



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 110719941 B

(45) 授权公告日 2021.09.21

(21) 申请号 201880037839.9

(22) 申请日 2018.05.11

(65) 同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 110719941 A

(43) 申请公布日 2020.01.21

(30) 优先权数据  
62/505,414 2017.05.12 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日  
2019.12.06

(86) PCT国际申请的申请数据  
PCT/US2018/032409 2018.05.11

(87) PCT国际申请的公布数据  
W02018/209292 EN 2018.11.15

(73) 专利权人 安格斯化学公司  
地址 美国纽约

(72) 发明人 C·李 G·D·格林

(74) 专利代理机构 北京世峰知识产权代理有限公司 11713

代理人 康健 王思琪

(51) Int.Cl.  
C09D 5/00 (2006.01)

审查员 郭超

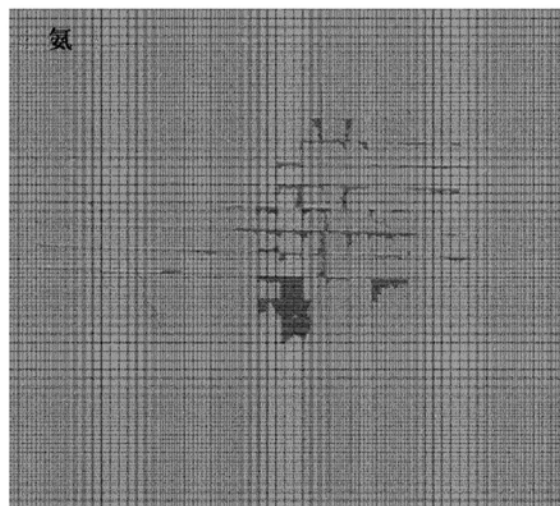
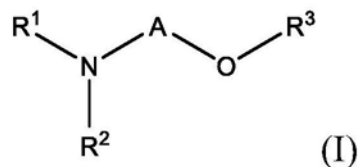
权利要求书2页 说明书30页 附图4页

(54) 发明名称

醚胺组合物和涂料

(57) 摘要

本技术一般涉及包含聚合的粘合剂树脂和醚胺的水性分散体或乳液组合物。具体地,所述聚合的粘合剂树脂包含酸官能团,所述酸官能团的至少一部分被所述醚胺中和,使得所述聚合的粘合剂树脂溶解或分散在水中,条件是所述聚合的粘合剂树脂不是聚氨酯;并且所述醚胺是式I的化合物:其中R<sup>1</sup>和R<sup>2</sup>独立地为C<sup>1</sup>-C<sup>4</sup>烷基或C<sup>3</sup>-C<sup>4</sup>环烷基基团;或R<sup>1</sup>和R<sup>2</sup>与它们所连接的氮一起形成C<sup>4</sup>-C<sup>5</sup>元杂环烷基环;A为C<sup>2</sup>-C<sup>6</sup>亚烷基或C<sup>3</sup>-C<sup>6</sup>亚环烷基基团;和R<sup>3</sup>为C<sup>1</sup>-C<sup>4</sup>烷基或C<sup>3</sup>-C<sup>4</sup>环烷基基团;条件是所述式I化合物含有不超过10个碳。

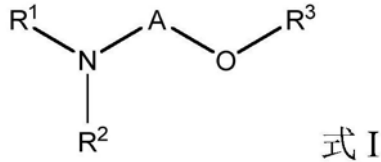


1. 一种组合物,其包含聚合物粘合剂树脂、醚胺和水,

其中:

所述聚合物粘合剂树脂包含酸官能团,所述酸官能团的至少一部分被所述醚胺中和,使得所述聚合物粘合剂树脂溶解或分散在所述水中,条件是所述聚合物粘合剂树脂不是聚氨酯;并且

所述醚胺是式I的化合物:



其中:

R<sup>1</sup>和R<sup>2</sup>独立地为C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基或C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>环烷基基团;或者R<sup>1</sup>和R<sup>2</sup>与它们所连接的氮一起形成C<sub>4</sub>-C<sub>5</sub>元杂环烷基环;

A为C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>亚烷基或C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>亚环烷基环;以及

R<sup>3</sup>为C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基或C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>环烷基基团;

条件是所述式I化合物含有不超过10个碳。

2. 根据权利要求1所述的组合物,其中R<sup>1</sup>和R<sup>2</sup>独立地为C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基基团。

3. 根据权利要求1或2所述的组合物,其中R<sup>1</sup>和R<sup>2</sup>是相同的。

4. 根据权利要求1或2所述的组合物,其中R<sup>3</sup>为C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基基团。

5. 根据权利要求1或2所述的组合物,其中A为C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>亚烷基基团。

6. 根据权利要求1或2所述的组合物,其中所述醚胺为N,N-二甲基甲氧基乙胺(DMMOEA)或N,N-二甲基甲氧基丙胺(DMMOPA)。

7. 根据权利要求1或2所述的组合物,其中按总组合物计,所述组合物包含0.1重量%至10重量%的所述醚胺。

8. 根据权利要求7所述的组合物,其中按总组合物计,所述组合物包含10重量%至80重量%的聚合物粘合剂树脂。

9. 根据权利要求1或2所述的组合物,其中所述聚合物粘合剂树脂还包含选自羟基、硫醇和氨基基团的固化官能团。

10. 根据权利要求1或2所述的组合物,其中按总聚合物粘合剂树脂计,所述聚合物粘合剂树脂具有小于2重量%的固化官能团,所述固化官能团选自自由以下组成的群组:羟基、硫醇和氨基。

11. 根据权利要求10所述的组合物,其中所述聚合物粘合剂树脂不含固化官能团,所述固化官能团选自自由以下组成的群组:羟基、硫醇和氨基。

12. 根据权利要求9所述的组合物,其进一步包含氨基交联剂。

13. 根据权利要求9所述的组合物,其中所述聚合物粘合剂树脂包含具有一种或多种烯烃的聚酯,并且所述组合物还包含金属干燥剂。

14. 根据权利要求10所述的组合物,其中所述聚合物粘合剂树脂选自自由以下组成的群组:丙烯酸聚合物、乙烯基丙烯酸共聚物、叔碳酸乙烯酯-丙烯酸酯共聚物、苯乙烯-丙烯酸共聚物、乙酸乙烯酯-丙烯酸共聚物及其两种或更多种的混合物。

15. 一种方法,其包括在80℃至300℃的温度下使根据权利要求12所述的组合物固化以提供第一化学固化的组合物,在0℃至200℃的温度下使根据权利要求13所述的组合物固化以提供第二化学固化的组合物,或者在至少5℃的温度下使根据权利要求14所述的组合物干燥和聚结以提供干燥和聚结的组合物。

16. 一种涂料,其包含权利要求15所描述的第一化学固化的组合物、第二化学固化的组合物、或者干燥和聚结的组合物。

## 醚胺组合物和涂料

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求2017年5月12日提交的美国专利申请第62/505,414号的权益,出于任何和所有目的,其内容通过引用整体并入本文。

### 技术领域

[0003] 本技术提供了醚胺和含有醚胺的组合物。这些组合物可以用于工业涂料和汽车涂料以及油墨和胶粘剂。

### 背景技术

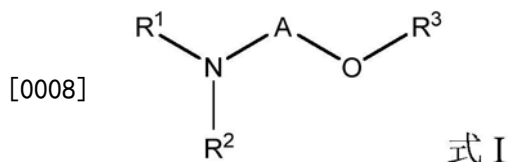
[0004] 水基工业涂料组合物典型地使用水可稀释性或水可分散性聚合物作为水性组合物中的粘合剂。这些聚合物含有酸官能团,需要将其至少部分中和以使聚合物溶解或分散并随后用作粘合剂。

[0005] 粘合剂可根据它们的成膜(即固化)机理进行分类。物理聚结机理包括干燥和聚结。干燥是指简单地蒸发溶剂或稀释剂,以留下粘在一起的膜。聚结是指原先离散的颗粒的实际相互渗透(例如,缠结)和融合。相反,化学固化机理涉及构成粘合剂的聚合物之间的化学反应。

### 发明内容

[0006] 本技术提供醚胺化合物以及掺入有所述醚胺化合物的组合物,包括涂料、油墨和胶粘剂。在油漆和其它涂料组合物中,醚胺化合物提供有效的中和、分散或乳液稳定性,和/或自组合物中的快速/容易去除。在某些组合物中,本化合物可以进一步增强一种或多种以下性质:耐腐蚀性、耐擦洗性、抗粘连性、共分散、光泽度增强、颜色接受性和稳定性、减少的泛黄、老化稳定性、耐溶剂性和耐水性、可洗性、耐污染性、低温聚结性和微生物控制。与市售胺中和剂,如二甲基乙醇胺(“DMEA”)、三乙胺(“TEA”)和氢氧化铵相比,含有本醚胺化合物的一些组合物还表现出降低的固化温度、减少的固化时间、增强的硬度、增强的耐溶剂性和/或其它有利的性质。

[0007] 在一方面,提供了式I的醚胺化合物:



[0009] 其中R<sup>1</sup>和R<sup>2</sup>可以独立地为C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基或C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>环烷基基团;或R<sup>1</sup>和R<sup>2</sup>与它们所连接的氮一起可以形成C<sub>4</sub>-C<sub>5</sub>元杂环烷基环;A可以为C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>亚烷基或C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>亚环烷基基团;以及R<sup>3</sup>可以为C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基或C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>环烷基基团;条件是式I化合物含有不超过10个碳。

[0010] 在另一方面,提供了包含醚胺化合物、聚合物粘合剂树脂和水的组合物,条件是所述聚合物粘合剂树脂不是聚氨酯。聚合物粘合剂树脂含有酸官能团,其至少一部分被醚胺

化合物中和。在一些实施例中,聚合物粘合剂树脂(即,粘合剂)可溶解或分散在组合物中。在一些实施例中,组合物可以是水性分散体或乳液。在一些实施例中,组合物可进一步包括交联剂,其与粘合剂反应以形成最终的交联粘合剂。在另一方面,本技术提供了本文所述组合物的涂料。另外,本技术提供了固化或干燥(包括聚结)本文所述的组合物的方法。

### 附图说明

[0011] 图1A-1C提供了具有中和剂氨(图1A)、DMMOPA(图1B)或DMAMP(图1C)的胶乳粘合剂组合物的划格法附着力测试结果。

[0012] 图2提供了具有中和剂氨、DMMOPA或DMAMP的胶乳粘合剂组合物的耐擦洗性测试结果。

[0013] 图3A-3C提供了具有中和剂氨(图3A)、DMMOPA(图3B)或DMAMP(图3C)的胶乳粘合剂组合物的耐腐蚀性测试结果。

### 具体实施方式

[0014] 如以下所定义,以下术语贯穿始终。

[0015] 如本文和所附权利要求中所使用的,除非在本文中另有说明或与上下文明显相矛盾,否则在描述元素的背景下(特别是在以下权利要求的上下文中)诸如“一”和“一个”和“所述”之类的单个物品和类似的指示物应被解释为涵盖单数和复数。除非本文另有说明,否则本文中对数值范围的记载仅旨在用作单独提及落入该范围内的每个单独值的简写方法,并且每个单独的值并入本说明书中,如同其在本文中单独记载一样。除非本文另有说明或与上下文明显相矛盾,否则本文所述的所有方法均可以任何合适的顺序进行。除非另外指出,否则本文提供的任何和所有实例或示例性语言(例如,“诸如”)的使用仅旨在更好地说明实施例,而不对权利要求的范围构成限制。说明书中的任何语言都不应被解释为表明任何未声明的要素是必要的。

[0016] 如本文所用,“约”将为本领域技术人员所理解,并且在某种程度上根据其使用的上下文而变化。如果该术语的使用对于本领域普通技术人员来说是不清楚的,则考虑其上下文,“约”将意味着高达特定术语的正负10%。

[0017] 术语“烷基”是指一个基团,无论是单独地还是作为另一个基团的一部分(例如,在二烷基氨基中),均包括直链和支链脂族基团(即,饱和烃基链),并且除非另有说明,否则具有1至10、可替代地1至8、或可替代地1至6个烷基碳原子。优选的烷基包括但不限于甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、戊基和己基。除非另有说明,烷基可选地由1、2或3个、优选地由1或2个或更优选地由1个与本文所描述的化合物、单体和聚合物相容的取代基所取代。在一些实施例中,烷基基团是未取代的。

[0018] 术语“烷氧基”是指其中氧连接至饱和的直链或支链烷基基团的基团。除非另有说明,否则烷氧基含有1至6个碳原子(例如甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、异丁氧基、仲丁氧基、叔丁氧基、正戊氧基、新戊氧基、异戊氧基、正己氧基或异己氧基)并且优选含有1至4个碳原子。优选的烷氧基的代表性实例包括甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、异丁氧基、仲丁氧基和叔丁氧基。在一些实施例中,烷氧基基团是未取代的。

[0019] 术语“环烷基”是指饱和的环状烃基。除非另有说明,否则环烷基具有3至12个环碳

原子、可替代地3至8个环碳原子、或者可替代地3至6个环碳原子。优选的环烷基包括但不限于环丙基、环丁基、环戊基、环戊烯基和环己基。除非另有说明，否则环烷基基团任选被1、2或3，优选1或2，更优选1个烷基基团取代。在一些实施例中，烷基基团可包含1至6个碳原子，优选烷基基团是未取代的并包含1至4个碳原子。在一些实施例中，环烷基基团是未取代的。

[0020] 如本文所用，术语“杂环烷基”是指含有5个或更多个环成员的非芳族环化合物，其中至少三个环成员为碳原子并且至少一个环成员为氮原子。在一些实施例中，杂环基基团含有1或2个杂原子。在一些实施例中，杂环基基团可包含至少4或至少5个碳原子。典型地，杂环烷基基团是未取代的。

[0021] 本文描述的在本技术化合物内的具有两个或更多个连接点(即二价、三价或多价)的基团通过使用后缀“亚基”来指定。例如，二价烷基基团是亚烷基基团、二价环烷基基团是亚环烷基基团，等等。具有与本技术化合物的单一连接点的取代的基团不使用“亚基”指定指代。因此，例如氯乙基在本文中不称为氯亚乙基。

[0022] 通常，“取代的”是指如上所定义的烷基基团，其中与烷基中含有的氢原子的一个或多个键被与非氢或非碳原子的键替代。取代的基团还包括其中与碳原子或氢原子的一个或多个键被一个或多个与杂原子的键(包括双键或三键)替代。在一些实施例中，取代的基团被1、2或3个取代基取代。取代基基团的实例包括但不限于羟基、氨基、硫醇、硝基、卤素、酯、酰胺基、羰基或羧酸。除非另有说明，否则前述取代基基团本身不被进一步取代。

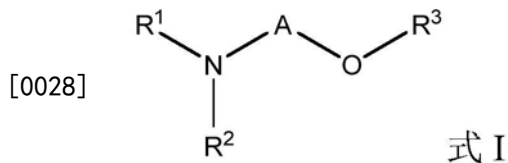
[0023] 除非另有说明，否则本说明书中所述的所有分子量(即摩尔质量)数据、数均分子量数据 $M_n$ 或重均分子量数据 $M_w$ 是由凝胶渗透色谱法(GPC; 二乙烯基苯交联的聚苯乙烯作为固定相，四氢呋喃作为液相，聚苯乙烯作为标准品)测定或待测定的摩尔质量。

[0024] 如本文所用，“粘合剂”是指涂料的成膜组分。为了形成膜，可使聚合物粘合剂(即聚合物)交联或聚结。粘合剂的交联包括添加至少一种与粘合剂反应的交联剂。聚结是指如下过程，其中首先蒸发溶剂(例如，水)，使聚合物粘合剂聚集在一起，然后融合成不可逆结合的网状结构，使得涂料不能再溶于原始的载体溶剂中。聚合物粘合剂树脂也称为“粘合剂”和“聚合物粘合剂”。

