



# (12)发明专利



(10)授权公告号 CN 108026407 B

(45)授权公告日 2020.09.08

(21)申请号 201580083124.3

(22)申请日 2015.09.30

(65)同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 108026407 A

(43)申请公布日 2018.05.11

(85)PCT国际申请进入国家阶段日  
2018.03.15

(86)PCT国际申请的申请数据  
PCT/CN2015/091175 2015.09.30

(87)PCT国际申请的公布数据  
W02017/054156 EN 2017.04.06

(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  
专利权人 罗门哈斯公司

(72)发明人 占孚 郑宝庆 花志刚 李耀邦  
杨宇润

(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 133/02(2006.01)  
C09D 133/14(2006.01)  
C09D 5/02(2006.01)

审查员 孟渊

权利要求书2页 说明书17页 附图1页

## (54)发明名称

贮存稳定的水性组合物和其制得方法

## (57)摘要

一种贮存稳定的水性粘合剂组合物,包含:  
(a)阴离子稳定的聚合物的水性分散液、(b)水可溶多官能胺聚合物以及(c)页硅酸盐于挥发性碱中的悬浮液或分散液;其中所述页硅酸盐的浓度为以所述悬浮液或分散液的总重量计1重量%到18重量%,且其中所述挥发性碱以使得组合物具有一定pH的量使用,其中大体上所有所述多官能胺聚合物处于非离子状态。一种包含所述粘合剂组合物的涂料组合物具有快干特性且显现良好的早期耐水洗性。

1. 一种贮存稳定的水性组合物,其包含:
  - (a) 阴离子稳定的聚合物的水性分散液,
  - (b) 水可溶多官能胺聚合物,以及
  - (c) 页硅酸盐于挥发性碱中的悬浮液或分散液,其中所述页硅酸盐浓度为以所述悬浮液或分散液的总重量计1重量%到18重量%,以及其中所述挥发性碱以使得所述组合物具有一定pH的量使用,其中大体上所有所述多官能胺聚合物处于非离子状态。
2. 根据权利要求1所述的贮存稳定的水性组合物,其中所述组合物中的页硅酸盐以按阴离子稳定的聚合物的水性分散液的重量计0.1固体重量%到1固体重量%的量存在。
3. 根据权利要求1所述的贮存稳定的水性组合物,其中所述页硅酸盐选自钠镁混合硅酸盐、合成锂皂石或其混合物。
4. 根据权利要求1所述的贮存稳定的水性组合物,其中所述页硅酸盐的粒子尺寸在10nm到500nm范围内。
5. 根据权利要求1所述的贮存稳定的水性组合物,其中所述多官能胺聚合物具有以所述多官能胺聚合物的重量计20重量%到100重量%含有胺基的单体单元。
6. 根据权利要求1所述的贮存稳定的水性组合物,其中所述多官能胺聚合物以按所述阴离子稳定的聚合物的固体重量0.1固体重量%到4固体重量%的量存在。
7. 根据权利要求1所述的贮存稳定的水性组合物,其具有40重量%到65重量%的固体含量。
8. 根据权利要求1所述的贮存稳定的水性组合物,其中所述阴离子稳定的聚合物选自丙烯酸聚合物、苯乙烯-丙烯酸共聚物或其混合物。
9. 根据权利要求1所述的贮存稳定的水性组合物,其中所述组合物的pH在9.5到14范围内。
10. 根据权利要求1所述的贮存稳定的水性组合物,其中所述挥发性碱选自氨、吗啉、C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>烷基胺、2-二甲基氨基乙醇、N-甲基吗啉、乙二胺或其混合物。
11. 根据权利要求1所述的贮存稳定的水性组合物,其中所述组合物通过以下步骤获得提供所述阴离子稳定的聚合物的水性分散液,  
提供所述水可溶多官能胺聚合物;  
使所述页硅酸盐分散于挥发性碱中以形成悬浮液或分散液;以及  
掺和所述阴离子稳定的聚合物的水性分散液、所述水可溶多官能胺聚合物和所述页硅酸盐悬浮液或分散液。
12. 一种制备贮存稳定的水性组合物的方法,其包含掺和:
  - (a) 阴离子稳定的聚合物的水性分散液,
  - (b) 水可溶多官能胺聚合物,以及
  - (c) 页硅酸盐于挥发性碱中的悬浮液或分散液以形成所述贮存稳定的水性组合物,其中所述页硅酸盐浓度为以所述悬浮液或分散液的总重量计1重量%到18重量%,以及其中所述挥发性碱以使得所述组合物具有一定pH的量使用,其中大体上所有所述多官能胺聚合物处于非离子状态。
13. 根据权利要求12所述的方法,其中所述阴离子稳定的聚合物分散液和所述页硅酸

盐悬浮液或分散液的水性分散液首先混合,且随后与所述多官能胺聚合物混合。

14.一种涂料组合物,其包含根据权利要求1到11中任一项所述的贮存稳定的水性组合物。

15.根据权利要求14所述的涂料组合物,其进一步包含颜料、填充剂、增稠剂、聚结剂、着色剂、分散剂、湿润剂、消泡剂或其混合物。

## 贮存稳定的水性组合物和其制得方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种贮存稳定的水性涂料组合物和其制得方法。

### 背景技术

[0002] 交通用油漆(traffic paint)(例如路标油漆)传统上配制为溶剂型系统。由于环境问题,已经公开了生产水性路标油漆作为溶剂型系统的替代品的各种尝试。然而,这种水性油漆的主要缺点是水性油漆不能够快速干燥。这种水性涂料组合物也倾向于比溶剂型油漆更耐水。

[0003] US 5,527,853A公开了水性涂料组合物,其在施用后立即快速干燥并显现出耐水性,其中所述组合物含有玻璃化转变温度( $T_g$ )大于约0°C的阴离子稳定的乳液聚合物、多官能胺聚合物以及挥发性碱以提高组合物的pH,使得胺基基本上处于非离子化状态。还需要进一步改进其它特性,如早期耐水洗性。涂料组合物的早期耐水性可通过例如使用具有更高疏水性和/或更小粒度的乳液聚合物(可能会损害涂料组合物的贮存稳定性)进一步得到改善。

[0004] 因此,需要提供一种适用于涂料组合物的贮存稳定的水性粘合剂组合物,尤其适用于交通用油漆,其具有快干特性且快速显现良好的耐水性。

### 发明内容

[0005] 本发明涉及一种新颖的贮存稳定的水性组合物,尤其适用于交通用油漆,其通过掺和水性阴离子稳定的聚合物分散体、水可溶多官能胺聚合物、页硅酸盐以及挥发性碱制备,其中首先使页硅酸盐分散于挥发性碱中以在与阴离子稳定的聚合物和/或水可溶多官能胺聚合物掺和之前形成悬浮液或分散液。贮存稳定的水性组合物(也称为“粘合剂组合物”)适用作粘合剂。贮存稳定的水性组合物具有良好贮存稳定性,例如当储存在室温(23±2°C)下时至少3个月,同时提供具有良好的早期耐水洗性,例如至少5分钟的早期水洗时间的由其制成的涂层。

[0006] 在第一方面中,本发明为贮存稳定的水性组合物,其包含:

[0007] (a) 阴离子稳定的聚合物的水性分散液,

[0008] (b) 水可溶多官能胺聚合物,以及

[0009] (c) 页硅酸盐于挥发性碱中的悬浮液或分散液,其中页硅酸盐浓度为以悬浮液或分散液的总重量计1重量%到18重量%,以及

[0010] 其中挥发性碱以使得组合物具有一定pH的量使用,其中大体上所有多官能胺聚合物处于非离子状态。

[0011] 在第二方面中,本发明为一种制备第一方面的贮存稳定的水性组合物的方法。所述方法包含掺和:

[0012] (a) 阴离子稳定的聚合物的水性分散液,

[0013] (b) 水可溶多官能胺聚合物,以及

[0014] (c) 页硅酸盐于挥发性碱中的悬浮液或分散液,其中页硅酸盐浓度为以悬浮液或分散液的总重量计1重量%到18重量%,以及

[0015] 其中挥发性碱以使得组合物具有一定pH的量使用,其中大体上所有多官能胺聚合物处于非离子状态。

[0016] 在第三方面中,本发明为包含第一方面的贮存稳定的水性组合物的涂料组合物。

## 附图说明

[0017] 图1为在不同浓度与储存时间下页硅酸盐悬浮液于水或氨溶液中的粘度。

## 具体实施方式

[0018] 本发明的贮存稳定的水性组合物包含一种或多种阴离子稳定的聚合物的水性分散液(也称为“水性阴离子稳定的聚合物分散液”)。水性分散液中的聚合物可选自丙烯酸(共)聚合物,如丙烯酸聚合物和苯乙烯-丙烯酸共聚物;丙烯酸改性的聚氨基甲酸酯;或其混合物。优选地,阴离子稳定的聚合物为乳液聚合物。还优选地,阴离子稳定的聚合物为丙烯酸(共)聚合物,如丙烯酸聚合物和苯乙烯-丙烯酸共聚物,且更优选地,苯乙烯-丙烯酸共聚物。

