



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 110072952 B

(45) 授权公告日 2022.03.08

(21) 申请号 201680091571.8
(22) 申请日 2016.12.28
(65) 同一申请的已公布的文献号
 申请公布号 CN 110072952 A
(43) 申请公布日 2019.07.30
(85) PCT国际申请进入国家阶段日
 2019.06.13
(86) PCT国际申请的申请数据
 PCT/CN2016/112553 2016.12.28
(87) PCT国际申请的公布数据
 W02018/119721 EN 2018.07.05
(73) 专利权人 陶氏环球技术有限责任公司
 地址 美国密歇根州
(72) 发明人 杨小红 伍彦 许亚伟
(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司 31100
 代理人 樊云飞
(51) Int.Cl.
 C09D 133/08 (2006.01)
 C09D 143/04 (2006.01)
(56) 对比文件
 CN 105209511 A, 2015.12.30
 US 7812090 B2, 2010.10.12
 CN 102186936 A, 2011.09.14
 EP 2326691 B1, 2014.11.05
 CN 1965042 A, 2007.05.16
 CN 102186936 A, 2011.09.14
 审查员 侯杰

权利要求书3页 说明书15页

(54) 发明名称

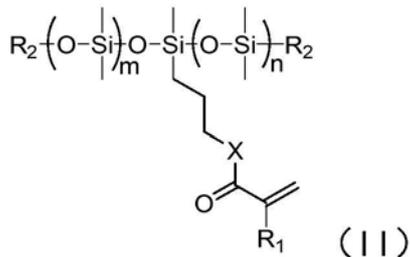
水性聚合物分散液和其制备方法

(57) 摘要

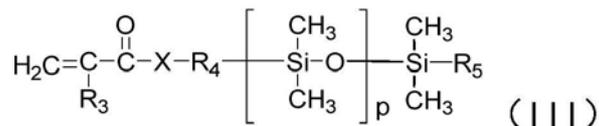
一种多段聚合物的水性分散液,和包含所述水性分散液并且提供具有良好耐刮擦性和平衡特性的涂料膜的水性涂料组合物。

1. 一种多段聚合物的水性分散液,所述多段聚合物包含聚合物A和聚合物B,其中所述聚合物A的数均分子量为3,000到50,000并且以所述聚合物A的重量计,所述聚合物A包含以下作为聚合单元,

- (a1) 2.1重量%到10重量%的含羰基官能单体;
 - (a2) 5重量%到15重量%的酸单体、其盐或其混合物;和
 - (a3) 75重量%到92重量%的亲水性(甲基)丙烯酸烷基酯;并且
- 其中以所述聚合物B的重量计,所述聚合物B包含以下作为聚合单元,
- (b1) 0.8重量%到10重量%的含羰基官能单体;
 - (b2) 0.2重量%到2.5重量%的具有式II或III结构的硅酮单体,



其中X表示O或NH, R_1 表示氢原子或甲基,每个 R_2 独立地表示 C_1 - C_{10} 烷基,并且m、n各自独立地表示1到100的整数;或



其中X表示O或NH, R_3 表示氢原子或甲基, R_4 表示 C_1 - C_6 二价烃基, R_5 表示 C_1 - C_{10} 烷基或 C_1 - C_{10} 烷氧基,并且p表示1到100的整数;和

- (b3) 90重量%到99重量%的烯系不饱和和非离子单体;
- 聚合物B中所有单体的聚合单元的总重量百分数为100wt%;

其中所述聚合物B的玻璃化转变温度比所述聚合物A的玻璃化转变温度低至少40°C,并且所述聚合物A与所述聚合物B的重量比为38:62到55:45。

2. 根据权利要求1所述的水性分散液,其中所述含羰基官能单体(a1)和(b1)各自独立地为二丙酮丙烯酰胺。

3. 根据权利要求1所述的水性分散液,其以所述多段聚合物的重量计,进一步包含0.5重量%到10重量%的每分子含有至少两个酰肼基团的多官能羧酸酰肼。

4. 根据权利要求3所述的水性分散液,其中所述多官能羧酸酰肼选自由以下组成的群组:己二酸二酰肼、乙二酸二酰肼、间苯二甲酸二酰肼和聚丙烯酸聚酰肼。

5. 根据权利要求1所述的水性分散液,其中所述硅酮单体具有所述式(II)的结构,其中X为O, R_1 为甲基,每个 R_2 为甲基,并且m、n各自独立地表示20到30的整数。

6. 根据权利要求1到4中任一项所述的水性分散液,其中所述酸单体选自由以下组成的群组:(甲基)丙烯酸、衣康酸、富马酸、和(甲基)丙烯酸磷酸乙酯。

7. 根据权利要求1到4中任一项所述的水性分散液,其中所述亲水性(甲基)丙烯酸烷基酯为(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯或其混合物。

8. 根据权利要求1到4中任一项所述的水性分散液,其中所述烯系不饱和和非离子单体选

自由以下组成的群组：苯乙烯、丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸异丁酯、(甲基)丙烯酸丁酯和(甲基)丙烯酸甲酯。

9. 根据权利要求1所述的水性分散液，其中所述聚合物A的数均分子量为3,000到30,000。

10. 根据权利要求1所述的水性分散液，其中所述聚合物A与所述聚合物B的重量比为40:60到50:50。

11. 根据权利要求1所述的水性分散液，其中所述聚合物A的玻璃化转变温度为60°C到120°C，并且所述聚合物B的玻璃化转变温度为-20°C或更高。

12. 根据权利要求1所述的水性分散液，其中以所述聚合物A的重量计，所述聚合物A包含以下作为聚合单元，

(a1) 3重量%到7重量%的所述含羰基官能单体；

(a2) 7重量%到13重量%的 α, β -烯系不饱和羧酸；和

(a3) 80重量%到90重量%的所述亲水性(甲基)丙烯酸烷基酯；并且

其中以所述聚合物B的重量计，所述聚合物B包含以下作为聚合单元，

(b1) 2.5重量%到10重量%的所述含羰基官能单体；

(b2) 0.3重量%到2.3重量%的所述硅酮单体；

(b3) 90重量%到96重量%的所述烯系不饱和非离子单体，其选自乙烯基芳香族单体、(甲基)丙烯酸烷基酯或其混合物；

聚合物B中所有单体的聚合单元的总重量百分数为100wt%。

13. 一种通过多阶段自由基聚合制备多段聚合物的水性分散液的方法，其包含：

(i) 在链转移剂存在下通过自由基聚合在水性介质中制备聚合物A，并且将所获得的所述聚合物A中和到pH值为至少6，其中所述聚合物A的数均分子量为3,000到50,000，并且以所述聚合物A的重量计，所述聚合物A包含以下作为聚合单元，

(a1) 2.1重量%到10重量%的含羰基官能单体；

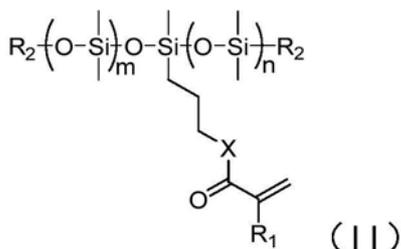
(a2) 5重量%到15重量%的酸单体、其盐或其混合物；和

(a3) 75重量%至92重量%的亲水性(甲基)丙烯酸烷基酯；和

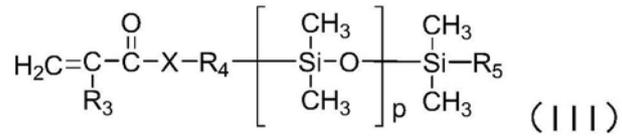
(ii) 在从步骤(i)获得的所述聚合物A存在下通过自由基聚合制备聚合物B，其中以所述聚合物B的重量计，所述聚合物B包含以下作为聚合单元，

