

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C08G 63/91 (2006.01)

C09D 167/08 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 03812489.0

[45] 授权公告日 2007 年 2 月 28 日

[11] 授权公告号 CN 1302043C

[22] 申请日 2003.4.3 [21] 申请号 03812489.0

[30] 优先权

[32] 2002. 4. 12 [33] US [31] 10/121,229

[86] 国际申请 PCT/US2003/010390 2003. 4. 3

[87] 国际公布 WO2003/087192 英 2003. 10. 23

[85] 进入国家阶段日期 2004. 11. 30

[73] 专利权人 伊斯曼化学公司

地址 美国田纳西州

[72] 发明人 T·邝 P·V·戈罗斯索

G·E·斯皮曼 M·D·克拉克

[56] 参考文献

GB791325A 1958.2.26

EP0227454A 1987.7.1

EP0570213A 1993.11.18

WO9641833A1 1996.12.27

US4622072A 1986.11.11

GB2045266A 1980.10.29

审查员 王名松

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 刘元金 段晓玲

权利要求书 2 页 说明书 12 页

[54] 发明名称

基于乙酰乙酸酯官能化的醇酸树脂的快干高
固体分涂料组合物

[57] 摘要

公开了乙酰乙酸酯官能醇酸树脂, 以及包含与至少一种干燥剂和有机溶剂相组合的这种树脂的组合物。所述的乙酰乙酸酯官能醇酸树脂是醇酸树脂与乙酰乙烷基酯的反应产物。还公开了制备这种组合物的方法以及这种组合物的用途。

1. 一种乙酰乙酸酯官能醇酸树脂组合物，包含：
 - (I) 包含下述 (a) 和 (b) 的反应产物的乙酰乙酸酯官能醇酸树脂：
 - (a) 70~97 wt% 醇酸树脂，和
 - (b) 3~30 wt% 乙酰乙酸烷基酯，其中重量百分数以 (a) 和 (b) 的总重量为基准计，
 - (II) 至少一种干燥剂，和
 - (III) 一种有机溶剂。
2. 权利要求 1 的乙酰乙酸酯官能醇酸树脂组合物，其中：

乙酰乙酸酯官能醇酸树脂的存在量为 50~90 wt%，以组合物的总重量为基准计；

干燥剂的存在量为 0.01~1.0 wt%，以组合物总重量为基准计；和

有机溶剂的存在量为 10~50 wt%，以组合物总重量为基准计。
3. 权利要求 1 的乙酰乙酸酯官能醇酸树脂组合物，其中醇酸树脂包含下述 (i)、(ii)、(iii)、(iv) 和 (v) 的反应产物：
 - (i) 二醇，0~30 mol%，
 - (ii) 多元醇，存在量 10~40 mol%，
 - (iii) 多元酸，存在量 20~40 mol%，
 - (iv) 单官能酸，0~10 mol% 和
 - (v) 脂肪酸、脂肪酸酯或天然油，存在量 10~50 mol%，其中摩尔百分数以 (i)、(ii)、(iii)、(iv) 和 (v) 的总摩尔数为基准计。
4. 权利要求 3 的乙酰乙酸酯官能醇酸树脂组合物，其中所述二醇包含新戊二醇，所述多元醇包含三羟甲基丙烷或季戊甲醇，所述多元酸包含间苯二甲酸或邻苯二甲酸，和所述天然油或脂肪酸包含豆油或松柴油脂肪酸。
5. 权利要求 1 的乙酰乙酸酯官能醇酸树脂组合物，其中所述干燥剂包含至少一种选自钴盐、锆盐、钙盐、锌盐和锰盐的干燥剂。
6. 权利要求 1 的乙酰乙酸酯官能醇酸树脂组合物，其中所述醇酸树脂的羟基值为 30~180 mg KOH/g。
7. 权利要求 1 的乙酰乙酸酯官能醇酸树脂组合物，其中乙酰乙酸

烷基酯包含乙酰乙酸叔丁酯。

8. 权利要求 1 的乙酰乙酸酯官能醇酸树脂组合物，还包含至少一种选自下述的添加剂：流动性调节剂、增量剂、增塑剂、消光剂、颜料润湿剂、颜料分散剂、紫外线吸收剂、紫外线稳定剂、着色颜料、色料、抑泡剂、消泡剂、防沉降剂、防流挂剂、增稠剂、防结皮剂、防浮色剂、防发花剂和腐蚀抑制剂。

