



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101353470 B

(45) 授权公告日 2013. 04. 17

(21) 申请号 200810133488. X

DE 2536312 A1, 1977. 02. 24, 全文.

(22) 申请日 2008. 07. 25

审查员 周芳宇

(30) 优先权数据

102007035366. 0 2007. 07. 27 DE

(73) 专利权人 拜耳材料科学股份公司

地址 德国莱沃库森

(72) 发明人 T·穆恩兹梅 M·梅尔乔尔斯

S·哈克巴思 H·-D·格韦斯

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 韦欣华 林森

(51) Int. Cl.

C08L 33/06 (2006. 01)

C08J 3/03 (2006. 01)

C09D 133/06 (2006. 01)

C09D 5/12 (2006. 01)

C09D 175/04 (2006. 01)

(56) 对比文件

WO 9945078 A, 1999. 09. 10, 实施例 1, 说明书第 5 页, 第 9 页第 28 行.

权利要求书 2 页 说明书 11 页

(54) 发明名称

用于制备涂料的二次聚合物水分散体

(57) 摘要

本发明涉及用于制备涂料的二次聚合物水分散体,即基于特殊丙烯酸酯结构单元的二次聚合物水分散体,其制备方法,及其作为粘合剂在不起泡涂料制造中的用途。

1. 含有共聚物 P) 的二次水分散体, 其中所述共聚物 P) 由以下组分合成:

I) 含有以下组分作为结构单体的羟基官能的疏水聚合物:

Ia) 在醇部分中具有 C_1-C_{22} 烷基的 (甲基) 丙烯酸酯和 / 或乙烯基芳族化合物和 / 或乙烯基酯, 和

Ib) 羟基官能的单体, 和

II) 含有以下组分作为结构组分的羟基官能的亲水聚合物:

IIa) 在醇部分中具有 C_1-C_{22} 烷基的 (甲基) 丙烯酸酯和 / 或乙烯基芳族化合物和 / 或乙烯基酯,

IIb) 羟基官能的单体, 和

IIc) 酸官能的单体,

其中羟基官能的单体 Ib) 和 IIb) 选自甲基丙烯酸 2- 羟乙酯、甲基丙烯酸 2- 羟丙酯、丙烯酸 2- 羟乙酯、丙烯酸 2- 羟丙酯、丙烯酸 4- 羟丁酯和甲基丙烯酸 4- 羟丁酯,

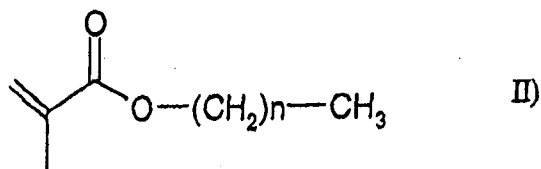
单体 Iic) 选自磺酸或羧酸官能的单体, 或二价酸或酐的一烷基酯, 或带有磷酸盐或膦酸盐或磺酸或磺酸盐基团的不饱和可自由基聚合化合物,

其中 (甲基) 丙烯酸酯型结构单体 (Ia) / (IIa) 含有特殊单体 B), 该单体 B) 在醇部分中具有带有至少 12 个碳原子的脂族基团, 且该单体 B) 基于聚合物 P) 的含量至少为 12.5wt%。

2. 权利要求 1 的二次水分散体, 其中共聚物 P) 中包括单体 B) 的单体 Ia) / IIa) 的比例是 23-89.4 重量份, 单体 Ib) / IIb) 的比例是 10-65 重量份, 而单体 Iic) 的比例是 0.6-12 重量份。

3. 权利要求 1 的二次水分散体, 其中单体 B) 是在醇部分中带有 $C_{16}-C_{22}$ 烷基的 (甲基) 丙烯酸酯。

4. 权利要求 1 的二次水分散体, 其中单体 B) 是具有通式 (II) 的化合物:



其中 $n = 12, 16, 4$ 或 18 。

5. 权利要求 1 的二次水分散体, 其中酸官能的单体 Iic) 的用量应使共聚物 P) 具有 5-55mg KOH/g 固体的酸值。

6. 权利要求 1 的二次水分散体, 其中共聚物 P) 中羟基官能的疏水聚合物 I) 的比例为 50-95 重量份, 共聚物 P) 中羟基官能的亲水共聚物 II) 的比例为 5-50 重量份。

7. 制备权利要求 1 的二次水分散体的方法, 其包括第一步骤 (i) 由单体 Ia) 和 Ib) 制备 OH 值为 12-250mg KOH/g 固体的羟基官能的疏水聚合物 I), 在第二步骤 (ii) 中, 在从步骤 (i) 获得的作为接枝基料的疏水聚合物 I) 的溶液中聚合单体 IIa) 至 Iic), 其中单体 B) 用于步骤 (i) 和 / 或步骤 (ii) 中, 且所得羟基官能的亲水聚合物具有 20-250mg KOH/g 固体的 OH 值和 50-250mg KOH/g 固体的酸值, 并在共溶剂 C) 中发生聚合物 I) 和 II) 的混合物的自由基引发共聚, 然后在共聚物制备后加入中和剂以制备分散所需的离子基团, 接着进行通过向共聚物中加入水或通过共聚物转移到一定体积的水中而获得的分散步骤。

