

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C08L 9/00

[12] 发明专利申请公开说明书

C08L 33/08 C08L 33/10

C08L 33/12 C08L101/02

C08L 57/10 C09D 5/02

[21] 申请号 98811715.0

[43] 公开日 2001 年 1 月 17 日

[11] 公开号 CN 1280594A

[22] 申请日 1998.10.1 [21] 申请号 98811715.0

[30] 优先权

[32] 1997.10.3 [33] US [31] 60/061,049

[86] 国际申请 PCT/US98/21089 1998.10.1

[87] 国际公布 WO99/18157 英 1999.4.15

[85] 进入国家阶段日期 2000.5.31

[71] 申请人 联合碳化化学品及塑料技术公司

地址 美国康涅狄格州

[72] 发明人 G·A·范德詹德 V·V·卡明斯基

A·J·德福斯科

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 庞立志 杨九昌

权利要求书 3 页 说明书 9 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 耐擦洗胶乳

[57] 摘要

公开了一种胶乳组合物,它是从具有酸或酸酐官能团和具有湿粘附性能的单体聚合而成。本发明的胶乳组合物可通过第一级聚合物和第二级聚合物的两级聚合反应制备,其中在第一级聚合物、第二级聚合物或两者中包括有效增强组合物的湿粘附性能的单体。

ISSN 1008-4274

权 利 要 求 书

1. 胶乳组合物, 它包括:

(i) 由至少一种酸或酸酐功能性单体聚合的第一种聚合物; 和

5 (ii) 由基本无酸或酸酐官能团的单体聚合的第二种聚合物: 特征在于上述第一种聚合物或上述第二种聚合物中的至少一种是由具有有效增强由该胶乳组合物所形成的膜的湿粘附性能的氮官能团的单体聚合而成。

2. 权利要求 1 的胶乳组合物, 其中上述第一种聚合物包括基于
10 上述第一种聚合物的总重量至少 2.0wt% 的酸或酸酐功能性单体。

3. 权利要求 1 的胶乳组合物, 其中上述第一种聚合物包括基于
上述第一种聚合物的总重量至少 5.0wt% 的酸或酸酐功能性单体。

4. 权利要求 1 的胶乳组合物, 其中上述第一种聚合物包括基于
上述第一种聚合物的总重量至少 10.0wt% 的酸或酸酐功能性单体。

15 5. 权利要求 1 的胶乳组合物, 其中上述第一种聚合物为溶液形式。

6. 权利要求 1 的胶乳组合物, 其中上述第一种聚合物为溶胀或
部分溶解的形式。

7. 权利要求 1 的胶乳组合物, 其中上述第一种聚合物为颗粒形
20 式。

8. 权利要求 1 的胶乳组合物, 其中上述第一种聚合物和上述第
二种聚合物是至少部分共聚合的。

9. 权利要求 1 的胶乳组合物, 其中上述酸或酸酐功能性单体选
25 自丙烯酸, 甲基丙烯酸, 乙基丙烯酸, α -氯代丙烯酸, 巴豆酸, 柠康
酸, 中康酸, 衣康酸, 马来酸, 富马酸, 3-丙烯酰氨基-3-甲基丁酸,
丙烯酸酐, 甲基丙烯酸酐, 乙基丙烯酸酐, 巴豆酸酐, 柠康酸酐, 中
康酸酐, 衣康酸酐, 马来酸酐, 富马酸酐, 对苯乙烯羧酸, 对苯乙烯
磺酸, 乙烯基磺酸, 甲基丙烯酸 2-磺乙酯, 甲基丙烯酸 3-磺丙酯,
丙烯酸 3-磺丙酯, 2-丙烯酰氨基-2-甲基丙磺酸, 和它们的混合物。

30 10. 权利要求 1 的胶乳组合物, 其中上述第一种聚合物或上述第
二种聚合物中的至少一种由选自以下的至少一种共聚单体聚合而
成, 这些共聚单体包括丙烯酸甲酯, 丙烯酸乙酯, 丙烯酸丁酯, 丙烯

