



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110914375 A

(43)申请公布日 2020.03.24

(21)申请号 201880047625.X

(22)申请日 2018.06.21

(30)优先权数据

62/528,088 2017.07.01 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2020.01.17

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2018/038682 2018.06.21

(87)PCT国际申请的公布数据

W02019/010006 EN 2019.01.10

(71)申请人 PTT全球化学股份有限公司

地址 泰国曼谷

(72)发明人 A·马修·特维利格

(74)专利代理机构 北京德琦知识产权代理有限公司 11018

代理人 赵嫦 王珍仙

(51)Int.Cl.

C09D 167/06(2006.01)

C08G 63/553(2006.01)

C09D 5/08(2006.01)

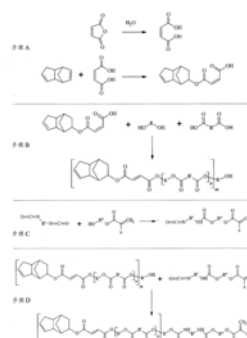
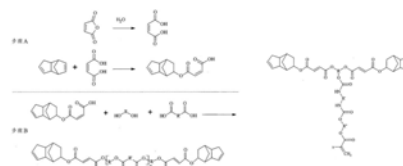
权利要求书2页 说明书8页 附图2页

(54)发明名称

用于抗腐蚀涂层的二环戊二烯改性的酯低聚物

(57)摘要

抗腐蚀涂层和用于抗腐蚀涂层的二环戊二烯改性的酯低聚物。抗腐蚀涂层表现出改善的抗腐蚀性、改善的粘附性、较低的毒性、无限的适用期和/或较低的挥发性有机化合物(VOC)。



1. 一种涂层组合物, 包括至少一种二环戊二烯改性的酯低聚物和至少一种烯键式不饱和单体, 其中所述至少一种二环戊二烯改性的酯低聚物包括至少一种二环戊二烯和至少一种二醇, 并且其中所述涂层组合物能够通过氧化固化和热固化中的至少一种固化至表面。

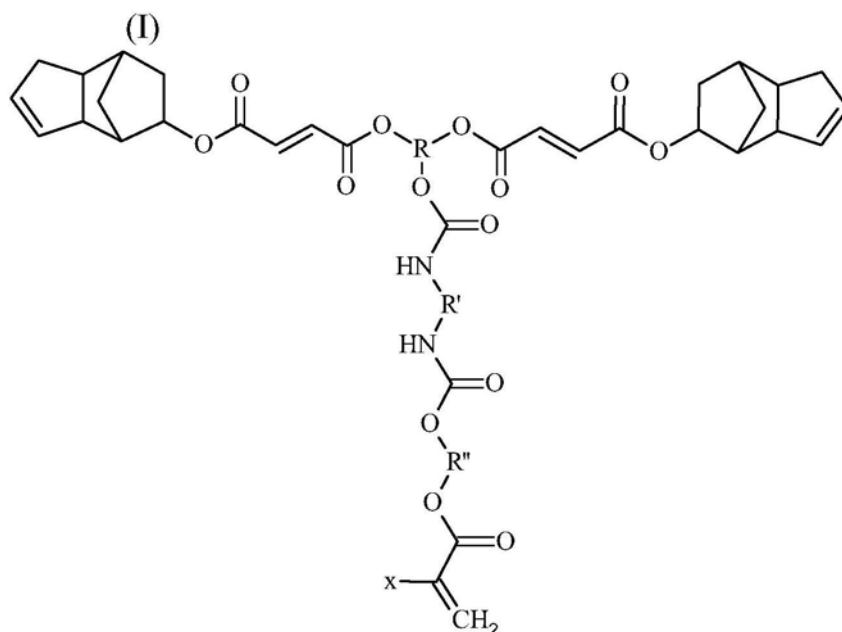
2. 根据权利要求1所述的涂层组合物, 其中所述至少一种二环戊二烯改性的酯低聚物进一步包括二羧酸。

3. 根据权利要求1所述的涂层组合物, 其中所述至少一种烯键式不饱和单体选自由下述组成的组中: 三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯 (TMPTMA); 三羟甲基丙烷三丙烯酸酯 (TMPTA); 三甘醇二甲基丙烯酸酯 (TRGDMA); 和单丙烯酰氧基乙基琥珀酸酯 (MAES)。

4. 根据权利要求2所述的涂层组合物, 其中所述至少一种烯键式不饱和单体选自由下述组成的组中: 三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯 (TMPTMA); 三羟甲基丙烷三丙烯酸酯 (TMPTA); 三甘醇二甲基丙烯酸酯 (TRGDMA); 和单丙烯酰氧基乙基琥珀酸酯 (MAES)。

5. 根据权利要求3或权利要求4所述的涂层组合物, 进一步包括金属干燥剂。

6. 一种式 (I) 的二环戊二烯改性的酯低聚物, 其中R为包括1至20个碳原子的烃基, R' 为包括1至20个碳原子的烃基, R'' 为包括1至20个碳原子的烃基, 并且x为H或CH₃。



