



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103946325 A

(43) 申请公布日 2014. 07. 23

(21) 申请号 201280047071. 6

(22) 申请日 2012. 09. 30

(30) 优先权数据

11183596. 3 2011. 09. 30 EP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2014. 03. 27

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2012/069301 2012. 09. 30

(87) PCT国际申请的公布数据

W02013/045686 EN 2013. 04. 04

(71) 申请人 湛新奥地利有限公司

地址 奥地利韦恩多夫

(72) 发明人 J·比利亚尼 G·福尔帕斯

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

代理人 张钦

(51) Int. Cl.

C09D 133/02 (2006. 01)

C09D 133/06 (2006. 01)

权利要求书2页 说明书10页

(54) 发明名称

水性涂料组合物

(57) 摘要

本发明涉及含水涂料组合物,它包含丙烯酸类共聚物A的分散体,交联剂B,和水,其中所述交联剂B是多官能的异氰酸酯B1,或氨基塑料交联剂B2或者B1和B2二者的组合,其中丙烯酸类共聚物A具有由(甲基)丙烯酸烷酯A1,(甲基)丙烯酸羟烷酯A2,烯键式不饱和羧酸A3,和选自乙烯基芳烃A41,乙烯基醚A42,乙烯基卤A43,烯键式不饱和酰胺A44,烯炔A45,乙烯酯A46中的任选地进一步的烯键式不饱和单体A4,和烯键式不饱和表面活性分子A5衍生的部分,所述烯键式不饱和表面活性分子A5每一分子具有至少一个烯属不饱和基,和至少一个亲水基团,涉及其制备方法,和它在涂布金属基底,石头,混凝土,纸张和纸板中的用途。

1. 一种含水涂料组合物,它包含丙烯酸类共聚物 A 的分散体,交联剂 B 和水;其中所述交联剂 B 是多官能的异氰酸酯 B1、或氨基塑料交联剂 B2、或者 B1 和 B2 二者的组合;其中丙烯酸类共聚物 A 具有衍生自下述的部分:(甲基)丙烯酸烷酯 A1,(甲基)丙烯酸羟烷酯 A2,烯键式不饱和羧酸 A3,和任选地,选自乙烯基芳烃 A41、乙烯基醚 A42、乙烯基卤 A43、烯键式不饱和酰胺 A44、烯炔 A45、乙烯酯 A46 中的进一步的烯键式不饱和单体 A4,和强制地,烯键式不饱和表面活性分子 A5,其中所述烯键式不饱和表面活性分子 A5 具有至少一个烯属不饱和基和至少一个亲水基团,所述亲水基团可以是非离子的低聚或聚合的 - 氧基亚乙基或 - 氧基亚丙基、或者酸基或酸式盐基,所述酸基或酸式盐基可优选是羧酸或磺酸或膦酸或酸式盐基或这些的组合,和其中在丙烯酸类共聚物 A 中,由所述单体 A1 至 A5 衍生的部分的质量分数如下所述:A1, 20%-70%;A2, 15%-70%;A3, 1.0%-8.0%;A4, 0%-25%;和 A5, 0.1%-10%。

2. 权利要求 1 的含水涂料组合物,它以双包涂料组合物形式配制,其中交联剂 B 是未封闭的多官能异氰酸酯。

3. 权利要求 1 的含水涂料组合物,它以单包涂料组合物形式配制,其中交联剂 B 包括封闭的多官能异氰酸酯 B1' 和氨基塑料交联剂 B2 中的至少一种,其中所述氨基塑料交联剂 B2 是多官能胺和醛的至少部分醚化的加合物。

4. 权利要求 1-3 任何一项的含水涂料组合物,其中丙烯酸类共聚物 A 的羟值为 70mg/g-250mg/g。

5. 权利要求 1-3 任何一项的含水涂料组合物,其中在 A5 组的至少一种单体存在下,任选地在 A4 组的至少一种单体存在下,通过自由基诱导共聚 A1、A2 和 A3 组的单体,制备所述丙烯酸类共聚物 A。

6. 权利要求 1-3 任何一项的含水涂料组合物,其中 A1 组的单体是丙烯酸或甲基丙烯酸与具有 1-30 个碳原子的直链、支链或环状脂族醇的酯,其中所述醇优选选自甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、仲丁醇、异丁醇和叔丁醇、异构戊醇类、1-己醇、2-己醇、1-庚醇、1-辛醇、2-乙基-1-己醇、硬脂醇、环己醇、2-甲基-环己醇、冰片和异冰片。

7. 权利要求 1-3 任何一项的含水涂料组合物,其中 A2 组的单体是具有 2-20 个碳原子的二元脂族的直链或支链或环状醇与丙烯酸、甲基丙烯酸、乙基丙烯酸、乙烯基乙酸、巴豆酸、异巴豆酸、马来酸、富马酸、衣康酸、中康酸和柠康酸的酯。

8. 权利要求 1-3 任何一项的含水涂料组合物,其中 A3 组的单体是具有 3-12 个碳原子、至少一个烯属不饱和基和至少一个酸基的烯键式不饱和酸,其中所述酸基选自羧酸基和衍生自硫和磷的酸基。

9. 权利要求 1-3 任何一项的含水涂料组合物,其中使用 A41 组的至少一种单体,且它选自苯乙烯, α -甲基苯乙烯, 4-甲基苯乙烯,以“乙烯基甲苯”形式可商购的甲基苯乙烯的混合物,对甲氧基苯乙烯,对乙氧基苯乙烯, 2-乙烯基吡啶, 4-乙烯基吡啶, 4-乙烯基联苯, 2-乙烯基萘和 9-乙烯基蒽。

10. 权利要求 1-3 任何一项的含水涂料组合物,其中使用 A42 组的至少一种单体,且它选自乙烯基甲醚,乙烯基乙醚,正丁基乙烯基醚,乙烯基 2-乙基己基醚,十八烷基乙烯基醚和环己基乙烯基醚。

