

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C09D139/00

E01F 9/08



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 97105453.3

[45] 授权公告日 2004 年 2 月 4 日

[11] 授权公告号 CN 1137228C

[22] 申请日 1997.6.6 [21] 申请号 97105453.3

[30] 优先权

[32] 1996.6.7 [33] US [31] 019274

[71] 专利权人 罗姆和哈斯公司

地址 美国宾夕法尼亚州

[72] 发明人 D·C·莎勒 S·S·艾德华德

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 全 菁

权利要求书 2 页 说明书 19 页

[54] 发明名称 具有改善的快干特性的水性路标漆
及其制作路标的方法

[57] 摘要

本发明涉及干燥速度高于常规水性路标漆的路标漆组合物，本发明还涉及由该组合物制作路标漆路标的方法。本发明路标漆组合物包含阴离子稳定的聚合物粘合剂、具有胺和酸官能度的多官能胺聚合物以及一定量的足以使组合物 pH 值升至使所有多官能胺聚合物基本处于非离子状态的挥发性碱的共混物。本发明路标漆组合物还具有改进的贮存稳定性。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1.一种贮存稳定的、快速固化的水性组合物，包含 Tg 高于 0℃ 的阴离子稳定的聚合物粘合剂、由含 2 - 20% 的至少一种酸单体和 80 - 98% 的至少一种胺单体的单体混合物聚合得到的多官能胺聚合物以及一定量的足以使组合物 pH 升至使所有多官能胺聚合物基本上处于非离子状态的挥发性碱在水性介质中的共混物，其中所述多官能胺聚合物具有从 10000 - 500000 的 GPC 重均分子量。

2.权利要求 1 的组合物，其中所述酸单体选自单烯属不饱和羧酸、烯属不饱和二元羧酸的半酯、烯属不饱和二元羧酸的半酰胺、衣康酸单甲酯、富马酸单甲酯、富马酸单丁酯、丙烯酰氨基丙烷磺酸盐、乙烯基磺酸钠、2 - 丙烯酰氨基 - 2 - 甲基丙烷磺酸、磷酸 2 - 甲基丙烯酰氧乙酯、(甲基)丙烯酸二氧磷基乙酯以及它们的各种混合物。

3.权利要求 1 的组合物，其中所述胺单体选自 α , β - 不饱和羧酸的烷氨基烷基酯、不饱和酸的烷氨基烷基酰胺、氨基烷基乙烯基醚或硫醚、乙烯基吡啶、N - 丙烯酰氧烷基咪唑烷、N - 丙烯酰氧烷基四氢 - 1, 3 - 咪嗪及它们的各种混合物。

4.一种贮存稳定的、快速固化的水性路标漆组合物，包含基于共混物固体为 0.25% (重量) - 10% (重量) 的由含 2 - 20% 的至少一种酸单体和 80 - 98% 的至少一种胺单体的单体混合物聚合得到的多官能胺聚合物，一种 Tg 高于 0℃ 的阴离子稳定的聚合物粘合剂及一定量的足以使组合物的 pH 升至使所有多官能胺聚合物基本上处于非离子状态的挥发性碱在水性介质中的共混物，其中所述多官能胺聚合物具有从 10000 - 500000 的 GPC 重均分子量。

5.一种降低道路表面路标的指触干时间的方法，包括：

在所述道路表面涂敷一层包含 Tg 高于 0℃ 的阴离子稳定的聚合物粘合剂、由含 2 - 20% 的至少一种酸单体和 80 - 98% 至少一种胺单体的单体混合物聚合得到的多官能胺聚合物及一定量的足以使组合物的 pH 升至使所有多官能胺聚合物基本上处于非离子状态的挥发性碱在水性

介质中的共混物的水性路标漆组合物，其中所述多官能胺聚合物具有从10000 - 500000的 GPC 重均分子量；及

使所述涂层中的所述水性可挥发介质挥发，在所述道路表面上形成所述耐磨路标。

6.权利要求5的方法，还包括将玻璃珠撒落在所述涂层上以使所述路标能反射光。

7.权利要求5的方法，还包括使所述涂层与凝结剂相接触。

8.一种根据权利要求5的方法制造的道路表面上的路标。

具有改善的快干特性的水性路标漆 及其制作路标的方法

一般地说，本发明涉及水性路标漆和由其制作的路标，更具体地说涉及制造甚至在高湿度条件下具有改善的快干特性的水性路标漆。

几乎在所有道路上都可看到划定车道的白色和黄色路标。这些路标能保证在各种气候条件下安全驾驶。术语“道路”通常是指马路、公路、机场跑道、出口和进口坡道、便道、人行道、边道或各种车辆如汽车、自行车、卡车的停车场，且道路通常是用沥青或通常由卜特兰水泥制的混凝土铺面的。大多数路标如连续线、横道线或间断线都是漆基的且传统上含有溶剂性粘合剂，粘合剂主要是醇酸树脂和氯化橡胶改性的醇酸树脂。因为传统路标漆涂料中挥发性有机化合物（VOC）含量高〔每公里每年为19公斤（环境保护机构提供的数据）〕，而VOC会消耗臭氧层，因而危害环境。在净化空气行动（The Clear Air Act）于1990年修改的愈加严格的标准下，必须大大地降低传统的路标漆涂料产生的高含量VOC。

八十年代初期，开始认真考虑将水性路标漆作为传统路标漆的环境上更为安全的替代物。这些水性路标漆主要以丙烯酸乳液为基础，因而显著地降低了VOC的释放〔每公里每年为3.7公斤（环境保护机构提供的数据）〕。与水性路标漆有关的问题之一是路标漆涂在道路表面后路标干燥所需的时间长短。因为要在通常的道路上停止交通而让新涂的路标干燥是不切实际的，或因为雨水流过新涂的路标，从而洗去或损坏新涂的路标也不是罕见的，因而路标干燥所需的时间长短是任何路标漆的重要产品特性。例如 Clinnin 等人在美国专利 5340870（下文以专利'870 代表）中公开了快干水性路标漆，企图通过增加路标漆组合物中高固体含量和降低水含量来达到高干燥速率。然而，专利'870 仍未对高湿度条件下路标漆路标的干燥问题的解决提出有效的建议。本发明通过提供在

