



I884926

【發明摘要】**【中文發明名稱】**

聚胺添加劑

【英文發明名稱】

POLYAMINE ADDITIVE

【中文】

揭示聚胺添加劑，其適用於為水性介質中的乾燥的陰離子膠態穩定之聚合物分散體提供早期抗水性。所述聚胺為由具有側接三級胺基團之烯系不飽和單體與具有分子量為 88 至 1200 g/mol 之側接聚(環氧烷)鏈的烯系不飽和單體聚合的產物。

【英文】

Polyamine additives are disclosed that are useful to provide early water resistant to drying anionically colloiddally stabilized polymer dispersions in aqueous media. The polyamines are polymerization products from ethylenically unsaturated monomers with pendant tertiary amine groups with ethylenically unsaturated monomers with pendant poly(alkylene oxide) chains of 88 to 1200 g/mole molecular weight.

【指定代表圖】

無。

【代表圖之符號簡單說明】

無。

【特徵化學式】

無。

【發明說明書】

【中文發明名稱】

聚胺添加劑

【英文發明名稱】

POLYAMINE ADDITIVE

【技術領域】

【0001】本發明係關於用於水基性塗料組成物的經改良之可水稀釋之聚胺添加劑。在道路標記行業中，聚胺添加劑因其能夠加快初始成膜及乾燥過程而眾所周知。本發明為一種聚胺添加劑，其可用於塗料調配物/應用中，同時達成良好的貯存期穩定性。

【先前技術】

【0002】在道路標記行業中，聚胺固化劑因其能夠幫助加快將連續介質中之黏合劑、顏料等之分散體轉化為聚集物質、連續膜或乾膜而眾所周知。

【0003】US 5,527,853(等同於 EP0409459)揭示了一種使用多官能胺及揮發性鹼的貯存穩定的快速固化水性塗料組成物。

【0004】US 5,705,560 揭示了一種使用具有陰離子特性之乳膠的水性塗料組成物，其為由含有至少 20 wt.%的含胺官能基之單體的單體混合物及提高 pH 之揮發性鹼形成的水溶性聚合物。

【0005】US 7,892,131 揭示了一種速乾水性組成物，其適用於由包括具有磷酸官能聚合物組分的陰離子穩定之黏合劑、多官能胺組分及揮發性鹼的組成物製造道路標記。

【0006】讓與巴斯夫(BASF)的 US2015/0259559 揭示了含有陰離子穩定之共聚物分散體、揮發性鹼及衍生化之聚胺的組成物，其用以減少陰離子穩定之共聚物分散體之凝結時間。

【發明內容】

【0007】各種類型的多官能胺已與陰離子穩定之聚合物分散體及乳液一起用作快乾道路標記之固化劑。對於其他塗料而言，藉由將重複單元併入具有特定分子量之側鏈聚(環氧烷)之聚胺中來改良聚胺添加劑亦為可能的。具有側鏈聚(環氧烷)之重複單元可提供較好的罐內穩定性(使儲存過程中聚胺添加劑與聚合物黏合劑粒子之間的不合需要之相互作用降至最低)，且相較於先前技術聚胺添加劑，在乾燥步驟中分散聚合物之初始聚集後提供較好的透濕性及蒸發速率。

【0008】聚胺添加劑可藉由與陰離子基團(例如羧酸基)相互作用，從而與陰離子穩定之聚合物分散體及乳液發揮作用，且將多個聚合物粒子聚集為聚集體，其加速聚合物粒子分散體之膠態不穩定作用，從而(與分散體，包含乳液)形成抗水膜表面。pH 變化(通常與乾燥過程中揮發性胺的揮發引起的鹼蒸發有關)加快了聚胺中之胺基之相互作用。不同胺基(例如一級、二級、三級及季銨化之胺基)以不同的反應速率與陰離子基團相互作用，且形成具有不同耐久性的鍵/締合(醯胺、鹽等)。

【0009】當前揭示之聚胺添加劑之聚環氧烷側鏈會減緩聚胺之氮與聚合物粒子之表面陰離子基團的相互作用，直至膜形成過程中合適的時間為止。此可能係由於空間因素，其中聚環氧烷將胺與粒子上之陰離子基團物理分離。隨著塗料組成物中所存在之任何揮發性鹼在膜乾燥過程中在膜界面處變得更匱

乏，聚胺添加劑在膜表面處之活性比在表面下方的層之活性要高，此係因為 pH 鹼性至 pH 中性或弱酸性的較快 pH 變化在伴隨周圍空氣之膜表面處最快出現。

【0010】 在聚胺添加劑形成聚集體之後，由於聚胺添加劑與聚合物粒子上之陰離子基團之間的鍵為離子相互作用或共價鍵，因此以雨水之形式添加水不會導致粒子解聚，且經聚集之聚合物離子自表面排斥水，且保護其下方的塗料組成物(或膜)不被雨水或水稀釋或沖洗掉。同時，聚胺添加劑中之側鏈聚(環氧烷)對於來自膜中塗料組成物的水蒸氣為多孔的，且允許以有效速率自膜進行蒸發以使膜快速乾燥。若沒有本發明聚胺添加劑，則乾燥塗膜上之表皮的孔隙率很小，且可減緩水自膜內較深處至表面的蒸發。

【圖式簡單說明】

無。

【實施方式】

【0011】 下面將藉由非限制性說明來描述各種較佳特徵及實施例。

【0012】 除非另有指示，否則所述的各化學組分之量不包含慣常在商用物質中存在的任何溶劑或稀釋油，亦即以活性化學物質為基礎。然而，除非另有指示，否則本文所提及的各化學物質或組成物應解釋為商用級物質，其可含有異構體、副產物、衍生物及通常理解為屬於商用級的其他此類物質。在單體或重複單元中使用(甲基)指示視情況選用之甲基，例如(甲基)丙烯酸甲酯。

【0013】在所述文件中之化學名稱中使用(甲基)意謂指示視情況存在甲基取代基。因此，術語「(甲基)丙烯酸酯單體」包含丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、二丙烯酸酯及二甲基丙烯酸酯單體。

【0014】眾所周知，上述物質中之一些可能在最終調配物中相互作用，因此最終調配物之組分可能與最初添加之組分有所不同。例如，聚胺物種可與聚合物分散體相互作用形成聚集物質。聚合物分散體可聚集，伴隨連續相之揮發而緊密堆積，且融合成聚合物塊，例如膜。由此形成之產物，包含在預期用途中採用本發明組成物而形成的產物，可能不易於描述。然而，所有此類修改及相互作用產物均包含在本發明範疇內；本發明涵蓋由摻合上述組分製備的組成物。

【0015】在本發明中，吾人將使用術語聚合物分散體來描述藉由光散射，數目平均粒徑為約 50 奈米至約 10 微米，更期望地，80 奈米至 5 微米的聚合物之分散體，不管聚合物分散體是否藉由將預合成之聚合物分散在水性介質中還是藉由乳液聚合製程形成聚合物分散體來製備。此等粒徑對於許多不同類型的聚合物為通用的，且可長期膠態穩定，但其限制條件為為各粒子提供了良好的空間或靜電障壁，因為布朗運動(Brownian motion)通常足以保持此等粒徑之聚合物粒子隨機分佈在水性介質中，即使聚合物之密度低於水相，且可能以其他方式(若粒子直徑較大)凝結在器皿或容器的頂部。一些作者出於其自身原因在聚合物分散體與聚合物乳液之間進行區分，但在本發明中，詞語聚合物分散體將意謂藉由將聚合物分散在水性介質中而製備的聚合物分散體及藉由乳液聚合而製造的聚合物分散體。

【0016】塗料調配者之目的在於，添加至聚合物分散體及乳液中的添加劑/固化劑應在調配物(組成物)中保持惰性，直至調配者期望組成物形成膜時為止。調配者期望的是，添加劑/固化劑在成膜之前的組成物儲存期間不會經由化學反應與分散的聚合物相互作用。期望地，聚合物分散體之膠態穩定性以及填充劑、顏料及其他分散組分在塗料中的分散體之膠態穩定性在數月及可能的數年內保持膠態穩定(歸因於貯存期之限制或庫存周轉緩慢，從而使塗料調配物之浪費降至最低)。然而，固化劑在儲存期間及膠態穩定性降低期間往往會與聚合物分散體相互作用，且可能在儲存期間引起聚合物粒子聚集。

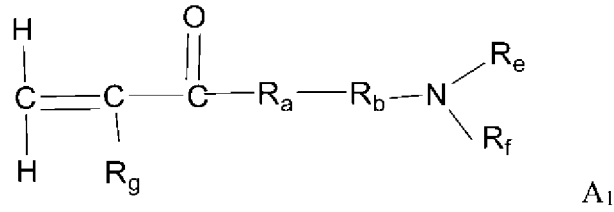
【0017】儘管不希望受理論束縛，但咸信，當以本文指定的量併入至聚胺添加劑中時，具有分子量為約 132 至約 1100 g/mol 之側鏈聚(環氧烷)的重複單元為連續水相中的本發明聚胺添加劑之胺基提供了以下環境，在所述環境中，所述胺基受到部分空間位阻而避免與分散聚合物相上之陰離子膠態穩定基團相互作用，同時所述組成物處於高於 7，更期望地，7.5 或 8.5 至 12.5，且較佳 8.5 或 9 至 10.5 或 11 的高 pH 下。較長儲存時間受益於較高 pH 值。若僅在使用塗料組成物之前數小時或數天添加聚胺添加劑，則 pH 值可非常接近下限。相較於未經調配之聚合物分散體，經調配之塗料在較低 pH 值下耐受聚胺添加劑。併入聚胺主鏈中的聚(環氧烷)鏈通常不提供與側鏈或側接聚(環氧烷)鏈相同的環境。分子量低於 132 或高於 1100 g/mol 的聚(環氧烷)鏈不能為對聚胺之胺基與聚合物分散體上之陰離子穩定基團的相互作用之此空間效應提供最佳環境。亦自理論上講，當 pH 下降時，分子量為 132 至 1100(包含端點)的聚(環

氧烷)可允許添加劑之胺基與粒子表面上之陰離子基團發生相互作用，且當將用本發明聚胺添加劑調配之塗料組成物作為膜施加至表面時，有助於形成抗水塗料表面。若塗料發生被雨淋或看到來自某一其他來源的水噴濺，則此添加劑作用保護來自塗料組成物之膜免受污染，且使塗料防水。

