[19]中华人民共和国专利局

[11] 授权公告号 CN 1032313C

[12]发明专利说明书

[21] ZL 专利号 89104422.1

[51]Int.Cl[6]
C09D167/08

[45]授权公告日 1996 年 7 月 17 日

[24]颁证日 96.4.13

[21]申请号 89104422.1

[22]申请日 89.5.11

[30]优先权

[32]88.5.11 [33]GB[31]8811110.9

[73]专利权人 皇冠贝格欧洲有限公司 地址 英国英格兰

[72]发明人 罗纳德·克里斯托弗·奈特
迈克尔·詹姆斯·耶茨·弗利
托马斯·格雷厄姆

C09D 5/04

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 杨厚昌

权利要求书 1 页 说明书 11 页 附图页数 1 页

[54]发明名称 溶剂基醇酸树脂漆

[57]摘要

该漆具有乳脂状非弹性结构，制造七天后的凝胶强度至少为 60 克厘米，它由相互作用的树脂和一种粘土基流变改性剂一起而制得。

权　　利　　要　　求　　书

1. 一种溶剂基醇酸漆，其中含有一种基本醇酸树脂、一种辅助醇酸树脂和一种粘土基流变改性剂，其特征在于，选择该两种树脂和该两种树脂的比例，使它们互相作用后，以得到增加的触变性（所述触变性增加是由低剪切粘度的增加测出的），此触变性高于不含有辅助醇酸树脂的和已制成具有相同高剪切粘度的相同漆配方的触变性；该流变改性剂的用量为可提高触变性以得到一种在制备7天后，在Sheen/I.C.I.凝胶强度测试仪上，用4厘米×2厘米的叶片，在21℃测出的至少为60克·厘米的具有非流挂、乳油状、非弹性的触变结构的漆。

2. 根据权利要求1的漆，它是一种含有1－3％ 的所述改性剂的光泽漆。

说　明　书

溶剂基醇酸树脂漆

本发明涉及一种具有非流挂性质的溶剂基醇酸树脂漆。

非流挂漆具有非职业（D．I．Y）用户所要求的许多优点。它们允许重的刷载而不产生流挂。因为非常高的触变性，其高剪切（涂刷）粘度（它决定涂刷拖带程度）可比液体漆低。由于触变性的恢复防止了因重力引起的流动，因此可将厚的涂层用于垂直面而很少发生流失或流挂。一种配方好的漆在刷漆后和产生触变以限制流动前，能马上消除刷痕。因为易于使用，涂刷拖带低，和可以获得均匀的厚涂层，所以在装饰工作中通常可以达到一次涂盖。

上述的漆是很知名的特征是有弹性（冻胶状）凝胶结构。制取它们的一般方法包括使用化学（例如聚酰胺）改性的醇酸树脂。这些醇酸树脂的缺点是它们通常以固态供应，这就在油漆制造中产生严重的操作问题，广泛使用的聚酰胺改性触变醇酸树脂在使用前通常要加热以便使它们液化。如果可能，通常不要加热，因为它会引起变黑和劣化，而且由于溶剂的不断逸出经常引起火灾和健康问题。

弹性凝胶非流挂漆还有一个缺点，即如果搅拌（例如若由于高浆使得发生液体分离而需要），则产生讨厌的结块，就如刷子重压时所发生的。使用漆时也会产生结块，这会使得难于获得均匀的漆膜，以及在涂敷窄的部位例如窗框时难于获得好的边沿。在这种情况下，很多喜欢非流挂性的油漆匠无疑将转向液态漆〔它们中的一些处在因不同的增稠方法（见下）而生成的乳油析出状态时，具有低的触变性〕，因此牺牲了非流挂漆的优异性质。

本发明的一个目的就是提供一种具有更好的结构和用途的溶剂基

非流挂醇酸树脂漆。

本发明包括两种已知的油漆增稠技术，它们已被用于赋予惯用的液体（即会流挂的漆）溶剂基醇酸树脂漆以一定的触变性，但其方式是获得了未预计的触变性（制造七天后凝胶强度达60克·厘米），而同时具有基于乳脂（非弹性）结构（它在应用时完全消失）的非流挂性，并且甚至在厚涂层时流挂的危险也小。

第一种增稠技术包括相互作用的树脂，见“经树脂相互作用制得的触变醇酸树脂漆”，W. H. Ellis et al, Journal of Paint Technology, Vol. 40, No. 521, 1968年6月。它产生轻微的触变性（见该参考文献的“导论”）

另一种增稠技术采用粘土基流变改性剂例如脂状粘土。见“ “Handbook of Coating Additives”, Leonard J. Calbo 编，第1页。

