



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105308090 B

(45)授权公告日 2018.10.09

(21)申请号 201480012553.7

(22)申请日 2014.03.06

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 105308090 A

(43)申请公布日 2016.02.03

(30)优先权数据
2013/02698 2013.03.06 TR
2014/01323 2014.02.05 TR

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2015.09.06

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/TR2014/000058 2014.03.06

(87)PCT国际申请的公布数据
W02014/137307 EN 2014.09.12

(73)专利权人 EGE化学工业和贸易有限责任公司

地址 土耳其伊斯坦布尔

(72)发明人 E·克劳维尔特

(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001

代理人 周李军 杨思捷

(51)Int.Cl.
C08G 18/75(2006.01)
C08G 18/76(2006.01)
C09D 167/08(2006.01)
C09D 175/14(2006.01)
C08G 18/36(2006.01)
C08L 75/14(2006.01)

审查员 范洁

权利要求书1页 说明书8页

(54)发明名称

用于风干聚合物基涂料、油漆和油墨的钴和锰基尿烷化聚合物

(57)摘要

本发明涉及用作涂料、油漆或油墨中聚合剂的聚合物化合物。在一个实施方案中,聚合物化合物包括含钴尿烷化聚合物或含锰尿烷化聚合物至少之一,所述含钴尿烷化聚合物具有不高于6重量%钴含量且平均分子量不高于2500Da,所述含锰尿烷化聚合物具有1-6重量%锰含量且平均分子量不高于2000Da。

1. 用作涂料、油漆或油墨的聚合剂的聚合物化合物,其特征在于所述聚合物化合物包括含钴尿烷化聚合物或含锰尿烷化聚合物,所述含钴尿烷化聚合物具有不高于6重量%钴含量且平均分子量不高于2500 Da,所述含锰尿烷化聚合物具有1-6重量%锰含量且平均分子量不高于2000 Da。

2. 根据权利要求1的聚合物化合物,其特征在于所述聚合物化合物还包含一元和二元羧酸。

3. 根据权利要求2的聚合物化合物,其特征在于至少一部分二元羧酸为衍生自天然脂肪酸的不饱和二聚酸。

4. 根据权利要求1的聚合物化合物,其特征在于所述尿烷化聚合物可溶于印刷油墨,包括烃类树脂、醇酸树脂或任何它们的混合物。

5. 根据权利要求1的聚合物化合物,其特征在于所述钴或锰为所述聚合物化合物的主链的组成部分。

6. 根据权利要求1的聚合物化合物,其特征在于钴含量为4-6重量%。

7. 根据权利要求1-6中任一项的聚合物化合物,其特征在于它在20℃下具有不高于5000cP的粘度。

8. 干燥剂组合物,包含溶于溶剂的根据权利要求1-7中任一项的聚合物化合物,所述溶剂包括乙二醇。

9. 涂料组合物,包含不饱和脂肪酸改性的聚合物基粘合剂和根据权利要求1-7中任一项的聚合物化合物。

10. 根据权利要求9的涂料组合物,其特征在于所述涂料组合物还包括含钴化合物,其中所述聚合物化合物为含锰尿烷化聚合物。

11. 根据权利要求9的涂料组合物,其特征在于钴含量基于粘合剂为0.02-0.06重量%。

12. 根据权利要求9或10的涂料组合物,其特征在于锰含量基于粘合剂0.01-0.5重量%。

13. 用于制备根据权利要求1的聚合物化合物的方法,其特征在于它包括使含钴原料或含锰原料中的一个与多元和一元羧酸的混合物反应,并使反应产物与多官能异氰酸酯聚合。

14. 使聚合物基涂料组合物固化的方法,所述方法包含:

提供聚合物化合物,所述聚合物化合物包括以下至少之一:

含钴尿烷化聚合物,其具有不高于6重量%钴含量且平均分子量不高于2500 Da,或

含锰尿烷化聚合物,其具有1-6重量%锰含量且平均分子量不高于2000 Da;

