[19]中华人民共和国专利局

[11] 公开号 CN 1123814A

[12] 发明专利申请公开说明书

[21]申请号 95118630.2

[51]Int.Cl[6]

[43]公开日 1996 年 6 月 5 日

C09D133 / 08

[22]申请日 95.9.22

[30]优先权

[32]94.9.23 [33]US[31]311,688

[71]申请人 罗姆和哈斯公司

地址 美国宾夕法尼亚州

[72]发明人 M·S·格布哈特 L·S·史密斯 J·C·戴

[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 李 勇

C09D 5 / 02

权利要求书 2 页 说明书 20 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 在喷涂含水组合物中减少微泡的方法

[57]摘要

提供了一种在喷涂的透明含水组合物中减少微泡数量的方法。该透明含水组合物包括含至少一个一级反应基团的乳液聚合加聚物及含一个二级反应基团和一个水溶性基团的活性改性剂，该二级反应基团与一级反应基团反应，用喷涂方法喷涂该组合物到基底上，并干燥该组合物。减少的微泡数量改善了该组合物膜的透明度。还提供了单官能碳化二亚胺活改性剂，以及带有喷涂的透明组合物的基底。

权 利 要 求 书

1. 一种在喷涂的透明含水组合物中减少微泡数量的方法，该方法包括：

形成透明含水组合物，该组合物含有一种含至少一个一级反应基团的乳液聚合加聚物及一种含一个二级反应基团和至少一个水溶性基团的活性改性剂，所述二级反应基团与所述一级反应基团反应，所述二极反应基团的当量数与所述一级反应基团的当量数之比为 0.01—0.3；

用喷涂方法将所述组合物喷涂在基底上；并干燥所述组合物。

2. 权利要求 1 的方法，其中所述二级反应基团当量与所述一级反应基团当量之比为 0.05—0.15。

3. 权利要求 1 的方法，其中所述的乳液聚合加聚物含有 0.1%—20%(重量)(基于所述乳液聚合的聚合物重量)含所述一级反应基团的共聚的烯属未饱和单体。

4. 权利要求 1 的方法，其中所述乳液聚合加聚物含有多级乳液聚合加聚物颗粒，所述颗粒具有内部相和外部相。

5. 权利要求 1 的方法，其中所述的一级反应基团是羧酸基团，而所述二级反应基团是聚烷氧基化叔胺。

6. 权利要求 1 的方法，其中所述的一级反应基是羧酸基团，而所述二级反应基团是碳化二亚胺基团。

7. 一种碳化二亚胺，具有通式

$E—O—\{—Z—O\}m—G—C(O)N(A)—R—N=C=N—R'$

$—N(A)C(O)—G—\{O—Z'—\}p—O—E'$

其中 m 是 1—1150 的整数，p 是 1—1150 的整数，A 独立地选自氢或 C1—C6 烷基，E 和 E' 是氢或 C1—10 烷基，它们可以相同或不同，G 是键，$g'—N(g)—$，或 $g'O—$，其中 g 选自氢和烷基，而 g' 选自键和 C1—C6 烷基，R 和 R' 独立地选自亚烷基、亚芳基、取代的亚芳基，联亚芳基亚烷基和取代的联亚芳基亚烷基，Z 和 Z' 是 C1—C6 烷基，它们可以相同或不同。

8. 权利要求 7 的碳化二亚胺，其中 A 是氢，E 和 E' 是甲基，R 和 R' 是亚苄基，而 Z 和 Z' 是选自乙基、丙基或其混合物。

9. 一种基底，该基底带有具有减少了微泡数的固化的喷涂的透明含水组合物，所述透明组合物由权利要求 1 的方法形成。

说　　明　　书

在喷涂的含水组合物中减少微泡的方法

本发明涉及一种在喷涂的透明含水组合物中减少微泡量的方法。

通常用喷涂技术将含水组合物喷涂到基体上。在用各种喷涂技术将含有乳液聚合加聚物的含水组合物喷涂到基体上之后，它通常含有微泡。残留在该喷涂的含水组合物所形成的干膜之中的微泡损害该膜的外观，特别是透明膜的外观，该膜可能呈现为模糊。

