



## (12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 108884332 B

(45) 授权公告日 2021.03.23

(21) 申请号 201780015605.X

(22) 申请日 2017.03.15

(65) 同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 108884332 A

(43) 申请公布日 2018.11.23

(30) 优先权数据  
62/310,331 2016.03.18 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日  
2018.09.06

(86) PCT国际申请的申请数据  
PCT/US2017/022424 2017.03.15

(87) PCT国际申请的公布数据  
W02017/160918 EN 2017.09.21

(73) 专利权人 3M创新有限公司  
地址 美国明尼苏达州

(72) 发明人 安娜·凯斯

克里斯托夫·T·舒尔  
克里斯蒂安·施特雷拉特

(74) 专利代理机构 北京天昊联合知识产权代理  
有限公司 11112

代理人 孙微 金小芳

(51) Int.Cl.  
C09D 1/04 (2006.01)  
C09D 133/14 (2006.01)

(56) 对比文件  
US 8680038 B2, 2014.03.25  
CN 102655953 A, 2012.09.05  
CN 1439041 A, 2003.08.27

审查员 金扬

权利要求书2页 说明书18页

### (54) 发明名称

用于涂覆金属表面的含两性离子聚合物的  
组合物、方法和制品

### (57) 摘要

本公开涉及用于涂覆,具体地讲保护并任选地清洁金属表面的组合物和方法,以及包括此类表面的制品。其中所述组合物包含含有侧链两性离子部分的两性离子聚合物、无机硅酸盐以及水。

1. 一种能用于保护金属表面的涂料组合物,所述涂料组合物包含:  
两性离子均聚物,所述两性离子均聚物包含侧基两性离子部分;  
硅酸锂;以及  
水,  
其中所述两性离子均聚物和硅酸锂以10:90至90:10的重量比存在于所述涂料组合物中。
2. 根据权利要求1所述的组合物,其中基于即用型涂料组合物的总重量计,所述硅酸锂以0.2重量%至1.8重量%的量存在。
3. 根据权利要求1所述的组合物,其中所述两性离子部分包含官能团,所述官能团选自磺酸酯基团、硫酸酯基团、膦酸酯基团、磷酸酯基团、羧酸酯基团、季铵基团、铈基团、磷鎓基团以及它们的任意组合所组成的组中。
4. 根据权利要求3所述的组合物,其中所述两性离子部分包含带正电基团和带负电基团,所述带正电基团选自季铵基团、铈基团、磷鎓基团,所述带负电基团选自磺酸酯基团、硫酸酯基团、膦酸酯基团、磷酸酯基团、羧酸酯基团。
5. 根据权利要求4所述的组合物,其中所述两性离子部分包含带正电基团和带负电基团,所述带正电基团选自季铵基团,所述带负电基团选自磺酸酯基团和磷酸酯基团。
6. 根据权利要求5所述的组合物,其中所述两性离子部分包含带正电基团和带负电基团,所述带正电基团选自季铵基团,所述带负电基团选自磺酸酯基团。
7. 根据权利要求1所述的组合物,其中基于即用型涂料组合物的总重量计,所述两性离子均聚物以0.2重量%至1.8重量%的量存在。
8. 一种能用于保护金属表面的涂料组合物,所述涂料组合物包含:  
两性离子聚合物,所述两性离子聚合物包含侧基两性离子部分;  
硅酸锂;以及  
水,  
其中所述两性离子聚合物和硅酸锂以10:90至90:10的重量比存在于所述涂料组合物中。
9. 根据权利要求8所述的组合物,其中所述硅酸锂包含比率在3.5至7.5的范围内的 $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ 。
10. 根据权利要求9所述的组合物,其中所述硅酸锂包含比率在4.5至7.5的范围内的 $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ 。
11. 根据权利要求8所述的组合物,所述组合物还包含表面活性剂。
12. 根据权利要求8所述的组合物,其对不锈钢表面提供保护。
13. 一种保护金属表面的方法,所述方法包括:  
提供权利要求8所述的涂料组合物,其可为浓缩型组合物或即用型组合物;  
任选地,如果所述涂料组合物为浓缩型,则将其稀释为即用型组合物;  
将所述即用型组合物施加到金属表面;以及  
使所述即用型组合物在所述金属表面上干燥。
14. 根据权利要求13所述的方法,其中所述金属表面包括不锈钢、铝、钛、锌、银、铬、它们的表面氧化物或它们的组合。

15. 根据权利要求13所述的方法,其中所述金属表面包括阳极氧化铝。

16. 一种清洁和保护金属表面的方法,在所述金属表面上具有污染物,所述方法包括:

提供权利要求11所述的涂料组合物,其可为浓缩型组合物或即用型组合物;

任选地,如果所述涂料组合物为浓缩型,则将其稀释为即用型组合物;

在能够有效地从所述金属表面去除污染物的条件下,将所述即用型组合物施加到所述金属表面;以及

使所述即用型组合物在所述金属表面上干燥。

17. 根据权利要求16所述的方法,其中所述金属表面包括不锈钢、铝、钛、锌、银、铬、它们的表面氧化物或它们的组合。

18. 根据权利要求16所述的方法,其中所述金属表面包括阳极氧化铝。

19. 一种包括金属表面的制品,所述金属表面具有设置于其上的权利要求1所述的涂料组合物。

20. 根据权利要求19所述的制品,其中所述金属表面包括不锈钢表面。

21. 一种包括金属表面的制品,所述金属表面具有设置于其上的权利要求8所述的涂料组合物。

22. 根据权利要求21所述的制品,其中所述金属表面包括不锈钢表面。

23. 一种包括金属表面的制品,所述金属表面具有设置于其上的涂层,其中所述涂层通过权利要求13所述的方法施加。

24. 一种包括金属表面的制品,所述金属表面具有设置于其上的涂层,其中所述涂层通过权利要求16所述的方法施加。

25. 一种包括不锈钢表面的制品,所述不锈钢表面具有设置于其上的能用于保护该不锈钢表面的硬化涂层;其中所述硬化涂层是亲水性的,并且包含:

两性离子聚合物,所述两性离子聚合物包含侧基两性离子部分;以及

硅酸锂;

其中所述两性离子聚合物和硅酸锂以10:90至90:10的重量比存在于所述硬化涂层中,并且所述硬化涂层以缔合形式附接到所述不锈钢表面。

26. 根据权利要求25所述的制品,其中所述不锈钢表面形成以下物体的至少一部分:冷藏机、洗碗机、炉具、烤箱、油炸煎锅、油脂捕集器、食品制备台、橱柜、厕所隔间隔板、小便池隔板、电梯中或者电梯上的装饰性或功能性壁面覆盖层、商业建筑物中的壁面、汽车中的装饰性或功能性面板、电子制品的金属外壳、制造设备的部件或工具。

27. 根据权利要求25所述的制品,其中所述不锈钢表面形成以下物体的至少一部分:微波炉、抽油烟机、或者自动扶梯中或自动扶梯上的装饰性或功能性壁面覆盖层。

## 用于涂覆金属表面的含两性离子聚合物的组合物、方法和制品

### 背景技术

[0001] 不锈钢在商用厨房、家庭厨房、办公楼、机场及其它各种公共空间中无所不在。设计用于不锈钢表面的大部分清洁产品同时为清洁剂和抛光剂(包括矿物油与水的混合物或溶剂与矿物油的混合物)。这些产品中的油有助于掩盖指纹,因为所应用的矿物油能够与指纹共混/覆盖指纹。油层为基底提供有光泽的外观。

[0002] 利用这种清洁和抛光方法的不锈钢产品通常具有许多缺点,包括:条痕(例如,难以获得无条痕的光泽);难以“点清洁”表面的一部分(例如,使用者通常必须清洁整个区域以保持均匀的油层);产品缓慢干燥,并且干燥时外观变化;对污垢的吸引力(例如,涂油的表面容易收集棉绒和灰尘);油积聚(例如,留在表面上的矿物油可能积聚并且难以去除)以及无法切除洗手间常见的顽固污渍。

[0003] 因此,需要能够涂覆(更具体地讲,即保护)并任选地清洁和保护不锈钢表面及其它金属表面的组合物。

### 发明内容

[0004] 本公开解决了该挑战。本公开涉及用于涂覆,并且更具体地讲保护并任选地清洁和保护金属表面的组合物和方法,并且还涉及包含所得涂覆金属表面的制品。

[0005] 有利地,在某些实施方案中,本公开的涂料组合物用于保护金属表面,从而使它们更容易随后清洁。此类涂料组合物包含两性离子聚合物、无机硅酸盐以及水。

[0006] 在某些实施方案中,本公开的涂料组合物用于清洁和保护金属表面(在一个步骤中)。此类涂料组合物包含两性离子聚合物、无机硅酸盐、水和表面活性剂。

[0007] 两性离子聚合物包含侧链两性离子部分。此类聚合物衍生自一种或多种两性离子单体。在一些实施方案中,两性离子聚合物为均聚物。

[0008] 在一些实施方案中,无机硅酸盐为硅酸锂。

[0009] 在一个实施方案中,本公开提供了一种保护金属表面的方法,该方法包括:提供涂料组合物(其包含两性离子聚合物、无机硅酸盐以及水),该涂料组合物可为浓缩型组合物或即用型组合物;任选地,如果所述涂料组合物为浓缩型,则将其稀释为即用型组合物;将即用型组合物施加到金属表面;以及使即用型组合物在金属表面上干燥。

