

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C08J 3/02 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 99816546.8

[45] 授权公告日 2006年6月7日

[11] 授权公告号 CN 1258554C

[22] 申请日 1999.9.15 [21] 申请号 99816546.8

[30] 优先权

[32] 1998.9.25 [33] US [31] 09/161,145

[32] 1998.9.25 [33] US [31] 09/160,843

[32] 1999.3.15 [33] US [31] 09/268,279

[86] 国际申请 PCT/US1999/021387 1999.9.15

[87] 国际公布 WO2000/018827 英 2000.4.6

[85] 进入国家阶段日期 2001.4.20

[71] 专利权人 伊士曼化学公司

地址 美国伊利诺伊州

[72] 发明人 K·J·奥卡拉汉 W·T·里迪克

M·D·科德 M·J·威尔二世

审查员 冯 奕

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司

代理人 张宜红

权利要求书 4 页 说明书 10 页

[54] 发明名称

聚烯烃基材用的水基分散体

[57] 摘要

本发明涉及丙烯酸类改性的氯化聚烯烃的稳定水分散液及其制备方法。该丙烯酸类改性的氯化聚烯烃的水分散液可有效地用作处理和未处理过的聚烯烃基材上的涂料。

1. 一种聚合物水分散液，它基本由在水中的中和的聚合物盐组成，其中所述的聚合物是丙烯酸类改性的氯化聚烯烃，分散液中丙烯酸类改性的氯化聚烯烃聚合物的粒度不大于 15 微米，而且不等于 1150nm，分散液含有低于 10 重量 % 的有机溶剂、至少 10 重量 % 的固体，该分散液可以有效地形成这样一种涂料：它在环境温度下的粘度小于 10 泊、不含有有效量乳化剂，对聚烯烃基材具有至少 4B 的附着力。
2. 如权利要求 1 所述的聚合物水分散液，其中所述的丙烯酸类改性的氯化聚烯烃聚合物的溶液形成于有机溶剂中，其中所述的聚合物在有机溶剂中的溶解度在加工温度下至少为 25 重量 %。
3. 如权利要求 2 所述的聚合物水分散液，其中所述的丙烯酸类改性的氯化聚烯烃通过用丙烯酸类接枝氯化聚烯烃而形成。
4. 如权利要求 3 所述的聚合物水分散液，其中所述的氯化聚烯烃含有 15-35 重量 % 的氯，以聚合物固体的重量为基准，而且其重均分子量为 1,000-200,000。
5. 如权利要求 3 所述的聚合物水分散液，其中所述的丙烯酸类的重均分子量至少为 2000，而且它有效地提供酸值为 10-250 的丙烯酸类改性的氯化聚烯烃。
6. 如权利要求 5 所述的聚合物水分散液，其中所述的丙烯酸类是预形成的丙烯酸类聚合物。
7. 如权利要求 5 所述的聚合物水分散液，其中所述的丙烯酸类单体接枝并聚合到氯化聚烯烃上。
8. 如权利要求 2 所述的聚合物水分散液，其中所述的在有机溶剂内的丙烯酸类改性的氯化聚烯烃用选自氨、三乙醇胺、二甲基乙醇胺、二乙胺、三乙胺、2-氨基-2-甲基-1-丙醇及其混合物的中和剂进行中和。
9. 如权利要求 2 所述的聚合物水分散液，其中所述的分散液含有水，所述水加入到中和的聚合物溶液中，加入量为有效地提供 3:1-1:3 的溶剂与水的起始比例。
10. 如权利要求 2 所述的聚合物水分散液，其中所述的有机溶剂是亲水性有机溶剂，它在水中的溶解度在加工温度下至少为 5 重量 %。

11. 一种可有效地用作聚烯烃基材的涂料的丙烯酸类改性的氯化聚烯烃聚合物的水分散液，该分散液由包括以下步骤的方法形成：

在有机溶剂中形成丙烯酸类改性的氯化聚烯烃聚合物，丙烯酸类改性的氯化聚烯烃聚合物具有足够的可电离基团，以便形成酸值至少为 10 的丙烯酸类改性的氯化聚烯烃聚合物，丙烯酸类改性的氯化聚烯烃聚合物这样形成：将具有可电离基团的丙烯酸类单体接枝并聚合到氯化聚烯烃上，形成具有丙烯酸类部分的丙烯酸类改性的氯化聚烯烃聚烯烃；

