



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101977974 B

(45) 授权公告日 2014. 05. 28

(21) 申请号 200980109341. X

(22) 申请日 2009. 01. 16

(30) 优先权数据

61/022, 206 2008. 01. 18 US

61/022, 443 2008. 01. 21 US

61/199, 936 2008. 11. 21 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2010. 09. 16

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2009/000309 2009. 01. 16

(87) PCT国际申请的公布数据

W02009/091592 EN 2009. 07. 23

(73) 专利权人 罗地亚管理公司

地址 法国欧贝维利耶

(72) 发明人 宗振刚 李以中 乔斯·鲁伊斯

(74) 专利代理机构 北京天昊联合知识产权代理有限公司 11112

代理人 丁业平 金小芳

(51) Int. Cl.

C08J 9/00 (2006. 01)

C09K 8/584 (2006. 01)

(56) 对比文件

US 6933415 B2, 2005. 08. 23, 全文.

US 6410655 B1, 2002. 06. 25, 全文.

US 5770760 A, 1998. 06. 23, 说明书第 4 栏第 12-41 行, 第 5 栏最后一行, 实施例 1, 2.

US 4569965 A, 1986. 02. 11, 全文.

审查员 田野

权利要求书6页 说明书48页 附图1页

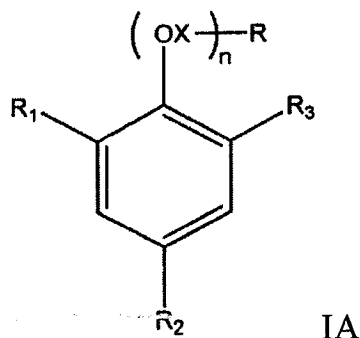
(54) 发明名称

具有冻融稳定性的胶乳粘结剂、水性涂料和漆以及它们的使用方法

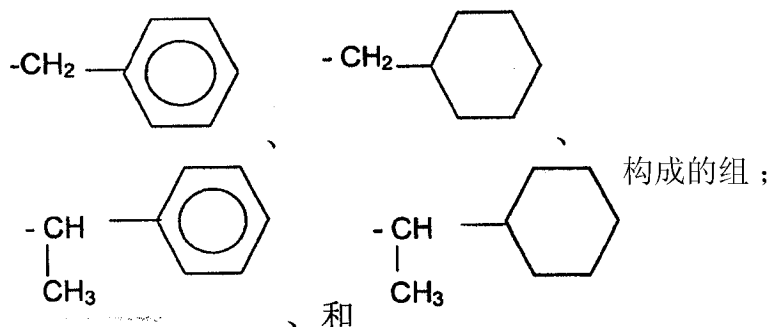
(57) 摘要

本发明披露了胶乳聚合物和水性涂料组合物, 所述胶乳聚合物和水性涂料组合物具有优异的冻融稳定性、开放时间、耐沾污性、低温成膜性、抗起泡性、抗粘连性、附着性、水敏性和低 VOC 含量。所述胶乳聚合物和水性涂料组合物包含至少一种胶乳聚合物, 所述至少一种胶乳聚合物衍生自与烷氧基化合物 (例如, 烷氧基化三苯乙烯基苯酚或烷氧基化三丁基苯酚) 共聚或共混的至少一种单体。本发明还提供了一种水性涂料组合物, 该水性涂料组合物包含至少一种胶乳聚合物、至少一种颜料、水和至少一种冻融添加剂。通常, 所述冻融添加剂的含量为大于所述聚合物的约 1.3 重量%, 通常为大于所述聚合物的约 2 重量%、大于所述聚合物的约 4 重量%、大于所述聚合物的约 7.5 重量%、大于所述聚合物的约 10 重量%、或者大于所述聚合物的约 20 重量%。

1. 一种胶乳聚合物,其衍生自至少一种第一单体和至少一种第二单体,所述第二单体符合结构式 IA:



其中 R_1 、 R_2 和 R_3 独立地选自由丁基、



其中 X 为包含具有 2 到 8 个碳原子的直链或支链亚烷基的二价烃基;其中 n 为 1 到 100 的整数;其中 R 为烯属不饱和基团,

其中所述胶乳聚合物是胶乳聚合物粘结剂,并且所述胶乳聚合物的玻璃化转变温度 (T_g) 在 -15°C 到 12°C 之间。

2. 权利要求 1 所述的聚合物,其中 R 选自由丙烯酸酯基团、 C_1 - C_6 烷基丙烯酸酯基团、烯丙基、乙烯基、马来酸酯基团、衣康酸酯基团和富马酸酯基团构成的组。

3. 权利要求 1 所述的聚合物,其中 R 选自由丙烯酰基、甲基丙烯酰基、丙烯酰胺基、甲基丙烯酰胺基、二烯丙基氨基、烯丙基醚基团、乙烯基醚基团、 α -烯基、马来酰亚胺基、苯乙烯基、和 α -烷基苯乙烯基构成的组中的至少一者。

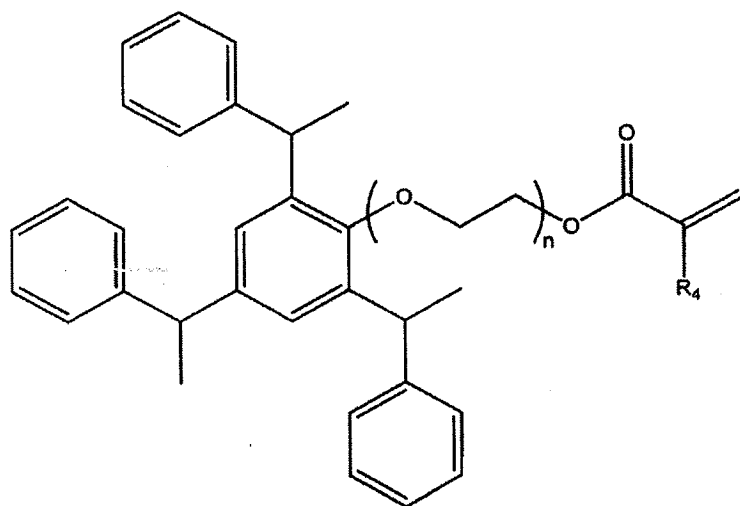
4. 权利要求 1 所述的聚合物,其中 R 具有以下化学结构: $\text{R}^a\text{CH}=\text{C}(\text{R}^b)\text{COO}-$,

其中如果 R^a 为 H, 则 R^b 为 H、 C_1 - C_4 烷基或 $-\text{CH}_2\text{COOX}$; 如果 R^a 为 $-\text{C}(\text{O})\text{OX}$, 则 R^b 为 H 或 $-\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OX}^a$; 或者如果 R^a 为 CH_3 , 则 R^b 为 H, 并且 X^a 为 H 或 C_1 - C_4 烷基。

5. 权利要求 1 所述的聚合物,其中 R 具有以下化学结构: $-\text{HC}=\text{CYZ}$ 或 $-\text{OCH}=\text{CYZ}$,

其中 Y 为 H、 CH_3 或 Cl; Z 为 CN、Cl、 $-\text{COOR}^c$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_4\text{R}^c$ 、 $-\text{COOR}^d$ 或 $-\text{HC}=\text{CH}_2$; R^d 为 C_1 - C_8 烷基或 C_2 - C_8 羟烷基 R^c 为 H、Cl、Br 或 C_1 - C_4 烷基。

6. 权利要求 1 所述的聚合物,其中所述第二单体符合结构式 IB:



IB

其中, n 在 1 到 100 的范围内; 并且

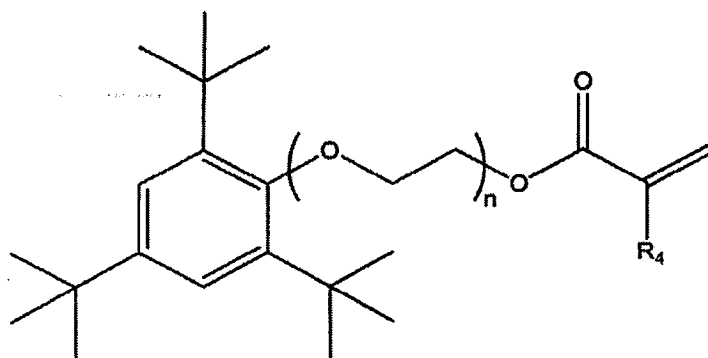
R^4 选自由 H、 C_1-C_6 烷基和 C_2-C_8 羟烷基构成的组。

7. 权利要求 6 所述的聚合物, 其中 n 为 3 到 80 的整数。

8. 权利要求 7 所述的聚合物, 其中 n 为 10 到 50 的整数。

9. 权利要求 8 所述的聚合物, 其中 n 为 20 到 50 的整数。

10. 权利要求 1 所述的聚合物, 其中所述第二单体符合结构式 IB-1:



IB-1

其中, n 在 1 到 100 的范围内; 并且

R^4 选自由 H、 C_1-C_6 烷基和 C_2-C_8 羟烷基构成的组。

11. 权利要求 10 所述的聚合物, 其中 n 为 3 到 80 的整数。

12. 权利要求 11 所述的聚合物, 其中 n 为 10 到 50 的整数。

13. 权利要求 12 所述的聚合物, 其中 n 为 20 到 50 的整数。

14. 权利要求 1 所述的聚合物, 其中所述第一单体包括选自由丙烯酸、丙烯酸酯、甲基丙烯酸、甲基丙烯酸酯以及它们的混合物构成的组中的至少一种丙烯酸系单体。

15. 权利要求 14 所述的聚合物, 其中所述聚合物还衍生自至少一种第三单体, 该第三单体选自由苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、氯乙烯、丙烯腈、甲基丙烯腈、脲基甲基丙烯酸酯、醋酸乙烯酯、支链叔一元羧酸的乙烯酯、衣康酸、巴豆酸、马来酸、富马酸、乙烯和 C_4-C_8 共轭二烯构成的组。

16. 权利要求 1 所述的聚合物, 其中所述聚合物的玻璃化转变温度 (T_g) 在 -5°C 到 5°C 之间。

17. 权利要求 6 所述的聚合物, 其中所述聚合物的玻璃化转变温度 (T_g) 在 -5°C 到 5°C

之间。

18. 权利要求 10 所述的聚合物,其中所述聚合物的玻璃化转变温度 (T_g) 在 -5°C 到 5°C 之间。

19. 权利要求 1 所述的聚合物,其中所述聚合物的玻璃化转变温度 (T_g) 在 -5°C 到 0°C 之间。

20. 权利要求 6 所述的聚合物,其中所述聚合物的玻璃化转变温度 (T_g) 在 -5°C 到 0°C 之间。

21. 权利要求 10 所述的聚合物,其中所述聚合物的玻璃化转变温度 (T_g) 在 -5°C 到 0°C 之间。

22. 权利要求 1 所述的聚合物,其中所述聚合物的平均粒度为小于 200nm 。

23. 权利要求 6 所述的聚合物,其中所述聚合物的平均粒度为小于 200nm 。

24. 权利要求 10 所述的聚合物,其中所述聚合物的平均粒度为小于 200nm 。

25. 权利要求 1 所述的聚合物,其中所述聚合物的平均粒度为小于 190nm 。

26. 权利要求 6 所述的聚合物,其中所述聚合物的平均粒度为小于 190nm 。

27. 权利要求 10 所述的聚合物,其中所述聚合物的平均粒度为小于 190nm 。

28. 权利要求 1 所述的聚合物,其中所述聚合物的平均粒度为小于 175nm 。

29. 权利要求 6 所述的聚合物,其中所述聚合物的平均粒度为小于 175nm 。

30. 权利要求 10 所述的聚合物,其中所述聚合物的平均粒度为小于 175nm 。

31. 权利要求 1 所述的聚合物,其中 R_1 、 R_2 和 R_3 独立地选自由叔丁基和异丁基构成的组。

32. 一种胶乳涂料组合物,包含:

(a) 至少一种如权利要求 1 所述的胶乳聚合物;和

(b) 水,

由此所述涂料组合物为冻融稳定的。

33. 一种胶乳涂料组合物,包含:

(a) 至少一种如权利要求 6 所述的胶乳聚合物;和

(b) 水,

由此所述涂料组合物为冻融稳定的。

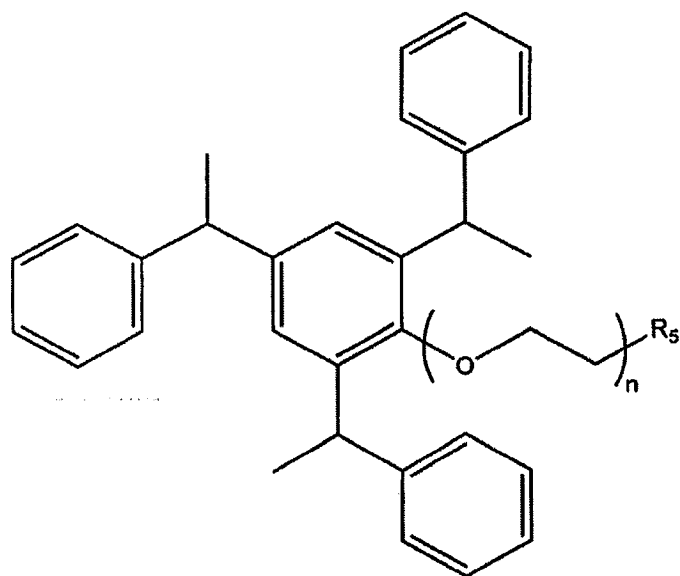
34. 一种胶乳涂料组合物,包含:

(a) 至少一种如权利要求 10 所述的胶乳聚合物;和

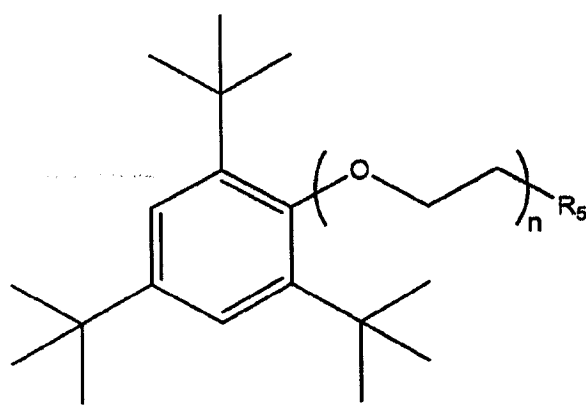
(b) 水,

由此所述涂料组合物为冻融稳定的。

35. 权利要求 32 所述的胶乳涂料组合物,其还包含符合以下结构式的冻融添加剂:



或



其中, n 为 1 到 100 的整数, 其中 R_5 选自由膦酸盐基团 ($-\text{PO}_3\text{M}^+$)、磷酸盐基团 (PO_4M^+)、硫酸盐基团 (SO_4M^+)、磺酸盐基团 (SO_3M^+)、羧酸盐基团 (COO^-M^+)、非离子基团和季铵离子构成的组, 其中 M^+ 为阳离子。

36. 权利要求 35 所述的胶乳涂料组合物, 其中所述非离子基团选自由 $-\text{OH}$ 、 $-\text{OCH}_3$ 、 $-\text{OC}_2\text{H}_5$ 、 $-\text{OC}_3\text{H}_7$ 、 $-\text{OC}_4\text{H}_9$ 、 $-\text{OC}_5\text{H}_{11}$ 、 $-\text{OC}_6\text{H}_{13}$ 、 $-\text{Cl}$ 、 $-\text{Br}$ 和 $-\text{CN}$ 构成的组。

37. 权利要求 35 所述的胶乳涂料组合物, 其中所述冻融添加剂以大于所述聚合物的 1.3 重量%的量存在。

38. 权利要求 35 所述的胶乳涂料组合物, 其中所述冻融添加剂以大于所述聚合物的 1.6 重量%的量存在。

39. 权利要求 35 所述的胶乳涂料组合物, 其中所述冻融添加剂以大于所述聚合物的 2 重量%的量存在。

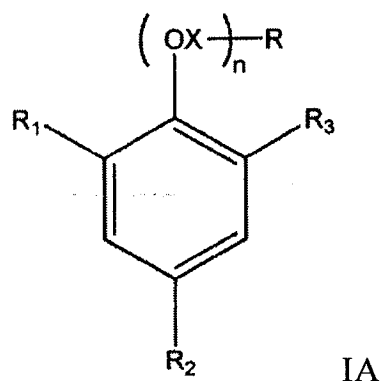
40. 权利要求 35 所述的胶乳涂料组合物, 其中所述冻融添加剂以大于所述聚合物的 4 重量%的量存在。

41. 权利要求 35 所述的胶乳涂料组合物, 其中所述冻融添加剂以大于所述聚合物的 7.5 重量%的量存在。

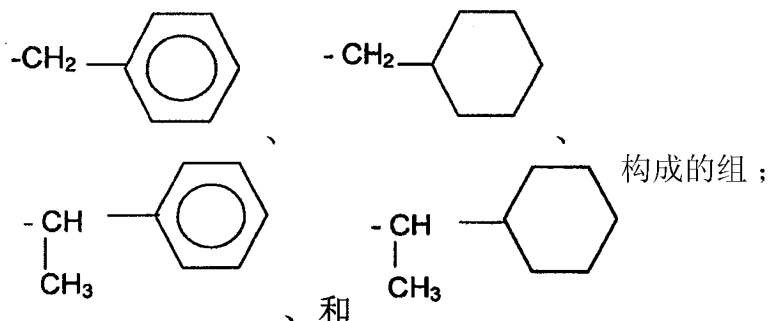
42. 权利要求 35 所述的胶乳涂料组合物, 其中所述冻融添加剂以大于所述聚合物的 8 重量%的量存在。

43. 权利要求 35 所述的胶乳涂料组合物,其中所述冻融添加剂以大于所述聚合物的 10 重量%的量存在。

44. 一种制备胶乳聚合物的方法,包括:将(1)至少一种第一单体和(2)至少一种符合结构式 IA 的第二单体进行共聚:



其中 R_1 、 R_2 和 R_3 独立地选自由丁基、



其中 X 为包含具有 2 到 8 个碳原子的直链或支链亚烷基的二价烃基;其中 n 为 1 到 100 的整数,其中 R 为烯属不饱和基团,

其中所述胶乳聚合物是胶乳聚合物粘结剂,并且所述胶乳聚合物的玻璃化转变温度 (T_g) 在 -15°C 到 12°C 之间。

45. 权利要求 44 所述的方法,其中所述聚合物的玻璃化转变温度 (T_g) 在 -5°C 到 5°C 之间。

46. 权利要求 44 所述的方法,其中所述聚合物的玻璃化转变温度 (T_g) 在 -5°C 到 0°C 之间。

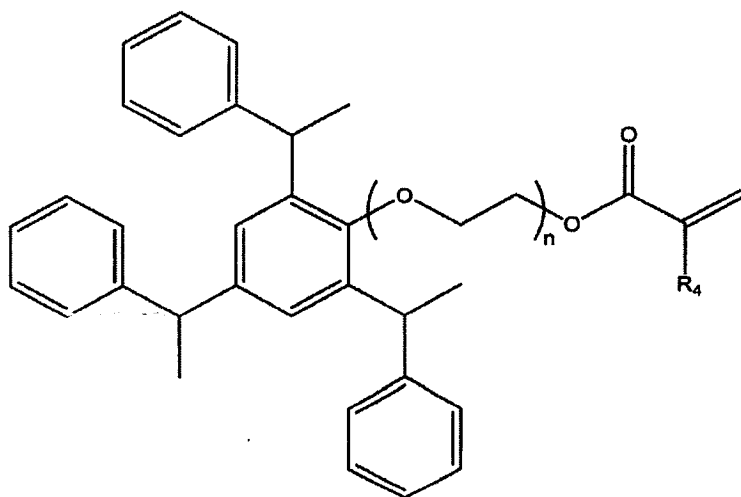
47. 权利要求 44 所述的方法,其中所述聚合物的平均粒度为小于 200nm。

48. 权利要求 44 所述的方法,其中所述聚合物的平均粒度为小于 190nm。

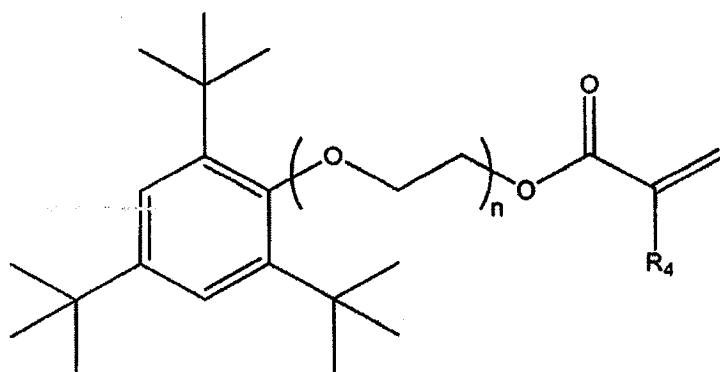
49. 权利要求 44 所述的方法,其中所述聚合物的平均粒度为小于 175nm。

50. 权利要求 44 所述的方法,其中 R_1 、 R_2 和 R_3 独立地选自由叔丁基和异丁基构成的组。

51. 一种制备胶乳聚合物的方法,包括:将至少一种第一单体与 (i) 至少一种符合结构式 IB 的第二单体或者 (ii) 至少一种符合结构式 IB-1 的第二单体进行共聚:



IB



IB-1

其中 n 为 1 到 100 的整数, 并且

R_4 选自由 H、 C_1-C_6 烷基和 C_2-C_8 羟烷基构成的组,

其中所述胶乳聚合物是胶乳聚合物粘结剂, 并且所述胶乳聚合物的玻璃化转变温度 (T_g) 在 -15°C 到 12°C 之间。

52. 权利要求 51 所述的方法, 其中所述聚合物的玻璃化转变温度 (T_g) 在 -5°C 到 5°C 之间。

53. 权利要求 51 所述的方法, 其中所述聚合物的玻璃化转变温度 (T_g) 在 -5°C 到 0°C 之间。

54. 权利要求 51 所述的方法, 其中所述聚合物的平均粒度为小于 200nm。

55. 权利要求 51 所述的方法, 其中所述聚合物的平均粒度为小于 190nm。

56. 权利要求 51 所述的方法, 其中所述聚合物的平均粒度为小于 175nm。

具有冻融稳定性的胶乳粘结剂、水性涂料和漆以及它们的使用方法

[0001] 相关专利申请的交叉引用

[0002] 本申请要求于 2008 年 1 月 18 日提交的美国临时申请 No. 61/022, 206、于 2008 年 1 月 21 日提交的美国临时申请 No. 61/022, 443、以及于 2008 年 11 月 21 日提交的美国临时申请 No. 61/199, 936 的优先权, 它们的全部内容以引用方式并入本文。

技术领域

[0003] 本发明涉及采用特定类别的烷氧基化合物(例如, 烷氧基化三苯乙烯基苯酚(alkoxylated tristyrylphenol) 和烷氧基化三丁基苯酚) 来改善水性涂料组合物(例如, 漆和纸张涂料组合物) 的冻融稳定性和开放时间(open time)。特别是, 本发明涉及采用某些基于反应性烷氧基化合物的单体、表面活性的烷氧基化合物表面活性剂和表面活性的烷氧基化合物添加剂来提高水性胶乳分散体、水性胶乳粘结剂和水性乳胶漆的冻融稳定性。

背景技术

[0004] 乳胶漆被用于各种应用中, 所述应用包括内部和外部的应用, 以及无光、半光泽和有光泽的应用中。然而, 漆和水性胶乳分散体(尤其是低 VOC 漆和胶乳分散体) 在冻融稳定性方面存在不足。这在运输和储存中尤其成问题。

[0005] 自 1950 年以来, 人们已经对胶乳的冻融(本文中有时称为“F/T”) 稳定性(包括冻融过程、去稳定化机制以及聚合物结构) 进行了广泛的研究。文献 Blackley, D. C., Polymer Lattices-Science and Technology, 第 2 版, 第 1 卷, Chapman & Hall, 1997 提供了关于胶乳由冷冻引起的胶体去稳定化的全面综述。冷冻过程随着温度的降低而开始, 这会导致冰晶的形成。冰晶结构使得未冻结的水中的胶乳颗粒浓度逐步增加。最终, 在生长的冰晶结构的压力下, 胶乳颗粒被迫相互接触, 从而造成颗粒凝聚或颗粒间的聚结。为了在水性介质中制备稳定的胶乳分散体、或者制备具有冻融稳定性的乳胶漆, 人们已经采用了各种方法。添加防冻剂(例如, 二醇衍生物) 的方法已被应用于乳胶漆以获得冻融稳定性。这样, 乳胶漆包含有防冻剂, 从而允许这些漆即使在遭遇冷冻条件之后, 仍然能够使用。示例性的防冻剂包括乙二醇、二乙二醇和丙二醇。

[0006] 参见文献 Bosen, S. F., Bowles, W. A., Ford, E. A. 和 Person, B. D., " Antifreezes, " Ullmann' s Encyclopedia of Industrial Chemistry, 第 5 版, 第 A3 卷, VCH Verlag, 第 23-32 页, 1985。然而, 要求低 VOC 或无 VOC 则意味着必须降低可用的二醇水平或者消除其使用。文献 Aslamazova, T. R., Colloid Journal, 第 61 卷, 第 3 期, 1999, 第 268-273 页研究了丙烯酸酯胶乳的抗冻性, 并揭示了静电作用对胶乳颗粒的相互作用的势能的影响。在胶体表面运用静电效应, 带电的胶乳颗粒之间的库仑斥力的相互作用导致势能提高。这种电效应使胶乳颗粒在冷冻和解冻过程中稳定化。

[0007] Rajeev Farwaha 等(美国专利 No. 5, 399, 617) 披露了可共聚的两性表面活性剂, 并披露了含有所述可共聚的两性表面活性剂的胶乳共聚物赋予乳胶漆以冻融稳定性。

[0008] Cheng-Le Zhao 等（美国专利 No. 6, 933, 415B2）披露了含有可聚合的烷氧基化表面活性剂的胶乳聚合物，并披露了其低 VOC 水性涂料具有优异的冻融稳定性。

[0009] Rajeev Farwaha 等（美国专利 No. 5, 610, 225）披露了通过引入具有长链的聚乙二醇结构的单体以获得具有冻融稳定性的胶乳。

[0010] Masayoshi Okubo 等（美国专利 No. 6, 410, 655B2）披露了包含烯属不饱和单体的胶乳聚合物的冻融稳定性。

[0011] 用作防冻剂的添加剂虽然针对其目的而言是有效的，但是却越来越不理想，因为它们是高挥发性有机化合物（VOC）。将乳胶漆施加到基材上后，VOC 会慢慢蒸发到周围环境中。

[0012] 已有严格的环保法规要求在涂料中要减少挥发性有机化合物（VOC）的量，有利的是，使得漆配制物不含 VOC 或 VOC 的含量（这其中包括聚结剂和冻融剂）大大减少。因此，胶乳粘结剂制造商不得不开发低 VOC 的粘结剂，以满足漆和涂料行业的要求。然而，低 VOC 涂料和漆必需达到或超过在该行业所规定的涂料性能标准。

[0013] 在传统的建筑涂料用胶乳粘结剂中，玻璃化转变温度在大于 10℃ 到约 40℃ 之间。然而，这些建筑涂料通常需要并含有聚结剂以软化这些胶乳粘结剂（即，将相对具有大于 10℃ 到约 40℃ 的 T_g 的胶乳粘结剂软化），或含有防冻剂；这两者通常都是高 VOC 溶剂。因此，这些具有较高 T_g 的胶乳粘结剂的传统建筑涂料不能被配制成具有低 VOC，而不含溶剂。

[0014] 对于低 VOC 应用（即，低 T_g）的粘结剂，平均 T_g 接近或低于 0℃。然而，T_g 低的胶乳粘结剂在进行冻结 / 解冻循环以及暴露于机械剪切作用时，会引起砂纹（grit）。所得的涂膜即使在完全干燥后也较软且较粘，并容易产生堵塞和积垢效应。此外，这种 T_g 低的胶乳粘结剂和所获得的乳胶漆不稳定，在低温环境下的储存或运输过程中会凝胶化。T_g 低的胶乳粘结剂和低 VOC 漆的冻融稳定性对于运输、储存和实际应用是至关重要的。因此，需要利用乳液聚合物技术开发这样的乳胶漆和胶乳颗粒分散体，其满足零 VOC 或低 VOC 的要求，同时提供优异的机械性能和膜性能，而不牺牲这些漆的冻融稳定性。

[0015] 发明概述

[0016] 本发明涉及采用特定类别的具有大的疏水基团的烷氧基化合物（例如，烷氧基化三苯乙基苯酚或烷氧基化三丁基苯酚）来提高胶乳粘结剂、漆和涂料的冻融稳定性、以及其他性能（例如，开放时间、低温成膜性、耐沾污性、膜光泽、分散性、遮盖力和耐擦洗性、抗起泡性、抗粘连性、附着性和水敏性等等）。据信，在胶乳分散体和漆配制物的冻融过程中的融解期间，T_g 高的胶乳颗粒容易恢复，而 T_g 相对低的颗粒则不能从发生胶凝的凝聚或聚结状态恢复。

[0017] 虽然并不局限于理论，但是部分而言，本发明的理论是利用较大的疏水基团的空间位阻效应以在软胶乳颗粒表面形成保护层，从而将胶乳颗粒稳定。吸附或接枝在胶乳颗粒上的大的疏水基团、或共聚在胶乳颗粒中的大的疏水基团阻止这些胶乳颗粒接近其他软胶乳颗粒的表面，并增加了这些软胶乳颗粒之间的间隔距离。烷氧基化合物表面活性剂链中的氧化亚烷基（例如，氧化亚乙基）单元还形成与水性介质相互作用的层。

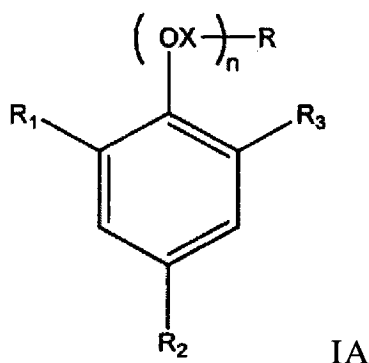
[0018] 根据本发明，可以制得包含烷氧基化合物的水性涂料组合物（例如，乳胶漆，胶乳分散体），其在添加很少量的或不添加其他防冻剂（例如，二醇）、聚结剂和高 VOC 组分（更通常，不添加防冻剂）的情况下也具有优异的冻融稳定性。“冻融稳定性”或者“为冻融稳

定的”一般被理解为意味着：该组合物 / 配制物在 3 次或更多的 F/T 循环、通常为 5 次或更多的 F/T 循环中不发生胶凝。

[0019] 可以以多种方式利用该烷氧基化合物来改善胶乳粘结剂、漆和涂料的冻融稳定性。本发明可以在乳液聚合中采用可聚合的反应性烷氧基化单体作为反应物，以形成胶乳聚合物。本发明可以在乳液聚合中采用本文所述的一种或多种表面活性的烷氧基化合物作为表面活性剂（乳化剂），以形成胶乳聚合物。本发明可以采用表面活性的烷氧基化合物作为添加剂，以添加到含有胶乳聚合物的水性分散体或浓缩物中。

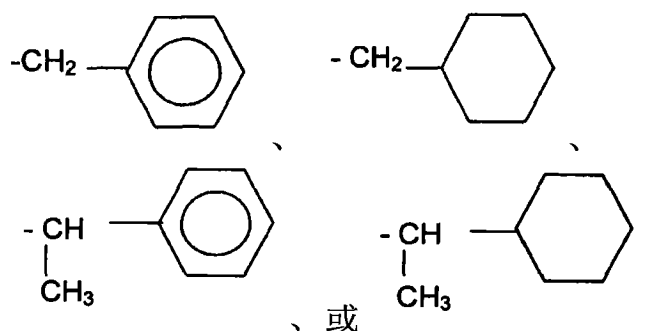
[0020] 在一方面中，本发明涉及一种胶乳聚合物，该胶乳聚合物衍生自至少一种第一单体和至少一种可聚合的反应性烷氧基化第二单体，该第二单体具有结构式 IA：

[0021]



[0022] 其中 R_1 、 R_2 和 R_3 独立地选自：-H、叔丁基、丁基、异丁基、

[0023]

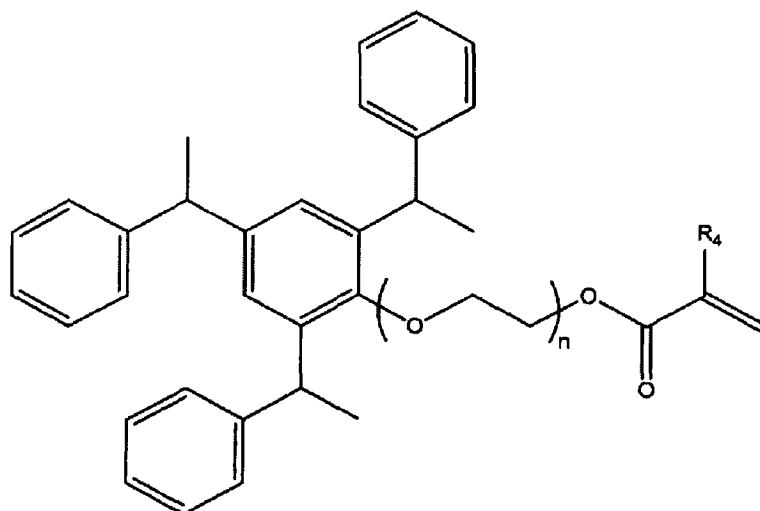


[0024] 其中 X 为选自具有 2 到 8 个碳原子的直链或支链亚烷基的二价烃基；其中 n 为 1 到 100 的整数，其中 R 包括烯属不饱和基团。在一个实施方案中，R 可以为丙烯酸酯基团、 C_1 - C_6 烷基丙烯酸酯基团、烯丙基、乙烯基、马来酸酯基团、衣康酸酯基团或富马酸酯基团。R 也可以选自丙烯酰基 (acrylo)、甲基丙烯酰基 (methacrylo)、丙烯酰胺基、甲基丙烯酰胺基、二烯丙基氨基、烯丙基醚基团、乙烯基醚基团、 α -烯基、马来酰亚胺基、苯乙烯基和 / 或 α -烷基苯乙烯基。

[0025] 在另一个实施方案中，R 具有以下化学结构： $R^aCH = C(R^b)COO-$ ，其中如果 R^a 为 H，则 R^b 为 H、 C_1 - C_4 烷基、或 $-CH_2COOX$ ；如果 R^a 为 $-C(O)OX$ ，则 R^b 为 H 或 $-CH_2C(O)OX^a$ ；或者如果 R^a 为 CH_3 ，则 R^b 为 H，并且 X^a 为 H 或 C_1 - C_4 烷基。在又一个实施方案中，R 可以具有以下化学结构： $-HC = CYZ$ 或 $-OCH = CYZ$ ，其中 Y 为 H、 CH_3 、或 Cl；Z 为 CN、Cl、 $-COOR^c$ 、 $-C_6H_4R^c$ 、 $-COOR^d$ 、或 $-HC = CH_2$ ； R^d 为 C_1 - C_8 烷基或 C_2 - C_8 羟烷基； R^c 为 H、Cl、Br 或 C_1 - C_4 烷基。

[0026] 在另一个方面，本发明涉及一种胶乳聚合物，该胶乳聚合物衍生自至少一种第一单体和至少一种第二单体，该第二单体具有结构式 IB：

[0027]



IB

[0028] 其中 n 为约 1 到约 100 的整数, 并且 R_4 选自 H 和 C_1 - C_6 烷基。在一个实施方案中, n 为约 3 到约 80 的整数, 通常为约 10 到约 60 的整数, 更通常为约 20 到约 50 的整数。在一个实施方案中, 所述至少一种第一单体可以包括至少一种丙烯酸系单体, 该丙烯酸系单体选自由丙烯酸、丙烯酸酯、甲基丙烯酸、和甲基丙烯酸酯构成的组。在另一个实施方案中, 所述胶乳聚合物可以衍生自选自苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、氯乙烯、丙烯腈、甲基丙烯腈、脲基甲基丙烯酸酯、醋酸乙烯酯、支链叔一元羧酸的乙烯酯 (vinyl esters of branched tertiarymonocarboxylic acids)、衣康酸、巴豆酸、马来酸、富马酸、乙烯或 C_4 - C_8 共轭二烯中的一种或多种单体。

[0029] 在另一个实施方案中, 本发明的组合物为冻融稳定的, 并且所述聚合物的玻璃化转变温度 (T_g) 在约 -15°C 到约 15°C 之间, 通常在约 -15°C 到约 12°C 之间, 更通常在约 -5°C 到约 5°C 之间, 甚至更通常在约 -5°C 到约 0°C 之间。

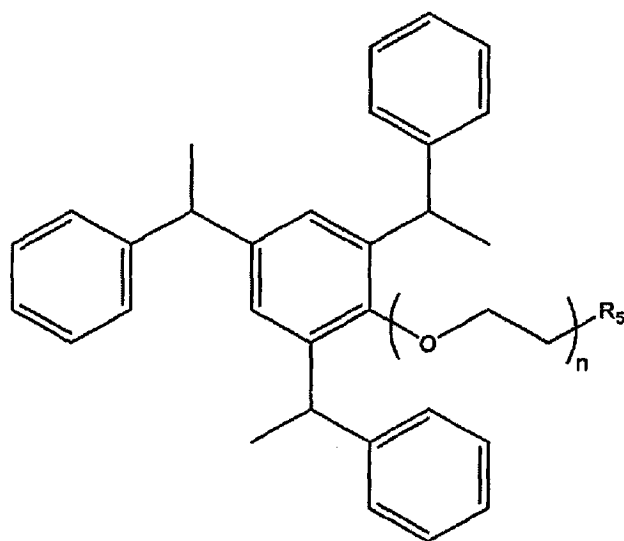
[0030] 在另一个实施方案中, 本发明的聚合物的平均粒度 (有时称其为平均粒径, D_{50}) 为小于约 200nm, 更通常为小于约 190nm, 最通常小于约 175nm。

[0031] 在进一步的实施方案中, 本发明的组合物为冻融稳定的, 并且所述聚合物的 T_g 可以在约 -15°C 到约 12°C 之间, 所述聚合物的平均粒度可以小于约 200nm; 或者, 所述聚合物的 T_g 可以在约 -5°C 到约 5°C 之间, 所述聚合物的平均粒度可以小于约 200nm; 或者, 所述聚合物的 T_g 可以在约 -5°C 到约 0°C 之间, 所述聚合物的平均粒度可以小于约 200nm; 或者, 所述聚合物的 T_g 可以在约 -15°C 到约 12°C 之间, 所述聚合物的平均粒度可以小于约 190nm; 或者, 所述聚合物的 T_g 可以在约 -5°C 到约 5°C 之间, 所述聚合物的平均粒度可以小于约 190nm; 或者, 所述聚合物的 T_g 可以在约 -5°C 到约 0°C 之间, 所述聚合物的平均粒度可以小于约 190nm; 或者, 所述聚合物的 T_g 可以在约 -15°C 到约 12°C 之间, 所述聚合物的平均粒度可以小于约 175nm 或者, 所述聚合物的 T_g 可以在约 -5°C 到约 5°C 之间, 所述聚合物的平均粒度可以小于约 175nm; 或者, 所述聚合物的 T_g 可以在约 -5°C 到约 0°C 之间, 所述聚合物的平均粒度可以小于约 175nm。

[0032] 在另一方面, 本发明涉及胶乳涂料组合物, 该胶乳涂料组合物包含: (a) 如上所述的胶乳聚合物或本文中任意其他位置所述的胶乳聚合物; 和 (b) 水。应该理解到, 该胶乳涂料组合物可以包含其他添加剂/成分, 其包括 (但不限于): 抗微生物剂、表面活性剂、颜

料、分散剂等。该胶乳涂料组合物还可以包含冻融添加剂,该冻融添加剂包含由结构式 IC 表示的乙氧基化三苯乙烯基苯酚:

[0033]



IC

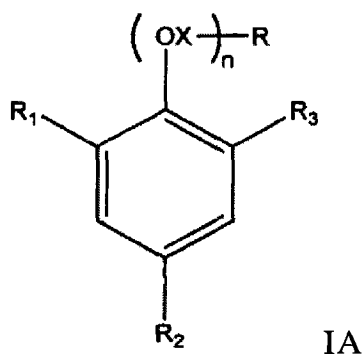
[0034] 其中 n 为 1 到 100 的整数,其中 R_5 为 $-OH$ 、 $-OCH_3$ 、 $-OC_2H_5$ 、 $-OC_3H_7$ 、 $-OC_4H_9$ 、 $-OC_5H_{11}$ 、 $-OC_6H_{13}$ 、 $-Cl$ 、 $-Br$ 、 $-CN$ 、膦酸盐基团 ($-PO_3^-M^+$)、磷酸盐基团 ($PO_4^-M^+$)、硫酸盐基团 ($SO_4^-M^+$)、磺酸盐基团 ($SO_3^-M^+$)、羧酸盐基团 (COO^-M^+)、非离子基团或季铵离子,其中 M^+ 为包括 (但不限于) H^+ 、 Na^+ 、 NH_4^+ 、 K^+ 、或 Li^+ 在内的阳离子。在一个实施方案中, n 为约 1 到 40 的整数。

[0035] 在一个实施方案中,所述胶乳涂料组合物含有赋予该组合物以冻融稳定性的有效量的冻融添加剂。在一个实施方案中,所述有效量为大于所述聚合物的约 1.3 重量%,通常为大于所述聚合物的约 1.6 重量%。在另一个实施方案中,所述胶乳涂料组合物含有大于所述聚合物的约 2 重量%的冻融添加剂,通常含有大于所述聚合物的约 4 重量%的冻融添加剂。在另一个实施方案中,所述胶乳涂料组合物含有大于所述聚合物的约 7.5 重量%的冻融添加剂,通常含有大于所述聚合物的约 8 重量%的冻融添加剂。在又一个实施方案中,所述胶乳涂料组合物含有大于所述聚合物的约 10 重量%的冻融添加剂。在又一个实施方案中,所述胶乳涂料组合物含有大于所述聚合物的约 20 重量%的冻融添加剂。在另一个实施方案中,所述胶乳涂料组合物含有所述聚合物的约 1.6 重量%至约 7.5 重量%的冻融添加剂。

