(19)国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 112752739 B
(45)授权公告日 2022.11.11

(21)申请号 201980063229.0
(22)申请日 2019.09.25
(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 112752739 A
(43)申请公布日 2021.05.04
(30)优先权数据
62/736,696 2018.09.26 US
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2021.03.25
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/US2019/052814 2019.09.25
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2020/068889 EN 2020.04.02
(73)专利权人 路博润先进材料公司
地址 美国俄亥俄州
(72)发明人 S-J·R·徐 D·克雷莫纳 D·D·罗塔 A·J·佩里 K·劳林斯 S·A·霍瓦特
(74)专利代理机构 北京市中咨律师事务所 11247
专利代理师 徐国栋 唐秀玲
(51)Int.Cl.
C04B 41/48(2006.01)
C08F 220/28(2006.01)
C08F 220/60(2006.01)
C09D 133/08(2006.01)
C09D 5/33(2006.01)
C08F 220/34(2006.01)
审查员 容淦

权利要求书4页 说明书18页

(54)发明名称

聚胺添加剂

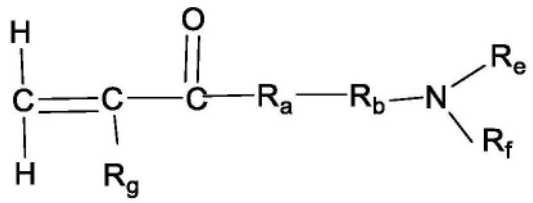
(57)摘要

本发明公开了聚胺添加剂,所述聚胺添加剂可用于提供早期耐水性以干燥含水介质中的阴离子胶体稳定化的聚合物分散体。所述聚胺是具有叔胺侧基的烯键式不饱和单体与具有88g/mol至1200g/mol分子量的聚(环氧烷)侧链的烯键式不饱和单体的聚合产物。

CN 112752739 B

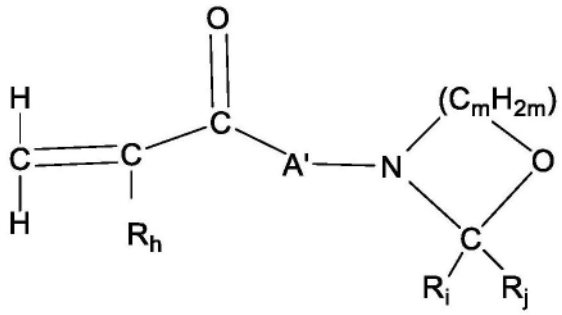
1.一种水可稀释的聚胺添加剂,所述水可稀释的聚胺添加剂包含可自由基聚合的单体聚合成聚胺重复单元的聚合产物,其中:

a)30重量%至90重量%的重复单元来自可自由基聚合的叔胺单体,所述叔胺单体选自包括式A_1或A_2的组



式 A_1

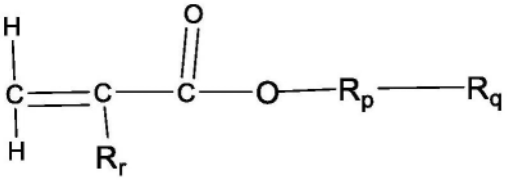
和



式 A_2

其中R_a为O或NR_k,R_b为C_1至C_6亚烷基,R_e为C_1-C_4烷基,R_f为C_1-C_4烷基,R_g为H或甲基或乙基,并且R_h为H或甲基或乙基,R_k为H、C_1-C_4烷基或C_1-C_4酰基,A'为数均分子量为88g/mol至348g/mol的聚(氧基-C_2H_4和/或C_3H_6亚烷基)均聚物或共聚物,m为2或3,如果Ri不直接连接到Rj以形成亚烷基,则Ri选自包括氢、苯基、苄基和C_1-C_{12}烷基的组,如果Rj不直接连接到Ri,则Rj选自包括氢、C_1-C_4烷基的组,并且任选地,Ri和Rj一起可彼此共价键合以形成C_4或C_5亚烷基,从而与它们所附接的C原子形成5元或6元环,以及

b)10重量%至60重量%的重复单元来自下式的聚(环氧烷)单体B



B

其中R_p为数均分子量为88g/mol至1200g/mol的聚(环氧烷),其中所述聚环氧烷每个亚烷基具有2或3或4个碳,R_q为H或C_1-C_8亚烷基;并且R_r为H或甲基或乙基;以及

c)0重量%至60重量%的重复单元来自除单体A_1、A_2和B以外的其他可自由基聚合的单体。

2.根据权利要求1所述的水可稀释的聚胺添加剂,其中基于所述水可稀释的聚胺添加剂的总重量计,来自选自由A_1和A_2组成的组的所述叔胺单体的重复单元以55重量%至85重量%存在于所述聚胺中,来自可聚合的环氧烷单体B的重复单元以15重量%至45重量%存在,并且来自所述其他可自由基聚合的单体的重复单元以0重量%至30重量%存在。

3.根据权利要求1所述的水可稀释的聚胺添加剂,其中基于所述水可稀释的聚胺添加剂的总重量计,来自选自A_1或A_2的胺单体的重复单元以60重量%至80重量%存在于所述聚

胺中，来自可聚合的环氧烷单体B的重复单元以20重量％至40重量％存在，并且来自所述其他可自由基聚合的单体的重复单元以0重量％至15重量％存在。

4.根据权利要求1所述的水可稀释的聚胺添加剂，其中基于所述水可稀释的聚胺添加剂的总重量计，来自所述其他可自由基聚合的单体的重复单元以10重量％或更少的量存在。

5.根据权利要求2所述的水可稀释的聚胺添加剂，其中基于所述水可稀释的聚胺添加剂的总重量计，来自所述其他可自由基聚合的单体的重复单元以10重量％或更少的量存在。

6.根据权利要求3所述的水可稀释的聚胺添加剂，其中基于所述水可稀释的聚胺添加剂的总重量计，来自所述其他可自由基聚合的单体的重复单元以10重量％或更少的量存在。

7.根据权利要求1-6中任一项所述的水可稀释的聚胺添加剂，其数均分子量基于使用聚苯乙烯标准品的GPC分子量测定为10,000道尔顿至500,000道尔顿。

8.根据权利要求1-6中任一项所述的水可稀释的聚胺添加剂，其中基于衍生自A_1和A_2的重复单元的合并重量，来自可自由基聚合的叔胺单体的重复单元为至少80重量％的使式A_1聚合而衍生的重复单元。

9.根据权利要求7所述的水可稀释的聚胺添加剂，其中基于衍生自A_1和A_2的重复单元的合并重量，来自可自由基聚合的叔胺单体的重复单元为至少80重量％的使式A_1聚合而衍生的重复单元。

10.根据权利要求1-6中任一项所述的水可稀释的聚胺添加剂，其中至少90摩尔％的R_e和R_f为甲基或乙基。

11.根据权利要求9所述的水可稀释的聚胺添加剂，其中至少90摩尔％的R_e和R_f为甲基或乙基。

12.根据权利要求1-6中任一项所述的水可稀释的聚胺添加剂，其中至少80摩尔％的所述R_a基团为NR_h。

13.根据权利要求11所述的水可稀释的聚胺添加剂，其中至少80摩尔％的所述R_a基团为NR_h。

14.根据权利要求1-6中任一项所述的水可稀释的聚胺添加剂，其中至少80摩尔％的所述R_a基团为O。

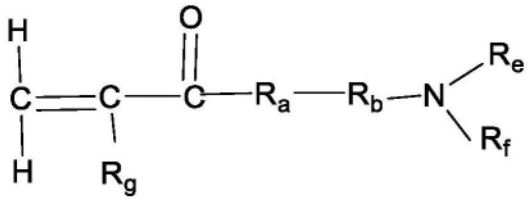
15.根据权利要求13所述的水可稀释的聚胺添加剂，其中至少80摩尔％的所述R_a基团为O。

16.一种在含水介质中的聚合物分散体，所述聚合物分散体包含：

a)10重量％至75重量％的自由基聚合单体在含水介质中的阴离子胶体稳定化的共聚物分散体，以及

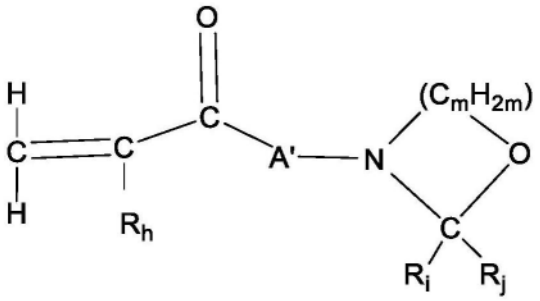
b)0.1重量％至10重量％的水可稀释的聚胺添加剂，其包括以下物质的自由基聚合产物：

(1)55重量％至85重量％的来自可自由基聚合的叔胺单体的重复单元，所述叔胺单体选自由式A_1和式A_2组成的组



式 A_1

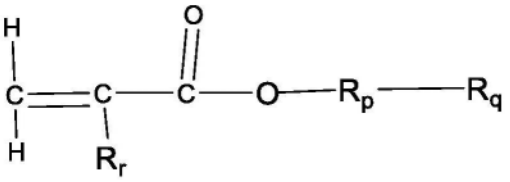
和



式 A_2

其中R_a为O或NR_k，R_b为C_1至C_6亚烷基，R_e为C_1-C_4烷基，R_f为C_1-C_4烷基，R_g为H或甲基或乙基，并且R_h为H或甲基或乙基，R_k为H、C_1-C_4烷基或C_1-C_4酰基，A’为数均分子量为88g/mol至348g/mol的聚(氧基-C_2H_4和/或C_3H_6亚烷基)均聚物或共聚物，m为2或3，如果Ri不直接连接到Rj以形成亚烷基，则Ri选自包括氢、苯基、苄基和C_1-C_{12}烷基的组，如果Rj不直接连接到Ri，则Rj选自包括氢、C_1-C_4烷基的组，并且任选地，Ri和Rj一起可彼此共价键合以形成C_4或C_5亚烷基，从而与它们所附接的C原子形成5元或6元环，以及

(2)15重量％至45重量％的来自下式的可聚合环氧烷单体B的重复单元



B

其中R_p为数均分子量为88至1200的聚环氧烷，其中所述聚环氧烷每个亚烷基具有2或3或4个碳，R_q为H或C_1-C_8亚烷基；并且R_r为H或甲基或乙基；以及

