



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1984971 B

(45) 授权公告日 2011.04.27

(21) 申请号 200580023935.0

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2005.07.15

C09D 5/00 (2006.01)

(30) 优先权数据

C08G 65/00 (2006.01)

102004034646.1 2004.07.16 DE

(56) 对比文件

(85) PCT申请进入国家阶段日

AU 2003205637 B2, 2003.07.30, 说明书第4页36行至第5页3行, 第7页19-25行, 第8页20-34行, 第10页第1行, 第11页24-31行, .

2007.01.16

US 5705476 A, 1998.01.06, 说明书第1栏45行至第4栏25行.

(86) PCT申请的申请数据

US 3882038 A, 1975.05.06, 说明书第1栏第1行至第8栏79行.

PCT/EP2005/007742 2005.07.15

(87) PCT申请的公布数据

WO2006/008094 DE 2006.01.26

审查员 王丽娜

(73) 专利权人 巴斯福股份公司

地址 德国路德维希港

(72) 发明人 C·伍尔夫 H-P·瑟尔曼 - 艾格伯特

S·施图兹 G·奥特

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 林柏楠 刘金辉

权利要求书 2 页 说明书 14 页

(54) 发明名称

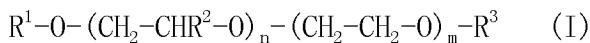
促进油漆湿润的方法

(57) 摘要

本发明涉及一种包含混合物的涂料配料, 所述混合物包含作为组分 a1 的至少一种表面活性剂和作为组分 a2 的至少一种通式 (I) 的化合物 : R¹-O-(CH₂-CHR²-O)_n-(CH₂-CH₂-O)_m-R³ (I), 其中 R¹ 为任选取代的苯基或 C₄-C₁₄ 烷基, R² 为 C₁-C₈ 烷基, R³ 为氢、C₁-C₆ 烷基、苯甲酰基、乙酰基、丙烯酰基或甲基丙烯酰基, n 具有平均值 0-10, m 具有平均值 1-10, 其中 n+m ≤ 10 且 m > n。根据本发明, 氧化烯结构单元在合适时可以不同, 并且可以无规分布或以嵌段排列。所述混合物还含有 1-95 重量% 的成膜基料和树脂, 0-80 重量% 的填料, 0-40 重量% 的颜料, 0-20 重量% 的添加剂和 0-90 重量% 的有机溶剂和 / 或水, 所述重量百分比之和为 100 重量%。本发明还涉及本发明混合物通过加入涂料中而降低涂料表面张力的用途。

1. 一种涂料配料, 其包含

(A) 0.001-15 重量% 的混合物作为组分 (A), 所述混合物包含作为组分 a1 的至少一种表面活性剂和作为组分 a2 的至少一种通式 (I) 的化合物



其中

R^1 为任选取代的苯基、 C_4-C_{14} 烷基,

R^2 为 C_1-C_8 烷基,

R^3 为 C_1-C_6 烷基、苯甲酰基、乙酰基、丙烯酰基或甲基丙烯酰基,

n 具有平均值 0-10,

m 具有平均值 1-10, 其中 $n+m \leq 10$ 且 $m > n$, 并且氧化烯结构单元在合适时可以不同, 且可以无规分布或以嵌段排列,

其中组分 a1 与组分 a2 的比例为 1 : 4-20 : 1,

(B) 1-95 重量% 的成膜基料和树脂作为组分 (B),

(C) 0-80 重量% 的填料作为组分 (C),

(D) 0-40 重量% 的颜料作为组分 (D),

(E) 0-20 重量% 的添加剂作为组分 (E), 和

(F) 0-90 重量% 的有机溶剂和 / 或水作为组分 (F),

组分 (A)-(F) 的重量百分比之和为 100 重量%,

其中混合物 (A) 在水中浓度为 0.2g/l、23°C 下在 1 秒后导致在钢上的接触角与纯水相比降低至少 15°, 并且在 CNOMO 中的混合物, 按照 prEN14371 :2004、0.1g/l、25°C 和在水中测量, 在泵送循环过程中具有的发泡能力低于 1200ml。

2. 如权利要求 1 所述的配料, 其中在混合物 (A) 中仅使用一种表面活性剂作为组分 a1。

3. 如权利要求 1 所述的配料, 其中在混合物 (A) 中使用至少一种非离子表面活性剂作为组分 a1。

4. 如权利要求 3 所述的配料, 其中在混合物 (A) 中仅使用一种非离子表面活性剂作为组分 a1。

5. 如权利要求 1-3 中任一项所述的配料, 其中当组分 a2 中的 R^1 是苯基时, $n = 0$ 且 $m = 3-9$ 。

6. 如权利要求 1-3 中任意一项所述的配料, 其中当组分 a2 中的 R^1 是 C_4-C_{14} 烷基时, $n \leq 2$ 且 $m = 3-6$ 。

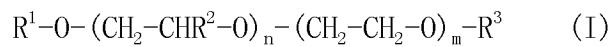
7. 如在权利要求 1-3 任一项中所述的混合物通过加入涂料中而降低涂料表面张力的用途。

8. 如权利要求 7 所述的用途, 其中所述的涂料是油漆配料。

9. 如权利要求 8 所述的用途, 其中所述的油漆配料包含水。

10. 如权利要求 9 所述的用途, 其中基于有机溶剂和水的总量计, 所述油漆配料包含不超过 10 重量% 的有机溶剂。

11. 一种混合物, 其包含作为组分 a1 的至少一种表面活性剂和作为组分 a2 的至少一种通式 (I) 的化合物



其中

R^1 为任选取代的苯基、 C_4-C_{14} 烷基，

R^2 为 C_1-C_8 烷基，

R^3 为 C_1-C_6 烷基、苯甲酰基、乙酰基、丙烯酰基或甲基丙烯酰基，

n 具有平均值 0-10，

m 具有平均值 1-10，其中 $n+m \leq 10$ 且 $m > n$ ，并且氧化烯结构单元在合适时可以不同，且可以无规分布或以嵌段排列，其中混合物在水中浓度为 0.2g/1、23℃下在 1 秒后导致在钢上的接触角与纯水相比降低至少 15°，并且在 CNOMO 中的混合物，按照 prEN 14371 :2004、0.1g/1、25℃和在水中测量，在泵送循环过程中具有的发泡能力低于 1200ml，和其中组分 a1 与组分 a2 的比例为 1 : 4-20 : 1。

