[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl[7]
C08F220/04
C08F220/64
C08F289/00
C09D133/02
C09D 11/10

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 03819965.3

[43] 公开日 2005 年 10 月 5 日

[11] 公开号 CN 1678648A

[22] 申请日 2003.8.20 [21] 申请号 03819965.3

[30] 优先权

[32] 2002. 8.27 [33] US [31] 10/228,910

[86] 国际申请 PCT/US2003/025919 2003.8.20

[87] 国际公布 WO2004/020489 英 2004.3.11

[85] 进入国家阶段日期 2005.2.23

[71] 申请人 美德威斯特瓦克公司

地址 美国 06905 康乃狄克州

[72] 发明人 基·菲德利克·哈特

马克·史提芬·摩亦沙

[74] 专利代理机构 上海新天专利代理有限公司

代理人 衷诚宣

权利要求书 5 页 说明书 13 页

[54] 发明名称 松脂－脂肪酸乙烯基聚合组合物

[57] 摘要

本发明是指一种新颖的松脂－脂肪酸乙烯基聚合组合物及其制备方法，尤指其所展现的性质可供作为纸张施胶剂组分、涂料组分、和生产聚合物胶乳的辅助树脂，致使这些胶乳能用于配制种种不同的水基涂料及油墨的松脂－脂肪酸乙烯基聚合组合物。 具体地说，这些松脂－脂肪酸乙烯基聚合组合物是在存有饱和脂肪酸、氢化二聚酸、氢化松脂、或其混合物时对乙烯基单体进行加成聚合反应而制成的混合物。

ISSN1008-4274

1、一种生产松脂-脂肪酸乙烯基聚合组合物的方法，其包括在自由基加成聚合反应中使下列化学物：

（A）以各种反应物的总重量为准，约 40%至 80%的一种单体混合物，该混合物包括：

（1）以该单体混合物的总重量为准，约 15.0%至 45.0%从丙烯酸、甲基丙烯酸、反丁烯二酸、顺丁烯二酐、衣康酸及其组合所构成之群组中选用的一项；

（2）以该单体混合物的总重量为准，约 55.0%至 85.0%从各种含有非羧酸乙烯基单体及其组合所构成的群组中选用的一项；

（3）某一数量的催化性聚合引发剂，和

（4）以该单体混合物的总重量为准，最高约 4.0%的链转移剂；和

（B）以各种反应物的总重量为准，约 20%至 60%的一种羧酸混合物，该混合物包括：

（1）以该羧酸混合物的总重量为准，约 30.0%至 100.0%从饱和脂肪酸、氢化二聚酸、氢化松脂、及其组合所构成之群组中选用的一项；

（2）以该羧酸混合物的总重量为准，最高约 70.0%从松脂、不饱和脂肪酸、及其组合所构成之群组中选用的一项，和

（3）以该羧酸混合物的总重量为准，最高约 0.1%的漂白剂；

在范围约为 135℃至 220℃的温度条件下起反应，以便生产出一种平均分子量范围约为 4，000 至 20，000 和酸值范围约为 160 至 260 的松脂-脂肪酸乙烯基聚合组合物。

2、如权利要求 1 所述的生产松脂-脂肪酸乙烯基聚合组合物的方法，其特征在于，包括在自由基加成聚合反应中使下列化学物：

（A）以各种反应物的总重量为准，约 40%至 80%的一种单体混合物，该混合物包括：

（1）以该混合物的总重量为准，约 20.0%至 35.0%从丙烯酸、甲基丙烯酸、反丁烯二酸、顺丁烯二酐、衣康酸及其组合所构成的群组中选用的一项，

（2）以该混合物的总重量为准，约 65.0%至 80.0%从各种含有非羧酸乙烯基单体及其组合所构成的群组中选用的一项；

（3）某一数量的催化性聚合引发剂，和

（4）以该混合物的总重量为准，约 0.5%至 2.0%的链转移剂；和

（B）以各种反应物的总重量为准，约 20%至 60%的一种羧酸混合物，该混合物包括：

（1）以该羧酸混合物的总重量为准，约 50.0%至 100.0%从饱和脂肪酸、氢化二聚酸、氢化松脂、及其组合所构成的群组中选用的一项，

（2）以该羧酸混合物的总重量为准，最高约 50.0%从松脂、不饱和脂肪酸、及其组合所构成的群组中选用的一项，和

（3）以该羧酸混合物的总重量为准，最高约 0.1%的漂白剂；

在范围约为 145℃至 200℃的温度条件下起反应，以便生产出一种平均分子量范围约为 4，000 至 20，000 和酸值范围约为 160 至 260 的松脂-脂肪酸乙烯基聚合组合物。

