〔19〕中华人民共和国专利局

[11] 审定号CN1004208B

〔12〕发明专利申请审定说明书

[21]申请号 86100054

[51] Int.Cl⁴
C09D 3/48

[44]审定公告日 1989年5月17日

[22]申请日 86.1.6

[30]优先权

[32]85.03.21 [33]US [31]714,249

[32]85.01.07 [33]US [31]689,278

[71]申请人 标准石油公司

地 址 美国.俄亥俄州.克利夫兰.米德兰大厦

[72]发明人 罗斯马丽.巴托斯泽克-洛扎

理查德.J.巴特勒

C08F 265/08 C08L 33/18

[74]专利代理机构 中国专利代理有限公司

代理人 卢新华

说明书页数: 23 附图页数: 0

[54]发明名称 100%固体的光熟化的溶剂基含腈涂料组合物及制备光熟化涂料组合物的方法

[57]摘要

一种由高含腈树脂、能进行光聚合的溶剂和光引发剂组成的新颖的涂料组合物具有优良的抗腐蚀性。本发明还包括用新颖的光熟化工艺来制备涂料组合物和一种采用后加热步骤的改良的光熟化工艺。

权　利　要　求　书

1.光熟化涂料组合物，含有a)一种高含腈树脂，该树脂含有约40-90% 的腈，约5-40% 单乙烯基单体和约1-30% 橡胶，b）一种可以进行光聚合的溶剂，和c)一种光引发剂。

2.权利要求1 所述的光熟化涂料组合物，其中所说的高含腈树脂由乙烯基单不饱和腈为主要成分，第二种单乙烯基单体组分为次要成分和橡胶组分聚合而生成的共聚物组成。

3.权利要求1 所述的光熟化涂料组合物，其中所说的高含腈树脂由100 份（ 重量）的组分A 和B,在1 至40份（ 重量）组分C 存在下聚合而成：

其中A 为60-90%（ 按A+B 的总重量计）的结构式为$CH_2=\underset{\backslash R}{C}-CN$的腈类中的至少一种，其中R 为氢、1-4 个碳的低级烷基或一种卤素；

B 为10-40%（ 按A+B 的总重量计）的选自下列六种成分中的至少一种：

(1) 结构式为$CH_2=\underset{R_1}{C}-COOR_2$ 的一种酯，其中R_1是氢、1-4 个碳的烷基或一种卤素，R_2 是1-4 个碳的烷基，

(2) 结构式为$CH_2=\underset{R_3}{C}-R_4$ 的 α烯烃，其中R_3和R_4是1-7 个碳的烷基，

(3) 选自下列乙烯基醚中的一种醚：甲基乙烯基醚、乙基乙烯基醚、丙基乙烯基醚和丁基乙烯基醚，

(4) 乙酸乙烯酯，

(5) 苯乙烯和

(6) 茚，

C 为选自丁二烯和异戊二烯一类共轭双烯单体的橡胶，该橡胶中还可含有选自下列共聚单体之一种单体：

苯乙烯，

结构式为$CH_2=\underset{\displaystyle R}{\overset{|}{C}}-CN$的一种腈单体，其中R 的含义如前所述，和

结构式为$CH_2=\underset{\displaystyle R_1}{\overset{|}{C}}-COOR_2$ 的一种酯，式中R_1和R_2的含义如前所述，

所说的橡胶态聚合物含有50至100%(重量) 的聚合的共轭双烯和0至50%(重量) 的共聚单体。

4. 权利要求2 所述的光熟化涂料组合物，其中所说的单不饱和腈选自下述一组化合物：丙烯腈、 α- 氯代丙烯腈、 α- 氟代丙烯腈、甲基丙烯腈、乙基丙烯腈及上述化合物的混合物。

5. 权利要求2 所述的光熟化涂料组合物，其中所说的第二种单乙烯基单体组分选自下述一组化合物：丙烯酸、甲基丙烯酸、甲基丙烯酸酯、乙基丙烯酸酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、异丁烯、甲基乙烯基醚、乙基乙烯基醚、丙基乙烯基醚、丁基乙烯基醚、乙酸乙烯酯、苯乙烯、茚及上述化合物的混合物。

