

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C09D 5/00

C09D133/10



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 96191510.2

[45] 授权公告日 2003 年 12 月 31 日

[11] 授权公告号 CN 1132886C

[22] 申请日 1996. 1. 18 [21] 申请号 96191510.2

[30] 优先权

[32] 1995. 1. 18 [33] US [31] 08/375,325

[86] 国际申请 PCT/US96/00802 1996. 1. 18

[87] 国际公布 WO96/22338 英 1996. 7. 25

[85] 进入国家阶段日期 1997. 7. 18

[71] 专利权人 陶氏化学公司

地址 美国密歇根州

[72] 发明人 B·J·海莫 J·W·小杨

审查员 李 旭

[74] 专利代理机构 北京纪凯知识产权代理有限公司

代理人 程 伟

权利要求书 3 页 说明书 37 页

[54] 发明名称 快速硬化的水基涂料组合物和油漆

[57] 摘要

本发明涉及一种快速硬化的水基涂料组合物，其中含有 95 - 99% 重量的一种阴离子稳定的水基共聚物乳液，共聚物的 T_g 值为 - 10℃ 至 50℃，该共聚物含有两种或多种烯属不饱和单体，其中 0 - 5% 重量的单体是 α ， β - 烯属不饱和脂族羧酸单体，0.2 - 5% 重量的分子量 250 - 20,000 的一种聚亚胺和 0.2 - 5% 重量的一种挥发性碱，组合物的 pH 为 8 - 11，在温度最高达 30℃ 和相对湿度不小于 50% 的环境条件下流延后 20 分钟内组合物流延薄膜的硬化速度测定等级至少为 5。本发明还包括一种制备快速硬化水基涂料组合物的方法，一种快速硬化水基交通漆和供复合材用的一种快速硬化耐迁移粘合剂。

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

1. 一种快速硬化水基涂料组合物，其中含有：

- (a) 按组合物中干物质重量计 90 - 99.6% 的一种阴离子稳定的水基聚合物乳液，聚合物的 T_g 为 -10°C - 50°C ，它含有聚合形式的至少一种烯属不饱和单体，其中按聚合物中所有烯属不饱和单体总重量计，0 - 5% 重量的单体是 α ， β - 烯属不饱和脂族羧酸单体；
- (b) 0.2 - 5% 重量的一种数均分子量为 250 - 20,000 的聚亚胺；
- (c) 0.2 - 5% 重量的一种挥发性碱；

其中该组合物的 pH 为 8 - 11，在最高达 30°C 和相对湿度不小于 50% 的环境条件下流延后 20 分钟内组合物流延薄膜的硬化速度测定等级至少为 5。

2. 权利要求 1 的快速硬化水基涂料组合物，其中该组合物的流延薄膜在 20 分钟内硬化速度测定等级至少为 6。

3. 前述任何权利要求中的任一项的快速硬化水基涂料组合物，其中聚合物含有聚合形式的 0.3 - 2% 重量的一种或多种 α ， β - 烯属不饱和脂族羧酸单体。

4. 权利要求 1 的快速硬化水基涂料组合物，其中组合物的 pH 为 9.5 - 11。

5. 权利要求 1 的快速硬化水基涂料组合物，其中组合物含有 0.3-2% 重量的聚亚胺。

6. 权利要求 1 的快速硬化水基涂料组合物，其中聚亚胺是分子量为 400 - 3,000 的聚氮丙啶。

7. 权利要求 1 的快速硬化水基涂料组合物，其中聚合物含有聚合形式的单体包括 40 - 60% 重量的甲基丙烯酸甲酯，60 - 40% 重量的丙烯酸丁酯和 0 - 3% 重量的丙烯酸、甲基丙烯酸或它们的混合物。

8. 权利要求 1 的快速硬化水基涂料组合物，其中聚合物含有聚合

形式的单体包括 1 - 70%重量的一种或多种乙烯基芳族单体。

9. 权利要求 1 的快速硬化水基涂料组合物，其中聚合物含有聚合形式的单体包括 2 - 99%重量的苯乙烯和丁二烯。

10. 一种快速硬化水基交通漆，其中含有：

5 (1) 权利要求 1 的一种快速硬化水基涂料组合物，和

(2) 一种有机或无机颜料，

其中该漆的不粘时间按 ASTM D711 - 84 测定为 20 分钟或更短。

11. 一种快速硬化水基抗迁移粘合剂组合物，其中含有：

(1) 权利要求 1 的一种快速硬化水基涂料组合物；和

10 (2) 有机填料，无机填料，有机纤维，无机纤维或它们的混合物。

12. 一种水基涂料组合物，其中含有：

(a) 按组合物干物质重量计 90 - 99.6%的一种阴离子稳定的水基共聚物乳液，共聚物的 T_g 为 -10°C 至 50°C ，它含有聚合形式的一种聚合混合物，该混合物包含两种或多种烯属不饱和单体，其中，按聚合混合物中所有烯属不饱和单体总重量计 0 - 5%重量的单体是 α ， β - 烯属不饱和脂族羧酸单体；

(b) 0.2 - 5%重量的一种分子量为 250 - 20,000 的聚亚胺；和

(c) 0.2 - 5%重量的一种挥发性碱；

其中组合物的 pH 为 8 - 11，由该组合物制备的含颜料的制剂的不粘时间按 ASTM D711 - 84 测定为 20 分钟或更短。

13. 一种水基涂料组合物，其中含有：

(a) 一种阴离子稳定的水基聚合物乳液，聚合物的 T_g 为 -10°C 至 50°C ，它含有聚合物形式的至少一种烯属不饱和单体，其中，按聚合物中所有烯属不饱和单体总重量计，0 - 5%重量的单体是 α ， β - 烯属不饱和脂族羧酸单体；

(b) 一种数均分子量为 250 - 20,000 的聚亚胺；

(c) 一种挥发性碱；

其中组合物的 pH 为 8 - 11，组分(b)和(c)的数量应使由该组合物

制备的含颜料制剂按 ASTM D711 - 84 测得的不粘时间为 20 分钟或更短。

14. 权利要求 13 的组合物，其中聚亚胺的用量为 0.2 - 5 重量份，挥发性碱的用量为 0.2 - 5 重量份，组分(b)和(c)的用量是以 100 重量份组分(a)为基础，组分(a)、(b)和(c)的数量以这些组分中的干物质形式测定。

快速硬化的水基涂料组合物和油漆

本发明涉及一种快速硬化的水基涂料组合物，它可以用在希望涂料附着后在环境条件下很快形成坚固、耐涂污和不粘的表面的场合。具体地说，本发明涉及快速硬化的水基交通标志漆，它在环境条件下涂覆于表面（例如公路表面）上之后很快就形成坚固的耐涂污表面，使得正常的交通经过极短的中断就得以恢复。

常用的交通标志漆的要求是能提供坚固、耐久的表面，它能耐受道路交通的剧烈作用，并且在环境条件下尽可能快速地干燥，以便将道路的交通改道减至最小。这些及其它的常用快速干燥体系曾使用挥发性有机溶剂（VOC）基的组合物，它们易于施用而且迅速蒸发，留下所要求的坚硬、耐涂污的涂层。但是，除非被封装起来，在这些涂料中使用的有机溶剂会蒸发到环境中，而在交通漆的情形，封装是无法实现的。随着所用的速干型组合物体积增加，VOC释放到环境中变得愈加浪费，而且越来越不受欢迎。非常希望有合适的水基速干组合物。

常规的水基组合物的干燥取决于水从组合物中蒸发。由于组合物中水的蒸发热比典型的有机溶剂高得多，所以与有机溶剂基的体系相比，水的蒸发通常相当慢。

一般说来，曾使用三种方法来加速交通漆的干燥。可以在施用时将漆加热。或者是，可以将漆配制成固体含量很高，从而减小漆中必须蒸发的水量。

第三种不太常用的方法是使漆在所有的水去掉之前就硬化。在这种情形，漆可以具有干燥的漆的外观、手感和不粘性特点，虽然组合物中仍含有大量的水。这一方法使用的实际上是一种快速硬化的油漆组合物。

美国专利 4, 119, 600 和 4, 199, 400 公开了用来将非织造纤维粘合成复合材料的抗迁移粘合剂，这种粘合剂可以从以下物质制备：(a)

一种阴离子稳定的胶乳, (b)一种水溶性聚合物, 其中含有由至少一种烯属不饱和单体形成的许多胺基, 和(c)一种挥发性基料。

欧洲专利申请 409, 459 公开了一种水基涂料组合物并提出专利要求, 该组合物含有一种阴离子稳定的聚合物胶乳、一种多官能的胺聚合物和一种挥发性碱。据称这种组合物是快干型。

欧洲专利 066, 108 公开了一种以不含有机溶剂的水基塑料分散体为基础的道路标志材料。

欧洲专利申请 525, 977 公开并要求专利保护一种用于交通标志的水生漆, 其中含有一种共聚物胶束体系。

PCT 申请 WO 92/17543 公开了打算作为多层汽车涂料的底涂层使用的后掺入的阴离子型丙烯酸酯分散体, 它由丙烯酸树脂的羧酸基与有至少两个环氧乙烷基团的有机化合物反应形成。

美国专利 3, 639, 327 公开了一种改进的粘结剂体系, 它在胶乳组合物中使用少量 聚氮丙啶 作为阳离子型 zeta 电势剂。

美国专利 4, 049, 869 和 4, 082, 884 公开了一种由羧基化的亲水性丙烯酸聚合物的水溶液或分散体、该聚合物的交联剂和一种紫外吸收剂组成的组合物。