将所述聚合物化合物与不饱和脂肪酸改性的聚合物基粘合剂混合;和

干燥所述聚合物化合物与所述粘合剂的混合物。

15. 根据权利要求1-7中任一项的聚合物化合物作为聚合物基涂料组合物中的固化催化剂的用途。

16. 根据权利要求1-7中任一项的聚合物化合物作为聚合催化剂用于硬化不饱和聚酯的用途,其中所述聚合物化合物为含钴尿烷化聚合物。

17. 根据权利要求1的聚合物化合物,其进一步根据OECD 105测试的水性钴溶解度为14-34 mg/l或水性锰溶解度小于50 mg/l。

用于风干聚合物基涂料、油漆和油墨的钴和锰基尿酸化聚合物

发明领域

[0001] 本发明涉及干燥化合物,所述干燥化合物用于聚合物的氧化干燥,特别用于涂料、油漆和油墨中使用的聚合物,所述聚合物基于主要来自植物来源的不饱和脂肪酸。

背景技术

[0002] 由于风干系统(例如醇酸油漆)的干燥速率对于商用而言过慢,通常的做法是通过将金属干燥剂加入系统来加速干燥过程。在无干燥剂的情况下,干燥典型的醇酸涂料即使不耗费几周,也会花费几天,这对于大多数应用来说是明显不符合期望的。

[0003] 主要的干燥剂催化过氧化物的形成和/或分解,过氧化物通过氧气与风干粘合剂或干性油的反应形成。羧酸钴为迄今为止主要的成分,至少如果干燥需要在室温下和合理的时间内发生。实际上已广泛描述了羧酸钴,特别是辛酸钴,的使用,并且这是遍及油漆工业的惯例(例如,J.H Bieleman, Additives for Coatings (涂料添加剂), ED.J.H.Bieleman,Wiley NCH,Weinheim,2000,202页)。

[0004] 然而,钴在体内吸入试验中显现出致癌效应。通常假定该毒性与钴离子有关,因为试验化合物具有相对高的水溶性并产生可观的钴离子浓度。大部分标准羧酸钴的可用数据使得对它们致癌性的严重顾虑得以证实,这使得它们将来作为干燥剂在自动氧化油漆和油墨系统中的使用成问题。

[0005] 尽管羧酸钴是主要的干燥剂,但其它过渡金属(例如锰)也在该过程中起到作用。羧酸锰的效果在较高温度下或在室温下连同钴用作辅助干燥剂时最为显著。作为主要干燥剂的锰的催化活性的产生所需的较高温度为约80℃,该条件通常出现于印刷机,因此将锰干燥剂用于这些应用。

[0006] GB-A-1232194教导了防锈油漆中含酸性金属的聚合物的制备和使用。设想的产物具有将结构封端的游离羧基,假定所述羧基为在钢上形成粘附保护膜的关键。未提及作为干燥剂的可能活性,实际上油漆中加入了典型的干燥剂,例如环烷酸钴。

[0007] GB-A-550441描述不溶于水的聚合松香的金属盐。该文献教导用聚合物盐来对抗现有不溶于水的非聚合松香的缺点,即它们的粉末状态、聚结倾向和它们的低熔点。未教导聚合松香相较于非聚合松香降低的水溶性。此外,所述产物并非特别相容于醇酸,因为它们在它们的结构中不含酯官能。

[0008] 虽然锰也是生命的必要成分,例如作为SOD(超氧化物歧化酶)的中心原子,但存在关于锰化合物的已知毒理学。虽然尚未对羧酸锰进行分类,但已证明,羧酸锰在水溶液中释放锰离子。因此关于未来对羧酸锰的分类的担忧是有道理的。

[0009] 已知印刷油墨在快速运转的转轮印刷机上的应用导致印刷机周围精细墨滴的气载气溶胶的形成。由于对工作人员的主要风险是因此通过吸入而吸收,所以重要的是降低水溶性,由此降低一般见于肺部流体中的pH值(约中性)下锰离子的释放。

[0010] 本发明提供新一类含钴和含锰的化合物,它们保留钴和锰对聚合物氧化干燥的催

化作用,同时通过降低水系统中钴和锰离子的可用性来大大地避免毒性影响。

[0011] 先前本申请发明人的专利公开号US20120041133 A1和EP2370534 A1已显示,通过将钴原子归入聚合结构可降低水溶性,另外降低所得的钴离子浓度。增加的分子量连同更复杂的分子结构降低了化合物的水解,使其未达到毒性的阈值。还已公开的是,仅通过请求保护的3000的最低分子量,这就是可能的。此外,还请求保护所述化合物优选不含磷、氮或硫原子。