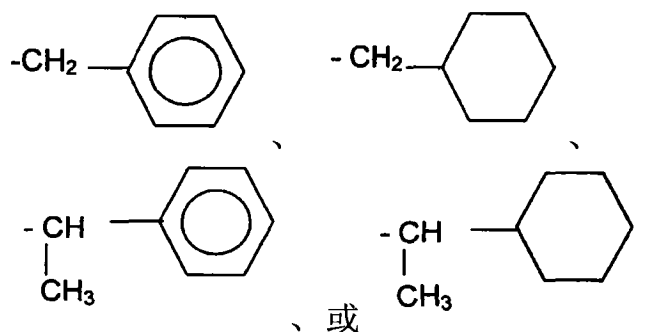
[0036] 在一个实施方案中,上述胶乳涂料组合物为冻融稳定的,并且所述胶乳聚合物的玻璃化转变温度 (T_g) 在约 $-20^\circ C$ 到约 $12^\circ C$ 之间,通常在约 $-5^\circ C$ 到约 $5^\circ C$ 之间,更通常在约 $-5^\circ C$ 到约 $0^\circ C$ 之间。在另一个实施方案中,上述胶乳涂料中的胶乳聚合物的平均粒度为小于约 200nm,更通常为小于约 190nm,最通常小于约 175nm。

[0037] 在又一个实施方案中,本发明涉及一种制备胶乳聚合物的方法,该方法包括:将 (1) 至少一种第一单体和 (2) 至少一种第二单体进行共聚,所述第二单体为具有结构式 IA 的可聚合的反应性三苯乙烯基苯酚:

[0038]



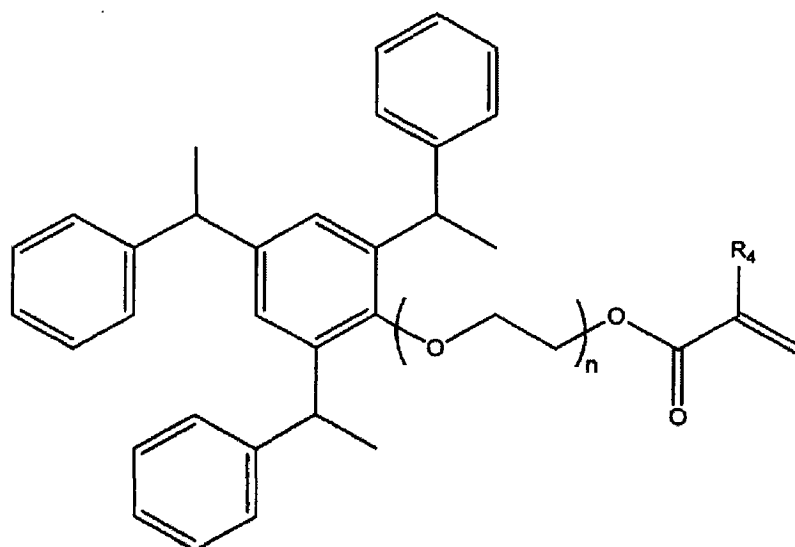
[0039] 其中 R_1 、 R_2 和 R_3 独立地选自： $-H$ 、叔丁基、丁基、异丁基、
[0040]



[0041] 其中 X 为选自具有 2 到 8 个碳原子的直链或支链亚烷基的二价烃基；其中 n 在 1 到 100 的范围内，其中 R 为烯属不饱和基团，其包括（但不限于）丙烯酸酯基团、 C_1 - C_6 烷基丙烯酸酯基团、烯丙基、乙烯基、马来酸酯基团、衣康酸酯基团、或富马酸酯基团。 R 也可以选自丙烯酰基、甲基丙烯酰基、丙烯酰胺基、甲基丙烯酰胺基、二烯丙基氨基、烯丙基醚基团、乙烯基醚基团、 α -烯基、马来酰亚胺基、苯乙烯基和 / 或 α -烷基苯乙烯基。

[0042] 在另一个方面，本发明涉及一种制备胶乳聚合物的方法，该方法包括：将 (1) 至少一种胶乳单体和 (2) 至少一种具有结构式 IB 的可聚合的反应性三苯乙基苯酚进行共聚：

[0043]



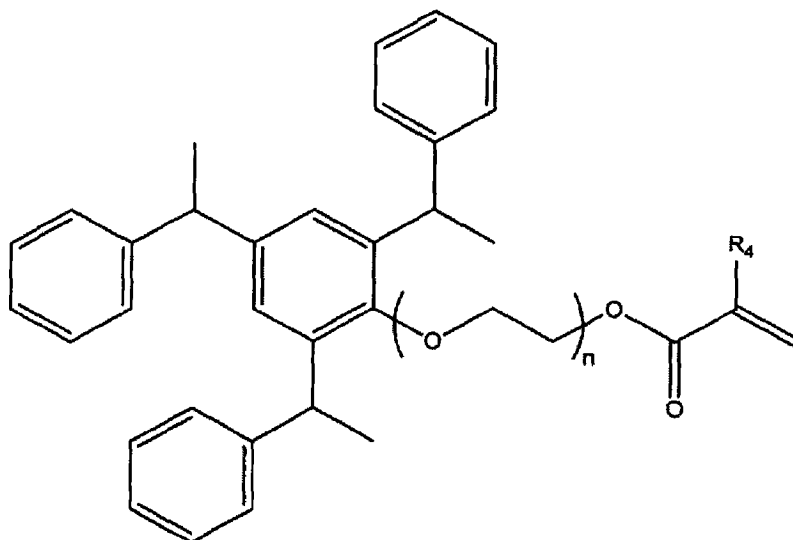
[0044] 其中 n 为 1 到 100 的整数，并且 R_4 选自 H 和 C_1 - C_{10} 烷基，通常是 C_1 - C_6 烷基。

[0045] 在一个实施方案中，在上述的一种或两种方法中，所述聚合物的水性分散液为冻

融稳定的,其中所述聚合物的玻璃化转变温度 (T_g) 在约 -20°C 到约 20°C 之间,更通常在约 -15°C 到约 12°C 之间,更通常在约 -5°C 到约 0°C 之间。在另一个实施方案中,在上述的一种或多种方法中所用的聚合物的平均粒度为小于约 200nm ,更通常为小于约 190nm ,最通常小于约 175nm 。

[0046] 在又一个方面,本发明涉及一种制备冻融稳定的胶乳聚合物的方法,该方法包括:将 (1) 至少一种第一单体和 (2) 至少一种具有结构式 IB 的第二单体进行共聚:

[0047]

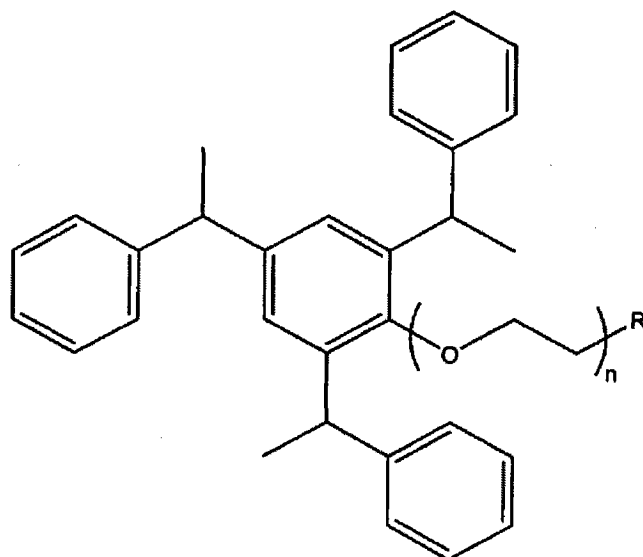


IB

[0048] 其中 n 在 1 到 100 的范围内, R_4 选自由 H 和 C_1-C_8 烷基构成的组,其中所述聚合物的玻璃化转变温度 (T_g) 在约 -15°C 到约 12°C 之间,并且所述聚合物的平均粒度小于约 200nm ;或者,所述聚合物的 T_g 在约 -5°C 到约 5°C 之间,所述聚合物的平均粒度小于约 200nm ;或者,所述聚合物的 T_g 在约 -5°C 到约 0°C 之间,并且所述聚合物的平均粒度小于约 200nm ;或者,所述聚合物的 T_g 在约 -15°C 到约 12°C 之间,并且所述聚合物的平均粒度小于约 190nm ;或者,所述聚合物的 T_g 在约 -5°C 到约 5°C 之间,并且所述聚合物的平均粒度小于约 190nm ;或者,所述聚合物的 T_g 在约 -5°C 到约 0°C 之间,并且所述聚合物的平均粒度小于约 190nm ;或者,所述聚合物的 T_g 在约 -15°C 到约 12°C 之间,并且所述聚合物的平均粒度小于约 175nm ;或者,所述聚合物的 T_g 在约 -5°C 到约 5°C 之间,并且所述聚合物的平均粒度小于约 175nm ;或者,所述聚合物的 T_g 在约 -5°C 到约 0°C 之间,所述聚合物的平均粒度小于约 175nm 。

[0049] 在又一方面,本发明涉及一种低 VOC 的胶乳涂料组合物,该低 VOC 的胶乳涂料组合物包含:(a) 至少一种胶乳聚合物;(b) 至少一种颜料;(c) 水;以及 (d) 冻融添加剂,该冻融添加剂的量大于所述聚合物的约 1.6 重量%;其中所述冻融添加剂包括具有结构式 IIA 的乙氧基化三苯乙烯基苯酚:

[0050]



IIA

[0051] 其中 n 为 1 到 100 的整数, 其中 R 为 $-OH$ 、 $-OCH_3$ 、 $-OC_2H_5$ 、 $-OC_3H_7$ 、 $-OC_4H_9$ 、 $-OC_5H_{11}$ 、 $-OC_6H_{13}$ 、 $-Cl$ 、 $-Br$ 、 $-CN$ 、膦酸盐基团 ($-PO_3^- M^+$)、磷酸盐基团 ($PO_4^- M^+$)、硫酸盐基团 ($SO_4^- M^+$)、磺酸盐基团 ($SO_3^- M^+$)、羧酸盐基团 ($COO^- M^+$)、非离子基团、或季铵离子, 其中 M^+ 为包括 (但不限于) H^+ 、 Na^+ 、 NH_4^+ 、 K^+ 、或 Li^+ 在内的阳离子。在一个实施方案中, n 为约 1 到 40 的整数。

[0052] 在一个实施方案中, 所述冻融添加剂以大于聚合物的约 2 重量%的量存在于胶乳涂料组合物中。在另一个实施方案中, 冻融添加剂以大于聚合物的约 4 重量%的量存在。在又一个实施方案中, 冻融添加剂以大于聚合物的约 7.5 重量%的量存在。在又一个实施方案中, 冻融添加剂以大于聚合物的约 20 重量%的量存在。在更进一步的实施方案中, 冻融添加剂以聚合物的约 1.6 重量%至约 7.5 重量%的量存在。

[0053] 在一个实施方案中, 胶乳涂料组合物中的至少一种胶乳单体的玻璃化转变温度 (T_g) 在约 $-15^\circ C$ 到约 $12^\circ C$ 之间, 通常在约 $-5^\circ C$ 到约 $5^\circ C$ 之间, 更通常在约 $-5^\circ C$ 到约 $0^\circ C$ 之间。

[0054] 在一个实施方案中, 胶乳涂料组合物中的至少一种胶乳聚合物的平均粒度小于约 200nm, 通常小于约 190nm, 更通常小于约 175nm。

[0055] 在一个实施方案中, 胶乳涂料组合物的特征在于: 其具有大于约 2 分钟的开放时间, 具有大于约 4 分钟的开放时间, 具有大于约 6 分钟的开放时间, 或者, 具有大于约 12 分钟的开放时间。

[0056] 在另一个实施方案中, 本发明的胶乳涂料组合物为冻融稳定的, 其中所述聚合物的 T_g 在约 $-15^\circ C$ 到约 $12^\circ C$ 之间, 所述聚合物的平均粒度小于约 200nm; 或者, 所述聚合物的 T_g 在约 $-5^\circ C$ 到约 $5^\circ C$ 之间, 所述聚合物的平均粒度小于约 200nm; 或者, 所述聚合物的 T_g 在约 $-5^\circ C$ 到约 $0^\circ C$ 之间, 所述聚合物的平均粒度小于约 200nm; 或者, 所述聚合物的 T_g 在约 $-15^\circ C$ 到约 $12^\circ C$ 之间, 所述聚合物的平均粒度小于约 190nm; 或者, 所述聚合物的 T_g 在约 $-5^\circ C$ 到约 $5^\circ C$ 之间, 所述聚合物的平均粒度小于约 190nm; 或者, 所述聚合物的 T_g 在约 $-5^\circ C$ 到约 $0^\circ C$ 之间, 所述聚合物的平均粒度小于约 190nm; 或者, 所述聚合物的 T_g 在约 $-15^\circ C$ 到约 $12^\circ C$ 之间, 所述聚合物的平均粒度小于约 175nm; 或者, 所述聚合物的 T_g 在约 $-5^\circ C$ 到约 $5^\circ C$ 之间, 所述聚合物的平均粒度小于约 175nm; 或者, 所述聚合物的 T_g 在约 $-5^\circ C$ 到约 $0^\circ C$ 之间, 所述聚合物的平均粒度小于约 175nm, 其中所述胶乳涂料组合物的特

征在于:其具有大于约 2 分钟的开放时间,具有大于约 4 分钟的开放时间,具有大于约 6 分钟的开放时间,或者,具有大于约 12 分钟的开放时间。

[0057] 在另一个实施方案中,本发明的胶乳涂料组合物为冻融稳定的,其中冻融添加剂以有效量存在于胶乳涂料组合物中,在一个实施方案中,所述有效量为大于聚合物的约2重量%,其中所述聚合物的T_g在约-15℃到约12℃之间,所述聚合物的平均粒度小于约200nm;或者,所述聚合物的T_g在约-5℃到约5℃之间,所述聚合物的平均粒度小于约200nm;或者,所述聚合物的T_g在约-5℃到约0℃之间,所述聚合物的平均粒度小于约200nm;或者,所述聚合物的T_g在约-15℃到约12℃之间,所述聚合物的平均粒度小于约190nm;或者,所述聚合物的T_g在约-5℃到约5℃之间,所述聚合物的平均粒度小于约190nm;或者,所述聚合物的T_g在约-5℃到约0℃之间,所述聚合物的平均粒度小于约190nm;或者,所述聚合物的T_g在约-15℃到约12℃之间,所述聚合物的平均粒度小于约175nm;或者,所述聚合物的T_g在约-5℃到约5℃之间,所述聚合物的平均粒度小于约175nm;或者,所述聚合物的T_g在约-5℃到约0℃之间,所述聚合物的平均粒度小于约175nm,其中所述胶乳涂料组合物的特征在于:其具有大于约2分钟的开放时间,具有大于约4分钟的开放时间,具有大于约6分钟的开放时间,或者,具有大于约12分钟的开放时间。

[0058] 在又一个实施方案中,本发明的胶乳涂料组合物为冻融稳定的,其中冻融添加剂以大于所述聚合物的约4重量%的量存在于胶乳涂料组合物中,其中所述聚合物的T_g在约-15℃到约12℃之间,所述聚合物的平均粒度小于约200nm;或者,所述聚合物的T_g在约-5℃到约5℃之间,所述聚合物的平均粒度小于约200nm;或者,所述聚合物的T_g在约-5℃到约0℃之间,所述聚合物的平均粒度小于约200nm;或者,所述聚合物的T_g在约-15℃到约12℃之间,所述聚合物的平均粒度小于约190nm;或者,所述聚合物的T_g在约-5℃到约5℃之间,所述聚合物的平均粒度小于约190nm;或者,所述聚合物的T_g在约-5℃到约0℃之间,所述聚合物的平均粒度小于约190nm;或者,所述聚合物的T_g在约-15℃到约12℃之间,所述聚合物的平均粒度小于约175nm;或者,所述聚合物的T_g在约-5℃到约5℃之间,所述聚合物的平均粒度小于约175nm;或者,所述聚合物的T_g在约-5℃到约0℃之间,所述聚合物的平均粒度小于约175nm,其中所述胶乳涂料组合物的特征在于:其具有大于约2分钟的开放时间,具有大于约4分钟的开放时间,具有大于约6分钟的开放时间,或者,具有大于约12分钟的开放时间。

[0059] 在又一个实施方案中,本发明的胶乳涂料组合物为冻融稳定的,其中所述冻融添加剂以大于所述聚合物的约 7.5 重量%的量存在于所述胶乳涂料组合物中,其中所述聚合物的 T_g 在约 -15℃到约 12℃之间,所述聚合物的平均粒度小于约 200nm;或者,所述聚合物的 T_g 在约 -5℃到约 5℃之间,所述聚合物的平均粒度小于约 200nm;或者,所述聚合物的 T_g 在约 -5℃到约 0℃之间,所述聚合物的平均粒度小于约 200nm;或者,所述聚合物的 T_g 在约 -15℃到约 12℃之间,所述聚合物的平均粒度小于约 190nm;或者,所述聚合物的 T_g 在约 -5℃到约 5℃之间,所述聚合物的平均粒度小于约 190nm;或者,所述聚合物的 T_g 在约 -5℃到约 0℃之间,所述聚合物的平均粒度小于约 190nm;或者,所述聚合物的 T_g 在约 -15℃到约 12℃之间,所述聚合物的平均粒度小于约 175nm;或者,所述聚合物的 T_g 在约 -5℃到约 5℃之间,所述聚合物的平均粒度小于约 175nm;或者,所述聚合物的 T_g 在

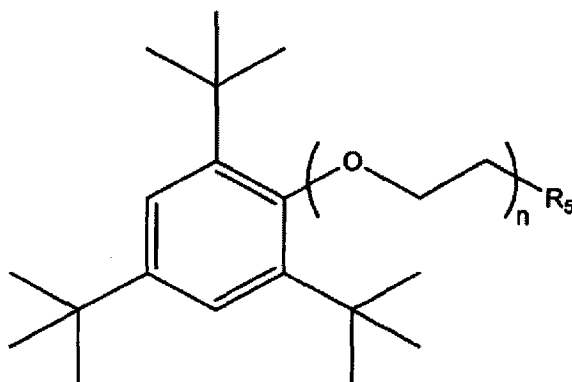
约 -5℃到约 0℃之间,所述聚合物的平均粒度小于约 175nm,其中所述胶乳涂料组合物的特征在于:其具有大于约 2 分钟的开放时间,具有大于约 4 分钟的开放时间,具有大于约 6 分钟的开放时间,或者,具有大于约 12 分钟的开放时间。

[0060] 在又一个实施方案中,本发明的胶乳涂料组合物为冻融稳定的,其中所述冻融添加剂以大于所述聚合物的约 20 重量%的量存在于所述胶乳涂料组合物中,其中所述聚合物的 Tg 在约 -15℃到约 12℃之间,所述聚合物的平均粒度小于约 200nm;或者,所述聚合物的 Tg 在约 -5℃到约 5℃之间,所述聚合物的平均粒度小于约 200nm;或者,所述聚合物的 Tg 在约 -5℃到约 0℃之间,所述聚合物的平均粒度小于约 200nm;或者,所述聚合物的 Tg 在约 -15℃到约 12℃之间,所述聚合物的平均粒度小于约 190nm;或者,所述聚合物的 Tg 在约 -5℃到约 5℃之间,所述聚合物的平均粒度小于约 190nm;或者,所述聚合物的 Tg 在约 -5℃到约 0℃之间,所述聚合物的平均粒度小于约 190nm;或者,所述聚合物的 Tg 在约 -15℃到约 12℃之间,所述聚合物的平均粒度小于约 175nm;或者,所述聚合物的 Tg 在约 -5℃到约 5℃之间,所述聚合物的平均粒度小于约 175nm;或者,所述聚合物的 Tg 在约 -5℃到约 0℃之间,所述聚合物的平均粒度小于约 175nm,其中所述胶乳涂料组合物的特征在于:其具有大于约 2 分钟的开放时间,具有大于约 4 分钟的开放时间,具有大于约 6 分钟的开放时间,或者,具有大于约 12 分钟的开放时间。

