

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl<sup>6</sup>

C08F 8/00

## [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 99105032.0

[43]公开日 1999年12月15日

[11]公开号 CN 1238342A

[22]申请日 94.7.13 [21]申请号 99105032.0

分案原申请号 94108298.9

[30]优先权

[32]93.7.14 [33]US[31]091489

[71]申请人 罗姆和哈斯公司

地址 美国宾夕法尼亚

[72]发明人 A·C·拉沃 D·A·博斯

W·T·布朗

[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

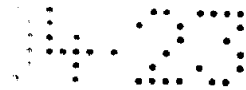
权利要求书 2 页 说明书 22 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 通过乙酰乙酸酯的烯胺使聚合物官能化

[57]摘要

本发明涉及具有官能基的聚合物的制备方法,它包括使含有乙酰乙酸酯单体的单体混合物在与官能基不相容的条件下聚合,聚合之后使乙酰乙酸酯官能聚合物产物与含有伯胺和所说的不相容官能基的化合物在有利于形成烯胺的条件下反应。本发明中的聚合物有许多用途,如涂料、密封剂、粘合剂和饱和剂,最宜以在水或含水混合溶剂中的溶液或分散体的形式应用。

ISSN 1008-4274



## 权 利 要 求 书

1.官能单体的制备方法,它包括使乙酰乙酸酯官能单体与含有伯胺和至少一种其它官能基的化合物在有利于形成烯胺的条件下反应。

2.具有官能基的聚合物的制备方法,它包括使含有乙酰乙酸酯单体的单体混合物在与官能基不相容的条件下聚合,聚合之后使乙酰乙酸酯官能聚合物产物与含有伯胺和所说的不相容官能基的化合物在有利于形成烯胺的条件下反应。

3.根据权利要求1或2所述的方法,其中所说的官能基为连接基团选自二价基团  $C_2 - C_{18}$  烷基、烷氧基和聚烷氧基链,其分子量从72至400,000。

4.根据权利要求1或2所述的方法,其中所说的官能基选自以下一组物质:

巯基乙胺、牛磺酸、3-氨基丙基三甲氧基硅烷、3-氨基丙基三乙氧基硅烷、聚氧丙烯基胺、聚氧乙烯基胺、2-氨基乙基亚乙基脲、2-二甲胺基乙胺、氨基酸、烯丙胺和4-氨基-2,2,6,6-四甲基哌啶。

5.根据权利要求1或2所述的方法,其中的官能胺的用量以乙酰乙酸酯官能基的量为基准,可在胺过量1摩尔至大大低于1摩尔过量的范围内变化。

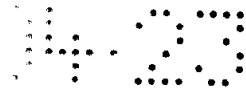
6.含有经乙酰乙酸酯官能基的烯胺连接的硫醇官能基的乳液聚合物。

7.含有经乙酰乙酸酯官能基的烯胺连接的烷氧基硅烷官能基的乳液聚合物。

8.含有经乙酰乙酸酯官能基的烯胺连接于乙烯基聚合物上的烯炔官能基的乳液聚合物。

9.含有经乙酰乙酸酯官能基的烯胺连接的仲胺官能基的乳液聚合物。

10.使用权利要求9所述的乳液聚合物并具有耐压印性和耐溶剂性



的涂料组合物。

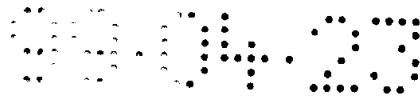
11.含有经乙酰乙酸酯官能基的烯胺连接的促进粘合基团的乳液聚合物。

12.含有权利要求 6、7、8、9 或 11 所述的聚合物的涂料组合物。

13.根据权利要求 1 或 2 所述的方法，其中，通过加入胺官能基聚环氧乙烷由水不溶性乳液聚合物得到水溶性乳液聚合物。

14.根据权利要求 1 或 2 所述的方法，其中通过加入官能胺来改变聚合物的玻璃化转变温度。

15.用于制备空间结构稳定的胶乳的含有经乙酰乙酸酯官能基的烯胺连接的聚环氧乙烷基的乳液聚合物。



## 说 明 书

---

### 通过乙酰乙酸酯的烯胺使聚合物官能化

本发明涉及带有活性官能基的聚合物的制备方法。更具体地说，本发明涉及含有乙酰乙酸酯官能基的聚合物的制备，聚合之后接着让乙酰乙酸酯基团与官能胺反应以形成烯胺。

本发明聚合物有许多用途，包括用于涂料、密封剂、粘合剂和饱和剂，最通常是以在水或含水混合溶剂中的溶液或分散体形式应用。

用本发明聚合物制备的涂料具有提高的性能，如耐溶剂性、防吸垢性、耐压印和抗粘着性、耐刮伤性、粘合和拉伸性能（如耐冲击性能和抗伸强度）。

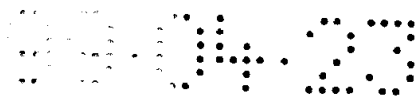
众所周知，通过向聚合物分子中加入某种所需的官能基可以改变聚合物的性质。采用含有这类官能基的化合物作为聚合物制备中的单体之一、或者用适宜试剂使含有前体基团的聚合物发生后续反应而转化成所需的官能基，均可用来向聚合物中加入希望的官能基。

