



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 00810902.8

[45] 授权公告日 2003 年 12 月 17 日

[11] 授权公告号 CN 1131252C

[22] 申请日 2000.5.26 [21] 申请号 00810902.8

[30] 优先权

[32] 1999.5.28 [33] US [31] 09/321,610

[86] 国际申请 PCT/US00/14557 2000.5.26

[87] 国际公布 WO00/73361 英 2000.12.7

[85] 进入国家阶段日期 2002.1.25

[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

G·L·朔尔夫

审查员 寿建宏

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 郭广迅

权利要求书 4 页 说明书 42 页

[54] 发明名称 丙烯酸类改性的水性醇酸树脂或氨基甲酸酯改性醇酸树脂分散体

[57] 摘要

本发明描述了在水中的丙烯酸类改性的水性醇酸树脂或氨基甲酸酯改性醇酸树脂分散体的水基胶乳。所述丙烯酸类改性的水性醇酸树脂或氨基甲酸酯改性醇酸树脂是在水性醇酸树脂或氨基甲酸酯改性醇酸树脂的存在下,通过聚合至少一种具有潜在氧化功能(LOF)的丙烯酸类单体制备的混合树脂。或者,所述丙烯酸类改性的水性醇酸树脂或氨基甲酸酯改性醇酸树脂是通过剪切基于溶于至少一种 LOF 丙烯酸类单体的溶剂性醇酸树脂或氨基甲酸酯改性醇酸树脂的微乳液制备的混合树脂。所述胶乳的制备可在水性醇酸树脂或氨基甲酸酯改性醇酸树脂的存在下,通过乳液聚合至少一种具有潜在氧化功能的丙烯酸类单体取得,由此所述丙烯酸类聚合物的潜在氧化功能团可在聚合后继续保留。水基胶乳也可通过聚合经过剪切的基于溶于至少一

种 LOF 丙烯酸类单体的溶剂性醇酸树脂或氨基甲酸酯改性醇酸树脂的微乳液制备,这样所述丙烯酸类聚合物的潜在氧化功能团可在聚合后继续保留。这种丙烯酸类改性的水性醇酸树脂或氨基甲酸酯改性醇酸树脂可用在各种涂料组合物中。

1. 一种丙烯酸类改性的醇酸树脂或氨基甲酸酯改性醇酸树脂，
所述树脂包含经过剪切的微乳液的聚合产物，所述微乳液包含溶于至
少一种具有潜在氧化功能的丙烯酸类单体的溶剂性醇酸树脂或氨基
甲酸酯改性醇酸树脂，其中所述丙烯酸类改性醇酸树脂或氨基甲酸酯
改性醇酸树脂具有足够可用的具有潜在氧化功能的基团以提高所述
醇酸树脂或氨基甲酸酯改性醇酸树脂在施涂到底材上时的有效交联，其中所述具有潜在氧化功能的基团选自烯丙基、乙烯基、乙酰
乙酐基和烯胺。

2. 权利要求1的丙烯酸类改性的醇酸树脂或氨基甲酸酯改性醇
酸树脂，其中所述具有潜在氧化功能的丙烯酸类单体选自甲基丙烯酸
烯丙酯、甲基丙烯酸乙烯酯、甲基丙烯酸乙酰乙酰氧基乙酯、甲基丙
烯酸羟丁烯酯、马来酸的烯丙酯、马来酸的二烯丙酯和聚(烯丙基缩
水甘油醚)。

3. 权利要求1的丙烯酸类改性的醇酸树脂或氨基甲酸酯改性醇
酸树脂，其中所述具有潜在氧化功能的丙烯酸类单体为至少一种具有
潜在氧化功能的丙烯酸类单体和至少一种烯键式不饱和共聚单体的
混合物。

4. 权利要求3的丙烯酸类改性的醇酸树脂或氨基甲酸酯改性醇
酸树脂，其中所述烯键式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、甲基丙烯酸碳二亚胺酯、丁烯酸烷基酯、醋
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、甲基丙烯酸二甲氨基乙酯、甲基丙烯酸二乙氨基乙酯、N,N'-

二甲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氨基乙基亚乙基脒。

5. 权利要求 4 的丙烯酸类改性的醇酸树脂或氨基甲酸酯改性醇酸树脂, 其中所述烯键式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。

6. 一种水基胶乳, 所述水基胶乳包含水和丙烯酸类改性的醇酸树脂或氨基甲酸酯改性醇酸树脂, 所述树脂包含经过剪切的微乳液的聚合产物, 所述微乳液包含溶于至少一种具有潜在氧化功能的丙烯酸类单体的溶剂性醇酸树脂或氨基甲酸酯改性醇酸树脂, 其中所述丙烯酸类改性的醇酸树脂或氨基甲酸酯改性醇酸树脂具有足够可用的具有潜在氧化功能的基团以提高所述丙烯酸类改性的醇酸树脂或氨基甲酸酯改性醇酸树脂在施涂到底材时的有效交联, 其中所述具有潜在氧化功能的基团选自烯丙基、乙烯基、乙酰乙酰基和烯胺。

7. 权利要求 6 的水基胶乳, 其中所述丙烯酸类改性的醇酸树脂或氨基甲酸酯改性醇酸树脂包含基于所述胶乳总固体分计 5-60%重量的溶剂性醇酸树脂或氨基甲酸酯改性醇酸树脂, 和基于所述胶乳总固体分计 40-95%重量的具有潜在氧化功能的丙烯酸类单体。

8. 权利要求 6 的水基胶乳, 所述水基胶乳还包含辅助表面活性剂并且其中所述溶剂性醇酸树脂或氨基甲酸酯改性醇酸树脂占所述胶乳总固体分的 5-35%重量。

9. 权利要求 6 的水基胶乳, 其中所述具有潜在氧化功能的基团选自烯丙基、乙烯基、乙酰乙酰基和烯胺。

10. 权利要求 6 的水基胶乳, 其中所述具有潜在氧化功能的丙烯酸类单体选自甲基丙烯酸烯丙酯、甲基丙烯酸乙烯酯、甲基丙烯酸乙酰乙酰氧基乙酯、甲基丙烯酸羟丁烯酯、马来酸的烯丙酯、马来酸的二烯丙酯和聚(烯丙基缩水甘油醚)。

11. 权利要求 6 的水基胶乳, 其中所述具有潜在氧化功能的丙烯

酸类单体为至少一种具有潜在氧化功能的丙烯酸类单体和至少一种烯键式不饱和共聚单体的混合物。

12. 权利要求 11 的水基胶乳, 其中所述烯键式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、甲基丙烯酸碳二亚胺酯、丁烯酸烷基酯、醋酸乙烯酯、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、甲基丙烯酸二甲氨基乙酯、甲基丙烯酸二乙氨基乙酯、N,N'-二甲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'-二甲氨基乙酯、N-(2-甲基丙烯酰氧基乙基)亚乙基脌和甲基丙烯酰氨基乙基亚乙基脌。
- 10

13. 一种含权利要求 6 的水基胶乳和至少一种添加剂的涂料组合
- 15 物, 其中所述添加剂选自流变剂、流动调节剂、增量剂、反应聚结添加剂、增塑剂、消光剂、颜料润湿和分散剂、表面活性剂、紫外线(UV)吸收剂、UV 光稳定剂、着色颜料、着色剂、消泡剂、抑泡剂、防沉降剂、防流挂剂和增稠剂、防结皮剂、防浮色剂、防发花剂、抗微生物试剂、杀真菌剂、防霉剂、缓蚀剂、增稠剂或聚结剂。

- 20 14. 一种制备水基胶乳的方法, 所述方法包括在所述丙烯酸类单体的潜在氧化功能团足以继续保留的条件下, 将包含溶于至少一种具有潜在氧化功能的丙烯酸类单体的溶剂性醇酸树脂或氨基甲酸酯改性醇酸树脂的经过剪切的微乳液聚合的步骤, 其中所述具有潜在氧化功能的基团选自烯丙基、乙烯基、乙酰乙酰基和烯胺。

- 25 15. 权利要求 14 的方法, 其中所述具有潜在氧化功能的基团选自烯丙基、乙烯基、乙酰乙酰基和烯胺。

16. 权利要求 14 的方法, 其中所述具有潜在氧化功能的丙烯酸类单体选自甲基丙烯酸烯丙酯、甲基丙烯酸乙烯酯、甲基丙烯酸乙酰

乙酰氧基乙酯、甲基丙烯酸羟丁烯酯、马来酸的烯丙酯、马来酸的二烯丙酯和聚(烯丙基缩水甘油醚)。

17. 权利要求 14 的方法，其中所述聚合是乳液聚合。

18. 一种制备水基胶乳的方法，所述方法包括以下步骤：

- 5 使溶剂性醇酸树脂或氨基甲酸酯改性醇酸树脂与至少一种具有潜在氧化功能的丙烯酸类单体接触形成单体/醇酸树脂混合物，其中所述溶剂性醇酸树脂或氨基甲酸酯改性醇酸树脂可溶于所述具有潜在氧化功能的丙烯酸类单体中；

 将所述单体/醇酸树脂混合物分散于水性介质中形成预制乳液；

- 10 剪切所述预制乳液形成微乳液；并
 聚合所述微乳液，

 其中所述具有潜在氧化功能的基团选自烯丙基、乙烯基、乙酰乙氧基和烯胺。

- 15 19. 权利要求 18 的方法，其中所述水性介质包含水和表面活性剂。

 20. 权利要求 18 的方法，其中所述微乳液含尺寸范围为 50 至 500 nm 的液滴。

21. 权利要求 18 的方法，其中所述具有潜在氧化功能的丙烯酸类单体选自甲基丙烯酸烯丙酯、甲基丙烯酸乙烯酯、甲基丙烯酸乙酰乙氧基乙酯、甲基丙烯酸羟丁烯酯、马来酸的烯丙酯、马来酸的二
20 烯丙酯和聚(烯丙基缩水甘油醚)。

 22. 权利要求 14 的方法，其中所述经过剪切的微乳液还包含至少一种烯键式不饱和共聚单体。

- 25 23. 权利要求 18 的方法，其中所述单体/醇酸树脂混合物还包含至少一种烯键式不饱和共聚单体。

丙烯酸类改性的水性醇酸树脂或氨基甲酸酯改性醇酸树脂分散体

5

发明背景

发明领域

本发明涉及在水中的丙烯酸类改性的水性醇酸树脂或氨基甲酸酯改性醇酸树脂分散体的水基胶乳。本发明也涉及基于非水性或溶剂性醇酸树脂或氨基甲酸酯改性醇酸树脂的水基胶乳。这种混合树脂可用在各种涂料组合物中是有用的。

