[19]中华人民共和国专利局

[11] 公开号 CN 1094661A

[12] 发明专利申请公开说明书

[21]申请号 94102749.X

[51]Int.Cl[5]

[43]公开日 1994 年 11 月 9 日

B05D 1/02

[22]申请日 94.2.3

[30]优先权

[32]93.2.3 [33]US[31]012,674

[32]93.11.15[33]US[31]153,239

[71]申请人 罗姆和哈斯公司

地址 美国宾夕法尼亚

[72]发明人 M·S·格布哈特

E·S·西蒙

[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

代理人 董嘉扬

说明书页数: 附图页数:

[54]发明名称 减少喷涂水基组合物中的微泡

[57]摘要

本发明提供一种减少喷涂的水基聚合物组合物中微泡量的方法，其中在喷雾水基聚合物组合物时，使用一种溶度指数大于约 1 的气体，例如二氧化碳。本发明还提供这样涂敷的物件。同时，本发明提供一种增加喷雾干燥的水基聚合物组合物密度的方法，其中在喷雾干燥水基聚合物时，使用一种溶度指数大于约 1 的气体，例如二氧化碳。

权 利 要 求 书

1、一种减少喷涂的水基聚合物组合物中微泡量的方法， 包括使用溶度指数大于1的气体喷雾所说的组合物。

2、权利要求1的方法，其中所说的溶度指数大于35。

3、权利要求1的方法，其中所说的气体选自一氧化二氮和二氧化碳。

4、权利要求1的方法，其中所说的气体是二氧化碳。

5、权利要求1的方法，其中所说的喷雾选自借助气体的喷雾、无空气喷雾、借助气体的无空气喷雾和借助气体的高速低压喷雾。

6、一种带有喷涂按权利要求1的方法制备的、微泡量减少的水基聚合物组合物的底材。

7、权利要求6的底材，其中所说的底材是木板。

8、权利要求6的底材，其中所说的底材是汽车底材。

9、一种增加喷雾干燥的水基聚合物组合物密度的方法， 包括使用具有溶度指数大于1的气体喷雾干燥所说的组合物。

10、权利要求9的方法，其中所说的溶度指数大于35。

11、权利要求9的方法， 其中所说的气体选自一氧化二氮和二氧化碳。

12、权利要求9的方法，其中所说的气体是二氧化碳。

说　　明　　书

减少喷涂水基组合物中的微泡

本发明涉及一种在喷涂水基聚合物组合物时减少微泡量的方法。本发明还提供一种增加喷雾干燥水基聚合物组合物密度的方法。

水基聚合物组合物诸如透明涂料或着色涂料常常是通过喷涂技术而被敷施到底材。某些常用的喷涂法，例如，空气喷涂、无空气喷涂、借助空气的无空气喷涂、盘和钟式喷涂(disc and bell sprag)以及大容积低压喷涂(highvolume low pressure sprag)。在空气喷涂中，压缩空气是雾化水基聚合物组合物和将微滴输送到底材的决定因素。在无空气、盘式、以及钟式等喷涂技术中，水基聚合物组合物是通过机械装置雾化的，并且一旦形成即悬浮于空气之中。借助空气的无空气喷涂是上述二种喷涂方法的混合，其中空气被用来输送由机械方式形成的微滴；而大容积低压喷涂是另一种公认的变型空气喷涂。在每种情况，空气被用于这些喷涂方法的雾化和/或输送方面。

当通过在喷涂过程中使用空气的各种喷涂技术将水基组合物涂到底材时，含水溶性的或水不溶性的聚合物的水基组合物常常包含微泡。残留在喷涂含水组合物形成的干膜中的微泡可能有损于薄膜的外观，特别有损于透明的或未着色薄膜的外观。