现已发现一种后续处理含有前体基团的聚合物，从而往聚合物中加入希望的官能基的新颖而出乎意料的有用方法。

本发明的一个优点是提供了用聚合后续反应制备官能聚合物的方法。

本发明的另一优点是提供了带有官能基的新型单体。

本发明的再一个优点是提供带有与聚合过程不相容的官能基



的聚合物。

虽然已知可向聚合物中加入希望的官能基以使聚合物改性，但是没有任何有关技术公开过含乙酰乙酸酯官能基的聚合物的制备，以及聚合后使乙酰乙酸酯基团与官能胺反应而生成烯胺。

欧洲专利申请EP0442653A2公开了含有以Y表示的所需基团的聚合物的制备方法，它使含有碳或氮连结的 $-NH_2$ 和/或 $-NH_2$ 前体基团（该基团可与烯醇式羧基反应）的聚合物与至少一种含有一个烯醇式羧基和至少一个Y的化合物反应，其中的烯醇式羧基意指因键接于 $\alpha$ -亚甲基或甲烷基（该基团自己又键接于吸电子基团）而具有烯醇特性的羧基。

欧洲专利申请EP0483583A2公开介绍，聚乙酰乙酸酯或聚乙酰乙酰胺可与含氨基的烷氧基硅烷反应，从而制备可长时间加工和不需要大气湿度作用即可交联的聚烯胺。据称这对于厚度大于 $50\mu$ 的薄膜来说是有利的。

本发明的一个方面是使乙酰乙酸酯官能聚合物与带有胺基的至少一个其它官能基的化合物反应，以制备带有经乙酰乙酸酯的烯胺连接的上述其它官能基的聚合物。

本发明的另一方面是使乙酰乙酸酯官能单体与带有胺基和至少一个其它官能基的化合物反应，以制备一种新的官能单体。随后可使该单体聚合以生成官能化的聚合物。

本发明的一个方面是使乙酰乙酸酯官能基聚合物与带有胺基和至少一个其它官能基的化合物反应，来制备带有通过乙酰乙酸酯的



烯胺连接的其它官能基的聚合物。

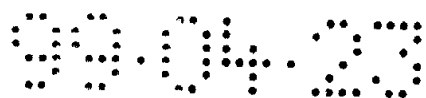
本发明的另一方面是使乙酰乙酸酯官能基单体与带有胺基和至少一个其它官能基的化合物反应，来制备一种新颖官能基单体。随后可使该单体聚合，以形成一种官能化的聚合物。

本发明的再一方面使乙酰乙酸酯官能单体聚合得到的聚合物与带有胺官能基和至少一个不相容官能基（在聚合过程的条件下不能保持其官能基活性的基团）的化合物反应。这样就能制得带有经乙酰乙酸酯的烯胺连接于聚合物上的不相容官能基的新颖聚合物。

本发明的又一方面提供聚合物官能化系列和官能化方法。可以制备乙酰乙酸酯官能聚合物主链，同时可以在胺过量约1摩尔（以乙酰乙酸酯为基准）至远远低于1摩尔过量的范围内改变含胺基和至少一个其它官能基的化合物的比例，从而满足最终用途对特殊性能的要求。这样就可以只存储很少几种聚合产品，通过用选定数量的胺官能反应剂使聚合物按需要进行官能化，从而提供最终用途多种多样的聚合物。

本发明还有一个方面是提供方法使加入的所需官能基集中于所要求的部位，例如聚合物颗粒的表面。

带有经乙酰乙酸酯的烯胺连接的官能基的聚合物可用于涂料、粘合剂、共混聚合物、塑料添加剂、分散剂、絮凝剂和分离技术。

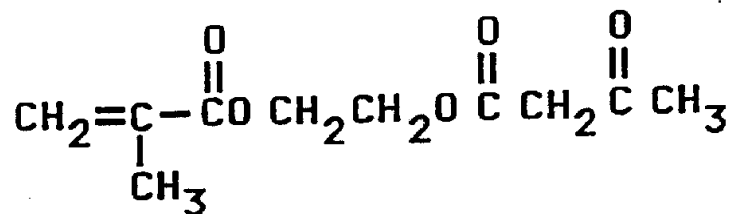


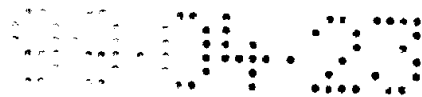
## 聚合物

用于本发明的优选聚合物是带有乙酰乙酸酯（又称为“β-酮酯”）侧基的乙烯基聚合物。用于本说明书中的“侧基”一词意指“连接于聚合物主链上并可发生进一步反应的基团”。侧基不应严格按其字面意思理解，它还包括连于聚合物链两端的这类基团。因此，如在U. S 4, 960, 924中所述的用乙酰乙酸酯官能基硫醇在链端引入乙酰乙酸酯官能基的聚合物也可用于本发明中。一般情况下，乙酰乙酸酯侧基是通过二价有机基团R<sup>1</sup>（R<sup>1</sup>又与乙酰乙酸酯残基相连）与聚合物主链相连、或者通过含有两个乙酰乙酸酯基团的三价有机基团R<sup>2</sup>与聚合物主链相连。



