



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 99125900.9

[45] 授权公告日 2005 年 5 月 25 日

[11] 授权公告号 CN 1203143C

[22] 申请日 1999. 12. 8 [21] 申请号 99125900.9

[30] 优先权

[32] 1998. 12. 8 [33] US [31] 60/111, 362

[71] 专利权人 罗姆和哈斯公司

地址 美国宾夕法尼亚

[72] 发明人 J · K · 伯特曼 R · C · 艾文

M · S · 弗拉加 Y · 郭

R · 克拉斯南斯基 R · P · 劳尔

审查员 曹赞华

[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 黄淑辉

权利要求书 2 页 说明书 19 页

[54] 发明名称 抗灰尘拾取性涂料粘结料及涂料

[57] 摘要

提供了一种适用于抗灰尘拾取性涂料的多级水乳液聚合物和含有这种聚合物的涂料。多级水乳液聚合物包括(i)第一种聚合物, 第一种聚合物具有从 15℃至 105℃的 T_g; 和(ii)第二种聚合物, 第二种聚合物具有 -55℃至 30℃的 T_g, 第二种聚合物具有与第一种聚合物不同的组成, 和第二种聚合物占第一种聚合物和第二种聚合物总重量的 25% 至 75%, 按干聚合物重量计。

1. 一种多级水乳液聚合物，包括：

(i)第一共聚物，含有：

至少一种非离子的单烯烃不饱和单体，

按所述第一共聚物重量计 0.5-7% 的单烯烃不饱和离子型单体，

和

按所述第一共聚物重量计 0-1.0% 的多烯烃不饱和单体，

其中上述单体共聚形成所述第一共聚物，其 T_g 为 15℃ 至 105℃；

及

(ii)第二共聚物，含有：

至少一种非离子的单烯烃不饱和单体，

按所述第二共聚物重量计 0-2% 的单烯烃不饱和离子型单体，和

按所述第二共聚物重量计 0.25-6% 的多烯烃不饱和单体，

其中上述单体共聚形成所述第二共聚物，其 T_g 为 -55℃ 至 30℃，

并且其中所述第二共聚物具有与所述第一共聚物不同的组成，且

所述第二共聚物占所述第一共聚物和第二共聚物的总重量的 25-75%，
按干聚合物重量计。

2. 权利要求 1 的多级水乳液聚合物，其中所述第一共聚物是在第一级中制备的，而所述第二共聚物是在所述第一共聚物存在下制备的。

3. 权利要求 1 或 2 的多级水乳液聚合物，进一步含有共聚合的单体，该单体选自单烯烃不饱和的苯乙酮衍生物、单烯烃不饱和的二苯甲酮衍生物和它们的混合物。

4. 提供一种抗灰尘拾取性涂料的方法，包括：

(a)形成含有多级水乳液聚合物的含水涂料组合物，所述多级水乳液聚合物包括：

(i)第一共聚物，含有：

至少一种非离子的单烯烃不饱和单体，

按所述第一共聚物重量计 0.5-7% 的单烯烃不饱和离子型单体，
和

按所述第一共聚物重量计 0-1.0% 的多烯烃不饱和单体，
其中上述单体共聚形成所述第一共聚物，其 T_g 为 15°C 至 105°C ；
及

(ii) 第二共聚物，含有：

至少一种非离子的单烯烃不饱和单体，

按所述第二共聚物重量计 0-2% 的单烯烃不饱和离子型单体，和

按所述第二共聚物重量计 0.25-6% 的多烯烃不饱和单体，

其中上述单体共聚形成所述第二共聚物，其 T_g 为 -55°C 至 30°C ，

并且其中所述第二共聚物具有与所述第一共聚物不同的组成，且
所述第二共聚物占所述第一共聚物和第二共聚物的总重量的 25-75%，
按干聚合物重量计；

(b) 将所述含水涂料组合物施加到基底上，和

(c) 将所施加的含水涂料组合物干燥。

5. 按权利要求 4 的方法，其中所述第一共聚物是在第一级中制备的，而所述第二共聚物是在所述第一共聚物存在下制备的。

6. 按权利要求 4 或 5 的方法，其中所述多级水乳液聚合物进一步含有共聚合的单体，该单体选自单烯烃不饱和的苯乙酮衍生物、单烯烃不饱和的二苯甲酮衍生物和它们的混合物。

7. 按权利要求 4 或 5 的方法，其中所述含水涂料组合物进一步含有选自非烯烃不饱和的苯乙酮衍生物和非烯烃不饱和的二苯甲酮衍生物的光敏化合物。

抗灰尘拾取性涂料粘结料及涂料

本发明涉及一种多级水乳液聚合物。本发明还涉及提供一种含有多级水乳液聚合物的抗灰尘拾取性涂料的一种方法。更详细地说，本发明涉及一种多级乳液聚合物，它包括一种含有离子型共聚合的单体的第一种聚合物和不同组成的一种交联的第二种聚合物。本发明是用来提供一种适于用在为各种基底提供装饰性和/或保护性的涂料中的多级乳液聚合物粘结料，这种涂料含有涂料性质的一个所希望的平衡，特别是包括良好的成膜和抗灰尘拾取。很久前就已知一种较高水平的抗灰尘拾取性可通过使用一种硬的聚合物来获得但会危及膜的形成，这样例如可能涉及抗擦磨性，或需要环境上不理想的高水平的聚结溶剂。