(b1) 0.8重量%到10重量%的含羰基官能单体；和

(b2) 0.2重量%到2.5重量%的具有式II或III结构的硅酮单体，



其中X表示O或NH，R₁表示氢原子或甲基，每个R₂独立地表示C₁-C₁₀烷基，并且m、n各自独立地表示1到100的整数；或



其中X表示O或NH, R₃表示氢原子或甲基, R₄表示C₁-C₆二价烃基, R₅表示C₁-C₁₀烷基或C₁-C₁₀烷氧基, 并且p表示1到100的整数; 和

(b3) 90重量%到99重量%的烯系不饱和非离子单体;

聚合物B中所有单体的聚合单元的总重量百分数为100wt%;

其中所述聚合物B的玻璃化转变温度比所述聚合物A的玻璃化转变温度低至少40°C, 并且所述聚合物A与所述聚合物B的重量比为38:62到55:45。

14. 一种水性涂料组合物, 其包含根据权利要求1到12中任一项所述的水性分散液。

水性聚合物分散液和其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种水性聚合物分散液和其制备方法。

背景技术

[0002] 耐刮擦性为许多涂料应用(如木材涂料)中的表涂层的一个关键特性。表涂层需要暴露于不同环境并且当被尖锐或硬物体触碰时往往会被刮擦。刮擦不仅大大降低经过涂布的产品表面美观性,而且可能导致过早的涂料失效。木材面漆可能在涂布线上、在从生产线转移到储存期间和在运送和安装期间受到破坏。还需要合理水平的耐刮擦性以确保面漆产品的低报废率。

[0003] 硅酮添加剂后添加到油漆配制物中可改进由其获得的涂料膜的耐刮擦性,但是通常导致油漆配制物在湿或干态中的透明度不合期望地较低。许多涂布应用需要涂料组合物具有在湿态中较高的透明度(例如,相对透明度值为至少60)和至少55%的干膜透明度值,以得到所期望的美观特性。US2016/0244629A1公开一种水性涂料组合物,其包含丙烯酸乳液共聚物、胶态二氧化硅、烷基硅烷、水和耐刮擦添加剂(例如TEGO Glide 410)。然而,需要进一步提高由这类涂料组合物制备的涂料膜的透明度。

[0004] 此外,需要在许多应用中(如在建筑和工业涂料中)的水性涂料组合物具有足够的防水性以满足行业要求。在木材涂料行业中,还期望提供具有高硬度(例如铅笔硬度为F或更硬)的涂料膜。

[0005] 因此,期望提供适用作粘结剂的水性聚合物分散液,其能够提供具有所期望的耐刮擦性,具有高硬度、高透明度和良好防水性的平衡特性的涂料膜。

发明内容

[0006] 本发明提供一种在涂料应用中用作粘结剂的新颖水性多段聚合物分散液。用于制备水性多段聚合物分散液的方法包括多阶段自由基聚合。包含本发明的水性多段聚合物分散液的涂料组合物示出如由相对透明度为60或更高指示的高湿态透明度,并且提供其中耐刮擦性评分为5以及铅笔硬度为F或更硬的涂料膜。涂料膜还可表明甚至当涂料膜按照60°加德纳纳光泽度等级具有20-40的低光泽度水平,和/或防水性水平为至少3时,干膜透明度值为至少55%。根据在下文实例部分中描述的测试方法测量这些特性。

[0007] 在第一方面,本发明为一种多段聚合物的水性分散液,所述多段聚合物包含聚合物A和聚合物B,

[0008] 其中聚合物A的数均分子量为3,000到50,000并且以聚合物A的重量计,聚合物A包含以下作为聚合单元,

[0009] (a1) 2.1重量%到10重量%的含羰基官能单体;

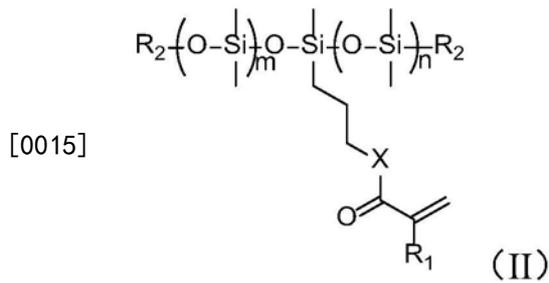
[0010] (a2) 5重量%到15重量%的酸单体、其盐或其混合物;和

[0011] (a3) 75重量%到92重量%的亲水性(甲基)丙烯酸烷基酯;并且

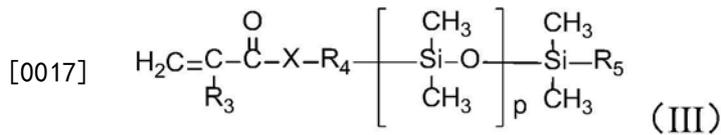
[0012] 其中以聚合物B的重量计,聚合物B包含以下作为聚合单元,

[0013] (b1) 0.8重量%到10重量%的含羰基官能单体;

[0014] (b2) 0.2重量%到2.5重量%的具有式II或III结构的硅酮单体,



[0016] 其中X表示O或NH, R₁表示氢原子或甲基, 每个R₂独立地表示C₁-C₁₀烷基, 并且m、n各自独立地表示1到100的整数; 或



[0018] 其中X表示O或NH, R₃表示氢原子或甲基, R₄表示C₁-C₆二价烃基, R₅表示C₁-C₁₀烷基或C₁-C₁₀烷氧基, 并且p表示1到100的整数; 和

[0019] (b3) 87重量%到99重量%的烯系不饱和非离子单体;

[0020] 其中聚合物B的玻璃化转变温度比聚合物A的玻璃化转变温度低至少40℃, 并且聚合物A与聚合物B的重量比为38:62到55:45。

[0021] 在第二方面, 本发明为通过多阶段自由基聚合制备第一方面的水性分散液的方法。方法包含:

[0022] (i) 在链转移剂存在下通过自由基聚合在水性介质中制备聚合物A, 并且将获得的聚合物A中和到pH值为至少6, 其中以聚合物A的重量计, 数均分子量为3,000到50,000的聚合物A包含以下作为聚合单元,

[0023] (a1) 2.1重量%到10重量%的含羰基官能单体;

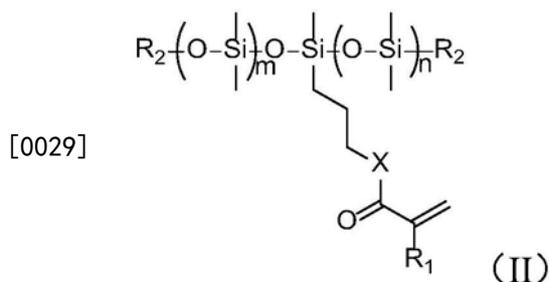
[0024] (a2) 5重量%到15重量%的酸单体、其盐或其混合物; 和

[0025] (a3) 75重量%到92重量%的亲水性(甲基)丙烯酸烷基酯; 和

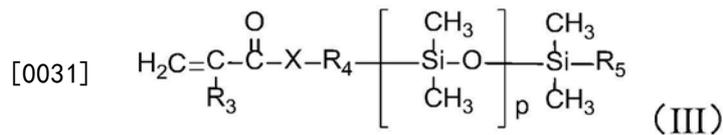
[0026] (ii) 在从步骤(i)获得的聚合物A存在下通过自由基聚合制备聚合物B, 其中以聚合物B的重量计, 聚合物B包含以下作为聚合单元,

[0027] (b1) 0.8重量%到10重量%的含羰基官能单体; 和

[0028] (b2) 0.2重量%到2.5重量%的具有式II或III结构的硅酮单体,



[0030] 其中X表示O或NH, R₁表示氢原子或甲基, 每个R₂独立地表示C₁-C₁₀烷基, 并且m、n各自独立地表示1到100的整数; 或



[0032] 其中X表示O或NH, R₃表示氢原子或甲基, R₄表示C₁-C₆二价烃基, R₅表示C₁-C₁₀烷基或C₁-C₁₀烷氧基, 并且p表示1到100的整数; 和

[0033] (b3) 87重量%到99重量%的烯系不饱和非离子单体;