美国专利 3, 806, 485 公开了一种水溶性阴离子乙烯基加成聚合物和一种水溶性阳离子聚合物(如亚烷基聚胺)的稳定的液态分散体。

美国专利 4, 980, 404 公开了用于高温强度增高的粘结带的单组分粘结剂, 其中含有含羧基的聚丙烯酸酯和分子量为 250 - 15, 000、氨基官能度大于 5 的有机聚氨基化合物的水基分散体。

日本特许公开 J51059928 公开了一种涂料组合物, 其中含有一种阳离子聚合物电解质(如 聚氮丙啶)和一种共聚物分散体的铵盐或有机胺盐。

先有技术只是部分地解决了这一领域, 尤其是速干组合物领域中的问题。最好是一种组合物有多种用途, 它快速干燥而且是水基的, 从而可以代替 VOC 的释放高得无法接受的醇酸树脂体系。还希望组合物的粘度低, 由组合物形成的涂层耐水性高, 以及为制造组合物所需的所有组分都是市场上可买到的。

在交通标志漆领域, 希望有经济的水基组合物, 它们足够快地硬化, 从而在施用后不久即能为交通规定路线, 而且它们应具有优越的特性, 例如由其形成的成品涂层的耐水性提高。

本发明涉及一种快速硬化的水基涂料组合物, 其中含有:

(a) 按组合物干物质重量计 95 - 99 % 的一种阴离子稳定的共聚物水基胶乳, 该共聚物的 T_g 为 $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 至 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$, 它由含有两种或多种烯属不饱和单体的聚合混合物的聚合形式构成, 其中占聚合混合物中所有烯属不饱和单体总重量 0 - 5 % 的单体 α , β - 烯属不饱和脂族羧酸单体;

(b) 0.2 - 5% 重量的分子量 250 - 20,000 的一种聚亚胺; 和

(c) 0.2 - 5 % 重量的一种挥发性碱;

其中该组合物的 pH 为 8 - 11, 在温度最高为 $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和相对湿度不低于 50 % 的环境条件下流延后 20 分钟内测得的组合物流延薄膜硬化速度等级至少为 5。

本发明还涉及一种水基涂料组合物, 其中含有:

(a) 按组合物干物质重量计 95 - 99 % 的一种阴离子稳定的共聚物水基乳状液, 该共聚物的 T_g 为 $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 至 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$, 它由含两种或多种烯属不饱和单体的聚合混合物的聚合形式构成, 其中占聚合混合物中所有烯属不饱和单体总重量 0 - 5 % 的单体是 α , β - 烯属不饱和脂族羧酸单体;

(b) 0.2 - 5% 重量的分子量 250 - 20,000 的一种聚亚胺; 和

(c) 0.2 - 5% 重量的一种挥发性碱;

其中该组合物的 pH 为 8 - 11, 由组合物制备的含颜料的制剂的不粘时间按 ASTM D711 - 84 测定在 20 分钟以下。在一项优选的实施方案中, 本发明涉及一种交通漆, 它含有一种由水基涂料组合物构成的含颜料制剂。

在另一项实施方案中, 本发明涉及一种水基涂料组合物, 其中含有:

(a) 一种阴离子稳定的水基聚合物乳液, 该聚合物的 T_g 为 $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 至 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$, 它含有聚合形式的至少一种烯属不饱和单体, 其中, 按聚合物中所有烯属不饱和单体的总重量计, 0 - 5 % 重量的单体是 α , β - 烯属脂族羧酸单体;

(b)数均分子量从 250 至 20000 的一种聚亚胺;

(c) 一种挥发性碱;

其中该组合物的 pH 为 8 - 11, 组分(b)和(c)的含量应使得由组合物制备的含颜料制剂按 ASTM D711 - 84 测定的不粘时间为 20 分钟或更短。

在另一项实施方案中, 本发明涉及一种制备快速硬化的水基涂料组合物的方法, 其中包括:

(1) 制备占组合物干物质重量 95 - 99 % 的一种阴离子稳定的水基共聚物乳液, 该共聚物的 Tg 为 - 10 °C 至 50 °C, 它由含两种或多种烯属不饱和单体的聚合混合物的聚合形式构成, 其中占聚合混合物中所有

烯属不饱和单体总重量 0 - 5 % 的单体是 α , β - 烯属不饱和脂族羧酸单体;

(2) 向 (1) 中的乳液加入 0.2 - 5% 重量的一种挥发性碱, 以使乳液的 pH 处在 8 - 11 的范围;

(3) 将 (2) 的产物与分子量为 250 - 20,000 的 0.2 - 5% 重量的聚亚胺混合;

其中组合物的 pH 为 8 - 11, 在温度最高为 30 °C、相对湿度不小于 50 % 的环境条件下于流延后 20 分钟内测得的组合物流延薄膜的硬化速度等级至少为 5。

在本发明范围内, 一种涉及快速硬化的水基交通漆的实施方案包括:

(1) 一种快速硬化的水基涂料组合物, 其中含有:

(a) 按组合物中干物质重量计 95 - 99 % 重量的一种阴离子稳定的共聚物水基乳液, 该共聚物的 T_g 为 - 10 °C - 50 °C, 它由含两种或多种烯属不饱和单体的聚合混合物的聚合形式构成, 其中占聚合混合物中所有烯属不饱和单体总重量 0 - 5 % 的单体是 α , β - 烯属不饱和脂族羧酸单体;

(b) 0.2 - 5% 重量的分子量 250 - 20,000 的一种聚亚胺;

(c) 0.2 - 5% 重量的一种挥发性碱;

(2) 一种有机或无机颜料;

其中该漆的不粘时间按 ASTM D711 - 84 测定在 20 分钟以下。

在另一项实施方案中, 本发明涉及快速硬化的水基抗迁移粘合剂组合物, 其中含有:

(1) 一种快速硬化的水基涂料组合物, 其中含有:

(a) 按组合物干物质重量计 95 - 99 % 的一种阴离子稳定的共聚物水基乳液, 该共聚物的 T_g 为 - 10 °C 至 50 °C, 它由含两种或多种烯属不饱和单体的聚合混合物的聚合形式构成, 其中占聚合混合物中所有烯属不饱和单体总重量 0 - 5 % 的单体是 α , β - 烯属不饱和脂族羧酸单体;

(b) 0.2 - 5% 重量的分子量 250 - 20,000 的一种聚亚胺; 和

(c) 0.2 - 5% 重量的一种挥发性碱; 以及

(2) 有机填料、无机填料、有机纤维、无机纤维或它们的混合物。
共聚物

本发明的快速硬化涂料组合物含有按干物质重量计至少 90 % 到最高 99.6%，优选 95 - 99 % 的一种阴离子稳定的聚合物水基乳液，该聚合物含有聚合形式的至少一种、优选两种或多种烯属不饱和单体，最好是一种 T_g 为 $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 至 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的聚合物。术语“干”意味着基本上无水。该共聚物可以用任何适当的聚合方法制备，包括水基或非水基乳液聚合、溶液聚合、悬浮或反相悬浮聚合、分散聚合或本体聚合。

但是，对于在本发明的组合物中使用，水基乳液聚合是制备共聚物的优选方法。此方法还具有直接形成阴离子稳定的共聚物水基乳液的优点，而由其它方法制得的共聚物必须重新分散。阴离子稳定的水基乳液形式的共聚物通常称作胶乳。

在实施本发明中可以单独使用的共聚物最好是玻璃化转变温度 (T_g) 不低于 $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，优选至少为 $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。共聚物的 T_g 以不高于 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 为宜，优选最高为 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。一般的优选范围是 $0\text{ }^{\circ}\text{C} - 40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。本发明组合物中共聚物的 T_g 实际上由差示扫描量热法 (DSC) 测定。

聚合物的“玻璃化转变温度”或“ T_g ”的一般标志可以用 FOX 公式 [美国物理学会通报, 1, 3, p.123 (1956)] 计算

$$\frac{1}{T_g} = \frac{W_1}{T_g(1)} + \frac{W_2}{T_g(2)}$$

对于共聚物， W_1 和 W_2 代表两个组分的重量分数， $T_g(1)$ 和 $T_g(2)$ 则是两个相应的均聚物的玻璃化转变温度。在用一种由含有两种或多种烯属不饱和单体的聚合混合物的聚合形式构成的实际共聚物进行实际操作时，特别是在有两种以上单体存在的情形，计算出的 T_g 只是实际 T_g 值的一般代表。

共聚物中含有一种聚合形式的含有两种或多种烯属不饱和单体的聚合混合物。虽然很大范围的单体成分可用于本发明快速硬化水基涂料组合物的共聚组分，但在具体的实施方案中最好是共聚物中 α , β - 烯属不饱和脂族羧酸单体的含量不超过 5 % 重量，优选最高为 4 %，更优选最高 3 %，不超过 2 % 更好，最好是不超过 1 %。共聚物中若含有 α , β -

烯属不饱和脂族羧酸单体，其含量以至少 0.2%重量为宜，优选至少为 0.3%，至少 0.4%更好，最好是至少 0.5%重量。在优选的实施方案中，共聚物中 α ， β - 烯属不饱和脂族羧酸单体的含量宜在 0 - 4 % 重量的范围内，优选 0.2 - 3%重量，更优选的是 0.3 - 2%，更好是 0.4 - 1%重量，这里的重量百分数是以聚合混合物中单体的总重量为基础。在一项极其优选的本发明实施方案中，共聚物或是不含 α ， β - 烯属不饱和脂族羧酸单体，或是其含量很低，通常为 0 - 0.5%重量。

