作含醛反应性基团的单体。在另一实施方案中,干涂层的粘附性采用一种同时具有包含含醛反应性基团的单体作为共聚合单元的软聚合物颗粒和硬聚合物颗粒的含水聚合物共混物组合物而增强。含醛反应性基团的单体作为共聚合单元包含在软聚合物颗粒和硬聚合物颗粒

中的合适含量是0.1-12.5%重量，基于相应的聚合物颗粒的重量。

在供选择的实施方案中，软聚合物颗粒包含足够量的具有不与醛反应的选择反应性官能度的共聚单体。在聚合反应过程中或之后，该选择反应性基团反应形成醛反应性基团。软聚合物颗粒可用基于软聚合物颗粒的总重0.1-12.5%重量的共聚的醛反应性单体等同物制备。

“共聚的醛反应性单体等同物”在本文中是指，该共聚合单体导致软聚合物颗粒具有醛反应性基团，即使软聚合物颗粒通过后聚合反应形成而不是直接通过烯属不饱和含醛反应性基团的单体的共聚反应形成。在该实施方案，例如，可以形成包含羧酸官能度的聚合物与组成为或包含一个或多个环乙亚胺(亚乙基亚胺)环的化合物的反应产物。环上的取代可在氮和/或任一或两个碳上，例如，亚乙基亚胺，亚丙基亚胺，N-(2-羟基乙基)亚乙基亚胺，三羟甲基丙烷-三-(β -(N-吖丙啶基)丙酸酯)，和季戊四醇三羟甲基丙烷-三-(β -(N-吖丙啶基)丙酸酯)。另外，包含 β -氨基酯和/或 β -羟基酰胺官能度的聚合物可通过后聚合反应工艺而形成。

在另一实施方案中，前述硬聚合物颗粒包含作为聚合单元的0-12.5%重量含醛反应性基团的单体，基于硬聚合物颗粒的重量。

以下实施例用于说明本发明和通过试验步骤得到的结果。

试验步骤

耐擦性：将含水聚合物共混物组合物和对比组合物在单一黑色乙烯基记录纸上刮涂，其中每种组合物包含22%体积二氧化钛，具有基于组合物总体积36%的非挥发性材料，和具有低于1.5%重量的VOC。两种组合物包含相同的VOC水平。组合物刮涂方式是使这两种组合物并排放置并通过使用一个152.4 mm(6英寸)宽的0.0762 mm(3 mil)Bird膜涂布器单一刮涂一起刮涂。每种组合物在单一记录纸上形成7.5 cm(3英寸)宽的涂层，且这两种组合物具有相同的涂层厚度。样品在23 °C (73°F) 和 50 % 相对湿度下干燥7天。耐摩擦性通过擦洗机器(Gardner磨损测试仪)使用10 g 擦洗介质和5 ml水测定。将0.0254 mm(1-mil)厚和76.2 mm(3英寸)宽的乙烯基垫片放置在样品乙烯基记

录纸的下面。垫片的两个侧边缘处于每个涂层的中心。记录完全刺穿每个涂层所需的周期数。

相对耐擦性通过将包含硬聚合物颗粒和选择软聚合物颗粒的含水聚合物共混物组合物与包含硬聚合物颗粒和对比软聚合物颗粒的对比含水聚合物共混物组合物比较而确定。对比软聚合物颗粒具有与选择软聚合物颗粒基本上相同的组成但不通过其中至少40%重量软聚合物颗粒由氧化还原聚合反应形成的聚合反应工艺而制成。具有与选择软聚合物颗粒基本上相同的组成的对比软聚合物颗粒是指这样的聚合物颗粒，其中引入聚合物颗粒的每种单体的量在选择软聚合物颗粒中的该单体的量的5%重量内。选择软聚合物颗粒通过聚合反应工艺而制成，其中至少40%重量软聚合物颗粒通过氧化还原聚合反应而制成。含水聚合物共混物组合物和对比含水聚合物共混物组合物具有相同的硬聚合物颗粒和软聚合物颗粒的重量比。含水聚合物共混物组合物和对比含水聚合物共混物组合物的其它组分，以及它们的加入量在两种组合物中是相同的。相对耐擦性是含水聚合物共混物组合物的擦洗周期数相对于对比含水聚合物共混物组合物的擦洗周期数的比率。具有值1.1或更高的称作“RS”的相对耐擦性值被认为是可接受的。

