

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C09D157/04

C09D 5/02

C08F216/14



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 03811486.0

[43] 公开日 2005 年 8 月 17 日

[11] 公开号 CN 1656185A

[22] 申请日 2003.3.10 [21] 申请号 03811486.0

[30] 优先权

[32] 2002. 3. 21 [33] DE [31] 10212545.7

[86] 国际申请 PCT/EP2003/002403 2003.3.10

[87] 国际公布 WO2003/080751 德 2003.10.2

[85] 进入国家阶段日期 2004.11.19

[71] 申请人 拜尔材料科学股份公司

地址 德国莱沃库森

[72] 发明人 M·梅尔希奥斯 R·格尔茨曼

S·哈克巴斯 R·皮尔斯

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 刘维升 王景朝

权利要求书 3 页 说明书 19 页

[54] 发明名称 含有稀丙醚单体的可交联分散性树脂粘合剂

[57] 摘要

本发明涉及含水可交联且含有基于乙二醇单烯丙醚的羟基官能团共聚物的粘合剂分散体, 制备该分散体的方法和该分散体在涂漆中的应用。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 一种含水可交联且其中含有羟基官能团和酸官能团的共聚物 (A) 和/或 (A') 的粘合剂分散体, 其特征在于共聚物 (A) 或 (A') 含有乙二醇单烯丙醚 (a1)。

5 2. 如权利要求1的含水可交联粘合剂分散体, 其特征在于共聚物 (A) 含有

(a1) 至少乙二醇单烯丙醚,

(a2) 一种或多种酸官能团的可聚合单体,

(a3) 一种或多种具有环状基团的可聚合单体和

10 (a4) 一种或多种的其他可聚合单体,

(a5) 任选地一种或多种OH-和/或NH-官能团的可聚合单体,

其中 (a4) 不同于 (a1) 至 (a3) 和 (a5)。

3. 如权利要求2的含水可交联粘合剂分散体, 其特征在于共聚物 (A) 含有

15 (a1) 5至60重量%的乙二醇单烯丙醚,

(a2) 0.5至10重量%的一种或多种酸官能团的可聚合单体,

(a3) 5至60重量%的一种或多种具有环状基团的可聚合单体和

(a4) 5至60重量%的一种或多种的其他可聚合单体,

20 (a5) 0至40重量%的一种或多种OH-和/或NH-官能团的可聚合单体,

其中各成分的总量加起来到100重量%, 并且 (a4) 不同于 (a1) 至 (a3) 和 (a5)。

4. 如权利要求1的含水可交联粘合剂分散体, 其特征在于共聚物 (A') 含有

25 (a1) 至少乙二醇单烯丙醚,

(a2) 一种或多种酸官能团的可聚合单体,

(a3) 一种或多种具有环状基团的可聚合单体,

(a4) 一种或多种的其他可聚合单体,

(a5) 任选地一种或多种OH-和/或NH-官能团的可聚合单体和

30 (a6) 至少一种或多种的聚酯低聚物,

其中 (a4) 不同于 (a1) 至 (a3) 和 (a5)。

5. 如权利要求4的含水可交联粘合剂分散体, 其特征在于共聚物

(A') 含有

(a1) 5至60重量%的乙二醇单烯丙醚,

(a2) 0.5至10重量%的一种或多种酸官能团的可聚合单体,

(a3) 5至60重量%的一种或多种具有环状基团的可聚合单体,

5 (a4) 5至60重量%的一种或多种其他可聚合单体,

(a5) 0至40重量%的一种或多种OH-和/或NH-官能团的可聚合单体和

(a6) 10至50重量%的一种或多种聚酯低聚物,

10 其中各成分的总量加起来到100重量%, 并且(a4)不同于(a1)至(a3)和(a5)。

6. 如权利要求5的含水可交联粘合剂分散体, 其特征在于成分(a6)是聚酯低聚物, 其平均分子量(M_n)为500至3000, 酸值为0至15mg KOH/g, OH值为50至300以及不饱和C=C双键的量为0.1至1.1重量%。

15 7. 如权利要求1至6中的一项或多项的含水可交联粘合剂分散体, 其特征在于粘合剂分散体具有2至10重量%的OH含量, 500至20000的平均分子量 M_n 和5至100mequ./100g的酸基团含量, 且其酸基团至少部分地以中和形式存在。

8. 如权利要求1至7中的一项或多项的含水可交联粘合剂分散体, 其特征在于粘合剂分散体具有0至12%的溶剂含量。

9. 含有如权利要求1至8中一项或多项的含水粘合剂分散体以及至少一种交联剂的含水涂层剂。

25 10. 如权利要求9的含水涂层剂, 其特征在于交联剂是低粘度的疏水或亲水化并具有自由的异氰酸酯基团的聚异氰酸酯, 且其基于脂族、脂环族、芳基脂族和/或芳族的异氰酸酯。

11. 如权利要求9的含水涂层剂, 其特征在于交联剂是低粘度的非亲水化的聚异氰酸酯。

30 12. 制备涂层基材的方法, 其特征在于首先将交联剂分散入如权利要求1至8中一项或多项的含水粘合剂分散体中, 接着将分散体施用于基材上并干燥, 该过程中任选地也能添加入助剂和添加剂。

13. 如权利要求12的方法, 其特征在于基材选自如下一组物质, 即矿物表面, 木材, 金属, 含有沥青的表面或塑料。

14. 如权利要求1至8中一项或多项的含水粘合剂分散体的用途，该用途是将其用于制备底漆、填料、有色或透明的面层涂漆、透明涂漆和高亮光涂漆。

15. 用如权利要求1至8中一项或多项的含水粘合剂分散体进行涂
5 层过的基材。

含有烯丙醚单体的可交联分散性树脂粘合剂

本发明涉及含水可交联粘结剂分散体，其含有基于乙二醇单烯丙醚的羟基官能团共聚物，此外还涉及该分散体的制备方法及其在涂漆中的应用。

已知并且在涂漆工业中广泛应用的是，在涂层体系中使用基于羟基官能团共聚物的粘结剂。这类粘结剂可以以有机溶液的形式，作为含水分散体以及以水可稀释的形式用于含溶剂或含水的涂漆中。通过OH基团，这类共聚物能在涂漆中可发生交联，例如与蜜胺树脂或（嵌段的）聚异氰酸酯形成单组分或双组分的可加工处理的涂漆。

