

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C09D 133/00 (2006.01)
C09D 5/00 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200410047275.7

[45] 授权公告日 2006 年 12 月 27 日

[11] 授权公告号 CN 1292032C

[22] 申请日 2004.5.28

[21] 申请号 200410047275.7

[30] 优先权

[32] 2003.5.28 [33] JP [31] 151098/2003

[73] 专利权人 株式会社日本触媒

地址 日本大阪府

[72] 发明人 内田雅也 中尾贯治 横田善行

审查员 刘元霞

[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 郭建新

权利要求书 2 页 说明书 35 页

[54] 发明名称

含水树脂组合物及其应用

[57] 摘要

本发明的一个目的是提供一种含水树脂组合物和其应用，其中所述含水树脂组合物结合了耐粘连性和耐霜冻损害性，并可确保甚至在存在严苛的温度循环的情况下长时间的耐久性。作为实现这一目的的手段，本发明的含水树脂组合物是一种包含丙烯酸类树脂乳液和交联剂作为必需组分的含水树脂组合物，所述含水树脂组合物的特征在于，当由该含水树脂组合物形成涂覆膜时，形成的涂覆膜的伸长比(E(%))与在所述乳液中的丙烯酸类树脂的玻璃化转变温度(T_g^T (°C))一起满足特定的关系式。

1. 一种含水树脂组合物，其是包含丙烯酸类树脂乳液和交联剂作为必需组分的含水树脂组合物，所述乳液中的丙烯酸类树脂通过聚合至少1种丙烯酸类可聚合单体获得，该丙烯酸类可聚合单体包括至少1种碳原子数为4至20的(甲基)丙烯酸环烷基酯作为必要成分；

其中，当由该含水树脂组合物形成涂覆膜时，在该含水树脂组合物的干燥过程中，丙烯酸类树脂被交联剂进行交联，形成的涂覆膜的伸长比E与在所述乳液中的丙烯酸类树脂的玻璃化转变温度 T_g^T 一起满足如下表达式：

$$2 \times T_g^T + E > 200$$

上式中，E的单位是%， T_g^T 的单位是℃。

2. 权利要求1的含水树脂组合物，其中所述涂覆膜具有：

不小于5.0的抗粘连性值 α ；和

不小于60的数值 β ，其中所述数值 β 由涂覆膜的耐霜冻损害性M、含水树脂组合物的干燥材料的热软化温度TMA和抗粘连性值 α 按照如下表达式计算：

$$TMA \cdot \alpha \cdot M / 1000.$$

3. 权利要求1的含水树脂组合物，其中在所述乳液中的丙烯酸类树脂是通过聚合选自具有4至10个碳原子的(甲基)丙烯酸烷基酯和具有6至10个碳原子的(甲基)丙烯酸环烷基酯中的至少一种丙烯酸类可聚合单体得到的产物。

4. 权利要求1的含水树脂组合物，其中在所述乳液中的丙烯酸类树脂包括两种或更多种丙烯酸类树脂，其中所述两种或更多种丙烯酸类树脂中的至少两种具有不小于30℃的玻璃化转变温度差值。

5. 权利要求4的含水树脂组合物，其中具有所述玻璃化转变温度差值的至少两种丙烯酸类树脂中的至少一种具有不低于80℃的玻璃化转变温度。

6. 权利要求4的含水树脂组合物，其中所述丙烯酸类树脂乳液包

括通过对单体多步分批进行乳液聚合所得到的多步聚合物乳液。

7. 权利要求 1 的含水树脂组合物, 其中所述交联剂包括含噁唑啉基团的化合物作为必要组分。

8. 一种含水树脂组合物, 其是包含丙烯酸类树脂乳液和交联剂作为必要组分的含水树脂组合物, 其中:

在所述乳液中的丙烯酸类树脂包括两种或更多种丙烯酸类树脂, 其中所述两种或更多种丙烯酸类树脂中的至少两种之间具有不小于 30 °C 的玻璃化转变温度差值, 所述乳液中的丙烯酸类树脂中的至少 1 种是通过聚合碳原子数为 4 至 20 的 (甲基) 丙烯酸环烷基酯获得的; 和

所述交联剂包括含噁唑啉基团的化合物作为必要组分, 并且, 所述交联剂是在该组合物的干燥过程中对所述丙烯酸类树脂进行交联。

9. 权利要求 8 的含水树脂组合物, 其中具有所述玻璃化转变温度差值的至少两种丙烯酸类树脂中的至少一种具有不低于 80 °C 的玻璃化转变温度。

10. 一种涂覆膜, 其是由包括丙烯酸类树脂乳液和交联剂作为必要组分的含水树脂组合物形成的, 所述乳液中的丙烯酸类树脂通过聚合至少 1 种丙烯酸类可聚合单体获得, 该丙烯酸类可聚合单体包括至少一种碳原子数为 4 至 20 的 (甲基) 丙烯酸环烷基酯作为必要成分;

当由该含水树脂组合物形成涂覆膜时, 在该含水树脂组合物的干燥过程中, 丙烯酸类树脂被交联剂进行交联,

所述涂覆膜具有不小于 5.0 的抗粘连性值 α 和不少于 60 的数值 β , 其中所述数值 β 由涂覆膜的耐霜冻损害性 M、含水树脂组合物的干燥材料的热软化温度 TMA 和抗粘连性值 α 按照如下表达式计算:

$$TMA \cdot \alpha \cdot M / 1000.$$

11. 权利要求 10 的涂覆膜, 其中包含丙烯酸类单元以及噁唑啉基团和/或酰胺酯键单元。

12. 一种建筑材料, 其包含基材和权利要求 10 中所述的涂覆膜, 其中所述基材在其上面具有涂覆膜。

含水树脂组合物及其应用

技术领域

本发明涉及一种含水树脂组合物及其应用。更具体地说，本发明涉及一种含水树脂组合物及其应用，其中所述含水树脂组合物可形成抗粘连性和耐霜冻损害性均优异的涂覆膜。

背景技术

以前已应用由水溶性树脂或水分散型树脂制备的含水涂料(如乳液)来代替溶剂基涂料，以避免由于例如有机溶剂释放到空气中引起的环境问题。然而，与溶剂基涂料相比，含水涂料使用水作为介质，并因而具有在例如可干燥性、耐久性(如耐水性、耐候性)以及涂覆膜的最终外观方面较差，而且难以提高涂覆膜的硬度的问题。

为解决这类问题，人们已尝试通过如混合不同类型的乳液(如参照专利文献1)或添加特殊的交联剂(如参照专利文献2和3)来提高涂覆膜的最终外观和耐久性(如耐水性)。

一般地，当涂覆膜由涂料来形成时，存在这样一种情况，其中在涂覆膜贮存或使用过程中因为所述涂覆膜经受压力而使涂覆膜和与其接触的层粘连的现象(该现象被称为粘连行为)导致形成的涂覆膜外观和耐久性被破坏。为防止这种粘连行为，涂覆膜需要变成更硬的膜。另一方面，为提高在低温和高温之间的循环过程中涂覆膜的耐久性，涂覆膜需要有柔韧性。因而，为获得无论温度如何快速变化的长时间的涂覆膜的耐久性，重要的是将耐粘连性与所谓的耐霜冻损害性相结合。

[专利文献 1]JP-A-200181/2001(kokai)

[专利文献 2]JP-A-019721/2001(kokai)

[专利文献 3]JP-A-295275/1993(kokai)

然而，所述两种性能具有互相损害(trade-off)关系，并因而难以将这两种性能结合。所以，目前的状况是还未实现这两种性能的结合。

发明内容

发明目的

本发明是针对以上问题做出的，其一个目的是提供一种含水树脂组合物和其应用，其中所述含水树脂组合物结合了耐粘连性和耐霜冻损害性，并可确保甚至在存在严苛的温度循环的情况下长时间的耐久性。

发明公开

本发明的含水树脂组合物是一种包含丙烯酸类树脂乳液和交联剂作为必需组分的含水树脂组合物，所述含水树脂组合物的特征在于，当由该含水树脂组合物形成涂覆膜时，形成的涂覆膜的伸长比(E(%))与在所述乳液中的丙烯酸类树脂的玻璃化转变温度($T_g^T(^{\circ}C)$)一起满足如下表达式：

$$2 \times T_g^T + E > 200.$$

关于本发明的上述含水树脂组合物：

涂覆膜可能表现出不小于5.0的耐粘连数值(α)和不小于60的数值(β)，其中所述数值(β)由涂覆膜的耐霜冻损害性(M)、含水树脂组合物的干燥材料的热软化温度(thermosoftening temperature)(TMA)和耐粘连数值(α)按如下表达式来计算：

$$TMA \cdot \alpha \cdot M / 1000;$$

在所述乳液中的丙烯酸类树脂可以通过至少一种丙烯酸类可聚合单体进行聚合来获得的产物，所述单体选自具有4至10个碳原子的(甲基)丙烯酸烷基酯和具有6至10个碳原子的(甲基)丙烯酸环烷基酯；

在所述乳液中的丙烯酸类树脂可以包括两种或更多种丙烯酸类树脂，其中所述两种或更多种丙烯酸类树脂中的至少两种具有不小于30 $^{\circ}C$ 的玻璃化转变温度差值；

具有所述玻璃化转变温度差值的所述至少两种丙烯酸类树脂中的至少一种可以具有不低于80 $^{\circ}C$ 的玻璃化转变温度；

所述丙烯酸类树脂乳液可以包括通过分批进行的单体多步乳液聚合获得的多步聚合物乳液；而且

所述交联剂可以包括含噁唑啉基团的化合物作为必要组分。

本发明的另一种含水树脂组合物是包含丙烯酸类树脂乳液和交联剂作为必要组分的含水树脂组合物，所述含水树脂组合物的特征在于：在所述乳液中的丙烯酸类树脂包括两种或更多种丙烯酸类树脂，其中所述两种或更多种丙烯酸类树脂中的至少两种具有不小于 30℃ 的玻璃化转变温度差值；并且所述交联剂包括含噁唑啉基团的化合物作为必要组分。

关于本发明的上述另一种含水树脂组合物，具有所述玻璃化转变温度差值的所述至少两种丙烯酸类树脂中的至少一种可以具有不低于 80℃ 的玻璃化转变温度。

本发明的涂覆膜由一种包括丙烯酸类树脂乳液和交联剂作为必要组分的含水树脂组合物来形成，所述涂覆膜表现出不小于 5.0 的耐粘连数值(α)和不小于 60 的数值(β)，其中所述数值(β)由涂覆膜的耐霜冻损害性(M)、含水树脂组合物的干燥材料的热软化温度(TMA)和耐粘连数值(α)按如下表达式来计算：

$$TMA \cdot \alpha \cdot M / 1000.$$

关于本发明的上述涂覆膜，在这种涂覆膜中可同时包含丙烯酸类单元和噁唑啉基团和/或酰胺酯键单元。

本发明的建筑材料包含一种基础材料和本发明的上述涂覆膜，其中所述基础材料在其上具有涂覆膜。

从以下的详细公开内容中可更完全清楚地看出本发明的这些和其它目的及优点。

详细说明

以下对本发明的含水树脂组合物及其应用进行详细说明。然而，本发明的范围不局限于这些说明。在不偏离本发明的实质的情况下，在本发明范围内，可以以适当改变以下举例说明的技术方案的形式来实施除以下举例说明的技术方案以外的技术方案。

