

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 03805050.1

[51] Int. Cl.

C08F 8/00 (2006.01)
C08F 210/10 (2006.01)
C08F 220/00 (2006.01)
B05D 7/00 (2006.01)

[45] 授权公告日 2007 年 2 月 14 日

[11] 授权公告号 CN 1300185C

[22] 申请日 2003.1.29 [21] 申请号 03805050.1

[30] 优先权

[32] 2002. 2. 15 [33] US [31] 10/077,645

[86] 国际申请 PCT/US2003/002629 2003.1.29

[87] 国际公布 WO2003/070781 英 2003.8.28

[85] 进入国家阶段日期 2004.9.1

[73] 专利权人 PPG 工业俄亥俄公司

地址 美国俄亥俄州

[72] 发明人 S·科卡 E·R·科尔里奇

G·J·科勒姆 J·B·奥德怀尔

J·E·普尔 V·A·特雷特尔

[56] 参考文献

US5115083 A 1992.5.19

GB1339981 A 1973.12.5

GB1213171 A 1970.11.18

审查员 闫 宇

[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 任宗华

权利要求书 4 页 说明书 91 页

[54] 发明名称

含有异丁烯型单体交替共聚物的热固性组合物

[57] 摘要

一种热固性组合物，含有未胶凝的共聚物组合物和交联剂。未胶凝的共聚物组合物含有包含官能团的共聚物，该共聚物含有得自于给体单体组合物的交替性残基的链段，其中所说的给体单体组合物含有受体单体组合物。给体单体组合物含有异丁烯和二异丁烯中的一种或两种，并且受体单体组合物含有丙烯酸型单体和含官能团的单体。未胶凝的共聚物组合物基本上不含过渡金属和路易斯酸，并且共聚物基本上不含马来酸酯型单体残基和富马酸酯型单体残基。交联剂具有至少两个对共聚物的官能团呈反应活性的官能团。热固性组合物可以是液体、粉末或分散的形式并且可以通过传统的涂布方法或电涂方法来涂敷。

1、一种液体热固性组合物，含有：

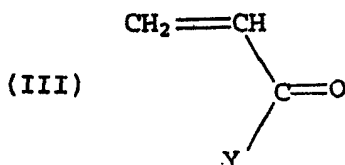
(a) 未胶凝的共聚物组合物，该组合物含有包含得自于给体单体组合物和受体单体组合物的给体单体和受体单体交替性残基的链段，其中所说的给体单体组合物含有选自异丁烯、二异丁烯、二聚戊烯和异戊二烯醇的一种或多种单体，并且所说的受体单体组合物含有具有官能团或不具有官能团的丙烯酸型单体，其中所说的未胶凝的共聚物组合物基本上不含过渡金属，路易斯酸，马来酸酯型单体残基和富马酸酯型单体残基；和

(b) 交联剂，该交联剂具有至少两个对组合物(a)共聚物的官能团呈反应活性的官能团。

2、权利要求 1 的热固性组合物，其中共聚物的数均分子量为 500-16,000 并且多分散性指数为小于 4。

3、权利要求 1 的热固性组合物，其中受体单体组合物还含有丙烯腈。

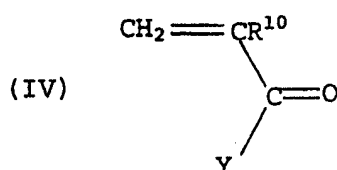
4、权利要求 1 的热固性组合物，其中具有官能团或不具有官能团的丙烯酸型单体是以下结构(III)所述的一种或多种：



其中 Y 选自 $-\text{NR}^3$ 、 $-\text{O}-\text{R}^5-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{NR}^3$ 和 $-\text{OR}^4$ ； R^3 选自 H、直链或支链 C_1-C_{20} 烷基和直链或支链 C_1-C_{20} 羟烷基； R^4 选自 H、羟基官能聚(氧化乙烯)、羟基官能聚(氧化丙烯)、直链或支链 C_1-C_{20} 烷基、羟烷基、芳基和芳烷基、直链或支链 C_1-C_{20} 氟烷基、氟芳基或氟芳烷基、硅氧烷基、聚硅氧烷基、烷基硅氧烷基、乙氧基化三甲基甲硅烷基硅氧烷基团和丙氧基化三甲基甲硅烷基硅氧烷基；并且 R^5 是二价直链或支链 C_1-C_{20} 亚烷基连接基。

5、权利要求 1 的热固性组合物，其中具有官能团或不具有官能团

的丙烯酸型单体具有以下结构(IV):

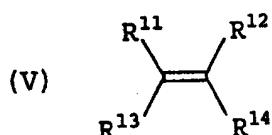


其中 R^{10} 是 H 或 C_1-C_4 烷基并且 Y 表示选自含有一种或多种官能团的 C_1-C_{20} 烷基、芳基、烷芳基和芳烷基的至少一种基团, 其中所说的官能团选自环氧, 环氧乙烷, 羧酸, 羟基, 酰胺, 噁唑啉, 乙酰乙酸酯, 异氰酸酯, 氨基甲酸酯, 胺, 胺盐, 季胺, 硫醚, 硫化物, 铕盐和磷酸酯。

6、权利要求 4 的热固性组合物, 其中受体单体组合物含有选自丙烯酸甲酯, 丙烯酸乙酯, 丙烯酸丁酯, 丙烯酸异丁酯, 丙烯酸异冰片酯, 丙烯酸 2-乙基己酯和氯三氟乙烯中的一种或多种单体。

7、权利要求 1 的热固性组合物, 其中具有官能团或不具有官能团的丙烯酸型单体是选自丙烯酸羟基乙酯, 甲基丙烯酸羟基乙酯, 丙烯酸羟基丙酯, 甲基丙烯酸羟基丙酯, 丙烯酸, 甲基丙烯酸, 丙烯酰胺, 甲基丙烯酰胺, 丙烯酸缩水甘油酯, 甲基丙烯酸缩水甘油酯, 2-异氰酸根合乙基丙烯酸酯; 2-异氰酸根合乙基甲基丙烯酸酯, 2-异氰酸根合丙基丙烯酸酯, 2-异氰酸根合丙基甲基丙烯酸酯, 丙烯酸 2-噁唑啉乙酯, 甲基丙烯酸 2-噁唑啉乙酯, 丙烯酸 2-噁唑啉丙酯, (甲基)丙烯酸 2-噁唑啉丙酯, 丙烯酸羟基乙酯的乙酰乙酸酯, 甲基丙烯酸羟基乙酯的乙酰乙酸酯, 丙烯酸羟基丙酯的乙酰乙酸酯, 甲基丙烯酸羟基丙酯的乙酰乙酸酯, (甲基)丙烯酸 2-氨基甲酰基氧基乙酯, 丙烯酸 2-氨基甲酰基氧基乙酯, 甲基丙烯酸 2-氨基甲酰基氧基丙酯, 正丁氧基甲基丙烯酰胺和正丁氧基甲基甲基丙烯酰胺中的一种或多种。

8、权利要求 1 的热固性组合物, 其中共聚物还含有得自以下通式 V 的单体的一种或多种单体残基:



其中 R^{11} 、 R^{12} 和 R^{14} 独立地选自 H, CF_3 , 1-20 碳原子的直链或支链烷基、芳基, 2-10 碳原子的不饱和直链或支链链烯基或链炔基, 取代有卤素的 2-6 碳原子不饱和直链或支链链烯基, C_3-C_8 环烷基, 杂环基和苯基; R^{13} 选自 H, C_1-C_6 烷基, $COOR^{15}$, 其中 R^{15} 选自 H, 碱金属, C_1-C_6 烷基和芳基。

9、权利要求 1 的热固性组合物, 其中共聚物组合物(a)中共聚物的具有官能团的丙烯酸型单体具有选自环氧, 环氧乙烷, 羧酸, 羟基, 酰胺, 噁唑啉, 乙酰乙酸酯, 异氰酸酯, 羟甲基, 羟甲基醚和氨基甲酸酯的官能团, 其中交联剂(b)的官能团对共聚物组合物(a)中共聚物的官能团是反应活性的, 并且其中交联剂(b)的官能团选自环氧, 环氧乙烷, 羧酸, 羟基, 多元醇, 异氰酸酯, 封端异氰酸酯, 胺, 氨基塑料, 羟甲基, 羟甲基醚和 β -羟基烷基酰胺。

10、权利要求 9 的热固性组合物, 其中具有官能团的丙烯酸型单体的官能团是羟基, 并且交联剂(b)的官能团是封端多异氰酸酯, 其中封端多异氰酸酯交联剂的封端基团选自羟基官能的化合物, 1H-吡咯, 内酰胺, 酮肟, 及其混合物。

11、权利要求 10 的热固性组合物, 其中封端基团选自苯酚, 对-羟基甲基苯甲酸酯, 1H-1, 2, 4-三唑, 1H-2, 5-二甲基吡唑, 2-丙酮肟, 2-丁酮肟, 环己酮肟, ϵ -己内酰胺, 及其混合物。

12、权利要求 10 的热固性组合物, 其中所说的封端多异氰酸酯交联剂的多异氰酸酯选自 1, 6-亚己基二异氰酸酯, 环己烷二异氰酸酯, α, α' -亚二甲苯基二异氰酸酯, $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -四甲基亚二甲苯基二异氰酸酯, 1-异氰酸根合-3, 3, 5-三甲基-5-异氰酸根合甲基环己烷, 二异氰酸根合-二环己基甲烷, 所说的多异氰酸酯的二聚物, 所说的多异氰酸酯的三聚物, 及其混合物。

13、权利要求 1 的热固性组合物, 其中官能性聚合物具有的官能团当量为 100-5, 000 克/当量。

14、权利要求 10 的热固性组合物, 其中封端多异氰酸酯交联剂中异氰酸酯当量与羟基官能的共聚物中羟基当量的当量比在 1: 3-3 : 1

范围内。

15、权利要求 10 的热固性组合物，其中封端多异氰酸酯交联剂的存在量为 1-45wt%，以树脂固体的总重量计，并且羟基官能的共聚物的存在量为 55-99wt%，以树脂固体的总重量计。

16、权利要求 9 的热固性组合物，其中具有官能团的丙烯酸型单体含有环氧乙烷官能团并且交联剂 (b) 是具有 4-20 碳原子的羧酸官能的化合物。

17、权利要求 16 的热固性组合物，其中羧酸交联剂选自十二烷二酸，壬二酸，己二酸，1,6-己二酸，琥珀酸，庚二酸，癸二酸，马来酸，柠檬酸，衣康酸，乌头酸，及其混合物。

18、权利要求 9 的热固性组合物，其中具有官能团的丙烯酸型单体含有羧酸官能团并且交联剂 (b) 是 β -羟基烷基酰胺化合物。

19、权利要求 1 的热固性组合物，其中挥发性有机化合物含量小于 3.5wt%。

含有异丁烯型单体交替共聚物的热固性组合物

1. 技术领域

本发明总的来说涉及热固性组合物，该组合物含有乙烯基单体的共聚物。更具体说，本发明涉及热固性组合物，该组合物含有异丁烯型单体的官能共聚物。

2. 背景技术

减少涂料组合物的环境影响，具体说是与在其使用过程中挥发性有机物排放空气中有关的环境影响，已经成为不间断研究的对象并且近年来有了发展。因此，高固体含量的液体和粉末涂料越来越引起人们的兴趣，这部分归因于它们所固有的低挥发性有机物含量(VOC)，从而可以明显减少涂敷过程中的空气排放。尽管热塑性和热固性涂料组合物都可商购获得，但热固性涂料一般来说是更合意的，因为它们具有优越的物理性能，例如，硬度和耐溶剂性。

低 VOC 涂料在汽车原始设备制造(OEM)市场中是特别合意的，因为所用的涂料具有相对大的体积。然而，除了要求低 VOC 含量外，汽车制造商对所用的涂层具有非常严格的性能要求。例如，汽车 OEM 透明顶涂层一般要求同时具有良好的外部耐久性、耐酸侵蚀性和耐水斑性及出色的光泽和外观。尽管液体顶涂层涂料含有，例如，封端多异氰酸酯和多元醇组分，可以提供这些性能，但它们具有不合意的缺陷，即相对于较高固体含量的液体涂料或粉末涂料而言具有较高的 VOC 含量，而较高固体含量的液体涂料或粉末涂料具有基本上零的 VOC 含量。

含有多元醇和封端多异氰酸酯组分的涂料组合物(“异氰酸酯固化型涂料”)是已知的，并且为在许多应用中使用而开发，如工业用和汽车 OEM 顶涂层。这种异氰酸酯固化型涂料组合物在，例如，US 专利 4,997,900, 5,439,896, 5,508,337, 5,554,692 和 5,777,061 中都有

描述。然而，它们的使用由于在如下方面中的缺陷而受到限制，例如，流动，外观和储藏稳定性。异氰酸酯固化型涂料组合物一般含有具有两个或更多个封端异氰酸酯基团的交联剂，例如，用 ϵ -己内酰胺封端的 1-异氰酸根合-3,3,5-三甲基-5-异氰酸根合甲基环己烷的三聚物，和羟基官能的聚合物，例如，部分由丙烯酸羟基烷基酯和/或甲基丙烯酸羟基烷基酯制备的丙烯酸共聚物。

电沉积作为涂布涂敷方法牵涉在所加电势的影响条件下将成膜用组合物沉积在传导性底物上。电沉积在涂料工业中越来越重要，因为通过比较非电泳涂敷方式，电沉积提供了增加的油漆利用性、改进的防腐蚀性和低环境污染。

最初，用起阳极作用的被涂布的工件进行电沉积。这被熟知为阴离子电沉积。然而，在 1972 年，阳离子电沉积被商业性引入。自此，阳离子电沉积得到稳定地普及并且今天显然成为电沉积的最普遍的方法。世界各地，超过百分之 80 生产的汽车都是通过阳离子电沉积来获得底漆涂层的。

含有含活性氢的聚合物(其含有镧盐基团)的可电沉积涂料组合物是已知的并且做了许多用途开发，特别是为在可电沉积的汽车 OEM 底漆涂层中使用。这种可电沉积的涂料组合物一般含有交联剂和含活性氢的聚合物，其中所说的交联剂具有至少两个对活性氢基团呈反应活性的官能团，所说的含活性氢的聚合物含有镧盐基团。

在液体、粉末和可电沉积的涂料组合物中使用的官能性聚合物一般是无规共聚物，其中含有含官能团的丙烯酸型和/或甲基丙烯酸型单体。这种官能性共聚物中可以含有具有各自不同官能当量和聚合物链结构的聚合物分子的混合物。在这种共聚物中，官能团无规地沿着聚合物链排列。此外，官能团的量不能在聚合物分子中等分，以致于一些聚合物分子可能实际上不含官能团。

在热固性组合物中，三维交联网络的形成取决于官能当量以及含有它的各自聚合物分子的体系结构。具有很少或者不含反应活性官能团(或者具有不太可能参与交联反应的官能团，由于它们沿着聚合物链排

列)的聚合物分子会对三维交联网络的形成起很少作用或者不起作用,从而导致最终形成的热固性涂层的交联密度降低和物理性质不能达到最佳。

很多专利表示出可以在涂料组合物中使用含异丁烯的聚合物。例如,US 专利 6,114,489 (Vicari 等)公开了一种涂料组合物,其含有官能性丙烯酸树脂粘合剂;能够与丙烯酸型粘合剂的官能团反应的共反应物;脱气剂和高支化型聚酯流动和均化剂。异丁烯被提出可以作为在丙烯酸型粘合剂中的潜在共聚单体使用,作为长系列单体的一部分。US 专利 5,552,487 (Clark 等)公开了粉末涂料组合物,其含有具有反应活性官能团的共聚物和能够与共聚物反应活性官能团反应的适宜的交联剂。该共聚物是将官能性单体与其它单体共聚合来制备的,异丁烯是所列的很多可能的共聚单体中的一种。虽然在很多专利中只引用了两篇来表示使用异丁烯性共聚单体的可能性,但没有一篇真正显示或公开了这种共聚物的实施例。

没有发现涂料组合物中含有含异丁烯型单体的共聚物的实例,这个事实最可能的原因是归于异丁烯对丙烯酸型和甲基丙烯酸型单体通常没有反应活性。单体的反应竞聚比可以使用 Alfrey-Price Q-e 值来计算 (Robert Z. Greenley, Polymer Handbook, 第 4 版, Brandrup; Immergut and Gulke, 编者, Wiley & Sons, New York, NY, pp. 309-319 (1999))。计算可以使用下式 I 和 II 来进行:

$$\text{I} \quad r_1 = (Q_1/Q_2) \exp \{-e_1(e_1-e_2)\}$$

$$\text{II} \quad r_2 = (Q_2/Q_1) \exp \{-e_2(e_2-e_1)\}$$

其中 r_1 和 r_2 是单体 1 和 2 的各自的反应竞聚比,并且 Q_1 和 Q_2 及 e_1 和 e_2 是各自单体的各自反应活性和极性值 (O'dian, Principals of Polymerization, 第 3 版, Wiley-Interscience, New York, NY, 第 6 章, pp. 452-467 和 489-491 (1991))。表 1 显示了所选单体与异丁烯的计算反应竞聚比:

表 1

单体	r_1 (异丁烯)	r_2
丙烯酸甲酯	0.10	13.67
甲基丙烯酸缩水甘油酯	0.08	34.17
甲基丙烯酸	0.09	39.71

正如聚合物化学领域的技术人员可以领会的, 当 r_1 近似 0 并且 r_2 具有 10 或更大的值时, 单体 2 对于两个单体都是反应活性的并且单体 1 对两个单体都不是反应活性的。换句话说, 制备具有两种单体都具有显著量的共聚物是极其困难的。因而找不到含有含异丁烯型单体的共聚物的涂料组合物的实例也就不足为怪了, 因为这些单体不趋于共聚。

在一些情形中, 据观察不容易均聚的单体能够彼此快速共聚。最典型的情况出现在当将强电子供给单体与强电子接受单体混合时, 从中经过自由基引发后产生规则的交替共聚物。马来酸酐是广泛使用的强电子接受单体的实例。苯乙烯和乙烯基醚是电子供给单体的典型实例。诸如马来酸酐-苯乙烯等的体系, 已知可以形成电荷转移络合物, 其倾向于在引发之前将单体放在交替性序列中。使用自由基引发剂将有序的单体“缚结”在一起, 形成交替共聚物 (Cowie, Alternating Copolymers, Plenum, New York (1985)).

US 专利 2, 378, 629 (Hanford) 和 4, 151, 336 (Sackman 等) 公开了即使当将中度电子供给单体, 如二异丁烯, 与强电子受体单体, 如马来酸酐, 共聚也产生交替性共聚物。

当将中度电子供给单体, 如异丁烯, 与中度电子接受单体, 如丙烯酸酯, 共聚时导致电子供给单体的差的掺入。例如, 异丁烯 (IB) 和丙烯酸型单体的自由基共聚导致产生的共聚物含有不超过 20-30% 的 IB 并且具有低分子量, 这是由于 IB 的链转移下降。这种 IB 共聚的实例在 US 专利 2, 411, 599 (Sparks 等) 和 2, 531, 196 (Brubaker 等) 中有所公开。

共轭单体, 例如丙烯酸酯和丙烯腈, 据显示在路易斯酸如卤化烷基铝的存在下, 与诸如丙烯、异丁烯和苯乙烯等的单体反应, 得到 1: 1 的交替共聚物。当路易斯酸与丙烯酸酯的浓度比为 0.9 并且 IB 的浓度

大于丙烯酸酯的浓度时,才获得交替共聚物 (Hirooka 等, J. Polym. Sci. Polym. Chem., 11, 1281 (1973))。金属卤化物可通过与单体络合而改变单体的反应活性。电子给体单体-电子受体单体-金属卤化物络合物导致交替共聚物 (Mashita 等, Polymer, Vol. 36, No. 15, pp. 2973-2982, (1995))。

IB 和丙烯酸甲酯 (MA) 的共聚物也可以通过使用倍半氯化乙基铝和过氧化 2-甲基戊酰基作为引发体系来获得。所得的共聚物具有交替性结构, 在 EtAlCl_2 (10 摩尔%, 相对于 MA) 的存在下具有低的 (Kuntz 等, J. Polym. Sci. Polym. Chem., 16, 1747 (1978)) 或高的全同立构规整度 (Florjanczyk 等, Makromol Chem., 183, 1081 (1982))。

IB 与丙烯酸酯的共聚物的另一种制作方法是涉及使用卤化烷基硼, 据发现其在形成交替共聚物中比卤化烷基铝更具活性。所得的共聚物是具有高拉伸强度和高热分解温度的弹性体, 具有良好的耐油性, 特别是在高温下 (Mashita 等, Polymer, 36, 2983 (1995))。

US 专利 5,807,937 (Matyjaszewski 等) 公开了一种使用原子转移自由基聚合 (ATRP) 过程制作异丁烯和丙烯酸甲酯的交替共聚物的方法。该方法需要使用适宜的 ATRP 引发剂, 如 1-苯基乙基溴化物, 和适宜的过渡金属盐, 如具有配位体的 CuBr , 其中配位体如 2,2'-联吡啶, 以便进行聚合过程中的复杂的氧化还原引发和增长步骤。

当使用路易斯酸或 ATRP 引发体系时, 只能获得含有相对高含量 ($\geq 30 \text{ mol } \%$) IB 和丙烯酸酯的共聚物。为使聚合物商业上可用, 由这些工艺生产聚合物需要花费进行清除的成本和时间, 以便除去过渡金属盐和/或路易斯酸的残留物。

含有与共聚物掺和的路易斯酸和/或过渡金属的共聚物组合物, 当在涂料组合物中商业使用时, 可以具有许多缺陷。首先, 一些路易斯酸和过渡金属是毒性的, 并且如果将它们沥滤出共聚物并进入环境中, 则将具有不利的环境影响。其次, 在涂布应用中, 当将涂层暴置于 UV 光线中时, 路易斯酸和过渡金属会导致颜色稳定性差或者简单地通过其它反应或相互作用引起涂层变色。此外, 路易斯酸和过渡金属可以与涂料

制剂中的其它成分反应，导致产生不期望的性能，如造成所给涂料制剂的保质期缩短。

期望开发热固性组合物，其含有具有定义明确的聚合物链结构的官能性共聚物。具体说，含有异丁烯型单体的基本上不含路易斯酸和过渡金属的交替共聚物是合意的。这种组合物能够具有较低的 VOC 含量(归于较低粘度)以及有利性能的组合，特别是在涂料应用中。

发明内容

本发明涉及一种液体热固性组合物，该组合物含有未胶凝的(a)共聚物组合物和(b)交联剂。未胶凝的共聚物组合物中含有含官能团的共聚物，该共聚物含有得自于给体单体组合物和受体单体组合物的给体单体和受体单体交替性残基的链段。给体单体组合物含有异丁烯、二异丁烯、二聚戊烯和异戊二烯醇(isoprenol)的一种或组合，并且受体单体组合物含有丙烯酸型单体和含官能团的单体，如具有官能团或不具有官能团的丙烯酸型单体。未胶凝的共聚物组合物基本上不含过渡金属和路易斯酸，并且共聚物基本上不含马来酸酯型单体残基和富马酸酯型单体残基。交联剂具有至少两个对共聚物的官能团呈反应活性的官能团。

本发明还涉及一种热固性组合物，该组合物含有具有至少两个官能团的反应物和共聚物组合物的可共反应性固体颗粒混合物。共聚物组合物含有如上所述的含官能团的共聚物，该共聚物组合物基本上不含过渡金属和路易斯酸，并且共聚物基本上不含马来酸酯型单体残基和富马酸酯型单体残基。反应物的官能团不同于共聚物的官能团并且对共聚物的官能团是反应活性的。