可用本领域已知的方法来制备乙酰乙酸酯官能聚合物。优选方法是加有乙酰乙酸酯官能单体的聚合反应。优选单体是下式所示甲基丙烯酸乙酰乙酸基乙酯（本文中简记作AAEM）。



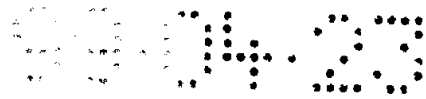


可用于引入乙酰乙酸酯官能基的其它单体的例子有丙烯酸乙酰乙酸基乙酯、甲基丙烯酸乙酰乙酸基丙酯、乙酰乙酸烯丙酯、甲基丙烯酸乙酰乙酸基丁酯、甲基丙烯酸2,3-二(乙酰乙酸基)丙酯等。一般而言,任何可聚合羟基官能单体均可通过与二烯酮或其它适宜的乙酰乙酸化试剂反应而转化成相应的乙酰乙酸酯(如参见Comparison of Methods for the Preparation of Acetoacetylated Coating Resins, Witzeman, J.S; Dell Nottingham, W.; Dell Rector, F. J. Coatings Technology; Vol. 62, 1990, 101(及其中所列的参考文献))。

本发明中的乙烯基聚合物通常为乙酰乙酸酯官能单体与其它单体的共聚物。可用的共聚单体的例子有:简单烯烃如乙烯,丙烯酸和甲基丙烯酸的C1-C20、优选C1-C8烷基酯,乙酰乙酸酯,丙烯酸,甲基丙烯酸,丙烯腈,苯乙烯,甲基丙烯酸异降冰片酯,丙烯酰胺,丙烯酸和甲基丙烯酸的羟乙酯,甲基丙烯酸和丙烯酸的羟丙酯, N-乙烯基吡咯烷酮,丁二烯,异戊二烯,乙烯基卤(如乙烯基氯和偏二氯乙烯),马来酸烷基酯,富马酸烷基酯,富马酸,马来酸,衣康酸等。也可以(有时也希望)含有少量二乙烯基或多乙烯基单体(如乙二醇多丙烯酸酯、甲基丙烯酸烯丙酯、二乙烯基苯等),用以向胶乳微粒中引入控制量的凝胶。但是在这么做的时候,必须确保成膜质量不受严重影响。另外,也可以加入链转移剂来控制聚合物的分子量。

乙酰乙酸酯官能聚合物可含有约0.5%至100%重量的乙酰乙酸酯官能单体。在所有应用中,乙酰乙酸酯官能单体的需用量根

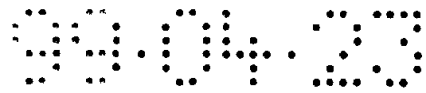




据最终具体应用需要的后续官能化程度而各不相同。但是，乙酰乙酸酯单体浓度一般为1%至40%。常用涂料通常含有约0.5%至20%重量的乙酰乙酸酯单体。可以使用分子量为1,000至1,000,000以上的聚合物。较低分子量的聚合物应含有足够多量的乙酰乙酸酯，以使后续官能化程度最大。例如，分子量低于10,000的AAEM共聚物通常要含有不低于30%的AAEM。

一般情况下，通过适当的自由基引发聚合方法，用自由基引发剂和适度加热以制备在水中的分散体或乳液形式的乙烯基聚合物。由于有时需要成膜聚合物，适用的乳液聚合物的玻璃化转变温度一般低于60°C，这是因为这些聚合物与凝集剂一起能在室温下形成高质量薄膜。如果可溶性聚合物用于成膜过程，则可方便地使用具有较高玻璃化转变温度的聚合物，它们易于成膜。

本发明的某些实施方案采用水相介质中的聚合、特别是水相乳液聚合来制备聚合物。可以使用通常的分散剂（例如阴离子的和/或非离子性的乳化剂，如烷基硫酸的碱金属盐或铵盐、烷基磺酸、脂肪酸和氧乙基化的烷基酚等）。分散剂的用量（以单体总重为基准）一般为0.1%至6%（重量）。可以使用热引发或氧化还原引发过程。可以使用通常的自由基引发剂（过氧化氢，有机过氧化氢如叔丁基过氧氢、枯烯过氧氢、叔戊基过氧氢，过硫酸铵和/或碱金属盐，有机过氧化物如过新戊酸叔丁酯，过苯甲酸叔丁酯、过氧化苯甲酰、过二碳酸二正丙酯、乙酰环己基磺酰过氧化物等），其用量一般为单体总重的0.05%至3.0%。氧化还