9. 权利要求 1 的乙酰乙酸酯官能醇酸树脂组合物，其中所述至少一种干燥剂包含一种或多种：钴盐、镓盐、钙盐、锌盐、铅盐、铁盐、铈盐、铝盐或锰盐。

10. 权利要求 1 的乙酰乙酸酯官能醇酸树脂组合物，其中所述至少一种干燥剂包含钴干燥剂。

11. 权利要求 1 的乙酰乙酸酯官能醇酸树脂组合物，其中所述至少一种干燥剂包含一种或多种：辛酸盐干燥剂或环烷酸盐干燥剂。

12. 一种制备乙酰乙酸酯官能醇酸树脂组合物的方法，包括将下述 (I) (II) (III) 混合的步骤：

(I) 权利要求 1 中定义的乙酰乙酸酯官能醇酸树脂，

(II) 至少一种干燥剂，和

(III) 一种有机溶剂。

13. 权利要求 12 的方法，其中：

乙酰乙酸酯官能醇酸树脂的存在量为 50~90 wt%，

干燥剂的存在量为 0.01~1.0 wt%，和

有机溶剂的存在量为 10~50 wt%。

14. 一种用权利要求 1 的乙酰乙酸酯官能醇酸树脂组合物涂布的底材。

基于乙酰乙酸酯官能化的醇酸树脂的 快干高固体分涂料组合物

技术领域

本发明涉及涂料组合物，更具体地说，涉及含有乙酰乙酸酯官能化的醇酸树脂的涂料组合物。

背景技术

近年来，涂料工业领域进行了很大努力，开发挥发性有机化合物（VOC）含量很少或不含 VOC 的涂料组合物。关于限制工业涂料的 VOC 含量的条例，促进了探索旨在降低自工业溶剂型涂料施工释放溶剂的新工艺的研究和发展，例如用于汽车零件、设备、一般金属制品和家具等的所述涂料。然而，虽然采用改性有机溶剂型组合物的措施带来健康和安全方面的利益，但是这些低含量 VOC 涂料组合物仍然必须满足或超过根据溶剂型组合物制订的性能标准。

醇酸树脂是用于自固化溶剂型涂料的最普通基料之一。借助于醇酸薄膜的自氧化交联提高了普通溶剂型醇酸树脂的抵抗性能。并联发生在下述时候：在醇酸树脂的不饱和脂肪酸或油中的活性亚甲基基团在空气中氧化，生成过氧化氢，后者接着分解产生自由基，从而发生各种类型的氧化交联。所述氧化交联过程通常用加入干燥剂来加速，所述干燥剂例如钴、锆、钙和锰的各种盐。然而，在涂布，和连续涂布醇酸树脂时，有下述的可能：其有较缓慢的“干燥”和/或固化时间，特别是在环境温度下。瞄准这些想法对醇酸树脂进行了各种改进。

一种这样的试验包括：借助于自由基反应，采用诸如苯乙烯或甲基丙烯酸甲酯等乙烯基化合物进行醇酸树脂的聚合，生成乙烯基醇酸共聚物或乙烯基醇酸树脂。乙烯基醇酸树脂一般具有较高的分子量和较高的 Tg，从而制造出具有减少的指压干时间（溶剂蒸发）的涂料。但是，这类涂料的全干时间（薄膜的氧化）较长，其原因在于：作为与乙烯基化合物共聚的结果，在醇酸树脂中的不饱和度下降。这个问题还详述在《表面涂料用树脂》（Resins for Surface Coatings）第 1 卷，第 181 页，编写者 P.K.T. Oldring 和 G.Hayward，SITA Technology，英国，伦敦，1987，在此引入供作参考。其它缺点是：含有乙烯基醇

酸树脂的油漆配方需要较大量的溶剂，因为乙烯基醇酸树脂的分子量增加，还有其 Tg 升高。

制备乙酰乙酸化的涂料树脂的各种方法已经由 J.S.Witzeman 等叙述《涂料工艺学杂志》(Journal of Coatings Technology)，第 63 卷，第 789 期，第 101~112 页 (1990)。这篇论文公开了聚酯树脂的乙酰乙酐化作用及其关于采用蜜胺交联剂烘漆的应用。

