



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104745011 A

(43) 申请公布日 2015. 07. 01

(21) 申请号 201510129025. 6

(22) 申请日 2009. 11. 11

(30) 优先权数据

12/272016 2008. 11. 17 US

(62) 分案原申请数据

200980145962. 3 2009. 11. 11

(71) 申请人 巴斯夫欧洲公司

地址 德国路德维希港

(72) 发明人 A·柯星斯 H·威斯 J·王尔德逊

J·凯莉

(74) 专利代理机构 北京北翔知识产权代理有限

公司 11285

代理人 钟守期 苏萌

(51) Int. Cl.

C09D 125/14(2006. 01)

C09D 133/08(2006. 01)

C09D 7/12(2006. 01)

权利要求书1页 说明书6页

(54) 发明名称

沾污封闭水性涂料组合物

(57) 摘要

本发明描述了一种用于封闭沾污的水性涂料组合物和一种使用所述涂料组合物的方法。所述涂料组合物包括一种共聚物的水性分散体,所述共聚物源于以下单体的一步乳液聚合:烯键式不饱和非离子单体,大于0且小于1.5重量%的烯键式不饱和强酸单体或其盐,和大于1.5重量%且小于3重量%的甲基丙烯酸。

1. 一种用于封闭沾污的水性涂料组合物,包含:

含有一种共聚物的水性分散体,所述共聚物源于以下物质的一步乳液聚合:30-55 重量%的苯乙烯;20-65 重量%的丙烯酸 2-乙基己酯;0.5-5 重量%的脲基官能单体;0.2-2 重量%的烯键式不饱和强酸单体或其盐;和 1.5-3 重量%的甲基丙烯酸或其盐,其中所述共聚物具有的玻璃化转变温度(Tg)为 0°C 至 45°C。

2. 权利要求 1 的组合物,其中一部分丙烯酸 2-乙基己酯被丙烯酸丁酯代替。

3. 权利要求 1 的组合物,其中所述共聚物包含小于 1.2 重量%的烯键式不饱和强酸单体或其盐。

4. 权利要求 1 的组合物,其中所述烯键式不饱和强酸单体包含含磷的单体。

5. 权利要求 4 的组合物,其中所述烯键式不饱和强酸单体或其盐包含(甲基)丙烯酸磷酸乙基酯。

6. 权利要求 1 的组合物,还包含一种或多种表面活性剂。

7. 权利要求 6 的组合物,其中所述一种或多种表面活性剂包括三苯乙基苯酚磷酸酯。

8. 权利要求 6 的组合物,其中所述一种或多种表面活性剂包括具有 8 至 24 个碳原子的非离子烷氧基化羧酸或醇。

9. 一种用于封闭沾污的方法,包含:

(a) 形成包含一种共聚物的水性涂料组合物,所述共聚物源于以下物质:30-55 重量%的苯乙烯;20-65 重量%的丙烯酸 2-乙基己酯;0.5-5 重量%的脲基官能单体;0.2-2 重量%的烯键式不饱和强酸单体或其盐;和 1.5-3 重量%的甲基丙烯酸或其盐;其中所述共聚物具有的玻璃化转变温度(Tg)为 0°C 至 45°C;

(b) 将所述水性涂料组合物施用于具有沾污的基底;

