



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 92108767.5

[51] Int.Cl⁵

C09D133 / 08

[43] 公开日 1993 年 2 月 17 日

[22]申请日 92.7.25

[30]优先权

[32]91.7.30 [33]US [31]738,009

[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·J·斯沃茨

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
代理部

代理人 任宗华

C09D 5 / 00

说明书页数: 12 附图页数:

[54]发明名称 水性气溶胶涂料组合物

[57]摘要

一种水性气溶胶涂料组合物,该组合物包含由较高 T_g,高酸值和低分子量的中和丙烯酸类分散聚合物与经干性油改性的,低分子量共聚物在由二甲醚,水和水溶性有机溶剂组成的水基载体和喷射物系中的一种共混物。含有本发明共混物的组合物制成的聚合物涂料在没有不利影响其它物理性能的情况下使干燥时间得到缩短。

1. 一种水性气溶胶涂料组合物，该组合物包含丙烯酸类分散聚合物的水溶盐与干性油改性共聚物的铵或胺盐在二甲醚，水和水溶性有机溶剂中的一种共混物。

2. 权利要求1的组合物，其中丙烯酸类分散聚合物的水溶盐的重均分子量为约20,000—200,000，其中优选范围是约40,000—约50,000（用凝胶渗透色谱测定）。

3. 权利要求2的组合物，其中丙烯酸类分散聚合物水溶盐的T_g为约30℃—约120℃，其中优选范围是约40℃—约50℃。

4. 权利要求3的组合物，其中丙烯酸类分散聚合物水溶盐的酸值为约30—约160，其中优选酸值是约80—约110。

5. 权利要求1的组合物，其中丙烯酸类分散聚合物水溶盐对于干性油改性共聚物铵或胺盐的重量比为约20/80—约80/20最好是约40/60—约60/40。

6. 权利要求5的组合物，其中干性油改性共聚物的铵或胺盐含有一种含3—5个碳原子的丙烯酸烷基酯和一种含3—5个碳原子的甲基丙烯酸烷基酯，该共聚物的平均分子量为约9,000，优选的平均分子量为约300—约9000，而最优选的平均分子量为约500—约3000（用凝胶渗透色谱测定）。

7. 权利要求6的组合物，其中干性油改性共聚物包含约10%—约35%的丙烯酸烷基酯的共聚单元，约30%—约60%的甲基丙烯酸烷基酯的共聚单元，约20%—约70%的不饱和羧酸

的共聚单元和约 10%——约 30%的多不饱和干性油（均根据共聚物重量计算）。

8. 权利要求 7 的组合物，其中丙烯酸烷基酯为约 15%——约 30%，甲基丙烯酸烷基酯为约 30%——约 60%（均根据该共聚物的重量计算）。

9. 权利要求 8 的组合物，其中该丙烯酸烷基酯是丙烯酸丁酯，甲基丙烯酸烷基酯是甲基丙烯酸异丁酯。

10. 权利要求 1 的组合物，该组合物包含 0%——20%的颜料，各含 0%——3%的选自表面活性剂，pH 稳定剂，消泡剂，增塑剂和干燥剂的各种添加剂（均根据组合物总重量计算）。

11. 权利要求 10 的组合物，其中颜料为约 0%——15%，各种添加剂总量不超过 3%（均根据组合物总重量计算）。

12. 权利要求 10 的组合物，其中颜料总重量为约 0%——20%，添加剂总重量为 0%——3%，其中添加剂选自表面活性剂，pH 稳定剂，消泡剂，增塑剂和干燥剂（均根据组合物总重量计算）。

13. 用权利要求 1 的组合物做成的一种水性气溶胶涂料。

水性气溶胶涂料组合物

本发明涉及一种水性气溶胶涂料组合物，更具体地说，涉及一种干燥能力大于通用水基系的水性气溶胶涂料组合物。本发明的涂料作为水基气溶胶涂漆组合物特别有效。

采用挥发性有机溶剂作成膜聚合物载体和喷射物系的气溶胶涂漆组合物是众所周知并普遍应用的。但是，有机溶剂的存在因其毒性引起严重的环境问题并在工作场所因其易燃性形成危险的环境。而水基气溶胶涂漆组合物在解决毒性与可燃性问题方向已经有了一些效果，一个原有的并仍然存在的问题是，水基系与快干有机溶剂系相比，其干燥时间较长。

