

R U 2 4 6 8 0 4 6 C 2

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



(19) RU (11) 2 468 046⁽¹³⁾ C2

(51) МПК
C08L 33/04 (2006.01)
C09D 167/02 (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2009136259/05, 16.02.2008

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
16.02.2008

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
02.03.2007 DE 102007010660.4

(43) Дата публикации заявки: 10.04.2011 Бюл. № 10

(45) Опубликовано: 27.11.2012 Бюл. № 33

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: US 2001/0056154 A1, 27.12.2001. Eastman «Solvents for High-Solids Coatings», 2002. US 6217994 B1, 17.04.2001. US 4443576 A, 17.04.1984. EP 1229057 A2, 07.08.2002. RU 2255101 C2, 27.06.2005.

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на национальной фазе: 02.10.2009

(86) Заявка РСТ:
EP 2008/001204 (16.02.2008)

(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2008/107069 (12.09.2008)

Адрес для переписки:
105064, Москва, а/я 88, "Патентные поверенные Квашнин, Сапельников и партнеры", рег.№ 4

(72) Автор(ы):

МЮНЦМАЙ Томас (DE),
ХАКБАРТ Сандра (DE),
МЕЛЬХИОРС Мартин (DE),
ГЕВИСС Хайнц-Дитмар (DE)

(73) Патентообладатель(и):

БАЙЕР МАТИРИАЛЬСАЙЕНС АГ (DE)

R U 2 4 6 8 0 4 6 C 2

(54) КОМБИНИРОВАННЫЕ СВЯЗУЮЩИЕ СРЕДСТВА НА ОСНОВЕ ПОЛИАКРИЛАТНЫХ ДИСПЕРСИЙ

(57) Реферат:

Изобретение относится к водным поликарилатным дисперсиям для получения покрытий. Дисперсия содержит гидрофобный продукт полимеризации с гидроксильными функциональными группами, гидрофильный продукт полимеризации с гидроксильными функциональными группами и включает в качестве растворителя - сорастворители, состоящие из не менее чем одного

гидрофобного, не смешивающегося с водой углеводорода, начальная температура кипения которого (по ASTM D86-05) составляет от 170°C до 250°C и температура выкипания (по ASTM D86-05) составляет от 200°C до 280°C. Изобретение подходит для получения водных двухкомпонентных полиуретановых лаков со значительно увеличенной толщиной свободного от пузырьков слоя. 4 н. и 4 з.п. ф-лы, 2 табл., 6 пр.

R U
2 4 6 8 0 4 6 C 2

RUSSIAN FEDERATION



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(19) RU (11) 2 468 046⁽¹³⁾ C2

(51) Int. Cl.
C08L 33/04 (2006.01)
C09D 167/02 (2006.01)

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21)(22) Application: 2009136259/05, 16.02.2008

(24) Effective date for property rights:
16.02.2008

Priority:

(30) Convention priority:
02.03.2007 DE 102007010660.4

(43) Application published: 10.04.2011 Bull. 10

(45) Date of publication: 27.11.2012 Bull. 33

(85) Commencement of national phase: 02.10.2009

(86) PCT application:
EP 2008/001204 (16.02.2008)

(87) PCT publication:
WO 2008/107069 (12.09.2008)

Mail address:

105064, Moskva, a/ja 88, "Patentnye poverennyye
Kvashnin, Sapel'nikov i partnery", reg.№ 4

(72) Inventor(s):
MJuNTsMAJ Tomas (DE),
KhAKBART Sandra (DE),
MEL'KhiORS Martin (DE),
GEVISS Khajnts-Ditmar (DE)

(73) Proprietor(s):
BAJER MATIRIAL'SAJENS AG (DE)

(54) COMPOSITE BINDING AGENTS BASED ON POLYACRYLATE DISPERSIONS

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to aqueous polyacrylate dispersions for coating. The dispersion contains a hydrophobic polymerisation product with hydroxyl functional groups, a hydrophilic polymerisation product with hydroxyl functional groups and contains, as a solvent, cosolvents consisting of at least one hydrophobic, water-

immiscible hydrocarbon whose initial boiling point (according to ASTM D86-05) ranges from 170°C to 250°C and final boiling point (according to ASTM D86-05) ranges from 200°C to 280°C.

EFFECT: invention is suitable for producing aqueous two-component polyurethane lacquer with considerably larger thickness of the bubble-free layer.

8 cl, 2 tbl, 6 ex

R U
2 4 6 8 0 4 6 C 2

Настоящее изобретение относится к содержащим гидрофобные дополнительные растворители водным полиакрилатным дисперсиям, к способу их получения и к применению их в качестве связующих средств для получения покрытий, в которых не образуются пузырьки.

Из большого числа публикаций и патентов известно применение дисперсий на основе полиакрилатных дисперсий в разбавляемых водой лаках и в системах для нанесения покрытий.