[0010] 在一个实施方案中,本公开提供一种清洁和保护其上具有污染物的金属表面的方法,该方法包括:提供涂料组合物(包含两性离子聚合物、无机硅酸盐、水和表面活性剂),其可为浓缩型组合物或即用型组合物;任选地,如果所述涂料组合物为浓缩型,则将其稀释为即用型组合物;在能够有效地从金属表面去除污染物的条件(例如,此类条件包括擦拭、擦洗等)下,将即用型组合物施加到金属表面;以及使即用型组合物在金属表面上干燥。

[0011] 本公开还提供包括金属表面的制品。

[0012] 在一个实施方案中,制品包括其上设置有根据本公开的涂料组合物的金属表面。

[0013] 在一个实施方案中,制品包括其上具有涂层的金属表面,其中涂层通过本公开的

方法施加。

[0014] 在一个实施方案中,本公开提供了具有金属表面的制品,该金属表面包括硬化涂层,其中硬化涂层是亲水性的,并且包含:两性离子聚合物、硅酸盐和任选的表面活性剂;其中所述硬化涂层以缔合形式附接到所述表面。

[0015] 定义

[0016] 本公开的涂料组合物可为“即用型”形式或“浓缩型”形式。在本文中,“即用型”组合物为在涂覆或清洁表面之前无需稀释的组合物。相比之下,“浓缩型”组合物为在涂覆或清洁表面之前需要稀释的组合物。稀释比通常为1:1至1:500,其中将1份浓缩物加入1份水(或500份水)中。

[0017] 就组合物而言,“固体”或“总固体”是指固体的量,不包括液体载体,除非另外指明。

[0018] 就涂层而言,“硬化”涂层是指去除水和任选的有机溶剂之后干燥的涂层。涂层的组分形成两性离子聚合物(一种或多种)和硅酸盐(一种或多种)的网络,两性离子聚合物和硅酸盐通过化学和/或物理作用键合到一起,包括离子键合、氢键合和/或共价键合。

[0019] 在本文中,“金属表面”是指包括元素金属或金属合金的表面。该术语还包括此类元素金属或合金的表面氧化物。该术语不包括体相氧化物,诸如氧化铝、二氧化硅等。

[0020] 就表面而言,“亲水性”表面是指被水性溶液润湿且未表现出该层是否吸收水性溶液的表面。根据ASTM D7334-08,其上的水滴或水性溶液滴显示具有小于45°的推进水接触角的表面称为“亲水性的”。疏水性表面具有90°或更大的水接触角。

[0021] 在本公开的两性离子聚合物的上下文中,术语“侧基”是指从聚合物(主)链上不是低聚的也不是聚合物的分支。

[0022] 在本公开的两性离子聚合物的上下文中,表达“两性离子部分”旨在指定包括阳离子基团和阴离子基团的部分,或对应的可同时离子化基团。

[0023] 术语“烷基”是指直链或支链、环状或非环状的饱和单价烃。术语“亚烷基”是指直链饱和和二价烃或支链饱和和二价烃。术语“烷氧基”是指具有末端氧原子的烷基。术语“氧烷氧基”基本上具有上面给出的烷氧基的含义,不同的是烷基链中可存在一个或多个氧原子。术语“氧烷基”基本上具有上面给出的烷基的含义,不同的是该烷基链上可存在一个或多个氧杂原子,这些杂原子彼此由至少一个碳隔开。术语“氧亚烷基”基本上具有上面给出的亚烷基的含义,不同的是在亚烷基链上可存在一个或多个氧杂原子,这些杂原子彼此由至少一个碳隔开。

[0024] 当术语“包括”及其变型在说明书和权利要求中出现时,这些术语不具有限制的意思。此类术语将理解为暗示包括所陈述的步骤或要素或者步骤或要素的组,但不排除任何其它步骤或要素或者步骤或要素的组。所谓“由……组成”是指包括并且限于短语“由……组成”随后的内容。因此,短语“由……组成”指示列出的要素为所需的或强制性的,并且不可存在其它要素。所谓“基本上由……组成”是指包括在该短语之后所列出的任何要素,并且限于不妨碍或有助于本公开中对所列要素规定的活性或作用的其它要素。因此,短语“基本上由……组成”指示所列要素为所需的或强制性的,但其它要素为任选的,并且可存在或可不存在,取决于它们是否实质上影响所列要素的活性或作用。

[0025] 词语“优选的”和“优选地”是指在某些情况下可提供某些有益效果的本公开实施

方案。然而,在相同的情况或其它情况下,其它实施方案也可作为优选的。此外,对一个或多个优选实施方案的表述并不暗示其它实施方案是不可用的,且并非旨在将其它实施方案排除在本发明范围之外。

[0026] 如本文所用,“一种(个)”、“所述(该)”、“至少一种(个)”以及“一种(个)或多种(个)”可互换使用。例如,包含“一种”表面活性剂的组合物可能包含“一种或多种”表面活性剂。

[0027] 如本文所用,术语“或”通常按其包括“和/或”的意义应用,除非上下文清楚表明并非如此。术语“和/或”意指所列要素中的一个或全部,或者所列要素中的任意两个或更多个的组合。

[0028] 如本文所用,所有数值假定通过术语“约”修饰,在某些实施方案中通过术语“精确地”修饰。虽然在本发明的广泛范围内所示的数值范围和参数为近似值,但在具体实施例所示的数值是尽可能准确地报告的。但是,所有数值自然地含有某些不可避免地由存在于各自的测试测量中的标准偏差所导致的误差。

[0029] 另外,在本文中,通过端点表述的数值范围包括该范围内所含的所有数值(例如,1至5包括1、1.5、2、2.75、3、3.80、4、5等)。本文,“多至”某数字(例如,多至50)包括该数字(例如,50)。

[0030] 术语“在范围中”或“在范围内”(以及类似的表述)包括所述范围的端值。

[0031] 本文所公开的替代要素或实施方案的分组不应理解为限制性的。每个组成员可以单独引用和受权利要求书保护或与组中的其它成员或其中发现的其它要素以任意组合方式引用和受权利要求书保护。预期组的一个或更多个成员可能因便利性和/或专利性的原因而包含在组中或从组中删除。发生任何此类添加或删除时,说明书在本文中被视为包含修改的组,从而满足对所附权利要求书中使用的所有马库什组的书面说明。

[0032] 当基团多于一次出现在本文所述的式中时,无论是否明确陈述,每个基团都是“独立”选择的。例如,当式中存在多于一个Y基团时,每个Y基团被独立地选择。此外,这些基团内包含的子基团也是独立选择的。例如,当每个Y基团包含R,则每个R也是独立选择的。

[0033] 贯穿本说明书的对“一个实施方案”、“实施方案”、“某些实施方案”或“一些实施方案”等的引用,意指结合实施方案描述的具体特征、构形、组合物或特性包括在本发明的至少一个实施方案中。因此,贯穿本说明书在各处出现的此类短语不一定是指本发明中的相同实施方案。此外,具体特征、构形、组合物或特性可在一个或多个实施方案中以任何合适的方式进行组合。

[0034] 本公开的以上发明内容并非旨在描述本发明的每个公开实施方案或每种实施方式。以下描述更为具体地举例说明了示例性实施方案。在本申请通篇的若干处,通过示例列表提供了指导,这些示例可以各种组合使用。在每种情况下,所引用的列表都只用作代表性的组,并且不应被理解为排它性列表。

## 具体实施方式

[0035] 本公开涉及用于涂覆(更具体地讲,即保护)并任选地清洁和保护金属表面的组合物和方法,以及包含此类表面的制品,特别是例如厨房中的制品。

[0036] 本公开的涂料组合物包含两性离子聚合物、无机硅酸盐以及水。根据用途,本公开

的组合可包含一种或多种任选组分,诸如表面活性剂、有机溶剂、碱度来源、水调理剂、漂白剂以及其它任选的添加剂(例如,染料、芳香剂、缓蚀剂、酶和/或增稠剂)。在某些实施方案中,本公开的涂料组合物不包含非两性离子硅烷。在某些实施方案中,本公开的涂料组合物不包含非两性离子阴离子硅烷。

[0037] 在某些实施方案中,涂料组合物包含表面活性剂并且可用于清洁和保护。在某些实施方案中,涂料组合物为非洗涤剂组合物。此类涂料组合物不包含表面活性剂并且用于保护。

[0038] 在某些实施方案中,本公开的涂料组合物包含重量比在至少10:90、或至少20:80、或至少30:70、或至少40:60范围内的两性离子聚合物和无机硅酸盐。在某些实施方案中,本公开的涂料组合物包含重量比在至多90:10、或至多80:20、或至多70:30、或至多60:40、或至多50:50、或至多40:60范围内的两性离子聚合物和无机硅酸盐。