8. 权利要求 7 的方法,其中单体 B) 用于步骤 (i)。
9. 包含权利要求 1 的二次水分散体的水性涂料。
10. 包含权利要求 1 的二次水分散体和至少一种交联剂的双组分涂料。
11. 权利要求 10 的双组分涂料,其中交联剂是亲水和 / 或疏水的聚异氰酸酯。
12. 权利要求 11 的双组分涂料,其中交联剂是亲水化的和疏水化的聚异氰酸酯。
13. 包含权利要求 1 的二次水分散体的油漆。
14. 权利要求 13 的油漆,其中油漆是底漆、底面合一漆或维修漆。
15. 权利要求 14 的油漆,其中油漆是汽车底漆。
16. 包含权利要求 1 的二次水分散体的着色的或透明的面漆。

用于制备涂料的二次聚合物水分散体

[0001] 相关申请交叉引用

[0002] 本申请要求 2007 年 7 月 27 日提交的德国专利申请号 10 2007 035366.0 在 35 U. S. C. § 119 下的优先权,这里对于所有可用用途全文参考引用。

技术领域

[0003] 本发明涉及基于特殊丙烯酸酯结构单元的聚合物的二次水分散体,其制备方法,及其作为粘合剂在不起泡涂料制造中的用途。

背景技术

[0004] 基于聚丙烯酸酯的分散体在水稀释性油漆和涂料体系中的用途许多出版物和专利中是公知的。

[0005] 当在基材上施涂任何油漆时,漆膜中捕获了溶解形式的或微气泡形式的空气。随着漆层干燥以及溶剂和 / 或水蒸发,就会形成气泡或存在的微小气泡就会长大。这些气泡中有一些重新溶解在油漆聚合物中,其它的则上升到漆层表面并破裂(上升-破裂模型)。在一定的膜厚下,某些气泡不再能完全破裂,从而形成诸如起泡、针孔或缩孔的可见漆膜缺陷。发生这种现象的膜厚称为“不起泡膜厚”或“爆孔限”。不起泡膜厚是油漆加工可靠性的基本质量特征。

[0006] 现有技术的双组分聚氨酯(PU)水性漆的不起泡膜厚是 60-80 μm (参见 W. Hovestadt 和 E. Jürgens(1999)-Blasenfreie Applikation **wässriger** 2K-PUR-Lacke, 见 Farbe & Lack 8/99 :30-37, 和 WO-A 2002/079296)。然而,尤其是当油漆三维组分时,流动效应意味着总是出现漆膜厚度超过上述 60-80 μm 的区域。采用现有技术的双组分 PU 水性漆就会使漆层中产生气泡,导致漆表面产生严重缺陷,从而降低油漆组分的价值。

[0007] 因此迫切需要可用于获得不起泡膜厚增加的双组分 PU 漆的水分散体。这些漆应基于这样的分散体,即由于活性基团该分散体能用合适的交联剂固化,即使在室温下也能形成高质量涂层。该分散体还应具有高的固含量,以及作为分散体和在漆中都具有优异的储存稳定性。该漆膜还应表现出非常好的耐溶剂、耐水和抗环境影响性能。

发明内容

[0008] 因此本发明的目的是提供可用于获得不起泡膜厚增加且满足上述要求的水性双组分 PU 漆的聚合物的二次水分散体。

[0009] 现已吃惊地发现含有选择的(甲基)丙烯酸酯结构单元作为单体的二次聚合物分散体极适合于制备不起泡膜厚显著增加的水性双组分 PU 漆。

[0010] 因此本发明提供了含有由以下组分合成的共聚物 P) 的水性二次分散体:

[0011] I) 含有以下组分作为结构单体的羟基官能的疏水聚合物:

[0012] Ia) 在醇部分中具有 $\text{C}_1\text{-C}_{22}$ 烃基的(甲基)丙烯酸酯和 / 或乙烯基芳族化合物和 / 或乙烯基酯,和

[0013] Ib) 羟基官能的单体, 和

[0014] II) 含有以下组分作为结构组分的羟基官能的亲水聚合物:

[0015] IIa) 在醇部分中具有 C_1-C_{22} 烃基的 (甲基) 丙烯酸酯和 / 或乙烯基芳族化合物和 / 或乙烯基酯,

[0016] IIb) 羟基官能的单体, 和

[0017] IIc) 酸官能的单体,

[0018] 其中 (甲基) 丙烯酸酯型结构单体 (Ia) / (IIa) 含有特殊单体 B), 该单体 B) 具有在醇部分中带有至少 8 个碳原子的脂族基团, 且该单体 B) 基于聚合物 P) 的含量至少为 12.5wt%, 优选 15-60wt%, 尤其优选 20-45wt%。

具体实施方式

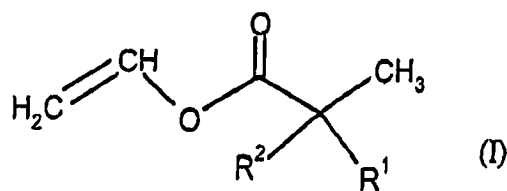
[0019] 除非另外特别指出, 本说明书和权利要求, 包括实施例中所用所有数据前都可冠以“约”, 即使其没有明确出现。同样, 在此引用的任何数据范围均拟包括其中包含的所有子范围。