В заявке на европейский патент № A 947557, относящейся к полимеризации акрилатов, описано применение «специальных смесей растворителей», состоящих из гидрофобного, не смещающегося с водой и неомываемого растворителя и смещающегося с водой или, соответственно, растворяющегося в воде неомываемого растворителя в качестве дополнительного растворителя.

При нанесении любых лаков на субстрат в слой лака включается воздух в растворенном виде или в виде микропузырьков. Во время сушки лака, когда улетучиваются растворитель и/или вода, происходит образование пузырьков или увеличение размеров уже имеющихся микропузырьков. Часть этих пузырьков снова растворяется в полимере лака, другая же часть поднимается к поверхности лака и лопается (*rise & rupture model*). При определенной толщине слоя часть пузырьков уже не может полностью исчезнуть и образуются такие видимые дефекты лакового слоя, как пузырьки (блистеры), дырочки как от уколов иглой (*pin holes*) и кратеры. Толщину слоя, при которой этот феномен еще не наблюдается, называют свободной от пузырьков толщиной слоя или «границей вскипания». Свободная от пузырьков толщина представляет собой важный показатель качества при практическом использовании лака.

В соответствии с уровнем техники толщина свободного от пузырьков слоя водных двухкомпонентных полиуретановых лаков составляет от 60 до 80 мкм (см. W. Hovestadt & E. Jürgens (1999) - *Blasenfreie Applikation wässriger 2K-PUR-Lacke*, в журнале Farbe & Lack 8/99: 30-37 и заявку на международный патент №A 2002/079296). В частности, однако, при нанесении лака на трехмерные детали в результате эффектов растекания всегда присутствуют участки, на которых образуются слои лака с толщиной более названных 60-80 мкм. При использовании водных двухкомпонентных полиуретановых лаков в соответствии с уровнем техники могут тогда появляться в лаке пузырьки, которые приводят к заметным повреждениям поверхности лака и вместе с тем к снижению качества лакированных деталей.

В соответствии с этим существовала острая потребность в водных дисперсиях, которые могут быть использованы для получения двухкомпонентных полиуретановых лаков с большей толщиной свободного от пузырьков слоя. В основу таких лаков должны быть положены дисперсии, которые благодаря присутствию реакционноспособных групп могут уже при комнатной температуре отверждаться с участием подходящих средств для образования сетчатой структуры с образованием высококачественных покрытий.

Кроме того, такие дисперсии должны иметь высокое содержание твердых составляющих и прекрасную стабильность при хранении как в виде дисперсии, так и в виде лака. Лаковые пленки должны быть также очень устойчивыми к действию растворителей, воды и погодных факторов.

В соответствии с этим задача настоящего изобретения состояла в разработке водных дисперсий полимеров, которые могут быть переработаны в соответствующие представленным выше требованиям водные двухкомпонентные полиуретановые лаки

с большей толщиной свободного от пузырьков слоя.

Неожиданно было показано, что полиакрилат-полиольные дисперсии, которые содержат специальные гидрофобные углеводороды в качестве дополнительных растворителей, прекрасно подходят для получения водных двухкомпонентных полиуретановых лаков со значительно увеличенной толщиной свободного от пузырьков слоя.

Этого нельзя было предвидеть, поскольку, например, в заявке на патент ФРГ № А 3022824, описывающей разбавляемые водой продукты сополимеризации,

установлено, что не смешивающиеся с водой растворители оказывают отрицательный эффект на способность связующего средства смешиваться с водой и поэтому добавление таких растворителей не рекомендуется. Это суждение подтверждается также тем, что в представленном выше уровне техники описанные растворители не используются ни в одном из примеров реализации.

В соответствии с изложенным объектом настоящего изобретения являются водные поликарилатные дисперсии, содержащие продукты сополимеризации Р), состоящие из

I) гидрофобного продукта полимеризации с гидроксильными функциональными группами, содержащего в качестве входящих в его состав мономеров;

IIa) эфиры (мет)акриловой кислоты с углеводородными остатками с числом атомов углерода от одного до восемнадцати в спиртовой части и/или винилароматические соединения и/или виниловые сложные эфиры и

IIб) мономеры с гидроксильными функциональными группами, а также

II) гидрофильного продукта полимеризации с гидроксильными функциональными группами, содержащего в качестве составляющих его компонент;

IIa) эфиры (мет)акриловой кислоты с углеводородными остатками с числом атомов углерода от одного до восемнадцати в спиртовой части и/или винилароматические соединения и/или виниловые сложные эфиры,

IIб) мономеры с гидроксильными функциональными группами и

IIв) мономеры с кислотными функциональными группами,

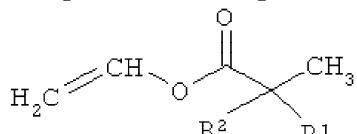
и включающие в качестве растворителя С) исключительно дополнительные растворители, состоящие из не менее чем одного гидрофобного, не смешивающегося с водой углеводорода, начальная температура кипения которого (по ASTM D86-05) составляет от 170°C до 250°C, в предпочтительном случае от 180°C до 230°C, и температура выкипания (по ASTM D86-05) составляет от 200°C до 280°C, в предпочтительном случае от 200°C до 260°C.