一般地关注一下改变溶剂基醇酸树脂漆的流变性的已知方法是令人高兴的：

小颗粒能聚集而生成可改进它们在其中分散的液体的粘度的结构。某些很细的粘土是特别有效的，很多利用极性基以提高它们的效力的产品，市面上以流变改性剂出售，用于油漆以防止颜料的沉降和赋予轻微的触变性。这些是典型地基于上述的脂状粘土（膨润土，例如蒙脱石；水辉石，等等），而典型的有机改性剂是一种季胺。它们通常用于溶剂基醇酸树脂光泽漆，用量达约0.5%。更高的用量例如达到约2.5%也可以，但增稠效应不会更大，且成本变得很高，而光泽及刷痕的消失变得不可接受，而且用量高时各组份相互间的配合很快地变得困难。

已知道其他的添加剂例如细颗粒的硅石能使溶剂基漆变稠，但它们是有效的消光剂并降低光泽。其他的粘土产品例如石绒粘土当用量为5～15%时赋予触变性，但另一方面也不适用作光泽漆。

更大量地用于低光辉以及消光漆中的增量剂颜料例如瓷土能引入触变性，但使用这么大数量会明显改变漆的性能。

氢化蓖麻油已用于使油漆变稠，但会因漆老化时所引起的不期望的"起颗粒"而失败。金属皂，例如硬脂酸铝已用于醇酸漆中以获得轻微的触变性。

事实上，已经可能用若干方式往溶剂基醇酸树脂漆赋予轻微的触变性，但那仅涉及（采用化学改性醇酸树脂的途径）那些已提供非流挂漆所必须的高触变性，却不严重影响漆性能的体系最广泛使用的化学改性是用由二聚脂肪酸制得的聚酰胺来进行的。这些改性永恒地显示出弹性凝胶结构。

使用各种仪器来研究漆的流变学。

Ferranti—Shirley 锥板粘度计可用于变动的剪切率，和当剪切率变化时连续测定粘度，将剪切应力对锥体转速的变化作图。

根据A. S. T. M. D562—81标准检验法，使用Stormer 粘度计并在21℃测定使浸没在漆中的标准桨产生200 R. P. M. 旋转频率的必要负载，以测得在低剪切率下的粘度。其单位以Kreb 单位给出，后者是所测得的负载的对数方程。

在Sheen／I. C. I. 凝胶强度测试仪上测得凝胶强度（使用4厘米×2厘米的桨，21℃），它测定当浸没在漆中的桨上的扭矩增大时凝胶产生破裂的那一点。该性能以克·厘米表示，漆制造七天后测定。

R. E. L.／I. C. I. 锥板粘度计测定25℃时在10000秒$^{-1}$ 时的粘度。其单位帕表示（由泊转换而得）。它与刷子的拖带

即使用的难易非常密切相关。如果漆制成恒定的R．E．L．／I．C．I 锥板粘度，则可以用Stormer 粘度与它们所显现的触变性高低进行比较。

本发明表示为：一种溶剂基非流挂醇酸树脂漆，其特征是具有乳脂状非弹性结构，制造七天后的凝胶强度至少为60克·厘米，它由一种基本的醇酸树脂和一种辅助的醇酸树脂制得，它们能互相作用，与一种粘土基流变改性剂一起产生一种增稠效应。

基本树脂和辅助树脂每一种可以是单一树脂，或两种或多种树脂的一组。

本发明对光泽漆，即在Byk—Mallinckrodt 光泽计，单头（A．S．T．M．D523）光泽度测量中，在60℃至少为75%的漆，特别重要。正如已在上述的改变流变性的已知方法的一般叙述中所说的，在光泽漆中不应包含多于0．5%的粘土基流变改性剂。能用作厚的非流挂涂料的光泽漆对于非职作（D．I．Y．）用户是特别有意义的。本发明可提供这样一种漆。

当制备七天后上述的漆的凝胶强度达60克·厘米时（以便进行表1的直接试验，见后面的叙述），油漆匠或装饰工在这种漆达到使用时可以期待其典型流变性为100～240克·厘米。

制备了一系列醇酸树脂基光泽漆以研究当粘土基流变改性剂（改性膨润土SD3）的用量及基本树脂对辅助树脂的比率改变时对Stormer 粘度和凝胶强度（两者均在制备七天后测定）的影响。

使用R．E．L．／I．C．I．锥板粘度计（剪切率10000秒$^{-1}$）以石油（矿物）溶剂油将所有的漆调整到25℃时粘度为0．35帕。改性膨润土SD3是一种典型的市场供应的粘土基流变

变性剂。

下面表1表示所得结果。

表1

% 改性膨润土 SD3	树脂比率	100/0	95/5	90/10	85/15
0	凝胶强度	0	0	0	0
	斯托麦尔	72	78	79	75
0.5	凝胶强度	0	0	0	0
	斯托麦尔	80	85	88	82
0.8	凝胶强度	0	5	10	10
	斯托麦尔	84	95	99	109
1.0	凝胶强度	0	60	85	65
	斯托麦尔	89	110	115	109
1.5	凝胶强度	5	85	110	90
	斯托麦尔	91	118	130	116