[0034] 其中聚合物B的玻璃化转变温度比聚合物A的玻璃化转变温度低至少40°C, 并且聚合物A与聚合物B的重量比为38:62到55:45。

[0035] 在第三方面, 本发明为包含第一方面的水性分散液的水性涂料组合物。

具体实施方式

[0036] “湿态透明度”也被称为“罐内透明度”意指在其湿态中的水性聚合物分散液的透明度。

[0037] “干态透明度”也被称为“干膜透明度”意指在其干态中水性聚合物分散液的透明度。

[0038] 在本发明中的“亲水性”单体是指汉施值<2.20的单体, 汉施值可通过由A.J.Leo在《化学评论 (Chem.Rev.)》, 第93卷, 第4期, 第1281页 (1993) 中描述的方法确定。

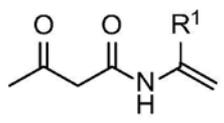
[0039] 在本发明中, 玻璃化转变温度 (T_g) 值为通过使用福克斯方程式 (T.G.Fox, Bull.《美国物理学会 (Am.Physics Soc.)》, 第1卷, 第3期, 第123页 (1956)) 计算的那些值。举例来说, 为了计算单体M₁和M₂的共聚物的T_g,

$$[0040] \quad \frac{1}{T_g(\text{calc.})} = \frac{w(M_1)}{T_g(M_1)} + \frac{w(M_2)}{T_g(M_2)},$$

[0041] 其中T_g(calc.)为对于共聚物所计算的玻璃转化温度, w(M₁)为单体M₁在共聚物中的重量分数, w(M₂)为单体M₂在共聚物中的重量分数, T_g(M₁)为单体M₁的均聚物的玻璃化转变温度, 并且T_g(M₂)为单体M₂的均聚物的玻璃化转变温度, 所有温度以K为单位。这些均聚物的玻璃转化温度可见于例如“聚合物手册 (Polymer Handbook)”, 由J.Brandrup和E.H.Immergut编, 国际科学出版社 (Interscience Publishers)。

[0042] 被称为单体的“聚合单元”, 也被称为“结构单元”是指在聚合之后单体的残余部分。

[0043] 在本发明的水性分散液中的多段聚合物包含聚合物A和聚合物B。适用于本发明聚合物A可包含(a1)一种或多种含羰基官能单体作为聚合单元。合适的含羰基官能单体的实例包括二丙酮丙烯酰胺 (DAAM)、(甲基)丙烯酸乙酰乙酰氧基乙酯、(甲基)丙烯酸乙酰乙酰氧基丙酯、(甲基)丙烯酸乙酰乙酰氧基丁酯、(甲基)丙烯酸2,3-二(乙酰乙酰氧基)丙酯、乙

酰乙酸烯丙酯、乙酰乙酸乙烯酯、式(I)的乙酰乙酰胺:  其中R¹为H或甲基,

或其组合。优选的含羰基官能单体为带有羰基的烯系不饱和单体, 如DAAM或(甲基)丙烯酸乙酰乙酰氧基乙酯。含羰基官能单体可用作自交联剂。以聚合物A的重量计, 聚合物A可包含

2.1重量%或更多、2.5重量%或更多、3重量%或更多,或甚至4重量%或更多,并且同时10重量%或更少、8重量%或更少,或甚至6重量%或更少的含羰基官能单体的聚合单元。“聚合物A的重量”是指聚合物A的干燥或固体重量。

[0044] 适用于本发明的聚合物A还可包含(a2)一种或多种酸单体、其盐或其混合物作为聚合单元。酸单体和其盐可包括 α , β -烯系不饱和羧酸,包括例如带有酸的单体或带有形成酸的基团(其产生或随后可转化成此类酸基团(如酸酐、(甲基)丙烯酸酸酐或马来酸酐))的单体;或其混合物;苯乙烯磺酸钠(SSS);乙烯基磺酸钠(SVS);丙烯酰胺基2-甲基丙磺酸(AMPS);含磷的酸单体,包括(甲基)丙烯酸磷酸烷基酯,如(甲基)丙烯酸磷酸乙酯、(甲基)丙烯酸磷酸丙酯、(甲基)丙烯酸磷酸丁酯、其盐,和其混合物; $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R})-\text{C}(\text{O})-\text{O}-(\text{R}_p\text{O})_n-\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$,其中 $\text{R}=\text{H}$ 或 CH_3 和 R_p =烷基,如均可购自苏威(Solvay)的SIPOMER PAM-100、SIPOMER PAM-200,和SIPOMER PAM300;(甲基)丙烯酸磷酸烷氧基酯,如(甲基)丙烯酸磷酸乙二醇酯、(甲基)丙烯酸磷酸二乙二醇酯、(甲基)丙烯酸磷酸三乙二醇酯、(甲基)丙烯酸磷酸丙二醇酯、(甲基)丙烯酸磷酸二丙二醇酯、(甲基)丙烯酸磷酸三丙二醇酯、其盐和其混合物。优选的含磷的酸单体为磷酸二氢酯单体,其包括(甲基)丙烯酸2-磷酸乙酯、(甲基)丙烯酸2-磷酸丙酯、(甲基)丙烯酸3-磷酸丙酯、(甲基)丙烯酸3-磷酸-2-羟丙酯、SIPOMER PAM-100、SIPOMER PAM-200、SIPOMER PAM-300或其混合物。在一个实施例中,酸单体为 α , β -烯系不饱和羧酸。优选的酸单体包括丙烯酸、甲基丙烯酸、巴豆酸、酰氧基丙酸、马来酸、富马酸、衣康酸,或其混合物。以聚合物A的重量计,聚合物A可包含5重量%或更多、7重量%或更多、8重量%或更多,或甚至9重量%或更多,并且同时,15重量%或更少、14重量%或更少、13重量%或更少,或甚至12重量%或更少的酸单体、其盐或其混合物的聚合单元。

[0045] 适用于本发明的聚合物A可进一步包含(a3)一种或多种亲水性(甲基)丙烯酸烷基酯作为聚合单元。亲水性(甲基)丙烯酸烷基酯可为具有 C_1 到 C_2 烷基的(甲基)丙烯酸烷基酯。合适的亲水性(甲基)丙烯酸烷基酯的实例包括(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯或其混合物。优选的亲水性(甲基)丙烯酸烷基酯为甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯或其混合物。以聚合物A的重量计,聚合物A可包含75重量%或更多、80重量%或更多,或甚至86重量%或更多,并且同时92重量%或更少,或甚至90重量%或更少的亲水性(甲基)丙烯酸烷基酯的聚合单元。

[0046] 在多段聚合物中聚合物A的 T_g 为60°C到120°C或70°C到120°C。在多段聚合物中聚合物A的数均分子量(M_n)为3,000或更多、4,500或更多,或甚至5,000或更多,并且同时50,000或更少、30,000或更少、20,000或更少,或甚至10,000或更少。 M_n 可通过使用聚苯乙烯作为标准品的凝胶渗透色谱法(GPC)分析确定或计算如下,

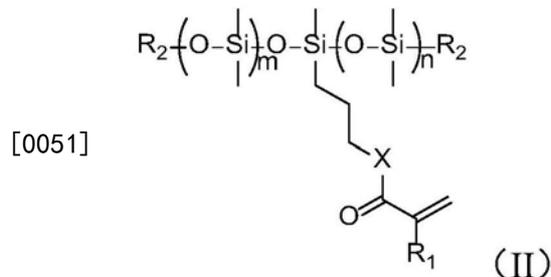
[0047] $M_n = [W(\text{单体}) + W(\text{CTA})] / \text{摩尔}(\text{CTA})$,

[0048] 其中 $W(\text{单体})$ 为用于制备聚合物A的单体的总重量, $W(\text{CTA})$ 为用于制备聚合物A的链转移剂的总重量,并且摩尔(CTA)为用于制备聚合物A的链转移剂的摩尔数。

