

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C08L 23/22 (2006.01)

C09D 5/02 (2006.01)

B05D 7/00 (2006.01)



# [12] 发明专利说明书

专利号 ZL 03804812.4

[45] 授权公告日 2007 年 5 月 16 日

[11] 授权公告号 CN 1315935C

[22] 申请日 2003.2.12 [21] 申请号 03804812.4

[30] 优先权

[32] 2002. 2. 15 [33] US [31] 10/077,645

[32] 2003. 2. 4 [33] US [31] 10/358,041

[86] 国际申请 PCT/US2003/004178 2003. 2. 12

[87] 国际公布 WO2003/070825 英 2003. 8. 28

[85] 进入国家阶段日期 2004. 8. 27

[73] 专利权人 PPG 工业俄亥俄公司

地址 美国俄亥俄州

[72] 发明人 R·L·马丁 E·R·科尔里奇

M·A·塔克 M·E·格罗里穆德

[56] 参考文献

JP62045668A 1987.2.27

GB1425762A 1976.2.18

审查员 顾笑璐

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利  
商标事务所

代理人 任宗华

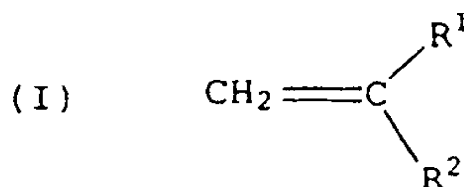
权利要求书 9 页 说明书 34 页

[54] 发明名称

含有异丁烯共聚物的水性组合物

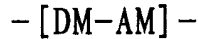
[57] 摘要

本发明提供一种可固化性含水成膜用组合物，含有：(a) 含有反应活性官能团并且含有至少 30mol% 具有交替结构单元 - [DM - AM] - 的残基，其中 DM 表示来自给体单体的残基，并且 AM 表示来自受体单体的残基；共聚物的至少 15mol% 含有具有结构(I)的给体单体：其中 R<sup>1</sup> 是直链或支链 C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub> 烷基；R<sup>2</sup> 选自甲基，直链、环状或支链 C<sub>1</sub> - C<sub>20</sub> 烷基、链烯基、芳基、烷芳基和芳烷基；和 (b) 固化剂，其具有对 (a) 的反应活性官能团呈反应活性的官能团。本发明还涉及一种多组分复合涂层组合物，包括由着色成膜用组合物沉积的底涂层和涂敷在底涂层上面的透明顶涂层，涂层的至少一种是如上所述的成膜用组合物。

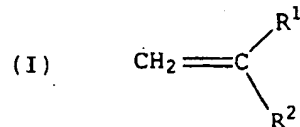


1、一种可固化性含水成膜用组合物，该组合物含有：

(a) 起聚合粘合剂作用的含有两个或更多个反应活性官能团的共聚物，所说的共聚物含有至少 30 mol% 具有以下交替结构单元的残基：



其中 DM 表示来自给体单体的残基，并且 AM 表示来自受体单体的残基；共聚物的至少 15mol% 含有具有以下结构 (I) 的给体单体：



其中  $\text{R}^1$  是直链或支链  $\text{C}_1\text{-C}_4$  烷基； $\text{R}^2$  选自甲基，直链、环状或支链  $\text{C}_1\text{-C}_{20}$  烷基、链烯基、芳基、烷芳基和芳烷基；和

(b) 交联剂，其具有至少两个对 (a) 的反应活性官能基团呈反应活性的官能团。

2、权利要求 1 的成膜用组合物，其中共聚物的至少 15mol% 含有丙烯酸型单体作为受体单体。

3、权利要求 1 的成膜用组合物，其中共聚物含有至少一种盐基团或成盐基团。

4、权利要求 1 的成膜用组合物，其中共聚物含有羟基官能团。

5、权利要求 1 的成膜用组合物，其中共聚物基本上不含马来酸酯单体链段和富马酸酯单体链段。

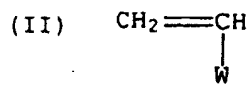
6、权利要求 1 的成膜用组合物，其中共聚物组合物基本上不含路易斯酸和过渡金属。

7、权利要求 1 的成膜用组合物，其中给体单体是选自异丁烯、二异丁烯和二聚戊烯中的一种或多种，非必须地与苯乙烯、取代的苯乙烯、甲基苯乙烯、乙烯基醚和乙烯基吡啶相组合。

8、权利要求 1 的成膜用组合物，其中结构 I 的给体单体选自异丁烯，二异丁烯，二聚戊烯，及其混合物。

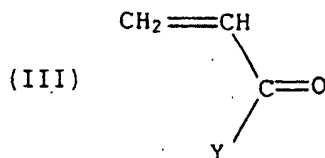
9、权利要求 1 的成膜用组合物，其中受体单体含有一种或多种以

下结构(II)所述的单体:



其中 W 选自  $-\text{CN}$ 、 $-\text{X}$  和  $-\text{C}(=\text{O})-\text{Y}$ ，其中 Y 选自  $-\text{NR}^3_2$ 、 $-\text{O}-\text{R}^5-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{NR}^3_2$  和  $-\text{OR}^4$ ； $\text{R}^3$  选自 H、直链或支链  $\text{C}_1-\text{C}_{20}$  烷基和直链或支链  $\text{C}_1-\text{C}_{20}$  烷基醇； $\text{R}^4$  选自 H、聚(氧化乙烯)、聚(氧化丙烯)、聚(己酸内酯)、直链或支链  $\text{C}_1-\text{C}_{20}$  烷基、烷基醇、芳基、烷芳基和芳烷基、直链或支链  $\text{C}_1-\text{C}_{20}$  氟烷基、氟芳基、氟烷芳基和氟芳烷基和聚硅氧烷基团； $\text{R}^5$  是二价直链或支链  $\text{C}_1-\text{C}_{20}$  烷基连接基；并且 X 是卤基。

10、权利要求 2 的成膜用组合物，其中丙烯酸型单体是一种或多种以下结构(III)所述的单体:



其中 Y 选自酰胺，噁唑啉，乙酰乙酸酯，封端异氰酸酯，氨基甲酸酯， $-\text{NR}^3_2$ ， $-\text{O}-\text{R}^5-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{NR}^3_2$  和  $-\text{OR}^4$  中的至少一种官能团； $\text{R}^3$  选自 H、直链或支链  $\text{C}_1-\text{C}_{20}$  烷基和直链或支链  $\text{C}_1-\text{C}_{20}$  烷基醇； $\text{R}^4$  选自 H、聚(氧化乙烯)、聚(氧化丙烯)、直链或支链  $\text{C}_1-\text{C}_{20}$  烷基、烷基醇、芳基、烷芳基和芳烷基、直链或支链  $\text{C}_1-\text{C}_{20}$  氟烷基、氟芳基和氟芳烷基和聚硅氧烷基团；并且  $\text{R}^5$  是二价直链或支链  $\text{C}_1-\text{C}_{20}$  烷基连接基。

11、权利要求 3 的成膜用组合物，其中盐基团选自羧酸盐，胺盐，季铵，季磷和叔铈。

12、权利要求 1 的成膜用组合物，其中共聚物的分子量为 250-100,000。

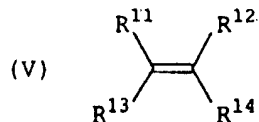
13、权利要求 1 的成膜用组合物，其中共聚物的多分散性指数为小于 4。

14、权利要求 1 的成膜用组合物，其中交替性结构单元占共聚物的至少 50 mol%。

15、权利要求 1 的成膜用组合物，其中受体单体是选自丙烯酸羟基乙酯，丙烯酸羟基丙酯，丙烯酸 4-羟基丁酯，丙烯酸，丙烯酸甲酯，丙

烯酸乙酯，丙烯酸丁酯，丙烯酸异丁酯，丙烯酸异冰片酯，丙烯酸二甲基氨基乙酯，丙烯酰胺，三氟氯乙烯，丙烯酸缩水甘油酯，丙烯酸 2-乙基己酯和正丁氧基甲基丙烯酰胺中的一种或多种。

16、权利要求 1 的成膜用组合物，其中共聚物含有一种或多种得自以下通式 V 的其它烯键式不饱和单体的残基：



其中  $R^{11}$ 、 $R^{12}$  和  $R^{14}$  独立地选自 H， $CF_3$ ，1-20 碳原子的直链或支链烷基、芳基，2-10 碳原子的不饱和直链或支链链烯基或链炔基，取代有卤素的 2-6 碳原子不饱和直链或支链链烯基， $C_3-C_8$  环烷基，杂环基和苯基； $R^{13}$  选自 H， $C_1-C_6$  烷基和  $COOR^{15}$ ，其中  $R^{15}$  选自 H，碱金属， $C_1-C_6$  烷基和芳基。

17、权利要求 16 的成膜用组合物，其中其它烯键式不饱和单体是选自甲基丙烯酸型单体和烯丙型单体中的一种或多种。

18、权利要求 1 的成膜用组合物，其中聚合粘合剂 (a) 的官能团选自羟基，氨基甲酸酯，封端异氰酸酯，伯胺，仲胺，酰胺，脲，氨基甲酸酯，乙烯基基团及其混合物。

19、权利要求 18 的成膜用组合物，其中聚合粘合剂 (a) 含有氨基甲酸酯官能团。

20、权利要求 1 的成膜用组合物，其中聚合粘合剂 (a) 是含有以下单体单元的聚合物：

(1) 得自至少一种可聚合的、含有酸官能团的烯键式不饱和单体单元，其中所说的酸官能团随后至少部分地用碱中和，以形成羧酸盐基团；和

(2) 得自至少一种可聚合的、含有官能团的烯键式不饱和单体单元，该单体中不含酸官能团。

21、权利要求 20 的成膜用组合物，其中 (1) 包括含有羧酸基团的烯键式不饱和单体。

22、权利要求 21 的成膜用组合物，其中 (1) 选自丙烯酸，甲基丙烯

酸，及其混合物

23、权利要求 20 的成膜用组合物，其中 (1) 在聚合粘合剂 (a) 中的存在量足够提供最高为 50 mg KOH/g 的酸值。

24、权利要求 20 的成膜用组合物，其中 (2) 包括至少一种羟基烷基官能的单体，选自 (甲基)丙烯酸羟基乙酯，(甲基)丙烯酸羟基丙酯，(甲基)丙烯酸 4-羟基丁酯及其混合物。

25、权利要求 20 的成膜用组合物，其中 (2) 包括烯键式不饱和、 $\beta$ -羟基酯官能的单体。

26、权利要求 25 的成膜用组合物，其中烯键式不饱和、 $\beta$ -羟基酯官能的单体包括选自以下反应物的反应产物：

(1) 烯键式不饱和的环氧官能的单体和具有至少 5 个碳原子的饱和羧酸；及

(2) 烯键式不饱和的酸官能的单体和含有至少 5 个碳原子的环氧化合物，该环氧化合物不与烯键式不饱和的酸官能的单体聚合。

27、权利要求 20 的成膜用组合物，其中聚合粘合剂 (a) 的单体单元还包括 (3)：至少一种得自不同于 (1) 和 (2) 的可聚合的烯键式不饱和单体单元。

28、权利要求 27 的成膜用组合物，其中 (3) 选自乙烯基芳族单体，(甲基)丙烯酸的烷基酯及其混合物。

29、权利要求 20 的成膜用组合物，其中聚合粘合剂 (a) 的酸值在 0-50 mg KOH/g 的范围内。

30、权利要求 20 的成膜用组合物，其中聚合粘合剂 (a) 在成膜用组合物中的存在量为 55-99 wt%，以成膜用组合物中的树脂固体的总重量计。

31、权利要求 20 的成膜用组合物，其中交联剂 (b) 选自封端异氰酸酯，氨基塑料树脂，及其混合物。

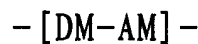
32、权利要求 31 的成膜用组合物，其中交联剂 (b) 是用 3,5-二甲基吡唑可逆性封端的 1,6-亚己基二异氰酸酯的异氰脲酸酯。

