

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

C08G 63/91

C08G 63/58 C09D167/07

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 00809855.7

[43]公开日 2002年7月17日

[11]公开号 CN 1359400A

[22]申请日 2000.5.4 [21]申请号 00809855.7

[30]优先权

[32]1999.5.4 [33]US [31]60/132,368

[86]国际申请 PCT/US00/12044 2000.5.4

[87]国际公布 WO00/66646 英 2000.11.9

[85]进入国家阶段日期 2001.12.30

[71]申请人 伊斯曼化学公司

地址 美国田纳西州

[72]发明人 T·郭

J·E·G·波维尔

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 郜红

权利要求书3页 说明书11页 附图页数0页

[54]发明名称 无油可氧化固化的聚酯组合物

[57]摘要

本发明涉及用3,4-环氧-1-丁烯改性的无油聚酯和羧基官能的低聚加合物制备具有烯丙基的树脂。发现这些烯丙基官能的树脂可在金属催化剂,如钴和钨化合物的存在下氧化固化。结果,本发明的用3,4-环氧-1-丁烯改性的聚酯和低聚加合物可用作常温固化涂料粘结剂。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

知识产权出版社出版



权 利 要 求 书

1. 一种可氧化固化的改性聚酯, 所述改性聚酯包含以下化合物的反应产物:

- 5 (a) 酸值为大约 25-200 毫克 KOH/克的无油聚酯; 和
(b) 3,4-环氧-1-丁烯,

其中在所述可氧化固化的聚酯中的烯丙基的量足以使所述聚酯氧化固化。

10 2. 权利要求 1 的可氧化固化的聚酯, 其中所述无油聚酯通过以下的化合物反应制备:

- (i) 大约 30-70%摩尔的二醇;
(ii) 大约 0-20%摩尔的多元醇;
(iii) 大约 20-60%摩尔的二酸; 和
(iv) 大约 0-20%摩尔的二羧酸酐,

15 其中所述摩尔百分数以(i)、(ii)、(iii)和(iv)的总摩尔数为基础计算。

3. 权利要求 1 的可氧化固化的聚酯, 其中所述 3,4-环氧-1-丁烯(b)与在所述无油聚酯(a)中的羧基的摩尔比为大约 0.5-20。

20 4. 权利要求 3 的可氧化固化的聚酯组合物, 其中所述 3,4-环氧-1-丁烯(b)与在所述无油聚酯(a)中的羧基的当量比为大约 1-10, 并且其中所述二醇的存在量为大约 40-60%摩尔, 所述多元醇的存在量为大约 2-10%摩尔, 所述二酸的存在量为大约 30-50%摩尔和所述二羧酸酐的存在量为大约 3-15%摩尔。

25 5. 权利要求 4 的可氧化固化的聚酯组合物, 其中所述 3,4-环氧-1-丁烯(b)与在所述无油聚酯(a)中的羧基的当量比为大约 1-5, 并且其中所述二醇的存在量为大约 45-55%摩尔, 所述多元醇的存在量为大约 3-5%摩尔, 所述二酸的存在量为大约 35-45%摩尔和所述二羧酸酐的存在量为大约 4-10%摩尔。

6. 一种可氧化固化的涂料制剂, 所述涂料制剂包含:

- (a) 权利要求 1 的可氧化固化的改性聚酯;
- (b) 有机溶剂; 和
- (c) 催化量的金属催干剂。

7. 权利要求 6 的可氧化固化的涂料制剂, 其中所述可氧化固化的
5 改性聚酯(a)的存在量为大约 50-95%重量和所述有机溶剂(b)的存在量
为约 5-50%重量, 其中所述重量百分数以(a)和(b)的总重量为基础计
算。

8. 权利要求 7 的可氧化固化的涂料制剂, 其中所述金属催干剂是
金属羧酸盐。

9. 权利要求 8 的可氧化固化的涂料制剂, 其中所述金属选自钴、
10 锆、钙、锰、稀土金属、铝、锌、铁及其混合物。

10. 权利要求 9 的可氧化固化的涂料制剂, 其中所述可氧化固化的
改性聚酯(a)的存在量为大约 70-80%重量和所述有机溶剂(b)的存在
量为大约 20-30%重量, 其中所述重量百分数以(a)和(b)的总重量为基
15 础计算。