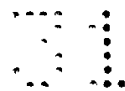
酸 2-乙基己酯，丙烯酸癸酯，甲基丙烯酸甲酯，甲基丙烯酸乙酯，甲基丙烯酸丁酯，甲基丙烯酸羟乙酯，甲基丙烯酸羟丙酯，苯乙烯，取代的苯乙烯如 α -甲基苯乙烯，丙烯腈，乙酸乙烯酯，丙烯酸和甲基丙烯酸 C_1-C_{12} 烷基或羟基烷基酯，2-乙基己酸乙烯酯，丙酸乙烯酯，新癸酸乙烯酯，新壬酸乙烯酯，维萨酸乙烯酯，新戊酸乙烯酯，和它们的混合物。

11. 权利要求 1 的胶乳组合物，其中具有湿粘附官能团的所述单体选自丙烯酸二甲氨基乙酯，丙烯酸二乙氨基乙酯，丙烯酸二甲氨基丙酯，丙烯酸 3-二甲氨基-2,2-二甲基丙基-1-酯，丙烯酸 2-N-吗啉代乙酯，丙烯酸 2-N-哌啶子基乙酯，N-(3-二甲氨基丙基)丙烯酰胺(包括甲基丙烯酰胺)，N-(3-二甲氨基-2,2-二甲基-丙基)丙烯酰胺，N-二甲氨基甲基丙烯酰胺，N-(4-吗啉代甲基)丙烯酰胺，N-(2-甲基丙烯酰氧基乙基)亚乙基脲，甲基丙烯酰氨基乙基亚乙基脲，N-(2-甲基丙烯酰氧基乙酰氨基乙基)-N,N,N',N'-亚乙基脲，烯丙基烷基亚乙基脲，N-甲基丙烯酰氨基-甲基脲，N-甲基丙烯酰脲，N-[3-(1,3-二氮杂环己-2-酮-丙基)]甲基丙烯酰胺，甲基丙烯酸 2-(1-咪唑基)乙酯，甲基丙烯酸 2-(1-咪唑烷-2-酮)乙酯，乙烯基咪唑，乙烯基吡咯烷酮，和 3-烯丙基-4,5-甲氧基-2-咪唑啉酮。

12. 权利要求 11 的胶乳组合物，其中含有氮官能团的上述单体选自 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。

13. 权利要求 1 的胶乳组合物，它进一步包括从氨，三乙胺，单乙醇胺，二甲氨基乙醇，氢氧化铵，氢氧化钠，氢氧化钾，氢氧化钙和 2-甲基吡丙啶中选择的一种中和剂。

14. 权利要求 1 的胶乳组合物，其中上述基本上无酸或酸酐官能团的单体选自甲基丙烯酸丙酯，甲基丙烯酸异丙酯，甲基丙烯酸丁酯，丙烯酸丁酯，甲基丙烯酸甲酯，丙烯酸甲酯，丙烯酸乙基己酯，甲基丙烯酸正戊酯，甲基丙烯酸仲戊酯，甲基丙烯酸己酯，甲基丙烯酸月桂酯，甲基丙烯酸硬脂酯，甲基丙烯酸乙基己酯，甲基丙烯酸巴豆酯，甲基丙烯酸肉桂酯，甲基丙烯酸油基酯，甲基丙烯酸蓖麻醇酸酯，甲基丙烯酸羟乙酯，甲基丙烯酸羟丙酯，丙酸乙烯酯，丁酸乙烯酯，叔丁酸乙烯酯，苯乙烯， α -甲基苯乙烯，烷基苯乙烯，丙烯腈，



乙烯基甲苯，乙酸乙烯酯，癸酸乙烯酯，硬脂酸乙烯酯，月桂酸乙烯酯，油酸乙烯酯，乙烯基·甲基醚，乙烯基·乙基醚，乙烯基·正丙基醚，乙烯基·异丙基醚，乙烯基·正丁基醚，乙烯基·异丁基醚，乙烯基·异辛基醚，乙烯基·苯基醚， α -氯乙烯基·苯基醚，乙烯基·萘基醚，甲基丙烯腈，丙烯酰胺，甲基丙烯酰胺，N-烷基丙烯酰胺，N-芳基丙烯酰胺，N-乙烯基吡咯烷酮，N-乙烯基-3-吗啉酮，N-乙烯基-噁唑烷酮，N-乙烯基咪唑，和它们的混合物。