[含水树脂组合物]:

如前所述,本发明的含水树脂组合物是包含作为必要组分的丙烯酸类树脂乳液和交联剂的树脂组合物。以下,首先对这些必要组分进行详细说明,随后对其它组分和含水树脂组合物进行说明。

(丙烯酸类树脂乳液):

作为本发明含水树脂组合物的必要组分的丙烯酸类树脂乳液包括乳化的丙烯酸类树脂颗粒和含水介质。

在本发明中,丙烯酸类树脂的范围也包括甲基丙烯酸类树脂。根据具体情况,术语“(甲基)丙烯酰基”在本文中用作“丙烯酰基”和“甲基丙烯酰基”的统称。

对可用于制备本发明含水树脂组合物中的丙烯酸类树脂乳液的丙烯酸类单体没有特别限制,只要通过聚合这种丙烯酸类单体得到的丙烯酸类树脂可形成乳化颗粒即可。可使用任何公知的丙烯酸类单体。

丙烯酸类单体的实例包括下列中的至少一种:

具有 1 至 20 个碳原子的(甲基)丙烯酸烷基酯,如(甲基)丙烯酸甲酯,(甲基)丙烯酸乙酯,(甲基)丙烯酸正丁酯,(甲基)丙烯酸异丁酯,(甲基)丙烯酸叔丁酯,(甲基)丙烯酸 2-乙基己基酯,和(甲基)丙烯酸十三烷基酯;

具有 4 至 20 个碳原子的(甲基)丙烯酸环烷基酯,如(甲基)丙烯酸环己基酯,(甲基)丙烯酸甲基环己基酯,(甲基)丙烯酸环十二烷基酯,和(甲基)丙烯酸叔丁基环己基酯;

具有 3 至 20 个碳原子的(甲基)丙烯酸芳烷基酯,如(甲基)丙烯酸烯丙酯和(甲基)丙烯酸苯甲基酯;

(甲基)丙烯酸的烷基环己基烷基酯,如(甲基)丙烯酸 4-甲基环己基甲基酯,(甲基)丙烯酸 4-乙基环己基甲基酯,(甲基)丙烯酸 4-甲氧基环己基甲基酯,(甲基)丙烯酸 4-乙酰氧基甲基环己基甲基酯,(甲基)丙烯酸 3-甲基环己基甲基酯,(甲基)丙烯酸 3-乙基环己基甲基酯,(甲基)丙烯酸 3-乙酰氧基甲基环己基甲基酯,(甲基)丙烯酸 3-羟甲基环己基甲基酯,(甲基)丙烯酸 4-甲基环己基乙基酯,(甲基)丙烯酸 3-甲基环己

基乙基酯, (甲基)丙烯酸 4-甲基环己基丙基酯, (甲基)丙烯酸 3-甲基环己基丙基酯, (甲基)丙烯酸 4-甲基环己基丁基酯, 和(甲基)丙烯酸 3-甲基环己基丁基酯;

含环氧基团的乙烯基类单体, 如(甲基)丙烯酸缩水甘油基酯;

含羟基基团的丙烯酸类单体, 如(甲基)丙烯酸 2-羟乙基酯, (甲基)丙烯酸 2-羟丙酯, (甲基)丙烯酸 4-羟丁酯, Placel FA-1, Placel FA-4, Placel FM-1, Placel FM-4(这些 Placel 系列产品由 Daicel Chemical Industries, Ltd 制造, 是 ϵ -己内酯与(甲基)丙烯酸羟烷基酯的加成产物), 和(甲基)丙烯酰氧基聚氧化烯;

α , β -烯属不饱和羧酸或不饱和羧酸酐, 如丙烯酸, 甲基丙烯酸, 马来酸, 马来酸酐, 衣康酸, 衣康酸酐, 巴豆酸, 富马酸, 和柠康酸;

含酸基的(甲基)丙烯酸酯, 如磷酸(甲基)丙烯酰氧基乙基酯和(甲基)丙烯酰氧基乙基磺酸;

不饱和羧酸和含酸基的(甲基)丙烯酸酯的盐(如碱金属盐, 铵盐, 胺盐);

不饱和羧酸酐(如马来酸酐)与具有 1 至 20 个碳原子的直链或支链醇的半酯;

含氨基甲酸酯键的氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯化合物, 它是含异氰酸酯基团的化合物与(甲基)丙烯酸羟烷基酯的反应产物;

含(甲基)丙烯酰基的硅氧烷大分子单体(macromers), 如含(甲基)丙烯酰基的有机聚硅氧烷, 例如 γ -(甲基)丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷, γ -(甲基)丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷, 和 γ -(甲基)丙烯酰氧基丙基甲基二甲氧基硅烷;

碱性不饱和单体, 如(甲基)丙烯酸二甲基氨基乙基酯, (甲基)丙烯酸二乙基氨基乙基酯, 二甲基氨基乙基(甲基)丙烯酰胺, 和二甲基氨基丙基(甲基)丙烯酰胺;

不饱和磺酸, 如(甲基)丙烯酸 2-磺基乙基酯和它的盐;

己内酯改性的(甲基)丙烯酸;

含氨基的(甲基)丙烯酸酯, 如(甲基)丙烯酸叔丁基氨基乙基酯, (甲

基)丙烯酸叔丁基氨基丙基酯, (甲基)丙烯酸吡丙啶基乙基酯, (甲基)丙烯酸吡咯烷基乙基酯, 和(甲基)丙烯酸哌啶基乙基酯;

(甲基)丙烯酰胺, 如(甲基)丙烯酰胺, N-单甲基(甲基)丙烯酰胺, N-单乙基(甲基)丙烯酰胺, N, N-二甲基(甲基)丙烯酰胺, N-羟甲基(甲基)丙烯酰胺, N-丁氧基(甲基)丙烯酰胺, N-二甲基氨基乙基(甲基)丙烯酰胺, N-二乙基氨基乙基(甲基)丙烯酰胺, N-二甲基氨基丙基(甲基)丙烯酰胺, 和 N-二乙基氨基丙基(甲基)丙烯酰胺;

具有一个以上可聚合不饱和键的单体, 如聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯, 乙二醇二(甲基)丙烯酸酯, 丙二醇二(甲基)丙烯酸酯, 新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯, 1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯, 和三烯丙基氰尿酸酯;

含有在如聚合过程中不感光的哌啶(piperidinic)基团的可聚合单体, 例如 4-(甲基)丙烯酰氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶, 4-(甲基)丙烯酰氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶, 4-(甲基)丙烯酰氧基-1,2,2,6,6-五甲基哌啶, 4-(甲基)丙烯酰氧基-1-甲氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶, 4-氟基-4-(甲基)丙烯酰氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶, 1-(甲基)丙烯酰基-4-(甲基)丙烯酰氨基-2,2,6,6-四甲基哌啶, 和 4-巴豆酰(crotylyl)氨基-2,2,6,6-四甲基哌啶; 和

含紫外线吸收剂基团的可聚合单体, 例如二苯甲酮类型的可聚合单体(例如 2-羟基-4-[3-(甲基)丙烯酰氧基-2-羟基丙氧基]二苯甲酮)和苯并三唑类型的可聚合单体(例如 2-[2'-羟基-5'-(甲基丙烯酰氧基甲基)苯基]-2H-苯并三唑, 2-[2-羟基-5-(甲基丙烯酰氧基乙基)苯基]-2H-1,2,3-苯并三唑, 2-[2'-羟基-5'-(甲基丙烯酰氧基甲基)苯基]-5-氟基-2H-苯并三唑, 2-[2'-羟基-5'-(甲基丙烯酰氧基甲基)苯基]-5-叔丁基-2H-苯并三唑。

从例如耐水性和耐候性角度来看, 在以上列举的丙烯酸类单体中, 优选具有 1 至 20 个碳原子的(甲基)丙烯酸烷酯和具有 4 至 20 个碳原子的(甲基)丙烯酸环烷基酯, 更优选具有 4 至 10 个碳原子的(甲基)丙烯酸烷酯和具有 6 至 10 个碳原子的(甲基)丙烯酸环烷基酯, 更进一

步优选具有 4 至 6 个碳原子的(甲基)丙烯酸烷基酯和具有 6 至 8 个碳原子的(甲基)丙烯酸环烷基酯。另外, 优选还使用含有光稳定基团的可聚合单体。顺便提及, 这些(甲基)丙烯酸烷基酯和(甲基)丙烯酸环烷基酯可与上述丙烯酸类单体结合使用。然而, 最优选使用选自(甲基)丙烯酸烷基酯和(甲基)丙烯酸环烷基酯中的至少之一(优选至少两种)。例如, 相对于所使用的全部可聚合单体总量而言, (甲基)丙烯酸烷基酯和/或(甲基)丙烯酸环烷基酯的用量优选是 5 至 60wt%, 更优选 10 至 50wt%, 更进一步优选 20 至 40wt%。另外, 在其中使用含光稳定基团的可聚合单体的情况下, 相对于使用的全部可聚合单体总量而言, 含光稳定基团的可聚合单体的用量优选为 0.1 至 10 wt%, 更优选为 0.5 至 5 wt%。

类似地, 从具有可与交联剂高度反应的官能团的角度来看, 在以上列举的丙烯酸类单体中, 优选使用含酸基团的单体, 例如, α, β -烯属不饱和羧酸或不饱和羧酸酐; 含酸基团的(甲基)丙烯酸酯; 这些不饱和羧酸和含酸基团的(甲基)丙烯酸酯的盐; 和不饱和羧酸酐与具有 1 至 20 个碳原子的直链或支链醇之间的半酯; 更优选使用 α, β -烯属不饱和羧酸或不饱和羧酸酐; 和含酸基团的(甲基)丙烯酸酯; 更更优选使用 α, β -烯属不饱和羧酸或不饱和羧酸酐。在使用含酸基团的单体的情况下, 其用量的优选范围为 0.1 至 10 wt%, 更优选 0.3 至 5 wt%, 更更优选 0.5 至 3 wt%, 相对于所使用的全部可聚合单体的总量而言。

特别地, 对于在本发明中使用的丙烯酸类树脂乳液, 优选在所述乳液中的丙烯酸类树脂包括两种或更多种丙烯酸类树脂, 其中所述两种或更多种丙烯酸类树脂中的至少两种具有不小于 30°C 的玻璃化转变温度差值。在此, 玻璃化转变温度($T_g(^{\circ}\text{C})$)是指已按照以下方程式(1)所示的 Fox's 方程计算出的由 $T_g(\text{K})$ 转化的数值。然而, 在其中不能应用 Fox's 方程的情况下, 可采用通过所含的丙烯酸类树脂单独形成的涂覆膜的差示扫描量热法(DSC)实际测量的数值作为玻璃化转变温度($T_g(^{\circ}\text{C})$)。

$$1/T_g = \sum_{i=1}^n (W_i/T_{g_i}) \quad (1)$$

(其中： W_i 代表各共聚单体的重量分数(wt%)； T_{g_i} 代表各共聚单体的均聚物的 T_g [K:绝对温度])。

如前所述，上述玻璃化转变温度差值优选不小于 $30\text{ }^\circ\text{C}$ 。然而，更优选不小于 $35\text{ }^\circ\text{C}$ ，更更优选不小于 $40\text{ }^\circ\text{C}$ ，特别优选不小于 $65\text{ }^\circ\text{C}$ ，最优选不小于 $95\text{ }^\circ\text{C}$ 。在其中前述的玻璃化转变温度差值小于 $30\text{ }^\circ\text{C}$ 的情况下，存在所述涂覆膜的伸长比低至破坏耐霜冻损害性的可能性。

