



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104302717 A

(43) 申请公布日 2015. 01. 21

(21) 申请号 201380026548. 7

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2013. 05. 23

C09D 131/04 (2006. 01)

(30) 优先权数据

C08K 5/521 (2006. 01)

61/650, 645 2012. 05. 23 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2014. 11. 21

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2013/060642 2013. 05. 23

(87) PCT国际申请的公布数据

W02013/174934 EN 2013. 11. 28

(71) 申请人 塞拉尼斯乳液有限公司

地址 德国陶努斯

(72) 发明人 J·舒尔特 S·诺盖 安娜 杜金杰

史轶芳

(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 11038

代理人 柳冀

权利要求书2页 说明书10页

(54) 发明名称

含水胶乳基涂料组分

(57) 摘要

本发明公开的是含水胶乳基涂料组分和表面活性剂稳定的涂料组分,其包含非离子型表面活性剂、中和的磷酸酯或磷酸盐表面活性剂和至少一种 C₁₋₁₃ 链烷酸的乙烯基酯与乙烯的共聚物。非离子型表面活性剂对中和的磷酸酯或磷酸盐表面活性剂的重量比大于 1:1。该组分可以不含保护性胶体。该涂料组分可以混入胶乳漆料组合物中。该胶乳漆料组合物表现出高颜料体积浓度和高湿耐擦洗性。

1. 含水胶乳基涂料组分, 包含:
 - (a) 至少一种 C_{1-13} 链烷酸的乙烯基酯与乙烯的共聚物;
 - (b) 非离子型表面活性剂; 和
 - (c) 中和的磷酸酯或磷酸盐表面活性剂,其中非离子型表面活性剂对中和的磷酸酯或磷酸盐表面活性剂的重量比大于 1:1, 优选 1:1 至 3:1, 最优选大约 3:2。
2. 权利要求 1 的组分, 其中该乙烯基酯是乙酸乙烯酯。
3. 权利要求 2 的组分, 其中该共聚物包含 70 重量%至 95 重量%的乙酸乙烯酯、5 重量%至 30 重量%的乙烯和 0 重量%至 10 重量%的辅助共聚单体的乳液聚合产物。
4. 权利要求 3 的组分, 其中该乙酸乙烯酯、乙烯和辅助共聚单体在非离子型表面活性剂与中和的磷酸酯或磷酸盐表面活性剂的存在下聚合。
5. 任一前述权利要求的组分, 以 1 至 20 重量%, 优选 3 至 12 重量%的量包含该共聚物。
6. 任一前述权利要求的组分, 其中该磷酸酯或磷酸盐表面活性剂是磷酸的 C_{1-15} 酯。
7. 任一前述权利要求的组分, 其中该磷酸酯或磷酸盐表面活性剂包含 4 至 20 个环氧乙烷单元, 优选 6 至 10 个环氧乙烷单元。
8. 任一前述权利要求的组分, 其中该磷酸酯或磷酸盐表面活性剂用氢氧化钠中和。
9. 任一前述权利要求的组分, 其中该非离子型表面活性剂包含乙氧基化直链脂肪醇。
10. 任一前述权利要求的组分, 其中该非离子型表面活性剂包含还原的、支链或直链的包含 4 至 100 个环氧乙烷单元的 C_1-C_{50} 醚或酯。
11. 任一前述权利要求的组分, 其中该组合物基本不含保护性胶体。
12. 任一前述权利要求的组分, 其中该组合物基本不含羟乙基纤维素和聚乙烯醇。
13. 任一前述权利要求的组分, 其中该组合物具有小于 1 微米、优选小于 500 纳米的平均粒度。
14. 任一前述权利要求的组分, 其中该共聚物基本不含未酯化的羧基部分。
15. 任一前述权利要求的组分, 其中该共聚物包含至少一种辅助共聚单体, 所述辅助共聚单体选自不饱和硅烷共聚单体、缩水甘油基共聚单体、环状脲基共聚单体及其组合, 优选其中所述至少一种辅助共聚单体选自乙烯基三烷氧基硅烷单体、丙烯酸缩水甘油酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯、烯丙基缩水甘油醚、乙烯基缩水甘油醚、在芳族部分中用缩水甘油基取代的苯乙烯、在芳族部分中用缩水甘油基取代的苯甲酸乙烯酯和乙烯基甲苯, 及其组合。
16. 任一前述权利要求的组分, 进一步包含至少一种辅助组分, 所述辅助组分选自润湿剂、分散剂、乳化剂、填料、增稠剂、消泡剂、染料和防腐剂。
17. 任一前述权利要求的组分, 进一步包含碳酸钙。
18. 任一前述权利要求的组分, 其中该组合物基本不含烷基酚乙氧基化物。
19. 任一前述权利要求的组分, 其中该共聚物共混物具有等于或小于 10°C 、优选等于或小于 5°C 的最小成膜温度 (MFT)。
20. 漆料组合物, 包含:
 - (i) 任一前述权利要求的含水胶乳基涂料组分;
 - (ii) 以使得该漆料组合物具有 25 体积%至 90 体积%、优选 75 体积%至 90 体积%的

颜料体积浓度 (PVC) 的量存在的选自无机颜料、无机填料及其混合物的颜料组分 ;和

(ii) 至少一种选自润湿剂、分散剂、乳化剂、填料、增稠剂、消泡剂、染料和防腐剂的辅助组分。

21. 权利要求 20 的漆料组合物,具有小于 50 克 / 升、优选小于 5 克 / 升的挥发性有机物含量 (VOC)。

22. 权利要求 20 至 21 的任一项的漆料组合物,其在干燥时形成表现出根据 ASTM D 2486 的修改测试方法 B 测得的至少 400 次循环的湿耐擦洗性的膜。

