РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

(19) **RU** (11) **2 407 755** (13) **C2**

(51) МПК
C08F 265/02 (2006.01)
C09D 5/00 (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: **2007144200/05, 27.04.2006**

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
27.04.2006

(30) Конвенционный приоритет:
29.04.2005 US 60/676,346
15.11.2005 US 11/273,834

(43) Дата публикации заявки: **10.06.2009**

(45) Опубликовано: **27.12.2010** Бюл. № **36**

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: **WO 03064487 A1, 07.08.2003. US 5403894 A, 04.04.1995. US 561888 A, 08.04.1997. RU 2184125 C1, 30.11.2000. RU 2004131544 A, 16.05.2002.**

(85) Дата перевода заявки PCT на национальную фазу: **29.11.2007**

(86) Заявка PCT:
US 2006/016110 (27.04.2006)

(87) Публикация PCT:
WO 2006/118974 (09.11.2006)

Адрес для переписки:
129090, Москва, ул.Б.Спасская, 25, стр.3, ООО "Юридическая фирма Городисский и Партнеры", А.В.Мицу

(72) Автор(ы):
ВИЛЛЕМС Тонни (DE),
БАРРЕР Маттье (DE),
ЛИ Кок-Фар (DE),
ТЕЗЗАРИ Франк (DE),
ВИГГЕРХАУЗ Штефан (DE),
БРЮИЛАН Поль (BE),
ХАУЗЕ Эрик К. (US)

(73) Патентообладатель(и):
Е.И.ДЮПОН ДЕ НЕМУР ЭНД КОМПАНИ (US)

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ВОДНЫХ ЛАТЕКСОВ КАК СВЯЗУЮЩИХ

(57) Реферат:

Изобретение относится к способу получения водных латексов как связующих многостадийной эмульсионной полимеризацией в водной фазе. Проводят полимеризацию по свободнорадикальному механизму смеси А олефиновых ненасыщенных мономеров и нейтрализуют кислотные группы образованного полимера. Смесь А олефиновых ненасыщенных мономеров включает, по крайней мере, один мономер с, по меньшей мере, одной кислотной группой в количестве, соответствующем кислотному числу смеси А от 10 до 100 мг КОН/г и от 0,5 до 5 вес.%, и по меньшей мере, один олефиновый полиненасыщенный мономер в водной фазе. Причем нейтрализация не начинается до тех пор, пока, по меньшей мере, 90 вес.% мономеров смеси А не будет полимеризовано полностью. Затем проводят полимеризацию, по меньшей мере, одной смеси В олефиновых ненасыщенных мономеров в присутствии продукта, полученного из смеси А. Смесь В включает, по крайней мере, один мономер с, по

RU 2407755 C2

RU 2407755 C2

меньшей мере, одной кислотной группой в количестве, соответствующем кислотному числу смеси B или каждой из смесей B от 0 до ниже 5 мг KOH/г, по меньшей мере, один мономер c, по меньшей мере, одной гидроксильной группой в количестве, соответствующем гидроксильному числу смеси B или каждой из смесей B от 0 до меньше 5 мг KOH/г. Смесь B включает также, по меньшей мере, один олефиновый полиненасыщенный мономер в количестве от 0,5 до 5 вес.%, относительно смеси B или каждой из смесей B. Соотношение по весу смеси A, по меньшей мере, к одной смеси B составляет от 15:85 до 85:15. Способ позволяет получить связующее для получения грунтовочных/прозрачных покрытий, которые могут наноситься на различные субстраты. 6 з.п. ф-лы, 2 табл.

RU 2407755 C2

RU 2407755 C2

RUSSIAN FEDERATION

FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(19) **RU** (11) **2 407 755** (13) **C2**

(51) Int. Cl.
C08F 265/02 (2006.01)
C09D 5/00 (2006.01)

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21), (22) Application: **2007144200/05, 27.04.2006**

(24) Effective date for property rights:
27.04.2006

(30) Priority:
29.04.2005 US 60/676,346
15.11.2005 US 11/273,834

(43) Application published: **10.06.2009**

(45) Date of publication: **27.12.2010 Bull. 36**

(85) Commencement of national phase: **29.11.2007**

(86) PCT application:
US 2006/016110 (27.04.2006)

(87) PCT publication:
WO 2006/118974 (09.11.2006)

Mail address:
129090, Moskva, ul.B.Spasskaja, 25, str.3, OOO "Juridicheskaja firma Gorodisskij i Partnery", A.V.Mitsu

(72) Inventor(s):
VILLEMS Tonni (DE),
BARRER Matt'e (DE),
LI Kok-Far (DE),
TEZZARI Frank (DE),
VIGGERKhAUZ Shtefan (DE),
BRJuILAN Pol' (BE),
KhAUZE Ehrik K. (US)

(73) Proprietor(s):
E.I.DJuPON DE NEMUR EhND KOMPANI (US)

RU 2407755 C2

(54) METHOD OF PRODUCING AQUEOUS LATEX AS BINDER

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: mixture A of olefin unsaturated monomers undergoes free-radical polymerisation and acid groups of the formed polymer are neutralised. The mixture A of olefin unsaturated monomers contains at least one monomer with at least one acid group in amount corresponding to the acid number of the mixture A ranging from 10 to 100 mg KOH/g and from 0.5 to 5 wt %, and at least one olefin poly-unsaturated monomer in aqueous phase. Neutralisation does not begin until at least 90 wt % monomers of mixture A are completely polymerised. At least one mixture B of olefin unsaturated monomers then undergoes polymerisation in the presence of the product obtained from mixture A. Mixture B contains at least one monomer with one acid group in amount corresponding to acid number of mixture B or each of mixtures B from 0 to less than 5 mg KOH/g, at least one monomer with at least one hydroxyl group in amount corresponding to hydroxyl number of mixture B or each of mixtures B from 0 to less than 5 mg KOH/g. Mixture B contains at least one olefin poly-unsaturated monomer in amount of 0.5-5 wt % mixture B or each of mixtures B, respectively. The weight ratio of mixture A to at least one mixture B is between 15:85 and 85:15.

EFFECT: method enables to obtain binder for making transparent ground coatings which can be applied on various substrates.

7 cl, 2 tbl, 13 ex

RU 2407755 C2

Область техники

Настоящее изобретение относится к способу получения водных латексов как связующих; водным латексам как связующим, полученным этим способом; и также к их применению в качестве связующих в композициях водных покрытий.

Уровень техники

Патент EP 300612 A1 раскрывает частицы водных полимеров, имеющих структуру типа ядро-оболочка со сшитым ядром и стабилизирующей оболочкой с группами солей, используемых в качестве связующих в водных грунтовках для получения грунтовочных/прозрачных двухслойных покрытий. Из раздела «Примеры» патентной заявки EP 300612 A1 очевидно, что частицы полимеров типа ядро-оболочка получают путем проведения в начальной стадии эмульсионной полимеризации смеси олефиновых ненасыщенных мономеров, полимеризующихся по свободнорадикальному механизму, такая смесь содержит олефиновые полиненасыщенные мономеры, но без мономеров с кислотной функциональной группой, и затем в присутствии полимера, полученного в результате эмульсионной полимеризации, проводят эмульсионную полимеризацию мономерной смеси, которая содержит мономеры с кислотной функциональной группой, но не олефиновых полиненасыщенных мономеров, с последующей нейтрализацией кислотных групп.