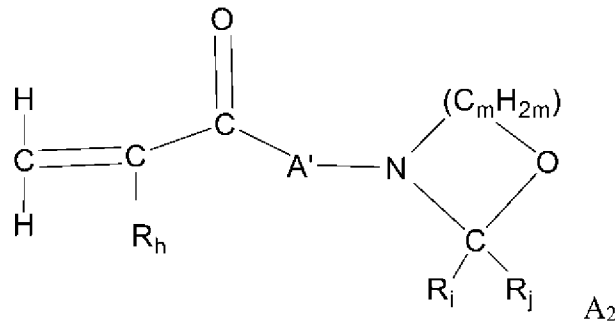
【0018】因此，本發明聚胺添加劑之優點在於，當調配成陰離子或部分陰離子及部分非離子穩定的膠態穩定之聚合物分散體或包含此類聚合物分散體之塗料組成物時，其可在室溫(任意地，22°C至 25°C)下或甚至在倉庫之高溫，諸如 48.9°C (120°F)下具有極長貯存穩定性。與不存在聚胺添加劑的相同聚合物分散體或塗料組成物相比，本發明聚胺添加劑亦可使聚合物分散體及/或具有此類聚合物分散體之塗料組成物在較短時段內形成抗水膜表面(促進快速成膜及膜或塗層之抗水性及/或抗污性)。當塗料組成物在金屬表面上乾燥時，某些調配物中之聚胺添加劑似乎起閃鏽抑制劑之作用(使鏽色斑及/或在金屬表面上形成腐蝕減至最少)。

【0019】本發明聚胺添加劑為衍生自聚合至少 2 種不同單體且視情況包含來自其他可共聚單體之重複單元的聚胺添加劑。第一單體可為式 A₁ 或式 A₂ 的可自由基聚合之三級胺單體或其摻合物。三級胺單體作為重複單元期望以聚胺添加劑之約 30 至約 90wt.%，更期望地，約 55 至約 85wt.%，較佳聚胺添加劑之約 60 至約 80wt.%且更佳約 65 至 75wt.%存在。

【0020】A₁ 單體係根據下式：



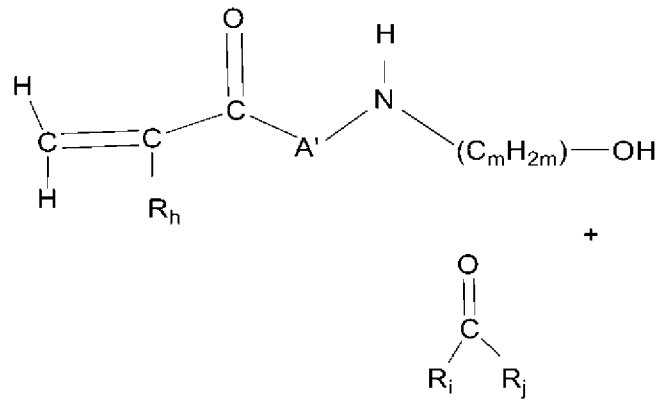
且 A₂ 單體係根據下式：



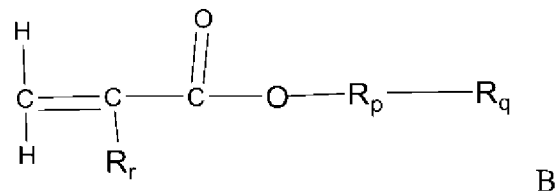
其中 R_a 為 O 或 NR_k，R_b 為 C₁ 至 C₆ 伸烷基，R_e 為 C₁-C₄ 烷基，R_f 為 C₁-C₄ 烷基，R_g 為 H 或甲基或乙基，R_h 為 H 或 CH₃，且 R_k 為 H、C₁-C₄ 烷基或 C₁-C₄ 醯基，A' 為數目平均分子量為 88 至 348 g/mol 之聚(氧基-C₂H₄ 及/或氧基 C₃H₆) 均聚物或共聚物，m 為 2 或 3，若不與 R_j 直接連接，則 R_i 選自包括氫、苯基、苯甲基及 C₁-C₁₂ 烷基之群組，以與連接至 R_i 及 R_j 的 C 原子形成環狀環；若不與 R_i 直接連接，則 R_j 選自包括氫、C₁-C₄ 烷基之群組，且視情況地，R_i 及 R_j 可與化學共價鍵連接在一起以形成 C₄ 或 C₅ 伸烷基，與其在上述結構 A₂ 中鍵結之 C 原子形成 5 或 6 員環。A₁ 單體可作為二烷基胺基烷基丙烯酸醯胺或丙烯酸二烷基胺基烷酯自許多供應商處購得。

【0021】A₂ 單體及來自 A₂ 單體之重複單元的一個引起關注之特徵為，其可與水反應且三級胺基團可成為二級胺，且單體或重複單元經羥基封端且形成酮基(脫離基)。雖然本發明作者意欲以指定形式使用 A₂，但應注意，一部分(例如 5、10、

20、30 或 50 wt.% A₂ 單體可呈如下所示的形式或呈由聚合此單體衍生之明顯的重複單元。



【0022】另一所需的單體(B)為聚(環氧烷)單體或來自此單體之重複單元。此等可從 GEO 特種化學品公司(GEO Specialty Chemicals, Inc.)以 Bisomer 商購，或可藉由使丙烯酸或(烷基)丙烯酸與聚(環氧烷)酯化而製得。



其中 R_p 為數目平均分子量為約 88 至約 1200 g/mol，更期望地，為約 132 至 1100 之聚環氧烷；其中每個伸烷基 2 或 3 或 4 個碳原子(更期望地，至少 90 wt.% 之環氧烷基團為環氧乙烷)，R_q 為 H 或 C₁-C₈ 伸烷基，更期望地，為 H、甲基或乙基；且 R_r 為 H 或甲基或乙基。

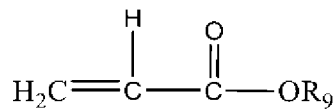
【0023】聚合 B 單體(側鏈聚(環氧烷)單體)的重複單元期望以本發明聚胺添加劑之約 10 至約 60 wt.%，更期望地，約 15 至約 45 wt.%；較佳聚胺添加劑之約 20 至約 40 wt.% 且更佳約 25 至約 35 wt.% 存在。

【0024】聚胺添加劑中亦可存在界定為(C)的視情況選用之第三、第四等重複單元或一或多種單體，其限制條件為如上所述存在規定量之三級胺重複單元及聚(環氧烷)單體。視情況選用之第三或更多單體期望以所述聚胺添加劑之重複單元之約 0 至約 60wt.%，更期望地以來自可自由基聚合之單體的其他重複單元之約 0 至約 30wt.%，較佳所述重複單元之約 0 至約 10 或 20wt.%且更佳除單體 A₁ 及/或 A₂ 及單體 B、自由基引發劑片段及鏈轉移分子片段外的聚胺添加劑中之重複單元之約 0 至約 5wt.%存在。

【0025】在本發明之一個實施例中，期望 C 重複單元或形成 C 重複單元之單體(若為正乙烯基吡咯啉酮或來自正乙烯基吡咯啉酮之重複單元)不以 10wt.%或高於 10wt.%存在於本發明聚胺添加劑中。

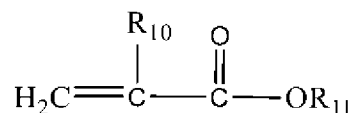
【0026】適合聚胺添加劑可具有多種分子量及氮衍生化程度。例如，聚胺添加劑之平均分子量可在 500 與 5,000,000 道爾頓之間，並且較佳在 1,000 或 10,000 與 500,000 道爾頓之間。在一些實施例中，分子量為 50,000 至 500,000 道爾頓。在一些實施例中，以陰離子膠態穩定之共聚物之乾重計，聚胺添加劑以 0.1 重量%與 5 重量%之間的量存在於塗料組成物中。

【0027】各種額外單體可視情況與預聚物共聚。例如，丙烯酸類聚合物或共聚物可衍生自多種不飽和單體，諸如丙烯酸酯、(烷基)丙烯酸烷酯、氯乙烯、偏二氯乙烯、乙酸乙烯酯、苯乙烯及二烯(諸如丁二烯)。各種丙烯酸烷酯(或丙烯酸之酯)具有下式：



其中 R_9 為含有 1 至約 15 個碳原子之烷基、含有總共 1 至約 8、9 或 10 個碳原子之烷氧基烷基、含有 1 至約 10 個碳原子之氰烷基或含有 1 至約 18 個碳原子之羥烷基。烷基結構可含有一級，二級或三級碳組態，且通常含有 1 至約 10 個碳原子，較佳 2 至 8 個碳原子。所述丙烯酸酯之實例包含丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸異丁酯、丙烯酸正戊酯、丙烯酸異戊酯、丙烯酸正己酯、丙烯酸 2-甲基戊酯、丙烯酸正辛酯、丙烯酸 2-乙基己酯、丙烯酸正癸酯、丙烯酸正十二烷酯、丙烯酸正十八烷酯及其類似丙烯酸酯。較佳實例包含丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸 2-乙基己酯及其類似丙烯酸酯。

【0028】各種烷基丙烯酸烷酯(或烷基丙烯酸之酯)具有下式：



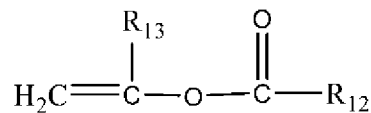
其中 R_{10} 為 H 或 C_{1-2} 烷基，且 R_{11} 為含有 1 至約 15 個碳原子之烷基、含有總共 1 至約 10 個碳原子之烷氧基烷基、含有 1 至約 10 個碳原子之氰烷基或含有 1 至約 18 個碳原子之羥烷基(如上所述)。各種(烷基)丙烯酸烷酯的實例包含甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、丙烯酸甲氧基甲酯、丙烯酸甲氧基乙酯、丙烯酸乙氧基乙酯、丙烯酸丁氧基乙酯、丙烯酸乙氧基丙酯等。衍生物包含丙烯酸羥乙酯、丙烯酸羥丙酯、丙烯酸羥丁酯及其類似衍生物。亦可利用 2 種或更多種上述單體之混合物。

【0029】聚胺添加劑中並未有意使用不飽和的含羧酸單體。此等並非有意包含在內的單體為丙烯酸、甲基丙烯酸、伊康酸、順丁烯二酸、反丁烯二酸、丙烯酸 2-羧乙酯及其類似單體。並未有意將上述二羧酸之半酯添加至聚胺添加劑中用作單體，其中酯部分期望為具有 1 至約 10 個碳原子之烷基，並且具體實例包含順丁烯二酸單甲酯、反丁烯二酸單甲酯、伊康酸單甲酯及其類似物。