耐吸尘性：将含水聚合物共混物组合物和对比组合物在分离的铝板上以湿厚度0.0762 mm(3 mil)使用76.2 mm(3英寸)宽的涂布器刮涂，其中每种组合物包含22%体积二氧化钛，具有基于组合物总体积36%的非挥发性材料，和具有低于2.5%重量的VOC。两种组合物包含相同的VOC水平。样品在21°C(70°F)和50%相对湿度下干燥7天。样品在南弗罗里达在商业曝光站(Q-LAB Weathering Research Service, Homestead, Florida)曝光。曝光方向是45°角南。干涂层样品的颜色通过在曝光之前测量起始值L*, a*, 和b*而表征。在90天曝光之后，再次测定L*, a*, 和b*值以确定干涂层样品的颜色变化。称作“ ΔL ”的值L的变化针对干涂层样品测定。负值 ΔL 表示干涂层因为污垢和其它材料在干涂层表面上的吸取而造成变暗。

相对耐吸尘性通过将包含硬聚合物颗粒和选择软聚合物颗粒的含

水聚合物共混物组合物与包含选择软聚合物颗粒的对比含水聚合物共混物组合物比较而确定。选择软聚合物颗粒通过聚合反应工艺而制成，其中至少40%重量软聚合物颗粒通过氧化还原聚合反应而制成。对比含水聚合物组合物中的%重量选择软聚合物颗粒等于选择软聚合物颗粒和硬聚合物颗粒在含水聚合物共混物组合物中的总重%。含水聚合物共混物组合物和对比含水聚合物共混物组合物的其它组分，以及它们的加入量在两种组合物中是相同的。相对耐吸尘性是由对比含水聚合物组合物制成的干涂层的 ΔL^* 值除以由含水聚合物共混物组合物制成的干涂层的 ΔL^* 值的比率。具有值1.1或更高的称作“RL”的相对耐吸尘性值表示耐吸尘性的改进。

总提高系数

一个同时表征干涂层的耐吸尘性性能和耐擦性性能的系数通过将相对耐擦性值乘以相对耐吸尘性值而计算。该系数称作总性能提高系数或“TIF”。1.1或更高的TIF值被认为是一种提高。

下列简称在整个实施例中使用。

MAA	=甲基丙烯酸
BA	=丙烯酸丁酯
MMA	=甲基丙烯酸甲酯
n-DDM	=正十二烷基硫醇
SLS	=月桂基硫酸钠(28%活性物)
APS	=过硫酸铵
DI水	=去离子水
g	克

实施例1-包含软聚合物颗粒的水分散体的制备

包含软聚合物颗粒的水分散体通过氧化还原聚合反应而制成。

单体乳液通过合并600 g BA, 20 g MAA, 365 g MMA, 1.25 g nDDM, 400 g DI水, 6.9 g 碳酸钠和30.5 g SLS并搅拌乳化而制成。然后，将5.2 g SLS和380 g DI水装入配有机械搅拌的三升多颈烧瓶。烧