6. 权利要求2 所述的光熟化涂料组合物，其中所说的橡胶由一种共轭双烯单体的均聚物组成。

7. 权利要求2 所述的光熟化涂料组合物，其中所说的橡胶由约50%至约100%(重量) 份的一种共轭双烯单体和约0%至约50%(重量) 份的一种共聚单体组成。

8. 权利要求1 所述的光熟化涂料组合物，其中可以进行光聚合的溶剂选自下列一组化合物：丙烯酸酯、烯族不饱和羧酸及其酸酐、乙烯基酯、卤代乙烯、乙烯基氰、乙烯基酰胺、乙烯基胺、烯烃及上述化合物的混合物。

9. 权利要求9 所述的光熟化涂料组合物，其中可以进行光聚合的溶剂选自下述一组化合物:N- 乙烯基吡咯烷酮、氰乙基丙烯酸酯、苯乙烯N,N-二甲基丙烯酰胺、N,N-亚甲基二丙烯酰胺、 γ- 丁内酯及上述化合物的混合物。

10. 权利要求1 所述的光熟化涂料组合物，其中光引发剂选自下述两组化合物：

a)二苯甲酮、苄基乙基醚、二苯乙醇酮乙基醚；

b)偶氮二异丁腈、乙基二乙醇胺或上述化合物的混合物。

11. 权利要求11所述的光熟化涂料组合物，其中光引发剂是二苯甲酮和乙基二乙醇胺。

12. 制备一种光熟化涂料组合物的工艺包括：

1)使a)一种高含腈树脂,b) 一种能进行光聚合的溶剂和c)一种光引发剂形成混合物；

2)将上述混合物涂覆在基材上以形成涂层；

3)用辐照使上述涂料熟化以形成光熟化的涂料组合物。

13. 权利要求13所述的工艺，其中辐照包括的波长为2200Å 至约4000Å 。

14. 制备一种光熟化涂料组合物的工艺包括：

1)制备一种光熟化涂料树脂的混合物；

2)将上述混合物涂覆在基材上；

3)用辐照使上述涂料树脂熟化以形成光熟化的涂料组合物；

4)烘烤上述光熟化的涂料组合物。

15. 权利要求15所述的工艺，其中辐照包括的波长为2200Å 至约14000Å。

16. 权利要求15所述的工艺，其中所说的光熟化涂料组合物在约40℃至约 240℃的温度下进行后熟化烘烤。

17. 权利要求15所述的工艺，其中所说的光熟化涂料组合物在约90℃至约 180℃进行后熟化烘烤。

18. 权利要求18所述的工艺，其中所说的光熟化涂料组合物在约100 ℃至约140 ℃进行后熟化烘烤。

19. 权利要求15所述的工艺，其中所说的涂料组合物后烘烤约30秒至约24小时。

20. 权利要求20所述的工艺，其中所说的涂料组合物后烘烤约1 分钟至约8 小时。

21. 权利要求20所述的工艺，其中所说的涂料组合物后烘烤约2 分钟至约2 小时。

22. 权利要求15所述的工艺，其中所说的涂料树脂包含一种高含腈树脂、一种能进行光聚合的溶剂和一种光引发剂。

23. 权利要求15所述的工艺，其中能进行光聚合的溶剂选自下述一组化合物：丙烯酸酯、烯族不饱和羧酸及其酸酐、乙烯基酯、卤代乙烯、乙烯基氰、乙烯基酰胺、乙烯基胺类、烯烃及上述化合物的混合物。

24. 权利要求15所述的工艺，其中光引发剂选自下述一组化合物：二苯甲酮、苄基乙基醚、二苯乙醇酮乙基醚或选自下述一组化合物：偶氮二异丁腈、乙基二乙醇胺或上述化合物的混合物。