【0030】可利用其他可共聚的(烯系不飽和)單體來製得共聚物，包含苯乙烯類單體(作為聚胺添加劑中之共聚單體)、氯乙烯型單體、丙烯腈型單體、各種乙烯酯單體、各種丙烯醯胺單體、各種炔醇丙烯醯胺及其類似單體。考慮苯乙烯類單體(作為苯乙烯-丁二烯聚合物中之主要單體或丙烯酸酯聚合物中之共聚單體)，其通常稱為經乙烯基取代之芳族化合物(苯乙烯類單體)並包含苯乙烯、經烷基取代之苯乙烯 1-乙基基萘、2-乙基基萘及其烷基、環烷基、芳基、烷芳基及芳烷基衍生物，其中組合的取代基中之碳原子總數通常為 8 至約 12。所述化合物之實例包含 3-甲基苯乙烯乙基基甲苯； α -甲基苯乙烯；4-正丙基苯乙烯；4-第三丁基苯乙烯；4-甲氧基苯乙烯；4-二甲胺基苯乙烯；3,5-二苯氧基苯乙烯；4-對甲苯基苯乙烯；4-苯基苯乙烯；4,5-二甲基-1-乙基基萘；3-正丙基-2-乙基基萘等。苯乙烯通常為較佳的。

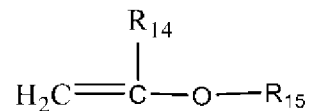
【0031】氯乙烯型單體包含氯乙烯、偏二氯乙烯及其類似單體。

【0032】乙烯酯通常可由下式表示：



其中 R_{13} 為 H 或 C_{1-2} 烷基，且 R_{12} 為通常具有 1 至約 10 或 12 個碳原子之烷基，較佳約 1 至約 6 個碳原子。因此，適合乙烯酯包含甲酸乙烯酯、乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、丁酸乙烯酯，戊酸乙烯酯及其類似乙烯酯。具有更大 R_{12} 基團之乙烯酯包含柯赫酸乙烯酯單體，諸如 Veo VA-P、Veo Va-10 及 Veo Va-11。

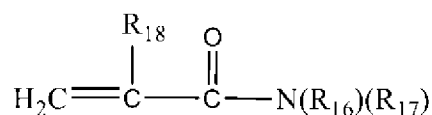
【0033】各種乙烯基醚可由下式表示：



其中 R_{14} 為 H 或 C_{1-2} 烷基， R_{15} 期望為具有 1 至約 10 個碳原子之烷基。具體實例包含甲基乙烯基醚、乙基乙烯基醚、丁基乙烯基醚及其類似物，較佳甲基乙烯基醚。

【0034】可利用之丙烯腈型單體包含丙烯腈或甲基丙烯腈或乙基丙烯腈及其類似單體。

【0035】可聚合形成共聚物之丙烯醯胺單體通常具有下式：



其中 R_{18} 為 H 或 C_{1-2} 烷基，且各 R_{16} 及 R_{17} 獨立地表示氫原子或含有 1 至約 18 個碳原子之烷基(直鏈或分支鏈)。具體實例包含丙烯醯胺、乙基丙烯醯胺、丁基丙烯醯胺、第三辛基丙烯醯胺、第三丁基甲基丙烯醯胺及其類似物。

【0036】亦可利用官能化之丙烯醯胺。所述丙烯醯胺之實例包含 AMPS(亦即 2-丙烯醯胺基-2-甲基丙烷磺酸)、DMAPMA(亦即二甲胺基丙基甲基丙烯醯胺)及其類似物。

【0037】含羰基的不飽和共聚單體可與上述單體共聚以製得丙烯酸或乙烯基聚合物。可提及的含羰基單體之實例包含丙烯醛、甲基丙烯醛、二丙酮-丙烯醯胺、巴豆醛、4-乙烯基苯甲醛、具有 4 至 7 個碳原子之乙烯基烷基酮(諸如乙烯基甲基酮)以及丙烯醯氧基烷基丙醇及甲基丙烯醯氧基烷基丙醇。其他實例包含丙烯醯胺基三甲基乙醛、甲基丙烯醯胺基三甲基乙醛、3-丙烯醯胺基甲基-大茴香醛、二丙酮丙烯酸酯、丙烯酸丙酮酯、二丙酮甲基丙烯酸酯、甲基丙烯酸乙醯乙醯氧基乙酯、丙烯酸 2-羥丙酯乙醯乙酸酯及丁二醇丙烯酸酯乙醯乙酸酯。

【0038】為了實現本發明，用於水基塗料組成物之正常乾燥機制為連續相自膜或塗料之表面蒸發，直至膜及/或塗料之分散相(聚合物黏合劑及微粒相(若存在))彼此非常接近且開始在膜或塗層之表面上形成連續聚集體。僅當足夠的連續相已經蒸發以使分散相彼此非常緊密地接觸且壓縮分散相之各種粒子之間的空間及/或離子障壁時，才形成此大型連續聚集體。隨後，分散相之粒子上的膠態穩定層開始與相鄰相的後面的膠態穩定層互相滲透，且各分散相上之障壁層之障壁作用喪失其障壁作用且促進粒子聚集。粒子在成膜溫度下能夠變形的程度下儘可能有效地緊密堆積。歸因於障壁層及各粒子之內含物之間的不相容性，空間及/或離子障壁在一定程度上保持完整。在膜的某些區域處，障壁層被推出界面，且分散相之粒子開始與分散相中之其他粒子直接接觸。此為膜形成之附聚階段，其中藉由將粒

子合併在一起且將表面活性分子推至與其他表面之界面(例如膜之頂部、膜與基板之間的界面等)來達成加成收縮。在某種程度上，障壁層之分子量及黏度阻止了障壁層完全遷移至界面，且來自粒子的障壁層之一部分以各種形式捕獲於膜中。

【0039】 在上述段落中已解釋在不存在聚胺添加劑之情況下的膜形成，現在吾人將解釋在存在本發明活性聚胺添加劑之情況下陰離子(部分或完全)穩定的聚合物分散體之膜形成。通常，已用揮發性鹼將組成物之 pH 調節至大於 7。隨著蒸發的發生，揮發性鹼將自膜表面蒸發，且隨著 pH 下降至接近 7，胺基對聚胺添加劑與粒子之陰離子穩定的陰離子基團(諸如羧基)之相互作用的反應性將較有利。聚胺添加劑經水高度溶脹或溶解在水中，且在分散相之粒子之間進行橋接。pH 值在膜或塗層與空氣之間的界面(膜之界面)下降得較快，因為揮發性鹼比水相之水更易揮發。與不含聚胺添加劑之等效組成物相比，膜表面之粒子在較低固體含量下聚集，因為溶脹或溶解或溶解的聚胺添加劑中所含的水相無法將粒子彼此分離且維持粒子之間的障壁。在不存在聚胺添加劑之情況下，聚胺添加劑與分散相表面上之陰離子基團的相互作用比等效分散相顆粒之碰撞更能促進聚集。基本上，只要聚胺添加劑可開始在表面 pH 處連接粒子，就會在膜(表皮)表面處形成連續的粒子聚集體。聚胺添加劑之高聚(環氧烷)含量連續不斷地自表皮表面下方吸收水，且將其輸送至膜之表面(表皮)，水性分子可在此蒸發。

【0040】 因此，當存在聚胺添加劑時，聚胺添加劑在連續相之蒸發中較早地促進膜或塗料組成物之結皮過程。此結皮產生對水(如雨水)進入膜及再分散粒子及黏合劑之障壁。此意謂

塗層在乾燥過程中較早地對分散相粒子之再分散具有抗性(在乾燥過程期間，蒸發已經進行得足以藉由習知地相互壓縮粒子而引起粒子正常聚集之前)。

【0041】當膜在水相蒸發緩慢之溫度(諸如 15°C、20°C 或 25°C 之低溫)下產生時；當由於空氣經水部分或完全飽和(諸如在世界上的潮濕地區或在潮濕天)，乾燥溫度下空氣中之水分含量較高且水蒸發減緩時；且當塗料組成物施加得很厚(諸如 ≥ 40 密耳或 ≥ 50 密耳，且需要經由有限量之膜或塗層之暴露表面區域蒸發相對較大體積的水(歸因於膜之深度)(相對於金屬或木材上所用的較薄的膜)時，膜之乾燥可成問題。此在屋頂塗料中經常發生，其期望在單一施加中放下厚塗料，且避免多次施加，且獲得較厚的針對水滲透、UV 劣化及磨料磨損之障壁。「密耳(mil)」為 0.001 吋的英制量測尺度之縮寫。每密耳等於 0.0254 毫米。

【0042】聚胺添加劑與揮發性鹼(諸如氫氧化氨)及沸點低於 100°C(因此其在水相蒸發之前蒸發)之低分子量水溶性胺組合特別有效。

【0043】本文所述的具有聚胺添加劑之塗料組成物亦含有揮發性鹼。揮發性鹼為可溶於水之鹼性物質，在正常儲存條件下會保留在水性塗料組成物中，且在適合乾燥條件下會自水性塗料組成物蒸發，且在乾燥溫度下蒸發得比水快(從而使 pH 自 pH 鹼性轉變至 pH 中性或甚至 pH 酸性)。

【0044】通常，將 1 或多種揮發性鹼以有效量併入組成物中，以維持塗料組成物之 pH 在 7.5 至 12.5 範圍內或在 8 或 8.5 至 11 範圍內。在一些實施例中，以塗料組成物之重量計，以

0.1 重量%與 5.0 重量%之間的量將 1 或多種揮發性鹼併入組成物中。在某些實施例中，以 0.5 重量%與 2.5 重量%之間的量將 1 或多種揮發性鹼併入組成物中。

【0045】可基於多種因素選擇適合揮發性鹼，包含其鹼性及揮發性。例示性的揮發性鹼包含但不限於氨、低級烷胺(諸如二甲胺、三乙胺及二乙胺)、乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、嗎啉、胺基丙醇，2-胺基-2-甲基-1-丙醇、2-二甲胺基乙醇及其組合。在某些實施例中，揮發性鹼為氨。在某些情況下，氨為塗料組成物中所存在的唯一揮發性鹼。或者，可將氨與其他揮發性鹼、非揮發性鹼(諸如鹼金屬氫氧化物)或其組合混合併入。

【0046】與本發明聚胺添加劑組合的揮發性鹼適用於促進塗料之固化及乾燥，所述塗料通常基於使用或可使用分散的聚合物相之至少一些陰離子(例如，羧酸)穩定化的任何聚合物物質。此包含各種丙烯酸黏合劑(許多塗料常用)及胺基甲酸酯聚合物分散體(許多塗料亦常用)。以塗料中之分散黏合劑及分散微粒物質之重量計，基於陰離子之表面活性分子(例如，界面活性劑)、表面活性寡聚物或聚合物(例如，載體樹脂)或摻入分散體/塗料之聚合物中的表面活性重複單元的量期望為約 0.5 至約 5 wt.%。

【0047】本文中的聚胺添加劑適用作油墨及塗料組成物中之成分，以在塗料表面形成聚集粒子，因此塗料更具疏水性，且對雨水及其他水源對聚合物、顏料及填充劑的再分散或稀釋作用具有抗性。期望塗料的聚合物分散體在粒子表面上具有至少一定陰離子官能基，其可與聚胺添加劑之胺基相互作用。較

