

[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 03806082.5

[51] Int. Cl.

*C08F 220/12 (2006.01)*

*C08F 210/10 (2006.01)*

*C08F 220/00 (2006.01)*

*C08L 23/22 (2006.01)*

*C08L 33/04 (2006.01)*

*C09D 123/22 (2006.01)*

[45] 授权公告日 2007 年 3 月 21 日

[11] 授权公告号 CN 1305920C

[22] 申请日 2003.1.29 [21] 申请号 03806082.5

[30] 优先权

[32] 2002. 2. 15 [33] US [31] 10/076,984

[86] 国际申请 PCT/US2003/002529 2003. 1. 29

[87] 国际公布 WO2003/070793 英 2003. 8. 28

[85] 进入国家阶段日期 2004. 9. 15

[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 S·科卡 E·R·科尔里奇

G·J·科勒姆 J·B·奥德怀尔

J·E·普尔 V·A·特雷特尔

[56] 参考文献

CN 1 077 718 A 1993. 10. 27

US 2 411 599 A 1940. 11. 9

CN 1 151 185 A 2001. 1. 14

FR 2 136 140 A 1972. 12. 22

审查员 刘 瑶

[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 18 页 说明书 68 页

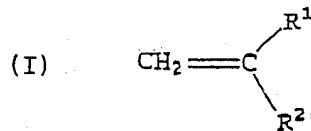
[54] 发明名称

异丁烯型单体的交替共聚物

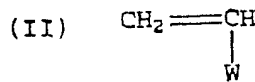
[57] 摘要

一种含有共聚物的共聚物组合物，其中所说的共聚物含有至少 30mol% 具有以下得自给体单体和受体单体的交替型残基的残基。共聚物含有至少 15mol% 异丁烯型给体单体和至少 15mol% 丙烯酸型单体作为受体单体。共聚物基本上不含马来酸酯或富马酸酯单体链段并且共聚物组合物基本上不含路易斯酸和过渡金属。还公开了一种热固性组合物，该组合物含有含官能团的反应物，具有至少两个对第一反应物的官能团呈反应活性的官能团的交联剂，和含有上述共聚物组合物的共聚物流动控制剂，以及还公开了使用热固性组合物涂布的底物。

1、一种通过自由基聚合将烯键式不饱和单体在基本上不含过渡金属、路易斯酸、马来酸酯型单体和富马酸酯型单体的环境中共聚而制备的共聚物组合物，使所得的共聚物含有至少 30 mol%含有得自给体单体和受体单体的交替性残基的链段，其中共聚物的至少 15mol%含有具有以下结构 (I) 的给体单体：



其中  $R^1$  是直链或支链  $C_1-C_4$  烷基； $R^2$  选自甲基，直链、环状或支链  $C_1-C_{20}$  烷基、链烯基、芳基、烷芳基和芳烷基，并且共聚物的至少 15mol% 含有烯键式不饱和受体单体，其中烯键式不饱和受体单体包括由以下结构 (II) 所述的一种或多种：

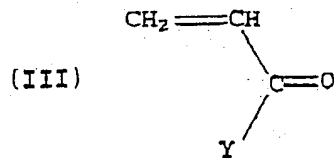


其中  $W$  选自  $-\text{CN}$ ， $-\text{X}$  和  $-\text{C}(=\text{O})-\text{Y}$ ，其中  $Y$  选自  $-\text{NR}^3_2$ ， $-\text{O}-\text{R}^5-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{NR}^3_2$  和  $-\text{OR}^4$ ， $R^3$  选自  $\text{H}$ ，直链或支链  $C_1-C_{20}$  烷基和直链或支链  $C_1-C_{20}$  羟烷基， $R^4$  选自  $\text{H}$ ，聚(氧化乙烯)，聚(氧化丙烯)，直链或支链  $C_1-C_{20}$  烷基、羟烷基，芳基、烷芳基和芳烷基，直链或支链  $C_1-C_{20}$  氟烷基、氟芳基和氟芳烷基、硅氧烷基团，聚硅氧烷基团，烷基硅氧烷基团，乙氧基化三甲基甲硅烷基硅氧烷基团和丙氧基化三甲基甲硅烷基硅氧烷基团， $R^5$  是二价直链或支链  $C_1-C_{20}$  烷基连接基，并且  $X$  是卤化物。

2、权利要求 1 的共聚物组合物，其中给体单体是选自异丁烯，二异丁烯，二聚戊烯和异戊二烯醇中的一种或多种，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组合。

3、权利要求 1 的共聚物组合物，其中给体单体选自异丁烯，二异丁烯，二聚戊烯，异戊二烯醇，及其混合物。

4、权利要求 1 的共聚物组合物，其中烯键式不饱和受体单体是由以下结构 (III) 所述的一种或多种丙烯酸型单体：



其中 Y 选自  $-\text{NR}^3$ ， $-\text{O}-\text{R}^5-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{NR}^3$  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  $\text{C}_1-\text{C}_{20}$  羟烷基， $\text{R}^4$  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、羟烷基，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、硅氧烷基团，聚硅氧烷基团，烷基硅氧烷基团，乙氧基化三甲基甲硅烷基硅氧烷基团和丙氧基化三甲基甲硅烷基硅氧烷基团，并且  $\text{R}^5$  是二价直链或支链  $\text{C}_1-\text{C}_{20}$  烷基连接基。

5、权利要求 4 的共聚物组合物，其中 Y 包括一种或多种选自环氧，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，季胺，硫醚，硫化物，铈盐和磷酸酯的至少一种官能团。

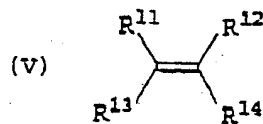
6、权利要求 1 的共聚物组合物，其中共聚物的分子量为 250-100,000。

7、权利要求 1 的共聚物组合物，其中共聚物具有多分散性指数为小于 4。

8、权利要求 1 的共聚物组合物，其中含交替性残基的链段占共聚物的至少 50 mol%。

9、权利要求 4 的共聚物组合物，其中烯键式不饱和受体单体是选自丙烯酸羟基乙酯，丙烯酸羟基丙酯，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。

10、权利要求 1 的共聚物组合物，其中共聚物含有得自于以下通式 V 的其它烯键式不饱和单体的一种或多种残基：

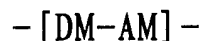


其中  $R^{11}$ 、 $R^{12}$  和  $R^{14}$  独立地选自 H,  $CF_3$ , 1-20 碳原子的直链或支链烷基, 芳基, 2-10 碳原子的不饱和直链或支链链烯基或链炔基, 取代有卤素的 2-6 碳原子不饱和直链或支链链烯基,  $C_3-C_8$  环烷基、杂环基和苯基,  $R^{13}$  选自 H,  $C_1-C_6$  烷基、 $COOR^{15}$ , 其中  $R^{15}$  选自 H, 碱金属,  $C_1-C_6$  烷基, 缩水甘油基和芳基。

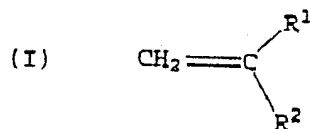
11、权利要求 10 的共聚物组合物, 其中其它烯键式不饱和单体是选自甲基丙烯酸型单体和烯丙型单体的一种或多种。

12、权利要求 1 的共聚物组合物, 其中结构 I 给体单体的基团  $R^2$  包括选自羟基, 环氧, 羧酸, 醚, 氨基甲酸酯和酰胺的一种或多种官能团。

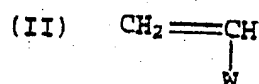
13、一种含有共聚物的共聚物组合物, 其中所说的共聚物含有至少 30 mol% 具有以下交替性结构单元的残基:



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, 共聚物含有至少 15 mol% 具有以下结构 (I) 的给体单体:



其中  $R^1$  是直链或支链  $C_1-C_4$  烷基;  $R^2$  选自甲基, 直链、环状或支链  $C_1-C_{20}$  烷基、链烯基、芳基、烷芳基和芳烷基, 共聚物的至少 15 mol% 含有丙烯酸型单体作为受体单体, 其中受体单体包括由以下结构 (II) 所述的一种或多种:



其中 W 选自  $-CN$ ,  $-X$  和  $-C(=O)-Y$ , 其中 Y 选自  $-NR^3$ ,  $-O-R^5-O-C(=O)-NR^3$  和  $-OR^4$ ,  $R^3$  选自 H, 直链或支链  $C_1-C_{20}$  烷基和直链或支链  $C_1-C_{20}$  羟烷基,  $R^4$  选自 H, 聚(氧化乙烯), 聚(氧化丙烯), 聚(己酸

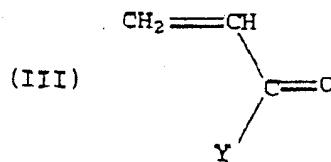
内酯), 直链或支链  $C_1-C_{20}$  烷基、羟烷基, 芳基、烷芳基和芳烷基, 直链或支链  $C_1-C_{20}$  氟烷基、氟芳基、氟烷芳基和氟芳烷基、硅氧烷基团, 聚硅氧烷基团, 烷基硅氧烷基团, 乙氧基化三甲基甲硅烷基硅氧烷基团和丙氧基化三甲基甲硅烷基硅氧烷基团,  $R^5$  是二价直链或支链  $C_1-C_{20}$  烷基连接基, 并且  $X$  是卤化物, 其中共聚物基本上不含马来酸酯单体链段和富马酸酯单体链段并且共聚物组合物基本上不含路易斯酸和过渡金属。

14、权利要求 13 的共聚物组合物, 其中给体单体是选自异丁烯, 二异丁烯, 二聚戊烯和异戊二烯醇中的一种或多种, 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组合。

15、权利要求 13 的共聚物组合物, 其中结构 I 的给体单体选自异丁烯, 二异丁烯, 二聚戊烯, 异戊二烯醇, 及其混合物。

16、权利要求 13 的共聚物组合物, 其中结构 I 给体单体的基团  $R^2$  包括选自羟基, 环氧, 羧酸, 醚, 氨基甲酸酯和酰胺的一种或多种官能团。

17、权利要求 13 的共聚物组合物, 其中丙烯酸型单体是由以下结构 (III) 所述的一种或多种:



其中  $Y$  选自  $-NR^3$ ,  $-O-R^5-O-C(=O)-NR^3$  和  $-OR^4$ ,  $R^3$  选自  $H$ , 直链或支链  $C_1-C_{20}$  烷基和直链或支链  $C_1-C_{20}$  羟烷基,  $R^4$  选自  $H$ , 聚(氧化乙烯), 聚(氧化丙烯), 直链或支链  $C_1-C_{20}$  烷基、羟烷基, 芳基, 烷芳基和芳烷基, 直链或支链  $C_1-C_{20}$  氟烷基、氟芳基和氟芳烷基、硅氧烷基团, 聚硅氧烷基团, 烷基硅氧烷基团, 乙氧基化三甲基甲硅烷基硅氧烷基团和丙氧基化三甲基甲硅烷基硅氧烷基团, 并且  $R^5$  是二价直链或支链  $C_1-C_{20}$  烷基连接基。

18、权利要求 17 的共聚物组合物, 其中  $Y$  包括一种或多种选自环氧, 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，季胺，硫醚，硫化物，铀盐和磷酸酯的至少一种官能团。

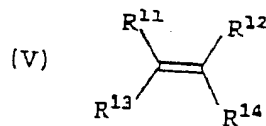
19、权利要求 13 的共聚物组合物，其中共聚物的分子量为 250-100,000。

20、权利要求 13 的共聚物组合物，其中共聚物具有多分散性指数为小于 4。

21、权利要求 13 的共聚物组合物，其中交替性结构单元占共聚物的至少 50 mol%。

22、权利要求 13 的共聚物组合物，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，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酸酯中的一种或多种。

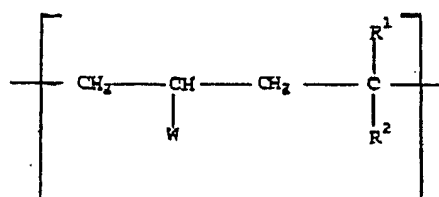
23、权利要求 13 的共聚物组合物，其中共聚物含有得自于以下通式 V 的其它烯键式不饱和单体的一种或多种残基：



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、 $COOR^{15}$ ，其中  $R^{15}$  选自 H，碱金属， $C_1-C_6$  烷基，缩水甘油基和芳基。

24、权利要求 23 的共聚物组合物，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的一种或多种。

25、一种含有共聚物的共聚物组合物，其中所说的共聚物含有至少 30 mol% 具有以下交替性结构的残基：



其中  $R^1$  是直链或支链  $C_1-C_4$  烷基、 $R^2$  选自直链、环状或支链  $C_1-C_{20}$  烷基、链烯基，芳基、烷芳基和芳烷基，W 选自  $-CN$  和  $-C(=O)-Y$ ，其中 Y 选自  $-NR^3$ ， $-O-R^5-O-C(=O)-NR^3$  和  $-OR^4$ ， $R^3$  选自 H，直链或支链  $C_1-C_{20}$  烷基和直链或支链  $C_1-C_{20}$  羟烷基， $R^4$  选自 H，聚(氧化乙烯)，聚(氧化丙烯)，直链或支链  $C_1-C_{20}$  烷基、羟烷基，芳基、烷芳基和芳烷基，直链或支链  $C_1-C_{20}$  氟烷基、氟芳基和氟芳烷基，硅氧烷基团，聚硅氧烷基团，烷基硅氧烷基团，乙氧基化三甲基甲硅烷基硅氧烷基团和丙氧基化三甲基甲硅烷基硅氧烷基团， $R^5$  是二价直链或支链  $C_1-C_{20}$  烷基连接基，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并且共聚物组合物基本上不含路易斯酸和过渡金属。

26、权利要求 25 的共聚物组合物，其中 Y 包括一种或多种选自环氧，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，季胺，硫醚，硫化物，铈盐和磷酸酯的至少一种官能团。

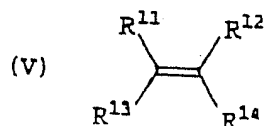
27、权利要求 25 的共聚物组合物，其中共聚物的分子量为 250-100,000。

28、权利要求 25 的共聚物组合物，其中共聚物具有多分散性指数为小于 4。

29、权利要求 25 的共聚物组合物，其中交替性结构单元占共聚物的至少 50 mol%。

30、权利要求 25 的共聚物组合物，其中基团  $R^2$  包括选自羟基，环氧，羧酸，醚，氨基甲酸酯和酰胺的一种或多种官能团。

31、权利要求 25 的共聚物组合物，其中共聚物含有得自以下通式 V 的其它烯键式不饱和单体的一种或多种残基：



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、 $COOR^{15}$ , 其中  $R^{15}$  选自 H, 碱金属,  $C_1-C_6$  烷基, 缩水甘油基和芳基。

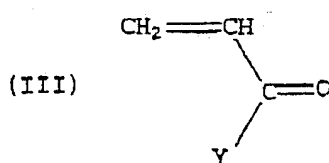
32、权利要求 31 的共聚物组合物, 其中其它烯键式不饱和单体是选自甲基丙烯酸型单体和烯丙型单体的一种或多种。

33、一种含有共聚物的共聚物组合物, 其中所说的共聚物含有至少 50 mol% 得自给体单体和丙烯酸型受体单体的交替性残基的链段, 其中所说的给体单体选自异丁烯, 二异丁烯, 二聚戊烯, 异戊二烯醇及其混合物, 其中所说的共聚物基本上不含马来酸酯型单体链段和富马酸酯型单体链段并且所说的共聚物组合物基本上不含过渡金属和路易斯酸。

34、权利要求 33 的共聚物组合物, 其中共聚物含有最多为 10 mol% 的给体单体, 其选自苯乙烯, 取代的苯乙烯, 甲基苯乙烯, 乙烯基醚, 乙烯基吡啶及其混合物。

35、权利要求 33 的共聚物组合物, 其中共聚物还含有最多为 25 mol% 的丙烯腈。

36、权利要求 33 的共聚物组合物, 其中丙烯酸型受体单体是由以下结构 (III) 所述的一种或多种:



其中 Y 选自  $-NR^3$ ,  $-O-R^5-O-C(=O)-NR^3$  和  $-OR^4$ ,  $R^3$  选自 H, 直链或支链  $C_1-C_{20}$  烷基和直链或支链  $C_1-C_{20}$  羟烷基,  $R^4$  选自 H, 聚(氧化乙烯), 聚(氧化丙烯), 直链或支链  $C_1-C_{20}$  烷基、羟烷基, 芳基、烷芳基和芳烷基, 直链或支链  $C_1-C_{20}$  氟烷基、氟芳基和氟芳烷基, 硅氧烷基团, 聚硅氧烷基团, 烷基硅氧烷基团, 乙氧基化三甲基甲硅烷基硅氧烷基团和丙氧基化三甲基甲硅烷基硅氧烷基团, 并且  $R^5$  是二价直链或支链  $C_1-C_{20}$  烷基连接基, 并且 X 是卤化物。

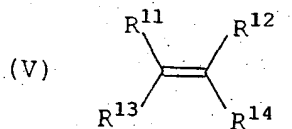
37、权利要求 36 的共聚物组合物, 其中 Y 包括一种或多种选自环氧, 羧酸, 羟基, 酰胺, 噁唑啉, 乙酰乙酸酯, 异氰酸酯, 氨基甲酸酯, 胺, 胺盐, 季胺, 硫醚, 硫化物, 铀盐和磷酸酯的至少一种官能团。

38、权利要求 33 的共聚物组合物，其中共聚物的分子量为 250-100,000。

39、权利要求 33 的共聚物组合物，其中共聚物含有多分散性指数为小于 4。

40、权利要求 33 的共聚物组合物，其中丙烯酸型受体单体是选自丙烯酸羟基乙酯，丙烯酸羟基丙酯，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的一种或多种。

41、权利要求 33 的共聚物组合物，其中共聚物含有得自以下通式 V 的其它烯键式不饱和单体的一种或多种残基：



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、 $COOR^{15}$ ，其中  $R^{15}$  选自 H, 碱金属， $C_1-C_6$  烷基，缩水甘油基和芳基。

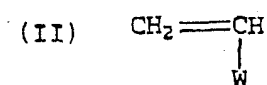
42、权利要求 41 的共聚物组合物，其中其它烯键式不饱和单体是选自甲基丙烯酸型单体和烯丙型单体的一种或多种。

43、一种热固性组合物，含有：

- (a) 含有官能团的第一反应物；
- (b) 交联剂，其具有至少两个对 (a) 中的第一反应物的官能团呈反应活性的官能团；和

(c) 含有共聚物的共聚物流动控制剂，其中所说的共聚物含有至少 30 mol% 含有得自给体单体和烯键式不饱和受体单体的交替性残基的链段，其中所说的给体单体选自异丁烯，二异丁烯，二聚戊烯和异戊二烯醇，其中烯键式不饱和受体单体包括由以下结构 (II) 所述的一种或多

种:



其中 W 选自 -CN, -X 和 -C(=O)-Y, 其中 Y 选自 -NR<sup>3</sup>, -O-R<sup>5</sup>-O-C(=O)-NR<sup>3</sup> 和 -OR<sup>4</sup>, R<sup>3</sup> 选自 H, 直链或支链 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 烷基和直链或支链 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 羟烷基, R<sup>4</sup> 选自 H, 聚(氧化乙烯), 聚(氧化丙烯), 直链或支链 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 烷基、羟烷基, 芳基、烷芳基和芳烷基, 直链或支链 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 氟烷基、氟芳基和氟芳烷基、硅氧烷基团, 聚硅氧烷基团, 烷基硅氧烷基团, 乙氧基化三甲基甲硅烷基硅氧烷基团和丙氧基化三甲基甲硅烷基硅氧烷基团, R<sup>5</sup> 是二价直链或支链 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 烷基连接基, 并且 X 是卤化物, 其中所说的共聚物基本上不含马来酸酯型单体链段和富马酸酯型单体链段并且共聚物流动控制剂基本上不含路易斯酸和过渡金属。

44、权利要求 43 的热固性组合物, 其中所说的共聚物的数均分子量为 500-20,000。

45、权利要求 43 的热固性组合物, 其中所说的共聚物流动控制剂的存在量以所说热固性组合物的总树脂固体重量计为 0.01 wt%-20 wt%。

46、权利要求 43 的热固性组合物, 其中所说的热固性组合物是液体。

47、权利要求 43 的热固性组合物, 其中所说的热固性组合物是粒状形式的固体。

48、权利要求 43 的热固性组合物, 其中第一反应物(a)的官能团选自环氧, 羧酸, 羟基, 酰胺, 噁唑啉, 乙酰乙酸酯, 异氰酸酯, 羟甲基, 羟甲基醚和氨基甲酸酯, 并且交联剂(b)的官能团可与第一反应物(a)中的那些官能团反应, 并且选自环氧, 羧酸, 羟基, 异氰酸酯, 封端异氰酸酯, 胺, 羟甲基, 羟甲基醚和β-羟基烷基酰胺。

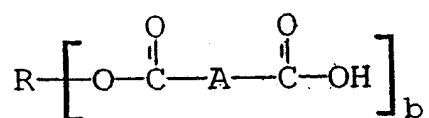
49、权利要求 48 的热固性组合物, 其中所说的第一反应物选自羧酸官能的聚合物, 并且所说的交联剂是β-羟基烷基酰胺官能的交联剂。

50、权利要求 48 的热固性组合物，其中所说的第一反应物选自羧基官能的聚合物，并且所说的交联剂是封端异氰酸酯官能的交联剂。

51、权利要求 48 的热固性组合物，其中所说的第一反应物选自羧基官能的聚酯并且所说的交联剂选自缩水甘油基异氰酸酯和双酚 A 环氧化物。

52、权利要求 48 的热固性组合物，其中所说的第一反应物选自环氧化物官能的聚合物并且所说的交联剂是羧酸官能的交联剂。

53、权利要求 52 的热固性组合物，其中所说的第一反应物是环氧化物官能的丙烯酸或甲基丙烯酸聚合物，并且所说的羧酸官能的交联剂选自十二烷二酸，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，乌头酸，以下通式表示的羧酸官能的交联剂：



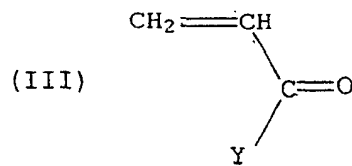
其中 R 是多元醇的残基，A 是具有 2-10 碳原子的二价连接基，并且 b 是 2-10 的整数，以及这种羧酸官能的交联剂的混合物。

54、权利要求 53 的热固性组合物，其中所说的由此获得 R 的多元醇选自乙二醇，二(乙二醇)，三羟甲基乙烷，三羟甲基丙烷，季戊四醇，二-三羟甲基丙烷和二-季戊四醇，A 选自 1,2-亚环己基和 4-甲基-1,2-亚环己基，并且 b 是 2-6 的整数。

55、权利要求 43 的热固性组合物，其中共聚物含有最多为 10 mol% 的选自苯乙烯，取代的苯乙烯，甲基苯乙烯，乙烯基醚，乙烯基吡啶，及其混合物的给体单体。

56、权利要求 43 的热固性组合物，其中共聚物含有最多为 25 mol% 的丙烯腈。

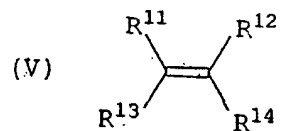
57、权利要求 43 的热固性组合物，其中烯键式不饱和单体是由以下结构(III)所述的一种或多种：



其中 Y 选自  $-\text{NR}^3$ ,  $-\text{O}-\text{R}^5-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{NR}^3$  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  $\text{C}_1-\text{C}_{20}$  羟烷基,  $\text{R}^4$  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、羟烷基, 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, 硅氧烷基团, 聚硅氧烷基团, 烷基硅氧烷基团, 乙氧基化三甲基甲硅烷基硅氧烷基团和丙氧基化三甲基甲硅烷基硅氧烷基团并且  $\text{R}^5$  是二价直链或支链  $\text{C}_1-\text{C}_{20}$  烷基连接基。

58、权利要求 43 的热固性组合物, 其中烯键式不饱和单体是选自丙烯酸甲酯, 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 2-乙基己酯, 全氟烷基丙烯酸乙酯, 其中全氟烷基基团含有 4-20 碳原子,  $\text{C}_9-\text{C}_{10}$  部分氟化醇的苜基醚丙烯酸酯,  $\text{C}_9-\text{C}_{10}$  部分氟化醇的丙烯酸酯, 丙烯酰氧基烷基末端的聚二甲基硅氧烷基团, 丙烯酰氧基烷基三(三甲基甲硅烷氧基硅烷), 丙烯酰氧基烷基三甲基甲硅烷氧基末端的聚氧化乙烯, 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。

59、权利要求 43 的热固性组合物, 其中共聚物含有得自以下通式 V 的其它烯键式不饱和单体的一种或多种残基:



其中  $\text{R}^{11}$ 、 $\text{R}^{12}$  和  $\text{R}^{14}$  独立地选自 H,  $\text{CF}_3$ , 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,  $\text{C}_3-\text{C}_8$  环烷基、杂环基和苯基,  $\text{R}^{13}$  选自 H,  $\text{C}_1-\text{C}_6$  烷基、 $\text{COOR}^{15}$ , 其中  $\text{R}^{15}$  选自 H, 碱金属,  $\text{C}_1-\text{C}_6$  烷基, 缩水甘油基和芳基。

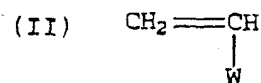
60、权利要求 59 的热固性组合物, 其中其它烯键式不饱和单体是

选自甲基丙烯酸型单体和烯丙型单体的一种或多种。

61、一种涂布底物的方法，包括：

- (A) 给底物涂敷热固性组合物；
- (B) 将所说的热固性组合物聚结，形成基本上连续的膜；并且
- (C) 将热固性组合物固化，其中热固性组合物含有：

(i) 含有一种或多种官能团的第一反应物；(ii) 交联剂，其具有至少两个对(a)中的第一反应物的官能团呈反应活性的官能团；和(iii) 含有共聚物的共聚物流动控制剂，其中所说的共聚物含有至少30mol%含有得自给体单体和烯键式不饱和受体单体的交替性残基的链段，其中所说的给体单体选自异丁烯，二异丁烯，二聚戊烯，异戊二烯醇及其混合物，其中烯键式不饱和受体单体包括由以下结构(II)所述的一种或多种：



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  $\text{C}_1-\text{C}_{20}$  羟烷基， $\text{R}^4$  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、羟烷基，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、硅氧烷基团，聚硅氧烷基团，烷基硅氧烷基团，乙氧基化三甲基甲硅烷基硅氧烷基团和丙氧基化三甲基甲硅烷基硅氧烷基团， $\text{R}^5$  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，其中所说的共聚物基本上不含马来酸酯型单体链段和富马酸酯型单体链段并且所说的共聚物流动控制剂基本上不含路易斯酸和过渡金属。

62、权利要求 61 的方法，其中所说的共聚物的数均分子量为 500-20,000。

63、权利要求 61 的方法，其中所说的共聚物流动控制剂在所说的热固性组合物中的存在量为 0.01 wt%-20 wt%，以所说热固性组合物的总树脂固体重量计。

64、权利要求 61 的方法，其中第一反应物(i)的官能团选自环氧，

环氧乙烷，羧酸，羟基，酰胺，噁唑啉，乙酰乙酸酯，异氰酸酯，羟甲基，羟甲基醚和氨基甲酸酯，并且交联剂(ii)的官能团可与第一反应物(i)的那些官能团反应，并且选自环氧，环氧乙烷，羧酸，羟基，多元醇，异氰酸酯，封端异氰酸酯，胺，氨基塑料，羟甲基，羟甲基醚和 $\beta$ -羟基烷基酰胺。

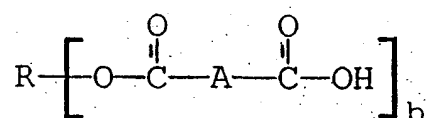
65、权利要求 64 的方法，其中所说的第一反应物(i)选自羧酸官能的聚合物并且所说的交联剂(ii)是 $\beta$ -羟基烷基酰胺官能的交联剂。

66、权利要求 64 的方法，其中所说的第一反应物(i)选自羟基官能的聚合物并且所说的交联剂(ii)是封端异氰酸酯官能的交联剂。

67、权利要求 64 的方法，其中所说的第一反应物(i)选自酸官能的聚酯并且所说的交联剂(ii)选自缩水甘油基异氰脲酸酯和双酚 A 环氧化物，

68、权利要求 64 的方法，其中所说的第一反应物(i)选自环氧化物官能的聚合物并且所说的交联剂(ii)是羧酸官能的交联剂。

69、权利要求 64 的方法，其中所说的第一反应物是环氧化物官能的，选自丙烯酸聚合物，甲基丙烯酸聚合物，及其混合物，并且所说的羧酸官能的交联剂是选自十二烷二酸，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，乌头酸，由以下通式表示的羧酸官能的交联剂中的一种或多种：



其中 R 是多元醇的残基，A 是具有 2-10 碳原子的二价连接基，并且 b 是 2-10 的整数。

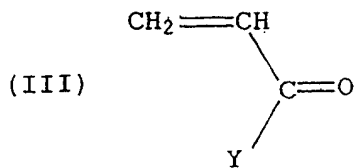
70、权利要求 69 的方法，其中所说的由此获得 R 的多元醇选自乙二醇，二(乙二醇)，三羟甲基乙烷，三羟甲基丙烷，季戊四醇，二-三羟甲基丙烷和二-季戊四醇，A 选自 1,2-亚环己基和 4-甲基-1,2-亚环己基，并且 b 是 2-6 的整数。

71、权利要求 61 的方法，其中共聚物还含有最多为 10 mol% 的选自

苯乙烯, 取代的苯乙烯, 甲基苯乙烯, 乙烯基醚, 乙烯基吡啶, 及其混合物的给体单体。

72、权利要求 61 的方法, 其中共聚物还含有最多为 25 mol% 的丙烯腈。

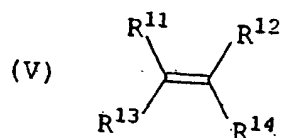
73、权利要求 61 的方法, 其中烯键式不饱和受体单体是由以下结构 (III) 所述的一种或多种:



其中 Y 选自  $-\text{NR}^3$ ,  $-\text{O}-\text{R}^5-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{NR}^3$  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  $\text{C}_1-\text{C}_{20}$  羟烷基,  $\text{R}^4$  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、羟烷基, 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, 硅氧烷基团, 聚硅氧烷基团, 烷基硅氧烷基团, 乙氧基化三甲基甲硅烷基硅氧烷基团和丙氧基化三甲基甲硅烷基硅氧烷基团, 并且  $\text{R}^5$  是二价直链或支链  $\text{C}_1-\text{C}_{20}$  烷基连接基。

74、权利要求 61 的方法, 其中烯键式不饱和受体单体是选自丙烯酸羟基乙酯, 丙烯酸羟基丙酯, 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 2-乙基己酯, 全氟烷基丙烯酸乙酯, 其中全氟烷基含有 4-20 碳原子,  $\text{C}_9-\text{C}_{10}$  部分氟化醇的苄基醚丙烯酸酯,  $\text{C}_9-\text{C}_{10}$  部分氟化醇的丙烯酸酯, 丙烯酰氧基烷基末端的聚二甲基硅氧烷基团, 丙烯酰氧基烷基三(三甲基甲硅烷氧基硅烷), 丙烯酰氧基烷基三甲基甲硅烷氧基末端的聚氧化乙烯, 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的一种或多种。

75、权利要求 61 的方法, 其中共聚物含有得自以下通式 V 的其它烯键式不饱和单体的一种或多种残基:



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、 $COOR^{15}$ , 其中  $R^{15}$  选自 H, 碱金属,  $C_1-C_6$  烷基, 缩水甘油基和芳基。

76、权利要求 75 的方法, 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的一种或多种。

77、权利要求 61 的方法, 其中热固性组合物是液体。

78、权利要求 61 的方法, 其中热固性组合物是颗粒混合物形式的固体。

79、通过权利要求 61 的方法涂布的底物。

80、通过权利要求 77 的方法涂布的底物。

81、通过权利要求 78 的方法涂布的底物。

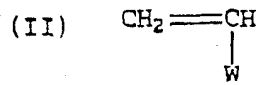
82、权利要求 43 的热固性组合物, 其中所说的热固性组合物含有分散在含水介质中的树脂相, 所说的树脂相含有所述的组分 (a)、(b) 和 (c)。

83、一种在含有电极和对电极的电路中电涂起所说电极作用的传导性底物的方法, 将所说的电极和对电极浸入含水电涂布组合物中, 该方法包括让电流经过所说的电极和对电极之间, 以便引起电涂布组合物以基本上连续膜的形式沉积在底物上, 电涂布组合物含有:

(a) 未胶凝的聚合物, 该聚合物含有一种或多种活性氢基团和一种或多种盐基团或可以转化成盐基团的基团;

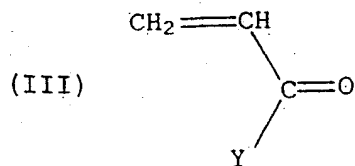
(b) 固化剂, 其具有至少两个对 (a) 的官能团呈反应活性的官能团;  
和

(c) 含有共聚物的共聚物流动控制剂, 其中所说的共聚物含有至少 30 mol% 含有得自给体单体和烯键式不饱和受体单体的交替性残基的链段, 其中所说的给体单体选自异丁烯, 二异丁烯, 二聚戊烯和异戊二烯醇, 其中烯键式不饱和受体单体包括由以下结构 (II) 所述的一种或多种:



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  $\text{C}_1-\text{C}_{20}$  羟烷基， $\text{R}^4$  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、羟烷基，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、硅氧烷基团，聚硅氧烷基团，烷基硅氧烷基团，乙氧基化三甲基甲硅烷基硅氧烷基团和丙氧基化三甲基甲硅烷基硅氧烷基团， $\text{R}^5$  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，其中所说的共聚物基本上不含马来酸酯型单体链段和富马酸酯型单体链段并且共聚物流动控制剂基本上不含路易斯酸和过渡金属。

84、权利要求 83 的方法，其中 (c) 中的烯键式不饱和受体组合物是由以下结构 (III) 所述的一种或多种丙烯酸型单体：



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  $\text{C}_1-\text{C}_{20}$  羟烷基， $\text{R}^4$  选自 H，聚(氧化乙烯)，聚(氧化丙烯)，缩水甘油基，直链或支链  $\text{C}_1-\text{C}_{20}$  烷基、羟烷基，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，硅氧烷基团，聚硅氧烷基团，烷基硅氧烷基团，乙氧基化三甲基甲硅烷基硅氧烷基团和丙氧基化三甲基甲硅烷基硅氧烷基团，并且  $\text{R}^5$  是二价直链或支链  $\text{C}_1-\text{C}_{20}$  烷基连接基。

85、权利要求 83 的方法，其中 (a) 中的未胶凝聚合物的活性氢基团是选自羧酸，羟基，羟甲基，酰胺和氨基甲酸酯的官能团，固化剂 (b) 的官能团对固化剂 (b) 中的官能团是反应活性的，并且其中固化剂 (b) 的官能团选自环氧，羧酸，羟基，异氰酸酯，胺，羟甲基，羟甲基醚和  $\beta$ -羟基烷基酰胺。

86、权利要求 85 的方法，其中所述异氰酸酯为封端的异氰酸酯。

87、权利要求 85 的热固性组合物，其中未胶凝共聚物的官能团是羟基并且固化剂 (b) 的官能团是封端多异氰酸酯，其中封端多异氰酸酯交联剂的封端基团选自羟基官能的化合物，1H-吡咯，内酰胺，酮肟，及其混合物。

88、权利要求 87 的方法，其中封端基团选自苯酚，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，及其混合物。

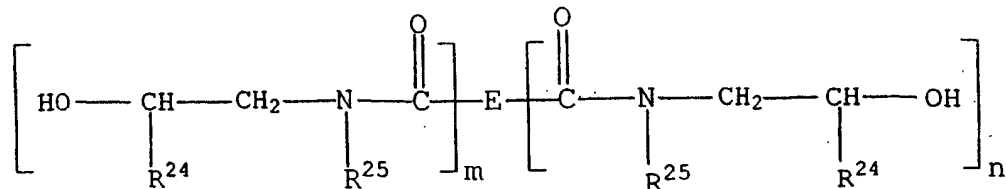
89、权利要求 87 的方法，其中所说封端多异氰酸酯固化剂的多异氰酸酯选自 1,6-亚己基二异氰酸酯，环己烷二异氰酸酯，α,α'-亚二甲苯基二异氰酸酯，α,α,α',α'-四甲基亚二甲苯基二异氰酸酯，1-异氰酸根合-3,3,5-三甲基-5-异氰酸根合甲基环己烷，二异氰酸根合-二环己基甲烷，所说的多异氰酸酯的二聚物，所说的多异氰酸酯的三聚物，及其混合物。

90、权利要求 87 的方法，其中封端多异氰酸酯固化剂的存在量为 1-45wt%，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 55-99wt%，以树脂固体的总重量计。

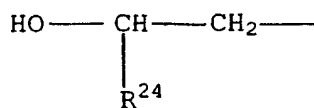
91、权利要求 83 的方法，其中 (a) 中的未胶凝共聚物的活性氢基团是羧酸官能团并且固化剂 (b) 是 β-羟基烷基酰胺化合物。

92、权利要求 91 的方法，还包括第二种多羧酸官能的物料，其选自 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。

93、权利要求 91 的方法，其中 β-羟基烷基酰胺由下式表示：



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> 烷基或



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 为 1 或 2, t 为 0-2, 并且  $m + n$  至少为 2。

