



[12] 发明专利申请公开说明书

[21]申请号 93114360.8

[51]Int.Cl⁵

C09D167/00

[43]公开日 1994 年 6 月 1 日

[22]申请日 93.11.4

[30]优先权

[32]92.11.4 [33]US[31]971,365

[71]申请人 罗姆和哈斯公司

地址 美国宾夕法尼亚

[72]发明人 A·C·拉沃伊 P·R·斯普里

J·C·陈 A·W·格罗斯

C·J·常 D·P·罗拉

[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 董嘉扬

C09D 7/14

说明书页数:

附图页数:

[54]发明名称 含有复合聚合物颗粒的涂料组合物

[57]摘要

本发明涉及一种非水性涂料组合物和一种缩短非水性涂料组合物的干燥时间的方法。该方法为加入含有较软的不溶性第一段聚合物和坚硬的第二段聚合物的复合聚合物颗粒。

权 利 要 求 书

1. 一种非水性涂料组合物,它含有:

(a)一种成膜树脂;

(b)一种作为成膜树脂溶剂的挥发性有机液体;

(c)至少一种复合聚合物颗粒,

其中所述的复合聚合物颗粒与所述的成膜树脂固体的重量比为约 10 : 90 至约 40 : 60;

其中按所述的复合聚合物颗粒的总重量计,所述的复合聚合物颗粒由约 50 至约 90% 第一段聚合物和约 10 至约 50% 第二段聚合物组成;

其中所述的第一段聚合物由至少一种烯属不饱和单体形成,它不溶于所述的成膜树脂和所述的挥发性有机液体中,其玻璃化转变温度低于所述的第二段聚合物的玻璃化转变温度;以及

其中所述的第二段聚合物由至少一种烯属不饱和单体形成,其玻璃化转化温度高于约 40℃。

2. 根据权利要求 1 的非水性涂料组合物,其中所述的第一段聚合物的玻璃化转变温度低于约 0℃。

3. 根据权利要求 1 的非水性涂料组合物,其中所述的第二段聚合物含羟基官能度。

4. 根据权利要求 1 的非水性涂料组合物,其中所述的成膜树脂选自醇酸树脂、聚酯树脂、聚氨酯树脂、环氧树脂、三聚氰胺树脂、脲醛树脂、异氰酸酯树脂和丙烯酸溶液树脂。

5. 根据权利要求 1 的非水性涂料组合物,其中所述的成膜树脂是醇酸树脂。

6. 根据权利要求 1 的非水性涂料组合物,其中所述的作为成膜树脂溶剂的挥发性有机液体选自芳烃、脂肪烃、酯、酮和醇。

7. 根据权利要求 1 的非水性涂料组合物,其中所述的复合聚合物颗粒与所述的成膜树脂固体的重量比为约 20 : 80 至约 35 : 65。

8. 根据权利要求 1 的非水性涂料组合物,其中按所述的复合聚合物颗粒的总重量计,所述的复合聚合物颗粒由约 65 至约 85% 所述的第一段聚合物和约 15 至约 35% 所述的第二段聚合物组成。

9. 根据权利要求 1 的非水性涂料组合物,其中所述的复合聚合物颗粒以干粉态被分离出来。

10. 根据权利要求 9 的非水性涂料组合物,其中所述的复合聚合物颗粒用选自冷冻干燥、凝集和后续干燥的方法分离,优选的是喷雾干燥法、冷冻干燥法、盘式干燥法和转鼓干燥法。

11. 根据权利要求 9 的非水性涂料组合物,其中所述的复合聚合物颗粒用喷雾干燥法分离。

12. 一种改进非水性涂料组合物干燥时间的方法,所述组合物含有成膜树脂和作为成膜树脂溶剂的挥发性有机物液体,改进包括:

将复合聚合物颗粒加到涂料组合物中,

其中所述的复合聚合物颗粒与所述的成膜树脂固体的重量比为约 10 : 90 至约 40 : 60;

其中按所述的复合聚合物颗粒的总重量计,所述的复合聚合物颗粒由约 50 至约 90% 第一段聚合物和约 10 至约 50% 第二段聚合物组成;

其中所述的第一段聚合物由至少一种烯属不饱和单体形成,它不溶于所述的成膜树脂和所述的挥发性有机物液体,其玻璃化转变温度低于所述的第二段聚合物的玻璃化转变温度;以及

其中所述的第二段聚合物由至少一种烯属不饱和单体形成,其玻璃化转变温度低于约 40℃。

13. 根据权利要求 12 的方法,其中所述的第一段聚合物的玻璃化转变温度低于约 0℃。

14. 根据权利要求 12 的方法,其中所述的第二段聚合物含羟基官能度。

15. 根据权利要求 12 的方法,其中所述的复合聚合物颗粒与所述的成膜树脂固体的重量比为约 20 : 80 到约 35 : 65。

16. 根据权利要求 12 的方法,其中按所述的复合聚合物颗粒

的总重量计,所述的复合聚合物颗粒由约 65 至约 85%所述的第一段聚合物和约 15 至约 35%所述的第二段聚合物组成。

17. 根据权利要求 12 的方法,其中所述的复合聚合物颗粒以干粉态被分离出来。

18. 根据权利要求 17 的方法,其中所述的复合聚合物颗粒用选自冷冻干燥凝集和后续干燥法、喷雾干燥法、盘式干燥法和转鼓干燥法分离出来。

19. 根据权利要求 17 的方法,其中所述的复合聚合物颗粒用喷雾干燥法分离。

20. 由根据权利要求 1 的非水性涂料组合物形成的涂层。

说 明 书

含有复合聚合物颗粒的涂料组合物

本发明涉及一种非水性涂料组合物以及一种在不影响其适用期和最后干燥涂层的脆化性及变色的情况下,缩短非水性涂料组合物的干燥时间的方法,该法是将有高玻璃化转变温度的第二段聚合物和玻璃化转变温度低于第二段聚合物的不溶性第一段聚合物的复合聚合物颗粒加到非水性涂料组合物中。

出于安全、健康和环保等方面的原因,树脂制造商和涂料调配商都正在降低其产品的挥发性有机物含量(VOC)。降低VOC的一条途径是降低或省去用于把涂料组合物调稀到使用粘度的溶剂。为了做到这一点,必须降低用于涂料组合物的成膜聚合物粘合剂的分子量,以抵消当溶剂含量降低时伴随的粘度增加。含有较低分子量的粘合剂的涂料组合物只需要较少的溶剂将它调稀到适合涂覆的粘度,因此可在较高的固含量和较低的VOC下调配。

涂料组合物及其组分粘合剂,一般其固含量为约40至约100%(重量),被标记为“高固含量”。在涂料涂覆到基质后,为了提高聚合物涂层的分子量以及产生坚硬耐用的保护涂层,通常要使在这样的高固含量涂料中的低分子量聚合物进行交联反应。

这些非水性涂料的例子包括(但不限于)醇酸树脂、聚酯树脂、异

氰酸酯树脂、聚氨酯树脂、环氧树脂、三聚氰胺树脂、脲醛树脂等。

例如,在相同的常规醇酸树脂涂覆粘度下,为了达到更高的固含量和更低的 VOC,醇酸树脂的制造商通常要把醇酸树脂的分子量降低。因此,在它们变干和不粘以前,高固含量的醇酸树脂必须进行比常规醇酸树脂更多的氧化交联。

高固含量的涂料组合物需要较长的干燥时间是一个主要的缺点。各种旨在缩短高固含量涂料的干燥时间的改性剂在商业上可买到。大多数现有的改性剂都有高的玻璃化转化温度(T_g)、低分子量溶液聚合物,用来代替涂料中一部分成膜聚合物。在一定 VOC 下,改性剂的高 T_g 可缩短涂料的干燥时间,而其低分子量又不改变涂料组合物的粘度。但是,用这些高 T_g 、低分子量改性剂进行的改性通常会使最终的涂层的机械性质降低(例如耐冲击性和柔软性降低),以及使最终涂层的耐有机溶剂性降低。

缩短干燥时间的另一方法是将高含量金属盐干燥剂加到涂料组合物中,例如环烷酸和辛酸的钴盐、镁盐和锰盐。但是,较高含量的这类盐会使涂层短期内变质和变色。

因此,需要有满足以下要求的缩短涂料干燥时间的改性剂:

- (1)不增加液体涂料组合物的粘度;
- (2)不降低液体涂料组合物的适用期;
- (3)不使最终干涂层的性质变差;
- (4)使加入颜料引起涂层柔软性的损失最小;

