



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102027077 B

(45) 授权公告日 2013. 10. 16

(21) 申请号 200980117529. 9

P · J · 哈贝尔斯 C · 朱 M · 朱

(22) 申请日 2009. 05. 06

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

(30) 优先权数据

11247

081562134 2008. 05. 15 EP

代理人 刘金辉 唐秀玲

(85) PCT申请进入国家阶段日

(51) Int. Cl.

2010. 11. 15

C09D 7/06 (2006. 01)

(86) PCT申请的申请数据

C09D 7/12 (2006. 01)

PCT/EP2009/055463 2009. 05. 06

B01D 19/04 (2006. 01)

(87) PCT申请的公布数据

(56) 对比文件

W02009/138343 EN 2009. 11. 19

US 5187201 A, 1993. 02. 16,

(73) 专利权人 巴斯夫欧洲公司

WO 2008/016545 A2, 2008. 02. 07,

地址 德国路德维希港

CN 1245481 A, 2000. 02. 23,

(72) 发明人 W · 胡 F · O · H · 皮龙

审查员 张宁

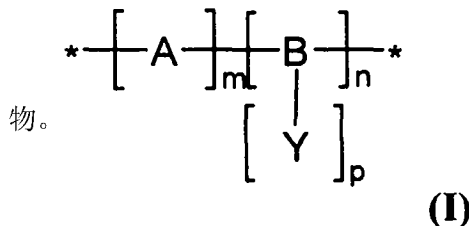
权利要求书2页 说明书17页

(54) 发明名称

用于溶剂型涂料的无硅消泡剂

(57) 摘要

本发明涉及一种用于溶剂型涂料,尤其是透明木器用涂料的优选基于聚烷基乙烯基醚接枝共聚物的无硅消泡剂。该涂料组合物包含树脂粘合剂组分和消泡剂配制剂,该消泡剂配制剂包含:a)式(I)接枝共聚物,其中A为选自烷基乙烯基醚、苯基乙烯基醚、烯丙醚、丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、烯烃、马来酸酐或苯乙烯的可聚合单体或共聚单体;[A]<sub>m</sub>代表含有一种或多种单体A且为接枝主链的均聚物或共聚物或其混合物,其选自聚烷基乙烯基醚、聚苯基乙烯基醚、聚烯丙醚、聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸酯、聚(烷基乙烯基醚-共聚-丙烯酸酯)、聚烯烃、烷基乙烯基醚-马来酸酐共聚物或聚苯乙烯;[B]<sub>n</sub>代表主链[A]<sub>m+n</sub>中的单元,其中从该主链中单元接枝一支链;Y为选自(甲基)丙烯酸酯、苯乙烯、乙酸乙烯酯的可聚合单体或共聚单体;[Y]<sub>p</sub>为接枝链,其为选自(甲基)丙烯酸酯、苯乙烯、乙酸乙烯酯的一种或多种单体的均聚/共聚物,p=1-5000;m为1-5000的数,n为1-5000的数;并且m+n为30-5000的数。b)聚合物、混合聚合物或共聚物[A]<sub>m+n</sub>;和c)单体Y的聚合物、混合聚合物或共聚物。





乙酸乙烯基酯的一种或多种单体的均聚 / 共聚物。

10. 一种制备根据权利要求 1 的涂料组合物的方法, 包括使单体 Y 在起始 (共) 聚合物  $[A]_m$  存在下在 10-150°C 下聚合, 如此获得权利要求 1 中所述接枝共聚物、起始聚合物  $[A]_m$  和单体 Y 形成的聚合物的混合物, 并将所述混合物加入粘合剂树脂中。

11. 根据权利要求 1 的消泡剂配制剂作为用于溶剂型涂料体系的消泡剂或消泡剂配制剂中一种 / 多种组分的用途。

12. 根据权利要求 11 的用途, 其中溶剂型涂料体系为醇酸树脂体系、透明涂料、合成脂肪酸体系或丙烯酸体系。

## 用于溶剂型涂料的无硅消泡剂

[0001] 本发明涉及一种用于溶剂型涂料,尤其是透明木器用涂料的优选基于聚烷基乙烯基醚接枝共聚物的无硅消泡剂。

[0002] US3127352(1964) 描述了在矿物油中用作消泡剂的聚乙烯基醚。聚乙烯基醚可以与一种或多种含有非醚基的烯键式不饱和化合物共聚。

[0003] US3658943(1972) 描述了一种树脂组合物,其包含热塑性树脂和接枝共聚物,该接枝共聚物包含接枝到烷基乙烯基醚主链聚合物上的甲基丙烯酸甲酯。该共聚物改进了加工性,例如挤压成型。

[0004] US3796774(1974) 描述了一种接枝共聚物组合物,其单独包含甲基丙烯酸甲酯或一起包含甲基丙烯酸甲酯和一种或多种另外的乙烯基单体如接枝到烷基乙烯基醚上的苯乙烯单体。该接枝聚合物通过自由基聚合生产并且用作树脂添加剂以改进挤压成型。

[0005] US5187201(1993) 描述了含有许多对改进流平性和 / 或防止或消除气泡有效的烷基乙烯基醚聚合物的涂料组合物。该烷基乙烯基醚聚合物是含有通式  $RO-CH=CH_2$  和  $R' O-CH=CH_2$  单体的共聚物。

[0006] W02008/016545 描述了将丙烯酸链接枝聚合至作为主链结构的氯化烯烃上。

[0007] 当用在涂料中时,高分子量聚乙烯基烷基醚经常引起如流平性缺陷和陷穴形式的涂料缺陷。这些产品的其它缺点是在无颜料树脂体系中,该不相容性也会在涂料中导致明显的发浑。

[0008] 消泡剂具有两个对立属性,即它的相容性和消泡性能,提高一个有降低另一个的趋势。因此,很难找到同时具有强消泡效率和相容性的消泡剂。

[0009] 本发明集中于寻找一种合适的方法,该方法对于广泛范围内的涂料体系如醇酸树脂、透明涂料、合成脂肪酸、(甲基)丙烯酸等在高消泡效率和相容性之间达到良好平衡。

[0010] 因此,本发明涉及一种包含树脂粘合剂组分和消泡剂配制剂的涂料组合物,该消泡剂配制剂包含:

[0011] a) 式  $\left[ \text{A} \right]_m \left[ \text{B} \right]_n$  的接枝共聚物,其中

$$\left[ \text{B} \right]_n \text{ 单元包含 } \left[ \text{Y} \right]_p \text{ 接枝链}$$

[0012] A 为选自烷基乙烯基醚、苯基乙烯基醚、烯丙醚、丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、烯烃、马来酸酐或苯乙烯的可聚合单体或共聚单体;

[0013]  $[A]_m$  代表含有一种或多种单体 A 且为接枝主链的均聚物或共聚物或其混合物,其选自聚烷基乙烯基醚、聚苯基乙烯基醚、聚烯丙醚、聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸酯、聚(烷基乙烯基醚-共聚-丙烯酸酯)、聚烯烃、烷基乙烯基醚-马来酸酐共聚物或聚苯乙烯;

[0014]  $[B]_n$  代表主链  $[A]_{m+n}$  中的单元,其中从该主链中单元接枝一支链;