[0019] 本文中丙烯酸(共)聚合物是指包含(作为聚合单元)一个或多个丙烯酸或甲基丙烯酸单体的聚合物或共聚物。在本发明中,“丙烯酸”包括(甲基)丙烯酸、丙烯酸(甲基)烷基酯、(甲基)丙烯酰胺、(甲基)丙烯腈和其改性形式,如丙烯酸(甲基)羟烷基酯。在本文件通篇,短语“(甲基)丙烯酰基”是指“甲基丙烯酰基”和“丙烯酰基”。举例来说,(甲基)丙烯酸是指甲基丙烯酸和丙烯酸,且(甲基)丙烯酸甲酯是指甲基丙烯酸甲酯和丙烯酸甲酯。

[0020] 适用于本发明中的丙烯酸(共)聚合物可包含一种或多种非离子单烯系不饱和单体作为聚合单元。本文中的“非离子单体”是指不具有pH=1-14之间的离子电荷的单体。适合的非离子单烯系不饱和单体的实例包括(甲基)丙烯酸的(甲基)烷基或烯基酯,如(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸羟乙酯、(甲基)丙烯酸羟丙酯、(甲基)丙烯酸苯甲酯、(甲基)丙烯酸月桂酯、(甲基)丙烯酸油酯、(甲基)丙烯酸棕榈酯、(甲基)丙烯酸硬脂基酯、(甲基)丙烯酸壬酯、(甲基)丙烯酸癸酯以及类似物;(甲基)丙烯腈;丙烯酰胺;或其混合物。优选地,丙烯酸丁酯用作非离子单烯系不饱和单体。可进一步添加其它适合的非离子单烯系不饱和单体,例如苯乙烯和经取代的苯乙烯,如 $\alpha$ -甲基苯乙烯、对甲基苯乙烯、叔丁基苯乙烯、乙烯基甲苯;乙烯、丙烯、1-癸烯;或其它乙烯基单体,如乙酸乙烯酯、丁酸乙烯酯、叔碳酸乙烯酯和其它乙烯基酯或其混合物。非离子单烯系不饱和单体可以聚合单元形式,以按丙烯酸(共)聚合物的固体重量计60重量%到99.9重量%,70重量%到99.5重量%,或85重量%到99重量%的量存在。

[0021] 适用于本发明中的丙烯酸(共)聚合物可进一步包含一种或多种多烯系不饱和单体。适合的多烯系不饱和单体的实例包括丁二烯、(甲基)丙烯酸烯丙酯、二乙烯基苯或其混合物。多烯系不饱和单体可以聚合单元形式,以按丙烯酸(共)聚合物的固体重量计0到5重量%,0.1重量%到3重量%,或0.5重量%到1.5重量%的量存在。

[0022] 适用于本发明中的丙烯酸(共)聚合物可包含一种或多种含有酸官能的基单烯系不饱和单体作为聚合单元。含有酸官能基的单烯系不饱和单体可包括含有至少一个羧酸基

的单体,包括例如丙烯酸;甲基丙烯酸;丙烯酰氧基丙酸;(甲基)丙烯酰氧基丙酸;衣康酸;乌头酸;马来酸或酸酐;富马酸;丁烯酸;马来酸单甲酯;富马酸单甲酯;富马酸单丁酯;衣康酸单甲酯;磷酸单体,如磷酸二氢单体,包括2-(甲基)丙烯酸磷酸乙酯、乙烯基膦酸和烯丙基膦酸;2-丙烯酰胺基-2-甲基-1-丙磺酸;2-丙烯酰胺基-2-甲基-1-丙磺酸的钠盐;2-丙烯酰胺基-2-甲基-1-丙磺酸的铵盐;乙烯基磺酸钠;烯丙醚磺酸酯的钠盐;或其混合物。含有酸官能基的单烯系不饱和单体可以聚合单元形式,以按丙烯酸(共)聚合物的固体重量计0.1重量%到5重量%,优选小于3重量%,且更优选小于2重量%的量存在。

[0023] 优选地,丙烯酸(共)聚合物包含以丙烯酸(共)聚合物的固体重量计60重量%到99.9重量%,且优选70重量%到99.5重量%(甲基)丙烯酸的(甲基)烷基或烯基酯;0.1重量%到5重量%,且优选0.5重量%到2重量%含有酸官能基的单烯系不饱和单体;以及0到40重量%,且优选0到30重量%苯乙烯、经取代的苯乙烯或其混合物作为聚合单元。

[0024] 还优选地,丙烯酸(共)聚合物包含以丙烯酸(共)聚合物的固体重量计15重量%到85重量%,优选20重量%到80重量%,且更优选30重量%到50重量%苯乙烯、经取代的苯乙烯或其混合物;15重量%到85重量%,优选20重量%到80重量%,且更优选70重量%到50重量%(甲基)丙烯酸的(甲基)烷基或烯基酯,如乙酸丁酯;以及0.1重量%到5重量%,且优选0.5重量%到2重量%含有酸官能基的单烯系不饱和单体作为聚合单元。

[0025] 可选择作为聚合单元的上文所描述的单体的类型和水平以提供具有适用于不同应用的玻璃化转变温度( $T_g$ )的丙烯酸(共)聚合物。丙烯酸(共)聚合物的 $T_g$ 可在 $-10^{\circ}\text{C}$ 到 $70^{\circ}\text{C}$ , $5^{\circ}\text{C}$ 到 $60^{\circ}\text{C}$ ,或 $20^{\circ}\text{C}$ 到 $40^{\circ}\text{C}$ 范围内。本文所使用的 $T_g$ 值为通过使用福克斯方程式计算得到的那些(T.G.Fox,Bull.《美国物理学会(Am.Physics Soc.)》,第1卷,第3期,第123页(1956))。举例来说,为了计算单体 $M_1$ 和 $M_2$ 的共聚物的 $T_g$ ,

$$[0026] \quad \frac{1}{T_g(\text{calc.})} = \frac{w(M_1)}{T_g(M_1)} + \frac{w(M_2)}{T_g(M_2)},$$

[0027] 其中 $T_g(\text{calc.})$ 为针对共聚物计算的玻璃化转变温度, $w(M_1)$ 为单体 $M_1$ 在共聚物中的重量分数, $w(M_2)$ 为单体 $M_2$ 在共聚物中的重量分数, $T_g(M_1)$ 为 $M_1$ 的均聚物的玻璃化转变温度,且 $T_g(M_2)$ 为 $M_2$ 的均聚物的玻璃化转变温度,所有温度均以K为单位。单体的玻璃化转变温度可见于例如《聚合物手册(Polymer Handbook)》,Brandrup和E.H.Immergut编,国际科学出版社(Interscience Publishers)中。

[0028] 适用于本发明中的阴离子稳定的聚合物可具有50到500纳米(nm),100到300nm,或150到250nm的粒子尺寸。出人意料地,本发明的贮存稳定的水性组合物甚至在阴离子稳定的聚合物的粒子尺寸小于110nm时仍为稳定的。

[0029] 分散的阴离子稳定的聚合物粒子上的负电荷以若干方法中的任一种,例如在乳液聚合或聚合之后添加到乳液中期间获得使用阴离子表面活性剂或分散剂作为稳定剂。非离子界面活性剂也可在这些阴离子稳定的乳胶聚合期间或之后存在于乳胶中。适合的阴离子表面活性剂和分散剂的实例包括脂肪松香和环烷烃酸的盐、适当的亲水-亲油平衡的羧酸聚合物和共聚物;更高级烷基硫酸盐,如月桂基硫酸钠;烷基芳基磺酸盐,如十二烷基苯磺酸盐、异丙基苯磺酸钠或磺酸钾或异丙基萘磺酸钠或磺酸钾;磺基丁二酸盐,如二辛基磺基丁二酸盐碱金属更高级烷基磺基丁二酸盐,例如辛基磺基丁二酸钠、N-甲基-N-棕榈酰基牛磺酸钠、油基羟乙磺酸钠、烷基芳基聚乙氧基乙醇硫酸酯或磺酸酯的碱金属盐,例如具有1

到5个氧化乙烯单元的叔辛基苯氧基-聚乙氧基乙基硫酸钠。另一种类型的带负电乳胶可通过在聚合物中包括少量的酸性基团(其可呈盐形式,如碱金属或铵盐)获得。此类酸性基团的实例为衍生自并入的引发剂片段和/或上文所描述的含有酸官能基的单烯系不饱和单体的那些。

[0030] 所述适用于本发明中的阴离子稳定的聚合物可通过所属领域中熟知的聚合技术,如上文所描述的单体的乳液聚合制备。用于制备阴离子稳定的聚合物,如丙烯酸(共)聚合物的单体的总重量浓度等于100%。乳液聚合详细论述于D.C.Blackley,《乳液聚合(Emulsion Polymerization)》(威利(Wiley),1975)中,或替代地,其还论述于H.Warson,《合成树脂乳液的应用(The Applications of Synthetic Resin Emulsions)》,第2章(伦敦Ernest Berm有限公司1972)中。用于制备丙烯酸(共)聚合物粒子的水性分散体的乳液聚合技术为聚合物领域中熟知的,且包括多级聚合方法。可在表面活性剂存在下进行乳液聚合。这些表面活性剂可包括上文所描述的阴离子表面活性剂和/或非离子乳化剂。适合的非离子乳化剂的实例包括烯系不饱和表面活性剂单体、乙氧基化醇或苯酚或其混合物。所使用的表面活性剂的量通常为以单体的总重量计0.1重量%到6重量%。优选地,使用非离子界面活性剂。适用于乳液聚合方法的温度可低于100℃,在30℃到95℃范围内或在50℃与90℃范围内。单体混合物可以纯净形式或水中乳液的形式添加。单体混合物可历经反应时段以一次或多次添加形式或连续地、线性地或非线性地或其组合形式添加。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。