氯化聚烯烃聚合物的氯含量为 15-35 重量%，以固态氯化聚烯烃聚合物的重量为基准，而且重均分子量为 1,000-200,000，丙烯酸类部分的重均分子量为 2,000-2,000,000，丙烯酸类改性的氯化聚烯烃聚合物在有机溶剂中的溶解度在加工温度下至少为 25 重量%；

用有效地形成中和的聚合物溶液的中和剂量，中和丙烯酸类改性的氯化聚烯烃聚合物的可电离基团；

将中和的聚合物的溶液与水混合，形成中和的聚合物、有机溶剂和水的共混物；和

在有效地形成这样的分散液的温度和压力下，从共混物中脱除有机溶剂，该分散液的丙烯酸类改性的氯化聚烯烃聚合物的粒度不大于 15 微米，分散液含有低于 10 重量%的有机溶剂、至少 10 重量%的固体，在环境温度下的粘度小于 10 泊，该分散液可以有效地形成对聚烯烃基材具有至少 4B 的附着力的涂层；所述聚合物的粒度不等于 1150nm。

12. 如权利要求 11 所述的聚合物水分散液，其中所述的丙烯酸类是预形成的丙烯酸类聚合物。

13. 如权利要求 11 所述的聚合物水分散液，其中所述的丙烯酸类单体接枝并聚合到氯化聚烯烃上。

14. 如权利要求 11 所述的聚合物水分散液，其中所述的可电离基团选自 -COOH、-SO₃H、-PO₄H₂ 及其混合基团。

15. 如权利要求 11 所述的聚合物水分散液，其中所述的有机溶剂中的丙烯酸类改性的氯化聚烯烃被选自氨、三乙醇胺、二甲基乙醇胺、二乙胺、三乙胺、2-氨基-2-甲基-1-丙醇及其混合物的中和剂中和。

16. 如权利要求 11 所述的聚合物水分散液，其中所述的水以有效地提供 3:1-1:3 的溶剂与水的起始比例，加入中和的聚合物的溶液中。

17. 如权利要求 11 所述的聚合物水分散液，其中所述的有机溶剂是亲水性有机溶剂，其在加工温度下在水中的溶解度至少为 5 重量%。

18. 一种形成权利要求 1 所述的聚合物水分散液的方法，该方法包括如下步骤：

5 在有机溶剂中形成丙烯酸类改性的氯化聚烯烃聚合物，丙烯酸类改性的氯化聚烯烃聚合物具有足够的可电离基团，以便形成酸值至少为 10 的丙烯酸类改性的氯化聚烯烃聚合物，丙烯酸类改性的氯化聚烯烃聚合物这样形成：将具有可电离基团的丙烯酸类单体接枝并聚合到氯化聚烯烃上，形成具有丙烯酸类部分的丙烯酸类改性的氯化聚烯烃聚烯烃；

10 氯化聚烯烃聚合物的氯含量为 15-35 重量%，以固态氯化聚烯烃聚合物的重量为基准，而且重均分子量为 1,000-200,000，丙烯酸类部分的重均分子量为 2,000-2,000,000，丙烯酸类改性的氯化聚烯烃聚合物在有机溶剂中的溶解度在加工温度下至少为 25 重量%；

15 用有效地形成中和的聚合物溶液的中和剂量，中和丙烯酸类改性的氯化聚烯烃聚合物的可电离基团；

 将中和的聚合物的溶液与水混合，形成中和的聚合物、有机溶剂和水的共混物；和

20 在有效地形成这样的分散液的温度和压力下，从共混物中脱除有机溶剂：该分散液的丙烯酸类改性的氯化聚烯烃聚合物的粒度不大于 15 微米，分散液含有低于 10 重量%的有机溶剂，含有至少 10 重量%的固体，在环境温度下的粘度小于 10 泊，该分散液可以有效地形成对聚烯烃基材具有至少 4B 的附着力的涂层。