美国专利第 5, 306, 743 号公开了一种具有一个核-壳结构的含水树脂分散液，核-壳乳液颗粒含有一个核聚合物，可选择地含有具有至少二个烯烃不饱和基团如烯丙基、丙烯酰基或甲基丙烯酰基和具有一个动态玻璃转变温度大于 60℃ 的可共聚合的单体，和具有动态玻璃转变温度低于 80℃ 和至少低于成核材料的玻璃转变温度 20°K 的一种成壳聚合物。但是，使用这样的分散液会导致涂料具有不充足的抗灰尘拾取性。

发明者们面临的问题是预备一种适于用在抗灰尘拾取性涂料中的多级乳液聚合物，这种涂料提供干燥的具有未预见到的水平的抗灰尘拾取性涂层而不危及膜的形成。

在本发明的第一个方面中提供了一种适于用在抗灰尘拾取性涂料中的多级水乳液聚合物，包括(i)第一种聚合物，包括至少一种非离子共聚合的单烯烃不饱和的单体，从 0.5%至 7%的一种共聚合的单烯烃不饱和和离子型单体，按第一种聚合物重量计，和从 0%至 1.0%，按第一种聚合物重量计，的共聚合的多烯烃的不饱和性单体，第一种聚合物具有从 15℃至 105℃的 Tg；和(ii)第二种聚合物，包含至少一种非离子共聚合的单烯烃不饱和单体，从 0%至 2%的一种共聚合的单烯烃不饱和的离子型单体，和从 0.25%至 6%，按第二种聚合物重量计，的共聚合的多烯

烃不饱和单体，第二种聚合物具有从 -55°C 至 30°C 的 T_g ，第二种聚合物具有与第一个共聚物不同的组成，和第二种聚合物占第一种聚合物和第二种聚合物的总重量的 25% 至 75%，按干聚合物重量计。

在本发明的第二个方面中提供了一种制备一种抗灰尘拾取性涂料的方法，包括(a)形成一种含水的涂料组合物，它包括一种多级水乳液聚合物，后者含有(i)第一种聚合物，包括至少一种非离子共聚合的单烯烃不饱和单体，从 0.5% 至 7% 的一种共聚合的单烯烃不饱和的离子型单体，按第一种聚合物重量计，和从 0% 至 1.0%，按第一种聚合物重量计，的一种共聚合的多烯烃不饱和单体，第一种聚合物具有从 15°C 至 105°C 的 T_g ；和(ii)第二种聚合物，包括至少一种非离子共聚的单烯烃不饱和单体，从 0% 至 2% 的一种共聚合的单烯烃不饱和离子型单体，和从 0.25% 至 6%，按第二种聚合物重量计，的共聚合的多烯烃不饱和单体，第二种聚合物具有从 -55°C 至 30°C 的 T_g ，第二种聚合物具有与第一种共聚物不同的组成，和第二种聚合物占第一种聚合物和第二种聚合物的总重量的 25% 至 75%，按干聚合物重量计，b)将含水的涂料组合物用于基底上，和 c)将所用的含水的涂料组合物干燥或使其干燥。

多级水乳液聚合物含有第一种聚合物，后者包括至少一种非离子共聚合的烯烃不饱和的单体和从 0.5% 至 7% 的一种共聚合的单烯烃不饱和的离子型单体，按第一种聚合物重量计，和从 0% 至 1.0%，按第一种聚合物重量计，的一种共聚合的多烯烃不饱和单体。多级水乳液聚合物还含有第二种聚合物，后者包括至少一种非离子型共聚合的单烯烃不饱和单体，从 0% 至 2% 的一种共聚合单烯烃不饱和离子型单体，和从 0.25% 至 6%，按第二种聚合物重量计，的共聚合的多烯烃不饱和单体。“多级含水乳液聚合物”在此是指通过连续添加两种或多种不同单体组合物制备的乳液聚合物。“第一种聚合物”和“第二种聚合物”在此是指具有不同组成而不考虑它们在一种多级乳液聚合方法中制备的次序的两种聚合物。“第一级聚合物”在此是指首先形成的乳液聚合物；“第二级聚合物”在此是指在第一种聚合物存在下形成的一种聚合物。但是，第一级聚合物可以是在预先形成的以 0-10% 的量，（按第一级聚合物重量计，有时称作种子聚合物，在组成中与第一级聚合物相同或不同）分

散的聚合物存在下形成的。在第一级或第二级聚合物形成前或形成后可以形成额外的一级或多级，但它们的组成总的不能超过第一级和第二级总重量的 25%。任何种子聚合物或任何额外的级的重量或组成都不应该包括在第一和第二级聚合物的重量或组成中。