11. 权利要求 1-3 任何一项的含水涂料组合物,其中使用 A43 组的至少一种单体,且它

选自氯乙烯,丙烯腈和甲基丙烯腈。

12. 权利要求 1-3 任何一项的含水涂料组合物,其中使用 A44 组的至少一种单体,且它选自 N- 乙烯基 -N- 甲基乙酰胺, N- 乙烯基 -N- 甲基甲酰胺, N- 乙烯基 -N- 甲基丙酰胺, N- 乙烯基 -N- 甲基丁酰胺, N- 乙烯基 -N- 甲基异丁酰胺,和在氮原子上具有乙基、正丙基、异丙基,正丁基、叔丁基取代基的相应同系物,以及选自(甲基)丙烯酰氧基烷基亚烷基脲的烯键式不饱和羧酸的酰胺官能的衍生物。

13. 权利要求 1-3 任何一项的含水涂料组合物,其中使用 A45 组的至少一种单体,且它选自乙烯,丙烯,丁烯 -1, 己烯 -1, 辛烯 -1, 和二烯烃,例如丁二烯,异戊二烯和氯丁二烯。

14. 权利要求 1-3 任何一项的含水涂料组合物,其中 A5 组的单体每一分子具有至少一个烯属不饱和基和亲水的至少一个部分,其中所述烯属不饱和基优选乙烯基或烯丙基,和所述亲水的至少一个部分优选非离子部分、或离子部分、或非离子部分与离子亲水部分的组合,其中所述非离子部分是具有亚乙基或亚丙基或者这二者作为亚烷基的低聚亚烷基醚或聚亚烷基聚醚,所述离子部分优选是由有机键合的羧酸、磺酸或膦酸基衍生的酸基或酸式盐基。

15. 一种在制备涂布膜中使用权利要求 1 的含水涂料组合物方法,该方法包括混合丙烯酸类共聚物 A 的分散体、交联剂 B 和水以及任选地添加剂,其中所述交联剂 B 是多官能的异氰酸酯 B1、或氨基塑料交联剂 B2、或者 B1 和 B2 二者的组合,和在金属基底上,在多层涂层内,在木材、纸张和纸板上施加如此获得的含水涂料组合物。

水性涂料组合物

发明领域

[0001] 本发明涉及水性涂料组合物,它们的制备方法,和它们在涂布基底中的使用方法。

[0002] 发明背景

[0003] 在专利EP 1 754 766 B1中,公开了用于分散粘合剂的含水树脂,它包括两种聚合物,其中通过乳液聚合含质量分数为80%–99.99%选自芳族乙烯基单体和(甲基)丙烯酸酯单体(它们是羟基官能的化合物和丙烯酸或甲基丙烯酸的酯)中的至少一种单体,质量分数最多1%的可交联单体,和质量分数为最多19.99%也可包括羟基官能的乙烯基单体的不同单体的单体组合物,获得玻璃化转变温度为0°C–60°C的第一聚合物,和通过乳液聚合含质量分数为80%–99.4%选自芳族乙烯基单体和(甲基)丙烯酸酯单体(它们是羟基官能的化合物和丙烯酸或甲基丙烯酸的酯)中的至少一种单体,质量分数为0.5%–5%的羟基官能的乙烯基单体,质量分数为0.1%–5%的烯键式不饱和羧酸单体,和质量分数为最多19%的任何其他单体的单体组合物,获得玻璃化转变温度为–40°C至20°C的第二聚合物。

[0004] 在专利申请JP Sho49-109426A中,公开了水-基热固性涂料组合物,它包含由聚亚烷基二醇丙烯酸酯,烯键式不饱和羧酸,和进一步的乙烯基单体和氨基塑料交联剂制备的共聚物。

[0005] 在日本专利申请2010-284465A中,公开了一种粉状丙烯酸类压敏粘合剂组合物,它含有在含水介质内的丙烯酸类乳液共聚物颗粒和交联剂。在该单体混合物中,羟基官能的单体的质量分数为0.01%–5%。

[0006] 在日本专利申请2005-179614A中,公开了一种含水的共聚物乳液,它由不饱和羟基官能的乙烯基单体和其他可共聚的(甲基)丙烯酸类单体制备。在单体混合物内羟基官能的单体的质量分数为5.6%至5.7%(操作例1,制备(a)和(a')),和在这些制备中,(甲基)丙烯酸酯的质量分数为89.5%至89.6%。

[0007] 基于溶剂-基丙烯酸类树脂的双包涂料组合物广泛用于涂料工业中,尤其用于涂布没有暴露于高温下以供固化的基底例如机动车修补漆中。多官能异氰酸酯大多数用作这些羟基官能树脂的固化剂。由于趋势是用水性或含水的涂料组合物替代溶剂基涂料组合物来降低成膜和干燥过程中溶剂的释放,因此,观察到朝含水体系的过渡。公知异氰酸酯在形成二氧化碳下,易于与水反应,因此,可在这些含水的涂料组合物内形成小的气泡,这在较高厚度的涂层例如大于或等于50 μm的涂层中尤其可见。

[0008] 因此,本发明的目的是提供基于羟基官能的丙烯酸类共聚物分散体和用于其的固化剂的水性涂料组合物,它具有降低的形成气泡的倾向。

[0009] 在较厚的层中,还常常观察到流挂。可通过添加增稠剂或流变学添加剂来控制这种流挂。基于微细分散的二氧化硅的流变学添加剂例如降低流挂的倾向,但依赖于涂层厚度显示出不同程度的光泽下降。低的光泽或者消光涂层最近遇到了增加的需求。尽管添加消光剂,例如微细分散的二氧化硅导致具有降低光泽的涂布膜,然而观察到光泽的降低依赖于涂布层的厚度,这明显是由于在较厚的层内较高数量的散射颗粒导致的。因此需要不显示出目前可获得的体系中的这些缺点的涂料组合物。