还有，在另外的实施方案中，含水溶性的或水不溶性的聚合物的水基组合物被喷雾干燥而形成干粉。在某些这样干粉的应用中，其优点在于这种干粉具有尽可能高的密度。

美国专利NO.4842900公开一种将液体涂料组合物涂覆到移动的网状物的方法和设备，其中被夹带在网上的空气被液体涂料组合物中的溶解性高于空气的气体(例如二氧化碳)所取代。

美国专利NO.3661605公开一种由卵磷酯在水中的均化分散体组成的含水气溶胶组合物，组合物并含有推进剂，例如，二氧化碳或一氧化二氮。当组合物被喷雾时，推进剂被用来加压足够量的组合物，以在表面上形成卵磷酯防粘涂层。该专利还公开了通过其他方式如挤压柔软的瓶子喷洒含水的卵磷酯分散体。

美国专利NO.4869878公开一种用于某些无氧工作环境的装置，例如用于生产推进剂和缓冲气体诸如燃烧废气的装置，用喷枪将溶化的金属或陶瓷施加到工件。

美国专利NO.4923720公开一种液体涂料敷施方法和装置，其中超临界流体，例如超临界二氧化碳流体被用来降低粘性涂料组合物的涂敷稠度，使粘性涂料组合物能像液体喷涂那样敷施。

日本公开特许NO.60/85929公开一种含水溶性树脂， 包括乙酸乙烯树脂，以及氧封端剂例如硅油的喷雾组合物。喷雾中所用的推进剂气体是碳氟化合物或二氧化碳。

英国专利申请NO.2020308披露一种气溶胶喷雾罐、特别是漆喷雾罐用的推进剂，这类推进剂基于二氧化碳/丙烷/丁烷混合物。

迄今尚未有文献披露减少在喷涂的水基组合物中的微泡量或增加喷雾干燥的水基组合物的密度的方法。

本发明提供一种减少喷涂的水基聚合物组合物中的微泡量的方法，在该方法中在喷雾水基组合物中使用一种溶度指数大于约

1的气体。 本发明还提供一种增加喷雾干燥的水基聚合物组合物的密度的方法，在该方法中在喷雾水基组合物中使用一种溶度指数大于约为1的气体。

本发明的目的在于提供一种通过使用溶度指数大于约1的气体喷雾水基组合物，减少喷涂的水基聚合物组合物中微泡量的方法。

此处将“水基聚合物组合物”定义为一种含溶于或不溶于主要由水组成的介质中的可溶性聚合物或不溶性聚合物或它们的混合物的组合物。这种水基组合物可含有聚合物在水或含水介质中的溶液，所说的含水介质可以是，例如，水和至少一种水可混溶的溶剂如异丙醇、乙二醇丁醚、以及丙二醇丙醚的混合物；所说的水基聚合物组合物可含溶于碱性介质的碱溶性聚合物；或者所说的水基聚合物组合物可以包含在含水介质中不溶的聚合物如乳液聚合的聚合物的分散体。

水基聚合物组合物中的聚合物可由至少一种烯键不饱和单体，例如，(甲基)丙烯酸酯、乙烯基酯、苯乙烯以及丁二烯的加聚作用来制备。极性单体诸如(甲基)丙烯酸、衣康酸、丙烯腈、(甲基)丙烯酸二甲基氨乙基酯、以及(甲基)丙烯酸羟乙基酯也可被结合在聚合物中。少量的多烯键不饱和单体可被结合在聚合物中。链转移剂(例如硫醇)可用来调节聚合物的分子量。当聚合物为乳液聚合形式的聚合物时，粒子的直径可以从约40—约4000毫微米。

水基聚合物组合物的固体含量可从约20%至约70%重量。水基聚合物组合物的粘度可从约50厘泊至约10000厘泊， 用布洛克菲

尔微粘度计(LVT型，使用#3转子，速度12rpm)测定；此粘度为适应不同的喷雾方法可以在大范围内变化。

除了聚合物外，水基聚合物组合物还可含常规的组分，举例说，诸如乳化剂、颜料、填料、分散剂、凝结剂、抗渗移助剂、固化剂、增稠剂、调湿剂、润湿剂、杀虫剂、增塑剂、消泡剂、着色剂、蜡以及抗氧剂。

