

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 98811019.9

[51] Int. Cl.

C08L 101/02 (2006.01)

C08G 81/02 (2006.01)

C08J 3/03 (2006.01)

[45] 授权公告日 2007 年 12 月 26 日

[11] 授权公告号 CN 100357357C

[22] 申请日 1998.11.12 [21] 申请号 98811019.9

[30] 优先权

[32] 1997.11.12 [33] US [31] 08/968,321

[86] 国际申请 PCT/US1998/024203 1998.11.12

[87] 国际公布 WO1999/024510 英 1999.5.20

[85] 进入国家阶段日期 2000.5.10

[73] 专利权人 约翰逊聚合物有限责任公司

地址 美国威斯康星州

[72] 发明人 杰弗里·L·安德森

爱德华·托卡斯

[56] 参考文献

US4444923A 1984.4.24

US4661540A 1987.4.28

US4387189A 1983.7.7

EP0447999A2 1991.9.25

CN1131959A 1996.9.25

审查员 金 华

[74] 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

代理人 过晓东

权利要求书 5 页 说明书 59 页

[54] 发明名称

水溶性聚合组合物

[57] 摘要

本发明公开了一种水溶聚合分散体，其含至少一种基本不凝胶的聚合组合物和水性溶剂，聚合组合物包括 A 聚合物和 B 聚合物的反应产物，A 聚合物是每个聚合物链含 3.5 或更多活性官能基团的加聚物，B 聚合物每个聚合物链含约 2 个到约 3 个与所说的 A 聚合物活性官能基团共同反应的官能基团。水溶聚合分散体通常使用在或用作罩印清漆，墨，色料分散体，色漆，粘合剂，涂料，载体树脂，乳液聚合物等中。

1. 一种水溶聚合分散体，其包括：

(i)基本不凝胶的聚合组合物，其包括 A 聚合物和 B 聚合物反应产物，A 聚合物是每个聚合物链含 3.5 或更多活性官能基团的加聚物，B 聚合物每个聚合物链含 2 个到 3 个与所说的 A 聚合物活性官能基团共同反应的官能基团；其中，所述 A 聚合物的加聚物是丙烯酸共聚物，或者是羟基丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯共聚物或苯乙烯/羟基丙烯酸酯或苯乙烯/羟基甲基丙烯酸酯共聚物，其分子量在 500 到 3,000Mn 之间，所说的 A 聚合物的活性官能基团选自由羧基，羟基，环氧基，羧基酐组成的组的缩聚 - 活性官能基团或其组合；所述 B 聚合物是一种选自由聚酰胺，聚酯，环氧，聚氨酯和聚醚组成的组的缩合聚合物，所说的 B 聚合物的共同反应官能基团是羟基，羧基，环氧基，噁唑啉基，氨基或其组合；并且，A 聚合物和 B 聚合物的摩尔比率为 3:1 到 2:1.7；

(ii)水；和

(iii)含有或不含有助溶试剂。

2. 依据权利要求 1 的水溶聚合分散体，其中 B 聚合物的共同反应官能基团被共同反应。
3. 依据权利要求 1 的水溶聚合分散体，其中 B 聚合物每个聚合物链含 2 个官能基团，A 聚合物和 B 聚合物的摩尔比率为 2:1 到 2:1.7。
4. 依据权利要求 1 的水溶聚合分散体，其中 B 聚合物每个聚合物链含 3 个官能基团，A 聚合物和 B 聚合物的摩尔比率为 3:1。

5. 依据权利要求 3 或 4 的水溶聚合分散体,其中所说的 A 聚合物每个聚合物链含 3.5 或更多羧基官能基团。
6. 依据权利要求 5 的水溶聚合分散体,其中所说的 A 聚合物是 Mn 在 500 到 3,000 范围内的苯乙烯/丙烯酸/ α -甲基苯乙烯聚合物。
7. 依据权利要求 3 或 4 的水溶聚合分散体,其中所说的 A 聚合物每个聚合物链含 3.5 或更多羟基官能基团。
8. 依据权利要求 7 的水溶聚合分散体,其中所说的 A 聚合物是 Mn 在 900 到 3,000 范围内的苯乙烯/丙烯酸 2-乙基己酯/甲基丙烯酸 2-羟基乙酯聚合物。
9. 依据权利要求 3 或 4 的任何一个的水溶聚合分散体,进一步包括充分中和聚合组合物的有效量的助溶试剂。
10. 依据权利要求 9 的水溶聚合分散体,其中所说的 A 聚合物的活性官能基团是缩聚官能活性基团,从下列基团中选取:羧基或羧基酐。
11. 依据权利要求 9 的水溶聚合分散体,其中所说的助溶试剂是氢氧化铵,三甲基胺或它们的混合物。
12. 一种乳液聚合物,其包括:

(a)载体树脂乳液,与(b)至少一种烯键不饱和单体聚合,所说的载体树脂是水溶聚合分散体,其包括:

(i)基本不凝胶的聚合组合物,其包括 A 聚合物和 B 聚合物反应产物, A 聚合物是每个聚合物链含 3.5 或更多活性官能基团的加聚物, B 聚合物每个聚合物链含 2 个到 3 个与所说的 A 聚合物活性官能基团共同反应的官能基团;其中,所

述 A 聚合物的加聚物是丙烯酸共聚物, 或者是羟基丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯共聚物或苯乙烯/羟基丙烯酸酯或苯乙烯/羟基甲基丙烯酸酯共聚物, 其分子量在 500 到 3,000Mn 之间, 所说的 A 聚合物的活性官能基团是从下列基团中选取由羧基, 羟基, 环氧基, 酐组成的组的缩聚-活性官能基团或其组合; 所述 B 聚合物是一种选自由聚酰胺, 聚酯, 环氧, 聚氨酯和聚醚组成的组的缩合聚合物, 所说的 B 聚合物的共同反应官能基团是羟基, 羧基, 环氧基, 噁唑啉基, 氨基或其组合; 并且, A 聚合物和 B 聚合物的摩尔比率为 3:1 到 2:1.7;

(ii)水; 和

(iii)含有或不含有助溶试剂。

13. 依据权利要求 12 的乳液聚合物, 其中 B 聚合物的共同反应官能基团被共同反应。
14. 依据权利要求 12 的乳液聚合物, 其中 B 聚合物每个聚合物链含 2 个官能基团, A 聚合物和 B 聚合物的摩尔比率为 2:1 到 2:1.7。
15. 依据权利要求 12 的乳液聚合物, 其中 B 聚合物每个聚合物链含 3 个官能基团, A 聚合物和 B 聚合物的摩尔比率为 3:1。
16. 依据权利要求 12 的乳液聚合物, 其中所说的 A 聚合物每个聚合物链含 3.5 或更多羧基官能基团。
17. 依据权利要求 16 的乳液聚合物, 其中所说的 A 聚合物是 Mn 在 500 到 3,000 范围内的苯乙烯/丙烯酸/ α -甲基苯乙烯聚合物。
18. 依据权利要求 12 的乳液聚合物, 其中所说的 A 聚合物每个聚合物链含 3.5 或更多羟基官能基团。

19. 依据权利要求 14 和 15 的任何一个的乳液聚合物，其中所说的水溶聚合分散体进一步包括助溶试剂。

20. 依据权利要求 18 的乳液聚合物，进一步包括选自由色料，填充剂，增稠剂，分散剂和其他聚合组合物组成的组中的至少一种其他组分。

21. 一种制备乳液聚合物的方法，其包括在乳液可聚合反应条件下结合：

(a)水溶结合分散体，其包括：

(i)基本不凝胶的聚合组合物，其包括 A 聚合物和 B 聚合物反应产物，A 聚合物是每个聚合物链含 3.5 或更多活性官能基团的加聚物，B 聚合物每个聚合物链含 2 个到 3 个与所说的 A 聚合物活性官能基团共同反应的官能基团；其中，所述 A 聚合物的加聚物是丙烯酸共聚物，或者是羟基丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯共聚物或苯乙烯/羟基丙烯酸酯或苯乙烯/羟基甲基丙烯酸酯共聚物，其分子量在 500 到 3,000Mn 之间，所说的 A 聚合物的活性官能基团是从下列基团中选取由羧基，羟基，环氧基，酞组成的组的缩聚-活性官能基团或其组合；所述 B 聚合物是一种选自由聚酰胺，聚酯，环氧，聚氨酯和聚醚组成的组的缩合聚合物，所说的 B 聚合物的共同反应官能基团是羟基，羧基，环氧基，噁唑啉基，氨基，或其组合；并且，A 聚合物和 B 聚合物的摩尔比率为 3:1 到 2:1.7；

(ii)水；和

(iii)含有或不含有助溶试剂；

(b)至少一种烯键不饱和单体；和

(c)引发剂。

-
- 22.** 依据权利要求 1 的水溶聚合分散体，其中丙烯酸共聚物选自由苯乙烯/丙烯酸共聚物和苯乙烯/（甲基）丙烯酸共聚物所组成的组。
- 23.** 依据权利要求 12 的乳液聚合物，其中丙烯酸共聚物选自由苯乙烯/丙烯酸共聚物和苯乙烯/（甲基）丙烯酸共聚物所组成的组。
- 24.** 依据权利要求 21 的方法，其中丙烯酸共聚物选自由苯乙烯/丙烯酸共聚物和苯乙烯/（甲基）丙烯酸共聚物所组成的组。

水溶性聚合组合物

本发明的技术领域

本发明涉及至少一种聚合组合物的水溶分散体。当使用在水溶分散体中时，本文使用的聚合组合物提供相对低的粘度。本发明还涉及这种水溶分散体的制备。本发明的水溶分散体尤其可用作、或用在罩印清漆，墨，色料分散体，粘合剂，涂料等中。本发明还涉及使用水溶分散体作为载体树脂和以其制备的乳液聚合物。

本发明的技术背景

水基聚合组合物是众所周知的。如美国专利第 5,521,267 号描述了不含小分子量乳化剂的水溶和不溶于水的聚合物树脂，可用作水性色漆中的粘合剂。

具有 $A(BA)_n$ 结构的嵌段共聚物是已为大家熟知聚合组合物。如，美国专利第 5,362,819 号中描述了一种 ABA 可固化的嵌段共聚物，A 嵌段是不饱和的聚酯，较好地有一个或不理想地有两个，羟基，羧基或氨基终端基团，B 嵌段是玻璃态化温度 (T_g) 为 0°C 或低于 0°C 的揉曲性聚合物。揉曲性聚合物据说包括由共轭二烯单体，以及聚醚或饱和聚酯制备的聚合物，其与 A 嵌段通过酯，酰胺，脲或氨基甲酸乙酯基团连接。

美国专利第 4,347,339 号中描述了水溶阳离子嵌段共聚物，含氨基官能团的第一个聚合物嵌段，其中大部分是四级氨基基

团，含氨基官能团的第二个聚合物嵌段，其中大部分不是四级氨基基团。聚合物嵌段可与其他聚合物的桥键连接，但较好地是通过包含在第一聚合物嵌段中官能团如氯化物或环氧化物与第二聚合物嵌段的氨基官能团反应而连接。

美国专利第 4,851,474 号中描述了包含至少一个聚酯嵌段和一个弹性聚合物嵌段如一个或多个共轭二烯聚合物的嵌段共聚物。弹性嵌段只能掺入一个末端官能团，即每个聚合物嵌段不超过 2 个官能团。

美国专利第 5,008,334 号中描述了含有 ABA 嵌段共聚物的树脂，其中 A 嵌段是二烯和一个或多个双环氧化合物的反应产物，B 嵌段是环氧-帽的，羧基-末端的聚丁二烯或聚丁二烯/丙烯酸腈共聚物。由 (i) 二烯和至少一个双环氧化合物的反应产物和 (ii) ABA 嵌段共聚物的混合物树脂制备的胺树脂应用在电泳涂漆配方中。

美国专利第 5,314,954 号中描述了芳族聚酯-聚苯乙烯嵌段共聚物，是通过将含末端官能团如羟基，氨基或羧基基团的苯乙烯聚合物，与过量的芳族二羧酸二卤代物缩聚，然后将缩聚产物与芳族二羟基化合物进行界面聚合制备。这些芳族聚酯-聚苯乙烯嵌段共聚物据说含最小量的未共聚苯乙烯，可用于制备光学仪器。

美国专利第 5,384,184 号中公开聚酯嵌段共聚物可制备一种具有高弹性恢复和高抗热性的胶心纱线。聚酯嵌段共聚物包括 (A) 30% 到 90% 重量比的聚酯段，包括苯二羧酸为主要酸组成，和在羟基基团之间含 5 到 12 个碳原子的二烯为主要乙二醇组成，和 (B) 70% 到 10% 重量比的聚酯段，包括芳族二羧酸为

主要酸组成和亚乙基乙二醇，1,3-丙二醇，1,4-丁二醇或1,4-环己烷二甲醇为主要乙二醇组成。

美国专利第 5,496,876 号描述了聚醚酰胺嵌段共聚物，由含活性终端基团的聚酰胺聚合物和含活性终端基团的聚醚链区共缩聚构成。这些聚醚酰胺嵌段共聚物与苯乙烯/二烯共聚物掺合形成热塑性聚合组合物。