[0039] 本公开的涂料组合物可用于涂覆和保护金属表面(例如,金属表面和/或金属氧化物表面)。在某些实施方案中,它们可用于在一个步骤中清洁和保护金属表面。

[0040] 有利地,当污垢确实聚集在用本公开的涂料组合物处理的金属表面上时,可更容易地清洁(例如,根据污垢的粗糙度使用简单的湿布、水洗或水浸)。

[0041] 本公开的涂料组合物可为即用型含水组合物或浓缩型含水组合物的形式。如本文所用,术语“含水组合物”是指包含水的组合物。此类组合物通常为溶液并且可采用水作为唯一溶剂或液体载体,或者它们可采用水和诸如醇和丙酮的有机溶剂的组合以改善例如冻融稳定性。

[0042] 本公开的涂料组合物优选使用即用型组合物不含水地施加到金属表面。浓缩型涂料组合物可能需要稀释,通常用水进行稀释,以形成即用型涂料组合物。

[0043] 在一些实施方案中,基于即用型组合物的总重量计,本公开的涂料组合物(即,组合物)包含至少80重量百分比(重量%)并且通常至少90重量%的水。

[0044] 在一些实施方案中,基于即用型组合物的总重量计,本公开的组合物包含多至20重量%、或多至10重量%、或多至8重量%、或多至6重量%、或多至4重量%、或多至2重量%、或多至1重量%、或多至0.1重量%、或多至0.001重量%的量的固体(例如,两性离子聚合物(一种或多种)和硅酸盐(一种或多种),不包括其液体载体)。优选的即用型组合物包括2重量%固体。

[0045] 在一些实施方案中,基于浓缩型组合物的总重量计,本公开的组合物包含大于20重量%、或大于30重量%、或大于40重量%、或大于50重量%的量的固体(例如,两性离子聚合物和硅酸盐(一种或多种),不包括其液体载体)。优选的浓缩型组合物包含50重量%固体。

[0046] 本公开的组合物可以多种粘度提供。因此,例如,粘度可在类似水的低粘度至类似糊剂的高粘度之间变化。它们还可以凝胶、固体或粉末的形式提供。

[0047] 本公开的组合物可使用各种技术施加到金属表面,相关技术包括例如喷涂、刷涂、辊涂、浸渍、刮涂、模涂或它们的组合。对于表面清洁,可使用这些方法中的一种来去除污染物,或者可能需要另外的擦拭或擦洗。组合物可通过只是使水蒸发或者施加热量、辐射或它们的组合来进行干燥和硬化(以及任选地固化)。

[0048] 金属表面是指包括元素金属或金属合金的表面和/或此类金属表面的表面氧化

物。示例包括不锈钢、铝、阳极铝、铜、钛、锌、银、铬、它们的表面氧化物或它们的组合 (诸如合金,如黄铜)。

[0049] 本公开还提供包括金属表面的制品。此类制品的示例包括家庭或商用厨房中的制品 (例如,冷藏机、洗碗机、炉具、烤箱、微波炉、抽油烟机、油炸煎锅、油脂捕集器、食品制备台、橱柜) 以及洗手间中的制品 (例如,厕所隔间隔板、小便池隔板)。此类制品的示例还包括诸如电梯或自动扶梯中/上的装饰性或功能性壁面覆盖层以及机场、医院、地铁站、火车站、商场或其它商业建筑物的壁面。此类制品的示例还包括汽车中的装饰性或功能性面板 (例如,汽车内部的装饰性金属部件)。此类制品的示例还包括消费型电子产品,诸如电子制品 (例如,手机、平板电脑和计算机) 的金属外壳。此类制品的示例还包括制造设备和工具。

[0050] 在一个实施方案中,提供了一种制品,该制品包括其上设置有本公开的含水 (例如,未固化的) 涂料组合物的金属表面。在另一个实施方案中,提供了一种制品,该制品包括其上具有涂层的金属表面,其中涂层通过本公开的方法施加。在另一个实施方案中,提供了一种制品,该制品包括其上设置有硬化涂层的金属表面,其中硬化涂层包含:两性离子聚合物;以及无机硅酸盐;其中硬化涂层以缔合方式附接到表面,并且是亲水性的 (即,具有小于 45 度,或优选小于 30 度,或小于 10 度的前进水接触角)。

[0051] 典型硬化涂层的厚度小于 1000nm、或小于 500nm、或小于 200nm、或小于 100nm、或小于 50nm、或小于 10nm。

#### [0052] 两性离子聚合物

[0053] 本公开的组合物包含两性离子聚合物,该两性离子聚合物包含侧链两性离子部分。在一些实施方案中,此类聚合物为均聚物并且衍生自一种类型的两性离子单体。在一些实施方案中,此类聚合物为共聚物,并且衍生自两种或更多种类型的两性离子单体。

[0054] 在本公开的上下文中,术语“侧基”是指从聚合物 (主) 链上不是低聚的也不是聚合物的分支。在本公开的上下文中,表达“两性离子部分”旨在指定包括阳离子基团和阴离子基团的部分,或对应的可同时离子化基团。

[0055] 在某些实施方案中,该两性离子聚合物包含:

[0056] a) 重复单体单元,该单体单元包括侧链两性离子部分;以及

[0057] b) 任选的二级重复单体单元,包括侧基,该侧基包括选自由磷酸酯基团、膦酸酯基团、磺酸酯基团、烷氧基硅烷基、羧酸酯基团、以及它们的任意组合所组成的组中的官能团;

[0058] 并且其中两性离子聚合物的重复单体单元独立地包括选自含 (甲基) 丙烯酸酯酯基团的烯键式不饱和可聚合基团。

[0059] 在某些实施方案中,作为第一技术特征,本公开的两性离子聚合物包括重复单体单元,该单体单元包含侧链两性离子部分。用于本文的两性离子部分不受特别限制。在本领域中通常已知的任何两性离子部分可在本公开的上下文中使用。按照本具体实施方式,本领域的技术人员将容易识别用于本文的合适的两性离子部分。

[0060] 在本公开的一个具体方面中,用于本文的两性离子部分包括选自由磺酸酯基团、硫酸酯基团、膦酸酯基团、磷酸酯基团、羧酸酯基团、季铵基团、铯基团、铊基团、以及它们的任意组合所组成的组中的官能团。

[0061] 在另一个具体方面,用于本文的两性离子部分包含带正电基团和带负电基团,所述带正电基团选自季铵基团、铯基团、铊基团,所述带负电基团选自磺酸酯基团、硫酸酯



基团、膦酸酯基团、磷酸酯基团、羧酸酯基团。

[0062] 根据本公开的两性离子聚合物的优选方面,两性离子部分包含带正电基团和带负电基团,所述带正电基团选自季铵基团,所述带负电基团选自磺酸酯基团和磷酸酯基团。

[0063] 根据一个有利方面,用于本文的两性离子部分包含带正电基团和带负电基团,所述带正电基团选自季铵基团,所述带负电基团选自磺酸酯基团。

[0064] 根据另一个有利方面,用于本文的两性离子部分包含带正电基团和带负电基团,所述带正电基团选自季铵基团,所述带负电基团选自磷酸酯基团。

[0065] 在本公开的优选方面,包含用于本文的侧链两性离子部分的单体单元具有通式(I):

[0066]  $X-A-Y-B-Z$  (I)

[0067] 其中:

[0068] X为选自含(甲基)丙烯酸酯基团的烯键式不饱和可聚合基团;

[0069] A和B为连接基团,它们是相同或不同的部分,并且独立地选自亚烷基或氧化亚烷基;并且

[0070] Y和Z可互换地为两性离子部分的带正电基团或带负电基团。

[0071] 在本公开的另一个优选方面,包含用于本文的侧链两性离子部分的单体单元具有通式(I),其中:

[0072] X为选自含(甲基)丙烯酸酯基团的烯键式不饱和可聚合基团;

[0073] A和B独立地选自亚烷基,特别是包含1至8个碳原子、1至6个碳原子、或甚至1至4个碳原子的亚烷基;并且

[0074] Y和Z可互换地选自由磺酸酯基团、硫酸酯基团、膦酸酯基团、磷酸酯基团、羧酸酯基团、季铵基团、铈基团、磷鎓基团、以及它们的任意组合所组成的组中。

[0075] 在本公开的又一个优选方面,包含用于本文的侧链两性离子部分的单体单元具有通式(I),其中:

[0076] X为选自含(甲基)丙烯酸酯基团的烯键式不饱和可聚合基团;

[0077] A和B独立地选自包含1至6个碳原子、或甚至1至4个碳原子的亚烷基;并且

[0078] Y和Z可互换地选自由磺酸酯基团、膦酸酯基团和季铵基团所组成的组中。

[0079] 根据一个更优选的方面,包括用于本文的侧链两性离子部分的单体单元具有通式(I),其中:

[0080] X为选自含(甲基)丙烯酸酯基团的烯键式不饱和可聚合基团;

[0081] A和B独立地选自包含1至4个碳原子的亚烷基;

[0082] Y选自由铵基所组成的组中;并且

[0083] Z选自由磺酸酯基团所组成的组中。

[0084] 根据另一个更优选的方面,包括用于本文的侧链两性离子部分的单体单元具有通式(I),其中:

[0085] X为选自含(甲基)丙烯酸酯基团的烯键式不饱和可聚合基团;

[0086] A和B独立地选自包含1至4个碳原子的亚烷基;