喷涂的水基聚合物组合物是一种使用喷雾方法敷施到底材的组合物，例如，诸如金属、木材以及塑料底材。最好的是，将组合物敷施到木质底材，举例说，诸如木材、封闭的木材、用UV固化的填料处理的碎料板、涂漆的木材以及预涂覆的木材；或者敷施到汽车的各种底材，举例说，诸如塑料、增强塑料(如RIM 底材)、金属、处理过的金属、用电镀底漆覆盖的金属、以及预涂漆的金属；上述的敷施是通过喷雾法，举例说，诸如空气喷涂、无空气喷涂、钟式或盘式喷涂、高速低压喷涂、以及空气静电喷涂而实现的。在各种喷雾法中水基聚合物组合物被雾化或形成小的微粒，微粒被输送到底材并在底材上形成基本上连续的结构，举例说，诸如薄膜。在各种喷涂法中所形成的水基聚合物组合物的雾化微滴与气体(通常为空气)相接触或混合。举例说，诸如常规的空气喷涂中；需要处于压力下的气体来雾化涂料，举例说，诸如在借助空气的无空气喷涂中气体流向底材并至少输送一些雾化组合物，或气体可能是雾化组合物穿过的介质，而组合物是通过在气体存在下的机械作用被雾化的，举例说，诸如在带或不带静电辅助装置的无空气喷涂、盘式、以及钟式喷涂中被雾化，并移动到底材。当空气作为该过程中的气体时，被涂施到底材后吸留

的气体，即“微泡”一般存在于水基聚合物组合物中。不希望出现微泡，微泡可能在透明的或基本上未着色的涂层或薄膜中引起雾度或不透明性；并且微泡可降低透明的或着色的涂层或薄膜的亮度、(颜色)浓度、光译、或图象清晰度。在本发明的方法中，由于使用溶度指数大于约1的气体代替空气， 在涂敷的水基聚合物组合物中形成的微泡数量减少。此处所用的术语“使用具有溶度指数大于约1的气体” 意指在喷雾过程中使用至少一种此处定义的溶度指数约大于1的气体取代常用的空气。 根据所选择的喷涂方法的需要，溶度指数大于约1的气体可在压力下使用； 或者在形成雾化微滴并与气体相混合的区域。 溶度指数大于约1的气体或在大气压下使用，优选使用溶度指数大于约35的气体。最优选的是使用二氧化碳气体。

此处将“微泡”定义为基本上是球形的充填气体的吸留气体，其直径通常为10－20微米。在它们基本上被固定在涂敷的组合物中之前，微泡吸留气体缺乏从水基聚合物组合物中逸出的足够浮力。此处所用的术语“微泡量”是使用70倍的光学显微镜计量所涂水基组合物的一特定区域中的气泡数而确定的。

本发明的方法包括使用溶度指数大于约1的气体喷雾水基聚合物组合物。此处所用的气体“溶度指数”定义如下：

$$\text{气体的溶度指数}=\frac{\text{气体在水中的溶解度}}{\text{氮在水中的溶解度}}$$

式中的溶解度是在1大气气体压力下在25℃时测定的。

某些溶度指数如下：

气体	在水中的溶解度	溶度指数
氮	0.65毫摩尔/升(1)	——
二氧化碳	34毫摩尔/升(1)	52.3
一氧化二氮	24毫摩尔/升(2)	36.9

1、Clever, H.L.; Battino, R.; in "Solutions and Salubilities" edited by Dack M.R.J, Wileg—Interscience, NewYork, 1975

2、Battino, R.; Wilcock, R.J. Chem Rev., 77, 219, (1979)

