〔19〕中华人民共和国专利局

〔11〕公开号 CN 1052319A

〔12〕发明专利申请公开说明书

〔21〕 申请号 90101695.0

〔51〕 Int.Cl[5]

C09D127/06

〔43〕 公开日 1991 年 6 月 19 日

〔22〕申请日 90.3.27

〔30〕优先权

〔32〕89.3.27 〔33〕US 〔31〕328,990

〔71〕申请人 PPG 工业公司

地址 美国宾夕法尼亚州

〔72〕发明人 约翰·阿什利·贝克 鲁道夫·马斯卡 詹姆斯·罗勃特·鲍德维尔 瑟娃·库玛·达斯 杰罗姆·阿伦·塞勒 特伦斯·约瑟夫·哈特

〔74〕专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利代理部

代理人 任宗华

//(C09D127/06,161:06)

说明书页数: 8 附图页数:

〔54〕发明名称 容器涂料用氯乙烯—烯烃共聚物

〔57〕摘要

本发明公开了一种改进的色彩稳定性良好的氯乙烯共聚物胶乳组合物，其特征在于它含有少量但能使组合物膜具有足够颜色稳定性的α—烯烃。

权　利　要　求　书

1、一种改进的颜色稳定的卤乙烯共聚物胶乳组合物，含有在聚合物表面活性剂存在下于水中可进行自由基加成聚和的烯属不饱和单体的共聚物；其改进之处包括可共聚α—烯烃单体选自乙烯、丙烯、异丁烯和丁烯—1，其用量少，但足以减少或防止卤乙烯共聚物胶乳组合物膜在约350°F或更高温度下烘烤的变色现象。