[0025] 如本文所用，“水可稀释性聚合物粘合剂”(即，水可稀释性粘合剂)是指已被改性以含有酸性基团使得粘合剂通过至少部分中和而可溶于水的疏水性树脂。如本文所用，“水可分散性聚合物粘合剂”(即，水可分散性粘合剂)是指具有酸性基团的树脂，其可以通过至少部分中和而分散在连续的水性介质中。

[0026] 如本文所用，“基本上不含”是指按组合物的总重量计，小于约2重量%的指定组分。在一些实施例中，组合物可包含小于约1重量%、小于约0.5重量%或小于约0.1重量%。在一些实施例中，组合物可以不含可检测量的组分。

[0027] 一方面，本技术提供了包含聚合物粘合剂树脂、醚胺和水的组合物，其中所述聚合物粘合剂树脂包含酸官能团，酸官能团的至少一部分被所述醚胺中和，使得所述聚合物粘合剂树脂溶解或分散在水中，条件是所述聚合物粘合剂树脂不是聚氨酯；并且所述醚胺是式I化合物：



[0029] 其中 $R^1$ 和 $R^2$ 可以独立地为 $C_1$ - $C_4$ 烷基或 $C_3$ - $C_4$ 环烷基基团；或 $R^1$ 和 $R^2$ 与它们所连接的氮一起可以形成 $C_4$ - $C_5$ 元杂环烷基环；A可以为 $C_2$ - $C_6$ 亚烷基或 $C_3$ - $C_6$ 亚环烷基环；以及 $R^3$ 可以为 $C_1$ - $C_4$ 烷基或 $C_3$ - $C_4$ 环烷基基团；条件是式I化合物含有不超过10个碳。在式I化合物的一些实施例中，烷基、亚烷基、环烷基和/或杂环烷基基团是未取代的。醚胺用作聚合物粘合剂树脂的“胺中和剂”，并且是一种包含叔胺和醚官能团的低分子量( $<200\text{g/mol}$ )有机化合物。

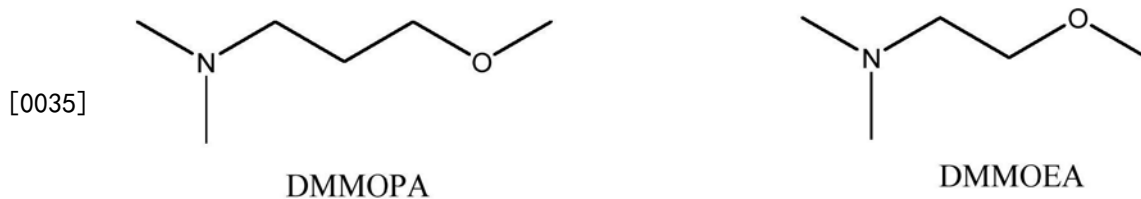
[0030] 在一些实施例中， $R^1$ 和 $R^2$ 可以独立地为 $C_1$ - $C_4$ 烷基基团。在一些实施例中， $R^1$ 和 $R^2$ 可以独立地为 $C_1$ - $C_2$ 烷基基团。 $R^1$ 和 $R^2$ 可以相同。在一些实施例中， $R^1$ 和 $R^2$ 可以各自为甲基。

[0031] 在一些实施例中， $R^3$ 可以为 $C_1$ - $C_4$ 烷基基团。 $R^3$ 可以为 $C_1$ - $C_2$ 烷基基团。例如， $R^3$ 可以为甲基。

[0032] 在一些实施例中，A可以为 $C_2$ - $C_6$ 亚烷基基团。在一些实施例中，A可以为 $C_2$ - $C_4$ 亚烷基基团。例如，A可以为 $C_2$ 亚烷基基团或者A可以为 $C_3$ 亚烷基基团。

[0033] 在一些实施例中，式I化合物可含有小于10个碳。在一些实施例中，式I化合物可含有4、5、6、7、8或9个碳原子。例如，式I化合物可含有4、5、6或7个碳原子。在一些实施例中，式I化合物可含有5或6个碳原子。在一些实施例中，当 $R^1$ 、 $R^2$ 和 $R^3$ 各自为甲基时，A不是 $C_2$ 。

[0034] 在一些实施例中，醚胺可以是N,N-二甲基甲氧基丙胺(DMMOPA)、N,N-二甲基甲氧基乙胺(DMMOEA)或其组合。



[0036] 本文所述的醚胺中和剂可具有小于约 $200^\circ\text{C}$  (在 $760\text{mm Hg}$ 下)的沸点。在一些实施例中，醚胺可具有小于约 $180^\circ\text{C}$ 的沸点。在一些实施例中，醚胺可具有约 $60^\circ\text{C}$ 至约 $200^\circ\text{C}$ 的沸点。在一些实施例中，醚胺可具有约 $70^\circ\text{C}$ 至约 $160^\circ\text{C}$ 的沸点。在一些实施例中，醚胺可具有约 $80^\circ\text{C}$ 至约 $140^\circ\text{C}$ 的沸点。

[0037] 本技术的组合物可包含广泛范围量的本文所述的醚胺中和剂。例如，按组合物的总重量计，组合物可包含约0.1重量%至约10重量%的醚胺。例如，组合物可包含约0.15重量%至约5重量%的醚胺，包括约0.2重量%至约3重量%、约0.2重量%至约2重量%或约0.5重量%至约2.5重量%。在一些实施例中，组合物可包含约0.1重量%、约0.15重量%、约0.2重量%、约0.3重量%、约0.4重量%、约0.5重量%、0.75重量%、约1重量%、约1.5重量%、约2重量%、约3重量%、约4重量%、约5重量%、约6重量%、约7重量%、约8重量%、约9重量%，或在前述值中的任何两个之间并且包括该任何两个值的范围。在一些实施例中，醚胺中和聚合物粘合剂上的至少约20%的酸官能团(例如，至少约30%、至少约40%或至少约50%)。在一些实施例中，醚胺中和聚合物粘合剂上约20%至约100%的酸官能团(例如约30%至约90%或约40%至约80%)。在一些实施例中，醚胺与聚合物粘合剂上的酸官能团的摩尔比可以为约1:5至约5:1(例如，约1:4至约2:1、约1:3至约2:1、或约1:2至约1:1)。

[0038] 在一些实施例中,该组合物是水性基涂料(例如,油漆)。在一些实施例中,组合物可以是水性分散体或乳液。有时,聚合物粘合剂树脂可以是水可稀释性、水可分散性聚合物或乳液聚合物。粘合剂包括聚合物如聚丙烯酸酯(例如,丙烯酸聚合物,包括丙烯酸多元醇、乙烯基-丙烯酸共聚物、丙烯酸-叔碳酸乙烯酯共聚物和苯乙烯-丙烯酸共聚物)、聚叔碳酸乙烯酯、聚乙烯-乙酸乙烯酯、聚酯(例如,聚酯多元醇和含一种或多种烯烃的聚酯聚合物),或其两种或更多种的组合。粘合剂树脂在本技术的制剂中的量可以是在油漆和涂料制剂中常规使用的量,其可以随具体的油漆制剂的期望光泽度/光泽范围以及固体浓度而在大范围内变化。

[0039] 本技术的组合物包含水。当制备和/或施用涂料组合物时,水可以用作溶剂和/或稀释剂。在一些实施例中,组合物可包含至少约20重量%的水、至少约25重量%的水、至少约30重量%的水、至少约35重量%的水、至少约40重量%的水、至少约45重量%的水、至少约50重量%的水、至少约55重量%的水、至少约60重量%的水,或在前述值中的任何两个之间并且包括该任何两个值的范围。在一些实施例中,组合物可包含约20重量%至约99重量%、约35重量%至约97重量%、约45重量%至约95重量%、约50重量%至约93重量%的水,或在前述值中的任何两个之间并且包括该任何两个值的范围。在一些实施例中,组合物可包含约20重量%至约80重量%的水。

[0040] 在一些实施例中,本技术的粘合剂通过物理聚结形成膜。在一些实施例中,本技术的粘合剂通过化学固化形成膜。可以将交联剂添加到组合物中,或者可以是来自环境的氧气(例如,醇酸粘合剂)。在一些实施例中,本技术的粘合剂通过物理聚结和化学固化两种方式形成膜。

[0041] 本文所用的聚合物粘合剂包括酸官能团,例如羧基、磺酰基、膦酰基和/或磷酸基团。在一些实施例中,酸官能团是羧基基团。在一些实施例中,聚合物粘合剂可具有约2至约200mg KOH/g的酸值。在一些实施例中,聚合物粘合剂可以具有约5至约150mg KOH/g或约10至约100mg KOH/g的酸值。

[0042] 在一些实施例中,粘合剂可包括聚丙烯酸酯、聚酯或其两种或更多种的组合。在一些实施例中,用交联剂(例如,氨基交联剂)使聚合物粘合剂交联。在一些实施例中,粘合剂可以包括聚酯。在一些实施例中,粘合剂可以包括醇酸粘合剂。在一些实施例中,粘合剂可包括聚丙烯酸酯、聚叔碳酸乙烯酯、聚乙烯-乙酸乙烯酯或其组合。聚丙烯酸酯可以是均聚物或共聚物。聚丙烯酸酯的示例性共聚物包括聚丙烯酸乙烯酯、聚叔碳酸乙烯酯-丙烯酸酯,聚丙烯酸苯乙烯酯,或其两种或更多种的组合。在一些实施例中,粘合剂可以是胶乳粘合剂。本文提供的粘合剂可以在组合物中单独使用或可以作为简单的共混物或作为混合型共聚物组合使用。

[0043] 粘合剂可以包含具有活性氢的官能团(例如,羟基、羧基、硫醇等),其可以与交联剂交联以形成交联,例如但不限于酯、醚、硫酯和/或硫醚等。因此,聚合物粘合剂可以包含一种或多种具有至少一个氨基反应性官能团的化合物。在一些实施例中,粘合剂可具有一个或多个官能团,包括但不限于羟基基团。聚合物粘合剂可包含其他官能团,包括非离子官能团。在一些实施例中,组合物可以包含一种或多种乳化剂。在一些实施例中,粘合剂可以基本上不含具有活性氢的官能团(例如,羟基、羧基、硫醇等)。在一些实施例中,粘合剂可以是不饱和的,使得可以发生不饱和位点的交联。在一些实施例中,这种交联可以通过金属干

燥剂和/或非金属干燥剂促进剂催化。

[0044] 在一些实施例中,组合物可以包含交联剂、催化剂或其组合。在一些实施例中,组合物可以包含氨基交联剂,例如本文所述的三聚氰胺树脂。催化剂包括弱有机或无机酸催化剂,例如对甲苯磺酸(“p-TSA”)、CYCAT®4040、马来酸、柠檬酸、磷酸或烷基磷酸。

[0045] 在一些实施例中,组合物可进一步包含一种或多种其他中和剂(例如,氢氧化物、胺、氨和碳酸酯)。制剂中通常包含中和剂以将pH提高至所需值,例如至7、8、9、10、11、12、13或在前述值中的任何两个之间并且包括该任何两个值的范围。在一些实施例中,组合物可具有约7至约13或约7至约10的pH范围。

[0046] 本技术的粘合剂可以通过很多方法来制备。例如,粘合剂可以在有机相中或在熔融中制备,然后将其转化为水,还可以通过乳液聚合或本领域技术人员已知的任何其他方法来制备粘合剂树脂。

[0047] 在另一方面,该技术提供了例如用于不同涂料应用中的油漆和涂料,例如住宅和/或工业涂料应用、建筑涂料应用、汽车涂料应用、户外家具涂料应用、房屋的外部 and 内部以及以及其他建筑物。

[0048] 所述油漆或涂料组合物除了包含粘合剂、式I的醚胺化合物和水以外,还可以包含一种或多种颜料、一种或多种助溶剂或其组合。组合物中可包含其他成分/添加剂,包括但不限于聚结剂、流平剂和表面活性剂、增稠剂(例如,交联的多元羧酸或聚氨酯)、流变改性剂(例如,高度分散的硅酸或聚合的脲化合物)、缓蚀剂、消泡剂、润湿剂、分散剂、其他中和剂(即碱)、杀生物剂,基于(甲基)丙烯酸均聚物或硅油的流动控制剂,或其两种或更多种的组合。这种成分可以为组合物和/或膜提供特定的性质,例如抗霉性、消泡性、光稳定性和/或在施用期间的良好流动性和流平性。例如,组合物可以包含一种或多种选自以下组成的群组的成分/添加剂:流平剂、表面活性剂、增稠剂、流变改性剂、助溶剂、缓蚀剂、消泡剂、助分散剂、另外的中和剂和杀生物剂。可以以本领域技术人员熟悉的通常量添加添加剂。

[0049] 载体是其中溶解、分散和/或悬浮有组合物材料的溶剂。在本技术的组合物中,载体是水,尽管可以使用其他基于水的溶液,例如水-醇混合物等。在已经考虑了所有其他成分之后,水性载体通常构成组合物的其余部分。在一些实施例中,组合物可以包含助溶剂,例如有机溶剂。例如,助溶剂可以是醇(例如,甲醇、乙醇或异丙醇)、二醇醚如乙二醇、二乙二醇和/或丙二醇(例如,丙二醇C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基醚、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷氧基乙醇如丁氧基乙醇)、杂环如内酯(例如,N-甲基-2-吡咯烷酮)、甘油或其组合。助溶剂有时存在于组合物中以帮助成膜、抵抗冻结和/或增强刷涂性能,例如通过增加开放时间。开放时间是在将涂料施用于基材上之后所述涂料保持可加工的时间。开放时间允许在超覆处重新涂刷或“熔融”新施用的涂料,而不会在最终干燥的涂料中引起刷痕、光泽度下降或超覆线。超覆是基材上的区域,其中将额外的涂料施用于先前已涂覆但仍湿润的相邻基材区域的一部分上。在一些实施例中,按总组合物计,组合物可包含不超过约15重量%的助溶剂(例如1至15重量%)。可替代地,组合物可包含不超过约10重量%的助溶剂或不超过约5重量%的助溶剂(例如1至10或1至5重量%)。

[0050] 添加流平剂以改变表面张力并改善润湿性。流平剂是表面活性剂的一个子集,用于确保组合物流出并完全润湿要涂覆的表面。组合物与表面之间的接触角减小导致更好的流平性,并且更好的表面润湿允许组合物与物理聚结和/或化学固化的膜更好的附着。表面

活性剂作为颜料研磨操作的研磨助剂也是重要的。

[0051] 增稠剂用于获得适当配制和施用组合物所需的期望粘度。一种通用类型的增稠剂在本领域中由术语“缔合剂”指代。之所以称为缔合型增稠剂,是因为据信它们增稠的机理涉及增稠剂分子中的疏水部分之间和/或增稠剂分子中的疏水部分与其他疏水表面之间的疏水缔合。一种类型的常用缔合型增稠剂具有由一个或多个聚合的氧化烯单元(典型地为聚环氧乙烷或聚环氧丙烷)的嵌段构成的聚合骨架,和连接至骨架或在骨架内的疏水性基团。另一类常用的缔合型增稠剂利用纤维素骨架,其具有连接至骨架的疏水性基团。这两种类型的缔合型增稠剂均可以表征为聚醚增稠剂,因为它们都具有包含醚键的骨架。已知的聚醚缔合型增稠剂是非离子增稠剂,其在水性体系中的增稠效率基本上不受pH影响。其他增稠剂也可以包含在组合物中,例如美国专利第7,741,402号中描述的那些,该专利通过引用并入本文。

[0052] 可以添加流变改性剂以增稠组合物并增加其屈服应力,从而允许在混合时在树脂中形成稳定的颜料悬浮液。还添加流变改性剂以优化组合物的应用性能。添加颜料分散剂以产生颜料的稳定分散体。颜料分散剂通过机械和静电方式与颜料颗粒直接相互作用而起作用。流变改性剂通过增加水树脂体系的屈服应力而起作用。

