



# (12) 发明专利



(10) 授权公告号 CN 102307916 B

(45) 授权公告日 2014. 04. 09

(21) 申请号 200980156173. X

(22) 申请日 2009. 11. 23

(30) 优先权数据

61/122, 050 2008. 12. 12 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2011. 08. 05

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2009/065445 2009. 11. 23

(87) PCT国际申请的公布数据

W02010/068396 EN 2010. 06. 17

(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

(72) 发明人 J. 弗约里卡 D. 马洛特基

R. 韦弗斯

(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

11105

代理人 吴培善

(51) Int. Cl.

C08F 255/00 (2006. 01)

C08F 255/02 (2006. 01)

C08F 285/00 (2006. 01)

C08F 289/00 (2006. 01)

C09D 151/00 (2006. 01)

C09D 151/06 (2006. 01)

C09D 151/08 (2006. 01)

(56) 对比文件

US 5073578 A, 1991. 12. 17,

CN 1608151 A, 2005. 04. 20,

EP 1938710 A1, 2008. 07. 02,

US 415590 A, 1976. 03. 23,

EP 0393480 A1, 1990. 10. 24,

WO 9514063 A1, 1995. 05. 26,

US 5708093 A, 1998. 01. 13,

WO 0244290 A2, 2002. 06. 06,

审查员 谭磊

权利要求书4页 说明书16页

## (54) 发明名称

涂料组合物、生产涂料组合物的方法、涂覆制品、和形成这些制品的方法

## (57) 摘要

本发明提供涂料组合物、制备涂料组合物的方法、涂覆制品、和形成这些制品的方法。根据本发明的涂料组合物包括分散体,该分散体包括:(a) 包括基础聚合物的芯;(b) 至少部分包围所述芯的壳,其中所述壳包括极性聚合物稳定剂;和(c) 至少部分嵌入在所述壳中的一种或多种疏水粒状填料。制备根据本发明的涂料组合物的方法包括以下步骤:(1) 选择基础聚合物;(2) 选择极性聚合物稳定剂;(3) 选择一种或多种疏水粒状填料;(4) 熔体共混所述基础聚合物,所述极性聚合物稳定剂、和所述一种或多种疏水粒状填料;(4) 使所述熔体共混的基础聚合物、极性聚合物稳定剂和一种或多种疏水粒状填料与水和任选地在中和剂存在下接触;(5) 从而形成所述分散体,包括:(a) 包括所述基础聚合物的芯;(b) 至少部分包围所述芯的壳,其中所述壳包括所述极性聚

合物稳定剂;和(c) 所述至少部分嵌入在所述壳中的一种或多种疏水粒状填料。根据本发明的涂覆制品包括:包括纤维素基础材料的基材;和在所述基材的至少一个表面上的分散体,其中所述分散体包括:(a) 包括基础聚合物的芯;(b) 至少部分包围所述芯的壳,其中所述壳包括极性聚合物稳定剂;和(c) 至少部分嵌入在所述壳中的一种或多种疏水粒状填料。制备根据本发明的涂覆制品的方法包括以下步骤:(1) 提供包括纤维素基础材料的基材;(2) 提供包括分散体的涂料组合物,该分散体包括:(a) 包括基础聚合物的芯;(b) 至少部分包围所述芯的壳,其中所述壳包括极性聚合物稳定剂;和(c) 至少部分嵌入在所述壳中的一种或多种疏水粒状填料;(3) 将所述涂料组合物施涂于所述基材的至少一个表面;和(4) 从而制备所述涂覆制品。

1. 一种涂料组合物,包括:

分散体,包括:

包括基础聚合物的芯,其中所述基础聚合物是选自基于乙烯的聚合物、基于丙烯的聚合物、及其组合的热塑性聚合物;

至少部分包围所述芯的壳,其中所述壳包括极性聚合物稳定剂,其中所述极性聚合物稳定剂选自乙烯-丙烯酸共聚物、乙烯甲基丙烯酸甲酯共聚物、乙烯丙烯酸丁酯共聚物、及其组合;和

至少部分嵌入在所述壳中的至少一种或多种疏水粒状填料;

其中所述分散体包含 20 至 90 重量 % 的基础聚合物和 10 至 50 重量 % 的极性聚合物稳定剂,基于所述分散体的总固体重量;

其中所述分散体包含 1 至 50 重量 % 的一种或多种疏水粒状填料,基于所述分散体的总固体重量。

2. 权利要求 1 的组合物,其中所述基础聚合物和极性聚合物稳定剂是相同类型的聚合物材料,条件是所述两种聚合物材料各自具有不同的酸值。

3. 权利要求 1 的组合物,其中所述一种或多种疏水粒状填料选自无机物质、有机物质、及其组合。

4. 权利要求 3 的组合物,其中所述无机物质选自氢氧化铝、霰石、硫酸钡、方解石、硫酸钙、白云石、氢氧化镁、碳酸镁、菱镁矿、磨细碳酸钙、沉淀的碳酸钙、二氧化钛、缎光白、氧化锌、二氧化硅、三水合氧化铝、云母、滑石、粘土、煅烧粘土、硅藻土、六方碳钙石、及其组合。

5. 权利要求 4 的组合物,其中二氧化钛为金红石和 / 或锐钛矿。

6. 权利要求 1 的组合物,其中一种或多种疏水粒状填料的粒度直径为 5nm 至 1  $\mu$ m。

7. 权利要求 1 的组合物,其中将所述极性聚合物稳定剂中和 50% 至 90%。

8. 权利要求 1 的组合物,其中所述分散体的粘度小于 5,000cP。

9. 权利要求 1 的组合物,其中所述分散体的固体平均粒度分布为 0.2 至 2  $\mu$ m,且该分散体的 pH 为 8 至 12。

10. 权利要求 1 的组合物,其中所述分散体包括一种或多种消泡剂、一种或多种润湿剂、一种或多种抗菌剂、一种或多种交联剂、一种或多种流变学改性剂、一种或多种辅助稳定剂、一种或多种抗粘连剂、一种或多种着色剂、和一种或多种另外的填料。

11. 一种涂覆制品,包括:

基材;和

在所述基材的至少一个表面上的分散体,其中所述分散体包括:

包括基础聚合物的芯,其中所述基础聚合物是选自基于乙烯的聚合物、基于丙烯的聚合物、及其组合的热塑性聚合物;

至少部分包围所述芯的壳,其中所述壳包括极性聚合物稳定剂,其中所述极性聚合物稳定剂选自乙烯-丙烯酸共聚物、乙烯甲基丙烯酸甲酯共聚物、乙烯丙烯酸丁酯共聚物、及其组合;和

至少部分嵌入在所述壳中的一种或多种疏水粒状填料;

其中所述分散体包含 20 至 90 重量 % 的基础聚合物和 10 至 50 重量 % 的极性聚合物稳定剂,基于所述分散体的总固体重量;

其中所述分散体包含 1 至 50 重量 % 的一种或多种疏水粒状填料,基于所述分散体的总固体重量。

12. 权利要求 11 的涂覆制品,其中所述基础聚合物和极性聚合物稳定剂是相同类型的聚合物材料,条件是所述两种聚合物材料各自具有不同的酸值。

13. 权利要求 11 的涂覆制品,其中所述一种或多种疏水粒状填料选自无机物质、有机物质、及其组合。

14. 权利要求 13 的涂覆制品,其中所述无机物质选自氢氧化铝、霰石、硫酸钡、方解石、硫酸钙、白云石、氢氧化镁、碳酸镁、菱镁矿、磨细碳酸钙、沉淀的碳酸钙、二氧化钛、缎光白、氧化锌、二氧化硅、三水合氧化铝、云母、滑石、粘土、煅烧粘土、硅藻土、六方碳钙石、及其组合。

15. 权利要求 14 的涂覆制品,其中二氧化钛为金红石和 / 或锐钛矿。

16. 权利要求 11 的涂覆制品,其中一种或多种疏水粒状填料的粒度直径为 5nm 至 1  $\mu$ m。

17. 权利要求 11 的涂覆制品,其中将所述极性聚合物稳定剂中和 50% 至 90%。

18. 权利要求 11 的涂覆制品,其中所述分散体的粘度小于 5,000cP。

19. 权利要求 11 的涂覆制品,其中所述分散体的固体平均粒度分布为 0.2 至 2  $\mu$ m,且该分散体的 pH 为 8 至 12。

20. 权利要求 11 的涂覆制品,其中所述分散体包括一种或多种消泡剂、一种或多种润湿剂、一种或多种抗菌剂、一种或多种交联剂、一种或多种流变学改性剂、一种或多种辅助稳定剂、一种或多种抗粘连剂、一种或多种着色剂、和一种或多种另外的填料。

21. 一种生产涂料组合物的方法,包括以下步骤:

选择基础聚合物,其中所述基础聚合物是选自基于乙烯的聚合物、基于丙烯的聚合物、及其组合的热塑性聚合物;

选择极性聚合物稳定剂,其中所述极性聚合物稳定剂选自乙烯-丙烯酸共聚物、乙烯甲基丙烯酸甲酯共聚物、乙烯丙烯酸丁酯共聚物、及其组合;

选择一种或多种疏水粒状填料;