促进油漆湿润的方法

[0001] 表面的迅速湿润在日常生活的许多领域以及许多工业操作中都发挥关键的作用，例如基体的清洁或涂覆。因此，在许多配料中使用不同数量的醇如乙醇或异丙醇以便例如降低表面张力或界面张力，从而改善配料的湿润能力。在这方面中，常规作法是使用具有通常较大量的醇的水性配料。但是，醇的生理效应是关注的因素，而且由于醇的蒸汽压较高使用这种配料的用户受到的照射量较高。另外，醇属于挥发性有机化合物 (VOC)，可能引起基体膨胀（例如塑料）和在蒸发形式时如果合适的话与空气形成爆炸混合物（抗爆炸措施）。结果，目前，在例如直接由用户处理的配料中应该仅存在少量醇或完全无醇。但是，对于提供非常迅速湿润的配料，例如印刷工业的润版液或涂料配料如喷涂涂料的添加剂，这些醇仍然是构成一种必要组分。

[0002] 近些年来对非常憎水的粉底醇 (compact alcohols) 的非常高效的湿润作用已经有所了解，其中所述醇可由乙炔和醛制备。所关注的醇尤其是二羟基炔。但是，这些产物不能与每种配料都相容并且经常只能借助增溶剂如异丙苯磺酸酯、乙二醇等使用。与湿润助剂相比经常必须使用较大量数的增溶剂，因而作为使用二羟基炔的结果是产生了高连续成本 (sequential costs)。而且，当与相当大量的增溶剂混合时湿润剂的作用被削弱。

[0003] 提高水性配料的湿润速率的一种普通方法是使用表面活性剂，它们在界面积聚并降低表面张力。虽然将醇如乙醇或异丙醇加入水性配料中产生了表面张力低于水的水 / 溶剂混合物并因此改善了湿润行为，但是在使用表面活性剂条件下湿润或表面覆盖是随时间变化的。表面活性剂分子必须首先扩散到表面并在那里建立一个界面膜，从而降低界面张力或与水和空气接触的表面张力。

[0004] 在非常迅速的操作例如喷涂或湿润操作的情况下，和在例如涂料的幕涂的情况下，界面或表面张力被表面活性剂体系降低达到平衡值的时间是关键的。对于湿润速率，表面活性剂体系的动力学很重要。

[0005] 目前，使用低级醇的醇乙氧基化物作为适当的湿润剂。但是，作为其制备不可避免的结果，这样的产物常常包含大量的醇，其对快速湿润再次发挥关键作用并且在湿润时间非常短的情况下是（如果合适的话）唯一的湿润组分。

[0006] 由 WO 03/60049 获知在水性配料中使用烷基甘醇烷氧基化物或烷基二甘醇烷氧基化物，这些烷氧基化物通过用 C₂₋₅ 醇盐将 C₄₋₈ 烷基甘醇或二甘醇烷氧基化到平均烷氧基化度为 1-8 获得，所述烷氧基化度以 C₄₋₈ 烷基甘醇或二甘醇为基础。

[0007] DE 102 02 007 A1 披露了通过用 C₂₋₅ 醇盐将 C₄₋₈ 烷基甘醇或二甘醇烷氧基化到平均烷氧基化度为 1-8（基于 C₄₋₈ 烷基甘醇或二甘醇）获得的烷基甘醇烷氧基化物及其与表面活性剂的混合物，和 / 或二羟基炔或其衍生物，其中所述的混合物在水中的浓度 5g/1 的溶液在 20°C 下显示的表面张力小于 46mN/m。

[0008] 随着制备以及油漆应用的操作速率提高，发挥作用的不仅是湿润剂的一般效力，而相当关键的是达到期望效果（在这种情况下，湿润或表面张力降低）的速率。湿润过程通常在毫秒级的时间内完成。

[0009] 而且，基于环境的要求，涂料例如基于水作为溶剂的漆的使用频率逐渐提高。水的

表面张力为约 72mN/m，显著高于有机溶剂。例如，烃的表面张力为约 25–35mN/m，丁基乙二醇的表面张力为 27mN/m。乙酸丁酯的表面张力为 26mN/m。经常使用的水溶性有机溶剂（如丁基乙二醇）与水的混合物同样相应地导致高于有机溶剂本身的表面张力（例如，在水中的 5% 丁基乙二醇 = 37mN/m）。

[0010] 因此，随着向水基涂料的转化，降低表面张力的需求以及在毫秒级的时间内实现这一目的困难都变得更高，而且传统表面活性剂的性能必须改善。另一方面，对于高效系统来说，期望的是性能改进不应与增大使用量相结合。

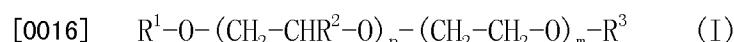
[0011] 表面张力的降低导致例如改进的颜料湿润、改进的基体湿润和改进的流动。后者产生了光滑的表面，从而避免了被称为桔皮效应、纹理化 (texturing)、陷穴、白点、刷痕、流挂、起块或针孔的缺陷。

[0012] 本发明的一个目的是提供一种涂料配料，其包含表面活性剂与称为辅助促进剂的其它化合物的混合物，以便因此改善水性配料涂料的湿润行为。通常通过表面张力降低且尤其通过仅在短时间后显著降低表面张力实现所述目的。

[0013] 另一个目的是以溶液形式用于涂料配料的表面活性剂与本发明辅助促进剂的混合物不得以超过表面活性剂单独使用浓度的浓度使用。本发明的效果应当在所述混合物在水中的溶液或水与有机溶剂的混合物这两种情况下实现。另外，表面活性剂与辅助促进剂的混合物还应该是低发泡混合物，并且所用的表面活性剂应该是高效湿润表面活性剂。

[0014] 本发明的这些目的通过包含下述组分的涂料配料实现：

[0015] (A) 0.001–15%、优选 0.01–10%、更优选 2–10 重量% 的混合物作为组分 (A)，其中包含作为组分 a1 的至少一种表面活性剂和作为组分 a2 的至少一种通式 (I) 的化合物



