[19]中华人民共和国专利局

[51]Int.Cl[6]
C09D 7/14

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 96121945.9

[43]公开日 1997 年 9 月 10 日

[11] 公开号 CN 1158879A

[22]申请日 96.10.31

[30]优先权

[32]95.11.3 [33]US[31]552,814

[32]95.11.3 [33]US[31]552,815

[71]申请人 巴斯福公司

地址 美国新泽西州

[72]发明人 G·G·梅诺茨克 T·C·巴勒施

H·P·戴维斯

P·都德克

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所

代理人 任宗华

权利要求书 2 页 说明书 9 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 含有稳定的无机颜料的涂料组合物

[57]摘要

提供一种含有稳定的无机颜料的涂料组合物。这种涂料含有用颜料处理组合物处理过的颜料，其中颜料处理组合物含有酸值为 15—50 的聚酯或者酸值为 10—50 的磷酸酯或焦磷酸酯、溶剂、以及氨基官能的树脂。

权 利 要 求 书

1 . 使无机颜料在含水介质中稳定的方法，其特征在于由以下步骤组成:

a) 形成颜料处理组合物，该组合物含有

i) 选自酸值为15 -50 的聚酯和酸值为10 -50 的磷酸酯或焦磷酸酯以及它们的混合物的树脂，和

i i) 氨基塑料树脂，

b) 使颜料处理组合物与无机颜料混合，

c) 将处理过的颜料加到主树脂中。

2 . 权利要求1 的方法，其特征在于另外加入选自溶剂、颜料、催化剂、位阻胺光稳定剂、紫外线吸收剂、流动调节剂、交联剂、流变调节剂的化合物以及它们的混合物。

3 . 权利要求1 的方法，其特征在于用于处理颜料的聚酯树脂是支化的聚酯树脂，这种树脂含有酸官能化合物和醇的反应产物，其中酸官能化合物选自二聚脂肪酸、间苯二酸、邻苯二甲酸、柠檬酸、它们的相应的酸酐以及这些化合物的混合物，其中的醇选自1 , 4 -丁二醇、1 , 6 -己二醇、新戊二醇、乙二醇、丙二醇、二甘醇、二丙二醇、丁二醇、丁醇以及它们的混合物。

4 . 权利要求1 、2 或3 的方法，其特征在于氨基塑料树脂是蜜胺树脂。

5 . 权利要求1 、2 或3 的方法，其特征在于无机颜料选自二氧化钛、氧化铁、氧化铬、氧化铅、用氧化铝处理过的上述任一种颜料、以及它们的混合物。

6 . 权利要求1 、2 或3 的方法，其特征在于步骤b) 包括用颜料和颜料处理组合物形成颜料分散体。

7 . 权利要求1 、2 或3 的方法，其特征在于步骤b) 包括研磨颜料处理组合物和颜料，形成颜料分散体。

8 . 权利要求1 、2 或3 的方法，其特征在于基于颜料分散体总重量，颜料分散体含有25 .0 -50 .0 %聚酯、磷酸酯或焦磷酸酯树脂，5 . 0 -25 .0 %氨基塑料树脂，10 .0 -30 .0 %溶剂，以及10 .0 -45 . 0 %无机颜料。

9．水性涂料组合物，其特征在于含有主树脂和通过上述任一项权利要求的方法获得的无机颜料。

10．权利要求9 的水性涂料组合物，其特征在于该组合物是底漆组合物。

11．权利要求9 的水性底漆，其特征在于主树脂包括选自以下的树脂：丙烯酸类树脂、环氧树脂、胺改性树脂、酚树脂、饱和和不饱和的聚酯树脂、尿素树脂、聚氨酯树脂、封闭型异氰酸酯树脂、氨基甲酸酯树脂和它们的混合物。

12．权利要求9 、10 和11 的任意一项的组合物，其特征在于涂料组合物包括含有片状铝粉颜料的水性底漆组合物。

说　明　书

含有稳定的无机颜料的涂料组合物

本发明涉及含有稳定的无机颜料的涂料组合物。更具体地说，本发明涉及含有用酸官能聚酯树脂或磷酸酯处理过的无机颜料的水性涂料。

作为颜料包含在水性涂料组合物中的无机颜料提供所希望的着色效果。在未经稳定的情况下应用颜料时，在含有这些颜料的水性涂料中会遇到各种问题。这些问题包括，当颜料暴露于含水环境时，这些无机颜料的放气和氧化。颜料与水反应产生氢气和金属的氢氧化物，这种反应是腐蚀的一种形式，通过一定时间内产生的氢气量可以测定腐蚀的量。因为这种反应导致连续地形成H^+和OH^-离子，所以加重了腐蚀。H^+离子破坏和腐蚀颜料，OH^-离子造成环境p H值的进一步增加。就涂料组合物而论，由于含有颜料的涂料在使用以前往往储存6 个月或更长的时间，所以无机颜料与含水环境的接触在持久的时间内是连续的。