瓶内容物在氮气氛下加热至65°C。向搅拌的烧瓶内容物中加入35 g 单体乳液，随后加入在15.6 g DI水中的0.02 g 七水合硫酸亚铁和0.02 g 亚乙基二胺-四乙酸四钠盐。聚合反应通过加入在8 g DI水中的0.54 g APS随后加入在8 g DI水中的0.27 g 连二亚硫酸钠而引发。然后，将30 g 50% 甲基丙烯酸脲基酯溶液加入剩余的单体乳液并随后开始逐渐加入单体乳液。将2.9 g APS在50 g DI水中和1 g D-异抗坏血酸在50 g DI水中的各自溶液与单体乳液同时加料。这三种加料的总加入时间是90-100分钟。将烧瓶的内容物在加入单体乳液的过程中保持在65°C下。乳液加料管线用20 g DI水漂洗。在完成单体乳液加料之后，反应器冷却至60°C。然后，加入包含10 ppm硫酸亚铁，1 g 氢过氧化叔丁基和0.5 g D-异抗坏血酸的水溶液。将烧瓶的内容物用氢氧化铵中和至pH 9-10。

反应混合物中的单体在加入单体乳液过程中的%转化率示于表1.2。

表1.2-单体在实施例1的聚合反应中的%转化率

单体加料的%重量	所形成的聚合物%重量	未反应的所加单体%重量
20	86.2	13.8
40	88.3	11.7
60	89.5	10.5
80	90.8	9.2
90	92.5	7.5
100	90.6	9.4

所得水分散体(实施例1)包含49.2%重量软聚合物颗粒，基于实施例1的总重。软聚合物颗粒具有平均颗粒直径187 nm和玻璃转变温度-10°C。

实施例1通过聚合反应工艺而制备，其中至少40%重量的软聚合物颗粒通过氧化还原聚合反应而制成。另外，实施例1的软聚合物颗粒在这样的工艺中形成，其中至少40%重量的每种软聚合物颗粒在过量

未反应的单体的存在下聚合。

实施例2-包含软聚合物颗粒的水分散体的制备

包含软聚合物颗粒的水分散体通过热引发受控转化工艺而制成。

单体乳液通过合并 480 g MMA, 500 g BA, 20 g MAA, 1.25 g nDDM, 455 g DI水, 和 30.5 g SLS 并搅拌乳化而制成。然后, 将 5.2 g SLS 和 215 g DI水装入配有机械搅拌的三升多颈烧瓶。烧瓶的内容物在氮气氛下加热至 88°C。向搅拌的烧瓶内容物中加入 35 g 单体乳液, 随后加入包含 0.35 g 碳酸钠和 0.3 g APS 在 20 g DI水中的溶液。然后, 将单体乳液逐渐加入烧瓶, 同时加入包含 1.05 g APS 和 6.55 g 碳酸钠在 50g DI水中的引发剂溶液。加料的总加入时间是约 90–100 分钟。在加入单体乳液的整个过程中, 烧瓶的内容物保持在温度 88°C 下。在完全加入单体乳液和引发剂溶液之后, 乳液加料管线用 20 g DI水漂洗并加入烧瓶。然后, 将烧瓶的内容物冷却至约 60°C 并加入包含 10 ppm 硫酸亚铁, 1 g 氢过氧化叔丁基和 0.5 g D-异抗坏血酸的水溶液。将烧瓶的内容物用氢氧化铵中和至 pH 9–10。

反应混合物中的单体在加入单体乳液过程中的 % 转化率示于表 2.2.

表2.2-单体在实施例2的聚合反应中的 % 转化率

单体加料的 % 重量	所形成的聚合物 % 重量	未反应的所加单体 % 重量
20	88	12
40	87	13
60	89	11
80	91	9
90	92	8
100	93	7

所得水分散体(实施例2)包含 50.2% 重量软聚合物颗粒, 基于实施例2的总重。软聚合物颗粒具有平均颗粒直径 169 nm 和玻璃转变温度 5 °C。

对比例A-包含对比软聚合物颗粒的水分散体的制备

包含对比软聚合物颗粒的水分散体通过一种不包括氧化还原聚合

反应的聚合物工艺而制成。

单体乳液通过合并969 g BA, 34 g MAA, 680 g MMA, 460 g DI水, 和18.7 g Triton™ XN-45S表面活性剂(Triton是Union Carbide Co.的商标),并在搅拌下乳化而制成。