(5)不使最终干涂层变色。

已经使用各种聚合物添加剂来改变涂料组合物的流变性和使用性。但是,这类添加剂中许多都不能解决高固含量系统遇到的这些特殊问题。例如,英国专利 1242054 涉及含有成膜聚合物和分散的橡胶状颗粒的液体涂料组合物,加入这些颗粒以改善干涂层的性质。该组合物形成干涂料组合物,其中橡胶状颗粒仍呈分散状态并粘附在成膜聚合物上。这些橡胶状颗粒的 T_g 低于 0°C 。

美国专利 4180489('489)、4220679('679)和 4268547('547)都涉及保护性涂料组合物和装饰性涂料组合物喷涂到各种表面上,特别是汽车车身上。这些专利公开了一种含有成膜聚合物的涂料组合物一种成膜聚合物的溶剂;不溶于该组合物的分散的聚合物微粒;还可有颜料颗粒。优选的是,该聚合物微粒由各种单体在不溶解生成的聚合物的有机溶剂中和在颗粒的空间稳定剂存在下进行分散聚合来制备。它还公开了该微粒伴随溶于溶剂并与树脂相容的次要聚合物而产生。这一结合通过跟踪研究最初的微粒与另一单体在有机溶剂中和在最初的稳定剂存在下的聚合来获得。美国专利 4268547 提出一种使用上述涂料组合物产生喷涂表面涂层的方法。该涂料组合物中,成膜聚合物是聚酯树脂。该专利指出,微料的存在改进了树脂的喷涂性质。美国专利 4180489 研究上述的涂料组合物,其中颜料是金属屑片。该专利公开了加入微料可更好控制颜料的取向。美国专利 4220679 提出一种生产多层涂层的方法,在该法中,微粒用于颜料

打底涂层的组合物。

美国专利 4336177 涉及复合交联聚合物颗粒非水性介质中的稳定分散液的生产。该分散液适用于改善涂料组合物流变性质和最终涂层的物理性质。形成非水性分散液的第一步是一种或多种乙烯属不饱和单体(其中含至少一种交联单体)在含水介质(水加单体溶剂)中,在空间稳定剂存在下聚合。第二步是使不含任何交联单体的补充乙烯属不饱和单体聚合,生成不交联的外层聚合物。最后,将聚合物颗粒从生成的分散液转移到作为不交联的聚合物溶剂的非水性液体中。

美国专利 4863990 公开了成膜溶液聚合物和微凝胶粒的组合物,其中微凝胶粒化学接枝到成膜的聚合物上,它由原位法生产。

英国专利 2170810 涉及含有作为成膜组分的可自氧化的物质和 1—25%(重量) T_g 低于 10°C 的颗粒聚合物的涂料组合物。加入这些颗粒可改善该涂料组合物的耐老化性。

美国专利 4414357 涉及一种生产含有丙烯酸微凝胶的聚酯树脂或醇酸树脂组合物方法,该组合物适用于高固含量涂料系统,得到高耐熔垂性涂料。微凝胶为一定程度交联的,在有机溶剂中不溶且分散在其中的聚合物微粒的稳定分散液。该树脂组合物由下列步骤制备。用含水乳液聚合法生产丙烯酸微凝胶;用凝集和共沸蒸馏中任一种方法或同时用两种方法分离微凝胶;然后把该微凝胶加到聚酯树脂或醇酸树脂中,其含量为总树脂固体重量的 5—15%。

美国专利 5102925 涉及一种含以下组分的空气干燥涂料组合物: (a) 先用含有至少一种交联单体的乙烯属不饱和单体的乳液聚合法生产的交联聚合物微粒; (b) 一种选自空气干燥的醇酸树脂、丙烯酸聚合物和丙烯酸改性的醇酸树脂的成膜树脂和 (c) 一种挥发性有机溶剂。该涂料能以高固含量调配, 同时保持低的粘度。

研制用于高固含量系统的改性剂的各种努力集中在用两段法生产的颗粒上。

美国专利 4833208 研究适用于高固含量涂料组合物的复合丙烯酸树脂颗粒, 它由交联聚合物芯的颗粒构成, 线性聚合物链以高接枝率化学键联到该芯上。为了达到高接枝率, 该芯包括至少一种在其分子中有一个或多个可自由基聚合的单取代或 1,1-取代的乙烯属不饱和键和一个或多个可自由基聚合的 1,2-二 1,1,2-三或 1,1,2,2-四取代的乙烯属不饱和键的单体。聚合后, 后一类不饱和键仍留在颗粒表面。

美国专利 4849480 涉及用作高固含量的涂料组合物的流变控制添加剂的交联聚合物微粒。这些微粒含有由苯乙烯或丙烯酸烷基酯或甲基丙烯酸烷基酯单体、二(甲基)丙烯酸亚烷基二醇酯或甲基丙烯酸酯和(甲基)丙烯酸丙烯基酯的交联单体的乳液聚合制备的交联芯。乳液聚合后, 生成芯颗粒的非水性分散液, 并通过在苯乙烯或(甲基)丙烯酸烷基酯单体和含羟基的单体的分散液中聚合的方法, 使侧链接枝到微粒上。

所有以前这些用于涂料组合物的聚合物颗粒都不能满足作为高固含量涂料的良好的干燥时间改进剂的要求。

本发明涉及一种非水性涂料组合物和一种缩短非水性涂料组合物的干燥时间的方法，该方法为在不影响液体涂料组合物的粘度和适用期和不使包括颜色、柔软性、耐冲击性、耐汽油性、耐盐喷腐蚀性和耐湿性在内的最终干涂层的性质变差的情况下，加入含有硬的第二段聚合物和较软的不溶性第一段聚合物的复合聚合物颗粒。

这一方法能使树脂制造商和涂料调配商在不增加涂料的干燥时间和不影响液体涂料组合物的粘度和适用期以及不使包括颜色、柔软性、耐冲击性、耐汽油性、耐盐喷腐蚀性和耐湿性在内的最终干燥涂料层的性质变差的情况下降低其产品的挥发性有机物含量(VOC)。

适用于本发明的方法的涂料组合物含有成膜树脂、作为成膜树脂溶剂的挥发性有机物液体和复合聚合物颗粒。

成膜树脂

用于 适用于本发明方法的涂料组合物的成膜树脂可选自下列树脂中的一种或多种：

- (1)醇酸树脂；
- (2)聚酯树脂；
- (3)聚氨酯树脂；
- (4)环氧树脂；

(5)三聚氰胺树脂；

(6)脲醛树脂；

(7)丙烯酸溶液树脂；

(8)异氰酸酯树脂；

醇酸树脂

成膜的醇酸树脂可为本领域大家熟悉的用于表面涂料组合物的任何一种油改性的醇酸树脂，它主要是多元醇、多元酸的反应产物和合成或天然油。该醇酸树脂可为少油的、中油的或多油的醇酸树脂。醇酸树脂可用丙烯酸树脂改性。

聚酯树脂

适合的成膜聚酯树脂可为多元醇和二元酸的任何一种反应产物，例如美国专利 4414357 中 3—4 行公开的产物，在此这些公开内容并入本发明作为参考。

聚氨酯树脂

适合的成膜聚氨酯树脂可为聚异氰酸酯和含羟基的物质（例如由环氧丙烷和三氯环氧丁烷衍生的多元醇）缩合反应生产的任何一种热塑性的或热固性的聚合物树脂。适合的聚氨酯树脂包括 G. P. A. Turner 在“*Introduction to Paint Chemistry and Principles of Paint Technology*”第 198—212 页（London: Chapman and Hall, 1988）中描述的那些聚氨酯树脂。其内容在这里并入本发明作为参考。聚氨酯树脂可用丙烯酸树脂改性。

环氧树脂

适合的成膜环氧树脂可为 3-氯-1,2-环氧丙烷和二羟基化合物(如双酚-A 和二元醇)制备的任何一种聚合物。适合的环氧树脂还包括环氧可溶酚醛树脂、环脂烃类环氧树脂、丙烯酸环氧化物树脂以及在 G. P. A. Turner 的“*Introduction to Paint Chemistry and Principles of Paint Technology*” (London: Chapman and Hall, 1988) 第 183—197 中描述的那些环氧化树脂,其内容在这里并入本发明作为参考。这里描述的“环氧树脂”包括双封环氧系统,例如连接聚胺树脂的环氧树脂。

其他适合的成膜环氧树脂包括由过乙酸氧化聚烯烃得到的环氧树脂和用丙烯酸树脂改性的环氧树脂。

三聚氰胺树脂

适合的成膜三聚氰胺树脂可为三聚氰胺和甲醛的反应产物制备的任 何 一 种 聚 合 物。适合的三聚氰胺树脂还包括 G. P. A. Turner 在“*Introduction to Paint Chemistry and Principles of Paint Technology*” (London: Chapman and Hall, 1988) 第 175—176 页中描述的,其内容在这里并入本发明作为参考。