Патентная заявка WO 01/72909 раскрывает водные эмульсионные полимеры, используемые в качестве связующих в водных грунтовках, которые применяются для получения грунтовочных/прозрачных двухслойных покрытий, эти эмульсионные полимеры получают путем эмульсионной полимеризации первой смеси мономеров, содержащей олефиновые ненасыщенные мономеры с функциональной кислотной группой и неолефиновые полиненасыщенные мономеры, нейтрализации кислотных групп эмульсионного полимера, полученного таким способом, и последующей эмульсионной полимеризации второй смеси мономеров, содержащей олефиновые полиненасыщенные мономеры, в присутствии полученного на предыдущей стадии эмульсионного полимера.

Патентная заявка US 5403894 раскрывает водные дисперсии полимеров со структурой ядро-оболочка, из которых можно выделить частицы полимера со структурой ядро-оболочка в виде редисперсного порошка, подходящего для использования в качестве модификатора цемента. Водные дисперсии полимеров типа ядро-оболочка получают с помощью эмульсионной полимеризации первой смеси мономеров, содержащей олефиновые полиненасыщенные мономеры и олефиновые ненасыщенные мономеры с кислотной функциональной группой, нейтрализации кислотных групп эмульсионного полимера, полученного таким способом, и последующей эмульсионной полимеризации второй смеси мономеров, содержащей олефиновые полиненасыщенные мономеры, в присутствии полученного на предыдущей стадии эмульсионного полимера. Вторая смесь мономеров в этом случае содержит неолефиновые полиненасыщенные мономеры. Не упоминалось и не предполагалось, что водные дисперсии полимеров типа ядро-оболочка могут использоваться в качестве связующих в водных грунтовках, использующихся для получения грунтовочных/прозрачных двухслойных покрытий.

К настоящему моменту известно, что эмульсионные полимеры, которые, в частности, подходят для использования в качестве связующих в водных грунтовках полезных для получения грунтовочных/прозрачных двухслойных покрытий, можно получить, если вышеуказанные эмульсионные полимеры получают многостадийной эмульсионной полимеризацией, то есть олефиновые полиненасыщенные мономеры

сополимеризуются на всех стадиях эмульсионной полимеризации и олефиновые ненасыщенные мономеры с кислотными группами сополимеризуются на первой стадии эмульсионной полимеризации и если, после завершения первой стадии эмульсионной полимеризации, кислотные группы нейтрализуются. Использование олефиновых полиненасыщенных мономеров на всех стадиях эмульсионной полимеризации гарантирует, что полимерный продукт, образованный на каждой стадии эмульсионной полимеризации, демонстрирует сшитую структуру или даже гелеобразную структуру.

Сущность изобретения

Настоящее изобретение относится к способу получения водных латексов как связующих путем многостадийной эмульсионной полимеризации в водной фазе, включающему следующие стадии:

1) свободнорадикальную полимеризацию смеси А олефиновых ненасыщенных мономеров, полимеризующихся по свободнорадикальному механизму, содержащей, по крайней мере, один мономер с, по меньшей мере, одной кислотной группой в количестве, соответствующем кислотному числу смеси А от 10 до 100 мг КОН/г, и от 0,5 до 5 вес.%, по меньшей мере, одного олефинового полиненасыщенного мономера, в водной фазе,

2) нейтрализацию кислотных групп полимера, образованного на стадии (1), и

3) свободнорадикальную полимеризацию, по меньшей мере, одной смеси В олефиновых ненасыщенных мономеров, полимеризующихся по свободнорадикальному механизму, содержащей, по крайней мере, один мономер с, по меньшей мере, одной кислотной группой в количестве, соответствующем кислотному числу смеси В или любого соединения из смесей В от 0 до ниже 5 мг КОН/г, по меньшей мере, один мономер с, по меньшей мере, одной гидроксильной группой в количестве, соответствующем гидроксильному числу смеси В или любого соединения из смесей В от 0 до меньше 5 мг КОН/г, и, по меньшей мере, одного олефинового полиненасыщенного мономера в количестве от 0,5 до 5 вес.%, относительно смеси В или любого соединения из смесей В, в присутствии продукта, полученного на стадии (2),

в которой соотношение по весу смеси А, по меньшей мере, к одной смеси В составляет от 15:85 до 85:15 и в которой нейтрализация не начинается на стадии (2) до тех пор, пока, по меньшей мере, 90 вес.% мономеров смеси А не будет полимеризовано полностью.

Под термином «водные латексы как связующие» подразумеваются водно-дисперсные эмульсионные полимеры, то есть частицы водно-дисперсных полимеров, полученные путем эмульсионной полимеризации олефиновых ненасыщенных мономеров, полимеризующихся по свободнорадикальному механизму, причем вышеуказанные эмульсионные полимеры используются в качестве пленкообразующих связующих в композициях водорастворимых покрытий, в частности в водорастворимых грунтовках грунтовочных/прозрачных покрытий.

Подробное описание вариантов осуществления настоящего изобретения

В способе, соответствующем настоящему изобретению, водные латексы как связующие получают путем многостадийной, предпочтительно двухстадийной, полимеризации, то есть смеси А и В олефиновых ненасыщенных мономеров, которые будут полимеризоваться по свободнорадикальному механизму, полимеризуются в обычных условиях, известных специалистам в области свободнорадикальной полимеризации, представленной в водной эмульсии, то есть используя один или

несколько эмульгаторов и с добавлением одного или нескольких инициаторов, которые обладают способностью к термической диссоциации до свободных радикалов. Для того чтобы гарантировать образование сшитых или даже гелеобразных структур в полимерных продуктах, получающихся на каждой стадии эмульсионной полимеризации, на каждой стадии эмульсионной полимеризации используются и сополимеризуются олефиновые полиненасыщенные мономеры. Продолжительность эмульсионной полимеризации (время, взятое для распределения смесей A и B в водной первоначальной загрузке, плюс продолжительность нейтрализации на стадии (2) плюс продолжительность постполимеризационной фазы) составляет, например, от 1 до 10 часов. Температура полимеризации в водной фазе составляет, например, от 50 до 95°C.

Эмульгатор (эмульгаторы) используется в обычном количестве, например, от 0,1 до 3 вес.%, относительно суммы веса смесей A и B и может первоначально вводиться и/или добавляться как компонент смесей A и B и/или добавляться параллельно к пропорционально распределенным смесям A и B. Примерами использующихся эмульгаторов являются традиционные катионные, анионные и неионные эмульгаторы, которые можно использовать в контексте эмульсионной полимеризации, такие как, например, хлорид цетилтриметиламмония, бромид бензилдодецилдиметиламмония, додецилсульфат натрия, додецилбензосульфонате натрия, монолауриловый эфир полиэтиленгликоля. Следует удостовериться, что катионные и анионные эмульгаторы не используются вместе.