[0012] 本发明主要采用尿烷结构,使得可在更低平均分子量下获得期望的性质,产生更低的粘度和更好的溶解度。

[0013] 发明公开内容

[0014] 本发明的一方面涉及在涂料、油漆和油墨中用作干燥剂的一系列含钴化合物和/或含锰化合物。

[0015] 本发明的聚合物化合物的一个实施方案包括含钴尿烷化聚合物,其具有不高于6重量%的钴含量,并具有不高于2500Da的平均分子量。

[0016] 本发明的聚合物化合物的另一个实施方案包括含锰尿烷化聚合物,其具有介于1-6重量%的锰含量,且具有不高于2000Da的平均分子量。

[0017] 本发明另一方面涉及包含如本文所述作为固化催化剂的聚合物化合物的一系列涂料、油漆和油墨组合物。

[0018] 本文还描述用于制备本发明聚合物化合物的方法。

[0019] 本发明另一方面涉及将本文所述聚合物化合物用作干燥基于不饱和聚合物的涂料、油漆和油墨的催化剂,和用作硬化不饱和聚酯的聚合催化剂,其中所述聚合物化合物为含钴尿烷化聚合物。

[0020] 详述

[0021] 化合物

[0022] 本发明的一个实施方案涉及在涂料、油漆和油墨中用作干燥剂的一系列含钴化合物和含锰化合物。

[0023] 已在本发明中证实,可通过使用具有相对较低分子量的聚氨酯结构(因此将氮引入分子)获得降低的毒性风险。此外,已发现降低的分子量产生降低的粘度,这是另外的优点,因为具有高粘度的物质难以分撒在涂料、油漆或油墨系统中。

[0024] 在一个实施方案中,本发明的聚合物化合物包括含钴尿烷化聚合物,其具有优选不高于6重量%的钴含量,且具有不高于2500Da的平均分子量。更优选地,化合物的钴含量为4-6重量%。它们优选作为有机溶剂(例如己二醇)中的溶液存在。

[0025] 在另一实施方案中,本发明的聚合物化合物包括含锰尿烷化聚合物,其具有优选1-6重量%的锰含量,且具有不高于2000Da的平均分子量。优选地,所述聚合物化合物包含羧酸锰序列,其具有小于40mgKOH/g,优选小于20mgKOH/g的酸值。它们也优选作为有机溶剂(例如己二醇)中的溶液存在。

[0026] 应注意,“用作聚合剂”的聚合物化合物应可以至少部分溶于一般基于有机化合物(特别是基于油类,例如植物油)的目标涂料、油漆和油墨。可由聚合物剩余的自由官能度和或聚合物合成顺序,或通过适当的分析技术估算平均分子量。脂肪酸是优选的羧酸,因为这种醇酸类型聚合物与用于油漆和油墨的醇酸粘合剂更相容。本发明的聚合物化合物优选具

有1-6重量%的锰含量。所述聚合物化合物可以为不饱和的,以增加其在用于油漆或油墨的不饱和粘合剂中的溶解度,并且不仅仅作为催化剂参与到干燥过程中。根据一个实施方案,聚合物化合物完全可溶于印刷油墨介质,例如烃或醇酸树脂,或任何它们的混合物。

[0027] 钴原子或锰原子优选为聚合物主链的组成部分。换句话说,钴原子或锰原子在聚合物的主链中形成键。这些连接的钴或锰将其全部的催化作用赋予聚合物,同时大大地抑制了它的水溶性。

[0028] 在一个优选的实施方案中,尿烷化主链为脂族或芳族。

[0029] 此外,本发明的聚合物化合物一般为不饱和的,虽然也可能是饱和形式。不饱和形式具有与系统中的主粘合剂共聚合产生甚至更低水溶性的干燥油漆的优点,这在毒理学方面是一个优点。因此,本发明的化合物包含由混合一羧基和二羧基不饱和脂肪酸的反应产生的羧酸锰序列。