33、权利要求 20 的成膜用组合物，其中交联剂 (b) 在成膜用组合物

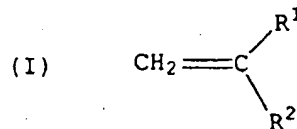
中的存在量为 1-45 wt%，以成膜用组合物中存在的树脂固体的总重量计。

34、一种多组分复合涂层组合物，该组合物包括着色成膜用组合物沉积的底涂层和涂敷在底涂层上面的透明顶涂层组合物，其中透明顶涂层由基本上不含有机溶剂的澄清成膜用组合物沉积而成，所说的顶涂层成膜用组合物含有可固化性含水成膜用组合物，该组合物含有：

(a) 起聚合粘合剂作用的含有两个或更多个反应活性官能团的共聚物，所说的共聚物含有至少 30 mol% 具有以下交替结构单元的残基：



其中 DM 表示来自给体单体的残基，并且 AM 表示来自受体单体的残基；共聚物的至少 15mol% 含有具有以下结构 (I) 的给体单体：



其中  $\text{R}^1$  是直链或支链  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$  烷基； $\text{R}^2$  选自甲基，直链、环状或支链  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{20}$  烷基、链烯基、芳基、烷芳基和芳烷基；和

(b) 交联剂，其具有至少两个对 (a) 的反应活性基团呈反应活性的官能团。

35、权利要求 34 的多组分复合涂层组合物，其中共聚物的至少 15mol% 含有丙烯酸型单体作为受体单体。

36、权利要求 34 的多组分复合涂层组合物，其中共聚物含有至少一种盐基团或成盐基团。

37、权利要求 34 的多组分复合涂层组合物，其中共聚物含有羟基官能团。

38、权利要求 34 的多组分复合涂层组合物，其中共聚物基本上不含马来酸酯单体链段和富马酸酯单体链段。

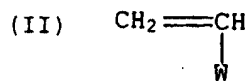
39、权利要求 34 的多组分复合涂层组合物，其中共聚物组合物基本上不含路易斯酸和过渡金属。

40、权利要求 34 的多组分复合涂层组合物，其中给体单体是选自异丁烯、二异丁烯和二聚戊烯中的一种或多种，非必须地与苯乙烯、取

代的苯乙烯、甲基苯乙烯、乙烯基醚和乙烯基吡啶相组合。

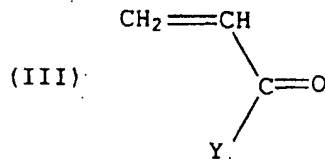
41、权利要求 34 的多组分复合涂层组合物，其中结构 I 的给体单体选自异丁烯，二异丁烯，二聚戊烯，及其混合物。

42、权利要求 34 的多组分复合涂层组合物，其中受体单体含有一种或多种以下结构 (II) 所述的单体：



其中 W 选自  $-\text{CN}$ 、 $-\text{X}$  和  $-\text{C}(=\text{O})-\text{Y}$ ，其中 Y 选自  $-\text{NR}^3_2$ 、 $-\text{O}-\text{R}^5-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{NR}^3_2$  和  $-\text{OR}^4$ ； $\text{R}^3$  选自 H、直链或支链  $\text{C}_1-\text{C}_{20}$  烷基和直链或支链  $\text{C}_1-\text{C}_{20}$  烷基醇； $\text{R}^4$  选自 H、聚(氧化乙烯)、聚(氧化丙烯)、聚(己酸内酯)、直链或支链  $\text{C}_1-\text{C}_{20}$  烷基、烷基醇、芳基、烷芳基和芳烷基、直链或支链  $\text{C}_1-\text{C}_{20}$  氟烷基、氟芳基、氟烷芳基和氟芳烷基和聚硅氧烷基团； $\text{R}^5$  是二价直链或支链  $\text{C}_1-\text{C}_{20}$  烷基连接基；并且 X 是卤基。

43、权利要求 35 的多组分复合涂层组合物，其中丙烯酸型单体是一种或多种以下结构 (III) 所述的单体：



其中 Y 选自酰胺，噁唑啉，乙酰乙酸酯，封端异氰酸酯，氨基甲酸酯， $-\text{NR}^3_2$ 、 $-\text{O}-\text{R}^5-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{NR}^3_2$  和  $-\text{OR}^4$  中的至少一种官能团； $\text{R}^3$  选自 H、直链或支链  $\text{C}_1-\text{C}_{20}$  烷基和直链或支链  $\text{C}_1-\text{C}_{20}$  烷基醇； $\text{R}^4$  选自 H、聚(氧化乙烯)、聚(氧化丙烯)、直链或支链  $\text{C}_1-\text{C}_{20}$  烷基、烷基醇、芳基、烷芳基和芳烷基、直链或支链  $\text{C}_1-\text{C}_{20}$  氟烷基、氟芳基和氟芳烷基和聚硅氧烷基团；并且  $\text{R}^5$  是二价直链或支链  $\text{C}_1-\text{C}_{20}$  烷基连接基。

44、权利要求 36 的多组分复合涂层组合物，其中盐基团选自羧酸盐，胺盐，季铵，季磷和叔硫。

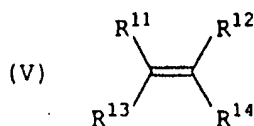
45、权利要求 34 的多组分复合涂层组合物，其中共聚物的分子量为 250-100,000。

46、权利要求 34 的多组分复合涂层组合物，其中共聚物的多分散性指数为小于 4。

47、权利要求 34 的多组分复合涂层组合物，其中交替结构单元占共聚物的至少 50 mol%。

48、权利要求 34 的多组分复合涂层组合物，其中受体单体是选自丙烯酸羟基乙酯，丙烯酸羟基丙酯，丙烯酸 4-羟基丁酯，丙烯酸，丙烯酸甲酯，丙烯酸乙酯，丙烯酸丁酯，丙烯酸异丁酯，丙烯酸异冰片酯，丙烯酸二甲基氨基乙酯，丙烯酰胺，三氟氯乙烯，丙烯酸缩水甘油酯，丙烯酸 2-乙基己酯和正丁氧基甲基丙烯酰胺中的一种或多种。

49、权利要求 34 的多组分复合涂层组合物，其中共聚物含有一种或多种得自以下通式 V 的其它烯键式不饱和单体的残基：



其中  $R^{11}$ 、 $R^{12}$  和  $R^{14}$  独立地选自 H， $CF_3$ ，1-20 碳原子的直链或支链烷基、芳基，2-10 碳原子的不饱和直链或支链链烯基或链炔基，取代有卤素的 2-6 碳原子不饱和直链或支链链烯基， $C_3-C_8$  环烷基，杂环基和苯基； $R^{13}$  选自 H， $C_1-C_6$  烷基和  $COOR^{15}$ ，其中  $R^{15}$  选自 H，碱金属， $C_1-C_6$  烷基和芳基。

50、权利要求 49 的多组分复合涂层组合物，其中其它烯键式不饱和单体是选自甲基丙烯酸型单体和烯丙型单体中的一种或多种。

51、权利要求 34 的多组分复合涂层组合物，其中聚合粘合剂 (a) 的官能团选自羟基，氨基甲酸酯，封端异氰酸酯，伯胺，仲胺，酰胺，脲，氨基甲酸酯，乙烯基基团及其混合物。

52、权利要求 51 的多组分复合涂层组合物，其中聚合粘合剂 (a) 含有氨基甲酸酯官能团。

53、权利要求 34 的多组分复合涂层组合物，其中聚合粘合剂 (a) 是含有以下单体单元的聚合物：

(1) 得自至少一种可聚合的、含有酸官能团的烯键式不饱和单体单元，其中所说的酸官能团随后至少部分地用碱中和，形成羧酸盐基团；和

(2) 得自至少一种可聚合的、含有官能团的烯键式不饱和单体单

元，该单体中不含酸官能团。

54、权利要求 53 的多组分复合涂层组合物，其中 (1) 包括含有羧酸基团的烯键式不饱和单体。

55、权利要求 54 的多组分复合涂层组合物，其中 (1) 选自丙烯酸，甲基丙烯酸，及其混合物。

56、权利要求 53 的多组分复合涂层组合物，其中 (1) 在聚合粘合剂 (a) 中的存在量足够提供最高为 50 mg KOH/g 的酸值。

57、权利要求 53 的多组分复合涂层组合物，其中 (2) 包括至少一种羟基烷基官能的单体，选自(甲基)丙烯酸羟基乙酯，(甲基)丙烯酸羟基丙酯，(甲基)丙烯酸 4-羟基丁酯及其混合物。

58、权利要求 53 的多组分复合涂层组合物，其中 (2) 包括烯键式不饱和、 $\beta$ -羟基酯官能的单体。

59、权利要求 58 的多组分复合涂层组合物，其中烯键式不饱和、 $\beta$ -羟基酯官能的单体包括选自以下反应物的反应产物：

(1) 烯键式不饱和的环氧官能的单体和具有至少 5 个碳原子的饱和羧酸；及

(2) 烯键式不饱和的酸官能的单体和含有至少 5 个碳原子的环氧化合物，该环氧化合物不与烯键式不饱和的酸官能的单体聚合。

60、权利要求 53 的多组分复合涂层组合物，其中聚合粘合剂 (a) 的单体单元还包括 (3)：至少一种得自不同于 (1) 和 (2) 的可聚合的烯键式不饱和单体单元。

61、权利要求 60 的多组分复合涂层组合物，其中 (3) 选自乙烯基芳族单体，(甲基)丙烯酸的烷基酯及其混合物。

62、权利要求 53 的多组分复合涂层组合物，其中聚合粘合剂 (a) 的酸值在 0-50 mg KOH/g 的范围内。

63、权利要求 53 的多组分复合涂层组合物，其中聚合粘合剂 (a) 在澄清成膜用组合物中的存在量为 55-99 wt%，以澄清成膜用组合物中的树脂固体的总重量计。

64、权利要求 53 的多组分复合涂层组合物，其中交联剂 (b) 选自封

端异氰酸酯，氨基塑料树脂，及其混合物。

65、权利要求 64 的多组分复合涂层组合物，其中交联剂 (b) 是用 3,5-二甲基吡唑可逆性封端的 1,6-亚己基二异氰酸酯的异氰脲酸酯。

66、权利要求 53 的多组分复合涂层组合物，其中交联剂 (b) 在澄清成膜用组合物中的存在量为 1-45 wt%，以澄清成膜用组合物中存在的树脂固体的总重量计。

## 含有异丁烯共聚物的水性组合物

### 1. 技术领域

本发明总的来说涉及水性热固性组合物，该组合物含有乙烯基单体的共聚物。更具体说，本发明涉及水性热固性组合物，该组合物含有异丁烯型单体的官能性共聚物。

### 2. 背景技术

减少涂料组合物的环境影响，具体说是与在其使用过程中与挥发性有机物排入空气中有关的环境影响，已经成为不间断研究的对象并且近年来有了发展。因此，高固体含量的水性涂料越来越引起人们的兴趣，这部分归因于它们所固有的低挥发性有机物含量(VOC)，从而可以明显减少涂敷过程中的空气排放。尽管热塑性和热固性涂料组合物都可商购获得，但热固性涂料一般来说是更合意的，因为它们具有优越的物理性能，例如，硬度和耐溶剂性。

低 VOC 涂料在汽车原始设备制造(OEM)市场中是特别合意的，因为所用的涂料具有相对大的体积。然而，除了要求低 VOC 含量外，汽车制造商对所用的涂层具有非常严格的性能要求。例如，汽车 OEM 透明顶涂层一般要求同时具有良好的外部耐久性、耐酸侵蚀性和耐水斑性及出色的光泽和外观。尽管液体顶涂层涂料含有，例如，封端多异氰酸酯和多元醇组分，可以提供这些性能，但它们具有不合意的缺陷，即相对于较高固体含量的液体涂料或粉末涂料而言具有较高的 VOC 含量，而较高固体含量的液体涂料或粉末涂料具有基本上零的 VOC 含量。

涂料组合物中使用的官能性聚合物一般是无规共聚物，其中含有含官能团的丙烯酸型和/或甲基丙烯酸型单体。这种官能性共聚物中可以含有具有各自不同官能当量和聚合物链结构的聚合物分子的混合物。在这种共聚物中，官能团无规地沿着聚合物链排列。此外，官能团的量不