然后,将2.5 g Triton™ XN-45S表面活性剂和1000 g DI水装入配有机械搅拌的五升多颈烧瓶。烧瓶的内容物在氮气氛下加热至85°C。向搅拌的烧瓶内容物中加入92 g单体乳液,随后加入在100 g DI水中的2.6 g APS和随后加入在100 g DI水中的1.7g碳酸钠。然后,将34 g 50%甲基丙烯酸脲基酯溶液加入剩余的单体乳液并随后开始逐渐加入单体乳液。单体乳液的总加入时间是210分钟。反应器温度在加入单体混合物的整个过程中保持在80°C-85°C下。然后,使用60 g DI水漂洗至反应器的乳液加料管线。将反应器的内容物冷却至65°C。然后将水溶液中的6.6 ppm硫酸亚铁,1 g 氢过氧化叔丁基,和0.5 g D-异抗坏血酸加入烧瓶。将烧瓶的内容物用氢氧化铵中和至pH 9-10。反应混合物中的单体在加入单体乳液过程中的%转化率示于表A. 1。

表A. 1-单体在对比例A的聚合反应中的%转化率

单体加料的%重量	所形成的聚合物%重量	未反应的所加单体%重量
14.3	95.3	4.7
28.3	96.4	3.6
42.3	97.2	2.8
57.13	97.5	2.5
71.43	98.1	1.9
85.73	98.2	1.8

所得水分散体(对比例A)包含46.7%重量对比软聚合物颗粒,基于对比例A的总重。对比软聚合物颗粒具有平均颗粒直径147 nm和玻璃转变温度-6°C。另外,对比例A的对比软聚合物颗粒不是在其中至少40%重量的每种软聚合物颗粒在过量未反应的单体存在下聚合的工艺,或其中至少40%重量的每种软聚合物颗粒在氧化还原聚合反应中形成

的工艺中而形成。

实施例3-包含硬聚合物颗粒的水分散体的制备

单体混合物通过合并413 g DI水, 16.4 g SLS, 495.6 g BA, 1285.0 g MMA, 和36.7 g MAA而制成。然后, 将1482 g DI水和32.8 g SLS加入配有机械搅拌的五升烧瓶。烧瓶的内容物加热至85°C。将包含溶解在56 g DI水中的5.7 g碳酸钠的溶液加入烧瓶, 随后加入102 g单体乳液, 随后加入包含溶解在51 g DI水中的7.3 g过硫酸铵的溶液。然后, 将36.7 g 50%重量甲基丙烯酸脲基酯加入单体乳液。剩余的单体乳液在90分钟内加入烧瓶, 同时烧瓶的内容物保持在温度83-85°C下。烧瓶内容物保持温度10分钟并随后冷却至65°C。然后将水溶液中的6.6 ppm硫酸亚铁, 1 g 氢过氧化叔丁基, 和0.5 g D-异抗坏血酸加入烧瓶。在冷却至45°C之后, 将烧瓶的内容物通过加入16.0 g氢氧化铵(29%活性物)而中和并用DI水稀释。

所得水分散体(实施例3)包含45.9%重量硬聚合物颗粒, 基于实施例3的总重。硬聚合物颗粒具有平均颗粒直径102 nm和玻璃转变温度43°C。实施例3具有粘度103 cps。

实施例4-用于耐擦性测量的含水聚合物共混物组合物和对比含水聚合物共混物组合物的制备

钛分散体通过按照所列顺序混合表4.1中的成分而制成。各成分在高剪切条件下混合以分散二氧化钛颜料。

表4.1-二氧化钛分散体

成分	重量, 克
Tamol™ 731A分散剂(Rohm and Haas Co.)	13.99
Tego™Foamex 810消泡剂(Th. Goldschmidt AG)	1.13
Surfynol™ CT-111表面活性剂(Air products)	2.25
Ti-Pure™ R-706二氧化钛(E. I. DuPont DeNemours Co.)	264.44
水	62.26