94、权利要求 83 的方法, 其中 (a) 中的盐基团是阴离子或阳离子型的。

95、权利要求 83 的方法, 其中 (a) 中的盐基团是阳离子型的并且选自胺盐, 季铵和叔铯。

96、权利要求 83 的方法, 其中盐基团得自于至少一种含环氧基团的单体, 其在聚合后与胺盐或胺和酸发生后反应。

97、使用权利要求 83 的方法涂布的底物。

## 异丁烯型单体的交替共聚物

### 1. 技术领域

本发明总的来说涉及乙烯基单体的共聚物。更具体说，本发明涉及含有异丁烯型单体的共聚物及它们在热固性涂料组合物中作为流动控制剂的用途。

### 2. 背景技术

经常观察到，不容易均聚的单体能够彼此进行快速共聚反应。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。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性序列中。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(Sackmann 等)公开了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，共聚时可产生交替共聚物。

当将中度电子供给单体，如异丁烯，与中度电子接受单体，如丙烯酸酯，共聚时导致电子供给单体的差的引入。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。

能够制造丙烯酸型单体和 IB 型单体的共聚物是本领域所期望的。例如，很多专利表示出可以在涂料组合物中使用含异丁烯的聚合物。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聚合来制备的，异丁烯是所列的很多可能的共聚单体中的一种。虽然在很多专利中只引用了两篇来表示使用异丁烯型共聚物单体的可能性，但没有一篇真正显示或公开了这种共聚物的实施例。

没有发现含有异丁烯型单体的共聚物的实例，这个事实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 (Odian, *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例也就不足为怪了, 因为这些单体不趋于共聚。

在路易斯酸如卤化烷基铝的存在下, 通过与诸如丙烯、异丁烯和苯乙烯等单体共聚, 得到 1: 1 的交替共聚物, 来制造丙烯酸酯或丙烯腈共聚物仅有很少的实例得以实现。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, 才获得交替共聚物 (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性结构, 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, Polymer, 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, 通过自由基聚合只能获得含有相对高含量 ( $\geq 30 \text{ mol } \%$ ) 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。

涂料组合物，液体和粉末涂料，例如，在各种各样的应用中得到使用，包括例如，汽车，器具和工业市场。涂料经常用于给它们所涂敷的底物提供装饰性品质和/或防腐性。相应地，涂敷的涂层一般需要具有至少连续的无瑕疵表面。汽车工业具有特别严格的要求，以致于在具有汽车透明顶涂层组合物的情形中，对所使用的涂层的平滑度也有要求。

涂料组合物中一般含有流动控制剂(也称作流动改进剂)，来提高固化涂层的外观。流动控制剂具有表面活性特性，并且被认为可通过在固化周期中改变涂敷涂料的流动和均涂性来改进固化涂层的外观。含有官能团的流动控制剂，如含有羧基和/或羟基，是已知的并且除增强外观外，还可以改进涂敷在底物上面的涂层的粘合性，和/或改进随后涂敷涂层的粘合性或相容性。

涂料组合物一般要求能够以最小的膜厚度提供最佳的性能，如外观和/或耐腐蚀性。例如，在汽车工业中，透明顶涂层一般要求具有不大于 50 微米(2 密耳)的固化膜厚度。与以较低膜厚度涂敷的涂层相关的优点包括，例如，降低原料成本和涂布物品的增重，这在飞机工业中是特别期望的。然而，随着减少涂敷的涂料组合物的膜构成成分，所得固化涂层的外观一般也会变差，例如，测定的光泽度数值较低便是变差的凭证。

除以较低膜构成成分涂敷涂层外，近年来的研究和开发还针对于减少涂料组合物的环境影响，具体说，在使用过程中挥发性有机物散发至空气中等相关问题。因此，具有较低挥发性有机物含量(VOC)的涂料，例如粉末涂料和高固体含量的涂料，越来越引起人们的兴趣。粉末涂料组合物是自由流动的粒状组合物，其中基本上不含溶剂。粉末涂料的外观一般会随着膜厚度降低而相当迅速地变劣，例如，以膜厚度小于 75 微米(3 密耳)，并且具体说，以膜厚度小于 50 微米(2 密耳)。在缺少溶剂而可以增强涂敷涂层的流动和均涂性时，流动控制剂在大部分粉末涂

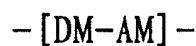
料组合物中是关键的分。

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，例如在涂料中使用时，可能具有许多缺陷。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稳定性差或者简单地引起涂层变色。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，如造成给定涂料制剂的保质期缩短。

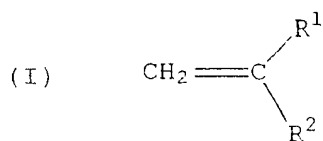
因此，显然目前需要含有异丁烯型单体的共聚物，其不使用路易斯酸和/或过渡金属来制造并且也基本上不含路易斯酸和/或过渡金属。

### 发明内容

本发明涉及一种含有共聚物的共聚物组合物，其中所说的共聚物含有至少 30 mol% 具有以下交替性结构单元的残基：



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。共聚物含有至少 15 mol% 具有以下结构 (I) 的给体单体 (异丁烯型单体)：



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。共聚物还含有至少 15 mol% 丙烯酸型单体作为受体单体。本发明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并且本发明共聚物组合物基本上不含路易斯酸和过渡金属。

本发明还涉及一种热固性组合物。该热固性组合物含有含官能团的第一反应物，交联剂和含有本发明共聚物的共聚物流动控制剂，其中所说的交联剂具有至少两个对(a)中的第一反应物的官能团呈反应活性的官能团。

本发明还涉及一种涂布底物的方法。该方法包括给底物涂敷本发明的热固性组合物，将热固性组合物聚结形成基本上连续的膜并且将热固性组合物固化的步骤。本发明还附加地涉及一种使用本发明方法涂布的底物。

### 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组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。

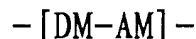
术语“给体单体”和“受体单体”在本申请中通篇使用。对本发明而言，术语“给体单体”意指具有可聚合、烯键式不饱和基团的单体，其中所说的基团在烯式双键具有相对高的电子密度，并且术语“受体单

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。

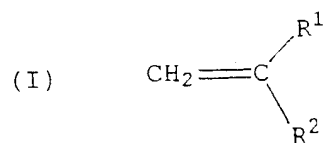
在 Q-e 方案中，Q 反映单体的反应活性并且 e 表示单体的极性，由此显示给定单体的可聚合、烯键式不饱和基团的电子密度。正值 e 说明单体具有相对低的电子密度并且是受体单体，如对马来酸酐的情形中，其具有的 e 值为 3.69。低值或负值 e 说明单体具有相对高的电子密度并且是给体单体，如对乙烯基乙基醚的情形中，其具有的 e 值为 -1.80。

如本文所指出的，“强受体单体”意指包括那些 e 值大于 2.0 的单体。术语“温和受体单体”意指包括那些 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”意指包括那些 e 值小于 -1.5 的单体并且术语“温和给体单体”意指包括那些 e 值小于 0.5 的单体至那些 e 值为 -1.5 的单体。

本发明涉及一种共聚物组合物，其中至少 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 % 的共聚物的残基得自于给体单体-受体单体的交替性序列，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% 交替性共聚物。更具体说，共聚物的至少 15mol% 含有具有以下结构 (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> 是甲基，直链、环状或支链 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>

烷基、链烯基，芳基、烷芳基或芳烷基的一种或多种。此外，共聚物的至少 15mol% 含有丙烯酸型单体作为受体单体。

注意，本发明的共聚物是引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 所述单体和本发明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)

本发明共聚物组合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。由此可能产生问题，例如，在涂层中，由于共聚物的过度官能性，热固性组合物可能保质期短。

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。

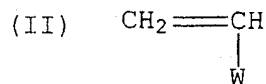
本发明中可以使用任何适宜的给体单体。可以使用的适宜的给体单体包括强给体单体和温和给体单体。本发明特别适合用于制备其中使用温和给体分子的交替共聚物。本发明的共聚物可以含有由结构 I 所述的温和给体单体，如异丁烯和异丁烯，二异丁烯，二聚戊烯和异戊二烯醇 (isoprenol)，并且可以附加地含有其它适宜的温和给体单体。结构 I 的给体单体可以具有官能团。例如，结构 I 给体单体的基团  $R^2$  可以包括一种或多种官能团，如羟基，环氧，羧酸，醚，氨基甲酸酯和酰胺。

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 15mol%，在一些情形中至少 25mol%，一般至少 30mol%，并且在一些情形中至少 35mol%。结构 I 的温和给体单体在共聚物组合物中的存在量为最多为 50mol%，在一些情形中最多为 47.5mol%，一般最多为 45mol%，并且在一些情形中最多为 40mol%。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。得自于结构 I 的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。

可以在本发明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，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为最多 25 mol%，在一些情形中最多为 20mol%，一般最多为 10 mol%，并且在一些情形中最多为 5mol%。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

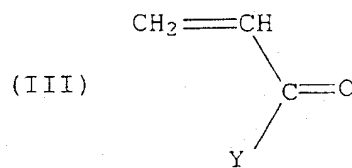
给体单体的残基在共聚物组合物中的存在量可以是包含上述数值的任何数值范围。

共聚物组合物沿共聚物链含有受体单体作为交替性给体单体-受体单体单元的一部分。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  $-\text{NR}^3$ ， $-\text{O}-\text{R}^5-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{NR}^3$  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  $\text{C}_1-\text{C}_{20}$  羟烷基， $\text{R}^4$  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、羟烷基、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、硅氧烷基团，聚硅氧烷基团，烷基硅氧烷基团，乙氧基化三甲基甲硅烷基硅氧烷基团和丙氧基化三甲基甲硅烷基硅氧烷基团， $\text{R}^5$  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  $-\text{NR}^3$ ， $-\text{O}-\text{R}^5-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{NR}^3$  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  $\text{C}_1-\text{C}_{20}$  羟烷基， $\text{R}^4$  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、羟烷基、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，硅氧烷基团，聚硅氧烷基团，烷基硅氧烷基团，乙氧基化三甲基甲硅烷基硅氧烷基团和丙氧基化三甲基甲硅烷基硅氧烷基团。一种特别适用类型的丙烯酸型受体单体是由结构 III 所述的单体，其中 Y 包括环氧，环氧乙烷，羧酸，羟基，酰胺，噁唑啉，乙酰乙酸酯，异氰酸酯或氨基甲酸酯中的至少一种官能团，并

且  $R^5$  是二价直链或支链  $C_1-C_{20}$  烷基连接基。

可以在本发明中使用的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，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，丙烯酸缩水甘油酯，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)，丙烯酰氧基烷基三甲基甲硅烷氧基末端的聚氧化乙烯，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。

结构 III 的丙烯酸型受体单体在共聚物组合物中的存在量为至少 15mol%，在一些情形中至少 25 mol%，一般至少 30mol%，并且在一些情形中至少 35mol%。结构 III 的丙烯酸型受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 47.5mol，一般最多为 45 mol%，并且在一些情形中最多为 40mol%。结构 III 的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。

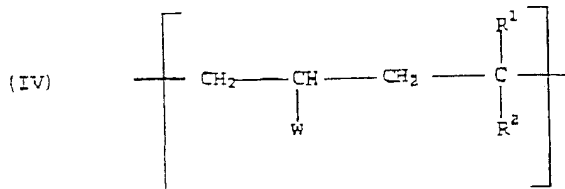
可以在本发明中使用的适宜的其它温和受体单体包括，但不限于，丙烯腈，甲基丙烯腈，乙烯基卤化物，巴豆酸，乙烯基烷基磺酸酯和丙烯醛。乙烯基卤化物包括，但不限于，氯乙烯和偏二氯乙烯。其它温和受体单体的使用是非必须的，当存在其它温和受体单体时，它们的存在量为共聚物组合物的至少 0.01 mol%，通常是至少 0.1 mol%，一般至少 1mol%，并且在一些情形中至少 2 mol%。其它受体单体的存在量可以为最多 35 mol%，在一些情形中最多为 25 mol%，一般最多为 15 mol%，并且在一些情形中最多为 10 mol%。其它受体单体的使用量由欲掺入共聚物组合物的特性来决定。得自其它受体单体的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。

本发明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, 在很多情形中最多为 500,000, 一般最多为 100,000, 并且在一些情形中最多为 50,000。某些应用要求本发明共聚物的分子量不超过 25,000, 在一些情形中不超过 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。

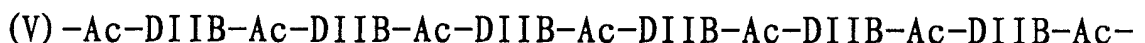
共聚物的多分散性指数 (PDI) 不总是关键。共聚物的多分散性指数通常小于 4, 在很多情形中小于 3.5, 一般小于 3.0, 并且在一些情形中小于 2.5。如本文和权利要求书中所用的, “多分散性指数”是由以下等式测定的: (重均分子量 (Mw) / 数均分子量 (Mn))。单分散性聚合物的 PDI 为 1.0。此外, 本文中所用的 Mn 和 Mw 是使用聚苯乙烯标准通过凝胶渗透色谱法测定的。

在本发明的共聚物组合物一个实施方案中, 给体单体-受体单体对的交替性序列是具有以下交替性结构 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和/或异丁烯。本发明的共聚物组合物还可以含有其它可聚合的烯键式不饱和单体。

本发明的共聚物组合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, 本发明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:



或未取代烯丙官能团的单体，即，一种或多种由以下通式 VII 所示的基团，



其中  $R^{10}$  是氢，卤素或  $C_1-C_4$  烷基。最通常地， $R^{10}$  是氢或甲基，并且结果通式 VII 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。

本发明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，并且 (b) 添加含有一种或多种受体单体的烯键式不饱和单体组合物。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。在适宜的反应容器中，将烯键式不饱和单体组合物于自由基聚合引发剂的存在下添加至给体单体组合物中。单体溶液和所得的共聚物组合物中基本上不含马来酸酯型单体，富马酸酯型单体，路易斯酸和过渡金属。

在本发明方法的一个实施方案中，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，本发明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 10mol%，在一些情形中最多为 25mol%，一般最多为 50mol%，并且在一些情形中最多为 100mol%。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。

在本发明方法的另一个实施方案中，丙烯酸型受体单体是以给体单体组合物和烯键式不饱和单体组合物的合并总量的至少 15mol% 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给体单体组合物和烯键式不饱和单体组合物的合并总量的最多 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 40mol%。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。

本发明方法的烯键式不饱和单体组合物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在本发明方法中是非必须的。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 0.01mol%，通常是至少 0.1mol%，一般至少 1mol%，并且在一些情形中至少 2mol%。其它受体单体的存在量可以为最多 35mol%，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在包含上述数值的任何数值范围。

使用其它单体，M，在本发明方法中是非必须的。当存在其它单体时，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%。其它单体的存在量可以为最多 35 mol%，在一些情形中最多为 25mol%，一般最多为 15 mol%，并且在一些情形中最多为 10mol%。其它单体的使用量由欲掺入共聚物组合物的特性来决定。得自其它单体的残基，M，在共聚物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。

在本发明方法的一个实施方案中，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。

本发明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，过氧二碳酸酯，过氧酯，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'-偶氮二环己烷腈)，2-2'-偶氮二异丁腈，2-2'-偶氮二(2-甲基丙酰胺(propionamide))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'-二亚甲基异丁酰胺(isobutyramide))，2,2'-偶氮二(2-咪基丙烷)二盐酸化物，2,2'-偶氮二(N,N'-二亚甲基异丁酰胺(isobutyramide))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，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-受体单体交替性链段的形成。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。本发明的聚合方法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℃，在很多情形中最高为275℃，一般最高为250℃，并且在一些情形中最高为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。

本发明的聚合方法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，在很多情形中最高为 175 psi，一般最高为 150 psi，并且在一些情形中最高为 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。聚合过程中的压力可以是在包含上述数值的任何数值范围内变化。

由本发明方法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，硫和磷酸酯。

例如，本发明方法的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，使用二氨如乙二胺，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本发明方法的共聚物中。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。

在本发明方法的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。

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。本发明方法的共聚物，含有2个或更多个羟基的，可以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，将离子官能团引入本发明方法的共聚物中。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，分别与叔胺或硫化物反应，可以将季胺官能团或叔硫基团引入共聚物中。

本发明还涉及一种热固性涂料组合物。本发明的热固性涂料组合物可以是呈液体涂料组合物的形式，其实例包括含水和溶剂基的涂料组合物和可电沉积的涂料组合物。本发明的热固性涂料组合物还可以是呈粒状形式的可共反应性固体的形式，如粉末涂料组合物。与形式无关，本发明的热固性涂料组合物可以是着色的或透明的，并且可以作为底漆、底涂层或顶涂层单独使用或者组合使用。

本发明的热固性组合物含有(a)含有官能团的第一反应物，(b)交联剂，具有至少两个对(a)中的第一反应物的官能团呈反应活性的官能

团，和(c) 共聚物流动控制剂，其是本发明的共聚物组合物。

所述的共聚物流动控制剂的存在量以所说热固性组合物的总树脂固体重量计为 0.01wt%-20wt%。

在本发明的一个实施方案中，涂料组合物是(a)、(b)和(c)的可共反应性固体颗粒混合物。在此实施方案中，本发明的可固化性粉末涂料组合物一般可以含有(a) 具有官能团的第一反应物，例如环氧化物官能的聚合物反应物，(b) 第二反应物，其是交联剂，具有对第一反应物的官能团共反应活性并且可以与之形成共价键的官能团，和(c) 本发明的共聚物组合物作为共聚物流动控制添加剂。可固化性粉末涂料组合物的第一和第二反应物可以各自独立地含有一种或多种官能物，并且各自以足以使固化涂层具有所需物理性能组合的量存在，其中所说的物理性能，如平滑度，透明度，耐溶剂性和硬度。

不希望限定至任何官能团的组合，可以在本发明中使用的共反应活性官能团的实例有许多。第一反应物的官能团可以是，但不限于，环氧或环氧乙烷，羧酸，羟基，酰胺，噁唑啉，乙酰乙酸酯，异氰酸酯，羟甲基，羟甲基醚或氨基甲酸酯。

第二或交联性反应物具有与第一反应物不同的并且对第一反应物的官能团呈共反应活性的官能团，其可以是，但不限于，环氧或环氧乙烷，羧酸，羟基，异氰酸酯，封端异氰酸酯，胺，羟甲基，羟甲基醚和 $\beta$ -羟基烷基酰胺。

本发明组合物的可固化性涂料组合物的一个实例是可以含有环氧化物官能的聚合物作为第一反应物和环氧化物反应活性交联剂，如羧酸官能的交联剂，作为第二反应物。这种类型的涂料的实例在 US 专利 5,407,707, 5,663,240 和 5,710,214 中有所公开。另一个实施例是含有氨基甲酸酯官能的聚合物作为第一反应物(a)和氨基塑料交联剂作为第二反应物的涂料组合物，如 US 专利 5,976,701, 5,989,642 和 6,111,001 中所公开的。

另一个实例是含有羧酸官能的聚合物作为第一反应物和 $\beta$ -羟基烷基酰胺官能的交联剂作为第二反应物的涂料组合物，如 US 专利 4,889,890, 4,937,288, 5,098,955, 5,202,382 和 5,214,101 中所公开的。