15. 权利要求 1 的胶乳组合物，其中上述第二级包括基于第二种聚合物的总重量小于约 5wt% 的酸或酸酐功能性单体。

10 16. 权利要求 1 的胶乳组合物，其中第一种聚合物是由甲基丙烯酸，丙烯酸丁酯，和甲基丙烯酸甲酯以及任选的甲基丙烯酰氨基乙基亚乙基脲聚合而成的。

15 17. 权利要求 1 的胶乳组合物，其中第二种聚合物是由丙烯酸丁酯和甲基丙烯酸甲酯以及任选的甲基丙烯酰氨基乙基亚乙基脲聚合而成的。

18. 权利要求 1 的胶乳组合物，其中第一种聚合物是由甲基丙烯酸，苯乙烯，以及甲基丙烯酸甲酯，丙烯酸丁酯和任选的甲基丙烯酰氨基乙基亚乙基脲聚合而成的。

20 19. 权利要求 1 的胶乳组合物，其中第二种聚合物是由丙烯酸丁酯，苯乙烯，以及甲基丙烯酸甲酯和任选的甲基丙烯酰氨基乙基亚乙基脲聚合而成的。

20. 漆组合物，它包括水，颜料和权利要求 1 的胶乳组合物。

说明书

耐擦洗胶乳

本发明的领域

5 本发明一般性涉及胶乳聚合物，并更具体地涉及具有增强的湿粘附特性的胶乳聚合物。

本发明的背景

10 乳胶漆涂料一般涂敷于基材上，并干燥以形成连续的膜来用于装饰的目的，以及来保护基材。这类漆涂料常涂敷于建筑的内或外表面，在这些表面上涂料有足够流动性流开，形成了连续的漆膜，并在室温下干燥。

15 乳胶漆常包括有机聚合物粘结剂（即胶乳聚合物），颜料和各种漆添加剂。在干燥的漆膜中，聚合物粘结剂用作颜料的粘结剂，且提供了干燥漆膜与基材的粘着。颜料可为有机或无机的，除了耐久性和硬度以外还在功能上有助于不透明性和着色，虽然一些漆含有极少的或不含有不透明颜料，被描述为透明涂料。漆的生产牵涉聚合物粘结剂的制备，组分原料的混合，颜料在分散剂介质中的研磨，以及稀释到市场要求的标准。

20 被生产来用于建筑的内或外表面的胶乳常需要湿粘附性能。湿粘附性典型地通过在已经被干燥至少3周但不长于6周的光泽醇酸（油性）漆膜上流延7密耳的乳胶漆湿膜来测试。让乳胶漆干燥24小时，然后，给膜划十字交叉线，放入水中30分钟，然后从水中取出，放置在擦洗机器上。使用5%的去油垢洗手皂溶液和标准擦洗刷来擦洗十字交叉线区500次。在测试过程中当没有漆膜被擦去时，而获得了
25 最佳湿粘附值。记录保留膜的百分数。事实上该性能使漆粘附到先前涂有醇酸漆的表面上。

30 通常用于需要湿粘附性的乳胶漆中的一种胶乳聚合物含有丙烯酸或苯乙烯/丙烯酸单体。现有许多方法从这些类型的单体来生产胶乳。一种具体方法利用产生两级胶乳的一般反应机理。第一级包括单体和链转移剂，在水和任选的表面活性剂的存在下聚合，以产生水溶性或水微溶的胶乳聚合物。第二级是然后在第一级的存在下被聚合以产生更疏水的聚合物。所得到的聚合物在本技术领域被称为复合胶

乳，它具有疏水内部第二级和水溶性或水微溶/溶胀的外部第一级。在该工序的一个变型中，水溶性/溶胀的聚合物与第二级同时添加。EP 0 587 333 A2 描述了有碱不溶性聚合物和碱溶性聚合物的耐水多级聚合物，它们通过单体混合物的序列乳液聚合法制备，该单体混合物在碱溶性级中有酸官能团和碱不溶性聚合物任选有胺官能度以便将第一级聚合物与第二级聚合物连接。