10

相关技术的描述

近年来，涂料工业花费相当多的力量开发含低或零 VOC 的涂料配方。限制工业涂料 VOC 含量的规定已经促进研究和开发以研制出针对减少溶剂从工业溶剂基涂料操作如汽车、器械、通用金属、家具等中排放的新技术。由于显而易见的原因如可行性、成本和环境可接受性，一种涉及用水取代有机溶剂的技术具有特别的重要性。然而，虽然从有机溶剂基组合物转为水性组合物带来健康和安全好处，水性涂料组合物必须满足或超过由溶剂基组合物预期的性能标准。满足或超过这种性能标准的需要的关键在于用于水性涂料组合物的水性聚合物分散体的特征和性能。

15

20

25

已经从三种主要的工业成膜聚合物类型：聚酯、丙烯酸类和醇酸树脂中的每一种制备水性聚合物分散体。在这三种聚合物类型中，水性醇酸树脂与水性聚酯或丙烯酸树脂相比显示出明显较高的储存稳定性和涂料稳定性。此外，由于分子量低，水性醇酸树脂具有优越的成膜性能，这在最后的涂膜中表现为非常高的光泽。与用传统的溶剂性醇酸树脂一样，通过醇酸树脂涂膜的自氧化交联产生抵抗性能。然而，虽然水性醇酸树脂聚合物已经显示出它们具有相对慢“干燥”和/或固化时间，特别在环境温度下更是如此，但仍旧有前

途。为了解决这种问题，水性醇酸树脂和较高分子量的丙烯酸类聚合物的混合物已经得到相当多的注意，在一些情况下已经证明比单独水性醇酸树脂体系有轻微的优势。

5 美国专利 4,413,073 描述了含预聚物和至少一种原位形成的聚合物的成膜聚合物粒子的水性分散体的制备(“多聚合物粒子”)。在两性的稳定化合物的存在下制备所述分散体，该化合物具有至少 8 的亲水(hydrophobic)亲油平衡值(HLB)和它的亲油部分包括至少一种不饱和烯键。所述水性分散体可用作为涂料组合物的成膜组分。

10 美国专利 4,451,596 描述了用于水稀释性漆体系的水稀释性醇酸树脂和丙烯酸酯树脂。也描述了制备基于醇酸树脂和丙烯酸酯树脂的水稀释性树脂的方法。

15 欧洲专利 0 555 903 描述了不饱和脂肪酸官能的聚酯的水分散性混合聚合物。此外，描述了这种混合聚合物的水性分散体在具有高固体分含量的水性涂料组合物中的应用和使用这种涂料组合物产生的涂膜。

WO 95/02019 描述了分散于水中的自干型树脂的乳液和这种乳液的制备。也描述了醇酸树脂和丙烯酸酯树脂的混合乳液。

20 美国专利 5,538,760 描述了使用醇酸树脂/丙烯酸类胶乳给硬表面清洁和提供保护光泽的通用方法。从醇酸树脂和至少一种单烯键式不饱和单体的水性乳液中制备醇酸树脂/丙烯酸类胶乳。通过加热所述水性乳液形成醇酸树脂/丙烯酸类胶乳，然后可涂布在硬表面上。

上述混合物中的丙烯酸类聚合物为非反应性或具有反应性的基团(例如羟基)，这些基团与存在于醇酸树脂中的同样基团一样，在高温下，并且仅在高温下与氨基塑料如三聚氰胺甲醛树脂反应。

25 在各种涂料组合物中也已经使用氨基甲酸酯改性醇酸树脂。美国专利 4,178,425 和 4,180,645 描述了含具有高固体分含量的涂料组合物的氨基甲酸酯改性醇酸树脂。更具体地讲，美国专利 4,178,425 和 4,180,645 各描述了自动氧化的涂料组合物，所述组合物基于(1)由

有机聚异氰酸酯、异氰酸酯改性干性油或氨基甲酸酯油和氨基甲酸酯改性醇酸树脂组成的成员；(2)至少一种选自丙烯酸二环戊烷基氧基烷酯和甲基丙烯酸二环戊烷基氧基烷酯的非挥发性的反应性液体单体；和(3)催化(1)和(2)固化的有效量的含多价金属络合物或盐。

- 5 美国专利 4,222,911 描述了含聚酯二醇伸长的氨基甲酸酯改性醇酸树脂的涂料组合物。通过油改性的醇酸树脂、具有大约 800 至大约 4000 数均分子量的聚酯二醇和二异氰酸酯的反应制备所述聚酯二醇伸长的氨基甲酸酯改性醇酸树脂。

- 10 美国专利 3,778,395 描述了含着色体和氧化漆料的油墨。所述氧化漆料是以由醇酸树脂预聚物和聚异氰酸酯的反应产物组成的改性氨基甲酸酯改性醇酸树脂为基础。

美国专利 5,422,392 描述了基于聚氨酯或聚酯低聚物和烯键单体的附加共聚物母体聚合物的水性环境干性涂料。所述涂料不含有机聚结溶剂。

- 15 RU 2017780 描述了含用 N,N'-取代脂族胺改性的氨基甲酸酯改性醇酸树脂、干燥剂、环己酮肟和有机溶剂的保护性涂料组合物。SU 924184 描述了基于酚醛树脂、醇酸树脂、醇酸树脂-环氧化物或氨基甲酸酯改性醇酸树脂的水溶性混合物在电泳产生的聚合物涂料中的应用。

- 20 SU 537099 描述了快速干燥氨基甲酸酯改性醇酸树脂。在脂肪醇和 N,N'-二取代脂族胺的存在下，通过改性低聚酯与异氰酸酯反应制备这种氨基甲酸酯改性醇酸树脂。SU 537104 描述了氨基甲酸酯改性醇酸树脂在气溶胶形式中作为底漆的用途。所述氨基甲酸酯改性醇酸树脂是以甲苯二异氰酸酯与用脱水蓖麻油改性的 ethri 邻苯二甲酸低聚酯的反应产物为基础。
- 25

从聚合物乳液分散体中已经制备了各种涂料组合物。美国专利 4,011,388 描述了制备水性聚合物乳液的方法，通过至少一种聚合物(例如纤维素化合物)和至少一种单体(例如丙烯酸类、甲基丙烯酸类、苯

乙烯)的水性分散体的聚合形成至少两种聚合物大体均匀混合的乳液。

5 美国专利 5,686,518 描述了基本稳定的单体微乳液, 所述微乳液包括水、表面活性剂、单体或它们的混合物和至少一种起聚合物辅助表面活性剂作用的聚合物。所述单体微乳液是以小单体液滴尺寸为特性。这样的微乳液可聚合成聚合物胶乳。

10 美国专利 5,569,715 描述了形成经疏水改性的乳液和改性乳液聚合物的方法。通过结合疏水聚合化合物和 α, β -烯键式不饱和单体形成混合物, 然后使所述混合物经受高剪切形成表面活性剂稳定的疏水聚合物和单体的粒子, 从而形成所述乳液聚合物。所述粒子的 α, β -烯键式不饱和基团可共聚合形成疏水改性的核聚合物。再加入至少一种包括至少一种 α, β -烯键式不饱和疏水单体的单体, 随后通过乳液聚合形成疏水改性乳液聚合物。

15 非水可稀释的, 也就是溶剂性的醇酸树脂或氨基甲酸酯改性醇酸树脂, 由于难于将它们结合到水性体系中, 因此没有受到更多的注意。因此, 在本领域仍需要将水可稀释性赋予溶剂性的醇酸树脂或氨基甲酸酯改性醇酸树脂的方法。

发明概述

20 本发明的一个方面是丙烯酸类改性的醇酸树脂或氨基甲酸酯改性醇酸树脂的水基胶乳。所述丙烯酸类改性的醇酸树脂或氨基甲酸酯改性醇酸树脂是在水性醇酸树脂或氨基甲酸酯改性醇酸树脂的存在下, 由至少一种具有潜在氧化功能(LOF)的丙烯酸类单体的聚合产生的混合树脂, 这样所得到的混合树脂具有潜在的氧化官能团。所述丙烯酸类改性的醇酸树脂或氨基甲酸酯改性醇酸树脂也可以是由
25 聚合溶剂性醇酸树脂或氨基甲酸酯改性醇酸树脂和至少一种具有潜在氧化功能(LOF)的丙烯酸类单体的经过剪切的微乳液产生的混合树脂, 这样所得到的混合树脂具有潜在的氧化官能团。本发明还提供

通过聚合混合树脂制备这种水基胶乳的方法，其中所述混合树脂是在水性醇酸树脂或氨基甲酸酯改性醇酸树脂的存在下，由至少一种 LOF 的丙烯酸类单体聚合产生，这样所得到的混合聚合物具有潜在的氧化官能团。本发明进一步提供制备水基胶乳的方法，该方法是将溶剂性醇酸树脂或氨基甲酸酯改性醇酸树脂溶于至少一种 LOF 丙烯酸类单体中，将得到的混合物分散于水性介质形成预制乳液，剪切所述预制乳液形成微乳液，然后将所述微乳液聚合，这样所得到的混合聚合物具有潜在的氧化官能团。本发明还进一步提供含本发明的水基胶乳的涂料组合物。

10

本发明的详细描述

本发明提供丙烯酸类改性的醇酸树脂或氨基甲酸酯改性醇酸树脂或混合树脂的水基胶乳。在一个实施方案中，所述胶乳是稳定的，通过在水性醇酸树脂或氨基甲酸酯改性醇酸树脂的存在下，由至少一种具有潜在氧化功能(LOF)的丙烯酸类单体的聚合产生混合树脂的乳液，这样所述丙烯酸类单体保持足够量的 LOF 基团，在成膜之后或成膜过程中与另外的 LOF 基团或醇酸树脂或氨基甲酸酯改性醇酸树脂官能团进一步反应。在另一个实施方案中，基于本发明丙烯酸类改性的水性醇酸树脂或氨基甲酸酯改性醇酸树脂的本发明的胶乳也可能由溶剂性醇酸树脂或氨基甲酸酯改性醇酸树脂制备。

15

20

当在室温或适度高于室温的温度下贮存时，本发明的胶乳是稳定的。本发明的胶乳在成膜过程中能交联。这样的胶乳涂膜或涂料可以在环境温度、热或光化学下固化。

25

在本发明的水基胶乳中，所述混合树脂通常以分散在水中的粒子形态存在。所述粒子通常是球形。所述粒子可以是有结构的或非结构的。有结构的粒子包括(但不限于)核/壳粒子和梯度粒子。所述核/壳聚合物粒子也可以制备成多叶片形、花生壳、槲果形或覆盘子形。在这些粒子中更优选是核部分占粒子总重量的大约 20 至大约 80%重