11. 一种可氧化固化的低聚加合物, 所述低聚加合物包含以下化
合物的反应产物:

- (a) 多元醇;
- (b) 二羧酸酐;
- 20 (c) 3,4-环氧-1-丁烯,

其中所述二羧酸酐(b)的摩尔数大于或等于所述多元醇(a)的摩尔数并
且其中在所述可氧化固化的低聚加合物中的烯丙基的数目足以使所述
低聚加合物氧化固化。

12. 权利要求 11 的可氧化固化的低聚加合物, 其中所述 3,4-环氧
25 -1-丁烯(c)与二羧酸酐(b)的摩尔比为大约 0.5-20。

13. 权利要求 12 的可氧化固化的低聚加合物, 其中所述 3,4-环氧
-1-丁烯(c)与二羧酸酐(b)的摩尔比为大约 1-10。

14. 权利要求 13 的可氧化固化的低聚加合物, 其中所述 3,4-环氧

-1-丁烯(c)与二羧酸酐(b)的摩尔比为大约 1-5。

15. 一种可氧化固化的涂料制剂，所述涂料制剂包含：

(a) 权利要求 11 的可氧化固化的低聚加合物；

(b) 有机溶剂；和

5 (c) 催化量的金属催干剂。

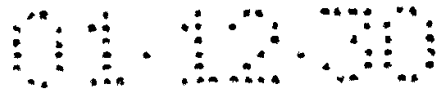
16. 权利要求 15 的可氧化固化的涂料制剂，其中所述可氧化固化的低聚加合物(a)的存在量为大约 50-95%重量和所述有机溶剂(b)的存在量为大约 5-50%重量，其中所述重量百分数以(a)和(b)的总重量为基础计算。

10 17. 权利要求 16 的可氧化固化的涂料制剂，其中所述可氧化固化的低聚加合物(a)的存在量为大约 60-90%重量和所述有机溶剂(b)的存在量为大约 10-40%重量，其中所述重量百分数以(a)和(b)的总重量为基础计算。

15 18. 权利要求 17 的可氧化固化的涂料制剂，其中所述可氧化固化的低聚加合物(a)的存在量为大约 70-80%重量和所述有机溶剂(b)的存在量为大约 20-30%重量，其中所述重量百分数以(a)和(b)的总重量为基础计算。

19. 一种权利要求 6 的涂料组合物的氧化固化薄膜。

20. 一种权利要求 15 的涂料组合物的氧化固化薄膜。



说明书

无油可氧化固化的聚酯组合物

5

发明领域

本发明涉及无油可氧化固化的聚酯和含有所述聚酯的涂料组合物。更具体地讲，本发明涉及用3,4-环氧-1-丁烯改性的可氧化固化的无油聚酯和羧基官能的低聚加合物。

10

发明背景

以醇酸树脂为基础的表面涂料是常温固化涂料应用中最常用的技术。一种醇酸树脂是一种掺有植物油或脂肪酸的聚酯。这些油和酸含有不饱和脂肪酸，如油酸、亚油酸和亚麻酸。这些不饱和部分具有不稳定的能被提取的氢原子并继而引发氧化反应。所述氧化反应导致聚酯分子的交联，由此提供具有所需性能的涂层。

15

本领域已知可通过改性醇酸树脂来改进涂料的性能。例如

Rokicki 等人，在 *J.M.S.-Pure Appl. Chem.*, A33(4), 第 509 页(1996)报道了得自含有 10-16%重量的甘油丙烯酸酯的醇酸树脂的大漆显示出短的干燥时间、良好的涂层硬度和良好的耐水性。由于在这些涂料应用中使用的醇酸树脂是从低级着色的油或脂肪酸加工得到的，因此它们通常是高度着色的。一种高级的含有更多所需的不饱和脂肪酸如亚油酸和亚麻酸的油可能较为昂贵。因此需要一种替代该油基醇酸树脂的技术。