在本发明的理想的实施方案中，快速硬化水基涂料组合物的共聚组分是非羧酸化的。在该实施方案的优选情形，共聚物基本上由（甲基）丙烯酸酯单体组成。

虽然可用于本发明快速硬化水基涂料组合物的共聚组分的单体成分范围很广，但在具体的实施方案中，最好是在制成共聚物的聚合混合物中存在的烯属不饱和单体内没有交联单体存在，因而共聚物是不交联的。也就是说，在这一实施方案中，共聚物最好是在不存在交联单体或某些其它交联剂的情形下聚合得到。此实施方案中还优选在快速硬化水基涂料组合物中没有其它的共价交联源。

在另一项实施方案中，希望共聚物本身轻度交联。这可以通过在制成共聚物的聚合混合物中夹杂的一种已知可用作交联剂的多官能单体来实现，例如二乙烯基苯或（甲基）丙烯酸烯丙基酯。在这一特定的实施方案中，共聚物中交联单体的含量以不超过 2 % 重量为宜，优选 0.001 - 2%重量，更优选 0.01 - 1.5%，最好是 0.1 - 1%，其中重量百分数是以聚合混合物中的单体总重量为基础。

单体

许多种单体可以用来制备适用于本发明组合物的共聚物。一类理想的共聚物是主要含（甲基）丙烯酸酯单体的（甲基）丙烯酸酯共聚物。

这里使用的“（甲基）丙烯酸酯共聚物”一词是指其中含有聚合形式的至少 80 % 重量（甲基）丙烯酸酯单体和（甲基）丙烯酸单体的共聚物。在一项优选的实施方案中，共聚物中含有聚合形式的至少 90 % 重量的（甲基）丙烯酸酯单体和（甲基）丙烯酸单体，在更为优选的实施方案中，共聚物含有聚合形式的至少 95 % 重量的（甲基）丙烯酸酯单体和

(甲基)丙烯酸单体。

在一项极其优选的实施方案中，共聚物是纯的(甲基)丙烯酸酯，或是只是其中包藏了非(甲基)丙烯酸酯种晶的纯的(甲基)丙烯酸酯。这些共聚物最好主要是由(甲基)丙烯酸酯单体构成，或由(甲基)丙烯酸酯单体与(甲基)丙烯酸单体构成。

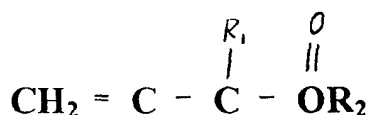
“(甲基)丙烯酸酯单体”一词意味着包括用来制备适合用于本发明组合物的(甲基)丙烯酸酯共聚物的那些单体。其中包括通常已知的丙烯酸酯，例如化学式 $\text{CH}_2 = \text{CHCOOR}$ 代表的丙烯酸烷基酯，以及化学式 $\text{CH}_2 = \text{CCH}_3\text{COOR}$ 代表的甲基丙烯酸烷基酯，其中 R 是含有 1 - 16 个碳原子的烃基或取代的烃基。“(甲基)丙烯酸单体”一词意味着包括丙烯酸、甲基丙烯酸及其取代衍生物。

这里使用的术语“(甲基)丙烯酸酯单体”还意味着包括丙烯酸和甲基丙烯酸单乙酯单体。(甲基)丙烯酸酯可以包括酯、酰胺及其取代衍生物。一般来说，优选的(甲基)丙烯酸酯是丙烯酸和甲基丙烯酸的 $\text{C}_1 - \text{C}_8$ 烷基酯。

合适的(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甲基丙烯酸 2 - 羟基乙酯和丙烯酰胺。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。其它合适的单体包括低级烷基丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯，其中有丙烯酸酯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、甲基丙烯酸二环戊酯、甲基丙烯酸苯酯。

适合在聚合物中作为组分使用的单体常常根据由单体制备的均聚物的玻璃化转变温度(Tg)分成“硬”或“软”单体两类。这里所说的硬单体的特征是其均聚物的 Tg 高于 40 °C，而软单体的特征是其均聚物的 Tg 不超过 40 °C。优选的硬（甲基）丙烯酸酯单体是甲基丙烯酸甲酯。

软的非官能性（甲基）丙烯酸酯单体个有以下化学式

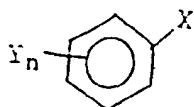


其中 R₁ 选自氢或甲基，R₂ 是一个烷基，优选含最多 15 个碳原子。如在说明书和权利要求中所使用的，“烷基”一词是指环状和无环的饱和烃基，它可以是支化的或不支化的。软的非官能性丙烯酸类单体包括但不限于：丙烯酸丁酯、丙烯酸异丁酯、丙烯酸乙基己基酯、甲基丙烯酸异癸酯、甲基丙烯酸月桂酯、甲基丙烯酸十三烷基酯。丙烯酸丁酯是优选的软型非官能性单体。

有时被归入（甲基）丙烯酸酯一类的合适的非酯单体是腈类。一种优选的腈类单体是丙烯腈。

本发明的（甲基）丙烯酸酯共聚物的极其优选的实施方案中可以含最多达 5 % 重量的不是（甲基）丙烯酸酯单体的其它共聚单体，但是其它实施方案可以含多达 10 % 重量、甚至多达 20 % 重量的不是（甲基）丙烯酸酯单体的单体作为共聚单体。可用于本发明这些共聚物中的其它单体包括乙烯基芳族单体，脂族共轭双烯单体，单烯键不饱和羧酸单体，乙酸乙烯基酯单体，1, 1 - 二卤乙烯单体和卤乙烯单体。在适用于本发明的某些其它理想的共聚物中，聚合混合物的单体包括 1 - 40 % 重量的一种或多种（甲基）丙烯酸酯单体。

如在说明书和权利要求中所使用的，“乙烯基芳族单体”定义为任何含有至少一个芳香环和至少一个有乙烯基不饱和度的含脂族部分的有机化合物。优选的乙烯基芳族单体用以下化学式表示



其中 X 是一个含至少一个双键的脂族基团。Y 是芳香环上的取代基，n 是环上的 Y 取代基的数目，n 为从 0 到 5 的整数。一般来说，X

含至少两个碳原子，但常常不超过6，最好是不超过3个碳原子。X优选是一个取代的或未取代的乙烯基。乙烯基上的优选取代基是卤素基团，例如氯。但是，最优选的乙烯基基团是未取代的，即，烃基，而且只含一个烯烃不饱和度。乙烯基是最优选的X。

Y是一个有机或无机基团。如在整个说明书和权利要求中所用的，术语“有机基团”是指含至少一个碳原子的任何基团，而术语“无机基团”是指任何没有碳原子的基团。当n是2或更大时，Y可以相同或不同。如果是有机基团，Y一般含1-15个碳原子，而且优选是脂族基团。更为优选的是，Y是饱和的脂族基团。如果是无机基团，Y优选是卤素。作为示例的Y取代基包括卤素和氨基，以及取代和未取代的1-10个碳原子的烷基。优选的Y取代基是氯和未取代的1-6个碳原子的烷基。Y最好是氨基或C₁-C₄未取代的烷基。

作为示例说明的乙烯基芳族单体包括苯乙烯，对甲基苯乙烯，甲基苯乙烯，邻、对二甲基苯乙烯，邻、对二乙基苯乙烯，对氯苯乙烯，异丙基苯乙烯，叔丁基苯乙烯，邻甲基对异丙基苯乙烯，邻、对二氯苯乙烯及它们的混合物。优选的乙烯基芳族单体是苯乙烯和乙烯基甲苯；由于价廉和易得，苯乙烯是最优选的乙烯基芳族单体。

这里所用的“共轭双烯单体”一词意味着包括诸如1, 3-丁二烯、异戊二烯、1, 3-戊二烯、2-乙基-1, 3-丁二烯和4-甲基-1, 3-戊二烯、2-甲基-1, 3-丁二烯、或间二烯（1, 3-戊二烯）等化合物，以及1, 3-丁二烯的其它烃类似物。优选的链二烯单体是1, 3-丁二烯。其它包括在脂族共轭双烯内的单体是卤代化合物，例如2-氯-1, 3-丁二烯。

诸如“1, 1-二卤乙烯”和“乙烯基卤化物”等乙烯基单体适合包括在本发明的共聚物中，这包括例如1, 1-二氯乙烯和氯乙烯，它们是极其优选的。1, 1-二溴乙烯和溴乙烯也可以使用。属于乙烯基基团内的另一种乙烯基单体是乙酸乙烯酯。

合适的 α , β -烯属不饱和脂族羧酸单体是对于至少一个羧基有 α - β 不能和双键的单烯键不饱和单羧酸、二羧酸和三羧酸，以及具有更多数目羧基的类似单体。应该理解，羧基可以以酸或盐的形式存在（-

COOM，其中 M 代表氢或金属，例铵、钠或钾），并且容易用众所周知的简单方法相互转化。

α ， β - 烯属不饱和脂族羧酸的具体实例是丙烯酸，甲基丙烯酸，富马酸，衣良酸，马来酸，乌头酸，各种 α - 取代的丙烯酸，如 α - 乙基丙烯酸、 α - 丙基丙烯酸和 α - 丁基丙烯酸。极其优选的酸单体是丙烯酸和甲基丙烯酸。

关于在上面讨论的共聚物中所要求的或优选的酸单体数量，看来要根据由水溶液中的 pKa 指示的单体酸强度和希望包含在共聚物中的酸单体数量之间作出某种权衡。对于较弱的酸单体，高酸含量可以忍受而且可能是理想的，但是对于相对较强的酸单体，共聚物的酸含量最好少些。