现在越来越多地将含水的涂漆体系用于降低有机挥发性化合物（volatile organic compounds “VOC”）的排放。这类涂漆较之于基于溶剂的涂漆含有明显更少量的有机溶剂成分（“助溶剂”）。但是，改用含水涂漆体系后经常导致的后果是其他涂漆性能，例如溶剂和化学品耐受性就会劣化。这样的原因在于，与其中基于溶剂的对应物相比，含水或水可稀释的粘合剂有着更高的亲水性。

另一项特别难以满足的要求是所谓的抗涂抹性（Anti-Graffiti-Beständigkeit），即商业上常见的颜料喷涂，彩色笔或是喷漆笔都会在涂漆层内遗留下色斑，而这些色斑又无法在无损涂漆层（例如光泽度下降）的前提下通过清洁剂除去（这些要求均记载在，例如，TL918300，4.11项，der Deutschen Bahn AG）。

如果在涂漆中结合使用带有自由NCO基团的聚异氰酸酯作为交联剂，从而形成含水的双组分聚氨酯涂漆（2K-PUR），则基于羟基官能团共聚物分散体的含水涂层的耐受性就会得到改善。这类涂漆记载在例如EP-A0358979或EP-A0947557。基于这些涂漆分散体的共聚物通过如下方法制得，即先在水相，即所谓的一级分散体中或在有机相中自由基聚合乙烯基单体，接着再分散在水，即所谓的二次分散体中。该过程中，单体混合物中通常含有羟（甲基）丙烯酸酯单体作为树脂的OH官能团的结构单元。所得到的这种涂膜具有总体较高的涂漆技术水平，但是这些涂膜的抗涂抹性并不能满足要求。

在US-A5475073中公开了一种羟基官能团的共聚物树脂，其中的

OH基团通过插入烯丙醇或丙氧基化的烯丙醇而引入。EP-A0900243和WO-A00/00527中记载了用于涂覆组合物的水可稀释的羟基官能团树脂，其中的OH基团通过插入丙氧基化的烯丙醇而引入到树脂中。

WO-A99/51658公开了含水的双组分聚氨酯涂漆，其含有由带有自由NCO基团的聚异氰酸酯和基于烯丙醇或烷氧基化的烯丙醇的羟基官能团树脂形成的含水分散体。

本发明的任务在于制备基于羟基官能团树脂的粘合剂分散体，利用该分散体可以制得有着良好膜光学性和良好耐受性，特别是很好抗涂抹性的2K-PUR涂漆。

该任务可以通过如下方法解决，即使涂漆中含有基于羟基官能团和酸官能团的共聚物的含水粘合剂分散体，该共聚物至少含有乙二醇单烯丙醚作为羟基单体。

因此，本发明的内容在于含水可交联且其中含有羟基官能团和酸官能团的共聚物(A)和/或(A')的粘合剂分散体，其特征在于共聚物(A)或(A')含有乙二醇单烯丙醚(a1)。

优选共聚物(A)含有

(a1)至少乙二醇单烯丙醚，

(a2)一种或多种酸官能团的可聚合单体，

(a3)一种或多种具有环状基团的可聚合单体和

(a4)一种或多种的其他可聚合单体，

(a5)任选地一种或多种OH-和/或NH-官能团的可聚合单体，

其中(a4)不同于(a1)至(a3)和(a5)。

更优选共聚物(A)含有

(a1) 5至60重量%，优选10至50重量%，特别优选20至45重量%的乙二醇单烯丙醚，

(a2) 0.5至10重量%，优选1至5重量%，特别优选1.5至4重量%的一种或多种酸官能团的可聚合单体，

(a3) 5至60重量%，优选10至50重量%，特别优选15至40重量%的一种或多种具有环状基团的可聚合单体和

(a4) 5至60重量%，优选10至50重量%，特别优选15至40重量%的一种或多种的其他可聚合单体，

(a5) 0至40重量%，优选0至25重量%，特别优选0至10重量%

的一种或多种OH-和/或NH-官能团的可聚合单体，

其中，各成分的总量加起来到100重量%，并且(a4)不同于(a1)至(a3)和(a5)。

同样优选共聚物(A')含有

5 (a1)至少乙二醇单烯丙醚，

(a2)一种或多种酸官能团的可聚合单体，

(a3)一种或多种具有环状基团的可聚合单体，

(a4)一种或多种的其他可聚合单体，

(a5)任选地一种或多种OH-和/或NH-官能团的可聚合单体和

10 (a6)至少一种或多种的聚酯低聚物，

其中(a4)不同于(a1)至(a3)和(a5)。

更优选共聚物(A')含有

(a1)5至60重量%，优选20至50重量%的乙二醇单烯丙醚，

15 (a2)0.5至10重量%，优选1至5重量%的一种或多种酸官能团的可聚合单体，

(a3)5至60重量%，优选5至50重量%的一种或多种具有环状基团的可聚合单体，

(a4)5至60重量%，优选5至30重量%的一种或多种其他可聚合单体，

20 (a5)0至40重量%，优选15至25重量%的一种或多种OH-和/或NH-官能团的可聚合单体和

(a6)10至50重量%，优选10至45重量%的一种或多种聚酯低聚物，

25 其中各成分的总量加起来到100重量%，并且(a4)不同于(a1)至(a3)和(a5)。

本发明粘合剂中所含有的共聚物(A)或(A')含有乙二醇单烯丙醚作为单体(a1)。成分(a1)可以例如根据US-A4618703(第2栏56行-第3栏56行)或Jungk等的Organic Preparations and Procedures International 1983, 15(3), 152以下中记载的方法制备。

30 作为成分(a2)的有带有羧基/羧酸酯基团或磺酸/磺酸酯基团的不饱和可自由基聚合的化合物。这种酸官能团单体(A2)的实例是，例如，丙烯酸、甲基丙烯酸、 β -羧基乙基丙烯酸酯、巴豆酸、富马酸、

马来酸(酐)、衣康酸、二元酸/酐的单烷基酯,如马来酸单烷基酯,以及那些记载在WO-A00/39181(第8页13行-第9页19行)中的含有磺酸/磺酸酯基团的烯属不饱和单体,它们的实例有2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸。优选使用羧基官能团的单体,特别优选是丙烯酸和/或甲基丙