美国专利 No.5,484,849 公开了可在自由基源存在下在空气中固化的、含有乙酰乙酸酯侧官能基的乙烯基聚合物组合物。所述乙烯基聚合物是通过乙酰乙酸酯官能单体（如，甲基丙烯酸乙酰乙酐氧乙酯）和其它丙烯酸类单体的自由基聚合（如乳液聚合）制备的。该专利还公开了需要自氧化化合物，以便提供自由基源，使乙酰乙酸酯官能交联并发生固化。其结果是，在自由基聚合期间能够消耗部分乙酰乙酸酯基团，这是由于乙酰乙酸酯官能团与自由基之间进行了反应。接着，在薄膜形成之后，这能导致固化不足。所以，需要发明一种基于借助非自由基反应制备的乙酰乙酐官能基聚合物的气干型涂料体系。

因此，在本领域中需要一种能够在形成薄膜之后就进行交联的改性或官能化醇酸树脂，它能够用来制备 VOC 含量低的、自氧化固化、快干、高固体分的涂料。理想地说，这种涂料应当具有高 VOC 涂料的性能和优点。

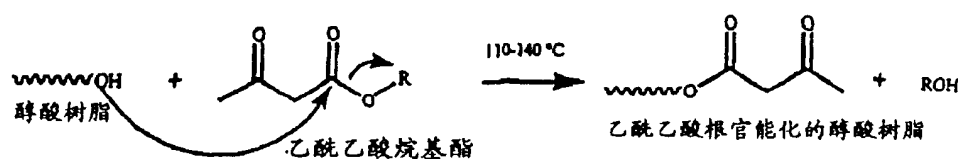
发明内容

本发明提供一种乙酰乙酸酯官能化的醇酸树脂组合物，其包含乙酰乙酸酯官能化的醇酸树脂、至少一种干燥剂和有机溶剂。乙酰乙酸酯官能化的醇酸树脂包含 (a) 醇酸树脂和 (b) 乙酰乙酸烷基酯的反应产物。

本发明还涉及一种制备乙酰乙酸酯官能化的醇酸树脂组合物的方法，包括：在有机溶剂存在下使乙酰乙酸酯官能化的醇酸树脂与至少一种干燥剂接触。

具体实施方式

本发明提供一种乙酰乙酸酯官能化的醇酸树脂组合物，其包含乙酰乙酸酯官能化的醇酸树脂、至少一种干燥剂和有机溶剂。乙酰乙酸酯官能化的树脂包含 (a) 醇酸树脂和 (b) 乙酰乙酸烷基酯的反应产物，如图 (1) 所示。



任何乙酰乙酸烷基酯均可以有效地用作酯交换反应中的乙酰乙酰基化试剂，以便生成乙酰乙酸酯官能化的醇酸树脂。典型地，通过随着醇副产物的形成将其除去来推动所述反应进行。虽然习惯上使用卤化物作为离去基团，但是各种乙酰乙酸酯更容易处理和贮存。

在本发明的优选实施方案中，乙酰乙酸酯官能化的醇酸树脂组合物含有约 50~约 90 wt% 乙酰乙酸酯官能化的醇酸树脂，以组合物的总重量为基准计，约 10~约 50 wt% 有机溶剂，以组合物的总重量为基准计，约 0.01~1.0 wt% 至少一种干燥剂，以组合物总重量为基准计。

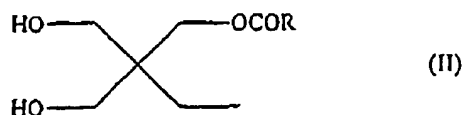
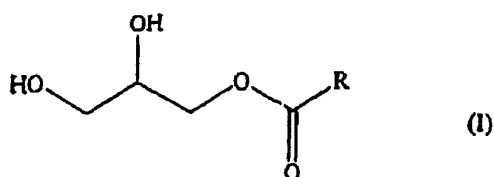
这种乙酰乙酸酯官能化的醇酸树脂具有优良的全干时间性能。另外，本发明的乙酰乙酸酯官能化的醇酸树脂具有优良的指压干时间，以前这种性能仅仅能够通过增加醇酸树脂的分子量和提高其 T_g 来改善。因为一般加入到醇酸树脂组合物和/或配方中的 VOC 量直接涉及到醇酸树脂的分子量和 T_g ，所以含有本发明的乙酰乙酸酯官能化的醇酸树脂的组合物或配方应当要求 VOC 含量较少。

在本发明的优选实施方案中，乙酰乙酸酯官能化的醇酸树脂包含 (a) 约 70~约 97 wt% 醇酸树脂和 (b) 约 3~约 30 wt% 乙酰乙酸烷基酯的反应产物，每一种均正如本文所述的那样，其中重量百分数以 (a) 和 (b) 的总重量为基准计。

