



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101613514 B

(45) 授权公告日 2012. 08. 15

(21) 申请号 200910146168. 2

(56) 对比文件

(22) 申请日 2009. 06. 10

CN 1344770 A, 2002. 04. 17, 权利要求书, 说明书第 4 页第 3 段及实施例 1.

(30) 优先权数据

61/131, 694 2008. 06. 11 US

US 5011881 A, 1991. 04. 30, 权利要求书及制  
备实施例 5.

(73) 专利权人 罗门哈斯公司

审查员 肖刚

地址 美国宾夕法尼亚州

(72) 发明人 K · A · 克兹斯基 G · R · 劳森

W · J · 罗萨诺 A · D · L · C · 谢帕德

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公  
司 31100

代理人 白益华 周承泽

(51) Int. Cl.

C08L 33/02 (2006. 01)

C08L 75/04 (2006. 01)

C08L 75/08 (2006. 01)

C08K 5/00 (2006. 01)

C09D 133/02 (2006. 01)

C09D 175/04 (2006. 01)

C09D 175/08 (2006. 01)

权利要求书 1 页 说明书 18 页

(54) 发明名称

含酸官能聚合物和聚氨酯的低 VOC 水性组合  
物

(57) 摘要

本发明涉及一种含酸官能聚合物和聚氨酯的  
低 VOC 水性组合物，所述组合物在涂料应用中能  
获得优良硬度。所述组合物包含一种或多种共聚  
物、一种或多种由高分子量多元醇构成的聚氨酯  
分散体和一种或多种具有 190°C 或更高标准沸点  
的聚结剂，其中所述共聚物具有一种或多种带有  
含磷的酸官能团的丙烯酸类单体、含多酸官能团  
的聚合物侧链、其盐或其组合作为共聚单元。

1. 水性组合物，其包含：

(a) 一种或多种共聚物，以所述共聚物重量为基准，共聚物包含 0.1 重量% -20 重量% 的共聚乙烯基单体，所述单体具有一个或多个选自含磷的酸官能团、含聚合物侧链的由烯键式不饱和单体形成且含多个酸基的多酸官能团、其盐及其组合的酸官能团，

或聚合之后进行改性，使之包含酸官能团的共聚乙烯基单体，

其中共聚物的玻璃化转变温度为 20°C 或更高；

(b) 一种或多种聚氨酯分散体，以聚氨酯固体的重量为基准，分散体包含至少 40 重量% 的以下成分：

(i) 分子量至少为 1000 的第一多元醇，其中第一多元醇是聚醚多元醇，或

(ii) 分子量至少为 2000 的第二多元醇，选自聚酯多元醇、聚己内酰胺、由二醇与光气、二芳基碳酸酯或环碳酸酯反应得到的聚碳酸酯及其组合，或

(iii) 一种或多种第一多元醇和一种或多种第二多元醇的组合；以及

(c) 一种或多种标准沸点为 190°C 或更高的聚结剂，

其中，共聚物固体与聚氨酯分散体固体的重量比为 25/75 至 90/10。

2. 如权利要求 1 所述的水性组合物，其特征在于，所述乙烯基单体是丙烯酸类单体。

3. 如权利要求 1 所述的水性组合物，其特征在于，所述共聚乙烯基单体具有一种或多种含磷的酸官能团，选自磷酸二氢酯、磷酸氢酯、磷酸酯、次磷酸酯、其盐或其组合。

4. 如权利要求 1 所述的水性组合物，其特征在于，所述共聚物还包含一种或多种选自烯键式不饱和羧酸单体的离子型烯键式不饱和单体作为聚合单元。

5. 如权利要求 1 所述的水性组合物，其特征在于，所述共聚物还包含一种或多种选自乙酰基乙酰氧基的可自动氧化的基团。

6. 如权利要求 1 所述的水性组合物，其特征在于，所述共聚物还包含一种或多种官能单体，所述官能单体选自羟基官能单体、氨基官能单体、环氧基官能单体、酮基官能单体、异氰酸酯官能单体及其混合物。

7. 如权利要求 1 所述的水性组合物，其特征在于，所述一种或多种聚结剂选自：二酸酯、磷酸酯、异丁酸酯、脂肪酸烷基酯、脂肪醚、脂肪酸缩水甘油醚、脂肪酸酰胺、脂肪酸烷氧化物、加成聚合物聚结剂及其混合物。

8. 如权利要求 1 所述的水性组合物，其特征在于，所述一种或多种聚结剂选自：二酸酯、磷酸酯、异丁酸酯、脂肪酸烷基酯、脂肪醚、脂肪酸缩水甘油醚、脂肪酸酰胺、脂肪酸烷氧化物、加成共聚物聚结剂及其混合物。

9. 如权利要求 1 所述的水性组合物，其特征在于，以共聚物固体重量为基准，所述聚结剂的量在 2.0 重量% -40 重量% 范围。

10. 如权利要求 1 所述的水性组合物，所述组合物还包含一种或多种外交联剂。

## 含酸官能聚合物和聚氨酯的低 VOC 水性组合物

### 技术领域

[0001] 本发明涉及丙烯酸类共聚物和聚氨酯分散体的水性组合物，具体地，涉及一种包含一种或多种聚结剂的水性组合物，所述聚结剂具有 190°C 或更高的标准沸点、适合用于保护性涂料、具有低含量的挥发性有机化合物 (VOC)。

### 背景技术

[0002] 日益严格的环保政策法规提高了对具有低含量 VOC 的保护性涂料的要求。具有低含量 VOC 的水性涂料组合物还具有较低的气味和毒性。

[0003] 对于包含有机聚合物粘结剂，如通过烯键式不饱和单体的自由基聚合形成的聚合物粘结剂的低 VOC 涂料，其常规生产方法包括形成玻璃化转变温度 (Tg) 接近或显著低于应用环境条件的聚合物组合物，若存在聚结溶剂，则将所述聚合物组合物与低含量的聚结溶剂组合，以有效降低涂料组合物的最低成膜温度。低 VOC 至无 VOC 的涂料的另一种常见生产方法是将 Tg 显著高于应用环境条件的聚合物与非挥发性或部分非挥发性的聚结剂组合。这种聚结剂可作为独立成分在涂布配剂的过程中加入，或者可包含在粘结剂聚合过程中产生或单独产生的聚合物。已知聚结剂可降低粘结剂的总体 Tg。然而，这些常规方法形成的油漆往往具有较差的硬度性质、抗粘连性、抗污性，并具有表面粘着性。此外，采用属于 VOC 的聚结溶剂是不利的，因为这些聚结溶剂带来气味、毒性和环境问题。

[0004] 日本专利 JP 3295491 披露了一种汽车油漆，其包含：(A) 具有磷基的丙烯酸类树脂；(B) 通过以下物质反应制备的聚氨酯乳液：(1) 脂族和 / 或脂环族二异氰酸酯，(2) 平均分子量在 500 与 5000 之间的聚醚二醇和 / 或聚酯二醇，(3) 低分子量聚羟基化合物，(4) 二羟甲基链烷酸；(C) 交联剂。然而，专利号为 JP H6-329985 的发明在环境条件下不能固化，必须在升高的温度下烘焙才能固化。此外，对于 JP 3295491 提供的组合物，来自聚合反应的残余溶剂在烘焙过程中挥发，所用最低烘焙温度接近甚至是所披露的最难挥发的聚结溶剂的沸点；因此，至少有一些聚结剂挥发。

[0005] 本领域仍然需要适用于涂料、具有低含量 VOC 的组合物，它不存在气味和毒性方面的问题，同时具有足够的硬度、抗粘连性、抗污性，并具有低表面粘着性。本发明人通过努力，已经满足了本领域仍存在的这种需求。

### 发明内容

[0006] 因此，本发明提供了在使用中早期形成硬度和耐水性的组合物，该组合物包含以下物质的水性掺合物：一种或多种具有一种或多种含磷的酸官能团的丙烯酸类或乙烯基单体作为共聚单元的共聚物，低含量的一种或多种包含 40 重量 % 或以上 [ 以固体聚氨酯分散体 (PUD) 重量为基准 ] 由高分子量多元醇形成的软链段的 PUD，以及一种或多种具有 190°C 或以上的标准沸点的聚结剂。