第一种聚合物和第二种聚合物每个含有至少一种非离子共聚合的烯烃不饱和单体，例如，一种（甲基）丙烯酸酯单体包括（甲基）丙烯酸甲酯、（甲基）丙烯酸乙酯、（甲基）丙烯酸丁酯、（甲基）丙烯酸 2-乙基己酯、（甲基）丙烯酸癸酯、（甲基）丙烯酸羟基乙基酯、（甲基）丙烯酸羟基丙基酯、脲基（甲基）丙烯酸酯和乙酰乙酸酯、乙酰胺类或（甲基）丙烯酸的氰基乙酸酯；苯乙烯或取代的苯乙烯；乙烯基甲苯；丁二烯；单烯烃的不饱和的苯乙酮或二苯甲酮衍生物，例如，在美国专利第 5, 162, 415 号中所教导的；乙烯基乙酸酯或其它的乙烯基酯；乙烯基单体如氯乙烯、1, 1-二氯乙烯和 N-乙烯基吡咯烷酮；（甲基）丙烯腈；N-烷醇（甲基）丙烯酰胺。后面跟有另一个术语如（甲基）丙烯酸酯或（甲基）丙烯酰胺的术语“（甲基）”，如在贯穿本公开中所用的，是相应地指丙烯酸酯或丙烯酰胺和甲基丙烯酸酯和甲基丙烯酰胺。

第一种聚合物含有从 0.5% 至 7%，优选地从 1% 至 5%，的一个共聚合的单烯烃不饱和的离子型单体，按第一种聚合物重量计。第二种聚合物含有从 0% 至 2% 的一个共聚合的单烯烃不饱和的离子型单体，按第二种聚合物重量计。“离子性单体”在此是指一个单体单元，当共聚合后，在 pH 为 2-11 时它至少是部分地正电性或负电性的，离子性单体包括含有酸性基团的单体如羧酸单体，包括，例如，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；和含硫和含磷的酸性单体。离子性单体也包括含氨基的单体，例如，N, N-二烷基氨基乙基的（甲基）丙烯酸酯和叔丁基氨基烷基的（甲基）丙烯酸酯，氨基烷基（甲基）丙烯酰胺，氨基烷基乙烯基醚，和 N-（甲基）丙烯酰氧烷基噁唑烷。向第一种聚合物和第二种聚合物中共聚合入的优选地离子性单体是羧酸单体，优选地是这样的第二种聚合物，它含有的共聚合羧酸单体的量少于

在第一种聚合物中共聚合的羧酸单体量的 25%。优选地是这样的第二种聚合物，它含有的共聚合离子性单体的量少于 0.1%重量，按第二种聚合物重量计，更优选地是第二种聚合物它不含有共聚合的离子性单体。

按第一种聚合物的重量计，第一种聚合物含有从 0% 至 1.0% 的一种共聚合的多烯烃不饱和单体。按第二种聚合物的重量计，第二种聚合物含有从 0.25% 至 6% 的一种共聚合的多烯烃不饱和单体。多烯烃不饱和单体包括，例如，(甲基)丙烯酸烯丙基酯、邻苯二甲酸二烯丙基酯，二(甲基)丙烯酸 1, 4-丁二醇酯，二(甲基)丙烯酸 1, 2-乙二醇酯、二(甲基)丙烯酸 1, 6-己二醇酯和二乙烯基苯。

第一种聚合物的玻璃转变温度(“Tg”)是从 15℃ 至 105℃，优选地是从 35℃ 至 75℃；第二种聚合物的 Tg 是从 -55℃ 至 30℃，优选地是从 -20℃ 至 30℃。聚合物的 Tg 用 Fox 方程(T.G. Fox, Bull. Am. Physics Soc. 第 1 卷, 第 3 号, 第 123 页(1956))来计算，即用于计算单体 M_1 和 M_2 的共聚物的 Tg。

$$1/Tg(\text{计算值})=W(M_1)/Tg(M_1)+W(M_2)/Tg(M_2)$$

其中

Tg(计算值)是计算得出的共聚物的玻璃转变温度

W(M1)是在共聚物中单体 M_1 的重量分数

W(M2)是在共聚物中单体 M_2 的重量分数

Tg(M1)是 M_1 的均聚物的玻璃转变温度

Tg(M2)是 M_2 的均聚物的玻璃转变温度

所有温度均是 °K 单位

均聚物的玻璃转变温度可以在，例如，由 J. Brandrup 和 E. H. Immergut 编辑, Interscience Publishers 出版的“聚合物手册”中查到。

在多级乳液聚合方法中至少组成上不同的两级是用顺序方式形成的。优选地是一种多级乳液聚合方法，其中第一种聚合物是第一级聚合物和第二种聚合物是第二级聚合物，即，第二种聚合物是在第一种聚合物存在下用乳液聚合形成的。在任何情况下第二级聚合物的重量占第一级聚合物和第二级聚合物总重量的 25% 至 75%，按干聚合物重量计。制备这些含水的多级乳液聚合物所使用的聚合工艺是本领域中所熟知

的，例如在美国专利第 4,325,856 号、4,654,397 号和 4,814,373 号中所公开的。可以使用常规的表面活性剂，例如，阴离子和/或非离子乳化剂即，例如，碱金属或铵的烷基硫酸盐，烷基磺酸、脂肪酸和氧乙基化的烷基酚。当离子性单体是一个含氨基的单体时可以使用阳离子表面活性剂。所用的表面活性剂的量通常是 0.1% 至 6% 重量，按全部单体的重量计，可以使用热引发方法或氧化还原引发方法，可以使用常规的自由基引发剂即，例如，过氧化氢、叔丁基过氧化氢、铵和/或碱金属的过硫酸盐，代表性地以 0.01% 至 3.0% 重量的量使用，按全部单体重量计。可以使用相似量的与适当的还原剂，例如，次硫酸钠甲醛、亚硫酸氢钠、异抗坏血酸、硫酸羟基胺和亚硫酸氢钠相耦合的相同的引发剂组成的氧化还原体系，非必需地与例如，铁和铜的金属离子相结合，非必须地进一步包括金属配位剂。可以使用如硫醇的链转移剂来降低一种或数种聚合物的分子量。一级的单体混合物可以不掺杂地加入到水中或以乳液的形式加入到水中。一级的单体混合物可以在分配给这一使用单一的或变化的组成的级的反应周期内单步加入或多步加入或连续地加入，优选地是以第一种和/或第二种聚合物单体乳液形式的单步加入。其它成分即，例如，自由基引发剂、氧化剂、还原剂、链转移剂、中和剂、表面活性剂和分散剂可以在任意级之前、之中或随后加入。产生多峰态颗粒尺寸分布的方法如在美国专利第 4,384,056 号和 4,539,361 号中所公开的方法是可采用的。