官能度也已经被引入到胶乳中，以便使其与其它树脂交联。U. S. 专利 No. 5, 326, 843 描述了其中将丙烯酸羟乙酯加到可聚合单体组中以产生反应活性官能度的胶乳。羟基官能度能够与氨基塑料和多异氰酸酯反应以形成固化膜。在 W095/29963 和 W095/29944 中也公开了可交联胶乳。

包括具有湿粘附性能的胶乳聚合物的共混物的胶乳聚合物组合物公开在 U. S. 专利 No. 5, 208, 285 中。然而，专利权人公开了相对少量的含羧酸单体，而它们在胶乳组合物中是常希望有的。因此，由单体聚合并有酸或酸酐官能团及湿粘附性能（即耐擦洗）的胶乳聚合物组合物是所希望的。

本发明的概述

依照本发明，提供了由单体聚合的并有酸或酸酐官能团及湿粘附官能团的胶乳聚合物组合物。

本发明的方法可用于制备第一级聚合物，在添加碱后，溶胀，部分溶解或基本溶解该聚合物，从而提供了供碱不溶性聚合物的第二级聚合反应应用的介质，且提供了碱不溶性聚合物的稳定性。本发明的聚合物胶乳含有高达 10% 或 10% 以上的酸含量，基于含酸或酸酐官能团的聚合物的总重量。令人惊奇的是，当在涂料配制料中使用，尽管存在酸或酸酐官能团，当加入湿粘附官能团时，已经发现这类胶乳聚合物提供了优异的湿粘附性。

本发明提供了在组合物如建筑涂料，工业和汽车涂料，密封胶，粘合剂，纸涂料组合物，墨水，清漆和类似物中有用的聚合物。

本发明的详细描述

本发明的胶乳组合物能够由第一级聚合物和第二级聚合物的两级聚合反应来制备。

第一级聚合物为任选在湿粘附助催化剂的存在下单体混合物的乳

液聚合产物，该单体混合物包括至少一种羧酸或酸酐功能性单体或赋予第一级聚合物以碱敏性的单体，这些单体与各种共聚单体反应。

适宜的酸或酸酐功能性单体包括丙烯酸，甲基丙烯酸，乙基丙烯酸， α -氯代丙烯酸，巴豆酸，柠康酸，中康酸，衣康酸，马来酸，富马酸，3-丙烯酰氨基-3-甲基丁酸，丙烯酸酐，甲基丙烯酸酐，乙基丙烯酸酐，巴豆酸酐，柠康酸酐，中康酸酐，衣康酸酐，马来酸酐，富马酸酐，对苯乙烯羧酸，对苯乙烯磺酸，乙烯基磺酸，甲基丙烯酸2-磺乙酯，甲基丙烯酸3-磺丙酯，丙烯酸3-磺丙酯，2-丙烯酰氨基-2-甲基丙磺酸，和类似物，并包括它们的混合物。在本发明的一个实施方案中，优选的酸单体从丙烯酸和甲基丙烯酸中选择。

存在于第一级乳液聚合反应中的酸或酸酐官能团的量决定了在添加碱后第一级的溶解度。使聚合物溶解所需的酸或酸酐官能团的最小量，取决于共聚单体的疏水性，聚合物的分子量，酸或酸酐单体的化学性质和单体在聚合物中的序列分布。酸或酸酐改性聚合物能够根据漆体系和基材来提高或降低粘附性。当过量使用时，酸或酸酐基团使漆膜有水敏感性，从而有损湿粘附力。基于以上标准，存在于第一级聚合反应中的酸或酸酐官能单体的优选量为至少大约 2wt%，优选至少 3wt%，更优选大约 5-50wt%；更优选大约 8-30wt%，以及最优选大约 10-20wt%，基于在第一级反应中加入的单体总量。

