

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁶

C09J175/06

C09D 17/00

C09D175/06 C08G 18/42

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 91100893.4

[45]授权公告日 1999年6月16日

[11]授权公告号 CN 1043655C

[22]申请日 91.1.12 [24]颁证日 99.2.27

[21]申请号 91100893.4

[30]优先权

[32]90.1.13 [33]DE [31]P4000889.4

[73]专利权人 黑尔伯有限公司

地址 联邦德国伍珀塔尔

[72]发明人 汉斯-波得·帕特施基 阿明·戈贝尔

朱尔根·多伯特 莱恩哈德·温德曼

[56]参考文献

JPA 平 1113230 1989. 5. 1 B32B5/24

JPA 昭 54143306 1979. 11. 8 C09D11/10

JPA 昭 57178863 1982. 11. 4 B32B27/12

审查员 王珍仙

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 魏金玺

权利要求书 4 页 说明书 30 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 制造颜料浆料的粘合剂配方及含该颜料浆料的含水涂敷介质

[57]摘要

本发明介绍了不加乳化剂也适用于将含水涂敷介质的颜料变成浆料的粘合剂配方。含有酸值为 10—50 的聚酯氨基甲酸酯树脂,其 70—100% 的酸基与氨和/或胺反应,数均分子量为 2000—30000,它由聚酯多醇(OH 值为 35—200,数均分子量为 500—5000)与二醇(分子量为 60—350,部分至少含有一个可以生成阴离子的酸基)和 0—6% 重量的三醇(分子量为 60—350)的混合物与二异氰酸酯反应制得,OH 基/NC O 基的比大于 1.0—1.3。还含有可与水混溶的有机溶剂和水。

ISSN 1000-8-4274

权利要求书

1. 粘合剂配方, 按照D I N 5 3 0 1 9, 用一个带有同轴圆筒计的旋转粘度仪在剪切梯度 644秒^{-1} 下测得其粘度为 $50 - 5000$ 毫帕·秒, 其固体含量为 $20 - 40\%$ 重量, 这种粘合剂配方含有:

$20 - 50$ 重量份酸值为 $10 - 50$, 其酸基的 $70 - 100\%$ 已被中和的聚酯氨基甲酸酯树脂, 它可由下两种原料反应而制得:

一种或几种不含羧基, 其OH值为 $35 - 200$, 数均分子量为 $500 - 5000$ 的聚酯多醇, 它与相当于聚酯多醇 $2 - 30\%$ 重量的分子量为 $60 - 350$ 的低分子二醇相混合, 而此低分子二醇的一部分中至少含有一个可生成阴离子的酸基; 并且还与相当于聚酯多醇 $0 - 6\%$ 重量的分子量为 $60 - 350$ 的低分子三醇相混合, 以及

一种或几种二异氰酸酯, 其中, 聚酯多醇、二醇和三醇的OH基与二异氰酸酯的NCO基的比率高于 1.0 至 1.3 , 其二异氰酸酯的数量应如此选择, 以保证所生成的聚酯氨基甲酸酯的数均分子量(M_n)为 $2000 \sim 30,000$;

$0.3 \sim 18$ 重量份的氨和/或胺;

以及

$0 \sim 25$ 重量份的一种或几种有机溶剂, 其中至少一部分能与水混溶; 和

$15 - 75$ 重量份的水。

所有重量份的总和为 100 重量份。

2. 把颜料和/或填料加至用于稳定的含水涂敷剂的含水粘合剂

中去的方法，其特征在于用根据权利要求 1 的粘合剂配方使颜料和／或填料变成浆料，并把如此生成的浆料混入涂敷剂的含水粘合剂中。

3．根据权利要求 2 的方法，其特征在于，用 10 - 95 重量份根据权利要求 1 的粘合剂配方，以及

0 - 40 重量份的水，

0 - 5 重量份的溶剂，

0 - 5 重量份的氨和／或胺，和

0 - 5 重量份的通用辅助物，

使 5 - 65 重量份的颜料和／或填料被浆料化，所有重量份的总和为 100 重量份。

4．根据权利要求 1 的粘合剂配方的用途，此用途是将用于水可稀释着色漆的颜料变成浆料。

5. 含有颜料以及成膜材料的含水涂敷剂，而此成膜材料是基于水可稀释粘合剂的含水分散液的，此含水涂敷剂含有

A) 85 - 100 重量份高分子聚氨酯(脲)分散液与 0 - 15 重量份完全醚化的胺甲醛缩合树脂的混合物，或

B) 20 - 50 重量份高分子聚氨酯(脲)分散液，5 - 30 重量份完全醚化的胺甲醛缩合树脂，以及 40 - 80 重量份醇酸树脂或聚酯树脂，它可以是氨基甲酸酯化的或丙烯酸酯化的，或自交联的或外交联的丙烯酸树脂的混合物，

其中 2 - 30 重量份的高分子聚氨酯 - (脲) - 分散液被根据权利要求 1 的粘合剂配方所替换，其中所指的重份在每种情况下均相对于固体含量，而且总和等于 100 重量份。

6. 根据权利要求 5 的含水涂敷剂，它还含有漆中通用的填料，溶剂和/或辅助物质和添加剂

7. 加至含水涂敷介质中的颜料浆料，它含有一种或几种已用根据权利要求 1 的粘合剂配方而制成为浆料的颜料和/或填料。

8. 根据权利要求 7 的颜料浆料，它含有

10 - 95 重量份根据权利要求 1 的粘合剂配方，

5 - 65 重量份的颜料和/或填料，以及

0 - 40 重量份的水，

0 - 5 重量份的溶剂，

0 - 5 重量份的氨和/或胺，和

0 - 5 重量份的通用辅助物质，
这些重量份加起来为 1 0 0 重量份。

9. 使用含水涂敷剂且随后进行固化而对基片进行涂敷的方法，其特征在于采用了权利要求 5 的含水涂敷剂，往其中已加入了已用根据权利要求 1 的粘合剂配方而制成为浆料的颜料和/或填料。

10. 使用含水涂敷剂且随后进行固化而对基片进行涂敷的方法，其特征在于使用了根据权利要求 5 的含水涂敷剂。

说明书

制造颜料浆料的粘合剂配方及含该颜料浆料的含水涂敷介质

本发明涉及适于把颜料制成浆料的粘合剂配方，而该颜料是被加至用作含水涂敷介质的水可稀释粘合剂中的。

当往水可稀释树脂特别是水基涂料中加入颜料时，因为颜料的结块或发生沉降，往往引起一些问题。为了制得稳定的水可稀释的漆，需要把颜料彻底润湿，并把它们在合适的分散设备中研磨成很细的颗粒（ < 10 微米，最好 < 3 微米）。在这一过程中，如果使用低溶剂、水可稀释的分散液或乳液，则由于粘度很低，剪切力不能合适地起作用，因此在这种情况下，需要用浆料树脂（在其中颜料是成浆料状的）将一部份所用的粘合剂予以置换，然后将这些所谓颜料浆或研细的浆与剩余的粘合剂进行混合（“漆化的”或加工了的）。当物件被喷涂后，待干燥或曝露于空气之后，一般需使用一种透明的一组份漆或双组份漆，然后一起进行烘烤。

