



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101255315 B

(45) 授权公告日 2011.02.02

(21) 申请号 200710300501.1

第3段,第32页第2段,实施例1.20,实施例2,表1.1,表2.1.

(22) 申请日 2007.12.19

CN 1676559 A, 2005.10.05, 实施例

(30) 优先权数据

60/876,430 2006.12.20 US

60/906,881 2007.03.14 US

61/002,341 2007.11.08 US

1A-1C, 2A-2C, 表2, 说明书第1页第5段至第8页第2段.

审查员 刘宏伟

(73) 专利权人 罗门哈斯公司

地址 美国宾夕法尼亚州

(72) 发明人 A·R·赫梅斯 A·J·斯沃茨

D·E·威廉姆斯

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公

司 31100

代理人 张宜红

(51) Int. Cl.

*C09D 201/00* (2006.01)

*C09D 7/12* (2006.01)

*C09D 5/00* (2006.01)

*G10K 11/162* (2006.01)

(56) 对比文件

EP 1403347 A1, 2004.03.31, 说明书第

[0011] 段至 [0064] 段.

CN 1488693 A, 2004.04.14, 说明书第30页

权利要求书 1 页 说明书 11 页

(54) 发明名称

液态施加的消音物

(57) 摘要

一种液态施加的消音组合物,它包括具有0.03-3%的磷的粘合剂,所述磷以共聚的侧接含磷的酸基团形式存在。

1. 一种液态施加的消音组合物,它包括:

(a) 水基聚合粘合剂,其中,所述粘合剂包含 0.03-3%的磷,所述磷以共聚的侧接含磷的酸基团形式存在,所述粘合剂的计算  $T_g$  为  $-50^{\circ}\text{C}$  至  $80^{\circ}\text{C}$ ;

(b) 填料,其中以干重计,所述填料与聚合物的比例为 1 : 1 至 10 : 1;以及

(c) 增稠剂,其含量足以得到可剪切变薄的组合物,当不在剪切条件下时,所述可剪切变薄的组合物的布鲁克菲尔德粘度为 200,000-10,000,000cP;

所述组合物的固体容积为 50-75%。

2. 如权利要求 1 所述的组合物,其特征在于,所述粘合剂的计算  $T_g$  为  $-30^{\circ}\text{C}$  至  $50^{\circ}\text{C}$ 。

3. 如权利要求 1 所述的组合物,其特征在于,所述粘合剂的计算  $T_g$  为  $0^{\circ}\text{C}$  至  $30^{\circ}\text{C}$ ,并且所述组合物的布鲁克菲尔德粘度为 1,000,000-3,000,000cP。

4. 如权利要求 1 所述的组合物,其特征在于,所述粘合剂包含两种组分,第一种组分包括计算  $T_g$  为  $-50^{\circ}\text{C}$  至  $60^{\circ}\text{C}$  的共聚物,第二种组分包括计算  $T_g$  为  $-30^{\circ}\text{C}$  至  $80^{\circ}\text{C}$  的共聚物,其中,上述两种组分的  $T_g$  之差至少为  $20^{\circ}\text{C}$ 。

5. 如权利要求 4 所述的组合物,其特征在于,所述组分中的一种是在另一种的存在下聚合的。

6. 如权利要求 4 所述的组合物,其特征在于,所述粘合剂包含以分散液形式存在的所述第一种组分和所述第二种组分的掺混物。

7. 如权利要求 4 所述的组合物,其特征在于,所述两种组分的  $T_g$  之差为  $40-60^{\circ}\text{C}$ 。

8. 一种减小机动车辆的振动的方法,它包括向所述车辆的一个或多个部件施加一种组合物,所述组合物包括:

(a) 水基聚合粘合剂,其中,所述粘合剂包含 0.03-3%的磷,所述磷以共聚的侧接含磷的酸基团形式存在,所述粘合剂的计算  $T_g$  为  $-50^{\circ}\text{C}$  至  $80^{\circ}\text{C}$ ;

(b) 填料,其中,以干重计,所述填料与聚合物的比例为 1 : 1 至 10 : 1;以及

(c) 增稠剂,其含量足以得到可剪切变薄的组合物,当不在剪切条件下时,所述可剪切变薄的组合物的布鲁克菲尔德粘度为 200,000-10,000,000cP;

所述组合物的固体容积为 50-75%。

## 液态施加的消音物

### 技术领域

[0001] 本发明涉及用于消音,尤其是用于机动车辆应用的组合物。

### 背景技术

[0002] 在许多情况下,机动车辆制造商已经设法制造能抑制声音的车辆,这些声音来自道路噪声的振动、发动机和变速箱振动、以及风。减小振动最普遍的方法之一是沥青补片(asphaltic patch),该沥青补片是粘附在车体或车框的金属或塑料部件上的厚的沥青补片。它们对于消音相当有效,但是用起来不方便。首先,它们需要大量的劳动力来安装。其次,由于每种车辆类型的车体和框架部件与其它车辆类型不同,制造商不得不提供相当宽泛类型的不同尺寸和形状的补片。即使单是一辆车就能够使用相当数量的不同尺寸和形状的补片。结果,制造商不得不设计、提供和存储大量的这些部件,这是高成本的、低效的。