一个多级乳液聚合方法通常导致形成至少两个相互间不相混容的聚合物组成，因此导致至少两相形成。两种聚合物组成的互相不混容性和产生的聚合物颗粒的多相结构可以用本领域中熟知的各种方法来测定，利用着色技术强化相的外形间的不同的扫描电子显微镜的使用就是这样一种技术。这样的颗粒是由不同几何形的两相或多相组成的即，例如，核/壳或核/套颗粒，壳相不完全地将核包裹的核/壳颗粒，具有多重性的核的核/壳颗粒和互穿网络的颗粒。在所有这些情况下颗粒的表面区域的大部分将被至少一种外相所占领和颗粒的内部将被至少一种内相所占领。

乳液聚合的聚合物颗粒的平均颗粒直径是优选地是从 30 纳米至 500

纳米。

含水的涂料组合物是用在涂料领域中所熟知工艺制备的。首先，颜料，如果需要，在由一台如 COWLES(R)混合器所提供的高剪切力下很好地分散在一种含水的介质中，或使用预分散的着色剂或它们的混合物。然后在低剪切力搅拌下将多级乳液聚合物与所需要的其它涂料辅助剂一起加入。含水的涂料组合物除含有多级乳液聚合物和选择性的颜料外，可以含有成膜或非成膜的溶液或胶乳聚合物，它们的量为多级乳液聚合物重量的 0% 至 500%，还可含有常规的涂料辅助剂，例如，乳化剂、凝结剂、增塑剂、防冻剂、固化剂、缓冲剂、中和剂、增稠剂、流变学调节剂、湿润剂、浸润剂、杀虫剂、增塑剂、消泡剂、紫外吸收剂、荧光增白剂、光或热稳定剂、生物杀伤剂、螯合剂、分散剂、着色剂、蜡、防水剂和抗氧剂。优选地是加入一种光敏化的化合物，例如，在美国专利第 5, 162, 415 号中所教导的一种取代的苯乙酮或二苯甲酮衍生物，特别优选地是加入二苯甲酮。

含水的涂料组合物的固含量可以是从 10% 至 70% 体积。含水的聚合组合物的粘度，使用 Brookfield 粘度计测得为从 50 厘泊至 50,000 厘泊，与不同的应用方法相称粘度变化很大。

可以使用常规的涂料使用方法，例如，刷涂，辊涂和喷涂方法，例如，空气雾化喷涂、空气助推喷涂、无空气喷涂、高体积低压喷涂和空气助推无空气喷涂。含水的涂料组合物典型性地用在下列基底上；例如，木材、金属、塑料，水泥质的基底，例如，混凝土、拉毛水泥和灰泥，预先涂刷或打底漆的表面和风化的表面。使用常规的涂料操作方法，例如，幕涂机和喷涂方法，例如，空气雾化喷涂，空气助推喷涂，无空气喷涂，高体积低压喷涂和空气助推无空气喷涂法可以将含水的涂料组合物涂到基底上。

含水涂料的干燥可以在室温条件下即，例如，于 0℃ 至 35℃ 下进行，或涂层可以在升高的温度即，例如，从 35℃ 至 150℃ 下进行干燥。

实验方法

光泽测量：将一种涂料组合物在 Leneta 卡片(The Leneta Company, Mahwah, New Jersey)上用 0.0762 毫米(3-密耳)Bird 施膜器涂膜，样品

在室温（大约 23℃ (73°F) 和 50% 相对湿度）下干燥一天，用一台 Haze-Gloss 光泽度计 (Gardner Haze-Gloss meter) 测量光泽。

抗擦磨性测量：将一种涂料组合物在一个黑色乙烯基树脂卡片上用 0.0762 毫米 (3-密耳) Bird 施膜器涂膜。样品在室温（大约 23℃ (73°F) 和 50% 相对湿度）干燥 7 天。用一台擦磨机 (Gardner 擦磨试验机) 使用 10 克擦磨介质和 5 毫升水最多作 400 循环来测量耐磨料擦磨性，记录第一点涂层膜除去时的循环数。

抗灰尘性测量：将一种涂料组合物在铝板上用 0.127 毫米 (5-密耳) Bird 施膜器涂膜，样品在室温（大约 23℃ (73°F) 和 50% 相对湿度）干燥一天，将炭黑淤浆施加到部分板上。将板在 35℃ 和 80% 湿度下曝置 3~4 天，将板用流水（约 27℃）以干酪包布垫来洗。在室温下将板干燥一天和用一台 Colorgard 45°/0° 反射计 (Pacific Scientific, Gardner/Neotec Instrument Division) 测量 45°Y- 反射率。以施加炭黑部分的 Y- 反射率与未施加炭黑的清洁部分的 Y- 反射率的比来记录抗灰尘性。