3、如权利要求 1 所述的生产松脂-脂肪酸乙烯基聚合组合物的方法，其特征在于，该松脂-脂肪酸乙烯基聚合组合物具有范围约在 5，000 至 11，000 的平均分子量。

4、如权利要求 1 所述的生产松脂-脂肪酸乙烯基聚合组合物的方法，其特征在于，该松脂-脂肪酸乙烯基聚合组合物具有范围约在 180 至 250 的酸值。

5、如权利要求 1 所述的生产松脂-脂肪酸乙烯基聚合组合物的方法，其特征在于，含有非羧酸的乙烯基单体是从苯乙烯、取代苯乙烯、丙烯酸脂、甲基丙烯酸脂、丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、丙烯腈、甲基丙烯腈、乙烯脂、氯乙烯、偏二氯乙烯、乙烯基吡咯烷酮、N-乙烯酰胺、乙烯醚、及其组合所构成的群组中选用的一项。

6、如权利要求 5 所述的生产松脂-脂肪酸乙烯基聚合组合物的方法，其特征在于，含有非羧酸的乙烯基单体是从下列所构成的群组中选用的一项：α-甲基苯乙烯、间-甲基苯乙烯、对-甲基苯乙烯、对-特丁基苯乙烯、氯代苯乙烯、3-氯甲基苯乙烯、4-氯甲基苯乙烯、丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸异丁酯、丙烯酸环己酯、丙烯酸 2-乙己酯、丙烯酸异癸酯、丙烯酸十二酯、丙烯酸十八酯、丙烯酸异冰片酯、丙烯酸苄酯、丙烯酸羟乙酯、丙烯酸羟丙酯、丙烯酸羟丁酯、丙烯酸甲氧乙酯、丙烯酸乙氧乙酯、丙烯酸苯氧乙酯、丙烯酸四氢糠醇酯、丙烯酸环氧丙酯、丙烯酸二甲胺乙酯、丙烯酸二乙胺乙酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸异丁酯、甲基丙烯酸环己酯、甲基丙烯酸 2-乙己酯、甲基丙烯酸异癸酯、甲基丙烯酸十二酯、甲基丙烯酸十八酯、甲基丙烯酸异冰片酯、甲基丙烯酸苄酯、甲基丙烯酸羟乙酯、甲基丙烯酸羟丙酯、甲基丙烯酸甲氧乙酯、甲基丙烯酸乙氧乙酯、甲基丙烯酸苯氧乙酯、甲基丙烯酸四氢糠醇酯、甲基丙烯酸环氧丙酯、甲基丙烯酸二甲胺乙酯、甲基丙烯酸二乙胺乙酯、甲基丙烯酸特丁胺乙酯、甲基丙烯酸醋酸乙酯、丙烯酰胺、N-羟甲基丙烯酰胺、N-丁氧乙基丙烯酰胺、N，N-二甲基丙烯酰胺、N-异丙基丙烯酰胺、N-特丁基丙烯酰胺、N-特辛基丙烯酰胺、二丙酮丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、N-甲基丙烯酰胺、N，N-二甲基丙烯酰胺、醋酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、2-乙基己酸乙烯酯、第三癸酸乙烯酯、硬酯酸乙烯酯、N-乙烯基吡咯烷酮、N-乙烯基己内酰胺、N-乙烯基甲酰胺、N-乙烯基乙酰

胺、甲基乙烯醚、乙基乙烯醚、癸基乙烯醚、羟丁基乙烯醚、及其组合。

7、如权利要求 1 所述的生产松脂-脂肪酸乙烯基聚合组合物的方法，其特征在于，以该单体混合物的总重量为准，聚合引发剂的数量约为 0.5%至 5.0%，且是从热引发剂、氧化还原引发剂、及其组合所构成的群组中选用的一项。

8、如权利要求 1 所述的生产松脂-脂肪酸乙烯基聚合组合物的方法，其特征在于，该链转移剂是从十二烷基硫醇、巯基醋酸、巯基丙酸、巯基丁二酸、辛基硫醇、2-巯基乙醇、及其组合所构成的群组中选用的一项。

9、如权利要求 1 所述的生产松脂-脂肪酸乙烯基聚合组合物的方法，其特征在于，该饱和脂肪酸含有 8 至 24 个碳原子。

10、如权利要求 1 所述的生产松脂-脂肪酸乙烯基聚合组合物的方法，其特征在于，该饱和脂肪酸是从月桂酸、棕榈酸、硬脂酸、扁油酸、12-羟基硬脂酸、异硬脂酸、及其组合所构成的群组中选用的一项。

11、如权利要求 1 所述的生产松脂-脂肪酸乙烯基聚合组合物的方法，其特征在于，该氢化松脂是被部分氢化。

12、如权利要求 1 所述的生产松脂-脂肪酸乙烯基聚合组合物的方法，其特征在于，该不饱和脂肪酸是从各种含有 12 到 24 个碳原子且至少有一个碳与碳双键的脂肪酸及其组合所构成的群组中选用的一项。

