



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101617007 B

(45) 授权公告日 2013. 12. 04

(21) 申请号 200880005619. 4

代理人 韦欣华 李炳爱

(22) 申请日 2008. 02. 20

(51) Int. Cl.

(30) 优先权数据

C09D 151/00 (2006. 01)

60/902, 732 2007. 02. 21 US

C09D 155/00 (2006. 01)

C08F 2/00 (2006. 01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

2009. 08. 20

(56) 对比文件

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2008/002190 2008. 02. 20

CN 1286276 A, 2001. 03. 07,

WO 9532255 A1, 1995. 11. 30,

WO 02081581 A1, 2002. 10. 17,

(87) PCT申请的公布数据

W02008/103356 EN 2008. 08. 28

CN 1235616 A, 1999. 11. 17,

(73) 专利权人 纳幕尔杜邦公司

地址 美国特拉华州

审查员 王华

(72) 发明人 J·T·海布雷赫特

P·P·布勒伊兰茨 A·K·索尔泽

M·克尔纳

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

权利要求书1页 说明书12页

(54) 发明名称

含水颜料分散体

(57) 摘要

本发明涉及包含至少一种分散的颜料、含水载体和共聚物的含水颜料分散体,所述共聚物通过至少一种具有末端烯属不饱和度的大分子单体(1)与烯属不饱和单体的混合物(2)的聚合反应来制备,其中所述大分子单体(1)包含:1a)5-100%重量的至少一种聚合的酸官能化的不饱和单体、1b)任选地至少一种聚合的羟基官能化的不饱和单体、以及任选地1c)至少一种另外的聚合的烯属不饱和单体,并且其中烯属不饱和单体的混合物(2)包含:2a)5-80%重量的至少一种不饱和和乙烯基芳族单体、2b)5-50%重量的至少一种具有至少一个具有5或6元环(包含至少一个未连接到氢原子的环氮原子)的极性杂环基团的乙烯基单体、以及任选地2c)其他烯属不饱和单体。

1. 含水颜料分散体,所述含水颜料分散体包含至少一种分散的炭黑颜料、含水载体和至少一种共聚物,所述共聚物通过 30-70%重量的至少一种具有末端烯属不饱和度的大分子单体 (1)、和 70-30%重量的烯属不饱和单体的混合物 (2) 的聚合反应来制备,其中所述重量百分比是按所述共聚物的总量计的并且总计达 100%重量,并且其中

所述至少一种大分子单体 (1) 通过在钴链转移剂存在下,使下述单体聚合获得:

1a) 15-60%重量的 (甲基) 丙烯酸,

1b) 0-40%重量的至少一种羟基官能化的 (甲基) 丙烯酸酯,

1c) 和 40-80%重量的至少一种与组分 1b) 不同的 (甲基) 丙烯酸酯,并且其中

所述烯属不饱和单体的混合物 (2) 包含:

2a) 10-70%重量的至少一种不饱和乙烯基芳族单体,

2b) 10-40%重量的至少一种具有至少一个具有 5 或 6 元环的极性杂环基团的乙烯基单体,所述环包含至少一个未连接到氢原子的环氮原子,

2c) 和 10-80%重量的至少一种与单体 2a) 和 2b) 不同的烯属不饱和单体,

其中组分 1a)、1b) 和 1c) 的重量百分比是按所述大分子单体 (1) 的总量计的并且总计达 100%重量,并且组分 2a)、2b) 和 2c) 的重量百分比是按所述烯属不饱和单体的混合物 (2) 的总量计的并且总计达 100%重量。

2. 权利要求 1 的含水颜料分散体,其中所述共聚物具有 3,000 至 100,000 的重均分子量 M_w 。

3. 权利要求 1 的含水颜料分散体,其中所述共聚物具有 5,000 至 70,000 的重均分子量 M_w 。

4. 权利要求 1 至 3 中任一项的含水颜料分散体,其中组分 2a) 是苯乙烯,组分 2b) 是 1- 乙烯基咪唑,并且组分 2c) 是至少一种与组分 2a) 和 2b) 不同的烯属不饱和单体。

5. 水性涂料组合物,所述组合物包含权利要求 1 至 4 中任一项的含水颜料分散体。

6. 权利要求 5 的水性涂料组合物,所述组合物包含至少一种选自下列的基料:聚氨酯、聚酯、聚 (甲基) 丙烯酸酯以及它们的组合。

7. 权利要求 5 或权利要求 6 的水性涂料组合物,所述组合物包含至少一种选自下列的交联剂:封端的聚异氰酸酯、未封端的聚异氰酸酯、三聚氰胺树脂以及它们的组合。

8. 权利要求 5 至 7 中任一项的水性涂料组合物在车辆涂装中的用途。

含水颜料分散体

发明领域

[0001] 本发明涉及含水颜料分散体,并且涉及包含这些颜料分散体的水性涂料组合物。

[0002] 发明背景

[0003] 水分散性共聚物以及它们作为水基涂料组合物中的颜料分散剂使用是本领域熟知的。

[0004] 例如,US 5,231,131 描述了基于接枝共聚物的含水颜料分散剂,所述接枝共聚物包括包含疏水性单体的疏水性聚合物主链和亲水性大分子单体的侧链。尤其有用的接枝共聚物具有聚合的丙烯酸甲酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸乙酯和任选的丙烯酸或丙烯酰氨基甲基丙磺酸的主链。

[0005] EP 1 197 537 还公开了基于接枝共聚物的含水颜料分散树脂,所述接枝共聚物包括得自甲基丙烯酸酯和苯乙烯和任选的甲基丙烯酸的大分子单体和基于一些单体的聚合物主链,所述一些单体包括具有选自氨基、季铵盐和磺酸基的离子官能团的单体并且包括具有聚氧化烯链的单体。

[0006] 所有那些已知的颜料分散剂具有共同的优点。基于已公开的接枝共聚物的颜料分散体导致涂料的着色强度不够,具体地讲是在黑涂料的情况下黑度不够。

[0007] 因此,本发明的目的是提供具有高润湿性和分散稳定性的颜料分散体,所述分散体可用于制备着色涂料组合物,具体地讲是用黑颜料着色的涂料组合物,这导致具有高着色强度的涂料,具体地讲导致具有高黑度的涂料。