用作这种研细浆料的浆料树脂（paste resins）（也称作pasting resins 或带颜料的树脂）应具有一系列性能。这种浆料粘合剂例如应该：

1. 以它与膜中的主要粘合剂具有好的适应性作为其特征，而且在所加的比率时，不损害漆的性能；
2. 能将颜料很好地润湿，以便能以最少的能量而可以获得细的分散液，

3. 在能够与尽可能高浓度的颜料生成浆料的范围内，具有一定粘度，

4. 当油漆化时能防止颜料的絮凝，

5. 适于长期贮存，即浆料决不能变稠，颜料也不能发生沉降或结块，

6. 仅含有不会使主要粘合剂的颗粒发生膨胀的溶剂，

7. 不引起颜色的变化。

水可稀释着色漆例如借助高分子聚丙烯酸酯乳液，聚氨酯分散液，聚酯或醇酸树脂分散液的帮助，被用作底漆、填料、单底漆或金属底漆。在EP-A-260447和EP-A-297576中已经描述了用于生产金属底漆的特殊复合物，此金属底漆随后被通常溶解的或透明的含水漆喷涂，然而，在这些出版物中所描述的浆料化树脂并不使得存在于总体系中的漆基本性能变得很明显。例如在EP-A-260447中，提到了聚酯和丙烯酸酯树脂。虽然优选的丙烯酸酯树脂具有很好的润湿性能，但它们与聚氨酯分散液或已用丙烯酸单体进行了接枝的聚酯不完全协调，这导致金属光泽效果的削弱。在EP-A-297576第10页第38-49行中一般地描述了酸值为40-100的氨基甲酸酯改性的聚酯。这些聚酯由含羟基的饱和聚酯与一个或几个芳香、脂环和/或脂肪多异氰酸酯，以OH基/异氰酸酯基的当量比为10:1至1:1反应而制得。在这些出版物中并未给出这种类型浆料树脂的实例。实际试验表明，由于它们的酸值高，这些粘合剂削弱了后者的防潮性能。DE-OS-3409080描述了用酸值为不高于30，OH值不高于150的无油聚酯，醇酸树脂和/或丙烯酸酯树脂组成的含乳化剂水分散液，以及水溶氨基树脂，

根据两层湿碰湿上漆工艺制成的具有金属效果的漆。其实例仅涉及用脂肪酸改性的氨基甲酸酯化的醇酸树脂。未提及作为浆料树脂的适用性。

本发明的目的正是提供一种适合于用于水介质的浆料和/或填料的浆料树脂或浆料树脂配方，这种浆料树脂保证了甚至在不存在乳化剂时颜料的良好润湿性，这种浆料的特征在于它与众多的用于水涂敷介质的粘合剂之间能很好地相容。

这一目的通过采用一个适用于制造颜料浆的粘合剂配方（浆料树脂配方）而达到了，此粘合剂的粘度在固体含量为20—40%重量时是50—5000毫帕秒（按照DIN 53019，在剪切梯度644秒⁻¹下用同轴圆筒测定仪测得），此粘合剂配方包括：

20~50重量份酸值为10—50，其酸基的70~100%已被中和的聚酯氨基甲酸树脂，它可由下面原料反应而制得：

- 一种或几种不含羧基、OH值为35—200，数均分子量为500—5000的聚酯多醇，它与相当于聚酯多醇2—30%重量的分子量为60—350的低分子二醇相混合，而此低分子二醇的一部份中至少含有一个可生成阴离子的酸基；并且还和相当于聚酯多醇0—6%重量的分子量为60~350的低分子三醇相混合，以及
- 一种或几种二异氰酸酯，

其中，聚酯多醇、二醇和三醇的OH基与二异氰酸酯的NCO基的比率高于1.0至1.3，其二异氰酸酯的数量应如此选择以保证所生成的聚酯氨基甲酸酯的数均分子量(M_n)为2000~30,000；

0.3~1.8重量份的氨和/或胺；

以及

4 ~ 2.5 重量份的一种或几种有机溶剂，其中至少一部分能与水混溶；和

1.5 ~ 7.5 重量份的水。

根据本发明的浆料树脂配方包括一种聚酯氨基甲酸酯树脂，它是一种含OH基的氨基甲酸酯化的无油聚酯（浆料树脂），它由二异氰酸酯与过量的多醇混合物反应而制得，采用这种制法时，优选的OH基/NCO基比率为高于1.00至1.3，特别是1.1。多醇混合物最好由一种或几种不含羧基的聚酯二醇组成，其中已加有2 - 30%重量的一种或几种低分子二醇和0 - 6%重量，优选值为4%重量的低分子三醇，其中部分的二醇至少另含有一种能生成阴离子的酸基。

这种聚酯氨基甲酸酯树脂在例如20 ~ 150℃的温度（优选值为45 - 90℃）和必要时加入催化剂而制得的。在迅速混合和在熔融状态下或在用干燥的不与异氰酸酯基反应的溶剂稀释后，进行加聚反应。

反应一直进行，直到实际上所有异氰酸酯基均已转化为止。另一方面，反应也可分阶段发生。起初，不加溶剂，借助过量的异氰酸酯和OH聚酯及生成阴离子的二醇，生成了例如异氰酸酯-予聚物，然后，加入少量溶剂进行稀释后，该异氰酸酯-予聚物的链被用低分子多醇予以伸长。当粘度继续增大时，要再加溶剂进行稀释。在链的终端出现了一个或几个羟基，这取决于是否使用了二醇或多官能性的多元醇。利用二醇以便在链端只带有一个羟基，这种反应是优选的。如果分段进行生产。则不同的流程也是可能的。例如，在有机溶剂中，

生成阴离子基团的二醇如二羟甲基丙酸可以首先与一个或几个二异氰酸酯反应，然后，与聚酯和不含阴离子基团的低分子二醇和/或三醇再起反应。如果必要，借助单官能的添加剂（如丁酮肟，二丁胺或醇类溶剂），在所需的温度和/或所需的最终粘度时，可使加聚反应停止进行。

在反应进行时，引入的添加剂将使参与反应的物质维持在液态，并能进行较好的温度控制。合适的溶剂是例如二甲基甲酰胺，二甲基乙酰胺，1-甲基-2-吡咯烷酮，乙腈，四氢呋喃，二噁烷，醋酸乙酯以及酮类如丙酮或2-丁酮，乙二醇或丙二醇的完全醚化的单二醇或双二醇例如二甘醇二甲醚，丙二醇二甲醚，以及用甲氧基取代的酮类例如甲氧基己酮。反应之后，如果需要，或者在真空下把溶剂蒸去，或者用溶剂取代法使溶剂仍留在所生产的浆料粘合剂中。如果必要，可加入少量有机锡化合物，如二丁基二月桂酸锡，二丁基氧化锡，二丁基二酚锡或/和叔胺如三乙胺，苄基二甲胺，1,4-二氮双杂环(2,2,2)辛烷，双(二甲氨基-甲基)苯酚，双-(2-二甲氨基-乙基)醚，或四甲基胍啶。

可用不同的方法来制取聚酯多醇，例如在熔融状态下，或在例如160~260℃的温度下用共沸缩合法，优选由二羧酸和二醇来制备，而此聚酯多醇如果必要可用少量三醇进行轻微改性。可加入催化剂如辛酸锡或二丁基氧化锡，使反应进行，直至实际上所有的羧基（酸值 ≤ 1 ）均已反应。所需的OH值为35-200，优选值为大于50和小于150，分子量为500-5000，优选值为大于600和小于3000，这些值由所用过量醇类的数量来决定。为测定理论分子量，考虑到线型构型官能度为2，测出OH值即已足够。然