5 烯酸。
作为具有环状基团的可聚合单体(a3)的有,例如,环己基(甲基)丙烯酸酯、烷基基团在环上取代的环己基(甲基)丙烯酸酯、异冰片基(甲基)丙烯酸酯或降冰片基(甲基)丙烯酸酯,但也能考虑使用苯乙烯、乙烯基甲苯或 α -甲基苯乙烯。优选使用异冰片基(甲基)丙烯酸酯和/或苯乙烯。

10 适宜的单体(a4)为,例如,在醇部分具有C₁至C₁₈烃基的(甲基)丙烯酸酯,如丙烯酸乙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸异丁酯、丙烯酸2-乙基己基酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸2-乙基己基酯,但是也可以使用乙烯基酯,含有环醚(Alkylenoxid)单元的乙烯基单体,如(甲基)丙烯酸与低聚环醚单烷基醚以及具有其他官能团的单体,其他官能团有如环氧基团、烷氧基甲硅烷基、尿素基、尿烷基、酰胺基或腈基。还可以使用二或更高官能团的(甲基)丙烯酸酯单体和/或乙烯基单体,如二(甲基)丙烯酸己二醇酯,其用量为以单体(a1)至(a6)总量计的0-2重量%。优选使用的为甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸正丁酯或丙烯酸2-乙基己基酯。

25 作为成分(a5),原则上可以考虑所有不同于(a1)的具有可聚合C=C双键的OH-或NH-官能团的单体。其中优选羟基官能团的单体。合适的羟基官能团单体(a5)是,例如,甲基丙烯酸羟乙基酯、甲基丙烯酸羟丙基酯、丙烯酸羟乙基酯、丙烯酸羟丙基酯、丙烯酸羟丁基酯、甲基丙烯酸羟丁基酯或含有环醚单元的羟基单体,如环氧乙烷、环氧丙烷或环氧丁烷在(甲基)丙烯酸上的加成产物。优选使用丙烯酸羟乙基酯、甲基丙烯酸羟乙基酯、丙烯酸羟丁基酯或甲基丙烯酸羟丁基酯。

30 作为合适的聚酯(a6)的化合物,其平均分子量(Mn)为500至3000且优选为750至1500,酸值为0至15mg KOH/g且优选为5至10mg KOH/g,OH值为50至300且优选为100至200mg KOH/g。此外,聚酯

(a6) 中不饱和C=C双键(MG=24)的量为0.1至1.1重量%, 优选为0.2至0.4重量%。

用作为成分(a6)的聚酯型多元醇可以通过一种本身已知的如下组分的缩聚反应而制得

- 5 (I) 0至40重量%, 优选0至20重量%, 特别优选为0至5重量%的一种或多种脂族饱和或不饱和且具有8-30个C原子的单羧酸,
- (II) 0.6至5重量%, 优选0.6至2重量%的具有3至8个C原子的 α, β -不饱和单或二羧酸或者其的酐,
- 10 (III) 20至60重量%, 优选25至55重量%的一种或多种脂族、环脂族或芳香族且具有2至40个C原子的二、三或四羧酸, 或者其的酐,
- (IV) 20至60重量%, 优选25至55重量%的一种或多种每个分子具有1至4个OH基团的脂肪醇,
- 15 (V) 0至10重量%, 优选0至1重量%的一种或多种芳香族的单羧酸,
- (VI) 0至10重量%, 优选0至5重量%的其他COOH-或OH-活性的化合物, 如环氧化物、异氰酸酯、胺或噁唑啉, 且其每个分子具有1至4、优选1.9至2.5个官能团,

20 其中所有成分的总量满足100重量%。

成分(I)至(VI)的反应任选地可以在有常用酯化反应催化剂的辅助下, 且优选根据熔融缩合或恒组分缩合的反应机理在140℃至240℃时于水分离条件下进行。

25 本发明粘合剂分散体的聚酯成分(a6)任选地含有作为成分(I)的一种或多种具有8至30个C原子的脂族单羧酸。具有8至30个C原子的饱和单羧酸的实例是2-乙基己酸、辛酸(羊脂酸)、癸酸(羊蜡酸)、十二酸(月桂酸)、十六酸(棕榈酸)或十八酸(硬脂酸)。其他合适的还有脂族的且具有8至30个C原子的单或多不饱和的单羧酸, 如油酸、亚油酸或亚麻酸。优选使用那些如在天然油和脂肪的皂化反应中

30 形成的单羧酸的混合物。这类脂肪酸的实例是豆油脂肪酸、妥尔油脂肪酸、亚麻籽油脂肪酸、蓖麻油脂肪酸、椰子油脂肪酸、花生油脂肪酸或红花油脂肪酸。特别优选的是那些通过天然来源且非干燥的油和/

或脂肪的皂化而得到的单羧酸。这些油和脂肪的例子有椰子油、棕榈仁油和花生油。具有8至30个C原子的单羧酸的其他适合的例子是氢化的脂肪酸,合成的脂肪酸,比如来自于石蜡氧化或Koch合成法(J.Falbe, New Syntheses with Carbon Monoxide, 柏林, 海德堡, 纽约(1980), 第372页及其后)。

聚酯成分(a6)含有作为成分(II)的具有3至8个C原子的 α, β -不饱和单或二羧酸。这种羧酸的例子有丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸、马来酸、富马酸或四氢邻苯二甲酸。也可以使用羧酸衍生物, 如作为聚酯生产起始物的酸酐或酯来取代自由羧酸。优选的是马来酸酐。

适用于聚酯成分(a6)的成分(III)是脂族、脂环族或芳族的具有2至40个C原子的二、三或四羧酸, 如邻苯二甲酸、异酞酸或对苯二甲酸以及均苯四酸、苯偏三酸和琥珀酸、己二酸、癸二酸、壬二酸。同样适用的还有由天然或合成脂肪酸制得的二聚脂肪酸。还可以使用羧酸衍生物, 如作为聚酯生产起始物的酸酐或酯来取代自由羧酸。优选使用二羧酸, 如邻苯二甲酸、异酞酸、对苯二甲酸、琥珀酸、己二酸、癸二酸或壬二酸。