20

Rokicki 等，在 *J. Appl. Polym. Sci.* 第 70 卷,2031(1998)报道了对于具有掺入聚酯分子中作为端基或作为成对侧基的多官能度的烯丙基醚单体的不饱和聚酯树脂而言，采用光引发剂可以在空气中获得高硬度的固化涂层。

25

即使有这种涂料技术，依然存在对不用光引发剂氧化固化的非

醇酸聚酯涂料组合物的需求，以求能获得良好的抗溶剂性和足够硬度的涂料。

发明概述

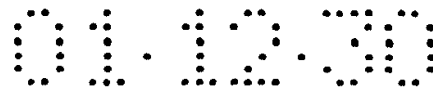
5 本发明涉及可氧化固化的无油 3,4-环氧-1-丁烯(EpB)改性聚酯。本发明还涉及 EpB 改性的羧基官能的低聚加合物。这些 EpB 改性的聚酯和低聚加合物可在通常容易得到的金属催干剂的存在下氧化固化。结果，本发明的 EpB 改性的聚酯和低聚加合物已被用作可氧化固化涂料的粘结剂(binder)。

10 因此，在本发明的一个实施方案中，提供了一种可氧化固化的 EpB 改性聚酯。所述可氧化固化的 EpB 改性聚酯是酸值约为 25-200 毫克 KOH/克的无油聚酯与 3,4-环氧-1-丁烯的反应产物，其中所述改性聚酯中的烯丙基的数目足以使所述聚酯氧化固化。

15 在本发明的另一个实施方案中，提供了一种可氧化固化的羧基官能的低聚加合物，所述低聚化合物是多元醇、二羧酸酐和 3,4-环氧-1-丁烯的反应产物，其中所述可氧化固化低聚加合物中的烯丙基的数目足以使所述低聚加合物氧化固化。

20 本发明的第三个实施方案涉及一种可氧化固化的涂料制剂，所述涂料制剂含有：经过改性的可氧化固化的聚酯，所述聚酯是酸值约为 25-200 毫克 KOH/克的无油聚酯和 3,4-环氧-1-丁烯的反应产物，其中在所述改性聚酯中烯丙基的数目足以使所述聚酯氧化固化；(b) 有机溶剂；和(c)催化量的金属催干剂。

25 本发明的第四个实施方案包含一种可氧化固化的涂料制剂，所制剂包括：(a)可氧化固化的低聚加合物，所述低聚加合物是多元醇、二羧酸酐和 3,4-环氧-1-丁烯的反应产物，其中在所述可氧化固化的低聚加合物中的烯丙基的数目足以使所述低聚加合物氧化固化；(b) 有机溶剂；和(c)催化剂量的金属催干剂。



本发明的详细描述

如上所述，本发明的一个实施方案涉及一种可氧化固化的聚酯，所述聚酯是以下物质的反应产物：(a)酸值约为 25-200 毫克 KOH/克的无油聚酯，和(b)3,4-环氧-1-丁烯。短语“无油”是指非醇酸聚酯，即不含不饱和脂肪酸或醇的聚酯。短语可氧化固化是指在室温或高温下，改性的聚酯和低聚加合物在存在金属催干剂下可在空气中固化的能力。

无油的聚酯可通过本领域技术人员所熟知的常规方法制备。例如，所述无油聚酯可以通过二醇、二酸和二羧酸酐的反应形成。优选所述聚酯通过约 30-70%摩尔的二醇、约 0-20%摩尔的多醇、约 20-60%摩尔的二酸以及约 0-20%摩尔的二羧酸酐的反应制备。所有的摩尔百分数均基于反应组分的总摩尔数计。更优选所述二醇的存在量为约 40-60%摩尔，多元醇的存在量为约 2-10%摩尔，二酸的存在量为约 30-50%摩尔和二羧酸酐的存在量为约 3-15%摩尔。最优选所述二醇的存在量为约 45-55%摩尔，多元醇的存在量为约 3-5%摩尔，二酸的存在量为约 35-45%摩尔和二羧酸酐的存在量为约 4-10%摩尔。