[0003] 已经开发了液态施加的消音材料。它们相比补片具有一些优点,最显著的是它们能够使用喷雾设备自动化安装,从而免除了补片安装所需的劳动力。

[0004] 并且,喷雾安装能使消音材料的施加更加集中或受控。机动车辆的激光辅助振动分析可证实振动“热点”(振动超过其它区域的区域)。在使用补片的情况下,制造和安装覆盖若干热点的一大块补片有时要比制造和安装若干块小的补片更为容易。在使用计算机引导的喷雾设备的情况下,可对各个热点单独喷雾(和消音),从而减少材料的使用和车辆的重量。

[0005] 包括溶剂基(solvent-borne)环氧材料或氨基甲酸酯基材料的液态施加的消音材料具有发散VOC的对环境不利的明显的缺点,并且会发出气味(例如,“新车气味”)。

### 发明内容

[0006] 本发明涉及一种改进的消音组合物,它包括:

[0007] (a) 水基(water borne)聚合粘合剂,其中,所述粘合剂包含0.03-3%的磷,所述磷作为共聚的侧接含磷的酸基团(phosphorus acid group)形式存在,所述粘合剂的计算T<sub>g</sub>为-50℃至80℃,较佳的是-30℃至50℃,更好是0-30℃;

[0008] (b) 填料,其中,以干重计,所述填料与聚合物的比例为1:1至10:1;以及

[0009] (c) 增稠剂,其含量足以得到可剪切变薄的组合物,当不在剪切条件下时,所述可剪切变薄的组合物的布鲁克菲尔德粘度为200,000-10,000,000cP(较佳的是1,000,000-3,000,000cP);

[0010] 其中,所述组合物的固体容积(volume solid)约为50-75%。

[0011] 在本发明的一个实施方式中,所述粘合剂(a)包含两种组分,第一种组分包括计算T<sub>g</sub>为-50℃至60℃的共聚物,第二种组分包括计算T<sub>g</sub>为-30℃至80℃的共聚物,其中,上述两种组分的T<sub>g</sub>之差至少为20℃。

[0012] 使用两组分粘合剂时,其中一种组分可在另一种的存在下聚合。或者,在两组分粘合剂中,粘合剂可包括两种聚合分散剂的掺混物。

[0013] 在两组分粘合剂中,两种组分的  $T_g$  之差优选为 20–80 °C,更好是 30–70 °C,最好是 40–60 °C。两组分粘合剂中各个组分的含量可以是 1–99 %,较佳的是 5–95 %,更好是 10–90 %。

[0014] 与现有的水性消音材料相比,本发明的组合物具有改进的复合损耗因子 (composite loss factor, “CLF”) 特征,并且事实上消除了与溶剂基液态施加的消音材料有关的问题。

[0015] 本发明还涉及减少机动车辆的振动的方法,它包括向车辆的一个或多个部件施加上述本发明的组合物。

### 具体实施方式

[0016] “固体容积”是指填料的干容积与粘合剂的干容积之和除以组合物的总容积,再乘上 100。

[0017] 当使用“(共)聚合物”时,是指均聚物或共聚物,或者它们的组合。术语“(甲基)丙烯酸酯”是指丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯,术语“(甲基)丙烯酸”是指丙烯酸或甲基丙烯酸。

[0018] “玻璃化转变温度”或“ $T_g$ ”是共聚物的玻璃化转变温度,由以下福克思方程式 (Fox equation) 计算 [Bulletin of the American Physical Society 1,3, “美国物理学会公报”,第 123 页 (1956)]:

$$[0019] \quad \frac{1}{T_g} = \frac{w_1}{T_{g(1)}} + \frac{w_2}{T_{g(2)}}$$

[0020] 对于共聚物,  $w_1$  和  $w_2$  是指两种组分的重量分数,以装入反应容器中的单体的重量计,而  $T_{g(1)}$  和  $T_{g(2)}$  是指两种相应的均聚物的玻璃化转变温度,以绝对温度计。对于包含三种或更多种单体的聚合物,增加附加的条件 ( $w_n/T_{g(n)}$ )。用于本发明目的的均聚物的玻璃化转变温度是“Polymer Handbook”(《聚合物手册》,由 J. Brandrup 和 E. H. Immergut 编辑, Interscience Publishers, 1966) 中报道的那些,除非该出版物并未报道具体均聚物的  $T_g$ , 在这种情况下,该均聚物的  $T_g$  由差示扫描量热法 (DSC) 测定。为了用 DSC 测定均聚物的玻璃化转变温度,在没有氨和伯胺的条件下制备均聚物试样并保存。干燥均聚物试样,预热到 120 °C,快速冷却到 -100 °C,然后以 20 °C / 分钟的速率加热到 150 °C,同时收集数据。使用半高法在回折 (inflection) 中点测定均聚物的玻璃化转变温度。