19. 如权利要求 18 所述的方法，其中所述的丙烯酸类是预形成的丙烯酸类聚合物。

25 20. 如权利要求 18 所述的方法，其中所述的可电离基团选自-COOH、-SO₃H、-PO₄H₂ 及其混合基团。

21. 如权利要求 18 所述的方法，其中所述的有机溶剂中的丙烯酸类改性的氯化聚烯烃被选自氨、三乙醇胺、二甲基乙醇胺、二乙胺、三乙胺、2-氨基-2-甲基-1-丙醇及其混合物的中和剂中和。

30 22. 如权利要求 18 所述的方法，其中所述的水以有效地提供 3:1-1:3 的溶剂与水的起始比例，加入中和的聚合物的溶液中。

23. 如权利要求 18 所述的方法，其中所述的有机溶剂是亲水性有机溶剂，其在加工温度下在水中的溶解度至少为 5 重量%。

24. 如权利要求 18 所述的方法，其中所述的丙烯酸类包括形成丙烯酸类部分的丙烯酸类单体。

5 25. 如权利要求 18 所述的方法，其中所述的丙烯酸类是这样的预形成的丙烯酸类聚合物，它包括丙烯酸类单体和不是丙烯酸类单体的烯键式不饱和单体。

聚烯烃基材用的水基分散体

5 本发明涉及以涂料用于未处理过的聚烯烃基材的稳定聚合物水分散液。更确切地说，通过在亲水性有机溶剂内形成聚合物盐，并从水与亲水性有机溶剂的混合物中脱除亲水性有机溶剂，来制备丙烯酸类改性的氯化聚烯烃(CPO)聚合物的水分散液。

10 发明的背景

由于聚烯烃树脂例如聚丙烯具有符合要求的物理性能和较低的价格，它们的用途变得很广泛。聚烯烃材料广泛用于汽车行业，制造各种汽车内部和外部的零件，例如保险杠、侧镜支架、内部仪表盘和门把手。聚烯烃基材上常常需要施加涂料，以获得例如保护性和/或装饰性的涂层。

15 由于涂料对这些类型的基材附着力差，所以涂布未处理过的聚烯烃基材通常很困难。聚丙烯具有低表面张力和低极性。因此，很难确保所施加的涂层有效地附着到聚丙烯基材的表面。

获得对聚烯烃基材的附着力的两种方法是使基材进行改性或使用增粘的材料。基材的预处理通常包括由例如火焰处理、等离子体气体、电晕放电、
20 紫外光照射或化学方法来氧化表面。这些方法通常存在处理的均匀性的问题或者会增大表面粗糙度或过热而损坏基材。氯化聚烯烃已经被用作增粘剂。据认为它们可通过色散力附着到基材上。氯可提高在各种溶剂内的溶解度，也通过极性相互作用增大底漆对面漆的附着力。

对涂料行业使用有机溶剂方面的环境的担忧，变得日益严重。该担忧不仅延伸到对环境自身的保护，而且延伸到了公众的安全性，如居住和工作条件。由工业和消费公众施加和使用的涂料组合中产生的有机挥发物不仅常常是令人不舒服的，而且促使形成光化学烟雾。政府已经制定了规则，阐述了关于可能释放到大气中的有机挥发化合物(VOC)的标准。美国环保局(EPA)制订了限制释放到大气中的VOC的量的标准，这些标准计划让美国各州采纳
30 或已经采纳了。关于VOCs的标准例如EPA的和环境担忧尤其与使用可进入大

气的有机溶剂的油漆和涂料行业有关。

已经开发了可用作涂布聚丙烯基材的底漆的水性氯化聚烯烃组合物。该类型组合物通常要求形成 CPO 乳液。这些乳液一般包括马来酸化的 CPO、表面活性剂、胺、水和一些场合中的助溶剂。EP774500 描述了这些乳液中的一种
5 与丙烯酸类树脂和能够与丙烯酸类树脂反应的交联剂的混合物以提供未处理过的聚丙烯用的水性涂料体系。该体系是混合物而且含有有效量的表面活性剂。

美国专利 No. 5,637,409 描述了含有表面活性剂、CPO、单体、溶剂、胺和水的混合物的水性涂料组合物。该分散体与引发剂混合，接着施涂到基材上。
10 然后，单体发生聚合。该技术实际上是两组分体系，含有不符合要求的臭味和必须注意单体的处理。该类体系使得制备无缺陷均匀膜很困难。