另一个实例是含有羟基官能的聚合物作为第一反应物和封端异氰酸酯官能的交联剂作为第二反应物的涂料组合物，如 US 专利 4,997,900, 5,439,896, 5,508,337, 5,510,444, 5,554,692 和 5,777,061 中所描述的。

在可固化性粉末涂料组合物中，占粘合剂树脂大多数的聚合物在室温下是固体，一般具有 30°C-80°C 的示差扫描量热法 (DSC) 测得的玻璃化转变中点值，优选 35°C-50°C。这些聚合物一般还具有 500-15,000 的数均分子量 (Mn)。

环氧化物官能的聚合物 (从中可以选择本发明可固化性涂料组合物的第一反应物) 包括，但不限于，环氧化物官能的乙烯基聚合物，其中包括环氧化物官能的丙烯酸聚合物，环氧化物官能的甲基丙烯酸聚合物，环氧化物官能的聚醚，环氧化物官能的聚酯，及其组合。环氧化物官能的乙烯基聚合物可以通过本领域普通技术人员已知的自由基聚合方法来制备。这种已知的自由基聚合方法一般利用适宜的引发剂，其包括有机过氧化物和偶氮型化合物，和链转移剂，如  $\alpha$ -甲基苯乙烯二聚物和叔十二烷基硫醇。

环氧化物官能的乙烯基聚合物一般通过将一种或多种环氧化物官能的烯键式不饱和单体聚合来制备，其中所说的单体如丙烯酸甲酯，(甲基)丙烯酸甲酯，丙烯酸异冰片酯，(甲基)丙烯酸异冰片酯，丙烯酸丁酯，(甲基)丙烯酸丁酯和苯乙烯。可以在制备环氧化物官能的乙烯基聚合物中使用的环氧化物官能的烯键式不饱和单体的实例包括，但不限于，丙烯酸缩水甘油酯，(甲基)丙烯酸缩水甘油酯，丙烯酸 3,4-环氧环己基甲酯，(甲基)丙烯酸 3,4-环氧环己基甲酯，丙烯酸 2-(3,4-环氧环己基)乙酯，(甲基)丙烯酸 2-(3,4-环氧环己基)乙酯和烯丙基缩水甘油基醚。不含环氧化物官能团的烯键式不饱和单体的实例包括 US5,407,707 (第 2 栏，第 17-56 行) 中所述那些。

在本发明的一个优选的实施方案中，环氧化物官能的乙烯基聚合物主要由丙烯酸酯和(甲基)丙烯酸酯单体制备，并且在本文中称作“环氧化物官能的(甲基)丙烯酸聚合物”。环氧化物官能的乙烯基聚合物的数

均分子量一般为 500-5,000, 优选 800-2,500。

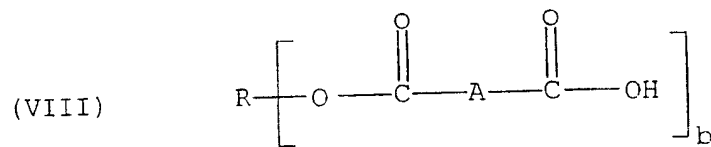
环氧化物官能的聚醚可以由羟基官能的单体(如二醇)和环氧化物官能的单体和/或既具有羟基又具有环氧化物官能团的单体来制备。适宜的环氧化物官能的聚醚包括,但不限于,那些以 4,4'-异丙叉联苯酚(双酚 A)为基料的聚醚,其具体的实例是 EPON® 树脂 2002,可商购得自 Shell Chemicals。

环氧化物官能的聚酯可以通过本领域公认的方法来制备,一般包括首先制备羟基官能的聚酯,然后与表氯醇反应。具有羟基官能团的聚酯可以通过本领域公认的方法来制备,包括将具有至少 2 个酸(或酯)官能团的羧酸(和/或 其酯)与具有至少 2 个羟基官能团的多元醇反应。正如本领域普通技术人员所已知的,选择反应物的羧酸基团与羟基的摩尔当量比,致使所得的聚酯具有羟基官能团和所需的分子量。

可在制备羟基官能的聚酯中使用的多官能的羧酸的实例是本领域技术人员已知的并且包括,例如,邻苯二甲酸,四氢化邻苯二甲酸,六氢化邻苯二甲酸,间苯二甲酸和对苯二甲酸。可在制备羟基官能的聚酯中使用的多元醇的实例是本领域技术人员已知的并且包括,例如,甘油,三羟甲基丙烷,乙二醇和 1,4-二羟甲基环己烷。

可在含有环氧化物官能聚合物的热固性涂料组合物中使用的环氧化物反应活性交联剂可以具有选自羟基,硫醇,伯胺,仲胺,羧基及其混合物的官能团。可用的具有胺官能团的环氧化物反应活性交联剂包括,例如,双氰胺和取代的双氰胺。优选,环氧化物反应活性交联剂具有羧酸基团。在本发明的一个实施方案中,环氧化物反应活性交联剂具有羧酸官能团并且基本上是结晶性的。“结晶性的”意指共反应物含有至少一些结晶畴并且相应地可以含有一些非晶形畴。尽管是不必要的,但优选环氧化物反应活性交联剂具有小于环氧官能的聚合物的熔体粘度(在相同温度下)。本文中所用的“环氧化物反应活性交联剂”意指环氧化物反应活性交联剂具有至少两个对环氧化物官能团呈反应活性的官能团。

其它适宜的羧酸官能的交联剂包括由以下通式 VIII 表示的化合物:



其中 R 是多元醇的残基，A 是具有 1-10 碳原子的二价连接基，并且 b 是 2-10 的整数。多元醇(从中可以获得通式 VIII 的 R)的实例包括，但不限于乙二醇，二(乙二醇)，三羟甲基乙烷，三羟甲基丙烷，季戊四醇，二-三羟甲基丙烷，二-季戊四醇，及其混合物。二价连接基(从中可以选择 A)包括，但不限于，亚甲基，亚乙基，亚丙基，亚异丙基，亚丁基，亚戊基，亚己基，亚庚基，亚辛基，亚壬基，亚癸基，亚环己基，如 1,2-亚环己基，取代的亚环己基，如 4-甲基-1,2-亚环己基，亚苯基，如 1,2-亚苯基；和 4-羧酸-1,2-亚苯基。二价连接基 A 优选是脂族的。

由通式 VIII 表示的交联剂一般由多元醇和二元或环状酸酐来制备。例如，将三羟甲基丙烷和六氢-4-甲基邻苯二甲酸酐以 1:3 的摩尔比一起反应，形成羧酸官能的交联剂。这种特定的交联剂可以引用通式 VIII 做如下描述，R 是三羟甲基丙烷的残基，A 是二价连接基 4-甲基-1,2-亚环己基，并且 b 是 3。引用通式 VIII 对羧酸官能的交联剂进行描述意指还包括任何未反应的起始原料和/或共产物，例如低聚型物质，得自于它们的制备并且包含在其中。

含有环氧化物官能聚合物和环氧化物反应活性交联剂的可固化性涂料组合物中通常还具有一种或多种固化催化剂，用于催化聚合物中反应活性官能团和环氧化物基团之间的反应。用于与酸官能的交联剂的固化催化剂的实例包括叔胺，如甲基二椰油胺，和锡化合物，如氢氧化三苯基锡。固化催化剂在可固化性涂料组合物中的存在量为小于 5 wt%，优选 0.25-2.0 wt%，以组合物的总树脂固体重量计。

含有环氧化物官能聚合物和环氧化物反应活性交联剂的可固化性涂料组合物中，环氧化物官能聚合物的存在量一般为 60-95 wt%，一般为 70-85wt%，以组合物的总树脂固体重量计。环氧化物反应活性交联剂在可固化性涂料组合物中的存在量一般对应于这些所提及范围的平衡范围，5-40，一般是 15-30 wt%。环氧化物官能聚合物中的环氧化物当

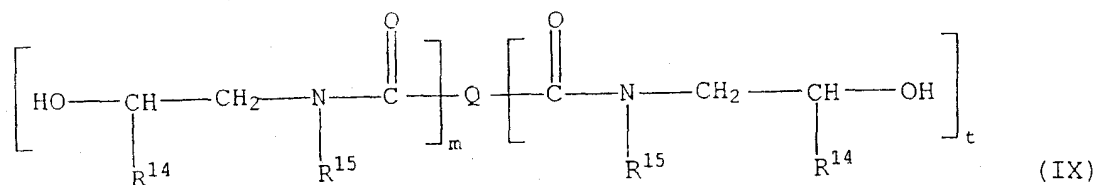
量与反应活性官能团的当量的当量比一般为 0.5 : 1-2: 1, 在很多情形中 0.8 : 1-1.5 :1。含有羧酸官能交联剂的可固化性涂料组合物一般是在 121°C-177°C 温度下 10-60 分钟的期间内固化。

含有羧酸官能聚合物作为第一反应物 (a) 和  $\beta$ -羟基烷基酰胺官能交联剂作为第二反应物 (b) 的可固化性涂料组合物也可以在本发明中使用。可用的羧酸官能的聚合物包括, 但不限于, 羧酸官能的乙烯基聚合物, 羧酸官能的聚酯, 羧酸官能的聚氨酯, 及其混合物。

羧酸官能的乙烯基聚合物可以通过本领域普通技术人员已知的自由基聚合方法来制备, 例如, 如本文前面所描述的自由基聚合方法。羧酸官能的乙烯基聚合物一般是通过将一种或多种羧酸官能的烯键式不饱和单体, 如丙烯酸和甲基丙烯酸, 与一种或多种不含羧酸官能团的烯键式不饱和单体, 如丙烯酸乙酯, 甲基丙烯酸乙酯, 丙烯酸异冰片酯, 甲基丙烯酸异冰片酯, 丙烯酸丁酯, 甲基丙烯酸丁酯和苯乙烯, 聚合来制备。或者, 羧酸官能的乙烯基聚合物可以是聚合之后与环状酸酐, 如琥珀酸酐, 反应的聚合物。可用于本发明的羧酸乙烯基聚合物, 如丙烯酸和甲基丙烯酸聚合物, 在 US 专利 4,937,288 (第 4 栏第 18 行至第 6 栏第 12 行) 中有进一步详细的描述。

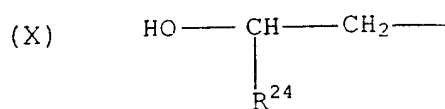
羧酸官能的聚氨酯可以通过将多元醇和多异氰酸酯反应以便形成聚氨酯多元醇、然后将其与多羧酸或环状酸酐反应以便将游离羧酸引入反应产物中来制备。可以在含有  $\beta$ -羟基烷基酰胺交联剂的可固化性涂料组合物中使用的羧酸官能的聚氨酯在 US4,937,288 (第 6 栏第 13-39 行) 中有进一步详细的描述。

含有羧酸官能的聚合物作为第一反应物的可固化性涂料组合物中可以存在一种或多种  $\beta$ -羟基烷基酰胺交联剂。 $\beta$ -羟基烷基酰胺交联剂可以由以下通式 IX 表示:



其中  $\text{R}^{14}$  是 H 或  $\text{C}_1$ - $\text{C}_5$  烷基;  $\text{R}^{15}$  是 H、 $\text{C}_1$ - $\text{C}_5$  烷基或具有以下结构 X 的

基团:



其中  $R^{14}$  如上所述; Q 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 等于 1 或 2, t 等于 0-2, 并且  $m = t$  至少为 2。优选, Q 是亚烷基  $-(\text{CH}_2)_x-$ , 其中 x 等于 2-12, 优选 4-10; m 等于 1-2, t 等于 0-2, 并且  $m + t$  至少为 2, 优选大于 2, 最高并且包括 4。由通式 IX 表示的  $\beta$ -羟基烷基酰胺交联剂可以通过本领域公认的方法来制备, 例如, US 专利 4, 937, 288 (第 7 栏第 6-16 行) 中描述的方法。

含有羧酸官能聚合物和  $\beta$ -羟基烷基酰胺交联剂的可固化性涂料组合合物中, 羧酸官能的聚合物的存在量一般为 60-95 wt%, 以组合物的总树脂固体重量计, 优选 80-90 wt%, 以组合物的总树脂固体重量计。 $\beta$ -羟基烷基酰胺交联剂在可固化性涂料组合合物中的存在量一般对应于所提及范围的余量范围, 5-40, 优选 10-20 wt%。

为达到适宜程度的固化,  $\beta$ -羟基烷基酰胺交联剂中羟基当量与羧酸官能聚合物中羧酸当量的当量比优选为 0.6 : 1-1.6 : 1, 优选 0.8 : 1-1.3 : 1。超出 0.6 : 1-1.6 : 1 范围的当量比通常是不期望的, 因为得到随之相关的差的固化响应。含有羧酸官能聚合物和  $\beta$ -羟基烷基酰胺官能交联剂的可固化性涂料组合合物一般是在 149°C-204°C 温度下 10-60 分钟的期限内固化。

含有羟基官能聚合物和封端异氰酸酯官能交联剂的可固化性涂料组合合物在本发明中也是可以使用的。可以在这种组合合物中使用的羟基官能的聚合物包括, 但不限于, 羟基官能的乙烯基聚合物, 羟基官能的聚酯, 羟基官能的聚氨酯, 羟基官能的聚醚及其混合物。

具有羟基官能团的乙烯基聚合物可以通过本领域普通技术人员已知的自由基聚合方法来制备, 例如, US 专利 5, 508, 337 (第 3 栏第 15

行至第5栏第23行)中所描述的方法。在本发明的一个实施方案中,羟基官能的乙烯基聚合物主要由丙烯酸和/或(甲基)丙烯酸型单体来制备并且在本文中称作“羟基官能的(甲基)丙烯酸聚合物”。

可在含有封端异氰酸酯官能交联剂的可固化性涂料组合物中使用的羟基官能的聚酯可以通过本领域公认的方法来制备。一般来说,将二醇和二羧酸或二羧酸的二酯以一定的比例反应,致使羟基的摩尔当量大于羧酸基团(或羧酸羧酸基团的酯)的当量,同时从反应介质中除去水分或醇。可在本发明中使用的羟基官能的聚酯在US5,508,337(第5栏第24行至第6栏第30行)中有进一步详细描述。

羟基官能的氨基甲酸乙酯可以通过本领域公认的方法来制备,例如,如前所述的方法。可在本发明中使用的羟基官能的氨基甲酸乙酯在US专利5,510,444(第5栏第33行至第7栏第61行)中有进一步详细描述。

“封端异氰酸酯交联剂”是指交联剂具有两个或更多个封端异氰酸酯基团,它们在固化条件下,例如在高温下可以脱封(或者解封),形成游离的异氰酸酯基团和游离的封端基团。通过将交联剂解封所形成的游离的异氰酸酯基团优选能够与羟基官能的聚合物的羟基反应并且与之形成基本上永久的共价键。

封端异氰酸酯交联剂的封端基团,当从异氰酸酯解封后,例如当变成游离的封端基团时,不会不利地影响可固化性涂料组合物是合意的。例如,期望封端基团既不以气泡的形式包埋在固化膜也不过度地增塑固化膜。可在本发明中使用的封端基团优选具有在其玻璃固化之前基本上不短效或能够逃脱形成涂层的特性。

封端异氰酸酯交联剂的封端基团可以选自羟基官能的化合物,如乙二醇丁基醚,苯酚和对-羟基甲基苯甲酸酯;1H-吡咯,如1H-1,2,4-三唑和1H-2,5-二甲基吡唑;内酰胺,如ε-己内酰胺和2-吡咯烷酮;酮肟,如2-丙烷肟和2-丁酮肟,以及那些US专利5,508,337(第7栏第11-22行)中描述的化合物,其公开内容引入本文作为参考。其它封端基团包括吗啉,3-氨基丙基吗啉和n-羟基邻苯二甲酰亚胺。

封端异氰酸酯交联剂的异氰酸酯或异氰酸酯的混合物具有两个或更多个异氰酸酯基团并且优选室温下呈固体。可以用来制备封端异氰酸酯交联剂的适宜的异氰酸酯的实例包括单体型二异氰酸酯，如 $\alpha, \alpha'$ -二甲苯二异氰酸酯， $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -四甲基亚二甲苯基二异氰酸酯和1-异氰酸根合-3-异氰酸根合甲基-3, 5, 5-三甲基环己烷(异佛尔酮二异氰酸酯或IPDI)，及含异氰脲酸酯、脲基(uretidino)、缩二脲或脲基甲酸酯键的单体型二异氰酸酯的二聚物和三聚物，如IPDI的三聚物。可在本发明中使用的异氰酸酯在US专利5,777,061(第3栏第4行至第4栏第40行)中有进一步详细描述，其公开内容引入本文作为参考。一种特别优选的异氰酸酯是1-异氰酸根合-3, 3, 5-三甲基-5-异氰酸根合甲基环己烷的三聚物。

封端异氰酸酯交联剂还可以选自低聚型封端异氰酸酯官能的加合物。本文中所用的“低聚型封端多异氰酸酯官能的加合物”是指基本上不含聚合链延长的物料。低聚型封端多异氰酸酯官能的加合物可以通过本领域公认的方法，分别由例如含有三个或更多个活性氢基团的化合物，如三羟甲基丙烷(TMP)，和异氰酸酯单体，如1-异氰酸根合-3, 3, 5-三甲基-5-异氰酸根合甲基环己烷(IPDI)以1:3的摩尔比来制备。在TMP和IPDI的情形中，通过使用本领域公认的欠喂和/或稀溶液合成技术，可以制得具有平均异氰酸酯官能度为3的低聚型加合物("TMP-3IPDI")。然后，将此每TMP-3IPDI加合物中的三个游离异氰酸酯基团用封端基团如2-丙烷脞或 $\epsilon$ -己内酰胺封端。

为催化封端多异氰酸酯交联剂的异氰酸酯基团和羟基官能聚合物的羟基之间的反应，涂料组合物中一般存在例如0.1-5 wt%量的一种或多种催化剂，以组合物的总树脂固体计。可用的催化剂包括，金属化合物，具体说，有机锡化合物，如辛酸锡(II)和二月桂酸二丁基锡(IV)，和叔胺，如二氮杂二环[2.2.2]辛烷。有机锡化合物和叔胺的实例在US专利5,508,337(第7栏第28-49行)中有所描述，其公开内容引入本文作为参考。

本发明的可固化性涂料组合物包括其中第一反应物选自酸官能的

聚酯并且第二反应物是缩水甘油基异氰酸酯和/或双酚 A 环氧化物的组合物。

含有羟基官能聚合物和封端异氰酸酯官能交联剂的可固化性涂料组合物中，以组合物的总树脂固体重量计，羟基官能的聚合物的存在量一般为 55-99 wt%，优选 55-95 wt%，更优选 75-90 wt%。封端异氰酸酯官能的交联剂在组合物中的存在量一般对应于这些所提及范围的余量范围，为 1-45 wt%，优选 5-45 wt%，更优选 10-25 wt%。

封端异氰酸酯交联剂中异氰酸酯当量与封端异氰酸酯交联剂中羟基当量与羟基官能的聚合物中羟基当量的当量比一般在 1: 3-3: 1 范围内，优选 1: 2-2: 1。尽管可以使用超出此范围外的当量比，但它们通常是不太期望的，因为由此可使固化膜中产生性能缺陷。含有羟基官能聚合物和封端异氰酸酯官能交联剂的涂料组合物一般是在 120 °C-190 °C 温度下 10-60 分钟期限内固化。

