

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C09D133/00

C09D 5/02

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 96102023.7

[45] 授权公告日 2002 年 4 月 10 日

[11] 授权公告号 CN 1082532C

[22] 申请日 1996.2.15 [24] 颁证日 2002.4.10

[21] 申请号 96102023.7

[30] 优先权

[32] 1995.2.16 [33] JP [31] 51979/95

[73] 专利权人 罗姆和哈斯公司

地址 美国宾夕法尼亚

[72] 发明人 K·塔卡拉比 Y·塔穆拉

T·苏吉亚玛 T·施诺达

J·K·巴曼

[56] 参考文献

EP O 409 459 A 1991. 1. 23 C09D5/02

EP O 594 321 A 1994. 4. 27 C08L101/08

审查员 李 旭

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事
务所

代理人 任宗华

权利要求书 2 页 说明书 37 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 水液涂料组合物

[57] 摘要

本发明是一新的水液涂料组合物,其目的是提供速干的涂料组分,它具有低的对温度敏感性和高的橡胶弹性。水液涂料组合物含(1)一种胶乳,它是具有阴离子性的成膜胶乳聚合物。其中,除去显示阴离子性的单体外,生成聚合物的单体的溶解度为 0.01 - 1.50 克/100 克水,(2)可溶于水的或可水分散的聚合物,它由含至少 20 重量% 的含胺官能团的单体的单体混合物生成,和(3)有效量的挥发性碱,目的是将组合物的 pH 提高到足够高,以使几乎所有胺官能团呈非离子态。

ISSN 1008-4274

权 利 要 求 书

1. 水液涂料组合物, 含有

(1) 一种胶乳, 它是具有阴离子性的成膜胶乳聚合物, 其中, 除去具有阴离子性的单体外, 生成聚合物单体的溶解度是 0.1—0.9 克/100 克水,

(2) 可溶于水的或可水分散的聚合物, 它由含至少 20 重量% 的含胺官能团单体的单体混合物生成, 和

(3) 有效量的挥发性碱, 用以提高组合物的 pH 达到足够高使几乎所有胺官能团呈非离子态。

2. 权利要求 1 的水液涂料组合物, 其中: 由含胺官能团的单体生成的可溶于水的或可水分散的聚合物的量是胶乳聚合物和可溶于水的或可水分散的聚合物总量的 0.02—20 重量%。

3. 权利要求 1 的水液涂料组合物, 其中胶乳聚合物是由含甲基丙烯酸丁酯的单体混合物聚合而成。

4. 权利要求 3 的水液涂料组合物, 其中, 甲基丙烯酸丁酯的量占单体混合物重量的 1—70 重量%。

5. 权利要求 1—4 中任一项的水液涂料组合物, 含有附加的可溶于水的或可水分散的多价金属。

6. 权利要求 5 的水液涂料组合物, 其中的可溶于水的或可水分散的多价金属是锌。

7. 水液涂料组合物, 含有

(1) 一种胶乳, 它是具有阴离子性的成膜胶乳聚合物, 并由可溶于水的或可水分散的多价金属加以改性, 其中, 除了具有阴离子性的单体外, 生成聚合物的单体的溶解度为 0.01—1.50 克

/100 克水,

(2) 可溶于水或可水分散的聚合物, 它是由含至少 20 重量% 的含胺官能团单体的单体混合物生成, 和

(3) 有效量的挥发性碱, 用以将组分的 pH 提高到足够高, 从而使几乎所有胺官能团呈非离子态。

8. 权利要求 7 的水液涂料组合物, 其中可溶于水的或可水分散的多价金属是锌。

说明书

水液涂料组合物

本发明涉及一种涂料水液组合物，特别涉及一种对温度敏感性低、橡胶弹性高和干燥快的涂料组合物。

尽管进行过许多尝试以开发新的速干的水液涂料组合物，但尚需开发在极低温和高湿度下能够涂敷和干燥的涂料。

例如，涂漆工作的速度受到每层或涂膜固化或干燥所需时间的控制。此外，速干的外层涂料在涂敷后的初始干燥时期需要抗污垢，也需要耐雨、雪和风吹等。如果涂料干燥缓慢，则在某些环境，特别在湿、冷或潮湿气候下这些有关问题将更加恶化。

曾经试图降低在涂料配方中水的含量，希望缩短涂料的固化时间。然而，这些尝试常使涂料配方在涂敷时太粘。

当涂料涂敷于路面时，要求速干涂料不能被雨水冲走，在轮胎同路面接触时不能留下轮胎的花纹。虽然溶剂型涂料可以速干，但却产生严重的安全、卫生和环境问题。通常的水液涂料在冷、湿或潮湿条件下不能迅速干燥。试图解决这些问题，从而开发了需要多步工作的涂敷并存在贮存稳定性问题。

例如，欧洲专利申请 200,249 号公开了一种在路面上涂敷一种聚合物的水分散液的方法，涂敷后使此组合物同含有水溶性盐的第

二试剂相接触，以使涂敷的薄膜快速干燥，使其在涂敷后 5 分钟可耐雨水冲洗。

欧洲专利申请 66,108 号公开了用于标识路面的水液组合物，它是由纯的丙烯酸树脂、羧基化的苯乙烯/富马酸二丁酯共聚物和高分子的多官能胺(如聚亚丙基亚胺)组成的混合物。此组合物在贮存长于 48 小时常失去其贮存稳定性，所以需要加入多官能胺恢复活性。

日本公开专利平 3-157463 号(1991)公开了一种快速固化的水液涂料组合物，此组合物在贮存时是稳定的，含有玻璃化温度 T_g 高于 0°C 的乳液聚合物，此乳液聚合物由于具有阴离子性而稳定。还有，日本专利申请平 6-145590(1994)公开了一种外部用水液涂料组合物，它含具有阴离子性的成膜胶乳聚合物。

上述专利申请中讨论的涂料组合物不能在极低温和高湿度下涂敷和干燥，但用本发明的涂料组合物却是可能的。而且，这些涂料都没有本发明的特征效果，包括对温度的低敏感性。

还有，日本专利昭 47-15597(1973)公开了一种含有多价金属的组合物，这是一种产生光泽的水液组合物。这种地板抛光组合物的目的是在施加一新光泽时压制和防止早先施加的光泽的重新分散。因此，其目的完全不同于本发明。

本发明是要提出一种新的涂料组合物，此新组合物具有低的温度敏感性、高的橡胶弹性，并能迅速干燥。

本发明提供一速干的水涂料组合物，它含有(1)一种胶乳，此胶乳是具有阴离子性的成膜胶乳聚合物，形成此聚合物的单体的溶解度，除了具有阴离子性的单体外，是 0.01—1.5 克/100 克水。(2)