[0049] 在本发明的水性分散液中多段聚合物还包含聚合物B。聚合物B可包含(b1)一种或多种含羰基官能单体作为聚合单元。合适的含羰基官能单体(b1)的实例包括如上文聚合物A部分中所描述的那些含羰基官能单体(a1)。在制备聚合物B时含羰基官能单体(b1)可与用于制备聚合物A的含羰基官能单体(a1)相同或不同。优选地,DAAM、(甲基)丙烯乙酰乙氧基乙酸酯,或其混合物用作含羰基官能单体(b1)。以聚合物B的重量计,聚合物B可包含0.8

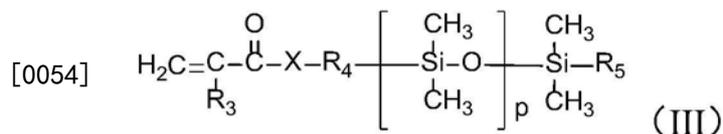
重量%或更多、1.5重量%或更多,或甚至2.0重量%或更多,并且同时10重量%或更少、8重量%或更少,或甚至6重量%或更少的含羰基官能单体的聚合单元。

[0050] 适用于本发明的聚合物B还可包含 (b2) 一种或多种硅酮单体作为聚合单元。硅酮单体通常为烯系不饱和硅酮单体。硅酮单体可具有式 (II) 或 (III) 的结构。式 (I) 表示以下结构,



[0052] 其中,在式 (II) 中,X表示O或NH,优选地O;R₁表示氢原子或甲基;每个R₂独立地表示C₁-C₁₀烷基,优选地C₁-C₆烷基,并且更优选地C₁-C₃烷基;并且m、n各自独立地表示1到100,优选地10到40,并且更优选地20到30的整数。

[0053] 式 (III) 表示以下结构,



[0055] 其中,在式 (III) 中,X表示O或NH,优选地O;R₃表示氢原子或甲基;R₄表示C₁-C₆二价烃基;R₅表示C₁-C₁₀烷基或C₁-C₁₀烷氧基,优选地C₁-C₆烷基或烷氧基,并且更优选地C₁-C₃烷基或烷氧基;p表示1到100,优选地5到80,并且更优选地10到60的整数。

[0056] 在一个实施例中,用于制备聚合物B的硅酮单体具有式 (II) 的结构,其中X为O,R₁为甲基,R₂为甲基,并且m、n各自独立地为20到30的整数,并且优选地为25。

[0057] 合适的可商购的硅酮单体包括可购自道康宁道康宁 (Dow Corning) 的DOW CORNING 32单官能硅氧烷添加剂、可购自迈图高新材料公司 (Momentive Performance Materials Inc.) 的COATOSIL 3509丙烯酸化硅氧烷聚烷醚共聚物,或其混合物。以聚合物B的重量计,聚合物B可包含0.2重量%或更多、0.25重量%或更多、0.3重量%或更多、0.35重量%或更多,或甚至0.4重量%或更多,并且同时2.5重量%或更少、2.2重量%或更少、2.0重量%或更少,或甚至1.5重量%或更少的硅酮单体的聚合单元。

[0058] 适用于本发明的聚合物B还可包含 (b3) 不包括含羰基官能单体的一种或多种烯系不饱和非离子单体作为聚合单元。烯系不饱和非离子单体可为乙烯基芳香族单体、(甲基)丙烯酸烷基酯,或其混合物。合适的烯系不饱和非离子单体实例包括苯乙烯或经取代的苯乙烯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸异丁酯、(甲基)丙烯酸叔丁酯、丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸月桂酯、(甲基)丙烯酸十八酯、(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯,或其混合物。优选的烯系不饱和非离子单体为丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸甲酯,其混合物。以聚合物B的重量计,聚合物B可包含87重量%或更多、90重量%或更多,或甚至92重量%或更多,并且同时,99重量%或更少或96重量%或更少的烯系不饱和非离子单体的聚合单元。

[0059] 在多段聚合物中聚合物B的 T_g 可比聚合物A的 T_g 低至少40°C,例如聚合物B的 T_g 可为-20°C或更高、-15°C到60°C,或-10°C到40°C。聚合物A与聚合物B的重量比可在38:62到55:45、39:61到53:47,从40:60到50:50的范围内。可选择上文所描述的单体的类型和水平以提供具有适合于不同应用的 T_g 的多段聚合物。多段聚合物的 T_g 可在-30°C到70°C、-20°C到60°C,或-10°C到45°C的范围内。

[0060] 在一些优选实施例中,在本发明的水性分散液中多段聚合物包含

[0061] 聚合物A,以聚合物A的重量计,所述聚合物A包含以下作为聚合单元,

[0062] (a1) 3重量%到7重量%的含羰基官能单体,如DAAM、(甲基)丙烯酸乙酰乙酰氧基乙酯,或其混合物;和

[0063] (a2) 7重量%到13重量%的 α,β -烯系不饱和羧酸,如(甲基)丙烯酸、衣康酸、富马酸或其混合物;和

[0064] (a3) 80重量%到90重量%的亲水性(甲基)丙烯酸烷基酯,如(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯,或其混合物;

[0065] 聚合物B,以聚合物B的重量计,所述聚合物B包含以下作为聚合单元,

[0066] (b1) 2.5重量%到10重量%的含羰基官能单体,如DAAM、(甲基)丙烯酸乙酰乙酰氧基乙酯,或其混合物;

[0067] (b2) 0.3重量%到2.3重量%的硅酮单体;和

[0068] (b3) 90重量%到99重量%的烯系不饱和非离子单体,如苯乙烯、丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸异丁酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸甲酯,或其混合物。

[0069] 除了多段聚合物之外,本发明的水性多段聚合物分散液可进一步包含每分子含有至少两个酰肼基团的多官能羧酸酰肼。多官能羧酸酰肼可用作交联剂并且可选自由以下组成的群组:己二酸二酰肼、乙二酸二酰肼、间苯二甲酸二酰肼和聚丙烯酸聚酰肼。当存在时,以多段聚合物的重量计,多官能羧酸酰肼的浓度可为0.5重量%到10重量%或1重量%到5重量%。“多段聚合物的重量”是指多段聚合物的干燥或固体重量。

[0070] 本发明的水性多段聚合物分散液进一步包含水。以水性分散液的总重量计,水的浓度可为30重量%到90重量%或40重量%到80重量%。水性多段聚合物分散液可适用于许多应用,包括例如木材涂料、建筑涂料和路标漆。

[0071] 制备本发明的水性多段聚合物分散液的方法包括其中依次形成至少两个阶段的多阶段自由基聚合方法,这通常导致形成包含至少两种聚合物组合物(如聚合物A和聚合物B)的多段聚合物。水性多段聚合物分散液可通过以下制备:首先制备聚合物A(例如在第一阶段中)随后制备聚合物B(例如在第二阶段中)。自由基聚合的每个阶段可通过所属领域熟知的聚合技术,如上文所描述的单体的悬浮聚合或乳液聚合进行。乳液聚合为优选的方法。对于每种单体,以用于制备聚合物A或聚合物B的单体的总重量计,单体的类型和浓度分别与以聚合物A或聚合物B的总重量计这类单体的聚合单元的类型和浓度基本上相同。用于制备聚合物A和聚合物B的单体的总重量浓度分别等于100%。用于制备聚合物A或聚合物B的单体的混合物分别可纯或作为于水中的乳液添加;或在反应期内以一次或多次添加或线性或非线性地连续添加,或其组合。适合于乳液聚合方法的温度可低于100°C、在30°C到95°C的范围内,或在50°C到90°C的范围内。