原体系使用同样的引发剂以及适宜的还原剂（例如：异抗坏血酸一类的还原糖，亚硫酸氢钠，硫代硫酸钠，胍，胛，连二亚硫酸钠），其用量与上述相似，并且经常与金属催化剂一起使用，如过渡金属盐（例如硫酸铁、硫酸铜、硫酸钒等）。另外，也可使用非氧化热引发剂，如2, 2'-偶氮-双异丁腈、4, 4'-偶氮-双(4-腈基戊酸)、2, 2'-偶氮-双(2-脒基丙烷)的二盐酸化物等。为控制分子量，常使用少量的硫醇一类的链转移剂（如：相当于单体总重的0.05%至6%的正辛基硫醇、正十二烷基硫醇、巯基丙酸丁酯或甲酯、巯基丙酸）。

本发明实施中也可使用可溶于溶剂或水中的聚合物。此时，如果单体混合物可溶于水则可直接在水中制备聚合物，或者（最常见的情况）聚合反应溶剂是与水混溶的溶剂，如异丙醇、丁基溶纤剂、丙二醇等。在这种情况下，水可以加在聚合反应混合物中或者在聚合反应完成后加入。有时候，可在普通有机溶剂（如二甲苯、乙酸丁酯、甲乙酮、甲基叔丁基醚等）中制备聚合物。采用有机溶剂（不论用水或不用水）时，最好使用可溶于有机溶剂中的自由基引发剂，如偶氮-二异丁腈、过辛酸叔丁酯和过氧化苯甲酰，并且适当加热以确保共聚合反应顺利进行。本发明中水溶性聚合物的另一制备方法是制备一种含有足够量丙烯酸或甲基丙烯酸或其它可聚合酸单体（通常大于10%）的乙烯基聚合物分散体，该乳液聚合物可通过加入氨水或其它碱而增溶。这种水溶性聚合物宜以与通常的聚合物分散体（特别是也具有乙酰乙酸



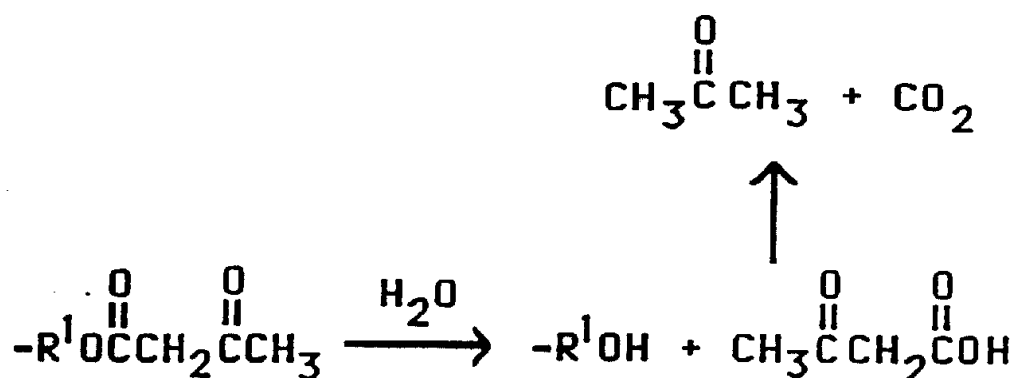
官能侧基的聚合物分散体)的混合物形式使用。碱溶性树脂和胶乳聚合物的共混物的突出优点是兼有较好的光泽和流变学性能,可用于涂料和印刷油墨。

在本发明的另一实施方案中,水相分散体含有由至少两种互不相溶共聚物组成的共聚物颗粒。这些互不相容的共聚物可以下列形态结构存在:例如芯壳颗粒、壳层不完全包围芯的芯/壳颗粒、具有多个芯的芯/壳颗粒、互穿网络颗粒等。在所有上述构型中,颗粒表面的大部被至少一种外层物相占据、颗粒内部被至少一种内部物相占据。可用本领域已知的各种方法来确定两种聚合物组分的互不相容性。例如,使用染色法来突出物相外表差别的扫描电镜就是这样的一种方法。

用于制备这种分散体的乳液聚合法在本领域是已知的。有时用接续聚合法通过加入少量如甲基丙烯酸烯丙酯、对苯二甲酸二烯丙酯、马来酸二烯丙酯、二甲基丙烯酸丁二醇酯、二乙烯基苯、异氰脲酸三烯丙酯、二丙烯酸乙二醇酯等的交联单体使芯中形成一定程度的交联或凝胶结构是有利的。轻度交联的芯不会影响成膜性、有时反而会得到更好的涂层,特别是当乙酰乙酸酯侧基集中于壳层时。