(3)0重量％至30重量％的除单体A_1、A_2和B以外的其他可自由基聚合的单体，并且

其中所述聚合物分散体的pH在7.5至12.5之间。

17.根据权利要求16所述的聚合物分散体，其中所述共聚物包含至少50重量％的使(甲基)丙烯酸酯单体聚合而衍生的重复单元，所述(甲基)丙烯酸酯单体为具有3至6个碳原子的3-单烯键式不饱和单羧酸和二羧酸与具有1至12个碳原子的烷醇的酯。

18.根据权利要求16所述的聚合物分散体，其中所述分散体还包含颜料或填料。

19.根据权利要求17所述的聚合物分散体，其中所述分散体还包含颜料或填料。

20.根据权利要求16至19中任一项所述的聚合物分散体，其中至少80重量％的由A_1和A_2组成的组是所述A_1单体。

21.根据权利要求16至19中任一项所述的聚合物分散体，其中基于所述聚合物分散体的重量计，所述共聚物包含0.5重量％至2.5重量％的挥发性胺，所述挥发性胺定义为在25℃处比水更易挥发的胺。

22.根据权利要求20所述的聚合物分散体,其中基于所述聚合物分散体的重量计,所述共聚物包含0.5重量%至2.5重量%的挥发性胺,所述挥发性胺定义为在25℃处比水更易挥发的胺。

23.根据权利要求16至19中任一项所述的聚合物分散体,其中R_2为甲基或乙基。

24.根据权利要求22所述的聚合物分散体,其中R_2为甲基或乙基。

25.根据权利要求16至19中任一项所述的聚合物分散体,所述聚合物分散体与二氧化钛组合使用以制备不透明涂层。

26.根据权利要求24所述的聚合物分散体,所述聚合物分散体与二氧化钛组合使用以制备不透明涂层。

27.根据权利要求16至19中任一项所述的聚合物分散体,所述聚合物分散体作为屋顶涂料。

28.根据权利要求26所述的聚合物分散体,所述聚合物分散体作为屋顶涂料。

29.根据权利要求27所述的聚合物分散体,所述聚合物分散体在空气干燥后具有10密耳至100密耳的膜厚度。

30.根据权利要求29所述的聚合物分散体,所述聚合物分散体在空气干燥后具有大于40密耳的膜厚度。

31.根据权利要求1至15中任一项所述的水可稀释的聚胺添加剂的用途,其通过将所述聚胺添加剂包含在涂料组合物中并将所述聚胺均质化到所述涂料组合物中而向所述涂料组合物更早地赋予耐水性;其中所述涂料组合物包含阴离子稳定化的聚合物分散体。

32.根据权利要求31的水可稀释的聚胺添加剂的用途,其中当所述聚胺包含在所述涂料组合物中时,所述涂料组合物具有9.5或更高的pH值。

33.一种增强在基材上形成膜的涂料组合物中的耐水性发生的方法,所述方法包括在形成所述膜之前且当所述涂料组合物具有9.5或更高的pH时,将根据权利要求1至15中任一项所述的水可稀释的聚胺添加剂掺入到所述涂料组合物中,然后将所述涂料组合物的pH保持在pH 9.5或更高,直到所述涂料组合物在基材上形成膜,以及在基材上形成膜之后,通过1种或多种pH碱性组分从所述涂料组合物中的挥发,使所述基材上的所述膜的pH降至pH 9以下;其中所述涂料组合物包含阴离子稳定化的聚合物分散体。

聚胺添加剂

技术领域

[0001] 本发明涉及用于水性涂料组合物的改进的水可稀释的聚胺添加剂。在道路标记行业中，聚胺添加剂因其加快初始成膜和干燥过程的能力而闻名。本公开是一种聚胺添加剂，其可以在涂料配制物/应用中使用，同时获得良好的货架期稳定性。

背景技术

[0002] 聚胺固化剂由于其帮助加速粘合剂、颜料等在连续介质中的分散体转化为聚集材料、连续膜或干膜的能力而在道路标记行业中是已知的。

[0003] US 5,527,853(等同于EP0409459)公开了使用多官能胺和挥发性碱的货架稳定的快速固化含水涂料组合物。

[0004] US 5,705,560公开了一种使用具有阴离子性质的胶乳的含水涂料组合物，即由包含至少20重量％的含胺官能团的单体混合物和提高pH的挥发性碱形成的水溶性聚合物。

[0005] US 7,892,131公开了一种速干含水组合物，其适用于由包含具有磷酸官能聚合物组分、多官能胺组分和挥发性碱的阴离子稳定化的粘合剂的组合物制备道路标记。

[0006] 授予BASF的US2015/0259559公开了包含阴离子稳定化的共聚物分散体、挥发性碱和衍生化聚胺的组合物，该衍生化聚胺起到减少阴离子稳定化的共聚物分散体的凝固时间的作用。

发明内容

[0007] 各种类型的多官能胺已与阴离子稳定化的聚合物分散体和乳液一起用作速干道路标记的固化剂。通过将重复单元掺入到特定分子量的侧链聚(环氧烷)的聚胺中，聚胺添加剂的改进对于其他涂料是可能的。具有侧链聚(环氧烷)的重复单元提供了涂料的更好罐内稳定性(使储存期间聚胺添加剂和聚合物粘合剂颗粒之间的不期望相互作用最小化)，并且在干燥步骤中分散的聚合物初始聚集之后提供比现有技术聚胺添加剂更好的透湿性和蒸发速率。

[0008] 聚胺添加剂通过可用于与阴离子基团诸如羧酸相互作用并将多个聚合物颗粒聚集成聚集体，这加速聚合物颗粒分散体的胶体去稳定化，从而形成防水膜表面，而与阴离子稳定化的聚合物分散体和乳液一起起作用(其中分散体包括乳液)。聚胺的胺基团的相互作用通过pH变化(通常与干燥过程中挥发性胺的挥发导致的碱蒸发有关)而加速。不同的胺基团(例如，伯、仲、叔和季铵化的胺基团)以不同的反应速率与阴离子基团相互作用并形成具有不同耐久性的键/缔合(酰胺、盐等)。

[0009] 目前公开的聚胺添加剂的聚环氧烷侧链减慢了聚胺的氮与聚合物颗粒的表面阴离子基团的相互作用，直到在成膜过程中适当的时间为止。这可能是由于其中聚环氧烷将胺与颗粒上的阴离子基团物理分离的空间因素。由于涂料组合物中存在的任何挥发性碱在膜干燥期间在膜界面处变得更加缺乏，因此聚胺添加剂在膜表面处变得比表面下的层更具活性，这是因为在具有周围空气的膜表面处，从碱性pH向中性或微酸性pH的更快的pH变化

发生得最快。

[0010] 在聚胺添加剂形成聚集体之后，由于聚胺添加剂与聚合物颗粒上的阴离子基团之间的键为离子相互作用或共价键，因此以雨水形式添加水不会引起颗粒解聚，并且聚集的聚合物颗粒从表面排斥水，并保护它们下面的涂料组合物(或膜)不被雨水或水稀释或冲洗掉。同时，聚胺添加剂中的侧链聚(环氧烷)对于膜中涂料组合物的水蒸气为多孔的，并允许以有效速率从膜进行蒸发以使膜快速干燥。在不存在本公开的聚胺添加剂的情况下，干燥涂层膜上的表皮具有非常小的孔隙率，并且可减缓水从膜内较深处到表面的蒸发。

具体实施方式

[0011] 下文将通过非限制性说明的方式描述各种优选的特征和实施方案。

[0012] 除非另外指明，否则所述每种化学组分的存在量为基于活性化学物质，排除商业物质中通常可存在的任何溶剂或稀释剂油。然而，除非另外指明，否则本文提及的每种化学物质或组合物应被解释为商业级物质，其可能包含异构体、副产物、衍生物以及通常被理解为存在于商业级中的其他此类物质。在单体或重复单元中使用(甲基)表示任选的甲基，诸如(甲基)丙烯酸甲酯。

[0013] 在本文件中，化学名中使用(甲基)意指甲基取代基为任选存在的。因此，术语“(甲基)丙烯酸酯单体”包括丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、二丙烯酸酯和二甲基丙烯酸酯单体。

[0014] 已知上文所述的材料中的一些材料可能在最终配制物中相互作用，因此最终配制物的组分可能不同于最初添加的组分。例如，聚胺物质可与聚合物分散体相互作用形成聚集材料。聚合物分散体可聚集，随着连续相的挥发而紧密堆积，并融合成聚合物团块诸如膜。由此形成的产物(包括在其预期用途中使用本发明的组合物时形成的产物)可能不易于描述。尽管如此，所有此类改变和相互作用产物均包括在本发明的范围内；本发明涵盖通过掺混上述组分制备的组合物。

[0015] 在本公开中，我们将使用术语聚合物分散体来描述数均粒度为通过光散射测定的约50纳米至约10微米、更理想地80纳米至5微米的聚合物分散体，而不管是通过将预合成的聚合物分散在含水介质中来制备聚合物分散体还是通过乳液聚合方法来形成聚合物分散体。这些粒度对于许多不同类型的聚合物而言是常见的，并且可长时间胶体稳定化，前提是为每个颗粒提供良好的空间或静电屏障，因为布朗运动通常足以保持这些尺寸的聚合物颗粒无规地分布在含水介质中，即使聚合物具有比水相低的密度并且否则可能(如果颗粒直径较大)在器皿或容器的顶部形成乳霜。一些作者出于自己的原因而在聚合物分散体和聚合物乳液之间进行区分，但在本公开中，单词聚合物分散体将意指通过将聚合物分散在含水介质中制备的聚合物分散体和通过乳液聚合制备的聚合物分散体。

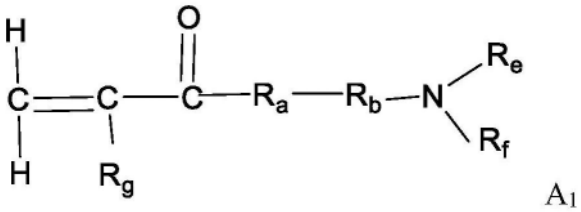
[0016] 涂料配制者的意图是，添加到聚合物分散体和乳液中的添加剂/固化剂在配制物(组合物)中应保持惰性，直到配制者希望组合物形成膜时为止。配制者希望在成膜之前的组合物储存期间，添加剂/固化剂不通过化学反应与分散的聚合物相互作用。理想地，聚合物分散体的胶体稳定化性和填料、颜料和其他分散组分在涂料中的分散体保持胶体稳定数月和可能数年(使由于货架期限制或库存周转缓慢而造成涂料配制物的浪费最小化)。然而，固化剂在储存期间和在胶体稳定性降低的时间期间倾向于与聚合物分散体相互作用，并且可能在储存期间引起聚合物颗粒的聚集。