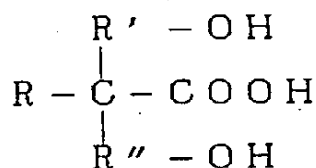
后根据下式计算数均分子量：

$$\bar{M}_n = \frac{56100}{\text{OH值}} \times 2$$

优选的二羧酸具有链状或支链状的脂肪、脂环或芳香结构。二个羧基最好如此排列，即它们不能生成分子内酸酐，即两个羧基彼此被一个含3—14个碳原子、但优选的是4—8个碳原子碳链所隔开。其例子是己二酸，2，2，4—三甲基己二酸，壬二酸，癸二酸，1，3和1，4—环己烷二羧酸，1，4或1，3—二氢或四氢邻苯二甲酸，间苯二甲酸，被烷基取代的间苯二甲酸，和/或对苯二甲酸。二链烷醇也具有链状的或支链的脂肪或环状结构。它们的两个OH基也被一个含3—14个碳原子（优选值4—8个碳原子）的链彼此隔开。为制取特别抗水解的聚酯，使用了带有立体封闭伯OH基的二醇，或带有仲羟基的二醇。其例子有丁二醇—1，4，己二醇—1，6，己二醇—2，5，环己醇—1，4，2—乙基己二醇—1，3，2，2，4—三甲基戊二醇—1，3，羟新戊—新戊二醇酯，环己烷—二甲醇，2，2—二甲基—1，3—丙二醇，2—乙基—2—丁基—1，3—丙二醇，1，1—异亚丙基—双—（对—苯氧基）—1—乙醇，2，2—双—（羟甲基）—1—丁醇，1，3—二—（羟乙基）—5，5—二甲基海因，以及氢化双酚A或B。此二醇类含少部分高级多醇，例如甘油或三羟甲基丙烷，以引起支化。然而，其数量应如此少，以保证不产生交联产物。加入相对于聚酯多醇0~6%重量（优选值为0.5~4%重量）的分子量为60~350的低分子三醇。优选的是一种链状脂肪结构聚酯多醇，如果必要它可含有一定比

同。

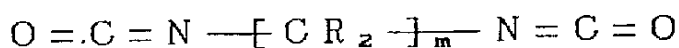
为了能把聚酯氨基甲酸酯树脂溶于水中，一部分低分子二醇被仍含有至少一个可被中和的酸基的二醇所取代。可生成阴离子的适用的酸基是羧基和/或磷酸基。优选使用羧酸或羧酸酯基。它们应如此慢地反应，以保证二异氰酸酯的异氰酸酯基优选地与分子中的羟基反应。最后，最好使用在 α 位置碳原子上带有两个OH取代基的链烷酸。这些多醇在分子中至少有一个，而一般有1-3个羧基。它们含两个至约25个、优选3至10个碳原子。这些化合物的例子是二羟基丙酸，二羟基丁二酸，二羟基苯甲酸，和/或二羟基环己烷单羧酸。二羟基链烷酸的特别优选一类是以下面通式所表征的2,2-二羟基链烷酸：



式中R = 氢或一个含高达约20个碳原子的烷基，R'和R''各各自是链状的或支链的C₁-C₆亚烷基链，但优选的是-CH₂-，这种化合物的例子是2,2-二羟基甲基-乙酸，2,2-二羟基甲基-丙酸，2,2-二羟基甲基-丁酸，和2,2-二羟基甲基-戊酸，优选的二羟基链烷酸是2,2-二羟基甲基-丙酸。作为二醇而加至混合物中去的二羟基甲基-丙酸量应使最终得到的聚酯氨基甲酸酯树脂的酸值为1.0-5.0，但优选值是大于1.5而小于4.0，特别优选值是下限为约2.0，而上限为约3.0，含磷酸基的合适化合物是例如2,2-二羟基甲基丙烷磷酸或二乙醇酰胺-甲烷-磷酸。这些含阴离子基团的单

体应加得足够多以保证聚氨酯树脂的酸值在所需的范围内。

典型的用于与多醇/二醇反应的二异氰酸酯是例如其异氰酸酯含量为 20 - 50% 的链状的或支链的脂肪，脂环和/或芳香烃。作为官能基，它们最好含有两个在分子中不对称地或对称地排列的羟基。它们可以是脂肪的，脂环的，芳脂的，或芳香的。其结构可以根据被着色涂敷介质的应用情况来选择。例如为了以后加入到底漆中，可以使用甲代亚苯基二异氰酸酯的有机二异氰酸酯异构体或异构体混合物。其他例子是 1, 4 - 双 - (异氰酸酯基) 苯，2, 4 - 双 (异氰酸酯基) 甲苯，双 - (异氰酸酯基) 异十二烷基苯，双 - (2 - 异氰酸酯基苯基) 甲烷，1, 5 - 双 - (异氰酸酯基) 萘，4, 4' - 双 - (异氰酸酯基) - 3, 3' - 二甲基联苯。由于它们抗紫外光的能力强，异氰酸酯基键合在非芳香 (可能是 α - 取代) 碳原子上的二异氰酸酯优先用作面漆体系。适用的脂肪二异氰酸酯的例子是下面通式所表示的那些：



式中 m 是 2 - 20 的整数，尤其是 5 - 8，而 R (它可以相同或不同) 相应于氢或一个含 1 - 8 个碳原子的低级烷基，最好是甲基。具体例子是 1, 6 - 双 - (异氰酸酯基) 戊烷，1, 6 - 双 - (异氰酸酯基) 己烷，1, 6 - 双 - (异氰酸酯基) - 2, 2, 4 - 三甲基己烷，1, 4 - 双 - (2 - 异氰酸酯基 - 乙基) 环己烷或 1, 3 - 双 - (2 - 异氰酸酯基 - 甲基) 环己烷。合适的脂环族二异氰酸酯的实例是：1, 4 - 双 - (异氰酸酯基) 环己烷，双 - (4 - 异氰酸酯基 - 环己基) 甲烷，5 - 异氰酸酯基 - 3 - (异氰酸酯基 - 甲基) - 1, 1, 3 - 三甲基环己烷，或甲烷二异氰酸酯。作为芳香脂肪二异氰酸酯类，可

以使用例如：1, 3-双-(1-异氰酸酯基-甲基)苯，或1, 4-双-(1-异氰酸酯基-1-甲基乙基)苯。特别优选的是基于5-异氰酸酯基-3-(异氰酸酯基-甲基)-1, 1, 3-三甲基环己烷(=异佛尔酮二异氰酸酯基)和/或双-(4-异氰酸酯基-环己烷)甲烷(=Desmodur W®)(作为不同空间构型的混合物)的聚酯氨基甲酸酯树脂。由混合试剂的化合反应或由分阶段加入的试剂的化合反应而合成，以便生成顺序的结构。

若考虑混合物的多醇和二醇，当制取聚氨酯树脂时，所用二异氰酸酯的当量比应如此选择，以使得最终获得的聚酯氨基甲酸酯树脂的数均分子量(M_n)为2000~30,000，但优选值是大于3,000而小于10,000(在四氢呋喃中用凝胶色谱法测得，并用聚苯乙烯校正)。此聚酯氨基甲酸酯树脂的粘度在10~10,000毫帕·秒之间，优选值为大于50而小于5000毫帕·秒，特别优选值为大于100而小于3000毫帕·秒，此粘度根据标准技术规范DIN 53019，于25℃，40%溶液(使用用作它的合成的通用油漆溶剂，优选丁氧基乙醇)，在剪切梯度为100-2000秒⁻¹(特别是644秒⁻¹)下，用带有同轴圆筒计的旋转粘度仪测得。

此聚酯氨基甲酸酯树脂的羧基当量介于1000和6000之间，但优选值为大于1500和小于4000。用存在于聚合物中的羧基数目去除聚氨酯树脂的重量即可容易地测得此羧基当量。聚酯氨基甲酸酯树脂最好是不交联的，即最好不含微凝胶。

能使颜料浆料化的浆料树脂(“浆料粘合剂”)，根据本发明可由聚酯氨基甲酸酯树脂制得，不加乳化剂，但加有中和剂。在这一制造过程中，首先将浆料树脂用可用水稀释的极性有机溶剂进行稀释，

使其固体含量为 50 - 90 % 重量，但优选值为大于 60 % 重量和小于 85 % 重量。在这种情况下，在浆料树脂生产中保留下来的溶剂仍存在于粘合剂中，或者也可以在高温于真空下蒸去，并用质子-活性有机溶剂来置换。在最后步骤中，使用例如醇类，如乙醇，异丙醇，正丁醇，仲丁醇，或烷氧基乙醇及烷氧基丙醇。而仲丁醇或丁氧基乙醇是优选的。这些溶剂被用作增溶剂和调节浆料粘合剂的粘度，以使得它仍适用于加工。