[0021] 对包含交联单体作为聚合单元的共聚物,其  $T_g$  的福克思计算基于由各个交联单体形成的均聚物的玻璃化转变温度,其中所述均聚物在没有氨或伯胺的条件下(形成)。由阴离子单体形成的均聚物的玻璃化转变温度值用于呈酸的形式阴离子的均聚物。

[0022] 对于乳液(共)聚合物颗粒由两种或多种互相不可容的(共)聚合物组成的情况,根据各个(共)聚合物中存在的成分单体来计算各个(共)聚合物相的  $T_g$ 。

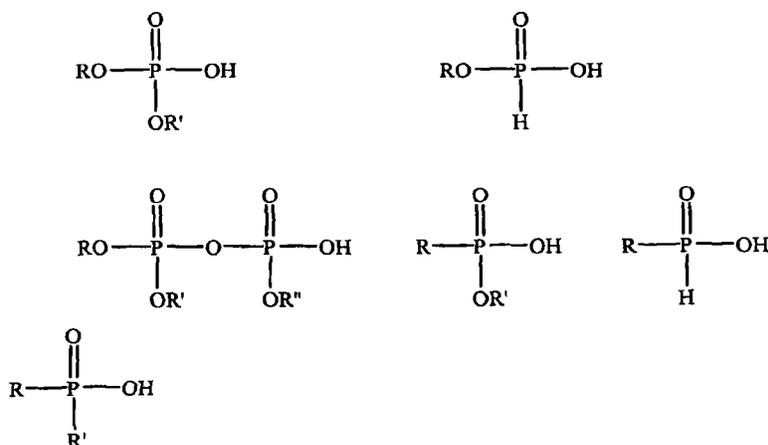
[0023] “布鲁克菲尔德粘度”是指利用用于粘度为 1,000,000–10,000,000 cP 涂层的丁字型 T-F 轴,在带有布鲁克菲尔德 Helipath™ 支架 (stand) 的布鲁克菲尔德 RVDV-I 粘度计上测定的涂层粘度。对于粘度为 200,000–1,000,000 的涂层,可使用丁字型 T-E 轴。在上述两种情况下轴的旋转速度为 1rpm,在进行测定之前轴运行 10 秒。布鲁克菲尔德 Helipath™ 机架允许轴在旋转过程中向下移动进入涂层,以确保高粘度材料的适宜测定。

[0024] 共混中使用的乳液(共)聚合物颗粒的重均粒径可以是 40-1000nm,使用布鲁克海文 BI-90(Brookhaven BI-90) 粒度分级器测定。但是,可使用如美国专利 4,384,056 和 4,539,361(在本文中引用作为参考)中公开的多众数(polymodal) 粒度分布。

[0025] “水基聚合粘合剂”是指水性的、水分散的聚合物,它是基本上不含溶剂的。在一个优选的实施方式中,所述消音组合物包含 9-50 重量%,较佳的是 20-45 重量%,更好是 25-40 重量%的粘合剂,以处理组合物的固体重量%计。“固体重量%”是指粘合剂固体重量除以组合物中的总固体,再乘上 100。所述粘合剂包含一种共聚物,该共聚物包括 0.03-3% 的磷,所述磷以共聚的侧接含磷的酸基团形式存在。“侧接含磷的酸基团”是指共价地连接到聚合物主链上的含磷的酸基团。侧接含磷的酸基团一般通过使用包含含磷的酸基团的共聚单体来引入。合适的粘合剂包括,例如具有 55 重量%的丙烯酸丁酯、2.6 重量%的甲基丙烯酸磷酸乙酯和 42.4 重量%的甲基丙烯酸甲酯作为共聚单元的聚合粘合剂,其根据公开号为 2005/0222299 的美国专利申请的方法制备。

[0026] 所述含磷的酸单体包含至少一种烯键式不饱和现象(ethylenic unsaturation)和含磷的酸基团。所述含磷的酸单体可呈酸的形式或作为含磷的酸基团的盐。含磷的酸单体的例子包括:

[0027]



[0028] 式中, R 是有机基团,包括丙烯酰氧基(acryloxy)、甲基丙烯酰氧基或乙烯基;R' 和 R'' 独立地选自 H 和第二有机基团。所述第二有机基团可以是饱和的或不饱和的。