能在聚合物分子中等分，以致于一些聚合物分子可能实际上不含官能团。

在热固性组合物中，三维交联网络的形成取决于官能当量以及含有它的各自聚合物分子的体系结构。具有很少或者不含反应活性官能团（或者具有不太可能参与交联反应的官能团，由于它们沿着聚合物链排列）的聚合物分子会对三维交联网络的形成起很少作用或者不起作用，从而导致最终形成的热固性涂层的交联密度降低和物理性质不能达到最佳。

很多专利表示出可以在涂布组合物中使用含异丁烯的聚合物的潜力。例如，US 专利 6,114,489 (Vicari 等)公开了一种涂料组合物，其含有官能性丙烯酸树脂粘合剂；能够与丙烯酸型粘合剂的官能团反应的共反应物；脱气剂和高支化型聚酯流动和均化剂。异丁烯被提出可以作为在丙烯酸型粘合剂中的潜在共聚单体使用，作为长系列单体的一部分。US 专利 5,552,487 (Clark 等)公开了粉末涂料组合物，其含有具有反应活性官能团的共聚物和能够与共聚物反应活性官能团反应的适宜的交联剂。该共聚物是将官能性单体与其它单体共聚合来制备的，异丁烯是所列的很多可能的潜在共聚单体中的一种。虽然在很多专利中只引用了两篇来表示使用异丁烯性共聚单体的可能性，但没有一篇真正显示或公开了这种共聚物的实施例。

没有发现涂料组合物中含有含异丁烯型单体的共聚物的实例，这个事实最可能的原因是归于异丁烯对丙烯酸型和甲基丙烯酸型单体通常没有反应活性。单体的反应竞聚比可以使用 Alfrey-Price Q-e 值来计算 (Robert Z. Greenley, Polymer Handbook, 第 4 版, Brandrup; Immergut and Gulke, 编者, Wiley & Sons, New York, NY, pp. 309-319 (1999) )。计算可以使用下式 I 和 II 来进行：

$$\text{I} \quad r_1 = (Q_1/Q_2) \exp \{-e_1(e_1 - e_2)\}$$

$$\text{II} \quad r_2 = (Q_2/Q_1) \exp \{-e_2(e_2 - e_1)\}$$

其中  $r_1$  和  $r_2$  是单体 1 和 2 的各自的反应竞聚比，并且  $Q_1$  和  $Q_2$  及  $e_1$  和  $e_2$  是各自单体的各自反应活性和极性值 (O'dian, Principals of

Polymerization, 第3版, Wiley-Interscience, New York, NY, 第6章, pp. 452-467 和 489-491 (1991) )。表1显示了所选单体与异丁烯的计算反应竞聚比:

表 1

单体	$r_1$ (异丁烯)	$r_2$
丙烯酸甲酯	0.10	13.67
甲基丙烯酸缩水甘油酯	0.08	34.17
甲基丙烯酸	0.09	39.71

正如聚合物化学领域的技术人员可以领会的, 当  $r_1$  近似 0 并且  $r_2$  具有 10 或更大的值时, 单体 2 对于两个单体都是反应活性的并且单体 1 对两个单体都不是反应活性的。换句话说, 制备具有两种单体都具有显著量的共聚物是极其困难的。因而找不到含有含异丁烯型单体的共聚物的涂料组合物的实施例也就不足为怪了, 因为这些单体不趋于共聚。

在一些情形中, 据观察不容易均聚的单体能够彼此快速共聚。最典型的情况出现在当将强电子供给单体与强电子接受单体混合时, 从中经过自由基引发后产生规则的交替共聚物。马来酸酐是广泛使用的强电子接受单体的实例并且苯乙烯和乙烯基醚是电子供给单体的典型实例。诸如马来酸酐-苯乙烯等的体系, 已知可以形成电荷转移络合物, 其倾向于在引发之前将单体放在交替序列中。使用自由基引发剂将有序的单体“缚结”在一起, 形成交替共聚物 (Cowie, *Alternating Copolymers*, Plenum, New York (1985))。

US 专利 2,378,629 (Hanford) 和 4,151,336 (Sackman 等) 公开了即使当将中度电子供给单体, 如二异丁烯, 与强电子受体单体, 如马来酸酐共聚也产生交替共聚物。

当将中等电子供给单体, 如异丁烯, 与中等电子接受单体, 如丙烯酸酯, 共聚时导致电子供给单体的差的掺入。例如, 异丁烯 (IB) 和丙烯酸型单体的自由基共聚导致产生的共聚物含有不超过 20-30% 的 IB 并且

具有低分子量，这是由于 IB 的链转移下降。这种 IB 共聚的实例在 US 专利 2,411,599 (Sparks 等) 和 2,531,196 (Brubaker 等) 中有所公开。

共轭单体，例如丙烯酸酯和丙烯腈，据显示在路易斯酸如卤化烷基铝的存在下，与诸如丙烯、异丁烯和苯乙烯等的单体反应，得到 1:1 的交替共聚物。当路易斯酸与丙烯酸酯的浓度比为 0.9 并且 IB 的浓度大于丙烯酸酯的浓度时，获得交替共聚物 (Hirooka 等, *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, 11,1281(1973) )。金属卤化物可通过与单体络合而改变单体的反应活性。电子给体单体-电子受体单体-金属卤化物络合物导致交替共聚物 (Mashita 等, *Polymer*, Vol.36, No.15, pp.2973-2982, (1995))。

IB 和丙烯酸甲酯(MA)的共聚物也可以通过使用倍半氯化乙基铝和过氧化 2-甲基戊酰基作为引发体系来获得。所得的共聚物具有交替结构，在  $\text{EtAlCl}_2$  (10 摩尔%，相对于 MA) 的存在下具有低的 (Kuntz 等, *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, 16,1747(1978) ) 或高的全同立构规整度 (Florjanczyk 等, *Makromol Chem.*, 183,1081(1982) )。

IB 与丙烯酸酯的共聚物的另一种制作方法涉及使用卤化烷基硼，据发现其在形成交替共聚物中比卤化烷基铝更具活性。所得的共聚物是具有高拉伸强度和高热分解温度的弹性体，具有良好的耐油性，特别是在高温下 (Mashita 等, *聚合物*, 36,2983(1995))。

US 专利 5,807,937 (Matyjaszewski 等) 公开了一种使用原子转移自由基聚合 (ATRP) 过程制作异丁烯和丙烯酸甲酯的交替共聚物的方法。该方法需要使用适宜的 ATRP 引发剂，如 1-苯基乙基溴化物，和适宜的过渡金属盐，如具有配位体的  $\text{CuBr}$ ，其中配位体如 2,2'-联吡啶，以便进行聚合过程中的复杂的氧化还原引发和增长步骤。

当使用路易斯酸或 ATRP 引发体系时，只能获得含有相对高含量 (> 30 mol %) IB 和丙烯酸酯的共聚物。为使聚合物商业上可用，由这些工艺生产聚合物需要花费进行清除的成本和时间，以便除去过渡金属盐和/或路易斯酸的残留物。

含有与共聚物掺和的路易斯酸和/或过渡金属的共聚物组合物，当

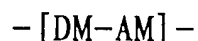
在涂料组合物中商业使用时，可以具有许多缺陷。首先，一些路易斯酸和过渡金属是毒性的，并且如果将它们沥滤出共聚物并进入环境中，则将具有不利的环境影响。其次，在涂布应用中，当将涂层暴置于 UV 光线中时，路易斯酸和过渡金属会导致颜色稳定性差或者简单地通过其它反应或相互作用引起涂层变色。此外，路易斯酸和过渡金属可以与涂料制剂中的其它成分反应，导致产生不期望的性能，如造成所给的涂料制剂的保质期缩短。

期望开发一种水性热固性组合物，其含有具有定义明确的聚合物链结构的官能性共聚物。具体说，含有异丁烯型单体的基本上不含路易斯酸和过渡金属的交替共聚物是合意的。这种组合物能够具有较低的 VOC 含量以及有利性能的组合，特别是在涂布应用中。

### 发明内容

本发明涉及一种水性热固性组合物，该组合物含有共聚物组合物和交联剂。具体说，本发明提供一种可固化性含水成膜用组合物，该组合物含有：

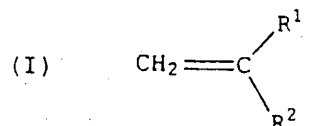
(a) 起聚合粘合剂作用的含有两个或更多个反应活性官能团的共聚物，所说的共聚物含有至少 30 mol% 具有以下交替结构单元的残基：



其中 DM 表示来自给体单体的残基，并且 AM 表示来自受体单体的残基；和

(b) 固化剂，其具有至少两个对 (a) 的反应活性基团呈反应活性的官能团。

共聚物的至少 15mol% 含有具有以下结构 (I) 的给体单体：



其中  $\text{R}^1$  是直链或支链  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$  烷基； $\text{R}^2$  选自甲基，直链、环状或支链  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{20}$  烷基、链烯基、芳基、烷芳基和芳烷基。

在一个具体实施方案中，共聚物的至少 15mol% 含有丙烯酸型单体作

为受体单体。该共聚物可以含有至少一种盐基团或成盐基团，以便有助于在水中的分散性。共聚物组合物中优选基本上不含路易斯酸和过渡金属。

本发明还涉及一种多组分复合涂层组合物，该组合物含有由着色成膜用组合物沉积的底涂层和涂敷在底涂层上面的透明顶涂层。顶涂层是如上所述的成膜用组合物。

### 具体实施方式

操作实施例中的除外，或者有另外的说明，说明书和权利要求书中所用的指示成分数量、反应条件等的所有数值或表达式应当理解为，在所有情形中都被术语“约”所修饰。本专利申请中公开了各种数值范围。因为这些范围是连续的，因而它们包括位于最小和最大数值之间的每一个数值。除非有另外特别的指示，本申请中的各种数值范围是近似值。

本文中所用的术语“共聚物组合物”意指含有合成型共聚物以及得自引发剂、催化剂和附随共聚物合成的其它材料的残基，但不是共价掺入其中的。这些被认为是共聚物组合物一部分的残基和其它构成一般与共聚物相混合或共混，以致于当在容器之间或者在溶剂或分散介质之间传递时它们趋于保留在共聚物中。

本文中所用的术语“基本上不含”意指物料以附带的杂质的形式存在。换句话说，该物料不是特意添加至所指的组合物中的，而是可能因为随着一部分有用的组合物组分以杂质的形式带入，而以次要量或不重要量存在。

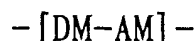
术语“给体单体”和“受体单体”在本申请中通篇使用。对本发明而言，术语“给体单体”意指具有可聚合、烯键式不饱和基团的单体，其中所说的基团在烯式双键具有相对高的电子密度，并且术语“受体单体”意指具有可聚合、烯键式不饱和基团的单体，其中所说的基团在烯式双键中具有相对低的电子密度。这个概念通过 Alfrey-Price Q-e 方案定量至一定的程度 (Robert Z. Greenley, Polymer Handbook, 第 4 版, Brandrup, Immergut and Gulke, 编者, Wiley & Sons, New York, NY,

pp. 309-319 (1999))。本文中提及的所有  $e$  值都是 Polymer Handbook 中所出现的，除非有另外的说明。

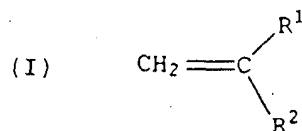
在 Q-e 方案中，Q 反映单体的反应活性并且  $e$  表示单体的极性，由此显示给定单体的可聚合、烯键式不饱和基团的电子密度。正值  $e$  说明单体具有相对低的电子密度并且是受体单体，如对马来酸酐的情形中，其具有的  $e$  值为 3.69。低值或负值  $e$  说明单体具有相对高的电子密度并且是给体单体，如对乙烯基乙基醚的情形中，其具有的  $e$  值为 -1.80。

如本文所指出的，强受体单体包括那些  $e$  值大于 2.0 的单体。术语“温和受体单体”包括那些  $e$  值大于 0.5 的单体，最高至并且包括那些  $e$  值为 2.0 的单体。相反，术语“强给体单体”包括那些  $e$  值小于 -1.5 的单体并且术语“温和给体单体”包括那些  $e$  值小于 0.5 的单体至那些  $e$  值为 -1.5 的单体。