2、权利要求1所述的改进的卤乙烯共聚物胶乳组合物，其中α—烯烃的用量基于共聚物胶乳单体固重计，为约0.5—6%。

3、权利要求2所述的改进的卤乙烯共聚物胶乳组合物，其中α—烯烃的用量为约1—4%。

4、权利要求1所述的改进的卤乙烯共聚物胶乳组合物，其中卤乙烯是氯乙烯。

5、权利要求1所述的改进的卤乙烯共聚物胶乳组合物，其中α—烯烃是乙烯。

6、权利要求1所述的卤乙烯共聚物胶乳组合物，其中卤乙烯单体的用量，基于共聚物胶乳单体重量计，为约75—99.5%（重量）固体。

7、权利要求6所述的卤乙烯共聚物胶乳组合物，其中卤乙烯单体的用量为约90—99%（重量）。

8、权利要求1所述的卤乙烯共聚物胶乳组合物，其中聚合表面活性剂是一种碱中和的酸官能性丙烯酸聚合物。

9、权利要求8所述的卤乙烯共聚物胶乳组合物，其中碱中和的酸官能性丙烯酸聚合物由烯属不饱和单体经自由基加成聚合反应制备而成。单体中至少一种是酸官能性单体。

１０、权利要求９所述的卤乙烯共聚物胶乳组合物，其中酸官能性丙烯酸单体是丙烯酸或甲基丙烯酸。

１１、权利要求９所述的卤乙烯共聚物胶乳组合物，其中酸官能性单体的用量基于酸官能性丙烯酸聚合物的单体总重量计为约４０－１００％（重量）固体。

１２、权利要求１１所述卤乙烯共聚物胶乳组合物，其中酸官能性单体的用量为约５０－９０％（重量）。

１３、权利要求１所述的卤乙烯共聚物胶乳组合物，还含有一种带环氧基单体作为共聚合单体。

１４、权利要求１３所述的卤乙烯共聚物胶乳组合物，其中带环氧基单体的用量基于共聚物胶乳的总含量计，为约０·５－２０％（重量）固体。

１５、权利要求１所述的卤乙烯共聚物胶乳组合物，其中聚合表面活性剂的用量基于胶乳组合物的固体总量计为约１０－５５％（重量）。

１６、权利要求１所述的卤乙烯共聚物胶乳组合物，其中共聚物胶乳的用量基于胶乳组合物总固含量计，为约４５－９０％（重量）。

１７、含有权利要求１所述的卤乙烯胶乳共聚物组合物的涂料组合物。

１８、权利要求１７所述的涂料组合物，还含有一种固化剂，可以是氨基塑料、酚醛塑料或异氰酸酯。

１９、一种在基体上涂布含权利要求１所述的卤乙烯共聚物胶乳组合物的水基涂料组合物制成的制品。

２０、一种在基体上涂布权利要求１８所述的涂料组合物制成的制品。

说　　明　　书

容器涂料用氯乙烯－烯烃共聚物

本发明涉及氯乙烯共聚物胶乳，更具体说，本发明涉及施用了少量但有效的乙烯共聚单体的氯乙烯共聚物。

氯乙烯共聚物胶乳一般在工艺上是已知的。这些共聚物在颜色、透明度、柔软性和阻隔性能方面处于有利地位。氯乙烯胶乳共聚物的这些性能使其极适用于塑料和表面涂料。但在加工或使用条件下，对于含有氯乙烯共聚物胶乳的产品的某些上述性能的过早失效则是有利害关系的事。本发明特别关心的是在约３５０°Ｆ或更高温度下烘烤使含氯乙烯共聚物胶乳的涂料变色的问题。为了避免或防止涂料在烘烤温度下变色，一般是向其中加入有机锡化合物和某些金属羧酸盐等稳定剂。

本发明提供了一类新型乙烯基共聚物胶乳，防止或减少烘烤温度下变色现象。而且这类新型乙烯基共聚物胶乳还显示其它改进性能，下面对此做详尽的讨论。

如上所述，本发明包括一种改进的颜色稳定的卤化乙烯共聚物胶乳组合物，它含有在聚合物表面活性剂存在下于水中可进行自由基加成聚合的烯属不饱和单体的共聚物胶乳；其改进之处包括可共聚的α－烯烃单体选自乙烯、丙烯、异丁烯和丁烯－１，其用量较少，但足以减少或防止卤乙烯共聚物胶乳组合物膜在３５０°Ｆ或更高温度下烘烤所产生的变色现象。在本发明的实施方案中，卤乙烯单体是氯乙烯，α－烯烃是乙烯，其用量基于共聚物胶乳的共聚单体总重量计为约１－４％。使用“共聚物胶乳”一词是指分散相中的共聚了的单体。使用“共聚物胶乳组合物”一词是指含有共聚物胶乳和聚合物表面活

性剂的最终组合物。

本发明还包括一种涂料组合物，尤其包括一种含本发明卤乙烯共聚物胶乳组合物的水基涂料及其用于使所涂基材的变色减少的方法。本发明还包括通过将本发明的涂料组合物涂布在铝基等基材上制成的制品。

当在约350°F或更高温度下烘烤此涂料组合物膜时本发明制品表现出变色现象减少或消失。在推荐的实施方案中，烘烤的涂料显著地聚结成一个整体。当然还有其它性能，其中主要是无味。因此，本发明的涂料组合物十分适合用作罐头的内壁涂料。

本发明的卤乙烯共聚物胶乳的主要成分是卤乙烯和α—烯烃。其中的α—烯烃的特点是用量少，但是足以减少或防止共聚物胶乳组合物膜的变色现象。基于胶乳共聚物的单体含量计，α—烯烃含量为约0·5—6%（重量）固含量，以约1—4%为佳。基于共聚物胶乳的共聚了的单体含量计，共聚物的卤乙烯含量可以是约75—99·5%（重量）固含量，以约90—99%为佳。

在一本发明推荐的实施方案中，卤乙烯共聚物胶乳还含有共聚了的含环氧基的单体。该单体的例子有丙烯酸缩水甘油酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯或烯丙基缩水甘油醚等。含环氧基单体的用量可占共聚物胶乳共聚了的单体的固体含量的约0·5—20%（重量），以约0·5—4%为佳。

在本发明方法中，可在表面活性剂存在下于水中由上述单体进行自由基引发的加成聚合反应来制备此共聚物胶乳。表面活性剂最好是聚合表面活性剂，如被碱中和的酸官能性的加成聚合物。

本发明的独特特征在于其中仅使用了较低用量的α—烯烃。乙烯

等α—烯烃的共聚合反应通常是在加压条件下进行的。因此可以理解。当乙烯用量较低时。所用压力很容易控制。因而由此提供了一种改进的低压制备卤乙烯共聚物的方法。

本发明的另一独特特点在于其中可使用较高用量的卤乙烯单体。譬如。通过使用高含量的氯乙烯。可使此单体所产生的优点达到最大限度。由于氯乙烯单体较便宜。可使共聚物产品的成本下降。

下面说明共聚物胶乳组合物的制备方法。本发明用的推荐的聚合表面活性剂可以是碱中和的酸官能性丙烯酸聚合物。碱中和的酸官能性丙烯酸聚合物是由烯属不饱和单体的自由基加成聚合反应制备而成的，其中至少一种单体是酸官能性单体。以丙烯酸或甲基丙烯酸为佳。本发明中有用的其它酸或其等价物可以是衣康酸。马来酸、富马酸、不饱和二元羧酸的单酯如马来酸氢甲酯和富马酸氢乙酯。以及它们形成的酐也可使用。该法中也可使用其它单体进行共聚合。但要求可共聚单体对最终产物的制备或应用无不良影响。