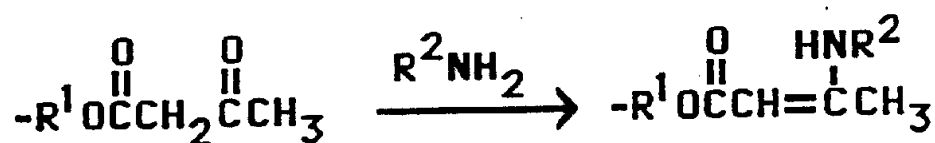
如上所述,这项技术的主要用途是使分散或溶于水相溶剂中的乙烯基聚合物官能化。可惜的是,含乙酰乙酸酯侧基的乙烯基聚合物在水中易于水解,特别是在加热老化时。几乎在任意pH下

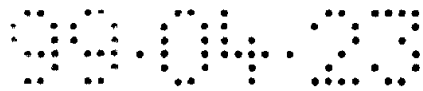
都发生水解并生成乙酰乙酸，它又进一步分解成丙酮和二氧化碳。



在较早的申请 (US Serial No. 632, 302) 中提供了解决这一问题的方法，该方法是用一摩尔当量氨或伯胺（如乙醇胺、甲胺或异丙胺）处理制备所得的水相乙酰乙酸酯聚合物。如在该申请中所述，通常是用上述的一种胺将聚合物中和至碱性pH范围，宜使pH大于9。在上述条件下形成烯胺。形成烯胺的反应通常是很快的，且生成速率随温度的升高而加快。一般，烯胺的形成反应在8小时内完全。另一方法是将pH升至9左右，使体系平衡，并将pH重新调至9左右来补偿烯胺形成反应中消耗的胺。在pH大于7时，烯胺一般稳定而不会水解。

我们现已发现，烯胺反应法提供了向乙酰乙酸酯聚合物上连接其它官能或官能化侧链的方法。如下式所示，其中R<sup>2</sup>表示官能基或带有官能基的连接基团。





立体位阻的伯胺（如叔丁胺）和芳香胺（如苯胺）一般不太适用，因其不能完全形成烯胺。烯胺形成反应是可逆的，如果该组合物在用到该官能基之前有可能接触大气，则所述胺化合物应是不挥发的。但是，只要在挥发性胺不会蒸发掉的条件下（如密闭容器中）保存，该含湿组合物可相当稳定地贮存。

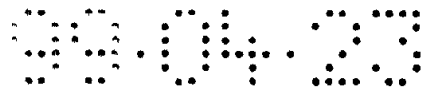
制备含有等价烯胺官能侧基的乙烯基聚合物的另一方法是使用由适宜的胺和乙酰乙酸酯单体预先生成的烯胺单体。在这种情况下，在聚合反应过程中必须使pH保持碱性，以防止烯胺又水解成乙酰乙酸酯。

### 官能基

在式 $-R^2NH_2$ 中， $R^2$ 可以是官能基或带有官能基的连接基团。连接基团的例子为二价基团，如C2至C18烷基、烷氧基或聚烷氧基（如分子量为约72至约400,000的聚氧乙烯和聚氧丙烯链）。

可通过本发明方法连结的改性官能基的类型包括交联基团、粘合促进剂、紫外线防护基团、表面活性化合物、胶乳稳定基团、用于分离的结合基团等。这类官能基在本领域中是熟知的，如巯基乙胺、牛磺酸、3-氨基丙基三甲氧基硅烷、3-氨基丙基三乙氧基硅烷、聚氧丙烯胺、聚氧乙烯胺、2-氨基乙基亚乙基脲、2-二甲胺基乙胺、氨基酸、烯丙胺、4-氨基-2,2,6,6-四甲基哌啶基氧自由基等。

在一种实施方案中，带有胺官能基和其它官能基的化合物既含



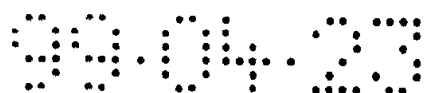
有伯胺官能基（用于形成烯胺）又含有仲胺或叔胺官能基。含有叔胺时，可用制备阳离子胶乳的方法，即用质子源或烷基化试剂处理叔胺官能基聚合物，从而生成铵阳离子。

可以制备立体稳定化的胶乳，例如通过乙酰乙酸酯聚合物与聚乙氧基化的胺反应。通过选择亲水性或疏水性胺，该方法还可控制聚合物的极性。同样地，选用胺分子中适宜的官能基可以调节聚合物的折射率，使其升高或降低。通过向一种或全部两种聚合物上连以选定的官能基，可以改进各种配对聚合物共混时的相容性。

