

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C09D151/08

C08F283/02 C08F283/01



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 98809755.9

[45] 授权公告日 2004 年 11 月 3 日

[11] 授权公告号 CN 1174060C

[22] 申请日 1998.8.12 [21] 申请号 98809755.9
[30] 优先权
[32] 1997.8.12 [33] US [31] 60/055,140
[86] 国际申请 PCT/US1998/016647 1998.8.12
[87] 国际公布 WO1999/007799 英 1999.2.18
[85] 进入国家阶段日期 2000.3.31
[71] 专利权人 伊斯曼化学公司
地址 美国田纳西州
[72] 发明人 M·D·克拉克 B·J·赫尔默
审查员 董晓静

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 刘元金 钟守期

权利要求书 3 页 说明书 14 页

[54] 发明名称 丙烯酸改性水性醇酸分散液

[57] 摘要

描述了一种丙烯酸改性水性醇酸分散液在水中的水基胶乳。该丙烯酸改性水性醇酸是一种混合树脂,是通过至少一种潜在氧化性官能(LOF)的丙烯酸单体在一种水性醇酸的存在下聚合制备的。此类胶乳的制备可以通过至少一种潜在氧化性官能丙烯酸单体在一种水性醇酸的存在下的乳液聚合来实现,从而该丙烯酸聚合物的潜在氧化性官能度能使聚合存活。这样的丙烯酸改性水性醇酸可用于各种各样的涂料组合物。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 一种丙烯酸改性醇酸树脂, 包含至少一种潜在氧化性官能丙烯酸单体在一种水性醇酸的存在下的聚合产物, 其条件是该水性醇酸不含侧链磺酸盐基团, 其中, 所述丙烯酸改性醇酸具有足够多可供利用的潜在氧化性官能团, 从而在涂布到基材上时能增加所述醇酸的有效交联。

2. 权利要求 1 的丙烯酸改性醇酸树脂, 其中, 潜在氧化性官能团选自烯丙基、乙烯基、乙酰乙酰基、和烯胺组成的一组。

3. 权利要求 1 的丙烯酸改性醇酸树脂, 其中, 所述潜在氧化性官能的丙烯酸单体选自下列组成的一组: 甲基丙烯酸烯丙酯、甲基丙烯酸乙烯酯、甲基丙烯酸乙酰乙酰氧乙酯、甲基丙烯酸羟基丁烯酯、马来酸-烯丙酯、马来酸二烯丙酯、和聚(烯丙基-缩水甘油基醚)。

4. 权利要求 1 的丙烯酸改性醇酸树脂, 其中, 所述潜在氧化性官能丙烯酸单体是至少一种潜在氧化性官能的丙烯酸单体和至少一种烯键不饱和共聚单体的混合物。

5. 权利要求 4 的丙烯酸改性醇酸树脂, 其中, 所述烯键不饱和共聚单体选自苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、乙烯基萘、乙烯基甲苯、氯甲基苯乙烯、丙烯酸甲酯、丙烯酸、甲基丙烯酸、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸丁酯、丙烯酸异丁酯、甲基丙烯酸异丁酯、丙烯酸乙基己酯、甲基丙烯酸乙基己酯、丙烯酸辛酯、甲基丙烯酸辛酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯、甲基丙烯酸碳化二亚胺酯、巴豆酸烷酯、乙酸乙烯酯、马来酸二正丁酯、马来酸二辛酯、甲基丙烯酸叔丁基氨基乙酯、甲基丙烯酸二甲基氨基乙酯、甲基丙烯酸二乙基氨基乙酯、N, N-二甲基氨基丙基甲基丙烯酰胺、甲基丙烯酸 2-叔丁基氨基乙酯、丙烯酸 N, N-二甲基氨基乙酯、N-(2-甲基丙烯酰氧基乙基)亚乙基脲、和甲基丙烯酰胺基乙基亚乙基脲组成的一组。

6. 权利要求 5 的丙烯酸改性醇酸树脂, 其中, 所述烯键不饱和共聚单体选自苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、乙烯基萘、乙烯基甲苯和氯甲基苯乙烯组成的一组。

7. 一种水基胶乳, 包含水和一种丙烯酸改性醇酸树脂, 后者包含至少一种潜在氧化性官能丙烯酸单体在一种不含侧链磺酸盐基团的水性醇酸水分散液的存在下的聚合产物, 其中, 所述丙烯酸改性醇酸具有足够多可供利用的潜在氧化性官能团, 从而在涂布到基材上时能增加所述醇酸的有效交联。

8. 权利要求 7 的水基胶乳, 其中所述丙烯酸改性醇酸包含以该胶乳总固体为基准的 5~60 重量%水性醇酸树脂, 和以该胶乳总固体为基准的 40~95 重量%潜在氧化性官能丙烯酸单体。

9. 权利要求 7 的水基胶乳, 进一步包含一种助表面活性剂, 且其中该水性醇酸树脂占该胶乳总固体的 5~35 重量%。

10. 权利要求 7 的水基胶乳, 其中, 潜在氧化性官能团选自自由烯丙基、乙烯基、乙酰乙酰基、和烯胺组成的一组。

11. 权利要求 7 的水基胶乳, 其中, 所述潜在氧化性官能的丙烯酸单体选自自由下列组成的一组: 甲基丙烯酸烯丙酯、甲基丙烯酸乙烯酯、甲基丙烯酸乙酰乙酰氧乙酯、甲基丙烯酸羟基丁烯酯、马来酸-烯丙酯、马来酸二烯丙酯和聚(烯丙基·缩水甘油基醚)。