适用于制备所述无油聚酯的二醇包括但不限于 C_1 - C_{20} 的脂族二醇、 C_1 - C_{20} 的脂环族二醇和 C_1 - C_{20} 的芳烷基二醇。术语“脂族”用来表示不含芳环的化合物；术语“脂环族”用来表示含有至少一个非芳环的化合物；术语“芳烷基”用来表示含有芳基的烷基化合物；此外，术语“烷基”和“芳基”按科学文献的定义使用。这些二元醇的例子包括乙二醇、丙二醇、1,3-丙二醇、2,4-二甲基-2-乙基己烷-1,3-二醇、2,2-二甲基-1,3-丙二醇(新戊二醇)、2-乙基-2-丁基-1,3-丙二醇、2-乙基-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、2,2,4-三甲基-1,6-己二醇、硫羧二乙醇、1,2-环己烷二甲醇、1,3-环己烷二甲醇、1,4-环己烷二甲醇、2,2,4,4-四甲基-1,3 环丁烷二醇、对苯二甲醇(p-xylylenediol)、二甘醇、三甘醇、四甘醇、五甘醇、六甘醇、七甘醇、八甘醇、九甘醇(monoethylene glycol)、十

甘醇、2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇、2,2,4-三甲基-1,3-环丁二醇、对苯二甲醇(p-xylenediol)、羟基特戊酸羟基特戊酯、1,10-癸二醇、氯化双酚A和它们的混合物。

5 术语“多元醇”用来表示含有多于两个羟基的化合物。适用于制备所述无油聚酯的多元醇包括但不限于1,2,6-三羟基己烷、1,3,5-环己烷三醇、三羟甲基丙烷、三羟甲基乙烷、季戊四醇、赤藓醇、threitol、二季戊四醇、山梨糖醇、甘油以及它们的混合物。

10 适用于制备所述无油聚酯的二羧酸可以是脂族、脂环族或芳族的聚酯，并且可含有或可不含有不饱和部分。具体的例子包括但不限于对苯二甲酸、间苯二甲酸、邻苯二甲酸、十二烷二酸、壬二酸、1,3-环己烷二甲酸、富马酸、马来酸、衣康酸、琥珀酸、戊二酸、己二酸、癸二酸、1,4-环己烷二甲酸和它们的混合物。

15 可用于制备所述无油聚酯的二羧酸酐可以是饱和或不饱和的。具体的例子包括但不限于四氯邻苯二甲酸酐、邻苯二甲酸酐、马来酸酐、衣康酸酐、六氢邻苯二甲酸酐、四氢邻苯二甲酸酐、巴豆酸酐、偏苯三酸酐以及它们的混合物。

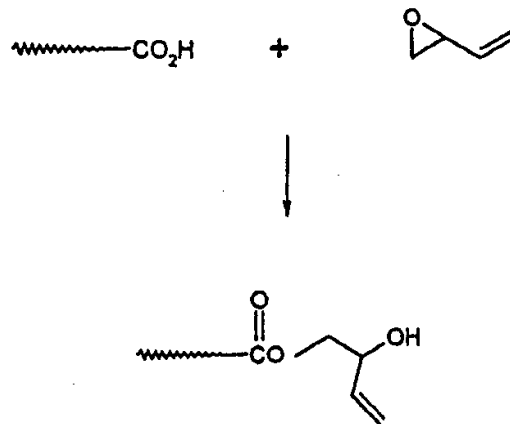
20 使所述无油聚酯与3,4-环氧-1-丁烯反应，以向所述聚酯中引入烯丙基，并使改性的聚酯和低聚加合物能够氧化固化。在所述聚酯和低聚加合物中烯丙基的量应足以完成这一功能。优选在所述改性聚酯中烯丙基与羧基的当量比为约0.5-20，更优选约1-10并最优选约1-5。