在另一实施例中还提供一种增加喷雾干燥的水基聚合物组合物密度的方法，其中在喷雾干燥水基组合物时使用具有溶度指数大于约1的气体。二氧化碳是优选的气体。 在某些应用中需要增高密度的喷雾干燥制备的粉末。举例说，在陶瓷工业中干压作业要求与分散剂和粘合剂相混合的干陶瓷粒。较致密的粉末粒子具有改进的流动性并且比不太致密的粉粒能更好地充填干压模具。当包含颜料、分散剂、以及聚合物粘合剂的含水滑泥使用二氧化碳而不是氮作雾化和载体气被喷雾干燥时，形成较致密的粉粒。

以下的实施例用来说明在喷涂的水基聚合物中减少微泡量的方法和说明增加喷雾干燥的水基聚合物组合物密度的方法。这些实施例不能被认为是对本发明的限制，因为本发明的其他方面应用对本领域的熟炼的技术人员来说是显而易见的。

实施例1. 当使用借助气体的吸入式喷枪时减少微泡。

用14%NH_4OH将1000g的固体重量含量为36% 的苯乙烯/丙烯酸乳液聚合物(Rhoplex™CL—105)调整到PH=8.5在使用台式搅拌器(bench top stirrer)进行搅拌的同时，添加由46.8g乙二醇单丁

醚、54g异丙醇、7.2g乙=醇2－乙基已醚和276. 6g水组成的溶液制得漆封剂组合物。 用这种漆封剂组合物喷涂已被220粒度砂纸砂光的槭木板而形成厚度为4密耳的湿膜； 将涂层空气干燥45分钟,并用220粒度砂纸再砂光而提供密封的槭木板。用14%NH_4OH将300g的固体重量含量为38.5%的苯乙烯/丙烯酸胶乳(Rhoplex™CL－104)调整到PH=7.5，在使用台式搅拌器进行搅拌的同时，添加由17.3g乙二醇单丁醚、11.5g二甘醇单丁醚和32. 1g水组成的溶液。此面漆组合物使用常规的吸入式喷枪(DeVilbissMBC)进行喷涂，该喷枪装有EX喷咀和#30空气副喷咀，气体压力为50psi。对每块上述密封的槭木板施加三道面漆，在涂每道漆之间干燥30分钟。其中的一块板使用压缩空气喷涂，而另一块木板使用压缩的CO_2气喷涂的。所有的槭木板均在同样的温度和湿度条件(85°F/40%相对湿度)下喷涂并且在同样条件下干燥。这是通过使用CO_2钢瓶与喷枪直接相连而以与压缩气空相同方式而实现的。

对干燥后的板子进行图像清晰度(DOI)、 光泽(20° /60° 85°)、肉眼可见的微泡、以及微泡量评估。光泽读数用Byk Labotron光泽计测得。图像清晰度读数使用加德纳DOI计(型号#GB11－8GM)测得，该DOI计使用Landolt环膜确定DOI。DOI读数是通过将已涂的木板放置在DOI计下并用肉服确定清晰可见的最小环而得出的。DOI评定为从100(最好)至0(最差)。板子低于光源约9mm。微泡量是通过使用70倍的光学显微镜计数1平方毫米的薄膜区域中气泡数目而确定，并按每平方毫米的气泡数作记录。

各种评估结果见下表。

表1.1借助气体喷涂的透明涂层评估

气体	DOI	光译度 85° /60° /20°	微泡量
空气	0	24/22/4	＞200
CO_2	40	81/83/50	5

在本发明的方法中使用溶度指数大于约1的二氧化碳导致干涂层中微泡量的大大减少并使涂层其他的外观特性有所改进。

实施例2. 当使用借助气体的吸入式喷枪时减少微泡

按实施例1准备密封的槭木底材和面漆组合物。 使用装有EX喷咀和#30空气副喷咀的常规的吸入式喷枪(Devilbiss MBC)喷涂面漆组合物，气体压力为50psi。 对每块密封的槭木板喷三道面漆，在每道喷涂之间有30分钟的干燥时间。各块木板是在相同的温度和湿度(85° F/40%RH)条件下喷涂的， 并且在这样的条件下干燥。其中的一块木板使用压缩空气喷涂，而另一块木板使用压缩N_2O喷涂。这是通过使N_2O钢瓶与喷枪直接相连而以与压缩空气相同方式实现的。