[0008] 发明概述

[0009] 本发明涉及包含至少一种分散颜料、含水载体和至少一种共聚物的含水颜料分散体,所述共聚物通过 10-90% 重量,优选 20-80% 重量,并且最优选 30-70% 重量的至少一种具有末端烯属不饱和度的大分子单体 (1) 与 90-10% 重量,优选 80-20% 重量,并且最优选 70-30% 重量的烯属不饱和单体的混合物 (2) 的共聚作用来制备,其中所述重量百分比 (%) 是按所述 (甲基) 丙烯酸类共聚物的总量计的并且总计达 100% 重量,并且其中所述大分子单体 (1) 包含:

[0010] 1a) 5-100% 重量的至少一种聚合的酸官能化的不饱和单体,

[0011] 1b) 任选地至少一种聚合的羟基官能化的不饱和单体,

[0012] 1c) 和任选地至少一种与单体 1a) 和 1b) 不同的聚合的烯属不饱和单体,并且其中烯属不饱和单体的混合物 (2) 包含:

[0013] 2a) 5-80% 重量的至少一种不饱和乙烯基芳族单体,

[0014] 2b) 5-50% 重量的至少一种具有至少一个具有 5 或 6 元环的极性杂环基团的不饱和和乙烯基单体,所述环包含至少一个未连接到氢原子的环氮原子,

[0015] 2c) 和任选地至少一种与单体 2a) 和 2b) 不同的烯属不饱和单体,其中组分 1a) 的重量百分比是按大分子单体 (1) 的总量并且组分 2a、2b 和 2c 的重量百分比是按各个烯属不饱和单体的混合物 (2) 的总量计的并且总计达 100% 重量。

[0016] 优选地,所述共聚物具有 3,000 至 100,000,最优选 5,000 至 70,000 的重均分子量

Mw ;20-300mg KOH/g,最优选 30-200mg KOH/g 的酸值 ;和 0-300mg KOH/g,最优选 20-200mg KOH/g 的羟基值。

[0017] 发明详述

[0018] 应当理解,为清楚起见在参照不同实施方案的上文和下文中所描述的本发明的某些特点可在单个实施方案中以组合方式给出。反之,为简明起见在参照单个实施方案中所描述的本发明的多个特点也可以分别给出,或以任何子组合给出。此外,单数所指的内容也可以包括复数(例如,“一个”和“一种”可以指一个、或者一个或多个),除非上下文具体地另外指明。

[0019] 本专利申请中规定的各种范围内的数值的使用均表示近似值,如同所述范围内的最大值和最小值前均有“约”字,除非明确地另外指明。因此,在所述范围之上或之下的微小变化值均可用于获得与这些范围内的值基本上相同的结果。此外,在这些范围的公开内容中,所指的是连续范围,其覆盖最小和最大值之间的每个值,包括该范围的最小和最大端点。

[0020] 如此处和下文所用,术语(甲基)丙烯酸类应当被理解为是指甲基丙烯酸类和/或丙烯酸类。

[0021] 除非另行指出,本文所提及的所有分子量(数均分子量 Mn 和重均分子量 Mw)均使用聚苯乙烯作为标准根据 GPC(凝胶渗透色谱)来测定。

[0022] 黑度代表黑色程度,即可用黑色颜料获得的黑色表面的着色强度。在评定黑色着色的颜色深度时,黑度是主观感觉印象。黑度不是产品性质,而是体系性质,并且取决于例如分散剂基料。

[0023] 一般来讲,光折射和光漫射的程度越低,着色的强度越大。着色强度是黑色颜料可使其他着色组分变暗或变黑的程度。在颜料的原生粒度减小时,黑度和着色强度往往增大。可使用不同方法来测定黑度。颜料制造商通常提供自己的方法。

[0024] 待被用作依照本发明的颜料分散剂的共聚物是水溶性或水分散性的。所述共聚物通过在至少一种具有用于聚合反应的末端烯属不饱和度的大分子单体的存在下烯键式不饱和单体的混合物的共聚作用来形成。所得的共聚物可以被想象为由烯键式不饱和单体的混合物形成的主链组成,其上连接有多个大分子单体“臂”或侧链。

[0025] 包括主链和连接到主链上的大分子单体侧链的共聚物的一般制备方法是本领域的技术人员已知的。

[0026] 在本发明的组合物中,大分子单体侧链和/或聚合物主链可具有能够与交联剂反应的活性官能团。但是优选仅在大分子单体侧链上具有此类活性官能团。

[0027] 优选聚合物主链与大分子单体侧链相比是疏水的,并且优选聚合物主链基本上不含聚合的烯键式不饱和和含酸单体。侧链是亲水性大分子单体并且包含聚合的烯键式不饱和和含酸单体。

[0028] 为了确保大分子单体仅具有一个将与主链单体聚合以形成最终共聚物的末端烯属不饱和基团,通过使用自由基引发剂和催化链转移剂(具体地讲是 Co(II) 或 Co(III) 螯合物链转移剂)来聚合大分子单体。

[0029] 通常,在制备大分子单体的方法的第一步,将单体同水溶性或水分散性的惰性有机溶剂和链转移剂(优选钴链转移剂)共混,然后通常加热至反应混合物的回流温度。在

后续步骤中,加入另外的单体、链转移剂和常规聚合反应引发剂并且继续聚合反应,直到形成所需分子量的大分子单体。

[0030] 合适的钴链转移剂描述于 US 4,680,352 和 US 4,722,984。最优选的是五氰基钴酸盐(II 或 III)、二水二(硼化二氟代二甲基乙二肟)钴酸盐(II 或 III)和二水二(硼化二氟代苯基乙二肟)钴酸盐(II 或 III)。通常,这些链转移剂按所用单体的总量计以约 5-1000ppm 的浓度使用。

[0031] 形成侧链的大分子单体优选使用自由基引发剂和 Co(II 或 III)螯合物链转移剂在溶剂或溶剂共混物中来形成。

[0032] 偶氮引发剂(按单体的总量计 0.5-5%重量)可用作大分子单体合成时的自由基引发剂,例如 2,2'-偶氮双(2,4-二甲基戊腈)、2,2'-偶氮双(2-甲基丙腈)、2,2'-偶氮双(2-甲基丁腈)、1,1'-偶氮环己腈和 4,4'-偶氮双(4-氰基戊酸)。