量，壳部分占粒子总重量的大约 80 至大约 20%重量。

所述混合胶乳的平均粒径的范围可为大约 25 至大约 500 nm。优选的粒径的范围为大约 50 至大约 300nm，更优选为大约 100 至 250 nm。所述混合胶乳粒子通常具有球形。

- 5 本发明的混合树脂的丙烯酸类部分的玻璃化转变温度(Tg)最高可达大约 100℃。在本发明的优选实施方案中，要求所述胶乳在环境温度下成膜，可优选玻璃化转变温度在大约 70℃以下，更优选为大约 0-60℃，最优选为 30-60℃。

- 10 在水性醇酸树脂或氨基甲酸酯改性醇酸树脂的存在下，通过至少一种具有潜在氧化功能(LOF)的丙烯酸类单体的聚合可制备衍生自水性醇酸树脂或氨基甲酸酯改性醇酸树脂的混合树脂，这样所述丙烯酸类单体可在聚合方法后继续保留足够的潜在氧化功能基团。可以使用在本领域已知的任何聚合方法。可以以单一或多个阶段进料进行所述聚合。如果用多个阶段进料，则一个或多个阶段可含 LOF
- 15 丙烯酸类单体，一个或多个阶段可含醇酸树脂或氨基甲酸酯改性醇酸树脂。在不同阶段可使用不同的 LOF 单体和/或醇酸树脂或氨基甲酸酯改性醇酸树脂。共聚物可用作所述改性醇酸树脂或氨基甲酸酯改性醇酸树脂的丙烯酸类部分，并可通过其它的烯键式不饱和单体与所述 LOF 丙烯酸类单体的共聚合制备。

- 20 优选使用乳液聚合方法制备水性醇酸树脂或氨基甲酸酯改性醇酸树脂的混合树脂。乳液聚合可制备出具有低粘度的高分子量聚合物。所得的含潜在氧化官能团的混合树脂是在各种固化条件，例如环境、热和光化学下交联的涂料组合物的一种可能混合树脂。

- 25 优选使用微乳液聚合方法制备基于溶剂性醇酸树脂或氨基甲酸酯改性醇酸树脂的混合树脂。在微乳液条件下，将溶剂性醇酸树脂或氨基甲酸酯改性醇酸树脂溶于至少一种具有潜在氧化功能(LOF)的丙烯酸类单体中，可以以一个或多个阶段加入，形成混合物，然后分散于水性介质形成预制乳液，每步均在下面描述。接着剪切所述

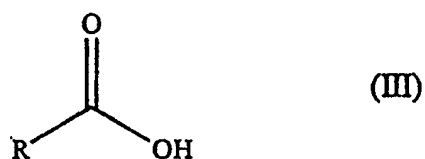
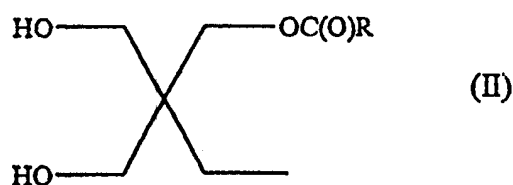
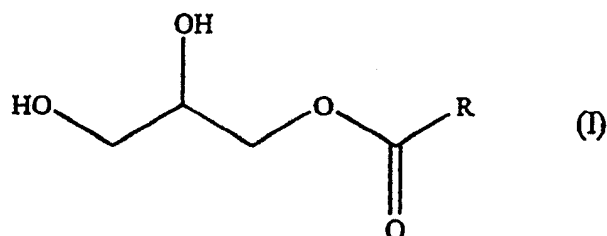
5 预制乳液形成微乳液。再将所述微乳液聚合，与上面描述的一样，这样所述丙烯酸类单体在聚合方法后继续保留足够的潜在氧化官能团。上述微乳液也可与在美国专利号 5,686,518 和 Wang 等人在 Journal of Applied Polymer Science 的第 60 卷，第 2069-2076 页(1996)的“在醇酸树脂的存在下丙烯酸类单体的乳液和微乳液共聚合”中描述的一样进行聚合，各通过引用全部结合到本文中。

水性醇酸树脂或氨基甲酸酯改性醇酸树脂

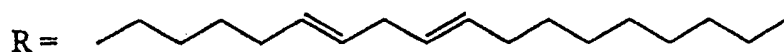
10 用于本发明的水基胶乳的水性醇酸树脂或氨基甲酸酯改性醇酸树脂可以是本领域已知的任何水性醇酸树脂或氨基甲酸酯改性醇酸树脂。根据本发明，醇酸树脂或氨基甲酸酯改性醇酸树脂可分别为本领域技术人员理解的任何醇酸树脂或任何氨基甲酸酯改性醇酸树脂。水性醇酸树脂或氨基甲酸酯改性醇酸树脂可包括任何水可离解、水可分散、或水可稀释(也就是能吸收进水)的醇酸树脂或氨基甲酸酯改性醇酸树脂，条件所述水性醇酸树脂或氨基甲酸酯改性醇酸树脂不含赋予水可离解性、水可分散性或水可稀释性的侧磺酸基。在本发明中有用的水性醇酸树脂或氨基甲酸酯改性醇酸树脂是那些，例如具有给予水可离解性、水可分散性或水可稀释性的其它基团的物质。这样的基团包括(但不限于)侧羧酸基和它们的盐或酸酐、侧聚乙二醇基或其它侧亲水基。使用本领域已知的辅助表面活性剂也可将所述水性醇酸树脂离解、分散或稀释在水中。这样的醇酸树脂的例子在美国专利号 3,979,346、3,894,978、4,299,742、4,301,048 和 4,497,933 中描述，所有这些通过引用结合到本文中。氨基甲酸酯改性醇酸树脂水性电泳涂料和阴离子电泳涂料的例子在 *Lakokras. Mater. Ikh Primen.* 第 3 期 16-18 页(1985)和 *Lakokras. Mater. Ikh Primen.* 第 6 期 9-11 页(1987)中描述。

通常可通过一元脂肪酸、脂肪酯或部分天然存在的皂化油、二醇或多元醇和多元羧酸反应制备水性醇酸树脂。

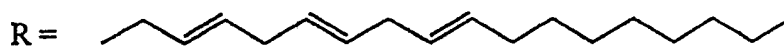
优选所述一元脂肪酸、脂肪酯或部分天然存在的皂化油选自式(I)、(II)和(III):



其中 R 基是 C_8 - C_{20} 烷基。更优选所述 R 基是下面的一种:



亚油酸型



亚麻酸型



油酸型

5 优选通过脂肪酸或油与多元醇的反应制备所述一元脂肪酸、脂肪酯或部分天然存在的皂化油。适合的油的例子包括(但不限于)向日葵油、低芥酸菜子油、脱水蓖麻油、椰子油、玉米油、棉花籽油、

- 鱼油、亚麻仁油、奥气油、豆油、桐油、动物脂肪、蓖麻油、猪油、棕榈仁油、花生油、紫苏子油、红花油、牛油、核桃油等。单独的或作为油的组分的适合的脂肪酸的例子包括(但不限于)牛油酸、大豆酸、肉豆蔻酸、亚麻子酸、巴豆酸、有支链的烷烃羧酸、椰子酸、
- 5 妥尔油脂肪酸、松香酸、新癸酸、新戊酸、异硬脂酸、12-羟基硬脂酸、棉花籽酸等。

- 优选所述二醇或多元醇选自脂肪族、脂环族和芳基烷基二醇。
- 二元醇的适合例子包括(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、新
- 10 戊二醇、甘油、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、硫二甘醇(thiodiethanol)、1,2-环己二甲醇、1,3-环己二甲醇、1,4-环己二甲醇、2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇、2,2,4-三甲基-1,3-
- 15 环丁二醇、对苯二甲醇、羧特戊酸羧特戊酰酯、1,10-癸二醇、氢化双酚 A、三羧甲基丙烷、三羧甲基乙烷、季戊四醇、赤藓醇、苏糖醇、二季戊四醇、山梨醇、甘露醇、甘油、偏苯三酸酐、苯均四酸二酐、二羧甲基苯酸等。

- 优选所述多元羧酸选自间苯二甲酸、对苯二甲酸、邻苯二甲酸酐(酸)、己二酸、四氯邻苯二甲酸酐、四氢化邻苯二甲酸酐、十二烷二酸、癸二酸、壬二酸、1,4-环己烷二甲酸、1,3-环己烷二甲酸、马来酸酐(酸)、富马酸、琥珀酸酐(酸)、2,6-萘二甲酸、戊二酸和它们的酯。
- 20

- 根据优选的步骤,除了一些与所述脂肪酸、脂肪酯或部分天然存在的皂化油反应的多元醇之外,可使用另外一些多元醇或其它支化剂如多元羧酸来提高水性醇酸树脂的分子量和支化度。优选这些支化剂选自三羧甲基乙烷、季戊四醇、赤藓醇、苏糖醇、二季戊四醇、山梨醇、甘油、偏苯三酸酐、苯均四酸二酐、二羧甲基苯酸和三羧
- 25

甲基丙烷。

除了采用二异氰酸酯(如甲苯二异氰酸酯)完全或部分取代所述多元羧酸外,可用与醇酸树脂同样的方式(如上所述)制备氨基甲酸酯改性醇酸树脂,也就是油改性的氨基甲酸酯树脂。所述异氰酸酯可以是脂肪族的或芳香族的异氰酸酯。Wicks 等人的 *Organic Coatings: Science and Technology*, 第 1 卷: 成膜、组分和外观, John Wiley & Sons, Inc. 编辑出版, 第 200-201 页(1992); Solomon, *The Chemistry of Organic Film Formers*, eds. John Wiley & Sons, Inc. 编辑出版, 第 212-218 页和 330 页(1967)。适合的氨基甲酸酯改性醇酸树脂的例子可参见美国专利号 4,026,850、4,116,902、4,222,911 和 4,609,706, 每一个通过引用全部结合到本文中。

为了使醇酸树脂或氨基甲酸酯改性醇酸树脂在混合胶乳中起反应成膜剂的作用(经过氧化偶合作用)并结合到交联聚合物涂膜中, 优选所述醇酸树脂或氨基甲酸酯改性醇酸树脂具有长、中或短不同的有限油长。基于所述醇酸树脂或氨基甲酸酯改性醇酸树脂的总重量计, 在所述醇酸树脂或氨基甲酸酯改性醇酸树脂组合物中的有限油长或含油量通常为大约 20%重量至大约 90%重量。基于所述醇酸树脂或氨基甲酸酯改性醇酸树脂的总重量计, “长”油醇酸树脂或氨基甲酸酯改性醇酸树脂具有大约 60-90%重量的油长或含油量。基于所述醇酸树脂或氨基甲酸酯改性醇酸树脂的总重量计, “中”油醇酸树脂或氨基甲酸酯改性醇酸树脂具有大约 40-60%重量的含油量。基于所述醇酸树脂或氨基甲酸酯改性醇酸树脂的总重量计, “短”油醇酸树脂或氨基甲酸酯改性醇酸树脂具有大约 20-40%重量的油长或含油量。优选“长”到“中”油醇酸树脂/氨基甲酸酯改性醇酸树脂。同样, 在优选的实施方案中, 醇酸树脂或氨基甲酸酯改性醇酸树脂具有少于大约 20, 更优选少于大约 15, 最优选少于大约 5 的酸值。可根据所得的胶乳所需的性能来改变所述酸值。