发明的概述

本发明涉及丙烯酸类改性的氯化聚烯烃的稳定水分散液及其制备方法。
15 该丙烯酸类改性的氯化聚烯烃的水分散液可有效地用作处理和未处理的聚烯烃基材上的涂料。本发明的水分散液含有低于约 10%（重量）的有机溶剂、至少约 10%（重量）的固体，而且在约环境温度下，粘度低于约 10 泊。本发明的水分散液可有效地提供附着力由 ASTM 方法 D3359 测得至少为 4B 的涂层。

在本发明的一个重要方面中，重均分子量至少约为 1000 的氯化聚烯烃通过用丙烯酸类接枝进行改性。预先形成的丙烯酸类聚合物可以接枝到氯化聚
20 烯烃上，或丙烯酸类单体可以接枝和聚合到氯化聚烯烃上。在本发明的一个重要方面，接枝到氯化聚烯烃上的丙烯酸类，它或是接枝到氯化聚烯烃上的预先形成的丙烯酸类聚合物，或是丙烯酸类单体接枝并聚合到氯化聚烯烃上，它的重均分子量至少约为 2000。丙烯酸类为丙烯酸类改性的氯化聚烯烃提供
25 使丙烯酸类改性的氯化聚烯烃有效地形成稳定水分散液的可电离基团。

根据本发明的分散方法，丙烯酸类改性的氯化聚烯烃聚合物合成于有机溶剂内。有机溶剂可以是亲水性有机溶剂、憎水性有机溶剂或憎水性有机溶剂与亲水性有机溶剂的混合物。在本发明的一个重要方面，有机溶剂是亲水性有机溶剂，而且在加工温度下，亲水性溶剂在水中的溶解度至少约为 5%（重
30 量），以溶剂和水的混合物的重量为基准。形成于有机溶剂内的聚合物的酸值至少约为 10，其在加工温度下在有机溶剂内的溶解度至少约为 25%（重量），

以聚合物和溶剂的重量为基准。

聚合物完全溶解于有机溶剂之后，可以加入中和剂中和聚合物，方式是向已经含有中和剂的水中加入聚合物，或向水中加入聚合物，然后向聚合物/水的混合物中加入中和剂。根据存在于聚合物内的可电离基团类型，重要的是在与水混合之前中和聚合物，使水可分散的中和的可电离基团通常能均匀地分布于整个聚合物内。

在本发明的一个重要方面中，中和剂的加入量是脱除有机溶剂时可有效地提供聚合物分散的量。中和剂可以是任何可与可电离官能聚合物相容的形成盐的碱，例如氢氧化钠或胺。在一个很重要的方面，中和剂是胺类，包括氨、三乙醇胺、二甲基乙醇胺、二乙胺(DEA)、三乙胺(TEA)、2-氨基-2-甲基-1-丙醇及其混合物。不是所有的聚合物上的可电离基团都需要与碱反应(或中和)。

在有机溶剂中形成聚合物盐溶液之后，将该溶液与水混合，形成水/有机溶剂/聚合物盐共混物，在一定期限、温度和压力下从共混物中脱除或汽提有机溶剂和可能的一部分水，以有效地提供这样一种水分散液，它含有的树脂平均粒径不大于约 15 微米，在一个重要方面，不大于约 10 微米，在一个很重要的方面，不大于约 5 微米。此外，脱除有机溶剂和水之后，水分散液的聚合物浓度至少约为 10% (重量)，有机溶剂的浓度低于约 10% (重量)。

在本发明方法的最后步骤中，有机溶剂从水/有机溶剂/聚合物盐共混物中脱除。在本发明的一个重要方面中，在 25°C 下，所形成的分散液的粘度低于约 10 泊。

在本发明的另一方面，汽提操作的温度低于中和剂会以其他方式大量损失的温度。树脂的平均粒径不超过约 15 微米以上，在本发明的一个重要方面，分散液的一般平均粒径范围为低于约 10 微米。粒径高于约 15 微米的分散液不会具有合格的稳定性。

