



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 92112814.2

[51] Int. Cl⁵

C09D133 / 08

[43] 公开日 1993 年 7 月 7 日

[22] 申请日 92.10.17

[30] 优先权

[32] 91.10.18 [33] US [31] 07 / 780,743

[71] 申请人 罗姆和哈斯公司

地址 美国宾夕法尼亚

[72] 发明人 D·E·麦吉

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
代理部
代理人 唐伟杰

C09D133 / 04 C09D 5 / 02

说明书页数: 10 附图页数:

[54] 发明名称 抗溶剂乳胶漆

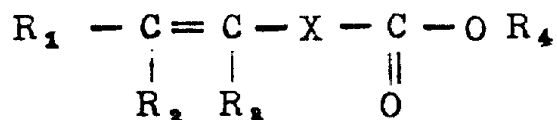
[57] 摘要

一种由乳液共聚物和按下述方法制得的水溶液共聚物混合而制得的乳胶漆用的粘结剂, 该水溶液共聚物由烯属不饱和多元羧酸, 烯属不饱和羧酸羟基酯和烯属不饱和酰胺的混合物经共聚而制得。使用粘结剂导致了乳胶漆大大地提高了抗有机溶剂的性能和大大地改善了对基材的粘结性。

<23>

1. 一种含有乳液共聚物与共聚产物的混合物的漆料用粘结剂，该共聚产物是包含下列各物的混合物在水溶液中的共聚产物：

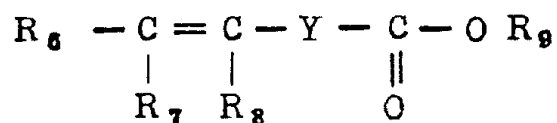
如下通式的一种或多种水溶性羧酸：



其中 R_1 、 R_2 和 R_3 独自选自氢、卤素、硝基、氨基和有机基团； R_4 为氢或有机基团；而 X 是共价键或有机基团；其条件是当 R_4 为氢或含有一个羧基的有机基团时， R_1 、 R_2 和 R_3 中至少有一个必须含有一个羧基，而当 R_4 不是氢或含有一个羧基的有机基团时， R_1 、 R_2 和 R_3 中至少有两个必须含有羧基；和

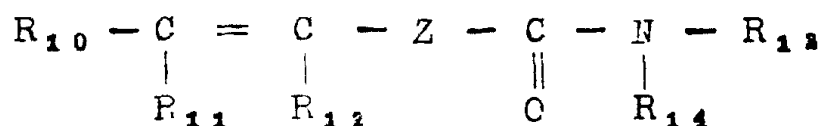
选自如下化合物的一种或多种成分：

如下通式的水溶性羟基酯：



其中 R_6 、 R_7 和 R_8 独自选自氢、卤素、硝基、氨基和有机基团； R_9 为至少含有 2 个碳原子的有机基团，同时 R_6 、 R_7 、 R_8 和 R_9 中至少有一个为带羟基取代基的有机基团，该羟基取代基至少远离羧酸盐基团 2 个碳原子；而 Y 为共价键或有机基团；其中该羟基酯是与该羧酸不同的化合物；

以及如下通式的水溶性酰胺：



其中 R_{10} 、 R_{11} 和 R_{13} 独自选自氢、卤素、硝基、氨基和有机基团； R_{12} 和 R_{14} 为氢或含不多于 6 个碳原子的有机基团；而 Z 为共价键或有机基团；

该共聚产物在该混合物中的存在量大约为 2 — 20% (相对于该混合物的重量)。

2. 根据权利要求 1 的粘结剂，其中该乳液共聚物包含选自丙烯酸和甲基丙烯酸的 $C_1 - C_8$ 饱和酯，偏二氯乙烯、氯乙烯、醋酸乙烯酯和苯乙烯的已共聚合共聚单体。

3. 根据权利要求 1 的粘结剂，其中该乳液共聚物选自丙烯酸共聚物和偏二卤乙烯共聚物。

4. 根据权利要求 1 的粘结剂，其中该乳液共聚物是苯乙烯—丙烯酸丁酯共聚物。

5. 根据权利要求 1 的粘结剂，其中该乳液共聚物包括共聚合的丙烯酸丁酯、苯乙烯、丙烯酸和丙烯酰胺。

6. 根据权利要求 1 的粘结剂，其中该有机基团没有烯炔键和乙炔键。

7. 根据权利要求 1 的粘结剂，其中该有机基团含有不多于大约 10 个碳原子。

8. 根据权利要求 1 的粘结剂，其中该有机基团选自直链或支链

烷基，取代的和非取代的芳基、芳烷基、烷芳基、环烷基、烷基取代的环烷基和环烷基取代的烷基，该基团含有不多于一个的环。

9. 根据权利要求1的粘结剂，其中 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_6 、 R_7 和 R_8 各自为氢或非取代的环烷基，或直链或支链烷基，并且含不多于7个碳原子。