[0020] 共聚物 P) 还可任选地含有基于羟基官能的 (甲基) 丙烯酸酯或基于羟基官能的 (甲基) 丙烯酸酯和非官能的 (甲基) 丙烯酸酯或乙烯基芳族化合物作为结构组分的羟基官能的疏水共聚物 II') 作为其它聚合阶段。这可在制备共聚物 II) 之后通过单体共聚就地制备。

[0021] 合适的单体 Ia) / IIa) 是丙烯酸或甲基丙烯酸与简单醇的酯化产物, 例如丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸乙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸异丁酯、丙烯酸叔丁酯、单体 B、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸正丁酯、丙烯酸环己酯和甲基丙烯酸环己酯, 以及诸如苯乙烯、乙烯基甲苯、 α -甲基苯乙烯及其混合物的乙烯基苯和其它单体。优选的 (甲基) 丙烯酸酯 a) 是带有具有 1-18 碳原子的直链或支链的脂族烃基的那些。尤其优选的是丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸正丁酯和苯乙烯。

[0022] 合适的单体 Ia) / IIa) 还有乙烯基醇与直链或支链的脂族羧酸的酯化产物, 例如乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯或丁酸乙烯酯。优选的是具有通式 (I) 的支链的脂族羧酸的乙烯基酯:

[0023]



[0024] 其中 R^1 和 R^2 是一起含有 6、7 或 8 个碳原子的饱和烷基, 相当于化合物 VeoVa™ 9、10 和 11。

[0025] 所提及单体的均聚物的玻璃化转变温度不同:

[0026]

单体	$T_g(^{\circ}\text{C})$
VeoVa™ 9	+70

Veova™ 10	-3
Veova™ 11	-40

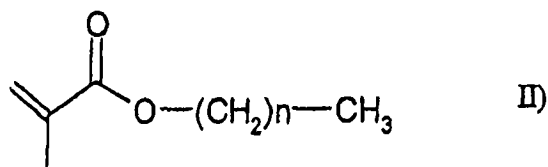
[0027] 能够自由基共聚的其它单体也可任选地用作共聚物 I) 制备中组分 Ia)/IIa) 的化合物。它们可以是例如诸如丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、丙烯腈或甲基丙烯腈的丙烯酸或甲基丙烯酸的衍生物。也可以用乙烯基醚。任选以较少量使用的其它可能的组分 Ia)/IIa) 是双官能或更高官能的(甲基)丙烯酸酯单体和/或乙烯基单体,例如二(甲基)丙烯酸己二醇酯或二乙烯基苯。烯化氧改性的或扩链的、数均分子量 $\leq 3000\text{g/mol}$,优选 $\leq 500\text{g/mol}$ 的可聚合单体同样可用于 Ia)/IIa)。为此用途的合适烯化氧优选单独的或作为混合物的环氧乙烷、环氧丙烷或环氧丁烷。

[0028] 根据本发明的聚丙烯酸酯含有至少 12.5wt%, 优选 15-60wt%, 尤其优选 20-45wt% (基于树脂) 的(甲基)丙烯酸酯型特殊单体 B), 该单体含有具有至少 8 个碳原子的脂族基团。合适的此类单体是丙烯酸或甲基丙烯酸与具有至少 8 个碳原子的脂族醇(单醇), 优选具有至少 8 个碳原子的脂族饱和直链醇。

[0029] 合适的脂族饱和直链醇是例如衍生自天然脂肪酸的醇, 例如月桂醇(C_{12})、肉豆蔻醇(C_{14})、棕榈醇(C_{16})、硬脂醇(C_{18}) 和山萘醇(C_{22})。其它合适的脂族饱和醇是例如 2-乙基己醇、正辛醇、壬醇或正癸醇。

[0030] 其它合适的含有具有至少 8 个碳原子的脂族基团的(甲基)丙烯酸酯型单体 B) 是丙烯酸 2-乙基己酯、丙烯酸月桂酯、丙烯酸肉豆蔻酯、丙烯酸棕榈酯、丙烯酸硬脂酯或丙烯酸山萘酯, 以及相应的甲基丙烯酸衍生物。尤其优选的单体 B) 在醇基中含有 12-22 个碳原子, 诸如例如具有通式 (II) 的化合物:

[0031]



[0032] 其中 $n = 12, 16, 4$ 或 17。

[0033] 同样合适作为单体 B) 的是基于具有至少 10 个碳原子的环脂族醇(单醇)的(甲基)丙烯酸酯, 诸如例如丙烯酸异冰片酯或甲基丙烯酸异冰片酯。

[0034] 合适的羟基官能的单体 Ib)/IIb) 是例如甲基丙烯酸 2-羟乙酯、甲基丙烯酸 2-羟丙酯、丙烯酸 2-羟乙酯、丙烯酸 2-羟丙酯、丙烯酸 4-羟丁酯、甲基丙烯酸 4-羟丁酯。优选单体 Ib)/IIb) 是甲基丙烯酸 2-羟乙酯、甲基丙烯酸 2-羟丙酯或丙烯酸 4-羟丁酯, 以及这些化合物的混合物。