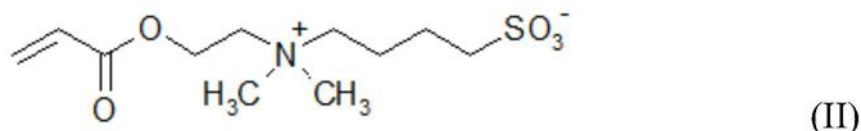
[0087] Y选自由磷酸盐团所组成的组中;并且

[0088] Z选自由铵基所组成的组中。

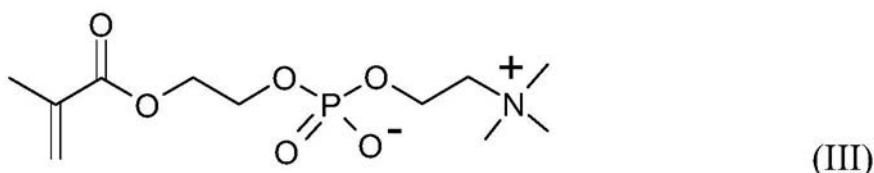
[0089] 根据甚至更优选的方面,包含侧链两性离子部分的单体单元选自由2-(N-3-磺基丙基-N,N-二烷基铵)丙烯酸乙酯、2-(N-3-磺基丁基-N,N-二烷基铵)丙烯酸乙酯和2-甲基丙烯酰氧基乙基磷酸胆碱所组成的组中。

[0090] 根据本公开的一个非常优选的方面,包括侧链两性离子部分的单体单元选自由2-(N-3-磺基丙基-N,N-二甲基铵)丙烯酸乙酯和2-甲基丙烯酰氧基乙基磷酸胆碱所组成的组中。

[0091] 示例性单体包括具有下式(II)和/或(III)的侧链两性离子部分:



[0092]



[0093] 根据本公开的具体实施,两性离子聚合物可任选地包括二级重复单体单元,该二级重复单体单元包括侧基,该侧基包括选自由磷酸酯基团、膦酸酯基团、磺酸酯基团、烷氧基硅烷基、羧酸酯基团、以及它们的任意组合所组成的组中的官能团。

[0094] 不受理论的束缚,据信选自由磷酸酯基团、膦酸酯基团、磺酸酯基团、烷氧基硅烷基和羧酸酯基团所组成的组中的重复的侧链官能团提供锚固基团,其有利地改善与处理过的基底的表面锚固。

[0095] 在两性离子聚合物的一个有利方面,任选的二级重复单体单元包括侧基,该侧基包括选自由磷酸酯基团和烷氧基硅烷基所组成的组中的官能团。

[0096] 用于本文的有利的烷氧基硅烷基团包括但不限于具有式Si(OR)<sub>3</sub>的那些,其中R独立地为氢或具有1至4个碳原子的烷基。优选地,用于本文的烷氧基硅烷基团选自三甲氧基甲硅烷基和三乙氧基甲硅烷基。

[0097] 根据本公开的一个优选方面,包括含有官能团的侧基的二级重复单体单元选择为3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基甲基丙烯酸酯。

[0098] 根据本公开的另一个优选方面,包括含有官能团的侧基的二级重复单体单元选择为2-(甲基丙烯酰氧基)乙基磷酸酯。

[0099] 在本公开的上下文中,但不希望受理论束缚,据信在使用包括含有选自磷酸酯基团的官能团的侧基的二级重复单体单元时,也可在金属基底,特别是不锈钢上获得涂层的改善的机械耐久性。

[0100] 本公开的两性离子聚合物还特征在于,两性离子聚合物的重复单体单元独立地包括选自含(甲基)丙烯酸酯基团的烯键式不饱和可聚合基团。在一个优选的方面,两性离子聚合物的重复单体单元独立地包括选自含丙烯酸酯基团的烯键式不饱和可聚合基团。在典型的方面,重复单体单元的烯键式不饱和可聚合基团被设计成在合适的聚合反应时形成两性离子聚合物的主链。

[0101] 根据典型的方面,本公开的两性离子聚合物是非交联的。有利地,不需要交联两性

离子聚合物以使其为处理过的表面提供有益的保护性能。因此,在有利的方面,本公开的两性离子聚合物不含任何交联单体单元。

[0102] 本文所述的两性离子聚合物一般可根据本领域技术人员熟知的任何常规方法制备,如美国专利号8,680,038公开的那些。

[0103] 在一些实施方案中,基于即用型组合物的总重量计,本公开的组合物包含至少0.2重量百分比(重量%)或至少0.4重量%的量的两性离子聚合物。在一些实施方案中,基于即用型组合物的总重量计,本公开的组合物包含多至1.8重量%、或多至1.6重量%、或多至1.4重量%、或多至1.2重量%、或多至1.0重量%、或多至0.8重量%的量的两性离子聚合物。

[0104] 在一些实施方案中,基于浓缩型组合物的总重量计,本公开的组合物包含至少5重量百分比(重量%)的量的两性离子聚合物。在一些实施方案中,基于浓缩型组合物的总重量计,本公开的组合物包含多至45重量%、或多至20重量%的量的两性离子聚合物。

[0105] 无机硅酸盐

[0106] 本公开的涂料组合物包含一种或多种无机硅酸盐,无机硅酸盐可通过交联为涂料提供增强的耐久性,从而保护金属表面。

[0107] 合适的无机硅酸盐的示例包括硅酸锂、硅酸钠、硅酸钾或它们的组合。虽然硅酸钠和硅酸钾通常用于洗涤剂中,但是硅酸锂通常是不可取的,因为一旦干燥,它们就不容易再溶解在水中,这与能够再溶解在水中的硅酸钠相反(参见例如美国专利号3,459,500)。然而,在本公开的涂料组合物中,这不是问题,因为期望提供不容易被水去除的保护涂层。因此,在某些实施方案中,硅酸锂为优选的硅酸盐。

[0108] 在一些实施方案中,无机硅酸盐具有3.5至7.5范围内的 $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ 比率。在一些实施方案中,无机硅酸盐具有4.5至7.5范围内的 $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ 比率。

[0109] 在一些实施方案中,基于即用型组合物的总重量计,本公开的组合物包含大于0重量百分比(重量%)、或至少0.2重量%、或至少0.4重量%、或至少0.6重量%、或至少0.8重量%、或至少1.0重量%、或至少1.2重量%的量的无机硅酸盐。在一些实施方案中,基于即用型组合物的总重量计,本公开的组合物包含多至1.8重量%、或多至1.6重量%、或多至1.4重量%的量的无机硅酸盐。

[0110] 在一些实施方案中,基于浓缩型组合物的总重量计,本公开的组合物包含至少5重量%、或至少20重量%的量的无机硅酸盐。在一些实施方案中,基于浓缩型组合物的总重量计,本公开的组合物包含多至45重量%的量的无机硅酸盐。

[0111] 任选的表面活性剂

[0112] 本公开的组合物还可任选地包含一种或多种表面活性剂。表面活性剂尤其期望用于清洁和保护的组合物中。

[0113] 多种表面活性剂可用于组合物中,诸如阴离子表面活性剂、非离子表面活性剂、阳离子表面活性剂和两性离子表面活性剂。可使用的合适的表面活性剂可从大量来源商购获得。对于合适的表面活性剂的讨论,参见Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology (柯克·奥思默化工百科全书,第三版,第8卷,第900至912页)。

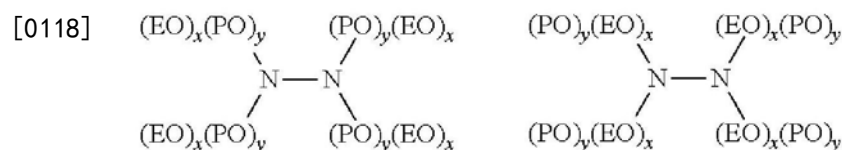
[0114] 非离子表面活性剂包括(例如)具有亚烷基氧聚合物作为表面活性剂分子的一部分的那些。此类非离子表面活性剂包括,例如,氯-、苄基-、甲基-、乙基-、丙基-、丁基-和其

它类似烷基封端的脂肪醇的聚乙二醇醚；无聚环氧烷的非离子型，如烷基多糖苷；脱水山梨糖醇和蔗糖酯以及它们的乙氧基化物；

[0115] 烷氧基化乙二胺；烷氧基化乙二胺；醇烷氧基化物，诸如醇乙氧基化丙氧基化物、醇丙氧基化物、醇丙氧基化乙氧基化丙氧基化物、醇乙氧基化丁氧基化物等；壬基酚乙氧基化物、聚环氧乙烷乙二醇醚等；羧酸酯，诸如甘油酯、聚环氧乙烷酯类、乙氧基化和脂肪酸的二醇酯等；羧酸酰胺，诸如二乙醇胺缩合物、单链烷醇胺缩合物、聚环氧乙烷脂肪酸酰胺等；以及聚环氧烷嵌段共聚物，其包括环氧乙烷/环氧丙烷嵌段共聚物，诸如以商品名PLURONIC (BASF Wyandotte) 商购获得的那些等；以及其它类似的非离子化合物。还可使用硅树脂表面活性剂，诸如以商品名ABIL B8852购得的那些。