[0031] 在乳液聚合方法中,可使用自由基引发剂。适合的自由基引发剂的实例包括过氧化氢、过氧化钠、过氧化钾、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、高锰酸钾以及过二硫酸的铵或碱金属盐。自由基引发剂可典型地以按用于制备阴离子稳定的聚合物的单体的总重量计0.01重量%到3.0重量%的含量使用。

[0032] 可在乳液聚合方法中使用包含上文所描述的引发剂外加适合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、含有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、羟甲基磺酸、丙酮亚硫酸氢盐、乙醇酸、乙醛酸水合物、乳酸、甘油酸、苹果酸、酒石酸以及前述酸的盐。可使用催化氧化还原反应的金属盐:铁、铜、锰、银、铂、钒、镍、铬、钨或钴。可任选地使用金属螯合剂。

[0033] 在乳液聚合方法中,也可使用一种或多种链转移剂。适合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。在存在时,链转移剂的浓度可为以单体的总重量计0.01重量%到5重量%,0.05重量%到3重量%,或0.1重量%到2重量%。

[0034] 在阴离子稳定的聚合物聚合之后,所获得的聚合物可通过使用一种或多种碱作为中和剂来中和。适合的碱的实例包括氨、碳酸氢铵;碱金属或碱土金属化合物,如氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化钙、氢氧化铝;氧化锌、氧化镁、碳酸钠、碳酸氢钠;氨的金属螯合物化合物;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、2-二乙氨基乙基胺、2,3-二氨基丙烷、1,2-丙二胺、新戊二

胺、二甲氨基丙胺、己二胺、4,9-二氧十二烷-1,12-二胺、聚亚乙基亚胺或聚乙烯胺;或其混合物。

[0035] 适用于本发明中的水性阴离子稳定的聚合物分散液可以按贮存稳定的水性组合物的总重量计60固体重量%或更多,75固体重量%或更多,或甚至80固体重量%或更多,且同时98固体重量%或更少,90固体重量%或更少,或甚至85固体重量%或更少的量存在。

[0036] 本发明的贮存稳定的水性组合物进一步包含 (b) 一种或多种水可溶多官能胺聚合物。为了制备贮存稳定的水性组合物,通过添加足够量的挥发性碱以提高组合物的pH处于或接近大体上所有胺官能团处于非离子状态(去质子化)下的点且因此并不与阴离子稳定的乳胶相互作用来使多官能胺聚合物基本上维持在非离子状态下。

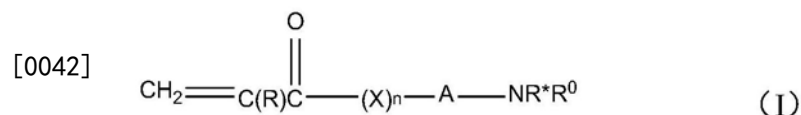
[0037] 适用于本发明中的多官能胺聚合物可包括完全可溶性和部分可溶性聚合物两者。术语水溶性多官能胺聚合物描述完全可溶于游离碱、中性或盐形式中的聚合物。一些聚合物在所有pH下都为可溶的,但其它在例如约5到10的pH范围内为可溶的。其它含胺聚合物一般在高pH下为不可溶的且在酸性pH值下,尤其在约5到约7的pH范围内为可溶或部分可溶的。部分可溶意指以下两种情形:一些聚合物可溶于水中以及整个聚合物以个别分子的胶束或聚集体,一般高度水溶胀的聚集体形式溶解。后者通常称作胶状溶液。优选地,大部分聚合物在酸性pH值下为可溶的。

[0038] 适用于本发明中的多官能胺聚合物可具有以多官能胺聚合物的重量计20重量%到100重量%或至少50重量%含有胺基的单体单元。除痕量外,多官能胺聚合物可不具有酸基团。

[0039] 适用于本发明中的多官能胺聚合物可包含20重量%到100重量%,且优选至少50重量%用于制备多官能胺聚合物的总单体的含胺单体作为聚合单元。

[0040] 适用于制备多官能胺聚合物中的含胺单体可包括氨基烷基乙烯基醚或硫醚,其中烷基可为直链或支链类型且具有两到三个碳原子,且其中氮原子可为伯、仲或叔氮原子。氮原子可仲氮原子,且其余的氢原子中的一个可经烷基、羟烷基或烷氧烷基取代,其烷基组分可具有一到四个碳原子,优选两个碳原子。特定实例包括β-氨基乙基乙烯基醚、β-氨基乙基乙烯基硫醚、N-单甲基-β-氨基乙基乙烯基醚或硫醚、N-单乙基-β-氨基乙基乙烯基醚或硫醚、N-单丁基-β-氨基乙基乙烯基醚或硫醚、N-单甲基-3-氨基丙基乙烯基醚或硫醚或其混合物。

[0041] 适用于制备多官能胺聚合物的含胺单体可包括丙烯酰胺或丙烯酸酯,如式(I)的那些:



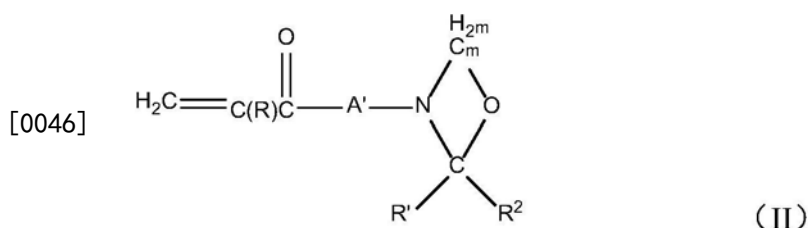
[0043] 其中R为H或CH<sub>3</sub>;n为0或1;X为O或N(H);当n为零时,A为O(CH<sub>2</sub>)<sub>x</sub>,其中x为2到3,或(O-亚烷基)<sub>y</sub>,其中(O-亚烷基)<sub>y</sub>为聚(氧基亚烷基),其具有88到348范围内的分子量,其中个别亚烷基为相同或不同的且为亚乙基或亚丙基;且当n为1时,A为具有2到4个碳原子的亚烷基;R\*为H、甲基或乙基;且R<sup>0</sup>为H、苯基、苯甲基、甲基苯甲基、环己基或(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)烷基。

[0044] 式(I)化合物的实例包括丙烯酸二甲氨基乙酯或甲基丙烯酸酯;丙烯酸β-氨基乙酯或甲基丙烯酸酯;N-β-氨基乙基丙烯酰胺或甲基丙烯酰胺;N-(单甲氨基乙基)-丙烯酰胺或甲基丙烯酰胺;丙烯酸或甲基丙烯酸N-(单-正丁基)-4-氨基丁酯;甲基丙烯酰氧基乙氧



基乙胺;丙烯酰基氧基丙氧基丙胺;以及其混合物。

[0045] 适用于制备多官能胺聚合物的含胺单体可包括N-丙烯酰氧基烷基-噁唑烷和N-氧基烷基四氢-1,3-噁嗪和对应组分,其中“烷基”键经烷氧基烷基和聚(烷氧基-烷基)置换,其所有通过式(II)包涵:

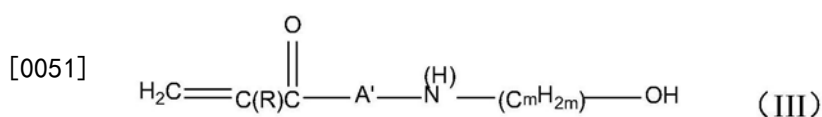


[0047] 其中R为H或CH<sub>3</sub>;m为具有2到3的值的整数;

[0048] 当不直接接合到R<sup>2</sup>时,R'选自由以下各者组成的群组:氢、苯基、苯甲基和(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)烷基;当不直接接合到R'时,R<sup>2</sup>选自由以下各者组成的群组:氢和(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)烷基;当直接接合在一起时,R'和R<sup>2</sup>形成具有式中的环中连接的碳原子的5到6碳环,即,当接合在一起时,R'和R<sup>2</sup>选自由以下各者组成的群组:五亚甲基和四亚甲基;以及

[0049] A'为0(C<sub>m</sub>H<sub>2m</sub>)-或(0-亚烷基)<sub>n</sub>,其中(0-亚烷基)<sub>n</sub>为聚(氧基亚烷基),其具有88到348范围内的分子量,其中个别亚烷基为相同或不同的且为亚乙基或亚丙基。

[0050] 式(II)的化合物可在各种条件下水解成仲胺。水解产生具有式(III)的结构的产品:



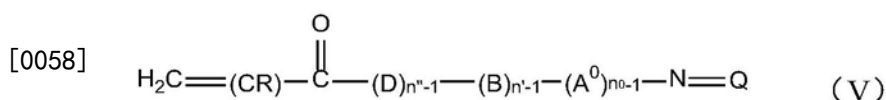
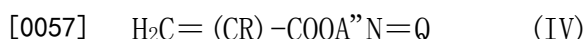
[0052] 式(II)化合物公开于美国专利第3,037,006号和第3,502,627号中,其可用于制得本发明的贮存稳定的水性组合物中的多官能胺聚合物。