抗粘着性测量：将一种涂料组合物在一个 Leneta 卡片上用 0.0762 毫米 (3-密耳) 的 Bird 施膜器进行涂膜，样品在室温（大约 23℃ (73°F) 和 50% 相对湿度）下干燥一天，将涂覆的卡片切开并将两个涂覆的表面面对面放置，将 1 千克重物放在 6.45 厘米² (1 英寸²) 的区域上。在室温下 16-20 小时后将卡片的两片分开并通过观察粘着和密封以 0-10 的标度来评价抗粘着性（评级 = 0 代表试验样品完全密封不能被分开；评级 = 10 代表不用施加外力试验样品分离）。

实施例 1. 多级水乳液聚合物的制备。

样品 1-15 和参比样品 A 的制备。在本发明的样品 1-15 中第一种聚合物作为第一级来制备和第二种聚合物作为第二级来制备。

将 3.7 克 Abex EP-110 表面活性剂（乙氧基化的壬基酚的硫酸铵盐，从 Rhodia, Inc. 商购）和 600.2 克去离子水装入带有机机械搅拌的一个 3 升多口烧瓶中，将烧瓶中的物质在氮气下加热至 80℃，将 0.54 克过硫酸铵加入到反应容器中并马上开始逐步添加单体乳液。表 1.1 所示的单体乳液通过将表面活性剂和水进料与加入的单体进料在搅拌下混合而形成的。第一级单体乳液以 9.1 毫升/分钟加入到釜中，第一级的原料加完后

反应容器中的物料在 80℃ 保持 15 分钟，然后开始以 8.1 毫升/分钟的速率逐步加入第二级单体乳液，第二级单体乳液加完后反应容器中的物料在 80℃ 保持 15 分钟，然后冷却至室温和用氢氧化铵中和至在表 1.2 中所述的 pH 值。

表 1.1 单体乳液的组成

	第 1 级	第 2 级
样品 1	去离子水 - 195.8 克 Abex EP-110(30%) - 15.4 克 丙烯酸丁酯 - 81.4 克 甲基丙烯酸甲酯 - 237.7 克 丙烯酸 - 6.5 克	去离子水 - 239.4 克 Abex EP-110(30%) - 9.5 克 过硫酸铵 - 1.62 克 丙烯酸丁酯 - 278.6 克 甲基丙烯酸甲酯 - 111.4 克 甲基丙烯酸烯丙基酯 - 7.96 克
参比样品 A	去离子水 - 195.8 克 Abex EP-110(30%) - 15.4 克 丙烯酸丁酯 - 81.4 克 甲基丙烯酸甲酯 - 237.7 克 丙烯酸 - 6.5 克	去离子水 - 239.4 克 Abex EP-110(30%) - 9.5 克 过硫酸铵 - 1.62 克 丙烯酸丁酯 - 278.6 克 甲基丙烯酸甲酯 - 119.36 克
样品 2	去离子水 - 195.8 克 Abex EP-110(30%) - 15.4 克 丙烯酸丁酯 - 81.4 克 甲基丙烯酸甲酯 - 237.7 克 丙烯酸 - 6.5 克	去离子水 - 239.4 克 Abex EP-110(30%) - 9.5 克 过硫酸铵 - 1.62 克 丙烯酸丁酯 - 278.6 克 甲基丙烯酸甲酯 - 109.4 克 甲基丙烯酸烯丙基酯 - 7.96 克 丙烯酸 - 2 克
样品 3	去离子水 - 217.6 克 AbexEP-110(30%) - 15.4 克 丙烯酸丁酯 - 90.4 克 甲基丙烯酸甲酯 - 264.1 克 丙烯酸 - 7.2 克	去离子水 - 217.6 克 AbexEP-110(30%) - 9.5 克 过硫酸铵 - 1.62 克 丙烯酸丁酯 - 253.3 克 甲基丙烯酸甲酯 - 101.3 克 甲基丙烯酸烯丙基酯 - 7.2 克