美国专利第 4,180,528 号描述了一种 ABA 类型的嵌段共聚物，其中 A 嵌段是加聚物，B 嵌段是线性饱和聚酯。A 嵌段和 B 嵌段通过加聚作用连接。

欧洲专利申请公布 No.0687690/A 描述了高温聚合过程制备分子量相对较小的末端不饱和低聚物。其还进一步公开了含羧酸基团的末端不饱和低聚物能与含两个或多个醇官能团的多官能醇反应生成聚酯。然而，没有公开含相对高的官能度的末端不饱和和低聚物。

具有高官能度，较好地具有高的酸官能度，以及大分子量，但不易凝胶的聚合组合物的水溶分散体将更是所需的。

本发明的概述

本发明涉及水溶聚合分散体，其包括 (i) 聚合组合物，其是 A 聚合物和 B 聚合物的反应产物，A 聚合物是每个聚合物链含 3.5 或更多个活性官能基团的加聚物，B 聚合物每个聚合物链含约 2 到约 3 个与 A 聚合物的活性基团共同反应的官能基团，和 (ii) 水。该水溶聚合分散体还可包括或不包括助溶试剂。较好地，基本上所有 B 聚合物的共同反应官能基团被共同反应。更好地，A 聚合物的活性官能基团是缩聚活性官能基团。

一般而言，A 聚合物与 B 聚合物的摩尔比率是约 3:1 到约 2:1.7。较好地当 B 聚合物是双官能的时，A 聚合物与 B 聚合物的摩尔比率，基于两聚合物的数均分子量 (M_n)，为约 2:1 到约 2:1.7。当 B 聚合物是三官能的时，则 A 聚合物与 B 聚合物较好的摩尔比率为约 3:1。

缩聚反应官能基团较好地是从下列基团中选取的，包括：羧基，羟基，环氧基，异氰酸根合，羧基酐，磺基，酯化的氧化羰基或氨基。在一个较好的具体实施中，A 聚合物每个聚合物链含 3.5 个或更多个羧酸官能基团。最好的，这种 A 聚合物是小分子量的苯乙烯/丙烯酸/ α -甲基苯乙烯聚合物。

在另一个较好的具体实施中，A 聚合物每个聚合物链含 3.5 个或更多个羟基官能基团。在这种情况下，A 聚合物最好的是小分子量苯乙烯/2-乙基己基丙烯酸酯/2-羟基乙基甲基丙烯酸酯聚合物。

较好地，B 聚合物是一种选自由聚酰胺，聚酯，环氧，聚氨酯，聚有机硅氧烷和聚(醚)组成的组中的缩合聚合物。较好的是 B 聚合物的共反应官能基团是羟基，环氧基，唑啉基或氨基。

本发明的水溶聚合分散体含有的聚合组合物是分子量相对大的多官能聚合物，并预想不到地不含凝胶现象或凝胶颗粒。这些聚合组合物有较宽的分子量分布，增强了水溶聚合分散体的应用性和外观特性。

分散体介质可以仅是水或，如果需要，可包括共溶剂，如乙醇或乙二醇醚。

本发明还涉及使用上面描述的水溶聚合分散体提供聚合载体树脂制备乳液聚合物的方法，并涉及从中制备的乳液聚合物。这种乳液聚合物可用作罩印清漆或用在色漆中。

本发明的另一个具体实施涉及使用使用在本发明水溶分散体中的聚合组合物作为不同聚合物的乳化剂。这可以通过混合聚合组合物，不同的聚合物和水实施。

具体而言，本发明还提供了一种乳液聚合物，其包括：

(a)载体树脂乳液，与(b)至少一种烯键不饱和单体聚合，所说的载体树脂是水溶聚合分散体，其包括：

(i)基本不凝胶的聚合组合物，其包括 A 聚合物和 B 聚合物反应产物，A 聚合物是每个聚合物链含 3.5 或更多活性官能基团的加聚物，B 聚合物每个聚合物链含 2 个到 3 个与所说的 A 聚合物活性官能基团共同反应的官能基团，并且，A 聚合物和 B 聚合物的摩尔比率为 3:1 到 2:1.7；

(ii)水；和

(iii)含有或不含有助溶试剂。

实施本发明的最佳方式

如前面所描述的，本发明的水溶聚合分散体包含至少一种本文所描述的是 A 聚合物和 B 聚合物的反应产物的聚合组合物。使用在本发明水溶聚合分散体中的聚合组合物在共同待审的题目为“聚合组合物，及其制备和应用”的美国专利申请 08/967,848 中描述，其公开内容通过在此引述而收入本篇。

使用在本发明中的聚合组合物的 A 聚合物是每个聚合物含 3.5 或更多个活性官能基团的加聚物。制备官能化加聚物对此领域的技术人员是众所周知的。

较好地, A 聚合物的活性官能基团是缩聚官能基团。较好的缩聚活性官能基团包括羧基, 羟基, 环氧基, 异氰酸根合, 羧基酐, 磺基, 酯化的氧化羰基或氨基。最好的是羧基和羟基官能基团。羧基酐指表示为 $-C(=O)OC(=O)-$ 的二价官能基团, 其中两个自由价与加聚物主链键合或连接, 或表示为 $R-C(=O)OC(=O)-$ 的单价自由基, 其中 R 是含 1-30 个碳原子的烷基基团, 含 6 到 20 个碳原子的芳基基团, 含 7 到 20 个碳原子的芳烷基基团, 或含 7 到 20 个碳原子的烷芳基基团。磺基是表示为 $-SO_2OH-$ 的自由基, 酯化的氧化羰基是表示为 $-C(=O)OR$ 的基团, 其中 R 与上述意思相同, 如, 烷基氧化羰基, 芳基氧化羰基, 芳烷基氧化羰基, 或烷芳基氧化羰基。

加聚物, 是链生长聚合反应的产物, 从烯键不饱和单体制备。这些化合物是众所周知的, 包括: 如 C_2 到 C_{20} 烯烃, C_3 到 C_{20} 的二烯烃, C_5 到 C_{20} 三烯烃, C_5 到 C_{20} 环烯, 乙烯基饱和芳烃, 丙烯酸或甲基丙烯酸, 丙烯酸或甲基丙烯酸的 C_1 到 C_{20} 烷基酯, 丙烯酸或甲基丙烯酸的 C_6 到 C_{20} 芳基酯, 丙烯酸或甲基丙烯酸的 C_7 到 C_{20} 芳烷基酯等等。

更具体地, 这种烯键不饱和单体包括, 但不限于此, 乙烯, 丙烯, 1-丁烯, 2-丁烯, 异丁烯, 1-戊烯, 2-甲基-2-丁烯, 1-己烯, 4-甲基-1-戊烯, 3,3-二甲基-1-丁烯, 2,4,4-三甲基-1-戊烯, 6-乙基-1-己烯, 1-庚烯, 1-辛烯, 1-癸烯, 1-十二碳烯, 丙二烯, 丁二烯, 异丁二烯, 氯丁二烯, 1,5-己二烯, 1,3,5-己三烯, 二乙烯基乙炔, 环戊二烯, 二聚

环戊二烯, 降冰片烯, 降冰片二烯, 甲基降冰片烯, 环己烯, 苯乙烯, α -氯代苯乙烯, α -甲基苯乙烯, 烯丙基苯, 苯基乙炔, 1-苯基-1,3-丁二烯, 乙烯基萘, 4-甲基苯乙烯, 4-甲氧基-3-甲基苯乙烯, 4-氯代苯乙烯, 3,4-二甲基- α -甲基苯乙烯, 3-溴代-4-甲基- α -甲基苯乙烯, 2,5-二氯代苯乙烯, 4-氟代苯乙烯, 3-碘代苯乙烯, 4-氰基苯乙烯, 4-乙烯基苯甲酸, 4-乙酸基苯乙烯, 4-乙烯基苄甲醇, 3-羟基苯乙烯, 1,4-二羟基苯乙烯, 3-硝基苯乙烯, 2-氨基苯乙烯, 4-N,N-二甲基氨基苯乙烯, 4-苯基苯乙烯, 4-氯-1-乙烯基萘, 丙烯酸, 甲基丙烯酸, 丙烯醛, 甲基丙烯醛, 丙烯腈, 甲基丙烯腈, 丙烯酰胺, 甲基丙烯酰胺, 丙烯酸甲酯, 甲基丙烯酸甲酯, 丙烯酸降冰片烯酯, 二丙烯酸降冰片烯酯, 丙烯酸2-羟基乙酯, 甲基丙烯酸2-羟基乙酯, 丙烯酸2-羟基丙酯, 甲基丙烯酸2-羟基丙酯, 丙烯酸2-羟基丁酯, 甲基丙烯酸2-羟基丁酯, 烯丙基醇, 丙氧基化烯丙基醇, 乙氧基化烯丙基醇, 缩水甘油基(glycidal)丙烯酸酯, 缩水甘油基甲基丙烯酸酯, 丙烯酸2-苯氧基乙酯, 丙烯酸三甲氧基甲硅烷氧基丙酯, 丙烯酸二聚环戊二烯酯, 丙烯酸环己酯, 丙烯酸2-甲苯氧基乙酯, N,N-二甲基丙烯酰胺, 甲基丙烯酸异丙酯, 丙烯酸乙酯, α -氯代丙烯酸甲酯, 甲基丙烯酸 β -二甲基氨基乙酯, N-甲基甲基丙烯酰胺, 甲基丙烯酸乙酯, 丙烯酸2-乙基己酯, 二丙烯酸新戊基乙二醇酯, 甲基丙烯酸环己酯, 甲基丙烯酸己酯, 甲基丙烯酸2-甲基环己酯, 甲基丙烯酸 β -溴代乙酯, 甲基丙烯酸苄酯, 甲基丙烯酸苯酯, 甲基丙烯酸新戊酯, 甲基丙烯酸丁酯, 氯代丙烯酸, 甲基氯代丙烯酸, 丙烯酸己酯, 丙烯酸十二烷酯, 丙烯酸3-甲基-1-丁酯, 丙烯酸2-乙氧基乙酯, 丙烯酸苯酯, 丙烯酸丁氧基乙氧基乙酯, 丙烯酸2-甲氧基乙酯, 丙烯酸异癸酯, 三丙烯酸季戊四醇酯, 丙烯酸甲氧基聚(乙烯氧基)₁₂酯, 丙烯酸三

癸氧基聚(乙烯氧基)₁₂酯, 氯代丙烯腈, 二氯代异丙基丙烯酸酯, 乙丙烯腈(ethacrylonitrile), N-苯基丙烯酰胺, N,N-二乙基丙烯酰胺, N-环己基丙烯酰胺, 乙烯基氯化物, 亚乙烯基氯化物, 亚乙烯基氟化物, 乙烯基氟化物, 亚乙烯基氟化物, 三氯代乙烷, 乙酸乙烯酯, 丙酸乙烯酯, 丁酸乙烯酯, 苯甲酸乙烯酯, 乙烯基丁缩醛, 氯代乙酸乙烯酯, 乙酸异丙烯酯, 甲酸乙烯酯, 甲氧基乙酸乙烯酯, 己酸乙烯酯, 油酸乙烯酯, 己二酸乙烯酯, 甲基乙烯基酮, 甲基异丙烯基酮, 甲基 α -氯代乙烯基酮, 乙基乙烯基酮, 羟基甲基乙烯基酮, 氯代甲基乙烯基酮, 二乙酸亚丙烯酯, 甲基乙烯基醚, 异丙基乙烯基醚, 丁基乙烯基醚, 2-乙基己基乙烯基醚, 2-甲氧基乙基乙烯基醚, 2-氯代乙基乙烯基醚, 甲氧基乙氧基乙基乙烯基醚, 羟基乙基乙烯基醚, 氨基乙基乙烯基醚, α -甲基乙烯基甲基醚, 二乙烯基醚, 亚乙基乙二醇或二亚乙基乙二醇或三乙醇胺的二乙烯基醚, 环己基乙烯基醚, 苄基乙烯基醚, 苯乙基乙烯基醚, 甲苯基乙烯基醚, 羟基苯基乙烯基醚, 氯代苯基乙烯基醚, 萘基乙烯基醚, 马来酸二甲酯, 马来酸二乙酯, 马来酸二(2-乙基己)酯, 马来酸酐, 富马酸二甲酯, 富马酸二丙酯, 富马酸二戊酯, 乙烯基乙基硫化物, 二乙烯基硫化物, 乙烯基p-甲苯基硫化物, 二乙烯基砷, 乙烯基乙基砷, 乙烯基乙基亚砷, 乙烯基磺酸, 乙烯基磺酸钠, 乙烯基氨磺酰, 乙烯基苯甲酰胺, 乙烯基嘧啶, N-乙烯基吡咯烷酮, N-乙烯基吡唑, N-(乙烯基苄基)四氢吡咯, N-(乙烯基苄基)哌啶, 1-乙烯基茈, 2-异丙烯基呋喃, 2-乙烯基二苯呋喃, 2-甲基-5-乙烯基吡啶, 3-异丙烯基吡啶, 2-乙烯基哌啶, 2-乙烯基喹啉, 2-乙烯基苯唑, 4-甲基-5-乙烯基噻唑, 乙烯基噻吩, 2-异丙烯基噻吩, 茚, 苯并二氢呋喃-3-酮, 1-氯代乙基乙烯基硫化物, 乙烯基2-乙氧基乙基硫化物, 乙烯基苯基硫化物, 乙烯基2-萘基硫化物, 烯丙基硫醇, 二乙烯