熔体共混所述基础聚合物、所述极性聚合物稳定剂、和所述一种或多种疏水粒状填料;

在水存在下和任选地在中和剂存在下熔体捏合所述熔体共混的基础聚合物、极性聚合物稳定剂和一种或多种疏水粒状填料;

从而形成所述分散体,包括:

包括所述基础聚合物的芯;

至少部分包围所述芯的壳,其中所述壳包括所述极性聚合物稳定剂;和

所述至少部分嵌入在所述壳中的一种或多种疏水粒状填料;

其中所述分散体包含 20 至 90 重量 % 的基础聚合物和 10 至 50 重量 % 的极性聚合物稳定剂,基于所述分散体的总固体重量;

其中所述分散体包含 1 至 50 重量 % 的一种或多种疏水粒状填料,基于所述分散体的总固体重量。

22. 权利要求 21 的方法,其中所述基础聚合物和极性聚合物稳定剂是相同类型的聚合

物材料,条件是所述两种聚合物材料各自具有不同的酸值。

23. 权利要求 21 的方法,其中所述一种或多种疏水粒状填料选自无机物质、有机物质、及其组合。

24. 权利要求 23 的方法,其中所述无机物质选自氢氧化铝、霰石、硫酸钡、方解石、硫酸钙、白云石、氢氧化镁、碳酸镁、菱镁矿、磨细碳酸钙、沉淀的碳酸钙、二氧化钛、缎光白、氧化锌、二氧化硅、三水合氧化铝、云母、滑石、粘土、煅烧粘土、硅藻土、六方碳钙石、及其组合。

25. 权利要求 24 的方法,其中二氧化钛为金红石和 / 或锐钛矿。

26. 权利要求 21 的方法,其中一种或多种疏水粒状填料的粒度直径为 5nm 至 1  $\mu$ m。

27. 权利要求 21 的方法,其中将所述极性聚合物稳定剂中和 50% 至 90%。

28. 权利要求 21 的方法,其中所述分散体的粘度小于 5,000cP。

29. 权利要求 21 的方法,其中所述分散体的固体平均粒度分布为 0.2 至 2  $\mu$ m,且该分散体的 pH 为 8 至 12。

30. 权利要求 21 的方法,其中所述分散体包括一种或多种消泡剂、一种或多种润湿剂、一种或多种抗菌剂、一种或多种交联剂、一种或多种流变学改性剂、一种或多种辅助稳定剂、一种或多种抗粘连剂、一种或多种着色剂、和一种或多种另外的填料。

31. 一种制备涂覆制品的方法,包括以下步骤:

提供包括纤维素基础材料的基材;

提供包括分散体的涂料组合物,该分散体包括:

包括基础聚合物的芯,其中所述基础聚合物是选自基于乙烯的聚合物、基于丙烯的聚合物、及其组合的热塑性聚合物;

至少部分包围所述芯的壳,其中所述壳包括极性聚合物稳定剂,其中所述极性聚合物稳定剂选自乙烯-丙烯酸共聚物、乙烯甲基丙烯酸甲酯共聚物、乙烯丙烯酸丁酯共聚物、及其组合;和

至少部分嵌入在所述壳中的一种或多种疏水粒状填料;

将所述涂料组合物施涂于所述基材的至少一个表面;和

从而制备所述涂覆制品;

其中所述分散体包含 20 至 90 重量%的基础聚合物和 10 至 50 重量%的极性聚合物稳定剂,基于所述分散体的总固体重量;

其中所述分散体包含 1 至 50 重量%的一种或多种疏水粒状填料,基于所述分散体的总固体重量。

32. 权利要求 31 的方法,其中所述基础聚合物和极性聚合物稳定剂是相同类型的聚合物材料,条件是所述两种聚合物材料各自具有不同的酸值。

33. 权利要求 31 的方法,其中所述一种或多种疏水粒状填料选自无机物质、有机物质、及其组合。

34. 权利要求 33 的方法,其中所述无机物质选自氢氧化铝、霰石、硫酸钡、方解石、硫酸钙、白云石、氢氧化镁、碳酸镁、菱镁矿、磨细碳酸钙、沉淀的碳酸钙、二氧化钛、缎光白、氧化锌、二氧化硅、三水合氧化铝、云母、滑石、粘土、煅烧粘土、硅藻土、六方碳钙石、及其组合。

35. 权利要求 34 的方法,其中二氧化钛为金红石和 / 或锐钛矿。

36. 权利要求 31 的方法,其中一种或多种疏水粒状填料的粒度直径为 5nm 至 1  $\mu$ m。

37. 权利要求 31 的方法,其中所述极性聚合物稳定剂中和为 50% 至 90%。
38. 权利要求 31 的方法,其中所述分散体的粘度小于 5,000cP。
39. 权利要求 31 的方法,其中所述分散体的固体平均粒度分布为 0.2 至 2  $\mu\text{m}$ ,且该分散体的 pH 为 8 至 12。
40. 权利要求 31 的方法,其中所述分散体包括一种或多种消泡剂、一种或多种润湿剂、一种或多种抗菌剂、一种或多种交联剂、一种或多种流变学改性剂、一种或多种辅助稳定剂、一种或多种抗粘连剂、一种或多种着色剂、和一种或多种另外的填料。

## 涂料组合物、生产涂料组合物的方法、涂覆制品、和形成这些制品的方法

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请是非临时申请,要求2008年12月12日提交的题为“COATING COMPOSITION, A PROCESS OF PRODUCING A COATING COMPOSITION, A COATED ARTICLE, AND A METHOD OF FORMING SUCH ARTICLES”的美国临时专利申请61/122,050的优先权,其教导通过参考并入本申请,在下文如同全文复制。

### 技术领域

[0003] 本发明涉及涂料组合物、生产涂料组合物的方法、涂覆制品、和形成这些制品的方法。

### 背景技术

[0004] 聚合物材料作为隔离应用的涂料组合物的用途通常是已知的。例如,这样的聚合物涂料组合物可以提供对油脂、油、水和/或蒸气的隔离。可替换地,这样的聚合物涂料组合物可以提供改善的结构完整性和强度。

[0005] 尽管在开发新型涂料组合物投入了研究努力,但是仍然需要下述涂料组合物,该组合物具有改善的隔离性质例如吸水性、水蒸气透过性、和氧透过性而同时保持耐油和油脂性。

### 发明内容

[0006] 本发明提供涂料组合物、制备涂料组合物的方法、涂覆制品、和形成这些制品的方法。

[0007] 在一种实施方式中,本发明提供包括分散体的涂料组合物,该分散体包括:(a) 包括基础聚合物的芯;(b) 至少部分包围所述芯的壳,其中所述壳包括极性聚合物稳定剂;和(c) 至少部分嵌入在所述壳中的一种或多种疏水粒状填料。

[0008] 在可替换的实施方式中,本发明进一步提供制备涂料组合物的方法,包括以下步骤:(1) 选择基础聚合物;(2) 选择极性聚合物稳定剂;(3) 选择一种或多种疏水粒状填料;(4) 熔体共混所述基础聚合物、所述极性聚合物稳定剂、和所述一种或多种疏水粒状填料;(4) 在水存在下和任选地在中和剂存在下熔体捏合所述熔体共混的基础聚合物、极性聚合物稳定剂和一种或多种疏水粒状填料;(5) 从而形成所述分散体,包括:(a) 包括所述基础聚合物的芯;(b) 至少部分包围所述芯的壳,其中所述壳包括所述极性聚合物稳定剂;和(c) 所述至少部分嵌入在所述壳中的一种或多种疏水粒状填料。

[0009] 在另一种可替换的实施方式中,本发明进一步提供涂覆制品,包括:基材;和在所述基材的至少一个表面上的分散体,其中所述分散体包括:(a) 包括基础聚合物的芯;(b) 至少部分包围所述芯的壳,其中所述壳包括极性聚合物稳定剂;和(c) 至少部分嵌入在所述壳中的一种或多种疏水粒状填料。

[0010] 在另一种可替换的实施方式中,本发明进一步提供制备涂覆制品的方法,包括以下步骤:(1) 提供包括纤维素基础材料的基材(2) 提供包括分散体的涂料组合物,该分散体包括:(a) 包括基础聚合物的芯;(b) 至少部分包围所述芯的壳,其中所述壳包括极性聚合物稳定剂;和(c) 至少部分嵌入在所述壳中的一种或多种疏水粒状填料;(3) 将所述涂料组合物施涂于所述基材的至少一个表面;和(4) 从而制备所述涂覆制品。

[0011] 在可替换的实施方式中,本发明提供根据前述任一实施方式中的涂料组合物、生产涂料组合物的方法、由该涂料组合物制备的涂覆制品、和制备这样的涂覆制品的方法,所不同的是基础聚合物是热塑性聚合物,选自基于乙烯的聚合物、基于丙烯的聚合物、及其组合。

[0012] 在可替换的实施方式中,本发明提供根据前述任一实施方式中的涂料组合物、生产涂料组合物的方法、由该涂料组合物制备的涂覆制品、和制备这样的涂覆制品的方法,所不同的是分散体包含 0 至 90 重量%的基础聚合物,基于分散体的总固体重量。