[0010] 在代表本发明的实验中,已发现,包含乳化剂化学连接到聚合物链上的羟基官能的丙烯酸类共聚物的分散体和固化剂(它优选基于多官能的异氰酸酯)的涂料组合物对最多 200 μm 的涂布层厚度提供基本上不具有气泡的涂布膜,具有低的倾向流挂,且具有降低的光泽,所述光泽不依赖于涂布膜的厚度。可在本发明中使用的乳化剂具有可与羟基官能的丙烯酸类共聚物以其为基础的烯键式不饱和单体共聚的至少一个碳-碳双键。

[0011] 发明概述

[0012] 本发明涉及水性涂料组合物,它包含羟基官能的丙烯酸类共聚物 A 的分散体,交联剂 B(它优选是多官能的异氰酸酯 B1,或氨基塑料交联剂 B2,或者 B1 和 B2 二者的组合),和水,其中羟基官能的丙烯酸类共聚物 A 具有由下述共聚单体衍生的部分:(甲基)丙烯酸烷酯 A1,(甲基)丙烯酸羟烷酯 A2,烯键式不饱和酸 A3,和任选地,选自乙烯基芳烃 A41、乙烯基醚 A42、乙烯基卤 A43、烯键式不饱和酰胺 A44、烯炔 A45、乙烯酯 A46 中的进一步的烯键式不饱和单体 A4,和表面活性化合物 A5(它充当乳化剂),且具有至少一个烯属不饱和基和至少一个亲水基团。

[0013] 这一亲水基团可以是非离子部分(优选具有亚乙基或亚丙基或二者作为亚烷基的低聚亚烷基醚或聚亚烷基醚),或者离子部分(它优选是由有机键合的羧酸,磺酸或膦酸衍生的酸基或盐基),或者非离子和离子亲水部分的组合。后一可能性可通过具有两种亲水基团(即如上所述的至少一个非离子部分和至少一个离子部分这二者)的烯键式不饱和化合物,或者至少两种不同的烯键式不饱和化合物的混合物(其中如上所述,至少一种化合物具有至少一个非离子部分,和至少一种化合物具有至少一个离子部分)来实现。

[0014] 优选实施方案的详细说明

[0015] 羟基官能的丙烯酸类共聚物 A 优选羟值为至少 70mg/g,更优选 80mg/g-250mg/g,和尤其优选 100mg/g-200mg/g。若羟基官能的丙烯酸类共聚物的羟值为至少 120mg/g,则获得特别好的结果。

[0016] 它优选通过任选在 A4 组的至少一种单体存在下,自由基诱导共聚 A1, A2, A3 和 A5 组的单体来制备。这一共聚优选以乳液共聚形式进行,其中以含水乳液形式提供单体。单体 A5 充当乳化剂;然而,也可添加进一步的表面活性剂,所述表面活性剂在它们的分子内不具有烯属不饱和基。优选地,在制备丙烯酸类共聚物分散体中使用的至少 20% 质量的乳化剂在它们的分子内具有至少一个烯属不饱和基,尤其这一质量分数为至少 40%,且特别优选至少 50%。

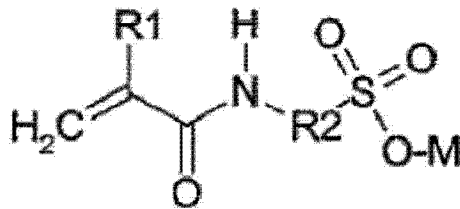
[0017] A1 组的优选单体是丙烯酸或甲基丙烯酸与具有 1-30 个碳原子的直链、支链或环状脂族醇的酯,所述醇优选选自甲醇,乙醇,正丙醇,异丙醇,正丁醇,仲丁醇,异丁醇和叔丁醇,异构戊醇类,1-己醇,2-己醇,1-庚醇,1-辛醇,2-乙基-1-己醇,硬脂醇,环己醇,2-甲基-环己醇,冰片和异冰片。这一组的进一步的单体包括所述醇与乙基丙烯酸、乙烯基乙酸、巴豆酸、异巴豆酸、以及马来酸、富马酸、衣康酸、中康酸和柠康酸的酯。

[0018] A2 组的优选单体是具有 2-20 个碳原子的二元脂族的直链或支链或环状的醇与丙烯酸或甲基丙烯酸、乙基丙烯酸、乙烯基乙酸、巴豆酸、异巴豆酸、以及马来酸、富马酸、衣康酸、中康酸和柠康酸的单酯。尤其优选(甲基)丙烯酸羟乙酯,和(甲基)丙烯酸 1,2-和 1,3-羟丙酯。

[0019] A3 组的优选单体是具有 3-12 个碳原子,至少一个烯属不饱和基和至少一个酸基

的烯键式不饱和酸,所述酸基选自羧酸基,和由硫和磷衍生的酸基,优选具有至少一个烯属不饱和基和至少一个羧酸基且具有 3-12 个碳原子的烯键式不饱和羧酸。尤其优选丙烯酸或甲基丙烯酸,乙基丙烯酸,和乙烯基乙酸,巴豆酸,异巴豆酸,以及马来酸、富马酸、衣康酸、中康酸、柠康酸、和马来酸、富马酸、衣康酸、中康酸和柠康酸与具有 1-30 个碳原子的直链、支链或环状脂族醇的半酯,所述醇优选选自甲醇,乙醇,正丙醇,异丙醇,正丁醇,仲丁醇,异丁醇和叔丁醇,异构戊醇类,1-己醇,2-己醇,1-庚醇,1-辛醇,2-乙基-1-己醇,硬脂醇,环己醇,2-甲基-环己醇,冰片和异冰片。可用于本发明的进一步烯键式不饱和酸官能的单体是烯键式不饱和磺酸,硫酸,膦酸,磷酸,次膦酸,和亚磷酸。通过共聚含磺酸和 / 或磺酸盐基的烯键式不饱和化合物,可将磺酸或磺酸盐基共价引入到羟基官能的丙烯酸类共聚物上。合适的单体的实例是用下式表示的单体:

[0020]



