



## (12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105980462 B

(45)授权公告日 2019.07.05

(21)申请号 201480075333.9

B·A·明奇 K·斯旺克

(22)申请日 2014.12.12

(74)专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 105980462 A

代理人 唐秀玲 徐国栋

(43)申请公布日 2016.09.28

(51)Int.Cl.

(30)优先权数据

61/918,166 2013.12.19 US

C08J 7/04(2006.01)

C09D 191/06(2006.01)

C09D 5/08(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2016.08.11

C09D 7/20(2018.01)

C09D 7/63(2018.01)

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2014/069934 2014.12.12

(56)对比文件

WO 2013142684 A1,2013.09.26,

EP 1344801 A1,2003.09.17,

EP 1612293 A1,2006.01.04,

CN 101688096 A,2010.03.31,

CN 1210872 A,1999.03.17,

EP 1092788 A2,2001.04.18,

(87)PCT国际申请的公布数据

WO2015/094942 EN 2015.06.25

审查员 杨柳青

权利要求书2页 说明书14页

(73)专利权人 路博润公司

地址 美国俄亥俄州

(72)发明人 B·法伯尔 M·纳西尔

J·克拉克 H·格林菲尔德

(54)发明名称

防锈涂料中的氢化天然油

(57)摘要

具有至少35℃的熔点的第一甘油三酯;具有小于35℃的熔点的第二甘油三酯;烃溶性含酯聚合物;具有至少10个碳原子的二羧酸或者多羧酸;和烷基芳基磺酸盐的金属盐在烃油中的涂料组合物提供良好的锈保护。

1. 涂料组合物,其包含:

(a) 具有35°C至65°C的熔点的第一甘油三酯;

(b) 具有小于35°C的熔点的第二甘油三酯;

(c) 具有至少一个10至36个碳原子的支链且具有5000至300,000的数均分子量的烃溶性含酯聚合物;

(d) 具有至少10个碳原子的多羧酸,条件是如果该多酸为相邻碳原子上具有2个羧酸基团的二酸,则所述二酸具有至少14个碳原子;

(e) 烷基芳基磺酸的盐,其中其烷基具有足够的长度以提供盐在烃油中的溶解性;和

(f) 足以溶解所述盐的量的烃油;

其中第一和第二甘油三酯以1:10至10:1的相对重量比存在,且其中组分(a)和(b)甘油三酯的和与(c)烃溶性含酯聚合物的相对重量比为1000:1至5:1。

2. 根据权利要求1的涂料组合物,其中多羧酸是二羧酸。

3. 根据权利要求1的涂料组合物,其中(a)第一甘油三酯的量为15至40重量%, (b)第二甘油三酯的量为15至40重量%, (c)烃溶性含酯聚合物的量为0.5至10重量%, (d)多羧酸的量为2至6重量%, (e)盐的量为15至40重量%, 且(f)烃油的量为10至30重量%。

4. 根据权利要求1-3中任一项的涂料组合物,其除所述烃油外进一步包含(g)其它有机溶剂。

5. 根据权利要求4的涂料组合物,其中(a)第一甘油三酯的量为1至18重量%, (b)第二甘油三酯的量为1至18重量%, (c)烃溶性含酯聚合物的量为0.05至3重量%, (d)多羧酸的量为0.1至3重量%, (e)盐的量为1至18重量%, 且(f)烃油加任何其它有机溶剂(g)的量为40至95重量%。

6. 根据权利要求1-3和5中任一项的涂料组合物,其中(c)含酯聚合物包含烷基酯与乙酸乙烯酯或者与乙烯基芳族化合物的共聚物,其中烷基包含12-22个碳原子。

7. 根据权利要求1-3和5中任一项的涂料组合物,其中(c)含酯聚合物的酯组分包含马来酸或富马酸的聚合酯的单元。

8. 根据权利要求6的涂料组合物,其中(c)含酯聚合物的酯组分包含马来酸或富马酸的聚合酯的单元。

9. 根据权利要求1-3、5和8中任一项的涂料组合物,其中(d)多羧酸具有由至少6个碳原子分隔的2个羧酸基团。

10. 根据权利要求1-3、5和8中任一项的涂料组合物,其中烷基芳基磺酸的盐为钙、钾、钡、锌、镁或钠盐或者胺盐。

11. 根据权利要求9的涂料组合物,其中烷基芳基磺酸的盐为钙、钾、钡、锌、镁或钠盐或者胺盐。

12. 根据权利要求1-3、5、8和11中任一项的涂料组合物,其进一步包含(h)烃基取代苯酚-甲醛缩合物,其中烃基包含10至36个碳原子。

13. 根据权利要求1-3、5、8和11中任一项的涂料组合物,其进一步包含(i)具有18至75个碳原子的氧化烃蜡或其酯。

14. 根据权利要求12的涂料组合物,其进一步包含(i)具有18至75个碳原子的氧化烃蜡或其酯。

15. 根据权利要求1-3、5、8、11和14中任一项的涂料组合物,其进一步包含反乳化剂。
16. 根据权利要求1-3、5、8、11和14中任一项的涂料组合物,其中第一甘油三酯(a)具有38-60℃的熔点,第二甘油三酯(b)具有20-30℃的熔点。
17. 根据权利要求15的涂料组合物,其中第一甘油三酯(a)具有38-60℃的熔点,第二甘油三酯(b)具有20-30℃的熔点。
18. 用根据权利要求1-17中任一项的组合物涂覆的金属表面。
19. 对金属表面提供保护的方法,其包括向其上施涂根据权利要求1-17中任一项的涂料组合物。
20. 根据权利要求19的方法,其中涂料组合物包含挥发性烃溶剂,且所述方法进一步包括将所述溶剂蒸发的步骤。

## 防锈涂料中的氢化天然油

### [0001] 背景

[0002] 所述技术涉及防腐蚀或防锈涂料组合物和它们的使用方法。该组合物包含任选在烃介质中的较高和较低熔点甘油三酯(其可以为一种或多种氢化天然油)和溶解剂。

[0003] 已知防锈涂料包含在溶剂或其它液体介质中的矿物(烃)蜡。这类涂料作为防锈剂施涂于金属表面,尤其是含铁表面上。它们可与其它类型的涂料如油漆的区别之处在于含蜡涂料通常具有相对临时性质,赋予数天或者可能数年期间的锈抑制,在一些情况下,在金属表面的进一步处理或者用金属表面加工以前除去。