本发明还涉及一种热固性组合物，该组合物含有分散在含水介质中的树脂相。树脂相含有未胶凝的共聚物组合物和固化剂。未胶凝的共聚物组合物中含有含官能团的共聚物，该共聚物含有得自于给体单体组合物的交替性残基的链段，其中所说的给体单体组合物含有受体单体组合物。给体单体组合物含有异丁烯、二异丁烯、二聚戊烯和异戊二烯醇的一种或组合，并且受体单体组合物含有丙烯酸型单体和含有一种或多种

活性氢基团及得自于含盐基团的单体的残基的单体。共聚物组合物基本上不含过渡金属和路易斯酸，并且共聚物基本上不含马来酸酯型单体残基和富马酸酯型单体残基。固化剂的官能团不同于共聚物的活性氢基团并且对其是反应活性的。

本发明还涉及一种涂布底物的方法，该方法包括给底物涂敷热固性组合物，将热固性组合物聚结，形成基本上连续的膜，并且将热固性组合物固化。热固性组合物是如上所述的液体热固性组合物或固体热固性组合物。本发明涉及使用上述方法涂布的底物。

本发明还涉及一种在含有阴极和阳极的电路中电涂起阴极作用的传导性底物的方法。将阴极和阳极浸入含水电涂布组合物中。该方法包括让电流经过阴极和阳极之间，引起电涂布组合物以基本上连续膜的形式沉积在底物上。电涂布组合物含有热固性组合物，该热固性组合物含有如上所述分散在含水介质中的树脂相。本发明涉及使用上述方法涂布的底物。

本发明还附加地涉及一种多组分复合涂层组合物，该组合物含有由着色成膜用组合物沉积的底涂层和涂敷在底涂层上面的透明顶涂层。顶涂层可以使用上述的涂敷本发明液体热固性组合物或固体热固性组合物的方法来涂敷。底涂层可以使用上述的涂敷本发明液体热固性组合物的方法、涂敷本发明固体热固性组合物的方法和/或本发明电涂传导性底物的方法来涂敷。多组分复合涂层组合物可以具有三层涂层，其中第一涂层可以是底漆涂层，含有本发明的热固性组合物，使用本发明的电涂传导性底物的方法来涂敷，第二涂层是如上所述的底涂层并且第三涂层是如上所述的顶涂层。

具体实施方式

操作实施例中的除外，或者有另外的说明，说明书和权利要求书中所用的指示成分数量、反应条件等的所有数值或表达式应当理解为，在所有情形中都被术语“约”所修饰。本专利申请中公开了各种数值范围。因为这些范围是连续的，因而它们包括位于最小和最大数值之间的每一

个数值。除非有另外特别的指示，本申请中的各种数值范围是近似值。

本文中所用的术语“共聚物组合物”意指含有合成型共聚物以及得自引发剂、催化剂和附随共聚物合成的其它组成的残基，但不是共价掺入其中的。这些被认为是共聚物组合物一部分的残基和其它组成一般与共聚物相混合或共混，以致于当在容器之间或者在溶剂或分散介质之间传递时它们趋于保留在共聚物中。

本文中所用的术语“基本上不含”意指物料以附带的杂质的形式存在。换句话说，该物料不是特意添加至所指的组合物中的，而是可能因为随着一部分有用的组合物组分以杂质的形式带入，而以次要量或不重要量存在。

术语“给体单体”和“受体单体”在本申请中通篇使用。对本发明而言，术语“给体单体”意指具有可聚合、烯键式不饱和基团的单体，其中所说的基团在烯式双键具有相对高的电子密度，并且术语“受体单体”意指具有可聚合、烯键式不饱和基团的单体，其中所说的基团在烯式双键中具有相对低的电子密度。这个概念通过 Alfrey-Price Q-e 方案定量至一定的程度 (Robert Z. Greenley, Polymer Handbook, 第 4 版, Brandrup, Immergut and Gulke, 编者, Wiley & Sons, New York, NY, pp. 309-319 (1999))。本文中提及的所有 e 值都是 Polymer Handbook 中所出现的，除非有另外的说明。

在 Q-e 方案中，Q 反映单体的反应活性并且 e 表示单体的极性，由此显示给定单体的可聚合、烯键式不饱和基团的电子密度。正值 e 说明单体具有相对低的电子密度并且是受体单体，如对马来酸酐的情形中，其具有的 e 值为 3.69。低值或负值 e 说明单体具有相对高的电子密度并且是给体单体，如对乙烯基乙基醚的情形中，其具有的 e 值为 -1.80。

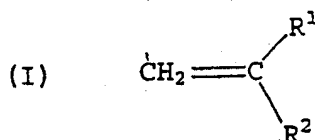
如本文所指出的，强受体单体意指包括那些 e 值大于 2.0 的单体。术语“温和受体单体”意指包括那些 e 值大于 0.5 的单体，最高至并且包括那些 e 值为 2.0 的单体。相反，术语“强给体单体”意指包括那些 e 值小于 -1.5 的单体并且术语“温和给体单体”意指包括那些 e 值小于

0.5 的单体至那些 e 值为 -1.5 的单体。

本发明涉及一种含有共聚物组合物的热固性组合物，其中所说的共聚物组合物含有含官能团的共聚物，该共聚物具有至少 30 mol %、在很多情形中至少 40 mol %、一般至少 50 mol %、在一些情形中至少 60 mol % 并且在其它情形中至少 75 mol % 的共聚物残基，其中所说的共聚物残基得自给体单体-受体单体对的交替性序列，具有以下结构的交替性单体残基单元：



其中 DM 表示来自给体单体的残基并且 AM 表示来自受体单体的残基。共聚物可以是 DM 和 AM 的 100% 交替共聚物。更具体说，共聚物的至少 15mol% 含有给体单体，其是异丁烯-型单体，具有以下结构 (I)：



其中 R^1 是直链或支链 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷基； R^2 是甲基，直链、环状或支链 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 烷基、链烯基、芳基、烷芳基和芳烷基中的一种或多种。此外，共聚物的至少 15mol% 含有丙烯酸型单体作为受体单体。基团 R^2 可以包括选自羟基，环氧，羧酸，醚，氨基甲酸酯和酰胺中的一种或多种官能团。

本发明的热固性组合物通常具有 VOC 含量小于 4 wt%，一般小于 3.5 wt% 并且很多时候小于 3 wt%。

注意，本发明的共聚物是掺入相对多部分的温和给体单体 (如结构 I 所述) 和温和受体单体 (其是丙烯酸型单体) 的交替性残基的共聚物。表 2 中列举了其 e 值被公开、可以作为结构 I 所述单体和丙烯酸型单体包含在本发明中的单体的非限定性实例。

表 2

所选单体的 Alfrey-Price e 值

单体	e 值
结构 1 的单体	
异丁烯	-1.20 ¹

二异丁烯	0.49 ²
丙烯酸型单体	
丙烯酸	0.88 ¹
丙烯酰胺	0.54 ¹
丙烯腈	1.23 ¹
丙烯酸甲酯	0.64 ¹
丙烯酸乙酯	0.55 ¹
丙烯酸丁酯	0.85 ¹
丙烯酸苄酯	1.13 ¹
丙烯酸缩水甘油酯	1.28 ¹

¹ Polymer Handbook, 第4版(1999)

² Rzaev 等, Eur. Polym. J., Vol. 24, No. 7, pp. 981-985 (1998)

本发明共聚物组合物是基本上不含马来酸酯单体残基和富马酸酯单体残基的, 它们通常具有大于 2.0 的 e 值。这些类型的多官能性单体给共聚物提供太多的官能团。由此可以产生问题, 例如, 在涂层中, 由于共聚物的过度官能性, 热固性组合物可能具有短的保质期。

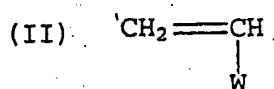
此外, 本发明共聚物组合物基本上不含过渡金属和路易斯酸, 它们如上所述在现有技术中被使用来制作温和给体单体和温和受体单体的交替共聚物。本发明在制备本发明的共聚物组合物中不利用过渡金属或路易斯酸辅剂, 因此, 就无需在聚合之后将它们除去并且所得的共聚物组合物不会遭受含有过渡金属或路易斯酸时所固有的缺陷。

本发明中可以使用任何适宜的给体单体。可以使用的适宜的给体单体包括强给体单体和温和给体单体。本发明特别适合用于制备其中使用温和给体分子的交替共聚物。本发明的共聚物可以含有由结构 I 所述的温和给体单体, 如异丁烯和二异丁烯、二聚戊烯和异戊二烯醇, 并且可以附加地含有其它适宜的温和给体单体。结构 I 的温和给体单体在共聚物组合物中的存在量为至少 15mol %, 在一些情形中至少 25 mol %, 一般至少 30mol % 并且在一些情形中至少 35 mol %。结构 I 的温和给体单

体在共聚物组合物中的存在量为最多 50 mol %，在一些情形中最多为 47.5 mol %，一般最多为 45 mol %，并且在一些情形中最多为 40 mol %。结构 I 的温和给体单体的使用量由欲掺入共聚物组合物的特性来决定。得自于结构 I 的温和给体单体的残基在共聚物组合物中的存在量可以是包含上述数值的任何数值范围。

可以在本发明中使用的适宜的其它给体单体包括，但不限于，乙烯，丁烯，苯乙烯，取代的苯乙烯，甲基苯乙烯，取代的苯乙烯，乙烯基醚，乙烯基酯，乙烯基吡啶，二乙烯基苯，乙烯基萘和二乙烯基萘。乙烯基酯包括羧酸的乙烯基酯，包括但不限于，乙酸乙烯酯，丁酸乙烯酯，乙烯基 3,4-二甲氧基苯甲酸酯和乙烯基苯甲酸酯。其它给体单体的使用是非必须的，当存在其它给体单体时，它们的存在量为共聚物组合物的至少 0.01mol %，通常是至少 0.1 mol %，一般至少 1 mol %，并且在一些情形中至少 2 mol %。其它给体单体的存在量可以为最多 25 mol %，在一些情形中最多为 20 mol %，一般最多为 10 mol %，并且在一些情形中最多为 5 mol %。其它给体单体的使用量由欲掺入共聚物组合物的特性来决定。得自其它给体单体的残基在共聚物组合物中的存在量可以是包含上述数值的任何数值范围。

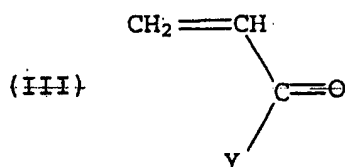
共聚物组合物沿共聚物链含有受体单体作为交替性给体单体-受体单体单元的一部分。可以使用任何适宜的受体单体。适宜的受体单体包括强受体单体和温和受体单体。适宜的受体单体的一类非限定性实例是由以下结构 (II) 所示的单体：



其中 W 选自 -CN、-X 和 -C(=O)-Y，其中 Y 选自 -NR³、-O-R⁵-O-C(=O)-NR³ 和 -OR⁴；R³ 选自 H、直链或支链 C₁-C₂₀ 烷基和直链或支链 C₁-C₂₀ 烷基醇；R⁴ 选自 H、聚(氧化乙烯)、聚(氧化丙烯)、直链或支链 C₁-C₂₀ 烷基、烷基醇、芳基和芳烷基、直链或支链 C₁-C₂₀ 氟烷基、氟芳基和氟芳烷基、硅氧烷基团、聚硅氧烷基团、烷基硅氧烷基团、乙氧基化三甲基甲硅烷基硅氧烷基团和丙氧基化三甲基甲硅烷基硅氧烷基团。

基团； R^5 是二价直链或支链 C_1-C_{20} 烷基连接基；并且 X 是卤化物。

可以包含在本发明共聚物组合物中的一类温和受体单体是丙烯酸型受体单体，如具有官能团或不具有官能团的丙烯酸型单体。适宜的丙烯酸型受体单体包括以下结构 (III) 所述的单体：



其中 Y 选自 $-\text{NR}^3$ 、 $-\text{O}-\text{R}^5-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{NR}^3$ 和 $-\text{OR}^4$ ； R^3 选自 H 、直链或支链 C_1-C_{20} 烷基和直链或支链 C_1-C_{20} 羟烷基； R^4 选自 H 、聚(氧化乙烯)、聚(氧化丙烯)、如羟基官能聚(氧化乙烯)、羟基官能聚(氧化丙烯)、直链或支链 C_1-C_{20} 烷基、烷基醇、芳基和芳烷基、直链或支链 C_1-C_{20} 氟烷基、氟芳基或氟芳烷基、硅氧烷基团、聚硅氧烷基团、烷基硅氧烷基团、乙氧基化三甲基甲硅烷基硅氧烷基团和丙氧基化三甲基甲硅烷基硅氧烷基团；并且 R^5 是二价直链或支链 C_1-C_{20} 亚烷基连接基。

一种特别适用类型的丙烯酸型受体单体是由结构 III 所述的单体，其中 Y 包括环氧，环氧乙烷，羧酸，羟基，羟甲基，羟甲基醚，酰胺，噁唑啉，乙酰乙酸酯，异氰酸酯，氨基甲酸酯，伯胺，仲胺盐，季胺，硫醚，硫化物，铈盐或磷酸酯中的至少一种官能团。

适宜的受体单体的实例包括，但不限于，丙烯酸羟基乙酯，丙烯酸羟基丙酯，丙烯酸，丙烯酸甲酯，丙烯酸乙酯，丙烯酸丁酯，丙烯酸异丁酯，丙烯酸异冰片酯，丙烯酸二甲基氨基乙酯，丙烯酰胺，丙烯酸全氟甲基乙酯，丙烯酸全氟乙基乙酯，丙烯酸全氟丁基乙酯，丙烯酸三氟甲基苄酯，全氟烷基乙基，丙烯酰氧基烷基末端的聚二甲基硅氧烷，丙烯酰氧基烷基三(三甲基甲硅烷氧基硅烷)和丙烯酰氧基烷基三甲基甲硅烷氧基末端的聚氧化乙烯，三氟氯乙烯，丙烯酸缩水甘油酯，丙烯酸 2-乙基己酯和正丁氧基甲基丙烯酰胺。

结构 III 的丙烯酸型受体单体在共聚物组合物中的存在量为至少 15 mol %，在一些情形中至少 25 mol %，一般至少 30 mol %，并且在一些情形中至少 35 mol %。结构 III 的丙烯酸型受体单体在共聚物组合物中的存在量为最多为 50 mol %，在一些情形中最多为 47.5 mol %，一般最多为 45 mol %，并且在一些情形中最多为 40 mol %。结构 III

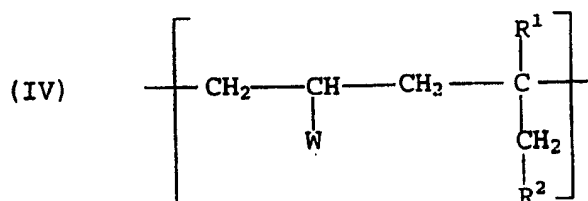
的丙烯酸型受体单体的使用量由欲掺入共聚物组合物的特性来决定。得自结构 III 丙烯酸型受体单体的残基在共聚物组合物中的存在量可以是包含上述数值的任何数值范围。

可以在本发明中使用的适宜的其它温和受体单体包括，但不限于，丙烯腈，甲基丙烯腈，乙烯基卤化物，巴豆酸，乙烯基烷基磺酸酯和丙烯醛。乙烯基卤化物包括，但不限于，氯乙烯和偏二氟乙烯。其它温和受体单体的使用是非必须的，当存在其它温和受体单体时，它们的存在量为共聚物组合物的至少 0.01mol %，通常是至少 0.1 mol %，一般至少 1 mol %，并且在一些情形中至少 2 mol %。其它受体单体的存在量可以为最多 35 mol %，在一些情形中最多为 25 mol %，一般最多为 15 mol %，并且在一些情形中最多为 10 mol %。其它受体单体的使用量由欲掺入共聚物组合物的特性来决定。得自其它受体单体的残基在共聚物组合物中的存在量可以是包含上述数值的任何数值范围。

本发明共聚物的分子量为至少 250，在很多情形中至少 500，一般至少 1,000，并且在一些情形中至少 2,000。本发明共聚物的分子量可以最高为 1,000,000，在很多情形中最高为 500,000，一般最高为 100,000，并且在一些情形中最高为 50,000。某些应用要求本发明共聚物的分子量不超过 30,000，在一些情形中不超过 25,000，在其它情形中不超过 20,000，并且在某些情形中不超过 16,000。共聚物的分子量基于欲掺入共聚物组合物的特性来选择。共聚物的分子量可以是在包含上述数值的任何数值范围内变化。

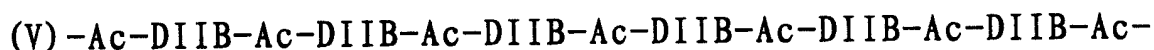
共聚物的多分散性指数(PDI)不总是关键。共聚物的多分散性指数通常小于 4，在很多情形中小于 3.5，一般小于 3.0，并且在一些情形中小于 2.5。如本文和权利要求书中所用的，“多分散性指数”是由以下等式测定的： $(\text{重均分子量}(M_w) / \text{数均分子量}(M_n))$ 。单分散性聚合物的 PDI 为 1.0。此外，本文中所用的 M_n 和 M_w 是使用聚苯乙烯标准通过凝胶渗透色谱法测定的。

在本发明共聚物组合物的一个实施方案中，给体单体-受体单体对的交替性序列是具有以下交替性结构 IV 的残基：



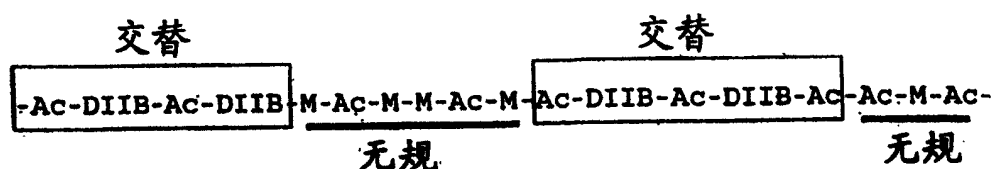
其中 R^1 , R^2 和 W 如上定义。一个特别优选的实施方案是其中含有基团 W 的单体残基得自于一种或多种丙烯酸型单体, 并且含有基团 R^1 和 R^2 的单体残基得自于二异丁烯、异丁烯、二聚戊烯和异戊二烯醇中的一种或其组合。本发明的共聚物组合物还可以含有其它可聚合的烯键式不饱和单体。

本发明的共聚物组合物可以具有在交替性体系结构中全部是掺入的单体残基。具有二异丁烯 (DIIB) 和丙烯酸型单体 (Ac) 100% 交替性体系结构的共聚物链段的一个非限定性实例由以下结构 V 所示:



然而, 在大部分情形中, 本发明的共聚物可以含有交替性链段和无规链段, 如结构 VI 所示的, 其是 DIIB、Ac 和其它单体 M 的共聚物:

(VI)



结构 VI 显示了本发明的一个实施方案, 其中共聚物可以含有如方框内所示的交替性链段和下划线链段所示的无规链段。

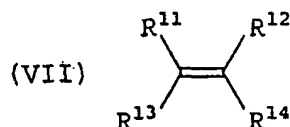
共聚物的无规链段可以含有没有被通过交替性体系结构方式掺入共聚物组合物中的给体或受体单体残基。共聚物组合物的无规链段还可以含有得自其它烯键式不饱和单体的残基。如本文所述, 所有针对得自给体单体-受体单体对交替性序列的聚合物链段的引用意指包括如结构 VI 方框内所示的单体残基的链段。

其它烯键式不饱和单体包括传统上没有被分类作受体单体或给体单体的任何适宜的单体。

其它烯键式不饱和单体 (结构 VI 中的残基 M) 得自至少一种烯键式

不饱和、可自由基聚合的单体。如本文和权利要求书中所用的“烯键式不饱和、可自由基聚合的单体”和类似术语，意指包括乙烯基单体，烯丙型单体，烯烃和其它可自由基聚合且没有被分类为给体单体或受体单体的烯键式不饱和单体。

乙烯基单体类单体(从中可以获得M)包括，但不限于得自以下通式VII所示单体的单体残基：

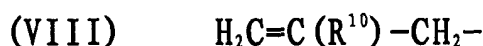


其中 R^{11} 、 R^{12} 和 R^{14} 独立地选自 H, CF_3 , 1-20 碳原子的直链或支链烷基、芳基, 2-10 碳原子的不饱和直链或支链链烯基或链炔基, 取代有卤素的 2-6 碳原子不饱和直链或支链链烯基, C_3-C_8 环烷基, 杂环基和苯基; R^{13} 选自 H, C_1-C_6 烷基, $COOR^{15}$, 其中 R^{15} 选自 H, 碱金属, C_1-C_6 烷基, 缩水甘油基和芳基。

可以在本发明中使用的其它单体, M, 的具体实例包括甲基丙烯酸型单体和烯丙型单体。残基 M 可以得自烷基中具有 1-20 碳原子的甲基丙烯酸烷基酯中的至少一种。烷基中具有 1-20 碳原子的甲基丙烯酸烷基酯的具体实例(从中可以获得残基 M)包括, 但不限于, 甲基丙烯酸甲酯, 甲基丙烯酸乙酯, 甲基丙烯酸丙酯, 甲基丙烯酸异丙酯, 甲基丙烯酸丁酯, 甲基丙烯酸异丁酯, 甲基丙烯酸叔丁酯, 甲基丙烯酸 2-乙基己酯, 甲基丙烯酸月桂酯, 甲基丙烯酸异冰片酯, 甲基丙烯酸环己酯, 甲基丙烯酸 3, 3, 5-三甲基环己酯, 以及官能性甲基丙烯酸酯, 如甲基丙烯酸羟基烷基酯, 环氧乙烷官能的甲基丙烯酸酯和羧酸官能的甲基丙烯酸酯。

残基 M 可以选自具有一个以上甲基丙烯酸酯基团的单体, 例如, 甲基丙烯酸酐和二甘醇双(甲基丙烯酸酯)。

如本文和权利要求书中所用的“烯丙型单体(s)”意指含有取代和/或未取代烯丙官能团的单体, 即, 一种或多种由以下通式 VIII 所示的基团,



其中 R^{10} 是氢，卤素或 C_1-C_4 烷基。最通常地， R^{10} 是氢或甲基，并且结果通式 VII 表示未取代的(甲代)烯丙基，其包括烯丙基和甲代烯丙基。烯丙型单体的实例包括，但不限于，(甲代)烯丙醇；(甲代)烯丙基醚，如甲基(甲代)烯丙基醚；羧酸的烯丙酯，如乙酸(甲代)烯丙酯，丁酸(甲代)烯丙酯，(甲代)烯丙基 3,4-二甲氧基苯甲酸酯和(甲代)烯丙基苯甲酸酯。

本发明共聚物组合物通过包括以下步骤的方法来制备：(a)提供含有一种或多种结构 I 给体单体的给体单体组合物；(b)将含有一种或多种受体单体的烯键式不饱和单体组合物与(a)混合，形成基本上不含马来酸酯和富马酸酯型单体的总单体组合物；并且(c)将总单体组合物在自由基引发剂的存在下，于基本上不含过渡金属和路易斯酸的条件下聚合。在本发明的一个实施方案中，烯键式不饱和单体组合物含有结构 III 的单体。