无机颜料的放气造成涂料组合物粘度的下降，跟着发生涂料组合物中金属控制的损失。结果往往是固化膜呈现出灰色，而不是想要的光亮的金属外观。

本发明的目的是处理无机颜料，以减少或消除这种颜料用于含水环境或水性涂料组合物中时的颜料放气。

本发明是含有稳定的无机颜料的水性涂料组合物。本发明进一步详细说明了使水性涂料组合物中用的无机颜料稳定的方法。

处理颜料的方法包括，首先形成颜料处理组合物，这种组合物含有酸值为15－50 的聚酯树脂、或酸值为10－50 的磷酸酯或焦磷酸酯树脂、或者它们的混合物。还将氨基塑料树脂和溶剂加入到这种树脂中。用这种处理组合物喷雾、研碎或研磨颜料，通过这种方法用颜料处理组合物处理颜料，形成处理过的颜料。优选的是，用颜料处理组合物研碎或研磨颜料，形成颜料浆或颜料分散体。

向主树脂中加入按上述方法处理过的颜料，并且加入不是必须加的该领域技术熟练人员公知的溶剂、颜料、催化剂、位阻胺光稳定剂、紫外线吸收剂、

流变调节添加剂和其它添加剂，通过这种方法可以形成涂料组合物。

图1 说明的是用处理过的颜料制备的涂料和没有用这种颜料制备的涂料的对比粘度。

本发明是一种水性涂料组合物，该组合物含有为防止颜料在含水介质中放气而稳定化的无机颜料。本发明还详细说明了使颜料稳定的方法。通过用混合物喷雾、研磨或研碎颜料来对颜料进行处理，这种混合物含有酸值为15－50KOH/g的聚酯、或者酸值为10－50KOH/g的磷酸酯或焦磷酸酯、或者这些树脂的混合物、以及氨基塑料树脂和溶剂。

对本发明来说，适合的聚酯聚合物是由多官能酸和多元醇制备的那些聚酯，这种聚酯的酸值为15－50KOH/g。优选的聚酯是支化的聚酯。

用于制备聚酯的酸的例子包括具有C_{18}链长或更少的碳单元的单官能、二官能或更多官能的羧酸以及更长的羧酸（例如C_{36}的二聚脂肪酸）。优选的羧酸具有两个或更多个羧酸基团。可用的二羧酸化合物包括己二酸、乙二酸、丙二酸、丁二酸、戊二酸、庚二酸、顺式丁烯二酸、壬二酸、癸二酸、全氟壬二酸和反式丁烯二酸。还优选芳族二羧酸，这些酸的例子包括间苯二酸和邻苯二酸。也可以使用烯化的和芳烯化的羧酸。对本发明来说支化的聚酯是优选的，并且这种聚酯是用含有三个或更多个羧酸基的酸化合物，例如柠檬酸或1，2，4－苯三酸酐形成的。

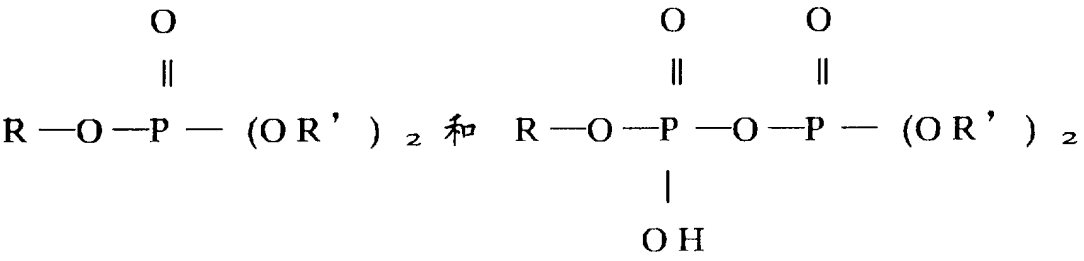
用上述羧酸成分和多元醇成分合成聚酯树脂。这种聚酯树脂的末端可以是羟基官能、酸官能或羟基－酸官能的。

适合的多元醇是1，4－丁二醇、1，6－己二醇、新戊二醇、乙二醇、丙二醇、二甘醇、二丙二醇、丁二醇、丙三醇、氢化双酚A、环己烷二甲醇、己丙酯二醇（即，己内酯和乙二醇的反应产物）、羟烷基化的双酚、三羟甲基丙烷、季戊四醇、2，2，3，3，4，4－六氟－1，5－戊二醇和山梨醇。适合的醇包括来自脂肪醇的醇。特别优选的是二聚脂肪醇。对本发明来说，优选的是1，6－己二醇和二聚脂肪醇的混合物。