[0013] 在可替换的实施方式中,本发明提供根据前述任一实施方式中的涂料组合物、生产涂料组合物的方法、由该涂料组合物制备的涂覆制品、和制备这样的涂覆制品的方法,所不同的是分散体包含 10 至 50 重量%的极性聚合物稳定剂,基于分散体的总固体重量。

[0014] 在可替换的实施方式中,本发明提供根据前述任一实施方式中的涂料组合物、生产涂料组合物的方法、由该涂料组合物制备的涂覆制品、和制备这样的涂覆制品的方法,所不同的是基础聚合物和极性聚合物稳定剂是相同类型的聚合物材料,条件是两种聚合物材料各自具有不同的酸值。

[0015] 在可替换的实施方式中,本发明提供根据前述任一实施方式中的涂料组合物、生产涂料组合物的方法、由该涂料组合物制备的涂覆制品、和制备这样的涂覆制品的方法,所不同的是所述一种或多种疏水粒状填料选自无机物质、有机物质、及其组合。

[0016] 在可替换的实施方式中,本发明提供根据前述任一实施方式中的涂料组合物、生产涂料组合物的方法、由该涂料组合物制备的涂覆制品、和制备这样的涂覆制品的方法,所不同的是无机物质选自氢氧化铝、霰石、硫酸钡、方解石、硫酸钙、白云石、氢氧化镁、碳酸镁、菱镁矿、磨细碳酸钙、沉淀的碳酸钙、二氧化钛(例如,金红石和/或锐钛矿)、缎光白、氧化锌、二氧化硅、三水合氧化铝、云母、滑石、粘土、煅烧粘土、硅藻土、六方碳钙石、及其组合。

[0017] 在可替换的实施方式中,本发明提供根据前述任一实施方式中的涂料组合物、生产涂料组合物的方法、由该涂料组合物制备的涂覆制品、和制备这样的涂覆制品的方法,所不同的是所述一种或多种疏水粒状填料的粒度直径为 5nm 至 1  $\mu$ m。

[0018] 在可替换的实施方式中,本发明提供根据前述任一实施方式中的涂料组合物、生产涂料组合物的方法、由该涂料组合物制备的涂覆制品、和制备这样的涂覆制品的方法,所不同的是所述一种或多种疏水粒状填料的粒度直径为 5nm 至 500nm。

[0019] 在可替换的实施方式中,本发明提供根据前述任一实施方式中的涂料组合物、生产涂料组合物的方法、由该涂料组合物制备的涂覆制品、和制备这样的涂覆制品的方法,所不同的是所述一种或多种疏水粒状填料的粒度直径为 5nm 至 200nm。

[0020] 在可替换的实施方式中,本发明提供根据前述任一实施方式中的涂料组合物、生产涂料组合物的方法、由该涂料组合物制备的涂覆制品、和制备这样的涂覆制品的方法,所

不同的是分散体包含 1 至 50 重量%的一种或多种疏水粒状填料,基于分散体的总固体重量。

[0021] 在可替换的实施方式中,本发明提供根据前述任一实施方式中的涂料组合物、生产涂料组合物的方法、由该涂料组合物制备的涂覆制品、和制备这样的涂覆制品的方法,所不同的是极性聚合物稳定剂选自乙烯-丙烯酸(EAA)共聚物、乙烯甲基丙烯酸甲酯(EMMA)共聚物、乙烯丙烯酸丁酯(EBA)共聚物、及其组合。

[0022] 在可替换的实施方式中,本发明提供根据前述任一实施方式中的涂料组合物、生产涂料组合物的方法、由该涂料组合物制备的涂覆制品、和制备这样的涂覆制品的方法,所不同的是将极性聚合物稳定剂中和 50%至 90%。

[0023] 在可替换的实施方式中,本发明提供根据前述任一实施方式中的涂料组合物、生产涂料组合物的方法、由该涂料组合物制备的涂覆制品、和制备这样的涂覆制品的方法,所不同的是将极性聚合物稳定剂中和 55%至 85%。

[0024] 在可替换的实施方式中,本发明提供根据前述任一实施方式中的涂料组合物、生产涂料组合物的方法、由该涂料组合物制备的涂覆制品、和制备这样的涂覆制品的方法,所不同的是分散体的粘度小于 5,000cP。

[0025] 在可替换的实施方式中,本发明提供根据前述任一实施方式中的涂料组合物、生产涂料组合物的方法、由该涂料组合物制备的涂覆制品、和制备这样的涂覆制品的方法,所不同的是分散体的粘度小于 500cP。

[0026] 在可替换的实施方式中,本发明提供根据前述任一实施方式中的涂料组合物、生产涂料组合物的方法、由该涂料组合物制备的涂覆制品、和制备这样的涂覆制品的方法,所不同的是分散体的粘度小于 100cP。

[0027] 在可替换的实施方式中,本发明提供根据前述任一实施方式中的涂料组合物、生产涂料组合物的方法、由该涂料组合物制备的涂覆制品、和制备这样的涂覆制品的方法,所不同的是分散体的粘度小于 50cP。

[0028] 在可替换的实施方式中,本发明提供根据前述任一实施方式中的涂料组合物、生产涂料组合物的方法、由该涂料组合物制备的涂覆制品、和制备这样的涂覆制品的方法,所不同的是分散体的 pH 为 8 至 12。

[0029] 在可替换的实施方式中,本发明提供根据前述任一实施方式中的涂料组合物、生产涂料组合物的方法、由该涂料组合物制备的涂覆制品、和制备这样的涂覆制品的方法,所不同的是分散体的 pH 为 8.5 至 10。

[0030] 在可替换的实施方式中,本发明提供根据前述任一实施方式中的涂料组合物、生产涂料组合物的方法、由该涂料组合物制备的涂覆制品、和制备这样的涂覆制品的方法,所不同的是分散体的固体平均粒度直径为 0.2 至 2  $\mu\text{m}$ 。

[0031] 在可替换的实施方式中,本发明提供根据前述任一实施方式中的涂料组合物、生产涂料组合物的方法、由该涂料组合物制备的涂覆制品、和制备这样的涂覆制品的方法,所不同的是分散体包含 40 至 55 体积%的液体介质,基于分散体的总体积。

[0032] 在可替换的实施方式中,本发明提供根据前述任一实施方式中的涂料组合物、生产涂料组合物的方法、由该涂料组合物制备的涂覆制品、和制备这样的涂覆制品的方法,所不同的是液体介质是水。



[0033] 在可替换的实施方式中,本发明提供根据前述任一实施方式中的涂料组合物、生产涂料组合物的方法、由该涂料组合物制备的涂覆制品、和制备这样的涂覆制品的方法,所不同的是分散体包括一种或多种消泡剂、一种或多种润湿剂、一种或多种抗菌剂、一种或多种交联剂、一种或多种流变学改性剂、一种或多种辅助稳定剂、一种或多种抗粘连剂、一种或多种着色剂、和一种或多种另外的填料;但是条件是加入这样的另外的组分不会不利地影响本发明的涂料组合物。

### 具体实施方式

[0034] 本发明提供涂料组合物、制备涂料组合物的方法、涂覆制品、和形成这样的制品的方法。

[0035] 根据本发明的涂料组合物包括分散体,所述分散体包括:(a) 包括基础聚合物的芯;(b) 至少部分包围所述芯的壳,其中所述壳包括极性聚合物稳定剂;和(c) 至少部分嵌入在所述壳中的一种或多种疏水粒状填料。根据本发明的分散体的固体平均粒度直径为 0.2 至 2  $\mu\text{m}$ 。

#### [0036] 基础聚合物

[0037] 本发明的分散体包含 20 至 95 重量%的一种或多种基础聚合物,基于分散体的固体内容物的总重量。本申请包括并公开了 20 至 95wt%的所有单个数值和子范围;例如,重量百分比可以为 20、25、30、35、40、或 45wt%的下限值至 70、80、90、或 95wt%的上限值。例如,分散体可以包含 25 至 95wt%的一种或多种基础聚合物,或在可替换的实施方式中包含 35 至 90wt%的一种或多种基础聚合物,或在可替换的实施方式中包含 45 至 80 重量% wt%的一种或多种基础聚合物,基于分散体的固体内容物的总重量。分散体包含至少一种或多种基础聚合物。基础聚合物可以,例如,选自热塑性材料、和热固性材料。所述一种或多种基础聚合物包括一种或多种基于烯烃的聚合物、一种或多种基于丙烯酸类的聚合物、一种或多种基于聚酯的聚合物、一种或多种固体环氧聚合物、一种或多种热塑性聚氨酯聚合物、一种或多种基于苯乙烯类的聚合物、及其组合。