样品 4	去离子水 - 217.6 克 Abex EP-110(30%) - 15.4 克 丙烯酸丁酯 - 126.6 克 甲基丙烯酸甲酯 - 227.87 克 丙烯酸 - 7.2 克	去离子水 - 217.6 克 Abex EP-110(30%) - 9.5 克 过硫酸铵 - 1.62 克 丙烯酸丁酯 - 126.6 克 甲基丙烯酸甲酯 - 227.87 克 甲基丙烯酸烯丙基酯 - 7.2 克
样品 5	去离子水 - 217.6 克 Abex EP-110(30%) - 15.4 克 丙烯酸丁酯 - 90.42 克 甲基丙烯酸甲酯 - 264.04 克 丙烯酸 - 7.2 克	去离子水 - 217.6 克 Abex EP-110(30%) - 9.5 克 过硫酸铵 - 1.62 克 丙烯酸丁酯 - 253.19 克 甲基丙烯酸甲酯 - 106.7 克 甲基丙烯酸烯丙基酯 - 1.81 克
样品 6	去离子水 - 217.6 克 Abex EP-110(30%) - 15.4 克 丙烯酸丁酯 - 90.42 克 甲基丙烯酸甲酯 - 264.04 克 丙烯酸 - 7.2 克	去离子水 - 217.6 克 Abex EP-110(30%) - 9.5 克 过硫酸铵 - 1.62 克 丙烯酸丁酯 - 253.19 克 甲基丙烯酸甲酯 - 90.42 克 甲基丙烯酸烯丙基酯 - 18.1 克
样品 7	去离子水 - 130.56 克 Abex EP-110(30%) - 9.42 克 丙烯酸丁酯 - 54.25 克 甲基丙烯酸甲酯 - 158.42 克 丙烯酸 - 4.32 克	去离子水 - 304.64 克 Abex EP-110(30%) - 13.3 克 过硫酸铵 - 2.27 克 丙烯酸丁酯 - 202.61 克 甲基丙烯酸甲酯 - 298.83 克 甲基丙烯酸烯丙基酯 - 5.04 克
样品 8	去离子水 - 304.64 克 Abex EP-110(30%) - 21.56 克 丙烯酸丁酯 - 126.59 克 甲基丙烯酸甲酯 - 369.66 克 丙烯酸 - 10.1 克	去离子水 - 130.56 克 Abex EP-110(30%) - 5.7 克 过硫酸铵 - 0.97 克 丙烯酸丁酯 - 212.68 克 甲基丙烯酸烯丙基酯 - 4.32 克

样品 9	去离子水 - 217.6 克 Abex EP-110(30%) - 15.4 克 丙烯酸丁酯 - 144.72 克 甲基丙烯酸甲酯 - 198.94 克 丙烯酸 - 18 克	去离子水 - 217.6 克 Abex EP-110(30%) - 9.5 克 过硫酸铵 - 1.62 克 丙烯酸丁酯 - 144.72 克 甲基丙烯酸甲酯 - 209.79 克 甲基丙烯酸烯丙基酯 - 7.2 克
样品 10	去离子水 - 217.6 克 Abex EP-110(30%) - 15.4 克 丙烯酸丁酯 - 144.72 克 甲基丙烯酸甲酯 - 213.4 克 丙烯酸 - 3.62 克	去离子水 - 217.6 克 Abex EP-110(30%) - 9.5 克 过硫酸铵 - 1.62 克 丙烯酸丁酯 - 144.72 克 甲基丙烯酸甲酯 - 209.79 克 甲基丙烯酸烯丙基酯 - 7.2 克
样品 11	去离子水 - 217.6 克 Abex EP-110(30%) - 15.4 克 丙烯酸丁酯 - 144.72 克 甲基丙烯酸甲酯 - 209.78 克 丙烯酸 - 7.2 克	去离子水 - 217.6 克 Abex EP-110(30%) - 9.5 克 过硫酸铵 - 1.62 克 丙烯酸丁酯 - 144.72 克 甲基丙烯酸甲酯 - 202.61 克 丙烯酸 - 7.2 克 甲基丙烯酸烯丙基酯 - 7.2 克
样品 12	去离子水 - 217.6 克 Abex EP-110(30%) - 15.4 克 丙烯酸丁酯 - 126.6 克 甲基丙烯酸甲酯 - 227.87 克 丙烯酸 - 7.2 克	去离子水 - 217.6 克 Abex EP-110(30%) - 9.5 克 过硫酸铵 - 1.62 克 丙烯酸丁酯 - 126.6 克 甲基丙烯酸甲酯 - 220.7 克 二甲基丙烯酸丁二醇酯 - 14.4 克

样品 13	去离子水 - 217.6 克 Abex EP-110(30%) - 15.4 克 丙烯酸丁酯 - 126.6 克 苯乙烯 - 126.6 克 甲基丙烯酸甲酯 - 101.28 克 丙烯酸 - 7.2 克	去离子水 - 217.6 克 Abex EP-110(30%) - 9.5 克 过硫酸铵 - 1.62 克 丙烯酸丁酯 - 253.26 克 甲基丙烯酸甲酯 - 101.28 克 甲基丙烯酸烯丙基酯 - 7.2 克
样品 14	去离子水 - 217.6 克 Abex EP-110(30%) - 15.4 克 丙烯酸丁酯 - 28.94 克 甲基丙烯酸甲酯 - 325.97 克 丙烯酸 - 7.2 克	去离子水 - 217.6 克 Abex EP-110(30%) - 9.5 克 过硫酸铵 - 1.62 克 丙烯酸丁酯 - 354.47 克 甲基丙烯酸烯丙基酯 - 7.2 克
样品 15	去离子水 - 217.6 克 Abex EP-110(30%) - 15.4 克 丙烯酸丁酯 - 65.07 克 甲基丙烯酸甲酯 - 289.36 克 丙烯酸 - 7.2 克	去离子水 - 217.6 克 Abex EP-110(30%) - 9.5 克 过硫酸铵 - 1.62 克 丙烯酸丁酯 - 354.47 克 甲基丙烯酸烯丙基酯 - 7.2 克