高湿度条件下具有改善的快干特性并保持贮存稳定性的路标漆涂料组合解决了这一问题。

本发明涉及贮存稳定的、快速固化的水性组合物，它包含 T_g 高于 $0\text{ }^\circ\text{C}$ 的阴离子稳定的聚合物粘合剂、由包含至少一种酸单体和至少一种胺单体的单体混合物聚合得到的多官能胺聚合物及一定量的足以使组合物的 pH 升至使所有多官能胺聚合物基本处于非离子状态的挥发性碱在水性介质中的共混物。

本发明也涉及降低道路表面上路标的指触干 (dry-to-no-pickup) 时间的方法，该方法包括：

将一层包含 T_g 高于 $0\text{ }^\circ\text{C}$ 的阴离子稳定的聚合物粘合剂、由含至少一种酸单体和至少一种胺单体的单体混合物聚合得到的多官能胺聚合物及一定量的足以使组合物的 pH 升至使所有多官能胺聚合物基本处于非离子状态的挥发性碱在水性介质中的共混物的水性路标漆组合物涂敷在所述道路表面上；及

使所述水性可挥发介质从所述涂层中挥发，在所述道路表面上形成所述的耐磨路标。

与公开在专利'870中的组合物有关的另一问题是组合物的贮存稳定性。由于提高了专利'870的组合物中高固体含量且降低了水含量，从而使得到的组合物更不稳定。本发明通过提供具有显著改善的贮存稳定性的组合物而解决了这一问题。

本文采用的：

“GPC重均分子量”是指用凝胶渗透色谱法 (GPC) 测定的重均分子量，该法在《聚合物表征》(Rohm and Haas Company 出版, Philadelphia, Pennsylvania, 1976) 的第一章第4页中作了介绍。对于可溶于四氢呋喃或二甲基甲酰胺的聚合物来说，采用聚甲基丙烯酸甲酯作为分子量标准。对水溶性聚合物来说，采用聚甲基丙烯酸作为分子量标准。在水溶性聚合物的 GPC 分析之前，聚合物于高温下在乙醇中用氢氧化钾处理，使水溶性聚合物完全地水解。通过计算理论重均分子量可估算 GPC 重均分子量。在含链转移剂的体系中，理论重均分子量简单地是可聚合单体总重量 (克) 除以聚合期间所用的链转移剂的总摩尔量所得

的数值。估算不含链转移剂的聚合物粘合剂体系的分子量更为复杂。可将可聚合单体的总重量（克）除以引发剂的摩尔量与效率因子（在我们的过硫酸盐引发体系中，我们采用的效率因子大约为 0.5）的乘积的值作为更粗略的估算值。关于理论分子量计算的其它资料，可查阅《聚合原理》，第 2 版，George Odian 编，John Wiley and Sons 出版，N.Y., N.Y. 1981 年和《乳液聚合》，Irja Pirma 编，Academic Press 出版，N.Y., N.Y. 1982。

“玻璃化转变温度（ T_g ）”是一窄的温度范围，它是用常规差示扫描量热法（DSC）测量的无定形聚合物从较硬脆的玻璃态转变为软粘的橡胶态的温度范围。为了用该方法测量 T_g ，将共聚物试样干燥，预热至 120 °C、快速冷却到 -100 °C，然后以 20 °C/分的速率加热到 150 °C，同时采集数据。采用半高法以曲线转折的中点作为 T_g 。另外，通常可用如下方法高度准确地估算特定共聚物组合物的玻璃化转变温度的倒数：根据下式计算通过用制得共聚物的各单体 M_1 ， M_2 ，…的各重量分数除以由各单体得到的均聚物的 T_g 值所得到的各份额之和：

$$1/T_g (\text{共聚物}) = \sum_{i=1}^n W (M_i) / T_g (M_i) \quad (1)$$

式中：

T_g （共聚物）是估算的共聚物玻璃化转变温度，以开尔文温度（°K）表示；

$W (M_i)$ 是第 i 种单体 M_i 在共聚物中产生的单体单元的重量分数；及

$T_g (M_i)$ 是第 i 种单体 M_i 的均聚物的玻璃化转变温度，以开尔文温度（°K）表示。

各种均聚物的玻璃化转变温度如可从“聚合物手册”（J.Brandrup 和 E.H.Immergut 编，Interscience Publishers）中查到。

“分散的聚合物”是指在水性介质中呈胶态分散的和稳定的聚合物颗粒。

“加溶的聚合物”包括“水溶性聚合物”、“水稀释性聚合物”或

它们的混合物。水溶性聚合物是指溶解在水性介质中的聚合物。水稀释性聚合物是指溶解在水和水混溶性溶剂中的聚合物。加溶的聚合物产生其特征是 Mooney 方程 $[1/\ln\eta_{rel}=1/BC - K/2.5]$ 中自集常数 (K) 等于 0 的聚合物溶液。与此不同, 分散的聚合物的 (K) 等于 1.9。有关 Mooney 方程的详细内容已在由 Plenum Press 出版的、Gordon 和 Prane 编的“无污染涂料及涂覆方法 (Nonpolluting Coatings and Coating Processes)” (1973) 一书中题为“水分散的和可溶性丙烯酸聚合物的物理表征 (Physical Characterization of Water Dispersed and Soluble Acrylic Polymers)” (Brendley 等) 一文中作了介绍。

“聚合物粒度”是指用 Brookhaven BI-90 型粒度分析仪 (由 Brookhaven 仪器公司, Holtsville, New York 提供) 测定的聚合物颗粒的直径, 该仪器采用准弹性光散射技术测量聚合物颗粒的大小。散射强度是粒度的函数。使用基于强度的重均直径。该技术已在 1987 年版 American Chemical Society Symposium 系列中第 3 章, 第 48 - 61 页, Weiner 等人的题为 Uses and Abuses of Photon Correlation Spectroscopy in Particle Sizing 一文中作了介绍。