含水胶乳基涂料组分

[0001] 优先权要求

[0002] 本申请要求 2012 年 5 月 23 日提交的美国临时申请号 60/650,645 的优先权,其全文经此引用并入本文。

技术领域

[0003] 本发明涉及包含乙烯基酯和乙烯的共聚物、中和的非离子型表面活性剂和中和的磷酸酯或磷酸盐表面活性剂的含水胶乳基涂料组分。本发明还涉及制备该组分的方法。本发明进一步涉及包含该含水胶乳基涂料组分的涂料组合物。

[0004] 发明背景

[0005] 由于胶乳基漆料具有超越溶剂基产品的许多优点,此类漆料已经占据了室内和室外漆料市场的一大部分。胶乳基漆料的优点包括易于清理、低气味和快干。

[0006] 两种主要类型的乳液聚合物用于配制胶乳漆料,即 (1) 丙烯酸类乳液共聚物,包含丙烯酸和甲基丙烯酸的烷基酯,或此类酯与乙烯基芳族共聚单体如苯乙烯的组合,以及少量的丙烯酸和甲基丙烯酸,以及 (2) 乙酸乙烯酯共聚物,包含与乙烯 (VAE)、氯乙烯和 / 或少量更柔软的丙烯酸类单体组合的乙酸乙烯酯。该丙烯酸类乳液聚合物因优异的耐水性、所需流平性、膜硬度和耐擦洗性而主要用于高品质漆料。该 VAE 共聚物表现出韧性,但是具有低劣的耐擦洗性。VAE 共聚物往往要比丙烯酸类共聚物便宜得多。

[0007] 尽管使用 VAE-基胶乳漆料存在优势,有据可查的是漆料产品中的 VAE 乳液相对于溶剂基漆料和丙烯酸基胶乳漆料存在几点不足。一点此类不足涉及耐擦洗性。术语“耐擦洗性”在漆料行业用于描述漆料涂层在擦洗时耐受侵蚀的能力。因为颜料体积浓度 (PVC) 较高,颜料体积对漆料总体积之比增加以最大化涂层覆盖,耐擦洗性降低。

[0008] 过去已经进行了许多努力以改善胶乳基漆料的耐擦洗性能力。这些努力涉及试图优化各种漆料制剂参数,如使用硅烷基料、使用聚结溶剂和使用特定表面活性剂与保护性胶体的组合。

[0009] 特别地,授予 Carroll 等人的美国专利号 4,277,385 公开了包含塑料颜料粒子以提供高 PVC 丙烯酸类基料制剂,同时保持良好的物理性质。该制剂还可以包含聚结溶剂。

[0010] 授予 Pierre 等人的美国专利号 6,673,854 公开了含水乙酸乙烯酯-乙烯聚合物分散体,其包含乙酸乙烯酯、乙烯和任选的第三单体、具有 4 至 70 个环氧乙烷单元的醇醚磷酸酯或磷酸盐表面活性剂、至少一种保护性胶体和水。Pierre 等人公开了使用中和的磷酸酯或磷酸盐表面活性剂,但是教导了需要保护性胶体来稳定该聚合物。该保护性胶体尤其可以是羟乙基纤维素 (HEC)、聚乙烯醇 (PVA)。

[0011] 尽管上述现有技术用于改善 VAE 基胶乳漆料的耐擦洗性,仍然需要寻找新的涂料制剂 (尤其为漆料形式的制剂),该涂料制剂使用 VAE 并同样提供高 PVC 和高耐擦洗性。

[0012] 令人惊讶和预料不到地,已经发现通过使用非离子型表面活性剂与中和的磷酸酯或磷酸盐表面活性剂的组合,可以在保持高 PVC 的同时改善 VAE 基胶乳漆料的耐擦洗性。进一步令人惊讶和预料不到地发现,表面活性剂的此类组合可以减少或消除通过保护性胶体

稳定分散体的需要。

[0013] 发明概述

[0014] 在第一实施方案中,本发明涉及一种含水胶乳基涂料组分,包含:(a)至少一种 C_{1-13} 链烷酸的乙烯基酯与乙烯的共聚物;(b)非离子型表面活性剂;和(c)中和的磷酸酯或磷酸盐表面活性剂,其中非离子型表面活性剂对中和的磷酸酯或磷酸盐表面活性剂的重量比大于1:1。

[0015] 在第二实施方案中,本发明涉及一种漆料组合物,包含:(i)第一实施方案中描述的含水胶乳基涂料组分;(ii)以使得该漆料组合物具有大约25体积%至90体积%的颜料体积浓度(PVC)的量存在的选自无机颜料、无机填料及其混合物的颜料组分;和(ii)至少一种选自润湿剂、分散剂、乳化剂、填料、增稠剂、消泡剂、染料和防腐剂的辅助组分。

[0016] 在第三实施方案中,本发明涉及一种表面活性剂稳定的涂料组分,所述组合物包含:(a)包含至少一种 C_{1-13} 链烷酸的乙烯基酯与乙烯的共聚物;(b)非离子型表面活性剂;和(c)中和的磷酸酯或磷酸盐表面活性剂,其中该组合物不含保护性胶体。