US No. 5,270,380 公开了一种延长刷涂的含水涂料组合物的暴露时间的方法，其中该涂料组合物含有胶乳聚合物和活性改性剂。

本发明解决的问题是减少了在喷涂的透明含水组合物中的微泡量。

提供了一种在喷涂的透明含水组合物中减少微泡量的方法：首先，形成含有乳液聚合加聚物和活性改性剂的透明含水组合物，该聚合物具有至少一个一级反应基团，该活性改性剂具有一个二级反应基团和至少一个水溶性基团，该二级反应基团与一级反应基团反应，该二级反应基团的当量数与该一级反应基团的当量数的比值为 0.01—0.3；用喷涂方法将该组合物喷涂到基体上；并干燥该组合物。

本文中的"含水组合物"定义为含有挥发介质（主要是水）的组

合物，但是，该组合物也可含有水混溶溶剂，该水混溶溶剂基本上不与该含水组合物中的一级反应基团或二级反应基团反应，该水混溶溶剂的例子如异丙醇、乙二醇丁醚和丙二醇丙醚。

在透明含水组合物中的乳液聚合加聚物可以通过至少一种烯属未饱和单体的加聚作用而制备，该单体例如丙烯酸酯单体，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、丙烯酸癸酯、异丁烯酸甲酯、异丁烯酸丁酯；苯乙烯或取代的苯乙烯；丁二烯；乙酸乙烯酯或其他乙烯酯；乙烯基单体如氯乙烯、1,1—二氯乙烯、N—乙烯基吡咯烷酮；和丙烯腈或异丁烯腈。可使用少量的共聚的烯属未饱和酸单体，例如0.1%—8%(重量)(基于乳液聚合的聚合物重量)，这类单体例如丙烯酸、异丁烯酸、丁烯酸、衣康酸、富马酸、马来酸、衣康酸单甲酯、富马酸单甲酯、富马酸单丁酯、马来酐、2—丙烯酰氨基—2—甲基—1—丙烷磺酸、乙烯基磺酸钠、和二氧磷基乙基异丁烯酸酯。通过聚合一级反应基团官能单体或其前体而将至少一个一级反应基团如羟基和氨基结合在乳液聚合加聚物中，共聚的烯属未饱和酸单体也可起单一的一级反应基团的作用。优选0.1%—20%(重量)(基于乳液聚合的聚合物重量)的含一级反应基团的共聚的烯属未饱和单体。

用于本发明的乳液聚合的聚合物当被涂覆在基体上时基本上是热塑性的或基本上为不交联的聚合物，尽管可存在少量的有准备的或偶然的交联。当希望需要少量的预交联或胶体组分时，可使用少量的多烯属未饱和单体，例如0.1%—5%(重量)(基于乳液聚合的聚合物重量)，该单体例如异丁烯酸烯丙酯、邻苯二甲酸二烯丙酯、1,4— 丁二醇二异丁烯酸酯、1,6—己二醇二丙烯酸酯和二乙烯

基苯。然而，很重要的是不能显著地损害膜形成的质量。

乳液聚合的加聚物的玻璃化转变温度为－30℃－100℃，用差示扫描量热法(*DSC*)测量。可使用链转移剂如硫醇，使用量应有效地提供低分子量。

用于制备这种乳液聚合的加聚物的聚合技术在本领域内是公知的。可使用常规的表面活性剂，例如阴离子和/或非离子乳化剂，例如碱金属或铵的烷基硫酸盐、烷基磺酸、脂肪酸、以及乙氧基化烷基酚。表面活性剂的用量通常为0.1%－6%(重量)(基于总的单体量)。可使用热方法或氧化还原引发方法。可使用常规的自由基引发剂，例如过氧化氢、叔丁基过氧化氢、过硫酸铵和/或过硫酸碱金属盐，一般用量为0.05%－3.0%(重量)(基于单体的总量)。氧化还原体系可使用，该氧化还原体系使用类似用量的与适宜的还原剂相偶合的相同的引发剂，该还原剂如异抗坏血酸和亚硫酸氢钠。

该乳液聚合的聚合物颗粒的平均颗粒直径优选为30－500*nm*。

本发明的另一个方面，通过多级乳液加聚方法制备该乳液聚合的加成聚合物，其中以连续方式形成至少两个组分不同的步骤。该方法通常导致产生至少两种相互不相容的聚合物组分，因此导致产生至少两相。可以通过本领域内公知的各种方法来确定该两种聚合物组分的互不相容性和所产生的聚合物颗粒的多相组织结构。使用染色法 用 扫描电镜来加重各相外观之间的差别即是这种方法的一种。