[0116] 优选的表面活性剂为各种含非离子型亚乙基氧 (EO) 的表面活性剂。许多非离子环氧乙烷衍生物表面活性剂为水溶性的，并且具有低于本公开组合物的预期使用温度的浊点。此外，在组合物优选为可生物降解的情况下，消泡剂也被选择为可生物降解的。

[0117] 可用于本公开的组合物中的环氧乙烷衍生物表面活性剂的一些示例包括聚氧乙烯-聚氧丙烯嵌段共聚物、醇烷氧基化物、含低分子量EO的表面活性剂等或它们的衍生物。环氧乙烯-环氧丙烯嵌段共聚物的一些示例包括具有下式的那些：



[0119] 其中EO表示亚乙基氧基团，PO表示亚丙基氧基团，并且x和y反映每个环氧烷单体在所有嵌段共聚物组合物中的平均分子比。在一些实施方案中，x在10至130的范围内，y在15至70的范围内，并且x加上y在25至200的范围内。应当理解分子中的每个x和y可为不同的。在一些实施方案中，嵌段共聚物的聚氧乙烯组分总量可以为嵌段共聚物的至少20摩尔百分比(摩尔%)，在一些实施方案中为嵌段共聚物的至少30摩尔%。在一些实施方案中，该材料的分子量可大于400，在一些实施方案中大于500。例如，在一些实施方案中，该材料的分子量可在500至7000或更高的范围内、或在950至4000或更高的范围内、或在1000至3100或更高的范围内、或在2100至6700或更高的范围内。

[0120] 尽管上文提供的示例性聚氧乙烯-聚氧丙烯嵌段共聚物结构具有3-8个嵌段，但应当理解，非离子嵌段共聚物表面活性剂可包括多于或少于3个嵌段或8个嵌段。此外，非离子嵌段共聚物表面活性剂可包含其它重复单元，诸如环氧丁烷重复单元。此外，根据本公开可使用的非离子嵌段共聚物表面活性剂可表征为杂-聚氧乙烯-聚氧丙烯嵌段共聚物。合适的嵌段共聚物表面活性剂的一些示例包括商购产品，诸如以商品名PLURONIC和TETRONIC购自巴斯夫公司(BASF)的那些表面活性剂。例如，PLURONIC25-R4为可从巴斯夫公司(BASF) 商购获得的可用嵌段共聚物表面活性剂的一个示例，其为可生物降解的和GRAS(通常被认为是安全的)。

[0121] 合适的阴离子表面活性剂包括例如羧酸盐，诸如烷基羧酸盐(羧酸盐)和聚烷氧基羧酸盐，醇乙氧基化羧酸盐，壬基酚乙氧基化羧酸盐等；磺酸盐，诸如烷基磺酸盐、烷基苯磺

酸盐、烷基芳基磺酸盐、磺化脂肪酸酯等；硫酸盐，诸如硫酸化醇、硫酸化醇乙氧基化物、硫酸化烷基酚、烷基硫酸盐、磺基琥珀酸盐、烷基醚硫酸盐等等；以及磷酸酯类，诸如烷基磷酸酯类等。示例性阴离子表面活性剂包括烷基芳基磺酸钠、 $\alpha$ -烯烃磺酸钠和脂肪醇硫酸钠。

[0122] 合适的阳离子表面活性剂包括(例如)胺诸如具有C<sub>18</sub>烷基或链烯基链的伯、仲和叔单胺，乙氧基化烷基胺，乙二胺的烷氧基化物，咪唑诸如1-(2-羟乙基)-2-咪唑啉、2-烷基-1-(2-羟乙基)-2-咪唑啉等；以及季铵盐，例如，烷基季铵氯化物表面活性剂，如正烷基(C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>)二甲基苄基氯化铵、正十四烷基二甲基苄基氯化铵一水合物、亚萘基取代的季铵氯化物，如二甲基-1-萘基甲基氯化铵等。阳离子表面活性剂可用于提供消毒特性。

[0123] 合适的两性离子表面活性剂包括(例如)甜菜碱、咪唑啉和丙酸盐。

[0124] 当本公开的组合物包含表面活性剂时，基于即用型组合物的总重量计，表面活性剂可以至少0.001重量%、或至少0.01重量%、或至少0.1重量%、或至少1重量%、或至少2重量%、或至少3重量%的量被包含。当本公开的组合物包含表面活性剂时，基于即用型组合物的总重量计，表面活性剂可以多至10重量%、或多至5重量%、或多至3重量%、或多至1重量%的量被包含。

[0125] 当本公开的组合物包含表面活性剂时，基于浓缩型组合物的总重量计，表面活性剂可以至少0.001重量%、或至少1重量%、或至少5重量%、或至少10重量%的量被包含。当本公开的组合物包含表面活性剂时，基于浓缩型组合物的总重量计，表面活性剂可以多至50重量%、或多至20重量%、或多至10重量%、或多至5重量%的量被包含。

[0126] 任选的有机溶剂

[0127] 本公开的组合物的某些实施方案可任选地包含一种或多种有机溶剂。加入这些溶剂可能有助于溶解组分和/或增强组合物的清洁能力。

[0128] 代表性溶剂和溶剂体系可包括一种或多种不同溶剂，其中包括丙酮、脂族或芳族醇、烷醇胺、醚胺、酯类以及它们的混合物。代表性溶剂可包括：丙酮、乙酰氨基苯酚、乙酰苯胺、苯乙酮、2-乙酰基-1-甲基吡咯、乙酸苄酯、苯甲醇、甲基苯甲醇、 $\alpha$ -苯基乙醇、苯甲酸苄酯、苄氧基乙醇、乙二醇苯基醚(以商品名DOWANOL EPh从陶氏化学公司(Dow Chemical Co.)商购获得)、丙二醇苯基醚(以商品名DOWANOL PPh从陶氏化学公司(Dow Chemical Co.)商购获得)、乙酸戊酯、戊醇、丁醇、3-丁氧基乙基-2-丙醇、乙酸丁酯、丙酸正丁酯、环己酮、双丙酮醇、二乙氧基乙醇、二乙二醇甲基醚、二异丁基甲醇、二异丁基酮、二甲基庚醇、二丙二醇叔丁基醚、乙醇、2-丁氧基乙醇、乙酸乙酯、2-乙基己醇、丙酸乙酯、乙二醇甲醚乙酸酯、己醇、异丁醇、乙酸异丁酯、异丁基庚基酮、异佛尔酮、异丙醇、乙酸异丙酯、甲醇、甲基戊醇、甲基正戊基酮、2-甲基-1-丁醇、甲基乙基酮、甲基异丁基酮、1-戊醇、丙酸正戊酯、1-丙醇、乙酸正丙酯、丙酸正丙酯、丙二醇乙醚、三丙二醇甲醚(以商品名DOWANOL TPM从陶氏化学公司商购获得)、三丙二醇正丁基醚(以商品名DOWANOL TPNB从陶氏化学公司(Dow Chemical Co.)商购获得)、二乙烯乙二醇正丁基醚乙酸酯(以商品名Butyl CARBITOL acetate从陶氏化学公司(Dow Chemical Co.)商购获得)、二甘醇单丁基醚(以商品名Butyl CARBITOL从陶氏化学公司商(Dow Chemical Co.)购获得)、乙二醇正丁基醚乙酸酯(以商品名Butyl CELLOSOLVE acetate从陶氏化学公司(Dow Chemical Co.)商购获得)、乙二醇单丁基醚(以商品名Butyl CELLOSOLVE从陶氏化学公司(Dow Chemical Co.)商购获得)、二丙二醇单丁基醚(以商品名Butyl DIPROPASOLTM从陶氏化学公司(Dow Chemical Co.)商购获