25. 一种光熟化涂料组合物，含有

a)一种高含腈树脂，它由100 份（重量）的组分A 和B,在1 至40份（重量）组分C 存在下聚合而成：

其中A 为60-90%（按A+B 的总重量计）的结构式为$CH_2=\underset{\displaystyle R}{\overset{\displaystyle |}{C}}-CN$的腈类中的至少一种，其中R 为氢、1-4 个碳的低级烷基或一种卤素；

B 为10-40%（按A+B 的总重量计）的选自下列六种成分中的至少一种：

(1) 结构式为$CH_2=\underset{\displaystyle R_1}{\overset{|}{C}}-COOR_2$ 的一种酯，其中R_1是氢、1-4 个碳的烷基或一种卤素，R_2 是1-4 个碳的烷基，

(2) 结构式为$CH_2=\underset{\displaystyle R_3}{\overset{|}{C}}-R_4$ 的 α烯烃，其中R_3和R_4是1-7 个碳的烷基，

(3) 选自下列乙烯基醚中的一种醚：甲基乙烯基醚、乙基乙烯基醚、丙基乙烯基醚和丁基乙烯基醚，

(4) 乙酸乙烯酯，

(5) 苯乙烯和

(6) 茚；

C 为选自丁二烯和异戊二烯一类共轭双烯单体的橡胶，该橡胶中还可含有选自下列共聚单体之一种单体：

苯乙烯，

结构式为$CH_2=\underset{\displaystyle R}{\overset{|}{C}}-CN$的一种腈单体，其中R 的含义如前所述，和

结构式为$CH_2=\underset{\displaystyle R_1}{\overset{|}{C}}-COOR_2$ 的一种酯，式中R_1和R_2的含义如前所述，

所说的橡胶态聚合物含有50至100%(重量) 的聚合的共轭双烯和0至50%(重量) 的共聚单体；

b)一种能进行光聚合的溶剂，选自下述一组化合物:N- 乙烯基吡咯烷酮,N,N- 二甲基丙烯酰胺， γ- 丁内酯或上述化合物的混合物；

c)一种光引发剂，包括二苯甲酮和乙基二乙醇胺。

26. 一种光熟化涂料组合物，含有：

a)一种由丁二烯- 丙烯腈预聚而成的橡胶态树脂组成的高含腈树脂；

b)一种能进行光聚合的溶剂，选自下述一组化合物:N- 乙烯基吡咯烷酮,N,N- 二甲基丙烯酰胺， γ- 丁内酯；

c)一种光引发剂，包括二苯甲酮和乙基二乙醇胺。

100%固体的光熟化的溶剂基含腈涂料组合物及制备光熟化涂料组合物的方法

本发明对适于做各种基材（如金属、木材、塑料和纸张）的表面保护涂层的光熟化涂料组合物有普遍的指导作用。本发明所涉及的是新颖的、100%固体的、光熟化的溶剂基含腈树脂的涂料组合物。一方面，本发明涉及新颖的涂料组合物及熟化此涂料组合物的方法，这类涂料具有极佳的外观、粘附性和硬度，良好的绝缘性能和优良的抗腐蚀性。另一方面，本发明涉及一种改良了的、新颖的光熟化工艺，它对涂料组合物进行加热后熟化处理。

先前已有以各种聚合物为原料的品种繁多的涂料组合物问世。这些涂料或为溶剂基的或为水基的。溶剂基涂料的缺点在于含有大量的挥发性有机溶剂，这些溶剂可能是昂贵的和有危险的。而水基涂料也有缺点，即涂层是不连续的，且发现比溶剂基涂层含有更多的微孔和气泡。还有，这些涂料的熟化常常需要过多的热能。

光熟化的涂料组合物正在变得越来越受欢迎，因为这种涂料消除了在热熟化涂料组合物时与除去溶剂相关联的空气污染问题。因此，在寻求一种实质上无溶剂的、不污染的、低能耗的涂料工艺时，已导致采用辐照熟化的涂料体系。无溶剂的涂料体系的优点在于因不用溶剂而使表面缺陷降至最低限度，同时还具有极佳的耐热性和耐化学性。美国专利4,359,370 中所公开的现行方法包括部分乙烯基- 环氧酯，可以用紫外辐照使之部分熟化然后再加热后熟化。