В случае необходимости продукт сополимеризации Р) может также содержать в качестве еще одной ступени полимеризации гидрофобный продукт сополимеризации с гидроксильными функциональными группами II'), содержащий в качестве составляющих компонент эфиры (мет)акриловой кислоты с гидроксильными функциональными группами и/или без функциональных групп или, соответственно, винилароматические соединения. Его образование протекает после получения продукта сополимеризации II) in situ в результате сополимеризации этих мономеров.

Подходящими мономерами Ia)/IIa) являются, например, этилакрилат, н-бутилакрилат, изобутилакрилат, трет-бутилакрилат, 2-этилгексилакрилат, метилметакрилат, н-бутилметакрилат, стирол, винилтолуол, этилметакрилат, 2-этилгексилметакрилат, α-метилстирол и, соответственно, смеси этих и других мономеров. Предпочтительными эфирами (мет)акриловой кислоты а) являются эфиры с линейными или с разветвленными алифатическими углеводородными остатками с числом атомов углерода от одного до восемнадцати, в особо предпочтительном

случае с числом атомов углерода от одного до восьми. В случае необходимости вместе с ними могут быть использованы виниловые сложные эфиры.

Подходящими мономерами Ia)/Па) являются также продукты этерификации винилового спирта линейными или разветвленными алифатическим карбоновыми кислотами, например, винилацетат, винилпропионат, винилбутират, винил-2-этилгексаноат, винилоктаноат, винилдеканоат, винилдодеканоат (виниллаурат) или винилстеарат. Предпочтение отдается виниловым эфирам разветвленных алифатических карбоновых кислот общей формулы (I)



(I)

где R¹ и R² означают насыщенные алкильные группы с общим числом атомов углерода 6, 7 или 8, что соответствует соединениям VeoVa™ 9, 10 и 11.

Названные мономеры отличаются по температуре стеклования образующихся из них гомополимеров:

Мономер	T _C [°C]
VeoVa™ 9	+70
VeoVa™ 10	-3
VeoVa™ 11	-40

В соответствующих случаях в качестве соединений компоненты Ia)/Па) при получении продукта сополимеризации I) могут быть использованы и другие полимеризующиеся по радикальному механизму мономеры. Это могут быть, например, такие производные акриловой или метакриловой кислоты, как акриламид, метакриламид, акрилонитрил или метакрилонитрил. Можно также использовать простые виниловые эфиры или винилацетаты. В отдельных случаях в качестве других используемых в небольших количествах компонент Ia)/Па) могут присутствовать такие (мет)акрилатные мономеры с двумя или с несколькими функциональными группами и/или винильные мономеры, как, например, ди(мет)акрилат гександиола или дивинилбензол. В составе компонент Ia)/Па) могут быть также использованы модифицированные алкиленоксидами или содержащие удлиненные цепи полимеризующиеся мономеры с гидроксильными функциональными группами со среднечисловой молекулярной массой ≤3000 г/моль, в предпочтительном случае ≤500 г/моль. В предпочтительном случае в качестве алкиленоксидов могут быть при этом использованы этиленоксид, пропиленоксид или бутиленоксид как в виде индивидуальных соединений, так и в виде смесей.

Подходящими мономерами с гидроксильными функциональными группами Iб)/Пб) являются, например, 2-гидроксиэтилметакрилат, 2-гидроксипропилметакрилат, 2-гидроксиэтилакрилат, 2-гидроксипропилакрилат, 4-гидроксибутилакрилат, 4-гидроксибутилметакрилат. Предпочтительными мономерами б) являются 2-гидроксиэтилметакрилат, 2-гидроксипропилметакрилат или 4-гидроксибутилакрилат, а также смеси этих соединений.

Подходящими олефиновыми ненасыщенными мономерами с кислотными функциональными группами Пв) являются мономеры с функциональными группами сульфокислот и карбоновых кислот, предпочтение отдается таким мономерам с функциональными группами карбоновых кислот, как акриловая кислота, метакриловая кислота, β-карбоксиэтилакрилат, кротоновая кислота, фумаровая

кислота, ангидрид малеиновой кислоты, итаконовая кислота, или таким моноалкиловым эфирам двухосновных кислот или, соответственно, ангидридам, как, например, моноалкиловые эфиры малеиновой кислоты; более предпочтительны акриловая и метакриловая кислота.

⁵ Кроме того, на роль компоненты IIв) подходят также ненасыщенные, полимеризующиеся по радикальному механизму соединения с фосфатными или, соответственно, с фосфонатными группами или же с функциональными группами сульфокислот и с сульфонатными группами; они описаны, например, в заявке на

¹⁰ международный патент № A 00/39181 (от стр.8, строка 13 до стр.9, строка 19).