脲醛树脂

适合的成膜脲醛树脂可为脲和甲醛的反应产物制备的任 何 一 种 聚 合 物。适合的脲醛树脂还包括 G. P. A. Turner 在“*Introduction to Paint Chemistry and Principles of Paint Technology*” (London:

Chapman and Hall, 1988) 第 172—175 页中描述的, 其内容在这里并入本发明作为参考。

丙烯酸溶液树脂。

适合的成膜丙烯酸溶液树脂包括用本领域大家熟悉的技术, 用溶液聚合法制备的那些热固化性的、室温固化性的或热塑性的丙烯酸树脂。

异氰酸酯树脂

适合的成膜异氰酸酯树脂包括在聚氨酯涂料配方中与多元醇一起使用的异氰酸酯树脂, 例如二异氰酸六亚甲基酯、二异氰酸异佛尔酮酯、二异氰酸异佛尔酮酯的异氰脲酸酯等。

挥发性有机物液体

该组合物的挥发性有机物液体可为常规用作涂料组合物中聚合物溶剂的液体或液体混合物中的任何一种, 包括芳烃类(如甲苯和二甲苯)和主要含芳烃的不同沸程的石油馏分; 脂肪族烃类(如溶剂油); 酯类(如乙酸丁酯、二乙酸乙二醇酯和乙酸 2—乙氧乙基酯); 酮类(如丙酮和甲基异丁基酮)和醇类(如丁醇)。选作稀释剂的实际液体或液体混合物与成膜树脂的性质有关, 它根据本领域大家熟悉的基本原理来选择, 以便使该树脂溶于该挥发性有机溶剂。例如, 憎水性大的多油醇酸树脂一般用弱溶剂, 如像溶剂油那样的脂肪族溶剂。极性更高的中等油的和少油的醇酸树脂一般有强溶剂, 如芳烃类、酯类、酮类、醇类等。

复合聚合物颗粒。

适用于本发明方法的复合聚合物颗粒必要满足以下要求：

(1)颗粒必须在涂料组合物中可分散,而且在一定的固含量下不会引起涂料溶液的粘度有不能接受的增加;在溶剂蒸发后,颗粒必须仍很好地分散在聚合物基质中。

(2)在最终的涂层中颗粒使脆化,即柔软性损失最小。

复合聚合物颗粒最好以干粉的形式加到涂料溶液中,以避免加入为随后达到高固含量必须除去的液体载体。

适用于本发明方法的复合聚合物颗粒由至少两个相容的聚合物段组成。这些相容的聚合物段可以如下形态结构存在,例如芯/壳形、壳层不完全包封芯的芯/壳形、有各种芯的芯/壳形、相互贯穿网络颗粒等。在所有这些情况下,颗粒的大部分表面被至少一种外段占有,而颗粒的内部被至少一种内段占有。

两种聚合物组合物的相容性可用本领域熟悉的各种方法测定。例如,用染色技术突出各段外形之间差别的扫描电子显微镜技术是一种这样的技术。

本发明的复合聚合物颗粒将被描述为含有“第一段”和“第二段”。这里所用的“第二段”并不意味排除这一可能性:在形成的第一段共聚物上和第一段与第二段共聚物前之间可插入一种或多种聚合物。使用术语“第一”和“第二”并不指各段聚合的顺序。

由第一段聚合物形成的复合聚合物颗粒的数量为复合聚合物

颗粒重量的约 50 至约 90%，而由第二段聚合物形成的复合聚合物颗粒的数量为复合聚合物颗粒重量的约 10 至约 50%。优选的是，第一段聚合物的数量为复合聚合物颗粒重量的约 65 至约 85%，而第二段聚合物的数量为复合聚合物颗粒重量的约 15 至约 35%。

该复合聚合物颗粒可用本领域大家熟悉的常规乳液聚合技术来制备，例如在美国专利 4325856、4654397 和 4814373 中的顺序乳液聚合法，这些专利在这里并入本发明作为参考。

适用于本发明的复合聚合物颗粒的制备和/或其随后应用的，以及可在聚合过程中或以后加到聚合反应中的辅助料可包括辅助表面活性剂；消泡剂(如 *surfynol104E* 和 *Nopco NXZ*)，按单体混合物的总重计用量为约 0.001 至约 0.1%；匀涂剂(如 *Sag^R Silicone Autifoam 47*)，按单体混合物的总重计用量为约 0.001 至约 0.01%；抗氧化剂；引起进一步反应的氧化—还原偶合剂(如叔丁基氢过氧化物和甲醛合次硫酸氢钠)；稳乳剂和保护胶体(如聚丙烯酸聚合物、羟乙基纤维素、甲基纤维素和聚乙烯醇)；防腐剂(如 *Kathon^R LX* 和 *Proxel^R CRL*)，其用量为 5—250ppm 等。

复合聚合物颗粒的粒度一般为约 100 至约 550 纳米(*nm*)，优选的是约 250 至约 500nm。直径小于约 100nm 的复合聚合物颗粒难以分散在涂料组合物中，生成有不能接受的高粘度和过多硬渣的涂料组合物。当直径大于约 550nm 时，该复合聚合物颗粒使透明膜的光泽变差，并使最终的干涂层模糊。

第一段聚合物

第一段聚合物必须满足以下要求：

- (1) 在成膜树脂和挥发性有机溶剂中不可溶并耐溶胀；
- (2) 使最终的涂层中的脆化减至最小；
- (3) 不影响涂料组合物中复合聚合物颗粒的分散性。

第一段聚合物在涂料组合物中的不溶性和耐溶胀性可通过几种方法达到。一种方法是选择第一段聚合物的组成以致聚合物固有地不溶于涂料组合物。第二种优选的得到耐溶性的方法是将交联引入第一段聚合物。当通过使用交联生成耐溶剂的第一段聚合物时，聚合物的组成可是这样的，以致于如果该聚合物不交联，它会溶于涂料组合物中。例如，聚丙烯酸丁酯，它通常会溶于醇酸树脂—溶剂溶液中，通过引入交联可使它不溶。

可通过把多官能单体加到聚合物中使第一段聚合物交联。用于第一段聚合物的多官能单体的数量部分地由优化使用复合聚合物颗粒的涂料组合物的流变性质和机械性质的需要决定。随着颗粒的交联密度增加，颗粒对溶剂的溶胀变得越来越不敏感。复合聚合物颗粒的溶剂溶胀使得使用该颗粒的涂料组合物的粘度增加。随着多官能单体在第一段聚合物中的百分率增加，涂料组合物的粘度下降。但是，随着交联程度的增加，复合聚合物颗粒变得更硬和更不柔软，从而使最终的涂层的柔软性和耐冲击性下降。

用于第一段聚合物的多功能单体的数量最好为第一段单体重量

的约3至约10%。当使用的数量小于3%(重量)时,该复合聚合物颗粒会使涂料组合物的粘度太高,以致不能得到有良好流动性和匀涂性的组合物。加入10%(重量)以上多功能单体的颗粒难以分散在涂料组合物中。优选的多功能单体的数量为第一段单体重量的约5至约8%。

这里使用的“多官能单体”是指在最初生成聚合物组合物的过程中,使聚合物组合物交联的多官能单体或单体混合物。这类单体是大家熟悉的,它包括官能度基本上有等价反应性以致出现均匀交联的各种单体。通常,这样的单体含有至少两个可加成聚合的亚乙烯基,因此它们是含2—6个酯基的多元醇的 α , β -乙烯属不饱和单羧酸酯。适用的多功能单体包括二丙烯酸亚烷基二醇酯和二甲基丙烯酸亚烷基二醇酯(如二丙烯酸乙二醇酯、二甲基丙烯酸乙二醇酯、二丙烯酸1,3-丁二醇酯、二丙烯酸1,4-丁二醇酯、二丙烯酸丙二醇酯和二甲基丙烯酸三甘醇酯);二甲基丙烯酸1,3-丙三醇酯;二甲基丙烯酸1,1,1-三羟甲基丙烷酯;二丙烯酸三羟甲基乙烷酯;三甲基丙烯酸季戊四醇酯;三丙烯酸1,2,6-己烷酯;五甲基丙烯酸山梨醇酯;亚甲基双丙烯酸酰胺,亚甲基双甲基丙烯酸酰胺、二乙烯基苯、甲基丙烯酸乙烯基酯、丁烯酸乙烯基酯、丙烯酸乙烯基酯、乙烯基乙炔、三乙烯基苯、氰尿酸三丙烯基酯、二乙烯基乙炔、二乙烯基乙烷、二乙烯基硫、二乙烯基醚、二乙烯基砷、己三烯、二烯丙基氰酰胺、乙二醇二乙烯基醚、邻苯二甲酸二烯丙酯、二乙烯基二甲基硅烷、甘油三乙