[0017] 其中

[0018] R¹ 为任选取代的苯基、C₄–C₁₄ 烷基，

[0019] R² 为 C₁–C₈ 烷基，

[0020] R³ 为氢、C₁–C₆ 烷基、苯甲酰基、乙酰基、丙烯酰基或甲基丙烯酰基，n 具有平均值 0–10，

[0021] m 具有平均值 1–10，其中 n+m ≤ 10 且 m > n，并且氧化烯结构单元在合适时可以不同，且可以无规分布或以链段排列，

[0022] (B) 1–95%、优选 5–80 重量% 的成膜基料和树脂作为组分 (B)，

[0023] (C) 0–80%、优选 0–60%、更优选 0–40 重量% 的填料作为组分 (C)，

[0024] (D) 0–40%、优选 0–35%、更优选 5–30 重量% 的颜料作为组分 (D)，

[0025] (E) 0–20%、优选 0–10 重量% 的其它添加剂作为组分 (E)，和

[0026] (F) 0% –90%、优选 0% –70%、更优选 15% –50 重量% 任选有机溶剂和 / 或水的混合物作为组分 (F)，

[0027] 组分 (A)–(F) 的重量百分比之和应该为 100 重量%，

[0028] 并且混合物 (A) 在水中浓度 0.2g/1、23°C 下在 1 秒后导致在钢上的接触角与纯水相比降低至少 15 °、优选至少 20 °，并且在 CNOMO 中混合物 (prEN 14371 :2004, 0.1g/1, 25°C，在水中测量) 在泵送循环过程中具有的发泡能力低于 1200ml。优选地，在 5% 浓度丁基乙二醇溶液 (水中的 5% 丁基乙二醇) 中的混合物应该达到发泡能力低于 300ml。特别

优选的是在循环结束 5 分钟后,发泡体积在实验研究上述水溶液情况下小于 300ml,而在实验研究 5% 丁基乙二醇中的溶液情况下小于 50ml。对于各种溶液,测量都在 0.1g 混合物于 1 升溶液中的浓度下进行,测量温度为 25°C。特别优选的是,在 CNOMO(prEN 14371 :2004, 0.1g/1, 25°C, 在水中测量) 中的混合物在泵送循环期间具有的发泡能力小于 300ml。

[0029] R^1 为 C_4-C_{14} 烷基,其可以是线性或支化的,或任选取代的苯基。优选地, R^1 为 C_4-C_{10} 烷基或取代的苯基,更优选线性 C_4-C_{10} 烷基或任选取代的苯基,非常优选线性 C_4-C_8 或 C_{10} 烷基或苯基。

[0030] 存在于苯基上的取代基可以是线性或支化的 C_1-C_{14} 烷基,任选被一种或多种选自下述的官能团取代:酰氨基、亚氨基、羧酸酯、卤化物和醚基。任选存在的 C_1-C_{14} 烷基、优选 C_1-C_9 烷基优选是未取代的。

[0031] 特别优选的 R^1 基是自下述醇衍生的基团:己醇,酚,丁醇(特别是正丁醇和异丁醇),戊醇,叔戊醇,庚醇,辛醇(特别是正辛醇),2-乙基己醇,异壬醇,癸醇,异癸醇,2-丙基庚醇。另外,还可以使用混合物,例如 C_4-C_8 醇馏分或 C_5-C_9 醇馏分。

[0032] 通式(I)中的基团 R^2 为 C_1-C_8 烷基。更优选 R^2 为 C_1-C_3 烷基,并且特别优选 R^2 为甲基。

[0033] 通式(I)中的 R^3 为氢、 C_1-C_6 烷基、苯甲酰基、乙酰基、丙烯酰基或甲基丙烯酰基,优选氢、甲基或丁基,更优选氢或甲基。基团 R^3 ,如果为除氢之外的基团,则用作所谓的封端基团以便稳定产物,例如在碱性溶液使用时。在一种优选实施方式中, R^3 为氢。

[0034] 氧化烯链段(CH_2-CHR_2-O)和(CH_2-CH_2-O)是通过烷氧基化相应醇 R^1-OH 制备的结构单元,其中所述的烷氧基化通过相应的醇与选自下述的化合物反应:氧化乙烯、氧化丙烯、氧化丁烯、氧化戊烯、氧化己烯、氧化庚烯、氧化辛烯、氧化癸烯和它们的混合物,优选选自氧化乙烯、氧化丙烯、氧化丁烯和它们的混合物,更优选选自氧化乙烯、氧化丙烯和它们的混合物。在使用不同氧化烯的条件下,所述反应可以在嵌段中(连续或交替地)或同时(无规或混合步骤)使用不同的氧化烯。

[0035] n 描述通式(I)化合物中的单元(CH_2-CHR^2-O)数目, m 描述其中的单元(CH_2-CH_2-O)数目。在通式(I)化合物中, n 具有平均值 0-10。 m 在通式(I)化合物具有平均值 1-10。 n 与 m 之和 ≤ 10 且 $m > n$ 。

[0036] 在一种优选实施方式中, n 具有 ≤ 2 的平均值且 m 具有平均值 3-10。

[0037] 在另外一种实施方式中,在通式(I)化合物中,如果 R^1 为苯基,则 $n = 0$ 且 $m = 3-9$ 。

[0038] 在另外一种实施方式中,在通式(I)化合物中,如果 R^1 为 C_4-C_{14} -烷基,则 $n \leq 2$ 且 $m = 3-6$ 。

[0039] n 和 m 值代表平均值,因为在醇的烷氧基中一般获得烷氧基化度的分布。因此 n 和 m 可能与整数值不同。使用不同的烷氧基化催化剂可以将烷氧基化度的分布调整到特定程度。在除氧化乙烯之外还使用一种或多种长链氧化烯的情况下,不同的氧化烯结构单元可以是无规分布的、交替的或处于两种或多种任何顺序的嵌段形式。类似物分布的平均值由数字 n 和 m 表示。

[0040] 氧化烯嵌段优选仅由氧化乙烯单元组成。

[0041] 非常特别优选的是,下述化合物用作通式(I)化合物:

[0042] 丁醇 +3EO, 丁醇 +4EO, 丁醇 +5EO, 丁醇 +6EO, 己醇 +3EO, 己醇 +4EO, 己醇 +5EO, 己醇 +6EO, 苯酚 +3EO, 苯酚 +4EO, 苯酚 +5EO, 苯酚 +6EO。

[0043] 表示 EO 数量的值是四舍五入后的值。特别优选的是基于己醇和苯酚的上述化合物。

[0044] 本发明通式 (I) 化合物通过例如用与 A 中的单元 ($\text{CH}_2-\text{CHR}^2-\text{O}$) 和 ($\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}$) 对应的氧化烯将通式 R^1-OH 的醇烷氧基化获得。在这种烷氧基化后可以进行醚化, 例如用硫酸二甲酯, 或者如果 3R^3 不是氢, 则进行酯化。

[0045] 烷氧基化可以例如使用碱性催化剂如碱金属氢氧化物或碱金属醇盐进行。使用这些催化剂导致特定的性能, 特别是烷氧基化度分布。

[0046] 此外, 烷氧基化可以利用能够形成特定性能的路易斯酸催化作用进行, 尤其在 $\text{BF}_3 \times \text{H}_3\text{PO}_4$ 、 BF_3 二醚合物、 BF_3 、 SbCl_5 、 $\text{SnCl}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$ 、水滑石存在下进行。双金属氯化物 (DMC) 也具有合适的催化性能。

[0047] 过量的醇可以蒸馏除去, 或者烷氧基化物可以通过两阶段操作获得。由例如氧化乙烯 (EO) 氧化丙烯 (PO) 制备混合烷氧基化物也是可能的, 在这种情况下, 氧化丙烯链段可以首先与醇基连接然后氧化乙烯链段连接到醇基上, 或首先连接氧化乙烯链段然后连接氧化丙烯链段。无规分布也可以。优选的反应条件如下所述。

[0048] 烷氧基化优选通过强碱催化, 所述强碱适合以碱金属氢氧化物或碱土金属氢氧化物的形式加入, 通常的添加量为基于醇 R^1-OH 量的 0.1-1 重量% (参见 G. Gee et al., J. Chem. Soc. (1961), p. 1345; B. Wojtech, Makromol. Chem. 66, (1966), p. 180)。

[0049] 酸催化加成反应也是可行的。除布朗斯台德酸之外, 路易斯酸如 AlCl_3 或 BF_3 也是合适的 (参见, P. H. Plesch, The Chemistry of Cationic Polymerization, Pergamon Press, New York (1963))。

[0050] 烷氧基化还可以通过本领域熟练技术人员公知的双金属氯化物催化剂进行。关于双金属氯化物 (DMC) 化合物, 原则上可以使用本领域熟练技术人员公知的所有合适的化合物。DMC 化合物的催化适用性在例如 WO99/16775 和 DE-A-10117273 中描述。

[0051] 加成反应优选在密闭容器内在约 90-240°C、优选 120-180°C 下进行。氧化烯或不同氧化烯的混合物在氧化烯混合物于选定温度下的蒸汽压下被送入本发明的醇或醇混合物与碱的混合物中。如果期望, 氧化烯可以用惰性气体稀释到约 30% -60%。这样提供了附加的防止氧化烯急剧加聚或分解的安全性。

[0052] 如果使用氧化烯混合物, 则形成聚醚链, 其中不同的氧化烯链段基本上无规地分布。聚醚链上的链段分布的改变可以因组分的不同反应速率而发生, 也可以连续送入组成受到控制的氧化烯混合物而有意地实现。在不同的氧化烯连续反应的情况下, 产物是具有嵌段式分布的氧化烯链段的聚醚链。

[0053] 反应产物内聚醚链的长度围绕平均值统计性波动, 其中平均值与根据添加量的化学计量值相一致。

[0054] 为了制备通式 (I) 化合物, 还可以使用烷基甘醇烷氧基化物或烷基二甘醇烷氧基化物, 这些烷氧基化物通过用 C_{2-9} 醇盐将任选取代的苯基或 C_{4-14} 烷基甘醇或二甘醇而获得, 优选烷氧基化到与上述通式 (I) 化合物相当的平均烷氧基化度。如果合适的话, 这些产物然后醚化或酯化, 其中端羟基中的氢被 R^3 取代。

[0055] 所述制备在这里由相应的无醇、优选纯烷基甘醇和烷基二甘醇起始通过烷氧基化进行,而不是如以上所述由链烷醇起始。因此,产物混合物不包含任何残留的链烷醇,而仅仅至多包含烷基甘醇。结果是针对烷基甘醇的烷氧基化度分布。该制备方法的结果是烷基甘醇的烷氧基化物不含醇。

[0056] 烷氧基化物是低聚或聚合的反应产物。归因于本领域熟练技术人员公知的聚合动力学,自动存在着同系物的统计分布,其平均值通常是指定的。同系物的频率分布包括起始材料、特别是低烷氧基化度。虽然可以通过选择催化剂在一定程度上影响所述分布,但是分布曲线原理方面没有任何不同。纯的烷基低聚甘醇仅能够通过蒸馏或色谱处理制备,因此价格昂贵。而且,已经发现同系物分布对聚结行为有影响。

[0057] 该实施方式中描述的烷氧基化物具有对聚结行为和本发明的其它性能而言重要的同系物分布,但是不包含醇。

[0058] 通过其它方法获得的产物不包含残留醇。措词“无醇”指不含可通过气相色谱(GC)测量到的数量的醇、特别是R¹-OH的烷氧基化物。烷氧基化度分布可通过色谱法确定。由于通过所述实施方式获得的产物混合物中无醇,该混合物基本无嗅。

[0059] 关于醇烷氧基化物与烷基甘醇烷氧基化物之间的比较,参考 WO03/60049。

[0060] 用于本发明涂料配料的混合物,混合物(A),除上述组分a2之外包含至少一种表面活性剂作为组分a1。

[0061] 一般而言,表面活性剂为烷氧基化醇、酰胺、酸、甜菜碱、氧化胺或胺,但是还可以是二羟基炔和衍生物及其混合物。建立最终表面张力水平的速率可取决于分子结构,例如醇的链长和支化度、烷氧基化物的长度和溶剂化,表面活性剂浓度和表面活性剂聚结。通常,较小的聚结体比大聚结体扩散更迅速。