[0021] 其中 R₁ 是氢, C₁-C₂₀ 单价烃基, 或卤素; R₂ 是任选支化或取代的 C₁-C₂₀ 二价饱和烃, 和 M 是氢、碱金属或任选取代的铵。优选的含磺酸基的单体是 2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸和它的胺或铵盐, 优选通过用叔胺中和获得的盐。合适的磺酸或磺酸盐官能的不饱和单体的其他实例包括苯乙烯磺酸, 乙烯磺酸, 甲基丙烯酸 2-磺乙酯, 和它们的盐。或者, 在形成丙烯酸类多元醇之前、之中或之后, 可通过使磺酸的碱金属盐或它的加合物与单-环氧基化合物例如支化单羧酸的缩水甘油酯和环氧官能的单体例如甲基丙烯酸缩水甘油酯反应, 将磺酸盐基引入到丙烯酸多元醇内。类似地, 可引入 3-环己基氨基-1-丙磺酸的碱金属盐。适合于共价引入磺酸或磺酸盐基到丙烯酸类多元醇内的可共聚的不饱和化合物的其他实例是含异氰酸酯基的可自由基聚合的单体和含至少一个异氰酸酯反应性基团的磺酸或磺酸盐基的反应产物。这种可自由基聚合的单体的实例是 α, α-二甲基间异丙烯基苄基异氰酸酯和甲基丙烯酸异氰酸根乙酯。具有至少一个异氰酸酯反应性基团的合适的磺酸或磺酸盐的实例是 2-羟乙基磺酸和它的盐, 萘磺酸的碱金属盐, N-烷基萘磺酸的碱金属盐, 以及单环氧基化合物与碱金属磺酸盐、3-环己基氨基-1-丙磺酸和它的碱金属盐的反应产物。

[0022] A41 组的优选单体是苯乙烯, α-甲基苯乙烯, 4-甲基苯乙烯, 以“乙烯基甲苯”形式可商购的甲基苯乙烯的混合物, 对甲氧基苯乙烯, 对乙氧基苯乙烯, 2-乙烯基吡啶, 4-乙烯基吡啶, 4-乙烯基联苯, 2-乙烯基萘和 9-乙烯基蒽。“(甲基)丙烯酰基”是指甲基丙烯酰基和丙烯酰基这二者中的任何一个。

[0023] A42 组的优选单体是乙烯基甲醚, 乙烯基乙醚, 正丁基乙烯基醚, 乙烯基 2-乙基己基醚, 十八烷基乙烯基醚和环己基乙烯基醚。

[0024] A43 组的优选单体是氯乙烯, 丙烯腈和甲基丙烯腈。

[0025] A44 组的优选单体是丙烯酰胺, 甲基丙烯酰胺, 这些的同系物, 例如 N-甲基(甲基)丙烯酰胺, N-甲基(甲基)丙烯酰胺等, N-乙基-N-甲基乙酰胺, N-乙基-N-甲

基甲酰胺, N- 乙烯基 -N- 甲基丙酰胺, N- 乙烯基 -N- 甲基丁酰胺, N- 乙烯基 -N- 甲基异丁酰胺, 和在氮原子上具有乙基、正丙基和异丙基、正丁基和叔丁基取代基的相应同系物, 以及烯键式不饱和羧酸的酰胺官能的衍生物, 例如 (甲基) 丙烯酰氧基烷基亚烷基脲, 尤其优选 (甲基) 丙烯酰氧基乙基亚乙基脲。

[0026] A45 组的优选单体是乙烯, 丙烯, 丁烯 -1, 己烯 -1, 和辛烯 -1, 和二烯烃, 例如丁二烯, 异戊二烯和氯丁二烯。

[0027] A46 组的优选单体是乙酸乙烯酯, 丙酸乙烯酯, 乳酸乙烯酯, 硬脂酸乙烯酯, 和具有 5-12 个碳原子的支化脂族羧酸的乙烯酯, 其中后者优选是三甲基乙酸乙烯酯, 新壬酸乙烯酯和新癸酸乙烯酯。

[0028] 在丙烯酸类共聚物 A 的制备中使用至少一种可共聚的乳化剂 A5。这一乳化剂 A5 每一分子具有至少一个烯属不饱和基, 优选乙烯基或烯丙基, 和至少一个亲水部分, 该部分可以是非离子部分或者离子部分, 或者非离子部分与离子亲水部分的组合, 其中所述非离子部分是具有亚乙基或亚丙基或这两个基团作为亚烷基的低聚亚烷基醚或聚亚烷基醚, 所述离子部分优选是由有机键合的羧酸、磺酸或膦酸基衍生的盐基。

[0029] A5 组的优选可共聚的乳化剂具有结构: R^1-R^2 ,

[0030] 其中

[0031] R^1 是具有 2-10 个碳原子的烯键式不饱和脂族基团, 它优选选自 $CH_2=CH-$, $CH_3-CH=CH-$, $CH_2=C(CH_3)-$, 和 $CH_2=CH-CH_2-$, 和

[0032] R^2 是含至少一个氧基亚乙基或氧基亚丙基单元或者至少一个酸或酸式盐基的基团。

[0033] 优选地, R^2 是 $-C_6H_3(R^3)-(O-CH_2-CH_2)_n-R^4$, $-O-CH_2-CH(CH_2-O-C_6H_4-R^3)-(O-CH_2-CH_2)_n-R^4$, $-(OCH_2-CH_2)_n-R^4$, $-(OCH_2-CH(CH_3))_n-R^4$, $-(O-CH_2-CH_2)_m-(O-CH_2-CH(CH_3))_n-R^4$ 或 $-(O-CH_2-CH(CH_3))_m(O-CH_2-CH_2)_n-R^4$, 或 $-R^5-R^4$,

[0034] R^3 是直链、支链或环状烷基;

[0035] R^4 是羟基或极性基团, 例如羧酸根 ($-CO_2M$), 磺酸根 ($-SO_3M$), 硫酸根 ($-SO_4M$), 膦酸根 ($-PO_3M$) 或磷酸根 ($-PO_4M$);

[0036] $R^{4'}$ 是选自下述中的酸或酸式盐基团: 羧酸根 ($-CO_2M$), 磺酸根 ($-SO_3M$), 硫酸根 ($-SO_4M$), 膦酸根 ($-PO_3M$) 或磷酸根 ($-PO_4M$);