[0061] 在又一个实施方案中,本发明的胶乳涂料组合物为冻融稳定的,其中所述冻融添加剂以所述聚合物的约 1.6 重量%至约 7.5 重量%的量存在于所述胶乳涂料组合物中,其中所述聚合物的 Tg 在约 -15℃到约 12℃之间,所述聚合物的平均粒度小于约 200nm;或者,所述聚合物的 Tg 在约 -5℃到约 5℃之间,所述聚合物的平均粒度小于约 200nm;或者,所述聚合物的 Tg 在约 -5℃到约 0℃之间,所述聚合物的平均粒度小于约 200nm;或者,所述聚合物的 Tg 在约 -15℃到约 12℃之间,所述聚合物的平均粒度小于约 190nm;或者,所述聚合物的 Tg 在约 -5℃到约 5℃之间,所述聚合物的平均粒度小于约 190nm;或者,所述聚合物的 Tg 在约 -5℃到约 0℃之间,所述聚合物的平均粒度小于约 190nm;或者,所述聚合物的 Tg 在约 -15℃到约 12℃之间,所述聚合物的平均粒度小于约 175nm;或者,所述聚合物的 Tg 在约 -5℃到约 5℃之间,所述聚合物的平均粒度小于约 175nm;或者,所述聚合物的 Tg 在约 -5℃到约 0℃之间,所述聚合物的平均粒度小于约 175nm,其中所述胶乳涂料组合物的特征在于:其具有大于约 2 分钟的开放时间,具有大于约 4 分钟的开放时间,具有大于约 6 分钟的开放时间,或者,具有大于约 12 分钟的开放时间。

[0062] 在又一方面中,本发明涉及一种胶乳涂料组合物,该胶乳涂料组合物包含:(a) 至少一种胶乳聚合物;(b) 至少一种颜料;(c) 水;以及 (d) 冻融添加剂,该冻融添加剂的量为大于所述聚合物的约 1.6 重量%;其中所述冻融添加剂包括具有结构式 IIB 的乙氧基化三丁基苯酚:

[0063]



IIB

[0064] 其中, n 为 1 到 100 的整数, 其中 R_5 为 $-OH$ 、 $-OCH_3$ 、 $-OC_2H_5$ 、 $-OC_3H_7$ 、 $-OC_4H_9$ 、 $-OC_5H_{11}$ 、 $-OC_6H_{13}$ 、 $-Cl$ 、 $-Br$ 、 $-CN$ 、膦酸盐基团 ($-PO_3^- M^+$)、磷酸盐基团 ($PO_4^- M^+$)、硫酸盐基团 ($SO_4^- M^+$)、磺酸盐基团 ($SO_3^- M^+$)、羧酸盐基团 ($COO^- M^+$)、非离子基团或季铵离子, 其中 M^+ 为包括 (但不限于) H^+ 、 Na^+ 、 NH_4^+ 、 K^+ 、或 Li^+ 在内的阳离子。在一个实施方案中, n 为约 1 到 40 的整数。

[0065] 在一个实施方案中, 所述冻融添加剂以大于所述聚合物的约 2 重量%的量存在于所述胶乳涂料组合物中。在另一个实施方案中, 所述冻融添加剂以大于所述聚合物的约 4 重量%的量存在。在又一个实施方案中, 所述冻融添加剂以大于所述聚合物的约 7.5 重量%的量存在。在进一步的实施方案中, 所述冻融添加剂以大于所述聚合物的约 20 重量%的量存在。在更进一步的实施方案中, 所述冻融添加剂以所述聚合物的约 1.6 重量%至约 7.5 重量%的量存在。

[0066] 在一个实施方案中, 胶乳涂料组合物中的至少一种胶乳单体的玻璃化转变温度 (T_g) 在约 $-15^\circ C$ 到约 $12^\circ C$ 之间, 通常在约 $-5^\circ C$ 到约 $5^\circ C$ 之间, 更通常在约 $-5^\circ C$ 到约 $0^\circ C$ 之间。

[0067] 在一个实施方案中, 胶乳涂料组合物中的所述至少一种胶乳单体的平均粒度为小于约 200nm, 通常为小于约 190nm, 更通常小于约 175nm。

[0068] 在一个实施方案中, 所述胶乳涂料组合物的特征在于: 其具有大于约 2 分钟的开放时间, 具有大于约 4 分钟的开放时间, 具有大于约 6 分钟的开放时间, 或者, 具有大于约 12 分钟的开放时间。

[0069] 在另一个实施方案中, 本发明的胶乳涂料组合物为冻融稳定的, 其中所述聚合物的 T_g 在约 $-15^\circ C$ 到约 $12^\circ C$ 之间, 所述聚合物的平均粒度小于约 200nm; 或者, 所述聚合物的 T_g 在约 $-5^\circ C$ 到约 $5^\circ C$ 之间, 所述聚合物的平均粒度小于约 200nm; 或者, 所述聚合物的 T_g 在约 $-5^\circ C$ 到约 $0^\circ C$ 之间, 所述聚合物的平均粒度小于约 200nm; 或者, 所述聚合物的 T_g 在约 $-15^\circ C$ 到约 $12^\circ C$ 之间, 所述聚合物的平均粒度小于约 190nm; 或者, 所述聚合物的 T_g 在约 $-5^\circ C$ 到约 $5^\circ C$ 之间, 所述聚合物的平均粒度小于约 190nm; 或者, 所述聚合物的 T_g 在约 $-5^\circ C$ 到约 $0^\circ C$ 之间, 所述聚合物的平均粒度小于约 190nm; 或者, 所述聚合物的 T_g 在约 $-15^\circ C$ 到约 $12^\circ C$ 之间, 所述聚合物的平均粒度小于约 175nm; 或者, 所述聚合物的 T_g 在约 $-5^\circ C$ 到约 $5^\circ C$ 之间, 所述聚合物的平均粒度小于约 175nm; 或者, 所述聚合物的 T_g 在约 $-5^\circ C$ 到约 $0^\circ C$ 之间, 所述聚合物的平均粒度小于约 175nm, 其中所述胶乳涂料组合物的特征在于: 其具有大于约 2 分钟的开放时间, 具有大于约 4 分钟的开放时间, 具有大于约 6 分钟的开放时间, 或者, 具有大于约 12 分钟的开放时间。

[0070] 在另一个实施方案中,本发明的胶乳涂料组合物为冻融稳定的,其中所述冻融添加剂以大于所述聚合物的约 2 重量%的量存在于所述胶乳涂料组合物中,其中所述聚合物的 T_g 在约 -15℃到约 12℃之间,所述聚合物的平均粒度小于约 200nm;或者,所述聚合物的 T_g 在约 -5℃到约 5℃之间,所述聚合物的平均粒度小于约 200nm;或者,所述聚合物的 T_g 在约 -5℃到约 0℃之间,所述聚合物的平均粒度小于约 200nm;或者,所述聚合物的 T_g 在约 -15℃到约 12℃之间,所述聚合物的平均粒度小于约 190nm;或者,所述聚合物的 T_g 在约 -5℃到约 5℃之间,所述聚合物的平均粒度小于约 190nm;或者,所述聚合物的 T_g 在约 -5℃到约 0℃之间,所述聚合物的平均粒度小于约 190nm;或者,所述聚合物的 T_g 在约 -15℃到约 12℃之间,所述聚合物的平均粒度小于约 175nm;或者,所述聚合物的 T_g 在约 -5℃到约 5℃之间,所述聚合物的平均粒度小于约 175nm;或者,所述聚合物的 T_g 在约 -5℃到约 0℃之间,所述聚合物的平均粒度小于约 175nm,其中所述胶乳涂料组合物的特征在于:其具有大于约 2 分钟的开放时间,具有大于约 4 分钟的开放时间,具有大于约 6 分钟的开放时间,或者,具有大于约 12 分钟的开放时间。

[0071] 在又一个实施方案中,本发明的胶乳涂料组合物为冻融稳定的,其中所述冻融添加剂以大于所述聚合物的约4重量%的量存在于所述胶乳涂料组合物中,其中所述聚合物的T_g在约-15℃到约12℃之间,所述聚合物的平均粒度小于约200nm;或者,所述聚合物的T_g在约-5℃到约5℃之间,所述聚合物的平均粒度小于约200nm;或者,所述聚合物的T_g在约-5℃到约0℃之间,所述聚合物的平均粒度小于约200nm;或者,所述聚合物的T_g在约-15℃到约12℃之间,所述聚合物的平均粒度小于约190nm;或者,所述聚合物的T_g在约-5℃到约5℃之间,所述聚合物的平均粒度小于约190nm;或者,所述聚合物的T_g在约-5℃到约0℃之间,所述聚合物的平均粒度小于约190nm;或者,所述聚合物的T_g在约-15℃到约12℃之间,所述聚合物的平均粒度小于约175nm;或者,所述聚合物的T_g在约-5℃到约5℃之间,所述聚合物的平均粒度小于约175nm;或者,所述聚合物的T_g在约-5℃到约0℃之间,所述聚合物的平均粒度小于约175nm,其中所述胶乳涂料组合物的特征在于:其具有大于约2分钟的开放时间,具有大于约4分钟的开放时间,具有大于约6分钟的开放时间,或者,具有大于约12分钟的开放时间。

[0072] 在又一个实施方案中,本发明的胶乳涂料组合物为冻融稳定的,其中所述冻融添加剂以大于所述聚合物的约 7.5 重量%的量存在于所述胶乳涂料组合物中,其中所述聚合物的 T_g 在约 -15℃到约 12℃之间,所述聚合物的平均粒度小于约 200nm;或者,所述聚合物的 T_g 在约 -5℃到约 5℃之间,所述聚合物的平均粒度小于约 200nm;或者,所述聚合物的 T_g 在约 -5℃到约 0℃之间,所述聚合物的平均粒度小于约 200nm;或者,所述聚合物的 T_g 在约 -15℃到约 12℃之间,所述聚合物的平均粒度小于约 190nm;或者,所述聚合物的 T_g 在约 -5℃到约 5℃之间,所述聚合物的平均粒度小于约 190nm;或者,所述聚合物的 T_g 在约 -5℃到约 0℃之间,所述聚合物的平均粒度小于约 190nm;或者,所述聚合物的 T_g 在约 -15℃到约 12℃之间,所述聚合物的平均粒度小于约 175nm;或者,所述聚合物的 T_g 在约 -5℃到约 5℃之间,所述聚合物的平均粒度小于约 175nm;或者,所述聚合物的 T_g 在约 -5℃到约 0℃之间,所述聚合物的平均粒度小于约 175nm,其中所述胶乳涂料组合物的特征在于:其具有大于约 2 分钟的开放时间,具有大于约 4 分钟的开放时间,具有大于约 6 分钟的开放时间,或者,具有大于约 12 分钟的开放时间。

[0073] 在又一个实施方案中,本发明的胶乳涂料组合物为冻融稳定的,其中所述冻融添加剂以大于所述聚合物的约 20 重量%的量存在于所述胶乳涂料组合物中,其中所述聚合物的 T_g 在约 -15°C 到约 12°C 之间,所述聚合物的平均粒度小于约 200nm;或者,所述聚合物的 T_g 在约 -5°C 到约 5°C 之间,所述聚合物的平均粒度小于约 200nm;或者,所述聚合物的 T_g 在约 -5°C 到约 0°C 之间,所述聚合物的平均粒度小于约 200nm;或者,所述聚合物的 T_g 在约 -15°C 到约 12°C 之间,所述聚合物的平均粒度小于约 190nm;或者,所述聚合物的 T_g 在约 -5°C 到约 5°C 之间,所述聚合物的平均粒度小于约 190nm;或者,所述聚合物的 T_g 在约 -5°C 到约 0°C 之间,所述聚合物的平均粒度小于约 190nm;或者,所述聚合物的 T_g 在约 -15°C 到约 12°C 之间,所述聚合物的平均粒度小于约 175nm;或者,所述聚合物的 T_g 在约 -5°C 到约 5°C 之间,所述聚合物的平均粒度小于约 175nm;或者,所述聚合物的 T_g 在约 -5°C 到约 0°C 之间,所述聚合物的平均粒度小于约 175nm,其中所述胶乳涂料组合物的特征在于:具有大于约 2 分钟的开放时间,具有大于约 4 分钟的开放时间,具有大于约 6 分钟的开放时间,或者,具有大于约 12 分钟的开放时间。

[0074] 在又一个实施方案中,本发明的胶乳涂料组合物为冻融稳定的,其中所述冻融添加剂以所述聚合物的约 1.3 重量%至 7.5 重量%的量存在于所述胶乳涂料组合物中,其中所述聚合物的 T_g 在约 -15°C 到约 12°C 之间,所述聚合物的平均粒度小于约 200nm;或者,所述聚合物的 T_g 在约 -5°C 到约 5°C 之间,所述聚合物的平均粒度小于约 200nm;或者,所述聚合物的 T_g 在约 -5°C 到约 0°C 之间,所述聚合物的平均粒度小于约 200nm;或者,所述聚合物的 T_g 在约 -15°C 到约 12°C 之间,所述聚合物的平均粒度小于约 190nm;或者,所述聚合物的 T_g 在约 -5°C 到约 5°C 之间,所述聚合物的平均粒度小于约 190nm;或者,所述聚合物的 T_g 在约 -5°C 到约 0°C 之间,所述聚合物的平均粒度小于约 190nm;或者,所述聚合物的 T_g 在约 -15°C 到约 12°C 之间,所述聚合物的平均粒度小于约 175nm;或者,所述聚合物的 T_g 在约 -5°C 到约 5°C 之间,所述聚合物的平均粒度小于约 175nm;或者,所述聚合物的 T_g 在约 -5°C 到约 0°C 之间,所述聚合物的平均粒度小于约 175nm,其中所述胶乳涂料组合物的特征在于:其具有大于约 2 分钟的开放时间,具有大于约 4 分钟的开放时间,具有大于约 6 分钟的开放时间,或者,具有大于约 12 分钟的开放时间。

[0075] 根据下文的详细说明,本发明的这些以及其它的特征和优点对于本领域的技术人员将是显而易见的,其中所述详细发明描述了本发明的优选实施方案和可供选用的其它实施方案。

[0076] 附图简要说明

[0077] 图 1 是示出在乳液聚合期间使用不同乳化表面活性剂制得的胶乳粘结剂(根据'514 申请的说明书而制得)的玻璃化转变温度(T_g)的图。

[0078] 优选实施方案的详细说明

[0079] 本发明涉及使用特定类别的烷氧基化合物(例如,烷氧基化三苯乙烯基苯酚和烷氧基化三丁基苯酚)来提高胶乳粘结剂和乳胶漆的冻融稳定性,其中所述烷氧基化合物具有氧化亚乙基链。该类别的烷氧基化合物也可以改善其他性能,例如,开放时间、耐沾污性、膜光泽、分散性、遮盖力和耐擦洗性、低温成膜性、抗起泡性、抗粘连性、附着性和水敏性等等。

[0080] 本文中所使用的术语“烷基”是指饱和的烃基,其可以是直链、支链、或环状的,如

(例如) 甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、叔丁基、戊基、正己基、环己基。

[0081] 本文中所使用的术语“环烷基”是指包括一个或多个环烷基环的饱和烃基,如(例如)环戊烷、环辛基和金刚烷基。

[0082] 本文中所使用的术语“羟烷基”是指被羟基取代的烷基(更通常为烷基),如(例如)羟甲基、羟乙基、羟丙基和羟癸基。

[0083] 本文中所使用的术语“亚烷基”是指非环式的二价饱和烃基,其包括(但不限于)亚甲基、多亚甲基和烷基取代的多亚甲基,如(例如)二亚甲基、四亚甲基和 2-甲基三亚甲基。

[0084] 本文中所使用的术语“烯基”是指不饱和的直链、支链或环状的烃基(其含有一个或多个碳-碳双键),如(例如)乙烯基、1-丙烯基、2-丙烯基。

[0085] 本文中所使用的术语“芳基”是指含有一个或多个六元碳环(其不饱和性可以由三个共轭双键来表示)的一价不饱和烃基,其在环的一个或多个碳上可被羟基、烷基、烯基、卤素、卤代烷基、或氨基所取代,如(例如)苯氧基、苯基、甲基苯基、二甲基苯基、三甲基苯基、氯苯基、三氯甲基苯基、氨基苯基。

[0086] 本文中所使用的术语“芳烷基”是指被一个或多个芳基取代的烷基,如(例如)苯甲基、苯乙基、三苯甲基。

[0087] 本文中述及有机基团时所使用的术语“(C_n-C_m)”(其中 n 和 m 均为整数)是指该基团可包含相对于每一个基团为 n 到 m 个的碳原子。

[0088] 本文中所使用的术语“烯属不饱和”是指端基(即,例如,α,β)碳-碳双键。

[0089] 本发明包括胶乳聚合物和胶乳分散体、以及它们的使用方法,与传统的水性涂料组合物相比,所述胶乳聚合物和胶乳分散体具有低 VOC 含量以及优异的冻融稳定性和开放时间这些性能。这种胶乳聚合物可以包括至少一种与特定类别的烷氧基化合物共聚或共混的胶乳聚合物。通常,所述胶乳的 T_g 小于 20℃,更通常小于 15℃,更通常小于 5℃。更通常,所述胶乳的 T_g 在从约 -15℃ 至约 12℃ 的范围内;更通常,在从约 -5℃ 至约 5℃ 的范围内;更通常,在从约 -5℃ 至约 0℃ 的范围内。在一个实施方案中,本发明的胶乳聚合物的重均分子量为约 1,000 至 5,000,000,通常为 5,000 到 2,000,000。在另一实施方案中,本发明的胶乳聚合物的重均分子量为约 10,000 到 250,000。

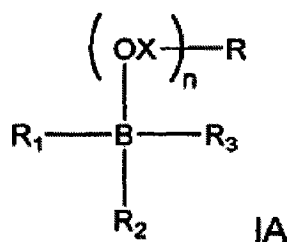
[0090] 本发明提供这样的水性组合物(例如,水性涂料组合物),与传统的水性涂料组合物相比,该水性组合物具有低 VOC 含量和优异的冻融稳定性和开放时间这些性能。本发明的水性组合物是水性聚合物分散体,其包含至少一种与特定类别的烷氧基化合物(例如,烷氧基化三苯乙烯基苯酚)共聚或共混的胶乳聚合物。一般来说,对于半光漆,胶乳聚合物在水性组合物或漆中的含量为组合物的约 15 重量%至约 40 重量%;对于平光漆,胶乳聚合物在水性组合物或漆中的含量为组合物的约 5 重量%至约 75 重量%,通常为约 5 重量%至约 50 重量%。本发明的漆或其他水性涂料通常还包含至少一种颜料。

[0091] 可以以多种方式采用所述特定类别的烷氧基化合物(例如,烷氧基化三苯乙烯基苯酚和/或三丁基苯酚)中的一者或多者来提高胶乳粘结剂和漆的冻融稳定性。本发明可以采用可聚合的反应性烷氧基化单体以形成胶乳共聚单体,可以采用表面活性的烷氧基化合物作为在胶乳聚合物形成过程中存在的表面活性剂(乳化剂),并且/或者可以采用表面活性的烷氧基化合物作为加入到胶乳聚合物或共聚物的水性分散体中的添加剂。

[0092] 可聚合的反应性三苯乙基苯酚乙氧基化物

[0093] 在一个实施方案中,可以将下述式 IA 所示的可聚合的反应性烷氧基化(第二)单体(与第一单体)共聚到胶乳聚合物的主链中。

[0094]

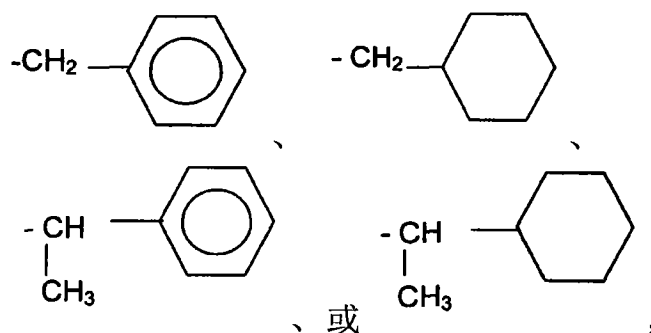


[0095] 其中 B 是 5 元或 6 元的环烷基环(例如,环己基环)、或具有 6 元环的单环芳烃(例如,苯环) ;

[0096] R_1 、 R_2 和 R_3 独立地选自 :

[0097] -H、丁基、叔丁基、异丁基、

[0098]



[0099] 条件是, R_1 、 R_2 和 R_3 中有一个是 -H, 或者都不是 -H。

[0100] 其中, X 为 C_2H_4 、 C_3H_6 、 C_4H_8 、或 X 为选自具有 2 到 8 个碳原子的直链或支链亚烷基中的二价烃基 ; n 为 1 到 100 (例如, 约 4 到 80 或 8 到 25) 的整数 ; 其中 R 为烯属不饱和基团。在一个实施方案中, n 为 4 到 80 的整数。在一个实施方案中, n 为 4 到 60 的整数。在一个实施方案中, n 为 10 到 50 的整数。在一个实施方案中, n 为 10 到 25 的整数。

[0101] 通常, R 包括丙烯酸酯基团、或 C_1 - C_6 烷基丙烯酸酯(例如, 甲基丙烯酸酯)基团、烯丙基、乙烯基、马来酸酯基团、衣康酸酯基团、或富马酸酯基团, 通常, R 为丙烯酸酯基团、或甲基丙烯酸酯基团。

