



(12)发明专利



(10)授权公告号 CN 104204007 B

(45)授权公告日 2017.03.08

(21)申请号 201380018881.3

(22)申请日 2013.02.04

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 104204007 A

(43)申请公布日 2014.12.10

(30)优先权数据

12153842.5 2012.02.03 EP

12153840.9 2012.02.03 EP

12153839.1 2012.02.03 EP

12153838.3 2012.02.03 EP

12175782.7 2012.07.10 EP

12175784.3 2012.07.10 EP

12175785.0 2012.07.10 EP

12175786.8 2012.07.10 EP

12175788.4 2012.07.10 EP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2014.10.08

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2013/052170 2013.02.04

(87)PCT国际申请的公布数据

W02013/113934 EN 2013.08.08

(73)专利权人 帝斯曼知识产权资产管理有限公司
司

地址 荷兰海牙

(72)发明人 迪吉斯·那布尔斯

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.

C08F 222/02(2006.01)

C08F 222/14(2006.01)

C09D 135/00(2006.01)

(56)对比文件

WO 2011/073417 A1, 2011.06.23,

WO 2011/073417 A1, 2011.06.23,

CN 101880490 A, 2010.11.10,

CN 102199247 A, 2011.09.28,

US 3536676 A, 1970.10.27,

WO 02/36700 A1, 2002.05.10,

李华.“衣康酸酯改性丙烯酸树脂的合成以及医药应用”.《中国优秀硕士学位论文全文数据库·工程科技I辑》.2009,(第2009/06期),第B016-32页.

审查员 王铮

权利要求书2页 说明书35页

(54)发明名称

聚合物、方法和组合物

(57)摘要

本发明描述了低数均分子量($M_n < 10\text{kD}$)和高玻璃化转变温度($> 75^\circ\text{C}$)的共聚物(任选地固体级低聚物(SG0)),其包含(a)至少20重量%的衣康酸官能单体,(b)不超过40%的亲水性单体,优选地酸官能单体的量足以使酸值为65至325mg KOH每g固体聚合物;(c)任选地不超过70%的非单体(a)或(b)的其他单体,其具有40重量%的乙烯基芳族单体最大含量和40重量%的甲基丙烯酸酯最大含量;其中单体(a)、(b)和(c)的重量百

分数是以共聚物中单体总量(为100%)的部分计算的。

1. 制备具有低分子量和玻璃化转变温度的共聚物的方法, 所述共聚物包含由如下组分获得和/或能够获得的片段:

(a) 至少20重量%的一种或多种衣康酸官能单体, 所述衣康酸官能单体不包含酸基团或前体酸基团, 前体酸基团是在使用条件下容易产生酸基团的基团,

(b) 不超过40重量%的酸官能单体, 其量足以实现65至325mg KOH每g固体聚合物的酸值,

(c) 任选地不超过72重量%的非(a)或(b)的其他单体;

其中单体(a)、(b)和(c)的重量百分数总计100%, 并且是以所述共聚物中单体总量的部分计算的, 所述共聚物中单体总量为100%; 前提是

(I) 所述共聚物具有不超过15千克/摩尔的数均分子量(M_n); 并且

(II) 所述共聚物具有至少75°C的玻璃化转变温度,

并且其中任选地适用前提条件(III)和/或(IV)中的一者或二者:

(III) 所述共聚物包含小于40重量%的乙烯基芳族单体; 和/或

(IV) 所述共聚物包含小于40重量%的甲基丙烯酸酯单体,

其中所述方法包括如下步骤: 在本体聚合方法中聚合聚合物前体(a)、(b)和任选的(c), 并且

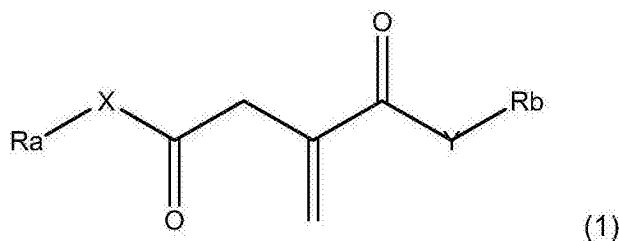
其中所述本体聚合是在条件(I)、(II)和/或(III)中的至少一个下进行的:

(I) 在不超过1重量%的链转移剂的存在下; 相对于总单体组合物即(a)+(b)+(c), 其中所述总单体组合物为100%; 和/或

(II) 在不超过1摩尔%的引发剂的存在下, 相对于总单体组合物即(a)+(b)+(c), 其中所述总单体组合物为100%; 和/或

(III) 采用不超过250°C的最大聚合温度。

2. 如权利要求1中所限定的方法, 其中组分(a)包含式1的化合物:



其中Ra和Rb独立地表示任何可选地被取代的烃片段; 并且

X和Y独立地表示-O-和/或-NRc-, 其中在每种情况下Rc独立地表示H和/或任何可选地被取代的烃片段;

前提是式1不包含:

任何酸性基团或

任何前体酸基团, 其是在使用条件下容易产生酸基团的基团。

3. 如前面权利要求中任意一项所限定的方法, 其中组分(b)是酸官能单体或其前体, 其选自至少一种烯属不饱和羧酸和/或其衍生物。

4. 如权利要求3中所限定的方法, 其中单体组合物基本上不含乙烯基芳族单体。

5. 如权利要求1或2所限定的方法, 其中在相对湿度50% ± 5%、23°C ± 2° 的温度以及小

于或等于0.1m/s的空气流速和大气压强下,低聚物具有通过GPC测得的不超过100000g/mol的重均分子量,并且所述低聚物具有至少95重量%的固体。

6.如权利要求1或2所述的方法,其中所述本体聚合是在不超过200℃的最大聚合温度下进行的。

7.通过如权利要求1至6中任意一项所限定的方法获得和/或能够获得的共聚物。

8.水性组合物,其包含如权利要求7所限定的共聚物和水性介质。

9.涂料组合物,其包含如权利要求7所限定的共聚物和/或如权利要求8中所限定的水性组合物。

10.制品,其上涂布有如权利要求9所限定的可选地固化的涂料组合物。

11.使用如权利要求7所限定的共聚物或如权利要求8中所限定的水性组合物来制备涂料组合物的方法。

12.用于制备经涂布的制品的方法,其包括以下步骤:将如权利要求9所限定的涂料组合物涂覆到制品上,并任选地将所述组合物原位固化,从而在其上形成经固化的涂层。

13.通过权利要求12的方法获得和/或能够获得的制品。

聚合物、方法和组合物

[0001] 本发明涉及由衣康酸酯和类似单体制成的聚合物;还涉及用于制备这些聚合物的方法以及它们在涂料、墨和粘合剂中的用途。

[0002] 衣康酸酯也被称为2-偏亚甲基丁二酸酯(2-methylidenebutanedioate),是能够由生物可再生来源获得的单体。尽管已被研究了许多年。然而,它们并没有广泛用于制备商业的聚合物,因为它们很昂贵并且通常难于加工。

[0003] 由于多种原因,人们期望具有低分子量(低Mn)和高玻璃化转变温度(高Tg)的聚合物。它们可以形成有用的涂料、可以用作稳定剂(例如在乳液聚合中)。它们可以生产具有改善的硬度和耐粘连性的膜。这种低Mn、高Tg聚合物的例子为固体级低聚物(也被称为SGO)。

[0004] 本申请人已经发现,衣康酸酯可以用于制备改善的聚合物,例如低Mw/高Tg固体级低聚物。令人惊奇地,能够克服使用衣康酸酯单体的各种困难,并且这些衣康酸酯单体可以被引入到具有本文中所描述的一些或所有优点的聚合物中。本发明的衣康酸聚合物还可以在室温下形成膜,其具有高韧性(弹性)且不易于粘连。

[0005] 本文中使用时,术语“固体级低聚物”(SGO)优选地表示包含低聚物(优选地所述低聚物具有通过GPC测得的不超过100000g/mol的重均分子量)的低聚物组合物,其中在标准条件下该组合物基本上由固体材料组成(优选地固体以大于或等于95重量%的低聚物组合物的量,更优选地所述组合物由固体材料组成)。术语“低聚物”、“基本上包含”和“标准条件”在下文中定义。

[0006] 通过甲基丙烯酸酯单体的本体聚合制得的聚合物通常很难转化或者需要不期望的处理条件。在本发明所解决的另一个问题中,本申请人已经发现这些甲基丙烯酸酯单体可以被衣康酸酯或类似单体完全或部分地替换。这会减小引发剂的浓度和/或降低生产聚合物所要求的聚合温度。所得到的聚合物是以高的单体转化率制得的,并且具有与由甲基丙烯酸酯单体制成的那些聚合物类似的性质。

[0007] 本发明还解决了另一个任选的问题。还已经发现,不使用苯乙烯单体会对聚合过程产生多个不期望的改变,尤其是当生产低分子量聚合物时。例如,提高引发剂浓度,使用链转移剂(CTA)和/或提高聚合温度。然而,由于其他原因,乙烯基芳族单体诸如苯乙烯也是不期望的,因为它们可能的致癌物质,并且对健康具有其他潜在的慢性不利影响。优选地,使用尽可能少的乙烯基芳族单体,优选地完全不使用这些单体。先前已经用甲基丙烯酸酯单体替换苯乙烯单体(例如EP156170中所描述)。然而,如上文所述,使用甲基丙烯酸酯作为直接苯乙烯替换物时,存在许多问题。本申请人已经出人预料地发现,可以使用衣康酸官能单体来替换乙烯基芳族单体诸如苯乙烯(完全或部分),从而在所获得的聚合物中实现与通过乙烯基芳族单体所赋予的那些聚合物类似的性质。本文中使用时,除上下文中另有说明外,“苯乙烯”(例如不含苯乙烯)还可以指任何类似的乙烯基芳族单体。

[0008] 因此,总结本发明的一个方面,本申请人现已惊奇地发现,衣康酸酯单体可以用于替换或减少添加到聚合物中的苯乙烯和/或甲基丙烯酸酯(MA)单体的量,同时解决了使用低苯乙烯、低MA、不含苯乙烯和/或不含MA的聚合物时所造成的一些或所有问题。因此(在本发明的一个方面),可以以非常低(或者甚至零)苯乙烯和/或MA含量以合理的单体转化率使

用较之以前更低的链转移剂(CTA)的量、更低的引发剂浓度和/或更低的温度,来制备具有低水敏感性的低 M_w /高 T_g 聚合物。

[0009] 例如,本发明的一个优选的目的是提供一种具有小于15kg/摩尔的数均分子量和大于75℃的 T_g 的聚合物,该聚合物基本上不含乙烯基芳族单体。可以使用不超过1重量份(每100份单体)的CTA、小于1摩尔份(每100份单体)的引发剂和/或通过在不高于275℃的温度下的聚合,来制备这种聚合物。

[0010] 本文中描述了本发明还可以解决的其他问题,并且本发明的一个目标是解决本文中所指明的一些或所有问题。

[0011] 下面讨论一些现有技术文件。

[0012] W082/02387(SCJ)描述了用于制备低分子量乙烯基聚合物的本体聚合方法,该乙烯基聚合物具有小于2的分散指数和1000至6000的数均分子量。该聚合物通过如下制备:在235℃至310℃的温度下,向包含未反应的单体与乙烯基聚合物的熔融树脂混合物的反应器中,连续填充至少一种单烯基芳族单体与至少一种丙烯酸单体的混合物,同时保持流动速率,使得单体在反应器中的停留时间为2分钟并且反应混合保持在预定的水平。

[0013] EP156170(SCJ)描述了与上面描述的方法类似的单体聚合方法,其用于制备高产率的高固体、低分子量丙烯酸聚合物,该丙烯酸聚合物具有窄分子量分布和低生色团含量。该方法包括向包含未反应的丙烯酸单体与丙烯酸聚合物的熔融混合物的反应器中,连续填充聚合引发剂与至少一种丙烯酸单体(相对摩尔比为0.0005:1至0.06:1)以及反应溶剂(以丙烯酸单体的0至25重量%的量)的混合物,同时保持流动速率使得单体在反应器中的停留时间 ≥ 1 分钟,将反应混合保持在预定的水平,并且将熔融树脂混合物保持在足够高的反应温度下,从而加快向易于加工、均匀的、浓缩的聚合物产物的转化。

[0014] EP554783(BASF)描述了通过自由基引发的或热引发的聚合在环形模隙反应器内连续聚合乙烯基单体来形成乙烯基聚合物的方法,该反应器包含外管和插入其中的圆筒形转子,使得环形间隙为0.5至10mm宽,从而停留时间为1至10分钟。控制外管温度以使聚合在150至270℃下进行,从而提供具有1000至20000的分子量 M_n 和多分散度(M_w/M_n) < 3.5 的乙烯基聚合物。

[0015] US6346590描述了连续聚合以及向初级反应器中连续填充以下物质的混合物的缩合工艺:至少一种具有可自由基聚合基团和缩合反应性官能团(CRF)的可自由基聚合单体;至少一种具有与CRF反应的基团的改性剂(非单羟基醇);其中保持初级反应器中的温度水平来有效地聚合单体并使得至少一部分CRF与改性剂反应,来生成掺入了至少一些改性剂的无凝胶第一聚合物。向初级反应器中添加可自由基聚合单体,同时取出第一聚合物。将第一聚合物添加到维持在有效温度下的第二反应器中,以形成第二聚合物。

[0016] W02005/097854(DSM)描述了水性组合物,其包含:i)至少重均分子量在1000至80000g/摩尔的可交联乙烯基低聚物A,其通过以下物质的本体聚合获得:(a)5至45重量%的带有离子型或潜在离子型水分散基团的乙烯基单体;(b)0至30重量%的带有非离子型水分散基团的乙烯基单体;(c)2至25重量%的带有可交联基团的乙烯基单体;(d)0至40重量%的 α -甲基苯乙烯;(e)10至93重量%的非(a)、(b)、(c)或(d)的乙烯基单体;其中(a)+(b)+(c)+(d)+(e)=100%;以及ii)至少重均分子量 > 5000 g/摩尔的乙烯基聚合物B,其通过以下物质在乙烯基低聚物A的存在下的聚合获得:(f)0至5重量%的带有离子型或潜在离

子型水分散基团的乙烯基单体;(g)0至20重量%的带有非离子型水分散基团的乙烯基单体;(h)0至15重量%的带有可交联基团的乙烯基单体;(i)60至100重量%的非(f)、(g)或(h)的乙烯基单体;其中(f)+(g)+(h)+(i)=100%;其中乙烯基低聚物A与乙烯基聚合物B的比例在5:95至95:5范围内;其中聚合物B比乙烯基低聚物A更疏水;其中乙烯基聚合物B的重均分子量大于乙烯基低聚物A的重均分子量;iii)0至20重量%的助溶剂;和iv)30至90重量%的水;其中i)+ii)+iii)+iv)=100%。

[0017] 其他现有技术文件一般性地描述了衣康酸酯的用途。

[0018] US4206292(Kureha Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha)描述了具有表面光滑性的氯乙烯树脂组合物,其包含:(1)100份的氯乙烯聚合物;和(2)0.1至30份的聚合物加工助剂,该聚合物加工助剂包含:(A)10至100份的共聚物,该共聚物含有20至99%的甲基丙烯酸烷基酯、1至70%的衣康酸二烷基酯和0至60%的可共聚单体;和(B)0至90份的共聚物,该共聚物含有80至100%的甲基丙烯酸烷基酯和0至20%的可共聚单体。这种氯乙烯树脂组合物与由生物基来源或其他环境友好来源制备的涂料组合物不太相关。

[0019] US4547428(Monsanto)描述了一种三元共聚物,其包含衍生自烯烃、可加成聚合的不饱和二羧酸的二酯和增溶性单体的重复单元,其中增溶性单体促进三元共聚物与卤乙烯聚合物之间的相容性。还公开了该加工助剂的颗粒形式及其制备方法。这些聚合物不适合涂料应用。

[0020] US4588776(Monsanto)描述了包含氯乙烯聚合物与颗粒状三元共聚物的共混物的聚合物组合物,该三元共聚物具有至少100000的分子量和至少50℃的玻璃化转变温度。该三元共聚物包含衍生自烯烃、可加成聚合的不饱和二羧酸的二酯和增溶性单体的重复单元,其中增溶性单体促进三元共聚物与卤乙烯聚合物的相容性。这些聚合物用于制备成形的塑料制品,而不能用于涂料应用。