英国专利 U K 2, 0 8 5, 4 6 6 A 和 E P — A — 6 8, 7 7 1 (相同专利 U S 4, 518, 734) 中都描述了能在水性气溶胶组合物中用作成膜聚合物的种种聚合物，诸如丙烯酸树脂，醇酸树脂，环氧树脂，和乙烯基聚合物和共聚物。上述专利中都提出了水基喷漆配方，该配方使用二甲醚，水和水溶性溶剂的一种混合物作载体和喷射物系。据说该二甲醚基喷射物系为用作成膜聚合物的水溶性聚合物和可用水稀释的乳液聚合物提供了条件。

U S 4, 4 5 0, 2 5 3 描述一种用于油性油改性丙烯酸酯聚合物的成膜聚合物。该丙烯酸酯聚合物用挥发性碱，诸如氨或胺，加以中和而使之变成水溶性。将该成膜聚合物借助一种单相水基载体以及含二甲醚，水和水溶极性有机溶剂的喷射物系涂布到基体上。该专利声

称能够提供不易燃的气溶胶涂漆组合物。

在US 4, 450, 253中, 一种Rohm和Haas公司产品Acrysol® WS—24丙烯酸类分散树脂被错误地认作是一种可用作该发明成膜聚合物的经油改性的丙烯酸酯(专利说明书栏6, 行56——64)。这是对这一产品化学组成的一次错误的命名。

Acrysol® WS—24丙烯酸类分散树脂通常是以36%固体的水分散液的方式供应的, 并不是经油改性的产品。US 4, 450, 253所描述的该发明的任何修改形态同样不是经油改性的产品。而且也没有建议, 未经油改性的丙烯酸类分散树脂能用作成膜聚合物。但US 4, 450, 253所描述的该发明的一个关键性的形态是: 该发明的成膜聚合物必须是用干性油改性的酯聚合物, 该聚合物在液相喷射剂溶液中增溶和溶解, 该喷射剂溶液由二甲醚、水和至少一种极性溶剂组成(专利说明书栏5, 行32—37)。因为Acrysol® WS—24丙烯酸类分散树脂不是经油改性的产品, 所以把Acrysol® WS—24丙烯酸类分散树脂认作是一种经干性油改性的聚合物是有差错的。另外, 在US 4, 450, 253中关于“未经油改性的丙烯酸类分散树脂与经油改性的丙烯酸酯的共混物在缩短由水基气溶胶系形成聚合物膜的干燥时间上是有效的”这一问题, 既无推理也无建议, 既未公开报道也无具体说明。

US 4, 578, 415描述一种用干性油改性的低分子量丙烯酸类共聚物, 经氨或胺中和成盐, 作为成膜聚合物。据说将该共聚物加到该含二甲醚、水和水溶性溶剂的水基喷射物系中所得的气溶胶涂漆组合物的储藏稳定性得到改进。

US 4, 968, 735描述一种用二甲醚喷射的水基气溶胶组

合物，该组合物所用的增稠剂在有二甲醚的情况下失去了增稠能力。但一经蒸出二甲醚，其增稠能力即得到恢复，从而生成高光泽的厚膜喷漆配方。

在水基载体和喷射物系已经做出胜过有机溶剂基系的一些改进时，就需要在干燥时间（用凝固时间，指触干燥时间和指干时间（即表面粘性消失时间）来计量）上加以进一步改进。

因此，本发明的一个目的是提供一种在干燥方面改进的水性气溶胶涂料组合物。

本发明的另一个目的是提供一种在宽pH范围具有极好稳定性的水性气溶胶涂料组合物。

本发明的又一个目的是提供一种在硬度方面改进的水性气溶胶涂料组合物。

本发明的再一个目的是提供一种在光泽方面与用溶剂基系膜聚合物相当的水基气溶胶涂料组合物。

本发明提供丙烯酸类分散聚合物的水溶性盐与用于油性改性的共聚物的铵或胺盐，二甲醚，水和水溶性有机溶剂的一种共混物。含有本发明共混物的组合物形成的聚合物膜的干燥时间比先有的水基系膜的干燥时间短。这一干燥时间的缩短，是在对其他性能诸如光泽，硬度和稳定性没有不利影响的情况下获得的。