还关于前述的玻璃化转变温度差值，具有以上温度差值的所述至少两种丙烯酸类树脂中的至少一种具有有利于容易地实现或提高抗粘连性的不低于 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 的玻璃化转变温度。更具体而言，具有以上温度差值的所述至少两种丙烯酸类树脂中的至少一种的玻璃化转变温度优选不低于 $80\text{ }^\circ\text{C}$ ，更优选不低于 $85\text{ }^\circ\text{C}$ ，更更优选不低于 $95\text{ }^\circ\text{C}$ ，特别优选不低于 $105\text{ }^\circ\text{C}$ ，最优选不低于 $115\text{ }^\circ\text{C}$ ，而且除上述的至少一种丙烯酸类树脂以外的至少一种丙烯酸类树脂的玻璃化转变温度优选不高于 $50\text{ }^\circ\text{C}$ ，更优选不高于 $45\text{ }^\circ\text{C}$ ，更更优选不高于 $35\text{ }^\circ\text{C}$ ，特别优选不高于 $20\text{ }^\circ\text{C}$ ，最优选不高于 $15\text{ }^\circ\text{C}$ 。

在其中所述丙烯酸类树脂乳液中的丙烯酸类树脂包括两种或更多种丙烯酸类树脂，其中这两种或更多种丙烯酸类树脂中的至少两种具有上述的玻璃化转变温度差值的情况下，优选的是，在具有上述温度差值的至少两种丙烯酸类树脂中，玻璃化转变温度高于其他树脂的玻璃化转变温度的丙烯酸类树脂的用量为 10 至 $80\text{ wt}\%$ ，更优选为 10 至 $50\text{ wt}\%$ ，以相对于丙烯酸类树脂乳液中全部丙烯酸类树脂的固体含量计。

虽然没有特别限定，但在本发明中使用的丙烯酸类树脂乳液中的丙烯酸类树脂的玻璃化转变温度($T_g^T(^\circ\text{C})$)，即在所述乳液中的丙烯酸类树脂的总体表观玻璃化转变温度优选不低于 $10\text{ }^\circ\text{C}$ ，更优选不低于 $20\text{ }^\circ\text{C}$ ，更更优选不低于 $30\text{ }^\circ\text{C}$ 。在此，在如前所述的其中所述乳液中的丙烯酸类树脂包括两种或更多种丙烯酸类树脂的情况下，则上述玻璃化转变温度($T_g^T(^\circ\text{C})$)定义为由如下方程式(2)确定的数值，其中那些

丙烯酸类树脂的玻璃化转变温度(°C)由 Tg^1 、 Tg^2 、... Tg^n 表示, 那些丙烯酸类树脂相对于全部丙烯酸类树脂的含量(重量分数: wt%(以固体含量计))以 X^1 、 X^2 、... X^n 表示。

$$1/(Tg^T-273) = \sum_{i=1}^n [X^i/(Tg^i-273)] \quad (2)$$

(其中: X^i 表示各丙烯酸类树脂的重量分数; Tg^i 表示各丙烯酸类树脂的 $Tg(^{\circ}C)$)。

上述玻璃化转变温度($Tg^T(^{\circ}C)$)数值的增加表明可形成具有更高硬度的涂覆膜, 而且进一步表明可获得抗粘连性更优异的涂覆膜。对于本发明的含水树脂组合物, 重要的是如下所述, 通过将以上玻璃化转变温度($Tg^T(^{\circ}C)$)与所得到的涂覆膜的伸长比($E(\%)$)一起代入一具体表达式中所确定的数值满足一具体的范围。

通过在相应领域中已知的聚合方法, 例如在含水介质中的乳液聚合, 可制备出所述丙烯酸类树脂乳液。顺便提及, 在进行聚合的情况下, 可使用在相应领域中公知的添加剂, 例如乳化剂和聚合引发剂。

对含水介质没有特别的限制, 只要其是水或水与亲水溶剂的混合溶液。所述混合溶液的实例包括水与例如甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、丁醇、叔丁醇、乙二醇、乙二醇单甲基醚、乙二醇单丁基醚、二乙二醇、丙酮、和甲乙酮的混合溶液。这些含水介质可分别单独使用或互相结合使用。

对所述乳化剂没有特别的限制。例如, 可使用例如阴离子乳化剂、非离子型乳化剂、阳离子乳化剂、两性乳化剂和高分子乳化剂。所述乳化剂可分别单独使用或互相结合使用。

阴离子乳化剂的实例包括: 烷基硫酸盐, 如十二烷基硫酸铵和十二烷基硫酸钠; 烷基磺酸盐, 如十二烷基磺酸铵和十二烷基磺酸钠; 烷基芳基磺酸盐, 如十二烷基苯磺酸铵和十二烷基萘磺酸钠; 聚氧乙烯烷基硫酸盐; 聚氧乙烯烷基芳基硫酸盐; 二烷基磺基琥珀酸盐; 芳基磺酸福尔马林缩合产物; 和脂肪酸盐, 如月桂酸铵和硬脂酸钠。

非离子型乳化剂的实例包括: 聚氧乙烯烷基醚; 聚氧乙烯烷基芳

基醚；聚乙二醇与聚丙二醇的缩合产物；失水山梨糖醇脂肪酸酯；聚氧乙烯失水山梨糖醇脂肪酸酯；单脂肪酸甘油酯；聚酰胺；和环氧乙烷与脂肪胺的缩合产物。

阳离子乳化剂的实例包括：烷基铵盐如氯化十二烷基铵。

两性乳化剂的实例包括甜菜碱酯型乳化剂。

高分子乳化剂的实例包括：聚((甲基)丙烯酸)盐，如聚丙烯酸钠；聚(乙烯基醇)，聚(乙烯基吡咯烷酮)；聚((甲基)丙烯酸羟烷基酯)，如聚(丙烯酸羟乙酯)；或形成这些聚合物的可聚合单体的至少一种作为共聚单体的共聚物。

首先，特别是在认为耐水性重要的情况下，优选使用具有可聚合基团的乳化剂。具有可聚合基团的阴离子乳化剂的实例包括双(聚氧乙烯聚环苯基醚)-甲基丙烯酸化硫酸酯盐、丙烯基-烷基磺基琥珀酸酯盐、聚氧乙烯(甲基)丙烯酸酯硫酸盐、聚氧乙烯(甲基)丙烯酸酯磷酸盐、聚氧乙烯烷基丙烯基苯基醚硫酸盐和含烯丙基的硫酸酯(或它们的盐)(例如烯丙氧基甲基烷基氧基聚氧乙烯的硫酸酯盐、烯丙氧基甲基壬基苯氧基乙基羟基聚氧乙烯的硫酸酯盐)。具有可聚合基团的非离子型乳化剂的实例包括聚氧乙烯烷基丙烯基苯基醚和烯丙氧基甲基壬基苯氧基乙基羟基聚氧乙烯。

虽然没有特别的限制，但从降低涂覆膜的耐水性及聚合稳定性的角度来看，所使用的乳化剂的量优选为所使用的全部可聚合单体总量的0.5至5 wt%，更优选1至3 wt%。

对聚合引发剂没有特别的限制。其实例包括：偶氮化合物，如2,2'-偶氮双(2-脒基丙烷)二盐酸盐；过硫酸盐，如过硫酸钾和过硫酸铵；和过氧化物，如过氧化氢。所述聚合引发剂可分别单独使用或互相结合使用。虽然没有特别的限制，但考虑到如果聚合速率低，则会残余有未反应的可聚合单体，而且所形成的涂覆膜的耐水性不应过低，所使用的聚合引发剂的量优选为所使用的全部可聚合单体总量的0.05至1 wt%，更优选0.1至0.5 wt%。添加聚合引发剂的方法可适当地选自例如集中添加(lump addition)、分次添加(divisional addition)和连续滴

加。

顺便提及，当进行乳液聚合时，例如可添加还原剂(如亚硫酸氢钠)和过渡金属盐(如硫酸亚铁)以促进聚合引发剂的分解。另外，如需要，还可添加公知的添加剂(如 pH 缓冲剂、螯合剂、链转移剂、聚结剂(coalescent agent))。

对聚合(例如乳液聚合)的条件，即例如聚合温度、聚合持续时间、搅拌速度和气氛没有特别的限制。可根据例如反应器类型和规模来适当地确定所述条件。具体而言，关于聚合温度，可以考虑所使用的聚合引发剂和可聚合单体的类型来确定。优选范围为 40 至 95 °C。关于聚合持续时间，越短的时间工业上越易于实现。然而，考虑到聚合速率和安全性，聚合持续时间优选为 2 至 8 小时。关于聚合过程中的气氛，通常在惰性气体(如氮气)气氛下来进行聚合，以提高聚合引发剂的效率。

在本发明中，关于丙烯酸类树脂乳液，例如，其固体含量(非挥发物含量)适当地为 10 至 90 wt%，更优选为 10 至 60 wt%，更更优选为 30 至 60 wt%。

在丙烯酸类树脂乳液中的丙烯酸类树脂包括两种或更多种丙烯酸类树脂的情况下，可通过在不高于所述丙烯酸类树脂制备温度的通常温度范围下用通用搅拌器混合来制备所述丙烯酸类树脂乳液。例如，在完成乳液聚合得到丙烯酸类树脂中的任一种后，可通过向反应器(如前述乳液聚合中所使用的反应器)中加入其它丙烯酸类树脂(通过聚合单独获得)的乳液，并然后在所述反应器中将它们搅拌在一起来制备丙烯酸类树脂乳液。另外，可通过分批多步聚合单体的多步聚合来制备所述丙烯酸类树脂乳液。例如，可列举的是一种包括如下步骤的方法：通过公知方法聚合所述丙烯酸类树脂中的一种的单体组分；然后，在所得到的聚合物组分存在下，进行另一种丙烯酸类树脂的单体组分的第二步聚合(或在其之后的聚合)(例如参照 JP-B-019059/1994(Kokoku))。顺便提及，适当的是在第一步骤中单体组分已聚合了不少于 80 wt%、优选不少于 90 wt%之后进行第二步聚

合(或在其之后的聚合)。

(交联剂):

本发明中的交联剂具有的功能是,在含水树脂组合物的干燥过程中,交联剂中包括的化合物中所含的反应性基团产生网络结构,因此交联所述组合物。可使用任何化合物而没有特别的限制,只要其是可按以上方式起作用的化合物。其实例包括具有一个以上反应性基团的化合物,并且它们可以是每个分子具有一个以上反应性基团的化合物,或具有衍生自每个分子具有至少一个反应性基团的单体的重复单元的化合物(即聚合物或共聚物)。在所述交联剂是聚合物或共聚物的情况下,所述交联剂可例如由公知方法来制备,例如,如具有反应性基团的乙烯基树脂的乳液聚合或悬浮液聚合,或如乙烯基树脂与具有反应性基团的化合物的乳液聚合或悬浮液聚合。顺便提及,所述交联剂可呈溶解于水和/有机溶剂的形态,或呈颗粒形态,或呈分散于含水溶剂中的形态。