[0030] 另一方面,因为这些化合物具有在合成期间进一步聚合的趋势,因此使用适当量的饱和羧酸可以是有益的。因此,在本发明的一个优选实施方案中,化合物进一步包含饱和二羧酸和/或一元羧酸。

[0031] 在本发明的优选实施方案中,化合物在20°C具有不高于5000cP的粘度,所述粘度用Brookfield锥板式粘度计转子2测量。

[0032] 组合物

[0033] 本发明的另一个实施方案涉及包含作为固化催化剂的上述聚合物化合物的一系列涂料、油漆和油墨组合物。

[0034] 在一个优选的实施方案中,提供涂料组合物,其包括粘合剂和本公开的聚合物化合物。

[0035] 在一个实施方案中,所述粘合剂聚合物选自醇酸聚合物和油-改性的醇酸聚合物。

[0036] 一个进一步的实施方案涉及涂料配方,其中将本发明的含钴尿烷化聚合物化合物用作油漆或油墨系统中的唯一干燥剂。即可使用的油漆或油墨中所得的钴浓度的范围一般为0.02-0.06重量%,基于系统中自动氧化粘合剂的重量计算。

[0037] 在含锰尿烷化聚合物化合物的组合物的另一个实施方案中,任选地,可将含钴化合物加入组合物,例如羧酸钴或聚合羧酸钴。粘合剂优选包含不饱和脂肪酸改性的聚合物。可修改所述聚合物化合物,以与该粘合剂共聚合。

[0038] 在一个实例中,涂料组合物具有基于粘合剂0.01-0.5重量%的锰含量。

[0039] 根据一个实施方案,组合物作为有机溶剂或多种有机溶剂的混合物中的溶液制备。溶剂可例如选自二甲苯、甲苯、白油精、D40、D60和脂肪酸酯。本发明的含钴尿烷化聚合物化合物还可用于在不饱和聚酯中用作固化剂的复合物。有利地,本文所述的化合物提供在基于不饱和聚酯的复合物基质中有效并同质的分散体,并且提供它们的有效固化。与涂料、油漆和油墨应用(其中来自周围的氧气充当引发剂)不同的是,复合物应用需要过氧化物引发剂来引发固化。

[0040] 总体合成方法

[0041] 本发明的一个实施方案涉及用于制备上述聚合物化合物的方法。

[0042] 所述方法基于含钴或含锰的原料与酸官能聚合物或多元和一元羧酸的混合物的反应,从而获得第一中间化合物;且此后,该中间化合物进一步与多官能异氰酸酯反应。在

一个实施方案中,含钴原料为氢氧化钴,且在另一个实施方案中,含锰原料为锰盐或氧化物,优选为乙酸锰。

[0043] 优选地,该方法始于亚化学计量的氢氧化钴或乙酸锰四水合物与多元和一元羧酸的混合物的反应,作为第一步。该步骤在适当的溶剂中实施。注意尽可能除去反应水和乙酸。随后进行与多官能异氰酸酯(通常为双官能异氰酸酯)的进一步聚合。

[0044] 合适的二价羧酸为二聚脂肪酸、邻苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸、马来酸、己二酸、琥珀酸、癸二酸、十二烷酸或任何它们的混合物。任选地,在与二烯、新癸酸、环烷酸、异壬烷酸、硬脂酸或任何它们的混合物反应之后,加入一元酸,例如饱和或未饱和的脂肪酸。

[0045] 合适的异氰酸酯优选为双官能异氰酸酯,如甲苯二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯等。二元和一元异氰酸酯的混合物也可以用于控制平均分子量。

[0046] 这个反应流程可用于可按反应形式获得的任何多价金属。可使用例如以下金属:Ce、Zr、V、Sr和Pb。

[0047] 也可通过加入不含钴的聚合物或不含锰的聚合物作为稀释剂改性所述组合物。可保留、除去或改变溶剂以调节即可使用的产物的最终粘度。

[0048] 为了可用于所述目的,最终产物可溶于大多数用于制造涂料、油漆和油墨的聚合物。

[0049] 已知存在多种方法测定这类化合物的分子量。所用的主要方法为普通GPC(凝胶渗透色谱法)方法。在聚苯乙烯柱上使用稀释于四氢呋喃中的样品实施分析。将聚苯乙烯标准物用于校准,之后在普通植物油和聚合油上核对该方法,用于检验。注入之前,将样品分解,回到初始物质计算分子量。