在本发明的范围内还有其它的实施方案，其中所用的共聚物不能归入（甲基）丙烯酸酯共聚物一类。可以使用的其它类型的共聚物包括例如乙烯基芳族单体与（甲基）丙烯酸酯单体的结合，例如苯乙烯丙烯酸酯，以及乙烯基芳族单体与共轭双烯单体的结合，例如苯乙烯丁二烯共聚物。这些共聚物可以是非羧酸化的或羧酸化的。

在本发明的一项重要实施方案中，水基涂料组合物中含有一种阴离子稳定的共聚物水基乳液，该共聚物由聚合形式的聚合混合物构成，其中聚合混合物的单体包括 1 - 100 % 重量的一种或多种（甲基）丙烯酸酯单体，0.1 - 4%重量的一种或多种（甲基）丙烯酸单体，1 - 100 % 重量的一种或多种不属于（甲基）丙烯酸酯单体或 α ， β - 烯属不饱和脂族羧酸单体的烯属不饱和单体，0.1 - 4%重量的一种或多种不是（甲基）丙烯酸单体的 α ， β - 烯属不饱和脂族羧酸单体，或它们的混合物。在一项优选的实施方案中，聚合混合物的单体包括约 1 - 40 % 重量的一种或多种单烯键不饱和脂族单体，一种或多种共轭双烯单体或它们的混合物。

一种具有用于本发明的优选 Tg 值的特别理想的聚合物可以通过聚合混合物的单体聚合得到，其中按所聚合的单体 100 份干重计算，聚合混合物中含有 30 - 60 % 的软单体（例如丙烯酸丁酯、丙烯酸乙基己酯、丁二烯或它们的混合物）和 40 - 70 % 的硬单体（例如甲基丙烯酸甲酯、苯乙烯或它们的混合物）。最好是，将均聚物的 Tg 低于 - 20 °C 的一种

软单体与均聚物的 T_g 高于 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的一种硬单体共聚。

合适的聚合物的其它实例包括由其中含以下成分的聚合混合物制备的聚合物：40 - 60 % 重量的甲基丙烯酸甲酯，60 - 40 % 重量的丙烯酸丁酯，和 0 - 3 % 重量的丙烯酸、甲基丙烯酸或它们的混合物；1 - 70 % 重量的一种或多种乙烯基芳族单体；和 2 - 99 % 重量的苯乙烯与丁二烯。

聚合方法

共聚物的制备方法最好是，将单体组分、水和表面活性剂（如果使用）装入反应器，用惰性气体（例如氮）吹洗反应器以除掉反应器中基本上所有的氧，将反应器加热至反应温度，通常为 $80 - 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。当反应器达到所要求的反应温度时，向反应器中加入引发剂，反应继续 2 - 4 小时。在反应完成后，将反应器冷却。这一合成产生了在水中含有共聚物的水基共聚组合物。在某些情形，共聚物具有乳状液的外观，而在另一些情形，它看起来象是透明的溶液。

共聚物的制造方法可以包括使用晶种，它可以是（甲基）丙烯酸酯、聚苯乙烯或者可用于控制所生成的共聚物的最终粒子大小或其制备的任何其它种晶。在本发明的一项优选实施方案中，最高达单体组合物 1 % 重量的是聚苯乙烯种晶。正如工艺上所熟知的，可以利用初始晶种的调节作用控制所生成的共聚物的最终粒子大小范围。适用的共聚物粒子大小是从 700 到 10,000 埃。

在共聚物合成过程中可以使用阴离子、非离子和两性表面活性化合物，即，表面活性剂。但在某些情况不需要表面活性剂。阴离子、非离子和两性表面活性剂的实例分别有 SIPONATE A 246L 牌表面活性剂 (Rhone - Poulenc 公司)，聚氧乙烯烷基酚表面活性剂和 N, N - 双羧乙基月桂胺。另一种适用的表面活性剂是 DOWFAX 2EP，它是十二烷基磺化苯基醚的钠盐，它可由 Dow 化学公司 (Midland, Michigan 48640, 美国) 得到。

一类优选的表面活性化合物是其中的阳离子是由挥发性碱而不是由不挥发碱衍生形成的化合物，例如十二烷基磺化苯基醚的铵盐。一般来说，快速硬化的水基涂料组合物中最好含 0 到不超过 2 % 重量的一种或

多种表面活性化合物。这种快速硬化的水基涂料组合物以含有不超过 1 %重量的一种或多种表面活性化合物为宜，优选含量不超过 0.5%重量，最好是含少于 0.5%重量的一种或多种表面活性化合物。最好是，制成的快速硬化水基涂料组合物中含有至少 0.1%重量的一种或多种表面活性化合物。

典型的引发剂包括热生自由基源，例如过二硫酸盐（工业上称为过硫酸盐）、过磷酸盐和过氧化氢。通常，引发剂的使用浓度为每 100 份单体重量(phm)用 0.1 至 2 份，优选的浓度为 0.25 - 1.0phm。一类优选的引发剂是其中的阳离子（如果存在）是由挥发性碱衍生得到的引发剂，例如过二硫酸胺。

如同表面活性剂和引发剂一样，若是在特定的乳液体系中希望含有各种其它的乳液聚合物制剂组分，则这些组分的优选类型是不会增加最终组合物中非挥发性盐含量的那些组分。术语“非挥发性盐含量”是指这样的离子性组分，其阳离子不是一种挥发性碱含有的阳离子，例如钠离子或钾离子。对于用在本发明的快速硬化水基涂料组合物中，优选使用挥发性碱含有的阳离子作为任何离子型组分的成分。快速硬化水基涂料组合物中的非挥发性盐含量以不超过 2 % 重量为宜，优选不超过 1.5 % 重量，最好是从 0 到不超过 1 % 重量。

可用在某些组合物中的其它组分包括分散剂、增稠剂、消泡剂、生物杀伤剂、阻燃剂、抗氧化剂和紫外线稳定剂。

本发明的乳液也可以通过延迟加入聚合法制备。通常，延迟加入聚合过程包括形成一种含有 20 - 80 % 重量软单体、20 - 80 % 重量硬单体和 0 - 5 % 重量烯属羧酸单体的单体混合物。

向反应器中加水并加热至一般为 70 - 90 °C，其间最好是用惰性气体（如氮气）吹洗反应器，以便除去反应器中基本上所有的氧。随后向反应器中加催化剂。最好是，在加入催化剂之前、同时或之后，向反应器中加入用于聚合的核心，即表面活性剂和/或含表面活性剂的种晶，以形成反应器的负载。在加入催化剂和用于聚合的核心之后，开始单体混合物的延迟加入。随后的反应形成了本发明的乳液。单体混合物的加入通常需要最多 4 小时。在延迟加入单体混合物期间，通常还向反应器中补充加入催化剂。

在另一种合成方法中，在反应开始时与加入初始催化剂和/或种晶及/或表面活性剂一起，向反应器中加入一部分（例如最多达一半）单体混合物。

在加完单体混合物之后，通常加入更多的催化剂，同时保持乳液处

在高的反应温度以保证基本上所有的单体发生聚合。当这样作时可以使用同样的催化剂。催化剂的实例包括但不限于叔丁基过氧化氢、过硫酸铵、过氧化氢及它们的混合物。

为了稳定乳液，通常在加完单体混合物时将乳液的 pH 调节至 7 以上。将 pH 调节到 7 - 11 的范围内基本上中和了聚合物上所有的烯属羧酸基团。

乳液的 pH 可以在加完单体混合物之前 30 分钟到加完后的 30 分钟之间进行调节。最好是在加完单体混合物之后 15 分钟内调节 pH。

或者是，可以在加完所有单体混合物和催化剂后将乳状液冷却到环境温度或室温。然后调节已冷却的乳液的 pH。通常在对乳液的 pH 进行调节的各种情形里均使用挥发性的碱。

这里所说的“挥发性碱”一词意味着包括属于弱或强碱并具有充分高的蒸汽压的任何有机或无机化合物，它们具有从本发明水基组合物中蒸发或挥发的倾向，从而使得由组合物制成的含颜料制剂按 ASTM D711 - 84 测定的不粘时间在 20 分钟以内。或者，在快速硬化水基涂料组合物的情形，使组合物的流延薄膜在温度最高达 30 °C，相对湿度不低于 50 °C 的环境条件下流延后 20 分钟内测得的硬化速度等级至少为 5。

利用组合物中的挥发性碱组分进行 pH 调节是有利的。通常，这需要加入一定数量的挥发性碱，它至少为最终的快速硬化水基涂料组合物干物质重量的 0.2%。最好是，所加入的挥发性碱的数量至少为 0.3% 重量，在某些情形最好是至少 0.5% 重量。一般来说，加入的挥发性碱不超过组合物干物质重量的 5 %。此数量以 4 % 重量以下为宜，优选不超过 3 %，更好的是不超过 2 %，最好是不超过 1.5% 重量。

对于最终的组合物，其挥发性碱的含量按组合物干物质重量计以占最终组合物的 0.2 - 5% 重量为宜。优选碱量为最终组合物重量的 0.2 - 3%，更为优选的是 0.2 - 2%，最好是 0.3 - 1.5% 重量。

示例的挥发性碱选自含胺的碱、含氢氧化物的碱或它们的混合物。挥发性碱的沸点以低于 175 °C 为佳。优选的挥发性碱的实例包括氢氧化铵和含最多 4 个碳原子的有机胺。二甲胺、二乙胺、氨基丙醇、氢氧化铵和 2 - 氨基 - 2 - 甲基 - 1 - 丙醇是典型的碱，挥发性更强的碱更为