发明的详细说明

定义

“聚合物载体”指配制的涂料中即成膜之前所有的聚合物和树脂组分，包括而不局限于可分散于水的聚合物盐。聚合物载体可以包括交联剂。

“涂料附着剂”指溶剂蒸发后和任何可能的交联都发生之后涂料的膜的

聚合物部分。

“配制的涂料”指可以任选加入以赋予配制的涂料以符合要求的应用特性，和赋予膜以符合要求的性能例如不透明性和颜色的聚合物载体、溶剂、颜料、催化剂和添加剂。

- 5 本文使用的“水介质”一词指水和其中水含量至少为 10%（重量）的水与亲水性有机溶剂的混合物。亲水性溶剂的例子包括烷基醇，例如异丙醇、甲醇、乙醇、正丙醇、正丁醇、仲丁醇、叔丁醇和异丁醇；醚醇，例如甲基溶纤剂、乙基溶纤剂、丙基溶纤剂、丁基溶纤剂、甲基卡必醇和乙基卡必醇；醚酯，例如甲基溶纤剂乙酸酯和乙基溶纤剂乙酸酯，二噁烷，二甲基甲酰胺，
10 二丙酮醇，甲基乙基酮、丙酮、四氢糠醇及其混合物。

“可电离基团”指在能够离解成离子种类的聚合物上的官能团。可电离基团的例子包括-COOH、-SO₃H、-PO₄H₂及其混合基团。

- “中和剂”指能够与聚合物上的可电离基团缔合以获得可分散于水的性质的组分。用于本发明的中和剂的例子包括胺、氨和金属的氢氧化物包括 NaOH
15 和 KOH。在本发明的一个重要方面，中和剂是胺和/或氨。

“交联剂”指其官能团能够与主要或基本树脂形成共价键的二或多官能物质。

- “基本无有效量的交联剂”指组合物含有不高于约 0.1%（重量）交联剂。本发明的水分散液即使在基本没有有效量交联剂的情形下，也能够为聚丙烯
20 基材提供有效涂料。

正如这里所使用的，胺或氨与羧基的反应产物形成“盐”。

“基本无溶剂”指聚合物载体或配制的涂料组合物含有不高于约 5%（重量）的有机溶剂。

“溶剂”指有机溶剂。

- 25 “有机溶剂”指包括而不局限于碳和氢的液体，但是所述液体的沸点在约一个大气压下处于不高于约 150°C 的范围内。

“亲水性溶剂”指在水中的溶解度至少约为 5%（重量）的溶剂。“挥发性的有机化合物”（VOCs）由美国环保局在美国联邦条例的 40C.F.R. 51.000 定义。