[0033] 可用来形成大分子单体的典型溶剂是芳族化合物;脂族化合物;酮,例如甲基乙基酮、异丁酮、乙基戊基酮、丙酮;醇,例如甲醇、乙醇、正丁醇、异丙醇;酯,例如乙酸乙酯;二醇类,例如乙二醇、丙二醇;醚,例如四氢呋喃、乙二醇单丁基醚等。

[0034] 在如上所述形成大分子单体之后,任选地去除溶剂并且将主链单体和另外的溶剂和自由基引发剂一起添加到大分子单体中。可使用上述偶氮型引发剂中的任一种以及其他合适的引发剂,如过氧化物和氢过氧化物。典型的此类引发剂是二叔丁基过氧化物、过氧化二异丙苯、叔戊基过氧化物、异丙基苯氢过氧化物、过氧化二碳酸二正丙酯、过酸酯例如过氧乙酸戊酯等。聚合反应通常在反应混合物的回流温度下继续,直到形成所需分子量的接枝共聚物。

[0035] 使用胺或无机碱来中和共聚物,然后通常加入水以形成分散体。可以在共聚物形成之后但是在转化成含水相之前和/或期间进行中和。优选地,包含酸性基团的大分子单体在制备之后并且在与主链单体聚合之前已被中和。后者避免了在将大分子单体与主链单体进行聚合时与碱性基团例如氨基或咪唑基形成内盐。盐的形成可导致例如最终的接枝共聚物分散体的粘度不受欢迎地增大。

[0036] 可使用无机碱作为酸性基团的中和剂,所述无机碱包括氢氧化铵、氢氧化钠或氢氧化钾。可用作中和剂的典型胺包括:氨基甲基丙醇、氨基乙基丙醇、二甲基乙醇胺、三乙胺、二甲基乙醇胺、三乙醇胺、二甲基氨基甲基丙醇和氨基甲基丙醇等。一种优选的胺是氨基甲基丙醇,并且优选的无机碱是氢氧化铵。

[0037] 大分子单体(1)通过 5-100%重量的至少一种酸官能化的不饱和单体 1a)、任选地至少一种羟基官能化的不饱和单体 1b)和任选地至少一种与单体 1a)和 1b)不同的烯属不饱和单体 1c)的聚合反应来制备,其中组分 1a)的重量百分比是按所述大分子单体的总量。优选地,大分子单体通过 10-80%重量,最优选 15-60%重量的组分 1a)、0-60%重量,最优选 0-40%重量的组分 1b)和 0-90%重量,最优选 0-85%重量的组分 1c)的聚合反应来制备,其中组分 1a)、1b)和 1c)的重量百分比是按大分子单体(1)的总量计的并且总计达 100%重量。

[0038] 优选地,大分子单体具有约 1,000-20,000,最优选 2,000-10,000 的重均分子量。

[0039] 酸官能化的不饱和单体 1a)的实例是烯属不饱和羧酸、膦酸、磷酸和磺酸。烯属不饱和羧酸的实例是丙烯酸、甲基丙烯酸、巴豆酸和异巴豆酸。烯属不饱和磷酸、膦酸和磺酸

的实例是苯乙烯磺酸、丙烯酰胺甲基丙磺酸、甲基丙烯酸氧乙基磷酸盐、乙烯基膦酸等。丙烯酸和甲基丙烯酸是优选的,其中甲基丙烯酸是最优选的。

[0040] 合适的羟基官能化的烯属不饱和单体 1b) 的实例是具有伯或仲羟基的 α 、 β -烯属不饱和一羧酸的羟烷基酯。实例包括丙烯酸、甲基丙烯酸、巴豆酸和 / 或衣康酸的羟烷基酯。羟烷基可包含例如 1 至 10 个碳原子,优选 2 至 6 个碳原子。合适的具有伯羟基的 α 、 β -烯属不饱和一羧酸的羟烷基酯的实例为 (甲基) 丙烯酸羟乙酯、(甲基) 丙烯酸-2,3-羟丙酯、(甲基) 丙烯酸-2-羟丁酯和 (甲基) 丙烯酸-4-羟丁酯、(甲基) 丙烯酸羟戊酯、和 (甲基) 丙烯酸羟己酯。合适的具有仲羟基的羟烷基酯的实例为 (甲基) 丙烯酸-2-羟丙酯、(甲基) 丙烯酸-2-羟丁酯、和 (甲基) 丙烯酸-3-羟丁酯。

[0041] 可使用的另外的羟基官能化的不饱和单体是 α 、 β -不饱和一羧酸与在 α 位有支链的饱和一羧酸的缩水甘油基酯例如与饱和 α -烷基链烷一羧酸或 α 、 α' -二烷基链烷一羧酸的缩水甘油基酯的反应产物。它们优选为 (甲基) 丙烯酸与分子中含有 7 至 13 个碳原子,尤其优选分子中含有 9 至 11 个碳原子的饱和 α 、 α' -二烷基链烷一羧酸的缩水甘油基酯的反应产物。其他羟基官能化的不饱和单体是聚环氧乙烷和 / 或聚环氧丙烷改性的 (甲基) 丙烯酸酯。

[0042] 优选使用丙烯酸和甲基丙烯酸的羟烷基酯。

[0043] 合适的另外的烯属不饱和单体 1c) 的实例是除烯属双键之外还可包含另外的官能团或除烯属双键之外不包含另外的官能团的单体。

[0044] 合适的除烯属双键之外不包含另外的官能团的烯键式不饱和单体的实例是烯属不饱和羧酸的酯。它们为烯属不饱和羧酸与脂族、芳族和 / 或脂环族醇的酯。合适的烯属不饱和羧酸的实例包括丙烯酸、甲基丙烯酸、巴豆酸和异巴豆酸。具体地讲,所述醇为分子中含有 1-20 个碳原子的脂族一元支链或非支链的醇。优选的实例是丙烯酸和甲基丙烯酸与脂族醇的酯,例如丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸异丙酯、丙烯酸叔丁酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸异丁酯、丙烯酸-2-乙基己酯、丙烯酸月桂基酯、丙烯酸硬脂基酯以及对应的甲基丙烯酸酯。