交联剂的实例包括公知的、具有交联能力的、含有反应性基团的各种化合物。反应性基团的实例包括如下各种基团:羟基;酸官能团,例如羧基、磺酸基和磷酸基;环氧基团;可水解的甲硅烷基;硅烷醇基团;活性羰基;噁唑啉基团;和异氰酸酯基团。首先,所述交联剂优选包括含噁唑啉基团的化合物作为必要组分。在使用含噁唑啉基团的化合物作为交联剂的情况下,由以 α , β -烯属不饱和羧酸如(甲基)丙烯酸为代表的单体得到的树脂乳液优选用作前述丙烯酸类树脂乳液,因为它们可容易地进行其与交联剂的反应。

交联剂的具体实例包括如下这些:

含羟基的化合物,由例如如下物质获得:丙烯酸多元醇树脂、聚酯树脂、聚醚树脂(如聚乙烯醚,聚丙烯醚)、环氧树脂、聚氨酯树脂和丙烯酸聚氨酯树脂,例如,(甲基)丙烯酸 2-羟乙基酯、(甲基)丙烯酸 2-羟丙基酯、(甲基)丙烯酸 4-羟丁基酯、丙烯酸甲基(α -羟甲基)酯、己内酯改性的(甲基)丙烯酸羟烷基酯(Placel F 系列,由 Daicel Chemical Industries, Ltd 制造)和(甲基)丙烯酸 4-羟甲基环己基甲基酯;

含羧基的化合物，如：含羧基的聚酯和聚羧酸，通过不饱和多元酸(以例如马来酸酐、富马酸、柠康酸和衣康酸为代表)或饱和多元酸(以例如邻苯二甲酸酐、间苯二酸、对苯二酸、邻苯二酸、萘二羧酸、四氢邻苯二甲酸酐、六氢邻苯二甲酸酐和琥珀酸为代表)与多元醇组分(以例如乙二醇、丙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,3-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、二乙二醇、三乙二醇、1,4-环己烷二甲醇、聚乙二醇、聚丙二醇和聚1,4-丁二醇为代表)之间缩聚来得到；丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸、富马酸、衣康酸、马来酸酐、马来酸单甲酯、乙烯基苯甲酸、草酸(甲基)丙烯酸单羟乙基酯(oxalic monohydroxyethyl (meth)acrylate)、马来酸二乙酯、富马酸二甲酯、羧基封端的己内酯改性的丙烯酸酯(Placel FA 系列，由 Daicel Chemical Industries, Ltd 制造)、羧基封端的己内酯改性的甲基丙烯酸酯(Placel FMA 系列，由 Daicel Chemical Industries, Ltd 制造)；和含羧基的化合物的金属盐和胺盐(如丙烯酸钠、甲基丙烯酸钠)；

含磺酸基的化合物，由例如乙烯基磺酸、苯乙烯磺酸、(甲基)丙烯酸磺基乙基酯和 3-烯丙氧基-2-羟基丙磺酸获得；

含磷酸酯的化合物，由例如 2-(甲基)丙烯酰氧基乙基酸式磷酸酯和 2-(甲基)丙烯酰氧基丙基酸式磷酸酯获得；

含胍基的化合物，由例如具有 2 至 10 个碳原子(特别是 4 至 6 个碳原子)的二羧酸二酰胍(dicarboxylic dihydrazides)(例如硫酸二酰胍(sulfuric dihydrazide)、丙二酸二酰胍、琥珀酸二酰胍、戊二酸二酰胍、己二酸二酰胍、癸二酸二酰胍、马来酸二酰胍、富马酸二酰胍、衣康酸二酰胍)、具有 2 至 4 个碳原子的脂肪族水溶性二胍(例如亚乙基-1,2-二胍、亚丙基-1,3-二胍、亚丁基-1,4-二胍)获得；

含硫醇的化合物，如三嗪硫醇；

含环氧基团的化合物，由例如以下物质获得：双酚 A 型环氧树脂、双酚 F 型环氧树脂、线型酚醛清漆型环氧树脂、甲酚酚醛清漆型环氧树脂、缩水甘油基胺型环氧树脂、脂环族环氧化合物、氢化的双酚 A 型环氧树脂；和(甲基)丙烯酸缩水甘油基酯、丙烯酸 α -甲基缩水甘油

基酯、丙烯酸 3,4-环氧环己基甲基酯(CYCLOMER A200, 由 Daicel Chemical Industries, Ltd.制造)、甲基丙烯酸 α -甲基缩水甘油基酯(M-GMA, 由 Daicel Chemical Industries, Ltd.制造)和甲基丙烯酸 3,4-环氧环己基甲基酯(CYCLOMER M100, 由 Daicel Chemical Industries, Ltd.制造);

金属螯合物, 例如铝螯合物(例如三(乙酰丙酮根)合铝), 如钛、锆、铜、钴和锌的乙酰丙酮化合物, 和氮配位的化合物(如多胺);

含噁唑啉基团的化合物, 由例如以下物质获得: 2-乙烯基 2-噁唑啉、2-乙烯基-4-甲基-2-噁唑啉、2-乙烯基-5-甲基-2-噁唑啉、2-异丙烯基-2-噁唑啉、2-异丙烯基-4-甲基-2-噁唑啉、2-异丙烯基-5-甲基-2-噁唑啉、2-异丙烯基-5-乙基-2-噁唑啉、2,2'-双-(2-噁唑啉)、2,2'-亚甲基-双-(2-噁唑啉)、2,2'-亚乙基-双-(2-噁唑啉)、2,2'-三亚甲基-双-(2-噁唑啉)、2,2'-四亚甲基-双-(2-噁唑啉)、2,2'-六亚甲基-双-(2-噁唑啉)、2,2'-八亚甲基-双-(2-噁唑啉)、2,2'-亚乙基-双-(4,4'-二甲基-2-噁唑啉)、2,2'-对亚苯基-双-(2-噁唑啉)、2,2'-间亚苯基-双-(4,4'-二甲基-2-噁唑啉)、双-(2-噁唑啉基环己烷)硫化物和双-(2-噁唑啉基降冰片烷)硫化物;

含异氰酸酯基团的化合物, 由例如如下物质获得: 2-甲基丙烯酰氧基乙基异氰酸酯(Karenz MOI, 由 Showa Denko Co.制造)、甲基丙烯酰基异氰酸酯(MAI, 由 Nippon Paint Co., Ltd.制造)和间异丙烯基- α , α -二甲基苯甲基异氰酸酯(m-TMI, 由 Takeda Chemical Industries, Ltd.制造);

脂族、脂环族或芳香族多异氰酸酯化合物, 例如三亚甲基二异氰酸酯、1,6-亚己基二异氰酸酯、(氢化)甲苯二异氰酸酯、二苯基甲烷二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯和(氢化)苯二亚甲基二异氰酸酯;

通过使如己内酯类(如己内酰胺)、酚类(如苯酚)、醇(如叔醇)和脲与以上多异氰酸酯化合物的端基反应获得的封端异氰酸酯化合物;

氨基塑料树脂(aminoplastoresins), 例如甲基醚合的三聚氰胺树脂、丁基醚合的三聚氰胺树脂、六甲氧基三聚氰胺树脂、丁基醚合的苯胍胺树脂、丁基醚合的环己基苯胍胺树脂和它们的水溶的产物;

含碳化二亚胺基团的化合物, 例如 Carbodirite V-02(由 Nisshin Boseki K.K.制造)、Carbodirite V-04(由 Nisshin Boseki K.K.制造)、Carbodirite V-06(由 Nisshin Boseki K.K.制造)、Carbodirite E-01(由 Nisshin Boseki K.K.制造)和 Carbodirite E-02(由 Nisshin Boseki K.K.制造);

多胺化合物或含氨基的化合物, 如直链脂肪族多胺(例如二亚乙基三胺(DETA)、三亚乙基四胺(TETA)、聚氧丙烯三胺)和环胺(例如薄荷烯二胺、异佛尔酮二胺、二氨基二环己基甲烷、双(氨基甲基)环己烷);

含活性羰基的化合物, 由例如如下物质获得: 丙烯醛、双丙酮(甲基)丙烯酰胺、(甲基)丙烯酸乙酰乙酰氧乙基酯、甲酰苯乙烯和具有 4 至 7 个碳原子的乙烯基烷基酮(如乙烯基甲基酮、乙烯基乙基酮、乙烯基丁基酮);

硅烷醇化合物, 由例如下列物质的例如混合物或水解缩合产物得到: 三烷氧基硅烷(如甲基三甲氧基硅烷、甲基三乙氧基硅烷、乙基三甲氧基硅烷、乙基三乙氧基硅烷、正丙基三甲氧基硅烷、正丙基三乙氧基硅烷、异丙基三甲氧基硅烷、异丙基三乙氧基硅烷、丁基三甲氧基硅烷、丁基三乙氧基硅烷、戊基三甲氧基硅烷、戊基三乙氧基硅烷、己基三甲氧基硅烷、己基三乙氧基硅烷、庚基三甲氧基硅烷、庚基三乙氧基硅烷、2-乙基己基三乙氧基硅烷、癸基三甲氧基硅烷、十八烷基三乙氧基硅烷、 γ -氯代丙基三甲氧基硅烷、 γ -氯代丙基三乙氧基硅烷、3,3,3-三氟丙基三甲氧基硅烷、3,3,3-三氟丙基三乙氧基硅烷、 γ -环氧丙氧丙基三甲氧基硅烷、 γ -环氧丙氧丙基三乙氧基硅烷、 γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、 γ -甲基丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷、 γ -甲基丙烯酰氧基丙基三异丙氧基硅烷、 γ -巯基丙基三甲氧基硅烷、 γ -巯基丙基三乙氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、乙烯基三异丙氧基硅烷、苯基三甲氧基硅烷、苯基三乙氧基硅烷、 γ -氨基丙基三甲氧基硅烷、 γ -氨基丙基三乙氧基硅烷、 γ -(氨基乙基)-氨基丙基三甲氧基硅烷、 γ -(氨基乙基)-氨基丙基三乙氧基硅烷、3,4-环氧环己基乙基三甲氧基硅烷、3,4-环氧环己基乙基三乙氧基硅烷)、二烷

基二烷氧基硅烷(例如二甲基二甲氧基硅烷、二甲基二乙氧基硅烷、二乙基二甲氧基硅烷、二苯基二甲氧基硅烷、二苯基二乙氧基硅烷、苯基甲基二甲氧基硅烷)、烷氧基硅烷(例如 AFP-1(由 Shinetsu Kagaku Kogyo K.K.制造)、QP8-5314(由 TORAY-DOW CORNING SILICONE Corporation 制造))和二苯基硅烷二醇, SH-6018(由 TORAY-DOW CORNING SILICONE Corporation 制造)。