[0007] 在一个实施方式中，本发明提供了水性组合物，其包含：(a) 一种或多种共聚物，以所述共聚物重量为基准，共聚物包含 0.1 重量 % -15 重量 % 的共聚或官能化的丙烯酸类

或乙烯基单体，所述单体具有一个或多个选自含磷的酸官能团、含多种酸官能团（在此称为“多酸官能团”）的聚合物侧链、其盐及其组合的酸官能团，其玻璃化转变温度 (Tg) 为 20°C 或更高，例如最高达 70°C；(b) 一种或多种 PUD，它由至少 40 重量%（基于聚氨酯固体的重量）的一种或多种分子量为 1000 或以上的聚醚多元醇、一种或多种第二多元醇构成，所述第二多元醇的分子量至少为 2000，选自聚酯、聚己内酰胺、聚碳酸酯及其组合；(c) 一种或多种标准沸点为 190°C 或更高的聚结剂；其中，所述共聚物与聚氨酯分散体的重量比为 25/75 至 90/10，优选 50/50 至 90/10，更优选 60/40 至 85/15，所有重量比都基于共聚物和 PUD 的总固体含量。较佳的是，所述组合物是可在环境条件下固化的组合物，其中共聚物进一步包含一种或多种可自动氧化的基团，如乙酰基乙酰氧基。

[0008] 在另一个实施方式中，本发明提供了包含本发明水性组合物的涂料组合物和由该涂料组合物制成的涂料。

[0009] 除非另有说明，温度和压力条件是指室温和标准压力。

[0010] 除非另有说明，任何带括号的术语可选地指不存在括号的整个术语、不含括号部分的术语以及各种可选情况的组合。因此，“(甲基)丙烯酸类”一词是指丙烯酸类、甲基丙烯酸类及其组合中的任何一种。

[0011] 除非另有说明，这里所用术语“共聚物”是指由任意两种或更多种的不同单体构成的聚合物（例如三元共聚物、五元共聚物等），以及在聚合之后进行官能化、从而使共聚物产物中存在两种或更多种官能团的均聚物。

[0012] 这里所用术语“烯键式不饱和羧酸单体”是指丙烯酸、甲基丙烯酸、 $\beta$ -丙烯酰氧基丙酸、乙基丙烯酸、 $\alpha$ -氯代丙烯酸、 $\alpha$ -乙烯基丙烯酸、巴豆酸、 $\alpha$ -苯基丙烯酸、肉桂酸、氯代肉桂酸、 $\beta$ -苯乙烯基丙烯酸、马来酸、衣康酸、柠檬酸、肉桂酸及其盐。

[0013] 这里所用术语“官能化”是指聚合之后进行改性，使之包含酸官能团的（共）聚合的单体单元。

[0014] 除非另有说明，这里所用词语“玻璃化转变温度”或“Tg”是指通过差式扫描量热法 (DSC) 测定的 Tg，测量中采用 10°C / 分钟的加热速率，取热流对于温度转变的曲线的中点作为 Tg 值。

[0015] 这里所用术语“Tg,  $\infty$ ”是指分子量 Mw 为 50000 或以上的（共）聚合物按照福克斯公式计算得到的玻璃化转变温度 [T. G. Fox, Bull. Am. Physics Soc., 第 1 卷, 第 3 期, 第 123 页 (1956)]。因此，为了计算由单体 M1 和 M2 形成的共聚物的 Tg,  $\infty$ ，采用方程  $1/Tg, \infty = w(M1)/Tg(M1) + w(M2)/Tg(M2)$ ，其中 w(M1) 是共聚物中 M1 的重量份数，w(M2) 是共聚物中 M2 的重量份数，Tg(M1) 是 M1 的高分子量均聚物的玻璃化转变温度，Tg(M2) 是 M2 的高分子量均聚物的玻璃化转变温度，所有温度的单位是° K。

[0016] 这里所用词语“Tg, (低)”是指加入（共）聚合物聚结剂的玻璃化转变温度，可采用上述福克斯公式计算确定，公式带有调整低分子量对聚合物 Tg 的影响的因子。Tg, (低) 利用算式  $Tg, (低) = Tg, \infty - K/Mn$  确定，其中 Tg,  $\infty$  是高分子量（共）聚合物的玻璃化转变温度，K 是拟合参数，Mn 是如本文所述的数均分子量， $K = 300 \times Tg, \infty$ 。

[0017] 这里所用术语“(甲基)丙烯酸酯”是指丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯及其混合物，而这里所用术语“(甲基)丙烯酸类”是指丙烯酸类、甲基丙烯酸类及其混合物。

[0018] 除非另有说明，这里所用术语“分子量”是指（共）聚合物的重均分子量，通过凝

胶渗透色谱法 (GPC) 测定,用聚苯乙烯标样进行校正。凝胶渗透色谱法根据聚合物链在溶液中的流体动力学尺寸而不是它们的摩尔质量,将聚合物链分布中的各成员分开。然后用已知分子量和组成的标样对该体系进行校正,将洗脱时间与分子量关联起来。术语“M<sub>n</sub>”是指(共)聚合物的数均分子量,通过 GPC 测定,用聚苯乙烯标样校正。GPC 技术在 W. W. Yau, J. J Kirkland, D. D. Bly 编著的《现代尺寸排阻色谱法》(Modern Size Exclusion Chromatography, Wiley-Interscience, 1979) 和 J. P. Sibilia 编著的《材料表征与化学分析指南》(A Guide to Materials Characterization and Chemical Analysis, VCH, 1988) 第 81-84 页中有详细讨论。

[0019] 除非另有说明,这里所用术语“标准沸点”是指液体在 760 毫米汞柱压力下的沸点。

[0020] 本发明的水性组合物可以使施涂的膜实现早期硬度和耐水性,其具体方法是例如提供包含一种掺合物和一种或多种高沸点聚结剂的热塑性体系,所述掺合物包含一种或多种含磷的酸官能团的乙烯基或丙烯酸类聚合物和低含量的一种或多种有成本效益的聚氨酯分散体,以固体 PUD 的重量为基准计,所述分散体包含 40 重量% 或更高的由高分子量多元醇形成的软链段。

[0021] 本发明的共聚物具有一种或多种酸官能团,选自含磷的酸官能团、含多酸官能团的聚合物侧链、它们的盐和它们的组合。含磷的酸官能团可以是磷酸(二)氢酯基团、磷酸酯基团、亚磷酸酯基团、它们的碱金属盐、它们的其他盐以及它们的组合。以共聚物重量为基准,聚合物的酸官能团含量为 0.1 重量% -15 重量%,优选 0.25 重量% -10 重量%,更优选 0.5 重量% -5 重量%。

[0022] 共聚物可由较宽范围的可聚合的烯键式不饱和单体制备,例如非离子烯键式不饱和单体,包括 α, β- 单烯键式不饱和单体,如(甲基)丙烯酸烷基酯。合适的非离子烯键式不饱和单体包括:芳族烯烃(arylene),如苯乙烯、乙烯基甲苯、乙烯基萘和 α- 甲基苯乙烯;丁二烯;烯烃,如乙烯、丙烯;乙烯基酯,如乙酸乙烯基酯和叔羧酸乙烯基酯;乙烯基卤化物,例如氯乙烯;偏二氯乙烯;(甲基)丙烯腈;(甲基)丙烯酸的 C1-C40 烷基酯,例如(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸 2- 乙基己酯、(甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸正辛酯、(甲基)丙烯酸正十二烷基酯、(甲基)丙烯酸十四烷基酯、(甲基)丙烯酸环戊酯、(甲基)丙烯酸月桂基酯、(甲基)丙烯酸油基酯、(甲基)丙烯酸棕榈基酯和(甲基)丙烯酸硬脂基酯;其他(甲基)丙烯酸酯,如(甲基)丙烯酸异冰片酯、(甲基)丙烯酸苯甲酯、(甲基)丙烯酸苯基酯、(甲基)丙烯酸 2- 溴基乙酯、(甲基)丙烯酸 2- 苯基乙酯和(甲基)丙烯酸 1- 萍基酯;(甲基)丙烯酸(聚)烷氧基烷基酯,如(甲基)丙烯酸乙氧基乙酯;以及烯键式不饱和二元和三元羧酸的单、二、三烷基酯和酸酐,如马来酸乙酯、富马酸二甲酯和衣康酸甲基乙酯。