基于酸官能性丙烯酸聚合物的单体总含量计，酸官能性单体的用量为约40—100%（重量）。以约50—90%（重量）为佳。酸官能性加成聚合物的分子量（Mw）可以是约3000—100000（基于聚苯乙烯标准计）。以约10000至80000为佳。

用碱类（最好是易挥发性碱）使酸官能性加成聚合物中和。中和度可为0—100%。最好是约30—80%。适用的碱包括氨和伯、仲或叔胺如乙醇胺、二乙醇胺、N—甲基乙醇胺、二甲基乙醇胺、异丙醇胺、二异丙醇胺、甲胺、乙胺、二乙胺、三甲胺、三乙胺和吗啉。

可在表面活性剂存在下通过乙烯基单体和α—烯烃的自由基引发

加成聚合反应制备此共聚物胶乳组合物。按百分率计算，碱中和的酸官能性聚合表面活性剂的用量可为约5－90%，以约5－55%为佳（基于共聚物胶乳组合物的总树脂固含量计）。此聚合表面活性剂可以与常规的离子型或非离子型常规的表面活性剂共用。如上所述，乙烯基单体、α－烯烃单体可与含环氧基单体进行共聚合。其中还可使用其它可共聚的单体，但不得对共聚物胶乳的制备及使用起不良影响。

可用于本发明共聚物胶乳制备中的热引发型或氧化还原型自由基引发剂可以是水溶性或油溶性引发剂，如过氧化物型，例如过氧化氢叔丁基氢过氧化物／异抗坏血酸；离子型，如过硫酸的铵盐、钠盐或钾盐或偶氮型如偶氮二异戊腈；偶氮二（N，N'二亚甲基异丁基）脒（amidene）。基于可共聚单体重量计，其引发剂的用量一般为约0·01－3%，以约0·05－1%为佳。

本发明所用聚合温度可为约25－90℃，以约40－75℃为佳。根据乙烯用量不同，反应釜压力可为约80－400磅／平方英寸（表压），以约170－350为佳。形成的共聚物胶乳组合物的固含量为约20%或更高，最高一般为约40%，粒度为500－5000埃，粘度为约10－10000厘泊。

在实施本发明的过程中，共聚物胶乳组合物可以按用途所需足够的用量用于涂料组合物中。例如在罐头内壁涂料中，共聚物胶乳组合物的用量应足以使其具有足够的阻隔性能及其它需要的成形性能和耐腐性能。涂料组合物可含有氨基塑料、酚醛塑料或异氰酸酯等固化剂。固化剂的用量要足以产生必要的交联度。

氨基塑料树脂是醛（如甲醛、乙醛、巴豆醛和苯甲醛）与含氨基

或酰胺基的物质（如：脲、三聚氰胺和苯并胍胺）的缩合产物。水基涂料组合物中优选的产物是醇类和甲醛与三聚氰胺、脲或苯并胍胺反应生成的产物。这是因为它们具有良好的水分散性。用来制取醚化产物的有用的醇类是一羟基醇如甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、己醇、苄醇、环己醇和乙氧基乙醇。推荐的氨基塑料树脂是醚化三聚氰胺—甲醛树脂。Porter等人的美国专利4，075，141（1978，2，21）中介绍了一种有用的氨基塑料树脂，在此引入作为参考。

酚醛树脂包括醛与酚的缩合产物。推荐的醛类是甲醛和乙醛。可以使用各种酚类如苯酚、甲酚、对苯基酚、对叔丁基酚、对叔戊基酚和环戊基酚。美国专利2，597，333（在此引入作为参考）中介绍的羟甲基苯酚醚特别有用。

有些封端聚异氰酸酯也是满意的交联剂。这些交联剂在本领域是众所周知的。一般有机聚异氰酸酯用挥发性醇。ε—己内酰胺或酮肟来封端。这些封端的聚异氰酸酯在高温（如100℃以上下解封。“The Chemistry of Organic Film Formers”（Robert E，Kreiger Pub Co。Copyrighted 1977 by D．H．Solomon）一书第216—217页介绍了许多可用于本发明的封端的聚异氰酸酯。此公开内容在此引入作为参考。