Инициатор (инициаторы), который обладает способностью к термической диссоциации до свободных радикалов (свободнорадикальные инициаторы), используется в обычном количестве, например, от 0,02 до 2 вес.% относительно суммы веса A и B, и может добавляться одновременно к пропорционально распределенным смесям A и B. Водорастворимый свободнорадикальный инициатор (инициаторы) может добавляться как таковой, как компонент смесей A и B, но, в частности, как водный раствор. Хотя свободнорадикальный инициатор (инициаторы) может первоначально вводиться и/или добавляться, как только добавление мономеров закончено. Также возможно добавить инициатор (инициаторы) полностью до пропорционального распределения смесей A и B. Свободнорадикальный инициатор (инициаторы) предпочтительно является водорастворимым. Примерами использующихся свободнорадикальных инициаторов являются перекись водорода, пероксодисульфаты, такие как пероксидисульфаты натрия, калия и аммония, соли аммония 4,4'-азобис(4-цианопентановой кислоты), 2,2'-азобис(2-метил-N-1,1-бис(гидроксиметил)этил)пропионамид, 2,2'-азобис(2-метил-N-2-гидроксиэтил)пропионамид, а также традиционные системы окислительно-восстановительных инициаторов, известных специалистам в этой области, такие как перекись водорода/аскорбиновая кислота возможно в комбинации с каталитическими солями металлов, такими как соли железа, меди или хрома.

Смеси мономеров A и B, которые должны полимеризоваться по свободнорадикальному механизму в соответствии со стадиями процесса (1) и (3), соответственно распределяются, то есть добавляются, как это обычно происходит при эмульсионных полимеризациях, в водную первоначальную загрузку, температура которой в целом уже отрегулирована до температуры полимеризации. Следовательно, стадии процесса (1) и (3) включают соответственное распределение смесей A и B и начинаются при запуске конкретного соотношения. Смеси A и B соответственно распределяются одна за другой в соответствии с последующими стадиями процесса (1)

и (3), в которых пропорциональное распределение одной или нескольких смесей B начинают со стадии (3), но сразу же после завершения стадии (2), то есть на самом раннем этапе, когда 90 вес.% мономеров смеси A уже полимеризовалось полностью и нейтрализацию, в соответствии со стадией (2), выполнили. Степень, по которой берется завершение полимеризации, можно легко найти с помощью определения твердого остатка. Таким образом, пропорциональное распределение, по меньшей мере, одной смеси B в водной первоначальной загрузке можно начать самое раннее после соответствующего распределения 90% смеси A и последующего добавления нейтрализующего агента на стадии (2), что соответствует случаю очень высокой скорости полимеризации с виртуально мгновенной 100% полимеризационной конверсией. Однако в целом смесь A изначально пропорционально распределена в целом объеме во время стадии (1), после которой добавляют нейтрализующий агент на стадии (2), когда смесь A мономеров, по меньшей мере, на 90% полимеризована, предпочтительно полностью, и только после этого, на стадии (3), по меньшей мере, одна смесь B пропорционально распределяется.

Кислотные группы полимера, полученного на стадии процесса (1), нейтрализуются, при использовании традиционных щелочных нейтрализующих агентов, таких как аммоний и, в частности, амины и/или аминоспирты, такие как, например, триэтиламин, диметилизопропиламин, диметилэтаноламин, диметилизопропаноламин и 2-амино-2-метил-1-пропанол.

Основные нейтрализующие агенты добавляют в соответствии со степенью нейтрализации, например, от 10 до 100%. Степень нейтрализации 100% в данном случае соответствует стехиометрической нейтрализации каждой кислотной группы в полимере, возникающем из смеси A. Например, степень нейтрализации выбирают в зависимости от содержания твердого вещества водного латекса как связующего, полученного после завершения способа, в соответствии с настоящим изобретением, и также зависит от кислотного числа смеси A. В общем случае низкая степень нейтрализации выбирается в случае повышенных кислотных чисел и повышенного содержания твердого вещества и наоборот.

Термин «смесь», использованный по отношению к смесям A и B, не исключает отдельного соответствующего распределения определенных мономеров, то есть мономеры также могут быть пропорционально распределены индивидуально или как две или больше разных смесей только некоторых мономеров. Однако предпочтительно, чтобы пропорционально распределялись реальные смеси A и B. Смеси A и B можно также пропорционально распределять в виде преэмульсий.

Соотношение по весу смеси A, по меньшей мере, к одной смеси B составляет 15:85 до 85:15.

Смесь A содержит, по меньшей мере, один олефиновый ненасыщенный мономер, полимеризующийся по свободнорадикальному механизму с, по меньшей мере, одной кислотной группой, особенно в количестве, соответствующем кислотному числу смеси A от 10 до 100 мг KOH/г, и 0,5 до 5 вес.%, по меньшей мере, одного олефинового полиненасыщенного мономера, полимеризующегося по свободнорадикальному механизму.

Примерами олефинового ненасыщенного мономера, полимеризующегося по свободнорадикальному механизму с, по меньшей мере, одной кислотной группой, являются, в частности, олефиновые ненасыщенные мономеры, включающие карбоксильные группы, такие как, например, (мет)акриловую, итаконовую, кротоновую, изокротоновую, аконитовую, малеиновую и фумаровую кислоту, (полу-)

сложные эфиры малеиновой и фумаровой кислот и карбоксиалкильные сложные эфиры (мет)акриловой кислоты, например, бета-карбоксиэтилакрилат и продукты присоединения карбоксиалкил(мет)акрилатов к карбоновым ангидридам, такие как, например, моно-2-(мет)акрилоилоксиэтиловый сложный эфир фталевой кислоты. Предпочтительной является (мет)акриловая кислота.

В описании настоящего изобретения и формуле изобретения используется термин «(мет)акриловый». Он означает акриловое и/или метакриловое соединение.

Примерами олефиновых полиненасыщенных мономеров, полимеризующихся по свободнорадикальному механизму, являются дивинилбензол, ди(мет)акрилат гександиола, ди(мет)акрилат этилен- и пропиленгликоля, ди(мет)акрилат 1,3- и 1,4-бутандиола, винил(мет)акрилат, аллил(мет)акрилат, диаллилфталат, три(мет)акрилат глицерина, три(мет)акрилат триметилолпропана, тетра(мет)акрилат пентаэритритола, ди(мет)акрилат ди- и трипропиленгликоля, бис(мет)акриламид гексаметилена. Другими примерами являются соединения, которые можно получить путем конденсации или предпочтительно путем реакции присоединения дополнительных соединений, которые в каждом случае, кроме одной или нескольких олефиновых двойных связей, содержат одну или несколько добавочных групп на молекулу. Добавочные функциональные группы индивидуальных дополнительных соединений включают пары взаимно дополняющих реактивных групп, в частности группы, которые способны реагировать друг с другом с целью возможной конденсации или реакции присоединения.

Примерами олефиновых полиненасыщенных мономеров, полимеризующихся по свободнорадикальному механизму, полученных путем конденсации, являются продукты реакции, образованные из (мет)акриловых мономеров с алкоксисилановой функциональной группой после гидролиза с выделением спирта и образованием силоксановых мостиков. Другими примерами являются продукты реакции, образовавшиеся из гидроксиалкил(мет)акрилатов и олефиновых ненасыщенных изоцианатов, блокированных по изоцианатной группе, такие как изоцианатоалкил(мет)акрилат или м-изопропенил-альфа,альфа-диметилбензилизоцианат, с выделением блокирующего агента и образованием уретановых групп.