在大多数情况下聚酯是由一种或多种多元醇组成的，最好是由二醇组成的。最好是包括具有三个或更多个羟基的多元醇，以形成支化的聚酯。在多元醇成分中可以存在少量的一元醇，特别是使用较大比例的较高官能的醇时。这些一元醇用作链终止剂。在一些例子中，例如使用一些高分子量的多元醇时，这些

多元醇可以基本上或完全由大于两官能度的化合物组成。

磷酸酯和焦磷酸酯也适用于本发明。适用于本发明的磷酸酯和焦磷酸酯分别具有以下通式:



其中R 代表C_1 -C_{15} 的一价低级烷基，R’是氢或选自C_1 -C_{10} 的一价低级烷基或苯基的烃基。优选的磷酸酯和焦磷酸酯包括磷酸三烷基酯、磷酸三甲苯酯、亚磷酸酯以及磷酸和亚磷酸的酯。这些酯的例子包括磷酸异癸基二苯酯、磷酸三丁氧基乙酯以及二乙胺和磷酸的磷酸酯，其中的二乙胺是2 -己氧基乙酯二乙胺盐、二乙胺或这两种化合物的混合物。

适用于本发明的氨基塑料树脂是蜜胺、脲和类似的化合物的缩醛产物。通过甲醛与蜜胺、脲或苯并胍胺反应得到的产物是最常用的并且是优选的。然而，也可以使用其它胺和酰胺的缩合产物，例如三嗪、二嗪、三唑、胍、胍胺、烷基和芳基取代的脲以及烷基和芳基取代的蜜胺的醛缩合物。这样的化合物的一些例子是N，N -二甲基脲、苯并脲、双氰胺、甲醛胍胺、乙酰胍胺、三聚氰酸二酰胺、2 -氯-4，6 -二氨基-1，3，5 -三嗪、6 -甲基-2，4 -二氨基-1，3，5 -三嗪、3，5 -二氨基三唑、三氨基嘧啶、2 -巯基-4，6 -二氨基嘧啶、2，4，6 -三乙基三氨基-1，3，5 -三嗪等等。

虽然最常用的醛是甲醛，但是可以用其它的醛形成其它的相似的缩合产物，例如用乙醛、丁烯醛、丙烯醛、苯甲醛、糠醛和其它的醛。

胺-醛缩合产物含有羟甲基或类似的羟烷基，并且在大多数情况下通过与醇的反应使这些羟烷基的至少一部分醚化，形成有机溶剂可溶的树脂。任何一元醇都可以用于这一目的，包括这样一些醇，例如甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、戊醇、己醇、庚醇等以及苄醇和其它芳族醇、环状的醇例如环己醇、二元醇的单醚例如溶纤剂和Carbitols™ (Union Carbide生产)、以及卤素取代或其它取代的醇例如3 -氯丙醇。优选的是用甲醇或丁醇

醚化的胺醛树脂。

适用于本发明的无机颜料包括二氧化钛，铁类颜料，铬类颜料例如氧化铬、铬酸锌、铬酸铅，铅类颜料，锌类颜料，氧化锑，硫化镉，硒化镉，以及钛酸镍。本发明特别适用于铁、铬、铅的无机氧化物颜料以及二氧化钛。本发明适用的还有用氧化铝处理过的无机颜料。

适用于本发明的溶剂包括丁基溶纤剂、正丙氧基丙醇、以商标Propyl Proposol®出售的产品、丙二醇单甲醚和丙二醇单丁醚。

通过喷雾或其它使处理剂与颜料混合的方式将颜料处理组合物施加到一种或多种无机颜料上。可以通过将处理剂加到V 型掺混机的增强棒上，或者通过将处理剂喷雾到装有颜料的螺杆式输送机或桨式混合机中来进行这种处理。在一个优选的实施方案中，将颜料处理组合物和无机颜料混合在一起，并用卧式磨机或其它适合的磨机研磨颜料，形成颜料浆或颜料分散体。然后将这种颜料分散体加到主树脂中，形成涂料组合物。

通过混合聚酯或磷酸酯或焦磷酸酯或这些酯的混合物、氨基塑料树脂、溶剂和一种或多种颜料，来制备颜料分散体。按重量计，聚酯、焦磷酸酯或磷酸酯的用量为25.0-50.0%，优选为30-40%。按重量计，氨基官能树脂的用量为5.0-25.0%，优选10.0-20.0%。按重量计，无机颜料的用量为10.0-45.0%，优选25-35%。按重量计，溶剂的用量为10.0-30.0%，优选为10.0-20.0%。上述所有的重量都是以颜料分散体的总重量为基础的。

