

(19) 中华人民共和国国家知识产权局



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102144006 B

(45) 授权公告日 2014. 10. 29

(21) 申请号 200980134595. 7

C08K 5/053 (2006. 01)

(22) 申请日 2009. 09. 04

(56) 对比文件

(30) 优先权数据

CN 1244885 A, 2000. 02. 16, 说明书第 3 页第 2 行至倒数第 1 行, 第 9 页第 8 行至倒数第 1 行, 第 11 页倒数第 7 行至倒数第 1 行, 第 18 页第 8 行至倒数第 6 行, 第 24 页第 13 行至第 17 行.

61/094576 2008. 09. 05 US

12/552802 2009. 09. 02 US

US 5541268 A, 1996. 07. 30, 说明书第 2 栏第 20 行至第 26 行, 第 4 栏第 4 行至第 9 行.

(85) PCT 国际申请进入国家阶段日

US 4335220, 1982. 06. 15, 说明书摘要.

2011. 03. 04

审查员 刘佳

(86) PCT 国际申请的申请数据

PCT/US2009/004996 2009. 09. 04

(87) PCT 国际申请的公布数据

W02010/027487 EN 2010. 03. 11

(73) 专利权人 伊士曼化工公司

地址 美国田纳西州

(72) 发明人 R · R · 斯托克尔 K · W · 麦克赖特

郭钊明

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001

代理人 吕彩霞 艾尼瓦尔

(51) Int. Cl.

C09D 7/00 (2006. 01)

C09D 7/06 (2006. 01)

权利要求书 2 页 说明书 20 页

(54) 发明名称

延长水性涂料的湿边时间和开放时间的低 VOC 添加剂

(57) 摘要

公开了使用水分散性聚合物、水不溶性增塑剂、环己烷二甲醇和任选两亲组分的低 VOC 涂料添加剂。可以将该添加剂添加到涂料中以改进该涂料的至少一种性能特性, 如湿边时间、开放时间、抗湿磨性、湿粘合性和防水性。

1. 延长水性组合物的开放时间的添加剂组合物，其包含：

a) 基于所述添加剂中的固体总重量 30 至 65 重量 % 的、Tg 为 20°C 至 160°C 的水分散性聚合物，所述水分散性聚合物的 Tg 为 20°C 至 160°C，

b) 基于所述添加剂中的固体总重量 5 至 40 重量 % 的水不溶性增塑剂，所述水不溶性增塑剂的分子量小于 1,000 克 / 摩尔，并且它包括：二醇、三醇或多元醇的酯，或其混合物；单官能芳族羧酸或单官能醇的单酯或其混合物；二羧酸或三羧酸的酯，或其混合物；苯甲酸与醇、二醇或三醇的酯，或其混合物；二醇、三醇或多元醇的醚，或其混合物；和

c) 基于所述添加剂中的固体总重量 30 至 65 重量 % 的环己烷二甲醇，

其中所述添加剂具有小于所述添加剂总重量的 20 重量 % 的 VOC 含量，并且其中所述 VOC 含量使用 ASTM 方法 D 3960 确定。

2. 权利要求 1 的添加剂，其中所述添加剂进一步包含两亲组分。

3. 权利要求 2 的添加剂，其中所述添加剂包含占所述添加剂中的固体总重量的 2 至 40 重量 % 的所述两亲组分。

4. 权利要求 1 的添加剂，其中所述水分散性聚合物包含中和的乙烯基聚合物和 / 或磺基聚合物。

5. 权利要求 4 的添加剂，其中所述中和的乙烯基聚合物包含至少一种具有羧酸端基和 / 或酐端基的单体的残基。

6. 权利要求 5 的添加剂，其中所述中和的乙烯基聚合物进一步包含苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸异丁酯和 / 或丙烯酸 2-乙基己酯的残基。

7. 权利要求 4 的添加剂，其中所述磺基聚合物包含具有至少一个金属磺酸根部分的磺基单体的残基。

8. 权利要求 7 的添加剂，其中所述磺基单体是间苯二甲酸 5-磺酸钠。

9. 权利要求 4 的添加剂，其中所述磺基聚合物包括磺基聚酯、磺基聚酰胺和 / 或磺基聚酯酰胺。

10. 权利要求 1 的添加剂，其中所述水不溶性增塑剂是酯，其选自：二醇、三醇和 / 或多元醇的酯；单官能芳族羧酸和单官能醇的酯；二羧酸和 / 或三羧酸的酯。

11. 权利要求 1 的添加剂，其中所述水不溶性增塑剂是二醇、三醇和 / 或多元醇的醚。

12. 权利要求 2 的添加剂，其中所述两亲组分包括表面活性剂和 / 或两亲聚酯。

13. 涂料，其包含：水；粘合剂；权利要求 1 的所述添加剂，和任选地，两亲组分。

14. 涂料，其包含：水；粘合剂；和权利要求 1 的所述添加剂，其中所述添加剂具有小于 20 重量 % 的 VOC 含量，且其中所述涂料具有至少 1.5 分钟的湿边时间、至少 500 个周期的抗湿磨性、至少 3 的湿粘合性和至少 3 的防水性，并且其中所述 VOC 含量使用 ASTM 方法 D 3960 确定。

15. 制造权利要求 1 的添加剂组合物的方法，所述方法包括：

a) 中和 Tg 为 20°C 至 160°C 的水分散性聚合物，和

b) 将该中和的水分散性聚合物与水不溶性增塑剂、环己烷二甲醇、任选两亲组分和任何其它合意组分合并，其中所得合并的混合物具有小于 20 重量 % 的 VOC 含量，并且其中所述 VOC 含量使用 ASTM 方法 D 3960 确定。

16. 制造权利要求 1 的添加剂组合物的方法，所述方法包括：

a) 混合水分散性聚合物、水不溶性增塑剂、环己烷二甲醇、任选两亲组分和任何其它合意组分，

b) 将所得混合物加热至 150 至 200℃的温度以获得均匀混合物，

c) 使所述均匀混合物冷却至 80 至 120℃，并将碱的水溶液以合适速率添加到所述均匀混合物中以获得均匀的水分散体。

延长水性涂料的湿边时间和开放时间的低 VOC 添加剂

技术领域

[0001] 本发明一般性地涉及低挥发性有机化合物(VOC)添加剂在涂料中的用途。另一方面，本发明涉及具有小于大约 20 重量 %VOC 的涂料添加剂，其包含玻璃化转变温度(Tg)为至少大约 20°C 的水分散性聚合物和分子量小于 1000 克 / 摩尔的水不溶性增塑剂，其中该添加剂可切实改进涂料的干燥特性。

背景技术

[0002] 通常，当在基底上施涂装饰性或保护性涂层时，需要能在经过一段时间后修复仍湿涂层中的不平整。例如，通过在先前涂布的基底上，在涂层的主区域上或在涂层边缘上重刷可以实现这种修复。此外，希望涂层在施涂到基底上时表现出相对较短的消粘时间。许多年来，溶剂基涂料常用于大多数可能的用途。在溶剂基涂料中，使用有机溶剂改变该涂料组合物的干燥特性以实现上述需要。例如，开放时间(open time)为 30 至 45 分钟的有机溶剂基醇酸是易得的。但是，溶剂基涂料倾向于具有相对较高的 VOC 含量。因此，由于对涂料中的 VOC 的限制提高，工业中的许多领域已开始在多种应用中使用水性涂料。

[0003] 但是，除增加的消粘时间外，水性涂料提供的开放时间和湿边时间(wet edge)通常不足以修复在施涂到基底之后仍湿涂层中的不平整。水性涂料通常使用分散的高分子量聚合物作为涂料中的粘合剂材料。此类聚合物的使用造成干燥该涂料组合物时的短湿边时间，因为分散的聚合物粒子倾向于在施涂涂层后相对不久聚结在施涂涂层的边缘区域。随着连续膜的形成，由于该涂层所含的聚合物的高分子量，该涂层的粘度迅速提高，这造成有限的湿边时间和开放时间。

[0004] 为缓解这些缺点，通常将添加剂与水性涂料合并以改进干燥特性。工业界的一般做法是掺入小分子烷撑二醇，如乙二醇或丙二醇以实现较长的湿边时间或开放时间。但是，这些小分子二醇的添加增加该涂料组合物的总 VOC 含量。由于规章限制涂料中容许的 VOC 含量，通常必须降低烷撑二醇量，这造成降低的湿边时间和开放时间。因此需要可延长湿边时间和开放时间而不会显著增加涂料的 VOC 含量且无损其它涂料性能的添加剂。

发明内容

[0005] 在本发明的一个实施方案中，提供用于增强涂料性能的添加剂。该添加剂包含：(a) 玻璃化转变温度(Tg)为大约 20°C 至大约 160°C 的水分散性聚合物，(b) 分子量小于大约 1,000 克 / 摆尔的水不溶性增塑剂，和(c) 环己烷二甲醇。该添加剂还具有小于大约 20 重量 % 的挥发性有机化合物(VOC) 含量。

[0006] 在本发明的另一实施方案中，提供包含水；粘合剂；和添加剂的涂料。该添加剂包含(a) 玻璃化转变温度(Tg)为大约 20°C 至大约 160°C 的水分散性聚合物，(b) 分子量小于大约 1000 克 / 摆尔的水不溶性增塑剂，和(c) 环己烷二甲醇。该添加剂还具有小于大约 20 重量 % 的 VOC 含量。

[0007] 在本发明的再一实施方案中，提供包含水；粘合剂；和添加剂的涂料，其中该添加

剂具有小于大约 20 重量 % 的 VOC 含量。在本发明的其他实施方案中，该涂料还可具有至少一个下列性质：至少大约 1.5 分钟的湿边时间、至少大约 1.5 分钟的开放时间、至少大约 500 个周期的抗湿磨性、至少大约 3 的湿粘合性和至少大约 3 的防水性。

[0008] 在本发明的又一实施方案中，提供制造涂料添加剂的方法。该方法包括：(a)合并 Tg 为大约 20 至大约 160°C 的水分散性聚合物、分子量小于大约 1000 克 / 摩尔的水不溶性增塑剂和环己烷二甲醇；和 (b) 在升高的温度下中和和分散该混合物以获得水分散体。所得分散体具有小于大约 20 重量 % 的 VOC 含量。

具体实施方式

[0009] 根据本发明的一个实施方案，提供低挥发性有机化合物(VOC)含量添加剂，其通常包含水分散性聚合物和水不溶性增塑剂。该添加剂可用在涂料中以改进施涂到基底上时和干燥后的涂层性质，例如开放时间、湿边时间、抗粘着性、光泽和抗湿磨性。