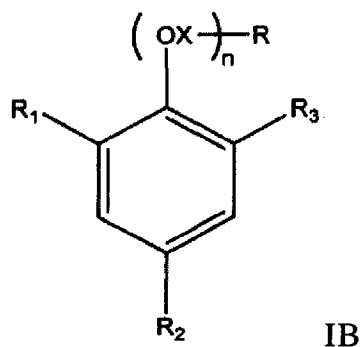
[0102] 合适的可聚合官能团 R 包括(例如)丙烯酰基、甲基丙烯酰基、丙烯酰胺基、甲基丙烯酰胺基、二烯丙基氨基、烯丙基醚基团、乙烯基醚基团、 α -烯基、马来酰亚胺基、苯乙烯基、和 α -烷基苯乙烯基。

[0103] 例如, 合适的可聚合官能团 R 具有以下化学结构 : $\text{R}^a\text{CH}=\text{C}(\text{R}^b)\text{COO}-$, 其中如果 R^a 为 H, 则 R^b 为 H、 C_1 - C_4 烷基或 $-\text{CH}_2\text{COOX}$; 如果 R^a 为 $-\text{C}(\text{O})\text{OX}$, 则 R^b 为 H 或 $-\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OX}^a$; 或如果 R^a 为 CH_3 , 则 R^b 为 H, 并且 X^a 为 H 或 C_1 - C_4 烷基。

[0104] 例如, 其他合适的可聚合官能团 R 具有以下化学结构 : $-\text{HC}=\text{CYZ}$ 或 $-\text{OCH}=\text{CYZ}$, 其中 Y 为 H、 CH_3 、或 Cl ; Z 为 CN、Cl、 $-\text{COOR}^c$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_4\text{R}^c$ 、 $-\text{COOR}^d$ 、或 $-\text{HC}=\text{CH}_2$; R^d 为 C_1 - C_8 烷基或 C_2 - C_8 羟烷基 ; R^c 为 H、Cl、Br 或 C_1 - C_4 烷基。

[0105] 通常, 所述单体具有式 IB :

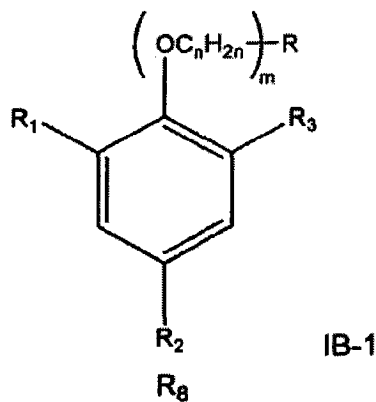
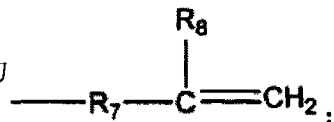
[0106]



[0107] 其中, R 、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 X 和 n 如式 IA 的结构中所定义的那样。如果需要, 结构式 IB 所示的芳香环可以被饱和。例如, 可以通过如下方法来制备这种饱和单体: 将其中 R 位置为 H 的这种形式的单体饱和, 然后将 R 位置的 H 替换为以上所列的 R 基团中的其他一种。

[0108] 在一个实施方案中, 可以将至少一种单体与具有结构 IB-1 的第二单体共聚:

[0109]

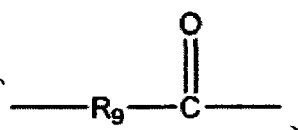
[0110] 其中, R 为

[0111] R_1 、 R_2 和 R_3 分别独立地为 H、支化的 (C_3 - C_8) 烷基、支化的 (C_4 - C_8) 烯基或 R_5 - R_6 ;

[0112] R_5 为芳基或 (C_6 - C_8) 环烷基,

[0113] R_6 为 (C_1 - C_6) 亚烷基,

[0114] R_7 为二价连接基团、O、(C_1 - C_6) 亚烷基、



或不存在;

[0115] R_8 为 H 或甲基,

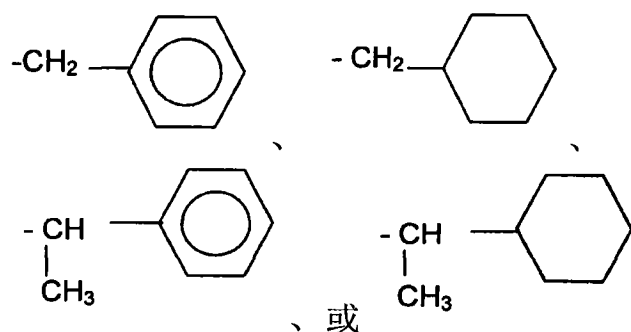
[0116] R_9 为 O 或 NR_{10} ,

[0117] R_{10} 为 H 或 (C_1 - C_4) 烷基; n 为 2 到 4 的整数, 并且 m 为 1 到 100 的整数。

[0118] 在一个实施方案中, R_1 、 R_2 和 R_3 独立地选自:

[0119] -H、丁基、叔丁基、异丁基、

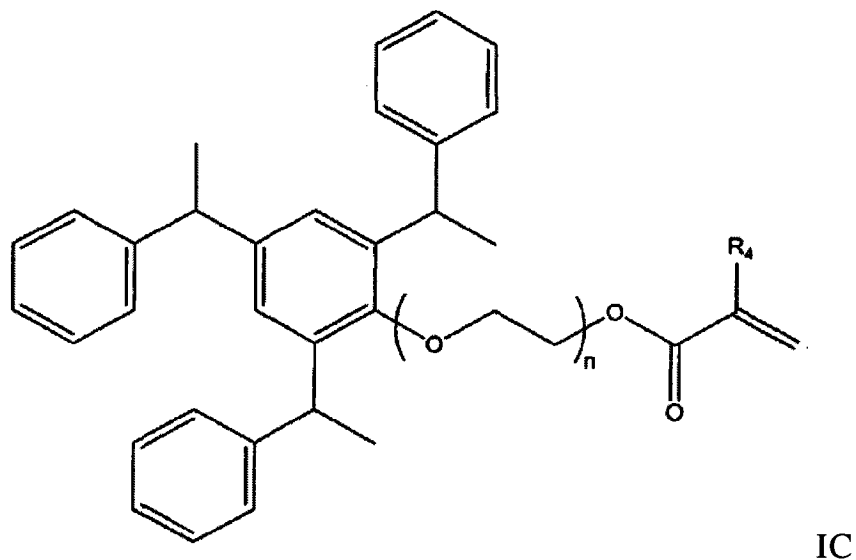
[0120]



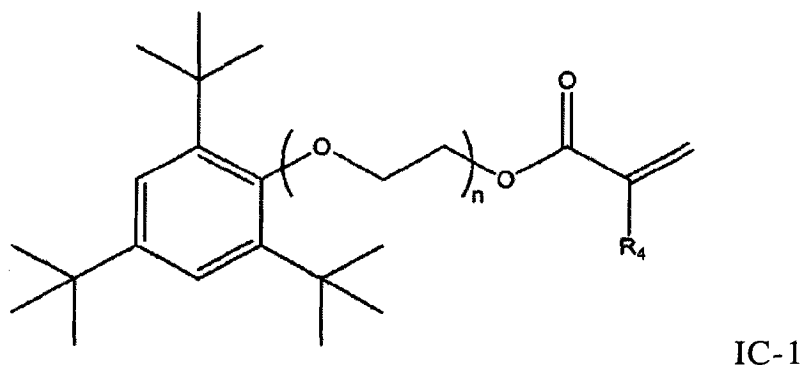
[0121] 在一个实施方案中, R 可以为丙烯酸酯基团、 C_1-C_6 烷基丙烯酸酯基团、烯丙基、乙烯基、马来酸酯基团、衣康酸酯基团或富马酸酯基团。在一个实施方案中, R 为丙烯酰基、甲基丙烯酰基、丙烯酰胺基、甲基丙烯酰胺基、二烯丙基氨基、烯丙基醚基团、乙烯基醚基团、 α -烯基、马来酰亚胺基、苯乙烯基、和 / 或 α -烷基苯乙烯基中的至少一种。

[0122] 在另一个实施方案中, 第二单体是乙氧基化三丁基苯酚。在另一个实施方案中, 该单体是乙氧基化三苯乙基苯酚。可聚合的反应性乙氧基化三苯乙基苯酚和可聚合的反应性乙氧基化三丁基苯酚分别具有如下所示的结构式 IC 和 IC-1:

[0123]



[0124]



[0125] 其中, n 为 1 到 100 (例如, 4 到 60 或 8 到 25) 的整数;

[0126] R_4 为由 H、 C_1-C_8 羟烷基、 C_1-C_6 烷基 (例如, CH_3 或 C_2H_5) 构成的组中的一者。

[0127] 因此, 可聚合的反应性乙氧基化三苯乙基苯酚单体具有三苯乙基苯酚部分、氧化亚烷基部分和用于聚合反应的反应性的取代或未取代的丙烯酸系端基。同样, 可聚合

的反应性乙氧基化三丁基苯酚单体具有三丁基苯酚部分、氧化亚烷基部分和用于聚合反应的反应性的取代或未取代的丙烯酸系端基。如果需要,可以用上述的 $-(OX)-$ 基团来代替结构式 IC 或 IC-1 中所示的氧化亚乙基基团,从而分别形成烷氧基化的三苯乙基苯酚或三丁基苯酚,并且可以用烯丙基、乙烯基、马来酸酯基团、衣康酸酯基团或富马酸酯基团来代替 $-C(O)-CHR_4CH_2$ 端基。

[0128] 用于其他用途的三苯乙基苯酚乙氧基化物披露于美国专利 No. 6, 146, 570、已公开的 PCT 专利申请 No. WO 98/012921 和 W098/045212 中,这些文献以引用方式并入本文。

[0129] 如果需要,式 IC 中的苯乙基的芳香环可以是饱和的。

[0130] 在将式 IA、IB、IC 和 / 或 IC-1 表示的可聚合的反应性烷氧基化单体共聚到胶乳聚合物的主链中时,由这样的混合物来制备该胶乳聚合物,在该混合物中,相对于每 100 重量份的用来形成共聚物的单体,反应性的三苯乙基苯酚或三丁基苯酚单体为 1 至 20 份;更通常,相对于每 100 重量份的用来形成共聚物的单体,反应性的三苯乙基苯酚或三丁基苯酚单体为 2 至 15 份、2 至 8 份、或 2 至 6 份。在一个实施方案中,式 IC 和 IC-1 所示的两种可聚合的反应性烷氧基化单体均被利用并共聚到胶乳聚合物的主链中。

[0131] 其他单体

[0132] 除了可聚合的三苯乙基苯酚单体和 / 或可聚合的三丁基苯酚单体,还存在其他的通常用于衍生出水性涂料组合物(例如,漆)所用的至少一种胶乳聚合物的单体。对于本说明书的目的而言,将可以衍生出胶乳聚合物的这些其他的单体称为胶乳单体。通常,这些其他的胶乳单体包括至少一种选自丙烯酸、丙烯酸酯、甲基丙烯酸和甲基丙烯酸酯构成的组中的丙烯酸系单体。此外,用于制备胶乳聚合物的其他单体可以任选地选自一种或多种选自自由苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、氯乙烯、丙烯腈、甲基丙烯腈、脲基甲基丙烯酸酯、醋酸乙烯酯、支链叔一元羧酸的乙烯酯(例如,可以以商品名 VEOVA 从壳牌化学公司商购获得的乙烯酯、或由埃克森美孚化工公司以 EXXAR Neo VinylEsters 出售的乙烯酯)、衣康酸、巴豆酸、马来酸、富马酸和乙烯构成的组中的单体。所述单体还可以包括 C_4-C_8 共轭二烯,例如,1,3-丁二烯、异戊二烯和氯丁二烯。通常,所述单体包括一种或多种选自自由丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸甲酯、苯乙烯和丙烯酸 2-乙基己酯构成的组中的单体。胶乳聚合物通常选自自由纯丙烯酸系(包含丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯酸酯和 / 或甲基丙烯酸酯作为主要单体)、苯乙烯丙烯酸系(包含苯乙烯和丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯酸酯和 / 或甲基丙烯酸酯作为主要单体)、乙烯基丙烯酸系(包含醋酸乙烯酯和丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯酸酯和 / 或甲基丙烯酸酯作为主要单体)、以及丙烯酸酯化的乙烯-醋酸乙烯酯共聚物(包含乙烯、醋酸乙烯酯、以及丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯酸酯和 / 或甲基丙烯酸酯作为主要单体)构成的组。如本领域的技术人员容易理解的那样,所述单体还可以包括其他的主要单体(如,丙烯酰胺和丙烯腈)以及一种或多种功能性单体(如,衣康酸和脲基甲基丙烯酸酯)。在特别优选的实施方案中,胶乳聚合物为纯丙烯酸系的(如,衍生自包括丙烯酸丁酯和甲基丙烯酸甲酯在内的单体的丙烯酸丁酯 / 甲基丙烯酸甲酯共聚物)。

[0133] 在一个实施方案中,利用式 IA、IB、IC 和 / 或 IC-1 所示的可聚合的反应性烷氧基化单体,并在一定的反应条件下将其与“其他单体”部分所列的单体中的一种共聚到胶乳聚合物的骨架中。在另一个实施方案中,利用式 IA、IB、IC 和 / 或 IC-1 所示的可聚合的反应性烷氧基化单体,并在一定的反应条件下将其与“其他单体”部分所列的两种或多种单体共

聚到胶乳聚合物的骨架中。在另一个实施方案中,利用一种或多种式 IA、IB、IC 和 / 或 IC-1 所示的可聚合的反应性烷氧基化单体,并在一定的反应条件下将其与“其他单体”部分所列的一种或多种单体共聚到胶乳聚合物的骨架中。

[0134] 胶乳聚合物分散体通常包含约 30% 至约 75% 的固体物质,并且其平均胶乳粒度为约 70nm 至约 650nm。在另一个实施方案中,本发明的聚合物的平均粒度小于约 400nm,通常小于约 200nm,更通常小于约 190nm,最通常小于约 175nm。在另一个实施方案中,聚合物的平均粒度为约 75nm 至约 400nm。

[0135] 胶乳聚合物通常以约 5 重量%至约 60 重量%的量存在于水性涂料组合物中,更通常是以从约 8 重量%至约 40 重量%的量存在于水性涂料组合物中(即,干的胶乳聚合物相对于涂料组合物的总重量的重量百分比)。

[0136] 如上所述,所得的包含本发明的聚合物的水性涂料组合物为冻融稳定的,而不必添加防冻剂,或者只添加少量的防冻剂。因此,根据本发明能够制备 VOC 水平低于传统的水性涂料组合物的 VOC 水平的水性涂料组合物,因此其对于环境更为有利。

[0137] 在另一实施方案中,可将所产生的胶乳聚合物与如下所述的本发明的乳液表面活性剂和 / 或如下所述的本发明的冻融添加剂一同引入水性涂料组合物中。加入该冻融添加剂对水性涂料组合物的 VOC 水平只有很小的影响或没有影响,因此,可以生产具有比传统的水性涂料组合物的 VOC 水平低的 VOC 水平的水性涂料组合物。在这样的实施方案中,胶乳涂料组合物包含本文所述的冻融添加剂,该冻融添加剂的含量为大于聚合物的约 1.3 重量%。在另一个实施方案中,胶乳涂料组合物包含本文所述的冻融添加剂,该冻融添加剂的含量为大于聚合物的约 1.6 重量%。在另一个实施方案中,胶乳涂料组合物包含本文所述的冻融添加剂,该冻融添加剂的含量为大于聚合物的约 2 重量%。在另一个实施方案中,胶乳涂料组合物包含本文所述的冻融添加剂,该冻融添加剂的含量为大于聚合物的约 4 重量%。在另一个实施方案中,胶乳涂料组合物包含本文所述的冻融添加剂,该冻融添加剂的含量为大于聚合物的约 7.5 重量%。在另一个实施方案中,胶乳涂料组合物包含本文所述的冻融添加剂,该冻融添加剂的含量为大于聚合物的约 8 重量%。在另一个实施方案中,胶乳涂料组合物包含的冻融添加剂的量在聚合物的约 1.6 重量%至 7.5 重量%之间。在另一个实施方案中,胶乳涂料组合物包含的冻融添加剂的量在聚合物的约 1.6 重量%至 45 重量%之间,通常为聚合物的约 1.6 重量%至 35 重量%之间。

[0138] 在另外的实施方案中,本发明的聚合物为冻融稳定的,其 T_g 可以在约 -15°C 到约 12°C 之间,其平均粒度可以小于约 200nm;或者,其 T_g 可以在约 -5°C 到约 5°C 之间,其平均粒度可以小于约 200nm;或者,其 T_g 可以在约 -5°C 到约 0°C 之间,其平均粒度可以小于约 200nm;或者,其 T_g 可以在约 -15°C 到约 12°C 之间,其平均粒度可以小于约 190nm;或者,其 T_g 可以在约 -5°C 到约 5°C 之间,其平均粒度可以小于约 190nm;或者,其 T_g 可以在约 -5°C 到约 0°C 之间,其平均粒度可以小于约 190nm;或者,其 T_g 可以在约 -15°C 到约 12°C 之间,其平均粒度可以小于约 175nm;或者,其 T_g 可以在约 -5°C 到约 5°C 之间,其平均粒度可以小于约 175nm;或者,其 T_g 可以在约 -5°C 到约 0°C 之间,其平均粒度可以小于约 175nm。

[0139] 可以将包括式 IA、IB 或 IC 所示的可聚合的反应性烷氧基化单体的胶乳聚合物与其他离子型或非离子型的、可聚合的或不可聚合的表面活性剂一同用于水性涂料组合物。特别是,可以使用乳液聚合法通过以下过程制备聚合物胶乳粘结剂,所述过程为:将用于形

成胶乳粘结剂的单体在存在有至少一种引发剂和至少一种式 IA、IB、IC 或 IC-1 所示的可聚合的反应性烷氧基化单体的情况下加料至反应器中,并将单体聚合以制备胶乳粘结剂。加料至反应器以制备聚合物胶乳粘结剂的单体通常包括选自由丙烯酸、丙烯酸酯、甲基丙烯酸和甲基丙烯酸酯构成的组中的至少一种丙烯酸系单体。此外,该单体可以包括苯乙烯、醋酸乙烯酯或乙烯。该单体还可以包括选自由苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、氯乙烯、丙烯腈、甲基丙烯腈、脲基甲基丙烯酸酯、醋酸乙烯酯、支链叔一元羧酸的乙烯酯、衣康酸、巴豆酸、马来酸、富马酸和乙烯构成的组中的一种或多种单体。该单体还可以包括 C_4 - C_8 共轭二烯,例如,1,3-丁二烯、异戊二烯或氯丁二烯。通常,所述单体包括选自由丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸甲酯、苯乙烯和丙烯酸 2-乙基己酯构成的组中的一种或多种单体。引发剂可以是本领域已知用于乳液聚合的任何引发剂,例如,过硫酸铵或过硫酸钾、或氧化还原体系(其通常包括氧化剂和还原剂)。常用的氧化还原引发体系由(例如)A. S. Sarac 在文献 Progress in Polymer Science 24(1999),1149-1204 中阐述。

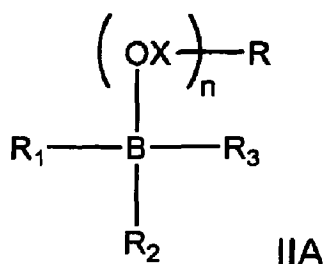
[0140] 可以通过首先制备包含引发剂和水的引发剂溶液来生产聚合物胶乳粘结剂。还可以制备单体预乳液,该单体预乳液包含至少一部分用于形成胶乳聚合物的单体、一种或多种表面活性剂(乳化剂)、水和诸如氢氧化钠之类的附加添加剂。单体预乳液中的一种或多种表面活性剂包括本发明的任一种可聚合的反应性烷氧基化单体。然后,在预定的一段时间(如,1.5-5 小时)内将引发剂溶液和单体预乳液连续地加入到反应器中,以引起单体聚合,从而产生胶乳聚合物。通常,在加入单体预乳液之前,将引发剂溶液的至少一部分加入到反应器中。在加入引发剂溶液和单体预乳液之前,可以在反应器中加入诸如聚苯乙烯种子胶乳之类的种子胶乳。此外,在加入引发剂溶液和加入单体预乳液之前,可以在反应器中加入水、一种或多种表面活性剂、以及任何未提供到单体预乳液中的单体。将反应器控制在升高的温度下至少到所有单体均已加入时为止,以产生聚合物胶乳粘结剂。一旦制得聚合物胶乳粘结剂,通常对其进行化学脱除处理,从而减少其残余单体含量。通常,通过在升高的温度下向胶乳粘结剂中连续加入诸如过氧化物(例如,叔丁基过氧化氢)之类的氧化剂和还原剂(例如,丙酮合亚硫酸氢钠)或者其他氧化还原对(如由 A. S. Sarac 在文献 Progress in Polymer Science 24(1999),1149-1204 中所述的那些)并持续预定的一段时间(如,0.5 小时),由此对该胶乳粘结剂进行化学脱除处理。然后,在化学脱除步骤之后,可以调节胶乳粘结剂的 pH,并加入抗微生物剂或其他添加剂。