烯基醚、己二酸二乙烯基酯等。

这里使用的“多官能单体”也指官能度与有不同反应性的多官能单体。这就使一部分官能度参与第一段聚合物的形成和交联,而其余的官能度成为第一段聚合物的侧基,它能与第二段单体组成中的适当官能度进一步反应,使第二段单体接枝在第一段聚合物上。通常,多官能单体至少有两个基本上按不同的比率反应的可共聚的乙烯属不饱和键,它含有末端乙烯属不饱和性的 α,β -不饱和的单一和二羧酸的烯丙基酯。适用的酯包括甲基丙烯酸烯丙酯、丙烯酸烯丙酯、马来酸二烯丙基酯、富马酸二烯丙酯、衣康酸二烯丙酯、异氰尿酸三烯丙酯等。

优选的多功能单体是(甲基)丙烯酸烯丙酯、邻苯二甲酸二烯丙酯、马来酸二烯丙酯和异氰尿酸三烯丙酯。最优选的是甲基丙烯酸烯丙酯。

本发明的第一段聚合物不会使最终的干涂层进一步脆化。选择用于制备第一段聚合物的单体,以得到聚合物的 T_g 小于第二段聚合物的 T_g , 下文中称为“低 T_g ”。第一段聚合物的 T_g 最好小于约 0°C 。可以用 *F o x* 方程计算各段聚合物的 T_g [*Bulletin of Anerican Physies Society* 1,3 Page123(1956)]:

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

对于共聚物来说, W_1 和 W_2 指两种共聚单体的重量分数, $T_g(1)$ 和 $T_g(2)$ 指两种对应的均聚物的玻璃化转化温度。

由至少一种选择的乙烯属不饱和单体生成第一段聚合物, 以得到 T_g 小于第二段聚合物的 T_g 的聚合物。用于制备第一段聚合物乙烯属不饱和单体最好包括至少一种(甲基)丙烯酸酯单体和至少一种有酸功能度的单体。这里使用的术语“(甲基)丙烯酸酯”包括“甲基丙烯酸酯”和“丙烯酸酯”两者。

适用的单体包括丙烯酸酯单体(包括丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、丙烯酸异丙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸异丁酯、丙烯酸仲丁酯、丙烯酸叔丁酯、丙烯酸戊酯、丙烯酸新戊酯、丙烯酸己酯、丙烯酸庚酯、丙烯酸辛酯、丙烯酸异辛酯、丙烯酸 2-乙基己酯、丙烯酸癸酯、丙烯酸异癸酯、丙烯酸月桂酯、丙烯酸冰片基酯、丙烯酸异冰片基酯、丙烯酸十四烷基酯、丙烯酸十五烷基酯、丙烯酸硬脂基酯等); 甲基丙烯酸酯单体(包括甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丙酯、甲基丙烯酸异丙酯、甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸异丁酯、甲基丙烯酸己酯、甲基丙烯酸辛酯、甲基丙烯酸异辛酯、甲基丙烯酸癸酯、甲基丙烯酸异癸酯、甲基丙烯酸月桂酯、甲基丙烯酸冰片基酯、甲基丙烯酸异冰片基酯、甲基丙烯酸十四烷基酯、甲基丙烯酸十五烷基酯、甲基丙烯酸硬脂基酯等); 也可使用苯乙烯、取代苯乙烯、丁二烯、丙烯腈、乙烯、乙酸乙烯酯、氯乙烯等。

适用的含有酸功能度的单体包括(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯氧

基丙酸、衣康酸、乌头酸、马来酸或酐、富马酸、巴豆酸、马来酸单甲酯、富马酸单甲酯、衣康酸单甲酯和酸式盐,如酸式铵盐和酸式钠盐。优选的酸单体是丙烯酸和甲基丙烯酸。用于第一段聚合物的酸单体的数量为第一段单体重量的约 0.1 至约 4%。

优选的单体包括(甲基)丙烯酸酯单体,如烷基中有 1—12 个碳原子的(甲基)丙烯酸烷基酯。更优选的是,在第一段聚合物中包括的(甲基)丙烯酸烷基酯之一是 C_2-C_4 烷基的丙烯酸酯,最优选的是丙烯酸丁酯。丙烯酸酯单体的数量通常大于第一段单体重量的约 80%。

用于制备第一段聚合物的乙烯属不饱和单体还可包括少量有不同于酸功能度的一种或多种功能单体,例如羟基功能度或氨基功能度。适用于第一段聚合物的典型含羟基的单体包括(甲基)丙烯酸羟烷基酯(如(甲基)丙烯酸羟乙基酯)、(甲基)丙烯酸羟丙基酯和(甲基)丙烯酸羟丁基酯)和(甲基)丙烯酸烷氧基酯(如丙烯酸甲氧乙基酯。甲基丙烯酸羟乙基酯是优选的。适用于第一段聚合物的典型含氨基的单体包括(甲基)丙烯酸叔丁氨基乙基酯和(甲基)丙烯酸二甲氨基乙基酯。可使用的具有不同酸功能度的功能单体的总量小于第一段单体重量的约 40%,优选的是小于约 15%(重量)。

第一段聚合物的组成还影响复合聚合物颗粒在涂料组合物中的分散性。我们已发现,第一段聚合物已交联的复合聚合物颗粒(没有交联时第一段聚合物可溶于涂料组合物)可比由固有的不溶于成膜

的树脂—溶剂溶液中的单体制备的第一段聚合物更迅速地分散在涂料组合物中。

第二段聚合物

选择第二段聚合物的组成,以得到复合聚合物颗粒,其外表间能使颗粒分散在成膜的树脂—溶剂溶液和干涂层中并与它们相容。复合聚合物颗粒在涂料组合物中的分散度可由比较加入复合聚合物颗粒前后组合物的粘度来定量地确定,粘度明显增加说明分散度更差。复合聚合物颗粒在涂料组合物中的分散度还可由有无复合聚合物颗粒的干涂层的光泽来定量地确定,由于复合聚合物颗粒加入,光泽明显下降,说明分散度更差。另外,复合聚合物颗粒在涂料组合物中分散度可定性地 在涂料组合物中生成复合聚合物颗粒的均匀混合物和由在最终干涂层中生成硬渣来确定。难分散的复合聚合物颗粒难与涂料组合物中的其他组分混合,它们也表明在最终的干涂层中生成硬渣。

选择用于制备第二段聚合物的单体,以便得到 T_g 大于约 40°C 的聚合物,下文称“高 T_g ”)。有 T_g 小于约 40°C 的第二段聚合物的颗粒不能用喷雾干燥来分离,干粉的贮存稳定性差,并难以分散在涂料组合物中。

由至少一种烯属不饱单体形成第二段聚合物。适用的烯属不饱和单体包括(甲基)丙烯酸烷基酯或环烷基酯(如甲基丙烯酸异丁酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸 2—乙基己酯、甲基丙烯酸异癸酯、

甲基丙烯酸异冰片基酯、甲基丙烯酸二环戊二烯基酯、甲基丙烯酸环己基酯、甲基丙烯酸苄基酯、甲基丙烯酸苯酯等), 苯乙烯、3-甲基苯乙烯、4-甲基苯乙烯、4-叔丁基苯乙烯、2-氯苯乙烯、2,4-二氯苯乙烯、2,5-二氯苯乙烯、2,6-二氯苯乙烯、4-氯-2-甲基苯乙烯、4-氯-3-氟苯乙烯、乙烯基甲苯等。在烷基或环烷基中有4-12个碳原子的甲基丙烯酸烷基或环烷基酯是优选的。甲基丙烯酸异丁酯、甲基丙烯酸2-乙基己酯、甲基丙烯酸异癸酯和甲基丙烯酸异冰片基酯是更优选的。

用于制备第二段聚合物的烯属不饱和单体还包括少量一种或多种功能单体, 例如羟基-、羰基-和氨基功能度。适用于第二段聚合物的典型的含羟基的单体包括(甲基)丙烯酸羟烷基酯, 例如(甲基)丙烯酸羟乙基酯、(甲基)丙烯酸羟丙基酯和(甲基)丙烯酸羟丁基酯。甲基丙烯酸羟乙基酯是优选的。适用于第二段聚合物的典型的含氨基的单体包括(甲基)丙烯酸叔丁氨基乙基酯和(甲基)丙烯酸二甲氨基乙基酯。适用于第二段聚合物的典型的含羰基的单体包括(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酸氧基丙酸、衣康酸、乌头酸、马来酸或酐、富马酸、巴豆酸、马来酸单甲酯、富马酸单甲酯、衣康酸单甲酯和酸式盐, 如酸式铵盐和酸式钠盐。优选的酸单体是丙烯酸和甲基丙烯酸。