[0017] 在第四实施方案中,本发明涉及一种制造含水胶乳基涂料组分的方法,包括在非离子型表面活性剂与中和的磷酸酯或磷酸盐表面活性剂的存在下和在不存在保护性胶体的情况下共聚合至少一种 C_{1-13} 链烷酸的乙烯基酯与乙烯。

[0018] 在第五实施方案中,本发明涉及一种制造含水胶乳基涂料组分的方法,包括在非离子型表面活性剂与中和的磷酸酯或磷酸盐表面活性剂的存在下以大于1:1的非离子型表面活性剂对中和的磷酸酯或磷酸盐表面活性剂重量比共聚合至少一种 C_{1-13} 链烷酸的乙烯基酯与乙烯。

[0019] 发明详述

[0020] 通常,本发明涉及一种含水胶乳基涂料组分及其制备方法,其中该组分通过非离子型表面活性剂与中和的磷酸酯或磷酸盐表面活性剂的组合来稳定。特别地,该组分包含该表面活性剂和至少一种 C_{1-13} 链烷酸的乙烯基酯与乙烯的共聚物。非离子型表面活性剂对中和的磷酸酯或磷酸盐表面活性剂的重量比大于1:1。在一些实施方案中,非离子型表面活性剂对中和的磷酸酯或磷酸盐表面活性剂的重量比可以为3:2。有利地,本发明提供一种工业上可行的含水胶乳基涂料组分,其可以混入到漆料组合物或涂料组合物中。

[0021] 本发明还涉及一种表面活性剂稳定的涂料组分。该组分通过中和的磷酸酯或磷酸盐表面活性剂与非离子型表面活性剂来稳定。该组分包含至少一种 C_{1-13} 链烷酸的乙烯基酯与乙烯的共聚物。该组分不含保护性胶体。有利地,本发明提供一种工业上可行的含水胶乳基涂料组分,该组分避免使用保护性胶体并可混入漆料组合物或涂料组合物中。

[0022] 在该含水胶乳基涂料组分与该表面活性剂稳定的涂料组分中使用的共聚物可以包含至少一种 C_{1-13} 链烷酸的乙烯基酯与乙烯。在一些实施方案中,该乙烯基酯是乙酸乙烯酯。下面详细描述该共聚物及其制备。该共聚物可以占1至20重量%,例如3至12重量%。

[0023] 表面活性剂

[0024] 该涂料组分包含非离子型表面活性剂和中和的、例如完全中和的磷酸酯或磷酸盐表面活性剂。在一些实施方案中,非离子型表面活性剂对中和的磷酸酯或磷酸盐表面活性剂的重量比大于1:1。在范围方面,非离子型表面活性剂对中和的磷酸酯或磷酸盐表面活性剂的重量比可以为1:1至3:1。在另外的实施方案中,非离子型表面活性剂对中和的磷酸酯

或磷酸盐表面活性剂的重量比为大约 3:2。

[0025] 可以在本文中的共聚物乳液稳定体系和涂料组合物中用作乳化剂的合适的非离子型表面活性剂包括聚氧乙烯缩合物。多种这类型的非离子型表面活性剂公开在前面提到的美国专利号 5,849,389 中。尽管聚氧乙烯缩合物在本文中的共聚物乳液和涂料组合物的制备中可以用作非离子型乳化剂,本文中的乳液和组合物可以基本不含烷基酚乙氧基化物(APE)如辛基酚乙氧基化物。这些代表一类降解为烷基酚的通常用作表面活性剂的化合物。此类化合物因其拟雌激素特性而存在环境问题。

[0026] 在一些实施方案中,该非离子型表面活性剂包含具有连接官能团的支链或直链的 C₁₋₅₀ 二价碳基组分与 4 至 100 个环氧乙烷单元。该连接官能团可以是醚或酯。在另外的实施方案中,该非离子型表面活性剂可以包含乙氧基化的直链脂肪醇。该非离子型表面活性剂的一个实例以 **Disponil®** A3065 形式销售,其为乙氧基化的直链脂肪酸与 30 摩尔环氧乙烷的混合物。

[0027] 该磷酸酯或磷酸盐表面活性剂是中和的,例如完全中和的。在一些实施方案中,该磷酸酯或磷酸盐表面活性剂可以用氢氧化钠中和。该磷酸酯或磷酸盐表面活性剂可以包括磷酸的 C₁₋₁₅ 酯,例如磷酸的 C₁₂ 酯。在其它实施方案中,该磷酸酯或磷酸盐表面活性剂可以包含 4 至 20 个环氧乙烷单元,例如 6 至 10 个环氧乙烷单元。该磷酸酯或磷酸盐表面活性剂的一个实例以 **Rhodafac®** RS-610A25 形式销售, **Rhodafac®** RS-610A25 为聚氧乙烯十三烷基醚磷酸酯,铵盐,其可以是完全中和的。

[0028] 除中和的磷酸酯或磷酸盐表面活性剂与非离子型表面活性剂之外,本发明的组分还可以包括阴离子型表面活性剂。可以在本文中的乳液共聚物乳液稳定体系和涂料组合物中用作乳化剂的合适的阴离子型表面活性剂包括烷基芳基磺酸盐 / 酯、碱金属烷基硫酸盐、磺化烷基酯和脂肪酸皂。多种此类阴离子型表面活性剂也公开在前面提到的美国专利号 5,849,389 中。