Примерами олефиновых полиненасыщенных мономеров, полимеризующихся по свободнорадикальному механизму, полученных путем реакции присоединения, являются продукты присоединения, образованные из гидроксиалкил(мет)акрилатов и олефиновых ненасыщенных изоцианатов, таких как изоцианатоалкил(мет)акрилат или м-изопропенил-альфа, альфа-диметилбензилизоцианат с образованием уретановой группы, или продукты реакции, образованные с помощью присоединения через открытие кольца эпоксигруппы ненасыщенных эпоксисоединений на карбоксильную группу ненасыщенной кислоты, с образованием эфирной группы и гидроксильной группы, такие как, например, продукт присоединения, образованный из глицидил(мет)акрилата и (мет)акриловой кислоты.

Кроме, по меньшей мере, одного олефинового ненасыщенного мономера, полимеризующегося по свободнорадикальному механизму с, по меньшей мере, одной кислотной группой, и, по меньшей мере, одного олефинового полиненасыщенного мономера, полимеризующегося по свободнорадикальному механизму, смесь А также содержит один или несколько дополнительных олефиновых ненасыщенных мономеров, полимеризующихся по свободнорадикальному механизму. Они могут включать функциональные группы, или функциональные группы могут

отсутствовать, и также они могут использоваться в комбинации.

Примерами олефиновых ненасыщенных мономеров, полимеризующихся по свободнорадикальному механизму, без функциональных групп, использующихся в смеси A, являются моновинил ароматические соединения, такие как стирол, винилтолуол; виниловые простые эфиры и виниловые сложные эфиры, такие как винилацетат, винилверсалат; диалкиловые сложные эфиры малеиновой, фумаровой, тетрагидрофталевой кислоты; но, в частности, (цикло)алкил(мет)акрилаты, такие как метил(мет)акрилат, этил(мет)акрилат, пропил(мет)акрилат, бутил(мет)акрилат, изобутил(мет)акрилат, трет-бутил(мет)акрилат, гексил(мет)акрилат, циклогексил(мет)акрилат, этилгексил(мет)акрилат, децил(мет)акрилат, додецил(мет)акрилат, гексадецил(мет)акрилат, лаурил(мет)акрилат и изоборнил(мет)акрилат.

Примерами олефиновых ненасыщенных мономеров, полимеризующихся по свободнорадикальному механизму, с функциональными группами, на которые можно ссылаться, являются, в частности, олефиновые ненасыщенные мономеры с, по меньшей мере, одной гидроксильной группой, такие как аллиловый спирт, но, в частности, гидроксиалкил(мет)акрилаты, такие как, например, гидроксиэтил(мет)акрилат и гидроксипропил(мет)акрилаты, гидроксибутил(мет)акрилаты, изомерные относительно положения гидроксильной группы. Другими дополнительными примерами являются моно(мет)акрилат глицерина, продукты присоединения (мет)акриловой кислоты к моноэпоксидам, такие как, например, глицидил сложный эфир версатиковой кислоты, и продукты присоединения глицидил(мет)акрилата к монокарбоновым кислотам, такие как, например, уксусная кислота или пропионовая кислота.

Если смесь A содержит, по меньшей мере, один олефиновый ненасыщенный мономер, полимеризующийся по свободнорадикальному механизму с, по меньшей мере, одной гидроксильной группой, которая может давать преимущество, их отношение в смеси A лежит в пределе относительно гидроксильного числа смеси A ниже 60 мг KOH/г, в частности, от 5 до 30 мг KOH/г.

Например, смесь A может состоять из

a) 0,5-5 вес.%, по меньшей мере, одного олефинового полиненасыщенного мономера, полимеризующегося по свободнорадикальному механизму,

b) вес.% содержания, соответствующего кислотному числу смеси A от 10 до 100 мг KOH/г, например, выше 1-20 вес.%, по меньшей мере, одного олефинового ненасыщенного мономера, полимеризующегося по свободнорадикальному механизму с, по меньшей мере, одной кислотной группой,

c) от 55 до менее 98,5 вес.%, по меньшей мере, одного олефинового ненасыщенного мономера, полимеризующегося по свободнорадикальному механизму, без функциональных групп, и

d) вес.% содержания, соответствующего гидроксильному числу смеси A от 0 до менее 60 мг KOH/г, например, от 0 до 20 вес.%, по меньшей мере, одного олефинового ненасыщенного мономера, полимеризующегося по свободнорадикальному механизму с, по меньшей мере, одной гидроксильной группой,

в которой содержание весовых процентов доводят до 100 вес.%.

В частности, смесь A может состоять из

a) 0,5-3 вес.%, по меньшей мере, одного олефинового полиненасыщенного мономера, полимеризующегося по свободнорадикальному механизму,

b) количества в пределе от свыше 1 до 10 вес.% и соответствующего кислотному

числу смеси A от 10 до 100 мг KOH/г, по меньшей мере, одного олефинового ненасыщенного мономера, полимеризующегося по свободнорадикальному механизму с, по меньшей мере, одной кислотной группой,

c) от 77 до менее 97,5 вес.%, по меньшей мере, одного олефинового ненасыщенного мономера, полимеризующегося по свободнорадикальному механизму, без функциональных групп, и

d) количества в пределе от свыше 1 до 10 вес.%, и соответствующего гидроксильному числу смеси A от 5 до 30 мг KOH/г, по меньшей мере, одного олефинового ненасыщенного мономера, полимеризующегося по свободнорадикальному механизму с, по меньшей мере, одной гидроксильной группой,

в которой содержание весовых процентов доводят до 100 вес.%.

В описании изобретения и формуле изобретения упоминается, по меньшей мере, одна смесь B. Если используется более чем одна смесь B, то они могут быть соответственно распределены одновременно или последовательно. Предпочтительно использовать только одну смесь B, в этом случае способ в соответствии с настоящим изобретением является двухстадийной эмульсионной полимеризацией, в которой смесь A полимеризуется на стадии (1) и смесь B полимеризуется на стадии (3).

Предпочтительно только одна смесь B, или в случае, когда две или более смесей B, каждая из смесей B содержит, по меньшей мере, один олефиновый ненасыщенный мономер, полимеризующийся по свободнорадикальному механизму с, по меньшей мере, одной кислотной группой, в количестве, соответствующем кислотному числу смеси менее 5 г KOH/г, по меньшей мере, один олефиновый полиненасыщенный мономер, полимеризующийся по свободнорадикальному механизму с, по меньшей мере, одной гидроксильной группой, в количестве, соответствующем гидроксильному количеству смеси от менее 5 мг KOH/г, и 0,5-5 вес.%, по меньшей мере, одного олефинового полиненасыщенного мономера, полимеризующегося по свободнорадикальному механизму. Смесь B или смеси B предпочтительно не содержат ни олефиновых ненасыщенных мономеров, полимеризующихся по свободнорадикальному механизму с, по меньшей мере, одной кислотной группой, ни олефиновых ненасыщенных мономеров, полимеризующихся по свободнорадикальному механизму с, по меньшей мере, одной гидроксильной группой.

Примеры олефиновых полиненасыщенных мономеров, полимеризующихся по свободнорадикальному механизму, и олефиновых ненасыщенных мономеров, полимеризующихся по свободнорадикальному механизму с, по меньшей мере, одной кислотной группой, или с, по меньшей мере, одной гидроксильной группой, являются такими же, как в случае смеси A.

