

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

C09D 7/12

[12]发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 93117092.3

[45]授权公告日 2000 年 8 月 30 日

[11]授权公告号 CN 1055945C

[22]申请日 1993.7.26 [24]颁证日 2000.6.24
[21]申请号 93117092.3
[30]优先权
[32]1992.7.28 [33]US [31]07/920,972
[73]专利权人 罗姆和哈斯公司
地址 美国宾夕法尼亚
[72]发明人 D·A·博斯 W·D·埃蒙斯
S·S·爱德华兹
[56]参考文献
US4906684 1990. 3. 6 CO8L33/14
审查员 殷朝辉

[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 1 页 说明书 27 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 涂料光助固化方法
[57]摘要

本发明是关于涂料的光助固化方法,该方法是在涂
料中引入足以提高涂料固化速度的烯胺。该涂料在经
受光照射时,表现出良好的耐气候性和保持光泽的性
能。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

权 利 要 求 书

1. 用于暴露于紫外线的被涂物的涂料制备方法，包括：

a) 使具有基于聚合物重量计为 5~100% 的共聚的乙酰乙酰基官能团单体的聚合物与其用量足以使乙酰乙酰基转化为烯胺的氨或伯胺相混合，所述乙酰乙酰基官能团单体选自甲基丙烯酸乙酰乙酰氧乙基酯、丙烯酸乙酰乙酰氧乙基酯、甲基丙烯酸乙酰乙酰氧丙基酯、乙酰乙酸烯丙酯、甲基丙烯酸乙酰乙酰氧丁基酯和甲基丙烯酸 2, 3-二(乙酰乙酰氧)丙基酯，

b) 将该混合物放置足够长的时间，使反应物平衡，

c) 加入用量足以将 pH 提高到 8.5-9.5 的氨或伯胺，和

d) 维持该 pH 值，直到涂料用于被涂物。

2. 包含由权利要求 1 的方法所得产物的涂料。

说明书

涂料光助固化方法

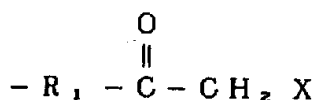
本发明是关于涂料光助固化的方法。更具体地说，本发明是关于通过在涂料中引入足够数量的烯胺来提高涂料的固化速度，从而使经受紫外线照射（“UV”）或阳光照射的涂料的性能的出现速度提高的方法。

涂料迅速固化，特别是出现有利的表面性能如抗粘污性和抗粘连性以及良好的耐气候性，这是有益的。

对于涂料中包含乳液聚合所得的胶乳聚合物涂料粘合剂这一特殊情况，需要一种柔软的粘合剂聚合物，即具有低的玻璃化转变温度（ T_g ）的聚合物，使膜容易形成，同时，又需要它具有表面硬度、抗粘污性、室外耐久性等这些较硬的聚合物的特性。通过使用在形成膜后能迅速固化的涂料粘合剂，可以解决这一问题，从而使涂料的性能达到有益的程度。

通过在涂料中加入足够数量的烯胺来提高涂料的固化速度，本发明方法使经受紫外线照射（“UV”）或阳光照射的涂料的性能的出现速度提高。

美国专利 US 4908229 中公开了含有辐照交联聚合物的制品的成形方法及由此所得的制品。将包括下面通式的侧链官能团的聚合物暴露于波长在约 10^{-3} 至 400nm 的辐照下，使其交联，



其中 R₁ 为二价基团，X 为选自有机酰基和氨基的基团。在其中所述的一个实验中，在进行 UV 固化之前，先将胶乳的四个样品的 PH 调至 2，4，6，8。

美国专利 US 4855349 中公开了含有上述美国专利 US 4908229 中的同样通式聚合物的厚浆涂料和填缝组合物。还公开了含官能单体的聚合物的制备方法，其中包括用氨将 PH 调至 8.5。

美国专利 US 4812541 公开了含有甲基丙烯酸乙酰乙酰氧乙酯、N-乙烯基内酰胺单体和缩水甘油单体的高性能压敏粘合剂，并公开了用热、光化或电子束辐射进行聚合后交联。

日本公开特许 JP 01-229242 中公开了一种由原料聚合物组成的光敏树脂组合物，该组合物由含乙酰乙酰基的丙烯酸树脂、烯属不饱和化合物和光聚合引发剂组成。

日本公开特许 JP 61-14173 中公开了制备耐水的含有乙酰乙酸酯基的水溶性聚合物的方法，其特征在于用紫外光照射该聚合物。

以上文献没有一篇公开过通过在涂料中加入足够数量的烯胺提高涂料的固化速度，从而使经受紫外线照射（“UV”）或阳光照射的涂料的性能的出现速度提高的方面。

本发明的一个目的是提供使暴露于阳光下的涂料固化的方法，该涂料在被应用到表面上后，能迅速出现良好的表面性能。

本发明的另一个目的是提供固化涂料的方法，该涂料可以用于工业化的 UV 固化应用。

本发明通过在涂料中加入足够数量的烯胺来提高涂料的固化速度，提供了一种使经受紫外线照射（“UV”）或阳光照射的涂料的性能的出现速度提高的方法。本发明提供了一种由含有乙酰乙酰基的聚合

物制得的迅速固化涂料，其中基本上所有的乙酰乙酰基都被转化为烯胺官能团，例如通过用氨或伯胺处理进行这种转化。如此制得的涂料比含有未被转化成烯胺的乙酰乙酰基的聚合物的涂料在阳光或紫外光下的固化速度快。

在一个方案中，本发明提供了一种用于暴露于阳光的表面的涂料。该涂料在暴露于阳光时迅速出现固化，提高了表面抵抗性的早期出现的速度，例如抗沾污性和室外耐久性，这一点可以由在室外暴露时保持光泽的时间延长来说明。太阳光谱中起作用的部分可能是波长为约 295nm 至约 400nm 的光波。

在另一个方案中，本发明提供了一种用于工业化照射固化工艺的改进的涂料。

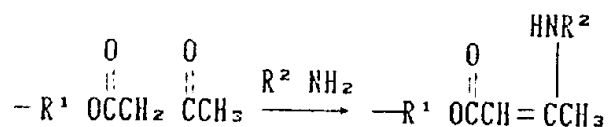
在另一个方案中，本发明提供了一种由乙酰乙酰基官能聚合物制备液体涂料的方法，该涂料在阳光照射下比不按该方法制得的乙酰乙酰基聚合物涂料出现固化的速度快。