与氨和/或胺（例如伯，仲和/或叔烷基胺和/或醇胺）起反应生成盐类，便获得了在水中的溶解性。在这一过程中，粘度急剧增大，所加的胺的数量应使 70 % ~ 100 % 的羧基、但最好是大于 80 % 和小于 95 % 的羧基被中和。

所用的胺类的 $P K_B$ 值 ≤ 6 ，而且最好与水互溶。优选的胺类是蒸汽压尽量高的胺，即在随后生成的膜中能尽快挥发的胺。这种胺类的例子是二乙胺，三乙胺，单乙醇胺，甲基乙醇胺，二甲氨基乙醇，二甲异丙醇胺，2-二甲氨基-2-甲基-1-丙醇，2-氨基-2-甲基-1-丙醇，吗啉，或 n -甲基吗啉。然后，将混合物最好用彻底去离子水进行稀释，直至生成实际上清亮的高粘稠浆料/粘合剂化合物。该化合物粘度的上限取决于其加工性能。

当固体含量为 20 - 40 % 重量（优选值为大于 25 % 重量而小于 35 % 重量）时，根据标准技术规范 53019（这相当于 ISO 3219），在剪切梯度为 $100 \sim 2000 \text{ 秒}^{-1}$ （但优选值为 644 秒^{-1} ）下，用带同轴圆筒计的旋转粘度仪测定该溶液粘度为 $50 \sim 5000 \text{ 毫帕} \cdot \text{秒}$ ，但优选值为大于 $100 \text{ 毫帕} \cdot \text{秒}$ 而小于 $300 \text{ 毫帕} \cdot \text{秒}$ 。

在这种浆料粘合剂中，不透明的和透明的颜料均可浆料化，以便获得着色金属光泽效果或单一色调。可采用惯常的方法。在利用着色剂时，可以例如采用德国标准 D I N 5 5 9 4 4 中所规定的那些。在利用颜料时，可使用无机颜料例如二氧化钛，炭黑，氧化铁，和 / 或有机颜料如酞菁，喹吖啶酮，和 / 或卤代的硫靛颜料；也可使用填料如硫酸钡，滑石粉，或分层的硅酸盐。在使用分散设备时，适用的是盘式搅拌器，三辊磨机，球磨机，或最好是砂磨机或粒磨机。被研磨物料合适配方取决于被研磨物料主要组份——颜料、粘合剂和溶剂（水）的合适结合，而且必须对每一个分散单元分别确定。分散工艺的作用是使颜料聚集体予先尽量分解为单一颗粒，以便使它们充分发挥最好的作用。同时，在被研磨物料中的粘合剂比例至少应足够高，以便使颜料完全润湿。一般来说；采用尽可能高的浓度是好的，以便在随后的油漆配方中只用最少的浆料树脂。可能的粘度范围是以能在最短的时间内达到全部分散来决定的。被研磨材料的合适组成应适应于该颜料，一般来说，颜料浆料的流变性是结构粘度型的。在做成浆料之前和之后，可将被研磨的物料用一部分下述的含水粘合剂分散液进一步稀释以有利于调色操作。

可以将通常的助剂如消泡剂和分散助剂加至被研磨的材料中。为了改善颜料表面的润湿性，最好（但不必须）将分散助剂（润湿剂）加至被研磨物料中，其用量为颜料表面所能吸收的量。因为降低了颜料与粘合剂之间的界面张力，所以进一步促进了润湿过程。为此目的可以使用通常的润湿剂。金属光泽或非金属光泽效果颜料例如铝青铜颜料，珠光颜料或干涉色颜料一般来说在操作工艺的单独一步中被湿润，然后进行搅拌，生成透明的着色颜料浆料。

如果需要，在研磨过程中还可以再加入水，溶剂和/或氨或胺，以调节其粘度性能。为生成颜料浆料，优选的方法是用10-95重量份（特别是12-60重量份）根据本发明的粘合剂化合物，将5-65重量份（特别是13-63重量份）的颜料和/或填料进行浆料化，优选的可能加入量是0-40重量份的水，0-5重量份的溶剂，0-5重量份的氨和/或胺，以及0-5重量份的助剂。上述的重量份总和应达到100重量份。

为了完成或漆化该被研磨的材料，可以使用与浆料树脂相混溶的几乎所有水可稀释合成树脂，例如用脂肪酸改性的醇酸树脂（如果需要，可以是氨基甲酸酯化的或丙烯酸酯化的），无油聚酯（如果需要可以是氨基甲酸酯化的或丙烯酸酯化的），自交联的和/或外交联的丙烯酸酯树脂，或者是它们的混合物。

根据本发明的浆料树脂特别适用于低粘度、低溶剂的含水合成树脂分散液的着色，而此分散液具有：

- a. 酸值为5-50，优选值大于10而小于40，而且特别是小于30，
- b. 含水乳液的粘度为小于500毫帕·秒，优选值小于300毫帕·秒，而特别优选值小于200毫帕·秒，以及
- c. 平均粒度为50-500毫微米，优选值为小于300毫微米，特别优选值为小于200毫微米；优选值大于75毫微米，特别优选值大于100毫微米。

用水稀释的这种产物的例子是乳液共聚物，含脲基的聚氨酯分散液，以及丙烯酸酯化的聚酯及丙烯酸酯化的聚氨酯分散液。

含乳化剂或最好不含乳化剂的合适乳化共聚物是根据现有技术，

借助于游离基可聚合单体例如苯乙烯、丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯、在 20 - 95 °C 的反应温度制得的。

蜜胺树脂与聚氨酯/脲分散液和丙烯酸酯化的聚酯的混合物，或与丙烯酸酯化的聚氨酯树脂的混合物是特别优选的。在 DE - A - 3 6 3 8 1 2 4（关于丙烯酸酯化的聚酯和聚氨酯/脲分散液）和 DE - A - 3 7 2 2 0 0 5（关于丙烯酸酯化的聚氨酯树脂）中也描述过相似的漆体系。

适用于使涂层剂或漆体系漆化或完成的聚氨酯（脲）分散液可以例如这样制造：用多醇，多胺和/或胍类化合物使在端部带有一个异氰酸酯基的阴离子预聚物的链被扩展，在用叔胺和溶于水中的乳化剂使酸基被中和后，链的扩展发生。用生产中使用的含异氰酸酯基预聚物中含阴离子基团的化合物的数量来控制酸值。粒度取决于所用 OH 聚酯的分子量以及酸值和以后的制备程序。在二甲基甲酰胺中用凝胶色谱法测得的并用聚苯乙烯校正的数均分子量在 20,000 至 500,000 之间，优选值为大于 40,000 而小于 350,000。优选制备在 NCO 预聚物中至少带两个（优选带 4 个）氨基甲酸酯基和至少一个 COOH 的含脲基聚氨酯分散液。

例如，采用带有过量二异氰酸酯，特别是 NCO 基/OH 基比率最好大于 1.00 至 1.4 的多醇混合物的同时反应，来生产适用于聚氨酯-脲分散液的阴离子型含异氰酸酯基的预聚物。多醇混合物优选含有一个或多个不饱和聚酯二醇，可能的话尚带有一个或几个低分子多醇（优选二醇），以及含有一种带有二个与异氰酸酯反应的 H-基，此外尚带有可生成阴离子的基团的化合物。反应在 20 - 150 °C 的温度（优选值 45 - 90 °C）最好加有催化剂的情况下进行。在