得)、丙二醇单丁基醚(以商品名Butyl PROPASOL从陶氏化学公司(Dow Chemical Co.)商购获得)、3-乙氧基丙酸乙酯(以商品名UCAR Ester EEP从陶氏化学公司(Dow Chemical Co.)商购获得)、2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇单异丁酸酯(以商品名UCAR Filmer IBT从陶氏化学公司(Dow Chemical Co.)商购获得)、二乙二醇单己醚(以商品名Hexyl CARBITOL从陶氏化学公司(Dow Chemical Co.)商购获得)、乙二醇单己醚(以商品名Hexyl CELLOSOLVE从陶氏化学公司(Dow Chemical Co.)商购获得)、二乙二醇单甲醚(以商品名Methyl CARBITOL从陶氏化学公司(Dow Chemical Co.)商购获得)、二乙二醇单乙醚(以商品名CARBITOL从陶氏化学公司(Dow Chemical Co.)商购获得)、乙二醇甲醚乙酸酯(以商品名Methyl CELLOSOLVE从陶氏化学公司(Dow Chemical Co.)商购获得)、乙二醇单甲醚(以商品名Methyl CELLOSOLVE从陶氏化学公司(Dow Chemical Co.)商购获得)、二丙二醇单甲醚(以商品名Methyl DIPROPASOL从陶氏化学公司(Dow Chemical Co.)商购获得)、丙二醇甲醚乙酸酯(以商品名Methyl PROPASOL acetate从陶氏化学公司商购获得)、丙二醇单甲醚(以商品名Methyl PROPASOL从陶氏化学公司(Dow Chemical Co.)商购获得)、二甘醇单丙基醚(以商品名Propyl CARBITOL从陶氏化学公司(Dow Chemical Co.)商购获得)、乙二醇单丙基醚(以商品名Propyl CELLOSOLVE从陶氏化学公司(Dow Chemical Co.)商购获得)、二丙二醇单丙基醚(以商品名Propyl DIPROPASOL从陶氏化学公司(Dow Chemical Co.)商购获得)和丙二醇单丙醚(以商品名Propyl PROPASOL从陶氏化学公司(Dow Chemical Co.)商购获得)。代表性二烷基碳酸酯包括碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸二丙酯、碳酸二异丙酯和碳酸二丁酯。代表性油类包括苯甲醛、蒎烯( $\alpha$ -蒎烯、 $\beta$ -蒎烯等)、萜品醇、萜品烯、香芹酮、肉桂醛、冰片及其酯、柠檬醛、紫罗烯、茉莉花油、柠檬烯、二戊烯、芳樟醇及其酯。代表性二元酯包括己二酸二甲酯、琥珀酸二甲酯、戊二酸二甲酯、丙二酸二甲酯、己二酸二乙酯、琥珀酸二乙酯、戊二酸二乙酯、琥珀酸二丁酯、戊二酸二丁酯以及以商品名DBE、DBE-3、DBE-4、DBE-5、DBE-6、DBE-9、DBE-1B和DBE-ME购自杜邦尼龙公司(DuPont Nylon)的产品。代表性邻苯二甲酸酯包括邻苯二甲酸二丁酯、邻苯二甲酸二乙基己酯和邻苯二甲酸二乙酯。

[0129] 在一些实施方案中,如果包括有机溶剂,则基于即用型组合物的总重量计,本公开的组合物包含至少0.01重量百分比(重量%)并且通常至少2重量%的量的醇和/或其它有机溶剂。在一些实施方案中,基于即用型组合物的总重量计,本公开的组合物包含多至50重量%并且通常多至25重量%的量的醇和/或其它有机溶剂。

[0130] 当本公开的组合物包含有机溶剂时,基于浓缩型组合物的总重量计,醇和/或其它有机溶剂可以至少1重量百分比(重量%)并且通常至少10重量%的量被包含。当本公开的组合物包含有机溶剂时,基于浓缩型组合物的总重量计,醇和/或其它有机溶剂可以多至90重量%并且通常多至60重量%的量被包含。

[0131] 任选的碱度来源

[0132] 本公开的组合物的某些实施方案可任选地包含一种或多种碱度(即,碱性)来源。

[0133] 用于根据本公开组合物中的合适碱性来源的示例包括胺、烷醇胺、碳酸盐和硅酸盐。例如,碱度来源可包括:硅酸钠、偏硅酸钠、原硅酸钠、磷酸钠、聚磷酸钠、硼酸钠、碳酸钠、硅酸钾、偏硅酸钾、原硅酸钾、磷酸钾、聚磷酸钾、硼酸钾、碳酸钾、硅酸锂、偏硅酸锂、原硅酸锂、磷酸锂、聚磷酸锂、硼酸锂、碳酸锂、2-(2-氨基乙氧基)乙醇、单乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、混合异丙醇胺、吗啉、n,n-二甲基乙醇胺以及它们的组合。

[0134] 当本公开的组合物包含碱度来源时,基于浓缩组合物的总重量计,所含的碱度来源的量为至少0.01重量%、或至少1重量%、或至少5重量%。当本公开的组合物包含碱度来源时,基于浓缩组合物的总重量计,所含的碱度来源的量为多至40重量%、或多至30重量%、或多至10重量%。

[0135] 任选的水调理剂

[0136] 本公开的组合物的某些实施方案可任选地包含一种或多种水调理剂。水调理剂有助于去除金属化合物并减小工业水中硬度组分的有害影响。

[0137] 示例性水调理剂包括螯合剂、多价螯合剂和抑制剂。多价金属阳离子或化合物诸如钙、镁、铁、锰、钼等、它们的阳离子或化合物或混合物可存在于工业水和复合土壤中。在清洁应用中,此类化合物或阳离子可妨碍清洗或冲洗组合物的效果。水调理剂可有效络合并去除污面上的此类化合物或阳离子,并减小或消除与包括本公开的非离子表面活性剂和阴离子表面活性剂在内的活性成分的不当相互作用。有机水调理剂和无机水调理剂均常见并且可用。无机水调理剂包括诸如三聚磷酸钠及其它更高的线性或环状多磷酸盐物质的化合物。有机水调理剂包括聚合物水调理剂和小分子水调理剂两者。有机小分子水调理剂通常为有机羧酸盐化合物或有机磷酸盐水调理剂。聚合物抑制剂通常包括聚阴离子组合物,诸如聚丙烯酸化合物。小分子有机水调理剂包括但不限于:葡萄糖酸钠、葡庚糖酸钠、N-羟基乙二胺三乙酸(HEDTA)、乙二胺四乙酸(EDTA)、次氨基三乙酸(NTA)、二亚乙基三胺五乙酸(DTPA)、乙二胺四丙酸、三亚乙基四胺六乙酸(TTHA),以及相应的碱金属、铵及其取代的铵盐,乙二胺四乙酸四钠盐(EDTA)、次氨基三乙酸三钠盐(NTA)、乙醇二甘氨酸二钠盐(EDG)、二乙醇甘氨酸钠盐(DEG)和1,3-丙二胺四乙酸(PDTA)、二羧基甲基谷氨酸四钠盐(GLDA)、甲基甘氨酸-N,N-二乙酸三钠盐(MGDA)和亚氨基二琥珀酸钠盐(IDS)。合适的水调理剂可商购获得。

[0138] 当本公开的组合物包含水调理剂时,基于浓缩组合物的总重量计,所含的水调理剂的量为至少0.01重量%、或至少0.1重量%、或至少1重量%。当本公开的组合物包含水调理剂时,基于浓缩组合物的总重量计,所含的水调理剂的量为多至40重量%、或多至20重量%、或多至10重量%、或多至5重量%。

[0139] 任选的漂白剂

[0140] 本公开的组合物的某些实施方案可任选地包含一种或多种漂白剂。可包含漂白剂以增亮或增白基底。

[0141] 合适的漂白剂的示例包括能够在清洁过程中通常遇到的条件下释放出活性卤素物质(诸如 $\text{Cl}_2$ 、 $\text{Br}_2$ 、 $\text{OCl}^-$ 和/或 $\text{OBr}^-$ )的漂白化合物。在本发明的组合物中使用的合适漂白剂包括例如含氯化合物,诸如氯、次氯酸盐和氯胺。释放卤素的示例性化合物包括碱金属二氯异氰脲酸盐、氯化磷酸三钠、碱金属次氯酸盐、一氯胺和二氯胺等。还可使用封装的氯源以增强组合物中氯源的稳定性(参见例如美国专利号4,830,773 (Olson))。漂白剂还可为过氧或活性氧来源,诸如过氧化氢、过硼酸盐、碳酸钠过氧水合物、磷酸盐过氧水合物、过一硫酸钾,以及具有和不具有活化剂诸如四乙酰基乙二胺的过硼酸钠一水合物和四水合物等。

[0142] 当本公开的组合物包含漂白剂时,基于浓缩组合物的总重量计,所含的漂白剂的量为至少0.1重量%、或至少1重量%、或至少3重量%。当本公开的组合物包含漂白剂时,基于浓缩组合物的总重量计,所含的漂白剂的量为多至60重量%、或多至20重量%、或多至8



重量%、或多至6重量%。

[0143] 其它任选的添加剂

[0144] 本公开的组合物的一些实施方案可任选地包含一种或多种其它添加剂。根据本公开的合适添加剂可包括例如染料(产品安全/标识)、芳香剂、缓蚀剂、酶和/或增稠剂。合适的增稠剂可包括例如树胶(例如,黄原胶、角叉菜胶等)、聚合物(例如,聚丙烯酸酯及类似的改性聚合物)、以及无机颗粒(例如,粘土硅酸盐,诸如LAPONITE)。

[0145] 适用的根据本公开的各种附加添加剂公开于美国专利号6,916,773(Griese(格里泽人)等人)和8,772,215(Ryther等人)、以及美国专利申请公布号2010/0317559(Ryther等人)、2012/0295829(Peitersen等人)和2013/0023458(Hodge等人)中。

[0146] 例示性实施方案

[0147] 实施方案1为一种涂料组合物,所述涂料组合物包含:含有侧链两性离子部分的两性离子聚合物(在某些实施方案中,均聚物);无机硅酸盐(在某些实施方案中,硅酸锂);以及水。

[0148] 实施方案2为根据实施方案1所述的组合物,其中无机硅酸盐为碱金属硅酸盐。

[0149] 实施方案3为根据实施方案2所述的组合物,其中碱金属硅酸盐选自硅酸锂、硅酸钠、硅酸钾或它们的组合。

[0150] 实施方案4为根据实施方案3所述的组合物,其中碱金属硅酸盐为硅酸锂。

[0151] 实施方案5为根据实施方案1至4中任一项所述的组合物,其中无机硅酸盐包含比率在3.5至7.5的范围内的 $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ 。