[0050] 制备在合适的粘度下通常产生4-6%之间的最终钴含量。平均分子量不超过2000。

[0051] 制备在合适的粘度下通常产生1-6%的最终锰含量。平均分子量不超过2000Da。

[0052] 化合物的用途

[0053] 本发明的其它实施方案涉及本文所述聚合物化合物作为催化剂用于干燥基于不饱和聚合物的涂料、油漆和油墨的用途。

[0054] 另一个实施方案涉及本文所述含钴聚合物化合物作为聚合催化剂用于硬化不饱和和聚酯的用途。

[0055] 含钴聚合物化合物的实施例

[0056] 实施例1

[0057] 在玻璃反应烧瓶中,并在氮气层下,制备100份二聚脂肪酸、150份大豆油脂肪酸、150份亚麻油脂肪酸和200份二甲苯的混合物。

[0058] 将该混合物温热至120°C,并随后逐渐加入34份氢氧化钴,并使反应水蒸出。反应完成,温度增至140°C。随后逐渐施加局部真空,使得蒸出一半二甲苯的初始量,由此保证足够低的水含量用于下个步骤。

[0059] 随后将温度降低至115°C。

[0060] 随后加入21份甲苯二异氰酸酯并将反应混合物保持搅拌2小时,之后再次将温度升高至160°C并保持2小时,以使得进一步聚合。

[0061] 随后在40mmHg的绝对压力下除去二甲苯,并使用双丙酮醇和己二醇的混合物将产

生的反应混合物稀释至4%钴。

[0062] 实施例2

[0063] 在玻璃反应烧瓶中,并在氮气层下,制备100份二聚脂肪酸、150份大豆脂肪酸、150份亚麻油脂肪酸和200份二甲苯的混合物。

[0064] 将该混合物温热至120℃,并随后逐渐加入34份氢氧化钴,并使反应水蒸出。反应完成,温度增至140℃。随后逐渐施加局部真空,使得蒸出一半二甲苯的初始量,由此保证足够低的水含量,用于下个步骤。

[0065] 随后将温度降低至115℃。

[0066] 随后加入22份异佛尔酮二异氰酸酯,并搅拌反应混合物2小时,以使得进一步聚合。

[0067] 随后在40mmHg的真空下除去二甲苯,并用双丙酮醇和己二醇的混合物将产生的反应混合物稀释至4%钴。

[0068] 实施例3

[0069] 在玻璃反应烧瓶中,并在氮气层下,制备80份二聚脂肪酸、17份十六烷酸、150份大豆脂肪酸,150份向日葵油脂肪酸和200份二甲苯的混合物。

[0070] 将混合物温热至120℃,并随后逐步加入34份氢氧化钴,并使反应水蒸出。反应完成,温度增至140℃。随后施加局部真空,使得蒸出一半二甲苯的初始量,由此保证足够低的水含量,用于下个步骤。

[0071] 随后将温度降低至115℃。

[0072] 随后加入22份异佛尔酮二异氰酸酯,并搅拌反应混合物2小时,以使得进一步聚合。

[0073] 随后在40mmHg的绝对压力下除去二甲苯,并使用双丙酮醇和己二醇的混合物将产生的混合物稀释至4%钴。

[0074] 实施例4

[0075] 在玻璃反应烧瓶中,并在氮气层下,制备100份二聚脂肪酸、150份大豆脂肪酸、100份亚麻油脂肪酸和30份新癸酸(Versatic V10)和200份二甲苯的混合物。

[0076] 将混合物温热至120℃,并随后逐渐加入34份氢氧化钴,并使反应水蒸出。反应完成,温度增至140℃。随后施加局部真空,使得蒸出约一半二甲苯的初始量,由此保证足够低的水含量,用于反应的下个步骤。