7. 根据权利要求6所述的二环戊二烯改性的酯低聚物, 其中R包括6个碳原子, R' 包括10个碳原子, R'' 包括2个碳原子, 并且x为H。

8. 根据权利要求6所述的二环戊二烯改性的酯低聚物, 其中R包括6个碳原子, R' 包括10个碳原子, R'' 包括2个碳原子, 并且x为CH₃。

9. 一种涂层组合物, 包括根据权利要求7所述的二环戊二烯改性的酯低聚物和至少一种烯键式不饱和单体。

10. 一种涂层组合物, 包括根据权利要求8所述的二环戊二烯改性的酯低聚物和至少一种烯键式不饱和单体。

11. 根据权利要求9所述的涂层组合物, 其中所述至少一种烯键式不饱和单体选自由下述组成的组中: 三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯 (TMPTMA); 三羟甲基丙烷三丙烯酸酯 (TMPTA); 三甘醇二甲基丙烯酸酯 (TRGDMA); 和单丙烯酰氧基乙基琥珀酸酯 (MAES)。

12. 根据权利要求10所述的涂层组合物, 其中所述至少一种烯键式不饱和单体选自自由下述组成的组中: 三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯(TMPTMA); 三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(TMPTA); 三甘醇二甲基丙烯酸酯(TRGDMA); 丙氧基化(2mol) 新戊二醇二丙烯酸酯(NPG02DA); 三丙二醇二丙烯酸酯(TPGDA); 和单丙烯酰氧基乙基琥珀酸酯(MAES)。

13. 根据权利要求11所述的涂层组合物, 进一步包括金属干燥剂。

14. 根据权利要求12所述的涂层组合物, 进一步包括金属干燥剂。

15. 根据权利要求13或权利要求14所述的涂层组合物, 其中所述涂层组合物能够通过氧化固化和热固化中的至少一种固化至表面。

用于抗腐蚀涂层的二环戊二烯改性的酯低聚物

- [0001] 相关申请的交叉引用
- [0002] 本申请要求2017年7月1日提交的美国临时专利申请号62/528,088的优先权。
- [0003] 关于联邦资助的研究或开发的声明
- [0004] 不适用。
- [0005] 联合研究协议
- [0006] 不适用。

技术领域

[0007] 本发明涉及抗腐蚀涂层的领域。更具体而言,本发明涉及用于抗腐蚀涂层应用的酯或氨基甲酸乙酯DCPD改性的低聚物。在一些应用中,抗腐蚀涂层能够通过氧化固化固化至表面。

背景技术

[0008] 用于抗腐蚀涂层的现有化学物质包括醇酸树脂、丙烯酸酯、两组分氨基甲酸乙酯、两组分环氧树脂和其组合。醇酸树脂和丙烯酸酯是便宜的,但是表现出差的抗腐蚀性和/或差的粘附性,并且当暴露于腐蚀性的环境(比如来自太阳的长时间的紫外(UV)光和来自盐水的催化水解)时将降解,并且也将分层。与醇酸树脂和丙烯酸酯相比,两组分氨基甲酸乙酯和环氧树脂表现出更好的抗腐蚀性和粘附性,但是,它们需要有毒的固化剂,难以施加,并且具有有限的适用期。将现有化学物质组合允许更好地控制特性,但是存在不可避免的折中,其使得总体性能不足。另外,许多现有化学物质需要大量的溶剂,以获得可加工的粘度,并且如此,产生危险的挥发性有机化合物(VOC)。

[0009] 人们对开发用于涂层应用的聚合物树脂也越来越感兴趣。美国专利号3,166,434; 3,340,327;和3,399,153(都转让给Desoto Inc.)公开了二环戊二烯和环戊二烯改性的聚酯树脂。美国专利号3,347,806(转让给Chemische Werke)公开了二环戊二烯改性的不饱和聚酯和用于制备它们的工艺。美国专利号3,448,066(转让给PPG Industries, Inc.)公开了风干由多元醇(环戊二烯和二羧酸的加成物)制备的不饱和聚酯树脂。美国专利号3,883,612和3,933,757(都转让给SCM Corporation)公开了二环戊二烯改性的聚酯树脂。美国专利号4,029,848;4,148,765;4,167,542;4,348,499;4,360,647;4,435,530;4,443,580;4,496,688;和4,540,829(都转让给Dow Chemical Company)公开了二环戊二烯和/或环戊二烯改性的酯低聚物。美国专利号4,233,432(转让给美国Steel Corporation)公开了制备含有大量二环戊二烯的不饱和聚酯树脂的方法。美国专利号4,322,504(转让给Hoechst Aktiengesellschaft)公开了含有降冰片烷环系统的树脂粘结剂。美国专利号4,332,931(转让给Takeda Chemical Industries, Ltd.)公开了通过使二羧酸酐与烯化氧在二羧酸和二环戊二烯的反应产物的存在下反应而产生的不饱和聚酯。美国专利号4,522,977;4,522,978;4,532,296;4,532,297;和4,626,570(都转让给Union Carbide Corporation)公开了二环戊二烯和/或环戊二烯改性的酯低聚物。美国专利号4,525,427(转让给The Alpha