Кроме, по меньшей мере, одного олефинового полиненасыщенного мономера, полимеризующегося по свободнорадикальному механизму, и возможно, но предпочтительно при отсутствии, одного олефинового ненасыщенного мономера, полимеризующегося по свободнорадикальному механизму с, по меньшей мере, одной кислотной группой, или с, по меньшей мере, одной гидроксильной группой, по меньшей мере, одна смесь B содержит, по меньшей мере, один дополнительный олефиновый ненасыщенный мономер, полимеризующийся по свободнорадикальному механизму, без функциональной группы. Примеры таких олефиновых ненасыщенных мономеров, полимеризующихся по свободнорадикальному механизму, которые не содержат функциональные группы, являются такими же, как описано в случае смеси A.

Например, смесь B или каждая из смесей B может состоять из

a) 0,5-5 вес.%, по меньшей мере, одного олефинового полиненасыщенного

мономера, полимеризующегося по свободнорадикальному механизму,

b) вес.% содержания, соответствующего кислотному числу смеси (смесей) B от 0 до менее 5 мг KOH/г, например, от 0 до менее 1 вес.%, по меньшей мере, одного олефинового ненасыщенного мономера, полимеризующегося по свободнорадикальному механизму с, по меньшей мере, одной кислотной группой,

c) вес.% содержания, соответствующего гидроксильному числу смеси (смесей) B от 0 до менее 5 мг KOH/г, например, от 0 до менее 2 вес.%, по меньшей мере, одного олефинового ненасыщенного мономера, полимеризующегося по свободнорадикальному механизму с, по меньшей мере, одной гидроксильной группой, и

d) от выше 92 до 99,5 вес.%, по меньшей мере, одного олефинового ненасыщенного мономера, полимеризующегося по свободнорадикальному механизму, без функциональных групп,

в которой содержание весовых процентов доводят до 100 вес.%.

В частности, смесь B или каждая из смесей B может состоять из

a) от 0,5 до 3 вес.%, по меньшей мере, одного олефинового полиненасыщенного мономера, полимеризующегося по свободнорадикальному механизму, и

b) от 97 до 99,5 вес.%, по меньшей мере, одного олефинового ненасыщенного мономера, полимеризующегося по свободнорадикальному механизму, без функциональных групп,

в которой содержание весовых процентов доводят до 100 вес.%.

Способ в соответствии с настоящим изобретением делает возможным получение водных латексов как связующих с содержанием твердого вещества, например, от 30 до 60 вес.%.

На основании электронных микроснимков приблизительно 90 нм толщины микротомных секций высушенных слоев, полученных из водных латексов как связующих, стало возможно установить, что отдельные частицы латекса, в общем случае, имеют структуру двух непосредственно связанных пузырьков, которую можно сравнить с написанием цифры 8. Вероятно, что морфология этих частиц является основополагающей причиной удивительных реологических свойств водных латексов как связующих, соответствующих настоящему изобретению. Такие связующие латексы, в действительности, демонстрируют резко выраженную псевдопластичность, комбинированную с также ярко выраженными тиксотропными свойствами.

Используя водные латексы, обладающие способностью к связыванию, соответствующие настоящему изобретению, возможно разработать композиции водных покрытий, которые различались бы посредством реологических свойств. На практике композиции водных покрытий различаются великолепными свойствами по дефекту наплыва/подтека (sagging), то есть низкой тенденцией к образованию наплывов (подтеков). Если композиции водных покрытий являются композициями покрытий, содержащих пигменты, которые создают специальный эффект (пигменты, создающие эффект хлопьев), то эти композиции отличаются созданием великолепного специального эффекта (великолепное ориентирование хлопьев), например великолепный металлический эффект. Заслуживает внимания почти полное или полное отсутствие тенденции к образованию неравномерной окраски (образование облаков).

Например, водорастворимые грунтовки, пригодные для получения грунтовочных/прозрачных двухслойных покрытий, можно разработать на основе водных латексов как связующих в соответствии с настоящим изобретением.

Водорастворимые грунтовки получают путем смешивания пигментов с водными латексами как связующими в соответствии с настоящим изобретением и в каждом случае со следующими возможными компонентами: дополнительными связующими агентами, сшивающими агентами, наполнителями (разбавителями), традиционными присадками к покрытиям и органическими растворителями.

Водорастворимые грунтовки имеют содержание твердого вещества в пределе, например, от 10 до 45 вес.%, предпочтительно от 15 до 35 вес.%. Весовое соотношение содержания пигмента к содержанию полимерного твердого вещества составляет, например, приблизительно, от 0,05:1 до 2:1, для водорастворимых грунтовок со специфическими эффектами это соотношение, например, составляет от 0,06:1 до 0,6:1, для цветных (однотонных) водорастворимых грунтовок соотношение предпочтительно выше, например, от 0,06:1 до 2:1, в каждом случае относительно веса твердого вещества. В общем случае, кроме воды, по меньшей мере, одного пигмента, содержания твердого полимерного вещества, которое включает, по меньшей мере, одно связующее, введенное с помощью водного латекса как связующего в соответствии с настоящим изобретением, возможно содержание одного или нескольких дополнительных связующих агентов, отличающихся от него, и возможно содержание одного или нескольких сшивающих агентов, возможно содержание одного или нескольких наполнителей и возможно содержания одного или нескольких органических растворителей в водорастворимых грунтовках, также они содержат одну или несколько традиционных присадок для покрытий. По меньшей мере, одно связующее, введенное с помощью водного латекса как связующего в соответствии с настоящим изобретением, и возможно дополнительный связующий агент, отличающийся от него, образуют собственный состав связующего твердых частиц. Фраза «возможно дополнительные связующие агенты, отличающиеся от него» включает не только связующие смолы, но также пигментные измельченные смолы. Связующий реагент, введенный с помощью водного латекса как связующего в соответствии с настоящим изобретением, может быть единственным связующим реагентом. Если кроме, по меньшей мере, одного связующего реагента, введенного с помощью водного латекса как связующего в соответствии с настоящим изобретением, также присутствуют дополнительные связующие реагенты, отличающиеся от него, то их количество в связующем составляет, например, от 20 до 80 вес.% на содержание сухого остатка.

Примерами связующих агентов, отличающихся от связующего агента, введенного с помощью водного латекса как связующего в соответствии с настоящим изобретением, являются традиционные пленкообразующие, водорастворимые связующие агенты, известные специалистам в данной области, такие как водорастворимые полиэфирные смолы, водорастворимые (мет)акриловые сополимерные смолы или водорастворимые полиэфирные/(мет)акриловые сополимерные гибриды и водорастворимые полиуретановые смолы или полиуретановые/(мет)акриловые сополимерные гибриды. Смолы могут вступать в реакцию или быть нефункциональными.

Водорастворимые грунтовки могут быть самовысушивающимися, самосшивающимися или внешнесшивающимися. Соответственно, водорастворимые грунтовки могут содержать сшивающие агенты, такие как, например, свободные или блокированные полиизоцианаты или аминосмолы, например меламиновые смолы. Выбор возможно используемых сшивающих агентов зависит от типа сшивающейся группы в связующих агентах и известен специалистам в этой области. Сшивающие агенты могут использоваться как индивидуально, так и в комбинации. Соотношение

компонентов смеси сшивающего агента к связующему агенту, например, равняется от 10:90 до 40:60, предпочтительно от 20:80 до 30:70.