一方面，我们发现在用超过化学计量的氨或伯胺处理乙酰乙酰基官能聚合物，形成烯胺后，其在紫外光照射下的反应速度比未经处理的同样的乙酰乙酰基官能聚合物的样品要快。含有乙酰乙酰基官能团的烯胺形式的聚合物会更快地出现标志着固化的性能，如溶胀比迅速降低，可溶分数迅速减小。这表明，阳光引发的烯胺官能聚合物的固化比阳光引发的相应乙酰乙酰基官能聚合物的固化进展快。

正如前面所指出，本技术的主要用途是固化分散或溶解于含水溶剂的乙烯基聚合物。不幸的是，含有乙酰乙酸酯侧基的乙烯基聚合物在水中倾向于水解，特别是在热老化条件下更是如此。该水解几乎可以在任何 PH 条件下发生，形成乙酰乙酸，然后分解为丙酮和二氧化

$$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{CH}_3 + \text{CO}_2 \\ \uparrow \quad \text{O} \quad \text{O} \\ -\text{R}' - \text{O} - \text{C} - \text{CH}_2 - \text{C} - \text{CH}_3 \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} -\text{R}' - \text{OH} + \text{CH}_3 - \text{C} - \text{CH}_2 - \text{C} - \text{OH} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array}$$

通常，在加入用于形成烯胺的该一摩尔当量物之前，先将聚合物中和至碱性 PH，最好是大于 9。在这些条件下，形成了烯胺。形成烯胺的反应一般比较快，其形成速度随温度增加而增加。通常，烯胺的形成在 24 小时内完成。另一方法是将 PH 提高到大约为 9，使体系维持平衡，调整 PH 大约为 9 以代替形成烯胺所消耗的胺。烯胺对于水解是稳定的。



4

此，当氨或胺蒸发后，在膜中会慢慢再生乙酰乙酸酯侧基，但是，这一现象不会在烯胺组合物固化之前发生。然而，该湿组合物贮存起来很稳定，条件是只要将它贮存在胺/氨不能蒸发的环境中（如密闭容器）。

在另一个方案中，含有当量烯胺侧基官能团的乙烯基聚合物可以由预先形成的烯胺单体来制备，该烯胺单体由合适的胺和乙酰乙酸酯单体制得。这种情况下，在聚合期间必须保持PH偏碱性，以避免烯胺重新水解成乙酰乙酸酯。

制备该涂料的常用方法是用氨或伯胺处理乙酰乙酸基官能聚合物，然后使该组合物平衡。随着氨或胺反应物在形成烯胺的反应中被消耗，组合物的PH会下降。我们发现，用氨或伯胺将PH重新调至大约8.5，可以提高固化速度。最好将PH调至9左右，更优选的是9.5左右。

可以用伯胺将PH调至大于9.5，然而，在PH为9.5时不建议再加氨，因为这样并不能提高PH值，而会导致形成铵盐。

阳光会促进这些涂料迅速进行固化，缩短刚涂敷的涂料对力的易损坏期，在这一时期，外力可能会破坏或除去涂料、或损害其外观。

可以加入光引发剂如二苯酮来进一步提高固化速度。

本发明的涂料组合物和方法可以用来制备在阳光照射下表面迅速出现表面固化的外用涂料。表面固化有助于获得更好的耐溶剂性和室外耐久性，这一点可以通过例如暴露于室外或模拟室外后外用涂料的原始光泽保持时间更长来证实。这类涂料包括建筑涂料如房屋外用漆、厚浆涂料和填缝料和工业用金属维修涂料，这些金属的实例有桥梁上裸露的钢骨架、地面上的储藏罐等，它们暴露于入射的阳光。另外，

还包括那些虽然部分或全部涂在某一结构内、如建筑物和汽车，但暴露于入射光的涂料。

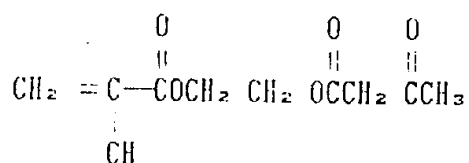
该组合物和方法还适用于用工业化紫外固化生产线固化的涂料。

可以用波长范围在大约 200nm 至大约 400nm 的紫外线照射源使该组合物固化。在 UV 装置上，该组合物比含有未按本发明制备的同样乙酰乙酰基官能聚合物的组合物固化速度快。

用于本发明的优选的聚合物是带有可用于反应的乙酰乙酸酯的乙烯基加成聚合物。通常，乙酰乙酸酯基是由有机二价基 R^1 连到聚合物主链上的，而 R^1 又连接在乙酰乙酸酯部分上，或者由带有两个乙酰乙酸酯基的有机三价基 R^2 连到聚合物主链上。



可以用本领域已知方法制备乙酰乙酸酯官能聚合物。优选的方法是使乙酰乙酸酯官能单体聚合或共聚合。优选的单体是甲基丙烯酸乙酰乙酰氧基酯，在本说明书中称之为 AAEM，如下所示：



用来引入乙酰乙酸酯官能团的其它单体的实例是丙烯酸乙酰乙酰氧基酯、甲基丙烯酸乙酰乙酰氧丙基酯、乙酰乙酸烯丙酯、甲基丙

烯酸乙酰乙酰氧丁基酯、甲基丙烯酸 2, 3-二(乙酰乙酰氧)丙基酯等。通常, 任何可聚合的羟基官能的单体都可以通过与双烯酮或其它合适的乙酰乙酰化试剂反应而转化为相应的乙酰乙酸酯(例如, 参见 Comparison of Methods for the Preparation of Acetoacetylated Coating Resins, Witzeman, J. S.; Dell Nottingham, W.; Del Rector, F. J. *Coatings Technology*; Vol. 62, 1990, 101 (及其中包含的参考文献))。