Corporation) 公开了用二环戊二烯改性的聚酯组合物。美国专利号5,770,653和6,384,151 (都转让给Nippon Shokubai Co., Ltd.) 公开了二环戊二烯改性的聚酯树脂。美国专利号6,288,146; 6,632,481; 和6,803,393 (都转让给BASF Aktiengesellschaft) 公开了包括二环戊二烯或其衍生物的粘结剂组合物。美国专利号6,515,071 (转让给Ashland Inc.) 公开了用于制备二环戊二烯改性的不饱和聚酯的工艺。

[0010] 出于前述原因,需要克服现有问题和现有技术局限性的抗腐蚀涂层。

发明内容

[0011] 本发明涉及包括能够通过氧化固化而固化至表面的二环戊二烯改性的酯低聚物(DMEO)的涂层组合物、用于涂层组合物的二环戊二烯改性的酯氨基甲酸乙酯低聚物(DMEUO),和包括能够通过氧化固化而固化至表面的二环戊二烯改性的酯氨基甲酸乙酯低聚物的涂层组合物。

[0012] 本发明相对于现有技术提供了许多优势,包括改善的抗腐蚀性、改善的粘附性、较低的毒性、无限的适用期和较低的挥发性有机化合物(VOC)。典型的醇酸树脂表现出一般的免受腐蚀的保护性。为了得到优异的保护,人们必须转向更昂贵的氨基甲酸乙酯或环氧树脂。本发明提供了优异的抗腐蚀性外加更低的成本和易用性。无论涂层多么好地保护免受腐蚀,如果粘附性不足,则腐蚀性的气氛可简单地渗入涂层下方并且攻击金属,从而造成分层。本发明表现出了优异的粘附性。用于高性能应用的现有技术需要两组分系统和有毒的固化剂,比如用于聚氨酯的异氰酸酯和用于环氧树脂的胺。本发明不需要有毒的固化剂。两组分系统的另一缺点是适用期现象。一旦添加了有毒的固化剂,混合罐将最终硬化。必须将未使用的浪费掉否则相关设备将毁坏。当使用本文所述的单组分系统时,假设材料远离阳光,则适用期实际上是无限的。由于聚合物的较高的粘度,醇酸树脂、聚氨酯和环氧树脂通常需要大量的溶剂,以便有效地施加。本发明使用反应性单体作为稀释剂,从而大大减少了所需溶剂的量,且有时完全消除了溶剂。

[0013] 除非以其他方式定义,否则本文使用的所有术语具有如本发明所属领域的普通技术人员通常理解的相同含义。本文提到的所有的出版物、专利申请、专利和其他参考文献都通过引用以它们整体并入。万一有冲突,则将以包括定义的说明书为准。本文包括的材料、方法、实施例和附图仅仅是说明性的并且不旨在是限制性的。

附图说明

[0014] 图1为描绘用于制备二环戊二烯改性的酯低聚物的通用的两步工艺的图。在步骤A中,马来酸酐与水反应,以产生马来酸,然后马来酸与二环戊二烯反应,以产生马来酸-二环戊二烯半酯。在步骤B中,马来酸-二环戊二烯半酯与一种或多种二醇和任选地一种或多种二羧酸反应,以产生二环戊二烯改性的酯低聚物。R为包括1至20个碳原子,优选3至8个碳原子的烃。R'为包括1至20个碳原子,优选3至8个碳原子的烃。n为0至10,优选0至3。

[0015] 图2为描绘用于二环戊二烯改性的酯氨基甲酸乙酯低聚物的通式的图。R为包括1至20个碳原子,优选3至8个碳原子的烃。R'为包括1至20个碳原子,优选8至12个碳原子的烃。R''为包括1至20个碳原子,优选1至3个碳原子的烃。x为CH₃或H。

[0016] 图3为描绘用于制备二环戊二烯改性的聚酯氨基甲酸乙酯低聚物的通用四步工艺

的图。在步骤A中,马来酸酐与水反应,以产生马来酸,然后马来酸与二环戊二烯反应,以产生马来酸-二环戊二烯半酯。在步骤B中,马来酸-二环戊二烯半酯与一种或多种二醇和一种或多种二羧酸反应,以产生羟基官能的二环戊二烯改性的酯低聚物。在步骤C中,在升高的温度下,将羟基官能的丙烯酸酯单体添加至二异氰酸酯。在步骤D中,将羟基官能的二环戊二烯改性的酯低聚物添加至步骤C的丙烯酸化的二异氰酸酯。R为包括1至20个碳原子,优选3至8个碳原子的烃。R'为包括1至20个碳原子,优选3至8个碳原子的烃。R''为包括1至20个碳原子,优选6至12个碳原子的烃。R'''为包括1至5个碳原子,优选1至3个碳原子的烃。n为0至10,优选0至3。m为1或2。

[0017] 定义

[0018] 为了利于本发明的理解,本文定义了若干术语。

[0019] 术语“氧化固化”意思是经由过氧化物启动的机制和/或氧气启动的机制,碳-碳双键中固有的 π 电子的重新缔合以产生交联网络。氧化固化的例子包括但不限于玻璃纤维树脂的过氧化物启动的固化和醇酸树脂的风干。