10. 根据权利要求1的粘结剂，其中 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_{10} 、 R_{11} 和 R_{12} 各自为乙基、甲基或氢。

11. 根据权利要求1的粘结剂，其中 R_1 、 R_2 和 R_3 中至少有一个是 $\begin{array}{c} \text{—C—O—R}_5 \\ || \\ \text{O} \end{array}$ 基团或者带有此基团的基团，式中 R_5 为氢或

有机基团。

12. 根据权利要求11的粘结剂，其中在羧酸中的最大碳原子数为27，同时 R_1 和 R_2 一起含不多于9个碳原子， R_3 含不多于8个碳原子；而每个 R_4 和 R_5 含不多于7个碳原子。

13. 根据权利要求11的粘结剂，其中 R_4 和 R_5 为氢。

14. 根据权利要求1的粘结剂，其中的羧酸选自顺式一和反式的丁烯二酸，亚甲基琥珀酸，当丁烯二酸或亚甲基琥珀酸的碳链上的一个或多个氢原子被甲基或乙基取代时所生成的二酸类，以及该酸类的 C_1 — C_5 半酯。

15. 根据权利要求1的粘结剂，其中的羧酸为衣康酸。

16. 根据权利要求1的粘结剂，其中 R_6 、 R_7 和 R_8 各自选自氢、甲基或乙基；而 R_9 为含碳原子数不多于2—6个的羟烷基。

17. 根据权利要求16的粘结剂，其中 R_9 含有2—4个碳原子，而Z为共价键。

18. 根据权利要求1的粘结剂,其中羟基酯是选自丙烯酸和甲基丙烯酸的羟烷基酯和羟环烷基酯。

19. 根据权利要求1的粘结剂,其中羟基酯是选自丙烯酸2-羟乙酯和甲基丙烯酸羟丙酯。

20. 根据权利要求1的粘结剂,其中羟基酯为丙烯酸2-羟乙酯。

21. 根据权利要求1的粘结剂,其中 R_{10} 、 R_{11} 和 R_{12} 为氢或未取代的环烷基或未取代的直链或支链烷基,其碳原子数不大于7。

22. 根据权利要求1的粘结剂,其中 R_{10} 、 R_{11} 、 R_{13} 和 R_{14} 选自氢、甲基和乙基,而 R_{12} 为氢。

23. 根据权利要求1的粘结剂,其中的酰胺选自丙烯酸和甲基丙烯酸的伯酰胺和仲酰胺。

24. 根据权利要求1的粘结剂,其中的酰胺为丙烯酰胺。

25. 根据权利要求1的粘结剂,其中的羧酸为衣康酸,羟基酯为丙烯酸2-羟乙酯,而酰胺为丙烯酰胺。

26. 根据权利要求1的粘结剂,其中的羧酸在该混合物中的存在量大约为40—60%(相对于全体单体的重量)。

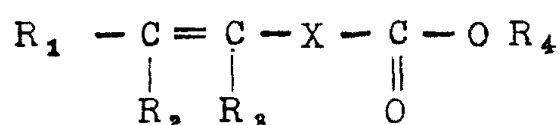
27. 根据权利要求26的粘结剂,其中的羟基酯在该混合物中的存在量大约为1—49%,而酰胺在该混合物中的存在量大约为49—1%(相对于全体单体的重量)。

28. 根据权利要求26的粘结剂,其中的羟基酯在该混合物中的存在量大约为20—30%,而酰胺在该混合物中的存在量大约为30—20%(相对于全体单体的重量)。

29. 根据权利要求1的粘结剂，其中的羧酸在该混合物中的存在量大约为46—50%、羟基酯的存在量大约为25—27%，酰胺的存在量大约为27—25%（相对于全体单体的重量）。

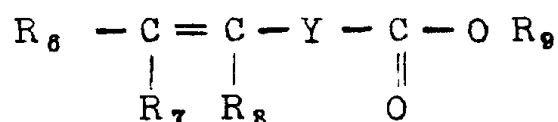
30. 一种含有乳液共聚物与共聚产物的混合物的漆料用粘结剂，该共聚产物是包含下列各物的混合物在水溶液中的共聚产物：

如下通式的一种或多种水溶性羧酸：



其中 R_1 、 R_2 和 R_3 独自选自氢、卤素、硝基、氨基和有机基团； R_4 为氢或有机基团；而 X 是共价键或有机基团，其条件是当 R_4 是氢或含有一个羧基的有机基团时， R_1 、 R_2 和 R_3 中至少有一个必须含有一个羧基，而当 R_4 不是氢或含有一个羧基的有机基团时， R_1 、 R_2 和 R_3 中至少有两个必须含羧基；