在本发明方法的一个实施方案中，以丙烯酸型受体单体的量为基础计，结构 I 的单体以摩尔过量的量存在。为保证所需交替性体系结构的形成，本发明中可以使用任何过量的结构 I 单体。以丙烯酸型受体单体的量为基础计，结构 I 单体的过量可以是至少 10 mol %，在一些情形中最多为 25 mol %，一般最多为 50 mol %，并且在一些情形中最多为 100 mol %。当结构 I 单体的摩尔过量太高时，该方法按商业规模进行是不经济的。

在本发明方法的另一个实施方案中，丙烯酸型受体单体以总单体组合物的至少 15 mol % 的量存在，在一些情形中 17.5 mol %，一般至少 20 mol %，并且在一些情形中 25 mol %。丙烯酸型受体单体还可以是以总单体组合物的最多 50 mol % 的量存在，在一些情形中最多为 47.5 mol %，一般最多为 45 mol %，并且在一些情形中最多为 40 mol %。丙烯酸型受体单体的使用量由欲掺入共聚物组合物的特性来决定。丙烯酸型受体单体在单体组合物中的存在量可以是在包含上述数值的任何数值范围内。

本发明方法的烯键式不饱和单体组合物可以含有如上所述的其它

给体单体以及命名为 M 且如上所述的其它单体。其它温和受体单体的使用在本发明方法中是非必须的。当存在其它温和受体单体时，它们的存在量为共聚物组合物的至少 0.01 mol %，通常是至少 0.1 mol %，一般至少 1 mol %，并且在一些情形中为总单体组合物的至少 2 mol %。其它受体单体的存在量可以为总单体组合物的最多 35 mol %，在一些情形中最多为 25 mol %，一般最多为 15 mol %，并且在一些情形中最多为 10 mol %。其它受体单体的使用量由欲掺入共聚物组合物的特性来决定。得自其它受体单体的残基在共聚物组合物中的存在量可以是包含上述数值的任何数值范围。

使用其它单体，M，在本发明方法中是非必须的。当存在其它单体时，它们的存在量为共聚物组合物的至少 0.01 mol %，通常是至少 0.1 mol %，一般至少 1 mol %，并且在一些情形中至少 2 mol %。其它单体的存在量可以为最多 35 mol %，在一些情形中最多为 25 mol %，一般最多为 15 mol %，并且在一些情形中最多为 10 mol %。其它单体的使用量由欲掺入共聚物组合物的特性来决定。得自其它单体的残基，M，在共聚物组合物中的存在量可以是包含上述数值的任何数值范围。

在本发明方法的一个实施方案中，使用过量的结构 I 单体并且通过蒸发将未反应的结构 I 单体从所得的共聚物组合物中除去。未反应单体的除去一般来说借助于在反应容器中施加真空。

本发明中可以使用任何适宜的自由基引发剂。适宜的自由基引发剂的实例包括，但不限于，热自由基引发剂，光-引发剂和氧化还原引发剂。适宜的热自由基引发剂的实例包括，但不限于，过氧化物化合物，偶氮化合物和过硫酸盐化合物。

适宜的过氧化物化合物引发剂的实例包括，但不限于，过氧化氢，过氧化甲基乙基酮，过氧化苯甲酰，过氧化二-叔丁基，过氧化二-叔戊基，过氧化二枯基，二酰基过氧化物，过氧化二癸酰，过氧化月桂酰，过氧化二碳酸酯，过氧化酯，二烷基过氧化物，氢过氧化物，过氧缩酮，及其混合物。

适宜的偶氮化合物的实例包括，但不限于，4-4'-偶氮二(4-氰戊

酸), 1-1'-偶氮二环己烷甲腈), 2-2'-偶氮二异丁腈, 2-2'-偶氮二(2-甲基丙酰脒(propionamidine))二盐酸化物, 2-2'-偶氮二(2-甲基丁腈), 2-2'-偶氮二(丙腈), 2-2'-偶氮二(2,4-二甲基戊腈), 2-2'-偶氮二(戊腈), 2,2'-偶氮二[2-甲基-N-(2-羟基乙基)丙酰胺], 4,4'-偶氮二(4-氰基戊酸), 2,2'-偶氮二(N,N'-二亚甲基异丁酰脒(isobutyramidine)), 2,2'-偶氮二(2-脒基丙烷)二盐酸化物, 2,2'-偶氮二(N,N'-二亚甲基异丁酰脒(isobutyramidine))二盐酸化物和2-(氨基甲酰基偶氮)-异丁腈。

在本发明的一个实施方案中, 将烯键式不饱和单体组合物和自由基聚合引发剂分开和同时添加至给体单体组合物中并且与之混合。可以使用至少15分钟的时间、在一些情形中至少20分钟的时间、一般至少30分钟的时间并且在一些情形中至少1小时的时间, 向给体单体组合物添加烯键式不饱和单体组合物和自由基聚合引发剂。还可以使用最多24小时的时间、在一些情形中最多18小时的时间、一般最多12小时的时间并且在一些情形中最多8小时的时间, 向给体单体组合物添加烯键式不饱和单体组合物和自由基聚合引发剂。用于添加烯键式不饱和单体的时间必须足够保持结构I的给体单体比未反应的丙烯酸型受体单体适宜过量从而保证给体单体-受体单体交替性链段的形成。添加时间不要长至使得该方法按商业规模进行是经济上不能接受的。添加时间可以是在包含上述数值的任何数值范围内变化。

混合之后或者在添加和混合过程中, 单体发生聚合。本发明的聚合方法可以在任何适宜的温度下运行。适宜于本发明方法的温度可以是常温, 至少50℃, 在很多情形中至少60℃, 一般至少75℃, 并且在一些情形中至少100℃。适宜于本发明方法的温度还可以描述为最高300℃, 在很多情形中最高为275℃, 一般最高为250℃, 并且在一些情形中最高为225℃。一般来说, 温度足够高至保证所用的单体和引发剂的良好反应活性。然而, 单体的挥发性和相应的分压对温度产生实际的上限, 由反应容器的压力等级来决定。聚合温度可以是在包含上述数值的任何数值范围内变化。

本发明的聚合方法可以在任何适宜的压力下运行。适宜于本发明方法的压力可以是常压，至少 1 psi，在很多情形中至少 5 psi，一般至少 15 psi，并且在一些情形中至少 20 psi。适宜于本发明方法的压力还可以描述为最高 200 psi，在很多情形中最高为 175 psi，一般最高为 150 psi，并且在一些情形中最高为 125 psi。一般来说，压力足够高至保持单体和引发剂呈液相。根据所用反应容器的压力等级，所用的压力具有实际的上限。聚合过程中的压力、温度可以是在包含上述数值的任何数值范围内变化。

由本发明方法获得的共聚物可以用作起始原料，用于通过本领域已知的方法使用官能团变换来制备其它聚合物。可以通过这些方法引入的官能团是环氧，羧酸，羟基，酰胺，噁唑啉，乙酰乙酸酯，异氰酸酯，氨基甲酸酯，胺，胺盐，季铵，硫醚，硫化物，铕和磷酸酯。

例如，本发明方法的含有丙烯酸甲酯的共聚物能够含有甲酯基。甲酯基可以水解成羧基或者用醇酯交换形成醇的相应的酯。使用氨，可以将前述的丙烯酸甲酯共聚物转化成酰胺，或者使用伯胺或仲胺，可以将其转化成相应的 N-取代的酰胺。类似地，使用二氨如乙二胺，可以将本发明方法的前述共聚物转化成 N-氨基乙基酰胺，或者用乙醇胺，转化成 N-羟基乙基酰胺。N-氨基乙基酰胺官能团通过脱水可以进一步转化成噁唑啉。还可以将 N-氨基乙基酰胺与碳酸酯如碳酸亚丙酯反应，产生相应的氨基甲酸酯官能的共聚物。可以进行这些变换来将所有的甲酯基转化或者可以部分地进行，留下一些甲酯基完整无损。

通过在共聚物制备中直接使用丙烯酸缩水甘油酯，或者间接地通过官能团变换，可以将环氧基团引入本发明方法的共聚物中。间接方法的一个实例是使用过酸，如过氧乙酸，将共聚物中残余的不饱和氧化成环氧基团。或者，可以通过如上所述的水解制备羧基官能的共聚物，用表氯醇处理该羧基官能的共聚物，然后用碱处理，产生环氧官能的共聚物。这些变换也可以完全彻底地进行或者部分地进行。所得的环氧官能的共聚物可以进一步与合适的、含活性氢的试剂反应，形成醇、胺或硫化物。

在本发明方法的共聚物中直接使用羟基官能的单体如丙烯酸羟基

乙酯，或者通过官能团变换来引入，可以引入羟基。通过用环氧处理如上所述的羧基官能的共聚物可以产生羟基官能的聚合物。适宜的环氧包括，但不限于，氧化乙烯，氧化丙烯，氧化丁烯和新癸酸缩水甘油基酯。

上述的羟基官能的共聚物可以进一步反应，形成其它共聚物。例如，可以将含有羟基乙基的共聚物用氨基甲酰化剂，如氨基甲酸甲酯，处理产生相应的氨基甲酸酯官能的共聚物。也可以用双烯酮或乙酰乙酸叔丁酯，将羟基转化成乙酰乙酸酯。

还可以生产异氰酸酯官能的共聚物。本发明方法的共聚物，含有2个或更多个羟基的，可以用二异氰酸酯如异佛尔酮二异氰酸酯处理，产生异氰酸酯-官能的聚合物。可以将如上所述的伯胺官能的共聚物光气化，产生异氰酸酯官能团。

可以通过本领域已知的任何手段，将离子官能团引入本发明方法的共聚物中。通过将共聚物中的酯基团水解、随后与碱反应，可以引入羧酸酯基团。通过制备本发明的含有胺官能性丙烯酸酯(如丙烯酸二甲基氨基乙酯)的共聚物、接着用酸将氨基质子化，可以引入胺盐。胺盐也可以通过将缩水甘油基官能的共聚物与氨或含活性氢的胺反应、接着用酸质子化来引入。通过将本发明方法的环氧官能的共聚物，在质子酸的存在下，分别与叔胺或硫化物反应，可以将季胺官能团或叔硫基团引入共聚物中。

本发明的一个特定实施方案涉及一种液体热固性组合物，含有未胶凝的共聚物组合物，其是含有本发明含官能团的共聚物和交联剂的共聚物组合物，其中所说的交联剂具有至少两个对共聚物的官能团呈反应活性的官能团。

在此液体热固性组合物中，共聚物的官能团是任何适宜的官能团。适宜的官能团包括，但不限于，环氧或环氧乙烷，羧酸，羟基，酰胺，噁唑啉，乙酰乙酸酯，异氰酸酯，羟甲基，羟甲基醚和氨基甲酸酯。交联剂可以具有适宜的能够与共聚物中的官能团反应的官能团。交联剂的适宜的官能团包括，但不限于，环氧或环氧乙烷，羧酸，羟基，多元醇，异氰酸酯，封端异氰酸酯，胺，羟甲基，羟甲基醚，氨基塑料和 β -羟基

烷基酰胺。

官能性共聚物一般具有的官能团当量为 100-5,000 克/当量。交联剂的官能团与官能性共聚物中相应官能团的当量比一般在 1: 3-3: 1 范围内。交联剂在液体热固性组合物中的量为 1-45 wt%，以树脂固体的总重量计，并且官能性共聚物的存在量为 55-99 wt%，以树脂固体的总重量计。

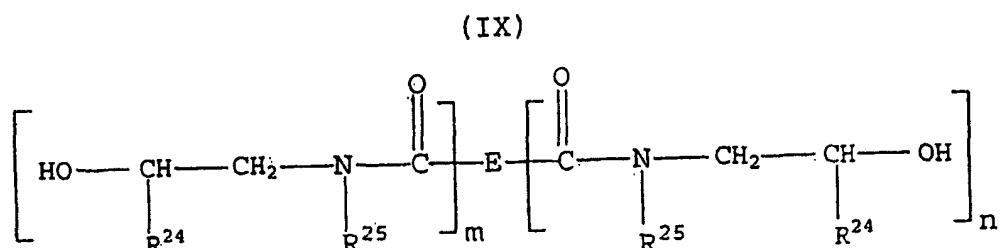
本发明液体热固性组合物的一个非限定性实例是其中共聚物的官能团为羟基并且交联剂的官能团为封端多异氰酸酯的组合物，其中封端多异氰酸酯交联剂的封端基团是羟基官能的化合物，1H-吡咯、内酰胺、酮肟及其混合物中的一种或多种。封端基团可以是苯酚、对-羟基甲基苯甲酸酯，1H-1, 2, 4-三唑，1H-2, 5-二甲基吡唑，2-丙酮肟，2-丁酮肟，环己酮肟，ε-己内酰胺，或其混合物。封端多异氰酸酯交联剂的多异氰酸酯是 1, 6-亚己基二异氰酸酯，环己烷二异氰酸酯，α, α'-亚二甲苯基二异氰酸酯，α, α, α', α'-四甲基亚二甲苯基二异氰酸酯，1-异氰酸根合-3, 3, 5-三甲基-5-异氰酸根合甲基环己烷，二异氰酸根合-二环己基甲烷，多异氰酸酯的二聚物或多异氰酸酯的三聚物中的一种或多种。

当共聚物具有羟基官能时，它一般具有 100-10,000 克/当量的羟基当量。封端多异氰酸酯交联剂中异氰酸酯当量与羟基官能的共聚物中羟基当量的当量比一般在 1: 3-3: 1 范围内。在此实施方案中，封端多异氰酸酯交联剂在液体热固性组合物中的存在量为 1-45 wt%，以树脂固体的总重量计，并且羟基官能的共聚物的存在量为 55-99 wt%，以树脂固体的总重量计。

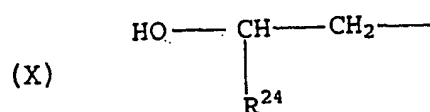
本发明液体热固性组合物的另一个非限定性实例是其中共聚物具有环氧官能团并且交联剂是 4-20 碳原子的羧酸官能化合物的组合物。羧酸交联剂可以是十二烷二酸，壬二酸，己二酸，1, 6-己二酸，琥珀酸，庚二酸，癸二酸，马来酸，柠檬酸，衣康酸或乌头酸中的一种或多种。

本发明液体热固性组合物的另一个非限定性实例是其中共聚物具有羧酸官能团并且交联剂是β-羟基烷基酰胺化合物的组合物。该液体热固性组合物中还可以含有第二种多羧酸官能的物料，选自 C₄-C₂₀ 脂族羧

酸，聚合型聚酐，聚酯，聚氨酯及其混合物。 β -羟基烷基酰胺可以由以下结构 IX 表示：



其中 R^{24} 是 H 或 $\text{C}_1\text{-C}_5$ 烷基； R^{25} 是 H、 $\text{C}_1\text{-C}_5$ 烷基或具有以下结构 X 的基团：



其中 R^{24} 如上所述；E 是化学键或得自饱和、不饱和或芳族烃基团的一价或多价有机基团，其中所说的饱和、不饱和或芳族烃基团包括含有 2-20 碳原子的取代的烃基团；m 是 1 或 2；n 是 0-2；并且 $m+n$ 至少为 2。

本发明的液体热固性组合物优选用作成膜用（涂布）组合物并且可以含有这种组合物中常规使用的附属配料。组合物中可以含有非必须的成分，例如，增塑剂，表面活性剂，触变剂，抗气体生成剂，有机助溶剂，流动控制剂，抗氧化剂，UV 光吸收剂和类似的本领域常规的添加剂。这些成分的存在量一般为最多约 40wt%，以树脂固体的总重量计。

本发明的液体热固性组合物可以是水性的，但通常是溶剂型的。适宜的溶剂载体包括涂布制剂领域中已知的各种酯、醚和芳族溶剂，包括其混合物。组合物的总固体含量一般为约 40-约 80 wt%。本发明的液体热固性组合物通常具有的 VOC 含量为小于 4 wt%，一般小于 3.5 wt% 并且很多时候小于 3 wt%。

本发明的液体热固性组合物可以含有表面涂层中常规使用的并且可以用作单涂层的彩色颜料；即，着色涂层。适宜的彩色颜料包括，例如，无机颜料，如二氧化钛，氧化铁，氧化铬，铬酸铅和碳黑，及有机颜料，如酞菁蓝和酞菁绿。也可以使用上述颜料的混合物。适宜的金属颜料包括，具体说，薄铝片，铜青铜薄片和涂布有金属氧化物的云母，镍薄片，锡薄片，及其混合物。

总的来说，掺入涂料组合物中的颜料的量最多为约 80 wt%，以涂料固体的总重量计。金属颜料的使用量为约 0.5-约 25wt%，以涂料固体的总重量计。

在另一个其它实施方案中，本发明的热固性组合物是具有至少两个官能团的反应物和含有本发明共聚物(具有官能团)的组合物可共反应性固体、颗粒混合物或粉末。在粉末热固性组合物中，反应物可以具有选自环氧或环氧乙烷，羧酸，羟基，多元醇，异氰酸酯，封端异氰酸酯，胺，氨基塑料，羟甲基，羟甲基醚和 β -羟基烷基酰胺的官能团。共聚物的官能团可以是环氧或环氧乙烷，羧酸，羟基，酰胺，噁唑啉，乙酰乙酸酯，异氰酸酯，羟甲基，羟甲基醚和氨基甲酸酯中的一种或多种。反应物的官能团能够与共聚物中的官能团反应。

官能性共聚物的官能团当量一般为 100-5,000 克/当量，并且反应物的官能团与官能性共聚物中官能团的当量比在 1: 3-3 : 1 范围内。一般来说，反应物的存在量为 1-45 wt%，以树脂固体的总重量计，并且官能共聚物的存在量为 55-99 wt%，以树脂固体的总重量计。

在本发明粉末热固性组合物的一个实施方案中，共聚物的官能团是羟基官能团并且反应物是封端多异氰酸酯交联剂。在此实施方案中，封端多异氰酸酯交联剂的封端基团是羟基官能的化合物，1H-吡咯，内酰胺和酮肟中的一种或多种。封端基团是苯酚，对-羟基甲基苯甲酸酯，1H-1, 2, 4-三唑，1H-2, 5-二甲基吡唑，2-丙酮肟，2-丁酮肟，环己酮肟和 ϵ -己内酰胺中的一种或多种。封端多异氰酸酯交联剂的多异氰酸酯是 1, 6-亚己基二异氰酸酯，环己烷二异氰酸酯， α, α' -亚二甲苯基二异氰酸酯， $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -四甲基亚二甲苯基二异氰酸酯，1-异氰酸根合-3, 3, 5-三甲基-5-异氰酸根合甲基环己烷，2, 4, 4-三甲基亚己基二异氰酸酯，2, 2, 4-三甲基亚己基二异氰酸酯，二异氰酸根合-二环己基甲烷，所说的多异氰酸酯的二聚物和多异氰酸酯的三聚物中的一种或多种。

羟基官能的共聚物一般具有羟基当量为 100-10,000 克/当量，并且封端多异氰酸酯交联剂中异氰酸酯当量与羟基官能的共聚物中羟基当量的当量比在 1: 3-3 : 1 范围内。一般来说，封端多异氰酸酯交联

剂的存在量为 1-45wt%，以树脂固体的总重量计，并且羟基官能的共聚物的存在量为 55-99wt%，以树脂固体的总重量计。

粉末热固性组合物的另一个实施方案中，共聚物的官能团是环氧官能团并且反应物是具有 4-20 碳原子的羧酸官能的反应物。羧酸反应物一般是十二烷二酸，壬二酸，己二酸，1,6-己二酸，琥珀酸，庚二酸，癸二酸，马来酸，柠檬酸，衣康酸和乌头酸中的一种或多种。

在粉末热固性组合物的另一个实施方案中，共聚物的官能团是羧基官能团并且反应物是 β -羟基烷基酰胺。在此实施方案中，该粉末热固性组合物中还可以含有第二种多羧酸，一般是 C_4 - C_{20} 脂族羧酸，聚合型聚酐，聚酯，聚氨酯及其混合物中的一种或多种。 β -羟基烷基酰胺一般是由上述结构 IX 表示的化合物。

本发明的粉末热固性组合物中还可以含有一种或多种固化催化剂，用于催化交联剂和官能共聚物之间的反应。可用类型的催化剂包括金属化合物，具体说，有机锡化合物，及叔胺。有机锡化合物的实例包括，但不限于，羧酸的锡(II)盐，例如，乙酸锡(II)，辛酸锡(II)，乙基己酸锡(II)和月桂酸锡(II)；锡(IV)化合物，例如，氧化二丁基锡，二氯化二丁基锡，二乙酸二丁基锡，二月桂酸二丁基锡，马来酸二丁基锡和二乙酸二辛基锡。适宜的叔胺催化剂的实例包括，但不限于，二氮杂二环[2.2.2]辛烷和 1,5-二氮杂二环[4,3,0]壬-5-烯。优选的催化剂包括辛酸锡(II)和二月桂酸二丁基锡(IV)。

本发明的粉末热固性组合物中还可以含有颜料和填料。颜料的实例包括，但不限于，无机颜料，例如，二氧化钛和氧化铁；有机颜料，例如，酞菁染料，蒽醌，喹吖啶酮和硫靛；及碳黑。填料的实例包括，但不限于，二氧化硅，例如，沉淀二氧化硅、粘土和硫酸钡。当在本发明的组合物中使用时，颜料和填料的存在量一般为 0.1-70 wt%，以热固性组合物的总重量计。更通常是，以基本上不含颜料和填料的透明组合物的形式来使用本发明的热固性组合物。

本发明的粉末热固性组合物中可以非必须地含有添加剂，如用于流动和润湿的蜡，流动控制剂，例如，聚(2-乙基己基)丙烯酸酯，脱气用

添加剂，如苯偶姻，改进和优化涂料性能的辅助性树脂，抗氧化剂和紫外(UV)光吸收剂。有用的抗氧化剂和 UV 光吸收剂的实例包括可商购得自 Ciba-Geigy 的商标名称为 IRGANOX 和 TINUVIN 的产品。这些非必须的添加剂，当使用时，存在的量一般为最多 20 wt%，以热固性组合物的总重量计。

本发明粉末热固性组合物的制备一般是通过首先将羟基官能的聚合物、交联剂及添加剂如流动控制剂、脱气剂和催化剂，在共混器例如 Henshel 叶片式共混器中干混。将共混器操作足够的时间，使得装入其中的物料产生均相干混物。然后，将均相干混物在挤出机，例如，双螺杆共旋转式挤出机中熔融共混，在 80℃-140℃ 温度下操作，例如，100℃-125℃。将本发明热固性组合物的挤出物冷却，并且当用作粉末涂料组合物时，一般研磨至平均颗粒粒度，例如，15-30 微米。

在本发明的一个具体的实施方案中，热固性组合物是含有分散在含水介质中的树脂相的热固性组合物。树脂相含有未胶凝的共聚物组合物，该组合物中含有如上所述具有官能团的共聚物组合物(其中所说的官能团含有一种或多种活性氢基团和适宜的离子基团)和固化剂，该固化剂具有至少两个对共聚物的活性氢基团呈反应活性的官能团。适宜的离子基团包括阴离子基团和阳离子基团。适宜的阳离子基团的非限定性实例是鏍盐基团。含活性氢基团的共聚物一般具有数均分子量为 1,000-30,000。

官能性共聚物具有的当量为 100 至 5,000 克/当量并且固化剂中官能团与官能性共聚物中的相应官能团的当量比在 1: 3-3: 1 范围内。固化剂的存在量为 1-45wt%，以树脂固体的总重量计，并且官能性共聚物的存在量为 55-99wt%，以树脂固体的总重量计。

热固性组合物是以含水分散液的形式。术语“分散液”据信是两相透明、半透明或不透明树脂性体系，其中树脂在分散相中并且水在连续相中。树脂相的平均颗粒粒度通常小于 1.0 并且常常小于 0.5 微米，优选小于 0.15 微米。