[0020] 术语“热固化”意思是经由热启动的机制,碳-碳双键中固有的 π 电子的重新缔合以产生交联网络。热固化的例子包括但不限于树脂的烘箱固化。

[0021] 术语“金属干燥剂”意思是常见无机金属的配体。金属干燥剂包括但不限于钴的有机盐、锆的有机盐和钙的有机盐。

具体实施方式

[0022] 在一个实施方式中,涂层组合物包括与烯键式不饱和单体、金属干燥剂和溶剂混合的二环戊二烯改性的酯低聚物。烯键式不饱和单体可为三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯(TMPTMA)、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(TMPTA)、三甘醇二甲基丙烯酸酯(TRGDMA)、单丙烯酰氧基乙基琥珀酸酯(MAES),或TMPTA和TRGDMA的组合。金属干燥剂可为钴、锆或钙,或优选所有三种。溶剂可为甲乙酮(MEK)、甲苯或二者。在另一实施方式中,可使用流动添加剂。

[0023] 在另一实施方式中,二环戊二烯改性的酯氨基甲酸乙酯低聚物由羟基官能的二环戊二烯酯低聚物(HDEO)、异氰酸酯和羟基官能的丙烯酸酯单体(HAM)组成。HDEO通过使二环戊二烯、水、马来酸酐、一种或多种乙二醇和一种或多种单官能的环氧化物单体反应而形成。一种或多种乙二醇包括但不限于1,6己二醇(HDO);1,4丁二醇(BDO);季戊四醇;新戊二醇(NPG);二甘醇(DEG),三甘醇;四甘醇;1,2丙二醇(PG);1,3-丙二醇(PDO);丙三醇;和2-甲基,1,3-丙二醇(MPD);和三羟甲基丙烷(TMP)。一种或多种单官能的环氧化物单体包括但不限于C12-C14脂族单缩水甘油醚、2-乙基己基缩水甘油醚、甲酚缩水甘油醚、对叔丁基苯酚缩水甘油醚和新癸酸缩水甘油酯。异氰酸酯包括但不限于脂族单体的或聚合的二异氰酸酯,比如异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)、亚甲基二环己基二异氰酸酯(HMDI)和六亚甲基二异氰酸酯(HDI)和其三聚体,以及芳族单体的或聚合的二异氰酸酯,比如2,4-2,6甲苯二异氰酸酯(TDI)、二苯甲烷二异氰酸酯(MDI)和其三聚体。HAM包括但不限于丙烯酸羟乙酯、丙烯酸羟甲酯、丙烯酸羟丙酯、甲基丙烯酸羟丙酯,和其乙氧基化或丙氧基化的形式。在优选的实施方式中,HDEO为2,5-呋喃二酮、具有2-乙基-2-(羟甲基)-1,3-丙二醇的聚合物、3a,4,5,6,7,7a-六氢-4,7-甲醇-1H-茛-5(或6)-基酯、具有2,3-二羟丙基新癸酸酯的酯,其为二环戊二烯、水、马来酸酐、三羟甲基丙烷和新癸酸缩水甘油酯的反应产物;异氰酸酯为异佛

尔酮二异氰酸酯;并且HAM为丙烯酸羟乙酯。

[0024] 在另一实施方式中,通过使二环戊二烯、水、马来酸酐、一种或多种乙二醇、一种或多种单官能的环氧化物单体和一种或多种二羧酸反应而形成HDEO。一种或多种二羧酸包括但不限于琥珀酸、己二酸、壬二酸、对苯二酸、间苯二酸、邻苯二甲酸酐、十二烷二酸和其甲基酯。

[0025] 在另一实施方式中,涂层组合物包括与烯键式不饱和单体、金属干燥剂和溶剂混合的二环戊二烯改性的酯氨基甲酸乙酯低聚物。烯键式不饱和单体可为三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯(TMPTMA)、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(TMPTA)、三甘醇二甲基丙烯酸酯(TRGDMA)、单丙烯酸酰氧基乙基琥珀酸酯(MAES),或TMPTA和TRGDMA的组合。金属干燥剂可为钴、锆或钙,或优选所有三种。溶剂可为甲乙酮(MEK)、甲苯或二者。在另一实施方式中,可使用流动添加剂。

[0026] 涂层组合物可通过氧化固化或热固化而固化至表面。涂层组合物可施加至各种表面,包括但不限于金属、混凝土、木材、塑料、陶瓷、纺织品、皮革、纸张、橡胶和玻璃,以改善表面的抗腐蚀性。用于施加涂层组合物的方法包括但不限于喷涂、辊涂、幕涂和用平滑化装置(比如鸟棒(bird bar)或迈耶杆)的平滑化。用于施加的方法可为手动的、自动的或其组合。

[0027] 施加的涂层组合物的最佳最终厚度取决于,但不限于下述而改变:表面、表面的轮廓、涂层组合物的配方、溶剂含量(如果存在的话)和固化的方式。施加的涂层组合物的典型的最终厚度小于或等于100密耳(2.54mm),但是可取决于先前提到的因素而改变。