任何醇酸树脂均可以用作在本发明的涂料组合物中的醇酸树脂。醇酸树脂典型地可以通过任选在催化剂存在下使二醇、多元醇、多元酸、单官能酸和脂肪酸、脂肪酸酯或天然的部分皂化的油进行反应来制备。优选，醇酸树脂是下述(i)、(ii)、(iii)、(iv)、(v)及任选(vi)的反应产物，(i) 0~约 30 mol% 二醇，(ii) 约 10~约 40 mol% 多元醇，(iii) 约 20~约 40 mol% 多元酸，(iv) 0~约 10 mol% 单官能酸，(v) 约 10~约 50 mol% 脂肪酸、脂肪酸酯或天然油，(vi) 催化剂，其中摩尔百分数以(i)、(ii)、(iii)、(iv)、(v)和(vi) (如果存在的话) 的总摩尔数为基准计。醇酸树脂的每种成分的适宜例子包括本领域已知者，包括但不限于在下文中和

在《表面涂料用树脂》第1卷,第127页,由 P.K.T. Oldring 和 G.Hayward 编, SITA Technology, 英国, 伦敦, 1987, 中讨论者, 引入本文作为参考。

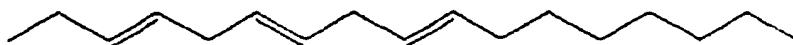
脂肪酸、脂肪酸酯或天然部分皂化油可以是本领域已知的用于形成醇酸树脂的任何脂肪酸、脂肪酸酯或天然部分皂化油。在优选实施方案中, 使用至少一种一元脂肪酸、脂肪酸酯或天然部分皂化油, 它们选自下述 (I)、(II) 和 (III) 式:



在式 (I)、(II) 和 (III) 中, R 是饱和或不饱和 $\text{C}_8\sim\text{C}_{20}$ 烷基基团。更具体地说, R 是下述不饱和 C_{17} 烷基基团之一:



亚油基



亚麻基



油基

在另一个实施方案中，一元脂肪酸或脂肪酸酯油可以通过使油或脂肪酸与多元醇进行反应来制备。适宜油的例子包括向日葵油、低芥酸菜子油、脱水蓖麻油、椰子油、玉米油、棉籽油、鱼油、亚麻籽油、奥气油、豆油、桐油、动物润滑脂、蓖麻油、猪脂、棕榈仁油、花生油、紫苏子油、红花油、动物脂油和核桃油等。脂肪酸的适宜例子，单独地或作为油的组分，包括，但不限于，牛油脂肪酸、大豆脂肪酸、肉豆蔻酸、亚麻籽酸、巴豆酸、一种有支链的烷烃羧酸、椰子油脂肪酸、松浆油脂肪酸（如，PAMOLYN 200，Eastman Chemical 公司市售）、松香酸、新癸酸、新戊酸、异硬脂酸、12-羟基硬脂酸和棉籽脂酸等。

用于制备醇酸树脂本身、或一元脂肪酸或脂肪酸酯的多元醇，优选自脂族、脂环族和芳基烷基多元醇。多元醇的适宜例子包括，但不限于，三羟甲基丙烷（TMP）、季戊四醇（PE）、三羟甲基乙烷、赤藓醇、苏糖醇、二季戊四醇、山梨糖醇和丙三醇等。优选多元醇是三羟甲基丙烷（TMP）或季戊四醇（PE）。

除了多元醇之外，可以应用二醇于醇酸树脂的制备中。适宜二醇的例子包括，但不限于，新戊二醇（NPG）、乙二醇、丙二醇、二甘醇、三甘醇、四甘醇、戊甘醇、己甘醇、庚甘醇、辛甘醇、壬甘醇、癸甘醇、1,3-丙二醇、2,4-二甲基-2-乙基-己烷-1,3-二醇、2,2-二甲基-1,2-丙二醇、2-乙基-2-丁基-1,3-丙二醇、2-乙基-2-异丁基-1,3-丙二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、2,2,4-四甲基-1,6-己二醇、硫代二乙醇、1,2-环己烷二甲醇、1,3-环己烷二甲醇、1,4-环己烷二甲醇、2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇、2,2,4-四甲基-1,3-环丁二醇、对苯二甲醇、羟新戊酰羟新戊酯、1,10-癸二醇和氢化双酚 A。优选二醇是新戊二醇（NPG）。