13、如权利要求 12 所述的生产松脂-脂肪酸乙烯基聚合组合物的方法，其特征在于，该不饱和脂肪酸是从油酸、亚麻仁油酸、次亚麻仁油酸、eleostearic 酸、妥尔油脂肪酸、亚麻仁油脂肪酸、桐油脂肪酸、红花油脂肪酸、豆油脂肪酸、及其组合所构成的群组中选用的一项。

14、如权利要求 1 所述的生产松脂-脂肪酸乙烯基聚合组合物的方法，其特征在于，该松脂是从妥尔油松脂、木松脂、树胶松脂、及其组合所构成的群组中选用的一项。

15、如权利要求 1 所述的松脂-脂肪酸乙烯基聚合组合物。

16、一种包含如权利要求 15 所述的松脂-脂肪酸乙烯基聚合组合物的含水溶液作为辅助树脂的胶乳。

17、一种包含如权利要求 16 所述胶乳的油墨。

18、如权利要求 17 所述的油墨，其特征在于，该油墨还包括一种颜料。

19、一种包括权利要求 15 所述的松脂-脂肪酸乙烯基聚合组合物的清漆。

20、一种包括权利要求 16 所述胶乳的漆料。

21、如权利要求 20 所述的漆料，其特征在于，还包括一种颜料。

松脂-脂肪酸乙烯基聚合组合物

技术领域

本发明是指一种新颖的松脂-脂肪酸乙烯基聚合组合物及其制备方法，尤指其所展现的性质可供作为纸张施胶剂组分、涂料组分、和生产聚合物胶乳的辅助树脂，致使这些胶乳用于配制种种不同的水基涂料及油墨的松脂-脂肪酸乙烯基聚合组合物。具体地说，这些松脂-脂肪酸乙烯基聚合组合物是在存有饱和脂肪酸、氢化二聚酸、氢化松脂、或其混合物时对乙烯基单体进行加成聚合反应而制成的混合物。

背景技术

具有中度分子量且可溶于含水基料（aqueous bases）的丙烯聚合物已被广泛用于许多应用中，包括纸张上胶剂，颜料分散剂，水基涂料和油墨的光泽增进剂，以及作为乳夜聚合化所用的辅助树脂。以往，这些丙烯聚合物的制造都会用到挥发性的有机溶剂，并在完成聚合物的形成步骤后以蒸馏方式去除。因为有机溶剂通常具毒性或易燃性或两者兼具，所以必须采取符合环保的方式回收或处理。

在此以参照方式并入本文的美国第 6，437，033 B1 号专利案，曾公开可经由一种不需使用烃类溶剂的聚合法来制备松脂—脂肪酸乙烯基聚合组合物。然而，若将这些组合物用于许多上胶或涂布应用时，却发生松脂和/或脂肪酸会使聚合物产生微黄或微褐颜色的问题，反之传统丙烯聚合物则几乎是水白色。另一项缺点在于如使用以不饱和脂肪酸为基础的辅助树脂时，所产出的胶乳会有相当高的残留单体量。高量的残留物能使该等胶乳具有许多

潜在使用者讨厌的强烈气味。

因此，本发明之目的在于公开一种松脂-脂肪酸乙烯基聚合组合物的生产方法，解决这些重大问题。

本发明的另一目的是揭示各种能增进颜色特性的松脂-脂肪酸乙烯基聚合组合物。

本发明的又一目的是揭示各种在性质上展现出可供作为水基油墨、套印、及其它涂料应用之辅助树脂的松脂-脂肪酸乙烯基聚合组合物。

发明内容

经由一方法即可达成本发明的各项目的，该方法是采用饱和脂肪酸、氢化二聚酸、氢化松脂、或其混合物作为丙烯和/或苯乙烯单体之聚合反应中的溶剂，据以生产出可供当作水基油墨、套印、及其它涂料应用之辅助树脂的松脂-脂肪酸乙烯基聚合组合物。由于这方法不需使用羟溶剂，所以免除溶剂汽提的需求。与美国第 6，437，033 B1 号专利案公开的方法所生产的聚合物相比较，本发明的聚合组合物也具有淡许多的颜色，因而较适用于各种涂料和纸张上胶应用。另外，本发明的聚合组合物在当作乳液聚合的辅助树脂时，因而生成的乳液具有较低的残留单体量。