水溶性或可水分散的聚合物，此聚合物是由单体混合物形成的。单体混合物中含至少 20% 重量的含胺官能团的单体，和 (3) 有效量的挥发性碱，以将组合物的 pH 提高到足够高，使几乎所有的胺官能团呈非离子态。顺便说一下，在本发明书中所用的名词“速干性”是指此组合物干燥要快于通常组合物的性能。

还有，本发明还提供了一种水液涂料组合物，它含 (1) 一种胶乳，此胶乳是具有阴离子性的成膜胶乳聚合物。其中，形成聚合物单体的溶解度除去具有阴离子性的单体外，是 0.01—1.5 克/100 克水，和 (2) 一种水溶性或可水分散的多价金属，优选为锌。

本发明还提供一速干的水液涂料组合物，它含有 (1) 一种胶乳，此胶乳是具有阴离子性的成膜胶乳聚合物。除去具有阴离子性的单体外，形成聚合物的单体溶解度是 0.01—1.5 克/100 克水，并由水溶性或可水分散的多价金属加以改性，(2) 一种水溶性或可水分散的聚合物，此聚合物由单体混合物形成，单体混合物含有至少 20% 重量的含胺官能团的单体，和 (3) 有效量的挥发性碱，以将此组分的 PH 提高到足够高，使几乎所有的胺官能团呈非离子态。

在上述三个水液涂料组合物的具体实施方案中，形成具有阴离子性的成膜胶乳聚合物的单体的溶解度，除去具有阴离子性的单体外，优选是 0.01—0.9 克/100 克水，更好是 0.01—0.2 克/100 克水。由含胺官能团单体形成的水溶性或可水分散的聚合物量优选是占胶乳聚合物和水溶性和可水分散聚合物总量的 0.02—10 重量%。

形成用在本发明的具有阴离子性的成膜胶乳聚合物的单体中，除去具有阴离子性的单体外，其它单体的溶解度应是 0.01—1.50 克/100 克水。

顺便说，单体在水中的溶解度是已知的。例如，在 Polymer Handbook (Second edition, J. Brandrup, E. H. Immergut, Editors, John Wiley & Sons) 以及 Merk Index (Eleventh Eleventh, Mtrck & Co., Inc. (Rahway, N. J., U. S. A) 中可找到数据。一些典型的单体的数据示于表 1 和表 2 中。

表 1 主要甲基丙烯酸单体在水中的溶解度

单体	在水中的溶解度 (%, 25°C)
MAA	∞
MMA	1.35
EMA	0.46
BMA	0.03
IBMA	0.03
HMA	0.00
CHMA	0.00
HEMA	∞
HPMA	∞
GMA	1.45

表 2 其它单体在水中的溶解度

单体	在水中的溶解度 (%, 25°C)
St	0.029
AN	7.30
MAN	2.57
VAC	2.3
AAm	20.4*
2EHA	0.01*

* : 水温 = 25°C

本说明书中所用的“玻璃化转变温度”或“T_g”是指根据 Fox 方程式[Bulletin of American Physics Society, 1, 3, page 123(1956)]计算得到的聚合物的玻璃化转变温度。

[方程式 1]

$$1/T_g = [W_1/T_{g(1)}] + [W_2/T_{g(2)}]$$

对共聚物来说, W₁ 和 W₂ 表示两种共聚单体的重量份, T_{g(1)} T_{g(2)} 表示各均聚合物的玻璃化转变温度(单位: 绝对温度)。

本发明的水涂料组合物需要具有阴离子性的成膜胶乳聚合物。在本说明书中所用的名词“胶乳”是指可用普通聚合方法, 如乳液聚合法制得的不溶于水的聚合物, 胶乳聚合物由可生成不溶于水的胶乳聚合物的单体或单体混合物形成, 通过涂敷而成膜。

胶乳聚合物的 T_g 只由使用涂料组合物的用途来控制。例如, 如果要用在炎热夏季气候下的露天场合, 则应选择胶乳聚合物组合物具有的 T_g 高于用于寒冷冬季气候的涂料。一般说来, 胶乳聚合物的 T_g 的范围由约 -55℃ 到约 50℃。由于含有 T_g 低于 -55℃ 的胶乳聚合物的涂料涂敷时太软太粘, 所以对一般用途是不适用的。而含有 T_g 高于 50℃ 的胶乳聚合物的涂料在高于常温的高温下太硬而不能形成薄膜, 也不适用于一般用途。T_g 由约 -45℃ 到约 20℃ 的聚合物是优选的, 而 T_g 由约 -40℃ 到约 5℃ 的聚合物是特别希望的。

本发明也可用具有更复杂的形态, 如芯-壳颗粒的聚合物来进行。具有复杂形态的聚合物通常具有多个 T_g。这些聚合物多个 T_g 中之一可能超出 -55—50℃ 范围, 但聚合物平均 T_g 或有效 T_g 应处于 -55—50℃ 范围内。

虽然成膜胶乳聚合物的阴离子性可通过几种方法中任一方法来制造,但最普通的方法是在乳液聚合过程中使用表面活性剂或分散剂作为稳定剂,或在聚合后在乳液中加入这样的表面活性剂或分散剂。在阴离子稳定的胶乳的聚合中或聚合后,在胶乳中也可存在非离子表面活性剂。下面是有效的表面活性剂和分散剂的实例:脂族松香和环烷酸的盐、由环烷磺酸和低分子甲醛缩合形成的产品、具有适当的亲水—亲油平衡结构的羧聚合物和共聚物、高级烷基硫酸盐(如十二烷基硫酸钠)、烷基芳基磺酸盐(如十二烷基苯磺酸盐、异丙基苯磺酸或异丙基萘磺酸的钠或钾盐)、硫代琥珀酸盐(如二辛基硫代琥珀酸钠)、高级烷基硫代琥珀酸的碱金属盐(如辛基硫代琥珀酸钠)、N—甲基—N—十六酰牛磺酸钠、油基羟乙基磺酸钠(SIC)、烷基多乙氧基乙醇硫酸或磺酸的碱金属盐(如具有1—5个氧亚乙基单元的叔辛基苯氧基多乙氧基乙醇硫酸钠)和其它的在该技术领域熟知的阴离子表面活性剂和分散剂。

将少量酸性基团加入此聚合物中可得到另一种类型的具有阴离子性的胶乳聚合物。在此情况下,酸性基团可呈盐的形式,如碱金属盐和铵盐。这些酸性基团的实例来自加入的引发剂片段、马来酸、乙烯基磺酸、巴豆酸、丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸等。

具有阴离子性的胶乳聚合物的第三种有效类型是含有中和了的碱性单体(如丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺等)的胶乳聚合物。