[0038] 热塑性材料的实例包括但不限于,  $\alpha$ -烯烃的均聚物和共聚物(包括弹性体),所述  $\alpha$ -烯烃例如乙烯、丙烯、1-丁烯、3-甲基-1-丁烯、4-甲基-1-戊烯、3-甲基-1-戊烯、1-庚烯、1-己烯、1-辛烯、1-癸烯、和 1-十二碳烯,其中典型的  $\alpha$ -烯烃的均聚物和共聚物(包括弹性体)的实例包括聚乙烯、聚丙烯、聚-1-丁烯、聚-3-甲基-1-丁烯、聚-3-甲基-1-戊烯、聚-4-甲基-1-戊烯、乙烯-丙烯共聚物、乙烯-1-丁烯共聚物、和丙烯-1-丁烯共聚物; $\alpha$ -烯烃与共轭或非共轭二烯的共聚物(包括弹性体),其中典型的所述共聚物(包括弹性体)的实例包括乙烯-丁二烯共聚物和乙烯-乙叉降冰片烯共聚物;和聚烯烃(包括弹性体),例如两种或更多种  $\alpha$ -烯烃与共轭或非共轭二烯的共聚物,其中典型的所述共聚物(包括弹性体)的实例包括乙烯-丙烯-丁二烯共聚物、乙烯-丙烯-二环戊二烯共聚物、乙烯-丙烯-1,5-己二烯共聚物、和乙烯-丙烯-乙叉降冰片烯共聚物;乙烯-乙烯基化合物共聚物,例如乙烯-乙酸乙烯基酯共聚物、乙烯-乙烯醇共聚物、乙烯-氯乙烯共聚物、乙烯丙烯酸共聚物或乙烯-(甲基)丙烯酸共聚物、和乙烯-(甲基)丙烯酸酯共聚物;苯乙烯类共聚物(包括弹性体),例如聚苯乙烯、ABS、丙烯腈-苯乙烯共聚物、 $\alpha$ -甲基苯乙烯-苯乙烯共聚物、苯乙烯乙烯醇共聚物、苯乙烯丙烯酸酯共聚物(如苯乙烯丙烯酸

甲酯共聚物、苯乙烯丙烯酸丁酯共聚物、苯乙烯甲基丙烯酸丁酯共聚物)、和苯乙烯丁二烯共聚物和交联的苯乙烯聚合物;和苯乙烯嵌段共聚物(包括弹性体),例如苯乙烯-丁二烯共聚物及其水合物、和苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯三嵌段共聚物;聚乙烯基化合物,例如聚氯乙烯、聚偏二氯乙烯、氯乙烯-偏二氯乙烯共聚物、聚丙烯酸甲酯、和聚甲基丙烯酸甲酯;聚酰胺,例如尼龙 6、尼龙 6,6、和尼龙 12;热塑性聚酯,例如聚对苯二甲酸乙二醇酯和聚对苯二甲酸丁二醇酯;聚碳酸酯、聚苯醚等;和玻璃状的基于烃的树脂,包括聚-二环戊二烯聚合物及其有关聚合物(共聚物、三元共聚物);饱和的单烯烃,例如乙酸乙烯基酯、丙酸乙基酯、叔羧酸乙基酯、和丁酸乙基酯等;乙基酯,例如一元羧酸的酯,包括丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸异丁酯、丙烯酸 2-乙基己基酯、丙烯酸十二烷基酯、丙烯酸正辛酯、丙烯酸苯基酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、和甲基丙烯酸丁酯等;丙烯腈、甲基丙烯腈、丙烯酰胺、其混合物;通过开环复分解和交叉复分解聚合反应等制得的树脂。这些树脂可以单独使用或以两种或更多种的组合使用。

[0039] 作为基础聚合物适宜的(甲基)丙烯酸酯的实例包括丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸己酯、丙烯酸 2-乙基己基酯、丙烯酸辛酯和丙烯酸异辛酯、丙烯酸正癸酯、丙烯酸异癸酯、丙烯酸叔丁酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸己酯、甲基丙烯酸异丁酯、甲基丙烯酸异丙酯以及丙烯酸 2-羟基乙基酯和丙烯酰胺。优选的(甲基)丙烯酸酯是丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸 2-乙基己基酯、丙烯酸辛酯、丙烯酸异辛酯、甲基丙烯酸甲酯和甲基丙烯酸丁酯。其它适宜的单体包括丙烯酸低级烷基酯和甲基丙烯酸低级烷基酯,包括丙烯酸酯单体和甲基丙烯酸酯单体:丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸叔丁酯、丙烯酸 2-乙基己基酯、丙烯酸癸酯、丙烯酸异冰片酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸正丙酯、甲基丙烯酸异丙酯、甲基丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸异丁酯、甲基丙烯酸仲丁酯、甲基丙烯酸环己基酯、甲基丙烯酸异癸酯、甲基丙烯酸异冰片酯、甲基丙烯酸叔丁基氨基乙基酯、甲基丙烯酸十八烷基酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯、甲基丙烯酸二环戊烯基酯、甲基丙烯酸苯酯。

[0040] 在选择的实施方式中,基础聚合物包括聚烯烃,该聚烯烃选自乙烯- $\alpha$ -烯烃共聚物、和丙烯- $\alpha$ -烯烃共聚物。特别地,在选择的实施方式中,基础聚合物包括一种或多种非极性聚烯烃。

[0041] 在特定的实施方式中,可以使用聚烯烃例如聚丙烯、聚乙烯,其共聚物,及其共混物,以及乙烯-丙烯-二烯三元共聚物。在一些实施方式中,优选的烯烃类聚合物包括均聚物,如颁发给 Elston 的美国专利 3,645,992 中所描述;高密度聚乙烯(HDPE),如颁发给 Anderson 的美国专利 4,076,698 中所描述;非均匀支化的线型低密度聚乙烯(LLDPE);非均匀支化的超低线密度聚乙烯(ULDPE);乙烯/ $\alpha$ -烯烃的均匀支化线型共聚物;乙烯/ $\alpha$ -烯烃的均匀支化的基本线型聚合物,其可以通过,例如,美国专利 5,272,236 和 5,278,272 中公开的方法制备,其公开内容通过参考并入本申请;和高压自由基聚合的乙烯聚合物及共聚物,如低密度聚乙烯(LDPE)或乙烯乙酸乙基酯聚合物(EVA)。

[0042] 在一种实施方式中,基础聚合物是基于丙烯的共聚物或互聚物。在一些特定的实施方式中,丙烯/乙烯共聚物或互聚物的特征在于,具有基本上全同立构的丙烯序列。术语“基本上全同立构的丙烯序列”及类似术语表示该序列具有全同立构的三元组(triad)(mm),该三元组通过  $^{13}\text{C}$  NMR 测量为大于约 0.85,优选为大于约 0.90,更优选为大于约 0.92

并且最优选为大于约 0.93。全同立构的三元组是本领域熟知的并且在,例如,美国专利 5,504,172 和 W000/01745 中有所描述,其指以通过  $^{13}\text{C}$  NMR 谱所确定的共聚物分子链中的三元组单元计的全同立构序列。这样的基于丙烯的共聚物进一步详细描述于美国专利 6,960,635 和 6,525,157,通过参考并入本申请。这样的丙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚物可以商业名称 VERSIFY<sup>TM</sup> 购自 The Dow Chemical Company,或以商业名称 VISTAMAXX<sup>TM</sup> 购自 ExxonMobil Chemical Company。

[0043] 在其它特定的实施方式中,基础聚合物可以是基于乙烯乙酸乙烯基酯 (EVA) 的聚合物。在其它实施方式中,基础聚合物可以是基于乙烯-丙烯酸甲酯 (EMA) 的聚合物。在其它特定的实施方式中,乙烯- $\alpha$ -烯烃共聚物可以是乙烯-丁烯、乙烯-己烯、或乙烯-辛烯的共聚物或互聚物。在其它特定的实施方式中,丙烯- $\alpha$ -烯烃共聚物可以是丙烯-乙烯或丙烯-乙烯-丁烯的共聚物或互聚物。

[0044] 在某些实施方式中,基础聚合物可以是丙烯-乙烯共聚物或互聚物,该共聚物或互聚物的乙烯含量为 5 至 20 重量%且熔体流动速率 (230°C,以 2.16kg 的重量) 为 0.5 至 300g/10min。在其它实施方式中,丙烯-乙烯共聚物或互聚物的乙烯含量可以为 9 至 12 重量%且熔体流动速率 (230°C,以 2.16kg 的重量) 可以为 1 至 100g/10min。

[0045] 在其它实施方式中,基础聚合物的结晶度可以小于 50%。在优选的实施方式中,基础聚合物的结晶度可以为 5 至 35%。在更优选的实施方式中,该结晶度可以为 7 至 20%。

[0046] 在某些其它实施方式中,基础聚合物是半结晶聚合物并且熔点可以小于 110°C。在优选的实施方式中,熔点可以为 25 至 100°C。在更优选的实施方式中,熔点可以为 40 至 85°C。

[0047] 在其它选择的实施方式中,烯烃嵌段共聚物,例如,乙烯多嵌段共聚物,如描述于美国专利申请 11/376,835 中的那些可以用作基础聚合物。这样的烯烃嵌段共聚物可以是具有以下性质的乙烯/ $\alpha$ -烯烃互聚物:

[0048] (a) 1.7 ~ 3.5 的  $M_w/M_n$ 、至少一个以摄氏温度计的熔点  $T_m$ 、和以克/立方厘米计的密度  $d$ ,其中  $T_m$  和  $d$  的数值符合以下关系:

[0049]  $T_m > -2002.9 + 4538.5(d) - 2422.2(d)^2$ ; 或

[0050] (b) 1.7 ~ 3.5 的  $M_w/M_n$ , 并且其特征在于以 J/g 计的熔解热  $\Delta H$ 、和以摄氏温度计的  $\Delta$  量  $\Delta T$  (定义为最高的 DSC 峰和最高的 CRYSTAF 峰之间的温度差),其中  $\Delta T$  和  $\Delta H$  的数值具有以下关系:

[0051]  $\Delta T > -0.1299(\Delta H) + 62.81$ ,  $\Delta H$  大于 0 并最高为 130J/g,

[0052]  $\Delta T \geq 48^\circ\text{C}$ ,  $\Delta H$  大于 130J/g,

[0053] 其中所述 CRYSTAF 峰使用至少 5% 的累积聚合物确定,以及如果小于 5% 的聚合物具有可识别的 CRYSTAF 峰,则 CRYSTAF 温度为 30°C; 或

[0054] (c) 特征在于,用乙烯/ $\alpha$ -烯烃互聚物的压塑膜测量的在 300% 应变和 1 个循环时的弹性回复率  $Re$ ,以百分率计,以及具有密度  $d$ ,以克/立方厘米计,其中当所述乙烯/ $\alpha$ -烯烃互聚物基本不含交联相时,所述  $Re$  和  $d$  的数值满足以下关系:

[0055]  $Re > 1481 - 1629(d)$ ; 或

[0056] (d) 当使用 TREF 分级时在 40°C 和 130°C 之间洗脱的分子级分,其特征在于所述级分的共聚单体摩尔含量比与之相当的无规乙烯互聚物在相同温度之间洗脱的级分的共聚

单体摩尔含量高至少 5%，其中所述与之相当的无规乙烯互聚物具有相同的共聚单体、并且其熔体指数、密度、和共聚单体摩尔含量（基于整个聚合物）与所述乙烯/ $\alpha$ -烯烃互聚物的这些性质相差  $\pm 10\%$  以内；或

[0057] (e)  $25^\circ\text{C}$  的储能模量  $G'$  ( $25^\circ\text{C}$ )、和  $100^\circ\text{C}$  的储能模量  $G'$  ( $100^\circ\text{C}$ )，其中  $G'$  ( $25^\circ\text{C}$ ) 与  $G'$  ( $100^\circ\text{C}$ ) 的比率为 1 : 1 至 9 : 1。

[0058] 乙烯/ $\alpha$ -烯烃互聚物也可以具有：

[0059] (a) 当使用 TREF 分级时在  $40^\circ\text{C} \sim 130^\circ\text{C}$  洗脱的分子级分，其特征在于所述分子级分的嵌段指数为至少 0.5 且至多约 1，以及分子量分布  $M_w/M_n$  大于约 1.3；或

[0060] (b) 平均嵌段指数大于 0 且至多约 1.0，以及分子量分布  $M_w/M_n$  大于约 1.3。

[0061] 在某些实施方式中，基础聚合物包括具有作为共聚单体或接枝单体的极性基团的极性聚合物。在示例性的实施方式中，基础聚合物包括一种或多种具有作为共聚单体或接枝单体的极性基团的极性聚烯烃。示例性的极性聚烯烃包括但不限于乙烯-丙烯酸 (EAA) 共聚物和乙烯-甲基丙烯酸共聚物，例如以商标 PRIMACOR™ 可商购自 The Dow Chemical Company 的那些，以 NUCREL™ 可商购自 E. I. DuPont de Nemours 的那些，和以 ESCOR™ 可商购自 ExxonMobil Chemical Company 的那些，所述极性聚烯烃描述于美国专利 4,599,392、4,988,781、和 5,938,437，所述文献各自全部通过参考并入本申请。其它示例性的基础聚合物包括但不限于乙烯丙烯酸乙酯 (EEA) 共聚物、乙烯甲基丙烯酸甲酯 (EMMA) 共聚物、和乙烯丙烯酸丁酯 (EBA) 共聚物。

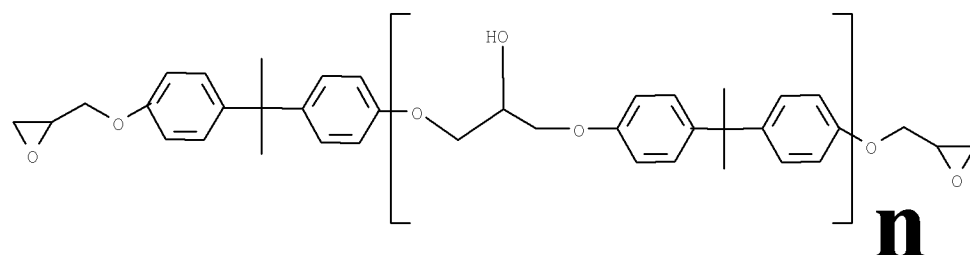
[0062] 在一种实施方式中，基础聚合物包括极性聚烯烃，选自乙烯-丙烯酸 (EAA) 共聚物、乙烯-甲基丙烯酸共聚物、及其组合；稳定剂包括极性聚烯烃，选自乙烯-丙烯酸 (EAA) 共聚物、乙烯-甲基丙烯酸共聚物、及其组合；然而，条件是基础聚合物的酸值比稳定剂的酸值低。

[0063] 在某些实施方式中，基础聚合物可以，例如，包括环氧树脂。环氧树脂表示每分子具有一个或多个连位环氧基团的组分，即，每分子具有至少一个 1,2-环氧基团的组分。通常，这样的化合物是饱和或不饱和的脂族、脂环族、芳族或杂环化合物，该化合物具有至少一个 1,2-环氧基团。如果期望，这样的化合物可以由一个或多个非干扰性取代基（如卤素原子、羟基基团、醚基团、低级烷基等）取代。

[0064] 说明性的环氧树脂描述于 H. E. Lee 和 K. Neville 的由 McGraw-Hill, New York 在 1967 年出版的 Handbook of Epoxy Resins 以及美国专利 4,066,628 中，其通过参考并入本申请。

[0065] 可以用于本发明实践的特别有用的化合物是具有下式的环氧树脂：

[0066]



[0067] 其中  $n$  的平均值为 0 或更多。

[0068] 用于本发明的环氧树脂可以包括，例如，多元酚和多元醇的缩水甘油聚醚。作为

本发明的说明,可以用于本发明的已知环氧树脂的实例包括,例如,以下物质的二缩水甘油醚:间苯二酚、邻苯二酚、对苯二酚、双酚、双酚 A、双酚 AP (1,1-双(4-羟基苯基)-1-苯基乙烷)、双酚 F、双酚 K、四溴双酚 A、苯酚-甲醛酚醛清漆树脂、烷基取代的苯酚-甲醛树脂、苯酚-羟基苯甲醛树脂、甲酚-羟基苯甲醛树脂、二环戊二烯-苯酚树脂、二环戊二烯取代的苯酚树脂、四甲基双酚、四甲基-四溴双酚、四甲基三溴双酚、四氯双酚 A、及其任何组合。

[0069] 特别用于本发明的二环氧化物的实例包括 2,2-双(4-羟基苯基)丙烷(通常称为双酚 A)的二缩水甘油醚和 2,2-双(3,5-二溴-4-羟基苯基)丙烷(通常称为四溴双酚 A)的二缩水甘油醚。任何两种或更多种多环氧化物的混合物也可以用于本发明的实践。

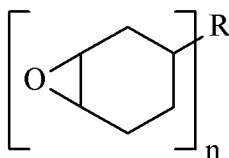
[0070] 可以用于本发明实践的其它二环氧化物包括二元酚的二缩水甘油醚,如描述于美国专利 5,246,751;5,115,075;5,089,588;4,480,082 和 4,438,254 的那些,所有的前述文献通过参考并入本申请,或二羧酸的二缩水甘油酯,如描述于美国专利 5,171,820 的那些。其它适宜的二环氧化物包括例如,基于  $\alpha\omega$ -二缩水甘油基氧异丙叉-双酚的环氧树脂(商业上称为 D.E.R.® 300 和 600 系列的环氧树脂,为 Dow Chemical Company, Midland, Michigan 的产品)。

[0071] 可以用于本发明实践的环氧树脂也包括通过二元酚的二缩水甘油醚与二元酚的反应或通过二元酚与表氯醇的反应制备的环氧树脂(也称作“太妃(taffy)树脂”)。

[0072] 示例性的环氧树脂包括,例如,以下物质的二缩水甘油醚:双酚 A;4,4'-磺酰联苯酚;4,4'-氧联苯酚;4,4'-二羟基二苯甲酮;间苯二酚;对苯二酚;9,9'-双(4-羟基苯基)芴;4,4'-二羟基联苯或 4,4'-二羟基- $\alpha$ -甲基茈以及二羧酸的二缩水甘油酯。

[0073] 可以用于本发明实践的其它有用的环氧化物化合物是脂环族环氧化物。脂环族环氧化物由饱和碳环组成,该饱和碳环包含键接于碳环中两个连位原子的环氧的氧原子,例如由以下通式所说明:

[0074]