作为每分子具有1至4个OH基团的OH成分(IV)可以是, 例如, 脂族单醇, 如丁醇、戊醇或2-乙基己醇。同样适用的也有“脂肪醇”, 如在脂肪酸的还原反应中所生成的那些。具有2个OH基团的醇成分的例子有乙二醇、新戊二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇、三甲基戊二醇、1,4-环己基二甲醇、二甘醇、三甘醇、三丙二醇或氢化双酚。优选用作OH成分(IV)的是三价和更高价的醇成分, 任选地还可以结合使用二价的醇。例如可以是所谓的季戊四醇、丙三醇或三羟甲基丙烷。

作为单羧酸(V)的可以考虑例如, 安息香酸或烷基安息香酸。

通常可以通过如文献(R.Dhein, K.Reuter, G. Ruf in 'Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie Bd E20/2', Hrsg.:H.Bartl,J.Falbe, 第四版, 第1429-1435页, 斯图加特, 纽约(1987))中记载的缩聚方法生产聚酯成分(a6)。

但也可以另与其他化合物(VI), 例如OH活性化合物如聚异氰酸酯或COOH活性的化合物如含有环氧化基团、氨基或噁唑啉基团的物质相反应, 以此对聚酯进行改性。适合作为聚异氰酸酯的优选是脂族的聚异氰酸酯, 如六亚甲基二异氰酸酯、异氰尔酮二异氰酸酯、亚

甲基-二-(4-异氰酸根合环己烷)、四亚甲基二异氰酸酯或者改性的脂族型,如含异氰脲酸脂基、脲二酮(Uretdion)基或缩二脲基的聚异氰酸酯。除此之外,原则上合适的还有芳族聚异氰酸酯,如甲代亚苯基二异氰酸酯或亚甲基-二-(4-异氰酸根合苯)。合适的环氧化物是,例如,基于双酚A-二环氧甘油醚或者还有Cardura®E10(具有10个C原子的高度支化单羧酸混合物的缩水甘油酯;Versatic®10, Fa. Resolution Nederland B.V., Hoogvliet, Nederlande)。合适的胺是,比如,六亚甲基二胺、异氰尔酮二胺、二亚乙基三胺或乙二胺。

本发明的含水粘合剂分散体的制备过程如下,即使成分(a1)至(a5)反应成共聚物(A)或使成分(a1)至(a6)反应成共聚物(A'),然后将共聚物(A)或(A')转送到水相中,在此过程中,酸基团会在分散前或分散时至少部分被中和。

在本发明的粘合剂分散体中所含有的共聚物(A)或(A')原则上可以通过本身已公知的聚合方法来制备。但优选的制备过程却是在有机相中进行聚合,接着在水相中分散树脂,其中酸基团会在树脂分散过程之前或之中被至少部分地中和。为制备共聚物(A)或(A'),特别优选使用如EP-A0947557(第3页2行-第4页15行)或EP-A1024184(第2页53行-第4页9行)中所记载的一种多步聚合方法,其中首先要添加入相对疏水的贫酸基或不含酸基的单体混合物,然后在聚合反应的晚些时刻加入较亲水的含酸基单体混合物。

如果要在制备共聚物(A')时使用成分(a6),则可以将其溶解在疏水部分中,但也能再适当地部分溶解于亲水部分中。但优选将成分(a6)预先导入。特别优选将成分(a6)与成分(a1)共同预先导入,其中成分(a6)还可以含有助溶剂,但优选不含溶剂。接着如EP-A0947557(第3页2行-第4页15行)或EP-A1024184(第2页53行-第4页9行)中所记载的,将成分(a2)至(a4)以及任选的(a5)加入到被预先导入的成分(a6)中并进行聚合。这里,亲水性聚合物在疏水聚合物存在下制备。

同样优选连续(梯度聚合)进行操作过程代替多步聚合反应,即以变化的组分量添加单体混合物或单体-聚酯混合物,其中在加料结束时刻的亲水性单体量要高于开始时的量。

由于相对于(甲基)丙烯酸酯单体乙烯基醚和烯丙醚的可自由基

聚合性相对较差（例如B.Vollmert, Grundriss der Makromolekularen Chemie,I,87），并且与其余成分（a6）、（a2）至（a4）和（a5）相比由此所得的乙二醇单烯丙醚（a1）的插入率也较小，因此特别优选在聚合反应开始时完全或部分地预先导入成分（a1）并将其余单体混合物以如上所述的方式添加入。这样做的好处还在于乙二醇单烯丙醚（a1）能以这种方式完全或部分地代替另外还能作为初始容器加料（Kesselvorlage）所必需的用作聚合反应介质的助溶剂。成分（a1）也可以（如果插入率相应较小时）与其他单体同时添加入。（a1）的插入率也会受到反应条件（压力，温度）的影响。任选地聚合反应结束后，最后残余量的未被插入的（a1）可以被简便地蒸馏除去并重新加以利用。

共聚反应通常在90℃至180℃，优选100至160℃下进行。

反应可以在有有机溶剂存在的条件下进行。作为这样的有机溶剂，可以考虑任意的在涂漆技术中公知的溶剂，优选通常在水分散体中用作助溶剂的那些，如醇、醚、含醚基的醇、酯、酮、N-甲基吡咯烷酮或非极性的烃或者这些溶剂的混合物。所用溶剂的量应该使得在最后制备出的分散体中其含量为0-12重量%，优选0-6重量%，特别优选0-1重量%。必要时，如果需要有机溶剂的量特别低时，所用的这些溶剂也可以再通过蒸馏部分地加以除去。

适宜用作聚合反应引发剂的是有机过氧化物，如二叔丁基过氧化物或叔丁基过氧化-2-乙基己酸酯和偶氮化合物。引发剂用量取决于所需的分子量。鉴于过程安全性和操作简便性，过氧化物引发剂也可以溶于合适的上述类有机溶剂中的溶液形式来使用。

共聚物（A）或（A'）的数均分子量 M_n 可以通过有目的地选择过程参数，如单体-引发剂摩尔比、反应时间或温度进行控制，并且其通常在500到30000，优选500到20000，特别优选在500到15000之间。100%共聚物（A）的OH含量为2至10重量%，优选2.5至8.5重量%，特别优选3至7重量%，且其由所用的羟基官能团单体（a1）以及（a5）和（a6）的相对量确定。