凝胶强度的单位是克·厘米。

斯托麦尔粘度的单位是Krebs。

“改性膨润土SD3”是注册商标。

“树脂比率”是基于树脂非挥发份的重量比率。

从表1可得出若干结论。

1. 不加改性膨润土SD3（第一横行）时显示的触变性的增加与某些醇酸树脂比率的关系。未测得凝胶强度。

2．仅使用基本醇酸树脂（第一竖行）时，随着改性膨润土ＳＤ３用量的增加，触变性增加。未测得明显的凝胶强度。

3．使用较多量的改性膨润土ＳＤ３（１％及更多）以及醇酸树脂混合物时，已显示增稠效应，测得了触变性的较大增加和未估计到的高凝胶强度（阴影区）。

4．使用更多量的改性膨润土ＳＤ３例如３％时，难于把各组份混合到一起，并生成光泽度低，刷痕很差的不满意的漆。

5．基本和辅助树脂混合物的增稠效应不相同。很多粘土基流变改性剂均可买到，而且它们的效力是不同的，某一级别的增稠效应等于别的三倍那么大，而且它们均很依赖于它们分散的好坏。

现在给出根据本发明的白漆的实施例（所有的份数均是重量份，所有的粘度均是用Ｒ．Ｅ．Ｌ．／Ｉ．Ｃ．Ｉ．锥板粘度计在２５℃，剪切率为１００００秒$^{-1}$下测得）。

实施例１——光泽漆

二氧化钛	９００
改性膨润土（Ｒ.Ｔ.Ｍ.）ＳＤ１	６０
醇酸树脂“Ａ”（见下）	１３０７
醇酸树脂“Ｂ”（见下）	１３６
钙催干剂（１０％钙）	２３
钴催干剂（８％钴）	８．６
石油（矿物）溶剂油	３２５
防结皮剂	５．６
％粘土基流变改性剂	２．２

粘度……0.35帕

%非挥发份……74

凝胶强度……81 克·厘米

比率，树脂A：树脂B……90：10

实施例2——光泽漆

二氧化钛……1400

改性膨润土（R.T.M.）SD3……60

醇酸树脂C（见下）……2613

醇酸树脂D（见下）……236

催干剂溶液……89

石油（矿物）溶剂油……525

防结皮剂……6

%粘土基流变改性剂……1.2

粘度……0.30帕

%非挥发份……69

凝胶强度……95 克·厘米

比率，树脂C：树脂B……90：10

实施例3——底漆

二氧化钛……663

硫酸盐增量剂……1000

改性膨润土（R.T.M.）SD3……60

醇酸树脂“D”（见下）……1237

醇酸树脂“B”（见下）……112
钙催干剂（10%钙）……17.8
钴催干剂（8%钴）……13.2
防结皮剂……4.4
石油（矿物）溶剂油……458
凝胶强度……126克·厘米
比率，树脂D：树脂B……90：10
%粘土基流变改性剂……1.7
粘度……0.2
%非挥发份……74

实施例4——底漆

二氧化钛……730
碳酸盐增量剂……911
改性膨润土（R.T.M.）SD1……90
醇酸树脂“E”（见下）……881
醇酸树脂“B”（见下）……66
钙催干剂（10%钙）……6.6
钴催干剂（8%钴）……10.0
防结皮剂……3.9
石油（矿物）溶剂油……448
%粘土基流变改性剂……2.8
粘度……0.2帕
%非挥发份……71

凝胶强度……119克·厘米

比率，树脂E：树脂B……90：10

实施例5——“半光面漆”

二氧化钛……750

碳酸盐增量剂……750

改性膨润土（R.T.M.）SD1……50

醇酸树脂“A”（见下）……1210

醇酸树脂“B”（见下）……85

钙催干剂（10%钙）……18.6

钴催干剂（8%钴）……7.1

防结皮剂……5.0

石油（矿物）溶剂油……293

%粘土基流变改性剂……1.6

粘度……0.25帕

%非挥发份……80

凝胶强度……78克·厘米

比率，树脂A：树脂B……93.7

醇酸树脂

A. 长油度，高固体份，脂肪酸醇酸树脂，75%非挥发份。

B. 中油度、高固体份，聚乙二醇改性的醇酸树脂，80%非挥发。

C. 长油度，脂肪酸醇酸树脂，65%非挥发份。

D. 长油度，大豆油醇酸树脂，65%非挥发份。

E. 中油度大豆油醇酸树脂，50%非挥发份。

上述实施例1和2所述的光泽漆的典型性质是和用广泛采用的聚硅胺改性醇酸树脂制成的触变光泽漆的性质不同的，事实上，是和其它已知的漆不同的。

在其容器中它们具有惯用的市面上的非流挂醇酸树脂漆的原始外观。中等的搅动（例如搅拌）产生粘的好看的乳脂状稠度，而非流挂性却保持。这种漆与稠的已凝胶化的未搅动过或经过搅拌的产品同样好用。