本发明的乙烯基聚合物中最常用的是乙酰乙酸酯官能单体与其它单体所形成的共聚物。适用的共聚单体的实例是简单烯烃如乙烯; 丙烯酸烷基酯和甲基丙烯酸烷基酯, 其中的烷基含有 1 至 20 个碳原子(更优选的是 1 至 8 个碳原子), 乙酸乙烯酯, 丙烯酸, 甲基丙烯酸, 丙烯腈, 苯乙烯, 甲基丙烯酸异冰片酯, 丙烯酰胺, 丙烯酸羟乙酯, 甲基丙烯酸羟乙酯, 甲基丙烯酸羟丙酯, 丙烯酸羟丙酯, N-乙烯基吡咯烷酮, 丁二烯, 异戊二烯, 乙烯基卤化物如氯乙烯和 1, 1-二氯乙烯, 马来酸烷基酯, 富马酸烷基酯, 富马酸, 马来酸, 衣康酸等。还可以, 并且有时是有利的, 包括低含量的二乙烯基或多乙烯基单体如聚丙烯酸乙二醇酯。甲基丙烯酸烯丙酯、二乙烯基苯等, 从而在胶乳颗粒中引入受控量的凝胶。然而, 重要的是, 在作这件事时要确保所形成的膜的质量不受严重损害。

另外, 本发明可以使用在链末端引入乙酰乙酸酯的聚合物, 该聚合物通过用 US 4960924 中所公开的乙酰乙酸酯官能硫醇制得, 在此, 该专利作为参考结合于本发明中。

乙酰乙酸酯官能聚合物可以含有为该聚合物重量的大约 0.5% 至 100% 的乙酰乙酸酯官能单体。在任何应用中, 乙酰乙酸酯官能单体

的需要量会根据在特定的最终用途中所需的理想固化程度的情况而变化。最好，乙酰乙酸酯官能聚合物含有为该聚合物重量的约 0.5% 至约 20% 的乙酰乙酸酯官能单体。

可以使用分子量为约 1000 至超过一百万的聚合物。低分子量聚合物应该具有足够高含量的乙酰乙酸酯，以获得有用的固化。例如，分子量在 10000 以下的 AAEM 共聚物通常含有 30% 或更多的 AAEM。

通常，由合适的自由基引发聚合工艺、采用自由基引发剂和适当加热，可以制得乙烯基聚合物的水分散聚合物或水乳液聚合物。由于需要成膜的聚合物，有用的乳液聚合物具有的 T_g 一般低于 60°C ，因为这些聚合物经过充分的聚结后，会在室温下形成质量很好的膜。如果在成膜方法中使用可溶性聚合物，则容易使用具有较高的玻璃化转变温度的聚合物，这是因为这类聚合物在溶剂蒸发后直接成膜。成膜方法在涂料工业领域是公知的，J. Bentley 对此有详细论述（“Organic Film Formers” Paint and Surface Coatings, R. Lambourne (编辑), John Wiley and Sons, New York, N. Y., 1987)。

在本发明的一些方面，用水介质聚合、特别是水乳液聚合来制备聚合物。可以使用普通的表面活性剂（如，阴离子型和/或非离子型乳化剂如硫酸烷基酯的碱金属盐或铵盐，烷基磷酸，和脂肪酸，氧烷基化的烷基酚，等）。表面活性剂的用量一般为单体总重量的 0.1% 至 6%。既可以使用热引发方法，也可以使氧化还原引发方法。可以使用普通的自由基引发剂（过氧化氢，叔丁基过氧化氢，过硫酸铵和/或碱金属过硫酸盐等）；其用量一般为单体总重量的 0.05% 至 3.0%。可以以类似的用量使用由同样的引发剂与合适的还原剂（如：异抗坏血酸、亚硫酸氢钠）组成的氧化还原引发体系。可以使用链转移

剂如硫醇（例如：正辛硫醇、正十二烷硫醇、巯基丙酸丁酯，巯基丙酸甲酯、巯基丙酸，其用量为单体总重量的 0.05% 至 6%）。

也可以用可溶于溶剂或可溶于水的聚合物来实施本发明。当需要这种方法时，如果单体混合物是水溶性的，可以直接在水中制备该聚合物，或者，聚合溶剂可以是与水可混溶的溶剂如异丙醇、乙二醇单丁醚、丙二醇等。在这种情况下，在聚合混合物中可以包含有水，或在聚合完成后加入水。在某些情况下，在普通有机溶剂如二甲苯或甲苯中制备该聚合物。当使用含有或不含有水的有机溶剂时，最好使用可溶性的有机自由基引发剂如偶氮二异丁腈，过辛酸叔丁酯或过氧化苯甲酰，而加热总是有利于保证共聚合的顺利进行。

在另一个方案中，通过制备具有足够数量的丙烯酸或甲基丙烯酸或其它可聚合的酸单体（一般大于 10%）的乙烯基乳液聚合物，并通过加入氨或其它碱使该乳液聚合物加溶，制备可溶于碱的聚合物。这类可溶于碱的聚合物最好与普通的分散聚合物一起、优选地与那些也具有乙酰乙酸酯侧基官能度的分散聚合物一起混合使用。该系统在暴露于自由基助熔剂时会发生共固化。可溶于碱的树脂与胶乳聚合物的混合物具有特别有益的光泽与流变学的性能结合，适用于作涂料和印刷油墨。

在本发明另一个方案中，水分散液含有由至少两个互不相容的共聚物组成的共聚合物颗粒。这些互不相容的共聚物可以下列形态构型存在：如，核/壳，壳层不完全包裹核的核/壳颗粒，具有多核的核/壳颗粒，互穿网络颗粒等。在所有这些情况中，颗粒的大部分表面积将被至少一个外部相所占据，颗粒的内部将被至少一个内部相占据。可以用本领各种已知的方法确定两种聚合物组合物的互不相容性。例

如，用着色技术突出各相外观差别的扫描电镜测量方法即属于这类技术。

用来制备这种分散液的乳液聚合工艺是本领域公知的。有时，最好通过低含量的交联单体如甲基丙烯酸烯丙酯在核内进行接续聚合，于其中引入一些交联结构或凝胶结构。轻度交聚的核对成膜不产生不利影响，而且，有些情况下还会获得更好的涂料，特别是当乙酰乙酸酯侧基集中在壳中时更是如此。