[0004] 涂料和防锈组合物是已知的。例如,WO 2013/134062,Lubrizol,2013年9月12日公开了提供改进的腐蚀保护的水基涂料。该组合物可包含水、聚合物树脂组分和腐蚀抑制组分,所述腐蚀抑制组分包含含有三链烷醇胺的第一络合剂和含有羧酸的第二络合剂。

[0005] 美国专利5,074,913,Trivett,1991年12月24日公开了热熔管道涂料组合物。一种所述配制剂包含10重量%12-羟基硬脂酸的甘油三酯、25重量%聚合脂族萜烯树脂、44重量%乙烯共聚物、20重量%合成石蜡,和1重量%抗氧化剂。

[0006] 美国专利7,737,099,Applewhite等人,2010年6月15日公开了用于防止和处理腐蚀方法如锈的组合物和方法。该组合物可包含有机酸或盐、天然树胶和/或蜡和/或蜡提取物,和水。

[0007] 美国专利8,409,340,Kharshan等人,2013年4月2日公开了生物基腐蚀抑制剂,例如“具有可溶物的蒸馏器干燥颗粒”提取物,分析它除其它组分外包含16-18碳脂肪酸和乙基酯。

[0008] GB 1 249 144,Esso Research and Engineering Company,1971年10月6日公开了包含氨水胶凝的过碱性碱土金属磺酸盐的有机防锈组合物,涂料,其为烃聚合物树脂或烃聚合物树脂混合物、蜡和乙烯-乙酸乙烯酯共聚物和烃溶剂。

[0009] 美国专利6,312,509,Moradian,2001年11月6日公开了一种防锈涂料组合物,其包含微晶蜡、环烷烃和链烷烃油、油溶性碱金属磺酸盐或其它组分。

[0010] 美国专利4,946,503,Hattori等人公开了一种防锈涂料组合物,其包含沥青、石油磺酸的金属盐、矿脂氧化物的金属盐、蜡状材料、微蜡和其它组分。

[0011] EP 1 038 933,Kawasaki Steel Corporation,2000年9月7日公开了一种涂料组合物,其包含通过苯乙烯或取代苯乙烯、甲基丙烯酸酯和具有至少一个羧基的烯烃化合物共聚而制备的甲基丙烯酸树脂。

[0012] 含酯聚合物也是已知的。WO 96/07720,Exxon Chemical Patents,1996年3月14日公开了包含乙烯/乙酸乙烯酯或丙酸乙烯酯/乙烯基线性羧酸酯三元共聚物的组合物。在一个实例中,聚合物由辛酸乙烯酯、乙酸乙烯酯和乙烯制备。它们用于改进某些油的低温性能。WO 99/62973,Infineum USA,1999年12月9日公开了由二烷基苯基富马酸酯和至少一种共聚单体形成的共聚物,所述共聚单体由乙酸乙烯酯、苯乙烯、C<sub>3</sub>-C<sub>30</sub>α烯烃、乙烯和一氧化碳组成的组形成。在一个实例中,合成二烷基苯基富马酸酯与乙酸乙烯酯的共聚物,其具有C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>、C<sub>24-28</sub>H<sub>49-57</sub>、C<sub>30</sub>H<sub>61</sub>的R基团。美国专利6,017,370,Manka等人,2000年1月25日公开了

包含烯属不饱和1,2-二酸的C<sub>8-10</sub>烷基酯的聚合物的液体组合物。

[0013] 理想的是以较低成本由可持续、可再生来源得到备选蜡,并且其提供非常好的防锈性能,包括良好的膜完整性和少数过早失效。

[0014] 备选蜡的可能来源为天然(可再生)产物,例如动物或植物油或脂肪(蜡)。动物和植物油和脂肪为各类脂肪酸的甘油三酯,具体酸取决于油的来源。通常不同的脂肪酸组分存在于单一甘油三酯分子中,且具体混合物和组合会影响油或脂肪的性质。甘油三酯通常基于它们在室温下为液体(油)还是在室温下为固体或半固体(脂肪或蜡)表征为油或蜡(脂肪)。化学上,包含含有不饱和的烷基链的甘油三酯通常归类为油,而脂肪或蜡通常包含饱和或更几乎完全饱和的烷基链。预期蜡比油更适合在防锈涂料组合物中,因为它们的较高熔点使得它们更可能保留在金属表面上,而不是通过自然流动或者通过与其它材料接触而除去。

[0015] 甘油三酯油可通过烷基链中一个或多个双键或键部分或完全氢化而转化成蜡。由于这类蜡是容易得到的,它们是用于防锈涂料中的可能候选物。然而,由于通常甘油三酯蜡在常用于制备或施涂防锈组合物的溶剂中的不充分溶解性而产生问题。弱溶解性可导致最终涂料产物中的沉淀物形成和差的腐蚀保护。

[0016] 因此,所述技术解决以下一个或多个问题:由天然来源而不是烃蜡提供蜡;和提供显示出在油或挥发性溶剂中的良好溶解性,同时对它施涂于其上的金属表面提供良好的锈或腐蚀抑制的组合物。

[0017] 概述

[0018] 所述技术提供一种涂料组合物,其包含:(a)具有35℃至65℃的熔点的第一甘油三酯;(b)具有小于35℃的熔点的第二甘油三酯;(c)具有至少一个10-36个碳原子的支链且具有5000-300,000的数均分子量的烃溶性含酯聚合物;(d)具有至少10个碳原子的二羧酸或多羧酸,条件是如果二酸或多酸为相邻碳原子上具有2个羧酸基团的二酸,则所述二酸具有至少14个碳原子;(e)烷基芳基磺酸的盐,其中其烷基具有足够的长度以提供盐在烃油中的溶解性;和(f)足以溶解所述盐的量的烃油。

[0019] 所述技术进一步提供对含铁金属表面提供锈保护的方法,其包括向其上施涂任何上述涂料组合物。

[0020] 详述

[0021] 下面通过非限定性阐述描述各个优选特征和实施方案。

[0022] 涂料组合物提供甘油三酯的混合物。甘油三酯熟知为脂肪酸与甘油的酯并且是动物脂肪或油或者植物脂肪或油的主要组分或由其衍生。术语“脂肪酸”意指含有8-24个碳原子,通常12-20或者14-18或者16-18个碳原子的脂族羧酸或脂族羧酸的混合物,尽管也可存在在这些范围外的少量酸。