胶乳聚合物可以有多种类型的阴离子性。

具有阴离子性的胶乳聚合物可用任何已知的方法制备,这些众所周知的方法在下文中有明确的叙述:“Emulsion Polymerization: Theory and Practice”Written by D. C. Blackley and Published by Wi-

ley Co. in 1975 and "Emulsion Polymerization" Written by F. A. Bovey, et al. and published by Interscience Publishers Co. in 1965。一般来说, 胶乳聚合物是由下列单体制备的聚合物或共聚物, 如丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸 2-乙基己酯、丙烯酸癸酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丁酯、苯乙烯、丁二烯、乙烯、醋酸乙烯酯、“具有支链的烷烃羧酸”(C₁₀和 C₁₁叔一元羧酸)的乙烯基酯[这些乙烯基酯也称为“vinyl versatates”]。氯乙烯、乙烯基吡啶、偏氯乙烯、丙烯腈、氯丁二烯、丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸、马来酸和富马酸、 α, β -烯属单体及其酯等。尤其是, 丙烯酸酯的甲基丙烯酸酯的聚合物和共聚物是优选的。制备它们的优选方法叙述在“Emulsion Polymerization of Acrylic Monomers”一书中, 此书是 1966 年 5 月由美国宾夕法尼亚州费城的 Rohm and Haas Company 出版。

胶乳聚合物的制备优选通过含甲基丙烯酸丁酯的单体混合物的聚合来实施, 甲基丙烯酸丁酯的用量是占单体混合物的 1—70 重量%, 优选为 10—30 重量%。

胶乳聚合物的制备优选通过含丙烯酸 2-乙基己酯的单体混合物的聚合来实施, 丙烯酸 2-乙基己酯的用量占单体混合物的 93—22 重量%, 优选为 82—43 重量%。

如上所述, 用于本发明的具有阴离子性的成膜胶乳聚合物, 除了具有阴离子性的单体外的形成聚合物的单体溶解度必须是 0.01—1.50 克/100 克水。

“除去具有阴离子性的单体外的单体”是指除了含酸性基团单体外的其它单体。如果少量酸性基团包括在聚合物中以形成阴离子性, 这即是在上面讨论的第二种导入阴离子性的方法。顺便指出, 溶解

度是指在 25℃ 的溶解度。溶解度被认为是可相加的。如果这些单体的比例是知道的，则单体混合物的溶解度可通过计算求得。

这里，溶解度是亲水性和憎水性平衡的量度。聚合物的速干性和涂膜的性能可以通过调节形成胶乳聚合物的单体混合物的亲水性和憎水性平衡，用溶解度作为标示，来加以控制。

含胺聚合物

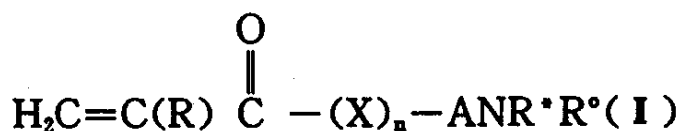
本发明的速干水液涂料组合物需要一种由至少 20% 重量的含胺官能团单体形成的含胺聚合物。含至少 50% 重量的含胺官能团单体的聚合物是优选的。这种水溶性或水分散的含胺聚合物的优选平均分子量为由约 5,000 至约 100,000。

含胺官能团的单体的实例如下：1. 氨基烷基乙烯基醚或硫醚，此处的烷基可以是直链型或支链型，具有 2—3 个碳原子，氮原子可以是伯氮原子、仲氮原子或叔氮原子[美国专利 2,879,178 号]。在后面的实例中，剩余的氢原子之一可以由烷基、羟基烷基或烷氧基烷基取代，烷基成分可以有 1—4 个碳原子，优选仅含一个碳原子。

具体的实例如下：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；和 N-单甲基-3-氨基丙基乙烯基醚或硫醚。

2. 丙烯酰胺或丙烯酸酯，如由下面通式(I)所示的。

[化学通式 1]



在上面通式(I)中，

R 是 H 或 CH₃;

N 是 O 或 1;

X 是 O 或 N(H); 当 n 是 0 时, A 是 O(CH₂)_x (X 是 2—3) 或 (O—亚烷基)_y [(O—亚烷基)_y 是聚(氧亚烷基), 其分子量范围为 88—348, 单个亚烷基是亚乙基或亚丙基, 亚烷基可以是相同的或不同的], 当 n 是 1 时, A 是具有 2—4 个碳原子的亚烷基。

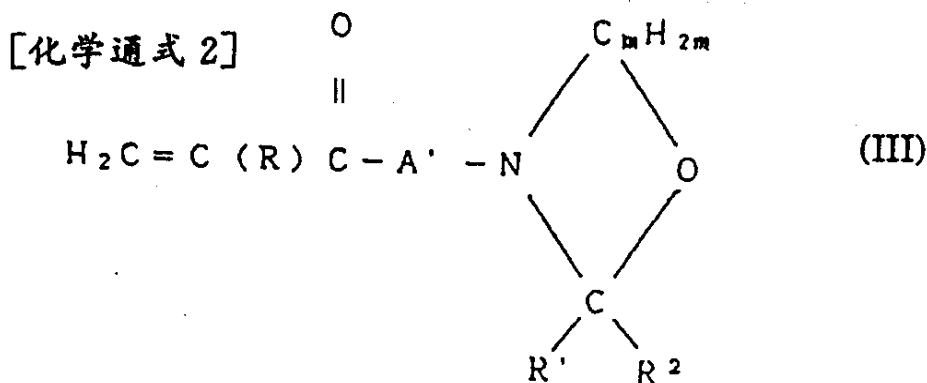
R* 是氢、甲基或乙基;

R₁ 是 H、甲基或乙基; 和

R° 是 H、苯基、苄基、甲基苄基、环己基或 C₁—C₆ 烷基。

由通式 (I) 表示的化合物的实例如下: 丙烯酸或甲基丙烯酸的二甲基氨基乙酯; 丙烯酸或甲基丙烯酸的 β-氨基乙酯; N-β-氨基乙基丙烯酰胺或甲基丙烯酰胺; N-(单甲基氨基乙基)-丙烯酰胺或甲基丙烯酰胺; 丙烯酸或甲基丙烯酸的 N-(单-正丁基)-4-氨基丁酯; 甲基丙烯酰氧乙氧基乙胺; 和丙烯酰氧丙氧基丙胺。

3. N-丙烯酰氧基烷基恶唑烷和 N-丙烯酰氧基烷基四氢-1,3-恶嗪; 和相应于上述的恶唑烷和恶嗪的化合物, 此处“烷基”键由烷氧基烷基和聚(烷氧-烷基)基团取代。所有这些化合物包括在下面通式 (II) 中:



在上面通式(Ⅲ)中,

R 是 H 或 CH₃;

m 是 2—3 的一个整数

R' 选自氢、苯基、苄基和(C₁—C₁₂)烷基,如果不是直接与 R₂ 相连的话;