Водорастворимые грунтовки содержат традиционные пигменты для покрытий, например пигменты для получения специальных эффектов и/или пигменты, выбранные среди белого, цветного или черного пигментов.

Примерами пигментов, придающих специфические эффекты, являются традиционные пигменты, которые придают покрытию цвет и/или светлоту в зависимости от угла наблюдения, такие как пигменты из металлов, например, сделанные из алюминия, меди или других металлов, интерференцированные пигменты, такие как, например, пигменты металлов, оксидом металла с покрытием, например алюминий, покрытый оксидом железа, слюда с покрытием, такая как, например, слюда с покрытием диоксидом титана, пигменты, которые дают графитовый эффект, оксид железа в виде хлопьев, жидкокристаллические пигменты, пигменты оксида алюминия с покрытием, пигменты диоксида кремния с покрытием.

Примерами белых, цветных и черных пигментов являются традиционные неорганические и органические пигменты, известные для специалистов в данной области, такие как, например, диоксид титана, пигменты оксида железа, сажа, азо-пигменты, фталоцианиновые пигменты, хинакридоновые пигменты, пирролопиррольные пигменты, периленовые пигменты.

Водорастворимые грунтовки могут также содержать наполнители, например, в количестве от 0 до 30 вес.% относительно сухого остатка смолы. Наполнители не составляют часть содержания пигмента. Примерами являются сульфат бария, каолин, тальк, диоксид силикона, слоистые силикаты.

В общем случае пигменты, дающие специальные эффекты, на начальной стадии вводятся в виде традиционных, выпускающихся в промышленном масштабе водных или неводных паст, возможно комбинированных с предпочтительно водорастворимыми органическими растворителями, и присадок и затем смешиваются с водными связующими агентами. Порошкообразные пигменты, дающие специальные эффекты, можно сначала обработать предпочтительно водорастворимыми органическими растворителями и присадками, чтобы получить пасту.

Белые, цветные и черные пигменты и/или наполнители могут, например, быть измельчены в пропорции водного связующего агента. Также предпочтительно может иметь место измельчение для специальной водорастворимой пастообразной смолы. Состав затем дополняется оставшейся частью водного связующего агента или водной пастообразной смолой.

Водорастворимые грунтовки могут содержать традиционные добавки (присадки) к покрытиям в традиционных количествах, например, от 0,1 до 5 вес.%, относительно их содержания сухого вещества. Примерами являются нейтрализующие агенты, пеногасители, смачивающие вещества, промоторы адгезии, катализаторы, выравнивающие агенты, агенты, предотвращающие крапчатости, загустители и легкие стабилизаторы.

Водорастворимые грунтовки могут содержать традиционные растворители для покрытий, например, в отношении предпочтительно меньше, чем 20 вес.%, в частности предпочтительно меньше, чем 15 вес.%. Традиционные растворители для покрытий могут образовываться, например, при получении связующих агентов или добавляться отдельно. Примерами таких растворителей являются одноатомные или многоатомные спирты, например пропанол, бутанол, гексанол; гликолевые простые или сложные эфиры, например диалкиловый эфир диэтиленгликоля, диалкиловый эфир

дипропиленгликоля, в каждом случае с алкилом, имеющим количество атомов С 1-6, этоксипропанол, монобутиловый эфир этиленгликоля; гликоли, например этиленгликоль, пропиленгликоль и их олигомеры; N-алкилпирролидоны, такие как, например, N-метилпирролидоны; кетоны, такие как метилэтилкетон, ацетон, циклогексанон и ароматические или алифатические углеводороды.

Водорастворимые грунтовки можно использовать для получения окрашенного слоя покрытия и/или слоя покрытия со специальным эффектом в грунтовочном/прозрачном двухслойном покрытии. Водорастворимые грунтовки можно наносить с помощью традиционных способов. Предпочтительно они наносятся путем распыления до образования сухой пленки толщиной, например, от 8 до 40 мкм; для водорастворимых грунтовок со специальными эффектами толщина сухой пленки составляет, например, от 8 до 25 мкм, в тоже время предпочтительно, чтобы толщина пленки одноцветной водорастворимой грунтовки была больше, например, от 10 до 40 мкм. Предпочтительно нанесение проводят способом окраски по влажному слою, то есть после фазы нанесения, например, при 20-80°С, слои водорастворимой грунтовки покрывают сверху прозрачным слоем так, чтобы толщина сухой пленки составила предпочтительно от 30 до 60 мкм, и высушиваются или сшиваются вместе с последним при температурах, например, от 20 до 150°С. Условия сушки определяются использующейся системой прозрачного покрытия. Температуры от 20 до 80°С, например, являются предпочтительными для корректирования. С целью массового производства покрытий предпочтительно используются температуры выше 100°С, например выше 110°С.

Все известные прозрачные покрытия в принципе подходят как прозрачное покрытие. В патентной заявке используемыми прозрачными покрытиями являются оба прозрачных покрытия, содержащих растворитель, однокомпонентные (1 упаковочные) или двухкомпонентные (2 упаковочные), водоразбавляемые 1 упаковочные или 2 упаковочные прозрачные покрытия, порошкообразные прозрачные покрытия или водные порошкообразные взвеси прозрачных покрытий.

Многослойные покрытия, полученные таким способом, могут наноситься на различные типы субстрата. В общем случае субстратами являются металлы или пластмассы. Часто на субстраты предварительно наносят покрытия, например, пластмассовые субстраты снабжены пластмассовой грунтовкой, металлические субстраты, в общем случае, имеют грунтовку, нанесенную электрофорезом и возможно дополнительно один или несколько добавочных слоев покрытия, таких как, например, слой грунтовочного покрытия (слой наполнителя). Эти слои в общем случае отверждаются.

Многослойные покрытия, полученные с водорастворимыми грунтовками, соответствуют определенным современным требованиям, предъявляемым автомобильным покрытиям. Водорастворимые грунтовки соответственно подходят для оригинального (первоначального) покрытия автомобилей и покрытия автомобилей при ремонте, но могут также использоваться в других областях, например покрытиях пластмасс, в частности покрытия деталей автомобиля.