[0141] 所述的水性涂料组合物是稳定的流体,其可以被施加于各种材料,如(例如)纸张、木材、混凝土、金属、玻璃、陶瓷、塑料、石膏、以及诸如沥青涂层、屋面毡、聚氨酯发泡隔热层之类的屋顶基材;或者被施加于预先上漆、上底漆、上底涂层、磨损或受侵蚀的基材上。可以通过本领域公知的各种技术将本发明的水性涂料组合物施加于这些材料上,所述技术例如为刷涂、辊涂、擦涂、空气辅助式或无气式喷涂、静电喷涂等。

[0142] 包含表面活性(乳化剂)化合物的胶乳聚合物组合物

[0143] 在另一个实施方案中,在用于制造胶乳聚合物的乳液聚合反应过程中,可以使用结构式 IIA 表示的表面活性化合物作为乳化剂。

[0144]

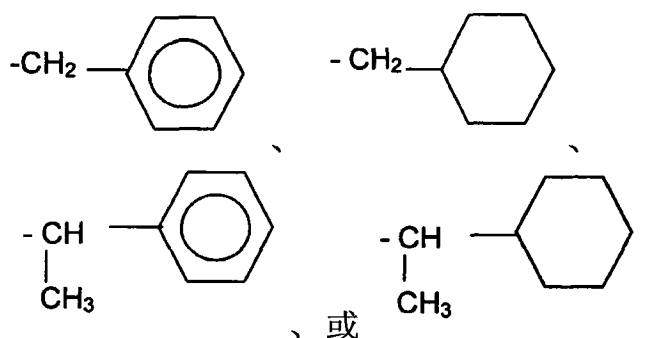


[0145] 其中B是5元或6元的环烷基环(例如,环己基环)、或具有6元环的单环芳烃(例如,苯环);

[0146] R_1 、 R_2 和 R_3 独立地选自:

[0147] -H、叔丁基、丁基、

[0148]



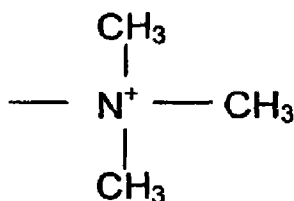
[0149] 条件是, R_1 、 R_2 和 R_3 中有一个是 -H, 或者都不是 -H。

[0150] 其中, X 为由 C_2H_4 、 C_3H_6 、和 C_4H_8 构成的组中的至少一者, 或者其中, X 为选自具有 2 到 8 个碳原子的直链或支链的亚烷基中的二价烃基; n 为 1 到 100, 例如, 3 到 80, 4 到 50, 4 到 40, 或 8 到 25;

[0151] 其中 R 为 -OH、-OCH₃、-OC₂H₅、-OC₃H₇、-OC₄H₉、-OC₅H₁₁、-OC₆H₁₃、-Cl、-Br、-CN、膦酸盐基团 ($-\text{PO}_3\text{M}^+$)、磷酸盐基团 (PO_4M^+)、硫酸盐基团 (SO_4M^+)、磺酸盐基团 (SO_3M^+)、羧酸盐基团 (COO^-M^+)、非离子基团或季铵离子, 其中 M^+ 为包括 (但不限于) H^+ 、 Na^+ 、 NH_4^+ 、 K^+ 、或 Li^+ 的阳离子。

[0152] 在一个实施方案中, R_5 选自季铵离子:

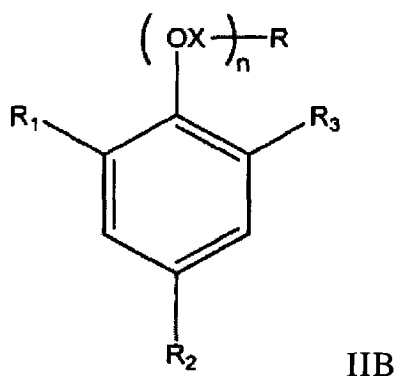
[0153]



[0154] 在一个实施方案中, n 为 4 到 80 的整数。在一个实施方案中, n 为 4 到 60 的整数。在一个实施方案中, n 为 10 到 50 的整数。在一个实施方案中, n 为 10 到 25 的整数。

[0155] 通常, 烷氧基化的表面活性化合物具有式 IIB:

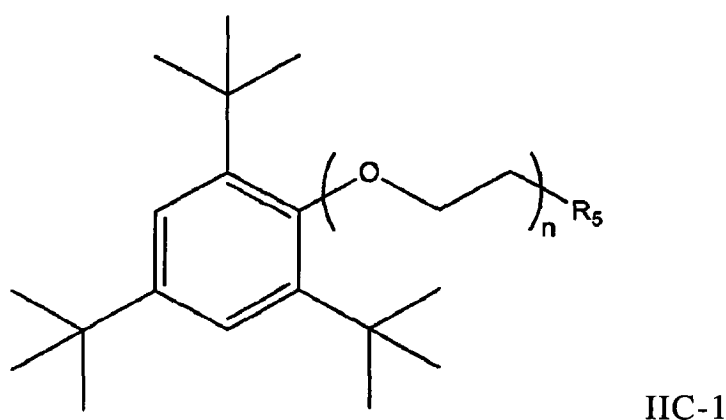
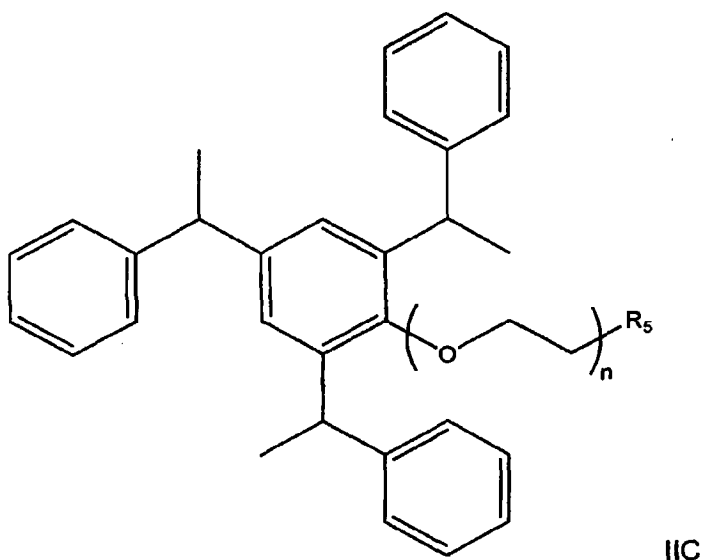
[0156]



[0157] 其中 R、R₁、R₂、R₃、X 和 n 的定义与针对式 IIA 的结构所定义的相同。如果需要, 结构式 IIB 所示的芳环可以是饱和的。

[0158] 更通常, 在用于制造胶乳聚合物的乳液聚合过程中, 可以使用表面活性的烷氧基化三苯乙烯基苯酚 (例如, 乙氧基化三苯乙烯基苯酚)、或表面活性的烷氧基化三丁基苯酚 (例如, 乙氧基化三丁基苯酚) 作为乳化剂。表面活性的乙氧基化三苯乙烯基苯酚具有结构式 IIC, 而表面活性的乙氧基化三丁基苯酚具有结构式 IIC-1, IIC 和 IIC-1 分别如下:

[0159]

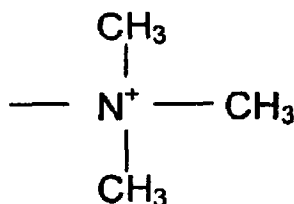


[0160] 其中, n 为 1 到 100 (例如, 4 到 60 或 8 到 25) 的整数, 其中 R₅ 为 -OH、-OCH₃、-OC₂H₅、-OC₃H₇、-OC₄H₉、-OC₅H₁₁、-OC₆H₁₃、-Cl、-Br、-CN、膦酸盐基团 (-PO₃⁻M⁺)、磷酸盐基团 (PO₄⁻M⁺)、硫酸盐基团 (SO₄⁻M⁺)、磺酸盐基团 (SO₃⁻M⁺)、羧酸盐基团 (COO⁻M⁺)、非离子基团或季铵离子, 其中

M⁺ 为包括 (但不限于) H⁺、Na⁺、NH₄⁺、K⁺ 或 Li⁺ 的阳离子。

[0161] 在一个实施方案中, R₅ 选自季铵离子:

[0162]



[0163] 在一个实施方案中, n 为 4 到 80 的整数。在一个实施方案中, n 为 4 到 60 的整数。在一个实施方案中, n 为 10 到 50 的整数。在一个实施方案中, n 为 10 到 25 的整数。

[0164] 当在用于制造胶乳聚合物的乳液聚合过程中, 使用表面活性的乙氧基化三苯乙烯基苯酚或乙氧基化三丁基苯酚作为乳化剂时, 胶乳聚合物由其中使用了该表面活性乳化剂的混合物制备。在一个实施方案中, 所加入的乳化剂的量为大于该聚合物或用于形成胶乳聚合物的单体的 1.3 重量%, 为大于该聚合物或用于形成胶乳聚合物的单体的 1.6 重量%, 通常为大于该聚合物或用于形成胶乳聚合物的单体的约 2 重量%, 更通常为大于该聚合物或用于形成胶乳聚合物的单体的约 4 重量%, 最通常为大于该聚合物或用于形成胶乳聚合物的单体的约 7.5 重量%。在另一个实施方案中, 胶乳涂料组合物包含乳化剂, 该乳化剂的含量为大于该聚合物或用于形成胶乳聚合物的单体的约 8 重量%, 或为大于该聚合物或单体的约 10 重量%。在另一个实施方案中, 所加入的乳化剂的量在该聚合物或用于形成胶乳聚合物的单体的约 1.6 重量%至 7.5 重量%之间。在另一个实施方案中, 所加入的乳化剂的量在该聚合物或用于形成胶乳聚合物的单体的约 1.6 重量%至 45 重量%之间, 通常在该聚合物或用于形成胶乳聚合物的单体的重量的约 1.6 重量%至 35 重量%之间。

[0165] 如果需要, 可以用上述 -(OX)- 基团代替式 IIC 或 IIC-1 中的氧化亚乙基链的氧化亚乙基重复单元, 以形成烷氧基化三苯乙烯基苯酚或烷氧基化三丁基苯酚。

[0166] 用于形成所述至少一种胶乳聚合物的典型的单体 (本文中有时称其为第一单体或第三单体) 如上述标题为“其他单体”的部分所述。

[0167] 如上所述, 可以通过首先制备包含引发剂和水的引发剂溶液来生产聚合物胶乳粘结剂。还制备单体预乳液, 该单体预乳液包含至少一部分用于形成胶乳聚合物的单体、一种或多种表面活性剂 (乳化剂)、水和诸如氢氧化钠之类的附加添加剂。单体预乳液中的一种或多种表面活性剂包括本发明的表面活性的烷氧基化合物。因此, 烷氧基化合物被用作乳化剂来形成共混物, 而不是用作与形成聚合物胶乳粘结剂的其他单体共聚的反应物。然后, 在预定的一段时间 (如, 1.5-5 小时) 内将引发剂溶液和单体预乳液连续地加入到反应器中, 以引起单体聚合, 从而产生胶乳聚合物。通常, 在加入单体预乳液之前, 将引发剂溶液的至少一部分加入到反应器中。在加入引发剂溶液和单体预乳液之前, 可以在反应器中加入诸如聚苯乙烯种子胶乳之类的种子胶乳。此外, 在加入引发剂溶液和加入单体预乳液之前, 可以在反应器中加入水、一种或多种表面活性剂、以及任何未提供到单体预乳液中的单体。将反应器控制在升高的温度下至少到所有单体均已加入时为止, 以产生聚合物胶乳粘结剂。一旦制得聚合物胶乳粘结剂, 通常对其进行化学脱除处理, 从而减少其残余单体含量。通常, 通过在升高的温度下向胶乳粘结剂中连续加入诸如过氧化物 (例如, 叔丁基过氧化氢) 之类的氧化剂和还原剂 (例如, 丙酮合亚硫酸氢钠) 或者其他氧化还原对 (如由

A. S. Sarac 在文献 Progress in Polymer Science24(1999), 1149-1204 中所述的那些) 并持续预定的一段时间(如, 0.5 小时), 由此对该胶乳粘结剂进行化学脱除处理。然后, 在化学脱除步骤之后, 可以调节胶乳粘结剂的 pH, 并加入抗微生物剂或其他添加剂。

[0168] 在乳液聚合反应混合物中引入表面活性的烷氧基化合物表面活性剂(乳化剂), 能够使涂料组合物具有较低的 VOC 含量, 同时将水性涂料组合物的冻融稳定性保持在理想水平。

[0169] 水性胶乳分散体的添加剂

[0170] 在另一个实施方案中, 可以将上述结构式 IIA、IIB、IIC 或 IIC-1 表示的表面活性的烷氧基化合物(有时称为冻融添加剂)用作已经形成的胶乳聚合物的水性分散体的添加剂。应该理解, 可以在生产水性涂料组合物的过程中的任何时刻(包括但不限于: 乳化步骤过程中、配制过程中等等)添加该冻融添加剂。也应该理解, 还可以向水性涂料组合物或其浓缩物中后添加冻融添加剂。

[0171] 这产生了包含表面活性烷氧基化合物和胶乳聚合物的水性组合物。当采用表面活性的烷氧基化合物作为已经形成的水性胶乳分散体的添加剂时, 所得组合物中的烷氧基化合物添加剂的量相对于每 100 重量份的用于形成胶乳聚合物的单体为约 1 至 10 份, 通常为 2 至 8 份或 2 至 6 份。

[0172] 用于形成所述胶乳聚合物的典型的单体如上述标题为“其他单体”的部分所述, 并且这些单体可以与本发明的上述反应性单体共聚。

[0173] 本发明还包括制备胶乳粘结剂组合物的方法, 其包括: 将上述的至少一种结构式 IIA、IIB、IIC 和 / 或 IIC-1 表示的表面活性的烷氧基化合物表面活性剂(乳化剂)添加到胶乳聚合物的水性分散体中以制备胶乳粘结剂。然后, 可以以任何适当的顺序将至少一种颜料以及其他添加剂与所产生的胶乳粘结剂混合, 从而产生水性涂料组合物。在胶乳聚合物中加入结构式 IIA、IIB、IIC 或 IIC-1 所示的表面活性的烷氧基化合物会形成这样的混合物, 该混合物具有较低的 VOC 含量, 同时该混合物的冻融稳定性保持在理想的水平。

[0174] 在另一个实施方案中, 可以将上述结构式 IIA、IIB、IIC 或 IIC-1 所示的表面活性化合物(有时称为冻融添加剂)用作在配制漆或水性涂料组合物过程中加入的添加剂。配制是这样的阶段, 在该阶段将添加剂添加到基础水性胶乳聚合物分散体中, 以使该分散体成为终产品, 如漆或涂料。当采用表面活性的烷氧基化合物作为已经形成的漆或水性涂料组合物(例如, 水性胶乳涂料分散体)的添加剂时, 所得组合物中的烷氧基化合物添加剂的量通常为大于该聚合物或用于形成胶乳聚合物的单体的约 1.3 重量%, 更通常为大于该聚合物或用于形成胶乳聚合物的单体的约 1.6 重量%, 还更通常为大于该聚合物或用于形成胶乳聚合物的单体的约 2 重量%, 甚至更通常为大于该聚合物或用于形成胶乳聚合物的单体的约 4 重量%, 最通常为大于该聚合物或用于形成胶乳聚合物的单体的约 7.5 重量%。在另一个实施方案中, 胶乳涂料组合物包含表面活性的烷氧基化合物, 该表面活性的烷氧基化合物的量在该聚合物或用于形成胶乳聚合物的单体的约 1.6 重量%至 7.5 重量%之间。在另一个实施方案中, 胶乳涂料组合物包含表面活性的烷氧基化合物, 该表面活性的烷氧基化合物的量在该聚合物或用于形成胶乳聚合物的单体的约 1.6 重量%至 45 重量%之间, 通常在该聚合物或用于形成胶乳聚合物的单体的约 1.6 重量%至 35 重量%之间。颜料是典型的添加剂, 例如在由原料水性胶乳聚合物分散体配制漆的过程中加入。

[0175] 本发明的水性涂料组合物为冻融稳定的,其中所述冻融添加剂以上述的相对于聚合物重量的量存在于所述水性涂料组合物中,其中所述聚合物的 T_g 在约 -15°C 到约 12°C 之间,所述聚合物的平均粒度小于约 200nm ;或者,所述聚合物的 T_g 在约 -5°C 到约 5°C 之间,所述聚合物的平均粒度小于约 200nm ;或者,所述聚合物的 T_g 在约 -5°C 到约 0°C 之间,所述聚合物的平均粒度小于约 200nm ;或者,所述聚合物的 T_g 在约 -15°C 到约 12°C 之间,所述聚合物的平均粒度小于约 190nm ;或者,所述聚合物的 T_g 在约 -5°C 到约 5°C 之间,所述聚合物的平均粒度小于约 190nm ;或者,所述聚合物的 T_g 在约 -5°C 到约 0°C 之间,所述聚合物的平均粒度小于约 190nm ;或者,所述聚合物的 T_g 在约 -15°C 到约 12°C 之间,所述聚合物的平均粒度小于约 175nm ;或者,所述聚合物的 T_g 在约 -5°C 到约 5°C 之间,所述聚合物的平均粒度小于约 175nm ;或者,所述聚合物的 T_g 在约 -5°C 到约 0°C 之间,所述聚合物的平均粒度小于约 175nm 。如上所述,平均粒度通常在约 75nm 至约 400nm 之间。所述水性涂料组合物的特征可以在于:其具有大于约 2 分钟的开放时间,具有大于约 4 分钟的开放时间,具有大于约 6 分钟的开放时间,或者,具有大于约 12 分钟的开放时间。

[0176] 本发明还包括制备漆或水性涂料组合物的方法,其包括:在配制漆或水性涂料组合物(其包含至少一种颜料以及其他添加剂)的过程中添加上述的至少一种结构式 IIA、IIB、IIC 和 / 或 IIC-1 所示的表面活性的烷氧基化合物,以产生最终的漆或水性涂料组合物。在配制漆或水性涂料组合物的过程中添加所述的表面活性的烷氧基化合物表面活性剂(乳化剂)会形成这样的涂料组合物,其具有较低的 VOC 含量,同时水性涂料组合物的冻融稳定性保持在理想的水平。

[0177] 其他添加剂

[0178] 本发明的水性涂料组合物包含衍生自至少一种单体(例如,丙烯酸系单体和 / 或其他上述的胶乳单体)的至少一种胶乳聚合物。本发明的水性涂料组合物包含占水性涂料组合物总重量的小于 2 重量%的防冻剂、通常为小于 1.0 重量%的防冻剂。更通常,所述水性涂料组合物基本上不含防冻剂。

[0179] 水性涂料组合物通常包含至少一种颜料。本文所用的术语“颜料”包括非成膜性固体,如颜料、补充剂(extender)和填料。所述至少一种颜料通常选自由 TiO_2 (包括锐钛型和金红石型这两种形式)、粘土(铝硅酸盐)、 CaCO_3 (包括磨碎的和沉淀的这两种形式)、氧化铝、二氧化硅、氧化镁、滑石(硅酸镁)、重晶石(硫酸钡)、氧化锌、亚硫酸锌、氧化钠、氧化钾及其混合物构成的组。合适的混合物包括金属氧化物的共混物,如以商品名 MINEX(硅、铝、钠和钾的氧化物,可商购自 Unimin Specialty Minerals 公司)、CELITES(氧化铝和二氧化硅,可商购自 Celite 公司)、ATOMITES(可商购自 English China Clay International 公司)和 ATTAGELS(可商购自 Engelhard 公司)销售的那些。更通常,所述至少一种颜料包括 TiO_2 、 CaCO_3 或粘土。一般来说,颜料的平均粒度范围为约 0.01 微米到约 50 微米。例如,水性涂料组合物中使用的 TiO_2 颗粒通常的平均粒度为约 0.15 微米至约 0.40 微米。可以以粉末或浆料形式向水性涂料组合物中添加颜料。颜料通常以约 5 重量%到约 50 重量%的量存在于水性涂料组合物中,更通常以约 10 重量%到约 40 重量%的量存在于水性涂料组合物中。

[0180] 涂料组合物可任选地包含诸如一种或多种成膜助剂或聚结剂之类的添加剂。合适的成膜助剂或聚结剂包括增塑剂和干燥抑制剂(如高沸点极性溶剂)。按照本发明,还可以

使用其他常规的涂料添加剂,如(例如)分散剂、附加的表面活性剂(即,润湿剂),流变调节剂、消泡剂、增稠剂、抗微生物剂、防霉剂、着色剂(如着色颜料和染料)、蜡、香料、助溶剂等。例如,可以使用非离子型和/或离子型(如,阴离子型或阳离子型)的表面活性剂来产生聚合物胶乳。这些添加剂通常以占涂料组合物的总重量的约0重量%到约15重量%的量存在于水性涂料组合物中,更通常以占涂料组合物的总重量的约1重量%到约10重量%的量存在于水性涂料组合物中。