溶剂性醇酸树脂或氨基甲酸酯改性醇酸树脂

用于本发明的水基胶乳中的溶剂性醇酸树脂或氨基甲酸酯改性醇酸树脂可以是本领域已知的任何溶剂性醇酸树脂或氨基甲酸酯改性醇酸树脂。与下面描述的水性醇酸树脂或氨基甲酸酯改性醇酸树脂不同，溶剂性醇酸树脂或氨基甲酸酯改性醇酸树脂是那些没有水可离解、水可分散或水可稀释(也就是能吸收进水)性能的物质，除非加入一种或多种稳定剂(如阴离子和/或非离子表面活性剂)，同时施加一定水平的剪切将所述醇酸树脂或氨基甲酸酯改性醇酸树脂和稳定剂分散成液滴。一般而言，根据本发明，溶剂性醇酸树脂或氨基甲酸酯改性醇酸树脂通常不包括盐(如羧酸盐、胺盐、磺酸盐或有机盐)，并且侧亲水官能团(如羧基、胺基、磺酸基、聚乙二醇基团或其它基团)的含量也不够高，没有其它稳定组分的加入，不能使所述溶剂性醇酸树脂或氨基甲酸酯改性醇酸树脂变为水可离解、水可分散或水可稀释的。如同水性醇酸树脂或氨基甲酸酯改性醇酸树脂一样，溶剂性醇酸树脂或氨基甲酸酯改性醇酸树脂具有上面描述的不同有限油长(长、中、短)和酸值。

具有潜在氧化功能(LOF)的丙烯酸类单体

在本发明水基胶乳的制备中使用的具有潜在氧化功能(LOF)的丙烯酸单体可以是任何具有至少一个潜在氧化功能(LOF)基团的任何丙烯酸类单体。所述 LOF 基团可以是任何能够(i)在聚合方法后继续保留和(ii)参与或促进所述改性醇酸树脂或氨基甲酸酯改性醇酸树脂的氧化交联的任何侧基部分。在所述 LOF 丙烯酸类单体的聚合之后，在醇酸树脂或氨基甲酸酯改性醇酸树脂中通常发现所述混合树脂拥有足够的 LOF 基团以增加或增强交联度。换句话说，保留了足够的 LOF 基团以增加所述醇酸树脂或氨基甲酸酯改性醇酸树脂的有效交联。

在所述混合树脂上存在的 LOF 基团使得可以在成膜过程中或成

膜之后进行交联。对于混合树脂，交联可在丙烯酸类单体的 LOF 基团之间，在丙烯酸类单体的 LOF 基团与醇酸树脂或氨基甲酸酯改性醇酸树脂的烯键式不饱和官能团之间，或在醇酸树脂或氨基甲酸酯改性醇酸树脂的烯键式不饱和官能团之间发生。能够经历氧化反应，所述 LOF 基团作为自由基的来源产生自由基溶剂参与或促进氧化交联。优选所述 LOF 基团为烯键不饱和基团如(但不限于)烯丙基或乙烯基。也可优选所述 LOF 基团为乙酰乙酰基部分或烯胺部分。在美国专利 5,296,530、5,494,975 和 5,525,662 中描述了从乙酰乙酰基中制备烯胺，所述专利通过引用结合到本文中来。

具有潜在氧化功能(LOF)基团的丙烯酸类单体的例子包括(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基乙酯、甲基丙烯酸羟丁酯、马来酸的烯丙酯或二烯丙酯、聚烯丙基缩水甘油醚等。

所述丙烯酸类改性的醇酸树脂或氨基甲酸酯改性醇酸树脂的丙烯酸类部分可以是均聚物或共聚物。所述 LOF 丙烯酸类单体可以作为单一类型的单体，或作为 LOF 丙烯酸类单体的混合物，或作为 LOF 丙烯酸类单体和一种或多种烯键式不饱和共聚单体的混合物加入。适合的烯键式不饱和共聚单体的例子包括(但不限于)苯乙烯类单体(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)、烯键式不饱和种类(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、甲基丙烯酸碳二亚胺酯、丁烯酸烷基酯、醋酸乙烯酯、马来酸二正丁酯、马来酸二辛酯等)和含氮单体(包括甲基丙烯酸叔丁基氨基乙酯、甲基丙烯酸二甲氨基乙酯、甲基丙烯酸二乙基氨基乙酯、N,N'-二甲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

脲和甲基丙烯酰氨基乙基亚乙基脲)。优选所述 LOF 丙烯酸类单体以至少一种 LOF 丙烯酸类单体和烯键式不饱和共聚单体的混合物的方式加入。更优选所述烯键式不饱和共聚单体是苯乙烯类单体。

5 水基胶乳

在上面描述的水性醇酸树脂或氨基甲酸酯改性醇酸树脂的水性分散体的存在下, 可通过聚合至少一种具有潜在氧化功能(LOF)丙烯酸类单体制备本发明的水基胶乳。也可从溶剂性醇酸树脂或氨基甲酸酯改性醇酸树脂制备本发明的水基胶乳, 各如上所述。

10 本发明的水基胶乳在与从传统未改性的水性醇酸树脂或氨基甲酸酯改性醇酸树脂制备的胶乳同样的 pH 下是稳定。然而, 和传统未改性的水性醇酸树脂或氨基甲酸酯改性醇酸树脂的混合胶乳不同, 本发明的水性醇酸树脂或氨基甲酸酯改性醇酸树脂基混合胶乳在 pH ≤ 7 下是稳定的。

15 如上所述, 本发明的水基胶乳包含足够的 LOF 基团以使从所述水基胶乳中形成的涂膜发生氧化交联。由于所述 LOF 基团起到提高醇酸树脂或氨基甲酸酯改性醇酸树脂的有效交联的作用, 聚合后继续存在的足够的 LOF 基团不仅使得它们在成膜过程或成膜之后可与其它 LOF 基团和/或水性醇酸树脂或氨基甲酸酯改性醇酸树脂的官能团的共反应, 而且也可提高在醇酸树脂或氨基甲酸酯改性醇酸树脂的官能团之间的相同的氧化交联。由于在 LOF 基团和/或醇酸树脂或氨基甲酸酯改性醇酸树脂官能团之间具有这样的共反应性, 可获得较好的涂膜性能。

25 如上所述, 所述 LOF 丙烯酸类单体可以作为至少一种 LOF 丙烯酸类单体的混合物, 或是以至少一种 LOF 丙烯酸类单体和烯键式不饱和共聚单体的混合物加入。如果加入多于一种 LOF 丙烯酸类单体, 所述单体可以是相同或不同的。所述 LOF 丙烯酸类单体的加入是以一个阶段或多个阶段(如核-壳)的方法进行。优选以一个阶段的方法

加入所述 LOF 丙烯酸类单体。通过以一个阶段的方法加入所述 LOF 丙烯酸类单体，得到含足够量的 LOF 基团(如烯丙基、乙烯基)的均一的丙烯酸类聚合物(也就是简单三元共聚物)，其中所述 LOF 基团能够在成膜过程种或成膜之后与其它 LOF 基团或醇酸树脂或氨基甲酸酯改性醇酸树脂的官能团反应，或促进所述醇酸树脂或氨基甲酸酯改性醇酸树脂上的官能团之间的反应。以多个阶段的方法加入所述 LOF 丙烯酸类单体得到不均匀的丙烯酸类聚合物。例如，在两个阶段的方法中，加入的第一个阶段可能会优先产生丙烯酸类或苯乙烯/丙烯酸类聚合物的核聚合物，该聚合物经常与多官能单体(如三羟甲基丙烷三丙烯酸酯)预交联。加入的第二个阶段优先产生苯乙烯/丙烯酸类聚合物的壳聚合物，该聚合物含高含量的 LOF 基团如反应性的烯丙基和/或乙烯基部分。在美国专利 5,539,073 中描述了用于这样的一个或多个阶段聚合方法中的单体，所述专利通过引用结合到本文中。所述 LOF 基团可能位于聚合物的末端，以及沿所述聚合物的主链分布。

如上所述，优选在乳液聚合条件下制备本发明的基于水性醇酸树脂或氨基甲酸酯改性醇酸树脂的水基胶乳。一般而言，在所述 LOF 丙烯酸类聚合物组合物的乳液聚合中，主要是所述丙烯酸类的烯键式不饱和部分进行聚合，而不是所述 LOF 基团。如果所述 LOF 基团参与聚合，聚合条件为使得能够保留足够的 LOF 基团，以便在成膜过程中或成膜之后与其它 LOF 基团和/或混合树脂的官能团氧化交联，和/或促进混合树脂的官能团之间的氧化交联。通过控制所述烯键式不饱和基的反应性的差异，可使 LOF 基团，如烯丙基或乙烯基部分在聚合过程中得以保留。例如，在与苯乙烯类单体聚合时，烯丙基或乙烯基官能的丙烯酸类单体的烯键式不饱和丙烯酸类部分比所述 LOF 烯丙基或乙烯基部分具有更高的反应性。结果，得到的聚合物含 LOF 基团。在乳液聚合过程中控制烯丙基官能的丙烯酸类聚合物组合物以提高烯丙基部分的保留率的说明可参见美国专利

5,539,073, 该专利通过引用结合到本文中。可以与应用于烯丙基官能的丙烯酸聚合物组合物相似的方式控制乙烯基官能的丙烯酸聚合物组合物。

5 当所述丙烯酸类聚合物的 LOF 基团是乙酰乙酰氧基部分时, 在乳液聚合条件下聚合的是烯键式不饱和部分。所述乙酰乙酰氧基部分不受聚合方法的影响, 因此能保留下来。