[0072] 在多阶段自由基聚合方法中,自由基引发剂可用于每个阶段。聚合方法可为在每

个阶段中热引发或氧化还原引发的乳液聚合。合适的自由基引发剂的实例包括过氧化氢、叔丁基过氧化氢、过氧化氢异丙苯、过硫酸铵和/或碱金属过硫酸盐、过硼酸钠、过磷酸和其盐、高锰酸钾，和过二硫酸的铵或碱金属盐。以单体的总重量计，自由基引发剂通常可以0.01到3.0重量%的水平使用。可在聚合方法中使用包含上文所描述引发剂外加合适的还原剂的氧化还原系统。适合的还原剂的实例包括甲醛次硫酸钠、抗坏血酸、异抗坏血酸、含硫的酸的碱金属盐和铵盐(如亚硫酸钠、亚硫酸氢盐、硫代硫酸盐、次硫酸盐、硫化物、硫氢化物或连二亚硫酸盐)、甲脒亚磺酸、丙酮亚硫酸氢盐、乙醇酸、羟甲基磺酸、乙醛酸水合物、乳酸、甘油酸、苹果酸、酒石酸和前述酸的盐。铁、铜、锰、银、铂、钒、镍、铬、钇或钴的金属盐可用于催化氧化还原反应。可任选地使用金属的螯合剂。

[0073] 在多阶段自由基聚合方法中，表面活性剂可用于每个阶段。表面活性剂可在单体聚合之前或期间或其组合添加。一部分表面活性剂也可在聚合之后添加。表面活性剂可用于制备多段聚合物的两个阶段或仅用于第一阶段。在一些实施例中，获得的聚合物A可用作表面活性剂以乳化用于制备聚合物B的单体混合物。在一些优选的实施例中，聚合物A的一部分用作表面活性剂以乳化用于制备聚合物B的单体混合物并且聚合物A的另一部分保持在反应器中。用于本发明的多阶段聚合方法的表面活性剂的总剂量可低于用于常规乳液聚合方法的表面活性剂的总剂量。这些表面活性剂可包括阴离子和/或非离子乳化剂。合适的表面活性剂的实例包括烷基、芳基或烷基芳基硫酸酯、磺酸酯或磷酸酯的碱金属或铵盐；烷基磺酸；磺基琥珀酸盐；脂肪酸；烯系不饱和表面活性剂单体；和乙氧基化醇或酚。在一些优选的实施例中，使用烷基、芳基或烷基芳基硫酸酯的碱金属盐或铵盐。以用于制备多段聚合物的总单体的重量计，使用的表面活性剂的组合量通常为0.1重量%到6重量%或0.3重量%到1.5重量%。

[0074] 在多阶段自由基聚合方法中，链转移剂可用于制备聚合物A的阶段。合适的链转移剂的实例包括3-巯基丙酸、十二烷基硫醇、3-巯基丙酸甲酯、3-巯基丙酸丁酯、苯硫酚、壬二酸烷基硫醇或其混合物。链转移剂可以控制聚合物A分子量的有效量使用。举例来说，以用于制备聚合物A的单体的总重量计，链转移剂的存在量可为0.3重量%到3重量%、1重量%到2.5重量%，或1.5重量%到2重量%。

[0075] 在一些实施例中，制备水性多段聚合物分散液的方法包括在链转移剂存在下制备聚合物A，并且将获得的聚合物A中和到pH值为至少6、6到10，或7到9；和然后在聚合物A存在下制备聚合物B。可将获得的多段聚合物的pH值中和到至少7，例如7到10或8到9。

[0076] 在制备水性多段聚合物分散液的方法中的中和可通过使用一种或多种碱作为中和剂进行。碱可导致聚合物A或多段聚合物的离子或潜在离子基团部分或完全中和。合适的碱的实例包括氨水；碱金属或碱土金属化合物，如氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化钙、氧化锌、氧化镁、碳酸钠；伯胺、仲胺和叔胺，如三乙胺、乙胺、丙胺、单异丙胺、单丁胺、己胺、乙醇胺、二乙胺、二甲胺、二正丙胺、三丁胺、三乙醇胺、二甲氧基乙胺、2-乙氧基乙胺、3-乙氧基丙胺、二甲基乙醇胺、二异丙醇胺、吗啉、乙二胺、2,2-二乙氨基乙胺、2,3-二氨基丙烷、1,2-丙二胺、新戊二胺、二甲基氨基丙胺、己二胺、4,9-二氧杂十二烷-1,12-二胺、聚乙烯亚胺或聚乙烯胺；氢氧化铝；或其混合物。

[0077] 制备水性多段聚合物分散液的方法可进一步包含将上文所描述的每个分子含有至少两个酰肼基团的多官能羧酸酰肼添加到获得的水性多段聚合物分散液中。

[0078] 本发明还涉及包含上文所描述的水性多段聚合物分散液的水性涂料组合物。以水性涂料组合物的总重量计,以固体重量计,在水性涂料组合物中水性多段聚合物分散液的存在量可为10%或更多、13%或更多,或甚至15%或更多,并且同时30%或更少。28%或更少,或甚至25%或更少。

[0079] 本发明的水性涂料组合物可包含一种或多种消光剂。本文的“消光剂”是指提供消光效果的任何无机或有机粒子。根据ASTM E2651-10方法,消光剂的平均粒度通常为5.5微米或更大。消光剂可选自二氧化硅消光剂、聚脲消光剂、聚丙烯酸酯、聚乙烯、聚四氟乙烯或其混合物。合适的可商购的消光剂包括例如均可购自赢创(Evonik)的ACEMATT TS到100和ACEMATT OK520二氧化硅消光剂、可购自Deuteron的DEUTERON MK聚脲消光剂、均可购自毕克(BYK)的微粒化蜡添加剂CERAFLOUR 929和CERAFLOUR 920、可购自Grace Davison的SYLOID二氧化硅7000消光剂;或其混合物。当存在时,以水性涂料组合物的总重量计,以固体重量计,消光剂的浓度可为0.1%到5%、0.5%到4%,或0.5%到3.5%。

[0080] 本发明的水性涂料组合物可进一步包含一种或多种消泡剂。本文的“消泡剂”是指减少和阻碍泡沫形成的化学添加剂。消泡剂可为基于硅酮的消泡剂、基于矿物油的消泡剂、基于环氧乙烷/环氧丙烷的消泡剂、聚丙烯酸烷基酯,或其混合物。合适的可商购的消泡剂包括例如均购自迪高(TEGO)的TEGO Airex902W和TEGO Foamex 1488聚醚硅氧烷共聚物乳液、可购自毕克的BYK-024硅酮消泡剂,或其混合物。当存在时,以水性涂料组合物的总重量计,消泡剂的浓度可一般来说为0.01到2重量%、0.05到0.8重量%,或0.1到0.5重量%。

[0081] 本发明的水性涂料组合物可进一步包含一种或多种增稠剂,也被称为“流变改性剂”。增稠剂可包括聚乙烯醇(PVA)、粘土材料、酸衍生物、酸共聚物、氨基甲酸酯相关增稠剂(UAT)、聚醚脲聚氨基甲酸酯(PEUPU)、聚醚聚氨基甲酸酯(PEPU),或其混合物。合适的增稠剂的实例包括碱可溶胀乳液(ASE),如经钠或铵中和的丙烯酸聚合物;疏水改性的碱可溶胀乳液(HASE),如疏水改性的丙烯酸共聚物;相关增稠剂,如疏水改性的乙氧基化氨基甲酸酯(HEUR);和纤维素增稠剂,如甲基纤维素醚、羟甲基纤维素(HMC)、羟乙基纤维素(HEC)、疏水性改性的羟乙基纤维素(HMHEC)、羧甲基纤维素钠(SCMC)、羧甲基-羟乙基纤维素钠、2-羟丙基甲基纤维素、2-羟乙基甲基纤维素、2-羟丁基甲基纤维素、2-羟乙基乙基纤维素和2-羟丙基纤维素。优选地,增稠剂为基于HEUR。当存在时,以水性涂料组合物的总重量计,增稠剂的浓度一般来说为0.05重量%到3重量%、0.1重量%到2重量%,或0.3重量%到1重量%。