[0029] 合适的含磷的酸单体包括二氢磷酸/盐/酯官能单体,如醇的二氢磷酸酯,其中所述醇还包含可聚合的乙烯基或烯属基团,如磷酸烯丙酯,二(羟基-甲基)富马酸酯或衣康酸酯的二磷酸酯,(甲基)丙烯酸酯的衍生物,如羟基烷基(甲基)丙烯酸酯的磷酸酯,所述羟基烷基(甲基)丙烯酸酯包括(甲基)丙烯酸 2-羟基乙酯、(甲基)丙烯酸 3-羟基丙酯等。其它合适的含磷的酸单体是 WO 99/25780A1 中公开的磷酸酯官能单体,包括乙烯基膦酸、烯丙基膦酸、2-丙烯酰胺基 2-甲基丙烷膦酸、 $\alpha$ -膦酰基(phosphono)苯乙烯、2-甲基丙烯酰胺基 2-甲基丙烷膦酸。其它合适的含磷的官能单体是公开在美国专利 4,733,005 中的 1,2-烯键式不饱和(羟基)氧膦基烷基(甲基)丙烯酸酯单体,包括(羟基)氧膦基甲基甲基丙烯酸酯。优选的膦酸单体是二氢磷酸酯单体,包括(甲基)丙烯酸 2-磷酸乙酯、(甲基)丙烯酸 2-磷酸丙酯、(甲基)丙烯酸 3-磷酸丙酯和 3-磷酸-2-羟基丙基(甲基)丙烯酸酯。

[0030] 在本发明的一个实施方式中,本发明的粘合剂聚合物通过首先制备包含侧接的第一共反应基团的前体聚合物来制备,所述侧接的第一共反应基团能与包含第二共反应基团和含磷的酸基团的化合物反应。前体聚合物上的合适的第一共反应基团是羟基、环氧基、乙酰乙酰氧基和异氰酸酯基。例如,可以使用羟基烷基(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸缩水甘油酯、(甲基)丙烯酸乙酰乙酰氧基酯或 $\alpha, \alpha$ -二甲基间-异丙烯基苄基异氰酸酯来制备前体聚合物。包括第二共反应基团和含磷的酸基团的化合物上的合适的第二共反应基团是胺、羟基和磷酸酐。或者,羟基官能前体聚合物可与多磷酸反应以产生具有内部侧接的含磷的酸基团的有机聚合物。环氧官能前体聚合物可与多磷酸或草甘膦反应,以产生具有内部侧接的含磷的酸基团的有机聚合物。异氰酸酯或乙酰乙酰氧基官能前体聚合物可与胺官能磷酸酯如草甘膦反应,以产生具有内部侧接的含磷的酸基团的有机聚合物。

[0031] 在本发明的一个实施方式中,粘合剂共聚物还可包括至少一种烯键式不饱和非离子单体作为共聚单元。本文中的“非离子单体”是指共聚单体残基不具有 pH 为 1-14 的离子电荷。合适的烯键式不饱和非离子单体包括,例如(甲基)丙烯酸酯单体,包括丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸 2-乙基己酯、丙烯酸癸酯、丙烯酸十二烷基酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸异癸酯、甲基丙烯酸十二烷基酯、甲基丙烯酸羟乙酯、甲基丙烯酸羟基丙酯;(甲基)丙烯腈;(甲基)丙烯酰胺;脲基-官能单体;具有乙酰乙酸酯官能团的单体;苯乙烯和取代的苯乙烯;丁二烯;乙烯、丙烯、 $\alpha$ -烯炔如 1-癸烯;乙酸乙烯酯、丁酸乙烯酯和其它乙烯酯;以及乙烯基单体如氯乙烯、偏二氯乙烯。

[0032] 还可包括氨基官能单体。

[0033] 在本发明的另一个实施方式中,所述粘合剂可包含 0-5 重量%,以粘合剂的干重计,共聚的烯键式不饱和羧酸单体,基于聚合物的重量计,例如丙烯酸、甲基丙烯酸、巴豆酸、衣康酸、富马酸、马来酸、衣康酸单甲酯、富马酸单甲酯、富马酸单丁酯、以及马来酸酐。优选的是 0-2% 的共聚烯键式不饱和羧酸单体。

[0034] 在本发明的另一个实施方式中,所述粘合剂可包含 0-5 重量%(以粘合剂的干重计)共聚的多烯键式不饱和单体,例如甲基丙烯酸烯丙酯、邻苯二甲酸二烯丙酯、1,4-丁二醇二甲基丙烯酸酯、1,2-乙二醇二甲基丙烯酸酯、1,6-己二醇二丙烯酸酯和二乙烯基苯。

[0035] 链转移剂也可用来控制分子量。优选的是由凝胶渗透色谱法测定的分子量超过 20,000 的链转移剂。

[0036] 本领域熟知用于制备两组分粘合剂的聚合技术,该两组分粘合剂也称作硬-软聚合物颗粒,其中,一种组分相对于另一种具有较高的 Tg(硬)的另一组分具有较低的 Tg(软),其中一种组分在另一种组分存在下聚合。所述硬-软聚合物颗粒一般通过多阶段水乳液聚合方法来制备,其中,组成上不同的至少两个阶段以连续的方式聚合。适于制备硬-软聚合物颗粒的多阶段聚合技术公开在例如美国专利 4,325,856、4,654,397 和 4,814,737 中。在本发明中使用的用于制备硬-软聚合物的多阶段聚合方法中,制备软聚合物或硬聚合物作为水中的第一聚合物颗粒的分散液,接着在第一聚合物颗粒的存在下聚合其它聚合物(分别为硬聚合物或软聚合物)以提供硬-软颗粒。