[0023] 天然存在的甘油三酯通常包含(即在水解时可提供)脂肪酸的混合物,其中一些可包含取代基如羟基,且其中许多包含乙烯不饱和。尽管月桂酸(C<sub>12</sub>)、棕榈酸(C<sub>16</sub>)和硬脂酸(C<sub>18</sub>)是饱和的,其它脂肪酸包含1或2个烯属不饱和位,例如棕榈油酸(C<sub>16</sub>,1个双键)、油酸(C<sub>18</sub>,1个双键)、亚油酸(C<sub>18</sub>,2个双键)或亚麻酸(C<sub>18</sub>,3个双键)。除其它变量外,双键的数目影响甘油三酯的熔点,具有饱和酸基团的那些通常具有较高的熔点。含有不饱和酸的甘油三酯是油的特性,而含有饱和酸的那些是脂肪或蜡的特性(那些术语通常互换地使用)。碳

链的长度也可起到作用,较长碳链酸倾向于得到较高的熔点和蜡质倾向。

[0024] 本领域技术人员已知甘油三酯油的氢化(完全或部分)导致提高的饱和和提高的熔点。氢化可通过任何已知的方法,例如通过在细碎镍的存在下用氢气处理而进行。然后部分取决于氢化如何严格地进行,可将油转化成具有所需熔点的蜡。该氢化材料由多种来源市售。在一个实施方案中,所述技术的甘油三酯各自独立地包含氢化植物油。在一个实施方案中,(a)和(b)的甘油三酯中的一种或多种不是氢化的,然而在这种情况下,选择甘油三酯使得得到所述熔点。

[0025] 所述技术提供较高和较低熔点的甘油三酯的组合。特别是,使用具有至少35℃且至多65℃的熔点的较高熔点蜡。上限不是如此稳固地固定的,而是理想的是具有不经过度加热而容易加工的蜡。较高熔点蜡的合适熔点可包括38-60或41-58℃的范围。熔点通过差示扫描量热法测量,其中采取熔融曲线的峰值处的温度作为熔点。合适的蜡的实例包括氢化大豆蜡和氢化棕榈蜡。

[0026] 第二甘油三酯具有比第一甘油三酯更低的熔点。它也可称为蜡或低熔点蜡,尽管在一些情况下也可将它认为是油。较低熔点蜡可具有小于35℃的熔点。它的理想熔点的下限不特别固定,但合宜地可视为15或者18或20℃。较低熔点蜡的典型熔点可以为20-30℃,或者22-26℃。

[0027] 甘油三酯蜡的饱和度,其为属于影响其熔点的一个主要化学特征,可根据碘值表示,其表述为认为与100g甘油三酯反应的碘的克数(尽管实际上甘油三酯通常通过与碘化钾反应而测试)。程序描述于ASTM D 460中。较高不饱和(因此较低熔点)甘油三酯具有相对较高的碘值,较饱和(因此较高熔点)甘油三酯具有相对较低的碘值。因此,本技术中的较高熔点蜡可具有40-100(g/100g)或者45-80或者50-65的碘值,且较低熔点蜡可具有70-150或者70-130或者70-120的碘值。蜡的总混合物可具有40-120或者50-100的碘值。较低熔点蜡可具有比较高熔点蜡大5-90或者10-80或者15-70个单位的碘值。

[0028] 较高熔点和较低熔点甘油三酯蜡的相对重量可改变。在某些实施方案中,高:低比可以为约1:1,例如1:1.1-1.1:1,或者更宽泛地,1:10-10:1或者1:5-5:1或者1:2-2:1或者1:1.3-1.3:1。如果存在多于两种甘油三酯,则它们可一起分组为包含较高熔点组分和/或较低熔点组分,且视为整体的组分显示出上述相互关系。

[0029] 第一较高熔点甘油三酯的量可以为涂料组合物的15-40重量%,或者20-35%,或者25-30%。类似地,第二较低熔点甘油三酯的量可以为涂料组合物的15-40重量%,或者20-35%,或者25-30%。当涂料组合物为设计用于随后用油或挥发性溶剂稀释以施涂于表面上的浓缩物的形式时,这些量是特别适用的。当这样稀释时,较高熔点甘油三酯的量可以为1-18重量%,或者2-13或5-10,或者6-7%。类似地,较低熔点甘油三酯的稀释量可以为1-18重量%,或者2-13、5-10,或者6-7%。浓缩物中甘油三酯的总量可以为40-70重量%,或者45-65%,或者48-60%,或者50-55%。在稀释的涂料组合物中,甘油三酯的总量可以为2-35重量%,或者5-25%,或者10-20%,或者10-11%。

[0030] 所述技术的涂料组合物还包含一种或多种溶解剂。溶解剂用于在浓缩物中以及在随后在油或溶剂中稀释中帮助确保甘油三酯在涂料组合物中的溶解性。如果甘油三酯不是完全可溶的,则它们可以起初不溶于配制剂或浓缩物中,或者它们在静置时可以较大或较小程度地从溶液中沉淀出来。从最终使用者的观点看,该不溶性是不可接受的,因为沉淀物

可导致施涂设备积垢和不一致的产物性能。

[0031] 溶解剂通常为烃溶性含酯聚合物。它具有至少一个具有10-36个碳原子的支链或侧链且具有5000-300,000的总数均分子量。在一个实施方案中,聚合物的酯官能从聚合物主链上悬垂,且支链或侧链与侧酯官能缔合。这与其中酯官能在聚合物主链中的聚合物,例如聚对苯二甲酸乙二醇酯是有区别的。

[0032] 含酯聚合物可包含烷基酯与乙酸乙烯酯或者与乙烯基芳族化合物的共聚物,其中烷基具有12-22个碳原子。更特别地,在某些实施方案中,含酯聚合物可包含马来酸或富马酸的聚合酯单元。