Предпочтение отдается 2-акриламидо-2-метилпропансульфокислоте.

Содержание мономеров Ia)/Ia) в продукте сополимеризации P) составляет от 23 до 89,4 мас.%, в предпочтительном случае от 48 до 85,3 мас.% и в особо

¹⁵ предпочтительном случае от 56,5 до 81,5 мас.%, содержание мономеров Iб)/Iб) в продукте сополимеризации P) составляет от 10 до 65 мас.%, в предпочтительном случае от 13,5 до 46,5 мас.% и в особо предпочтительном случае от 17 до 40 мас.%, содержание мономеров IIв) в продукте сополимеризации P) составляет от 0,6 до 12 мас.%, в предпочтительном случае от 1,2 до 5,5 мас.% и в особо предпочтительном

²⁰ случае от 1,5 до 3,5 мас.%.

Мономеры с кислотными функциональными группами IIв) используют в таком количестве, которое обеспечивает продукту сополимеризации P) кислотное число от 5 до 55 мг KOH на грамм твердого вещества, в предпочтительном случае от 10 до 35 мг KOH на грамм твердого вещества и в особо предпочтительном случае от 12,5 до 27,5

²⁵ мг KOH на грамм твердого вещества.

Содержание несущей гидроксильные функциональные группы гидрофобной основы для привитой сополимеризации I) в продукте сополимеризации P) составляет от 50 до 95 мас.%, в предпочтительном случае от 75 до 90 мас.%, содержание несущего гидроксильные функциональные группы гидрофильного продукта полимеризации II) в продукте сополимеризации P) составляет от 5 до 50 мас.%, в предпочтительном случае от 10 до 25 мас.%.

В общем случае последовательность операций при полимеризации ненасыщенных мономеров известна специалисту. В типичном случае для этого используют ³⁵ гидрофобную не смешивающуюся с водой смесь углеводородов C) в реакторе и прибавляют ненасыщенные мономеры, полимеризуя их с использованием радикального инициатора.

В предпочтительном варианте реализации способа проводят двухступенчатое ⁴⁰ прибавление и полимеризацию смесей мономеров I) и II) в названной последовательности. При этом на первой стадии (i) из мономеров Ia) и Iб) получают гидрофобную основу для привитой сополимеризации I) с гидроксильными функциональными группами и с гидроксильным числом от 12 до 250 мг гидроксида калия на грамм твердого вещества, в предпочтительном случае от 50 до 200 мг ⁴⁵ гидроксида калия на грамм твердого вещества. На следующей за этим стадии (ii) из полученного на стадии (i) раствора основы для привитой сополимеризации I) получают из мономеров от IIа) до IIв) гидрофильный продукт полимеризации II) с гидроксильными функциональными группами с гидроксильным числом от 20 до 250 мг гидроксида калия на грамм твердого вещества, в предпочтительном случае от 120 ⁵⁰ до 220 мг гидроксида калия на грамм твердого вещества и с кислотным числом от 50 до 250 мг гидроксида калия на грамм твердого вещества, в предпочтительном случае от 110 до 200 мг гидроксида калия на грамм твердого вещества.

Получение продукта сополимеризации Р) протекает в результате инициированной свободными радикалами сополимеризации смеси мономеров I) и II) в смесях органических растворителей С). Количество органических растворителей С) определяют так, чтобы в образовавшихся растворах продуктов сополимеризации содержание твердого вещества составляло от 95 до 60 мас.%, в предпочтительном случае от 92,5 до 80 мас.%.

Подходящие дополнительные растворители С) представляют собой алифатические или ароматические углеводороды с начальной температурой кипения (по нормам ASTM D86-05) от 170°C до 250°C, в предпочтительном случае от 180°C до 230°C и с температурой выкипания (по нормам ASTM D86-05) от 200°C до 280°C, в предпочтительном случае от 200°C до 260°C.

Дополнительные растворители С)				Таблица 1
Углеводородные растворители С)	Тип	Начало кипения (ASTM D86-05) [°C]	Температура выкипания (ASTM D86-05) [°C]	
Solvesso® 200 ^{a)}	Ароматический	218	265	
Isopar® K ^{a)}	Алифатический	178	197	
Isopar® L ^{a)}	Алифатический	189	207	
Isopar® M ^{a)}	Алифатический	223	254	
Soltrol® 10 ^{b)}	Алифатический	204	219	
Varsol® 60 ^{a)}	Ароматический	195	245	
Varsol® 80 ^{a)}	Ароматический	176	217	

a) Exxon-Chemie, Esso Deutschland GmbH
b) Chevron Phillips Chem. Corp., США

Предпочтительными растворителями С) являются Isopar® L, Isopar® M, Soltrol® 10, Varsol® 60, Varsol® 80, особое предпочтение отдается растворителям Isopar® L и Isopar® M.