这些交联剂可分别单独使用或互相结合使用。

相对于在丙烯酸类树脂乳液中的丙烯酸类树脂,以固体含量计的所述交联剂的用量优选为 0.5 至 40 wt%。在所述交联剂是含水树脂的情况下,相对于在丙烯酸类树脂乳液中的丙烯酸类树脂,以固体含量计的所述交联剂的用量优选为 0.5 至 30 wt%。

首先,在使用含噁唑啉基团的化合物作为交联剂的必要组分的情况下,含噁唑啉基团的化合物具有的噁唑啉基团与丙烯酸类树脂乳液中丙烯酸类树脂具有的羧基的当量比优选为 0.1 至 5,更优选为 0.25 至 3,进一步更优选 0.5 至 2。在上述当量比小于 0.1 的情况下,存在所述固化可能不足以获得涂覆膜的例如耐水性或耐久性的可能性。在上述当量比大于 5 的情况下,存在含水树脂组合物的贮存稳定性差的可能性。

(其它组分):

除了以上必要组分外,本发明的含水树脂组合物可任选含有添加剂(它们在相应领域中是公知的,并且无损于本发明的目的)作为其它组分。所述添加剂的实例包括无机或有机填料、颜料/染料、紫外线吸收剂、稳定剂、溶剂、增塑剂、增稠剂、分散剂、润湿剂、消泡剂、防腐剂/防霉剂、防腐蚀剂、乳化剂、pH 调节剂和聚结剂。例如,当本发明的含水树脂组合物用作涂料时,使用的填料的实例包括透明的聚集体(如长石、硅砂、硅石、晶态石灰石、玻璃珠、合成树脂珠)、彩色聚集体(如大理石粉、花岗岩粉、蛇纹岩粉、萤石、彩色硅砂粉、彩色陶土粉)、增量剂(如碳酸钙、滑石、硫酸钡、云母、粘土、硅藻土、重晶石、氢氧化铝)、卜特兰水泥和氧化锌。颜料/染料的实例包

括无机着色颜料(如碳黑、氧化铁红(ferric oxide red)、黄色氧化铁)和有机着色颜料(如喹吡啶酮型颜料、酞菁型颜料、 β -萘酚型颜料、可溶性偶氮颜料、不可溶性偶氮颜料)。另外,紫外线吸收剂的实例包括二苯甲酮型紫外线吸收剂(如2,4-二羟基二苯甲酮)、苯并三唑型紫外线吸收剂(如2-(2'-羟基-5'-甲基苯基)苯并三唑)和三嗪型紫外线吸收剂。稳定剂的实例包括(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)琥珀酸酯和双(2,2,6,6-四甲基哌啶基)癸二酸酯。顺便提及,其它添加剂的实例包括在相应领域中公知的那些。这些可分别单独使用或互相结合使用。

(含水树脂组合物):

如前所述,本发明的含水树脂组合物是包含丙烯酸类树脂乳液和交联剂作为必要组分的一种组合物。但重要的是,当由这种含水树脂组合物来形成涂覆膜时,形成的涂覆膜具有的伸长比(E(%))与在所述乳液中的丙烯酸类树脂的玻璃化转变温度($T_g^T(^{\circ}C)$)一起满足如下表达式:

$$2 \times T_g^T + E > 200.$$

在以上表达式中的“ $2 \times T_g^T + E$ ”的值优选不小于205,更优选不小于210,进一步更优选不小于220。在以上表达式中的“ $2 \times T_g^T + E$ ”的值满足以上范围,使得可以:使得到的涂覆膜成为更硬的膜,并成为具有足够柔韧性的涂覆膜;和由此容易地实现涂覆膜的抗粘连性与耐霜冻损害性两种性能的结合,而通常这两种性能具有互相损害的关系。

在此,涂覆膜的伸长比(E(%))是由通过在0 $^{\circ}C$ 空气气氛下用拉伸测试仪测量涂覆膜(厚度:100至150 μm)(通过干燥含水树脂组合物获得)得出的数值计算出的数值,并且具体来说,定义为由本文以下“优选实施方案的详细说明”节中所述的测试方法和计算方法所确定的数值。伸长比的增加表明可获得柔韧性更优异的涂覆膜,而且还表明可获得耐霜冻损害性优异的涂覆膜。关于本发明的含水树脂组合物,上述伸长比优选不小于40%,更优选不小于100%,更更优选不小于150%,尽管没有限制。

在丙烯酸类树脂乳液中的丙烯酸类树脂的玻璃化转变温度

($Tg^T(^{\circ}C)$)如在丙烯酸类树脂乳液的前述说明中所定义。

另外,关于本发明的含水树脂组合物,当由这种含水树脂组合物形成涂覆膜时,所形成的涂覆膜优选具有不小于 5.0 的抗粘连性值(α)(此后称为 α 值)和不少于 60 的数值(β)(此后称为 β 值)(其以如下次序更优选: 不小于 62; 不小于 64; 不小于 65; 不小于 68; 不小于 70; 不小于 75),其中所述 β 值由含水树脂组合物的干燥材料的热软化温度($TMA(^{\circ}C)$)、前述涂覆膜的耐霜冻损害性(M (无裂纹极限循环次数))和前述 α 值按照如下表达式来计算:

$$TMA \cdot \alpha \cdot M / 1000.$$

上述 β 值是作为涂覆膜的抗粘连性与耐霜冻损害性两种性能结合程度的指数,通常这两种性能具有互相损害的关系。其数值的增加表明涂覆膜的抗粘连性与耐霜冻损害性这两种性能变得更优异。

在这种情况下,可通过使用如刷子、抹刀、空气喷涂、无空气喷涂、涂布器、辊涂机、绕线棒刮涂器、幕流涂布机(*curtain flow coaters*)、灰泥枪(*mortar gun*)和 *lysine* 枪来涂覆和形成所述涂覆膜。可根据例如所使用的丙烯酸类树脂和交联剂的类型、所使用的介质的类型和数量及环境条件来适当地调整涂覆膜的厚度,作为干燥后的膜厚度,例如涂覆膜的厚度的适当范围为 1 至 200 μm , 优选 10 至 100 μm 。

在此,涂覆膜的 α 值是作为涂覆膜的抗粘连性指数的数值,并且其可考虑各种参数来确定,例如涂覆膜的干燥温度($T: ^{\circ}C$)、加在涂覆膜上的载荷($L: g/cm^2$)、涂覆膜的干燥时间(t :分钟)和负载载荷期间的温度($TL: ^{\circ}C$)。具体来说,上述数值可由在进行包括如下步骤的处理时对涂覆膜表面几乎无损或者无损的情况下给出的参数来确定: 将本发明的含水树脂组合物涂覆在基材上; 然后在预定温度下干燥所形成的涂覆膜; 然后在预定温度下将预定的载荷施加在得到的干燥涂覆膜上达到预定的时间,施加载荷的方式使得可将载荷施加在涂覆膜的一部分上(例如以这样一种方式,其中将重物设置在涂覆膜上,将例如纱布、线或气帽置于重物和涂覆膜之间); 之后观察涂覆膜表面损坏的程度。更具体而言,可列举一种方法,其中上述数值可由在进行包括如

下步骤的处理时对涂覆膜表面几乎无损，优选无损的情况下给出的参数来确定：涂覆厚度为 10 至 100 μm 的涂覆膜；然后在 50 至 150 $^{\circ}\text{C}$ 范围内的温度下将已涂覆的涂覆膜干燥 5 至 30 分钟；然后在 30 至 80 $^{\circ}\text{C}$ 的气氛下，将例如纱布(在日本药典中规定)或气帽和 50 至 250g 的载荷加在得到的干燥涂覆膜上达 5 至 30 分钟；之后除去所述载荷和例如纱布或气帽，观察涂覆膜表面损坏的程度。顺便提及，载荷由每单位涂覆膜面积的重量来表示。另外，上述措辞“对涂覆膜表面几乎无损或者无损”是指涂覆膜表面的光泽未改变，或者涂覆膜表面外观未改变，更具体而言，是指在涂覆膜表面上未观察到例如纱布或气帽的纤维之间的交叉点的痕迹。

例如， α 值可确定为按照如下计算式计算出的数值的最大值：

$$L \cdot TL / T \cdot t$$

(其中：在观察到对涂覆膜表面几乎无损，优选无损的情况下， T 代表涂覆膜的干燥温度($^{\circ}\text{C}$)， L 代表加在涂覆膜上的载荷(g/cm^2)， t 代表涂覆膜的干燥时间(分钟)， TL 代表施加载荷期间的温度($^{\circ}\text{C}$))。

但是，在本发明中所指的涂覆膜的 α 值定义为由本文以下“优选实施方案的详细说明”节中所述的测试方法和计算方法所确定的数值。

关于 α 值，随着这一数值变得更大，抗粘连性增加。因此，这一数值优选不小于 5.0，并按以下次序更优选：不小于 5.1；不小于 5.2；不小于 5.3；不小于 5.4；不小于 5.5；不小于 6.0；不小于 6.2；不小于 6.4；不小于 6.5。

涂覆膜的耐霜冻损害性(M)可由在涂覆膜经受冷冻和融化之间循环的情况下涂覆膜的无裂纹极限循环次数表示。无裂纹极限循环次数优选由涂覆膜不破裂的循环的最大次数表示。然而，其可以以每 10、20、30 或 50 次循环观察到的涂覆膜的状态给出的数值表示。使涂覆膜经受冷冻和融化循环的方法的实例包括在 ASTM(美国测试和材料协会)标准中指定的 C666-97 规定的方法。具体而言，冷冻和融化之间的循环可在例如“空气下-空气下”、“水下-水下”或“空气下-水下”的气氛下，在 30 至 50 $^{\circ}\text{C}$ 的温差下进行 1 至 10 小时/循环。更具体的实例

包括在-20 °C的空气中 2 小时和在 20 °C的水中 2 小时(共 4 小时)的循环。顺便提及, 优选在通过例如充分干燥涂覆膜从而将其固定在基材上而使所述涂覆膜达到稳定状态后, 来测试所述涂覆膜的耐霜冻损害性。

关于上述耐霜冻损害性, 随着其无裂纹极限循环次数变得更大, 耐霜冻损害性增加。对应地, 无裂纹极限循环次数不小于 150 就可以, 且其以如下次序更优选: 不小于 160; 不小于 170; 不小于 180; 不小于 200; 不小于 230; 不小于 250。

含水树脂组合物的干燥材料的热软化温度(TMA(°C))由在相应领域中公知的方法给出, 例如包括如下步骤的方法: 涂覆并然后干燥含水树脂组合物, 从而形成干燥的涂覆膜; 然后经预定尺寸的针将预定的载荷施加在涂覆膜的表面上; 然后以预定速率升高气氛温度, 测量所述针开始插入所述涂覆膜中的温度。具体而言, 可列举如下条件: 针的厚度为 0.3 至 1.0mm(直径); 涂覆膜的厚度为 100 至 500 μm ; 载荷为 10 至 50g; 温度升高速率为 1 至 10 °C/分钟。顺便提及, 可通过各种方法来测量针开始插入所述涂覆膜中的温度。其实例包括这样一种方法, 该方法包括如下步骤: 测量针的迁移距离(由涂覆膜表面至针尖端的距离); 然后画在指示迁移距离的曲线的最大曲率的曲线起点和曲线终点的切线; 然后计算这些切线之间的交叉点。