[0035] 合适的烯属不饱和酸官能的单体 IIc) 是磺酸或羧酸官能的单体, 其中优选诸如丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯酸 β -羧乙酯、巴豆酸、富马酸、马来酸酐、衣康酸的羧酸官能的单体, 或诸如例如马来酸一烷基酯的二价酸或酐的一烷基酯, 尤其优选丙烯酸或甲基丙烯酸。

[0036] 同样适合作为组分 IIc) 的化合物是带有磷酸盐或膦酸盐或磺酸或磺酸盐基团的不饱和可自由基聚合化合物, 例如 WO-A 00/39181 中描述的那些(第 8 页 13 行至第 9 页 19

行)。

[0037] 共聚物 P) 中单体 Ia)/IIa) (包括单体 B) 的比例是 23-89.4 重量份, 优选 48-85.3 重量份, 尤其优选 56.5-81.5 重量份, 共聚物 P) 中单体 Ib)/IIb) 的比例是 10-65 重量份, 优选 13.5-46.5 重量份, 尤其优选 17-40 重量份, 而共聚物 P) 中单体 IIc) 的比例是 0.6-12 重量份, 优选 1.2-5.5 重量份, 尤其优选 1.5-3.5 重量份。

[0038] 酸官能的单体 IIc) 的用量应使共聚物 P) 具有 5-55mg KOH/g 固体, 优选 10-35mg KOH/g 固体, 尤其优选 12.5-27.5mg KOH/g 固体的酸值。

[0039] 共聚物 P) 中羟基官能的疏水接枝基料 I) 的比例为 50-95 重量份, 优选 75-90 重量份, 共聚物 P) 中羟基官能的亲水聚合物 II) 的比例为 5-50 重量份, 优选 10-25 重量份。

[0040] 不饱和单体的聚合方法本身是本领域技术人员熟知的。典型的是将适当的溶剂置于反应容器中, 喂入不饱和单体, 并用自由基引发剂聚合。

[0041] 合适的聚合反应引发剂是诸如过氧化二叔丁基、过氧化二枯基或己酸叔丁基过氧-2-乙酯的有机过氧化物, 和诸如偶氮二异丁腈 (AIBN) 的偶氮化合物。引发剂用量取决于期望的分子量。出于加工安全性和更容易处理的原因, 过氧化物引发剂也可作为在上述类型的适当有机溶剂中的溶液使用。

[0042] 该方法的优选实施方案涉及单体混合物 I) 和 II) 按所述顺序的两阶段加成和聚合。在第一步 (i) 中, 由单体 Ia) 和 Ib) 制备 OH 值为 12-250mgKOH/g 固体, 优选 50-200mg KOH/g 固体的羟基官能的疏水聚合物 I)。在后续步骤 (ii) 中, 在从步骤 (i) 获得的聚合物 I) 的溶液中, 由单体 IIa) 至 IIc) 制备羟基官能的亲水聚合物 II), 其中该羟基官能的亲水聚合物 II) 具有 20-250mg KOH/g 固体, 优选 120-220mg KOH/g 固体的 OH 值, 和 50-250mg KOH/g 固体, 优选 110-200mg KOH/g 固体的酸值。

[0043] 特殊单体 B) 既可用于结构组分 Ia), 又可用于结构组分 IIa) 中。它们优选借助结构组分 Ia) 引入聚合物中。

[0044] 共聚物 P) 通过单体混合物 I) 和 II) 在有机共溶剂 C) 中的自由基引发共聚反应制备。确定有机溶剂的量使所得共聚物溶液具有 95-60wt%, 优选 92.5-80wt% 的固含量。

[0045] 油漆技术领域公知的任何溶剂都适合作为有机溶剂 C), 其中优选常用作水分散体中的共溶剂的那些, 例如醇、醚、含醚基的醇、酯、酮或非极性烃, 例如脂族或芳族烃, 或这些溶剂的混合物。

[0046] 有机胺或水溶性无机碱可用于中和酸基, 优选羧基, 借助单体 IIc) 聚合成聚合物 II)。优选 N-甲基吗啉、三乙胺、二甲基乙醇胺、二甲基异丙醇胺、甲基二乙醇胺、三乙醇胺或乙基二异丙胺。同样适合的是二乙基乙醇胺、丁醇胺、吗啉、2-氨基甲基-2-甲基丙醇或异佛尔酮二胺。

[0047] 中和剂的加入量使得中和度为酸基的 70-130%, 优选 90-105%, 其中尤其优选加入的中和剂的量使得所有酸基均已转化成盐形式后仍存在游离的中和剂。这相当于中和度 > 100%。现已发现这种方式能显著改善分散体稳定性、油漆稳定性、颜料润湿性和膜外观性能。

[0048] 水分散体的 pH 值为 6.0-11.0, 优选 7.0-10.0, 固含量为 35-65wt%, 优选 40-55wt%。

[0049] 因此本发明还提供了根据本发明的聚丙烯酸酯水分散体的制备方法, 其特征在

于:在第一步(i)中,由单体 Ia) 和 Ib) 制备 OH 值为 12-250mgKOH/g 固体的羟基官能的疏水接枝基料 I);在第二步(ii)中,在从步骤(i)获得的接枝基料 I) 的溶液中聚合单体 IIa) 至 IIc),其中单体 B) 用于步骤(i)和/或步骤(ii),优选用于步骤(i),且所得羟基官能的亲水聚合物具有 20-250mg KOH/g 固体的 OH 值和 50-250mg KOH/g 固体的酸值,并在共溶剂 C) 中发生单体 I) 和 II) 的混合物的自由基引发的共聚;然后在该共聚物制备后加入中和剂,以制备分散体所需的离子基团;接着进行通过在共聚物中加入水或将共聚物转移到一定体积的水中而获得的分散步骤。

