(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 101166770 B
(45)授权公告日 2010.11.24

(21)申请号 200680014725.X
(22)申请日 2006.04.27
(30)优先权数据
60/676,346 2005.04.29 US
11/273,834 2005.11.15 US
(85)PCT申请进入国家阶段日
2007.10.29
(86)PCT申请的申请数据
PCT/US2006/016110 2006.04.27
(87)PCT申请的公布数据
WO2006/118974 EN 2006.11.09
(73)专利权人 纳幕尔杜邦公司
地址 美国特拉华州
(72)发明人 T·威廉斯 M·巴雷尔 K·-F·李 F·特萨里 S·威格豪斯 P·布吕兰茨 E·C·霍策
(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001
代理人 吕彩霞 邹雪梅
(51)Int.Cl.
C08F 265/02(2006.01)
C08F 265/06(2006.01)
C09D 151/00(2006.01)
(56)对比文件
CN 1256295 A,2000.06.14, 全文.
CN 1492886 A,2004.04.28, 全文.
US 5618888 A,1997.04.08, 说明书第3-6栏或实施例1-10.
审查员 邓爱民

权利要求书 1 页 说明书 12 页

(54)发明名称

含水粘合剂胶乳的生产方法

(57)摘要

一种通过在水相中多阶段乳液聚合生产含水粘合剂胶乳的方法,其包括连续步骤:1)在水相中自由基聚合烯键式不饱和的可自由基聚合单体的混合物A,该混合物以与混合物A酸值10-100mg KOH/g相当的比例包含至少一种具有至少一个酸基的单体和0.5-5重量%至少一种烯键式多不饱和单体;2)中和在工艺步骤1)中形成的聚合物的酸基;3)在工艺步骤2)获得的产物的存在下,自由基聚合至少一种可自由基聚合的烯键式不饱和单体的混合物B,该混合物以与混合物B或混合物B的每种的酸值为0到低于5mg KOH/g相当的比例包含至少一种具有至少一个酸基的单体、以与混合物B或混合物B的每种的羟基值为0到低于5mgKOH/g相当的比例包含至少一种具有至少一个羟基的单体,以及至少一种基于混合物B或混合物B的每种为0.5-5wt%的烯键式多不饱和单体,其中混合物A与至少一种混合物B的重量比为15:85-85:15,而且其中工艺步骤2)中的中和在至少90wt%的混合物A单体已经完成聚合后开始。

CN 101166770 B

1. 一种底漆 / 透明漆双层涂料的制备方法，该方法利用含水涂料组合物作为水基底漆，其中所述含水涂料组合物是使用含水粘合剂乳胶制备的，所述含水粘合剂乳胶是通过在水相中包括下列连续步骤的多阶段乳液聚合生产的 ：

1) 在水相中自由基聚合烯键式不饱和的可自由基聚合单体的混合物 A，该混合物以与混合物 A 酸值 10-100mg KOH/g 相当的比例包含至少一种具有至少一个酸基的单体和 0.5-5 重量％至少一种烯键式多不饱和单体，

2) 中和在工艺步骤 1) 中形成的聚合物的酸基，和

3) 在工艺步骤 2) 获得的产物的存在下，自由基聚合至少一种可自由基聚合的烯键式不饱和单体的混合物 B，该混合物以与混合物 B 或混合物 B 的每种的酸值为 0 到低于 5mg KOH/g 相当的比例包含至少一种具有至少一个酸基的单体、以与混合物 B 或混合物 B 的每种的羟基值为 0 到低于 5mg KOH/g 相当的比例包含至少一种具有至少一个羟基的单体，以及至少一种基于混合物 B 或混合物 B 的每种为 0.5-5wt％的烯键式多不饱和单体，

其中混合物 A 与至少一种混合物 B 的重量比为 15 ： 85-85 ： 15，而且其中工艺步骤 2) 中的中和在至少 90wt％的混合物 A 单体已经完成聚合后开始。

2. 如权利要求 1 所述的方法，其中混合物 A 以与混合物 A 的羟基值低于 60mg KOH/g 相当的比例包含至少一种具有至少一个羟基的可自由基聚合的烯键式不饱和单体。

3. 如权利要求 1 或 2 所述的方法，其中混合物 A 由以下组成 ：0.5-5wt％至少一种可自由基聚合的烯键式多不饱和单体，wt％比例与混合物 A 的酸值 10-100mg KOH/g 相当的至少一种具有至少一个酸基的可自由基聚合的烯键式不饱和单体，55wt％到低于 98.5wt％的至少一种无官能团的可自由基聚合的烯键式不饱和单体和 wt％比例与从 0 到低于 60mgKOH/g 的混合物 A 的羟基值相当的具有至少一个羟基的可自由基聚合的烯键式不饱和单体，其中重量百分比加和为 100wt％。

4. 如权利要求 1 或 2 所述的方法，其中混合物 A 由以下组成 ：0.5-3wt％至少一种可自由基聚合的烯键式多不饱和单体，大于 1wt％到 10wt％的且同时与混合物 A 的酸值 10-100mg KOH/g 相当的至少一种具有至少一个酸基的可自由基聚合的烯键式不饱和单体，77wt％到低于 97.5wt％的至少一种无官能团的可自由基聚合的烯键式不饱和单体，高于 1wt％到 10wt％的且同时与混合物 A 的羟基值 5-30mg KOH/g 相当的至少一种具有至少一个羟基的可自由基聚合的烯键式不饱和单体，其中的重量百分比加和为 100wt％。