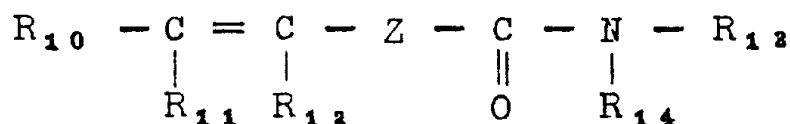
如下通式的一个或多个的水溶性羟基酯：



其中 R_6 、 R_7 和 R_8 独自选自氢、卤素、硝基、氨基和有机基团； R_9 为至少含有2个碳原子的有机基团，同时 R_6 、 R_7 、 R_8 和 R_9 中至少有一个为带羟基取代基的有机基团，该羟基取代基至少远离羧酸盐基团2个碳原子；而 Y 为共价键或有机基团，其中该羟基酯是与

该羧酸不同的化合物,

如下通式的一个或多个水溶性酰胺:



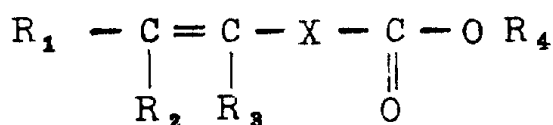
其中 R_{10} 、 R_{11} 和 R_{13} 独自选自氢、卤素、硝基、氨基和有机基团; R_{12} 和 R_{14} 为氢或含不多于 6 个碳原子的有机基团; 而 Z 为共价键或有机基团;

该共聚产物在该混合物中的存在量大约为 2 — 20 % (相对于该混合物的重量)。

3 1. 一种制备漆料用粘结剂的方法, 包括:

(a) 在水溶液中使混合物共聚, 该混合物包括:

如下通式的一种或多种水溶性羧酸共聚单体:

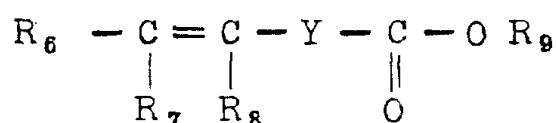


其中 R_1 、 R_2 和 R_3 独自选自氢、卤素、硝基、氨基和有机基团; R_4 为氢或有机基团; 而 X 为共价键或有机基团; 其条件是当 R_4 为氢或含有一个羟基的有机基团时, R_1 、 R_2 和 R_3 中至少有一个必须含有一个羧基, 而当 R_4 不是氢或含有一个羧基的有机基团时,

R_1 、 R_2 和 R_3 中至少有两个必须含有羧基; 和

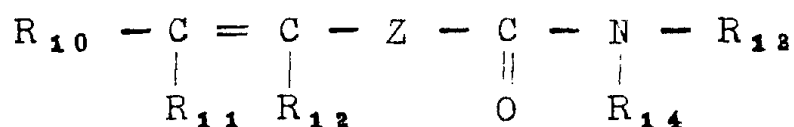
选自如下化合物的一种或多种成分:

如下通式的水溶性羟基酯：



其中 R_6 、 R_7 和 R_8 独自选自氢、卤素、硝基、氨基和有机基团； R_9 为至少含有 2 个碳原子的有机基团，同时 R_6 、 R_7 、 R_8 和 R_9 中至少有一个为带有羟基取代基的有机基团，该羟基取代基至少离羧酸盐基团 2 个碳原子；而 Y 为共价键或有机基团，其中该羟基酯是与该羧酸不同的化合物；

以及如下通式的水溶性酰胺：



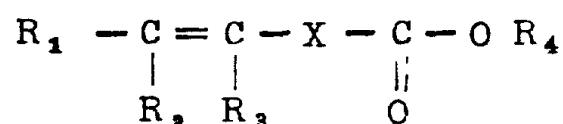
其中 R_{10} 、 R_{11} 和 R_{12} 独自选自氢、卤素、硝基、氨基和有机基团； R_{13} 和 R_{14} 为氢或含不多于 6 个碳原子的有机基团；而 Z 为共价键或有机基团；

(b) 使所得的水溶液共聚物与乳液共聚物进行混合，该溶液共聚物在该混合物中的存在量大约为 2—20% (相对于该混合物的重量)。

3.2. 根据权利要求 3.1 的方法，其中的羧酸为衣康酸，羟基酯为丙烯酸 2-羟乙酯，酰胺为丙烯酰胺。

3.3. 一种制备漆料用粘结剂的方法，包括：

(a) 在水溶液中将一种混合物进行聚合, 该混合物包括:
如下通式的一种或多种水溶性羧酸共聚单体:



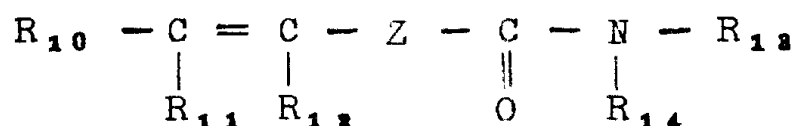
其中 R_1 、 R_2 和 R_3 独自选自氢、卤素、硝基、氨基和有机基团;
 R_4 为氢或有机基团, 而 X 为共价键或有机基团, 其条件是当 R_4 为
氢或含有一个羧基的有机基团时, R_1 、 R_2 和 R_3 中至少有一个必
须含有一个羧基, 而当 R_4 不是氢或含有一个羧基的有机基团时,
 R_1 、 R_2 和 R_3 中至少有两个必须含有羧基,

如下通式的一种或多种水溶性羟基酯:



其中 R_6 、 R_7 和 R_8 独自选自氢、卤素、硝基、氨基和有机基团;
 R_9 为至少含有 2 个碳原子的有机基团, 同时 R_6 、 R_7 、 R_8 和 R_9
中至少有一个为带羟基取代基的有机基团, 该羟基取代基至少远离羧
酸盐基团 2 个碳原子, 而 Y 为共价键或有机基团, 其中该羟基酯是与
该羧酸不同的化合物, 以及

如下通式的水溶性酰胺中的一种或多种:



其中 R_{10} 、 R_{11} 和 R_{12} 独自选自氢、卤素、硝基、氨基和有机基团； R_{13} 和 R_{14} 为氢或含不多于 6 个碳原子的有机基团；而 Z 为共价键或有机基团；和

(b) 将所生成的水溶液共聚物与乳液共聚物进行混合，该溶液共聚物在混合物中的存在量大约为 2 — 20% (相对于该混合物的重量)。

34. 根据权利要求 33 的方法，其中的羧酸为衣康酸，羟基酯为丙烯酸 2-羟乙酯，而酰胺为丙烯酰胺。

35. 一种乳胶漆，它包含：

- (a) 一种聚结剂，
- (b) 一种增稠剂，
- (c) 一种分散剂，
- (d) 一种消泡剂，
- (e) 一种生物杀伤剂，
- (f) 一种填料，和
- (g) 一种粘结剂，该粘结剂含有权利要求 1 的粘结剂。

36. 一种权利要求 35 的乳胶漆经干燥而生成的薄膜。

37. 一种包括具有一个表面的基材的制品，其中至少有一部分表面涂复有权利要求 36 所述的薄膜。

38. 一种乳胶漆，它包含：

- (a) 一种聚结剂，
- (b) 一种增稠剂，
- (c) 一种分散剂，
- (d) 一种消泡剂，

(e) 一种生物杀伤剂，

(f) 一种填料，和

(g) 一种粘结剂，该粘结剂含有权利要求 3 0 的粘结剂。

3 9. 一种由权利要求 3 8 的乳胶漆经干燥而生成的薄膜。

4 0. 一种包括具有一个表面的基材的制品，其中至少有一部分表面涂复有权利要求 3 9 所述的薄膜。

抗 溶 剂 乳 胶 漆

本发明涉及乳胶，在其更具体的一方面，它涉及提高乳胶漆的抗溶剂性。

乳胶漆是一种多组分的混合物，典型地包含起如下的某些或全部作用的物料：聚结剂、增稠剂、分散剂、消泡剂、生物杀伤剂、填料、颜料和粘结剂。为了提高某些特殊用途漆的特殊性能，有时在配制乳胶漆时加入其它的组分。例如，可以使用湿粘合促进剂以提高漆对一种特殊基材的粘合性，以及可以使用一种交联剂以改善漆的抗溶剂性。由于在乳胶漆中使用任何别的添加剂会对漆的其它性能产生不好的影响，或者使之难于配制，因而需要提供一种具有优良的粘合性和抗溶剂性而不必掺入湿粘合促进剂和交联剂的乳胶漆。

根据本发明，通过掺入含有乳液共聚物和水溶液共聚物的混合物的粘结剂，以便提供乳胶漆以抗溶剂性和改善了的粘合性。所生成的乳胶漆的特征在于极大地提高了它的抗有机溶剂性能和极大地改善了它对所涂敷基材的粘合性。

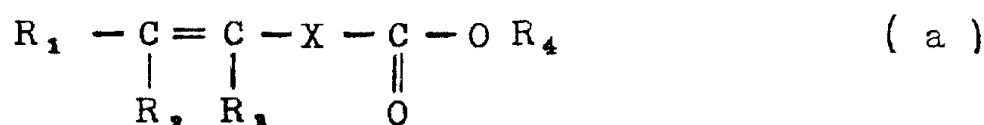
本发明的乳胶漆含有由某些类型的乳液共聚物与某些水溶液共聚物混合而成的粘结剂。水溶液共聚物在乳液共聚物与水溶液共聚物的混合物（它构成该粘结剂）中的存在量为大约 2 — 20 %（重量），优选值约 3 — 5 %。