R₂ 选自氢和 C₁—C₄ 烷基,如果不直接与 R' 相连的话;

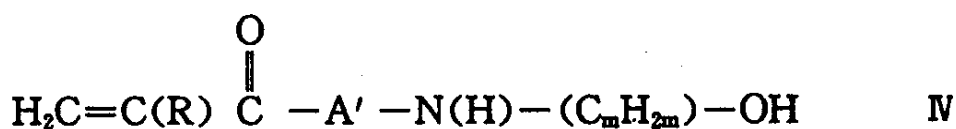
R' 和 R₂ 当它们连结在一起时,同上述通式中环上的连结碳原子形成 C₅—C₆ 环。换言之,如果它们连结在一起,则选自五亚甲基或四亚甲基;

A' 是 O(C_mH_{2m})—或(O—亚烷基)_n,然而,(O—亚烷基)_n 是分子量范围为 88—348 的聚(氧亚烷基),亚烷基可以是相同的或不同的亚乙基或亚丙基。

通式(Ⅲ)的化合物可以在多种条件下水解成仲胺。

水解得到下面通式(IV)的化合物:

[化学通式 3]



由上述通式(Ⅲ)表示的化合物在美国专利号 3,037,006 和美国专利号 3,542,627(为此专利公报的申请人拥有)的说明书中以及在相应专利申请的说明书和在外国提交的专利中得以公布,这些说明书中公布的单体化合物可用于生产本发明的组合物中所用的共聚物。

下列化合物是由通式(Ⅲ)表示的化合物的实例:甲基丙烯酸恶唑烷基乙酯;丙烯酸恶唑烷基乙酯;3-(r-甲基丙烯酰基-氧丙

基)-四氢-1,3-恶嗪; 3-(β -甲基丙烯酰氧乙基)-2,2-五亚甲基-恶唑烷; 3- β -甲基丙烯酰氧乙基-2-甲基-2-丙基恶唑烷; N-2-(2-丙烯酰氧乙氧基)乙基恶唑烷; N-2-(2-甲基丙烯酰氧乙氧基)乙基恶唑烷; N-2-(2-甲基丙烯酰氧乙氧基)乙基-5-甲基-恶唑烷; N-2-(2-丙烯酰氧乙氧基)乙基-5-甲基-恶唑烷; 3-[2-(2-甲基丙烯酰氧乙氧基)乙基]-2,2-五亚甲基-恶唑烷; 3-[2-(2-甲基丙烯酰氧乙氧基)乙基]-2,2-二甲基-恶唑烷; 和 3-[2-(2-甲基丙烯酰氧乙氧基)乙基]-2-苯基-恶唑烷。

4. 能通过水解容易地生成胺的单体的聚合物可用作含胺成分或用于形成这种粘合剂组合物的含胺成分的聚合物。这些单体的实例是那些由下面通式(V)和(VI)表示的化合物, 如丙烯酰氧-酮亚胺和丙烯酰氧-醛亚胺:

[化学通式 4]

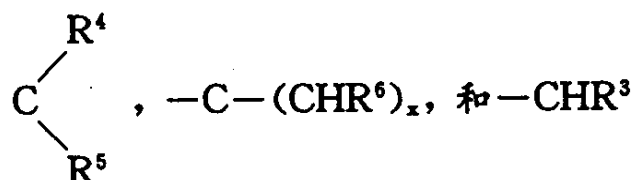


在上述式(V)和(VI)中,

R 是 H 或 CH_3 ; 和

Q 选自下列基团;

[化学通式 5]



式中, R^6 是 H 或如果是 CHR^6 单元则是甲基;

R^5 选自 C_1-C_{12} 烷基和环己基;

R^4 选自 C_1-C_{12} 烷基和环己基;

R^3 选自苯基、卤代苯基、 C_1-C_{12} 烷基、环己基和 C_1-C_4 烷氧基苯基;

A'' 是 C_1-C_{12} 亚烷基;

A° 、 B 和 D 是具有相同或不同通式 $-OCH(R^7)-CH(R^7)[R^7$ 是 H 、 CH_3 或 C_2H_5] 的氧亚烷基;

X 是整数 4—5;

n° 是整数 1—200;

n' 是整数 1—200;

n'' 是整数 1—200; 和

$n^\circ-1$ 、 $n'-1$ 和 $n''-1$ 的值为 2—200。

由通式 V) 和 (VI) 表示的化合物的实例指出如下: 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 β —(亚苄基氨基)—乙酯; 甲基丙烯酸 3—[2—(4—甲基亚戊基)—氨基]—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—甲基丙烯酰氧乙氧基)—乙胺; N —(亚苄基)—甲基丙烯酰氧乙氧基)—乙胺; N —(1,3—二甲基亚丁基)—2—(2—丙烯酰氧乙氧基)—乙胺; 和 N —(亚苄基)—2—(2—丙烯酰氧乙氧基)乙胺。

由通式 (V) 和 (VI) 表示的化合物在酸性的、中性的或碱性含水介质中水解, 生成相应的伯胺或其盐; 这样, $-N=Q$ 基转变为 NH_2 或 $O=Q$ 。通式 (V) 或 (VI) 的化合物已在美国专利 3,497,485

和美国专利 3,037,969 号说明书中公开,在这些说明书中公开的每个单体化合物可以用于生产将被用于本发明的组合物中的水溶性聚合物部分中。

本发明优选族的含胺聚合物可溶于水。“溶于水”是指聚合物以游离碱形式、中性形式或以盐的形式,可完全溶于水。此聚合物可溶于水,特别是约在 pH4—10 的范围内。在更高的 pH 下是不溶于水的。虽然溶于水的或部分溶于水的含胺聚合物在酸性 pH 范围可能是有用的,特别是约在 pH4—7 的范围内,但是和上面叙述的相比较,则不是象所期望的。“部分溶于水”是指聚合物的一部分溶于水,或整个聚合物作为各个分子的胶束或聚集体溶解,一般来说,可作为由水溶胀的聚集体溶解。后一形式常称为“胶体溶液”。希望聚合物大多数可溶于酸性 pH 中。本发明的可溶于水的含胺聚合物,如上所述,既包括完全可溶的聚合物,也包括部分可溶的聚合物。

虽然下面要讨论的含胺聚合物(不溶于水,但其分子量是在相应的可溶于水的聚合物的较低分子量范围之内)可以有用,但当与上面讨论的一些相比,则不如所希望的那样。这些不溶于水的含胺聚合物具有可溶于水的聚合物的相同的功能。为了使用这些不溶于水的聚合物作为可溶于水的聚合物的代用品,曾改进了阴离子稳定的胶乳的内聚强度。然而,改进的程度不如通过普通的可溶于水聚合物改进的那么大。