本发明涉及一种含有共聚物组合物作为聚合粘合剂的水性热固性组合物，其中所说的共聚物组合物含有含官能团的共聚物，该共聚物具有至少 30 mol %、在很多情形中至少 40 mol %、一般至少 50 mol %、在一些情形中至少 60 mol % 并且在其它情形中至少 75 mol % 的共聚物残基，其中所说的共聚物残基得自给体单体-受体单体对的交替性序列，具有以下结构的交替性单体残基单元：



其中 DM 表示来自给体单体的残基并且 AM 表示来自受体单体的残基。共聚物可以是 DM 和 AM 的 100% 交替共聚物。更具体说，共聚物的至少 15mol% 含有给体单体，其是异丁烯-型单体，具有以下结构 (I)：



其中  $\text{R}^1$  是直链或支链  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$  烷基； $\text{R}^2$  是甲基，直链、环状或支链  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{20}$  烷基、链烯基、芳基、烷芳基和芳烷基中的一种或多种。在一个具体的实施方案中，共聚物的至少 15mol% 含有丙烯酸型单体作为受体单体。基团  $\text{R}^2$  可以包括选自羟基，环氧，羧酸，醚，氨基甲酸酯和酰胺中的一种

或多种官能团。

本发明的热固性组合物通常具有 VOC 含量小于 4 wt%，一般小于 3.5 wt% 并且很多时候小于 3 wt%。

注意，本发明的共聚物是掺入相对多部分的温和给体单体(如结构 I 所述)和温和受体单体(其是丙烯酸型单体)的交替性残基的共聚物。表 2 中列举了其 e 值被公开、可以作为结构 I 所述单体和丙烯酸型单体包含在本发明中的单体的非限定性实例。

表 2

所选单体的 Alfrey-Price e 值

单体	e 值
结构 1 的单体	
异丁烯	-1.20 <sup>1</sup>
二异丁烯	0.49 <sup>2</sup>
丙烯酸型单体	
丙烯酸	0.88 <sup>1</sup>
丙烯酰胺	0.54 <sup>1</sup>
丙烯腈	1.23 <sup>1</sup>
丙烯酸甲酯	0.64 <sup>1</sup>
丙烯酸乙酯	0.55 <sup>1</sup>
丙烯酸丁酯	0.85 <sup>1</sup>
丙烯酸苄酯	1.13 <sup>1</sup>
丙烯酸缩水甘油酯	1.28 <sup>1</sup>

<sup>1</sup> Polymer Handbook, 第 4 版(1999)

<sup>2</sup> Rzaev 等, Eur. Polym. J., Vol. 24, No. 7, pp. 981-985 (1998)

一般来说，用作本发明成膜用组合物中的聚合粘合剂的共聚物是基本上不含马来酸酯单体残基和富马酸酯单体残基的，它们通常具有大于 2.0 的 e 值。这些类型的多官能性单体给共聚物提供太多的官能团。由此可以产生问题，例如，在涂层中，由于共聚物的过度官能性，热固性组合物具有短的保质期。

此外，本发明共聚物组合物基本上不含过渡金属和路易斯酸，它们

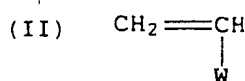
如上所述在现有技术中被使用来制作温和给体单体和温和受体单体的交替共聚物。本发明在制备本发明的共聚物组合物中不利用过渡金属或路易斯酸辅剂，因此，就无需在聚合之后将它们除去并且所得的共聚物组合物不会遭受含有过渡金属或路易斯酸时所固有的缺陷。

在制备共聚物时可以使用任何适宜的给体单体。可以使用的适宜的给体单体包括强给体单体和温和给体单体。温和给体单体特别适合用于制备交替共聚物。共聚物中可以含有结构 I 所述的温和给体单体，如异丁烯和二异丁烯，二聚戊烯和异戊二烯醇 (isoprenol)，并且可以附加地含有其它适宜的温和给体单体。结构 I 的温和给体单体在共聚物组合物中的存在量为至少 15 mol%，在一些情形中至少 25 mol%，一般至少 30 mol% 并且在一些情形中至少 35 mol%。结构 I 的温和给体单体在共聚物组合物中的存在量最多为 50 mol%，在一些情形中最多为 47.5 mol%，一般最多为 45 mol% 并且在一些情形中最多为 40 mol%。结构 I 温和给体单体的使用量由欲掺入共聚物组合物的特性来决定。得自结构 I 温和给体单体的残基在共聚物组合物中的存在量可以是包含上述数值的任何数值范围。

可以在制备共聚物中使用的适宜的其它给体单体包括，但不限于，乙烯、丁烯、苯乙烯、取代的苯乙烯、甲基苯乙烯、取代的苯乙烯、乙烯基醚、乙烯基酯、乙烯基吡啶、二乙烯基苯、乙烯基萘和二乙烯基萘。乙烯基酯包括羧酸的乙烯基酯，包括但不限于，乙酸乙烯酯、丁酸乙烯酯，乙烯基 3,4-二甲氧基苯甲酸酯和乙烯基苯甲酸酯。其它给体单体的使用是非必须的；当存在其它给体单体时，它们的存在量为共聚物组合物的至少 0.01 mol%，通常是至少 0.1 mol%，一般是至少 1mol%，并且在一些情形中至少 2 mol%。其它给体单体的存在量可以最多为 25 mol%，在一些情形中最多为 20 mol%，一般最多为 10 mol% 并且在一些情形中最多为 5 mol%。其它给体单体的使用量由欲掺入共聚物组合物的特性来决定。得自其它给体单体的残基在共聚物组合物中的存在量可以是包含上述数值的任何数值范围。

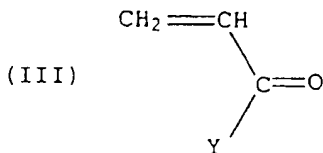
共聚物组合物沿共聚物链含有受体单体作为交替给体单体-受体单

体单元的一部分。应当理解的是，在制备共聚物中使用的受体单体不能认为是路易斯酸，如上所述，使用路易斯酸作为催化剂在本发明中是不期望的。可以使用任何适宜的受体单体。适宜的受体单体包括强受体单体和温和受体单体。适宜的受体单体的一类非限定性实例是由以下结构(II)所示的单体：



其中 W 选自  $-\text{CN}$ 、 $-\text{X}$  和  $-\text{C}(=\text{O})-\text{Y}$ ，其中 Y 选自  $-\text{NR}^3_2$ 、 $-\text{O}-\text{R}^5-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{NR}^3_2$  和  $-\text{OR}^4$ ； $\text{R}^3$  选自 H、直链或支链  $\text{C}_1-\text{C}_{20}$  烷基和直链或支链  $\text{C}_1-\text{C}_{20}$  烷基醇； $\text{R}^4$  选自 H、聚(氧化乙烯)、聚(氧化丙烯)、直链或支链  $\text{C}_1-\text{C}_{20}$  烷基、烷基醇、芳基和芳烷基、直链或支链  $\text{C}_1-\text{C}_{20}$  氟烷基、氟芳基和氟芳烷基和聚硅氧烷基团； $\text{R}^5$  是二价直链或支链  $\text{C}_1-\text{C}_{20}$  烷基连接基；并且 X 是卤化物。

可以包含在本发明共聚物组合物中的一类温和受体单体是丙烯酸型受体单体。适宜的丙烯酸型受体单体包括以下结构(III)所述的单体：



其中 Y 选自  $-\text{NR}^3_2$ 、 $-\text{O}-\text{R}^5-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{NR}^3_2$  和  $-\text{OR}^4$ ； $\text{R}^3$  选自 H、直链或支链  $\text{C}_1-\text{C}_{20}$  烷基和直链或支链  $\text{C}_1-\text{C}_{20}$  烷基醇； $\text{R}^4$  选自 H、聚(氧化乙烯)、聚(氧化丙烯)、直链或支链  $\text{C}_1-\text{C}_{20}$  烷基、烷基醇、芳基和芳烷基、直链或支链  $\text{C}_1-\text{C}_{20}$  氟烷基、氟芳基和氟芳烷基和聚硅氧烷基团；并且  $\text{R}^5$  是二价直链或支链  $\text{C}_1-\text{C}_{20}$  烷基连接基。

特别适用的丙烯酸型受体单体是由结构 III 所述的单体，其中 Y 包括选自羟基，酰胺，噁唑啉，乙酰乙酸酯，封端异氰酸酯，氨基甲酸酯和胺中的至少一种官能团。使用本领域已知的技术，可以将 Y 基团转化成盐基团，选自羧酸盐，胺盐，季铵，季磷和叔铈。

适宜的受体单体的实例包括，但不限于，丙烯酸羟基乙酯，丙烯酸羟基丙酯，丙烯酸 4-羟基丁酯，丙烯酸，丙烯酸甲酯，丙烯酸乙酯，丙烯酸丁酯，丙烯酸异丁酯，丙烯酸异冰片酯，丙烯酸二甲基氨基乙酯，

丙烯酰胺, 丙烯酸全氟甲基乙酯, 丙烯酸全氟乙基乙酯, 丙烯酸全氟丁基乙酯, 丙烯酸三氟甲基苄酯, 全氟烷基乙基, 丙烯酰氧基烷基末端的聚二甲基硅氧烷, 丙烯酰氧基烷基三(三甲基甲硅烷氧基硅烷)和丙烯酰氧基烷基三甲基甲硅烷氧基末端的聚氧化乙烯, 氯三氟乙烯, 丙烯酸缩水甘油酯, 丙烯酸 2-乙基己酯, 和正-丁氧基甲基丙烯酰胺。

结构 III 的丙烯酸型受体单体在共聚物组合物中的存在量可以为至少 15 mol %, 在一些情形中至少 25 mol %, 一般至少 30 mol %, 并且在一些情形中至少 35 mol %。结构 III 的丙烯酸型受体单体在共聚物组合物中的存在量可以为最多 50 mol %, 在一些情形中最多为 47.5 mol %, 一般最多为 45 mol %, 并且在一些情形中最多为 40 mol %。结构 III 丙烯酸型受体单体的使用量由欲掺入共聚物组合物的特性来决定。得自结构 III 丙烯酸型受体单体的残基在共聚物组合物中的存在量可以是包含上述数值的任何数值范围。

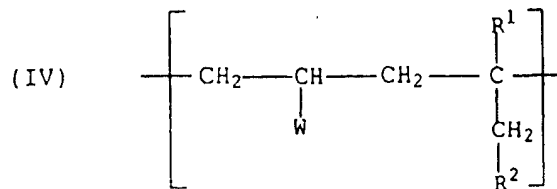
可以在共聚物中使用的适宜的其它温和受体单体包括, 但不限于, 丙烯腈, 甲基丙烯腈, 乙烯基卤化物, 巴豆酸, 乙烯基烷基磺酸酯和丙烯醛。乙烯基卤化物包括, 但不限于, 氯乙烯和偏二氟乙烯。其它温和受体单体的使用是非必须的, 当存在其它温和受体单体时, 它们的存在量为共聚物组合物的至少 0.01 mol %, 通常是至少 0.1 mol %, 一般至少 1 mol %, 并且在一些情形中至少 2 mol %。其它受体单体的存在量可以为最多 35 mol %, 在一些情形中最多为 25 mol %, 一般最多为 15 mol %, 并且在一些情形中最多为 10 mol %。其它受体单体的使用量由欲掺入共聚物组合物的特性来决定。得自其它受体单体的残基在共聚物组合物中的存在量可以是包含上述数值的任何数值范围。

共聚物的分子量为至少 250, 在很多情形中至少 500, 一般至少 1,000, 并且在一些情形中至少 2,000。本发明共聚物的分子量可以最高为 1,000,000, 在很多情形中最高为 500,000, 一般最高为 100,000, 并且在一些情形中最高为 50,000。某些应用要求本发明共聚物的分子量不超过 30,000, 在一些情形中不超过 25,000, 在其它情形中不超过 20,000, 并且在某些情形中不超过 16,000。共聚物的分子量基于欲掺

入共聚物组合物的特性来选择。共聚物的分子量可以是在包含上述数值的任何数值范围内变化。

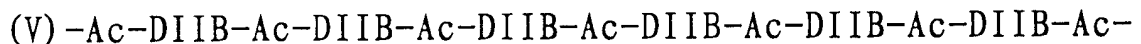
共聚物的多分散性指数(PDI)不总是关键。共聚物的多分散性指数通常为小于4, 在很多情形中小于3.5, 一般小于3, 并且在一些情形中小于2.5。本文和权利要求书中所用的术语“多分散性指数”是由以下等式测定的: (重均分子量( $M_w$ )/数均分子量( $M_n$ ))。单分散性聚合物的PDI为1.0。此外, 本文中所用的 $M_n$ 和 $M_w$ 是使用聚苯乙烯标准通过凝胶渗透色谱法测定的。