树脂相在含水介质中的浓度为至少 1wt%，并且通常是约 2-约 60

wt%，以含水分散液的总重量计。当本发明的组合物以树脂浓缩物的形式，则它们的树脂固体含量通常为约 20-约 60 wt%，以含水分散液的重
量计。

共聚物的活性氢基团一般由以下一种或多种单体的残基来提供：丙烯酸羟基乙酯，甲基丙烯酸羟基乙酯，丙烯酸羟基丙酯，甲基丙烯酸羟基丙酯，丙烯酸，甲基丙烯酸，丙烯酰胺，甲基丙烯酰胺，丙烯酸 2-氨基甲酰基氧基乙酯，甲基丙烯酸 2-氨基甲酰基氧基乙酯，丙烯酸 2-氨基甲酰基氧基丙酯和甲基丙烯酸 2-氨基甲酰基氧基丙酯。更具体说，共聚物中的活性氢基团可以是羧酸，羟基，酰胺和氨基甲酸酯中的一种或多种；并且固化剂的官能团不同于共聚物中的官能团，并且是环氧或环氧乙烷，羧酸，羟基，多元醇，异氰酸酯，封端异氰酸酯，胺，氨基塑料和β-羟基烷基酰胺中的一种或多种。

镧盐官能的单体一般是季铵盐和叔铈盐中的一种或多种。其残基可以包含在本发明官能性共聚物中的镧盐官能的单体的非限定性实例包括，含环氧基团的烯键式不饱和单体(其在聚合后与胺酸盐、丙烯酸二甲基氨基乙酯或甲基丙烯酸二甲基氨基乙酯的胺酸盐发生后反应)和至少一种含环氧基团的单体(其在聚合后在酸的存在下与硫化物发生后反应)。以树脂固体的总重量计，固化剂的存在量为 1-75wt%，在一些情形中 1-45wt%，并且一般是 1-25 wt%，并且以树脂固体的总重量计，官能性共聚物的存在量为 25-99wt%，在一些情形中 55-99wt%，并且一般是 75-99 wt%。

热固性组合物以本发明的含水分散液的形式，并且一般以电沉积浴的形式，其通常是作为两种组分来提供的：(1) 澄清树脂料，其通常含有含活性氢的聚合物，该聚合物含有镧盐基团，即，主要成膜用聚合物；固化剂和任何附加的水分散性非-着色组分；和(2) 颜料浆，其通常含有一种或多种颜料，水分散性研磨树脂，其可以与主要成膜用聚合物相同或不同，及非必须地，添加剂如润湿或分散助剂。电沉积浴组分(1)和(2)分散在含有水并且通常含有聚结用溶剂的含水介质中。或者，电沉积浴可以是以在一个包装中含有主要成膜用聚合物、固化剂、颜料浆

和任何非必须的添加剂的单组分体系的形式提供。此单组分体系如上所述地分散在含水介质中。

本发明的电沉积浴的树脂固体含量通常在约 5-25wt% 范围内，以电沉积浴的总重量计。

除水外，含水介质中还可以含有聚结用溶剂。可用的聚结用溶剂包括烃，醇，酯，醚和酮类。优选的聚结用溶剂包括醇，多元醇和酮类。具体的聚结用溶剂包括异丙醇，丁醇，2-乙基己醇，异佛尔酮，2-甲氧基戊酮，乙二醇和丙二醇及乙二醇或丙二醇的一乙基、一丁基和一己基醚。当使用时，聚结用溶剂的量通常为约 0.01-25wt%，优选约 0.05-约 5 wt%，以含水介质的总重量计。

分散液中可以含有颜料组合物，并且如果需要的话，含有各种添加剂，如表面活性剂、润湿剂或催化剂。颜料组合物可以是含有颜料的常规类型，例如，氧化铁，铬酸锶，碳黑，煤灰，二氧化钛，滑石，硫酸钡，以及彩色颜料，如镉黄，镉红，铬黄等等。分散液中的颜料含量通常以颜料与树脂的比来表示。在本发明的实践中，当使用颜料时，颜料：树脂比通常在约 0.02-1:1 范围内。上述提及的其它添加剂在分散液中的量通常为约 0.01-3 wt%，以树脂固体的重量计。

在分散在含水介质中的树脂相的一个实施方案中，共聚物的活性氢官能团是羟基并且固化剂的官能团是封端多异氰酸酯。封端多异氰酸酯交联剂的封端基团是羟基官能的化合物，1H-吡咯，内酰胺和酮肟中的一种或多种。封端基团是苯酚，对-羟基甲基苯甲酸酯，1H-1,2,4-三唑，1H-2,5-二甲基吡唑，2-丙酮肟，2-丁酮肟，环己酮肟和 ϵ -己内酰胺中的一种或多种。封端多异氰酸酯固化剂的多异氰酸酯是 1,6-亚己基二异氰酸酯，环己烷二异氰酸酯， α, α' -亚二甲苯基二异氰酸酯， $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -四甲基亚二甲苯基二异氰酸酯，1-异氰酸根合-3,3,5-三甲基-5-异氰酸根合甲基环己烷，二异氰酸根合-二环己基甲烷，所说的多异氰酸酯的二聚物和多异氰酸酯的三聚物中的一种或多种。

在具有分散在含水介质中的树脂相的热固性组合物的一个具体的实施方案中，共聚物的官能团是羧酸官能团并且固化剂是 β -羟基烷基酰

胺化合物。热固性组合物还可以含有第二种多羧酸官能的物料，其可以是 C_4-C_{20} 脂族羧酸，聚合型聚酐，聚酯和聚氨酯中的一种或多种。 β -羟基烷基酰胺一般是由上述结构 VIII 表示的化合物。

在具有分散在含水介质中的树脂相的热固性组合物的一个具体的实施方案中，共聚物是数均分子量为 1,000-30,000 的基本上线性的聚合物。共聚物含有得自镧盐官能的单体的残基，其中所说的镧盐官能的单体得自至少一种含环氧基团的单体(其在聚合与胺酸盐、烷基中具有 1-4 碳原子的丙烯酸羟基烷基酯或甲基丙烯酸羟基烷基酯发生后反应)，至少一种丙烯酸酯受体单体和由结构 I 描述的单体。

本发明还涉及一种涂布底物的方法，该方法包括以下步骤：(A) 给底物涂敷热固性组合物；(B) 将热固性组合物聚结，形成基本上连续的膜；并且 (C) 将热固性组合物固化。热固性组合物一般是如上所述的液体热固性组合物或粉末热固性组合物。热固性组合物含有本发明的共聚物组合物，其含有如前所述的官能性共聚物和交联剂，其中所说的交联剂中具有至少两个对官能共聚物的官能团反应活性的官能团。

可以将如上所述的热固性组合物涂敷至它们所要粘附的各种底物上，包括木材；金属，如亚铁底物和铝底物；玻璃；塑料和板材模塑用复合型塑料。

可以通过常规方式涂敷组合物，包括刷涂，浸涂，流涂，喷涂等等，但最常通过喷涂来涂敷之。可以使用空气喷涂和静电喷涂的通常喷涂技术和设备以及手工或自动方法。可以通过本发明方法涂布的底物包括，例如，木材，金属，玻璃和塑料。

本发明的热固性组合物可以通过本领域普通技术人员已知的任何适当方式涂敷至底物上。热固性组合物可以呈干粉或者液体介质的形式。当底物是导电性的时，一般将热固性组合物静电涂敷。静电喷涂应用通常牵涉将热固性组合物从流化床中拉伸并且推进其经过电晕场。热固性组合物的颗粒随着经过电晕场而变得带电并且被吸引向和沉积在导电性底物上，将其磨碎。随着带电颗粒开始聚集，底物变得绝缘，由此限制其它颗粒沉积。这种绝缘现象一般使沉积组合物的膜构成限制至

最大 3-6 密耳(75-150 微米)。

或者,当底物不是导电性的时,例如,用很多塑料底物的情形中,一般是在涂敷热固性组合物之前,将底物预热。底物的预热温度等于或大于热固性组合物的熔点温度,但小于其的固化温度。在预热底物上喷涂,可以使热固性组合物的膜构成实现超过 6 密耳(150 微米),例如,10-20 密耳(254-508 微米)。

当热固性组合物是液体时,允许组合物聚结,在底物上形成基本上连续的膜。一般来说,膜厚度可以是约 0.01-约 5 密耳(约 0.254-约 127 微米),优选约 0.1-约 2 密耳(约 2.54-约 50.8 微米)厚度。通过加热或空气干燥,将溶剂,即有机溶剂和/或水,从膜中排出,由此在底物的表面上形成膜。优选,仅短时间加热,足以确保任何随后涂敷的涂层可以涂敷至膜上而不会溶解组合物。适宜的干燥条件取决于具体的组成,但通常来说,在约 68-250 °F(20-121 °C)下约 1-5 分钟的干燥时间是足够的。可以涂敷组合物的一层以上的涂层,以便形成最佳的外观。在涂层之间,可以将先涂敷的涂层闪蒸,也就是,暴置于环境条件中约 1-20 分钟。

在给底物涂敷之后,将热固性组合物聚结,形成基本上连续的膜。涂敷组合物的聚结通常通过在等于或大于组合物熔点但小于其固化温度的温度下施热来实现。在预热底物的情形中,涂敷和聚结步骤可以基本上一步完成。

接下来,通过施热将聚结的热固性组合物固化。本文和权利要求书中所用的“固化”意指通过共价键形成而形成的三维交联网络,例如;在交联剂的游离异氰酸酯基团和聚合物的羟基之间。本发明热固性组合物固化的温度是可变的并且部分取决于所用催化剂的类型和用量。一般来说,热固性组合物的固化温度在 130 °C-160 °C 范围内,例如,140 °C-150 °C。

根据本发明,还提供一种多组分复合涂层组合物,其含有由着色成膜用组合物沉积的底涂层;和涂敷在底涂层上面的透明顶涂层。底涂层或者透明顶涂层之一或者两层涂层中可以含有如上所述的液体热固性

组合物或粉末热固性组合物。如本文所述的多组分复合涂层组合物通常被称作彩色加透明涂层组合物。

沉积底涂层用的着色成膜用组合物可以是可在涂料应用中使用的任何组合物，特别是汽车应用，在这些应用中彩色加透明涂层组合物得到广泛使用。着色成膜用组合物中常规含有树脂性粘合剂和起着色剂作用的颜料。特别适用的树脂性粘合剂是丙烯酸型聚合物，聚酯(包括醇酸)，聚氨酯和本发明的共聚物组合物。

用于着色成膜用底涂层组合物的树脂性粘合剂可以是以有机溶剂为基料的物料，如 US 专利 4,220,679(注意第 2 栏第 24 行至第 4 栏第 40 行)中所描述的那些物料。此外，可以使用水基涂料组合物，如 US 专利 4,403,003、4,147,679 和 5,071,904 中所描述的那些组合物，作为着色成膜用组合物中的粘合剂。

着色成膜用底涂层组合物是有色的并且还可以含有金属颜料。适宜的颜料的实例可见于 US 专利 4,220,679, 4,403,003, 4,147,679 和 5,071,904。

可以非必须存在于着色成膜用底涂层组合物中的成分是配制表面涂层领域中公知的那些成分并且包括表面活性剂，流动控制剂，触变剂，填料，抗气体生成剂，有机助溶剂，催化剂和其它惯用辅剂。这些非必须物料的实例和适宜的量在前述的 US 专利 4,220,679, 4,403,003, 4,147,679 和 5,071,904 中有所描述。

可以通过任何常规涂布技术，将着色成膜用底涂层组合物涂敷至底物上，如刷涂，喷涂，浸涂或流涂，但最常通过喷涂来涂敷。可以使用用于空气喷涂、无空气喷涂和静电喷涂的常用喷涂技术和设备，使用手工或自动方法。着色成膜用组合物的涂敷量应当是足够提供膜厚度一般为 0.1-5 密耳(2.5-125 微米)且优选 0.1-2 密耳(2.5-50 微米)的底涂层。

在将着色成膜用底涂层组合物沉积在底物上之后，并且在涂敷透明顶涂层之前，可以将底涂层固化或者干燥。在将沉积底涂层干燥的过程中，通过加热或者让空气经过其表面，将有机溶剂和/或水从底涂层膜

中排出。适宜的干燥条件取决于所用的具体的底涂层组合物，并且在某些水基组合物的情形中取决于环境湿度。总的来说，沉积底涂层的干燥要在 21℃-93℃ 的温度下进行 1-15 分钟的期限。

通过已知的任何涂敷涂层的方法，在沉积底涂层的上面涂敷透明顶涂层。在本发明的一个实施方案中，如前所述通过静电喷涂来涂敷透明顶涂层。当将透明顶涂层涂敷在已经过干燥的沉积底涂层上面时，可以将两层涂层共固化，形成本发明的多组分复合涂层组合物。将底涂层和顶涂层一起加热，以便将两层结合性固化。一般来说，使用 130℃-160℃、20-30 分钟的固化条件。透明顶涂层的厚度一般在 0.5-6 密耳 (13-150 微米) 范围内，例如，1-3 密耳 (25-75 微米)。

在本发明的一个实施方案中，本发明的具有分散在含水介质中的树脂相的热固性组合物可以是电涂布组合物，用于电涂传导性底物。在此情形中，本发明涉及一种在含有阴极和阳极的电路中电涂起阴极作用的传导性底物的方法。将阴极和阳极浸入含水电涂布组合物中，并且让电流经过阴极和阳极之间，以便引起电涂布组合物以基本上连续膜的形式沉积在底物上。含水电涂布组合物是具有分散在含水介质中的树脂相的热固性组合物的树脂相。

还是针对此实施方案，含有离子基团的含活性氢基团的共聚物可以存在于本发明的热固性组合物中作为树脂性粘合剂 (即，成膜用聚合物) 或者作为添加剂与独立的树脂性粘合剂相组合，其中所说的离子基团如鎇盐基团。当作为添加剂使用时，例如，作为反应活性稀释剂时，如本文所述的含活性氢基团的聚合物一般具有高度的官能度和相应地低的当量。然而，应当领会的是，对于其它应用，添加剂可以具有低官能度 (它可以是单官能的) 和相应地高的当量。

含有离子基团的含活性氢基团的聚合物在本发明热固性组合物中的存在量一般为至少 0.5 wt% (当用作添加剂时) 和至少 25 wt% (当用作树脂性粘合剂时)，以热固性组合物的树脂固体的总重量计。含活性氢基团的聚合物在热固性组合物中的存在量还一般为小于 95 wt%，并且优选小于 80 wt%，以热固性组合物的树脂固体的总重量计。含活性氢

基团的聚合物在本发明热固性组合物中的存在量可以是在这些值的任何组合的范围内，包括所提及的数值在内。

本发明的热固性组合物一般是以电沉积浴的形式，其通常是作为两种组分来提供的：(1) 澄清树脂料，其通常含有含活性氢的聚合物，该聚合物含有镧盐基团，即，主要成膜用聚合物；固化剂和任何附加的水分散性非-着色组分；和(2) 颜料浆，其通常含有一种或多种颜料，水分散性研磨树脂，其可以与主要成膜用聚合物相同或不同，及非必须地，添加剂如润湿或分散助剂。电沉积浴组分(1)和(2)分散在含有水并且通常含有聚结用溶剂的含水介质中。或者，电沉积浴可以是以在一个包装中含有主要成膜用聚合物、固化剂、颜料浆和任何非必须的添加剂的单组分体系的形式提供。此单组分体系如上所述地分散在含水介质中。

本发明的电沉积浴的树脂固体含量通常在约 5-25wt%范围内，以电沉积浴的总重量计。

如前所述，除水以外，含水介质中还可以含有聚结用溶剂。可用的聚结用溶剂包括烃，醇，酯，醚和酮类。优选的聚结用溶剂包括醇，多元醇和酮类。具体的聚结用溶剂包括异丙醇，丁醇，2-乙基己醇，异佛尔酮，2-甲氧基戊酮，乙烯和丙二醇及乙二醇或丙二醇的一乙基、一丁基和一己基醚。当使用时，聚结用溶剂的量通常为约 0.01-25wt%，优选约 0.05-约 5 wt%，以含水介质的总重量计。

如上所述，如果需要的话，分散液中可以含有颜料组合物和各种添加剂，如表面活性剂、润湿剂或催化剂。颜料组合物可以是含有颜料的常规类型，例如，氧化铁，铬酸锶，碳黑，煤灰，二氧化钛，滑石，硫酸钡，以及彩色颜料，如镉黄，镉红，铬黄等等。分散液中的颜料含量通常以颜料与树脂的比来表示。在本发明的实践中，当使用颜料时，颜料:树脂比通常在约 0.02-1:1 范围内。上述提及的其它添加剂在分散液中的量为约 0.01-3 wt%，以树脂固体的重量计。

本发明的热固性组合物可以通过电沉积涂敷至各种电导性底物上，特别是金属，如未处理的钢材，镀锌钢材，铝，铜，镁和传导性碳涂布的材料。用于电沉积的施加的电压可以是改变的并且可以是，例如，低

至1伏至高至几千伏，但一般是50-500伏。电流密度通常是0.5安培至5安培每平方英尺并且在电沉积过程中往往会降低，说明形成绝缘膜。

在通过电沉积涂敷之后，通常通过在高温下，如约90-约260℃下，烘烤约1-约40分钟，将其固化。

本发明还提供一种涂底漆的多组分复合涂层组合物，该组合物含有通过电沉积涂敷的底漆涂层；由着色成膜用组合物沉积的底涂层；和非必须的涂敷在底涂层上面的透明顶涂层。电沉积涂敷的底漆可以含有含水电涂布组合物，这种含水电涂布组合物中含有包含如上所述的本发明的用于电沉积的热固性组合物。底涂层和/或透明顶涂层可以含有如上所述的液体热固性组合物或粉末热固性组合物。

一般来说，借助如上所述的电沉积和如上所述的固化来沉积底漆涂层。随后，将着色成膜用底涂层组合物涂敷在涂底漆的底物上面，并且之后涂敷顶涂层。可以将底涂层固化或者干燥。在将沉积的底涂层干燥时，通过加热或让空气经过其表面，使有机溶剂和/或水从底涂层膜中排出。适宜的干燥条件取决于所用的具体的底涂层组合物，并且在某些水基组合物的情形中取决于环境湿度。总的来说，沉积底涂层的干燥要进行1-15分钟的期限并且在21℃-93℃的温度下。

通过已知的任何涂敷涂层的方法，可在沉积底涂层的上面涂敷透明顶涂层。在本发明的一个实施方案中，通过如前所述的静电喷涂来涂敷透明顶涂层。当将透明顶涂层涂敷在已经过干燥的沉积底涂层上面时，可以将两层涂层共固化，形成本发明的涂底漆的多组分复合涂层组合物。将底涂层和顶涂层一起加热，以便将两层结合性固化。一般来说，使用130℃-160℃、20-30分钟的固化条件。透明顶涂层的厚度一般在0.5-6密耳(13-150微米)范围内，例如，1-3密耳(25-75微米)。

本发明在以下的实施例中作更具体地描述，这些实施例仅是举例说明性的，对其的许多改进和变化对于本领域技术人员来说是显而易见的。除非有另外的说明，所有份数和百分数均以重量计。

在实施例中，使用以下简写。

AA	丙烯酸
DGME	二甘醇一丁基醚
DIBK	二异丁基甲酮
DIIB	二异丁烯
DMEA	二甲基乙醇胺
DMAEM	甲基丙烯酸二甲基氨基乙酯
EA	丙烯酸乙酯
EGME	乙二醇一丁基醚
EGMHE	乙二醇一己基醚
2EHA	丙烯酸 2-乙基己酯
HEA	丙烯酸羟基乙酯
HPA	丙烯酸羟基丙酯
IB	异丁烯
MAK	甲基正-戊基酮
MMA	甲基丙烯酸甲酯
MEPGA	甲基醚丙二醇乙酸酯
NBMA	甲基丙烯酸正丁酯
NBA	丙烯酸正丁酯
Styr	苯乙烯

实施例 1-A

合成交替性共聚物二异丁烯/甲基丙烯酸甲酯-交替-丙烯酸羟基丙酯/丙烯酸丁酯。使用下表 3 中的成分进行聚合。

表 3

	成分	重量份(克)
原料 1	二异丁烯	337.00
原料 2	叔戊基过氧(己酸 2-乙酯)	33.70
原料 3	甲基丙烯酸甲酯	337.00
	丙烯酸羟基丙酯	112.30
	丙烯酸丁酯	337.00

将原料 1 添加至一 4 升搅拌型不锈钢压力反应器中。然后用氮气给反应器加压,以便在反应器上提供 5psig 的气层。反应器上的搅拌为 500 rpm 并且反应器温度调节至 125℃。将原料 2 用 3.5 小时的时间以 9.62 克/小时的速率添加至反应器中。在开始添加原料 2 之后 15 分钟,将原料 3 用 3 小时的时间以 262.10 克/小时的添加速率添加至反应器中。在单体的添加过程中,温度保持在 125℃, 40 PSI。原料 2 和原料 3 添加完成之后,将反应混合物放置 2 小时。然后将反应器冷却至 25℃,并且排气。反应混合物的气相色谱(GC)分析显示所有的(甲基)丙烯酸酯都已反应。将反应混合物转移至一 3L 烧瓶中,并且在 130℃下真空-汽提。将反应混合物冷却至 80℃并且加入 200 克乙酸正丁酯。所得聚合物溶液的固体经测定(110℃下测定 1 小时)为 78.3%。共聚物的数均分子量(Mn)为 1,200 并且多分散性(Mw/Mn)为 2.0(通过凝胶渗透色谱法使用聚苯乙烯作为标准测定)。¹³C NMR 波谱与 21.9%二异丁烯、11.1% 丙烯酸羟基丙酯、33.5%甲基丙烯酸甲酯和 33.5% 丙烯酸丁酯的摩尔共聚物组成一致。

实施例 1-B

合成交替共聚物二异丁烯-交替-丙烯酸羟基丙酯/丙烯酸丁酯。使用下表 4 中的成分在异丙醇溶剂中进行聚合。

表 4

	成分	重量份(克)
原料 1	二异丁烯	500
	异丙醇	400
原料 2	过氧化二-叔戊基	20
	异丙醇	100
原料 3	丙烯酸羟基丙酯	250
	丙烯酸丁酯	250

将原料 1 添加至一 4 升搅拌型不锈钢压力反应器。用氮气给反应器加压，以便在反应器上提供 5psig 的气层。将反应器上的搅拌设定为 500 rpm 并且反应器温度调节至 150℃。将原料 2 用 2.5 小时的时间以 48 克/小时的添加速率添加至反应器中。15 分钟后，将原料 3 用 2 小时的时间以 250 克/小时的添加速率添加至反应器中。在单体的添加过程中，温度保持在 150℃和 100 PSI。在将原料 2 和原料 3 添加至反应器之后，将反应混合物放置 2 小时。然后将反应器冷却至 25℃，并且排气。反应混合物的 GC 分析显示所有丙烯酸酯都反应了。将反应混合物转移至一 2L 烧瓶中，并且在 130℃下真空-汽提。所得聚合物溶液的固体经测定(110℃下测定 1 小时)为 100%。共聚物具有 $M_n = 850$ 和 $M_w/M_n = 1.7$ 。 ^{13}C NMR 波谱与 24.7%二异丁烯、37.65% 丙烯酸羟基丙酯和 37.65% 丙烯酸丁酯的摩尔共聚物组成一致。