[0152] 实施方案6为根据实施方案5所述的组合物,其中无机硅酸盐包含比率在4.5至7.5的范围内的 $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ 。

[0153] 实施方案7为根据实施方案1至6中任一项所述的组合物,其中基于即用型涂料组合物的总重量计,无机硅酸盐以0.2重量%至1.8重量%(或1.2重量%至1.8重量%)的量存在。

[0154] 实施方案8为根据实施方案1至7中任一项所述的组合物,其中两性离子部分包含官能团,所述官能团选自磺酸酯基团、硫酸酯基团、膦酸酯基团、磷酸酯基团、羧酸酯基团、季铵基团、铈基团、镧基团以及它们的任意组合所组成的组中。

[0155] 实施方案9为根据实施方案8所述的组合物,其中两性离子部分包含带正电基团和带负电基团,所述带正电基团选自季铵基团、铈基团、镧基团,所述带负电基团选自磺酸酯基团、硫酸酯基团、膦酸酯基团、磷酸酯基团、羧酸酯基团。

[0156] 实施方案10为根据实施方案9所述的组合物,其中两性离子部分包含带正电基团和带负电基团,所述带正电基团选自季铵基团,所述带负电基团选自磺酸酯基团和磷酸酯基团。

[0157] 实施方案11为根据实施方案9所述的组合物,其中两性离子部分包含带正电基团和带负电基团,所述带正电基团选自季铵基团,所述带负电基团选自磺酸酯基团。

[0158] 实施方案12为根据实施方案1至11中任一项所述的涂料组合物,其中基于即用型涂料组合物的总重量计,两性离子聚合物以0.2重量%至1.8重量%(或0.2重量%至0.8重量%)的量存在。

[0159] 实施方案13为根据实施方案1至12中任一项所述的涂料组合物,其中两性离子聚



合物和无机硅酸盐以10:90至90:10的重量比(或以10:90至40:60的重量比)存在于涂料组合物中。

[0160] 实施方案14为根据实施方案1至13中任一项所述的涂料组合物,该涂料组合物还包含表面活性剂。

[0161] 实施方案15为根据实施方案1至14中任一项所述的涂料组合物,其对金属表面提供保护。

[0162] 实施方案16为权利要求15所述的涂料组合物,其对不锈钢表面提供保护。

[0163] 实施方案17为一种保护金属表面的方法,该方法包括:

[0164] 提供实施方案1至14中任一项所述的涂料组合物,其可为浓缩型组合物或即用型组合物;

[0165] 任选地,如果所述涂料组合物为浓缩型,则将其稀释为即用型组合物;

[0166] 将即用型组合物施加到金属表面;以及

[0167] 使所述即用型组合物在所述金属表面上干燥。

[0168] 实施方案18为根据实施方案17所述的方法,其中金属表面包括不锈钢、铝、阳极氧化铝、钛、锌、银、铬、它们的表面氧化物或它们的组合。

[0169] 实施方案19为根据实施方案18所述的方法,其中金属表面包括不锈钢表面。

[0170] 实施方案20为一种清洁和保护金属表面的方法,在该金属表面上具有污染物,该方法包括:

[0171] 提供实施方案14所述的涂料组合物,其可为浓缩型组合物或即用型组合物;

[0172] 任选地,如果所述涂料组合物为浓缩型,则将其稀释为即用型组合物;

[0173] 在能够有效地从金属表面去除污染物的条件下,将即用型组合物施加到金属表面;以及

[0174] 使所述即用型组合物在所述金属表面上干燥。

[0175] 实施方案21为根据实施方案20所述的方法,其中金属表面包括不锈钢、铝、阳极氧化铝、钛、锌、银、铬、它们的表面氧化物或它们的组合。

[0176] 实施方案22为根据实施方案21所述的方法,其中金属表面包括不锈钢表面。

[0177] 实施方案23为一种制品,该制品包括金属表面,该金属表面具有设置于其上的根据实施方案1至16中任一项所述的涂料组合物。

[0178] 实施方案24为根据实施方案23所述的制品,其中金属表面包括不锈钢表面。

[0179] 实施方案25为一种制品,该制品包括金属表面,该金属表面具有设置于其上的涂层,其中该涂层通过根据实施方案17至19中任一项所述的方法施加。

[0180] 实施方案26为一种制品,该制品包括金属表面,该金属表面具有设置于其上的涂层,其中该涂层通过根据实施方案20至22中任一项所述的方法施加。

[0181] 实施方案27为一种制品,该制品包括金属表面,该金属表面具有设置于其上的硬化涂层;其中硬化涂层是亲水的,并且包括:两性离子聚合物,其含有侧链两性离子侧基(在某些实施方案中,为两性离子均聚物);以及无机硅酸盐(在某些实施方案中为硅酸锂);其中硬化涂层以缔合形式附接到金属表面。

[0182] 实施方案28为根据实施方案27所述的制品,其中金属表面包括不锈钢、铝、阳极氧化铝、钛、锌、银、铬、它们的表面氧化物或它们的组合。

[0183] 实施方案29为根据实施方案28所述的制品,其中金属表面包括不锈钢表面。

[0184] 实施方案30为根据实施方案29所述的制品,其中不锈钢表面形成以下物体的至少一部分:冷藏机、洗碗机、炉具、烤箱、微波炉、抽油烟机、油炸煎锅、油脂捕集器、食品制备台、橱柜、厕所隔间隔板、小便池隔板、电梯或自动扶梯中或者电梯或自动扶梯上的装饰性或功能性壁面覆盖层、商业建筑物中的壁面、汽车中的装饰性或功能性面板、电子制品的金属外壳、制造设备的部件、或工具。

#### [0185] 实施例

[0186] 通过下面的实施例进一步说明了本发明的各种实施方案的目的和优点,但这些实施例中列举的具体材料和量以及其它条件和细节不应被解释为是对本发明不当的限制。这些实施例仅为了进行示意性的说明,并非意在限制所附权利要求书的范围。

#### [0187] 材料

[0188] 聚(2-(N-3-磺基丁基-N,N-二烷基铵)丙烯酸乙酯)(两性离子聚合物,Zwit-聚合物)。将一克(1g;0.007mol)的N,N-二甲基氨基乙酯(得自德国西格玛奥德里奇公司(Sigma-Aldrich,Germany))溶解于9g四氢呋喃(THF中,得自德国西格玛奥德里奇公司(Sigma-Aldrich,Germany))。在用氮气吹扫溶液后,加入0.010g偶氮异丁腈(AIBN,得自德国西格玛奥德里奇公司(Sigma-Aldrich,Germany)),并且将反应混合物在80℃下在氮气氛下搅拌3小时。加入0.9g(0.007mol)1,4-丁烷磺酸内酯(得自德国西格玛奥德里奇公司(Sigma-Aldrich,Germany))后,将混合物在80℃下搅拌2小时,冷却至室温并搅拌过夜,然后在真空下去除溶剂。

[0189] LSS-35、LSS-45、LSS-75、水性硅酸锂溶液(21%至24%活性物质),得自得克萨斯州休斯顿的日产化学美国公司(Nissan Chemical America Corporation,Houston,TX)。

[0190] 向日葵油,以商品名TiP购自德国Real(超市)(Real(supermarket),Germany)。

[0191] 油红0,1-[2,5-二甲基-4-(2,5-二甲基苯基偶氮)苯基偶氮]-2-萘酚,购自德国西格玛奥德里奇公司(Sigma-Aldrich,Germany)。

[0192] 不锈钢基板,1.4301型(AISI型304),拉丝表面处理(150x50x1mm),购自德国罗奇尔有限公司(Rocholl GmbH)。

[0193] 异丙醇(IPA),购自德国西格玛奥德里奇公司(Sigma-Aldrich,Germany)。

[0194] 氢氧化钾(KOH),购自德国默克公司(Merck,Germany.)。

[0195] TABER往复式磨耗机-型号5900,配备有Taber Crockmeter Kit,购自美国纽约州北托纳旺达塔伯工业公司(Taber Industries,North Tonawanda,NY,USA)。

[0196] 接触角测量系统,型号OCA 15Pro,购自德国菲尔德施塔特数据物理仪器有限公司(DataPhysics Instruments GmbH,Filderstadt,Germany)。

#### [0197] 预备例溶液制备

[0198] 通过在室温下将两性离子聚合物(Zwit-聚合物)在搅拌下溶解在适当量的去离子水中来制备涂料溶液。在连续搅拌下加入不同的硅酸锂溶液(LSS)。最后,在涂覆到基底上之前,将组合的溶液搅拌15分钟。制备溶液,改变两性离子聚合物与硅酸锂(Zwit-聚合物/LSS)的固体重量比。预备例的概述可见于表1中。

#### [0199] 表1

[0200]