[0037] R^5 是直接的化学键或具有 1-12 个碳原子的亚烷基, 或者具有 6-18 个碳原子的亚芳基, 和

[0038] M 是 H^+ , Na^+ , NH_4^+ , K^+ 或 Li^+ 。

[0039] 优选地, R^4 是羟基或 ($-PO_4M$), n 是 5-100; 和 m 是 0-100。进一步优选地, R^3 是具有 7-13 个碳原子的直链、支链或环状烷基, 例如甲基环己基, 2- 乙基己基, 和壬基 $C_9H_{19}-$, 和 n 是 5-40。

[0040] 氧基亚乙基和氧基亚丙基可以以嵌段形式存在, 正如上文的化学式中所示, 或者可形成无规共聚物。

[0041] 使用可共聚的乳化剂 A5 导致预料不到的发现: 采用未封闭的异氰酸酯配制的双包涂料组合物在固化之后显示出消光效果, 所述效果不依赖于涂布膜的层厚。要注意, 在没有添加未封闭的异氰酸酯交联剂的情况下, 与其合成所使用的单体混合物内可共聚的乳化

剂 A5 的存在无关,丙烯酸类共聚物本身一旦干燥则形成透明薄膜。已发现,消光效果不依赖于相同丙烯酸类共聚物和交联剂的组合的固化条件,通过室温固化(23°C)和在 150°C 下加速固化条件 20 分钟,获得相同程度的雾度。若单体 A5 包括纯的脂族和混合的芳族-脂族化合物的混合物,则获得尤其良好的结果。

[0042] 若任选使用的单体 A4 存在于导致丙烯酸类共聚物 A 的聚合工艺中,则在代表本发明的实验中获得了良好的结果。

[0043] 若单体 A1 至 A5 中的大于一种单体选自上文详述的这些单体的优选组,则获得尤其良好的结果。因此,在代表本发明的实验中,从优选的组中选择单体 A1 和 A2,或者 A1 和 A3,或者 A1 和 A4,或者 A1, 和 A5,或者 A2 和 A3,或者 A2 和 A4,或者 A2 和 A5,或者 A3 和 A4,或者 A3 和 A5,或者 A4 和 A5 导致了改进的结果。若单体 A1 至 A5 中的三种单体选自上文详述的这些单体的优选组,即,从优选的组中选择单体 A1 和 A2 和 A3,或者 A1 和 A2 和 A4,或者 A1 和 A2 和 A5,或者 A2 和 A3 和 A4,或者 A2 和 A4 和 A5,或者 A3 和 A4 和 A5,则获得了进一步改进的结果。若单体 A1 至 A5 中的四种单体选自上文详述的这些单体的优选组,即,从优选的组中选择单体 A1 和 A2 和 A3 和 A4,或者 A1 和 A2 和 A3 和 A5,或者 A2 和 A3 和 A4 和 A5,则获得了仍然进一步的改进结果。若单体 A1 至 A5 中的所有五种单体选自上文详述的这些单体的优选组,即,从优选的组中选择单体 A1 和 A2 和 A3 和 A4 和 A5,则在这种组合中,获得了最好的结果。当单体 A1 至 A5 选自上文提到的优选的单独的化合物结合上文列举的化合物组时,发现甚至更好的改进。

[0044] 任选地在本领域已知的额外的乳化剂辅助下,将丙烯酸类共聚物 A 分散在水中,所述乳化剂可优选是阴离子或非离子乳化剂,或者这二者的混合物。阴离子乳化剂具有阴离子基团或者键合到有机基团上的生成阴离子的基团(anionogenic group),“生成阴离子的”是指在含水或其他电介质中解离形成有机键合的阴离子和阳离子的基团,所述阳离子可优选是质子或者由碱金属或铵衍生的阳离子。

[0045] 多官能异氰酸酯 B1 平均每一分子具有至少两个异氰酸酯基。优选使用多官能异氰酸酯 B11(它被亲水改性)和第二多官能异氰酸酯 B12(它不具有亲水改性)的混合物。在本发明的上下文中,多官能是指“官能度为至少大于 1”和因此包括双官能和多官能的化学物质,多官能是指“官能度为至少大于 2”。优选通过使每一分子具有至少三个异氰酸酯基的多官能异氰酸酯,和具有亚乙基或亚丙基或这两个基团作为亚烷基的单-羟基官能的低聚亚烷基醚或聚亚烷基醚和这种低聚-或聚亚烷基醚的单-羟基官能的衍生物反应,制备亲水的多官能异氰酸酯 B11。

[0046] 氨基塑料交联剂 B2 衍生于氨基塑料形成剂,例如三聚氰胺,胍,脲,环状亚烷基脲,和这些的衍生物,脂族醛或脂族多官能醛,或这些的混合物,优选甲醛,用具有优选 1-4 个碳原子的脂族醇醚化的氨基塑料形成剂和醛的反应产物。尤其优选的水性涂料组合物是用甲醇醚化的三聚氰胺和甲醛的加合物,例如六(甲氧基甲基)三聚氰胺。

[0047] 在丙烯酸类共聚物 A 中,由单体 A1 至 A5 衍生的部分的质量分数优选是:

[0048] A1, 20%-70%, 尤其优选, 25%-65%, 和最优选, 30%-60%;

[0049] A2, 15%-70%, 尤其优选, 20%-65%, 和最优选, 30%-60%;

[0050] A3, 1.0%-8.0%, 尤其优选, 1.1%-7.8%, 和最优选, 1.2%-7.6%;

[0051] A4, 0%-25%, 尤其优选, 0.1%-15%, 和最优选, 0.5%-10%;