基亚砷, 乙烯基苯基亚砷, 乙烯基氯代苯基亚砷, 甲基乙烯基磺酸酯, 乙烯基磺基苯胺, 未封闭和封闭的乙酰乙酸基官能单体 (如, 甲基丙烯酸乙酰乙酸乙酯和丙烯酸乙酰乙酸乙酯), 未封闭和封闭的间-四甲基异氰酸酯(isocyanate), 未封闭和封闭的异氰酸根合(isocyanato)乙基甲基丙烯酸酯等等。

至少一种加聚物的烯键不饱和单体单元必须含有活性官能基团如缩聚活性官能基团, 较好的是羧基基团, 羟基基团或环氧基团, 最好的是羧基基团或羟基基团。酸官能烯键不饱和单体的示例包括但不限于, 乌头酸, 丙烯酸, β -羧基甲基丙烯酸酯, 肉桂酸, 巴豆酸, 富马酸, 衣康酸, 马来酸, 甲基丙烯酸, 和它们的混合物。同样适用的某些单体是所说的某些叫做“潜在”酸组成的单体, 如环酐。因此, 适用的环酐包括但不限于衣康酸酐, 马来酸酐, 和它们的混合物。最好的是丙烯酸或甲基丙烯酸单体。较好地缩聚活性官能基团是烯键不饱和单体的一部分, 尽管它可能, 如果需要, 是在形成聚合物之后加入到加聚物的。

较好地, 在本发明中用作 A 聚合物的加聚物是丙烯酸共聚物或苯乙烯/丙烯酸或苯乙烯/甲基丙烯酸共聚物, 更好的是苯乙烯/ α -甲基苯乙烯/丙烯酸共聚物。一般, 较好的苯乙烯/丙烯酸加聚物是由 10% 到 90% w/w 苯乙烯, 和 10% 到 90% w/w 丙烯酸构成。如果需要苯乙烯可用 α -甲基苯乙烯替代或混合。本文所用的“% w/w”是总聚合物重量百分比, 除了作相反指定。另一个较好的用作 A 聚合物的加聚物是羟基丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯共聚物或苯乙烯/羟基丙烯酸酯或苯乙烯/羟基甲基丙烯酸酯共聚物, 更好的是苯乙烯/羟基丙烯酸酯 (或甲基丙烯酸酯) /丙烯酸酯 (甲基丙烯酸酯) 共聚物。

在本发明的聚合组合物中用作 A 聚合物的另一种加聚物是超多支链聚合物，如在题为“制备超多支链聚合物的方法”的共同待审美国专利申请 08/906,140 中公开，其公开内容通过在此引述而收入本文。含末端不饱和烯键的这种超多支链聚合物较好地每个超多支链聚合物上含有 3.5 或更多个活性官能基团。

一般加聚物是小分子量聚合物，分子量在约 500 到约 50,000Mn 之间，较好地在约 900 到约 3,000Mn 之间。如前面所描述的，加聚物的缩聚活性官能度必须为至少 3.5 或更大，较好的是在约 3.5 到约 20 之间，最好的是在约 3.5 到约 10 之间。

加聚物的制备方法对此领域中的技术人员是众所周知的，包括气相聚合，溶液聚合，间歇聚合，连续聚合，悬浮聚合，和乳液聚合。制备这种加聚物的方法在美国专利第 4,413,370 号，美国专利第 4,529,787 号，美国专利第 4,546,160 号中描述，每篇的公开内容都通过在此引述而收入本文。

本发明聚合组合物的 B 聚合物含约 2 到约 3 个官能基团，与 A 聚合物的活性官能基团共同反应。尽管任何一种与 A 聚合物的活性官能基团共同反应的基团可考虑包括在本发明的范围内，但 B 聚合物较好的官能基团包括：羟基，羧基，环氧基，咪啉基和氨基基团。B 聚合物可以是加聚物或是缩聚物，但较好的是缩聚。缩合聚合物可以是聚酰胺，聚酯，聚（醚），聚氨酯或类似物。缩合聚合物的制备方法，象加聚物的制备方法一样，对此领域的技术人员是众所周知的。如聚酯可以采用普通的稠合工艺技术，使用锡催化剂与过量的乙二醇制备。聚酰胺可采用稠合工艺容易地制备，并且不需要催化剂。

制备聚酯或聚酰胺通常需要使用聚羧酸。聚羧酸示例包括，但不限于此，己二酸酐，壬二酸酐，苯甲酮四羧酸二酐，1,4-环己烷二羧酸酯，氯菌酸酐，二聚物酸，富马酸，戊二酸，六氢化邻苯二甲酸酐，衣康酸，异苯二甲酸，马来酸或酸酐，苯二甲酸酐，癸二酸，辛二酸，琥珀酸，对苯二甲酸，四氢化邻苯二甲酸酐，偏苯三酸酐，链烷基琥珀酸酐，5-钠代磺基异苯二甲酸，或5-锂代磺基异苯二甲酸。通常，聚酯乙二醇的制备使用下列组分如1,3-丁二醇，1,4-丁二醇，环己烯二甲醇，二亚乙基乙二醇，二亚丙基乙二醇，2,2-二甲基-1,3-戊二醇，2-丁基-2-乙基-1,3-丙二醇，亚乙基乙二醇，亚丙基乙二醇，季戊四醇，三羟甲基乙烷，三羟甲基丙烷，三(羟基乙基)异氰尿酸酯，1,6-己二醇，1,5-戊二醇，三亚乙基乙二醇，四亚乙基乙二醇，氢化双酚A，丙三醇，2-甲基-1,3-丙二醇或类似物。

在聚酰胺的制备中，聚胺官能组分一般可从选自：亚乙基二胺，1,6-亚己基二胺，2-甲基-1,5-亚戊基二胺，异佛耳酮二胺，亚甲基二联环己基胺，三甲基-1,6-亚己基二胺或类似物。

原料酸是聚合的脂肪酸，是一价酸(C18)，二价脂肪酸(C36)和三价或多价脂肪酸(C54或更高)的混合物，二羧酸包括脂肪族，环脂肪族，及芳族二羧酸，如草酸，戊二酸，丙二酸，己二酸，琥珀酸，癸二酸，壬二酸，辛二酸，庚二酸，对苯二酸，1,4-或1,3-环己烷二羧酸，萘二羧酸，苯二酸，异苯二酸，十二碳烯双酸。较好的二羧酸是含至少6个碳原子的直链脂肪族二酸，更好的是含6到约22个碳原子，如癸二酸，十二碳烯双酸，和壬二酸。可以加入单羧酸调节分子量。较好的单羧酸是线性的，含2到22个碳原子。最好的是硬脂酸和油酸。

使用在聚酰胺制备中的二胺可以是一种或多种已知的脂肪族，环脂肪族或芳族二胺，含约 2 个到约 20 个碳原子。较好的是亚烷基二胺如亚乙基二胺，1,3-二氨基丙烷，1,4-二氨基丁烷，对-二甲苯二胺，1,6-亚己基二胺，环己基胺，双(4-环己基胺)甲烷，2,2'-双(4-环己基胺)丙烷，聚乙二醇二胺，异佛耳酮二胺，间-二甲苯二胺，环己基双(甲基胺)，聚亚氧烷基二胺(由 Huntsman 以商品名 Jeffamine 销售)，2-甲基-1,5-亚戊基二胺，1,4-双-(2-氨基乙基)苯，二聚物二胺，聚醚二胺，甲基-1,5-亚戊基二胺，和哌嗪。较好的二胺是直链脂肪族二胺，含 2 到约 20 个碳原子，特别是亚乙基二胺和亚己基二胺，和环脂肪族二胺，特别是 4-4'亚甲基双(环己基胺)和哌嗪。可以加入一元胺调节分子量，较好的一元胺是线性的，含 2 到 22 个碳原子。最好的是硬脂酰胺和油酰胺。

缩合聚合物也可包括一元官能化合物以调节官能度。例如，一元酸如苯甲酸，对-叔丁基苯甲酸，藜芦酸(veratic acid)，松香酸，月桂酸，如由大豆，亚麻子，松浆和脱氢的蓖麻油制备的脂肪酸可用在聚酯的制备中，而一元胺如硬脂酰胺，牛脂胺和环己基胺可用在聚酰胺的制备中。

较好的聚酰胺组合物使用尼龙类单体如己二酸和 2-甲基-1,5-亚戊基二胺，或二聚物酸基的单体采用二聚物酸与异佛耳酮二胺。较好的聚酯单体包括异苯二甲酸和环己基二羧酸酯，以及普通的乙二醇如 3-甲基-1,3-丙二醇，2,2-二甲基-1,3-丙二醇，和二羟甲基环己烷。

使用在本发明中的聚合组合物可通过前面描述的 A 聚合物和 B 聚合物在反应温度下聚合充分长的时间形成聚合组合物而制备。较好的反应是逐步增长聚合反应，即缩合聚合反应。聚合

组合物可通过 A 聚合物与 B 聚合物反应制备，A 聚合物是每个聚合物链含 3.5 或更多个活性官能基团（较好的缩聚活性官能基团）的加聚物，B 聚合物每个聚合物链含约 2 个到约 3 个与 A 聚合物的活性官能基团共同反应的官能基团。较好地，通过在 B 聚合物上反应几乎所有的共同反应官能团，反应在足以生成显著不凝胶的聚合组合物的温度和时间条件下实施。较好地，当 B 聚合物是双官能时，则与 A 聚合物掺合 B 聚合物的比率是约 2:1 到约 2:1.7。当 B 聚合物是三个官能团时，A 聚合物掺合 B 聚合物的比率是约 3:1。当使用双官能和三个官能团的 B 聚合物的混合物时，较好的掺合比率可由此领域在技术人员容易地确定。

反应的温度和时间取决于 A 和 B 聚合物。如，如果 A 和 B 通过酯化作用缩合，那么反应温度可达到 240℃ 或更高，而如果是通过形成氨基甲酸乙酯键缩合，那么室温就足够了。制备聚合组合物过程的反应温度通常在约 -50℃ 到约 300℃ 之间，较好地，从约 150℃ 到约 240℃。反应温度应不超过 A 聚合物或 B 聚合物的分解温度。一般反应温度保持 0.5 到约 6 个小时。

如果需要，制备使用在本发明中的聚合组合物也可使用溶剂和催化剂。使用这样的溶剂和催化剂对此领域的普通技术人员是众所周知的。A 和 B 聚合物应是彼此相容的以提供充分的混合，这一点是很重要的。如果聚合物不相容，那么可以使用溶剂或聚合物分级加成以克服不相容。当不能使用高温时，也可将此领域技术人员熟知的溶剂用来调节粘度及实施适当的混合。此外，少量的溶剂如二甲苯也可用在反应产物中以共沸除去水。

使用在本发明中的聚合组合物的分子量一般是宽范围的。大的重均分子量 (M_w) 和 z -均分子量 (M_z) 是可能的，而数均分子量 (M_n) 通常不那么大。较好地，使用在本发明中的聚合

组合物是由小分子量聚合物在显著不凝胶的情况下制备的大分子量聚合组合物。因为没有理论的约束，所以可以相信认为，反应聚合物的官能度是不凝胶的原因。

使用在本发明中的产物聚合组合物可能采用嵌段共聚物形式，如 ABA 嵌段共聚物。然而，本发明的聚合组合物不限制在嵌段共聚物，还可能产生如，多支链或可能认为不是嵌段共聚物的复合聚合物。

一般，使用在本发明中的聚合组合物的重均分子量范围为从约 4,000 到约 250,000，更好的在约 5,000 到约 50,000 之间，如通过采用聚苯乙烯作为标准的凝胶渗透色谱法测得。此外，较好的含酸官能团聚合组合物通常酸值在约 40 到约 200 之间。如对此领域技术人员是显而易见的，本发明的聚合组合物的玻璃态化温度 (T_g) 可通过改变 A 和 B 聚合物的单体组成而容易地改变。一般平均玻璃态化温度 T_g 为 -50°C 到 120°C ，虽然最终使用通常规定着所需要的 T_g 类型。

实施本发明的最佳模式

本发明涉及制备本文所描述的聚合组合物的工业用水溶聚合分散体。这种水溶分散体特别可用作分散剂，膜印刷墨，金属涂料，木料涂料，罩印清漆，纸张用墨，底漆，膜底漆，建筑物组合物，粘合剂，载体树脂，聚合乳化剂等。

通常，水溶分散体是通过将本文所描述的聚合组合物加入到水性溶剂体系中制备的。这样溶剂体系可包括分散剂和共溶剂。本发明的水溶聚合分散体还可包括助溶试剂，如中和试剂，酸或碱。如果需要，本文所描述的聚合组合物在与水性溶剂体系混合之前，在预处理步骤中用酸或碱组合物作预处理。或者，这种用