理想，优选氢氧化铵。在一项优选的实施方案中，组合物含 0.3 - 1.5% 重量的挥发性碱。

在另一实施方案中，希望挥发性碱的含量很低，这时可以在组合物中使用有限数量的不挥发的碱，通常为组合物干物质重量的 0.1 - 1.0%，优选为 0.1 - 0.7% 重量，最好是约 0.1 - 0.5%。可以通过在乳化过程或中和过程中加入不挥发性碱来完成，或者借助于使用某些盐形式的聚合组分，其中的阳离子是不挥发的。例如阴离子表面活性剂的钠盐，在聚合后接着用挥发性碱进行 pH 调节。用于本发明的理想的不挥发性碱包括氢氧化钠和氢氧化钾，优选氢氧化钠。若是在组合物中使用不挥发性碱，则使用的挥发性碱的数量比原来要大大减少，通常为 2 % 重量或更少，优选 1.5% 重量或更少，最好是不超过 1 % 重量。

在某些情形含有较高浓度氨的组合物具有的相当强的氨气味可能不受欢迎。在这种情形，可以通过使用一种是挥发性碱混合物的挥发性碱来减少氨含量，例如用氢氧化铵（氨）与不易挥发的有机碱（如氨甲基丙醇）的混合物。通常，混合挥发碱中的有机碱至少为 0.25% 重量，优选最高 0.5% 重量，但是多半不超过 1 % 重量。如同含少量不挥发性碱的组合物加料一样，含有混合的挥发性碱的组合物需要的氢氧化铵比只用氢氧化铵时要少，通常为 2 % 重量或更少，优选不超过 1.5%，最好是不超过 1 %。

上述的挥发性碱组分的加入使得组合物 pH 增加到最终快速硬化水基涂料组合物的 pH 至少为 8，优选至少为 9，更优选至少为 9.5，最好是至少为 9.8。组合物的 pH 超过 11 并无必要，一般也不理想，组合物的 pH 以不超过 10.8 为宜，最好是 10.5 或更低。因此，最终的水基涂料组合物（包括快速硬化水基涂料组合物）的理想 pH 范围是 8 - 11，优选 9.5 - 10.8，最好是 9.8 - 10.5。

聚合过程形成了本发明水基乳液的优选实施方案。在此过程结束时调节 pH 提供了快速硬化水基涂料组合物的第二个基本要素，组合物随后可随时加入第三组分聚亚胺。乳液中的固体含量一般至少为 40 % 重量，优选 45 - 70 %，最好是 45 - 60 % 重量。这些数字不受聚亚胺加入的很大影响，因为它通常以其水溶液的形式加入，例如其中 50 % 重量是聚

亚胺。

合适的胶乳可以用常规的乳液聚合技术制备。例如，在所涉及的特定胶乳中要使用的单体通常在足以使混合物乳化的搅拌条件下分散在水基介质中，介质中可以含有已知的乳化剂，例如表面活性剂及工艺上通常作为聚合助剂使用的其它组分，包括常用的链转移剂。然后使这些单体藉助常规的自由基产生源，包括常用的自由基聚合催化剂、活化辐射或其它方法，进行聚合。

适用于上述聚合反应的自由基聚合催化剂包括已知能促进乳液聚合的那些催化剂。这些催化剂之中有氧化剂，例如有机过氧化物（如叔丁基过氧化氢和枯基过氧化氢）和无机氧化剂（如过氧化氢、过硫酸钾、过硫酸钠、过硫酸铵），以及氧化还原催化剂之类的催化剂，它们在水相中被水溶性还原剂活化。

这些催化剂以足以引起聚合的数量使用，即催化数量。一般来说，占要聚合的全部单体 0.01 - 5% 重量的数量已经足够。或者是，可以使用其它的产生自由基的方法，例如经受活化辐射，而不用加热和/或催化化合物的方式活化聚合反应。

可以使用的合适的乳化剂包括经常用于乳液聚合的阴离子型和非离子型乳化剂。通常至少包括一种阴离子乳化剂，也可以存在一种或多种非离子乳化剂。典型的各类阴离子乳化剂有烷基芳基磺酸盐，碱金属烷基硫酸盐，磺化烷基酯和脂肪酸皂。这些熟知的乳化剂的具体实例包括十二烷基苯磺酸钠，丁基萘磺酸钠，十二烷基硫酸钠，十二烷基二苯醚二磺酸二钠盐，N - 十八烷基磺化琥珀酸二钠盐和二辛基磺化琥珀酸钠，最好是相应的铵盐形式。这些乳化剂可以以各种数量使用，只要能够实现充分乳化以形成具有所要求的粒度和粒度分布的分散的聚合物粒子。但一般来说，使用数量以占要聚合的全部单体重量的 0.01 - 5% 为佳。

常规的链转移剂也可用于胶乳的制备，而且在使用脂族共轭双烯的聚合阶段，确实最好是这样作。这类长链硫醇的实例有月桂基硫醇、二十烷基硫醇及其它已知的链转移剂。

工艺上已知的适用于乳液聚合中各种特殊用途的其它组分也可用在

上述的胶乳中。例如，若是对于某种指定的胶乳其可聚合的组分包括一种单烯键的不饱和羧酸单体，则优选在酸性条件下聚合，即，在 pH 值为 2 - 7、尤其是 2 - 5 的水介质中。在这种情形，水介质中可以含有酸和/或盐以提供所要求的 pH 值和可能需要的缓冲体系。

对于本发明来说，按由挥发性碱、聚亚胺和阴离子稳定的水基乳液构成的组合物的干重的百分数表示的聚亚胺、碱及其它添加剂的含量。也用来以每 100 重量份阴离子稳定的水基乳液于物质中的重量份数的形式表示这些含量。例如，“0.2 - 5%重量的聚亚胺”也用来说明 100 重量份的阴离子稳定的水基乳液中有 0.2 - 5 重量份聚亚胺。

换言之，对于本发明的一个方面来说，挥发性碱和聚亚胺的含量表示也可以基于 100 重量份阴离子稳定的水基乳液来计算，其中所测量的组份的量作为组份中的干物质的量。

胶乳可以用常规的乳液聚合技术制备。将水及胶乳种晶或一种形成胶束的表面活性剂加到反应器中，反应器上装有用来输送单体和含水进料的泵，将反应器用氮吹洗并加热。在几小时内，加入单体液流和含蒸汽的水、表面活性剂水溶液及聚合引发剂。在单体液流及水流加入后，将反应混合物在反应温度下保持更多的反应时间，以保证彻底反应，随后冷却。然后将胶乳蒸汽蒸馏以减小未反应的单体的浓度。

胶乳 A

向玻璃衬里不锈钢夹套反应器中装入 2139g (70.6 份活性物/100 份单体) 去离子水, 21.0g (0.21 份) 29.8% 的平均直径约 280Å 的聚苯乙烯种晶和 121g (0.04 份) 1 % 的螯合剂 VERSENOL 120 水溶液。VERSENOL 120 是羟基乙二胺三乙酸的三钠盐, 可自 Dow 化学公司 (Midland, Michigan 48640, U.S.A) 得到。将反应器用氮气吹洗, 在搅拌下加热到 87 °C。在 180 分钟内向反应器中加入 1605 (53 份) 甲基丙烯酸甲酯、60.6g (2 份) 甲基丙烯酸和 1363g (45 份) 丙烯酸丁酯的混合物。将 757g (25 份) 去离子水、33.6g (0.5 份) 45 % 的 DowFAX 2EP 水溶液 13.6g (0.45 份) 过硫酸铵及 18.4g (0.17 份) 氢氧化铵于 240 分

钟内加入到反应器中。DOWFAX 2EP 是十二烷基磺化苯基醚的钠盐，可自 Dow 化学公司 (Midland, Michigan 48640, 美国) 得到。在加料期间将反应器保持在 87 °C 并再保持 30 分钟。

关于含共聚物的乳液聚合物组合物和制剂的制备的更多信息可参看：“乳状液：理论与实践” (Emulsion: Theory and Practice), P. Becher

Reinhod 著, New York (1959), “高聚物胶乳” (High polymer latexs), D.C. Blackley 著, Palmerton 出版公司, New York (1966), 和 “乳液聚合技术” (Emulsion Polymer Technology), Robert D. Athey, Jr 著, Marcel Dekker 公司, New York (1991).