[含水树脂组合物的应用]:

本发明的含水树脂组合物可例如用作建筑材料的涂料或建筑材料的乳液。首先, 它特别优选用作在工厂中在包括强制干燥步骤的涂覆步骤中使用的工业涂料。

如前所述, 本发明的涂覆膜是由作为涂料的上述本发明含水树脂组合物形成的涂覆膜。因而, 由于特殊的含水树脂组合物的使用, 本发明的涂覆膜是可具有前述各种性能的涂覆膜。然而, 首先, 特别重要的是本发明的涂覆膜具有不小于 5.0 的 α 值(作为抗粘连性的指数)和不少于 60 的 β 值, 其中所述 β 值由涂覆膜的无裂纹极限循环次数(M)(作为耐霜冻损害性指数)、含水树脂组合物(用作涂料)的干燥材料

的热软化温度(TMA(°C))和前述的 α 值按照如下表达式计算:

$$\text{TMA} \cdot \alpha \cdot \text{M} / 1000.$$

在此,关于在以上表达式中的各种参数,前述说明对其同样适用。

本发明的涂覆膜例如通过将本发明的含水树脂组合物涂覆在基材上来获得,所述基材例如为石板、柔韧性板、水泥渣模指板、水泥渣成型板、硬木片水泥板、挤塑水泥板、金属板、塑料板、陶瓷板、木板和金属部件钢板。

如前所述,本发明的建筑材料是作为包含基材和本发明上述涂覆膜的建筑材料的材料,其中所述基材在其上具有涂覆膜。换言之,本发明的建筑材料是包含基材和本发明的上述涂覆膜的材料,其中所述基材涂覆有所述涂覆膜。

本发明的建筑材料例如可用作例如碱性无机陶瓷建筑材料和金属性建筑材料。关于本发明的建筑材料,本发明的涂覆膜通常用作罩面涂层。本发明的涂覆膜可直接涂覆在基材上,或者在本发明涂覆膜与基材之间可以存在至少一层涂覆膜(如密封剂层、中间涂层)。首先,优选的一种方式是在所述基材在其上面顺序具有密封剂层和中间涂层,以及本发明的涂覆膜。在此,作为密封剂和中间涂层,使用例如水基或溶剂基丙烯酸类树脂和聚酯,它们可以是热固性类型的或热塑性类型的。在热固性类型的情况下,使用例如三聚氰胺和异氰酸酯作为交联剂。

关于本发明的涂覆膜和建筑材料,优选丙烯酸类单元与噁唑啉基团和/或酰胺酯键单元一起被包含在所述涂覆膜中。这意味着本发明的上述含水树脂组合物被用作作为涂料的树脂组合物,用来形成涂覆膜或制备建筑材料。

(本发明的效果和优点):

当用作例如涂料时,包含丙烯酸类树脂乳液和交联剂作为必要组分的本发明的含水树脂组合物使得能够:提高所得到的涂覆膜的最终外观和耐久性(如耐水性);特别是,使具有互相损害关系的抗粘连性和耐霜冻损害性两种性能结合;使涂覆膜成为更硬的膜;而且,提高

了在低和高温之间循环过程中涂覆膜的耐久性；另外，获得了无论温度如何快速变化的长时间的涂覆膜耐久性。

尤其是，如果在丙烯酸类树脂乳液中的丙烯酸类树脂包括两种或更多种丙烯酸类树脂，其中这两种或更多种丙烯酸类树脂中的至少两种具有不小于 30 °C 的玻璃化转变温度差值，并且进一步地，如果上述具有所述玻璃化转变温度差值的至少两种丙烯酸类树脂中的至少一种具有不低于 80 °C 的玻璃化转变温度，则以上效果可进一步增强。

另外，如果所述交联剂包括含噁唑啉基团的化合物作为必要组分，则可以更确保以上效果。

再有，如果本发明的含水树脂组合物用于涂覆膜或建筑材料，则其应用范围可增加，具体而言，其可被长时间利用，甚至在苛刻条件下，而且可以获得可靠性更高、寿命延长的涂覆膜或建筑材料。

具体实施方式

下面，通过一些优选实施方案的如下实施例来更具体地举例说明本发明的含水树脂组合物及其应用。但本发明无论如何不局限于这些实施例。顺便提及，后面提及的“%”是以重量计。

[制备实施例 1-1]制备丙烯酸类树脂乳液：

将 76.8g 的去离子水加入到装有滴液漏斗、搅拌器、氮气引入管、温度计和回流冷凝器的烧瓶中。

另外，在滴液漏斗中，由 4.0g 25% 的 Aquaron HITENOL HS-10 的水溶液、4.0g 25% 的 Aquaron NOIGEN RN-20 的水溶液、5.8g 去离子水、22.0g 甲基丙烯酸甲酯(Tg:105 °C)、7.0g 甲基丙烯酸正丁酯(Tg:20 °C)和 1.0g 丙烯酸(Tg:95 °C)来制备第一步预乳液。将相当于单体总量 5% 的 7.3g 这种预乳液添加到烧瓶中，然后在搅拌条件下，在将氮气缓慢吹入其中的同时将烧瓶内容物加热到 75 °C。

在以上加热后，向其中添加 6.0g 5% 的过硫酸钾水溶液以引发聚合。然后，将反应体系内部加热到 80 °C，并然后在这一温度下保持 10 分钟。直到此时的反应被认为是起始反应。

在起始反应结束后，在反应体系内部仍保持在 80 °C 的条件下，将制备的第一步预乳液的其余部分在 50 分钟时间内均匀地滴加到其中。在滴加结束后，用 5g 去离子水洗涤滴液漏斗，并将洗涤产生的液体添加到烧瓶中。在这之后，将反应体系内部保持在上述温度下 30 分钟，从而完成第一步聚合。

接着，向其中添加 0.9g 25% 的氨水，然后在上述温度下搅拌烧瓶内容物 10 分钟。随后，将由 2.0g 25% 的 Aquaron HITENOL HS-10 的水溶液、2.0g 25% 的 Aquaron NOIGEN RN-20 的水溶液、23.2g 去离子水、26.0g 丙烯酸 2-乙基己基酯(Tg: -70 °C)、22.0g 甲基丙烯酸甲酯(Tg: 105 °C)和 22.0g 甲基丙烯酸正丁酯(Tg:20 °C)制备的第二步预乳液在 130 分钟时间内均匀地滴加到其中。在滴加结束后，用 5g 去离子水洗涤滴液漏斗，并将洗涤产生的液体添加到烧瓶中。在这之后，将所述反应体系内部保持在上述温度下 30 分钟，从而完成第二步聚合。将得到的反应液体冷却至室温，然后经 100 目金属纱网过滤，从而得到固体含量为 43.8%、粘度为 600mPa·s、pH 为 9.0、MFT(最小成膜温度)为 30 °C 的丙烯酸类树脂乳液(e1)。顺便提及，在所述乳液(e1)中的丙烯酸类树脂具有 15°C 的玻璃化转变温度(Tg)。

在此，丙烯酸类树脂乳液的固体含量以 wt% 来表示，以称出约 1g 该乳液并且然后在 105 °C 于热空气干燥烘箱中干燥 1 小时干燥后残余物重量与干燥前重量的比值来给出。

丙烯酸类树脂乳液的粘度用 BM 型粘度计(由 Tokyo Keiki K.K. 制造)在 25 °C 下测量 30/分钟。当测量粘度时，根据粘度适当地选择转子。

至于所述丙烯酸类树脂乳液的 pH，其在 25 °C 下的数值用 pH 计(F-23: 由 Horiba Seisakusho K.K. 制造)测量。

丙烯酸类树脂乳液的 MFT 通过如下方法测量：用 0.2mm 的涂布器将所述乳液涂覆在玻璃板(放置在热梯度测试机(产品名：MFT Tester, 由 Tester Industries Co.,Ltd 制造)上)上，然后用上述测试机加热(并且如果需要，冷却)涂布的乳液，从而干燥所述涂布的乳液，用肉眼检测是否良好地形成了例如无裂纹出现的涂覆膜。具体而言，例

如用以上测试机对涂覆膜的加热是在 10 至 60 °C 或 50 至 100 °C 温度范围内以每 4cm 间隔 5 °C 的热梯度(温度梯度)来进行的。然后, 以良好成膜部分的温度的最小温度作为 MFT(°C)。

[制备实施例 1-2] 制备丙烯酸类树脂乳液:

以与制备实施例 1-1 相同的方式, 只是用甲基丙烯酸环己基酯代替在第一步聚合中使用的甲基丙烯酸甲酯, 并用 20.0g 甲基丙烯酸环己基酯(Tg:83 °C)、1.0g 4-甲基丙烯酰氧基-2,2,6,6-五甲基哌啶(Tg:130 °C)和 1.0g γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷(Tg:70 °C)代替在第二步聚合中使用的 22.0g 甲基丙烯酸甲酯, 得到固体含量为 43.9%、粘度为 320mPa·s、pH 为 8.9、MFT 为 40 °C 的丙烯酸类树脂乳液(e2)。顺便提及, 在所述乳液(e2)中的丙烯酸类树脂的玻璃化转变温度(Tg)为 11 °C。

[制备实施例 1-3] 制备丙烯酸类树脂乳液:

以与制备实施例 1-1 相同的方式, 只是用 5g 二丙酮丙烯酰胺(Tg:65 °C)、6g 甲基丙烯酸 2-羟乙酯(Tg:55 °C)和 11.0g 甲基丙烯酸正丁基甲基酯(Tg:20 °C)代替在第二步聚合中使用的 22.0g 甲基丙烯酸正丁酯(Tg:20 °C), 得到固体含量为 43.7%、粘度为 720mPa·s、pH 为 9.0、MFT 为 35 °C 的丙烯酸类树脂乳液(e3)。顺便提及, 在所述乳液(e3)中的丙烯酸类树脂的玻璃化转变温度(Tg)为 20 °C。

[制备实施例 1-4] 制备丙烯酸类树脂乳液:

将 79.8g 去离子水加入到装有滴液漏斗、搅拌器、氮气引入管、温度计和回流冷凝器的烧瓶中。

另外, 在滴液漏斗中, 由 6.0g 25% 的 Aquaron HITENOL HS-10 的水溶液、6.0g 25% 的 Aquaron NOIGEN RN-20 的水溶液、26.0g 去离子水、44.0g 甲基丙烯酸甲酯(Tg:105 °C)、26.0g 丙烯酸 2-乙基己基酯(Tg:-70 °C)、29.0g 甲基丙烯酸正丁酯(Tg:20 °C)和 1.0g 丙烯酸(Tg:95 °C)制备预乳液。将相当于单体总量 10% 的 13.8g 这种预乳液加到烧瓶中, 然后在搅拌条件下, 在将氮气缓慢吹入其中的同时将烧瓶内容物加热到 75 °C。

在上述加热后，向其中添加 6.0g 5%的过硫酸钾水溶液以引发聚合。然后，将反应体系内部加热到 80 °C，并且然后在这一温度下保持 10 分钟。直到此时的反应被认为是起始反应。