可固化性涂料组合物中可以非必须地含有添加剂，如用于提高固化涂层滑移性的蜡，脱气用添加剂，如苯偶姻，用于改进和优化涂料性能的辅助性树脂，抗氧化剂和紫外 (UV) 光吸收剂。有用的抗氧化剂和 UV 光吸收剂的实例包括可商购得自 Ciba Specialty Chemicals 的商标名称为 IRGANOX 和 TINUVIN 的产品。这些非必须的添加剂，当使用时，存在的量一般为最多 20 wt%，以可固化性组合物的树脂固体的总重量计。

可在本发明中使用的可固化性粉末涂料组合物的制备一般是通过首先将官能性聚合物例如环氧化物官能的聚合物、交联剂、聚合型流动控制剂和添加剂如脱气剂和催化剂在共混器，如 Henshel 叶片式共混器中干混。将共混器操作足够的时间，使得装入其中的物料产生均相干混物。然后，将均相干混物在挤出机，例如，双螺杆共旋转式挤出机中熔融共混，在足以熔融但不使组分胶凝化的温度范围内操作。例如，当制备含有环氧化物官能的交联剂的可固化性粉末涂料组合物时，挤出机一般在 80 °C-140 °C 温度范围内操作，优选 100 °C-125 °C。

非必须地，本发明的可固化性粉末涂料组合物可以分两个或更多个步骤熔融共混。例如，在不含固化催化剂的条件下制备第一熔融共混物。

在较低温度下，由第一熔融共混物和固化催化剂的干燥共混物制备第二熔融共混物。一般将熔融干混的可固化性粉末涂料组合物研磨至平均颗粒粒度，例如，15-30微米。

本发明的热固性组合物可以是液体并且可以是水性的，但一般来说是溶剂型的。适宜的溶剂载体包括涂布制剂领域中已知的各种酯、醚和芳族溶剂，包括其混合物。组合物的总固体含量一般为约40-约80wt%。

在本发明的一个实施方案中，液体涂料组合物是如上所述(a)、(b)和(c)的混合物。本发明的液体涂料组合物一般含有(a)具有官能团的第一反应物，(b)第二反应物，其是交联剂，其具有对第一反应物的官能团呈共反应活性并且可以与之形成共价键的官能团，和(c)本发明的共聚物组合物作为共聚物流动控制添加剂。可固化性粉末涂料组合物的第一和第二反应物可以各自独立地含有一种或多种如上针对粉末涂料组合物而述的官能物。

不希望限定至任何官能团的组合，可以在本发明液体涂料组合物中使用的共反应活性官能团的实例有许多。第一反应物的官能团可以是，但不限于，环氧或环氧乙烷，羧酸，羟基，酰胺，噁唑啉，乙酰乙酸酯，异氰酸酯，羟甲基，羟甲基醚或氨基甲酸酯。第二或交联性反应物具有与第一反应物不同的并且对第一反应物的官能团呈共反应活性的官能团，其可以是，但不限于，环氧或环氧乙烷，羧酸，羟基，异氰酸酯，封端异氰酸酯，胺，羟甲基，羟甲基醚和 $\beta$ -羟基烷基酰胺。

本发明的液体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，具体说，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，掺入液体涂料组合物中的颜料的量最多为约80wt%，以涂料固体的总重量计。金属颜料的使用量为约0.5-约25wt%，以涂

料固体的总重量计。

如上所述，本发明的液体热固性组合物可以在一种涂布底物的方法中使用，该方法包括给底物涂敷热固性组合物，将底物上面的热固性组合物以基本上连续膜的形式聚结，并且将热固性组合物固化。

可以将组合物涂敷至它们所要粘附的各种底物上，包括木材，金属，玻璃和塑料。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。

在将组合物涂敷给底物之后，将组合物聚结，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，将溶剂，即有机溶剂和/或水，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，在约 68-250 °F(20-121 °C)温度下约 1-5 分钟干燥时间是足够的。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。

优选将本发明的成膜用组合物用作多组分复合涂层组合物中的透明涂层，如在“彩色加透明”涂层体系中，其包含至少一种着色的或彩色的底涂层和至少一种透明顶涂层。在此实施方案中，透明成膜用组合物中可以含有本发明的热固性组合物。

彩色加透明体系中底涂层的成膜用组合物可以是可在涂料应用中、特别是在汽车应用中使用的任何组合物。底涂层的成膜用组合物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)和聚氨酯。使用原子转移自由基聚合制备的聚合物也可以用作底涂层中的树脂性粘合剂。

底涂层组合物可以是溶剂型的或水性的。彩色加透明组合物中的水性底涂层在 US 专利 4,403,003 中有所公开，并且可以在本发明的实践

中使用在制备这些底涂层中所用的树脂组合物。而且，可以使用水性聚氨酯，如按照 US 专利 4,147,679 制备的水性聚氨酯，作为底涂层中的树脂性粘合剂。此外，如 US 专利 5,071,904 中描述的水性涂料可以用作底涂层。

底涂层含有颜料，使其具有颜色。适宜的颜料包括如上所述的那些颜料。通常来说，颜料在涂料组合物中的掺加量为约 1-80 wt%，以涂料固体的重量计。金属颜料的使用量为约 0.5-25 wt%，以涂料固体的重量计。

如果需要的话，底涂层组合物中可以含有配制表面涂层领域中公知的附加物料，包括如上所述的那些物料。这些物料可以最多占涂料组合物总重量的 40 wt%。

可以通过常规方式将底涂层涂料组合物涂敷至它们所要粘附的各种底物上，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。

在给底物涂敷底涂层组合物的过程中，在底物上形成底涂层的膜。一般来说，底涂层的厚度可以为约 0.01-5 密耳 (0.254-127 微米)，优选 0.1-2 密耳 (2.54- 50.8 微米) 厚度。

在给底物涂敷底涂层之后，通过加热或空气干燥，将溶剂从底涂层膜中排出，由此在底物的表面上形成膜，其中加热或空气干燥的时间应当足以确保可以将透明涂层涂敷至底涂层上而不会让前者溶解底涂层组合物，同时不足以使底涂层完全固化。可以涂敷一层以上的底涂层和多层的透明涂层，以便形成最佳的外观。通常在涂层之间，将先涂敷的涂层闪蒸。

可以通过任何常规的涂布技术，将透明顶涂层组合物涂敷至底层涂布的底物上，如刷涂，喷涂，浸涂或流涂，但喷涂涂敷是优选的，因为喷涂可以产生优越的光泽。可以使用任何已知的喷涂技术，如压缩空气喷涂，静电喷涂，以及手工或自动方法。

在给底物涂敷透明涂层组合物之后，可以将涂布底物加热，以便使涂层固化。在固化操作中，溶剂被排出并且组合物中的成膜物质被交联。

加热或固化操作通常在从至少常温(在游离多异氰酸酯交联剂的情形中)至 350°F(常温至 177 °C)的温度范围内完成, 如果必要的话, 可以按要求使用较低或较高的温度, 来活化交联机理。

本发明还涉及通过电沉积涂敷的涂料组合物。这种组合物含有含活性氢基团的聚合物和本发明共聚物组合物作为流动控制和/或防陷穴形成添加剂。含活性氢的聚合物一般具有适宜的离子基团。适宜的离子基团包括阴离子和阳离子基团。适宜的阳离子基团包括, 但不限于镧盐基团。含镧盐的聚合物可以具有的当量为至少 1,000 克/当量, 一般至少 1,500 克/当量。聚合物的镧盐基团当量还小于 15,000 克/当量, 一般小于 10,000 克/当量, 并且很多时候小于 6,000 克/当量。含活性氢基团的聚合物的镧盐基团当量可以在这些数值任何组合之间的范围内, 包括所提及的数值在内。本文中所述的镧盐基团当量是按照 ASTM D-4370 测定的。

含有镧盐基团的含活性氢基团的聚合物可以作为树脂性粘合剂(即, 成膜用聚合物)或者作为与独立的树脂性粘合剂相组合的添加剂存在于本发明的热固性组合物中。当作为添加剂使用时, 例如, 作为反应活性稀释剂时, 含活性氢基团的聚合物具有高度的官能度和相应地低的当量。然而, 应当领会的是, 对于其它应用, 添加剂可以具有低官能度(它可以是单官能的)和相应地高的当量。

在本发明的一个实施方案中, 电沉积涂料组合物一般含有 (a) 具有官能团的第一反应物, (b) 第二反应物, 其是交联剂, 其具有对第一反应物的官能团呈共反应活性并且可以与之形成共价键的官能团, 和 (c) 本发明的共聚物组合物作为共聚物流动控制添加剂。电沉积涂料组合物的第一和第二反应物可以各自独立地含有一种或多种如上针对液体和粉末涂料组合物而述的官能物。

不希望限定至任何官能团的组合, 可以在本发明电沉积涂料组合物中使用的共反应活性官能团的实例有许多。第一反应物的官能团可以是, 但不限于, 环氧或环氧乙烷, 羧酸, 羟基, 酰胺, 噁唑啉, 乙酰乙酸酯, 异氰酸酯, 羟甲基, 羟甲基醚或氨基甲酸酯。第二或交联性反

应物具有与第一反应物不同的并且对第一反应物的官能团呈共反应活性的官能团，其可以是，但不限于，环氧或环氧乙烷，羧酸，羟基，异氰酸酯，封端异氰酸酯，胺，羟甲基，羟甲基醚和 $\beta$ -羟基烷基酰胺。

含有鎓盐基团的含活性氢基团的聚合物在本发明热固性组合物中的存在量一般为至少 0.5 wt% (当用作添加剂时) 和至少 25 wt% (当用作树脂性粘合剂时)，以热固性组合物的树脂固体的总重量计。含活性氢基团的聚合物在热固性组合物中的存在量一般还是小于 95 wt%，并且一般为小于 80 wt%，以热固性组合物的树脂固体的总重量计。含活性氢基团的聚合物在本发明热固性组合物中的存在量可以是在这些数值任何组合之间的范围内，包括所提及的数值在内。

本发明的热固性组合物还含有 (b) 固化剂，其具有至少两个对如上所述聚合物 (a) 的活性氢基团呈反应活性的官能团。

适宜在本发明热固性组合物中使用的固化剂的实例包括多异氰酸酯和氨基塑料固化剂。用于在本发明热固性组合物、特别是阳离子型电沉积热固性组合物中使用的优选的固化剂是封端有机多异氰酸酯。多异氰酸酯可以是如 US 专利 3,984,299 (第 1 栏第 1-68 行, 第 2 栏, 和第 3 栏第 1-15 行) 中所述完全封端的, 或者是部分封端的并且与聚合物主链反应的, 如 US 专利 3,947,338 (第 2 栏第 65-68 行, 第 3 栏, 和第 4 栏第 1-30 行) 中所述, 它们引入本文作为参考。在此情况中, “封端” 意指异氰酸酯基团与化合物反应, 从而所得的封端异氰酸酯基团在常温下对活性氢是稳定的, 但在高温 (通常是 90°C-200°C) 下对在成膜聚合物中的活性氢是反应活性的。

适宜的多异氰酸酯包括芳族和脂族多异氰酸酯, 包括环脂族多异氰酸酯并且其代表性的实例包括二苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯 (MDI), 2,4-或 2,6-甲苯二异氰酸酯 (TDI), 包括其混合物, 对-亚苯基二异氰酸酯, 亚丁基和亚己基二异氰酸酯, 二环己基甲烷-4,4'-二异氰酸酯, 异佛尔酮二异氰酸酯, 苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯和聚亚甲基聚苯基异氰酸酯的混合物。可以使用高级多异氰酸酯, 如三异氰酸酯。一个实例可以是包括三苯基甲烷-4,4',4''-三异氰酸酯。异氰酸酯与多元醇的预

聚物，如与新戊二醇和三羟甲基丙烷的预聚物，及与聚合多元醇的预聚物，如与聚己酸内酯二醇和 triol (NCO/OH 当量比 大于 1) 的预聚物，也可以使用。

多异氰酸酯固化剂一般是以至少 1 wt%、优选至少 15 wt% 并且更优选至少 25 wt% 的量与含活性氢基团的聚合物 (a) 联用。而且，多异氰酸酯固化剂一般是以小于 50 wt% 并且优选小于 40 wt% 的量与含活性氢基团的聚合物联用，以 (a) 和 (b) 的总树脂固体计。多异氰酸酯固化剂在本发明热固性组合物中的存在量可以是在这些数值任何组合之间的范围内，包括所提及的数值在内。

本发明的热固性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。

树脂相在含水介质中的浓度为至少 1wt%，并且通常是约 2-约 60 wt%，以含水分散液的总重量计。当本发明的组合物以树脂浓缩物的形式，则它们的树脂固体含量通常为约 20-约 60 wt%，以含水分散液的重计。

本发明的热固性组合物一般是以电沉积浴的形式，其通常是作为两种组分来提供的：(1) 澄清树脂料，其通常含有含活性氢的聚合物，该聚合物含有鎓盐基团，即，主要成膜用聚合物；固化剂和任何附加的水分散性非-着色组分；和 (2) 颜料浆，其通常含有一种或多种颜料，水分散性研磨树脂，其可以与主要成膜用聚合物相同或不同，及非必须地，添加剂如润湿或分散助剂。电沉积浴组分 (1) 和 (2) 分散在含有水并且通常含有聚结用溶剂的含水介质中。或者，电沉积浴可以是在一个包装中含有主要成膜用聚合物、固化剂、颜料浆和任何非必须的添加剂的单组分体系的形式提供。此单组分体系如上所述地分散在含水介质中。

本发明的电沉积浴的树脂固体含量通常在约 5-25wt% 范围内，以电沉积浴的总重量计。

如上所述，除水外，含水介质中还可以含有聚结用溶剂。可用的聚

结用溶剂包括烃，醇，酯，醚和酮类。优选的聚结用溶剂包括醇，多元醇和酮类。具体的聚结用溶剂包括异丙醇，丁醇，2-乙基己醇，异佛尔酮，2-甲氧基戊酮，乙二醇和丙二醇及乙二醇或丙二醇的一乙基、一丁基和一己基醚。当使用时，聚结用溶剂的量通常为约 0.01-25wt%，优选约 0.05-约 5 wt%，以含水介质的总重量计。

如上所讨论的，分散液中可以含有颜料组合物，并且如果需要的话，含有各种添加剂，如表面活性剂，润湿剂或催化剂。颜料组合物可以是含有颜料的常规类型，例如，氧化铁，铬酸锶，碳黑，煤灰，二氧化钛，滑石，硫酸钡，以及彩色颜料，如镉黄，镉红，铬黄等等。分散液中的颜料含量通常以颜料与树脂的比来表示。在本发明的实践中，当使用颜料时，颜料:树脂比通常在约 0.02-1:1 范围内。上述提及的其它添加剂在分散液中的量通常为约 0.01-3 wt%，以树脂固体的重量计。

本发明的热固性组合物可以通过电沉积涂敷至各种电导性底物上，特别是金属，如未处理的钢材，镀锌钢材，铝，铜，镁和传导性碳涂布的材料。用于电沉积的施加的电压可以是改变的并且可以是，例如，低至 1 伏至高至几千伏，但一般是 50-500 伏。电流密度通常是 0.5 安培至 5 安培每平方英尺并且在电沉积过程中往往会降低，说明形成绝缘膜。

在通过电沉积涂敷之后，通常通过在高温下，如约 90-约 260℃下，烘烤约 1-约 40 分钟，将其固化。

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 1-A

合成交替共聚物二异丁烯/甲基丙烯酸甲酯-交替-丙烯酸羟基丙酯/丙烯酸丁酯。使用下表 3 中的成分进行聚合。

表 3

	成分	重量份(克)
原料 1	二异丁烯	337.00
原料 2	叔戊基过氧(己酸 2-乙酯)	33.70
原料 3	甲基丙烯酸甲酯	337.00
	丙烯酸羟基丙酯	112.30
	丙烯酸丁酯	337.00

将原料 1 添加至一 4 升搅拌型不锈钢压力反应器中。然后用氮气给反应器加压,以便在反应器上提供 5psig 的气层。反应器上的搅拌为 500 rpm 并且反应器温度调节至 125℃。将原料 2 用 3.5 小时的时间以 9.62 克/小时的速率添加至反应器中。在开始添加原料 2 之后 15 分钟,将原料 3 用 3 小时的时间以 262.10 克/小时的添加速率添加至反应器中。在单体的添加过程中,温度保持在 125℃, 40 PSI。原料 2 和原料 3 添加完成之后,将反应混合物放置 2 小时。然后将反应器冷却至 25℃,并且排气。反应混合物的气相色谱(GC)分析显示所有的(甲基)丙烯酸酯都已反应。将反应混合物转移至一 3L 烧瓶中,并且在 130℃下真空-汽提。将反应混合物冷却至 80℃并且加入 200 克乙酸丁酯。所得聚合物溶液的固体经测定(110℃下测定 1 小时)为 78.3%。共聚物的数均分子量(Mn)为 1,200 并且多分散性(Mw/Mn)为 2.0(通过凝胶渗透色谱法使用聚苯乙烯作为标准测定)。<sup>13</sup>C NMR 波谱与 21.9%二异丁烯、11.1%丙烯酸羟基丙酯、33.5%甲基丙烯酸甲酯和 33.5%丙烯酸丁酯的摩尔共聚物组成一致。

#### 实施例 1-B

合成交替共聚物二异丁烯-交替-丙烯酸羟基丙酯/丙烯酸丁酯。使用下表 4 中的成分在异丙醇溶剂中进行聚合。

表 4

	成分	重量份(克)
原料 1	二异丁烯	500
	异丙醇	400
原料 2	过氧化二-叔戊基	20
	异丙醇	100
原料 3	丙烯酸羟基丙酯	250
	丙烯酸丁酯	250

将原料 1 添加至一 4 升搅拌型不锈钢压力反应器。用氮气给反应器加压，以便在反应器上提供 5psig 的气层。将反应器上的搅拌设定为 500 rpm 并且反应器温度调节至 150℃。将原料 2 用 2.5 小时的时间以 48 克/小时的添加速率添加至反应器中。15 分钟后，将原料 3 用 2 小时的时间以 250 克/小时的添加速率添加至反应器中。在单体的添加过程中，温度保持在 150℃ 和 100 PSI。在将原料 2 和原料 3 添加至反应器之后，将反应混合物放置 2 小时。然后将反应器冷却至 25℃，并且排气。反应混合物的 GC 分析显示所有丙烯酸酯都反应了。将反应混合物转移至一 2L 烧瓶中，并且在 130℃ 下真空-汽提。所得聚合物溶液的固体经测定(110℃ 下测定 1 小时)为 100%。共聚物具有  $M_n = 850$  和  $M_w/M_n = 1.7$ 。<sup>13</sup>C NMR 波谱与 24.7% 二异丁烯、37.65% 丙烯酸羟基丙酯和 37.65% 丙烯酸丁酯的摩尔共聚物组成一致。