[0052] A5, 0.1%-10%, 尤其优选, 0.5%-6%, 和最优选, 1%-5%。

[0053] 若所考虑的部分和所考虑的单体之间的差别是在至少一个碳原子 C^a 和 C^b 上的至少一个额外的取代基, 所述取代基可以是氢原子, 或聚合链, 或由自由基引发剂得到的基团, 或者由充当链转移剂的化合物得到的基团, 则在共聚物内的部分被视为衍生于具有至少一个类型 >C^a=C^b< 的烯属不饱和基的烯键式不饱和单体。

[0054] 优选通过乳液聚合制备丙烯酸类共聚物, 其中水被引入到反应容器中, 任选地添加水和至少一种可共聚的表面活性剂 A5 的混合物, 以及任选地不可共聚的表面活性剂, 并均化所得混合物。然后加热该混合物到 60°C -95°C, 通过紧密地混合水、至少一种可共聚的表面活性剂 A5 以及任选地不可共聚的表面活性剂, 制备单体乳液, 并添加单体 A1 至 A4 的混合物, 并均化所得混合物。与自由基引发剂的第一部分 (在这一情况下, 过氧盐, 例如过二硫酸钾) 一起, 添加 1%-5% 的这一单体乳液的一部分到反应容器中。在放热过后, 将其余的单体乳液缓慢地喂入到反应容器中, 同时保持反应温度在所述的数值下。在喂料终止之后, 在搅拌下保持该混合物, 和添加进一步的引发剂以完成转化。然后冷却反应混合物, 并用胺 (优选二甲基乙醇胺) 中和。最后, 添加生物杀灭剂。然后将分散液过滤通过筛网尺寸为 50 μm-100 μm 的筛子。

[0055] 丙烯酸类共聚物 A 的分散体优选粒度为 70nm-250nm。

[0056] 通过添加对树脂分散体中的羟基具有反应性的交联剂, 而采用这些分散体制涂料组合物。通过添加亲水氨基塑料交联剂, 例如用低级醇例如甲醇醚化的三聚氰胺-甲醛树脂, 或者封闭或封端的异氰酸酯交联剂, 制备单包组合物。

[0057] 与未封闭的异氰酸酯交联剂结合, 可获得双包涂料组合物, 令人惊奇地该组合物没有显示出气泡形成, 甚至当以最多 200 μm 的较厚的层施加时。

[0058] 另一预料不到的优点是, 在没有常见的消光添加剂的情况下, 透明涂料组合物的消光外观。这一消光效果不依赖于层厚, 同时通常添加消光剂 (例如分散二氧化硅) 显示出消光效果随层厚的变化。

[0059] 本发明的涂料组合物尤其可用作具有均匀消光外观的面漆。可在机动车修补漆, 机动车 OEM 涂层中, 在家用物品, 电学和电子用具中, 在金属基底上或者在多层涂层中, 在矿物基底例如石头和混凝土上, 而且在木材、纸张和纸板以及对热敏感的其他基底上使用双包面漆。

[0060] 下述实施例起到进一步解释本发明的作用, 不打算限制本发明。

实施例

[0061] 在这些实施例以及说明书的其余部分中, 使用下述定义:

[0062] 根据 DIN EN ISO 4629 (DIN 53240), 定义羟值为具有与样品相同数量羟基的氢氧化钾的质量 m_{KOH} 和该样品的质量 m_{B} (对于溶液或分散体来说, 在样品内的固体质量) 之比; 常规单位是 "mg/g"。

[0063] 根据 DIN EN ISO 3682 (DIN 53 402), 定义酸值为中和所检验的样品所需的氢氧化钾的质量 m_{KOH} 和这一样品的质量 m_{B} , 或者在溶液或分散体的情况下在样品内的固体质量之比; 它的常规单位是 "mg/g"。

[0064] 溶液或分散体的“强度”是溶质或分散的物质 S 的质量分数 w_{S} , 它以物质 S 的质量

m_s 和溶液或分散体的质量（它是溶剂或分散剂 D 的质量 m_D 之和，和所有溶解或分散的物质 S_i 的质量之和 $m_{\Sigma S_i}$ ，其中 i 表示整数，其指数范围为从 1 至所考虑的分散体或溶液中所有溶解或分散的物质 S_i 的数量）之比形式计算。

[0065] 以常见方式，使用用聚苯乙烯标准样品校正的凝胶渗透色谱体系，也称为尺寸排阻色谱法，测定丙烯酸类共聚物的摩尔质量。根据 DIN ISO 13321，使用 Malvern Autosizer，通过质子关联光谱法测定的分布中值，测量粒度。根据 DIN EN ISO 3219，在锥板粘度计中，在 23°C 和 $25s^{-1}$ 的剪切速度下，测量动态粘度。根据 DIN ISO 2115，测定最小成膜温度。

[0066] 实施例 1：合成丙烯酸类共聚物

[0067] 将 5kg 去离子水引入到反应容器内，并加热到 85°C。通过在 4kg 水中溶解 35g 过二硫酸铵，制备引发剂溶液。通过添加 800g 与其铵盐以等摩尔比混合的强度为 35% 的聚（氧基 -1, 2- 乙二基）， α -磺基 - ω -[1-[(壬基苯氧基)甲基]-2-(2-丙烯-1-基氧基)乙氧基]-的水溶液 (CAS ref. 113405-85-9)，和 120g 强度为 50% 的 eikosa（氧基 -1, 2- 乙二基）， α -磺基 - ω -[1-[(烯丙基氧基-3-烷氧基-丙烯-2-基)]-的水溶液到 3kg 水中，制备表面活性剂溶液，其中烷基是由在烷基内具有 13-20 个碳原子的脂肪醇混合物衍生的混合物。由 3.5kg 甲基丙烯酸羟乙酯，1.77kg 甲基丙烯酸甲酯，850g 苯乙烯，380g 甲基丙烯酸，和 3.5kg 丙烯酸正丁酯，制备单体混合物。在 80% 质量的表面活性剂的水溶液中乳化该单体混合物，其余的表面活性剂溶液与 5% 质量的单体乳液一起加入到反应容器中。搅拌该混合物并加热到 75°C。在达到这一温度之后，添加引发剂溶液，并搅拌 10 分钟，同时注意到轻微的放热反应。然后在这一温度下，在 3 小时的时间段内添加其余的单体乳液，并在完成单体的添加之后，在这一温度下，在搅拌下保持该容器 60 分钟。然后冷却反应混合物到 30°C，通过添加 60g 二甲基乙醇胺进行中和，并通过筛网尺寸为 $80\mu m$ 的筛子过滤。