可使用的有功能度的单体的总量小于第二段单体的重量的约40%, 优选的是小于约15%(重)。

在第二段聚合物中为调节乳胶聚合物的分子量有时也希望有链

转移剂,例如硫醇类和聚硫醇类(如正十二烷基硫醇、2-巯基乙醇、巯基丙酸丁酯和巯基丙酸甲酯),以及卤素化合物。通常,按第二段单体混合物总重计,可使用约 0.1 至约 3% 链转移剂。

也可以通过在第二段单体中包括至少一种相对于聚合反应有多功能作用的单体把交联引入第二段聚合物,可作用的优选的多功能单体包括(甲基)丙烯酸丙烯基酯、邻苯二甲酸二丙烯基酯、马来酸二丙烯基酯和异氰尿酸三丙烯基酯。最优选的是甲基丙烯酸丙烯基酯。可能包括在第二段的多功能单体的数量为第二段单体重的约 0 至约 3%。

复合聚合物颗粒可以不同的方法加到涂料溶液中。可用任何适合的技术,包括(但不限于)冷冻干燥、凝集和随干燥或喷雾干燥(优选的)将颗粒从含水乳液聚合中分离出来,得到干粉。颗粒也可用盘式干燥或转鼓干燥分离。如果需要,颗粒可用常规的磨机研磨或粉化成所需要的粒度。然后将粉末直接加到涂料组合物中,通过把粉末搅拌或研磨成液体涂料组合物。另一方面,含颗粒的含水乳液也可直接加到涂料组合物中。然后可用共沸蒸馏除去水,如美国专利 4414357 中描述的,其中有关部分在此并入本发明作为参考,或作为挥发性溶剂的溶剂替代物。

在最终的涂料组合物中复合聚合物颗粒的数量一般为总粘合剂固体重的约 10 至约 40%,优选的是约 20 至约 35%。含有总粘合剂固体重约 40% 以上的复合聚合物颗粒的涂料组合物使液体组合物

的粘度增加并使最终涂层的光泽下降。“总粘合剂固体”是成膜树脂和复合聚合物颗粒的总重量。通常,最终涂料组合物的总固含量(包括该粘合剂和其他添加剂,如颜料和干燥剂)为约 50 至约 95%(重量),优选的是约 60 至约 90%(重量)。

该涂料组合物还可含常规在涂料领域中使用的其他添加剂,例如颜料、分散剂、紫外线吸收剂、增稠剂、流变改进剂和金属干燥剂。本发明组合物的特殊优点在于,由于复合聚合物颗粒使涂料组合物的干燥时间缩短,这就有可能使用比常规在涂料组合物使用的金属干燥剂要少的金属干燥剂。

也可将单独的交联树脂加到涂料组合物中,以帮助成膜树脂固化。适用的交联树脂的类型包括二异氰酸酯、二环氧化合物;以及三聚氰胺—甲醛缩合物和脲—甲醛缩合物。

含复合聚合物颗粒的涂料组合物可用涂料领域大家熟悉的任何一种方法涂覆到基质上,例如喷涂、蘸涂、刷涂等。涂层可在室温下干燥或在升温下用加热处理方法干燥。

该涂料组合物和方法不限于用油漆的溶剂基涂料,而且还包括任何一种需要缩短干燥时间而又不使其他最终干燥性质变化的溶剂基组合物,例如热合机粘接剂等。

以下的实施例用来说明本发明;但这些实施例不用来限制本发明,因为对于本领域普通技术人员本说,本发明的其他应用是显而易见的。

实施例 1: 复合聚合物颗粒的制备

复合聚合物颗粒 **odl1—odl9** 是两段式聚合物, 它们用常规的氧化还原乳液聚合法制备。

加入的每一成分的数量列入表 1.1。为了制备第一段聚合物, 按表 1.1 将适合的单体与水 and 十二烷基苯磺酸钠(**SDBS**)混合制备单体乳液 *I*。将水、硫酸亚铁七水合物($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ [0.1%])和乙二胺四乙酸四钠盐(**EDTA**[1.0%])装入反应釜, 并加热到 60℃。加入聚合物种子。将单体乳液 *I* 和 80—90% 催化剂共进料在 1.5 小时内加到反应釜中, 同时将温度维持在 60℃。第 *I* 段完成后, 用氢氧化铵溶液将 *PH* 值调节到 8—8.5。对于制备第 II 段聚合物按表 1.1 将适合的单体与水 and 十二烷基磺酸钠(**SDBS**)混合制备单体乳液 II。将单体乳液 II 在 1.5 小时内加到反应釜中, 同时将温度维持在 65℃。其余的催化剂共进料作为单独的物料与单体乳液 *I* 和 II 同时均匀地加入。进料完成后, 反应釜保持 20 分钟。将反应釜冷却到室温, 并用氢氧化铵溶液中和(如果需要的话)到最终 *PH* 值为 8—8.5。

表 1.1

复合聚合物颗粒									
	od11	od12	od13	od14	od15	od16	od17	od18	od19
反应釜物料									
水	800	700	700	700	700	700	700	700	700
FeSO ₄ ·7H ₂ O [0.1%]	17	17	17	17	17	17	17	17	17
EDTA [1.0%]	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4
单体乳液 I (MEI)									
水	700	700	700	700	700	700	700	700	700
SDBS [23.0%]	60	60	60	60	60	60	60	60	60
BA	1306	1095.4	1095.4	1095.4	1095.4	1095.4	1095.4	1095.4	1142.8
HEMA	0	210.6	210.6	210.6	210.6	210.6	210.6	210.6	0
ALMA	84.2	84.2	84.2	84.2	84.2	84.2	84.2	84.2	73.7
MAA	14.2	14.2	14.2	14.2	14.2	14.2	14.2	14.2	12.3
聚合物接种	20	20	20	20	20	20	20	20	20
单体乳液 II (MEII)									
水	170	170	170	170	170	170	170	170	170
SDBS	8.5	8.5	8.5	8.5	8.5	8.5	8.5	8.5	8.5
IBMA	210.6	0	0	0	0	0	0	0	316
IBOMA	129.8	0	0	0	0	0	105.3	115.8	194.8
t-BAEMA	10.6	0	0	0	0	0	0	0	15.8
BA	0	80.7	80.7	35.1	0	0	0	35.1	0
MMA	0	217.6	217.6	263.3	217.6	193.1	193.1	193.10	0
BMA	0	0	0	0	80.7	0	0	0	0
Styrene	0	0	0	0	0	105.3	0	0	0
HEMA	0	52.6	52.6	52.6	52.6	52.6	52.6	45.6	0
n-DDM	3.5	3.5	0	0	0	0	0	0	5.3
MMP	0	0	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	0
催化剂共进料 #1									
t-BHP (0.95%)	224	224	224	224	224	224	224	224	224
IAA 溶液 (1.85%)	224	224	224	224	224	224	224	224	224
催化剂共进料 #2									
t-BHP (0.95%)	56	56	56	56	56	56	56	56	56
IAA 溶液 (1.85%)	56	56	56	56	56	56	56	56	56

注:

BA	丙烯酸丁酯	IBOMA	甲基丙烯酸异冰片基酯
ALMA	甲基丙烯酸丙烯基酯	tBAEMA	甲基丙烯酸叔丁氨基乙基酯
MAA	甲基丙烯酸	HEMA	甲基丙烯酸羟乙基酯
IBMA	甲基丙烯酸异丁酯	nDDM	正十二烷基硫醇
MMA	甲基丙烯酸甲酯	BMA	甲基丙烯酸丁酯
SDBS	十二烷基苯磺酸钠	FeSO ₄ ·7H ₂ O	硫酸亚铁七水合物
EDTA	乙二胺四乙酸	MMP	3-巯基丙酸酯
IAA	异抗坏血酸溶液	g	克

然后用喷雾干燥或冷冻干燥法分离复合聚合物颗粒。

喷雾干燥

使用 *Bowen Model BLSA* 实验室喷雾干燥器, 用喷雾干燥法分离复合聚合物颗粒, 把进口温度调节到 125°C , 然后调节进料速度, 使出口温度为 55°C 。