具体实施方式

一种生产松脂乙烯基聚合组合物的方法包括在自由基加成聚合反应中使用下列化学物：

（A）以各种反应物的总重量为准，约 40.0%至 80.0%的一种单体混合物，该单体混合物包括：

（1）以该单体混合物的总重量为准，约 15.0%至 45.0%从丙烯酸、甲基丙烯酸、反丁烯二酸、顺丁烯二酐、衣康酸及其组合所

构成的群组中选用的一项；

（2）以该单体混合物的总重量为准，约 55.0%至 85.0%从各种含有非羧酸乙烯基单体及组合所构成的群组中选用的一项；

（3）某一数量的催化性聚合引发剂，和

（4）以该单体混合物的总重量为准，最高约 4.0%的链转移剂；和

（B）以各种反应物的总重量为准，约 20.0%至 60.0%的一种羧酸混合物，该羧酸混合物包括：

（1）以该羧酸混合物的总重量为准，约 30.0%至 100.0%从饱和脂肪酸、氢化二聚酸、氢化松脂、及其组合所构成的群组中选用的一项，

（2）以该羧酸混合物的总重量为准，最高约 70.0%从松脂、不饱和脂肪酸、及其组合所构成的群组中选用的一项，和

（3）以该羧酸混合物的总重量为准，最高约 0.1%的漂白剂；

在范围约为 135℃至 220℃的温度条件下起反应，以便生产出一种平均分子量范围约为 4，000 至 20，000 和酸值范围约为 160 至 260 的松脂脂肪酸乙烯基聚合组合物。

一种生产松脂-脂肪酸乙烯基聚合组合物的较佳方法，包括在自由基加成聚合反应中使用下列化学物：

（A） 以各种反应物的总重量为准，约 40.0%至 80.0%的一种单体混合物，该单体混合物包括：

（1）以该单体混合物的总重量为准，约 20.0%至 35.0%从丙烯酸、甲基丙烯酸、反丁烯二酸、顺丁烯二酐、衣康酸及其组合所构成的群组中选用的一项，

（2）以该单体混合物的总重量为准，约 65.0%至 80.0%从各种含有非羧酸乙烯基单体及组合所构成的群组中选用的一项；

（3）某一数量的催化性聚合引发剂，和

（4）以该单体混合物的总重量为准，约 0.5%至 2.0%的链转移剂；和

（B）以各种反应物的总重量为准，约 20.0%至 60.0%的一种羧酸混合物，该羧酸混合物包括：

（1）以该羧酸混合物的总重量为准，约 50.0%至 100.0%从饱和脂肪酸、氢化二聚酸、氢化松脂、及其组合所构成的群组中选用的一项，

（2）以该羧酸混合物的总重量为准，最高约 50.0%从松脂、不饱和脂肪酸、及其组合所构成的群组中选用的一项，和

（3）以该羧酸混合物的总重量为准，最高约 0.1%的漂白剂；

在范围约为 145℃至 200℃的温度条件下起反应，以便生产出一种平均分子量范围约为 4，000 至 20，000 和酸值范围约为 160 至 260 的松脂-脂肪酸乙烯基聚合组合物。

羧酸混合物的各羧酸组分是当作丙烯酸单体聚合反应的溶剂。此外，在一部分羧酸保持不反应时，另一些羧酸则可能接枝聚合到丙烯上。因而生产出的松脂-脂肪酸乙烯基聚合组合物具有范围约在 4，000 至 20，000 的平均分子量，但以分子量范围约在 5，000 至 11，000 者为较佳者。

以本方法所生产的松脂-脂肪酸乙烯基聚合组合物具有范围约在 160 至 260 的酸值。然而，就这松脂-脂肪酸乙烯基聚合组合物而言，其酸值的范围约在 180 至 250 为较佳。

生产该松脂-脂肪酸乙烯基聚合组合物所用的自由基加成聚合反应，是种其中未用水的熔体聚合反应。适合用于本发明的反应温度是在约为 135℃至 220℃的范围内，但以范围约为 145℃至 200℃的温度为较佳。

在这自由基加成聚合反应中，以所用单体混合物的总重量为准，约有

15.0%至 45.0%（较佳约有 20.0%至 35.0%）是从丙烯酸、甲基丙烯酸、反丁烯二酸、顺丁烯二酐、衣康酸及其组合所构成的群组中选用的一项。

以该单体混合物的总重量为准，约有 55.0%至 85.0%（较佳约有 65.0%至 80.0%）是含有非羧酸的乙烯基单体。该等含有非羧酸的乙烯基单体较佳包括但不局限于下列：苯乙烯、取代苯乙烯、丙烯酸脂、甲基丙烯酸脂、丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、丙烯腈、甲基丙烯腈、乙烯脂、氯乙烯、偏二氯乙烯、乙烯基吡咯烷酮、N-乙烯酰胺、乙烯醚、及其组合。

适合用于本发明的较佳取代苯乙烯包括但不局限于下列：α-甲基苯乙烯、间-甲基苯乙烯、对-甲基苯乙烯、对-特丁基苯乙烯、氯代苯乙烯、3-氯甲基苯乙烯、4-氯甲基苯乙烯、及其组合。