构成羧基/羧酸酯和磺酸/磺酸酯基团总量的100%共聚物（A）或（A'）的酸基团含量为5至100mequ./100g，优选10至80mequ./100g，特别优选20至60mequ./100g，且其由所用的酸官能团单体（a2）以及

在共聚物(A')中所用的(a6)的相对量确定。任选地,为实现亲水化作用,共聚物(A)或(A')除了酸基团外还可以部分含有插入形式的含环醚的单体单元,或者还有外乳化剂。但优选共聚物(A)或(A')只通过酸基团实现亲水化。

- 5 为中和聚合入共聚物(A)或(A')中的酸基团,可以使用有机胺或水溶性无机碱(例如可溶的金属氢氧化物)。合适的胺的例子有N-甲基吗啉、三乙胺、二异丙基乙胺、二甲基乙醇胺、二甲基异丙醇胺、甲基二乙醇胺、二乙基乙醇胺、丁醇胺、吗啉、2-氯甲基-2-甲基丙醇或异氰尿酸二胺。可共用的还有氨。中和剂的添加量要使得中和度(即中和剂对酸的摩尔比)为40至150%,优选60至120%。本发
10 明的含水粘合剂分散体的pH值为6.0至11.0,优选6.5至9.0。

本发明的含水可交联粘合剂分散体具有25至60%,优选30至50%的固含量,以及0至12%,优选0至6%的有机溶剂含量。如上所述,利用本发明还可以制备出几乎无助溶剂的含水分散体。

- 15 除了共聚物(A)或(A')外,本发明的粘合剂分散体任选地还可以含有其他粘合剂或分散体,如基于聚酯、聚氨酯、聚醚、聚环氧化物或聚丙烯酸酯的那些,并且任选地还可以含有颜料和其他在涂漆工业中已知的助剂和添加剂。

- 20 本发明的粘合剂分散体还可以被加工成含水的涂层剂。因此本发明的内容同样还在于含水的涂层剂,其包含本发明的粘合剂分散体以及至少一种交联剂,优选聚异氰酸酯交联剂,特别优选具有自由NCO基团的聚异氰酸酯交联剂。

- 25 这里,通过结合交联剂,就能根据各交联剂的活性或是任选的封端情况的不同而制备出单组分涂漆以及双组分涂漆来。所谓的单组分涂漆,在本发明范畴内可理解为一种涂层剂,其中可以将粘合剂成分和交联剂成分存储在一起,而同时交联反应又不会进行到显著的程度或是不会对日后的使用造成损害。只有在对交联剂进行活化之后,使用时交联反应才会进行。而这种活化作用可以通过例如升温来实现。所谓双组分涂漆,在本发明范畴内应理解为一种涂层剂,其中粘合剂
30 成分和交联剂成分由于它们的活性较高而必须分容器储藏。这两种成分只在使用前很快混合并进行反应,然后一般不再需要另外的活化作用。但为加速进行交联反应,也可以使用催化剂或是利用更高的温度。

合适的交联剂是，例如，聚异氰酸酯交联剂，酰胺-和胺-甲醛树脂，酚树脂，聚醛树脂和酮树脂，如苯酚甲醛树脂，甲期酚醛树脂，呋喃树脂，脲醛树脂，氨基甲酸酯树脂，三嗪树脂，三聚氰胺甲醛树脂，苯代三聚氰胺树脂，氨基脲树脂和苯胺树脂，如记载在

5 “Lackkunstharze”, H. Wagner, H.F. Sarx, Carl Hanser出版社，慕尼黑，1971中的那些。

优选作为交联剂的是具有自由和/或封端了的NCO基团的聚异氰酸酯，因为所得到的含水单组分和双组分的聚氨酯涂漆显示出了极高的涂漆技术水平。适合作为这种交联剂树脂的是封端的聚异氰酸酯，

10 如基于异氰尿酸二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯、1,4-二异氰酸根合环己烷、二(4-异氰酸根合环己烷)甲烷或1,3-二异氰酸根合苯，或是基于涂漆聚异氰酸酯，如具有缩二脲或异氰脲酸酯基的1,6-二异氰酸根合己烷、异氰尿酸二异氰酸酯或二-(4-异氰酸根合环己烷)-甲烷的聚异氰酸酯，或是具有氨基甲酸酯基团的涂漆聚异氰酸酯，且其基

15 于2,4-和/或2,6-二异氰酸根合甲苯或异氰尿酸二异氰酸酯和低分子量的多羟基化合物，如三羟甲基丙烷、异构的丙二醇或丁二醇或是这种多羟基化合物的任意混合物。

适于这些聚异氰酸酯的封端剂是例如，一元醇，如甲醇、乙醇、丁醇、己醇、环己醇、苯甲醇，脲，如丙酮脲、甲乙酮脲、环己酮脲，

20 内酰胺，如 ϵ -己内酰胺，酚，胺，如二异丙胺或二丁胺，二甲基吡唑或三唑以及丙二酸二甲酯，丙二酸二乙酯或丙二酸二丁酯。

优选使用低粘度的疏水或亲水化并具有自由的异氰酸酯基团的聚异氰酸酯，且其基于脂族、脂环族、芳基脂族和/或芳族的异氰酸酯，更优选基于脂族或脂环族的异氰酸酯，因为这样就能得到有着极高稳定性水平的涂膜。这些聚异氰酸酯在23℃下通常都具有10至3500mPas