- 30 “烘烤的配制的涂料组合物”指一旦在高于外界温度的温度下加热或烘烤，就可提供最佳膜性能的配制涂料组合物。

关于聚合物载体、配制的涂料组合物或其组分的“分散”指组合物必须包括一种液体和可由光散射检测出的分散粒子。

关于聚合物载体、配制的涂料组合物或其组分的“溶解”指溶解的材料不以可由光散射测出的大于单个分子的微粒的微粒形式存在于液体中。

- 5 “可溶”指能够部分或完全溶解于一种液体中的液体或固体。“可溶混”指液体具有互溶性。“吸水”指液体可与水混溶。

“酸值”指中和存在于 1 克材料例如树脂上的可电离基团或与该可电离基团反应所需的氢氧化钾的毫克量。

“热塑性聚合物载体”是成膜的涂料附着剂用的不需交联的聚合物载体。

- 10 “热固性聚合物载体”是成膜的涂料附着剂用的进行不可逆交联的聚合物载体。

“基本不含有有效量的乳化剂”指含有不高于约 0.5%（重量）乳化剂的组合物，以树脂固体为基准。本发明的水分散液基本不含有有效量的乳化剂。

- 15 “基本不含有有效量的表面活性剂”指含有不高于约 0.5%（重量）表面活性剂的组合物，以树脂固体为基准。本发明的水分散液基本不含有有效量的表面活性剂。

正如本文所使用的，“稳定的水分散液”一词指含有平均粒径低于约 15 微米的树脂而且在 120° F 下约 2 周之后也不会不可逆地分离的分散液。

- 20 根据本发明的方法，即使共沸点超过 100°C，所使用的“加工温度”的范围也是从约环境温度至高达约 100°C 或更高。

本发明的总工艺总地来说可以描述如下。

合成树脂→中和树脂→形成分散液→脱除溶剂

树脂的合成

根据本发明的该步骤，丙烯酸类改性的氯化聚烯烃在有机溶剂中合成。

- 25 有机溶剂可以是亲水性有机溶剂、憎水性有机溶剂或亲水性和憎水性有机溶剂的混合物。在本发明的一个重要方面，有机溶剂是亲水性溶剂。用于本发明中的亲水性溶剂在加工温度下在水中具有至少约 5%（重量）的溶解度。在本发明的一个方面，其中聚合物形成于憎水性有机溶剂或憎水性与亲水性有机溶剂的混合物中，如果需要，在随后的中和之前，可以将亲水性溶剂加入
- 30 到含有聚合物的溶液中。

在本发明的一个重要方面，氯化聚烯烃聚合物通过用丙烯酸类接枝进行

改性。用于本发明中的氯化聚烯烃聚合物的氯含量约为 15-35% (重量) (以聚合物固体重量为基准), 而且重均分子量约为 1,000-200,000, 在一个重要方面, 约为 10,000-100,000。在本发明的该方面, 氯化聚烯烃聚合物的例子包括 CP-343-1(Eastman)、CY-9122P(Hardlen)、CP-164-1(Eastman)及其混合物。

接枝到氯化聚烯烃上的丙烯酸类可以是预先形成的丙烯酸类聚合物。在本发明的该方面, 预先形成的丙烯酸类聚合物的重均分子量约为 2000-2 百万。另外, 丙烯酸类单体可以接枝并聚合到氯化聚烯烃上。在本发明的该方面, 丙烯酸类单体的接枝对形成重均分子量约为 2000-2 百万的接枝的丙烯酸类聚合物是有效的。

在本发明的一个重要方面, 丙烯酸类为丙烯酸类改性的氯化聚烯烃提供可电离基团。在本发明的该方面, 其中-COOH 是可电离基团, 酸值约为 10-250, 优选的酸值约为 40-80。在本发明的另一方面, 其中可电离基团包括-SO₃H, 酸值可以约低至 5。

用于本发明的丙烯酸类树脂可以是有效地为丙烯酸类改性的氯化聚烯烃提供上述范围酸值的任何丙烯酸类树脂。丙烯酸类树脂可以由为树脂提供具有上述酸值的羧基的不饱和烯键羧酸或其酐, 与丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯和所要求的其他不饱和烯键单体的共聚物构成。不饱和烯键羧酸或其酐的例子包括丙烯酸、甲基丙烯酸、巴豆酸、马来酸、衣康酸、柠康酸、马来酸酐、衣康酸酐和柠康酸酐。含有非-COOH 的可电离基团的不饱和烯键单体的例子包括丙烯酰氨基(2-甲基丙烷磺酸)、乙烯基膦酸和苯乙烯硫酸钠。丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯的例子包括(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸异丙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸异丁酯、(甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸正戊酯、(甲基)丙烯酸异戊酯、(甲基)丙烯酸正己酯、(甲基)丙烯酸 2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸月桂酯和(甲基)丙烯酸正辛酯。(甲基)丙烯酸酯是丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯。其他不饱和烯键单体的例子可以包括例如苯乙烯、乙烯基甲苯、丙烯腈或甲基丙烯腈, 和乙烯酯单体, 例如乙酸乙烯酯、新壬酸乙烯酯、新癸酸乙烯酯和新十二烷酸乙烯酯。所形成的丙烯酸类改性的 CPO 在加工温度下在亲水性溶剂中的溶解度至少约为 25% (重量)。

树脂的中和

在本发明的一个重要方面，聚合物盐在原位形成于有机溶剂内，将水与聚合物盐/有机溶剂混合物混合。根据本发明，将中和剂加入到含有树脂的有机溶剂溶液内，其加入量为中和树脂的有效量，目的是形成足量的盐以使树脂可分散于水中。用于本发明的中和剂包括而不局限于氨、三乙醇胺、二甲基乙醇胺、二乙胺(DEA)、三乙胺(TEA)、2-氨基-2-甲基-1-丙醇及其混合物。