用多级乳液加聚方法制成的聚合物颗粒是优选的。这种颗粒是由各种几何形状的两种或多种相组成，例如，芯/壳或芯/外壳颗粒、

壳相不完全包覆芯的芯/壳颗粒、具有多芯的芯/壳颗粒、及互穿网络颗粒。对于所有这些情况，该颗粒的主要表面区域由至少一种外部相所占据，而该颗粒的内部则由至少一种内部相所占据。

该两级乳液聚合的加聚物颗粒可具有20—80%的外部相（以该颗粒总重量为基础）。优选的是，该两级乳液聚合的加聚物颗粒的外部相具有的玻璃化转变温度(*Tg*)至少低于内部相的*Tg* 30℃，*Tg*由*DSC*测定。多级乳液聚合加聚物的外部具有至少一个一级反应基团是优选的。多级乳液聚合加聚物颗粒直径为30—500*nm*是优选的。

该多级乳液聚合的聚合物的每一步中可含有相同的单体、链转移剂等，如上乳液聚合加聚物中所述的。用于制备这种分散体的乳液聚合技术在本领域内是公知的，如*US No.* 4325856，4654397和4814373。

除了乳液聚合的加聚物之外，该透明含水组合物含有带有一个二级反应基的活性改性剂。该活性改性剂还需含有至少一种水溶性基团，以使该活性改性剂充分溶于或分散于该含水组合物中。例如，该适宜的水溶性基团包括例如，聚氧乙烯、聚乙烯醇、聚丙烯酰胺、聚*N*—乙烯基吡咯烷酮、和淀粉。带有一个二级反应基团的该活性改性剂具有200—50000*GPC*重均分子量，在一级和二级反应基团反应之前，该活性改性剂可在含水组合物中作为溶液或分散体存在。

在该含水组合物涂覆到基体上之前，该一级反应基团和二级反应基团反应形成离子或共价键。

离子键包括酸—碱反应和离子对键，该离子对键可由反应基团

，例如酸＋胺和羧酸盐＋季铵盐，所产生的负或正电荷的原子形成。

共价键可由反应基团，例如，乙酰乙酸酯＋醛、乙酰乙酸酯＋胺、胺＋ 醛、胺＋酐、胺＋异氰酸酯、胺＋环氧、醛＋酰肼、酸＋环氧、酸＋碳化二亚胺 酸＋氯甲基酯、酸＋氯甲基酰胺，酸＋酐、酸＋氮丙啶，环氧＋ 硫醇、酮＋酰肼，以及异氰酸酯＋醇形成。每对一级或二级反应基团可存在于胶乳聚合物或活性改性剂中。

优选的活性改性剂是具有可离子化或酸— 碱反应基团的两亲的化合物。两亲的化合物具有疏水和亲水基团两者。该两亲的化合物的疏水部分是水不溶的，且必须含有至少 4 个碳原子，它可以是支链的、直链的、芳族的、饱和的或不饱和的。该两亲化合物的亲水部份是水溶性的，例如，聚氧乙烯、聚氧丙烯、聚糖、羟乙基纤维素、聚乙烯基吡咯烷酮，聚丙烯酰胺，及聚乙烯醇。

优选的两亲化合物是季铵盐，例如，由 *AKzo Chemicals Inc.* 提供的季铵盐—*Ethoquad*® 0/25。该盐是聚乙氧基季铵盐，其分子式为

$$C_{18}H_{35}(CH_3)N(CH_2CH_2O)_xH(CH_2CH_2O)_yH(Cl—),$$

其中 $x+y=15$，分子量约为 942。该季盐含有正电荷的氮基团，该基团与含有阴离子基团如羧酸盐基团的乳液聚合物反应。

另一个优选的两亲化合物是聚乙氧基胺，分子式为 $t—C_{12-14}NH(CH_2CH_2O)_{15}H$，由 *Union Carbide Company* 提供，商品名为 *Triton*® *RW*—150。优选的两亲化合物是聚乙氧基叔胺，分子式为 $C_{18}H_{37}N(CH_2CH_2O)_xH(CH_2CH_2O)_yH$（$x+y=15$），分子量为约 929（*Ethomeen*® 18/25，*Akzo Chemical Inc.* 提供）。该胺碱是二级反应基团，它与含有酸作为一级反应基团的乳液聚合物混

合并反应。

优选的共价键的例子是单胺，如 *JEFFAMINE®M*— 2070（由 *Texaco Chemical Company* 提供）活性改性剂，它与含乙酰乙酸酯的乳液聚合物反应。*JEFFAMINE®M*—2070 主要是基于聚环氧乙烷主链的聚醚单胺。