带有某些官能基的单体一般不适合于加入聚合物中，这是因为该官能基在聚合反应条件下有可能发生化学变化，或是因为该官能基对聚合反应本身可能有不利影响。例如，硫醇官能基在自由基聚合反应中可引起链转移，因而与使用不会引起链转移的官能基相比，它使产物的组成分布向低分子量偏移。烯烃官能基在自由基聚合过程中可能被消耗掉，但根据本发明可以后续加入。仲胺在自由聚合反应中可引起阻聚和链转移。

### 添加剂

可根据选定的最终用途确定本发明中的聚合物和添加剂。可以掺入的添加剂有增稠剂、分散剂、颜料、增量剂、填料、防冻剂、增塑剂、粘合促进剂、凝聚剂、润湿剂、消泡剂、色料、非醛基生物杀虫剂、皂和滑移剂。



下列实施例具体说明本发明的一些实施方案。它们不应被看作是对本发明范围的限制，本发明范围在说明书和权利要求中全面陈述。

除非另外说明，百分比均指以固体总量为基准的重量百分比。

### 实施例1

用含有501.7克水、18.1克Rhodapex CO-436（硫酸化壬基苯氧基聚环氧乙烷基乙醇的铵盐：Rhône Poulenc公司产品）、7.5克甲基丙烯酸、597.6克甲基丙烯酸乙酰乙酸基乙酯、888.9克甲基丙烯酸甲酯和44.9克正十二烷基硫醇的单体混合物制备聚合物。取出47.2克上述单体乳液混合物并将其加入盛有加热至85℃的1317.9克水和8.74克Rhodapex CO-436的混合物的釜中。加入2.26克过硫酸钠（溶于50.0克水中）引发剂。从10分钟后开始，用2小时逐渐加入剩下的单体乳液和另一份1.13克过硫酸钠溶于50克水中的溶液。2小时加料以后，将乳液冷却至室温。

### 聚合物的增溶

向已用水稀释至41.8% 固体含量的500克乳液中加入370克（0.95当量，以乙酰乙酸酯官能基为基准）分子量为1000、伯胺封端的聚乙氧基化合物（Jeffamine M-1000, Texaco公司产品）。所得混合物变为高粘性物质的透明溶液（Brookfield粘度：7160厘泊），它具有溶液的流变性能。

这个实施例说明，用适当的胺可使乳液聚合物因形成烯胺而溶解，形成均匀的溶液状树脂。

## 实施例2

用含有501.7克水、45.7克十二烷基苯磺酸钠的23%溶液、19.42克甲基丙烯酸、298.8克甲基丙烯酸乙酰乙酸基乙酯、578.2克甲基丙烯酸甲酯、597.6克丙烯酸丁酯和3.0克正十二烷基硫醇的单体混合物制备聚合物。取出47.2克上述单体混合物乳液，并将其加到盛有加热至85℃的1317.9克水和22.0克十二烷基苯磺酸钠溶液的混合物的釜中。加入2.26克过硫酸钠溶于50.0克水的引发剂溶液。从10分钟以后算起，用2小时逐渐加入剩余的单体乳液和另一份1.13克过硫酸钠溶于50克水中的溶液。2小时加料以后，将乳液冷却至室温。向各份乳液中，分别加入1当量表A所示的胺。使胶乳聚合物平衡2天，然后冷冻干燥。用差示扫描量热计测量聚合物的玻璃化转变温度 $T_g$ 。

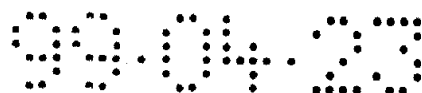


表 A

生成烯胺对聚合物Tg的影响

胺	Tg (°C)
参比 (不加胺)	23
氨	26
乙醇胺	30
4-氨基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶	39

110403



这个实施例说明，生成聚合物后，通过加入选定的伯胺和形成相应烯胺可以调节聚合物的 $T_g$ 。

### 实施例3

官能单体1（乙酰乙酸烯丙酯的乙基亚乙基脲烯胺）

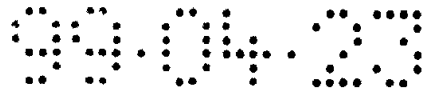
在含0.4克吩噻嗪的149克乙酸乙酯中，用氨乙基亚乙基脲（70克，0.543摩尔）处理乙酰乙酸烯丙酯（77克，0.543摩尔）以制备官能化单体。在与Dean-Stark分水器（用于共沸除水）相连的装置中，将反应混合物加热回流13小时。然后使用旋转蒸发器减压蒸除反应溶剂，得到122克产物。

### 实施例4

官能单体2（AAEM的羟乙基烯胺）

在500克二氯甲烷中，用乙醇胺（62.7克）处理甲基丙烯酸乙酰乙酸基乙酯（AAEM）（200克）以制备官能化单体。将反应混合物在室温下搅拌20分钟、然后加热回流1小时、接着冷却至室温。将冷却的反应混合物倒入分液漏斗中，用饱和氯化钠溶液洗涤2次。然后用无水碳酸钾使有机溶液脱水。过滤脱水的有机溶液以除去碳酸钾。随后用旋转蒸发器减压浓缩所得到的有机溶液，产生239克所要的产物。产物的核磁共振谱：

$^1\text{H NMR}$  (270 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  1.85 (br s, 6H), 3.3 (br q, 2H), 3.62 (br t, 2H), 3.8 (m, 1H), 4.2 (m, 4H), 4.38 (s, 1H), 6.02 (s, 1H), 8.5 (m, 1H).