下列缩写用于实施例中，它们具有下面所列的释意。除非另有规定，在实施例中所用的百分比均为重量百分比。

AAEM - 甲基丙烯酸乙酰乙酰氧乙基酯

Comp. - 比较

DEAP - 二乙氧基乙酰苯

ITX - 异丙基噻吨酮

MEK - 甲基·乙基酮

SF - 可溶分数

SR - 溶胀比

TMPTAcAc - 三羟甲基丙烷三乙酰乙酸酯

ml - 毫升

g - 克

eq. - 当量

实施例：

下面的测试方法用来获得实施例中所报导的数据：

膜的可溶分数和重量溶胀比的测定

在玻璃表面上浇铸薄膜，从该表面上切割并取出一部分膜。将样

品称重，然后，浸泡于丙酮中过夜。洗掉丙酮溶液，将溶剂混合物于 150℃ 的烘箱内蒸发 30 分钟，称重剩余物。两者相除即得可溶分数。将剩下的丙酮浸泡过的膜也称重，丙酮溶胀的膜重量与原始膜重减去可溶部分的重量的差值之比即为溶胀比。

膜的体积溶胀比的测定

在玻璃表面上浇铸薄膜，从该表面上切割并取出一部分膜（将该表面在温水中浸泡几分钟，有助于脱除膜）。在两个方向上测量该膜样品（长度和宽度）。然后，将该样品在甲基·乙基酮中浸泡 15 分钟，重新测量。将每一维方向上的增加值平均，得到线形溶胀的平均数值，然后，将该结果求立方，即得到体积溶胀比。

抗沾污性

在黑色乙烯基塑料板上浇铸薄膜，在室温下固化。然后，在膜上盖一层粗滤布，用表面积约为一平方吋的橡皮塞压住。于该塞子的顶部施加一公斤重力。然后，将所得测试样品按所报导的温度于烘箱内放置所报导的时间（一般为 60℃，两小时），然后冷却。然后，根据除去粗滤布的难易和膜上印痕的深度，分 1 至 10 级（最好）来评价膜的抗沾污性。

实施例 1—室外暴露 UV 固化—形成烯胺的效果

由含有 525g 水、7.28g 十二烷基苯磺酸钠（23% 溶液）、721g 丙烯酸丁酯、826g 甲基丙烯酸甲酯和 20.4g 甲基丙烯酸的单体混合物制备聚合物（I）。从这种单体乳液混合物中取出 49.1g，加入到于氮气中、85℃、含有 1269g 水和 9.84g 十二烷基苯磺酸钠的混合物的反应釜中。加入 2.36g 溶解于 78.8g 水中的过硫酸钠。

十分钟后，在两个小时内，逐渐加入剩余的单体乳液和 1.4g 溶于50克水的过硫酸钠。经过这两个小时后，将乳液冷至 60℃，加入 1.0g 溶于 13g 水的叔丁基过氧化氢，随后加入 0.5g 溶于 13g 水的异抗坏血酸。将胶乳冷至室温。

按照类似的步骤，由含有 525g 水、7.28g 十二烷基苯磺酸钠（23%溶液）、681.6g 丙烯酸丁酯、786.8g 甲基丙烯酸甲酯、78.4g 甲基丙烯酸乙酰乙酰氧乙基酯和 20.4g 甲基丙烯酸的单体混合物制备聚合物（II）。

用氨将 100 克的聚合物 I 中和至 PH=9.5。用氢氧化钠将 100 克的聚合物 II 中和至 PH=9.5，用氨将另一份 100 克的聚合物 II 中和至 PH=9.5。再加入 0.52g 氨（相应于一当量乙酰乙酸酯）以确保完全形成烯胺。向所有三个样品中都加入由 0.63g 非离子型表面活性剂（Triton X-405; Union Carbide）、4.4克丙二醇、4.4g 己二酸二异丙酯和 1.1g 10% 的氨基甲酸乙酯流变学改性剂（QR-708; Rohm and Haas）水溶液组成的预混合物。将配制的混合物平衡 24 小时，然后涂到玻璃板上，得到 3-4 毫米厚的涂层。将一套膜在完全暴露于阳光的室外放置 7 天；将另一套膜放置于阴暗的室内。测得膜在甲基·乙基酮中的溶胀比。

膜	AAEM%	碱	膜溶胀比	
			未暴露	暴露
1	0%	氨	溶解	溶解
2	5%	NaOH	溶解	4.6
3	5%	氨	溶解	3.1

与比较样品 1 和 2 相比，本发明的 3 号膜显示出更好的固化。

实施例 2 — 室外暴露 UV 固化 — AAEM 含量的影响

按照制备聚合物 I (实施例 1) 的类似步骤，由含有 525g 水、7.28g 十二烷基苯磺酸钠 (23% 溶液)、721g 丙烯酸丁酯、826g 甲基丙烯酸甲酯、20.4g 甲基丙烯酸和 3.13g 正十二烷硫醇的单体混合物制备聚合物 (III)。

按照类似步骤，由含有 525g 水、7.28g 十二烷基苯磺酸钠 (23% 溶液)、681.6g 丙烯酸丁酯、786.8g 甲基丙烯酸甲酯、78.4g 甲基丙烯酸乙酰乙酰氧乙基酯、20.4g 甲基丙烯酸和 3.13g 正十二烷硫醇的单体混合物制备聚合物 (IV)。

按照类似步骤，由含有 525g 水、7.28g 十二烷基苯磺酸钠 (23% 溶液)、642.6g 丙烯酸丁酯、747.6g 甲基丙烯酸甲酯、156.7g 甲基丙烯酸乙酰乙酰氧乙基酯、20.4g 甲基丙烯酸和 3.13g 正十二烷硫醇的单体混合物制备聚合物 (V)。

用氨将每份为 100g 的各聚合物中和至 $\text{PH}=9.5$ ，再加入 0.52g 氨 (相应于一当量的乙酰乙酸酯)，以确保完全形成烯胺。向所有三个样品中加入由 0.32g 非离子型表面活性剂 (Triton X-405; Union Carbide)、4.4 克丙二醇、4.4g 聚结剂 (Texanol) 和 1.1g 10% 的氨基甲酸乙酯流变学改性剂 (QR-708; Rohm and Haas) 水溶液组成的预混合物。将配制的混合物平衡 24 小时，然后涂到玻璃板上，得到 3 - 4 毫米厚的涂层。将膜在完全暴露于阳光的室外放置 12 天。测得膜在甲基·乙基酮中的溶胀比。