10 优选基于溶剂性醇酸树脂或氨基甲酸酯改性醇酸树脂的水基胶乳在微乳液聚合条件下制备。在这样的条件下, 将溶剂性醇酸树脂或氨基甲酸酯改性醇酸树脂溶于至少一种 LOF 丙烯酸类单体中, 各如上所述。根据本发明, 如果在将所述溶剂性醇酸树脂或氨基甲酸酯改性醇酸树脂加入到至少一种 LOF 丙烯酸类单体中并随后搅拌, 在放置过程形成透明到轻微混浊的溶液混合物, 并且没有明显相分离(也就是溶液呈现为均匀的), 则可认为溶剂性醇酸树脂或氨基甲酸酯改性醇酸树脂在至少一种 LOF 丙烯酸类单体中是“溶解的”或可溶的。随后将得到的混合物分散于水介质中形成预制乳液。用于这种聚合条件的水介质可以是本领域已知的任何水介质, 如水/表面活性剂溶液。适合的表面活性剂的例子包括(但不限于)十二烷基硫酸钠、TERGITOL 15S-40、AEROSOL OT-NV 和 DOWFAX 2A1。然后
15 用高剪切设备剪切所述预制乳液形成微乳液。通过在聚合之前剪切所述乳液形成小液滴, 确保在液滴内产生主要的成核位置和随后的聚合位置。结果, 阻止了单体从液滴迁移和溶剂性醇酸树脂或氨基甲酸酯改性醇酸树脂的沉淀。先前的溶剂性体系现在大体为如上所述的水性体系。优选微乳液的液滴尺寸范围为大约 50 到大约 500 nm。如同基于水性醇酸树脂或氨基甲酸酯改性醇酸树脂的胶乳一样, 然后
20 可将所述微乳液聚合, 与上面描述的一样, 这样保留足够的 LOF 基团以实施涂膜的氧化交联。

25 制备混合胶乳的聚合方法也可能需要引发剂、还原剂或催化剂。适合的引发剂包括传统的引发剂如过硫酸铵、碳酸铵、过氧化氢、

叔丁基过氧化氢、硫酸铵或硫酸碱金属盐、过氧化二苯甲酰、月桂基过氧化物、二叔丁基过氧化物、2,2'-偶氮二异丁腈、过氧化苯甲酰等。

5 适合的还原剂是提高聚合速率的那些还原剂，包括例如亚硫酸氢钠、连二硫酸钠、甲醛次硫酸氢钠、抗坏血酸、异抗坏血酸和它们的混合物。

适合的催化剂是在聚合反应条件下促进聚合引发剂的分解从而提高聚合速率的那些化合物。适合的催化剂包括过渡金属元素化合物和干燥剂。这样的催化剂的例子包括(但不限于)硫酸亚铁七水合
10 物、氯化亚铁、硫酸铜、氯化铜、乙酸钴、硫酸钴和它们的混合物。

在本发明的混合胶乳的悬浮或乳液聚合制备中，可任选使用传统表面活性剂或表面活性剂的组合用作辅助稳定剂或辅助表面活性剂，如阴离子或非离子乳化剂。优选表面活性剂的例子包括(但不限于)烷基硫酸、烷基磺酸、或脂肪酸、氧乙基化烷基苯酚、磺基丁二
15 酸及其衍生物的碱金属或铵盐、或阴离子或非离子表面活性剂的任意组合。更优选的表面活性剂单体是 AEROSOL OT NV®(得自 Cytec Industries, West Patterson, New Jersey 的表面活性剂商品)。在以下论文中列出可用的适合的表面活性剂：McCutcheon 的乳化剂或清洁剂，North American Edition, MC Publishing Co., Glen Rock,
20 N.J.(1997)，通过引用结合到本文中。当所述混合树脂的醇酸树脂或氨基甲酸酯改性醇酸树脂部分最多占所述胶乳的总固体分的大约35%重量，通常为大约 5-20%重量时，优选使用的传统的表面活性剂或表面活性剂的组合。优选所述表面活性剂提供液滴/粒子稳定性，但引起最小的水相成核现象(胶束的或均匀的)。

25 如果所得的混合胶乳采用通常用于醇酸树脂或氨基甲酸酯改性醇酸树脂涂料的干燥剂盐配制并且 LOF 部分存在于混合物的丙烯酸类部分中，观察到除其它性能外，还显著提高胶乳凝胶分数和溶胀率(分别为 LGF 和 LSR)。虽然本发明的混合胶乳的醇酸树脂或氨基

甲酸酯改性醇酸树脂部分在稳定所述混合胶乳和提高成膜中都起到重要的作用，而正是所述混合物的 LOF 丙烯酸类部分的存在提供了较好的物理和机械的涂膜性能。提高的性能与所述混合物比含非 LOF 丙烯酸类的混合树脂具有较高的交联密度有关。

5 一般而言，所述混合胶乳的醇酸树脂或氨基甲酸酯改性醇酸树脂部分占所述胶乳总固体分的大约 5-60%重量，优选大约 10-50%重量，更优选大约 20-40%重量，而所述混合胶乳的丙烯酸类部分占所述胶乳总固体分的大约 30-90%重量，优选大约 50-80%重量，更优选大约 60-80%重量。这样的胶乳可进一步用于涂料组合物。

10 本发明的涂料组合物包含本发明的混合树脂分散体的胶乳，并可通过本领域已知的技术制备，例如与在美国专利号 4,698,391、4,737,551 和 3,345,313 中公开的一样，各通过引用完全结合到本文中。这类涂料组合物的例子包括，例如建筑涂料、维修涂料、工业涂料、汽车涂料、纺织涂料、油墨、粘合剂和纸张、木材、塑料的涂料。

15 本发明的涂料组合物含明显少的溶剂，VOC 含量少于 25%重量并低至 1%重量，甚至为零。所述混合树脂的醇酸树脂或氨基甲酸酯改性醇酸树脂部分保持醇酸树脂或氨基甲酸酯改性醇酸树脂的所需的性能，其中所述树脂的 LOF 丙烯酸类部分在环境温度下补充或增强所述混合醇酸树脂或氨基甲酸酯改性醇酸树脂的氧化交联能力。本发

20 明的涂料组合物产生具有高光泽、快速干燥和良好的耐酸和耐腐蚀性的涂层。

 可用在本领域已知的技术将所述涂料组合物施涂在底材上并固化(如通过喷射在钢带上涂布 3 至 4 密耳的湿涂层，在 150℃强制通风烘箱中加热 30 分钟)。所述底材可以是任意普通的底材如纸张、聚酯涂膜如聚乙烯和聚丙烯、金属如铝和钢、玻璃、聚氨基甲酸酯弹性材料和有底漆的(上了漆的)底材等。本发明的涂料组合物可能在室

25 温下固化(环境固化)、高温下固化(热固化)或光化学下固化。

 本发明的涂料组合物还可含涂料添加剂。这类涂料添加剂的例

子包括(但不限于)一种或多种流平剂、流变剂和流动调节剂(如硅氧烷类、碳氟化合物类或纤维素类);增量剂;反应聚结添加剂(如在美国专利号 5,349,026 中描述的那些,通过引用结合到本文中);增塑剂;消光剂;颜料润湿和分散剂和表面活性剂;紫外线(UV)吸收剂;紫外光稳定剂;着色颜料;着色剂;消泡及抑泡剂;防沉降、防流挂和增稠剂;防结皮剂;防浮色剂和防发花剂;抗微生物试剂、杀真菌剂和防霉剂;缓蚀剂;增稠剂或聚结剂。这些添加剂的具体例子可参见 1500 Rhode Island Avenue, N. W., Washington, D.C. 20005 的 National Paint & Coatings Association 出版的 Raw Materials Index 中找到。这些添加剂和乳液聚合工艺的进一步的例子可参见美国专利号 5,371,148, 通过引用结合到本文中。

消光剂的例子包括(但不限于)合成二氧化硅(可得自 W.R. Grace & Company 的 Davison Chemical Division 的名为 SYLOID®的商品)、聚丙烯(可得自 Hercules Inc.的名为 HERCOFLAT®的商品)、合成硅酸盐(可得自 J.M.Huber Corporation 的名为 ZEOLEX®的商品)。

分散剂和表面活性剂的例子包括(但不限于)二(十三烷基)磺化琥珀酸钠、二(2-乙基己基)磺化琥珀酸钠、二己基磺化琥珀酸钠、二环己基磺化琥珀酸钠、二戊基磺化琥珀酸钠、二异丁基磺化琥珀酸钠、异癸基磺化琥珀酸二钠、磺化琥珀酸的乙氧基化醇半酯二钠、烷基酰氨基聚氧乙烯磺化琥珀酸二钠、N-(1,2-二羧基乙基)-N-十八烷基磺化琥珀酸四钠、N-辛基磺化琥珀酸二钠、硫酸化乙氧基化壬基苯酚、2-氨基-2-甲基-1-丙醇等。

粘度、悬浮和流动调节剂的例子包括(但不限于)聚氨基酰胺磷酸盐、高分子量的聚胺基酰胺羧酸盐和不饱和脂肪酸的亚烷基胺盐,所有均可得自 BYK Chemic U.S.A.的名为 ANTI TERRA 的商品。其他例子包括聚硅氧烷共聚物、聚丙烯酸酯溶液、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、聚丙烯酰胺、聚丙烯酸钠、羟丙基甲基纤

纤维素、乙基羟乙基纤维素、聚环氧乙烷、瓜耳胶等。增稠剂的其它例子包括甲醛/环氧乙烷联合增稠剂和水溶性羧酸盐增稠剂如得自 Union Carbide 的 UCAR POLYPHOBE®和得自 Philadelphia, Pennsylvania 的 Rohm and Haas 的 ACRY SOL RM 825。

- 5 几种具有专利权保护的消泡剂是商业可得的，包括例如 Buckman Laboratories Inc. 的 BUBREAK®、BYK Chemie, U.S.A. 的 BYK®、Henkel Corp./Coating Chemicals 的 FOAMASTER®和 NOPCO®、Ashland Chemical Company 的 Drew Industrial Division 的 DREWPLUS®、Troy Chemical Corporation 的 TRYSOL®和 TROYKYD®、Union Carbide Corporation 的 SAG®。

- 10 杀真菌剂、防霉剂和抗微生物试剂的例子包括(但不限于)4,4-二甲基噁唑烷、3,4,4-三甲基噁唑烷、改性偏硼酸钡、N-羟基-甲基-N-甲基二硫代氨基甲酸钾、2-(硫氰酸基-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、有机砷、氧化三丁基锡、环烷酸锌和 8-喹啉酸铜。
- 15

- U.V.吸收剂和 U.V.稳定剂的例子尤其包括取代的二苯甲酮、取代的苯并三唑、受阻胺、受阻苯甲酸盐、得自 American Cyanamid Company 的名为 CYASORB UV 的商品、二乙基-3-乙酰基-4-羟基-苯甲基膦酸盐、4-十二烷氧基-2-羟基二苯甲酮和间苯二酚-单苯甲酸酯。
- 20