5. 如权利要求 1 或 2 所述的方法，其中仅使用一种混合物 B。

6. 如权利要求 1 或 2 所述的方法，其中混合物 B 或混合物 B 的每种由以下组成 ：0.5-5wt％至少一种可自由基聚合的烯键式多不饱和单体，wt％比例与混合物 B 的酸值从 0 到低于 5mg KOH/g 相当的至少一种具有至少一个酸基的可自由基聚合的烯键式不饱和单体，wt％比例与混合物 B 的羟基值从 0 到低于 5mg KOH/g 相当的至少一种具有至少一个羟基的可自由基聚合的烯键式不饱和单体，高于 92wt％到 99.5wt％的至少一种无官能团的可自由基聚合的烯键式不饱和单体，其中的重量百分比加和为 100wt％。

7. 如权利要求 1 或 2 所述的方法，其中混合物 B 或混合物 B 的每种由以下组成 ：0.5-3wt％至少一种可自由基聚合的烯键式多不饱和单体和 97-99.5wt％的至少一种无官能团的可自由基聚合的烯键式不饱和单体，其中的重量百分比加和为 100wt％。

含水粘合剂胶乳的生产方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种生产含水粘合剂胶乳的方法，使用该方法生产的含水粘合剂胶乳及其在含水涂料组合物中用作粘合剂的用途。

[0002] 发明背景

[0003] EP 300 612 A1 披露了具有交联核心和具有盐基团稳定壳的含水核 / 壳聚合物微粒，其可在适合生产底漆 / 清漆双层涂料的水基底漆中用作粘合剂。由 EP 300 612 A1 的实施例部分可清楚的看到，核 - 壳聚合物微粒可通过下述过程制备：首先乳液聚合可自由基聚合的烯键式不饱和的单体混合物，该混合物包含烯键式多不饱和单体，但是无酸官能单体；然后，在所获得的乳液聚合物存在下，乳液聚合包含酸官能单体但是无烯键式多不饱和单体的混合物；接着中和酸基。

[0004] WO01/72909 披露了可在适合生产底漆 / 清漆双层涂料的水基底漆中用作粘合剂的含水乳液聚合物，该乳液聚合物通过下述步骤生产：首先乳液聚合包含烯键式不饱和的酸官能单体但是无烯键式多不饱和单体的第一混合物，中和以此方式获得的乳液聚合物的酸基，接着在先前制备的乳液聚合物存在下乳液聚合包含烯键式多不饱和单体的第二单体混合物。

[0005] US5,403,894 披露了含水核 - 壳聚合物分散体，由此可以适合用作水泥改性剂的可再分散粉末形式分离核 - 壳聚合物微粒。该含水核 - 壳聚合物分散体通过下述步骤生产：乳液聚合包含烯键式多不饱和单体与烯键式不饱和酸官能单体的第一单体混合物，中和以此方式获得的乳液聚合物的酸基，接着在先前制备的乳液聚合物存在下乳液聚合第二单体混合物。这里的第二单体混合物不包含烯键式多不饱和单体。无须赘言，所述含水核 - 壳聚合物分散体可在适合生产底漆 / 清漆双层涂料的水基底漆中用作粘合剂。

[0006] 现在已经发现，如果所述乳液聚合物通过多阶段乳液聚合生产，烯键式多不饱和单体在所有阶段共聚而且具有酸基的烯键式不饱和单体在乳液聚合的第一阶段共聚，而且，如果在第一乳液聚合阶段完成后中和酸基，可以获得特别适合在生产底漆 / 清漆双层涂料的水基底漆中用作粘合剂的乳液聚合物。在乳液聚合的所有阶段使用烯键式多不饱和单体确保在乳液聚合各个阶段形成的聚合物产物显示出交联结构或甚至凝胶结构。

[0007] 发明概述

[0008] 本发明涉及一种通过在水相中多阶段乳液聚合生产含水粘合剂胶乳的方法，其包括连续步骤：

[0009] 1) 在水相中自由基聚合烯键式不饱和的可自由基聚合单体的混合物 A，该混合物以与混合物 A 酸值 10-100mg KOH/g 相当的比例包含至少一种具有至少一个酸基的单体和 0.5-5 重量％至少一种烯键式多不饱和单体，

[0010] 2) 中和在工艺步骤 1) 形成的聚合物的酸基，而且

[0011] 3) 在工艺步骤 2) 获得的产物存在下，自由基聚合至少一种可自由基聚合的烯键式不饱和单体的混合物 B，该混合物以与混合物 B 或混合物 B 的每种的酸值为 0 到低于 5mg KOH/g 相当的比例包含至少一种具有至少一个酸基的单体、以与混合物 B 或混合物 B 的每种

的羟基值为0到低于5mg KOH/g相当的比例包含至少一种具有至少一个羟基的单体和至少一种基于混合物B或混合物B的每种0.5-5wt％的烯键式多不饱和单体，

[0012] 其中混合物A与至少一种混合物B的重量比为15 ： 85-85 ： 15，而且其中步骤2）的中和在至少90wt％的混合物A单体已经完成聚合后开始。

[0013] “含水粘合剂胶乳”，意味着水分散的乳液聚合物，即通过乳液聚合可自由基聚合的烯键式不饱和单体制备的水分散聚合物微粒，所述乳液聚合物可在水基涂料组合物、特别是底漆／透明罩面漆中的含水底漆中作为成膜粘合剂。