[0033] 在某些实施方案中,含酯聚合物可以为包含至少一种烯属不饱和1,2-二酸的烷基酯的至少一种单体的聚合物,其中酯的烷基包含平均10-36个碳原子。该材料为具有可衍生自烯属不饱和二酸任选与下文所述其它共聚单体加聚的基本碳链骨架的聚合物。聚合酸基团至少部分地,并且可基本完全地为烷基酯的形式。此处关于酸的聚合的提及不意欲限于实际酸在聚合反应中的使用,而是包括酯和可转化成酯的其它材料(包括酐和酰基卤)的聚合。

[0034] 能够聚合的二酸可包括具有3-6个碳原子的那些烯属不饱和酸,包括具有 $\alpha,\beta$ -烯属不饱和的那些。具体材料包括富马酸、马来酸、衣康酸和柠康酸及其反应性等价物。在这些二酸中,可使用富马酸;相应的二烷基酯为富马酸二烷基酯。应当理解马来酸和富马酸在它们聚合以后变得基本相同,因为它们的双键在聚合反应期间变成单键,尽管所得聚合物的立体化学细节可能不同。此处对富马酸或富马酸酯的聚合物的提及意欲包括类似地衍生自马来酸、马来酸酐或马来酸酯的聚合物。

[0035] 本技术中有用的聚合物可直接由酸的酯、酸本身或者(在某些二酸的情况下)酐或者由其它反应性单体制备。如果聚合物由不同于酯的一种材料制备,则它可通过聚合物与合适的醇反应或者通过其它熟知的反应转化成酯形式。

[0036] 酸单体或者聚合物酸官能或其等价物与其反应以形成酯的醇为烷基链包含10-36个碳原子,例如10-28或12-22个碳原子的醇。这确保溶解剂中存在至少一个具有10-36个碳原子的烷基支链。烷基未必衍生自具有单链长的单醇,然而,但是如果需要的话可衍生自醇的混合物,条件是至少平均醇部分的链长落入所需范围内。

[0037] 组分(c)的含酯聚合物还可包含衍生自烯属不饱和化合物的其它单体。这些共聚单体可以为短链含酯单体。短链含酯单体的实例包括链烷酸乙烯酯,其中链烷酸酯结构部分包含至多8个碳原子,优选至多4个碳原子,例如乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯和丁酸乙烯酯。其它实例为醇衍生结构部分中具有少于8或10个碳原子,例如至多4个碳原子的不饱和酸的短链酯。这类短链酯包括丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯或甲基丙烯酸丙酯,以及正丁基、叔丁基和异丁基丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯。作为选择,或者另外,聚合物可包含短链烷基醚共聚单体,其中烷基具有至多8个碳原子,优选至多4个碳原子。实例为乙烯基醚基团,例如烷基乙烯基醚,例如乙基乙烯醚、丙基乙烯醚和丁基乙烯醚。

[0038] 合适的共聚单体为乙酸乙烯酯,且在一个实施方案中,共聚物为富马酸烷基酯,例如富马酸二烷基酯与乙酸乙烯酯的共聚物。在某些实施方案,富马酸烷基酯与乙酸乙烯酯的摩尔比可以为1:2至100摩尔%富马酸烷基酯(即均聚物);在一些情况下,摩尔比可以为

1:2-2:1,或者0.9:1-1:0.9。

[0039] 组分(c)的聚合物还可包含其它可共聚单体,例如 $\alpha$ -烯烃,包括乙烯或丙烯,或者乙烯基芳族单体,例如苯乙烯,以及任选一氧化碳或二氧化硫。如果有的话,这些和其它补充共聚单体的量可以为足够低的以致聚合物基本保留其作为通过上文所定义的共聚单体的存在而改性的烃基烯酸酯聚合物的特征。

[0040] 组分(c)的聚合物可通过已知方法制备。在一种情况下,将二(C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub>)富马酸酯与适量乙酸乙烯酯或苯乙烯混合,将反应物混合并用或者不用溶剂或稀释剂,在少量引发剂的存在下在25℃至150℃,或者至多100℃下加热。由于聚合是放热的,可能需要冷却以将反应混合物保持在所需温度下。可方便地将一种反应物经一段时间加入另一种反应物或其它反应物中以控制反应速率。聚合可在少量引发剂,例如有机过氧化物如过氧化苯甲酰或偶氮双异丁腈的存在下进行。通常可使用0.01-1.5%引发剂。反应时间可取决于温度、单体的反应性和其它反应条件而由1至30小时变化。聚合可连续或分批地进行。这类聚合的细节是本领域技术人员熟知的并且更详细地报告于美国专利3,250,715中。聚合物还描述于美国专利6,017,370中。

[0041] 所得聚合物的分子量取决于熟练操作员控制下的多种因素,包括单体和催化剂的浓度。如所述技术中所用的聚合物可具有5,000-400,000,或者6,000-100,000,或者8,000-50,000,或者10,000-45,000的数均分子量。

[0042] 溶解剂可以以0.1-10重量%,或者0.5-5重量%的量存在于浓缩物中。在准备施涂于表面上的完全配制和稀释涂料组合物中,它的量可以为0.005-7重量%,或者0.01-5,或者0.02-4,或者0.02-2.2,或者0.1-1.5重量%。

[0043] 甘油三酯(蜡)组分与溶解剂的相对重量比可以为1000:1-5:1,或者300:to 10:1,或者200:1-15:1,或者100:1-20:1,或者80:1-30:1,或者60:1-40:1,或者60:1-5:1,或者作为选择30:1-7:1,或者15:1-8:1。