[0082] 本发明的水性涂料组合物可进一步包含一种或多种湿润剂。本文的“湿润剂”是指降低涂料组合物的表面张力,引起涂料组合物更容易扩散通过或渗透衬底表面的化学添加剂。湿润剂可为阴离子、两性离子或非离子的聚羧酸酯。合适的可商购的湿润剂包括例如可购自空气产品(Air Products)的基于乙炔二醇的SURFYNOL 104非离子湿润剂、均可购自毕克的BYK-346和BYK-349聚醚改性的硅氧烷,或其混合物。以水性涂料组合物的总重量计湿润剂可以0到2.5重量%、0.1重量%到2重量%,或0.3重量%到1重量%存在。

[0083] 本发明的水性涂料组合物可进一步包含一或多种聚结剂。本文的“聚结剂”是指在环境条件下使聚合物粒子融合成连续膜的缓慢蒸发溶剂。合适的聚结剂的实例包括2-正丁氧基乙醇、二丙二醇正丁基醚、丙二醇正丁基醚、二丙二醇甲基醚、丙二醇甲基醚、丙二醇正丙基醚、二乙二醇单丁基醚、乙二醇单丁基醚、乙二醇单己基醚、三乙二醇单丁基醚、二丙二醇正丙基醚、正丁基醚,或其混合物。优选的聚结剂包括二丙二醇正丁基醚、乙二醇单丁基

醚、二乙二醇单丁基醚、正丁基醚,或其混合物。以水性涂料组合物的总重量计,聚结剂可以0到10重量%、0.1重量%到9重量%,或1重量%到8重量%。

[0084] 本发明的水性涂料组合物可进一步包含水。以水性涂料组合物的总重量计,水的浓度可为30重量%到90重量%、40重量%到80重量%,或60重量%到70重量%。

[0085] 除了上文所描述的组分之外,本发明的水性涂料组合物可进一步包含以下添加剂中的任一种或组合:缓冲剂、中和剂、分散剂、保湿剂、防霉剂、杀生物剂、防结皮剂、着色剂、流动剂、抗氧化剂、塑化剂、调平剂、触变剂、粘合促进剂、防刮擦添加剂,和研磨媒剂。当存在时,以水性涂料组合物的总重量计,这些添加剂可以0.001重量%到10重量%,或0.01重量%到2重量%的组合量存在。

[0086] 本发明的水性涂料组合物可用涂料领域已知的技术制备。制备本发明的水性涂料组合物的方法可包含通过将水性多段聚合物分散液与如上文所描述的其它任选组分掺合。在水性涂料组合物中的组分可以任何顺序混合以提供本发明的水性涂料组合物。任一种上文提到的任选的组分还可在混合期间或之前添加到组合物以形成水性涂料组合物。

[0087] 本发明的水性涂料组合物示出在湿态中高透明度,如由60或更高、70或更高,或甚至75或更高的相对透明度值指示。涂料组合物还提供由其获得的涂层,即,在干燥施用到衬底的涂料组合物之后的涂料膜具有如由耐刮擦性评分为5指示的良好耐刮擦性。在一些实施例中,涂料膜还示出铅笔硬度为F或更硬;在按照60°加德纳纳光泽度等级20-40的低光泽度水平下,干膜透明度值为至少55%、至少60%、至少62%,或至少65%,和/或防水性水平为至少3或至少4。根据在下文实例部分中描述的测试方法测量这些特性。制备涂层的方法可包含形成本发明的水性涂料组合物,将水性涂料组合物施用到衬底,并且干燥施用的涂料组合物以形成涂层。

[0088] 本发明的水性涂料组合物的使用方法可包含以下:将涂料组合物施用到衬底,和干燥施用的涂料组合物。本发明的水性涂料组合物可通过包括刷涂、浸涂、辊涂和喷涂的现有方式施用到衬底。涂料组合物优选地通过喷涂施用。可使用标准喷涂技术和喷涂设备,如空气雾化喷涂、空气喷涂、无空气喷涂、高体积低压喷涂和静电喷涂(如静电钟罩施用)和人工或自动方法。在已将本发明的涂料组合物施用到衬底之后,涂料组合物可在5°C-25°C下,或在高温下,例如35°C到60°C干燥或使其干燥以形成膜(即涂层)。

[0089] 本发明的水性涂料组合物可施用到并且粘附到各种衬底。合适的衬底的实例包括木材、金属、塑料、泡沫、石头、弹性衬底、玻璃、织物、混凝土或水泥衬底。涂料组合物适合于各种涂料应用,如船舶和保护涂料、汽车涂料、木材涂料、盘管涂料、塑料涂料、粉末涂料、罐涂料和土木工程涂料。水性涂料组合物特别地适合于工业涂料。水性涂料组合物可单独使用或与其它涂料组合使用以形成多层涂层。

[0090] 实例

[0091] 现在将在以下实例中描述本发明的一些实施例,除非另外说明,否则其中所有份数和百分比均以重量计。在实例中使用以下材料:

[0092] 丙烯酸2-乙基己酯(“EHA”)、丙烯酸丁酯(“BA”)、甲基丙烯酸(“MAA”)、甲基丙烯酸甲酯(“MMA”)、过硫酸铵(“APS”)、叔丁基过氧化氢(“t-BHP”)、异抗坏血酸(“IAA”)、 Na_2CO_3 ,和3-巯基丙酸甲酯均可购自Sinoreagent集团(Sinoreagent Group)。

[0093] 可购自道康宁的DOW CORNING 32添加剂(“DC-32”)为单官能硅氧烷。

[0094] 可购自迈图高新材料公司的SILQUESTA-174硅烷(“A-174”)为 γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷。

[0095] 二丙酮丙烯酰胺(“DAAM”)和己二酸二酰肼(“ADH”)均可购自协和发酵化学公司(Kyowa Hakko Chemical Co.,Ltd.)。

[0096] 可购自巴斯夫(BASF)的DISPONIL Fes 32(“Fes-32”)表面活性剂为脂肪醇醚硫酸酯钠盐溶液。

[0097]]{可购自苏威的RHODAFAC RS-610-A25(“RS-610-A25”)为磷酸酯,基于支化的醇乙氧基化物氨盐。

[0098] BYK 346湿润剂可购自毕克。

[0099] TEGO Airex 904W消泡剂可购自赢创。

[0100] ACRY SOL RM-845W(“RM-845W”)增稠剂可购自陶氏化学公司。

[0101] 氨水(25%)可购自国药集团化学试剂有限公司(Sinopharm Chemical Reagent Co.,Ltd.)。

[0102] DOWANOL™ DPM二丙二醇甲基醚(“DPM”)和DOWANOL DPnB二丙二醇正丁基醚(“DPnB”)均可购自陶氏化学公司(DOWANOL为陶氏化学公司的商标)。

[0103] 可购自赢创的ACEMATT(“TS 100”)消光剂为未处理的热二氧化硅。

[0104] 在实例中使用以下标准分析设备和方法。

[0105] 防水性

[0106] 涂料膜的防水性通过BS EN 12720:2009方法确定。板通过刷以80-90g/m²在每种类型的木材(黑色板)上施用三个涂层来制备。在第一涂层之后,将板在室温(23±2℃)下静置四小时,并且然后用砂纸磨砂。然后将第二涂层刷涂到木材衬底上并且在室温下干燥4小时。在施用第三涂层之后,使板在室温下干燥4小时,并且然后放置在50℃的烘箱中48小时然后进行防水性测试。

[0107] 首先用水使盘型滤纸饱和,将其放置在上文成品板上,并且盖上盖子以减少蒸发。在24小时之后,去除盖子。测试区域用湿面巾纸擦拭并且在室温下干燥以观察损伤程度。然后按照0-5的等级评定测试区域的破坏程度,其中0为最差,并且5为最好。防水性评分为3或更高为可接受的。评分越高,防水性越好。否则,防水性评分低于3为不可接受的。

[0108] 1:强烈改变;表面结构明显改变,和/或变色,光泽度和颜色改变,和/或表面完全或部分地去除,和/或滤纸粘附到表面;