一般说,含至少 20 重量%的上述 1,2,3 和 4 类单体的含胺聚合物,可根据聚合物类型,在中性、碱性或酸性含水介质中通过溶液聚合而制得。一般地说,这种聚合是在含少量有机酸或无机酸(如醋酸或盐酸)的含水介质中进行。含胺的聚合物含有高达 80 重量%

的一种、两种或多种诸如甲基丙烯酸甲酯、丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺单体和/或由胺单体衍生的季铵盐，如 2-甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵的共聚物。少量相当不溶的共聚单体可以用来制备可溶于水的聚合物。不溶的聚合物可含大量这些共聚单体。这些单体的实例是丙烯酸和 C_1-C_{18} 醇的酯、甲基丙烯酸和 C_1-C_{18} 醇（特别是 C_1-C_4 烷基醇）的酯、苯乙烯、乙烯基甲苯、醋酸乙烯酯、氯乙烯、偏氯乙烯、取代的苯乙烯、丁二烯、取代的丁二烯、乙烯和丙烯酸或甲基丙烯酸的腈和酰胺。特殊的单体或用于制备特殊含胺聚合物的单体依赖于用于制造这些共聚物的含胺单体的比例。优选地，在水中具有相当高溶解度的共聚单体用于生产水溶性聚合物。因此，这些聚合物是具有阳离子性和非离子性（如果这样要求）的乙烯基单体的聚合物或共聚物。阳离子性单体的实例是胺类、亚胺类和季铵盐；其它讨论的单体是非离子性的。除了由于所用单体的污染，或由于在合成、贮存或应用中可能出现的某种程度的水解，使得可能存在痕量酸性基团外，这些可溶于水的共聚物不含其它酸性基团。

不溶的含胺聚合物的粘均分子量为约 5,000—100,000，优选的为约 15,000—90,000。可溶于水的聚合物的分子量的范围可以较宽。典型的粘均分子量是约 5,000—300,000，优选为约 40,000—100,000。含胺聚合物的含量可占阴离子胶乳聚合物和含胺聚合物总量的约 0.1—20 重量%，特别优选范围为 1—8 重量%。

可溶于水的含胺聚合物包括了完全可溶的和部分可溶的聚合物。名词“可溶于水的含胺聚合物”是指以游离碱的形式、中性形式或以盐的形式完全溶于水的聚合物。某些类型的聚合物在整个 pH 范围内是可溶的，但其它聚合物仅在某一 pH 范围内，如从 pH5—约

pH10, 是可溶的。虽然其它含胺聚合物一般在高 pH 下是不溶的, 但它们在酸性 pH 范围内, 特别是约 pH5—7, 是可溶的或部分可溶的。名词“部分可溶”是指一部分聚合物可溶于水、整个聚合物作为单个分子的胶束或聚集体而溶解, 一般地作为由水充分溶胀的聚集体而溶解。后者常称为“胶体溶液”。优选地, 大多数聚合物在酸性 pH 是可溶的。

如在这个技术领域一般已知的, 含胺聚合物一般可根据聚合物的特殊情况, 在中性、碱性或酸性含水介质中通过溶液聚合而制得, 例如在美国专利 4,119,600 说明书中所指出的。一般地说, 这种聚合在含少量有机或无机酸(如醋酸或盐酸)的含水介质中进行。含胺聚合物包括由高达 80 重量%的一种、两种或多种单烯属不饱和单体, 如丙烯酸甲酯、丙烯酰胺和甲基丙烯酰胺, 形成的共聚物。少量相当不溶的共聚单体也可用来制得该可溶于水的聚合物。不溶聚合物可含大量这些共聚单体。这些单体的实例是丙烯酸和 C_1-C_{18} 醇的酯、甲基丙烯酸和 C_1-C_{18} 醇(特别是 C_1-C_4 烷基醇)的酯、苯乙烯、乙烯基甲苯、醋酸乙烯酯、氯乙烯、偏氯乙烯、取代的苯乙烯、丁二烯、取代的丁二烯、乙烯和丙烯酸或甲基丙烯酸的腈和酰胺。具体的共聚单体或用于制造具体的含胺聚合物的共聚单体依赖于用于生产此共聚物含胺单体的比例。因此, 这些聚合物是具有阳离子性或非离子性(如果如此要求的话)的乙烯基单体的聚合物或共聚物。阳离子单体的实例是胺和亚胺。其它讨论的单体是非离子性。因此, 除了由于在所用单体中存在的杂质或在合成、贮存或应用中出现的一定程度的水解而产生的痕量酸性基团外, 这些可溶于水的共聚物不含其它酸性基团。

挥发性碱

本发明的速干水性涂料组合物需要挥发性碱。要使用的挥发性碱的类型和用量必须足以避免同在此速干涂料组合物中的阴离子稳定的胶乳聚合物和其它阴离子成分的相互作用，所用方法是将组合物的 pH 提高到能使含胺聚合物的胺功能团非离子化(去质子化)，一般是将 pH 升高到至少 5，优选为 7—9。

所需达到此起点的挥发性碱用量的近似值可通过由所需中和该胺碱的整个的共轭酸和胶乳中酸性基团(酸性基团来自含羧酸的共聚单体、表面活性剂和引发剂)的碱的当量数计算得到。如果胺不被充分去质子化，则乳液将显示不稳定性迹象，如粘度增加和微观可见的“聚集”，即与时间无关的早期聚集/凝胶化。一当量的挥发性碱(根据胶乳酸和聚胺的滴定量)一般足以形成稳定系统。然而，为了长期稳定，需要更多的挥发性碱(3—4 当量)。虽然在不违反本发明精神的范围内可使用较多的挥发碱，但是，在这种情况下，涂料的速干性可能会降低。如果用于本生产方法的设备有可能在从加入挥发性碱到产品包装于密封容器中的任何阶段由于挥发可能损失挥发性碱，则加到生产设备中的挥发性胺量应增加以弥补此损失。

在涂敷后，挥发性碱蒸发，组合物的 pH 下降。随着组合物的 pH 下降到胺官能团开始去质子化的一值时，胺官能团将成为阳离子性。在阴离子稳定的乳液聚合物存在下，由于胺官能团转变成阳离子状态而开始了这种快速干燥，但引起这种快速干燥的精确机理尚未建立。因此，本发明不要求建立快速干燥机理的精确理论。