[0014] 发明详述

[0015] 在本发明方法中，含水粘合剂胶乳通过多阶段、优选两阶段乳液聚合生产，即待自由基聚合的烯键式不饱和单体混合物A和B在本领域技术人员公知的在含水乳液中进行的自由基聚合的传统条件下聚合，即使用一种或多种乳化剂并且添加一种或多种可热分解为自由基的引发剂。为了确保在乳液聚合每个阶段形成的聚合物产物中形成交联或甚至凝胶结构，使用烯键式多不饱和单体并在乳液聚合的每个阶段共聚。乳液聚合的持续时间（按混合物A和B分配到含水初始进料的时间＋工艺步骤2）的中和操作持续时间＋聚合后阶段持续时间计算）为，例如1-10小时。水相中的聚合温度为，例如50-95℃。

[0016] 乳化剂以常规总量使用，例如相对混合物A和B总重量的0.1-3wt％，并且可以首先引入和／或作为混合物A和B的组分添加和／或在分配混合物A和B的同时加入。适用的乳化剂实例为适用于乳液聚合的传统阳离子、阴离子和非离子乳化剂，如例如，氯化鲸蜡基三甲基铵、溴化苄基十二烷基二甲基铵、十二烷基硫酸钠、十二烷基苯磺酸钠、聚乙二醇单月桂基醚。必须小心以确保阳离子和阴离子乳化剂没有彼此混用。

[0017] 可热分离自由基的引发剂（自由基引发剂）以常规总量使用，例如相对混合物A和B总重量的0.02-2wt％，并且可以在分配混合物A和B的同时加入。水溶性自由基引发剂可作为混合物A和B的组分以本身形式加入，但是优选以水溶液形式加入。但是，自由基引发剂部分可首先引入和／或在单体之后一次加入。还可以在分配混合物A和B之前，全部加入引发剂。自由基引发剂优选是水溶性的。适用的自由基引发剂的实例为过氧化氢，过硫酸盐如过硫酸钠、钾和铵，4,4′－偶氮二（4-氰基戊酸）的铵盐，2,2′－偶氮二（2-甲基-N-1,1-二（羟甲基）乙基）丙酰胺，2,2′－偶氮二（2-甲基-N-2-羟乙基）丙酰胺以及本领域熟练技术人员公知的传统氧化还原引发剂系统，例如任选与催化性金属盐如铁、铜或铬盐组合的过氧化氢／抗坏血酸。

[0018] 与乳液聚合的常规作法相同，将准备依照工艺步骤1）和3）自由基聚合的单体混合物A和B分配到初始含水进料中，后者通常已经调节到聚合温度。因此，工艺步骤1）和3）包括分配混合物A和B并且以开始具体分配起始。混合物A和B依照连续工艺步骤1）和3）先后分配，其中一种或多种混合物B的分配以工艺步骤3）开始，但是最早在工艺步骤2）完成后，即最早在至少90wt％的混合物A的单体已经完成聚合而且已经依照工艺步骤2）进行了中和后。已经推定完成了的聚合程度可容易地通过测定固含量确定。由此，至少一种混合物B分配进入含水初始进料可以最早在分配90％混合物A并且随后在工艺步骤2）加入中和剂后进行，这相当于具有实际瞬间100％聚合转化的非常高的聚合速率的情况。但是，通常，混合物A）首先在工艺步骤1）期间全部分配，之后，一旦混合物A）单体已经至少90％、优选完全聚合，在工艺步骤2）加入中和试剂，随后，在工艺步骤3），分配至少一种混

合物 B。

[0019] 工艺步骤 1）获得的聚合物的酸基用传统的碱性中和剂中和，例如氨和尤其是胺和 / 或氨基醇，如例如，三乙胺、二甲基异丙基胺、二甲基乙醇胺、二甲基异丙醇胺和 2- 氨基 -2- 甲基 -1- 丙醇。

[0020] 碱性中和剂，例如依照 10-100％的中和度加入。这里 100％中和度在这里相当于源于混合物 A 的聚合物中的每个酸基被化学计量中和。例如，中和度根据完成本发明方法后获得的含水粘合剂胶乳中的固含量以及混合物 A 的酸值选择。通常，在高酸值和高固含量情况下选择低中和度，反之亦然。关于混合物 A 和 B 使用的术语“混合物”并不排除特殊单体的单独分配，即单体还可以单独或作为只有某些单体的两种或更多种不同的混合物分配。但是，优选分配真正的混合物 A 和 B。混合物 A 和 B 还可以预制乳液形式分配。

[0021] 混合物 A 与至少一种混合物 B 的重量比为 15 ： 85-85 ： 15。

[0022] 混合物 A 包含至少一种具有至少一个酸基、特别是酸基比例与混合物 A 的酸值 10-100mg KOH/g 相适应的，烯键式不饱和的可自由基聚合单体和 0.5-5wt％至少一种可自由基聚合的烯键式多不饱和聚合单体。

[0023] 具有至少一个酸基的烯键式不饱和的可自由基聚合单体的实例为尤其是含羧基的烯键式不饱和单体，如例如，（甲基）丙烯酸，衣康酸，巴豆酸，异巴豆酸，乌头酸，马来酸和富马酸，马来酸和富马酸的半酯和（甲基）丙烯酸的羧烷基酯，例如，丙烯酸 β- 羧乙酯和（甲基）丙烯酸羟烷基酯与羧酸酐的加合物，例如，邻苯二甲酸单 -2-（甲基）丙烯酰氧基乙酯。（甲基）丙烯酸为优选。