中和剂的加入量依赖于化学类型、酸值和分子量。在一个方面，其中可电离基团是羧基，中和约 30-100%的羧基，获得本发明的分散液。

通过使聚合物带上可电离基团例如-COOH、-SO₃H、-PO₄H₂ 及其混合基团的金属、胺或氨的盐，就能够预中和聚合物。如果形成聚合物的一部分的可电离基团尚未被中和，那么由这些“预中和的”单体制成的聚合物由滴定测得的酸值至少约为 5。

分散液的形成

在该方法的下一步，将水加入被中和的树脂溶液中。加入的水一般温度约为 25-65℃。在本发明的一个重要方面，溶剂与水的起始比例约为 3:1-1:3，在一个很重要的方面，约为 1: 1.5。水的加入量可以多于获得所要求的最终分散液固体所需要的量。蒸馏溶剂期间，一般会损失一些水。加入水之前，体系起始需要足量溶剂使盐溶解。

在本发明的另一个方面，将亲水性溶剂中的聚合物加入到已经含有中和剂的水中。

溶剂的脱除

在该方法的下一步，如果需要，将有机溶剂和水从被中和的树脂/水/溶剂混合物中脱除或汽提。可以对混合物进行减压，以有助于脱除溶剂和水，但是也可以在不用真空的情形下汽提溶剂。在本发明的一个采用真空的情况下，真空范围可以约为 10-35 英寸汞柱。温度越低，就必须使用越高的真空脱除溶剂。在本发明的另一种情况，通过使用热交换器供热，汽提溶剂/水。使用热交换器可以缩短蒸馏时间并降低温度，而且还可使盐的破坏减至最少。

在本发明的一个重要方面，对于丙烯酸类改性的氯化聚烯烃，可以获得至少约 10-50% (重量) 固体含量。在一个很重要的方面，分散液的固体含量至少约 25% (重量)。

在本发明的另一方面，可以纯化并重复利用被脱除的溶剂。简单的闪蒸

或多步蒸馏足以清除任何污染的溶剂。

在另一个方面，本发明还可采用一个反应容器由聚合物制备水分散液。

本发明的水分散液不需有效量的乳化剂或表面活性剂，而且蒸馏溶剂之后，不会含有高于约 10%（重量）的有机溶剂，以组合物重量为基准。在一个重要方面，水分散液含有约 0.2-3%（重量）有机溶剂，在一个很重要的方面，含有约 2%（重量）的有机溶剂。另外，本发明的水分散液在环境温度下的粘度低于 10 泊，在本发明的一个很重要的方面，环境温度下的粘度低于约 1 泊。

本发明的水分散液包括可分散于水中的聚合物盐和未成盐的聚合物，但是在本发明的一个方面，其中可电离基团是羧基，本发明的水分散液不会含有低于 30% 的被中和或转化成盐的聚合物的自由羧基。因为聚合物的酸值减小，必须中和聚合物上的更高百分率的羧基。在可电离基团是-COOH 的情形下，为了保持分散液酸值在约 15 以下，聚合物上的约 100% 羧基都应当中和成盐。在本发明的一个重要方面，聚合物上的约 100% 羧基都中和成盐，而且本发明的分散液不会含有高于约 2.5 磅/加仑（300g/l）的 VOC，在一个很重要的方面，分散液含有约 0.5 磅/加仑 VOC。本发明含有约 0.5 磅/加仑 VOC 的水分散液经过至少约 1 个至高达约 4 个冷冻-解冻循环仍是稳定的。加入少量溶剂或二醇，能够提高所经过的冷冻-解冻循环数目，如胶乳体系中常做的一样。

在本发明的一个重要方面，聚合物载体不需要有效量的交联剂，可以进行烘烤以提供涂料组合物的涂料附着剂。在本发明的该方面和提供可用交联剂在环境温度以上热固化的涂料附着剂的方面，含有本发明水分散液的聚合物载体可提供含有低于约 2.8 磅/加仑 VOC 的配制的涂料组合物。聚合物载体还含有可分散于水中的具有上述分子量的聚合物及其盐，不仅不需要，而且基本没有有效量的乳化剂、表面活性剂和聚结剂。