许多其它的共聚物和含共聚物的胶乳可以用在本发明的组合物中, 例如在以下美国专利中所公开的:

5,213,901; 5,198,492; 5,185,396; 5,182,327; 5,173,534; 5,212,251; 5,059,456; 4,293,476;
4,666,777; 4,658,003; 4,742,108; 4,644,032; 4,623,678; 4,087,572; 4,012,355; 5,236,991;
5,157,084; 5,045,576; 4,973,670; 4,972,018; 4,968,740; 4,962,154; 4,863,979; 4,857,631;
4,806,207; 4,508,869; 4,733,005; and 4,707,221 5,201,948;

掺混物

虽然本发明的组合物含有一种共聚物, 而且对于某些组合物只使用单独一种共聚物, 但是与组合物的其它成分一起使用共聚物掺混物也属于本发明的范围。本发明的优选实施方案含有单独一种共聚物及组合物的其它成分。

当使用共聚物的掺混物而不是单独一种共聚物时, 不需要每种共聚物的 T_g 均在 -10°C 至 50°C 的范围内。相反, 最好是掺混物中的一种或多种共聚物能在环境温度下成膜, 而掺混物的一种或多种其它共聚物可以较硬, 即, 不成膜的共聚物的 T_g 可以超过 50°C 。对于这种掺混物组分, T_g 可以最高达 60°C , 最高达 70°C , 最高达 80°C , 最高达 90°C , 最高达 100°C , 甚至高达 130°C 。

如果组合物的主要成膜共聚物的 T_g 是在优选范围内, 则可以使用一种或多种其它的成膜共聚物, 其 T_g 值或是在优选范围内, 或是比它稍低, 例如低至 -10°C , 甚至低至 -20°C 。一般来说, 这种共聚物掺混物不如其中含有一种较硬共聚物的掺混物可取。

聚亚胺

聚亚胺是由亚胺单体聚合生成的聚合物, 这些亚胺单体不含碳-碳

烯键不饱和度，而是含有碳-氮不饱和度，或是以杂环化合物的形式存在。因此，聚亚胺在聚合物骨架中含有氮原子。随体系 pH 的变化，聚合物骨架中的这些氮原子可以质子化，就象连接到聚合物上的胺基氮原子一样。然而，因为氮原子在聚合物骨架中的顶替，它们与侧基胺的化学性质有显著的差别。

适合用在本发明快速硬化水基涂料组合物中的聚亚胺包括聚氮丙啶和聚甲基吡丙啶，其分子量以至少 250 为宜，优选至少为 400，最好是至少为 700。在使用较低分子量的聚亚胺作为快速硬化组合物的组分时，硬化速度降低。聚亚胺的分子量应不超过 20,000，优选不超过 10,000，更优选不超过 5,000，不超过 300 更好，最好是不超过 2,000。在使用较高分子量的聚亚胺作为快速硬化组合物的组分时，组合物的粘度增高，同时组合物更难使用。组合物中聚亚胺组分的分子量优选范围是 250 - 20,000，以 400 - 10,000 为佳，400 - 3000 更好，最好是 700 - 2000。

优选用于本发明组合物中的聚亚胺包括由最高达 35 个氮丙啶 (EI) 单元构成、因此分子量为 2000 的聚氮丙啶 (PEI)。此材料可自 BASF 公司作为 POLYMIN G - 35 (产品编号 9002 - 98 - 6) 得到，它以 50 % 水溶液的形式供货。其它市售的 PEI 是平均 10 个 EI 单元的 POLYMIN FG 和 20 个 EI 单元的 POLYMIN G - 20。快速硬化水基涂料组合物中的聚亚胺用量，应该使在高达 30 °C 和相对湿度不小于 50 % 的环境条件下流延后 30 分钟测得的组合物流延薄膜硬化速度等级至少为 5。通常，聚亚胺的数量至少为最终快速硬化水基涂料组合物干物质重量的 0.2%，优选至少为 0.3%，最好是至少为 0.5%。一般来说，聚亚胺的用量不超过最终快速硬化水基涂料组合物干物质重量的 5%，不超过 4.8% 较好，不超过 3 % 更好，优选不超过 2 %，最好是不超过 1.3%。

这些 PEI 的分子量已用标准的凝胶渗透色谱法 (GPC) 鉴定，以窄分布的聚乙二醇及聚氧乙烯校正标准样为基准，此法得到数均分子量。PEI 的分子量还用光散射法测定，得到的重均值与 GPC 的结果接近一致。这表明这些 PEI 具有高度的单分散性和窄的高斯型分子量分布。

对于用于本发明组合物中的材料，若是用不同方法测得的分子量不很一致时，优选采用那些提供数均分子量的方法，最优选的是 GPC。

本发明的快速硬化水基涂料组合物是将聚亚胺与其中已如上述加挥发性碱的阴离子稳定的水基乳液相混合而制得的。这可以用任何合适的方式完成，但是最好是聚胺以水溶液形式加入，优选 50 % 聚胺水溶液。

本发明的油漆用本领域技术人员熟知的方法和材料配制。已知的配制漆的材料实例包括填料、增量剂、表面活性剂、分散剂、消泡剂、凝集剂、醇、颜料及其它添加剂。优选用于交通漆的配方实例如下：占油漆重量 35 - 70 % 的颜料，7 - 40 % 的粘合剂（干重），10 - 30 % 的水，3 - 10 % 的其它油漆配制材料。更优选的交通漆配方实际如下：占油漆重量 50 - 67 % 的颜料，10 - 25 % 的粘合剂（干重），15 - 25 % 的水和 3 - 10 % 的其它油漆配制材料。颜料的实例包括粘土、碳酸钙、滑石粉、 TiO_2 、碳黑和各种带色颜料、交通漆组合物的固体含量最好是 35 - 70 % 体积。交通漆可以用本领域技术人员熟知的技术施用。这些技术包括喷雾（如 WO 94/29391），可以使用或不使用酸和反射性玻璃珠。

硬化速度测定

这里所用的术语“快速硬化水基涂料组合物”定义为这样的组合物，它在温度最高达 30 °C（优选室温）和相对湿度不低于 50 % 的环境条件下流延后 20 分钟内测得的组合物流延薄膜硬化速度等级至少为 5。

用一根 0.51mm（20 密耳）的压延棒在玻璃表面上流延一个要试验的组合物薄膜。然后对于在温度最高达 30 °C、相对湿度不低于 50 % 的环境条件下干燥的薄膜作指压试验以测定组合物的硬化速度。此试验必须在静止的空气中进行。组合物每 10 分钟按 1 - 8 个等级分级如下：

1. 湿组合物，容易流动。
2. 表皮覆盖的湿组合物，表皮粘稠。
3. 粘稠的糊状物，组合物不流动。
4. 组合物稍硬，很稠的糊状物。
5. 组合物不粘或湿，但轻压即有指纹，扭转或打眼时柔软。
6. 组合物只在有力的压力下才留下指纹。
7. 组合物坚硬，不留指纹，混浊的白色。

8. 组合物坚硬而透明。

至少在优选的实施方案中，本发明提供了一种涂料和粘合剂体系，它们是水基的而且 VOC 低，它们硬化迅速并且在变得大量脱水之前的坚硬状态能提供干涂层的弹性和耐涂污性。涂料体系的硬化可在环境条件下完成，无需升温或其它的特殊手段。

表 1

实施例	组合物	硬化速度测定等级 (分)									
		0	10	20	30	40	50	60	70		
L1	Rohm and Haas E2706	1	2	3	4	6	6	7	7		
L2	MMA/BA/MAA (53/45/2) 1 pt G - 35	1	5	5	6	6	7	7	7		
L3	MMA/BA/MAA(53/45/2) 无 PEI	1	1	1	2	2	4	7	7		
L4	MMA/BA/O acid (47.5/52.5/0) 1 pt G - 35	1	4	6	6	7	7	7	7		
L5	MMA/BA/MAA (51.5/46.5/2) 1 pt G - 35	1	6	7	7	7	7	7	7		
L6	MMA/BA/MAA(51.5/46.5/2) 1 pt G - 35+0.6 NaOH	1	3	5	6	6	7	7	7		
L7	MMA/BA/AA (52/47/1) 1 pt G - 35	1	5	6	7	7	7	7	7		
L8	MMA/BA/AA (52/47/1) 无 PEI	1	1	3	3	5	6	7	7		
L9	Sty/BA/AA (47/50/3) 1 pt G - 35	1	1	2	5	6	6	7	7		
L10	Sty/BA/AA (48/50/2) 1 pt G - 35	1	5	6	6	7	7	7	7		
L11	Sty/Buta/AA (68/30/2+0.5 tddm) 1 pt G - 35	1	5	6	6	7	7	7	7		

*MMA = 甲基丙烯酸甲酯; BA = 丙烯酸丁酯

MAA 甲基丙烯酸; AA = 丙烯酸

Sty=苯乙烯; Buta=丁二烯

tddm = 叔十二烷基硫醇

表 1 列出了各种快速硬化水基涂料组合物和各种对照的硬化速度测定等级。胶乳 A 的合成已在前面说明，它用在组合物实施例 L2 中。组合物中使用的其它胶乳用与胶乳 A 相似的方式制备，但是使用表 1 中所示的单体成分。聚合混合物中烯属不饱和单体的成分比按着以聚合混合物中所有烯属不饱和单体总重量为基础的重量百分数列出。组合物中的其它成分按着以聚合混合物中所有烯属不饱和单体总重量为 100 份的重量份数列出。例如，实施例 L2 和 L4 至 L7 各含按干重计 98 % 重量的一种阴离子稳定的水基共聚物乳液（胶乳），按干重计 1 % 的氨用以将 pH 调至 10.5，和按干重计 1 % 重量（表 1 上为 1 份）的分子量 2000 的聚氰丙啶。在试图用分子量为 50,000 的 PEI 制备类似的组合物时，组合物发生聚沉。一种组合物用分子量为 25,000 的 PEI 制备，但此组合物非常稠。

组合物 L1 是一种可自 Rohm & Haas 公司购得的组合物，它称为 E-2706，其中含有 Tg 为 25 °C 的 55/45 甲基丙烯酸甲酯/丙烯酸丁酯共聚物及氨。