12. 权利要求 7 的水基胶乳, 其中, 所述潜在氧化性官能丙烯酸单体是至少一种潜在氧化性官能的丙烯酸单体和至少一种烯键不饱和共聚单体的混合物。

13. 权利要求 12 的水基胶乳, 其中, 所述烯键不饱和共聚单体选自自由苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、乙烯基萘、乙烯基甲苯、氯甲基苯乙烯、丙烯酸甲酯、丙烯酸、甲基丙烯酸、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸丁酯、丙烯酸异丁酯、甲基丙烯酸异丁酯、丙烯酸乙基己酯、甲基丙烯酸乙基己酯、丙烯酸辛酯、甲基丙烯酸辛酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯、甲基丙烯酸碳化二亚胺酯、巴豆酸烷酯、乙酸乙烯酯、马来酸二正丁酯、马来酸二辛酯、甲基丙烯酸叔丁基氨基乙酯、甲基丙烯酸二甲基氨基乙酯、甲基丙烯酸二乙基氨基乙酯、N,N-二甲基氨基丙基甲基丙烯酰胺、甲基丙烯酸 2-叔丁基氨基乙酯、丙烯酸 N,N-二甲基氨基乙酯、N-(2-甲基丙烯酰氧基乙基)亚乙基脲和甲基丙烯酰胺基乙基亚乙基脲组成的一组。

14. 一种涂料组合物, 包含权利要求 7 的水基胶乳和至少一种选自下列组成的一组的添加剂: 流变剂和流动控制剂; 增量剂; 反应性聚结助剂; 增塑剂; 消光剂; 颜料润湿和分散剂与表面活性剂; 紫外(UV)吸收剂; 紫外光稳定剂; 着色颜料; 着色剂; 消泡剂和防沫剂; 防沉降、防流淌和增稠剂; 防结皮剂; 防浮和防泛剂; 杀生物剂、杀真菌剂和防霉剂; 缓蚀剂; 增稠剂, 和聚结剂。

15. 一种制备水基胶乳的方法, 包含使至少一种潜在氧化性官能的

丙烯酸单体在一种不含侧链磺酸盐基团的水性醇酸水分散液的存在下，在足以使丙烯酸单体的潜在氧化性官能度存活条件下聚合的步骤。

16. 权利要求 15 的方法，其中，潜在氧化性官能团选自由烯丙基、乙烯基、乙酰乙酰基和烯胺组成的一组。

5 17. 权利要求 15 的方法，其中，所述潜在氧化性官能的丙烯酸单体选自由下列组成的一组：甲基丙烯酸烯丙酯、甲基丙烯酸乙烯酯、甲基丙烯酸乙酰乙酰氧乙酯、甲基丙烯酸羟基丁烯酯、马来酸-烯丙酯、马来酸二烯丙酯和聚（烯丙基·缩水甘油基醚）。

18. 权利要求 15 的方法，其中，该聚合是一种乳液聚合。

10

丙烯酸改性水性醇酸分散液

发明背景

5 发明领域

本发明涉及一种丙烯酸改性水性醇酸分散液在水中的水基胶乳。这样的丙烯酸改性水性醇酸可用于多种多样的涂料组合物中。

相关技术说明

近年来，涂料工业已经做出了颇多努力来开发低或零 VOC 含量涂料
10 配方。限制工业涂料的 VOC 含量的法规有利于研究与开发，以探索减少汽车、电器、一般金属、家具等工业溶剂基涂料作业的溶剂排放所涉及的新技术。一种技术涉及用水代替有机溶剂，而且由于可得性、成本和环境可接受性等明显理由而特别有益。然而，虽然从有机溶剂基组合物向水基组合物的转变带来了健康与安全效益，但水基涂料组合物必须达到或超过
15 从溶剂基组合物预期的性能标准。达到或超过此类性能标准的需要，表明要重视用于水基涂料组合物中的水性聚合物分散液的特征和性能。

水性聚合物分散液一直是从如下三种初级工业成膜聚合物类型中的每一种制备的：聚酯类，丙烯酸类，和醇酸类。这三种聚合物类型中，水性醇酸树脂显示出比水性聚酯或丙烯酸树脂显著高的贮存稳定性和涂布稳定性。
20 此外，由于其低分子量，醇酸树脂也显示出格外的成膜能力，从而使最终涂布膜有非常高的光泽。如同用传统的溶剂基醇酸一样，抗性性能是通过该醇酸膜的自氧化交联来展现的。然而，虽然醇酸聚合物已经显示出并继续显示出希望，但它们的“干燥”和/或固化时间相当慢，尤其在常温下更是如此。在针对此类关注的尝试中，水性醇酸与相对高分子量丙烯酸聚合物的混合物已经受到颇多注意。
25 美国专利 4, 413, 073 描述了一种包含一种预生成聚合物和至少一种就地生成聚合物的成膜聚合物的微粒（“多聚合物微粒”）的水基分散液制备方法。该分散液是在其 HLB 为至少 8 的两亲性稳定化合物的存在下制备的，且其亲油部分包含至少一个烯键不饱和。这种水分散液可用来作
30 为涂料组合物的一种成膜成分。

美国专利 4, 451, 596 描述了用于水可稀释漆体系的水可稀释醇酸和丙烯酸酯树脂。也描述了一种基于醇酸和丙烯酸树脂的水可稀释树脂制剂

的制备方法。

欧洲专利申请 0 555 903 描述了一种不饱和脂肪酸官能化聚酯的水可分散混合聚合物。此外，也描述了用于高固体含量水基涂料组合物的这样一种混合聚合物的水分散液，和用此类涂料组合物产生的涂膜。

- 5 PCT 申请 WO 95/02019 描述了一种用水分散的风干树脂的乳液，和此类乳液的制备方法。也描述了一种醇酸树脂和一种丙烯酸树脂的混合乳液。

10 这些以前混合物的丙烯酸聚合物要么是非反应性的，要么具有能像醇酸树脂中存在的类似基团那样与蜜胺-甲醛树脂等氨基塑料反应且只在高温下反应的反应性基团（如羟基基团）。