[0028] 固化的涂层组合物可使用本领域熟知的技术评估。尽管通过某些定性方法(比如指甲破坏或拇指扭曲之后的膜完整性),容易测量固化的程度,但是固化效率的若干定量测量也是可能的。例如,使用傅里叶红外变换光谱测量到在 1636cm^{-1} 下的丙烯酸酯碳-碳双键的消失为评估固化效率的金标准。可应用类似的技术来测量在不同的 cm^{-1} 范围下马来酸酯碳-碳双键和烯丙基碳-碳双键的消失。另外,若干其他定量的测试(比如交叉划线粘附性、胶带粘附性、挠性、硬度和抗冲击性)可用于量化涂层组合物的固化效率和适合性。

[0029] 在所有实施方式中,可在没有溶剂的情况下制备二环戊二烯改性的酯低聚物和/或二环戊二烯改性的酯氨基甲酸乙酯低聚物。

[0030] 实施例

[0031] 实施例1

[0032] 二环戊二烯改性的酯低聚物的合成

[0033] 合成六批次的二环戊二烯改性的酯低聚物。

[0034] 批次1通过以下制备:在氮气下将846g的二环戊二烯(Sigma Aldrich, St. Louis, Missouri, USA)添加至121g的水中并且将混合物加热至 80°C 。在氮气下将627g的马来酸酐(Sigma Aldrich, St. Louis, Missouri, USA)逐渐添加至二环戊二烯和水的混合物中并且保持在 125°C 下2小时。在2小时温育结束时,添加486g的1,3-丙二醇(DuPont, Wilmington, Delaware, USA)、378g的琥珀酸(Myriant, Woburn, Massachusetts, USA或Kawasaki Kasei Chemicals, Kawasaki City, Kanagawa, Japan)和43g的三羟甲基丙烷(Alfa Aesar, Haverhill, Massachusetts, USA)并且逐渐加热至 205°C 。最终酸值为 24.7mg KOH/g 的样品。

[0035] 批次2通过以下制备:在氮气下将1010g的二环戊二烯添加至44g的水中并且将混

合物加热至80℃。在氮气下将747g的马来酸酐(Sigma Aldrich, St. Louis, Missouri, USA)逐渐添加至二环戊二烯和水的混合物中并且保持在125℃下2小时。在2小时温育结束时,添加619g的1,3-丙二醇、378g的琥珀酸和43g的三羟甲基丙烷并且逐渐加热至205℃。最终酸值为5.6mg KOH/g的样品。该批次含有适于氨基甲酸乙酯合成的羟基官能团。

[0036] 批次3通过以下制备:在氮气下将140g的二环戊二烯添加至20g的水中并且将该混合物加热至80℃。在氮气下将104g的马来酸酐逐渐添加至二环戊二烯和水的混合物中并且保持在125℃下2小时。在2小时温育结束时,添加69g的乙二醇(Sigma Aldrich, St. Louis, Missouri, USA)、63g的琥珀酸和7g的三羟甲基丙烷并且逐渐加热至205℃。最终酸值为24.1mg KOH/g的样品。

[0037] 批次4通过以下制备:在氮气下将126g的二环戊二烯添加至18g的水中并且将该混合物加热至80℃。在氮气下将93g的马来酸酐逐渐添加至二环戊二烯和水的混合物中并且保持在125℃下2小时。在2小时温育结束时,添加101g的二甘醇(SABIC, Riyadh, Saudi Arabia)、56g的琥珀酸和6g的三羟甲基丙烷并且逐渐加热至205℃。最终酸值为24.9mg KOH/g的样品。

[0038] 批次5通过以下制备:在氮气下将133g的二环戊二烯添加至19g的水中并且将该混合物加热至80℃。在氮气下将103g的马来酸酐逐渐添加至二环戊二烯和水的混合物中并且保持在125℃下2小时。在2小时温育结束时,添加90g的1,4-丁二醇(Sigma Aldrich, St. Louis, Missouri, USA)、59g的琥珀酸和7g的三羟甲基丙烷并且逐渐加热至205℃。最终酸值为25.0mg KOH/g的样品。

[0039] 批次6通过以下制备:在氮气下将135g的二环戊二烯添加至19g的水中并且将该混合物加热至80℃。在氮气下将97g的马来酸酐逐渐添加至二环戊二烯和水的混合物中并且保持在125℃下2小时。在2小时温育结束时,添加79g的1,3-丙二醇、73g的己二酸(Sigma Aldrich, St. Louis, Missouri, USA)和7g的三羟甲基丙烷并且逐渐加热至205℃。最终酸值为25.5mg KOH/g的样品。

[0040] 实施例2

[0041] 含有二环戊二烯改性的酯低聚物的涂层组合物的混合

[0042] 在混合杯中,将聚酯二环戊二烯低聚物与适当的单体(多种单体)温热至60℃。然后将混合物用机械搅拌搅动,直到均质。如果必要的话,将全部混合物再次温热和再次搅拌,直到100%均质。

[0043] 实施例3

[0044] 二环戊二烯改性的酯氨基甲酸乙酯低聚物的合成

[0045] 向配备氮气层、搅拌、温度控制和冷凝器的1L的反应烧瓶中,装入312g的DCPD和45g的水并且温热至80℃。向此缓慢添加232g的马来酸酐,以便控制放热低于125℃。一旦添加了所有的马来酸酐,添加211g的三羟甲基丙烷并且加热至205℃。保持反应直到酸值测量为13.0mg KOH/g的样品。随后,使反应器冷却至120℃并且添加46g的缩水甘油新癸酸酯。将反应器保持在120℃直到酸值为0.5mg KOH/g的样品。最终羟基值测量为142.8mg KOH/g的样品。