本发明从水基气溶胶系形成的涂层干燥时间的缩短是由于使用了胶态分散聚合物水溶盐与丙烯酸类共聚物水溶性铵或胺盐，在载体和喷射剂活性物系中的一种共混物，从而产生干燥能力极好的涂料。该喷射物系含有二甲醚，水和一种水溶性有机溶剂。

本发明胶态分散聚合物水溶盐的T_g可以是约30°C——约

140℃，最好是约45℃。看来T_g促进膜硬度的改善并增强膜的总硬度。

丙烯酸类分散聚合物水溶盐的平均分子量为约20,000——约200,000，最好是约40,000——约50,000（用凝胶渗透色谱测定，以聚甲基丙烯酸甲酯为标样）。看来，与经干性油改性丙烯酸酯共聚物的水溶性铵或胺盐的混溶性可借助低分子量的丙烯酸类分散聚合物来增强，以致由此产生的涂层干燥时间较短，并保持丙烯酸酯共聚物的高光泽特性。

用mg KOH除以被中和的胶态分散聚合物的克数表示的酸值为约30——约160。Rohm & Haas公司生产的本发明丙烯酸类分散聚合物商标为Acrysol®WS-24丙烯酸类分散树脂。尽管可能以胺盐的形式获得Acrysol®WS-24丙烯酸类分散树脂，但通常是以未中和的36%固含量分散液的形式供应的。适用于本发明的其它丙烯酸类分散树脂选自Acrysol®WS-32，WS-50，WS-68，WS-78，Rhoplex®B-505，Rhoplex®NT-2426等等。

不管丙烯酸类分散聚合物的水溶盐是特别制备的还是从市场上购得的，必须用氨，烷基胺或杂环胺，或用单，二，三链烷醇至少部分地中和。上述杂环胺含6个以下的碳原子，链烷醇的各链烷醇部分含2——约6个碳原子。也可提供更多量的中和剂，以致最终喷漆组合物具有一碱性pH，诸如约7.5——约9.5。合适的中和剂包括氨水，吗啉，三乙醇胺，乙醇胺等等。

本发明水基气溶胶组合物干燥能力的增进，是丙烯酸类分散聚合物水溶盐与丙烯酸酯共聚物水溶性胺盐共混的结果。看来，丙烯酸类

分散树脂的特性向由它生成的涂料提供了独特的性能。例如，处于未中和状态的丙烯酸类分散液看来是一种离散的胶乳颗粒，但当用碱中和后，就会溶胀且在性质上变成溶液状，尽管它仍然是由离散的颗粒组成。这一独特的状态，连同其酸值，较高的 T_g 和低分子量，使涂料具有加速干燥的能力。但是本发明的真正机理是未知的，提出的解释，无论如何不是用来限制本发明的范围的。

为了使丙烯酸类分散聚合物与干性油改性聚合物共混，该干性油改性聚合物必须经过中和，并用水来降低粘度以防聚合物沉淀。中和反应可在向聚合物添加干燥剂之前或之后进行，但往往在用水稀释前进行。加水后，可以把丙烯酸类分散聚合物共混进去。如不遵守上述添加顺序，共混就比较困难。

丙烯酸类分散聚合物水溶盐对于干性油改性的低分子量共聚物水溶性铵或胺盐的重量比应为约20/80——80/20，最好是约40/60——60/40。当重量比超出上述范围，共混物就不大稳定而且涂料品质变劣。

本发明使用的干性油改性低分子量丙烯酸酯共聚物包含一种3—5个碳原子的丙烯酸烷基酯和一种3—5个碳原子的甲基丙烯酸烷基酯的共聚单元。通常，该共聚物包含约10%——约35%（重量）最好是约15%——约30%（重量）的丙烯酸烷基酯，和约20%——约70%（重量），最好是约30%——约60%（重量）的甲基丙烯酸烷基酯（根据共聚物组合物的总重量计算）。优选的共聚物含约15%——约30%（重量）丙烯酸丁酯和约30%——约60%（重量）甲基丙烯酸异丁酯（重量）（根据共聚物组合物的总重量计算）。

此外，该共聚物组合物包含约10%——约30%（重量）的共聚干性油，诸如棉子油，豆油，桐油，红花油或其它多不饱和油，和约10%——约20%（重量）（根据共聚物组合物计算）的共聚烯属不饱和酸或酸酐，诸如丙烯酸，甲基丙烯酸，富马酸，衣康酸，马来酸等或它们的酐。合适的共聚物的平均分子量为约300——约9,000，较好的是约500——约3,000，最好是约1,000——约2,000。