[0044] 配制剂通常还包含具有一个或多个足够长度以提供在烃油中的溶解性的烃基或者烷基的烷基芳基磺酸盐的盐。“足够长度”可以为组合烷基或烃基中或者作为选择如果存在多于一个的话这类基团中的最长一个中至少12个碳原子且至多200个碳原子,例如18-100或24-48个碳原子。在一个实施方案中,各个烃基或烷基可单独地包含至少8或者至少12个碳原子,且至多200个碳原子,或者18-100或24-48。盐可以为金属盐、铵盐或者胺(包括季铵)盐。在一个实施方案中,它可以为金属盐。金属磺酸盐的实例包括较低分子量盐,例如单-、二-或三壬基萘磺酸钙(或者单-、二-和三-烷基物种的混合物),和相对较高分子量盐,例如钠的低聚-或者聚丙烯苯磺酸盐或甲苯磺酸盐。这些可以为中性盐或过碱性盐。中性盐为包含近似或者恰好化学计量量的金属离子以中和烷基芳基磺酸的酸官能的那些。过碱性盐通过与化学计量过量的金属,例如钙、钡、镁、钾、锌或钠反应而制备,所述金属为碱性化合物的形式,例如在钙的情况下,氧化物、氢氧化物或者由于用二氧化碳处理,最终碳酸盐。过碱性材料在润滑剂工业中作为过碱性清净剂是熟知的,并且还可充当表面活性剂或润湿剂。任选,烷基芳基磺酸盐可作为具有氨或者胺,例如甲胺、乙胺、丙胺、丁胺或2-乙基己胺或者季铵阳离子的中性或过碱性盐制备。它们通常以商业形式在一定量的稀释油,通常矿物油如它们通常在其中制备的API I组油的存在下提供。可与金属烷基芳基磺酸盐缔合和伴随它的稀释油的量可以为1:5-5:1的盐:油比。过碱性清净剂详细描述于美国专利2,501,

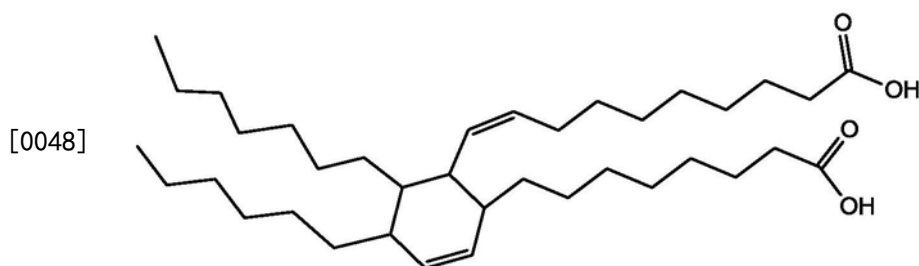


731;2,616,905;2,616,911;2,616,925;2,777,874;3,256,186;3,384,585;3,365,396;3,320,162;3,318,809;3,488,284;和3,629,109中。

[0045] 浓缩物中烷基芳基磺酸盐的金属盐的量基于无油通常为15-40重量%，在一些实施方案中，20-30、24-28或18-25%。在完全配制和稀释涂料组合物中，它的量通常为1-30重量%，在一些实施方案中，2-20或者3-15或3-8重量%。

[0046] 所述技术的涂料组合物还包含二羧酸或者具有至少10个碳原子的多酸。“多酸”意指具有3个或更多羧酸基团的材料。然而，如果二酸或多酸为相邻碳原子上具有2个羧酸基团的二酸，则二酸应具有至少10个总碳原子。在一个实施方案中，二酸或多酸为具有至少16个碳原子的二酸，两个羧酸基团被至少6个碳原子分隔。在该实施方案中，还可存在多于2个羧酸基团，但是如果这样的话，则它们中的至少2个可被本身不被羧酸基团取代的至少6个碳原子分隔。在该实施方案中，分隔碳原子通常为非芳族的，在一个实施方案中，它们包含碳链，即不被插入的氧或氮原子中断。在某些实施方案中，羧酸基团可被8-24个碳原子，或者10-20，或者12-20，或者14-18个碳原子分隔。

[0047] 一类二酸称为二聚物酸或二聚酸。二聚物酸为通常通过长链如C<sub>18</sub>不饱和脂肪酸二聚而制备的产物。它们通常通过油酸或妥尔油脂肪酸自缩合而制备。二聚物酸为具有约560分子量，在室温下仍为液体的较高分子量材料的混合物。它们为市售材料，其可通过迪尔斯阿尔德反应或者通过自由基路线，或者通过在基质如粘土上催化而制备。在二聚物酸的许多可能结构中，一个代表显示于下面：



[0049] 二聚物酸及其制备广泛地讨论于Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 第3版, 第7卷, 第768-782页, John Wiley & Sons, New York (1979) 中。

[0050] 在另一实施方案中，二酸可包括具有包括琥珀酸结构的4个碳原子在内的至少14个碳原子的烷基取代琥珀酸，例如被10碳烷基取代的琥珀酸。在其它实施方案中，该烷基取代基中存在至少12、14、16或者18个碳原子（对16、18、20或22个碳原子的总数而言）。烷基取代基中的原子数可以为至多36或者30或者24或者22个碳原子。

[0051] 在另一实施方案中，二酸可以为具有至少10或者12个碳原子，且至多例如36或者24或者18个碳原子的 $\alpha, \omega$ -亚烷基二酸。实例包括1,10-癸烷二酸、1,12-十二烷二酸和1,18-十八烷二酸。

[0052] 在所述技术的涂料组合物中，上述二酸或多酸的量在浓缩物中时可以为2-20重量%，或者3-10%，或者5-6%。在完全配制的稀释涂料组合物中，相应的量可以为0.1-14%，或者0.2-10%，或者0.4-8%，或者0.4-5%或1-5%。

[0053] 也可存在可能影响溶解度、附着力或腐蚀保护的其它材料。例如，腐蚀抑制剂可包括噻二唑、三唑、咪唑啉、硼酸酯、磷酸酯、胺和羧酸。如果存在的话，腐蚀抑制剂在浓缩物中的量可以为0.1-30重量%或者0.25-20或者0.5-10%，或者在完全稀释的涂料组合物中为

0.005-20%，或者0.01-15%，或者0.02-12%，或者0.02-7%或者0.1-5%。

[0054] 可任选存在的另一材料为苯酚-甲醛缩合物，有时称为酚醛清漆树脂。苯酚组分可以为烃基取代的苯酚，且在一个实施方案中，可以为C<sub>10</sub>-C<sub>36</sub>，或者C<sub>22</sub>-C<sub>24</sub>，或者C<sub>12</sub>-C<sub>20</sub>烷基取代的苯酚。通常甲醛:苯酚摩尔比可以为大约等于1或者可以为小于1，以避免形成非常高分子量材料。这些缩合物可通过组分在催化量的酸如硫酸的存在下随着加热反应而制备。如果存在的话，苯酚-甲醛缩合物的量在浓缩物中可以为0.1-10重量%或者1-7%，或者2-6重量%，或者在完全稀释的涂料组合物中，为0.005-7%，或者0.01-5%，或者0.02-4%，或者0.02-2.5，或者0.1-2重量%。