[0075] 其中 R 是烃基团,其任选地包括一个或多个杂原子(如,不受限制地为 Cl、Br、和 S)、或与碳原子形成稳定键的原子或原子的基团(如,不受限制地为 Si、P 和 B),其中 n 大于或等于 1。

[0076] 脂环族环氧化物可以是单环氧化物、二环氧化物、多环氧化物、或那些的混合物。例如,描述于美国专利 3,686,359 的任何脂环族环氧化物可以用于本发明,其通过参考并入本申请。作为说明,可以用于本发明的脂环族环氧化物包括,例如,(3,4-环氧环己基-甲基)-3,4-环氧-环己烷羧酸酯、己二酸双-(3,4-环氧环己基)酯、乙烯基环己烯一氧化物、及其混合物

[0077] 在某些实施方式中,基础聚合物包括热塑性聚氨酯聚合物。这样的热塑性聚氨酯聚合物通常是已知的,并且进一步描述于,例如,国际公开 2008/057878,该文献中描述热塑性聚氨酯聚合物的范围通过参考并入本申请。

[0078] 本领域技术人员将了解,以上列出的实例是非全面的示例性的基础聚合物的列出实例。应该理解,本发明的范围仅由所附权利要求限定。

**[0079] 聚合物稳定剂**

**[0080]** 分散体还可以包含至少一种或多种聚合物稳定剂,从而促进稳定分散体的形成。本发明的分散体包含 10 至 60 重量%的一种或多种聚合物稳定剂,基于分散体的固体内容物的总重量。本申请包括并公开了 10 至 60wt%的所有单个数值和子范围;例如,重量百分比可以为 10、15、17、或 20wt%的下限值至 33、45、50、55、或 60wt%的上限值。例如,分散体可以包含 10 至 55wt%的一种或多种聚合物稳定剂,或在可替换的实施方式中包含 10 至 50wt%的一种或多种聚合物稳定剂,或在可替换的实施方式中包含 15 至 45 重量%的一种或多种聚合物稳定剂,或在可替换的实施方式中包含 15 至 35wt%的一种或多种聚合物稳定剂,或在可替换的实施方式中包含 20 至 45 重量%的一种或多种聚合物稳定剂,基于分散体的固体内容物的总重量。在某些实施方式中,聚合物稳定剂可以是具有作为共聚单体或接枝单体的极性基团的极性聚合物。在示例性的实施方式中,聚合物稳定剂包括一种或多种具有作为共聚单体或接枝单体的极性基团的极性聚烯烃。示例性的聚合物稳定剂包括但不限于乙烯-丙烯酸(EAA)共聚物和乙烯-甲基丙烯酸共聚物,例如以商标 PRIMACOR™可商购自 The Dow Chemical Company 的那些,以商标 NUCREL™可商购自 E. I. DuPont de Nemours 的那些,和以商标 ESCOR™可商购自 ExxonMobil Chemical Company 的那些,所述聚合物稳定剂描述于美国专利 4,599,392、4,988,781、和 5,938,437,所述文献各自通过参考全部并入本申请。其它示例性的聚合物稳定剂包括但不限于乙烯丙烯酸乙酯(EEA)共聚物、乙烯甲基丙烯酸甲酯(EMMA)共聚物、和乙烯丙烯酸丁酯(EBA)共聚物。本领域普通技术人员将知道,也可以使用多种其它有用的聚合物。

**[0081]** 如果聚合物的极性基团本质上是酸性或碱性的,那么聚合物稳定剂可以使用中和剂部分或全部中和形成相应盐。在某些实施方式中,稳定剂例如 EAA 在摩尔基础上的中和可以为 25 至 200%;或在可替换的实施方式中,稳定剂在摩尔基础上的中和可以为 50 至 110%;或在可替换的实施方式中,稳定剂在摩尔基础上的中和可以为 50 至 90%;或在可替换的实施方式中,稳定剂在摩尔基础上的中和可以为 50 至 75%。例如,对于 EAA,中和剂可以是碱,如氢氧化铵或氢氧化钾。在可替换的实施方式中,对于 EAA,中和剂可以优选为碱,例如氢氧化钾。例如,其它中和剂可以包括氢氧化锂或氢氧化钠。在另一种可替换的实施方式中,中和剂可以是任何胺,如单乙醇胺、或 2-氨基-2-甲基-1-丙醇(AMP)。本领域普通技术人员将知道,对适当的中和剂的选择取决于所配制的特定组合物,并且知道这样的选择是在本领域普通技术人员知识范围之内的。中和聚合物稳定剂所必需的中和剂的量可以通过使用如上文所描述的适当的碱性无机颗粒而得以减少。

**[0082]** 可以用于本发明实践的另外的稳定剂包括但不限于阴离子表面活性剂、或非离子表面活性剂。阴离子表面活性剂的实例包括但不限于磺酸盐、羧酸盐、和磷酸盐。非离子表面活性剂的实例包括但不限于包含环氧乙烷的嵌段共聚物和有机硅表面活性剂。用于本发明实践的另外的稳定剂可以是外部表面活性剂或内部表面活性剂。外部表面活性剂是在分散体制备中不发生化学反应结合进基础聚合物中的表面活性剂。用于本申请的外部表面活性剂的实例包括但不限于十二烷基苯磺酸盐和十二烷基磺酸盐。内部表面活性剂是在分散体制备中会发生化学反应结合进聚合物中的表面活性剂。用于本申请的内部表面活性剂的实例包括 2,2-二羟甲基丙酸及其盐。

**[0083] 疏水粒状填料**

[0084] 分散体包含 1 至 50 重量%的一种或多种疏水粒状填料,基于分散体的固体内容物的总重量。本申请包括并公开了 1 至 50wt%的所有单个数值和子范围;例如,重量百分比可以为 1、3、5、或 10wt%的下限值至 15、25、35、45、或 50wt%的上限值。例如,分散体可以包含 1 至 25 重量%的一种或多种疏水粒状填料,或在可替换的实施方式中包含 1 至 35 重量%的一种或多种疏水粒状填料,或在可替换的实施方式中包含 1 至 40 重量%的一种或多种疏水粒状填料,或在可替换的实施方式中包含 1 至 45 重量%的一种或多种疏水粒状填料,基于分散体的固体内容物的总重量。这样的疏水粒状填料包括但不限于无机颗粒、有机颗粒、及其组合。疏水粒状填料的平均粒度直径可以为 5nm 至 500nm。本申请包括并公开了 5nm 至 500nm 的所有单个数值和子范围;例如,平均粒度直径可以为 5、10、20、30、40、或 50nm 的下限值至 100、100、200、250、300、350、400、450、或 500nm 的上限值。例如,疏水粒状填料的平均粒度直径可以为 5nm 至 400nm,或在可替换的实施方式中为 5nm 至 350nm,或在可替换的实施方式中为 5nm 至 300nm,或在可替换的实施方式中为 5nm 至 250nm,或在可替换的实施方式中为 5nm 至 200nm,或在可替换的实施方式中为 5nm 至 100nm,或在可替换的实施方式中为 5nm 至小于 100nm。

[0085] 用于本发明的无机颗粒可以包括具有不同性质的不同无机颗粒的混合物。用于本发明的无机颗粒优选为碱性的。所述无机颗粒既可以是本身就为碱性的,或可替换地它们也可以通过处理获得表面上的碱性官能团。如果期望使用非碱性无机颗粒,那么优选的是处理非碱性无机颗粒,使得它们显示表面上的碱性基团。这种处理的实例包括使无机颗粒与至少一种可水解的多价金属盐的水溶液接触,然后中和。处理优选地在将脂肪酸或其盐涂覆在无机颗粒上之前进行。用于本发明的无机颗粒包括但不限于至少一种或多种物质,该物质选自氢氧化铝、霰石、硫酸钡、方解石、硫酸钙、白云石、氢氧化镁、碳酸镁、菱镁矿、磨细碳酸钙、沉淀的碳酸钙、二氧化钛(例如,金红石和/或锐钛矿)、缎光白、氧化锌、二氧化硅、三水合氧化铝、云母、滑石、粘土、煅烧粘土、硅藻土、和六方碳钙石或其任何组合。如果该颗粒并非本身为碱性的,那么需要通过任何适宜的方法处理它们,使它们变为碱性的。无机颗粒优选为碳酸钙颗粒、更优选为沉淀的碳酸钙。在可替换的实施方式中,疏水粒状填料可以是无机颗粒,该无机颗粒选自碳酸钙例如沉淀的碳酸钙,硫酸钙例如石膏,硫酸钡,氧化铝,三水合氧化铝(ATH),  $\text{TiO}_2$ , 蒸气沉积二氧化硅,沉淀的二氧化硅,炭黑,人工分层的硅酸盐例如云母或氟云母,天然分层的硅酸盐例如蒙脱石、锂蒙脱石、皂石、或蛭石,纳米粘土例如包含改善插层和片状剥落的改性剂的天然或人工分层的硅酸盐,氢氧化镁,碳酸镁,硼酸锌,和滑石。