[0017] 尽管不希望受理论的束缚，但据信当以本文指定的量掺入到聚胺添加剂中时，具有分子量为约132g/mol至约1100g/mol的侧链聚(环氧烷)的重复单元为本公开的聚胺添加剂的胺基团在连续水相中提供了环境，其中当组合物处于高于7、更理想地7.5或8.5至12.5、并且优选地8.5或9至10.5或11的高pH时，胺基团被部分地空间位阻而不与分散的聚合物相上的阴离子胶体稳定化基团相互作用。较长的储存时间受益于较高的pH值。如果仅在使用涂料组合物之前数小时或数天添加聚胺添加剂，则pH值可非常接近下限。调配漆在比非配制的聚合物分散体更低的pH值处耐受聚胺添加剂。掺入到聚胺主链中的聚(环氧烷)链通常不提供与侧链或聚(环氧烷)侧链相同的环境。分子量低于132g/mol或高于1100g/mol的聚(环氧烷)链不能为聚胺的胺基团与聚合物分散体上的阴离子稳定化基团的相互作用提供这种空间效应的最佳环境。理论上还认为，当pH降低时，分子量为132至1100(包括端点)的聚(环氧烷)可允许添加剂的胺基团与颗粒表面上的阴离子基团相互作用，并且当用本公开的聚胺添加剂配制的涂料组合物作为膜被施涂到表面上时，有助于形成耐水性涂层表面。这种添加剂作用保护涂料组合物的膜免受玷污，并且如果涂层碰巧被雨淋或看到一些其他来源的水喷雾，则防止涂料受水。

[0018] 因此，本公开的聚胺添加剂的益处在于，当配制为阴离子或部分阴离子和部分非离子稳定化的胶体稳定化的聚合物分散体或包含此类聚合物分散体的涂料组合物时，其可在室温(任意地22℃-25℃)或甚至在仓库的高温诸如48.9℃(120℉)处具有非常长的货架稳定性。本公开的聚胺添加剂还可使聚合物分散体和/或具有此类聚合物分散体的涂料组合物在比不含聚胺添加剂的相同聚合物分散体或涂料组合物更短的时间段内形成防水膜表面(增强快速膜形成以及膜或涂层的耐水性和/或耐玷污性)。当涂料组合物在金属表面上干燥时，一些配制物中的聚胺添加剂似乎充当闪光防锈剂(使金属表面上的锈色斑和/或腐蚀的形成最小化)。

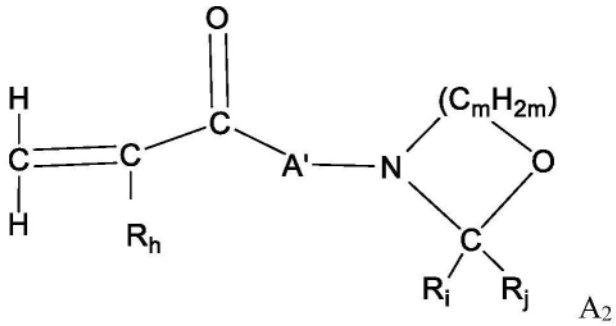
[0019] 本公开的聚胺添加剂是使至少2种不同单体聚合而衍生的并且任选地包括来自其他可共聚单体的重复单元的聚胺添加剂。第一单体可为式A_1或A_2的可自由基聚合的叔胺单体或它们的共混物。叔胺单体理想地以聚胺添加剂的约30重量％至约90重量％、更理想地约55重量％至约85重量％、优选地聚胺添加剂的约60重量％至约80重量％并且更优选地约65重量％至75重量％的量作为重复单元存在。

[0020] A_1单体符合下式：

[0021] 

A_1

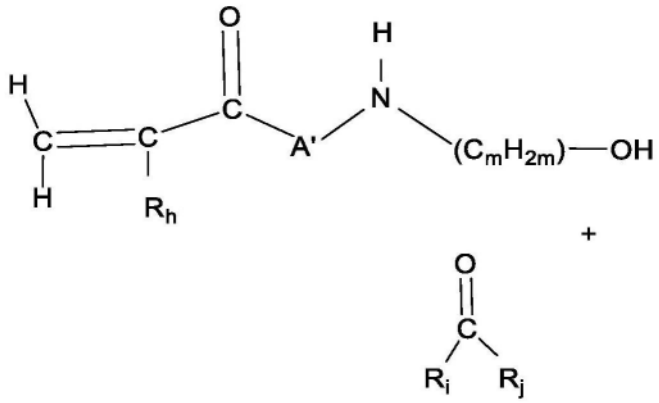
[0022] 并且A_2单体符合下式：

[0023] 

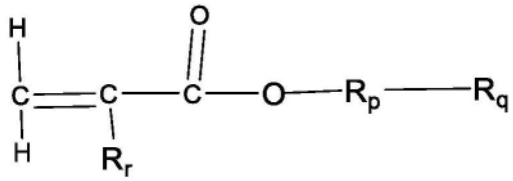
A2

[0024] 其中R_a为O或NR_k，R_b为C_1至C_6亚烷基，R_e为C_1-C_4烷基，R_f为C_1-C_4烷基，R_g为H或甲基或乙基，R_h是H或CH_3，并且R_k为H、C_1-C_4烷基或C_1-C_4酰基，A’为数均分子量为88g/mol至348g/mol的聚(氧基-C_2H_4和/或氧基C_3H_6)均聚物或共聚物，m为2或3，如果Ri不直接连接到Rj以与连接到R_i和R_j的C原子形成环，则Ri选自包括氢、苯基、苄基和C_1-C_{12}烷基的组，如果Rj不直接连接到Ri，则Rj选自包括氢、C_1-C_4烷基的组，并且任选地Ri和Rj可用化学共价键连接在一起以形成C_4或C_5亚烷基，从而与在上面结构A_2中它们所键合的C原子形成5元或6元环。A_1单体可作为二烷基氨基烷基丙烯酰胺或丙烯酸二烷基氨基烷基酯从许多供应商处获得。

[0025] A_2单体和来自A_2单体的重复单元的令人感兴趣的特征是它可与水反应，并且叔胺基团可变成仲胺，并且单体或重复单元为羟基封端的，并且形成酮基团(离去基团)。尽管本公开的作者的意图是以指定的形式使用A_2，但应注意，一些部分(诸如5重量%、10重量%、20重量%、30重量%或50重量%的A_2单体)可为以下所示的形式或使该单体聚合而衍生的明显重复单元。

[0026] 

[0027] 其他所需的单体(B)为聚(环氧烷)单体或来自该单体的重复单元。这些可以商品名Bisomer从GEO Specialty Chemicals Inc.商购获得，或者可通过用聚(环氧烷)酯化丙烯酸或(烷基)丙烯酸来制备

[0028] 

B

[0029] 其中R_p为数均分子量为约88g/mol至约1200g/mol、更理想地约132g/mol至1100g/mol的聚环氧烷；每个亚烷基具有2或3或4个碳(更理想地至少90重量%的环氧烷基团为环氧乙烷)，R_q为H或C_1-C_8亚烷基并且更理想地H、甲基或乙基，并且R_r为H或甲基或乙基。

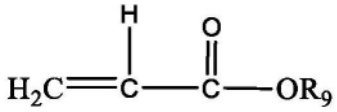
[0030] 来自使B单体(侧链聚(环氧烷)单体)聚合的重复单元理想地以本公开的聚胺添加剂的约10重量％至约60重量％、更理想地约15重量％至约45重量％、优选地聚胺添加剂的约20重量％至约40重量％并且更优选地约25重量％至约35重量％的量存在。

[0031] 聚胺添加剂中可存在任选的定义为(C)的第三、第四等重复单元或单体，条件是如上所述存在特定量的叔胺重复单元和聚(环氧烷)单体。任选的第三或更多单体理想地以约0重量％至约60重量％的所述聚胺添加剂的重复单元、更理想地约0重量％至约30重量％的来自可自由基聚合单体的其他重复单元、优选地约0重量％至约10重量％或20重量％的所述重复单元并且更优选地约0重量％至约5重量％的聚胺添加剂中除单体A_1和/或A_2和单体B以外的重复单元、自由基引发剂片段和链转移分子片段存在。

[0032] 在本公开的一个实施方案中，如果C重复单元或形成C重复单元的单体为正乙烯基吡咯烷酮或来自正乙烯基吡咯烷酮的重复单元，则期望C重复单元或形成C重复单元的单体在本公开的聚胺添加剂中不以10重量％或更高的量存在。

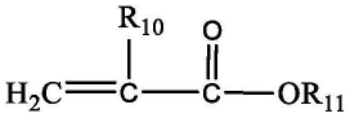
[0033] 合适的聚胺添加剂可具有多种分子量和氮衍生化程度。例如，聚胺添加剂的平均分子量可为500道尔顿至5,000,000道尔顿、优选地1,000道尔顿或10,000道尔顿至500,000道尔顿。在一些实施方案中，分子量为50,000至500,000道尔顿。在一些实施方案中，基于阴离子胶体稳定化的共聚物的干重计，聚胺添加剂以在0.1重量％至5重量％之间的量存在于涂料组合物中。

[0034] 各种附加的单体可任选地与预聚物共聚。例如，丙烯酸类聚合物或共聚物可衍生自多种不饱和单体，诸如丙烯酸酯、(烷基)丙烯酸烷基酯、氯乙烯、偏二氯乙烯、乙酸乙烯酯、苯乙烯和二烯诸如丁二烯。各种丙烯酸烷基酯(或丙烯酸的酯)具有下式：

[0035] 