[0046] 随后,在配备干燥空气喷洒、搅拌、冷凝器和滴液漏斗的1L反应烧瓶中,将96g IPDI装入至所述烧瓶并且温热至70℃。向此缓慢添加50g的丙烯酸羟乙酯,以控制放热。最

后,添加之前段落中的168g的反应产物以及135g的异冰片基丙烯酸酯。在搅拌和加热下,使反应进行至结束。

[0047] 向配备氮气层、搅拌、温度控制和冷凝器的3L反应烧瓶中,装入1008g的DCPD和145g的水并且温热至80℃。向此缓慢添加748g的马来酸酐,以便控制放热低于125℃。一旦添加了所有的马来酸酐,添加617g的1,3-丙二醇并且加热至205℃。保持反应直到酸值测量为3.2mg KOH/g的样品。最终羟基值测量为148.7mg KOH/g的样品。

[0048] 随后,在配备干燥空气喷洒、搅拌、冷凝器和滴液漏斗的1L反应烧瓶中,将228g的IPDI装入至所述烧瓶并且温热至70℃。向此缓慢添加133g的甲基丙烯酸羟乙酯以控制放热。最后,添加359g的之前段落中的反应产物以及80g的二甘醇二甲基丙烯酸酯(DEGDMA)。在搅拌和加热下,使反应进行至结束。

[0049] 向配备氮气层、搅拌、温度控制和冷凝器的1L反应烧瓶中,装入977g的DCPD和140g的水并且温热至80℃。向此缓慢添加725g的马来酸酐,以便控制放热低于125℃。一旦添加了所有的马来酸酐,添加860g的三羟甲基丙烷并且加热至205℃。保持反应直到酸值测量为11.5mg KOH/g的样品。随后,使反应器冷却至120℃并且添加128g的缩水甘油新癸酸酯。使反应器保持在120℃直到酸值为1.5mg KOH/g的样品。最终羟基值测量为142.8mg KOH/g的样品。

[0050] 随后,在配备干燥空气喷洒、搅拌、冷凝器和滴液漏斗的2L反应烧瓶中,将293g IPDI装入至所述烧瓶并且温热至70℃。向此缓慢添加153g的丙烯酸羟乙酯,以控制放热。最后,添加464g的之前段落中的反应产物以及390g的异冰片基丙烯酸酯。在搅拌和加热下,使反应进行至结束。

[0051] 实施例4

[0052] 含有二环戊二烯改性的酯氨基甲酸乙酯低聚物的涂层组合物的混合

[0053] 在混合杯中,将氨基甲酸乙酯二环戊二烯低聚物与适当的单体(多种单体)温热至60℃。然后将混合物用机械搅拌搅动,直到均质。如果必要的话,将全部混合物再次温热并且再次搅拌,直到100%均质。

[0054] 实施例5

[0055] 涂层组合物的测试

[0056] 表1

[0057] 施加至金属板并且经氧化固化而固化的涂层的实验结果。

	芯轴弯曲测试 (cm)	抗冲击性测试 (in-lbs)		凯尼格硬度 测试(秒)	交叉划线粘 附性测试
		侵入	挤出		
[0058] 样品 1	3	6	< 6	144	1
样品 2	3	25	< 6	106	4
样品 3	3	6	< 6	110	5
样品 4	3	15	< 6	100	5

[0059] 芯轴弯曲测试评分:3至24,其中3为没有涂层分层并且24为完全涂层分层;根据ASTM D522测量。

[0060] 抗冲击性测试根据ASTM D2794测量。

[0061] 凯尼格硬度测试使用ASTM D4366测量。

[0062] 交叉划线粘附性测试评分:1至5,其中1为完全涂层分层并且5为没有涂层分层;根据ASTM D3359测量。

[0063] 表2

[0064] 施加至金属板并且经氧化固化而固化的涂层样品的组合物。

[0065]		样品1	样品2	样品3	样品4
	DME0 (百分数)	70	100	70	50
	烯键式不饱和单体1 (百分数)	30			
	烯键式不饱和单体2 (百分数)			30	
	醇酸树脂 (百分数)				50
	钴 (每一百份的份数)	0.44	0.44	0.44	0.44
	锆 (每一百份的份数)	0.44	0.44	0.44	0.44
	钙 (每一百份的份数)	1.32	1.32	1.32	1.32
	溶剂1 (每一百份的份数)	25	25	25	25
	溶剂2 (每一百份的份数)	25	25	25	25

[0066] 烯键式不饱和单体1为DEGDMA。

[0067] 烯键式不饱和单体2为Miramer SC6641 (Miwon North America, Exton, Pennsylvania, USA)。

[0068] 醇酸树脂为Deltech 440-50M (Deltech Corporation, Baton Rouge, Louisiana, USA)。

[0069] 溶剂1为甲苯。

[0070] 溶剂2为甲乙酮。

[0071] 表3

[0072] 施加至金属板并且经氧化固化而固化的涂层的实验结果。

		蠕变测试(以 mm 计, 来自划痕的平均蠕变)	现场生锈测试	鼓泡尺寸测试	鼓泡密度测试
	样品 5	4	10	0	0
	样品 6	4	10	0	0
	样品 7	<1	10	0	0
	样品 8	<1	10	0	0
	样品 9	3	10	0	0
	样品 10	2	10	0	0