对于先有技术组合物 L1 与 L2、L4、L5、L6、L7、L10 和 L11 的硬化速度测定等级的比较表明，本发明组合物具有较快的等级。没有 PEI 的 L3 和 L8 硬化很慢，以含有酸性单体含量较大的共聚物的组合物（L3）最慢。L4 表示了一种含胶乳的组合物，该胶乳含有一种酸性单体含量为零的共聚物。L6 表示，可以使用少量不挥发的碱得到可接受的结果，但是与没有氢氧化钠的相同组合物 L5 相比，其性能降低。L9 和 L10 含有苯乙烯丙烯酸酯共聚物，其中 L10 的酸性单体含量较低，性能较好。L11 使用以 0.5 份叔十二烷基硫醇作为链转移剂合成的苯乙烯丁二烯丙烯酸共聚物，其性能很好。对于本发明的快速硬化水基涂料组合物，最好是在温度高达 30 °C 和相对湿度不低于 50 % 的环境条件下流延后 20 分钟之内测得的组合物流延薄膜硬化速度等级至少为 5。更理想的是，组合物在 20 分钟之内测得的硬化等级至少为 6，在 20 分钟内等级至少为 7 则还要理想。优选组合物在 10 分钟内硬化速度测定等级至少为 5，更为优选的是 10 分钟内组合物硬化速度测定等级至少为 6，最好

是 10 分钟内组合物的硬化速度测定至少为 7。

不粘

此试验按照 ASTM D711 - 84 进行。试验条件为 22 ℃ 和 50 % 相对湿度 (RH)。记录下滚筒上不粘附漆的时间。时间越短表示油漆干燥越快, 将被优先选用。对于本发明的水基涂料组合物, 最好是由组合制成的含颜料制剂按 ASTM D711 - 84 测得的不粘时间为 20 分钟或更短, 优选的不粘时间为 12 分钟或更短, 最好是 9 分钟或更短。

酸喷雾不粘

“酸喷雾不粘”时间按 ASTM D711 - 84 油漆不粘试验所述, 通过向油漆上喷洒占油漆重量 2 % 的浓度为 30 % 重量的乙酸水溶液进行测定。

干透试验

此试验与作为有机涂层室温下干燥的标准试验 ASTM D1640 相似。用适当手段在非孔载体 (玻璃或金属板) 上涂覆试验薄膜, 形成厚度为 0.38mm (15 密耳) 的湿膜。将该膜在 22 ℃ 和 95 % 相对湿度的环境下干燥。用手指有力地定期接触膜进行检验。记下膜干透的时间。时间越短表示油漆干燥越快, 被优先选用。对于本发明的涂料组合物, 由组合物制成的含颜料制剂按 ASTM D 1640 测得的干透时间以 68 分钟或更短为宜, 同时优选不粘时间为 50 分钟或更短, 最好是 45 分钟或更短。

Stormer 低切速粘度

此试验按照 ASTM 562 - 81 进行。这一性质在油漆配制后立即测定, 24 小时后再测定。作为合格产品, 油漆的初始粘度必须为 83 - 99KU, 24 小时后粘度的增加少于 10KU。

早期水冲洗试验

此试验的油漆膜按照与干透试验的相同方式制备, 但是只应使用玻璃板。在膜已在 22 ℃ 和 50 % RH 下干燥 30 分钟后, 将样品置于和以 680l/小时 (180 加仑/小时) 流速流动的冷水流成 90° 的位置。试验结果表示成以秒为单位的膜击穿时间 (任何部位被浸蚀得足以见到下面的板的时间)。出现破坏所需的时间越长, 早期耐水冲洗性越好。如果水冲击 5

分钟而膜未被击穿，则停止试验，样品被认为“合格”。“凸泡”指示有许多大面积的膜自板脱离。对于本发明水基涂料组合物，由组合物制得的含颜料制剂的早期水冲洗时间以 120 秒或更长为宜，优选早期水冲洗时间为 3 分钟或更长，最好是 5 分钟或更长。

水浸泡试验

此试验的漆膜按照与干透试验相同的方式制备，但是只使用玻璃板。在薄膜于 22 °C 和 50 % RH 下干燥 6 小时之后，将板竖直地在水中放置 24 小时。在这段时间之后，评价膜的凸泡和粘附性。“合格”表示无凸泡，膜完全附着在板上，这是优选结果。按照合意性减小的次序，“轻微凸泡”表示有少数小面积的膜自板脱离。“凸泡”代表有许多大面积的膜自板脱离，“不粘附”代表漆膜已自板脱离。对于本发明的水基涂料组合物，最好是由组合物制成的含颜料制剂通过水浸泡试验。

膜脱落阈值

此试验用的漆膜按照与干透试验用的相同方式制备，但是只使用玻璃板。在膜于 22 °C 和大约 50 % RH 下干燥 72 小时之后，将其放在水中 20 分钟。测定用一个与膜保持 30 ° 角的刀片从板上除掉膜所需之力。较高的数值表示粘附性较强，也更为可取。对于本发明水基涂料组合物，由组合物制备的含颜料制剂的膜的膜脱落阈值以 0.3kg 或更大为宜，优选脱落阈值为 0.45 或更大，脱落阈值为 1.50kg 或更大则更好，最好是脱落阈值为 2.50 或更大。

使用本发明的水基涂料组合物配制含颜料的涂料组合物，其中含有聚亚胺，而对照的含颜料的涂料组合物则含有各种聚胺。使用三种不同分子量的 聚氮丙啶 (PEI) 聚合物，它们均得自 BASF 公司，分别是分子量 2000 的 POLYMIN G - 35、分子量 1200 的 LUPASOL G - 20 和分子量 700 的 POLYMIN FG。

用于比较的聚胺是聚 (甲基丙烯酸二甲氨基乙基酯) (DMAEMA)。制备并试验了两种不同分子量的 DMAEMA。它们均按照美国专利 4, 119, 600 实施例 C 制备。分子量较低的 DMAEMA 样品 2252 使用 4.19g 叔丁基过氧化氢和 6.0g 甲醛化次硫酸钠 · 2H₂O 作为引发剂。分子量较高的 DMAEMA 样品 2242 使用 0.54g 叔丁基过氧化

氨和 0.75g 甲醛化次硫酸钠 · 2H₂O 构成的引发剂体系。

胶乳 1 是一种丙烯酸丁酯/甲基丙烯酸甲酯/丙烯酸 (47/52/1) 共聚物, 玻璃化转变温度为 20 ℃, 粒度 2150 埃。胶乳 2 是苯乙烯/丙烯酸丁酯/丙烯酸(48.3/50/1.7)共聚物, 玻璃化转变温度为 19 ℃, 粒度 1600 埃。胶乳 1 和 2 按照先前对胶乳 A 所述的方法制备, 但单体成分改变。Rohm and Haas 胶乳 E - 2706 是一种交通标志漆中使用的著名产品。

对于那些使用一种本发明快速硬化水基涂料组合物的实施例, 氨和聚亚胺作为后添加物加到胶乳中, 以便形成快速硬化的水基涂料组合物。氨总是先加入, 其用量为每 100 份固体胶乳用 0.1 - 1.6 份。在氨彻底混合到胶乳中之后, 聚亚胺以 50 % 水溶液的形式加入。聚亚胺的用量为 1.0 - 1.5 份。

实施例中使用四种不同的油漆制剂。这些是引自不同州的运输部的油漆规格。这些制剂是密苏里州 (MO) 黄漆、密苏里州白漆、怀俄明州 (WY) 黄漆和怀俄明州白漆。各油漆按在以下四种标准制剂中所示制备。表 II 列出了关于在这些制剂中使用的各种材料的信息。

表 II

商品名称	功能	化学名称	生产厂家
MO 黄	生物杀伤剂	2 - (羧甲基) 氨基 - 2 - 甲基 丙醇	Troy Chemical
TROYSAN™ 192			
DREW™ L - 493	消泡剂	二氧化硅/矿物油	Ashland Chemical
COLLOIDS™ 226/35	分散剂	聚丙烯酸钠	Rhone-Poulenc
TRITON™ CF - 10	表面活性剂	芳基烷基聚醚	Union Carbide
黄 1244	有机颜料	CI 865	Engelhard Corporation
YLO™ 1888D	颜料	黄色氧化铁	Harcroo Pigment
Ti - PURE™ R - 900	颜料	二氧化钛	DuPont
NATRASOL™ 250 HBR	增稠剂	羟乙基纤维素	Auqualon

表 II (续)

商品名称	功能	化学名称	生产厂家
MISS, LIME M - 60 TM	颜料	碳酸钙	Mississippi Lime
HUBER TM Q - 6	颜料	碳酸钙	Huber Corporation
TEXANOL TM	凝集剂	2, 2, 4 - 三甲基 - 1, 3 - 戊二醇	Bastman Chemical
MO 白 DOWICIL TM 75	生物杀伤剂	氯化 1-(3-氯烯丙基)-3,5,7-三氮杂-1-氮鎓金 刚烷	The Dow Chemical Company
WY 黄 TAMOL TM 901	分散剂	聚丙烯酸铵	Rohm and Haas
SURFYNOL TM CT - 136	表面活性剂	专用非离子表面活性剂	Air Products
黄 1250	有机颜料	CI 865	Engelhard Corporation
OMYACARB TM 5		氯化钙	Omya

作为初始组分的各个成分在温和的搅拌下加入。在加完所有初始组分后，将油漆在低速下混合 3 分钟。然后提高搅拌速度，加入作为磨细组分列出的各个成分。在加完所有磨细组分后，将油漆在高速下研磨 4 分钟。降低搅拌速度，加入作为调漆组分的各个成分。在加完所有调漆成分后，将油漆在中等速度下混合 3 分钟。