[0053] 式(II)化合物的实例包括甲基丙烯酸噁唑烷基乙酯;丙烯酸噁唑烷基乙酯;3-(γ-甲基丙烯酰氧基丙基)-四氢-1,3-噁嗪;3-(β-甲基丙烯酰氧乙基)-2,2-五亚甲基噁唑烷;3-(β-甲基丙烯酰氧乙基)-2-甲基-2-

[0054] 丙基噁唑烷;N-2-(2-丙烯酰氧基乙氧基)乙基噁唑烷;N-2-(2-乙基丙烯酰氧基乙氧基)乙基-

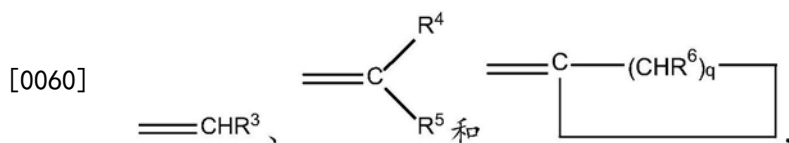
[0055] 噁唑烷;N-2-(2-甲基丙烯酰氧基乙氧基)乙基-5-甲基-噁唑烷;N-2-(2-丙烯酰氧基乙氧基)乙基-5-甲基-噁唑烷;3-[2-(2-甲基丙烯酰氧基乙氧基)乙基]-2,2五亚甲基-噁唑烷;3-[2-(2-甲基丙烯酰氧基乙氧基)乙基]-2,2-二甲基噁唑烷;3-[2-(甲基丙烯酰氧基乙氧基)乙基]-2-苯基-噁唑烷;或其混合物。

[0056] 适用于制备多官能胺聚合物的含胺单体可包括容易通过水解产生胺的单体。此类单体的实例为丙烯酰氧基酮亚胺和醛亚胺,如式(IV)和(V)的那些:



[0059] 其中R为H或CH<sub>3</sub>;A''为(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)亚烷基;A<sup>0</sup>、B和D为具有式-OCH(R<sup>7</sup>)-CH(R<sup>7</sup>)-的相同或不同的氧基亚烷基,其中R<sup>7</sup>为H、CH<sub>3</sub>或C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>;no为1到200的整数;n'为1到200的整数;n''为1

到200的整数；且 $n^0-1$ 、 $n'-1$ 和 $n''-1$ 的总和具有2到200的值；且Q选自由以下各者组成的群组：



[0061] 其中 $R^3$ 选自由以下各者组成的群组：苯基、卤苯基、 $(C_1-C_{12})$ 烷基、环己基和 $(C_1-C_4)$ 烷氧基苯基； $R^4$ 选自由以下各者组成的群组： $(C_1-C_{12})$ 烷基和环己基； $R^5$ 选自由以下各者组成的群组： $(C_1-C_{12})$ 烷基和环己基； $R^6$ 为一个 $\text{CHR}^6$ 单元中的H或甲基；且 $q$ 为4或5。

[0062] 式(IV)和(V)化合物的实例包括甲基丙烯酸2-[4-(2,6-二甲基亚庚基)-氨基]-乙酯；甲基丙烯酸3-[2-(4-甲基亚戊基)-氨基]-丙酯；甲基丙烯酸 $\beta$ -(苯亚甲基氨基)-乙酯；3-[2-(4-甲基亚戊基)-氨基]-甲基丙烯酸乙酯；丙烯酸2-[4-(2,6-二甲基亚庚基)-氨基]-乙酯；甲基丙烯酸12-(亚环戊基-氨基)-十二烷基酯；N-(1,3-二甲基亚丁基)-2-(2-甲基丙烯酰氧基乙氧基)乙胺；N-(苯亚甲基)-甲基丙烯酰氧基乙氧基乙胺；N-(1,3-二甲基亚丁基)-2-(2-丙烯酰氧基乙氧基)乙胺；N-(苯亚甲基)-2-(2-丙烯酰氧基乙氧基)乙胺；或其混合物。

[0063] 使式(IV)和(V)化合物在酸性、中性或碱性水性介质中水解以产生对应的伯胺或其盐，其中所述式的基团 $\text{-N=Q}$ 变成 $\text{-NH}_2$ 和 $\text{O=Q}$ 。式(IV)和(V)化合物公开于美国专利第3,037,969号和第3,497,485号中，且其中公开的单体化合物中的任一种可用于制得多官能胺聚合物。

[0064] 优选的多官能胺聚合物为聚噁唑烷基乙基甲基丙烯酸酯。适用于本发明中的多官能胺聚合物可以按阴离子稳定的聚合物的水性分散液的固体重量计0.1固体重量%或更多，0.5固体重量%或更多，或甚至1.0固体重量%或更多，且同时，4固体重量%或更少，3固体重量%或更少，或甚至2固体重量%或更少的量存在。

[0065] 适用于本发明中的多官能胺聚合物可通过在中性、碱性或酸性水性介质中上文所描述的含胺单体的溶液聚合来制备，取决于如所属领域中一般已知，例如根据美国专利第4,119,600号中教导的方法探寻的特定多官能胺聚合物。一般来说，在含有少量有机或无机酸(如乙酸或盐酸)的水性介质中进行聚合。

[0066] 本发明的贮存稳定的水性组合物进一步包含(c)页硅酸盐分散于挥发性碱中的悬浮液或分散液(“页硅酸盐悬浮液或分散液”)。适用于本发明中的页硅酸盐可为硅酸钠镁。页硅酸盐也可可为硅酸钠锂镁。优选的页硅酸盐为合成锂皂石。合成锂皂石为可能还含有锂的钠镁混合硅酸盐，其具有板形层结构，可具有夹在两个四面体微晶体薄片之间的中央八面体薄片。优选地，本发明中使用的合成锂皂石为硅酸钠锂镁。合成锂皂石为已知为锂皂石的天然矿物的合成形式。合成锂皂石为此硅酸盐家族的合成来源，其与天然形式相比更优选，因为合成锂皂石具有与天然矿物锂皂石相比小得多的粒子尺寸。市售锂皂石的实例包括全部可购自毕克添加剂和仪器公司(BYK Additives&Instruments)的LAPONITE™ XLS、LAPONITE XLG、LAPONITE RD和LAPONITE RDS；且更优选为LAPONITE XLG。

[0067] 适用于本发明中的页硅酸盐的粒子尺寸可为10nm或更大，15nm或更大，或甚至25nm或更大，且同时，500nm或更小，100nm或更小，或甚至40nm或更小。

[0068] 页硅酸盐悬浮液或分散液中的页硅酸盐浓度可为以页硅酸盐悬浮液或分散液的

总重量计1重量%或更多,5重量%或更多,8重量%或更多,或甚至9重量%或更多,且同时,18重量%或更少,17重量%或更少,16重量%或更少,或甚至15重量%或更少。

[0069] 适用于本发明中的页硅酸盐需要在与阴离子稳定的聚合物,优选阴离子稳定的乳液聚合物和/或水性多官能胺聚合物混合之前分散于挥发性碱中以形成本发明的贮存稳定的水性组合物。“挥发性碱”是指在标准压力(1atm或760mm/Hg)下沸点低于100℃的碱。分散于挥发性碱中的页硅酸盐可形成悬浮液或分散液。适用于本发明中的适合的挥发性碱的实例包括氨溶液;吗啉;较低级烷基胺,如C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>烷基胺;2-二甲基氨基乙醇;N-甲基吗啉;乙二胺;或其混合物。挥发性碱通常呈挥发性碱的水溶液形式。优选的挥发性碱为氨溶液。悬浮液或分散液中的挥发性碱浓度可为以悬浮液或分散液的总重量计5重量%或更多,10重量%或更多,或甚至15重量%或更多,且同时,30重量%或更少,25重量%或更少,或甚至20重量%或更少。

[0070] 页硅酸盐悬浮液或分散液可任选地进一步包含以悬浮液或分散液的总重量计0到3重量%或0.1重量%到1重量%一种或多种非挥发性碱。本文中的“非挥发性碱”是指在标准压力(1atm或760mm/Hg)下沸点高于100℃的碱。适合的非挥发性碱的实例包括氢氧化钠、氢氧化钾、氧化锌、单乙醇胺、三乙胺、二乙胺、二甲胺、氢氧化铝、2-氨基-2-甲基-1-丙醇或其组合。除了页硅酸盐、挥发性碱和任选地非挥发性碱之外,页硅酸盐悬浮液或分散液的其余部分可为水。页硅酸盐悬浮液或分散液可通过优选地在搅拌下将页硅酸盐与挥发性碱和任选地非挥发性碱和水混合来制备。混合可在30℃到80℃,40℃到70℃,或40℃到60℃的温度下进行。

[0071] 贮存稳定的水性组合物中的页硅酸盐悬浮液或分散液可以按水性阴离子稳定的聚合物分散液的重量计0.1固体重量%或更多,0.2固体重量%或更多,或甚至0.3固体重量%或更多,且同时,1固体重量%或更少,0.8固体重量%或更少,或甚至0.6固体重量%或更少的量存在。