(c) 干燥或晾干所述水性涂料组合物以封闭所述沾污。

10. 权利要求 9 的方法,其中一部分丙烯酸 2-乙基己酯被丙烯酸丁酯代替。

沾污封闭水性涂料组合物

[0001] 本申请是 2009 年 11 月 11 日提交的发明名称为“沾污封闭水性涂料组合物”的第 200980145962.3 号发明专利申请的分案申请。

技术领域

[0002] 本发明涉及沾污封闭底漆组合物,更具体地涉及包含水性共聚物分散体的沾污封闭组合物并涉及制备和使用所述沾污封闭组合物的方法。

背景技术

[0003] 沾污封闭涂料组合物(即底漆)施用于基底表面,包括未涂布的表面或预先已涂布的基底。这些涂料促进粘着并还作为下层极性或非极性染色剂的阻隔涂层。基底经常包含可溶解的或可移动的染色剂。由于水基涂料的性质,染色剂经常从基底渗入和/或穿过涂层,导致涂层的表面变色。例如,包含在木材(如红木、雪松、榆树、印茄木(merbau)和桃花心木)中的单宁可从基底中渗入涂层中,导致单宁沾污,所述作用表现为涂层表面上的变色。局部沾污或变色的外观也可从由于预先已涂漆的基底暴露于水或潮湿地点而产生的基底的提取物体现出来。另外,包含在水泥质基底中的盐经常引起起霜,这是通过盐自基底向涂料涂层的迁移引起的沾污,表现为白色沉积物。基底和预先已施用于基底的涂层的沾污也可以是由基底外部的来源引起的。例如,香烟烟雾引起烟碱沾污,这使得浅色的涂层变色;钢笔的墨水在基底上产生标记沾污。这些类型的沾污中的每一种在涂层中都是很不希望的。

发明内容

[0004] 本发明提供一种用于封闭沾污的水性涂料组合物,包含含有一种共聚物的水性分散体,所述共聚物源于以下物质的一步乳液聚合:烯键式不饱和非离子单体,大于 0 且小于 1.5 重量%的烯键式不饱和强酸单体或其盐,和大于 1.5 重量%且小于 3 重量%的甲基丙烯酸或其盐。所述烯键式不饱和非离子单体可包括丙烯酸烷基酯如丙烯酸丁酯和丙烯酸 2-乙基己酯,并且还可包括苯乙烯、乙酸乙烯酯,或含有侧基官能团的单体。所述共聚物可包含小于 1.2 重量%的烯键式不饱和强酸单体或其盐并且所述烯键式不饱和强酸单体可包含含磷单体如(甲基)丙烯酸磷酸乙酯。所述共聚物可具有 0°C 至 45°C 的玻璃化转变温度(Tg)。在一些实施方案中,所述共聚物源于由以下物质组成的单体:烯键式不饱和非离子单体、烯键式不饱和强酸单体或其盐、以及甲基丙烯酸或其盐。在一些实施方案中,所述共聚物可源于 30-60 重量%的苯乙烯、15-40 重量%的丙烯酸乙基己酯、10-35 重量%的丙烯酸丁酯、0.5-5 重量%的脲基官能单体、0.2-2 重量%的烯键式不饱和强酸单体或其盐,和 1.5 重量%-3 重量%的甲基丙烯酸或其盐。

[0005] 还提供一种用于封闭沾污的方法,所述方法包含形成含如上所述共聚物的水性涂料组合物,将所述水性涂料组合物施用于具有沾污的基底,并干燥(或晾干(allow to dry))所述水性涂料组合物以封闭沾污。

[0006] 一个或多个实施方案的详细内容在以下说明中详细给出。其他特征、目的和优点可由说明书和权利要求中看出。

具体实施方式

[0007] 本文中使用的术语“包含”及其变体是与术语“包括”及其变体同义使用的并且是开放式、非限定性的术语。

[0008] 本文中使用的术语“沾污”包括任意标记、污点、变色、或任意沉积物，无论对肉眼而言是否可见或明显。因此，术语“沾污”包括由油墨、蜡笔、口红、油脂铅笔 (grease pencil)、烟残留物、单宁、水提取物等引起的标记。这些沾污可在住宅的或商业设施的墙上（涂鸦、钢笔或彩色标记工具产生的标记）、在木制基底上或木制基底本身具有的、在木材复合基底上、在混凝土基底上、在纸质基底（如墙板覆盖物）上，和在其他通常用一种或多种液体涂料涂漆的基底上被发现。

[0009] 本文中使用的术语“沾污封闭”意指约束、封闭或掩蔽沾污，所述沾污在一种或多种液体涂料施用并干燥时是不可见的或可见性显著变低，或者在沾污是不可见的或只轻微可见的情况下，所述沾污不能移动通过一种或多种随后施用并干燥的液体涂料。

[0010] 用于封闭沾污的水性涂料组合物包括水性共聚物分散体。所述共聚物源于以下物质的一步乳液聚合：烯键式不饱和非离子单体，大于 0 且小于 1.5 重量%的烯键式不饱和强酸单体或其盐，和大于约 1.5 重量%且小于约 3 重量%的甲基丙烯酸或其盐。