在本发明的另一方面，可以使用各种交联剂，改善涂料体系的化学性质。交联剂包括而不局限于氮丙啶、碳二亚胺、异氰酸酯、蜜胺及其混合物。可以使用约 0.1-10% 的氮丙啶和碳二亚胺，以体系的树脂总固体为基准。可以使用约 0.1-30% 的异氰酸酯，以体系的树脂总固体为基准。可以使用约 0-50% 的蜜胺，以体系的树脂总固体为基准。

在本发明的一个重要方面，水分散液可有效地为涂层提供由 ASTM 方法 D3359 测得的至少约 4B 的对聚烯烃基材的附着力，而且在一个重要方面，它

可有效地为涂层提供约 5B 的附着力。

下面的实施例说明了实施本发明的方法，而且应当理解为是对所附权利要求书中定义的本发明范围的说明，而不是限制。

5 实施例 1

丙烯酸类改性的 CPO 树脂的合成

1. 将 MEK 溶剂称入 2 升装有冷凝器、充氮气保护和搅拌器的圆底烧瓶中，并加热到 80℃。

2. 将 406 克 CP 343-1 树脂 (Eastman Chemical) 在搅拌下加入到 MEK 中，
10 很快溶解。

3. 将 188 克甲基丙烯酸环己酯 (CHMA)、113 克甲基丙烯酸甲酯 (MMA)、179 克甲基丙烯酸月桂酯 (LMA) 和 114 克甲基丙烯酸 (MAA) 称重并混合起来。

4. 将 10.0 克引发剂过 (氧) 辛酸叔丁酯加入到上述单体混合物中，搅拌形成的混合物，接着，加入到滴液漏斗中。

15 5. 然后将单体与引发剂的混合物采用滴液漏斗在 3 小时内计量加入反应烧瓶。

6. 单体加完时，将 2.5 克过 (氧) 辛酸叔丁酯加入到反应介质中，使反应物再反应 3 小时。

7. 接着，冷却树脂溶液，并过滤。固体含量是 33.6%。

20

实施例 2

丙烯酸类改性的 CPO 分散液的制备

1. 在装有搅拌器、冷凝器和热电偶的 12 升圆底烧瓶中，将 2425 克实施例 1 的物质加热到 60℃。

25 2. 将 83.2 克 18.9% 的氢氧化铵溶液加入到烧瓶中，与树脂混合 15 分钟。

3. 接着，将 2377 克水在 15 分钟内加入到烧瓶中，然后该混合物进行混合 30 分钟。

4. 加上接收系统，使用水流抽气管，对烧瓶内物质抽真空，来脱除 MEK。

5. 当馏出物是水时，中止减压蒸馏，冷却混合物并过滤。

30 丙烯酸类改性的 CPO 分散液的性质：

NVM: 26.2%
 粘度 (RV#3@ 100RPM) : 35 厘泊
 pH: 7.85

5 实施例 3

加入有丙烯酸类改性的 CPO 分散液的涂料的配制

1. 下面组分进行预混合:

	丁基溶纤剂	73.06 克
	Tamol 165A	1.06 克
10	Triton CF 10	1.54 克
	氨 28%	6.62 克

2. 搅拌下缓慢加入下面 4 种组分:

	喹吡啶酮 (Quinaridone) 紫	14.99 克
	碳黑	0.41 克
15	红色氧化物	16.69 克
	二氧化钛	2.04 克

混合物很好地混合 15 分钟, 接着用 40 克 1.5 毫米的玻璃球在 5000 转/分钟下研磨 1 小时。

3. 研磨后, 搅拌下加入下面组分并混合。

20	水	48.80 克
	消光剂 1	11.90 克
	消光剂 2	5.11 克

4. 将 600 克实施例 2 的分散液加入到一个独立容器内。搅拌下向树脂内缓慢加入上述混合物, 整个共混物混合 15 分钟。

25 可以预计, 本行业内的技术人员考虑了本发明的上述详细说明, 可以对本发明的实施进行许多改进和变化。因此, 这些改进和变化包含于所附权利要求书的范围内。