在本发明的乳胶漆的粘结剂中使用的乳液共聚物包含有由可共聚的烯属不饱和共聚单体的混合物经乳化聚合而制得的共聚物。这类共聚单体例如丙烯酸和甲基丙烯酸的 $C_1 - C_8$ 饱和酯，例如丙烯酸甲

酯、丙烯酸丁酯 和甲基丙烯酸甲酯，偏二氯乙烯，以及乙烯基化合物，如氯乙烯、醋酸乙烯酯和苯乙烯，可用于制备乳液共聚物。典型的乳液共聚物包括丙烯酸共聚物和聚偏二氯乙烯共聚物。

该乳液共聚物与水溶液共聚物进行混合，这种水溶液共聚物是在至少含有两种水可溶性共聚单体的混合物的水溶液中经共聚而制成的。

这些水溶性共聚单体首先含有至少一个烯属不饱和键和至少两个羧基，该共聚单体具有如下通式：



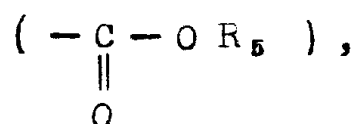
其中 R_1 、 R_2 和 R_3 各自为氢、卤素、硝基、氨基、和通常不多于 10 个碳原子的有机基团， R_4 为氢或通常含有不多于约 10 个碳原子的有机基团，而 X 为共价键，或者一个通常含不多于约 10 个碳原子的有机基团。通常，共聚单体 (a) 中所有碳原子的数目不大于 30。由于共聚单体 (a) 至少含有两个羧基，因而，当 R_4 为氢或含有一个羧基的有机基团时， R_1 、 R_2 和 R_3 中至少有一个必须含有羧基；而当 R_4 不是氢或不是含有一个羧基的有机基团时， R_1 、 R_2 和 R_3 中至少有两个必须含有羧基。

这里所用的术语“有机”基团，泛指任何的含碳基团。这些基团可以是环状的或非环状的，可以是直链的或支链的，并且可以含有一个或多个杂原子，例如硫、氮、氧、磷等。另外，它们可以被一个或多个的取代基，如硫代基、羟基、硝基、氨基、氰基、羧基或卤素所取代。除脂肪族链之外，它们可以含有芳族基团，包括芳烷基和烷芳

基，以及环烷基，包括烷基取代的环烷基和环烷基取代的烷基，如果需要的话，可以带有用上述取代基的任意一种所取代的这类基团。当存在环状基时，无论是芳香族的还是非芳香族的，优选的是仅有一个环的。一般来说优选的有机基团为不含有烯键和炔键以及也不含有芳香基的。

术语“水溶性的”将指在大约 90 °C 温度下在去离子水中的溶解度值至少为 2.5 % (重量)，优选的是共聚单体在水中的溶解程度至少为 5 %，而最优选的是至少为 15 % (重量)。

在共聚单体 (a) 中，优选的 R_1 、 R_2 和 R_3 为氢或非取代的环烷基或非取代的直链或支链的烷基 (其碳原子数不大于 7)，例外的是 R_1 、 R_2 和 R_3 中至少有一个必须或者是或者带有下述基团：



其中 R_5 是氢或有机基团，通常含有不多于约 10 个碳原子。在任何情况下，化合物 (a) 必须至少含有两个羧基。

更优选的是除了是或带有羧基或羧酸盐基团之外， R_1 、 R_2 和 R_3 为氢或含有不多于 5 个碳原子的非取代的直链或支链烷基。当 X 为有机基团时，它优选的是含有不多于 6 个碳原子，而且是非取代的支链或非支链的烷基或非取代的环烷基，当是烷基时，最优选的是非支链的。

在所有的最优选的形式中，共聚单体 (a) 为二羧酸，其中 R_1 、 R_2 和 R_3 均独自为氢、羧基、或甲基或乙基、或是非取代的，或用

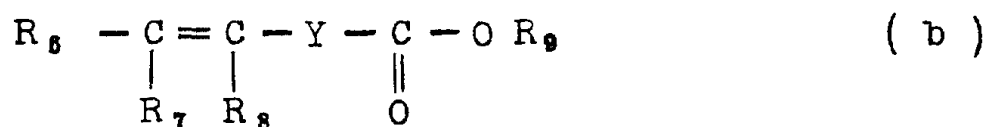
一个羧基取代的，其条件是 R_4 为氢或含有一个羧基的有机基团时， R_1 、 R_2 和 R_3 总计含有一个羧基， R_4 不是氢或含有一个羧基的有机基团时， R_1 、 R_2 和 R_3 总计含有两个羧基。对于 R_4 和 R_5 ，最优选的是氢或非取代的烷基或非取代的环烷基。对于 X ，最优选的是共价键。