[0021] US6951909(3M)描述了一种可聚合体系,其包含有机硼烷、至少一种可聚合单体和工作寿命延长剂。

[0022] W011/073417(DSM)公开了一种水性乳液,其至少包含乙烯基聚合物,所述乙烯基聚合物包含:a)45至99重量%的具有式(I)的衣康酸酯单体,其中R和R'独立地为烷基和芳基;b)0.1至15重量%的离子或潜离子不饱和单体;c)0至54重量%的不同于a)和b)的不饱和单体;和在单体a)、b)和c)聚合之后接着加入并聚合的占总单体的0.9至54.9重量%的追加(chaser)单体组合物;其中a)+b)+c)和追加单体组合物总计100重量%;并且其中基于水性乳液的总重量,水性乳液包含小于0.5重量%的式I的游离衣康酸酯单体。尽管该发明所声称的目标是提供具有高总浓度的衣康酸酯单体的乙烯基聚合物(参见第2页第14-17行),但是实际上较大比例的这种衣康酸酯是低级衣康酸酯(即小烷基的酯,诸如DMI)。该文件并没有教导希望使用高浓度的高级衣康酸酯(即大烷基的酯,诸如DBI)。事实上,W011/073417指出衣康酸酯难于加工(参见第2页第23-25行),这与实施例的教导组合在一起使读者不会将大量疏水的高级衣康酸酯诸如DBI掺入到共聚物中。W011/073417中描述DBI单体的使用的仅有的实施例是实施例2、4、5和6。可以看出,DBI仅以低的浓度在这些实施例中所制备的最终共聚物中用作共聚单体(最大22.7重量%),每一个实施例还使用了显著量的另一种疏水性单体丙烯酸丁酯(BA)来制备。苯乙烯追加单体总是存在于最终产物中(至少1.5重量%)。这些实施例教导了不要使用DBI或其他高级衣康酸酯来替换常用的疏水性单体诸如

BA、EHA和/或苯乙烯。在该文件中所制得的共聚物的膜性质诸如硬度和水敏感性方面,没有观察到明显改善。

[0023] GB1009486(Borden)描述了复合聚合颗粒的胶乳,其中核和壳可以包含偏氯乙烯与 α 不饱和脂肪酸的酯的共聚物(酯在壳中的量比在核中大)。一个实施例(实施例3)描述了衣康酸二丁酯(DBI)以总单体的17重量%的总量(在外壳中5%和在内部非核层中12%)用作酯。这些复合多层聚合物颗粒解决了为纸或类似物提供水蒸汽阻隔涂层的问题,并且他们使用的DBI量比本发明中低得多。

[0024] US3766112描述了用于地板蜡的高光泽胶乳,其包含具有聚乙烯吡咯烷酮保护胶体的氯化石蜡。用于制备胶体的四种单体组分:苯乙烯(70至85%),丙烯酸2-乙基己酯(EHA)(5至15%), (甲基)丙烯酸(3至10%)和第四单体(1至5%),所有百分数均为聚乙烯吡咯烷酮的总单体的重量百分数。建议作为第四单体的七个单体中的一个DBI。这些聚合物解决了提供高光泽地板涂层的问题,并且以比本发明中低得多的量使用DBI。

[0025] 因此,广义来说,根据本发明,提供具有低分子量(低MW)和高玻璃化转化温度(高TG)的共聚物,该共聚物包含(优选地本质上由如下组分获得和/或能够获得的片段组成)由如下组分获得和/或能够获得的片段:

[0026] (a)至少20重量%的一种或多种不包含酸性基团和前体酸基团的衣康酸官能单体(本文中也称为“衣康酸单体”),

[0027] (b)不超过40重量%的酸官能单体(本文中也被称为“酸性单体”),其用量足以获得65至325mg KOH每g固体聚合物的酸值

[0028] (c)任选地不超过72重量%的非(a)和(b)的其他单体(本文中也被称为“其他单体”);

[0029] 其中单体(a)、(b)和(c)的重量百分数总计100%,并且是以共聚物中单体总量(为100%)的部分计算的;

[0030] 并且前提是:

[0031] (I)共聚物具有不超过15千克/摩尔的数均分子量(M_n)(在本文中也被称为“低 M_w ”);并且

[0032] (II)共聚物具有至少75°C的玻璃化转变温度(在本文中也被称为“高TG”),

[0033] 并且,其中任选地适用前提条件(III)和/或(IV)中的一者或二者:

[0034] (III)共聚物包含小于40重量%的乙烯基芳族单体(在本文中也被称为“低乙烯基芳族”或“低苯乙烯”);和/或

[0035] (IV)共聚物包含小于40重量%的甲基丙烯酸酯单体(在本文中也被称为“低MA”)。

[0036] 任选地,本发明的共聚物是固体级低聚物(SGO)。

[0037] 优选地,本发明的聚合物和/或衣康酸单体是由生物可再生来源获得的。

[0038] 本发明的另一个方面包括含有总组合物的5至80重量%的如本文中所描述的本发明的低MW和高TG共聚物。

[0039] 本发明的共聚物还可以独立地由下列可选的附加条件中的一个或多个来限制:

[0040] (V)当组分(a)由以小于总单体的30重量%的量的DBI组成时,则共聚物基本上不含任何氯基团;和

[0041] (VI)当组分(a)由以小于总单体的23重量%的量的DBI组成时,共聚物不是通过其

中使用追加(chaser)单体的乳液聚合方法制得的;和

[0042] (VII)当组分(a)由以小于总单体的23重量%的量的DBI组成时,那么如果存在组分(d)的话,组分(d)不是苯乙烯或者由丙烯酸丁酯(混合物的60重量%)和苯乙烯(混合物的40重量%)组成的混合物;

[0043] (VIII)共聚物基本上不含苯乙烯(优选地不含苯乙烯),更优选地如果存在的话组分(d)不是苯乙烯或者由丙烯酸丁酯(混合物的60重量%)和苯乙烯(混合物的40重量%)组成的混合物,更优选地如果存在的话组分(d)不是苯乙烯(S)、丙烯酸丁酯(BA)、丙烯酸2-乙基己酯(EHA)或其混合物。(IX)所述共聚物不是通过其中使用追加单体的乳液聚合方法制得的;和

[0044] (X)只有当组分(a)由优选地以总单体(a)+(b)+(c)+(d)的8.5重量%至15重量%的量的DBI组成时,共聚物不是通过其中使用追加单体的乳液聚合方法制得的。

[0045] (XI)当组分(a)由DBI组成时,则组分(a)不以总单体组合物的8.5重量%、21.8重量%、22.5重量%或22.7重量%的量存在,优选地不以8重量%至23重量%的量存在,

[0046] (XII)当组分(a)由DBI组成时,则组分(a)不以总单体组合物的4.7重量%、5.0重量%、8.5重量%、21.8重量%、22.5重量%、22.7重量%、25.0重量%、28.7重量%、30.0重量%或41.2重量%的量存在,优选地不以4重量%至42重量%的量存在,

[0047] (XIII)共聚物不是在聚衣康酸二乙酯种子聚合物存在下由以15比85的各自重量比的衣康酸二甲酯(DMI)和衣康酸二丁酯(DBI)的聚合获得的;更优选地共聚物不是在聚衣康酸二乙酯种子聚合物存在下由衣康酸二烷基酯的聚合获得的;最优选地共聚物不是在聚衣康酸二烷基酯种子聚合物存在下由聚合获得的;和/或

[0048] (XIV)如果共聚物的聚合在包含有机硼烷胺络合物和活化剂的引发剂体系存在下进行,那么组分(a)以总单体(a)+(b)+(c)+(d)的大于20重量%、优选地至少24重量%的量存在。

[0049] 本文中使用时,术语“种子聚合物”如US2011144265中所定义(例如参见第[007]段),即聚合物种子颗粒分散于水性介质中从而该种子颗粒吸收又添加的(共聚)单体,并且该种子颗粒存在的浓度使得可以控制该(共聚)单体的颗粒尺寸。

[0050] 附加条件

[0051] (I)低MW

[0052] 本发明的共聚物优选地具有不超过15千克/摩尔(本文中被定义为低MW)、适宜地小于10千克/摩尔的数均分子量(M_n)。本发明的优选共聚物具有500至10000g/摩尔、更优选地500至7000g/摩尔、最优选地500至5000g/摩尔、例如700至3000g/摩尔的数均分子量。

[0053] (II)高TG

[0054] 本发明的共聚物具有使用Fox方程计算得的至少75℃的高玻璃化转变温度(本文中定义为高TG)。本发明的优选高TG共聚物具有至少80℃、更优选地至少85℃、最优选地至少90℃、例如至少100℃的玻璃化转变温度。

[0055] (III)低乙烯基芳族

[0056] 根据本发明的共聚物可以包含相对于总单体重量小于40重量%的乙烯基芳族单体,更优选地小于20重量%、最优选地小于10重量%且甚至最优选地小于5重量%、例如基本上不含(例如0重量%)的乙烯基芳族单体,总单体重量为100%。本文中对“基本上不含”

含义的限制也在下文中定义。任选地期望,限制本发明的组合物和共聚物中的乙烯基芳族单体的量,因为它们的存在会导致黄化、减少室外耐久性,并且对环境和/或健康具有潜在的不利影响。

[0057] 优选地期望,本发明的共聚物和组合物包含少量乙烯基芳族单体诸如苯乙烯和/或其他芳基烯烃(arylalkylene)单体。本文中使用时,术语“乙烯基芳族单体”表示诸如苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、乙烯基甲苯、乙烯基蒽、对甲基苯乙烯和氯甲基苯乙烯等的单体。术语“芳基烯烃”也定义如下。更优选地,诸如苯乙烯和 α -甲基苯乙烯的单体以少量存在(或不在于)于本发明的组合物中。本发明的更优选组合物是基本上不含乙烯芳族物质的那些。如果在本发明中使用乙烯基芳族单体,则适宜地为苯乙烯。

[0058] 然而,如酸性单体部分中所描述的,通过使用高AV的低分子量聚合物,可以使用大量乙烯基芳族单体(至多40重量%的单体)。然而,在本发明的一个适宜的实施方式中,共聚物仅包含少量乙烯基芳族单体(<20重量%的单体),并且适宜地,本发明的共聚物基本上不含任何乙烯基芳族单体。

[0059] 本申请人已经惊奇地发现了,在本发明的共聚物不包含乙烯基芳族单体或包含少量乙烯基芳族单体的实施方式中,共聚物还可以通过改善的聚合方法获得,这种改善的聚合方法展现出如下特征(I)至(III)中优选地一个、更优选地两个、最优选地三个特征:

[0060] (I)使用不超过1重量份、优选地不超过0.5、更优选地不超过0.2、甚至更优选地不超过0.1重量%的链转移剂、最优选地不使用链转移剂;相对于总单体组合物(即(a)+(b)+(c)),总单体组合物为100重量份(本文中也表示为wt份每100单体)

[0061] (II)使用不超过1摩尔份、优选地不超过0.5、更优选地不超过0.2、甚至更优选地不超过0.1摩尔份的引发剂,相对于总单体组合物(即(a)+(b)+(c)),总单体组合物为100摩尔份(本文中也表示为摩尔份每100单体),和/或

[0062] (III)具有不超过275℃、优选地不超过225℃、更优选地不超过200℃的最大聚合温度。

[0063] (IV)低甲基丙烯酸酯(低MA)

[0064] 根据本发明的共聚物可以包含相对于总单体重量小于40重量%的甲基丙烯酸酯单体、更优选地小于20重量%、最优选地小于10重量%且甚至最优选地小于5重量%,例如基本上不含MA单体、诸如0重量%MA单体,总单体重量为100%。本文中对“基本上不含”含义的限制也在下文中定义。由于已经给出的原因,期望限制本发明的组合物和共聚物中的MA单体的量。

[0065] (III)和(IV)低苯乙烯和低MA

[0066] 本发明的共聚物和组合物还可以包含少量乙烯基芳族单体和MA,有用地乙烯芳族单体和MA单体的总量相对于总单体重量小于40重量%、更有用地小于20重量%、最有用地小于10重量%且甚至最有用地小于5重量%、例如基本上不含(例如0重量%)这些单体,总单体重量为100%。本文中对“基本上不含”含义的限制也在下文中定义。

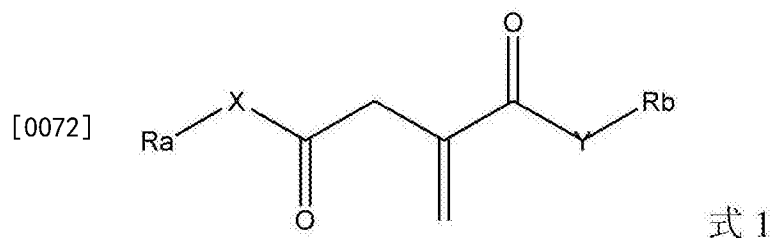
[0067] 组成单体

[0068] 组分(a)、(b)和(c)是互相排斥的。因此,应当理解,也可以衍生自衣康酸类物质(例如衣康酸、衣康酸酐、半衣康酸酯、其酸衍生物、其组合和/或混合物)的酸官能单体被看作是酸组分(b)的一部分,而不是衣康酸官能组分(a)的一部分。

[0069] 在本发明的一个优选实施方式中,组分(a)和(b)二者均衍生自衣康酸类物质和/或其衍生物、更优选地衍生自生物可再生来源。因此,例如组分(a)可以是衣康酸二(C₁₋₆二烷基)酯(例如DBI和/或DMI),并且组分(b)可以是衣康酸酐和/或其C₁₋₄烷基单酯(例如衣康酸)。在这种实施方式中,任选地不包含组分(c),因此共聚物可以有利地由来自相同衣康酸来源的单体得到。

[0070] 组分(a)衣康酸单体

[0071] 衣康酸官能单体适合用作本发明中的组分(a),其通常可以由式1表示:



[0073] 其中Ra和Rb独立地表示任何可选地被取代的烃片段(例如任何脂族、脂环族或芳族片段);并且

[0074] X和Y独立地表示-O-和/或-NRc-,其中在每种情况下Rc独立地表示H和/或任何可选地被取代的烃片段(例如脂族、脂环族或芳族片段);

[0075] 前提是式1不包含:

[0076] 任何酸性基团(例如羧酸、磷酸和/或磺酸基团)或任何前体酸基团(其是在本文中的聚合条件下容易产生酸基团的基团,例如酸酐基团)。

[0077] 当X和Y均为O时,式1表示2-偏亚甲基丁二酸二酯(2-methylidenesuccinic diester)(本文中也称为衣康酸二酯)。X和Y均为NRc时,式1表示衣康二酰胺。

[0078] 当X或Y中的一个为O且另一个是NRc时,式1表示具有一个酯基和一个酰胺基团的化合物。

[0079] 应当理解的是,本文中使用时,术语“衣康酸官能单体”指的是式1(如本文中所定义)的任意衣康酸二酯和/或二酰胺单体,其他衣康酸酯、衣康酰胺。

[0080] 优选的衣康酸官能单体是具有以下特征的式1的那些,上述特征为其中:

[0081] Ra和Rb独立地表示:

[0082] 可选地被取代的C₁₋₃₀烷基,

[0083] 更优选地C₁₋₂₀亚烷基(可以包含直链、支链和/或环状片段)和/或C₃₋₂₀亚芳基;

[0084] 最优选地C₁₋₁₀亚烷基。

[0085] 尽管Ra和Rb可以不同,但更适宜地它们表示相同片段。

[0086] 适宜地,式1可以表示衣康酸的二烷基或芳基酯、衣康酸的二烷基或芳基酰胺。更适宜地,Ra和Rb可以独立地选自由以下组成的组:甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、己基、环己基、2-乙基己基、癸基、十二烷基、苯基、2-苯乙基、2-羟乙基、2-羟丙基、3-羟丙基和4-羟丁基。更适宜地,Ra和Rb选自甲基、乙基、正丁基和2-乙基己基。最适宜地,Ra和Rb选自甲基和乙基,例如甲基。

[0087] 衣康酸官能组分(a)以至少20重量%、有用地至少25重量%、更优选地至少30重量%、甚至更有用地至少35重量%以及最有用地至少40重量%的量,基于用于制备共聚物的单体(a)、(b)和(c)的总重量(为100%)。

[0088] 适宜地,衣康酸官能组分(a)可以以小于80重量%、更适宜地小于75重量%、甚至更适宜地小于70重量%、最适宜地小于65重量%且例如小于60重量%的量存在于本发明的组合物和/或共聚物中;基于用于制备共聚物的单体(a)、(b)和(c)的总重量(为100%)。

[0089] 优选地,衣康酸官能组分(a)可以以20至80重量%、更优选地25至75重量%、甚至更优选地30至70重量%、最优选地35至65重量%、例如40至60重量%的量存在于本发明的组合物和/或共聚物中;基于用于制备共聚物的单体(a)、(b)和(c)的总重量(为100%)。