[0029] 保护性胶体

[0030] 常规上,各种保护性胶体如聚乙烯醇和其它常规的形成保护性胶体的材料也用于取代该表面活性剂乳化剂或与该表面活性剂乳化剂一起稳定前述类型的乳液聚合物胶乳组合物。在一些优选实施方案中,本文中的乳液和组合物可以基本不含此类保护性胶体作为稳定剂。保护性胶体可以包括羟乙基纤维素和聚乙烯醇。如果基于被稳定的乳液或组合物中共聚物的总量,保护性胶体占该乳液和组合物的不超过 0.5 重量%,此类乳液被认为是“基本不含”保护性胶体的。使用乳化剂即表面活性剂、稳定剂并基本不含保护性胶体的本文中的胶乳乳液和组合物在本文中表征为是“基本全表面活性剂-基”的乳液和组合物。

[0031] 在其它实施方案中,该涂料组分可以不含保护性胶体。在不被理论束缚的情况下,可以从涂料组分中除去保护性胶体,因为非离子型表面活性剂与中和的磷酸酯或磷酸盐表面活性剂的组合用于稳定该涂料组分。

[0032] 乙烯-乙酸乙烯酯 (VAE) 共聚物

[0033] 在形成本文中的组合物的共聚物共混物中使用的一种类型的乳液共聚物包括乙酸乙烯酯与乙烯的共聚物。可以缩写为“EVA”或“VAE”的乙烯-乙酸乙烯酯共聚物在本领域是公知的。

[0034] 该 VAE 共聚物是乙烯、乙酸乙烯酯和形成乳液共聚物的任选其它不饱和共聚单体

的含水乳液聚合产物。用于制备该 VAE 共聚物的乙烯单体的量可以是用于制备该 VAE 共聚物的共聚单体总重量的大约 5 重量%至大约 20 重量%，例如大约 10 重量%至大约 15 重量%。用于制备该 VAE 共聚物的乙酸乙烯酯的量可以是用于制备该 VAE 共聚物的共聚单体总重量的大约 70 重量%至大约 95 重量%，例如大约 75 重量%至大约 90 重量%。

[0035] 在本文中的组合物共混物中使用的该 VAE 共聚物还可以含有用于制备该 VAE 共聚物的共聚单体总重量的 0 重量%至大约 10 重量%，例如大约 0.1 重量%至大约 5 重量%的一种或多种任选的不饱和共聚单体。此类任选共聚单体可以包括例如（甲基）丙烯酸的 C₁-C₁₂ 酯，如还用于形成该共聚物共混物的丙烯酸类共聚物的（甲基）丙烯酸的 C₁-C₁₂ 酯。用于形成该 VAE 乳液共聚物的其它类型的任选共聚单体在下文中更详细地描述。但是，优选地，形成本文中的组合物的共混物中使用的该 VAE 共聚物应基本不含含有未酯化的羧基部分的共聚单体。

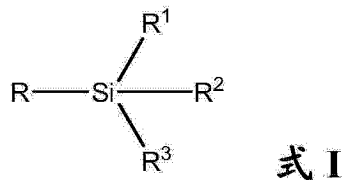
[0036] 任选辅助共聚单体

[0037] 在形成本文中的组合物的共混合中使用的该 VAE 乳液共聚物可以含有多种任选的共聚单体。此类任选的共聚单体可以通过本文中的组合物促进更好的成膜或涂层形成性能或可以实现具有合意性质的膜与涂层的那些。此类合意的膜 / 涂层性质可以包括例如提高的对表面或基底的粘附性、改善的湿粘附性、对擦洗或其它类型的风化或磨损造成的去除的更好耐受性，以及改善的对膜或涂层开裂的耐受性。

[0038] 可用于混入本文中的组合物的乳液共聚物中的任选共聚单体是含有至少一个可聚合双键以及一个或多个附加官能部分的那些。此类任选或辅助共聚单体由此可包括不饱和和硅烷共聚单体、缩水甘油基共聚单体、胺基共聚单体和这些辅助任选共聚单体的组合。

[0039] 用作任选共聚单体的不饱和硅烷通常对应于结构式 I 的取代硅烷：

[0040]



[0041] 其中 R 代表在 ω-位置烯属不饱和的有机基团，并且 R¹、R² 和 R³（其可以相同或不同）代表卤素，优选氯，或基团 -OZ，Z 代表氢或伯或仲烷基或酰基，其任选被烷氧基取代。合适的式 I 的不饱和硅烷化合物优选是式中基团 R 代表 2 至 10 个碳原子、特别是 2 至 4 个碳原子的 ω-不饱和链烯基或由最多 4 个碳原子的不饱和羧酸与最多 5 个碳原子的携带 Si 基团的醇形成的那些。合适的基团 R¹、R²、R³ 优选是基团 -OZ，Z 代表最多 10 个碳原子、优选最多 4 个碳原子的伯和 / 或仲烷基，或被烷氧基取代的优选最多 3 个碳原子的烷基，或最多 6 个碳原子、优选最多 3 个碳原子的酰基，或氢。最优选的不饱和硅烷共聚单体是乙烯基三烷氧基硅烷。

[0042] 优选的式 I 的硅烷化合物的实例包括 γ-甲基丙烯酰氧基丙基三（2-甲氧基乙氧基）硅烷、乙烯基甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、乙烯基二乙氧基硅烷醇、乙烯基乙氧基硅烷二醇、烯丙基三乙氧基硅烷、乙烯基三丙氧基硅烷、乙烯基三异丙氧基硅烷、乙烯基三丁氧基硅烷、乙烯基三乙酰氧基硅烷、三甲基乙二醇乙烯基硅烷、γ-甲基丙烯酰氧基丙基三甲基乙二醇硅烷、γ-丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷和 γ-甲基丙烯酰氧基丙基三甲