在第一级聚合反应中适用的共聚单体的例子例如为丙烯酸甲酯，丙烯酸乙酯，丙烯酸丁酯，丙烯酸2-乙基己酯，丙烯酸癸酯，甲基丙烯酸甲酯，甲基丙烯酸乙酯，甲基丙烯酸丁酯，甲基丙烯酸羟乙酯，甲基丙烯酸羟丙酯，苯乙烯，取代的苯乙烯如 α -甲基苯乙烯，丙烯腈，乙酸乙烯酯，以及其它丙烯酸或甲基丙烯酸 C_1 - C_{12} 烷基或羟基烷基酯，2-乙基己酸乙烯酯，丙酸乙烯酯，新癸酸乙烯酯，新壬酸乙烯酯，维萨酸（一种有支链的烷烃羧酸）乙烯酯 (vinyl versatate)，新戊酸乙烯酯和类似物，和/或它们的混合物。

第一级聚合物可有多种分子量。分子量通过加入本技术领域已知的适合的链转移剂来进行控制。适合的链转移剂的实例包括例如烷基硫醇，如辛基硫醇和癸基硫醇，巯基乙酸的酯，如巯基乙酸乙酯和巯基乙酸2-乙基己酯，和巯基丙酸的酯，如巯基丙酸异辛酯。在一个优选实施方案中，链转移剂可从巯基丙酸2-乙基己酯和巯基丙酸异辛酯

或它们的混合物中选择。得到的数均分子量 M_n 典型地在 500-100,000 的范围。

在第一级碱溶性聚合反应中可任选引入湿粘附助催化剂，以便为第一级聚合物和最终的胶乳产物提供湿粘附性能。优选的是，湿粘附助催化剂包括具有有效地增强胶乳组合物的湿粘附性能的氮官能团的单体。优选的湿粘附助催化剂包括具有氨基，脲基或 N-杂环基的化合物，例如为丙烯酸或甲基丙烯酸的二烷基氨基烷基酯和二烷基氨基烷基酰胺，尤其在烷基中有 1-5 个碳原子的那些，尿素、亚乙基脲或亚丙基脲的可自由基聚合的化合物，和有 -NC(O)N- 基团作为环状五元环结构的一部分的可聚合咪唑啉酮。

提供所需湿粘附性能的湿粘附助催化剂的实例包括丙烯酸二甲氨基乙酯，丙烯酸二乙氨基乙基酯，丙烯酸二甲氨基丙酯，丙烯酸 3-二甲氨基-2,2-二甲基丙基-1-酯，丙烯酸 2-N-吗啉代乙酯，丙烯酸 2-N-哌啶子基乙酯，N-(3-二甲氨基丙基)丙烯酰胺（本文使用的包括甲基丙烯酰胺），N-(3-二甲氨基-2,2-二甲基-丙基)丙烯酰胺，N-二甲氨基甲基丙烯酰胺，N-(4-吗啉代甲基)丙烯酰胺，N-(2-甲基丙烯酰氧基乙基)亚乙基脲，甲基丙烯酰氨基乙基亚乙基脲，N-(2-甲基丙烯酰氧基乙基)-N,N,N',N'-亚乙基脲，烯丙基烷基亚乙基脲，N-甲基丙烯酰氨基-甲基脲，N-甲基丙烯酰脲，N-[3-(1,3-二氮杂环己-2-酮-丙基)]甲基丙烯酰胺，甲基丙烯酸 2-(1-咪唑基)乙酯，甲基丙烯酸 2-(1-咪唑烷-2-酮)乙酯，乙烯基咪唑，乙烯基吡咯烷酮，和 3-烯丙基-4,5-甲氧基-2-咪唑啉酮。

优选的湿粘附助催化剂包括 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。另外，已经发现 2-甲基吡丙啶可与第一级碱溶性聚合物进行后续反应以提供湿粘附性能和用作碱来中和第一级碱溶性聚合物。它在第二级聚合物形成后也能与第一级聚合物起反应。

在第一级乳液聚合方法中所存在的湿粘附助催化剂的量典型地在大约 0.1-20wt%，优选在大约 1-10wt%，以及最优选大约 1.9-5wt%，基于第一级进料的单体组成的总量。