25 的粘度。如果需要，聚异氰酸酯还可以与少量惰性溶剂混合使用，用以将粘度值降低到所述范围内。三异氰酸根合壬烷也可以单独或以混合物形式作为交联剂成分使用。

这里所述的共聚物(A)或(A')通常是足够亲水的，从而可以保证交联树脂在总是不是水溶性或水分散性物质的情况下也能具有分散能力。

30

水溶或可分散的封端聚异氰酸酯可以，例如通过用羧酸酯基团和/

或聚环氧乙烷基团和/或聚环氧乙烷/聚环氧丙烷基团进行改性而得。

聚异氰酸酯的亲水化是通过，例如，与不足量的(Unterschüssig)一元亲水聚醚醇的反应得以实现的。这种亲水化聚异氰酸酯的制备方法记载在，例如，EP-A0540985的第3页55行-第4页5行中。比较适宜的还有记载在EP-A-959087第3页39-51行中的含有脲基甲酸酯基团的聚异氰酸酯，其通过低单体含量的聚异氰酸酯与聚环氧乙烷聚醚醇，在脲基甲酸酯化的反应条件下进行反应而制得。另外，记载在DE-A10007821的第2页66行-第3页5行中的可水分散且基于三异氰酸根合壬烷的聚异氰酸酯混合物也是适合的。同样也可以通过添加市售的乳化剂实现亲水化作用。

根据本发明，特别优选使用非亲水化的低粘度聚异氰酸酯交联剂，因为这样就能在抗涂抹性能方面达到很高的水平。

原则上自然也能使用各种交联剂树脂的混合物。

在通过混合单个成分(a1)至(a5)或(a1)至(a6)而制备本发明的含水粘合剂分散体的过程之前、之中或之后，并且也是在通过添加至少一种交联剂制备涂层剂时，可以添加入涂漆技术中常用的助剂和添加剂，如消泡剂、增稠剂、颜料、分散助剂、催化剂、抗结皮剂、抗沉淀剂或乳化剂。

如此得到的含有本发明粘合剂分散体的含水涂层剂适用于各种需要对含水涂料和涂层体系的涂膜耐受性提出很高要求的使用场合，如涂覆无机建筑材料的表面、对木材和木制品进行涂覆和密封、涂层金属表面(金属涂层)、对含有沥青的遮盖物进行涂层和上漆、涂层和密封各种塑料表面(塑料涂层)以及高亮光涂漆。

本发明的内容还在于一种涂覆有含有本发明粘合剂分散体的含水涂层剂的基材。

含有本发明粘合剂分散体的含水涂层剂被用于生产底漆、填料、有色或透明的面层涂漆、透明涂漆和高亮光涂漆，以及能适于个体和生产线使用，例如用在工业涂漆、汽车的原始涂覆和修整涂覆领域内的单层涂漆。

优选将含有本发明粘合剂分散体的含水涂层剂优选与聚异氰酸酯，或者更优选地与低粘度的非亲水化聚异氰酸酯结合使用，将其用于对金属表面或塑料进行涂层或上漆，且使用温度为从室温到140℃。

这种涂覆在具有很好的膜光学性的同时，还获得了很高水平的抗溶剂和化学试剂性，特别是卓越的抗涂抹性。

使用单组分或任选地双组分喷雾设备，通过各种不同的喷雾方法，如空气压力喷雾法、无空气喷涂法或静电喷涂法制备涂层。而含有本发明粘合剂分散体的涂漆和涂层剂也可以根据其他方法，如通过刷涂、辊涂或刮刀涂布来施用。

实施例

所有的%都是以重量计。根据DIN53019在一个锥盘粘度计中以 40s^{-1} 的剪切率进行粘度的测量。

10 实施例1: 本发明的含羟基分散体的制备

将由990g乙二醇单烯丙醚、83.2g甲基丙烯酸甲酯、83.3g异冰片基甲基丙烯酸酯、3.5g丙烯酸和10.8g二叔丁基过氧化物形成的混合物(I)预置入带有搅拌、冷却和加热装置的6 l的反应容器中，并加热至 143°C 。

15 然后在相同温度下边搅拌边在4.5h内添加入407.2g甲基丙烯酸甲酯和407.3g异冰片基甲基丙烯酸酯形成的混合物(II)以及平行加入39.2g二叔丁基过氧化物。在 143°C 下再保持30分钟后，在1.5h内匀速添加入由217.5g甲基丙烯酸甲酯、190g丙烯酸丁酯和60g丙烯酸所形成的混合物(IV)以及平行加入8g二叔丁基过氧化物在16gSolvent Naphtha[®]100中形成的溶液，并在反应温度下再搅拌60min。

接着在真空中馏去未反应的乙二醇单烯丙醚(最大 $140^{\circ}\text{C}/20\text{mbar}$)，得到89.8g馏出物，即所用乙二醇单烯丙醚量的9%。所得树脂的GC分析结果显示，残留的自由乙二醇单烯丙醚量小于0.5重量%。

25 接着在 95°C 下用35.3g二甲基乙醇胺中和1024g这种树脂，并再通过添加2300g蒸馏水将其分散成稳定的含水分散体，且该分散体的固含量为33.6%，同时粘度为4350mPas，pH值为7.7。该分散体是几乎不含助溶剂的。树脂的OH含量(100%)为6.1%(OH值201mg KOH/g)，酸值(100%)为21.5mg KOH/g。

30 实施例2: 本发明的含羟基分散体的制备

重复实施例1的操作，不同的是在 95°C 下将990.5g蒸馏后所得的树脂与87.4g Solvent Naphtha[®]100和87.4g丁基乙二醇混合。然后在 95°C

下用29.0g二甲基乙醇胺将其中和，并通过添加1850g蒸馏水而将分散成稳定的含水分散体，且该分散体的固含量为32.3%，同时粘度为1560mPas，pH值为7.9。该分散体的助溶剂含量为5.7%。树脂的OH含量（100%）为6.1%（OH值201mg KOH/g），酸值（100%）为22mg KOH/g。

实施例3：本发明的含羟基分散体的制备

将由750g乙二醇单烯丙醚、83.2g甲基丙烯酸甲酯、83.3g异冰片基甲基丙烯酸酯和10.8g二叔丁基过氧化物以及78g丁基乙二醇形成的混合物（I）预置入带有搅拌、冷却和加热装置的6 l的反应容器中，并加热至143℃。

然后在相同温度下边搅拌边在4.5h内添加入407.2g甲基丙烯酸甲酯、407.3g异冰片基甲基丙烯酸酯、125g丙烯酸丁酯和115g苯乙烯所形成的混合物（II）以及平行加入39.2g二叔丁基过氧化物在39g丁基乙二醇中形成的溶液。在143℃下再保持30分钟后，在1.5h内匀速添加入由217.5g甲基丙烯酸甲酯、190g丙烯酸丁酯和60g丙烯酸所形成的混合物（IV）以及平行加入8g二叔丁基过氧化物在8g丁基乙二醇中形成的溶液，并在反应温度下再搅拌60min。