[0010] 该水分散性聚合物可以是在添加到水中时容易形成水分散体的任何聚合物。在一个实施方案中，该水分散性聚合物可具有至少大约 20°C 的玻璃化转变温度(Tg)。

[0011] 在本发明的一个实施方案中，该添加剂可包含占该添加剂中的固体总重量的至少大约 20 重量 % 的水分散性聚合物。另外，该添加剂可包含占该添加剂中的固体总重量的大约 30 至大约 70 重量 %，大约 40 至大约 60 重量 %，或 45 至 55 重量 % 的水分散性聚合物。

[0012] 在本发明的一个实施方案中，该水分散性聚合物可以是已用碱中和的乙烯基聚合物。在中和之前，该乙烯基聚合物可以由聚合的烯键式不饱和单体(其中至少一种可包含羧酸端基和 / 或酐端基)形成，以使该乙烯基聚合物可包含具有至少一个羧酸端基和 / 或至少一个酐端基的单体残基。合适的含羧酸和 / 或酐的单体包括，但不限于，丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸、巴豆酸和马来酸酐。

[0013] 在本发明的一个实施方案中，该乙烯基聚合物在中和之前可以是由上述聚合的含羧酸和 / 或酐的单体和一种或多种烯键式不饱和单体形成的共聚物。此类烯键式不饱和单体包括，但不限于，丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸丁酯、丙烯酸异丁酯、甲基丙烯酸异丁酯、丙烯酸乙基己酯、甲基丙烯酸 2-乙基己酯、丙烯酸 2-乙基己酯、异戊二烯、丙烯酸辛酯、甲基丙烯酸辛酯、丙烯酸异辛酯、甲基丙烯酸异辛酯、三丙烯酸三羟甲基丙酯、苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、乙烯基萘、乙烯基甲苯、氯甲基苯乙烯、甲基丙烯酸缩水甘油酯、甲基丙烯酸碳二亚胺酯、巴豆酸 C₁-C₁₈ 烷基酯、马来酸二正丁酯、 α -或 β -乙烯基萘、马来酸二辛酯、甲基丙烯酸烯丙酯、马来酸二烯丙酯、丙二酸二烯丙酯、甲基丙烯酸甲氧基丁烯酯、甲基丙烯酸异冰片酯、甲基丙烯酸羟丁烯酯、(甲基)丙烯酸羟乙酯、(甲基)丙烯酸羟丙酯、甲基丙烯酸乙酰乙酰氧基乙酯、丙烯酸乙酰乙酰氧基乙酯、丙烯腈、氯乙烯、偏二氯乙烯、乙酸乙烯酯、碳酸乙烯亚乙酯、环氧丁烯、3,4-二羟基丁烯、(甲基)丙烯酸羟乙酯、甲基丙烯酰胺、丙烯酰胺、丁基丙烯酰胺、乙基丙烯酰胺、双丙酮丙烯酰胺、丁二烯、乙烯酯单体、(甲基)丙烯酸乙烯酯、(甲基)丙烯酸异丙烯酯、脂环族环氧(甲基)丙烯酸酯、乙基甲酰胺、4-乙烯基-1,3-二氧戊环-2-酮、2,2-二甲基-1,4-乙烯基-1,3-二氧戊环、3,4-二乙酰氧基-1-丁烯、己二酸单乙稀酯、甲基丙烯酸叔丁基氨基乙酯、甲基丙烯酸二甲基氨基乙酯、甲基丙烯酸二乙基氨基乙酯、N,N-二甲基氨基丙基甲基丙烯酰胺、甲基丙烯酸2-叔丁基氨基乙酯、丙烯酸N,N-二甲基氨基

基乙酯、N-(2-甲基丙烯酰氧基-乙基)亚乙基脲和甲基丙烯酰氨基乙基亚乙基脲。在 The Brandon Associates, 第 2 版, 1992 Merrimack, N.H. 中和在 Polymers and Monomers, the 1996-1997 Catalog from Polyscience, Inc., Warrington, Pa 中描述了其它单体。

[0014] 该乙烯基聚合物可通过本领域已知用于链聚合的任何方法制备。此类聚合技术包括,但不限于,本体聚合、溶液聚合或乳液聚合。在一个实施方案中,通过引用并入本文的美国专利 No. 6,262,149 中描述的用于乳液聚合的一般技术可用于形成该乙烯基聚合物。

[0015] 在一个实施方案中,该乙烯基聚合物在中和之前可具有至少大约 80 mg KOH/g, 大约 100 至大约 500 mg KOH/g, 大约 150 至大约 300 mg KOH/g, 或 180 至 250 mg KOH/g 的酸值。此外,该乙烯基聚合物可具有至少大约 40°C, 或大约 60 至大约 130°C, 或 70 至 110°C 的 T_g。

[0016] 市售乙烯基聚合物的合适实例包括,但不限于, JONCRYL 67、JONCRYL 678、JONCRYL ECO 694 (均可获自 BASF)、Neocryl BT-100 或 BT-175 (可获自 DSM Neoresins)、MOREZ 101 (可获自 Rohm and Haas)、CARBOSET GA-1166、GA-2299 或 GA-2300 (可获自 Noveon)、EASTACRYL Emulsion 30D (可获自 Eastman Chemical Co.)、Secryl 35 (可获自 Omnova Solutions) 和 VANCRYL 65 或 68 (可获自 Cytec Surface Specialties)。

[0017] 如上所述,本发明的乙烯基聚合物可以用碱中和以形成水分散性乙烯基聚合物。本发明中可用于中和该乙烯基聚合物的碱可分成两类。第一类碱可包含碱金属碱或碱土金属碱,其在水溶液中可中和该乙烯基聚合物上的羧酸和 / 或酐端基。此类碱性组合物包括衍生自碱金属和碱土金属,例如,钠、钾、镁、钙和其它碱性金属化合物的碱。本发明中可用的来自此第一类碱的合适的碱包括,但不限于,氧化钠、氧化钾、氧化镁、氧化钙、氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化镁、氢氧化钙、碳酸钠、碳酸钾、碳酸氢钠、碳酸氢钾、碳酸钙、碳酸氢镁、碱金属硼酸盐化合物和它们的水合物、磷酸钠、磷酸氢钾和焦磷酸钠。用此第一类碱中和该乙烯基聚合物可形成该乙烯基聚合物的金属盐。

[0018] 第二类碱可包含挥发性氮碱。此类碱可包括可通过热的作用或在暴露于环境气氛中时挥发的碱性反应化合物,并可包括氮化合物。本发明中可用的来自此第二类碱的合适的碱包括,但不限于,氨、氢氧化铵、甲胺、二甲胺、三甲胺、乙胺、二乙胺、三乙胺、乙醇胺、二甲基乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺和吗啉。用此第二类碱中和该乙烯基聚合物可形成例如该乙烯基聚合物的铵盐。

[0019] 在本发明的另一实施方案中,该水分散性聚合物可以是磺基聚合物。该磺基聚合物可以是包含至少一种具有磺酸根部分的单体残基的任何聚合物。在一个实施方案中,该磺基聚合物可包括磺基聚酯、磺基聚酰胺或磺基聚酯酰胺。在本发明的另一实施方案中,该磺基聚合物可包含一种或多种的二醇单体、二羧酸单体、二胺单体和 / 或磺基单体中的残基。

[0020] 在一个实施方案中,该磺基聚合物可以由一种或多种二醇单体,例如脂族、脂环族和 / 或芳烷基二醇形成。此类二醇单体的实例包括,但不限于,二甘醇、乙二醇、丙二醇、1,3-丙二醇、2,4-二甲基-2-乙基己-1,3-二醇、2,2-二甲基-1,3-丙二醇、2-乙基-2-丁基-1,3-丙二醇、2-乙基-2-异丁基-1,3-丙二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、2,2,4-三甲基-1,6-己二醇、硫代乙二醇、1,2-环己烷二甲醇、1,3-环己烷二甲醇、1,4-环己烷二甲醇、2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁二醇、对苯二甲醇。此外,该磺基聚

合物可以是由两种或更多种上述二醇制成的共聚物。

[0021] 该磺基聚合物可以由一种或多种二羧酸单体，例如脂族二羧酸、脂环族二羧酸和 / 或芳族二羧酸形成。此类二羧酸单体的实例包括，但不限于，丁二酸、戊二酸、己二酸、壬二酸、癸二酸、富马酸、马来酸、衣康酸、1, 4- 环己烷二羧酸、邻苯二甲酸、对苯二甲酸和间苯二甲酸。

[0022] 该磺基聚合物可以由一种或多种二胺单体形成。此类二胺单体的实例包括，但不限于，乙二胺、1, 6- 己二胺、2, 2, 4- 三甲基己二胺、4- 氧杂庚烷 -1, 7- 二胺、4, 7- 二氧杂癸烷 -1, 10- 二胺、1, 4- 环己烷双甲基胺、1, 3- 环己烷双甲基胺、庚二胺和 / 或十二烷二胺。

[0023] 在一个实施方案中，该磺基聚合物可包含磺基单体的残基。该磺基单体可以是双官能组分，其中金属磺酸根基团连接到芳族酸核，如苯、萘、二苯基、氧二苯基、磺酰基二苯基或亚甲基二苯基核上。此类双官能磺基单体的实例包括，但不限于，磺基邻苯二甲酸、磺基对苯二甲酸、磺基间苯二甲酸、4- 磺基萘 -2, 7- 二羧酸、4- 磺基萘 -2, 7- 二羧酸的酯和 / 或 metallocsulfoaryl sulfonate。此外，该双官能磺基单体可以是含金属磺酸根的二羧酸或其酯、含金属磺酸根的二醇，或含金属磺酸根的羟酸。该金属磺酸根的金属离子可以是 Na^+ 、 K^+ 、 Li^+ 等。另外，该双官能磺基单体可包含间苯二甲酸 5- 磺酸钠 (5-sodiosulfoisophthalic acid)。

[0024] 在通过引用并入本文的美国专利 No. 3, 734, 874、3, 779, 993 和 4, 335, 220 中描述了可用于形成磺基聚合物的其它单体和聚合技术。

[0025] 在本发明的一个实施方案中，该磺基聚合物可以是数均分子量为至少大约 5, 000 的线型聚合物。另外，该磺基聚合物可具有至少大约 25°C 的 Tg。此外，该磺基聚合物可具有大约 30 至大约 60°C，或 35 至 55°C 的 Tg。

[0026] 市售磺基聚合物的合适实例包括，但不限于，EASTMAN AQ-29、AQ-38、AQ-48 和 AQ 55 聚合物，均可获自 Eastman Chemical Company。