膜	聚合物	AAEM 含量 (wt.%)	膜溶胀比
---	-----	-------------------	------

4	III	0	溶解
5	IV	5	3.5
6	V	10	2.2

与比较样品 4 相比，本发明的 5 号膜和 6 号膜表现出更好的固化。

较高含量的烯胺可以改进固化（6 号膜比 5 号膜好）

实施例 3 - 与仅中和过的样品的固化速度比较

由含有 501.7g 水、45.74g 十二烷基苯磺酸钠（23% 溶液）、74.7g 甲基丙烯酸乙酰乙酰氧乙基酯、709.7g 丙烯酸丁酯、690.2g 甲基丙烯酸甲酯、19.4g 甲基丙烯酸和 2.99g 正十二烷硫醇的单体混合物制备聚合物（VI）。从该单体乳液混合物中取出 47.2g，加到于氮气中的、85℃、含 1317.9g 水和 22.04g 十二烷基苯磺酸钠的混合物的反应釜中。加入溶于 50g 水中的 2.26g 过硫酸钠引发剂。十分钟后，于三个小时内，逐渐加入剩余的单体乳液和溶于 50g 水中的 1.13g 过硫酸钠。经过这三个小时后，将乳液冷至 60℃，加入溶于 12.5g 水中的 0.7g 叔丁基过氧化氢，随后加入溶于 12.5g 水中的 1.03g 异抗坏血酸。将胶乳冷至室温。

用类似的步骤，由含有 501.7g 水、45.74g 十二烷基苯磺酸钠（23% 溶液）、149.4g 甲基丙烯酸乙酰乙酰氧乙基酯、672.3g 丙烯酸丁酯、652.9g 甲基丙烯酸甲酯、19.4g 甲基丙烯酸和 2.99g 正十二烷硫醇的单体混合物制备聚合物（VII）。

用氢氧化钠将每份 100g 的各聚合物中和至 PH=9.5。用氮将另一些每份 100g 的聚合物中和至 PH=8.5 或 9.0 或 9.5。将最后的

每份 100g 聚合物中和至 PH=9.5 并继续维持 PH=9.5 达 24 小时。
 向这些份聚合物中加入由 4 g 丙二醇和 1g 10% 的氨基甲酸乙酯流变
 学改性剂水溶液 (QR-708; Rohm and Haas) 组成的预混合物。经过
 24 小时的平衡期, 测量溶液的 PH, 在玻璃面上涂膜, 经两个小时
 空气干燥后, 得到 1-2 毫米厚的涂层。将膜置于照射箱中, 在其上
 方 16 吋处用 8 个 UVA-340 灯泡 (Q-Panel Co) 进行各种时间长度
 的紫外线照射。箱内总的照射剂量为 4.7 焦耳/平方厘米/小时。
 在甲基·乙基醇中测量照射后的膜的溶胀比。

膜	碱	PH	PH	膜的溶胀比							
				neut.	equil.	2小时	4小时	6小时	8小时	16小时	24小时

聚合物 VI (5% AAEM)

7	NaOH	8.5	8.3	d	x	x	17	10		
8	NH ₃	8.5	7.7	d	x	24	18	11	6.4	
9	NH ₃	9.0	7.9	d	39	23	16	9.5	6.2	
10	NH ₃	9.5	8.3	x	24	20	15	9.0	5.3	
11	NH ₃	9.5	9.5	x	22	20	14	8.5	4.9	

烯胺

聚合物 VII (10% AAEM)

12	NaOH	8.5	8.3	d	d	x	18	11	7.3	
13	NH ₃	8.5	7.3	x	33	21	16	7.2	5.4	
14	NH ₃	9.0	7.7	x	26	19	14	6.6	5.2	
15	NH ₃	9.5	8.1	x	16	14	11	6.4	4.4	
16	NH ₃	9.5	9.5	x	15	13	11	6.1	4.5	

烯胺

注释：neut = 中和后的 P H；equil = 平衡后的 P H；d = 溶解；

x = 轻度交联

本发明的 1 1 号和 1 6 号膜比乙酰乙酸酯官能聚合物（7 号和 1 2 号膜）和中和到各种 P H 值的聚合物（8, 9, 10, 13, 14, 15 号膜）表现出更快的固化速度。

实施例 4 - 各种烯胺对 U V 固化速度的影响

将实施例 3 中的聚合物 VI 等分成每份 1 0 0 g，用氨中和至下表所列 P H。再加入相应于乙酰乙酸酯的一当量的氨和由 4 g 丙二醇和 1g 10% 的氨基甲酸乙酯流变学改性剂（QR-708；Rohm and Haas）水溶液组成的预混合物。经过 2 4 小时的平衡期后，在玻璃面上涂膜，空气干燥，得到 1 - 2 毫米厚的涂层。在阴暗的烘箱中于 6 0 °C 将一套膜加热 1 6 8 小时，将另一套膜置于照射箱中，在其上方 1 6 吋处用 8 个 UVA-340 灯泡（Q-Panel Co）进行各种时间长度的紫外线照射。在甲基·乙基酮中测量照射过和未照射过的膜的溶胀比。

膜的溶胀比（MEK）

膜 破	再加入量	照射过的					0小时
		2小时	4小时	8小时	24小时	60°C - 168 小时	
17 NaOH	--	溶解	溶解	凝胶	12		溶解
18 氨	0.47g	凝胶	14	12	4.9		溶解
19 乙醇胺	0.57g	凝胶	13	11	4.7		溶解
20 二甘醇胺	0.98g	凝胶	13	10	4.1		溶解
21 异丙胺	0.57g	凝胶	15	12	5.9		溶解