发明概要

15 本发明的一个方面是一种丙烯酸改性水性醇酸树脂的水基胶乳。该丙烯酸改性水性醇酸树脂是从至少一种潜在氧化性官能（LOF）丙烯酸单体在一种水性醇酸的存在下聚合得到的一种混合树脂，使得所得到的混合树脂具有潜在氧化性官能度。本发明也提供一种通过使从至少一种 LOF 丙烯酸单体在一种水性醇酸的存在下聚合得到的一种混合树脂聚合来制备此类水基胶乳的方法，使得所得到的混合树脂具有潜在氧化性官能度。本发明进一步提供含有本发明水基胶乳的涂料组合物。

发明详细说明

20 本发明提供一种丙烯酸改性水性醇酸树脂的水基胶乳。在一种具体实施方案中，该胶乳提供从至少一种有潜在氧化性官能（LOF）的丙烯酸单体在一种水性醇酸的存在下聚合得到的一种混合树脂的一种稳定乳液，使得该丙烯酸单体保留足够量的 LOF 基团用于在成膜后或成膜时与其它 LOF 基团或醇酸官能度进一步反应。本发明的胶乳当在室温或稍高于室温的温度下贮存时是稳定的。本发明的胶乳能影响成膜时的交联。这样的胶乳膜或涂膜可以在常温下热固化或光化学固化。

30 在本发明的水基胶乳中，丙烯酸改性水性醇酸树脂一般以分散于水中的微粒形式存在。这些微粒一般是球形的。这些微粒可以是结构性的或非结构性的。结构性微粒包括但不限于芯/壳微粒和梯度微粒。芯/壳聚合物微粒也可以制备成多瓣形式、花生壳形式、橡子形式、或悬钩子形式。这样的微粒中更好的是芯部分占所述微粒总重量的约 20~约 80%（重量），壳部分占该微粒总重量的约 80~约 20%（重量）。

这种混合胶乳的平均粒度范围可为约 25~约 500 nm。较好的粒度范围是约 50~约 300 nm，更好的是约 100~250 nm。该混合胶乳微粒一般是球形的。

按照本发明，该混合树脂的丙烯酸部分的玻璃化温度（ T_g ）可以高达约 100℃。在常温下胶乳成膜较为理想的本发明较好实施方案中，玻璃化温度较好可在约 70℃以下，最好在约 0~60℃。

本发明的丙烯酸改性水性醇酸树脂，是通过至少一种潜在氧化性官能（LOF）丙烯酸单体在一种水性醇酸的存在下聚合制备的，使得该丙烯酸单体的潜在氧化性官能度能足以维持聚合过程。可以使用技术上已知的任何聚合工艺。该聚合可以作为一阶段或多阶段进料来进行。若使用多阶段进料，则一个或多个阶段可以含有 LOF 丙烯酸单体。可以在不同阶段使用不同的 LOF 单体。共聚物可以用来作为改性醇酸的丙烯酸部分，而且可以通过使其它烯键不饱和单体与 LOF 丙烯酸单体共聚来制备。较好使用乳液聚合工艺，因为乳液聚合使得能以低粘度制备高分子量聚合物。含有潜在氧化性官能度的丙烯酸改性水性醇酸树脂的乳液聚合物的制备，是涂料组合物在多种多样固化条件例如常温固化、热固化、和光化学固化下交联的一种可能的解决办法。

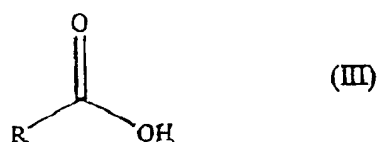
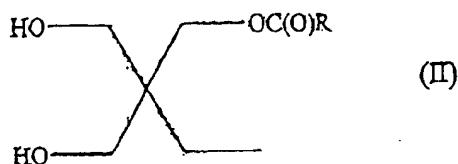
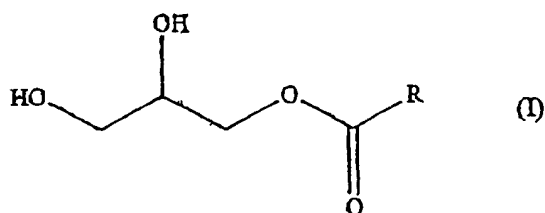
水性醇酸树脂

本发明的水基胶乳中使用的一种水性醇酸树脂，可以是技术上已知的任何一种水性醇酸树脂，包括任何一种水可散逸、水可分散、或水可还原（即能进入水中）的醇酸树脂，其条件是，该水性醇酸树脂不含能赋予水可散逸性、水可分散性或水可还原性的侧链磺酸盐基团。可用于本发明的水性醇酸树脂是，例如含有其它能赋予水可散逸性、水可分散性或水可还原性的基团的那些醇酸树脂。这类基团包括，但不限于，侧链羧酸基团及其盐和酐、侧链聚乙二醇基团和其它侧链亲水性基团，也可以用技术上已知的助表面活性剂来使该水性醇酸树脂散逸、分散或还原到水中。此类醇酸树脂的实例见美国专利 3,979,346、3,894,798、4,299,742、4,301,048 和 4,497,933，所有这些均列为本文参考文献。

一般来说，水性醇酸树脂可以通过使一种一元脂肪酸、脂肪酸酯、或天然存在的部分皂化油，一种二醇或多醇，一种多元羧酸，和一种磺基单体或含有至少一个磺基单体基团的磺基单体加合物反应来制备。

一元脂肪酸、脂肪酸酯、或天然存在的部分皂化油较好选自式（I）、

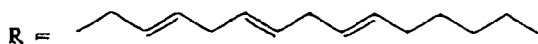
(II)、和(III):