После сополимеризации мономеров Ia) и Iб) с целью получения основы для привитой сополимеризации I) получают продукт полимеризации II) путем сополимеризации мономеров IIa), IIб) и IIв) в присутствии основы для привитой сополимеризации I). Образуется продукт сополимеризации Р), входящий в состав соответствующих изобретению полиакрилатных дисперсий.

Для нейтрализации введенных в состав продукта полимеризации II) карбоксильных групп могут быть использованы органические амины или растворимые в воде неорганические основания. Предпочтение отдается N-метилморфоролину, триэтиламину, диметилэтаноламину, диметилизопропаноламину, метилдиэтаноламину, триэтаноламину и этилдиизопропиламину. Подходят также диэтилэтаноламин, бутаноламин, морфоролин, 2-аминометил-2-метилпропанол или изофорондиамин.

Нейтрализующее средство прибавляют в таком количестве, чтобы на образование солей с карбоксильными группами приходилось от 70 до 130% эквивалента, в предпочтительном случае от 90 до 105%, причем в особо предпочтительном случае нейтрализующее средство прибавляют в таком количестве, которое обеспечивает присутствие свободного нейтрализующего средства после перевода всех кислотных групп в солевую форму. Это соответствует степени нейтрализации более 100%. Было показано, что благодаря этому можно заметно улучшить стабильность дисперсий, стабильность лака, смачивание пигmenta и оптические свойства получаемой пленки.

Значение pH водной дисперсии составляет от 6,0 до 11,0, в предпочтительном случае от 7,9 до 10,0, содержание твердого вещества составляет от 35 до 65 мас.%, в

предпочтительном случае от 40 до 55 мас.%.

Соответствующие изобретению водные полиакрилатные дисперсии в случае необходимости используют в составе лаков или средств для нанесения покрытий вместе с другими связующими средствами или дисперсиями, например, на основе 5 полиэфиров, полиуретанов, простых полиэфиров, полиэпоксидов или полиакрилатов, в сочетании со смолами, образующими сетчатую структуру, и в соответствующих случаях с пигментами и другими используемыми в производстве лаков вспомогательными веществами и добавками.

10 Перед получением, во время получения или после получения водных композиций связующих средств путем смешивания отдельных компонент, а также при получении средств для нанесения покрытий, которые используются в качестве одной единственной компоненты, можно проводить добавление обычных для лаковых технологий вспомогательных веществ и добавок, например, средств для гашения 15 пены, загустителей, пигментов, вспомогательных диспергирующих средств, катализаторов, средств, предотвращающих образование пленки, средств, предотвращающих осаждение, или эмульгаторов.

Средства для нанесения покрытий, содержащие соответствующие изобретению 20 водные полиакрилатные дисперсии, также являются объектом данного изобретения.

Средства для нанесения покрытий, содержащие соответствующие изобретению водные полиакрилатные дисперсии, подходят для всех областей применения, в которых используются водные красящие системы и системы для образования покрытий с повышенным уровнем свойств, например, для нанесения покрытий на 25 поверхности минеральных строительных материалов, для лаковых покрытий и средств для защиты древесины и древесных материалов, для нанесения покрытий на металлические поверхности, для нанесения покрытий и лаков на содержащие асфальт и битум дорожные покрытия или же для лакирования и изоляции различных 30 поверхностей из полимерных материалов.

Лаки или, соответственно, средства для нанесения покрытий на основе соответствующих изобретению водных полиакрилатных дисперсий представляют собой грунтовки, заполняющие составы, пигментированные или прозрачные защитные лаки, а также лаки для однослойных покрытий, которые могут найти 35 применение в штучном или в серийном производстве, например, в области промышленного лакирования, первичного лакирования автомобилей или лакирования автомобилей после ремонта.

Предпочтение отдается использованию соответствующих изобретению продуктов 40 сополимеризации Р) в виде дисперсий в воде и/или в виде растворов в сочетании с полизицианатами или, соответственно, в особо предпочтительном случае в сочетании со смесями гидрофильных и гидрофобных полизицианатов для нанесения покрытий или, соответственно, для лакирования металлических поверхностей или пластмасс при температурах от комнатной до 180°C или же в сочетании с аминопластами в качестве 45 образующих сетчатую структуру смол при получении покрытий и лаковых слоев на металлических поверхностях при температурах от 110 до 180°C в виде лаков для образования однослойного покрытия или в качестве защитных лаков.

Для получения покрытий могут быть использованы различные распылительные 50 способы, например, пневматическое распыление, распыление без подачи воздуха или электростатическое распыление, способы с применением однокомпонентных или в случае необходимости двухкомпонентных распылительных устройств. Однако полученные в соответствии с изобретением и используемые лаки и массы для

нанесения покрытий могут быть также нанесены другими способами, например, с помощью кисти, валика или ракля.