注释：凝胶 = 轻度交联；溶解 = 膜被溶解

由伯胺制得的烯胺（19，20和21号膜）比用氨制得的烯胺（18号膜）固化速度快。比较样品17中的乙酰乙酸酯官能聚合物固化最慢。

实施例5 - 烯胺、胺的挥发性的影响

用氢氧化钠将一份 100g 的聚合物 VI（实施例3）中和至 $\text{PH}=9.5$ 。用氨将另一份 100g 的聚合物 VI 中和至 $\text{PH}=9.5$ ，再加入 0.47 克氨，使乙酰乙酸酯完全形成烯胺。用乙醇胺将最后一份 100g 的聚合物 VI 中和至 $\text{PH}=9.5$ ，再加入 0.57g 乙醇胺，使乙酰乙酸酯完全形成烯胺。向这些份聚合物中加入由 4 g 丙二醇和 1g 10% 的氨基甲酸乙酯流变学改性剂（QR-708；Rohm and Haas）水溶液组成的预混合物。经过 24 小时的平衡期后，在玻璃面上涂膜，空气干燥，得到 1 - 2 毫米厚的涂层。在阴暗的烘箱中于 60°C 将一套膜加热 168 小时，将另一套膜置于照射箱中，在其上方 16 吋处用 8 个 UVA-340 灯泡（Q-Panel Co）进行各种时间长度的紫外线照射。将最后一套膜在 60°C 烘箱中加热 24 小时，然后进行紫外线照射。照射箱内总的照射剂量为 4.7 焦耳/平方厘米/小时。在甲基·乙基酮中测量未照射过和照射过的膜的溶胀比。

		膜的溶胀比 (MEK)		烘箱内老化
膜	碱	8 小时	24小时	168小时
A) 空气干燥膜				
22	NaOH	凝胶	8.0	溶解
23	氨	13	4.4	溶解
24	乙醇胺	6.9	4.9	溶解

B) 照射前经过热老化的样品 (2 4 小时, 6 0 °C)

25	NaOH	19	10
26	氨	10	8.7
27	乙醇胺	7.1	4.9

注释:凝胶 = 轻度交联

热老化的由氨形成烯胺的 2 6 号膜的固化速度比空气干燥的 2 3 号膜要慢, 表明了烯胺形成的可逆性和随后的氨从膜中的挥发性。含有用乙醇胺制得的烯胺官能聚合物的一系列类似膜 (2 7 号和 2 4 号膜) 没有出现这种现象。比较样品 2 2 和 2 5 的固化很差。

实施例 6 - 在 UVA-340 照射箱中光引发剂的作用

按照实施例 3 中制备聚合物 VI 的步骤, 由含有 501.7g 水、45.74g 十二烷基苯磺酸钠 (2 3 % 溶液)、747g 丙烯酸丁酯、727.6g 甲基丙烯酸甲酯、19.4g 甲基丙烯酸和 2.99g 正十二烷硫醇的单体混合物制备聚合物 (VII)。

所用的配方与实施例 5 的 2 2, 2 3 和 2 4 号膜相似, 并加入 1 % 重量的 (0.4g) 下表所列光引发剂。用聚合物 VI 按类似配方制备比较样品。按实施例 5 的类似方法使膜固化。

膜 (MEK)	AAEM %	碱	光引发剂	膜的溶胀比			
				2小时	4小时	8小时	24小时
28	5	NaOH	无	dis	dis	gel	12
29	5	氨	无	gel	14	12	4.9
30	5	乙醇胺	无	gel	13	11	4.7

31	5	NaOH	DEAP	gel	25	8.6	9.5
32	5	氨	DEAP	12	9	6.6	4.5
33	5	乙醇胺	DEAP	12	7	6.3	5.4
34	5	NaOH	二苯酮	9.5	7	7.1	5.4
35	5	氨	二苯酮	7.4	6.4	4.7	5.4
36	5	乙醇胺	二苯酮	6.8	5.2	4.4	5.1
37	0	氨	无	dis	dis	dis	dis
38	0	氨	二苯酮	14	10	8.9	8.6
39	0	氨	DEAP	dis	dis	dis	dis

注释：dis=溶解，未固化；gel=轻度交联

加入光引发剂的 31 - 36 号膜的固化速度比没加光引发剂的膜（28 - 30 号膜）要快。比较样品 37 - 39（非官能聚合物）的固化速度较低。固化速度依赖于烯胺类型的现象仍然存在。

实施例 7 - 光引发剂在 UV 处理机和照射箱中的效果

由含有 905g 水、36.5g 十二烷基苯磺酸钠（2.3% 溶液）、206.8g 甲基丙烯酸乙酰乙酰氧乙基酯、1034g 丙烯酸丁酯、796.2g 甲基丙烯酸甲酯、31g 甲基丙烯酸和 2.07g 正十二烷硫醇的单体混合物制备聚合物（IX）。从该单体乳液混合物中取出 30g，加入到于氮气氛围中的、85℃、含有 1278g 水与 0.46g 十二烷基苯磺酸钠的混合物的反应釜中。加入溶于 50g 水中的 3.6g 过硫酸钠引发剂。十分钟后，于五分钟内加入溶于 43.2g 水中的 7.2g 碳酸钠。然后，在两小时内，逐渐加入剩余的单体乳液和溶于 50g 水中的 3.6g 过硫酸钠。经过这两个小时后，将乳液冷至 60℃，加入溶于 10g 水中的 0.5g 叔丁基过氧化氢，随后加入溶于 10g 水中的 0.25g 异

抗坏血酸。十五分钟后，再加入叔丁基过氧化氢和异抗坏血酸。将该胶乳冷至室温。

用乙醇胺将各等份 (5 0 g) 胶乳中和至 PH=9.5。再向各等份中加入 0.64g 乙醇胺，使乙酰乙酸酯完全形成烯胺。向这些等份中加入由 2.25g 丙二醇、2.25g 己二酸二异丙酯、0.4g 非离子型表面活性剂 (Triton X-405; Union Carbide)、2g 水、0.56g 10% 的氨基甲酸乙酯流变学改性剂 (QR-708; Rohm and Haas) 水溶液和下表所列的光引发剂 (0.225g 1% 重量浓度，0.45g 2% 重量浓度) 组成的预混合物。经过 2 4 小时平衡期后，在玻璃面上涂膜，空气干燥，得到 1 - 2 毫米厚涂层。