[0027] 本发明中所用的水不溶性增塑剂原则上可以是分子量小于 1000 克 / 摩尔并在水中具有有限溶解度的任何疏水化合物。增塑剂是能通过使其自身嵌在聚合物链中来提高聚合物的自由体积并由此降低该聚合物的玻璃化转变温度的化合物。本发明中所用的增塑剂可以是固体或液体。在本发明的一个实施方案中，适用于本发明的增塑剂可具有大于大约 250°C 或大于 300°C 的沸点，因为本发明的添加剂表现出低 VOC 含量。在本发明的另一实施方案中，该增塑剂在水中的溶解度在 20°C 下小于大约 10 重量 % 或在 20°C 下小于大约 5 重量 %。

[0028] 适用于本发明的一类增塑剂以选自二醇、三醇和 / 或多元醇的酯的化合物为代表。此类增塑剂的实例包括，但不限于，三甘醇双 (2- 乙基己酸酯)、三甘醇双 (正辛酸酯)、四甘醇双 (2- 乙基己酸酯)、四甘醇二己酸酯或其它三甘醇 -、四甘醇 -、二甘醇 - 和乙二醇 - 基 $\text{C}_3\text{-C}_{18}$ 烷基二酯或单酯；二 (丙二醇) 双 (2- 乙基己酸酯)、三 (丙二醇) 双 (2- 乙基己酸酯)、三 (丙二醇) 二己酸酯或其它三 (丙二醇) -、四 (丙二醇) -、二 (丙二醇) - 和丙二醇基 $\text{C}_3\text{-C}_{18}$ 烷基二酯或单酯，包括与脂肪酸，如月桂酸、大豆酸、葵花油脂肪酸、玉米油脂肪酸、椰子油脂肪酸、棕榈酸、肉豆蔻酸、十四烷酸等的那些酯；2, 2, 4- 三甲基 -1, 3- 戊二醇单异丁酸酯；2, 2, 4- 三甲基 -1, 3- 戊二醇二异丁酸酯；三乙酸甘油酯、三丁酸甘油酯、三己酸甘油酯、甘油三 (2- 乙基己酸酯)、二丁酸甘油酯、二异丁酸甘油酯、甘油二 (2- 乙基己

酸酯)、三羟甲基丙烷三乙酸酯等;二丙二醇二苯甲酸酯、二乙二醇二苯甲酸酯、1,4-环己烷二甲醇二苯甲酸酯、丙二醇二苯甲酸酯、三丙二醇二苯甲酸酯、甘油三苯甲酸酯、季戊四醇四苯甲酸酯、以及二醇、三醇或多元醇的其它芳族酯;2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇单异丁酸酯的苄基邻苯二甲酸酯;和单糖或二糖的酯,如乙酸异丁酸蔗糖酯(SAIB)。

[0029] 适用于本发明的增塑剂还可以是单官能芳族羧酸和单官能醇的单酯。此类苯甲酸酯的实例包括,但不限于,苯甲酸2-乙基己酯、苯甲酸异癸酯、苯甲酸正辛酯、C₆-C₁₈脂肪醇的其它苯甲酸酯等。

[0030] 适用于本发明的另一类增塑剂以选自二羧酸和/或三羧酸的酯的化合物为代表。此类增塑剂的实例包括环己烷-1,2-二羧酸二异壬基酯、邻苯二甲酸双(2-乙基己基)酯、邻苯二甲酸二异壬酯、邻苯二甲酸二壬酯、邻苯二甲酸二异辛酯、邻苯二甲酸二丁酯、邻苯二甲酸二甲酯、邻苯二甲酸二乙酯、邻苯二甲酸双十一烷酯、邻苯二甲酸丁基苄酯或C₄-C₉醇的其它苄基邻苯二甲酸酯、邻苯二甲酸二异癸酯、邻苯二甲酸二正辛酯、对苯二甲酸二乙酯、对苯二甲酸二丁酯、对苯二甲酸二辛酯或其它双(C₃-C₁₈-烷基)邻苯二甲酸酯或对苯二甲酸酯;偏苯三酸三甲酯、偏苯三酸三异壬酯、偏苯三酸三(2-乙基己基)酯、偏苯三酸三(正辛基,正癸基)酯、偏苯三酸三-(庚基,壬基)酯、偏苯三酸正辛酯等;脂族增塑剂还包括己二酸双十三烷基酯、己二酸二异癸酯、己二酸二异壬酯、己二酸双(2-乙基己基)酯、己二酸二辛酯、癸二酸二丁酯、马来酸二丁酯、马来酸二异丁酯等;壬二酸二辛酯、柠檬酸三乙酯、柠檬酸乙酰基三乙酯、柠檬酸三丁酯、柠檬酸乙酰基三丁酯、柠檬酸三辛酯、柠檬酸乙酰基三辛酯、柠檬酸三己酯、柠檬酸丁酰基三己酯等。

[0031] 适用于本发明的另一类增塑剂以选自苯甲酸与醇、二醇、三醇或多元醇的酯的化合物为代表。由于期望增塑剂在本发明中具有有限的水溶性,所以具有疏水部分的酯特别优选。此类增塑剂的实例是苯甲酸2-乙基己酯、二丙二醇二苯甲酸酯、二甘醇二苯甲酸酯、1,4-环己烷二甲醇二苯甲酸酯、苯甲酸异癸酯、丙二醇二苯甲酸酯、三丙二醇二苯甲酸酯、甘油三苯甲酸酯、季戊四醇四苯甲酸酯、2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇单异丁酸酯的苄基邻苯二甲酸酯、C₇-C₉直链醇的苄基邻苯二甲酸酯(Santicizer® 261)、以及苯甲酸的其它脂族和芳族单酯、二酯和三酯等。此类增塑剂还包括醇、二醇和三醇的脂肪酸酯和二酯。实例包括月桂酸甲酯、大豆油酸甲酯、肉豆蔻酸甲酯等;丙二醇与葵花脂肪酸的单酯或二酯、丙二醇与玉米油脂肪酸的单酯、丙二醇与亚油酸的单酯或二酯、丙二醇与棕榈酸的单酯或二酯、丙二醇与十六碳烯酸的单酯或二酯、丙二醇与肉豆蔻酸的单酯或二酯、丙二醇与十四烷酸的单酯或二酯,以及C₃-C₁₈烷基酸的其它单酯、二酯和三酯。

[0032] 适用于本发明的另一类增塑剂以选自二醇、三醇和/或多元醇的醚的化合物为代表。由于期望增塑剂在本发明中是水不溶的,因而具有疏水部分的醚特别优选。此类增塑剂的实例包括乙二醇单(2-乙基己基醚)、乙二醇双(2-乙基己基醚)、丙二醇单(2-乙基己基醚)、丙二醇双(2-乙基己基醚)、丙二醇二丁基醚、丙二醇苯基醚、乙二醇单己基醚、乙二醇二己基醚、乙二醇苯醚、二丙二醇丁醚、二丙二醇丙醚、二丙二醇苯醚、二乙二醇单(2-乙基己醚)、二甘醇单丁基醚、三丙二醇丁基醚、三乙酸甘油酯、乙二醇单丁基醚乙酸酯、乙二醇单己基醚乙酸酯、二甘醇单丁基醚乙酸酯等。

[0033] 可用于本发明的其它增塑剂包括,但不限于,磷酸三丁酯、磷酸三甲苯酯、磷酸三苯酯、磷酸叔丁基苯基二苯酯、磷酸三甲苯酯、磷酸异癸基二苯酯、磷酸三丁酯、磷酸三辛

酯、磷酸三(2-丁氧基乙酯)、2-乙基己酸2-乙基己酯、磷酸2-乙基己基二苯酯、以及其他三芳基和三烷基磷酸酯、环氧化亚麻子油、环氧化大豆油、环氧化妥尔油、3-乙氧基丙酸乙酯、脂肪酯，如月桂酸甲酯、大豆油酸甲酯、肉豆蔻酸甲酯等，脂肪醇、松香醇(例如可获自Eastman Chemical Co.的Abitol E氢化枞醇)；通过使松香酸(或氢化松香酸)与醇，如甲醇、甘油、季戊四醇、三甘醇等反应而制成的松香酯。此类松香酯的实例包括Metalyn 200、Foralyn 5020-F、Abalyn D-E、Foral 85-E、Foralyn 90、Pentalyn H-E、Pentalyn 350-M、Permalyn 5110、Permalyn 6110、Staybelite Ester 3-E，都可获自Eastman Chemical Co.。

[0034] 在本发明的一个实施方案中，该添加剂可包含占该添加剂中的固体总重量的至少大约20重量%的水不溶性增塑剂。另外，该添加剂可包含占该添加剂中的固体总重量的大约30至大约70重量%，大约40至大约60重量%，或45至55重量%的水不溶性增塑剂。

[0035] 本文所用的水不溶性增塑剂组分被认为构成该添加剂或任何涂料组合物中的固体总重量的一部分，无论该水不溶性增塑剂组分的实际物理状态如何。例如，如果该增塑剂组分是液体，则其非挥发性组分被视为“固体”以用于确定该添加剂的各种组分的重量%。

[0036] 在另一实施方案中，该添加剂可任选包含两亲组分。该两亲组分可包含既表现出亲水又表现出疏水性质的任何组分。在本发明的一个实施方案中，该添加剂可包含占该添加剂中的固体总重量的大约1至大约60重量%，大约2至大约40重量%，或3至30重量%的两亲组分。如本文所用，当存在两亲组分时，其被认为构成该添加剂或任何涂料组合物中的固体总重量的一部分，无论该两亲组分的实际物理状态如何。例如，如果该两亲组分是液体表面活性剂，则其非挥发性组分被视为“固体”以用于确定该添加剂的各种组分的重量%。

[0037] 在本发明的另一实施方案中，该添加剂包含占该添加剂中的固体总重量的大约40至大约58重量%的水分散性聚合物、占该添加剂中的固体总重量的大约40至大约58重量%的水不溶性增塑剂和占所述添加剂中的固体总重量的大约2至大约20重量%的两亲组分。