迅速混合以及在熔融状态下或使用干燥溶剂稀释后进行充分搅拌后，加聚反应有效地进行，所加溶剂不与异氰酸酯基反应并相应于例如上述浆料树脂生产中所用的溶剂。反应继续进行直至实际上所有的羟基均发生了反应为止。另一方面，反应也可分阶段进行，可按顺序进行例如，OH聚酯首先与二异氰酸酯反应，在这过程中生成了软的片段。剩余的异氰酸酯在再加入异氰酸酯后与含阴离子的化合物以及低分子二链烷醇（如果需要的话）反应，生成硬的片段，其中的二链烷醇及二异氰酸酯不需要与第一阶段所用的同为一种类型。用于生产含OH基聚酯的原材料中，低分子二链烷醇和二异氰酸酯与上述的生产浆料树脂时用的相同。

全部多醇混合物中，其高达97%重量是饱和的OH聚酯，分子量400—5000，优选值为大于600和小于3000。高达30%重量的全部多醇中，包括已用阴离子基团改性的二链烷醇，最好是大于2%重量，小于20%重量，是分子量为60—350之间的低分子量二链烷醇。以盐形式存在的，由阴离子基团中和而得的羧基离子的数量至少相应于固体的0.4%重量至约6%重量。异氰酸酯预聚物中含有固体的0.2—1.5%重量的异氰酸酯基。决不与异氰酸酯反应的干燥有机溶剂数量可在宽广的范围内变动，而且应足以生成具有合适粘度的预聚物溶液。如果溶剂（如果需要的话不必是水溶的）的沸点低于水，在生成聚氨酯（脲）分散液后，可用真空蒸馏法或薄层蒸发法把溶剂仔细除去。特别优选的溶剂是N-甲基吡咯烷酮和/或酮类，如甲基乙基甲酮和丙酮，和/或酯类如乙酸乙酯。

用作生产聚氨酯分散液的NCO-预聚物阴离子基团至少有一部分是用叔胺进行了中和。所得物在水中的分散能力提高了。它足以进

行无限的稀释。它也足以将已中和的含脲基聚氨酯进行稳定的分散。合适的叔胺类是例如三甲胺，三乙胺，二甲基乙胺，二甲基丁胺， n -甲基吗啉， n -乙基吗啉，或烷氧烷基胺，如2-甲基-氧乙基-二甲胺。在仔细制备的条件下，例如20-30℃，也可以使用叔二烷基氨基醇，例如 n -二甲基-异丙醇胺。中和后，用水将NCO预聚物进行稀释，得到细的分散液。接着，用链扩展剂使残存的异氰酸酯基与带有伯胺和/或仲胺基的二胺和/或多胺，以及胍和它的衍生物或双胍反应。此反应引起了进一步的交联并增大了分子量。为了获得理想的特性，仔细调节（如时间、温度、浓度）和良好控制胺与水这方面和胺与异氰酸酯这另一方面的竞争反应，以保证能重复进行生产。作为链扩展剂，水溶化合物是优选的，因为它们能增大预聚物在水中的分散性。有机二胺类是优选的，因为作为一种规律，它们产生最大的分子量而不使树脂成为凝胶。适当选择胺基与异氰酸基之间的比率能使这成为可能。

链扩展剂的数量取决于它的官能度，预聚物的NCO含量以及反应延续时间。链扩展剂中活性胺基与予聚物中NCO基之间的比率作为规律应低于1:1，最好取1:1与0.75:1之间的值。过量活性氢（特别是以伯胺形式存在的）的存在会生成不期望的低分子量聚合物。多胺是带有2-15个碳原子的亚烷基多胺。它载有取代基而不带有任何可与异氰酸酯反应的氢原子。其例子是带有链状的或支链的脂肪、脂环和/或芳香结构，而且至少带有两个伯胺的多胺。合适的二胺是乙二胺，丙二胺，1,4-丁二胺，哌嗪，1,4-环己基二甲胺，2-甲基-五亚甲基-二胺-1,5，六亚甲基-二胺-1,6，三甲基-六亚甲基二胺，盖烷二胺，异佛尔酮二胺，1,3

—或 1, 4-双(氨基)环己烷, 1-甲基-2, 4-二氨基环己烷, 2-甲基-1, 6-己烷二胺, 4, 4-二氨基-二环己基甲烷, 和氨基乙醇胺。优选的二胺是乙二胺, 丙二胺和 1-氨基-3-氨基-3, 3, 5-三甲基环己烷, 或它们的混合物。其分子链至少部分地被至少带三个含活泼氢的氨基多胺例如二乙三胺予以扩展。作为链扩展剂, 也可以使用二胺, 其伯胺基是以酮亚胺保护起来的, 而酮亚胺在水中被乳化后, 由于酮的水解分离而变得活泼。除了肼以外, 分子链也可以用取代酰肼如单烷基-或芳基酰肼, 或双酰肼如己二酸-双-酰肼扩展。

在涂敷介质中, 也可以单独使用含脲基的聚氨酯分散液, 或它与丙烯酸酯化的聚酯的混合物。丙烯酸酯化的聚酯是如 DE-A-2 811 913, DE-A-3 381 729 和 DE-A-3 544 337 中所述的反应产物, 它们是可共聚的 α , β -不饱和单体, 在链状的或支链的羧基作用聚酯(如果需要尚可含环氧基)存在下, 加入至少一种聚合引发剂, 温度为 0-150°C, 优选值为大于 20°C 和小于 100°C, 更优选值为大于 40°C 和小于 90°C, 可能还处于压力下, 经游离基乳液聚合而得。

合适的缩聚产物是用熔融法或共沸缩合法, 由多羧酸和多醇, 可能还加入饱和脂肪酸及不饱和脂肪酸(油类)和/或环氧化合物, 在 150~260°C 的温度下, 反应而制得的。其酸值应使其在水中中和后是稳定分散的。

作为多官能羧酸, 使用了链状的或支链的脂肪、脂环和/或芳香多羧酸, 最好是每个分子中带有 4-12 个碳原子的二羧酸, 三羧酸及四羧酸, 或其易于酯化的衍生物, 如酸酐或甲醇酯。除了在讨论用

于生产聚氨酯类树脂的OH聚酯时已提到的二羧酸外，也使用了例如苯二甲酸酐，四氢苯二甲酸酐，三羧酸（如1，2，4-苯三酸酐，或马来酸在带有隔开的或共轭的不饱和结构脂肪酸上的加合物），或四羧酸（如1，2，4，5-苯四酸二酐，或由1，2，4-苯三酸酐与二链烷醇所制得的双酸酐）。为了调节官能度和硬度，最好将少量单羧酸例如苯甲酸、叔丁基苯甲酸或枞酸加至聚酯中，如果需要，它可以是无油的。然而，在酯化时，也可以加入含羟基的羧酸如5-羟基戊酸或其内酯，二羟甲基丙酸，水杨酸，酒石酸，或环己醇单羧酸。

作为多官能醇类，最好使用带有2-6个（优选值2-4个）连在非芳香族上的羟基、每个分子上含2-4个碳原子的链状的或支链的脂肪，脂环和/或芳香脂肪醇类。这种醇类的例子是乙二醇和在制备浆料树脂的OH聚酯时所用过的二链烷醇，为了增大官能度和产生支化，使用了三-或高价多醇，如甘油，三羟甲基丙烷，二-或三羟甲基丙烷醚，三羟甲基乙烷，季戊四醇，二季戊四醇，1，2，6-己三醇，或三羟乙基异氰脲酸酯。上述多醇类仅可用少量单价醇来替换。醇类组分的选择特别取决于所需游离羟基数量、所用单羧酸的数量，以及所需的溶解度和可稀释性。如果需要，所用的聚酯可以是带一个或两个异氰酸酯的部分氨基甲酸酯化了的。

为了获得合适的水溶解度，当缩聚反应进行到适当程度时，可以将制备树脂的过程停止，或更可取的是，使含OH基的高分子聚酯与酸酐（优选的是脂环酸酐）反应。利用含OH的高分子聚酯与双酸酐1，2，4-苯三酸酐，1，2，4-苯三酸单烷基酯，或马来酸酐在隔离的不饱和或共轭不饱和脂肪酸上的加合物的反应也可获得相似