[0023] 合适的可聚合单体可进一步包括至少一种多烯键式不饱和单体。可用的多烯键式不饱和单体的例子包括(甲基)丙烯酸烯丙酯;二(甲基)丙烯酸二醇酯,如二(甲基)丙烯酸三丙二醇酯、二(甲基)丙烯酸二甘醇酯、二(甲基)丙烯酸乙二醇酯、二(甲基)丙烯酸 1,6- 己二醇酯、二(甲基)丙烯酸 1,3- 丁二醇酯、二(甲基)丙烯酸聚亚烷基二醇酯;邻苯二甲酸二烯丙酯;二或三(甲基)丙烯酸多元醇酯,如三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯;以及芳族二乙烯基单体和芳族三乙烯基单体,如二乙烯基苯、二乙烯基甲苯、三乙烯基

苯和二乙烯基萘。

[0024] 合适的含磷的酸官能团可以是磷酸酯基,选自磷酸(二)氢酯、低聚磷酸酯、三磷酸酯、磷酸酯、次磷酸酯及其碱金属盐和其他盐。合适的含有含磷的酸基团的单体可包括,例如含磷酸二氢酯官能团的单体,如含可聚合乙烯基或烯基的醇的磷酸(二)氢酯,例如磷酸烯丙酯、二(羟甲基)富马酸或衣康酸的单或二磷酸酯,以及包括如(甲基)丙烯酸2-羟基乙酯、(甲基)丙烯酸3-羟基丙酯的羟烷基(甲基)丙烯酸酯的磷酸酯。其他合适的单体可包括,例如磷酸酯官能团单体,如乙烯基磷酸、烯丙基磷酸、2-丙烯酰胺基-2-甲基丙烷磷酸、 $\alpha$ -膦酸基苯乙烯、2-甲基丙烯酰胺基-2-甲基丙烷磷酸。其他合适的单体可具有次磷酸酯基,如1,2-烯键式不饱和(甲基)丙烯酸(羟基)氧膦基烷基酯单体,如甲基丙烯酸(羟基)氧膦基甲酯。

[0025] 优选的磷酸二氢酯单体可包括:

[0026]  $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OPO(OH)}_2$ 、 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}[\text{OPO(OH)}_2]\text{CH}_3$ 、 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OPO(OH)}_2$  和  $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CHOHCH}_2\text{OPO(OH)}_2$  及其相应的丙烯酸酯。

[0027] 共聚物可包含含磷的酸官能团的单体,以共聚物重量为基准,含磷的酸官能团的含量在0.1重量% - 20重量%的范围内,优选为0.5重量% - 5重量%,更优选1重量% - 3重量%。

[0028] 或者,聚合物或共聚物可在聚合之后进行官能化,以此提供酸官能团。官能化均聚物可形成共聚物,即具有两种或更多种不同重复单元的聚合物,因为不是所有的聚合物重复单元都这样经过官能化。例如,含胺官能团的(共)聚合物可在碱性条件下与一种或多种同时含有环氧基和磷酸酯官能团的化合物反应。类似地,含环氧官能团的(共)聚合物可与一种或多种同时含有磷酸酯和胺官能团的化合物反应。经官能化后含有的含磷的酸官能团的(共)聚合物的含磷官能团含量等同于由含磷官能团单体制备的共聚物。

[0029] 酸官能团也可包括由烯键式不饱和单体形成且含多个酸基的多酸官能团。多酸官能团可以聚合单元、端基不饱和多酸大分子单体的形式引入聚合物粒子。这里所用“多酸大分子单体”是指具有不饱和端基的低聚物,包括有两个或多个酸基的聚合单元的单体。不饱和端基和多酸大分子单体链段可直接连接,或者通过诸如酯、酰胺或硫醚基团这样的连接基团连接。合适的端基不饱和的多酸大分子单体可由至少一种烯键式不饱和羧酸单体(优选丙烯酸和甲基丙烯酸)和任选至少一种第二烯键式不饱和单体聚合而成。合适的第二烯键式不饱和单体包括任意合适的非离子烯键式不饱和单体。这种多酸大分子单体包含约50摩尔% - 100摩尔%、优选70摩尔% - 100摩尔%或最优选90摩尔% - 100摩尔%的烯键式不饱和羧酸单体作为聚合单元。

[0030] 合适的多酸大分子单体可采用间歇、半连续或连续工艺,通过本体、溶液和乳液聚合反应制备。多酸大分子单体可通过各种常规合成方法制备,包括阴离子聚合反应、采用诸如钴络合物这样的链转移剂进行的自由基聚合反应、用端基不饱和酸大分子单体作链转移剂的催化链转移聚合反应,以及高温自由基聚合反应。例如,端基不饱和多酸大分子单体可通过以下方式制备,通过常规自由基聚合反应,该反应使用羟基官能的链转移剂如2-巯基乙醇,然后羟基与含互补反应基团的烯键式不饱和单体反应,连接不饱和端基。含互补反应基团的烯键式不饱和单体的例子包括(甲基)丙烯酸缩水甘油酯、(甲基)丙烯酸异氰酸基乙酯或(甲基)丙烯酸。利用包括醚、氨基甲酸酯、酰胺、胺或酯连接剂的各种连接剂,可

将含互补反应基团的烯键式不饱和单体连接到羟基官能团的链转移剂的片段上。

[0031] 制备多酸大分子单体的另一种方法是烯键式不饱和羧酸单体的酯如丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯或甲基丙烯酸甲酯发生聚合反应，然后酯基部分或完全水解，得到羧酸官能团。

[0032] 含多酸大分子单体的共聚物可通过含多酸大分子单体的烯键式不饱和单体混合物的聚合反应制备。以共聚物重量为基准，共聚物可包含 0.1 重量% -20 重量%，优选 0.5 重量% -10 重量%，更优选 1 重量% -5 重量% 的多酸大分子单体。

[0033] 任选地，共聚物可进一步包含聚合单元、离子型烯键式不饱和单体如含酰胺的单体（如（甲基）丙烯酰胺）和烯键式不饱和羧酸单体。以聚合物颗粒的干重为基准，离子型烯键式不饱和单体的合适含量可在 0-10 重量% 的范围内，优选 0.1 重量% -5 重量%，更优选 0.5 重量% -4 重量%。

[0034] 以聚合物颗粒的干重为基准，共聚物可包含 0.5-300 毫当量 / 克，优选 2.5-150 毫当量 / 克，更优选 5-75 毫当量 / 克酸官能团。

[0035] 其他合适的可聚合单体包括官能单体，例如少量促粘单体。这种官能单体的例子包括羟基官能单体，如（甲基）丙烯酸 2- 羟基乙酯；氨基官能单体，如 N,N' - 二甲基氨基（甲基）丙烯酸酯；环氧官能单体，如（甲基）丙烯酸缩水甘油酯；酮官能单体，如（甲基）丙烯醛和双丙酮（甲基）丙烯酰胺；可自动氧化的单体，如（甲基）丙烯酸乙酰基乙酰氧基烷基酯，例如（甲基）丙烯酸乙酰基乙酰氧基乙酯、（甲基）丙烯酸二环戊二烯酯；异氰酸酯官能单体，如异氰酸二甲基间异丙烯基苯甲酯、甲基丙烯酸异氰基乙酯、N- 乙烯基吡咯烷酮；以及可聚合表面活性剂，包括但不限于 Trem® LF-40 [Trem 是美国宾夕法尼亚州普鲁士国王市亨克尔公司 (Henkel Corporation, King of Prussia, PA) 的商标]。

[0036] 为了限制共聚物的水敏感性，共聚物中磷酸、多酸、酸、羟基、胺、酮、醛、羟醛、酮酯（乙酰基乙酰氧基）或醛亚胺等官能团的总量不应超过 45 重量%，或者不应超过 35 重量%。本发明的共聚物的玻璃化转变温度 (Tg) 至少约为 20°C，优选至少 30°C，更优选至少 40°C。共聚物的 Tg 应当最高为 70°C，或最高为 60°C。

[0037] 可用于本发明的水性复合粒子组合物中的共聚物，可通过任何公知的可实现烯键式不饱和单体共聚的方法制备。合适的方法包括在室温至约 90°C 的公知聚合温度下进行的悬液聚合或乳液聚合，所述温度应根据所用催化剂体系进行优选。共聚物的单体组成、粒径和粒径分布类似于采用本领域公知的标准乳液聚合技术制备的聚合胶乳粘结剂的这些性能。此外，本发明的共聚物具有单模或包括双模在内的多模粒径分布。