[0053] 缓蚀剂和闪锈抑制剂抑制有色腐蚀产物从涂覆的金属物体(例如,干式墙上裸露的钉头)的表面迁移到涂料表面。另外,可以添加防锈剂以防止涂料储存期间铁合金罐的腐蚀。

[0054] 加入杀生物剂和防霉剂以控制组合物中和/或膜中的微生物生长。微生物可定殖,导致丝状生长、难闻的气味以及功能性涂料成分的选择性消耗。仅添加一些杀生物剂来控制组合物储存期间的微生物(所谓的罐内杀生物剂),而加入其他杀生物剂以赋予聚结/固化膜生物稳定性(所谓的干膜杀生物剂)。一些杀生物剂可以防止罐内和干膜生物生长。典型的杀生物剂包括异噻唑啉酮类,例如5-氯-2-甲基-4-异噻唑啉-3-酮;苯并异噻唑啉酮;三嗪类,例如六氢-1,3,5-三-2-羟乙基-s-三嗪;1-(3-氯烯丙基)-3,5,7-三氮杂-1-氮鎓金刚烷氯化物(DOWICIL®75);吡硫鎓锌;戊二醛;布罗波尔和酚醛类。

[0055] 消泡剂是特殊类型的表面活性剂,其在制造时、在摇动或搅拌时以及在施用于表面时具有降低搅拌的涂料组合物的起泡性的作用。消泡剂可以商购,商标名为,例如,FOAMASTER®、ADVANTAGE® 1512和BYK® 1650。

[0056] 尽管本组合物可以在没有颜料的情况下使用(作为透明涂层),但是可以包含颜料来为最终涂覆的材料提供遮盖力和期望的颜色,并且还可以用于为油漆或涂料提供体积。用于油漆和涂料的所有有机或无机类型的颜色和/或赋予特殊效果的颜料均适合使用。如本文所用,“着色剂”包括染料、颜料和预分散体等。着色剂是提供颜色的颜料。着色剂包括红色、白色、蓝色、黑色和黄色。如本文所用,“颜料”是指悬浮在介质中的细磨的不溶材料,其通过波长选择性吸收改变反射或透射的光的颜色。颜料典型具有高着色力性质,并且在环境温度下稳定为固体形式。颜料可以是天然或合成产品。虽然最终用途的油漆或涂料中可能存在多种颜料,但也可以仅使用白色颜料如氧化钛,也可以与体质颜料结合使用。组合物中可任选地包含各种颜色的任何其他期望颜料(包括更多的白色颜料)。实例包括颜色如黄色、品红色和青色。如作为黑色着色剂的炭黑和使用黄色/品红色/青色着色剂调色为黑色的着色剂。着色剂可以单独,在混合物中或以固溶体形式使用。在各种实施例中,可以以

未加工的颜料、经处理的颜料、预研磨的颜料、颜料粉末、颜料滤饼、颜料母料、回收的颜料以及固体或液体颜料预分散体的形式提供颜料。如本文所用，未加工的颜料是未对其表面施加湿处理例如以在表面上沉积各种涂料的颜料颗粒。未加工的颜料和经处理的颜料在PCT公开号W0 2005/095277和美国专利申请公开第20060078485号中进一步讨论，其相关部分通过引用并入本文。相反，经处理的颜料可能已经进行了湿处理，以便在颗粒表面上提供金属氧化物涂料。金属氧化物涂料的实例包括氧化铝、二氧化硅和氧化锆。回收的颜料也可以用作起始颜料颗粒，其中回收的颜料是湿处理后的的颜料，其品质不足以作为涂覆颜料出售。示例性的着色剂颗粒包括但不限于颜料如黄色着色剂、缩合的偶氮化合物为典型的化合物、异吲哚酮化合物、蒽醌化合物、偶氮金属络合物次甲基化合物和烯丙基酰胺化合物作为颜料。作为品红色着色剂，可以使用缩合的偶氮化合物、二酮吡咯并吡咯化合物、蒽醌、喹吡啶酮化合物、碱性染料色淀化合物、萘酚化合物、苯并咪唑酮化合物、硫代靛蓝化合物和二萘嵌苯化合物。作为青色着色剂，可以使用铜酞菁化合物及其衍生物、蒽醌化合物、碱性染料色淀化合物等。

[0057] 颜料的其他实例可包括但不限于二氧化钛、高岭土、煅烧高岭土、炭黑、氧化铁黑、氧化铁黄、氧化铁红、氧化铁棕、有机红色颜料包括喹吡啶酮红和金属化和非金属化的偶氮红(例如，立索尔、立索尔宝红、甲苯胺红、萘酚红)、酞菁蓝、酞菁绿、单或联苯胺黄、苯并咪唑酮黄、杂环黄、喹吡啶酮品红、喹吡啶酮紫等，以及其任何组合。在一些实施例中，颜料选自自由以下组成的群组：二氧化钛、粘土、二氧化硅、硅藻土二氧化硅、碳酸钙、滑石、氧化锌、云母、铁丹、汉萨黄、酞菁蓝和土黄。

[0058] 在一些实施例中，颜料可以是特殊效果颜料。特殊效果颜料的实例是例如来自铝或铜的金属颜料，干涉颜料，例如涂覆有二氧化钛的铝，涂覆的云母，石墨效果颜料和氧化铁薄片。某些特殊效果的颜料可能是抑制剂和/或体质颜料。抑制剂如防锈剂是几乎没有腐蚀作用的颜料。例如，金属颜料通常用于保护金属表面免受腐蚀。非限制性示例性抑制剂颜料包括锌、铬酸盐、磷酸盐和硼酸盐基颜料。典型地，将体质颜料添加到油漆和涂料中，以降低制剂成本。它们也可以用于改变粘度、沉降稳定性和/或膜强度。通常，体质颜料呈现白色并且具有与常用粘合剂相似的折射率。非限制性示例性体质颜料包括粘土、二氧化硅和云母。

[0059] 在一些实施例中，按组合物的总重量计，着色剂(例如，颜料)的量可以为约10重量%至约75重量%，(例如，约10重量%、约20重量%、约30重量%、约40重量%、约70重量%或在前述值中的任何两个之间并且包括该任何两个值的范围，例如约15重量%至约55重量%)。

[0060] 在一些实施例中，本组合物可包含填料。填料的非限制性实例是二氧化硅、硫酸钡、滑石、碳酸钙、硅酸铝和硅酸镁。

[0061] 本文所述的组合物可以通过常规施用方法施用，例如通过辊涂、刷涂、浸涂或喷涂而施用到任何期望的未涂覆或预涂覆的基材上。待用组合物涂覆的这种结构的表面可以包括混凝土、木材、金属、塑料、玻璃、干式墙等。施用后，取决于组合物，可在环境温度或升高的温度(例如，约25°C至约300°C，包括约50°C至约180°C)下进行固化或干燥/凝聚。

[0062] 本文所述的组合物是成膜组合物。衍生自所述组合物的膜可以具有任何厚度；例如，这种膜的厚度可以在0.1 $\mu\text{m}$ 至10mm；或者可替代地，1 $\mu\text{m}$ 至1000 $\mu\text{m}$ ；或者可替代地，5 $\mu\text{m}$ 至

500 $\mu\text{m}$ ;或者可替代地,10至100 $\mu\text{m}$ ;或者可替代地,10 $\mu\text{m}$ 至80 $\mu\text{m}$ ;或者可替代地,10至50 $\mu\text{m}$ 范围内。

[0063] 在一些实施例中,组合物可以在范围为约0 $^{\circ}\text{C}$ 至约300 $^{\circ}\text{C}$ 的温度下固化或物理聚结。在一些实施例中,组合物可以在至少约80 $^{\circ}\text{C}$ 的温度下固化。在一些实施例中,组合物可以在范围为约80 $^{\circ}\text{C}$ 至约180 $^{\circ}\text{C}$ 的温度下固化。例如,组合物可以在约85 $^{\circ}\text{C}$ 、90 $^{\circ}\text{C}$ 、95 $^{\circ}\text{C}$ 、100 $^{\circ}\text{C}$ 、105 $^{\circ}\text{C}$ 、110 $^{\circ}\text{C}$ 、120 $^{\circ}\text{C}$ 、130 $^{\circ}\text{C}$ 、140 $^{\circ}\text{C}$ 、150 $^{\circ}\text{C}$ 、160 $^{\circ}\text{C}$ 、170 $^{\circ}\text{C}$ 下,或在前述值中的任何两个之间并且包括该任何两个值的范围下固化。在一些实施例中,组合物可以在至少约5 $^{\circ}\text{C}$ 的温度下固化或物理聚结。在一些实施例中,温度可以是至少约10 $^{\circ}\text{C}$ 。在一些实施例中,温度可以是至少约15 $^{\circ}\text{C}$ 。例如,该组合物可以在约室温下固化或物理聚结。在一些实施例中,组合物可以化学固化至少约10秒、至少约1分钟、至少约5分钟、至少约10分钟或至少约20分钟。例如,组合物可以固化约1分钟至约150分钟、约10分钟至约45分钟、约30分钟至约60分钟或约20分钟至约120分钟。在一些实施例中,组合物可以在约60分钟后、约5小时后、约10小时后、约15小时后或约1天后物理聚结。例如,组合物可以在约60分钟至约1周、约5小时至约12天、约10小时至约10天、或约1天至约7天后物理聚结。

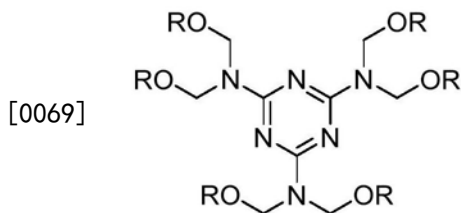
#### [0064] 氨基固化的粘合剂

[0065] 在一方面,本技术提供了一种组合物,其包含聚合物粘合剂树脂,如本文所述的式I的醚胺和水,其中所述聚合物粘合剂树脂包含酸官能团,所述酸官能团的至少一部分被所述醚胺中和,使得聚合物粘合剂树脂溶解或分散在水中,条件是所述聚合物粘合剂树脂不是聚氨酯。在一些实施例中,聚合物粘合剂树脂包括本领域技术人员已知的任何氨基可固化的粘合剂。在一些实施例中,聚合物粘合剂树脂包括聚酯和/或聚丙烯酸酯。在一些实施例中,聚酯可以被至少两个或更多个羟基取代(即,聚酯多元醇)。在一些实施例中,聚丙烯酸酯可以被至少两个或更多个羟基取代(即,丙烯酸多元醇)。在一些实施例中,组合物可以进一步包含氨基交联剂。在一些实施例中,聚合物粘合剂树脂可包括聚酯和/或聚丙烯酸酯与氨基交联剂的反应产物。

[0066] 在一些实施例中,按组合物的总重量计,组合物可以包含约10重量%至约80重量%的聚合物粘合剂。例如,组合物可包含约15重量%至约60重量%或约20重量%至约50重量%的聚合物粘合剂。在一些实施例中,按组合物的总重量计,组合物可以具有约10重量%至约85重量%的固体含量。例如,组合物可以具有约25重量%至约80重量%或约35重量%至约75重量%的固体含量。

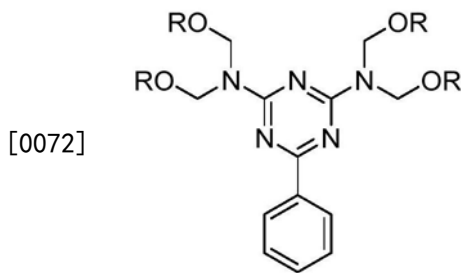
[0067] 氨基交联剂可以使本文所述的聚酯或聚丙烯酸酯交联。在一些实施例中,按聚合物粘合剂树脂的重量计,组合物可包含约5重量%至约50重量%或约10重量%至约30重量%的氨基交联剂。在一些实施例中,氨基交联剂可以是氨基树脂。在一些实施例中,氨基树脂可包括基于三聚氰胺的树脂、基于苯三聚氰二胺的树脂、基于脲的树脂、基于甘脲的树脂或其两种或更多种的组合。合适的氨基交联剂的实例可包括以下中的一种或多种:

[0068] 基于三聚氰胺的树脂:



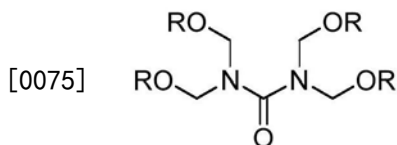
[0070] 其中R在每次出现时分别选自H和C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>烷基基团。在一些实施例中,R在每次出现时分别选自H和C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基基团。在一些实施例中,R在每次出现时是H和C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基基团的组合。例如,R可以是CH<sub>3</sub> (Cymel® 300、301、303)、CH<sub>3</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (Cymel® 1116)、CH<sub>3</sub>、C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> (Cymel® 1130、1133)、C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> (Cymel® 1156) 或CH<sub>3</sub>、H (Cymel® 370、373、380、385) (可从Palmer Holland获得)。在一些实施例中,R为H和CH<sub>3</sub>的组合 (Cymel 325)。在一些实施例中,R为CH<sub>3</sub> (Cymel 303)。在一些实施例中,基于三聚氰胺的树脂可以选自由以下组成的群组:三聚氰胺-甲醛树脂、醇化的三聚氰胺-甲醛树脂以及其组合。在一些实施例中,三聚氰胺树脂可以是甲基化的三聚氰胺树脂。

[0071] 基于苯三聚氰二胺的树脂:



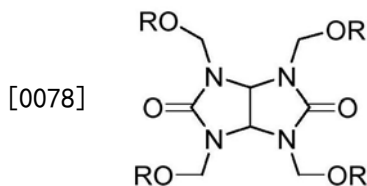
[0073] 其中R为CH<sub>3</sub>、C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> (Cymel® 1123)。

[0074] 基于脲的树脂:



[0076] 其中R为CH<sub>3</sub>、H (Beetle™ 60、Beetle™ 65) 或C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> (Beetle™ 80)。

[0077] 基于甘脲的树脂:



[0079] 其中R为CH<sub>3</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (Cymel® 1171) 或C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> (Cymel® 1170)。

[0080] 在一些实施例中,聚合物粘合剂树脂可包含一个或多个官能团,包括但不限于羟基和/或羧基基团。在一些实施例中,聚合物粘合剂树脂可包括选自羟基、硫醇和氨基基团的可固化官能团。在一些实施例中,粘合剂可以是水可稀释性粘合剂。在一些实施例中,粘合剂可以是分散体。在一些实施例中,组合物可以是分散体或乳液。

[0081] 在一些实施例中,聚合物粘合剂树脂可具有约600g/mol至约300,000g/mol的数均

摩尔质量( $M_n$ )。例如,聚丙烯酸酯聚合物粘合剂树脂可具有约950g/mol至约250,000g/mol、约900g/mol至约200,000g/mol、约800g/mol至约150,000g/mol、约1100g/mol至约150,000g/mol或约1100g/mol至约50,000g/mol的 $M_n$ 。在一些实施例中,聚酯聚合物粘合剂可具有约500g/mol至约20,000g/mol、约600g/mol至约18,000g/mol、约800g/mol至约15,000g/mol、约1000g/mol至约12,000g/mol或约1100g/mol至约10,000g/mol的 $M_n$ 。

[0082] 在一些实施例中,聚丙烯酸酯可具有约10至约100mg KOH/g,包括约12至约75mg KOH/g或约15至约50mg KOH/g的酸值。在一些实施例中,聚丙烯酸酯可具有约40至约400mg KOH/g,包括约50至约300mg KOH/g或约60至约250mg KOH/g的羟值。在一些实施例中,聚丙烯酸酯可具有约10至约100mg KOH/g的酸值和/或约40至约400mg KOH/g的羟值。例如,聚丙烯酸酯可以是Acrylmac<sup>TM</sup> WR232(可从Polynt Composites USA获得)和/或Paraloid<sup>TM</sup> WR-97(可从Dow Coating Materials获得)。