[0090] 衣康酸官能单体例如式1所示的那些单体也可以宽泛地分为两类:高级衣康酸酯,通常为疏水性的;和低级衣康酸酯,通常为亲水性的。

[0091] 在本发明的一个实施方式中,衣康酸官能单体可以是式1的衣康酸二酯,其中R_a和R_b独立地为可选地被取代的C₁₋₃烷基,例如C₁₋₃烷基,其中一个例子是衣康酸二甲酯(DMI)。

[0092] 在本发明的另一个实施方式中,衣康酸官能单体可以是式1的衣康酸二酯,其中R_a和R_b独立地为可选地被取代的C₄₋₈烷基,例如C₄₋₆烷基,其中一个例子是衣康酸二丁酯(DBI)。

[0093] 衣康酸官能单体(a)可以选自会形成具有优选地大于40℃、更优选地大于60℃和最优选地大于80℃的T_g的均聚物的那些衣康酸单体。

[0094] 组分(b)酸性单体(也被称为“酸性组分”)

[0095] 应当理解,当本文中涉及酸官能和/或酸性组分时,其指的是酸性片段(例如羧酸、磷酸和/或磺酸基团)和/或在使用条件下可以形成酸性基团的前体酸性片段(例如酸酐)二者。携带酸的单体可以以游离酸或盐形式聚合,例如以其铵盐和/或碱金属盐形式。因此,本文中提及酸时也应理解为包括其合适的盐和/或其衍生物(例如其酸酐和/或酰氯)。

[0096] 因此,本发明的共聚物包含含有酸基团和/或前体酸基团的酸性官能单体(组分(b))。

[0097] 合适的酸单体以潜在酸官能基团形式可以是单官能或双官能的。优选的单体是丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯酸β-羧乙酯、衣康酸、衣康酸酐、马来酸和马来酸酐。

[0098] 其他优选的酸具有一个烯属基团和一个或两个羧基。这种酸单体选自由以下组成的组:丙烯酸(及其可共聚的低聚物)、柠康酸、中康酸、巴豆酸、富马酸、衣康酸、马来酸、甲基丙烯酸、亚甲基丙二酸、其酸酐、其盐、其酰氯,磷酸化的甲基丙烯酸羟乙酯(磷酸化的HEMA)、磷酸化的丙烯酸羟乙酯(磷酸化的HEA)、磷酸化的甲基丙烯酸羟丙酯(磷酸化的HPMA)、磷酸化的丙烯酸羟丙酯(磷酸化的HPA)、磺化的苯乙烯(及其氯化物)、2-丙烯酰氨基-2-甲基丙磺酸(AMPS)和甲基丙烯酸乙酯-2-磺酸,多价酯的部分酸,更优选地二酯的半酯、最优选地单酸半衣康酸酯(即式A中要么R_a要么R_b为H的那些酯),它们在相同物种中的组合和/或其混合物。

[0099] 更优选的单体是丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯酸β-羧基乙酯和衣康酸酐。最优选的酸官能单体是衣康酸酐。

[0100] 合适的组分(b)的酸官能单体是能够与组分(a)的衣康酸官能单体共聚合的那些。适宜地,组分(b)的至少一个单体可以包含至少一个如本文中所限定的经活化的不饱和片段。

[0101] 有用地,组分(b)的单体是酸官能烯属不饱和单体,例如酸官能(甲基)丙烯酸单体。

[0102] 优选的酸性单体包含至少一种烯属不饱和羧酸,有利地本质上由至少一种烯属不饱和羧酸组成,但也可以使用其他酸性基团诸如可选地被取代的有机磷酸和/或磺酸。

[0103] 实例包括磷酸化的(甲基)丙烯酸烷基酯、芳基烯烃(arylalkylenes)的磺酸(及其衍生物)、(甲基)丙烯酸烷基酯的磺酸(及其衍生物)和/或其他有机取代的磺酸(例如丙烯酰氨基烷基磺酸(acrylamidoalkyl sulfonic acid))。

[0104] 有用的芳基烯烃磺酸是其中芳基烯烃片段包含可选地烃取代的苯乙烯、适宜地包含可选地C₁₋₁₀烃取代的苯乙烯、更适宜地包含可选地C₁₋₄烷基取代的苯乙烯的那些。有用的酸是苯乙烯化合物的磺酸取代的衍生物,该苯乙烯化合物选自自由苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、乙基甲苯、叔丁基苯乙烯、二甲基苯乙烯和/或其混合物组成的组。尤其优选的是苯乙烯对磺酸及其相应的酰氯,苯乙烯对磺酰氯。然而,本发明的一个优选目标是减少(在一个实施方式中优选地消除)乙烯基芳族片段(例如苯乙烯及类似物)在本发明的共聚物中的量。因此,芳基烯烃磺酸优选地不用作酸性单体(b)或如果存在的话其量足以足够附加条件(III)本发明的共聚物包含小于40%的乙烯基芳族单体。

[0105] 优选的磷酸化的有机酸包括磷酸化的(甲基)丙烯酸酯,其可选地被例如一个或多个羟基取代,例如磷酸化的羟基(甲基)丙烯酸酯及其C₁₋₄烷基酯。

[0106] 尤其优选的酸单体是丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯酸 β -羧基乙酯、衣康酸和/或衣康酸酐。

[0107] 已知,可以直接聚合或者也可以不直接聚合形成本发明的共聚物的某些酸性组分也可以起到其他单体的前体的作用,其中其他单体进行聚合形成本发明的共聚物。例如,在本发明的一个实施方式中,在足够高的温度下,衣康酸脱水原位形成衣康酸酐,然后可以在形成本发明的共聚物的共聚中作为单体进行反应。

[0108] 对于乳液聚合来说,酸性单体诸如丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯酸 β -羧基乙酯和/或衣康酸可以是便利的。对于溶剂辅助分散(SAD)共聚来说,酸性单体诸如丙烯酸、甲基丙烯酸和/或衣康酸酐是优选的。

[0109] 有用地,基于用于制备共聚物的单体(a)、(b)和(c)的总重量(为100%),酸性组分(b)可以以至少10重量%、更有用地至少15重量%、甚至更有用地至少20重量%、最有用地至少25重量%的量存在于本发明的组合物和/或共聚物中。

[0110] 酸性单体(b)以不超过40重量%、适宜地小于35重量%、更适宜地小于30重量%的量存在于本发明的组合物和/或共聚物中;该量基于用于制备共聚物的单体(a)、(b)和(c)的总重量(为100%)。

[0111] 优选地(且受下文中与AV值有关的限制性条件限制),基于用于制备共聚物的单体(a)、(b)和(c)的总重量(为100%),酸性组分(b)可以10至40重量%、更优选地15至40重量%、甚至更优选地20至40重量%、最优选地25至40重量%、例如25至35重量%的量存在于本发明的组合物和/或共聚物中。

[0112] 有用地,酸单体(b)可以以这样的量存在于本发明的组合物和/或共聚物中,其量足以实现至少80mg KOH/g、更有用地至少120mg KOH/g、最有用地至少160mg KOH/g、例如至少195mg KOH/g固体聚合物的酸值(AV)。

[0113] 适宜地,酸单体(b)可以以这样的量存在于本发明的组合物和/或共聚物中,其量足以实现不超过325mg KOH/g固体聚合物、更适宜地不超过290mg KOH/g固体聚合物、最适

宜地不超过260mg KOH/g固体聚合物、例如不超过200mg KOH/g固体聚合物的酸值(AV)。

[0114] 优选地,酸单体(b)可以这样的量存在于本发明的组合物和/或共聚物中,其量足以获得65至325mg KOH/g固体聚合物的AV。

[0115] 出于本文中所描述的各种原因,本发明的一个任选目标是尽可能地限制乙烯基芳族单体的量。然而,本申请人已经惊奇地发现了,可以通过提高AV数在一定程度上弥补使用较大量(至少40重量%)的乙烯基芳族单体所带来的加工困难。因此,在本发明的各种替换性实施方式中,当共聚物包含一定的相应乙烯基芳族单体总量(以共聚物的总单体的重量%计)时,酸单体可以以足够的量存在于本发明的组合物和/或共聚物中,该量足以实现一定酸值(以KOH/g每g固体聚合物计):

[0116] 酸值(AV) 乙烯基芳族单体

[0117] 200至325mg KOH/g 且30至40重量%;或

[0118] 160至290mg KOH/g 且20至30重量%;或

[0119] 120至260mg KOH/g 且10至20重量%;或

[0120] 80至195mg KOH/g 使用0至10重量%。

[0121] 有用地,组分(b)既满足本文中的酸值(AV)限制又满足重量限制,但应当理解的是,根据所使用的单体,本文中所指定的AV可以通过使用本文中所给的优选重量%值以外的重量百分数来实现。当本文中对单体或其他组分的任意重量%与指定的酸值之间存在明显的不一致时,应当理解的是满足AV通常是更期望的目标。如果必要的话,可以以本领域技术人员所公知的方式适当地修改相关成分的重量%值。

[0122] 酸性官能单体(b)可以选自会形成具有优选地大于40°C、更优选地大于60°C且最优选地大于80°C的均聚物的那些酸性单体(或其前体)。

[0123] 组分(c)-其他单体

[0124] 本发明的共聚物包含不超过72重量%、优选地不超过70重量%、优选地不超过60重量%、更优选地不超过40重量%的既非衣康酸官能单体(a)又非酸官能单体(b)的其他单体(组分(c))。组分(c)还可以满足如下限制性条件(III)和/或(IV):本发明的共聚物包含小于40%的乙烯基芳族单体和/或小于40%的甲基丙烯酸酯单体。因此,本文中所描述的诸如芳基烯基的单体和/或甲基丙烯酸酯单体是优选的,因为组分(c)仅限于本文中所描述的限制程度,并且任选地基本上不存在于本发明的组合物中。

[0125] 适宜地,基于用于形成共聚物的单体(a)、(b)和(c)的总量(100%),组分(c)的其他单体可以以小于30重量%、更适宜地小于20重量%、甚至更适宜地小于10重量%且最适宜地小于5重量%的量存在于本发明的聚合物和/或共聚物中。

[0126] 有用地,基于用于形成共聚物的单体(a)、(b)和(c)的总量(100%),组分(c)的其他单体当存在时以至少0.1重量%、更有用地至少0.5重量%、甚至更有用地至少5重量%的量存在于本发明的聚合物和/或共聚物中。

[0127] 优选地,基于用于形成共聚物的单体(a)、(b)和(c)的总量(100%),组分(c)的其他单体当存在时以0.1至40重量%、更优选地0.5至40重量%、甚至更优选地5至30重量%、例如5至20重量%的量存在于本发明的聚合物和/或共聚物中。

[0128] 下面给出了合适的非衣康酸官能非酸官能单体。优选地,组分(c)包含少量(更优选地不含)乙烯基芳族单体和/或芳族烯烃单体。

[0129] 非衣康酸官能单体可以包含具有大于40℃、更优选地大于60℃且最优选地大于80℃的均聚物T_g的任何丙烯酸或甲基丙烯酸酯或酰胺。

[0130] 这种单体的优选实例为甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、双丙酮丙烯酰胺、丙烯腈、甲基丙烯酸羟乙酯、甲基丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸异冰片酯、聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯、聚丙二醇(甲基)丙烯酸酯、丙烯酰胺和甲基丙烯酰胺。可用于制备本发明的低分子量共聚物的尤其优选的交联单体描述于W02005/097854(DSM)中。

[0131] 组分(c)包含并非组分(a)或(b)的一部分的单体,该单体可与组分(a)和(b)以任意合适的技术共聚,例如本文中所描述的那些中的任意技术(例如SAD、溶液、本体和/或乳液聚合)。

[0132] 组分(c)可以包含合适的经活化的不饱和片段(例如烯属不饱和),其中组分(c)的结构并不与组分(a)或(b)中任意一个重叠。

[0133] 优选地,组分(c)以小于50重量%且更优选地小于40重量%的量使用。

[0134] 组分(c)可以包含能够进行交联的单体、能够改善涂层对各种基材的粘附性的单体、能够增强聚合物乳液的胶体稳定性的单体、或者能够用来影响T_g或聚合物极性的单体。

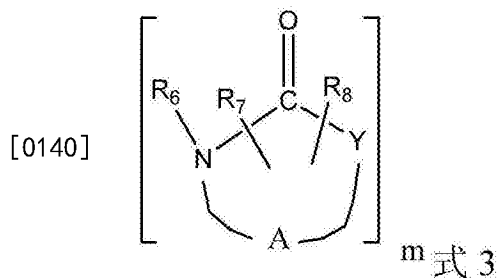
[0135] 组分(c)还可以包含可以诱导共聚物组合物的交联的交联单体。交联能够如下发生:在室温下(使用例如与己二酸二酰肼结合的双丙酮丙烯酰胺)、高温下(烘烤条件,其中例如共聚的(甲基)丙烯酸羟乙酯与六甲氧基甲基蜜胺反应)进行,或者作为2C组合物(共聚的(甲基)丙烯酸羟乙酯与多异氰酸酯反应,例如Bayhydur 3100)。交联单体的其他实例包括(甲基)丙烯酸羟丙酯、硅烷官能单体,例如3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷(Geniosil GF31,来自Wacker)。当本发明涉及使用该涂料组合物作为UV涂料时,包含根据本发明的低分子量聚合物的水性组合物可以与具有多个不饱和基团的聚合物或低聚物混合。典型的实例包括二官能或三官能的多官能丙烯酸酯,诸如三羟甲基丙烷三丙烯酸酯或者其乙氧基化物或丙氧基化物)。

[0136] 优选地,交联单体以小于15重量%、更优选地小于10重量%且最优选地0至10重量%的浓度使用。

[0137] 组分(c)还可以包含改善(湿)粘附性质的单体。典型的单体包括脲基官能单体例如Plex 6852-0(来自Evonik)、(甲基)丙烯酸异冰片酯、聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯、聚丙二醇(甲基)丙烯酸酯。

[0138] 优选地,粘附促进单体以小于15重量%、更优选地小于10重量%且最优选地0至10重量%的浓度使用。

[0139] 可选地,组分(c)还可以包含至少一种式3的聚合物前体



[0141] 其中Y表示电负性基团,

[0142] R₆是H、OH或可选地羟基取代的C₁₋₁₀烃

[0143] R_7 是H或 C_{1-10} 烃;

[0144] R_8 是被至少一个经活化的不饱和片段取代的 C_{1-10} 烷基;并且;

[0145] 要么A代表既与-HN-又与-y-片段相连的二价有机片段,因此-A-、-NH-、-C(=O)-和-y-片段一起表示4至8个环原子的环,并且 R_7 和 R_8 与环上的任何合适的点相连;要么A不存在(并且式3表示不含杂环的直链和/或支链片段),在这种情况下 R_7 和 R_8 与 R_6 相连;并且

[0146] m是1至4的整数。

[0147] 式3的一个或多个环片段均与 R_8 相连,并且在式3中当m是2、3或4时 R_8 是多价的(取决于m的值)。如果m不为1,则 R_7 和-y-可以分别表示在每个环中的相同或不同的片段、优选地在每个环中的相同的相应片段。 R_7 和 R_8 可与环上的任意合适的位置相连。

[0148] 式3的优选单体包含其中具有以下特征的那些、适宜地本质上由其中具有以下特征的那些组成,所述特征为:A表示可选的经取代的二价 C_{1-5} 亚烷基;和

[0149] -Y-是二价-NR₉- (其中 R_9 是H、OH、可选地羟基取代的 C_{1-10} 烃或 R_8)或二价O。

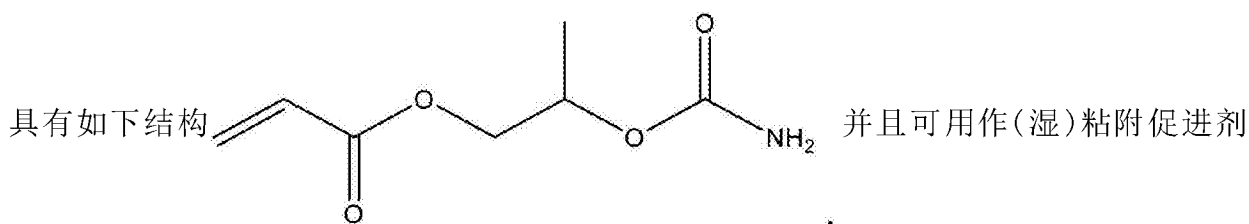
[0150] 式3的更优选单体包含其中具有以下特征的那些,所述特征为:m为1或2,