实施例 1-C

合成交替共聚物二异丁烯-交替-丙烯酸羟基乙酯/丙烯酸丁酯。使用下表 5 的成分在异丙醇溶剂中进行聚合。

表 5

	成分	重量份(克)
原料 1	二异丁烯	500
	异丙醇	400
原料 2	过氧化二-叔戊基	20
	异丙醇	100
原料 3	丙烯酸羟基乙酯	250
	丙烯酸丁酯	250

将原料 1 添加至一 4 升搅拌型不锈钢压力反应器。然后用氮气给反应器加压,以便在反应器上提供 5psig 的气层。将反应器上的搅拌设定为 500 rpm 并且反应器温度调节至 150℃。将原料 2 用 2.5 小时的时间以 48 克/小时的添加速率添加至反应器中。15 分钟后,将原料 3 用 2 小时的时间以 250 克/小时的添加速率添加至反应器中。在单体的添加过程中,温度保持在 150℃ 和 100 PSI。在将原料 2 和原料 3 添加至反应器中之后,将反应混合物放置 2 小时。然后将反应器冷却至 25℃,并且排气。反应混合物的 GC 分析显示所有丙烯酸酯都反应了。将反应混合物转移至一 2L 烧瓶中,并且在 130℃ 下真空-汽提。所得聚合物的固体经测定(110℃ 下测定 1 小时)为 100%。共聚物的数均分子量 $M_n = 910$ 并且多分散性 $M_w/M_n = 1.8$ (通过凝胶渗透色谱法使用聚苯乙烯作为标准测定)。 ^{13}C NMR 波谱与共聚物组成 25%二异丁烯、37.5% 丙烯酸羟基乙酯和 37.5% 丙烯酸丁酯一致。

实施例 2-D

合成交替共聚物二异丁烯-交替-丙烯酸羟基丙酯/丙烯酸丁酯/丙烯酸。使用下表 6 中的成分进行聚合。

表 6

	成分	重量份(克)
原料 1	二异丁烯	1120.00
原料 2	过氧化二-叔戊基	93.60
原料 3	丙烯酸	144.00
	丙烯酸羟基丙酯	720.00
	丙烯酸丁酯	1136.00

将原料 1 添加至一 4 升搅拌型不锈钢压力反应器。然后用氮气给反应器加压,以便在反应器上提供 5psig 的气层。将反应器上的搅拌设定为 500 rpm 并且反应器温度调节至 150℃。将原料 2 用 2.5 小时的时间以 37.4 克/小时的添加速率添加至反应器中。15 分钟后,将原料 3 用 2 小时的时间以 1000 克/小时的添加速率添加至反应器中。在单体的添加过程中,温度保持在于 100PSI 下 150℃。在将原料 2 和原料 3 添加至反应器中之后,将反应混合物放置 2 小时。然后将反应器冷却至 25℃,并且排气。反应混合物的 GC 分析显示所有丙烯酸酯都反应了。将反应混合物转移至一 5L 烧瓶中,并且在 130℃下真空-汽提。将所得聚合物的固体溶解于 500 克丁基卡必醇(Union Carbide)中,并且溶液的最终固体经测定为 80.73%,110℃下测定 1 小时。共聚物具有 $M_n = 2080$ 和 $M_w/M_n = 2.7$ 。 ^{13}C NMR 波谱与 24 %二异丁烯、27.36% 丙烯酸羟基丙酯、43.17% 丙烯酸丁酯和 5.47% 丙烯酸的摩尔共聚物组成一致。

实施例 3-E

合成交替共聚物二异丁烯-交替-丙烯酸羟基乙酯/丙烯酸丁酯。使用下表 7 中的成分进行聚合。

表 7

	成分	重量份(克)
原料 1	二异丁烯	1000.00
原料 2	过氧化二-叔戊基	85.80
原料 3	丙烯酸羟基乙酯	714.20
	丙烯酸丁酯	1142.90

将原料 1 添加至一 4 升搅拌型不锈钢压力反应器。然后用氮气给反应器加压,以便在反应器上提供 5psig 的气层。将反应器上的搅拌设定为 500 rpm 并且反应器温度调节至 150℃。将原料 2 用 2.5 小时的时间以 34.5 克/小时的添加速率添加至反应器中。15 分钟后,将原料 3 用 2 小时的时间以 928.6 克/小时的添加速率添加至反应器中。在单体的添加过程中,温度于 70PSI 下保持在 150℃。在将原料 2 和原料 3 添加至反应器中之后,将反应混合物放置 2 小时。然后将反应器冷却至 25℃,并且排气。反应混合物的 GC 分析显示所有丙烯酸酯都反应了。将反应混合物转移至一 5L 烧瓶中,并且在 130℃下真空汽提。所得聚合物的最终固体经测定为 97.56 % (110℃ 1 小时)。共聚物具有 $M_n = 1760$ 和 $M_w/M_n = 2.4$ 。 ^{13}C NMR 波谱与 24.43 %二异丁烯、29.06% 丙烯酸羟基乙酯和 46.51% 丙烯酸丁酯的共聚物组成一致。

实施例 3-F

合成交替共聚物二异丁烯-交替-丙烯酸羟基丙酯/丙烯酸丁酯。使用下表 8 中的成分进行聚合。

表 8

	成分	重量份(克)
原料 1	二异丁烯	1359.20
原料 2	过氧化二-叔戊基	116.60
原料 3	丙烯酸羟基丙酯	970.80
	丙烯酸丁酯	1553.40

将原料 1 添加至一 4 升搅拌型不锈钢压力反应器。然后用氮气给反应器加压，以便在反应器上提供 5psig 的气层。将反应器上的搅拌设定为 500 rpm 并且反应器温度调节至 150℃。将原料 2 用 2.5 小时的时间以 46.6 克/小时的添加速率添加至反应器中。15 分钟后，将原料 3 用 2 小时的时间以 1262.7 克/小时的添加速率添加至反应器中。在单体的添加过程中，温度保持在 150℃和 100 PSI。在将原料 2 和原料 3 添加至反应器中之后，将反应混合物放置 2 小时。然后将反应器冷却至 25℃，并且排气。反应混合物的 GC 分析显示所有丙烯酸酯都反应了。将反应混合物转移至一 5L 烧瓶中，并且在 130℃下真空-汽提。所得聚合物的最终固体经测定为 97.96 % (110℃下测定 1 小时)。共聚物具有 $M_n = 1610$ 和 $M_w/M_n = 2.2$ 。 ^{13}C NMR 波谱与 23.15 % 二异丁烯、29.56% 丙烯酸羟基丙酯和 47.29% 丙烯酸丁酯的摩尔共聚物组成一致。

实施例 3-G

合成交替共聚物异丁烯-交替-丙烯酸羟基丙酯/丙烯酸丁酯。使用下表 9 中的成分进行聚合：

表 9

	成分	重量份(克)
原料 1	异丁烯	1000.00
原料 2	过氧化二-叔戊基	85.80
原料 3	丙烯酸羟基丙酯	714.20
	丙烯酸丁酯	1142.90

将原料 1 添加至一 4 升搅拌型不锈钢压力反应器。然后用氮气给反应器加压，以便在反应器上提供 5psig 的气层。将反应器上的搅拌设定为 500 rpm 并且反应器温度调节至 150℃。将原料 2 用 2.5 小时的时间以 34.3 克/小时的添加速率添加至反应器中。15 分钟后，将原料 3 用 2 小时的时间以 928.6 克/小时的添加速率添加至反应器中。在单体

的添加过程中, 温度保持于 250 PSI 下 150℃。在将原料 2 和原料 3 添加至反应器中之后, 将反应混合物放置 2 小时。然后将反应器冷却至 25℃, 并且排气。反应混合物的 GC 分析显示所有丙烯酸酯都反应了。将反应混合物转移至一 5L 烧瓶中, 并且在 130℃下真空-汽提。所得聚合物的最终固体经测定为 89.97 % (其余是甲苯) (110℃下 1 小时)。共聚物具有 $M_n = 2760$ 和 $M_w/M_n = 2.7$ 。 ^{13}C NMR 波谱与 35 % 异丁烯、25% 丙烯酸羟基丙酯和 40% 丙烯酸丁酯的共聚物组成一致。

实施例 3-H

合成交替共聚物二异丁烯-交替-丙烯酸羟基丙酯/丙烯酸丁酯。使用下表 10 的成分进行聚合。

表 10

	成分	重量份(克)
原料 1	甲苯	500.00
原料 2	过氧化二叔戊基	69.00
原料 3	丙烯酸羟基丙酯	690.00
	丙烯酸丁酯	1150.00
	苯乙烯	460.00

将原料 1 添加至一 4 升搅拌型不锈钢压力反应器。然后用氮气给反应器加压, 以便在反应器上提供 5psig 的气层。将反应器上的搅拌设定为 500 rpm 并且反应器温度调节至 150℃。将原料 2 用 2.5 小时的时间以 27.6 克/小时的添加速率添加至反应器中。15 分钟后, 将原料 3 用 3 小时的时间以 1150 克/小时的添加速率添加至反应器中。在单体的添加过程中, 温度保持在于 80 PSI 下 150℃。在将原料 2 和原料 3 添加至反应器中之后, 将反应混合物放置 2 小时。然后将反应器冷却至 25℃, 并且排气。反应混合物的 GC 分析显示所有的丙烯酸酯和苯乙烯都反应了。将反应混合物转移至一 5L 烧瓶中, 并且在 130℃下真空-汽提。

所得聚合物的最终固体经测定为 83.02% (110℃ 下测定 1 小时)。共聚物具有 $M_n = 5020$ 和 $M_w/M_n = 2.5$ 。 ^{13}C NMR 波谱与 20 % 苯乙烯、30% 丙烯酸羟基丙酯和 50% 丙烯酸丁酯的摩尔共聚物组一致。

实施例 4-I

合成共聚物二异丁烯/丙烯酸羟基丙酯/甲基丙烯酸丁酯/苯乙烯/丙烯酸/丙烯酸丁酯。使用下表 11 中的成分进行聚合：

表 11

	成分	重量份(克)
原料 1	二异丁烯	500.00
	异丙醇	400.00
原料 2	过氧化二叔戊基	30.00
	异丙醇	100.00
原料 3	丙烯酸羟基丙酯	450.00
	甲基丙烯酸丁酯	200.00
	苯乙烯	100.00
	丙烯酸	30.00
	丙烯酸丁酯	220.00

将原料 1 添加至一 4 升搅拌型不锈钢压力反应器。然后用氮气给反应器加压，以便在反应器上提供 5psig 的气层。将反应器上的搅拌设定为 500 rpm 并且反应器温度调节至 150℃。将原料 2 用 2.5 小时的时间以 52 克/小时的添加速率添加至反应器中。15 分钟后，将原料 3 用 2 小时的时间以 500 克/小时的添加速率添加至反应器中。在单体的添加过程中，温度保持在于 100PSI 下 150℃。在将原料 2 和原料 3 添加至反应器中之后，将反应混合物放置 2 小时。然后将反应器冷却至 25℃，并且排气。反应混合物的 GC 分析显示所有的丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯和苯乙烯都反应了。将反应混合物转移至一 3L 烧瓶中，并且在 130℃

下真空-汽提。通过向聚合物混合物添加 200 克的乙酸丁酯，测定所得聚合物的最终固体。固体经测定为 82.2 % (110℃下 1 小时)。共聚物具有 $M_n = 1560$ 和 $M_w/M_n = 2.2$ 。 ^{13}C NMR 波谱与 20.4 %二异丁烯、36.3% 丙烯酸羟基丙酯、16.1 %甲基丙烯酸丁酯、8.1 % 苯乙烯、2.4 % 丙烯酸和 17.6% 丙烯酸丁酯的摩尔共聚物组成一致。

实施例 4-J

合成共聚物二异丁烯/丙烯酸羟基丙酯/甲基丙烯酸丁酯/苯乙烯/丙烯酸丁酯。使用下表 12 中的成分进行聚合：

表 12

	成分	重量份(克)
原料 1	二异丁烯	1000.00
原料 2	过氧化二叔戊基	90.00
原料 3	丙烯酸羟基丙酯	900.00
	甲基丙烯酸丁酯	400.00
	苯乙烯	200.00
	丙烯酸丁酯	500.00

将原料 1 添加至一 4 升搅拌型不锈钢压力反应器。然后用氮气给反应器加压，以便在反应器上提供 5psig 的气层。将反应器上的搅拌设定为 500 rpm 并且反应器温度调节至 150℃。将原料 2 用 2.5 小时的时间以 36 克/小时的添加速率添加至反应器中。15 分钟后，将原料 3 用 2 小时的时间以 1000 克/小时的添加速率添加至反应器中。在单体的添加过程中，温度保持在于 100PSI 下 150℃。在将原料 2 和原料 3 添加至反应器中之后，将反应混合物放置 2 小时。然后将反应器冷却至 25℃，并且排气。反应混合物的 GC 分析显示所有的丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯和苯乙烯都反应了。将反应混合物转移至一 5L 烧瓶中，并且在 125℃下真空-汽提。所得聚合物的最终固体经测定为 98.63% (110℃下 1 小时)。

共聚物具有 $M_n = 1960$ 和 $M_w/M_n = 2.3$ 。 ^{13}C NMR 波谱与 17.67 %二异丁烯、37.1% 丙烯酸羟基丙酯、16.36 %甲基丙烯酸丁酯、8.25 % 苯乙烯和 20.62% 丙烯酸丁酯的摩尔共聚物组成一致。

实施例 4-K

合成共聚物二异丁烯/丙烯酸羟基丙酯/甲基丙烯酸丁酯/苯乙烯/甲基丙烯酸羟基乙酯/丙烯酸丁酯。使用下表 13 中的成分进行聚合。

表 13

	成分	重量份(克)
原料 1	二异丁烯	1000.00
原料 2	过氧化二叔戊基	90.00
原料 3	丙烯酸羟基丙酯	450.00
	甲基丙烯酸丁酯	400.00
	苯乙烯	200.00
	甲基丙烯酸羟基乙酯	450.00
	丙烯酸丁酯	500.00
原料 4	二甲苯	250.00

将原料 1 添加至一 4 升搅拌型不锈钢压力反应器。然后用氮气给反应器加压,以便在反应器上提供 5psig 的气层。将反应器上的搅拌设定为 500 rpm 并且反应器温度调节至 150℃。将原料 2 用 2.5 小时的时间以 36 克/小时的添加速率添加至反应器中。15 分钟后,将原料 3 用 2 小时的时间以 1000 克/小时的添加速率添加至反应器。在单体的添加过程中,温度保持在于 100PSI 下 150℃。在将原料 2 和原料 3 添加至反应器中之后,将反应混合物放置 2 小时。然后将反应器冷却至 25℃,并且排气。反应混合物的 GC 分析显示所有的丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯和苯乙烯都反应了。将反应混合物转移至一 5L 烧瓶中,并且在 125℃ 下真空-汽提。通过向聚合物混合物添加 250 克二甲苯测定所得聚合物

的最终固体。固体为 87.60 % (110℃下测定 1 小时)。共聚物具有 $M_n = 1930$ 和 $M_w/M_n = 2.6$ 。 ^{13}C NMR 波谱与 15.6 %二异丁烯、18.99% 丙烯酸羟基丙酯、16.88 %甲基丙烯酸丁酯、8.44% 苯乙烯、18.99%甲基丙烯酸羟基乙酯和 21.10% 丙烯酸丁酯的摩尔共聚物组成一致。

实施例 4-L

由实施例 4-J 的二异丁烯/丙烯酸羟基丙酯/甲基丙烯酸丁酯/苯乙烯/丙烯酸丁酯 (DIB/HPA/BMA/Sty/BA) 共聚物合成氨基甲酸酯官能的聚合物。由下表 14 中的成分制备氨基甲酸酯官能的共聚物。

表 14

成分	重量份(克)
原料 1 丙烯酸/二异丁烯共聚物溶液(实施例 4-J)	1067.30
二甲苯	85.60
芳族 100 (ExxonMobil)	85.60
氨基甲酸甲酯	169.00
丁基锡酸	2.23
亚磷酸三苯酯	2.23

在适宜的反应器中装入上述成分并且给其装配热电偶、顶部搅拌器、氮气入口和回流冷凝器。将混合物在氮气层条件下加热至 144℃。在此温度下，反应微微回流。将反应混合物在 145℃下放置 1 小时。待放置期限结束后，将回流冷凝器撤掉，并且给反应器装配进行蒸馏(短柱，蒸馏头，热电偶和接收烧瓶)，在大气压力下。在 145℃下开始收集馏出物。在 6 小时的时间内反应温度逐渐增加至 155℃，从而保持稳定的蒸馏速率。当蒸馏停止并且已收集 64.5 ml 甲醇时，从反应混合物中取样，并且发现在 85.88%固体下的羟基值为 46.5。然后将反应器的内容物冷却。

实施例 4-M

由二异丁烯/丙烯酸羟基丙酯/甲基丙烯酸丁酯/苯乙烯/甲基丙烯酸羟基乙酯/丙烯酸丁酯 (DIB/HPA/BMA/Sty/HEMA/BA) 共聚物 (实施例 4-K) 合成氨基甲酸酯官能的聚合物。由下表 15 中的成分制备氨基甲酸酯官能的共聚物。

表 15

	成分	重量份(克)
原料 1	丙烯酸/二异丁烯共聚物溶液 (实施例 4-K)	1172.90
	氨基甲酸甲酯	169.00
	丁基锡酸	2.40
	亚磷酸三苯酯	2.40

在适宜的反应器中装入上述成分并且给其装配热电偶、顶部搅拌器、氮气入口和回流冷凝器。将混合物在氮气层条件下加热至 144℃。在此温度下，反应微微回流。将反应混合物在 145℃下放置 1 小时。待放置期限结束后，将回流冷凝器撤掉，并且给反应器装配进行蒸馏(短柱，蒸馏头，热电偶和接收烧瓶)，在大气压力下。在 145℃下开始收集馏出物。在 6 小时的时间内反应温度逐渐增加至 155℃，从而保持稳定的蒸馏速率。当蒸馏停止并且已收集 65.6 ml 甲醇时，从反应混合物中取样，并且发现在 88.55 % 固体下的羟基值为 59.1。然后将反应器的内容物冷却。

实施例 5-N

合成共聚物异丁烯/甲基丙烯酸二甲基氨基乙酯-交替-丙烯酸羟基乙酯/丙烯酸 2-乙基己酯。使用下表 16 中的成分进行聚合。

表 16

	成分	重量份(克)
原料 1	异丁烯	500.00
原料 2	过氧化二叔戊基	75.00
原料 3	丙烯酸羟基乙酯	750.00
	丙烯酸 2-乙基己酯	1000.00
	甲基丙烯酸二甲基氨基乙酯	250.00
原料 4	2-丁氧基乙醇	250.00

将原料 1 添加至一 4 升搅拌型不锈钢压力反应器。然后用氮气给反应器加压，以便在反应器上提供 5psig 的气层。将反应器上的搅拌设定为 500 rpm 并且将反应器温度调节至 150℃。将原料 2 用 2.5 小时的时间以 30.0 克/小时的添加速率添加至反应器中。15 分钟后，将原料 3 用 2 小时的时间以 1000 克/小时的添加速率添加至反应器中。在单体的添加过程中，温度保持在于 100PSI 下 150℃。在将原料 2 和原料 3 添加至反应器中之后，将反应混合物放置 2 小时。然后将反应器冷却至 80℃，并且真空-汽提 30 分钟。将原料 4 用 15 分钟的时间以 1000 克/小时的速率添加。所得聚合物的最终固体经测定为 86.49 % (110℃下 1 小时)。共聚物具有 $M_n = 2900$ 和 $M_w/M_n = 3.7$ 。 ^{13}C NMR 波谱与 20 % 异丁烯、30% 丙烯酸羟基乙酯、10%甲基丙烯酸二甲基氨基乙酯和 40% 丙烯酸 2-乙基己酯的摩尔共聚物组成一致。

实施例 5-N-D

制备共聚物异丁烯/甲基丙烯酸二甲基氨基乙酯-交替-丙烯酸羟基乙酯/丙烯酸 2-乙基己酯的含水胺盐分散液。使用下表 17 中的成分制备含水胺盐分散液。

表 17

成分	重量份(克)
去离子水	1103.4
DMPA	63.7
异丁烯/甲基丙烯酸二甲基氨基乙酯-交替-丙烯酸羟基乙酯/丙烯酸 2-乙基己酯(实施例 5-N)	867.2
去离子水	1220.5

将成分在温和搅拌条件下顺序添加至适宜的容器中。最终固体为 24.9%。

实施例 5-0

合成共聚物异丁烯/甲基丙烯酸二甲基氨基乙酯-交替-丙烯酸羟基丙酯/丙烯酸 2-乙基己酯/丙烯酸乙酯。使用下表 18 的成分进行聚合。

表 18

	成分	重量份(克)
原料 1	二异丁烯	1000.00
原料 2	过氧化二叔戊基	85.70
原料 3	丙烯酸羟基丙酯	714.30
	丙烯酸 2-乙基己酯	714.30
	甲基丙烯酸二甲基氨基乙酯	238.10
	丙烯酸乙酯	238.10

将原料 1 添加至一 4 升搅拌型不锈钢压力反应器。然后用氮气给反应器加压,以便在反应器上提供 5psig 的气层。将反应器上的搅拌设定为 500 rpm 并且反应器温度调节至 150℃。将原料 2 用 2.5 小时的时间以 34.3 克/小时的添加速率添加至反应器中。15 分钟后,将原料 3 用 2 小时的时间以 952.2 克/小时的添加速率添加至反应器中。在单体

的添加过程中,将温度保持在 60 PSI 下 150℃。在将原料 2 和原料 3 添加至反应器中之后,将反应混合物放置 2 小时。然后将反应器冷却至 25℃。所得聚合物溶液的最终固体含量经测定为 76.24 % (110℃下测定 1 小时)。共聚物具有 $M_n = 1150$ 和 $M_w/M_n = 2.0$ 。 ^{13}C NMR 波谱与 20% 二异丁烯、30% 丙烯酸羟基丙酯、10% 甲基丙烯酸二甲基氨基乙酯、10% 丙烯酸乙酯和 30% 丙烯酸 2-乙基己酯的共聚物组成一致。

实施例 5-0-D

制备共聚物二异丁烯/甲基丙烯酸二甲基氨基乙酯-交替-丙烯酸羟基丙酯/丙烯酸 2-乙基己酯/丙烯酸乙酯的含水胺盐分散液。使用下表 19 中的成分制作该分散液。

表 19

成分	重量份(克)
去离子水	986.9
DMPA	63.7
二异丁烯/甲基丙烯酸二甲基氨基乙酯-交替-丙烯酸羟基乙酯/丙烯酸 2-乙基己酯/丙烯酸乙酯(实施例 5-0)	983.7
去离子水	628.0

将成分在温和搅拌条件下顺序添加至适宜的容器中。最终固体为 30.68%。

实施例 6-P

合成共聚物丙烯酸羟基丙酯/丙烯酸丁酯(对比实施例-不含二异丁烯)。使用下表 20 中的成分进行聚合。

表 20

	成分	重量份(克)
原料 1	甲苯	500.00
原料 2	过氧化二-叔戊基	45.00
原料 3	丙烯酸羟基丙酯	450.00
	丙烯酸丁酯	1050.00

将原料 1 添加至一 4 升搅拌型不锈钢压力反应器。然后用氮气给反应器加压,以便在反应器上提供 5psig 的气层。将反应器上的搅拌设定为 500 rpm 并且反应器温度调节至 150℃。将原料 2 用 2.5 小时的时间以 18.00 克/小时的添加速率添加至反应器中。15 分钟后,将原料 3 用 2 小时的时间以 750.00 克/小时的添加速率添加至反应器中。在单体的添加过程中,温度保持在 70 PSI 下 150℃。在将原料 2 和原料 3 添加至反应器中之后,将反应混合物放置 2 小时。然后将反应器冷却至 25℃,并且排气。反应混合物的 GC 分析显示所有丙烯酸酯都反应了。所得聚合物的最终固体经测定为 76.46 % (110℃1 小时)。共聚物具有 $M_n = 2090$ 和 $M_w/M_n = 1.9$ 。 ^{13}C NMR 波谱与 30% 丙烯酸羟基丙酯和 70% 丙烯酸丁酯的摩尔共聚物组成一致。