Примеры

Пример сравнения 1 (пример 3 в европейском патенте №947557)

В реактор объемом 6 л с мешалкой, с охлаждающим и нагревающим устройствами загружают 186 г бутилгликоля и 186 г Solvesso® 100 (ароматический углеводород, Exxon-Chemie, Esso Deutschland GmbH, начальная температура кипения (по нормам ASTM D86-05) 162°C) и нагревают до 145°C. При этой температуре в течение трех часов прибавляют смесь 1), состоящую из 750 г метилметакрилата, 125 г стирола, 445 г гидроксиэтилметакрилата, 538 г бутилакрилата и 87 г бутилметакрилата, и сразу после этого в течение 1,5 часов прибавляют смесь 2), состоящую из 128 г метилметакрилата, 180 г гидроксиэтилметакрилата, 100 г бутилакрилата и 60 г акриловой кислоты. Одновременно с этим в течение 5 часов прибавляют раствор 88 г ди-трет-бутилпероксида в 70 г смеси 1:1 бутилгликоля и Solvesso® 100. После этого продолжают перемешивание в течение 2 часов при 145°C, затем охлаждают до 100°C и прибавляют 76 г N,N-диметилэтаноламина. Гомогенизируют в течение 30 минут и после этого в течение двух часов диспергируют при 80°C в 2700 г воды. Получают дисперсию с представленными далее характеристиками:

содержание гидроксильных групп (в твердом веществе, рассчитано теоретически)	3,3%
кислотное число (в твердом веществе)	20 мг KOH на грамм
25 содержание твердого вещества	43,8%
вязкость	1400 мПас при 23°C
значение pH (10% в воде)	8,1
степень нейтрализации	105%
средний размер частиц	110 нм
дополнительные растворители	7,7 мас.%.

Пример 2

В реактор объемом 6 л с мешалкой, с охлаждающим и нагревающим устройствами загружают 372 г Solvesso® 200 и нагревают до 145°C. При этой температуре в течение трех часов прибавляют смесь 1), состоящую из 750 г метилметакрилата, 125 г стирола, 445 г гидроксиэтилметакрилата, 538 г бутилакрилата и 87 г бутилметакрилата, и сразу после этого в течение 1,5 часов прибавляют смесь 2), состоящую из 128 г метилметакрилата, 180 г гидроксиэтилметакрилата, 100 г бутилакрилата и 60 г акриловой кислоты. Одновременно с этим в течение 5 часов прибавляют раствор 88 г ди-трет-бутилпероксида в 70 г Solvesso® 200. После этого продолжают перемешивание в течение 2 часов при 145°C, затем охлаждают до 100°C и прибавляют 76 г N,N-диметилэтаноламина. Гомогенизируют в течение 30 минут и после этого в течение двух часов диспергируют при 80°C в 2630 г воды. Получают дисперсию с представленными далее характеристиками:

содержание гидроксильных групп (в твердом веществе, рассчитано теоретически)	3,3%
кислотное число (в твердом веществе)	20 мг KOH на грамм
50 содержание твердого вещества	45,0%
вязкость	1400 мПас при 23°C
значение pH (10% в воде)	8,2
степень нейтрализации	105%
средний размер частиц	110 нм

дополнительные растворители

7,7 мас.%.

Пример 3

В реактор объемом 6 л с мешалкой, с охлаждающим и нагревающим устройствами загружают 372 г Isopar® L и нагревают до 145°C. При этой температуре в течение трех часов прибавляют смесь 1), состоящую из 750 г метилметакрилата, 125 г стирола, 445 г гидроксиэтилметакрилата, 538 г бутилакрилата и 87 г бутилметакрилата, и сразу после этого в течение 1,5 часов прибавляют смесь 2), состоящую из 128 г метилметакрилата, 180 г гидроксиэтилметакрилата, 100 г бутилакрилата и 60 г акриловой кислоты.

Одновременно с этим в течение 5 часов прибавляют раствор 88 г ди-трет-бутилпероксида в 70 г Isopar® L. После этого продолжают перемешивание в течение 2 часов при 145°C, затем охлаждают до 100°C и прибавляют 76 г N,N-диметилэтаноламина. Гомогенизируют в течение 30 минут и после этого в течение двух часов диспергируют при 80°C в 2700 г воды. Получают дисперсию с представленными далее характеристиками:

содержание гидроксильных групп (в твердом веществе, рассчитано теоретически)	3,3%
кислотное число (в твердом веществе)	22 мг KOH на грамм
20 содержание твердого вещества	43,7%
вязкость	1090 мПас при 23°C
значение pH (10% в воде)	8,3
степень нейтрализации	105%,
средний размер частиц	115 нм
25 дополнительные растворители	7,7 мас.%.