[0038] 在本发明的一个实施方案中，该两亲组分可以是表面活性剂。该表面活性剂可以是离子型或非离子型的。另外，该表面活性剂可以是两性的。在一个实施方案中，该表面活性剂可具有至少大约3的亲水-亲脂平衡(HLB)值。另外，该表面活性剂可具有大约6至大约16的HLB值。本文给出的HLB值基于通过Griffin's方法确定的0至20的标度。可用的表面活性剂的实例包括，但不限于，烷基硫酸、烷基磺酸或脂肪酸的碱金属或铵盐；氧乙基化烷基酚；乙氧基化烷基胺，以及它们的混合物。合适的表面活性剂的名单可见于论文McCutcheon's Emulsifiers & Detergents, North American Edition and International Edition, MC Publishing Co., Glen Rock, N. J., 1993。合适的市售表面活性剂的实例包括，但不限于，可作为GENAMIN T 150M获自Clariant Corp.或作为MILSTAT N-20获自ICI Americas的乙氧基化牛脂烷基胺(聚氧乙烯牛脂胺)和可作为ETHOMEEN C/25获自Akzo Nobel的乙氧基化椰油烷基胺(聚氧乙烯椰油胺)。

[0039] 在本发明的另一实施方案中，该两亲组分可以是两亲聚酯。另外，该两亲聚酯可以是液体磺基聚酯。该液体磺基聚酯可以是包含至少一种具有金属磺酸根的单体残基的任何聚酯。该液体磺基聚酯优选具有小于大约20°C的Tg。在一个实施方案中，该液体磺基聚酯可包含一种或多种二醇单体；多元醇单体；含二羧酸的单体或含酸酐的单体；一种或多种

一元脂肪酸、一元脂肪酯、天然形成的油或部分皂化的油；和 / 或一种或多种含至少一种金属磺酸根的磺基单体或磺基单体加合物的残基。液体磺基聚酯的制备已公开在美国专利申请 2008/0092776 中，其全文通过引用并入本文。

[0040] 在本发明中，该添加剂进一步包含至少一种环己烷二甲醇。该环己烷二甲醇可以是 1, 2、1, 3 或 1, 4- 环己烷二甲醇及其混合物。环己烷二甲醇的量可以为该添加剂中的固体总重量的大约 5 至大约 70 重量 %，大约 15 至大约 65 重量 %，或 25 至 52 重量 %。

[0041] 在一个实施方案中，该添加剂包含占该添加剂中的固体总重量的大约 30 至大约 65 重量 % 的水分散性聚合物、占该添加剂中的固体总重量的大约 5 至大约 40 重量 % 的水不溶性增塑剂和占该添加剂中的固体总重量的大约 30 至大约 65 重量 % 的环己烷二甲醇。

[0042] 在本发明的另一实施方案中，本发明的添加剂可进一步包含至少一种流变改性剂以有助于稳定该添加剂的水分散体。此类流变改性剂的实例包括，但不限于，Acrysol SCT-275——可获自 Rohm and Haas 的非离子型聚氨酯溶液，等等。该添加剂中流变改性剂的量可以为该添加剂的总固体的大约 0.1 至大约 5 重量 % 或者 0.3 至 2 重量 %。除使用流变改性剂外，也可以通过提高该添加剂的固体百分比以产生更粘分散体来改进该添加剂的水分散体的稳定性。在本发明的一个实施方案中，无流变改性剂的该水分散体的粘度可以为大约 10,000 cP 至大约 50,000 cP。

[0043] 如上所述，本发明的添加剂可包含水分散性聚合物。该水分散性聚合物可以是中和的乙烯基聚合物。在一个实施方案中，可以通过在容器中用碱和水中和乙烯基聚合物以制造中和混合物，来制备该中和的乙烯基聚合物。容纳该中和混合物的容器可随后转动一段时间。在一个实施方案中，该容器可转动至少 10 小时，大约 12 小时至大约 48 小时。在另一实施方案中，可通过将乙烯基聚合物、碱和水装入反应器来制备该中和的乙烯基聚合物。可随后通过本领域已知的任何方式，包括但不限于，机械搅拌来混合组分。可以在环境温度或升高的温度下进行混合。

[0044] 在一个实施方案中，该中和的混合物中乙烯基聚合物的量可以为该混合物总重量的至少大约 10 重量 %，大约 20 至大约 50 重量 %，或 30 至 40 重量 %。

[0045] 该碱可以在该中和的混合物中以可充分中和该水分散性聚合物以将该聚合物的酸值降低至少大约 40%、至少大约 60% 或至少 80% 的任何量存在。该中和的混合物中的固体总量可以为该中和的混合物的总重量的至少大约 5 重量 %，大约 5 至大约 50 重量 %，大约 15 至大约 40 重量 %，或大约 20 至 30 重量 %。

[0046] 如上所述，该水分散性聚合物可以是磺基聚合物。在一个实施方案中，可通过在连续搅拌的同时将固体水分散性磺基聚合物添加到水中来制备该磺基聚合物。

[0047] 如上所述，该添加剂的任选两亲组分可以是液体磺基聚酯。

[0048] 在本发明的一个实施方案中，可通过将水分散性聚合物、水不溶性增塑剂、环己烷二甲醇和任选两亲组分以及任何其它合意组分共混在一起制备该添加剂。可通过本领域中的任何已知方法以任何次序实现该共混。在一个实施方案中，通过包括下列步骤的方法制备该添加剂：(a) 混合该水分散性聚合物、水不溶性增塑剂、任选两亲组分和任何其它合意组分，(b) 将所得混合物加热至大约 150 至 200 °C 以获得均匀混合物，(c) 使该均匀混合物冷却至大约 80 至 120 °C，和(d) 将碱的水溶液以合适速率添加到该均匀混合物中以获得均匀的水分散体。

[0049] 在一个实施方案中,该共混可产生包含占该添加剂总重量的至少大约 10 重量% 固体,大约 15 至大约 75 重量% 固体,或 20 至 50 重量% 固体的添加剂。

[0050] 如上所述,该添加剂可具有低 VOC 含量。在本发明的一个实施方案中,该添加剂可具有占该添加剂总重量的小于大约 20 重量%,小于大约 15 重量%,或小于 10 重量% 的 VOC 含量。另外,当在涂料中使用该添加剂以形成涂料组合物时,该涂料组合物也可具有低 VOC 含量。该涂料组合物可具有小于大约 150 克 / 升,小于大约 100 克 / 升或小于 50 克 / 升的 VOC 含量。

[0051] VOC 规章的试验方法随地域而变。在美国,根据 Environmental Protection Agency (EPA) Reference Method 24 (相当于 ASTM D3960) 测定 VOC 含量。通过 EPA 参考方法 24 测定本申请中的 VOC 含量。依据该方法,首先测定挥发物总量,随后测定水和豁免溶剂的量并从挥发物总量中减去以测定 VOC 的量。在欧盟,在 Decopaint Directive 内规定了 VOC,其声称“VOC 是指在 101.3 kPa 的标准压力下测得的初始沸点低于或等于 250°C 的有机化合物”。

[0052] 如上所述,在本发明的一个实施方案中,可以将该添加剂与涂料合并以形成改性涂料组合物。适用的涂料可以是工业中已知的任何水基涂料,包括,但不限于,胶乳涂料和水性聚氨酯分散体。在本发明的一个实施方案中,该涂料组合物可包含水、至少一种粘合剂、至少一种颜料和至少一种添加剂。

[0053] 在本发明的一个实施方案中,该涂料组合物可包含大约 20 至大约 90 重量% 的量的水。另外,该涂料组合物可一共包含大约 10 至大约 80 重量% 的量的粘合剂和添加剂。

[0054] 该粘合剂可以是工业中已知的将颜料粘合在一起并粘合到基底上的任何粘合剂。粘合剂的实例包括,但不限于,蜡、酪蛋白、egg tempera、阿拉伯树胶、亚麻籽油、虫胶、淀粉胶、明胶、糊精、聚酯、醇酸树脂、环氧树脂、丙烯酸、聚氨酯和胶乳乳液。在一个实施方案中,该粘合剂的固含量可以占该涂料组合物总重量的至少大约 5 重量%。另外,该粘合剂的固含量可以占该涂料组合物总重量的大约 10 至大约 60 重量%,或 20 至 40 重量%。

[0055] 该颜料可以是工业中已知的任何颜料,包括天然、合成、有机、无机颜料,及其混合物。合适的市售颜料的实例包括,但不限于,可获自 SunChemical 的 FLEXIVERSE 水分散体颜料和可获自 DuPont 的 TI-PURE 颜料。在本发明的一个实施方案中,该涂料组合物可包含占该涂料组合物总重量的至少大约 10 重量% 的量的颜料。另外,该涂料组合物可包含占该涂料组合物总重量的大约 15 至大约 45 重量% 或者 25 至 35 重量% 的量的颜料。

[0056] 在本发明的一个实施方案中,该涂料组合物可包含水性涂料和添加剂,其中该涂料组合物包含占所述胶乳聚合物和所述添加剂中的固体总重量的大约 70 至大约 97 重量% 的成膜胶乳聚合物和大约 3 至大约 30 重量% 的添加剂。在一个实施方案中,该成膜胶乳聚合物可以是由至少一种烯键式不饱和单体形成的任何聚合物。此外,该成膜胶乳聚合物可具有大约 -5 至大约 80°C 的 Tg。

[0057] 在本发明的一个实施方案中,该涂料可任选包含聚结剂。此类聚结剂可以是用在涂料中时蒸发以形成均匀膜的任何试剂。市售聚结剂的实例是 TEXANOL——可获自 Eastman Chemical Company 的酯-醇。其它聚结剂包括,但不限于,乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、仲丁醇、异丁醇、乙二醇单丁醚、丙二醇甲醚、丙二醇单丙基醚、二丙二醇甲醚、二甘醇单丁基醚、2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇单异丁酸酯、2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇二异丁酸酯、苄基

醇、双丙酮醇等。这些聚结剂与本发明的添加剂的不同之处在于，它们是挥发性的并通常对涂料的开放时间性质具有有害影响。

[0058] 本发明的涂料组合物可进一步含有其它涂料添加剂。此类涂料添加剂的实例包括，但不限于，一种或多种匀平、流变和流动控制剂，如硅氧烷、碳氟化合物或纤维素塑料；增量剂；平光剂；颜料润湿和分散剂和表面活性剂；紫外线(UV)吸收剂；受阻胺光稳定剂(HALS)；亚磷酸盐、着色颜料；着色剂、消泡和防沫剂；抗沉降、抗流挂和稠化剂；防结皮剂；防沉和防浮剂；抗微生物剂、杀真菌剂和防霉剂；缓蚀剂；或增稠剂。此类添加剂的具体实例可见于National Paint & Coatings Association, 1500 Rhode Island Avenue, N.W., Washington, D. C. 20005 出版的 Raw Materials Index。此类添加剂的其它实例可见于美国专利 No. 5,371,148, 其通过引用并入本文。

[0059] 平光剂的实例包括，但不限于，可以以 SYLOID 商品名获自 Davison Chemical Division of W. R. Grace & Company 的合成二氧化硅；可以以 HERCOFLAT 商品名获自 Hercules Inc. 的聚丙烯；和可以以 ZEOLEX 商品名获自 J. M. Huber Corporation 的合成硅酸盐。