酸或碱组合物的处理步骤可以在聚合组合物已经与水性溶剂体系混合之后实施。通常，水溶聚合分散体含聚合组合物的量为占总分散体约 1% 到约 75% 重量百分比，较好的是占约 5% 到约 60%。如果使用助溶试剂，那么一般它以在水性溶剂中有效溶解聚合组合物的量存在。如果助溶试剂是中和试剂，如酸或碱，那么它一般以有效充分中和聚合组合物的量存在，即使用羧酸基团的约 60% 到约 100% 的中和度 (DN)。

最小程度，本发明的水溶分散体含有至少一种本文所描述的聚合组合物和水。溶液的其他组分取决于溶液的应用。如许多水溶聚合组合物含有中和试剂，如氢氧化铵或三乙基胺，以增强聚合组合物的溶解度。其他可能的组分，包括着色剂或色料，聚合物，共溶剂，聚结剂，消泡剂，润湿剂，蜡，增稠剂等。对这些其他组分的选取取决于应用（如罩印清漆，墨。色料分散体，粘合剂，色漆，聚合分散体或涂料）并能由此领域技术人员容易地确定。

本发明还涉及通过使用本文所描述的聚合组合物作为载体树脂制备新型乳液聚合物的方法。在这种方法中，聚合组合物可作为主要乳化表面活性剂。如果需要可使用其他表面活性剂。

首先，通过将选取的聚合组合物加入水中形成水溶分散体制备乳液聚合物。然后，加热水溶分散体，如，75°C - 80°C，一般接着加入引发剂，然后加入含至少一种烯键不饱和单体的单体加料。烯键不饱和单体的示例前面已作描述。

通过下面的试验详述可更好地理解本发明。然而，此领域的技术人员可容易地理解，所讨论的具体方法和结果仅仅是对本发明的演示，不意味着是对本发明的限制。

试验详述

“A” 聚合物

含羧酸官能团的苯乙烯/ α - 甲基苯乙烯/丙烯酸树脂的制备

“A” 聚合物 (1)

在连续搅拌釜式反应器 (CSTR) 中, 在 490°F (254°C) 下, 在有 3 摩尔百分比引发剂的 20% 二甲苯中聚合 22% 苯乙烯, 45% α - 甲基苯乙烯, 33% 丙烯酸, 停留时间为 12 分钟, 制备小分子量的苯乙烯/ α - 甲基苯乙烯/丙烯酸树脂, 接着通过洗脱除去溶剂和任何没有反应的单体。

产物苯乙烯/ α - 甲基苯乙烯/丙烯酸树脂的数均分子量 (Mn), 重均分子量 (Mw) 和 z 均分子量 (Mz) 分别为 1060, 1607 和 2360。聚合物的数均羧酸官能团 (Fn), 重均羧酸官能团 (Fw), 酸值 (固体), 玻璃态化温度 (Tg) (开始点和中间点) 在表 1 中列出。

“A” 聚合物 (2 - 4)

苯乙烯/ α - 甲基苯乙烯/丙烯酸树脂用与 A 聚合物 1 相同的方法制备。这些树脂的组成和性质, 以及 A 聚合物 1 的组成和性质在表 1 中列出。

表 1

A 聚合物	% STY/AMA/AA	Mn	Mw	Mz	Fn	Fw	酸值	Tg(开始点 / 中间点)
1	22/45/33	1060	1607	2360	5.08	7.71	267	75/81
2	22/45/33	1180	1810	2700	5.72	8.78	266	79/85
3	13/55/32	988	1459	2124	4.74		265	77/85
4	22/45/33	1003	1512	2231	4.72	7.12	264	73/83
STY - 苯乙烯 AMS - α - 甲基苯乙烯 AA - 丙烯酸								

羟基官能丙烯酸制备

“A” 聚合物 (5)

甲基丙烯酸甲酯(27%), 丙烯酸丁酯(15%)和 丙烯酸 2-羟基乙酯(58%)溶解在 20% 乙酸丁酯中, 用与在美国专利第 4,546,160 号中描述的基本相同的方式在 450 °F 聚合 15 分钟。然后将 反应产物在乙基二甘醇二甲醚中还原成 51% 固体粒子。产物羟基官能丙烯酸的数均分子量为 1180, 羟基官能度每条链为 5.28。

“B” 聚合物

聚酯聚合物的制备

“B” 聚合物 (1)

将 2-甲基-1,3 丙二醇 (43.06 份; 21.53lbs; 9.77kgs), 异邻苯二甲酸 (47.65 份; 23.83 lbs; 10.81 kgs) 和 Fascat4100 (从 Elf atochem 化学购得的锡催化剂) 加入到有氮氛围的反应器中制备聚酯。加热物料到 210°C, 保持塔顶温度 100°C 或低于 100°C。反应进行直到酸值小于 5, 然后冷却到 150°C 并保留过夜。第二天反应内容物重新加热到 150°C, 接着将 1,4-环己烷二羧酸酯 (24.69 份; 0.01 lbs; 0.005 kgs) 和 Fascat4100 (0.02 份; 0.01 lbs; 0.005 kgs) 加入到反应器内容物中。然后将反应器内容物加热到 220°C 并保持用氮气覆盖。塔顶保持在 100°C 或低于 100°C, 反应进行到酸值达到 5 或小于 5。产物聚酯树脂数均分子量 (M_n) 为 3023, 重均分子量 (M_w) 为 6486, z 均分子量 (M_z) 为 10,720。确定的 T_g 开始点为 8°C, 中间点为 14°C。

“B” 聚合物（2-6）

用与 B 聚合物 1 相同的方式制备聚酯树脂，除了聚酯的组成和/或组成的摩尔比率不同。B 聚合物（1-6）的组成，摩尔比率，Mn，Mw，Mz 和 Tg 在表 2 中列出。

表 2

B 聚合物	组合物	摩尔比率	Mn	Mw	Mz	Tg(开始点/ 中间点)
1	MpDiol/ 异邻苯二甲酸 /CHDA	10/6/3	3023	6486	10720	8/14
2	Esterdiol 204/异邻苯二甲酸	4/3	1294	1975	2893	1/6
3	CHDA/壬二酸	7/6	2695	5756	9556	-48/-42
4	新戊基乙二醇/马来酸酐/己二酸	13/3/9	2432	4851	8347	-40/-37
5	Esterdiol 204/CHDM/ 异邻 苯二甲酸	5/3/7	2332	4452	7055	25/31
6	同上（5%过量的乙二醇）	5/3/7	2427	4442	6958	24/29
CHDA - 1,4 - 环己烷二羧酸 CHDM - 1,4 - 环己烷二甲醇 MpDiol - 2 - 甲基 - 1,3 - 丙二醇，从 PA, Newton Square ARCO 化学购得 Esterdiol 204 - 从 CT, Danbury, 联合碳化物购得						

聚酰胺树脂的制备

“B” 聚合物（7）

将 Sylvodym T-18 二聚物酸（从 Arizona 化学购得的 C₃₆ 二聚物酸）（77.198 份），Kemamine P-990D（从 Witco 化学购得的硬脂酰胺）（4.150 份）和 Dow Corning 200（硅树脂消泡剂）（0.002 份）加入到反应器中，在氮氛围下加热到 130℃。接着，

将异佛耳酮二胺（16.140 份）和 Dytek A（从 E.I.DuPont de Nemours 购得）（2-甲基-1,5-戊二胺）（7.340 份）混合物加入到反应混合物中，并保持温度在 130℃到 135℃之间。用氮气吹扫时，将反应混合物缓慢地加热到约 220℃，保持这个温度直到几乎全部理论上的水被除去。得到胺官能聚酰胺树脂。 $M_n = 3160$ （理论上）；碱值 = 31； $T_g = 6/12^\circ\text{C}$ 。

“B” 聚合物（8）

将 Sylvodym T-18 二聚物酸（76.598 份），环己基胺（1.500 份）和 Dow Corning 200（0.002 份）加入到反应器中，加热到 130℃。接着，将异佛耳酮二胺（26.700 份）加入到反应混合物中，并保持温度在 130℃到 135℃之间。然后将反应混合物缓慢地加热到约 220℃，用氮气吹扫除去水。保持反应温度直到几乎全部理论上的水被除去，重新得到聚酰胺。 $M_n = 3184$ （理论上）；碱值 = 29； $T_g = 29/38^\circ\text{C}$ 。

聚氨酯 B 聚合物的制备

“B” 聚合物（9）

将乙基二甘醇二甲醚（EDG）（600.3 g）和 2-甲基-1,3-丙二醇（MPD）（146.4g）加入到 2 升 4 颈口反应烧瓶中。烧瓶装配有搅拌器，氮气入口，热电偶和带有汽水阀收集水的冷凝器。在氮氛围下加热混合物到 150℃除去过量的水或溶剂杂质。约 1 小时后，冷却反应到 30℃并移去氮。然后通过加料漏斗以约每秒 1 滴的速度经 3 小时将四甲基二甲苯二异氰酸酯（TMXDI）（454.2g）加入到反应混合物中，期间反应温度保持在 80℃。重新得到聚氨酯低聚物。 $M_n = 2582$ （理论上）。

聚合组合物的制备

实例 1

将聚酯树脂, B 聚合物 (1), (963.0 g) 加入到反应烧瓶中并加热到 150℃。经 15 分钟逐渐地加入 A 聚合物 (1), 苯乙烯/ α -甲基苯乙烯/丙烯酸树脂, (541.7g), 接着加入二甲苯 (45g)。当加热反应混合物到 230℃以排出水时, 汽水阀中充满二甲苯以保持在反应烧瓶中 3% 的二甲苯。反应进行 6.5 个小时。产物聚合组合物的 Mw 为 26,180, Mn 为 3,444, Mz 为 109,700, Tg 为 25/36℃ (开始点/中间点)。

实例 2 - 11

用实例 1 相同的方式从苯乙烯/ α -甲基苯乙烯/丙烯酸树脂 A 聚合物聚酯树脂 B 聚合物制备不同的聚合组合物。这些聚合组合物的性质和组成在表 3 中列出。

表 3

实例	A 聚合物	B 聚合物	摩尔比率 B/A	% B	酸值	Mn	Mw	Mz	Tg℃开始点/中间点
2	3	2	1/2	40	140	1655	4261	9619	40/51
3	1	3	1/2	48	116	2618	16770	62610	5/17
4	1	4	1/2	55	116	2824	95260	864200	-2/8
5	1	5	1.2/2	58	102	2345	8378	20450	47/56
6	1	6	1.2/2	58	93	2723	11550	33320	48/56
7	1	1	1/2	59	102	2715	20440	91990	40/45
8	1	1	1.25/2	65	72	3719	36310	382800	22/27
9	2	1	1.25/2	62	83	3008	23000	102900	31/40
10	2	1	1.4/2	65	72	3845	44700	234800	21/31
11	2	1	1.62/2	69	62	4327	139300	4015000	19/28
12	1	*	1/3	34	148	2318	207000	2327000	3/19
*Tone 1320 triol - 聚己酸内酯多羟基化物 从 CT, Danbury,联合碳化物购得 mp - 中间点									

实例 13

从 A 聚合物 (5), 羟基官能丙烯酸, 和 B 聚合物 (9), 聚氨酯低聚物制备聚合组合物。将 263.7 g B 聚合物 (9) 加入到装配有氮气入口, 冷凝器, 搅拌器和热电偶的 1 升 4 颈口烧瓶中。然后将 6 滴二丁基月桂酸锡加入到烧瓶中。预加热溶液到 70℃, 之后将 A 聚合物 (5) 缓慢滴加入反应物中。全部 A 聚合物 (5) 加入后, 反应物温度升到 85℃, 并使反应进行约 4.5 个小时。产物溶液是深黄色。Mn = 2646; Mw = 6411; Mz = 17290; OH 值 = 58。

实例 14

从 A 聚合物 (4), 即苯乙烯/丙烯酸树脂和 B 聚合物 (8), 聚酰胺树脂制备聚合组合物。将 A 聚合物树脂 (38.85 份) 加入到反应器中并在氮氛围下搅拌加热到 180℃。接着在 180℃加入 B 聚合物 (8) (61.85 份)。然后加热混合物到 220℃并保持, 直到水被除去。然后将温度升到 230℃, 收集聚合组合物。Mn = 2799; Mw = 26990; Mz = 93660; Tg = 42/62℃; AV 值 = 80。

实例 15

用与实例 14 相同的方式制备聚合组合物, 除了苯乙烯/丙烯酸树脂, 即 A 聚合物是 39.03 份和 B 聚合物是 B 聚合物 (7)。Mn = 2939; Mw = 24300; Mz = 87920; Tg = 30/46℃; AV 值 = 38。

实例 16

从 A 聚合物 (4) 和数均分子量 (Mn) 为 639 及每摩尔羟基官能度为 2 的 B 聚合物聚环氧丙烷 (PPO425 从密歇根州

Midland Dow 化学公司购得) 制备聚合组合物。A 聚合物和 B 聚合物以摩尔比率为 2:1 反应, 不存在溶剂和催化剂, 在温度约为 210℃到 238℃形成所需的聚合组合物。产物聚合组合物的 Mn 为 1688, Mw 为 5945, Mz 为 17120, 酸值(固体)为 164, Tg 为 45/55℃(开始点/中间点)。