在进行乳液聚合反应中，使用至少一种其浓度足以引发或催化聚合反应的引发剂或催化剂。引发剂和/或催化剂的浓度将根据加入的

单体的重量来变化。用于任何实例的具体浓度将取决于进行反应的特定单体混合物和所使用的特定引发剂；这对那些本技术领域熟练人员来说是熟知的，常在大约 0.01-3wt%；更优选大约 0.05-2wt%，以及最优选大约 0.1-1wt%，基于加入的单体的重量。如果需要，痕量的金属离子能够作为活化剂加入以改进聚合反应的速度，这也是已知的。适合的引发剂的例子为过氧化氢，过乙酸，叔丁基过氧化氢，过硫酸铵，过硫酸钾，过硫酸钠，以及任何其它已知引发剂。也适用的是氧化还原催化体系如过硫酸钠-甲醛合次硫酸氢钠，异丙苯过氧化氢-偏亚硫酸钠，过氧化氢-抗坏血酸，以及其它已知氧化还原体系。

可聚合进料组合物也能含有任何以通常已知的数量常用于乳液聚合方法的其它已知添加剂，如交联剂，分散助剂，乳化剂，光敏剂，着色剂，杀菌剂，杀真菌剂等。

在第一级聚合反应结束时，将中和剂或碱加到第一级碱溶性聚合物中以溶胀、部分溶解或基本溶解聚合物。适合的碱包括氨，三乙胺，单乙醇胺，二甲氨基乙醇，氢氧化铵，氢氧化钠，氢氧化钾，氢氧化钙和所有其它 IA 和 IIA 族氢氧化物和类似物。如以上所述，2-甲基吡丙啉对于中和第一级碱溶性聚合物也是有效的，而同时为终产物提供了湿粘附性能。

基于在碱溶性聚合物中的酸当量，典型地将 0.01-1.5 当量的碱加到碱溶性聚合物中以溶胀、部分溶解或基本溶解碱溶性聚合物，以便为第二级聚合反应形成稳定化分散介质。

在本发明的一方面，可贮藏所制备的第一级胶乳聚合物来用于以后的中和反应。在本发明的另一方面，第一级聚合物能被中和并用作包括本发明的第二级乳液聚合方法的其它胶乳聚合物的分散介质。

通过使用第一级聚合物作为供碱不溶性单体的第二级乳液聚合反应的介质，已经发现终产物表现了改进的成膜性能，湿粘附性能和其它特性。

在第二级中适用于聚合反应的单体包括任何碱不溶性单体，即基本上无羧酸或酸酐官能团的那些，例如具有丙烯酸，苯乙烯，乙烯基或维萨酸(versatic)官能团的那些。本文所使用的术语“基本上无”指低于大约 10wt%，优选低于大约 5wt%，和更优选低于大约 2wt%，

基于聚合物的总量。这种单体的例子为丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯，苯乙烯，烷基苯乙烯，乙烯基甲苯，乙酸乙烯酯，乙烯基醇，丙烯腈，偏二氯乙烯，和乙烯基酮。在本发明中适用的其它例举性单体包括例如，甲基丙烯酸丙酯，甲基丙烯酸异丙酯，甲基丙烯酸丁酯，甲基丙烯酸正戊酯，甲基丙烯酸仲戊酯，甲基丙烯酸己酯，甲基丙烯酸月桂酯，甲基丙烯酸硬脂基酯，甲基丙烯酸乙基己酯，甲基丙烯酸丁烯酯，甲基丙烯酸肉桂酯，甲基丙烯酸油基酯，甲基丙烯酸蓖麻醇酸酯，甲基丙烯酸羟乙酯，甲基丙烯酸羟丙酯，丙酸乙烯酯，丁酸乙烯酯，叔丁酸乙烯酯，癸酸乙烯酯，硬脂酸乙烯酯，月桂酸乙烯酯，油酸乙烯酯，乙烯基·甲基醚，乙烯基·乙基醚，乙烯基·正丙基醚，乙烯基·异丙基醚，乙烯基·正丁基醚，乙烯基·异丁基醚，乙烯基·异辛基醚，乙烯基·苯基醚， α -氯乙烯基·苯基醚，乙烯基·萘基醚，甲基丙烯腈，丙烯酰胺，甲基丙烯酰胺，N-烷基丙烯酰胺，N-芳基丙烯酰胺，N-乙烯基吡咯烷酮，N-乙烯基-3-吗啉酮，N-乙烯基-噁唑烷酮，N-乙烯基咪唑和类似物，以及包括它们的混合物。