氧基硅烷。

[0043] 缩水甘油基化合物也可以在该 VAE 乳液共聚物中用作任选的辅助共聚单体。缩水甘油基化合物是含环氧基材料,并可以促进共聚物共混物中乳液共聚物的交联。合适的任选缩水甘油基共聚单体的实例包括丙烯酸缩水甘油酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯、烯丙基缩水甘油醚、乙烯基缩水甘油醚、在芳族部分中用缩水甘油基取代的乙烯基甲苯和苯乙烯,以及在芳族部分中用缩水甘油基取代的苯甲酸乙烯酯。

[0044] 用于该 VAE 乳液共聚物组分的另一类任选共聚单体包含环状脲基共聚单体。已知环状脲基共聚单体为由含有这些共聚单体的共聚物形成的膜与涂层赋予改善的湿粘附性质。环状脲基化合物及它们作为促进粘附性的共聚单体的用途公开在美国专利号 4,104,220 ;4,111,877 ;4,219,454 ;4,319,032 ;4,599,417 和 5,208,285 中。所有这些美国专利的公开内容经此引用全文并入本文。

[0045] 涂料组分制备

[0046] 包含前述基本与任选共聚单体的 VAE 共聚物可以采用导致制备共聚物乳液的常规乳液聚合流程制备。这些乳液可以随后混入含水胶乳形式的本文中的涂料组合物中。此类流程描述在例如美国专利号 5,849,389 中,其公开内容经此引用全文并入本文。

[0047] 通常,通过非离子型表面活性剂与中和的磷酸酯或磷酸盐表面活性剂的存在下和在不存在保护性胶体的情况下共聚合至少一种 C₁₋₁₃ 链烷酸的乙烯基酯与乙烯来制备含水胶乳基涂料组分。在另一方法中,该含水胶乳基涂料组合物通过非离子型表面活性剂与中和的磷酸酯或磷酸盐表面活性剂的存在下共聚合至少一种 C₁₋₁₃ 链烷酸的乙烯基酯与乙烯来制备。非离子型表面活性剂对中和的磷酸酯或磷酸盐表面活性剂的重量比大于 1:1,例如 1:1 至 3:1 或大约 3:2。两种制备方法中的乙烯基酯可以是乙酸乙烯酯。

[0048] 用于制备该 VAE 共聚物的乙烯单体的量可以是用于制备该 VAE 共聚物的共聚单体总重量的大约 5 重量%至大约 20 重量%,例如大约 10 重量%至大约 15 重量%。用于制备该 VAE 共聚物的乙酸乙烯酯的量可以是用于制备该 VAE 共聚物的共聚单体总重量的大约 70 重量%至大约 95 重量%,例如大约 75 重量%至大约 90 重量%。

[0049] 用于本文中的组合物共混物的 VAE 共聚物还可以含有用于制备该 VAE 共聚物的共聚单体总重量的 0 重量%至大约 10 重量%,例如大约 0.1 重量%至大约 5 重量%的一种或多种任选的不饱和共聚单体。

[0050] 在典型的聚合方法中,该乙烯基酯、乙烯和其它任选共聚单体可以在含水介质中在合适的聚合容器中在不超过约 100 个大气压的压力下在催化剂组分和至少一种乳化剂的存在下聚合。聚合容器中的含水反应混合物可以通过合适的缓冲剂保持在大约 2 至 9 的 pH 下。

[0051] 组合几种聚合成分,即乳化剂、共聚单体、催化剂体系组分等等的方式可以有很大不同。通常,初始在聚合容器中形成含有至少一部分(一种或多种)乳化剂的含水介质,各种其它聚合成分随后加入到该容器中。

[0052] 共聚单体可以连续地、递增地加入到聚合容器中,或以单次装料形式加入待用的全部量的共聚单体。共聚单体可以以纯单体形式使用,或可以以预混合乳液形式使用。作为共聚单体的乙烯可以泵送到聚合容器中并在其中保持在适当的压力下。

[0053] 催化剂体系组分也可以连续地、分阶段递增地或作为单一装料添加到该聚合容器

中。合适的聚合催化剂包括通常用于乳液聚合的水溶性自由基形成剂（引发剂），如过氧化氢、过硫酸钠、过硫酸钾和过硫酸铵，以及叔丁基氢过氧化物，其量为乳液总量的 0.01 重量%至 3 重量%，优选 0.01 重量%至 1 重量%。这些材料可以与还原剂如甲醛-次硫酸钠、亚铁盐、连二亚硫酸钠、亚硫酸氢钠、亚硫酸钠、硫代硫酸钠一起作为氧化还原催化剂，以乳液总量的 0.01 重量%至 3 重量%，优选 0.01 重量%至 1 重量%的量使用。该自由基形成剂可以加入到初始存在于聚合容器中的乳化剂水溶液中，或者可以在聚合过程中阶段计量加入。当在聚合容器中要形成氧化还原体系时，引发剂应当与（一种或多种）还原剂分开加入，例如以单独的溶液加入。

[0054] 如所述那样，具有聚合添加剂的含水介质的全部量可以在引入共聚单体前存在于聚合容器中。或者，该含水介质，或其一部分，可以在聚合过程中连续或递增地添加。

[0055] 在典型的聚合流程中，聚合反应器可以填充有乳化剂水溶液。随后加入至少一部分待聚合的共聚单体。在该初始反应混合物经搅拌均化后，聚合可以通过添加至少一部分催化剂体系来开始，以原位制备晶种材料。随后可以递增或连续添加剩余的共聚单体与催化剂体系组分以完成乳液聚合物的制备。或者，取代原位制备晶种材料，含有晶种分散体的含水介质可以单独制备并添加到聚合容器中，随后再次添加剩余的共聚单体与催化剂材料。