实例 17

用与实例 16 相同的方法制备聚合组合物, 除了 B 聚合物是数均分子量(Mn)为 1256 的聚环氧丙烷(PPO1000 从 Dow 化学公司购得)。B 聚合物的官能度是每摩尔 2 个羟基基团, 嵌段共聚物合成温度范围从约 215℃到 234℃。产物聚合组合物的 Mn 为 1861, Mw 为 8251, Mz 为 24510, 酸值(固体)为 131, Tg 为 -2/10℃(开始点/中间点)。

实例 18

用与实例 16 相同的方法制备聚合组合物, 除了 B 聚合物是数均分子量(Mn)为 3479 的聚环氧丙烷(PPO4000 从 Dow 化学公司购得)。B 聚合物的官能度是每摩尔 2 个羟基基团, 嵌段共聚物合成温度范围从约 220℃到 240℃, 使用甲苯作为溶剂。产物聚合组合物的 Mn 为 2520, Mw 为 17340, Mz 为 45190, 酸值(固体)为 62.89, Tg 为 -54/-46℃(开始点/中间点)。

实例 19

用与实例 16 相同的方法制备聚合组合物, 除了 B 聚合物是数均分子量(Mn)为 377 的聚环氧乙烷(PEO200 从 Dow 化学公司购得)。B 聚合物的官能度是每摩尔 2 个羟基基团, 聚合组合物合成温度在约 200℃到 220℃之间。产物聚合组合物的 Mn

为 1601, Mw 为 5219, Mz 为 15350, 酸值(固体)为 180.8, Tg 为 59/67°C (开始点/中间点)。

实例 20

用与实例 16 相同的方法制备聚合组合物, 除了 B 聚合物是数均分子量 (Mn) 为 882 的聚环氧乙烷 (PEO600 从 Dow 化学公司购得)。B 聚合物的官能度是每摩尔 2 个羟基基团, 聚合组合物在合成温度为约 200°C 到 220°C 之间制备。产物聚合组合物的 Mn 为 1819, Mw 为 6784, Mz 为 17730, 酸值(固体)为 156.7, Tg 为 18/27°C (开始点/中间点)。

实例 21

用与实例 16 相同的方法制备聚合组合物, 除了 B 聚合物是数均分子量 (Mn) 为 4333 的聚(环氧丙烷- β -乙烷) (Pluronic123 从 BASF 购得)。B 聚合物的官能度是每摩尔 2 个羟基基团, 聚合组合物合成温度在约 200°C 到约 230°C 之间。产物聚合组合物的 Mn 为 3074, Mw 为 23710, Mz 为 46970, 酸值(固体)为 50.2, Tg 为 -61/-53°C (开始点/中间点)。

使用表 A 中列出的 A 聚合物和表 B 中列出的 B 聚合物制备多种其他聚合组合物。

表 A

A 聚合物	组合物	官能团	AV*	Mn	Mw	Tg	FN
I	苯乙烯丙烯酸 ^a	羧基	277	923	1637	45	4.56
II	苯乙烯丙烯酸 ^b	羧基	269	1116	1779	67	5.35
III	STY/AA	羧基	289	1000	1526	65	5.15
IV	STY/AMS/AA	羧基	264	1003	1512	71	4.72
V	MMA/AA	羧基	339	1121	1753	36	6.77
VI	C-1,4 α -石蜡 MA _n	酐		2327			7.9
VII	STY/MMA/GMA	环氧基		2200			3.8
VIII	丙烯酸 ^c	羟基		1400			3.5
IX	MMA/BA/HEA	羟基		1180			5.28
Joncryn 682 从威斯康星州 Sturtevant SC.Johnson 聚合物购得 Morez 300 从伊利诺斯州 芝加哥, Morton 国际购得 Joncryn 569 从 SC.Johnson 聚合物购得 酸值根据聚合物固体颗粒获得 STY - 苯乙烯; AA - 丙烯酸; AMS - α 甲基苯乙烯; MMA - 甲基甲基丙烯酸酯; MA_n - 马来酸酐; GMA - glycidyl 甲基丙烯酸酯; BA - 丁基丙烯酸酯; HEA - 羟基乙基丙烯酸酯							

表 B

B 聚合物	组合物	官能团	Mn	FN
I	线性聚酯 a	1 羟基	1000	2
II	枝化聚酯 b	1 羟基	900	3
II	线性聚酯	羧基	1700	2
IV	线性聚氨酯	异氰酸根合	2500	2
V	线性二聚物酸 聚酰胺	1 氨基	4028	2
VI	线性二聚物酸 聚酰胺	恶唑啉基	3776	2
VII	线性己二酸尼龙	1 氨基	1020	2
VIII	线性聚丙烯乙二醇 c	2 羟基	425	2
IX	环氧树脂 d	环氧基	600	2
X	聚醚二胺 e	1 氨基	600	2
Rucoflex 1015-120 从纽约州 Hicksville, RUCO 聚合物公司购得 Tone 0310 从康涅狄格州 Danbury 联合碳化物公司购得 聚乙二醇 P425 从密歇根州 Midland, Dow 化学公司购得 EPON836 从德克萨斯州 Houston 壳牌化学公司购得 Jeffamine ED 600 从德克萨斯州 Houston Huntsman 公司购得				

实例 I

通过整体热处理制备聚合组合物

将 468 g 含羧基官能团的苯乙烯丙烯酸聚合物 (A 聚合物 I) 加入到装配有搅拌器, 氮气吹扫管, 配有冷凝器的 Dean Stark 汽水阀的 1,000 ml 4 颈口烧瓶反应器中。加热在 150 – 180℃ 熔化。然后将 140.4 g 含伯 (1^0) 羟基的枝化聚酯聚合物 (B 聚合物 II) 加入达到摩尔比率为 3A:1B。然后将温度升到 220℃ 并保持直到

8.4g 水被除去。然后将产物倒到平盘上冷却，终产物在表 C 中列出。

实例 II - VI

使用如表 C 中所列出的 A 聚合物和 B 聚合物，在反应温度在 220 - 240℃之间，用与实例 I 基本相同的方式制备聚合组合物。

实例 VII

通过溶剂回流处理制备聚合组合物

将 518.3 g 含羧基官能团的甲基甲基丙烯酸酯聚合物 (A 聚合物 V) 加入到装配有搅拌器，氮气吹扫管，配有冷凝器的 Dean Stark 汽水阀的 1,000 ml 4 颈口烧瓶中。加热在 150 - 180℃熔化并开始搅拌。然后将 96.9 g 含仲 (2^0) 羟基的线性聚环氧丙烷 (B 聚合物 VIII) 和 13.6 g 甲基 n-戊基酮 (MAK) 加入，反应器分级加热，180℃1 小时，200℃1 小时，最后 220℃1 小时。然后将产物倒到平盘上冷却。残余水 - MAK 回流，除去 10.6 g 水。

实例 VIII 和 IX

使用表 C 中列出的 A 和 B 聚合物，用与实例 VII 基本相同的方式制备两种聚合组合物，除了用二甲苯替换 MAK。

实例 X

通过溶剂处理制备聚合组合物

将 222.2g 50%的含羧基官能团的苯乙烯/丙烯酸聚合物 (A 聚合物 III) 和 50%的二亚乙基乙二醇二乙基醚的溶液加入到装

配有搅拌器，氮气覆盖，冷凝器的 1,000 ml 4 颈口烧瓶反应器中。开始搅拌后，加入 277.8 g 50 % 的含异氰酸根合官能团的线性聚氨酯聚合物（B 聚合物 IV）和 50 % 的二亚乙基乙二醇二乙基醚。混合 5 分钟后，加入 0.25 g 从 Air Products 公司购得的 Metacure T12，将温度升到 65℃，并保持 4 个小时。然后将产物倒到夸脱广口瓶中冷却。

实例 XI - XIV

使用如表 C 中所列出的 A 聚合物和 B 聚合物，在反应温度在 125℃到 190℃之间，用与实例 X 基本相同的方式制备聚合组合物。

实例 I - XIV 的 A 聚合物和 B 聚合物组成和产物聚合组合物的性质在表 C 中列出。

表 C

实例 No.	A 聚合物	B 聚合物	摩尔比率 A:B	Wt. % B	Mn	Mw	Mz	开始点 Tg	末端官能团
I	I	II	3:1	23	1703	9566	36210	18	153AV
II	I	I	2:1	29	1751	7506	22840	-6	143AV
III	I	VI	2:1	66	2087	8369	22420	ND	70AV
IV	I	V	2:1	71	2982	11810	22430	ND	55AV
V	VIII	III	2:1	38	2609	62120	1714000	ND	ND
VI	IV	VII	2:1	34	ND	ND	ND	76	140AV
VII	V	VIII	2:1	16	1699	5996	18760	26	250AV
VIII	I	VIII	2:1	18	1292	3194	6696	26	176AV
IX	II	VIII	2:1	16	1534	4401	11220	38	173AV
X	III	IV	2:1	56	1385	4228	9618	ND	ND
XI	VII	III	2:1	33	2288	5590	10150	ND	ND
XII	IX	IV	2:1	53	2646	6411	17290	-29	ND
XIII	VI	X	2:1	12	ND	ND	ND	ND	300AV
XIV	IV	IX	2:1	24	1485	5609	ND	ND	155AV
ND = 未确定; AV = 酸值									

水性分散剂

实例 DSP1

将 494 g 去离子水和 284.3 g 实例 8 的聚酯聚合物加入到装配有搅拌器和冷凝器的 1 升烧瓶内。随着加入 21.7 g 28 % 的水溶氢氧化铵开始搅拌，并同时将温度升高到 85℃。配合料保持在 85℃ 约 2 个小时，获得透明低粘度分散体。固体粒子百分比是 35 %，PH 为 9.0。

实例 DSP2

将 535.7 g 去离子水加入到装配有搅拌器和冷凝器的 1 升烧瓶内。温度升高到 85℃，然后加入 20.7 g 28 % 的水溶氢氧化铵。加入碱后，经 30 分钟加入 243.6 g 实例 15 的聚酰胺。混合物保持 1 小时，得到不含未分散聚合物的黄 - 白色分散体。固体粒子百分比是 30 %，PH 为 9.9。分散体的粘度为 800 厘泊。

实例 DSP3

将 583.1 g 去离子水加入到装配有搅拌器和冷凝器的 1 升烧瓶内。温度升高到 80℃，加入 13.9 g 28 % 的水溶氢氧化铵。向其中加入 203.1 g 已在 100℃ 熔化的实例 18 的聚醚聚合物。在碱和水中加入熔化的聚合物几乎立刻得到透明溶液。分散体固体粒子百分比是 25 %，PH 为 8.9。

实例 DSP4 到 DSP5 和 DSP - C

制备三种不同的水溶分散体。DSP - C 是从宾夕法尼亚州费城 Rohm&Haas 购得的 Tamol 1124 的水溶分散体，含 50 % 重量

百分比非挥发物。DSP4 是实例 15(苯乙烯/丙烯酸 A 聚合物(4)和聚酰胺 B 聚合物(2))的水溶聚合分散体,用三乙基胺中和,含 30%重量百分比的非挥发物。DSP5 是聚合组合物(由丙烯酸 A 聚合物(4)和聚酯 B 聚合物制备的,聚酯 B 聚合物由 11/6/4 摩尔比率的环己烷二甲醇/异邻苯二甲酸/环己烷二羧酸制备)的水溶聚合分散体,用氢氧化铵中和,含 355 重量百分比非挥发物。

上面描述的分散体用来制备表 D 中列出的研磨树脂(grinds)。

表 D

组成	研磨树脂(Grind)-C	研磨树脂(Grind)-1	研磨树脂(Grind)-2
亚丙基乙二醇	21.6		
水	45.8		
分散剂 DSP - C	1.6		
分散剂 DSP - 4		166.7	
分散剂 DSP - 5			142.9
Triton CF - 10	2.5		
Proxel GXL	0.5		
氢氧化铵	0.7	0.7	0.7
Dehydran 1620	0.6	0.6	0.6
DSX - 1550	0.5		
R - 706 TiO ₂	250	250	250
水	5.0	10.0	8.5
丁基溶纤剂			7.5
非挥发物 %	7.2	70.1	71.4
Triton CF - 10 是分散剂 从宾夕法尼亚州费城 Rhom&Hass 购得 Proxel GXL 是防腐剂 从特拉华州 Wilmington ICI 购得 Dehydran 1620 + DSX - 1550 是增稠剂从宾夕法尼亚州 Amber ,Henke 购得 R - 706 TiO ₂ 是色料 从特拉华州 Wilmington DuPont de Nemours& 公司购得 所有数值以克为单位, 除非另外指出			

通过在分散剂中加入色料 TiO₂ 混合, 然后在约 5,000rpm 分散 20 分钟成为 7.5NS 研磨树脂(grind), 接着加入水或其他任何所需的共溶剂制备研磨树脂(grind)。

实例 ADD - 1 到 ADD - 4 和对比实例 ADD - CM - 1 到 ADD - CM - 2

上面制备的研磨树脂(grinds)用来配制乳胶聚合涂料制成色漆。使用乳胶 SCX - 1520 (丙烯酸乳胶聚合物从威斯康星州, Sturtevant S.C.Johnson 购得) 和 Joncryl 77 (苯乙烯丙烯酸乳胶从威斯康星州, Sturtevant S.C.Johnson 购得) 制备色漆。