包括在碱不溶性聚合物的第二级聚合反应中的任选组分包括例如其它单体如乙烯基酯、酸和/酸酐功能性单体，交联剂，链转移剂，以及本技术领域已知的其它物质。如果使用适当的链转移剂或交联剂，数均分子量可在 500-500,000 或更大到无限大内变动。在第二级聚合反应中也可任选引入湿粘附助催化剂，以便为终产物提供湿粘附性能；然而，条件是它被引入到第一级聚合物或第二级聚合物中的至少一种中。

取决于最终胶乳聚合物的所需性能和在各级的酸含量，所需加入到第一级聚合物介质中的第二级聚合单体的比率有宽的范围。例如，当使用更高度羧酸化的原料时引入到第二级聚合反应中的第一级聚合物的量可以是较少的[例如，10份/每一百份树脂(即第一级加第二级) (“p. h. r”) 的第一级树脂，后者含有 20% 甲基丙烯酸]；或者当使用较低羧酸化的原料时该量可以更多[例如，20p. h. r 的第一级树脂，后者含有 10% 的甲基丙烯酸]。适宜的范围包括大约 1:99-大约 99:1。第二级单体原料的重量比优选为大约 5:95-95:5，以及最优选大约 10:80-80:10。

所得到的最终胶乳组合物可以用作例如用于建筑涂料、工业和汽

车涂料、密封胶、粘合剂、纸涂料组合物、墨水、清漆和类似物的粘
 结剂。

在漆配制料中，分散在第一级中和的聚合物中的碱不溶性聚合物
 可以漆配制料总重量的大约 5% 到大约 90% (基于固体重量) 的水平
 5 使用。已经发现用这些独特的聚合物制备的漆配制料表现了优异的湿
 粘附力，高光泽和改进的抗粘连性。除了本发明的聚合物以外，漆配
 制料可含有普通的添加剂如颜料，填料，分散剂，润湿剂，聚结剂，
 流变改性剂，干燥抑制剂，生物杀伤剂，防沫剂和类似物。

以下描述是关于用于制备分散在基本溶解的碱溶性聚合物中的碱
 10 不溶性聚合物的乳液聚合方法的一般性描述。在典型反应中，丙烯酸
 或甲基丙烯酸、丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯、和/或苯乙烯单体、湿粘
 附单体、和其它任选组分的混合物被进给到反应器中，在那里它们在
 链转移剂和引发剂的存在下进行乳液聚合。典型地，聚合反应使用表
 面活性剂或乳化剂以及在水介质中进行。温度可在大约 35℃-大约
 15 90℃ 或更高的范围变化；优选的温度在大约 70℃-大约 85℃。压力不
 是严格要求的，取决于所使用单体的性质，通常气体单体需要超大气
 压力。在第一级单体进料结束时，维持反应在反应温度下，直到残余
 单体水平低于大约 5000ppm，接着加入所需的中和剂，直到第一级聚
 合物被溶胀，部分溶解，或基本溶解。包括任选组分如湿粘附单体的
 20 第二级单体然后在上述温度下被进给到第一级聚合物介质中。在第二
 级单体进料结束时，保持反应器的温度大约 1 小时，再冷却和收集胶
 乳产物。在此时，胶乳可任选被进一步中和。

实施例

以下的实施例将进一步说明本发明，但决不应理解为限制本发明
 25 的范围。

实施例 A: 苯乙烯丙烯酸聚合物的合成

通过将 100 克苯乙烯，70 克甲基丙烯酸甲酯(Aldrich)，30 克甲
 基丙烯酸(Aldrich)和 7 克巯基丙酸 2-乙基己酯(Hampshire
 Chemicals)加到一个 1 升的单体进料筒中来配制单体混合物。第二种
 30 单体混合物通过将 210 克苯乙烯，250 克甲基丙烯酸甲酯(Aldrich)，
 330 克丙烯酸丁酯(Union Carbide)，和 50 克的 N-(2-甲基丙烯酰氧
 基乙基)在甲基丙烯酸甲酯(ROHAMERE 6844-0)(Rohm Tech)中的 25wt