[0086] 示例性的有机颗粒包括但不限于基于聚苯乙烯的颜料(或塑性颜料,例如,苯乙烯、苯乙烯丁二烯共聚物)、基于淀粉的颜料等。

[0087] 流体介质

[0088] 分散体还包括流体介质。流体介质可以是任何介质;例如,流体介质可以为水。本发明的分散体包含 40 至 70 体积%的流体介质,基于分散体的总体积。在特定的实施方式中,水含量可以为 25 至 65,或在可替换的实施方式中为 35 至 65,或在可替换的实施方式中为 40 至 55 体积%,或在可替换的实施方式中为 45 至 55 体积%,基于分散体的总体积。分散体的水含量可以优选地受控,使得固体内容物(基础聚合物和稳定剂的总和)为 1 体积%至 74 体积%。在特定的实施方式中,固体范围可以为 10 体积%至 70 体积%。在其它

特定的实施方式中,固体范围为 20 体积%至 60 体积%。在某些其它实施方式中,固体范围为 30 体积%至 55 体积%。

[0089] 涂料组合物的添加剂

[0090] 涂料组合物还可以包括一种或多种填料。这样的填料包括但不限于常规填料,例如碾碎玻璃、碳酸钙、三水合铝、滑石、三氧化铋、飞灰、粘土(例如斑脱土或高岭粘土)、或其它已知填料。

[0091] 涂料组合物的添加剂

[0092] 涂料组合物还可以包括添加剂。示例性的添加剂可以包括但不限于润湿剂、表面活性剂、抗静电剂、消泡剂、抗粘连剂、交联剂、蜡-分散体颜料、蜡、中和剂、增稠剂、增容剂、光亮剂、流变学改性剂、生物灭杀剂、杀真菌剂、和本领域技术人员已知的其它添加剂。

[0093] 应用

[0094] 可以根据本发明的涂料组合物施涂于基材。示例性的适宜的基材包括但不限于片材、无纺材料、织物材料、膜、泡沫体等。这样的基材可以包括基于有机物质的材料、无机材料、及其组合。基材可以,例如,包括基于纤维素的材料、基于天然聚合物的材料、基于合成聚合物的材料、基于金属的材料、基于矿物的材料、及其组合。基材可以是多孔的,例如,多微孔的。可以将涂料组合物通过施涂涂料组合物的常规方法施涂于基材。这样的方法通常是已知的,所述方法包括但不限于喷雾,浸渍,辊涂,刮涂(blade coating),帘涂,印刷技术例如苯胺印刷术和轮转凹版印刷术,上胶印刷(size press),计量上胶印刷(metered size press)制,筛涂(screen coating),棒涂(rod coating),其组合等。涂料组合物可以以任何量施涂于基材。例如,可以将一定量的涂料组合物施涂于基材,该施涂量可以制得具有下述涂层重量的涂覆基材,基于分散体的干燥重量:0.5g/m<sup>2</sup> 基材至 200g/m<sup>2</sup> 基材,0.1g/m<sup>2</sup> 基材至 500g/m<sup>2</sup> 基材,0.5g/m<sup>2</sup> 基材至 100g/m<sup>2</sup> 基材,0.5g/m<sup>2</sup> 基材至 10g/m<sup>2</sup> 基材。在使用涂料组合物涂覆基材之后,可以移除至少一部分的液体介质。施涂于基材之上的分散体可以经任何常规的干燥方法干燥。这样的常规干燥方法包括但不限于空气干燥、对流烘箱干燥、热空气干燥、微波烘箱干燥、和/或红外烘箱干燥。施涂于基材之上的分散体可以在任何温度干燥;例如,其可以在等于或大于基础聚合物的熔点温度的温度干燥;或在可替换的实施方式中,其可以在小于基础聚合物的熔点温度的温度干燥。施涂于基材之上的分散体可以在 60° F(15.5°C) 至 700° F(371°C) 的温度干燥。本申请包括并公开了 60° F(15.5°C) 至 700° F(371°C) 的所有单个数值和子范围;例如,施涂于基材之上的分散体可以在 60° F(15.5°C) 至 500° F(260°C) 的温度干燥,或在可替换的实施方式中,施涂于基材之上的分散体可以在 60° F(15.5°C) 至 450° F(232.2°C) 的温度干燥。将分散体施涂于基材上的温度可以提升至等于或大于基础聚合物的熔点温度的温度,保持小于约 40 分钟的期间。本申请包括并公开了小于约 40 分钟的所有单个数值和子范围;例如,将分散体施涂于基材上的温度可以提升至等于或大于基础聚合物的熔点温度的温度,保持小于约 20 分钟的期间,或在可替换的实施方式中,将分散体施涂于基材上的温度可以提升至等于或大于基础聚合物的熔点温度的温度,保持小于约 10 分钟的期间,或在另一种可替换的实施方式中,将分散体施涂于基材上的温度可以提升至等于或大于基础聚合物的熔点温度的温度,保持 0.1 至 600 秒的期间。在另一种可替换的实施方式中,将分散体施涂于基材上的温度可以提升至小于基础聚合物的熔点温度的温度,保持小于 40 分钟的期间。本申请



包括并公开了小于约 40 分钟的所有单个数值和子范围 ;例如,将分散体施涂于基材上的温度可以提升至小于基础聚合物的熔点温度的温度,保持小于约 20 分钟的期间,或在可替换的实施方式中,将分散体施涂于基材上的温度可以提升至小于基础聚合物的熔点温度的温度,保持小于约 10 分钟的期间,或在另一种可替换的实施方式中,将分散体施涂于基材上的温度可以提升至小于基础聚合物的熔点温度的温度,保持 0.1 至 600 秒的期间。

[0095] 在等于或大于基础聚合物的熔点温度的温度干燥施涂于基材上的分散体促进形成包含其中稳定剂不连续相分散在基础聚合物连续相中的基础聚合物连续相的膜,从而进一步改善隔离性质。

[0096] 最终用途应用

[0097] 根据本发明的涂料组合物可以用作隔离涂料,例如防水涂料、蒸气隔离涂料、油和油脂隔离涂料、及其组合。根据本发明的本发明制品包括食品包装制品,例如宠物食品袋、冷冻食品袋等。

[0098] 形成分散体

[0099] 分散体可以通过本领域技术人员知道的任何数目的方法形成。在一种实施方式中,将一种或多种基础聚合物、一种或多种极性聚合物稳定剂、和一种或多种疏水粒状填料在挤出机中在水和任选的一种或多种中和剂(例如氨水、氢氧化钾、或两者的组合)存在下熔体捏合,形成分散体混配物。在另一种实施方式中,将一种或多种极性聚合物稳定剂和一种或多种疏水粒状填料混配,然后将该混配物在挤出机中在一种或多种基础聚合物、水、和一种或多种中和剂存在下熔体捏合。在一些实施方式中,首先将分散体稀释至包含 1 至 3 重量%的水,然后进一步稀释至包含大于约 25 重量%的水。

[0100] 可以使用本领域已知的任何熔体捏合方法。在一些实施方式中,使用捏合机、BANBURY®混合机、单螺杆挤出机、多螺杆挤出机例如双螺杆挤出机。并不特别限制生产根据本发明的分散体的方法。例如,挤出机,在某些实施方式中为双螺杆挤出机,与背压式调节器、熔体泵、或齿轮泵联用。示例性的实施方式也提供碱容器和原始水容器,所述两者各自包括泵。所需量的碱和原始水分别由碱容器和原始水容器提供。可以使用任何适宜的泵,但是在一些实施方式中使用在 240 巴的压力流量为约 150cc/min 的泵,从而将碱和原始水提供至挤出机。在其它实施方式中,液体注射泵在 200 巴提供 300cc/min 的流量或在 133 巴提供 600cc/min 的流量。在一些实施方式中,在预热器中预加热碱和原始水。

[0101] 可以将一种或多种呈粒料、粉末、或片材形式的基础聚合物从进料器进料到挤出机的入口,其中树脂在该挤出机中熔融或混配。也可以首先将一种或多种极性聚合物稳定剂、和一种或多种疏水粒状填料与一种或多种基础聚合物同时经进料器进料到挤出机中;或在可替换的实施方式中,可以将一种或多种疏水粒状填料混配进一种或多种极性聚合物稳定剂中,然后将该混配物经进料器与一种或多种基础聚合物进料到挤出机中。在一些实施方式中,可以进一步将另外的极性聚合物稳定剂计量到挤出机中。然后将树脂熔体从挤出机的混合和传送区域递送至挤出机的乳化区域,在乳化区域通过入口添加来自水和碱容器的初始量的水和碱。在一些实施方式中,可以向该水流中额外地或者排他地添加另外的表面活性剂。在一些实施方式中,熔体共混的混合物使用来自挤出机的稀释和冷却区域中的水容器入口的另外的水进一步稀释。典型地,将分散体稀释至冷却区域中的水的至少 30wt%。此外,可以将稀释的混合物稀释任何次,直至达到所需的稀释水平。在一些实施方