佳陰離子官能基為羧酸基。與不含聚胺添加劑之等效塗料調配物相比，聚胺添加劑提供的塗料具有更快的抗雨水性、更快的抗污性且可更快地處理或封裝。此係因為與不存在聚胺添加劑下將發生的情況相比，聚胺添加劑促進在膜或塗層之表面上較早地形成聚集的聚合物/微粒表皮。儘管一些用於聚合物的添加劑製成了孔隙率較低的膜(例如，歸因於黏合劑之交聯有時會減緩乾燥膜中水與極性溶劑之蒸發)，但本發明聚胺添加劑具有側鏈聚(環氧烷鏈)，其在乾燥膜之表面上形成親水區域，以促進水蒸汽經由膜且自膜表面釋放，從而使塗層之最終乾燥以正常速度或比不使用聚胺添加劑時稍快的速度進行。

【0048】已陳述聚胺添加劑對塗層所起之作用，相對於不含聚胺添加劑的相同膜或塗層，其亦不會使膜或塗層之最終障壁特性顯著降低至任何顯著程度。因此，聚胺添加劑(儘管其在高於 5°C 的大多數溫度下的水中為可分散的或可溶的)不會使最終乾膜或塗層對水或大部分極性或水基沾污物質(諸如番茄醬、芥末醬等)較不具抗性。通常將塗料施加至材料以保護基板免受水及極性沾污物質之破壞，且因此，含有聚胺添加劑之塗料在提供障壁特性方面表現得與缺少聚胺添加劑之相同組成物實質上等效。聚胺添加劑僅加快初始結皮時間(因此塗層在較短時段內對雨水或水具有抗性)。

【0049】聚胺添加劑亦適用於水性介質中之一定殺生物活性(在某種程度上使生物生長降至最低)。聚胺添加劑亦可用作水性介質中某些帶陰離子電荷的分散相的凝結劑。

【0050】當在塗料組成物中使用聚胺添加劑時，所述塗料組成物含有 1 或多種陰離子膠態穩定之聚合物。以組成物中所有

其他組分(例如陰離子穩定的(共)聚合物分散體、水、填充劑、顏料、消泡劑等)之重量計，聚胺添加劑之量為約 0.1 至約 10 wt.%。更理想地，聚胺添加劑之量為組成物之約 0.2 或 0.5 至約 5、6 或 8 wt.%。陰離子穩定的(共)聚合物分散體之量為塗料中組分之約 10 至約 75 wt.%；更期望為約 20 至約 65 wt.%。其他組分(通常為組成物之約 15 至 90、25 至 79.5 或 80 或 30 至 75 wt.%)包含塗料組成物中常見的填充劑、顏料、消泡劑、殺生物劑、防腐劑等。陰離子膠態穩定之聚合物可衍生自 1 或多種烯系不飽和單體，包含具有 3 至 23 個碳原子及 2 至 6 個氧原子之(甲基)丙烯酸酯單體；具有 8 至 14 個碳原子之乙烯基芳族單體；具有 2 至 12 個碳原子之烯系不飽和脂族單體，包含二烯；具有 4 至 16 個碳原子之乙烯基酯單體；以及各種其他烯系不飽和單體及其組合。在一些實施例中，陰離子膠態穩定之聚合物可包含純丙烯酸共聚物、苯乙烯丙烯酸共聚物、乙烯基丙烯酸共聚物或羧化或非羧化苯乙烯丁二烯共聚物。在較佳實施例中，陰離子膠態穩定之共聚物的所測得之 T_g 在 -70°C 與 80°C 之間。

【0051】 在一些實施例中，陰離子膠態穩定之聚合物包含丙烯酸類共聚物。丙烯酸類共聚物包含衍生自 1 或多種(甲基)丙烯酸酯單體之共聚物。丙烯酸類共聚物可為純丙烯酸聚合物(亦即，僅衍生自(甲基)丙烯酸酯單體的聚合物或共聚物)、苯乙烯-丙烯酸聚合物(亦即，衍生自苯乙烯及 1 或多種(甲基)丙烯酸酯單體的共聚物)或乙烯基-丙烯酸聚合物(亦即，衍生自 1 或多種乙烯酯單體及 1 或多種(甲基)丙烯酸酯單體的共聚物)。

【0052】丙烯酸類共聚物可衍生自以所述聚合物分散體之所述陰離子膠態穩定之聚合物中的單體之總重量計，50 重量%或更高或 55 重量%或更高的 1 或多種(甲基)丙烯酸酯單體(例如 65 重量%或更高、75 重量%或更高、80 重量%或更高、85 重量%或更高，88 重量%或更高、90 重量%或更高、91 重量%或更高、92 重量%或更高、93 重量%或更高、94 重量%或更高或 95 重量%或更高的(甲基)丙烯酸酯單體)。在一些實施例中，(甲基)丙烯酸酯單體可包含具有 3 至 6 個碳原子之 α -(3-單乙烯系不飽和單羧酸及二羧酸與具有 1 至 12 個碳原子之烷醇的酯(例如，丙烯酸、甲基丙烯酸、順丁烯二酸、反丁烯二酸或伊康酸與 C₁-C₂₀、C₁-C₁₂、C₁-C₈ 或 C₁-C₄ 烷醇之酯)。

【0053】以單體之總重量計，丙烯酸類共聚物可衍生自大於 0 重量%或 0.2 重量%至 5 重量%的 1 或多種含羧酸單體。例示性的羧酸單體包含但不限於 α,β -單乙烯系不飽和單羧酸及二羧酸，諸如丙烯酸、甲基丙烯酸、伊康酸、巴豆酸、順丁烯二酸、反丁烯二酸、二甲基丙烯酸、乙基丙烯酸、烯丙基乙酸、乙烯基乙酸、中康酸、亞甲基丙二酸、檸康酸及其組合。在某些實施例中，丙烯酸類共聚物衍生自 0.2 重量%至 5 重量%或 0.2 重量%至 2.5 重量%丙烯酸、甲基丙烯酸或其組合。

【0054】如藉由差示掃描熱量法(DSC)，使用如例如 ASTM 3418/82 中所述的中點溫度所量測，陰離子膠態穩定之聚合物之玻璃轉移溫度(T_g)可在-70°C與 80°C之間。在某些情況下，陰離子膠態穩定之共聚物的所測得之 T_g 大於-70°C(例如，大於-60°C、大於-50°C、大於-40°C、大於-30°C、大於-20°C、大於-10°C或大於 0°C)。在一些情況下，陰離子膠態穩

定之共聚物的所測得之 T_g 低於 80°C ，更期望地低於 70°C 且較佳 60°C 或更低。在需要彈性體塗料之某些情況下，陰離子膠態穩定之共聚物的所測得之 T_g 值低於 15°C (例如，低於 10°C 、低於 0°C 、低於 -10°C 、低於 -20°C 、低於 -30°C 、低於 -40°C 、低於 -50°C)。在針對彈性體塗料之某些實施例中，陰離子膠態穩定之共聚物的所測得之 T_g 在 -60°C 與 15°C 、 -55°C 與 10°C 或 -50°C 與 0°C 之間。在需要硬塗層之一些實施例中，陰離子膠態穩定之聚合物的 T_g 可為 25°C 至 80°C 。在此等實施例中，塗料組成物可進一步包括適合於將陰離子膠態穩定之聚合物的 T_g 降低至成膜範圍內的聚結劑。

【0055】 陰離子膠態穩定之聚合物可藉由多相聚合技術來製備，包含例如自由基乳液聚合、懸浮聚合及微乳液聚合。在一些實例中，藉由使用自由基乳液聚合使單體聚合來製備陰離子膠態穩定之聚合物。乳液聚合溫度可在 10°C 至 130°C 或 50°C 至 90°C 範圍內。聚合介質可僅包含水或包含水及可與水混溶之液體(諸如甲醇、乙醇或四氫呋喃)的混合物。在一些實施例中，聚合介質不含有機溶劑且僅包含水，其將意謂以水相重量計，較佳低於 $2\text{wt.}\%$ 的可溶於水相的有機組分，更期望地低於 $1\text{wt.}\%$ 且較佳小於 $0.2\text{wt.}\%$ 。

【0056】 乳液聚合可以分批法、半分批法或連續法形式進行。在一些實施例中，可將單體之一部分加熱至聚合溫度且部分聚合，且之後可將剩餘的單體批料連續地、逐步地或以濃度梯度疊加進給至聚合區。在一些實施例中，共聚物在單階段中產生(亦即，不包含具有不同單體組成的分開的進料，以產生多階段聚合物粒子，諸如核/殼粒子)。

【0057】乳液聚合可用多種助劑進行，包含水溶性引發劑及調節劑。用於乳液聚合的水溶性引發劑之實例為過氧二硫酸之銨鹽及鹼金屬鹽，例如過氧二硫酸鈉；過氧化氫或有機過氧化物，例如第三丁基過氧化氫。還原-氧化(氧化還原)引發劑系統亦適用作乳液聚合之引發劑。氧化還原引發劑系統係由至少 1 種通常為無機的還原劑及 1 種有機或無機氧化劑構成。氧化組分包括例如上文已針對乳液聚合指定的引發劑。還原組分為例如亞硫酸之鹼金屬鹽，諸如亞硫酸鈉、亞硫酸氫鈉；焦亞硫酸(disulfurous acid)之鹼金屬鹽，諸如焦亞硫酸鈉；亞硫酸氫鹽與脂族醛及酮之加成化合物，諸如丙酮亞硫酸氫鹽；或還原劑，諸如羥基甲烷亞磺酸及其鹽，或抗壞血酸。氧化還原引發劑系統可伴隨可溶性金屬化合物使用，其金屬組分能夠以複數種價態存在。

【0058】在聚合中，以 100 重量份待聚合單體計，可使用量為例如 0 至 0.8 重量份的分子量調節劑或鏈轉移劑，以降低共聚物之分子量。適合實例包含具有硫醇基之化合物，諸如第三丁基硫醇、硫代乙醇酸乙基丙烯酸酯、巰基乙醇、巰基丙基三甲氧基矽烷及第三十二烷基硫醇。另外，可使用不具有硫醇基之調節劑，諸如萜品油烯(terpinolene)。

【0059】亦可在聚合過程中添加分散劑，諸如界面活性劑，以幫助維持單體在水性介質中之分散。例如，聚合可包含低於 3 重量%或低於 1 重量%之界面活性劑。在一些實施例中，聚合反應實質上不含界面活性劑，且可包含低於 0.05 重量%或低於 0.01 重量%的 1 或多種界面活性劑。