[0024] 本说明书和权利要求书使用术语“（甲基）丙烯酸”，其指丙烯酸和 / 或甲基丙烯酸。

[0025] 可自由基聚合的烯键式多不饱和聚合单体的实例为二乙烯苯、二（甲基）丙烯酸己二醇酯、二（甲基）丙烯酸乙二醇和丙二醇酯、二（甲基）丙烯酸 1,3- 和 1,4- 丁二醇酯、（甲基）丙烯酸乙烯酯、（甲基）丙烯酸烯丙基酯、邻苯二甲酸二烯丙基酯、三（甲基）丙烯酸甘油酯、三三羟甲基丙烷（甲基）丙烯酸酯、四（甲基）丙烯酸季戊四醇酯、二（甲基）丙烯酸二 - 和三丙二醇酯、六亚甲基二（甲基）丙烯酰胺。其它的实例为通过补充化合物缩合或优选加成反应产生的化合物，在各种情况下，该化合物的每个分子中除一个或多个烯键双键之外还包含一个或多个其它官能团。各种补充化合物的其它官能团包括成对的相互补充的反应性基团，特别是能够为了可能的缩合或加成反应目的相互反应的基团。

[0026] 通过缩合反应产生的可自由基聚合的烯键式多不饱和单体的实例为烷氧基硅烷官能化（甲基）丙烯酸单体在水解消除醇并形成硅氧烷桥键后形成的反应产物。其它的实例为（甲基）丙烯酸羟烷基酯与在异氰酸酯基封端的烯键式不饱和异氰酸酯通过消除封端剂并且形成了氨基甲酸酯基团而形成的反应产物，例如（甲基）丙烯酸异氰基根合烷基酯或间 - 异丙烯基 -α，α- 二甲基苄基异氰酸酯。

[0027] 通过加成反应形成的可自由基聚合的烯键式多不饱和聚合单体的实例为（甲基）丙烯酸羟烷基酯和烯键式不饱和异氰酸酯如（甲基）丙烯酸异氰基根合烷基酯或间 - 异丙烯基 -α，α- 二甲基苄基异氰酸酯通过形成氨基甲酸酯基形成的加成产物，或通过不饱和环氧化合物的环氧基团的开环加成到不饱和酸的羧基上同时形成酯基和羟基形成的反应产物，如例如，（甲基）丙烯酸缩水甘油酯与（甲基）丙烯酸的加成产物。

[0028] 除至少一种具有至少一个酸基的烯键式不饱和的可自由基聚合单体和至少一种可自由基聚合的烯键式多不饱和聚合单体之外，混合物 A 还包含一种或多种其它的烯键式不饱和的可自由基聚合单体。这些可包含官能团或它们可以是非官能化的并且还可以组合使用。

[0029] 适用于混合物 A 的无官能团的可自由基聚合的烯键式不饱和单体的实例为单乙烯基芳族化合物如苯乙烯，乙烯基甲苯；乙烯醚和乙烯酯，例如乙酸乙烯酯、叔碳酸乙烯酯(vinyl versatate)；马来酸、富马酸、四氢苯二甲酸二烷基酯；但是优选（甲基）丙烯酸（环）烷基酯，例如（甲基）丙烯酸甲酯、（甲基）丙烯酸乙酯、（甲基）丙烯酸丙酯、（甲基）丙烯酸丁酯、（甲基）丙烯酸异丁酯、（甲基）丙烯酸叔丁酯、（甲基）丙烯酸己酯、（甲基）丙烯酸环己酯、（甲基）丙烯酸乙基己基酯、（甲基）丙烯酸癸酯、（甲基）丙烯酸十二烷基酯、（甲基）丙烯酸十六烷基酯、（甲基）丙烯酸月桂酯和（甲基）丙烯酸异冰片酯。

[0030] 可以提及的具有官能团的可自由基聚合的烯键式不饱和单体的实例尤其为具有至少一个羟基的烯键式不饱和单体，例如烯丙醇，但是优选（甲基）丙烯酸羟烷基酯，例如（甲基）丙烯酸羟乙酯和相对于羟基位置异构的（甲基）丙烯酸羟丙酯、（甲基）丙烯酸羟丁酯。其它的实例为一（甲基）丙烯酸甘油酯、（甲基）丙烯酸加成到单环氧化物上的加合物，如例如，叔碳酸(versatic acid)缩水甘油酯和（甲基）丙烯酸缩水甘油酯加成到一元羧酸例如，乙酸或丙酸上的加合物，。

[0031] 如果混合物 A 包含至少一种具有至少一个羟基的可自由基聚合的烯键式不饱和单体，可能是有利的，所述单体在混合物 A 中的比例在与混合物 A 的羟基值低于 60mg KOH/g，特别是 5-30mg KOH/g 相当的范围内。

[0032] 例如，混合物 A 可由下述组分组成：

[0033] a)0.5-5wt％至少一种可自由基聚合的烯键式多不饱和单体，

[0034] b)wt％比例与混合物 A 的酸值 10-100mg KOH/g 相当的，例如，大于 1wt％ -20wt％至少一种具有至少一个酸基的可自由基聚合的烯键式不饱和单体，

[0035] c) 从 55wt％到低于 98.5wt％的至少一种无官能团的可自由基聚合的烯键式不饱和单体，

[0036] d)wt％比例与混合物 A 的羟基值从 0 到低于 60mg KOH/g 相当的，例如 0-20wt％至少一种具有至少一个羟基的可自由基聚合的烯键式不饱和单体，其中的重量百分比加和达 100wt％。