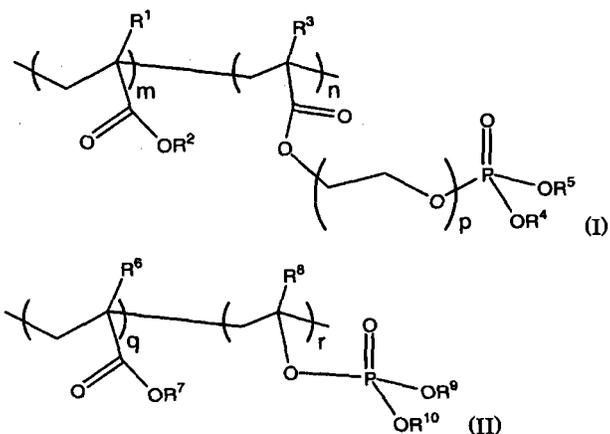
[0037] 填料的例子包括,但不限于无机填料,例如地面上的和沉积的碳酸钙,高岭土,煅烧过的、分层及结构化的粘土,二氧化钛,硅酸铝,硅酸镁,硅灰石,氧化锌,氧化铁,碳酸镁,非晶氧化硅,氢氧化锌,氧化铝,氢氧化铝,滑石,缎光白,硫酸钡和硫酸钙,以及这

些材料的组合。用于本发明的填料还可包括各种非聚结（至少在使用的温度下）聚合塑料填料，包括，但不限于：固体小珠、中空填料（voided）、多中空填料、粘合剂涂覆填料（binder-coated）、装填填料（charged）等、以及它们的组合。较佳地，用于本发明的填料包括碳酸钙和 / 或云母。碳酸钙可以是地面型（GCC）或沉积型（PCC），具有各种粒径、形状和形态。

[0038] 可使用各种增稠剂来制造本发明的可剪切变薄的组合物：疏水改性的碱性可膨胀的乳液（“HASE”）、疏水改性的乙氧基化的氨基甲酸酯增稠剂（“HEUR”）、羟乙基纤维素（“HEC”）。可剪切变薄的组合物的优点是，一旦通过喷雾或挤出（例如）向材料施加剪切时，其粘度下降，从而可以上述方式施加。但是，当除去剪切时，其粘度非常高，所以材料不下垂，一旦施加后就可保持在其施加的位置。优选的 HASE 增稠剂是 Acrysol™ TT-615，优选的 HEUR 增稠剂是 Acrysol™ RM-12W，两者都购自 PA 州费城的罗门哈斯公司（Rohm and Haas Company）。

[0039] 本发明的组合物可任选地包括一种或多种化合物，其选自多磷酸 / 酯 / 盐（polyphosphate）化合物，或者通式 (I) 或 (II) 的化合物：

[0040]



[0041] 式中，R<sup>1</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>8</sup> 独立地是氢或烷基，R<sup>2</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>7</sup>、R<sup>9</sup> 和 R<sup>10</sup> 独立地是氢、烷基、或者铵或金属平衡离子，或者 R<sup>5</sup> 是磷酸乙基二甲基丙烯酸酯的残基，其随后任选地与其它烯键式不饱和单体或二聚物聚合；(m+n) 和 (q+r) 中的每一个的和是 10-600 的整数，p 是 1-10 的整数；并且 m : n 和 q : r 中的每一个比值是 0 : 100 至 95 : 5。

[0042] 通式 (I) 或 (II) 的聚合结构物中的一些是水溶性的。

[0043] “多磷酸 / 盐 / 酯化合物”是指 Cotton 等的 Advanced Inorganic Chemistry, A Comprehensive Text, (《高等无机化学, 综合教材》, 科学出版社 (Interscience Publishers), 1972 年, 第 397 页) 中所述的线型或环状多磷酸 / 盐 / 酯。

[0044] 优选的化合物多磷酸 / 盐 / 酯包括, 例如焦磷酸盐 / 酯、三多磷酸盐 / 酯、偏磷酸盐 / 酯和多偏磷酸盐 / 酯的酸形式、或者碱金属盐或铵盐, 例如 (NaPO<sub>3</sub>)<sub>x</sub>, 如六偏磷酸钠, 其中 x = 6, 或者 x 大于 6 的其它类似结构物。在本发明的一个优选的实施方式中, 使用钠盐。

[0045] 含磷的丙烯酸聚合物粘合剂与一种或多种多磷酸 / 盐 / 酯化合物 (和 / 或通式 (I) 或 (II) 的化合物) 的重量比可优选为 1 : 0.001 至 1 : 2, 更好是 1 : 0.01 至 1 : 0.5, 最好是 1 : 0.03 至 1 : 0.3。