[0038] 由烯键式不饱和单体制备水性共聚物分散体的乳液聚合技术是聚合物领域所熟知的，可采用任何常规制备共聚物的乳液技术，包括单级和多级聚合方法。如本领域所公知的，在制备共聚物时，可利用种子聚合物乳液控制通过聚合物的乳液聚合产生的颗粒数量。较佳的，共聚物通过在水性介质中的聚合反应制备。更佳的是，以含磷的酸官能团作为聚合单元的共聚物的水性聚合反应在 pH 低于 5、更优选低于 4、最优选在 1-4 之间的条件下进行。在一个实施方式中，以磷酸二氢酯官能单体作为聚合单元的共聚物的水性聚合反应在 pH 为 1-2 的条件下进行。

[0039] 可利用聚合引发剂进行聚合反应，形成聚合物颗粒。可用的聚合引发剂的例子包括水溶性和非水溶性聚合引发剂，它们在聚合反应温度下热分解，产生自由基，所述引发剂如过硫酸盐，例如过硫酸铵或碱金属（钾、钠或锂）的过硫酸盐；偶氮化合物，如 2,2' - 偶

氮二(异丁腈)、2,2'-偶氮二(2,4-二甲基戊腈)和1-叔丁基偶氮氰基环己烷;氢过氧化物,如叔丁基过氧化氢和枯烯过氧化氢;过氧化物,如过氧化二叔丁基;过酸酯,如过乙酸叔丁酯;以及过碳酸酯,如二(1-氰基-1-甲基乙基)过氧二碳酸酯;以及过磷酸酯。

[0040] 聚合引发剂可单独使用,也可作为氧化还原体系的氧化组分使用,该体系还包含还原组分,如抗坏血酸、苹果酸或乳酸,或者碱金属亚硫酸盐,例如亚硫酸氢盐、硫代硫酸盐或焦亚硫酸盐,如亚硫酸氢钠、硫代硫酸钾和焦亚硫酸钾,或甲醛化次硫酸钠。氧化还原催化剂体系的例子包括叔丁基过氧化氢/甲醛化次硫酸钠/Fe(II)和过硫酸铵/亚硫酸氢钠/亚硫酸氢钠/Fe(II)。

[0041] 以单体混合物中要聚合的烯键式不饱和单体的重量为基准,引发剂和任选还原剂组分的用量比例各自为0.001%~5%。

[0042] 可使用少量的促进剂,如钴、铁、镍或铜的盐酸盐和硫酸盐。

[0043] 可任选使用链转移剂来控制聚合物粒子的分子量。合适的链转移剂的例子包括硫醇、多硫醇和多卤化物,包括烷基硫醇,如乙硫醇、正丁硫醇、环己硫醇和正十二硫醇;醇,如异丙醇;卤化物,如三氯溴乙烷。以制备聚合物粒子所用的单体混合物中烯键式不饱和单体的重量为基准,其用量一般为0~10重量%。聚合物的分子量可利用本领域公知的其他技术控制,如选择引发剂与烯键式不饱和单体的比例。

[0044] 在聚合反应容器里的聚合反应混合物中引入稳定化表面活性剂,可以抑制共聚物的聚集。适用于乳液聚合反应的表面活性剂的许多例子见每年出版的《麦卡钦洗涤剂和乳化剂》(McCutcheon's Detergents and Emulsifiers, MCPublishing Co., Glen Rock, N. J.)。也可采用其他类型的稳定剂,如保护性胶体。例如,可在聚合反应混合物中可包含甲基纤维素和羟乙基纤维素。

[0045] 共聚物可制成水性分散体或悬浮体,其固含量为20重量%~70重量%,优选35重量%~60重量%。

[0046] 本发明的组合物进一步包含一种或多种聚氨酯分散体(PUD)。聚氨酯分散体可包含第一多元醇,它可以是聚醚;第二多元醇,它可以是聚酯、聚己内酰胺、聚碳酸酯或其组合;或者至少一种第一多元醇和至少一种第二多元醇的组合。在本发明的优选实施方式中,以固体聚氨酯分散体重量为基准,聚氨酯包含40重量%或以上,优选至少44重量%,更优选至少50重量%的第一多元醇、第二多元醇或其组合,其中多元醇提供高分子量的软链段。

[0047] 在本发明的一个实施方式中,合适的第一多元醇包括聚醚,如聚乙二醇、聚丙二醇或聚四甘醇或其混合物,其分子量为1000或以上,优选1000~5000,更优选1000~3000,甚至更优选1000~2000。

[0048] 在本发明的另一个实施方式中,第二多元醇可以是聚酯、聚己内酰胺或聚碳酸酯或其混合物,其分子量为2000或以上,优选2000~5000,更优选2000~4000,甚至更优选2000~3000。

[0049] 适合用作本发明的第二多元醇的聚酯包括例如多元醇、优选二元醇(可向其中加入三元醇)与多元羧酸、优选二羧酸或其相应羧酸酐反应得到的羟基封端的反应产物。也可包含引入通过内酯如 $\epsilon$ -己内酯的开环聚合反应得到的聚酯多元醇。

[0050] 适用于形成聚酯多元醇的多元羧酸可以是脂肪酸、环脂肪酸、芳香酸和/或杂环

酸,它们可以是取代的(例如被卤原子取代)、饱和的或不饱和的。合适的脂族二羧酸包括,例如丁二酸、戊二酸、己二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸和十二烷二酸。合适的脂环族二羧酸包括,例如六氢邻苯二甲酸。合适的芳族二羧酸包括,例如间苯二甲酸、对苯二甲酸、邻苯二甲酸、四氯邻苯二甲酸和1,5-萘二甲酸。合适的不饱和脂族二羧酸包括,例如富马酸、马来酸、衣康酸、柠康酸、中康酸和四氢邻苯二甲酸。合适的三羧酸和四羧酸包括,例如1,2,4-苯三酸、1,3,5-苯三酸和1,2,4,5-苯四酸。

[0051] 适用于制备聚酯多元醇的多元醇包括,例如乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、新戊二醇、二甘醇、二丙二醇、三甘醇、四甘醇、二丁二醇、2-甲基-1,3-戊二醇、2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇、1,4-环己烷二甲醇、双酚A或氢化双酚A的环氧乙烷加合物或环氧丙烷加合物。也可采用三醇或四醇,如三羟甲基乙烷、三羟甲基丙烷、甘油和季戊四醇。这些多元醇一般用来通过与上述多元羧酸的缩聚反应制备聚酯多元醇,但根据特定实施方式,它们也可以加入聚氨酯反应混合物中。

[0052] 适合用于本发明的第二多元醇的聚碳酸酯包括,例如二醇与光气、二芳基碳酸酯(如二苯基碳酸酯)或环碳酸酯(如碳酸亚乙酯和/或碳酸亚丙酯)的反应产物,其中二醇如1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇、二甘醇、三甘醇或四甘醇。

[0053] 适合用作本发明的第二多元醇的聚己内酰胺包括,例如包含以下基团的己内酰胺(尼龙6):(a)与聚合物链两端均连接的羧基,(b)连接在聚合物链一端的羧基和连接在其另一端的乙酰胺基,(c)与聚合物链两端均连接的氨基,(d)连接在聚合物链一端的羧基和连接在其另一端的氨基。特别优选上面的(d),即具有连接在聚合物链一端的羧基和连接在另一端的氨基的聚己内酰胺。

[0054] 本发明的聚氨酯分散体可以是阴离子盐型、非离子型或阴离子型聚氨酯分散体。本发明的聚氨酯分散体可通过本领域公知的任何合适的方法形成。

[0055] 在本发明的一个实施方式中,聚氨酯分散体可以是阴离子型聚氨酯分散体,它可通过本发明的至少一种多元醇与具有至少一个酸基和至少两个活性氢官能团的有机化合物以及聚异氰酸酯的反应制备。在此实施方式中,具有至少一个酸基和至少两个活性氢官能团的合适有机化合物(以下称“有机化合物”)包括,例如2,2-二羟甲基乙酸、2,2-二羟甲基丙酸、2,2-二羟甲基丁酸、2,2-二羟甲基戊酸。优选的是2,2-二羟甲基丙酸。适合于有机化合物的酸基的例子包括羧酸、磺酸、磷酸、膦酸等。优选的是羧酸基团。