[0055] 另一任选材料为如果需要的话，除上述甘油三酯蜡外可存在的烃蜡。烃蜡的实例包括石蜡，包括衍生自费托法的合成石蜡，和微晶蜡。烃蜡可以为低熔点石油蜡，例如具有32-36℃的熔点的石蜡。烃蜡可包含含有18-75，或者20-36个碳原子的分子。如果存在的话，烃蜡的量可以为比在不存在甘油三酯蜡下所需的更低的量。因此，它可例如在浓缩物中以0.1-30或者1-28或者5-25重量%，或者在完全稀释的涂料组合物中以0.005-20%，或者0.01-15%，或者0.02-12%，或者0.02-7或者0.1-5重量%存在。

[0056] 涉及烃蜡(但就本讨论而言，分开地)的是氧化烃蜡的任选存在。上述烃蜡中的任一种可作为氧化蜡存在。在一个实施方案中，氧化蜡可以为氧化石蜡。石蜡可通过已知的方法，例如通过用过渡金属催化剂处理而部分或选择性氧化。氧化蜡通常包含羧酸官能，其可通过与醇如甲醇、乙醇、丙醇、丁醇或其它线性醇反应而转化成酯。醇的选择也可任选包括支链或环结构。如果存在的话，氧化烃蜡的量在浓缩物中可以为1-25重量%，或者2-20，或者5-15%。在完全配制的稀释涂料组合物中，量可以为0.05-18%、0.1-13%、0.2-10%，或者0.2-6%，或者0.5-5重量%。

[0057] 另一任选材料为脂肪酸，其与上述二酸或二聚物酸不同。脂肪酸通常为具有8-24个碳原子的碳链，通常通过天然油或脂肪衍生的羧酸。它们可以为饱和或不饱和的，且包含其它取代基如羟基。脂肪酸是熟知的，并且通常包括硬脂酸或羟基硬脂酸。如果存在的话，脂肪酸的量可以为0.1-8重量%，或者0.5-6，或者1-5，或者3-5%。在完全配制的稀释涂料组合物中，量可以为0.02-1.6%，或者0.1-1.2，或者0.2-1，或者0.6-1%。

[0058] 涂料组合物还可任选包含有机溶剂。通常存在以如上所述相对量伴随烷基芳基磺酸盐的金属盐的一些有机溶剂，通常烃油或矿物油，且在浓缩物中，该溶剂的量可以为浓缩物的10-30重量%或者15-25、12-16或者14-15%，其为足以溶解金属盐的量。如果需要的话，其它溶剂也可任选存在于浓缩物中，尽管大部分溶剂在制备完全配制的稀释涂料组合物中加入。溶剂的量通常为提供用于合适的粘度和流变性能的量，使得涂料组合物可施涂于金属制品或基质上。因此，如果浓缩物在最终涂料组合物中稀释至20%，则对于总计82-84%溶剂，溶剂的总量通常为2-4%来自金属烷基芳基磺酸盐加80%进行稀释的其它溶剂。当然，溶剂的总体总量取决于用于制备最终涂料组合物的稀释的量，所以可以为40-95重量%60-88或者80-86或者82-84重量%。

[0059] 有机溶剂可包含油，例如天然或合成油、衍生自加氢裂化、氢化和加氢精制的油、未精炼、精炼、再精炼油或者其混合物。未精炼、精炼和再精炼油的更详细描述提供于国际公开W02008/147704，第[0054]-[0056]段和US-2010-0197536的相应段落中。天然和合成润滑油的更详细描述分别描述于W02008/147704的第[0058]-[0059]段中。合成油还可通过费

托反应制备,且通常可以为加氢异构化费托烃或蜡。在一个实施方案中,油可通过费托气至液合成程序制备以及其它气至液油。在一个实施方案中,油可选自如the American Petroleum Institute (API) Base Oil Interchangeability Guidelines中所述的I-V组中的任何基油。五个基油组如下:I组: $>0.03\%$ 硫和/或 $<90\%$ 饱和物和粘度指数(VI) 80-120;II组: $\leq 0.03\%$ 硫和 $\geq 90\%$ 饱和物和VI 80-120;III组: $\leq 0.03\%$ 硫和 $\geq 90\%$ 饱和物和VI $>120$ ;IV组:所有聚 $\alpha$ 烯烃;V组:所有其它基油。I、II和III组为矿物油基础油料。天然油还可包括植物油,例如椰子油、蓖麻油、橄榄油、花生油、菜子油(低芥酸菜子油)、玉米油、芝麻子油、棉子油、大豆油、棕榈油、向日葵油、红花油、亚麻子油和桐油。

[0060] 有机溶剂还可包括挥发性有机溶剂,例如石脑油(也称为石油醚)、mineral spirits(一种溶剂油,约150-200℃馏分)、煤油、乳酸乙酯等。这些可以为烃溶剂。这类材料可具有30-60℃或更高温度,至多175-280℃的沸点。

[0061] 涂料组合物还可任选含有常规量的常用于涂覆金属的一种或多种其它组分或添加剂。这类任选添加剂可包括抗氧化剂、聚合物成膜剂如丙烯酸聚合物、表面活性剂(包括润湿剂)、着色剂、消泡剂、反乳化剂和流变改进剂。在一个实施方案中,涂料组合物包含反乳化剂,所述材料为市售的,且为本领域技术人员熟知的。

[0062] 所述技术的涂料组合物可通过随着搅拌以及如果需要的话随着加热将所需组分混合而制备。不存在特别要求的混合顺序,且任何特定组合物的混合细节是技术人员了解的。可以为理想的是例如避免会导致蜡皂化的加工或混合条件,例如高温或者强酸或碱的存在。

[0063] 发现所述组合物用作金属表面上的涂层是特别有利的。通常,金属表面可以为遭受锈的含铁金属表面,例如钢和铸铁,尽管许多非铁金属表面(例如铝、铜、黄铜)也可由所述组合物得到保护以及由此的益处。认为含铁表面还包括处理的铁和钢表面,例如镀锌钢表面、镀锌磷酸锌表面或磷酸锌处理的钢表面。可保护以防锈或者其它形式的腐蚀,或者在一些实施方案中,保护以防各类污染物,例如污垢或涂鸦。在一些实施方案中,涂料可用于数星期或数月的周期,例如在运输、储存或生产期间提供对制品的保护,而不是如油漆或其它永久性涂层常见的数年。然而,在其它实施方案中,涂层可无限地保持在表面上(例如甚至数年的周期)。