[0011] 合适的烯键式不饱和非离子单体包括不具有侧基或碱基团的任意单体或单体残基。合适的烯键式不饱和非离子单体的代表性实例包括丙烯酸或甲基丙烯酸的烷基酯，如丙烯酸甲酯或甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯或甲基丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯或甲基丙烯酸丁酯、丙烯酸 2-乙基己酯或甲基丙烯酸 2-乙基己酯、丙烯酸环己酯或甲基丙烯酸环己酯、丙烯酸辛酯或甲基丙烯酸辛酯、丙烯酸癸酯或甲基丙烯酸癸酯、丙烯酸异癸酯或甲基丙烯酸异癸酯、丙烯酸十二烷基酯或甲基丙烯酸十二烷基酯、丙烯酸油基酯或甲基丙烯酸油基酯、丙烯酸棕榈基酯或甲基丙烯酸棕榈基酯、丙烯酸硬脂基酯或甲基丙烯酸硬脂基酯、丙烯酸羟乙酯或甲基丙烯酸羟乙酯、和丙烯酸羟丙酯或甲基丙烯酸羟丙酯；丙烯腈或甲基丙烯腈；丙烯酰胺或甲基丙烯酰胺；氨基官能的单体如丙烯酸二甲基氨基乙基酯或甲基丙烯酸二甲基氨基乙基酯；脲基官能的单体如 N-(2-甲基丙烯酰氧基乙基)亚乙基脲；硅烷官能的单体如甲基丙烯氧基丙基三甲氧基硅烷和乙烯基三乙酰氧基硅烷；苯乙烯和被取代的苯乙烯；丁二烯；乙烯；丙烯； α -烯炔如 1-癸烯、乙酸乙烯酯、叔碳酸乙烯酯 (vinyl versatate)、丁酸乙烯酯和其他乙烯基酯；乙烯基单体如氯乙烯、乙烯基甲苯、乙烯基萘和乙烯基二苯甲酮；和偏二氯乙烯；及其结合物。具体的烯键式不饱和非离子单体的选择可基于达到目标玻璃化转变温度或向共聚物提供其他需要的性质进行。

[0012] 在一些实施方案中，所述烯键式不饱和非离子单体可包含一种或多种丙烯酸烷基酯。例如，所述烯键式不饱和非离子单体可包含丙烯酸 2-乙基己酯并且可任选另外包含丙烯酸丁酯。在一些实施方案中，所述烯键式不饱和非离子单体可包括苯乙烯和丙烯酸烷基酯。在一些实施方案中，所述烯键式不饱和非离子单体可包括乙酸乙烯酯和丙烯酸烷基酯。

[0013] 在一些实施方案中，所述烯键式不饱和非离子单体可包含具有促进在多种基底上的湿粘着性的官能侧基的单体。这些基团可包括但不限于氨基、硅烷、咪唑、乙酰丙酮酸酯、

咪唑烷酮、二胺、脲和脲基官能团。例如,这些官能单体可为脲基官能的单体如N-(2-甲基丙烯酰氧基乙基)亚乙基脲。

[0014] 合适的烯键式不饱和强酸单体包括具有侧基酸基团的、pKa(在20℃水中)小于4的任意单体或所述单体的盐。合适的酸单体的盐包括铵盐、钠盐、钾盐和锂盐。合适的烯键式不饱和强酸单体或其盐的代表性实例包括2-丙烯酰氨基-2-甲基丙磺酸;1-烯丙氧基-2-羟基丙磺酸;乙烯基磺酸;苯乙烯磺酸;烷基烯丙基磺基琥珀酸;丙烯酸磺乙基酯或甲基丙烯酸磺乙基酯;丙烯酸磷酸烷基酯或甲基丙烯酸磷酸烷基酯,如丙烯酸磷酸乙酯或甲基丙烯酸磷酸乙酯、丙烯酸磷酸丙酯或甲基丙烯酸磷酸丙酯、丙烯酸磷酸丁酯或甲基丙烯酸磷酸丁酯、聚乙二醇丙烯酸酯或聚乙二醇甲基丙烯酸酯的磷酸酯和聚丙二醇丙烯酸酯或聚丙二醇甲基丙烯酸酯的磷酸酯;巴豆酸磷酸烷基酯;马来酸磷酸烷基酯;富马酸磷酸烷基酯;丙烯酸磷酸二烷基酯或甲基丙烯酸磷酸二烷基酯;巴豆酸磷酸二烷基酯;磷酸烯丙酯;及其结合物。