实施例 6-Q

合成共聚物二异丁烯-交替-丙烯酸羟基丙酯/丙烯酸丁酯。使用下表 21 中的成分进行聚合。

表 21

	成分	重量份(克)
原料 1	二异丁烯	300.00
原料 2	过氧化二-叔戊基	90.00
原料 3	丙烯酸羟基丙酯	855.00
	丙烯酸丁酯	1995.00

将原料 1 添加至一 4 升搅拌型不锈钢压力反应器。然后用氮气给反应器加压,以便在反应器上提供 5psig 的气层。将反应器上的搅拌设定为 500 rpm 并且反应器温度调节至 150℃。将原料 2 用 2.5 小时的时间以 36 克/小时的添加速率添加至反应器中。15 分钟后,将原料 3 用 2 小时的时间以 1425 克/小时的添加速率添加至反应器中。在单体的添加过程中,温度保持在 70 PSI 下 150℃。在将原料 2 和原料 3 添加至反应器中之后,将反应混合物放置 2 小时。然后将反应器冷却至 25℃,并且排气。反应混合物的 GC 分析显示所有丙烯酸酯都反应了。所得聚合物的最终固体经测定为 96.60 % (110℃下 1 小时)。共聚物具有 $M_n = 4090$ 和 $M_w/M_n = 2.3$ 。 ^{13}C NMR 波谱与 8.3%二异丁烯、27.5% 丙烯酸羟基丙酯和 64.2% 丙烯酸丁酯的摩尔共聚物组成一致。

实施例 6-R

合成共聚物二异丁烯-交替-丙烯酸羟基丙酯/丙烯酸丁酯。使用下表 22 中的成分进行聚合。

表 22

	成分	重量份(克)
原料 1	二异丁烯	310.00
原料 2	过氧化二叔戊基	45.00
原料 3	丙烯酸羟基丙酯	382.50
	丙烯酸丁酯	892.5

将原料 1 添加至一 4 升搅拌型不锈钢压力反应器。然后用氮气给反应器加压,以便在反应器上提供 5psig 的气层。将反应器上的搅拌设定为 500 rpm 并且反应器温度调节至 150℃。将原料 2 用 2.5 小时的时间以 18 克/小时的添加速率添加至反应器中。15 分钟后,将原料 3 用 2 小时的时间以 637.5 克/小时的添加速率添加至反应器中。在单体的

添加过程中，温度保持在 40 PSI 下 150℃。在将原料 2 和原料 3 添加至反应器中之后，将反应混合物放置 2 小时。然后将反应器冷却至 25℃。反应混合物的 GC 分析显示所有丙烯酸酯都反应了。所得聚合物的最终固体经测定为 92.60 % (110℃下 1 小时)。共聚物具有 $M_n = 2280$ 和 $M_w/M_n = 1.9$ 。 ^{13}C NMR 波谱与 15.6% 二异丁烯、25.3% 丙烯酸羟基丙酯和 59.1% 丙烯酸丁酯的摩尔共聚物组成一致。

实施例 6-S

合成共聚物二异丁烯-交替-丙烯酸羟基丙酯/丙烯酸丁酯。使用下表 23 中的成分进行聚合。

表 23

	成分	重量份(克)
原料 1	二异丁烯	450.00
原料 2	过氧化二-叔戊基	45.00
原料 3	丙烯酸羟基丙酯	382.50
	丙烯酸丁酯	892.50

将原料 1 添加至一 4 升搅拌型不锈钢压力反应器。然后用氮气给反应器加压，以便在反应器上提供 5 psig 的气层。将反应器上的搅拌设定为 500 rpm 并且反应器温度调节至 150℃。将原料 2 用 2.5 小时的时间以 18 克/小时的添加速率添加至反应器中。15 分钟后，将原料 3 用 2 小时的时间以 637.5 克/小时的添加速率添加至反应器中。在单体的添加过程中，温度保持在 40 PSI 下 150℃。在将原料 2 和原料 3 添加至反应器中之后，将反应混合物放置 2 小时。然后将反应器冷却至 25℃。反应混合物的 GC 分析显示所有丙烯酸酯都反应了。所得聚合物的最终固体经测定为 89.41 % (110℃下 1 小时)。共聚物具有 $M_n = 2000$ 和 $M_w/M_n = 1.8$ 。 ^{13}C NMR 波谱与 21.76% 二异丁烯、23.47% 丙烯酸羟基丙酯和 54.77% 丙烯酸丁酯的摩尔共聚物组成一致。

实施例 6-T

合成共聚物二异丁烯-交替-丙烯酸羟基丙酯/丙烯酸丁酯。使用下表 24 中的成分进行聚合。

表 24

	成分	重量份(克)
原料 1	二异丁烯	750.00
原料 2	过氧化二叔戊基	45.00
原料 3	丙烯酸羟基丙酯	337.50
	丙烯酸丁酯	787.50

将原料 1 添加至一 4 升搅拌型不锈钢压力反应器。然后用氮气给反应器加压,以便在反应器上提供 5psig 的气层。将反应器上的搅拌设定为 500 rpm 并且反应器温度调节至 150℃。将原料 2 用 2.5 小时的时间以 18 克/小时的添加速率添加至反应器中。15 分钟后,将原料 3 用 2 小时的时间以 562.5 克/小时的添加速率添加至反应器中。在单体的添加过程中,温度保持在 55 PSI 下 150℃。在将原料 2 和原料 3 添加至反应器中之后,将反应混合物放置 2 小时。然后将反应器冷却至 25℃。反应混合物的 GC 分析显示所有丙烯酸酯都反应了。所得聚合物的最终固体经测定为 79.48%(110℃下 1 小时)。共聚物具有 $M_n = 1180$ 和 $M_w/M_n = 1.7$ 。 ^{13}C NMR 波谱与 26.30%二异丁烯、22.10% 丙烯酸羟基丙酯和 51.60% 丙烯酸丁酯的共聚物组成一致。

实施例 7-U

合成共聚物二异丁烯-交替-丙烯酸羟基丙酯/丙烯酸丁酯/丙烯酸。使用下表 25 中的成分进行聚合。

表 25

	成分	重量份(克)
原料 1	二异丁烯	1000.00
原料 2	过氧化二-叔戊基	91.30
原料 3	丙烯酸羟基丙酯	785.60
	丙烯酸丁酯	1207.20
	丙烯酸	50.00

将原料 1 添加至一 4 升搅拌型不锈钢压力反应器。然后用氮气给反应器加压,以便在反应器上提供 5psig 的气层。将反应器上的搅拌设定为 500 rpm 并且反应器温度调节至 150℃。将原料 2 用 2.5 小时的时间以 36.50 克/小时的添加速率添加至反应器中。15 分钟后,将原料 3 用 2 小时的时间以 1021.4 克/小时的添加速率添加至反应器中。在单体的添加过程中,温度保持在 60 PSI 下 150℃。在将原料 2 和原料 3 添加至反应器中之后,将反应混合物放置 2 小时。然后将反应器冷却至 25℃。反应混合物的 GC 分析显示所有丙烯酸酯都反应了。所得聚合物的最终固体经测定为 82.67%(110℃下 1 小时)。共聚物具有 $M_n=1770$ 和 $M_w/M_n=2.4$ 。 ^{13}C NMR 波谱与 20%二异丁烯、30% 丙烯酸羟基丙酯、2% 丙烯酸和 48% 丙烯酸丁酯的摩尔共聚物组成一致。

实施例 7-V

合成共聚物二异丁烯-交替-丙烯酸羟基丙酯/丙烯酸丁酯/丙烯腈。使用下表 26 中的成分进行聚合。

表 26

	成分	重量份(克)
原料 1	二异丁烯	1000.00
原料 2	过氧化二-叔戊基	91.30
原料 3	丙烯酸羟基丙酯	785.60
	丙烯酸丁酯	1207.20
	丙烯腈	50.00

将原料 1 添加至一 4 升搅拌型不锈钢压力反应器中。然后用氮气给反应器加压，以便在反应器上提供 5psig 的气层。将反应器上的搅拌设定为 500 rpm 并且反应器温度调节至 150℃。将原料 2 用 2.5 小时的时间以 36.50 克/小时的添加速率添加至反应器中。15 分钟后，将原料 3 用 2 小时的时间以 1021.4 克/小时的添加速率添加至反应器中。在单体的添加过程中，温度保持在 60 PSI 下 150℃。在将原料 2 和原料 3 添加至反应器中之后，将反应混合物放置 2 小时。然后将反应器冷却至 25℃。反应混合物的 GC 分析显示所有丙烯酸酯都反应了。所得聚合物的最终固体经测定为 82.92%(110℃下 1 小时)。共聚物具有 $M_n = 1940$ 和 $M_w/M_n = 2.3$ 。 ^{13}C NMR 波谱与 20%二异丁烯、30% 丙烯酸羟基丙酯、2% 丙烯腈和 48% 丙烯酸丁酯的摩尔共聚物组成一致。

实施例 7-W

合成共聚物二异丁烯-交替-丙烯酸羟基丙酯/丙烯酸丁酯/丙烯酸羟基乙酯。使用下表 27 中的成分进行聚合。

表 27

	成分	重量份(克)
原料 1	二异丁烯	1000.00
原料 2	过氧化二-叔戊基	91.30
原料 3	丙烯酸羟基丙酯	392.80
	丙烯酸羟基乙酯	392.80
	丙烯酸丁酯	1207.90

将原料 1 添加至一 4 升搅拌型不锈钢压力反应器。然后用氮气给反应器加压，以便在反应器上提供 5psig 的气层。将反应器上的搅拌设定为 500 rpm 并且反应器温度调节至 150℃。将原料 2 用 2.5 小时的时间以 36.50 克/小时的添加速率添加至反应器中。15 分钟后，将原料 3 用 2 小时的时间以 996.4 克/小时的添加速率添加至反应器中。在单体

的添加过程中,温度保持在 60 PSI 下 150℃。在将原料 2 和原料 3 添加至反应器中之后,将反应混合物放置 2 小时。然后将反应器冷却至 25℃。反应混合物的 GC 分析显示所有丙烯酸酯都反应了。所得聚合物的最终固体经测定为 81.17% (110℃下测定 1 小时)。共聚物具有 $M_n = 1700$ 和 $M_w/M_n = 2.4$ 。 ^{13}C NMR 波谱与 20%二异丁烯、15% 丙烯酸羟基丙酯、15% 丙烯酸羟基乙酯和 50% 丙烯酸丁酯的共聚物组成一致。

实施例 7-X

合成共聚物二异丁烯/苯乙烯-交替-丙烯酸羟基丙酯/丙烯酸丁酯/丙烯酸异冰片酯。使用下表 28 中的成分进行聚合。

表 28

	成分	重量份(克)
原料 1	二异丁烯	1000.00
原料 2	过氧化二-叔戊基	90.00
原料 3	丙烯酸羟基丙酯	900.00
	丙烯酸异冰片酯	400.00
	丙烯酸丁酯	500.00
	苯乙烯	200.00

将原料 1 添加至一 4 升搅拌型不锈钢压力反应器。用氮气给反应器加压。以便在反应器上提供 5 psig 的气层。将反应器上的搅拌设定为 500 rpm 并且反应器温度调节至 150℃。将原料 2 用 2.5 小时的时间以 36 克/小时的添加速率添加至反应器中。15 分钟后,将原料 3 用 2 小时的时间以 1000 克/小时的添加速率添加至反应器中。在单体的添加过程中,温度保持在 150℃和 60 PSI。在将原料 2 和原料 3 添加至反应器中后,将反应混合物放置 2 小时。然后将反应器冷却至 25℃。反应混合物的 GC 分析显示所有的丙烯酸酯和苯乙烯都反应了。所得聚合物的最终固体为 83.12%(110℃下测定 1 小时)。共聚物具有 $M_n = 1400$ 和

Mw/Mn = 2.4。 ^{13}C NMR 波谱与 22.1%二异丁烯、35.0% 丙烯酸羟基丙酯、15.6% 丙烯酸异冰片酯、7.8% 苯乙烯和 19.5% 丙烯酸丁酯的摩尔共聚物组成一致。

实施例 7-Y

合成交替共聚物二异丁烯-交替-丙烯酸羟基丙酯/丙烯酸丁酯/正丁氧基甲基丙烯酰胺。在聚合技术中使用下表 29 中的成分。

表 29

成分	重量份(克)
原料 1 二异丁烯	100.00
原料 2 叔戊基过氧(己酸 2-乙酯)	12
原料 3 正丁氧基甲基丙烯酰胺(在丁醇中的 50%溶液)	10.00
丙烯酸羟基丙酯	78.50
丙烯酸丁酯	120.70

将原料 1 添加至装配有搅拌器、热电偶和 N₂ 入口的反应烧瓶中，将所说的烧瓶放于 N₂ 气层下，并且加热至 103℃。将原料 2 用 2.5 小时的时间添加至反应器中。15 分钟后，将原料 3 用 2 小时的时间添加至反应器中。在单体的添加过程中，温度保持在 103℃。在将原料 2 和 3 添加至反应器中之后，将反应混合物放置 2 小时。然后将反应器冷却至 25℃。反应混合物的 GC 分析显示所有的丙烯酸酯和丙烯酰胺都反应了。然后给反应烧瓶进行装配进行简单的真空蒸馏并且将反应混合物加热至 80℃，以除去未反应的二异丁烯。将反应混合物冷却至 40℃并且将 40 克 Dowanol PM 添加至反应混合物中。所得聚合物的固体为 91%(在丁醇中)(110℃下测定 1 小时)。共聚物具有 Mn = 4420 和 Mw/Mn = 3.4。 ^{13}C NMR 波谱与 28%二异丁烯、28% 丙烯酸羟基丙酯、2% N-丁氧基甲基丙烯酰胺和 42% 丙烯酸丁酯的摩尔共聚物组成一致。

实施例 7-Z

合成交替共聚物二异丁烯-交替-丙烯酸羟基丙酯/丙烯酸丁酯/聚(乙二醇)甲基醚丙烯酸酯。在聚合技术中使用下表 30 中的成分。

表 30

	成分	重量份(克)
原料 1	二异丁烯	100.00
原料 2	叔戊基过氧(己酸 2-乙酯)	12
原料 3	聚(乙二醇)甲基醚丙烯酸酯	5.00
	丙烯酸羟基丙酯	78.50
	丙烯酸丁酯	120.70

将原料 1 添加至装配有搅拌器、热电偶和 N₂ 入口的反应烧瓶中，将所说的烧瓶放于 N₂ 气层下；并且加热至 103℃。将原料 2 用 2.5 小时的时间添加至反应器中。15 分钟后，将原料 3 用 2 小时的时间添加至反应器中。在单体的添加过程中，温度保持在 103℃。在将原料 2 和 3 添加至反应器中之后，将反应混合物放置 2 小时。然后将反应器冷却至 25℃。反应混合物的 GC 分析显示所有丙烯酸酯都反应了。所得聚合物的固体为 78.4%(110℃下测定 1 小时)。共聚物具有 $M_n = 5230$ 和 $M_w/M_n = 1.9$ 。¹³C NMR 波谱与 26%二异丁烯、25% 丙烯酸羟基丙酯、2% 聚(乙二醇)甲基醚丙烯酸酯和 47% 丙烯酸丁酯的摩尔共聚物组成一致。

实施例 8-AA

合成交替共聚物二异丁烯-交替-丙烯酸甲酯/丙烯酸丁酯。在聚合技术中使用下表 31 中的成分。

表 31

	成分	重量份(克)
原料 1	二异丁烯	336.00
原料 2	叔戊基过氧(己酸 2-乙酯)	12
原料 3	丙烯酸甲酯	21.50
	丙烯酸丁酯	128.00

将原料 1 添加至装配有搅拌器、热电偶和 N₂ 入口的反应烧瓶中，将所说的烧瓶放于 N₂ 气层下，并且加热至 103℃。将原料 2 用 4.5 小时的时间添加至反应器中。15 分钟后，将原料 3 用 4 小时的时间添加至反应器中。在单体的添加过程中，温度保持在 103℃。在将原料 2 和 3 添加至反应器中之后，将反应混合物放置 2 小时。然后将反应器冷却至 25℃。反应混合物的 GC 分析显示所有丙烯酸酯都反应了。然后给反应烧瓶进行装配进行简单的真空蒸馏并且将反应混合物加热至 80℃，以除去未反应的二异丁烯。将反应混合物冷却至 40℃并且添加 60 克的 Dowanol PM。所得聚合物的固体为 75.6% (110℃下测定 1 小时)。共聚物具有 $M_n = 1530$ 和 $M_w/M_n = 3.2$ 。¹³C NMR 波谱与 39.4%二异丁烯、11.5% 丙烯酸甲酯和 49.1% 丙烯酸丁酯的摩尔共聚物组成一致。

实施例 8-BB

合成交替共聚物二异丁烯-交替-丙烯酸异冰片酯/丙烯酸丁酯。在聚合技术中使用下表 32 中的成分。

表 32

	成分	重量份(克)
原料 1	二异丁烯	224.00
原料 2	叔戊基过氧(己酸 2-乙酯)	12
原料 3	丙烯酸异冰片酯	104.2
	丙烯酸丁酯	64.1

将原料 1 添加至装配有搅拌器、热电偶和 N₂ 入口的反应烧瓶中，将所说的烧瓶放于 N₂ 气层下，并且加热至 103℃。将原料 2 用 3.5 小时的时间添加至反应器中。15 分钟后，将原料 3 用 3 小时的时间添加至反应器中。在单体的添加过程中，温度保持在 103℃。在将原料 2 和 3 添加至反应器中之后，将反应混合物放置 2 小时。然后将反应器冷却至 25℃。反应混合物的 GC 分析显示所有丙烯酸酯都反应了。然后给反应烧瓶进行装配进行简单的真空蒸馏，反应混合物加热至 80℃，以除去未反应的二异丁烯。将反应混合物冷却至 40℃，并且添加 60 克的 Dowanol PM。所得聚合物的固体为 72.9%（在 110℃下测定 1 小时）。共聚物具有 $M_n = 1880$ 和 $M_w/M_n = 2.0$ 。¹³C NMR 波谱与 31.8%二异丁烯、35.5% 丙烯酸异冰片酯和 32.7% 丙烯酸丁酯的摩尔共聚物组成一致。

实施例 8-CC

合成交替共聚物二异丁烯-交替-丙烯酸。在聚合技术中使用下表 33 中的成分。

表 33

	成分	重量份(克)
原料 1	Dowanol PM	500.00
	二异丁烯	896.00
原料 2	叔戊基过氧(己酸 2-乙酯)	24
原料 3	丙烯酸	400.00

将原料 1 添加至装配有搅拌器、热电偶和 N₂ 入口的反应烧瓶中，将所说的烧瓶放于 N₂ 气层下，并且加热至 103℃。将原料 2 用 3.5 小时的时间添加至反应器中。15 分钟后，将原料 3 用 3 小时的时间添加至反应器中。在单体的添加过程中，温度保持在 103℃。在将原料 2 和 3 添加至反应器中之后，将反应混合物放置 2 小时。然后将反应器冷却至 25℃。反应混合物的 GC 分析显示丙烯酸完全反应。给反应烧瓶装配进行

简单真空蒸馏并且将反应混合物加热至 80℃以除去未反应的二异丁烯和溶剂。所得聚合物的固体为 99.1 % (110℃下测定 1 小时)。共聚物具有 $M_n = 1860$ 和 $M_w/M_n = 2.4$ 。 ^{13}C NMR 波谱与 40%二异丁烯和 60% 丙烯酸的摩尔共聚物组成一致。

实施例 8-DD

本实施例描述制备二异丁烯/苯乙烯/丙烯酸缩水甘油酯/丙烯酸羟基丙酯交替共聚物。由表 34 中的成分如下所述地制备共聚物：

表 34

成分	重量份(克)
二异丁烯	1000
n-甲氧基丙醇 ¹	700
苯乙烯	330
丙烯酸缩水甘油酯	120
丙烯酸羟基丙酯	150
叔戊基过氧-2-乙基己酸酯	34
叔戊基过氧-2-乙基己酸酯	8
叔戊基过氧-2-乙基己酸酯	12

¹ DOWANOL®PM 溶剂, Dow Chemical Co., Midland MI

将二异丁烯和 n-甲氧基丙醇装入能够保持符合反应条件的压力的反应容器中。然后将此混合物加热至回流, 大约 100℃。用 3 小时的时间添加苯乙烯、丙烯酸缩水甘油酯和丙烯酸羟基丙酯的混合物。同时, 用 3 小时的时间添加第一份叔戊基过氧-2-乙基己酸酯原料。添加之后将共聚物在回流下放置 2 小时。使用固体的样品测定反应是否完成。在放置期间之后, 添加 8 克的叔戊基过氧-2-乙基己酸酯, 并且将反应保持 8 小时。接着第二次添加 12 克的叔戊基过氧-2-乙基己酸酯, 并且将反应在回流下保持 5 小时。此时, 反应达到理论不挥发物含量 47.3%。

然后在 90-95℃ 下真空除去未反应的二异丁烯。将最终产物通过 5 微米滤袋过滤。

实施例 8-EE

本实施例描述由二异丁烯/丙烯酸羟基丙酯/甲基丙烯酸缩水甘油酯/丙烯酸 2-乙基己酯交替共聚物，使用过氧化二叔戊基作为引发剂制备含铈基团的二异丁烯/丙烯酸树脂。起始共聚物由下表 34A 中的成分如下所述制备。

表 34A

<u>成分</u>	<u>重量份(克)</u>
二异丁烯	1000
过氧化二叔戊基	45
丙烯酸羟基丙酯	300
甲基丙烯酸缩水甘油酯	300
丙烯酸 2-乙基己酯	1400

将二异丁烯装入能够保持符合反应条件的压力的反应容器中。将二异丁烯加热至 150℃。2.5 小时的时间添加过氧化二叔戊基。开始添加过氧化二叔戊基之后 15 分钟，用 2.0 小时的时间添加预先合并和混合的丙烯酸羟基丙酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯和丙烯酸 2-乙基己酯。在添加完成之后，将共聚物在 150℃ 下放置 2.0 小时，然后冷却至常温。发现聚合物的环氧当量为 1650。不挥发物的百分比经测定为 75%，残余的不挥发物由二异丁烯和引发剂的分解产物组成。由下表 34B 中的成分如下所述地制备铈官能的树脂。

表 34B

成分	重量份(克)
表 34A 的起始共聚物	771.5
硫代二乙醇	122.0
去离子水	27.0
乳酸	40.9
去离子水	884.5
去离子水	572.2

将表 34A 的二异丁烯-丙烯酸共聚物装入反应容器中并且加热至 80℃。然后将硫代二乙醇、第一份去离子水和乳酸添加至反应容器中。将反应混合物放置在 80℃下。5 小时之后, 获得酸值 6.5 并且硫含量 0.185meq/g。此时, 将树脂搅拌分散至第二份 25℃的去离子水中。混合 30 分钟之后, 用最后一份去离子水将分散液稀释至合适的固体含量。此分散液的不挥发物含量为 25%。

实施例 9

此实施例组描述了制备电沉积浴形式的可电沉积的涂料组合物。该可电沉积的涂料组合物使用下表 35 中的成分如下所述来制备。

表 35

成分	重量份(克)		
	实施例 9(对比)	实施例 9-N	实施例 9-0
E8003 ¹	817.0	735.3	735.3
实施例 5-N-D 的胺盐分散液		128.8	
实施例 5-0-D 的胺盐分散液			108.5
E8008 ²	230.7	230.7	230.7
去离子水	2752.4	2725.6	2725.6

¹ 阳离子型聚氨酯树脂, 可获得自 PPG Industries, Inc.