[0015] Y 为选自(甲基)丙烯酸酯、苯乙烯、乙酸乙烯酯的可聚合单体或共聚单体;

[0016]  $[Y]_p$  为接枝链,其为选自(甲基)丙烯酸酯、苯乙烯、乙酸乙烯酯的一种或多种单体的均聚/共聚物,  $p = 1-5000$ ;

[0017] m 为 1-5000 的数,

[0018] n 为 1-5000 的数 ; 并且

[0019] m+n 为 30-5000 的数 ;

[0020] b) 聚合物、混合聚合物或共聚物  $[A]_{m+n}$  ; 和

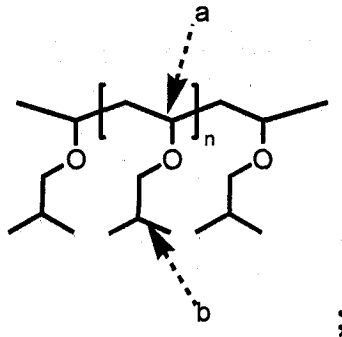
[0021] c) 单体 Y 的聚合物、混合聚合物或共聚物。

[0022] 定义 :

[0023] 聚合物  $[A]_m$  用作起始聚合物, 其为最终接枝共聚物中的主链。在与引发剂反应后, 可以形成接枝点。分子量的范围取决于所用单体 / 共聚单体和主链均聚 / 共聚物的性质。例如, 当使用聚(异丁基乙烯基醚) 作为原料时, 适宜的  $M_n$  为 3000-40000g/mol, 优选为 5000-35000g/mol, 其也取决于所用改性单体。

[0024] 聚合物链中的一个或多个点可以在反应过程中变成反应性位点。例如, 当使用聚(异丁基乙烯基醚) 作为原料时, 两个可能的接枝位点是下图中的点 a 和 b, 其中叔氢可以被夺取以形成反应性点 :

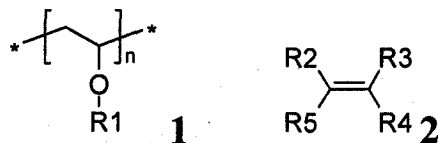
[0025]



[0026] 在第一实施方案中, 主链聚合物  $[A]_m$  为聚烷基乙烯基醚或聚苯基乙烯基醚的均聚物或共聚物。(权利要求 2)

[0027] 聚烷基乙烯基醚是含有相同或不同下式 1 重复单元的一种或多种烷基乙烯基醚单体和 / 或与一种或多种含有非醚基的烯键式不饱和化合物如式 2 的那些的均聚 / 共聚物 ;

[0028]



[0029] 其中  $R_1-5$  相同或不同并且选自氢、烃基、取代烃基或含有惰性官能团的基团。

[0030] “烃基”是只含有碳和氢的一价基团, 包括烷基、环烷基、链烯基、炔基、芳基、多环烃、杂环基。除非另有说明, 此处优选含有 1- 约 30 个碳原子的烃基 ;

[0031]  $C_{1-30}$  烷基的实例是甲基、乙基、异丙基、正丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、异戊基、叔戊基、2- 乙基己基、癸基、十二烷基、十四烷基、十六烷基、十八烷基等。

[0032] “取代烃基”是指含有一个或多个取代基的烃基, 该取代基在含有这些基团的化合物经受的工艺条件下是惰性的。这些取代基也基本上不干扰该方法。除非另有说明, 此处优选含有 1- 约 30 个碳原子的烃基。芳基、芳杂环、多环烃、杂环基、卤化碳包含在“取代”的含义中。

[0033] 此处“惰性官能团”是指除了烃基或取代烃基外的基团,其在含有这些基团的化合物经受的工艺条件下是惰性的。此处惰性官能团包括含有氧原子的基团、含有氮原子的基团或含有卤素的基团。惰性官能团的实例包括卤素(氟、氯、溴和碘)、醚(-OR<sup>6</sup>或-TOR<sup>7</sup>)、C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>酯、C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>胺、C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>烷氧基、腈基。

[0034] 此处的醚是指-OR<sup>6</sup>或-TOR<sup>7</sup>。

[0035] 此处“含有氮原子的基团”是指  $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{NR}_8 \\ | \\ \diagdown \end{array}$ 、-NR<sup>9</sup>R<sup>10</sup>、-T-NR<sup>11</sup>R<sup>12</sup>, T 为烃基、取代烃基和惰性官能团。除非另有说明,此处优选含有 1- 约 30 个碳原子的基团。

[0036] 此处“含有氧原子的基团”是指羟基、烷氧基(-OR<sup>13</sup>)、具有-T-OR<sup>14</sup>的基团、-COOH、-T-COOH、-COOR<sup>15</sup>、-T-COOR<sup>16</sup>。

[0037] 此处“含有卤素的基团”是指与卤化碳不同的含有卤素(F、Cl、Br、I)的任何基团。

[0038] 此处“卤化碳”是指具有一个或多个 C-X 的取代烃基,其中 X = F、Cl、Br、I。例如基团 C<sub>m</sub>F<sub>2m+1</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-, 其中 m 为 1-18, 优选 4-18 的数。

[0039] R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>、R<sup>9</sup>、R<sup>10</sup>、R<sup>11</sup>、R<sup>12</sup>、R<sup>13</sup>、R<sup>14</sup>、R<sup>15</sup>、R<sup>16</sup> 各自独立地为氢、卤素(F、Cl、Br、I)、烃基、取代烃基或惰性官能团。以上各基团可以相同或不同,并且条件是它们中的任何相邻两个可以互相连接或形成环。

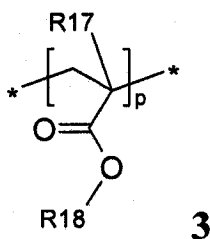
[0040] 聚烷基乙烯基醚优选选自聚甲基乙烯基醚、聚乙基乙烯基醚、正丙基乙烯基醚、聚异丙基乙烯基醚、聚正己基乙烯基醚、聚异丁基乙烯基醚(PIBVE)、聚叔丁基乙烯基醚、聚(2-乙基己基乙烯基醚)、聚羟丁基乙烯基醚、聚环己基乙烯基醚、式 CH<sub>2</sub>=CH-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-(CF<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-CF<sub>3</sub> 的聚乙烯基醚、式 CH<sub>2</sub>=CH-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O)<sub>8</sub>-CH<sub>3</sub> 的聚乙烯基醚。(权利要求 3)

[0041] 聚烷基乙烯基醚更优选选自聚异丁基乙烯基醚(PIBVE)、聚甲基乙烯基醚、聚(2-乙基己基乙烯基醚)、聚异丙基乙烯基醚、聚 2-甲基丁基乙烯基醚、聚环己基乙烯基醚。

[0042] 在另一个实施方案中,主链聚合物 [A]<sub>m</sub> 为聚丙烯酸酯、聚丙烯酸酯和聚苯乙烯的均聚物或共聚物。(权利要求 4)

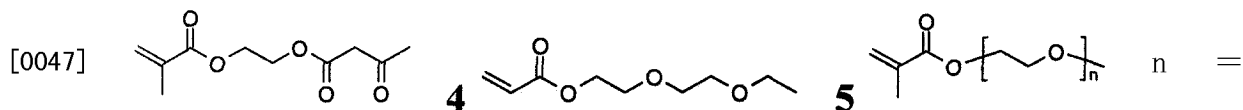
[0043] 聚(甲基)丙烯酸酯为含有下式 3 的相同或不同重复单元的丙烯酸烷基酯均聚/共聚物:

[0044]



[0045] 其中 R<sup>17</sup> 代表氢或甲基, R<sup>18</sup> 代表烃基、取代烃基或惰性官能团。

[0046] 聚(甲基)丙烯酸酯为优选选自(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸叔丁酯、(甲基)丙烯酸异丁酯、(甲基)丙烯酸 2-乙基己基酯、(甲基)丙烯酸 2-乙酰乙酰氧乙基酯(式 4)、丙烯酸 2-(2-乙氧基乙氧基)乙基酯(式 5)、(甲基)丙烯酸(甲氧基聚乙二醇)酯(式 6)等。



1-306 (权利要求 5)

[0048] 式 1 中的  $R^1$  和式 3 中的  $R^{18}$  优选选自

[0049]



[0050] 其中  $R^{19}$ 、 $R^{20}$  和  $R^{21}$  中的至少两个为选自烷基, 取代烷基, 含有惰性官能团的基团, 由烷基、芳基、环烷基如异丙基、异丁基、叔丁基、2-乙基己基组成的基团, 并且未取代 R 基是氢。

[0051] 在一个实施方案中, 主链聚合物  $[A]_m$  为聚烯烃。(权利要求 6)

[0052] 聚烯烃优选选自聚丙烯、聚丁二烯、聚氯乙烯。

[0053] 在一个实施方案中, 聚合物  $[A]_m$  为共聚物, 比如

[0054] ● 烷基乙烯基醚共聚物, 如聚(异丁基乙烯基醚-共聚-甲基乙烯基醚)、聚(异丁基乙烯基醚-共聚-(甲氧基聚乙二醇乙烯基醚))、聚(甲基乙烯基醚-共聚-2-乙基己基乙烯基醚)等;

[0055] ● (甲基)丙烯酸酯共聚物: 如聚((甲基)丙烯酸 2-乙基己基酯-共聚-甲基丙烯酸甲酯)、聚(丙烯酸叔丁酯-共聚-丙烯酸乙酯)、聚(丙烯酸叔丁酯-共聚-甲基丙烯酸乙酰乙酰氧乙基酯)等;

[0056] ● 烷基乙烯基醚与(甲基)丙烯酸酯的共聚物: 如聚(异丁基乙烯基醚-共聚-丙烯酸丁酯)、聚(异丁基乙烯基醚-共聚-丙烯酸 2-乙基己基酯)、聚(2-乙基己基乙烯基醚-共聚-甲基丙烯酸异丁酯)等;(权利要求 7)

[0057] 在一个实施方案中, 聚合物  $[A]_m$  为聚合物混合物。(权利要求 8)

[0058] 接枝链  $[Y]_p$  可以为选自(甲基)丙烯酸酯、苯乙烯、乙酸乙烯酯及其衍生物的一种或多种单体的均聚/共聚物。(权利要求 9)

[0059] 单体的实例为丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯(MMA)、(甲基)丙烯酸叔丁酯、(甲基)丙烯酸异丁酯、丙烯酸 2-(2-乙氧基乙氧基)乙基酯、(甲基)丙烯酸 2-乙酰乙酰氧乙基酯、(甲氧基聚乙二醇)乙烯基醚丙烯酸酯或苯乙烯和叔丁基苯乙烯。

[0060] 单体 Y 的聚合物或共聚物选自聚(甲基)丙烯酸酯或聚苯乙烯, 例如聚(甲基)丙烯酸甲酯、聚((甲基)丙烯酸正丁酯)、聚((甲基)丙烯酸异丁酯)、聚((甲基)丙烯酸叔丁酯)、聚(丙烯酸 2-(2-乙氧基乙氧基)乙基酯)、聚苯乙烯、聚(对叔丁基苯乙烯)、聚((甲基)丙烯酸甲酯-共聚-苯乙烯)和聚((甲基)丙烯酸甲酯-共聚-丙烯酸叔丁酯)等。

[0061] m 为 1-5000 的数,

[0062] n 为 1-5000 的数,

[0063] m+n 为 30-5000 的数。例如, 当使用聚(异丁基乙烯基醚)聚合物作为起始聚合物时, m 优选为 30-500, 更优选为 50-350。

[0064] 树脂粘合剂组分是任何常规粘合剂树脂,如醇酸树脂、合成脂肪酸树脂、(甲基)丙烯酸树脂等。

[0065] 本发明消泡剂配制剂中的原料是具有如下特性的一种聚合物:

[0066] ①聚合物本身具有对于目标体系的消泡特性;

[0067] ②在与引发剂反应之后,可以产生接枝位点;

[0068] ③起始聚合物的规格应该具有合适的范围。

[0069] 方法:

[0070] 2.1 所述消泡剂试样的合成通过聚合实现。通过在引发剂与起始聚合物反应形成的反应位点上从起始聚合物接枝至少一种单体/共聚单体而产生支链。聚合类型包括具有或不具有引发剂或引发剂体系的自由基聚合、阳离子聚合、阴离子聚合和它们的组合。

[0071] 2.2 用于聚合和共聚的引发剂或引发剂体系通常是用于控制/非控制自由基聚合、阳离子聚合、阴离子聚合的那些传统引发剂或引发剂体系;

[0072] 2.3 如 2.1 中所述用于自由基聚合的引发剂或引发剂体系为无机/有机过氧化物、偶氮引发剂和氧化还原引发剂如过氧化苯甲酰、过氧化月桂酰、过氧-2-乙基己酸叔戊酯、2,5-二甲基-2,5-二(2-乙基己酰基过氧)己烷、1,1,3,3-四甲基丁基-过氧-2-乙基己酸酯、过氧-2-乙基己酸叔丁酯、过氧异丁酸叔丁酯、过氧二乙基乙酸叔丁酯、过氧-3,5,5-三甲基己酸叔丁酯和氧化还原引发剂如过氧化苯甲酰和 N,N-二甲基苯胺。聚合条件如下:1atm,10-200°C,优选 20-120°C,在 N<sub>2</sub> 气氛下。

[0073] 2.4.2.3 中所述“氧化还原引发剂”通过氧化剂和还原剂形成,其可以基于氧化还原反应产生自由基。氧化剂为二酰基过氧化物、二芳酰基过氧化物、烷基过氧化物、过氧二碳酸二烷基酯、氢过氧化物、过酸酯,还原剂为醇、硫醇、酮、醛、胺和酰胺。氧化剂的实例为过氧化苯甲酰、过氧化月桂酰、氢过氧化枯烯,还原剂的实例为 N,N-二甲基苯胺、N-乙烯基咪唑、N-乙烯基吡唑、N,N-二甲基-4-甲苯胺、四亚乙基五胺;

[0074] 2.5 在 2.2 中的“引发剂体系”是指通过上述引发剂或载体上承载的引发剂或聚合引发剂或与共引发剂组合的引发剂形成的体系;

[0075] 2.6 此处“载体”是指聚合物材料、硅石、氧化铝、氯化镁、二氧化钛或者两种或更多种上述材料的混合物;