表 1.2 多级水乳液聚合物的特性

样品	颗粒尺寸 (nm)	总固体量	pH	粘度(cps)
1	103	40.7	9.0	28
参比.A	100	40.6	9.0	32
2	104	40.6	9.1	28
3	102	40.7	9.0	24
4	116	40.8	9.1	25
5	117	40.6	9.0	25
6	108	40.6	9.0	26
7	108	40.6	9.0	14
8	103	40.4	9.0	44
9	114	40.9	8.8	5820
10	96	40.6	9.0	33
11	117	40.7	8.9	28
12	100	40.4	9.0	32
13	103	40.3	9.0	29
14	94	40.4	9.3	29
15	102	40.4	9.0	27

注:

颗粒尺寸是用 Brookhaven Instruments BI-90 颗粒尺寸仪测定的。

总固体量是于 150℃ 30 - 45 分钟后失重所测得的。

粘度是用 Brookfield LVTD 粘度计在 60rpm 下测得的。

表 1.3 多级水乳液聚合物的级次聚合物的 Tg 计算值

样品	第 1 级 Tg(℃)	第 2 级 Tg(℃)
1	46.9	- 22.4
参比.A	46.9	- 22.4
2	46.9	- 22.4
3	46.9	- 22.4
4	28.4	28.4
5	46.9	- 22.4
6	46.9	- 22.4
7	46.9	19.9
8	46.9	- 52.2
9	19.9	19.9
10	19.9	19.9
11	19.9	19.9
12	28.4	25.7
13	27.3	- 22.4
14	84.2	- 52.2
15	61.3	- 52.2

注:

计算是用在此公开的 Fox 方程使用下列均聚物 Tg 进行的: 丙烯酸丁酯 = - 54℃; 甲基丙烯酸甲酯 = 105℃; 丙烯酸 = 103℃; 甲基丙烯酸烯丙基酯 = 105℃。

实施例 2. 多级水乳液聚合物的制备

样品 16-20 和参比样品 B-C 的制备: 在本发明的样品 16-20 中, 第二种聚合物是以第一级制备的和第一种聚合物是以第二级制备的。

对于样品 16-20, 第 1 级单体与 295 克去离子水和 40.1 克 23% 十二烷基苯磺酸钠混合。第 2 级单体与 295 克去离子水和 24.9 克 23% 十二烷基苯磺酸钠混合。将 9.7 克 23% 二十烷基苯磺酸钠和 1130 克去离

子水装入带有机械搅拌的 5 升多口烧瓶中，将烧瓶中的物质于氮气下加热至 88℃，向搅拌着的反应釜物料中加入 96 克第 1 级单体乳液，接着加入 6.6 克过硫酸铵在 30 克去离子水中的溶液，逐渐加入剩余的第 1 级单体乳液。第 1 级单体乳液的全部添加时间是 50 至 70 分钟，25 毫升去离子水用来漂洗反应器的乳液加料管。15 至 20 分钟后第 2 级单体乳液加料开始，第 2 级加料时间是 50 至 70 分钟接着用 25 毫升去离子水漂洗反应器的乳液加料管。与第 2 级加料的同时 1.8 克过硫酸铵在 78 克去离子水中的溶液加入到反应容器中，在第 1 级和第 2 级加料全过程中反应器温度保持在 82℃。在除样品 16 外的所有样品中，第 2 级单体乳液加完后，将全部氢氧化铵中和剂的约 1/2 加入到聚合物乳液中，然后将 120 克去离子水加入到反应器中和将这批物料冷却至 60℃，用氢氧化铵将物料中和至 pH 6-9。

然而，对于参比样品 B-C 来说单体是在样品 16-20 的实施例中的第 1 级和第 2 级中的去离子水和表面活性剂物料的混合物中被乳化的。单体乳液用不超过 110 分钟加入到反应容器中同时加入 1.8 克过硫酸铵在 78 克去离子水中的溶液。

对样品 19 和 20 来说，38.9 克二苯甲酮溶于第 2 级的单体乳液中。对参比样品 B，38.9 克二苯甲酮溶于单体乳液中。

表 2.1. 单体乳液的组成

	第 1 级	第 2 级
样品 16	丙烯酸丁酯 - 389 克 甲基丙烯酸甲酯 - 544.6 克 丙烯酸 - 19.5 克 甲基丙烯酸烯丙基酯 - 19.5 克	丙烯酸丁酯 - 391 克 甲基丙烯酸甲酯 - 552.3 克 丙烯酸 - 19.5 克 甲基丙烯酸烯丙基酯 - 4.9 克 脲基甲基丙烯酸酯(50%) - 9.8 克
样品 17	丙烯酸丁酯 - 389 克 甲基丙烯酸甲酯 - 544.6 克 丙烯酸 - 19.5 克 甲基丙烯酸烯丙基酯 - 19.5 克	丙烯酸丁酯 - 391.1 克 甲基丙烯酸甲酯 - 537.6 克 丙烯酸 - 19.5 克 乙烯基甲苯 - 19.5 克 脲基甲基丙烯酸酯(50%) - 9.8 克