## 实施例5

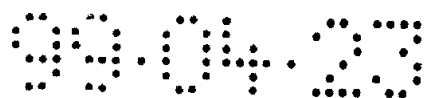
### 用烯胺官能化的单体制备溶液聚合物

在氮气中，将盛有286克二甲苯的反应烧瓶加热至105℃。用2小时向反应烧瓶中加入120克甲基丙烯酸丁酯、67克丙烯酸丁酯、10克烯胺（实施例4中由AAEM和乙醇胺生成）和3克甲基丙烯酸的混合物，同时加入6克过辛酸叔丁酯溶于14克二甲苯中的混合物。然后在105℃使反应再维持30分钟，此间向反应混合物中加入0.5克过辛酸叔丁酯。在105℃继续反应10分钟，然后冷却至室温。在加温烘箱中烘干的样品（150℃、30分钟）表明，最终溶液中含38%重量的固体聚合物材料。浇在石英盘上形成的聚合物薄膜的紫外光谱表明，该聚合物含有烯胺结构。紫外光谱在283nm波长处有一很大的β-氨基巴豆酸酯的特征吸收峰。

## 实施例6

### 乙烯基乙酸酯乳液聚合物

将含有490克水、1.8克壬基苯氧基聚环氧乙烷基磺酸铵（Rhodapex CO-436）的58%溶液、3克乙酸、3.6克乙酸钠、2083.4克乙烯基乙酸酯、21.6克乙烯基磺酸钠和71.3克乙酰乙酸烯丙酯的单体混合物加入到盛有1026克水（加热至60℃）、60克含有BA/MMA/HAA胶乳聚合物的100nm颗粒的45%溶液、过硫酸钠的2.75%水溶液24克、亚硫酸氢钠的1.25%水溶液24克、硫酸亚铁的0.2%水溶液12克、3克乙酸和3克乙酸钠的反应釜中，由之制



备总体组成为96.45乙烯基乙酸酯/3.3乙酰乙酸烯丙酯/0.25乙烯基磺酸钠的乳液聚合物。向反应釜中加入上述单体乳液的同时，用3.5小时在氮气气氛下平行加入120克浓度为2.25%的亚硫酸氢钠溶液以及2.4克叔丁基过氧氢、1.8克过硫酸钠在120克水中的溶液。加入单体以后，反应在60℃保持15分钟，然后向釜中加入30克浓度为8%的叔丁基过氧氢的水溶液和120克浓度为5%的异抗坏血酸水溶液。然后将反应物冷却至室温，得到含51.6%聚合物固体的胶乳。

#### 实施例7

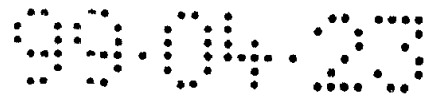
##### 乙烯基乙酸酯乳液的官能化

用1.55克氨基乙基亚乙基脲处理100克实施例6的乳液聚合物样品。反应在室温下进行。次日早晨，石英盘上的聚合物薄膜表明聚合物中含有β-氨基巴豆酸酯结构的紫外特征吸收峰（波长280nm）。

#### 实施例8

##### （甲基）丙烯酸酯乳液聚合物

用含有629.99克水、9.89克浓度为23%的十二烷基苯磺酸钠水溶液、790.02克丙烯酸丁酯、686.57克甲基丙烯酸甲酯、376.20克甲基丙烯酸乙酰乙基酯和28.22克甲基丙烯酸的单体混合物制备聚合物。取出58.72克上述单体乳液，并将其加到盛有



1577.93克水、8.22克浓度为23%的十二烷基苯磺酸钠水溶液和3.02克过硫酸钠的加热至85°C的反应釜中。在加入单体乳液的同时，用180分钟时间向釜中平行加入50克浓度为1.7%的过硫酸钠水溶液。加完料后，使反应在85°C进行30分钟，然后冷却至65°C。反应混合物温度达到65°C时，向反应釜中加入1.0克浓度为0.48的硫酸亚铁水溶液、溶于19克水中的0.54克70%活性叔丁基过氧氢的溶液和0.38克异抗坏血酸溶于19克水中的溶液。反应在65°C进行15分钟，将反应物冷却至室温，得到含43.3%固体的乳液聚合物。