[0072] 贮存稳定的水性组合物中的挥发性碱可全部由经由页硅酸盐悬浮液或分散液添加的挥发性碱产生。替代地,除了通过添加页硅酸盐悬浮液或分散液包括的挥发性碱之外,贮存稳定的水性组合物也可包含直接添加到组合物中的挥发性瓶。挥发性碱的总量应足以提高水性组合物的pH,其中大体上所有多官能胺聚合物处于非离子状态。举例来说,本发明的贮存稳定的水性组合物可具有9.5到14或10到11的pH。达到上述pH所需的挥发性碱的总量可由中和乳胶中的所有酸基团(即,来自以下的酸基团:带有共聚羧酸的单体;表面活性剂;或引发剂)和胺碱的共轭酸所需的碱当量数目计算。一当量挥发性碱(基于乳胶酸和多元胺效价)通常足以产生稳定的系统,但对于长期稳定性,可能必需较高水平的挥发性碱(约3到4当量)。可在不脱离本发明精神的情况下使用较高量的挥发性碱,但涂料的“快干”(较快干燥)特性可能降低。如果多官能胺聚合物未充分去质子化,那么本发明的水性组合物将随时间推移展现不稳定性的可观测迹象,如粘度提高和显微镜可观测到的粒子漂流、早期聚集/凝胶化阶段。

[0073] 除了贮存稳定的特性之外,本发明的贮存稳定的水性也可提供高固体含量,例如以贮存稳定的水性组合物的重量计35重量%或更高,40重量%或更高,或甚至45重量%或更高,且同时,65重量%或更低,60重量%或更低,或甚至55重量%或更低。

[0074] 本发明还提供一种制备贮存稳定的水溶液的方法,其包含:掺和上文所描述的水

性阴离子稳定的聚合物分散液、页硅酸盐悬浮液或分散液和水性多官能胺聚合物。通过使页硅酸盐分散于挥发性碱中,水性组合物中包括的页硅酸盐应呈于挥发性碱中的悬浮液或分散液形式,以便确保本发明的组合物具有良好的贮存稳定性。页硅酸盐悬浮液或分散液可以任何次序与阴离子稳定的聚合物和多官能胺聚合物混合以提供本发明的贮存稳定的水溶液。优选地,在阴离子稳定的聚合物的聚合完成之后,首先混合页硅酸盐悬浮液或分散液和水性阴离子稳定的聚合物分散液,且随后与水性多官能胺聚合物进一步混合。将页硅酸盐悬浮液或分散液和阴离子稳定的聚合物分散液和/或多官能胺聚合物混合可在30到80℃,40到70℃,或40到60℃范围内的温度下进行。

[0075] 本发明的贮存稳定的水性组合物具有良好贮存稳定性。术语“良好贮存稳定性”意指当将组合物填充到250mL 20cm高量筒中且在室温下储存至少3个月时显示无肉眼可见的分层或沉降,且顶层(距离表面5厘米(cm)内)与底层(距离底部5cm内)之间的固体差值小于1.0重量%。在室温下,贮存稳定的水性组合物可具有至少4个月,至少9个月,或至少12个月的贮存稳定性。根据实例部分中描述的测试方法测量贮存稳定性特性。

[0076] 本发明还提供一种改进常规粘合剂组合物的贮存稳定性的方法,所述粘合剂组合物包含(a)阴离子稳定的聚合物分散液和(b)水可溶多官能胺聚合物。所述方法包含:提供页硅酸盐于挥发性碱中的悬浮液或分散液,且将页硅酸盐悬浮液或分散液与阴离子稳定的聚合物分散液和水可溶多官能胺聚合物掺和。出人意料地,方法可用于改进包含苯乙烯-丙烯酸共聚物的粘合剂组合物的贮存稳定性。页硅酸盐悬浮液或分散液后添加到组合物中,即,添加在用于制备阴离子稳定的聚合物的单体的聚合完成之后进行。通过本发明方法获得的水性组合物具有如上文所描述的良好稳定性。优选地,在与多官能胺聚合物混合之前将页硅酸盐悬浮液或分散液与阴离子稳定的聚合物分散液混合。

[0077] 本发明还提供一种包含本发明的贮存稳定的水性组合物的涂料组合物。涂料组合物可进一步包含颜料。本文中的“颜料”是指可提供白度和颜色的材料,包括无机颜料和有机颜料。无机颜料典型地包括金属氧化物。适合的金属氧化物的实例包括二氧化钛( $\text{TiO}_2$ )、氧化锌、氧化铁、硫化锌、硫酸钡、碳酸钡或其混合物。在一个优选实施例中,本发明中所用的颜料为 $\text{TiO}_2$ 。 $\text{TiO}_2$ 典型地以两种晶体形式存在:锐钛矿和金红石。适合的市售 $\text{TiO}_2$ 包括例如可购自康诺斯国际有限公司(Kronos Worldwide, Inc.)的KRONOS™ 2310、可购自特拉华州威尔明顿的杜邦公司(DuPont (Wilmington, Del.))的Ti-Pure™ R-706、可购自Millenium Inorganic Chemicals的TiONA™ AT1或其混合物。 $\text{TiO}_2$ 还可以浓缩的分散液形式获得。有机颜料典型地是指不透明聚合物,如可购自陶氏化学公司(Dow Chemical Company)的ROPAQUE™ Ultra E (ROPAQUE是陶氏化学公司的商标)。当颜料包含 $\text{TiO}_2$ 时,以涂料组合物的总重量计, $\text{TiO}_2$ 的浓度可为10重量%或更少,5重量%或更少,或甚至3重量%或更少的量。

[0078] 本发明的涂料组合物可进一步包含填充剂。适合的填充剂的实例包括碳酸钙、粘土、硫酸钙、铝硅酸盐、硅酸盐、沸石、云母、硅藻土、实心或中空玻璃、瓷珠、霞石正长岩、长石、硅藻土、煅烧硅藻土、滑石(水合硅酸镁)、二氧化硅、氧化铝、高岭土、叶蜡石、珍珠岩、重晶石、硅灰石或其混合物。

[0079] 因为本发明的贮存稳定的水性组合物具有高固体含量,包含其的涂料组合物可具有高体积固体份(VS),例如45%或更高、55%或更高或甚至60%或更高。通过油漆的总干燥体积(即,颜料体积、增量剂体积、填充剂体积和粘合剂体积的总和)除以总涂料湿润体积

(即,涂料的总干燥体积加上水体积)来计算本文中的VS。本发明的涂料组合物可具有较高颜料体积浓度(PVC),例如40%或更高、50%或更高或甚至60%或更高。通过下式计算本文中的PVC:

$$[0080] \quad PVC(\%) = \frac{\text{体积}_{\text{颜料}} + \text{体积}_{\text{增量剂}} + \text{体积}_{\text{填充剂}}}{\text{干燥体积}_{\text{油漆}}} \times 100$$

[0081] 本发明的涂料组合物可进一步包含一种或多种消泡剂。本文中的“消泡剂”是指减少泡沫且妨碍泡沫形成的化学添加剂。消泡剂可为基于聚硅氧的消泡剂、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。适合的市售消泡剂包括例如可购自迪高公司(TEGO)的TEGO™ Airex 902W和TEGO Foamex 1488聚醚硅氧烷共聚物乳液、可购自毕克公司(BYK)的BYK-024硅酮消泡剂或其混合物。在存在时,消泡剂的浓度可为按涂料组合物的总重量计0.01重量%到1重量%,0.05重量%到0.8重量%,或0.1重量%到0.5重量%。

[0082] 本发明的涂料组合物可进一步包含一种或多种增稠剂,也称为“流变改性剂”。增稠剂可包括聚乙烯醇、粘土材料、酸衍生物、酸共聚物、氨基甲酸酯相关增稠剂、聚醚脲聚氨基甲酸酯、聚醚聚氨基甲酸酯或其混合物。适合的增稠剂的实例包括碱可溶胀的乳液(ASE);疏水改性的碱可溶胀的乳液(HASE);相联增稠剂,如疏水改性的乙氧基化氨基甲酸酯(HEUR);以及纤维素增稠剂,如甲基纤维素醚、羟甲基纤维素、羟乙基纤维素、疏水改性的羟乙基纤维素、2-羟丙基甲基纤维素、2-羟乙基甲基纤维素、2-羟丁基甲基纤维素和2-羟乙基乙基纤维素。优选地,增稠剂为羟乙基纤维素。增稠剂可以按组合物的总固体重量计0到3重量%,0.1重量%到2重量%,或0.3重量%到1重量%的量存在。

[0083] 本发明的涂料组合物可进一步包含一种或多种聚结剂。本文中的“聚结剂”是指缓慢蒸发溶剂,其在环境条件下使聚合物粒子融合成连续膜。适合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。聚结剂可以按涂料组合物的总固体重量计0到10重量%,0.1重量%到8重量%,或1重量%到5重量%的量存在。