[0151] -Y-是-NR₈- (即其中式2经环氮与 R_8 相连),A表示二价 C_{1-3} 亚烷基; R_6 是H, R_7 是 C_{1-10} 烃;并且

[0152] R_8 包括(甲基)丙烯酰氧基烷基或其衍生物(例如马来酸酐)。

[0153] 式3所表示的单体包括通俗地被称为脲基单体的一些单体。式3的其他合适的脲基单体描述于“Novel wet adhesion monomers for use in latex paints”,Singh等,Progress in Organic Coatings,34(1998),214-219,(尤其参见第2.2&2.3部分)和EP 0629672(National Starch)中,二者均通过引用并入本文。适宜地,式3的单体可以以基本上纯的化合物(或化合物的混合物)形式使用或者可以溶解于合适的溶剂中,例如合适的(甲基)丙烯酸酯或丙烯酸衍生物,例如甲基丙烯酸甲酯。

[0154] 另一种合适的粘附促进单体为羟丙基氨基甲酸酯丙烯酸酯(hydropropylcarbamate acrylate, HPCA),例如可以从BASF作为在乙醇中的70%溶液(HPCA 70%EtOH)商业购得,HPCA



和/或交联剂。其可以是生物基的和/或通过酶生产的。

[0155] 在需要较高的分子量的那些情况中,可以使用其他组分和/或额外组分(d),例如合适的多官能(甲基)丙烯酸酯或二乙烯基芳烃。典型的实例包括二官能、三官能或四官能的(甲基)丙烯酸酯,尤其是二官能的(甲基)丙烯酸酯和二乙烯基苯。基于总单体,典型的浓度小于10重量%、更优选地小于5重量%、甚至更优选地介于0.05重量%至4重量%、最优选地介于0.1至2.5重量%以及甚至最优选的基于0.15重量%至1.5重量%。

[0156] 本发明的其他方面

[0157] 方法

[0158] 本发明涉及单体的选择和所获得共聚物的性质。可以制备本发明的共聚物的聚合方法并不特别重要,因为可以使用任何合适的常规聚合方法。

[0159] 在本发明的一个优选实施方式中,共聚物是通过本体聚合工艺制备的。在本发明的另一个优选实施方式中,共聚物是通过溶液聚合工艺制备的。在本发明的另外一个优选实施方式中,共聚物是通过悬浮聚合工艺制备的。在本发明的另外一个优选实施方式中,共聚物是通过乳液聚合工艺制备的。这些技术的详细内容在下文中描述。

[0160] 链转移剂(CTA)

[0161] 在本发明的任何实施方式中的一个优选方面中,当使用通常会需要链转移剂的聚合方法(例如但不限于自由基聚合,诸如乳液聚合,例如使用本文中所描述的低苯乙烯实施方式)时,本发明的方法以相对于总单体组合物(即(a)+(b)+(c)=100%)的如下总量使用链转移剂:不超过1重量%、优选地不超过0.5%、更优选地不超过0.2%、甚至更优选地不超过0.1%、最优选地小于50ppm、例如无链转移剂。

[0162] 在现有技术中已经使用的典型的链转移剂包括巯基酸及其烷基酯、四溴化碳、其混合物以及钴螯合剂、十二烷基硫醇(DDM)(最常用的一种)。巯基链转移剂通常以基于总单体含量的小于1重量%的量使用。典型地,以基于共聚物总重量的小于50ppm的量使用钴螯合剂CTA。

[0163] 引发剂

[0164] 在本发明的任何实施方式中的一个优选方面中,当使用通常需要引发剂的聚合方法时,本发明的方法以相对于总单体组合物(即(a)+(b)+(c)=100%)的如下总量使用引发剂:

[0165] 对于本体聚合或溶液聚合方法来说,不超过1摩尔%、优选地不超过0.5摩尔%、更优选地不超过0.2摩尔%、甚至更优选地不超过0.1摩尔%。

[0166] 对于乳液聚合方法来说,不超过1.5摩尔%、优选地不超过1摩尔%、更优选地不超过0.75摩尔%、甚至更优选地不超过0.5摩尔%。

[0167] 用于使单体进行自由基聚合从而制备乙烯基聚合物的引发剂是公知的,并且是通常适用于丙烯酸酯单体的自由基聚合的任何引发剂。它们可以是油溶性的,在水中具有低的溶解度,例如有机过氧化物、有机过氧酯和有机偶氮引发剂,并且以基于总单体含量的约0.1至2重量%的量使用。

[0168] 本申请人已经发现,一般来说,与其中(整体或部分)使用甲基丙烯酸酯单体而非衣康酸官能单体(组分(a))来制备聚合物的实施方式相比,尤其是对于具有较低量的乙烯基芳族单体的本发明的实施方式来说,可以使用较低量的引发剂,来制备本发明的衣康酸官能聚合物。

[0169] 受本文中所描述的对引发剂的任选限制条件限制,可用于经由溶液聚合或本体聚合生产低分子量聚合物的引发剂可以是任何有机过氧化物,包括氢过氧化物、二烷基过氧化物和/或烷基过氧链烷酸酯。

[0170] 合适的引发剂的实例还包括如下和/或其合适混合物中的任何一个(以及化学上类似和/或类同引发剂-例如具有相同结构类型-如下所列任意物质):

[0171] 可从Akzo-Nobel在Laurox®、Perkadox®和/或Trigonox®商标下和/或下面括号中所给出的商品名称下商购的所有那些:

[0172] 过氧化二异丁酰(Trigonox® 187-C30和/或187-W40);

- [0173] 过氧化新癸酸枯基酯(Trigonox® 99-C75和/或99-W50);
- [0174] 过氧化二碳酸二(3-甲氧基丁)酯(Trigonox® 181);
- [0175] 过氧化新癸酸1,1,3,3-四甲基丁酯(Trigonox® 423-C70和/或423-W50);
- [0176] 过氧化新庚酸枯基酯(Trigonox® 197-C75);
- [0177] 过氧化新癸酸叔戊基酯(Trigonox® 123-C75);
- [0178] 过氧化二碳酸酯的混合物,在Trigonox® ADC和/或Trigonox® ADC-NS60的商标下获得;
- [0179] 过氧化二碳酸二仲丁酯(Trigonox® SBP、SBP-C60、SBPS和/或SBPS-C60);
- [0180] 过氧化二碳酸二异丙酯(Perkadox® IPP-NA30和/或IPP-NA27);
- [0181] 过氧化二碳酸二(4-叔丁基环己基)酯(Perkadox® 16S、16、16-W75和/或16-W40);
- [0182] 过氧化二碳酸二(2-乙基己基)酯(Trigonox® EHP-C75、EHP-W60、EHP-W50、EHP-W40S、EHPS和/或EHPS-C75);
- [0183] 过氧化新癸酸叔丁酯(Trigonox® 23、23-C75、23-C30和/或23-W50);
- [0184] 过氧化二碳酸二丁酯(Trigonox® NBP-C50);
- [0185] 过氧化二碳酸二鲸蜡基酯(Perkadox® 24-FL、24L和/或24-W35);
- [0186] 过氧化二碳酸二肉豆蔻基酯(Perkadox® 26);
- [0187] 过氧化新戊酸1,1,3-四甲基丁酯(Trigonox® 425-C75);
- [0188] 过氧化新庚酸叔丁基酯(Trigonox® 257-C75);
- [0189] 过氧化新戊酸叔戊基酯(Trigonox® 125-C75);
- [0190] 过氧化新戊基叔丁基酯(Trigonox® 25-C75、25-C40和/或25-C25);
- [0191] 二(3,3,5-三甲基己酰基)过氧化物(Trigonox® 36-C75、36-C40、36-C37.5和/或36-W50);
- [0192] 二月桂酰基过氧化物(Laurox®、Laurox® S和/或Laurox® W-40);
- [0193] 二癸酰基过氧化物(Perkadox® SE-10);
- [0194] 2,2-偶氮二(异丁腈)(Perkadox® AIBN);
- [0195] 2,2-偶氮二(2-甲基丁腈)(Perkadox® AMBN和/或AMBN-GR);
- [0196] 2,5-二甲基-2,5-二(2-乙基己酰过氧)己烷(Trigonox® 141);
- [0197] 1,1,3,3-四甲基丁基过氧-2-乙基己酸酯(Trigonox® 421);
- [0198] 叔戊基过氧-2-乙基己酸酯(Trigonox® 121和/或121-C75);
- [0199] 过氧化二苯甲酰(Perkadox® L-W75、L-W75SF、L-W40、CH-50、API和/或L-DFG);
- [0200] 叔丁基过氧-2-乙基己酸酯(Trigonox® 21S、21-C70、21-C50和/或21-C30);
- [0201] 叔丁基过氧二乙基乙酸酯(Trigonox® 27);
- [0202] 叔丁基过氧异丁酸酯(Trigonox® 41-C50);
- [0203] 1,1'-偶氮二(六氢化苯腈)(Perkadox® ACCN);
- [0204] 1,1-二(叔丁基过氧)-3,3,5-三甲基环己烷(Trigonox® 29、29-B90和/或29-

C75);

[0205] 1,1-二(叔戊基过氧)环己烷(Trigonox®122-C80);

[0206] 1,1-二(叔丁基过氧)环己烷(Trigonox®22-B50、22-E50和/或22-C80);

[0207] 叔戊基过氧2-乙基己基碳酸酯(Trigonox®131);

[0208] 叔戊基过氧乙酸酯(Trigonox®133-CK60);

[0209] 叔丁基过氧-3,3,5-三甲基己酸酯(Trigonox®42S、42-C60和/或42-C30);

[0210] 2,2-二(叔丁基过氧)丁烷(Trigonox®D-C50和/或D-E50);

[0211] 叔丁基过氧异丙基碳酸酯(Trigonox®BPIC-C75);

[0212] 叔丁基过氧2-乙基己基碳酸酯(Trigonox®117);

[0213] 叔戊基过氧苯甲酸酯(Trigonox®127);

[0214] 叔丁基过氧乙酸酯(Trigonox®F-C50);

[0215] 丁基4,4-二(叔丁基过氧)戊酸酯(Trigonox®17);

[0216] 叔丁基过氧苯甲酸酯(Trigonox®C和/或C-C75);

[0217] 二枯基过氧化物(Perkadox®BC-FF);

[0218] 二(叔丁基过氧异丙基)苯(Perkadox®14S和/或14S-FL);

[0219] 2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧)己烷(Trigonox®101、101-50D-PD、101-20PP、101-7.5PP-PD和/或101-E50);

[0220] 叔丁基枯基过氧化物(Trigonox®T);

[0221] 2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧)己炔-3(Trigonox®145-E85);

[0222] 二-叔丁基过氧化物(Trigonox®B、B-C75、B-C50和/或B-C30);

[0223] 3,6,9-三乙基-3,6,9-三甲基-1,4,7-三过氧壬烷(Trigonox®301和/或301-20PP);

[0224] 异丙基枯基过氧化物(Trigonox®M-55);

[0225] 1,1,3,3-四甲基丁基氢过氧化物(Trigonox®TMBH-L);

[0226] 3,3,5,7,7-五甲基-1,2,4-三氧杂环庚烷(trioxepane)(Trigonox®311);

[0227] 枯基氢过氧化物(Trigonox®K-90);

[0228] 叔丁基氢过氧化物(Trigonox®A-80和/或A-W70);

[0229] 叔戊基氢过氧化物(Trigonox®TAHP-W85);和/或

[0230] 2,3-二甲基-2,3-二苯基丁烷(Perkadox®30)。

[0231] 温度

[0232] 在本发明的任何实施方式中的一个优选方面中(例如本发明的方法的低苯乙烯实施方式),所展现的最大聚合温度如下:

[0233] 对于本体聚合方法来说,不超过275℃、优选地不超过225℃、更优选地不超过200℃。

[0234] 对于溶液聚合方法来说,不超过180℃、优选地不超过160℃且最优选地不超过150℃。

[0235] 对于乳液聚合或分散体聚合方法来说,不超过130℃、更优选地不超过120℃且典型地不超过100℃。

[0236] 应当理解的是,在其中聚合温度高于溶剂(或在乳液聚合或分散体聚合情况下水)的沸点的那些情况下,暗示了聚合是在高于1bar的压强下进行。

[0237] 任选地,本发明的某些共聚物还可以受如下附加条件限制:

[0238] (I)当组分(a)由相对于总单体重量小于30%量的DBI组成时,共聚物基本上不含任何氯基团;和

[0239] (II)当组分(a)由相对于总单体重量8.5至15%量的DBI组成时,共聚物是通过除其中使用追加单体的乳液聚合方法外的方法制备的。

[0240] 适宜地,组合物基本上不含聚氯乙烯聚合物和/或氯化石蜡,更优选地基本上不含任何含氯基团的单体,最优选地基本上不含任何含有Cl的物质(无论是取代基、原子、二分子、离子或其他方式)。

[0241] 本发明的另一个方面,提供一种包含5至80重量%的低分子量聚合物的涂料组合物,其特征在于所述低分子量(低MW)聚合物包含至少20重量%的衣康酸官能单体,并且具有500至10000g/摩尔的数均分子量。

[0242] 本发明的聚合物具有低的数均分子量(低MW聚合物),并且能够经由乳液聚合、分散体聚合、(连续)本体聚合或经由溶液聚合制得。优选的聚合方法是本体聚合和溶液聚合。当本发明的低MW聚合物是经由乳液聚合、分散聚合和/或溶液聚合制得时,可以在不同的序列阶段中添加单体组合物。

[0243] 本发明的低MW聚合物优选地用作第二阶段乳液聚合中的胶体稳定剂。出于此目的,在开始乳液聚合阶段之前,低分子量聚合物的酸基团是(部分)中和的,并且低分子量聚合物(部分地)溶解。然而,低MW聚合物还可以有利地用作第二聚合乳液的添加剂。在这些情况下,混合在第二聚合物乳液的聚合过程完成以后,混合低MW聚合物的碱性溶液。

[0244] 本发明的优选共聚物具有2至2.5、更优选地约2.5的多分散度。因此,对于本发明的共聚物的重均分子量来说,适合的期望相应值可以通过本文中数均分子量所给出的每个数值乘以2.5计算得到。这种计算得到的重均分子量数值和范围公开于本文中,不再明确描述。

[0245] 广义来说,在本发明的另外一个方面,提供了用于制备共聚物的方法,其包括如下步骤:在聚合方法中聚合聚合物前体来获得共聚物,该聚合物前体包含如上文中所描述的组分(a)、组分(b)和任选地组分(c),

[0246] 优选地,聚合方法选自本体聚合、溶液聚合、悬浮聚合和/或乳液聚合、更优选地本体聚合。

[0247] 本发明的另一个方面广义地提供通过本发明的方法获得和/或能够获得的共聚物。

[0248] 在本发明的另外一个实施方式,共聚物可以通过连续本体聚合来制备,例如使用如W082/02387或EP554783中所描述的类似的方法。由此,例如低MW聚合物可以使用(连续)本体聚合来制备,优选地使用小于40重量%(基于固体聚合物(为100%))、更优选地使用小于20重量%溶剂的溶剂浓度。合适的溶剂和合适的引发剂的实例(受本文中所描述的任选限制条件限制)也可以参见W082/02387或EP554783,这两篇内容通过引用并入本文。

[0249] 在使用溶液聚合制备低分子量聚合物的情况下,优选的溶剂是具有不超过130℃、更优选地不超过100℃且最优选地不超过90℃的沸点的那些溶剂。

[0250] 优选的溶剂是丙酮、甲基乙基甲酮、甲醇、乙醇、异丙醇、乙酸乙酯、乙酸丁酯和/或甲苯。其他合适的溶剂是本领域技术人员公知的。在这些情况下,当聚合温度超过溶剂和/或单体的沸点时,则在高压下进行聚合。

[0251] 优选地,溶液聚合物的固体含量为至少40重量%、更优选地50至90重量%、最优选地60至85重量%。有用地,本发明的固体聚合物是通过去除溶液聚合步骤中所使用的基本上所有溶剂来获得的,并且所分离得到的固体聚合物具有至少95%、更优选地至少98%、最优选地至少99%的固含量。适宜地,通过溶液聚合获得的本发明的固体聚合物是以无定形形式(例如鳞片状或粒状物)或以结晶形式(例如作为针状结晶)分离的。

[0252] 经由溶液聚合制备的低分子量聚合物可以通过提高pH来溶解,并接下来直接使用。然而,优选的是,在使用碱将低分子量聚合物溶解在水中之后去除聚合步骤中所使用的溶剂。溶剂的去除可以通过提高温度或降低压强来实现。优选组合这些方式。可以在溶解低分子量聚合物之后去除溶剂,然后进一步使用。然而,可以想到,也可以在低分子量聚合物用于下文详细说明的后续步骤中之后,去除溶剂。