[0045] 所述醇也可以是分子中含有 1-20 个碳原子的芳族或脂环族一元支链或非支链的醇。取代基例如一个或多个例如最多三个烷基,尤其是含有 1-4 个碳原子的那些。与脂环族醇的 (甲基) 丙烯酸酯的实例是丙烯酸苄酯、丙烯酸环己酯、丙烯酸三甲基环己酯、丙烯酸-4-叔丁基环己酯、丙烯酸异丁酯以及对应的甲基丙烯酸酯。脂族和脂环族 (甲基) 丙烯酸酯也可以用包含杂原子例如卤素和醚的基团取代。

[0046] 合适单体 1c) 的另外的实例是乙烯基酯,例如乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、乙烯基硅烷和 α 位有支链的饱和一羧酸的乙烯基酯,例如饱和 α 、 α' -二烷基链烷一羧酸的乙烯基酯和饱和 α -烷基链烷一羧酸的乙烯基酯,所述饱和 α -烷基链烷一羧酸在所有情况下分子中均含有 5-13 个碳原子,优选 9-11 个碳原子。

[0047] 合适的除烯属双键之外还包含另外的官能团的另外的烯键式不饱和单体 1c) 的实例是乙酰乙酸酯和硅烷官能化的不饱和单体,例如乙酰乙酰氧乙基 (甲基) 丙烯酸酯和甲基丙烯酸氧乙基三烷氧基硅烷。

[0048] 此外,可能使用分子中含有超过 1 个 (例如 2 个) 烯属双键的单体。

[0049] 优选地,大分子单体基本上不含具有碱性基团 (如氨基) 的单体,如二甲氨基甲基

丙烯酸乙酯、二乙基氨基甲基丙烯酸乙酯和叔丁基氨基甲基丙烯酸乙酯。为了避免在聚合反应期间原位形成盐,这是重要的。

[0050] 特别优选的大分子单体是通过 5-100%重量,更优选 10-80%重量,并且最优选 15-60%重量的(甲基)丙烯酸 1a)、0-80%重量,更优选 0-60%重量,并且最优选 0-40%重量的至少一种羟基官能化的(甲基)丙烯酸酯 1b) 和 0-95%重量,更优选 0-90%重量,并且最优选 0-85%重量的与组分 1b) 不同的其他(甲基)丙烯酸酯 1c) 的聚合反应制备的那些,其中单体 1a)、1b) 和 1c) 的重量百分比是按大分子单体 (1) 的总量计的并且总计达 100%重量。

[0051] 最优选的大分子单体是按 15-60%重量的(甲基)丙烯酸、0-40%重量的至少一种羟基官能化的(甲基)丙烯酸酯 1b) 和 40-80%重量的与组分 1b) 不同的其他(甲基)丙烯酸酯 1c)。

[0052] 优选地,单体 1b) 和 1c) 不含氨基。

[0053] 一般可使用合适的相容大分子单体的混合物来制备(甲基)丙烯酸类共聚物。还应当了解,所提及的具有羧基官能团的大分子单体可以是该大分子单体的混合物的部分,其中一部分不具有任何羧基官能团或可变量的羧基官能团。

[0054] 使至少一种大分子单体 (1) 与烯属不饱和单体的混合物 (2) 聚合来制备最终共聚物。烯属不饱和单体的混合物 (2) 包含 5-80%重量的至少一种乙烯基芳族单体 2a)、5-50%重量的至少一种具有至少一个具有 5 或 6 元环(包含至少一个氮原子作为环的成员)的极性杂环基团的乙烯基单体 2b) 和任选地至少一种另外的烯属不饱和单体 2c), 组分 2a)、2b) 和 2c) 的重量百分比是按烯属不饱和单体的混合物 (2) 的总量计的并且总计达 100%重量。

[0055] 烯属不饱和单体的混合物 (2) 包含 5-80%重量,优选 10-70%重量,并且最优选 20-60%重量的组分 2a)、5-50%重量,优选 10-40%重量,并且最优选 15-35%重量的组分 2b), 和 0-90%重量,优选 10-80%重量,并且最优选 10-65%重量的组分 2c), 其中组分 2a)、2b) 和 2c) 的重量百分比是按烯属不饱和单体的混合物 (2) 的总量计的并且总计达 100%重量。

[0056] 乙烯基芳族单体 2a) 的实例是分子中含有 8-12 个碳原子的那些。此类单体的优选实例是苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、氯苯乙烯、乙烯基甲苯、2,5-二甲基苯乙烯、对甲氧基苯乙烯和叔丁基苯乙烯。使用最优选苯乙烯作为单体 2a)。

[0057] 单体 2b) 用来向共聚物的主链中导入至少一个具有 5 或 6 元环的极性杂环基团,所述环包含至少一个未连接到氢原子的环氮原子。极性杂环基团可包含一个以上的氮原子作为环的成员,并且还可以在环中包含硫和 / 或氧原子。极性杂环基团可以为单环或二环基团,其中至少一个环必须为上文所限定的 5 或 6 元环。如本文所用,术语“单环”是指单独的 5 或 6 元环,并且术语“二环”是指稠合至另一个 5 或 6 元环的 5 或 6 元环。单环杂环基团是优选的。优选的杂环基团是三唑、嘧啶、咪唑、吡啶、吗啉、吡咯烷、哌嗪、哌啶、苯并咪唑、苯并噻唑和三嗪基。这些基团可被例如烷基、芳基、卤素和烷氧基取代或可包含这些取代基。较低级烷基取代的咪唑衍生物是优选的,如 2-甲基咪唑和 4-甲基咪唑。

[0058] 单体 2b) 可以是本身包含至少一个上文所限定的极性杂环基团的不饱和乙烯基单体。可用作单体 2b) 的合适乙烯基单体是 1-乙烯基咪唑、2-乙烯基吡啶、4-乙烯基吡啶、乙烯基呋唑和乙烯基吡咯烷酮。