效果。另一优越制法是与含环氧基化合物例如一种有支链的烷烃羧酸 (Cardura® E-10) 的缩水甘油酯, 环氧化亚麻仁油或大豆油, 或多缩水甘油醚至少起部分反应, 以降低高酸性聚酯予缩聚物的酸值。优选的是, 此OH聚合物是平均分子量 (\bar{M}_n) 为 2000~100,000 (用聚苯乙烯标准进行的凝胶色谱法) 优选酸值为 5-150 的一种反应产物 (以固体树脂计), 它由下列物质组成:

a) 一种聚酯或一种共聚物, 以固体树脂计, 羟基值为 20~300, 特别优选的是大于 40 和小于 200, 更特别优选的是大于 50 和小于 130,

b) 含 1, 2, 4-苯三酸单元, 酸值为 10-1000 (更优选值为大于 100 和小于 800), 由 1, 2, 4-苯三酸酐与优选的二羟基醇反应制得的多羧酸酐的混合物,

c) 环氧值为 1-50, 优选值为大于 2 和小于 25, 更特别优选值为大于 3 和小于 15 的环氧化油类,

其中羧基和环氧基之间的当量比为 3:1 至 1:3, 优选值为 1.25:1 至 1:1.25, 双酸酐 (b) 和 OH 聚合物 (a) 之间的固体比率为 50:50 至 10:90, 优选值为 40:60 至 15:85。

从如此制得的聚酯, 在中和后优选生成含水分散液, 中和时不饱和单体发生聚合。为了优化乳液聚合的条件, 往所得的聚合混合物中再加入一些水。

在利用 α , β -不饱和单体时, 实际上所有游离基聚合单体均可使用, 然而关于共聚反应的一般限制, 例如根据 Alfrey 和 Price 所提出的 Q-图和 e-图, 或由聚合参数决定的限制要予以考虑。不含有

另外活泼基团的不饱和单体的选择是基于机械性和适应性能的考虑。可用亲水性单体来进行聚合反应，但一般来说这是不必要的。使用了丙烯酸烷基酯，甲基丙烯酸烷基酯，和/或马来酸或富马酸的二烷基酯，其中的烷基含1 - 20个碳原子，并排列在链状的或支链的脂肪链上，和/或脂环基和/或(烷基)芳香基上。用作均聚物、具有高的玻璃化温度的“硬”单体是例如乙烯基芳香型的异构物，例如苯乙烯， α -甲基苯乙烯，乙烯基甲苯，对叔丁基苯乙烯，或带短脂肪链的甲基丙烯酸酯例如甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯；但也可以是甲基丙烯酸环己酯，甲基丙烯酸异冰片酯，甲基丙烯酸二氢-二环-戊二烯酯，(甲基)丙烯酸酰胺，和/或(甲基)丙烯腈。另一方面“软”单体是带长醇链的丙烯酸酯，例如丙烯酸正丁酯，丙烯酸异丁酯，丙烯酸叔丁酯，丙烯酸2-乙基-己酯，和/或丙烯酸月桂酯。也可使用不饱和醚，例如甲基丙烯酸乙氧基乙酯，或丙烯酸四氢糠基乙烯基酯型的单体，优选的是支链的C₅ - C₁₅单羧酸的乙烯基酯类，更尤其是一种有支链的烷烃羧酸的乙烯基酯类，也可以按比例地使用，但同时保持合适的反应条件。可聚合的含羟基单体是例如除含烯属不饱和基外，在链状的或支链的脂肪结构，C₂ ~ C₂₀脂环结构上至少含有一个OH基的这一类单体。特别适用的是(甲基)丙烯酸羟烷基酯，例如丙烯酸羟乙酯，

甲基丙烯酸-2-羟基-丙酯，丁二醇-1,4-单丙烯酸酯，丙二醇单丙烯酸酯，甲基丙烯酸-2,3-二羟丙酯，聚丙二醇单丙烯酸酯，或二羟烷基富马酸酯。

然而，也可使用N-羟烷基甲基丙烯酰胺，或N-羟烷基富马酸单酰胺或双酰胺，例如N-羟乙基丙烯酰胺，或N-(2-羟丙基)

甲基丙烯酰胺。使用甲基丙烯酸羟烷基酯与E-己内酰胺的反应产物可获得特殊的弹性。

此外，可以使用少量的至少带两个游离基聚合双键的烯属聚不饱和和单体，例如二乙烯苯，1,6-己二醇二丙烯酸酯，或二异氰酸酯与甲基丙烯酸羟烷基酯的反应产物。

加入0-60%重量，优选值0.5-40%重量的热反应乙烯单体，可以首先生成可分散于水的聚合物，后者在用于基片和进行相应的热后处理后，转变为交联态。带有适用于交联的基团的不饱和单体是下面这一类，它们含有：

- a) 环氧基，带有例如(甲基)丙烯酸酯缩水甘油酯或(甲基)丙烯酸烷基缩水甘油酯，缩水甘油基(甲基)丙烯酰胺，烷基缩水甘油基(甲基)丙烯酰胺，或烯丙基缩水甘油基醚；
- b) 封闭的异氰酸酯基，例如用己内酰胺或酮肟进行封闭的(甲基)丙烯酸异氰酸基乙酯，1-(4-异丙烯基-苯基)-1-甲基异氰酸酯，或(1-链烯基)异氰酸酯；
- c) N-烷氧烷基酰胺，例如甲氧甲基(甲基)丙烯酰胺，乙氧甲基(甲基)丙烯酰胺，或其他烯属不饱和酸如马来酸，富马酸，衣康酸或巴豆酸的相应化合物；和/或
- d) 羧基，例如(甲基)丙烯酸，马来酸，富马酸，或它们的半酯或半酰胺。

当使用甲基丙烯酸缩水甘油酯和甲基丙烯酸时，在聚合过程中会自动生成相应的二甲基丙烯酸缩水甘油酯。优选的分散共聚物可以含有(以单体单元计)高达100%重量的甲基丙烯酸甲酯和/或丙烯酸正丁酯，0-20%重量的甲基丙烯酸羟乙酯，0-20%重量的

甲基丙烯酸缩水甘油酯，和 0 - 20 % (甲基)丙烯酸，此单体单元的总和应等于 100，含 15 - 80 % 重量的甲基丙烯酸甲酯，15 - 50 % 重量的丙烯酸正丁酯，0 - 15 % 重量的甲基丙烯酸缩水甘油酯和 0 - 5 % 重量的甲基丙烯酸的单体单元，是特别优选的混合比例。

分散液可以例如这样制取：先制取一批含 5 - 65 % 重量的聚酯水溶液，然后加入聚合引发剂，以及（如果需要的话）其它惯用的添加剂，如乳化剂和 / 或保护胶体和 / 或控制分子量的物质，使乙烯类单体聚合。优选的是，在所制得的树脂总的固体含量中，含羧基和含羟基的已共聚的缩聚物占 5 - 95 % 重量， α ， β - 不饱和单体占 95 - 5 % 重量。

最好使用具有羧基功能的缩聚物，其含量大于 10 % 重量（特别是大于 25 % 重量），而单体含量最好小于 90 % 重量（特别是小于 75 % 重量），两种组份的总和为 100 %。为了进行聚合反应，可以先制备充分含水的起羧基功能聚合物与部分引发剂的含水体系，并慢慢加热至所需聚合温度，在 30 - 180 分钟内慢慢加入单体混合物以及所余下的引发剂。然而，在每种情况下也可以先制备含部分水以及起羧基作用聚合物的起始批料，然后由剩余的水、剩余的含羧基聚合物和剩余的单体，制得预乳化液，再将后者加至已预热至聚合温度并含有聚合引发剂的起始批料中。当加料终止后，将全部混合物在 60 - 90 °C，最好是 70 - 85 °C 搅拌 1 - 2 小时，并加入另一些引发剂（如果需要的话）以使转化完全。所制得的聚合物分散液的固体含量一般为 5 - 75 % 重量，最好是 10 - 65 % 重量。所得聚合物的平均分子量数值 M_n 用凝胶渗透色谱法测定，一般为 50,000