25 如下所述，所述改性的无油聚酯和羧基官能的低聚加合物可以通过3,4-环氧-1-丁烯与所述无油聚酯之间的环氧开环反应制备。所述开环反应一般在不存在溶剂的情况下进行。但是，当反应物混合物的液体的粘度使得良好的搅拌变得困难时，可以使用最高可达90%重量的惰性溶剂。

用EpB对无油聚酯或羧基官能的低聚加合物的改性通过在惰性气体，如氮气、氩气等的保护下，于约40℃至约150℃的液相中通

过搅拌反应物实施，其中当在反应混合物中使用挥发性的反应物或溶剂时，压力为大约大气压力至最高可达约 1,000psi。通常反应时间为约 1 到 200 小时。

5 例如，EpB 改性的无油聚酯可以通过下面举例说明的反应方案制备。首先用典型的合成聚酯涂料树脂的方法，将二醇和/或多元醇与二酸反应制备羟基官能的聚酯。随后使所得的聚酯与双羧酸酐，如偏苯三酸酐反应，以提供酸值为 25-200 毫克 KOH/克的羧基官能的树脂。接着通过以下举例说明的羧基与环氧乙烷基团的反应，采用 3,4-环氧-1-丁烯改性所述羧基官能的聚酯。在以下实施例 2 中详细描述了 EpB 改性的聚酯的制备。

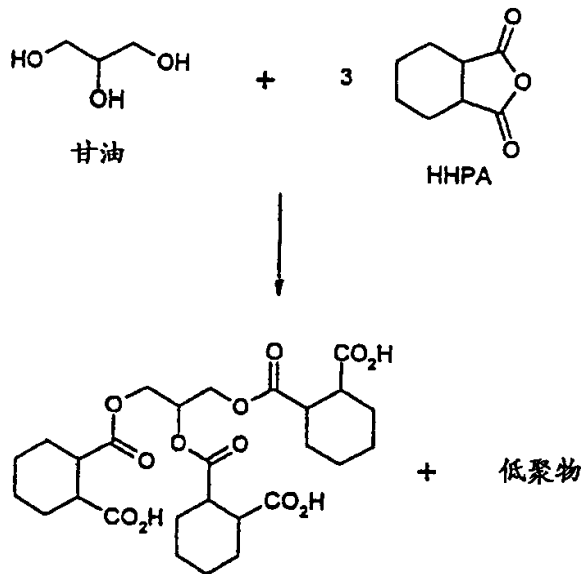


15 本发明的另一个实施方案涉及一种可氧化固化的低聚加合物，所述低聚加合物包含以下物质的反应产物：(a)多元醇、(b)二羧酸酐和(c)3,4-环氧-1-丁烯。在可氧化固化的低聚加合物中，二羧酸酐(b)的摩尔数大于或等于多元醇(a)的摩尔数。此外，可氧化固化的低聚加合物中的烯丙基的数目应足以使所述低聚加合物氧化固化。

20 优选，3,4-环氧-1-丁烯(c)与二羧酸酐(b)的摩尔比为约 0.5-20，更优选约 1-10，并最优选约 1-5。可用于制备所述可氧化固化的低聚加合物的多元醇(a)和二羧酸酐(b)的例子包括上面列出的用于制备所述可氧化固化的改性聚酯的那些。

一个制备 EpB 改性的低聚加合物的例子如下举例说明的反应方案所示。通过使 1 摩尔的三醇(如甘油或三羟甲基丙烷)与 3 摩尔的二

羧酸酐(如六氢邻苯二甲酸酐(HHPA)或邻苯二甲酸酐)的反应制备低聚加合物。产生的粘稠的加合物具有羧基官能团,酸值为 50-200 毫克 KOH/克。如前所述,随后采用 3,4-环氧-1-丁烯改性所述加合物以给出具有烯丙基官能团的树脂。在下面的实施例 4 中详细描述了 EpB 改性的低聚加合物的制备。



10 如上所述,所述改性的聚酯和低聚加合物可用作可氧化固化的涂料的粘结剂。所述改性的聚酯和低聚加合物可以和有机溶剂和金属催干剂结合以形成一种可氧化固化的涂料组合物。