[0037] 特别地，混合物 A 可由下述组分组成：

[0038] a)0.5-3wt％至少一种可自由基聚合的烯键式多不饱和单体，

[0039] b) 比例在从大于 1wt％到 10wt％范围内且同时与混合物 A 的酸值 10-100mg KOH/g 相当的至少一种具有至少一个酸基的可自由基聚合的烯键式不饱和单体，

[0040] c) 从 77wt％到低于 97.5wt％至少一种无官能团的可自由基聚合的烯键式不饱和单体，

[0041] d) 比例在从高于 1wt％到 10wt％范围内且同时与混合物 A 的羟基值 5-30mg KOH/g 相当的至少一种具有至少一个羟基的可自由基聚合的烯键式不饱和单体，其中的重量百分比加和为 100wt％。

[0042] 本说明书和权利要求书提及至少一种混合物 B。如果使用多于 1 种的混合物 B，它

们可同时或连续分配。优选地。仅使用单一混合物B,在该情况下本发明方法为两阶段乳液聚合,其中混合物A在工艺步骤1)聚合,混合物B在工艺步骤3)聚合。

[0043] 优选仅一种,或在两种或多种混合物B情况下,每种混合物B以与该混合物的酸值低于5mg KOH/g相当的比例包含至少一种具有至少一个酸基的可自由基聚合的烯键式不饱和单体,以与该混合物的羟基值低于5mg KOH/g相当的比例包含至少一种具有至少一个羟基的可自由基聚合的烯键式不饱和单体和0.5-5wt%至少一种可自由基聚合的烯键式多不饱和单体。混合物B或多种混合物B优选既不包含具有至少一个酸基的可自由基聚合的烯键式不饱和单体也不包含具有至少一个羟基的可自由基聚合的烯键式不饱和单体。

[0044] 可自由基聚合的烯键式多不饱和单体和具有至少一个酸基或具有至少一个羟基的可自由基聚合的烯键式不饱和单体的实例与关于混合物A描述的那些相同。

[0045] 除至少一种可自由基聚合的烯键式多不饱和单体和可能存在,但是优选不存在的具有至少一个酸基或具有至少一个羟基的可自由基聚合的烯键式不饱和单体之外,所述至少一种混合物B包含至少一种其它的无官能团的可自由基聚合的烯键式不饱和单体。此类非官能化的可自由基聚合的烯键式不饱和单体的实例与关于混合物A描述的那些相同。

[0046] 例如,混合物B或混合物B的每种可由下述组分组成:

[0047] a)0.5-5wt%至少一种可自由基聚合的烯键式多不饱和单体,

[0048] b)wt%比例与混合物B的酸值从0到低于5mg KOH/g相当,例如,从0到低于1wt%至少一种具有至少一个酸基的可自由基聚合的烯键式不饱和单体,

[0049] c)wt%比例与混合物B的羟基值从0到低于5mg KOH/g相当,例如从0到低于20wt%至少一种具有至少一个羟基的可自由基聚合的烯键式不饱和单体,

[0050] d)从高于92wt%到99.5wt%至少一种无官能团的可自由基聚合的烯键式不饱和单体,其中的重量百分比加和为100wt%。

[0051] 特别地,混合物B或混合物B的每种可由下述组分组成:

[0052] a)0.5-3wt%至少一种可自由基聚合的烯键式多不饱和单体,

[0053] b)97wt%-99.5wt%至少一种无官能团的可自由基聚合的烯键式不饱和单体,其中的重量百分比加和为100wt%。

[0054] 本发明方法能够生产具有例如30-60wt%固含量的含水粘合剂胶乳。

[0055] 所述含水粘合剂胶乳产生的大约90nm厚的干燥层显微切片的电子显微镜数据证实,能够建立通常具有两个直接相互连接泡状结构的单个胶乳颗粒,所述结构与数字8的外观相似。这种颗粒形貌被认为是本发明含水粘合剂胶乳显著的流变性的潜在原因。事实上,这些粘合剂胶乳显示出显著的假塑性和同样显著的触变性能。

[0056] 利用本发明含水粘合剂胶乳,能够配制以特殊流变性能为显著特征的含水涂料组合物。实际上,该含水涂料组合物以优异的下垂(sagging)性能,即低的下垂趋势为特征。如果所述含水涂料组合物是包含特殊效应颜料(special effect pigment)(片状效应颜料(effect flake pigment))的涂料组合物,这些组合物以优异的特殊效果发展为特征(优异的薄片定位),例如,优异的金属效果。值得关注的是基本完全或完全不存在色斑(形成污点)的趋势。

[0057] 例如,适合产生底漆/透明漆双层涂层的水基底漆可以用本发明含水粘合剂胶乳配制。

[0058] 水基底漆通过混合颜料和本发明含水粘合剂胶乳并且在各种情况下与下述任选成分混合制备：其它的粘合剂，交联剂、填料（增量剂）、传统的涂料添加剂和有机溶剂。