用配有两个中压汞蒸汽弧光灯 (200 瓦/吋) 安置高度的 Aetek Model QC 1202 紫外处理机使一套涂层固化，所用的线速度为每分钟 2 0 呎，在这些条件设定后，每次通过该机，膜接受的照射大约为 1.8-2 焦耳/平方厘米。在照射箱中用 8 个 UVA-340 灯对另一套膜照射一定的时间使其固化，照射剂量为 4.7 焦耳/平方厘米/小时。在甲苯·乙基酮中测量膜的溶胀比。

A) 用 UV 处理机固化的膜

膜	光敏剂	用量	膜的溶胀比	
			通过一次	通过四次
40	无	--	溶解	gel
41	DEAP	1%	gel	gel
42	Darocur 1173	1%	gel	gel
43	二苯酮	1%	6.5	10.4
44	ITX	1%	7.1	8.5

45	DEAP	2%	gel	gel
46	Darocur 1173	2%	gel	gel
47	二苯酮	2%	7.1	9.8
48	ITX	2%	5.1	4.9

B) 用 UVA-340 灯固化的膜

膜	光敏剂	用量	膜的溶胀比	
			通过一次	通过四次
49	无	--	溶解	gel
50	DEAP	1%	gel	8
51	Darocur 1173	1%	gel	7.4
52	二苯酮	1%	7.5	5.3
53	ITX	1%	5.1	4.9
54	DEAP	2%	gel	7.1
55	Darocur 1173	2%	gel	5.4
56	二苯酮	2%	7	6.1
57	ITX	2%	5	4.8

注释：gel = 很轻度的交联；Darocur 1173 (EM Chemicals)

与未含光引发剂的 40 号和 49 号膜相比，含光引发剂的 41 - 48 号和 50 - 57 号膜表现出改进的固化效果。光引发剂含量高（44 - 48 号和 54 - 57 号膜）比含量低时（41 - 44 号和 50 - 53 号膜）固化效果好。

实施例 8 - 用 UV 处理机固化时 AAEM 含量、烯胺的作用

用含有 430g 水、13.4g 十二烷基硫酸酯磺酸钠 (sodium Lauryl Sulfate Sulfonate) (28% 溶液)、5.7g 阴离子型表面活性

剂 (Aerosol A-103; American Cyanamid)、7.5g 衣康酸和 742.5g 丙烯酸甲酯的单体混合物制备聚合物 (X)。从该单体乳液混合物中取出 591g, 加入到含有 729.4g 水与 13.4g 十二烷基硫酸酯磺酸钠 (28% 溶液) 的混合物的反应釜中。加入由 10.0g 0.15% 的 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 水溶液和溶于 5 g 水中的 0.225g 过硫酸铵构成的引发剂。几分钟后, 加入 0.225g 溶于 5 g 水中的甲醛次硫酸钠和 0.15g 次硫酸钠。1.5 小时后, 将剩余的单体乳液加入, 随后加入溶于 5 g 水中的 0.225g 过硫酸铵。几分钟后, 加入 0.225g 溶于 5 g 水中的甲醛次硫酸钠和 0.05g 次硫酸钠。1.5 小时后, 加入溶于 2.5g 水中的 0.5 叔丁基过氧化氢, 随后加入溶于 5 g 水中的 0.25g 甲醛次硫酸钠。将该胶乳冷至室温。

采用类似的步骤, 用含有 430g 水、13.4g 十二烷基硫酸钠 (28% 溶液)、5.7g 阴离子型表面活性剂 (Aerosol A-103; American Cyanamid)、112.5g 甲基丙烯酸乙酰乙酰氧乙基酯、7.5g 衣康酸和 630g 丙烯酸甲酯的单体混合物制备聚合物 XI。此外, 用过硫酸钠代替过硫酸铵。

用类似的步骤, 用含有 430g 水、13.4g 十二烷基硫酸酯磺酸钠 (28% 溶液)、5.7g 阴离子型表面活性剂 (Aerosol A-10; American Cyanamid)、225g 甲基丙烯酸乙酰乙酰氧乙基酯、7.5g 衣康酸和 517.5g 丙烯酸甲酯的单体混合物制备聚合物 XII。此外, 用过硫酸钠代替过硫酸铵。

用含有 509.2g 水、23.1g 阴离子型表面活性剂 (Alipal CO-436)、1544g 甲基丙烯酸乙酰乙酰氧乙基酯、23.5g 甲基丙烯酸和 3.1g 正十二烷硫醇的单体混合物制备聚合物 (XIII)。从该单体乳液混合物

中取出 49.1g, 加到于氮气氮中的、60℃、含有 1274.7g 水与 3.89g 阴离子型表面活性剂 (Alipal CO-436) 的混合物的反应釜中。加入 15mg 溶于 10g 水的 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 引发剂, 随后加入溶于 10g 水的 5.8g 叔丁基过氧化氢和溶于 10g 水的 4.0g 异抗坏血酸。十五分钟后, 于 2.5 小时内, 逐渐加入剩余的单体乳液和 5.8g 溶于 50g 水中的叔丁基过氧化氢和 4.0g 溶于 50g 水中的异抗坏血酸。经过这 2.5 小时后, 加入 0.2g 溶于 10g 水中的叔丁基过氧化氢, 随后加入 0.7g 溶于 10g 水中的异抗坏血酸。将该胶乳冷至室温。

用下表所列的碱将各胶乳的等份 (10g) 中和至 $\text{PH}=9.5$, 再加入所示数量的另外的碱, 使乙酰乙酸酯完全形成烯胺。向每个等份中加入由 0.4g 丙二醇和 0.1g 10% 的氨基甲酸乙酯流变学改性剂 (QR-708, Rohm and Haas) 水溶液组成的预混合物。再向含聚合物 XIII (98.5 AAEM) 的膜组合物中加入 10g 水。经过 24 小时平衡后, 在玻璃面上涂膜, 空气干燥, 得到 1—2 毫米厚的膜。用配有两个中压汞蒸汽弧光灯, 安置高度 (200 瓦/吋) 的 Aetek Model QC-1202 紫外线处理机处理这些膜一次, 所用的线速度为每分钟 20 呎, 使其固化。在这些条件设定后, 膜接受的照射约为 1.8-2 焦耳/平方厘米。

膜	AAEM(%)	碱	再加入的碱	可溶分数	溶胀比
聚合物 X					
58	0	NaOH	无	0.01	15.2
59	0	氨	无	0.47	14.7
60	0	乙醇胺	无	0.51	19.4