[0083] 在一些实施例中,聚酯可具有约10至约150mg KOH/g,包括约12至约75mg KOH/g或约15至约50mg KOH/g的酸值。在一些实施例中,聚酯可具有约40至约400mg KOH/g,包括约45至约300mg KOH/g或约50至约200mg KOH/g的羟值。在一些实施例中,聚酯可具有约10至约150mg KOH/g的酸值和/或约40至约400mg KOH/g的羟值。例如,聚酯可以是Polymac WR 72-7203(可从Polynt Composites USA获得)。

[0084] 在一些实施例中,聚丙烯酸酯聚合物粘合剂可以通过可聚合的烯属不饱和单体的自由基聚合来制备,任选地,在低聚或聚合的聚酯和/或聚氨酯树脂的存在下。除了至少一个烯属双键之外,这种单体还含有其他官能团。其他官能团可以是例如脲、羟基、羧基、磺酸、硅烷、胺、酰胺、乙酰乙酸酯、磷酸、膦酸、杂环和/或环氧基。

[0085] 具有羟基基团的烯属不饱和单体可以用于将羟基基团引入聚丙烯酸酯聚合物粘合剂中。合适的羟基官能不饱和单体是例如具有伯或仲羟基基团的 $\alpha, \beta$ -烯属不饱和单羧酸的羟烷基酯。非限制性实例包括丙烯酸、甲基丙烯酸、巴豆酸、马来酸、富马酸、衣康酸和/或异巴豆酸的羟烷基酯。在一些实施例中,羟基官能的不饱和单体可以包括(甲基)丙烯酸的羟烷基酯。也可以使用具有羟基基团的其他烯属不饱和单体。在一些实施例中,聚丙烯酸酯可包括丙烯酸或其酯和/或甲基丙烯酸或其酯的聚合单体。在一些实施例中,聚丙烯酸酯可包括(甲基)丙烯酸酯的聚合单体。

[0086] 羧基官能的烯属不饱和单体可用于将羧基基团引入聚丙烯酸酯聚合物粘合剂中。合适的烯属不饱和羧酸的非限制性实例包括丙烯酸、甲基丙烯酸、巴豆酸和异巴豆酸、衣康酸、马来酸、富马酸和双官能酸的半酯。在一些实施例中,烯属不饱和羧酸可包括丙烯酸和/或甲基丙烯酸。

[0087] 可以使用的其他不饱和单体包括烯属不饱和羧酸如(甲基)丙烯酸的脂族酯、乙烯基酯和/或乙烯基芳族烃如苯乙烯。也可以使用包括其他官能团的其他另外的不饱和单体。

[0088] 在一些实施例中,聚酯可包括多元醇和多元羧酸的反应产物。聚酯可以是饱和的或不饱和的,并且它们可以任选地被脂肪酸改性,或在低聚或丙烯酸聚合物和/或聚氨酯树脂的存在下聚合。在一些实施例中,可以使用已知方法通过从多元羧酸和多元醇中除去水来生产聚酯。多元醇包括亚烷基二醇和二元醇;一元羧酸和多元羧酸或其酸酐,例如二羧酸和/或三羧酸或三羧酸酐。在一些实施例中,除了羟基官能团之外或代替羟基官能团,聚酯还可具有硫醇官能团。

[0089] 有用的多元醇的实例包括三元醇和四元醇,例如三羟甲基丙烷、三羟乙基丙烷、三羟甲基乙烷、甘油、季戊四醇、三(羟乙基)异氰脲酸酯,和二元醇和二醇,包括乙二醇、丙二醇、1,4-丁二醇、1,3-丁二醇、新戊二醇、二乙二醇、二丙二醇、1,6-己二醇、1,4-环己烷二甲醇、Esterdiol 204(Union Carbide的商标)和1,3-丙二醇。

[0090] 在一些实施例中,多元醇可以具有低分子量(<500g/mol)。非限制性多元醇包括乙二醇、丙二醇、二乙二醇、三乙二醇、四乙二醇、五乙二醇、六乙二醇、七乙二醇、八乙二醇、九乙二醇、十乙二醇、新戊二醇、丙三醇、1,3-丙二醇、2,4-二甲基-2-乙基-己烷-1,3-二醇、2,2-二甲基-1,2-丙二醇、2-乙基-2-丁基-1,3-丙二醇、2-乙基-2-异丁基-1,3-丙二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、2,2,4-四甲基-1,6-己二醇、硫代二乙二醇、1,2-环己烷二甲醇、1,3-环己烷二甲醇、1,4-环己烷二甲醇、2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇、2,2,4-四甲基-1,3-环丁二醇、对苯二甲醇、羟基特戊酸新戊二醇单酯、1,10-癸二醇、氢化双酚A、三羟甲基丙烷、三羟甲基乙烷、季戊四醇、赤藓糖醇、苏糖醇、二季戊四醇、山梨糖醇、甘露糖醇、甘油、偏苯三甲酸酐、均苯四甲酸二酐、二羟甲基丙酸以及其两种或更多种的组合。在一些实施例中,多元醇可包括三羟甲基乙烷、季戊四醇、赤藓糖醇、苏糖醇、二季戊四醇、山梨糖醇、甘油、偏苯三甲酸酐、均苯四甲酸二酐、二羟甲基丙酸和/或三羟甲基丙烷。例如,多元醇可以是三羟甲基丙烷、甘油或季戊四醇。在一些实施例中,多元醇可包括乙二醇、二乙二醇、新戊二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇、丙三醇、季戊四醇、山梨糖醇或甘露糖醇。在一些实施例中,多元醇可包括二羟基烷酸和/或2,2-二羟甲基丙酸(DMPA)。在一些实施例中,多元醇可包括二羟基烷酸和/或2,2-二羟甲基丙酸(DMPA)。

[0091] 可以使用具有羧基基团的多元醇。在一些实施例中,多元羧酸可以是饱和多元羧酸(例如,饱和脂肪酸)。在一些实施例中,多元羧酸可以包括饱和多元羧酸,例如饱和脂肪酸。如本文所用,多元羧酸包括其酸酐或酯。在一些实施例中,多元羧酸可以是二羧酸。在一些实施例中,多元羧酸可包括以下中的一种或多种:蓖麻、棕榈、椰子油、合成的饱和脂肪酸(例如,Cardura)以及其酸酐和组合。

[0092] 在一些实施例中,可用于形成聚酯的多元羧酸和酸酐是芳族羧酸,例如间苯二甲酸、对苯二甲酸、邻苯二甲酸、邻苯二甲酸酐、二甲基对苯二甲酸、萘二甲酸、四氯邻苯二甲酸、对苯二甲酸二乙二醇酯、二苯甲酮二甲酸、偏苯三甲酸和偏苯三甲酸酐。可用于形成聚酯的典型的脂族羧酸包括己二酸、壬二酸和琥珀酸。

[0093] 在一些实施例中,粘合剂树脂可以是非干性醇酸树脂。在一些实施例中,粘合剂树脂可以是短油醇酸树脂,其中相对于基础聚酯聚合物或骨架链而言,干性油的百分比非常低。除非加热,否则这些涂料将不会风干或硬化。短油醇酸树脂与氨基/甲醛树脂一起用作最终金属产物的烤漆。

[0094] 在一些实施例中,组合物可以包含固化催化剂。在一些实施例中,催化剂可以是酸。催化剂包括弱有机或无机酸,例如磺酸(如对甲苯磺酸(“p-TSA”)或烷基苯磺酸,如CYCAT®4040(可从Palmer Holland获得))、马来酸、柠檬酸、磷酸、烷基磷酸、封闭的酸或其两种或更多种的组合。其他催化剂包括封闭的酸催化剂,包括封闭的对甲苯磺酸、封闭的十二烷基苯磺酸、封闭的二壬基萘二磺酸,其中封闭剂为胺,例如AMP、二甲基噁唑烷或N-甲基二乙醇胺或其他有机胺。在一些实施例中,催化剂可以是p-TSA。在一些实施例中,按组合物的总重量计,组合物可包含约0.1重量%至约2重量%的催化剂。例如,组合物可包含约

0.2重量%至约1重量%的催化剂或约0.4重量%至约0.6重量%的催化剂。

[0095] 除了上述酸催化剂以外,还可以使用烷基或芳基磷酸催化剂,例如丁基磷酸或苯基磷酸。可用于改善组合物固化速率的其它催化剂包括二月桂酸二丁基锡、二乙酸二丁基锡、二氯二丁基锡、二溴二丁基锡、三苯基硼、钛酸四异丙酯、三乙醇胺钛酸酯螯合物、二丁基二氧化锡、二辛酸二丁基锡、辛酸锡、钛酸铝、铝螯合物、锆螯合物和本领域技术人员已知的其它这种催化剂或其混合物。

[0096] 在一些实施例中,组合物可进一步包含一种或多种本文所述的另外的成分。

[0097] 在一些实施例中,组合物可以包含如本文所述量的水。在一些实施例中,按组合物的总重量计,组合物可包含至少约20重量%的水。例如,组合物可以包含约30重量%至约70重量%的水、约35重量%至约60重量%的水、或约40重量%至约50重量%的水。在一些实施例中,粘合剂可以溶解在水中。在其他实施例中,粘合剂可以分散在水中。

[0098] 在一些实施例中,组合物可以包含助溶剂,例如本文所述的有机溶剂。助溶剂可以源自粘合剂的制备,或者可以单独加入。合适的溶剂的实例是一元醇或多元醇(例如,甲醇、乙醇、包括异丙醇的丙醇、丁醇、己醇);二醇醚或酯(例如,各自具有 $C_1-C_6$ 烷基的二乙二醇二烷基醚和二丙二醇二烷基醚、乙氧基丙醇、丁基二醇);二醇(例如,乙二醇、丙二醇)和酮(例如,甲基乙基酮、丙酮、环己酮);N-甲基吡咯烷酮、N-乙基吡咯烷酮、芳族或脂族烃(例如,甲苯、二甲苯或直链或支链脂族 $C_6-C_{12}$ 烃)或其组合。优选水混溶性有机溶剂。在一些实施例中,助溶剂可以是丙二醇-单丙醚。在一些实施例中,按总组合物计,组合物可包含不超过约15重量%的助溶剂。例如,组合物可以包含不超过约10重量%的助溶剂。

[0099] 在一些实施例中,组合物可以基本上不含低分子量表面活性剂。在一些实施例中,组合物不含低分子量表面活性剂。在一些实施例中,组合物可基本上不含二甲基乙醇胺(DMEA)。在一些实施例中,组合物不含DMEA。

[0100] 在一些实施例中,组合物可以在至少约80°C的温度下化学固化。在一些实施例中,组合物可以在约80°C至约300°C,包括约100°C至约220°C的温度范围内化学固化。例如,组合物可以在约85°C、90°C、95°C、100°C、105°C、110°C、120°C、130°C、140°C、150°C、160°C、170°C、180°C或在前述值中的任何两个之间并且包括该任何两个值的范围下固化。在一些实施例中,组合物可以通过烘烤至少约10秒来化学固化。例如,可以将组合物烘烤约1分钟至约60分钟或约15分钟至约45分钟。本技术还提供了一种方法,其包括在这些温度下化学固化本文提供的组合物。

[0101] 在另一方面,本技术提供了一种包含化学固化的组合物的涂料。

[0102] 该组合物可以通过本领域技术人员公知的常规制造技术制造。典型地,组合物通过首先将聚合物粘合剂树脂与醚胺中和剂混合,然后加入并研磨颜料来制造。可以根据需要加入水以控制粘度。接着,可以加入氨基交联剂以及其它附加的任选成分(例如,催化剂)。最后,可以加入额外的水以调节组合物的固体和粘度。然而,对于透明涂层,在该过程中不加入颜料。

[0103] 金属干燥剂催化剂固化的粘合剂

[0104] 在一个方面,本技术提供了一种组合物,其包含聚合物粘合剂树脂、如本文所述的式I的醚胺和水,其中所述聚合物粘合剂树脂包含酸官能团,所述酸官能团的至少一部分被所述醚胺中和,使得所述聚合物粘合剂树脂溶解或分散在水中,条件是所述聚合物粘合剂

树脂不是聚氨酯。在一些实施例中，聚合物粘合剂树脂包含具有一个或多个烯基基团的聚酯。在一些实施例中，组合物可进一步包含金属干燥剂。在一些实施例中，组合物可包含非金属干燥剂促进剂。在一些实施例中，组合物可进一步包含金属干燥剂和非金属干燥剂促进剂。在一些实施例中，聚合物粘合剂树脂可包含多元醇、不饱和与饱和的多元羧酸和金属干燥剂的反应产物。

[0105] 在一些实施例中，聚合物粘合剂树脂可包含一个或多个官能团，包括但不限于羟基和/或羧基基团。在其它实施例中，聚合物粘合剂树脂可基本上不含选自羟基、硫醇和氨基基团的可固化官能团。

[0106] 在一些实施例中，按组合物的总重量计，组合物可包含约10重量%至约75重量%的聚合物粘合剂。例如，组合物可包含约15重量%至约65重量%或约20重量%至约60重量%的聚合物粘合剂。在一些实施例中，按组合物的总重量计，组合物可以具有约10重量%至约85重量%的固体含量。例如，组合物可以具有约25重量%至约80重量%或约35重量%至约75重量%的固体含量。

[0107] 在一些实施例中，粘合剂可以是醇酸粘合剂。醇酸树脂是多羟基醇（即多元醇）和多元羧酸与各种长链不饱和脂肪油以不同比例化学结合的聚酯。存在两种类型的醇酸树脂：(1) 干性（包括半干性）和(2) 非干性醇酸树脂。干性树脂（由多不饱和脂肪酸衍生的甘油三酯）通常由植物和植物油如亚麻子油衍生。这些干性醇酸树脂在空气中化学固化。涂料的干燥速度和性质取决于所用的干性油的量和类型（多不饱和油越多意味着在空气中反应越快）和金属干燥剂（即油干燥剂）的使用。在一些实施例中，金属干燥剂可以是金属盐。这些金属络合物催化不饱和位点的交联。在一些实施例中，粘合剂可以是干性（包括半干性）醇酸树脂。

[0108] 在一些实施例中，多元羧酸可以包括不饱和与饱和多元羧酸，例如不饱和脂肪酸和饱和脂肪酸。如本文所用，多元羧酸包括其酸酐或酯，如果它们存在的话。在一些实施例中，多元羧酸可以是二羧酸。在一些实施例中，多元羧酸可以包括以下中的一种或多种：邻苯二甲酸、马来酸、富马酸、间苯二甲酸、琥珀酸、己二酸、壬二酸和癸二酸、对苯二甲酸、四氯邻苯二甲酸酐、四氢邻苯二甲酸酐、十二烷二酸、癸二酸、壬二酸、1,4-环己烷二甲酸、1,3-环己烷二甲酸、2,6-萘二甲酸、戊二酸、偏苯三甲酸酐、柠檬酸、均苯四甲酸二酐、均苯三甲酸、磺基间苯二甲酸钠。任选地，可以使用单羧酸，包括但不限于苯甲酸。

[0109] 多羟基醇可以包括但不限于以下组分：例如乙二醇、丙二醇、二乙二醇、三乙二醇、四乙二醇、五乙二醇、六乙二醇、七乙二醇、八乙二醇、九乙二醇、十乙二醇、新戊二醇、丙三醇、1,3-丙二醇、2,4-二甲基-2-乙基-己烷-1,3-二醇、2,2-二甲基-1,2-丙二醇、2-乙基-2-丁基-1,3-丙二醇、2-乙基-2-异丁基-1,3-丙二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、2,2,4-四甲基-1,6-己二醇、硫代二乙二醇、1,2-环己烷二甲醇、1,3-环己烷二甲醇、1,4-环己烷二甲醇、2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇、2,2,4-四甲基-1,3-环丁二醇、对苯二甲醇、羟基特戊酸新戊二醇单酯、1,10-癸二醇、氢化双酚A、三羟甲基丙烷、三羟甲基乙烷、季戊四醇、赤藓糖醇、蔗糖醇、二季戊四醇、山梨糖醇、甘露糖醇。在一些实施例中，多羟基醇可以包括另外的官能团，例如羧基基团。