涂料组合物中还可含有流动调节剂、增粘剂和固化催化剂等添加剂。通过充分混合共聚物胶乳，固化剂和其它涂料添加剂和助剂，即可制成本发明的涂料组合物。在300°F—500°F的温度下烘烤，即可使涂料固化为具有色彩稳定性的工业品质涂层。

可按喷涂、辊涂和电积覆膜法将涂料组合物涂布在铝材或钢材基

体上。由固化了的涂覆基体构成的制品性能独特。其性能主要有色彩稳定性阻隔性能。防粘性能和抗冲击性能。

这些性能和其它性能由下面的非限制性实施例做更详细的说明。

实施例1：

本例说明本发明氯乙烯共聚物胶乳组合物及其制备和使用方法。

成分	重量份（克）
反应釜投料	
酸官能性丙烯酸聚合物表面活性剂(1)	623.0
过硫酸铵＋去离子水	4.4＋50.0
去离子水	2090.0
单体投料(2)	
氯乙烯	915.0
甲基丙烯酸缩水甘油酯	20.0

（1）丙烯酸，40%；苯乙烯，59%；丙烯酸乙酯，1%，均以重量计。

（2）在转速为100转／分钟的搅拌条件下向氯乙烯中注入甲基丙烯酸缩水甘油酯，持续5分钟制备而成。

在一台装有搅拌器、加热冷却装置和惰性气体吹洗装置的密封反应釜中进行此聚合反应。

向反应釜投料后减压，再以300转／分钟的转速搅拌反应釜投料。再于室温和压力为40磅／平方英寸（表压）的条件下向反应釜中加入110克单体投料同时以300转／分钟的最大转速搅拌。然

后于室温下开始向反应釜中持续加入乙烯，直到反应釜的压力达到219.4磅/平方英寸（表压）为止；同时以300转/分钟的转速进行搅拌。然后加热至75℃，于此温度下压力达到259.5磅/平方英寸（表压）。于75℃使反应混合物保温约一小时，至压力开始下降为止。一小时后，压力下降至240.9。此时开始以每升3.3克的流量持续向反应釜中加入单体。此反应混合物再在75℃下保持3小时以上。搅拌转速300转/分钟，压力下降到221.6磅/平方英寸（表压）。在此保温期间，每隔一小时取样一次并测定其固含量。保温后，将反应产物冷却并进行分析：酸毫克当量为0.24；碱毫克当量为0.127；粒度为7590埃；固含量为24.02%

实施例2：

本例进一步说明本发明的氯乙烯共聚物胶乳组合物。

成分	重量份（克）
反应釜投料	
去离子水	500.0
过硫酸铵	4.5
Triton N 101(1)	15.5
PMF投料	
酸官能性丙烯酸盐聚合物(2)	742.5
去离子水	1697.0
甲基丙烯酸缩水甘油酯	16.9

氯乙烯单体（ＶＣＭ）投料

氯乙烯	７４２．５

（１）壬基苯氧基聚亚乙基氧乙醇（６５%环氧乙烷）。

（２）４０%丙烯酸；５９%苯乙烯；１%丙烯酸乙酯（均按重量计）。

向搅拌转速为２７５转／分钟的减压反应釜中加入反应釜投料。再加入ＰＭＦ投料。此时搅拌转速为２００转／分钟并进一步减压。然后在压力为３７．９的条件下向反应釜（搅拌转速为２７０．９转／分钟）中加入３３５．６克ＰＭＦ投料和１１１．４克ＶＣＭ投料。

向反应釜（转速为２７３．１转／分钟）加入乙烯，压力为１４８磅／平方英寸（表压）。将反应釜投料加热至７５℃，保持２０分钟，压力为２３７磅／平方英寸。再分别以６３３．８克／小时和２１０．４克／小时的流量在３小时内向反应釜加入剩余的ＰＭＦ投料和ＶＣＭ投料。加料完毕后，反应混合物在７５℃下保持２小时，压力从２７７．２下降至１７３．７磅／平方英寸（表压）。

分析生成的混合物：酸毫克当量为０．２２６；碱毫克当量为１．５３；粒度为１２６０埃；固含量为２５．２%。

用本文所述乙烯基共聚物胶乳组合物、三氯氰胺甲醛树脂固化剂和其它罐头内壁涂料常用的树脂用助剂和添加剂制成本发明的可固化涂料组合物。用１２号牵伸样条（ＮＯ．　１２　ｄｒａｗ　ｄｏｗｎ　ｂａｒ）涂以此涂料组合物，并于４００°Ｆ下烘烤4分钟。此固化涂料表现出的变色现象明显降低。