接着在真空中馏去未反应的乙二醇单烯丙醚（最大140℃/20mbar），同时绝大多数量的丁基乙二醇也一同被除去。最后得到75g馏出物，其含有约2g的乙二醇单烯丙醚，即所用乙二醇单烯丙醚量的约0.3%（其余：丁基乙二醇）。所得树脂的GC分析结果显示，残留的自由乙二醇单烯丙醚量为0.8重量%，而丁基乙二醇的残留量为1重量%。然后再将这些树脂熔体溶解在206g的Solvent Naphtha®100中。

接着将1243g这种树脂熔体加热到95℃，并用22.7g二甲基乙醇胺中和；然后添加1250g蒸馏水。最后得到稳定的含水分散体，且该分散体的固含量为45.5%，平均粒径为126nm，同时粘度为2500mPas而pH值为7.6。该分散体的助溶剂含量为4%。树脂的OH含量（100%）为4.1%（OH值134mg KOH/g），酸值（100%）为18mg KOH/g。

实施例4：本发明的含羟基分散体的制备

将由990g乙二醇单烯丙醚、83.2g甲基丙烯酸甲酯、83.3g异冰片基甲基丙烯酸酯、3.5g丙烯酸和10.8g二叔丁基过氧化物组成的混合物（I）预置入带有搅拌、冷却和加热装置的6 l的反应容器中，并加热

至143℃。

然后在相同温度下边搅拌边在4.5h内添加入407.2g甲基丙烯酸甲酯和407.3g异冰片基甲基丙烯酸酯所组成的混合物(II)以及平行加入39.2g二叔丁基过氧化物。在143℃下再保持30分钟后,在1.5h内匀
5 速添加入由217.5g甲基丙烯酸甲酯、205g丙烯酸丁酯和45g丙烯酸所组成的混合物(IV)以及平行加入8g二叔丁基过氧化物在16g Solvent Naphtha®100中形成的溶液,并在反应温度下再搅拌60min。

接着在真空中馏去未反应的乙二醇单烯丙醚(最大140℃/20mbar),得到100.5g馏出物,即所用乙二醇单烯丙醚量的10%。所
10 得树脂的GC分析结果显示,残留的自由乙二醇单烯丙醚量为0.7重量%。

接着将这些树脂熔体溶解在195.8g Solvent Naphtha100中,在95℃下用54.3g二甲基乙醇胺中和并添加4550g蒸馏水。最后得到稳定的含水分散体,且该分散体的固含量为33.2%,同时粘度为2400mPas而
15 pH值为8.0。该分散体的助溶剂含量为2.7%。树脂的OH含量(100%)为5.9%(OH值195mg KOH/g),酸值(100%)为15mg KOH/g。

实施例5: 本发明的含羟基分散体的制备

a) 聚酯树脂的制备:

在一个15 l且带有搅拌、冷却和加热装置以及水分离器的反应容
20 器中,并在120℃于氮气氛下熔融1665g三羟甲基丙烷和5161g新戊二醇。接着在120℃下称重并加入189g马来酸酐、5581g邻苯二甲酸酐和2065g异酞酸。使氮气穿流经过反应混合物,并在6h内加热物料至210℃。在该温度下将被引导流经物料的较强氮气流(约30 l/h)冷凝,直至酸值降低到低于8mg KOH/g。OH值为133mg KOH/g,酸值为7.5mg
25 KOH/g。

b) 分散体的制备

在140℃下将由450g乙二醇单烯丙醚、700g聚酯树脂a)、13.3g甲基丙烯酸甲酯、8.7g苯乙烯、1.3g丙烯酸正丁酯和29.3g丙烯酸羟丙酯形成的混合物(I)预置入一个带有搅拌、冷却和加热装置的6 l的反
30 应容器中。在4h内向混合物(I)中滴加39.0g二叔丁基过氧化物溶于78.0g丁基乙二醇中所形成的引发剂溶液,同时将温度保持在140℃。开始滴加引发剂之后的5分钟后,同时再在2h内并于140℃的反应温度

下，加入由120.0g甲基丙烯酸甲酯、78.0g苯乙烯、12.0g丙烯酸正丁酯和264.0g丙烯酸羟丙酯形成的混合物（II）。紧接着添加混合物（II）之后，在140℃的反应温度下并在1h内再加入由66.7g甲基丙烯酸甲酯、43.3g苯乙烯、6.7g丙烯酸正丁酯、146.7g丙烯酸羟丙酯和60g丙烯酸形成的混合物（III）。在将全部量的引发剂溶液添加完后，于140℃下再搅拌一小时，然后再真空中馏去未反应的乙二醇单烯丙醚（最大145℃/20mbar）。最后得到123g馏出物，其由约使用量的10%的乙二醇单烯丙醚和丁基乙二醇组成。所得树脂的GC分析结果显示，自由的乙二醇单烯丙醚残余量为<0.5重量%。

在95℃下用61.8g二甲基乙醇胺中和树脂熔体，并接着加入2070g蒸馏水。最后得到稳定的含水分散体，其固体含量为43.2%，同时粘度为2400mPas且pH值为7.6。该分散体是不含助溶剂的。树脂的OH含量（100%）为7.7%（OH值253mg KOH/g），酸值（100%）为26mg KOH/g。

实施例6：非本发明的含羟基分散体的制备（比较例）

将由990g乙二醇单烯丙醚、83.2g甲基丙烯酸甲酯、83.3g丙烯酸丁酯、3.5g丙烯酸和10.8g二叔丁基过氧化物形成的混合物（I）预置入带有搅拌、冷却和加热装置的6l的反应容器中，并加热至143℃。

然后在相同温度下边搅拌边在4.5h内添加入407.2g甲基丙烯酸甲酯和407.3g丙烯酸丁酯所组成的混合物（II）以及平行加入39.2g二叔丁基过氧化物。在143℃下再保持30分钟后，在1.5h内匀速添加入由217.5g甲基丙烯酸甲酯、190g丙烯酸丁酯和60g丙烯酸所组成的混合物（IV）以及平行加入8g二叔丁基过氧化物在16g Solvent Naphtha®100中形成的溶液，并在反应温度下再搅拌60min。