[0110] 在一些实施例中，粘合剂树脂还可包含干性油、半干性油或其组合。醇酸粘合剂的长链不饱和脂肪油（即干性油）的典型来源可以包括但不限于椰子油、亚麻子油、桐油、向日

葵油、棉籽油、红花油、核桃油、大豆油、鱼油、玉米油、caser油、D.C.O. (由脱水蓖麻油制得, 其产生半干性共轭油/脂肪酸) 和妥尔油 (来自纸浆和造纸的树脂油副产物)。非干性树脂由蓖麻油、棕榈油、椰子油和Cardura (一种合成脂肪叔碳酸, 来自Shell) 制成。合适的醇酸树脂进一步公开在通过引用并入本文的《醇酸树脂 (Alkyd Resins) 》, 第1-18页, Jones, N. Frank, 涂料研究所, 东密歇根大学, Ypsilanti, Mich. 48197, USA, 2005, Wiley-VCH Verlag GmbH&Co. KgaA, Weinheim 10.1002/14356007.a01\_409中。

[0111] 除了一定量的与脂肪酸、脂肪酸酯或天然存在的部分皂化油反应的多羟基醇之外, 额外量的多元醇或其它支化剂如多元羧酸可用于增加醇酸树脂的分子量和支化, 并且可以选自三羟甲基乙烷、季戊四醇、赤藓糖醇、苏糖醇、二季戊四醇、山梨糖醇、甘油、偏苯三甲酸酐、均苯四甲酸二酐、二羟甲基丙酸和三羟甲基丙烷。

[0112] 合适的金属干燥剂的实例包括含金属化合物, 例如含钴、镉、锰、钙、锌、铜、钡、钒、铈、铁、钾、铈、铝、铋、锂的化合物, 或其两种或更多种的组合。在一些实施例中, 金属干燥剂可以包含钴和/或锰。合适的非金属干燥剂促进剂的实例包括8-羟基喹啉、喹啉、水杨醛肟、吡啶-2-甲醛肟、乙酰丙酮烯胺、2-2'-联吡啶、乙二胺、丙二胺、吡啶、邻乙烯基吡啶、邻氨基吡啶、苯胺、邻苯二胺、邻甲苯胺、 $\alpha$ -萘胺、邻菲咯啉、二丙胺、二戊胺、丙烯腈、琥珀腈、邻甲苯腈、邻甲苯酰胺、吡咯、苯并咪唑、苯并三唑、苯甲酮、苯甲酮、甲基丙烯酸酯或其两种或更多种的组合。在一些实施例中, 按醇酸聚合物粘合剂树脂计, 组合物可包含约0.0002重量%至约1.0重量%的金属干燥剂和/或非金属干燥剂促进剂。例如, 所述组合物可包含约0.0003重量%至约0.75重量%或约0.0005重量%至约0.5重量%的金属催干剂和/或非金属催干剂促进剂。在一些实施例中, 组合物可以包含Oxi-Coat (OMG Fe基干燥剂) 以及Co Hydro-Cure II、Dri-RX HF和Zr Hydro-CEM的组合, 以产生具有改进性能概况的涂料。

[0113] 在一些实施例中, 聚合物粘合剂树脂可具有约800g/mol至约50,000g/mol的数均分子量 ( $M_n$ )。例如, 聚合物粘合剂树脂可具有约900g/mol至约30,000g/mol或约1000g/mol至约20,000g/mol的  $M_n$ 。

[0114] 在一些实施例中, 聚合物粘合剂树脂具有约10至约200mg KOH/g的酸值。例如, 聚合物粘合剂树脂可以具有约15mg至约150mg KOH/g或约20至约100mg KOH/g的酸值。

[0115] 在一些实施例中, 组合物可进一步包含一种或多种本文所述的附加成分/添加剂, 包括但不限于一种或多种颜料、流平剂、表面活性剂、增稠剂、流变改性剂、助溶剂、缓蚀剂、消泡剂、助分散剂、附加中和剂和杀生物剂。

[0116] 在一些实施例中, 组合物可以包含如本文所述量的水。在一些实施例中, 按组合物的总重量计, 组合物可包含至少约20重量%的水。例如, 组合物可以包含约30重量%至约70重量%的水、约35重量%至约60重量%的水、或约40重量%至约50重量%的水。在一些实施例中, 粘合剂可以溶解在水中。在其他实施例中, 粘合剂可以分散在水中。

[0117] 在一些实施例中, 组合物可以包含助溶剂, 例如本文所述的有机溶剂。助溶剂可以源自粘合剂的制备, 或者可以单独加入。合适的溶剂的实例是一元醇或多元醇 (例如, 甲醇、乙醇、包括异丙醇的丙醇、丁醇、己醇); 二醇醚或酯 (例如, 各自具有  $C_1$ - $C_6$  烷基的二乙二醇二烷基醚和二丙二醇二烷基醚、乙氧基丙醇、丁基二醇); 二醇 (例如, 乙二醇、丙二醇) 和酮 (例如, 甲基乙基酮、丙酮、环己酮); N-甲基吡咯烷酮、N-乙基吡咯烷酮、芳族或脂族烃 (例如, 甲苯、二甲苯或直链或支链脂族  $C_6$ - $C_{12}$  烃) 或其组合。优选水混溶性有机溶剂。在一些实施例

中,助溶剂可以是丙二醇-单丙醚。在一些实施例中,按总组合物计,组合物可包含不超过约15重量%的助溶剂。例如,组合物可以包含不超过约10重量%的助溶剂。

[0118] 在一些实施例中,组合物可以是分散体或乳液。在一些实施例中,粘合剂可以分散在水中。优选地,可控制组合物的水含量,使得按分散体的总重量计,固体含量为约10重量%至约90重量%。在特定的实施例中,固体范围可以是约10重量%至约70重量%。在其他特定的实施例中,固体范围可以是约40重量%至约70重量%。在某些特定的实施例中,固体范围可以是约25重量%至约55重量%。分散体的固体含量可具有在0.05至5 $\mu\text{m}$ 范围内的平均粒度直径。0.05至5 $\mu\text{m}$ 的所有个别值和子范围均包括在本文中并且公开于本文中;例如,平均粒度直径可以从0.05、0.1、0.2、0.5或1 $\mu\text{m}$ 的下限到1、2、3、4或5 $\mu\text{m}$ 的上限。

[0119] 根据一个实施例,本文所述的醇酸粘合剂(包括干性、半干性和非干性)可以通过两种方法制备;脂肪酸方法和醇解或单甘油酯方法。更高质量的醇酸树脂产生于脂肪酸方法,其中可以更精确地控制所得树脂的组成。在该方法中,将酸酐、多元醇和不饱和脂肪酸组合并在一起并熟化直到产品达到预定的粘度水平。例如,五醇酸树脂通过这种方式制备。更经济的醇酸树脂由醇解或甘油酯方法生产,其中最终产品质量控制不是最重要的。在该方法中,将不饱和组分含量高的未加工的植物油与另外的多元醇组合,并加热以使甘油三酯酯交换成甘油单酯和甘油二酯油的混合物。向该所得混合物中加入酸酐以使树脂的分子量增大至与脂肪酸方法中的产物大致相同。然而,醇解方法产生取向更随机的结构。为了除去产生的副产物水并提高反应速率,可以加入过量的酸酐。因此,通过将整体加热到使水与未反应的酸一起被除去所需的温度,来将水与未反应的酸一起除去。此外,可以加入二甲苯以产生与水的共沸物,使得在较低温度下的控制更好,从而产生粘度更低的树脂,这可用于制备高固体油漆(称为AZO方法)。在两种情况下,所得产物都是连接有干性油侧基的聚酯树脂。在一些实施例中,用于制备醇酸树脂的反应混合物包含一种或多种脂族或芳族多元羧酸、其酯化聚合产物以及其组合。可以加入溶剂以降低粘度。如本领域所熟知的,使用各种比例的多元羧酸、多元醇和油来获得各种性质的醇酸树脂。

[0120] 醇酸树脂粘合剂可以分为三类;长、中和短。这些术语表示树脂中干性油组分的相对分数。长油醇酸树脂具有高百分比的干性油含量,通常作为中型涂料在消费者市场上出售。中油醇酸树脂具有较少的干性油,并具有较高百分比的大分子量聚酯骨架。它们干燥较慢,并且用作高光泽度涂料和木器漆。在底端是短油醇酸树脂,其中相对于基础聚酯聚合物或骨架链,干性油的百分比非常低。除非加热,否则这些涂料将不会风干或硬化。短油醇酸树脂与氨基/甲醛树脂一起用作最终金属产物的烤漆。

[0121] 本文所述的醇酸树脂粘合剂可以进一步包含任何一种或多种改性,例如,醇酸树脂可以是氨基甲酸酯改性的、酚醛改性的、丙烯酸改性的、苯乙烯改性的、乙烯基酯改性的、乙烯基醚改性的、硅酮改性的、环氧改性的、其组合等。通过加入某些改性树脂,可以生产用于装饰用途的触变性醇酸树脂。最新的醇酸树脂是短油A/D树脂,其中通过用苯甲酸和现在的对叔丁基苯甲酸(Alkydal M48)进行链终止来缩短油长度。用于装饰用途的醇酸树脂具有额外的油,将其熟化以延长它们并使它们更耐用。用于烘漆的短油树脂由非干性饱和油或脂肪酸(例如,氨基固化的醇酸树脂)制成。这些通常具有高得多的羟值和酸值,以能够与氨基树脂的羟基基团反应。这些混合物通常用胺进行稳定以防止在储存时胶凝。

[0122] 在一些实施例中,本文所述的醇酸树脂可以通过一种或多种氨基甲酸酯醇酸树

脂,即氨基甲酸酯改性的醇酸树脂来改性。氨基甲酸酯醇酸树脂可通过使具有异氰酸酯反应性基团的醇酸树脂与多异氰酸酯和任选的具有异氰酸酯反应性基团的其它组分反应来制备。异氰酸酯反应性基团定义为将与异氰酸酯基团( $-NCO$ )反应的基团,并且实例包括 $-OH$ 、 $-NH_2$ 、 $-NH-$ 和 $-SH$ 。优选的异氰酸酯反应性基团为 $-OH$ 。其它组分包括但不限于多胺和多元醇,例如具有水分散基团的多元醇,如下所述。

[0123] 合适的多异氰酸酯(通常为二异氰酸酯)的实例包括脂族和脂环族多异氰酸酯,例如亚乙基二异氰酸酯、1,6-六亚甲基二异氰酸酯HDI、异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)、环己烷-1,4-二异氰酸酯、4,4'-二环己基甲烷二异氰酸酯、亚环戊基二异氰酸酯、对-四甲基二甲苯二异氰酸酯(p-TMXDI)以及其间位异构体(m-TMXDI)、氢化的2,4-甲苯二异氰酸酯和氢化的2,6-甲苯二异氰酸酯。也可以使用芳脂族和芳族多异氰酸酯,例如对二甲苯二异氰酸酯、1,4-亚苯基二异氰酸酯、2,4-甲苯二异氰酸酯、2,6-甲苯二异氰酸酯、4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯、2,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯和1,5-亚萘基二异氰酸酯。特别优选的是2,4-甲苯二异氰酸酯(TDI),任选地呈与其2,6-异构体的混合物的形式。可以使用多异氰酸酯的混合物,以及通过引入氨基甲酸酯、脲基甲酸酯、脲、缩二脲、碳二亚胺、脲酮亚胺或异氰脲酸酯残基而改性的多异氰酸酯。

[0124] 用于制备氨基甲酸酯醇酸树脂的合适的多元醇的实例包括双官能醇、三官能醇(例如,甘油、三羟甲基丙烷、三羟甲基乙烷、三羟甲基丁烷、三羟乙基异氰脲酸酯等)、四元或更高级的醇(例如,季戊四醇、双甘油等)以及其组合。三官能醇由于其允许的支化度而是优选的。如果使用双官能醇(或二醇),则优选与三官能或更高级醇组合使用。合适的二醇的实例包括新戊二醇(NPG)、乙二醇、丙二醇、二乙二醇、三乙二醇、四乙二醇、五乙二醇、六乙二醇、七乙二醇、八乙二醇、九乙二醇、十乙二醇、1,3-丙二醇、2,4-二甲基-2-乙基-己烷-1,3-二醇、2,2-二甲基-1,2-丙二醇、2-乙基-2-丁基-1,3-丙二醇、2-乙基-2-异丁基-1,3-丙二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、2,2,4-四甲基-1,6-己二醇、硫代二乙二醇、1,2-环己烷二甲醇、1,3-环己烷二甲醇、1,4-环己烷二甲醇、2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇、2,2,4-四甲基-1,3-环丁二醇、对二甲苯二醇、羟基特戊酸新戊二醇单酯、1,10-癸二醇和氢化双酚A。

[0125] 本文所述的醇酸树脂粘合剂可包含水分散基团,例如离子基团如阴离子羧酸基团,和/或非离子水分散基团如聚环氧乙烷(PEO)链基团。按组合物的总重量计,所述组合物可进一步包含小于约10重量%的一种或多种稳定剂。小于10重量%的所有单个数值和子范围均包括在本文中并在本文公开;例如,重量百分比可以从1、2、3、4、5、6或7重量%的下限到2、3、4、6、8、9或10的上限。稳定剂可以是例如外部稳定剂或内部稳定剂。在选定的实施例中,稳定剂可以是表面活性剂、聚合物或其混合物。在某些实施例中,稳定剂可以是极性聚合物,其具有极性基团作为共聚用单体或接枝单体。在示例性实施例中,稳定剂包含一种或多种具有极性基团的极性聚烯烃作为共聚用单体或接枝单体。示例性的聚合的稳定剂包括但不限于乙烯-丙烯酸(EAA)和乙烯-甲基丙烯酸共聚物,例如商标为如下的那些:PRIMACOR<sup>TM</sup>,可从The Dow Chemical Company商购获得,NUCREL<sup>TM</sup>,可从E.I.DuPont de Nemours商购获得,和ESCOR<sup>TM</sup>,可从ExxonMobil Chemical Company商购获得,并在美国专利第4,599,392、4,988,781和5,938,437号中描述,其各自通过引用整体并入本文。其他示例性聚合的稳定剂包括但不限于乙烯丙烯酸乙酯(EEA)共聚物,乙烯甲基丙烯酸甲酯(EMMA)

和乙烯丙烯酸丁酯(EBA)。也可以使用其他乙烯-羧酸共聚物。本领域普通技术人员将认识到,也可以使用许多其他可用的聚合物。

[0126] 可以使用的其他稳定剂包括但不限于具有12至60个碳原子的长链脂肪酸、脂肪酸盐或脂肪酸烷基酯。在其他实施例中,长链脂肪酸或脂肪酸盐可具有12至40个碳原子。

[0127] 可以单独地使用如本文所述的醚胺中和剂或将其与另外的中和剂(例如氢氧化物如氢氧化铵、氢氧化钾、氢氧化锂和/或氢氧化钠)组合来部分或完全中和稳定剂。其他合适的中和剂包括碳酸盐和/或胺(例如,单乙醇胺、2-氨基-2-甲基-1-丙醇(AMP)、二乙醇胺、三乙醇胺和TRIS AMINO(各自可从Angus获得)、NEUTROL TE(可从BASF获得)和三异丙醇胺)。其他可用的胺可包括氨、单甲胺、二甲胺、三甲胺、单乙胺、二乙胺、三乙胺、单正丙胺、二甲基正丙胺、N-甲醇胺、N-氨基乙基乙醇胺、N-甲基二乙醇胺、单异丙醇胺、N,N-二甲基丙醇胺、2-氨基-2-甲基-1-丙醇、三(羟甲基)-氨基甲烷、N,N,N',N'-四(2-羟丙基)乙二胺、1,2-二氨基丙烷。在一些实施例中,可以使用胺的混合物或胺与表面活性剂的混合物。本领域普通技术人员将理解,合适的中和剂的选择取决于所配制的具体组合物,并且这种选择在本领域普通技术人员的知识范围内。在一些实施例中,中和剂与稳定剂的摩尔比可以为约1:4至约2:1(例如,约1:2至约1.1:1)。