“聚合物固体”是指干燥状态的聚合物。

术语“(甲基)丙烯酸酯”包括丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯。

“指触干时间”是指根据 ASTM D711 - 89 题为“路标漆的不粘漆 (No-Pick-Up) 时间标准试验法”测定的湿路标漆组合物层充分干燥到不会有漆粘在橡胶试验轮的自由滚筒上所需的时间。指触干时间低于 20 分钟可认为是符合要求的。通过降低指触干时间, 改善了路标漆组合物的快干特性。

“贮存稳定性”是指路标漆组合物保持流动性的程度。为了可由常规涂布装置如喷涂装置或漆刷进行涂布, 以粘度表示的漆组合物的所需流动性在根据下述方法测定时不应增加超过 10Krebs (克雷布斯) 粘度单位。一旦组合物丧失了贮存稳定性, 就会变得太粘以致对作为涂料组合物来说没有任何实际价值。

本发明的路标漆组合物包括含 T_g 在 $0^\circ\text{C} - 60^\circ\text{C}$, 优选 $10^\circ\text{C} - 40^\circ\text{C}$ 范围内, GPC 重均分子量在 $500 - 5000000$ 范围内, 更优选 $1000 -$

1500000，最优选 30000 - 1000000 的阴离子稳定的聚合物粘合剂的在水性可挥发介质中的共混物。

该组合物的聚合物粘合剂可以是分散的聚合物或者也可以是水溶性聚合物与分散的聚合物的混合物，或者是水稀释性聚合物，或者是水溶性聚合物与水稀释性聚合物的混合物，或者是分散的聚合物、水稀释性聚合物与水溶性聚合物的混合物，所有聚合物都是在水性可挥发介质中。

分散的聚合物颗粒形式的聚合物粘合剂是优选的，其中分散的聚合物颗粒的粒度在 20 - 1000 纳米范围内，优选在 50 - 500 纳米范围内，更优选在 100 - 350 纳米范围内。水性可挥发介质包括水或其中溶有水混溶有机溶剂如甲醇、乙醇及乙二醇醚的水。水是优选的。

聚合物粘合剂是由至少一种或多种下列单体聚合而成的，如包括(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)丙烯酸癸酯、(甲基)丙烯酸月桂基酯、(甲基)丙烯酸异冰片基酯、(甲基)丙烯酸异癸基酯、(甲基)丙烯酸油基酯、(甲基)丙烯酸棕榈基酯、(甲基)丙烯酸硬脂基酯、(甲基)丙烯酸羟乙基酯以及(甲基)丙烯酸羟丙基酯在内的丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯单体；酸官能单体，如丙烯酸、甲基丙烯酸、巴豆酸、衣康酸、富马酸以及马来酸；衣康酸单甲酯；富马酸单甲酯，富马酸单丁酯；马来酸酐；丙烯酰胺或取代丙烯酰胺；乙烯基磺酸钠；(甲基)丙烯酸二氧磷基乙酯；丙烯酰氨基丙烷磺酸盐；双丙酮丙烯酰胺；甲基丙烯酸缩水甘油基酯、甲基丙烯酸乙酰乙酰氧乙基酯；丙烯醛以及 2-甲基丙烯醛；甲基丙烯酸联环戊二烯基酯；二甲基间异丙烯基苄基异氰酸酯 (dimethyl meta-isopropenyl benzyl isocyanate)；甲基丙烯酸异氰酸基乙酯；苯乙烯或取代苯乙烯；丁二烯；乙烯；醋酸乙烯酯或其它乙烯基酯；乙烯基单体，如卤乙烯，优选氯乙烯、亚乙烯基二卤，优选 1, 1-二氯乙烯，N-乙烯基吡咯烷酮；氨基单体，如 N, N'-二甲基氨基(甲基)丙烯酸酯和丙烯腈或甲基丙烯腈。

由下列单体混合物聚合得到的聚合物粘合剂是更优选的：

1) 丙烯酸丁酯和甲基丙烯酸甲酯，

- 2) 丙烯酸丁酯和苯乙烯,
- 3) 丙烯酸 2-乙基己酯与甲基丙烯酸甲酯, 或
- 4) 丙烯酸 2-乙基己酯与苯乙烯。

优选单体混合物还包括丙烯酸或甲基丙烯酸单体或它们的混合物。

用于制备本发明阴离子稳定的聚合物粘合剂的聚合技术在本技术领域是众所周知的。可通过水溶液聚合或乳液聚合法制备聚合物粘合剂。乳液聚合法是优选的。可采用热引发聚合或氧化还原引发聚合方法。优选采用“丙烯酸系单体的乳液聚合, 1966年5月”(Rohm and Haas Company 出版, Philadelphia, Pennsylvania) 中所提供的方法制备 α , β -烯属不饱和单体和它们的酯, 特别是丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯的聚合物与共聚物。

聚合过程一般通过常规自由基引发剂, 如过氧化氢、过氧化苯甲酰、叔丁基过氧化氢、过辛酸叔丁基酯、过硫酸铵和碱金属过硫酸盐引发, 其用量一般为 0.05% - 3.0% (重量), 所有重量百分数都基于总单体重量。可以类似用量使用相同引发剂与适当还原剂, 如亚硫酸氢钠偶合的氧化还原体系。

可采用有效量的链转移剂以获得所需的 GPC 重均分子量。对于调节所形成的聚合物粘合剂的分子量, 适用的链转移剂包括众所周知的卤代有机化合物, 如四溴化碳和二溴二氯甲烷; 含硫化合物, 如包括乙硫醇、丁硫醇、巯基乙酸叔丁基酯及乙酯在内的烷基硫醇, 以及芳族硫醇; 或者各种具有在聚合时容易被自由基夺取的氢原子的其他有机化合物。其它适用的链转移剂或成分包括, 但不限于, 巯基丙酸丁酯; 异辛基巯基丙酸; 巯基丙酸异辛基酯; 三溴甲烷; 一溴三氯甲烷; 四氯化碳; 烷基硫醇, 如 1-十二烷基硫醇、叔十二烷基硫醇、辛基硫醇、十四烷基硫醇和十六烷基硫醇; 巯基乙酸烷基酯, 如巯基乙酸丁酯、巯基乙酸异辛酯和巯基乙酸十二烷基酯; 硫酯; 或它们的混合物。硫醇是优选的。