密苏里黄

初始组分	数量 (g)
胶乳(50%固体)	400
TROYSAN™ 192 (TROY CHEMICAL)	1.5
DREW™ L - 493 (ASHLAND CHEMICAL CO.)	4
COLLOIDS™ 226/35	10
TRITON™ CF - 10 (ROHM & HAAS CO.)	2
HARSHAW™ 1244 (ENGLEHART CORP.)	50
YLO™ 1888D (HARCROS)	2
Ti - PURE™ R - 900(DU PONT)	40
NATRASOL™ 250 HBR (AQUALON)	0.3
水	23
磨细组分	
MISSISSIPPI™ 碳 M - 60	125
HUBER™ Q-6	450
调漆组分	
胶乳(50% 固体)	127
DREW™ L - 493 (ASHLAND CHEMICAL CO.)	1
甲醇	28
DREW™ L - 493 (ASHLAND CHEMICAL CO.)	1
TEXANOL™ (EASTMAN CHEMICAL)	23

密苏里白

初始组分	数量 (g)
胶乳(50%固体)	400
DOWICIL™ 75 (THE DOW CHEMICAL CO.)	0.5
DREW™ L - 493 (ASHLAND CHEMICAL CO.)	3
COLLOIDS™ 226/35	8
TRITON™ CF - 10 (ROHM & HAAS CO.)	2
Ti - PURE™ R - 900(DU PONT)	100
NATRASOL™ 250 HBR	0.5
水	16

磨细组分

MISSISSIPPI™ 碳石 M - 60	150
HUBER M - 6	430

调漆组分

胶乳(50% 固体)	135
DREW™ L - 493 (ASHLAND CHEMICAL CO.)	1
甲醇	29
DREW™ L - 493 (ASHLAND CHEMICAL CO.)	1
TEXANOL™ (EASTMAN CHEMICAL)	24

怀俄明黄

初始组分	数量 (g)
胶乳(50%固体)	453.5
DOWICIL™ 75 (THE DOW CHEMICAL CO.)	0.5
DREW™ L - 493 (ASHLAND CHEMICAL CO.)	2
COLLOIDS™ 226/35	10
TAMOL™ 901 (ROHM & HAAS CO.)	7.2
SURFYNOL™ CT-136 (AIR PRODUCTS)	2.6

HARSHAW™ 1250	32
Ti - PURE™ R - 900(DU PONT)	20
NATRASOL™ 250 HBR (AQUALON)	0.14
水	25

磨细组分

OMYACARB 5 (OMYA CO.)	760
------------------------------	------------

调漆组分

DREW™ L - 493 (ASHLAND CHEMICAL CO.)	1.75
甲醇	30
DREW™ L - 493 (ASHLAND CHEMICAL CO.)	1.75
TEXANOL™ (EASTMAN CHEMICAL)	23

怀俄明白

初始组分	数量 (g)
------	----------

胶乳(50%固体)	453.5
DOWICIL™ 75 (DOW CHEMICAL CO.)	0.5
DREW™ L - 493 (ASHLAND CHEMICAL CO.)	2
TAMOL™ 901 (ROHM & HAAS CO.)	7.2
SURFYNOL™ CT-136 (AIR PRODUCTS)	2.6
Ti - PURE™ R - 900(DU PONT)	100
NATRASOL™ 250 HBR (AQUALON)	0.12
水	24

磨细组分

OMYACARB™ 5 (OMYA)	760
---------------------------	------------

调漆组分

DREW TM L - 493 (ASHLAND CHEMICAL CO.)	1.75
甲醇	30
DREW TM L - 493 (ASHLAND CHEMICAL CO.)	1.75
TEXANOL TM (EASTMAN CHEMICAL)	23

数据

表 III

实施例编号	胶乳类型	胶乳牌号	氨(份数)	亚胺/胺	I/A(份)	油漆类型
P1	ACRYL.	胶乳 1	1.05	G - 20	1	MO/黄
P2	ACRYL.	E - 2706				MO/黄
P3	ACRYL.	胶乳 1	1.05	G - 20	1	MO/白
P4	ACRYL.	E - 2706				MO/白
P5	ACRYL.	胶乳 1	1.05	G - 20	1	WY/黄
P6	ACRYL.	E - 2706				WY/黄
P7	ACRYL.	胶乳 1	1.05	G - 20	1	WY/白
P8	ACRYL.	E - 2706				WY/白
P9	ACRYL.	胶乳 1	1.0	G - 35	1	MO/黄
P10	ACRYL.	胶乳 1	1.0	FG	1.5	MO/黄
P11	S/ACRYL.	胶乳 2	1.6	G - 20	1	MO/黄
P12	ACRYL.	胶乳 1	1.08	2252	1.25	MO/黄
P13	ACRYL.	胶乳 1	1.08	2242	1.25	MO/黄
P14	ACRYL.	胶乳 1	0.1	无	0	MO/黄

表 IV

实施例编号	初始的 KU	24 小时 KU	不粘时间(分)	干透(分)
P1	93	90	11.8	42
P2	88	90	10.2	53
P3	90	90	9.0	62
P4	91	90	7.2	68
P5	87	83	6.0	44

P6	83	83	4.0	69
P7	83	80	6.0	45
P8	79	81	3.0	65
P9	99	96	5.5	48
P10	85	88	10.5	47
P11	72	77	18	46
P12	83	87	16	43
P13	90	96	6.5	30
P14	77	79	34	101

表 V

实施例编号	早期水冲洗(秒)	水浸泡试验	膜脱落阈值(Kg)
P1	120	合格	0.45
P2	20	无粘附性	0.07
P3	合格	合格	0.50
P4	30	无粘附性	0.05
P5	合格	合格	3.30
P6	250	无粘附性	0.15
P7	合格	合格	2.50
P8	凸泡	无粘附性	0.14
P9	合格	合格	1.70
P10	合格	合格	0.40
P11	合格	合格	4.60
P12	20	无粘附性	0.14
P13	30	无粘附性	0.08
P14	10	无粘附性	0.12

表 III 给出了在试验中随后使用的各种油漆制剂的数据。胶乳被鉴定和分类成丙烯酸酯类或苯乙烯丙烯酸酯类胶乳。实施例 P1、P3、P5、P7、P9 - P11 用本发明的快速硬化水基涂料组合物制备，其中含

有聚亚胺，在表 III 中于“亚胺/胺”项目下标出，所用的份数则列在项目 I/A 下。实施例 P12 和 P13 用前面讨论过的聚胺 DMAEMA 制备。表 III 的最后一栏表示用来配制实施例的油漆制剂。

表 IV 和 V 表示实施例 P1 - P14 的油漆试验数据。实施例 P1 至 P8 包括 4 对油漆及有关的数据。每一对都对比了由含 聚氮丙啶 的胶乳和由标准的工业用快速干燥胶乳(Rohm and Haas 的 E2706)按不同配方制得的油漆。在每种情形，含 E2706 的油漆都比该对中的另一油漆的干透时间长(表 IV)。另外，表 V 中所有三个试验测得的湿粘附性都是由含 PEI 的胶乳制成的漆更好。在早期水冲洗试验中，膜穿透时间一直是含 E2706 的漆较短。在水浸泡试验中，含 E2706 的漆都显示出可能的最差结果，完全丧失了膜粘附性。由含 PEI 的胶乳制成的油漆全部通过该项试验，没有凸泡或粘附性损失。在膜脱落阈值试验中，要除掉含 E2706 的漆所需之力仅为要除去含 PEI 的漆的 5 - 15 %。这些要点表明，对于这四对的每一对，由含 聚氮丙啶 的本发明的快速硬化水基涂料组合物制成的油漆优于用 E2706 胶乳制成的油漆。

将实施例 P9 和 P10 与实施例 P1 作比较表明， 聚氮丙啶 的分子量可以有很大变化但油漆仍保持适当的干燥时间和优良的湿粘附性。表 IV 表明， PEI 的分子量不影响油漆粘度和不粘时间，而是都在可接受的范围内。表 V 表示在使用三种不同分子量的 PEI 的任何一种时，湿粘附性(如所有三种试验所测定的)都很优异。

实施例 P11 使用一种骨架与所有其它实施例均不同的共聚物。这说明本文所述的发明对于其它的聚合物体系也适用。例如苯乙烯/丙烯酸丁酯胶乳。如表 IV 所示，最初油漆粘度为 72 的很低值，24 小时后只增加到 77。表 V 表明，湿粘附性(如所有三种试验所测量的)优良。特别要指出的是此实施例中得到的极其高的膜脱落阈值。实施例 P11 与实施例 P2 的比较表明，含 PEI 的油漆的膜脱落阈值比含 E2706 的漆大 66 倍。

包括欧洲专利申请 0594321A1 和 0409459A2 在内的几份原始资料提到在胶乳中使用 DMAEMA 作为得到快速干燥漆的一种方法。在实施例 P12 和 P13 中，胶乳中使用了 DMAEMA。将这两个实施例与实施例 P1 比较可以看出，在湿粘附性方面使用 PEI 比使用 DMAEMA 有利得

多。当胶乳中有 聚氮丙啶 存在时，油漆的干燥速度良好，湿粘附性质优异。但是，当聚胺是 DMAEMA 时，湿粘附性低劣。

实施例 P14 表明，若是不用聚胺，则不粘时间和干透时间很长，湿粘附性也很差。

酸喷雾

“酸喷雾不粘”试验在实施例 P1 的油漆上进行，其酸喷雾不粘时间少于 20 分钟。

抗迁移粘合剂

本发明的快速硬化水基涂料组合物可以作为快速硬化抗迁移粘合剂用于非织造的或织造的纤维，可以是有机或无机纤维，合成或天然纤维。在这次应用中，也可以使用有机或无机填料。各种填料和纤维的组合可以与本发明快速硬化抗迁移粘合剂一起使用，以便形成快速硬化抗迁移粘合剂组合物和粘合成的复合材料。美国专利 4, 199, 400 和 4, 119, 600 中讨论了与此种应用有关的先有技术。