在起始反应结束后，在反应体系内部仍保持在 80 °C 的条件下，将制备的预乳液的其余部分在 180 分钟时间内均匀地滴加到其中。在这一滴加之后，用 10g 去离子水洗涤滴液漏斗，并将洗涤产生的液体添加到烧瓶中。在这之后，将反应体系内部保持在上述温度下 30 分钟，然后将得到的反应液体冷却至室温，并然后向其中添加 0.7g 25%的氨水。随后，将得到的混合物经 100 目金属纱网过滤，从而得到固体含量为 44.1%、粘度为 180mPa·s、pH 为 9.2、MFT 为 30 °C 的丙烯酸类树脂乳液(e4)。顺便提及，在所述乳液(e4)中的丙烯酸类树脂的玻璃化转变温度(Tg)为 16 °C。

[制备实施例 1-5] 制备丙烯酸类树脂乳液:

以与制备实施例 1-1 相同的方式，只是在第一步聚合中，将甲基丙烯酸正丁酯的用量由 7.0g 改变为 2.0g，并还使用 5.0g 甲基丙烯酸环己基酯，而且在第二步聚合中，将丙烯酸 2-乙基己基酯(Tg:-70 °C)的用量由 26.0g 改变为 10.0g，将甲基丙烯酸甲酯(Tg:105 °C)的用量由 22.0g 改变为 33.0g，并还使用 5.0g 甲基丙烯酸环己基酯，得到固体含量为 43.9%、粘度为 300mPa·s、pH 为 9.1、MFT 为 80 °C 的丙烯酸类树脂乳液(e5)。顺便提及，在所述乳液(e5)中的丙烯酸类树脂的玻璃化转变温度(Tg)为 51 °C。

[制备实施例 1-6] 制备丙烯酸类树脂乳液:

以与制备实施例 1-1 相同的方式，只是在第一步聚合中，将甲基丙烯酸甲酯(Tg: 105°C)的用量由 22.0g 改变为 29.0g，并用 2.0g 甲基丙烯酸环己基酯代替甲基丙烯酸正丁酯(Tg: 20°C)，而且在第二步聚合中，将甲基丙烯酸甲酯(Tg: 105°C)的用量由 22.0g 改变为 43.0g，并用 3.0g 甲基丙烯酸环己基酯代替丙烯酸 2-乙基己基酯(Tg:-70 °C)，得到固体含量为 43.8%、粘度为 450mPa·s、pH 为 9.2、MFT 为 95°C 的丙烯酸类树脂乳液(e6)。顺便提及，在所述乳液(e6)中的丙烯酸类树

脂的玻璃化转变温度(Tg)为 80 °C。

[制备实施例 2-1]制备含噁唑啉基团的聚合物:

将 92.1g 丙二醇单甲基醚和 368.5g 去离子水加入到装有滴液漏斗、搅拌器、氮气引入管、温度计和回流冷凝器的烧瓶中。在使氮气缓慢流经其中的同时,将得到的混合物加热到 80°C。

将单体混合物和引发剂溶液由它们各自的滴液漏斗经 120 分钟滴加到其中,其中由 126g 甲基丙烯酸甲酯、84g 甲氧基聚乙二醇丙烯酸酯和 210g 2-异丙烯基-2-噁唑啉事先制备单体混合物,且其中由 21g 2,2'-偶氮双(2-脒基丙烷)二盐酸盐和 189g 异丙醇事先制备引发剂溶液。在反应过程中,持续通入氮气流,并将烧瓶的内部温度保持在 80±1°C。在滴加结束后,在这一温度下保持 5 小时,然后将得到的反应液体冷却至室温。随后,用 100 目金属纱网过滤所述反应液体,从而得到固体含量为 40.4%、粘度为 570mPa·s、pH 为 8.7 的含水聚合物溶液。

[制备实施例 2-2]制备含噁唑啉基团的聚合物:

将 122.3g 去离子水加入到装有滴液漏斗、搅拌器、氮气引入管、温度计和回流冷凝器的烧瓶中。

另外,向所述滴液漏斗中加入 20.2g15%的 HITENOL N-08 水溶液,然后用适当数量的 25%的氨水将 pH 调整为 9.0。在使氮气缓慢流经其中的同时,将内容物加热到 70°C。之后,向其中添加 10.0g 5%的过硫酸钾水溶液。随后,向其中添加单体混合物,然后由所述滴液漏斗用 180 分钟滴加得到的混合物,其中所述的单体混合物由 45g 丙烯酸丁酯、45g 苯乙烯和 10g 2-异丙烯基-2-噁唑啉事先制备。在滴加结束后,在上述温度下保持 60 分钟,然后将得到的反应液体冷却至室温。随后,用 100 目金属纱网过滤所述反应液体,从而得到固体含量为 39.6%、粘度为 300mPa·s、pH 为 9.3 的聚合物乳液(b2)。

[制备实施例 3-1] 制备高-Tg 的丙烯酸类树脂乳液:

将 96.0g 去离子水加入到装有滴液漏斗、搅拌器、氮气引入管、温度计和回流冷凝器的烧瓶中。

另外,在滴液漏斗中,由 10.0g 15%的 HITENOL N-08 的水溶液、6.0g 25%的 Nonipol 200 的水溶液、29.0g 去离子水、90.0g 甲基丙烯酸甲酯(Tg:105 °C)、3.5g 丙烯酸 2-乙基己基酯(Tg:-70 °C)、5.0g 丙烯酸乙酯(Tg:-22 °C)和 1.5g 丙烯酸(Tg:95°C)制备预乳液。将相当于单体总量 10%的 14.1g 这种预乳液加到烧瓶中,然后在搅拌下,在将氮气缓慢吹入其中的同时将烧瓶内容物加热到 75°C。

在上述加热后,向其中添加 6.0g 5%的过硫酸钾水溶液以引发聚合。然后,将反应体系内部加热到 80 °C,并然后保持在这一温度下 10 分钟。直到此时的反应被认为是起始反应。

在起始反应结束后,在反应体系内部仍保持在 80 °C的条件下,将制备的预乳液的其余部分在 180 分钟时间内均匀地滴加到其中。在这一滴加之后,用 10g 去离子水洗涤滴液漏斗,并将洗涤产生的液体添加到烧瓶中。在这之后,将反应体系内部在保持上述温度下 30 分钟,然后将得到的反应液体冷却至室温,并然后向其中添加 1.1g 25%的氨水。随后,将得到的混合物经 100 目金属纱网过滤,从而得到固体含量为 40.1%、粘度为 100mPa·s、pH 为 9.3 的丙烯酸类树脂乳液(c1)。顺便提及,在所述乳液(c1)中的丙烯酸类树脂的玻璃化转变温度(Tg)为 85 °C。

[制备实施例 3-2] 制备高 Tg-的丙烯酸类树脂乳液:

以与制备实施例 3-1 相同的方式,只是用 70.0g 甲基丙烯酸甲酯和 28.5g 二乙烯基苯代替所使用的 90.0g 甲基丙烯酸甲酯(Tg: 105°C)、3.5g 丙烯酸 2-乙基己基酯(Tg: -70°C)和 5.0g 丙烯酸乙酯(Tg: -22°C),得到固体含量为 39.9%、粘度为 320mPa·s、pH 为 8.9 的丙烯酸类树脂乳液(c2)。顺便提及,在所述乳液(c2)中的丙烯酸类树脂的玻璃化转变温度(Tg)为 115 °C。但是,这一 Tg 是通过单独由丙烯酸类树脂(含于乳液(c2)中)形成的涂覆膜的差示扫描量热法(DSC)测量的数值。

[实施例 1 至 8 和对比实施例 1 至 2]:

按照表 1 中所示比例将丙烯酸类树脂乳液和含噁唑啉基团的聚合

物(水溶液或乳液)(交联剂)混合在一起, 然后一起搅拌 30 分钟, 从而获得用于评价的含水树脂组合物。

通过以下所示的测试方法来评价所得到的用于评价的含水树脂组合物。结果示于表 1 和 2 中。

<测试方法>

最小成膜温度(MFT):

含水树脂组合物的 MFT 通过如下方法测量: 用 0.2mm 的涂布器将所述组合物涂覆在玻璃板(放置在热梯度测试机(产品名: MFT Tester, 由 Tester Industries Co., Ltd 制造)上)上, 然后用上述测试机加热(并且如果需要, 冷却)涂布的组合物, 从而干燥所述涂布的组合物, 同时用肉眼检测是否良好地形成了例如无裂纹出现的涂覆膜。具体而言, 例如用以上测试机对涂覆膜的加热是在 10 至 60 °C 或 50 至 100 °C 温度范围中以每 4cm 间隔 5°C 的热梯度(温度梯度)来进行的。然后, 以良好成膜部分的温度的最小温度作为 MFT(°C)。

抗粘连性:

在用于评价的含水树脂组合物的 MFT 不小于 0°C 的情况下, 向其中添加 2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇单异丁酸酯(CS-12: 由 Chisso 制造)(作为聚结剂)和丁基溶纤剂的 1/1 比例的混合溶液, 使所述组合物的 MFT 接近 0°C。然后, 在经过不少于一天后, 对所述组合物进行测试。

通过空气喷涂将溶剂基密封剂(V Serane #200: 由 Dainippon Paint K.K. 制造)涂覆在石板(Nozawa Flexible Sheet(JIS A-5403: 石棉板): 由 Nozawa K.K. 制造)上, 使在干燥后具有 20g/m² 的重量。之后, 通过 8mil 的涂布器再涂覆用于形成底涂层的涂料。

顺便提及, 用于形成底涂层的涂料被制备成具有如下组成:

300g Acryset EX-35(由 Nippon Shokubai Co., Ltd 制造)、135g 厚漆(注 1)、10g 黑浆(由 UNIRANT 制备的“UNIRANT 88”)、1.5g 消泡剂(由 San Nopco, Limited 制造的“Nopco 8034L”)、15g 丁基溶纤剂和 15g 2,2, 4-三甲基-1,3-戊二醇单异丁酸酯(由 Chisso 制造的“CS-12”)(作为聚结剂)。

(注 1): 通过向如下组分中添加 500 重量份的玻璃珠并然后通过均匀分散器(homodisper)以 3000 分钟^{-1} 搅拌 60 分钟来将它们搅拌在一起, 来制备所述厚漆。在此, 上述组分如下:

60g 分散剂(由 Kao Corporation 制备的“Demol EP”)、50g 分散剂(由 Dai-ichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd.制造的“Discoat N-14”)、10g 润湿剂(由 Kao Corporation 制备的“Emulgen 909”)、210g 去离子水、60g 乙二醇、1000g 氧化钛(由 Ishihara Sangyo Kaisha, Ltd.制造的“CR-95”)和 10g 消泡剂(由 San Nopco, Limited 制造的“Nopco 8034L”)。

在用于形成底涂层的涂料的上述涂覆操作之后, 固化 10 分钟, 然后用热空气干燥箱(由 TABAI 制造: 干燥温度= $100 \text{ }^\circ\text{C}$, 风速= 1m/秒)干燥 10 分钟。之后, 用 4 mil 的涂布器再涂布用于评价的含水树脂组合物, 然后在其未固化时用热空气干燥箱(由 TABAI 制造: 干燥温度= $100 \text{ }^\circ\text{C}$, 风速= 1m/秒)干燥 10 分钟, 从而获得试验板。所得到的涂覆膜(仅由用于评价的含水树脂组合物形成的涂覆膜)的膜厚度为 $40\mu\text{m}$ 。