[0084] 本发明的涂料组合物可进一步包含一种或多种湿润剂。本文中的“湿润剂”是指降低涂料组合物的表面张力,使得涂料组合物更容易地扩散于衬底表面或穿透衬底表面的化学添加剂。湿润剂可为阴离子、两性离子或非离子型聚羧酸酯。适合的市售湿润剂包括例如可购自空气产品公司(Air Products)的基于乙炔二醇的SURFYNOL™ 104非离子湿润剂;均可购自毕克公司的BYK™-346和BYK-349经聚醚改性的硅氧烷;或其混合物。湿润剂的浓度可为以涂料组合物的总重量计0到2.5重量%,0.1重量%到2重量%,或0.5重量%到1重量%。

[0085] 除了上文所描述的组分之外,本发明的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、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、流平剂、染料、交联剂、粘着促进剂、增粘剂、防腐剂、防冻剂、冻/融保护剂、滑动添加剂、蜡、腐蚀抑制剂、抗凝聚剂和研磨媒剂。这些添加剂可以按涂料组合物的总固体重量计0到5重量%或0.01重量%到2重量%的组合量存在。

[0086] 本发明还提供一种制备上文所描述的涂料组合物的方法,其包含:将贮存稳定的水性组合物与其它任选组分掺和以形成涂料组合物。上文提及的任选组分中的任一种可在

混合期间或之前添加到组合物中以形成本发明的涂料组合物。

[0087] 本发明的涂料组合物干燥较快,即,为快干组合物。术语“快干组合物”意指当以约400微米的湿润厚度施加到衬底上时展现在50%相对湿度(RH)下且在室温下(23±2℃)小于45分钟的干透时间。

[0088] 本发明的涂料组合物显现早期耐水洗性。获自涂料组合物的涂层(即,涂膜)具有良好的早期耐水洗性,例如当将涂料组合物施加到衬底上以形成具有约400微米的湿润厚度的涂膜,且随后在50%RH下且在室温下干燥30分钟时,具有至少5分钟、至少8分钟或至少10分钟的早期冲洗时间,如根据以下实例部分中描述的测试方法所测量。

[0089] 本发明的涂料组合物可通过包括刷涂、浸涂、辊涂以及喷涂的现有手段来施加到衬底上。组合物优选通过喷涂施加。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、高体积低压喷涂以及静电喷涂(如静电钟罩涂覆)以及人工或自动方法。在涂料组合物已施加到衬底上之后,涂料组合物可在室温下或在例如35℃到60℃的高温下干燥或使其干燥以形成涂层。

[0090] 本发明的涂料组合物可施加到且粘附到各种衬底上。适合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、水泥类衬底或预涂布衬底。涂料组合物适用于各种涂料应用,如船舶和防护涂料、汽车涂料、木材涂料、一般金属涂料、线圈涂料、屋顶涂料、塑料涂料、粉末涂料、罐涂料、交通用油漆、维护涂料和土建涂料。

[0091] 本发明还提供一种在外表面上产生涂层的方法,其包含:在表面上施加本发明的涂料组合物,且干燥涂料组合物或使其干燥以产生涂层。产生涂层的方法可进一步包括在将组合物施加到衬底上之后从涂料组合物中蒸发出挥发性碱。所获得的外部涂层可为维护涂层、房屋油漆涂层、表面上的道路标记和路面标记或道路或路面表面上的耐水标记,如道路或路面表面上的交通标记。本发明的涂料组合物的快干性质使其尤其适用作交通用油漆和需要快速显现耐水性的衬底的维护涂层。本发明的涂料组合物可单独或与其它涂料组合使用以形成多层涂层。

#### [0092] 实例

[0093] 本发明的一些实施例现将描述于以下实例中,除非另外说明,否则其中所有份数和百分比均以重量计。实例中使用以下材料:

[0094] 甲基丙烯酸(“MAA”)、甲基丙烯酸甲酯(“MMA”)、过硫酸铵(“APS”)、丙烯酸丁酯(“BA”)和正十二烷基硫醇(n-DDM)全部可购自Sinoreagent集团。

[0095] FASTRACK™3427(“FT 3427”)为可购自陶氏化学公司(FASTRACK为陶氏化学公司的商标)的交通油漆应用的纯丙烯酸粘合剂。

[0096] 可购自江苏省泗洪县艾索尔精细化工有限公司(Jiangsu Province Sihong County Ebizal Fine Chemical Co.,Ltd.)的HZ-200合成页硅酸盐粘土为硅酸镁锂。

[0097] 可购自陶氏化学公司的OROTAN™901分散剂为多元酸且用作颜料分散剂(OROTAN为陶氏化学公司的商标)。

[0098] 可购自圣诺普科(San Nopco)的NOPCO™NXZ为矿物油且用作消泡剂。

[0099] 可购自陶氏化学公司的TRITON™CF-10为非离子表面活性剂(TRITON为陶氏化学公司的商标)。

[0100] 可购自陶氏化学公司的TRITON X-405为辛基酚乙氧基化物且用作非离子表面活

性剂。

[0101] 可购自杜邦 (DuPont) 的Ti-PURE™R-902为二氧化钛且用作颜料。

[0102] 可购自郑发公司 (Zhengfa Company) 的CC-500为CaCO<sub>3</sub>且用作填充剂。

[0103] 可购自中国医药 (Sinopharm) 的乙醇用作聚结剂。

[0104] 可购自伊士曼化学公司 (Eastman Chemical Company) 的TEXANOL™酯醇为2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇单异丁酸酯且用作聚结剂。

[0105] 可购自中国医药的氨溶液 (28%) 用作中和剂。

[0106] 可购自亚什兰公司 (Ashland Inc.) 的NATROSOL™ 250HBR为羟乙基纤维素 (HEC) (衍生自纤维素的非离子水溶性聚合物)。

[0107] 可购自郑发公司的硅藻土为天然硅酸盐。

[0108] 实例中使用以下标准分析设备和方法。

[0109] 过夜克雷布斯单位 (KU) 粘度

[0110] 将涂料组合物填充到半径5cm的200mL圆柱形罐中且随后在室温下放置20小时。随后使用斯托默粘度计测量过夜KU粘度。

[0111] 布洛克菲尔德粘度 (Brookfield viscosity)

[0112] 通过布洛克菲尔德粘度计DV II+Pro (60rpm, 2号轴) 在室温下根据ASTM D 562-2001标准,测定布洛克菲尔德 (BF) 粘度。

[0113] 贮存稳定性

[0114] 将250mL 20cm高透明量筒填充有待测试的水性组合物,且随后储存在室温下。通过目视检验观测组合物且每隔一定间隔分别测量组合物的顶层和底层的固体含量。本文中的顶层是指距离筒顶部5cm内的层 (即,组合物的表面)。本文中的底层是指距离筒底部5cm内的层。贮存稳定性测定为时间段,其中水性组合物显示无可见分层或沉降,且顶层与底层之间的固体差值高达1重量%。

[0115] 考尼格摆撞硬度 (Konig pendulum hardness)

[0116] 根据ASTM D4366方法测量考尼格摆撞硬度。

[0117] 干燥到不吸收的时间

[0118] 此测试方法来源于ASTM D711-89方法。测试中使用的设备 (15Kg) 由装备有2个可更换的合成橡胶O形环的钢筒组成。使用机械散布器,以400μm的湿膜厚度,将待测试涂料组合物施加到薄聚氯乙烯 (PVC) 载玻片上。干燥到不吸收的时间的开始点记录为涂料组合物施加于PVC载玻片上的时间点。随后在50%RH下且在室温下,将测试板迅速地放置于水平位置上的测试腔室中。随后以2分钟时间间隔从测试腔室移出测试板,通过在湿膜上滚动交通油漆干燥轮评估干燥到不吸收的时间。干燥到不吸收的时间的结束点定义为无油漆粘附到测试轮的橡胶环上的时间点。

[0119] 干透时间

[0120] 用于测量干透时间的此测试方法来源于ASTM D 1640-95方法。在干净的玻璃板上以400μm的湿润厚度将涂料组合物拉下。立即将涂布的板放入测试室 (Victor, Associates, Inc. Ivyland, PA), 分别保持在室温和50%RH和89%RH下。以5分钟时间间隔 (对于50%RH测试) 或10分钟时间间隔 (对于89%RH测试) 从腔室移出涂布的玻璃板。干透时间定义为湿润涂层达到使得当拇指以所施加的压力放在涂膜上时通过90°拇指扭转涂层不

变形的状态所需的时间。

[0121] 耐污染性 (DPUR)

[0122] 根据GB T-9870-2005方法(染剂:红色氧化铁,清洁剂:1%TRITON X-405溶液,磨损循环:20次循环)测量DPUR。

[0123] 早期水洗时间

[0124] 通过400 $\mu$ m涂覆器将涂料组合物施加到干净的玻璃衬底上以形成具有400 $\mu$ m的湿润厚度的涂膜。随后在25℃下且在50%RH下干燥测试板30分钟。随后将所获得的板放在流动的水流下,以使得水以垂直角度接触涂膜表面。早期水洗时间定义为通过目视检验测试板显示涂膜断裂或在流动的水下任何膜去除所需的时间。