在本发明的一个实施方案中, 在共聚物组合物中, 给体单体-受体单体对的交替序列是具有以下交替结构IV的残基:

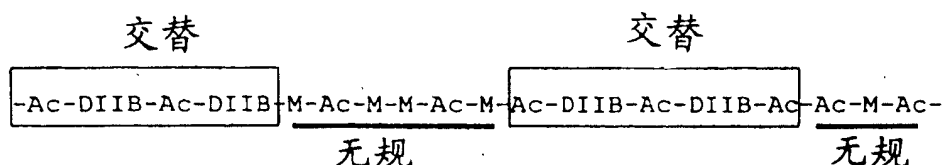


其中 $R^1$ ,  $R^2$ 和W如上定义。一个特别优选的实施方案是其中含有基团W的单体残基得自于一种或多种丙烯酸型单体, 并且含有基团 $R^1$ 和 $R^2$ 的单体残基得自于二异丁烯、异丁烯、二聚戊烯和异戊二烯醇中的一种或其组合。本发明的共聚物组合物中还可以含有其它可聚合的烯键式不饱和单体。

在本发明水性成膜用组合物中用作聚合粘合剂(a)的共聚物可以具有在交替性体系结构中全部是掺入的单体残基。具有二异丁烯(DIIB)和丙烯酸型单体(Ac)100%交替性体系结构的共聚物链段的一个非限定性实例由以下结构V所示:



然而, 在大部分情形中, 共聚物可以含有交替性链段和无规链段, 如结构VI所示的, 其是DIIB、Ac和其它单体M的共聚物:



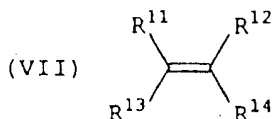
结构 VI 显示了本发明的一个实施方案，其中共聚物可以含有如方框内所示的交替性链段和下划线链段所示的无规链段。

共聚物的无规链段可以含有没有被通过交替性体系结构方式掺入共聚物组合物中的给体或受体单体残基。共聚物组合物的无规链段还可以含有得自其它烯键式不饱和单体的残基。如本文所述，所有针对得自给体单体-受体单体对交替性序列的聚合物链段的引用意指包括如结构 VI 方框内所示的单体残基的链段。

其它烯键式不饱和单体包括传统上没有被分类作受体单体或给体单体的任何适宜的单体。

其它烯键式不饱和单体(结构 VI 中的残基 M)得自至少一种烯键式不饱和、可自由基聚合的单体。本文和权利要求书中所用的“烯键式不饱和、可自由基聚合的单体”和类似术语，意指包括乙烯基单体，烯丙型单体，烯炔和其它可自由基聚合且没有被分类为给体单体或受体单体的烯键式不饱和单体。

乙烯基单体类单体(从中可以获得 M)包括，但不限于，得自以下通式 VII 所示单体的单体残基：



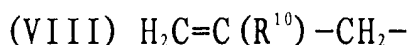
其中  $R^{11}$ 、 $R^{12}$  和  $R^{14}$  独立地选自 H， $CF_3$ ，1-20 碳原子的直链或支链烷基、芳基，2-10 碳原子的不饱和直链或支链链烯基或链炔基，取代有卤素的 2-6 碳原子不饱和直链或支链链烯基， $C_3$ - $C_8$  环烷基，杂环基和苯基； $R^{13}$  选自 H， $C_1$ - $C_6$  烷基和  $COOR^{15}$ ，其中  $R^{15}$  选自 H，碱金属， $C_1$ - $C_6$  烷基，缩水甘油基和芳基。

可以在共聚物(a)中使用的其它单体，M，的具体实例包括甲基丙烯酸型单体和烯丙型单体。残基 M 可以得自烷基中具有 1-20 碳原子的甲基丙烯酸烷基酯中的至少一种。烷基中具有 1-20 碳原子的甲基丙烯酸烷基酯的具体实例(从中可以获得单体 M 的残基)包括，但不限于，甲基丙烯酸甲酯，甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丙酯，甲基丙烯酸异丙酯，甲基丙烯酸丁酯，甲基丙烯酸异丁酯，甲基丙烯酸叔丁酯，甲基丙烯酸

2-乙基己酯, 甲基丙烯酸月桂酯, 甲基丙烯酸异冰片酯, 甲基丙烯酸环己酯和甲基丙烯酸 3, 3, 5-三甲基环己酯, 以及官能性甲基丙烯酸酯, 如甲基丙烯酸羟基烷基酯, 环氧乙烷官能的甲基丙烯酸酯和羧酸官能的甲基丙烯酸酯。

残基 M 可以选自具有一个以上甲基丙烯酸酯基团的单体, 例如, 甲基丙烯酸酐和二甘醇双(甲基丙烯酸酯)。

本文和权利要求书中所用的“烯丙型单体(s)”意指含有取代和/或未取代烯丙官能团的单体, 即, 一种或多种由以下通式 VIII 所示的基团:



其中  $\text{R}^{10}$  是氢, 卤素或  $\text{C}_1-\text{C}_4$  烷基。最通常地,  $\text{R}^{10}$  是氢或甲基, 并且结果通式 VIII 表示未取代的(甲代)烯丙基, 其包括烯丙基和甲代烯丙基。烯丙型单体的实例包括, 但不限于, (甲代)烯丙醇; (甲代)烯丙基醚, 如甲基(甲代)烯丙基醚; 羧酸的烯丙酯, 如乙酸(甲代)烯丙酯, 丁酸(甲代)烯丙酯, (甲代)烯丙基 3, 4-二甲氧基苯甲酸酯和(甲代)烯丙基苯甲酸酯。

成膜组合物中用作聚合粘合剂(a)的共聚物组合物通过包括以下步骤的方法来制备: (a) 提供含有一种或多种结构 I 给体单体的给体单体组合物; (b) 将含有一种或多种受体单体的烯键式不饱和单体组合物与(a)混合, 形成基本上不含马来酸酯和富马酸酯型单体的总单体组合物; 并且(c) 将总单体组合物在自由基引发剂的存在下, 于基本上不含过渡金属和路易斯酸的条件下聚合。在本发明的一个实施方案中, 烯键式不饱和单体组合物含有结构 III 的单体。

在本发明的一个实施方案中, 以丙烯酸型受体单体的量为基础计, 结构 I 的单体以摩尔过量的量存在。为保证所需交替性体系结构的形成, 共聚物的制作中可以使用任何过量的结构 I 单体。以丙烯酸型受体单体的量为基础计, 结构 I 单体的过量可以是至少 10 mol%, 在一些情形中最多为 25 mol%, 一般最多为 50 mol%, 并且在一些情形中最多为 100 mol%。当结构 I 单体的摩尔过量太高时, 该方法按商业规模进行是不经济

的。

在本发明的另一个实施方案中，丙烯酸型受体单体以总单体组合物的至少 15 mol % 的量存在，在一些情形中 17.5 mol %，一般至少 20 mol %，并且在一些情形中 25 mol %。丙烯酸型受体单体还可以是以总单体组合物的最多 50 mol % 的量存在，在一些情形中最多为 47.5 mol %，一般最多为 45 mol %，并且在一些情形中最多为 40 mol %。丙烯酸型受体单体的使用量由欲掺入共聚物组合物的特性来决定。丙烯酸型受体单体在单体组合物中的存在量可以是在包含上述数值的任何数值范围内。

烯键式不饱和单体组合物中可以含有如上所述的其它给体单体以及命名为 M 且如上所述的其它单体。其它温和受体单体的使用是非必须的。当存在其它温和受体单体时，它们的存在量为共聚物组合物的至少 0.01 mol %，通常至少 0.1 mol %，一般至少 1 mol %，并且在一些情形中为总单体组合物的至少 2 mol %。其它受体单体的存在量可以为总单体组合物的最多 35 mol %，在一些情形中最多为 25 mol %，一般最多为 15 mol %，并且在一些情形中最多为 10 mol %。其它受体单体的使用量由欲掺入共聚物组合物的特性来决定。得自其它受体单体的残基在共聚物组合物中的存在量可以是包含上述数值的任何数值范围。

在本发明的一个实施方案中，在共聚物的制备中使用过量的结构 I 单体，并且通过蒸发将未反应的结构 I 单体从所得的共聚物组合物中除去。未反应单体的除去一般来说借助于向反应容器中施加真空。

在共聚物的制作中可以使用任何适宜的自由基引发剂。适宜的自由基引发剂的实例包括，但不限于，热自由基引发剂、光-引发剂和氧化还原引发剂。适宜的热自由基引发剂的实例包括，但不限于，过氧化物化合物、偶氮化合物和过硫酸盐化合物。

适宜的过氧化物化合物引发剂的实例包括，但不限于，过氧化氢，过氧化甲基乙基酮，过氧化苯甲酰，过氧化二-叔丁基，过氧化二-叔戊基，过氧化二枯基，二酰基过氧化物，过氧化二癸酰，过氧化月桂酰，过氧化二碳酸酯，过氧化酯，二烷基过氧化物，氢过氧化物，过氧缩酮

及其混合物。

适宜的偶氮化合物的实例包括，但不限于，4-4'-偶氮二(4-氰戊酸)，1-1'-偶氮二环己烷甲腈)，2-2'-偶氮二异丁腈，2-2'-偶氮二(2-甲基丙酰脒(propionamidine))二盐酸化物，2-2'-偶氮二(2-甲基丁腈)，2-2'-偶氮二(丙腈)，2-2'-偶氮二(2,4-二甲基戊腈)，2-2'-偶氮二(戊腈)，2,2'-偶氮二[2-甲基-N-(2-羟基乙基)丙酰胺]，4,4'-偶氮二(4-氰基戊酸)，2,2'-偶氮二(N,N'-二亚甲基异丁酰脒(isobutyramidine))，2,2'-偶氮二(2-脒基丙烷)二盐酸化物，2,2'-偶氮二(N,N'-二亚甲基异丁酰脒(isobutyramidine))二盐酸化物和2-(氨基甲酰基偶氮)-异丁腈。

在本发明的一个实施方案中，可以将烯键式不饱和单体组合物和自由基聚合引发剂分开和同时添加至给体单体组合物中并且与之混合。可以使用至少15分钟的时间、在一些情形中至少20分钟的时间、一般至少30分钟的时间并且在一些情形中至少1小时的时间，向给体单体组合物添加烯键式不饱和单体组合物和自由基聚合引发剂。还可以使用最多24小时的时间、在一些情形中最多18小时的时间、一般最多12小时的时间并且在一些情形中最多8小时的时间，向给体单体组合物添加烯键式不饱和单体组合物和自由基聚合引发剂。用于添加烯键式不饱和单体的时间必须足够保持结构I的给体单体比未反应的丙烯酸型受体单体适宜过量，从而保证给体单体-受体单体交替链段的形成。添加时间不要长至使得该方法按商业规模进行是经济上不能接受的。添加时间可以在包含上述数值的任何数值范围内变化。

混合之后或者在添加和混合过程中，单体发生聚合。聚合可以在任何适宜的温度下运行。适宜于本发明方法的温度可以是常温，至少50℃，在很多情形中至少60℃，一般至少75℃，并且在一些情形中至少100℃。适宜于本发明方法的温度还可以描述为最高300℃，在很多情形中最高275℃，一般最高250℃，并且在一些情形中最高225℃。一般来说，温度足够高至保证所用的单体和引发剂的良好反应活性。然而，单体的挥发性和相应的分压对温度产生实际的上限，由反应容器的压力等

级来决定。聚合温度可以是在包含上述数值的任何数值范围内变化。

聚合可以在任何适宜的压力下运行。适宜于本发明方法的压力可以是常压，至少 1 psi，在很多情形中至少 5 psi，一般至少 15 psi，并且在一些情形中至少 20 psi。适宜于本发明方法的压力还可以描述为最高 200 psi，在很多情形中最高 175 psi，一般最高 150 psi，并且在一些情形中最高 125 psi。一般来说，压力足够高至保持单体和引发剂呈液相。根据所用反应容器的压力等级，所用的压力具有实际的上限。聚合过程中的压力、温度可以是在包含上述数值的任何数值范围内变化。