具体就水溶性共聚单体 (a) 的最优选实施方案来说，最好是除了羧基和羧酸盐基之外，化合物的其余部分为未取代的，也就是说，仅由碳和氢原子组成，并且该化合物中最大碳原子数为 27； R_1 和 R_2 总共含不多于 9 个碳原子，而 R_3 含不多于 8 个碳原子；同时 R_4 和 R_5 各自含不多于 7 个碳原子。在非常优选的实施方案中，在烯键的每一侧的碳原子数不大于 5，而且 R_4 和 R_5 均为氢。

根据上述的最优选的描述，适用的可聚合的水溶性的共聚单体 (a) 包括单烯属不饱和二羧类，例如亚甲基琥珀酸（衣康酸），顺一和反一式的丁烯二酸（马来酸和富马酸），当马来酸/富马酸或衣康酸的碳链上的一个或多个氢原子被甲基或乙基取代时生成这类二酸的顺一和反一两种形式，也包括它们的 C_1 - C_5 的半酯类。这些当中衣康酸是最优选的。

其它的水溶性共聚单体或为水溶性羟基酯，或为水溶性酰胺，或者它们的混合物。

羟基酯共聚单体包括一个或多个具有如下通式的水溶性化合物：

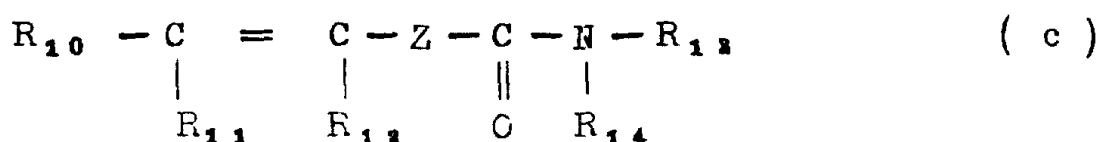


其中 R_6 、 R_7 和 R_8 独自选自氢、卤素、硝基、氨基和通常不多于 10 个碳原子的有机基团； R_9 为至少含 2 个，并且通常不多于 10 个碳原子的有机基团，同时 R_6 、 R_7 、 R_8 和 R_9 中至少有一个是在其上含有羟基取代的有机基团，该羟基取代至少离开羧酸盐基 2 个碳原子。当 R_6 、 R_7 和 R_8 中的一个或多个为含有羟基取代基的有机基团时， R_9 最好为通常不多于 10 个碳原子的未取代的烷基。 Y 为共价键或通常不多于约 10 个碳原子的有机基团。

对于化合物 (b)， R_6 、 R_7 和 R_8 最好不是羟基和羧酸盐取代基，并且更优选的是它们为氢或非取代的环烷基或非取代的直链的或支链的烷基，其碳原子数不大于 7。最优选的是， R_6 、 R_7 和 R_8 为氢或碳原子数不大于 5 的非取代的，直链的或支链的烷基。在所有的最优选的形式中，所有的 R_6 、 R_7 和 R_8 独自为乙基、甲基或氢。 R_9 也最好为非羧酸盐基团，并且最优选为烷基或环烷基，在距羧酸盐基团至少 2 个碳原子处被羟基取代。当 Y 为有机基团时，它最好为支链的或非支链的未取代烷基或未取代的环烷基，含不多于约 6 个碳原子，而当它为烷基时，最好为非支链的，然而，对于 Y ，最优选的为共价键。

根据上述对于化合物 (b) 的最优选描述，优选的可聚合的水溶性不饱和化合物为丙烯酸和甲基丙烯酸的羟烷基酯和羟环烷基酯，并且尽管酯化部分必须至少有 2 个碳原子，它最好含不多于约 6 个，更好地不多于 4 个碳原子。符合这些标准的丙烯酸和甲基丙烯酸的羟烷基酯和羟环烷基酯当中，最优选的为丙烯酸 2-羟乙酯和甲基丙烯酸羟丙酯。

该酰胺共聚单体包括一个或多个具有如下通式的水溶性化合物：



其中 R_{10} 、 R_{11} 和 R_{12} 独自选自氢、卤素、硝基、氨基和通常不多于 10 个碳原子的有机基团； R_{13} 和 R_{14} 为氢或具有不多于 6 个碳原子的有机基团；而 Z 为共价键或通常不多于约 10 个碳原子的有机基团。