#### 实施例 1-C

合成交替共聚物二异丁烯-交替-丙烯酸羟基乙酯/丙烯酸丁酯。使用下表 5 的成分在异丙醇溶剂中进行聚合。

表 5

	成分	重量份(克)
原料 1	二异丁烯	500
	异丙醇	400
原料 2	过氧化二-叔戊基	20
	异丙醇	100
原料 3	丙烯酸羟基乙酯	250
	丙烯酸丁酯	250

将原料 1 添加至一 4 升搅拌型不锈钢压力反应器。然后用氮气给反应器加压，以便在反应器上提供 5psig 的气层。将反应器上的搅拌设定为 500 rpm 并且反应器温度调节至 150℃。将原料 2 用 2.5 小时的时间以 48 克/小时的添加速率添加至反应器中。15 分钟后，将原料 3 用 2 小时的时间以 250 克/小时的添加速率添加至反应器中。在单体的添加过程中，温度保持在 150℃ 和 100 PSI。在将原料 2 和原料 3 添加至反应器中之后，将反应混合物放置 2 小时。然后将反应器冷却至 25℃，并且排气。反应混合物的 GC 分析显示所有丙烯酸酯都反应了。将反应混合物转移至一 2L 烧瓶中，并且在 130℃ 下真空-汽提。所得聚合物的固体经测定 (110℃ 下测定 1 小时) 为 100%。共聚物的数均分子量  $M_n = 910$  并且多分散性  $M_w/M_n = 1.8$  (通过凝胶渗透色谱法使用聚苯乙烯作为标准测定)。 $^{13}C$  NMR 波谱与共聚物组成 25% 二异丁烯、37.5% 丙烯酸羟基乙酯和 37.5% 丙烯酸丁酯一致。

#### 实施例 2-D

合成交替共聚物二异丁烯-交替-丙烯酸羟基丙酯/丙烯酸丁酯/丙烯酸。使用下表 6 中的成分进行聚合。

表 6

	成分	重量份(克)
原料 1	二异丁烯	1120.00
原料 2	过氧化二叔戊基	93.60
原料 3	丙烯酸	144.00
	丙烯酸羟基丙酯	720.00
	丙烯酸丁酯	1136.00

将原料 1 添加至一 4 升搅拌型不锈钢压力反应器。然后用氮气给反应器加压，以便在反应器上提供 5psig 的气层。将反应器上的搅拌设定为 500 rpm 并且反应器温度调节至 150℃。将原料 2 用 2.5 小时的时间以 37.4 克/小时的添加速率添加至反应器中。15 分钟后，将原料 3 用 2 小时的时间以 1000 克/小时的添加速率添加至反应器中。在单体的添加过程中，温度保持在于 100PSI 下 150℃。在将原料 2 和原料 3 添加至反应器中之后，将反应混合物放置 2 小时。然后将反应器冷却至 25℃，并且排气。反应混合物的 GC 分析显示所有丙烯酸酯都反应了。将反应混合物转移至一 5L 烧瓶中，并且在 130℃下真空-汽提。将所得聚合物的固体溶解于 500 克丁基卡必醇(Union Carbide)中，并且溶液的最终固体经测定为 80.73%，110℃下测定 1 小时。共聚物具有  $M_n = 2080$  和  $M_w/M_n = 2.7$ 。 $^{13}\text{C}$  NMR 波谱与 24 %二异丁烯、27.36% 丙烯酸羟基丙酯、43.17% 丙烯酸丁酯和 5.47% 丙烯酸的摩尔共聚物组成一致。

#### 实施例 3-E

合成交替性共聚物二异丁烯-交替-丙烯酸羟基乙酯/丙烯酸丁酯。使用下表 7 中的成分进行聚合。

表 7

	成分	重量份(克)
原料 1	二异丁烯	1000.00
原料 2	过氧化二-叔戊基	85.80
原料 3	丙烯酸羟基乙酯	714.20
	丙烯酸丁酯	1142.90

将原料 1 添加至一 4 升搅拌型不锈钢压力反应器。然后用氮气给反应器加压，以便在反应器上提供 5psig 的气层。将反应器上的搅拌设定为 500 rpm 并且反应器温度调节至 150℃。将原料 2 用 2.5 小时的时间以 34.5 克/小时的添加速率添加至反应器中。15 分钟后，将原料 3 用 2 小时的时间以 928.6 克/小时的添加速率添加至反应器中。在单体的添加过程中，温度于 70PSI 下保持在 150℃。在将原料 2 和原料 3 添加至反应器中之后，将反应混合物放置 2 小时。然后将反应器冷却至 25℃，并且排气。反应混合物的 GC 分析显示所有丙烯酸酯都反应了。将反应混合物转移至一 5L 烧瓶中，并且在 130℃ 下真空汽提。所得聚合物的最终固体经测定为 97.56 % (110℃ 1 小时)。共聚物具有  $M_n = 1760$  和  $M_w/M_n = 2.4$ 。 $^{13}C$  NMR 波谱与 24.43 % 二异丁烯、29.06% 丙烯酸羟基乙酯和 46.51% 丙烯酸丁酯的共聚物组成一致。

### 实施例 3-F

合成交替共聚物二异丁烯-交替-丙烯酸羟基丙酯/丙烯酸丁酯。使用下表 8 中的成分进行聚合。

表 8

	成分	重量份(克)
原料 1	二异丁烯	1359.20
原料 2	过氧化二-叔戊基	116.60
原料 3	丙烯酸羟基丙酯	970.80
	丙烯酸丁酯	1553.40

将原料 1 添加至一 4 升搅拌型不锈钢压力反应器。然后用氮气给反应器加压，以便在反应器上提供 5psig 的气层。将反应器上的搅拌设定为 500 rpm 并且反应器温度调节至 150℃。将原料 2 用 2.5 小时的时间以 46.6 克/小时的添加速率添加至反应器中。15 分钟后，将原料 3 用 2 小时的时间以 1262.7 克/小时的添加速率添加至反应器中。在单体的添加过程中，温度保持在 150℃ 和 100 PSI。在将原料 2 和原料 3 添加至反应器中之后，将反应混合物放置 2 小时。然后将反应器冷却至 25℃，并且排气。反应混合物的 GC 分析显示所有丙烯酸酯都反应了。将反应混合物转移至一 5L 烧瓶中，并且在 130℃ 下真空-汽提。所得聚合物的最终固体经测定为 97.96 % (110℃ 下测定 1 小时)。共聚物具有  $M_n = 1610$  和  $M_w/M_n = 2.2$ 。<sup>13</sup>C NMR 波谱与 23.15 % 二异丁烯、29.56% 丙烯酸羟基丙酯和 47.29% 丙烯酸丁酯的摩尔共聚物组成一致。

### 实施例 3-G

合成交替共聚物异丁烯-交替-丙烯酸羟基丙酯/丙烯酸丁酯。使用下表 9 中的成分进行聚合：

表 9

	成分	重量份(克)
原料 1	异丁烯	1000.00
原料 2	过氧化二-叔戊基	85.80
原料 3	丙烯酸羟基丙酯	714.20
	丙烯酸丁酯	1142.90

将原料 1 添加至一 4 升搅拌型不锈钢压力反应器。然后用氮气给反应器加压，以便在反应器上提供 5psig 的气层。将反应器上的搅拌设定为 500 rpm 并且反应器温度调节至 150℃。将原料 2 用 2.5 小时的时间以 34.3 克/小时的添加速率添加至反应器中。15 分钟后，将原料 3 用 2 小时的时间以 928.6 克/小时的添加速率添加至反应器中。在单体

的添加过程中，温度保持于 250 PSI 下 150℃。在将原料 2 和原料 3 添加至反应器中之后，将反应混合物放置 2 小时。然后将反应器冷却至 25℃，并且排气。反应混合物的 GC 分析显示所有丙烯酸酯都反应了。将反应混合物转移至一 5L 烧瓶中，并且在 130℃ 下真空-汽提。所得聚合物的最终固体经测定为 89.97 % (其余是甲苯) (110℃ 下 1 小时)。共聚物具有  $M_n = 2760$  和  $M_w/M_n = 2.7$ 。 $^{13}\text{C}$  NMR 波谱与 35 % 异丁烯、25% 丙烯酸羟基丙酯和 40% 丙烯酸丁酯的共聚物组成一致。

#### 实施例 4-I

合成共聚物二异丁烯/丙烯酸羟基丙酯/甲基丙烯酸丁酯/苯乙烯/丙烯酸/丙烯酸丁酯。使用下表 10 中的成分进行聚合：

表 10

	成分	重量份(克)
原料 1	二异丁烯	500.00
	异丙醇	400.00
原料 2	过氧化二-叔戊基	30.00
	异丙醇	100.00
原料 3	丙烯酸羟基丙酯	450.00
	甲基丙烯酸丁酯	200.00
	苯乙烯	100.00
	丙烯酸	30.00
	丙烯酸丁酯	220.00

将原料 1 添加至一 4 升搅拌型不锈钢压力反应器。然后用氮气给反应器加压，以便在反应器上提供 5psig 的气层。将反应器上的搅拌设定为 500 rpm 并且反应器温度调节至 150℃。将原料 2 用 2.5 小时的时间以 52 克/小时的添加速率添加至反应器中。15 分钟后，将原料 3 用 2 小时的时间以 500 克/小时的添加速率添加至反应器中。在单体的添

加过程中,温度保持在于 100PSI 下 150℃。在将原料 2 和原料 3 添加至反应器中之后,将反应混合物放置 2 小时。然后将反应器冷却至 25℃,并且排气。反应混合物的 GC 分析显示所有的丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯和苯乙烯都反应了。将反应混合物转移至一 3L 烧瓶中,并且在 130℃ 下真空-汽提。通过向聚合物混合物添加 200 克的乙酸丁酯,测定所得聚合物的最终固体。固体含量经测定为 82.2 % (110℃ 下 1 小时)。共聚物具有  $M_n = 1560$  和  $M_w/M_n = 2.2$ 。 $^{13}\text{C}$  NMR 波谱与 20.4 % 二异丁烯、36.3% 丙烯酸羟基丙酯、16.1% 甲基丙烯酸丁酯、8.1% 苯乙烯、2.4% 丙烯酸和 17.6% 丙烯酸丁酯的摩尔共聚物组成一致。

#### 实施例 4-J

合成共聚物二异丁烯/丙烯酸羟基丙酯/甲基丙烯酸丁酯/苯乙烯/丙烯酸丁酯。使用下表 11 中的成分进行聚合:

表 11

	成分	重量份(克)
原料 1	二异丁烯	1000.00
原料 2	过氧化二-叔戊基	90.00
原料 3	丙烯酸羟基丙酯	900.00
	甲基丙烯酸丁酯	400.00
	苯乙烯	200.00
	丙烯酸丁酯	500.00

将原料 1 添加至一 4 升搅拌型不锈钢压力反应器。然后用氮气给反应器加压,以便在反应器上提供 5psig 的气层。将反应器上的搅拌设定为 500 rpm 并且反应器温度调节至 150℃。将原料 2 用 2.5 小时的时间以 36 克/小时的添加速率添加至反应器中。15 分钟后,将原料 3 用 2 小时的时间以 1000 克/小时的添加速率添加至反应器中。在单体的添加过程中,温度保持在于 100PSI 下 150℃。在将原料 2 和原料 3 添加至

反应器中之后，将反应混合物放置 2 小时。然后将反应器冷却至 25℃，并且排气。反应混合物的 GC 分析显示所有的丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯和苯乙烯都反应了。将反应混合物转移至一 5L 烧瓶中，并且在 125℃ 下真空-汽提。所得聚合物的最终固体含量经测定为 98.63% (110℃ 下 1 小时)。共聚物具有  $M_n = 1960$  和  $M_w/M_n = 2.3$ 。 $^{13}\text{C}$  NMR 波谱与 17.67% 二异丁烯、37.1% 丙烯酸羟基丙酯、16.36% 甲基丙烯酸丁酯、8.25% 苯乙烯和 20.62% 丙烯酸丁酯的摩尔共聚物组成一致。

#### 实施例 4-K

合成共聚物二异丁烯/丙烯酸羟基丙酯/甲基丙烯酸丁酯/苯乙烯/甲基丙烯酸羟基乙酯/丙烯酸丁酯。使用下表 12 中的成分进行聚合。

表 12

	成分	重量份(克)
原料 1	二异丁烯	1000.00
原料 2	过氧化二-叔戊基	90.00
原料 3	丙烯酸羟基丙酯	450.00
	甲基丙烯酸丁酯	400.00
	苯乙烯	200.00
	甲基丙烯酸羟基乙酯	450.00
	丙烯酸丁酯	500.00
原料 4	二甲苯	250.00

将原料 1 添加至一 4 升搅拌型不锈钢压力反应器。然后用氮气给反应器加压，以便在反应器上提供 5psig 的气层。将反应器上的搅拌设定为 500 rpm 并且反应器温度调节至 150℃。将原料 2 用 2.5 小时的时间以 36 克/小时的添加速率添加至反应器中。15 分钟后，将原料 3 用 2 小时的时间以 1000 克/小时的添加速率添加至反应器。在单体的添加过程中，温度保持在于 100PSI 下 150℃。在将原料 2 和原料 3 添加至

反应器中之后，将反应混合物放置 2 小时。然后将反应器冷却至 25℃，并且排气。反应混合物的 GC 分析显示所有的丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯和苯乙烯都反应了。将反应混合物转移至一 5L 烧瓶中，并且在 125℃ 下真空-汽提。通过向聚合物混合物添加 250 克二甲苯测定所得聚合物的最终固体。固体含量为 87.60 % (110℃ 下测定 1 小时)。共聚物具有  $M_n = 1930$  和  $M_w/M_n = 2.6$ 。<sup>13</sup>C NMR 波谱与 15.6 % 二异丁烯、18.99% 丙烯酸羟基丙酯、16.88 % 甲基丙烯酸丁酯、8.44% 苯乙烯、18.99% 甲基丙烯酸羟基乙酯和 21.10% 丙烯酸丁酯的摩尔共聚物组成一致。

#### 实施例 4-L

由实施例 4-J 的二异丁烯/丙烯酸羟基丙酯/甲基丙烯酸丁酯/苯乙烯/丙烯酸丁酯 (DIB/HPA/BMA/Sty/BA) 共聚物合成氨基甲酸酯官能的聚合物。由下表 13 中的成分制备氨基甲酸酯官能的共聚物。

表 13

成分	重量份(克)
原料 1 丙烯酸/二异丁烯共聚物溶液(实施例 4-J)	1067.30
二甲苯	85.60
芳族 100 (ExxonMobil)	85.60
氨基甲酸甲酯	169.00
丁基锡酸	2.23
亚磷酸三苯酯	2.23

在适宜的反应器中装入上述成分并且给其装配热电偶、顶部搅拌器、氮气入口和回流冷凝器。将混合物在氮气层条件下加热至 144℃。在此温度下，反应微微回流。将反应混合物在 145℃ 下放置 1 小时。待放置期限结束后，将回流冷凝器撤掉，并且给反应器装配进行蒸馏(短柱，蒸馏头，热电偶和接收烧瓶)，在大气压力下。在 145℃ 下开始收集馏出物。在 6 小时的时间内反应温度逐渐增加至 155℃，从而保持稳定

的蒸馏速率。当蒸馏停止并且已收集 64.5 ml 甲醇时，从反应混合物中取样，并且发现在 85.88.% 固体含量下的羟基值为 46.5。然后将反应器的内容物冷却。

#### 实施例 4-M

由二异丁烯/丙烯酸羟基丙酯/甲基丙烯酸丁酯/苯乙烯/甲基丙烯酸羟基乙酯/丙烯酸丁酯 (DIB/HPA/BMA/Sty/HEMA/BA) 共聚物 (实施例 4-K) 合成氨基甲酸酯官能的聚合物。由下表 14 中的成分制备氨基甲酸酯官能的共聚物。

表 14

成分	重量份(克)
原料 1 丙烯酸/二异丁烯共聚物溶液 (实施例 4-K)	1172.90
氨基甲酸甲酯	169.00
丁基锡酸	2.40
亚磷酸三苯酯	2.40

在适宜的反应器中装入上述成分并且给其装配热电偶、顶部搅拌器、氮气入口和回流冷凝器。将混合物在氮气层条件下加热至 144℃。在此温度下，反应微微回流。将反应混合物在 145℃ 下放置 1 小时。待放置期限结束后，将回流冷凝器撤掉，并且给反应器装配进行蒸馏 (短柱，蒸馏头，热电偶和接收烧瓶)，在大气压力下。在 145℃ 下开始收集馏出物。在 6 小时的时间内反应温度逐渐增加至 155℃，从而保持稳定的蒸馏速率。当蒸馏停止并且已收集 65.6 ml 甲醇时，从反应混合物中取样，并且发现在 88.55 % 固体含量下的羟基值为 59.1。然后将反应器的内容物冷却。

#### 实施例 5-N

合成共聚物异丁烯/甲基丙烯酸二甲基氨基乙酯-交替-丙烯酸羟基

乙酯/丙烯酸 2-乙基己酯。使用下表 15 中的成分进行聚合。

表 15

	成分	重量份(克)
原料 1	异丁烯	500.00
原料 2	过氧化二-叔戊基	75.00
原料 3	丙烯酸羟基乙酯	750.00
	丙烯酸 2-乙基己酯	1000.00
	甲基丙烯酸二甲基氨基乙酯	250.00
原料 4	2-丁氧基乙醇	250.00

将原料 1 添加至一 4 升搅拌型不锈钢压力反应器。然后用氮气给反应器加压，以便在反应器上提供 5psig 的气层。将反应器上的搅拌设定为 500 rpm 并且将反应器温度调节至 150°C。将原料 2 用 2.5 小时的时间以 30.0 克/小时的添加速率添加至反应器中。15 分钟后，将原料 3 用 2 小时的时间以 1000 克/小时的添加速率添加反应器中。在单体的添加过程中，温度保持在于 100PSI 下 150°C。在将原料 2 和原料 3 添加至反应器中之后，将反应混合物放置 2 小时。然后将反应器冷却至 80°C，并且真空-汽提 30 分钟。将原料 4 用 15 分钟的时间以 1000 克/小时的速率添加。所得聚合物的最终固体含量经测定为 86.49 % (110°C 下 1 小时)。共聚物具有  $M_n = 2900$  和  $M_w/M_n = 3.7$ 。<sup>13</sup>C NMR 波谱与 20% 异丁烯、30% 丙烯酸羟基乙酯、10% 甲基丙烯酸二甲基氨基乙酯和 40% 丙烯酸 2-乙基己酯的摩尔共聚物组成一致。

#### 实施例 5-N-D

制备共聚物异丁烯/甲基丙烯酸二甲基氨基乙酯-交替-丙烯酸羟基乙酯/丙烯酸 2-乙基己酯的含水胺盐分散液。使用下表 16 中的成分制备含水胺盐分散液。

表 16

成分	重量份(克)
去离子水	1103.4
DMPA	63.7
异丁烯/甲基丙烯酸二甲基氨基乙酯-交替-丙烯酸羟基乙酯/丙烯酸 2-乙基己酯(实施例 5-N)	867.2
去离子水	1220.5