[0076] 2.7 引发剂或引发剂体系用于不同类型的聚合和共聚,其中所述引发剂或引发体系可以在以下条件下以均相或多相引发剂或引发剂体系用于(共)聚合:聚合压力为 0.1-10MPa,聚合温度为 -5°C 至 200°C,优选 30-150°C,在 N<sub>2</sub> 气氛下。“引发剂”、“引发剂体系”和“共引发剂”的解释各自独立地与上文 2.2-2.5 段中所述的相同。

[0077] 制备:

[0078] 如下制备消泡剂配制剂:使单体 Y 在起始(共)聚合物 [A]<sub>n</sub> 存在下在 10-150°C 下聚合,如此获得权利要求 1 中所述接枝共聚物、起始聚合物 [A]<sub>n</sub> 和单体 Y 形成的聚合物的混合物(权利要求 10)。

[0079] 接枝共聚物经由自由基聚合、阳离子聚合、阴离子聚合及它们的组合合成。根据合成策略,关键参数为(1)起始聚合物的正确选择;(2)起始聚合物的分子量;(3)原料的改性方法;(4)支化单体的类型;(5)支链的数量和支链的长度,其可以通过反应条件和所用单体与起始聚合物的相对摩尔比测定;(6)反应条件,包括引发剂的类型、反应温度和反应

时间。

[0080] 优点：

[0081] 本发明消泡剂在广泛范围的涂料体系如醇酸树脂、合成脂肪酸、丙烯酸和涂料体系中通常表现出改进的相容性，同时保持非常高的有效消泡效率。

[0082] 与仅使用起始聚合物  $[A]_n$  本身如聚烷基乙烯基醚作为消泡剂相比，由于改进的相容性，将会获得较轻光雾、较少膜缺陷和较高光泽度。

[0083] 与现有技术中使用的那些昂贵单体相比，可以使用适宜的较便宜的单体如甲基丙烯酸甲酯和苯乙烯，并且该配制剂根据不同需要可以容易地调节。

[0084] 用途：

[0085] 本发明进一步涉及根据权利要求 1 的消泡剂配制剂作为用于溶剂型涂料体系，优选用于醇酸树脂体系、透明涂料、合成脂肪酸体系或（甲基）丙烯酸体系等的消泡剂的用途。

[0086] 实施例（合成）：

[0087] 实施例 1：甲基丙烯酸甲酯与聚（异丁基乙烯基醚）的接枝共聚物

[0088] 如下制备甲基丙烯酸甲酯与聚（异丁基乙烯基醚）( $M_n = 3 \times 10^4 \text{g/mol}$ ,  $PDI = 2.38$ ) 的接枝共聚物：将 15g 聚（异丁基乙烯基醚）溶液（37%，在石油醚中）和 0.17g 过氧化二苯甲酰（固含量 70%，余量为水）装入配有机械搅拌器、回流冷凝器、加料漏斗和氮气入口的 100ml 四口烧瓶中。将该混合物在氮气下在 75℃ 下加热并在 3 小时内逐滴加入 3ml 甲基丙烯酸甲酯。在逐滴加入阶段结束后，允许继续反应的时间为 18 小时，并且将形成的白色粘性物质用二甲苯稀释到 20%。

[0089] 实施例 2：甲基丙烯酸甲酯和苯乙烯与聚（异丁基乙烯基醚）的接枝共聚物

[0090] 如下制备甲基丙烯酸甲酯和苯乙烯与聚（异丁基乙烯基醚）( $M_n = 1.7 \times 10^4 \text{g/mol}$ ,  $PDI = 1.83$ ) 的接枝共聚物：将 70g 聚（异丁基乙烯基醚）溶液（37%，在石油醚中）、10ml 二甲苯和 0.68g 过氧化二苯甲酰（固含量 70%，余量为水）装入配有机械搅拌器、回流冷凝器、加料漏斗和氮气入口的 250ml 四口烧瓶中。将该混合物在氮气下在 75℃ 下加热并在 3 小时内逐滴加入 12ml 甲基丙烯酸甲酯和 3ml 苯乙烯。反应继续另外 15 小时，并且将形成的白色粘性物质用二甲苯稀释到 20%。

[0091] 实施例 3：甲基丙烯酸甲酯与聚（丙烯酸叔丁酯）的共聚物

[0092] 首先将 10g 二甲苯在氮气下引入配有机械搅拌器、回流冷凝器、加料漏斗和氮气入口的四口烧瓶中。将 72g 丙烯酸叔丁酯和 0.40g 偶氮双（异丁腈）(AIBN) 混合并且在 60℃ 的反应温度下在 1 小时内逐滴加入以上烧瓶中。在逐滴加入阶段结束后，在 60℃ 下允许继续反应的时间为 7 小时，并且将形成的聚合物 ( $M_n = 4.5 \times 10^4 \text{g/mol}$ ,  $PDI = 2.5$ ) 用 200ml 二甲苯稀释。将 1.7g 过氧化二苯甲酰（固含量 70%，余量为水）加入烧瓶中并将该混合物加热至 75℃，在 4 小时内逐滴加入 60ml 甲基丙烯酸甲酯。聚合继续另外 16 小时，并且将形成的粘性物质用二甲苯稀释到 20%。

[0093] 实施例 4：苯乙烯与聚（甲基乙烯基醚）的接枝共聚物

[0094] 如下制备苯乙烯与聚（甲基乙烯基醚）( $M_n = 4.2 \times 10^4 \text{g/mol}$ ,  $PDI = 2.59$ ) 的接枝共聚物：将 15.8g 固含量为 35% 的聚（甲基乙烯基醚）溶液和 0.17g 过氧化二苯甲酰（固含量 70%，余量为水）装入配有机械搅拌器、回流冷凝器、加料漏斗和氮气入口的 100ml 四

口烧瓶中。将该混合物在氮气下在 75℃ 下加热并在 3 小时内逐滴加入 6ml 苯乙烯。反应继续另外 18 小时,并且将形成的粘性物质用 Solvesso 100 稀释到 20%。

[0095] 实施例 5:苯乙烯与聚(异丁基乙烯基醚-共聚-丙烯酸丁酯)的接枝头聚物

[0096] 如下制备苯乙烯与聚(异丁基乙烯基醚-共聚-丙烯酸丁酯)( $M_n = 3.0 \times 10^4 \text{g/mol}$ ,  $PDI = 2.47$ )的接枝共聚物:将 32g 固含量为 35%的聚(甲基乙烯基醚)溶液和 0.34g 过氧化二苯甲酰(固含量 70%,余量为水)装入配有机械搅拌器、回流冷凝器、加料漏斗和氮气入口的 100ml 四口烧瓶中。将该混合物在氮气下在 75℃ 下加热并在 3 小时内逐滴加入 12ml 苯乙烯。反应继续另外 18 小时,并且将形成的白色粘性物质用 Solvesso 100 稀释到 20%。

[0097] 实施例 6:苯乙烯与聚(异丁基乙烯基醚)的接枝共聚物

[0098] 如下制备苯乙烯在聚(异丁基乙烯基醚)( $M_n = 3.0 \times 10^4 \text{g/mol}$ ,  $PDI = 2.38$ )上的接枝共聚物:首先将 32g 固含量为 35%的聚(异丁基乙烯基醚)溶液在氮气下引入配有机械搅拌器、回流冷凝器和氮气入口的 100ml 四口烧瓶中。在 30℃ 下在氮气下将氧化还原引发剂、0.24g 过氧化二苯甲酰(固含量 70%,余量为水)和 0.054g N,N-二甲基苯胺与 12ml 苯乙烯在 3 小时内一起逐滴加入。聚合继续另外 15 小时,并且将形成的白色粘性物质用 Solvesso 100 稀释到 20%。