² 颜料浆, 可获得自 PPG Industries, Inc.

将 E8003 阳离子型聚氨酯与 500.0 克去离子水合并并且彻底搅拌。将实施例 N 和 O 的阳离子添加剂与 300.0 克去离子水合并并且搅拌。然后将此溶液添加至稀释的阳离子型聚氨酯中。最后, 将 E8008 颜料浆用剩余量的去离子水稀释, 然后在搅拌条件下添加至树脂混合物中。

评价可电沉积的涂料组合物的耐油点性。此过程的目的是测定涂层对由表面油污染引起的可见缺陷如陷穴的耐性。此过程中所用的底物是 4"x 12" 磷酸锌冷轧钢材板条, 可以是以 APR 28630 获得自 ACT Laboratories, Inc., Hillsdale, Mich. 首先使用 ED7951 (一种传导性黑色涂料, 可获得自 PPG Industries, Inc.) 给底物电涂, 涂敷 @ 0.75 密耳。将此第一层涂层在 375°F 下固化 25 分钟。使用三种运输油来测试可电沉积的涂层的耐油点性:

1. Moluballoy IC0 Oil (IC0), 来自 TRIBOL CORP. (Sterling Heights, Mich.) 的链油。
2. Lubercon Series I (LUB), 来自 LUBERCON MAINTENANCE (Fremont, Mich.) 的链油。
3. P80—一种来自德国的轻质运输油。

在制备板条之前, 将浴组合物加温至 90°F 的涂层外温度 (the coat out temperature)。将待测的板条放在台子上, 在板条上放一分隔器, 其将板条表面分成彼此防护的三个部分。将牙刷浸入 IC0 油中, 用纸巾抹掉多余的油, 并且将油在板条的顶部上面轻轻拂打, 得到喷溅形式的小滴。将 LUB 油按类似方式施加到中间部分, 并且将 P80 轻质运输油施加到板条的底部第三部分。对每种油使用不同的牙刷。然后, 将制得的板条立即放入待测试的浴组合物中并且涂敷可电沉积的组合物。电沉积在 180 伏下进行 135 秒。将测试的板条在 350°F 下固化 30 分钟。这些条件产生大约 1.4 密耳的固化膜。然后视觉检查板条的缺陷, 并且相对对比实施例进行评定 (对比评定 = 0)。结果见下表 36。

表 36

浴	IC0	LUB	P80
实施例 9 (对比)	0	0	0
实施例 9-N	++	++	++
实施例 9-0	++	++	++

这些实施例显示本发明的交替共聚物在电沉积涂料组合物中的应用。

实施例 10

使用两组分部分，如下表 37 所示的有机混合料和含水混合料，制备水性底涂层。有机混合料通过将各组分混合均匀来制备。类似地，含水混合料通过将各组分混合均匀来制备。然后边搅拌边将有机混合料添加至含水混合料中。通过将组分混合制备预混物和调节混合料，并且将它们二者添加至有机混合料和含水混合料的组合中，形成水性底涂层涂料，涂料的 pH 调节至 8.5。将粘度调节至 25 秒，其中所说的粘度在#4 Ford 杯上室温下 (71 -72 °F) 测定。

表 37

物料	实施例 A	实施例 B	实施例 C
有机混合料	(克)	(克)	(克)
蜜胺 ¹	25.0	25.0	25.0
蜜胺 ²	6.3	6.3	6.3
光稳定剂 ³	1.4	1.4	1.4
颜料浆 ⁴	23.5	23.5	23.5
颜料浆 ⁵	6.5	6.5	6.5
磷酸盐化环氧 ⁶	0.4	0.4	0.4
N-丁氧基丙醇	45.0	45.0	45.0
含水混合料	(克)	(克)	(克)
矿物精油 ⁷	6.0	6.0	6.0
苯乙烯-丙烯酸树脂 ⁸	132.1		
胶乳聚酯*		140.0	
实施例 2-D 的聚合物			71.1
去离子水	50.0	50.0	50.0
水性丙烯酸分散液 ⁹	23.1	23.1	23.1
存在于去离子水中的 50wt.% DMEA	4.5	4.5	4.5
预混物	(克)	(克)	(克)
去离子水	10.0	10.0	10.0
存在于去离子水中的 50wt.% DMEA	4.5	4.5	4.5
低聚型聚酯	5.0	5.0	5.0
调节混合料	(克)	(克)	(克)
去离子水	43.0	43.0	43.0
存在于去离子水中的 50wt.% DMEA	1.1	1.1	1.1

* US 专利 6,281,272 (Bailey 等)的胶乳实施例 III

¹ Cymel® 303, Cytec Industries, West Patterson, NJ

² Cymel® 385, Cytec Industries

³ Tinuvin® 1130, CGL-1130, Ciba Specialty Chemicals, Basel,

瑞士

⁴ Aqua Paste® 3620-D23, Silberline Manufacturing, Tamaqua, PA

⁵ Aqua Paste® 3700-A23, Silberline Manufacturing

⁶ Epon 880 型, 17% 磷酸, 83% 液体环氧, 56%固体, 按 92/4/4 w/w EGME, 二甲苯和去离子水, 可获得自 Akzo Nobel Chemicals, Arnhem, 荷兰

⁷ Shell Sol® 71, Shell Chemicals, Houston, TX

⁸ Joncryl® 540, S.C. Johnson & Son, Inc. Racine, WI

⁹ 8.5/18/30/35/8.5 m/m HEA/nBMA/Styr/nBA/AA 的水性丙烯酸分散液, 27wt.% 于 2/16/1/81 w/w DMEA/DGME/矿物精油/去离子水中

¹⁰ 低聚型聚酯, 如 US 专利 5,356,973 (Taljan 等), 实施例 A 制备。

将实施例 A、B 和 C 的成膜用组合物涂敷至电沉积涂布底漆涂敷的钢材板条上(冷轧型钢材板条 4"x12", 可以是以 APR4128 获得自 ACT Laboratories, Inc. Hillsdale, Michigan)。

将底涂层组合物在 60% 相对湿度和 21℃ 下喷涂涂敷 (2 层涂层自动喷涂, 在涂层之间进行 30 秒常温闪蒸发), 得到 15μm 的干膜厚度。将板条在 80℃ 下水平放置烘烤 5 分钟。给底层涂布的板条顶层涂布澄清异氰酸酯体系 (以 WTKR-2000, 可获得自 PPG Industries, Inc., Pittsburgh, PA), 空气闪蒸 10 分钟并且在 140℃ 下烘烤 30 分钟, 得到 40-42μm 膜厚度。

使用以下试验测定涂过的板条的外观和物理性能, 结果示于下表 38:

20° 光泽-用 Novo Gloss Statistical 光泽计 (Paul N. Gardner Company, Inc., Pompano Beach, FL) 测定 20° 下的镜面光泽, 其中数字越高说明性能越好。

DOI (映像清晰度)-使用 Dorigon II (Hunter Laboratories) 测定,

数字越高说明性能越好。

粘合性-使用多叶片切割器(可获得自 Paul N. Gardner Company Inc., 具有相距 2.0 mm 的齿, 能够划出彼此垂直的两条线, 都为一英寸长)测定涂层对底物的粘合性。将划出格子的区域用胶带缠起(#898, 3M, St. Paul, MN), 以便排除任何损伤。评分为 10 是最好的。(ASTM 试验方法 #D3359)。

破缺性(chip)-通过 Erichsen 破缺方法(PPG STM-0802, 2 X 2000 g, 30 psi)测定破缺耐性, 评分为 10 是最好。

表 38

涂层	实施例 A	实施例 B	实施例 C
试验			
20° 光泽	85	92	86
DOI	75	73	83
粘合性	10	10	10
破缺性	6	9	9-

数据显示当使用本发明的涂料组合物作为水性底涂层时具有良好的涂布性能。

实施例 11-透明涂层

本实施例显示本发明的涂料组合物在蜜胺交联型透明涂层体系中的应用。

将下表 39 中的各组分顺序混合, 同时搅拌。将最终的粘度用 1/1/1 w/w 芳族 100(ExxonMobil)/甲基正戊基酮/二甲苯和 4/1 w/w 甲基正戊基酮/2-丁氧基 乙醇乙酸酯调节至 27 秒, 所说的粘度在#4 Ford 杯(Paul N. Gardner Company)上室温下 (71 -72 °F)测定。

表 39

物料	实施例 D	实施例 E	实施例 F	实施例 G
	(克)	(克)		(克)
MAK	7.3	7.3	7.3	7.3
二甲苯	2.2	2.2	2.2	2.2
芳族 100 ¹¹	7.5	7.5	7.5	7.5
EGMHE	0.7	0.7	0.7	0.7
乙醇	3.3	3.3	3.3	3.3
氨基树脂 ¹²	49.9			
氨基树脂 ¹³		40.0	40.0	40.0
丙烯酸树脂**	73.8			
实施例 1-A 的聚合物		71.7		
实施例 1-B 的聚合物			60.0	
实施例 1-C 的聚合物				60.0
催化剂 ¹⁴	1.0	1.4	1.2	1.2
芳族 100 ¹¹	11.0	10.0	3.3	3.3
MAK	11.0	10.0	3.3	3.3
二甲苯	11.0	10.0	3.3	3.3
MAK	16.8	24.0	1.5	2.5
乙酸丁酯	4.2	6.0	1.5	2.5

** 按 10/46/44 w/w 异丁醇/芳族 100/二甲苯, 使用 2,2'-偶氮二-(2-甲基丁腈) (Vazo-67, DuPont) 制备。单体组成 m/m 40% HPA, 1.0% MMA, 19% NBA, 18% NBMA, 20% Styr, 2% AA; 71wt.% 聚合物固体

¹¹ Exxon Mobile Corp., Fairfax, VA

¹³ Resimene® 757, Solutia, St.Louis. MO

¹³ Resimene® 755, Solutia

¹⁴ Cypat® 催化剂 600, Cytec Industries (十二烷基苄磺酸)

使用 8-径 湿膜涂敷器, #14 (可获得自 Paul N.Gardner Company,

Inc.)将表40所示的透明涂布组合物常温涂敷至黑色电沉积涂布底漆的板条上(冷轧型钢材板条 4"x12", 可以是以 APR28215 获得自 ACT Laboratories, Inc.)。干膜厚度定为约 30 μm (1.6 密耳)。将涂布的板条在 141°C 下烘烤 30 分钟。

如上所述和如下所述测定物理性能。

努氏硬度, 使用 Tukon MicroHardness Instrument 300 型(Wilson Instruments Division of Instron Corporation, Canton, MA)测定, 数字越高说明性能越好。

划伤性-对涂布的板条进行划痕试验来测试, 使用 Atla ATCC 划痕测试仪, CM-5 型(Atlas Electrical Devices Company, Chicago, IL), 用加重的摩擦纸在涂布的表面直线式划痕, 进行 10 次双重摩擦。所用的摩擦纸是 281Q WETORDRY™ PRODUCTION™ 9 微米磨光纸张(3M)。然后, 将板条用自来水漂洗并且仔细用纸巾拍干。在各测试板条的划痕区域如上所述测定 20° 光泽。使用来自划痕区域的最低的 20° 光泽读数。划痕结果按 20° 划伤光泽和使用以下计算式计算的划痕测试后原始光泽的保留百分比来汇报: $(100 \times \text{划伤光泽}) / \text{原始光泽}$ 。较高数值的光泽保留百分比是合意的。

酸侵蚀性-通过硫酸侵蚀性小滴试验测定耐侵蚀性。将硫酸的稀溶液和去离子水以小滴的形式施加至固化涂层表面并且在特定的温度下烘烤特定的时间, 此过程可以重复两次。将板条用自来水洗涤, 并且用纸巾拍干。按(0-10)的等级评价酸侵蚀性, 0 说明没有可看得见的侵蚀。

VOC-使用(ASTM D3960)测定挥发性有机化合物含量(VOC)。

陷穴-通过在用系列已知树脂污染物(PPG STM-0868)覆盖的钢材板条上面观测反润湿性, 来测定透明顶涂层的陷穴稳健性。透明顶涂层喷涂涂敷至这些板条上并且在 141°C 下烘烤 30 分钟, 当给板条评分时, 数字越高越好。

表 40

涂层	实施例 D	实施例 E	实施例 F	实施例 G
试验				
20° 光泽	92	87	86	87
Tukon (努氏硬度)	14	10	12	10
划伤保留率 (%)	75	52	15	56
总固体 (wt. %)	53	51	52	64
酸侵蚀性评分	10	10	3	10
VOC	3.9	*	3.3	2.9
陷穴	1-	*	47.5	*

*没有测试

数据显示当在蜜胺交联型透明涂层体系中使用本发明的涂布组合物时， 获得良好的涂布性能。

实施例 12-透明涂层

本实施例显示本发明涂料组合物在异氰酸酯交联型透明涂层体系中的应用。

将下表 41 中的各组分顺序混合，同时搅拌。将最终粘度调节至 27 秒，所说的粘度在#4 Ford 杯上室温下 (71 -72 °F) 测定。

表 41

物料	实施例 H	实施例 I	实施例 J	实施例 K
	(克)	(克)		(克)
3-乙氧基丙酸酯	17.6			
MEPGA	9.3			
丙烯酸树脂**	68.3			
实施例 1-A 的聚合物		99.9		
实施例 1-B 的聚合物			60.7	
实施例 1-C 的聚合物				57.9
多异氰酸酯 ¹⁵	47.6			
多异氰酸酯 ¹⁶		23.5	56.2	60.1
二月桂酸二丁基锡	0.05	0.05	0.05	0.05
3-乙氧基丙酸酯	5.0	26.0	21.0	27.0
MEPGA	5.0	16.0	21.0	27.0

**如表 32 中所述

¹⁵ Desmodur® N-3390, Bayer Inc., Pittsburgh, PA

¹⁶ Desmodur® Z-4470, Bayer Inc

按涂布实施例 11 中所述测定测试板条和物理性能, 见下表 42。

表 42

涂层	实施例 H	实施例 I	实施例 J	实施例 K
试验				
20° 光泽	86	82	88	80
Tukon (努氏硬度)	13	15	10	13
划伤保留率 (%)	18	9	72	10
总固体 (wt. %)	52	63	63	58
酸侵蚀性评分	4	1	10	1
VOC	3.9	*	3.3	*
陷穴	1-	*	47.5	*

* 没有测试

数据显示当在异氰酸酯交联型透明涂层体系中使用本发明的涂料组合物时, 获得良好的涂布性能。

实施例 13-透明涂层

本实施例显示本发明涂料组合物在氨基塑料交联型透明涂层体系中的应用。

将下表 43 中的各组分顺序混合, 同时搅拌, 形成透明涂层涂料。将此透明涂层制剂用甲基乙基酮和 2-丁氧基乙醇乙酸酯的 4: 1 w/w 混合物稀释至 33 ± 1 #4 Ford 杯室温粘度 ($71 - 72^{\circ}\text{F}$)。

表 43

物料	实施例 L	实施例 M	实施例 N	实施例 O	实施例 P	实施例 Q
	(g)	(g)	(g)	(g)	(g)	(g)
二甲苯	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3
芳族 100 ¹¹	8.5	8.5	8.5	8.5	8.5	8.5
EGMHE	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
甲基乙基酮	8.5	8.5	8.5	8.5	8.5	8.5
光稳定剂 ¹⁷	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
光稳定剂 ¹⁸	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
煅制二氧化硅分散液	16.2	16.2	16.2	16.2	16.2	16.2
氨基树脂 ¹²	47.0	47.0	47.0	47.0	47.0	47.0
乙醇	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5
丙烯酸树脂***	68.6					
实施例 4-I 的聚合物		59.3				
实施例 4-J 的聚合物			56.7			
实施例 4-K 的聚合物				55.6		
实施例 4-L 的聚合物					56.8	
实施例 4-M 的聚合物						55.0
光稳定剂 ¹⁹	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
流动添加剂 ²⁰	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
流动添加剂 ²¹	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
催化剂 ¹⁴	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9

***树脂组合物 m/m 40% HPA/18%NBMA/19%NBA/20% Styr/2%AA/1%

MMA

¹¹ Exxon Mobile Corp., Fairfax, VA

¹² Resimene® 757, Solutia, Inc., St.Louis.MO

¹⁴ Cycat® 催化剂 600, Cytec Industries(十二烷基苄磺酸)

¹⁷ Chisorb 328 Chitec Chemical Co., 台湾台北

¹⁸ Tinuvin® 900, Ciba Specialty Chemicals

¹⁹ Tinuvin® 292, Ciba Specialty Chemicals

²⁰ Multiflow, 可获得自 Solutia, Inc.

²¹ PBA(聚丙烯酸丁酯), 可获得自 E.I. du Pont de Nemours and Company

将实施例 L-Q 的成膜用组合物涂敷至着色的底涂层, 在具有电沉积底漆和底漆二道漆的钢材底物上面形成彩色加透明复合涂层。用于实施例的底涂层是 ODCT6373(黑色), 可获得自 PPG Industries, Inc. 所用的底漆是 FCP-6759, 可商购获得自 PPG Industries, Inc. 在钢材上使用的电沉积底漆是 ED5000, 可商购获得自 PPG Industries, Inc.

在约 75 °F(24℃)温度下, 将底涂层分两涂层喷涂涂敷至电沉积涂底漆的钢材板条上。在涂敷两层底涂层之间允许大约 60 秒的闪蒸时间。在涂敷第二层底涂层之后, 在涂敷透明涂料组合物之前, 允许在约 75 °F(24℃)下 90 秒 的闪蒸时间。将实施例 L-Q 的透明涂布组合物各自分两层涂布至涂布底涂层的板条上, 在涂层之间允许在 75 °F(24℃)下 60 秒的闪蒸时间。让复合涂层在约 75 °F(24℃)下空气闪蒸 8-10 分钟, 然后在 285 °F(141℃)下烘烤, 以便使底涂层和透明涂层固化。将板条以水平位置烘烤。将各透明涂层实施例的彩色板条烘烤 30 分钟并且用于测试物理性能。物理性能数据示于下表 44 中。

表 44

涂层	实施例 L	实施例 M	实施例 N	实施例 O	实施例 P	实施例 Q
试验						
20° 光泽	90	86	88	88	89	87
DOI	90	95	92	92	90	89
Tukon (努氏硬度)	12	8	10	11	11	11
划伤保留率 (%)	96	91	94	99	98	95
总固体 (wt. %)	57	66	59	59	59	59
酸侵蚀性评分	10	*	10	10	2	4

* 没有测试

数据显示当在氨基塑料交联型透明涂层体系中使用本发明的涂料组合物时, 获得良好的涂层性能。

实施例 14-底涂层

本实施例显示本发明涂料组合物在氨基塑料交联型底涂层体系中的应用。

将下表 45 中的各组分顺序混合, 同时搅拌, 形成底涂层涂料。将实施例 R-U 的底涂层涂料用二甲苯和芳族 100 (Exxon Mobile Corp) 的 1: 1 w/w/混合物 稀释至喷涂粘度为 18, 常温下 (76 °F), 用 #4 Ford 杯测定。

表 45

物料	实施例 R	实施例 S	实施例 T	实施例 U
	(g)	(g)	(g)	(g)
DIBK	55.1	55.1	55.1	55.1
二甲苯	55.1	55.1	55.1	55.1
甲基乙基酮	18.8	18.8	18.8	18.8
乙酸 N-丁基酯	17.6	17.6	17.6	17.6
光稳定剂 ²⁴	10.6	10.6	10.6	10.6
微凝胶 ²⁵	87.0	87.0	87.0	87.0
氨基树脂 ¹²	171.0	171.0	171.0	171.0
实施例 3-H 的聚合物	91.9			
实施例 3-E 的聚合物		84.8		
实施例 3-F 的聚合物			89.8	
实施例 3-G 的聚合物				84.8
膨润土分散液	87.3	87.3	87.3	87.3
磷酸盐化环氧聚合物溶液	1.2	1.2	1.2	1.2
催化剂 ¹⁴	5.7	5.7	5.7	5.7
品红颜料浆	42.4	42.4	42.4	42.4
红色颜料浆	134.8	134.8	134.8	134.8
橙色云母 ²⁶	1.2	1.2	1.2	1.2
铜云母 ²⁷	6.9	6.9	6.9	6.9
黄褐色云母 ²⁸	32.0	32.0	32.0	32.0
铝粉浆 ²⁹	1.3	1.3	1.3	1.3

¹² Resimene® 757, Solutia, Inc., St. Louis. MO

¹⁴ Cycat® 催化剂 600, Cytec Industries(十二烷基苄磺酸)

²⁴ Tinuvin® 328, Ciba Specialty Chemicals

²⁵ 按 US 专利 4,147,688(Makhlouf 等)的实施例 2 中所述制备

²⁶ Super Bright Orange Mica, Englehard Corp., Iselin, NJ

²⁷ 细铜云母 Mica, Englehard Corp.