将成分在温和搅拌条件下顺序添加至适宜的容器中。最终固体为 24.9%。

#### 实施例 5-0

合成共聚物异丁烯/甲基丙烯酸二甲基氨基乙酯-交替-丙烯酸羟基丙酯/丙烯酸 2-乙基己酯/丙烯酸乙酯。使用下表 17 的成分进行聚合。

表 17

	成分	重量份(克)
原料 1	二异丁烯	1000.00
原料 2	过氧化二-叔戊基	85.70
原料 3	丙烯酸羟基丙酯	714.30
	丙烯酸 2-乙基己酯	714.30
	甲基丙烯酸二甲基氨基乙酯	238.10
	丙烯酸乙酯	238.10

将原料 1 添加至一 4 升搅拌型不锈钢压力反应器。然后用氮气给反应器加压，以便在反应器上提供 5psig 的气层。将反应器上的搅拌设定为 500 rpm 并且反应器温度调节至 150℃。将原料 2 用 2.5 小时的时间以 34.3 克/小时的添加速率添加至反应器中。15 分钟后，将原料 3 用 2 小时的时间以 952.2 克/小时的添加速率添加至反应器中。在单体

的添加过程中，将温度保持在 60 PSI 下 150℃。在将原料 2 和原料 3 添加至反应器中之后，将反应混合物放置 2 小时。然后将反应器冷却至 25℃。所得聚合物溶液的最终固体含量经测定为 76.24 % (110℃下测定 1 小时)。共聚物具有  $M_n = 1150$  和  $M_w/M_n = 2.0$ 。 $^{13}\text{C}$  NMR 波谱与 20% 二异丁烯、30% 丙烯酸羟基丙酯、10% 甲基丙烯酸二甲基氨基乙酯、10% 丙烯酸乙酯和 30% 丙烯酸 2-乙基己酯的共聚物组成一致。

#### 实施例 5-0-D

制备共聚物二异丁烯/甲基丙烯酸二甲基氨基乙酯-交替-丙烯酸羟基丙酯/丙烯酸 2-乙基己酯/丙烯酸乙酯的含水胺盐分散液。使用下表 18 中的成分制作该分散液。

表 18

成分	重量份(克)
去离子水	986.9
DMPB	63.7
二异丁烯/甲基丙烯酸二甲基氨基乙酯-交替-丙烯酸羟基乙酯/丙烯酸 2-乙基己酯/丙烯酸乙酯(实施例 5-0)	983.7
去离子水	628.0

将成分在温和搅拌条件下顺序添加至适宜的容器中。最终固体为 30.68%。

#### 实施例 6-Q

合成共聚物二异丁烯-交替-丙烯酸羟基丙酯/丙烯酸丁酯。使用下表 19 中的成分进行聚合。

表 19

	成分	重量份(克)
原料 1	二异丁烯	300.00
原料 2	过氧化二-叔戊基	90.00
原料 3	丙烯酸羟基丙酯	855.00
	丙烯酸丁酯	1995.00

将原料 1 添加至一 4 升搅拌型不锈钢压力反应器。然后用氮气给反应器加压，以便在反应器上提供 5psig 的气层。将反应器上的搅拌设定为 500 rpm 并且反应器温度调节至 150℃。将原料 2 用 2.5 小时的时间以 36 克/小时的添加速率添加至反应器中。15 分钟后，将原料 3 用 2 小时的时间以 1425 克/小时的添加速率添加至反应器中。在单体的添加过程中，温度保持在 70 PSI 下 150℃。在将原料 2 和原料 3 添加至反应器中之后，将反应混合物放置 2 小时。然后将反应器冷却至 25℃，并且排气。反应混合物的 GC 分析显示所有丙烯酸酯都反应了。所得聚合物的最终固体经测定为 96.60 % (110℃下 1 小时)。共聚物具有  $M_n = 4090$  和  $M_w/M_n = 2.3$ 。 $^{13}C$  NMR 波谱与 8.3% 二异丁烯、27.5% 丙烯酸羟基丙酯和 64.2% 丙烯酸丁酯的摩尔共聚物组成一致。

#### 实施例 6-R

合成共聚物二异丁烯-交替-丙烯酸羟基丙酯/丙烯酸丁酯。使用下表 20 中的成分进行聚合。

表 20

	成分	重量份(克)
原料 1	二异丁烯	310.00
原料 2	过氧化二-叔戊基	45.00
原料 3	丙烯酸羟基丙酯	382.50
	丙烯酸丁酯	892.5

将原料 1 添加至一 4 升搅拌型不锈钢压力反应器。然后用氮气给反应器加压，以便在反应器上提供 5psig 的气层。将反应器上的搅拌设定为 500 rpm 并且反应器温度调节至 150℃。将原料 2 用 2.5 小时的时间以 18 克/小时的添加速率添加至反应器中。15 分钟后，将原料 3 用 2 小时的时间以 637.5 克/小时的添加速率添加至反应器中。在单体的添加过程中，温度保持在 40 PSI 下 150℃。在将原料 2 和原料 3 添加至反应器中之后，将反应混合物放置 2 小时。然后将反应器冷却至 25℃。反应混合物的 GC 分析显示所有丙烯酸酯都反应了。所得聚合物的最终固体含量经测定为 92.60% (110℃下 1 小时)。共聚物具有  $M_n = 2280$  和  $M_w/M_n = 1.9$ 。 $^{13}\text{C}$  NMR 波谱与 15.6% 二异丁烯、25.3% 丙烯酸羟基丙酯和 59.1% 丙烯酸丁酯的摩尔共聚物组成一致。

#### 实施例 6-S

合成共聚物二异丁烯-交替-丙烯酸羟基丙酯/丙烯酸丁酯。使用下表 21 中的成分进行聚合。

表 21

	成分	重量份(克)
原料 1	二异丁烯	450.00
原料 2	过氧化二-叔戊基	45.00
原料 3	丙烯酸羟基丙酯	382.50
	丙烯酸丁酯	892.50

将原料 1 添加至一 4 升搅拌型不锈钢压力反应器。然后用氮气给反应器加压，以便在反应器上提供 5 psig 的气层。将反应器上的搅拌设定为 500 rpm 并且反应器温度调节至 150℃。将原料 2 用 2.5 小时的时间以 18 克/小时的添加速率添加至反应器中。15 分钟后，将原料 3 用 2 小时的时间以 637.5 克/小时的添加速率添加至反应器中。在单体的添加过程中，温度保持在 40 PSI 下 150℃。在将原料 2 和原料 3 添加

至反应器中之后，将反应混合物放置 2 小时。然后将反应器冷却至 25 °C。反应混合物的 GC 分析显示所有丙烯酸酯都反应了。所得聚合物的最终固体含量经测定为 89.41 % (110 °C 下 1 小时)。共聚物具有  $M_n = 2000$  和  $M_w/M_n = 1.8$ 。 $^{13}\text{C}$  NMR 波谱与 21.76% 二异丁烯、23.47% 丙烯酸羟基丙酯和 54.77% 丙烯酸丁酯的摩尔共聚物组成一致。

#### 实施例 6-T

合成共聚物二异丁烯-交替-丙烯酸羟基丙酯/丙烯酸丁酯。使用下表 22 中的成分进行聚合。

表 22

	成分	重量份(克)
原料 1	二异丁烯	750.00
原料 2	过氧化二叔戊基	45.00
原料 3	丙烯酸羟基丙酯	337.50
	丙烯酸丁酯	787.50

将原料 1 添加至一 4 升搅拌型不锈钢压力反应器。然后用氮气给反应器加压，以便在反应器上提供 5psig 的气层。将反应器上的搅拌设定为 500 rpm 并且反应器温度调节至 150 °C。将原料 2 用 2.5 小时的时间以 18 克/小时的添加速率添加至反应器中。15 分钟后，将原料 3 用 2 小时的时间以 562.5 克/小时的添加速率添加至反应器中。在单体的添加过程中，温度保持在 55 PSI 下 150 °C。在将原料 2 和原料 3 添加至反应器中之后，将反应混合物放置 2 小时。然后将反应器冷却至 25 °C。反应混合物的 GC 分析显示所有丙烯酸酯都反应了。所得聚合物的最终固体含量经测定为 79.48% (110 °C 下 1 小时)。共聚物具有  $M_n = 1180$  和  $M_w/M_n = 1.7$ 。 $^{13}\text{C}$  NMR 波谱与 26.30% 二异丁烯、22.10% 丙烯酸羟基丙酯和 51.60% 丙烯酸丁酯的共聚物组成一致。

### 实施例 7-U

合成共聚物二异丁烯-交替-丙烯酸羟基丙酯/丙烯酸丁酯/丙烯酸。  
使用下表 23 中的成分进行聚合。

表 23

	成分	重量份(克)
原料 1	二异丁烯	1000.00
原料 2	过氧化二-叔戊基	91.30
原料 3	丙烯酸羟基丙酯	785.60
	丙烯酸丁酯	1207.20
	丙烯酸	50.00

将原料 1 添加至一 4 升搅拌型不锈钢压力反应器。然后用氮气给反应器加压，以便在反应器上提供 5psig 的气层。将反应器上的搅拌设定为 500 rpm 并且反应器温度调节至 150℃。将原料 2 用 2.5 小时的时间以 36.50 克/小时的添加速率添加至反应器中。15 分钟后，将原料 3 用 2 小时的时间以 1021.4 克/小时的添加速率添加至反应器中。在单体的添加过程中，温度保持在 60 PSI 下 150℃。在将原料 2 和原料 3 添加至反应器中之后，将反应混合物放置 2 小时。然后将反应器冷却至 25℃。反应混合物的 GC 分析显示所有丙烯酸酯都反应了。所得聚合物的最终固体含量经测定为 82.67% (110℃下 1 小时)。共聚物具有  $M_n = 1770$  和  $M_w/M_n = 2.4$ 。 $^{13}\text{C}$  NMR 波谱与 20%二异丁烯、30% 丙烯酸羟基丙酯、2% 丙烯酸和 48% 丙烯酸丁酯的摩尔共聚物组成一致。

### 实施例 7-V

合成共聚物二异丁烯-交替-丙烯酸羟基丙酯/丙烯酸丁酯/丙烯腈。  
使用下表 24 中的成分进行聚合。

表 24

	成分	重量份(克)
原料 1	二异丁烯	1000.00
原料 2	过氧化二叔戊基	91.30
原料 3	丙烯酸羟基丙酯	785.60
	丙烯酸丁酯	1207.20
	丙烯腈	50.00

将原料 1 添加至一 4 升搅拌型不锈钢压力反应器中。然后用氮气给反应器加压，以便在反应器上提供 5psig 的气层。将反应器上的搅拌设定为 500 rpm 并且反应器温度调节至 150℃。将原料 2 用 2.5 小时的时间以 36.50 克/小时的添加速率添加至反应器中。15 分钟后，将原料 3 用 2 小时的时间以 1021.4 克/小时的添加速率添加至反应器中。在单体的添加过程中，温度保持在 60 PSI 下 150℃。在将原料 2 和原料 3 添加至反应器中之后，将反应混合物放置 2 小时。然后将反应器冷却至 25℃。反应混合物的 GC 分析显示所有丙烯酸酯都反应了。所得聚合物的最终固体含量经测定为 82.92%(110℃下 1 小时)。共聚物具有  $M_n = 1940$  和  $M_w/M_n = 2.3$ 。 $^{13}\text{C}$  NMR 波谱与 20%二异丁烯、30% 丙烯酸羟基丙酯、2% 丙烯腈和 48% 丙烯酸丁酯的摩尔共聚物组成一致。

#### 实施例 7-W

合成共聚物二异丁烯-交替-丙烯酸羟基丙酯/丙烯酸丁酯/丙烯酸羟基乙酯。使用下表 25 中的成分进行聚合。

表 25

	成分	重量份(克)
原料 1	二异丁烯	1000.00
原料 2	过氧化二叔戊基	91.30
原料 3	丙烯酸羟基丙酯	392.80
	丙烯酸羟基乙酯	392.80
	丙烯酸丁酯	1207.90

将原料 1 添加至一 4 升搅拌型不锈钢压力反应器中。然后用氮气给反应器加压，以便在反应器上提供 5psig 的气层。将反应器上的搅拌设定为 500 rpm 并且反应器温度调节至 150℃。将原料 2 用 2.5 小时的时间以 36.50 克/小时的添加速率添加至反应器中。15 分钟后，将原料 3 用 2 小时的时间以 996.4 克/小时的添加速率添加至反应器中。在单体的添加过程中，温度保持在 60 PSI 下 150℃。在将原料 2 和原料 3 添加至反应器中之后，将反应混合物放置 2 小时。然后将反应器冷却至 25℃。反应混合物的 GC 分析显示所有丙烯酸酯都反应了。所得聚合物的最终固体含量经测定为 81.17% 110℃下测定 1 小时。共聚物具有  $M_n = 1700$  和  $M_w/M_n = 2.4$ 。<sup>13</sup>C NMR 波谱与 20%二异丁烯、15% 丙烯酸羟基丙酯、15% 丙烯酸羟基乙酯和 50% 丙烯酸丁酯的共聚物组成一致。

#### 实施例 7-X

合成共聚物二异丁烯/苯乙烯-交替-丙烯酸羟基丙酯/丙烯酸丁酯/丙烯酸异冰片酯。使用下表 26 中的成分进行聚合。

表 26

	成分	重量份(克)
原料 1	二异丁烯	1000.00
原料 2	过氧化二-叔戊基	90.00
原料 3	丙烯酸羟基丙酯	900.00
	丙烯酸异冰片酯	400.00
	丙烯酸丁酯	500.00
	苯乙烯	200.00

将原料 1 添加至一 4 升搅拌型不锈钢压力反应器。用氮气给反应器加压，以便在反应器上提供 5 psig 的气层。将反应器上的搅拌设定为 500 rpm 并且反应器温度调节至 150℃。将原料 2 用 2.5 小时的时间以 36 克/小时的添加速率添加至反应器中。15 分钟后，将原料 3 用 2 小

时的时间以 1000 克/小时的添加速率添加至反应器中。在单体的添加过程中，温度保持在 150°C 和 60 PSI。在将原料 2 和原料 3 添加至反应器中后，将反应混合物放置 2 小时。然后将反应器冷却至 25°C。反应混合物的 GC 分析显示所有的丙烯酸酯和苯乙烯都反应了。所得聚合物的最终固体为 83.12% (110°C 下测定 1 小时)。共聚物具有  $M_n = 1400$  和  $M_w/M_n = 2.4$ 。 $^{13}\text{C}$  NMR 波谱与 22.1% 二异丁烯、35.0% 丙烯酸羟基丙酯、15.6% 丙烯酸异冰片酯、7.8% 苯乙烯和 19.5% 丙烯酸丁酯的摩尔共聚物组成一致。

### 实施例 7-Y

合成交替共聚物二异丁烯-交替-丙烯酸羟基丙酯/丙烯酸丁酯/正丁氧基甲基丙烯酰胺。在聚合技术中使用下表 27 中的成分。

表 27

成分	重量份(克)
原料 1 二异丁烯	100.00
原料 2 叔戊基过氧(己酸 2-乙酯)	12
原料 3 正丁氧基甲基丙烯酰胺(在丁醇中的 50%溶液)	10.00
丙烯酸羟基丙酯	78.50
丙烯酸丁酯	120.70

将原料 1 添加至装配有搅拌器、热电偶和 N<sub>2</sub> 入口的反应烧瓶中，将所说的烧瓶放于 N<sub>2</sub> 气层下，并且加热至 103°C。将原料 2 用 2.5 小时的时间添加至反应器中。15 分钟后，将原料 3 用 2 小时的时间添加至反应器中。在单体的添加过程中，温度保持在 103°C。在将原料 2 和 3 添加至反应器中之后，将反应混合物放置 2 小时。然后将反应器冷却至 25°C。反应混合物的 GC 分析显示所有的丙烯酸酯和丙烯酰胺都反应了。然后给反应烧瓶进行装配进行简单的真空蒸馏并且将反应混合物加热至 80°C，以除去未反应的二异丁烯。将反应混合物冷却至 40°C 并且将

40 克 Dowanol PM 添加至反应混合物中。所得聚合物的固体为 91% (在丁醇中) (110°C 下测定 1 小时)。共聚物具有  $M_n = 4420$  和  $M_w/M_n = 3.4$ 。 $^{13}\text{C}$  NMR 波谱与 28% 二异丁烯、28% 丙烯酸羟基丙酯、2% N-丁氧基甲基丙烯酰胺和 42% 丙烯酸丁酯的摩尔共聚物组成一致。

### 实施例 7-Z

合成交替共聚物二异丁烯-交替-丙烯酸羟基丙酯/丙烯酸丁酯/聚(乙二醇)甲基醚丙烯酸酯。在聚合技术中使用下表 28 中的成分。

表 28

	成分	重量份(克)
原料 1	二异丁烯	100.00
原料 2	叔戊基过氧(己酸 2-乙酯)	12
原料 3	聚(乙二醇)甲基醚丙烯酸酯	5.00
	丙烯酸羟基丙酯	78.50
	丙烯酸丁酯	120.70

将原料 1 添加至装配有搅拌器、热电偶和 N<sub>2</sub> 入口的反应烧瓶中，将所说的烧瓶放于 N<sub>2</sub> 气层下，并且加热至 103°C。将原料 2 用 2.5 小时的时间添加至反应器中。15 分钟后，将原料 3 用 2 小时的时间添加至反应器中。在单体的添加过程中，温度保持在 103°C。在将原料 2 和 3 添加至反应器中之后，将反应混合物放置 2 小时。然后将反应器冷却至 25°C。反应混合物的 GC 分析显示所有丙烯酸酯都反应了。所得聚合物的固体含量为 78.4% (110°C 下测定 1 小时)。共聚物具有  $M_n = 5230$  和  $M_w/M_n = 1.9$ 。 $^{13}\text{C}$  NMR 波谱与 26% 二异丁烯、25% 丙烯酸羟基丙酯、2% 聚(乙二醇)甲基醚丙烯酸酯和 47% 丙烯酸丁酯的摩尔共聚物组成一致。

### 实施例 8-AA

合成交替共聚物二异丁烯-交替-丙烯酸甲酯/丙烯酸丁酯。在聚合

技术中使用下表 29 中的成分。

表 29

	成分	重量份(克)
原料 1	二异丁烯	336.00
原料 2	叔戊基过氧(己酸 2-乙酯)	12
原料 3	丙烯酸甲酯	21.50
	丙烯酸丁酯	128.00

将原料 1 添加至装配有搅拌器、热电偶和 N<sub>2</sub> 入口的反应烧瓶中，将所说的烧瓶放于 N<sub>2</sub> 气层下，并且加热至 103℃。将原料 2 用 4.5 小时的时间添加至反应器中。15 分钟后，将原料 3 用 4 小时的时间添加至反应器中。在单体的添加过程中，温度保持在 103℃。在将原料 2 和 3 添加至反应器中之后，将反应混合物放置 2 小时。然后将反应器冷却至 25℃。反应混合物的 GC 分析显示所有丙烯酸酯都反应了。然后给反应烧瓶进行装配进行简单的真空蒸馏并且将反应混合物加热至 80℃，以除去未反应的二异丁烯。将反应混合物冷却至 40℃ 并且添加 60 克的 Dowanol PM。所得聚合物的固体含量为 75.6% 110℃ 下测定 1 小时。共聚物具有  $M_n = 1530$  和  $M_w/M_n = 3.2$ 。<sup>13</sup>C NMR 波谱与 39.4% 二异丁烯、11.5% 丙烯酸甲酯和 49.1% 丙烯酸丁酯的摩尔共聚物组成一致。