式中, R 基团是一个 $C_8 \sim C_{20}$ 烷基基团。更好的 R 基团是下列基团之一:



亚油酸残基



亚麻酸残基



油酸残基

一元脂肪酸、脂肪酸酯、或天然存在的部分皂化油较好是通过使一种脂肪酸或油与一种多醇反应来制备。适用油的实例包括但不限于葵花油、低芥酸菜子油、脱水蓖麻油、椰子油、玉米油、棉子油、鱼油、亚麻子油、臭气油、豆油、和桐油，动物脂、蓖麻油、猪脂、棕榈仁油、花生油、紫

苏子油、红花油、(动物)脂油、核桃油等。脂肪酸单独或作为油的组成部分的适用实例包括但不限于牛油(脂肪)酸、豆油脂肪酸、肉豆蔻酸、亚麻子酸、巴豆酸、一种有支链的烷烃羧酸、椰油酸、松浆油脂肪酸、松香酸、新癸酸、新戊酸、异硬脂酸、12-羟基硬脂酸、棉子酸等。

- 5 二醇或多醇较好选自脂族二醇、脂环族二醇、和芳基烷基二醇。二醇的适用实例包括但不限于乙二醇、丙二醇、二甘醇、三甘醇、四甘醇、五甘醇、六甘醇、七甘醇、八甘醇、九甘醇、十甘醇、1,3-丙二醇、2,4-二甲基-2-乙基己-1,3-二醇、2,2-二甲基-1,2-丙二醇、2-乙基-2-丁基-1,3-丙二醇、2-乙基-2-异丁基-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、2,2,4-三甲基-1,6-己二醇、硫二乙醇、1,2-环己烷二甲醇、1,3-环己烷二甲醇、1,4-环己烷二甲醇、2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇、2,2,4-三甲基-1,3-环丁烷二醇、对二甲苯二醇、羟基新戊酰羟基新戊酸酯、1,10-癸二醇、加氢双酚A、三(羟甲基)丙烷、三(羟甲基)乙烷、季戊四醇、赤藓醇、
10 苏糖醇、二聚季戊四醇、山梨糖醇、甘油、1,2,4-苯三酸酐、均苯四酸二酐、二(羟甲基)丙酸等。

- 多元羧酸较好选自下列组成的一组：间苯二甲酸、对苯二甲酸、邻苯二甲酸(酐)、己二酸、四氯邻苯二甲酸酐、四氢邻苯二甲酸酐、十二烷二酸、癸二酸、壬二酸、1,4-环己烷二羧酸、1,3-环己烷二羧酸、马来
20 酐、富马酸、琥珀酸(酐)、2,6-萘二羧酸、戊二酸及其酯。

- 除按照较好步骤与脂肪酸、脂肪酸酯或天然存在的部分皂化油反应的多醇数量外，还可以使用额外数量的多醇或其它支化剂例如多元羧酸来增加水性醇酸树脂的分子量和支化。这些支化剂较好选自三(羟甲基)乙烷、季戊四醇、赤藓醇、苏糖醇、二聚季戊四醇、山梨糖醇、甘油、1,2,4-
25 苯三酸酐、均苯四酸二酐、二(羟甲基)丙酸、和三(羟甲基)丙烷。

- 为了使该醇酸树脂能用来作为混合胶乳中的反应性成膜助剂(通过氧化性偶合)并进入交联聚合物膜中，较好的是该醇酸有某种有限的油长度——长、中或短。这种有限的油长度或油含量，以该醇酸树脂的总重量为基准，在该醇酸组合物中一般为约20%(重量)~约90%(重量)。以醇
30 酸树脂的总重量为基准，“长”油醇酸的油长度或油含量为约60~90%(重量)。以醇酸树脂的总重量为基准，“中”油醇酸的油含量为约40~60%(重量)。以醇酸树脂的总重量为基准，“短”油醇酸的油长度或油

含量为约 20-40% (重量)。

潜在氧化性官能 (LOF) 丙烯酸单体

要在水性醇酸存在下进行聚合以生成本发明的水基胶乳的潜在氧化性官能 (LOF) 丙烯酸单体可以是任何含有至少 1 个潜在氧化性官能 (LOF) 基团的丙烯酸单体。LOF 基团可以是任何一种能 (i) 维持该聚合过程和 (ii) 参与或促进改性醇酸的氧化性交联的侧链片断。LOF 丙烯酸单体聚合后, 本发明的改性醇酸具有足够的 LOF 基团来增加或放大醇酸树脂中通常实测到的交联度。换言之, 仍有足够的 LOF 基团来增加该醇酸树脂的有效交联。

该改性醇酸上 LOF 基团的存在, 使得成膜时或成膜后的交联成为可能。有了本发明的改性醇酸, 交联就可以在丙烯酸单体的 LOF 基团之间、在丙烯酸单体的 LOF 基团与醇酸的烯键不饱和官能度之间、或在醇酸的烯键不饱和官能度之间发生。能发生氧化反应的 LOF 基团, 作为一个能产生自由基通量的自由基源, 参与或促进氧化性交联。较好的是, 这种 LOF 基团是一种烯键不饱和, 例如但不限于烯丙基和乙烯基基团。LOF 基团较好也可以是乙酰乙酰基片断或烯胺片断。在列为本文参考文献的美国专利 5, 296, 530、5, 494, 975 和 5, 525, 662 中, 叙述了从乙酰乙酰基基团出发的烯胺制备。

有潜在氧化性官能 (LOF) 基团的丙烯酸单体的实例包括但不限于甲基丙烯酸烯丙酯、甲基丙烯酸乙烯酯、甲基丙烯酸乙酰乙酰氧乙酯、甲基丙烯酸羟基丁烯酯、马来酸烯丙酯或二烯丙酯、聚(烯丙基·缩水甘油基醚) 等。