聚合物 XI

61	15	NaOH	无	0.05	11.6
62	15	氨	0.21g	0.07	12.3
63	15	乙醇胺	0.21g	0.05	9.6

聚合物 XII

64	30	NaOH	无	0.06	9.2
65	30	氨	0.38g	0.06	8.5
66	30	乙醇胺	0.38g	0.04	6.3

聚合物 XIII

67	98.5	NaOH	无	0.32	6.6
68	98.5	氨	1.2g	0.43	8.0
69	98.5	乙醇胺	1.2g	0.07	1.5

高含量的 AAEM 使固化速度加快。由乙醇胺和氨形成的烯胺使固化速度比比较样品 58, 61, 64 和 67 快。

实施例 9 聚合物 XIV 和 XV 的制备

用含有 525g 水、7.3g 十二烷基苯磺酸钠 (2.3% 溶液)、721g 丙烯酸丁酯、826g 甲基丙烯酸甲酯和 20.4g 甲基丙烯酸的单体混合物制备聚合物 XIV。从该单体混合物中取出 49.1g, 加入于氮气氛围中的、90℃、含 1200g 水与 9.8g 十二烷基苯磺酸钠 (2.3% 溶液) 的混合物的反应釜中。然后, 向该反应釜中加入溶于 80g 水中的 2.4g 过硫酸钠。二十分钟后, 在 85℃、两小时内、逐渐加入剩余的单体乳液。在同一时间内, 向反应釜内逐渐加入溶于 50g 水中的 1.4g 过硫酸钠。在单体乳液原料加完后, 加入 29g 水, 然后, 将这一批反应物在 85℃ 维持 30 分钟, 之后, 冷却至 60℃。在 60℃,

向该反应釜中加入溶于 13 g 水中的 1 g 叔丁基过氧化氢 (70% 溶液), 随后加入溶于 13 g 水中的 0.5g 异抗坏血酸。维持该批反应物 15 分钟, 然后, 冷至室温。

按照制备聚合物 XIV 的方法, 用含有 525g 水、7.3g 十二烷基苯磺酸钠 (23% 溶液)、624.6g 丙烯酸丁酯、747.6g 甲基丙烯酸甲酯、156.7g 甲基丙烯酸乙酰乙酰氧乙基酯和 20.4g 甲基丙烯酸的单体混合物制备聚合物 XV。

实施例 10 聚合物 XVI 和 XVII 的制备

由含有 525g 水、11.2g 十二烷基硫酸钠 (28% 溶液)、579.9 g 丙烯酸丁酯、956.2g 甲基丙烯酸甲酯和 31.3g 甲基丙烯酸的单体混合物制备聚合物 XVI。向于氨气氛中的、85℃、含有 1200g 水与 11.2g 十二烷基硫酸钠 (28% 溶液) 的混合物的反应釜中加入 4.7g 碳酸氢铵溶于 20 g 水中的混合物。然后, 将 84.1g 的单体混合物加到反应釜中 (并且用 10 g 水冲洗)。加入溶于 80 g 水中的 2.4g 过硫酸铵。十分钟后, 于 85℃、在两个小时内、逐渐加入剩余的单体乳液。在这一期间内, 还逐渐加入溶于 50 g 水中的 1.4g 过硫酸铵。在完成单体乳液的进料后, 用 39 g 水将容器内的残余物洗到反应釜中。完成进料后, 将这一批反应物在 85℃ 维持 30 分钟, 然后, 冷至 60℃。在 60℃, 将溶于 13 g 水中的 1 g 叔丁基过氧化氢 (70% 溶液) 加到反应釜中, 随后加入溶于 13g 水中的 0.5g 异抗坏血酸。将这一批反应物维持 15 分钟, 然后, 冷至室温。

按照制备聚合物 XVI 的方法制备聚合物 XVII, 所用的单体混合物含有 525g 水、11.2g 十二烷基硫酸钠 (28% 溶液)、485.9g 丙烯酸丁酯、893.5g 甲基丙烯酸甲酯、156.7g 甲基丙烯酸乙酰乙酰

氧乙基酯、和 31.3g 甲基丙烯酸。

实施例 1 1 制备用于耐久性试验的外用涂料（所有用量均以 g 为单

位）

在配成涂料之前，先将聚合物用浓氨水中和至 PH=9.5-10。经过三天的平衡期后，再测量其 PH，该涂料的 PH 至少为 9.5。

涂料	1	2	3	4	5	6
聚合物	XIV	XV	XV	XVI	XVII	XVIII
成份						
聚合物	200	180	180	180	180	180
黑色颜料	13.2	11.9	11.9	11.9	11.9	11.9
(Huls 896-9901)						
甲基二甘醇-乙醚	13	11.7	11.7	11.7	11.7	11.7
TEXANOL	13	11.7	11.7	11.7	11.7	11.7
亚油酸	-	-	2.3	-	-	2.3
Ultra AQUACAT	-	-	1.5	-	-	1.5
(5% Co(II))						
Ultra MAGNACAT	-	-	0.7	-	-	0.7
(5% Mn(II))						
氨（浓）	1	1	1	1	1	1
亚硝酸钠（15%）	1.1	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
流变学改性剂	0.8	0.8	2.3	0.8	0.9	2.9

(QR708; 10%)

将每种涂料涂在 BONDERITE 1000 磷酸铁处理过的钢上，得到 2 毫米厚的干燥膜，空气干燥一星期。

实施例 1 2 涂料的耐久性

将实施例 1 1 制得的空气干燥膜置于 QUV-B 测试机中进行照射，该试验可以认为是以加速的形式模拟室外照射。经照射的涂层光泽的最少损失是其耐久性提高或耐气候性变好的标志。

黑色 AAEM 经 QUV-B 照射后光泽保持情况

涂料		20℃				
聚合物	AAEM	起始	1 周	光泽保持度 %	2 周	光泽保持度 %
XIV	0	46	2	4	4	9
XV	10	60	42	70	33	55
XV	10/LA	60	41	68	32	53
XVI	0	66	3	5	1	2
XVII	10	65	51	78	45	69
XVII	10/LA	66	48	73	42	64