对于化合物 (c)，最好 R_{10} 、 R_{11} 和 R_{12} 不是羧酸盐取代基，更好地它们为氢或非取代的环烷基或非取代的直链的或支链的烷基，其碳原子数不多于 7 个。最优选地， R_{10} 、 R_{11} 和 R_{12} 为氢或具有碳原子数不多于 5 的直链的或支链的非取代的烷基。在所有的最优选的形式中， R_{10} 、 R_{11} 和 R_{12} 均独自为乙基、甲基或氢。对于 R_{13} 和 R_{14} ，优选的是氢或非取代的支链或非支链的烷基或非取代的环烷基，各自含不大于 6 个碳原子，其条件是 R_{13} 和 R_{14} 中至少有一个为氢。当 Z 为有机基团时，它优选为非取代的支链的或非支链的烷基或环烷基，其碳原子数不大于 6，而且当它为烷基时，最好为非支链的。然而，对于 Z 最优选的为共价键。

根据上述的对于通式 (c) 的最优选描述，优选的可聚合水溶性不饱和化合物为丙烯酸和甲基丙烯酸的伯酰胺和仲酰胺，同时 R_{13} 为氢，而 R_{14} 为氢、甲基或乙基。符合这些标准的酰胺当中，最优选的是丙烯酰胺。

该共聚反应是在以共聚单体 (a) 相对于共聚单体 (b) 或共聚单体 (c) 的较大比例下进行的。典型地，该共聚反应使用大约 40—60% (相对于全部单体的重量) 的共聚单体 (a)，而其余的量为

共聚单体 (b) 或共聚单体 (c) , 或共聚单体 (b) 和 (c) 的混合物。

当共聚单体 (a) 、 (b) 和 (c) 被共聚生成溶液共聚物时, 也就是说, 除了烯属不饱和多元羧酸共聚单体外的共聚单体混合物主要由烯属不饱和羧酸羟基酯与烯属不饱和酰胺的混合物组成, 此羧酸羟基酯和酰胺可以任意所需的比例来构成与共聚单体 (a) 一起使用的共聚单体的剩余量。例如, 可以使用小至约 1 % 的羟基酯和约 49 % 的酰胺, 到约 49 % 的羟基酯和约 1 % 的酰胺。然而, 已经发现基本上等比例的羟基酯和酰胺的使用量, 在产生本发明的漆粘结剂所需要的高粘合性和抗溶剂性的综合性能方面是特别有效的。优选地, 共聚单体混合物含有各自为大约 20 % 和大约 30 % 的共聚单体 (b) 和 (c) , 以及大约 40 — 60 % 的共聚单体 (a) 。更优选地, 该共聚单体含有各自为大约 25 % 和大约 27 % 的共聚单体 (b) 和 (c) , 以及大约 46 — 50 % 的共聚单体 (a) 。

适用的共聚单体 (a) 、 (b) 和 (c) 的共聚物, 可通过热聚合法或者最好通过自由基引发的溶液聚合方法而制得。另外, 该反应可用间断法, 半间断法, 或连续法进行, 它是传统的聚合反应中所常用的。当采用自由基聚合时, 适合于制备含水共聚物溶液的实际工艺过程典型地包括以相应于每种共聚单体在最终共聚物中所希望的百分比而所需的比率, 逐渐地同时将要进行共聚的共聚单体加入到含水反应介质中, 并用合适的聚合催化剂来引发和持续该共聚反应。也可将一种或多种共聚单体在整个聚合过程中不成比例地加入, 因而在共聚过程的最初阶段所生成的共聚物将与该共聚过程的中间阶段和最后阶段所生成的共聚物具有不同的组成。

列举的水溶性自由基引发剂为过氧化氢和碱金属（钠、钾或锂）或铵的过硫酸盐，或者这些引发剂与还原剂活化剂相配合的混合物，这些活化剂的例子有亚硫酸盐，更具体地为碱金属的偏亚硫酸氢盐，连二亚硫酸盐或亚硫酸氢盐，葡萄糖、抗坏血酸、异抗坏血酸或者其它的还原剂，以形成“氧化还原”体系。通常，引发剂使用量范围大约为0.01—5%（基于共聚单体加料量的重量）。在氧化还原体系中，通常采用相应的还原剂范围（大约0.01—5%）。

在搅拌及温度足以保持适宜的反应速率下，该共聚反应一旦引发便继续进行，直至大部分或全部的共聚单体被耗尽，并且直到该溶液的聚合物固体浓度达到大约5—40%（重量）。在大约10℃到100℃的反应温度范围内将产生满意的聚合物组成。当采用过硫酸盐体系时，溶液温度通常在约60℃到约100℃的范围内，而在氧化还原体系，温度通常在10℃到70℃范围内，优选为大约30℃—60℃。如此，在固含量为15%，在PH3下，该溶液通常的粘度范围为大约10 cps到1000 cps之间。