[0015] 在一些实施方案中,所述烯键式不饱和强酸单体可具有的重量百分数小于约1.2%或甚至小于约1.0%。在一些实施方案中,所述烯键式不饱和强酸单体可包括含磷的单体,可包括丙烯酸磷酸乙酯或甲基丙烯酸磷酸乙酯,或其结合物。

[0016] 所述共聚物可源于约1.5重量%至约3.0重量%的量的甲基丙烯酸。在一些实施方案中,所述共聚物可源于约1.8重量%至约2.5重量%的量的甲基丙烯酸。在一些实施方案中,所述共聚物可包括另外的羧酸如丙烯酸和衣康酸。然而,在一些实施方案中,所述共聚物可不源于另外的羧酸如丙烯酸和衣康酸。

[0017] 在一些实施方案中,所述共聚物可具有的玻璃化转变温度为约0℃至约45℃。玻璃化转变温度可使用差示扫描量热法测量。在一些实施方案中,所述共聚物可源于由以下组成的单体:烯键式不饱和非离子单体、烯键式不饱和强酸单体或其盐,和甲基丙烯酸或其盐。在一些实施方案中,所述共聚物可源于30-55重量%的苯乙烯;20-65重量%的丙烯酸2-乙基己酯;0.5-5重量%的脲基官能单体;0.2-2重量%的烯键式不饱和强酸单体或其盐;和1.5重量%-3重量%的甲基丙烯酸或其盐。在一些实施方案中,一部分丙烯酸2-乙基己酯可用丙烯酸丁酯代替。

[0018] 水性共聚物分散体可通过使用自由基水性乳液聚合将单体组分聚合而制备。所述乳液聚合是在一步中进行的。所述乳液聚合温度一般为约30℃至约95℃或约70℃至约90℃。聚合介质可仅包括水或包括水和水可混溶的液体(如甲醇)的混合物。在一些实施方案中,仅使用水。乳液聚合可作为间歇法实施或以进料方法的形式(包括分步或梯度操作)实施。在一些实施方案中,使用这样的进料方法,其中将部分的聚合批料加热至聚合温度并部分聚合,并随后将剩余的聚合批料通常经多个空间上分离的进料流以逐步或浓度梯度叠加的方式连续供给至聚合区,同时保持聚合,所述进料流的一个或多个包含纯的单体或乳化形式的单体。

[0019] 最初引入的混合物和/或单体进料流可包含少量表面活性剂,一般小于约0.5重量%,基于待聚合的单体的总量计。合适的表面活性剂的代表性实例包括烷基、芳基或烷芳基的硫酸盐、磺酸盐或磷酸盐的碱金属盐或铵盐;烷基磺酸;磺基琥珀酸盐;脂肪酸;烯键式不饱和表面活性剂单体;醇或酚,及其结合物。这些表面活性剂在许多情况中可为烷氧基化的,并且通常使用环氧乙烷乙氧基化。在一些实施方案中,所述表面活性剂可包括至少一

种阴离子表面活性剂、至少一种非离子表面活性剂、或其结合物。例如,具有 8 至 24 个碳原子(如 12 或 16 个碳原子)的非离子烷氧基化的羧酸或醇和 / 或阴离子芳基(如三苯乙烯基)苯酚磷酸酯可用于水性组合物中。在一些实施方案中,所述单体可在用这些辅助表面活性剂预乳化后供给至聚合区。在一些实施方案中,一种或多种表面活性剂也可在聚合后加入。