醇酸树脂的多元酸（二羧酸或三羧酸）和单官能酸（单羧酸）成分，可以是本领域已知的用于形成醇酸树脂的任何多元酸或单官能酸。二羧酸可以是，例如，间苯二甲酸、邻苯二甲酸酐（酸）、对苯二甲酸、己二酸、四氯邻苯二甲酸酐、十二烷二酸、癸二酸、壬二酸、1,4-环己烷二羧酸、1,3-环己烷二羧酸、六氯邻苯二甲酸酐、四氯邻苯二甲酸酐、马来酐、富马酸、丁二酸酐、丁二酸、2,6-萘二羧酸和戊二酸等。优选二羧酸是间苯二甲酸、邻苯二甲酸酐或邻苯二甲酸。三羧

酸可以是,例如,1,2,4-苯三酸酐。也可以应用单官能酸,例如,苯甲酸、乙酸、丙酸、叔丁基苯甲酸和丁酸。

任选地可以应用催化剂,以促进醇酸树脂的形成。催化剂可以是本领域已知的用于生成醇酸树脂的任何催化剂。优选催化剂是酸催化剂,例如,FASCAT 4100。如上所述,所加入的催化剂的量应当促进醇酸树脂的形成,其可以通过例行试验来决定,这是本领域技术人员所理解的。优选催化剂加入量为约0.01~1.00 wt%,以反应物量为基准计。

醇酸树脂可以在约170~250℃下制备。在本发明的优选实施方案中,醇酸树脂的羟基值为约30~约180 mg KOH/g,酸值为0~约50 mg KOH/g,数均分子量为约700~约5000。

在本发明的优选实施方案中,乙酰乙酸酯官能化的醇酸树脂的制备方法包括:在约100~140℃下,使(a)约85~约95 wt%醇酸树脂和(b)约5~约15 wt%乙酰乙酸叔丁酯进行反应,直到获得所要求量的缩合物叔丁醇,其中重量百分数以(a)和(b)的总重量为基准计。

本发明还提供一种制备乙酰乙酸酯官能化的醇酸树脂组合物的方法,包括的步骤有,在有机溶剂存在下,使乙酰乙酸酯官能化的醇酸树脂与至少一种干燥剂相混合,每种物料如上所述。乙酰乙酸酯官能化的醇酸树脂可以如上文所述进行制备。优选,使乙酰乙酸酯官能化的醇酸树脂,在有机溶剂中,与存在量为约0.01~1.0 wt%的至少一种干燥剂进行反应。

用于制备乙酰乙酸酯官能化的醇酸树脂的适宜乙酰乙酸烷基酯包括乙酰乙酸叔丁酯、乙酰乙酸乙酯、乙酰乙酸甲酯、乙酰乙酸异丁酯、乙酰乙酸异丙酯、乙酰乙酸正丙酯和乙酰乙酸正丁酯。优选乙酰乙酸叔丁酯。

本发明的自固化组合物中的干燥剂可以是本领域已知的任何干燥剂。适宜干燥剂的例子包括但不限于钴、铬、钙、锌、铅、铁、铈、铝和锰的各种盐。优选干燥剂是钴干燥剂。也可以应用干燥剂混合物(即,干燥剂体系)。典型地说,干燥剂以辛酸盐或环烷酸盐形式应用,其用量为0.005~0.5 wt%金属,以醇酸树脂为基准计。市售产品的例子是 Zirconium HEX-CEM、Cobalt TEN-CEM、Calcium CEM-ALL、Zirconium HYDRO-CEM 和 Cobalt HYDRO-CUREII, DMG

Americas (Westlake, OH) 均销售。金属干燥剂、其功能以及其应用方法可以参见《涂料添加剂手册》(Handbook of Coatings Additives) 第 486~506 页, L.J.Calbo 编, Marcel Dekker, INC. 纽约市, 纽约州, 1987, 在此引入全文, 供作参考。

在本发明的优选实施方案中, 如上文所述的乙酰乙酸酯官能化的醇酸树脂涂料组合物, 也可以含有至少一种颜料, 以便形成乙酰乙酸酯官能化的醇酸树脂瓷漆组合物。优选颜料存在量为约 30~约 60 wt%, 以组合物总重量为基准计。适宜颜料的例子包括表面涂料领域中的普通技术人员所认识的那些。例如, 所述颜料可以是典型的有机或无机颜料, 特别是染料索引 (Colour Index) 第三版, 第二修订版, 1982, 由 Society of Dyers and Colourists 与 American Association of Textile Chemists and Colorists 联合出版, 所发表的那些, 在此引入供作参考。适宜颜料的其它例子包括, 但不限于, 二氧化钛、重晶石、粘土、碳酸钙、CI Pigment White 6 (二氧化钛)、CI Pigment Red 101 (氧化铁红)、CI Pigment Yellow 42、CI Pigment Blue 15、15:1、15:2、15:3、15:4 (酞菁铜), CI Pigment Red 49:1 和 CI Pigment Red 57:1。优选颜料是氧化钛。染料, 例如酞菁兰、钼桔红, 或碳黑也可以被加入到自固化氧化固化瓷漆组合物中。