通过将颜料与主树脂混合，用本发明的处理过的颜料形成水性涂料组合物。优选的是，按上一段所述的颜料分散体的形式将颜料加到主树脂中。可以加入中和剂，以加强颜料浆的水分散性。适合的中和剂包括二甲基乙醇胺和氨基甲基丙烷。主树脂可以是任何聚合的树脂，例如丙烯酸类树脂、环氧树脂、胺改性的树脂、酚树脂、饱和的和不饱和的聚酯树脂、尿素树脂、聚氨酯树脂、封闭型异氰酸酯树脂、氨基甲酸酯树脂以及它们的混合物。主树脂还可以含有与交联树脂反应的活性官能度。这样的活性官能度包括但并不限于羟基、羧基、氨基、氨基甲酸酯、碳酸酯、环氧基、碳化二亚胺或尿素基团、以及任何其它适合的官能团。

通过在颜料加入到涂料组合物中之前处理颜料，来实现减少颜料的放气。

通过将颜料处理组合物加入到含有颜料的涂料组合物中，不能达到想要的在颜料放气方面的减少。

可以加入到涂料组合物中的其它添加剂包括溶剂、颜料、催化剂、位阻胺光稳定剂、紫外线吸收剂、流变调节剂、交联剂以及该技术中技术熟练人员公知的其它添加剂。

与使用未经处理的颜料的水性底漆组合物相比，含有按照本发明处理的颜料的水性涂料组合物表现出减少无机颜料的放气和改善了流变调节性。图1 说明改善了流变调节性，如图1 所示，与含有未处理的颜料的涂料相比，含有处理过的颜料的涂料的粘度增加了。

图1 说明了最初的低剪切粘度（i L S v i s c）、热箱处理后的试样的低剪切粘度（H B L S v i s c）、以及热箱处理并且接着进行U l t r a t u r r a x® 处理以后的低剪切粘度（H B / U T L S v i s c）。所有的低剪切粘度的数据是在剪切2 转/ 秒时用 B r o o - K f i e l d® 粘度计测量的。在使涂料经受任何处理过程之前测量最初的低剪切粘度（i L S v i s c）。

在使根据实施例3 制造的水性底漆试样经受热箱试验以后，测量热箱低剪切粘度（H B L S v i s c）。通过用二甲基乙醇胺调节p H 值至8 .0，进行热箱试验。在4 2 6 转/ 秒的高剪切时用B r o o k f i e l d R 粘度计测量粘度。用去离子水将底漆调到喷雾粘度，并且再次测量高剪切粘度。然后使底漆试样受到8 0 0 0 转 / 分的高剪切， 所用的高剪切装置例如是Ultraturrax®。高剪切装置用于使流变调节剂活化。接着将底漆试样在1 1 0 ° F 的烘箱中放置5 天。然后将试样冷却至室温。然后进行粘度测试。图1 中的（H B L S v i s c）说明的是在此时测得的粘度。

对于经受了热箱和用U l t r a t u r r a x® 处理（H B / U T L S v i s c），从烘箱中取出试样后，使这些试样再次在Ultraturrax®中经受高剪切，然后测量粘度。图1 说明了用U l t r a t u r r a x R 加工装置第二次处理后的粘度。

通过以下非限定性实施例进一步说明本发明。

实施例1

聚酯聚合物

说明	含量
二聚脂肪羧	29.06
己二醇	28.54
间苯二酸	8.30
甲苯	1.21
1,2,4-苯三酸酐	11.16
二甲基乙醇胺	0.01
丁醇	12.07
正丙氧基丙醇	9.65
总量	100.0

实施例2

颜料研磨的树脂配方

组分	实施例			
	实施例2A	实施例2B	实施例2C	实施例2D
实施例1的聚酯树脂	40.00	30.61	40.00	35.00
蜜胺树脂[a]	15.00	15.00	15.00	19.06
丙烯酸接枝的聚醚	---	13.51	---	---
正丙氧基丙醇	15.00	10.88	14.42	15.94
二氧化钛颜料	30.00	30.00	30.00	30.00
二甲基乙醇胺	---	---	0.58	---
总量	100.00	100.00	100.00	100.00

其中a：从Cytec．以商标Cymel®327得到的高亚氨基完全甲基化的蜜胺树脂。

实施例3

含有处理过的二氧化钛颜料的底漆配方

组分	用量(基于涂料组合物总重量的%)
流变调节剂[1]	25.32
蜜胺树脂[2]	3.02
聚氨酯树脂	37.14
TiO_2颜料分散体(实施例2A)	4.47
黑色颜料分散体	0.62
白色颜料分散体	0.27
红色颜料分散体	0.22
紫外线吸收剂	0.34
流动调节剂	0.86
铝浆	17.23
二甲基乙醇胺	0.04
正丙氧基丙醇	0.69
去离子水	9.78
总量	100.00

1　流变调节剂是3 .5 %的合成锂皂石溶液。

2　蜜胺树脂是从新泽西的Wayne的American Cyanamid获得的Cymel 327。