[0050] 根据本发明的聚丙烯酸酯水分散体任选与其它粘合剂或分散体一起使用,例如基于聚酯、聚氨酯、聚醚、聚环氧化物或聚丙烯酸酯,与油漆或涂料中的或作为油漆或涂料的交联剂树脂和任选的颜料组合。可在制备水性油漆或粘合剂之前、期间或之后,通过混合单个组分,以及同样在制备涂料的情况下作为单一组分处理,加入油漆技术领域常用的辅助物质和添加剂,例如消泡剂、增稠剂、颜料、分散剂、催化剂、防结皮剂、防沉降剂或乳化剂。

[0051] 本发明还提供含有根据本发明的聚丙烯酸酯水分散体的涂料。

[0052] 含有根据本发明的聚丙烯酸酯水分散体的涂料适用于采用具有优异的性能范围的水性油漆和涂料体系的所有应用,例如矿物建筑材料表面的涂装、木材和木基材料的油漆和密封、金属表面的涂装、沥青或含沥青路面的涂装和油漆,或各种塑料表面的涂装和密封。

[0053] 基于根据本发明的聚丙烯酸酯水分散体的油漆或涂料是底漆、填料、着色或透明的面漆或透明涂层,以及可用于单独和标准应用的底面合一漆,例如用于工业油漆和汽车底漆以及维修油漆领域。

[0054] 根据本发明的聚丙烯酸酯水分散体优选与亲水和/或疏水聚异氰酸酯组合使用,尤其优选与亲水和疏水聚异氰酸酯的混合物组合使用,以在室温至最高 180℃ 下制备用于金属表面或塑料的双组分涂料或油漆,或与氨基交联剂树脂组合以在 110-180℃ 下制备以底面合一漆形式或作为面漆用于金属表面的涂料和油漆。

[0055] 本发明还提供了含有根据本发明的聚丙烯酸酯水分散体以及至少一种交联剂,优选聚异氰酸酯的双组分涂料。

[0056] 这种聚异氰酸酯一般每分子带有两个或多个 NCO 基团,并基于例如异佛尔酮二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯、1,4-二异氰酸根合环己烷、双(4-异氰酸根合环己烷)甲烷、1,3-二异氰酸根合苯、三异氰酸根合壬烷或异构的 2,4-和 2,6-TDI,也可带有氨基甲酸酯、异氰脲酸酯和/或缩二脲基团。

[0057] 优选采用低粘度的、任选亲水化的上述类型的基于脂族或环脂族异氰酸酯的聚异氰酸酯。

[0058] 用作交联剂的聚异氰酸酯一般具有 23℃ 下为 10-5000mPas 的粘度,如果需要,也可与少量惰性溶剂混合使用,以便调节粘度。

[0059] 水溶性或分散性聚异氰酸酯可通过例如用羧酸酯、磺酸酯和/或聚环氧乙烷基团和/或聚环氧乙烷/聚环氧丙烷基团改性获得。聚异氰酸酯可通过例如与少量一元的亲水聚醚醇反应来亲水化。这种亲水化的聚异氰酸酯的制备描述在例如 EP-A 0 540 985(3 页 55 行至 4 页 5 行)中。

[0060] 同样合适的是 DE-A 100 078 21(2 页 66 行至 3 页 5 行)中描述的基于三异氰酸

根合壬烷的水分散性聚异氰酸酯混合物,以及例如 DE-A 100 24624(3 页 13 行至 33 行)中描述的用离子基团(磺酸盐、膦酸盐基团)亲水化的聚异氰酸酯。

[0061] 同样非常合适的是 EP-A 959 087(3 页 39 至 51 行)中描述的含脲基甲酸酯基团的聚异氰酸酯,它通过低单体聚异氰酸酯与聚环氧乙烷聚醚醇在脲基甲酸酯化条件下的反应制备。

[0062] 采用上述聚异氰酸酯交联剂的混合物当然在原则上也是可能的。尤其优选的是含有除上述脲基甲酸酯改性的聚异氰酸酯以外的亲水化聚异氰酸酯的混合物。

[0063] 涂层可借助诸如压缩空气、无空气或静电喷涂方法的各种喷涂方法,采用单组分或任选的双组分喷涂设备制备。然而,用根据本发明的聚丙烯酸酯水分散体制备的涂料也可通过其它方法,例如通过刷涂、辊涂或刮涂来施涂。