[0253] 尽管不太优选,也可以经由乳液聚合或分散体聚合通过本领域技术人员公知的技术来制备低分子量聚合物。

[0254] 在一个特殊实施方式中,其中使用衣康酸酐或马康酸酐作为酸官能单体,可以在聚合完成之后对它们进行修饰。可以使用任何亲核官能团来进行酸酐基团的修饰。优选的官能团包括羟基、酰肼基、肼基、半-卡巴肼基和胺基。在所有情况下,修饰可以导致引入与羟基、酰肼基、肼基、半-卡巴肼基或胺基相连的片段,并且同时引入酸基团。随后可以使用剩余酸基团来溶解低分子量聚合物。

[0255] 可以使用单官能的羟基、酰肼、或肼、或者伯胺或仲胺来进行修饰,也可以使用双官能或更高官能的羟基、肼、酰肼、半-卡巴肼或者伯胺或仲胺来进行修饰。潜在的羟基官能团可以包括C1-C20脂族、芳族、或脂环族的单官能、双官能或高官能的醇。脂族、芳族、或脂环族基团可以包含其他官能团,例如能够用于改善粘合、交联或其他目的的官能团。这种官能团的典型实例可以包括磷酸酯/盐、膦酸酯/盐、硫酸酯/盐、磺酸酯/盐、酮、硅烷、(环状)脲基、(环状)碳酸酯/盐、酰肼、肼、半-卡巴肼、聚氨酯(urethane)、脲、氨基甲酸酯/盐和三聚氰胺。

[0256] 优选的(多)胺、(多)肼或(多)酰肼可以通过相同的描述来表征。

[0257] 当低分子量聚合物包含要用于修饰步骤中的衣康酸酐或马来酸酐时,特别优选地在与羟基或胺官能片段反应之前,酸酐是未水解的。因此,在那些情况下,优选聚合方法是本体聚合和/或溶液聚合,其中溶剂是非质子性的。

[0258] 根据各种程序,可以将本发明的低分子量聚合物溶解于水中,尤其在该低分子量聚合物包含酸官能基团(例如通过酸单体引入的)时如此。例如,可以将低分子量聚合物添加到水中,然后中和酸基团至足够高的水平,可以在添加到水中之前中和低分子量聚合物的酸基团,或者在低MW聚合添加之前将用来溶解低MW聚合物的水中和。这些步骤中每一步都可以在环境温度或高温(高于环境温度)下进行。

[0259] 本发明的另一个方面提供了包含如本文所描述的低分子量聚合物的涂料组合物。

可以不同的方式将低分子量聚合物引入到涂料组合物中,不同方式的非限制性实例描述如下:

[0260] 低分子量聚合物可以例如与预先形成的胶乳共混或混合。这可以通过如下来实现:先溶解低分子量聚合物,再将其与第二乳液混合;或者将低分子量聚合物溶解于第二乳液中。第二乳液可以是任何类型的聚合物乳液,包括聚乙烯基组合物,包括序列、低聚物支持、梯度形态乳液,聚氨酯乳液,氨基甲酸酯-丙烯酸酯乳液,醇酸乳液和/或聚酯乳液。

[0261] 溶解于水中的低分子量聚合物可以用作乳液聚合步骤的表面活性剂和/或稳定剂。例如这种方法公开于W02005/097854中对比例1中。

[0262] 低分子量聚合物可以用作颜料分散剂,例如通过先将其混合在颜料分散体中从而添加到涂料组合物中。在这种情况下,将低分子量聚合物添加到包含无机颜料颗粒的颜料分散体,将混合物研磨直到获得稳定的颜料分散体。接下来,将颜料分散体添加到聚合物乳液中,以形成带颜料的涂料。

[0263] 本发明的组合物和/或涂料的优选应用领域包括木材涂料,例如窗框、工业木材、镶木地板;和装饰性应用,粘合剂和图形艺术应用,例如墨、粘合剂、复印清漆、膜涂料;在各种塑料(诸如聚苯乙烯、聚酯、PVC、聚丙烯、聚乙烯)上涂覆的涂料;或涂覆于玻璃或金属的涂料。

[0264] 可以使用多种方法来形成本发明的共聚物。这些方法包括乳液聚合、悬浮聚合、本体聚合和溶液聚合。这些方法都是极其公知的并且不需要非常详细地描述。

[0265] 在一个实施方式中,可以使用本体聚合方法来制备本发明的共聚物。烯属不饱和单体的本体聚合详细描述于EP 0156170、W082/02387和US4414370,其内容通过引用并入本文。通常,在本体聚合方法中,两种或更多种单体的混合物被填充、优选地连续填充到反应器区域,该反应器区域包含具有相同比例的乙烯基单体作为单体混合物的熔融乙烯基聚合物。将熔融的混合物保持在预定的温度下,以提供具有所期望分子量的乙烯基聚合物。以与将单体加入到反应区域的速度相同的速度,将产物从反应区域泵出,从而在体系中提供固定水平的乙烯基单体和乙烯基聚合物。所选择的具体流速取决于反应温度、乙烯基单体、所期望的分子量和所期望的多分散性。

[0266] 在另一个实施方式中,可以使用乳液聚合物来形成本发明的共聚物。传统的乳液方法包括,将单体分散于水性介质中,并使用自由基引发剂(通常水溶性的)、适当加热(例如30至120℃)和搅拌来进行聚合。

[0267] 可以采用常规乳化剂(表面活性剂)来实现水性乳液聚合,被使用的常规乳化剂例如为阴离子型和/或非离子型乳化剂。基于所添加的全部单体的重量,所使用的量优选地很低、优选地0.3至2重量%、更常用地0.3至1重量%。

[0268] 水性乳液聚合可以采用常规的自由基引发剂,诸如本领域中所公知的过氧化物、过硫酸盐和氧化还原体系。基于所添加的全部单体的重量,所使用的引发剂的量通常为0.05至3%。

[0269] 可以使用“一锅法”(“all in one”)批处理方法(即在聚合开始时要使用的所有组分均存在于聚合介质中的方法)或者半-批处理方法(在半-批处理方法中,一种或多种所采用的组分(通常至少一种单体)在聚合时全部或部分地进料到聚合介质中)来进行水性乳液聚合方法。尽管不优选,但原则上也可以使用完全连续的方法。优选地,采用半-批处理方

法。

[0270] 所采用的聚合技术可以使得形成低分子量聚合物,例如通过采用链转移剂,诸如选自硫醇(巯醇)、某些卤代烃和 α -甲基苯乙烯的链转移剂;或者通过催化链转移聚合,使用例如非常常规的钴螯合物络合物。或者,可以使用受控的自由基聚合方法,例如通过利用合适的硝基氧化合物(nitroxide)或硫代羰基硫(thiocarbonylthio)化合物,诸如二硫代酯、二硫代氨基甲酸酯、三硫代碳酸酯和黄原酸酯,从而经由例如氮氧介导的聚合(NMP)、可逆加成断裂链转移方法(RAFT)或原子转移自由基聚合(ATRP)来介导聚合。

[0271] 当本发明的共聚物是乳液聚合物时,其可以与各种其他聚合物乳液混合,例如与不包含DBI(或高级衣康酸酯)的那些聚合物乳液。这种第二聚合物乳液的例子可以是聚氨酯乳液、聚氨酯-聚(甲基)丙烯酸酯乳液、醇酸乳液、聚酯乳液和/或聚乙烯类乳液。后面的这些共聚物乳液集合可包括低聚物-聚合物乳液、梯度形态乳液、序列聚合的(sequentially polymerized)乳液或单相共聚物乳液。

[0272] 可以经由乳液聚合或者经由被称为溶剂辅助分散(SAD)聚合的方法来生产根据上面描述的乳液。

[0273] 当经由乳液聚合来生产共聚物乳液时,这可以根据单次进料方法、顺序进料多相共聚方法或粉末进料方法来进行,得到梯度颗粒形态。

[0274] 在溶液聚合方法的情况下,聚合在有机溶剂中进行。接下来,加入碱和/或表面活性剂,并且将聚合物溶液乳化。优选地,在整个方法结束时经由蒸发将溶剂去除。

[0275] 可以经由单次进料溶液聚合或者通过顺序进料多相聚合,来生产溶液聚合物。也可以设想,在可选地去除溶剂之前或者之后,将溶液聚合物用作乳液聚合阶段的种子。在这种情况下,将根据溶液聚合方法制得的聚合物乳液用作批处理或半-批处理聚合方法中的种子。

[0276] 优选的聚合方法是本体聚合。

[0277] 如本领域技术人员已知的,在乳液聚合物中使用表面活性剂。典型的表面活性剂已经在各种专利申请中广泛地描述了。表面活性剂的选择和浓度对于本发明来说并不关键。可以使用常规乳化剂(表面活性剂)例如阴离子型和/或非离子型乳化剂,来实现水性乳液聚合。基于用来制备聚合物所添加的全部单体的重量,所使用的量优选地很低、优选地0.3至2重量%、更常见地0.3至1重量%。

[0278] 优选地(并且受限于本文中的限制),在本发明的一个实施方式中,制备本发明的共聚物乳液的方法包括使用W02011073417中所描述的追加单体组合物。在另一个实施方式中,可以可选地不使用追加单体。

[0279] 在一个优选的情况下,低MW共聚物乳液的剩余单体含量小于2000mg/L、更优选地小于1500mg/L、最优选地小于1000mg/L、以及尤其优选地小于550mg/L。

[0280] 如果期望交联聚合物(例如在聚合物分散体中),相关低MW共聚物可以带有官能基团诸如羟基,并且分散体随后与诸如多异氰酸酯、三聚氰胺或甘脲的交联剂一起配制;或者在一种聚合物或两种聚合物上的官能基团可以包括酮羰基或醛羰基,并且在步骤c)中随后配制的交联剂可以是多胺(polyamine)或多酰肼(polyhydrazide),例如己二酸二酰肼、草酸二酰肼、邻苯二甲酸二酰肼、对苯二甲酸二酰肼、异佛尔酮二胺和4,7-二氧杂癸烷-1,10二胺。需要注意的是,由于形成共价键,这种交联剂会影响交联。

[0281] 尽管术语“乙烯基聚合物”通常用于指,从含乙烯基团($\text{CH}_2=\text{CH}-$)的化合物聚合而获得的热塑性聚合物,但本文中使用时,术语“乙烯基聚合物”更广义地指包含一个或多个如下片段(例如作为其中的重复单元)的任何聚合物(无论是否热塑性)和/或由包含一个或多个如下片段的单体和/或聚合物前体获得的任何聚合物(无论是否热塑性),所述片段为:经活化的不饱和片段(例如丙烯酸酯和/或甲基丙烯酸酯);任何烯属不饱和片段(例如乙烯基片段);它们的混合物;和/或其在相同片段内的组合。

[0282] 为了改善诸如用在涂料应用中的聚合物的可持续性,对使用生物可再生单体的需求不断增长。考虑到化石燃料资源枯竭以及最近几年造成全球性环境问题的大气中二氧化碳的增加,由生物质来源生产这些聚合物的原料的方法吸引了大量关注。因为这些来源是可再生的因此具有碳平衡生物质(carbon-neutral biomass),所以预期这种方法未来尤其重要。因此,本发明以及本文中所描述的各个方面的一个优选特征是其中的单体(尤其是高级衣康酸二酯,例如DBI)尽可能是生物可再生的。

[0283] 优选地,至少20重量%、更优选地至少30重量%以及特别地40重量%的用来形成本发明的聚合物的烯属不饱和单体是由至少一种生物可再生烯属不饱和单体获得的。生物可再生单体可以全部或部分地从生物可再生来源获得。在本发明的一个优选实施方式中,甲基丙烯酸酯单体被用作单体(c),其中醇是由生物可再生来源获得的。在另外一个优选实施方式中,(甲基)丙烯酸酯单元和可能的醇是由生物可再生来源获得的。因此,优选还测量碳14含量来确定生物可再生性。

[0284] 碳14(C-14)的含量可以指示生物基材料的年代。本领域已知,C-14具有约5700年的半衰期,其被发现于生物可再生材料中,而尚未在化石燃料中发现。因此,“生物可再生材料”是指其中的碳来自非化石生物来源的有机材料。生物可再生材料的例子包括但不限于糖,淀粉,玉米,天然纤维,甘蔗,甜菜,柑橘类水果,木本植物,纤维素,木质纤维素(lignocellulosics),半纤维素,马铃薯,植物油,其他多糖诸如胶质、壳质、果聚糖以及支链淀粉(pullulan),以及它们的组合。

[0285] C-14水平可以通过如下来确定:通过液体闪烁计数法测定其衰变过程(每克碳每分钟的衰变或dpm/gC)。在本发明的一个实施方式中,聚合物A和/或聚合物B包含至少约1.5dpm/gC(每克碳每分钟的衰变)、更优选地至少2dpm/gC、最优选地至少2.5dpm/gC以及尤其至少4dpm/gC的衰变的碳-14。

[0286] 丙烯酸可以由甘油制得(如Arkema所公开),或者由乳酸制得(如US7687661所公开)。甲基丙烯酸可以由乙烯、甲醇和一氧化碳(均是生物可再生的)制备,如Lucite International Ltd所公开。

[0287] 可以额外地有助于改善涂层性质的烯属不饱和生物可再生单体包括 α -亚甲基丁内酯、 α -亚甲基戊内酯、 α -亚甲基 γ -R³丁内酯(R³可以是可选地被取代的烷基或可选地被取代的芳基);衣康酸酯例如衣康酸二烷基酯(包括DBI)和衣康酸单烷基酯,衣康酸,衣康酸酐,巴豆酸及其烷基酯,柠康酸及其烷基酯,亚甲基丙二酸及其单烷基酯和二烷基酯,柠康酸酐,中康酸及其烷基酯。

[0288] 另一组可用的生物可再生单体包括N-R², α -亚甲基丁内酰胺(R²可以是可选地被取代的烷基或可选地被取代的芳基);N-R², α -亚甲基 γ -R¹丁内酰胺;N-烷基衣康酰亚胺;(甲基)丙烯酸糠酯;和脂肪酸官能(甲基)丙烯酸酯,例如从Elementis获得的DAPRO FX-522和

从Evonik获得的Visiomer®MUMA。

[0289] 可以理解的是,为了清楚起见而描述于各自实施方式上下文中的本发明的某些特征也可以在单个实施方式中以组合形式提供。相反地,为了简化起见而在单个实施方式上文中所描述的本发明的各种特征也可以分开提供或者以任意合适的子组合的形式提供。

[0290] 本发明的目的是解决现有技术中的问题或缺点(例如本文中整个申请中所指出的)中的一些或所有问题或缺点。

[0291] 除上下文中另有明确指明外,本文中使用时,本文中的术语的复数表达形式应解释为包括其单数表达形式,反之亦然。

[0292] 本文中使用时,术语“包括”或“包含”应理解为指的是随后的列表并非穷举性的,并且可以包括或者可以不包括其他合适的项目,例如合适地一个或多个其他特征、一种或多种组分、一种或多种成分和/或一个或多个取代基。

[0293] 术语“有效”、“可接受”、“活性”和/或“合适”(本文中适当描述的例如关于任何过程、用途、方法、施用、准备、产品、材料、配制品、化合物、单体、低聚物、聚合物预聚物和/或聚合物)将理解为指的是:发明的那些特性如果以正确的方式使用可以为本文中所描述的它们所添加和/或包含的效用提供所要求的性质。这种效用可以直接是例如材料具有用于前面提到的用途所要求的性质的情形,和/或可以间接是例如材料在制备具有直接效用的其他材料中作为用作合成的中间体和/或诊断工具使用的情形。本文中使用时,这些术语也表示官能基团是与产生有效的、可接受的、活性和/或合适的最终产品相协调的。

[0294] 本发明的优选的效用包括用作涂料组合物的组分。

[0295] 在本发明的讨论中,除相反说明外,公开一个参数的所允许范围的上限和下限的可供选择值再加上指明的所述值中的一个结合比其它值更优选,这应当理解为暗示地记载了,位于所述可供选择值的更优选值和不那么优选值之间的所述参数的每个中间值本身都优于所述不那么优选的值,并且优于每个不那么优选的值和所述中间值。

[0296] 对于本文中给出的任意参数的所有上限和/或下限边界来说,边界值都包含于每个参数的值中。还应当理解的是,在本发明的各种实施方式中本文中所描述的各参数的优选的和/或中间的最小边界值与最大边界值的所有组合也都可以用于定义本发明的各种其他实施方式和/或优选方式中的每个参数的可供选择范围,无论这种值的组合是否已具体地在本文中公开了。