[0046] 本发明的组合物可以常规的方式、以任意顺序混合在一起（例如，使用扇-叶高架翻胶装置 (fan-blade overhead mixer)）。所述组合物可任选地在成分混合之后，在真空下脱气。

[0047] 所有的百分比是重量百分比，除非另有说明。

[0048] 实施例 1：含磷的聚合物颗粒的水分散液的制备

[0049] 如下制备单体乳液：混合 576g 去离子 (DI) 水、21.1g 十二烷基苯磺酸酯表面活性剂 (23 重量%活性)、38.6g 乙氧基化的单烷基磺基丁二酸酯表面活性剂 (30 重量%活性)、38.6g 丙烯酸、1255.3g 丙烯酸丁酯、154.8g 丙烯腈、425g 苯乙烯和 57.9g 甲基丙烯酸磷酸乙酯 (50%活性)。在 87°C 下，向含有 664g 去离子水、12.6g 十二烷基苯磺酸酯 (23%)、1.44g 硫酸钠和 0.4g 4-羟基 TEMPO (5%活性) 的，装有搅拌器和冷凝器的 5 升的四颈圆底烧瓶中加入 102.7g 所述单体乳液，接着加入溶解在 32.4g 去离子水中的 5.9g 过硫酸钠，并用另外 22.6g 去离子水洗入烧瓶中。10 分钟后，在 3 小时内分开地将剩余的单体乳液以及在 203.4g 去离子水中的 5.9g 过硫酸钠和 8.6g 氢氧化钠 (50%活性) 的溶液加入烧瓶中。在添加过程中将批料的温度保持在 87°C。当完成所有的添加后，用 15.2g 去离子水冲洗容器中的物质至烧瓶中。在 90 分钟内，将由在去离子水中的 14.3g 叔丁基过氧化氢 (70%) 和 8.8g 亚硫酸氢钠构成的分开的活化剂装料和催化剂分三个部分加入，同时冷却批料至 45°C，并在同一时间段加入由在 253.9g 去离子水中的 42.6g 氢氧化钠 (50%) 构成的中和剂溶液。通过加入 8.1g Kathon LX 溶液 (1.4%活性) 和 1.17g Drewplus T-3200 消泡剂来完成进料。实施例 1 中的水性聚合物分散液含有 49 重量%的固体，其 pH 为 7.6。使用该程序制造胶乳样品 1A (粒度 ca. 130nm)。

[0050] 实施例 2A-B：涂料制剂和复合损耗因子

[0051] 下表中使用的组分是：Primal 308 AF (苯乙烯-丙烯酸酯粘合剂)，作为市售商品得自 PA 州费城的罗门哈斯公司；Foamaster Nopco NXZ，得自 Cognis；Tamol™850 分散剂和 UCD 1530E 黑色着色剂，得自罗门哈斯公司；Snowwhite 12 (碳酸钙)，得自 Omya, Inc.；Mica 325，购自 Asheville Mica Company；以及 Acrysol™ TT-615，一种增稠剂 (疏水改性的碱性可膨胀的乳液 (HASE))，也得自罗门哈斯公司。这些材料用来制造以下涂料制剂。

[0052] 在各个温度下的复合损耗因子 (“CLF”) 的计算根据 ASTM E-756 测试方法进行，进一步的测试说明得自用于 Oberst Bar 测试的 SAE J-1637 测试方法。将重 3.0kg/m<sup>2</sup> 的干涂料应用于样品 2A 和 2B。将 2.44kg/m<sup>2</sup> 的干涂料应用于样品 2C-2H。在湿涂料应用后，使棒 (bar) 在室温下静置 10 分钟，接着置于 150°C 的炉中 20 分钟以干燥棒。冷却后，测定棒的涂料覆盖率，并按上述进行测试。报道的 CLF 值代表 3 个测试棒样品的平均值。

[0053]

涂料组分	样品涂料	
	2A	2B
Primal 308 AF	37.34	
胶乳样品 1		40.59
水	3.25	
Nopco NXZ	0.04	0.04
Tamol™ 850	0.80	0.80
UCD 1530E 黑	0.94	0.94
Snowwhite 12	42.02	42.02
Mica 325	14.00	14.00
Acrysol™ TT-615	1.61	1.61
<b>涂料固体</b>	75%	75%
复合损耗因子		
温度	2A	2B
10.0	0.14	0.17
15.0	0.21	0.26
20.0	0.30	0.41
25.0	0.31	0.39
30.0	0.26	0.28
35.0	0.20	0.21
40.0	0.16	0.16

[0054]