该改性醇酸的丙烯酸部分可以是一种均聚物, 也可以是一种共聚物。当在水性醇酸存在下进行聚合物时, 该 LOF 丙烯酸单体可以单独加入, 也可以以多种 LOF 丙烯酸单体的混合物形式, 或以 LOF 丙烯酸单体和一种或几种烯键不饱和共聚单体的混合物形式加入。适用的烯键不饱和共聚单体的实例包括但不限于苯乙烯类单体, 例如苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、乙烯基萘、乙烯基甲苯、氯甲基苯乙烯等; 烯键不饱和化学种, 例如丙烯酸甲酯、丙烯酸、甲基丙烯酸、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸丁酯、丙烯酸异丁酯、甲基丙烯酸异丁酯、丙烯酸乙基己酯、甲基丙烯酸乙基己酯、丙烯酸辛酯、甲基丙烯酸辛酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯、甲基丙烯酸碳化二亚胺酯、巴豆酸烷酯、乙

- 酸乙烯酯、马来酸二正丁酯、马来酸二辛酯等；含氮单体，包括甲基丙烯酸叔丁基氨基乙酯、甲基丙烯酸二甲基氨基乙酯、甲基丙烯酸二乙基氨基乙酯、N, N-二甲基氨基丙基甲基丙烯酰胺、甲基丙烯酸 2-叔丁基氨基乙酯、丙烯酸 N, N-二甲基氨基乙酯、N-(2-甲基丙烯酰氧基乙基)亚乙基脒、和甲基丙烯酰胺基乙基亚乙基脒。较好是，该 LOF 丙烯酸单体以至少一种 LOF 丙烯酸单体和一种烯键不饱和共聚单体的混合物形式加入。更好是，该烯键不饱和共聚单体是苯乙烯类单体。

水基胶乳

- 本发明的水基胶乳是通过使至少一种潜在氧化性官能 (LOF) 丙烯酸单体在一种水性醇酸的一种水分散液的存在下聚合来制备的。本发明的水基胶乳在与从传统水性醇酸制备的胶乳相同的 pH 时是稳定的。然而，与传统水性醇酸的混合胶乳不一样，基于水性醇酸的本发明混合胶乳在 pH ≤ 7 时是稳定的。在本发明的水基胶乳中，改性醇酸一般以水中微粒形式存在。如以上所讨论的，保留足够的 LOF 基团可以使从所得到水基醇酸胶乳生成的膜发生氧化性交联。由于 LOF 基团有提高该醇酸有效交联的功能，因而足够 LOF 基团的聚合后存活不仅使之在成膜时或成膜后有与其它 LOF 基团和/或水性醇酸官能度反应的共反应性，而且也可以促进水性醇酸官能度之间的类似氧化性交联。作为 LOF 基团和/或醇酸官能度之间此类共反应性的一个结果，可以获得更好的膜性能。

- 如以上所讨论的，LOF 丙烯酸单体要么可以作为至少一种 LOF 丙烯酸单体的混合物添加，要么可以作为至少一种 LOF 丙烯酸单体与一种烯键不饱和共聚单体的混合物添加。LOF 丙烯酸单体的添加是以一段法或多段（例如芯-壳）法进行的。较好，LOF 丙烯酸单体是以一段法添加的。通过以一段法添加 LOF 丙烯酸单体（一种或多种）可以制得一种均匀丙烯酸聚合物（即简单三元共聚物），后者含有在成膜时或成膜后能与其它 LOF 基团或醇酸官能度反应或者能促进该醇酸上各官能度之间的反应的足够量 LOF 基团（例如烯丙基、乙烯基）数目。LOF 丙烯酸单体以多段法添加会产生一种不均匀丙烯酸聚合物。例如，在两段法中，第一段添加可能产生一种芯聚合物，较好是一种往往用多官能单体例如三丙烯酸三（羟甲基）丙烷酯预交联的丙烯酸或苯乙烯/丙烯酸聚合物。第二段添加产生一种壳聚合物，较好是一种含有高水平 LOF 基团例如反应性烯丙基和/或

乙烯基片断的苯乙烯/丙烯酸聚合物。这样一些一段或多段聚合工艺中使用的单体，在列为本文参考文献的美国专利 5, 539, 073 中有描述。LOF 基团可以位于聚合物末端，也可以沿聚合物骨架分布。

如以上所讨论的，较好，本发明的水基胶乳是在乳液聚合条件下制备的。一般来说，该 LOF 丙烯酸聚合物组合物的乳液聚合时，发生聚合的主要是丙烯酸的烯键不饱和片断而不是 LOF 基团。如果 LOF 基团参与聚合，则聚合条件应使得有足够 LOF 基团存活，以期在成膜时或成膜后与其它 LOF 基团和/或水性醇酸官能度发生氧化性交联，和/或加强水性醇酸官能度之间的氧化性交联。聚合时烯丙基或乙烯基片断等 LOF 基团的存活可以通过操纵烯键不饱和基团的反应性差异来实现。例如，烯丙基或乙烯基官能化的丙烯酸单体的烯键不饱和丙烯酸片断，与苯乙烯单体聚合时的反应性大于 LOF 烯丙基或乙烯基片断。结果，所得到聚合物含有 LOF 基团。操纵烯丙基官能化丙烯酸聚合物组合物以促进乳液聚合时烯丙基片断的存活的描述可参阅列为本文参考文献的美国专利 5, 539, 073。乙烯基官能化丙烯酸聚合物组合物可以以与适用于烯丙基官能化丙烯酸聚合物组合物类似的方式来操纵。