[0059] 单体 2b) 也可以是含有至少一个上文所限定的极性杂环基团的预反应的化合物。例如,其可以为环氧官能化的不饱和单体如(甲基)丙烯酸环氧丙酯同能够与环氧化物基反应的杂环官能化的化合物的反应产物。环氧化物基可以与例如含有像 $-\text{NH}-$ 、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{COOH}$ 和 $-\text{SH}$ 等活性氢原子的杂环化合物进行反应。含有活性 H 原子的杂环化合物的实例是吡咯烷、吗啉、哌啶、咪唑、哌嗪、2- 巯基苯并噻唑、1,2,4- 三唑和吡唑。

[0060] 环氧化物基也可以与羧基官能化的杂环衍生物反应以形成预反应的不饱和化合物。待用于合并入上文所限定的极性杂环基团主链的单体 2b) 也将包括在主链中聚合的那些单体,所述单体随后用上文所限定的极性杂环基团进行改性。随后可间接地合并杂环基团,例如通过氨基甲酸酯和 / 或脲键。作为例子,N-(3- 氨基丙基)咪唑可与异佛尔酮二异氰酸酯在一摩尔基础上反应,以形成中间体咪唑官能化的脲与一个未反应的异氰酸酯官能团,在后续步骤中该异氰酸酯官能团可与主链中聚合的单体的氨基反应。可通过例如甲基丙烯酸叔丁基氨基乙酯的共聚作用来获得该氨基官能团。异氰酸酯官能化的杂环脲中间体也可以与主链上的羟基进行反应以形成氨基甲酸酯键。带有异氰酸酯官能团的杂环官能化的中间体也可以通过羟基官能化的杂环衍生物例如 2- 羟基乙基吗啉与二和 / 或聚异氰酸酯的反应而形成。

[0061] 优选使用咪唑基作为极性杂环基团。使用特别优选的 1- 乙烯基咪唑作为单体 2b)。在共聚物分散剂中使用 1- 乙烯基咪唑作为单体 2b),这产生最终涂料黑度的最佳改善。

[0062] 单体 2b) (具体地讲 1- 乙烯基咪唑)可与其他烯属不饱和单体联合使用,例如与氨基官能化的(甲基)丙烯酸酯例如二甲氨基甲基丙烯酸乙酯、二乙基氨基甲基丙烯酸乙酯和叔丁基氨基甲基丙烯酸乙酯联合使用。

[0063] 另外的烯属不饱和单体 2c) 的实例是与单体 2a) 和 2b) 不同的能够自由基聚合的任何烯属不饱和单体,但是优选形成聚合物主链的单体不包含烯属不饱和含酸单体。

[0064] 合适的另外的烯键式不饱和单体 2c) 的实例是除烯属双键之外可包含另外的官能团或除烯属双键之外不包含另外的官能团的单体。所有那些单体可在本文中如上所述用作单体 1c) 来形成大分子单体。即使不是优选,也可以使用如上所述的羟基官能化的单体作为单体 1b) 来形成大分子单体。

[0065] 优选地,烯属不饱和单体的混合物 (2) 包含 5-80% 重量,更优选 10-70% 重量,并且最优选 20-60% 重量的苯乙烯 (组分 2a)、5-50% 重量,更优选 10-40% 重量,并且最优选 15-35% 重量的乙烯基咪唑 (组分 2b)、和 0-90% 重量,更优选 10-80% 重量,并且最优选 10-65% 重量的(甲基)丙烯酸酯 (组分 2c),其中组分 2a)、2b) 和 2c) 的重量百分比是按烯属不饱和单体的混合物 (2) 的总量计的并且总计达 100% 重量。

[0066] 优选的共聚物通过 30-70% 重量的上文所限定的烯属不饱和单体的优选混合物 (2) 与 70-30% 重量的上文所限定的优选大分子单体 (1) 的聚合反应来制备,其中的重量百分比是按整个共聚物的量并且总计达 100% 重量。

[0067] 最优选的(甲基)丙烯酸类共聚物通过 30-70% 重量的上文所限定的烯属不饱和单体的最优选混合物 (2) 与 70-30% 重量的上文所限定的最优选大分子单体 (1) 的聚合反应来制备,其中重量百分比是按整个共聚物的量并且总计达 100% 重量。

[0068] 本发明的颜料分散体包含含水载体。含水载体可以是 100% 重量的水或可包含少量有机溶剂。

[0069] 颜料分散体适宜地包含按所述颜料分散体的总重量计约 2 至 98%，优选 5 至 90%，最优选 10 至 40% 的指定（甲基）丙烯酸类共聚物和 30 至 95% 重量，优选 50 至 90%，最优选 70 至 85% 重量的水。所得的颜料分散体具有约 0.1 : 100 至 1500 : 100，优选 1 : 100 至 100 : 100 的颜料与分散剂基料的重量比率。

[0070] 为了形成本发明的颜料分散体，向含水共聚物分散体中加入颜料，然后使用诸如高速混合、球磨、砂磨、超微磨或两辊或三辊磨等常规技术来分散颜料。涂料（具体地讲水性涂料）中所用的常规颜料中的任一种可用于形成颜料分散体，例如金属氧化物如二氧化钛、多种颜色的氧化铁、氧化锌、炭黑；填充颜料，如滑石、陶土、重晶石、碳酸盐、硅酸盐；和多种有机颜料，如喹吖啶酮、酞菁、茈萸、偶氮颜料、靛蒽醌、异吲哚啉酮、异吲哚啉、硫蒽红、2-羟基苯并咪唑。

[0071] 当用黑色颜料来制备颜料分散体并且将它们用作黑色水基涂料组合物的制剂时，可获得最大的优点。可使用任何黑色颜料作为黑色颜料，例如炭黑或有机黑颜料，例如茈萸或吡嗪黑色颜料。但是尤其使用炭黑。