[0056] 聚异氰酸酯是本领域熟知的,包括每个分子含至少2个异氰酸酯基团的脂族、脂环族和/或芳族异氰酸酯。

[0057] 合适的脂族二异氰酸酯包括,例如二异氰酸三亚甲基酯、二异氰酸四亚甲基酯、二异氰酸五亚甲基酯、二异氰酸六亚甲基酯、二异氰酸丙二酯、二异氰酸乙二酯、二异氰酸二甲基乙二酯、二异氰酸甲基三亚甲基酯、三甲基己烷二异氰酸酯。

[0058] 合适的脂环族二异氰酸酯包括,例如异佛尔酮二异氰酸酯、二异氰酸环戊二酯和芳族二异氰酸酯的加氢产物,如二异氰酸环己二酯、二异氰酸甲基环己二酯、二环己基甲烷二异氰酸酯。

[0059] 合适的芳族二异氰酸酯包括,例如二异氰酸亚苯基酯、二异氰酸亚甲苯基酯、二异氰酸亚二甲苯基酯、二异氰酸亚二苯基酯、二异氰酸亚萘基酯和联苯基甲烷二异氰酸酯或其异构体或异构体混合物。

[0060] 合适的三异氰酸酯包括,例如二异氰酸亚甲基酯与水的二缩脲,二异氰酸亚甲基酯的异氰尿酸酯,异佛尔酮二异氰酸酯与三羟甲基丙烷的加成产物。优选的多异氰酸酯有脂族或脂环族二异氰酸酯。特别优选的是异佛尔酮二异氰酸酯。

[0061] 在本发明的一个实施方式中,聚氨酯分散体反应组分可通过“一步”法或预聚物法反应。在优选的预聚物法中,多元醇或有机化合物或二者的部分混合物与多异氰酸酯反应,形成异氰酸酯预聚物。然后,该预聚物可与余下未反应的多元醇或有机化合物或其组合反应,形成最终的聚氨酯。在“一步”法中,所有的组分可一起反应,可加溶剂或不加溶剂,形成聚氨酯。反应温度最高可达约 150°C,但优选 50–130°C。

[0062] 该反应可在催化剂如有机锡化合物和 / 或叔胺存在下进行。

[0063] 所得聚氨酯的分子量可为 2000–50000,优选 6000–30000,最优选 8000–20000。

[0064] 在将聚氨酯分散在水中之前,可用叔胺或氨基醇使之至少部分中和。合适的叔胺包括,例如三甲胺、三乙胺、二甲基苯胺、二乙基苯胺和 N- 甲基吗啉以及 N- 乙基吗啉。合适的氨基醇包括,二甲基乙醇胺和三乙醇胺。中和之后,可在搅拌下用去离子水稀释聚氨酯,产生良好分散的分散体。

[0065] 也可按照本领域已知的方法,用一种或多种二胺例如乙二胺,或链烷醇胺对分散的聚氨酯分散体进行增链。

[0066] 本发明的组合物可进一步包含至少一种高沸点聚结剂,聚结剂是非挥发性或慢蒸发,其标准沸点为 190°C 或以上,优选 200°C 或以上,更优选 220°C 或以上。合适的高沸点聚结剂可包括沸点最高达 450°C、在正常使用条件例如环境温度下呈液体或流体的任何聚结剂。合适的聚结剂的例子可选自:二酸酯、磷酸酯、异丁酸酯、脂肪酸的烷基酯、脂肪醚、脂肪酸甘油酯、脂肪酸酰胺、脂肪酸烷氧化物、加成(共)聚合物聚结剂及其混合物。这种聚结剂可包括,例如二酸如邻苯二甲酸、己二酸、丁二酸的烷基酯、文化烷基酯、芳基酯、氧化烷基酯或烷基芳基酯,例如邻苯二甲酸(二)丁基苄基酯、己二酸二丁氧基乙氧基乙酯;异丁酸的烷基、氧化烷基和文化烷基酯,例如 2,2,4- 三甲基 -1,3- 戊二醇单异丁酸酯〔美国田纳西州金斯波特市伊斯曼公司(Eastman, Kingsport, TN) 的 Texanol™〕;烷基、文化烷基、氧化烷基或烷基芳基磷酸酯,如磷酸三丁氧基乙酯;异丁酸的烷基或烷氧基烷基酯,如 2,2,4- 三甲基 -1,3- 戊二醇二异丁酸酯(Texanol™ 异丁酸酯)或 TXIB™(伊斯曼);脂肪酸的文化烷基酯、烷基芳基酯或烷氧基烷基酯、甘油酯、酰胺和烷氧基化物,如脂肪酸的丙二醇单酯,例如 Archer RC™ 酯(美国伊利诺依州迪卡特市 ADM 公司)。在本发明的一个实施方式中,聚结剂可在配制本发明的组合物时作为独立组分加入。

[0067] 聚结剂可以是低分子量加成(共)聚合物聚结剂,其 Tg,(低)为 10°C 或以下,优选 0°C 或以下,或者更优选 -10°C 或以下,其 Mn 为 10000 或以下,优选 7500 或以下,或者更优选 4000 或以下。加成聚合物聚结剂的 Mn 优选为 500 或以上,或者更优选 750 或以上。

[0068] 加成(共)聚合物聚结剂可通过适合用于形成本发明的共聚物同时能控制产物分子量的任何方法形成,或者可通过公知的单体稀水溶液快速高温低聚反应形成,即在 225°C 或更高温度下反应 0.1–300 秒。若通过非水性分散体方法形成,可利用本领域公知的技术将加成(共)聚合物聚结剂转化为水性分散体。

[0069] 加成(共)聚合物聚结剂的分子量可通过本领域公知的任何方法控制,如包含一种或多种链转移剂。合适的链转移剂可选自:硫醇、多硫醇、硫酯、卤化化合物及其组合,优

选直链或支化的 C<sub>4</sub>–C<sub>22</sub> 烷基硫醇，如正十二烷基硫醇和叔十二烷基硫醇。或者，可使用催化链转移剂控制分子量，如钴化合物，例如钴 (II) 的二肟或卟啉螯合物，如二 (2,2'-二甲基苯偶酰二肟二硼二氟) 合钴 (II)、二 (3,3'-二甲基苯偶酰二肟二硼二氟) 合钴 (II) 或二 (4,4'-二甲基苯偶酰二肟二硼二氟) 合钴 (II)。或者，加成 (共) 聚合物聚结剂可在具有疏水空穴的大分子有机化合物，例如环糊精化合物或分子笼存在下形成。

[0070] 加成 (共) 聚合物聚结剂可单独从共聚物制备，或者可在本发明的共聚物存在下形成，或者共聚物可在加成 (共) 聚合物聚结剂的存在下形成。在任何情况下，单体和 / 或任何链转移剂可通过一次性加料加入水性分散体中，并以单批料或单步方式聚合，也可以所谓的半连续或连续聚合方式在聚合过程中逐步加入，或者以单步加料技术和逐步加料技术的某种组合方式加入，从而形成加成聚合物聚结剂。

[0071] 在一个实施方式中，共聚物可在加成 (共) 聚合物聚结剂存在下形成。在此实施方式中，包含共聚物的单体可在存在加成聚合物聚结剂的反应容器中进行聚合，例如，提供加成 (共) 聚合物聚结剂的水性分散体，向分散体中加入一种或多种烯键式不饱和单体，然后通过公知方法使一种或多种单体发生聚合。可采用单步加料技术和逐步加料技术的组合形成共聚物，所述共聚物的分子量通常显著高于加成 (共) 聚合物聚结剂。或者，可先由加成 (共) 聚合物聚结剂和一种或多种烯键式不饱和单体的混合物形成微乳液，然后使单体聚合。

[0072] 在另一个实施方式中，可在共聚物存在下形成加成 (共) 聚合物聚结剂，通过在存在共聚物的反应容器中使包含加成聚合物聚结剂的单体发生聚合。较佳的是，将用来形成加成 (共) 聚合物聚结剂的单体和链转移剂与包含共聚物的水性分散体混合，然后使单体发生聚合。