在本发明的另一个方面，单官能碳化二亚胺活性改性剂与含羧酸的乳液聚合物反应。该单官能碳化二亚胺具有通式 $E—O—\{Z—O\}_m—G—C(O)N(A)—R—N=C=N—R'—N(A)C(O)—G—\{O—Z'—\}_p—O—E'$，其中，$m$ 是 1—1150 的整数，p 是 1—1150 的整数，A 独立地选自氢或 C1—C6 烷基，E 和 E' 是氢或 C1—C10 烷基基团，E 和 E' 可以相同或不同，G 是键、$g'—N(g)$ — 或 $g'—O$ —，其 g 选自氢和烷基，而 g' 选自键和 C1—C6 烷基，R 和 R' 独立地选自亚烷基、亚芳基、取代的亚芳基、联亚芳基亚烷基和取代的联亚芳基亚烷基，且 Z 和 Z' 是 C1—6 烷基，它们可以相同或不同。

优选的是上式的碳化二亚胺，其中 A 是氢，E 和 E' 是甲基，R 和 R' 是亚苄基，而 Z 和 Z' 是乙基、丙基、或其混合物。

通过单羟基— 或氨基末端的亲水分子与二异氰酸酯在第一步骤反应而制备单官能碳化二亚胺，该亲水分子的分子量为 200—50,000，与二异氰酸酯的比为化学计量比，即，2 个异氰酸酯基团/1 个羟基或氨基。优选地是，在第一步骤中，分子量为 200—50000 的羟基官能亲水分子与二异氰酸酯反应。该亲水分子可以主要是由，例如，烯化氧，如环氧乙烷、环氧丙烷，及其混合物或者聚丙烯酰胺组成。优选的亲水分子是单羟基末端的聚醚，例如 *PEG* 750 甲醚（由 *Aldrich* 公司提供）。所述二异氰酸酯可以是芳族或脂族二异氰

酸酯，优选的是甲代亚苯基2,4—二异氰酸酯。在第二步骤中，将第一步骤的反应产物在二甲苯中(0.7*mol*%，以二异氰酸酯为基)，用催化剂如3—甲基—1—苯基— 2—磷烯(*Phospholene*)—1—氧化物缩合，并加热以形成单碳化二亚胺。

有几种方法可将该含水组合物中的乳液聚合物与活性改性剂化合。选择该一级反应基团和二级反应基团，使它们在常规的条件下在形成该含水组合物过程中能基本上完全反应。优选的是，该活性改性剂加到乳液聚合物中，搅拌直至与该乳液聚合物掺合，例如，大约至少10分钟。搅拌之后，将该乳液聚合物和活性改性剂搁置，以平衡并反应一段时间，如过夜。然后，将其它成分加入到活性改性剂和乳液聚合物的混合物中。

将含有二级反应基团的活性改性剂加入到乳液聚合物中，加入的比例为二级反应基团当量与一级反应基团当量的比为0.01—0.3。优选的，该活性改性剂加入到乳液聚合物中的比例为二级反应基团当量与一级反应基团的当量比为0.05—0.15。

该透明含水组合物中的固体含量为20%—70%(重量)。该含水组合物的粘度为50—10,000厘泊，用*Brookfield*粘度计测量(*Model LVT*，用心轴#3，于12*rpm*)，适于不同喷涂方法的粘度是明显不同的。

该透明含水组合物不含能在典型地0.1—5密耳所希望干膜厚度的干燥涂层中引起浑浊的成份。该干燥涂层可以以一层或多层来应用，在各层之间可以干燥或不干燥。该含水组合物除乳液聚合加聚物和活性改性剂之外，还含有常规组分，例如乳化剂、基本上透明的颜料和填料、分散剂、聚结剂、平光剂、固化剂、填稠剂、湿润剂、浸