实例 ADD - 1 到 ADD - 4 和对比实例 ADD - CM - 1 到 ADD - CM - 2 的配方在表 ADD - A 中列出。在未抛光的冷辊式钢板上制备涂层并风干。测试这些涂层各种性能。测试包括 3 天和 7 天后 20° 和 60° 的光泽度, 水斑试验, 风干 7 天后的抗甲基乙基酮摩擦试验 (MEK/7), 风干 1 天和 7 天后的 Konig 硬度测试 (分别为 K1 和 K7)。对涂层还实施 24 小时盐雾试验。在这项测试中, 评定表面锈蚀 (FR) (10 (好) - 0 (差)); 在涂覆板中刻上 X 并测量锈蚀蠕变 (Crp); 测量起泡率 (Blst) (数字化表示起泡大小, F 为少, D 为密集)。测试结果在表 ADD - B 中列出。

此外, 还进行化学物质斑测试, 测试结果在表中列出, ADD - C 列出汽油和去离子水, ADD - D 列出硫酸和盐酸, ADD - E 列出制动液和 Formula 409 (一种醇基清洁剂从 CA, Oakland Clorox 公司购得), ADD - F 列出异丙醇和氢氧化钠。

表 ADD - A

	ADD-CM-1	ADD-1	ADD-2	ADD-CM-2	ADD-3	ADD-4
乳胶	SCX-1520	SCX-1520	SCX-1520	J-77	J-77	J-77
固体粒子%	41.5	41.5	41.5	46.0	46.0	46.0
研磨树脂(Grind) I.D.	C	1	2	C	1	2
研磨树脂(Grind) 量	40.0	40	40	40.0	52.0	50.0
乳胶量	115.6	115.6	115.6	113.0	113.0	113.0
搅拌加入 Texanol@6%	4.2	4.2	4.2	4.2	4.2	4.2
5%亚硝酸钠	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2
DSX1514 50%水溶液	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
总量	172.7	172.7	172.7	160.4	172.4	170.4
调配前固体粒子 %	48.4	48.4	48.4	52.1	53.8	53.5
DSX1514 - 增稠剂从 PA ,Amber ,Henkel 购得						
Texanol - 酯溶剂从 TN, Kingsport Eastman 化学购得						

表 ADD - B

	光泽度				Wspot24h 干燥 Sw/Sft/Bl/颜色	MEK/7	K1	K7	DFT	FR	Ctp	Blst
	20	60	20	60								
	3 天		7 天									
ADD-CM-1	73	90	72	90	6/4/10/10	13/13	26	41	1-1.4	1	1/16	6D
ADD-1	71	88	70	88	10/3/6D/10	11/21	52	54	“	1	1/16	6D
ADD-2	60	85	61	85	8/10/10/10	15/29	43	49	“	1	1/16	6D
ADD-CM-2	83	94	80	92	7/4/10/10	10/19	14	23	“	1	1/8	6D
ADD-3	16	57	16	56	10/4/4MD/10	8/ 25	23	27	“	1	1/8	6D
ADD-4	67	89	67	88	9/3/2F/10	11/22	25	30	“	1	1/8	6D

Wspot=水斑试验; Sw = 溶胀; Sft = 软化; Bl=起泡
MEK=抗甲基乙基酮摩擦试验
DFT=干膜厚度
FR=表面锈蚀
Ctp=蠕变
Blst=起泡率

表 ADD - C

7 天风干 (溶胀/软化/起泡/颜色)

	24 小时汽油				24 小时去离子水			
	sw	s	bl	clr	sw	s	bl	clr
ADD-CM-1	8	0	10	8	9	9	10	9
ADD-1	9	0	10	9	9	9	8VF	10
ADD-2	9	0	10	8	8	8	10	10
ADD-CM-2	10	1	10	9	9	5	10	5
ADD-3	10	1	10	9	9	6	10	8
ADD-4	10	1	10	9	9	6	4F	7
Sw = 溶胀 S = 软化 Bl = 起泡 Clr = 颜色								
VF = 很少 F = 少								

表 ADD - D

7 天风干 (溶胀/软化/起泡/颜色)

	24 小时 5 % 硫酸				24 小时盐酸			
	sw	s	bl	clr	sw	s	bl	clr
ADD-CM-1	10	10	10	10	9	4	10	10
ADD-1	10	10	10	10	9	6	10	10
ADD-2	10	10	10	10	9	8	10	10
ADD-CM-2	10	8	10	10	9	1	10	10
ADD-3	10	9	10	10	10	2	10	8
ADD-4	10	10	10	10	9	9	10	10
Sw=溶胀 S=软化 Bl=起泡 Clr=颜色								

表 ADD - E
7 天风干（溶胀/软化/起泡/颜色）

	24 小时制动液				24 小时 Formula 409			
	sw	s	bl	clr	sw	s	bl	clr
ADD-CM-1	0	0	0	0	0	0	0	0
ADD-1	0	0	0	0	0	0	0	0
ADD-2	0	0	0	0	0	0	0	0
ADD-CM-2	0	0	0	0	10	3	10	10
ADD-3	0	0	0	0	10	7	10	10
ADD-4	0	0	0	0	0	0	0	0
Sw=溶胀 S=软化 Bl=起泡 Clr=颜色								

表 ADD - F
7 天风干（溶胀/软化/起泡/颜色）

	24 小时 异丙醇				24 小时氢氧化钠			
	sw	s	bl	clr	sw	s	bl	clr
ADD-CM-1	10	10	10	10	10	10	8MD	10
ADD-1	10	10	10	10	10	10	8D	10
ADD-2	10	10	10	10	10	10	8F	9
ADD-CM-2	10	7	10	10	9	3	8D	8
ADD-3	10	10	10	10	10	5	10	9
ADD-4	10	10	10	10	0	0	0	0
Sw=溶胀 S=软化 Bl=起泡 Clr=颜色 D = 密集 F = 少 MD=中等密集								

从结果中可以看出，在很多试验中本发明的水溶涂料组合物表现与含对照分散剂的涂料组合物一样好，并且在几种测试中超过了对照物。

水性涂层

实例 WBC - 1 到 WBC - 3 和 WBC - CM - 1

本发明的三种水溶分散体制成透明涂层。在没有试验乳化剂的情况下，将表 WBC - A 中的聚合组合物加入到水中制备分散体。然后，加入充分中和聚合组合物羧酸基团的量的所需碱（28 % 水溶氢氧化铵）或氢氧化铵和三乙基胺（TEA）中和每份溶液。将它们与标准乳胶涂料配方比较。测试结果在表 WBC - A 中列出。

测试由水溶分散体形成的涂层的膜性能，结果在表 WBC - A 中列出。以范围 0 - 5 评估，5 是最好的。

表 WBC - A

样品 ID	WBC - 1	WBC - 2	WBC - 3	WBC-CM-1
聚合组合物	实例 15	实例 15	实例 14	Joncryn 77
其他	氢氧化铵	氢氧化铵	氢氧化铵	
		20 % TEA	10 % TEA	
乳胶	(所有树脂溶液 - 非乳胶)			
树脂含量 %	100	100	100	
PH	9.92	9.66	9.5	8.3
粘度 - 厘泊	800	100	100	510
非挥发物 %	30	30.10	30	46
加水 %	11 %	无	12 %	10
粘度 - 厘泊	110	100	110	85
非挥发物 %	26.7	30.1	26.4	41.8
抗化学物质性能				
用 K-涂漆机 #1@6 在 n2a leneta 板料上滴涂				
所有样品干燥 2 分钟@RT/1 分钟@140 F - 16 小时后测试				
润湿性	4	3	3.5	4
流平性	3.5	3	3	3.5
不下渗性	3	2.5	2.5	2.5
60 光泽度				
黑	71.1	71.1	69.3	71.5
白	44.4	36.5	38.2	27
抗水性				
1 分钟点滴测试	5	5	5	5
5 分钟点滴测试	5	5	5	5
10 分钟点滴测试	5	5	5	5
30 分钟点滴测试	5	5	5	5

抗 5 % 氢氧化钠				
1 分钟点滴测试	4	4	4	3
5 分钟点滴测试	3.5	3.5	3.5	2.5
10 分钟点滴测试	3	3	2	2
30 分钟点滴测试	1	1	1	1.5
抗 IPA/水 (1/1)				
1 分钟点滴测试	5	5	5	5
5 分钟点滴测试	5	5	5	5.0*
10 分钟点滴测试	5	5.0*	5	4.0*
30 分钟点滴测试	4	4.0*	3.5	3.5*
乙醇/水 (1/1)				
1 分钟点滴测试	5	5	5	5
5 分钟点滴测试	5	5	5	5
10 分钟点滴测试	5	5	4	4
30 分钟点滴测试	5	5	4	3.0*
409 清洁剂				
1 分钟点滴测试	3	3	3	3
5 分钟点滴测试	2.5	2.5	2.5	2.5
10 分钟点滴测试	2	2	2	2
30 分钟点滴测试	1.5	1.5	1.5	1.5
*膜变白				
用 K-涂漆机 #1@10 在涂墨 10 pt. Tech service 板料上滴涂				
所有样品干燥 2 分钟@RT/1 分钟@140 F - 16 小时后测试				
润湿性	4	4	4	4
流平性	3.5	3.5	3.5-4	3.4
不下渗性	4	4	4	4
60 光泽度				
AVE of 5	36.6	38.8	39.2	36.6
温度/相对湿度	70°F/50%	70°F /50%	70°F /50%	70°F /50%

静态摩擦角				
JEM-3.5# SLED	32.7/32.6	30.6/32.1	27.8/30.6	30.1/32.8
表面/表面	33.0/32.2	31.3/32.2	33.2/33.6	33.2/33.6
1 ST 5 读数	33.2-32.5	31.2=31.5	33.1=31.7	30.4=32.0
AOS 偏差涂布	0.8	1.6	5.8	3.5
Sutherland 摩擦 表面/表面 w/4# SLED				
100 个周期	1.5	1.5	1.5	1.5
200 个周期	0.5	0.5	0.5	1
抗粘连性				
140 F/125 PSI/16 HRS				
表面/表面 -干燥	2.5	2.5	4	3
水测试 - 1 滴				
表面/表面-湿表面	0	0	0	0.5
表面/表面-湿背表面	0	0	0	0
Joncryll 77-是苯乙烯丙烯酸乳胶从威斯康星州, struevant,S.C.Johnson 聚合物购得				

如结果所示, 由本发明的水溶分散体形成的涂层与对照乳胶形成的膜相比效果很好, 并且无需加入任何昂贵的乳胶组成。尽管与标准乳胶涂层相比水溶分散体中含有的固体粒子低的多, 但涂层表现出改进的光泽度和抵抗性能。因此, 本发明的水溶分散体提供显著地降低了成本和操作复杂性。

实例 WBC - 4 到 WBC - 6

实例 16, 17 和 18 的聚合组合物用来制备氯化聚合分散体的水溶分散体通过加入水和中和试剂氢氧化铵制备水溶分散体, 即加入有效量的氢氧化铵充分中和聚合组合物中的羧酸基团。

将每中组合物滴涂在 Lanetta 板上评定水溶溶液作为罩印清漆的性质。表 WBC - B 中包括从这些水溶聚合组合物获得的涂层的固体粒子，粘度，光泽度，抗化学物质性能，摩擦角，抗摩擦和抗粘连性能的数据。

表 WBC - B

实例	WBC - 4	WBC - 5	WBC - 6
固体粒子 (wt %)	27	27	25
粘度 (厘泊)	42	24	12.5
光泽度 (黑)	76	78	80
(白)	72	75	71
抗化学物质性能			
水	5.0	5.0	5.0
氢氧化钠 5 % 水溶液	0.9	0.9	2.4
IPA50 % 水溶液	4.0	2.3	5.0
EtOH 50 % 水溶液	4.0	2.0	5.0
409 清洁剂 #	0.8	1.0	1.5
摩擦角			
度	42	34	粘着
(涂布)	4.2	1.4	-
抗摩擦性能			
100 个周期	1.5	1.0	粘着
200 个周期	1.0	.05	粘着
抗粘连性能			
干燥	1.0	4.0	粘着
润湿 (表面)	0	0	粘着
润湿 (背表面)	0	0	粘着
测试区域变白			
*409 清洁剂是醇基清洁剂从 CA, Oakland, Clorox 公司购得			

这些测试结果显示,如含由 PPO100 制备聚合组合物的 WBC-5 水溶液,尽管固体粒子含量低,但表现出良好的光泽度,抗水性,摩擦角和抗干燥粘连性能。结果还显示变化聚合组合物的 B 聚合物可获得本发明水溶聚合物溶液所需的特性。

烯烃膜透明涂层

本发明的水溶聚合分散体可配制形成透明,不粘着,连续的聚合物膜,具有改进的与热塑膜的粘合力,更具体的是与定向聚丙烯热塑膜有改进的粘合力,其中在用聚合分散体涂抹之前,定向聚丙烯膜较好地通过 Corona 处理氧化。一般聚合组合物分散在氢氧化铵水溶液中,在固体聚合组合物上含不超过约 20%的可燃胺。可燃胺的沸点约为 100℃到约 150℃。这种胺是二甲基氨基乙醇。聚合分散体涂抹的聚丙烯膜可用其他用来改进制作包装材料的聚丙烯膜的抗水或氧化性能的水溶或溶剂溶聚合物涂覆。一种有用的涂料实例是丙烯酸-亚乙烯基二氯共聚物乳液,通常称作 PVdc 共聚物乳液。