[0073] 在另一个实施方式中，加成 (共) 聚合物聚结剂可在独立于本发明的共聚物下形成。

[0074] 合适的高沸点聚结剂的总量可随共聚物的 T<sub>g</sub> 按比例变化，因为共聚物的 T<sub>g</sub> 越高，所需聚结剂的量也就越大。以共聚物的总重量为基准，聚结剂的合适用量可以是 2 重量% 或以上，或者 5 重量% 或 7 重量% 或以上，最多可达 40 重量%，或最多 30 重量%，或少于 25 重量%。以共聚物的总重量为基准，加成聚合物聚结剂的最少合适量可以为至少 5 重量%，或至少 7 重量%，或至少 10 重量%。

[0075] 本发明的组合物适用于加颜料和不加颜料的涂料组合物，所述涂料组合物适用于各种基材如金属、塑料、木材和水泥基材（如基于波特兰水泥的基材）以及天然石材。所述组合物使包含本发明的聚合物粒子、聚氨酯分散体和增塑剂的掺合物的涂料组合物具有早期形成性质。在配制涂料组合物时，可加入本领域公知的添加剂，如外交联剂，例如二胺或聚胺。

#### [0076] 实施例

[0077] 这些实施例说明了本发明的具体实施方式。这些实施例中采用了以下缩写形式：

[0078] BA = 丙烯酸丁酯

[0079] MMA = 甲基丙烯酸甲酯

[0080] ALMA = 甲基丙烯酸烯丙酯

[0081] AAEM = 甲基丙烯酸乙酰基乙酰氧基乙酯

- [0082] MAA = 甲基丙烯酸
- [0083] PEM = 甲基丙烯酸二氧磷基乙酯
- [0084] STY = 苯乙烯
- [0085] EHA = 丙烯酸 2- 乙基己酯
- [0086] APS = 过硫酸铵
- [0087] PUD = 聚氨酯分散体
- [0088] DMPA = 二羟甲基丙酸
- [0089] NMP = 甲基 -2- 吡咯烷酮
- [0090] EDA = 乙二胺
- [0091] Fomrez<sup>TM</sup> 66-112 : 分子量为 1000 的己二酸己二醇酯, 美国康涅狄格州米多贝利市凯姆图纳公司 (Chemtura Corporation, Middlebury, CT)
- [0092] Fomrez<sup>TM</sup> 44-56 : 分子量为 2000 的己二酸丁二酯, 凯姆图纳公司
- [0093] Ninol<sup>TM</sup> 96SL : 月桂基二乙醇酰胺, 美国伊利诺依州罗斯菲尔德市斯蒂潘公司 (Stepan Company, Northfield, IL.)
- [0094] Terathane<sup>TM</sup> 2000 : 分子量为 2000 的聚四亚甲基醚乙二醇, 美国堪萨斯州维奇塔市英维斯塔公司 (Invista, Wichita, KS.)
- [0095] DESW<sup>TM</sup> : 二环己基甲烷二异氰酸酯, 美国宾夕法尼亚州匹兹堡市拜耳公司 (Bayer Corporation, Pittsburgh, PA.)
- [0096] Tamol<sup>TM</sup> 2001 : 一种分散体, 美国宾夕法尼亚州费城罗门哈斯公司 (Rohm and Haas Company, Philadelphia, PA.)
- [0097] Surfynol<sup>TM</sup> CT-111 : 一种表面活性剂, 美国宾夕法尼亚州阿伦特城空气产品公司 (Air Products Corporation, Allentown, PA)
- [0098] Drewplus<sup>TM</sup> L-493 : 一种消泡剂, 美国肯塔基州考文顿市阿什兰化学公司 (Ashland Chemical, Covington, KY.)
- [0099] TiPure<sup>TM</sup> R-706 : 一种颜料, 美国特拉华州威明顿市杜邦公司 (Dupont, Wilmington, DE.)
- [0100] Texanol<sup>TM</sup> : 2,2,4- 三甲基 -1,3- 戊二醇二异丁酸酯, 美国田纳西州金斯波特市伊斯曼化学公司 (Eastman Chemical Co., Kingsport, TN.)
- [0101] TXIB<sup>TM</sup> : 2,2,4- 三甲基 -1,3- 戊二醇二异丁酸酯, 美国密苏里州圣路易斯市阿尔德里奇化学公司 (Aldrich Chemicals, St. Louis, MO.)
- [0102] Acrysol<sup>TM</sup> RM-8W : 一种增稠剂, 罗门哈斯公司
- [0103] 实施例 A1-A4 : 共聚物的制备
- [0104] 实施例 A1 :
- [0105] 按以下步骤制备组成为 30STY/30.5EHA/31.8MMA/5AAEM/2.7PEM 的聚合物乳液 :
- [0106] 制备 (第一) 单体乳液 (ME1), 使用 450 克去离子水、50.3 克活性成分即 30.5 重量% 环氧乙烷含量为 1-4 的月桂基硫酸钠、555 克 STY、564.3 克 EHA、588 克甲基丙烯酸甲酯、92.5 克 AAEM 和 50.3 克 PEM 制备。用 20 克去离子水清洗 5 升四颈圆底烧瓶, 在瓶中预装 1300 克去离子水和 10 克 30 重量% 的活性成分月桂基硫酸钠在 15 克水中形成的溶液, 月桂基硫酸钠的环氧乙烷 (ethylene oxide) 含量为 1-4, 然后在氮气吹扫下将烧瓶加热到

88℃。将一份 ME1(55 克)加入烧瓶,用 25 克去离子水清洗,然后加入 6.5 克溶解在 30 克去离子水中的 APS,用 10 克去离子水清洗。搅拌 15 分钟后,在 2 小时内,分别将余下的 ME1 和 2.8 克 APS 在 70 克去离子水中的溶液分别连续均匀加入反应烧瓶。在加料过程中,釜中批料温度维持在 85-86℃。当加料全部完成后,用 40 克去离子水洗涤 ME1 容器,用 5 克水清洗 APS 容器,然后将它们加入反应烧瓶。单体乳液加料完成后,加入催化剂 / 活化剂对。用氨水 (29%) 中和聚合物。固含量为 45.3%。

[0107] 实施例 A2 :

[0108] 按以下步骤制备组成为 18BA/21.3MMA/0.2MAA/0.4ALMA/21.5BA/26.7MMA/9.2AAE M/2.7PEM 的聚合物乳液 :

[0109] 制备第二单体乳液 (ME2), 使用 180 克去离子水、6.7 克 59 重量% 活性成分即表面活性剂 PEGTM 200 壬基苯基醚硫酸酯 [ 美国新泽西州科兰伯里市罗地亚公司 (Rhodia, Cranbury, NJ) ]、铵盐、5.6 克 25 重量% 活性月桂基硫酸钠、361.3 克 BA、427.5 克 MMA、4 克 MAA 和 8.0 克 ALMA 制备。用 30 克去离子水清洗 5 升四颈圆底烧瓶, 在瓶中预装 1337 克去离子水和 20.6 克 59 重量% 的活性成分 PEG™ 200 壬基苯基醚硫酸铵在 20 克水中形成的溶液, 然后在氮气吹扫下将烧瓶加热到 84℃。将一份 ME2(103.8 克) 加入烧瓶。装有该份 ME2 的容器用 30 克去离子水清洗, 然后将洗涤物加入烧瓶, 接着加入 4 克溶解在 35 克去离子水中的过硫酸钠。搅拌 15 分钟后, 在 0.8 小时内, 将剩余 ME2 和 0.75 克 APS 在 54.8 克去离子水中的溶液分别连续均匀地加入反应烧瓶。在加料过程中, 釜中批料温度维持在 84-86℃。当加料全部完成后, 用 25 克去离子水清洗 ME2 容器, 然后将其加入反应烧瓶。搅拌下反应 30 分钟。

[0110] 制备第三单体乳液 (ME3), 使用 300 克去离子水、15.7 克 59 重量% 活性成分表面活性剂 PEG200 壬基苯基醚硫酸铵、431.5 克 BA、535.4 克 MMA、184.6 克 AAEM 和 54.6 克 PEM 制备。在 1.7 小时内, 将 ME3 和 1.25 克过硫酸铵在 91.2 克去离子水中的溶液分别连续均匀地加入反应烧瓶。在加料过程中, 釜中批料的温度维持在 85-86℃。当加料全部完成后, 用 30 克去离子水清洗 ME3 容器, 用 5 克水清洗 APS 容器, 然后将它们加入反应烧瓶。单体乳液加料完成后, 加入催化剂 / 活化剂对。用氨水 (29%) 中和聚合物。固含量为 46.8%。