涂料组分	样品涂料					
	2C	2D	2E	2F	2G	2H
Primal 308 AF	35.71	-	23.30	-	19.60	
胶乳样品 1	-	38.51	-	24.90		20.50
水	2.80	-	8.80	7.20	13.00	12.10
Nopco NXZ	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04
Tamol™ 850	1.20	1.20	1.45	1.45	1.54	1.54
UCD 1530E 黑	0.94	0.94	0.64	0.64	0.52	0.52
Snowwhite 12	52.90	52.90	63.80	63.80	67.80	67.80
Mica 325	7.05	7.05	8.50	8.50	9.04	9.04
Acrysol™ TT-615	1.01	1.01	0.70	0.70	0.56	0.56
<b>涂料固体</b>	77%	77%	79%	79%	78%	78%
<b>复合损耗因子</b>						
<b>温度</b>	<b>2C</b>	<b>2D</b>	<b>2E</b>	<b>2F</b>	<b>2G</b>	<b>2H</b>
10.0	0.13	0.13	0.09	0.11	0.09	0.12
15.0	0.19	0.21	0.13	0.16	0.11	0.17
20.0	0.22	0.27	0.18	0.22	0.16	0.21
25.0	0.20	0.24	0.17	0.20	0.15	0.19
30.0	0.17	0.18	0.14	0.14	0.13	0.14
35.0	0.10	0.10	0.11	0.10	0.10	0.10
40.0	0.08	0.08	0.08	0.07	0.08	0.07

[0055] 实施例 3

[0056] 含磷的聚合物颗粒的水分散液的制备

[0057] 如下制备单体乳液：混合 969g 丙烯酸丁酯、34g 甲基丙烯酸磷酸乙酯、680g 甲基丙烯酸甲酯、17g 甲基丙烯酸脲酯、477g 去离子 (DI) 水、以及 18.7g 60 重量%的烷基苯氧基聚乙氧基硫酸铵 (ammonium alkylphenoxy polyethoxy sulfate) 表面活性剂的水溶液，并用搅拌进行乳化。接着，向配备有机械搅拌的 5 升的多颈烧瓶中加入 2.5g 60 重量%的烷基苯氧基聚乙氧基硫酸铵表面活性剂的水溶液和 1000g 去离子水。然后，在氮气氛下将烧瓶中含物加热到 85°C。向搅拌的烧瓶内含物中加入 92g 单体乳液，接着加入在 100g 去离子水中的 2.6g APS，接着加入在 100g 去离子水中的 1.7g 碳酸钠。用于单体乳液和在 100g 去离子水中的 2.6g APS 的共进料的总添加时间为 210 分钟。在单体混合物的添加过程中将反应器温度保持在 80-85°C。接着，用 60g 去离子水冲洗乳液进料管至反应器中。将反应器中的内含物冷却到 65°C。接着，向烧瓶中加入在水溶液中的 6.6ppm 的硫酸亚铁、1g 叔丁基过氧化氢 和 0.5g D- 异抗坏血酸。用氢氧化铵将烧瓶中的内含物中和至 pH 为 9.5。计算 T<sub>g</sub> 为 -5°C。使用该程序制造胶乳样品 3。

[0058] 实施例 4A-B

[0059] 涂料制剂和复合损耗因子

[0060] 下表中使用的组分是实施例 2 中提及的那些，以及六偏磷酸钠 (Calgon-N, 购自美国 CA 州的 BK Giulini)。这些材料用来制造以下涂料制剂。

[0061] 样品 4A-B

## [0062] 涂料制剂和复合损耗因子

<b>涂料组分</b>		<b>4A</b>	<b>4B</b>
[0063]	得自实施例 3 的胶乳	37.34	37.34
	水	3.25	3.25
	Calgon-N	0.08	0.40
	Nopco NXZ	0.04	0.04
	Tamol™ 850	0.80	0.80
	UCD 1530E 黑	0.94	0.94
	Snowwhite 12	42.02	42.02
	Mica 325	14.00	14.00
	Acrysol™ TT-615	1.61	1.61
	<b>涂料固体</b>	<b>75%</b>	<b>75%</b>

<b>复合损耗因子</b>		
<b>温度(°C)</b>	<b>4A</b>	<b>4B</b>
10.0	0.09	0.09
15.0	0.15	0.15
20.0	0.25	0.27
25.0	0.36	0.38
30.0	0.40	0.39
35.0	0.30	0.30
40.0	0.21	0.21

## [0064] 实施例 5 :聚合物的制备

[0065] 使一个 5L 的四颈圆底烧瓶配备有桨式搅拌器、温度计、氮气进口和回流冷凝器。将 961g 去离子水加入釜中并在氮气氛下加热到 84°C。向加热的釜中的水中加入溶解在 55g 去离子水中的 5.5g 过硫酸铵、2.2g 脂肪醇醚硫酸的钠盐、138g 单体 混合物 3。在放热反应后,将单体混合物 3 的残余物,以及在 88g 去离子水中的 10.4g 氢氧化铵和 2.35g 过硫酸铵(共进料溶液)加入 83°C 的釜中。当完成单体混合物 3 的添加后,将单体混合物 4 加入反应器中,同时继续加入共进料溶液。用于单体混合物 3 和单体混合物 4 的总进料时间为 90 分钟。在进料完成后,在 85°C 下保持批料 30 分钟,然后加入 10g 硫酸亚铁溶液(0.15%,在水中)、1.5g Versene 溶液(1%,在水中)、溶解在 40g 水中的全部 4g 叔丁基过氧化氢(70%)、以及溶解在 40g 水中的全部 2.6g 异抗坏血酸。加入氢氧化铵以将 pH 升高到 9.3。最终的胶乳的固体含量为 51.2%,平均粒度为 167nm。