[0099] 实施例 6-1 使用 BPEH 引发剂

[0100] 如下制备苯乙烯在聚(异丁基乙烯基醚)上的接枝共聚物:将 32g 固含量为 35%的聚(异丁基乙烯基醚)溶液、0.14ml 过氧-2-乙基己酸叔丁酯(BPEH)装入配有机械搅拌器、回流冷凝器和氮气入口的 250ml 四口烧瓶中。将该烧瓶用氮气吹扫约 0.5 小时,然后在氮气下加热至 90℃。在 3 小时内逐滴加入 0.14ml 在 9.5ml 苯乙烯中的 BPEH。从加热起总反应时间为约 20 小时。将形成的白色粘性液体用 Solvesso 100(S-100)稀释到 15%。

[0101] 实施例 6-2 使用 BPEH 引发剂

[0102] 如下制备苯乙烯在聚(异丁基乙烯基醚)上的接枝共聚物:将 30g 固含量为 35%的聚(异丁基乙烯基醚)溶液、4.75ml 苯乙烯和 0.14ml 过氧-2-乙基己酸叔丁酯(BPEH)装入配有机械搅拌器、回流冷凝器和氮气入口的 250ml 四口烧瓶中。将该烧瓶用氮气吹扫约 0.5 小时,然后在氮气下加热至 85℃。1 小时后该体系变为白色并且在 3 小时内逐滴加入 0.14ml 在 4.75ml 苯乙烯中的 BPEH。在 5 小时内逐滴加入另外 20ml Solvesso 100。从加热起总反应时间为约 20 小时。将形成的白色粘性液体用 Solvesso 100(S-100)稀释到 15%。

[0103] 实施例 6-3 使用 BPEH 引发剂

[0104] 如下制备苯乙烯在聚(异丁基乙烯基醚)上的接枝共聚物:将 30g 固含量为 35%的聚(异丁基乙烯基醚)溶液、9.5ml 苯乙烯和 0.14ml 过氧-2-乙基己酸叔丁酯(BPEH)装入配有机械搅拌器、回流冷凝器和氮气入口的 250ml 四口烧瓶中。将该烧瓶用氮气吹扫约 0.5 小时,然后在氮气下加热至 90℃。1 小时后该体系变为白色并且在 2 小时内逐滴加入 0.14ml 在 5ml Solvesso 100 中的 BPEH。在 5 小时内逐滴加入另外 15ml Solvesso 100。从加热起总反应时间为约 20 小时。将形成的白色粘性液体用 Solvesso 100(S-100)稀释到 15%。

[0105] 以下实施例均以与实施例 6-1 相似的方式制备,但引发剂、单体和溶剂的量和添

加顺序不同。使用过氧-2-乙基己酸叔丁酯 (BPEH) 作为引发剂。

[0106]

实施 例	油浴 温度 ℃	烧瓶中的 引发剂 BPEH ml	烧瓶中的 单体 ml	漏斗中的 引发剂 BPEH ml	漏斗中的 单体 ml	在具有引发剂的 漏斗中添加的溶 剂(S-100) ml	引发剂后 添加的溶 剂(S-100)	总 时 间 h	原 料 g
6-4	85	0.16	0	0.12**	9.5	0	0	24	30
6-5	85	0.11	0	0.11**	4.75	0	0	24	15
6-6	90	0.14	0	0.14**	4.75	0	0	24	15
6-7	90	0.27	0	0	4.75	0	0	20	15
6-8	90	0.0	0	0.27**	4.75	0	0	24	15
6-9	75	0.17	0	0	4.0	0	0	24	15
6-10	90	0.07	0	0.07**	4.75	0	0	24	15
6-11	90	0.14	9.5	0.14***	0	10	0	24	30
6-12	90	0.14	47.5	0.14****	4.75	20	0	24	30
6-13	90	0.7	47.5	0.7***	0	100	0	24	150
6-14	80-85	0.14	9.5	0.14***	0	5	25	20	30
6-15	75	0.14	9.5	0.14***	0	5	25	20	30
6-16	90	0.14	9.5	0.14***	0	5	0	20	30
6-17	90	0.14	9.5	0.14***	0	5	0	22	30
6-18	90	0.1	9.5	0.18***	0	5	15	22	30

[0107] \*\*是指在达到温度后开始滴加；

[0108] \*\*\*是指加热 1 小时后开始滴加

[0109] \*\*\*\*是指加热 2 小时后开始滴加

[0110] 实施例 7：甲基丙烯酸甲酯 (MMA) 和丙烯酸叔丁酯与烷基乙烯基醚共聚物的接枝共聚物

[0111] 如下合成甲基丙烯酸甲酯 (MMA) 和丙烯酸叔丁酯与烷基乙烯基醚共聚物的接枝共聚物：在氮气气氛下将 78g 干 Solvesso 100 和 1ml  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  在二噁烷中的溶液 (0.032M) 引入配有机械搅拌器、干冰冷凝器、加料漏斗和氮气入口的 250ml 四口 100ml 烧瓶中。将该烧瓶通过冰盐浴冷却到  $-5^\circ\text{C}$ ，然后在 2 小时内逐滴加入 30ml 异丁基乙烯基醚、7g  $\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-(\text{CF}_2)_3-\text{CF}_3$  和 5g  $\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{O}-(\text{CH}_2)_4-\text{O}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{O})_8-\text{CH}_3$  的混合物。两小时后，加入第二增量的 0.2ml 催化剂溶液并且 3 小时后反应温度增加到室温持续另外 3 小时。

[0112] 将 0.34g 过氧化二苯甲酰引入该烧瓶中，然后加热该烧瓶至  $75^\circ\text{C}$ ，在氮气下在 3 小时内逐滴加入 6ml MMA 和 1.5ml 丙烯酸叔丁酯的混合物。聚合继续另外 15 小时。

[0113] 实施例 8-58 均以与实施例 1 相似的方式制备，除了前体的类型和量如下表 1、2 中详述的改变。除非另有说明，将过氧化二苯甲酰（固含量：70%，余量为水）用作上述方法的引发剂。