[0128] 可用于实施本技术的其他稳定剂包括但不限于阳离子表面活性剂、阴离子表面活性剂或非离子表面活性剂。阴离子表面活性剂的实例包括但不限于磺酸盐、羧酸盐和磷酸盐。阳离子表面活性剂的实例包括但不限于季胺。非离子表面活性剂的实例包括但不限于含有环氧乙烷和硅酮表面活性剂的嵌段共聚物。可用于实施本技术的稳定剂可以是外部表面活性剂或内部表面活性剂。外部表面活性剂是在分散体制备期间不会化学反应成醇酸树脂的表面活性剂。可用于本文的外部表面活性剂的实例包括但不限于十二烷基苯磺酸的盐和月桂基磺酸盐。内部表面活性剂是在分散体制备期间会化学反应成醇酸树脂的表面活性剂。可用于本发明的内部表面活性剂的实例包括2,2-二羟甲基丙酸及其盐。可用于组合物中的其他表面活性剂包括阳离子表面活性剂、阴离子表面活性剂、非离子表面活性剂或其组合。在本文公开的实施例中可以使用各种可商购获得的表面活性剂,包括:OP-100(硬脂酸钠)、OPK-1000(硬脂酸钾)和OPK-181(油酸钾),其各自可从RTD Hallstar获得;UNICID 350,可从Baker Petrolite获得;DISPONIL FES 77-IS、DISPONIL FES-32-IS、DISPONIL FES-993和DISPONIL TA-430,其各自可从Cognis获得;RHODAPEX CO-436、SOPROPHOR4D384、3D-33和796/P、RHODACAL BX-78和LDS-22、RHODAFAC RE-610和RM-710以及SUPRAGIL MNS/90,其各自可从Rhodia获得;E-sperse 100、E-sperse 700和E-sperse 701,来自Ethox Chemical;和TRITON QS-15、TRITON W-30、DOWFAX 2A1、DOWFAX 3B2、DOWFAX 8390、DOWFAX C6L、TRITON X-200、TRITON XN-45S、TRITON H-55、TRITON GR-5M、TRITON BG-10和TRITON CG-110,其各自可从The Dow Chemical Company(密歇根州,米兰德市)获得。

[0129] 在一些实施例中,该组合物可以进一步包括一种或多种另外的粘合剂组合物,例如丙烯酸胶乳、乙烯基丙烯酸胶乳、苯乙烯丙烯酸胶乳、乙酸乙烯酯乙烯胶乳以及其组合。在一些实施例中,组合物可进一步包含以下中的一种或多种:一种或多种助溶剂;一种或多种填料;一种或多种添加剂;一种或多种颜料(例如,二氧化钛、云母、碳酸钙、二氧化硅、氧化锌、磨碎的玻璃、三水合铝、滑石、三氧化铋、粉煤灰和粘土);一种或多种分散剂(例如,氨基醇和多元羧酸盐);一种或多种表面活性剂;一种或多种消泡剂;一种或多种防腐剂(例

如,杀生物剂、防霉剂、杀真菌剂、除藻剂以及其组合);一种或多种增稠剂(例如,基于纤维素的增稠剂,如羟乙基纤维素、疏水改性的碱溶性乳液和疏水改性的乙氧基化氨基甲酸酯增稠剂(HEUR));一种或多种杀生物剂;一种或多种流动剂;一种或多种流平剂;以及一种或多种其他中和剂(例如,氢氧化物、胺、氨和碳酸盐)。

[0130] 在一个实施例中,将一种或多种醇酸树脂和一种或多种稳定剂与水 and 如本文所述的式I的醚胺一起在挤出机中熔融捏合,以形成醇酸树脂分散体。在一些实施例中,首先将分散体稀释以含有约1重量%至约20重量%的水,然后,接着进一步稀释以包含大于约25重量%的水。可以使用本领域已知的任何熔融捏合方法。在一些实施例中,使用捏合机、BANBURY®混合机、单螺杆挤出机或多螺杆挤出机如双螺杆挤出机。制备根据本组合物的分散体的方法没有特别限制。例如,在某些实施例中,将挤出机如双螺杆挤出机与背压调节器、熔体泵或齿轮泵连接。示例性实施例还提供了碱贮存库和初始储水器,它们各自包括泵。期望量的醚胺中和剂和初始水分别从碱贮存库和初始储水器提供。可以使用任何合适的泵,但是在一些实施例中,例如,使用在240巴的压力下提供约150cc/分钟的流量的泵向挤出机提供碱和初始水。在其他实施例中,液体注入泵提供在200巴下300cc/分钟的流量或在133巴下600cc/分钟的流量。在一些实施例中,醚胺中和剂和初始水在预热器中预热。

[0131] 将一种或多种呈液体、粒料、粉末或薄片形式的醇酸树脂从进料器进料至挤出机的入口,在所述入口处树脂熔融或混合。任选地,可以将一种或多种填料与一种或多种醇酸树脂同时经由进料器进料到挤出机中;或者可替代地,可以将一种或多种填料混入一种或多种醇酸树脂中,然后通过进料器进料到挤出机中。可替代地,可以通过在乳化区之前的入口将另外的一种或多种填料进一步计量入包含一种或多种醇酸树脂和任选地一种或多种填料的熔融化合物中。在一些实施例中,将稳定剂通过一种或多种醇酸树脂并与一种或多种醇酸树脂一起加入到一种或多种醇酸树脂中,并且在其他实施例中,将稳定剂单独提供给双螺杆挤出机。然后将树脂熔融物从混合和输送区递送到挤出机的乳化区,在所述乳化区通过入口添加来自水和中和剂贮存库的初始量的水和醚胺。在一些实施例中,可以将稳定剂额外地或排他地添加到水流中。在一些实施例中,可以在挤出机的稀释和冷却区域中通过水入口从储水器中添加进一步的稀释水。通常,在冷却区中将分散体稀释至至少30重量%的水。另外,可以将稀释的混合物稀释任何次数直到达到期望的稀释水平。在一些实施例中,在熔融物已经从挤出机排出之后,不将水添加到双螺杆挤出机中,而是添加到含有树脂熔融物的流中。以这种方式消除了挤出机中积聚的蒸汽压力,并且在二次混合装置如转子定子混合器中形成分散体。

[0132] 可替代地,将液体或熔融形式的一种或多种醇酸树脂进料到第一混合装置如转子定子混合器中,并在一种或多种稳定剂的存在下使其与水以及任选的本文所述的醚胺接触,从而形成高内相乳液。随后,使高内相乳液与另外的水接触,从而产生本组合物的醇酸树脂分散体。一种或多种醇酸树脂可通过例如熔融泵熔融。这样的熔体泵是本领域普通技术人员通常已知的。

[0133] 在一些实施例中,组合物可以在至少约0°C的温度下化学固化。在一些实施例中,温度可以是至少约5°C。在一些实施例中,温度可以是至少约10°C。在一些实施例中,温度可以是至少约15°C。例如,该组合物可以在约室温下化学固化。在一些实施例中,组合物可以在约0°C至约200°C,包括约5°C至约100°C或约10°C至约40°C的温度范围内化学固化。本技

术还提供了包括在这些温度下固化组合物的方法。

[0134] 在另一方面,本技术提供了包含化学固化的组合物的涂料。

[0135] 物理聚结粘合剂

[0136] 在另一方面,本技术提供了一种组合物,其包含聚合物粘合剂树脂,本文所述的式 I 的醚胺和水,其中所述聚合物粘合剂树脂包含酸官能团,所述酸官能团的至少一部分被醚胺中和,使得聚合物粘合剂树脂溶解或分散在水中,条件是所述聚合物粘合剂树脂不是聚氨酯。在一些实施例中,聚合物粘合剂树脂选自由以下组成的群组:丙烯酸聚合物、乙烯基-丙烯酸共聚物、丙烯酸-叔碳酸乙烯酯共聚物、苯乙烯-丙烯酸共聚物、乙酸乙烯酯乙烯共聚物以及其两种或更多种的混合物。在一些实施例中,聚合物粘合剂树脂包括苯乙烯-丙烯酸共聚物。

[0137] 在一些实施例中,按组合物的总重量计,组合物可包含约10重量%至约70重量%的聚合物粘合剂。例如,组合物可以包含约20重量%至约65重量%、约25重量%至约60重量%、或约30重量%至约50重量%的聚合物粘合剂。在一些实施例中,按组合物的总重量计,组合物可以具有约10重量%至约85重量%的固体含量。例如,组合物可以具有约25重量%至约80重量%或约35重量%至约75重量%的固体含量。

[0138] 在一些实施例中,粘合剂可以是胶乳粘合剂。在一些实施例中,胶乳粘合剂可包括丙烯酸或其酯、(甲基)丙烯酸或其酯、乙酸乙烯酯、苯乙烯、叔碳酸乙烯酯、基于烯烃的材料或其两种或更多种的混合物的聚合单体。例如,胶乳粘合剂可通过单体混合物的自由基引发的水性乳液聚合来制备,所述单体混合物含有丙烯酸或其酯(例如,丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯和/或丙烯酸2-乙基己酯)、甲基丙烯酸或其酯(例如,甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸异冰片酯、甲基丙烯酸丁酯)、乙酸乙烯酯、叔碳酸乙烯酯如来自Hexion的Veova-10、9和EH、苯乙烯和/或丙烯腈和乙烯类单体。在一些实施例中,粘合剂可包括聚丙烯酸酯、聚叔丁酸乙烯酯和/或聚乙烯-乙酸乙烯酯。聚丙烯酸酯可以是均聚物或共聚物。如本文所用,聚丙烯酸酯包括聚烷基丙烯酸酯(例如,聚(甲基)丙烯酸酯)。聚丙烯酸酯的示例性共聚物包括聚丙烯酸乙酯、聚叔丁酸乙烯酯-丙烯酸酯、聚丙烯酸苯乙酯或其两种或更多种的组合。任选地,聚合物粘合剂可以进一步含有官能单体,例如甲基丙烯酸缩水甘油酯、双丙酮丙烯酰胺或(甲基)丙烯酸乙酰乙酰氧基乙酯和相应的交联剂等,以在成膜期间或之后进行交联反应,从而进一步增强膜性能。

[0139] 在一些实施例中,组合物可进一步包含一种或多种本文所述的其他成分/添加剂,包括但不限于一种或多种颜料、流平剂、表面活性剂、增稠剂、流变改性剂、助溶剂、缓蚀剂、消泡剂、助分散剂、其他中和剂和杀生物剂。

[0140] 在一些实施例中,所述组合物可包含如本文所述的量的水。在一些实施例中,按组合物的总重量计,组合物可包含至少约20重量%的水。例如,组合物可以包含约30重量%至约70重量%的水、约35重量%至约60重量%的水、或约40重量%至约50重量%的水。在一些实施例中,粘合剂可以溶解在水中。在其他实施例中,粘合剂可以分散在水中。

[0141] 在一些实施例中,组合物可包含助溶剂,例如本文所述的有机溶剂。助溶剂可以源自粘合剂的制备,或者可以单独加入。合适的溶剂的实例是一元醇或多元醇(例如,甲醇、乙醇、包括异丙醇的丙醇、丁醇、己醇);二醇醚或酯(例如,各自具有 $C_1$ - $C_6$ 烷基的二乙二醇二烷基醚和二丙二醇二烷基醚、乙氧基丙醇、丁基二醇);二醇(例如,乙二醇、丙二醇)和酮(例

如,甲基乙基酮、丙酮、环己酮);N-甲基吡咯烷酮、N-乙基吡咯烷酮、芳族或脂族烃(例如,甲苯、二甲苯或直链或支链脂族C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>烃)或其组合。优选水混溶性有机溶剂。在一些实施例中,助溶剂可以是丙二醇-单丙醚。在一些实施例中,按总组合物计,组合物可包含不超过约10重量%的助溶剂。例如,组合物可以包含不超过约5重量%的助溶剂。

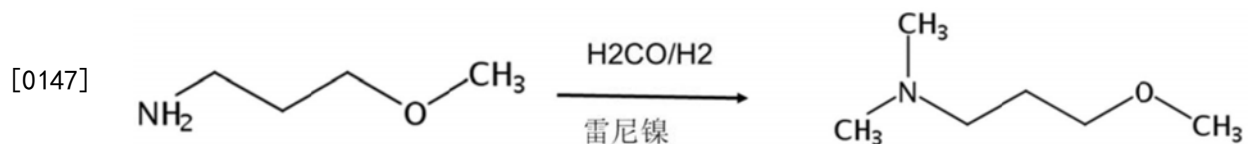
[0142] 在一些实施例中,组合物可以基本上不含氨(NH<sub>3</sub>)。在一些实施例中,组合物不含氨(NH<sub>3</sub>)。在一些实施例中,组合物中可以包含无机碱作为式I化合物的助中和剂。合适的碱的实例是氢氧化物,例如NaOH。

[0143] 在一些实施例中,组合物可以在至少约0°C(例如,约0°C至约200°C)的温度下物理聚结。在一些实施例中,温度可以为至少约10°C(例如,约10°C至约100°C)。在一些实施例中,温度可以为至少约15°C(例如,约15°C至约50°C)。例如,组合物可以在大约室温下物理聚结。本技术还提供了包括在这样的温度下使组合物干燥和聚结的方法。

[0144] 在另一方面,本技术提供了包含物理聚结的组合物涂料。

[0145] 可以容易地制备式I的醚胺化合物。方案I中显示了典型程序的一个实例,其中可以使甲氧基丙胺(MOPA)与甲醛和氢气以Raney镍为催化剂进行反应以形成N,N-二甲基甲氧基丙胺(DMMOPA)。

[0146] 方案1



[0148] 本文所述的组合物可以通过本领域技术人员公知的常规油漆和涂料制造技术来制造。典型地,组合物通过两步法制造。首先,在高剪切搅拌下将干颜料与其他研磨相组分(包括大多数其他固体粉末制剂材料)混合来制备通常称为研磨相的分散相,以提供高粘度和高固体混合物。所述方法的这一部分旨在有效地将干燥颜料润湿并解聚成精细分散的状态。

[0149] 油漆/涂料制造方法的第二步通常称为调稀阶段或稀释阶段,因为粘性研磨料被剩余的制剂组分稀释,所述组分的粘性通常比研磨混合物低。典型地,在调稀阶段期间将粘合剂、任何预分散的颜料以及仅需要混合并且可能需要中等剪切的任何其他油漆/涂料成分掺入其中。调稀阶段可以通过将调稀组分顺序添加到含有研磨混合物的容器中,或通过将研磨混合物添加到含有粘合剂和其他调稀组分的预混物的容器中,然后顺序添加最终的调稀组分来完成。在任一种情况下,都需要持续搅拌,尽管不需要施加高剪切。对于没有颜料的透明涂料,可以不包括研磨步骤。

[0150] 式I的醚胺化合物可以在制造方法的三个不同位置中的一个或多个位置添加到组合物中:添加到颜料分散体(研磨)中、添加到粘合剂分散体(调稀)中和/或最终添加到组合物中。

[0151] 在另一方面,本技术考虑了一种制备涂层的方法,所述方法包括:

[0152] 1) 由本文提供的组合物施用涂层,和

[0153] 2) 使所述涂层固化和/或干燥/聚结。任选地,可以对施用的涂层进行闪蒸以除去水和有机溶剂(如果存在的话)。

[0154] 除非另有说明,否则数值范围,例如如“2至10”包括限定范围的数字(例如2和10)。

[0155] 除非另有说明,否则比例、百分比、份数等均以重量计。

[0156] 实例

[0157] 提供本文的实例以说明本技术的优点,并进一步帮助本领域普通技术人员制备或使用本技术的组合物。还呈现了本文的实例以便更充分地说明本技术的优选方面。这些实例绝不应解释为限制如所附权利要求所定义的本技术的范围。实例可以包括或并入有上述本技术的任何变体、一种或多种方面。上述变体、一种或多种方面还可进一步各自包括或并入有本技术的任何或所有其他变体、一种或多种方面。