[0064] 实施例

[0065] 原料

[0066] I) 单体

[0067] 丙烯酸

[0068] 丙烯酸正丁酯

[0069] 甲基丙烯酸正丁酯

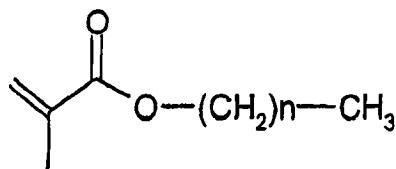
[0070] 甲基丙烯酸 2-乙基己酯

[0071] 甲基丙烯酸 2-羟乙酯

[0072] 甲基丙烯酸甲酯

[0073] 甲基丙烯酸酯:

[0074]



[0075] 甲基丙烯酸酯 13.0 “AM009”:n = 12, 合成的甲基丙烯酸月桂酯 (CASNo. 90551-76-1, **Röhm** GmbH & Co. KG, Darmstadt)

[0076] 甲基丙烯酸酯 17.4 “AM010”:n = 16.4 (CAS No. 90551-84-1, **Röhm** GmbH & Co. KG, Darmstadt)

[0077] 甲基丙烯酸硬脂酯:n = 17 (CAS No. 32360-05-7)

[0078] II) 引发剂

[0079] 过氧化二叔丁基

[0080] III) 溶剂 **Butoxyl**[®]: 乙酸-(3-甲氧基正丁基)酯 (Celanese Chemicals Europe GmbH,) 德国

[0081] **Solvesso**[®] 100: 芳烃, 初沸点 (ASTM D86-05) 162 °C, Exxon-Chemie, Esso Deutschland GmbH

[0082] IV) 其它

[0083] **Baysilon**[®] VP AI 3468: 流动控制剂, Lanxess AG, Leverkusen, DE

[0084] **Bayhydur**[®] VP LS 2319: 亲水化的基于六亚甲基二异氰酸酯的脂族聚异氰酸酯,

NCO 含量 = $18.2 \pm 0.5\%$, Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, DE

[0085] **Borchigel**[®] PW25 :增稠剂, Borchers GmbH, Langenfeld, DE

[0086] **Desmodur**[®] XP 2565 :基于异佛尔酮二异氰酸酯的脂族脲基甲酸酯改性的聚异氰酸酯, 乙酸丁酯中的 80%, NCO 含量 = $12.0 \pm 0.5\%$, BayerMaterialScience AG, Leverkusen, DE

[0087] **Surfynol**[®] 104 BC :消泡剂和润湿剂, AirProducts GmbH, DE

[0088] 对比例 1 (= EP-A 0 947 557 的实施例 3)

[0089] 将 186g 丁基乙二醇和 186g **Solvesso**[®] 100 置于装有搅拌器、冷却装置和加热装置的 6 升反应容器中并加热到 145℃。在此温度下在 3 小时内加入由 750g 甲基丙烯酸甲酯、125g 苯乙烯、445g 甲基丙烯酸 2-羟乙酯、538g 丙烯酸正丁酯和 87g 甲基丙烯酸正丁酯组成的混合物 1), 紧接着在 1.5 小时内加入由 128g 甲基丙烯酸甲酯、180g 甲基丙烯酸 2-羟乙酯、100g 丙烯酸正丁酯和 60g 丙烯酸组成的混合物 2)。平行地, 在 5 小时内加入 88g 过氧化二叔丁基在丁基乙二醇与 **Solvesso**[®] 100 的 70g 1 : 1 混合物中的溶液。然后在 145℃ 下搅拌混合物 2 小时, 然后冷却到 100℃ 并加入 76g N, N-二甲基乙醇胺。均化 30 分钟后, 在 80℃ 下在 2 小时内用 2700g 水分散该混合物。获得具有以下数据的分散体:

[0090] OH 含量 (固体, 理论计算值) 3.3%

[0091] 酸值 (固体) 20mg KOH/g

[0092] 固含量 43.8%

[0093] 粘度 1400mpa. s (23℃)

[0094] pH(10%水中) 8.1

[0095] 中和度 105%

[0096] 平均粒度 110nm

[0097] 共溶剂 7.7wt%

[0098] 实施例 2 (根据本发明, 15%甲基丙烯酸酯 17.4)

[0099] 将 158.3g 丁基乙二醇和 220.6g **Solvesso**[®] 100 置于装有搅拌器、冷却装置和加热装置的 6 升反应容器中并加热到 138℃。在此温度下于 30 分钟内滴加由 8g 丁基乙二醇和 8g 过氧化二叔丁基组成的混合物。然后在 5 小时内同时滴加由 34.3g 丁基乙二醇和 34.3g 过氧化二叔丁基组成的混合物, 以及由 680.0g 甲基丙烯酸甲酯、445.0g 甲基丙烯酸 2-羟乙酯、482.2g 丙烯酸正丁酯和 375.0g 甲基丙烯酸酯 17.4 组成的混合物。然后立即同时加入由 8.0g 丁基乙二醇和 20.0g 过氧化二叔丁基组成的混合物, 以及由 127.5g 甲基丙烯酸甲酯、180.0g 甲基丙烯酸 2-羟乙酯、100.0g 丙烯酸正丁酯和 60g 丙烯酸组成的混合物。然后在 138℃ 下搅拌混合物 1 小时, 然后冷却到 100℃ 并加入 77.9g N, N-二甲基乙醇胺。均化 30 分钟后, 在 80℃ 下在 2 小时内用 2795g 水分散该混合物。获得具有以下数据的共聚物分散体:

[0100] OH 含量 (由固体得到的理论值) 3.3%

[0101] 酸值 (固体) 21mg KOH/g

[0102] 固含量 43.0%

[0103] 粘度 1750mPa. s (23℃)

[0104]	pH(10%水中)	8.2
[0105]	中和度	105%
[0106]	平均粒度	121nm
[0107]	共溶剂	7.7wt%

[0108] 实施例 3(根据本发明,30%甲基丙烯酸酯 17.4)

[0109] 将 158.3g 丁基乙二醇和 220.6g **Solvesso**[®] 100 置于装有搅拌器、冷却装置和加热装置的 6 升反应容器中并加热到 138℃。在此温度下于 30 分钟内滴加由 8g 丁基乙二醇和 8g 过氧化二叔丁基组成的混合物。然后在 5 小时内同时滴加由 34.3g 丁基乙二醇和 34.3g 过氧化二叔丁基组成的混合物,以及由 460.5g 甲基丙烯酸甲酯、445.0g 甲基丙烯酸 2-羟乙酯、326.7g 丙烯酸正丁酯和 750.0g 甲基丙烯酸酯 17.4 组成的混合物。然后立即同时加入由 8.0g 丁基乙二醇和 20.0g 过氧化二叔丁基组成的混合物,以及由 127.5g 甲基丙烯酸甲酯、180.0g 甲基丙烯酸 2-羟乙酯、100.0g 丙烯酸正丁酯和 60g 丙烯酸组成的混合物。然后在 138℃下搅拌混合物 1 小时,然后冷却到 100℃并加入 77.9g N,N-二甲基乙醇胺。均化 30 分钟后,在 80℃下在 2 小时内用 3155g 水分散该混合物。获得具有以下数据的共聚物分散体:

[0110]	OH 含量(由固体得到的理论值)	3.3%
[0111]	酸值(固体)	20mg KOH/g
[0112]	固含量	40.5%
[0113]	粘度	2950mPa. s (23℃)
[0114]	pH(10%水中)	8.4
[0115]	中和度	105%
[0116]	平均粒度	110nm
[0117]	共溶剂	7.7wt%

[0118] 实施例 4(根据本发明,40%甲基丙烯酸酯 17.4)

[0119] 将 158.3g 丁基乙二醇和 220.6g **Solvesso**[®] 100 置于装有搅拌器、冷却装置和加热装置的 6 升反应容器中并加热到 138℃。在此温度下于 30 分钟内滴加由 8g 丁基乙二醇和 8g 过氧化二叔丁基组成的混合物。然后在 5 小时内同时滴加由 34.3g 丁基乙二醇和 34.3g 过氧化二叔丁基组成的混合物,以及由 460.5g 甲基丙烯酸甲酯、445.0g 甲基丙烯酸 2-羟乙酯、76.7g 丙烯酸正丁酯和 1000.0g 甲基丙烯酸酯 17.4 组成的混合物。然后立即同时加入由 8.0g 丁基乙二醇和 20.0g 过氧化二叔丁基组成的混合物,以及由 127.5g 甲基丙烯酸甲酯、180.0g 甲基丙烯酸 2-羟乙酯、100.0g 丙烯酸正丁酯和 60g 丙烯酸组成的混合物。然后在 138℃下搅拌混合物 1 小时,然后冷却到 100℃并加入 77.9g N,N-二甲基乙醇胺。均化 30 分钟后,在 80℃下在 2 小时内用 3155g 水分散该混合物。获得具有以下数据的共聚物分散体:

[0120]	OH 含量(由固体得到的理论值)	3.3%
[0121]	酸值(固体)	20mg KOH/g
[0122]	固含量	40.3%
[0123]	粘度	2200mPa. s (23℃)
[0124]	pH(10%水中)	8.3

[0125]	中和度	105%
[0126]	平均粒度	133nm
[0127]	其溶剂	7.7wt%

[0128] 实施例 5(根据本发明, 15% 甲基丙烯酸酯 13.0)

[0129] 将 158.3g 丁基乙二醇和 220.6g **Solvesso**[®] 100 置于装有搅拌器、冷却装置和加热装置的 6 升反应容器中并加热到 138℃。在此温度下于 30 分钟内滴加由 8g 丁基乙二醇和 8g 过氧化二叔丁基组成的混合物。然后在 5 小时内同时滴加由 34.3g 丁基乙二醇和 34.3g 过氧化二叔丁基组成的混合物, 以及由 680.0g 甲基丙烯酸甲酯、445.0g 甲基丙烯酸 2-羟乙酯、482.2g 丙烯酸正丁酯和 375.0g 甲基丙烯酸酯 13.0 组成的混合物。然后立即同时加入由 8.0g 丁基乙二醇和 20.0g 过氧化二叔丁基组成的混合物, 以及由 127.5g 甲基丙烯酸甲酯、180.0g 甲基丙烯酸 2-羟乙酯、100.0g 丙烯酸正丁酯和 60g 丙烯酸组成的混合物。然后在 138℃ 下搅拌混合物 1 小时, 然后冷却到 100℃ 并加入 77.9g N, N-二甲基乙醇胺。均化 30 分钟后, 在 80℃ 下在 2 小时内用 2765g 水分散该混合物。获得具有以下数据的共聚物分散体:

[0130]	OH 含量 (由固体得到的理论值)	3.3%
[0131]	酸值 (固体)	20mg KOH/g
[0132]	固含量	43.5%
[0133]	粘度	1950mpa. s (23℃)
[0134]	pH(10% 水中)	8.3
[0135]	中和度	105%
[0136]	平均粒度	116nm
[0137]	共溶剂	7.7wt%

[0138] 实施例 6(根据本发明, 15% 甲基丙烯酸 2-乙基己酯)

[0139] 将 158.3g 丁基乙二醇和 220.6g **Solvesso**[®] 100 置于装有搅拌器、冷却装置和加热装置的 6 升反应容器中并加热到 138℃。在此温度下于 30 分钟内滴加由 8g 丁基乙二醇和 8g 过氧化二叔丁基组成的混合物。然后在 5 小时内同时滴加由 34.3g 丁基乙二醇和 34.3g 过氧化二叔丁基组成的混合物, 以及由 680.0g 甲基丙烯酸甲酯、445.0g 甲基丙烯酸 2-羟乙酯、482.2g 丙烯酸正丁酯和 375.0g 丙烯酸 2-乙基己酯组成的混合物。然后立即同时加入由 8.0g 丁基乙二醇和 20.0g 过氧化二叔丁基组成的混合物, 以及由 127.5g 甲基丙烯酸甲酯、180.0g 甲基丙烯酸 2-羟乙酯、100.0g 丙烯酸正丁酯和 60g 丙烯酸组成的混合物。然后在 138℃ 下搅拌混合物 1 小时, 然后冷却到 100℃ 并加入 77.9g N, N-二甲基乙醇胺。均化 30 分钟后, 在 80℃ 下在 2 小时内用 2675g 水分散该混合物。获得具有以下数据的共聚物分散体:

[0140]	OH 含量 (由固体得到的理论值)	3.3%
[0141]	酸值 (固体)	21mg KOH/g
[0142]	固含量	45.0%
[0143]	粘度	1720mPa. s (23℃)
[0144]	pH(10% 水中)	8.5
[0145]	中和度	105%

[0146] 平均粒度 131nm

[0147] 共溶剂 7.7wt%

[0148] 实施例 7(根据本发明, 15% 甲基丙烯酸硬脂酯)

[0149] 将 158.3g 丁基乙二醇和 220.6g Solvesso[®] 100 置于装有搅拌器、冷却装置和加热装置的 6 升反应容器中并加热到 138℃。在此温度于 30 分钟内滴加由 8g 丁基乙二醇和 8g 过氧化二叔丁基组成的混合物。然后在 5 小时内同时滴加由 34.3g 丁基乙二醇和 34.3g 过氧化二叔丁基组成的混合物, 及由 680.0g 甲基丙烯酸甲酯、445.0g 甲基丙烯酸 2- 羟乙酯、482.2g 丙烯酸正丁酯和 375.0g 甲基丙烯酸硬脂酯组成的混合物。然后立即同时加入由 8.0g 丁基乙二醇和 20.0g 过氧化二叔丁基组成的混合物, 及由 127.5g 甲基丙烯酸甲酯、180.0g 甲基丙烯酸 2- 羟乙酯、100.0g 丙烯酸正丁酯和 60g 丙烯酸组成的混合物。然后在 138℃ 下搅拌混合物 1 小时, 然后冷却到 100℃ 并加入 77.9g N, N- 二甲基乙醇胺。均化 30 分钟后, 在 80℃ 在 2 小时内用 2765g 水分散混合物。获得具有以下数据的共聚物分散体:

[0150] OH 含量(由固体得到的理论值) 3.3%

[0151] 酸值(固体) 20mg KOH/g

[0152] 固含量 43.1%

[0153] 粘度 2250mPa. s (23℃)

[0154] pH(10% 水中) 8.5

[0155] 中和度 105%

[0156] 平均粒度 115nm

[0157] 共溶剂 7.6wt%

[0158] 应用实施例 8A 至 H

[0159] 根据下表配制透明涂层, 并用刻度刮刀施涂。目视确定室温蒸发 30 分钟后和 80℃ 下强制干燥 20 分钟后的起泡限。

[0160] 表 1 : 起泡限的确定

[0161]

用量[g]	A	B	C	D	E	F	G	H
实施例1	504							
实施例2		524						
实施例3			555					555
实施例4				558				
实施例5					508			
实施例6						491		
实施例7							522	
Surfynol® 104 BC	11.3	11.3	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	1.5	1.5
Baysilon® VP AI 3468	9.4	9.4	9.4	9.4	9.4	9.4	9.4	9.4
Butoxyl® 中的 80% Bayhydur® VP LS 2319	191.1	191.1	191.1	191.1	191.1	191.1	191.1	44.5
Desmodur® XP 2565								178.1
水	65	10	16	11	61	78	12	18
气泡限[μm]	60	90	130	110	100	105	120	145

[0162] 上述所有参考文献均对于所有可用用途全文参考引用。

[0163] 虽然已列出和描述了某些特定结构来实施本发明,但本领域技术人员应该明白,可对各部分进行各种修改和调整而不背离在本发明构思之下的精神和范围,同样也不限于本文列出和描述的特定形式。