适当碱的实例是氨、吗啉、烷基胺、2—二甲基氨基乙醇、N—甲基吗啉、乙二胺及其混合物，但不限于这些实例。其中，胺是特别优

选的。

在此胶乳聚合物中胺和酸的优选的当量比是胺/酸=0.5—1.0

多价金属

本发明的 he queous 涂料组合物可以包括可溶于水的或可水分散的金属离子、盐、络合物或氧化物形式的多价金属。在涂料组合物制成后加入多价金属时，但更好是在用多价金属改进胶乳聚合物之后加入其它成分。通过提前用多价金属改性胶乳聚合物，可在广泛的温度范围内维持胶乳聚合物膜的张力和%伸长的良好平衡。

当将多价金属粉末分散于水中并加入到水液涂料组合物中以作为改性方法时，更希望将多价金属先转变为多价金属离子的络合物，同配对离子形成盐，并转变多价金属成可水溶性或可水分散的形式。多价金属离子络合物可在碱溶液中增溶，如在 pH9—10 的稀的氨水中。通过将可水溶性的或可水分散的多价金属加在保持在 30—50℃ 温度的胶乳聚合物中，可用多价金属改性胶乳聚合物。

诸如钙、铝、镁、锌、钡或锶等多价金属离子可以使用。多价金属离子的络合物，如六氨络锌、碳酸氢铵络锌等可以使用。同多价金属离子配对的离子，如同氯离子、醋酸根离子或碳酸氢根离子形成的盐，可以使用。锌是最期望的多价金属。

多价金属离子、盐、络合物或氧化物的用量根据胶乳的聚合物固体含量的重量计，约为 0.1 重量%至 10 重量%。根据胶乳的聚合物固体含量的重量计，优选的用量为约 0.3 重量%到 2.0 重量%。

在本发明中，还可以使用普通的涂料成分，如颜料、粘合剂、载色剂、增充剂、分散剂、表面活性剂、配合剂、润湿剂、流变改进剂、增粘剂、干燥延迟剂、消泡剂、着色剂、蜡、防腐剂、热稳定剂、溶剂、防张

力剂和/或干燥剂等。

在选择添加剂的类型和用量时，必须足够小心，以避免改变涂料组合物的 pH 达到影响其贮存稳定性的程度，或避免调节 pH 达到能使 pH 不降低到足以引起聚胺质子化的程度。

一般来说，本发明的水液涂料组合物的成品的固体含量范围为约 10—75 重量%，粘度由约 5,000 到 500,000 厘泊。

总的来说，固体浓度越高，则干燥越快。

本发明的水液涂料组合物可以含填料，如砂或碳酸钙。一般来说，这种涂料可以用喷雾器涂敷，涂敷厚度为约 1/32 英寸—1/8 英寸。

本发明的水液涂料组合物显示出对温度的敏感性低、高的橡胶弹性和优秀的速干性。此种涂料也可在极低温(如 0—5℃)和高湿度(如 80—90%)条件下涂敷和干燥。术语“对温度低敏感性”是指与传统组合物比较对温度依赖关系很少。用 20℃ 的抗张强度除 -20℃ 的抗张强度得到的数值可用作橡胶弹性的量度。数值小，表示橡胶弹性高。

本发明的速干水液涂料组合物可用作中间涂层的多层弹性涂料用于 EWC(弹性体墙涂层)，由于膜的厚度要求快干。又由于没有 tac，并难于积垢，所以可用于单层弹性涂料。而且，由于收缩率低，可用于填缝和 pattyng。而且，它还可以用作冬夏季都可使用的建筑材料的粘合剂、OPP 带粘合剂、标签的粘合剂、汽车垫片的后背涂层(能够抗车内温度的增加)、用于各种纤维、各种类型的粘合剂以及用作弹性地板材料，如室内网球场中间涂层和跑道。而且它还可用作速干的内部或外部乳液涂料，如交通涂料、多层弹性涂料的顶层涂

层、屋顶防水涂料、普通建筑材料的涂料和浴室涂料等。

下列实施例进一步对本发明进行解释，但这些实施例仅是举例，而不是对本发明的范围的限制。

实施例 1

[单体混合物的制备]

将 58% 的聚氧亚乙基壬基苯基醚硫酸铵溶液 31.6 克溶于 3687.8 克去离子水中。通过将下列单体缓慢加入到搅拌的溶液中制成乳化的单体混合物。

<u>单体</u>	<u>重量(克)</u>	<u>总的单体重量(%)</u>
丙烯酸 2-乙基己酯	4065.0	44.0
甲基丙烯酸丁酯	2771.6	30.0
甲基丙烯酸甲酯	2281.9	24.7
甲基丙烯酸	120.1	1.3

[聚合方法，乳液聚合物的制备]

在装有温度计、冷凝器和搅拌器的适当的反应器中，加入 70.1 克的含聚氧亚乙基壬基苯基醚硫酸和 3118.0 克的去离子水的溶液，然后加热到 80—85℃。

在反应器中，顺序加入碳酸钠水溶液(由 32.3 克碳酸钠溶于 169.4 克去离子水中制成)和全部单体乳液(531.2 克)，将温度调节到 80—82℃。将全部过硫酸钠(SPS)水溶液(由 33.1 克 SPS 溶于 169.3 克去离子水中而制成)加到反应器中。在大约五分钟内，通过温度升高 3—5℃ 和反应混合物外观的改变，证实聚合反应引发。放热结束后，将剩余的单体混合物和过硫酸钠(SPS)水溶液(由 7.7 克 SPS 溶于 384.9 克去离子水中而制成)慢慢加入到反应器中。通过冷

却将聚合反应产生的热除去的方法使加入在 2—3 小时内完成。如果需要，通过冷却将聚合反应温度维持在 80—82℃。在加入完成后，将含有反应混合物的反应器和供料管用去离子水 215.6 克进行漂洗，漂洗液加回反应器中。如此得到的乳液聚合物或冷至室温，或维持在适当温度，以加入多价金属水溶液和含胺官能团的可水分散聚合物。

通过上述操作制成四种乳液聚合物。制成具有表 3 所示配方的样品 1—4。

为制备起见，将乳液聚合物保持在 40℃，在反应器中加入多价金属水溶液，用 28% 的氨水溶液将 pH 调至 9.0—10.0，最后，将作为含胺官能团的水分散的聚合物的聚甲基丙烯酸恶唑烷基乙酯(固体含量=27.5%)加入。

样品 1—4 的每一个在涂以脱模剂的 Petri 盘中浇铸。用量要使形成膜的厚度达约 2 毫米。然后在 70℃ 和相对湿度 40% 下干燥十天。用哑铃将干膜切成 25 英寸宽的试条，并带有宽 1 英寸的夹具。以 2 英寸/分钟的试验速度进行抗张试验，以测定膜的断裂%伸长和最大强度。结果列于表 4。

[实施例 2]

[单体混合物的制备]