实例 DC1

实例 14 的聚合组合物溶解在氨水溶液中获得 30.2%有效聚合物分散体,PH 约为 9。

实例 DC2

例 14 的聚合组合物溶解在氨水溶液中获得 30.2%有效分散体,PH 约为 9。接着,加入 4.3%二甲基氨基乙醇完成聚合分散体。

实例 DC3

将与实例 14 基本相同的聚合组合物（只是用实例 7 的 B 聚合物）溶解在氨水中获得 30.2%有效分散体，PH 约为 9。加入 4.3%二甲基氨基乙醇完成聚合分散体。

实例 DC4

例 14 的聚合组合物溶解在氨水溶液中获得 30.2%有效分散体，PH 约为 9。加入 4.3%三乙基胺完成聚合分散体。

实例 DC1 到 DC4 用来涂抹两个 Corona 处理的含不同表面能的定向聚丙烯样品。用 ASTM 包装 D2578 - 67 测得聚丙烯 A 的表面能为 34 达因/cm，聚丙烯 B 为 42 达因/cm。每个实例从 DC1 到 DC4 的 6 微米湿膜用棒涂在聚丙烯 A 和 B 上。涂层在 50℃干燥 30 秒。通过在干涂层粘贴 Scotch 牌胶带并立即以膜的涂抹方向拉起胶带测试涂层的粘合力。涂层对聚丙烯的粘合力的评定以当部分涂层被胶带拉起为失败，以当涂层不能被胶带拉起为成功。表 CC 归纳了结果。

表 CC
对聚丙烯粘合力胶带测试

实例号 No.	对聚丙烯的粘合力（成功/失败）	
	34 达因/cm,	42 达因/cm
DC1	失败	成功
DC2	成功	成功
DC3	成功	成功
DC4	失败	成功

乳液聚合物

实例 EP1

首先，制备由 2 摩尔 A 聚合物（4）和 1 摩尔 B 聚合物（由 2/1/1 摩尔比率的二聚物酸/亚乙基二胺/Dytek A 制备）制备的聚合组合物的水溶分散体，含 30 % 固体粒子，80 % DN 酸值 112。接着，将 254 g 水溶分散体，142.5 g 去离子水，7.7 g Tergitol 15 S 12(90)（表面活性剂从康涅狄格州，Danbury,联合碳化物购得）和 18 g 氢氧化铵加入到乳液聚合反应器中。反应器温度升高到 75℃，并加入 1.75 g 过硫酸铵的 33.25 g 去离子水溶液。然后将 138.6 g 苯乙烯和 92.4 g 丙烯酸 2 - 乙基己酯加入到反应器中。产物乳液聚合物 PH 为 9.04，非挥发物含量百分比为 45.08，粘度为 52 厘泊。

实例 EP2

用实例 15 聚合组合物的 30 % 水溶分散体（85DN 酸值 75）制备乳液聚合物。向乳液聚合反应器中加入 254.8 g 水溶分散体，141.5 g 去离子水，7.7 g Tergitol 15 S 12(90)和 2 g 氢氧化铵。反应器温度升高到 75℃，并加入 1.75 g 过硫酸铵的 33.25 g 去离子水溶液。然后将 138.6 g 苯乙烯和 92.4 g 丙烯酸 2 - 乙基己酯加入到反应器中。产物乳液聚合物 PH 为 9.45，非挥发物含量百分比为 45.11，粘度为 200 厘泊。

实例 EP3

向乳液聚合反应器中加入 271 g 使用在实例 EP2 中的水溶分散体，165.1 g 去离子水，7.7 g Tergitol 15 S 12(90)和 2.1 g 氢氧化铵制备乳液聚合物。混合物加热到 75℃，并加入 1.75 g 过硫

酸铵的 33.25 g 去离子水溶液。接着将 114.7 g 苯乙烯和 76.4 g 丙烯酸 2-乙基己酯加入到反应器中。产物乳液聚合物 PH 为 9.46, 非挥发物含量百分比为 40.0, 粘度为 40 厘泊。

实例 EP4

向乳液聚合反应器中加入 203.8 g 使用在实例 EP2 中的水溶分散体, 177.5 g 去离子水, 7.7 g Tergitol 15 S 12(90)和 1.6 g 氢氧化铵制备乳液聚合物。混合物加热到 75℃, 并加入 1.75g 过硫酸铵的 33.25g 去离子水溶液。接着将 147.8 g 苯乙烯和 98.6 g 丙烯酸 2-乙基己酯加入到反应器中。产物乳液聚合物 PH 为 9.86, 非挥发物含量百分比为 44.97, 粘度为 210 厘泊。

实例 EP5

首先, 制备由 2 摩尔 A 聚合物 (4) 和 1 摩尔 B 聚合物 (由 11/6/4 摩尔比率的环己烷二甲醇/异邻苯二甲酸/环己烷二羧酸酯制备的聚酯) 制备的聚合组合物的 35% 固体粒子水溶分散体。接着, 将 234.4 g 水溶分散体, 200.6 g 去离子水, 7.7 g Tergitol 15 S 12(90)和 3.1 g 氢氧化铵加入到乳液聚合反应器中。反应器内容物加热到 75℃, 并加入 1.75 g 过硫酸铵的 33.25 g 去离子水溶液。然后将 114.7 g 苯乙烯和 76.4 g 丙烯酸 2-乙基己酯加入到反应器中。产物乳液聚合物 PH 为 9.2, 非挥发物含量百分比为 40.01, 粘度为 140 厘泊。

实例 EP6

用实例 6 的 30% 水溶分散体 (74% DN 酸值 92) 制备乳液聚合物。向乳液聚合反应器中加入 257.2 g 水溶分散体, 138.3 g 去离子水, 22 g Tergitol 15 S 12(90)和 2.8 g 氢氧化铵。反应器内容

物加热到 75℃, 并加入 1.73 g 过硫酸铵的 33.25 g 去离子水溶液。然后将 138.6 g 苯乙烯和 92.4 g 丙烯酸 2-乙基己酯加入到反应器中。产物乳液聚合物 PH 为 9.1, 非挥发物含量百分比为 45.06, 粘度为 95 厘泊。

实例 EP7

用实例 18 聚合组合物的 30% 水溶分散体制备乳液聚合物。向乳液聚合反应器中加入 262.5 g 水溶分散体, 139.8 g 去离子水和 7 g Tergitol 15 S 12(90)。反应器内容物加热到 75℃, 并加入 1.72 g 过硫酸铵的 32.7 g 去离子水溶液。然后将 136.9 g 苯乙烯和 91.3 g 丙烯酸 2-乙基己酯加入到反应器中。产物乳液聚合物 PH 为 9.1, 非挥发物含量百分比为 43.6, 粘度为 45.1 厘泊。在这种乳液聚合物中用作载体树脂的聚合组合物的百分比是 25%。

实例 EP8

用实例 18 聚合组合物的 30% 水溶分散体制备乳液聚合物。向乳液聚合反应器中加入 210 g 水溶分散体, 176.1 g 去离子水和 7 g Tergitol 15 S 12(90)。反应器内容物加热到 75℃, 并加入 1.72 g 过硫酸铵的 33.2 g 去离子水溶液。然后将 146.4 g 苯乙烯和 97.6 g 丙烯酸 2-乙基己酯加入到反应器中。产物乳液聚合物 PH 为 8.9, 非挥发物含量百分比为 43.9, 粘度为 24 厘泊。在这种乳液聚合物中用作载体树脂的聚合组合物的百分比是 20%。

实例 EP9

用实例 18 聚合组合物的 30% 水溶分散体制备乳液聚合物。向乳液聚合反应器中加入 315 g 水溶分散体, 102.5 g 去离子水和

7 g Tergitol 15 S 12(90)。反应器内容物加热到 75℃，并加入 1.75 g 过硫酸铵的 33.3 g 去离子水溶液。然后将 127.5 g 苯乙烯和 85 g 丙烯酸 2-乙基己酯加入到反应器中。产物乳液聚合物 PH 为 9.1，非挥发物含量百分比为 43.4，粘度为 31.1 厘泊。在这种乳液聚合物中用作载体树脂的聚合组合物的百分比是 30%。

实例 EP10

用与实例 EP9 基本相同的方式制备乳液聚合物，除了使用实例 17 聚合组合物的 30% 水溶分散体。产物乳液聚合物的非挥发物含量百分比为 43.1。在这种乳液聚合物中用作载体树脂的聚合组合物的百分比是 30%。

实例 EP11

用与实例 EP9 基本相同的方式制备乳液聚合物，除了使用实例 16 聚合组合物的 30% 水溶分散体。产物乳液聚合物 PH 为 9.3，非挥发物含量百分比为 43.3，粘度为 51.1 厘泊。在这种乳液聚合物中用作载体树脂的聚合组合物的百分比是 30%。

罩印清漆

实例 OPV - 1 到 OPV - 7 和对比实例 OPV - CM - 1

用上面制备的乳液聚合物制备乳胶罩印清漆，并与标准乳胶罩印清漆比较。对比实例是 Joncryl 77 (苯乙烯丙烯酸乳胶，从威斯康星州，Strutavant, S.C. Johnson 聚合物购得)。

产物乳液用 K - 涂漆机 # @6 涂抹在 N2A LENETA 板料上。涂层在 140 F (60℃) 干燥 2 分钟，16 小时后测试。结果在表 OPV - A 和 APV - B 中演示。测试评定在 0 - 5 的范围，其中 5 是最好的。

从结果中可以看出，使用本发明乳液聚合物的乳液罩印清漆的表现与对比乳胶配方是可比的。

表 OPV - A

样品 ID	OPV-CM-1	OPV-1	OPV-2	OPV-3	OPV-4
树脂类型	Joncryl 77	EP1	EP2	EP3	EP4
树脂含量 %		25	25	20	30
PH	8.3	9.04	9.45	9.36	9.52
粘度 - 厘泊	510	52	200	210	45
非挥发物 %	46	45.3	45.2	45	42.4
加水 %	10	无	3.50%	3.00%	无
粘度 - 厘泊	85	52	110	100	45
非挥发物 %	41.8	45.3	43.6	43.7	42.4
抗化学物质性能					
用 K 涂漆机 # 1@6 滴涂在 N2A LENETA 板料上					
样品干燥 2 分钟@RT/1 分钟@ 140 F - 16 小时后测试					
润湿性	4	4	3.5	2.5	3.5
流平性	3.5	3.5	3.5	3.5	3
不下渗性	2.5	2.5	2	2.5	2.5
60 光泽度					
黑	71.5(83)	74.7	74.5	77.6	78.1
白	27(34)	28.7	23.9	31.3	30
抗水性					
1 分钟点滴试验	5	5	5	5	5
5 分钟点滴试验	5	5	5	5	5
10 分钟点滴试验	5	5	5	5	5
30 分钟点滴试验	5	5	5	5	5

5% 氢氧化钠					
1 分钟点滴试验	3	3.5	4	4	4.5
5 分钟点滴试验	2.5	3	3.5	3.5	4
10 分钟点滴试验	2	1.5	2	2	2
30 分钟点滴试验	1.5	1	1	1	1
IPA/水 (1/1)					
1 分钟点滴试验	5	5.0*	5.0*	5	5
5 分钟点滴试验	5.0*	5.0*	5.0*	5.0*	5.0*
10 分钟点滴试验	4.0*	5.0*	4.0*	5.0*	5.0*
30 分钟点滴试验	3.5*	4.0*	3.5*	5.0*	5.0*
乙醇/水 (1/1)					
1 分钟点滴试验	5	5	5	3	5
5 分钟点滴试验	5	5.0*	5	5	5
10 分钟点滴试验	4	4.0*	5	4	4
30 分钟点滴试验	3.0*	3.5*	3.5	3.5	3.5
409 清洁剂					
1 分钟点滴试验	3	3	3	4	3.5
5 分钟点滴试验	2.5	2.5	2.5	3	3
10 分钟点滴试验	2	2	2	2.5	2
30 分钟点滴试验	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
*膜变白					
用 K 涂漆机 # 1@10 滴涂在涂墨 10pt. Tech Service 板料上					
样品干燥 2 分钟@RT/1 分钟@ 140 F - 16 小时后测试					
润湿性	4	4	3.5	3.5	4
流平性	3.5	3	3	3	3
不下渗性	4	4	4	4	4
60 光泽度					
AVE OF 5	36.6	32.8	29.6	34.2	33.8
温度/相对湿度	70°F /50%	70°F /50%	70°F /150%	70°F /150%	70°F /150%