[0114] 起始聚合物、单体和引发剂说明如下：

[0115] 原料 1-A：聚（异丁基乙烯基醚）(PIBVE)；

[0116] 原料 1-B：聚（甲基乙烯基醚）；

[0117] 原料 1-C：聚（2-乙基己基乙烯基醚）；

[0118] 原料 1-D：聚（异丙基乙烯基醚）；

[0119] 原料 1-E：聚（2-甲基丁基乙烯基醚）；

- [0120] 原料 1-F :聚(环己基乙烯基醚)；
- [0121] 原料 1-G :聚(苯基乙烯基醚)；
- [0122] 原料 1-H :聚(甲基乙烯基醚-共聚-2-乙基己基乙烯基醚)；
- [0123] 原料 1-I :聚(异丁基乙烯基醚-共聚-丙烯酸丁酯)；
- [0124] 原料 1-J :聚(丙烯酸叔丁酯)；
- [0125] 原料 1-K :聚(甲基丙烯酸异丁酯)；
- [0126] 原料 1-L :聚(丙烯酸 2-乙基己基酯)
- [0127] 原料 1-M :聚(丙烯酸叔丁酯-共聚-丙烯酸乙酯)；
- [0128] 原料 1-N :聚(异丁基乙烯基醚)和聚(异丁基乙烯基醚-共聚-丙烯酸丁酯)以 3 : 1 比例的混合物；
- [0129] 单体 2 :甲基丙烯酸甲酯；
- [0130] 单体 3 :丙烯酸叔丁酯；
- [0131] 单体 4 :丙烯酸异丁酯；
- [0132] 单体 5 :苯乙烯；
- [0133] 单体 6 :4-叔丁基苯乙烯；
- [0134] 单体 7 :甲基丙烯酸 2-乙酰乙酰氧乙基酯(式 4)；
- [0135] 单体 8 :丙烯酸 2-(2-乙氧基乙氧基)乙基酯(式 5)；
- [0136] 单体 9 :甲基丙烯酸(甲氧基聚乙二醇)酯(式 6)；
- [0137] 单体 10 :丙烯酸 2-乙基己酯；
- [0138] 引发剂 1 :过氧化二苯甲酰(BPO)；
- [0139] 引发剂 2 :过氧化月桂酰；
- [0140] 引发剂 3 :过氧化二苯甲酰和 N,N-二甲基苯胺(DMA)；
- [0141] 引发剂 4 :氢过氧化枯烯(CHP)(式: $C_6H_5C(CH_3)_2OOH$ )和四亚乙基五胺(TEPA)(式: $HN(CH_2CH_2NHCH_2CH_2NH_2)_2$ )；
- [0142] 引发剂 5 :过氧-2-乙基己酸叔丁酯；
- [0143] 表 1 与作为起始聚合物的聚(异丁基乙烯基醚)(PIBVE)的接枝共聚物
- [0144]

实施 例	单体 类型	单体: PIBVE(wt)	浓度[引发剂]/M	温度 (°C)	外观(20%, 在二甲 苯中)
8	2	1	0.023	70	半透明
9	2	0.84	0.025	75	半透明
10	2	0.42	0.034	75	浑浊
11	2	0.42	BPO: 0.023 DMA: 0.0092*	30	半透明
12	2	0.67	0.025	75	浑浊
13	2	0.5	0.021	75	浑浊
14	2	1.67	0.039	75	浑浊
15	2	1.67	0.019	75	浑浊
16	3	0.26	CHP:0.020 TEPA: 0.016**	40	透明
17	3	0.26	0.022	75	透明
18	3	0.16	0.031	75	透明
19	3	0.64	0.026	75	透明
20	3	0.96	0.023	75	透明
21	3	0.32	0.029	75	透明
22	3	1.58	0.016	75	透明
23	4	0.28	0.029	75	透明
24	4	0.83	0.023	75	透明
25	4	0.55	0.020	75	透明
26	5	1.63	0.018	75	浑浊
27	5	1.63	0.039	75	浑浊
28	5	0.97	0.023	75	透明但是有荧光*
29	5	0.77	0.023	75	透明*

[0145]

30	5	0.63	0.026	75	透明
31	5	0.45	0.022	75	透明
32	5	0.32	0.029	75	透明
33	5	0.16	0.031	75	透明
34	6	0.16	0.031	75	透明
35	6	0.29	0.029	75	透明
36	6	0.65	0.026	75	透明
37	6	0.98	0.025	75	透明但是有荧光
38	7	0.79	0.029	75	半透明
39	8	0.36	0.022	75	半透明
40	9	0.55	0.025	75	半透明
41**	5	0.77	0.023	85	透明*
42	2	0.62	0.030	80	浑浊*
43	5	0.63	引发剂 5/0.025	80	透明*
44***	3	0.26	0.022	85	透明*

[0146] \* 15%，在 Solvesso 100 中；

[0147] \*\*一半引发剂在烧瓶中，另一半和单体一起添加；

[0148] \*\*\*所有引发剂与单体混合并逐滴加入烧瓶中。

[0149] 表 2 与除聚（异丁基乙烯基醚）(PIBVE) 之外的起始聚合物的接枝共聚物

[0150]

实施 例	起始聚 合物	单体 类型	单体: 起始聚 合物(重量)	引发剂 类型	浓度[引发 剂]/M	温度 (°C)	外观(15%，在 Solvesso 100 中)
45	1-C	2	0.55	1	0.022	75	半透明
46	1-D	7	0.84	引发剂 1 引发剂 2	BPO: 0.016 DMA: 0.008	75	半透明
47	1-E	10	0.26	1	0.023	75	透明
48	1-F	3	0.26	2	0.024	75	透明
49	1-G	3	0.67	1	0.039	75	透明
50	1-H	6	0.33	1	0.021	75	半透明
51	1-C	5	0.45	3	BPO: 0.016 DMA: 0.004	30	透明
52	1-J	9	0.8	1	0.022	75	透明
53	1-K	2	0.33	1	0.022	75	浑浊
54	1-L	5	0.42	1	0.023	75	半透明
55	1-M	2	0.35	1	0.022	75	浑浊
56	1-C	8	0.36	4	CHP: 0.012 TEPA: 0.01	40	半透明

[0151]

实施 例	起始聚 合物	单体 类型	单体:起始聚 合物(重量)	引发剂 类型	浓度[引发 剂]/M	温度 (°C)	外观(15%, 在 Solvesso 100 中)
57	1-N	5	0.92	1	0.023	75	浑浊
58	1-N	5	0.52	5	0.030	80	透明

[0152] 性能筛选：

[0153] 取决于所测试的体系，判断标准为施用期间的发泡性、粘合剂相容性和 / 或油漆表面的流平性。

[0154] 流平性主要通过使用无流平剂的配制剂评估并且流平性通过特别仔细观察所谓的“橘皮效应”和“陷穴”从干刮涂膜目测判断。明显的“橘皮效应”和“陷穴”被认为是差的结果，而没有“陷穴”且具有较少光雾的平滑均匀表面被认为是好的结果。

[0155] 粘合剂相容性通过两种方法目测评价。一种是罐内测试，将一定量的相关配制剂放入罐中并以高剪切速率搅拌后通过排列光雾水平判断罐内光雾。另一种方法是通过在聚乙烯透明膜上和 / 或在 LENETA 黑和白卡上进行刮涂测试。通常由消泡剂的不相容性引起的膜光雾和缺陷通过特别仔细观察所谓的“橘皮效应”和“陷穴”而目测评估。明显的“橘皮效应”和“陷穴”被认为是差的结果，而没有“陷穴”且具有尽可能少的光雾的平滑均匀表面被认为是好的结果。通过 Sheen Tri-Glossmaster 260 干燥该卡之后测量膜的光泽度。

[0156] 消泡性通过两种方法评价。一种是罐内消泡测试，其通过在高剪切速率下搅拌后记录大气泡和小气泡随时间的高度而判断。形成的气泡较少和所留气泡的高度较低被认为是好的结果。另一种是倾倒测试，其通过将搅拌的调漆体系倾倒至透明 PE 膜上进行，并且通过留在固化后的膜上的气泡数量和类型判断消泡效率。