聚合获得的共聚物可以用作起始原料，用于通过本领域已知的方法使用官能团变换来制备其它聚合物。可以通过这些方法引入的官能团是环氧，羧酸，羟基，酰胺，噁唑啉，乙酰乙酸酯，异氰酸酯，氨基甲酸酯，胺，胺盐，季铵，硫醚，硫化物，铈，磷和磷酸酯。

例如，含有丙烯酸甲酯的共聚物能够含有甲酯基。甲酯基可以水解成羧基或者用醇酯交换形成醇的相应的酯。使用氨，可以将前述的丙烯酸甲酯共聚物转化成酰胺，或者使用伯胺或仲胺，可以将其转化成相应的 N-取代的酰胺。类似地，使用二胺如乙二胺，可以将本发明方法的前述共聚物转化成 N-氨基乙基酰胺，或者用乙醇胺，转化成 N-羟基乙基酰胺。N-氨基乙基酰胺官能团通过脱水可以进一步转化成噁唑啉。还可以将 N-氨基乙基酰胺与碳酸酯如碳酸亚丙酯反应，产生相应的氨基甲酸酯官能的共聚物。可以进行这些变换来将所有的甲酯基转化或者可以部分地进行，留下一些甲酯基完整无损。

通过在共聚物制备中直接使用丙烯酸缩水甘油酯，或者间接地通过官能团变换，可以将环氧基团引入共聚物中。间接方法的一个实例是使用过酸，如过氧乙酸，将共聚物中残余的不饱和氧化成环氧基团。或者，可以通过如上所述的水解制备羧基-官能的共聚物，用表氯醇处理该羧基-官能的共聚物，然后用碱处理，产生环氧官能的共聚物。这些变换也可以完全彻底地进行或者部分地进行。所得的环氧-官能的共聚物可以进一步与合适的、含活性氢的试剂反应，形成醇、胺或硫化物。

在共聚物中直接使用羟基-官能的单体如丙烯酸羟基乙酯，或者通过官能团变换来引入，可以引入羟基。通过用环氧处理如上所述的羧基-官能的共聚物，可以产生羟基官能的聚合物，适宜的环氧类包括，但不限于，氧化乙烯、氧化丙烯、氧化丁烯和新癸酸缩水甘油基酯。

羟基官能的单体在共聚物的制备中是特别优选的。不指望得到任何理论的支持，据信共聚物中的羟基官能团，特别是伯羟基官能团，有助于本发明的可固化成膜用组合物当涂敷给底物时表现出垂挂(sag)控制和改进的匀涂性，并且可以消除对辅助性流动控制剂的需要。

上述的羟基官能的共聚物可以进一步反应，形成其它共聚物。例如，可以将含有羟基乙基的共聚物用氨基甲酰化剂，如氨基甲酸甲酯，处理产生相应的氨基甲酸酯官能的共聚物。也可以用双烯酮或乙酰乙酸叔丁酯，将羟基转化成乙酰乙酸酯。

还可以生产异氰酸酯官能的共聚物。将含有2个或更多个羟基的共聚物用二异氰酸酯如异佛尔酮二异氰酸酯处理，产生异氰酸酯-官能的聚合物。可以将如上所述的伯胺官能的共聚物光气化，产生异氰酸酯官能团。

可以通过本领域已知的任何手段，将离子官能团引入共聚物中。通过将共聚物中的酯基团水解、随后与碱反应，可以引入羧酸酯基团。通过制备本发明的含有胺官能性丙烯酸酯(如丙烯酸二甲基氨基乙酯)的共聚物、接着用酸将氨基质子化，可以引入胺盐。胺盐也可以通过将缩水甘油基官能的共聚物与氨或含活性氢的胺反应、接着用酸质子化来引入。通过将本发明方法的环氧官能的共聚物，在质子酸的存在下，分别用叔胺或硫化物处理，可以将季胺官能团或叔铈基团引入共聚物中。

为制备本发明的水性成膜用组合物，聚合粘合剂(a)可以按很多方式中的任何方式来制备。可以借助含水乳液聚合技术来制备共聚物，并且将其直接用于含水涂料组合物的制备中，或者可以借助有机溶液聚合技术，用能够成盐的基团，如酸或胺基团来制备。当用碱或酸来中和这些基团时，可以使聚合物分散在含水介质中。通常来说，可以使用本领域技术人员已知的生产这种聚合物的任何方法，使用本领域认可量的单

体。

在本发明的一个独立的实施方案中，可以通过使用均化器的高应力技术，将聚合粘合剂(a)制备成呈微粒形式的丙烯酸型物料和给体-单体-受体单体型共聚物(即，含有如上所述结构-[DM-AM]-)的共混物。此项技术在US专利5,071,904中有所描述，引入本文作为参考。

在此项技术中，聚合粘合剂(a)是含有聚合物微粒的胶乳，通过存在于含水介质中的混合物来制备。该混合物含有与大于30 wt%给体单体-受体单体型共聚物结合的烯键式不饱和单体或烯键式不饱和单体的混合物。wt%是以烯键式不饱和单体和共聚物的总重量计。首先使用已知的技术如溶液聚合来制备给体单体-受体单体型共聚物。这样是有利的，允许在共聚物与丙烯酸型单体结合之前去除溶剂。通过使用均化器的高应力技术，使单体和共聚物粒化成微粒，随后将烯键式不饱和单体聚合，形成稳定地分散在含水介质中的聚合物微粒。可以将微粒内交联，从而形成微凝胶。

通常来说，以树脂固体的总重量计，成膜用组合物中的聚合粘合剂(a)的存在量在约55-约99 wt%范围内，一般为约55-约90 wt%并且更通常是约55-约85 wt%。

如上所述，本发明的水性成膜用组合物还含有(b)具有至少两个官能团的交联剂，其中所说的官能团对聚合粘合剂(a)的官能团是反应活性的。适宜的交联剂包括氨基塑料，多异氰酸酯，多酸，酸酐，及其混合物。适用的氨基塑料树脂是以甲醛与带氨基或酰氨基的物质的加成产物为基料的。由醇和甲醛与蜜胺、脲或苯胍胺的反应获得的缩合产物是最常用的并且在本发明中是优选的。虽然最常用的醛是甲醛，但也可以由其它醛类制作其它类似的缩合产物，如乙醛，巴豆醛，丙烯醛，苯基醛，糠醛，乙二醛等等。

也可以使用其它胺和酰胺的缩合产物，例如，三嗪、二嗪、三唑、胍、胍胺及这些化合物的烷基和芳基取代的衍生物的醛缩合物，包括烷基和芳基取代的脲，及烷基和芳基取代的蜜胺。这些化合物的非限定性实例包括N,N'-二甲基脲，苯并脲，双氰胺，formaguanamine，乙酰胍

胺, 甘脲, 三聚氰酸二酰胺, 3, 5-二氨基三唑, 三氨基嘧啶, 2-巯基-4, 6-二氨基嘧啶和式  $C_3N_3(NHCOXR)_3$  的氨基甲酰基三嗪, 其中 X 是氮、氧或碳并且 R 是 1-12 碳原子的低级烷基或者低级烷基的混合物, 如甲基, 乙基, 丙基, 丁基, 正辛基和 2-乙基己基。这些化合物及其的制备可详细参见 US 专利 5, 084, 541, 其引入本文作为参考。

氨基塑料树脂优选含有羟甲基或类似的烷基醇基团, 并且在大部分情形中, 这些烷基醇基团的至少一部分通过与醇反应而被醚化。为此目的可以使用任何一元醇, 包括甲醇, 乙醇, 丙醇, 丁醇, 戊醇, 己醇, 庚醇以及苯甲醇和其它芳族醇, 环醇如环己醇, 二醇的单醚和卤素-取代的或其它取代的醇, 如 3-氯丙醇和丁氧基乙醇。优选的氨基塑料树脂是被甲醇或丁醇部分烷基化的。

多异氰酸酯交联剂可以由各种含异氰酸酯的物料来制备。最常用地, 多异氰酸酯是封端多异氰酸酯。适宜的多异氰酸酯的实例包括由以下二异氰酸酯制备的三聚物: 甲苯二异氰酸酯, 4, 4'-亚甲基-二(环己基异氰酸酯), 异佛尔酮二异氰酸酯, 2, 2, 4-和 2, 4, 4-三甲基亚己基二异氰酸酯的异构混合物, 1, 6-亚己基二异氰酸酯, 四甲基亚二甲苯基二异氰酸酯和 4, 4'-二苯基亚甲基二异氰酸酯。除此之外, 可以使用各种多元醇的封端多异氰酸酯预聚物, 如聚酯多元醇。适宜的封端剂的实例包括那些能够在高温下解封的物质, 如低级脂族醇, 包括甲醇, 脞如甲基乙基酮脞, 内酰胺如己内酰胺和吡唑, 如 3, 5-二甲基吡唑。

适宜在本发明含水可固化性成膜用组合物中作为交联剂使用的多羧酸的实例包括那些描述于 US 专利 4, 681, 811 第 6 栏第 45 行至第 9 栏第 54 行中的化合物。适宜的聚酐包括那些公开于 US 专利 4, 798, 746 第 10 栏 16-50 行及在 US 专利 4, 732, 790 第 3 栏 41-57 行中的化合物。

通常来说, 以成膜用组合物中的树脂固体的总重量计, 交联剂 (b) 的存在量为约 1-约 45 wt%, 一般为约 10-约 45 wt%, 并且更通常是约 15-约 45 wt%。

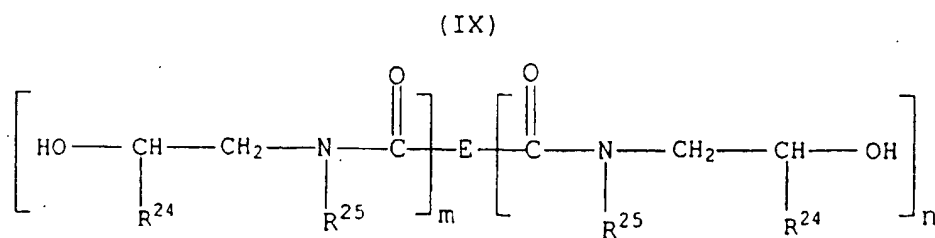
本发明水性热固性组合物中的一个非限定性实例是其中共聚物的官能团为羟基并且交联剂的官能团为封端多异氰酸酯的组合物, 其中封端

多异氰酸酯交联剂的封端基团是羟基官能化合物、1H-吡咯、内酰胺、酮肟及其混合物中的一种或多种。封端基团可以是苯酚、对-羟基甲基苯甲酸酯、1H-1, 2, 4-三唑、1H-2, 5-二甲基吡唑, 2-丙酮肟, 2-丁酮肟, 环己酮肟, ε-己内酰胺或其混合物。封端多异氰酸酯交联剂的多异氰酸酯是 1, 6-亚己基二异氰酸酯, 环己烷二异氰酸酯, α, α'-亚二甲苯基二异氰酸酯, α, α, α', α'-四甲基亚二甲苯基二异氰酸酯, 1-异氰酸根合-3, 3, 5-三甲基-5-异氰酸根合甲基环己烷, 二异氰酸根合-二环己基甲烷, 多异氰酸酯的二聚物或多异氰酸酯的三聚物中的一种或多种。

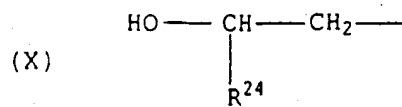
当共聚物具有羟基官能时; 它一般具有 100-10,000 克/当量的羟基当量。封端多异氰酸酯交联剂中异氰酸酯当量与羟基官能共聚物中羟基当量的当量比一般在 1 : 3-3:1 范围内。在此实施方案中, 封端多异氰酸酯交联剂在液体热固性组合物中的存在量为 1-45 wt%, 以树脂固体的总重量计, 并且羟基官能的共聚物的存在量为 55-99 wt%, 以树脂固体的总重量计。

本发明水性热固性组合物的另一个非限定性实例是其中共聚物具有环氧官能团并且交联剂是 4-20 碳原子的羧酸官能化合物的组合物。羧酸交联剂可以是壬二酸, 己二酸, 1, 6-己二酸, 琥珀酸, 庚二酸, 癸二酸, 马来酸, 柠檬酸, 衣康酸或乌头酸中的一种或多种。