[0036] 其中R_9为含1至约15个碳原子的烷基、含总共1至约8、9或10个碳原子的烷氧基烷基、含1至约10个碳原子的氰基烷基或含1至约18个碳原子的羟基烷基。烷基结构可包含伯、仲或叔碳构型，并且通常含1至约10个碳原子，其中优选2至8个碳原子。此类丙烯酸酯的示例包括丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸异丁酯、丙烯酸正戊酯、丙烯酸异戊酯、丙烯酸正己酯、丙烯酸2-甲基戊酯、丙烯酸正辛酯、丙烯酸2-乙基己酯、丙烯酸正癸酯、丙烯酸正十二烷基酯、丙烯酸正十八烷酯等。优选的示例包括丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸2-乙基己酯等。

[0037] 各种烷基丙烯酸烷基酯(或烷基丙烯酸的酯)具有下式：

[0038] 

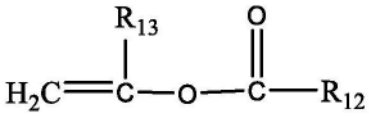
[0039] 其中R_{10}为H或C_{1-2}烷基，R_{11}为含1至约15个碳原子的烷基、含总共1至约10个碳原子的烷氧基烷基、含1至约10个碳原子的氰基烷基或含1至约18个碳原子的羟基烷基(如上所述)。各种(烷基)丙烯酸烷基酯的示例包括甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、丙烯酸甲氧基甲酯、丙烯酸甲氧基乙酯、丙烯酸乙氧基乙酯、丙烯酸丁氧基乙酯、丙烯酸乙氧基丙酯等。衍生物包括丙烯酸羟乙酯、丙烯酸羟丙酯、丙烯酸羟丁酯等。也可使用2种或更多种上述单体的混合物。

[0040] 聚胺添加剂中无意使用含不饱和羧酸的单体。这些无意包括的单体为丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸、马来酸、富马酸、丙烯酸2-羧乙酯等。上述二羧酸的半酯无意添加到待用作单体的聚胺添加剂中，其中酯部分理想地为具有1至约10个碳原子的烷基，并且具体示例包括马来酸单甲酯、富马酸单甲酯、衣康酸单甲酯等。

[0041] 其他可共聚的(烯键式不饱和)单体可用于制备共聚物，包括苯乙烯类单体(作为聚胺添加剂中的共聚单体)、氯乙烯型单体、丙烯腈型单体、各种乙烯酯单体、各种丙烯酰胺单体、各种炔醇丙烯酰胺等。考虑到苯乙烯类单体(既是苯乙烯-丁二烯聚合物中的主要单体，又是丙烯酸酯聚合物中的共聚单体)，它们通常被称为乙烯基取代的芳族化合物(苯乙烯类单体)，并且包括苯乙烯、烷基取代的苯乙烯、1-乙烯基萘、2-乙烯基萘、以及它们的烷基、环烷基、芳基、烷芳基和芳烷基衍生物，其中在组合的取代基中，碳原子的总数通常为8至约12。此类化合物的示例包括3-甲基苯乙烯乙烯基甲苯;α-甲基苯乙烯;4-正丙基苯乙烯、4-叔丁基苯乙烯、4-甲氧基苯乙烯;4-二甲基氨基苯乙烯;3,5-二苯氧基苯乙烯;4-对甲苯基苯乙烯;4-苯基苯乙烯;4,5-二甲基-1-乙烯基萘;3-正丙基-2-乙烯基萘等。苯乙烯通常为优选的。

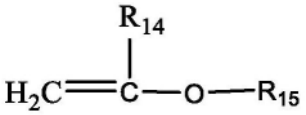
[0042] 氯乙烯型单体包括氯乙烯、偏二氯乙烯等。

[0043] 乙烯酯通常可由下式表示：

[0044] 

[0045] 其中R_{13}为H或C_{1-2}烷基，并且R_{12}为通常具有1至约10或12个碳原子、优选地约1至约6个碳原子的烷基。因此，合适的乙烯酯包括甲酸乙烯酯、乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、丁酸乙烯酯、戊酸乙烯酯等。具有较大R_{12}基团的乙烯酯包括叔碳酸乙烯酯单体，诸如Veo VA-P、Veo Va-10和Veo Va-11。

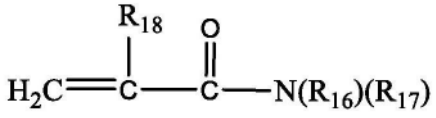
[0046] 各种乙烯基醚可由下式表示：

[0047] 

[0048] 其中R_{14}为H或C_{1-2}烷基，R_{15}理想地为具有1至约10个碳原子的烷基。具体的示例包括甲基乙烯基醚、乙基乙烯基醚、丁基乙烯基醚等，优其中选甲基乙烯基醚。

[0049] 可使用的丙烯腈型单体包括丙烯腈、或甲基丙烯腈、或乙基丙烯腈等。

[0050] 可聚合形成共聚物的丙烯酰胺单体通常具有下式：

[0051] 

[0052] 其中R_{18}为H或C_{1-2}烷基，并且R_{16}和R_{17}各自独立地表示氢原子或含1至约18个碳原子的烷基(直链或支链)。具体的示例包括丙烯酰胺、乙基丙烯酰胺、丁基丙烯酰胺、叔辛基丙烯酰胺、叔丁基甲基丙烯酰胺等。

[0053] 也可使用官能化的丙烯酰胺。此类丙烯酰胺的示例包括AMPS，即2-丙烯酰胺基-2-甲基丙烷磺酸;DMAPMA，即二甲氨基丙基甲基丙烯酰胺等。

[0054] 含羰基的不饱和共聚单体可与上述单体共聚以制备丙烯酸类或乙烯基聚合物。可

提及的含羰基单体的示例包括丙烯醛、甲基丙烯醛、双丙酮丙烯酰胺、巴豆醛、4-乙烯基苯甲醛、4至7个碳原子的乙烯基烷基酮诸如乙烯基甲基酮、以及丙烯酰氧基烷基丙醇和甲基丙烯酰氧基烷基丙醇。另外的示例包括丙烯酰胺新戊醛、甲基丙烯酰胺新戊醛、3-丙烯酰胺甲基茴香醛、双丙酮丙烯酸酯、丙烯酸丙酮酯、双丙酮甲基丙烯酸酯、甲基丙烯酸乙酰乙酰氧基乙酯、丙烯酸2-羟丙酯乙酰乙酸酯和丙烯酸丁二醇酯乙酰乙酸酯。

[0055] 为了实现本发明，水基涂料组合物的常规干燥机理是，从膜或涂层的表面蒸发连续相，直到膜和/或涂层的分散相(聚合物粘合剂和颗粒相，如果有的话)彼此紧密接近，并开始在膜或涂层的表面上形成连续聚集体。仅当足够的连续相已蒸发以使分散相彼此非常紧密地接触并压缩分散相的各种颗粒之间的空间和/或离子屏障时才形成这种大的连续聚集体。然后，分散相颗粒上的胶体稳定化层开始渗透相邻相的胶体稳定化层，并且各分散相上的阻隔层的阻隔作用失去其阻隔作用并促进颗粒的聚集。颗粒在成膜温度处能够变形到尽可能有效地紧密堆积的程度。由于阻隔层和每个颗粒的内容物之间的不相容性，空间和/或离子屏障在一定程度上保持完整。在膜的一些区域中，阻隔层被推出界面，并且分散相的颗粒与分散相中的其他颗粒直接接触。这是膜形成的凝聚阶段，其中通过将颗粒合并在一起并将表面活性分子推到与其他表面的界面(例如膜的顶部、膜与基材之间的界面等)来实现加成收缩。在某种程度上，阻隔层的分子量和粘度阻止阻隔层向界面的完全迁移，并且来自颗粒的阻隔层的一些部分以各种形式被捕获在膜中。

[0056] 在上段中解释了在不存在聚胺添加剂的情况下的膜形成，现在我们将解释在本公开的活性聚胺添加剂的存在下阴离子(部分或完全)稳定化的聚合物分散体的膜形成。通常，用挥发性碱将组合物的pH调节至7以上。随着蒸发的发生，挥发性碱将从膜的表面蒸发，并且随着pH降至接近7，聚胺添加剂的胺基团与用于颗粒的阴离子稳定的阴离子基团(诸如羧基)的相互作用将更有利。聚胺添加剂高度水溶胀或溶解于水中，并在分散相中的颗粒之间桥接。在膜或涂层与空气之间的界面(膜的界面)处pH下降得更快，因为挥发性碱比水相中的水更易挥发。膜表面的颗粒在比不含聚胺添加剂的等同组合物更低的固体含量处聚集，因为溶胀或溶解的聚胺添加剂中所含的水相不能用于将颗粒彼此分离并保持颗粒之间的屏障。聚胺添加剂与分散相表面上的阴离子基团的相互作用促进聚集，其程度大于不存在聚胺添加剂的情况下等同分散相颗粒的碰撞。基本上，一旦聚胺添加剂在表面的pH处开始连接颗粒，就在膜(表皮)的表面形成颗粒的连续聚集体。聚胺添加剂的高聚(环氧烷)含量连续地从表皮的表面下吸收水并将其输送到膜的表面(表皮)，在该处水分子可蒸发。

[0057] 因此，当存在聚胺添加剂时，聚胺添加剂在连续相蒸发的早期促进膜或涂料组合物的结皮过程。这种结皮形成了阻止水(来自类似雨水的东西)进入膜并再分散颗粒和粘合剂的屏障。这意味着该涂层在干燥过程中(在蒸发进行到足以通过在干燥过程期间颗粒彼此的常规压缩而引起颗粒的正常聚集之前)较早地抵抗分散相颗粒的再分散。

[0058] 当膜在水相蒸发缓慢的温度(低温诸如15℃、20℃或25℃)处产生时，当在干燥温度处由于空气部分或完全被水饱和(如在世界的潮湿区域或在潮湿的日子)空气的水分含量高且水蒸发减慢时，并且当涂料组合物被施涂得非常厚(如≥40密耳或≥50密耳且需要通过膜或涂层的有限量的暴露表面积(相对于在金属或木材涂层上使用的较薄的膜)蒸发相对大量的水(由于膜的深度)，膜的干燥可能是个问题。这种情况在屋顶涂料中经常发生，在这种情况下，希望在单次施涂中产生厚涂层且避免多次施涂，并且获得更厚的耐水渗透、