[0109] 2:显著改变:测试区域与相邻周围区域清楚地可区分,在所有观察方向上可见,例如变色,光泽和颜色改变,

[0110] 和/或表面结构稍微改变,例如膨胀、纤维起绒、开裂和起泡;

[0111] 3:中度改变:测试区域与相邻周围区域可区分,在所有观察方向上可见,例如变色,光泽度和颜色改变,并且表面结构无改变,例如膨胀、纤维起绒、开裂、起泡;

[0112] 4:轻微改变:只有当光源在测试表面上形成镜像并且向观察者的眼睛反射时,测试区域与相邻周围区域可区分,例如变色,光泽度和颜色改变,并且表面结构无改变,例如膨胀、纤维起绒、开裂和起泡;

[0113] 5:无改变;测试区域与相邻周围区域不可区分。

[0114] 湿态透明度

[0115] 通过测量样品的相对透明度评估涂料组合物样品的湿态透明度。

[0116] 24孔聚苯乙烯细胞培养板(4列和6行,圆形孔径:约1cm)用于确定相对透明度。细胞培养板的第一行留为空白。在其它行中的孔填充有测试样品。在细胞培养板的同一行中的四个孔填充有相同的涂料组合物样品。然后通过Epson Perfection V500扫描仪扫描细胞培养板。用ImageJ软件分析获得的扫描图像,并且获得R、G、B值。然后根据等式1由R、G和B值计算灰度值,

$$[0117] \quad \text{灰度值} = \frac{1}{3}R + \frac{1}{3}G + \frac{1}{3}B \quad \text{等式 1}$$

[0118] 灰度值为测试样品不透明度的指标。灰度值越高指示不透明度越高,由此湿态透明度越低。在第一行中的空白孔的平均灰度值记录为G1,并且每种涂料组合物的四个样品的平均灰度值记录为G2。空白孔被视为100%透明,并且平均灰度值用作基线。样品的相对透明度可通过以下等式2计算,

$$[0119] \quad \text{相对透明度} = \frac{G2-G1}{255-G1} \times \frac{1}{100} \quad \text{等式 2}$$

[0120] 相对透明度值为60或更高指示高湿态透明度。相对透明度越高,湿态透明度越高。否则,相对透明度值低于60指示不可接受的湿态透明度。

[0121] 干膜透明度

[0122] 使用刮涂器将涂料组合物涂布在玻璃板上以形成120 μ m厚湿膜。然后将获得的板在50 $^{\circ}$ C的烘箱中固化48小时。BYK haze-gard双雾度计用于评估在板上所得涂料膜的透明度并且提供透光率和雾度值。使用以下等式计算透明度:

$$[0123] \quad \text{透明度} = \text{透光率} * (1 - \text{雾度})$$

[0124] 在施用涂料组合物之前玻璃板的透明度表示为 $C_{\text{玻璃}}$ 。获得的涂布有涂料膜的板的透明度表示为 $C_{\text{玻璃+膜}}$ 。然后根据以下等式测量涂料膜($C_{\text{膜}}$)的透明度:

$$[0125] \quad C_{\text{膜}} = (C_{\text{玻璃+膜}} / C_{\text{玻璃}}) \times 100\%$$

[0126] $C_{\text{膜}}$ 值为至少55%为木材涂料可接受的透明度。 $C_{\text{膜}}$ 值越高,涂料膜的透明度越好。

[0127] 铅笔硬度

[0128] 根据ASTM D3363-05方法测量涂料膜的铅笔硬度。将涂料组合物施用到玻璃板上以形成120 μ m厚的湿膜并且在室温下固化7天。然后通过中华铅笔(Zhonghua pencil)测试所得膜。使用的铅笔的硬度为:9H、8H、7H、6H、5H、4H、3H、2H、H、F、HB、B、2B、3B、4B、5B、6B,其中9H为最硬,6B为最软。铅笔硬度为F或更硬为可接受的。

[0129] 耐刮擦性

[0130] 将涂料组合物施用到玻璃板上以形成120 μ m厚的湿膜并且在室温下固化7天。通过使用具有负载有5kg重量的测试条的5750Linear Abraser测试获得的涂料膜的耐刮擦性。将3M百洁布切成具有在不同粗糙等级下的两侧的1.2mm \times 1.2mm正方形。{10}通过使用双面胶将百洁布的较粗糙侧粘在测试条的底部。然后百洁布的较不粗糙侧接触在玻璃上的涂料膜并且摩擦涂料膜表面30个循环。然后观察到测试表面并且通过由百洁布破坏的失效面积按照0-5的等级评定。在30个循环之后耐刮擦性的评分为5意指良好耐刮擦性。否则,耐刮擦性评分低于5意指不可接受的耐刮擦性。

[0131] 5-无失效

[0132] 4-0<面积失效≤20%

[0133] 3-20<面积失效≤50%

[0134] 2-50<面积失效≤80%

[0135] 1-80<面积失效≤100%

[0136] GPC分析

[0137] GPC分析一般来说由Agilent 1200执行。将样品溶解在具有2mg/mL的浓度的四氢呋喃(THF)/甲酸(FA)(5%)中,并且然后在进行GPC分析之前通过0.45μm聚四氟乙烯(PTFE)过滤器过滤。GPC分析使用以下条件执行:

[0138] 柱:串联的一个PLgel GUARD柱(10μm,50mm×7.5mm)、一个Mixed B柱(7.8mm×300mm)73#;柱温:40℃;流动相:THF/FA(5%);流动速率:1.0毫升/分钟;注射体积:100μL;检测器:Agilent折射率检测器,40℃;和校准曲线:PL聚苯乙烯窄标准品,分子量范围为2329000至580g/mol,使用多项式3拟合。

[0139] 实例(Ex)1水性多段聚合物分散液("MP-1")

[0140] 制备单体乳液1:在搅拌下将Fes-32表面活性剂(7.44克(g),31.00%活性)溶解在去离子(DI)水(162.54g)中。然后将MMA(344.2g)、DAAM(29.04g)、MAA(41.47g)和MMP(8.17g)添加到所得表面活性剂溶液中获得单体乳液1。

[0141] 制备单体乳液2:在搅拌下将RS-610-A25表面活性剂(4.79g,24.00%活性)溶解在DI水(166g)中。然后将EHA(236.39g)、BA(55.99g)、MMA(304.82g)、DC-32(6.22g)和DAAM(18.66g)添加到所得表面活性剂溶液中获得单体乳液2。

[0142] 将含有Fes-32表面活性剂(12.40g,31.00%活性)和DI水(732.27g)的溶液添加到配备有热电偶、冷却冷凝器和搅动器的4颈3升圆底烧瓶中并并且在氮气氛围下加热到85℃。然后将水性APS引发剂溶液(于38.07g的DI水中的2.01g的APS)和3.8重量%的上文获得的单体乳液1添加到烧瓶中。在约5分钟内,聚合的引发根据反应混合物的温度升高3℃-6℃和外观变化确认。在停止热量产生之后,将水性Na₂CO₃溶液(于20.0g的DI水中的0.83g的Na₂CO₃)装入烧瓶中。并且然后在搅拌下在40分钟的时间段内将剩余单体乳液1逐渐添加到烧瓶。同时,在50分钟的时间内将水性APS引发剂溶液(于60.23g DI水中的1.27g的APS)逐渐添加到烧瓶。并且将温度维持在84℃-86℃下。在消耗APS引发剂后,在15分钟内将32.43g的氨水(25%活性)逐渐添加到烧瓶中。然后将反应混合物保持在84℃下30分钟。