静态摩擦角					
JEM - 3.5 # SLED	30.1/32.8	33.1/36.1	36.1/38.2	34.0/31.8	38.7/41.4
表面/表面	33.2/33.6	40.9/40.3	44.4/38.8	34.2/32.2	41.6/39.5
1 ST 5 读数	30.4-32.0	39.4-38.0	44.7-41.4	32.9-33.0	40.4-40.3
AOS 偏差涂布	3.5	7.8	8.6	2.4	2.9
Sutherland 摩擦					
表面/表面/w/4#SLED					
100 个周期	1.5	2.5	2.5	2.5	2.5
200 个周期	1	1.5	1.5	1.5	1
抗粘连性能					
140F /125PSI/ 16 小时					
表面/表面 - 干	3	1.5	2	1.5	1.5
水试验 - 1 滴					
表面/表面 - 湿	0.5	0	0	0	0
表面/背表面 - 湿	0	0	0	0	0

表 OPV - B

样品 ID	OPV-5	OPV-6	OPV-7
树脂类型	EP3	EP5	EP6
树脂含量 %	30	30	25
PH	9.46	9.2	9.1
粘度 - 厘泊	40	140	95
非挥发物 %	40	40.2	45.2
加水 %	无	1.50%	无
粘度 - 厘泊	40	110	95
非挥发物 %	40	39.6	45.2

抗化学物质性能			
用 K 涂漆机 # 1@6 滴涂在 N2A LENETA 板料上			
样品干燥 2 分钟@RT/1 分钟@ 140 F - 16 小时后测试			
润湿性	4	3	3.5
流平性	3.5	3	3
不下渗性	2.5	2.5	2.5
60 光泽度			
黑	78.2	74	71.8
白	36	34.3	27.8
抗水性			
1 分钟点滴试验	5	5	5
5 分钟点滴试验	5	5	5
10 分钟点滴试验	5	5	5
30 分钟点滴试验	5	5	5
5 % 氢氧化钠			
1 分钟点滴试验	4	4	4.5
5 分钟点滴试验	3.5	3.5	3.5
10 分钟点滴试验	2.5	2.5	2.5
30 分钟点滴试验	1.5	1	1
IPA/水 (1/1)			
1 分钟点滴试验	5.0*	5.0*	5
5 分钟点滴试验	5.0*	5.0*	5.0*
10 分钟点滴试验	5.0*	4.0*	5.0*
30 分钟点滴试验	4.0*	3.5*	4.0*
乙醇/水(1/1)			
1 分钟点滴试验	5	5	5
5 分钟点滴试验	5	5.0*	5.0*
10 分钟点滴试验	5	5.0*	5.0*
30 分钟点滴试验	4	4.0*	3.5*

409 清洁剂			
1 分钟点滴试验	3	3	3
5 分钟点滴试验	2.5	2.5	2.5
10 分钟点滴试验	2	2	2
30 分钟点滴试验	1.5	1.5	1.5
*膜变白			
用 K 涂漆机 # 1@10 滴涂在涂墨 10pt. Tech Service 板料上			
样品干燥 2 分钟@RT/1 分钟@ 140 F - 16 小时后测试			
润湿性	3.5	4	4
流平性	3	3.5	3.5
不下渗性	4	4	3.5
60 光泽度			
AVE OF 5	34.6	35.2	29.2
温度/相对湿度	70°F /150%	70°F /150%	70°F /150%
静态摩擦角			
JEM - 3.5 # SLED	37.1/39.4	29.3/34.1	35.3/38.7
表面/表面	44.2/44.5	34.1/34.1	39.5/38.6
1 ST 5 读数	43.3-41.7	34.1-33.2	38.2-38.0
AOS 偏差涂布	7.4	5.2	3.9
Sutherland 摩擦			
表面/表面/w/4#SLED			
100 个周期	2	1.5	1.5
200 个周期	1.5	0.5	0.5
抗粘连性能			
140 F /125PSI/ 16 小时			
表面/表面 - 干	1.5	2	2
水试验 - 1 滴			
表面/表面 - 湿	0	0	0
表面/背表面 - 湿	0	0	0

乳胶色漆

实例 EM - 1 到 EM - 9 和对比实例 EM - CM - 1 到 EM - CM - 3

使用上面描述的乳液聚合物制备四种色料添加乳胶色漆涂料, EM1 到 EM4, 与两种标准乳胶色漆 (EM - CM - 1 和 EM - CM - 2) 比较。两种标准树脂包括 SCX - 1520 (苯乙烯丙烯酸树脂, 从威斯康星州, Strutevant,S.C.Johnson 聚合物购得) 和 Joncryl 77 (苯乙烯丙烯酸乳胶, 从威斯康星州, Strutevant,S.C.Johnson 聚合物购得)。每种色其实例的具体组成在表 LX - A 中列出。其他色漆组合物 (EM - 5 到 EM - 9) 使用由实例 16, 17 和 18 聚合组合物作载体树脂制备的乳液组合物制备。这些色漆组合物与用 SCX - 1520 (EM - CM - 3) 制备的色漆组合物相比。这些色漆的组成在表 LX - B 中列出。

色漆组合物涂抹在未抛光的冷辊式钢板上并风干。对干色漆涂层进行各种测试。测试包括 3 天和 7 天后 20° 和 60° 的光泽度, 水斑试验, 风干 7 天后的抗甲基乙基酮摩擦试验 (MEK/7), 风干 1 天和 7 天后的 Konig 硬度测试 (分别为 K1 和 K7)。对涂层还实施 24 小时盐雾试验。在这项测试中, 评定表面锈蚀 (FR) (10(好) - 0(差)); 在涂覆板中刻上 X 并测量锈蚀蠕变 (Crp); 测量起泡率 (Blst) (数字化表示起泡大小, 频率表示为 F = 少, D = 密集)。测试结果在表 LX - C 中列出。

表 LX - A

色漆	EM - 01	EM - 02	EM - 03	EM - 4	EM-CM-1	EM-CM-2
固体粒子 %	45	40	40	40	41.5	46.0
Grind 量	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0
乳胶/聚 ID	EX.EP4	EX.EP3	EX.EP5	EX.EP6	SCX1520	J-77
乳胶量	115.6	130.0	130.0	115.6	125.3	113.0
Texanol@8%	4.2	4.2	4.2	4.2	4.2	4.2
亚硝酸钠 5 %	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2
DSX1514, 50 % 水溶液	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
总量	162.9	177.4	177.4	162.9	172.7	160.4
调配前固体粒子 %	51.3	47.1	47.1	51.3	48.4	52.1
DSX1514 - 增稠剂从 PA ,Amber ,Henkel 购得 Grind 用 Tamol 1124 制备分散剂从 PA, 费城 Rohm&Haas 购得 Texanol - 酯溶剂从 CT,Danbury 联合碳化物购得 以克为单位除另外指出						

表 LX - B

色漆	EM - 05	EM - 06	EM - 07	EM - 08	EM - 09	EM-CM-3
固体粒子 %	45.0	45.0	45.0	45.0	45.0	41.5
Grind 量	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0
乳胶/聚 ID	EX.EP11	EX.EP10	EX.EP9	EX.EP7	EX.EP8	SCX-1520
乳胶量	115.6	115.6	115.6	115.6	115.6	125.3
Texanol@8%	4.2	4.2	4.2	4.2	4.2	4.2
亚硝酸钠 5 %	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2
DSX1514, 50 % 水溶液	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
总量	162.9	162.9	162.9	162.9	162.9	172.7
调配前固体粒子 %	51.3	51.3	51.3	51.3	51.3	48.4
DSX1514 - 增稠剂从 PA ,Amber ,Henkel 购得 Grind 用 Tamol 1124 制备分散剂从 PA, 费城 Rohm&Haas 购得 Texanol - 酯溶剂从 CT,Danbury 联合碳化物购得 以克为单位除外指出						

表 LX - C

色漆	光泽度				Wspot24h Sw/Sft/Bl/颜色	MEK/7 升 始/最终	K1	K7	DFT	FR	Ctp	Blst
	20	60	20	60								
	3 天											
	7 天											
EM-01	78	92	77	92	9/6/10/10	10/18	10	15	1-1.4	9	5/32	4F
EM-02	76	92	74	91	8/6/10/10	8/15	11	18		10	1/8	8D
EM-03	75	93	74	93	8/7/10/10	7/17	12	19		8	1/16	6D
EM-4	78	94	77	94	8/8/10/10	10/19	8	12		9	1/8	8D
EM-CM-1	73	90	72	90	6/4/10/10	13/33	26	41		1	1/16	6D
EM-CM-2	83	94	80	92	7/4/10/10	10/19	14	23	1-1.4	1	1/8	6D
EM-5	90	96	86	96	8/2/2VF/10	5/7	9	15		1	1/8	6D
EM-6	88	95	87	94	8/5/8M/10	6/10	6	12		1	1/8	6D
EM-7	83	93	83	94	10/7/10/10	6/11	3	6		1	1/8	6D
EM-8	82	93	80	91	9/10/10/10	7/13	4	9		1	1/8	6D
EM-9	41	81	42	81	9/8/10/10	7/14	3	10		1	1/8	6D
EM-CM-3	72	90	72	90	7/6/8M/10	13/40	26	41		1	1/16	6D
Wspot=水斑试验 ; Sw = 溶胀; Sft=软化; Bl - 起泡												
MEK = 抗甲基乙基酮摩擦测试												
DET = 干膜厚度												
FR = 表面锈蚀; Ctp=蠕变; Blst=起泡率												

通过将每个涂层暴露在每种测试化学物质中 24 小时测试每个色漆涂层对汽油，去离子水，硫酸，盐酸，制动液，Formula 409（Chorox 公司，Oakland,CA），异丙醇和氢氧化钠的抵抗性能。结果在表 LX-D，LX-E，LX-F，LX-G 中列出。（10 是最高抵抗性能，0 是最差的）。

表 LX-D

色漆	24 小时汽油				24 小时去离子水			
	sw	s	bl	clr	sw	s	bl	clr
EM-01	10	1	10	9	9	6	10	10
EM-02	10	0	10	9	9	8	10	10
EM-03	10	0	10	9	9	8	10	10
EM-04	9	0	10	9	9	9	10	10
EM-CM-1	8	0	10	8	9	9	10	9
EM-CM-2	10	1	10	9	9	5	10	5
EM-05	0	0	0	0	8	6	8F	7
EM-06	0	0	0	0	9	7	4D	10
EM-07	0	0	0	0	10	5	8F	6
EM-08	0	0	0	0	10	7	6M	7
EM-09	0	0	0	0	10	9	10	6
EM-CM-3	9	1	10	8	10	8	10	10
Sw=溶胀 S=软化 Bl=起泡 Clr=颜色 M=中等 F=少 D=密集								

表 LX - E

色漆	24 小时 5 % 硫酸				24 小时 盐酸			
	sw	s	bl	clr	sw	s	bl	clr
EM - 01	10	8	10	10	8	2	10	6
EM - 02	10	9	10	10	9	2	10	7
EM - 03	10	10	10	10	10	10	10	10
EM - 04	10	10	10	10	10	10	10	10
EM - CM - 1	10	10	10	10	9	4	10	10
EM - CM - 2	10	8	10	10	9	1	10	10
EM - 05	8D	5	8D	10	8	2	6MD	10
EM - 06	10	9	1	10	0	0	0	0
EM - 07	10	2	1	10	0	0	0	0
EM - 08	10	2	1	10	0	0	0	0
EM - 09	6D	1	6D	10	0	0	0	0
EM - CM - 3	10	9	10	10	8	10	10	10
Sw=溶胀 S=软化 Bl=起泡 Clr=颜色								
MD = 中等密集 D = 密集								

表 LX - F

色漆	24 小时制动液				24 小时 Formula 409			
	sw	s	bl	clr	sw	s	bl	clr
EM - 01	8	4	10	10	10	3	8F	10
EM - 02	8	1	10	10	9	1	10	10
EM - 03	8	4	10	10	9	3	4F	9
EM - 04	8	4	10	10	9	2	10	10
EM - CM - 1	0	0	0	0	0	0	0	0
EM - CM - 2	0	0	0	0	10	3	10	10
EM - 05	9	9	10	10	10	4	10	10
EM - 06	8	8	10	10	9	6	10	8
EM - 07	10	10	10	10	10	5	10	10
EM - 08	8	8	10	10	10	8	10	9
EM - 09	10	10	10	10	10	2	10	10
EM - CM - 3	0	0	0	0	0	0	0	0
Sw=溶胀 S=软化 Bl=起泡 Clr=颜色 F = 少								

表 LX - G

色漆	24 小时 PAlc				24 小时 5%氢氧化钠			
	sw	s	bl	clr	sw	s	bl	clr
EM - 01	10	9	10	10	9	9	10	10
EM - 02	9	10	10	10	9	10	10	10
EM - 03	10	10	10	10	10	10	10	9
EM - 04	10	10	10	10	0	10	0	0
EM - CM - 1	10	10	10	10	10	10	8MD	10
EM - CM - 2	10	7	10	10	9	3	8D	8
EM - 05	10	10	10	10	0	1	6D	8
EM - 06	10	8	10	10	10	2	10	8
EM - 07	10	10	10	5	10	2	10	2
EM - 08	10	10	10	6	10	2	10	8
EM - 09	10	10	10	6	10	1	10	7
EM - CM - 3	10	10	10	10	9	3	8D	10
Sw=溶胀 S=软化 Bl=起泡 Clr=颜色								
D = 密集 MD = 中等密集								

本发明的其他变通和修改对此领域的技术人员是显而易见的，除了下面的权利要求书所列出的，本发明不受其它的限制。