样品 18	丙烯酸丁酯 - 389 克 甲基丙烯酸甲酯 - 544.6 克 丙烯酸 - 19.5 克 甲基丙烯酸烯丙基酯 - 19.5 克	丙烯酸丁酯 - 397.2 克 甲基丙烯酸甲酯 - 518.2 克 丙烯酸 - 19.5 克 乙烯基甲苯 - 19.5 克 烯烃不饱和的二苯甲酮 - 13.3 克 脲基甲基丙烯酸酯(50%) - 9.8 克
样品 19	丙烯酸丁酯 - 389 克 甲基丙烯酸甲酯 - 544.6 克 丙烯酸 - 19.5 克 甲基丙烯酸烯丙基酯 - 19.5 克	丙烯酸丁酯 - 391 克 甲基丙烯酸甲酯 - 552.3 克 丙烯酸 - 19.5 克 甲基丙烯酸烯丙基酯 - 4.9 克 脲基甲基丙烯酸酯(50%) - 9.8 克
样品 20	丙烯酸丁酯 - 340.4 克 甲基丙烯酸甲酯 - 593.2 克 丙烯酸 - 19.5 克 甲基丙烯酸烯丙基酯 - 19.5 克	丙烯酸丁酯 - 340.4 克 甲基丙烯酸甲酯 - 588.3 克 丙烯酸 - 19.5 克 乙烯基甲苯 - 19.5 克 脲基甲基丙烯酸酯(50%) - 9.8 克
参比 样品 B	丙烯酸丁酯 - 680.8 克 甲基丙烯酸甲酯 - 1196.3 克 丙烯酸 - 38.9 克 甲基丙烯酸烯丙基酯 - 24.3 克 脲基甲基丙烯酸酯(50%) - 9.8 克	
参比 样品 C	丙烯酸丁酯 - 680.8 克 甲基丙烯酸甲酯 - 1196.3 克 丙烯酸 - 38.9 克 甲基丙烯酸烯丙基酯 - 24.3 克 脲基甲基丙烯酸酯(50%) - 9.8 克	

表 2.2 水乳液聚合物特性

样品	颗粒尺寸 (nm)	总固体量	pH	粘度(cps)
16	139	47.5	6.3	39
17	136	47.3	6.2	36
18	132	47.4	6.3	38
19	141	47.6	6.4	48
20	134	45.7	8.5	60
参比.B	140	47.2	8.6	90
参比.C	130	47.4	8.5	144

颗粒尺寸是用 Brookhaven Instruments BI-90 颗粒尺寸仪测得的。

总固体量是于 150℃ 30 - 45 分钟后失重测得的。粘度是用 Brookfield LVTD 粘度计在 60rpm 测得的。

表 1.3 水乳液聚合物的级次聚合物的 Tg 计算值

样品	第 1 级 Tg(℃)	第 2 级 Tg(℃)
16	19.9	19.3
17	19.9	19.2
18	19.9	17.0
19	19.9	19.3
20	28.4	28.0
参比.B	28.2	无
参比.C	28.2	无

实施例 3. 含水涂料组合物的形成和干燥的涂层组合物的性质的评价

所有含水涂料组合物按下列组成制得：

物料	克
丙二醇	40.0
Tego FOAMEX 800	1.0
TRITON CF-10	1.81
TAMOL [®] 731(25.0%)	8.22
Ti-Pure [®] R-706	205.44
水	10.0

乳液聚合物	573.46
丙二醇	5.0
TEXANOL [™]	21.7
TRITON [®] GR-7M	2.01
水	152.86
ACRYSOL [®] RM - 2020NPR	4.17

注：ACRYSOL[®]和 TAMOL[®]是 Rohm 和 Haas Company 的商标。TRITON[®]是 Union Carbide Corp.的一个商标。TEXANOL[™]是 Eastman Chemical Co.的商标。Tego FOAMEX 是 Tego Chemic Service USA 的一个商标。Ti-Pure[®]是 EI Dupont de Nemours. Co. 的一个商标。

使用样品 1-15 和参比样品 A 作为“乳液聚合物”如上制得涂料组合物，对样品 16-20 和参比样品 B-C，用 Methyl CARBITOL[®]（CARBITOL[®]是 Union Carbide Corp.的一个商标）来替代丙二醇。根据上面介绍的方法制备每一种涂料组合物的干燥的膜并进行测试。结果如表 3.1 中所示。

表 3.1 含有多级水乳液聚合物的含水的涂料组合物的干燥膜的性质

涂料所 含的样品	光泽 60°	抗擦磨性 第 1 点	抗粘着性	抗灰尘性 炭黑(%)
1	84	418	1	80
参比.A	84	466	6	50
2	84	322	3	75
3	85	298	4	77
4	82	583	0	82
5	84	351	4	83
6	83	413	3	90
7	75	580	1	84
8	81	354	6	93
9	84	245	0	84
10	53	1020	0	76
11	84	261	0	77
12	84	957	0	81
13	52	471	0	65
14	52	159	9	100
15	70	202	8	98
16	80	216	-	97
17	81	446	-	97
18	82	430	-	99
19	82	289	-	101
20	83	360	-	101
参比.B	83	184	-	102
参比.C	84	166	-	99

注：样品 16-20 和参比样品 B-C 在空气干燥 1 天后于抗灰尘性测量前用紫外线固化 2 天。

含有本发明的多级乳液聚合物样品 1-20 的涂料组合物的干燥的膜

与在第二级聚合物中不含有共聚合的多烯烃不饱和单体的参比样品 A 的干燥的膜相比较表现出优良的抗灰尘拾取性。含有本发明的多级乳液聚合物样品 1-20 的涂料组合物的干燥的膜与含有单一级乳液聚合物的参比样品 B-C 的干燥的膜比较表现出优良的抗灰尘拾取性和优良的抗摩擦性，表明含有单一级聚合物的涂料组合物产生更差的膜形成。