[0059] 所述水基底漆具有的固含量为，如，10-45wt％，优选 15-35wt％。颜料含量与树脂固含量的重量比为，例如，0.05 ： 1-2 ： 1，对于特殊效应水基底漆，该重量比为，例如，优选 0.06 ： 1-0.6 ： 1，对于固体有色（单色调）水基底漆，重量比优选更高，例如 0.06 ： 1-2 ： 1，所述重量比在各种情况下均相对于固体重量。除水、至少一种颜料、树脂固体内容物（其包含至少一种通过本发明含水粘合剂胶乳引入的粘合剂）、任选的一种或多种与此不同的其它粘合剂和任选的一种或多种交联剂，任选的一种或多种填料和任选的一种或多种有机溶剂之外，水基底漆通常还包含一种或多种传统涂料添加剂。通过本发明含水粘合剂胶乳引入的至少一种粘合剂和任选的与其不同的其它粘合剂形成粘合剂的固体内容物。措词“任选的与其不同的其它粘合剂”不仅包括粘合剂树脂而且包括颜料研磨树脂。通过本发明含水粘合剂胶乳引入的粘合剂还可能是唯一的粘合剂。如果除至少一种通过本发明含水粘合剂胶乳引入的粘合剂之外，还存在其它的不同的粘合剂，它们在粘合剂固体内容物中的比例为，例如，20-80wt％。

[0060] 与通过本发明含水粘合剂胶乳引入的粘合剂不同的其它粘合剂的实例为本领域熟练技术人员熟悉的传统成膜、可水稀释的粘合剂，例如可水稀释的聚酯树脂、可水稀释的（甲基）丙烯酸共聚物树脂或可水稀释的聚酯 /（甲基）丙烯酸共聚物杂化物以及可水稀释的聚氨酯树脂或聚氨酯 /（甲基）丙烯酸共聚物的杂化物。这些可以是反应性或非官能树脂。

[0061] 水基底漆可以是自干燥（物理干燥）、自交联或外交联的，因此，水基底漆可以包含交联剂，如例如，自由或封端聚异氰酸酯或氨基树脂，例如，三聚氰胺树脂。任选使用的交联剂的选择取决于粘合剂中可交联基团的类型而且为本领域熟练技术人员熟悉。交联剂可以单独或组合使用。交联剂固体与粘合剂固体量的混合比为，例如，10 ： 90-40 ： 60，优选 20 ： 80-30 ： 70。

[0062] 所述水基底漆包含传统涂料颜料，例如，特殊效应颜料和 / 或由白、彩色和黑颜料选择的颜料。

[0063] 特殊效应颜料的实例为根据观察角度给予涂层色彩和 / 或亮度变化的传统颜料，如由金属颜料，例如，由铝、铜或其它金属制备的颜料，干涉颜料如，例如，涂覆金属氧化物的金属颜料，例如，涂覆氧化铁的铝，带涂层云母，例如，二氧化钛涂覆云母，产生石墨效果的颜料，薄片形式的氧化铁、液晶颜料、带涂层的氧化铝颜料和带涂层的二氧化硅颜料。

[0064] 白、彩色和黑色颜料实例是本领域熟练技术人员公知的传统无机颜料或有机颜料，如例如，二氧化钛、氧化铁颜料、炭黑、偶氮颜料、酞菁颜料、喹吖啶酮颜料、吡咯并吡咯颜料、 颜料。

[0065] 所述水基底漆还可以包含填料，例如，以相对树脂固体含量的 0-30wt％比例包含。填料不构成颜料含量的份额。实例为硫酸钡、高岭土、滑石、二氧化硅、层状硅酸盐。

[0066] 特殊效应颜料通常首先以传统的商品含水或非含水糊引入，任选与优选水稀释的有机溶剂和添加剂合并，然后与含水粘合剂混合。粉状的特殊效应颜料可首先用优选可水稀释有机溶剂和添加剂处理以形成糊。

[0067] 白色、彩色和黑色颜料和 / 或填料可以，例如，在一定比例含水粘合剂中研磨。研

磨还优选在特殊的可水稀释的糊状树脂中进行。然后用剩余比例的含水粘合剂或含水糊状树脂配制。

[0068] 所述水基底漆可以包含传统的涂料添加剂，包含量为常规量，例如，相对其固含量的0.1-5wt％。实例为中和剂、防泡剂、湿润剂、粘合促进剂、催化剂、流平剂、抗凹坑剂、稠化剂和光稳定剂。

[0069] 所述水基底漆可以优选低于20wt％、特别优选低于15wt％的比例包含传统的涂料溶剂。这些是传统涂料溶剂，它们可来源于，例如，粘合剂的生产或单独添加。此类溶剂的实例为一或多羟基醇，例如，丙醇、丁醇、己醇；二醇醚或酯，例如，二乙二醇二烷基醚、二丙二醇二烷基醚，各种情况下，均为C_1-$_6$烷基，乙氧基丙醇、乙二醇单丁基醚；二醇类，例如，乙二醇、丙二醇和其低聚物；N-烷基吡咯烷酮，如例如，N-甲基吡咯烷酮；酮如甲乙酮、丙酮、环己酮和芳族或脂族烃。

[0070] 所述水基底漆可用于在底漆/透明漆双层涂料中产生彩色-和/或给予特殊效应的涂层。所述水基底漆可通过传统方法施加。优选通过喷涂施加至干燥膜厚，例如，8-40μm；对于特殊效应水基底漆，干燥膜厚为，例如，8-25μm，而对于固体彩色水基底漆，干燥膜厚优选更大，例如，10-40μm。施加优选通过湿对湿方法进行，即在闪蒸阶段后，例如在20-80℃下，水基底漆层用透明层覆盖至优选30-60μm的干膜厚度，并且在温度，例如，20-150℃下，与后者一起干燥或交联。干燥条件由使用的透明涂层体系决定。对于修补目的，温度优选为，例如20-80℃；对于大量生产涂料的目的，温度优选高于100℃，例如高于110℃。