当采用分散的聚合物形式的聚合物粘合剂时, 聚合物粒度可通过在乳液聚合过程中添加的常规表面活性剂的量加以控制。常规表面活性剂包括阴离子、非离子乳化剂或它们的混合物。典型的阴离子乳化剂包括脂肪松香和环烷酸的盐, 萘磺酸与甲醛的低分子量缩合产物, 具有适当

的亲水-亲油平衡的羧酸聚合物和共聚物，烷基硫酸碱金属盐或铵盐、烷基磺酸、烷基膦酸、脂肪酸以及氧乙基化的烷基酚硫酸盐和磷酸盐。典型的非离子乳化剂包括烷基酚乙氧基化物、聚氧乙烯化烷基醇、胺聚乙二醇缩合物、改性的聚乙氧基加合物，长链羧酸酯、改性的封端烷基芳基醚以及烷基聚醚醇。表面活性剂的一般用量范围为全部单体总重量的 0.1 - 6% (重量) 之间。

另一方面，聚合物粘合剂可包括具有两相或多相不同几何结构的多级聚合物颗粒，如核/壳或核/鞘颗粒、壳相不完全包封核的核/壳颗粒、有多个核的核/壳颗粒以及互穿网络颗粒。在所有情况下，颗粒的大部分表面积被至少一个外相所占据，而聚合物粘合剂颗粒内部被至少一个内相所占据。多级聚合物颗粒外相的重量为颗粒总重量的 5% (重量) - 95% (重量)。多级聚合物颗粒的每一级有不同的 T_g 常常是理想的。若需要，这些多级聚合物颗粒的每一级可以有不同的 GPC 重均分子量，如美国专利 4916171 公开的多级聚合物颗粒组合物。

可通过常规乳液聚合方法来制备多级聚合物颗粒，其中以连续方式形成组成不同的至少两级。这种方法通常导致形成至少两种聚合物组成。多级聚合物颗粒的每一级可含有与前面对聚合物颗粒所公开的那些相同的单体、链转移剂、表面活性剂。用来制备这类多级聚合物颗粒的乳液聚合技术在本技术领域是众所周知的并已公开在如美国专利 4325856、4654397 及 4814373 中。

如果单体混合物是水溶性的，则可直接在水中制备水稀释性聚合物或水溶性聚合物形式的聚合物粘合剂，或如最通常的情况那样，聚合溶剂是水混溶性溶剂，如异丙醇、乙二醇单丁醚、丙二醇。在此情况下，水可包含在聚合混合物中或在聚合完成后再加入。这类聚合物可利用前面所述的单体制备。另一制备本发明水溶性聚合物的路线是制备含有足够的丙烯酸或甲基丙烯酸或其它可聚合的酸单体 (通常高于 10%) 的聚合物粘合剂，以使聚合物粘合剂可通过添加氨或其它碱而溶解。这类水溶性聚合物有利地用作与分散的聚合物的共混物。

该聚合物粘合剂可以具有酸官能度，该酸官能度来自单体混合物中含有 0.3% - 20%，优选 0.8% - 10%，更优选 1% - 3% 的下列酸单

体，所有百分比都是以聚合物粘合剂固体总重量为准的重量百分比。这样的酸官能度来自在单体混合物中包含至少一种单烯属不饱和羧酸，如丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸、丁烯酸、乌头酸、 α -苯基丙烯酸、马来酸、马来酸酐、富马酸、乙烯基苯甲酸，烯属不饱和二元羧酸的半酯、烯属不饱和二元羧酸的半酰胺以及它们的各种混合物。其它适用的酸单体包括一种或多种衣康酸单甲酯、富马酸单甲酯、富马酸单丁酯、丙烯酰氨基丙烷磺酸盐、乙烯基磺酸钠、2-丙烯酰氨基-2-甲基丙烷磺酸、磷酸2-甲基丙烯酰氧乙基酯以及(甲基)丙烯酸二氧磷基乙酯。单烯属不饱和羧酸是优选的，且更优选丙烯酸，甲基丙烯酸以及它们的混合物。

本发明路标漆组合物的共混物还包括0.25% - 10%，优选0.4% - 5%，更优选0.6% - 2.5%的具有至少一个酸和至少一个胺官能度的多官能胺聚合物，所有百分比都是以共混物的固体总重量为准的重量百分比。水溶性多官能胺聚合物是优选的。多官能胺聚合物的GPC重均分子量在10000 - 500000范围之内，优选在20000 - 300000范围之内，更优选在30000 - 200000范围之内。如果多官能胺聚合物的GPC重均分子量超过上限，制得的路标漆组合物的贮存稳定性将丧失，如果重均分子量低于下限，则制得的路标漆组合物的指触干时间将增加而超过可使用的限度。

多官能胺聚合物是由含有80% - 98%，优选85% - 96%，更优选88% - 95%的至少一种含胺单体与20% - 2%，优选15% - 4%，更优选12% - 5%的至少一种含酸单体的单体混合物共聚合而成的，所有重量百分比都是以多官能胺聚合物固体总重量计。

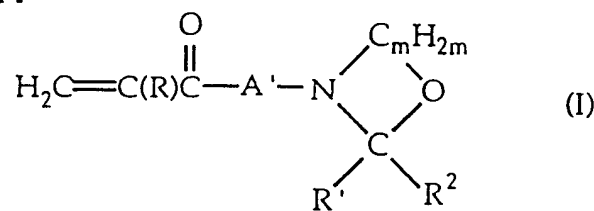
适用于制备多官能胺聚合物的酸单体与前述那些酸单体相同。单烯属不饱和羧酸是优选的，且更优选丙烯酸、甲基丙烯酸以及它们的混合物。

某些适用的含胺单体包括 α ， β -不饱和羧酸的烷氨基烷基酯，如丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸、丁烯酸、乌头酸、 α -苯基丙烯酸、马来酸、马来酸酐、富马酸、乙烯基苯甲酸的烷氨基烷基酯；烯属不饱和二元羧酸的半酯和烯属不饱和二元羧酸的半酰胺的烷氨基烷基酯以及它们