[0077] 随后将温度降低至115℃。

[0078] 加入21份甲苯二异氰酸酯并将混合物搅拌2小时,以使得进一步聚合。

[0079] 随后在40mmHg的绝对压力下除去二甲苯,并使用双丙酮醇和己二醇的混合物将产生的产物稀释至4%Co。

[0080] 实施例5

[0081] 就作为干燥剂的能力而言测试实施例1-4的物质的特性。

[0082] 因此,使用市售可得的作为脂族溶剂中70重量%溶液提供的长油醇酸制造清漆。将醇酸溶液稀释至60%不挥发物含量,用于涂敷粘度,并随后分为4份,并各自加入干燥剂物质,以获得基于醇酸树脂的0.05重量%Co的钴含量。就干燥速度对加入到相同的基于醇酸树脂的0.05重量%钴的标准市售可得的2-乙基己酸钴溶液(EGEDry 121616%钴)而言测

试这些制品。

[0083] 使用刮刀型涂敷器在玻璃板上涂敷膜,并记录20℃和60-70%相对湿度的标准条件下的干燥时间。干膜厚度为80μ。

[0084] 结果:

[0085]

物质	溶剂蒸发	接触干燥	完全干燥
实施例1	30min	1h 22min	6h 45min
实施例2	34min	1h 15min	6h 10min
实施例3	29min	1h 29min	7h 20min
实施例4	33min	1h 18min	6h 30min
标准物	33min	1h 14min	6h 50min

[0086] 实施例6

[0087] 就作为聚酯固化加速剂的能力而言测试实施例1-4的物质的特性。

[0088] 将100份不饱和聚酯树脂与0.2phr (每100份树脂) 2-乙基己酸钴(4%钴)标准聚酯固化加速剂(催化剂)混合。在水浴中使样品达到25℃之后,在制品中混合来自AkzoNobel的2phr Butanox M 60聚酯引发剂,记录凝胶时间、峰期、凝胶温度、最终外观。替代2-乙基己酸钴(4%钴)标准物,对实施例1-4的物质重复相同的过程。

[0089] 结果归纳如下:

[0090]

聚酯促催化剂	胶凝时间	峰期	峰温度	外观
实施例1	15min 20sec	28min 15sec	147℃	澄清浅紫色
实施例2	14min 11sec	29min 06sec	151℃	澄清浅紫色
实施例3	13min 55sec	27min 18sec	144℃	澄清浅紫色
实施例4	14min 39sec	31min04sec	137℃	澄清浅紫色
标准物	13min 33sec	26min 30sec	154℃	澄清浅紫色

[0091] 实施例7

[0092] 根据用于这类试验的OECD 105细则进一步测试实施例1-4中获得的物质的溶解度在合成肺流体中它们的溶解度。选择烧瓶法。

[0093] 通过将0.9g氯化钠溶解于水中制备合成肺泡流体。

[0094] 在封闭的烧瓶中和惰性气氛下,将1g测试物质加入100ml部分的合成肺泡流体。在25℃下震荡烧瓶经24小时,并随后静止经2小时。滤除一部分水层并使用原子吸收光谱法分析钴含量。

[0095] 结果如下:

[0096]

物质	钴浓度
实施例1	16mg/l
实施例2	14mg/l
实施例3	28mg/l
实施例4	34mg/l

标准2-乙基己酸钴	960mg/l
-----------	---------

[0097] 含锰聚合物化合物的实施例

[0098] 实施例1

[0099] 该实施例说明聚合物化合物的合成、其组成、溶解度和作为干燥剂的活性。

[0100] 合成

[0101] 向圆底玻璃反应容器引入100g二聚脂肪酸和700g向日葵油脂肪酸,所述玻璃反应容器配备有搅拌器,液体和固体反应物的入口,惰性气体入口,温度控制器,气态反应产物的出口。此后,在100℃的温度和氮气下,在强烈搅拌下缓慢加入175g乙酸锰四水合物,使得反应副产物、水和乙酸逃逸。当水或乙酸在110℃下不再从反应混合物中蒸发时,假定反应完成。

[0102] 随后加入200g二甲苯,并将温度升至145℃。反应容器配备水/二甲苯分离器,以使蒸出的二甲苯返回反应容器。加入另外的二甲苯以在160℃的温度下获得二甲苯的稳定回流的流。