[0072] 一般来讲，含水共聚物分散体作为含水介质中颜料的分散剂表现出优异的性能并且使得能够配制稳定的颜料分散体和稳定的水性涂料组合物。

[0073] 可能期望向颜料分散体中添加其他任选成分，如抗氧化剂、流动控制剂、流变控制剂，如热解法二氧化硅、微凝胶、紫外光稳定剂、防紫外线剂和紫外线吸收剂。

[0074] 本发明的含水颜料分散体可用于形成水性涂料组合物。它们可用于形成例如水性底漆、头二道混合底漆和面漆。后者可以是透明涂层底漆末道漆的单涂层或底漆。具体地讲，本发明的颜料分散体可用于形成透明涂层 / 底漆末道漆的水性着色单涂层组合物或水性底漆组合物。

[0075] 一般来讲，水性涂料组合物可以包含水可还原的基料，如（甲基）丙烯酸类共聚物、聚酯和 / 或聚氨酯基料作为成膜组分，并且可被配制为单组分或双组分涂料组合物。它们可包含交联剂，如封端的或未封端的聚异氰酸酯、三聚氰胺、环氧树脂等。也可以使用其他成膜聚合物，例如与颜料分散体相容的丙烯酸氨基甲酸酯和聚醚。期望的是涂料组合物的成膜聚合物类似于颜料分散体的共聚物。优选在固化时，颜料分散体的共聚物和成膜基料将与交联剂一起固化，例如可在颜料分散体的共聚物的羟基和成膜基料的羟基与交联剂之间发生固化。

[0076] 水性涂料组合物包含赋予颜色的颜料。这些颜料通常借助本发明的颜料分散体被导入。此外，如果需要，也可以分别地添加赋予特殊效应的颜料。赋予特殊效应的颜料的实例为金属颜料，例如由铝、铜或其他金属制成；干涉颜料，如金属氧化物涂覆的金属颜料，例如二氧化钛涂覆的或混合氧化物涂覆的铝、涂覆的云母，如二氧化钛涂覆的云母和石墨效应颜料。水性涂料组合物还包含水和任选的常规涂料添加剂和有机溶剂。相对于完整的涂料组合物，水性底漆组合物或单涂层组合物优选包含 50-80 重量% 的水，特别优选 60-75 重量% 的水。

[0077] 合适的颜料实际上是任何赋予颜色和 / 或特殊效应的颜料，例如上文和在颜料分散体的说明书中已提及的那些。

[0078] 任选存在的有机溶剂包括常规的涂料溶剂。它们可源于基料的制备或可以分别添加。水溶性溶剂是优选的。合适溶剂的实例是一元或多元醇,例如丙醇、丁醇、己醇;二元醇醚或酯,例如二甘醇二烷基醚、双丙二醇二烷基醚(在所有情况下均具有 C1 至 C6 烷基);乙氧基丙醇、丁氧基乙醇;乙二醇类,例如乙二醇、丙二醇;N-甲基吡咯烷酮和酮,例如甲基乙基酮、丙酮、环己酮。常规涂料添加剂的实例是均化剂、流变剂例如高度分散的二氧化硅或聚合的脲化合物、增稠剂例如部分交联的聚羧酸或聚氨酯、消泡剂、润湿剂、防缩孔剂、分散剂和催化剂。添加剂的用量为本领域的技术人员已知的常规量。

[0079] 特别优选本发明的颜料分散体包含黑色颜料(特别是炭黑)并且可用于形成黑色着色的水性底漆组合物或单涂层组合物。这些黑色着色的水性底漆组合物或单涂层组合物导致具有优异颜色强度和优异黑度的涂料。

[0080] 一般来讲,在黑色颜料颗粒(具体地讲炭黑颗粒)的抗絮凝性增强时,黑度往往增大。因此,据假定本发明的颜料分散剂改善了(特别是)炭黑颗粒的抗絮凝性。本发明的颜料分散体(具体地讲共聚物颜料分散剂)与一般用于水性涂料组合物中的很多不同的成膜基料相容。与许多不同的基料体系组合,例如与基于聚氨酯、聚(甲基)丙烯酸酯和/或聚酯基料的基料体系组合,任选地与交联剂如封端的或未封端的聚异氰酸酯和/或三聚氰胺树脂组合,可获得稳定性、着色强度和黑度方面的优异结果。

[0081] 本发明的水性涂料组合物可以多层涂装方法应用在汽车和工业涂装中。具体地讲,它们可以作为底漆层或单涂层应用到任选地预涂覆的基底上。合适的基底是金属和塑料基底,具体地讲为汽车工业已知的基底,例如铁、锌、铝、镁、不锈钢或它们的合金,以及聚氨酯、聚碳酸酯或聚烯烃。然而,由工业涂装方法形成的任何其他所需的工业品也可以作为基底被涂装。

[0082] 就汽车或汽车零件涂装而言,通过例如喷雾、静电喷雾、浸渍、刷涂、流涂等将水性底漆组合物或水性单涂层组合物应用到用底漆和/或头二道混合底漆以常规方式预涂装的基底上。

[0083] 就底漆/透明涂层末道漆而言,可在干燥或固化或湿碰湿之后,任选在短暂地晾干之后,将透明涂料应用到底漆层上。合适的透明涂层基本上为例如车辆涂料中常规的任何已知的未着色或透明着色的涂料组合物。在本文中,它们可包含单组分或双组分溶剂的或水基的透明涂料组合物或透明粉末涂料。

[0084] 所得的涂层可在室温下固化或在例如最高 80°C 例如在 40 至 60°C 的较高温度下加力。然而,它们也可以在例如 80-160°C 的较高温度下固化。固化温度视使用领域以及交联剂的类型而定。就单涂层底漆而言,可使用同样的固化温度。

[0085] 使用依照本发明的颜料分散体制备的着色水性涂料组合物可产生具有优异颜色强度的均匀、高质量的涂层。具体地讲,黑色着色的水性涂料组合物产生具有优异黑度的涂层。令人惊讶的是,还发现当将用作透明涂层/底漆末道漆中的底漆用于在汽车涂装生产线上修补涂层时,包含本发明的颜料分散体的水性涂料组合物显示出改善的修补粘附性能。

[0086] 依照本发明的涂料组合物可用于新车生产线上漆以及用于涂装大型车辆和运输车辆,如卡车、公共汽车和有轨电车并且用于车辆修补涂装。车辆的涂装也可以包括车辆零件的涂装。