Rohm & Haas公司生产的一种分子量约9,000的丙烯酸丁酯和甲基丙烯酸异丁酯的干性油改性低分子量共聚物的商标标志为Acryloid® WR-748油改性共聚物。这种油改性共聚物，或其大体类似物现在被优选用于本发明。Acryloid® WR-748油改性共聚物是以该共聚物溶解于一种有机溶剂的形式出售。该有机溶剂诸如异丙醇，丙二醇丙基醚，固含量通常为60%，并按下述方法中和以提供它的水溶性铵或胺盐。

尽管可能以其胺盐的形式获得丙烯酸酯共聚物，通常是以未中和的形式在市场上买到。不管丙烯酸酯共聚物是特别制备的还是从市场购得的，该共聚物必须用氨，含6个以下碳原子的烷基胺或杂环胺，或各链烷醇部分含2~约6个碳原子的单，二，三链烷醇至少部分地中和。也可提供更多量的中和剂，以致最终气溶胶涂漆组合物具有碱性pH，诸如约7.2——约10。合适的中和剂包括氨水，吗啉，三乙醇胺，乙醇胺等等。

丙烯酸酯共聚物水溶盐的含量为约1%——约60%（重量），最好是约2%——约40%（重量），根据气溶胶涂漆组合物总重量计算。

本发明中使用的喷射剂活性载体物系包括二甲醚，水和水溶性有机溶剂。二甲醚是一种沸点为 -25°C 的无色，稳定极性液体。通常二甲醚占气溶胶涂漆组合物总重量约5%——约60%（重量），最好是约25%——约50%（重量）。尽管把二甲醚作为单一的喷射剂是优选的，但在某些情况下也可以用另外的液体喷射剂来取代0%——50%（重量）的二甲醚，这类喷射剂诸如脂族烃或氟化烃。另外，如果需要，也可使用气态喷射剂，诸如氮，二氧化碳，一氧化二氮等等。

本发明组合物中的水含量为约10%——约70%（重量），最好是约20%——约60%（重量），根据气溶胶涂漆组合物总重量计算。

在本发明的水基气溶胶涂漆组合物中也使用一种水溶性有机溶剂，诸如1——约6个碳原子的直链或支链一元醇，乙二醇醚，酯，酮等等。合适的有机溶剂包括甲醇，乙醇，正丙醇，异丙醇，正丁醇，丙酮，乙酸乙酯，烷基部分含1——约6个碳原子的乙二醇或丙二醇的单烷基醚，诸如丙二醇甲醚，和乙二醇单丁醚，烷基部分含3——约6个碳原子的乙二醇单烷基醚乙酸酯，诸如乙二醇单丁醚乙酸酯，双丙酮醇和酯醇等等。水溶性有机溶剂包括低分子量有机溶剂，诸如烷基部分含1——约6个碳原子的链烷醇，烷基酯或烷基酮同一种起偶合有机溶剂作用的较高分子量水溶性极性有机溶剂的混合物，后种溶剂的例子诸如上述的乙二醇或丙二醇单烷基醚，或乙二醇单烷基乙酸酯。水溶性有机溶剂的含量通常为约0.5%——80%（重量），最好是约0.5%——约20%（重量），根据组合物总重量计算。

气溶胶涂漆组合物还可包含一种表面活性剂，颜料，pH稳定剂，消泡剂，增塑剂，干燥剂等等。通常含有0%——约20%（重量）更通常有0%——约15%（重量），根据颜料组合物总重量计算。其它添加剂的合适含量每种不会超过各添加剂组合物总重量约3%（重量），通常其它添加剂的含量每种仅在约1%或约2%（重量）以下。

丙烯酸类分散聚合物的水溶盐与干性油改性低分子量共聚物的铵或胺盐在水基载体和喷射物系中的共混物形成了具有所要求的成膜性和干燥性能的气溶胶涂漆组合物。该喷射物系含二甲醚，水和水溶性有机溶剂。当使用干性油改性的低分子量共聚物在没有丙烯酸类分散聚合物的情况下是不能获得这种性能的。当干性油改性的低分子量聚合物进行空气固化时涂料性能得到进一步提高。