Пример 4

В реактор объемом 6 л с мешалкой, с охлаждающим и нагревающим устройствами загружают 372 г Isopar® M и нагревают до 145°C. При этой температуре в течение трех часов прибавляют смесь 1), состоящую из 750 г метилметакрилата, 125 г стирола, 445 г гидроксиэтилметакрилата, 538 г бутилакрилата и 87 г бутилметакрилата, и сразу после этого в течение 1,5 часов прибавляют смесь 2), состоящую из 128 г метилметакрилата, 180 г гидроксиэтилметакрилата, 100 г бутилакрилата и 60 г акриловой кислоты.

Одновременно с этим в течение 5 часов прибавляют раствор 88 г ди-трет-бутилпероксида в 70 г Isopar® M. После этого продолжают перемешивание в течение 2 часов при 145°C, затем охлаждают до 100°C и прибавляют 76 г N,N-диметилэтаноламина. Гомогенизируют в течение 30 минут и после этого в течение двух часов диспергируют при 80°C в 2610 г воды. Получают дисперсию с представленными далее характеристиками:

содержание гидроксильных групп (в твердом веществе, рассчитано теоретически)	3,3%
кислотное число (в твердом веществе)	19 мг KOH на грамм
45 содержание твердого вещества	45,3%
вязкость	1090 мПас при 23°C
значение pH (10% в воде)	8,4
степень нейтрализации	105%
средний размер частиц	105 нм
дополнительные растворители	7,7 мас.%.

Пример 5

В реактор объемом 6 л с мешалкой, с охлаждающим и нагревающим устройствами загружают 372 г Varsol® 60 и нагревают до 145°C. При этой температуре в течение

трех часов прибавляют смесь 1), состоящую из 750 г метилметакрилата, 125 г стирола, 445 г гидроксиэтилметакрилата, 538 г бутилакрилата и 87 г бутилметакрилата, и сразу после этого в течение 1,5 часов прибавляют смесь 2), состоящую из 128 г метилметакрилата, 180 г гидроксиэтилметакрилата, 100 г бутилакрилата и 60 г акриловой кислоты. Одновременно с этим в течение 5 часов прибавляют раствор 88 г ди-трет-бутил-пероксида в 70 г Soltrol® 10. После этого продолжают перемешивание в течение 2 часов при 145°C, затем охлаждают до 100°C и прибавляют 76 г N,N-диметилэтаноламина. Гомогенизируют в течение 30 минут и после этого в течение двух часов диспергируют при 80°C в 2630 г воды. Получают дисперсию с представленными далее характеристиками:

	содержание гидроксильных групп (в твердом веществе, рассчитано теоретически)	3,3%
15	кислотное число (в твердом веществе)	19 мг KOH на грамм
	содержание твердого вещества	44,9%
	вязкость	1130 мПас при 23°C
	значение pH (10% в воде)	8,1
	степень нейтрализации	105%
	средний размер частиц	100 нм
20	дополнительные растворители	7,7 мас.%.

Пример сравнения 6

В реактор объемом 6 л с мешалкой, охлаждающим и нагревающим устройствами загружают 372 г Isopar® V (алифатический углеводород, Exxon-Chemie, Esso Deutschland GmbH, начальная температура кипения (по нормам ASTM D86-05) 273°C) и нагревают до 145°C. При этой температуре в течение трех часов прибавляют смесь 1), состоящую из 750 г метилметакрилата, 125 г стирола, 445 г гидроксиэтилметакрилата, 538 г бутилакрилата и 87 г бутилметакрилата, и сразу после этого в течение 1,5 часов прибавляют смесь 2), состоящую из 128 г метилметакрилата, 180 г гидроксиэтилметакрилата, 100 г бутилакрилата и 60 г акриловой кислоты. Одновременно с этим в течение 5 часов прибавляют раствор 88 г ди-трет-бутил-пероксида в 70 г Isopar® V. После этого продолжают перемешивание в течение 2 часов при 145°C, затем охлаждают до 100°C и прибавляют 76 г N,N-диметилэтаноламина. Гомогенизируют в течение 30 минут и после этого в течение двух часов диспергируют при 80°C в 2450 г воды. Получают дисперсию с представленными далее характеристиками:

40	содержание гидроксильных групп (в твердом веществе, рассчитано теоретически)	3,3%
	кислотное число (в твердом веществе)	19 мг KOH на грамм
	содержание твердого вещества	48,5%
	вязкость	1160 мПас при 23°C
	значение pH (10% в воде)	8,4
	степень нейтрализации	105%
45	средний размер частиц	100 нм
	дополнительные растворители	7,7 мас.%.

Примеры применения от А до Е

Составы прозрачных лаков, полученных в соответствии с представленной далее таблицей, наносят с помощью ступенчатого ракля. Границу образования пузырьков определяют визуально после сушки на воздухе в течение 30 минут.