将 58% 的聚氧亚乙基壬基苯基醚硫酸铵溶液 30.6 克溶于 2643.3 克去离子水中。下列单体缓慢加入到搅拌的溶液中，以制备乳化的单体混合物。

<u>单体</u>	<u>重量(克)</u>	<u>总的单体重量(%)</u>
丙烯酸 2—乙基己酯	6207.3	70.0

甲基丙烯酸丁酯	2545.2	28.7
甲基丙烯酸	115.2	1.3

[聚合方法, 乳液聚合物的制备]

在装有温度计、冷凝器和搅拌器的适当反应器中加入含 30.6 克聚氧亚乙基壬基苯基醚硫酸铵和 3356.7 克去离子水的溶液, 然后加热到 80—85℃。

依序将碳酸铵水溶液(由 31.0 克碳酸铵溶于 180.9 克去离子水中制成)和 510.3 克上述单体乳液加入, 将温度调节到 80—82℃。将全部过硫酸铵(APS)溶液(由 31.9 克 APS 溶于 162.9 克去离子水中制成)加到反应器中。在约五分钟内, 通过温度升高 3—5℃和反应混合物外观的改变证实聚合反应引发。放热结束后, 将剩余的反应混合物缓慢加到反应器中。加入要在 2—3 小时完成, 以便可通过冷却将聚合反应产生的热除去。如果需要, 可通过冷却将聚合反应的温度保持在 80—82℃。完成加入后, 用去离子水 204.3 克漂洗含有反应混合物的反应器和供料管。这样得到的乳液聚合物被冷至室温, 或保持在适当温度, 以便加入多价金属水溶液和含胺官能团的可水分散的聚合物。

通过上述方法制成四种乳液聚合物, 由表 3 示出的配方制成样品 5—8。

为制备起见, 将乳液聚合物保持在 40℃, 在反应器中加入多价金属水溶液, 用 28% 的氨水溶液, 将 pH 调至 9.0—10.0。最后, 加入作为可水分散的含胺官能团聚合物的聚甲基丙烯酸恶唑烷基乙酯(固体含量=27.5%)。

用实施例 1 的方法制备薄膜, 在 21℃测定%伸长和最大强度。

表 3

单位: 克

样品号	多价金属水溶液				
	去离子水	碳酸氢铵	28%的氨水溶液	氧化锌	含可水分散的胺官能团的聚合物
1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
2	388.0	65.0	111.9	57.7	0.0
3	0.0	0.0	0.0	0.0	671.9
4	388.0	65.0	111.9	57.7	671.9
5	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
6	372.1	59.0	123.6	55.4	0.0
7	0.0	0.0	0.0	0.0	644.9
8	372.1	59.0	123.6	55.4	644.9

结果列于表 4。

表 4

样品号	锌 (%)	聚甲基丙烯酸酯 烷基乙酯 (%)	抗张强度 (公斤/厘米 ²)	断裂伸长率 (%)
1	0	0	4.5	921
2	0.5	0	13.5	523
3	0	2	12.4	497
4	0.5	2	15.3	315
5	0	0	1.7	>1000
6	0.5	0	7.3	622
7	0	2	4.7	820
8	0.5	2	6.7	781

实施例 3

[单体混合物的制备]

将 47.0 克 24% 的十二烷基苯磺酸钠溶液和 55.0 克的 30.7% 的聚氧亚烷基芳基醚硫酸钠溶液溶于 2748.5 克去离子水中。然后将下列单体缓慢加到搅拌的溶液中，以制备乳化的单体混合物。

<u>单体</u>	<u>重量(克)</u>	<u>总的单体重量(%)</u>
丙烯酸 2-乙基己酯	2564.8	80.0
甲基丙烯酸丁酯	1036.8	11.0
甲基丙烯酸甲酯	665.3	7.0
甲基丙烯酸	192.0	2.0

[聚合方法，乳液聚合物的制备]

在装有温度计、冷凝器和搅拌器的适当反应器中，装入含 31.4 克 24% 十二烷基苯磺酸钠的溶液、37.4 克的 30.7% 的聚氧亚乙基芳基醚硫酸钠和 3490.6 克去离子水。

在这个反应器中依序加入碳酸铵水溶液(由 33.1 克碳酸铵溶于 193.0 克去离子水中而制成)和全部量的上述单体悬浮液 544.3 克。将温度调节到 80—82℃。然后，全部量的过硫酸铵(APS)水溶液(由 34.1 克 APS 溶于 129.6 克去离子水中制成)加入到此反应器中。在约五分钟内，通过温度升高 3—5℃，和反应混合物外观的变化，证实聚合反应引发。放热结束后，缓慢加入剩余的反应混合物。通过用冷却将聚合反应产生的热除去的方法，经 2—3 小时加完。如果需要，通过冷却将聚合反应的温度保持在 80—82℃。在加完后，用 217.9 克去离子水漂洗含反应混合物的反应器和供料管，漂洗水加回到反应器中。将反应器冷到 45℃，加入 130.5 克的 70% 的辛基苯

基聚乙氧基乙醇，用 139.2 克的去离子水漂洗反应器和供料管。漂洗液加回到反应器中。将如此得到的乳液聚合物冷至室温，或维持在适当温度以便加入多价金属水溶液和可水分散的含胺官能团的聚合物。

用上述方法制成九种乳液聚合物，按照表 5 所示的配方制成样品 9—17。顺便说，样品 15 为对比实施例。为制备起见，将乳液聚合物维持在 40℃，在反应器中加入上述的多价金属水溶液，用 28% 的氨水溶液将 pH 调至 9.0—10.0。最后，加入作为可水分散的含胺官能团的聚合物的聚甲基丙烯酸恶唑烷基乙酯(固体含量=27.5%)。

用实施例 1 的方法制备薄膜，测定%伸长率和最大强度。结果列于表 6。

表 5

单位: 克

样品号	多价金属水溶液				
	去离子水	碳酸氢铵	28%氨水溶液	氧化锌	可水分散的含胺官能团聚合物
9	435.8	93.6	194.9	82.6	0.0
10	435.8	93.6	194.9	82.6	87.4
11	435.8	93.6	194.9	82.6	699.2
12	435.8	66.7	139.2	59.0	0.0
13	435.8	66.7	139.2	59.0	87.4
14	435.8	66.7	139.2	59.0	699.2
15	518.4	0.0	0.0	0.0	0.0
16	518.4	0.0	0.0	0.0	87.4
17	518.4	0.0	0.0	0.0	699.2