至 10,000,000,000, 优选值为 75,000 至 1,000,000 (相对于标准聚苯乙烯)。

生成游离基的引发剂是例如过碳酸酯, 过酸酯 (如过新戊酸叔丁酯, 过辛酸叔丁酯, 过苯甲酸叔丁酯), 过氧化物 (例如过氧化苯甲酰, 过氧化-邻-甲氧基苯甲酰, 过氧化二氯代苻), 过氧化氢类 (如叔丁基过氧化氢, 或过氧化氢枯烯), 或者脂肪族偶氮化合物 (例如偶氮二异丁酸-二腈), 引发剂可以是水溶的或在单体中可溶的。优选的引发剂是例如过二硫酸的钠盐, 钾盐和铵盐, 或含有硫化钠, 硫化钾和硫化铵, 亚硫酸铵或其他还原剂的过二硫酸的钠盐、钾盐和铵盐的氧化还原体系。聚合引发剂的数量以乙烯类单体的总量计, 一般为 0.01 - 1.0% 重量, 优选值为 0.02 - 5% 重量, 但特别优选值为 0.05 - 3% 重量。使用分子量调节剂例如硫醇化合物, 含卤化合物和其它传递游离基的物质, 用已知的方式, 可以降低聚合物的分子量, 优选的是丁硫醇, 十二硫醇, 四-巯基乙酰季戊四醇, 叔丁基-邻-甲苯硫酚, 氯仿, 溴仿, 三氯乙烯, 三氯溴甲烷, 四氯化碳和甲苯或二聚化的 α -甲基苯乙烯。含 95 - 10% 重量的丙烯酸酯化的聚酯和 5 - 90% 重量的含脲基聚氨酯分散液的混合物用于生产好的水稀释金属底漆。

另一组水稀释高分子量乳液型粘合剂是丙烯酸酯化的聚氨酯, 它或者单独用, 或者与聚氨酯 (脲) 分散液合用。

丙烯酸酯化的聚氨酯是可共聚的 α , β -不饱和单体在聚氨酯树脂 (如果需要它可含脲基) 存在下以游离基溶液聚合、乳液聚合或悬浮聚合而得到的反应产物。稳定分散液的生产取决于聚氨酯分散液的酸值 (AN (PU)) 和单体的比例, 遵照下式:

$$AN_{(PU)} = \frac{AN(\text{最终产物}) \times 100}{100 - \% \text{单体}}$$

丙烯酸酯化的聚氨酯分散液的酸值（AN（最终产物））在12—40之间。可能出现的羟基值由含有羟基的不饱和单体引入，其优选值在5—100之间，其下限最好是约20，而上限最好是80。为了生成丙烯酸酯化的聚氨酯树脂，使用了95—5%重量的聚氨酯树脂和5—95%重量的不饱和单体。以总的固体树脂计，优选值是少于60%重量的聚氨酯树脂，特别优选值是少于50%重量的聚氨酯树脂，至少是20%重量的聚氨酯树脂，最好至少是30%重量的聚氨酯树脂。制造含水聚氨酯分散液的方法，如果需要可以用多胺将链扩展，用于这一目的的原材料已在上面作了描述。一般来说不加入乳化剂。用与上述的制造丙烯酸酯化的聚酯方法相同的方法来进行单体的聚合反应。主要的不同基于这一事实：在接枝反应时使用了聚氨酯分散液，而不是使用含羧基的聚酯。为促进接枝，包含在聚氨酯树脂中的分散液仍可含有不饱和基团，即由于在聚酯中引入不饱和羧酸如马来酸，富马酸或不饱和脂肪酸，或由于不饱和单体如甲基丙烯酸羟烷基酯，它们使多异氰酸酯失去作用而成为二异氰酸酯。利用不饱和单体时，优选使用含16—100%重量，更优选使用含20—90%重量，但特别优选使用含35—85%重量的烯属不饱和单体（后者除了不饱和键，不包含任何其它活泼的基团），和优选使用含

0 - 65%重量，更优选使用含10 - 60%重量，但特别优选使用含15 - 20%重量的，可聚合的、含羟基的单体，以及优选使用0 - 7%重量，更优选不使用多不饱和单体的混合物。可使用单体的例子已在描述丙烯酸酯化聚酯时指出来了。

为了生产含水分散液，可以将可游离基聚合的烯属不饱和单体慢慢加至热的聚氨酯含水分散液中。在这一制法过程中，可以将全部单体一次加入，或在反应过程中先加入一部分单体，然后将所余的单体逐批量加入。然而也可用水把单体制成预乳化液，最好借助于一部分聚氨酯分散液，然后将它慢慢加至起始剩余聚氨酯分散液中，在用游离基引发剂时，最好使用不溶于水的有机引发剂，或将它加至起始批料中，或将它与单体一起滴进去。然而，它们也可以相对于起始批料的不同浓度而加入，起始批料中含有一部分单体。将余下的引发剂与余下的单体一起逐批量加进去。由有机过氧化物如过辛酸叔丁酯的热分解或借助于偶氮化合物如偶氮二异丁腈而进行游离基引发作用。反应温度取决于引发剂的分散速率。而且，如果需要，也可使用合适的氧化还原体系以降低此反应温度。一般来说，在30 - 100℃的温度，特别是60 - 95℃的温度，进行聚合反应。如果制备是在高达10巴的压力下进行的，则温度可增至130℃。

为改进应用性能或用作硬化剂，用于以后的配方的粘合剂可含有胺甲醛缩聚树脂，后者例如由醛类与脲素，N-烷基脲，甘脲，双氰胺，各种三嗪（例如蜜胺，苯胍脲或乙酰脲胺或它们的混合物）反应，随后最好用低分子量单元醇进行完全醚化而制得。人们可以得到分子量不同、反应性不同的树脂，这取决于反应条件（pH值、温度）和羟甲基化的程度。在使用醛类时，最好使用含水形式和/或含乙醇

形式（作为半醋酸酯）的甲醛。在稀酸或稀碱存在下，多聚甲醛在热水或乙醇中方便地被水解或被解聚。然而，也可能使用其他的醛类，例如乙二醛、乙醛，异丁醛或糠醛。一般来说，最好借助于甲醛和加入弱碱来进行羟甲基化反应。最好是每个蜜胺分子与3—6个羟甲基反应。

在酸催化下，醛缩合产物中的羟甲基最好与单元醇完全起反应。特别优选的是甲醇，乙醇，丙醇，丁醇，庚醇，苄醇，环醇类和乙氧基乙醇或丁氧基乙醇。

如果加入含多于4个碳原子的醇类，则羟甲基首先与低级醇醚化，然后通过再醚化，在其上又引入高级醇。优选的醇类是甲醇和丁醇及其异构体。蜜胺树脂是特别优选的，它与3至6摩尔的甲醛反应，然后由甲醇、或甲醇及正丁醇或异丁醇完全醚化。很多公司根据现有技术的现状生产这类树脂并以商品出售。在用羟基羧酸例如羟基苯甲酸、水杨酸或二羟甲基丙酸进行的醚化反应中，生成含羧基的蜜胺树脂。而如果使用甲基丙烯酸羧烷基酯或烯丙醇，则又会不饱和化，也可以使用在弱酸条件下由烷氧—甲基化的蜜胺树脂与氨基甲酸烷基酯反应而制得的氨基甲酸—甲基化的蜜胺树脂。