[0060] 分散剂和表面活性剂的实例包括，但不限于，双(十三烷基)磺基琥珀酸钠、二(2-乙基己基)磺基琥珀酸钠、二己基磺基琥珀酸钠、二环己基磺基琥珀酸钠、二戊基磺基琥珀酸钠、二异丁基磺基琥珀酸钠、异癸基磺基琥珀酸二钠、磺基琥珀酸的乙氧基化醇半酯二钠、烷基酰氨基聚乙氧基磺基琥珀酸二钠、N-(1,2-二羧基乙基)-N-十八烷基磺基琥珀酸四钠、N-八磺基琥珀酸二钠、硫酸化乙氧基化壬基酚、2-氨基-2-甲基-1-丙醇，等。

[0061] 粘度、悬浮和流动控制剂的实例包括，但不限于，聚氨基酰胺磷酸酯、聚胺酰胺的高分子量羧酸盐、和不饱和脂肪酸的亚烷基胺盐，都可以以商品名 ANTI TERRA 获自 BYK Chemie U.S.A.。其它实例包括聚硅氧烷共聚物、聚丙烯酸酯溶液、纤维素酯、羟乙基纤维素、疏水改性的羟乙基纤维素、羟丙基纤维素、聚酰胺蜡、聚烯烃蜡、羧甲基纤维素、聚丙烯酸铵、聚丙烯酸钠、羟丙基甲基纤维素、乙基羟乙基纤维素、聚环氧乙烷、瓜尔胶等。增稠剂的其它实例包括亚甲基 / 亚乙基氧化物(methylene/ethylene oxide) 缔合增稠剂和水溶性羧化增稠剂，例如来自 Union Carbide 的 UCAR POLYPHOBE 增稠剂。

[0062] 在水基涂料中使用许多类型的流变改性剂。这些可包括粘土、可碱溶胀性乳液(ASE)、疏水改性的可碱溶胀性乳液(HASE)、疏水改性的乙氧基化聚氨酯树脂(HEUR)、羟乙基纤维素(HEC) 和疏水改性的羟乙基纤维素(HMHEC)。商业流变改性剂的实例包括可获自 Rohm & Haas Company 的 ACRYSOL™ RM-2020、ACRYSOL™ RM-5、ACRYSOL™ DR-1、ACRYSOL™ ASE-60ER、ACRYSOL™ TT-935 和 ACRYSOL™ SCT-275。

[0063] 几种专利防沫剂可购得，并包括例如，Buckman Laboratories Inc., BYK (BYK Chemie, U.S.A.) 的 BUBREAK、Henkel Corp., DREWPLUS of the Drew Industrial Division of Ashland Chemical Company 的 FOAMASTER 和 NOPCO、Troy Chemical Corporation 的 TRYSON 和 TROYKYD 和 Union Carbide Corporation 的 SAG。

[0064] 杀真菌剂、防霉剂和抗微生物剂的实例包括，但不限于，4,4-二甲基恶唑烷、3,4,4-三甲基恶唑烷、改性偏硼酸钡、N-羟基-甲基-N-甲基二硫代氨基甲酸钾、2-(氰硫基-甲基硫代)苯并恶唑、二甲基二硫代氨基甲酸钾、金刚烷、N-(三氯甲基硫代)苯邻二甲酰亚胺、2,4,5,6-四氯-间苯二腈、邻苯基酚、2,4,5-三氯酚、脱氢乙酸、环烷酸

铜、辛酸铜、有机砷、三丁基氧化锡、环烷酸锌和 8-喹啉铜。

[0065] 紫外线吸收剂的实例是吸收在 250–400 纳米范围内的光且最小吸光度在 400 至 700 纳米的单一化合物或化合物混合物。紫外线吸收剂的实例包括,但不限于,三嗪、氰基丙烯酸酯、苯并三唑、萘、二苯甲酮和苯并噁唑-4-酮。市售紫外线吸收剂包括,但不限于,CYASORB UV-9 (Cytec Industries, CAS# 131-57-7)、CYASORB UV-24 (Cytec Industries, CAS# 131-53-3)、CYASORB UV-531 (Cytec Industries, CAS# 1843-05-6)、CYASORB UV-2337 (Cytec Industries, CAS# 25973-55-1)、CYASORB UV-5411 (Cytec Industries, CAS# 3147-75-9)、CYASORB UV-5365 (Cytec Industries, CAS# 2440-22-4)、CYASORB UV-1164 (Cytec Industries, CAS# 2725-22-6)、CYASORB UV-3638 (Cytec Industries, CAS# 18600-59-4)、TINUVIN 213 (Ciba Specialty Chemicals, CAS# 104810-47-1)、TINUVIN 234 (Ciba Specialty Chemicals, CAS# 70321-86-7)、TINUVIN 320 (Ciba Specialty Chemicals, CAS# 3846-71-7)、TINUVIN 326 (Ciba Specialty Chemicals, CAS# 3896-11-5)、TINUVIN 327 (Ciba Specialty Chemicals, CAS# 3864-99-1)、TINUVIN 328 (Ciba Specialty Chemicals, CAS# 25973-55-1)、TINUVIN 329 (Ciba Specialty Chemicals, CAS# 3147-75-9)、TINUVIN 350 (Ciba Specialty Chemicals, CAS# 36437-37-3)、TINUVIN 360 (Ciba Specialty Chemicals, CAS# 103597-45-1)、TINUVIN 571 (Ciba Specialty Chemicals, CAS# 23328-53-2) 和 TINUVIN 1577 (Ciba Specialty Chemicals, CAS# 147315-50-2)。另一些合适的紫外线吸收剂列在 Plastic Additives Handbook 第 5 版, Hanser Gardner Publications, Inc., Cincinnati, OH, 2001 中。本发明还包括以不同商品名出售的相同分子。另外,可以使用紫外线吸收剂的组合。

[0066] 可能合适的受阻胺光稳定剂(HALS) 的实例包括,但不限于, CYASORB UV-3346 (Cytec Industries, CAS# 90751 - 07-8)、CYASORB UV-3529 (Cytec Industries, CAS# 193098-40-7)、CYASORB UV- 3641 (Cytec Industries, CAS# 106917-30-0)、CYASORB UV-3581 (Cytec Industries, CAS# 79720-19-7)、CYASORB UV-3853 (Cytec Industries, CAS# 167078-06-0)、CYASORB UV-3853S (Cytec Industries, CAS# 24860-22-8)、TINUVIN 622 (Ciba Specialty Chemicals, CAS# 65447-77-0)、TINUVIN 770 (Ciba Specialty Chemicals, CAS# 52829-07-9)、TINUVIN 144 (Ciba Specialty Chemicals, CAS# 63843-89-0)、TINUVIN 123 (Ciba Specialty Chemicals, CAS# 129757-67-1)、CHIMASSORB 944 (Ciba Specialty Chemicals, CAS# 71878-19-8)、CHIMASSORB 119 (Ciba Specialty Chemicals, CAS# 106990-43-6)、CHIMASSORB 2020 (Ciba Specialty Chemicals, CAS# 192268-64-7)、LOWILITE 76 (Great Lakes Chemical Corp., CAS# 41556-26-7)、LOWILITE 62 (Great Lakes Chemical Corp., CAS# 65447-77-0)、LOWILITE 94 (Great Lakes Chemical Corp., CAS# 71878-19-8)、UVASIL 299LM (Great Lakes Chemical Corp., CAS# 182635-99-0)、UVASIL 299HM (Great Lakes Chemical Corp., CAS# 182635-99-0)、Dastib 1082 (Vocht a. s., CAS# 131290-28-3)、UVINUL 4049H (BASF Corp., CAS# 109423-00-9)、UVINUL 4050H (BASF Corp., CAS# 124172-53-8)、UVINUL 5050H (BASF Corp., CAS# 199237-39-3)、MARK LA 57 (Asahi Denka Co., Ltd., CAS# 64022-61-3)、MARK LA 52 (Asahi Denka Co., Ltd., CAS# 91788-83-9)、MARK LA 62 (Asahi Denka Co., Ltd., CAS# 107119-91-5)、MARK LA 67 (Asahi Denka Co.,

Ltd., CAS# 100631-43-4)、MARK LA 63 (Asahi Denka Co., Ltd. Co., Ltd. Co., CAS# 115055-30-6)、MARK LA 68 (Asahi Denka Co., Ltd., CAS# 100631-44-5)、HOSTAVIN N 20 (Clariant Corp., CAS# 95078-42-5)、HOSTAVIN N 24 (Clariant Corp., CAS# 85099-51-1, CAS# 85099-50-9)、HOSTAVIN N 30 (Clariant Corp., CAS# 78276-66-1)、DIACETAM-5 (GTPZAB Gigiena Truda, USSR, CAS# 76505-58-3)、UVASORB-HA 88 (3V Sigma, CAS# 136504-96-6)、GOODRITE UV-3034 (BF Goodrich Chemical Co., CAS# 71029-16-8)、GOODRITE UV-3150 (BF Goodrich Chemical Co., CAS# 96204-36-3)、GOODRITE UV-3159 (BF Goodrich Chemical Co., CAS# 130277-45-1)、SANDUVOR 3050 (Clariant Corp., CAS# 85099-51-0)、SANDUVOR PR-31 (Clariant Corp., CAS# 147783-69-5)、UV CHECK AM806 (Ferro Corp., CAS# 154636-12-1)、SUMISORB TM-061 (Sumitomo Chemical Company, CAS# 84214-94-8)、SUMISORB LS-060 (Sumitomo Chemical Company, CAS# 99473-08-2)、UVASIL 299 LM (Great Lakes Chemical Corp., CAS# 164648-93-5)、UVASIL 299 HM (Great Lakes Chemical Corp., CAS# 164648-93-5), 和 NYLOSTAB S-EED (Clariant Corp., CAS# 42774-15-2)。另一些受阻胺光稳定剂可列在 Plastic Additives Handbook 第 5 版, Hanser Gardner Publications, Inc., Cincinnati, OH, 2001 中。