#### 实施例 8-BB

合成交替共聚物二异丁烯-交替-丙烯酸异冰片酯/丙烯酸丁酯。在聚合技术中使用下表 30 中的成分。

表 30

	成分	重量份(克)
原料 1	二异丁烯	224.00
原料 2	叔戊基过氧(己酸 2-乙酯)	12
原料 3	丙烯酸异冰片酯	104.2
	丙烯酸丁酯	64.1

将原料 1 添加至装配有搅拌器、热电偶和 N<sub>2</sub> 入口的反应烧瓶中，将所说的烧瓶放于 N<sub>2</sub> 气层下，并且加热至 103℃。将原料 2 用 3.5 小时的时间添加至反应器中。15 分钟后，将原料 3 用 3 小时的时间添加至反应器中。在单体的添加过程中，温度保持在 103℃。在将原料 2 和 3 添加至反应器中之后，将反应混合物放置 2 小时。然后将反应器冷却至 25℃。反应混合物的 GC 分析显示所有丙烯酸酯都反应了。然后给反应烧瓶进行装配进行简单的真空蒸馏，反应混合物加热至 80℃，以除去未反应的二异丁烯。将反应混合物冷却至 40℃，并且添加 60 克的 Dowanol PM。所得聚合物的固体含量为 72.9% (在 110℃ 下测定 1 小时)。共聚物具有  $M_n = 1880$  和  $M_w/M_n = 2.0$ 。<sup>13</sup>C NMR 波谱与 31.8% 二异丁烯、35.5% 丙烯酸异冰片酯和 32.7% 丙烯酸丁酯的摩尔共聚物组成一致。

#### 实施例 8-CC

合成交替共聚物二异丁烯-交替-丙烯酸。在聚合技术中使用下表 31 中的成分。

表 31

	成分	重量份(克)
原料 1	Dowanol PM	500.00
	二异丁烯	896.00
原料 2	叔戊基过氧(己酸 2-乙酯)	24
原料 3	丙烯酸	400.00

将原料 1 添加至装配有搅拌器、热电偶和 N<sub>2</sub> 入口的反应烧瓶中，将所说的烧瓶放于 N<sub>2</sub> 气层下，并且加热至 103℃。将原料 2 用 3.5 小时的时间添加至反应器中。15 分钟后，将原料 3 用 3 小时的时间添加至反应器中。在单体的添加过程中，温度保持在 103℃。在将原料 2 和 3 添加至反应器中之后，将反应混合物放置 2 小时。然后将反应器冷却至 25

℃。反应混合物的 GC 分析显示丙烯酸完全反应。给反应烧瓶装配进行简单真空蒸馏并且将反应混合物加热至 80℃以除去未反应的二异丁烯和溶剂。所得聚合物的固体含量为 99.1%(110℃下测定 1 小时)。共聚物具有  $M_n = 1860$  和  $M_w/M_n = 2.4$ 。 $^{13}\text{C}$  NMR 波谱与 40%二异丁烯和 60% 丙烯酸的摩尔共聚物组成一致。

### 实施例 8-DD

本实施例描述由二异丁烯/苯乙烯/丙烯酸缩水甘油酯/丙烯酸羟基丙酯交替共聚物制备铈官能的二异丁烯/丙烯酸树脂。由表 32 中的成分如下所述地制备起始共聚物:

表 32

成分	重量份(克)
二异丁烯	1000
n-甲氧基丙醇 <sup>1</sup>	700
苯乙烯	330
丙烯酸缩水甘油酯	120
丙烯酸羟基丙酯	150
叔戊基过氧-2-乙基己酸酯	34
叔戊基过氧-2-乙基己酸酯	8
叔戊基过氧-2-乙基己酸酯	12

<sup>1</sup> DOWANOL®PM 溶剂, Dow Chemical Co., Midland MI

将二异丁烯和 n-甲氧基丙醇装入能够保持符合反应条件的压力的反应容器中。然后将此混合物加热至回流, 大约 100℃。用 3 小时的时间添加苯乙烯、丙烯酸缩水甘油酯和丙烯酸羟基丙酯。同时, 用 3 小时的时间添加第一份叔戊基过氧-2-乙基己酸酯原料。添加之后将共聚物在回流下放置 2 小时。使用固体的样品测定反应是否完成。在放置期间之后, 添加 8 克的叔戊基过氧-2-乙基己酸酯, 并且将反应保持 8 小时。接着第二次添加 12 克的叔戊基过氧-2-乙基己酸酯, 并且将反应在回流

下保持 5 小时。此时，反应达到理论不挥发物含量 47.3%。然后在 90-95℃ 下真空除去未反应的二异丁烯。将最终产物通过 5 微米滤袋过滤。

由下表 33 中的成分如上所述用表 32 的起始共聚物制备铈官能的二异丁烯/丙烯酸树脂。

表 33

成分	重量份(克)
表 32 的丙烯酸-二异丁烯聚合物	1310.0
硫二乙醇	366.0
乳酸	81.8
上述的氨基甲酸乙酯交联剂	662.5
去离子水	54.0
去离子水	1784.2
去离子水	1353.5

将丙烯酸-二异丁烯聚合物装入反应容器中并且加热至 80℃。然后将硫二乙醇、第一份去离子水和乳酸添加至反应容器中。然后将反应混合物在 80℃ 下放置 5 小时。此时，将氨基甲酸乙酯交联剂加入反应器中。混合 15 分钟之后，将树脂分散在第二份 25℃ 的去离子水中。混合 30 分钟后，用第三份去离子水将分散液稀释至最终固体含量。分散液的非挥发物含量为 20.3%。

#### 实施例 8-EE

本实施例描述由二异丁烯/丙烯酸羟基丙酯/甲基丙烯酸缩水甘油酯/丙烯酸 2-乙基己酯交替共聚物，使用过氧化二叔戊基作为引发剂制备含铈基团的二异丁烯/丙烯酸树脂。起始共聚物由下表 34 中的成分如下所述地制备。

表 34

<u>成分</u>	<u>重量份(克)</u>
二异丁烯	1000
过氧化二叔戊基	45
丙烯酸羟基丙酯	300
甲基丙烯酸缩水甘油酯	300
丙烯酸 2-乙基己酯	1400

将二异丁烯装入能够保持符合反应条件的压力的反应容器中。将二异丁烯加热至 150℃。2.5 小时的时间添加过氧化二叔戊基。开始添加过氧化二叔戊基之后 15 分钟，用 2.0 小时的时间添加预先合并和混合的丙烯酸羟基丙酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯和丙烯酸 2-乙基己酯。在添加完成之后，将共聚物在 150℃下放置 2.0 小时，然后冷却至常温。发现聚合物的环氧当量为 1650。不挥发物的百分比经测定为 75%，残余的不挥发物由二异丁烯和引发剂的分解产物组成。由下表 35 中的成分如下所述地制备铈官能的树脂。

表 35

<u>成分</u>	<u>重量份(克)</u>
表 34 的起始共聚物	771.5
硫代二乙醇	122.0
去离子水	27.0
乳酸	40.9
去离子水	884.5
去离子水	572.2

将表 34 的二异丁烯-丙烯酸共聚物装入反应容器中并且加热至 80℃。然后将硫代二乙醇、第一份去离子水和乳酸添加至反应容器中。将反应混合物放置在 80℃下。5 小时之后，获得酸值 6.5 并且铈含量

0.185meq/g。此时，将树脂搅拌分散至第二份 25℃的去离子水中。混合 30 分钟之后，用最后一份去离子水将分散液稀释至合适的固体。此分散液的不挥发物含量为 25%。

### 实施例 9

此实施例组描述了制备电沉积浴形式的可电沉积的涂料组合物。该可电沉积的涂料组合物使用下表 36 中的成分如下所述来制备。

表 36

成分	重量份(克)		
	实施例 9(对比)	实施例 9-N	实施例 9-0
E8003 <sup>1</sup>	817.0	735.3	735.3
实施例 5-N-D 的胺盐分散液		128.8	
实施例 5-0-D 的胺盐分散液			108.5
E8008 <sup>2</sup>	230.7	230.7	230.7
去离子水	2752.4	2725.6	2725.6

<sup>1</sup> 阳离子型聚氨酯树脂，可获得自 PPG Industries, Inc.

<sup>2</sup> 颜料浆，可获得自 PPG Industries, Inc.

将 E8003 阳离子型聚氨酯与 500.0 克去离子水合并并且彻底搅拌。将实施例 N 和 0 的阳离子添加剂与 300.0 克去离子水合并并且搅拌。然后将此溶液添加至稀释的阳离子型聚氨酯中。最后，将 E8008 颜料浆用剩余量的去离子水稀释，然后在搅拌条件下添加至树脂混合物中。

评价可电沉积的涂料组合物的耐油点性。此过程的目的是测定涂层对由表面油污染引起的可见缺陷如陷穴的耐性。此过程中所用的底物是 4"x 12" 磷酸锌冷轧钢材板条，可以是以 APR 28630 获得自 ACT Laboratories, Inc., Hillsdale, Mich. 首先使用 ED7951(一种导电性黑色涂料，可获得自 PPG Industries, Inc.) 给底物电涂，涂敷 @0.75 密耳。将此第一层涂层在 375°F 下固化 25 分钟。使用三种运输油来测试

可电沉积的涂层的耐油点性:

1. Moluballoy IC0 Oil(IC0), 来自 TRIBOL CORP. (Sterling Heights, Mich.) 的链油。
2. Lubercon Series I (LUB), 来自 LUBERCON MAINTENANCE (Fremont, Mich.) 的链油。
3. P80—一种来自德国的轻质运输油。

在制备板条之前, 将浴组合物加温至 90°F 的涂层外温度 (the coat out temperature)。将待测的板条放在台子上, 在板条上放一分隔器, 其将板条表面分成彼此防护的三个部分。将牙刷浸入 IC0 油中, 用纸巾抹掉多余的油, 并且将油在板条的顶部上面轻轻拂打, 得到喷溅形式的小滴。将 LUB 油按类似方式施加到中间部分, 并且将 P80 轻质运输油施加到板条的底部第三部分。对每种油使用不同的牙刷。然后, 将制得的板条立即放入待测试的浴组合物中并且涂敷可电沉积的组合物。电沉积在 180 伏下进行 135 秒。将测试的板条在 350°F 下固化 30 分钟。这些条件产生大约 1.4 密耳的固化膜。然后视觉检查板条的缺陷, 并且相对对比实施例进行评定 (对比评定 = 0)。结果见下表 37。

表 37

浴	IC0	LUB	P80
实施例 9 (对比)	0	0	0
实施例 9-N	++	++	++
实施例 9-0	++	++	++

这些实施例显示本发明的交替共聚物在电沉积涂料组合物中的应用。

### 实施例 10

本实施例显示当在热固性透明涂料组合物中使用本发明的异丁烯

型共聚物时对表面污染的抗性。

将商业性、溶剂型热固性透明涂层 (OFDCT 8000, 可获得自 PPG Industries) 用 3% 的实施例 8-AA 的聚合物处理。将此聚合物通过混入可商业生产的透明涂层的样品中来掺入。

将可商业获得的电涂 4"x 12" 钢材板条用 0.1-0.2 微克数量的具有不同表面张力的系列聚合物点污染。将经过处理的透明涂层的两份样品和未经处理的透明涂层的一份样品喷涂涂敷至同一点污染的测试板条上。透明涂层分两涂层涂敷, 之间 60 秒闪蒸, 将透明涂层在环境条件下闪蒸 10 分钟并且在 285 °F 下烘烤 30 分钟。干膜厚度为 1.6-1.8 密耳。

各透明涂层覆盖各污染聚合物而不留下可见缺陷的能力与其陷穴抗性有关。根据一套自主定义的标准来评价各污染点。对各透明涂层的典型评分如下, 100 分是完美的得分:

	评分
OFDCT 8000 未处理的	57
FDCT 8000 + 3% 添加剂	89

再涂粘合性等于处理和未处理的透明涂层。

#### 实施例 11

本实施例显示当在热固性透明涂料组合物中使用本发明的异丁烯型共聚物时对表面污染的抗性。

将商业性、溶剂型热固性透明涂层 (DC5001, 可获得自 PPG Industries) 用 3% 的实施例 8-BB 的聚合物处理。将此聚合物通过混入可商业生产的透明涂层的样品中来掺入。

将可商业获得的电涂 4"x 12" 钢材板条用 0.1-0.2 微克数量的具有不同表面张力的系列聚合物点污染。将两份经过处理的透明涂料和一份未经处理的透明涂料喷涂涂敷至同一点污染的测试板条上。透明涂层分两涂层涂敷, 之间 60 秒闪蒸, 将透明涂层在环境条件下闪蒸 10 分钟

并且在 285 °F 下烘烤 30 分钟。干膜厚度为 1.6-1.8 密耳。

各透明涂层覆盖各污染聚合物而不留下可见缺陷的能力与其陷穴抗性有关。根据一套自主定义的标准来评价各污染点。对各透明涂层的典型评分如下，100 分是完美的得分：

	评分
DC5001 未处理的	58
DC5001 + 3% 添加剂	72

再涂粘合性等于处理和未处理的透明涂层。

### 实施例 12

本实施例显示本发明的异丁烯型共聚物在粉末涂布制剂中的应用，其中所说的制剂是可研磨的固体，其当烘烤时形成固化膜。使用下表 38 中的成分制备粉末涂料组合物。

表 38

物料	实施例 V(g)
实施例 8-CC 的聚合物	7.0
羟基烷基酰胺 <sup>32</sup>	4.7
脱气剂 <sup>33</sup>	0.1
流动剂 <sup>34</sup>	0.1

<sup>32</sup> Primid QM-1260, EMS Primid, Sumpter, S.C.

<sup>33</sup> 苯偶姻, Ura Flow B, Estron Chemical, Calvert City, KY.

<sup>34</sup> Resiflow PL-200, Monsanto.

将各组分在容器中顺序混合，然后将混合物倾在加热至 175°C 热平板上并且用刮勺搅动直至形成流体。然后将混合物放入容器中并且允许冷却。冷却后，用研钵和研杵将其磨成细粉。测试底物是 ACT 冷轧钢材板条，10.16cm x 30.48cm (4"x 12")，可以 APR10433 获得自 ACT

Laboratories, Inc., Hillsdale, Michigan. 将粉末涂料撒在钢材板条的表面, 其中所说的钢材板条放在 175 °C 热平板上。随着粉末开始流动, 使用一直边压延涂料, 以便覆盖板条的表面。然后将板条放入 375 °F 烘箱中 30 分钟并且固化。

在粉末涂层上随着将其在 175 °C 热平板表面上加热, 测定胶凝点。测定从粉末熔融时的点至其胶凝时(即, 形成固体)的点的时间。时间按分钟和秒来测定。当粉末开始固化时, 开始拉丝。用舌压器的扁平部分推入熔融粉末中并且向上拔, 大概每 15 秒, 直至熔体不再拉丝并且将计时器停止。这便是胶凝点测定。较短时间期限达到胶凝点是优选的。

使用甲基乙基酮(MEK)摩擦溶剂抗性来测定油漆的固化性。将干酪包布用 MEK 润湿并且, 用中度压力, 以约 1 次双重摩擦每秒的速率, 在涂漆的板条上面摩擦, 直至涂层变得被损坏。该试验一般进行 100 次双重摩擦或者涂层破损, 其甚至首先发生。摩擦的次数越高, 涂层的固化性越好。下表 39 显示了试验结果。

表 39

	实施例 V
胶凝点	30 秒
Mek 双重摩擦	> 100

结果显示, 当在粉末涂布制剂中试验本发明的异丁烯型共聚物时, 达到良好的结果。

### 实施例 13

本实施例显示当将聚(异丁烯-交替-马来酸)型聚合物配制入透明涂料体系中时观察到通常差的结果。使用下表 40 中的成分制备马来酸聚合物。

表 40

	成分	重量份(克)
原料 1	聚(异丁烯-交替-马来酸酐) <sup>35</sup>	200.00
原料 2	M-pyrol	400.00
原料 3	DiH2O	54.00

<sup>34</sup> Mw 大约 60.000, Aldrich Chemical Company, Milwaukee, WI

将原料 1 和 2 混合, 直至完全溶解。然后加入原料 3 并且将混合物加热至 90 °C 并且放置 7 小时。然后将反应器冷却至 25°C。所得聚合物的固体为 45.6% (110°C 下测定 1 小时)。树脂具有 115.35 的酸值。

将下表 41 中的各组分顺序混合, 同时搅拌, 配制透明涂料。

表 41

物料	实施例 X	实施例 Y
甲基正戊基酮	25	
丁基醚二甘醇乙酸酯	5.0	
N-戊醇	4.1	
甲醇		32.0
GMA 丙烯酸树脂 <sup>35</sup>	87.89	86.1
酸官能的交联剂 <sup>36</sup>	63.69	
聚(异丁烯-交替-马来酸)		97.84

<sup>35</sup> 50% 甲基丙烯酸缩水甘油酯, 0.2% 甲基丙烯酸甲酯, 7% 苯乙烯, 2.0% 二苯基-2,4; 甲基-4; 戊烯-1, 40.8% 甲基丙烯酸正丁酯, 66% 固体, 于 8/74/18 w/w 无臭矿物精油/芳族 100/甲基醚丙二醇乙酸酯中

<sup>36</sup> 83/17 w/w 甲基六氢邻苯二甲酸酐/季戊四醇, 68% 固体, 于 51/49w/w 正丙醇/丙酸正戊酯中。

测试底物是 ACT 冷轧钢材板条 10.16cm x 30.48cm (4" x 12"), 可以 APR28215 获得自 ACT Laboratories, Inc., Hillsdale, MI。将实施

例 X 和 Y 的透明涂料组合物常温下涂敷至板条上,使用 8-径湿膜涂敷器, #14 (可获得自 Paul N. Gardner Company, Inc)。干膜厚度定为约 30 微米, 1.6 密耳。将由各涂料制备的板条在 141 °C 下烘烤 30 分钟。

使用实施例 18 中描述的 MEK 摩擦溶剂抗性, 评价油漆的固化性。结果示于下表 42 中。

表 42

	对比 X	实施例 Y
Mek 双重摩擦	20	1

结果显示, 当将双官能的酸受体单体, 如马来酸, 作为异丁烯型受体单体的共聚单体使用并且配入透明涂料体系中时, 发现结果通常是较差的。

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范围的限制, 本发明的保护范围包括在所附的权利要求书中。