ПРИМЕРЫ

Примеры получения 1-11 (Получение водных латексов как связующих)

В реактор поместили 688 в.ч. (весовая часть) деионизированной воды и 16 в.ч. Rhodapex EST30 (анионное поверхностно-активное вещество от Rhodia; 30 вес.% в воде). Воду и ПАВ нагрели до 80°С в атмосфере азота и выдерживали при этой температуре на протяжении реакции. Первую размешанную эмульсию мономеров,

содержащую ингредиенты, представленные в таблице 1, получили отдельно. К содержимому реактора добавили раствор 3,2 в.ч. пероксодисульфата аммония (APS) в 100 в.ч. деионизированной воды и затем к содержимому реактора медленно добавляли первую эмульсию мономеров. После того, как вся эмульсия мономеров была в реакторе, содержимое реактора выдерживали еще час при 80°C, во время этого отдельно готовили вторую размешенную эмульсию мономеров, состоящую из ингредиентов, представленных в таблице 1, и раствор 13 в.ч. 2-амино-2-метил-1-пропанола (90 вес.% в воде) в 98 в.ч. деионизированной воды. В зависимости от композиции первой мономерной эмульсии дальнейшее получение выполняли либо в соответствии с (a), либо в соответствии с (b), как описано ниже.

a) В случае, если первая мономерная эмульсия содержала метакриловую кислоту, к реакционной смеси медленно добавляли водный раствор 2-амино-2-метил-1-пропанола и затем к содержимому реактора медленно добавляли раствор 1,1 в.ч. пероксодисульфата аммония (APS) в 70 в.ч. деионизированной воды. Затем к содержимому реактора медленно добавляли вторую мономерную эмульсию. После того, как добавление было полностью завершено, содержимое реактора выдержали при 80°C в течение дополнительного часа. Затем полученный водный латекс как связующее охладили до комнатной температуры.

b) В случае, когда эмульсия мономеров не содержала метакриловой кислоты, к содержимому реактора медленно добавляли раствор 1,1 в.ч. пероксодисульфата аммония (APS) в 70 в.ч. деионизированной воды и затем к содержимому реактора медленно добавляли вторую эмульсию мономеров. После того, как добавление было полностью завершено, содержимое реактора выдержали при 80°C в течение дополнительного часа. Затем к содержимому реактора медленно добавили водный раствор 2-амино-2-метил-1-пропанола. Затем полученный водный латекс как связующее охладили до комнатной температуры.

Таблица 1

	1*)	2*)	3*)	4**)	5*)	6**)	7**)	8**)	9**)	10**)	11**)
Ингредиенты первой эмульсии мономеров (в в.ч.)											
Rhodapex EST30	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45
Деионизированная вода	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	-	-
Ингредиенты второй эмульсии мономеров (в в.ч.)											
Rodapex EST30	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15
Деионизированная вода	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	-

*) в соответствии с настоящим изобретением
**) сравнительный пример
MMA - метилметакрилат
BA - бутилакрилат
HEA - гидроксиэтилакрилат
MAA - метакриловая кислота
AMA - аллилметакрилат

Пример 12 (Получение водной полиуретановой связующей дисперсии)

1005 г прямоцепочного полиэфира (полученного из адипиновой кислоты, изофталевой кислоты и гексадиола, имеющего гидроксильное число 102 мг KOH/г) нагрели до 90°C и добавили 1,8 г триметилолпропана и 393 г диизоцианата изофорона. Реакцию проводили при 90°C, пока NCO значение не было постоянным. После охлаждения до 60°C добавили раствор 35,3 г деметилолпропионовой кислоты, 26,1 г триэтиламина и 250 г N-метилпирролидона. После нагревания до 80°C температуру реакции поддерживали, пока NCO значение не было постоянным. Партию перемешали с молярным количеством, взятым по молярному содержанию NCO, деионизированной воды, и раствор выдержали при 80°C до тех пор, пока больше не определялся NCO. Затем партию превратили в водную дисперсию, имеющую содержание сухого вещества 35 вес.%, путем добавления деионизированной воды.

Пример 13 a-l (Получение водорастворимых грунтовок, имеющих серебристый цвет)

Водорастворимые грунтовки, имеющие серебристый цвет, 13 a-l получили при смешивании компонентов, включенных в таблицу 2. Соблюдали пропорции в весовых частях. Таблица 2 также показывает результаты технологических тестов, которые демонстрировали водорастворимые грунтовки.

Таблица 2

	Водорастворимые грунтовки 13										
	a*)	b*)	c*)	d**)	e*)	f**)	g**)	h**)	i**)	k**)	l**)
Компоненты:											
BE	7,3	7,3	7,3	7,3	7,3	7,3	7,3	7,3	7,3	7,3	7,3
Пастообразный алюминий[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
Связующая дисперсионная среда из примера 12	10,6	10,6	10,6	10,6	10,6	10,6	10,6	10,6	10,6	10,6	10,6
Деионизированная вода	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
Водный латекс как связующее из примера 1	13,7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Водный латекс как связующее из примера 2	-	13,7	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Водный латекс как связующее из примера 3	-	-	13,7	-	-	-	-	-	-	-	-
Водный латекс как связующее из примера 4	-	-	-	13,7	-	-	-	-	-	-	-
Водный латекс как связующее из примера 5	-	-	-	-	13,7	-	-	-	-	-	-
Водный латекс как связующее из примера 6	-	-	-	-	-	13,7	-	-	-	-	-
Водный латекс как связующее из примера 7	-	-	-	-	-	-	13,7	-	-	-	-
Водный латекс как связующее из примера 8	-	-	-	-	-	-	-	13,7	-	-	-

Водный латекс как связующее из примера 9	-	-	-	-	-	-	-	-	13,7	-	-
Водный латекс как связующее из примера 10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	13,7	-
Водный латекс как связующее из примера 11	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	13,7
Деионизированная вода	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
Многослойная силикатная композиция[2)]	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
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
Деионизированная вода	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9
Загуститель [4)]	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9
DMEA, 10 вес.% раствор в воде	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
DEGMBE	3,4	3,4	3,4	3,4	3,4	3,4	3,4	3,4	3,4	3,4	3,4
Яркость L* (единиц) [5)]	145	144	142	136	145	146	145	144	144	145	132
Неравномерная окраска (Крапчатость)[6)]	+	+	+	+	+	-	+	-	-	-	-
Величина подтеков (мкм)[7)]	>40	>40	>40	22	>38	30	29	14	17	15	15
Деформация (образование вздутий) (мкм)[7)]	>40	>40	>40	25	>38	32	32	20	22	18	19

[*)] в соответствии с настоящим изобретением

[**)] сравнительный пример

BE - бутоксиэтанол

NMP - N-метилпирролидон

BuOH - н-бутанол

DEGMBE - монобутиловый эфир диэтиленгликоля

[1)] Смесь 50 в.ч. BE с 50 в.ч. Stapa Hydrolac® WHH 2154 от Eckart.

[2)] Смесь 3 в.ч. Optigel® SH Südchemie, 3 в.ч. полипропиленгликоля 900 и 94 в.ч. деионизированной воды.

[3)] Меламинова смола от Surface Specialties.

[4)] Смесь 33 в.ч. Viscalex HV 30 от Allied Colloids, 2,5 в.ч. DMEA и 64,5 в.ч. деионизированной воды.

[5)] Каждая из водорастворимых грунтовок была нанесена на стальные тестовые панели, снабженные предварительным покрытием, состоящим из EDC грунтовочного покрытия и грунтовочного ПАВ толщиной сухой пленки 14 мкм. После отгонки в течение 5 минут при 20°C и дополнительно 5 минут при 80°C, каждая и тестовых панелей была покрыта с помощью распыления получаемым в промышленных масштабах двухкомпонентным полиуретановым прозрачным покрытием толщиной 40 мкм, и после отгонки в течение 5 минут при 20°C, высушивали в течение 20 минут при 140°C температуры объекта.
Яркость L* (в соответствии с CIEL*a*b*, DIN 6174) при угле освещения 45 градусов к перпендикуляру и углу наблюдения 15 градусов к отражению измерили прибором X-Rite MA 68, проданным компанией X-Rite Incorporated, Grandeville, Michigan, U.S.A.