[0067] 亚磷酸盐的实例包括,但不限于,以下列商标名出售的化合物:IRGAFOS TNPP (Ciba Specialty Chemicals, CAS# 26523-78-4)、IRGAFOS 168 (Ciba Specialty Chemicals, CAS# 31570-04-4)、ULTRANOX 626 (GE Specialty Chemicals, CAS# 26741-53-7)、MARK PEP 36 (Asahi Denka Co., Ltd., CAS# 80693-00-1)、MARK HP-10 (Asahi Denka Co., Ltd., CAS# 140221-14-3)、IRGAFOS P-EPQ (Ciba Specialty Chemicals, CAS# 38613-77-3)、SANDOSTAB P-EPQ (Clariant Corp., CAS# 119345-01-6)、ETHANOX 398 (Albemarle Corp., CAS# 118337-09-0)、WESTON 618 (GE Specialty Chemicals, CAS# 3806-34-6)、IRGAFOS 12 (Ciba Specialty Chemicals, CAS# 80410-33-9)、IRGAFOS 38 (Ciba Specialty Chemicals, CAS# 145650-60-8)、ULTRANOX 641 (GE Specialty Chemicals, CAS# 161717-32-4)、DOVERPHOS S-9228 (Dover Chemical Corp. CAS# 154862-43-8) 等。

[0068] 如上所述,该添加剂可用在涂料中以改进施涂到基底上时和干燥后的涂层性质。本发明中可用的基底是工业中已知的可施涂涂料的任何基底,例如,但不限于,木材、干式墙、纸、聚酯膜,如聚乙烯和聚丙烯,金属,如铝和钢,玻璃、聚氨酯弹性体、上底漆(上漆)的基底等。

[0069] 在一个实施方案中,该涂料组合物在施涂到基底上时可具有改进的性质,包括,但不限于,湿边时间、开放时间、抗粘着性、光泽、抗湿磨性、消粘时间和触干时间。本文所用的术语“湿边时间”是指在施涂到基底上后,施涂的涂层的边缘区域保持可加工的时限。例如,在此时限中,可以在新涂布的湿基底的边缘上再刷涂或施涂更多涂料而不会造成最终干燥涂层中的缺陷,如搭接线。根据下面在实施例的试验方法部分中提供的描述测定湿边时间。在本发明的一个实施方案中,该涂料组合物可具有至少大约 1.5 分钟,至少大约 3 分钟,或至少 5 分钟的湿边时间。

[0070] 本文所用的术语“开放时间”是指在施涂到基底上后,施涂的涂层的主要区域(主

体)保持可加工的时限。例如,在此时限中,可以在新涂布的湿基底的主要区域上再刷涂或施涂更多涂料而不会造成最终干燥涂层中的缺陷,如刷痕。根据下面在实施例的试验方法部分中提供的描述测定开放时间。在本发明的一个实施方案中,该涂料组合物可具有至少大约 2 分钟,至少大约 5 分钟,或至少 8 分钟的开放时间。

[0071] 本文所用的术语“抗粘着性”是指涂料在施涂到两个相对表面上时,在施加压力下接触时不会自粘的能力,例如在涂布门和门侧柱时。以 0 至 10 的等级测量抗粘着性,10 为最佳(即该涂层没有表现出自粘迹象)。可以在一定时间间隔(通常以天计)后测量抗粘着性。根据 ASTM 方法 D4946-89 测定抗粘着性。在本发明的一个实施方案中,该涂料组合物可具有至少大约 3 或至少 6 的 7 天抗粘着性。

[0072] 本文所用的术语“抗湿磨性”是指侵蚀涂层直至基底所需的擦洗周期数。根据 ASTM 方法 D-2486 测定抗湿磨性。在本发明的一个实施方案中,该涂料组合物可具有至少大约 500 个周期,至少大约 700 个周期或至少 1,000 个周期的抗湿磨性。

实施例

[0073] 下列实施例旨在举例说明本发明以教导本领域普通技术人员利用本发明,且无意以任何方式限制本发明的范围。

[0074] 试验方法

[0075] 开放时间和湿边时间试验

[0076] 用水润湿一英寸的平头聚酯漆刷。其在一叠纸巾上滚动以除去过量水分。将该刷子放在湿纸巾上直至需要。将 3 密耳 Bird Bar 涂布器(间隙 0.006 英寸)(Paul N. Gardner Company, Inc., 316 Northeast First Street, Pompano Beach, Florida, 33060)居中置于 LENETA 普通黑图纸,型号 125 BH (The Leneta Company, 15 Whitney Road, Mahwah, New Jersey, 07430) 上。湿漆从该涂布器中心以细线形式置于沿图纸向下大约一半的位置。随后用该涂布器将漆施涂到图纸上,并立即启动秒表。在该 drawdown 顶部开始,使用压舌板在该 drawdown 中部并排划刻该湿漆涂层三下。每隔 2 至 3 英寸重复该方法至该 drawdown 底部。使该预湿漆刷浸满漆料但不滴落。以规定的时间间隔,通常每隔 1 至 2 分钟,使用该浸满的漆刷在一组划线上涂漆 4 个周期。在每次时间间隔后使漆刷再浸满漆料。在鉴定之前干燥试验板。开放时间失效被认为是中心线在干燥后可见时的最初时间间隔。湿边失效时间被认为是该 drawdown 的边缘可见时的最初时间间隔。右和左湿边失效时间均报道。

[0077] VOC 测试

[0078] 根据 EPA 参考方法 24(ASTM D3960)进行挥发性有机化合物(VOC)测试。将每种要测试材料的小([~] 0.5 克)样称到预称重的铝盘中。随后将该铝盘在强制通风炉中在 110°C 下放置 60 分钟。在此试验过程中损失的材料百分比被视为挥发物。接着,依据方法 24 测定水和豁免溶剂的量并从挥发物总量中减去以确定样品中 VOC 的量。

[0079] 受热粘连试验

[0080] 使用 ASTM 方法 D 4946-89 测定抗粘着性。使用 3 密耳 Bird 型涂布器(Paul N. Gardner Company, Inc., 316 North East First Street, Pompano Beach, Florida, 33060)将涂料施涂到 LENETA 不透明图纸,型号 N-2C (The Leneta Company, 15 Whitney

Road, Mahwah, New Jersey, 07430)上。将该板干燥并储存在 50% 相对湿度和 23.8℃ 下。在规定的时间,从试验板上切下 3 个 1.5×1.5 英寸正方形。将试验板置于 50℃ 炉中。将各正方形的上漆面放到试验板的上漆面上。在各正方形上放置 #8 橡皮塞,随后在该橡皮塞上放置 1000 克砝码。砝码和橡皮塞都预先加热至 50℃。样品静置 30 分钟,随后除去砝码和橡皮塞。使样品在 50% 相对湿度和 23.8℃ 下冷却 30 分钟。随后分离这些正方形。随后根据下列等级将各样品评级:

[0081] 表 1 - 抗粘着性等级

[0082]

数字等级	分离类型	性能
10	不粘	完美
9	痕量粘着	优异
8	极微粘	极好
7	极微至微粘	好至极好
6	微粘	好
5	中粘	适中
4	极粘 ; 不密封	差至适中
3	5 至 25% 密封	差
2	25 至 50% 密封	差
1	50 至 75% 密封	极差
0	75% 至 100% 密封	极差

[0083] 抗湿磨试验

[0084] 使用标题为 Standard Test Methods for Scrub Resistance of Wall Paints(墙漆抗湿磨性的标准试验方法) 的 ASTM 方法 D 2486-00 进行抗湿磨测试。

[0085] 粘度测试

[0086] 使用 STORMER 粘度计(ASTM 方法 D-562-01, 方法 B) 和 ICI 锥板粘度计(ASTM 方法 D4287-00) 测量漆料的粘度。这两种仪器都可获自 Paul N. Gardner Company, Inc., 316 North East First Street, Pompano Beach, Florida, 33060。

[0087] 湿粘合性试验

[0088] 板制备:用 3 密耳 Bird 棒涂器(Paul N. Gardner Company, Inc., 316 North East First Street, Pompano Beach, Florida, 33060) 将 Devguard 4308 Alkyd Industrial Gloss Enamel paint, medium green, (ICI DEVOE High Performance Coatings) 施涂到擦洗试验板, 型号 P 121-10N (The Leneta Company, 15 Whitney Road, Mahwah, New Jersey, 07430) 上。将板在 50% 相对湿度和 23.8℃ 温度下空气固化 3 至 6 周。使用 3 密耳 Bird 棒涂器将受试漆施涂到该固化板上。受试漆板在 50% 相对湿度和 23.8℃ 温度下固化。

[0089] 测试:使用来自 Model P-A-T Paint Adhesion Test Kit (Paul N. Gardner Company, Inc., 316 North East First Street, Pompano Beach, Florida, 33060) 的多齿刀片根据 ASTM 方法 D-3359, 方法 B 划刻各受试漆板。将划刻的板在 100% 湿度下在室温下调理 1 小时。取出板并用纸巾拍干。立即在划痕上施用 Scotch 600 胶带。用力摩擦该胶带以确保良好接触。将胶带以大约 180 度角快速平稳向后拉。

[0090] 如下判断湿粘合性:

[0091] 等级 描述

- [0092] 5 0% 损失
 [0093] 4 10% 损失
 [0094] 3 50% 损失
 [0095] 0 100% 损失
 [0096] 可以以 0.1 为增量报道结果。
 [0097] 实施例 1 - 水分散性聚合物的分散体 1 的制备
 [0098] 在 1 夸脱广口瓶中放入下列成分：
 [0099] • 150.0 克 JONCRYL 67 乙烯基聚合物(酸值, 213 mg KOH/g; Tg 73 °C; BASF Corporation)
 [0100] • 46.9 g 氢氧化铵(在水中 28% NH₃) 和
 [0101] • 303.1 克软化水
 [0102] 将上述混合物在受控温度 50 °C 的箱内的辊上放置一段时间以获得均匀的水分散体(30% 固含量)。
 [0103] 实施例 2 - 漆制剂的基础母料的制备
 [0104] 通过使用配有 Cowles 叶片的高速混合器根据表 2 中所列的添加次序混合下列成分, 制备含有粘合剂和颜料的底漆(paint base)母料。
 [0105] 表 2 - 底漆母料的制备
 [0106]

成分名	供应商	重量(磅)	浓度(重量 %)
T1-PURER-746 颜料浆	DuPont	7.752	44.35
KATHONLX 抗微生物剂, 1.5%	Rohm and Haas Company	0.043	0.24
RHOPLEXSG-30 胶乳(粘合剂)	Rohm and Haas Company	9.596	54.90
Aerosol 10T-75 表面活性剂	Cytec Industries Inc.	0.038	0.22
BYK-022 消泡剂	BYK-Chemie	0.050	0.29
总计		17.479	100.00