的各种混合物。 α , β -不饱和羧酸的烷氧基烷基酯是优选的。更优选的 α , β -不饱和羧酸的烷氧基烷基酯包括(甲基)丙烯酸二甲氧基乙酯、(甲基)丙烯酸 β -氧基乙酯、(甲基)丙烯酸叔丁基氧基乙酯、(甲基)丙烯酸二丙氧基乙酯、(甲基)丙烯酸甲氧基乙酯、(甲基)丙烯酸N-甲基-N-羟乙基氧基乙酯、(甲基)丙烯酸N-(单正丁基)-4-氧基丁酯、甲基丙烯酰氧基乙氧基乙胺以及它们的各种混合物。甲基丙烯酸二甲氧基乙酯是最优选的。

其它适用的含胺单体包括不饱和酸如丙烯酸和甲基丙烯酸的烷氧基烷基酰胺。其中某些实例包括N- β -氧基乙基(甲基)丙烯酰胺、N-单甲基氧基乙基(甲基)丙烯酰胺、二甲氧基丙基(甲基)丙烯酰胺以及它们的混合物; 氧基烷基乙烯基醚或硫醚, 如 β -氧基乙基乙烯基醚或硫醚、N-单甲基- β -氧基乙基乙烯基醚或硫醚、N-单丁基- β -氧基乙基乙烯基醚或硫醚、N-单甲基-3-氧基丙基乙烯基醚或硫醚以及它们的各种混合物; 乙烯基吡啶, 如2-乙烯基吡啶, 3-乙烯基吡啶、2-乙基-5-乙烯基吡啶以及它们的各种混合物; N-丙烯酰氧烷基-噁唑烷; N-丙烯酰氧烷基四氢-1, 3-噁嗪; 以及它们的各种混合物。

N-丙烯酰氧烷基-噁唑烷和N-丙烯酰氧烷基四氢-1, 3-噁嗪及其中“烷基”键被烷氧基烷基和聚(烷氧基烷基)代替的相应组分都可用式I来包括:



式中R是氢或 CH_3 ;

m是2-3的整数;

R^1 , 不与 R^2 直接相连时, 选自氢、苯基、苄基和(C_1 - C_{12})烷基;

R^2 , 不与 R^1 直接相连时, 选自氢和(C_1 - C_4)烷基;

R^1 与 R^2 , 直接相连时, 与式(I)环中相连碳原子一起形成5-6员碳环, 即 R^1 与 R^2 当连接在一起时, 是选自五亚甲基及四亚甲基; 以及

A' 是 $\text{O}(\text{C}_m\text{H}_{2m})-$ 或 $(\text{O}-\text{亚烷基})_n$, 其中 $(\text{O}-\text{亚烷基})_n$ 是聚

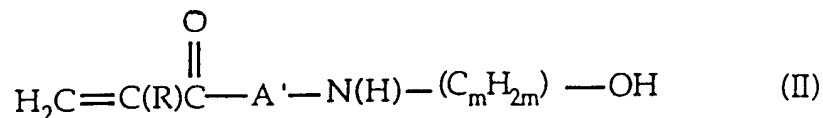
(氧化烯) 基团, 其 GPC 数均分子量为 88 - 348, 且其中单个亚烷基是相同的或是不同的, 是亚乙基或亚丙基。

式 I 化合物公开在美国专利 3037006 和 3502627 中。

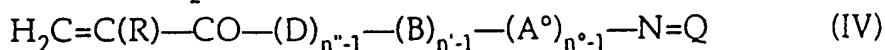
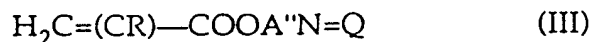
式 I 化合物的某些优选实例包括:

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 - 丙基噁唑烷; N - 2 - (2 - 丙烯酰氧基乙氧基) 乙基 - 噁唑烷; N - 2 - (2 - 甲基丙烯酰氧基乙氧基) 乙基 - 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; 2 - 异丙烯基 - 2 - 噁唑啉。

式 I 化合物可在各种条件下水解成仲胺。水解产生具有式 II 的产物:

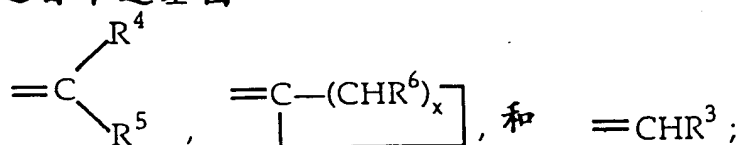


经水解容易产生胺的单体的聚合物也适用于制备多官能胺聚合物。这类单体的实例是丙烯酰氧基 - 酮亚胺和丙烯酰氧基 - 醛亚胺, 如下式 III 如式 IV 的那些:



式中 R 是 H 或 CH₃;

Q 选自下述基团



R⁶ 是 H 或在一个 CHR₆ 单元中可以是 CH₃;

R⁵ 选自 (C₁ - C₁₂) 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、环己基及 ($C_1 - C_4$) 烷氧基苯基;

A'' 是 ($C_1 - C_{12}$) 亚烷基;

A° 、 B 和 D 是相同的或不同的式 $-OCH(R^7) - CH(R^7) -$ 的氧化烯基团, 其中 R^7 是 H 、 CH_3 或 C_2H_5 ;

x 是 4 - 5 的整数;

n° 是 1 - 200 的整数;

n' 是 1 - 200 的整数; 和

n'' 是 1 - 200 的整数, $n^\circ - 1$ 、 $n' - 1$ 和 $n'' - 1$ 的总和为 2 - 200;

式 III 和式 IV 化合物的某些优选实例包括:

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 β - (亚苳基氨基) 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 - 甲基丙烯酰氧基乙氧基) 乙胺;

N - (亚苳基) 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;
以及

N - (亚苳基) - 2 - (2 - 丙烯酰氧基乙氧基) 乙胺。

式 III 和式 IV 化合物在酸性、中性或碱性水性介质中水解产生相应的伯胺或其盐, 其中式中 $-N=Q$ 基团成为 $-NH_2$ 和 $O=Q$ 。式 III 和式 IV 化合物公开在美国专利 3037969 和 3497485 中, 其中公开的任何单体化合物都可以采用。