因此,本发明的另一个实施方案提供了一种可氧化固化的涂料制剂,所述制剂含有: EpB 改性的可氧化固化的聚酯,所述聚酯为酸值为约 25-200 毫克 KOH/克与 3,4-环氧-1-丁烯的反应产物; (b)有机溶剂; 和(c)催化量的金属催干剂。

15 优选在所述涂料组合物中,可氧化固化的 EpB 改性的聚酯(a)的存量为大约 50-95%重量和有机溶剂(b)的存在量为大约 5-50%重量,其中重量百分数以(a)和(b)的总重量为基础计算。更优选,可氧化固化的 EpB 改性的聚酯(a)的存在量为大约 70-80%重量和有机溶剂(b)的存在量为大约 20-30%重量,其中重量百分数以(a)和(b)的总重量为

基础计算。

可用于所述可氧化固化的涂料组合物的适合的有机溶剂(b)包括挥发性的惰性溶剂, 如烃类, 酮类, 酯类, 醇类, 二元醇的醚类和乙酸酯类等。这些溶剂的实例包括溶剂油(mineral spirits), 庚烷, 己烷, 甲苯, 二甲苯, 环己酮, 甲基正戊基酮, 甲基异丁基酮, 乙酸正丁酯, 乙酸异丙酯, 正丁醇, 2-丁醇, 2-乙基己醇, 2-丁氧基乙醇, 3-乙氧基丙酸乙酯, 丙二醇单甲醚, 丙二醇单丁醚, 乙二醇单丁醚等。

可使用金属催干剂加速氧化固化过程。所述催干剂可以是任何能催化所述涂料组合物氧化固化的含多价金属的络合物或盐。可以使用的金属催干剂(d)的实例包括金属与有机酸的反应产物金属羧酸盐。这些金属包括钴、锆、钙、锰、稀土金属(如镧和铈)、铝、锌、铁及其混合物。特别优选的催干剂是 Zirconium Hexcem[®], Cobalt HydrocureII[®], Cobalt Hexcem[®]和 Calcium Hydrocem[®]等催干剂的混合物, 这些可购自美国俄亥俄州克里夫兰的 OMG America。所述催干剂一般以涂料组合物重量的大约 1.0 至大约 5%金属含量的量存在。

本发明还有一个实施方案涉及一种可氧化固化涂料组合物, 所述组合物包含: (a)可氧化固化的 EpB 低聚加合物, 所述低聚加合物是多元醇, 二羧酸酐和 3,4-环氧-1-丁烯的反应产物; (b)有机溶剂; 和(c)催化量的金属催干剂。

优选在所述涂料组合物中, 可氧化固化的 EpB 低聚加合物(a)的存在量为约 50-95%重量, 有机溶剂(b)的存在量为约 5-50%重量, 其中重量百分数以(a)和(b)的总重量为基础计算。更优选, 可氧化固化的 EpB 低聚加合物(a)的存在量为约 60-90%重量和有机溶剂(b)的存在量为约 10-40%重量, 其中重量百分数以(a)和(b)的总重量为基础计算。最优选可氧化固化的 EpB 低聚加合物(a)的存在量为约 70-80%重量, 和有机溶剂(b)的存在量为约 20-30%重量, 其中重量百分数以(a)和(b)的总重量为基础计算。可用于这些涂料组合物的有机溶剂和金属催干剂与前面讨论的相同。

所述可氧化固化的涂料可含有一种或多种常用的添加剂。这些添加剂包括但不限于流平剂、流变剂和流动调节助剂，如硅氧烷类、氟碳化合物类、尿烷类或纤维素类(cellulosics)；增量剂；反应聚结添加剂，如在美国专利 5,349,026 中描述的那些添加剂；消光剂；颜料湿润和分散剂和表面活性剂；紫外线(UV)吸收剂；紫外线稳定剂；着色颜料；增量剂；消泡及抑泡剂；防沉降剂、防流挂及增稠剂；防结皮剂；防浮色和防发花剂，杀菌剂及防霉剂；缓蚀剂；增稠剂；增塑剂；反应增塑剂；固化剂；或聚结添加剂。这些添加剂的具体例子可参考由 National Paint & Coatings Association(1500 Rhode Island Avenue, NW, Washington, DC 20005)出版的原材料索引(Row Materials Index)。