[0125] 多官能胺聚合物QR-1188(用作速凝添加剂)的制备

[0126] 在氮气氛围下,在60℃下,向含有600克(g)去离子化(DI)水的2升反应器中,伴随搅拌添加2.8g硫酸亚铁七水合物(0.15%)水溶液和0.8g用10g DI水稀释的乙二胺四乙酸(1%)的四钠盐的水溶液。在2小时的时间段内,添加由200g甲基丙烯酸2-(3-四氢噻唑基)乙酯(OXEMA)和100g DI水构成的饲料。同时,在2小时的时间段内,添加由2g溶解于23g DI水中的叔丁基氢过氧化物(70%活性)和2g溶解于23g DI水中的甲醛次硫酸钠二水合物构成的饲料。在饲料完成之后,在60℃下保持反应物30分钟,随后添加0.16g溶解于10DI水中的叔丁基氢过氧化物(70%活性)。十五分钟后,添加0.1g溶解于10g DI水中的叔丁基氢过氧化物(70%活性)和0.06g溶解于10g DI水中的甲醛次硫酸钠二水合物。十五分钟后,使反应物冷却到室温。多官能胺聚合物具有8.2的pH,17.6%的固体含量和30cps的布洛克菲尔德粘度(轴2,在60rpm下)。

[0127] 制备BZ0587乳胶粘合剂

[0128] 用于制备粘合剂的单体混合物制备如下:向212.3g DI水中添加8.44g Rhodapex CO-436壬基苯酚乙氧基化物铵盐表面活性剂(苏威化学公司(Solvay Chemicals))(61%)、401g苯乙烯、438.65g BA、26.16g MAA、2.03g SILQUEST™ A-171乙烯基三甲氧基硅烷(迈图特用化学品公司(Momentive Specialty Chemicals))和0.66g n-DDM混合在一起以产生稳定的单体乳液混合物。

[0129] 在氮气氛围下在90℃下向502.3g DI水中添加5.57g Rhodapex CO-436表面活性剂(61%)、含3.64g铵(25%)的33.06g DI水、2.43g溶解于30.15g DI水中的碳酸氢铵、47.37g上文获得的单体混合物和2.54g溶解于11.78g DI水,继而4.72g DI水中的APS以形成反应混合物。随后在89℃下历经90分钟(min)添加其余的单体混合物,继而20.61g DI水。在聚合结束时,在85℃下添加0.0087g溶解于4.35g DI水中的FeSO<sub>4</sub>与0.089g溶解于2.34g DI水中的乙二胺四乙酸的混合物。随后添加1.22g溶解于9.36g DI水中的叔丁基过氧化氢的溶液。随后,历经15分钟添加0.87g溶解于16.5g DI水中的异抗坏血酸溶液且保持10分钟。在65到75℃下,进一步添加4.37g MMA和4.71DI水,继而0.76g溶解于9.43g DI水中的叔丁基过氧化氢溶液。最终,在60℃下添加0.53g溶解于9.43g DI水中的异抗坏血酸溶液以获得BZ0587乳胶粘合剂。所获得的乳胶粘合剂具有以下特性:T<sub>g</sub>:约35℃,pH:6.04,固体含量:50.67%,平均粒子尺寸:102nm,粘度:1,406厘泊(cps)。

[0130] 制备BX17-20乳胶粘合剂

[0131] 除了所使用得单体乳液制备如下之外,根据与制备上述BZ0587乳胶粘合剂相同的



程序制备BX17-20乳胶:

[0132] 将357.6g DI水、44.28g Disponil Fes-32 (30%)、870.33g MMA、625.36g BA、25.87g MAA和19.02g n-DDM混合在一起以产生稳定的单体乳液混合物。

[0133] 所获得的乳胶粘合剂具有以下特性: $T_g$ :约32℃, pH:8.05, 固体含量:50.87%, 平均粒子尺寸:128nm, 且粘度:210cps。

[0134] 实例 (Ex) 1

[0135] 实例1的粘合剂组合物制备如下:

[0136] 制备粘土悬浮液:将5.65g HZ-200页硅酸盐添加到90g  $\text{NH}_4\text{OH}$  (25%) 中, 继而在搅动下添加2.66g DI水以形成粘土悬浮液。

[0137] 将上文所获得的98.31g页硅酸盐悬浮液添加到如上文在 $\leq 45^\circ\text{C}$ 下制备的BZ0587乳胶粘合剂中, 继而添加20.86g DI水。进一步添加氢氧化铵以得到最终pH=9.9。向其中添加如上文在 $\leq 45^\circ\text{C}$ 下制备的41.12g QR-1188 (27.5%), 继而添加10.64g DI水。用325目筛过滤所获得的组合物以得到实例1的粘合剂组合物。

[0138] 实例2

[0139] 除了当制备粘土悬浮液时使用11.3g HZ-200页硅酸盐而非5.65g HZ-200页硅酸盐之外, 根据实例1的相同程序制备实例2的粘合剂组合物

[0140] 实例3

[0141] 除了通过将3.77g HZ-200页硅酸盐添加到90g  $\text{NH}_4\text{OH}$  (25%), 继而在搅动下添加2.66g DI水制备粘土悬浮液之外, 根据实例1的相同程序制备实例3的粘合剂组合物。

[0142] 实例4

[0143] 除了当制备粘土悬浮液时使用1.88g HZ-200页硅酸盐而非5.65g HZ-200页硅酸盐之外, 根据实例1的相同程序制备实例4的粘合剂组合物。

[0144] 比较实例A

[0145] 制备比较实例A的粘合剂组合物, 其中不添加粘土悬浮液。细节如下: 将90g  $\text{NH}_4\text{OH}$  (25%) 和2.66g DI水添加到如上文在 $\leq 45^\circ\text{C}$ 下制备的BZ0587乳胶中, 继而添加20.86g DI水。进一步添加氢氧化铵以得到最终pH=9.9。向其中添加如上文在 $\leq 45^\circ\text{C}$ 下制备的41.12g QR-1188 (27.5%), 继而添加10.64g DI水。用325目筛过滤所获得的组合物以得到比较实例A的粘合剂组合物。

[0146] 比较实例B

[0147] 以乳胶粘合剂的湿重 (在下文中, “固体/乳胶”) 计, 除了不是制备粘土悬浮液, 将90g  $\text{NH}_4\text{OH}$  (25固体重量%) 和2.66g DI水添加到BZ0587乳胶粘合剂中, 继而直接添加0.3固体重量% HZ-200页硅酸盐粉末之外, 根据实例1的相同程序, 制备比较实例B的粘合剂组合物。

[0148] 比较实例C

[0149] 除了当制备粘土悬浮液时使用0.3% (固体/乳胶) 硅藻土而非HZ-200页硅酸盐之外, 根据实例1的相同程序制备比较实例C的粘合剂组合物。

[0150] 比较实例D

[0151] 除了当制备粘土悬浮液时使用0.3% (固体/乳胶) 膨润土 (可购自海明斯特殊化学公司 (Elementis Specialties) 的BENTONE LT) 而非HZ-200页硅酸盐) 之外, 根据实例1的相

同程序制备比较实例D的粘合剂组合物。

#### [0152] 实例5

[0153] 除了当制备粘合剂组合物时使用BX17-20乳胶粘合剂而非BZ0587乳胶粘合剂之外,根据实例1的相同程序制备实例5的粘合剂组合物。

#### [0154] 比较实例E

[0155] 除了当制备粘合剂组合物时使用BX17-20乳胶粘合剂而非BZ0587乳胶粘合剂之外,根据与比较实例A相同的程序制备比较实例E的粘合剂组合物。

#### [0156] 比较实例F

[0157] 除了当制备粘土悬浮液时使用0.3% (固体/乳胶) 膨润土 (可购自海明斯特殊化学公司的BENTONE LT) 而非HZ-200页硅酸盐之外,根据比较实例E的相同程序制备比较实例F的粘合剂组合物。

#### [0158] 比较实例G

[0159] 除了当制备粘土悬浮液时使用0.3% (固体/乳胶) 膨润土而非HZ-200页硅酸盐之外,根据比较实例E的相同程序制备比较实例G的粘合剂组合物。

[0160] 表1概述了实例1-5和比较实例A-G的水性粘合剂组合物和如根据上文所描述的测试方法所测量的这些组合物的贮存稳定性特性结果。如表1中所示,通过将0.3% HZ-200页硅酸盐粉末后添加到乳胶粘合剂中来制备比较实例B的组合物。比较实例B的粘合剂组合物在室温下储存仅约2天之后就显示明显的沉降。其指示通过直接后添加页硅酸盐粉末未能改进组合物的贮存稳定性。不含有粘土的组合物显示不佳的贮存稳定性 (比较实例A和E), 无论是使用苯乙烯-丙烯酸还是纯丙烯酸乳胶作为粘合剂。举例来说,在室温下储存1月之后的比较实例A的组合物和在室温下储存3天之后的比较实例E的组合物观测到明显分层。对于比较实例C和D的组合物,添加如硅藻土或膨润土的粘土未显示贮存稳定性改进。相比之下,分别包含0.3%、0.6%、0.2%、0.1%和0.3% HZ-200页硅酸盐悬浮液的实例1-5的组合物都在室温下储存4个月或甚至更长时间之后显示良好的贮存稳定性。这些结果指示通过后添加页硅酸盐分散于氨溶液中的悬浮液组合物明显改进水性涂料组合物的贮存稳定性。

#### [0161] 表1

[0162]