[0074] 现场生锈测试评分:0至10,其中0为大于50%生锈并且10为小于0.01%生锈;根据ASTM B117测量。

[0075] 鼓泡尺寸测试评分:2至8,其中2为最大尺寸鼓泡并且8为最小尺寸鼓泡;0指示没有鼓泡;根据ASTM B117测量。

[0076] 鼓泡密度测试评分:0至4,其中0为没有鼓泡并且4为密集的鼓泡;根据ASTM B117测量。

[0077] 表4

[0078] 施加至金属板并且经氧化方法固化的涂层的组合物

[0079]

	样品 5	样品 6	样品 7	样品 8	样品 9	样品 10
DME0 (百分数)	70	35	70	70	70	
DMEUO (百分数)		35				
烯键式不饱和单体 3 (百分数)	30	30			15	
烯键式不饱和单体 4 (百分数)			30		15	
烯键式不饱和单体 5 (百分数)				30		
醇酸树脂(百分数)						100
钴(每一百份的份数)	0.44	0.44	0.44	0.44	0.44	0.44
锆(每一百份的份数)	0.44	0.44	0.44	0.44	0.44	0.44
钙(每一百份的份数)	1.32	1.32	1.32	1.32	1.32	1.32
聚硅氧烷(滴)	4	4	4	4	4	4
溶剂 1 (每一百份的份数)	10	10	10	10	10	10
溶剂 2 (每一百份的份数)	10	10	10	10	10	10

- [0080] 烯键式不饱和单体3为三甘醇二甲基丙烯酸酯。
- [0081] 烯键式不饱和单体4为三羟甲基丙烷三丙烯酸酯。
- [0082] 烯键式不饱和单体5为三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯。
- [0083] 醇酸树脂为Deltech 440-50M。
- [0084] 溶剂1为甲苯。
- [0085] 溶剂2为甲乙酮。