[0020] 自由基乳液聚合可在自由基聚合引发剂的存在下实施。可在所述方法中使用的自由基聚合引发剂是所有能够引发自由基水性乳液聚合的那些,包括碱金属过二硫酸盐和 H_2O_2 , 或偶氮化合物。也可使用结合的体系,其包含至少一种有机还原剂和至少一种过氧化物和 / 或氢过氧化物,如叔丁基氢过氧化物和羟基甲亚磺酸的钠金属盐或过氧化氢和抗坏血酸。也可使用另外包含少量金属化合物的结合体系,所述金属化合物可溶于聚合介质中并且其金属组分可以多于一个氧化态存在,如抗坏血酸 / 硫酸亚铁(II) / 过氧化氢,其中抗坏血酸可用羟基甲亚磺酸的钠金属盐、亚硫酸钠、亚硫酸氢钠或钠金属亚硫酸氢盐代替,过氧化氢可用叔丁基氢过氧化物或碱金属过二硫酸盐和 / 或过二硫酸铵代替。一般而言,使用的自由基引发剂体系的量为约 0.1 至约 2 重量%,基于待聚合的单体的总量计。在一些实施方案中,所述引发剂为过二硫酸铵和 / 或碱金属过二硫酸盐(如过二硫酸钠),其单独使用或作为结合体系的一个组分使用。

[0021] 在自由基水性乳液聚合过程中自由基引发剂体系向聚合反应器中加入的方式不是关键的。引发剂体系可在开始时全部加入聚合反应器中,或随着其在自由基水性乳液聚合过程中消耗而连续加入或逐步加入。详细而言,本领域一般技术人员已知这取决于引发剂体系的化学性质和聚合温度。在一些实施方案中,在开始时引入一些并随着其消耗将剩余部分加入聚合区。也可在超大气压或减压下实施自由基水性乳液聚合。

[0022] 链转移剂可用于控制乳液共聚物的分子量,所述链转移剂如卤素化合物如四溴甲烷;烯丙基化合物;或硫醇如巯基乙酸烷基酯、巯基链烷酸烷基酯如巯基丙酸异辛酯,和 C_4 - C_{22} 直链或支化的烷基硫醇如叔十二烷基硫醇。链转移剂可在大部分或全部的反应周期或在反应周期的有限部分,一次或多次加入或连续地以线性或非线性的方式加入。一般而言,使用的链转移剂的量低于约 5 重量%,基于待聚合的单体的总量计。

[0023] 可制备水性聚合物分散体使其总固体含量为 10 至 75 重量%, 15 至 65 重量%, 或 20 至 60 重量%。如果需要,随后可浓缩所述水性聚合物分散体,以提供 40-75 重量%的总固体含量。所述水性聚合物分散体可以本身已知的方式转化为可再分散的聚合物粉末(例如喷雾干燥、滚动干燥(roll drying)或吸滤器干燥)。如果水性聚合物分散体待干燥,则干燥助剂可用于所述分散体。所述共聚物具有长的贮存期限并可再分散于水中用于沾污封闭涂料组合物中。

[0024] 所述水性聚合物分散体可与其他组分混合,如聚合粘合剂、增稠剂、填充剂、颜料、染料和其他添加剂。混合的次序不是关键的,但足够的水必须存在于组合物中用于固体组分(如某些填充剂)的添加。

[0025] 所述水性组合物可通过任意合适的方法施用,例如刷涂和喷雾方法如辊涂、刮涂、印刷方法、空气雾化喷雾、空气辅助喷雾、无空气喷雾、高容量低压喷雾(high volume low pressure spray)和空气辅助无空气喷雾。

[0026] 在封闭沾污的方法中,所述水性涂料组合物可施用于基底上,如金属、木材、木制

复合物、混凝土、纸张（如墙板覆盖物）、和通常用一种或多种液体涂料涂漆的其他这类基底。在一些实施方案中，所述基底可为已涂底漆的表面、甚至为已预先涂漆的表面。在基底上的水性涂料组合物可加热或不加热而干燥或晾干，从而形成沾污封闭涂层。

[0027] 实施例

[0028] 将沾污封闭组合物中的一个实施例与对比例比较：将两种组合物均包含在 28% PVC、100g/L VOC 且不含氧化锌的底漆制剂中。对比例的沾污封闭组合物是通过乳液聚合制备的并且具有以下组成：102 份水、1.5 份 Disponil FES 77（获自 Cognis Corporation）、0.4 份氢氧化铵、2.5 份丙烯酸、47.2 份丙烯酸乙基己酯、42.5 份苯乙烯、7.8 份 Rohamere 6844（25% UMA，获自 Rohm Tech Inc.），和 0.2 份 t-DMK。实施例的沾污封闭组合物也是通过乳液聚合制备的并且包括（按重量计）：102 份水、1.5 份 Disponil FES 77、1.0 份 Sipomer PAM 4000、0.4 份氢氧化铵、2.0 份甲基丙烯酸、47.0 份丙烯酸乙基己酯、42.2 份苯乙烯、7.8 份 Rohamere 6844 和 0.2 份 t-DMK。