润剂、杀菌剂、增塑剂、抑泡剂、染料、蜡及抗氧化剂。

该喷涂的透明含水组合物用喷涂方法喷涂到基底上，例如金属、木材和塑料。优选的基底为木材和汽车基底。该组合物可涂到木材上，如木材、封密木材、用*UV*—固化填料处理的颗粒板、画板、预涂覆板；或者金属上，如金属、处理的金属、用电镀底漆涂覆的金属、预涂漆金属；或者塑料上，如塑料、塑料合金、增强塑料（如*RIM*基底）。喷涂方法例如是空气辅助喷涂、无空气喷涂、漏斗式或盘式喷涂、高容量/低压力喷涂、及空气辅助静电喷涂。在这种喷涂方法中，该含水聚合物组合物被雾化，或形成小液滴，并被移送到基底上，在此该液滴形成基本上连续的膜。在这种喷涂方法中，该含水聚合物组合物的雾化液滴与气体如空气接触和/或混合而形成。在一定压力下的气体需要用来雾化该涂料，例如，在常规空气喷涂中，气体可吹向基底，并至少移送部分的雾化组合物，例如，在空气辅助无空气喷涂中；或者气体作为一种介质，雾化组合物通过此介质，在气体存在下，通过机械作用被雾化，例如在无空气喷涂、盘式和漏斗式喷涂中，在或不在静电辅助下吹向基底。由于夹杂气体，在含水组合物喷涂到基底上之后，在其中一般会发现"微泡"。微泡是不希望有的，在透明或基本无颜料涂层或膜中微泡引起浑浊或模糊。

该透明含水组合物可以在室温或升温下干燥。这里的"微泡"定义为在干膜中基本为球状的气体填充的夹杂物，它一般半径为10—20微米。该微泡夹杂物在其于喷涂组合物中变成不动之前，没有足够的浮力来逃逸出该含水组合物。这里"微泡数量"是在选定的涂覆含水组合物区域内，使用放大70倍的光学显微镜将气泡数量

计数而确定的。该微泡数的绝对值受喷涂设备、喷涂条件、及环境条件如温度、湿度和空气流量等影响。本发明的减少微泡量的方法，涉及在喷涂的透明含水组合物中观察到的微泡数量的降低，这相对于在比较试样中所观察到的微泡数量，这两种试样都是在相同条件下制备的。

下面实施例说明在喷涂的含水组合物中减少微泡数量的方法。

实施例 1. 制备和评价透明含水组合物，该组合物含有含至少二个羧酸一级反应基团的乳液聚合加聚物和含一个胺二级反应基团的活性改性剂。

试样 1 的制备. 将含有 1085 g *DI* 水和 0.93g 58%烷基苯氧基多亚乙基氧基硫酸盐表面活性剂的 4 颈 5 升圆底搅拌反应烧瓶加热到 85℃。依次向釜中加入溶于 75g *DI* 水中的 3g 碳酸钠和溶于 20g *DI* 水中的 4g 过硫酸铵。在以均匀速率渐次加入步骤(*Stage*)# 1 *ME*，并在 112 分钟向釜中加料完成后，将批料的温度调至 85℃。同时，共同加料(*Cofeed*)引发剂以 5.7g/10 分钟速率开始加入。在步骤 1 加料期间内批料温度保持在 85±2℃。在加料(*Feed*) #1 加入完成时，停止加入共同加料引发剂，且该批料保持 85±2℃ 30 分钟。在该保持时间之后，开始加入步骤# 2 *ME*，并恢复加入共同加料引发剂。在 68 分钟内将步骤 #2 *ME* 加到釜中，同时保持批料温度为 85±2℃。当全部加料完成时，该批料在该温度保持 30 分钟。然后将反应冷至 65℃。加入两个氧化还原螺纹梳刀。用氨中和该批料，并加入杀菌剂。

该步骤# 1 *ME* 是由 272.9 g *DI* 水、12.6g 58% 的烷基苯氧

基多亚乙基氧基硫酸盐表面活性剂的活性溶液、640.7g 丙烯酸丁酯、275.9g 异丁烯酸甲酯、和 38.2g 异丁烯酸的乳液组成。该步骤 #2 *ME* 由 272.9g*DI* 水、7.7g 烷基苯氧基多亚乙基氧基硫酸盐表面活性剂(58% 活性溶液)、62.6 g 丙烯酸丁酯、510.9g 异丁烯酸甲酯、和 11.7g 异丁烯酸的乳液组成。该共同加料引发剂由溶于 100g *DI* 水中的 2g 过硫酸铵组成。

制成含水组合物 1—3(*WC*1—*WC*3)和比较组合物 *A*—*B*

将 *Ethomeen*™ 18/25 于水中稀释为 33%(重量)。以胶乳聚合物固体为基,将 *EthomeenTM* 18/25(33%)以 2%、4% 、8% 、和 16% *Ethomeen TM* 18/25(重量)加入到含羧酸的试样 1 中。24 小时后,用 7% *NH4OH* 将试样调整到 *pH*8.0,伴随 0.25%(固体,基于固体量)的流变学改性剂 *Acrysol TM RM*—825 固体,加入 20%(基于胶乳聚合物固体)的 3/1 的 *Butyl Cellosolve TM/Butyl Carbitol*™ 混合物(表 1)。经一天平衡后,通过加入水将粘度调整为 20 秒(于 #2*Zahn* 杯)。