含水聚合物共混物组合物(实施例4.1)和对比含水聚合物共混物组合物(对比例B)通过在低切剪混合下按照所列顺序合并表4.2中的成

分而制成。

表4. 2-含水聚合物共混物组合物和对比含水聚合物共混物组合物

成分	实施例4. 1	对比例B
二氧化钛分散体	344. 07g	344. 07g
水	20. 00g	20. 00g
丙二醇	16. 50g	16. 50g
实施例1(软)	430. 1g	-
实施例3(硬)	115. 26g	115. 26g
对比例A	-	420. 7g
Surfynol™ CT-111表面活性剂(Air products and Chemical, Inc.)	1. 00g	1. 00g
氨(28%)	0. 70g	0. 70g
Acrysol™ RM-2020 NPR流变改性剂(Rohm and Haas Co.)	29. 00g	29. 00g
Acrysol™ RM-8W流变改性剂(Rohm and Haas Co.)	5. 60g	5. 60g
水	104. 2g	113. 62g
VOC(%重量)	1. 5	1. 5

实施例5-用于耐吸尘性测量的含水聚合物共混物组合物和对比含水聚合物组合物的制备

二氧化钛分散体根据实施例4的步骤而制成。然后，含水聚合物共混物组合物(实施例5. 1)和对比含水聚合物共混物组合物(对比例C)通过在低切剪混合下按照所列顺序加入表5. 1中的成分而制成。

表5.1-含水聚合物共混物组合物和对比含水聚合物组合物

成分	实施例5.1	对比例C
二氧化钛分散体	344.07g	344.07g
水	20.00g	20.00g
丙二醇	16.50g	16.50g
实施例1(软)	430.1g	537.65g
实施例3(硬)	115.26g	-
Surfynol™ CT-111表面活性剂	1.00g	1.00g
氨(28%)	0.70g	0.70g
Polyphase™ AF-1杀虫剂(Troy Corporation)	8.00g	8.00g
Acrysol™ RM-2020 NPR流变改性剂 (Rohm and Haas Co.)	29.00g	29.00g
Acrysol™ RM-8W流变改性剂(Rohm and Haas Co.)	5.60g	5.60g
水	104.2g	113.62g
VOC(%重量)	<2.25	<2.25

实施例6-耐擦性的评估

干涂层样品由含水聚合物共混物组合物(实施例4.1)和对比含水聚合物共混物组合物(对比例B)制成，并根据耐擦性试验时的步骤评估。由本发明含水聚合物共混物组合物(实施例4.1)制成的干涂层的耐擦性大于由对比含水聚合物共混物组合物(对比例B)制成的干涂层的耐擦性的110%。因此，相对耐擦性值RS大于1.1。该结果表明，由包含硬聚合物颗粒和选择软聚合物颗粒的含水聚合物共混物组合物制成的干涂层与包含硬聚合物颗粒和对比软聚合物颗粒的对比聚合物共混物组合物制成的干涂层相比具有改进的耐擦性。

实施例7-耐吸尘性的评估

干涂层样品由含水聚合物共混物组合物(实施例5.1)和对比含水聚合物共混物组合物(对比例C)制成，并根据耐吸尘性试验时的步骤评

估。由本发明含水聚合物共混物组合物(实施例5.1)制成的干涂层的耐吸尘性大于由对比含水聚合物共混物组合物(对比例C)制成的干涂层的耐吸尘性的110%。因此，相对耐吸尘性值RL大于1.1。该结果表明，由包含硬聚合物颗粒和选择软聚合物颗粒的含水聚合物共混物组合物制成的干涂层与包含软聚合物颗粒但不包含硬聚合物颗粒的对比聚合物共混物组合物制成的干涂层相比具有改进的耐吸尘性。

实施例8-总提高系数

在实施例6中，由本发明含水聚合物共混物组合物制成的干涂层的相对耐擦性值RS大于1.1。在实施例7中，由本发明含水聚合物共混物组合物制成的干涂层的相对耐吸尘性值RL大于1.1。由包含选择软聚合物颗粒的含水聚合物共混物组合物制成的干涂层的总提高系数大于1.2。