使用实施例1中的方法对干燥后的木板进行图像清晰度(DOI)、光泽度(20° /60° /85°)、以及微泡量的评估。结果列于下表2.1中。

表2.1借助气体喷涂的透明涂层

气体	DOI	光译度 85° /60° /20°	微泡量
空气	0	40/30/6	>200
N_2O	50	93/86/61	30

在本发明的方法中使用溶度指数大于约1的一氧化二氮导致大大地减少在干涂层中的微泡并使涂层的其他外观特性有所改进。

实施例3.当使用“无空气喷涂”喷枪时微泡量的减少

准备水基聚合物组合物。将以下各成分使用科勒斯高速分散机进行分散。

165g　　二氧化钛(Tioxide TR-92)

31.2g　　二甘醇单甲醚

6.95g　　阴离子颜料分散剂(Tamol 681;35%固体)

0.8g　　NH_4OH(28%)

1.5g　　阴离子表面活性剂(Triton CF-10)

0.5g　　消泡剂(DrewL-493)

15.7g　　水

在搅拌下按顺序加入以下各成分。

519.9g　　苯乙烯/丙烯酸乳液聚合物(Experimental Emulsion E-3054PMN,50.6%固体)

181.2g　　水

4g　　亚硝酸钠(含水15%)

32.9g　　Texanol　聚结剂

7.6g　　聚氨酯流变调节剂(QR-708,含水10%)

5.2g　　亚油酸(技术级)

5.2g　　钴催干剂(Aguacat;5%CO)

2.6g　　锰催干剂(Magnacat;5%Mn)

然后用14%NH_4OH将PH调整到9.5并通过“无空气喷涂” 将此组合物喷施到Alodine铝板上。

使用30:1的Graco President泵和Birks Ainless1喷枪， 流体压力为2300psi和喷咀孔为0. 019英寸，形成10英寸扇形成。“无空气喷涂” 依靠通常为1500—3000psi的高压从小孔中喷出涂料而将组合物雾化； 在本实施例中空气或CO_2气体通过无空气喷枪嘴以便破坏一开始就出现在被涂组合物中的泡沫气泡状的气体组合物；认为此泡沫是周围介质气体被吸留于所涂组合物中的结果。气体压力约为50psi。 所涂的一道涂层的湿膜厚度约为12密耳，并在75° F和25%RH下干燥涂好的铝板。评估干燥后铝板的图像清晰度(DOI)、光泽度(20° /60° /85°)、以及微泡量。 所用的测试方法是与实施例1中一样的。结果列于表3.1中。

表3.1评估使用无空气喷雾喷涂时周围介质气体组合物的作用

气体	DOI	光译度 85° /60° /20°	微泡量
空气	0	77/75/36	80
CO_2	40	90/86/55	20

在本发明的方法中使用溶度指数大于约1的二氧化碳导致大大地减少在干涂层中的微泡并使涂层的其他外观特性有所改进。

实施例4. 当使用大容积低压(HVLP)喷枪时微泡的减少

按实施例1准备密封的槭木板以用作底材。用14%NH_4OH将300g的固体重量含量为38.5%的苯乙烯/丙烯酸胶乳(Rhoplex™CL-104)调整到PH=7.5,并在使用台式搅拌器搅拌下添加由23.1g乙二醇单丁醚、5.8g二甘醇单丁醚、以及32.1g水组成的溶液。 使用带有#97喷咀、#95P空气副喷咀的HVLP喷枪(Binks Mach1)喷涂此水基聚合物组合物，气体压力为90psi。 对每块密封的槭木板涂三道涂层，每道涂层之间有30分钟的干燥时间。在相同的温度和湿度条件下(75° C/25%RH)喷涂木板，并将其在同样的条件下干燥。其中一块木板使用压缩空气喷涂， 而另一块木板使用压缩的CO_2喷涂。 这是通过使CO_2钢瓶直接与喷枪相连以与压缩空气相同的方式来实施的。