适合用于本发明的较佳丙烯酸酯包括但不局限于下列：丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸异丁酯、丙烯酸环己酯、丙烯酸 2-乙己酯、丙烯酸异癸酯、丙烯酸十二酯、丙烯酸十八酯、丙烯酸异冰片酯、丙烯酸苄酯、丙烯酸羟乙酯、丙烯酸羟丙酯、丙烯酸羟丁酯、丙烯酸甲氧乙酯、丙烯酸乙氧乙酯、丙烯酸苯氧乙酯、丙烯酸四氢糠醇酯、丙烯酸环氧丙酯、丙烯酸二甲胺乙酯、丙烯酸二乙胺乙酯、及其组合。

适合用于本发明的较佳甲基丙烯酸酯包括但不局限于下列：甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸异丁酯、甲基丙烯酸环己酯、甲基丙烯酸 2-乙己酯、甲基丙烯酸异癸酯、甲基丙烯酸十二酯、甲基丙烯酸十八酯、甲基丙烯酸异冰片酯、甲基丙烯酸苄酯、甲基丙烯酸羟乙酯、甲基丙烯酸羟丙酯、甲基丙烯酸甲氧乙酯、甲基丙烯酸乙氧乙酯、甲基丙烯酸苯氧乙酯、甲基丙烯酸四氢糠醇酯、甲基丙烯酸环氧丙酯、甲基丙烯酸二甲胺乙酯、甲基丙烯酸二乙胺乙酯、甲基丙烯酸特丁胺乙酯、甲基丙烯酸醋酸乙酯、及其组合。

适合用于本发明的较佳丙烯酰胺包括但不局限于下列：丙烯酰胺、N-

羟甲基丙烯酰胺、N-丁氧乙基丙烯酰胺、N，N-二甲基丙烯酰胺、N-异丙基丙烯酰胺、N-特丁基丙烯酰胺、N-特辛基丙烯酰胺、二丙酮丙烯酰胺、及其组合。

适合用于本发明的较佳甲基丙烯酰胺包括但不局限于下列：甲基丙烯酰胺、N-羟甲基丙烯酰胺、N，N-二甲基丙烯酰胺、及其组合。

适合用于本发明的较佳乙烯酯包括但不局限于下列：醋酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、2-乙基己酸乙烯酯、第三癸酸乙烯酯、硬酯酸乙烯酯、及其组合。

适合用于本发明的较佳 N-乙烯酰胺包括但不局限于下列：N-乙烯基吡咯烷酮、N-乙烯基己内酰胺、N-乙烯基甲酰胺、N-乙烯基乙酰胺、及其组合。

适合用于本发明的较佳乙烯醚包括但不局限于下列：甲基乙烯醚、乙基乙烯醚、丁基乙烯醚、癸基乙烯醚、羟丁基乙烯醚、及其组合。

在这自由基加成聚合反应中使用了某一数量的催化性聚合引发剂。以该单体混合物的总重量为准，所用引发剂的数量通常约为 0.5%至 5.0%（较佳约为 0.2%至 2.0%）。习用的自由基聚合引发剂（例如热引发剂、和氧化还原引发剂等）对这聚合反应即适用。适合用于本发明的引发剂的型式在本项技艺中已知取决于意欲的反应温度而定。适合的热引发剂范例包括但不局限于下列：过氧化氢、特丁基过氧化氢、二特丁基过氧化物、过氧化二苯甲酰、过氧化氢苯甲酰、2，4-过氧化二氯苯甲酰、特丁基过醋酸、偶氮二异丁腈、异丙基过碳酸、2，2’-偶氮双[2-甲基-N-（2-羟乙基）丙酰胺]、2，2’-偶氮双（N-丁基-2-甲基丙酰胺）、2，2’-偶氮双（N-环已基-2-甲基丙酰胺）、及其组合。适合的氧化还原引发剂范例包括但不局限于下列：异丙基苯化过氧氢-焦亚硫酸钠、异丙基苯化过氧氢-硫酸亚铁、及其组合。

如有意时，可在本发明中使用链转移剂。适合用于前述反应中的链转移剂包括但不限于十二烷基硫醇、巯基醋酸、巯基丙酸、巯基丁二酸、辛基硫

醇、2-巯基乙醇、及其组合。若予使用时，以单体混合物的总重量为准，链转移剂的用量宜在约 0.5%至 2.0%的范围。

以羧酸混合物的总重量为准，约有 30.0%至 100.0%（较佳约有 50.0%至 100.0%）是从饱和脂肪酸、氢化二聚酸、氢化松脂、及其组合所构成之群组中选 用的一项。任一种含有约 8 到 24 个碳原子的饱和脂肪酸均可用于本发明。适宜的饱和脂肪酸包括但不局限于下列：月桂酸、棕榈酸、硬脂酸、扁油酸、12-羟基硬脂酸、异硬脂酸、及其组合。尤其适宜者是诸如异硬脂酸之类的支链酸类，原因在于所产生的聚合物较易溶解到含水基中。