除非另加说明, 所有的复合聚合物颗粒都用喷雾干燥法分离。下标“—sd”表示复合聚合物颗粒用喷雾干燥法分离。

冷冻干燥

使用 *Labconca Freeze Dty 8 Model 75040*, 用冷冻干燥法分离复合聚合物颗粒。冷冻干燥器在小于约 40°C , 小于约 25 微米汞柱 (0.025 毛) 真空度下运转 16—24 小时, 或一直到温度为约 0.5% 为止。然后在高剪切研磨机中或用研钵和捣锤将复合聚合物颗粒磨碎。

下标“—fd”表示用冷冻干燥法分离复合聚合物颗粒。

复合聚合物颗粒的组成和最终的性质列入表 1.2。

表 1 · 2

复合聚合物颗粒

组 成		粒度 (微米)	T _g (°C)	
			(计算值)	
第一投	第二投		第一投	第二投
od11	<u>80/93BA/6A/MA/1MAA)</u> 20(37IBOMA/60IBMA/3tBAEMA//1nDDM)	350-400	-49	84
od12	<u>80/78BA/15HEMA/6A/MA/1MAA)</u> 20(23BA/62MMA/15HEMA//1nDDM)	350-400	-38	45
od13	<u>80/78BA/15HEMA/6A/MA/1MAA)</u> 20(23BA/62MMA/15HEMA//0.8BMP)	350-400	-38	45
od14	<u>80/78BA/15HEMA/6A/MA/1MAA)</u> 20(10BA/75MMA/15HEMA//0.8BMP)	350-400	-38	72
od15	<u>80/78BA/15HEMA/6A/MA/1MAA)</u> 20(23BMA/62MMA/15HEMA//0.8BMP)	350-400	-38	74
od16	<u>80/78BA/15HEMA/6A/MA/1MAA)</u> 20(30Styrene/55MMA/15HEMA/0.8BMP)	350-400	-38	95
od17	<u>80/78BA/15HEMA/6A/MA/1MAA)</u> 20(30IBOMA/55MMA/15HEMA//0.8BMP)	350-400	-38	113
od18	<u>80/78BA/15HEMA/6A/MA/1MAA)</u> 20(10BA/30IBOMA/45MMA/15HEMA//0.8BMP)	350-400	-38	86
od19	<u>70/93BA/6A/MA/1MAA)</u> 30(37IBOMA/60IBMA/3tBAEMA//1nDDM)	350-400	-49	84

实施 2. 涂料配方

注:所有物质的数量以克表示列入表 2.1—2.8。

长油醇酸树脂(加白色颜料)—A

长油醇酸树脂在无味溶剂油和混合二甲苯中有 90% 固体)、二氧化钛颜料和无味溶剂油溶剂的研磨料在 Cowles 混合器中,在 3000 转/分钟下混合 20 分钟。

将长油醇酸树脂(在无味溶剂油和混合二甲苯中有 90%(重量)的固体)、聚合物复合颗粒(喷雾干燥的粉末)、环烷酸钴、环烷酸镉、Active-8 促干燥剂/稳定剂、Exkin—2 防结皮剂、无味溶剂油和 Aromatic 100 溶剂一起加到容器中制成预混合料,并滚光过夜。

为了得到排出料,将研磨料加到预混合料中,并在台式(bench)搅拌下搅拌 5 分钟。

长油醇酸树脂(加白色颜料)—B

长油醇酸树脂(在无味溶剂油中有 75% 固体)和二氧化钛颜料的研磨料在 Cowles 混合器中在 3000 转/分钟下混合 20 分钟。

将长油醇酸树脂(在无味溶剂油中有 70%(重量)固体)、聚合物复合颗粒(喷雾干燥的粉末)、环烷酸钴、环烷酸镉、环烷酸钙、Exkin—2 防结皮剂、无味溶剂油一起加到容器中制成预混合料,并滚光过夜。

为了得到排出料,将研磨料加到预混合料中,并在台式搅拌下搅

拌 5 分钟。

中油醇酸树脂(加白色颜料)—C

中油醇酸树脂(在乙酸丁酯中有 71%(重量)固体)、聚合物复合颗粒(喷雾干燥的粉末)、二氧化钛颜料、分散剂和 VM&P 石脑油溶剂的研磨料在有玻璃小球的球磨面中混合到优于 7N.S.(以赫格曼级计)。

将研磨料加到中油醇酸树脂(在乙酸丁酯中有 71%(重量)固体)、环烷酸钴、环烷酸镉、环烷酸钙、甲乙酮和 VM&P 石脑油溶剂中,并在台式搅拌下搅拌 5 分钟

短油醇酸树脂(加白色颜色)—D

短油醇酸树脂(在甲基丙基酮和甲苯中有 75%(重量)的固体)、聚合物复合颗粒(喷雾干燥的粉末)、二氧化钛预料、Nuosperse657 分散剂和甲基异丁基酮溶剂的研磨料在有玻璃小球的球磨机中混合到优于 7N.S.(赫格曼级)

将研磨料加到少油醇酸树脂(在甲基丙基酮和甲苯中有 75%(重量)的固体)、环烷酸钴、环烷酸镉、环烷酸钙、甲乙酮肟和甲基异丁基酮溶剂中,并在台式搅拌下搅拌 5 分钟。

短油醇酸树脂(加黑色颜料)—E

短油醇酸树脂(在甲基丙基酮和甲苯中有 75%(重量)的固体)、聚合物复合颗粒(喷雾干燥的粉末)、碳黑颜料、分散剂和甲基异丁基酮溶剂的研磨料在有玻璃小球的球磨机中混合到优于 7N.S.(赫格

曼级)

将研磨料加到少油醇酸树脂(在甲基丙基酮和甲苯中有 75% (重量)的固体)、环烷酸钴、环烷酸镓、环烷酸钙、甲乙酮肟和甲基异丁基酮溶剂中,并在台式搅拌下搅拌 5 分钟。

短油醇酸树脂(无颜料)—F

将短油醇酸树脂(在甲基丙基酮和甲苯中有 75%(重量)的固体)、聚合物复合颗粒(粉末)、甲基异丁基酮溶剂、环烷酸钴、环烷酸镓、环烷酸钙、甲乙酮肟和甲基异丁基酮溶剂一起搅拌,然后滚光过夜。

丙烯酸/聚异氰酸酯树脂(加白色颜料)—G

将 *Acryloid*[®] AU—946(67%固体)丙烯酸树脂、聚合物复合颗粒(喷雾干燥的粉末)—甲基正戊基酮溶剂和 *BYK300* 滑爽剂和 *mar* 助剂一起加到容器中制得预混合料,然后滚光过夜。

Acryloid[®] AU—946(67%固体)、丙烯酸树脂、二氧化钛颜料和甲基正戊基酮溶剂的研磨料在 *Cowles* 混合器中在 3000 转/分钟下混合 20 分钟。

为了得到排出料,将研磨料加到预混合料中,并搅拌 5 分钟。然后加 *Desmodur*[®] N—3300 异氰酸酯,并再混合 5 分钟。

长油醇酸树脂(加白色颜料)—H

长油醇酸树脂(在无味溶剂油中有 90%固体)、二氧化钛颜料和杀虫剂的研磨料在 *Cowles* 混合器中在 3000 转/分钟下混合 20 分

钟。

将长油醇酸树脂(在无味溶剂油中有90%(重量)的固体)、聚合物复合颗粒(喷雾干燥的粉末)、环烷酸钴、环烷酸钙、*Exkin*-2 防结皮剂、*Drymax* 干燥剂、无味溶剂油一起加到容器中制成预混合料,并滚光过夜。

为了得到排出料,将研磨料加到预混合料中,并在台式搅拌下搅拌5分钟

对于涂料配方,用以下下标符号来说明聚合物颗粒与成膜树脂固体的重量比:

符号	聚合物颗粒与成膜树脂固体的重量比
—O—*	0/100*
—1—	10/90
—2—	20/80
—3—	30/70
—4—	40/60
—5—*	50/50*

*注:这些符号是比较用的。

表 2 · 1
长油醇酸树脂 (加白色颜料) — A

涂料配方					
	A-0*	A-1-odl1	A-2-odl1	A-3-odl1	A-4-odl1
研磨料					
长油醇酸树脂 (在无味溶剂油和混合二甲苯中有 90 % 固体)	115.7	115.7	115.7	115.7	115.7
二氧化钛颜料	253.7	253.7	253.7	253.7	253.7
无味溶剂油溶剂	20.3	20.3	20.3	20.3	20.3
预混合料					
长油醇酸树脂 (在无味溶剂油和混合二甲苯中有 90 % 固体)	471.6	412.9	354.2	295.4	236.7
聚合物复合颗粒 (喷雾干燥的粉末)	-	odl1	odl1	odl1	odl1
聚合物复合颗粒的含量	0	52.9	105.7	158.6	211.4
环烷酸钴 (1.2 %)	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8
环烷酸铅 (1.2 %)	26.4	26.4	26.4	26.4	26.4
Drymax 促干燥剂 / 稳定剂	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1
Exxkin-2 抗结皮剂	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1
无味溶剂油溶剂	64.9	69.6	74.3	79.0	83.7
Aromatic100 溶剂	18.4	19.6	20.7	21.9	23.1
复合聚合物颗粒与树脂固体的重量比	0/100 10/90	20/80	30/70	40/60	