²⁸ 黄褐色云母, EM Industries, Inc., Hawthorne, NJ

²⁹ 细铝粉浆, Silberline Manufacturing

将实施例 R-U 的组合物喷涂涂敷在透明涂层的下面和涂底漆且电沉积涂布的钢材板条的上面, 形成彩色加透明复合涂层。所用的板条是 4"x 12" 冷轧型钢材板条 (APR40026, 可获得自 ACT Laboratories, Inc.), 涂布有电沉积涂层 ED5240, 可获得自 PPG Industries, Inc. 给测试板条涂布 FCP6519 底漆二道漆, 可获得自 PPG Industries, Inc. 在 76 °F 和 27% 相对湿度下, 将实施例 R-U 的底涂层分两层自动喷涂涂敷至涂底漆且电沉积涂层的钢材板条上。干膜厚度定为约 18-20 μm (0.7-0.8 密耳)。允许底涂层在常温下闪蒸约 10-15 分钟。

涂敷在实施例 R-U 底涂层组合物上面的透明涂层是 ODCT8000 氨基甲酸酯透明涂层, 可获得自 PPG Industries, Inc. 透明涂层的干膜厚度定为 46-51 μm (1.8-2 密耳)。允许将透明涂层在常温下空气闪蒸 10-15 分钟。将用各自涂层制得的板条以水平位置在 285 °F (141 °C) 下烘烤 30 分钟。

使用下述的试验测定涂布板条的物理性能, 结果示于下表 46:

20° 光泽- 用 Haze-Gloss Meter (Byk-Gardner USA, Columbia, MD) 测定原始 20 度光泽, 数字越高说明性能越好。

划伤性-对涂布的板条进行划痕试验来测试, 使用 Atlas AA TCC Crockmeter, CM-5 型 (Atlas Electrical Devices Company, Chicago, IL), 用加重的摩擦纸在涂布的表面直线式划痕, 进行 10 次双重摩擦。所用的摩擦纸是 281Q WETORDRY PRODUCTION 2 微米磨光纸张 (3M)。然后, 将板条用自来水漂洗并且仔细用纸巾拍干。在划痕区域的三个部位 (两端和中部) 测定 20° 光泽 (使用用于 20° 光泽测定的相同的光泽计)。记录这三个读数平均值作为划伤光泽。使用以下等式计算和记录耐划伤性: (擦伤光泽/原始光泽) x 100, 较高的数值是合意的。

耐水斑性 通过将六滴自来水放在固化涂层表面并且在 60 °C (140 °F) 下烘烤来测定。烘烤后, 将板条用肥皂和水洗涤、漂洗、干燥并且评价。

耐水斑性按(0-6)的等级来评分, 0 是优越, 即, 完全没有侵蚀斑 (Technical Solventbase QWI-16)。

耐酸斑性 通过将一滴 0.6N 盐酸溶液和一滴 0.6N 硫酸溶液放在固化涂层表面并且在 49℃ (120°F) 下烘烤 30 分钟来测定。烘烤之后, 将板条立即用肥皂和水洗涤、漂洗、干燥并且评价。耐酸斑性按(0-6)的等级来评分, 0 是优越, 即, 完全没有侵蚀斑 (Technical Solventbase QWI-1)。

粘合性和破缺性-为测试再涂粘合性和再涂破缺性, 给原始涂布有底涂层和透明涂层的板条涂敷另一层底涂层和透明涂层。将原始底涂层/透明涂层膜在 155℃ (310 °F) 下烘烤 60 分钟, 然后允许冷却至少 30 分钟。然后给板条涂布底涂层和透明涂层, 并且在 135℃ (275 °F) 下烘烤 17 分钟。烘烤之后, 将板条停放最少 2 小时, 然后切割成两半。在一半上进行再涂粘合性试验, 使用 Cross-Cut 测试仪 (Byk-Chemie, Wesel, 德国), 通过以一直稳定的动作将膜切穿至底物。进行第二次切割, 垂直于第一次并且在第一次切割的中央。然后将板条用纸巾揩干并且缠一圈胶带 (Scotch Brand 800, 3M) 并且在格子上面用力摩擦。以快速向上的动作除去胶带。

粘合性-按(0%-100%)的等级评价再涂粘合性, 100%说明没有油漆被揭掉, 所有边缘是完全平滑的并且所有正方形格子完整无损。

破缺性-在板条的另一半上进行再涂破缺性测试, 开始将板条放入 Kopalk walk-in 冷冻机中最少 4 小时, 然后破缺。使用 Multi Test 砂石磨损测试仪, MTG 型 (Q Panel Lab Products, Cleveland, OH) 将板条破缺。将板条以 00 度角放入砂石磨损测试仪中, 将空气压力调节至 70 ± 2 PSI, 并且用三品脱的沙砾射击板条。再涂破缺性先按(A-D)的等级评价破缺大小, A 表示破缺小于 1 mm, B 表示破缺为 1-3mm, C 表示 3-6mm 的破缺, 并且 D 表示破缺大于 6mm。而且, 按 0-9 的等级评价破缺数量, 9 是优越, 即破缺处不超过 1 处, 6 表示 10-24 处破缺。破缺性按(再涂破缺性)(破缺数量)来汇报。

流挂性-在具有预切孔的 4"x18"板条上测试抗流挂性, 在其上喷涂

底涂层,接着楔入透明涂层,致使膜厚度覆盖大约 0.5-2.5 密耳的范围。允许透明涂层以竖直位置常温下空气闪蒸 5 分钟,然后以竖直位置在 141 °C (285 °F)下烘烤 30 分钟。通过测定透明涂层在孔的下面流挂至大约 0.5-1 cm 时的膜的构成,来评价抗流挂性。

爆裂性-在 4"x18"的板条上测试耐爆裂性,在其上喷涂底涂层,接着楔入透明涂层,致使膜厚度覆盖大约 0.5-2.5 密耳的范围。允许透明涂层以水平位置常温下空气闪蒸最多 30 秒,然后以水平位置在 155 °C (310 °F)下烘烤 30 分钟。通过测定爆裂的阈值点处的膜构成,来评价抗爆裂性。爆裂点是其中溶剂泡明显可见地横跨固化板条的宽度时的点。

VOC-使用 (ASTMD3960)测定各样品的挥发性有机化合物含量 (VOC)。

表 46

涂层	实施例 R	实施例 S	实施例 T	实施例 U
试验				
总固体 (wt. %)	45.8	48.7	44.7	41.7
VOC (wt. %)	4.5	4.3	4.6	4.8
20° 光泽	88.6	88.6	88.8	89.3
划伤性	90.3	92.2	91.8	90.6
耐水斑性	3	3	2.5	3
耐酸斑性	2/5.5	1/5.5	1.5/5.5	1/5.5
破缺性	B6	B6	B6	B5
粘合性	100%	100%	100%	100%
流挂性	1.52	1.7	1.56	1.62
爆裂性	0.45	< 0.6	1.44	1.19

数据显示当在氨基塑料交联型底涂层体系中试验本发明的涂料组合物时,获得良好的涂布性能。

实施例 15

由下表 47 中的成分如下所述制备封端异氰酸酯交联剂。

表 47

成分	重量份(克)
异佛尔酮二异氰酸酯	1110.0
甲基异丁基酮	160.0
二月桂酸二丁基锡	1.0
三羟甲基丙烷	156.4
己内酰胺	735.8
丙二醇	7.6
甲基异丁基酮	280.0

将异佛尔酮二异氰酸酯、二月桂酸二丁基锡和甲基异丁基酮装入反应器中并且设立 25℃ 的温度。将三羟甲基丙烷分两等份添加至反应器中。当调节第一份三羟甲基丙烷后，温度增加至 50℃。在添加第二份三羟甲基丙烷完成之后，温度增加至 96℃。然后将反应器冷却至 80℃。然后分两份添加己内酰胺。将反应在 110℃ 下保持 2 小时之后，加入丙二醇并且保持反应，直至红外分析显示缺乏异氰酸酯为止。待异氰酸酯消耗之后，添加第二份甲基异丁基酮。理论不挥发物含量为 80.0%。

由下表 48 中的成分如下所述地制备热固性可电沉积的铕官能的二异丁烯/丙烯酸树脂。

表 48

成分	重量份(克)
实施例 8-DD 的丙烯酸-二异丁烯聚合物	1310.0
硫代二乙醇	366.0
乳酸	81.8
上述的氨基甲酸酯交联剂	662.5
去离子水	54.0
去离子水	1784.2
去离子水	1353.5

将二异丁烯-丙烯酸聚合物装入反应容器中并且加热至 80℃。然后将硫代二乙醇、第一份去离子水和乳酸添加至反应容器中。然后将反应混合物在 80℃放置 5 小时。此时，将氨基甲酸酯交联剂添加至反应器中。混合 15 分钟之后，将树脂分散入 25℃的第二份去离子水中。混合 30 分钟后，将此分散液用第三份去离子水稀释至其最终固体含量。此分散液的不挥发物含量为 20.3%。

由下表 49 中的成分，如下所述地制备电沉积浴形式的可电沉积的涂料组合物。

表 49

成分	重量份
表 48 中所述的可电沉积的树脂	1079.4
CA926 ³⁰	5.3
去离子水	1115.3
正己基乙二醇 ³¹	22.0

³⁰ 催化剂浆，可获得自 PPG Industries, Inc.

³¹ HEXYLCELLOSOLVE® 溶剂，可获得自 Dow Chemical Co.

将表 48 所述的树脂用大约 500 克去离子水在一 2500 毫升玻璃烧杯中稀释，并且使用磁力搅拌器和搅拌棒彻底搅拌。将 CA-926 催化剂浆用大约 100 克去离子水稀释并且彻底搅拌。然后将此混合物添加至树脂/水共混物中，同时进行搅拌。然后将其余量的水添加至油漆浴中，随后缓慢加入 HEXYL CELLOSOLVE。所得的油漆浴具有的 pH 为 4.95 并且导电率为 570 微西门子(microsiemens)。在电沉积前，允许将此油漆浴搅拌过夜。

测试可电沉积的涂料组合物

将可电沉积的涂料组合物涂敷至 4"x12"磷酸锌冷轧钢材板条(可以 APR 10739 获得自 ACT Laboratories, Inc., Hillsdale, Mich.)上。在涂布之前，将浴组合物加热至 110 °F。电沉积在 50 伏下进行 120 秒。然后将板条在 350 °F 下固化 30 分钟。这些条件产生 0.57 密耳的膜。通过用丙酮浸泡过的抹布摩擦涂布的板条来测定膜的固化性。在 100 次丙酮双重摩擦(来回)之后，在涂布膜上没有引起注意的效果，说明固化良好。

实施例 16

本实施例显示当在热固性透明涂层组合物中使用本发明的异丁烯型共聚物时对表面污染的抗性。

将工业溶剂型热固性透明涂层 (OFDCT 8000，可获得自 PPG Industries)用 3%的实施例 8-AA 的聚合物处理。将此聚合物通过混入可商业生产的透明涂层的样品中来掺入。

将可商业获得的电涂 4"x 12"钢材板条用 0.1-0.2 微克数量的具有不同表面张力的系列聚合物点污染。将经过处理的透明涂层的两份样品和未经处理的透明涂层的一份样品喷涂涂敷至同一点污染的测试板条上。透明涂层分两涂层涂敷，之间 60 秒闪蒸，将透明涂层在环境条件下闪蒸 10 分钟并且在 285 °F 下烘烤 30 分钟。干膜厚度为 1.6-1.8 密耳。

各透明涂层覆盖各污染聚合物而不留下可见缺陷的能力与其抗陷穴性有关。根据一套自主定义的标准来评价各污染点。对各透明涂层的典型评分如下，100分是完美的得分：

	评分
OFDCT 8000 未处理的	57
FDCT 8000 + 3% 添加剂	89

再涂粘合性等效于处理和未处理的透明涂层。

实施例 17

本实施例显示当在热固性透明涂层组合物中使用本发明的异丁烯型共聚物时对表面污染的抗性。

将工业溶剂型热固性透明涂层(DC5001, 可获得自 PPG Industries)用 3%的实施例 8-BB 的聚合物处理。将此聚合物通过混入可商业生产的透明涂层的样品中来掺入。

将可商业获得的电涂 4"x 12"钢材板条用 0.1-0.2 微克数量的具有不同表面张力的系列聚合物点污染。将两份经过处理的透明涂层和一份未经处理的透明涂层喷涂涂敷至同样点污染的测试板条上。透明涂层分两涂层涂敷，之间 60 秒闪蒸，将透明涂层在环境条件下闪蒸 10 分钟并且在 285 °F 下烘烤 30 分钟。干膜厚度为 1.6-1.8 密耳。

各透明涂层覆盖各污染聚合物而不留下可见缺陷的能力与其陷穴抗性有关。根据一套自主定义的标准来评价各污染点。对各透明涂层的典型评分如下，100分是完美的得分：

	评分
DC5001 未处理的	58
DC5001 + 3% 添加剂	72

再涂粘合性等于处理和未处理的透明涂层。

实施例 18

本实施例显示本发明的异丁烯型共聚物在粉末涂料制剂中的应用，其中所说的制剂是可研磨的固体，其当烘烤时形成固化膜。使用下表 50 中的成分制备粉末涂料组合物。

表 50

物料	实施例 V(g)
实施例 8-CC 的聚合物	7.0
羟基烷基酰胺 ³²	4.7
脱气剂 ³³	0.1
流动剂 ³⁴	0.1

³² Primid QM-1260, EMS Primid, Sumpter, S.C.

³³ 苯偶姻, Ura Flow B, Estron Chemical, Calvert City, KY.

³⁴ Resiflow PL-200, Monsanto.

将各组分在容器中顺序混合，然后将混合物倾在加热至 175℃ 热平板上并且用刮勺搅动直至形成流体。然后将混合物放入容器中并且允许冷却。冷却后，用研钵和研杵将其磨成细粉。测试底物是 ACT 冷轧钢材板条，10.16cm x 30.48cm (4"x 12")，可以 APR10433 获得自 ACT Laboratories, Inc., Hillsdale, Michigan。将粉末涂料撒在钢材板条的表面，其中所说的钢材板条放在 175℃ 热平板上。随着粉末开始流动，使用一直边压延涂料，以便覆盖板条的表面。然后将板条放入 375°F 烘箱中 30 分钟并且固化。

在粉末涂层上随着将其在 175℃ 热平板表面上加热，测定胶凝点。测定从粉末熔融时的点至其胶凝时(即，形成固体)的点的时间。时间按分钟和秒来测定。当粉末开始固化时，开始拉丝。用舌压器的扁平部分推入熔融粉末中并且向上拔，大概每 15 秒，直至熔体不再拉丝并且将计时器停止。这便是胶凝点测定。较短时间期限达到胶凝点是优选的。

使用甲基乙基酮(MEK)摩擦溶剂抗性来测定油漆的固化性。将干酪

包布用 MEK 润湿并且, 用中度压力, 以约 1 次双重摩擦每秒的速率, 在涂漆的板条上面摩擦, 直至涂层变得被损坏。该试验一般进行 100 次双重摩擦或者涂层破损, 其甚至首先发生。摩擦的次数越高, 涂层的固化性越好。下表 51 显示了试验结果。

表 51

	实施例 V
胶凝点	30 秒
Mek 双重摩擦	> 100

结果显示, 当在粉末涂布制剂中使用本发明的异丁烯型共聚物时, 达到良好的结果。

实施例 19

本实施例显示当将聚(异丁烯-交替-马来酸)型聚合物配制入透明涂层体系中时观察到通常差的结果。使用下表 52 中的成分制备马来酸聚合物。

表 52

	成分	重量份(克)
原料 1	聚(异丁烯-交替-马来酸酐) ³⁵	200.00
原料 2	M-pyrol	400.00
原料 3	DiH2O	54.00

³⁴ Mw 大约 60,000, Aldrich Chemical Company, Milwaukee, WI

将原料 1 和 2 混合, 直至完全溶解。然后加入原料 3 并且将混合物加热至 90 °C 并且放置 7 小时。然后将反应器冷却至 25 °C。所得聚合物的固体为 45.6% (110 °C 下测定 1 小时)。树脂具有 115.35 的酸值。

将下表 53 中的各组分顺序混合, 同时搅拌, 配制透明涂料。

表 53

物料	实施例 X	实施例 Y
甲基正戊基酮	25	
丁基醚二甘醇乙酸酯	5.0	
N-戊醇	4.1	
甲醇		32.0
GMA 丙烯酸树脂 ³⁵	87.89	86.1
酸官能的交联剂 ³⁶	63.69	
聚(异丁烯-交替-马来酸)		97.84

³⁵ 50%甲基丙烯酸缩水甘油酯, 0.2%甲基丙烯酸甲酯, 7% 苯乙烯, 2.0%二苯基-2,4; 甲基-4; 戊烯-1, 40.8%甲基丙烯酸正丁酯, 66%固体, 8/74/18 w/w 无臭矿物精油/芳族 100/甲基醚丙二醇乙酸酯

³⁶ 83/17 w/w 甲基六氢邻苯二甲酸酐/季戊四醇, 68%固体, 于 51/49w/w 正丙醇/丙酸正戊酯。

测试底物是 ACT 冷轧钢板条 10.16cm x 30.48cm(4"x 12"), 可以 APR28215 获得自 ACT Laboratories, Inc., Hillsdale, MI。将实施例 X 和 Y 的透明涂布组合物常温下涂敷至板条上, 使用 8-径湿膜涂敷器, #14(可获得自 Paul N. Gardner Company, Inc)。干膜厚度定为约 30 微米, 1.6 密耳。将由各涂料制备的板条在 141 °C 下烘烤 30 分钟。

使用实施例 18 中描述的 MEK 摩擦溶剂抗性, 评价油漆的固化性。结果示于下表 54 中。

表 54

	对比 X	实施例 Y
Mek 双重摩擦	20	1

结果显示, 当将双官能的酸受体单体, 如马来酸, 作为异丁烯型受体单体的共聚单体使用并且配入透明涂层体系中时, 发现结果通常是较差的。

实施例 20

本实施例显示二异丁烯含量对蜜胺交联溶剂型透明涂层体系中的固体含量、VOC 含量和陷穴抗性的影响。

将下表 55 中的组分顺序混合，同时搅拌。将最终粘度用 1/1/1 w/w 芳族 100 (ExxonMobil)/甲基正戊基酮/二甲苯和 4/1 w/w 甲基正戊基酮/2-丁氧基乙醇乙酸酯调节至 27 秒，所说的粘度在#4 Ford 杯 (Paul N. Gardner Company) 上室温下 (71 -72 °F) 测定。

表 55

物料	实施例 Z	实施例 AA	实施例 BB	实施例 CC	实施例 DD	实施例 EE
	(g)	(g)	(g)	(g)	(g)	(g)
MAK	7.3	7.3	7.3	7.3	7.3	7.3
二甲苯	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2
芳族 100 ¹¹	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5
EGMHE	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
乙醇	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3
氨基树脂 ¹²	49.9					
氨基树脂 ¹³		40.0	40.0	40.0	40.0	40.0
丙烯酸树脂**	73.8					
实施例 6-P 的聚合物		78.5				
实施例 6-Q 的聚合物			62.1			
实施例 6-R 的聚合物				64.8		
实施例 6-S 的聚合物					67.1	
实施例 6-T 的聚合物						78.5
催化剂 ¹⁴	1.0	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4
芳族 100 ¹¹	6.0	0.0	6.0	2.6	3.0	0.0
MAK	6.0	0.0	6.0	2.6	3.0	0.0
二甲苯	6.0	0.0	6.0	2.6	3.0	0.0
MAK	14.4	0.0	14.4	6.4	7.2	0.0
2-丁氧基乙醇乙酸酯	3.6	0.0	3.6	1.6	1.8	0.0

**** 按 10/46/44 w/w 异丁醇/芳族 100/二甲苯, 使用 2,2'-偶氮二-(2-甲基丁腈) (Vazo-67, DuPont) 制备。单体组成 m/m 40% HPA, 1.0% MMA, 19% NBA, 18% NBMA, 20% Styr, 2% AA; 71wt.% 聚合物固体。**

¹¹ Exxon Mobile Corp., Fairfax, VA

¹³ Resimene® 757, Solutia, St. Louis, MO

¹³ Resimene® 755, Solutia

¹⁴ Cycat® 催化剂 600, Cytec Industries (十二烷基苯磺酸)

使用 8-径湿膜涂敷器, #14 (可获得自 Paul N. Gardner Company, Inc.), 将表 55 所示的透明涂布组合物常温下涂敷至黑色电沉积涂布底漆的板条上 (冷轧型钢材板条 4"x12", 可以 APR28215 获得自 ACT Laboratories, Inc.)。干膜厚度定为约 30 μm (1.6 密耳)。将此涂布的板条在 141°C 下烘烤 30 分钟。

如下测定物理性能:

根据 ASTM 试验方法 D 2369 测定百分比固体含量;

20° 光泽按实施例 10 中所述;

映像清晰度 (DOI) 按实施例 10 中所述;

挥发性有机化合物 (VOC) 含量, 按 ASTM 试验方法 D3960 中所述;

并且

陷穴性按实施例 11 中所述来测定。

结果示于下表 56。

表 56

涂层	实施例 Z	实施例 AA	实施例 BB	实施例 CC	实施例 DD	实施例 EE
试验						
百分比固体含量	51.4	63.1	55.9	59.2	61.6	63.9
20° 光泽	92.2	86.6	86.6	87.0	86.7	85.9
DOI	96	96	96	96	96	95
VOC	4.0	3.2	3.6	3.3	3.2	3.0
陷穴性	1.0	55	60	76	82	85

数据显示增加二异丁烯含量通常提高百分比固体含量(较高)、VOC(较低)和陷穴抗性,而不会不利影响其它性能。

实施例 21

本实施例显示在本发明的含异丁烯的共聚物中含有其它受体单体对含有其的蜜胺交联溶剂型透明涂层体系的性能的影响。

将下表 57 中的组分顺序混合,同时搅拌。将最终粘度用 1/1/1 w/w 芳族 100 (ExxonMobil)/甲基正戊基酮/二甲苯和 4/1 w/w 甲基正戊基酮/2-丁氧基乙醇乙酸酯调节至 27 秒,所说的粘度在#4 Ford 杯 (Paul N. Gardner Company) 上室温下 (71 -72 °F) 测定。

表 57

物料	实施例 FF	实施例 GG	实施例 HH	实施例 II	实施例 JJ	实施例 KK	实施例 LL
	(g)	(g)	(g)	(g)	(g)	(g)	(g)
MAK	7.3	7.3	7.3	7.3	7.3	7.3	7.3
二甲苯	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2
芳族 100 ¹¹	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5
EGMHE	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
乙醇	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3
氨基树脂 ¹²	49.9						
氨基树脂 ¹³		40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0
丙烯酸树脂**	73.8						
实施例 7-U 的聚合物		72.6					
实施例 7-V 的聚合物			72.4				
实施例 7-W 的聚合物				73.9			
实施例 7-X 的聚合物					72.3		
实施例 7-Y 的聚合物						66.0	
实施例 7-Z 的聚合物							76.5
催化剂 ¹⁴	1.0	1.4	1.4	1.4	1.3	1.3	1.4
芳族 100 ¹¹	6.0	1.7	2.7	2.0	2.7	9.2	9.7
MAK	6.0	1.7	2.7	2.0	2.7	9.2	9.7
二甲苯	6.0	1.7	2.7	2.0	2.7	9.2	9.7
MAK	14.4	4.0	6.4	4.8	6.4	22.1	23.2
2-丁氧基乙醇乙酸酯	3.6	1.0	1.6	1.2	1.6	5.5	5.8

** 按 10/46/44 w/w 异丁醇/芳族 100/二甲苯, 使用 2,2'-偶氮二-(2-甲基丁腈) (Vazo-67, DuPont) 制备。单体组成 m/m 40% HPA, 1.0% MMA, 19% NBA, 18% NBMA, 20% Styr, 2% AA; 71wt.% 聚合物固体。

¹¹ Exxon Mobile Corp., Fairfax, VA

¹³ Resimene® 757, Solutia, St. Louis, MO

¹³ Resimene® 755, Solutia

¹⁴ Cycat® 催化剂 600, Cytec Industries (十二烷基苯磺酸)

使用 8-径湿膜涂敷器, #14 (可获得自 Paul N. Gardner Company, Inc.), 将表 58 所示的透明涂布组合物常温下涂敷至黑色电沉积涂布底漆的板条上 (冷轧型钢材板条 4"x12", 可以 APR28215 获得自 ACT Laboratories, Inc.)。干膜厚度定为约 30 μm (1.6 密耳)。将此涂布的板条在 141°C 下烘烤 30 分钟。

如下测定物理性能:

根据 ASTM 试验方法 D 2369 测定百分比固体含量;

20° 光泽按实施例 10 中所述;

映像清晰度 (DOI) 按实施例 10 中所述;

挥发性有机化合物 (VOC) 含量, 按 ASTM 试验方法 D3960 中所述;

并且

陷穴性按实施例 11 中所述来测定。

结果示于下表 58。

表 58

涂层	实施例 FF	实施例 GG	实施例 HH	实施例 II	实施例 JJ	实施例 KK	实施例 LL
试验							
% 固体	51.4	61.2	60.6	61.0	59.2	49.3	49.3
20° 光泽	92	85	86	87	89	82	86
DOI	96	96	96	96	95	89	94
陷穴性	1	77	75	77	52	74	70

数据显示当在本发明的含异丁烯的共聚物中含有其它受体单体时，获得陷穴抗性得到改进的可接受的蜜胺交联溶剂型透明涂层涂料组合物和涂层。

本发明已通过参考其特定实施方案进行了具体的描述。这些具体的描述不能认为是对本发明范围的限制，本发明的保护范围包括在所附的权利要求中。