[0056] 用于制备含水胶乳形式的共聚物的乳液聚合法在稳定体系的存在下进行，所述稳定体系如本文中所述包含中和的磷酸酯或磷酸盐表面活性剂与非离子型表面活性剂。

[0057] 涂料 / 漆料组合物制剂

[0058] 该涂料组分由本文中公开的含形成含水（即水基）胶乳的乳液共聚物的共混物制备。术语“胶乳”在本文中以其常规含义使用，即意味着颗粒状物质在含有适于制备和稳定该胶乳的乳化剂或表面活性剂的水相中的分散体。本文中的胶乳涂料组合物包含分散在具有适当乳化剂体系的水相中的特定共聚物共混物。

[0059] 本文中的涂料组合物的基本组分最通常与常规用于形成漆料组合物的其它成分混合。可以使用制造漆料领域的技术人员已知的技术配制漆料。通常，将水、消泡剂、颜料、填料（也称为增量颜料）和表面活性剂稳定剂（除了共聚物共混物的乳液聚合过程中使用的乳化剂之外）组合以形成磨料（grind），其中颜料与填料被研磨至通过 2 至 6 的 Hegman 读数所表明的所需粒度。

[0060] “Hegman”读数是表征磨料分散体（相对于聚合物分散体）的最常见的方式。Hegman 数涉及以微米测量的磨料分散体的细度。Hegman 数越高，意味着磨料越细。大约 2 至大约 3 的 Hegman 数对平光漆来说几乎是唯一的。亮光漆和蛋壳漆取决于配方可以具有大约 3 至大约 6 的 Hegman 数，优选为 3 至小于 5。大约 6 的 Hegman 数代表着更低的半光泽范围。附加的水、该胶乳共聚物共混物、流变改性剂、杀虫剂等等随后加入到该磨料中，将整批料共混并调节至所需 Hegman 读数和粘度，由此形成该漆料组合物。

[0061] 本发明的涂料组分可以混入漆料组合物中，该漆料组合物包含该涂料组分、颜料组分和至少一种辅助组分。该颜料组分可以选自无机颜料、无机填料及其混合物。加入该颜料组分以使得该漆料组合物具有大约 25 体积%至 90 体积%的颜料体积浓度。该至少一种辅助组分可以选自润湿剂、分散剂、乳化剂、填料、增稠剂、消泡剂、染料和防腐剂。

[0062] 可用于本文中的漆料组合物的优选填料可以是例如碳酸钙、菱镁矿、白云石、高岭

土、云母、滑石、二氧化硅、硫酸钙、长石、硫酸钡和不透明聚合物。可用于本文中的漆料组合物的白色颜料的实例可以是氧化锌、硫化锌、碱式碳酸铅、三氧化铋、锌钡白（硫化锌+硫酸钡）并且优选二氧化钛。优选用于本文中的漆料组合物的无机有色颜料的实例包括铁氧化物、炭黑、石墨、发光颜料、锌黄、锌绿、巴黎蓝、群青、锰黑、铋黑、锰紫或施魏富特绿。合适的有机有色颜料优选是例如乌贼墨、藤黄、卡塞尔棕、甲苯胺红、对位红、汉萨黄、靛蓝、偶氮染料、葱醌和靛蓝染料以及二噁嗪、喹吡啶酮、酞菁染料、异吲哚啉酮和偶氮甲碱系列的金属络合物颜料。

[0063] 该填料可以作为单独的组分使用。填料的混合物如碳酸钙/高岭土和碳酸钙/高岭土/滑石也被认为在实践中特别有用。为了提高涂料的遮盖力和节约二氧化钛,常常使用细碎填料如细碎碳酸钙和具有不同粒度分布的各种碳酸钙的混合物。煅烧粘土通常用于提高膜干不透明度,因为它们有助于向干膜中混入空气空隙。空气空隙在膜中产生大的折射率差异并散射光,一旦膜固化在膜中产生更高的不透明度。为了调节形成的涂层的遮盖力、颜色的色调与深度,将该填料与适当量的白色颜料和无机和/或有机有色颜料混合。

[0064] 为了在水中分散填料和颜料,可以添加该含水制剂总重量的 0.1 至 0.6 重量%的基于阴离子型或非离子型润湿剂的助剂,优选例如焦磷酸钠、多磷酸钠、萘磺酸盐、聚丙烯酸钠、聚马来酸钠和多磷酸盐,如 1-羟基乙烷-1,1-二磷酸钠和次氨基三(亚甲基膦)酸钠。

[0065] 本文中的漆料组合物优选具有大约 25 体积%至大约 90 体积%,例如大约 50 体积%至大约 90 体积%或大约 75 体积%至大约 90 体积%的颜料体积浓度(PVC)。PVC 表示漆料组合物中颜料加填料的体积除以颜料、填料和成膜共聚物的体积,乘以 100%。在美国专利公开号 2010/0056696 中更详细地描述了 PVC,其经此引用并入本文。