本发明的可氧化固化涂料可用于多种的涂料组合物，如建筑涂料、维修涂料、工业涂料、汽车涂料、织物涂料、油墨、胶粘剂以及用于玻璃、金属、纸张、木材和塑料的涂料。所述涂料组合物可以是透明或着色的涂料。

本发明的涂料组合物可以涂布于各种不同的表面、底材或制品，如纸张、塑料、钢铁、铝或其他金属、木材、石膏板、镀锌板、(有或没有底漆)、混凝土、非编织或编织的织物、玻璃、陶瓷、上釉或不上釉的瓦、石膏、泥灰砂浆拉毛造型的底材和屋顶底材如沥青涂料、屋面油毡(roofing felts)、合成塑料膜以及发泡的聚氨酯隔热材料；或应用于预先涂漆的，有底漆的或有头道漆的，用旧的或大气老化的底材。

本发明的涂料组合物可以通过本领域已知的各种技术以薄膜的形式涂布于适当的底材上。例如，可以通过辊涂、浸涂、喷涂，如通过空气辅助喷涂或无空气喷涂、抹涂、刷涂、胶印、石印和卷筒胶印(offset-web printing)等将涂料组合物施用。

通常，所述薄膜可通过加热固化，如在空气烘箱中或用红外灯，或通过空气干燥固化。将所述薄膜暴露在最高可达约 150℃，优选约

50 到 120℃ 的温度下缩短了固化时间。最好是使所述薄膜固化形成坚硬的、耐溶剂的涂层。

因此，本发明的另一个实施方案涉及一种 EpB 改性的无油聚酯涂料组合物的固化薄膜。

- 5 可进一步采用以下优选实施方案的实施例来举例说明本发明，尽管应该认为这些实施例仅是为了举例说明的目的，除非另有说明，否则无意限制本发明的范围。

实施例

10 实施例 1-制备羧基官能的聚酯

往一个装备有机械搅拌器、带蒸汽套的分凝器、迪安-斯达克榻分水器、氮气进口和水冷凝器的三颈圆底烧瓶中加入 152.47 克(1.47 摩尔)的新戊二醇、12.08 克(0.09 摩尔)的三羟甲基丙烷、93.81 克(0.57 摩尔)的间苯二甲酸、82.52 克(0.57 摩尔)的己二酸和 0.35 克的 Fascat 4100®(Atochem)。使所述混合物在 180℃-210℃ 下反应至到获得 41.0 克的冷凝物(水)。测得酸值为 0.96 毫克 KOH/克。将所述混合物冷却到 160℃ 后加入 25.00 克偏苯三酸酐。在 160-165℃ 下继续反应 2 小时，得到酸值为 35.4 毫克 KOH/克的树脂。在将所得的树脂冷却到 127℃ 后，加入 136.4 克二甲苯生成不挥发物(N.V.)为 68.3%的树脂。

20

实施例 2 制备 3,4-环氧-1-丁烯(EpB)改性的聚酯

往一个装备有机械搅拌器、水冷凝器和氮气进口的三颈圆底烧瓶中加入上述羧基官能的聚酯(303.04 克, 68.3%)和 18.76 克(0.27 摩尔)的 3,4-环氧-1-丁烯。在 70-90℃ 下，将所述反应混合物搅拌 23 小时。测得酸值为 11.6。将所述混合物冷却并且加入另外的 3,4-环氧-1-丁烯(10.00 克)。在 100-120℃ 下继续反应 9 小时，生成酸值为 2.5 的树脂。收集所得树脂并减压除去未反应的 3,4-环氧-1-丁烯，得到最终的不挥发份为 79.4 %的树脂。