[0071] 公知的所有透明漆原则上都可以用作透明漆。这里可使用的透明漆为含溶剂的单组份(1包装)或双组份(2包装)透明漆，可水稀释的1组分或2组分透明漆、粉末透明漆或含水粉末透明漆浆体。

[0072] 依此方式制备的多层涂料可施加到各种类型的基体上。基体通常是金属或塑料的。这些通常进行预涂覆，即塑料基体可，例如，施加塑料底漆，金属基体通常具有电泳施加的底漆和任选附加的一种或多种其它涂层，如，例如，底漆面层(填料层)。这些层一般是固化的。

[0073] 用所述水基底漆获得的多层涂层满足目前针对汽车涂料的要求。因此所述水基底漆适用于原始涂覆和修补车辆涂层，但是，还可以用于其它领域，例如，塑料涂层，特别是车辆零件的塑料涂层。

[0074] 实施例

[0075] 实施例1-11(制备含水粘合剂胶乳)：

[0076] 在反应器内装入688pbw(重量份)去离子水和16pbw RhodapexEST30(可从Rhodia获得的阴离子表面反应性剂；30wt％水溶液)。在氮气氛下将装入的水和表面反应性剂加热到80℃并且在整个反应中保持该温度。单独制备由表1所列成分组成的第一搅拌单体乳液。将3.2pbw过硫酸氢铵(APS)于100pbw去离子水中的溶液加入反应器，然后将第一单体乳液缓慢地加入反应器。在第一单体乳液全部加入后，反应器的内容物在80℃下再保持1小时，在此期间制备由表1所列成分和13pbw 2-氨基-2-甲基-1-丙醇(90wt％水溶液)于98pbw去离子水中的溶液组成的第二搅拌单体乳液。根据第一单体乳液的组成，依照下述a)或b)进行其它制备。

[0077] a)：在第一单体乳液包含甲基丙烯酸的情况下，将含水 2- 氨基 -2- 甲基 -1- 丙醇溶液缓慢地加入反应混合物，然后将 1.1pbw 过硫酸氢铵 (APS) 于 70pbw 去离子水中的溶液缓慢地加入反应器。然后将第二单体乳液缓慢地加入反应器内。在添加完成后，反应器的内容物在 80℃下再保持 1 小时。然后将获得的含水粘合剂胶乳冷却到室温。

[0078] b) 在第一单体乳液不包含甲基丙烯酸的情况下，将 1.1pbw 过硫酸氢铵 (APS) 于 70pbw 去离子水中的溶液缓慢地加入反应器内，然后将第二单体乳液缓慢地加入反应器内。在添加完成后，反应器的内容物在 80℃下再保持 1 小时。然后将含水 2- 氨基 -2- 甲基 -1- 丙醇溶液缓慢地加入反应混合物。然后将获得的含水粘合剂胶乳冷却到室温。

[0079] 表 1

[0080]

	1*)	2*)	3*)	4**)	5*)	6**)	7**)	8**)	9**)	10**)	11**)
	第一单体乳液组分（重量份）：										
Rhodapex EST30	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45
去离子水	349	174	524	349	349	349	349	349	349	349	349
MMA	317	183	451	320	318	320	317	335	335	338	338
BA	317	183	451	321	319	321	317	335	335	339	339
HEA	36	20	52	36	36	36	36	36	36	36	36
MAA	36	20	52	36	36	36	36	--	--	--	--
AMA	7	4	10	--	4	--	7	7	7	--	--
	第二单体乳液组分重量份）：										
Rhodapex EST30	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15
去离子水	378	553	203	378	378	378	378	378	378	378	378
MMA	377	527	227	380	370	377	380	359	362	359	362
BA	327	477	177	331	320	327	331	309	313	309	313
MAA	--	--	--	--	--	--	--	36	36	36	36
AMA	7	10	4	--	21	7	--	7	--	7	--

[0081] *) 根据本发明

[0082] **) 对比实施例

[0083] MMA，甲基丙烯酸甲酯

[0084] BA，丙烯酸丁酯

[0085] HEA，丙烯酸羟乙酯

[0086] MAA，甲基丙烯酸

[0087] AMA，甲基丙烯酸烯丙基酯

[0088] 实施例 12（制备含水聚氨酯粘合剂分散体）

[0089] 将 1005g 直链聚酯（由己二酸、间苯二酸和羟基值为 102mg KOH/g 的己二醇组成）加热到 90℃，并且加入 1.8g 三羟甲基丙烷和 393g 异氟尔酮二异氰酸酯。在 90℃下进行反应直到 NCO 值恒定。在冷却到 60℃后，加入 35.3g 二羟甲基丙酸、26.1g 三乙胺和 250g N- 甲基吡咯烷酮溶液。在加热到 80℃后，保持反应温度直到 NCO 值恒定。以 NCO- 的摩尔含量为基础，将该批母料与等摩尔量去离子水混合，将该溶液保持在 80℃直到不再探测到更多的 NCO。然后通过添加去离子水，将该批母料转化为固含量为 35wt％的含水分散体。

[0090] 实施例 13a-1（制备银色水基底漆）：

[0091] 通过混合表 2 所列的成分制备银色水基底漆 13a-1。比例为重量份。

[0092] 表 2 还显示了用该水基底漆进行的技术试验结果。

[0094]