[0181] 如上所述,在一些实施方案中,水性涂料组合物可包含占水性涂料组合物的总重量的少于2.0重量%的防冻剂。示例性的防冻剂包括乙二醇、二乙二醇、丙二醇、丙三醇(1,2,3-三羟基丙烷)、乙醇、甲醇、1-甲氧基-2-丙醇、2-氨基-2-甲基-1-丙醇和FTS-365(得自Inovachem Specialty Chemicals公司的冻融稳定剂)。更通常,水性涂料组合物包含小于1.0%的防冻剂、或基本上不含防冻剂(例如,包含小于0.1%的防冻剂)。因此,本发明的水性涂料组合物的VOC水平通常小于约100g/L,更通常小于或等于约50g/L。尽管本发明的水性涂料组合物包含很少的防冻剂或不含防冻剂,但是该组合物仍具有本领域中理想水平的冻融稳定性。

[0182] 例如,本发明的水性涂料组合物可以经受使用ASTM方法D2243-82或ASTM D2243-95的冻融循环而不凝结。

[0183] 本发明的水性涂料组合物的其余部分是水。虽然大量的水存在于聚合物胶乳分散体、以及水性涂料组合物的其他成分中,但是通常还单独向水性涂料组合物中加入水。通常,水性涂料组合物包含约10重量%至约85重量%的水,更通常约35重量%至约80重量%的水。换言之,水性涂料组合物的总固体含量通常是约15%到约90%,更通常是从约20%到约65%。

[0184] 通常这样配制该涂料组合物,使得干涂层包含至少10体积%的干聚合物固体,并且另外包含以颜料形式存在的5体积%至90体积%的非聚合物固体。干涂层还可以包含诸如增塑剂、分散剂、表面活性剂、流变调节剂、消泡剂、增稠剂,抗微生物剂、防霉剂、着色剂、蜡等添加剂,这些添加剂在对涂料组合物进行干燥时不会挥发。

[0185] 在本发明的一个优选实施方案中,水性涂料组合物是乳胶漆组合物,该乳胶漆组合物包含至少一种胶乳聚合物、至少一种颜料和水,其中所述至少一种胶乳聚合物衍生自选自丙烯酸、丙烯酸酯、甲基丙烯酸和甲基丙烯酸酯构成的组中的至少一种丙烯酸系单体、以及至少一种可聚合的烷氧基化表面活性剂。如上所述,所述至少一种胶乳聚合物可以是纯丙烯酸系、苯乙烯丙烯酸系、乙烯基丙烯酸系、或者丙烯酸酯化的乙烯-醋酸乙烯酯共聚物。

[0186] 本发明还包括通过将至少一种胶乳聚合物与至少一种颜料混合在一起制备水性涂料组合物的方法,其中所述至少一种胶乳聚合物衍生自至少一种单体、并与至少一种上述的三苯乙基苯酚共聚和/或共混。通常,所述胶乳聚合物是胶乳聚合物分散体的形式。可以以任何适当的顺序向胶乳聚合物、颜料或者它们的组合中加入以上讨论的添加剂,以在水性涂料组合物中提供这些添加剂。在漆配制物的情况下,水性涂料组合物的pH通常为7至10。

[0187] 下面将通过以下非限制的例子对本发明进行进一步说明。如上所述,本发明可采用:(I)表面活性的烷氧基化合物作为在形成胶乳聚合物的过程中存在的表面活性剂(乳

化剂), (II) 可聚合的反应性烷氧基化单体以形成胶乳共聚单体, 和 / 或 (III) 表面活性的烷氧基化合物作为胶乳聚合物或共聚物的水性分散体的添加剂。

[0188] 例子

[0189] 下面的例 1 和其附属子例描述了本发明的一种方式, 其中利用表面活性的烷氧基化合物作为在胶乳聚合物的形成期间存在的表面活性剂 (乳化剂)。

[0190] 例 1

[0191] 冻融稳定性研究 -- 例 1 将对照样品与本发明的组合物进行比较, 其中本发明的组合物包含了不同水平的 TSP-EO 和 1% 的 MAA (甲基丙烯酸)。TSP-EO 是符合上述结构式 IIC 的表面活性的乙氧基化三苯乙烯基苯酚, 其中 R 基团是 H。

[0192] 制备本发明的含有 2% 的 TSP-EO 和 1% 的 MAA (甲基丙烯酸) 的样品 1、本发明的含有 4% 的 TSP-EO 和 1% 的 MAA 的样品 2 和本发明的含有 6% 的 TSP-EO 和 1% 的 MAA 的样品 3。表 1 示出样品 2 的成分, 其中样品 2 是本发明的含有 4% 的 TSP-EO 和 1% 的 MAA 的一个实施方案。

[0193]

表1 样品2的成分		
配方:	成分重量 (克)	% BOTM
釜中投料		
去离子水	200.00	

[0194]

单体乳液		
去离子水	176.25	
烷基硫酸盐表面活性剂	18.75	1.50
非离子表面活性剂	5.00	0.50
TSP-EO	20.00	4.00
甲基丙烯酸甲酯(MMA)	200.00	40.00
丙烯酸丁酯 (BA)	295.00	59.00
(甲基丙烯酸) MAA	5.00	1.00
引发剂溶液		
去离子水	98.00	
过硫酸铵	2.00	0.40
合计	1020.00	106.40
合计	1020.00	
理论固体含量%=		

[0195] “BOTM”是“基于单体总量”的缩写。单体乳液含有用于制备胶乳的典型单体。如上所述, TSP-EO 包含符合上述结构式 IIC 的表面活性的三苯乙烯基苯酚, 其在烷氧基化链

中含有约 10 至约 50 个氧化亚乙基,其中 R 基团是 H。RHODACAL A-246/L 和 ABEX 是可得自罗地亚公司(其位于美国新泽西州 Cranbury 市)的乳化剂。

[0196] 表 2 示出在本例子中所测试的对照样品所采用的成分。

表2 对照样品的成分		
配方:	成分重量(克)	% BOTM
釜中投料		
去离子水	320.00	
单体乳液		
去离子水	282.00	
烷基硫酸盐表面活性剂	30.00	1.50
非离子表面活性剂	8.00	0.50
甲基丙烯酸甲酯(MMA)	320.00	40.00
丙烯酸丁酯 (BA)	472.00	59.00
(甲基丙烯酸) MAA	8.00	1.00
引发剂溶液		
去离子水	156.80	
过硫酸铵	3.20	0.40
合计	1600.00	102.40
合计		
理论固体含量%=		

[0199] 制备过程:将对照样品、以及样品 1、2 和 3 的各成分分别按照如下方式用于乳液聚合反应过程中:

- [0200] 1. 在用 N₂ 吹扫的同时将釜中投放的物料加热到约 80℃。整个过程中保持用 N₂ 覆盖。
- [0201] 2. 根据上述配方准备单体乳液和引发剂溶液。
- [0202] 3. 在约 80℃下,向釜中加入引发剂溶液和单体乳液。
- [0203] 4. 在约 80℃保持约 10-20 分钟。
- [0204] 5. 保持反应温度在约 80±1℃,在 3 小时内慢慢加入其余的单体乳液和引发剂溶液。
- [0205] 6. 在单体乳液和引发剂溶液加完后,将反应混合物温度加热至约 85℃和并保持 30 分钟。
- [0206] 7. 将反应器内容物冷却到约 30℃以下。调节最终反应的 pH 至 8-9。
- [0207] 8. 通过 100 目的过滤器过滤所得的物料,并将其储存于密闭的容器中以待表征。

[0208] 样品 1 含 4% 的 TSP-EO。对于含 2% TSP-EO 的样品和含 6% TSP-EO 的样品,按照与含 4% 的 TSP-EO 的样品相同的方式重复上述过程,不同之处在于 TSP-EO 的量。

[0209] 表 3 示出对照样品、含 2% TSP-EO 的样品(样品 1)、上述的含 4% TSP-EO 的样品(样品 2)和含 6% TSP-EO 的样品(样品 3)的结果。根据 ASTM 标准测试方法 D2243-95 测定聚合物分散体和所配制的漆的冻融稳定性。使用半品脱的样品对胶乳或所配制的漆进行测试。将样品保存在 0° F(-18℃) 的冷冻机中达 17 小时,然后从冷冻机中取出,使其在室温下融化 7 小时。继续冻融循环直到胶乳或漆凝结,或最多达到五(5)次循环。

[0210]

表3				
	对照 样品	含2% TSP-EO 的样品 (样品1)	含4% TSP-EO 的样品 (样品2)	含6% TSP-EO 的样品 (样品3)
1. 凝结物(基于 胶乳总量)	0.5	17	0.5	0.5
2. 中和后的水 性胶乳分散体 的 pH	8.86	8.83	8.9	8.81
3. 分散体中的 胶乳固体, %	50.78	49.94	51.1	51.6
4. 水性胶乳聚 合物分散体的 布氏粘度				
使用的转轴/仪 器	LV3/ LVT 型	LV3/LVT 型	LV3/LVT 型	LV3/LVT 型
在 60 rpm 下 (cps)	100	90	70	70
5. 粒度				
重量平均	180.6	172.8	164.2	156.3
标准偏差%	11.73	6.73	9.8	9.9
6. 冻融稳定性				
循环 1 (cps)	胶凝	400	600	1560
循环 2		520	680	1500
循环 3		500	580	1300

[0211] 表 3 表明本发明的添加剂在对照样品发生胶凝的条件下防止了胶凝的发生。凝结物颗粒是作为制造胶乳的副产品而形成的。经使用公知的 DSC 法测量, 胶乳的 T_g 为 3.63℃。

[0212] 例 1-1

[0213] 使用具有约 6 个氧化亚乙基到约 60 个氧化亚乙基的多种阴离子型或非离子型的乙氧基化三苯乙烯基苯酚 (TSP) 化合物重复上述过程。表 4 列出这些例子的结果。

[0214]

表4: 添加剂对于水性漆的冻融稳定性的影响 ²						
添加剂	冻融稳定性 粘度 (KU) ¹					
	初始粘度	1 循环	2 循环	3 循环	4 循环	5 循环
TSP-EO #1	102.4	103.8	104.3	104	104	105.4
TSP-EO #2	98.3	101.9	102.2	101.2	100.2	101.3
TSP-EO #3	82.9	86.6	88.8	89.4	90.4	91.5
TSP-EO #4	78	88.3	90.2	91.6	93.3	101.4
TSP-EO #5	78.4	82	86.4	86	85.4	87.1
TSP-EO #6	80.8	91.9	95.1	96.2	96.5	97.6
乙氧基化的 壬基酚 ³	95.5	失效 (胶凝)				
对照物 (低 VOC 的市 售漆)	121.1	失效 (胶凝)				
备注: 1. 添加剂的添加量: 为漆总量的 1.0 重量%。 2. 市售水性漆: 重量/加仑: 10.24 磅/加仑; pH: 8.67; VOC: < 50 g/L; 60 度的光泽度: 52。 3. 壬基酚部分与 9EO 连接						

[0215] 例 2 示出本发明与国际公开 No. WO 2007/117512 (以下有时称为“' 512 申请”或“史蒂芬”) 所披露内容相比的比较例。

[0216] 例 2

[0217] 按照 ' 512 申请 (第 20 页) 来制备种子胶乳:

[0218] 使用十二烷基硫酸钠 (SLS) 制备种子胶乳

[0219]

配方:	
-----	--

水	50
硫酸盐 * : (29.5)	2.44
单体 :	
苯乙烯	7.2
MMA	12.24
BA	15.84
AA	0.72
合计	100
引发剂溶液	
过硫酸铵	0.26
水	14

[0220] 过程 : 1. 向反应釜中加入 150 水和 7.32g 表面活性剂 (SLS) 并加热到约 83℃。2. 加入 42.78 克引发剂溶液。3. 向反应釜中加入 108 单体并在约 83℃下保持 2-3 个小时。4. 在乳液聚合过程中测量粒度。5. 冷却至室温, 保存种子胶乳以备后用。该种子胶乳的活性成分重量%为 36 重量%。

[0221] 表 5 和表 6 示出分别使用 SLS(对照) 作为表面活性剂乳化剂和使用 SLS 以及 TSP(其具有约 10 至 40 个氧化亚乙基) 作为表面活性剂乳化剂的苯乙烯-丙烯酸系胶乳聚合物的乳液聚合。

表5
苯乙烯-丙烯酸系胶乳聚合物 - 十二烷基硫酸钠（对照）

配方:	成分重量（克）	% BOTM
釜中投料		
去离子水	220.00	
NaHCO ₃ 溶液	25.00	
苯乙烯-丙烯酸系种子	30.00	
单体乳液		
去离子水	150.00	
十二烷基硫酸钠	11.19	0.65
TSP	0	0.00
苯 乙 烯	100.00	20.00

[0222]

MMA	170.00	34.00
BA	220.00	44.00
AA	10.00	2.00
引发剂溶液		
去离子水	95.50	
过硫酸铵	3.50	0.70
NaHCO ₃ 溶液		
NaHCO ₃ 溶液	125.00	
合计	1160.19	
合计	1160.19	
理论固体含量%=		
放大系数=		
种子=ME	30.00	
IS	20.00	

[0223]

[0224] 表 6

表6
苯乙烯-丙烯酸系胶乳聚合物 - 十二烷基硫酸钠和TSP-EO

[0225]

配方:	成分重量 (克)	% BOTM
釜中投料		
去离子水	220.00	
NaHCO ₃ 溶液	25.00	
苯乙烯-丙烯酸系种子	30.00	
单体乳液		
去离子水	150.00	
十二烷基硫酸钠	11.19	0.65
TSP-EO	6.5	1.3
苯乙烯	100.00	20.00
MMA	170.00	34.00
BA	220.00	44.00
AA	10.00	2.00

[0226]

引发剂溶液		
去离子水	95.50	
过硫酸铵	3.50	0.70
NaHCO ₃ 溶液		
NaHCO ₃ 溶液	125.00	
合计	1166.69	
合计	1166.69	
理论固体含量%=		
放大系数=		
种子=ME	30.00	
IS	20.00	

[0227] 过程 (用于表 5 和 6) :

[0228] 1) 向反应釜中加入水和 25g NaHCO₃ 溶液及 30g 种子胶乳,并在用 N₂ 吹扫的同时,在 150rpm 的搅拌速度下将反应釜加热到约 83℃。整个过程中保持用氮气覆盖。2) 基于所述配方制备单体乳液和引发剂溶液。3) 在约 83℃下加入 20.2%的引发剂溶液 (20.0g) 并保持 8 分钟。4) 在约 180 分钟内加入其余的单体乳液,并保持反应温度在约 83±1℃。5)

加入单体 10 分钟后,用 180 分钟加入 79g 过硫酸铵溶液和 125.0g NaHCO_3 溶液。6) 加完后,将反应温度加热至 83°C 并在 $83\pm 1^\circ\text{C}$ 下保持 60 分钟。7) 将所得物料冷却到 30°C 以下,并用浓 (28%) 氨水调节 pH 至 8.5 ± 0.1 。8) 通过 100 目的过滤器过滤所得物料,并将其储存于密闭的容器中以待表征。

[0229] 表 7- 使用 SLS (对照) 作为表面活性剂乳化剂和使用 SLS 以及 TSP 的组合作为表面活性剂乳化剂而获得的苯乙烯-丙烯酸系胶乳聚合物的性质

[0230]		对照-使用十二烷基硫酸钠 (SLS) 而获得的聚合物	使用 SLS + TSP-EO 而获得的聚合物
	性质:		
	凝结物含量%	0.08	0.21

[0231]	固体含量%	44.27	45.33
	转化率 %	98.16	100
	pH (初始)	5.10	5.05
	pH (调节)	8.50	8.50
	粒度 (nm)	200.7	200
	粘度 (cps)	100	80
	LV3, 60		
	F/T 循环	是	是

[0232] 表 8- 分别使用 SLS (对照)、TDA 硫酸钠 (对照) 作为表面活性剂乳化剂而获得的胶乳粘结剂的冻融稳定性与分别使用 SLS 和 TSP 的组合、以及 TDA 硫酸钠和 TSP 的组合作为表面活性剂乳化剂而获得的胶乳粘结剂的冻融稳定性的比较。

[0233]

胶乳粘结剂	表 8 - 胶乳的冻融稳定性					
	粘度 (cPs, 布氏粘度) (LV4, 60 rpm)					
	初始粘度	1 循环	2 循环	3 循环	4 循环	5 循环
使用 SLS 而获得的胶乳粘结剂	150	950	900	600	650	550
使用 SLS/TSP-EO 而获得的胶乳粘结剂	150	700	650	550	550	550
使用 TDA 硫酸钠而获得的胶乳粘结剂	150	800	650	700	600	510
使用 TDA 硫酸钠/TSP-EO 而获得的胶乳粘结剂	150	600	500	550	550	500

[0234] 参照表 7 和 8, 表 5 (使用十二烷基硫酸钠作为乳化表面活性剂) 和表 6 (使用十二烷基硫酸钠和 TSP 作为乳化表面活性剂) 制备的胶乳聚合物分散体的性质均表现出冻融 (F/T) 稳定性。使用公知的 DSC 法, 测量出表 5 和表 6 的胶乳分散体的 T_g 为约 24°C 到 27°C。

[0235] 参照图 1, 示出了根据 ' 512 申请制备的多种胶乳聚合物的 T_g :

[0236] (1) 使用 SLS 的胶乳聚合物的乳液聚合, 其测得的 T_g 为约 26.5°C ;

[0237] (2) 使用 SLS 和 TSP-EO 的组合作为表面活性剂乳化剂的胶乳聚合物的乳液聚合, 其测得的 T_g 为约 25.3°C ; (3) 使用 TDA 硫酸钠的胶乳聚合物的乳液聚合, 其测得的 T_g 为约 24.5°C ; 以及 (4) 使用 TDA 硫酸钠和 TSP-EO 的组合作为表面活性剂乳化剂的胶乳聚合物的乳液聚合, 其测得的 T_g 为约 26.5°C。

[0238] 下面的例 3 和其附属子例描述了本发明的一种方式, 其中, 使用可聚合的反应性烷氧基化单体 (反应性单体) 来形成胶乳共聚单体或聚合物。

[0239] 例 3

[0240] 下面的例子涉及利用三苯乙烯基苯酚 (TSP) 乙氧化物和三丁基苯酚 (TBP) 乙氧化物作为胶乳制备过程中的反应性单体的用途。

[0241] 例 3-1- 制备胶乳聚合物

[0242] 参照表 9, 在不使用 TSP/TBP 乙氧基化单体的情况下, 由乳液聚合制备对照用胶乳聚合物。参照表 10, 使用本发明的 TSP 乙氧基化单体和 TBP 乙氧基化单体由乳液聚合制备胶乳聚合物。制备胶乳聚合物的过程如下 :

[0243] 在用 N_2 吹扫的同时, 加热反应釜中投放的物料。整个过程中保持用氮气覆盖。制备单体乳液和引发剂溶液。加入引发剂溶液和单体乳液。保持在稳定的温度, 并加入其余的单体乳液和引发剂溶液。将反应器冷却到 30°C 以下, 并通过纱布过滤所得的物料。

[0244] 表 9

表9
不使用TSP/TBP乙氧基化单体而进行的乳液聚合

[0245]

配方:	成分重量 (克)	% BOTM
釜中投料		
去离子水	320.00	
单体乳液		
去离子水	282.00	
烷基硫酸盐表面活性剂	30.00	1.50
非离子表面活性剂	8.00	0.5
MMA	320.00	40.00

[0246]

BA	472.00	59.00
MAA	8.00	1.00
引发剂溶液		
去离子水	156.80	
过硫酸铵	3.20	0.40
追加溶液		
合计	1600.00	
合计	1600.00	
理论固体含量%=		
放大系数=		
种子=ME	56.00	
IS	40.00	

[0247] 表 10

表10
使用TSP乙氧基化单体进行的乳液聚合

[0248]

配方:	成分重量 (克)	% BOTM
釜中投料		
去离子水	200.00	
单体乳液		
去离子水	176.25	
烷基硫酸盐表面活性剂	18.75	1.50
非离子表面活性剂	5.00	0.50
TSP-EO	16.60	2.00
MMA	200.00	40.00
BA	295.00	59.00
MAA	1.68	1.00
引发剂溶液		
去离子水	98.00	
过硫酸铵	2.00	0.40

[0249]

追加溶液		
合计	1013.28	
合计	1013.28	
理论固体含量%=		
放大系数=		
种子=ME	35.66	
IS	25.00	

[0250] 例 3-2- 漆配制物

[0251] 表 11、12 和 13 分别示出 :采用可商购的低 VOC 漆 (据信,其聚合物胶乳的 T_g 为约 2.4°C, D₅₀ 在 130-160 之间) 的漆配制物、采用纯丙烯酸系作为胶乳聚合物的类似配制物、以及采用本发明的合成胶乳作为胶乳聚合物的类似配制物。

[0252] 表 11- 漆配制物

表 11 – 对照用的漆配制物 - 可商购的低 VOC 漆 (市售漆)

原料	磅	加仑	重量百分数
颜料研磨			
水	80	9.62	9.560
乙二醇	0	0	0
AMP-95	1	0.13	0.10
Rhodoline 286N	8	0.91	0.76
Antarox BL-225	4	0.48	0.38
Rhodoline 643	0.5	0.06	0.05
Attagel 50	5	0.253	0.48
二氧化钛 Tiona 595	230	7	22.0
水	89.6	10.77	6.64

[0253]