由于日益增长的对光熟化涂料组合物的需求，这就要开拓新的方法，以便获得性能改良的光熟化涂料。

使用腈保护胶乳涂料在本技术领域是人所共知的。含腈胶乳涂料组合物及其制备的代表性例子在美国专利4,379,875 和4,374,948 中已有报道。这些专利指出，含腈胶乳涂料是热熟化的。热熟化含腈胶乳涂料的工艺要消耗大量的热能。还有，对于抗腐蚀体系来说，热熟化的涂层组合物一般是5 ～15密耳厚。

有关光引发熟化的一般性论述可在Kirk-Othmer 化学工艺大全(John Wiley 和Sons有限公司1982年版）第19卷,607页“辐照熟化”中找到。

本发明的目标是提供能在室温下光熟化的高含腈涂料组合物。本发明的另一目标是为生产光熟化涂料组合物而开发一种新的光熟化工艺。本发明的再一目标是开发一种工艺来生产能够抗腐蚀并对各种基材有良好粘着性的光熟化涂料组合物。

上述目标和其他目标，以及超过现有方法的优点将从本发明的以下说明及权利要求书中得以体现。

本发明涉及一种涂料组合物，包括:a）一种高含腈树脂,b）一种可以进行光聚合的溶剂和c)一种光引发剂。本发明的新颖的涂料组合物是硬的、能抗化学侵蚀，对各种基材能牢固粘着并能够形成一薄膜涂层，可用辐照熟化，避免高的热能消耗。本发明的新颖的涂料组合物避免了溶剂的挥发，无需回收溶剂。

本发明还包括一种生产所说的涂料组合物的工艺，即:

(1）制备一种由a)一种高含腈树脂b)一种可以进行光聚合的溶剂和c)一种光引发剂组成的混合物；

(2）把该混合物涂覆在基材上以生成一涂覆层。

(3）用辐照法熟化涂层以生成光熟化的涂料组合物。

本发明还包括一种制备光熟化涂料组合物的改良工艺，即：

(1) 制备一种光熟化涂料树脂的混合物，

(2) 把该混合物涂覆在基材上，

(3) 用辐照法熟化该涂料树脂以生成光熟化的涂料组合物。

(4) 焙烤光熟化过的涂料组合物。

本发明的高含腈光熟化涂料组合物可以用于工业上的金属防腐，此时涂料的性能，如粘着性、硬度及抗腐蚀性是重要的。本发明的光熟化工艺产生的涂层能用于金属、木材、塑料、纸张等等的工业性防腐。这种涂层的主要用途应当是汽车工业上作底漆，石油工业上作油管等的涂层。此外，该涂料组合物也可用于其他领域，如作粘结剂、密封剂、电工部件等等。

本发明的光熟化涂料组合物是高含腈树脂、可以光聚合的溶剂和光引发剂的反应产物。本发明的涂料组合物至少含有总重的10% 到60% 左右的高含腈树脂，含约20% 至约55% 更好，最好是总重的30% 至50% 。

在本发明的实施中，任何高含腈树脂既可单独用也可混合用。本发明所用的高含腈树脂以重量计含有40～90% 的氰基单体，5～40% 的单乙烯基单体，1～30% 的橡胶组分。

用作本发明涂料的高含腈树脂可用本技术领域人所共知的任何方法制备。最好这些高含腈树脂是用乳液法聚合的，主要成分为烯族不饱和的单乙烯基腈，次要成分为能进行共聚的第二单乙烯基单体组分和预聚合的橡胶组分。典型的高含腈树脂的制备在美国专利4,379,875 中有更详尽的叙述，我们引用了这一专利。

含腈

较好的高腈树脂包括单乙烯基不饱和腈为主要成分和第二种单乙烯基单体组分为次要成分而产生的共聚物。

本发明所用的烯族不饱和腈是 α， β- 烯族不饱和单腈，结构为

$$CH_2=C(R)-CN$$

其中R 是氢、1 ～4 个碳原子的低级烷基或卤素。这类化合物包括丙烯腈、 α- 氯代丙烯腈、 α- 氟代丙烯腈、甲基丙烯腈、乙基丙烯腈等等。本发明所用的最好的烯族不饱和腈为丙烯腈、甲基丙烯腈及二者的混合物。