- [0107] 实施例 3- 对照漆的制备
 [0108] 通过根据表 3 中所列的添加次序混合下列成分, 制备两种对照漆制剂。对照物 1 不含任何开放时间添加剂, 而对照物 2 含有丙二醇——常规开放时间添加剂。对照物 2 中所用的丙二醇的量为制剂总重量的 3 重量 %。通过计算测定各制剂的颜料体积浓度(PVC)、颜料 / 粘合剂比(颜料 / 粘合剂) 和 VOC 含量。表 4 列出这两种对照漆制剂的涂层性质。

- [0109] 表 3 - 对照漆制剂的制备

[0110]

漆制剂		对照物 1	对照物 2
母料(克)		350.00	350.00
水(克)		83.06	60.00
RhoplexSG-30 胶乳(克)	Rohm and Haas Company	50.00	50.00
丙二醇(克)(常规开放时间添加剂)		--	15
Texanol(克)(聚结剂)	Eastman Chemical Company	5.50	5.5
AcrysolSCT-275(流变改性剂)(克)	Rohm and Haas Company	1.05	2.34
AcrysolRM-2020(流变改性剂)(克)		11.11	12.06
水(克)		1.55	6.44
总计(克)		502.27	501.34
性质:			
PVC		21.23	21.18

颜料 / 粘合剂		0.94	0.93
VOC (克 / 升)		40	133

[0111] 表 4 - 对照漆制剂的涂层性质

[0112]

涂层性质	对照物 1	对照物 2
开放时间失效 :		
右边缘, 分钟	<1.0	1.5
左边缘, 分钟	2	2.5
中间, 分钟	1.5	6
抗湿磨(相对于对照物 2)	91%	100%
湿粘合性		5
受热粘连(5 周固化后)		8

[0113] 实施例 4 - 含开放时间添加剂的各种对照漆制剂的制备和评测

[0114] 通过根据表 5 中所列的添加次序混合下列成分, 制备两种对照漆制剂。制剂 1 基于实施例 1 中制成的 Joncryl 67 分散体作为开放时间添加剂, 而制剂 2 基于 Eastman TEG-EH 增塑剂 [三甘醇双 (2-乙基己酸酯)]——可获自 Eastman Chemical Company 的商业增塑剂。基于该添加剂的 100% 材料(即分别为 Joncryl 67 和 TEG-EH)和漆制剂的总重量, 计算各制剂中的开放时间添加剂为 3 重量 %。通过计算测定各制剂的颜料体积浓度(PVC)、颜料 / 粘合剂比(颜料 / 粘合剂)和 VOC 含量。

[0115] 表 5 - 对照漆制剂的制备

[0116]

漆制剂	1	2
母料(克)	350	350
水(克)	21.6	71.1
RhoplexSG-30 胶乳(克)	50	50
Joncryl67 乙烯基聚合物(分散体 1) (克)	50	--
TEG-EH 增塑剂(克)	--	15
Texanol (聚结剂) (克)	5.5	5.5
AcrysolSCT-275 (流变改性剂) (克)	5.15	0.59
AcrysolRM-2020 (流变改性剂) (克)	23.07	10.38
水(克)	0	2.13
总计(克)	505.32	504.7
性质 :		
PVC	19.11	19.11
颜料 / 粘合剂	0.82	0.84
VOC (克 / 升)	43	36

[0117] 通过以表 6 中所列的各种比率共混上述制剂 1 和 2, 制备下列对照漆制剂。这产生具有各种 Joncryl 67 乙烯基聚合物和 TEG-EH 增塑剂(充当本发明的开放时间添加剂)比率的漆制剂。由此制成的对照漆制剂的涂层性质列在表 6 中。

[0118] 表 6- 各种对照漆制剂的制备及其涂层性质

[0119]

漆制剂	对照物 3	4	5	6	7	对照物 8
漆 1/ 漆 2, %	100/0	80/20	70/30	60/40	50/50	0/100
Joncryl67/TEG-EH (各自的 % 基于漆总重量)	3.0/0.0	2.4/0.6	2.1/0.9	1.8/1.2	1.5/1.5	0.0/3.0
性质						
开放时间失效 :						

右边缘,分钟	5	5	6	5	5	0.5
左边缘,分钟	5	6	6	6	5	0.5
中间,分钟	7	7	8	7	7	2
抗湿磨(%,相对于对照物 2)	52	94	101	100	113	192
湿粘合性	5	1	3.9	4.8	5	--
热粘连(7 天固化后)	7	7	6	5	4	--

[0120] 对照实施例 5 - 含水分散性聚合物和水不溶性增塑剂(用氢氧化钾中和)的添加剂的水分散体 2 的制备

[0121] 将 Joncryl 67 乙烯基聚合物(水分散性聚合物)(30 克)和三甘醇双 (2- 乙基己酸酯) (TEG-EH)水不溶性增塑剂(30 克)装入配有机械搅拌器、水冷凝器和氮气入口的 500 毫升三颈圆底烧瓶中。将该混合物搅拌并逐渐加热至 150–200°C 以产生均匀混合物，随后使其冷却至大约 120°C。随后通过加料漏斗将氢氧化钾水溶液(10%, 50 克)缓慢滴加到该混合物中。在温度降至 100°C 以下后提高加料速率。在 80–90°C 下继续添加。该混合物首先变乳状，随后更透明。在加入氢氧化钾溶液后，逐滴追加水(20 克)以产生白色粘稠分散体。

[0122] 对照实施例 6 - 含水分散性聚合物和水不溶性增塑剂(用氢氧化铵中和)的添加剂的水分散体 3 的制备

[0123] 将 Joncryl 67 乙烯基聚合物(30 克)和三甘醇双 (2- 乙基己酸酯) (TEG-EH) (30 克) (水不溶性增塑剂) 装入配有机械搅拌器、水冷凝器和氮气入口的 500 毫升三颈圆底烧瓶中。将该混合物搅拌并逐渐加热至 150–200°C 以产生均匀混合物，随后使其冷却至大约 120°C。随后通过加料漏斗将氢氧化铵溶液(30%, 5 克) 和水(50 克) 缓慢滴加到该混合物中。在温度降至 100°C 以下后提高加料速率。在 80–90°C 下继续添加。该混合物首先变乳状，随后更透明。在加入氨溶液后，逐滴追加水(20 克)以产生白色粘稠分散体。

[0124] 对照实施例 7 - 漆制剂的制备和评测

[0125] 通过根据表 7 中所列的添加次序混合下列成分，制备两种漆制剂。制剂 9 基于实施例 5 中制成的 Joncryl 67/TEG-EH 分散体 2 作为开放时间添加剂，而制剂 10 基于实施例 6 中制成的 Joncryl 67/TEG-E 分散体 3。基于该添加剂的 100% 材料(即分散体中 Joncryl 67 和 TEG-EH 的重量) 和漆制剂的总重量，计算各制剂中的开放时间添加剂为 3 重量 %。通过计算测定各制剂的颜料体积浓度(PVC)、颜料 / 粘合剂比(颜料 / 粘合剂)和 VOC 含量。漆制剂的涂层性质列在表 8 中。

[0126] 表 7- 对照漆制剂的制备

[0127]

漆制剂	9	10
母料(克)	308.47	350
水(克)	43.52	35
Joncryl67/TEG-EH (分散体 2)	27.79	
Joncryl67/TEG-EH (分散体 3)		34.1
RhoplexSG-30 胶乳(克)	44.07	50
Texanol (聚结剂) (克)	4.8	5.5
AcrysolSCT-275 (流变改性剂) (克)	1.77	2.11
AcrysolRM-2020 (流变改性剂) (克)	12.02	15.65
水(克)	0	10.04
总计(克)	442.44	502.4
性质：		

PVC	19.16	19.06
颜料 / 粘合剂	0.83	0.83
VOC (克 / 升)	38	39

[0128] 表 8 - 对照漆制剂的涂层性质

[0129]

涂层性质	制剂 9	制剂 10
开放时间失效：		
右边缘, 分钟	4	5
左边缘, 分钟	3	5
中间, 分钟	6	5
抗湿磨(%, 相对于对照物 2)	100	100
湿粘合性	5	5
热粘连(7 天固化后)	0	4

[0130] 对照实施例 8 - 含水分散性聚合物和水不溶性增塑剂的添加剂的水分散体 4 的制备

[0131] 将 Joncryl 67 乙烯基聚合物(60 克)、三甘醇双 (2- 乙基己酸酯) (TEG-EH) 增塑剂(30 克) 和 Abitol E 氢化枞醇(增塑剂) (Eastman Chemical Co.) (30 克) 装入配有机械搅拌器、水冷凝器和氮气入口的 1 升三颈圆底烧瓶中。将该混合物搅拌并逐渐加热至 150–200°C 以产生均匀混合物，随后使其冷却至大约 120°C。随后通过加料漏斗将氢氧化铵溶液(30%，10 克) 和水(100 克) 缓慢滴加到该混合物中。在温度降至 100°C 以下后提高加料速率。在 80–90°C 下继续添加。该混合物首先变乳状，随后更透明。在加入氨溶液后，逐滴追加水(40 克) 以产生白色粘稠分散体。

[0132] 对照实施例 9 - 含水分散性聚合物和水不溶性增塑剂的添加剂的水分散体 5 的制备

[0133] 将 Joncryl 67 乙烯基聚合物(60 克) 和 Abitol E 氢化枞醇(增塑剂) (Eastman Chemical Co.) (60 克) 装入配有机械搅拌器、水冷凝器和氮气入口的 1 升三颈圆底烧瓶中。将该混合物搅拌并逐渐加热至 150–200°C 以产生均匀混合物，随后使其冷却至大约 120°C。随后通过加料漏斗将氢氧化铵溶液(30%，10 克) 和水(100 克) 缓慢滴加到该混合物中。在温度降至 100°C 以下后提高加料速率。在 80–90°C 下继续添加。该混合物首先变乳状，随后更透明。在加入氨溶液后，逐滴追加水(40 克) 以产生白色分散体。

[0134] 对照实施例 10 - 含水分散性聚合物和水不溶性增塑剂的添加剂的水分散体 6 的制备

[0135] 将 Joncryl 67 乙烯基聚合物(60 克)、柠檬酸三乙酯(增塑剂)(30 克) 和 Abitol E 氢化枞醇(增塑剂) (Eastman Chemical Co.) (60 克) 装入配有机械搅拌器、水冷凝器和氮气入口的 1 升三颈圆底烧瓶中。将该混合物搅拌并逐渐加热至 150–200°C 以产生均匀混合物，随后使其冷却至大约 120°C。随后通过加料漏斗将氢氧化铵溶液(30%，10 克) 和水(100 克) 缓慢滴加到该混合物中。在温度降至 100°C 以下后提高加料速率。在 80–90°C 下继续添加。该混合物首先变乳状，随后更透明。在加入氨溶液后，逐滴追加水(60 克) 以产生白色分散体。