还有另一类多官能胺聚合物包括二元胺与具有乙酰乙酰氧基的聚合物的反应产物, 如甲基丙烯酸乙酰乙酰氧基乙酯与 (甲基) 丙烯酸的聚合物和二氨基乙基丙胺反应可得到同时含酸和胺官能度的多官能胺聚

合物。

另一方面，水解多官能胺聚合物可以引入酸官能度。例如，聚（甲基丙烯酸二甲氨基乙酯）的部分水解会形成同时含胺和羧酸官能度的聚合物。任何在水解时能产生酸官能度的由胺单体得到的聚合物都适用于本方法。由甲基丙烯酸二甲氨基乙酯、甲基丙烯酸叔丁基氨基乙酯、甲基丙烯酸哌啶烷基乙酯及本文所述的其它含胺单体得到的多官能胺聚合物都适于经水解来产生酸官能度。多官能胺聚合物可在酸性、中性或碱性介质中进行水解。

由包括至少一种 α ， β -不饱和羧酸如丙烯酸，甲基丙烯酸的烷氨基烷基酯和至少一种单烯属不饱和羧酸如丙烯酸、甲基丙烯酸及其混合物的单体混合物聚合得到的多官能胺聚合物是更优选的。

将聚合物粘合剂的水性可挥发介质的pH值提高到7.5 - 11，优选9.5 - 10.5，可使所有多官能胺聚合物基本上维持在脱质子状态。这就是说多官能胺聚合物中所有胺官能基团基本处于脱质子状态。添加碱，如氨；碱金属氢氧化物如氢氧化钠；吗啉及低级烷基胺，如2-甲氨基乙醇、2-二甲氨基乙醇、N-甲基吗啉和乙二胺，可提高水性可挥发介质的pH值。挥发性碱，如氨，或挥发性碱和非挥发性碱如氢氧化钠的混合物是优选的。具体说氨是最优选的。由于多官能胺聚合物中胺官能基团的脱质子，所有胺官能基团基本上不带电荷，即中性的，因此保持了路标漆组合物的稳定性。

一般，在中性，碱性或酸性的水性介质中（根据所需要的具体聚合物而定）通过溶液聚合可制得多官能胺聚合物，如美国专利4119600所介绍的。多官能胺聚合物包括具有至多80%（重量）的一种或多种烯属不饱和单体，如丙烯酸甲酯、丙烯酰胺及甲基丙烯酰胺的共聚物。少量相对不溶性共聚单体也可用来制备水溶性多官能胺聚合物。不溶性聚合物可含较大量的这些共聚单体。这类共聚单体包括如丙烯酸与（ $C_1 - C_{18}$ ）醇的酯、甲基丙烯酸与（ $C_1 - C_{18}$ ）醇，尤其是（ $C_1 - C_4$ ）链烷醇的酯；苯乙烯、乙烯基甲苯、醋酸乙烯酯、氯乙烯、1,1-二氯乙烯、取代苯乙烯、丁二烯、取代丁二烯、乙烯；及丙烯酸或甲基丙烯酸的腈类和酰胺类。用于制备多官能胺聚合物的具体共聚单体取决于用于

制备该共聚物的含胺单体的比例。

使具有高羧酸官能度的共聚物与乙烯亚胺 (ethylene imine) 或丙烯亚胺 (propylene imine) 反应也可制备多官能胺聚合物。适当调整化学计量比, 可制成具有所需胺和酸官能度的多官能胺聚合物, 丙烯亚胺是优选的。

当聚合物粘合剂是聚合物颗粒的分散体时, 路标漆组合物含 30% - 70%, 优选 35% - 65% 在水性可挥发介质中的共混物; 当聚合物粘合剂是加溶的聚合物时, 路标漆组合物含 25% - 50%, 优选 30% - 40% 在水性可挥发介质中的共混物, 所有百分比都是以路标漆组合物总重量为准的重量百分比。

根据需求和路标漆组合物的预期用途, 可向组合物中添加辅助成分。这些辅助成分包括 (但不限于) 增稠剂; 流变改性剂; 染料; 螯合剂; 生物杀伤剂; 分散剂; 颜料, 如二氧化钛、有机颜料、炭黑; 增量剂, 如碳酸钙、滑石、白土、二氧化硅及硅酸盐; 填料, 如玻璃或聚合物微球、石英及砂; 防冻剂; 增塑剂; 粘结增进剂; 聚结剂; 润湿剂; 蜡; 表面活性剂; 滑移添加剂; 交联剂; 消泡剂; 着色剂; 防腐剂; 冷冻/融化防护剂; 腐蚀抑制剂; 碱溶性或水溶性聚合物。

本发明还涉及在道路表面上涂敷和形成路标漆标志的方法。该方法的第一步是在道路表面涂敷一层上述水性路标漆组合物。可用本领域已知方法, 例如由空压罐 (air pressurized tank) 供给路标漆组合物的装在卡车上的喷枪或由无空气泵, 将组合物喷在道路表面上而涂敷该层涂料组合物。如果需要, 也可用漆刷或漆辊以手工涂敷路标漆组合物。水性路标漆组合物的涂层厚度一般为 300 微米至 3000 微米之间, 优选在 350 微米至 1000 微米之间。

本发明方法的第二步是使涂层干燥以在路面上形成路标。在干燥期间, 路标漆组合物中水性可挥发介质从涂于路面的涂层挥发。水性可挥发介质的挥发速率取决于路标漆组合物涂层所处的环境条件, 也取决于涂在路面上的涂层厚度。根据 ASTM D711 - 89 的评价, 要注意的是大气湿度越高, 本发明组合物涂层的不粘漆时间越长。