【0060】聚合過程中可使用陰離子型及非離子型界面活性劑。適合界面活性劑包含乙氧基化度為 3 至 50 或 4 至 30 的乙氧基化 C₈ 至 C₃₆ 或 C₁₂ 至 C₁₈ 脂肪醇；乙氧基化度為 3 至 50 的乙氧基化單、二及三 C₄ 至 C₁₂ 或 C₄ 至 C₉ 烷基酚；磺基丁二酸之二烷基酯的鹼金屬鹽；C₈ 至 C₁₂ 硫酸烷酯之鹼金屬鹽及銨鹽；C₁₂ 至 C₁₈ 烷基磺酸之鹼金屬鹽及銨鹽；及 C₉ 至 C₁₈ 烷基芳基磺酸之鹼金屬鹽及銨鹽。

【0061】本文所述的塗料組成物進一步含有 1 或多種聚胺固化添加劑。若在乾燥/成膜過程的早期暴露於水或雨水，則聚胺固化添加劑之作用為幫助塗料抵抗黏合劑、顏料、填充劑等之增溶。

【0062】具有聚胺添加劑的本文所述之塗料組成物亦含有揮發性鹼。揮發性鹼為可溶於水，在正常儲存條件下保留在水性塗料組成物中且在適合乾燥條件下自水性塗料組成物中蒸發的鹼性物質。

【0063】在一些實施例中，組成物可進一步含有 1 或多種呈溶液或分散體形式的額外聚合物。此等額外聚合物可在塗料組成物中或最終塗層中發揮多種功能。但是，對於本發明之基本特徵而言，所述額外聚合物並非必需的組分。

【0064】水性塗料組成物可進一步包含 1 或多種添加劑，包含顏料、填充劑、分散劑、聚結劑、pH 調節劑、塑化劑、消泡劑、界面活性劑、增稠劑、殺生物劑、共溶劑及其組合。組成物中添加劑之選擇將受多種因素影響，包含陰離子聚合物分散體之性質及塗料組成物之預期用途。

【0065】適合顏料之實例包含金屬氧化物，諸如二氧化鈦、氧化鋅、氧化鐵或其組合。在某些實施例中，組成物包含二氧化鈦顏料。商用二氧化鈦顏料之實例為可自康諾斯全球公司(Kronos WorldWide, Inc.)(新澤西州克蘭伯里(Cranbury, NJ))購得的 KRONOS® 2101、KRONOS® 2310；可自杜邦公司(DuPont)(特拉華州威明頓(Wilmington, DE))購得的 TI-PURE® R-900 或可自千年無機化學公司(Millenium Inorganic Chemicals)購得的 TIONA® AT1。二氧化鈦亦可以濃縮分散體形式獲得。二氧化鈦分散體之一實例為亦可自康諾斯全球公司購得的 KRONOS® 4311。

【0066】適合填充劑之實例包含碳酸鈣、霞石正長岩(25%霞石、55%鈉長石及 20%鉀長石)、長石(矽鋁酸鹽)、矽藻土、煅燒矽藻土、滑石(水合矽酸鎂)、矽鋁酸鹽、矽石(二氧化矽)、鋁氧(alumina)(氧化鋁(aluminum oxide))、黏土(水合矽酸鋁)、高嶺土(高嶺石、水合矽酸鋁)、雲母(含水矽酸鋁鉀)、葉蠟石(氫氧化矽酸鋁)、珍珠岩、重晶石(硫酸鋇)、矽灰石(偏矽酸鈣)及其組合。在某些實施例中，組成物包括碳酸鈣填充劑。

【0067】適合分散劑之實例為多元酸分散劑及疏水共聚物分散劑。多元酸分散劑通常為多元羧酸，諸如聚丙烯酸或聚甲基丙烯酸，其部分或完全呈其銨、鹼金屬、鹼土金屬、銨或低級烷基四級銨鹽的形式。疏水性共聚物分散劑包含丙烯酸、甲基丙烯酸或順丁烯二酸與疏水性單體之共聚物。在某些實施例中，組成物包含聚丙烯酸型分散劑，諸如可自巴斯夫股份公司(BASF SE)購得的 Pigment Disperser N。

【0068】有助於乾燥過程中成膜的適合聚結劑包含乙二醇單甲醚、乙二醇單丁醚、乙二醇單乙醚乙酸酯、乙二醇單丁醚乙酸酯、二乙二醇單丁醚、二乙二醇單乙醚乙酸酯、二丙二醇單甲醚、2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇單異丁酸酯及其組合。

【0069】適合增稠劑之實例包含疏水改性之環氧乙烷胺基甲酸酯(HEUR)聚合物、疏水改性之鹼溶性乳液(HASE)聚合物、疏水改性之羥乙基纖維素(HMHEC)、疏水改性之聚丙烯醯胺及其組合。HEUR 聚合物為二異氰酸酯與經疏水性烴基封端之聚氧化乙烯之線性反應產物。HASE 聚合物為(甲基)丙烯酸之均聚物，或(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酸酯或經疏水性乙烯基單體改性之順丁烯二酸的共聚物。HMHEC 包含用疏水烷基鏈改性之羥乙基纖維素。疏水改性之聚丙烯醯胺包含聚丙烯醯胺與用疏水烷基鏈改性之丙烯醯胺(N-烷基丙烯醯胺)的共聚物。在某些實施例中，塗料組成物包含疏水改性之羥乙基纖維素增稠劑。

【0070】消泡劑用於在塗料組成物的混合及/或施加期間使起泡減至最少。適合消泡劑包含矽油消泡劑，諸如聚矽氧烷、聚二甲基矽氧烷、聚醚改性之聚矽氧烷及其組合。例示性的聚矽氧類消泡劑包含可自畢克美國公司(BYK USA Inc.)(康涅狄格州沃靈福德(Wallingford, CT))購得的 BYK®-035；可自贏創工業公司(Evonik Industries)(弗吉尼亞州霍普韋爾(Hopewell, VA))購得的 TEGO®系列消泡劑；及可自亞仕蘭公司(Ashland Inc.)(肯塔基州科文頓(Covington, KY))購得的 DREWPLUS®系列消泡劑。

【0071】可在儲存期間併入適合殺生物劑以抑制塗料組成物中細菌及其他微生物之生長。例示性殺生物劑包含 2-[(羥甲基)胺基]乙醇、2-[(羥甲基)胺基]2-甲基-1-丙醇、鄰苯基苯酚、鈉鹽、1,2-苯并異噻唑啉-3-1、2-甲基-4-異噻唑啉-3-1(MIT)、5-氯 2-甲基及 4-異噻唑啉-3-1(CIT)、2-辛基-4-異噻唑啉-3-1(OTT)、4,5-二氯-2-正辛基-3-異噻唑啉酮以及其可接受之鹽及其組合。適合殺生物劑亦包含抑制塗料中之黴菌或其孢子生長的防黴劑。防黴劑之實例包含 2-(硫氰基甲硫基)苯并噻唑、3-碘-2-丙炔基胺基甲酸丁酯、2,4,5,6-四氯間苯二甲腈、2-(4-噻唑基)苯并咪唑、2-正辛基 4-異噻唑啉-3-1、二碘甲基對甲苯基砒以及其可接受之鹽及其組合。在某些實施例中，塗料組成物含有 1,2-苯并異噻唑啉-3-1 或其鹽。此類型之殺生物劑包含 PROXEL® BD20，其可自奧麒化工公司(Arch Chemicals, Inc)(佐治亞州亞特蘭大(Atlanta, GA))商購。

【0072】例示性共溶劑及塑化劑包含乙二醇、丙二醇、二乙二醇及其組合。

【0073】上述塗料組成物可提供呈固體含量為 30%至 85% 或 30%或 40%至 75%的水性分散體形式。

【0074】亦提供由本文所述之塗料組成物形成的塗層以及形成此等塗層之方法。通常，藉由將本文所述之塗料組成物施加至表面且使塗料乾燥以形成塗層來形成塗層。所得乾塗層通常至少包括陰離子膠態穩定之聚合物及聚胺固化添加劑。乾塗層可進一步包括 1 或多種如上文所述之添加劑(例如顏料及/或填充劑)。

【0075】塗料組成物可藉由任何適合塗佈技術施加至表面，包含噴塗、輥塗、刷塗或塗鋪。塗料組成物可根據需要以單塗層或多個連續的塗層(例如 2 個塗層或 3 個塗層)施加。塗層可與促凝劑共施加，以減少塗層在表面上之凝結時間。適合促凝劑包含消耗揮發性鹼且減少塗層凝結時間的化合物，諸如酸。例如，促凝劑可為稀酸，諸如乙酸或檸檬酸。促凝劑可在塗料施加之前施加至表面，與塗料組成物同時施加，或在塗料施加至表面之後但在乾燥特定塗料之前施加至塗料。通常，使塗料組成物在環境條件下乾燥。然而，在某些實施例中，可例如藉由加熱及/或藉由使空氣在塗層上循環來乾燥塗料組成物。

【0076】塗層厚度可視塗層應用而變化。例如，對於彈性體塗層，塗層之乾厚度可為至少 1 或 10 密耳(例如，至少 15 密耳、至少 20 密耳、至少 25 密耳、至少 30 密耳或至少 40 密耳)，尤其在塗層需要彌合基板中之裂紋之情況下。在此類彈性體情況下，塗層的乾厚度小於 100 密耳(例如，小於 90 密耳、小於 80 密耳、小於 75 密耳、小於 60 密耳、小於 50 密耳、小於 40 密耳、小於大於 35 密耳或小於 30 密耳)。在一些彈性體實施例中，塗層之乾厚度在 10 密耳與 100 密耳之間。在某些實施例中，塗層之乾厚度在 10 密耳與 40 密耳之間。對於較少彈性體塗層，諸如金屬塗層而言，且在 T_g 可為 15 或 25 至 80°C 之情況下，塗層厚度可能往往會較薄，諸如 1 至 10 或 1 至 5 密耳乾厚度。

【0077】在一些實施例中，塗料作為交通塗料施加至路面。在此等實施例中，路面可為例如瀝青或混凝土。在某些情況下，當塗料施用做交通塗料時，所述塗料含有填充劑，諸如反射性填充劑。

【0078】在某些實施例中，塗層施加至表面以反射太陽輻射。在此等情況下，塗料通常將含有 1 或多種反射太陽能之顏料，諸如二氧化鈦。藉由反射太陽之熱量，塗料可幫助冷卻表面。在將塗料施加至諸如屋頂之建築表面的情況下，屋頂塗料可幫助降低建築物之內部溫度及冷卻成本。

【0079】在某些實施例中，塗料為彈性體屋頂塗料。在某些實施例中，塗料通常將滿足題為「用於屋頂的液體施加之丙烯酸塗料的標準規範(Standard Specification for Liquid Applied Acrylic Coating Used in Roofing)」的 ASTM D6083-05 之要求。在特定實施例中，在加速風乾 1,000 小時後，根據 ASTM D-2370，塗層之拉伸強度大於 200 psi，且斷裂伸長率大於 100%。