通常，水溶液共聚物以大约2—20%（重量）的数量与乳液共聚物一起使用。优选地溶液共聚物以大约3—5%的浓度存在。在与漆的其它成分混合之前，将所需量的溶液共聚物加入到乳液共聚物中，并调节所生成的粘结剂的PH值到大约PH5到大约PH9。

除了上述的粘结剂之外，乳胶漆通常还用聚结剂、增稠剂、分散剂、消泡剂、生物杀伤剂、填料及颜料来配制。适用于乳胶漆中的聚结剂、增稠剂、分散剂、消泡剂、生物杀伤剂、填料及颜料是本领域熟练技术人员所公知的。

使用上述的乳液共聚物和水溶液共聚物的混合物作为粘结剂所配

制的乳胶漆的特征，在于它大大地提高了抗有机溶剂的性能和大大地改善了它对各种基材的粘合性。例如，用通常的乳胶漆涂敷的试验平板，在甲苯中浸泡 10—15 分钟之后整个涂层自平板上隆起，而掺有本发明粘结剂的乳胶漆在甲苯中浸泡 3 个小时后没有出现涂层的隆起。漆对基材的粘结性达到这样的程度，即涂层可被磨擦，例如使用纸巾进行磨擦，但不会损坏涂层。另外，涂层对保护金属基材免受在划痕或其它物理产生的缺陷的附近被腐蚀是有效的。即便该涂层暴露在有机溶剂（例如甲苯）中变软，然后被划伤产生缺陷，但通过掺入本发明的包含乳液共聚物和水溶液共聚物的粘结剂，显著地改善了漆的粘合性，以致于当它脱离溶剂并干燥之后，该涂层又恢复其韧性，并变得能有效地保护被涂料涂敷过的基材。

本发明通过下列的实施例得以更好地理解，这些实施例只是说明本发明而不限其范围，后者在附加的权利要求中作了限定。

下列实施例说明了含有衣康酸、丙烯酰胺和丙烯酸 2-羟乙基酯的水溶液共聚物的制备。

实施例 1

将 220 克衣康酸、110 克丙烯酰胺、110 克丙烯酸 2-羟乙基酯和 2470 克去离子水的混合物装入反应器中，加热到 175 °F，此后加入引发剂溶液，即 4.4 克过硫酸铵溶于 40 克去离子水中的溶液。然后，在 175 °F 下加热该混合物 3 个小时，此后，往反应器中投入第二等分的过硫酸铵，并在温度 175 °F 下再保持 3 个小时。然后，冷却所生成的溶液共聚物。该溶液共聚物在 PH 3.8，含固量 15% 时粘度为 40 cps，在 PH 4.0，含固量 20% 时溶液共聚物的粘度为 82 cps。

以下实施例说明用含有苯乙烯-丙烯酸丁酯乳液共聚物和实施例 1 的水溶液共聚物的粘结剂所制备的一种漆。

实施例 2

将一种含有 48.8 份丙烯酸丁酯、47.1 份苯乙烯、2.6 份丙烯酸和 1.5 份丙烯酰胺，且在 PH 7.5 和含固量 50% 下粘度为 5500 cps 的苯乙烯-丙烯酸丁酯乳液共聚物，与 5% (相对于乳液共聚物的重量) 的实施例 1 的总含固量 15% 的水溶液共聚物进行混合，以生成一种粘结剂。将 13.5 份的粘结剂与 10.9 份的丙烯酸颜料浆，0.3 份甲基卡必醇和 0.13 份的纤维素增稠剂一起混合。

在钢板上涂敷上用含有苯乙烯-丙烯酸丁酯乳液共聚物和水溶液共聚物的粘结剂所配制的漆，或者用仅含有苯乙烯-丙烯酸丁酯乳液共聚物的粘结剂所配制的漆，干燥 4 天。然后该板用尖锐工具进行划痕，并在甲苯中浸泡 15 分钟。用仅含有苯乙烯-丙烯酸丁酯乳液共聚物的漆所涂敷的板上的涂层完全从平板上隆起。而在使用根据本发明的含有苯乙烯-丙烯酸丁酯乳液共聚物和水溶液共聚物的漆的情况下，在甲苯中浸泡 3 个小时之后未出现涂层自平板上隆起的现象。在 24 小时之后，尽管在划痕的邻近区域的涂层产生了相当程度的膨胀，但涂层仍保持其完整性。

本发明可以以其它的形式来实施而不背离其精神和基本特征。例如，已经确认，在本发明及其优选实施例的描述指向某些乳液共聚物的同时，还可使用其它的乳液共聚物。因此，本发明的实施方案和实施例应认为只是举例说明而不是加以限制，附加的权利要求指出了本发明的范围。因此所有属于权利要求范围的或者与其等价的实施均要被包括其内。