制备例	LSS 类型	Zwit-聚合物/LSS 比率	总重量%固体 (重量%)	制备总量 (g)	Zwit-聚合物量 (g)	LSS 量 (g)	去离子水量 (g)
PE1	LSS-35	0/100	2	10	0.00	0.83	9.17
PE2	LSS-45	0/100	2	10	0.00	0.87	9.13
PE3	LSS-75	0/100	2	10	0.00	0.92	9.08
PE4	-	100/0	2	10	0.20	0.00	9.80
PE5	LSS-35	30/70	2	10	0.06	0.58	9.36
PE6	LSS-45	30/70	2	10	0.06	0.61	9.33
PE7	LSS-75	30/70	2	10	0.06	0.64	9.30
PE8	LSS-35	30/70	1	10	0.03	0.29	9.68
PE9	LSS-45	30/70	1	10	0.03	0.30	9.67
PE10	LSS-75	30/70	1	10	0.03	0.32	9.65
PE11	LSS-35	50/50	2	10	0.10	0.42	9.48
PE12	LSS-45	50/50	2	10	0.10	0.43	9.47
PE13	LSS-75	50/50	2	10	0.10	0.46	9.44
PE14	LSS-35	70/30	2	10	0.14	0.25	9.61
PE15	LSS-45	70/30	2	10	0.14	0.26	9.60
PE16	LSS-75	70/30	2	10	0.14	0.28	9.58
PE17	LSS-35	20/80	2	10	0.04	0.67	9.29
PE18	LSS-45	20/80	2	10	0.04	0.70	9.26
PE19	LSS-75	20/80	2	10	0.04	0.73	9.23
PE20	LSS-35	80/20	2	10	0.16	0.17	9.67
PE21	LSS-45	80/20	2	10	0.16	0.17	9.67
PE22	LSS-75	80/20	2	10	0.16	0.18	9.66

[0201] 比较例C1-C6和实施例E1-E24

[0202] 基底制备和涂层应用

[0203] 通过浸入KOH/IPA (50:50体积%混合物, 浓度(KOH) = 1mol/L) 浴中过夜清洁不锈钢基底, 用大量去离子水冲洗并在室温下干燥。

[0204] 使用一次性移液管将涂布溶液 (PE 1-22) 滴加 (3滴) 到基底上, 并使用无绒纸 (34567清洁纸巾, 德国3M公司) 以上下运动均匀地摩擦到表面上。使残留的水蒸发。将该涂覆工序重复四次以上。在室温下固化24小时后, 在油挑战测试中研究样品。

[0205] 向日葵油去除测试

[0206] 对得自实施例E1-E18和比较例C1-C5的样品, 测试其清洁性 (向日葵油去除性) 以及涂层经受反复染污测试时的使用寿命。在测试中, 将一滴向日葵油施加到得自实施例E1-E18和比较例C1-C5的样品的涂覆表面, 并使样品在室温下静置少于5分钟的一段时间。

[0207] 使用10mL一次性移液管将向日葵油用限定体积 (10mL至20mL) 的去离子水冲洗掉。将漂洗过的基底用压缩空气吹干并目视检查。如果向日葵油被完全去除, 则再次对样品进行测试, 直到在一个漂洗循环中不再能够去除向日葵油。对循环次数进行计数, 其中完全去除油。涂料组合物的耐久性和保护性能越好, 样品可通过的漂洗循环越多。例如, 对于实施例7, 在2个循环中完全去除油。这些测试的结果示于表2中。

[0208] 表2

[0209]

实施例	溶液	溶液详细信息	可能的漂洗循环数
C1	无	未涂覆的对照基底	<1
C2	PE1	LSS-35, 2 重量%	3
C3	PE2	LSS-45, 2 重量%	2
C4	PE3	LSS-75, 2 重量%	2
C5	PE4	Zwit-聚合物, 2 重量%	1
E1	PE5	Zwit-聚合物/LSS-35 (30/70), 2 重量%	>5
E2	PE6	Zwit-聚合物/LSS-45 (30/70), 2 重量%	>5
E3	PE7	Zwit-聚合物/LSS-75 (30/70), 2 重量%	>5
E4	PE8	Zwit-聚合物/LSS-35 (30/70), 1 重量%	3
E5	PE9	Zwit-聚合物/LSS-45 (30/70), 1 重量%	1
E6	PE10	Zwit-聚合物/LSS-75 (30/70), 1 重量%	1
E7	PE11	Zwit-聚合物/LSS-35 (50/50), 2 重量%	2
E8	PE12	Zwit-聚合物/LSS-45 (50/50), 2 重量%	1

[0210]

E9	PE13	Zwit-聚合物/LSS-75 (50/50), 2 重量%	1
E10	PE14	Zwit-聚合物/LSS-35 (70/30), 2 重量%	2
E11	PE15	Zwit-聚合物/LSS-45 (70/30), 2 重量%	1
E12	PE16	Zwit-聚合物/LSS-75 (70/30), 2 重量%	<1
E13	PE17	Zwit-聚合物/LSS-35 (20/80), 2 重量%	>5
E14	PE18	Zwit-聚合物/LSS-45 (20/80), 2 重量%	>5
E15	PE19	Zwit-聚合物/LSS-75 (20/80), 2 重量%	>5
E16	PE20	Zwit-聚合物/LSS-35 (80/20), 2 重量%	3
E17	PE21	Zwit-聚合物/LSS-45 (80/20), 2 重量%	2
E18	PE22	Zwit-聚合物/LSS-75 (80/20), 2 重量%	<1

[0211] 表2中的数据表明,包含两性离子聚合物和硅酸锂的涂料组合物可通过用水冲洗来从涂覆的不锈钢表面上重复去除油。

[0212] 油膜去除测试

[0213] 实施例19至24和比较例C6评估“点清洁”性质。在该测试中,通过将涂覆的不锈钢基底在填充有向日葵油的结晶皿上放置30分钟来用油冷凝膜覆盖涂覆的不锈钢基底,将其加热至200℃。该油冷凝膜很清晰可见为表面上的暗沉积。然后使用配备有Crockmeter试剂盒的TABER往复式Abraser-型号5900,用湿棉Crockmeter纸巾研磨涂覆的和油膜污染的基底。施加10N重量和30次循环/分钟的速度进行10次双重摩擦。

[0214] 磨损后,目视评价磨损区域的轮廓。当磨损区域的轮廓清晰可见时,磨损区域本身无污渍,并且磨损区域的颜色相比于无油区域的颜色是相同的,那么“点清洁”属性被指定为高数。评级:4=磨损区域具有轮廓清晰并且没有黑点,3=部分轮廓清晰,没有黑点,2=磨损区域具有部分清晰的轮廓但有黑点,1=磨损区域不变。结果示于表3中。

[0215] 表3

[0216]

实施例	溶液	溶液详细信息	磨损区域评级
C6	无	未涂覆的对照基底	1
E19	PE5	Zwit-聚合物/LSS-35 (30/70), 2 重量%	4
E20	PE6	Zwit-聚合物/LSS-45 (30/70), 2 重量%	4
E21	PE7	Zwit-聚合物/LSS-75 (30/70), 2 重量%	3

E22	PE17	Zwit-聚合物/LSS-35 (20/80) ,2重量%	4
E23	PE18	Zwit-聚合物/LSS-45 (20/80) ,2重量%	4
E24	PE19	Zwit-聚合物/LSS-75 (20/80) ,2重量%	4

[0217] 表3中的数据表明,包含两性离子聚合物和硅酸锂的涂料组合物可通过湿擦拭从涂覆的不锈钢表面“点清洁”油冷凝膜。

[0218] 在油磨损测试中测试仅涂覆有2重量%的硅酸锂(类似于C2、C3和C4)的不锈钢基底。结果类似于表3中的E20。然而,相比于施加包含硅酸锂与两性离子聚合物相组合的涂料,当单独施加硅酸锂时,观察到不锈钢基底的非期望的更暗外观。另外,未测试仅涂覆有两性离子聚合物的不锈钢基底,因为通过用水冲洗去除仅含有聚合物的涂层,并且湿磨损为更具挑战性的测试。

[0219] 接触角测量

[0220] 使用得自德国菲尔德施塔特数据物理仪器有限公司(DataPhysics Instruments GmbH,Filderstadt,Germany)的接触角测量系统,型号OCA15Pro测定来自实施例E25和E26以及比较例C7的样品的静态水接触角。使用利用杨-拉普拉斯拟合的固着液滴法进行放置在涂覆的基底上的3 $\mu$ L水滴(微孔水)的接触角测量。所报告的值为至少5次单独测量的平均值。结果示于表4中。

[0221] 表4

[0222]

实施例	溶液	溶液详细信息	水接触角(°)
C7	无	未涂覆的对照基底	49
E25	PE6	Zwit-聚合物/LSS-45 (30/70) ,2重量%	13
E26	PE18	Zwit-聚合物/LSS-45 (20/80) ,2重量%	12

[0223] 结果显示,涂层使裸露的不锈钢表面具有亲水性,与亲水性表面的定义一致,亲水性表面是指水滴或含水溶液在其上表现出如“亲水性”小于45°的前进水接触角的表面。

[0224] 本文引用的专利、专利文献和出版物的全部公开内容均全文以引用方式并入本文,如同每个文件都单独引用一样。在不脱离本发明范围和实质的前提下,对本发明的各种修改和改变对本领域中那些技术人员而言将显而易见。应当理解,本发明并非旨在不当地限制于本文所示出的示例性实施方案和实施例,并且此类实施例和实施方案仅以举例的方式提出,而且本发明的范围旨在仅受所附的本文所示出的权利要求书的限制。