[6)] Каждая из водорастворимых грунтовок была нанесена на стальные тестовые панели (размером 30 см × 60 см), снабженные предварительным покрытием, состоящим из EDC грунтовочного покрытия и грунтовочного ПАВ толщиной сухой пленки 14 мкм. После отгонки в течение 5 минут при 20°C и дополнительно 5 минут при 80°C, каждая из тестовых панелей была покрыта с помощью распыления получаемым в промышленном масштабе двухкомпонентным полиуретановым прозрачным покрытием толщиной 40 мкм, и после отгонки в течение 5 минут при 20°C, сушили в течение 20 минут при 140°C температуры объекта. Полученные покрытия оценили на появление феномена крапчатости (образование облаков). Если есть крапчатость «-», если нет - «+ ».

[7)] Каждая из водорастворимых грунтовок была нанесена с клинообразным градиентом толщины сухой пленки от 0 до 40 мкм на перфорированные стальные тестовые панели (размером 30 см × 60 см, с перфорационными отверстиями диаметром 10 мм), снабженные предварительным покрытием, состоящим из EDC грунтовочного покрытия и грунтовочного ПАВ толщиной сухой пленки 14 мкм. После отгонки в течение 5 минут при 20°C и дополнительно 5 минут при 80°C каждая из тестовых панелей была покрыта с помощью распыления получаемым в промышленном масштабе двухкомпонентным полиуретановым прозрачным покрытием толщиной 40 мкм и после отгонки в течение 5 минут при 20°C сушили в течение 20 минут при 140°C температуры объекта. Как величину подтеков (sagging) грунтовки, так и величину деформаций (popping) определили в мкм.

Формула изобретения

1. Способ получения грунтовочных/прозрачных двухслойных покрытий с использованием композиции водного покрытия в качестве водорастворимой грунтовки, где композицию водного покрытия получают с использованием водного латекса в качестве связующего, полученного путем многостадийной эмульсионной полимеризации в водной фазе, включающей следующие стадии:

1) свободнорадикальную полимеризацию смеси А олефиновых ненасыщенных мономеров, полимеризующихся по свободнорадикальному механизму, содержащей, по крайней мере, один мономер с, по меньшей мере, одной кислотной группой в количестве, соответствующем кислотному числу смеси А от 10 до 100 мг КОН/г, и от 0,5 до 5 вес.%, по меньшей мере, одного олефинового полиненасыщенного мономера, в водной фазе,

2) нейтрализацию кислотных групп полимера, образованного на стадии (1), и

3) свободнорадикальную полимеризацию, по меньшей мере, одной смеси В олефиновых ненасыщенных мономеров, полимеризующихся по свободнорадикальному механизму, содержащей, по крайней мере, один мономер с, по меньшей мере, одной кислотной группой в количестве, соответствующем кислотному числу смеси В или каждой из смесей В от 0 до ниже 5 мг КОН/г, по меньшей мере, один мономер с, по меньшей мере, одной гидроксильной группой в количестве, соответствующем гидроксильному значению смеси В или каждой из смесей В от 0 до меньше 5 мг КОН/г, и, по меньшей мере, одного олефинового полиненасыщенного мономера в количестве от 0,5 до 5 вес.%, относительно смеси В или каждой из смесей В, в присутствии продукта, полученного на стадии (2), в котором соотношение по весу смеси А, по меньшей мере, к одной смеси В составляет от 15:85 до 85:15 и в котором нейтрализация не начинается на стадии (2) до тех пор, пока, по меньшей мере, 90 вес.% мономеров смеси А не будет полимеризовано полностью.

2. Способ по п.1, в котором смесь А содержит, по меньшей мере, один олефиновый ненасыщенный мономер, полимеризующийся по свободнорадикальному механизму с, по меньшей мере, одной гидроксильной группой в количестве, соответствующем гидроксильному числу смеси А меньше 60 мг КОН/г.

3. Способ по п.1 или 2, в котором смесь А содержит

0,5-5 вес.%, по меньшей мере, одного олефинового полиненасыщенного мономера, полимеризующегося по свободнорадикальному механизму,

вес.% содержания, соответствующего кислотному числу смеси А от 10 до 100 мг КОН/г, по меньшей мере, одного олефинового ненасыщенного мономера, полимеризующегося по свободнорадикальному механизму с, по меньшей мере, одной кислотной группой,

от 55 до менее 98,5 вес.%, по меньшей мере, одного олефинового ненасыщенного мономера, полимеризующегося по свободнорадикальному механизму, без функциональных групп;

и вес.% содержания, соответствующего гидроксильному числу смеси А от 0 до менее 60 мг КОН/г, по меньшей мере, одного олефинового ненасыщенного мономера, полимеризующегося по свободнорадикальному механизму с, по меньшей мере, одной гидроксильной группой,

в которой содержание весовых процентов доводят до 100 вес.%.

4. Способ по пп.1 или 2, в котором смесь А состоит из 0,5-3 вес.%, по меньшей мере, одного олефинового полиненасыщенного мономера, полимеризующегося по

свободнорадикальному механизму; свыше 1 до 10 вес.% и соответствующего кислотному числу смеси A от 10 до 100 мг KOH/г, по меньшей мере, одного олефинового ненасыщенного мономера, полимеризующегося по свободнорадикальному механизму с, по меньшей мере, одной кислотной группой; от 77 до менее 97,5 вес.%, по меньшей мере, одного олефинового ненасыщенного мономера, полимеризующегося по свободнорадикальному механизму, без функциональных групп; и свыше 1-10 вес.% и соответствующего гидроксильному числу смеси A от 5 до 30 мг KOH/г, по меньшей мере, одного олефинового ненасыщенного мономера, полимеризующегося по свободнорадикальному механизму с, по меньшей мере, одной гидроксильной группой, в которой содержание весовых процентов доводят до 100 вес.%.

5. Способ по п.1 или 2, в котором используется только одна смесь B.

6. Способ по п.1 или 2, в котором смесь B или каждая из смесей B состоит из

0,5-5 вес.%, по меньшей мере, одного олефинового полиненасыщенного мономера, полимеризующегося по свободнорадикальному механизму;

вес.% содержание, соответствующее кислотному числу смеси (смесей) B от 0 до 5 мг KOH/г, по меньшей мере, одного олефинового ненасыщенного мономера, полимеризующегося по свободнорадикальному механизму с, по меньшей мере, одной кислотной группой;

вес.% содержание, соответствующее гидроксильному числу смеси (смесей) B от 0 до менее 5 мг KOH/г, по меньшей мере, одного олефинового ненасыщенного мономера, полимеризующегося по свободнорадикальному механизму с, по меньшей мере, одной гидроксильной группой;

и свыше 92 до 99,5 вес.%, по меньшей мере, одного олефинового ненасыщенного мономера, полимеризующегося по свободнорадикальному механизму, без функциональных групп,

в котором содержание весовых процентов доводят до 100 вес.%.

7. Способ по любому из п.1 или 2, в котором смесь B или каждая из смесей B состоит из 0,5-3 вес.%, по меньшей мере, одного олефинового полиненасыщенного мономера, полимеризующегося по свободнорадикальному механизму, и от 97 до 99,5 вес.%, по меньшей мере, одного олефинового ненасыщенного мономера, полимеризующегося по свободнорадикальному механизму, без функциональных групп, в котором содержание весовых процентов доводят до 100 вес.%.