[0066] 还可以将增稠剂加入到本文中的漆料制剂中。可以使用的增稠剂尤其优选包括纤维素衍生物如甲基纤维素(MC)、羟乙基纤维素(HEC)和羧甲基纤维素。可以使用的其它增稠剂包括酪蛋白、阿拉伯树胶、黄蓍树胶、淀粉、藻酸钠、聚乙烯醇、聚乙烯基吡咯烷酮、聚丙烯酸钠和基于丙烯酸与甲基丙烯酸的水溶性共聚物,如丙烯酸/丙烯酰胺和甲基丙烯酸/丙烯酸酯共聚物。疏水改性的碱溶性(丙烯酸)乳液(HASE)、疏水改性的乙氧基化(聚)氨酯(HEUR)和聚醚多元醇(PEPO)也是可用的。无机增稠剂如膨润土或锂蒙脱石也可使用。此类增稠剂通常以含水胶乳漆料制剂总重量的大约 0.1 重量%至 3 重量%、优选大约 0.1 重量%至 1 重量%的量使用。

[0067] 在其它实施方案中,还充当保护性胶体的增稠剂可以从该漆料制剂中排除。可以排除的增稠剂包括甲基纤维素、羟乙基纤维素、羧甲基纤维素和聚乙烯醇。

[0068] 对于许多应用,有时也合意的是包括混入本文中的胶乳漆料组合物的少量其它添加剂,如杀菌剂、pH 调节剂和消泡剂。这可以以常规方式并在该胶乳的制备过程中任何方便的时候进行。

[0069] 市售胶乳漆料可以含有用于提高该漆料制剂的挥发性有机物含量的其它组分。漆料制剂的挥发性有机物含量指的是存在挥发性有机组分;即含有碳并且未被 EPA 列为豁免溶剂的任何挥发性组分。VOC 来源可以包括共溶剂,包括二醇类,其有助于湿边施涂、开放时间和抗冷冻-解冻性,以及聚结剂,其在膜干燥时降低 T_g ,从而有助于该胶乳聚合物形成膜;低含量的乳液组分和大部分添加剂。例如,氨基甲基丙醇是用于调节 pH 的挥发性化合物。

[0070] 以克 / 升为单位的挥发性有机物含量根据前文提到的美国专利公开号 2010/0056696 中提出的公式来计算,其内容经此引用并入本文。市售胶乳漆料可以具有高于 150 克 / 升的 VOC 水平。相反,本文中描述的涂料和漆料组合物可以具有非常低的挥发性有机物含量 (VOC),如低于大约 50 克 / 升或甚至低于 5 克 / 升。

[0071] 在本文中的组合物中用作成膜组分的该 VAE 乳液共聚物在分散颜料与填料的过程中可以已经存在。但是在大多数情况下,该共聚物共混物有利地在快速或较慢的搅拌下添加到仍然热的或已经冷却的填料 / 颜料糊料中。

[0072] 不希望被理论束缚,可以影响胶乳漆料制剂中的整体性质组合的一个特征是乳液中存在的粒度范围。当大粒子的比例高时,由所得漆料形成的涂层的耐擦洗性可降低。当细颗粒比例 (即尺寸小于 0.1 微米的那些粒子) 高时,该漆料可以具有低劣的流动和流平特性。可以通过调节保护性胶体水平或初始添加或在聚合过程中增量添加的表面活性剂浓度来影响共聚物乳液中胶乳的粒子尺寸。搅拌是可以影响共聚物乳液中粒子尺寸的另一变量。可以在必要时通过本领域已知的方法调节这些因素。在一些实施方案中,该含水胶乳基涂料组分的粒度小于 1 微米,例如小于 500 纳米。

[0073] 涂料 / 漆料组合物性能

[0074] 在固化时,本文中的含水胶乳涂料 / 漆料组合物中的共聚物形成膜或涂层,该膜或涂层将粘附到在上面施涂该涂料 / 漆料组合物的基底上。该膜或涂层密封并保护该基底。

[0075] 胶乳中共聚物形成涂层或膜所需的最低温度称为最低成膜温度或 MFT。MFT 与共聚物共混物中乳液共聚物的玻璃化转变温度 T_g 相关,但是也可受此类涂料 / 漆料组合物中其它组分如聚结剂的影响。本文中的涂料 / 漆料组合物优选具有等于或小于大约 10°C,例如等于或小于大约 5°C 的 MFT。

[0076] 本文中的涂料 / 漆料组合物将形成膜或涂层,该膜或涂层表现出对已经将此类组合物施加于其上的干燥基底或硬质表面的优异粘附性。该膜在干燥时表现出根据 ASTM D 2486 的测试方法 B 的修改版本 (在本文中称为 ASTM D 2486 的修改测试方法 B) 测得的至少 400 次循环,例如至少 425 次循环、至少 435 次循环或至少 437 次循环的湿耐擦洗性 (“WSR”)。修改 ASTM D 2486 的测试方法 B 以便在没有擦洗介质和没有 (一个或多个) 垫片 (shim) 的情况下测试湿耐擦洗性。在范围方面,该膜在干燥时表现出 400 至 600 次循环,例如 425 至 575 次循环、435 至 565 次循环或 437 至 560 次循环的 WSR。在该测试方法中,相对于参照物 BATF 998A 测量本发明的漆料。结果以循环数为单位报道,也可以以循环数对参比表面活性剂循环数的百分比来报道。在作为参比表面活性剂的 % 的函数的 WSR 方面,中和的表面活性剂是参照物的至少 140%,例如至少 145%、至少 150% 或至少 155%。在范围方面,该膜在干燥时表现出 140 至 300%,例如 145 至 250%、150 至 225% 或 155 至 210% 的作为参比表面活性剂的 % 的函数的 WSR。