[0158] 测试方法

[0159] 耐溶剂性-来回摩擦:使用ASTM D5402以甲基乙基酮作为摩擦溶剂测量耐溶剂性。当观察到膜的降解或分层时,记录来回摩擦的次数。

[0160] 铅笔硬度:铅笔硬度是一种评估耐刮擦性的方法,其使用不同硬度的铅笔芯,并根据ASTM D3363进行测量。

[0161] 摆锤硬度:所述测试根据ASTM D4366进行测量。通过使用BYK Instruments提供的Gardner硬度测试仪测量涂料的膜硬度相对于时间的变化。记录振荡次数。

[0162] 划格法附着力:将组合物涂覆到冷轧钢(CRS)板上并干燥7天,然后进行划格法。所述测试根据ASTM D3359进行测量。

[0163] 耐擦洗性:在擦洗之前,将组合物干燥7天。所述测试根据ASTM D4213-08进行测量。

[0164] 起泡:所述测试根据ASTM D714-02(2017)进行测量。

[0165] 耐腐蚀性:将组合物涂覆到CRS上,厚度为1.2密耳,并在室温下干燥7天,然后划格并在5%氯化钠盐水中浸泡72小时。

[0166] 实例1:具有式I的醚胺或DMEA(对照)中和剂和p-TSA的Cymel®303氨基固化聚丙烯酸酯粘合剂组合物

[0167] 通过首先在不锈钢烧杯中混合羟基官能聚丙烯酸酯(Paraloid WR-97)和DMMOPA或DMEA(对照)来制造基于水的氨基粘合剂固化组合物(表1A)。在用Cowles刀片高速搅拌时,缓慢加入二氧化钛以将颜料分散到Hegman 7中。将去离子水添加到混合物中以控制粘度。然后将搅拌减慢至混合速度,并添加三聚氰胺树脂(Cymel® 303)和约0.6重量%的p-TSA。加入去离子水以调节组合物的固体和粘度。将组合物分别施用于电沉积涂覆的冷轧钢板上,干燥膜厚度为0.8密耳。将涂料在室温下干燥30分钟,然后在110°C、120°C和130°C固化30分钟。测试了化学固化涂料的摆锤硬度、铅笔硬度和耐溶剂性(表1B)。

[0168] 表1A:具有式I的醚胺或DMEA的Cymel® 303氨基固化的聚丙烯酸酯粘合剂组合物

	对照 (重量%)	醚胺 (重量%)
<b>研磨</b>		
PARALOID WR-97 (如所供应的)	26.63	26.65
二甲基氨基乙醇, 50%	1.62	
DMMOPA, 70%		1.56
Ti-Pure R706	18.69	18.70
水	1.56	1.56
<b>调稀</b>		
Cymel 303LF	4.67	4.67
pTSA, 40%中和的	0.35	0.35
水	46.49	46.52
总计	100.00	100.00
固体, %	42.14	42.15
pH	7.86	7.90
粘度, cP	880	580

[0170] Paraloid WR-97是由Dow Chemical供应的水可稀释性丙烯酸多元醇树脂。

[0171] TiPure R706是由Chemours供应的二氧化钛颜料。

[0172] Cymel 303LF是由Allnex供应的完全甲基化的三聚氰胺甲醛树脂。

[0173] 40%中和的pTSA是对甲苯磺酸,其被相应的胺以1:1.1的摩尔比中和并且在水中的浓度为40重量%。

[0174] 表1B:具有式I的醚胺或DMEA(对照)并用p-TSA催化的Cymel® 303氨基固化的聚丙烯酸酯粘合剂组合物的性能

固化温度 °C	胺中和剂	摆锤 硬度	铅笔硬度	耐溶剂性 (MEK 摩擦)
110°C	DMEA	60	B	8
	DMMOPA	66	B	40
120°C	DMEA	72	B	55
	DMMOPA	102	HB	300
130°C	DMEA	89	F	>300
	DMMOPA	101	F	>300

[0176] 实例1证明了,与用DMEA中和的涂料相比,用式I的醚胺(DMMOPA)中和的聚丙烯酸酯粘合剂涂料具有改善的固化性能,证据是耐溶剂性和摆锤硬度得到改进,并且同时保持了类似的铅笔硬度。

[0177] 实例2:具有式I的醚胺或DMEA(对照)中和剂且无催化剂的Cymel® 325氨基固化的聚丙烯酸酯粘合剂组合物

[0178] 除了不添加催化剂并且用Cymel 325代替Cymel 303之外,按照实例1的程序制造氨基固化的聚丙烯酸酯粘合剂组合物(表2A)。将涂料在室温下干燥30分钟,然后在90°C、95°C和100°C下固化30分钟。测试了化学固化涂料的摆锤硬度、铅笔硬度和耐溶剂性(表2B)。

[0179] 表2A:具有式I的醚胺或DMEA且无催化剂的Cymel® 325氨基固化的聚丙烯酸酯粘合剂组合物

	对照 (重量%)	醚胺 (重量%)
<b>研磨</b>		
PARALOID WR-97 (如所供应的)	27.77	27.73
二甲基氨基乙醇, 50%	1.62	
DMMOPA, 70%		1.74
Ti-Pure R706	19.49	19.46
水	1.62	1.62
<b>调稀</b>		
Cymel 325	4.87	4.87
pTSA, 40%中和的	0	0
水	44.63	44.57
总计	100.00	100.00
固体, %	43.80	43.74
pH	7.93	7.94
粘度, cP	760.00	530

[0181] Cymel 325是由Allnex供应的部分甲基化的三聚氰胺甲醛树脂

[0182] 表2B:具有式I的醚胺或DMEA(对照)且无催化剂的Cymel®325氨基固化的聚丙烯酸酯粘合剂组合物的性能

固化温度 °C	胺中和剂	摆锤 硬度	铅笔硬度	耐溶剂性 (MEK 摩擦)
90	DMEA	89	B	4
	DMMOPA	96	B	4
95	DMEA	100	B	56
	DMMOPA	98	HB	216
100	DMEA	112	F	180
	DMMOPA	106	F	300

[0184] 实例2证明了,与用DMEA中和的涂料相比,没有催化剂并用式I的醚胺(DMMOPA)中和的聚丙烯酸酯粘合剂涂料具有改进的固化性能,证据是耐溶剂性得到改进,并且同时保持了类似的铅笔和摆锤硬度。

[0185] 实例3:具有式I的醚胺或DMEA(对照)中和剂和p-TSA的Cymel®303氨基固化的聚酯粘合剂组合物

[0186] 按照实例1中的程序制造氨基固化的粘合剂组合物,但是用Polymac WR72-7203代替Paraloid WR-97(表3A)。将涂料在室温下干燥30分钟,然后在125°C、130°C和135°C固化。测试化学固化涂料的摆锤硬度、铅笔硬度和耐溶剂性(表3B)。

[0187] 表3A:具有式I的醚胺或DMEA(对照)并被p-TSA催化的Cymel®303氨基固化的聚酯粘合剂组合物

	对照 (重量%)	醚胺 (重量%)
<b>研磨</b>		
Polymac WR 72-7203 (如所供应的)	27.00	26.97
Ti-Pure R706	25.09	25.06
二甲基氨基乙醇, 50%	4.04	
DMMOPA, 70%		3.99
<b>调稀</b>		
水 (去离子)	14.25	12.48
Cymel 303LF	5.00	4.97
BYK 333 表面活性剂	0.16	0.15
水 (去离子)	24.09	25.98
pTSA, 40%中和的	0.39	0.40
总计	100.00	100.00
固体, %	50.29	50.21
pH	8.34	8.40
粘度, cP	1200	1460

[0188] Polymac WR72-7203是由Polynt供应的水可稀释性聚酯多元醇树脂

[0189] BYK 333是由BYK提供的润湿剂

[0190] 表3B:具有式I的醚胺或DMEA (对照) 并被p-TSA催化的Cymel® 303氨基固化的聚酯粘合剂组合物的性能

固化温度 °C	胺 中和剂	摆锤 硬度	铅笔 硬度	耐溶剂性 (MEK 摩擦)
125°C	DMEA	30	2B	31
	DMMOPA	49	2B	105
130°C	DMEA	--	2B	88
	DMMOPA	--	HB	>500
135°C	DMEA	75	B	>500
	DMMOPA	90	F	>500

[0191] 实例3证明了,与用DMEA中和的涂料相比,用式I的醚胺 (DMMOPA) 中和的聚酯粘合剂涂料具有改进的固化性能,证据是耐溶剂性和摆锤硬度得到改进,并且同时保持了类似的铅笔硬度。

[0192] 实例4:具有式I的醚胺或DMEA (对照) 中和剂且无催化剂的Cymel® 303氨基固化的聚酯粘合剂组合物

[0193] 按照实例3中的程序制造氨基固化的粘合剂组合物,但是没有p-TSA催化剂 (表4A)。将涂料在室温下干燥30分钟,然后在125°C、130°C和135°C固化。测试了化学固化涂料的摆锤硬度、铅笔硬度和耐溶剂性 (表4B)。

[0194] 表4A:具有式I的醚胺或DMEA (对照) 且无催化剂的Cymel® 303氨基固化的聚酯粘合剂组合物

	对照 (重量%)	醚胺 (重量%)
<b>研磨</b>		
Polymac WR 72-7203 (如所供应的)	27.01	26.91
Ti-Pure R706	25.12	24.98
二甲基氨基乙醇, 50%	3.98	
DMMOPA, 70%		3.94
<b>调稀</b>		
[0197] 水 (去离子)	14.22	12.49
Cymel 303LF	4.99	4.98
BYK 333 表面活性剂	0.15	0.15
水 (去离子)	24.53	26.56
总计	100.00	100.00
固体, %	50.29	50.21
pH	8.34	8.40
粘度, cP	1200	1460

[0198] 表4B: 具有式I的醚胺或DMEA (对照) 且无催化剂的Cymel® 303氨基固化的聚酯粘合剂组合物的性能

固化温度 °C	胺 中和剂	摆锤 硬度	铅笔 硬度	耐溶剂性 (MEK 摩擦)
[0199] 125°C	DMEA	30	2B	31
	DMMOPA	49	2B	105
130°C	DMEA	--	2B	88
	DMMOPA	--	HB	>500
135°C	DMEA	75	B	>500
	DMMOPA	90	F	>500

[0200] 实例4证明了, 与用DMEA中和的涂料相比, 无催化剂且用式I的醚胺 (DMMOPA) 中和的聚酯粘合剂涂料具有改进的固化性能, 证据是耐溶剂性和摆锤硬度得到改进, 同时保持了类似的铅笔硬度。

[0201] 实例5: 具有醚胺或DMEA (对照) 中和剂且无催化剂的Cymel® 325氨基固化的聚酯粘合剂组合物

[0202] 按照实例4中的程序制造氨基固化的粘合剂组合物, 但是用Cymel® 325替代Cymel® 303 (表5A)。将涂料在室温下干燥30分钟, 然后在90°C、95°C、100°C和110°C固化。测试了化学固化涂料的摆锤硬度、铅笔硬度和耐溶剂性 (表5B)。

[0203] 表5A: 具有式I的醚胺或DMEA (对照) 且无催化剂的Cymel® 325氨基固化的聚酯粘合剂组合物

	对照 (重量%)	醚胺 (重量%)
<b>研磨</b>		
Polymac WR 72-7203 (如所供应的)	27.03	26.95
Ti-Pure R706	25.12	25.01
二甲基氨基乙醇, 50%	3.82	
DMMOPA, 70%		3.52
<b>调稀</b>		
水 (去离子)	14.24	12.50
Cymel 325	6.14	6.09
BYK 333 表面活性剂	0.40	0.41
水 (去离子)	23.04	25.09
二甲基氨基乙醇, 50%	0.21	
DMMOPA, 70%		0.43
总计	100.00	100.00
固体, %	50.36	50.15
pH	8.29	8.36
粘度, cP	815	1030

[0204] 表5B: 具有式I的醚胺或DMEA (对照) 且无催化剂的Cymel® 325氨基固化的聚酯粘合剂组合物的性能

固化温度 °C	胺 中和剂	摆锤 硬度	铅笔 硬度	耐溶剂性 (MEK 摩擦)
120°C	DMEA	77	B	121
	DMMOPA	75	HB	224
125°C	DMEA	78	B	214
	DMMOPA	79	HB	441
130°C	DMEA	92	B	428
	DMMOPA	92	F	>500

[0206] 实例5证明了, 与用DMEA中和的涂料相比, 无催化剂且用式I的醚胺 (DMMOPA) 中和的聚酯粘合剂涂料具有改进的固化性能, 证据是耐溶剂性得到改进, 同时保持了类似的铅笔和摆锤硬度。当将聚酯多元醇用作粘合剂树脂时, 观察到相似的固化性能改进。

[0207] 实例6: 具有醚胺、氨 (对照) 或DMAMP (对照) 中和剂的胶乳粘合剂组合物

[0208] 胶乳粘合剂组合物通过首先使用Cowles刀片将水与中和剂混合形成研磨相来制造。然后依次加入湿润剂、消泡剂、分散剂和流变改性剂并混合15分钟。然后缓慢加入二氧化钛, 并增加搅拌速度至高搅拌速度。将颜料分散到Hegman7中。需要在混合期间添加水以控制粘度。然后, 通过减慢混合速度并在调稀相中添加苯乙烯-丙烯酸胶乳聚合物和其他制剂成分来形成调稀相。添加水以调节固体和粘度。表6A提供了组合物的材料和重量百分比。

[0209] 表6A: 具有式I的醚胺、氨 (对照) 或DMAMP (对照) 的胶乳粘合剂组合物

材料	功能	对照 (NH <sub>3</sub> ) (份)	醚胺 (份)	对照 (DMAMP) (份)
<b>研磨</b>				
水	稀释剂	60.00	56.22	57.00
氨, 28%	中和剂	2.00		
DMMOPA, 70%	中和剂		5.78	
DMAMP-80, 80%	中和剂			4.83
Surfynol 104PG50	润湿剂	4.00	4.00	4.00
BYK 028	消泡剂	4.00	4.00	4.00
Disperbyk 190	分散剂	9.00	9.00	9.00
TiPure R-706	TiO <sub>2</sub> , 0.36 μm	155.00	155.00	155.00
Acrysol RM-2020	流变改性剂	3.00	3.00	3.00
<b>调稀</b>				
RayKote 2010	苯乙烯丙烯酸胶乳	555.30	555.30	555.30
Proxel AQ	防腐剂	4.00	4.00	4.00
水	稀释剂	126.00	126.00	126.00
Dowanol DPnB	聚结剂	27.77	27.77	27.77
Halox 570 (30% H <sub>2</sub> O)	闪锈/腐蚀	10.00	10.00	10.00
Acrysol RM-2020	流变改性剂	7.50	7.50	7.50
Acrysol RM-8W	流变改性剂	5.50	5.50	5.50
总计	研磨+调稀	973.07	973.07	972.90

[0211] 表6B: 具有式I的醚胺、氨(对照)或DMAMP(对照)的胶乳粘合剂组合物的性能

胺中和剂	氨	DMAMP	DMMOPA
<b>2 小时水浸泡</b>			
起泡评价	10	9, 极少	10
光泽度变化	无	少量	无
<b>4 小时水浸泡</b>			
起泡评价	9, 极少	8, 中等	9, 极少
光泽度变化	中度	中度	非常少