适合用于本发明的氢化二聚酸可将不饱和脂肪酸予以二聚化而制成二聚酸，再将该二聚酸氢化而制成，以供生产一种约含有 36 个碳原子的二羧酸混合物。市面上的典型适用氢化二聚酸即为 Cognis 公司以 EMPOL 品名及 Uniqema 公司以 PRIPOL 品名所供售者。

关于二聚酸的制造及性质的详细讨论，可在 Kirk-Othmer 化学科技百科全书之第 4 版，第 8 卷第 223-227 页中查到，其内容兹以参照方式并入本文。

适合用于本发明的氢化松脂是那些已被部分或全部氢化的松脂。市面上供售的典型适用氢化松脂为 Arikawa 化学公司以 HYPALE 和 PINECRYSTAL 为品牌，以及 Resinas Sint θicas 公司以 RESIN SH 和 RESIN HH 品牌所供售者。

如有意时，以羧酸混合物的总重量为准，最高约有 70.0%（最高较佳约有 50.0%）是从松脂、不饱和脂肪酸、及其组合构成的群组中所选用的一项。适合选择性用于本发明的松脂包括树胶松脂、妥尔油（tall oil）松脂、木松脂、及其组合。

适合选择性用于本发明的不饱和脂肪酸是含有约 12 至 24 个碳原子且至少有一个碳与碳双键的脂肪酸。较佳的脂肪酸包括但不局限于下列：油酸、

亚麻仁油酸、次亚麻仁油酸、eleostearic 酸、妥尔油脂肪酸、亚麻仁油脂肪酸、桐油脂肪酸、红花油脂肪酸、豆油脂肪酸、及其组合。

聚合反应期间，可添加少量的漂白剂以防形成着色体（color bodies），但这对本发明的实施而言并非要件。任何相容的漂白剂（例如次磷酸等）及该等漂白剂的组合均可采用。

完成本发明这种自由基加成聚合反应的较佳方法是将饱和脂肪酸、氢化二聚酸、氢化松脂、或其组合连同选择性采用的松脂和/或不饱和脂肪酸一起装进一个反应容器，再将这反应容器的内容物一边搅拌一边加热到范围约为 135℃至 220℃（但以约 145℃至 200℃为较佳）的温度。接着，在约为一至五小时（但以约二至四小时为较佳）的期间内将乙烯单体、引发剂、及选择性采用的链转移剂连续添加到反应容器。完成单体的添加后，即在最多另加五小时（但以另加一至三小时为较佳）的期间按指定的温度继续进行反应，以完成这种加成聚合反应。

反应生成的聚合组合物可供当作辅助树脂（support resin）,以便运用本项技艺所熟知的各种方法来进行乙烯单体的自由基乳液聚合作用，从而生产出可供作为油墨（尤其是胶印油墨）与其他涂料的胶乳。因而生产出的胶乳，若与含有大量不饱和脂肪酸的辅助树脂所制成的同等胶乳比较，展现出较低的残留单体量。

采用一种包括瞬时松脂-脂肪酸乙烯基聚合组合物含水溶液作为辅助树脂的胶乳与意欲的颜料，即可配制水基油墨及其它涂料。本文所称[颜料]是指不溶于水的着色剂。任何与水基油墨相容的颜料均可用于实施本发明。举凡本领域工作者也能运用此处所公开的松脂-脂肪酸乙烯基聚合组合物来生产该等胶乳、油墨及涂料。

这种松脂-脂肪酸乙烯聚合组合物亦可用来配制水性清漆，以便用于诸如木材、混凝土、砖块、和泥瓦之类的底材上。如有意时，可将颜料添加到

清漆以供配制出用于这些底材上的水性油漆。任何与水性油漆相容的颜料均可用于实施本发明。举凡本领域工作者也能运用此处所公开的松脂-脂肪酸乙烯基聚合组合物来生产该等清漆及油漆。