UV劣化和磨损的屏障。密耳是0.001英寸的英制测量刻度的缩写。每密耳相当于0.0254毫米。

[0059] 聚胺添加剂与挥发性碱诸如氢氧化氨和沸点低于100℃的低分子量水溶性胺(因此它们在水相蒸发之前蒸发)组合特别有效。

[0060] 本文所述的具有聚胺添加剂的涂料组合物还包含挥发性碱。挥发性碱为可溶于水的碱性物质,在正常储存条件下保留在含水涂料组合物中,并且在合适的干燥条件下从含水涂料组合物中蒸发,并且在干燥温度处蒸发比水更快(以便将pH从碱性pH向中性pH或甚至酸性pH转变)。

[0061] 通常,将1种或多种挥发性碱以有效量掺入到组合物中,以保持涂料组合物的pH在7.5至12.5的范围内或在8或8.5至11的范围内。在一些实施方案中,基于涂料组合物的重量计,将1种或多种挥发性碱以0.1重量%至5.0重量%之间的量掺入组合物中。在某些实施方案中,将1种或多种挥发性碱以0.5重量%至2.5重量%之间的量掺入组合物中。

[0062] 可基于若干因素来选择合适的挥发性碱,包括其碱性和挥发性。示例性的挥发性碱包括但不限于氨、低级烷基胺(诸如二甲胺、三乙胺和二乙胺)、乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、吗啉、氨基丙醇、2-氨基-2-甲基-1-丙醇、2-二甲基氨基乙醇、以及它们的组合。在某些实施方案中,挥发性碱为氨。在一些情况下,氨为涂料组合物中存在的唯一挥发性碱。另选地,可将氨与其他挥发性碱、非挥发性碱诸如碱金属氢氧化物、或它们的组合混合掺入。

[0063] 挥发性碱与本公开的聚胺添加剂的组合可用于促进通常基于使用或可使用分散聚合物相的至少一些阴离子(例如,羧基)稳定化的任何聚合物材料的涂料的固化和干燥。这包括各种丙烯酸类粘合剂(许多漆所共有)和聚氨酯聚合物分散体(同样许多漆所共有)。基于涂料中分散的粘合剂和分散的颗粒材料的重量计,掺入到分散体/涂料的聚合物中的阴离子基表面活性分子(例如表面活性剂)、表面活性低聚物或聚合物(例如,载体树脂)或表面活性重复单元的量理想地为约0.5重量%至约5重量%。

[0064] 本文中的聚胺添加剂可作为在涂层表面形成聚集颗粒的组分用于油墨和涂料组合物中,因此涂层更疏水,并且更耐雨水或其他水源对聚合物、颜料和填料的再分散或稀释。涂料的聚合物分散体理想地在颗粒的表面上具有至少一些可与聚胺添加剂的胺基相互作用的阴离子官能团。优选的阴离子官能团为羧酸基团。聚胺添加剂提供了更快地耐雨水、更快地耐玷污的涂料,并且与没有聚胺添加剂的等同涂料配制物相比,可更快地处理或包装。这是因为与不存在聚胺添加剂的情况相比,聚胺添加剂有利于在膜或涂层的表面上更早地形成聚集的聚合物/微粒表皮。虽然用于聚合物的一些添加剂制备较少孔隙的膜(例如,由于粘合剂的交联,其有时可减缓水和极性溶剂从干燥膜内的蒸发),但本公开的聚胺添加剂具有侧链聚(环氧烷链),其在干燥膜的表面中形成亲水性区域以促进湿气通过膜和从膜表面释放,从而允许涂料的最终干燥以正常速度或比没有聚胺添加剂的情况稍微更快地进行。

[0065] 已经陈述了聚胺添加剂对涂料的作用,相对于没有聚胺添加剂的相同膜或涂料,其也没有显著地降低膜或涂层的最终阻隔性能至任何显著的程度。因此,聚胺添加剂(即使它在高于5℃的大多数温度处可分散或溶解于水中)不会使最终的干燥膜或涂层对水或大多数极性或水性着色材料(诸如番茄酱、芥末等)的抗性降低。涂料通常被施涂到材料上以保护基材免受水和极性污染材料的影响,因此含聚胺添加剂的涂料在向不含聚胺添加剂的

相同组合物提供阻隔性能方面表现基本上相同。聚胺添加剂仅加速初始表皮形成时间(因此涂层在较短的时间段内耐雨水或水)。

[0066] 聚胺添加剂也可用于含水介质中的一些杀生物活性(在一定程度上使生物生长最小化)。聚胺添加剂也可用作含水介质中一些带阴离子电荷的分散相的凝结剂。

[0067] 当聚胺添加剂用于涂料组合物中时,涂料组合物包含1种或多种阴离子胶体稳定化的聚合物。基于组合物中所有其他组分(诸如阴离子稳定化的(共)聚合物分散体、水、填料、颜料、消泡剂等)的重量计,聚胺添加剂的量为约0.1重量%至约10重量%。更理想地,聚胺添加剂的量为组合物的约0.2重量%或0.5重量%至约5重量%、6重量%或8重量%。阴离子稳定化的(共)聚合物分散体的量为涂料中组分的约10重量%至约75重量%、更理想地约20重量%至约65重量%。其他组分(通常为组合物的约15重量%至90重量%、25重量%至79.5重量%或80重量%、或30重量%至75重量%)包括涂料组合物中常见的填料、颜料、消泡剂、杀生物剂、防腐剂等。阴离子胶体稳定化的聚合物可衍生自1种或多种烯键式不饱和单体,包括具有3至23个碳原子和2至6个氧原子的(甲基)丙烯酸酯单体、具有8至14个碳原子的乙烯芳族单体、包括具有2至12个碳原子的二烯的烯键式不饱和脂族单体、具有4至16个碳原子的乙烯酯单体、以及各种其他烯键式不饱和单体以及它们的组合。在一些实施方案中,阴离子胶体稳定化的聚合物可包括纯丙烯酸类共聚物、苯乙烯丙烯酸类共聚物、乙烯基丙烯酸类共聚物、或羧化或非羧化苯乙烯丁二烯类共聚物。在优选的实施方案中,阴离子胶体稳定化的共聚物具有-70℃至80℃的测量Tg。

[0068] 在一些实施方案中,阴离子胶体稳定化的聚合物包括丙烯酸基共聚物。丙烯酸基共聚物包括衍生自1种或多种(甲基)丙烯酸酯单体的共聚物。丙烯酸基共聚物可为纯丙烯酸类聚合物(即,仅衍生自(甲基)丙烯酸酯单体的聚合物或共聚物)、苯乙烯-丙烯酸类聚合物(即,衍生自苯乙烯和1种或多种(甲基)丙烯酸酯单体的共聚物)或乙烯基丙烯酸类聚合物(即,衍生自1种或多种乙烯酯单体和1种或多种(甲基)丙烯酸酯单体的共聚物)。

[0069] 基于所述聚合物分散体的所述阴离子胶体稳定化的聚合物中的单体的总重量计,丙烯酸基共聚物可衍生自50重量%或更大、或55重量%或更大的1种或多种(甲基)丙烯酸酯单体(例如,65重量%或更大、75重量%或更大、80重量%或更大、85重量%或更大、88重量%或更大、90重量%或更大、91重量%或更大、92重量%或更大、93重量%或更大、94重量%或更大、95重量%或更大的(甲基)丙烯酸酯单体)。在一些实施方案中,(甲基)丙烯酸酯单体可包括具有3至6个碳原子的a,(3-单烯键式不饱和单羧酸和二羧酸与具有1至12个碳原子的烷醇的酯(例如,丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸、富马酸或衣康酸与C_1-C_{20}、C_1-C_{12}、C_1-C_8或C_1-C_4烷醇的酯)。

[0070] 基于单体的总重量计,丙烯酸基共聚物可衍生自大于0重量%或0.2重量%至5重量%的1种或多种含羧酸的单体。示例性的羧酸单体包括但不限于α,β-单烯键式不饱和单羧酸和二羧酸,诸如丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸、巴豆酸、马来酸、富马酸、二甲基丙烯酸、乙基丙烯酸、烯丙基乙酸、乙烯基乙酸、中康酸、亚甲基丙二酸、柠康酸、以及它们的组合。在某些实施方案中,丙烯酸基共聚物衍生自0.2重量%至5重量%、或0.2重量%至2.5重量%的丙烯酸、甲基丙烯酸或它们的组合。

[0071] 阴离子胶体稳定化的聚合物可具有如通过差示扫描量热法(DSC)使用中点温度(如例如ASTM 3418/82中所述)测定的在-70℃至80℃之间的玻璃化转变温度(Tg)。在某些

情况下，阴离子胶体稳定化的共聚物具有大于-70℃(例如，大于-60℃、大于-50℃、大于-40℃、大于-30℃、大于-20℃、大于-10℃或大于0℃)的测量Tg。在一些情况下，阴离子胶体稳定化的共聚物具有小于80℃、更理想地小于70℃并且优选地60℃或更低的测量Tg。在一些需要弹性体涂料的情况下，阴离子胶体稳定化的共聚物具有小于15℃(例如，小于10℃、小于0℃、小于-10℃、小于-20℃、小于-30℃、小于-40℃、小于-50℃)的测量Tg。在针对弹性体涂料的某些实施方案中，阴离子胶体稳定化的共聚物具有-60℃至15℃、-55℃至10℃或-50℃至0℃之间的测量Tg。在一些需要硬涂层的实施方案中，阴离子胶体稳定化的聚合物可具有25℃至80℃的Tg。在这些实施方案中，涂料组合物还可包含适于将阴离子胶体稳定化的聚合物的Tg降低到膜形成范围内的聚结剂。

[0072] 阴离子胶体稳定化的聚合物可通过多相聚合技术制备，包括例如自由基乳液聚合、悬浮液聚合和微乳液聚合。在一些示例中，通过使用自由基乳液聚合使单体聚合来制备阴离子胶体稳定化的聚合物。乳液聚合温度可在10℃至130℃或50℃至90℃的范围内。聚合介质可包括单独的水、或水和水混溶性液体诸如甲醇、乙醇或四氢呋喃的混合物。在一些实施方案中，聚合介质不含有机溶剂并且仅包含水，这将意味着基于水相的重量计，存在优选地小于2重量％、更理想地小于1重量％并且优选地小于0.2重量％的可溶于水相的有机组分。

[0073] 乳液聚合可以间歇方法、半间歇方法或连续方法的形式进行。在一些实施方案中，可将一部分单体加热至聚合温度并部分聚合，并且随后可将剩余的单体批料连续地、逐步地或以浓度梯度的叠加进料至聚合区。在一些实施方案中，共聚物在单阶段中制备(即，不包括具有不同单体组成的单独进料，以便产生多阶段聚合物颗粒，诸如核/壳颗粒)。