本发明水性热固性组合物的另一个非限定性实例是其中共聚物具有羧酸官能团并且交联剂是β-羟基烷基酰胺化合物的组合物。该水性成膜组合物中还可以含有第二种多羧酸官能的物料, 选自 C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub> 脂族羧酸, 聚合型聚酐, 聚酯, 聚氨酯及其混合物。β-羟基烷基酰胺可以由以下结构 IX 表示:



其中 R<sup>24</sup> 是 H 或 C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> 烷基; R<sup>25</sup> 是 H、C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> 烷基结构 X:



其中  $R^{24}$  如上所述；E 是化学键或得自饱和、不饱和或芳族烃基团的一价或多价有机基团，其中所说的饱和、不饱和或芳族烃基团包括含有 2-20 碳原子的取代的烃基团；m 是 1 或 2；n 是 0-2；并且  $m+n$  至少为 2。

本发明的水性热固性组合物优选用作成膜用(涂料)组合物并且可以含有这种组合物中常规使用的附属配料。组合物中可以含有非必须的成分，例如，增塑剂，表面活性剂，触变剂，抗气体生成剂，抗氧化剂，UV 光吸收剂和类似的本领域常规的添加剂。这些成分的存在量一般为最多约 40wt%，以树脂固体的总重量计。据信使用上述的共聚物作为本发明成膜用组合物中的聚合粘合剂(a)可减少甚至消除在组合物中必需使用的流动控制添加剂。

本发明的水性热固性组合物可以是阳离子、阴离子或非离子型的，但一般是阴离子型的。组合物的总固体含量一般为约 40-约 80 wt%。本发明的水性热固性组合物通常具有的 VOC 含量为小于 4 wt%，一般小于 3.5 wt% 并且很多时候小于 3 wt%。

本发明的热固性组合物可以含有表面涂层中常规使用的并且可以用作单涂层的彩色颜料，即，着色涂层。适宜的彩色颜料包括，例如，无机颜料，如二氧化钛，氧化铁，氧化铬，铬酸铅和碳黑，及有机颜料，如酞菁蓝和酞菁绿。也可以使用上述颜料的混合物。适宜的金属颜料包括，特别是，薄铝片，铜青铜薄片和涂布有金属氧化物的云母，镍薄片，锡薄片及其混合物。

总的来说，掺入涂布组合物中的颜料的量最多为约 80 wt%，以涂料固体的总重量计。金属颜料的使用量为约 0.5-约 25 wt%，以涂料固体的总重量计。

本发明中，热固性组合物含有分散在含水介质中的树脂相。树脂相含有未胶凝的共聚物组合物，该组合物中含有如上所述具有官能团的共聚物组合物(其中所说的官能团含有一种或多种活性氢基团和适宜的离子基团)和固化剂，该固化剂具有至少两个对共聚物的活性氢基团呈反应活性的官能团。适宜的离子基团包括阴离子基团和阳离子基团。适宜

的阳离子基团的非限定性实例是镧盐基团。含活性氢基团的共聚物一般具有数均分子量为 1,000-30,000。

官能性共聚物具有的当量为 100 至 5,000 克/当量并且交联剂中官能团与官能共聚物中的相应官能团的当量比在 1: 3-3: 1 范围内。

本发明的可固化性成膜用组合物是以含水分散液的形式。术语“分散液”据信是两相透明、半透明或不透明树脂性体系，其中树脂在分散相中并且水在连续相中。树脂相的平均颗粒粒度通常小于 1.0 并且常常小于 0.5 微米，优选小于 0.15 微米。

镧盐官能的单体一般是季铵盐和叔铈盐中的一种或多种。其残基可以包含在本发明官能性共聚物中的镧盐官能的单体的非限定性实例包括，含环氧基团的烯键式不饱和单体(其在聚合后与胺酸盐、丙烯酸二甲基氨基乙酯或甲基丙烯酸二甲基氨基乙酯的胺酸盐发生后反应)和至少一种含环氧基团的单体(其在聚合后在酸的存在下与硫化物发生后反应)。

可以将如上所述的热固性组合物涂敷至它们所要粘附的各种底物上，包括木材；金属，如亚铁底物和铝底物；玻璃；塑料；塑料和板材模塑用复合型塑料。

可以通过常规方式涂敷组合物，包括刷涂，浸涂，流涂，喷涂等等，但最常通过喷涂来涂敷。可以使用空气喷涂和静电喷涂的通常喷涂技术和设备以及手工或自动方法。可以通过本发明方法涂布的底物包括，例如，木材，金属，玻璃和塑料。

当给底物涂敷后，允许组合物聚结，在底物上形成基本上连续的膜。一般来说，膜厚度可以是约 0.01-约 5 密耳(约 0.254-约 127 微米)，优选约 0.1-约 2 密耳(约 2.54-约 50.8 微米)厚度。通过加热或空气干燥，将水和任何聚结溶剂从膜中排出，由此在底物的表面上形成膜。优选，仅短时间加热，足以确保任何随后涂敷的涂层可以涂敷至膜上而不会溶解组合物。适宜的干燥条件取决于具体的组成，但通常来说，温度在约 68-250 °F(20-121 °C)下干燥时间约 1-5 分钟是足够的。可以涂敷组合物的一层以上的涂层，以便形成最佳的外观。在涂层之间，可以将

先涂敷的涂层闪蒸，也就是，暴置于环境条件中约 1-20 分钟。

接下来，通过加热将聚结的热固性组合物固化。本文和权利要求书中所用的“固化”意指通过共价键形成而形成的三维交联网络，例如，在交联剂的游离异氰酸酯基团和聚合物的羟基之间。本发明热固性组合物固化的温度是可变的并且部分取决于所用催化剂的类型和用量。一般来说，热固性组合物的固化温度在 130℃-160℃ 范围内，例如，140℃-150℃。

根据本发明，还提供一种多组分复合涂层组合物，其含有由着色成膜用组合物沉积的底涂层；和涂敷在底涂层上面的透明顶涂层。底涂层或者透明顶涂层之一或者两层涂层中可以含有如上所述的水性热固性组合物。如本文所述的多组分复合涂层组合物通常被称作彩色加透明涂层组合物。

沉积底涂层用的着色成膜用组合物可以是本发明的成膜用组合物或者可在涂料应用中使用的任何其它组合物，特别是汽车应用，在这些应用中彩色加透明涂层组合物得到广泛使用。着色成膜用组合物中常规含有树脂性粘合剂和起着色剂作用的颜料。特别适用的树脂性粘合剂是丙烯酸型聚合物，聚酯(包括醇酸)，聚氨酯和本发明的共聚物组合物。

用于着色成膜用底涂层组合物的树脂性粘合剂可以是以有机溶剂为基料的物料，如 US 专利 4,220,679(注意第 2 栏第 24 行至第 4 栏第 40 行)中所描述的那些物料。此外，可以使用水基涂料组合物，如 US 专利 4,403,003、4,147,679 和 5,071,904 中所描述的那些组合物，作为着色成膜用组合物中的粘合剂。

着色成膜用底涂层组合物是有色的并且还可以含有金属颜料。适宜的颜料的实例可见于 US 专利 4,220,679, 4,403,003, 4,147,679 和 5,071,904。

可以非必须存在于着色成膜用底涂层组合物中的成分是配制表面涂层领域中公知的那些成分并且包括表面活性剂，流动控制剂，触变剂，填料，抗气体生成剂，有机助溶剂，催化剂和其它惯用辅剂。这些非必须物料的实例和适宜的量在前述的 US 专利 4,220,679, 4,403,003,

4, 147, 769 和 5, 071, 904 中有所描述。

可以通过任何常规涂布技术, 将着色成膜用底涂层组合物涂敷至底物上, 如刷涂, 喷涂, 浸涂或流涂, 但最常通过喷涂来涂敷。可以使用用于空气喷涂、无空气喷涂和静电喷涂的常用喷涂技术和设备, 使用手工或自动方法。着色成膜用组合物的涂敷量应当是足够提供膜厚度一般为 0.1-5 密耳 (2.5-125 微米) 且优选 0.1-2 密耳 (2.5-50 微米) 的底涂层。

在将着色成膜用底涂层组合物沉积在底物上之后, 并且在涂敷透明顶涂层之前, 可以将底涂层固化或者干燥。在将沉积底涂层干燥的过程中, 通过加热或者让空气经过其表面, 将有机溶剂和/或水从底涂层膜中排出。适宜的干燥条件取决于所用的具体的底涂层组合物, 并且在某些水基组合物的情形中取决于环境湿度。总的来说, 沉积底涂层的干燥要进行 1-15 分钟的期限并且在 21°C-93°C 的温度下。

通过已知的任何涂敷方法, 在沉积底涂层的上面涂敷透明顶涂层。在本发明的一个实施方案中, 通过静电喷涂涂敷透明顶涂层。当将透明顶涂层涂敷在已经过干燥的沉积底涂层上面时, 可以将两层涂层共固化, 形成本发明的多组分复合涂层组合物。将底涂层和顶涂层一起加热, 以便将两层结合性固化。一般来说, 使用 130°C-160°C、20-30 分钟的固化条件。透明顶涂层的厚度一般在 0.5-6 密耳 (13-150 微米) 范围内, 例如, 1-3 密耳 (25-75 微米)。

本发明在以下的实施例中作更具体地描述, 这些实施例仅是举例说明性的, 对其的许多改进和变化对于本领域技术人员来说是显而易见的。除非有另外的说明, 所有份数和百分数均以重量计。

#### 实施例 A

实施例 A 显示本发明含有异丁烯的共聚物的制备。将以下所述的反应物合并:

	物料	实施例 1
原料#1	甲基异丁基酮	362.2
原料#2	过氧化二叔戊基	60
原料#3	异丁烯	500
原料#4	丙烯酸丁酯	420
	丙烯酸羟基乙酯	600
	丙烯酸	60
	苯乙烯	420
%固体		82wt. %
GPC	Mw	13703
	Mn	3210
	Mw/Mn	4.30

将原料#1添加至装配有搅拌器、热电偶和氮入口的反应容器中。将容器密封,将溶液放在氮气层环境下并且加热至 160℃。将原料#2用 2.5 小时的时间添加至该反应容器中。在开始添加原料#2 之后 15 分钟,开始用 2 小时的时间添加原料#3 和原料#4。在添加过程中,将反应器温度保持在 140-160℃并且压力从 40 psi 变化至 340 psi。待原料#2 添加完毕之后,将反应混合物在 140-150℃下保持 2 小时。然后将反应混合物冷却至<60℃并且释放残余的压力,并且在<100mm Hg 真空下 60℃真空汽提任何未反应的异丁烯 1 小时。真空蒸馏完成之后,将反应混合物冷却至常温。通过将样品在 110℃下放置 1 小时并且计算失重来测定固体。通过凝胶渗透色谱法,使用聚苯乙烯标准测定分子量,通过用 0.1N 甲酸(methanoic)KOH 滴定来测定 COOH 当量并且发现在加工固体中是 2472 克/COOH。通过 STM-0217 测定羟基数并且发现是 134。

将 714 克去离子水装入 4 升容器中并且加热至 60℃。在 60℃下,将 21.2 克二甲基乙醇胺添加至水中并且用 3-英寸 hi-lift 搅拌叶片给含有水和 DMEA 的容器施加剧烈搅拌。将 611.5 克上述共聚物添加至水/胺混合物中。加入附加的 791.7 克水。通过将样品在 110℃下放置 1 小时并且计算失重来测定固体。

### 实施例 B

本实施例显示制备欲在可固化性成膜用组合合物中作为树脂性粘合剂使用的丙烯酸胶乳。

原料#1: 添加至圆底烧瓶	WT.
丙烯酸共聚物 <sup>1</sup>	288.37
Trixene DP 9B/1504® <sup>2</sup>	37.25
甲基异丁基酮	6.69
原料#2: 添加至烧瓶	
TINUVIN® 400 <sup>3</sup>	6.34
TINUVIN® 123 <sup>4</sup>	2.17
BYK®-390 <sup>5</sup>	2.61
聚丙烯酸丁酯 <sup>6</sup>	1.30
二月桂酸二丁基锡	0.59
二甲基乙醇胺	3.27
SURFYNOL® 2502 <sup>7</sup>	1.83
原料#3: 添加至加料漏斗	
MIBK	6.69
原料#4: 添加至 12 升烧瓶	
DMEA	0.82
去离子水	376.24
原料#5	
去离子水	12.45
	746.61
原料#6: 在真空汽提前添加至 12 L 烧瓶	
FOAM KILL® 649 <sup>8</sup>	0.12
原料#7: 按需要添加至烧瓶	
FOAM KILL® 649	0.08

注:

<sup>1</sup> 由甲基丙烯酸羟基乙酯、丙烯酸 2-乙基己酯、苯乙烯、丙烯酸,

CARDURA E (叔脂族羧酸混合物的缩水甘油基酯, 可商购获得自 Shell Chemical Company) 制备的共聚物, 按 19.90: 10.15 : 30.30: 11.00: 28.65 重量比, 于甲基异丁基酮中 64wt% 固体

<sup>2</sup> 用 3,5-二甲基吡唑封端的 1,6-亚己基二异氰酸酯的异氰脲酸酯, 以在甲基异丁基酮中 70% 固体, 可获得自 Baxenden Chemicals Limited, 英格兰。

<sup>3</sup> 可获得自 Ciba-Geigy Corporation

<sup>4</sup> 位阻叔胺光稳定剂, 可获得自 Ciba Geigy Corporation

<sup>5</sup> 可获得自 BYK Chemie USA

<sup>6</sup> 可从 DuPont 以 60% 固体溶液的形式获得

<sup>7</sup> 炔醇表面活性剂, 可获得自 Air Products and Chemicals Co.