实例	粘合剂	粘土	粘土剂量*	贮存稳定性
比较实例 A	BZ0587	n/a	n/a	1 个月
比较实例 B	BZ0587	HZ-200 粉末	0.3%	在 24 小时之后沉降
比较实例 C	BZ05-87	硅藻土/氨悬浮液	0.3%	在 1 个月之后沉降
比较实例 D	BZ05-87	膨润土/氨悬浮液	0.3%	1 个月

[0163]

实例 1	BZ05-87	HZ-200/氨悬浮液	0.3%	10 个月
实例 2	BZ05-87	HZ-200/氨悬浮液	0.6%	10 个月
实例 3	BZ0587	HZ-200/氨悬浮液	0.2%	4 个月
实例 4	BZ0587	HZ-200/氨悬浮液	0.1%	4 个月
比较实例 E	BX17-20	n/a	n/a	3 天
比较实例 F	BX17-20	硅藻土/氨悬浮液	0.3%	在 1 个月之后沉降
比较实例 G	BX17-20	膨润土/氨悬浮液	0.3%	1 个月
实例 5	BX17-20	HZ-200/氨悬浮液	0.3%	5 个月

[0164] \*BZ0587为苯乙烯-丙烯酸乳胶且BX17-20为纯丙烯酸乳胶;

[0165] \*\*粘土剂量:以乳胶粘合剂的湿重计的粘土固体重量。

[0166] 图1提供DI水或氨溶液中的页硅酸盐悬浮液的粘度与储存时间。如图1中所示,分别包含含20%页硅酸盐的氨溶液、含6%页硅酸盐的DI水和含4%页硅酸盐的DI水的悬浮液的粘度随时间推移明显提高。举例来说,在室温下储存约40分钟之后,4%页硅酸盐/DI水悬浮液的粘度达到超过2,000cp。这些高粘度悬浮液在工厂中难以处理。尽管2%页硅酸盐/DI水悬浮液未显示显著的粘度提高,但将此类低浓度页硅酸盐水悬浮液添加到乳胶粘合剂中将明显降低所获得的粘合剂组合物的固体含量。相比之下,包含以悬浮液的总重量计15重量%或更少的页硅酸盐,的页硅酸盐/氨悬浮液证明粘度缓慢提高且甚至在室温下储存6小时之后具有低于1,000cp的粘度。结果表明,页硅酸盐可分散于氨溶液中,且随后在制造乳胶粘合剂的中和阶段期间(其对乳胶粘合剂的固体含量无显著影响)后添加到乳胶粘合剂中。

[0167] 表2产生在加热之前和之后实例1和2和比较实例A的粘合剂组合物的BF粘度。在50℃下加热2周之后,比较实例A的粘合剂组合物显示分层。相比之下,包含页硅酸盐/氨悬浮液的实例1和2的粘合剂组合物的粘度在加热之后提高,但仍在可加工范围内。

[0168] 表2

实例	初始BF粘度(室温)	在加热之后的BF粘度(50℃,2周)
比较实例A	126cps	分层
实例1	335cps	473cps
实例2	481cps	797cps

[0170] 比较实例H-J粘合剂组合物

[0171] 分别通过将表3中描述的不同增稠剂添加到比较实例A的组合物制备比较实例H-J的粘合剂组合物。根据上文所描述的测试方法评估这些粘合剂组合物的贮存稳定性特性且结果在表3中列出。

[0172] 如表3中所示,当后添加0.6%TT-615或ASE-60增稠剂时,比较实例H和I的所获得的粘合剂组合物均胶化。含有RM12-8W增稠剂的比较实例J的粘合剂组合物在约3个月之后显示分层。其指示,与添加页硅酸盐/氨悬浮液相比,添加增稠剂在改进贮存稳定性方面的效率较低。

[0173] 表3

		增稠剂	类型	供应商	剂量，以重量计*	在室温下的贮存稳定性
[0174]	比较实例 H	ACRYSOL TT-615	HASE	陶氏化学公司	0.5%	立刻胶化
	比较实例 I	ACRYSOL ASE-60	ASE		0.5%	立刻胶化
	比较实例 J	ACRYSOL RM-8W	HEUR		0.5%	在约 3 个月之后分层

[0175] \*以粘合剂的湿重计

[0176] 涂料组合物

[0177] 基于表5中描述的配方,将比较实例A和实例1的粘合剂组合物进一步分别配制成FT-35和FT-36涂料组合物。基于表5中描述的配方,将工业粘合剂FT-3427配制成FT-28涂料组合物。

[0178] 表5

[0179]

涂料组合物	FT-28	FT-35	FT-36
粘合剂组合物	FT 3427	比较实例 A (无粘土)	实例 1 (0.3%粘土)
粘合剂剂量, g	204	204	204
NOPCO NXZ, g	0.9	0.9	0.9
TRITON CF-10, g	1.218	1.218	1.218
OROTAN 901, g	2.22	2.22	2.22
Ti-Pure R-902, g	43.2	43.2	43.2
CC-500 (CaCO <sub>3</sub> ), g	317.4	317.4	317.4
小计, g	568.9	568.9	568.9
乙醇, g	12	12	12
NOPCO NXZ, g	0.9	0.9	0.9
水, g	6.762	6.762	6.762
TEXANOL, g	9.6	9.6	9.6
氨 (28%), g	0.6	0.6	0.6
2% HEC 溶液, g	1.2	0	0
总计, g	600	598.8	598.8

[0180] 上述涂料组合物和由其制成的涂膜的特性在表6中列出。如表6中所示,包含实例1的粘合剂组合物的FT-36的初始KU粘度与含有工业的粘合剂的FT-28的粘度相当,指示FT-36在施加期间为可加工的。包含比较实例A的粘合剂组合物的FT-35具有与FT-36相比降低的初始KU粘度。

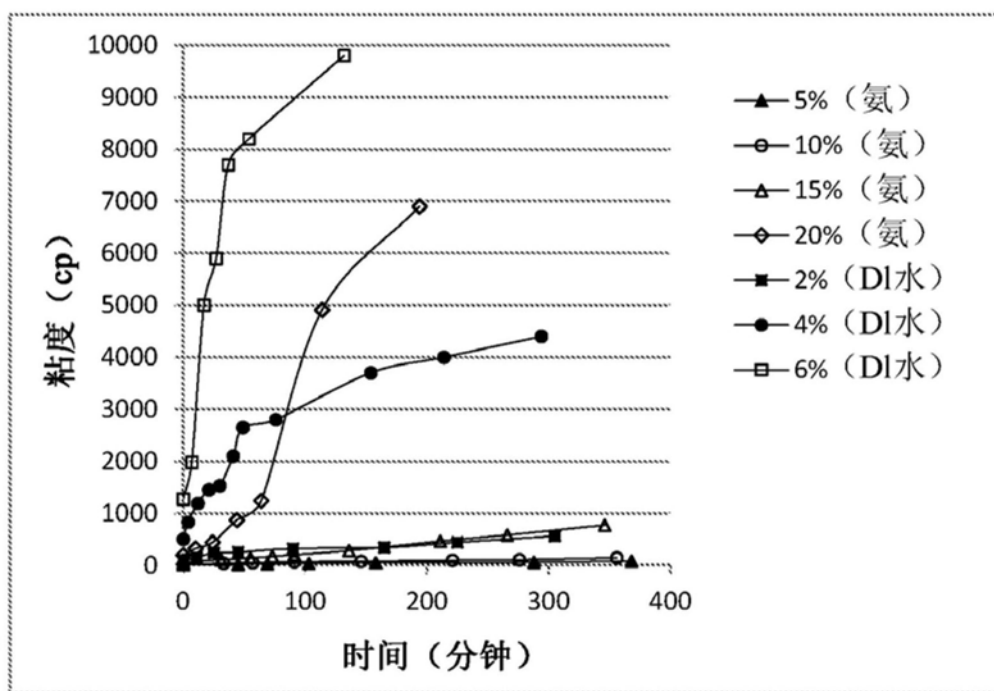
[0181] 相比于FT-28和FT-35的那些,FT-36的干燥和DPUR性能不会因后添加页硅酸盐/氨悬浮液而受损。另外,FT-36快速地显现摆撞硬度,例如在添加页硅酸盐/氨悬浮液1天内。与FT-28相比,FT-36的早期耐水洗性明显更好且与不含有页硅酸盐的FT-35相当。

[0182] 总之,通过将页硅酸盐/氨悬浮液后添加到乳胶粘合剂中,所获得的粘合剂组合物的贮存稳定性明显改进,而不会损害乳胶粘合剂的固体重量。包含本发明的粘合剂组合物的交通用油漆组合物还表明与常规的交通用油漆相比明显更好的早期耐水洗性,同时维持油漆性能,如干燥时间和摆撞硬度。

[0183] 表6

[0184]

涂料组合物	FT-28	FT-35	FT-36
过夜 KU 粘度	88	79	92
干燥到不吸收的时间 (50% RH, 室温)	13 min	11 min	11 min
干透时间 (50% RH, 室温)	35 min	32 min	30 min
干透时间 (89% RH, 室温)	250 min	300 min	300 min
摆撞硬度	1 天	17	10
	4 天	17	11
	7 天	17	11
DPUR (Y-Y')/Y	0.63	0.63	0.60
早期耐水洗性 (分裂时间)	约 3 min	>10 min	>10 min



在不同浓度与储存时间下页硅酸盐悬浮液于水或氨溶液中的粘度

图1