如果需要, 本发明方法可包括在本发明路标漆组合物涂层仍然湿时

在其上撒玻璃珠，以确保玻璃珠粘附在路面上所涂的层上。位于路标表面上的玻璃珠能起反光体作用。如果不用玻璃珠，在晚间和下雨气候条件下就难看清路标。因此，几乎所有路标都是珠粒状的，即以每升 0.72 - 2.9 公斤或更高比率将玻璃珠撒在涂层顶面上并粗糙地粘固在顶面上，以提供路标在夜间和雨天的能见度。可用本技术领域已知方法，如喷撒由气流夹带和输送的玻璃珠并使玻璃珠落在本发明路标漆组合物湿涂层的顶面上或通过由位于涂层上方的贮存料斗以所需速率撒下玻璃珠而使玻璃珠撒落在涂层上。落在涂层上的玻璃珠量取决于玻璃珠的大小、折射率及表面处理状况。专供路标用的典型玻璃珠已在由 American Association of State Highway and Transportation Officials Washington D.C. 开发的 AASHTO Designation M247 - 81 (1993) 中作了说明。玻璃珠可任选在路标漆组合物用于路面之前与它预先混合。

如果需要，本发明路标漆组合物的湿涂层可与凝结剂接触，凝结剂包括弱酸，如乙酸或柠檬酸水溶液，其浓度范围为 10% - 30%，更优选 20%。也可使用较强酸如稀释到浓度为 5 - 15%，优选 10% 的盐酸或硫酸。柠檬酸是优选的。可采用本领域任何一种已知的常规方法，例如将凝结剂喷于涂层上而施加凝结剂。据认为（但不确信）当凝结剂与涂层相接触时，使涂层中存在的聚合物粘结剂凝结，从而提高了涂层的干燥速度。喷在涂层上的凝结剂量取决于涂层中聚合物粘合剂的量，也取决于路标漆组合物中所用聚合物粘合剂的类型。喷在涂料组合物涂层上的凝结剂的重量百分数取决于酸的类型、其浓度及实施凝结步骤所采用的喷洒设备类型。凝结剂如浓度为 20% 的柠檬酸，以 0.6% - 2%，优选 1%（均为基于一层涂料组合物总重量的重量百分数）的比率添加是较合适的。

本发明路标漆组合物除适用于上述沥青和混凝土表面外，也适于用作金属和木材基材表面上的外涂层。

试验方法

下面实施例中所报告的数据是采用下列试验方法得到的：

指触干时间

将路标漆组合物涂敷在 10 厘米 × 30 厘米玻璃试验板上以在其上形

成路标漆组合物涂层。涂层厚度控制在约 320 微米。然后将试验板迅速放入试验箱中（由 Victor Associates, Inc., Hatboro, Pennsylvania 提供）并保持所需相对湿度为 85 % - 90 %。试验箱装有合格的湿度计和合格的湿度指示器，它们都被固定在试验箱后壁的中部，以保证测量的均匀性。试验板放入试验箱内之前，在试验箱底部的盘子内充以 2 厘米深的水，然后关闭所有气孔和箱门，将试验箱放置过夜使箱内达到平衡。过夜平衡后，试验箱内相对湿度达到 100 %。通过小心地打开和关闭各个气孔，将箱内相对湿度调至所需的相对湿度。每隔 5 分钟短时打开试验箱门一次，用干净的手指尖轻轻接触湿的漆膜。当漆膜干燥到可轻轻接触时，从试验箱取出试验板并按 ASTM 井 D711 通过用路标漆干燥轮在湿膜上滚动测定指触干时间。将路标漆不再粘附到试验轮的胶圈上的时间点定义为指触干时间的终点。如前所述，指触干时间少于 20 分钟可认为是合乎要求的。

贮存稳定性

按照 ASTM 标准方法井 D562 采用 Thomas Stormer[®] VI - 9730 - G60 型粘度计（Paul N. Gardner Company, Inc., Pompano Beach, Florida 提供）测定路标漆组合物试样的稠度。然后将路标漆组合物试样放在密闭的 1/4 升容器中并贮存在温度为 60 °C 的密闭循环加热炉中 10 天。然后从炉中取出容器并冷却至室温保持一天。打开容器，在机械混合机中混合 3 分钟，然后立即按上述 ASTM 试验方法井 D562 再测定稠度。如果以 Krebs 单位（KU）量度的路标漆组合物的稠度较其在加热炉内贮存前的稠度增加不超过 10KU 的话，则贮存的路标漆组合物评为通过了贮存稳定性试验。

实施例 1

阴离子稳定的胶乳聚合物的制备

借助搅拌在氮气氛和 80 °C 下向 5 升含 713 克去离子水（DI 水）的反应器中添加 14 克月桂基硫酸钠（28 % 活性成分）、112 克下表 1 中所列的单体混合物、6.8 克溶解在 40 克 DI 水中的碳酸钠及 5 克溶解在 20 克 DI 水中的过硫酸钠。其余的单体乳液 No.1 和 2 克过硫酸钠溶解在 90 克 DI 水中的溶液在 3 小时内逐渐添加到反应器的反应混合物中。在聚

合的终点,冷却到 60℃后加入 8.1 克七水合硫酸亚铁水溶液 (0.15%)、1.6 克叔丁基过氧化氢 (70%活性成分) 在 18 克 DI 水中的溶液和 0.6 克甲醛次硫酸钠二水合物在 36 克 DI 水中的溶液。反应混合物用氢氧化铵中和、随后添加 5.3 克甲醛溶液 (37%活性成分)。成品的固体含量为 51.7% (重量) (以总重量计), Brookfield 粘度为 300 厘泊 (采用 Brookfield LVTD 型粘度计, 2 号转子, 每分钟 60 转), 粒度为 156 纳米, pH 值为 9.8。