	水基底漆 13										
	a*)	b*)	c*)	d**)	e*)	f**)	g**)	h**)	i**)	k**)	l**)
组分：											
BE	7.3	7.3	7.3	7.3	7.3	7.3	7.3	7.3	7.3	7.3	7.3
铝糊 1)	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
NMp	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6
实施例 12 的粘合剂分散体	10.6	10.6	10.6	10.6	10.6	10.6	10.6	10.6	10.6	10.6	10.6
去离子水	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
实施例 1 的含水粘合剂胶乳	13.7	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
实施例 2 的含水粘合剂胶乳	--	13.7	--	--	--	--	--	--	--	--	--
实施例 3 的含水粘合剂胶乳	--	--	13.7	--	--	--	--	--	--	--	--

	水基底漆 13										
实施例 4 的含水粘合剂胶乳	--	--	--	13.7	--	--	--	--	--	--	--
实施例 5 的含水粘合剂胶乳	--	--	--	--	13.7	--	--	--	--	--	--
实施例 6 的含水粘合剂胶乳	--	--	--	--	--	13.7	--	--	--	--	--
实施例 7 的含水粘合剂胶乳	--	--	--	--	--	--	13.7	--	--	--	--

实施例 8 的含水粘合剂胶乳	--	--	--	--	--	--	--	13.7	--	--	--
实施例 9 的含水粘合剂胶乳	--	--	--	--	--	--	--	--	13.7	--	--
实施例 10 的含水粘合剂胶乳	--	--	--	--	--	--	--	--	--	13.7	--
实施例 11 的含水粘合剂胶乳	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	13.7
去离子水	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
层状硅酸盐组分 [2)]	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10

实施例 8 的含水粘合剂胶乳	--	--	--	--	--	--	--	13.7	--	--	--
Maprenal ® MF 900[3)]	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5
去离子水	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9
增稠剂[4)]	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9
DMEA,10 wt.%水溶液	2.9	2.9	2.9	2.9	2.9	2.9	2.9	2.9	2.9	2.9	2.9
BuOH	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
DFGMBE	3.4	3.4	3.4	3.4	3.4	3.4	3.4	3.4	3.4	3.4	3.4
亮度 L^* (单位)[5)]	145	144	142	136	145	146	145	144	144	145	132
色斑[6)]	+	+	+	+	+	-	+	-	-	-	-
下垂极限 (μm)[7)]	> 40	> 40	> 40	22	> 38	30	29	14	17	15	15
爆裂极限 (μm)[7)]	> 40	> 40	> 40	25	> 38	32	32	20	22	18	19

[0095] *) 根据本发明

[0096] **) 对比实施例

[0097] BE 丁氧基乙醇

[0098] NMP N- 甲基吡咯烷酮

[0099] BuOH 正丁醇

[0100] DEGMBE 二乙二醇单丁醚

[0101] 1)50 重量份 BE 与 50 重量份来自 Eckart 的 Stapa Hydrolac ® WHH2154 的混合物。

[0102] 2)3 重量份来自 Südchemie 的 Optigel ®、3 重量份聚丙二醇 900 和 94 重量份去离子水的混合物。

[0103] 3) 来自 Surface Specialities 的三聚氰胺树脂

[0104] 4)33 重量份来自 Allied Colloids 的 Viscalex HV 30、2.5 重量份 DEMA 和 64.5 重量份去离子水的混合物。

[0105] 5) 所述水基底漆各自施加到钢质测试面板上，该测试面板具有由 EDC 底漆组成的预涂层且底漆表面的干膜厚度为 14μm。在 20℃下晾干 5 分钟和在 80℃下晾干 5 分钟后，所述测试面板各自用商品双组份聚氨酯透明漆以 40μm 干膜厚度喷涂，并且在 20℃下晾干 5 分钟后于 140℃的目标温度下烘烤 20 分钟。

[0106] 使用由美国 X-Rite 公司 (X-Rite Incorporated,Grandeville,Michigan,U.S.A) 销售的仪器 X-Rite MA 68，以与垂线成 45 度的照明角度和与镜面成 15 度的观测角度测量亮度 L^*（根据 CIEL*a*b*，DIN6174）。

[0107] 6) 所述水基底漆各自施加到钢质测试面板（尺寸：30cm×60cm）上，该测试面板具有由 EDC 底漆组成的预涂层且底漆表面的干膜厚度为 14μm。在 20℃下晾干 5 分钟和在 80℃下晾干 5 分钟后，所述测试面板各自用商品双组份聚氨酯透明漆以 40μm 干膜厚度喷涂，并且在 20℃下晾干 5 分钟后于 140℃的目标温度下烘烤 20 分钟。针对出现色斑现象（形成污点）对获得的涂层进行评估。出现色斑“-”，无色斑“+”。

[0108] 7) 将所述水基底漆以梯度为 0-40μm 的楔型干膜厚度各自施加到打孔钢质测试面板（尺寸：30cm×60cm，具有直径 10mm 的穿孔）上，该测试面板具有由 EDC 底漆组成的预涂层和底漆表面。在 20℃下晾干 5 分钟和在 80℃下晾干 5 分钟后，所述测试面板各自用商品双组份聚氨酯透明漆以 40μm 干膜厚度喷涂，并且在 20℃下晾干 5 分钟后于 140℃的目标温度下烘烤 20 分钟。以 μm 为单位测量底漆的下垂极限和双组份涂料的爆裂极限。