【0080】聚胺固化添加劑亦可在其他類型的含有陰離子膠態穩定之聚合物或共聚物的組成物中作為凝結劑併入。特定而言，在需要快速凝結及/或防雨之情況下，可利用聚胺固化添加劑來減少其他組成物之水或雨水破壞。例如，可將聚胺固化添加劑添加至習知黏著劑(例如建築黏著劑)、灌漿、填縫劑、密封劑及外部隔熱及表面加工系統(EIFS)中，以在凝結或乾燥過程中較早地提供更多的防水及防雨產物。

【0081】亦提供由本文所述之塗料組成物形成的塗層以及形成此等塗層之方法。通常，藉由將本文所述之塗料組成物施加至表面且使塗料乾燥以形成塗層來形成塗層。所得乾塗層通常至少包括陰離子膠態穩定之聚合物及聚胺固化添加劑。乾塗層可進一步包括 1 或多種如上文所述之額外聚合物及/或添加劑。塗層厚度可視塗層應用而變化。在一些實施例中，塗層之

乾厚度在 1 或 10 密耳與 100 密耳之間。在某些彈性體實施例中，塗層在室溫下乾燥 14 天之時段後，根據 ASTM D-2370，拉伸強度大於 200 psi，及/或在室溫下乾燥 14 天之時段後，根據 ASTM D-2370，斷裂伸長率大於 100%。在一些彈性體實施例中，在加速風乾 1000 小時後，根據 ASTM D-2370，塗層之拉伸強度大於 200 psi 且斷裂伸長率大於 100%。在較少彈性體塗層，諸如金屬塗層中，所述塗層可具有較高拉伸強度及較低斷裂伸長率。

【0082】 金屬、瀝青、混凝土、石材、陶瓷、木材、塑膠、聚合物、聚胺基甲酸酯發泡體、玻璃及其組合塗料組成物可施加至內表面或外表面。在某些實施例中，所述表面為建築表面，諸如屋頂、牆壁、地板或其組合。

實例

成分：

DMAPMA-二甲胺基丙基甲基丙烯醯胺

HEMA-甲基丙烯酸 2-羥乙酯

引發劑 A-於 4.8g 水中之 1.37g 70% TBHP

TBHP-第三丁基過氧化氫

還原劑 A-於 24 公克水中之 0.96 公克異抗壞血酸

硫酸鐵(II)七水合物

Na4-ETDA-乙二胺四乙酸四鈉

AMPSTM 2045-2-丙烯醯胺基-2 甲基丙烷磺酸或其鈉鹽或
 氨鹽(AMPS)

SLS-月桂基硫酸鈉

Bisomer™ MPEG 350MA-用甲基丙烯酸酯化之 350 分子量封端之聚環氧乙烷。可由 Geo 購得。

甲基丙烯醯胺

Sipomer™ PAM-100 -聚乙二醇甲基丙烯酸酯之磷酸酯，可自索爾維(Solvay)或羅地亞(Rhodia)購得

MMA-甲基丙烯酸甲酯

2-EHA-丙烯酸 2-乙基己酯

VCN 丙烯腈

MAA-甲基丙烯酸

Silane A-171-乙烯基三甲氧基矽烷

COPS-1-烯丙氧基-2-羥基丙烷磺酸鈉，其可自索爾維購得
苯乙烯

AA-丙烯酸

AE-960 為來自路博潤先進材料公司(Lubrizol Advanced Materials)之丙烯酸聚合物，其具有陰離子膠態穩定基團。可使用類似聚合物，諸如 Dow Rhoplex™ ED-1791、Rhoplex™ 2885 或 BASF Acrynol™ NS 567，且獲得與塗料相似的黏度及相似效能。

伴隨 HEMA 之比較實例 I

【0083】單體組成=80 DMAPMA/20 HEMA。水性聚合物製備如下。藉由混合 120 公克水、96 公克二甲胺基丙基甲基丙烯醯胺(DMAPMA)及 24 公克丙烯酸 2-羥乙酯(HEMA)來製得單體預混物。藉由將 1.37 公克 70%第三丁基過氧化氫(TBHP)混合於 4.8 公克水中來製得引發劑 A。藉由將 0.96 公克異抗壞血酸溶解於 24 公克水中來製得還原劑 A。向一公升反

應器中裝入 336 公克水、1.68 公克 0.15% 硫酸鐵(II)七水合物及 0.48 公克 1% 乙二胺四乙酸四鈉((Na₄-ETDA)，且隨後在氮氣層下加熱至 60°C，伴隨適當攪拌。在 60°C 下，將引發劑 A 添加至反應器中。約 2 分鐘後，將單體預混物按比例添加至反應容器中持續超過 120 分鐘之時段，且將還原劑 A 按比例添加至反應器中持續超過 150 分鐘之時段。還原劑進給完成後，將反應容器之溫度維持在 60°C 下持續 60 分鐘。隨後將反應器冷卻至 50°C。將 0.43 公克 70% TBHP 及 0.04 公克 30% 月桂基硫酸鈉(SLS)於 6 公克水中之溶液添加至反應器中。5 分鐘後，將 0.25 公克異抗壞血酸於 6 公克水中之溶液添加至反應器中。將反應器維持在 50°C 下。30 分鐘後，將 0.43 公克 70% TBHP 及 0.04 公克 30% 月桂基硫酸鈉(SLS)於 6 公克水中之溶液添加至反應器中。5 分鐘後，將 0.25 公克異抗壞血酸於 6 公克水中之溶液添加至反應器中。將反應器維持在 50°C 下持續約 30 分鐘。隨後，將反應器冷卻至室溫。聚合物之 pH 為 9.5，固體含量為 16.4%，黏度為 15 cps。

伴隨 AMPS 2045 之比較實例 II

【0084】單體組成=80 DMAPMA/20 AMPS 2045。製備與比較實例 I 相同之聚合物，不同之處在於使用 48 公克 50% AMPS 2405(來自路博潤)代替 HEMA。聚合物之 pH 為 10.9，固體含量 17.6%，黏度為 29cps。

伴隨甲基丙烯醯胺之比較實例 III

【0085】單體組成=80 DMAPMA/20 甲基丙烯醯胺。製備與比較實例 I 相同之聚合物，不同之處在於使用 24 公克甲基丙烯醯胺代替 HEMA。聚合物之 pH 為 9.9，固體含量 17.8%，黏度為 24cps。

[聚胺添加劑之本發明實例]

伴隨 MPEG 350MA 之實例 1

【0086】單體組成物=80 DMAPMA/20 MPEG350 MA。製備與比較實例 1 相同之聚合物，不同之處在於使用 24 公克 Bisomer MPEG 350MA(來自 GEO)代替 HEMA。聚合物之 pH 為 10.3，固體含量為 17.3%，黏度為 31cps。

伴隨 MPEG 350MA 之實例 2

【0087】單體組成=70 DMAPMA/30 MPEG350 MA。製備與比較實例 1 相同之聚合物，不同之處在於單體混合物含有 84 公克 DMAPMA 及 36 公克 Bisomer MPEG 350MA。聚合物之 pH 為 10.4，固體含量為 18.0%，黏度為 11cps。

表 I-聚胺添加劑

聚胺	DMAPMA	HEMA	MPEG 350MA	AMPS-2405	TS, %	pH 值	黏度
比較實例 I 號	80	20	0	0	16.4	9.5	15
實例 1 號	80	0	20	0	17.3	10.3	31
比較實例 II 號	80	0	0	20	17.6	10.9	29
實例 2 號	70	0	30	0	18	10.4	11

伴隨 MPEG 1005 MA 及 VA-086 之實例 3

【0088】單體組成=70 DMAPMA/30 MPEG1005 MA。乳液聚合物製備如下。藉由混合 153 公克水、126 公克二甲胺基丙基甲基丙烯酸醯胺(DMAPMA)及 108 公克 Visiomer MEG 1005MA W(50%於水中，贏創)來製得單體預混物。藉由將 0.9 公克 2,2'-偶氮雙[2-甲基-N-(2-羥乙基)丙醯胺](Azo VA-086，來自和光(Wako))溶解於 14.4 公克水中來製得引發劑 A。藉由將 0.27 公克 Azo VA-086 溶解於 36 公克水中來製備引發劑 B。向一公升反應器中裝入 324 公克水，且隨後在氮氣層下

加熱至 85°C，伴隨適當攪拌。在 85°C 下，將引發劑 A 添加至反應器中，且隨後將單體預混物按比例添加至反應容器中持續超過 75 分鐘之時段。在單體預混物開始按比例添加後約 1 分鐘，將引發劑 B 按比例添加至反應器中持續超過 120 分鐘之時段。將反應溫度保持在 85°C 下。引發劑 B 進給完成後，將反應容器之溫度維持在 85°C 下持續 60 分鐘。隨後將反應器冷卻至 50°C。將 0.64 公克 70% TBHP 及 0.06 公克 30% SLS 於 9 公克水中之溶液添加至反應器中。5 分鐘後，將 0.38 公克異抗壞血酸於 9 公克水中之溶液添加至反應器中。將反應器維持在 50°C 下。30 分鐘後，將 0.64 公克 70% TBHP 及 0.06 公克 30% SLS 於 9 公克水中之溶液添加至反應器中。5 分鐘後，將 0.38 公克異抗壞血酸於 9 公克水中之溶液添加至反應器中。將反應器維持在 50°C 下持續約 30 分鐘。隨後，將反應器冷卻至室溫，且經由 100 微米的布過濾。聚合物之 pH 為 10.1，固體含量為 22.4%，且黏度為 560 cps。

伴隨 MPEG 350MA 及 PAM-100 之實例 4

【0089】單體組成物=70 DMAPMA/20 MPEG350 MA/10 PAM-100。與實例 3 相同地製備聚合物，不同之處在於單體混合物含有 180 公克水、18 公克 Sipomer PAM-100(來自索爾維)、8.4 公克 28% 氫氧化銨、126 公克 DMAPMA 及 36 公克 Bisomer MPEG 350MA。聚合物之 pH 為 10.1，固體含量為 23.6%，且黏度為 1104cps。