[0062] 在一种优选实施方式中,组分a1正好包含一种表面活性剂。在另外一种实施方式中,组分a1包含至少一种非离子表面活性剂。

[0063] 表面活性剂是对表面活性物质的总称;来自其溶液的表面活性剂大量积聚在界面,在那里降低表面张力。作为表面张力降低的结果,不混溶性液体变得可混溶,液体杂质和固体污垢颗粒被乳化或分散,从而改善了液体在固体表面上的湿润。

[0064] 适于该应用目的的表面活性剂由憎水的分子结构部分和亲水端基组成。根据亲水端基的属性和电荷,区分为阴离子、非离子、阳离子和两性表面活性剂。阴离子和阳离子表面活性剂在水溶液中形成离子,而两性表面活性剂产生两性离子。在非离子表面活性剂的情况下,完全相反,水溶液中不存在任何电离作用。

[0065] 表面活性剂在水中的溶液(浓度为5g/l)一般在20℃下具有小于45mN/m的表面张力。表面活性剂的实例描述于K. Robert Lange "Surfactants-A Practical Handbook"。

[0066] 非离子表面活性剂的实例为:醇烷氧基化物、醇乙氧基化物、EO/PO嵌段共聚物(Pluronics)、脂肪酸酯、链烷醇酰胺、胺乙氧基化物、氧化胺、山梨糖醇的脂肪酸酯、烷基葡萄糖苷和烷基多糖、烷基谷氨酰胺、炔二醇和乙氧基化的炔二醇。

[0067] 阴离子表面活性剂的实例为:羧酸、羧化乙氧基化物、芳基磺酸盐、烷基苯磺酸盐、α-烯烃磺酸盐、烷基磺酸盐、烷基萘磺酸盐、磺化脂肪酸盐、磺基丁二酸盐、磷酸酯、烷基硫酸盐、烷基醚硫酸盐。

[0068] 阳离子表面活性剂的实例为：季铵化胺、卤化烷基铵、卤化四烷基铵、氧化胺、卤化N-烷基吡啶鎓。

[0069] 两性表面活性剂的实例为：氨基酸、烷基甜菜碱、酰氨基甜菜碱、椰油酰胺丙基甜菜碱、杂环甜菜碱。

[0070] 硅表面活性剂的实例是聚醚硅氧烷。另外可以使用氟表面活性剂。

[0071] 在一种优选实施方式中，表面活性剂是非离子表面活性剂。在另外一种实施方式中，仅使用一种非离子表面活性剂。可以使用的一种或多种非离子表面活性剂特别优选选自C₉-C₂₀、优选C₉-C₁₅、尤其C₉-C₁₃醇的C₂-C₅、优选C₂-C₄烷氧基化物，其平均具有3-30、优选4-15、更优选5-12的烷氧基化度。特别地，C₉-C₁₁醇用于合成表面活性剂。这些可以是线性或支化醇。在支化醇的情况下，支化度（相当于醇中的甲基数减1）优选在1.1-1.5范围内。烷氧基化可以用任何期望的C₂-C₄醇盐和其混合物进行。因此，烷氧基化可以用氧化乙烯、氧化丙烯或氧化丁烯进行。特别优选使用氧化乙烯、氧化丙烯或其混合物。特别优选氧化乙烯。烷氧基化度平均为4-15，优选5-12。这种类型的非离子表面活性剂是公知的并且在例如EP-A 0616026和EP-A 0616028中描述。

[0072] 适合这里描述的在涂料配料中应用的表面活性剂是导致水性配料在固体表面有效湿润的那些。即使本身具有良好湿润的表面活性剂，其湿润能力也通过加入组分a2而得到进一步增强。这可例如通过在不锈钢上的接触角描述。有效湿润表面活性剂的水溶液(0.2g/1, 23°C, 无其它添加剂)在不锈钢上的接触角在10秒后应该比纯水在相同表面上的接触角小至少15°。优选减少至少25°，更优选至少35°。某些(很少)表面活性剂甚至达到减少超过50°。

[0073] 合适的表面活性剂是同时被认为低泡表面活性剂的那些，以便表面活性剂本身不会导致不希望的效果，例如由于稳定泡沫而损失涂料光泽。对于本发明目的被授予低泡称号的表面活性剂是所有那些在CNOMO(依照prEN 14371:2004的循环发泡试验)水溶液中达到的发泡能力低于1200ml的表面活性剂。优选地，在5%浓度丁基乙二醇溶液(在水中的5%丁基乙二醇)的表面活性剂应该达到小于300ml的发泡能力。特别优选的是在循环结束5分钟后，发泡体积在实验研究5%丁基乙二醇中的溶液情况下小于50ml。对于各种溶液，测量都在0.1g测试物质于1升溶液中的浓度下进行，测量温度为25°C。

[0074] 在一种优选实施方式中，混合物(A)中组分a1与组分a2之比为1:4-20:1；特别优选混合物(A)中的组分a1比组分a2多，并且非常特别优选a1与a2之比为6:4-8:2。

[0075] 在本发明涂料配料中，使用成膜基料和树脂。在涂料情况下，依照DIN55945(12/1988)，基料为一种或多种非挥发性组分(不包括颜料和填料，但是包含增塑剂、干燥剂和其它非挥发性辅助剂)，它们在某些情况下甚至可以由熔体(在粉末涂料情况下)施加或通过辐射发生反应；这种基料的命名在DIN 55950(04/1978)中被标准化。基料的目的是将颜料颗粒彼此粘结并且粘合到基体上。

[0076] 合适的基料选自硝基纤维素、醇酸树脂、聚酯树脂、三聚氰胺-甲醛树脂、丙烯酸树脂，分散体如水性丙烯酸酯分散体和水性丙烯酸-苯乙烯分散体，水溶性醇酸树脂、聚氨酯树脂、氯乙烯或乙烯基醚的聚合物、环氧丙烯酸酯、聚酯丙烯酸酯、聚醚丙烯酸酯、尿烷丙烯酸酯、醛树脂、酮树脂、氨基树脂、碳酰胺树脂、酪蛋白及其混合物。