表 1

	<u>克</u>
DI 水	810
月桂基硫酸钠(28%活性成分)	14
丙烯酸丁酯	886.4
甲基丙烯酸甲酯	1032.2
甲基丙烯酸	25.2

实施例 2

甲基丙烯酸二甲氨基乙酯均聚物的制备

借助搅拌在氮气氛和 75℃下向 2 升含 590 克 DI 水的反应器中添加 17.5 克乙酸、用 7.5 克 DI 水稀释的 2.4 克七水合硫酸亚铁水溶液 (0.15%) 和用 8 克 DI 水稀释的 2.1 克乙二胺四乙酸四钠水溶液 (1%)。其后,将 200 克甲基丙烯酸二甲氨基乙酯与含 4.2 克叔丁基过氧化氢、25.5 克 DI 水稀释的 0.3 克乙酸及溶于 27.5 克 DI 水中的 2.5 克甲醛次硫酸钠二水合物的料一起于 2 小时内添加到反应器反应混合物中,同时反应温度保持在 75℃。在单体和催化剂料加毕时,向反应混合物中添加由 0.52 克叔丁基过氧化氢和 0.14 克甲醛次硫酸钠二水合物组成的氧化还原对。成品的固体含量为 29.8% (重量) (以产物的总重量计)。Brookfield 粘度为 40 厘泊 (采用 Brookfield LVTD 型粘度计, 2 号转子, 每分钟 60 转), pH 值为 7.9。

实施例 3

甲基丙烯酸二甲氨基乙酯 (90%) / 甲基丙烯酸 (10%) 共聚物的制备

借助搅拌在氮气氛和 75 ℃ 下向 2 升含 414 克 DI 水的反应器中添加 15.6 克乙酸、用 6 克 DI 水稀释的 2.4 克七水合硫酸亚铁水溶液 (0.15%) 及用 6 克 DI 水稀释的 2.1 克乙二胺四乙酸四钠水溶液 (1%)。将由 180 克甲基丙烯酸二甲氨基乙酯和 20 克甲基丙烯酸组成的单体混合物与 4.2 克叔丁基过氧化氢、用 25.5 克 DI 水稀释的 0.3 克乙酸和溶于 27.5 克 DI 水中的 2.5 克甲醛次硫酸钠二水合物的料一起于 2 小时内添加到反应器中, 反应温度保持在 75 ℃。在单体和催化剂料加毕时, 向反应混合物中添加由 0.52 克叔丁基过氧化氢和 0.14 克甲醛次硫酸钠二水合物组成的氧化还原对。添加浓氢氧化铵使混合物的 pH 值提高到 9.0。成品的固体含量为 29.8% (重量) (以产物总重量计), Brookfield 粘度为 3200 厘泊 (采用 Brookfield LVTD 型粘度计, 4 号转子, 每分钟 60 转)。

对照实施例 4 和实施例 5

路标漆组合物的制备

将实施例 2 的多官能胺聚合物加到实施例 1 的聚合物粘合剂中以制备对照实施例 4 的路标漆组合物; 将实施例 3 的多官能胺聚合物加到实施例 1 的聚合物粘合剂中以制备实施例 5 的路标漆组合物, 实施例 5 是本发明的路标漆组合物。将下表 2 中各成分也依所示顺序加入, 以制备各着色的路标漆组合物 (对照实施例 4 和实施例 5)。

表 2

添加量 (每 0.6 升的克数)

	对照实施例 4	实施例 5
实施例 1 的胶乳聚合物	267.0	267.0
水	11.7	16.3
氨	4.2	3.2
实施例 2 的聚胺	8.4	—
实施例 3 的聚胺	—	5.8
分散剂 ¹	2.6	2.6
表面活性剂 ²	1.7	1.7
消泡剂 ³	1.3	1.3
白色颜料 ⁴	60.0	60.0

增量剂⁵ 456.4 456.4

将上述成分混合 10 分钟使颜料和增量剂均匀分散。通过连续混合依所示顺序加入下表 3 中的各成分。

表 3
添加量 (每 0.6 升的克数)

	对照实施例 4	实施例 5
甲醇	18.0	18.0
聚结剂 ⁶	13.8	13.8
消泡剂 ³	2.0	2.0
水	6.3	10.3

除另有说明者外，使用如下市售组分：

¹Talmol[®] 901 分散剂，聚电解质的铵盐，由 Rohm and Haas Company, Philadelphia, Pennsylvania 提供，@30 % (基于固体)。

²Surfynol[®] CT - 136 表面活性剂，炔属表面活性剂，由 Air Products and Chemicals Inc., Allentown, Pennsylvania 提供。

³Drew[®] L - 493 消泡剂，由 Drew Chemical Company, Boonton, New Jersey 提供。

⁴Ti Pure[®] R-900 二氧化钛，由 E.I. du Pont de Nemours & Company, Wilmington, Delaware 提供。

⁵Omyacarb[®] 5，研磨的天然碳酸钙，ASTM D1199 评价为 GC 型，II 级，数均粒度为 5.5 微米，最大吸油值为 10，由 Omya Inc., Proctor, Vermont 提供。

⁶Texnol[®] 酯醇，由 Eastman Chemicals, Kingsport, Tennessee 提供。

指触干时间和贮存稳定性评价

将对照实施例 4、对照实施例 6 (称为 Dura-Line 2000[™] 路标漆的常规水性路标漆，由 Morton International Inc., Chicago, Illinois 提供，其固体含量高于 80 % (重量)，不含胺官能度) 及实施例 5 的路标漆组合物涂布在玻璃试验板上形成厚度约为 320 微米的湿膜，并按上述方法评价其指触干时间和贮存稳定性。试验结果列于下表 4：

表 4

路标漆性能	对照实施例 4	实施例 5	对照实施例 6
指触干时间(分钟)	40	10	20
贮存稳定性	通过	通过	未通过
贮存前 KU	83	88	102
贮存后 KU (10 天,60 ℃)	93	88	141

KU 是 Krebs 粘度单位。

由表 4 可见, 含由胺单体和酸单体共聚得到的多官能胺聚合物的实施例 5 的指触干时间明显地低于含多胺均聚物(无酸官能度)的对照实施例 4 和不含多胺聚合物的对照实施例 6。对照实施例 4 满足贮存稳定性试验的要求, 而实施例 5 明显超过贮存稳定试验的要求, 无劣化。与此相反, 对照实施例 6 未能通过贮存稳定性试验。因此, 从表 4 可以看到, 本申请人已经意想不到地发现, 本发明路标漆组合物中的多官能胺聚合物中存在酸官能度不仅明显地改进了指触干时间, 而且也提高了贮存稳定性。