[0064] 所述技术的涂料组合物可通过刷涂、辊压、浸涂、幕涂、刮涂、擦拭或喷雾而施涂于制品或表面上。喷雾可使用无空气/泵装置、常规空气喷雾或静电方法进行。施涂的涂层具有任何所述厚度,例如2 $\mu\text{m}$ 至200 $\mu\text{m}$ 或者5-150 $\mu\text{m}$ ,或者10-100 $\mu\text{m}$ 。

[0065] 如果所施涂的涂料组合物包含挥发性溶剂,则在涂覆材料的运输、储存或使用以前,通常作为涂覆方法的一部分将该溶剂除去。干燥(或者溶剂的蒸发)可用热和通风、用通风或空气流,或者通过其它已知的方式进行。在溶剂脱除以后,涂层的厚度通常不同于所施涂的涂层(包含挥发性溶剂)的厚度,所以如本领域技术人员认识到的,可对其进行校正。在某些实施方案中,涂料组合物可包含不通过干燥或蒸发除去的非挥发性溶剂。

[0066] 除非另有说明,所述各化学组分的量表示为排除了通常可存在于商业材料中的任何溶剂或稀释油,即基于活性化学品。然而,除非另有说明,本文提及的各个化学品或组合物应当理解为可含有异构体、副产物、衍生物和通常应当理解存在于商品级中的其它这类材料的商品级材料。

[0067] 如本文所用,术语“烃基取代基”或“烃基”以其本领域技术人员熟知的常用意义使用。具体而言,它指具有直接连接与分子其余部分连接的碳原子且主要具有烃性质的基团。烃基的实例包括:烃取代基,包括脂族、脂环族和芳族取代基;取代的烃取代基,即含有在本发明上下文中不改变取代基的主要烃性质的非烃基团的取代基;和杂取代基,即类似地具有主要烃性质,但在环或链中含有不同于碳的取代基。术语“烃基取代基”或“烃基”的更详细定义在公开美国申请US 2010-0197536的第[0137]-[0141]段中找到。

[0068] 已知一些上述材料在最终配制剂中可能相互作用,使得最终配制剂的组分可能与起初加入的那些不同。例如,一种化合物的金属离子可迁移至其它分子的酸性或阴离子位。由此形成的产品,包括经以其意欲用途使用本发明组合物而形成的产品可能不容易描述。然而,所有这类改进和反应产物均包括在本发明的范围内;本发明包括通过将上述组分混合而制备的组合物。

[0069] 本文的发明用于赋予金属表面防锈和防腐蚀性能,例如含铁金属表面的防锈性能,如参考以下实施例更好地理解。

### 实施例

[0070] 涂料组合物通过将如下表I所示成分结合而制备。量以重量百分数表示并且由于舍入,可不是总计100%。所列天然油/蜡是市购的并且一些程度地氢化。它们的熔点(峰)如通过差示扫描量热法测量并且可与商业文献中报告的熔点稍微不同。表中的组合物为浓缩物的形式,可将其以例如20%浓缩物+80%油或溶剂稀释以制备用于涂覆在金属表面上的最终配制剂。

[0071] 表I

[0072]

	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
大豆蜡, 熔点 44°C	*	26.2	26.2	37			25.4
棕榈蜡, 熔点 41°C					12.2		
大豆蜡, 熔点 58°C					7.2	30	
大豆蜡, 熔点 24°C		26.2		18	28.4		25.4
椰子蜡, 熔点 23°C			26.2			18.6	
氧化石油蜡(C20-36), 丁酯					0.5		
富马酸 C16-18 烷基酯和乙酸乙酯的共聚物, 重量比~ 8:1, m.w.~256,000		1.0	1.0			1.6	1
富马酸 C12-22 烷基酯和乙酸乙酯的共聚物, 重量比~ 7:1, m.w.~137,000				5.0			

[0073]

马来酸酐的 C8-18 烷基酯和苯乙烯的共聚物，重量比~ 4:1，m.w.~50,000				0.5		
硬脂酸					1.0	2.9
二聚 C-18 脂肪酸	4.1	4.1		3.0		3.9
二聚混合 C-12 – C-18 脂肪酸			6.0		4.1	
C-12 烷基琥珀酸						
C-18 烷基琥珀酸						
中性烷基苯磺酸钙 <sup>a</sup>	18.1	18.1	18			17.6
中性钙单、二和三-C <sub>9</sub> 烷基萘磺酸盐					23.8	
中性烷基甲苯磺酸钡				30		
环烷烃矿物油	24.5	24.5	16			23.8
链烷烃矿物油				18.2	10	
mineral spirits					10	

[0074] 表I (续)

[0075]

	实 施 例 8	实 施 例 9	参 比 例 10	参 比 例 11	实 施 例 12	实 施 例 13	参 比 例 14
大豆蜡, 熔点 44°C	26.1	34.7	52.4	26.5	26.4	26.6	27.3
棕榈蜡, 熔点 41°C							
大豆蜡, 熔点 58°C							
大豆蜡, 熔点 24°C	26.1						
椰子蜡, 熔点 23°C		17.3		26.5	26.4	26.6	27.3
氧化石油蜡(C <sub>20-36</sub> ), 丁酯							
富马酸 C <sub>16-18</sub> 烷基酯和乙酸乙烯酯的 共聚物, 重量比~8:1, m.w.~256,000	1	1	1		1	1	1
富马酸 C <sub>12-22</sub> 烷基酯和乙酸乙烯酯的 共聚物, 重量比~7:1, m.w.~137,000							
马来酸酐的 C <sub>8-18</sub> 烷基酯和苯乙烯的 共聚物, 重量比~4:1, m.w.~50,000							
硬脂酸	3.0						
二聚 C-18 脂肪酸	4.0	4.0	4.1	4.1			
二聚混合 C-12 – C-18 脂肪酸							

[0076]