可以将乙酰乙酸酯官能化的醇酸树脂组合物, 优选自氧化固化瓷漆组合物, 涂布到底材上, 并采用本领域已知的工艺进行固化(例如, 在金属板上喷涂 3~4 mil 湿涂料, 并在 150℃ 强制通风烘箱中加热 30 min)。所述底材可以是任何普通底材, 例如纸、聚酯薄膜、诸如聚乙烯或聚丙烯、诸如铝或钢的金属、玻璃、聚氨酯弹性体、底漆(涂漆)底材等。本发明的乙酰乙酸酯官能化的醇酸树脂组合物可以在室温下固化(自固化)。

本发明的乙酰乙酸酯官能化的醇酸树脂组合物另外可以含有一种或多种本领域已知的涂料添加剂。适宜的涂料添加剂的例子包括但不限于流平和流动性调节剂如硅氧烷、氟烃或纤维素, 增量剂, 增塑剂, 消光剂, 颜料润湿和分散剂, 紫外(UV)吸收剂, 紫外线稳定剂, 抑泡和消泡剂, 防沉降、防流挂和增稠剂, 防结皮剂, 防浮色和防发花剂及腐蚀抑制剂。这些添加剂的具体例子能够参见“原材料索引”(Raw Materials Index), 出版者 National Paint & Coatings Association, 1500

Rhode Island Avenue, N.W., Washington, D.C. 20005, 引入本文供作参考。这些添加剂的另外的例子可以参见美国专利 No. 5,371,148, 也引入本文供作参考。

消光剂的例子包括但不限于合成氧化硅, 以 SYLOID® 供自 W.R. Grace & Company 的 Davison Chemical 分部; 聚丙烯, 以 HERCOFLAT® 供自 Hercules Inc.; 和合成硅酸盐, 以 ZEOLEX® 供自 J.M.Huber Corporation.

分散剂的例子包括但不限于磺基琥珀酸双(十三烷基)酯钠、二(2-乙基己基)磺基琥珀酸钠、磺基琥珀酸二己酯钠、磺基琥珀酸二环己酯钠、二戊基磺基琥珀酸钠、磺基琥珀酸二异丁酯钠、磺基琥珀酸异癸酯二钠、磺基琥珀酸的乙氧基化醇的半酯二钠、酰胺多乙氧基磺基琥珀酸烷基酯二钠、N-(1,2-二羧乙基)-N-十八烷基磺基琥珀酰胺酸酯四钠、N-八磺基琥珀酰胺酸二钠、硫酸化乙氧基化壬基酚和 2-氨基-2-甲基-1-丙醇等。

粘度、悬浮和流动性调节剂的例子包括但不限于聚氨基酰胺磷酸酯, 高分子量的聚胺酰胺羧酸盐和不饱和脂肪酸的亚烷基胺盐, 全都以 ANTI TERRA® 供自 BYK Chemie U.S.A. 其它的例子包括但不限于聚硅氧烷共聚物、聚丙烯酸酯溶液、纤维素酯、羟乙基纤维素、羟丙基纤维素、聚酰胺蜡、聚烯烃蜡、羟丙基甲基纤维素和聚氧乙烯等。

各种有专利权的消泡剂均为市售供应, 包括但不限于 BUBREAK®, Buckman Laboratories 公司; BYK®, BYK Chemie, U.S.A; FOAMASTER® 和 NOPCO®, Henkel 公司/Coating Chemicals; DREWPLUS®, Ashland Chemical 公司 Drew Industrial 分部; TRYSOL® 和 TROYKYD®, TroY Chemical 公司; 和 SAG®, Union Carbide 公司。

紫外线吸收剂和紫外线稳定剂的例子包括但不限于取代的二苯甲酮, 取代的苯并三唑, 位阻胺和位阻苯甲酸酯, 以 CYASORB UV® 供自 American Cyanamid 公司; 和二乙基-3-乙酰基-4-羟基-苄基膦酸酯, 4-十二烷氧基-2-羟基-二苯甲酮和间苯二酚单苯甲酸酯。