伴隨 MPEG 350MA 及甲基丙烯醯胺之實例 5

【0090】單體組成物=70 DMAPMA/10 MPEG350 MA / 20 甲基丙烯醯胺。乳液聚合物製備如下。藉由混合 160 公克

水、32 公克甲基丙烯醯胺、112 公克二甲胺基丙基甲基丙烯醯胺(DMAPMA)及 16 公克 Bisomer MPEG 350MA 來製得單體預混物。藉由將 0.8 公克 2,2'-偶氮雙[2-甲基-N-(2-羥乙基)丙醯胺](Azo VA-086，來自和光)溶解於 20.5 公克水中來製得引發劑 A。被藉由將 0.24 公克 Azo VA-086 溶解於 32 公克水中來製備引發劑 B。向一公升反應器中裝入 280 公克水，且隨後在氮氣層下加熱至 85°C，伴隨適當攪拌。在 85°C 下，將引發劑 A 添加至反應器中，且隨後將單體預混物按比例添加至反應容器中持續超過 75 分鐘之時段。在單體預混物開始按比例添加後約 1 分鐘，將引發劑 B 按比例添加至反應器中持續超過 120 分鐘之時段。將反應溫度保持在 85°C 下。引發劑 B 進給完成後，將反應容器之溫度維持在 85°C 下持續 60 分鐘。隨後將反應器冷卻至 50°C。將 0.57 公克 70% TBHP 及 0.05 公克 30% SLS 於 8 公克水中之溶液添加至反應器中。5 分鐘後，將 0.34 公克異抗壞血酸於 8 公克水中之溶液添加至反應器中。將反應器維持在 50°C 下。30 分鐘後，將 0.57 公克 70% TBHP 及 0.05 公克 30% SLS 於 8 公克水中之溶液添加至反應器中。5 分鐘後，將 0.34 公克異抗壞血酸於 8 公克水中之溶液添加至反應器中。將反應器維持在 50°C 下持續約 30 分鐘。隨後，將反應器冷卻至室溫，且經由 100 微米的布過濾。聚合物之 pH 為 10.3，固體含量為 22.34%，黏度為 370cps。

伴隨 MPEG 350MA 及 AMPS-2411 之實例 6

【0091】單體組成物=70 DMAPMA/25 MPEG350 MA / 5 AMPS-2411。與實例 5 相同地製備聚合物，不同之處在於單體混合物含有 160 公克水、16 公克 AMPS-2411(50%於水中，

來自路博潤)、112 公克 DMAPMA 及 40 公克 Bisomer MPEG 350MA。聚合物之 pH 為 10.0，固體含量為 22.94.0%，黏度為 26cps。

伴隨 MPEG 1005 MA 之實例 7

【0092】單體組成物=85 DMAEMA/15 MPEG1005 MA。與實例 3 相同地製備聚合物，不同之處在於單體混合物含有 180 公克水、153 公克甲基丙烯酸二甲胺基乙酯(DMAEMA)及 54 公克 Visiomer MEG 1005MAW。聚合物之 pH 為 9.1，固體含量為 16.8%，且黏度為 990cps。

伴隨 MPEG 350MA 及 MMA 之實例 8

【0093】單體組成物=70 DMAEMA/20 MPEG350 MA / 10MMA。與實例 3 相同地製備聚合物，不同之處在於單體混合物含有 180 公克水、126 公克 DMAEMA、18 公克甲基丙烯酸甲酯(MMA)及 36 公克 Bisomer MPEG 350MA。聚合物之 pH 為 9.2，固體為 18.1%，黏度為 8000cps。

伴隨 MPEG 350MA 及 DMAEMA 之實例 9

【0094】單體組成物=50 DMAEMA/50 MPEG 350 MA。與實例 3 相同地製備聚合物，不同之處在於單體混合物含有 180 公克水、90 公克 DMAEMA 及 90 公克 Bisomer MPEG 350MA。聚合物之 pH 為 9.2，固體為 19.5%，黏度為 1650 cps。

伴隨 MPEG 750MA 及 DMAEMA 之實例 10

【0095】單體組成物=80 DMAEMA/20 MPEG 350 MA。與實例 3 相同地製備聚合物，不同之處在於單體混合物含有 128 公克水、128 公克 DMAEMA 及 64 公克 Visiomer

MPEG 750MA-W(50%於水中，贏創)。聚合物之 pH 為 9.4，固體為 19.03%，黏度為 576cps。

伴隨 MPEG 350MA 及 DMAEMA 之實例 11

【0096】單體組成物=75 DMAEMA/15 MPEG 350 MA / 10 n-VP。與實例 3 相同地製備聚合物，不同之處在於單體混合物含有 180 公克水、135 公克 DMAEMA、27 公克 Bisomer MPEG 350MA 及 18 公克正乙烯基吡咯啉酮。聚合物之 pH 為 9.3，固體為 16.6%，黏度為 1280cps。

伴隨 MPEG 350MA 之實例 12

【0097】單體組成物=50 DMAPMA/50 MPEG350 MA。與比較實例 1 相同地製備聚合物，不同之處在於 60 公克 Bisomer MPEG 350MA 及 60 公克 DMAPMA。聚合物之 pH 為 10.3，固體為 16.2%，黏度為 10cps。

伴隨 MPEG 350MA 之實例 13

【0098】單體組成物=30 DMAPMA/70 MPEG350 MA。製備與比較實例 1 相同的聚合物，除了 84 公克 Bisomer MPEG 350MA 及 36 公克 DMAPMA。聚合物之 pH 為 10.0，固體含量為 18.4%，黏度為 40 cps。

聚合物之合成

【0099】聚合物 A、B、C、D、E 及 F 按照與美國專利 7,931,972 之實例 8 號中所述相同的程序進行製造，其單體組成如表 II 所示。

表 II- 聚合物

聚合物	2EHA	MMA	BA	VCN	MAA	Sipomer COPS-1	AA	NaSS	pH 值	TS, %
A	76.7	10	0	10	2	0	0	0	9.3	55.4
B	76.7	10.7	0	10	1.3	0	0	0	9.3	55.5
C	76.7	10.7	0	10	0.65	0.65	0	0	9.3	54.8
D	76.7	10.7	0	10	0	0	1.3	0	9.3	55.2
E	0	3	83.7	10	3	0	0	0	8.1	55.4
F	0	3	83.2	10	3	0	0	0.5	8.1	55.4

聚合物中聚胺添加劑之穩定性

【0100】在穩定性研究中，將聚胺用 2 倍的去離子水稀釋，且隨後在適當攪拌下在固體對固體的基礎上將 1 wt.% 聚胺添加至聚合物中。隨後，使其在 50°C 的烘箱中老化 4 週。結果彙總在表 III 中。

表 III- 聚合物中之聚胺穩定性

聚胺	聚合物	4 週 50°C 烘箱穩定性
比較實例 I	A	黏度增加
	B	黏度增加
	C	起膠
	D	黏度增加
比較實例 II	A	起膠
	B	黏度增加
	C	起膠
	D	良好
實例 1	A	良好
	B	良好
	C	黏度增加
	D	良好

【0101】用氨將聚合物 E 及聚合物 F 之 pH 均調節至 PH 10，且在固體對固體的基礎上與聚胺添加劑混合。將聚胺與等量的去離子水混合，然後添加至各聚合物中。將聚合物及聚胺混合物置於大於 60°C 下以進行穩定性研究。結果列於表 IV 及表 V 中。

表 IV-伴隨各種聚胺的聚合物 E 之黏度變化

聚合物 E 在 60°C 下之黏度結果(黏度= KU)						
聚胺	0.4 wt.% (24 小時) 60°C	0.4 wt.% (48 小時) 60°C	0.4 wt.% (4 週) 60°C	0.7 wt.% (24 小時) 60°C	0.7 wt.% (48 小時) 60°C	0.7 wt.% (4 週) 烘箱
實例 1	58.1	54.2	60.4	73.1	55.3	60.4
實例 2	55.3	57.8	65.7	55	87.3	123.6
實例 12	57	92.7	>141	57.6	82.8	124.5
實例 13	57.3	64.7	72.2	59.9	63.3	65.7
比較實例 I	膠凝	膠凝	膠凝	膠凝	膠凝	膠凝
比較實例 II	膠凝	膠凝	膠凝	膠凝	膠凝	膠凝
比較實例 III	膠凝	膠凝	膠凝	膠凝	膠凝	膠凝

表 V-伴隨多種聚胺的聚合物 F 之黏度變化

聚合物 F 在 60°C 下之黏度結果(黏度 = KU)						
聚胺	0.4 wt.% (24 小時)	0.4 wt.% (48 小時)	0.4 wt.% (4 週)	0.7 wt.% (24 小時)	0.7 wt.% (48 小時)	0.7 wt.% (4 週)
實例 2	55.9	55.6	61.9	55.3	54.5	58.6
實例 12	57	56.2	63.6	55.3	55.3	57
實例 13	64	63.3	66.8	64.3	62.1	64.3
比較實例 I	76.4	81.8	>141	86.6	105.9	膠凝
比較實例 II	63.6	62.4	101.8	>141	膠凝	膠凝
比較實例 III	>141	膠凝	膠凝	膠凝	膠凝	膠凝

【0102】除實例中或另有明確指示外，否則本說明書中指定物質量、反應條件、分子量、碳原子數及其類似者的所有數量應理解為由單詞「約」修飾。應理解，本文闡述的上限及下限、範圍及比率極限可獨立地進行組合。類似地，本發明的各要素之範圍及量可與任何要素元素之範圍或量一起使用。

【0103】如本文中所用，與「包含」、「含有」或「特徵在於」同義的過渡性術語「包括」呈包含性的或開放式的，且不排除另外的未列舉的要素或方法步驟。然而，在本文中對「包括」的每一次敘述中，所述術語意欲亦涵蓋短語「基本上由...組成」及「由...組成」作為替代實施例，其中「由...組成」排除了未指定之任何要素或步驟，且「基本上由...組成」允許包含不會實質性影響所考慮的組成物或方法的基本及新穎特徵的其他未列舉的要素或步驟。

【0104】儘管已出於說明本發明之目的而示出了某些代表性實施例及詳情，但對於本領域中熟習此項技術者將顯而易見的是，在不脫離本發明之範疇的情況下可在其中進行各種改變及修改。就此而言，本發明範疇僅由以下申請專利範圍限定。

【符號說明】

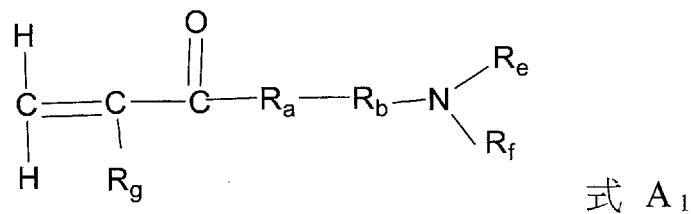
無。

(2025年3月17日)