[0212] 10=无气泡

[0213] 较低数值=气泡尺寸较大

[0214] 实例6证明了, 与DMAMP相比, 具有DMMOPA和氨的胶乳粘合剂组合物具有改进的耐水性, 其在长时间的水浸泡后显示起泡和光泽度降低。

[0215] 图1A-1C证明了, 与具有评级为0B较差附着力的DMAMP(图1C)相比, 用氨(图1A)和DMMOPA(图1B)中和的胶乳粘合剂组合物具有评级为3B的好得多的附着力。图2证明了, 用DMAMP和氨中和的胶乳粘合剂组合物具有相似的耐擦洗性, 而用DMMOPA中和的胶乳粘合剂组合物具有显著改进的耐擦洗性(大于40%的改进)。图3A-3C证明了, 与氨(图3A)和DMAMP(图3C)相比, 用DMMOPA(图3B)中和的胶乳粘合剂组合物具有改进的耐腐蚀性。

[0216] 实例7: 具有醚胺、氢氧化铵(对照)或DMEA(对照)中和剂的醇酸树脂粘合剂组合物

[0217] 醇酸树脂粘合剂组合物的研磨阶段包括首先用Cowles刀片将水可稀释性醇酸树脂聚合物(Seta 41-1390)与中和剂混合。然后依次加入溶剂、消泡剂、促进剂和干燥剂, 并混合15分钟。然后缓慢加入二氧化钛, 并增加搅拌速度至高搅拌速度。将颜料分散到Hegman 7中。在混合期间添加水以控制粘度。调稀阶段包括减慢混合速度, 并添加另外的醇酸树脂聚合物、中和剂、溶剂和缓蚀剂。添加水以调节固体和粘度。表7A提供了组合物的材料和重

量百分比。

[0220] 表7A:具有式I的醚胺、氢氧化铵(对照)或DMAMP(对照)的醇酸树脂粘合剂组合物

材料	功能	醚胺(重量%)	对照 A(重量%)	对照 B(重量%)
<b>研磨</b>				
Setal 41-1390	水可稀释性醇酸树脂	19.2	19.2	19.2
氢氧化铵	中和胺		0.8	
DMMOPA	中和胺	2		
DMEA	中和胺			1.5
正丁醇	溶剂	0.5	0.5	0.5
2-丁氧基乙醇	溶剂	0.5	0.5	0.5
BYK 020	消泡剂	0.3	0.3	0.3
Active 8	促进剂	0.1	0.1	0.1
5%钴干燥剂	干燥剂	0.6	0.6	0.6
[0221] Titanox R-960	白色颜料	19	19	19
DI 水		17.4	17.4	17.4
研磨至 7+ NS				
<b>调稀</b>				
Setal 41-1390	水可稀释性醇酸树脂	9.1	9.1	9.1
氢氧化铵	中和胺		0.8	
DMMOPA	中和胺	2		
正丁醇	溶剂	0.6	0.6	0.6
2-丁氧基乙醇	溶剂	1.7	1.7	1.7
DI 水		29.3	29.3	29.3
NACORR 1389	缓蚀剂	2	2	2
总计		104.3	101.9	101.8

[0222] 等同物

[0223] 虽然已经说明和描述了某些实施例,但是本领域技术人员在阅读前述说明书后可以对本文所述的本技术的组合物进行改变、等效替换和其他类型的改变。上面描述的每个方面和实施例也可以包括或并入有关于任何或所有其他方面和实施例公开的这种变化或方面。

[0224] 本技术也不限于本文描述的特定方面,其旨在作为本技术的各个方面的单个说明。在不脱离本技术的精神和范围的情况下,可以对本技术进行许多修改和变化,这对本领域技术人员来说是显而易见的。根据前面的描述,除了本文列举的那些之外,本技术范围内的功能等同方法对于本领域技术人员而言是显而易见的。这些修改和变化旨在落入所附权利要求要求的范围内。应理解,本本技术不限于特定的方法、试剂、化合物或组合物,其当然可以变化。还应理解,本文使用的术语仅用于描述特定方面的,而不旨在是限制性的。因此,本说明书仅旨在被认为是示例性的,本技术的宽度、范围和精神仅由所附权利要求、其中的定义以及其任何等同物表示。

[0225] 本文说明性描述的实施例可适当地在缺少本文未具体公开的任何要素、限定的情况下实施。因此,例如,术语“包含”、“包括”、“含有”等应当被广泛地理解而不受限制。另外,本文使用的术语和表达已被用作描述而非限制,并且无意使用这种术语和表达来排除所示和所描述的特征的任何等同物或其部分,但应认识到在所要求保护的技术的范围内可以进

行各种修改。另外,短语“基本上由……组成”将被理解为包括具体记载的那些元素和那些不会实质上影响所要求保护的技術的基本和新颖特征的那些附加元素。短语“由……组成”排除了未指定的任何元素。

[0226] 另外,在根据马库什群组描述本公开的特征或方面的情况下,本领域技术人员将认识到,本公开也因此以马库什群组的任何单个成员或成员子群的形式描述。落入通用公开中的每个较窄物种和亚属群组也构成本技术的一部分。这包括本技术的一般描述,条件或否定限制是从该属中去除任何主题,无论是否在本文中具体记载了除去的材料。

[0227] 如本领域技术人员将理解的,出于任何和所有目的,特别是在提供书面描述方面,本文公开的所有范围还包括任何和所有可能的子范围及其子范围的组合。任何列出的范围都可以很容易地被识别为充分描述并使相同的范围被分解为至少相等的两份、三份、四份、五份、十份等。作为非限制性示例,本文所讨论的每个范围可以容易地分解为下三分之一、中三分之一和上三分之一等。如本领域技术人员还将理解的,诸如“至多”、“至少”、“大于”、“小于”等的所有语言包括所引用的数字并且指代可以随后分解成如上所述的子范围的范围。最后,如本领域技术人员将理解的,范围包括每个单独的成员。

[0228] 本说明书中提及的所有出版物、专利申请、授权专利和其他文献(例如,期刊、文章和/或教科书)均通过引用并入本文,如同每个单独的出版物、专利申请、授权专利和其他文献被具体和单独地指出通过引用整体并入。通过引用并入的文本中包含的定义如果与本公开中的定义相矛盾将被排除。

[0229] 在以下权利要求中阐述了其他实施例,以及这些权利要求所赋予的等同物的全部范围。

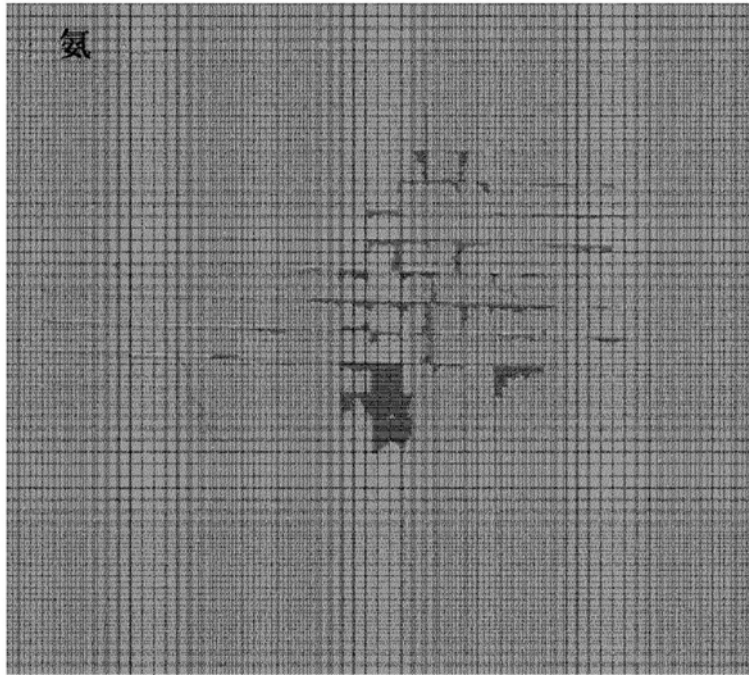


图1A

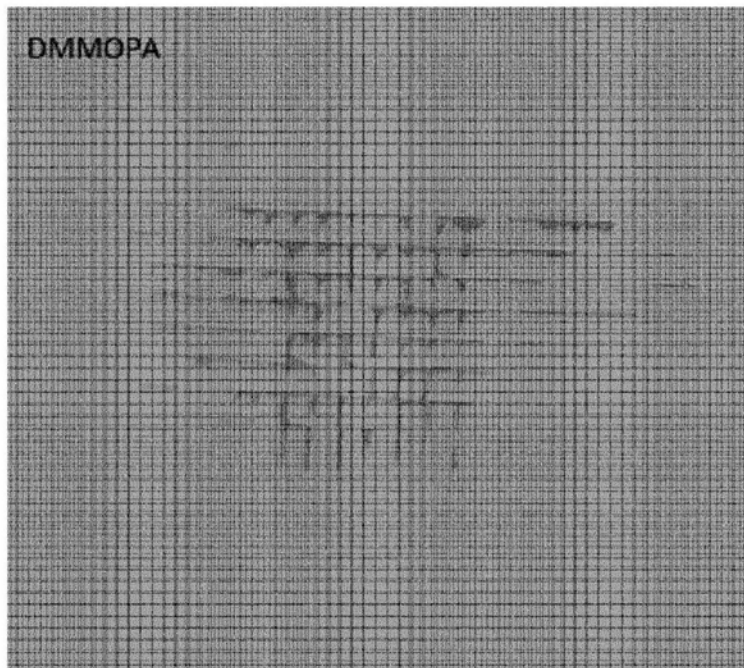


图1B

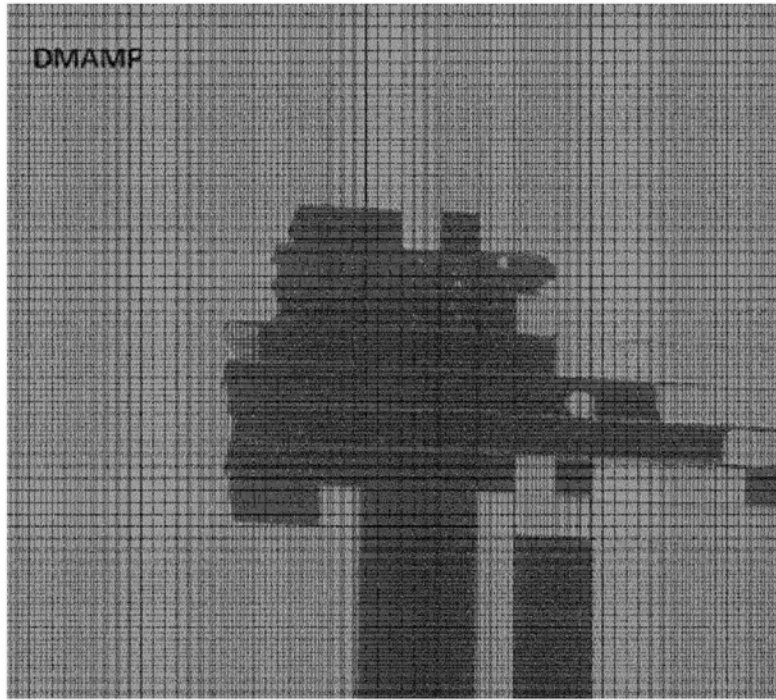


图1C

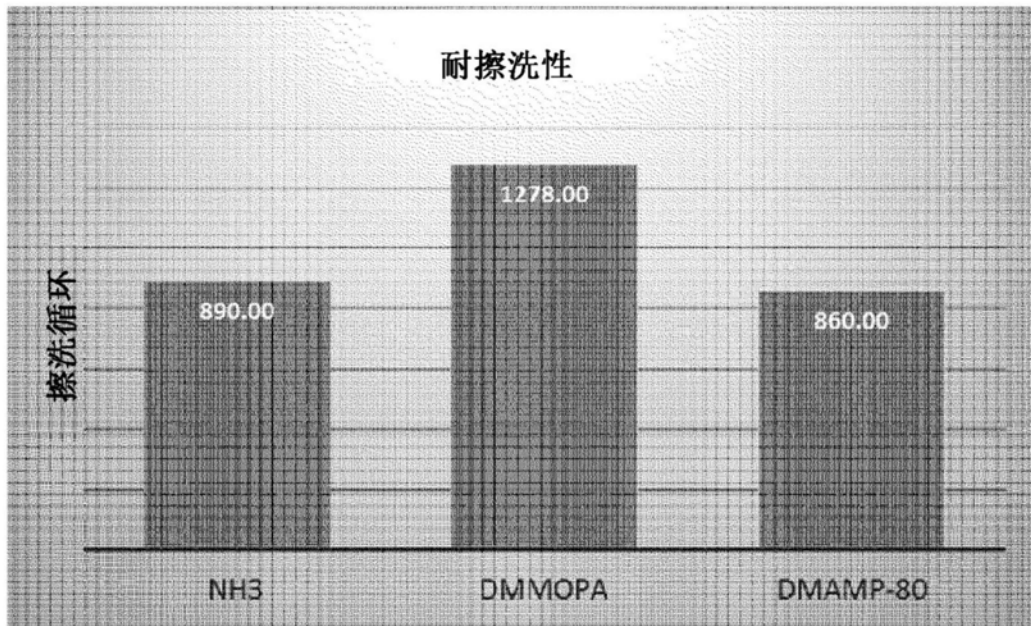


图2

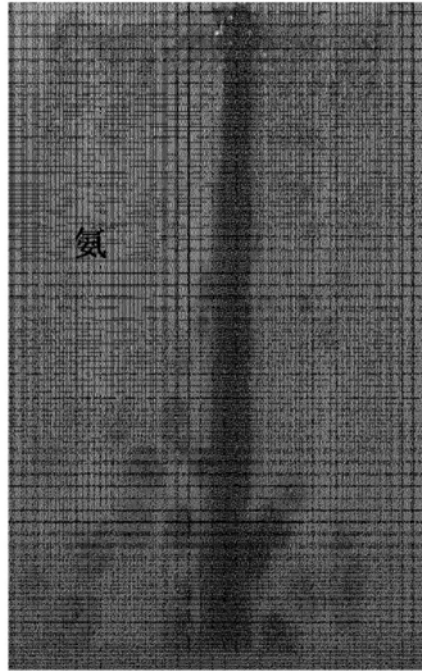


图3A

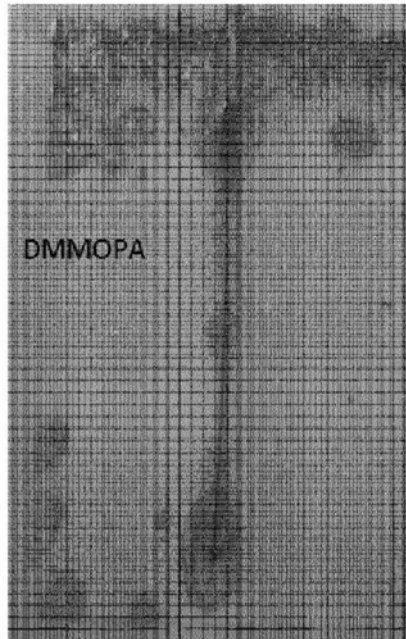


图3B

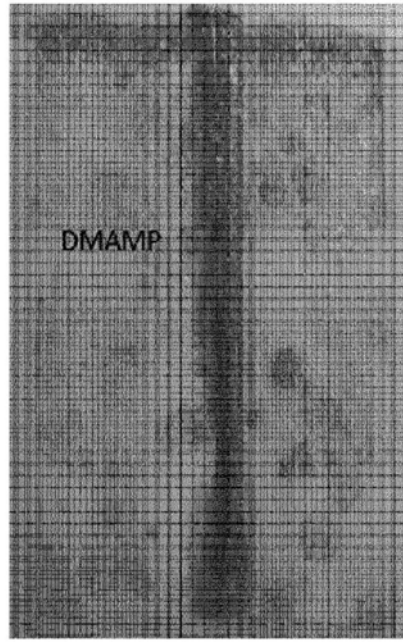


图3C