以下所举的实施例仅是用以进一步例举说明本发明，不得解释成本发明以其为限。

实施例 1

一种松脂-脂肪酸乙烯基聚合组合物是以下列方式配制而成。对一个配置一搅拌机、加热罩（heating mantle）、回流冷凝器、和加料漏斗的 500-ml 圆底烧瓶填装 71.6g 的 PRIPOL 1009（Uniqema 公司供售的一种氢化二聚酸），37.5g 的 SS 松脂（MeadWestvaco 公司供售的一种妥尔松脂），和 0.07g 的次磷酸。边搅拌边将填装料加热到 175℃，接着开始添加由 74.9g 的苯乙烯，74.9g 的 α-甲基苯乙烯，92.4g 的丙烯酸，和 3.76g 的二特丁基过氧化物所组成的一种单体混合物。于 173℃的温度下用 2 小时的时间添加该单体混合物。完成该单体的添加后，继续搅拌 1 小时，并在这搅拌期间把温度逐渐增加到 180℃。接着，另装填 0.39g 的二特丁基过氧化物，和继续搅拌 2 小时，并在这搅拌期间把温度逐渐增加到 180℃，以完成聚合反应。反应块料冷却时，所获得的松脂-脂肪酸乙烯基聚合组合物（以下称[1 号聚合物]）是种环球法软化点为 140℃，酸值为 236，和平均分子量为 5720 的固体聚合物。将这聚合物溶于氨水中的 30%溶液，具有色值为 4 的加德纳（Gardner）颜色。本项技艺广泛用于测定清漆及树脂溶液之颜色的加德纳色标，是以玻璃色彩的标准来定义颜色，最淡色的数值为 1，最深者则为 18。

实施例 2

一种松脂-脂肪酸乙烯基聚合组合物是以下列方式配制而成。对一个配置一搅拌器、加热罩、回流冷凝器、和加料漏斗的 500-ml 圆底烧瓶填装

71.6g 的异硬脂酸，37.5g 的 PINECRYSTAL KR-610（Arakawa 化学公司供售的一种氢化松脂），和 0.07g 的次磷酸。边搅拌边将填装料加热到 175℃，接着开始添加由 74.9g 苯乙烯，74.9g 的 α-甲基苯乙烯，92.4g 的丙烯酸，和 3.76g 的二特丁基过氧化物所组成的一种单体混合物。该单体混合物是在 173℃温度条件下以 2 小时的时间添加。完成该单体的添加后，继续搅拌 1 小时，并于这期间将温度逐渐增加到 180℃。接着，另装填 0.39g 的二特丁基过氧化物，和在 180℃的温度继续搅拌 2 小时，以完成聚合反应。反应块料冷却时，所获得的松脂-脂肪酸乙烯基聚合组合物（以下称[2 号聚合物]）是种环球法软化点为 122℃，酸值为 230，和平均分子量为 4700 的固体聚合物。将之聚合物溶于氨水中的 30%溶液，具有色值为 2 的加德纳颜色。

实施例 3

一种松脂-脂肪酸乙烯基聚合组合物是以下列方式配制而成。对一个配置一搅拌器、加热罩、回流冷凝器、和加料漏斗的 500 -ml 圆底烧瓶填装 71.6g 的 L-5 脂肪酸（MeadWestvaco 公司供售的一种妥尔油脂肪酸），37.5g 的 HYPALE CH （Arikawa 化学公司供售的一种氢化松脂），和 0.07g 的次磷酸。边搅拌边将填装料加热到 175℃，接着开始添加由 74.9g 的苯乙烯，74.9g 的 α-甲基苯乙烯，92.4g 的丙烯酸，和 3.76g 的二特丁基过氧化物所组成的一种单体混合物。于 173℃的温度下用 2 小时的时间添加该单体混合物。完成该单体的添加后，继续在 175℃的温度下搅拌 1 小时。接着，另装填 0.39g 的二特丁基过氧化物，和继续在 175℃的温度下搅拌 2 小时，并在这搅拌期间把温度逐渐增加到 175℃，以完成聚合反应。反应块料冷却时，所获得的松脂-脂肪酸乙烯基聚合组合物（以下称[3 号聚合物]）是种环球法软化点为 175℃，酸值为 233，和平均分子量为 5160 的固体聚合物。将这聚合物溶于氨水中的 30%溶液，具有色值为 4 的加德纳颜色。

实施例 4

为求比较，便以美国第 6，437，033 B1 号专利案公开的下列方式配制成一种松脂-脂肪酸乙烯基聚合组合物。对一个配置一搅拌器、加热罩、回流冷凝器、和加料漏斗的 500-ml 圆底烧瓶填装 71.6g 的 L-5 脂肪酸（MeadWestvaco 公司供售的一种妥尔油脂肪酸），37.5g 的 SS 松脂（MeadWestvaco 公司供售的一种妥尔油松脂），和 0.07g 的次磷酸。边搅拌边将填装料加热到 175℃，接着开始机添加由 74.9g 的苯乙烯，74.9g 的 α-甲基苯乙烯，92.4g 的丙烯酸，和 3.76g 的二特丁基过氧化物所组成的一种单体混合物。在 173℃的温度下用 2 小时的期间添加该单体混合物。完成该单体的添加后，再在 175℃的温度下继续搅拌 1 小时。接着，另装填 0.39g 的二特丁基过氧化物，和在 175℃的温度下再继续搅拌 2 小时，以完成聚合反应。反应块料冷却时，所获得的松脂-脂肪酸乙烯基聚合组合物（以下称[对照聚合物]）是种环球法软化点为 125℃，酸值为 235，和平均分子量为 4780 的固体聚合物。将这聚合物溶于氨水中的 30%溶液，具有色值为 7 的加德纳颜色。