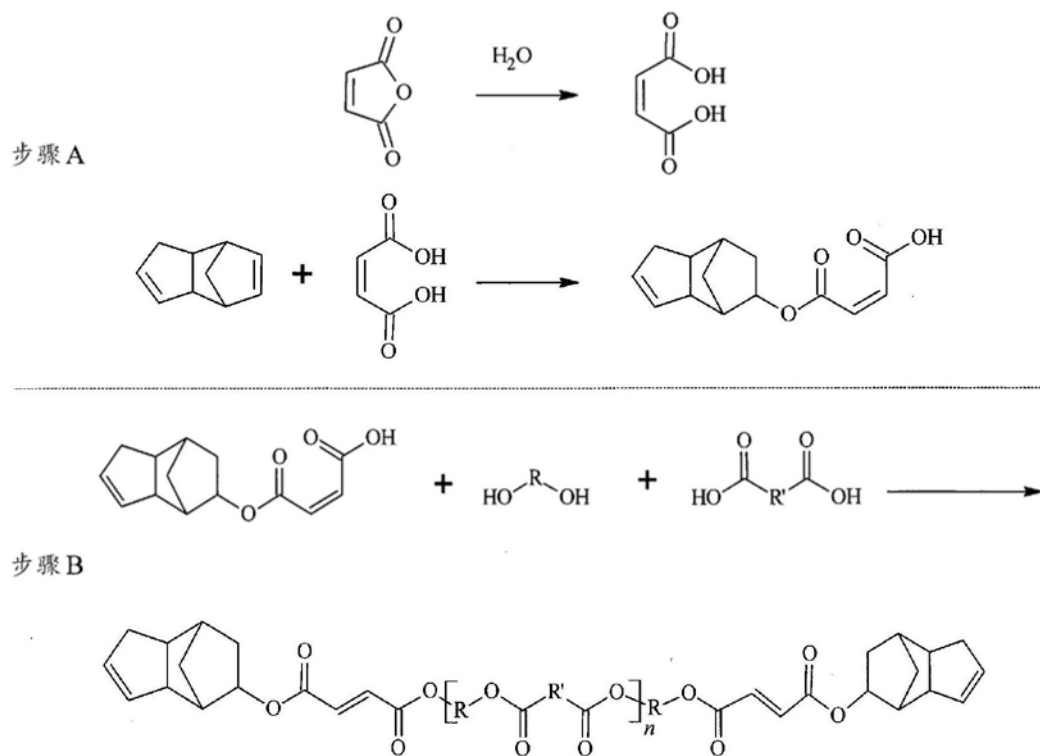


图1

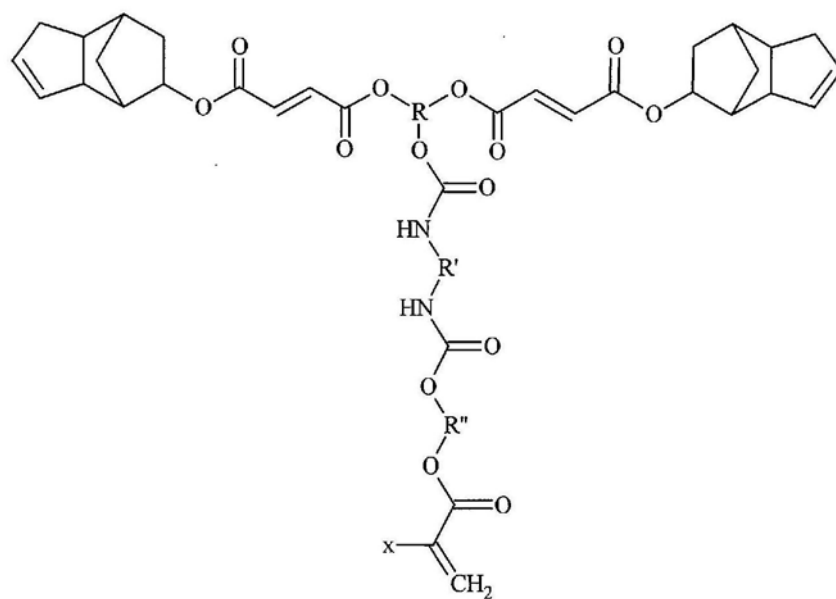


图2

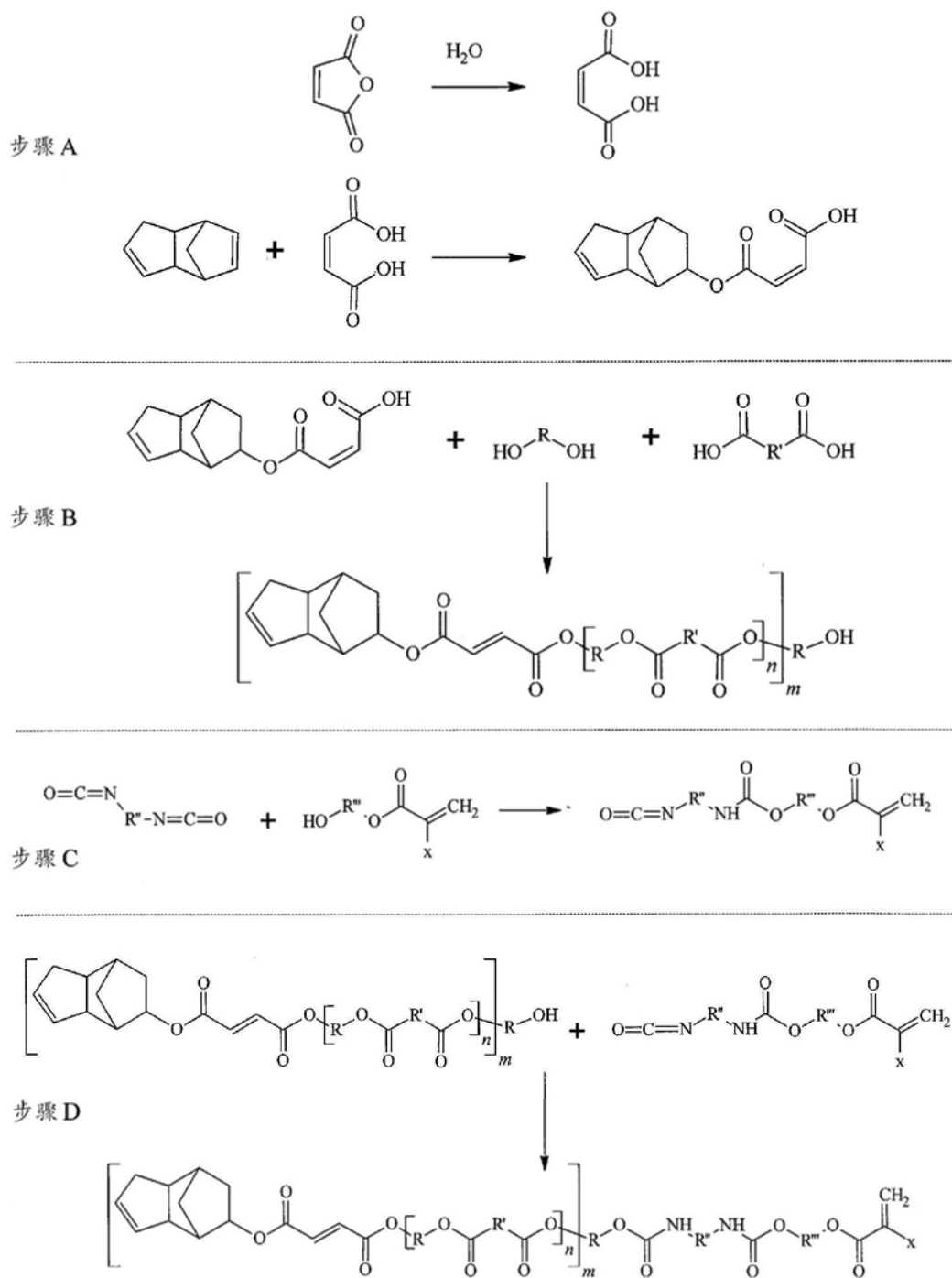


图3