表 2 · 2

长油醇酸树脂 (加白色颜料) — B

涂料配方						
	B-0*	B-1-odl1	B-2-odl1	B-3-odl1	B-4-odl1	B-5-odl1*
研磨料						
长油醇酸树脂 (在无味溶剂油中有 70%的固体)	160	160	160	160	160	142.9
二氧化钛颜料	160	160	160	160	160	160
预混合料						
长油醇酸树脂 (在无味溶剂油中有 70%的固体)	125.7	97.1	68.6	40	11.43	0
聚合物复合颗粒 (喷雾干燥的粉末)	-	odl1	odl1	odl1	odl1	odl1
聚合物复合颗粒的含量	0	20	40	60	80	100
环烷酸钴 (6%)	1.67	1.67	1.67	1.67	1.67	1.67
环烷酸锆 (6%)	3.67	3.67	3.67	3.67	3.67	3.67
环烷酸钙 (4%)	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00
Exkin-2 抗结皮剂	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
无味溶剂油溶剂	48.3	56.9	65.4	74	82.6	91.2
复合聚合物颗粒与树脂固体的 重量比						
	0/100	10/90	20/80	30/70	40/60	50/50

表 2 · 3

中油醇酸树脂 (加白色颜料) - C

涂料配方		
	C-0*	C-3-od11
研磨料		
中油醇酸树脂 (在乙酸丁酯中有 8.5 % 固体)	35.00	20.80
聚合物复合颗粒 (喷雾干燥的粉末)	-	od11
聚合物复合颗粒的含量	0	17.69
二氧化钛 颜料	49.27	47.16
分散剂	1.25	1.20
石脑油溶剂	27.00	34.15
排出料		
上述研磨料	95.06	81.34
中油醇酸树脂 (在乙酸丁酯中有 8.5 % 固体)	32.55	19.90
环烷酸钴 (1.2 %)	0.22	0.12
环烷酸钙 (6 %)	0.89	0.49
环烷酸锆 (1.8 %)	0.30	0.16
甲乙酮脂	0.10	0.06
VM&P 石脑油溶剂	4.26	0.28
复合聚合物颗粒与树脂固体的重量比	0/100	30/70

表 2 . 4
短油醇酸树脂 (加白色颜料) - D

涂料配方		
	D-O*	D-3-od11
研磨料		
短油醇酸树脂 (在甲基 丙基 酮和甲苯中有 7.5 % 固体)	39.40	28.29
聚合物复合颗粒 (喷雾干燥的粉末)	-	od11
聚合物复合颗粒的含量	0	14.99
二氧化钛颜料	49.27	40.05
分散剂	1.17	0.95
甲基异丁基酮溶剂	27.00	31.01
排出料		
上述研磨料	99.40	96.10
短油醇酸树脂 (在甲基 丙基 酮和甲苯中有 7.5 % 固体)	36.23	15.29
环烷酸钴 (1.2 %)	0.22	0.12
环烷酸钙 (6 %)	0.87	0.49
环烷酸锆 (1.8 %)	0.87	0.49
甲乙酮脂	0.10	0.06
甲基异丁基酮溶剂	8.55	3.34
复合聚合物颗粒与树脂固体的重量比	0/100	30/70

表 2·5
短油醇酸树脂(加白色颜料) — E

涂料配方

	E-O*	E-3-od11
研磨料		
短油醇酸树脂(在甲基内基酮和甲 苯中有75%固体)	54.89	26.85
聚合物复合颗粒(喷雾干燥的粉末)	-	od11
聚合物复合颗粒的含量	0	24.16
碳黑颜料	3.18	3.18
分散剂	0.22	0.22
甲基异丁基酮溶剂	31.07	32.10
排出料		
上述研磨料	76.00	61.60
短油醇酸树脂(在甲基内基酮和甲 苯中有75%固体)	44.60	34.41
环烷酸钴(12%)	0.29	0.17
环烷酸钙(6%)	1.14	0.67
环烷酸锆(18%)	1.14	0.67
甲乙酮肟	0.13	0.08
甲基异丁基酮溶剂	5	5.20
复合聚合物颗粒与树脂固体的重量比	0/100	30/70

表 2 · 6
短油醇酸树脂 (无颜料) — F

涂料配方		
	F-O*	F-3-od11
短油醇酸树脂 (在甲基内基酮和甲苯 中有 7.5 % 固体)	66.65	46.65
聚合物复合颗粒 (喷雾干燥的粉末)	-	od11
聚合物复合颗粒的含量	0	15.00
甲基异丁基酮溶剂	31.85	31.70
环烷酸钴 (1.2 %)	0.28	0.20
环烷酸钙 (0.6 %)	1.10	0.77
环烷酸锆 (1.8 %)	0.75	0.52
甲乙酮胺	0.13	0.09
复合聚合物颗粒与树脂固体的重量比	0/100	30/70

表 2 · 7

丙烯酸/聚异氰酸酯树脂(加白色颜料) — G

涂料配万

	G-0*	G-3-od12	G-3-od13	G-3-od14	G-3-od15	G-3-od16	G-3-od17	G-3-od18
预混合料								
Acryloid® AU-946 丙烯酸树脂(67%固体)	115.4	76.0	76.0	76.0	76.0	76.0	76.0	76.0
聚合物复合颗粒(喷雾干燥的粉末)	-	od12	od13	od14	od15	od16	od17	od18
聚合物复合颗粒含量	0	31.6	31.6	31.6	31.6	31.6	31.6	31.6
甲基正戊基酮溶剂	51.9	64.8	64.8	64.8	64.8	64.8	64.8	64.8
BYK-300 消爽剂和 m a r 助剂	0.14	0.14	0.14	0.14	0.14	0.14	0.14	0.14
研磨料								
Acryloid® AU-946 丙烯酸树脂(67%固体)	33.89	33.89	33.89	33.89	33.89	33.89	33.89	33.89
Ti-Pure® R-960 二氧化钛	89.8	89.8	89.8	89.8	89.8	89.8	89.8	89.8
甲基正戊基酮溶剂	10.72	10.72	10.72	10.72	10.72	10.72	10.72	10.72
Desmodur® N-3300 异氰酸酯	47.9	42.7	42.7	42.7	42.7	42.7	42.7	42.7
复合聚合物颗粒与树脂固体的重量比	0/0	30/70	30/70	30/70	30/70	30/70	30/70	30/70

表 2 · 8

长油醇酸树脂 (加白色颜料) — H

涂料配万		
	H-0°	H-3-od19
预混合料		
长油醇酸树脂 (在无味溶剂油中有 90% 固体)	109.37	111.10
Ti-Pure®R-902 二氧化钛颜料	240.24	240.32
杀虫剂	9.40	9.40
无味溶剂油溶剂	28.96	29.39
研磨料		
长油醇酸树脂 (在无味溶剂油中有 90% 固体)	445.62	283.22
聚合物复合颗粒 (喷雾干燥的粉末)	-	od19
聚合物复合颗粒含量	0	152.42
环烷酸钴 (6%)	3.34	3.39
环烷酸钴 (18%)	8.34	8.47
Exkin-2 抗结皮剂	1.95	1.98
干燥剂	2.00	2.03
复合聚合物颗粒与树脂固体的 重量比	0/100	30/70

实施例 3. 应用试验

分散度试验

为了确定聚合物颗粒是否可分散在成膜聚合物和溶剂中, 进行以下两个不同的试验: 粘度试验和光泽试验。

粘度

用 *ICI* 锥板式粘度计在剪切速度约 10000 秒^{-1} 和温度 25°C 下测定每一涂料配方的粘度。结果以厘泊列入表 3.1。每一含有聚合物颗粒的涂料配方的粘度都与不含复合聚合物颗粒的相同涂料配方的粘度进行比较。粘度显著增加是不能接受的。

光泽

在室温下用牵伸棒将每一涂料配方流延在钢板上, 得到以下厚度的干膜:

长油醇酸树脂	2.5 密耳
中油和短油醇酸树脂	1.5 密耳
丙烯酸/聚异氰酸酯树脂	2.0 密耳

每一涂料都干燥 2 周。

用一台 *micro TRI* 光泽反射仪 (*BYK-Gardner GmbH*) 在 20°C 下测定每一涂料的光泽。结果作为每一样品 4 个测量值的统计平均值列入表 3.1。光泽数越高说明光泽越好。

干燥时间试验

每一涂料配方都用牵伸棒在室温下流延在钢板上,得到以下厚度的干膜:

长油醇酸树脂	2.5 密耳
中油和短油醇酸树脂	1.5 密耳
丙烯酸/聚异氰酸酯树脂	2.0 密耳

每一涂料在转移到试验用的恒温(25℃)和恒温(50%相对湿度)的房间前先干燥 15 分钟,使溶剂蒸发。

Zapon 干燥时间

根据 ASTM 试验方法 D—1640—69 第 5.3.3 节用 0 克、100 克和 500 克的重量测定每一涂层的 Zapon 干燥时间

Circular 干燥时间

使用 Paul N. Gardner 公司提供的 GARDCO 干燥时间记录仪测定每一涂层的 circular 干燥时间。每一涂料配方用 10 密耳方形牵伸棒在磷酸铁化的钢上牵伸。每一试样先在通风柜中干燥 2 小时,然后放入恒温(25℃)和恒温(50%相对湿度)试验房间。

实验结果作为四氟乙烯球端不再粘连涂料膜的时间(以分钟表示)列入表 3.1。

表 3.1

涂料配方	粘度(厘泊)	干燥时间试验			20° 光泽	
		Zapon (小时)			Circular (分钟)	
		0 克	100克	500克		
对照 A-0	320	-	-	-	720	84
A-1-odl1	340	-	-	-	630	78
A-2-odl1	365	-	-	-	420	81
A-3-odl1	440	-	-	-	390	82
A-4-odl1	545	-	-	-	300	85
对照 B-0	860	-	-	8-24	900	72
B-1-odl1	770	-	-	8-24	480	70
B-2-odl1	710	-	-	8	420	67
B-3-odl1	660	-	-	6	150	68
B-4-osl1	630	-	-	4.5	150	71
对照 B-5-odl1	410	-	-	3.5	90	46
对照 C-0	538	-	-	-	370	76
C-3-odl1	723	-	-	-	311	74
对照 D-0	265	-	-	-	90	84
D-3-odl1	305	-	-	-	30	75
对照 E-0	653	-	-	-	118	89
E-3-odl1	641	-	-	-	47	82
对照 F-0	111	-	-	-	111	100
F-3-odl1	105	-	-	-	50	84
对照 G-0	190	3	6-22	-	-	87
G-3-odl2	240	-	1.5	-	-	65
G-3-odl3	200	1	3	-	-	78
G-3-odl4	200	-	1.5	-	-	58
G-3-odl5	200	-	1.5	-	-	65
G-3-odl6	200	-	2	-	-	60
G-3-odl7	200	-	2	-	-	60
G-3-odl8	200	-	2	-	-	63

注：涂料配方 *D*、*E* 和 *F* 试验了耐汽油性、耐盐喷腐蚀性和耐湿性。与不含复合聚合物颗粒的相同涂料配方相比，加入本发明的复合聚合物颗粒不会使涂料配方的耐汽油性、耐盐喷腐蚀性和耐湿性明显下降。

对涂料配方 *G* 的试验，用来确定加入本发明的复合聚合物颗粒对涂料配方的适合期的粉料与不含复合聚合物颗粒的涂料配方相比，含有本发明的复合聚合物颗粒的涂料配方不会使粘度明显增加。

与不含任何复合聚合物颗粒的涂料配方相比，当本发明的复合聚合物颗粒加到涂料配方中时，每类涂料配方（长油的醇酸树脂、中油的醇酸树脂、短油的醇酸树脂和丙烯酸/聚异氰酸酯树脂）的干燥时间都一致缩短。这一效果从至少一个复合聚合物颗粒与成膜树脂固体的重量比（10：90）含量下可看出。复合聚合物颗粒按大于 40：60 的含量加入会使光泽下降以及粘度明显增加。

实施例 4. 对照颗粒的制备

对照颗粒 *COMPA—COMPD* 是一段聚合物，它们用常规的氧化还原乳液聚合法制备。

加入的每一成分的数量列入表 4.1。根据表 4.1，适合的单体与

水和十二烷基苯磺酸钠(*SDBS*)混合来制备单体乳液。将水、硫酸亚铁七水合物($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ [0.1%])和乙二胺四乙酸四钠盐(*EDTA* [1.0%])装入反应釜,并加热到 65℃。加入聚合物种子。在 1.5 小时内逐渐将催化剂共进料和单体乳液加到反应釜中,同时把温度维持在 65℃。反应釜维持 20 分钟。然后将反应釜冷却到室温。

然后用喷雾干燥法或冷冻干燥法分离聚合物颗粒:

喷雾干燥

使用 *Bowen Model BLSA* 实验室喷雾干燥器,用喷雾干燥法分离聚合物颗粒。将进口温度调节到 125℃,然后调节进料速度,使出口温度为 55℃。

冷冻干燥

使用 *Labconca Freeze Dry 8 Model 75040*,用冷冻干燥法分离聚合物颗粒。冷冻干燥器在约 40℃,小于约 25 微米汞柱(0.025 毛)的真空下运转 16—24 小时,或一直到小于约 0.5%湿度为止。然后在高剪切研磨机中或用研钵和捣锤研碎聚合物颗粒。

对照颗粒的组成和最终性质列入表 4.2。

表 4 · 1

	COMPA	COMPB	COMPC	COMPD
反应釜装料				
水	700	700	700	700
FeSO ₄ ·7 H ₂ O [0.1%]	17	17	17	17
EDTA [1.0%]	2.4	2.4	2.4	2.4
单体乳液				
水	700	700	700	700
SDBS	60	60	60	60
BA	1306	1306	1193.65	1165.56
ALMA	84.2	84.2	112.35	140.44
MAA	14.2	14.2	14.2	14.2
聚合物种子	20	20	20	20
催化剂共进料				
t-BHP [0.95%]	224	224	224	224
IAA 溶液 (1.85%)	224	224	224	224
注:				
BA	丙烯酸丁酯	SDBS	十二烷基苯磺酸钠	
ALMA	甲基丙烯酸烯丙基酯	EDTA	乙二胺四乙酸	
MAA	甲基丙烯酸	IAA	异抗坏血酸溶液	
IBMA	甲基丙烯酸异丁酯	FeSO ₄ ·7 H ₂ O	硫酸亚铁七水合物	
g	克			

表 4 · 2

对照颗粒	组 成	对照颗粒 T ₈ (°C) (计算值)	分 离
COMPA	93BA/6ALMA/1MAA	-49	冷冻干燥
COMPB	93BA/6ALMA/1MAA	-49	喷雾干燥
COMPC	91BA/8ALMA/1MAA	-48	"
COMPD	89BA/10ALMA/1MAA	-46	"

实施例 5. 一段颗粒的分散性

仅有一段的聚合物颗粒的分散性(对比的)与本发明的复合聚合物颗粒的分散性进行了比较。

根据涂料配方 *H*(上述的),制备了含有对比聚合物颗粒或本发明的复合聚合物颗粒的多油醇酸树脂涂料(加白色颜料)。每一涂料配方都在室温下在铝板(用 10 密耳牵伸棒)和密封纸(用 3 密耳 *Bird*)流延。使每一涂料干燥。用最终干燥的涂层中硬渣的数量来定性测定对比聚合物颗粒和本发明的复合聚合物颗粒的分散性。任何硬渣的观测结果列入表 5.1。

表 5 · 1

聚合物颗粒	观察结果	
	流延在铝上	流延在密封纸上
odl1-fd odl1-sd	少硬渣 "	很少硬渣 无硬渣
odl9-fd od9-sd	无硬渣 少硬渣	无硬渣 很少硬渣
COMPA	很多硬渣 注：不分散在涂料配方中	很多硬渣
COMPB	很多硬渣 注：不分散在涂料配方中	很多硬渣
COMPC	很多硬渣 注：不分散在涂料配方中	很多硬渣
COMPD	很多硬渣 注：不分散在涂料配方中	很多硬渣

对照聚合物颗粒都没有第二段聚合物。它们不能分散在涂料配方中，并在最终干燥的涂层中形成大量硬渣。含有本发明的复合聚合物颗粒的涂料配方很容易调配和生产，在最终干燥的涂层中至多只有很少的硬渣。