将从干燥箱中取出的试验板放置冷却 90 秒。之后, 在所述试验板上按次序放置纱布、玻璃板和重物(施加的载荷: 120g/cm^2), 然后立即将其移入到预定温度($40\text{-}80\text{ }^\circ\text{C}$)的热空气干燥箱中持续所安放的状态达 10 分钟。之后, 将试验板冷却至不高于 $30 \text{ }^\circ\text{C}$, 并然后剥离纱布以观察试验板上的涂覆膜的外观。

作为试验条件, 涂覆膜的干燥温度($T: 100\text{ }^\circ\text{C}$), 放置在前述涂覆膜上的载荷(有纱布插入其间)($L: 120\text{g/cm}^2$), 涂覆膜的干燥持续时间($t: 10 \text{ 分钟}$)是固定的, 只有在加载荷过程中的温度(TL)在 $40\text{ }^\circ\text{C}$ 至 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 之间每次改变 $5\text{ }^\circ\text{C}$ 。然后, 将未观察到纱布交叉点标记的所有试验条件的每一个(在下述评价中标记为“○”的试验条件)代入如下表达式:

$$L \cdot TL / T \cdot t$$

(其中: 在观察到涂覆膜表面几乎无损, 或优选无损的情况下, T 代表涂覆膜的干燥温度($^\circ\text{C}$), L 代表设置在涂覆膜上的载荷(g/cm^2), t

代表涂覆膜的干燥时间(分钟), TL 代表施加载荷期间的温度(°C))。

然后将确定的数值的最大值认定为 α 值。由“施加的重物的重量(g)/玻璃板的表面积(cm^2)”来计算施加的载荷。

评价: 未观察到纱布交叉点的标记: ○

清楚留有纱布交叉点的标记: Δ

以筛网形状留下纱布的标记: ×

耐霜冻损害性:

在如前所述的制备用于抗粘连性试验的试验板的相同条件下, 涂布并干燥密封剂和底涂层。随后, 通过 8mil 的涂布器涂布用于评价的含水树脂组合物, 然后固化 10 分钟, 并然后在 100 °C 下干燥 10 分钟。将所得到的石板在室温下放置 1 周, 然后用溶剂基二元液体固化型丙烯酸类树脂密封其侧面和背面, 然后放置 1 天。之后, 用冷冻和融化试验机(设备名: MIT-1682, 由 Marui K.K.制造)按照 ASTM 标准 C666-97 进行耐霜冻损害性试验。

具体而言, 在冷冻和融化条件下进行冷冻和融化, 使得重复在 -20°C 下 2 小时(在空气中)和在 20°C 下 2 小时(在水中)的循环。然后, 按每 50 次循环的标准, 用 30 倍放大镜来评价在石板上的涂覆膜直到破裂时所重复的循环次数。然后, 所评价的循环次数被记为无裂纹极限循环次数(M)。

热软化温度(TMA):

用通过用双面涂胶胶带将脱模纸粘贴在玻璃板上并然后在所述脱模纸(release paper)上叠置两层包装纸带(packaging tape)(厚度: 约 600 μm)获得的材料来制备模具框。将用于评价的 1g 含水树脂组合物浇铸在这一模具框中, 然后在 100 °C 的热空气干燥烘箱中干燥 1 小时。之后立即用热-力学分析仪 (TMA-50: 由 Shimadzu Corporation 制造)以 5°C/分钟的升温速率在 20g 载荷下测量得到的干燥材料的软化温度。顺便提及, 所使用的针的直径为 500 μm , 并且热软化温度(°C)定义为表示针迁移距离的曲线的最大曲率上的自曲线起点所画的切线与自曲线终点所画的切线之间的交叉点处的温度。

β 值:

这一数值通过上述 α 值、上述无裂纹极限循环次数(指示耐霜冻损害性)和热软化温度相乘,然后将得到的乘积除以 1000 来计算。

耐温水漂白性:

在如前所述的制备用于耐霜冻损害性试验和抗粘连性试验的试验板的相同条件下,涂布并干燥密封剂和底涂层。随后,通过 4 mil 的涂布器涂布用于评价的含水树脂组合物,然后固化 10 分钟,并然后在 100 °C 下干燥 10 分钟。

将得到石板在室温下放置 24 小时,然后用溶剂基二元液体固化型丙烯酸类树脂密封其侧面和背面,并然后将所述试验板在室温下放置 1 周。然后用色差仪(设备名: Spectroscopic Color Meter: SE-2000, 由 Nippon Denshoku Kogyo Co.,Ltd 制造)测量 L 值(L₀)。随后,将石板浸于 60 °C 温水中。在经过 24 小时后,升起石板,然后轻轻擦去水。之后立即用上述色差仪测量 L 值(L₁)。

按照 $\Delta L=(L_1)-(L_0)$ 来计算 L 值的变化值,以评价耐温水漂白性。

伸长比:

用双面涂胶胶带将脱模纸粘贴在玻璃板上,然后将用于评价的含水树脂组合物涂布在所述脱模纸上,使得干燥的膜厚度为 100 至 150μm,然后在 100 °C 的热空气干燥箱中干燥 10 分钟,然后在室温下放置不少于 1 天。之后,从脱模纸上剥离所得到的涂覆膜(1cm x 3cm)。在 0°C 的空气气氛下,用 Autograph AGS-100D(由 Shimadzu Corporation 制造)以如下方式测量该剥离的涂覆膜的伸长比:将测试前标准线之间的距离设定为 10mm,然后在拉伸速度=5mm/分钟的条件下进行拉伸试验直到涂覆膜破裂,由此测得所述涂覆膜在即将发生上述破裂之前的伸长比(E(%))。具体而言,当上述破裂前的涂覆膜的标准线间的距离用 E^t(mm)表示时,伸长比(E(%))定义为由如下等式确定的数值:

$$\text{伸长比}(E(\%))=[(E^t-10)/10]\times 100$$

[实施例 9]:

以与前述试验方法相同的方法，只是用挤塑水泥板(ASLOC: 由 Nozawa K.K.制造)代替所述石板，评价以与实施例 1 相同的方式获得的用于评价的含水树脂组合物。结果示于表 2 中。

[实施例 10]:

将 10.3g 含水树脂分散体(通过混合 95 份丙烯酸类树脂乳液(e1)和 5 份交联剂(b1)来制备)、12.7g 氧化钛(R-780: 由 Ishihara Sangyo Kaisha, Ltd.制造)、12.7g 碳酸钙(NS#100: 由 Nitto Funka K.K.制造)、0.1g 25%的单乙醇胺、0.1g Nopco 8034L、1.9g 5%的 Adekanol UH-420(由 Asahi Denka K.K.制造)、2.4g 羟乙基纤维素(SP-600: 由 Daicel Chemical Industries, Ltd.制造)和 58.8g 水混合在一起，然后用均匀分散器在 2000 分钟⁻¹下搅拌 30 分钟，从而获得用于评价的含水树脂组合物。以与前述相同的试验方法来评价所得到的用于评价的含水树脂组合物，只是不涂布用于形成底涂层的涂料，直接用刷子将用于评价的含水树脂组合物涂覆在石板上，使得在干燥后具有 20g/m²的重量。其结果示于表 2 中。

[实施例 11]:

将 46.2g 含水树脂分散体(通过混合 80 份丙烯酸类树脂乳液(e1)、5 份交联剂(b1)和 15 份丙烯酸类树脂乳液(c1)来制备)、0.3g 25%的单乙醇胺、0.2g Nopco 8034L、8.0g 5%的 Adekanol UH-420(由 Asahi Denka K.K.制造)、10.2g 羟乙基纤维素(SP-600: 由 Daicel Chemical Industries, Ltd.制造)和 30.8g 水混合在一起，然后用均匀分散器在 2000 分钟⁻¹下搅拌 30 分钟，从而获得用于评价的含水树脂组合物。以与前述相同的试验方法来评价所得到的用于评价的含水树脂组合物，只是不涂布用于形成底涂层的涂料，直接用刷子将用于评价的含水树脂组合物涂覆在石板上，使得在干燥后具有 20g/m²的重量。其结果示于表 2 中。

表 1

	实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	实施例5	实施例6	实施例7
①丙烯酸类树脂 乳液	(e1)	(e1)	(e2)	(e4)	(e3)	(e3)	(e5)
②交联剂	(b2)	(b1)	(b1)	(b1)	A*	B**	(b1)
③高T _g -丙烯酸 类树脂乳液	-	(c1)	(c1)	(c2)	-	-	-
混合比(重量比) ①②③	95/5/0	75/5/20	70/3/27	70/10/20	80/20/0	90/10/0	95/5/0
T _g ^T (°C)	16	28	28	35	17	17	50
伸长比(%)	200	160	150	140	175	170	110
α 值	6.0	6.0	7.2	9.0	6.0	6.0	9.0
耐霜冻损害性 (循环次数)	150	300	300	250	150	150	200
MFT(°C)	30	45	50	30	35	35	70
TMA(°C)	80	80	85	80	75	70	80
β 值	72	144	172	180	68	68	144
耐温水漂白性 (ΔL)	13	1.8	0.9	1.0	2.1	2.0	1.8

A*:10%己二酸二酰肼水溶液

B**: 自分散型聚异氰酸酯 WB40-80D(Asahi Kasei K.K.制备)以
固体含量为 50%的分散体形态使用。

表 2

	实施例8	实施例9	实施例10	实施例11	对比实施例1	对比实施例2
①丙烯酸类树脂乳液	(e0)	(e1)	(e1)	(e1)	(e4)	(e4)
②交联剂	(b1)	(b2)	(b1)	(b1)	-	(b1)
③高Tg丙烯酸类树脂乳液	-	-	-	(c1)	(c1)	-
混合比 (重量比) ①②③	95/5/0	95/5/0	95/5/0	80/5/15	70/0/30	95/5/0
Tg ^T (°C)	80	16	16	25	34	16
伸长比(%)	50	200	170	185	90	120
α 值	10.8	6.0	9.0	6.0	6.0	2.7
耐霜冻损害性 (循环次数)	150	200	200	250	50	250
MFT(°C)	90	50	50	40	50	20
TMA(°C)	100	80	80	75	40	20
β 值	162	96	144	113	12	14
耐温水漂白性(ΔL)	2.1	1.2	0.1	1.7	8.3	10.1

(工业应用):

本发明的含水树脂组合物可例如有利地用作建筑材料的涂料或建筑材料的乳液。首先,它特别优选用作例如在工厂中在包括强制干燥步骤的涂覆步骤中使用的工业涂料。

本发明的涂覆膜例如有利地用作用于涂覆例如建筑材料的基材表面的涂覆膜。

本发明的建筑材料例如有利地用作例如碱性无机陶瓷建筑材料和金属建筑材料。

在不偏离本发明实质和其范围的前提下,可对本发明的各种细节进行改变。另外,本发明优选实施方案的前述说明仅是用于举例说明

的目的，而不是对本发明的范围进行限制，本发明以所附权利要求和其等同技术方案来进行限定。