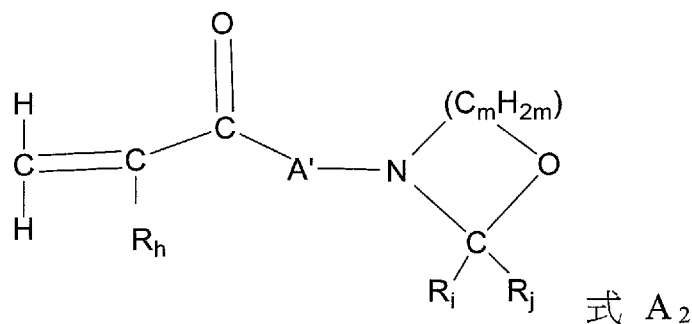
【發明申請專利範圍】

【第 1 項】一種可水稀釋之聚胺添加劑，其包括可自由基聚合之單體成為聚胺之重複單元之聚合產物，其中：

a) 30 至 90 wt.% 之重複單元來自一或多種可自由基聚合之三級胺單體，所述三級胺單體選自包括式 A₁ 或式 A₂ 之群組



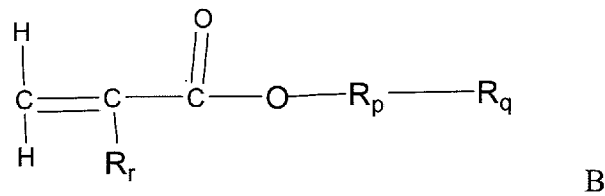
及



其中 R_a 為 O 或 NR_k，R_b 為 C₁ 至 C₆ 伸烷基，R_e 為 C₁-C₄ 烷基，R_f 為 C₁-C₄ 烷基，R_g 為 H 或甲基或乙基，且 R_h 為 H 或甲基或乙基，R_k 為 H、C₁-C₄ 烷基或 C₁-C₄ 醯基，A' 為數目平均分子量為 88 至 348 g/mol 之聚(氧基-C₂H₄ 及 / 或 C₃H₆ 伸烷基)均聚物或共聚物，m 為 2 或 3，若不與 R_j 直接連接以形成伸烷基，則 R_i 選自包括氫、苯基、苯甲基及 C₁-C₁₂ 烷基之群組；若不與 R_i 直接連接，則 R_j 選自包括氫、C₁-C₄ 烷基之群組，且視情況地，R_i 及 R_j 可彼此共價鍵結在一起以形成 C₄ 或 C₅ 伸烷基，該 C₄ 或 C₅ 伸烷基與 R_i 及 R_j 所連接之 C 原子形成 5 或 6 員環，以及

(2025年3月17日)

b) 10 至 60wt.%之重複單元來自下式之聚(環氧烷)單體 B



其中 R_p 為數目平均分子量為 132 至 1100 g/mol 的聚(環氧烷)，其中所述聚環氧烷每個伸烷基具有 2 或 3 或 4 個碳， R_q 為 H 或 C_1 - C_8 伸烷基；且 R_r 為 H 或甲基或乙基；及

c) 0 至 60 wt.%之重複單元來自除單體 A_1 、 A_2 及 B 外的其他可自由基聚合之單體；

基於使用聚苯乙烯標準物之 GPC 分子量測定，該聚胺添加劑的數目平均分子量為 10,000 至 500,000 道爾頓。

【第 2 項】如請求項 1 所述的可水稀釋之聚胺添加劑，其中來自選自由 A_1 及 A_2 組成之群組的所述三級胺單體之重複單元以 55 至 85wt.% 存在於所述聚胺中，來自可聚合之環氧烷單體 B 的重複單元以 15 至 45wt.% 存在，且來自一或多種所述其他可自由基聚合之單體的重複單元以 0 至 30 wt.% 存在，皆以所述可水稀釋之聚胺添加劑之總重量計。

【第 3 項】如請求項 1 所述的可水稀釋之聚胺添加劑，其中來自選自 A_1 或 A_2 的胺單體的重複單元在所述聚胺中以 60 至 80wt.% 存在，來自可聚合之環氧烷單體 B 的

(2025年3月17日)

重複單元以 20 至 40wt.%存在，且來自一或多種所述其他可自由基聚合之單體的重複單元以 0 至 15wt.%存在，皆以所述可水稀釋之聚胺添加劑之總重量計。

【第 4 項】如請求項 1 至 3 中任一項所述的可水稀釋之聚胺添加劑，其中來自一或多種所述其他可自由基聚合之單體的重複單元以 10wt.%或更低存在，係以所述可水稀釋之聚胺添加劑之總重量計。

【第 5 項】如請求項 1 至 3 中任一項所述的可水稀釋之聚胺添加劑，其中以衍生自 A_1 及 A_2 的重複單元之組合重量計，來自可自由基聚合之三級胺單體的重複單元係至少 80 wt.%為由聚合式 A_1 所衍生的重複單元。

【第 6 項】如請求項 1 至 3 中任一項所述的可水稀釋之聚胺添加劑，其中至少 90 莫耳%之 R_e 及 R_f 為甲基或乙基。

【第 7 項】如請求項 1 至 3 中任一項所述的可水稀釋之聚胺添加劑，其中至少 80 莫耳%之所述 R_a 基團為 NR_h 。

【第 8 項】如請求項 1 至 3 中任一項所述的可水稀釋之聚胺添加劑，其中至少 80 莫耳%之所述 R_a 基團為 O 。

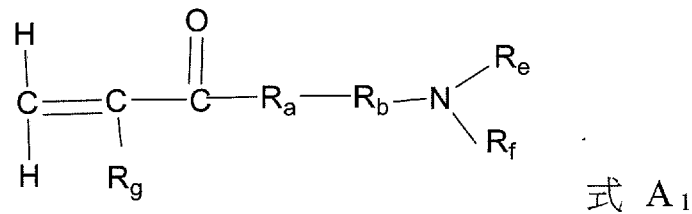
【第 9 項】一種於水性介質中之聚合物分散體，其包括：

a) 10 至 75wt.%的自由基聚合之單體於水性介質中之陰離子膠態穩定之共聚物分散體，及

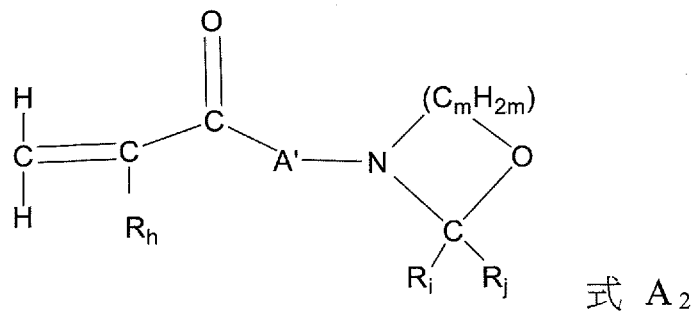
b) 0.1 至 10wt.%的可水稀釋之聚胺添加劑，其包括以下之自由基聚合產物：

(2025年3月17日)

(1) 55 至 85wt.% 的來自選自由式 A₁ 及 A₂ 組成之群組的可自由基聚合之三級胺單體的重複單元



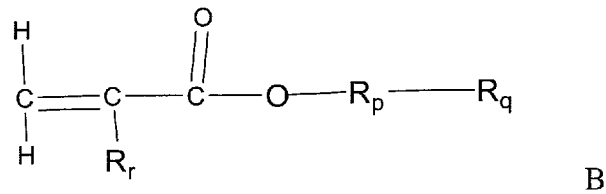
及



其中 R_a 為 O 或 NR_k，R_b 為 C₁ 至 C₆ 伸烷基，R_e 為 C₁-C₄ 烷基，R_f 為 C₁-C₄ 烷基，R_g 為 H 或甲基或乙基，且 R_h 為 H 或甲基或乙基，R_k 為 H、C₁-C₄ 烷基或 C₁-C₄ 醯基，A' 為數目平均分子量為 88 至 348g/mol 之聚(氧基-C₂H₄ 及 / 或 C₃H₆ 伸烷基)均聚物或共聚物，m 為 2 或 3，若不與 R_j 直接連接以形成伸烷基，則 R_i 選自包括氫、苯基、苯甲基及 C₁-C₁₂ 烷基之群組；若不與 R_i 直接連接，則 R_j 選自包括氫、C₁-C₄ 烷基之群組，且視情況地，R_i 及 R_j 可彼此共價鍵結在一起以形成 C₄ 或 C₅ 伸烷基，該 C₄ 或 C₅ 伸烷基與 R_i 及 R_j 所連接之 C 原子形成 5 或 6 員環，以及

(2) 15 至 45wt.% 的來自下式之可聚合環氧烷單體 B 的重複單元

(2025年3月17日)



其中 R_p 為數目平均分子量為 132 至 1100 g/mol 之聚環氧烷；其中所述聚環氧烷每個伸烷基具有 2 或 3 或 4 個碳， R_q 為 H 或 C_1 - C_8 伸烷基；且 R_r 為 H 或甲基或乙基，及

(3) 0 至 30 wt.% 的除單體 A_1 、 A_2 及 B 以外的其他可自由基聚合之單體，及

其中所述聚合物分散體之 pH 在 7.5 與 12.5 之間。

【第 10 項】如請求項 9 所述的聚合物分散體，其中所述共聚物包括至少 50 wt.% 的重複單元衍生自(甲基)丙烯酸酯單體之聚合，所述(甲基)丙烯酸酯單體為具有 3 至 6 個碳原子之 3-單乙烯系不飽和單羧酸及二羧酸與具有 1 至 12 個碳原子之烷醇的酯。

【第 11 項】如請求項 9 或 10 所述的聚合物分散體，其中所述分散體進一步包括顏料或填充劑。

【第 12 項】如請求項 9 或 10 所述的聚合物分散體，其中至少 80 wt.% 之由 A_1 及 A_2 組成之群組為所述 A_1 單體。

【第 13 項】如請求項 9 或 10 所述的聚合物分散體，其中以所述聚合物分散體之重量計，所述共聚物包含 0.5 至 2.5 wt.% 的揮發性胺(定義為在 25 °C 下，比水更易揮發的胺)。

(2025年3月17日)

【第 14 項】如請求項 9 或 10 所述的聚合物分散體，其中 R_q 為甲基或乙基。

【第 15 項】如請求項 9 或 10 所述的聚合物分散體，其與二氧化鈦組合使用以製造不透明塗料。

【第 16 項】如請求項 9 或 10 所述的聚合物分散體，其作為屋頂塗料。

【第 17 項】如請求項 16 所述的聚合物分散體，其在空氣乾燥後之膜厚度為 10 至 100 密耳。

【第 18 項】如請求項 17 所述的聚合物分散體，其在空氣乾燥後之膜厚度大於 40 密耳且小於 100 密耳。

【第 19 項】一種如請求項 1 至 8 中任一項所述的可水稀釋之聚胺添加劑之用途，其藉由將所述聚胺添加劑包含在一塗料組成物中，且將所述聚胺均質化於所述塗料組成物中來賦予所述塗料組成物較早抗水性；其中所述塗料組成物包括陰離子穩定之聚合物分散體。

【第 20 項】如請求項 19 所述的可水稀釋之聚胺添加劑之用途，其中當所述塗料組成物中包含所述聚胺時，所述塗料組成物之 pH 為 9.5 或更高。