[0029] 将一种高质量的全丙烯酸内部无光漆（薄膜 A）在白色刮擦表格（scrub chart）P122-10N 上浇注。薄膜 A 的干燥厚度在 3-4mil 之间。使漆膜固化至少 7 天。

[0030] 然后，将一个 sharpie 永久黑（沾污 1）的宽的均匀带垂直于所述丙烯酸无光漆膜 A 施用。沾污 1 带的总宽度是至少 1 英寸。将一个 crayola 可洗绿色窗口标记（沾污 2）的宽的均匀带也垂直于丙烯酸无光漆膜 A、并且在沾污 1 带以下至少 3 英寸的位置施用。沾污 2 带的总宽度也是至少 1 英寸。使沾污 1 和 2 带晾干至少 24 小时。

[0031] 包含对比例的沾污封闭组合物的底漆和包含实施例的沾污封闭组合物的底漆随后以大约 3.5mil 的湿膜厚度施用于沾污 1 和沾污 2 上。所述底漆以并排排列方式同时施用，以容易进行视觉对比和光谱对比。使所述底漆晾干 3 小时。

[0032] 用于膜 A 的漆以大约 5mil 的湿膜厚度（薄膜 B）再施用于复合面板上。然后使该面板晾干过夜。

[0033] 总的颜色差异读数（ ΔE ）随后是通过将薄膜 B 的未沾污部分固定作为颜色空白或标准，接着通过读出底漆的随后沾污的部分相对于所述标准的读数，从而进行测量。结果是：

[0034] 底漆中的组合物 ΔE Sharpie ΔE Crayola 绿色标记

[0035] 对比例 2.3 16.8

[0036] 实施例 2.0 9.2

[0037] 包含对比例的沾污封闭组合物的底漆和包含实施例的沾污封闭组合物的底漆也以约 2mil 的干膜厚度涂布在富含单宁的 1 英寸 x6 英寸雪松板上。使所述底漆涂层干燥过夜。

[0038] 随后将经涂布的雪松板放置于湿度室中或 65°C 的水浴中，涂布侧朝下距离水面大约 3 英寸。使经涂布的板“蒸”大约 48 小时从而使单宁渗透。随后将经涂布的板自湿度室或水浴中移出，接着读出底漆部分黄色和白色指数（ASTM E313）。结果是：

[0039] 底漆中的组合物 暴露后黄色指数

[0040] 对比例 13.7

[0041] 实施例 12.3

[0042] 底漆中的组合物 暴露后白色指数

[0043] 对比例 33.3

[0044] 实施例 39.3

[0045] 对包含对比例的沾污封闭组合物的底漆和包含实施例的沾污封闭组合物的底漆在多个基底上在 24 小时干燥时间后实施 ASTM 标准 D3359 - 干粘着方法（交叉切割）。结果是：

[0046] 底漆中的组合物 铝 电镀钢材 釉面陶瓷砖 老化的醇酸涂料

[0047] 对比例 5B 2B 2B 5B

[0048] 实施例 5B 5B 5B 5B

[0049] 等级为 0 至 5B, 其中 5B 是最好的粘着, 在其中没有交叉切割部分的涂层除去, 而 0 是完全除去或交叉切割的涂层粘着失败。

[0050] 粘度测量示出, 包含实施例的沾污封闭组合物的底漆与包含对比例的沾污封闭组合物的底漆相比, 增加了粘度响应, 因为实现相当的 KU 和 ICI 粘度所需的增稠剂减少 25%。

[0051] 已经描述了一些实施方案。然而, 本领域技术人员理解可做出多种改变。此外, 尽管在本文的公开内容中仅具体描述了制剂、方法或产物的某些代表性组合, 但方法步骤的其他组合或组合物或产物中要素的组合也想要被包括在所附的权利要求的范围内。因此步骤、要素或组分的组合可在本文中明确提及; 然而, 即使没有明确说明, 还包括步骤、要素或组分的所有其他组合。