实施例 1

制备一种白色水基气溶胶色漆组合物并包装在按钮式喷雾罐中。该组合物的制法是把60重量份的下列色漆配方与40重量份作为单一喷射剂的二甲醚相混合。

色漆配方	重量份
Rohm & Haas Acryloid	
WR-748 (60%)	11.43
氨水 (28%)	3.33
乙二醇单丁醚	8.33
异丙醇 (99%)	4.44
水	40.14

二氧化钛	1 1. 1 1
环烷酸钴	0. 0 5
环烷酸锰	0. 0 3
活性—8干燥剂 (1. 1 0 菲咯啉)	0. 0 8
其它添加剂	1. 2 3
Rohm & Haas Acrysol WS — 2 4	1 9. 8 3
总 计	1 0 0. 0 0

Acrysol® WS—24 丙烯酸类分散树脂应在最后添加，或刚好在其它添加剂加前添加。如果不中和干性油改性聚合物并降低其粘度，就不要把 Acrysol® WS—24 丙烯酸类分散树脂与 Acryloid® WR—748 干性油改性共聚物混合。

Acryloid® WR—748 干性油改性共聚物是一种可用水调稀的丙烯酸丁酯／甲基丙烯酸异丁酯共聚物溶解于 50／50％（重量）异丙醇和丙二醇丙醚混合物中的溶液。

把用上述色漆配方制得的膜层干燥。其试验结果总结于下表中。

表 I

表面粘性消失时间 WR—748／WS—24 共混物

	分钟 T_0	分钟 T_{500}
WR—748 对照物	80	100
WR—748 / WS—24		
(75 / 25)	64	75
WR—748 / WS—24		
(49 / 51)	39	46
WR—748 / WS—24		
(25 / 75)	28	34

Acrysol® WS—24 丙烯酸类分散树脂与 Acryloid® WR—748 干性油改性共聚物的共混物的表面粘性消失时间，即该膜干燥所需时间，与只含干性油改性共聚物的对照物供比，在每种情况下都有改进。

表 II

试 验 结 果

性 能	对 照 物	共 混 物
	W R—7 4 8	W R—7 4 8 / W S—2 4 (4 9 / 5 1)
硬 度	2 B	H B
光泽度	6 0° 8 5. 4 2 0° 6 6. 5	6 0° 8 5. 1 2 0° 7 3. 4
稳定性	极 好 1 5 0厘泊— 1 6 4厘泊 少量分离	极 好 2 2 0厘泊— 4 6 0厘泊

如用表面粘性消失时间测得的，干燥时间的缩短是在没有削弱其它物理性能的情况下实现的；铅笔硬度从1级提高到2级；共混物的光泽度与对照物相当；而该共混物由于分离倾向较小看来更稳定。

试 验 方 法

由本发明组合物制成的固化膜的物理性能用下列试验进行测定。

1. 光泽度——用光泽计 (Gardner Instrument Co. 制造) 测得 2 0° 和 6 0° 的光泽度。

2. 稳定性——用加速老化试验热稳定性。把色漆配方试样放在一个 2 英两 (盎司) 的玻璃缸中，在华氏 1 4 0° F 下经 7 天。用 Brookfield 粘度计测定试样的粘度。

3. Z A P O N粘着性试验

粘着性试验器的制作和校准——把1英寸(2.54 cm)宽的铝带(0.00025英寸或0.0064 cm厚)进行切割和弯曲,以便使1英寸(2.54 cm)方面积,当5 g砝码放在面积中央时,会水平地静止在粘性消失的表面上,而用较轻砝码就会翻倒。

零克 z a p o n 表面粘性消失试验——把粘着性试验器放置在试样膜上,静止在膜上的1英寸方面积上没有附加砝码,由于试验器重量压入该膜,阻止它翻倒达5秒钟。然后松开试验器。如果它在5秒钟内翻倒,则该膜通过“零克 z a p o n 试验”。

500克 z a p o n 表面粘性试验——除将一个500克砝码放在1英寸方面积中央达5秒钟外,方法与零克试验相似,用更多压力压紧膜上的试验器。如果除去砝码后5秒钟内试验器翻倒,则该膜通过本试验。

4. T U K O N 硬度——把25克负载通过一根金钢石触针放在干燥后的膜上。在显微镜下测量金钢石触针留在膜上的压痕。测得的压痕越小,色漆的硬度越大。