[0297] 因此,例如在本文中描述的以0至“x”的量(例如以质量和/或重量%为单位)的一种物质是指(除非上下文中另有明确说明)包含两种备选方案。首先,较广义的备选方案是该物质可以任选地不存在(当其量为零时)或者仅以低于能够检测量的微量允许量存在。第二个优选的备选方案(在物质量的范围内以0下限量表示))是指该物质存在,零表示下限量是非常小的痕量,例如足以通过合适的常规分析技术检测的任意量,更优选地,零表示物质的用量的下限大于或等于0.001重量%(如本文中计算的)。

[0298] 应当理解的是,本文中以百分数所表示的任何量的总和不能(允许舍入的误差)超过100%。例如,在允许舍入误差的情况下,当以组合物(或其相同的一个或多个部分)的重量(或其他)百分数表示时,本发明的组合物(或其一个或多个部分)包含的所有组分的总和可以总计100%。然而,当一系列组分未穷举时,每个这些组分的百分数的总和可以小于100%,以允许一定百分数用于本文中未明确描述的一种或多种任意额外组分的额外量。

[0299] 在本发明中,除另有明确说明外,当以重量百分数表示时,用于描述存在于本发明的组合物中的组分的量是基于组合物中单体的总量(等于100%,因此例如组分(a)+(b)+(c)+(d)总共100%)来计算的。为了方便起见,未落入组分(a)至(d)中任意一项的定义的某些非单体成分(例如链转移剂(CTA))也可以被计算为基于总单体的重量百分数(即其中总单体的重量单独设定为100%)。由于单体的重量%(例如对于组分(a)至(d)来说)被定义为总共100%,所以可以看出对非单体成分(即在(a)至(d)之外的那些组分)使用基于单体的重量%值会导致总百分数超过100%。因此,以基于单体的重量百分数表示的非单体成分的量可以被看作是提供了,这些成分的重量相对于单体总重量的部分,其仅用作计算用的参考值而不是严格的百分数。当(a)+(b)+(c)+(d)总共100%时,其他成分并非从组合物中排除,并且基于总单体的重量百分数不应与相对于总组合物的重量百分数相混淆。

[0300] 本文中使用时,术语“基本上”和/或“基本包含”可以指,意味着具有较大数量或比例的数量或实体(entity)。当在其中使用“基本上”的上下文中相关时,“基本上”可以理解为指的是,该数量或实体定量地(与说明书上下文中涉及的数量或实体相关)包含相关整体的至少80%、优选地至少85%、更优选地至少90%、最优选地至少95%、尤其至少98%、例如约100%的。类似地,术语“基本上不含”可以类似地表示,其所涉及的数量或实体包含不超过相关整体的20%、优选地不超过15%、更优选地不超过10%、最优选地不超过5%、尤其不超过2%、例如约0%。

[0301] 本文中使用的术语“可选的取代基”和/或“可选地被取代”(除非紧跟着一列其他取代基)表示一个或多个如下基团(或被这些基团取代):羧基、磺基(sulpho)、甲酰基、羟基、氨基、亚氨基、氮基(nitrilo)、巯基、氰基、甲基、甲氧基和/或其组合。这些可选的基团包括多个(优选地两个)前述基团在相同片段中的所有化学上可行的组合(例如氨基和磺酰基,如果彼此直接相连,则表示氨磺酰基)。优选的可选取代基包括:羧基、磺基、羟基、氨基、巯基、氰基、甲基、卤、三卤甲基和/或甲氧基。

[0302] 本文中使用的同义术语“有机取代基”、“片段”和“有机基团”(本文中也缩写为“有机”(organo))表示包含一个或多个碳原子并可选地包含一个或多个其他杂原子的任意单价或多价片段(可选地与一个或多个其他片段相连)。有机基团可以包含有机杂化原子(organoheteryl)基团(也被称为有机元素基团),其包含含碳的单价基团,因而是有机的,但是它们在除碳以外的原子上拥有其自由价(例如有机硫代基团)。或者或另外,有机基团可以包含有机基基团(organyl),其包括在碳原子上具有一个自由价的任意有机取代基团,不论官能团的类型如何。有机基团还可包括杂环基团,其包括通过从杂环化合物(一种环状化合物,它具有至少两种不同的元素作为环节原子,此时一种原子是碳)的任意环原子上除去一个氢原子而形成的一价基团。优选地,有机基团中的非碳原子可选自:氢、卤、磷、氮、氧、硅和/或硫,更优选地选自:氢、氮、氧、磷和/或硫。

[0303] 最优选的有机基团包括一个或多个如下含碳片段:烷基、烷氧基、烷酰基、羧基、羰基、甲酰基和/或其组合;它们可选地与一个或多个如下含杂原子的片段组合,该含杂原子的片段为:氧基、巯基、亚磺酰基、磺酰基、氨基、亚氨基、次氮基(nitrilo)和/或其组合。有机基团包括多个(优选地两个)前述含碳和/或杂原子片段在相同片段中的所有化学上可行的组合(例如烷氧基和羰基,如果彼此直接相连的话表示烷氧羰基基团)。

[0304] 本文中使用的术语“烃基”是有机基团的子集,其表示由一个或多个氢原子和一个

或多个碳原子组成的任何单价或多价片段(可选地与一个或多个其他片段相连),并且可以包含一个或多个饱和的、不饱和的和/或芳族片段。烃基可以包含一个或多个如下基团。烃基包含通过从烃去除一个氢原子而形成的单价基团(例如烷基)。亚烃基(Hydrocarbylene)包含通过从烃去除两个氢原子而形成的二价基团,该基团自由价不形成双键(例如亚烷基)。偏亚烃基(Hydrocarbylidene)包括通过从烃的同一个碳原子上除去两个氢原子而形成的二价基团(其可以表示为“ $R_2C=$ ”),该基团的自由价形成双键(例如偏亚烷基)。次烃基(hydrocarbylidyne)包括通过从烃的同一碳原子上除去三个氢原子而形成的三价基团(其可以表示为“ $RC\equiv$ ”),该基团的自由化合价形成三键(例如次烷基)。烃基基团还可以包括饱和的碳碳单键(例如在烷基中);不饱和的碳碳双键和/或三键(例如分别在烯基和炔基中);芳族基团(例如在芳基中)和/或其在相同片段中的组合,在被指出的情况下,该烃基基团可以被其它官能团取代。

[0305] 本文中使用的术语“烷基”或其等同物(例如烷)在适当的情况下且除非另有声明,可以容易地被包含任何其它烃基团的术语替代,所述其它烃基团诸如为本文所述的那些基团(例如包含双键、三键、芳族片段(诸如分别为烯基、炔基和/或芳基)及/或其组合(例如芳烷基)以及连接两个或更多个片段的任何多价烃基(诸如二价亚烃基,例如亚烷基))。

[0306] 除非另有说明或者上下文中另有指明,本文中提到的任何基团或片段(作为取代基)可以是多价或单价的基团(例如连接两个其他片段的二价亚烃基片段)。然而,在本文指出的情况中,这种单价或多价基团仍可以包含可选的取代基。含有三个或更多个原子形成的链的基团表示这样的基团,该基团中,全部或者部分链可以是直链的、支链的和/或形成环(包括螺环和/或稠环)。对某些取代基来说,指定了某些原子的总数,例如 C_{1-N} 有机基,表示包含1至N个碳原子的有机片段。在本文中的任意式中,如果未指明一个或多个取代基与片段中的任何具体原子相连(例如在沿链和/或环的具体位置上),则该取代基可以替代任何H和/或可以位于该片段上在化学上适宜和/或有效的任何可用位置上。

[0307] 优选地,本文中所列的任何有机基团包含1至36个、更优选地1至18个碳原子。尤其优选的是,有机基团中碳原子的数目为1至12、尤其1至10(包括端点)、例如1至4个碳原子。

[0308] 本文使用时,含有以括号给出的特征的化学术语(除了明确定义的化合物的IUPAC命名之外),例如(烷基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸酯和/或(共)聚合物,表示括号中的那部分根据上下文的要求是任选的,因此例如术语(甲基)丙烯酸酯代表甲基丙烯酸酯和丙烯酸酯。

[0309] 构成和/或被用在本文所述的本发明的一些或全部的某些片段、物质、基团、重复单元、化合物、低聚物、聚合物、材料、混合物、组合物和/或配制品可以以一种或多种不同的形式存在,例如为如下非穷举性列表中的那些的任意一个:立体异构体(诸如对映异构体(例如E和/或Z形式)、非对映异构体和/或几何异构体);互变异构体(例如酮式和/或烯醇式),构象异构体(conformer),盐,两性离子,络合物(诸如螯合物、笼合物、冠状化合物、穴状配体/穴状络合物(cryptands/cryptates)、包合物、嵌入化合物、填隙化合物(interstitial compound)、配体络合物、有机金属络合物、非化学计量络合物、 π -加合物、溶剂化物和/或水合物);同位素取代的形式、聚合构型[诸如均聚物或共聚物、无规聚合物、接枝聚合物和/或嵌段聚合物、直链和/或支链的聚合物(例如星形和/或侧链的)、交联和/或网状聚合物、可由两价和/或三价重复单元得到的聚合物、树枝状化合物、具有不同立构

规整度的聚合物(例如全同立构聚合物、间同立构聚合物或无规立构聚合物)];多晶形物(诸如间隙形式、结晶形式和/或无定形形式),不同相态,固态溶液;若可行的话,和/或其组合和/或其混合物。本发明包括和/或使用所有这些如本文中定义的有效形式。

[0310] 本发明的聚合物可以由一个或多个合适的聚合物前体制得,该聚合物前体可以有机的和/或无机的并且包含任何合适的一个或多个(共聚)单体、一个或多个(共)聚合物[包括一个或多个均聚物]以及其混合物,而且该聚合物前体包含这样的片段,该片段能够与该聚合物前体或每个聚合物前体形成键以扩链,和/或能够经由本文中所指明的直接成键而与该聚合物前体或每个聚合物前体的另一个交联。

[0311] 本发明的聚合物前体可以包含一个或多个单体、低聚物、聚合物;及其组合,它们具有合适的可聚合官能团。应当理解的是,除上下文中另有规定外,本文中使用的术语“单体”涵盖了术语“聚合物前体”,并且不排除本身在性质上(in character)可以为聚合的和/或低聚的那些单体。

[0312] 单体是具有低分子量(例如小于一千g/摩尔)的基本上单分散的化合物,其能够聚合。

[0313] 聚合物是通过聚合方法制得的具有大分子量(例如数千g/摩尔)的大分子的多分散混合物,其中大分子包含多个重复的较小单元(其本身可以是单体、低聚物和/或聚合物),并且其中(除非性质严重依赖于分子结构的精细细节)添加或去除一个或几个单元对大分子的性质的影响可以忽略。

[0314] 低聚物是具有单体与聚合物之间的中间分子量的分子的多分散混合物,这些分子包含少量单体单元,并且一个或几个单元的去除会显著地改变分子的性质。

[0315] 根据上下文,术语聚合物可以包含低聚物,或者可以不包含低聚物。

[0316] 本发明中的和/或本发明中使用的聚合物前体可以通过直接合成来制备或者(如果聚合前体本身是聚合型的话)通过聚合来制备。如果可聚合的聚合物本身用作本发明中的和/或本发明中使用的聚合物前体,优选的是这种聚合物前体具有低的多分散性、更优选地基本上是单分散的,从而使副反应、副产物的数目和/或由该聚合物前体形成的任意聚合材料中的多分散性降至最小。一种或多种聚合物前体在常温常压下可以是基本上非反应性的。

[0317] 除非本文中指明,本发明中的和/或本发明中使用的聚合物和/或聚合的聚合型聚合物前体可以通过本领域技术人员公知的任何合适的聚合手段来(共)聚合。合适方法的例子包括:热引发;通过添加合适试剂的化学引发;催化;和/或使用任选的引发剂然后辐照的引发,例如在适当波长诸如UV下采用电磁辐射(光化学引发);和/或采用其他类型的辐射诸如电子束、 α 粒子、中子和/或其他粒子。

[0318] 可以选择聚合物和/或低聚物的重复单元上的取代基,来改善具有该聚合物和/或树脂的材料相容性,其中出于本文中所描述的用途,聚合物和/或树脂可以配制和/或掺入到材料中。因此,可以选择取代基的尺寸和长度以便优化与树脂的物理缠绕或互穿(interlocation),或者它们可以包含或者可以不含其他反应性实体,这些其他反应性实体在适当情况下能够与这些其他树脂进行化学反应和/或交联。

[0319] 本发明的另一个方面广义地提供了涂料组合物,其包含本发明的和/或本文中所描述的聚合物和/或珠粒。

[0320] 本发明的另外一方面提供了由本发明的涂料组合物获得或者可以获得的涂层。

[0321] 本发明的另外一个方面广义地提供了其上涂布有本发明的(可选地固化的)涂料组合物的基材和/或制品。

[0322] 本发明的另外一个方面广义地提供了使用本发明的和/或本文中所描述的聚合物来制备涂料组合物的方法。

[0323] 本发明的另一个方面提供了用于制备经涂布的基材和/或制品的方法,其包括以下步骤:将本发明的涂料组合物涂覆到基材和/或制品上,并任选地将所述组合物原位固化,来在其上形成经固化的涂层。固化可以通过任何合适的手段,例如热固化,通过辐射和/或通过使用交联剂。

[0324] 优选的涂料组合物是溶剂涂料组合物或水性涂料组合物,更优选地是水性涂料组合物。

[0325] 可选地,水性涂料组合物还可以包含助溶剂(co-solvent)。本领域已知的助溶剂是在水性组合物中所采用的有机溶剂,其改善该组合物的干燥特性、尤其降低该组合物的最低成膜温度。助溶剂可以是在制备本发明的聚合物时结合或使用的溶剂,或者可以在配制水性组合物时已经添加过。

[0326] 本发明的组合物尤其用作或用于提供涂料配制物(即意图用于涂覆到基材而不需要对其进一步处理或添加的组合物)的主要组分,该涂料配制物诸如为保护性或装饰性涂料组合物(例如漆料、亮漆或清漆),其中最初制备的组合物可选地可以用水和/或有机溶剂进一步稀释,和/或与其他成分组合,或者可以是更浓缩的形式,该更浓缩的形式通过可选地蒸发最初制备的组合物液体介质中的水和/或有机组分获得。

[0327] 本发明的组合物可以用于各种应用,并且出于这种目的,其可以任选地与其他添加剂和/或组分组合或配制,所述其他添加剂和/或组分诸如为消泡剂、流变控制剂、增稠剂、分散剂和/或稳定剂(通常为表面活性剂和/或乳化剂)、润湿剂、填料、增量剂(extender)、杀真菌剂、杀菌剂、聚结和润湿溶剂或助溶剂(尽管通常不需要溶剂)、增塑剂、防冻结剂、蜡、着色剂、颜料、染料、热稳定剂、流平剂、抗缩孔剂(anti-cratering agent)、填充剂、沉降抑制剂、UV吸收剂、抗氧化剂、反应性稀释剂、中和剂、粘附促进剂和/或它们的任意合适混合物。

[0328] 前述添加剂和/或组分以及类似物可以在生产过程的任意阶段引入或者随后引入。可以引入阻燃剂(例如氧化锑),来增强阻燃性质。

[0329] 本发明的组合物还可以与其他聚合物共混,诸如乙烯基聚合物、醇酸树脂(饱和的或不饱和的)、聚酯和/或聚氨酯。

[0330] 本发明的涂料组合物可以通过任何常规方法涂覆到各种基材上,该基材包括木材、板、金属、石材、混凝土、玻璃、织物、皮革、纸、塑料、泡沫等等,所述常规方法包括刷涂、浸涂、流涂、喷涂等等。本发明的涂料组合物还可以用于涂布三维制品的内表面和/或外表面。还可以使用本发明的涂料组合物,如果需要的话适当配制,来提供膜、光泽剂、清漆、亮漆、漆料、墨和粘合剂。然而,它们尤其可用于且适用于为基材提供保护性涂层的主要成分,所述基材包括木材(例如木制地板)、塑料、聚合材料、纸和/或金属。

[0331] 一旦本发明的组合物已经被涂覆到基材上了,就可以通过使其在环境温度下自然干燥来将载体介质从本发明的组合物中去除,或者可以通过加热来加速干燥过程。通过在