[0068] 所得分散体具有 43.3% 的固体质量分数，1031mPa·s 的动态粘度，124nm 的粒度中值，和 7.3 的 pH。

[0069] 实施例 2 含水的透明涂料组合物 1

[0070] 由 8.5kg 实施例 1 的丙烯酸类共聚物分散体，20g 流动和流平添加剂（酸值为 80mg/g，羟值为 58mg/g，和摩尔质量为 25kg/mol 的酸和羟基官能的丙烯酸类共聚物，且固体的质量分数为 50%），60g 润湿添加剂（固体的质量分数为 50% 的聚醚改性的七甲基三硅氧烷表面活性剂），和 1.42kg 去离子水，制备混合物。在 $600min^{-1}$ 下，用 Cowles 溶解器均化该混合物 10 分钟。通过在环境温度和压力（23°C，1013 hPa）下静置 24 小时，使所得均匀的混合物脱气。

[0071] 通过手动搅拌，混合 1.63kg 多官能异氰酸酯交联剂（六亚甲基二异氰酸酯三聚体，没有添加溶剂，且异氰酸酯基 $-N=C=O$ 的质量分数为 23%），1.1kg 亲水改性的多官能异氰酸酯交联剂（基于六亚甲基二异氰酸酯，没有添加溶剂，异氰酸酯基 $-N=C=O$ 的质量分数为 17.4%），和 1.17kg 乙酸 2-丁氧基乙酯 2 分钟。

[0072] 在 5 分钟内，将这一异氰酸酯溶液分批喂入到搅拌过的丙烯酸分散体混合物中。通过添加另外 0.9kg 水，调节所得涂料组合物到从 DIN4 杯中 20s 的流出时间。在静置脱气 15 分钟之后，涂料组合物备用于施加。

[0073] 实施例 3 合成对比的丙烯酸类共聚物

[0074] 通过混合 7kg 水, 350g 其钠盐形式的脂肪醇醚硫酸盐的水溶液 (固体的质量分数为 27%, 且 pH 为 7), 和 100g 固体质量分数为 80% 且浊度温度“浊点”为 63°C 的乙氧化直链脂肪醇的混合物的水溶液, 制备表面活性剂的水溶液, 其中在 10% 强度的氯化钠水溶液中, 在强度为 1% 的溶液内测量所述浊点。

[0075] 将 4kg 去离子水引入到反应容器内, 并在搅拌下, 在 150min^{-1} 下, 将 25% 质量如此制备的表面活性剂溶液加入到水中。在另一容器中, 使用其余 75% 质量的表面活性剂溶液, 来乳化 3.3kg 甲基丙烯酸羟乙酯, 1.8kg 甲基丙烯酸甲酯, 1kg 苯乙烯, 250g 甲基丙烯酸和 3.65kg 丙烯酸丁酯的单体混合物。将质量分数为 3% 的这一单体预乳液混合物与 30g 过二硫酸铵一起加入到该反应器中, 通过冷却, 限制温度升高到 85°C。当放热加热停止时, 在搅拌下, 保持反应混合物另外 5 分钟, 之后在 85°C 的设定温度下, 在 3 小时内添加其余的单体预乳液。在添加完成之后, 在 85°C 下, 保持该反应混合物另外 30 分钟, 然后在 85°C 下, 在额外 1 小时的搅拌过程中, 添加在 500g 水中溶解的 5g 过二硫酸铵, 完成转化。然后冷却该反应混合物到 40°C, 并添加 53.5g 二甲基乙醇胺, 以设定 pH 到 8。添加 25g 基于 2-甲基-3(2H)-异噻唑啉酮 (在溶液内, 质量分数为 0.37%) 和 5-氯-2-甲基-3(2H)-异噻唑啉酮的混合物的生物杀灭剂水溶液。

[0076] 所得分散体具有 45.3% 的固体质量分数, $188\text{mPa}\cdot\text{s}$ 的动态粘度, 116nm 的粒度中值, 和 7.9 的 pH。它的最小成膜温度为 10°C。

[0077] 实施例 4 对比的含水透明涂料组合物 2

[0078] 由 8.5kg 实施例 3 的丙烯酸类共聚物分散体, 20g 流动和流平添加剂 (酸值为 80mg/g, 羟值为 58mg/g, 和摩尔质量为 25kg/mol 的酸和羟基官能的丙烯酸类共聚物, 且固体的质量分数为 50%), 60g 润湿添加剂 (固体的质量分数为 50% 的聚醚改性的七甲基三硅氧烷表面活性剂), 和 1.42kg 去离子水, 制备混合物。在 600min^{-1} 下, 用 Cowles 溶解器均化该混合物 10 分钟。通过在环境温度和压力 (23°C, 1013 hPa) 下静置 24 小时, 使所得均匀的混合物脱气。

[0079] 通过手动搅拌, 混合 1.63kg 多官能异氰酸酯交联剂 (六亚甲基二异氰酸酯三聚体, 没有添加溶剂, 且异氰酸酯基 $-\text{N}=\text{C}=\text{O}$ 的质量分数为 23%), 1.1kg 亲水改性的多官能异氰酸酯交联剂 (基于六亚甲基二异氰酸酯, 没有添加溶剂, 异氰酸酯基 $-\text{N}=\text{C}=\text{O}$ 的质量分数为 17.4%), 和 1.17kg 乙酸 2-丁氧基乙酯 2 分钟。

[0080] 在 5 分钟内, 将这一异氰酸酯溶液分批喂入到搅拌过的丙烯酸分散体混合物中。通过添加另外 1.08kg 水, 调节所得涂料组合物到从 DIN4 杯中 20s 的流出时间。在静置脱气 15 分钟之后, 涂料组合物备用于施加。