- 溶剂和聚结剂的例子众所周知，包括(但不限于)乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、仲丁醇、异丁醇、乙二醇单丁醚、丙二醇正丁醚、丙二醇甲醚、丙二醇单丙醚、双丙甘醇甲醚、二甘醇单丁醚、三甲基戊二醇单异丁酸酯、乙二醇单辛醚、双丙酮醇、TEXANOL®酯醇 (Eastman Chemical Company)等。这类溶剂和聚结剂也可包括反应性溶剂和聚结剂如邻苯二甲酸二烯丙酯、来自 Monsanto 的 SANTOLINK XI-100®聚缩水甘油基烯丙基醚和其它如在美国专利号 5,349,026 和 5,371,148 中描述的物质，通过引用结合到本文中。
- 25

适用于本发明的涂料组合物的颜料是典型的有机和无机颜料，
这些颜料对于在表面涂料领域中的任何熟练的技术人员是众所周知
的，特别是由 Society of Dyers and Colourists 与 American Association of
Textile Chemists and Colorists 联合出版的 Colour Index(第 3 版，第 2
5 次印刷，1982)提出的那些颜料。适合本发明的涂料组合物的颜料的例
子还包括(但不限于)：二氧化钛、重晶石、粘土、或碳酸钙、CI 颜料
白 6(二氧化钛)、CI 颜料红 101(红色氧化铁)、CI 颜料黄 42、CI 颜料
蓝 15、15:1、15:2、15:3、15:4(铜酞菁)、CI 颜料红 49:1、CI 颜料红
57:1。着色剂如酞菁蓝、钼桔红、炭黑或 TIPURE R-746(得自
10 Wilmington, Delaware 的 Dupont Chemical Inc.的纯钛浆)。

本发明的各种涂料组合物的例子使用以下没有在上面描述的材料：

来自 Cytec Industries, West Patterson, New Jersey 的 AEROSOL
OT-NV 表面活性剂；

15 由 OMG, Cleveland, Ohio 销售的 COBALT HYDROCURE II 干燥
剂；

来自 Dow Chemical, Midland, Michigan 的 DOWFAX 2A1 表面活
性剂；

20 由 Reichhold Chemical, Research Triangle Park, North Carolina 销
售的 KELSOL 3960-B2G-75、3922-G-80、3964-B2G-70 和 3904-BG4-
75 水可稀释性醇酸树脂；

由 Union Carbide Chemical and Plastics Co., Danbury, CT 销售的
TERGITOL 15-S-40 表面活性剂；

25 由 Eastman Chemical Company, Kingsport, TN 销售的 TEXANOL
酯-醇聚结剂。

使用以下的方法来评价根据本发明制备的涂料和涂膜。

耐丁酮性:

- 耐丁酮(MEK)性报道为 MEK 擦拭次数(一组来回动作)。通过将多层干酪包布包扎在 16 盎司(454g)球形针锤的圆头上测量 MEK 擦拭次数。然后将所述锤连接在前后移动所述锤的机械装置上。用 MEK 浸泡所述干酪包布。用所述浸湿的布擦拭所述板直到穿透至底材。

摆杆硬度:

用 Gardner 摆杆硬度试验机测量摆杆硬度。

10 屠康硬度:

根据 ASTM D1474-92 测定屠康硬度。

涂膜凝胶分数/溶胀率:

- 通过测定在丙酮中溶胀的不可溶聚合物重量分数(重量)与在干涂膜样品中不可溶重量分数的干重的比率获得涂膜溶胀率(FSR)。

- 使用的方法如下: 对于每个样品的测定, 在烘箱中烘烤 4'' × 4'' 325-目的钢筛网和金属称量舟皿, 冷却 30 分钟后称重(分别为 W1 和 W2)。在胶乳涂膜干燥后并在室温下保持要求的天数后, 切一片涂膜, 称重(W3), 放在铝盘中, 储存备用。切另一个涂膜样品, 称重(W4) 并放在磨口盖广口瓶中用过量溶剂在恒定温度下在震动器中浸浴 16 小时。将溶液加上湿固体倾倒穿过筛网并称量筛网加上残留的湿固体的重量(W5), 回收涂膜凝胶。这时, 将筛网加上固体和涂膜样品在铝舟皿中在 80℃ 真空烘箱中干燥至恒重, 获得筛网加上干固体(W6) 和铝舟皿中的涂膜样品(W7)的重量。计算如下。

25
$$FGF = (W6 - W1) / [W4 * ((W7 - W2) / W3)]$$

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

实施例 1-8: KELSOL 醇酸树脂/丙烯酸类混合树脂的制备

用在表 1 中显示的 KELSOL 可分散的醇酸树脂制备一系列醇酸

树脂/丙烯酸类混合树脂。所述混合树脂在 LOF 含量、醇酸树脂含量和醇酸树脂类型方面不同。

5 制备这些材料的通用方法如下：往 500 ml 反应器中加入适量的软化水和醇酸树脂，同时采用足够的氨水调节至 pH 值为 8.0。将这些反应器的内含物加热到 82℃，这时在 240 分钟内将 2.06 g Dowfax 2A1(得自 Dow Chemical 的十二烷基二苯醚二磺酸钠)和 0.93 g 过硫酸铵在 22 g 水中的溶液加入到反应器中。同时，在 225 分钟内加入 176 g 表 18 中显示的单体混合物。在 225 分钟后，在 15 分钟内加入 9 g 甲基丙烯酸甲酯。在添加完成后，保持反应器在 82℃下 1 小时，然后冷却到室温。最后，在搅拌下加入 0.2 g 叔丁基过氧化氢在 2.75 g 水中的溶液和 0.2 g 甲醛化次硫酸钠在 2.75 g 水中的溶液到所述混合胶乳中。然后将所述胶乳通过 100 目筛网过滤。在表 2 中显示所得的混合胶乳的粒径、pH 和固体百分率。

10

15 表 1. KELSOL 可分散的醇酸树脂

KELSOL 醇酸树脂	固体百分率	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 醇酸树脂类型	%重量醇酸树脂 ¹	单体混合物比率 MMA/BA/AAEM ²	粒径 (nm)	pH	Tg (°C)	碎屑 (gm)	固体百分率
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 %重量基于总聚合物固体分计。

² MMA-甲基丙烯酸甲酯、BA-丙烯酸丁酯、AAEM-甲基丙烯酸乙酰乙酰氧基乙酯。

5

实施例 9: 实施例 1-8 的涂膜凝胶分数和涂膜溶胀率

对于实施例 1-8 的每个胶乳， 将 0.32 g 28%的氨水、 2.7 g TERGITOL 15-S-40 的 25%水溶液、 1.1 g TEXANOL 和 0.45 g Cobalt HYDROCURE II 加入到 50 g 胶乳中。 将涂膜脱落并在室温下空气干燥一个星期。除了用四氢呋喃(THF)代替丙酮作为溶剂， 其它与上面一样测定涂膜凝胶分数(FGF)和涂膜溶胀率(FSR)。结果总结在表 3 中。

10

实施例 1 作为非功能性的对比体系比含 AAEM 作为 LOF 的体系具有高得多的 FSR 和低得多的 FGF。具有最高 LOF 含量的实施例 3 具有最低的 FSR 和最高的 FGF。

15

表 3. 实施例 1-8 的涂膜溶胀率和涂膜凝胶分数

胶乳实施例	膜溶胀率	膜凝胶分数
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

实施例 10: 醇酸树脂的制备

将新戊二醇(343.9 g, 3.31 mol)、邻苯二甲酸酐(491.9 g, 3.33 mol)、季戊四醇(246.7 g, 1.81 mol)、PAMOLYN 200(得自 Wilmington, Delaware 的 Hercules Inc.的妥尔油脂肪酸)(1040.1 g, 3.59 mol)、FASCAT 4100(1.66 g)和二甲苯(85.0 g)进料到三升的配备机械搅拌器、带蒸汽套的分凝器、迪安-斯达克塌分水器、氮气入口和水冷凝器的三颈圆底烧瓶中。在 1.5 小时内将反应温度逐步升高到 180℃, 然后在另一个 1.5 小时内升高到 230℃。继续所述反应直到获得 3 的酸值。将所得到的醇酸树脂冷却, 接着分离。

实施例 11-24: 从剪切 LOF 丙烯酸类改性醇酸混合树脂制备胶乳的通用方法

在实施例 11-24 的每一个中, 往由 1000 mL 树脂锅构成的配备冷凝器、氮气吹扫管和液面下进料管的反应器中加入 148 g 水。开始氮气吹扫, 将内含物加热并保持在 80℃下。将实施例 10 的醇酸树脂或商业可得的醇酸树脂(如 Illinois Chicago 的 Mc Whorter Technologies Inc.的 Duramac HS 57-5866、Pennsylvania Glenshaw 的 Ranbar Technology Inc.的 Ranbar 4495-100)加到单体混合物(见表 4)并

溶解形成单体/醇酸树脂混合物。预先混合水和表面活性剂，然后加入所述单体/醇酸树脂混合物形成预制乳液。使用 IKA(Model SD-45) 转子/定子均化器，通过将预制乳液泵压通过围绕所述剪切装置的流动池(大约 3 分钟的停留时间)并且所述均化器以 100%的输出操作将

5 所述预制乳液剪切形成微乳液。将一部分所述微乳液(74.8 g, 10%) 进料到所述反应器中。将过硫酸铵(0.53 g)混合于水中(10 g)并加到所述反应器。15 分钟后将剩下的微乳液在 180 分钟内进料到所述反应器。同时，在 180 分钟内也将由水(70.0 g)、过硫酸铵(0.73 g)和碳酸铵(0.73 g)组成的引发剂原料以 0.40 g/min 的速率进料。在进料结束后，保持所述反应器在 80℃下 15 分钟，然后往反应器中加入由水

10 (6.5g)、异抗坏血酸(1.32 g)和 0.5% 硫酸铁七水合物(1.60 g)组成的还原剂溶液。然后在 45 分钟内加入水(10.50 g)和 70% 叔丁基过氧化氢(1.46 g)的溶液。然后冷却所述反应混合物。在一些情况中后加入非离子表面活性剂(Tergitol 15-S-40) (见表 4)。然后通过 100 目筛网过滤所述胶乳，收集可滤过的固体或碎屑。测定所述微乳液的液滴尺寸和所得的水性醇酸树脂/丙烯酸类混合树脂胶乳的粒径、粘度(Brookhaven)和 pH 值。用 Microtrac UPA 激光光散射装置(180° 反

15 散射)测量液滴和粒径。用单体饱和水溶液将所述液滴大约稀释到 1:50。所述粒子用水大约稀释到 1:50。在表 5 中概述了胶乳的性能数据。

20

比较实施例 1: 从非剪切 LOF 丙烯酸类改性的醇酸树脂混合树脂制备胶乳的通用方法

往由 1000 mL 树脂锅构成的配备冷凝器、氮气吹扫管和液面下

25 进料管的反应器中加入 50 g 水。开始用氮气吹扫，将内含物加热到 80℃。将从实施例 10 得到的醇酸树脂加入到所述单体混合物(表 4)中并溶解形成单体/醇酸树脂混合物。预先混合水和表面活性剂，然后加入所述单体/醇酸树脂混合物形成预制乳液。没有将所述预制乳液

剪切形成微乳液。将所述预制乳液(54.0 g, 10%)进料到所述反应器中。将过硫酸铵(0.20 g)和碳酸铵(0.29 g)混合于水中(4.0 g)并加入所述反应器中。15 分钟后将剩下的预制乳液在 180 分钟内进料到所述反应器中。同时,也将由水(35.0 g)和过硫酸铵(0.21 g)组成的引发剂原料以 0.20 g/min 的速率进料。在进料结束后,保持所述反应器 15 分钟,然后将由水(2.75g)、异抗坏血酸(0.28 g)、0.5% 硫酸铁七水合物(0.40 g)组成的还原剂溶液加入到所述反应器中。然后在 30 分钟内加入水(5.00 g)和 70% 叔丁基过氧化氢(0.20 g)的溶液。然后冷却所述反应混合物。通过 100 目筛网过滤所述胶乳,收集可滤过的固体或碎屑。由于大部分醇酸树脂的沉淀,在该试验中出现非常高含量的碎屑(表 5)。因此,为了形成含预形成的疏水聚合物如醇酸树脂的稳定的胶乳,要求对所述乳液进行均化。

表 4.