% 溶液加到第二个 1 升单体进料筒中来配制。使用一个装有四叶片不锈钢机械搅拌器, Claisen(克莱森)连接管, Friedrichs 水冷凝器, 氮吹扫管和气泡收集器, 温度计, 以及单体添加入口的两升带夹套的树脂烧瓶来装入 925 克水, 2.5 克 GR-9M(Union Carbide)。

5 通过将 2.5 克过硫酸铵溶解在 20 克水中来制备的初始氧化剂溶液在单独的容器中制备。通过将 5 克过硫酸铵溶解在 100 克水中来制备的延迟氧化剂溶液也是在单独的容器中制备。在氮气吹扫下, 反应器通过让温度受控制的水流经反应器夹套进行循环而加热到 80℃。

10 在反应器进料温度达到 80℃后, 将初始氧化剂溶液加到反应器中。两分钟后, 在连续搅拌下通过 FMI 泵使用 1/8' 的特氟隆管将单体原料经 40 分钟输送到反应容器中, 同时反应温度保持在 79-81℃之间。在单体进料结束后, 让反应在 80℃下再进行 15 分钟。将 20 克的 15wt% 氢氧化铵溶液加到该产物中。再过 15 分钟后, 将第二种单体混合物同时与延迟的氧化剂溶液在 2 小时内加到反应器中。将产物在 15 80℃下保持 1 小时。将另外 20 克的 15wt% 氢氧化铵溶液加到所得到的产物中。然后将产物冷却到室温。所得到的 48% 固体含量的胶乳的 pH 为 8, 以及体积平均粒度为 252 纳米 (“nm”) (用 Microtrac 粒度分析仪测量(Leeds-Northrop))。

20 根据上述工序用苯乙烯含量为 30wt% (A1), 10wt% (A2) 和 20wt% (A3) 来制备三个样品。

实施例 B: 漆的生产

25 通过依次混合以下成分来制备颜料磨料: 30 克水, 40 克丙二醇, 9.0 克 Tamol 165 分散剂(Rohm 和 Haas), 2.5 克 Triton® CF-10 表面活性剂(Union Carbide Corp.), 1.5 克 Strodex PK-90(Dexter), 1.0 克 AMP-95(Angus), 2.0 克 Nuosept145 防腐剂(Huls), 2.0 克 Foamaster AP 消泡剂(Henkel), 和 225 克 TiONA RCL-535 二氧化钛(SCM)。混合物在高速分散器上研磨 20 分钟, 以提供 Hegman Scale(亥格曼标准)6+级 精细磨料。

30 在适中的搅拌下通过依次混合以下成分来制备漆: 550 克实施例 A 的胶乳, 313 克以上制备的颜料磨料, 26 克 Texanol 凝聚溶剂(Eastman), 10.5 克 Polyphase P-20-T 杀霉菌剂(Troy), 13.0 克 Acrysol RM-2020(Rohm & Hass), 10 克丁基卡必醇溶剂(Union

Carbide Corp.), 和 134 克水。

实施例 C: 湿粘附性测试

5 湿粘附性通过在已经被干燥至少 3 周但不长于 6 周的光泽醇酸(油性)漆膜上流延 7 密耳的乳胶漆湿膜来测试。让乳胶漆干燥 24 小时, 然后, 给膜划十字交叉线, 放入水中 30 分钟, 然后从水中取出, 放置在擦洗机器上。使用 5% 的去油垢洗手皂溶液和标准擦洗刷来擦洗十字交叉线部分 500 次。结果列举在以下表 A 中:

表 A

实施例	苯乙烯含量	24 小时湿粘附性 % 保留率
A1	30 %	100 %
A2	10 %	100 %
A3*	20 %	15 %

*省去了湿粘附单体。

10 根据本发明, 24 小时湿粘附值优选为至少 90%, 更优选 95%, 和最优选 100%。

虽然对于特定方面本发明已经进行了描述, 但那些本技术领域熟练人员将体会到, 这些描述不是用来限制以下的权利要求的范围。