[0081] 实施例 5 对比的溶剂-基透明涂料组合物

[0082] 根据 DE 26 26 900 C2, 实施例 1, 制备羟基官能的溶剂基丙烯酸类共聚物溶液。这一丙烯酸类共聚物树脂的羟值为 149mg/g, 和酸值为 7.5mg/g, 且将其溶解在二甲苯、乙酸丁酯和溶剂石脑油 (“Solvesso 100fluid”, 一种沸腾温度范围为 164°C -180°C 的低沸腾温度的石脑油馏分) 的混合物中。用额外 1.21kg 乙酸丁酯, 20g 流动和流平添加剂 (在 2-乙基己醇内溶解的聚醚改性的聚二甲基硅氧烷) 和 720g 粒度中值为 $10\mu\text{m}$ 的二氧化硅消光剂, 进一步稀释 8.05kg 这一丙烯酸类树脂溶液。在 600min^{-1} 的搅拌速度下均化这一混合物 2 分钟, 形成组分 5a。在独立的容器内, 混合 3.25kg 强度为 75% 的异氰酸酯基 $-\text{N}=\text{C}=\text{O}$

的质量分数为 16.5% 的六亚甲基二异氰酸酯基缩二脲在乙酸丁酯内的溶液和 810g 进一步的乙酸丁酯, 形成组分 5b, 并在 600min^{-1} 搅拌下, 通过分批添加 5b 到 5a 中, 混合 5a 和 5b 这两种组分 5 分钟。通过添加 3.4kg 乙酸丁酯, 调节所得涂料组合物的流出时间到从 DIN4 杯中 20s。

[0083] 实施例 6 施涂和测试

[0084] 采用具有 1.4mm 直径的喷嘴和 0.4MPa (4bar) 的喷雾压力的喷雾枪, 在三个垂直定位的阳极氧化铝板 a, b 和 c 每一个 (其中每一个的宽度为 200mm 和高度为 500mm) 上喷涂实施例 2, 4 和 5 的透明涂料组合物。在各涂层之间没有晾干 (flash-off) 的情况下, 沿着板从顶部到底部, 通过增加水平移动的数量, 获得膜厚连续增加的涂布膜, 从而导致从 $40\mu\text{m}$ 增加到 $110\mu\text{m}$ 的干燥薄膜厚度。

[0085] 在下述条件下, 干燥用溶剂基油漆 (实施例 5) 涂布的面板:

[0086] - 在室温下, 7 天 (65a),

[0087] - 在室温下 (晾干) 30 分钟, 然后在 80°C 下 30 分钟, 接着在室温下 7 天 (65b), 和

[0088] - 在室温下 (晾干) 30 分钟, 然后在 150°C 下 20 分钟, 接着在室温下 7 天 (65c)。

[0089] 在下述条件下, 干燥用水性油漆 (实施例 2 和 4) 涂布的面板:

[0090] - 在室温下, 7 天 (62a, 64a),

[0091] - 在室温下 (晾干) 30 分钟, 然后在 80°C 下 30 分钟, 接着在室温下 7 天 (62b, 64b), 和

[0092] - 在室温下 (晾干) 30 分钟, 然后在 150°C 下 20 分钟, 接着在室温下 7 天 (62c, 64c)。

[0093] 静置 7 天之后, 使用商业光泽计 ("Micro-Tri-Gloss[®]", BYK-Gardner GmbH, Geretsried), 检查所有板的光泽 (在 60° 的角度下测量)。使用 "Dualscope[®] MPO" (Helmut Fischer GmbH, Sindelfingen), 测量干燥膜厚。下表 1 列举了所得数值:

[0094] 表 1 不同膜厚的 60° 光泽 (平均和标准偏差)

[0095]

实施例的涂料组合物	干燥温度和时间 T/°C t/min	干燥膜厚 μm	50 μm	65 μm	80 μm	100 μm
		油漆				
5	-	65a	8.47 ± 0.06	8.80 ± 0.17	9.63 ± 0.06	10.73 ± 0.02
	80°C 30	65b	6.47 ± 0.06	7.80 ± 0.17	8.90 ± 0.10	9.90 ± 0.17
	150°C 20	65c	8.63 ± 0.06	9.67 ± 0.23	11.17 ± 0.15	13.93 ± 0.6
2	-	62a	9.33 ± 0.25	9.77 ± 0.15	10.23 ± 0.06	10.47 ± 0.12
	80°C 30	62b	9.23 ± 0.06	9.67 ± 0.12	9.97 ± 0.12	10.43 ± 0.06
	150°C 20	62c	9.23 ± 0.12	9.63 ± 0.06	10.23 ± 0.21	10.57 ± 0.15
4	-	64a	23.8 ± 0.5	26.0 ± 0.3	26.4 ± 0.5	29.73 ± 0.21
	80°C 30	64b	21.03 ± 0.12	23.9 ± 0.3	26.70 ± 0.10	24.93 ± 0.15
	150°C 20	64c	24.8 ± 0.6	26.1 ± 1.0	29.8 ± 1.0	30.1 ± 0.3

[0096] 根据这一对比可清楚地看出,在溶剂基体系中,必须添加消光剂以实现消光涂层,而在含水体系中,高羟基官能的丙烯酸类树脂结合固化剂产生消光效果,而不需要添加消光剂。正如所预期的,添加消光剂会导致依赖于显著的干燥膜厚的消光效果。与不和丙烯酸类单体共聚的常用乳化剂相反,若使用可共聚的乳化剂,则消光效果还令人惊奇地不依赖于透明涂布膜的层厚,且大多数不依赖于固化条件。采用常用的不可共聚的乳化剂(在它们的分子内它们不含烯键式不饱和基团)制备的含水丙烯酸类共聚物分散体显示出消光效果,所述消光效果随干燥膜厚增加而增加,且还取决于固化条件。根据现有技术不可能预期,在没有添加消光剂的情况下,在可共聚的乳化剂存在下制备的丙烯酸类共聚物分散体具有不依赖于层厚和固化条件的消光效果。