25

实施例 3 制备羧基官能的低聚加合物

5 往一个装备有机械搅拌器、带有蒸汽套的分凝器、迪安-斯达克榻分水器、氮气进口和水冷凝器的三颈圆底烧瓶中加入 19.93 克(0.22 摩尔)甘油、100.00 克(0.65 摩尔)的六氢邻苯二甲酸酐和 51.4 克二甲苯。使所述混合物在 130℃ 下反应并将甲苯收集在迪安-斯达克榻分水器中。7 小时后终止反应得到酸值为 256.6 的粘稠树脂。随后加入 33.00 克二甲苯。测得最终产品的不挥发份为 71.85%，酸值为 204.0。

实施例 4 制备 EpB 改性的低聚加合物

10 往一个装备有磁搅拌器，水冷凝器和氮气进口的圆底三颈烧瓶中加入上述羧基官能的低聚加合物(100.14 克, 71.85%)和 51.04 克(0.73 摩尔)的 3,4-环氧-1-丁烯。在 70-90℃ 下搅拌所述反应混合物 20 小时。测定酸值为 48.0。收集所述树脂并减压除去未反应的 3,4-环氧-1-丁烯，生成最终的不挥发份为 82.7% 的树脂，酸值为 55.0。

15

实施例 5 涂料制剂

20 通过将由实施例 2 和实施例 4 制备的树脂分别与催干剂(钴和锆盐)和流动调节剂 FC-430®(3M)混合制备以下的涂料制剂。所述催干剂掺和物通过混合 1.67 克 Zirconium HEXCEM®(18%, CMG America)、2.78 克钴(6%, Tenneco)和 1.26 克甲基戊基酮制备。

配方	A	B
EpB 改性的聚酯 (79.4%不挥发物, 在二甲苯中)	8.63 克	--
EpB 改性的齐聚物 (82.7%不挥发物, 二甲苯中)	--	8.30
二甲苯	1.40	0.79
催干剂 (48.86%不挥发物, MAK 中)	0.39	0.39
FC-430R(20%, 异丙醇中)	0.06	0.06

实施例 6 测定固化过程中氧的消耗

5 通过加入溶剂和催干剂(钴和锆的化合物)来评价 EpB 改性的聚酯的氧化固化。将由此得到的制剂与两个对比制剂, 含有催干剂的未改性的聚酯和不含催干剂的改性的聚酯一起刮涂在 Leneta 纸上得到涂膜。将这些涂层在 80℃ 下烘数小时或在室温下干燥数天。发现含有催干剂的 EpB 改性的聚酯到时间后不发粘, 而两个作为对比的涂膜仍然发粘。发现一个含有催干剂的改性聚酯样品在 80℃ 下烘烤约 20 小时后具有优异的耐溶剂性, 甲乙酮摩擦次数(MEK rubs)大于 100。这些结果得到室温下的 Micro-Oxymax 测试的支持。

10 各种涂料制剂在干燥过程中氧的消耗通过 Micro-Oxymax(Columbus Instruments, Columbus, Ohio)测定, 该设备是一种用来测量样品消耗的少量的氧的闭路呼吸器(respirator)。把不同的制剂涂布在 Leneta 纸上(湿厚度为 3 密耳)制备 4 英寸 × 0.75 英寸的样品。在室温下急骤蒸发 30 分钟后, 将样品放在 Micro-Oxymax 室内
15 几天以测量氧的消耗: 在整段时间内, 含有催干剂的改性聚酯的样品显示出平稳的氧的摄取(300 小时后大约 5800μl), 而对比样品则没有任何氧的消耗的证据。

同样, 按前述方法评价 EpB 改性的加合物的氧化固化。发现含有催干剂的涂料在 80℃ 下烘烤 2 小时后固化良好, 具有良好的耐溶剂性, 并在室温下 5 天后硝基漆不发粘。同样用 Micro-Oxymax 测试
20 证实了所述氧化过程, 所述测试显示出平稳的氧的消耗(60 小时后 1266μl)。不论是涂膜性能还是 Micro-Oxymax 测试结果都表明不含催干剂的样品不显示有氧化固化过程。

25 已具体参考优选的实施方案对本发明加以详细描述, 但是应该了解到在本发明的宗旨和范围之内可以作出变更和改良。