可与烯族不饱和腈共聚的单乙烯基单体组分包括一种或一种以上的烯族不饱和羧酸的酯、乙烯基酯、乙烯基醚、 α- 烯烃、乙烯基代芳族单体等。

烯族不饱和羧酸酯包括那些结构为

$$CH_2=C(R_1)-COOR_2$$

的酯，其中R_1是氢、1 ～30个碳原子的烷基或卤素，R_2 是1 ～6 个碳原子的烷基。这类化合物包括（但不局限于）丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸戊酯、丙烯酸己酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丙酯、甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸戊酯、和甲基丙烯酸己酯、 α- 氯代丙烯酸甲酯、 α- 氯代丙烯酸乙酯、丙烯酸、甲基丙烯酸等等。最适用于本发明的是丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、丙烯酸和甲基丙烯酸。

适用于本发明的 α- 烯烃是那些至少含有4 个碳原子，可以多达10个碳原子的烯烃，结构通式为

$$CH_2=C(R_3)-R_4$$

其中R_3和R_4是1-7 个碳原子的烷基。有代表性的化合物包括异丁烯、2-甲基丁烯-1、2-甲基戊烯-1、2-甲基己烯-1、2-甲基庚烯-1、2-甲基辛烯-1、2-乙基丁烯-1、2-丙基戊烯-1等等。最佳的是异丁烯。

乙烯基醚包括甲基乙烯基醚、乙基乙烯基醚、丙基乙烯基醚、丁基乙烯基醚、甲基异丙烯基醚、乙基异丙烯基醚等等。最好的是甲基乙烯基醚、乙基乙烯基醚、丙基乙烯基醚和丁基乙烯基醚。

乙烯基酯包括乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、丁酸乙烯酯等等。最好的是乙酸乙烯酯。

乙烯基代芳族单体包括苯乙烯、α-甲基苯乙烯、乙烯代甲苯、乙烯基代二甲苯、茚等等。最好的是苯乙烯和茚。

高含腈树脂可以有选择性地含有橡胶组分，这一组分可以是共轭二烯单体的均聚物或共聚物。

适用于本发明的共轭二烯单体包括丁二烯-1,3、异戊二烯、氯代戊二烯、溴代戊二烯、氰基戊二烯、2,3-二甲基丁二烯-1,3、2-乙基丁二烯-1,3、2,3-二乙基丁二烯-1,3等。最适用于本发明的是丁二烯-1,3-和异戊二烯，因为此二者容易获得并具有很好的聚合性能。

共轭二烯单体可与下述单体之一共聚：乙烯基代芳族单体；结构为$CH_2=\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{C}}-CN$的烯族氰基单体，其中R 的规定如前所述；结构为$CH_2=\underset{\displaystyle R_1}{\underset{|}{C}}-COOR_2$的酯；其中$R_1$和$R_2$的规定如前所述。橡胶组分含有50% 至100%(重量)的聚合的共轭二烯单体和0%至50%(重量) 的共聚用单体。

本发明的涂料组合物中所用的优选的高含腈树脂是由100(重量) 份的A 和B,在1 至40份(重量)C存在下聚合而成：

其中A 为60-90%(按A+B 的总重量计) 的结构式为$CH_2=\underset{\displaystyle R}{\underset{\diagdown}{C}}-CN$的腈类中的至少一种，其中R 为氢、1-4 个碳的低级烷基或一种卤素；

B 为10% 至40%(以A+B 的总重量计) 的选自下列六种成分中的至少一种：

(1) 结构式为$CH_2=\underset{\displaystyle R_1}{\overset{|}{C}}-COOR_2$ 的一种酯，其中R_1和R_2的含义如前所述；

(2) 结构式为$CH_2=\underset{\displaystyle R_3}{\overset{|}{C}}-R_4$的 α烯烃，其中$R_3$和$R_4$的含义如前所述，