溶剂的例子众所周知, 包括但不限于苯、二甲苯、石油溶剂油、漆用溶剂油、甲苯、丙酮、甲乙酮、甲基正戊基酮、甲基异戊基酮、乙酸正丁酯、乙酸异丁酯、乙酸叔丁酯、乙酸正丙酯、乙酸异丙酯、乙酸乙酯、乙酸甲酯、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、仲丁醇、异

丁醇、乙二醇单丁醚、丙二醇正丁醚、丙二醇甲醚、丙二醇单丙醚、二丙二醇甲醚、二甘醇单丁醚、三甲基戊二醇单异丁酸酯、乙二醇单辛醚、二丙酮醇、TEXANOL[®]酯醇 (Eastman Chemical Co) 等。所述溶剂也可以包括活性溶剂, 例如, 邻苯二甲酸二烯丙基酯、Monsanto 公司的 SANTOLINK XI-100[®]多缩水甘油基烯丙基醚, 以及如美国专利 No. 5,349,026 和 5,371,148 所述其它活性溶剂, 在此引入作为参考。优选, 有机溶剂是二甲苯。本发明的乙酰乙酸酯官能化的醇酸树脂组合物具有一般大于约 70% 的高固体含量。

为举例说明本发明, 现叙述以下实施例。但是, 应当清楚, 本发明并不受限于在这些实施例中的具体条件或详述。

本发明的各种涂料组合的实施例使用上文尚未叙述的如下原料:

PAMOLYN 200, 松柴油脂肪酸, Eastman Chemical 公司 (Kingsport, TN) 销售,

FASCAT 4100 和 FASCAT 4350, 酯化催化剂, M & T Chemicals (Rahway, New Jersey) 销售

Zirconium HEX-CEM, 羧酸锆, OMG Americas (Westlake, OH) 销售

Cobalt TEN-CEM, 羧酸钴, OMG Americas (Westlake, OH) 销售

Silwet L-77 聚环氧烷改性的庚甲基三硅氧烷, OSI Specialities (Danbury, CT) 销售

采用以下方法评价按照本发明制备的涂料和薄膜。

不粘棉试验: 在涂层薄膜表面与吸收性棉纤维接触时, 如果涂层不扯下纤维, 就认为涂层不发粘。

全干姆指测试: 如果用姆指在涂层薄膜表面上压和捻涂层没有受影响 (没有产生皱褶), 就认为涂层全干。

实施例

实施例 1: 醇酸树脂 1 的制备

向装有机械搅拌器、蒸汽套分凝器、迪安-斯达克榻分水器、氮气入口和水冷凝器的三颈圆底烧瓶中加入季戊四醇 (PE) (425 g)、三

羟甲基丙烷(TMP)(174g)、豆油(2351g)和 FASCAT 4350(0.39g)。使所得混合物在该醇解步骤中于 238℃ 下反应 5 hr。然后向所得混合物中加入间苯二甲酸(IPA)(950g)和回流溶剂,甲基异丁基酮(MIBK)(97.5g)。使该反应在 238℃ 下继续进行直至得到 203 ml 缩合物(水)。测定酸值,为 8.6 mg KOH/g。使所得树脂冷却并离析。所得树脂数均分子量(Mn)为 2,500,重均分子量(Mw)为 200,000。

实施例 2: 乙酰乙酸酯官能化的醇酸树脂 1 的制备

向装有机械搅拌器、蒸汽套分凝器、迪安-斯达克榻分水器、水冷凝器和氮气入口的三颈圆底烧瓶中加入实施例 1 的醇酸树脂(202g)和乙酰乙酸叔丁酯(t-BAA)(17.1g, 0.108 mol)。将所得反应混合物在 100℃ 下搅拌 30min,然后在 110℃ 下搅拌 1.5 hr,同时收集馏出液于迪安-斯达克榻分水器中。使所述反应在 120℃ 下继续进行 30 min,在 130℃ 下 30 min,在 140℃ 下 2 hr,在此期间总计收集馏出液 12.5 ml。然后使所得混合物冷却,和收集所得树脂。

实施例 3: 乙酰乙酸酯官能化的醇酸树脂 2 的制备

向装有机械搅拌器、蒸汽套分凝器、迪安-斯达克榻分水器、水冷凝器和氮气入口的三颈圆底烧瓶中加入实施例 1 的醇酸树脂(203 g)和乙酰乙酸叔丁酯(t-BAA)(25.5 g, 0.161 mol)。将所得反应混合物在 100℃ 下搅拌 30 min,然后在 110℃ 下搅拌 1 hr,同时收集馏出液于迪安-斯达克榻分水器中。使所述反应在 120℃ 下继续进行 30 min,在 130℃ 下 30 min,在 140℃ 下 1.5 hr,在此期间总计收集馏出液 16.0 ml。然后使所得混合物冷却,和收集所得树脂。