根据本发明，由上述制得的粘合剂和由颜料浆料所制成的涂敷介质最好含有无机的或有机的流变添加剂。例如水溶性纤维素醚类，带有离子的和/或发生解离的基团的聚合物如聚乙烯醇，聚（甲基）丙烯酰胺，聚（甲基）丙烯酸，聚乙烯基吡咯烷酮，苯乙烯马来酸酐或乙烯马来酸酐的共聚物及其衍生物，以及疏水的改性乙氧基化聚氨酯，或用作增稠剂的聚丙烯酸酯。特别优选的是这种丙烯酸酯共聚物，它含有羧基，而且需要的话是轻微交联的，其酸值为6.0—7.80，

优选值为 150 - 300。为了控制流变性能，也可加入微凝胶。

由于其良好的润湿性能，它以如此方式发生漆化而生成分散状态，即防止了颜料的絮凝。由颜料浆生成的水可稀释涂敷介质可用作工业漆，特别是例如汽车工业漆。如果加了例如片状铝，则得到金属底漆，后者除具有优异的光学外观和超等的机械性能外，还具有良好的中介粘附性。鉴于这些优越的粘附性能，由本发明的浆状粘合剂而制得的涂敷介质也适用作塑料表面上的底漆。它们的特征在于有水时的膨胀很低，能毫无问题地用于静电高速旋转设备中，而且在低温时是有高弹性的。可以使用一种透明漆对其进行“湿碰湿”的喷涂，然后在例如 140 °C 的温度一起进行烘烤。此外它们适用于修理，因为甚至在较低温度例如 80 °C 固化后，它们都能显现优异的性能。

根据本发明优的具体例子，本发明涉及含水涂敷介质，它含有使颜料变成浆料的粘合剂配方。根据本发明，此含水涂敷介质最好由成膜材料构成，而后的基础是水可稀释粘合剂的含水分散液，优选地含有 (A) 85 - 100 重量份高分子量的，而且如果需要是丙烯酸酯化的聚氨酯(脲)分散液，与 0 - 15 重量份完全醚化胺甲醛缩聚树脂的混合物；或 (B) 20 - 50 重量份高分子量聚氨酯(脲)分散液，5 - 30 重量分完全醚化胺甲醛缩聚树脂，以及 40 - 80 重量份醇酸树脂或聚酯树脂(它们可以是氨基甲酸酯化的或丙烯酸酯化的，或自交联的或外交联的丙烯酸酯树脂)，其中 2 - 20 重量份的高分子量聚氨酯(脲)分散液被根据本发明的用于生成颜料浆料的粘合剂化合物所取代。在这一点上，重量百分数在每种情况下均相对于固体含量。除了上述百分计量组份外，含水涂敷介质还含有颜料，如果需要的话尚含有填料，溶剂，辅助物质以及添加剂。

实施例

浆料树脂 1

将 1 6 8 7 克其羟基值为 1 0 4，2 5 °C 时的粘度为 2 . 6 帕·秒的线型饱和聚酯（由摩尔比为 1 : 1 的己二酸与新戊二醇及己二醇 - 1，6 而制得），在装有内温度计及回流冷凝器的反应器中搅拌，并与 2 7 5 克二羟甲基丙酸及 7 9 6 克二环己基甲烷二异氰酸酯进行冷混合。待放热反应停止后，将混合物加热至并维持在 1 2 0 °C 直至 N C O 的含量低于 0 . 8 %。然后用 8 8 8 克丁氧基乙醇将混合物稀释。

| | |
|-----------------------|-----------|
| 固体含量（3 0 分钟，1 5 0 °C） | 7 5 % 重量 |
| 酸值（涉及固体物质）= | 3 8 |
| 用丁氧基乙醇稀释至 | |
| 4 0 % 后的粘度（2 5 °C） | 6 0 毫帕·秒* |

往 1 9 2 0 克此树脂的溶液中迅速加入 8 8 . 6 克二甲基异丙醇胺与 8 8 . 6 克水的混合物。搅拌 1 5 分钟后，慢慢加入 2 3 5 0 克水，生成具有下列参数的高粘稠清亮浆料：

| | |
|----------------------|--------------|
| 固体含（3 0 分钟，1 5 0 °C） | 3 4 . 1 % 重量 |
| 粘度（2 5 °C） | 4 0 0 毫帕·秒* |
| M E Q 值 | 5 5 |
| P H | 6 . 8 |

浆料树脂 2

将 1 3 9 5 克 其 O H 值为 1 1 2，2 5 °C 时的粘度为 8 . 7 毫帕·秒的线型饱和聚酯（由己二酸及羟基新戊酸—新戊基二醇酯的混合物制得），在装有内温度计和回流冷凝器中搅拌，加入 1 6 1 克二

羟甲基丙酸和 163 克三羟甲基丙烷，并加热至 90℃ 溶解，然后将混合物冷至 50℃，待加入 165 克四甲基亚二甲苯基二异氰酸酯后，将混合物慢慢加热至 120℃ 直至 NCO 的含量低于 0.2%。然后用 861 克甲氧基丙醇将混合物稀释。

| | |
|--------------------------|-----------|
| 固体含量 (30 分钟, 150℃) | 75% 重量 |
| 酸值 (涉及固体物质) | 2.7 |
| 25℃ 时的粘度 (用甲氧基丙醇稀释至 40%) | 210 毫帕·秒* |

往 1963 克此树脂的溶液中迅速加入 58.3 克二乙醇胺与 58.3 克水的混合物，并加热至 80℃。然后，将此混合物用 2585 克水进行稀释，生成高粘稠浆料，如果受热它能容易地生成，并具有下列参数：

| | |
|--------------------|-----------|
| 固体含量 (30 分钟, 150℃) | 32.3% 重量 |
| 25℃ 时的粘度 | 1.3 毫帕·秒* |
| MEQ - 值 | 4.2 |
| PH | 7.6 |

浆料树脂 3

将 551 克其羟基值为 86 的线型饱和聚酯 (由己二酸和己二醇-1,6 制得)，在装有内温度计和回流冷凝器的反应器中搅拌，将溶于 297 克 N-甲基吡咯烷酮中的 59.7 克环己烷二甲醇和 64 克二羟甲基丙酸加进去，在 50℃ 下生成溶液。在不超过 55℃ 的温度下慢慢加入 216 克己烷二异氰酸酯。当放热反应停止后，将混合物在 65℃ 保温直至 NCO 的含量低于 0.8% 为止。然后，用 26.7 克甲醇将混合物予以稀释。

| | |
|-------------------------------------|---------------------------------|
| 固体含量 (30 分钟, 150 °C) | 73.4 % 重量 |
| 酸值 (涉及固体物质) | 3.1 |
| 25 °C 时的粘度 (用 NMP 稀释 至 40 % 后) | 60 毫帕·秒* |
| 在四氢呋喃中的凝胶渗透色谱: | $M_n = 2,200$ $M_w = 10,000$ |

将 56.4 克此树脂溶液加热至 80 °C, 加入 24.6 克三乙胺与 64.6 克水的混合物。5 分钟后, 慢慢加入 103.4 克丁氧基乙醇和 501.6 克水, 生成高粘稠浆料, 它在加热时易于生成, 且具有下列参数:

| | |
|------------------------|-----------|
| 固体含量 (30 分钟, 150 °C) | 31.6 % 重量 |
| MEQ 值 | 5.8 |
| PH | 8.9 |
| 25 °C 时的粘度 | 510 毫帕·秒* |

* 根据 DIN 52018 和 53019, 在剪切梯度为 644 秒⁻¹ 下, 用带有同轴圆筒计的旋转粘度仪测出。

MEQ 值是说明中和强度的一种尺度 (每 100 克固体含量所需中和剂的毫当量数)

NMP = N - 甲基吡咯烷酮。