<sup>8</sup> 脂族烃, 可获得自 Crucible Chemical

将原料#1 和#2 按顺序添加至反应烧瓶中并且混合直至均匀。将原料#4 在 350 rpm 下单独加热至 25℃。将原料#1 和 #2 的混合物用 1 hr 的时间添加至原料#4 中。当添加完成时, 将原料#3 作为漂清剂添加至烧瓶中并且将混合物放置至少 30 min。让混合物与冷却水一起在 11,500 psi 下经过 Microfluidizer® 均化器 (可获得自 Microfluidics Corporation)。原料#5 随后作为漂清剂经过均化器并且将整个混合物收集起来 (set up) 进行总蒸馏。然后, 将原料#6 在搅拌条件下 (350 rpm) 添加至批料中。开始氮气吹扫, 接着 450-550 mmHg 真空。将批料加热至 40℃, 按需要增加温度 (最高 60℃)。按需要缓慢增加真空; > 100 mmHg, 使用 N<sub>2</sub> 来控制起泡。按需要添加去离子水, 以便将固体调节至 46.0+/-1.5%。将反应产物冷却至 <40℃, 然后通过 5 微米 (带套层的) 滤袋过滤。所得的分散液具有约 46% 树脂固体含量, pH 8.7, 并且颗粒粒度为约 1600 埃。

### 实施例 C

本实施例描述含水聚硅氧烷多元醇分散液的制备, 将具有大约 3-4

聚合度的五聚硅氧烷 (pentasiloxane) (即, (Si-O)<sub>3</sub> 至 (Si-O)<sub>4</sub>) 氯化硅烷化的产物, 由以下成分的混合物制备聚硅氧烷多元醇:

成分	当量	等价量	重量份(千克)
原料 I:			
三羟甲基丙烷一烯丙基醚	174.0	756.0	131.54
原料 II:			
MASILWAX BASE <sup>1</sup>	156.7 <sup>2</sup>	594.8	93.21
原料 III:			
氯铂酸		10 ppm	
甲苯			0.23
异丙醇			0.07

<sup>1</sup> 含聚硅氧烷的硅烷, 可商购获得自 BASF Corporation.

<sup>2</sup> 当量以二氯化汞为基础测定。

向适宜的反应容器中(该反应容器装配有用于维持氮气层的器具), 在环境条件下添加原料 I 和其量等价于总单体固体的 20-25ppm 的碳酸氢钠, 并且在氮气层条件下将温度逐步增加至 75℃。在此温度下, 边搅拌边加入 5.0% 的原料 II, 接着添加原料 III, 等价于 10 ppm 的活性铂, 以总单体固体计。然后允许反应放热至 95℃, 在此温度下将原料 II 的剩余部分以致使温度不超过 95℃ 的速率添加。在添加完毕之后, 将反应温度保持在 95℃ 并且通过红外光谱法监测硅烷吸收谱带 (Si-H, 2150cm<sup>-1</sup>) 的消失。

将上述的反应产物与甲基六氢邻苯二甲酸酐后反应, 以 81% 聚硅氧烷:19% 甲基六氢邻苯二甲酸酐的重量比。然后, 将酸基团用二甲基乙醇胺中和, 以便允许分散在水中。最终的分散产物具有 41% 聚硅氧烷、9.6% 甲基六氢邻苯二甲酸酐、5.8% 二甲基乙醇胺和 43.6% 水的重量组成。

实施例 1 和 2 显示了可固化性成膜用组合物的制备。实施例 1 显

示了使用本发明的含异丁烯的共聚物制备可固化性成膜用组合物。实施例 2 是对照并且不含异丁烯型单体的共聚物。

将以下所述的成分合并。

### 实施例 1

成分	重量, g
实施例 A 的共聚物	300.0
<u>预混物 1</u>	
Cymel®327 <sup>1</sup> /Aerosil®200 <sup>2</sup>	22.2
去离子水	30.0
<u>预混物 2</u>	
十二烷基苯磺酸	0.2
二甲基乙醇胺, 在去离子水中 50%	0.182
去离子水	0.160

<sup>1</sup> Cymel® 327: 高度甲基化的、高亚氨基含量的蜜胺甲醛树脂, 于异丁醇中, 可获得自 Cytec Industries, Inc

<sup>2</sup> Aerosil®200, 煅制二氧化硅, 可获得自 Degussa Corporation

在第一份预混物中, 将 Cymel®327 搅拌并且以 90: 10 的比例加入 Aerosil®200 (Cymel® 327: Aerosil®200)。然后将混合物在颜料分散研磨机 (Eiger mill) 中混合, 以便达到 7+ 的赫格曼细度值。在第二份预混物中, 将 0.2 份十二烷基苯磺酸搅拌, 同时缓慢添加二甲基乙醇胺 (50%, 于去离子水中)。

将丙烯酸胶乳在搅拌条件下放置并且加入去离子水。允许搅拌混合物, 以确保完全掺混。然后将预混物 1 和预混物 2 分开添加, 在每次添加之后进行搅拌。最终组合物具有 28% 的固体含量, 并且粘度为 30 秒, 使用 #4 DIN 杯测定。

### 实施例 2 (对照)

使用类似于实施例 1 所述的方法，制备可固化性成膜用组合物。将以下所述的成分合并。

树脂编号	树脂固体	树脂重量	溶液重量
实施例 B 的丙烯酸胶乳	46.8	85.9	183.5
Byk® 345 <sup>1</sup>	100.0	0.48	0.48
Byk® 325 <sup>2</sup>	50.0	0.12	0.24
实施例 C 的聚硅氧烷	47.1	2.00	4.30
2,2,4 三甲基-1,3-戊二醇一异丁酸酯	-	-	9.0
乙酸丁酯	-	-	3.0
水	-	-	15.0
聚氨酯 <sup>3</sup>	40.9	3.0	7.7
Cymel®327 <sup>4</sup> /Aerosil® 200 <sup>5</sup>	85.3	17.3	20.3
Cymel®303 <sup>6</sup>	98	3.0	3.0
DDBSA/DMEA	37	0.2	0.5
Borchigel®LW44 <sup>7</sup>	20	-	1.5
总重量		112.0	248.5
%油漆固体			45%

<sup>1</sup> 可获得自 BYK-Chemie USA 的添加剂

<sup>2</sup> 抗划伤添加剂，可获得自 BYK-Chemie USA

<sup>3</sup> 水性聚氨酯，由异佛尔酮二异氰酸酯与分子量为 2000 的甲氧基聚乙二醇按 1: 1 当量比反应而制备。

<sup>4</sup> Cymel®327: 高度甲基化的、高亚氨基含量的蜜胺甲醛树脂，于异丁醇中，可获得自 Cytec Industries, Inc.

<sup>5</sup> Aerosil®200: 煅制二氧化硅，可获得自 Degussa Corporation

<sup>6</sup> 六甲氧基甲基蜜胺甲醛树脂，可获得自 Cytec Industries, Inc

<sup>7</sup> Borchigel® LW 44, 可获得自 Borchers

在第一份预混物中，将 Cymel®327 搅拌并且以 90: 10 的比例加入 Aerosil®200 (Cymel® 327: Aerosil®200)。然后将混合物在颜料分散研磨机 (Eiger mill) 中混合，以便达到 7+ 的赫格曼细度值。在第二份预混物中，将 0.2 份十二烷基苯磺酸搅拌，同时缓慢添加二甲基乙醇胺 (50%，于去离子水中)。在第三种预混物中，将 0.24 份 Borch Gel®LW 44 搅拌，同时添加去离子水，直至预混物具有均匀的稠度。

将丙烯酸胶乳在搅拌条件下放置并且加入 BYK®325、BYK®345 和水性聚硅氧烷。允许搅拌混合物，以确保完全掺混。然后在适度搅拌条件下，按顺序添加 2, 2, 4 三甲基-1, 3-戊二醇一异丁酸酯和乙酸丁酯。再次允许搅拌混合物，以便确保完全掺混。然后分开添加以下成分，在每次添加之后进行搅拌：去离子水，异佛尔酮二异氰酸酯混合物，预混物 1，Cymel®303 和预混物 2。使用预混物 3 调整粘度。

将实施例 1 和 2 的成膜用组合物涂敷至两组单独的涂底漆的和底层涂布的钢材底物板条上面，以便进行性能测试。底物上所用的底漆可商购获得自 PPG Industries, Inc 并且确认为是 1177225AR。在一组板条中，底物上所用的底涂层可商购获得自 PPG Industries, Inc 并且确认为是 EWB Reflex Silver。在第二组板条中，底物上所用的底涂层可商购获得自 PPG Industries, Inc 并且确认为是 EWB Obsidian Black。将实施例 1 和 2 的成膜用组合物，在温度约 75°F (24°C) 下喷涂至钢材板条上，涂敷两层涂层。在两涂层之间允许进行大约 90 秒的闪蒸时间。然后，允许所得的涂层在 75°F (24°C) 下空气闪蒸 10 分钟，然后烘烤，以便使成膜用组合物固化。固化条件是在 293°F (145°C) 烘烤 22 分钟。

按以下试验中的描述，测定涂布板条的外观和物理性能。使用 Dorigon II®DOI 计 (得自 Hunter Lab)，测定 DOI (映像清晰度)。通过 BYK Gardner®光雾-光泽计测定 20° 镜面光泽度和光雾度。数字越高说明性能越好。使用 Byk Wavescan Plus®仪器测定透明涂层的平滑度，其中结果按长波数值和短波数值来汇报。长波和短波数值越低说明膜越平滑。

固化组合物的试验结果见表。

表 1

实施例		1	2 (对照)
底漆: 1177225AR			
底涂层: EWB Obsidian Black			
BC DFT		10	10
CC DFT		30	38
初始 20° 光泽度		93	94
初始光雾度		431	16
初始 DOI		74	88
波扫描	LW	3	11
	SW	8	14

表 2

实施例		1	2 (对照)
底漆: 1177225AR			
底涂层: EWB Reflex Silver			
BC DFT		12	12
CC DFT		30	38
初始 20° 光泽度		93	100
初始光雾度		431	337
初始 DOI		74	75
波	LW	3	5
扫描	SW	8	14

表中的数据表明, 根据本发明制备的可固化性成膜用组合物, 相比不含异丁烯型共聚物作为粘合剂的对照, 显示出改进的平滑度, 其证据为长波和短波扫描测量值降低, 而其它基本性能没有显著损失, 如光泽度、DOI 和耐酸侵蚀性。

---

本发明已通过参考其特定实施方案进行了具体的描述。这些具体的描述不能认为是对本发明的限制，本发明的保护范围包括在所附的权利要求中。