实施例	单体 %重量(BOM)	表面活性剂 %重量(BOM+醇酸树脂)	后加入的非离子 Tergitol 15S- 40(70%)	醇酸树脂 类型	醇酸树脂%重量 (BOM+醇酸树脂)
11	MMA/BA/AAEM/MAA 55.5/41.5/0.0/3.0	1.0%十二烷基硫酸钠、 2.2%Tergitol 15-S-40(70%)	n/a	实施例 10	25.6
12	Sty/EHA/AAEM/MAA 50.0/27.0/20.0/3.0	1.0%十二烷基硫酸钠	17.2 g (稀释 1:1 水:表面活性剂)	实施例 10	25.6
13	Sty/EHA/AAEM/MAA 68.5/27.5/0.0/4.0	1.5% Aerosol OT-NV	17.6 g (稀释 1:1 水:表面活性剂)	Duramac HS 57-5866	20.0
14	MMA/BA/AAEM/MAA 44.5/32.5/20.0/3.0	1.1% Dowfax 2A1	12.6 g (稀释 1:1 水:表面活性剂)	Duramac HS 57-5866	25.6
15	Sty/EHA/AAEM/MAA 68.5/27.5/0.0/4.0	1.5% Aerosol OT-NV	17.6 g (稀释 1:1 水:表面活性剂)	实施例 10	46.0
16	Sty/EHA/AAEM/MAA 56.2/19.8/20.0/4.0	1.5% Aerosol OT-NV	17.6 g (稀释 1:1 水:表面活性剂)	实施例 10	46.0
17	Sty/EHA/ALMA/MAA 62.3/23.7/10.0/4.0	1.5% Aerosol OT-NV	17.6 g (稀释 1:1 水:表面活性剂)	实施例 10	46.0
18	Sty/EHA/ALMA/MAA 68.5/27.5/0.0/4.0	1.5% Aerosol OT-NV	17.6 g (稀释 1:1 水:表面活性剂)	Duramac HS 57-5866	46.0
19	Sty/EHA/ALMA/MAA 62.3/23.7/10.0/4.0	1.5% Aerosol OT-NV	17.6 g (稀释 1:1 水:表面活性剂)	Duramac HS 57-5866	46.0
20	Sty/EHA/AAEM/MAA 62.3/23.7/10.0/4.0	1.5% Aerosol OT-NV	17.6 g (稀释 1:1 水:表面活性剂)	实施例 10	46.0

21	Sty/EHA/AAEM/MAA 50.0/16.0/30.0/4.0	1.5% Aerosol OT-NV	17.6 g (稀释 1:1 水:表面活性剂)	实施例 10	46.0
22	Sty/MMA/EHA/AAEM/MAA 33.3/33.3/28.4 /0.0/5.0	1.5% Aerosol OT-NV	17.6 g (稀释 1:1 水:表面活性剂)	Ranbar 4495- 100	46.0
23	Sty/MMA/EHA/AAEM/MAA 30.2/30.2/24.6 /10.0/5.0	1.5% Aerosol OT-NV	17.6 g (稀释 1:1 水:表面活性剂)	Ranbar 4495- 100	46.0
24	Sty/MMA/EHA/AAEM/MAA 27.2/27.2/20.7 /20.0/5.0	1.5% Aerosol OT-NV	17.6 g (稀释 1:1 水:表面活性剂)	Ranbar 4495- 100	46.0
比较实施 例 1	MMA/Sty/BA/MAA 31.8/31.8/31.8/4.6	1.1%十二烷基硫酸钠	n/a	实施例 10	23.1

BOM=基于单体计; BOM+醇酸树脂=基于单体+醇酸树脂计; 总固体分=40%; MMA=甲基丙烯酸甲酯、Sty=苯乙烯、BA=丙烯酸丁酯、EHA=丙烯酸-2-乙基酯、AAEM=甲基丙烯酸乙酯、ALMA=甲基丙烯酸烯丙酯、MAA=甲基丙烯酸; Duramac HS 57-5866=McWhorter 醇酸树脂(在矿物油中 90%固体分)、长油(向日葵油); Ranbar 4495-100= Ranbar 醇酸树脂(100%固体分)、长油(TOFA)

表 5. 来自实施例 11-24 的胶乳的性能数据

实施例	液滴尺寸 (nm)	粒径 (nm)	pH	粘度 (cps)	碎屑 (ppm)
11	225	175	5.0	< 10	34
12	270	132	4.6	< 10	3
13	450	210	4.5	< 10	31
14	250	270	4.4	< 10	100
15	320	180	4.5	< 10	16
16	340	170	4.5	< 10	88
17	360	170	3.7	< 10	3
18	500	180	4.8	< 10	12
19	420	220	4.2	< 10	3
20	340	174	4.2	< 10	56
21	320	170	4.2	< 10	5
22	350	220	4.2	< 10	7
23	320	200	4.5	< 10	2
24	340	220	4.2	< 10	11
对比实施 例 1	n/a	n/a	-	-	> 10,000

实施例 25-38: 油漆的配方

5 实施例 25-38 的油漆分别由实施例 11-24 中产生的各种胶乳制成。所述涂料的配方和涂料性能总结在表 6 和 7 中。通过加入相应的胶乳(65.8 g), 用 28%的氨水调节 pH 到 8.5, 加入 TIPURE-746(23.9 g, 纯钛浆, Dupont)、PM 醋酸盐(10.0 g, 丙二醇单乙基醚, Eastman)、Acrosol RM-825(1.5 g, 增稠剂)和 Hydrocure II(1.0 g, OMG, 5%钴金属催化剂)配制实施例 25 和 26 的油漆。

10 通过加入实施例 13 的胶乳(65.8 g), 用 28%的氨水调节 pH 到 8.5,

加入 TIPURE-746(23.9 g, 纯钛浆, Dupont)、50:50 Eastman EB:Eastman DB(7.9 g)、SANTICIZER 160(1.3 g, 增塑剂, Monsanto Co., St. Louis, Missouri)、ACROSOL RM-825(0.5 g, 增稠剂)和 SER-AD FA379(0.25 g, 闪锈抑制剂, Huls America Inc., Somerset, New Jersey)配制实施
5 例 27 的油漆。通过加入实施例 14 的胶乳(65.8 g), 用 28%的氨水调节 pH 到 8.5, 加入 TIPURE-746(23.9 g, 纯钛浆, Dupont)、PM 醋酸盐(10.0 g, 聚结剂)、ACROSOL RM-825(0.9 g, 增稠剂)和马来酸二乙酯(1.28 g, 聚结剂, Aldrich)配制实施例 28 的油漆。实施例 27 或 28 的油漆都不含催化剂。

10 通过加入对应实施例 15-24 的胶乳(65.8 g), 用 28%的氨水调节 pH 到 8.5, 加入 TIPURE-746(23.9 g, 纯钛浆, Dupont)、50:50 Eastman EB:Eastman DB(5.3 g)、Acrosol RM-825(0.5 g, 增稠剂)、Hydrocure II(0.5 g, OMG, 5%钴金属催化剂)和 SER-AD FA379(0.25 g, 闪锈抑制剂, America Inc., Huls)配制实施例 29-38 的油漆。

15 如表 6 所示, 实施例 25-30 和 36-38 显示结合入甲基丙烯酸乙酰乙酸酯(AAEM)作为潜在的氧化功能单体导致在 MEK 往复擦拭中有显著提高。实施例 29-30 和 36-38 更加证明当存在 AAEM 时, 不仅提高 MEK 往复擦拭次数, 而且硬度也明显较高。实施例 29 和 30 表明通过将油漆浸在 60℃水中 1 小时, 然后使油漆复原 3 小时进行样
20 品耐水性测试, 当 AAEM 存在时, 硬度得到提高。

如表 7 所示, 实施例 29 和 31-33 表明甲基丙烯酸烯丙酯(ALMA)的结合也导致在 MEK 往复擦拭中有显著提高, 特别当将油漆烘烤时更是如此。ALMA 的存在也实现了硬度的提高。

25 实施例 39-42: 透明涂膜的配方

如表 8 所示, 对于分别基于实施例 15、16、20 和 21(用实施例 10 中醇酸树脂制备)的胶乳的实施例 39-42 的每个透明涂膜, 结合入具有潜在氧化功能的单体提高了凝胶分数(并降低溶胀率), 因此证明所

述 LOF 单体在成膜后对提高交联的作用。通过用 28%氨水调节 pH 到 8.5 进行每一个透明涂膜的凝胶分数/溶胀率的测量。没有使用催化剂。将所有涂膜拉成大约 1 密耳厚度，在环境条件下固化 1 和/或 2 星期。在环境条件下固化 2 星期之后将涂膜烘烤。然后放在 150℃ 5 对流烘箱中 30 分钟。