当丙烯酸聚合物的 LOF 基团是一个乙酰乙酰氧片断时，在乳液聚合条件下聚合的是烯键不饱和片断。该乙酰乙酰氧片断不受聚合过程影响，因而能存活。

用来制备该混合胶乳的聚合过程也可能需要引发剂、还原剂、或催化剂。适用的引发剂包括常用引发剂，例如过硫酸铵、碳酸铵、过氧化氢、氢过氧化叔丁基、铵或碱金属硫酸盐、过氧化二苯甲酰、过氧化月桂酰、过氧化二叔丁基、2, 2'-偶氮二异丁腈、过氧化苯甲酰等。

适用的还原剂是那些能提高聚合速度者，而且包括例如亚硫酸氢钠 (sodium bisulfite)、亚硫酸氢钠 (sodium hydrosulfite)、甲醛次硫酸钠、抗坏血酸、异抗坏血酸、及其混合物。

适用的催化剂是那些在聚合反应条件下能促进聚合引发剂分解从而提高聚合速度的化合物。适用的催化剂包括过渡金属化合物和催干剂。此类催化剂的实例包括但不限于硫酸亚铁七水合物、氯化亚铁、硫酸铜、氯化铜、乙酸钴、硫酸亚钴、及其混合物。

任选地，在本发明混合胶乳的悬浮液或乳液聚合制备中，也可以使用常用表面活性剂或表面活性剂组合作为助稳定剂或助表面活性剂，例如阴

离子型或非离子型乳化剂。较好的表面活性剂的实例包括但不限于碱金属或铵的烷基硫酸盐、烷基磺酸、或脂肪酸、乙氧基化烷基苯酚、或者阴离子型或非离子型表面活性剂的任何组合。更好的表面活性剂单体是 HITENOL HS-20 (即聚氧乙烯烷基苯基醚硫酸铵, 可购自日本的 DKS 国际公司)。如下专论中有一份适用表面活性剂清单: McCutcheon 的 Emulsifier & Detergents, 北美版和国际版, MC 出版公司, 新泽西州格伦罗克市, 1993 年。当醇酸树脂的醇酸部分占该胶乳总固体的可多达 35 % (重量)、一般为约 5~20 % (重量) 时, 较好使用一种常用表面活性剂或表面活性剂组合。

- 10 如果得到的混合胶乳是与醇酸涂料中典型使用的催干剂盐一起配制的而且 LOF 片断存在于醇酸的丙烯酸部分, 则除其它性能外, 还观察到胶乳胶凝部分和溶胀比 (分别为 LGF 和 LSR) 的显著改善。虽然混合胶乳的醇酸部分在稳定胶乳和改善成膜这两方面都发挥重要作用, 但允许有更好的物理的和机械的膜性能的是该醇酸中 LOF 丙烯酸部分的存在。改善的性能是与比对含有非 LOF 丙烯酸部分的混合树脂观察到的还要高的交联密度有关的。

- 一般来说, 该混合胶乳的醇酸部分占该胶乳总固体的约 5~60 % (重量)、较好约 10~50 % (重量)、更好约 20~40 % (重量), 而该混合胶乳的丙烯酸部分占该胶乳总固体的约 30~90 % (重量)、较好约 50~80 % (重量)、更好约 60~80 % (重量)。此类混合胶乳可进一步用于涂料组合物。

- 25 本发明的涂料组合物含有本发明的丙烯酸改性水性醇酸分散液的胶乳, 而且可以用技术上已知的技术制备, 例如美国专利第 4, 698, 391、第 4, 737, 551 号和第 3, 345, 313 号中披露的那些, 这些专利每一篇都全文列为本文参考文献。此类涂料组合物的实例包括, 例如, 建筑涂料、维修涂料、工业涂料、汽车涂料、纺织涂料、油墨、粘合剂、以及纸、木和塑料用涂料。本发明的涂料组合物含有显著较少的溶剂, 少于 25 % (重量) 至低达 1 % (重量) 且甚至零 VOC 含量。该混合树脂的水性醇酸部分保留醇酸的理想性能, 而该树脂的 LOF 丙烯酸部分补充或加强了该混合醇酸树脂的常温氧化交联能力。本发明的涂料组合物能产生具有高光泽、块固化、和良好耐酸耐碱性的涂料。

该涂料组合物可以用技术上已知的技术涂布到基材上和固化 (例如,

在金属板上喷涂 3~4 密耳湿涂层,并在 150℃强制热风炉中加热 30 分钟)。该基材可以是任何一种常用基材,例如纸、聚酯薄膜例如聚乙烯和聚丙烯、金属例如铝和钢、玻璃、聚氨酯弹性体、有底漆(涂漆)基材等。本发明的涂料组合物可以在室温固化(常温固化)、在高温固化(热固化)、
5 或光化学固化。

本发明的涂料组合物可以进一步含有涂料添加剂。此类涂料添加剂的实例包括但不限于一种或多种流平剂、流变剂和流动控制剂,例如硅氧烷类、氟碳类或纤维素类;增量剂;反应性聚结助剂,例如列为本文参考文献的美国专利 No. 5,349,026 中所述的那些;增塑剂;消光剂;颜料润湿
10 和分散剂与表面活性剂;紫外(UV)吸收剂;紫外光稳定剂;着色颜料;着色剂;消泡剂和防沫剂;防沉降、防流淌和增稠剂;防结皮剂;防浮和防泛剂;杀生物剂、杀真菌剂和防霉剂;缓蚀剂;增稠剂;或聚结剂。此类添加剂的具体实例可参阅 Raw Materials Index,全国油漆与涂料协会(1500 Rhode Island Avenue, N. W. Washington, D. C. 20005)出版。此类添加剂的进一步实例和乳液聚合方法论可参阅列为本文参考文献
15 的美国专利 No. 5,371,148。