式中,在熔体已经从挤出机离开之后,不将水添加到双螺杆挤出机中,而是添加到包含树脂熔体的流中。以此种方式,消除了挤出机中积累的蒸气压。

[0102] 实施例

[0103] 下面的实施例说明本发明但不意图限制本发明的范围。

[0104] 本发明分散体 1-2

[0105] 本发明分散体根据以下过程制备。选择如表 I 所示的一种或多种基础聚合物树脂、一种或多种聚合物稳定剂树脂、和一种或多种疏水粒状填料,同时将其进料到双螺杆挤出机中。将 AFFINITY 8200 的粒料和 PRIMACOR5980 的粒料以 85 份 AFFINITY : 15 份 PRIMACOR 5980 的比率物理混合在一起,然后添加到挤出机中,其中使用 Schenck Mechatron 减量固体进料器。在实验过程中挤出机中的压力保持在 300psi。将这些组分在挤出机的混配区域中熔体共混,从而形成熔体共混的混配物。随后,将水和碱计量到挤出机中,使熔体共混的混配物与水在碱的存在下接触。将更多的水计量到挤出机中,从而进一步稀释分散体。本发明分散体的制剂报告于表 I。挤出条件报告于表 II。测试本发明分散体的性质,将这些性质列于表 III。将本发明分散体施涂于基于纤维素的基材,所述基于纤维素的基材是由 Stora Enso Oyj. 提供的克数 (gramage) 为大约 240g/m<sup>2</sup> 的纸板。测试本发明的涂覆基材 1-2 的性质,该性质报告于表 IV。

[0106] 根据下列过程制备对比分散体。选择如表 I 所示的一种或多种基础聚合物树脂、和一种或多种聚合物稳定剂树脂,同时将其进料到双螺杆挤出机中。将这些组分在挤出机的混配区域中熔体共混,从而形成熔体共混的混配物。然后,将水和碱计量到挤出机中,使熔体共混的混配物与水在碱的存在下接触。将更多的水计量到挤出机中,从而进一步稀释分散体。对比分散体的制剂组分报告于表 I。挤出条件如表 II 所示。测试对比分散体的性质,将那些性质列于表 III。将对比分散体施涂于基于纤维素的基材,所述基于纤维素的基材是由 Stora Enso Oyj. 提供的克数 (gramage) 为大约 240g/m<sup>2</sup> 的纸板。测试对比涂覆基材 1-3 的性质,该性质报告于表 IV。

[0107] 表 I

[0108]

|                                                    |      | 本发明分散体 1 | 本发明分散体 2 | 对比分散体 1 | 对比分散体 2 | 对比分散体 3 |
|----------------------------------------------------|------|----------|----------|---------|---------|---------|
| 原料固体含量[%]                                          |      | ---      | ---      | ---     | ---     | ---     |
| 样 品 8.6 wt%                                        |      |          |          |         |         |         |
| CaCO <sub>3</sub> : (AFFINITY 8200/PRIMACOR 5980i  | 47.9 | 100      | ---      | ---     | ---     | ---     |
| 样 品 14.6 wt%                                       |      |          |          |         |         |         |
| CaCO <sub>3</sub> : (Affinity 8200/Primacor 5980i) | 51.0 | ---      | 100      | ---     | ---     | ---     |
| POD 8501[对照 2](Affinity 8200/Primacor 5980i)       | 47.7 | ---      | ---      | 100     | 100     | 100     |
| Setacarb(后加入 CaCO <sub>3</sub> ), 来自 Omya          | 75.0 | ---      | ---      | ---     | 9.4     | 17.1    |
| 制剂固体含量[%]                                          | ---  | 40       | 40       | 40      | 40      | 40      |
| pH 值                                               | ---  | 10.5     | 10.5     | 10.2    | 10.2    | 10.2    |

[0109] 表 II

[0110]

| 样品       | 初始水流动速率 (g/min) | 碱流动速率 (碱为 45 wt% 的 KOH)(g/min) | 聚合物混合物流动速率 (g/min) | CaCO <sub>3</sub> 流动速率 (g/min) | 稀释水流动速率 (g/min) | 机筒温度 °C. | 螺杆 RPM | V 平均 粒度 (µm) |
|----------|-----------------|--------------------------------|--------------------|--------------------------------|-----------------|----------|--------|--------------|
| 本发明分散体 1 | 12.7            | 2.9                            | 68.0               | 7.6                            | 63.2            | 150      | 400    | 0.51         |
| 本发明分散体 2 | 12.7            | 2.9                            | 60.4               | 15.2                           | 63.2            | 150      | 400    | 0.66         |
| 对比分散体 1  | 12.7            | 3.6                            | 75.6               | 0                              | 62.5            | 160      | 500    | 0.8          |

[0111] 表 III

[0112] 3M 成套等级测试结果

[0113]

| 样品      | 平板成套等级数 |
|---------|---------|
| 本发明样品 1 | 12      |

|         |    |
|---------|----|
| 本发明样品 2 | 12 |
| 对比样品 1  | 12 |
| 对比样品 2  | 12 |
| 对比样品 3  | 12 |

[0114] 表 IV

[0115]

| 分散体      | Cobb 测试(g/m <sup>2</sup> )吸水 | WVTR(g/m <sup>2</sup> /24 hr)水蒸气透过率 (RH 50%, 25°C) | WVTR(g/m <sup>2</sup> /24 hr)水蒸气透过率, RH 90%, 38°C | OTR(cc/m <sup>2</sup> /天)氧透过率 |
|----------|------------------------------|----------------------------------------------------|---------------------------------------------------|-------------------------------|
| 本发明分散体 1 | 4.4                          | 11.9                                               | 288.7                                             | 21,460                        |
| 本发明分散体 2 | 3.0                          | 13.7                                               | 222.7                                             | 19,340                        |
| 对比分散体 1  | 14.5                         | 37.1                                               | 670                                               | 24,422                        |
| 对比分散体 2  | 16.1                         | 17.4                                               | 573.9                                             | 31,889                        |
| 对比分散体 3  | 14.5                         | 19                                                 | 599.3                                             | 23,601                        |

[0116] 测试方法

[0117] 测试方法包括下列：

[0118] Cobb 耐水性测试经 Tappi 测试方法 T 441om-90 在以下对于涂覆纸板的条件下测量：

[0119] - 测试周期 :2 分钟

[0120] - 样品尺寸 :13cm<sup>2</sup>

[0121] - 去离子水的量 :100ml

[0122] 氧透过率 (OTR) 测量通过使用测量设备 ( 型号 OX-TRAN 型号 2/21, 由 Mocon, Inc. 制造 ) 在 23°C 的温度和 50% 的相对湿度 (RH) 测量氧渗透性进行。在该仪器内, 各测量装置由两个小室组成, 这两个小室由样品隔开。在一个室中发送载气 ( 氮气 ), 而在另一个室中流动测试气体 ( 氧气 )。两种气体都具有限定的温度和相对湿度 (RH)。在测试开始之后, 使氧气进入 Couloxx 传感器。该传感器当暴露于氧气时产生电流, 该电流与进入氧气的量成比例。

[0123] 水蒸气透过率 (WVTR) 使用 ASTM E96-80 盘形测试测量。该测试测量湿气从湿润室经过测试样品 ( 片材 ) 和进入包含干燥剂的干燥室的透过性。

[0124] 3M 成套测试

[0125] 油脂和油成套测试液体根据表 A 所示的制剂制备。蓖麻油 (USP 等级 99-100%)、甲苯 (ACS 等级, 通过气相色谱测量的为最小 99.5%)、庚烷 (试剂级, 最小 99.9%, 其中 99.0% 为正庚烷) 购自 VWR International。

[0126] 表 A :成套测试液体的组成

[0127]

| 套 #    | 1   | 2  | 3  | 4  | 5  | 6  | 7  | 8  | 9  | 10 | 11 | 12 |
|--------|-----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|
| 蓖麻油    | 100 | 90 | 80 | 70 | 60 | 50 | 40 | 30 | 20 | 10 | 0  | 0  |
| 甲苯 (g) | 0   | 5  | 10 | 15 | 20 | 25 | 30 | 35 | 40 | 45 | 50 | 45 |
| 庚烷 (g) | 0   | 5  | 10 | 15 | 20 | 25 | 30 | 35 | 40 | 45 | 50 | 55 |

[0128] 耐油和油脂性“成套测试”在样品上根据 TAPPI UM 557”纸和纸板对油脂、油、和蜡的抵抗性（成套测试）”进行。成套测试是测试包含涂层的纸或纸板的抵抗性等级的过程。

[0129] 成套测试如下进行。获得各涂覆原纸的五个代表性样品 (5.08cm×5.08cm)。将一滴成套等级数测试试剂沉积在包含高度为 2.54cm 的本发明涂料组合物的涂覆原纸的平坦表面上。在 15 秒之后,使用干净的薄纸或棉样品擦去过量成套等级数测试试剂。立即分析涂覆原纸的表面。

[0130] 如果与未测试的涂覆原纸相比测试表面显示显著的暗色化,那么涂覆原纸指定为未通过。然而,如果涂覆原纸通过,使用具有下一个较高成套等级数测试试剂的涂覆原纸的新样品重复上述测试,直至发现成套等级数测试试剂未通过。五个最高的通过成套等级数测试试剂（四舍五入精确到 0.5）的平均值报告为涂覆原纸上涂料组合物的平板成套等级数。

[0131] 在不背离本发明的精神和实质特征的情况下可以以其它形式实施本发明,因此,应该参考所附权利要求而非前述说明书,其中所附权利要求限定本发明的范围。