[0077] 本发明涂料配料中还任选包含填料。特别在涂料中,符合 DIN 55943 :1993-11 和 DIN EN 971-1 :1996-09 的填料是粒状或粉末状物质,它们不溶于施加介质并且用于涂料以达到或影响特定的物理性能。

[0078] 适合本发明的填料实例包括硅酸盐、硅铝酸盐(例如高岭土)、重晶石(硫酸钡)、白垩、滑石、石英粉、碳酸钙、白云石、钙皂土和有机填料。

[0079] 本发明涂料配料中可任选包含颜料。典型的颜料能描述于 H. Kittel, Lehrbuch der Lacke und Beschichtungen, 第 2 卷, Verlag W. A. Colom, ISBN 3-87903-044-8。它们包括例如二氧化钛、氧化混合相颜料、氧化锌、氧化铬、氧化铁、铅丹、氧化锑、硫化物颜料、镉颜料、群青颜料、硫化锑、铬酸盐颜料、磷酸盐颜料、亚磷酸盐颜料、硅酸盐颜料、氰化物颜料、铅和高铅酸盐颜料、锑酸铅、高铅酸钙、锰颜料、钴颜料、金属粉末、磁性颜料、珠光颜料、表面处理颜料、包核颜料、颜料等级的碳黑和有机颜料。

[0080] 本发明涂料配料中可任选包含其它添加剂。传统添加剂 - 见 Johan Bielemann "Lackadditive" [涂料添加剂] - 分为下述类别:

[0081] . 影响配料流变学的添加剂,实例为增稠剂如有机页硅酸盐、纤维素衍生物、聚氨酯增稠剂、氢化蓖麻油、聚酰胺、磺酸盐、硅石;

[0082] . 表面活性化合物如湿润剂和分散剂(例如,表面活性剂、丙烯酸聚合物、聚氨酯),消泡剂(例如硅油、烷氧基化物、憎水性硅石、脲衍生物、矿物油、植物/动物油、乳液/分散液),粘和促进剂(例如有机官能化硅烷,有机金属化合物如钛酸盐、锆酸盐和铝酸锆,氯化烯烃,缩合物如聚酯,磷酸酯,聚乙烯亚胺,硅氧烷,硅氧烷改性聚合物,滑石)和湿润剂(例如,硅氧烷添加剂,烷氧基化物);

[0083] . 表面改性添加剂(例如,硅氧烷添加剂、蜡、合成硅石、天然硅石、滑石、尿烷-甲醛树脂);

[0084] . 流动助剂或成膜助剂(例如,聚合物如聚丙烯酸酯或纤维素乙酰丁酸酯、硅氧烷、氟表面活性剂、溶剂、汽油、酯、酮、醚醇、二元醇);

[0085] . 催化活性化合物(例如,干燥剂、金属皂、酸性和碱性聚合催化剂);

[0086] . 抗结皮剂(例如,苯酚、肟、甲基乙基肟、溶剂、保持剂);

[0087] . 光稳定剂(例如,UV 吸收剂如(2-羟苯基)苯并三唑、羟苯基-s-三嗪、2-羟基苯酮、N,N-二苯基乙二酰胺;淬火剂如有机镍化合物;自由基清除剂如空间位阻胺(HALS),过氧化物分解剂如硫醚、亚磷酸盐、HALS);

[0088] . 腐蚀抑制剂;

[0089] . 杀菌剂;

[0090] . 阻燃剂;

[0091] . 光抑制剂(在可 UV 固化的涂料中)。

[0092] 根据有机基料的属性,涂料配料中可任选包含溶剂和/或水。优选地,本发明涂料配料包含有机溶剂和水。可以使用的有机溶剂/水溶剂混合物特别优选包含至少 50%、更优选 90% 的水,所述百分比在各种情况下基于水和有机溶剂的总量。

[0093] 典型的有机溶剂选自乙酸丁酯、丁基乙二醇、丙二醇甲醚、正丁醇、异丙醇、二甲苯、汽油和其混合物。

[0094] 粉末涂料基本上不含溶剂。

[0095] 油漆是一种涂料。根据 DIN EN 971-1 :1996-09, 油漆是液体或糊或粉末形式的着色涂料, 其施加到基体上后产生具有保护、装饰或特定技术性能的遮盖涂层。技术术语“油漆”和“清漆”还用于指着色和未着色的涂料。未着色的油漆或清漆一般称为透明涂层。

[0096] 根据 DIN EN 971-1 :1996-09, 涂料是一种液体或糊或粉末形式的、施加到基体上产生具有保护、装饰或特定技术性能涂层的产物。从所述 DIN 标准意义上讲, 德语技术术语“Beschichtungsstoff”是油漆、清漆和类似产物的总称。根据 DIN EN 971-1 :1996-09, 涂料还是用于生产合成树脂产品、抹涂组合物、表面涂料、底板涂层组合物和类似物质的涂料。

[0097] “基体”是在油漆膜或涂层膜下面的表面的总称。适合建筑涂料和着色剂的基体是建筑内部和外部的任何材料。实例为正面、墙壁、窗户、家具、打底 (renders)、混凝土、石膏、地面、木地板、合成树脂整平板、储水区域、金属结构物和由塑料制备的零件。

[0098] 表面张力的说明性定义: 表面张力是在表面或两种不混溶物质之间的界面出现的张力。表面活性剂能够在界面积累并因此降低表面张力。

[0099] 液体和固体之间的表面张力形成所谓的接触角。在本文中湿润剂是在溶液中降低水或其它液体的表面张力以便更有效地到达固体表面的物质。如果液体不能渗入表面, 那么湿润剂导致液体更好地在表面分布, 从而降低接触角。

[0100] 对于在涂料配料中应用, 一个重要因素是湿润剂的发泡行为。为了表征发泡行为, 选择循环发泡试验 (CNOMO)。在依照标准 prEN14371 的循环发泡试验中, 以 2001/h 的速率连续循环泵送 500ml 表面活性剂溶液。由于溶液从喷嘴落到液体表面形成泡沫。循环泵送过程进行 10 分钟, 每 30 秒用量筒测量一次泡沫体积。在 10 分钟后, 终止循环泵送 (循环) 并且在另外 5 分钟内每 30 秒测量一次泡沫体积。发泡的表面活性剂达到的泡沫体积最高 ≥ 1.51 (溢泡现象), 而低泡表面活性剂可以达到的泡沫体积小于 300ml。