C-12 烷基琥珀酸					2.1		
C-18 烷基琥珀酸						2.65	
中性烷基苯磺酸钙 <sup>a</sup>	22.3	24.7	18.1	18.3	18.2	18.4	18.9
中性钙单、二和三-C <sub>9</sub> 烷基苯磺酸盐							
中性烷基甲苯磺酸钡							
环烷烃矿物油	17.6	18.3	24.5	24.7	26.0	24.9	25.2
链烷烃矿物油							
mineral spirits							

[0077] \*参比或对比例一包含石油蜡和氧化蜡、二聚物脂肪酸、烷基苯磺酸钙和矿物油的商业材料。

[0078] ~意指“约”。分子量为重均。

[0079] a. 由氢氧化钙和主要具有C<sub>12</sub>烷基的混合单-和二-烷基苯磺酸制备。量表示为不存在以分别所列矿物油的量包括的常规稀释油。包括通常存在于商业材料中的少量各种加工助剂。

[0080] 将某些上述配制剂如所指出的在矿物油或mineral spirits中稀释至20%，并经

受试验。第一组试验为室温溶解性。将配制剂在表II中指出的溶剂中的20%混合物搅拌,然后使其在室温下静置。在28天以后,目测评估混合物,并发现各自为清澈的,表明良好的溶解性。

[0081] 表II

[0082]

溶解性	mineral spirits	API I 组链烷烃油	环烷烃矿物油	API II 组链烷烃油
实施例 1(参比)	清澈	清澈	清澈	清澈
实施例 2	清澈	清澈	清澈	清澈
实施例 3	清澈	清澈	清澈	清澈
实施例 7	清澈	清澈	清澈	sl. ppt.
实施例 8	清澈	清澈	清澈	清澈
实施例 9	清澈	清澈	清澈	清澈
参比例 10	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
参比例 11	sl. ppt.	sepn.	sl. ppt.	sepn.
实施例 12	清澈	清澈	清澈	n.d.
实施例 13	清澈	清澈	清澈	n.d.
参比例 14	清澈	清澈	清澈	n.d.

[0083] n.d. = 未测定

[0084] sl. ppt. = 轻微沉淀

[0085] sepn. = 分离

[0086] 所述技术的实施例显示与实施例1的商业材料相同的优异溶解性。唯一的例外是实施例7的配制剂在一个品级的油中观察到的轻微沉淀物,然而,所述油不存在于如实施例8所报告的相同配制剂中。相反,不具有溶解剂的参比例11的材料显示出商业上不能接受的沉淀或与溶液分离。

[0087] 将一些实施例的试样溶于mineral spirits中并施涂于钢表面上,使其经受如ASTM B 117所述的盐喷雾试验。将试验配制剂施涂于多种类型的钢上。浸渍涂层的典型厚度为约4 $\mu$ m。至失效的小时数为至少5%的处理表面显示出锈时的时间,如ASTM D610所述。对于各个试样给出两个数字,第一个是合格的最后小时,第二个是失效的第一小时。多个条目显示出多个程。结果显示于表III中。

[0088] 表III

[0089]

实施例 至失效的小时数	1 (R)	2	3	7	8	9	10 (R)	11 (R)	12	13	14( R)
A, 板1	80- 144	408- 424 *	312- 328	400- 408, 520- 584, 288- 304	328- 336	336- 400	0- 64	336- 344	216- 224 *	224- 240	24- 40, 0-4, <6
A, 板2	72- 80	312- 328 *	264- 280	240- 304, 520- 84	>64 **	336- 400	0- 64	368- 392	224- 240 *	192- 200	24- 40, 0-4, <6
B, 板1	168- 232	624- 640	n.d.	912- 928	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
B, 板2	264- 280	624- 40	n.d.	744- 760	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.

[0090] A=涂覆在Q matte (1008钢) 上

[0091] B=涂覆在Bonderite™ 958 (磷酸锌钢) 上

[0092] n.d.=未测定

[0093] (R) =参比或对比例

[0094] \*在这些实施例的重复程中,在1008钢上的盐喷雾试验结果是非常差的,为此的原因是未知的,可能是由于配制中、进行试验中或者涂覆试样中的误差。

[0095] \*\*板在64小时以后取出而不失效。

[0096] 在电镀锌钢试样上没有看到明显的差别。

[0097] 结果显示实施例2、3、7、8、9、12和13的配制剂与商业参比材料相比赋予显著改进的抗腐蚀性,同时提供良好或可接受的溶解性性能。尽管显示出良好的溶解性,参比例10和14未赋予良好的防锈性能。尽管在新制备试样中显示出良好的防锈性能,参比例11不具有商业可行性所要求的储存稳定性,在储存以后施涂于表面上的话也不能确保防锈性能。应当指出盐喷雾试验偶尔导致显示出否则好的配制剂的表现失效,且少数这类情况在表的脚注中指出。

[0098] 在此将以上提及的各文件,包括要求保护优先权的任何先前申请(无论在上文中是否明确列出)通过引用并入本发明。任何文件的提到不是该文件取得现有技术资格的认可,或以任何权限构成技术人员的常识。除实施例中,或另外明确说明外,在本说明书中描述材料的量、反应条件、分子量、碳原子数等的所有数量应当理解被措辞“约”修饰。应当理解本文所述量、范围和比的上限和下限可独立地组合。类似地,本发明各个元素的范围和量可以与任何其它元素的范围或量一起使用。

[0099] 如本文所用,与“包括”、“含有”或“特征是…”同义的过渡术语“包含”为包括性或开放性的且不排除其它未描述的元素或方法步骤。然而,在本文中“包含”的各描述中,意欲作为可选实施方案,该术语还包括短语“基本由…组成”和“由…组成”,其中“由…组成”不



包括没有描述的任何元素或步骤,“基本由…组成”容许包括不实质性影响所考虑的组合物或方法的必要或基本和新特性的其它未描述元素或步骤。当应用于权利要求的一个元素时,表述“由…组成”或“基本由…组成”意欲限制由该元素表示的类型的所有物种,尽管“包含”存于该权利要求中的别处。

[0100] 尽管显示了某些代表性实施方案和细节以阐述本发明,本领域技术人员了解可不偏离本发明的范围而做出本文的各个改变和改进。就这点而言,本发明的范围仅受以下权利要求书限制。在某些权限中,关于数量范围的一个或多个较窄值的描述或者来自较宽列举的较窄元素选择的描述意指这类描述代表优选的实施方案。