Используемые количества в граммах	А	Б	В	Г	Д	Е

Пример 1	504					
Пример 2		524				
Пример 3			555			555
Пример 4				558		
5 Пример 5					508	
Пример 6						
Surfynol® 104 BC	11,3	11,3	11,3	11,3	11,3	11,3
Borchigel® PW25	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Baysilon® VP AI 3468	9,4	9,4	9,4	9,4	9,4	9,4
10 Bayhydr® VP LS 2319, 80%-ный в Butoxyl®	191,1	191,1	191,1	191,1	191,1	191,1
Вода	31	45	30	48	45	91
Граница образования пузырьков [мкм]	60	80	90	130	100	65

Формула изобретения

1. Водные полиакрилатные дисперсии для получения покрытий, содержащие продукты сополимеризации Р), состоящие из

I) гидрофобного продукта полимеризации с гидроксильными функциональными группами, содержащего в качестве входящих в его состав мономеров

20 IIa) эфиры (мет)акриловой кислоты с углеводородными остатками с числом атомов углерода от одного до восемнадцати в спиртовой части и/или винилароматические соединения и/или виниловые сложные эфиры и

Iб) мономеры с гидроксильными функциональными группами, а также

25 II) гидрофильного продукта полимеризации с гидроксильными функциональными группами, содержащего в качестве составляющих его компонентов

IIa) эфиры (мет)акриловой кислоты с углеводородными остатками с числом атомов углерода от одного до восемнадцати в спиртовой части и/или винилароматические соединения и/или виниловые сложные эфиры,

30 IIб) мономеры с гидроксильными функциональными группами и

IIв) мономеры с кислотными функциональными группами,

и включающие в качестве растворителя С) исключительно сорасторители, состоящие из не менее чем одного гидрофобного, несмешивающегося с водой

35 углеводорода, начальная температура кипения которого (по ASTM D86-05) составляет от 170°C до 250°C и температура выкипания (по ASTM D86-05) составляет от 200°C до 280°C.

2. Водные полиакрилатные дисперсии по п.1, отличающиеся тем, что

несмешивающийся с водой углеводород имеет начальную температуру кипения

40 (по ASTM D86-05) от 180°C до 230°C и температуру выкипания (по ASTM D86-05) от 200°C до 260°C.

3. Водные полиакрилатные дисперсии по п.1, отличающиеся тем, что содержание мономеров Ia)/IIa) в продукте сополимеризации Р) составляет от 23 до 89,4 мас.%, содержание мономеров Iб)/IIб) в продукте сополимеризации Р) составляет от 10 до 65 мас.% и содержание мономеров IIв) в продукте сополимеризации Р) составляет от 0,6 до 12 мас.%.

45 4. Водные полиакрилатные дисперсии по п.1, отличающиеся тем, что содержащие кислотные функциональные группы мономеры IIв) используют в таком количестве, которое обеспечивает продукту сополимеризации Р) кислотное число от 5 до 55 мг KOH на грамм твердого вещества.

50 5. Водные полиакрилатные дисперсии по п.1, отличающиеся тем, что содержание гидрофобной основы для привитой сополимеризации с гидроксильными

функциональными группами I) в продукте сополимеризации P) составляет от 50 до 95 мас.%, а содержание гидрофильного продукта сополимеризации с гидроксильными функциональными группами II) в продукте сополимеризации P) составляет от 5 до 50 мас.%.

⁵ 6. Способ получения водных полиакрилатных дисперсий по п.1, отличающийся тем, что на первой стадии (i) из мономеров Ia) и Iб) получают гидрофобную основу для привитой сополимеризации с гидроксильными функциональными группами I) с гидроксильным числом от 12 до 250 мг гидроксида калия на грамм твердого вещества, ¹⁰ затем на второй стадии (ii) из полученного на стадии (i) раствора основы для привитой сополимеризации I) и из мономеров от IIa) до IIв) получают гидрофильный продукт полимеризации с гидроксильными функциональными группами II), причем этот гидрофильный продукт полимеризации с гидроксильными функциональными группами имеет гидроксильное число от 20 до 250 мг гидроксида калия на грамм ¹⁵ твердого вещества и кислотное число от 50 до 250 мг гидроксида калия на грамм твердого вещества, при этом индуцированная радикалами сополимеризация смеси мономеров I) и II) протекает в сорасторителе C), после этого к полученному сополимеру прибавляют нейтрализующее средство для образования требуемых для диспергирования ионных групп, затем после добавления воды к сополимеру P) или, ²⁰ соответственно, после внесения сополимера P) в емкость с водой проводят стадию диспергирования.

7. Водное средство для нанесения покрытий, содержащее полиакрилатные дисперсии по п.1.

²⁵ 8. Применение полиакрилатных дисперсий по п.1 для получения грунтовок, заполнителей, пигментированных или прозрачных защитных лаков, а также для однослойных лаков, лаков для первичной покраски автомобилей и для ремонта автомобилей.

30

35

40

45

50