## [0066] 单体混合物 3

[0067] 去离子水 285.00

[0068] 脂肪醇醚硫酸的钠盐 25.20

[0069] 丙烯酸丁酯 723.90

[0070] 正十二烷基硫醇 11.20

[0071] 甲基丙烯酸甲酯 367.60

[0072] 甲基丙烯酸 22.30

## [0073] 单体混合物 4

[0074]	去离子水	285.00
[0075]	脂肪醇醚硫酸的钠盐	25.20
[0076]	丙烯酸丁酯	311.90
[0077]	正十二烷基硫醇	11.20
[0078]	甲基丙烯酸甲酯	779.60
[0079]	甲基丙烯酸	22.30

[0080] 实施例 6 :聚合物的制备

[0081] 使一个 5L 的四颈圆底烧瓶配备有桨式搅拌器、温度计、氮气进口和回流冷凝器。将 961g 去离子水加入釜中并在氮气氛下加热到 84℃。向加热的釜中的水中加入溶解在 55g 去离子水中的 5.5g 过硫酸铵、2.2g 脂肪醇醚硫酸的钠盐、138g 单体混合物 1 和。在放热反应后,将单体混合物 1 的残余物,以及在 88g 去离子水中的 10.4g 氢氧化铵和 2.35g 过硫酸铵(共进料溶液)加入 83℃的釜中。当完成单体混合物 1 的添加后,将单体混合物 2 加入反应器中,同时继续加入共进料溶液。用于单体混合物 1 和单体混合物 2 的总进料时间为 90 分钟。在进料完成后,在 85℃下保持批料 30 分钟,然后加入 10g 硫酸亚铁溶液(0.15%,在水中)、1.5g Versene 溶液(1%,在水中)、溶解在 40g 水中的全部 4g 叔丁基过氧化氢(70%)、以及溶解在 40g 水中的全部 2.6g 异抗坏血酸。加入氢氧化铵以将 pH 升高到 9.8。最终的胶乳的固体含量为 51.3%,平均粒度为 169nm。

[0082] 单体混合物 1

[0083]	去离子水	285.00
[0084]	脂肪醇醚硫酸的钠盐	25.20
[0085]	丙烯酸丁酯	723.90
[0086]	正十二烷基硫醇	11.20
[0087]	甲基丙烯酸甲酯	359.60
[0088]	甲基丙烯酸磷酸乙酯	30.30

[0089] 单体混合物 2

[0090]	去离子水	285.00
[0091]	脂肪醇醚硫酸的钠盐	25.20
[0092]	丙烯酸丁酯	311.90
[0093]	正十二烷基硫醇	11.20
[0094]	甲基丙烯酸甲酯	771.60
[0095]	甲基丙烯酸磷酸乙酯	30.30

[0096] 实施例 7

[0097] 下表中使用的组分是前述的组分以及实施例 5-6 中制得的材料。这些材料用来制造以下涂料制剂。

[0098] 在各个温度下的复合损耗因子(“CLF”)的计算根据 ASTM E-756 测试方法,在 1.6mm 厚的棒上进行。将重 4.0kg/m<sup>2</sup> 的干涂料应用于样品 7A 和 7B。在湿涂料应用后,使棒在室温下静置 10 分钟,接着置于 150℃的炉中 20 分钟以干燥棒。冷却后,测定棒的涂料覆盖率,并按上述进行测试。报道的 CLF 值代表 3 个测试棒样品的平均值。

<b>涂料组分</b>		<b>样品 7A</b>	<b>样品 7B</b>
[0099]	得自实施例 5 的胶乳	40.96	
	得自实施例 6 的胶乳		40.96
	Nopco NXZ	0.04	0.04
	Tamol™ 850	1.11	1.11
	UCD 1530E 黑	1.05	1.05
	Snowwhite 12	49.16	49.16
	Mica 325	6.55	6.55
	Acrysol™ TT-615	1.12	1.12
	总计	100.00	100.00

<b>复合损耗因子</b>		
	<b>样品 7A</b>	<b>样品 7B</b>
[0100]	0.0	0.05
	10.0	0.08
	20.0	0.10
	30.0	0.10
	40.0	0.11
	50.0	0.13
	60.0	0.11

[0101] 本发明的组合物可应用于机动车辆的一个或多个部件上,使用虹吸管枪手动地用空气压缩机推动喷枪来施加,或者可以使用自动分配机自动化施加,其是机动车辆工业中常规使用的。