[0087] 以下实施例旨在更详细地说明本发明。所有份数和百分比均按重量计,除非另外指明。使用聚苯乙烯作为标准并且使用四氢呋喃作为载体溶剂,通过凝胶渗透色谱法来确定分子量。

实施例

[0088] 实施例 1:

[0089] 分散剂 1 的制备 (使用 1- 乙烯基咪唑和苯乙烯)

[0090] 1a) 大分子单体的制备

[0091] 在配有搅拌器、单体和引发剂添加漏斗和冷凝器的反应器中,将 311.79 克甲基乙基酮 (MEK) 和 0.01 克钴链转移剂 (双 (硼化二氟代二苯基乙二肟) 钴酸盐 II) 的混合物加热至约 80°C 回流。基于 223.61 克甲基丙酸甲酯 (MMA)、120.4 克甲基丙烯酸 -2- 羟乙酯 (HEMA)、86 克甲基丙烯酸 (MAA) 和 98.47 克 MEK 来制备单体混合物并且将其加入到单体添加漏斗中。将由 91.72 克 MEK、0.05 克钴链转移剂、7.74 克 Vazo 67 (DuPont) 组成的另一种混合物加入到引发剂添加漏斗中。将 20% 的单体混合物加入到反应器中并且使其回流 (均在氮气吹扫下进行),接着加入 20% 的引发剂漏斗的内容物。在 3 小时内添加单体混合物的剩余部分,并且该添加与引发剂进料的添加 (在 3 小时 30 分钟的时间里) 同时开始并且在加料时反应器中保持回流。使用 50.21 克 MEK 冲洗两个供料罐,并且使反应器内容物再保持回流 30 分钟。最后添加 10 克 MEK。

[0092] Mn/Mw (根据 GPC 测定):1500/2800

[0093] 1b) 最终共聚物的制备

[0094] 在配有搅拌器、单体和引发剂添加漏斗和冷凝器的反应器中,将 227.83 克正丁醇 (nBA1)、399.76 克实施例 1a 的大分子单体和 29.35 克二甲基氨乙基胺 (DMEA) 的混合物加热至约 90°C。去除约 228 克 MEK 并且使反应器内容物的温度达到约 110°C,将 96.26 克苯乙烯 (S)、34.38 克丙烯酸正丁酯 (nBA)、41.26 克 1- 乙烯基咪唑 (VIM) 和 7.65 克 nBA1 的单体混合物加入到单体供料罐中。将 32.89 克异丙醇 (IPA1) 中的 5.84 克 VAZ067 (DuPont) 的溶液加入到引发剂供料罐中,然后在三小时内添加两个供料罐的内容物,接着使用 17.21 克 nBA1 来冲洗。保持回流约 30 分钟之后,将 76.45 克 IPA1 中的 19.65 克 VAZO 67 的溶液尽可能快地加入,接着使用 7.65 克 nBA1 冲洗。使反应器内容物再保持回流 1 小时,之后用 38.2 克 nBA1 稀释该批料。

[0095] 测试结果:

[0096] 固体:47.74%

[0097] 粘度:Y+1/2

[0098] 酸值 77.8

[0099] 根据 GPC 测定 Mn/Mw 为 4000/20700

[0100] 实施例 2:

[0101] 分散剂 2 的制备 (使用 1- 乙烯基咪唑和苯乙烯)

[0102] 在配有搅拌器、单体和引发剂添加漏斗和冷凝器的反应器中,将 227.83 克正丁醇 (nBA1)、399.76 克实施例 1a 的大分子单体和 29.35 克二甲基氨乙基胺 (DMEA) 的混合物加热至约 90°C。去除约 228 克 MEK 并且使反应器内容物的温度达到约 110°C,将 61.88 克苯

乙烯 (S)、68.76 克丙烯酸正丁酯 (nBA)、41.26 克 1- 乙烯基咪唑 (VIM) 和 7.65 克 nBA1 的单体混合物加入到单体供料罐中。将 32.89 克异丙醇 (IPA1) 中的 5.84 克 VAZ067 (DuPont) 的溶液加入到引发剂供料罐中,然后在三小时内添加两个供料罐的内容物,接着使用 17.21 克 nBA1 来冲洗。保持回流约 30 分钟之后,将 76.45 克 IPA1 中的 19.65 克 VAZO 67 的溶液尽可能快地加入,接着使用 7.65 克 nBA1 冲洗。使反应器内容物再保持回流 1 小时,之后用 38.2 克 nBA1 稀释该批料。

[0103] 测试结果:

[0104] 固体:47.38%

[0105] 粘度:X+1/2

[0106] 酸值 77.7

[0107] 根据 GPC 测定 Mn/Mw 为 4200/24100

[0108] 比较实施例 1:

[0109] 比较分散剂 1 的制备 (用叔胺和苯乙烯)

[0110] 在配有搅拌器、单体和引发剂添加漏斗和冷凝器的反应器中,将 227.83 克正丁醇 (nBA1)、399.76 克实施例 1 的大分子单体和 29.35 克二甲基氨基乙基胺 (DMEA) 的混合物加热至约 90℃。去除约 228 克 MEK 并且使反应器内容物的温度达到约 110℃,将 96.26 克苯乙烯 (S)、34.38 克丙烯酸正丁酯、41.26 克二甲基氨基乙基丙烯酸酯 (DMAEA) 和 7.65 克 nBA1 的单体混合物加入到单体供料罐中。将 32.89 克异丙醇 (IPA1) 中的 5.84 克 VAZO 67 (DuPont) 的溶液加入到引发剂供料罐中,然后在三小时内添加两个供料罐的内容物,接着使用 17.21 克 nBA1 来冲洗。保持回流约 30 分钟之后,将 76.45 克 IPA1 中的 19.65 克 VAZO 67 的溶液尽可能快地加入,接着使用 7.65 克 nBA1 冲洗。使反应器内容物再保持回流 1 小时,之后用 38.2 克 nBA1 稀释该批料。

[0111] 测试结果:

[0112] 固体:51.3%

[0113] 粘度:Z2+1/4

[0114] 酸值 68.2

[0115] 根据 GPC 测定 Mn/Mw 为 4300/18400

[0116] 颜料分散体的制备

[0117] 使用以下成分来制备依照本发明的炭黑颜料分散体 1 (使用分散剂 1) 和 2 (使用分散剂 2) 和比较炭黑颜料分散体 1 (使用比较分散剂 1),其中唯一的差别是分散剂的类型。