小计	418.1	29.22	
调漆			
市售胶乳 (未公开)	480	54.2	45.9
Texanol	0	0	0
Rhodoline 643	2.5	0.41	0.29
Aquaflow NHS310	28	3.23	2.68
水	95	11.42	9.1
Acrysol™ SCT-275	14	1.634	0.67
Polyphase 663	4	0.418	0.38
合计	1041.6	100.53	100.0

[0254]

[0255] 表 12

[0256]

表 12 -对照用的漆配制物-纯丙烯酸系			
原料	磅	加仑	重量百分数
颜料研磨			
水	80	9.62	9.560
乙二醇	0	0	0.00
AMP-95	1	0.13	0.10
Rhodoline 286N	8	0.91	0.76
Antarox BL-225	4	0.48	0.38
Rhodoline 643	0.5	0.06	0.05
Attagel 50	5	0.253	0.48
二氧化钛 Tiona 595	230	7	22.0
水	89.6	10.77	6.64
小计	418.1	29.22	

[0257]

调漆			
纯丙烯酸系 - 对照	480	54.2	45.9
Texanol	0	0	0.0
Rhodoline 643	2.5	0.41	0.29
Aquaflow NHS310	28	3.23	2.68
水	95	11.42	9.1
Acrysol™ SCT-275	14	1.634	0.67
Polyphase 663	4	0.418	0.38
合计	1041.6	100.53	100.0

[0258] 表 13- 采用包含 TSP 乙氧化物单元的合成胶乳制备的漆配制物

表 13 - 采用包含 TSP 乙氧化物单元的合成胶乳制备的漆配制物

[0259]

原料	磅	加仑	重量百分数
颜料研磨			
水	80	9.62	9.560
乙二醇	0	0	0.00
AMP-95	1	0.13	0.10
Rhodoline 286N	8	0.91	0.76
Antarox BL-225	4	0.48	0.38
Rhodoline 643	0.5	0.06	0.05
Attagel 50	5	0.253	0.48
二氧化钛 Tiona 595	230	7	22.0
水	89.6	10.77	6.64
小计	418.1	29.22	
调漆			

[0260]

胶乳 -2% - TSP/TBP 反应性单体	480	54.2	45.9
Texanol	0	0	0.0
Rhodoline 643	2.5	0.41	0.29
Aquaflow NHS310	28	3.23	2.68
水	95	11.42	9.1
Acrysol™ SCT-275	14	1.634	0.67
Polyphase 663	4	0.418	0.38
合计	1041.6	100.53	100.0

[0261] 表 14 示出上述的使用低 T_g 的市售胶乳制备的漆配制物、使用纯丙烯酸系胶乳制备的漆配制物、以及使用不同的 TSP/TBP 乙氧基化单体（其具有约 3 至 80 个乙氧基）制备的漆配制物所获得的漆性质。

[0262]

表 14	市售 胶乳	纯丙 烯酸 系	R-TSP #1	R-TSP #2	R-TSP #3	R-TSP #4	R-TSP #5	R-TSP #6	R-TSP #7	R-TBP #1	R-TBP #2
粘度:											
初始 KU	106.8	103	101.5	100.3	97	84.5	80.1	95.6	86.6	98.6	88.4
初始, ICI	1.2	1.4	1.6	1.5	1.6	1.3	1.4	1.3	1.4	1.7	1.4
粘度, 平衡											
KU	113.4	106.3	103.8	103.1	99.4	88.7	82.3	93.6	87.1	101	93.8
ICI	1.3	1.4	1.6	1.6	1.4	1.2	1.4	1.4	1.3	1.6	1.2
pH	8.3	8.55	8.47	8.6	8.42	8.51	8.55	8.54	8.44	8.55	8.45
WPG	10.42	10.36	10.39	10.4	10.38	10.28	10.34	10.32	9.88	10.27	10.35
光泽度 20/60/85	20.1/ 57.9/ 88.4	21.2/ 60.3/ 89.4	19.2/ 56.9/ 86.4	21.7/ 60.8/ 89.6	20.3/ 59.2/ 87.3	20.8/ 59/ 87.8	21.3/ 59.9/ 88.4	12.3/ 52.6/ 81.6	2.9/ 21.5/ 40.6	16.5/ 54.5/ 87.6	17.0/ 54.8/ 87.5

[0263] 采用市售胶乳制备的漆配制物和采用纯丙烯酸系胶乳制备的漆配制物仅在一个 F/T 循环后就发生胶凝, 与此形成对比的是, 使用引入了几种 TSP/TBP 乙氧基化单体的胶乳制备的配制物显示出 F/T 稳定性。

[0264] 例 3-3

[0265] 对使用对照胶乳 (纯丙烯酸系)、可商购的低 T_g 的胶乳以及本发明的 TSP 反应性单体所制备的漆配制物的性质进行了测试。观察到, 所产生的漆配制物 (其中上述的胶乳各不相同) 除了 F/T 稳定性之外, 在其他方面产生了相当的性能。因此, 通过使用反应性的 TSP 和 TBP 单体乙氧化物赋予本发明的胶乳聚合物以 F/T 稳定性, 并不会损害漆配制物的其他所需的性质 (10 为最高, 1 为最低)。

[0266] 表 15- 漆的性质

[0267]

	对照 - 纯丙烯酸系	基准 - 低 VOC 市售漆(市售胶乳)	R-TSP-EO #1	R-TSP-EO #2
WPG	9.35	10.03	9.6	9.37
pH	8.55	8.3	8.54	8.49
粘度	77	109	94	77
ICI	1.00	1.60	1.05	1.05
光泽度-20/60/85°	16.5/54.3/90.7	21.2/60.6/92.9	17.2/56.4/86.4	15.3/55.5/95.3
反射率	93.9	94	93.5	93.8
对比度	0.972	0.977	0.972	0.971
低温成膜性, 40 °F				
密封	10	10	10	10
未密封	10	10	10	10
表面活性剂沥出				
干燥 24 小时	8	7	7	8
干燥 3 天	8	7	7	8
干燥 7 天	9	7	7	8
泡沫轻擦 (Foam Dab) 测试	9	9	9	9
流平性 - ASTM D4062	10	8	9	8
抗粘连性, ASTM D 4946				
RT	7	7	7	7
干态附着性, 7 天				
铝	0B	2B	1B	2B
醇酸树脂	5B	5B	5B	4B
开放时间, 分钟				

[0268]

0	10	10	10	10
2	10	10	10	10
4	9	8	9	9
6	8	7	8	8
8	8	6	7	6
10	7	5	5	5
12	6	4	4	4
14	5	3	3	3
颜色可接受性				
E 着色剂	9	10	8	10
B 着色剂	9	10	7	10

[0269] 表 16- 与使用纯丙烯酸系胶乳的对照物相比, 本发明的耐擦洗性。

[0270]

耐擦洗性	R-TSP-EO#1	对照物	R-TSP-EO#2	对照物
------	------------	-----	------------	-----

第 1 轮	838	1393	978	1206
第 2 轮	818	1370	1086	1337

[0271] 表 17- 与低 VOC 的可商购的漆配制物（市售胶乳）相比，本发明的耐擦洗性。

[0272]

耐擦洗性	R-TSP-E0#1	市售漆	R-TSP-E0#2	市售漆
第 1 轮	736	2218	1078	1897
第 2 轮	838	2115	943	1930

[0273] 表 18- 与使用纯丙烯酸系胶乳的对照物相比，本发明的去污性。

[0274]

去污性	R-TSP-E0#1	对照物	R-TSP-E0#2	对照物
紫色蜡笔	10	10	10	10
铅笔	10	10	10	10
红色口红	6	7	6	7
圆珠笔, 黑色	5	5	5	5
可洗记号笔, 黑色	7	7	7	7
Sanford 高亮黄	10	10	10	10
Gulden 芥末	6	6	6	6
咖啡	6	6	5	6
红酒	4	5	5	5

[0275] 表 19- 与低 VOC 的可商购的漆配制物（其使用低 T_g 的市售胶乳）相比，本发明的去污性。

[0276]

去污性	R-TSP-E0#1	市售漆	R-TSP-E0#2	市售漆
紫色蜡笔	10	10	10	10
铅笔	10	10	10	10
红色口红	6	7	7	7

圆珠笔, 黑色	4	5	5	6
可洗记号笔, 黑色	7	7	7	7
Sanford 高亮黄	10	10	10	10
Gulden 芥末	5	5	5	5
咖啡	6	6	6	6
红酒	4	4	4	4

[0277] 下面的例 4 和其附属子例描述了本发明的一种方式, 其中, 使用表面活性的烷氧基化合物作为胶乳聚合物或共聚物的水性分散体的一种或多种添加剂。

[0278] 例 4

[0279] 表面活性的烷氧基化合物作为添加剂。

[0280] 以 10 磅 /100 加仑的量向纯丙烯酸系 - 白色基础物中添加具有大于约 3 至约 80 个氧化亚乙基的非离子型 TSP 表面活性剂, 该配制物显示出冻融稳定性。

[0281] 表 20 示出本发明的阴离子型 TSP 表面活性剂 (10 磅 /100 加仑) 作为 F/T 添加剂 (在纯丙烯酸系 - 白色基础物中)。

[0282]

含有不同量的(阴离子型) F/T 添加剂的市售的半光漆	表 20 - 低 VOC 漆的冻融稳定性					
	Stormer 粘度 (克雷布斯(Krebs)单位, KU)					
	初始粘度	1 循环	2 循环	3 循环	4 循环	5 循环
TSP-EO 磷酸酯盐	82.9	86.6	88.8	89.4	90.4	91.5
低级非离子型 TSP-EO 磷酸酯盐	77.8	85.6	87.4	88.0	89.6	91.2
TSP-EO TEA 盐	81.7	91.0	93.5	94.0	95.5	97.9
TSP-EO 硫酸铵盐	78.0	88.3	90.2	91.6	93.3	101.4
TSP-EO 钾盐 1	76.6	84.8	85.1	86.2	85.9	86.7

[0283]

TSP - EO 钾盐 2	81.3	90.7	92.6	93.8	93.3	94.7
TSP - EO-PO	81.3	92.6	95.3	97.8	102.2	104.9

[0284] 例 4-1

[0285] 表 21 示出本发明的 TSP 乙氧化物对粘结剂粒度的影响。使用 Zetasizer Nano ZS 设备利用动态光散射 (DLS) 法测量平均粒度。DLS 法主要包括: 观测颗粒对激光的散射, 确定扩散速率, 并使用 Stokes-Einstein 关系式从激光的散射推导出粒度。

[0286]

TSP	低 VOC 的 市售漆(3.0 重量%)	表 21 - TSP 乙氧化物对低 Tg 粘结剂粒度的影响					
		平均粒度 (nm)					
		初始粘度	1 循环	2 循环	3 循环	4 循环	5 循环
TSP-EO A	220.75 + 6.62	142.8	137.5	149.9	154.3	158.8	145.4
TSP-EO B	220.75 + 8.28	146.9	161.1	158.3	169.7	164.2	189.0

[0287] 例 4-2

[0288] 表 22 示出本发明的 TSP 乙氧化物的加入量对低 VOC 漆的 F/T 稳定性的作用。

[0289]

TSP-EO (重量 %, 相对于干聚 合物的重量)	表 22 - TSP-EO 的加入量对低 VOC 半光漆的冻融稳定性的作用					
	粘度 (Krebs 单位, KU)					
	初始粘度	1 循环	2 循环	3 循环	4 循环	5 循环
0	115.4	胶凝	-	-	-	-
0.86	114.6	126.3	胶凝	-	-	-
1.30	101.4	128.7	>140	胶凝	-	-
1.71	110.5	109	113.6	120.2	129.3	胶凝
2.57	106.6	102.3	103.8	103.8	106.9	109.2
3.43	105.1	102.3	102.6	102.6	103.8	105.8
4.29	104.1	100.9	101.4	101.2	102.3	104.1
8.00	93.2	97.5	98.5	98.8	100.3	101.2

[0290] 参照表 23, 使用本发明的 TSP-EO 在相对于聚合物的总重量为大于或等于约 1.3% 的水平下观测到 F/T 稳定性。

[0291] 表 23

[0292]

TSP-EO (重量 %, 相对于干聚 合物的重量)	表 23 - TSP-EO 的加入量对低 VOC 平光漆的冻融稳定性的作用					
	粘度 (Krebs 单位, KU)					
	初始粘度	1 循环	2 循环	3 循环	4 循环	5 循环
280.5 + 0.00	104.8	胶凝	-	-	-	-
280.5 + 0.56	102.4	108.6	116.6	122	131.4	136
280.5 + 1.11	100.4	104.2	108.5	111.8	117.5	120.5
280.5+1.67	98.5	100.1	102.4	104	106.7	109.6
280.5 + 2.22	96	97.2	98.5	99.7	102	104.2
280.5 + 2.78	95.5	95.4	96.4	97.3	99.2	100.3

[0293] 例 4-3

[0294] 将不同量的 TSP 乙氧化物添加到低 VOC 或零 VOC 的市售漆中并测试其冻融稳定性。表 24 示出本发明的 TSP-EO 对多种低 / 零 VOC 的市售漆的 F/T 稳定性的影响。对照物不含有 TSP 乙氧基化表面活性剂 (TSP-EO)。

[0295] 表 24

[0296]

低/零 VOC 的市售漆	起始粘度			冻融稳定性		
	对照物	10.0 磅/ 100 加仑	15.0 磅/ 100 加仑	1、2、3、4、5 次循环后的粘度 (KU)		
				对照物	加入的 F/T 添加剂 为 10.0 磅/100 加仑	加入的 F/T 添加剂 为 15.0 磅/ 100 加仑
漆 1 (宣称 其 VOC 为 0)	112.1	91.2	88.3	130/ >140/140.0/ 139.4/139.2	101.9/116.2/123.1/ 102.2/102.6	88.3/98.3/121.8/ 103.8/100.7
漆 2 (宣称 其 VOC 为 37 g/L)	109.2	98.5	95	胶凝/-	105.2/106.5/ 102.9/ 100.9/100.0	95.6/ 95.7/ 93.8/ 94.3/ 94.4
漆 3 (宣称 其 VOC 为 0)	102.3	80.8	73.8	胶凝/-	91/107.8/108.0/ 108.6/111.4	85.9/ 99.8/ 99.9/ 99.2/100.0

[0297]

漆 4 (宣称其 VOC 低)	99.9	97.6	101.1	胶凝/-	123.8/ 胶凝/-	126.4/胶凝/-
漆 5 (宣称其 VOC 为 41 g/L)	108.4	86.6	80.8	胶凝/-	120.1/胶凝/-	106.9/89.4/115.2/ 117.1/118.2
漆 6 (宣称其 VOC 为 0)	111.5	93.7	87.2	胶凝/-	胶凝/-	98.6/107.6/99.4/ 100.4/99.5
漆 7 (宣称其 VOC 为 0)	105.5	87	85	胶凝/-	96.5/114.5/107.7/ 106.9/107.3	92.4/109.4/103.8/ 106.2/104.9
漆 8 (宣称其 VOC 为 0)	102.7	84	79.3	121.1/ 胶凝/-	86.3/97.7/97.1/91.3/ 92.2	82.8/96.1/85.9/ 88.0/ 88.4
漆 9 (宣称其 VOC 为 50 g/L)	119.4	89.8	87.6	胶凝/-	126.2/胶凝/-	127.1/胶凝/-
漆 10 (宣称其 VOC 为 50 g/L)	112.5	88.7	83.2	胶凝/-	93.7/93.7/92.0/94.1/ 91.0	87.8/ 93.5/ 86.3/ 86.6/ 86.7
漆 11 (宣称其 VOC 为 50 g/L)	107.2	91	84.8	胶凝/-	胶凝/-	102.2/98.4/95.0/ 95.6/ 94.5
漆 12 (宣称其 VOC 为 50 g/L)	120.6	95.1	84.3	胶凝/-	114.3/ 胶凝/-	94.4/109.4/102.0/ 102.5/102.5

[0298] 例 4-5

[0299] 开放时间 – 表 25 和 26 分别示出 TSP 乙氧化物非离子表面活性剂对低 VOC 漆的“开放时间”的影响、以及 TSP 乙氧化物阴离子表面活性剂对低 VOC 漆的“开放时间”的影响。开放时间通常理解为这样的时间段,施加漆后,在该时间段内可以将其与另外的涂漆区域混合(在“湿边”处混合)。开放时间是指新施加的漆层保持可加工的持续时间,在此之后,在干膜中可见到刷痕和其他操作迹象。通常,测量开放时间的方法如下:在一片黑色摩擦试纸上设置 10 密耳 (mil) 的膜。用铅笔的橡皮端以 2 英寸的间隔在漆膜上画交叉的平行线。然后,沿一个方向在第一个交叉的平行线上刷 15 次;再以 2 分钟的间隔对随后的每个交叉的平行线重复上述操作。48 小时后,检测干膜上交叉平行线的痕迹可辨识的最早时间。在恒定湿度、室温条件下进行以上测量。理想的是,漆配制物的开放时间为大于 4 分钟,通常为大于 6 分钟。试剂(包括非离子表面活性剂和阴离子表面活性剂)的量在约 2.5 克表面活性剂/256 克漆至约 4.25 克表面活性剂/256 克漆之间改变。

[0300] 表 25

[0301]

试剂(非离子表面活性剂)	起始粘度(KU)	开放时间 (分钟)	
		样品	对照物
TSP - EO #1	89.9	>14	4
TSP - EO #2	85	>14	4
TSP - EO #3	82	14	2 到 4
TSP - EO #4	81.2	>14	4
TSP - EO #5	89.9	4	2

[0302] 表 26

[0303]

试剂(阴离子表面活性剂)	起始粘度(KU)	开放时间 (分钟)	
		样品	对照物
TSP -EO TEA 盐	83.3	14	2 到 4
TSP-EO 硫酸铵盐	83.5	8 到 10	2
TSP -EO 钾盐 1	86.4	8 到 12	2
TSP - EO-PO	83.5	> 14	4

[0304] 再参照表 25 和 26,可以看出,无论使用非离子型的 TSP 添加剂还是使用阴离子型的 TSP 添加剂,开放时间均显著增加。

[0305] 在上文的详细说明中,详细描述了能够实施本发明的优选实施方案。虽然参照特定的优选实施方案对本发明进行了描述,但应理解到,本发明并不局限于这些优选实施方案。相反,本发明包括大量的变型、改变和等同方式,这通过考虑随后的详细说明而变得显而易见。应理解,在阅览本发明的上述说明书之后,本领域技术人员可以对其进行多种修改和变化。这些修改和变化均在所附的权利要求书的精神和范围内。

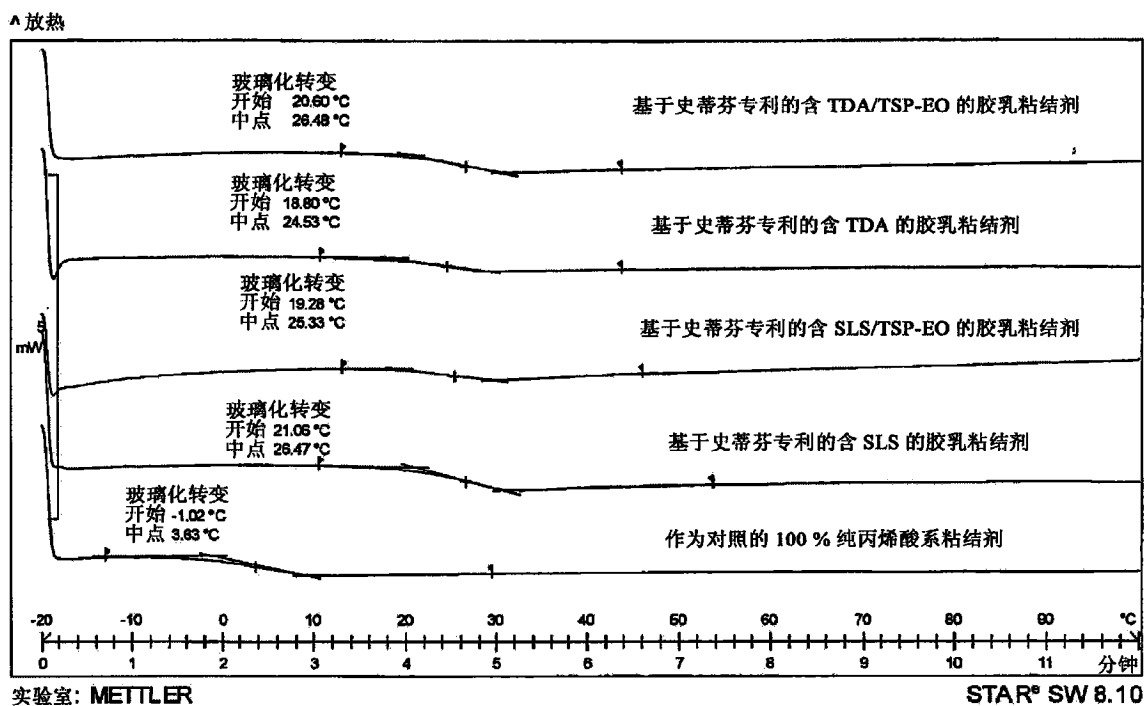


图 1