[0157] 具有不同固含量和树脂的不同配制剂用于不同种类的测试。配制剂中消泡剂的量为 0.1-0.7%。表 3 显示用于以下配制剂中的一些缩写。表 4 描述了原料的基本信息。

[0158] 表 3

	名称	缩写
[0159]	乙酸丁酯	BA
[0160]	甲基丙二醇乙酸酯	PMA
	二月桂酸二丁基锡	DBTL

[0161] 表 4 配制剂中原料的基本信息

[0162]

名称	基本信息
<b>Setal 84 xx-70</b>	来自 AkzoNobel 的短油醇酸树脂
<b>3106-x-70</b>	来自 Eternal Chemical 的短油醇酸树脂
<b>3104-x-70</b>	来自 Eternal Chemical 的醇酸树脂
<b>3755-80</b>	来自 Eternal Chemical 的合成脂肪酸树脂
<b>7360</b>	来自 Deuchem 的丙烯酸树脂
<b>Ciba®EFKA®3033</b>	改性聚硅氧烷溶液滑润剂和流平剂
<b>对比聚合物 1</b>	聚异丁基乙烯基醚, $M_n=3 \times 10^4 \text{g/mol}$
<b>BYK 052</b>	来自 BYK Chemie GmbH 的无硅消泡剂
<b>L-75</b>	固化剂, 拜尔
<b>AC300</b>	来自 Kyoisha Chemical Co. Ltd 的无硅消泡剂

[0163] 表 5 中显示的配制剂 1 用于罐内测试、倾倒测试和刮涂测试。与固化剂、L-75 一起的总固含量为约 48%。

[0164] 表 5 具有醇酸树脂和流平剂的透明涂料配制剂

序号	材料	(g)	%
<b>1</b>	<b>Setal 84 xx-70</b>	<b>8.52</b>	<b>56.2</b>
<b>2</b>	<b>混合稀释剂*</b>	<b>6.52</b>	<b>43.0</b>
<b>3</b>	<b>Ciba®EFKA®3033</b>	<b>0.06</b>	<b>0.4</b>
<b>4</b>	<b>消泡剂试样</b>	<b>0.06</b>	<b>0.4</b>
<b>总计</b>		<b>15.16</b>	<b>100.0%</b>

[0165] \*混合稀释剂:二甲苯:乙酸丁酯=2:1(重量)

[0166] 根据配制剂制作调漆体系。将 40g 调漆放入瓶中并在 4000rpm 下搅拌 2 分钟用于罐内测试。将调漆与 L75 以 3:1 比例混合并通过 DISPERMAT 在 4000rpm 下分散 1 分钟后立即进行倾倒测试和刮涂测试。

[0167] 配制剂 2 是无流平剂的醇酸树脂配制剂,其可以调节在不同固含量下用于倾倒测试和刮涂测试。具有不同固含量的配制剂会导致不同的粘度。一般由较高固含量引起的较高粘度会增加消泡的难度。

[0168] 表 6 具有醇酸树脂并且无流平剂的透明涂料配制剂

名称	材料	%
<b>1</b>	<b>3106-x-70</b>	<b>79.3</b>
<b>2</b>	<b>混合稀释剂*</b>	<b>20.3</b>
<b>3</b>	<b>T12(DBTL 12%)</b>	<b>0.2</b>
<b>4</b>	<b>消泡剂试样</b>	<b>0.2</b>

[0169] \*稀释剂:BA:PMA=9:1

[0170] 用法 1:

[0171] 调漆体系根据以上配制剂制作并且通过 DISPERMAT 在 2000rpm 下分散 2 分钟。至

少 18 小时后,将调漆体系与 L75 和稀释剂 (乙酸丁酯 : PMA = 9 : 1) 以 3 : 1 : 2 的比例在 1000rpm 下混合 1 分钟。之后,在聚乙烯透明膜和 LENETA 黑 / 白卡上进行刮涂一次 / 两次。对于 LENETA 黑 / 白卡,刮涂通过具有 75um 螺旋筋的自动施涂器进行并评价膜缺陷和光泽度。通过具有 100um 螺旋筋的自动施涂器在透明聚乙烯薄膜上进行刮涂。在烘箱 (60° ) 中加热该膜 1 小时后,通过具有 50um 螺旋筋的自动施涂器在该透明聚乙烯薄膜上进行另一次刮涂。干燥之后,评价膜光雾和缺陷以判断试样的相容性和流平性。涂料的总固含量为约 40%。

[0175] 用法 2 :

[0176] 调漆体系根据配制剂制作并且通过 DISPERMAT 在 2000rpm 下分散 2 分钟。至少 18 小时后,将调漆体系与 L75 和稀释剂以 9 : 3 : 1 的比例混合并通过 DISPERMAT 在 2000rpm 下分散 1 分钟。然后该混合物用于在透明聚乙烯膜上的倾倒测试。留在干膜上的气泡数量和类型及膜的透明度会给出消泡性能和相容性的信息。该涂料的总固含量为约 56%。

[0177] 用法 3 :

[0178] 调漆体系根据配制剂制作并且通过 DISPERMAT 在 2000rpm 下分散 2 分钟。至少 18 小时后,将调漆体系与 L75 以 3 : 1 的比例混合并通过 DISPERMAT 在 2000rpm 下分散 1 分钟。然后该混合物用于在透明聚乙烯膜上的倾倒测试。留在干膜上的气泡和膜的透明度会给出消泡性能和相容性的信息。该配制剂的总固含量为约 60%。

[0179] 配制剂 3 :具有合成脂肪酸树酯的透明涂料配制剂

[0180] 表 7

序号	材料	%
1	3755-80	79.3
序号	材料	%
2	混合稀释剂*	20.4
3	T12(DBTL 12%)	0.1
4	消泡剂试样	0.2
<b>总计</b>		<b>100</b>

[0183] \*混合稀释剂 :BuOAc : PMA = 9 : 1

[0184] 调漆体系根据以上配制剂制作并且通过 DISPERMAT 在 2000rpm 下分散 2 分钟。至少 18 小时后,将调漆体系与 L75 和稀释剂 (乙酸丁酯 : PMA = 9 : 1) 以 3 : 1 : 2 的比例在 1000rpm 下混合 1 分钟。之后,通过具有 100um 螺旋筋的自动施涂器在透明聚乙烯膜上进行刮涂。在烘箱中 (60° ) 加热该膜 1 小时后,通过具有 50um 螺旋筋的自动施涂器在透明聚乙烯膜上进行另一次刮涂。干燥之后,评价膜光雾和缺陷以判断试样的相容性和流平性。

[0185] 对于倾倒测试,将调漆体系通过 DISPERMAT 在 1000rpm 下分散 1 分钟,然后将该混合物立即用于在透明聚乙烯膜上的倾倒测试。留在干膜上的气泡量和类型及膜的透明度会给出消泡性能和相容性的信息。配制剂 4 :具有丙烯酸树脂的透明涂料配制剂

[0186] 表 8

序号	材料	%
<b>1</b>	<b>7360</b>	<b>79.3</b>
<b>2</b>	<b>混合稀释剂*</b>	<b>20.5</b>
<b>3</b>	<b>消泡剂试样</b>	<b>0.2</b>
<b>总计</b>		<b>100</b>