[0118] 分散体包含以下成分 (重量百分比):

[0119]	去离子水	67.9
[0120]	AMP-95 (2- 氨基 -2- 甲基 -1- 丙醇,得自 Angus Chem Co.)	1.8
[0121]	消泡剂 (Surfynol 104 DPM,得自 Air Products & Chemicals)	0.3
[0122]	分散剂 1	20.0
[0123]	(分散剂 2	20.0)
[0124]	(比较分散剂 1	20.0)
[0125]	炭黑颜料 (Raven 5000 Ultra II,得自 Columbian Chemicals)	10.0
[0126]	分散体含有 18.5% 的固体内容物和 85/100 的分散剂与颜料的比率。	

[0127] 涂料组合物的制备

[0128] 使用高速分散混合器 1 小时来制备各 11800g(3 加仑) 的预混物。然后,通过研磨 (2.0Liter LMZ(liegende muhle zeta) 研磨,得自 Netzsch, Inc. Exton, PA) 来加工这些预混物。加工参数如下:85%介质,2250RPM 转子转速,和 525 克每分钟产物流量,240 分钟碾磨时间。每隔 30 分钟取分散体样本进行黑度测定。

[0129] 使用以下成分来制备涂料组合物 1(使用颜料分散体 1) 和 2(使用颜料分散体 2) 和比较涂料组合物 1(使用比较颜料分散体 1),其中唯一的差别是颜料分散体的类型。涂料组合物包含以下成分(以 g 表示):

[0130]	流变控制添加剂 (2.1%合成锂皂石 RD 的分散体)	28.7
[0131]	合成粘土,得自 Rockwood Additives,在去离子水中)	28.6
[0132]	依照 EP 038 127 的实施例 1 的丙烯酸类胶乳(含水介质中的 30.0%固体甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸烯丙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸羟乙酯、甲基丙烯酸酯的共聚物、水(去离子的)	15.3
[0133]	聚氨酯树脂 (Sanprene UX-5100,得自 Sanyo Chemical Industries)	5.8
[0134]	乙二醇单丁基醚	5.9
[0135]	2-己二醇单丁基醚	1.1
[0136]	重石脑油 (Isopar H Solvent,得自 ExxonMobil Chemical Co.)	3.1
[0137]	Surfynol 104(消泡剂,得自 Air products)	0.7
[0138]	Cymel 301(三聚氰胺树脂,得自 Cytec Industries)	5.0
[0139]	Tinuvin 384-2(光稳定剂,得自 Ciba)	0.2
[0140]	Nacure XP-221 的溶液 (40.8%,芳族磺酸,得自 King Industries)	0.8
[0141]	自乳化聚酯(丁二醇中的 80%固体,由 26%己二酸	4.8
[0142]	29%间苯二甲酸、35%新戊二醇、10%三羟甲基丙烷制备) 颜料分散体 1	30.0
[0143]	(颜料分散体 2	30.0)
[0144]	(比较颜料分散体 1	<u>30.0</u>)
[0145]	总计	130.0

[0146] 以 20 μ m 的干膜厚度,通过喷雾将涂料组合物 1 和 2 以及比较涂料组合物 1 施用到金属板上,所述金属板已经过汽车电泳涂料和溶剂型底漆预涂装。

[0147] 在两分钟的环境闪蒸之后,接着在 80°C 下干燥五分钟,应用普通的商业一组分丙烯酸类-硅烷-三聚氰胺透明涂料 (DuPont Gen[®] IVeswClear)。使最终的涂料组合物环境闪蒸,然后在 140°C 下烘烤 30 分钟。

[0148] 测定各板的黑度。使用由 Degussa 提供的用于测定黑度的方法。该方法的完整描述可见于“Coloristic Measurements of Jet-Black and GreyCoatings,”Technical Bulletin on Pigments,1994 年第 37 期。

[0149] 黑度是用于黑色薄膜的颜色量度。黑度值是在 10 度角下使用标准分光光度计测定的 L、a 和 b 值的函数,并且使用上述出版物中的公式来计算黑度值。黑度值随 L、a 和 b 值的增大而增大。因此,所期望的具有较暗较蓝颜色和较少红色的黑色底漆具有较高的黑度值。

[0150] 各样本的黑度值表示如下。

- [0151] 涂料组合物 1 :314.5
- [0152] 涂料组合物 2 :313.4
- [0153] 比较涂料组合物 1 :309.4
- [0154] 上述结果显示,使用依照本发明的黑色颜料分散体制备的涂料组合物比使用比较性黑色颜料分散体制备的涂料组合物表现出更好的黑度(较好约 4-5 个单位)。
- [0155] 此外,用依照本发明的黑色颜料分散体制备的水性底漆表现出优异的修补粘附性能。制备了试验样板以模拟汽车 OEM 涂装体系,即,使用上述底漆组合物来涂装经磷酸盐处理的冷轧钢、电泳涂料沉积和溶剂型汽车底漆。使样板在环境条件下急骤干燥五分钟,然后在 80℃下干燥五分钟。然后用Gen® IVesw 透明涂料(DuPont)喷涂,使样板在环境条件下急骤干燥,然后在 140℃下烘烤 30 分钟。重复底漆和透明涂料操作以模拟汽车 OEM 修补。
- [0156] 在涂装的样板上进行划格法附着力测试(依照 DIN ISO 2409 或 ASTM D3359)。然后在 43℃下将样板暴露于 100%冷凝湿度 96 小时。重新进行划格法附着力测试。
- | | | |
|---------------------|--------------------------------|-----|
| [0157] | 干燥 | 后湿度 |
| [0158] | 附着力 | 附着力 |
| [0159] 涂料组合物 1 : | 通过 | 通过 |
| [0160] 涂料组合物 2 : | 通过 | 通过 |
| [0161] 比较性涂料组合物 1 : | 未通过 | 未通过 |
| [0162] | 测试结果显示,当使用依照本发明的分散体时,总附着力已经改善。 | |