[0074] 乳液聚合可用多种助剂进行，包括水溶性引发剂和调节剂。用于乳液聚合的水溶性引发剂的示例为过氧二硫酸的铵盐和碱金属盐(例如，过氧二硫酸钠)、过氧化氢或有机过氧化物(例如，叔丁基氢过氧化物)。还原-氧化(氧化还原)引发剂体系也适合作为乳液聚合的引发剂。氧化还原引发剂体系由至少1种通常为无机的还原剂和1种有机或无机氧化剂组成。氧化组分包括例如以上已针对乳液聚合指定的引发剂。还原组分为例如亚硫酸的碱金属盐，诸如亚硫酸钠、亚硫酸氢钠；二亚硫酸的碱金属盐，诸如二亚硫酸钠；二亚硫酸盐与脂族醛和酮的加成化合物，诸如丙酮二亚硫酸盐；或还原剂，诸如羟甲基烷亚磺酸及其盐、或抗坏血酸。氧化还原引发剂体系可用于其金属组分能够以多种价态存在的可溶性金属化合物的组。

[0075] 在聚合中，可使用分子量调节剂或链转移剂，基于100重量份的待聚合的单体计，其量例如为0重量份至0.8重量份，以降低共聚物的分子量。合适的示例包括具有硫醇基的化合物，诸如叔丁基硫醇、巯基乙酸乙基丙烯酸酯、巯基乙醇、巯基丙基三甲氧基硅烷和叔十二烷基硫醇。另外，可使用不含硫醇基的调节剂，诸如萜品油烯。

[0076] 在聚合期间也可添加分散剂，诸如表面活性剂，以帮助保持单体在含水介质中的分散。例如，聚合可包括小于3重量％或小于1重量％的表面活性剂。在一些实施方案中，聚合基本上不含表面活性剂，并且可包括小于0.05重量％或小于0.01重量％的1种或多种表面活性剂。

[0077] 聚合期间可使用阴离子和非离子表面活性剂。合适的表面活性剂包括乙氧基化度为3至50或4至30的乙氧基化C_8至C_{36}或C_{12}至C_{18}脂肪醇、乙氧基化度为3至50的乙氧基化单-、

二-和三-C_4-C_{12}或C_4-C_9烷基酚、磺基琥珀酸二烷基酯的碱金属盐、C_8-C_{12}烷基硫酸盐的碱金属盐和铵盐、C_{12}-C_{18}烷基磺酸的碱金属盐和铵盐、C_9-C_{18}烷基芳基磺酸的碱金属盐和铵盐

[0078] 本文所述的涂料组合物还包含1种或多种聚胺固化添加剂。如果在干燥/成膜过程中早期暴露于水或雨水，聚胺固化添加剂的作用是帮助涂层抵抗粘合剂、颜料、填料等的增溶。

[0079] 本文所述的具有聚胺固化添加剂的涂料组合物还包含挥发性碱。挥发性碱为可溶于水、在正常储存条件下保留在含水涂料组合物中并且在合适的干燥条件下从含水涂料组合物中蒸发的碱性物质。

[0080] 在一些实施方案中，组合物还可包含1种或多种溶液或分散体形式的附加聚合物。这些附加聚合物可在涂料组合物或最终涂层中发挥多种功能。但是，附加聚合物不是本公开的基本特征所需的组分。

[0081] 含水涂料组合物还可包含1种或多种添加剂，包括颜料、填料、分散剂、聚结剂、pH调节剂、增塑剂、消泡剂、表面活性剂、增稠剂、杀生物剂、共溶剂、以及它们的组合。组合物中添加剂的选择将受许多因素影响，包括阴离子聚合物分散体的性质和涂料组合物的预期用途。

[0082] 合适的颜料的示例包括金属氧化物，诸如二氧化钛、氧化锌、氧化铁或它们的组合。在某些实施方案中，组合物包含二氧化钛颜料。商业二氧化钛颜料的示例为购自Kronos WorldWide,Inc.(Cranbury,NJ)的KRONOS®2101、KRONOS®2310；购自DuPont(Wilmington,DE)的TI-PURE® R-900；或购自Millenium Inorganic Chemicals得的TIONA®AT1。二氧化钛也可以浓缩分散体形式获得。二氧化钛分散体的一个示例为也购自Kronos WorldWide,Inc的KRONOS®4311。

[0083] 合适的填料的示例包括碳酸钙、霞石正长岩(25％霞石、55％钠长石和20％钾长石)、长石(铝硅酸盐)、硅藻土、煅烧硅藻土、滑石(水合硅酸镁)、铝硅酸盐、硅石(二氧化硅)、矾土(氧化铝)、粘土(水合硅酸铝)、高岭土(高岭石、水合硅酸铝)、云母(水合硅酸铝钾)、叶蜡石(碱式硅酸铝)、珍珠岩、重晶石(硫酸钡)、硅灰石(偏硅酸钙)、以及它们的组合。在某些实施方案中，组合物包含碳酸钙填料。

[0084] 合适的分散剂的示例为多元酸分散剂和疏水性共聚物分散剂。多元酸分散剂通常为多羧酸，例如聚丙烯酸或聚甲基丙烯酸，其部分或完全为其铵、碱金属、碱土金属、铵或低级烷基季铵盐的形式。疏水性共聚物分散剂包括丙烯酸、甲基丙烯酸或马来酸与疏水性单体的共聚物。在某些实施方案中，组合物包含聚丙烯酸型分散剂，例如可从BASF SE商购获得的Pigment Disperser N。

[0085] 在干燥期间有助于成膜的合适的聚结剂包括乙二醇单甲醚、乙二醇单丁醚、乙二醇单乙醚乙酸酯、乙二醇单丁醚乙酸酯、二乙二醇单丁醚、二乙二醇单乙醚乙酸酯、二丙二醇单甲醚、2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇单异丁酸酯、以及它们的组合。

[0086] 合适的增稠剂的示例包括疏水改性的环氧乙烷氨基甲酸酯(HEUR)聚合物、疏水改性的碱溶性乳液(HASE)聚合物、疏水改性的羟乙基纤维素(HMHEC)、疏水改性的聚丙烯酰胺、以及它们的组合。HEUR聚合物为二异氰酸酯与用疏水性烃基封端的聚环氧乙烷的线性反应产物。HASE聚合物为(甲基)丙烯酸的均聚物，或(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酸酯或用疏水性乙烯基单体改性的马来酸的共聚物。HMHEC包括用疏水性烷基链改性的羟乙基纤维素。

疏水改性的聚丙烯酰胺包括丙烯酰胺与用疏水性烷基链改性的丙烯酰胺(N-烷基丙烯酰胺)的共聚物。在某些实施方案中,涂料组合物包含疏水改性的羟乙基纤维素增稠剂。

[0087] 消泡剂用于在涂料组合物的混合和/或施涂期间使起泡最小化。合适的消泡剂包括硅油消泡剂,例如聚硅氧烷、聚二甲基硅氧烷、聚醚改性的聚硅氧烷、以及它们的组合。示例性的基于硅氧烷的消泡剂包括购自BYK USA Inc.(Wallingford,CT)的BYK®-035、购自Evonik Industries(Hopewell,VA)的TEGO®系列消泡剂和购自Ashland Inc.(Covington,KY)的DREWPLUS®系列消泡剂。

[0088] 可掺入合适的杀生物剂以抑制储存期间涂料组合物中细菌和其他微生物的生长。示例性的杀生物剂包括2-[(羟甲基)氨基]乙醇、2-[(羟甲基)氨基]2-甲基-1-丙醇、邻苯基苯酚钠盐、1,2-苯并异噻唑啉-3-1、2-甲基-4-异噻唑啉-3-1(MIT)、5-氯2-甲基和-4-异噻唑啉-3-1(CIT)、2-辛基-4-异噻唑啉-3-1(OTT)、4,5-二氯-2-正辛基-3-异噻唑酮、以及它们可接受的盐和组合。合适的杀生物剂还包括抑制霉菌或其孢子在涂层中生长的防霉剂。防霉剂的示例包括2-(硫氰基甲硫基)苯并噻唑、3-碘-2-丙炔基氨基甲酸丁酯、2,4,5,6-四氯间苯二甲腈、2-(4-噻唑基)苯并咪唑、2-N-辛基4-异噻唑啉-3-1、二碘甲基对甲苯基砜、以及它们可接受的盐和组合。在某些实施方案中,涂料组合物包含1,2-苯并异噻唑啉-3-1或其盐。这种类型的杀生物剂包括可从Arch Chemicals,Inc(Atlanta,GA)商购获得的PROXEL®BD20。

[0089] 示例性的共溶剂和增塑剂包括乙二醇、丙二醇、二甘醇、以及它们的组合。

[0090] 上述涂料组合物可作为具有30%至85%或30%或40%至75%的固体含量的水分散体提供。

[0091] 还提供了由本文所述的涂料组合物形成的涂层,以及形成这些涂层的方法。通常,通过将本文所述的涂料组合物施涂到表面上并使涂料干燥以形成涂层,从而形成涂层。所得的干燥涂层通常至少包含:阴离子胶体稳定化的聚合物,和聚胺固化添加剂。干燥涂层还可包含如上所述的1种或多种添加剂(例如颜料和/或填料)。

[0092] 涂料组合物可通过任何合适的涂覆技术包括喷涂、辊涂、刷涂或铺展施涂到表面上。根据需要,涂料组合物可以单一涂层或以多个连续涂层(例如,以2个涂层或以3个涂层)施涂。涂料可与促凝剂共同施涂以减少涂料在表面上的凝固时间。合适的促凝剂包括消耗挥发性碱并减少涂料凝固时间的化合物,诸如酸。例如,促凝剂可为稀酸,诸如乙酸或柠檬酸。促凝剂可在涂料施涂之前施涂到表面上,与涂料组合物同时施涂,或者在涂料已施涂到表面上之后但在干燥特定的施涂之前施涂到涂料上。通常,使涂料组合物在环境条件下干燥。然而,在某些实施方案中,可例如通过加热和/或通过使空气在涂料上循环来干燥涂料组合物。