## 实施例9

### 阴离子胶乳的制备

用33.3克的0.1摩尔浓度的氯化钾溶液和0.18克Triton x-405 (70%水溶液, Clnion Carbide公司产品) 稀释10克实施例8中制备的实验胶乳样品。然后, 该胶乳样品用0.356克二甲胺基乙胺处理, 并平衡过夜。使用Penkem 7000型仪器、改变体系的pH测量声泳淌度。pH为10至8.5时的相对声泳淌度(RAM) 约为 $-1.8 \times 10^{-10}$ , pH为8至2时的, RAM为 $+1.2 \times 10^{-10}$ 。这清楚表明, 该胶乳在高pH值时是阴离子型的(负电荷)、在低pH值时为阳离子型(带正电荷的), 其中的叔胺基分别是不带电荷的或质子化的, 因而叔胺基肯定是连于胶乳颗粒上的。

## 实施例10

胶乳聚合物A是组成为50（54%丙烯酸2-乙基己基酯/2.0% 乙烯/25%丙烯腈/4%甲基丙烯酸/15%丙烯酸乙酰乙酯）  
//50（40%甲基丙烯酸异丁酯/58%甲基丙烯酸甲酯/2% 甲  
基丙烯酸）、固体含量为39.7%的两级乳液聚合物。胶乳B是组  
成为50（3%丙烯酸丁酯/91.6%苯乙烯/4.4%二乙烯基苯/1%  
甲基丙烯酸）//50（83%丙烯酸丁酯/10%丙烯酸乙酰乙酯  
乙酯/7%甲基丙烯酸）、固体含量为41.6%的两级乳液聚合物。  
上述两种乳液聚合物都是用本领域熟知的常规方法制备的。以下  
所列的示例是用丁基溶纤剂（8.93克）和丁基卡必醇（2.98克）  
处理上述胶乳样品（100克）、然后加入适量表中所列官能胺而  
制备的。

胺	数量	胶乳	甲乙酮溶胀比	丙酮溶斑试验	耐压性能
不加胺 (参比)	0	A	7.3	1	3
2-(2-氨基乙基) 氨基乙醇	1.45	A	4.5	5	7
4-氨基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶	2.17	A	5.1	N/A	9
不加胺 (参比)	0	B	4.5	0	4
2-(2-氨基乙基) 氨基乙醇	1.01	B	3.8	4	7
N-甲基乙二胺	1.13	B	3.3	9	5
2-((3-氨基丙基) 氨基) - 丙醇	0.86	B	3.4	6	7
N-乙基乙二胺	0.72	B	3.3	6	4

上述示例证明，使用二元胺（其中一个为伯胺、另一个为仲胺）可以改进用于本材和其它固体底材的透明涂料的耐溶剂性和耐压印性。

## 测试方法

### 耐压印性测试

在铝片上脱膜制成干膜厚度（DFT）为1密耳的薄膜，经空气干燥4小时。将一块干酪包布置于该膜上，并在布上放置一重物，产生4磅/英寸<sup>2</sup>的压力。4小时以后，去掉重物和干酪包布，观察薄膜上由干酪包布形成的印记。样品耐压印性按0至10打分，0表示完全不行，干酪包布牢固粘结于该薄膜涂层上，10表示取走干酪包布后薄膜涂层无可见的损伤。

### 丙酮溶斑试验

在铝片上脱膜制成DFF为1密耳的薄膜，经空气干燥1星期。将玻璃纤维滤片（Gelman 66075牌号或与其相当的滤片浸泡于丙酮中，随后将滤片置于上述薄膜上，并用表玻璃覆盖。2分钟后，移去滤片，用棉纸吸去过量丙酮，检查薄膜的损伤情况。样品按0至10打分，0表示完全损坏、薄膜涂层溶于溶剂中，10表示薄膜涂层没有可见的损伤。



### 甲乙酮溶胀比测试

在聚丙烯片上浇铸湿厚约为10至12密耳、干燥后膜厚约为2密耳的胶乳聚合物薄膜。从聚丙烯上取下干膜，切成1厘米×1厘米的正方形样品。在甲乙酮中将样品浸泡2小时。从溶剂中取出溶胀样品，测量一个边的长度。将得到的长度自乘立方得到表中所示的溶胀值。该值较低表示薄膜涂层内在的耐溶剂性能较好。

### 术语

在本申请书中，所用下列缩写的意义为：

聚合物的 $T_g$ 是聚合物硬度和熔体流动性能的量度。 $T_g$ 越高，涂料的熔体流动越小、硬度越大。 $T_g$ 在Cornell大学出版社出版的Principle of Polymer Chemistry (1953) 一书中有介绍。 $T_g$ 可以实际测量，或根据Foz在Bmer. Physics Soc., 1, 3, 第123页(1956)中所述加以计算。在本文中， $T_g$ 是指实测值。可以用差示扫描量热计(DSC)测量聚合物的 $T_g$ (加热速度 $10^\circ\text{C}/\text{分钟}$ ，在一次拐点处读取 $T_g$ )。

DFT为干膜厚度。