消光剂的实例包括但不限于合成硅石(可购自 W. R. Grace & Company 的 Davison Chemical Division,商品名 SYLOID®);聚丙烯(可购自 Hercules 公司,商品名 HERCOFLAT®);和合成硅酸盐(可
20 购自 J. M. Huber 公司,商品名 ZEOLEX®)。

分散剂和表面活性剂的实例包括但不限于磺基琥珀酸二(十三碳烷酯)钠、磺基琥珀酸二(2-乙基己酯)钠、磺基琥珀酸二己酯钠、磺基琥珀酸二环己酯钠、磺基琥珀酸二戊酯钠、磺基琥珀酸二异丁酯钠、磺基琥珀酸异癸酯二钠、磺基琥珀酸乙氧基化醇半酯二钠、磺基琥珀酸烷基酰
25 胺基聚乙氧基酯二钠、N-(1,2-二羧基乙基)-N-(十八碳烷基)磺基琥珀酰胺酸四钠、N-(十八碳烷基)磺基琥珀酰胺酸二钠、硫酸化乙氧基化壬基苯酚、2-氨基-2-甲基-1-丙醇等。

粘度、悬浮、和流动控制剂的实例包括但不限于聚氨基酰胺磷酸盐、聚氨基酰胺的高分子量羧酸盐、和不饱和脂肪酸的亚烷基胺盐,全都可以
30 购自美国 BYK Chemie 公司,商品名为 ANTI TERRA®。进一步实例包括聚硅氧烷共聚物、聚丙烯酸盐溶液、纤维素酯、羟乙基纤维素、疏水改性的羟乙基纤维素、羟丙基纤维素、聚酰胺蜡、聚烯烃蜡、羧甲基纤维素、

聚丙烯酸铵、聚丙烯酸钠、羟丙基·甲基纤维素、乙基·羟乙基纤维素、聚环氧乙烷、瓜耳胶等。增稠剂的其它实例包括亚甲基/亚乙基氧化物缔合性增稠剂和水溶性羧基化增稠剂，例如联合碳化物公司的 UCAR POLYPHOBE®。

5 几种专利防沫剂是商业上可得的，包括诸如 Buckman 实验室（公司）的 BUBREAK®，美国 BYK Chemie 公司的 BYK®，汉高公司/涂料化学部的 FOAMASTER®和 NOPCO®，ASHland 化学公司 Drew 工业部的 DREWPLUR®，Troy 化学公司的 TRY SOL®和 TROYKYD®，和联合碳化物公司的 SAG®。

10 杀真菌剂、防霉剂、和杀生物剂的实例包括但不限于 4, 4-二甲基噻唑烷、3, 4, 4-三甲基噻唑烷、改性偏硼酸钡、N-羟甲基-N-甲基二硫代氨基甲酸钾、2-（硫氧基甲硫基）苯并噻唑、二甲基二硫代氨基甲酸钾、金刚烷、N-（三氯甲硫基）邻苯二甲酰亚胺、2, 4, 5, 6-四氯间苯二腈、邻苯基苯酚、2, 4, 5-三氯苯酚、脱氢乙酸、环烷酸铜、辛酸铜、
15 有机砷、三丁基氧化锡、环烷酸锌、和 8-喹啉酸铜。

紫外吸收剂和紫外光稳定剂的实例，除其它外，还包括有取代二苯甲酮、有取代苯并三唑、受阻胺类、和受阻苯甲酸盐类，可购自美国 Cyanamid 公司商品名 CYASORB UV®；和 3-乙酰基-4-羟基苄基膦酸二乙酯、4-（十二碳烷氧基）-2-羟基苯酰苯、和间苯二酚一苯甲酸酯。

20 溶剂和聚结剂的实例是已知的，且包括但不限于乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、仲丁醇、异丁醇、乙二醇-丁醚、丙二醇正丁醚、丙二醇-甲醚、丙二醇-丙醚、二聚丙二醇-甲醚、二甘醇-丁醚、三甲基戊二醇-异丁酸酯、乙二醇-辛醚、双丙酮醇、TEXANOL®酯醇（Eastman 化学公司）等。这样的溶剂和聚结助剂也可以包括反应性溶剂和聚结助剂，
25 例如邻苯二甲酸二异丙酯、孟山都公司的 SANTOLINK XI-100®聚缩水甘油基·烯丙基醚，及列为本文参考文献的美国专利第 5, 349, 026 号和第 5, 371, 148 号中所述的其它物质。

适合用于本发明所设想的涂料组合物中的颜料，是有表面涂料技术一般技能的人员众所周知的典型有机颜料和无机颜料，特别是 Colour
30 Index（第 3 版第 2 次修订，1982 年，染匠与着色师学会和美国纺织化学师与着色师协会联合出版）中列举的那些。实例包括但不限于下列：二氧化钛，重晶石，粘土，或碳酸钙，CI 颜料白 6 号（二氧化钛）；CI 颜料

红 101 号 (红色氧化铁); CI 颜料黄 42 号; CI 颜料蓝 15 号、15 : 1 号、15 : 2 号、15 : 3 号、15 : 4 号 (酞菁铜); CI 颜料红 49 : 1 号; 和 CI 颜料红 57 : 1 号。酞菁蓝、钼酸盐橙、或碳黑等着色剂也适用于本发明的涂料组合物。

- 5 给出下列实例来说明本发明。然而, 应当理解的是, 本发明不限于这些实例中所述的特定条件或细节。

本发明各种涂料组合物的实例使用以上未描述的下列材料:

COBALT HYDROCURE II 催化剂, OMG 公司销售, 俄亥俄州克利夫兰;

- 10 DOWFAX 2AI 表面活性剂, 得自道化学公司, 密歇根州, 米德兰;
KELSOL 3960 - B2G - 75、3922 - G - 80、3964 - B2G - 70 和 3904 - BG4 - 75 水稀释性醇酸, Reichhold 化学公司销售, 北卡罗来纳州研究三角园;