实施例 4: 涂料配制物

涂料配制物通过将实施例 2 和 3 制备的乙酰乙酸酯改性的醇酸树脂(10.0 g)分别与二甲苯(4.29 g)和干燥剂共混物(0.34 g)混合来制备。还采用实施例 1 的未改性树脂制备对照配制物。所述干燥剂共混物通过使 Zirconium HEX-CEM(18%, DMG Americas)(42.1 g)、Cobalt TEN-CEM(12%, OMG Americas)(12.6 g)和甲基戊基酮(MAK)(29.8 g)混合来制备。

实施例 5: 薄膜干燥时间

将上述涂料配制物 (70% 固体) 刮涂在莱内塔试验纸上 (3 mil 湿厚), 使其在室温下于空气中干燥。现将不粘棉试验和全干姆指测试结果列于下表:

	指压干时间 (hr)	全干时间 (hr)
未改性醇酸树脂1	>11 而 <20	>11 而 <20
乙酰乙酸酯醇酸树脂1	9	11
乙酰乙酸酯醇酸树脂2	7	9

正如上表所示, 通过采用 t-BAA 进行改性很大改善了醇酸树脂的干燥时间, 并且 t-BAA 比例越高, 干燥时间越短。

实施例 6: 醇酸树脂 2 的制备

向装有机械搅拌器、蒸汽套冷凝器、迪安-斯达克榻分水器、氮气入口和水冷凝器的三颈圆底烧瓶中加季戊四醇 (PE) (78.2 g, 0.57 mol)、三羟甲基丙烷 (TMP) (65.4 g, 0.49 mol)、间苯二甲酸 (IPA) (122 g, 0.73 mol)、PAMOLYN 200 (Eastman) (367 g, 1.27 mol) 和 FASCAT 4100 (0.60 g)。使所得混合物在 160~220℃ 下进行反应, 直至得到 46.2 g 缩合物 (水)。测定酸值, 为 4.5 mg KOH/g。使所得树脂冷却, 并且以 100% 固体形式离析出, 其数均分子量 (M_n) 为 2100, 重均分子量 (M_w) 为 13,200。

实施例 7: 乙酰乙酸酯官能化的醇酸树脂 3 的制备

向装有机械搅拌器、蒸汽套冷凝器、迪安-斯达克榻分水器、水冷凝器和氮气入口的三颈圆底烧瓶中加入实施例 6 的羟基官能基醇酸树脂 (200 g) 和乙酰乙酸叔丁酯 (t-BAA) (28.0 g, 0.18 mol)。将所得反应混合物在 100℃ 下搅拌 30 min, 然后在 110℃ 下搅拌 1.5 hr, 同

时收集留出液于迪安-斯达克榻分水器中。使所述反应在 120℃下继续进行 30 min, 在 130℃下 30 min, 在 140℃下 1 hr, 在此期间总计收集留出液 14.1 ml. 然后, 使所得混合物冷却。所得收集树脂的数均分子量 (M_n) 为 2100, 重均分子量 (M_w) 为 9000。

实施例 8: 涂料配制物

涂料配制物通过将实施例 6 和 7 制备的醇酸树脂 (20.0 g) 分别与石油溶剂油 (5.0 g) 和干燥剂共混物 (0.68 g) 混合来制备。干燥剂共混物是通过混合下列物料制备的: Zirconium HEX-CEM (18%, OMG Americas) (42.1 g)、Cobalt TEN-CEM (12%, OMG Americas) (12.6 g) 和甲基戊基酮 (MAK) (29.8 g)。

实施例 9: 薄膜干燥时间

将上述涂料配制物 (80% 固体) 刮涂在莱内塔试验纸上 (3 mil 湿厚), 使其在室温下于空气中干燥。现将不粘棉试验和全干姆指测试结果列于下表:

	指压干时间 (hr)	全干时间 (hr)
未改性醇酸树脂 2	22-25 hrs	3 天
乙酰乙酸酯醇酸树脂 3	6-10 hrs	28 hrs

应当理解, 前述讨论和实施例仅仅呈现出某些优选实施方案的详述。本领域普通技术人员显而易见, 在不偏离本发明精神和范围的条件下能够进行各种改进以及实施其相当方案。上文所叙述或所列的所有专利、杂志文献和其它资料均引入本文作为参考。