[0111] 实施例 A3 :

[0112] 如实施例 A2 所述制备组成为 18.04BA/21.36MMA/0.2MAA/0.4ALMA/20.94BA/28.3 2MMA/9.24AAEM/1.5MAA 的聚合物, 不同之处是采用 MAA, 而省去 PEM。

[0113] 实施例 A4 :

[0114] 按以下步骤制备组成为 35.2BA/57.1MMA/5AAEM/2.7PEM 的聚合物乳液 :

[0115] 制备第四单体乳液 (ME4), 使用 450 克去离子水、42 克活性成分即 30.8 重量% 环氧乙烷含量为 1-4 的月桂基硫酸钠、651.2 克 BA、1056 克 MMA、50.3 克 PEM 和 92.5 克 AAEM 制备。用 25 克去离子水清洗 5 升四颈圆底烧瓶, 在瓶中预装 1285 克去离子水和 33 克 30 重量% 的活性成分月桂基硫酸钠在 25 克水中形成的溶液, 月桂基硫酸钠的环氧乙烷含量为 1-4, 然后在氮气吹扫下将烧瓶加热到 88℃。将一份 ME4(60.5 克) 加入烧瓶, 用 25 克去离子水洗涤, 然后加入 6.5 克溶解在 30 克去离子水中的 APS, 用 10 克去离子水洗涤。搅拌 15 分钟后, 在 2 小时内, 将余下的 ME4 和 2.8 克 APS 在 70 克去离子水中的溶液分别连续均匀地加入反应烧瓶。在加料过程中, 釜中批料温度维持在 85-86℃。当加料全部完成后, 用

40 克去离子水清洗 ME4 容器,用 5 克水清洗 APS 容器,然后将它们加入反应烧瓶。单体乳液加料完成后,加入催化剂 / 活化剂对。用氨水 (29%) 中和聚合物。固含量为 44.5%。

[0116] 实施例 5B1-B3 :聚氨酯分散体的制备 (PUD)

[0117] 实施例 B1 :

[0118] 按照以下步骤制备组成为 28.2DESW/63.7Terathane 2000/5.9DMPA/2.2EDA 的 PUD :

[0119] 提供以下反应组分 :

[0120] 分子量为 2000 的聚四亚甲基醚乙二醇 530.0 克

[0121] 二环己基甲烷二异氰酸酯 235.0 克

[0122] 二羟甲基丙酸 (DMPA) 49.0 克

[0123] 甲基 -2- 吡咯烷酮 (NMP) 203.0 克

[0124] 在装有机械搅拌器、温度计、氮气进口和冷凝器的树脂烧瓶中,在 80°C 真空中将聚四亚甲基醚乙二醇干燥 2 小时。冷却到 60°C 后,将 DMPA、NMP 和二环己基甲烷二异氰酸酯加入烧瓶。将混合物加热到 95°C,搅拌,直至通过滴定测得的异氰酸酯的百分含量达到 2.1% 并保持恒定。反应产物是含异氰酸酯官能的预聚物。

[0125] 冷却到 75°C 后,向预聚物混合物中加入三乙胺 (36.9 克),搅拌 30 分钟。接下来,在高剪切混合下将经中和的预聚物加入水中,使之分散。分散之后,立即在室温搅拌下加入乙二胺在水中 (18.2/36.4 克) 形成的增链剂溶液,持续 2 小时,得到固含量为 33.3%、粒径为 72 纳米、pH 为 9.9 的水性 PUD。

[0126] 实施例 B2 :

[0127] 按照以下步骤制备组成为 38.9DESW/51.5Fomrez 66-112/5.8DMPA/3.9EDA 的 PUD :

[0128] 提供以下反应组分 :

[0129] 分子量为 1000 的己二酸己二醇酯 478.0 克

[0130] 二环己基甲烷二异氰酸酯 361.0 克

[0131] 二羟甲基丙酸 (DMPA) 53.8 克

[0132] 甲基 -2- 吡咯烷酮 (NMP) 215.0 克

[0133] 在装有机械搅拌器、温度计、氮气进口和冷凝器的树脂烧瓶中,在 80°C 真空中将己二酸己二醇酯 (Mw 1000) 干燥 2 小时。冷却到 60°C 后,将 DMPA、NMP 和二环己基甲烷二异氰酸酯加入烧瓶。将混合物加热到 85°C,搅拌,直至通过滴定测得的异氰酸酯的百分含量达到 3.7% 并保持恒定。反应产物是含异氰酸酯官能的预聚物。

[0134] 冷却到 75°C 后,向预聚物混合物中加入三乙胺 (40.6 克),搅拌 30 分钟。接下来,在高剪切混合下将经中和的预聚物加入水中,使之分散。分散之后,立即加入乙二胺在水中 (35.0/70.0 克) 形成的增链剂溶液,并在室温持续搅拌 2 小时,得到固含量为 33.2%、粒径为 47 纳米、pH 为 9.8 的水性 PUD。

[0135] 实施例 B3 :

[0136] 按照以下步骤制备组成为 29.7DesW/61.8Fomrez 44-56/1.2Ninol 96SL/5.9DMPA/1.4EDA 的 PUD :

[0137] 提供以下反应组分 :

- [0138] 分子量为 2000 的己二酸丁二醇酯 434.7 克  
 [0139] 二环己基甲烷二异氰酸酯 208.2 克  
 [0140] 二羟甲基丙酸 (DMPA) 41.5 克  
 [0141] 月桂基二乙醇酰胺 (90%) 9.0 克  
 [0142] 甲基 -2- 吡咯烷酮 (NMP) 170.0 克

[0143] 在装有机械搅拌器、温度计、氮气进口和冷凝器的树脂烧瓶中，在 80℃ 真空中将己二酸丁二酯和月桂基二乙醇酰胺干燥 2 小时。冷却到 60℃ 后，将 DMPA、NMP 和二环己基甲烷二异氰酸酯加入烧瓶。将混合物加热到 95℃，搅拌，直至通过滴定测得的异氰酸酯的百分含量达到 2.2% 并保持恒定。反应产物是含异氰酸酯官能的预聚物。

[0144] 冷却到 75℃ 后，向预聚物混合物中加入三乙胺 (31.3 克)，搅拌 30 分钟。接下来，在高剪切混合下将经中和的预聚物加入水中，使之分散。分散之后，立即加入乙二胺在水中 (9.8/19.7 克) 形成的增链剂溶液，在室温搅拌下持续 2 小时，得到固含量为 31.9%、粒径为 54 纳米、pH 为 7.6 的水性 PUD。

[0145] 实施例 1-5：油漆的制备和测试

[0146] 实施例 1-5：

[0147] 根据下表 2 所给配方制备基于共聚物和聚氨酯分散体的白色亮光漆 [18 颜料体积含量 (PVC), 33 体积% 固体]，其中 TiO<sub>2</sub> 分散体由干 TiO<sub>2</sub> 颜料制备。TiO<sub>2</sub> 分散体的组成见表 1。以聚合物固体的重量为基准，高沸点聚结剂的量保持在 12 重量%。在通过自身配制 PUD 的实施例中，不使用增塑剂，油漆的固含量稍降低，以适应 PUD 的较低固含量。

[0148] 将白色亮光漆施涂在铝板上，湿膜厚度为 307 微米或 12 密耳，测定干燥后的漆 (厚度约为 62 微米或 2.5 密耳) 上的白色亮光漆的膜硬度。样品制成后，利用摆杆阻尼法 (依据 ASTM D4366 法) 测定干燥不同时间后的硬度。

[0149] 表 1 TiO<sub>2</sub> 分散体的组成

[0150]

成分	重量份
水	5.65
Tamol <sup>TM</sup> 2001 分散剂	1.18
Surfynol <sup>TM</sup> CT-111	0.23
氨水 (28%)	0.23
Drewplus <sup>TM</sup> L-493	0.11
TiPure <sup>TM</sup> R-706	24.79

[0151] 表 2 油漆组成与摆杆硬度

[0152]