- 15 TERGITOL 15 - S - 40 表面活性剂, 联合碳化物化学品与塑料公司销售, 康涅狄格州丹伯里;

TEXANOL 酯醇聚结剂, 伊斯曼化学公司销售, 田纳西州, 金斯波特。

用下列方法评估按照本发明制备的涂料和薄膜。

薄膜凝胶部分/溶胀比

- 20 薄膜溶胀比 (FSR) 是通过测定在丙酮中溶胀的不可溶聚合物重量分数 (按重量计) 与干膜样品中不可溶重量分数的干重之比来获得的。

- 所用的程序如下: 对于每次样品测定, 都有一个 4" × 4" 325 目钢筛和一个金属称重舟放在炉中焙烧, 冷却 30 分钟、称重 (分别为 W1 和 W2)。胶乳膜干燥、在室温保持所需天数之后, 切一枚薄膜、称重 (W3)、放在铝盘中、置于一边。切另一枚薄膜样品、称重 (W4)、放进一个有过量溶剂的螺旋盖广口瓶中, 在恒温摇动器浴上放置 16 小时。通过把该溶液加湿固体经由筛网倾倒、并将筛网加所载留的湿固体称重 (W5) 来回
25 收薄膜凝胶。此时, 让筛网加固体和薄膜样品放在铝舟中, 在 80℃ 的真空烘箱中干燥至恒重, 得到筛网加干固体的重量 (W6) 以及铝舟中薄膜
30 样品的重量 (W7)。计算显示如下:

$$FGF = (W6 - W1) / [W4 * ((W7 - W2) / W3)]$$

$$FSR = (W5 - W1) / (W6 - W1)$$

实例 1-8: KELSOL 醇酸/丙烯酸混合物的制备

用表 1 所示的 KELSOL 可分散醇酸树脂制备了一系列醇酸/丙烯酸混合物。这些混合物中的 LOF 含量、醇酸含量和醇酸的类型都是不同的。

制备这些材料的一般步骤如下：往一个 500ml 反应器中加入适量的软化水和醇酸，以及足量的氢氧化铵以调节 pH 为 8.0。将反应器中的内
5 含物加热到 82℃，此后用 240 分钟时间将 2.06g Dowfax 2AI（道化学公司供应的十二烷基二苯醚二磺酸钠）和 0.93g 过硫酸铵在 22g 水中的溶液加入到该反应器中。同时，用 225 分钟时间加入 176g 表 2 所示的单体混合物。在这 225 分钟结束时，用 15 分钟时间加入 9g 甲基丙烯酸甲酯。添
10 加完毕后，将反应器在 82℃ 保持 1 小时，然后冷却到室温。最后将含有 0.2g 过氧化叔丁基和 2.75g 水的混合物和含有 0.2g 甲醛合次硫酸氢钠和 2.75g 水的混合物加入到该胶乳中，并进行混合。然后将该胶乳通过 100 目金属丝网过滤。所生成的混合胶乳的粒度、pH 和百分固含量列于表 2 中。

15 表 1 KELSOL 可分散醇酸树脂

KELSOL 醇酸	百分固含量	酸值
3922 - G - 80	80	52 - 58
3960 - B2G - 75	75	37 - 41
3964 - B2G - 70	70	38 - 42
3904 - BG4 - 75	75	38 - 42

表 2

胶乳	KELSOL 醇酸型	醇酸 ¹	单体混合物比例 MMA/BA/AAEM ²	粒度 (nm)	pH	Tg ℃	碎片 (g)	固含量 (%)
1	3922-G-80	9.1	60/40	60	6.0	27	14.5	47.1
2	3922-G-80	9.1	55/35/10	68	5.4	37	2.3	44.8
3	3922-G-80	9.1	50/30/20	82	5.5	38	5.9	47.0
4	3922-G-80	16.7	55/35/10	48	6.0	31	1.4	44.9
5	3922-G-80	23.1	55/35/10	41	6.2	29	2.9	44.9
6	3960-B2G-75	9.1	55/35/10	92	5.7	-	22.1	44.9
7	3964-B2G-70	9.1	55/35/10	78	5.5	-	4.6	44.9
8	3904-BG4-75	9.1	55/35/10	85	5.7	-	4.8	45.1

1. 基于聚合物固体总量的重量%，
2. MMA - 甲基丙烯酸甲酯，BA - 丙烯酸丁酯，AAEM - 甲基丙烯酸乙酰基乙酰氧乙基酯。

5 实例 9: 实例 1 - 8 的膜凝胶部分和膜溶胀比

对于实例 1 - 8 的每一种胶乳，往 50g 胶乳中加入 0.32g 28% 氢氧化铵、2.7g 25% TERGITOL 15 - S - 40 水溶液、1.1g TEXANOL 和 0.45g Cobalt HYDROCURE II. 将该胶乳溶液流延成膜，然后在室温下空气干燥一周。按照上述方法测定膜凝部分（FGF）和膜溶胀比（FSR），所不同的

10 用的是用四氢呋喃（THF）作为溶剂，而不是用丙酮作为溶剂。

作为非官能对照样的实例 1 与含有作为 LOF 的 AAEM 的体系相比，具有高得多的 FSR 和低得多的 FGF. LOF 含量最高的实例 3 具有最低的 FSR 和最高的 FGF.

表 3 实例 1 - 8 的膜溶胀比和膜凝胶部分

胶乳实例号	膜溶胀比	膜凝胶部分
1	33.9	0.36
2	8.7	0.80
3	3.9	0.89
4	6.6	0.81
5	6.3	0.82
6	17.1	0.57
7	15.3	0.62
8	9.2	0.76