[0103] 随后将反应混合物冷却至120℃,并随后缓慢加入54g的异氟尔酮二异氰酸酯并使其反应经4小时的时期。

[0104] 获得非常粘稠的褐色物质。将该产物溶于150g己二醇,并使其冷却至环境温度。测定锰含量并使用更多的己二醇将锰含量进一步调节至总重量的4%。

[0105] 组成和分子量

[0106] 最终产物为具有以下基础性质的褐色澄清液体:

[0107] -锰含量:4%w/w

[0108] -不挥发物的含量:83.2%

[0109] -粘度:在20℃下1.3Pa.s。

[0110] 使用AAS(原子吸收光谱)分析实施例的化合物。在THF(用于这类分析的标准溶剂)中稀释获得的产物的样品,并使用聚苯乙烯柱和折射率型检测器获得色谱图。合成聚合物化合物的平均分子量合计1450道尔顿。

[0111] 以下就水溶性和作为干燥剂而言说明所获产物的特性。

[0112] 水溶性

[0113] 通过根据描述于OECD 105的程序的程序的标准测试来测定实施例中化合物的水溶性。在该程序中,选择产生饱和水溶液的样品量,并将其磨成细粉并在20℃的温度下用蒸馏水震荡。24小时后,使该悬浮液冷却至20℃并在又一个24小时期间保持该温度。过滤之后,通过原子吸收光谱法测定滤液中锰的浓度。发现聚合锰化合物的溶解度小于10mgMn/kg。

[0114] 还在辛酸锰上实施该测试,所述辛酸锰为油漆和印刷油墨工业中常用的参比干燥剂。参比辛酸盐的溶解度合计165mgMn/kg。

[0115] 干燥剂活性

[0116] 锰仅在升温下被认为是主要的干燥剂。然而当与钴基干燥剂组合时,它在室温下也显示出有用性。

[0117] 为了估算本发明聚合物化合物的干燥活性,使用标准醇酸树脂实施干燥试验:为此目的使用以70%不挥发物含量制备的长大豆油醇酸(标准溶剂载体装饰油漆的典型值)。首先使用不含芳基的石油馏分(Exxsol D40)将醇酸稀释至60%不挥发物含量,并随后加入

干燥剂。

[0118] 对于干燥剂,选择具有标准钙和锆羧酸盐(作为辅助干燥剂)的组合。作为另外的组合,制备羧酸钴与本实施例的聚合物化合物的混合物。将干燥剂与醇酸树脂混合,产生表1所示的干燥剂浓度。

[0119] 表1:干燥剂浓度

[0120]

组合物	Ca%	Zr%	Co%	Mn%	Mn化合物
I	0.2	0.1		0.05	实施例
II	0.2	0.1		0.05	辛酸盐
III			0.025	0.025	实施例
IV			0.025	0.025	辛酸盐

[0121] 使用涂敷器将不同的油漆涂敷在玻璃片上。湿层厚度为75 μ m。干燥温度为20 $^{\circ}$ C且相对空气湿度为60-70%。在以2cm/h运行的具有1mm针尖的干燥时间记录器上监测干燥过程。不同的干燥时间报告于表2。

[0122] 表2:干燥时间

组合物	无尘	完全干燥
I	5h 20min	12h
II	6h 35min	13h 30min
III	3h 20min	8h 15min
IV	3h 40min	10h 20min

[0125] 显现出基于醇酸树脂固体0.025%Mn为充足或甚至最佳的量。结果显示使用聚合锰化合物清楚的优点,所述结果假定源于所述化合物与醇酸树脂的共聚。

[0126] 实际上,辛酸锰作为外来物质保留于最终组合物中。锰-钴组合的结果显示出甚至更快的干燥时间,这符合用于风干醇酸系统的油漆工业的要求。

[0127] 实施例2

[0128] 本实施例说明聚合物过量基本官能度的重要性。

[0129] 为了证实该效果,在合成期间加入过量有机酸重复实施例的合成。在该情况下,所选有机酸为2-乙基己酸。水溶性测试依照OECD105。

[0130] 可以看到水溶性随聚合物酸值提高。虽然仍可以接受,但建议Mn的溶解度小于50mg/1。因此,优选小于40mgKOH/g的酸值。这不同于描述用于防锈应用的含金属酸性聚合物的现有技术,例如GB-A-1232194。