[0188] \*混合稀释剂 :BuOAc : PMA = 9 : 1

[0189] 用法 1 :

[0190] 调漆体系根据以上配制剂制作并且通过 DISPERMAT 在 2000rpm 下分散 2 分钟。至少 18 小时后,将调漆体系与 L75 和稀释剂 (乙酸丁酯 : PMA = 9 : 1) 以 3 : 1 : 2 的比例在 1000rpm 下混合 1 分钟。之后通过具有 100um 螺旋筋的自动施涂器在透明聚乙烯膜上进行刮涂。在烘箱中 (60℃) 加热该膜 1 小时后,通过具有 50um 螺旋筋的自动施涂器在透明聚乙烯膜上进行另一次刮涂。干燥之后,评价膜光雾和缺陷以判断试样的相容性和流平性。

[0191] 对于倾倒测试,将调漆体系通过 DISPERMAT 在 1000rpm 下分散 1 分钟。然后将该混合物立即用于在透明聚乙烯膜上的倾倒测试。留在干膜上的气泡量和类型及膜的透明度会给出消泡性能和相容性的信息。配制剂 5 :具有醇酸树脂的底漆配制剂

[0192] 表 9

序号	材料	%
<b>1</b>	<b>3104-x-70</b>	<b>65.5</b>
<b>2</b>	<b>E-4010</b>	<b>0.2</b>
<b>3</b>	<b>F-881-B 膨润土</b>	<b>0.4</b>
<b>4</b>	<b>硬脂酸锌</b>	<b>3</b>
<b>5</b>	<b>滑石粉(1250 目)</b>	<b>1</b>
<b>6</b>	<b>T12</b>	<b>0.2</b>
<b>7</b>	<b>混合稀释剂*</b>	<b>29.5</b>
<b>8</b>	<b>消泡剂试样</b>	<b>0.2</b>
<b>总计</b>		<b>100</b>

[0194] \*混合稀释剂 :BuOAc : PMA = 9 : 1

[0195] 底漆调漆体系根据配制剂制作。对于倾倒测试,在至少 18 小时后,将该调漆体系与 L75 以 4 : 1 的比例混合并且通过 DISPERMAT 在 1000rpm 下分散 1 分钟。然后该混合物用于在透明聚乙烯膜上的倾倒测试。留在干膜上的气泡量和类型会给出消泡性能的信息。

[0196] 对于刮涂测试,将调漆体系与 L75 和稀释剂 (BA : PMA = 9 : 1) 以 4 : 1 : 3 的比例混合并且通过 DISPERMAT 在 1000rpm 下分散 1 分钟。之后,通过具有 100um 螺旋筋的自动施涂器在透明聚乙烯膜上进行刮涂。在烘箱中 (60℃) 加热该膜 1 小时后,通过具有 50um 螺旋筋的自动施涂器在透明聚乙烯膜上进行另一次刮涂。干燥之后,评价膜缺陷和流平性能以判断试样的相容性和流平性。

[0197] 筛选测试：

[0198] 基本上,表 3-4 中实施例 1-58 的性能根据配制剂 1-5 测试。据观察,对于大多数试样,它们的相容性在某种程度上改进了,同时仍然保持高的消泡效率。一般而言,将一些主要实施例作为代表性消泡剂,并将部分测试结果总结在下表中。

[0199] 结果：

[0200] 表 10 显示使用配制剂 2 和用法 1 的黑 / 白卡上的膜的光泽度结果。此处显示的试样 ( 实施例 1、9、10、17、31 ) 具有 20% 的固含量。与基准相比,这些试样明显显示出较高的光泽度。

[0201] 表 10 :膜的光泽度

[0202]

	对比聚合物 1	实施例 31	实施例 17	实施例 9	实施例 1	实施例 10
20°黑	53	68.5	67.3	68.6	66.4	68.9
20°白	76.2	79.9	83.5	82.3	81.9	82.9
60°黑	86.5	94.1	94.1	94.1	93.7	94.1
60°白	92.7	97.2	98.1	98.1	97.9	97.5

[0203] 一些主要试样的筛选结果显示在表 11、12、13 和 14 中。表 11 中的结果使用配制剂 2 及用法 1 和 2,表 12、13 和 14 中的结果分别使用配制剂 3、4 和 5。实施例 2、4、5、13、17 和 29、50 的试样具有 15% 的固含量。

[0204] 表 11 :具有短油醇酸树脂配制剂的透明涂料的筛选结果

[0205]

	对比聚 合物 1	实施 例 2	实施 例 4	实施 例 5	实施 例 13	实施 例 17	实施 例 29	实施 例 50	BYK- 052	AC 300
消泡效率(来自 倾倒测试)	2	2	4	3	2	3	3	2	1	4
罐内透明度	5	1	1	1	2	2	1	1	4	3
膜上光雾	4	2	1	2	2	2	1	1		3
流平性	4	2	1	1	2	2	2	2	4	2
表面质量(陷穴)	5	1	1	1	3	2	2	2	5	2
光泽度	4	2	1	1	2	2	2	1	2	2

[0206] 1 非常好,5 差 ;罐内透明度 :1- 无光雾 ;2- 一点光雾 ;3 和 4- 光雾 ;5- 不透明

[0207] 表 12 :具有脂肪酸树脂配制剂的透明涂料的筛选结果

[0208]

	对比聚 合物 1	实施 例 2	实施 例 4	实施 例 5	实施 例 13	实施 例 17	实施 例 29	实施 例 50	BYK- 052	AC3 00
消泡效率(来自 倾倒测试)	4	2	3	2	2	2	2	2	4	2
罐内透明度	5	2	1	2	4	3	2	1	5	3

[0209]

膜上光雾	4	2	1	2	2	2	2	1	4	2
表面质量(陷穴)	4	2	1	2	2	2	2	2	4	2

[0210] 1 非常好,5 差;罐内透明度:1-无光雾;2-一点光雾;3和4-光雾;5-不透明

[0211] 表 13:具有丙烯酸树脂配制剂的透明涂料的筛选结果

[0212]

	对比聚 合物1	实施 例2	实施 例4	实施 例5	实施 例13	实施 例17	实施 例29	实施 例50	BYK- 052	AC3 00
消泡效率(来自 倾倒测试)	1	3	4	2	3	3	2	2	1	2
罐内透明度	5	3	4	2	3	3	2	1	4	3
膜上光雾	2	1	1	2	1	1	1	1	2	2
表面质量(陷穴)	4	3	1	2	3	2	3	1	4	2

[0213] 1 非常好,5 差;罐内透明度:1-无光雾;2-一点光雾;3和4-光雾;5-不透明

[0214] 表 14:具有醇酸树脂配制剂的底漆体系的筛选结果

[0215]

	对比聚 合物1	实施 例2	实施 例4	实施 例5	实施 例13	实施 例17	实施 例29	实施 例50	BYK- 052	AC3 00
消泡效率(来自 倾倒测试)	1	3	4	5	3	3	3	3	2	3
表面质量(陷穴)	3	2	1	1	1	1	4	1	3	5
流平性	好	好	好	最好	好	好	好	好	好	一般

[0216] 很明显,一些透明涂料和底漆体系的试样的优异性能证明本发明的想法和试样具有其优点。