使用对照聚合物作为辅助树脂，以下列方法生产出一种胶乳。对一个配置一搅拌器、加热罩、温度计、和单体加料漏斗的 200-ml 圆底烧瓶填装 409.1g 的去离子水，104.8g 的对照聚合物，和 20.0g 的 28%氨水。边搅拌边将这批料加热到 70℃，以便使树脂溶解。接着将批料加热到 82℃，并装填一种在 13.6g 的去离子水中含有 1.16g 的过硫酸铵和 0.18g 的 28%氨水的溶液。在 82℃的温度下继续搅拌，并于 2 小时的期间同时添加一种由 99.3g 的苯乙烯，167.1g 的甲基丙烯酸甲酯，和 108.3g 的丙烯酸-2-乙基代已酯构成的单体进给料，以及一种由 1.16g 的过硫酸铵，0.26g 的 28%氨水，和 65.9g 的去离子水构成的引发剂进给料。接着，让这批料在 82℃的温度下静置 30 分钟，并装填一种在 13.6g 的去离子水中含有 1.16g 的过硫酸铵及 0.18g 的

28%氨水的溶液。然后使这批料在 82℃的温度下再静置 1 小时，以完成反应。反应所生成的胶乳具有明显的黄褐（tan）色和 2795ppm 的丙烯酸-2-乙基代己酯残留量。

实施例 5

将对照聚合物改由 1 号聚合物取代，并按照实施例 4 的程序生产出一种胶乳。因而所生之胶乳的外观为白色，而丙烯酸-2-乙基代己酯的残留量为 409ppm，远低于对照聚合物之胶乳中所含的残留量。

实施例 6

将对照聚合物改由 2 号聚合物取代，并按照实施例 4 的程序生产出一种胶乳。因而生成的胶乳所具有的丙烯酸-2-乙基代己酯的残留量为 419ppm，外观则为白色。

实施例 7

以重量为准，将 34 份 FLEXIVERSE BFD1121（Sun 化学公司供售的一种酞菁蓝颜料分散剂），60 份实施例 9 的胶乳，5 份的 PE-392N35（Chemcor 化学公司供售的一种聚乙烯蜡分散剂），和 1 份的 DOW 51（DOW 化学公司供售的一种消泡剂）一起搅拌，即可从实施例 5 的胶乳制成一种水基胶印油墨。

实施例 8

以重量为准，将 89 份实施例 2 的胶乳，5 份的水，0.1 份的 FOAMBLAST 340（ROSS 化学公司供售的一种消泡剂），3.5 份的 PEW-392N35（Chemcor 化学公司供售的一种聚乙烯蜡分散剂），和 2.4 份的 SURFYNOL 420（Air 产品及化学公司供售的一种界面活性剂）一起搅拌，即可从实施例 6 的胶乳制成一种水基高光泽的套色印刷清漆。

实施例 9

采用下列方式而从实施例 5 的胶乳制成一种白色的建筑用漆。以重量为

准，将200份的二氧化钛颜料在100份的水，2份的NATROSOL Plus 330（Herculus公司供售的一种流变改性剂），11.1份的TAMOL 165 A（Rohm & Haas公司供售的一种分散剂），2.2份的IGEPAL CTA 639W（Rhodia公司供售的一种分散剂），1.9份的28%氨水，和1份的BYK 022（美国Byk化学公司供售的一种消泡剂）构成的混合物中研磨，据以制成一种浓缩颜料。接着用29.7份的水，1.9份的RHODOLINE 645（Rhodia公司供售的一种消泡剂），587.2份实施例6的胶乳，5.8份的SURFYNOL 104DPM（Air产品及化学公司供售的一种界面活性剂），9.3份的SANTICIZER 160（Solutia公司供售的一种可塑剂），23.6份的VELATE 368（Velsicol化学公司供售的一种可塑剂），8.1份的NUOCURE CK-10（CONDEA公司供售的一种干燥剂），1.9份的28%氨水，和在16.7份水中含有6份POLYPHOBE 115（Union Carbide公司供售的一种流变改性剂）的一种溶液将这浓缩颜料释稀。

以上所举实施例仅用以说明本发明而已，非用以限制本发明的范围。举凡不违本发明精神所从事的种种修改或变化，都属本发明申请专利范围。