环境温度下长时间静置(几天)或者通过在高温(例如50℃)下加热短得多的时间,可以进行交联。

[0332] 本发明的另外一方面包括由本发明的聚合物组合物获得、能够获得的漆料和/或包含本发明的聚合物组合物的漆料,尤其在本发明的聚合物组合物是乳液聚合物时。因此,例如由本发明的乳液聚合物组合物制备的漆料可以以颜料体积浓度在0至85%范围内、优选地在0至55%范围内包含颜料。多种颜料颗粒的颜料体积浓度是基于由乳液聚合物组合物制备的干燥涂料的总体积,多种颜料颗粒所占的体积分数。合适的颜料包括无机颜料,例如二氧化钛、铁氧化物、锌氧化物、硅酸镁、碳酸钙、有机和无机着色颜料、铝硅酸盐、二氧化硅和各种粘土。二氧化钛是优选的,因为它能够提供不透明性。合适的有机颜料还包括塑料颜料,例如固体珠粒颜料和含空穴或囊泡的微球颜料。固体球粒颜料的实例包括聚苯乙烯和聚氯乙烯珠粒。微球颜料(其包括含一个或多个空穴的聚合物颗粒和囊泡化的聚合物颗粒)的实例公开于US4427836、US4920160、US4594363、US4469825、US4468498、US4880842、US4985064、US5157084、US5041464、US5036109、US5409776和US5510422。其他合适的颜料包括例如Expancel™ 551 DE20丙烯腈/氯乙烯发泡颗粒(Expancel Inc.Duluth Ga.);Sil-Cell™ 35/34钠钾铝硅酸盐颗粒(Silbrico Corporation,Hodgkins Ill.);Dualite™ 27涂布有CaCO₃的聚偏二氯乙烯共聚物(Pierce and Stevens Corporation,Buffalo N.Y.);Fillitte™150陶瓷球形颗粒(Trelleborg Fillite Inc.Norcross Ga.);Microbeads™4A碱石灰颗粒(Cataphote Inc.);Sphericell™中空玻璃颗粒(Potter Industries Inc.Valley Forge Pa.);Eccosphere™中空玻璃球(New Metals & Chemicals Ltd.;Essex England);Z-light™ Zeeospheres W-410和W-610陶瓷中空球(3M St.Paul Minn.);Scotchlite™ K46玻璃泡(3M St.Paul Minn.);Vistamer™ UH 1500聚乙烯颗粒;和Vistamer™ HD1800聚乙烯颗粒(Fluoro-Seal Inc.,Houston Tex)。Ropaque™聚合物是涂料中的优选组分。Z-light™ Zeeospheres W-410和W-610陶瓷中空球也是优选组分。上述成分的组合往往是优选的。

[0333] 可以用各种水性增稠剂来增稠由包含本发明的低分子量聚合物的乳液聚合物组合物制备的漆料。这些包括但不限于疏水改性的碱溶胀性乳液,例如Acrysol™ TT-935、Acrysol™ TT-615、Acrysol™ RM-6、Polyphobe™ TR-116。也可以使用碱溶胀性乳液诸如Acrysol™ ASE-60。也可以使用疏水改性的水溶性聚合物,诸如Acrysol™ RM-2020、Acrysol™ RM-8、Aquaflow™ XLS-500、Aquaflow™ NHS-310、Rheolate™ CVS-11和疏水改性的HEC诸如Natrosol™ Plus 330。也可以使用羟乙基纤维素,诸如Natrosol™ HBR或Cellosize™ QP-3000。也可以使用粘土用于下垂和沉降控制,诸如Attagel™ 50或Bentone™ DE。

[0334] 由包含本发明的低分子量聚合物的乳液聚合物组合物制备的漆料可以使用分散剂来帮助稳定该漆料中的颜料。可以使用多酸分散剂诸如Hydropalat™ 44或疏水性共聚物分散剂诸如Tamol™ 681,Tamol™ 165,and Tamol™ 731。也可以使用苯乙烯马来酸酐共聚物。也可以使用小分子分散剂诸如多磷酸盐和柠檬酸。多磷酸盐的实例包括焦磷酸四钾、三多磷酸钾、六偏磷酸钠以及在商品名Calgon™下售卖的高级磷酸盐。后面的多种磷酸盐与ZnO颜料结合使用,来帮助提供稳定性。

[0335] 由包含本发明的低分子量聚合物的乳液聚合物组合物制备的漆料可以使用聚结

助剂,来辅助胶乳乳液聚合物的成膜。这些聚结助剂可以是挥发性的,例如常见醇的乙氧基醚或丙氧基醚。实例包括乙二醇单丁醚、二甘醇单丁醚、丙二醇单丁醚和二丙二醇单丁基醚。常见且优选的聚结剂是Texanol™。由本发明的乳液聚合物组合物制备的漆料还可以使用不产生VOC的非挥发性聚结剂。这些聚结剂可以包括多种材料,诸如Optifilm™ 400、马来酸二辛酯、柠檬酸三乙酯或磷酸三丁酯。在一些情况下,可以使用氧化固化反应性增塑剂,诸如Oxi-Cure™。此外,漆料还可以包含保湿材料,诸如乙二醇或丙二醇。还可以使用开放时间(open time)添加剂,诸如Rhodamine™ OTE或Optifilm™ OT1200。优选的是,基于组合物的总重量,由乳液聚合物组合物制备的漆料包含小于5重量%的VOC。更优选的是包含小于2重量%VOC的漆料组合物,并且最优选的是包含小于0.05重量%VOC的漆料组合物。

[0336] 由包含本发明的低分子量聚合物的乳液聚合物组合物制备的漆料还将包含附件的表面活性剂。这些表面活性剂用于改善基材的润湿性、保证颜料和着色剂相容并且改善稳定性。经常添加非离子性表面活性剂诸如乙氧基化的醇,来改善冻融稳定性(free/thaw stability)和着色剂相容性。这些包含低HLB非离子型物质诸如Igepal™ CO-430、Igepal™ CO-630,和较高HLB的非离子型物质诸如Triton X-405。对于这些表面活性剂来说,也期望使用烷基醇(诸如十三烷基醇)或支链仲醇的类似物,诸如Tergitol™ TMN-10。也往往使用Tergitol™ TMN-10来辅助颜料润湿。往往使用磺基琥珀酸二辛酯来增强基材润湿性,诸如Aerosol™ OT-100。还可以使用炔属二醇诸如Surfynol™ 104,并且由于它们低的动态表面张力,有时期望使用炔属二醇。还可以使用磷酸基表面活性剂,尤其用来改善TiO₂相容性和稳定性。这些包括购自Strodex™ line的表面活性剂,诸如PK-90或PK-0VOC。

[0337] 由包含本发明的低分子量聚合物的乳液聚合物组合物制备的漆料还可以包含能够改变表面粘连特性的添加剂。这种添加剂会包括氟碳表面活性剂,诸如Capstone™ FS-61。

[0338] 由包含本发明的低分子量聚合物的乳液聚合物组合物制备的漆料还可以包含多价金属离子,来提供成膜后的交联。这些多价金属离子会改善最终漆料的硬度和耐刮擦性以及改善耐化学性。尤其可以看出,这会改善对有机溶剂的耐性。多价金属离子的实例包括Zn、Mg、Zr和Ca。这些往往以水溶性盐的形式添加,例如乙酸盐或碳酸盐。最有利地,往往使用碳酸铵锌;然而Mg(OH)₂也是有效的,并且有时是期望的。

[0339] 由包含本发明的低分子量聚合物的乳液聚合物组合物制备的漆料可以包含磷酸盐基或硼硅酸盐基腐蚀抑制颜料,诸如Heucophos™ ZP0、Halox™ SPZ-391、Halox™ SZP-391JM、Halox™ 430或Halox™ CW-291。由本发明的乳液聚合物组合物制备的漆料可以包含有机腐蚀抑制剂,诸如Halox™ 510、Halox™ 520或Halox™ 570。由本发明的乳液聚合物组合物制备的漆料可以包含闪锈抑制剂,诸如亚硝酸盐、磷酸盐、苯甲酸盐或Halox™ Flash-X 330。这些成分通常直接添加到金属涂料中,来减小闪锈和长期腐蚀。

[0340] 由包含本发明的低分子量聚合物的乳液聚合物组合物制备的漆料可以包含阻断丹宁染色(tannin stain blocking)的添加剂,来阻断丹宁迁移穿过涂层。这些添加通常基于多价阳离子,诸如Zr²⁺和Zn²⁺或能够与带负电荷的丹宁类物质结合的固体无机材料。这种添加剂包括Stainban™ 185、Stainban™ 186、Stainban™ 187、Halox™ BW-100、Halox™ L-44和Halox™ 1-66。此外,往往向这些漆料中添加ZnO,来改善对丹宁染色阻断性。在许多情况下,尤其期望制备包含具有高纵横比(aspect ratio)的无机颜料的漆料。一个实例是片

状滑石,诸如Vertal™ 7。已知这些能够改善漆料的阻断丹宁特性。

[0341] 由包含本发明的低分子量聚合物的乳液聚合物组合物制备的漆料可以包含UV吸收剂和自由基清除剂。这些用于改善涂料的长期户外耐久性、或者保护下面的基材以免UV降解。当配制澄清至半透明木材着色剂时,这是尤其有用的。UV阻断剂可以是有机材料诸如苯并三唑,或者可以是无机UV阻断剂诸如低于(sub)100nm金属氧化物。自由基清除剂基于受阻胺光稳定剂。UV阻断剂的实例包括Tinuvin 1130,过渡铁氧化物(trans iron oxide)诸如Tint-ayd CW5499或Tint-ayd CW5600、纳米锌氧化物和纳米钛氧化物。Tinuvin 1130与Tint-ayd CW5499的组合尤其用于半透明木材染色。

[0342] 由包含本发明的低分子量聚合物的乳液聚合物组合物制备的漆料可以蜡或表面改性添加剂,诸如硅酮滑移助剂。蜡可以用于减小涂料的光泽度并保持高水平的耐咖啡、酒或茶污性。这些蜡还能够改善涂料的耐光泽性。这种蜡的实例包括Ceraflour™ 916、Ceraflour™ 920和Ceraflour™ 962。蜡还可以用于改善漆料的耐擦伤和划伤性。实例为Michem Emulsion™ 39235。硅酮滑移助剂也可用于改善耐擦伤和划伤性,实例为Tego Glide™ 410。

[0343] 由包含本发明的低分子量聚合物的乳液聚合物组合物制备的漆料可以包含含有环氧基或胺基的反应性硅烷。硅烷可以是三烷氧基的、二烷氧基的或单烷氧基的。烷氧基团通常为甲氧基、乙氧基或丙氧基。在二烷氧基或单烷氧基材料的情况下,硅原子与甲基成键。例如,单甲基二甲氧基硅烷是常见的硅氧烷基团。基于甲氧基或乙氧基的三烷氧基和二烷氧基硅烷是优选的。乳液聚合物还可以包含能够与氨基硅烷的氮官能部分反应的反应性基团,例如环氧基或乙酰乙酰氧基。有用的氨基硅烷的实例为Silquest A-1100,其为 α -氨基丙基三乙氧基硅烷。 α -氨基丙基甲基二甲氧基硅烷是有用的偶联剂,用于对金属氧化物诸如铝氧化物的粘附。有用的环氧硅烷的实例为Silquest A-186和Silquest A-187。硅烷的用量通常为大约1%,并且提供对金属和金属氧化物表面的粘附。它们还能够用于交联漆料。

[0344] 本发明的许多其他变种实施方式对于本领域技术人员来说是明显的,并且这些变种包含于本发明的宽范围内。

[0345] 本发明的其他方面以及其优选特征在本文中的权利要求书中给出了。

[0346] 测试

[0347] 最低成膜温度

[0348] 本文中所使用的分散体的最低成膜温度(MFFT)是采用DIN 53787且当使用Sheen MFFT bar SS3000涂覆时分散体形成光滑且无裂纹的涂层或膜时的温度。

[0349] KOENING硬度

[0350] 本文中使用的Koenig硬度是硬度的一种标准量度,其测定了由分散体形成的膜的粘弹性质怎样将使膜表面变形的摆动运动慢下来,并且是根据DIN 53157NEN5319测定的。

[0351] 玻璃化转变温度(Tg)

[0352] 本领域公知的是,聚合物玻璃化转变温度是其从玻璃状、易碎状态变为塑性、高弹态时的温度。玻璃化转变温度可以使用差示扫描量热(DSC)来实验测得,取导数曲线的峰作为Tg,或者可以由Fox方程计算得到。因此,具有“n”个共聚了的共聚单体的共聚物的Tg(以开氏度数计)是通过每个共聚单体类型的重量分数w和由每个共聚单体获得的均聚物的Tg

(以开氏度数计)根据如下方程来给出的,该方程为:

$$\frac{1}{T_g} = \frac{W_1}{T_{g1}} + \frac{W_2}{T_{g2}} + \dots + \frac{W_n}{T_{gn}}$$

[0354] 计算得到的以开氏度数计的 T_g 可以容易地转化成 $^{\circ}\text{C}$ 。

[0355] 固体含量

[0356] 本发明的水性分散体的固体含量通常在基于总重量的约20至65重量%、更常见30至55重量%的范围内。如果需要的话,可以通过添加水或去除水(例如通过蒸馏或超滤)来调节固体含量。

[0357] pH值

[0358] 本发明的分散体的pH值可以为2至10,并且通常6至9.5。

[0359] 粘连(BLOCKING)

[0360] 耐粘连测试[包括粘连和早期粘连]:

[0361] 步骤1:粘连:

[0362] 向本发明的水性乳液添加10%的丁基二甘醇,然后将该水性乳液的100微米湿膜浇铸到纸基材上,并在 52°C 下干燥16小时。

[0363] 步骤1:早期粘连

[0364] 向本发明的水性乳液添加10%的丁基二甘醇,然后将该水性乳液的250微米湿膜浇铸到纸基材上,并在室温下干燥24小时。

[0365] 步骤2:粘连与早期粘连:

[0366] 冷却至室温后,在 $1\text{Kg}/\text{cm}^2$ 的载荷下在 52°C 下,将两片经涂布的膜的经涂布一侧彼此相对放置4小时。在此时间间隔后,去除在样品上的载荷,并使样品冷却至室温($22\pm 2^{\circ}\text{C}$)。当两个涂层可以彼此分离且对膜无任何损伤(不粘)时,耐粘连性就非常好而且评价为5。然而当它们完全粘在一起时,耐粘连性非常差并且评价为0。

[0367] 气相色谱质谱(GCMS)

[0368] 为了确认聚合基本上完全,可以通过GCMS测定游离衣康酸酯单体的含量。在顶部空间(head space)装配有CTC combi Pal自动进样器的Trace GC-DSQ MS(Interscience, Breda, the Netherlands)上进行GCMS分析。载气为氦气,并且使用CP Sil 5low bleed/MS, 25m x 0.25mm(内径), $1.0\mu\text{m}$ (CP nr.7862)柱。

[0369] GC-烘箱被如下程序控制:从 50°C (5min)开始,随后通过不同的连续温度跃升,以 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速度升至 70°C (0min)、以 $15^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速度升至 220°C (0min),最后以 $25^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升的速度 280°C (10min)。使用 $1.2\text{ml}/\text{min}$ 的连续氦气流。在 300°C 下,在程序升温蒸发器(PTV)中进行热分流进样。进样体积为 $1\mu\text{l}$ 。MS输送线和离子源均保持为 250°C 。采用单离子监测(SIM)来测量样品。对于具体的衣康酸二丁酯(DBI)案例,使用127.0和59.0Da的质量(mass),对于内标(丙烯酸异丁酯)来说使用55.0和73.0的质量。样品溶液为约500mg在3ml内标溶液(在丙酮中的丙烯酸异丁酯)中。用5个从0-500ppm的不同浓度水平进行校准。使用Microsoft Excel用线性校准曲线来进行计算。

[0370] 分子量

[0371] 除上下文另有明确说明外,本文中使用的聚合物或低聚物的术语分子量表示数

均分子量(也表示为 M_n)。可以通过任何合适的常规方法,例如通过气相色谱法(GPC,与上面描述的GCMS方法类似地进行)和/或通过下述SEC方法,来测定 M_n 。GPC方法是优选的。