表 1—1:含水组合物(*WC*1—*WC*3)和比较组合物 *A*—*B*

比较组合物 *A*

75g 试样 1(44%)

+ 1.65*Butyl Carbitol*™

+ 4.95*Butyl Cellosolve*™

+ 30.7 水

+ 0.33g *Acrysol™ RM*—825

+ 7% NH_4OH 至 *pH* 8.0

*WC*1

75g 试样 1（44%）

+ 2g *Ethomeen™* 18/25(33%)

+ 1.65 *Butyl Carbitol™*

+ 4.95 *Butyl Cellosolve™*

+ 30.9g 水

+ 0.33g *AcrySol™ RM*—825

+ 7% NH_4OH 至 *pH* 8.0

*WC*2

75g 试样 1（44%）

+ 4g *Ethomeen™* 18/25(33%)

+ 1.65 *Butyl Carbitol™*

+ 4.95 *Butyl Cellosolve™*

+ 25.4g 水

+ 0.33g *Acrysol™ RM*—825

+ 7% NH_4OH 至 *pH* 8.0

*WC*3

75g 试样 1（44%）

+ 8g *Ethomeen™* 18/25(33%)

+ 1.65 *Butyl Carbitol*™

+ 4.95 *Butyl Cellosolve*™

+ 16.7g 水

+ 0.33g *Acrysol*™ *RM*—825

+ 7% NH_4OH 至 *pH* 8.0

比较组合物 *B*

75g 试样 1（44%）

+ 16g *Ethomeen*™ 18/25(33%)

+ 1.65 *Butyl Carbitol*™

+ 4.95 *Butyl Cellosolve*™

+ 10.7g 水

+ 0.33g *Acrysol*™ *RM*—825

+ 7% NH_4OH 至 *pH* 8.0

喷涂含水组合物 1—3(*WC*1—*WC*3)和比较组合物 *A*—*B*，并评价微泡。通过喷涂每个组合物的一涂层于黑色玻璃上而评价微泡。用常规的带有 *EX* 喷嘴和 #30 的吸力进料喷枪(*DeVilbiss MBC*)喷涂涂层。空气压力为 45*psi*。该底板被喷涂并于 90°*F*/20% *RH* 干燥。用 70 倍显微镜测定气泡密度，并测量干膜中每平方毫米的气泡数。结果列于下面表 1—2。

表 1—2：喷涂组合物 *WC1—WC3* 和比较组合物 *A—B* 微泡的评价

组合物	固体	粘度	MF[1]
比较组合物A	29.5	20′	5.5
WC1	29.4	17′	3.75
WC2	31	17′	0.7
WC3	33.6	19′	3.75
比较组合物B	35.4	19′	15.75

1. 气泡中每平方毫米的微泡密度

Ethomeen™ 是 *AKzo Chemicals Incorporated* 的注册商标 *Butyl Cellosolve*™ 和 *Butyl Carbitol*™ 是 *Union Carbide*（联合碳化物公司）的注册商标

Acrysol™ 是 *Rohm and Hass Company* 的注册商标。

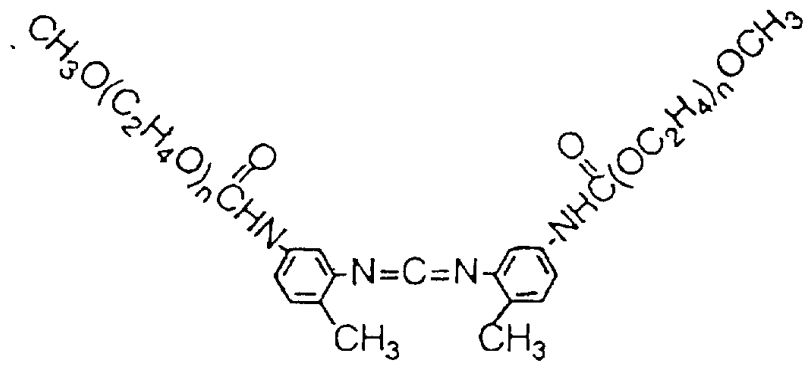
相对于不是本发明的组合物 *A*（不含有活性改性剂）和组合物 *B*，本发明的组合物 *WC1—WC3* 喷涂的含水组合物干膜表现出减少的微泡数量。