成分	实施例 1*	实施例 2	实施例 3*	实施例 4*	实施例 5*

实施例 A1 聚合物	66.78	53.43		53.43	
实施例 B1 PUD		18.12	90.66		
实施例 B2 PUD				18.23	91.21
水	20.93	17.32	1.23	17.48	1.71
氨水 (28%)	0.46				
TiO <sub>2</sub> 分散体	32.19	32.19	32.19	32.19	32.19
Texanol™	3.63	2.90		2.90	
Acrysol™ RM-8W	0.34	0.62	1.23	0.45	1.70
% PUD	0	20%	100%	20%	100%
干燥 1 周摆杆硬度 (秒 <sup>-1</sup> )	16.8	93.8	46.2	39.2	91.0

[0153] \* 比较例

[0154] 如上表 2 所示, 摆杆硬度测试结果表明, 本发明的水基漆膜 (实施例 2) 所获得的硬度比用相同 PUD 制备的比较例 3 高一倍多, 约为用相同共聚物制备的实施例 1 的 5 倍。尽管用分子量为 1000 的聚酯多元醇制备的实施例 5 涂料中的 PUD 组分比用分子量为 2000 的聚醚多元醇制备的实施例 3 涂料中的 PUD 组分更硬, 此比较结果仍然有效。因此, 在由较软、分子量较高的多元醇制备的较软 PUD 中配制的聚结剂极大地改善了在环境条件下可固化的涂料的涂层硬度。

[0155] 实施例 6-13 :白漆的制备和测试

[0156] 实施例 6-13 :

[0157] 根据下表 4 所给配方制备基于共聚物和聚氨酯分散体的白色亮光漆 [18PVC, 33 体积% 固体], 其中 TiO<sub>2</sub> 分散体由干 TiO<sub>2</sub> 颜料制备。TiO<sub>2</sub> 分散体的组成见下表 3。基于聚合物粒子固体, 高沸点聚结剂的用量保持在 12%。在通过自身配制 PUD 的实施例中, 不使用高沸点聚结剂, 油漆的体积固含量降低至 30% (以适应 PUD 的较低固含量)。

[0158] 浸水试验 :将油漆施涂到基材上, 在 25°C 干燥 6 小时, 然后浸在去离子水中过夜。然后从去离子水中取出漆膜, 根据 ASTM D714(2002) 法 (对于泡密度 :MD = 中等至密集 ;D = 密集 ; 泡尺寸范围 :1-10, 其中 1 表示最大尺寸) 对溶胀和起泡情况进行评级。

[0159] 膜硬度试验 :将白色亮光漆施涂在铝板上, 湿膜厚度为 12 密耳, 测定干燥后的漆 (约 2.5 密耳) 上白色亮光漆的膜硬度。样品制成功后, 利用摆杆阻尼法 (依据 ASTMD4366 法) 测定干燥不同时间后的硬度。

[0160] 表 3 :TiO<sub>2</sub> 分散体的组成

[0161]

成分	重量份

水	5.65
Tamol™ 2001 分散剂	1.18
Surfynol™ CT-111	0.23
氨水 (28%)	0.23
Drewplus™ L-493	0.11
TiPure™ R-706	24.79

[0162] 表 4A :油漆组成、浸水试验和摆杆硬度

[0163]

成分	实施例 6*	实施例 7	实施例 8*	实施例 9*
实施例 A2 聚合物	65.26	45.68		45.68
实施例 A3 聚合物				
实施例 B1PUD		27.20	82.42	
实施例 B2PUD				27.36
水	23.44	16.65	10.39	16.58
氨水 (28%)	0.38	0.33		
TiO <sub>2</sub> 分散体	32.19	32.19	29.26	32.19
Texanol™	3.63	2.54		2.54
Acrysol™ RM-8W	0.29	0.63	1.07	0.53
% PUD	0%	30%	100%	30%
浸水测试	无损坏	无损坏	膜溶胀	无损坏
干燥 2 周摆杆硬度 (秒 <sup>-1</sup> )	14.0	54.6	46.2	44.8

[0164] \* 比较例

[0165] 表 4B :油漆组成、浸水试验和摆杆硬度

[0166]

成分	实施例 10*	实施例 11*	实施例 12	实施例 13*
实施例 A2 聚合物				

实施例 A3 聚合物		69.40	47.64	47.64
实施例 B1PUD			28.42	
实施例 B2PUD	82.91			28.60
水	7.47	21.04	14.70	14.31
氨水 (28%)				
TiO <sub>2</sub> 分散体	29.26	32.19	32.19	32.19
Texanol™		3.87	2.66	2.66
Acrysol™ RM-8W	1.75	0.25	0.60	0.82
% PUD	100%	0%	30%	30%
浸水测试	起泡 (6-8D)	无损坏	膜溶胀	起泡 (4-6MD)
干燥 2 周摆杆硬度 (秒 <sup>-1</sup> )	72.8	16.8	65.8	64.4

[0167] \* 比较例

[0168] 上表 4A 和 4B 显示,用 100% 实施例 A2 聚合物 (含 PEM) 配制的实施例 6 涂料或用 100% 实施例 A3 聚合物 (不含 PEM) 配制的实施例 11 涂料具有良好的早期耐水性,而用 100% 实施例 B1PUD (实施例 8) 或实施例 B2PUD (实施例 10) 制备的涂料具有较差的耐水性。实施例 A2 聚合物与实施例 B1PUD 形成的实施例 7 掺合物 (A2-B1),以及实施例 A2 聚合物与实施例 B2PUD 形成的实施例 12 掺合物 (A2-B2),分别与实施例 9 (A2-B2) 和实施例 13 (A3-B2) 相比,具有良好的早期耐水性。只有本发明的实施例 7 同时提供了良好的早期耐水性和硬度。尽管用实施例 9 中的 PUD 组分 (由分子量为 1000 的聚酯多元醇制备) 制成的涂层比用实施例 7 中的 PUD 组分 (由分子量为 2000 的聚酯多元醇制备) 制成的涂层更硬,但是仍然观察到硬度的改进。

[0169] 实施例 14-15 :白漆的制备和测试

[0170] 实施例 14-15 :

[0171] 根据下表 6 所给配方制备基于共聚物和 PUD 的白色亮光漆 [18PVC, 33 体积% 固体],其中 TiO<sub>2</sub> 分散体由干 TiO<sub>2</sub> 颜料制备。TiO<sub>2</sub> 分散体的组成见下表 5。基于聚合物粒子固体,增塑剂 (TXIB) 的量保持在 12%。本发明的实施例 14 油漆中约 50 克 / 升的 VOC 来自实施例 B3PUD 中存在的 NMP。

[0172] 膜硬度试验 :将白色亮光漆施涂在铝板上,湿膜厚度为 12 密耳,测定干燥后的漆 (约 2.5 密耳) 上白色亮光漆的膜硬度。样品制建成后,利用摆杆阻尼法 (依据 ASTMD4366 法) 测定干燥不同时间后的硬度。

[0173] 表 5 :TiO<sub>2</sub> 分散体的组成

[0174]

成分	重量份数
水	12.50
Tamol™ 2001 分散剂	1.88
Surfynol™ CT-111	0.50
氨水 (28%)	0.50
Drewplus™ L-493	0.25
TiPure™ R-706	52.59

[0175] 表 6 :油漆组成

[0176]

成分	实施例 14*	实施例 15
实施例 A4 聚合物	136.63	96.40
实施例 B3PUD		58.28
水	40.00	25.00
氨水 (14%)	1.40	1.5
TiO <sub>2</sub> 分散体	68.22	68.22
TXIB™	7.46	5.25
Acrysol™ RM-8W	1.00	2.2
% PUD	0%	30%
摆杆硬度 (秒 <sup>-1</sup> )		
干燥 1 天	22	27
干燥 2 天	27	38
干燥 3 天	25	43
干燥 6 天	25	63
干燥 8 天	27	74

干燥 14 天	27	95
---------	----	----

[0177] \* 比较例

[0178] 表 6 显示, 基于 100% 实施例 A4 聚合物的涂料 (实施例 14) 中虽然存在更多的高沸点聚结剂 TXIB, 但其早期硬度的形成较差, 而本发明的实施例 15 的硬度在干燥几天后迅速增加。因此, PUD、共聚物和约 12 重量% 的高沸点聚结剂 (基于聚合物固体) 的组合所提供的硬度形成特性类似于只含 30% 为 PUD 的聚合物固体的 PUD。