[0093] 涂层厚度可根据涂层的应用而变化。例如,对于弹性体涂料,尤其是在涂料需要弥合基材中的裂纹的地方,涂层可具有至少1或10密耳(例如,至少15密耳、至少20密耳、至少25密耳、至少30密耳或至少40密耳)的干燥厚度。在此类弹性体的情况下,涂层具有小于100密耳(例如,小于90密耳、小于80密耳、小于75密耳、小于60密耳、小于50密耳、小于40密耳、小于35密耳或小于30密耳)的干燥厚度。在一些弹性体实施方案中,涂层具有10密耳至100密耳的干燥厚度。在某些实施方案中,涂层具有10密耳至40密耳的干燥厚度。对于弹性体较少的涂料诸如金属涂料,并且其中Tg可为15℃或25℃至80℃,涂层厚度可能倾向于更薄,诸

如1至10或1至5密耳的干燥厚度。

[0094] 在一些实施方案中，将涂料作为路标漆施涂到道路表面。在这些实施方案中，路面可为例如沥青或混凝土。在一些情况下，当将涂料用作路标漆时，涂料包含填料，诸如反射性填料。

[0095] 在某些实施方案中，将涂料施涂到表面以反射太阳辐射。在这些情况下，涂料通常将包含1种或多种反射太阳能的颜料，诸如二氧化钛。通过反射太阳的热量，涂料可帮助冷却表面。在将涂料施涂到建筑表面诸如屋顶的情况下，屋顶涂料可帮助降低建筑物的内部温度和冷却成本。

[0096] 在某些实施方案中，涂料为弹性体屋顶涂料。在某些实施方案中，该涂料通常满足标题为“用于屋顶的液体施涂丙烯酸类涂料的标准规范”的ASTM D6083-05的要求。在特定的实施方案中，在加速风化1,000小时后，根据ASTM D-2370，涂料具有大于200psi的拉伸强度和大于100％的断裂伸长率。

[0097] 聚胺固化添加剂也可作为凝固剂掺入到包含阴离子胶体稳定化的聚合物或共聚物的其他类型的组合物中。特别地，在需要速凝和/或防雨的情况下，可使用聚胺固化添加剂来减少其他组合物的水或雨水损害。例如，可将聚胺固化添加剂添加到常规粘合剂(例如建筑粘合剂)、水泥浆、填缝剂、密封剂以及外部绝缘和饰面系统(EIFS)中，以在凝固或干燥过程中更早地提供更防水和防雨的产品。

[0098] 还提供了由本文所述的涂料组合物形成的涂层，以及形成这些涂层的方法。通常，通过将本文所述的涂料组合物施涂到表面上并使涂料干燥以形成涂层，从而形成涂层。所得的干燥涂层通常至少包含：阴离子胶体稳定化的聚合物，和聚胺固化添加剂。干燥涂层可以进一步包含1种或多种如上所述的另外的聚合物和/或添加剂。涂层厚度可根据涂层的应用而变化。在一些实施方案中，涂层具有1密耳或10密耳至100密耳的干燥厚度。在某些弹性体实施方案中，涂层根据ASTM D-2370在室温下干燥14天后具有大于200psi的拉伸强度，和/或根据ASTM D-2370在室温下干燥14天后具有大于100％的断裂伸长率。在一些弹性体实施方案中，根据ASTM D-2370，在加速老化1,000小时后，涂层具有大于200psi的拉伸强度和大于100％的断裂伸长率。在弹性体较少的涂层中，诸如金属涂层，涂层可具有较高的拉伸强度和较低的断裂伸长率。

[0099] 涂料组合物可施涂到各种表面上，包括但不限于金属、沥青、混凝土、石材、陶瓷、木材、塑料、聚合物、聚氨酯泡沫、玻璃、以及它们的组合。涂料组合物可施涂到内表面或外表面上。在某些实施方案中，表面为建筑表面，诸如屋顶、墙壁、地板、或它们的组合。

[0100] 实施例

[0101] 成分：

[0102] DMAPMA-二甲基氨基丙基甲基丙烯酰胺

[0103] HEMA-甲基丙烯酸2-羟乙酯

[0104] 引发剂A-1.37克70％TBHP在4.8克水中的溶液

[0105] TBHP-叔丁基过氧化氢

[0106] 还原剂A-0.96克异抗坏血酸在24克水中的溶液

[0107] 七水合硫酸铁(II)

[0108] Na4-ETDA-乙二胺四乙酸四钠

[0109] AMPS™ 2045-2-丙烯酰胺基-2甲基丙烷磺酸或其钠盐或氨盐(AMPS)

[0110] SLS-月桂基硫酸钠

[0111] Bisomer™ MPEG 350MA-分子量为350的用甲基丙烯酸酯化的封端聚环氧乙烷。

[0112] 可得自Geo.

[0113] 甲基丙烯酰胺

[0114] Sipomer™ PAM-100-聚甲基丙烯酸乙二醇酯的磷酸酯,可得自Solvay或Rhodia

[0115] MMA-甲基丙烯酸甲酯

[0116] 2-EHA-丙烯酸2-乙基己酯

[0117] VCN丙烯腈

[0118] MAA-甲基丙烯酸

[0119] Silane A-171-乙烯基三甲氧基硅烷

[0120] COPS-1-烯丙氧基-2-羟基丙烷磺酸钠,可得自Solvay

[0121] 苯乙烯

[0122] AA-丙烯酸

[0123] AE-960为得自Lubrizol Advanced Materials,Inc.的具有阴离子胶体稳定化基团的丙烯酸聚合物。人们可使用类似的聚合物诸如Dow Rhoplex™ ED-1791、Rhoplex™ 2885或BASF Acrynol™ NS 567,获得与涂料类似的粘度和类似的性能。

[0124] 具有HEMA的比较例I

[0125] 单体组成＝80 DMAPMA/20 HEMA。制备如下含水聚合物。通过混合120克水、96克二甲基氨基丙基甲基丙烯酰胺(DMAPMA)和24克丙烯酸2-羟基乙酯(HEMA)制备单体预混物。通过将1.37克的70％叔丁基过氧化氢(TBHP)在4.8克水中混合来制备引发剂A。通过将0.96克异抗坏血酸溶解于24克水中来制备还原剂A。在氮气层和适当搅拌下向一升反应器中装入336克水、1.68克0.15％七水合硫酸铁(II)和0.48克1％乙二胺四乙酸四钠(Na4-ETDA),然后加热至60℃。在60℃处,将引发剂A添加到反应器中。约2分钟后,在120分钟的时间段内将单体预混物按比例添加到反应容器中,并在150分钟的时间段内将还原剂A按比例添加到反应器中。在完成还原剂A的进料之后,将反应容器的温度在60℃处保持60分钟。然后将反应器冷却至50℃。将0.43克70％TBHP和0.04克30％月桂基硫酸钠(SLS)于6克水中的溶液添加到反应器中。5分钟后,将0.25克异抗坏血酸于6克水中的溶液添加到反应器中。将反应器保持在50℃。30分钟后,将0.43克70％TBHP和0.04克30％月桂基硫酸钠(SLS)于6克水中的溶液添加到反应器中。5分钟后,将0.25克异抗坏血酸于6克水中的溶液添加到反应器中。将反应器在50℃处保持约30分钟。然后,将反应器冷却至室温。该聚合物的pH为9.5,固体含量为16.4％,粘度为15cps。

[0126] 具有AMPS 2045的比较例II

[0127] 单体组成＝80 DMAPMA/20 AMPS 2045。与比较例I相同地制备聚合物,不同之处在于使用48克50％AMPS 2405(得自Lubrizol)代替HEMA。该聚合物的pH值为10.9,固体含量为17.6％,粘度为29cps。

[0128] 具有甲基丙烯酰胺的比较例III

[0129] 单体组成＝80 DMAPMA/20甲基丙烯酰胺。与比较例I相同地制备聚合物,不同之处在于使用24克甲基丙烯酰胺代替HEMA。该聚合物的pH值为9.9,固体含量为17.8％,粘度为

24cps。

[0130] 聚胺添加剂的发明实施例

[0131] 具有MPEG 350MA的实施例1

[0132] 单体组成＝80 DMAPMA/20MPEG350 MA。与比较例1相同地制备聚合物，不同之处在于使用24克Bisomer MPEG 350MA(得自GEO)代替HEMA。该聚合物的pH为10.3，固体含量为17.3％，粘度为31cps。

[0133] 具有MPEG 350MA的实施例2

[0134] 单体组成＝70 DMAPMA/30 MPEG350 MA。与对比例1相同地制备聚合物，不同之处在于单体混合物包含84克DMAPMA和36克Bomeromer MPEG 350MA。该聚合物的pH值为10.4，固体含量为18.0％，粘度为11cps。

[0135] 表I-聚胺添加剂

[0136]

聚胺	DMAPMA	HEMA	MPEG 350MA	AMPS-2405	TS，%	pH	粘度
比较编号I	80	20	0	0	16.4	9.5	15
实施例编号1	80	0	20	0	17.3	10.3	31
比较编号II	80	0	0	20	17.6	10.9	29
实施例编号2	70	0	30	0	18	10.4	11

[0137] 具有MPEG 1005 MA和VA-086的实施例3

[0138] 单体组成＝70 DMAPMA/30 MPEG1005 MA。如下制备乳液聚合物。通过混合153克水、126克二甲基氨基丙基甲基丙烯酰胺(DMAPMA)和108克Visiomer MEG 1005 MA W(50％的水溶液，Evonik)制备单体预混物。通过将0.9克2,2′-偶氮双[2-甲基-N-(2-羟乙基)丙酰胺](偶氮VA-086，得自Wako)溶解于14.4克水中来制备引发剂A。通过将0.27克偶氮VA-086溶解于36克水中来制备引发剂B。在氮气层和适当搅拌下向一升反应器中装入324克水，然后加热至85℃。在85℃处，将引发剂A添加到反应器中，然后在75分钟的时间段内将单体预混物按比例添加到反应容器中。在单体预混料开始按比例添加后约1分钟，在120分钟内将引发剂B按比例添加到反应器中。将反应温度保持在85℃。在完成引发剂B的进料之后，将反应容器的温度在85℃处保持60分钟。然后将反应器冷却至50℃。将0.64克70％TBHP和0.06克30％SLS于9克水中的溶液添加到反应器中。5分钟后，将0.38克异抗坏血酸于9克水中的溶液添加到反应器中。将反应器保持在50℃。30分钟后，将0.64克70％TBHP和0.06克30％SLS于9克水中的溶液添加到反应器中。5分钟后，将0.38克异抗坏血酸于9克水中的溶液添加到反应器中。将反应器在50℃处保持约30分钟。然后，将反应器冷却至室温，并通过100微米布过滤。该聚合物的pH值为10.1，固体含量为22.4％，粘度为560cps。