新产品粘度在剪切力下的变化的差别赋予若干更好的性质。膏状或乳脂状稠度使得可用无块漆进行重刷。因为根据本发明的漆的粘度平稳地降低，因此易于使漆均匀地铺开，也易于涂敷窄的部位如窗框，因为在使用时不倾向生成块状物。

这些漆的低锥板粘度，0．2～0．35帕（试比较惯用的液态光泽漆的典型粘度为0．45帕）使得易于使用刷子来涂刷。

简单改变配方即可很好地在涂刷竖面时在刷痕流失、光泽性和抗下垂性三者之间进行控制，而使用已知的触变漆时这则难于折衷。

上述实施例的漆比其它光泽漆具有更好的填隙性，例如填满细珠及其所附的平面之间的隙（2．0毫米宽）。作为对比，惯用的漆甚至不可能填满0．1毫米宽的隙。而且，与已知的触变醇酸树脂基非流挂漆（其非挥发份为例如55～70%）相比，上述实施例制得了具有高非挥发份(69～80%)的非流挂漆。

上述相似评价也可用于对所述的底漆和半光面漆的适当性质进行评价。

考察用Ferranti—Shirley 锥板粘度计得的涉及锥体的转速／秒（R．P．S．）与漆的粘度的关系，表现这两种漆的典型曲

线的两条相伴曲线的图 *1*，可以观察到已知的冻胶状弹性非流挂漆与本发明的乳脂状非弹性非流挂漆之的明显区别。

曲线A（实线）得自已知漆，曲线B（虚线）得自本发明的漆。可以看出，曲线A有一个特征的“后跟”或“尖铁”，后者代表冻胶状结构被破裂时漆的降伏值。

在曲线B中，“尖铁”或者不出现，或者小到不易观察到。

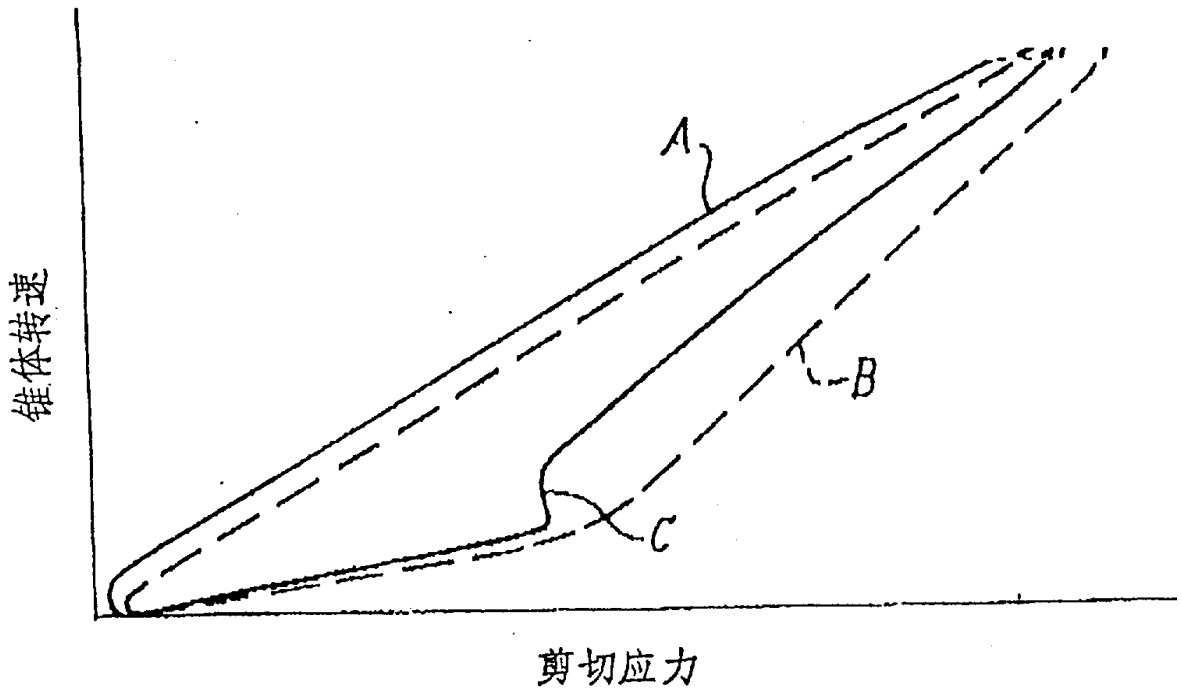


图　1