实施例 2. 制备和评价透明含水组合物，该组合物含有含至少一个羧酸一级反应基团的乳液聚合加聚物和含一个碳化二亚胺二级反

应基团的活性改性剂。

制备单官能芳族碳化二亚胺(*MCDI* 1)。在1升圆底烧瓶中(该烧瓶装配有温度计、磁搅拌器、和冷凝器),用聚(乙二醇)单甲醚 *PEG* 750(由 *Aldrich* 提供)(207.8g,0.28摩尔,摩尔比二异氰酸酯/*Carbowax*(*R*)750=1/1)处理80%亚苄基2,4—二异氰酸酯和20%亚苄基2.6—二异氰酸酯的混合物(48.2g,0.28摩尔)。加入乙酸戊酯(250g),将该混合物加热到75℃保持1小时,以完成醇—异氰酸酯反应。用2.33g于二甲苯(0.7摩尔%,基于二异氰酸酯)中的16%(重量比)3—甲基—1—苯基—2—磷烯—1—氧化物催化剂溶液处理该混合物。将该混合物于100℃保持9小时,然后于120℃保持14小时。该反应进行之后,测量由于二氧化碳挥发而造成的重量降低,并分别测量碳化二亚胺和异氰酸酯于2130和2270*cm*—1的 *IR* 带的相对强度。当得到理论重量降低(6.1g)时,中断加热。将物料冷却并转移到密闭容器中。该产物单官能碳化二亚胺(*MCDI*1)含50%固体未溶物。

式 2.1. 组合物 *MCDI*1



MCDI 1　　平均 n = 16.3

形成含水组合物 4(*WC*4)和比较组合物 *C*。

将 4% *MCDI*1 固体(基于固体)加入到试样 1 中。24 小时之后，用 7% *NH4OH* 将试样调整到 *pH*8.0。伴随 0.25% *Acrysol*™ *RM* —825 固体(表 2.2)，将 20% 3/1 *Butyl Cellosolve*™/*Butyl Carbitol*™ 混合物(基于胶乳聚合物固体)加入，平衡一天后，加入水将粘度调到 20 秒(于 #2 *Zahn* 杯)。

表 2.2. 含水组合物(*WC*4)和比较组合物 *C*

比较组合物 *C*

75g 试样 1

+ 1.65*Butyl Carbitol*™

+ 4.95*Butyl Cellosolve*™

+ 30.7g 水

+ 0.33g *Acrysol RM*—825

+ 7% NH_4OH 至 pH 8.0

组合物 WC4

75g 试样 1

+ 2.64g MCDI 1(50% 乙酸戊酯)

+ 1.65 *Butyl Carbitol™*

+ 4.95 *Butyl Cellosolve™*

+ 30g 水

+ 0.33g *AcrySol RM*—825

+ 7% NH_4OH 至 pH 8.0

喷涂含水组合物 4(WC4)和比较组合物 C,并评价微泡。通过喷涂每个组合物的一涂层于黑色玻璃上而评价微泡。用常规的带有 EX 喷嘴和 # 30 的吸力进料喷枪(*Devilbiss MBC*)喷涂涂层。空气压力为 45*psi*。该底板被喷涂并于 90°F/20% RH 干燥。用 70 倍显微镜测定气泡密度,并测量最终干膜中每平方毫米的气泡数。结果列于下面表 2—3。