[0139] 具有MPEG 350MA和PAM-100的实施例4

[0140] 单体组成＝70 DMAPMA/20 MPEG350 MA/10 PAM-100。与实施例3相同地制备聚合物，不同之处在于单体混合物包含180克水、18克Sipomer PAM-100(得自Solvay)、8.4克28％氢氧化铵、126克DMAPMA和36克Bomeromer MPEG 350MA。该聚合物的pH值为10.1，固体含量为23.6％，粘度为1104cps。

[0141] 具有MPEG 350MA和甲基丙烯酰胺的实施例5

[0142] 单体组成＝70 DMAPMA/10 MPEG350 MA/20甲基丙烯酰胺。如下制备乳液聚合物。通过混合160克水、32克甲基丙烯酰胺、112克二甲基氨基丙基甲基丙烯酰胺(DMAPMA)和16

克Bisomer MPEG 350MA制备单体预混物。通过将0.8克2,2'-偶氮双[2-甲基-N-(2-羟乙基)丙酰胺](偶氮VA-086,得自Wako)溶解于20.5克水中来制备引发剂A。通过将0.24克偶氮VA-086溶解于32克水中来制备引发剂B。在氮气层和适当搅拌下向一升反应器中装入280克水,然后加热至85℃。在85℃处,将引发剂A添加到反应器中,然后在75分钟的时间段内将单体预混物按比例添加到反应容器中。在单体预混料开始按比例添加后约1分钟,在120分钟内将引发剂B按比例添加到反应器中。将反应温度保持在85℃。在完成引发剂B的进料之后,将反应容器的温度在85℃处保持60分钟。然后将反应器冷却至50℃。将0.57克70%TBHP和0.05克30%SLS于8克水中的溶液添加到反应器中。5分钟后,将0.34克异抗坏血酸于8克水中的溶液添加到反应器中。将反应器保持在50℃。30分钟后,将0.57克70%TBHP和0.05克30%SLS于8克水中的溶液添加到反应器中。5分钟后,将0.34克异抗坏血酸于8克水中的溶液添加到反应器中。将反应器在50℃处保持约30分钟。然后,将反应器冷却至室温,并通过100微米布过滤。该聚合物的pH值为10.3,固体含量为22.34%,粘度为370cps。

[0143] 具有MPEG 350MA和AMPS-2411的实施例6

[0144] 单体组成=70 DMAPMA/25 MPEG350 MA/5AMPS-2411。与实施例5相同地制备聚合物,不同之处在于单体混合物包含160克水、16克AMPS-2411(50%的水溶液,得自Lubrizol)、112克DMAPMA和40克Bisomer MPEG 350MA。该聚合物的pH值为10.0,固体含量为22.94.0%,粘度为26cps。

[0145] 具有MPEG 1005MA的实施例7

[0146] 单体组成=85 DMAEMA/15 MPEG1005 MA。与实施例3相同地制备聚合物,除了单体混合物包含180克水、153克甲基丙烯酸二甲氨基乙酯(DMAEMA)和54克Visiomer MEG1005MA W。该聚合物的pH为9.1,固体含量为16.8%,并且粘度为990cps。

[0147] 具有MPEG 350MA和MMA的实施例8

[0148] 单体组成=70 DMAEMA/20 MPEG350 MA/10MMA。与实施例3相同地制备聚合物,不同之处在于单体混合物包含180克水、126克DMAEMA、18克甲基丙烯酸甲酯(MMA)和36克Bisomer MPEG 350MA。该聚合物的pH为9.2,固体含量为18.1%,粘度为8000cps。

[0149] 具有MPEG 350MA和DMAEMA的实施例9

[0150] 单体组成=50 DMAEMA/50 MPEG 350 MA。与实施例3相同地制备聚合物,不同之处在于单体混合物包含180克水、90克DMAEMA和90克Bisomer MPEG 350MA。该聚合物的pH为9.2,固体含量为19.5%,粘度为1650cps。

[0151] 具有MPEG 750MA和DMAEMA的实施例10

[0152] 单体组成=80 DMAEMA/20 MPEG 350 MA。与实施例3相同地制备聚合物,不同之处在于单体混合物包含128克水、128克DMAEMA和64克Visiomer MPEG 750MA-W(50%的水溶液,Evonik)。该聚合物的pH为9.4,固体含量为19.03%,粘度为576cps。

[0153] 具有MPEG 350MA和DMAEMA的实施例11

[0154] 单体组成=75 DMAEMA/15MPEG 350 MA/10n-VP。与实施例3相同地制备聚合物,不同之处在于单体混合物包含180克水、135克DMAEMA、27克Bisomer MPEG 350MA和18克正乙烯基吡咯烷酮。该聚合物的pH为9.3,固体含量为16.6%,粘度为1280cps。

[0155] 具有MPEG 350MA的实施例12

[0156] 单体组成=50 DMAPMA/50 MPEG350 MA。与比较例1相同地制备聚合物,不同之处

在于使用60克Bisomer MPEG 350MA和60克DMAPMA。该聚合物的pH为10.3,固体含量为16.2%,粘度为10cps。

[0157] 具有MPEG 350MA的实施例13

[0158] 单体组成＝30 DMAPMA/70 MPEG350 MA。与比较例1相同地制备聚合物,不同之处在于使用84克Bisomer MPEG 350MA和36克DMAPMA。该聚合物的pH为10.0,固体含量为18.4%,粘度为40cps。

[0159] 聚合物的合成

[0160] 聚合物A、B、C、D、E和F按照美国专利7,931,972的实施例编号8中所述的相同程序进行制备,其单体组成如表II所示。

[0161] 表II-聚合物

[0162]

聚合物	2EHA	MMA	BA	VCN	MAA	Sipomer COPS-1	AA	NaSS	pH	TS,%
A	76.7	10	0	10	2	0	0	0	9.3	55.4
B	76.7	10.7	0	10	1.3	0	0	0	9.3	55.5
C	76.7	10.7	0	10	0.65	0.65	0	0	9.3	54.8
D	76.7	10.7	0	10	0	0	1.3	0	9.3	55.2
E	0	3	83.7	10	3	0	0	0	8.1	55.4
F	0	3	83.2	10	3	0	0	0.5	8.1	55.4

[0163] 聚合物中聚胺添加剂的稳定性

[0164] 在稳定性研究中,将聚胺用2倍的DI水稀释,然后在适当搅拌下以固体对固体为基础将1重量%的聚胺添加到聚合物中。然后,将它们在50℃的烤箱中老化4周。结果汇总于表III中。

[0165] 表III-聚合物中的聚胺稳定性

[0166]

聚胺	聚合物	4周50℃烤箱稳定性
比较例I	A	粘度增加
	B	粘度增加
	C	胶化
	D	粘度增加
比较例II	A	胶化
	B	粘度增加
	C	胶化
	D	好
实施例1	A	好
	B	好
	C	粘度增加
	D	好

[0167] 将聚合物E和聚合物F的pH用氨均调节至PH 10,并在固体对固体的基础上与聚胺添加剂混合。将聚胺与等量的DI水混合,然后添加到每种聚合物中。将聚合物和聚胺混合物置于60℃以上进行稳定性研究。结果列于表IV和表V中。

[0168] 表IV-具有各种聚胺的聚合物E的粘度变化

[0169]

聚合物 E 在 60℃处的粘度结果（粘度=KU）						
聚胺	0.4 重量%（24 小时）60℃	0.4 重量%（48 小时）60℃	0.4 重量%（4 周）60℃	0.7 重量%（24 小时）60℃	0.7 重量%（48 小时）60℃	0.7 重量%（4 周）烤箱
实施例 1	58.1	54.2	60.4	73.1	55.3	60.4
实施例 2	55.3	57.8	65.7	55	87.3	123.6
实施例 12	57	92.7	>141	57.6	82.8	124.5
实施例 13	57.3	64.7	72.2	59.9	63.3	65.7
比较例 I	胶凝	胶凝	胶凝	胶凝	胶凝	胶凝
比较例 II	胶凝	胶凝	胶凝	胶凝	胶凝	胶凝
比较例 III	胶凝	胶凝	胶凝	胶凝	胶凝	胶凝

[0170] 表V-具有各种聚胺的聚合物F的粘度变化

[0171]

聚合物 F 在 60℃处的粘度结果（粘度=KU）						
聚胺	0.4 重量%（24 小时）	0.4 重量%（48 小时）	0.4 重量%（4 周）	0.7 重量%（24 小时）	0.7 重量%（48 小时）	0.7 重量%（4 周）
实施例 2	55.9	55.6	61.9	55.3	54.5	58.6
实施例 12	57	56.2	63.6	55.3	55.3	57
实施例 13	64	63.3	66.8	64.3	62.1	64.3
比较例 I	76.4	81.8	>141	86.6	105.9	胶凝
比较例 II	63.6	62.4	101.8	>141	胶凝	胶凝
比较例 III	>141	胶凝	胶凝	胶凝	胶凝	胶凝

[0172] 除了在实施例中或以其他方式明确指示的地方以外，本说明书中指定材料量、反应条件、分子量、碳原子数等的所有数值都应理解为由单词“约”修饰。应当理解，本文阐述的上限量和下限量、范围和比率限制可独立地组合。类似地，本发明的每个要素的范围和量可与任何其他要素的范围或量一起使用。

[0173] 如本文所用，与“包含”、“含有”或“特征在于”同义的过渡型术语“包括”为包括性的或开放式的，并且不排除附加的未列举的要素或方法步骤。然而，在本文中对“包括”的每个陈述中，意图是该术语还涵盖作为替代性实施方案的短语“基本上由……组成”和“由……组成”，其中“由……组成”排除未指定的任何要素或步骤并且“基本上由……组成”允许包含附加的未列举的不会实质上影响所考虑的组合物或方法的基本和新颖特征的要素或步骤。

[0174] 虽然已出于说明本发明的目的示出了某些代表性实施方案和细节，但对于本领域技术人员将显而易见的是，在不脱离本发明的范围的情况下，可在其中进行各种改变和修改。在此方面，本发明的范围仅由以下权利要求书限定。