对干燥后的木板进行图像清晰度(DOI)、光泽度(20° /60°

/85°）、以及微泡量评估。测试方法是实施例1中的方法。

结果列于下表4.1中。

表4.1借助气体的HVLP喷涂的透明涂层

气体	DOI	光译度 85°/60°/20°	微泡量
空气	0	39/31/6	160
CO_2	50	84/80/54	12

在本发明的方法中使用溶度指数大于约1的二氧化碳导致大大地减少在干涂层中的微泡量，并使涂层的其他外观特性有所改进。

实施例5.当使用借助空气的无空气喷枪时微泡量的减少

按实施例1中那样准备密封的槭木板以用作底材。

用14%NH_4OH将300g的固体重量含量为38.5%的苯乙烯/丙烯酸胶乳(Rhoplex™CL-104)调整到PH为7.5,添加由23.1g乙二醇单丁醚、5.8g二甘醇单丁醚、以及32. 1g水组成的溶液同时使用台式搅拌器进行搅拌。使用装有#09.133喷咀和#BX3a空气副喷咀的借助空气的无空气喷枪(Kremlin MR)喷涂此水基聚合物组合物。使用#807泵对此液体加压。液体压力为400psi而气体压力为45psi。对每块木板涂敷三道涂层，每道涂层之间的干燥时间为30分钟。各木板在相同的温度和湿度条件下(75° F/25%RH)下喷涂， 并在

上述条件下干燥。其中一块木板使用压缩空气喷涂，而另一块木板使用压缩的CO_2喷涂。这是通过使CO_2钢瓶与喷枪相连，以与压缩空气相似的方式来实施的。

对干燥后的木板进行图像清晰度(DOI)、光泽度(20°/60°/85°)、以及微泡量评估。测试方法是实施例1中的方法。

结果列于下表5.1中。

表5.1借助气体的无空气喷涂的透明涂层

气体	DOI	光译度 85°/60°/20°	微泡量
空气	0	28/25/5	70
CO_2	10	47/42/11	30

在本发明的方法中使用溶度指数大于约1的二氧化碳导致大大地减少在干涂层中的微泡，并且使涂层的其他外观特性有所改进。

实施例6.增加喷雾干燥粉末的密度

通过以85转/分钟的转速在“OO”罐中用1160g研磨介质对240.0g氧化铝粉末(Alcoa A-16SG)、150ml蒸馏水和2.88g的25% 分散剂(ACUMER 9500)水溶液进行为时40分钟的球磨制备陶瓷滑泥。然后添加15.32g的47%含水的丙烯酸乳液聚合物(PHOPLEX B-60A)，将此混合物再球磨20分钟。此滑泥分成二等份，其中的一份使用

二氧化碳进行喷雾干燥，而另一份使用氮进行喷雾干燥。

滑泥是在Buchi 901型微型喷雾干燥器中被喷雾干燥的，使用130℃的进口温度、60℃的出口温度和60psi的喷咀压力。喷雾干燥重复三次使用三种独自制备的滑泥。目视鉴定表明，使二氧化形成的粉末比使用氮形成的粉末结块要少。

为了测定颗粒的填充密度，将5.00g重的一份粉末放置在10ml直径为1.27cm的带刻度的圆柱筒中。盖住园柱筒，然后使用Stav2003型锤式体积计(Stampvolumerter)(J.EngelsmannA.G., Ludwigohafen,Germang)轻轻敲打园柱筒2000次。然后计录体积并计算堆积密度。使用二氧化碳的平均堆积密度(9次密度测量的平均值为1.3±0.2g/CC.;使用氮的平均堆积密度(10次密度测量的平均值)为0.91±0.2g/CC.。

在本发明的方法中使用具有溶度指数大于约1的气体导致喷雾干燥粉末密度提高。