表 6. 油漆的配方

油漆 实施例	胶乳 实施例	醇酸树脂 类型	醇酸树脂 含量 (BOM+醇 酸树脂)	AAEM 含量	MEK 往复擦拭次 数		硬度						摆杆		铅笔		耐水性	
					1 星 期	2 星 期	2 星 期	1 星 期	2 星 期	2 星 期	1 星 期	2 星 期	1 星 期	2 星 期	1 星 期	2 星 期	3 小时 恢复	1 星期
25	11	实施例 10	25	0	-	10	-											
26	12	实施例 10	25	20	-	52	-											
27	13	Duramac 57-5866	20	0	3	-	-											
28	14	Duramac 57-5866	25	20	-	137	-											
29	15	实施例 10	46	0	3	4	4	3.0	3.7	8.4	27	32	59	3B	3B	3B	3B	
30	16	实施例 10	46	20	17	6	133	3.7	5.6	10.6	38	40	81	B	B	HB	B	
36	22	Ranbar 4495-100	46	0	5	4	4	4.2	4	10.1	31	35	63					
37	23	Ranbar 4495-100	46	10	37	16	75	6.1	6	12.4	35	39	73					
38	24	Ranbar 4495-100	46	20	14	50	206	6.4	6.6	12.6	42	46	69					

BOM=基于单体计; BOM+醇酸树脂=基于单体+醇酸树脂计; AAEM=甲基丙烯酸乙酯、Duramac 57-5866=McWhorter 醇酸树脂(在矿物油中 90%固体分)、长油(向日葵油); Ranbar 4495-100= Ranbar 醇酸树脂(100%固体分)、长油(TOFA)

表 7.油漆配方

油漆 实施例	胶乳 实施例	醇酸树脂 类型	醇酸树脂含量 (BOM+醇酸树脂)	ALMA 含量	MEK 往复擦拭次数			硬度		
					1 星期	2 星期	2 星期 烘烤	1 星期	2 星期 烘烤	摆杆 1 星期 2 星期 烘烤
29	15	实施例 10	46	0	3	4	4	3.0	3.7	8.4
31	17	实施例 10	46	10	4	4	103	2.1	2.6	6.9
32	18	Duramac 57-5866	46	0	4	3	5	4.2	4.4	7.7
33	19	Duramac 57-5866	46	10	8	11	87	4.8	5.9	11.6

BOM+醇酸树脂=基于单体+醇酸树脂计

ALMA=甲基丙烯酸烯丙酯

Duramac HS 57-5866=McWhorter 醇酸树脂(在矿物油中 90%固体分)、长油(向日葵油)

表 8. 透明涂膜

透明涂膜 实施例	胶乳 实施例	醇酸树脂 类型	醇酸树脂含量 (BOM+醇酸树 脂)	AAEM 含量	凝胶分数			溶胀率		
					1 星期	2 星期	2 星期烘烤	1 星期	2 星期	2 星期烘烤
39	15	实施例 10	46	0	2	19	42	80	48	12
40	20	实施例 10	46	10	25	46	85	92	37	10
41	16	实施例 10	46	20	48	64	88	27	20	8
42	21	实施例 10	46	30	40	55	86	33	17	7

BOM+醇酸树脂=基于单体+醇酸树脂计

AAEM=甲基丙烯酸乙酰乙氧基乙酯

实施例 43-46: 从经过剪切的 LOF 丙烯酸改性的尿醇酸树脂混合树脂制备胶乳的通用方法

对于实施例 43-46 的各种胶乳, 往由 1000 mL 树脂锅构成的配备冷凝器、氮气吹扫管和液面下进料管的反应器中加入 148 g 水。开始用氮气吹扫, 将内含物加热并保持在 80℃。将商业可得的氨基甲酸酯改性醇酸树脂(如得自 North Carolina 的 Research Triangle Park 的 Reichhold Chemicals 的 SPENKEL F87-M80 和得自 Illinois Chicago 的 McWhorter Technologies Inc. 的 CARBAMAC 57-5794)加到单体混合物(见表 9)并溶解形成单体/氨基甲酸酯改性醇酸树脂混合物。预先混合水和表面活性剂, 然后加入所述单体/氨基甲酸酯改性醇酸树脂混合物形成预制乳液。使用 IKA(SD-45 型)转子/定子均化器, 通过将所述预制胶乳泵压通过围绕所述剪切设备的流动池(大约 3 分钟的停留时间)并使均化器以 100% 的输出操作将所述预制乳液剪切形成微乳液。将一部分所述微乳液(74.8 g, 10%)进料到所述反应器。将过硫酸铵(0.53 g)混合于水(10 g)中并加到所述反应器。15 分钟后将剩下的微乳液在 180 分钟内进料到所述反应器。同时, 在 180 分钟内也将由水(70.0 g)、过硫酸铵(0.73 g)、碳酸铵(0.73 g)组成的引发剂原料以 0.40 g/min 进料。在进料结束后, 保持所述反应器在 80℃ 下 15 分钟, 然后将由水(6.5g)、异抗坏血酸(1.32 g)、0.5% 硫酸铁七水合物(1.60 g)组成的还原剂溶液加入到所述反应器。然后在 45 分钟内加入水(10.50 g)和 70% 叔丁基过氧化氢(1.46 g)的溶液。然后冷却所述反应混合物。在一些情况中后加入非离子表面活性剂(Tergitol 15-S-40) (见表 9)。然后通过 100 目筛网过滤所述胶乳, 收集可滤过的固体或碎屑。测定所述微乳液的液滴尺寸和所得的水性氨基甲酸酯改性醇酸树脂/丙烯酸混合树脂胶乳的粒径、粘度(Brookhaven)和 pH 值。用 Microtrac UPA 激光光散射装置(180° 反散射)测量液滴和粒径。用单体饱和水溶液将所述液滴大约稀释到 1:50。所述粒子用水大约稀释到 1:50。在表 10 中总结了胶乳的性能数据。

表 9.

胶乳 实施例	单体 %重量(BOM)	表面活性剂 %重量(BOM+氨基甲酸酯改性醇 酸树脂)	后加入的非离子 Tergitol 15S-40(70%)	氨基甲酸酯改性 醇酸树脂类型	氨基甲酸酯改性醇酸树脂%重量 (BOM+氨基甲酸酯改性醇酸树脂)
43	Sty/EHA/AAEM /MAA 65.1/30.7/0.0/4.2	1.5% Aerosol OT-NV	无	Spenkel F87-M80	40.0
44	Sty/EHA/AAEM /MAA 54.8/24.3/16.7/4.2	1.5% Aerosol OT-NV	无	Spenkel F87-M80	40.0
45	Sty/EHA/AAEM /MAA 65.1/30.7/0.0/4.2	1.5% Aerosol OT-NV	无	Carbamac 57-5794	40.0
46	Sty/EHA/AAEM /MAA 44.5/18.0/33.3/4.2	1.5% Aerosol OT-NV	无	Carbamac 57-5794	40.0

BOM=基于单体计; BOM+氨基甲酸酯改性醇酸树脂=基于单体+氨基甲酸酯改性醇酸树脂计

总固体分=40%

Sty=苯乙烯、EHA=丙烯酸-2-乙基己酯、AAEM=甲基丙烯酸乙酯乙氧基乙酯、MAA=甲基丙烯酸

表 10. 实施例 43-46 的胶乳的性能

胶乳实施例	氨基甲酸酯改性醇 酸树脂类型	液滴尺寸 (nm)	粒径 (nm)	pH	粘度 (cps)	碎屑 (ppm)
43	Spenkel F 87-M80	480	200	5.2	< 10	94
44	Spenkel F 87-M80	410	180	5.2	< 10	114
45	Carbamac 57-5794	430	215	4.3	< 10	89
46	Carbamac 57-5794	440	195	4.3	< 10	117

实施例 47-50: 油漆配方

如表 11 所示, 通过加入相应的胶乳(65.8 g), 用 28%的氨水调节 pH 到 8.5, 加入 TIPURE-746(27.3 g, 纯钛浆, Dupont)、丙二醇丁醚 (PnB)(5.5g, Dow Chemical, Midland, Michigan)、Hydrocure II(0.5 g, 5
OMG, 5%钴金属催化剂)配制实施例 47-50 的油漆。

表 11. 油漆配方

油漆 实施例	胶乳 实施例	氨基甲酸酯改性醇酸 树脂 类型	AAEM (BOM)	MEK 往复擦拭次 数			硬度			摆杆			铅笔		
				1星 期	2星 期	2星 期	1星 期	2星 期	2星 期	1星 期	2星 期	2星 期	1星 期	2星 期	2星 期
47	43	Spengel F87-M80	0	3	4	3	4.3	6.2	14.4	39	50	88	F	B	B
48	44	Spengel F87-M80	16.7	4	3	43	5.5	7.0	17.3	53	53	103	HB	HB	F
49	45	Carbamac 57-5794	0	3	2	3	2.7	3.8	11.7	26	42	106	B	B	HB
50	46	Carbamac 57-5794	33.3	4	3	906	2.5	3.7	17	25	45	133	B	B	H

BOM=基于单体计
AAEM=甲基丙烯酸乙酯乙酰氧基乙酯

实施例 51-54: 透明涂膜的配方

如表 12 所示, 对于分别基于实施例 43-46 的胶乳的实施例 51-54 的每个透明膜, 结合入具有潜在氧化功能的单体提高了凝胶分数(并降低溶胀率), 因此证明所述 LOF 单体在成膜后对提高交联的作用。

- 5 通过用 28%氨水调节 pH 到 8.5 进行每一个透明涂膜的凝胶分数/溶胀率的测量。没有使用催化剂。将所有涂膜拉成大约 1 密耳厚度, 在环境条件下固化 1 和/或 2 星期。在环境条件下固化 2 星期之后将涂膜烘烤。然后放在 150℃对流烘箱中 30 分钟。

表 12. 透明膜

透明膜 实施例	胶乳 实施例	氨基甲酸酯改性醇 酸树脂 类型	氨基甲酸酯改性醇 酸树脂%重量 (BOM+氨基甲酸酯 改性醇酸树脂)	AAEM 含量 (BOM)	凝胶分数		溶胀率	
					1 星期	2 星期	1 星期	2 星期
51	43	Spengel F87-M80	40.0	0	1.53	1.77	74.54	15.28
52	44	Spengel F87-M80	40.0	16.7	2.12	17.96	18.79	21.91
53	45	Carbamac 57-5794	40.0	0	1.14	0.92	37.33	7.47
54	46	Carbamac 57-5794	40.0	33.3	1.43	1.24	x x	54.03
BOM+氨基甲酸酯改性醇酸树脂=基于单体+氨基甲酸酯改性醇酸树脂计; BOM=基于单体计					1.43	26.95	30.86	46.31
AAEM=甲基丙烯酸乙酯乙氧基乙酯								39.14

应理解前述的讨论和实施例仅仅是对某些优选的实施方案的详细的说明。因此对于本领域熟练的技术人员来说，显然在没有偏离本专利的宗旨和范围时可得到不同的修改和等价物。所有以上或以下确定的文献、著作和专利均通过引用全部结合到本文中。