[0143] 上文获得的单体乳液2然后以与单体乳液1相同的方式在60分钟内添加到烧瓶中。然后在60分钟的时间内将水性APS引发剂溶液(于72.28g的DI水中的1.52g的APS)逐渐添加到烧瓶。一旦完成添加,将反应混合物保持在70℃下10分钟。然后在30分钟内将t-BHP(21g,3.33%活性)和IAA(20.52g,2.49%活性)的水溶液进料到烧瓶,随后冷却到40℃。然后在10分钟内将ADH浆料(于56.00gDI水中的30g)在40℃下添加并且通过14gDI水冲洗,并且然后保持20分钟。将所得分散液冷却到室温并且过滤以获得具有40%固体的水性聚合物分散液。

[0144] 合成MP-2到5的水性多段聚合物分散液

[0145] 基于在表1中给出的单体配方和ADH的剂量分别根据如上文对于制备上文MP-1的水性多段聚合物分散液描述的相同程序制备这些水性多段聚合物分散液。

[0146] 合成MP-A到G的水性多段聚合物分散液

[0147] 基于在表2中给出的单体配方和ADH的剂量分别根据如上文对于制备上文MP-1的水性多段聚合物分散液描述的相同程序制备这些水性多段聚合物分散液。

[0148] 获得的水性多段聚合物分散液的特性在表3中给出。

[0149] 表1

		水性多段聚合物分散液				
		MP-1	MP-2	MP-3	MP-4	MP-5
用于聚合物 A 的单体	MMA (g)	344.21	344.21	344.21	358.73	430.26
	MAA (g)	41.47	41.47	41.47	41.47	51.84
	DAAM (g)	29.04	29.04	29.04	14.52	36.30
	MMP (g)	8.17	8.17	8.17	8.17	10.21
聚合物 A 的 T_g (°C)		111.7	111.7	111.7	111.7	111.7
用于聚合物 B 的单体	MMA (g)	304.82	298.60	307.93	304.82	201.37
	BA (g)	55.99	55.99	55.99	55.99	97.07
	EHA (g)	236.39	236.39	236.39	236.39	196.20
	DAAM (g)	18.66	18.66	18.66	18.66	15.49
	DC-32 (g)	6.22	12.44	3.11	6.22	6.20
聚合物 B 的 T_g (°C)		-6.7	-6.7	-6.7	-6.7	-24.39
后添加的 ADH (g)		30	30	30	20.90	30

[0151] 表2

		水性多段聚合物分散液						
		MP-A	MP-B	MP-C	MP-D	MP-E	MP-F	MP-G
用于聚合物 A 的单体	MMA (g)	340.07	344.21	344.21	331.77	344.21	323.56	516.32
	MAA (g)	41.47	41.47	41.47	41.47	41.47	38.98	62.21
	DC-32 (g)	4.14	0	0	12.44	0	0	0
	DAAM (g)	29.04	29.04	29.04	29.04	29.04	27.30	43.56
	MMP (g)	8.17	8.17	8.17	8.17	8.17	7.68	12.26
聚合物 A 的 T_g (°C)		111.7	111.7	111.7	111.7	111.7	111.7	111.7
用于聚合物 B 的单体	MMA (g)	311.04	304.82	311.04	311.00	292.38	336.69	97.46
	BA (g)	55.99	55.99	55.99	55.99	55.99	38.82	95.39
	EHA (g)	236.39	236.39	236.39	236.39	236.39	245.85	203.21
	DAAM (g)	18.66	18.66	18.66	18.66	18.66	19.41	12.44
	DC-32 (g)	0	0	0	0	18.66	6.21	6.22
	A-174 (g)	0	6.22	0	0	0	0	0
聚合物 B 的 T_g (°C)		-6.7	-6.7	-6.7	-6.7	-6.7	-8.2	-45.6
后添加的 ADH (g)		30	30	30	30	30	30	30

[0153] 表3

粘结剂	pH	固体 (%)	粘度 ³ (cps)	PS ⁴ (nm)	聚合物A的 M_n
MP-A	8.09	39.87	177	59	6100 ¹
MP-1	8.02	39.93	195	58	6100 ¹
MP-B	7.87	39.84	210	54	6100 ¹
MP-2	7.85	39.98	147	57	6100 ¹
MP-3	7.96	39.76	141	56	6100 ¹
MP-4	7.98	39.49	69	51	6725 ² (PDI: 2.25)
MP-C	8.16	39.9	167	62	6100 ¹
MP-5	8.3	39.33	1876	68	6803 ² (PDI: 2.29)

MP-D	8.21	39.73	155	55	6100 ¹
MP-E	8.07	39.49	133	57	6100 ¹
MP-F	8.3	39.63	124	51	6100 ¹
MP-G	8.3	38.39	8038	70	6100 ¹

[0155] ¹M_n由上文所描述的Mn=[W(单体)+W(CTA)]/摩尔(CTA)计算;

[0156] ²M_w和PDI(多分散指数)=M_w/M_n,通过上文所描述的GPC分析测量;

[0157] ³粘度通过布氏粘度计DV-I Primer(60rpm,转子2#)测量;

[0158] ⁴PS是指通过Brookhaven BI-90粒度分析器测量的粒度。

[0159] 实例1-5和比较实例A-G涂料组合物

[0160] 基于在表4中上描述的配方,文获得的水性多段聚合物分散液用作在制备涂料组合物中的粘结剂。在表4中列出的成分使用常规实验室混合器混合。根据上文所描述的测试方法评估获得的涂料组合物。在表5中示出涂料组合物和由其获得的涂料膜的特性。

[0161] 表4

涂料组合物	克
粘结剂	60.80
水	17.84
DPnB	3.70
DPM	3.30
BYK 346	0.50
TS 100	1.00
TEGO Airex 904W	0.10
RM-845W	1.50

[0163] 如在表5中所示,仅在聚合物A(量为聚合物A的1重量%)中包含硅酮单体的聚合单元的中粘结剂MP-A提供耐刮擦性较差的涂料膜(比较实例A)。包含乙烯基硅烷(A-174)的聚合单元的粘结剂MP-B提供耐刮擦性较差的涂料膜(比较实例B)。不包含硅酮单体的聚合单元的粘结剂MP-C提供耐刮擦性较差的涂料(比较实例C)。仅在聚合物A(量为聚合物A的3重量%)中包含硅酮单体的聚合单元的粘结剂MP-D提供不合需要地低干膜透明度(比较实例D)。在聚合物B中包含量为聚合物B的3重量%的硅酮单体的聚合单元的粘结剂MP-E提供具有不合需要地低干膜透明度的涂料膜(C_膜:32.45%,比较实例E)。聚合物A/聚合物B的段比率分别为37.5:62.5和60:40的粘结剂MP-F和MP-G均提供耐刮擦性较差的涂料膜(比较实例F和G)。此外,比较实例G的涂料膜太软不能满足铅笔硬度要求。

[0164] 相比之下,本发明的水性涂料组合物(实例1-5)均提供具有出人意料良好的耐刮擦性同时具有高铅笔硬度、良好防水性和在湿态和干态中高透明度的涂料膜。

[0165] 表5

[0166]

	粘结剂	湿态透 明度	干膜透明度 (C _膜), %	光泽度 ¹	铅笔硬度	防水性	耐刮擦性
比较实例 A	MP-A	77.68	60.62	30	F	4	4
实例 1	MP-1	78.65	60.14	33	H	4	5
比较实例 B	MP-B	81.59	62.7	28.6	F	3	4
实例 2	MP-2	78.65	57.31	24.9	F	3	5
实例 3	MP-3	77.22	59.84	26.8	2H	3	5
实例 4	MP-4	77.28	62.58	31.4	H	3	5
比较实例 C	MP-C	N/A	N/A	35.7	N/A	N/A	2+
实例 5	MP-5	83.2	65.21	33.1	F	5	5
比较实例 D	MP-D	68.7	26.12	27.5	F	5	4
比较实例 E	MP-E	72.5	32.45	26.5	F	5	5
比较实例 F	MP-F	70.9	58.94	28.7	F	5	4
比较实例 G	MP-G	80.4	57.86	30.7	HB	5	4

[0167] ¹光泽度是指如使用BYK Micro-Tri-光泽计根据ASTM D523测量的在玻璃上的60°光泽度。