[0372] 使用SEC测定聚合物的分子量

[0373] 还可以使用尺寸排阻色谱法(SEC)采用四氢呋喃作为洗脱剂或采用1,1,1,3,3,3-六氟异丙醇作为洗脱剂,来测定聚合物的分子量。

[0374] 1)四氢呋喃

[0375] SEC分析是在Alliance Separation Module(Waters 2690)上进行的,其包含泵、自动进样器、脱气装置和柱温箱。洗脱剂是添加了1.0体积%乙酸的四氢呋喃(THF)。进样体积为150 μ l。流速定为1.0ml/min。在40 $^{\circ}$ C的温度下使用带有保护柱(guard column)的Three PL MixedB(Polymer Laboratories)(3 μ m PL)。使用差示折光率检测器(Waters410)来进行检测。制备具有20mg固体在8ml THF(+1体积%乙酸)中的浓度的样品溶液,并且将样品溶解24小时。使用范围在500至4000000g/mol内的8个聚苯乙烯标准品(polymer standard services)来进行校准。使用Millennium 32软件(Waters)采用三级校准曲线进行计算。所获得的分子量为聚苯乙烯当量摩尔质量(g/mol)。

[0376] 2)1,1,1,3,3,3-六氟异丙醇

[0377] SEC分析在Waters Alliance 2695(泵,脱气装置和自动进样器)上进行,采用Shodex RI 101差示折光率检测器和Shimadzu CTO 20AC柱温箱。洗脱剂为添加了0.2M三氟乙酸钾(KTFA)的1,1,1,3,3,3-六氟异丙醇(HFIP)。进样体积为50 μ l。流速定为0.8ml/min。在40 $^{\circ}$ C的温度下使用带有保护柱的两个PSS PFG Linear XL柱(Polymer Standards Service)(PFG PSS)。采用差示折光率检测器来进行检测。制备具有5mg固体在2ml HFIP(+0.2M KTFA)中的浓度的样品溶液,并且将样品溶解24小时。使用范围在500至2000000g/mol内的11个聚甲基丙烯酸甲酯标准品(polymer standard services)来进行校准。使用Empower Pro软件(Waters)采用三级校准曲线进行计算。经由常规校准来获得摩尔质量分布,并且该摩尔质量是聚甲基丙烯酸甲酯当量摩尔质量(g/mol)。

[0378] 标准条件

[0379] 本文中使用时,除上下文另有说明外,标准条件(例如用于干燥膜)指的是相对湿度50% $\pm$ 5%、环境温度(本文中表示23 $^{\circ}$ C $\pm$ 2 $^{\circ}$ C的温度)以及空气流速 $\leq$ (小于或等于)0.1m/s和大气压强。

[0380] 提供如下实施例来进一步说明本发明的方法和组合物。这些实施例仅仅是示例性的,并且不意图以任何方式限制本发明的范围。除另有指明外,所有份数、百分数和比例均是基于重量的。实例前的前缀C表示其为对比例。

[0381] 各种注册的商标、其他名称和/或简称在本文中用来表示用来制备本发明的聚合物和组合物的一些成分。下面,通过化学名称和/或商品名称和可选地可以购买到这些成分的它们的制造商或供应商来对这些成分进行标识。然而,如果本文中未给出材料的化学名称和/或供应商,则可以在本领域技术人员所公知的例如参考文献中找到,例如'McCutcheon's Emulsifiers and Detergents',Rock Road,Glen Rock,N.J.074521700,USA,1997和/或Lewis,Richard J.,Sr.的Hawley's Condensed Chemical Dictionary(第14版);John Wiley & Sons。

[0382] 在实施例中,可以使用如下简称/单体:

- [0383] DBI表示衣康酸二丁酯(可以是(部分地)生物可再生的)
- [0384] DEI表示衣康酸二乙酯(可以是(部分地)生物可再生的)
- [0385] DMI表示衣康酸二甲酯(可以是(部分地)生物可再生的)
- [0386] MMA表示甲基丙烯酸甲酯(可以是(部分地)生物可再生的)
- [0387] BA表示丙烯酸丁酯(可以是(部分地)生物可再生的)
- [0388] STY表示苯乙烯
- [0389] IA表示衣康酸(可以是生物可再生的)
- [0390] IANH表示衣康酸酐(可以是生物可再生的)
- [0391] MMA表示甲基丙烯酸(可以是生物可再生的)
- [0392] AIBN表示偶氮二异丁腈
- [0393] DTPO表示二叔丁基过氧化物
- [0394] PEG350表示甲氧基聚乙二醇甲基丙烯酸酯,可以从Cognis(BASF的一部分)在商品名Bisomer®mPEG350MA下购得。

[0395] 实施例I

[0396] 向装配有冷凝器、温度计和搅拌器的圆底烧瓶中,添加43份2-丁酮。将反应器内容物加热到85℃。只要达到聚合温度,在270分钟的时间内,向反应器进料单体物料,该单体物料由25份衣康酸二甲酯(DMI)、20份苯乙烯(STY)、25份甲基丙烯酸甲酯(MMA)、30份丙烯酸(AA)和0.3份偶氮二异丁腈(AIBN)组成。在单体进料结束时,再将聚合温度保持在85℃下60分钟,之后,将反应器内容物冷却到室温。

[0397] 实施例II至X

[0398] 参照如上实施例I中所描述的方法按照下表1以类似方式来制备实施例II至X,其中用表1中所列的那些成分及相对量替换实施例I中的单体物料。

[0399] 表1

[0400]

	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X
DMI	25	62	55	43	61	55	55	55	55
STY	—	5	—	—	—	5	—	—	—
MMA	25	3	15	32	9	15	15	20	15

[0401]

DEI	25	—	—	—	—	—	—	—	—
AA	—	30	—	—	30	—	30	—	30
iANH	25	—	—	25	—	25	—	25	—
MAA	—	—	30	—	—	—	—	—	—
AIBN	0.8	0.2	0.6	1.0	0.2	1.2	0.2	0.5	0.2

[0402] 实施例XI

[0403] 向装配有搅拌器、温度计、压力释放阀和高压单体剂量泵的高压聚合容器,填充43份2-丁酮。将反应器内容物加热到140℃。只要达到聚合温度,在270分钟的时间内,向反应器进料单体物料,该单体物料由25份衣康酸二甲酯(DMI)、20份苯乙烯(STY)、25份甲基丙烯酸甲酯(MMA)、30份丙烯酸(AA)和0.15份二叔丁基过氧化物(DTPO)组成。在单体进料结束

时,再将聚合温度保持在85℃下60分钟,之后,将反应器内容物冷却到室温。

[0404] 实施例XII至XX

[0405] 参照如上实施例XI中所描述的方法按照下表2以类似方式来制备实施例XII至XX,其中用表2中所列的那些成分及相对量替换实施例XI中的单体物料。

[0406] 表2

[0407]

	XII	XIII	XIV	XV	XVI	XVII	XVIII	XIX	XX
DMI	25	62	55	43	61	55	55	55	55
STY	—	5	—	—	—	5	—	—	—
MMA	25	3	15	32	9	15	15	20	15
DEI	25	—	—	—	—	—	—	—	—
AA	—	30	—	—	30	—	30	—	30
iANH	25	—	—	25	—	25	—	25	—
MAA	—	—	30	—	—	—	—	—	—
DTPO	0.2	0.4	0.1	0.5	0.1	0.1	0.5	0.1	0.1

[0408] 实施例XXI

[0409] 向装配有搅拌器、温度计、压力释放阀和高压单体剂量泵的高压聚合容器,填充34份2-丁酮和9份2-乙基己醇。将反应器内容物加热到140℃。只要达到聚合温度,在270分钟的时间内,向反应器进料单体物料,该单体物料由25份衣康酸二甲酯(DMI)、20份苯乙烯(STY)、25份甲基丙烯酸甲酯(MMA)、30份丙烯酸(AA)和0.15份二叔丁基过氧化物(DTPO)组成。在单体进料结束时,再将聚合温度保持在85℃下60分钟,之后,将反应器内容物冷却到室温。

[0410] 实施例XXII至XXX

[0411] 参照如上实施例XXI中所描述的方法按照下表3以类似方式来制备实施例XXII至XXX,其中用表3中所列的那些成分及相对量替换实施例XXI中的单体物料。

[0412] 表3

[0413]

	XXII	XXIII	XXIV	XXV	XXVI	XXVII	XXVIII	XXIX	XXX
DMI	25	62	55	43	61	55	55	55	55
STY	—	5	—	—	—	5	—	—	—
MMA	25	3	15	32	9	15	15	20	15
DEI	25	—	—	—	—	—	—	—	—
AA	—	30	—	—	30	—	30	—	30
iANH	25	—	—	25	—	25	—	25	—
MAA	—	—	30	—	—	—	—	—	—
DTPO	0.2	0.4	0.1	0.5	0.1	0.1	0.5	0.1	0.1

[0414] 实施例XXXI至XXXVI

[0415] 参照如上所描述的方法按照下表4以类似方式来制备实施例XXXI至XXXVI,其中单体物料由表4中所列的那些成分及相对量组成。

[0416] 表4

[0417]

	XXXI	XXXII	XXXIII	XXXIV	XXXV	XXXVI
DMI	55	55	55	30	30	30

[0418]

DBI	—	—	20			
MMA	—	—	—	60	60	60
AA	15	15	15	10		
DAAM	10	10	10	—	—	—
BA	—	20	—	—	—	—
IA	—	—	—	—	10	—
IANH	—	—	—	—	—	10
PEG350	20	—	—	—	—	—
Tg(°C)	37.2	49.4	74.0	101.8	105.9	104.1

[0419] 实施例XXXVII至XLIV

[0420] 如下文描述制备如下实施例XXXVII至XLIV,并且表5中给出了它们的一些性质结果。

[0421] 实施例XXXVII MMA/DMI/AA

[0422] 向装配有冷凝器、温度计和搅拌器的圆底烧瓶中,填充394.0份2-丁酮。将反应器内容物加热到80℃。只要达到聚合温度,添加13.3份偶氮二(2-甲基丁腈),并且开始添加单体物料和催化剂物料。单体物料由244.4份甲基丙烯酸甲酯、244.4份衣康酸二甲酯和244.4份丙烯酸组成。催化剂物料由溶解于125.9份2-丁酮中的31.1份偶氮二(2-甲基丁腈)组成。两种物料都在180分钟的时间段中添加。

[0423] 在进料结束时,加入2.5份偶氮二(2-甲基丁腈),并且在80℃下将混合物再搅拌150分钟。将混合物冷却至室温。

[0424] 向615.8份聚合物溶液中,添加99.6份25重量%氨水溶液与1080.5份水的混合物。接下来,在50℃下减压下去除2-丁酮。使用去矿物质水调整固体含量至22.5%,并且使用25重量%氨水溶液将pH调整到8.6-8.8。

[0425] 最终聚合物溶液具有22.5%的固体含量和8.7的pH。

[0426] 实施例XXXVII S/DMI/AA

[0427] 向装配有冷凝器、温度计和搅拌器的圆底烧瓶中,装入394.0份2-丁酮。将反应器内容物加热至80℃。一旦达到聚合温度,加入13.3份偶氮二(2-甲基丁腈),并且开始添加单体物料和催化剂物料。单体物料由244.4份甲基丙烯酸甲酯、244.4份衣康酸二甲酯和244.4份丙烯酸组成。催化剂物料由溶解于125.9份2-丁酮的31.1份偶氮二(2-甲基丁腈)组成。两种物料都在180分钟的时间段中添加。

[0428] 在进料结束时,加入2.5份偶氮二(2-甲基丁腈),并且在80℃下将混合物再搅拌150分钟。将混合物冷却至室温。

[0429] 向546.1份聚合物溶液中,添加105.4份25重量%氨水溶液与1144.1份水的混合物。接下来,在50℃下减压下去除2-丁酮。使用去矿物质水调整固体含量至22.5%,并且使

用25重量%氨水溶液将pH调整到8.6-8.8。

[0430] 最终聚合物溶液具有22.4%的固体含量和8.6的pH。

[0431] 实施例XXXIX MMA/DMI/AA

[0432] 向装配有温度计和搅拌器的高压反应器中,装入500.0份2-丁酮。将反应器内容物加热至140℃。一旦达到聚合温度,加入2.9份二叔丁基过氧化物和40份2-丁酮。5分钟后开始添加单体物料。单体物料由331.8份甲基丙烯酸甲酯、331.8份衣康酸二甲酯、331.8份丙烯酸、5.7份二叔丁基过氧化物和6.6份过苯甲酸叔丁酯组成,并且单体物料是在140℃下在180分钟的时间段中添加的。

[0433] 在进料结束时,用90.9份2-丁酮冲洗物料罐。单体进料完成后45分钟,添加溶解于40份2-丁酮中的2.5份过苯甲酸叔丁酯,并且将混合物在140℃下再搅拌45分钟。接下来,加入溶解于40份2-丁酮中的2.5份过苯甲酸叔丁酯,并且将混合物在140℃下再搅拌135分钟。

[0434] 将混合物冷却至室温。

[0435] 向619.3份聚合物溶液中,添加99.3份25重量%氨水溶液与1077.3份水的混合物。接下来,在50℃下减压下去除2-丁酮。使用去矿物质水调整固体含量至22.5%,并且使用25重量%氨水溶液将pH调整到8.6-8.8。

[0436] 最终聚合物溶液具有22.5%的固体含量和8.6的pH。

[0437] 实施例XL S/DMI/AA

[0438] 向装配有温度计和搅拌器的高压反应器中,装入500.0份2-丁酮。将反应器内容物加热至140℃。一旦达到聚合温度,加入4.4份二叔丁基过氧化物和40份2-丁酮。5分钟后开始添加单体物料。单体物料由331.8份苯乙烯、331.8份衣康酸二甲酯、331.8份丙烯酸、8.6份二叔丁基过氧化物和10.0份过苯甲酸叔丁酯组成,并且单体物料是在140℃下在180分钟的时间段中添加的。

[0439] 在进料结束时,用90.9份2-丁酮冲洗物料罐。单体进料完成后45分钟,添加溶解于40份2-丁酮中的2.5份过苯甲酸叔丁酯,并且将混合物在140℃下再搅拌45分钟。接下来,加入溶解于40份2-丁酮中的2.5份过苯甲酸叔丁酯,并且将混合物在140℃下再搅拌135分钟。将混合物冷却至室温。

[0440] 向617.8份聚合物溶液中,添加99.4份25重量%氨水溶液与1078.6份水的混合物。接下来,在50℃下减压下去除2-丁酮。使用去矿物质水调整固体含量至22.5%,并且使用25重量%氨水溶液将pH调整到8.6-8.8。

[0441] 最终聚合物溶液具有22.5%的固体含量和8.7的pH。

[0442] 实施例XLI使用来自实施例XXXVII的聚合物的序列聚合

[0443] 向装配有冷凝器、温度计和搅拌器的圆底烧瓶中,装入从实施例XXXVII获得的128.9份碱性溶液。将混合物加热到80℃±2℃。

[0444] 一旦达到反应温度,加入0.2份过硫酸钠与0.4份去矿物质水的混合物。5分钟后,开始添加单体物料和引发剂物料,该单体物料由43.8份甲基丙烯酸甲酯和43.8份丙烯酸丁酯组成,该引发剂物料由10.8份去矿物质水和0.4份过硫酸钠(使用25重量%氨溶液调整到pH 8)。两种进料应花费120分钟。在单体进料结束时,用1.2份水冲洗物料罐。两种进料完成后,将该批料在80℃下再搅拌30分钟,之后冷却到50℃。

[0445] 在50℃下,加入三分之一的由0.1份70重量%的叔丁基过氧化氢溶液组成的混合

物,然后再加入三分之一的0.1份异抗坏血酸在2.9份水中的溶液。15分钟后以及30分钟后,加入类似的物料部分,并且将该批料在50℃下再搅拌15分钟。

[0446] 检查pH,并且如果需要的话使用25重量%的氨水溶液调节到 8.4 ± 0.1 。将该批料冷却至室温,之后使用去矿物质水将固体含量调节至 $48.5\% \pm 1\%$ 。

[0447] 实施例XLII使用来自实施例XXXVIII的聚合物的序列聚合

[0448] 采用与实施例XLI中所描述的方法相似的方法来制备聚合物,其中使用从实施例XXXVIII获得的碱性溶液。最终乳液是高粘性的,需要稀释剂使固体含量为35%。

[0449] 实施例XLIII使用来自实施例XXXIX的聚合物的序列聚合

[0450] 采用与实施例XLI中所描述的方法相似的方法来制备聚合物,其中使用从实施例XXXIX获得的碱性溶液。

[0451] 实施例XLIV使用来自实施例XL的聚合物的序列聚合

[0452] 采用与实施例XLI中所描述的方法相似的方法来制备聚合物,其中使用从实施例XL获得的碱性溶液。

[0453] 结果(表5)

[0454]

	SC(%)	粘度(mPa.s)	pH
实施例XLI	47.6	208	8.4
实施例XLII	34.8	1006	8.4
实施例XLIII	48.1	35	8.5
实施例XLIV	48.1	201	8.4