接着在真空中馏去未反应的乙二醇单烯丙醚（最大140℃/20mbar），得到124g馏出物，即所用乙二醇单烯丙醚量的约12%。所得树脂的GC分析结果显示，残留的自由乙二醇单烯丙醚量为小于0.5重量%。

接着将1930g这些树脂熔体溶解在170.3g Solvent Naphtha100和170.3g丁基乙二醇中，在95℃下用57.2g二甲基乙醇胺中和并添加2114g蒸馏水。最后得到稳定的含水分散体，且该分散体的固含量为45.0%，同时粘度为5100mPas而pH值为7.9。该分散体的助溶剂含量为7.9%。

树脂的OH含量(100%)为6.1%，酸值(100%)为21mg KOH/g。

实施例 7: 非本发明的含羟基分散体的制备(比较例)

称量 186g 丁基乙二醇和 186g Solvent Naphtha 加入到一个带有搅拌、冷却和加热装置的 6 l 的反应容器中，并加热到 143℃。然后在 3 小时内加入 875g 甲基丙烯酸甲酯、445g 甲基丙烯酸羟乙酯和 625g 丙烯酸丁酯组成的混合物(I)，并直接再在 1½ 小时内加入 128g 甲基丙烯酸甲酯、180g 甲基丙烯酸羟乙酯、100g 丙烯酸丁酯和 60g 丙烯酸组成的混合物(II)。同时还要在 5 小时内加入溶于 70g 丁基乙二醇和 Solvent Naphtha®以 1:1 形成的混合物中的 88g 二叔丁基过氧化物。

在 145℃下再搅拌 2 小时后，冷却到 100℃，添加 78g 二甲基乙醇胺，混合均匀并分散到 2600g 水中。最后得到一种稳定的含水分散体，其固含量为 45.6%，同时粘度为 1500mPas 且 pH 值为 8.1。分散体的助溶剂含量为 8%。树脂的 OH 含量(100%)为 3.3%，酸值(100%)为 21mg KOH/g。

使用实施例: 含水的 2K-PUR-透明涂漆

根据表 1 中的称重量，用搅拌器(在约 2000U/min 时约 10 分钟)将粘合剂分散体 I 和助剂 II-IV 磨成一种含水的原料漆成分，并保持通风 1 天。用蒸馏水将粘度调整至目标值(约 40s DIN 6-Becher)后，再次通风 1 天。在该原料漆中接着在 2000U/min 下利用搅拌器搅拌 2min，混入作为交联剂成分 V 的一种不对称六亚甲基二异氰酸酯三聚物，该三聚物所具有的 NCO 含量为 23.7% 且粘度(100%)为约 650mPas，其能根据 WO-A/01/14092 的实施例(1A)而制得并溶于 3-甲氧基正丁基乙酸酯(固含量 80%)。NCO:OH 的比值为 1.5:1。接着再用蒸馏水稀释到喷射粘度为约 25s (DIN 4-Becher)。

在施用(喷枪 HVLP NR2000;3.0-3.5bar)于那些用市售的可水稀释或含溶剂的底漆(例如 Permahyd 或 Permacron;Spies Hecker)涂层过的 Coil-Coating-Blecher 上之后，在室温下闪蒸涂漆 30min，并在 60℃下置于炉中 30min 并接着在室温下干燥 7-10 天。最后得到光亮涂膜，其涂漆技术方面的测试结果总结于表 1 中。

可以看到，实施例1和2的基于本发明分散体的含水2K-PUR涂漆具有很好的膜光学性能、很高的硬度、很好的耐溶剂和化学试剂性，同时还具有卓越的抗涂抹性。实施例5和6的基于非本发明分散体的涂

层虽然同样显示出了很好的性能水平，但是在光泽和硬度（Disp.5）以及耐溶剂和化学试剂性（Disp.6）方面却有所削弱。实施例1和2的基于分散体的涂漆通过了德国铁道部的涂抹性测试（根据TL918300，4.11章的德国铁道部涂抹性测试）（10周），而基于实施例5，特别是实
5 施例6的涂漆则没能满足测试的要求。

表1: 含水的2K-PUR透明涂漆

各实施例分散体	1	2	6	7
组合物涂漆	称重, 克:			
I 粘合剂分散体	560.0	583.0	418.0	542.0
II Surfynol®104BC¹	11.2	11.2	11.2	11.2
III Borchigel®PW25²	1.5	1.5	1.5	1.5
IV Baysilone®VP Al3468³, 以10%存在于 丁基乙二醇中	9.3	9.3	9.3	9.3
V 聚异氰酸酯 (见文本), 以80%存在 于3-甲氧基丁基乙酸酯中	231.0	231.0	231.0	162.0
涂漆工业测试结果				
光泽度 (20°)	85	86	82	84
水准测量*	1	1	1	1
干燥T1/T3[h]	3/>7	3/>7	3/>7	3/>7
摆撞硬度7d RT[s]	187	196	123	179
耐溶剂性*				
水 (60min)	0	0	1	2
超等级汽油 (5min)	1	1	2	3
甲氧基丙基乙酸酯 (5min)	2	1	2	4
二甲苯 (5min)	1	1	1	4
耐化学试剂性*				
2%的H ₂ SO ₄ (60min)	1	1	1	2
2%的NaOH (60min)	1	1	1	2
耐涂抹性*				
根据TL918300 4.11章 (10周) **				
醇酸树脂喷漆器RAL1021				
可溶性/光亮损失	1/0	1/0	3/1	3/1
丙烯酸树脂喷漆器RAL6010				
可溶性/光亮损失	1/0	1/0	3/1	3/1

耐涂抹性*				
根据TL918300 4.11章（10周）**				
醇酸树脂喷漆器RAL1021				
可溶性/光亮损失	1/0	1/0	3/1	膜损坏
丙烯酸树脂喷漆器RAL6010				
可溶性/光亮损失	1/0	1/0	3/1	膜损坏

*: 评价值0-5; 0 = 最佳值, 5 = 最差值

**: 德国铁道部的耐涂抹性测试

¹: Air Products & Chemicals,Inc.; ²:Borchers GmbH, DE

³:Borchers GmbH,DE