[0101] 本发明还涉及本发明混合物 (A) 通过加入涂料中降低涂料表面张力的用途。

[0102] 在一种具体实施方式中, 所述涂料是油漆配料。在本文中, 可用于本领域熟练技术人员公知的所有涂料中, 举例来说, 可以提及的为: 醇酸树脂漆、乳液漆、环氧树脂漆、聚氨酯漆、丙烯酸树脂漆、硝酸纤维素漆、醇溶性清漆、水基漆、粉末涂料、高固含量涂料、触变漆、液体漆、喷涂漆、浸涂涂料、流涂涂料、幕涂涂料、烤漆、双组份活性漆、光泽漆、半光泽漆、无光泽漆、底漆、面漆、单组份漆 (singlecoat paint)、木器漆、罐用漆、纸张上光漆 (paper varnish)、皮革上光漆 (leather varnish)、窗户漆、船舶用漆、家具漆、汽车漆、卷材涂层漆。

[0103] 在一种特别优选的实施方式中, 所述漆配料包含水, 非常特别优选的是, 基于有机溶剂和水的总量, 所述漆配料包含不超过 10 重量% 的有机溶剂。

[0104] 本发明还涉及一种混合物, 其中包含作为组分 a1 的至少一种表面活性剂和作为组分 a2 的至少一种通式 (I) 的化合物

[0105] $R^1-O-(CH_2-CHR^2-O)_n-(CH_2-CH_2-O)_m-R^3 \quad (I)$

[0106] 其中

[0107] R^1 为任选取代的苯基、 C_4-C_{14} 烷基,

[0108] R^2 为 C_1-C_8 烷基,

[0109] R^3 为氢、 C_1-C_6 烷基、苯甲酰基、乙酰基、丙烯酰基或甲基丙烯酰基,

[0110] n 具有平均值 0-10,

[0111] m 具有平均值 1-10, 其中 $n+m \leqslant 10$ 且 $m > n$,

[0112] 和氧化烯结构单元在合适时是不同的, 并且可无规分布或以嵌段排列, 而且与纯水相比, 所述混合物在水中浓度 0.2g/l, 23°C 下在 1 秒后在钢上引起的接触角降低至少 15°, 并且在 CNOMO 中的混合物 (prEN 14371 :2004, 0.1g/l, 25°C, 在水中测量) 在泵循环过程中具有的发泡能力低于 1200ml

[0113] 对于 R^1 、 R^2 、 R^3 、 n 和 m , 适用前面已经给出的解释。

[0114] 实施例:

[0115] 实施例 1:

[0116] 由苯基二甘醇制备苯酚 +5EO

[0117] 在 1 个 2 升的高压釜中装入 696g 苯基二甘醇和 3gKOH 薄片。用氮气惰性化, 接着在 20 毫巴和 100°C 下脱水 1.5 小时。通过增加氮气消除压力降低并且将反应混合物加热到 150°C。在该温度下, 在搅拌下计量加入 504g 氧化乙烯, 并且在反应结束后在 150°C 下持续搅拌 1 小时, 然后将该混合物冷却到 80°C 并且为高压釜卸载。最后通过加入乙酸将反应混合物调整到 pH7.0 (以 5% 浓度的水溶液测量)。

[0118]

表 1 水中溶液和固体表面之间的接触角

测量温度	产品	玻璃			钢			PE		
		0.03s	0.08s	1s	0.03s	0.08s	1s	0.03s	0.08s	1s
23 °C	水				66	66	66			
40 °C	水	45	43	40	66	66	66	95	94	93
23 °C	Plurafac LF 400				50	48	35			
40 °C	Plurafac LF 400				40	40	28			
23 °C	Plurafac LF 431				52	51	42			
40 °C	Plurafac LF 305	41	40	31	46	46	39	58	56	48
23 °C	Lutensol XP 40	44	42	36	53	52	50	72	70	67
23 °C	Emulan HE 50				62	62	62			
40 °C	Emulan HE 50	44	42	40	62	62	62	80	80	80
40 °C	Phenol 5 EO	47	44	43	63	62	62	85	83	82
23 °C	Surfynol S 104				60	59	59			
40 °C	Surfynol S 104	45	40	38	58	57	57	71	71	71
23 °C	Dynol 604				43	42	38			
40 °C	Dynol 604	45	38	32	42	42	35	53	51	46
23 °C	LF 431 /XP 40 (1/1)				50	49	46			
23 °C	LF 431 /HE 50 (7/3)				47	45	37			
23 °C	LF 400 /HE 50 (7/3)				44	43	38			
40 °C	LF 305 /HE 50 (1/1)	37	36	30	43	43	39	53	52	48
40 °C	LF 400 /HE 50 (1/1)				37	36	30			
40 °C	LF 305 /Pheno15 EO				44	44	39	57	55	48
23 °C	LF 400 /Pheno15 EO				45	43	37			

[0119] 接触角以时间为响应进行测量。表 1 规定了测量时间 0.03 秒、0.08 秒和 1 秒后在玻璃、不锈钢和聚乙烯三种材料上的接触角。表面活性剂以 0.2g 产物在水中的溶液形式

进行测量。Plurafac、Lutensol 和 Emulan 产品 BASFAktiengesellschaft 的商品名。所描述的产品可商业获得。Surfynol ® S 104 和 Dyno™604 可从 AirProducts 获得。LF 431 用作 Plurafac LF 431 的缩写,同样 LF 400 和 LF 305 用作 Plurafac LF 400 和 Plurafac LF 305 的缩写。HE50 用作 Emulan HE 50 的缩写,并且 XP 40 是 Lutensol XP 40 的缩写。

[0120] 上述产品具有下述组分:

[0121] . Plurafac LF 等级是由烷氧基化脂肪醇组成的低泡非离子表面活性剂。除氧化乙
烯之外,它们在聚醚链中还包含更高级的氧化烯。

[0122] . Emulan HE 50 是已经与 5 个氧化乙烯单元反应的 C₄-C₈ 醇。

[0123] . Lutensol XP 40 是基于 C₁₀ Guerbet 醇的非离子表面活性剂。所述醇已经与 4 个
氧化乙烯单元反应。

[0124] 由所述表可以获得下述结果:

[0125] . 性能辅助促进剂 Emulan HE 50、Lutensol XP 40 和两种苯酚乙氧基化物作为组
分 a2 导致它们本身在不同表面上的接触角仅比纯水略微减小。

[0126] . 辅助促进剂混合物,即组分 a2 与表面活性剂 Plurafac LF 400、LF431 和 LF 305
的混合物尤其以少于 1 秒的短接触时间导致接触角与仅用表面活性剂时相比显著减小。

[0127] . 通过结合使用性能辅助促进剂以及传统非离子表面活性剂,化合物如 Surfynol
和 Dynol 的性能甚至可被超越。

[0128] 所述接触角使用来自 dataphysics 公司的视频辅助高速接触角测量仪器“OCAH
200”测量。高速相机每秒拍摄 360 张图片,并且采用座滴法进行测量。所考虑的表面由聚
乙烯、不锈钢和玻璃构成。在每次测量之前清除表面的杂质。如果必要的话可以用丙酮进
行清洁,随后干燥表面。对于每个测量系列,都测定纯水的接触角用于比较。通过加入测试
物质达到的与纯水相比的接触角减小是显著的。

[0129] 表 2 :在 5% 浓度丁基乙二醇 / 水混合物中的溶液与固体表面之间的接触角

[0130]

产品	钢		
	0.03	0.08	1
5%丁基乙二醇	31	31	31
Plurafac LF 400	29	28	19
Plurafac LF 431	31	30	20
Surfynol S 104	31	30	30
Dynol 604	28	28	26
LF 431 1 HE 50 (7/3)	25	24	20
LF 400 1 HE 50 (7/3)	22	22	17

[0131] 表 2 中的所有测量都在 23°C 下进行。所述产品以在丁基乙二醇的 5% 水溶液中的 0.2g/l 浓度进行测量。

[0132] 除了上面已经描述的效果之外,可以看出的是所添加的辅助促进剂 - 组分 a2 的效果不是一种通过加入简单溶剂如丁基乙二醇能够达到的效果。尽管在上述实验中丁基乙二醇的浓度与 Emulan HE 50 相比较高,但是组分 a2 的效果显然是明确的。

[0133] 表 3 : 在水中的表面张力 (SFT)

[0134]

产品	溶液中的溶剂	温度	SFT [mN/m]			
			1秒	0.1秒	0.01秒	0.001秒
水	水	23°C	71.9	71.8	71.7	71.7
Plurafac LF 400	水	23°C	33.5	43.5	56.5	65.8
Emulan HE 50	水	23°C	65.5	67.5	69.8	71.4
LF400/HE50(1/1)	水	23°C	38.5	49.8	59.1	59.3
5% 丁基乙二醇	5% 丁基乙二醇	23°C	37.4	37.4	37.4	37.4
Plurafac LF 400	5% 丁基乙二醇	23°C	30.9	32.2	34.2	36.2
LF400/HE50(7/3)	5% 丁基乙二醇	23°C	31.8	32.3	33.4	35.1
Plurafac LF 431	5% 丁基乙二醇	23°C	31.4	33.2	35.7	38.2
LF431/HE50(7/3)	5% 丁基乙二醇	23°C	31.9	34.3	35.3	35.9

[0135] 所述测量在 1.0g 表面活性剂或表面活性剂混合物在 1 升所述溶剂中的浓度下进行。以时间为响应, 溶液的表面张力使用泡压张力计测量。这里可再次看到, 辅助促进剂 - 组分 a2 (在该情况下为 Emulan HE50) 在用作另一种表面活性剂的添加剂时能够特别是在短时间情况下降低表面张力。在短时间情况下的表面张力总是低于所用表面活性剂的表面张力并且同时显著低于辅助促进剂 (在该情况下为 Emulan HE50) 溶液的表面张力。

[0136] 这里可再一次依次看出, 即使在溶剂 (例如丁基乙二醇) 存在下效果也是显而易见的。

[0137] 表面张力用来自 Lauda 的泡压张力计 (型号 MPT2) 测量。

[0138] 表 4 :在循环发泡试验中的发泡行为 (依照 prEN14371 :2004 模式)

[0139]

以水为溶剂测量	在25℃、0.1g/l条件下的结果		
	依照 prEN14371:2004 的 发泡能力	循环结束1分钟 后的泡沫	试验结束时的 泡沫(15分钟)
Plurafac LF 431	200ml	30ml	0
Plurafac LF431/Emulan HE50(7/3)	260ml	40ml	0
Pluronic PE 6100	180ml	0	0
Lutensol AO 7	>1500ml	1500ml	1500ml
Lutensol TO 8	>1500ml	1500ml	1250ml
Lutensol TO 12	>1500ml	1500ml	1500ml
Dynol 604	260ml	40ml	40ml
Surfynol S 104	160ml	0	0

[0140] 表 5 :

[0141]

在5%丁基乙二醇和95%水的混合物中 测量	在25℃、0.1g/l条件下的结果		
	依照 prEN14371:200 4的发泡能力	循环结束后1分 钟的泡沫	试验结束时的 泡沫(15分钟)
Plurafac LF 400	110ml	0	0
Plurafac LF400/Emulan HE50(7/3)	115ml	0	0
Plurafac LF 431	40ml	0	0
Plurafac LF431/Emulan HE50(7/3)	80ml	0	0
Pluronic PE 6100	180ml	0	0
Dynol 604	90ml	0	0
Surfynol S 104	150ml	0	0

[0142] 表 4 和 5 中的数据都在 25℃ 和测试物质在各自溶剂(水或 5% 丁基乙二醇)中的浓度为 0.1g/l 的条件下测量获得。

[0143] 由表中的数据显然可以看出, 具有辅助促进剂(在该情况下为 EmulanHE50)的配料在发泡行为方面与市场上已知的普通消泡剂如 Pluronic PE6100 或 Surfynol S 104 同样好或甚至更好。这特别适用于在其它溶剂(例如丁基乙二醇)存在下进行的测量。

[0144] 因此, 就其发泡行为而言, 具有本发明组分 a2- 辅助促进剂的配料可用于涂料应用, 即涂料配料。