[0136] 对照实施例 11 - 含水分散性聚合物和水不溶性增塑剂的添加剂的水分散体 7 的制备

[0137] 将 Joncryl 67 乙烯基聚合物(60 克)、三甘醇双 (2- 乙基己酸酯) 增塑剂(TEG-EH)

(34 克) 和 Eastman SAIB (Eastman Chemical Co.) (乙酸异丁酸蔗糖酯, 26 克) (增塑剂) 装入配有机械搅拌器、水冷凝器和氮气入口的 1 升三颈圆底烧瓶中。将该混合物搅拌并逐渐加热至 150–200°C 以产生均匀混合物, 随后使其冷却至大约 120°C。随后通过加料漏斗将氢氧化铵溶液(30%, 10 克) 和水(100 克) 缓慢滴加到该混合物中。在温度降至 100°C 以下后提高加料速率。在 80–90°C 下继续添加。该混合物首先变乳状, 随后更透明。在加入氨溶液后, 逐滴追加水(40 克) 以产生白色粘稠分散体。

[0138] 对照实施例 12- 漆制剂的制备和评测

[0139] 通过根据表 9 中所列的添加次序混合下列成分, 制备四种实验漆制剂。制剂 11 基于实施例 8 中制成的 Joncryl 67 / TEG-EH / Abitol E 分散体 4 作为开放时间添加剂。制剂 12 基于实施例 9 中制成的 Joncryl 67 / Abitol E 分散体 5 作为开放时间添加剂。制剂 13 基于实施例 10 中制成的 Joncryl 67 / 柠檬酸三乙酯 / Abitol E 分散体 6 作为开放时间添加剂。制剂 14 基于实施例 11 中制成的 Joncryl 67 / TEG-EH / 乙酸异丁酸蔗糖酯分散体 7 作为开放时间添加剂。基于该添加剂的 100% 材料(即分散体中 Joncryl 67、TEG-EH、Abitol E、柠檬酸三乙酯和乙酸异丁酸蔗糖酯的重量) 和漆制剂的总重量, 计算各制剂中的开放时间添加剂为 3 重量%。提供含 3% 丙二醇的另一对照制剂(制剂 15) 作为参比。相关涂层性能数据列在表 10 中。

[0140] 表 9 - 对照漆制剂的制备

[0141]

漆制剂	11	12	13	14	15-PG 对照物
母料(克)	175	175	175	175	350
水(克)	20	20	20	20	60
Joncryl67/TEG-EH/Abitol (分散体 4)	16.7				
Joncryl67/AbitolE (分散体 5)		16.7			
Joncryl67/ 柠檬酸三乙酯 / Abitole (分散体 6)			16.9		
Joncryl67/TEG-EH/SAIB (分散体 7)				16.7	
丙二醇					15
RhoplexSG-30 胶乳(克)	25	25	25	25	50
Texanol (聚结剂)(克)	2.75	2.75	2.75	2.75	5.5
AcrysolSCT-275 (流变改性剂)(克)	2.04	0.97	1.92	1.74	2.34
AcrysolRM-2020 (流变改性剂)(克)	7.71	8.64	7.57	7.17	12.06
水(克)	4.26	2.14	4.1	5.38	6.44
总计(克)	253.46	251.2	253.24	253.74	501.34

[0142] 表 10 - 对照漆制剂的涂层性质

[0143]

涂层性质	11	12	13	14	15-PG 对照物
开放时间失效:					
右边缘, 分钟	<1.5	2.5	<1.5	1.5	1.5
左边缘, 分钟	3	4	3	2.5	2.5
中间, 分钟	3	5	3	3	6
抗湿磨(% , 相对于对照物 15)	83.9	90.0	87.2	77.6	100 (对照)
湿粘合性	5	5	5	5	5
热粘连(7 天固化后)	7.7	8	7	7	8

[0144] 实施例 13 - Joncryl-67/TEG-EH/CHDM (47/10/43 重量%) 的水分散体 8 的制备

[0145] 将 Joncryl 67 乙烯基聚合物(211.5 克)、三甘醇双 (2- 乙基己酸酯) (TEG-EH) 增

塑剂(45.0 克)和 1,4- 环己烷二甲醇(CHDM) (193.5 克)装入配有机械搅拌器、水冷凝器和氮气入口的 1 升三颈圆底烧瓶中。将该混合物搅拌并逐渐加热至 80–90°C 以产生均匀混合物。随后通过加料漏斗将氢氧化铵溶液(30%, 58.5 克) 和水(135 克) 缓慢滴加到该混合物中。在 80–90°C 下继续添加直至获得均匀分散体。随后加入 Acrysol SCT-275——流变改性剂(9.0 克) 以产生粘稠分散体。% 固含量 = 70 ;pH= 8.5 ;布鲁克菲尔德粘度 = 7600 cP。

[0146] 实施例 14 – Joncryl-67/TEG-EH/CHDM (30/25/45 重量 %) 的水分散体 9 的制备

[0147] 将 Joncryl 67 乙烯基聚合物(135.0 克)、三甘醇双 (2- 乙基己酸酯) (TEG-EH) 增塑剂(112.5 克) 和 1,4- 环己烷二甲醇(CHDM) (202.5 克) 装入配有机械搅拌器、水冷凝器和氮气入口的 1 升三颈圆底烧瓶中。将该混合物搅拌并逐渐加热至 130–150°C 以产生均匀混合物，随后使其冷却至大约 90°C。随后通过加料漏斗将氢氧化铵溶液(30%, 37.3 克) 和水(155.6 克) 缓慢滴加到该混合物中。在 80–90°C 下继续添加直至获得均匀分散体。随后加入 Acrysol SCT-275——流变改性剂(9.0 克) 以产生粘稠分散体。% 固含量 = 70 ;pH= 8.9 ;布鲁克菲尔德粘度 = 2400 cP。

[0148] 实施例 15 – Joncryl-67/TEG- EH/CHDM (32/11/57 重量 %) 的水分散体 10 的制备

[0149] 将 Joncryl 67 乙烯基聚合物(144.0 克)、三甘醇双 (2- 乙基己酸酯) (TEG-EH) 增塑剂(49.5 克) 和 1,4- 环己烷二甲醇(CHDM) (256.5 克) 装入配有机械搅拌器、水冷凝器和氮气入口的 1 升三颈圆底烧瓶中。将该混合物搅拌并逐渐加热至 130–150°C 以产生均匀混合物，随后使其冷却至大约 90°C。随后通过加料漏斗将氢氧化铵溶液(30%, 39.8 克) 和水(126.7 克) 缓慢滴加到该混合物中。在 80–90°C 下继续添加直至获得均匀分散体。随后加入 Acrysol SCT-275——流变改性剂(9.0 克) 以产生粘稠分散体。% 固含量 = 74 ;pH= 8.8 ;布鲁克菲尔德粘度 = 1760 cP。

[0150] 实施例 16 – 漆制剂的制备和性能

[0151] 通过根据表 11 中所列的添加次序混合下列成分，制备三种漆制剂。制剂 16 使用来自实施例 13 的分散体 8 制备。制剂 17 使用来自实施例 14 的分散体 9 制备。制剂 18 使用来自实施例 15 的分散体 10 制备。基于该添加剂的 100% 材料(即分散体中 Joncryl 67、TEG-EH 和 CHDM 的重量) 和漆制剂的总重量，计算各制剂中的开放时间添加剂为 3 重量 %。提供含 3% 丙二醇的另一对照制剂(制剂 19) 作为参比。相关涂层性能数据列在表 12 中。

[0152] 表 11- 漆制剂的制备

[0153]

漆制剂	16	17	18	19-PG 对照物
母料(克)	175	175	175	1884.95
水(克)	30.00	26.51	26.74	358.40
分散体 8 (实施例 13)	10.71			
分散体 9 (实施例 14)		10.85		
分散体 10 (实施例 15)			10.27	
丙二醇				80.82
RhoplexSG-30 胶乳(克)	25	25	25	269.68
Texanol (聚结剂)(克)	2.75	2.75	2.75	29.68
AcrysolSCT-275 (流变改性剂)(克)	1.98	1.78	1.75	12.68
AcrysolRM-2020 (流变改性剂)(克)	9.39	8.35	8.49	64.97
总计(克)	254.83	250.24	250.00	2700.88

[0154] 表 12 – 漆制剂的涂层性质

[0155]

涂层性质	16	17	18	19-PG 对照物
开放时间失效：				
右边缘, 分钟	4	3	3	2
左边缘, 分钟	6	6	6	4
中间, 分钟	7	6	6	5
抗湿磨(相对于对照物 19)	165	200	156	100 (对照)
热粘连(7 天固化后)	6.3	6.0	6.3	7.0

[0156] 定义

[0157] 本文所用的术语“一”、“该”和“所述”是指一种或多种。

[0158] 本文所用的术语“和 / 或”在用于列举两项或更多项时,是指任一所列项可以独自使用,或可以使用两个或更多个所列项的任何组合。例如,如果一组合物被描述为含有组分 A、B 和 / 或 C,则该组合物可以仅含 A;仅含 B;仅含 C;含 A 和 B 的组合;A 和 C 的组合;B 和 C 的组合;或 A、B 和 C 的组合。

[0159] 本文所用的术语“两亲”是指既有亲水性质又有疏水性质的材料。

[0160] 本文所用的术语“包含”是用于从该术语前叙述的对象过渡到该术语后叙述的一个或多个要素的开端过渡术语,其中该过渡术语后列举的要素不一定是构成该对象的全部要素。

[0161] 本文所用的术语“含有”具有与“包含”相同的开端含义。

[0162] 本文所用的术语“玻璃化转变温度”或“Tg”是指在该温度以下,该聚合物开始变刚性和变脆并在应力下开裂和粉碎。

[0163] 本文所用的术语“具有”具有与“包含”相同的开端含义。

[0164] 本文所用的术语“包括”具有与“包含”相同的开端含义。

[0165] 本文所用的术语“多元醇”是指含至少两个羟基官能团的化合物。

[0166] 本文所用的术语“盐”是指包含正离子和负离子的化合物,其中该化合物保持总电荷中性。

[0167] 本文所用的术语“水”是指去离子水、自来水和它们的任何混合物。

[0168] 本文所用的术语“水分散性”是指允许物质分散在包含极性材料的液体,例如水中的物质性质。

[0169] 上述本发明的优选形式仅用作举例说明,不应在限制性意义上用于解读本发明的范围。本领域技术人员能够容易地在不背离本发明精神的情况下作出上述示例性实施方案的明显修改。