[0077] 本发明的涂料 / 漆料组合物以及本文中此类涂料 / 漆料组合物的性能通过下列非限制性实施例来例示。

[0078] 实施例 1 制备

[0079] 向 10.2 升压力容器中装入 3.5 千克水,241 克 **Disponil®** A 3065,105 克中和

的磷酸酯 / 盐 A (**Rhodafac**[®] RS 710), 88 克含水 33% 乙烯基磺酸钠, 13 克乙酸钠, 1 克 **Brüggolit**[®] FF6, 0.21 克莫尔盐, 0.52 克 EDTA 四钠盐和 2.1 克 **Agitan**[®] 282。随后加入 10% 的氢氧化钠溶液, 直到观察到中性 pH 值。该容器随后排空并用氮气冲洗。随后打开搅拌。

[0080] **Disponil**[®] A 3065 是具有 65 重量% 的非离子型表面活性剂的乙氧基化直链脂肪酸的混合物。 **Rhodafac**[®] RS 710 是一种复杂的有机磷酸酯, 包含游离酸的聚氧乙烯十三烷基醚磷酸酯。 **Disponil**[®] A 3065 对 **Rhodafac**[®] RS 710 的重量比为大约 3:2。

Brüggolit[®] FF6 是无机酸和取代的有机酸盐的混合物。

[0081] 向单体缓慢加料容器中装入 4.7 千克乙酸乙烯酯和 21 克三甲氧基乙烯基硅烷。

[0082] 向该反应器中装入 5% 的乙酸乙烯酯 / 三甲氧基乙烯基硅烷混合物和 0.55 千克乙烯。

[0083] 向还原剂加料容器中装入 0.19 千克水与 4.2 克 **Brüggolit**[®] FF6 的溶液。

[0084] 向氧化剂加料容器中装入 0.19 千克水与 10.5 克过硫酸钠的溶液。

[0085] 经 270 分钟的时间段通过加入来自还原剂加料容器的溶液并且通过加入来自氧化剂加料容器的溶液, 并经 200 分钟的时间段保留 95% 的单体混合物, 从而在 70°C 下进行聚合。在结束添加后, 该批料加热至 85°C, 并随后冷却至 60°C。将该批料转移到后处理容器中。

[0086] 通过加入包含 52 克水、2 克 **Brüggolit**[®] FF6 和 0.1 克莫尔盐的还原剂溶液, 并通过加入包含 52 克水和 7.5 克叔丁基氢过氧化物的 70% 水溶液的氧化剂溶液来进行该批料的后处理。

[0087] 实施例 2-10 制备

[0088] 通过与用于实施例 1 相同的方法制备实施例 2, 除了不将磷酸酯 / 盐 A (**Rhodafac**[®] RS 710) 中和。

[0089] 通过与用于实施例 1 相同的方法制备实施例 3, 除了使用减少量的磷酸酯 / 盐 A。

[0090] 通过与用于实施例 3 相同的方法制备实施例 4, 除了不中和磷酸酯 / 盐 A。

[0091] 通过与用于实施例 1 相同的方法制备实施例 5, 除了使用中和的磷酸酯 / 盐 B (**Rhodafac**[®] RS 610, 一种复杂的有机磷酸酯, 包含游离酸的聚氧乙烯十三烷基醚磷酸酯) 代替中和的磷酸酯 / 盐 A。

[0092] 通过与用于实施例 5 相同的方法制备实施例 6, 除了不中和磷酸酯 / 盐 B。

[0093] 通过与用于实施例 5 相同的方法制备实施例 7, 除了使用减少量的磷酸酯 / 盐 B。

[0094] 通过与用于实施例 5 相同的方法制备实施例 8, 除了不中和磷酸酯 / 盐 B。

[0095] 通过与用于实施例 1 相同的方法制备实施例 9, 除了使用磷酸酯 / 盐 C (**Polystep**[®] A16, 一种支链十二烷基苯磺酸钠) 取代磷酸酯 / 盐 A。

[0096] 通过与用于实施例 9 相同的方法制备实施例 10, 除了使用减少量的磷酸酯 / 盐 C。

[0097] 如下表 1 中所示, 当中和该磷酸酯或磷酸盐表面活性剂并且当非离子型表面活性

剂对中和的磷酸酯或磷酸盐表面活性剂的重量比大于 1:1 时,WSR 循环数提高,并且参比表面活性剂%形式的 WSR 提高。以每百份单体的份数为单位报道各表面活性剂 (“PPHM”)。

[0098]

实施例	表面活性剂	PPHM	WSR 循环	WSR[% BATF 998A]
1	磷酸酯/盐 A,中和	2	503	185
2	磷酸酯/盐 A	2	248	91
3	磷酸酯/盐 A,中和	1	427	157
4	磷酸酯/盐 A	1	291	107
5	磷酸酯/盐 B,中和	2	549	202
6	磷酸酯/盐 B	2	6	2
7	磷酸酯/盐 B,中和	1	439	161
8	磷酸酯/盐 B	1	567	208
9	磷酸酯/盐 C	1	280	103
10	磷酸酯/盐 C	2	381	140

[0099] 虽然已经具体描述了本公开的示例性实施方案,要理解的是,在不脱离本公开的精神与范围的情况下,各种其它修改对本领域技术人员是显而易见的并可以容易地由本领域技术人员做出。因此,所附权利要求的范围并非意在限于本文中列举的实施例和说明,该权利要求解释为涵盖本说明书中存在的所有具有可授予专利的新颖性的特征,包括本公开所属领域的技术人员可视为其等效特征的所有特征。