表 2—3:喷涂组合物 WC4 和比较组合物 C 微泡的评价。

组 合 物	固体	粘度	MF[1]
比较组合物C	29.5	20′	5.5
WC4	30.1	22′	0.9

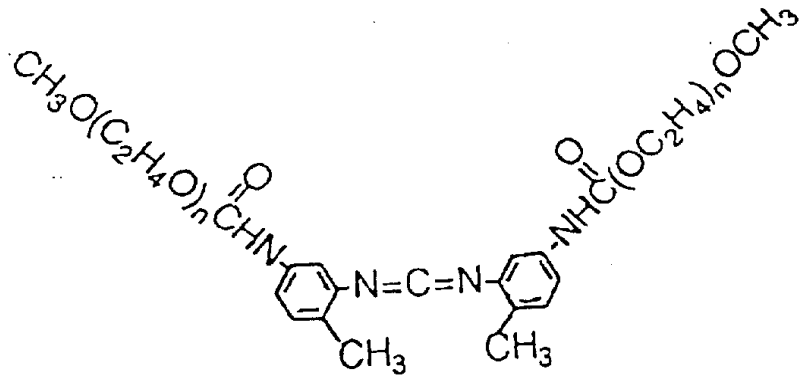
1. 气泡中每平方毫米的微泡密度。

与不是本发明的不含活性改性剂的组合物 C 相比，本发明 WC4 的干喷涂含水组合物呈现较低含量的微泡。

实施例 3. 制备和评价透明含水组合物，该组合物含有含至少一个羧酸一级反应基团的乳液聚合加聚物和含一个碳化二亚胺二级反应基团的活性改性剂。

制备单官能芳族碳化二亚胺(*MCDI*2)。在 1 升圆底烧瓶中(该烧瓶装配有温度计、磁搅拌器、和冷凝器)，用聚(乙二醇)单甲醚 *PEG* 350 (由 *Aldrich* 提供)(174.5g，0.50 摩尔，摩尔比二异氰酸酯/*Carbowax*(*R*)350＝1/1)处理 80%亚苄基 2，4－二异氰酸酯和 20%亚苄基 2，6－ 二异氰酸酯的混合物(86.7g，0.50 摩尔)。搅拌该混合物并加热到 75℃保持 1 小时，以完成醇－异氰酸酯反应。然后冷却该混合物，并加入 250g 乙酸戊酯，随后加入 4.23g 于二甲苯(0.7 摩尔%，基于二异氰酸酯) 中的 3－甲基－1－苯基－2－磷烯－1－氧化物催化剂的 16%(重量比)溶液。搅拌该混合物并加热至 60℃保持 5 小时，然后加热至 80℃保持 25.5 小时，最后加热至 100℃保持 2 小时。该反应进行之后，测量由于二氧化碳挥发而造成的重量降低，并分别测量碳化二亚胺和异氰酸酯于 2130 和 2270cm^{-1} 的 *IR* 带的相对强度。当得到理论重量降低(11.1g)时，中断加热。将物料冷却并转移到密闭容器中。该产物单官能碳化二亚胺(*MCDI*2)含有 50%固体不溶物。

式 3.1 组合物 *MCDI* 2。



MCDI 2　　平均 n = 7.3

形成含水组合物 5—6(*WC*5—*WC*6)和比较组合物 *D*

每个组合物的加入和形成步骤如下。将 5%*MCDI* 1 或 5% *MCDI* 2 固体(基于固体)加到试样 1 中。24 小时之后，用 7% NH_4OH 将试样的 *pH* 调至 8.0，并加入 20%(以胶乳聚合物固体为基) 3/1 ***Butyl Cellosolve***™/***Butyl Carbitol***™ 混合物(表 3.2)。平衡一天后，加水将粘度调为 20 秒(于 #2*Zahn* 杯)。

表 3.2 含水组合物 *WC*5—*WC*6 和比较组合物 *D*

比较组合物 *D*

100g 试样 1

＋ 2.2 ***Butyl Carbitol***™

＋ 6.6 ***Butyl Cellosolve***™

＋ 22.6g 水

＋ 7% NH_4OH 至 *pH* 8.0

组合物 *WC*5

100g 试样 1

+ 2.64g *MCDI* 2(50% 乙酸戊酯)

+ 2.2 ***Butyl Carbitol***^{TM}

+ 6.6 ***Butyl Cellosolve***^{TM}

+ 12.6g 水

+ 7% NH_4OH 至 *pH* 8.0

组合物 *WC*6

100g 试样 1

+ 2.64g *MCDI* 1(50% 乙酸戊酯)

+ 2.2 ***Butyl Carbitol***^{TM}

+ 6.6 ***Butyl Cellosolve***^{TM}

+ 12.6g 水

+ 7% NH_4OH 至 *pH* 8.0

喷涂含水组合物 5—6(*WC*5—*WC*6)和比较组合物 *D*,并评价微泡。通过喷涂每个组合物的一涂层于黑色玻璃上面评价喷涂性能。用常规带有 *EX* 喷嘴和 # 30 的吸力进料喷枪(***DeVilbiss MBC***)喷涂涂层。空气压力为 45 ***psi***。该底板被喷板并于 90°*F*/20% *RH* 干燥。用 70 倍显微镜测定气泡密度,并测量最终干膜中每平方毫米的气泡数。结果列于表 3—3。

表 3—3 实施例 3 的喷涂结果

组　合　物	MF[1]
比较组合物D	43.5
WC5	4.1
WC6	1

1. 气泡中每平方毫米的微泡密度

与不是本发明的不含活性改性剂的比较组合物 *D* 相比，本发明组合物 *WC5*—*WC6* 的干喷涂含水组合物呈现较低含量的微泡。