表 6

温度			-20℃		+20℃		+60℃	
样品号	锌 (%)	聚甲基丙烯酸 乙酯(%)	抗张强度 ($\frac{\text{千克}}{\text{厘米}^2}$)	断裂伸长 率(%)	抗张强度 ($\frac{\text{千克}}{\text{厘米}^3}$)	断裂伸长 率(%)	抗张强度 ($\frac{\text{千克}}{\text{厘米}^2}$)	断裂伸长 率(%)
9	0.70	0	35.6	710	5.7	565	3.4	520
10	0.70	0.25	35.5	525	5.6	710	3.3	460
11	0.70	2.0	23.6	455	5.4	510	3.0	310
12	0.50	0	21.1	530	6.0	745	3.4	530
13	0.50	0.25	34.5	805	8.2	940	3.2	455
14	0.50	2.0	27.4	475	5.6	740	2.5	370
15	0	0	9.6	1030	1.5	>1400	0.6	>1400
16	0	0.25	12.0	975	1.9	>1400	1.5	1100
17	0	2.0	24.6	1250	4.1	>1400	2.4	840

在用一 5 密耳的涂板器在玻璃板上于 5℃ 和 80% 相对湿度下将样品 15—17 涂敷后，将薄膜表面用一手指磨擦，并测定了干燥所需时间和薄膜显示拉伸张力所需时间，结果如下。

<u>样品号</u>	<u>薄膜显示张力所需时间</u>	<u>干燥所需时间</u>
15	40 分钟	70 分钟
16	40 分钟	60 分钟
17	10 分钟	40 分钟

实施例 4

通过实施例 1 所示的方法合成了具有表 7 所示组合物的乳液。

通过一 5 密耳的涂板器在一玻璃板上在 22—23℃ 和 60% 相对湿度下涂敷上面得到的乳液后，用手指磨擦薄膜表面以测定薄膜显示拉伸强力所需时间，以及达到完全干燥所需时间。结果列于表 8。

样品号	组合物	T _g	表面活性剂	溶解度
18	45.6 BA/53.1 MMA/1.3 MAA	+25	SLS	0.80
19	65.6 BA/33.1 MMA/1.3 MAA	0	SLS	0.57
20	57 2-EHA/41.7 Sty/1.3 MAA	0	SLS	0.018
21	57 2-EHA/41.7 Sty/1.3 MAA	0	CO-436	0.018
22	57 2-EHA/41.7 MMA/1.3 MAA	0	CO-436	0.018
23	44 2-EHA/24.7 MMA/30 BMA/1.3 MAA	0	CO-436	0.384
24	70.0 2-EHA/28.7 BMA/1.3 MAA	-38	ES-4	0.016

表 7 (续)

样品号	组合物	T _g	表面活性剂	溶解度
25	70.0 2-EHA/28.7 BMA/1.3 MAA	-38	CO-436	0.016
26	79.7 2-EHA/19.0 BMA/1.3 MAA	-46	CO-436	0.017
27	79.7 2-EHA/15.0 BMA/4.0 MMA/1.3 MAA	-44	CO-436	0.067
28	79.7 2-EHA/18.7 BMA/1.6 MAA	-46	CO-436	0.013
29	80.2 2-EHA/17.8 BMA/2.0 MAA	-45	CO-436	0.013
30	80.0 2-EHA/11.0 BMA/7.0 MMA/2.0 MAA	-40	CO-436	0.11

在这些表中，符号意义如下：

BA：丙烯酸丁酯

MMA：甲基丙烯酸甲酯

MAA：甲基丙烯酸

IEHA：丙烯酸 2-乙基己酯

Sty：苯乙烯

BMA：甲基丙烯酸丁酯

SLS：月桂基硫酸钠

DS-4：十二烷基苯磺酸钠

CO-436：聚氧乙基壬基苯基磺酸铵

表 8

样品号	聚甲基丙烯酸酯 唑烷基乙酯 (% s/s)	干燥时间 (分钟)		粘度 (厘泊, 60 转/分钟)	pH
		手指触	半硬化		
18	0	20	25	215	10.1
	2	10	15	125	9.9
	5	10	15	660	9.8
19	0	25	30	216	10.3
	2	15	20	232	9.8
	5	15	30	920	9.7
20	0	>40	>40	132	10.1
	2	40	>40	8650	10.0
	5	30	>40	8400	9.8
21	0	40	>40	75	10.0
	2	30	40	5900	9.9
	5	30	40	5800	9.8
22	0	40	>40	163	10.1
	2	20	25	95	10.0
	5	15	25	660	9.8

表 8 (续)

样品号	聚甲基丙烯酸酯 唑烷基乙酯 (% s/s)	干燥时间 (分钟)		粘度 (厘泊, 60 转/分钟)	pH
		手指触	半硬化		
23	0	40	>40	151	10.1
	2	10	15	176	10.0
	5	20	25	820	9.8
24	0	40	>40	248	9.9
	2	10	15	2480	9.8
	5	20	40	5900	9.7
25	0	40	>40	303	10.0
	2	5	10	460	9.9
	5	15	40	3050	9.8
26	0	25	40	373	9.8
	2	5	10	2500	9.8
	5	15	25	5900	9.7
27	0	>40	>40	410	9.9
	2	5	10	480	9.9
	5	15	30	1030	9.7

表 8 (续)

样品号	聚甲基丙烯酸酯 (%, s/s)	干燥时间 (分钟)		粘度 (厘泊, 60转/分钟)	pH
		手指触	半硬化		
28	0	>40	>40	300	9.9
	2	<5	5	460	9.8
	5	5	10	980	9.7
29	0	>40	>40	260	9.7
	2	5	10	310	9.7
	5	10	15	900	9.6
30	0	>40	>40	700	9.8
	2	10	20	500	9.7
	5	10	15	1080	9.6

实施例 5

由实施例 4 得到的样品 13 和用下列配方制成涂料，并测定了薄膜性能。

涂料草案

<u>分散糊</u>	<u>重量份</u>
水	13.6
乙二醇	4.4
Orotan 850(SIC)	0.8
KTPP	0.3
Nopco NXZ	0.3
氧化钛	14.3
碳酸钙	23.9

涂料的制备

上述分散糊	57.6
样品 13(固体含量=53%)	41.2
Texanol	0.6
Skane M8(SIC)	0.3
Nopco NXZ	0.3
PVC=35%	
NV=60%	

上述每种产品的内容如下：

Orotane 850：分散剂(Rohm and Haas Company 产品)

KTPP：三磷酸钾

Nopco NXZ：消泡剂(Snnopco 的产品)

Texanol: Co—薄膜—形成剂(Eastman Kodak Co. 产品)

Skane M8(SK): 防腐剂(Rohm and Haas Company 产品)

在实施例 1 的条件下从上述涂料制成薄膜,并评价了其性能。结果列于表 9。

表 9

温度	抗张强度 (公斤/厘米 ²)	断裂伸长率 (%)
-20℃	41.3	149.5
20℃	13.5	263.0
60℃	10.0	107.5