(3) 选自下列乙烯基醚中的一种醚：甲基乙烯基醚、乙基乙烯基醚、丙基乙烯基醚和丁基乙烯基醚；

(4) 乙酸乙烯酯；

(5) 苯乙烯和

(6) 茚；

C 为选自丁二烯和异戊二烯一类共轭双烯单体的橡胶，该橡胶中还可含有选自下列共聚单体之一种单体：

苯乙烯，

结构式为$CH_2=\underset{\displaystyle R}{\overset{|}{C}}-CN$的一种腈单体，其中R 的含义如前所述，和

结构式为$CH_2=\underset{\displaystyle R_1}{\overset{|}{C}}-COOR_2$ 的一种酯，式中R_1和R_2的含义如前所述，

所说的橡胶态聚合物含有50至100%(重量) 的聚合的共轭双烯和0至50%(重量) 的共聚用单体。

适用于本发明的更好的高含腈树脂是那些用下述聚合方法制备的树脂:70 份(重量) 以上的单不饱和腈和30份(重量) 以下的单乙烯基单体组份，后者在预聚合了的共轭双烯橡胶的存在下能与上述腈共聚。

本发明的涂料组合物的第二种成份是一种可以进行光聚合的溶剂。这些溶剂可与高含腈树脂配伍并且一般说来在本技术领域中是人所共知的。在光熟化期间，自由基引发的溶剂的聚合是用曝露在光照之下的光化学法触发的。本涂料组合物属于100%的固体式，因为可以光聚合的溶剂是交联的并已合并在涂料之中。可以有选择性地使用少量的可以是挥

发性的其他溶剂以获得实际上是100%的固态涂料组合物，这并不违反本发明目标。

这些可以进行光聚合的溶剂既可单独用也可混合用。按总重量的百分数计，涂料组合物一般含有约30% 至99% 的可以进行光聚合的溶剂，较好的是40% 至约80%,最好的是约50% 至约75% 。

适宜于光聚合的溶剂的类型包括丙烯酸酯、烯族不饱和羧酸及其酸酐、乙烯基酯、卤代乙烯、乙烯基氰、乙烯基酰胺、乙烯基胺、烯烃等。

可用作光聚合溶剂的丙烯酸酯包括（但不局限于）单或双甲基丙烯酸酯或者它们的取代的或未取代的酯，取代基如烷基、环烷基、缩水甘油四氢化糠基、烯丙基、羟代烷基，还可包括丙烯酸链烯乙二醇酯、丙烯酸聚亚氧烃基乙二醇酯、丙烯酸三甲基丙酯、丙烯酸季戊四醇酯和氰乙基丙烯酸酯。最好的是丙烯酸烷基酯、丙烯酸环烷基酯、丙烯酸缩水甘油四氢化糠酯和氰乙基丙烯酸酯。

可用作光聚合溶剂的 α、 β烯族不饱和羧酸及其酸酐包括（但不局限于）丙烯酸，甲基丙烯酸， α- 氯代、溴代或氰基代丙烯酸，马来酸，马来酸酐， α- 氯代马来酸，二氯代马来酸酐,2- 亚甲基丁二酸和 scorbic 酸。最好的是丙烯酸和甲基丙烯酸。

可用作光聚合溶剂的乙烯基醚包括（但不局限于）甲基乙烯基醚、乙基乙烯基醚、丙基乙烯基醚、丁基乙烯基醚、戊基乙烯基醚、己基乙烯基醚、环己基乙烯基醚、苯基乙烯基醚、庚基乙烯基醚和辛基乙烯基醚。最好的是甲基乙烯基醚和乙基乙烯基醚。

可用作光聚合溶剂的乙烯基卤代物包括（但不局限于）氯乙烯、溴乙烯、氟乙烯、偏氯乙烯、偏溴乙烯，偏氟乙烯、二氯二氟乙烯，三氟氯乙烯、三氟乙烯和氯丁二烯。最好的是氯乙烯和偏氯乙烯。

可用作光聚合溶剂的乙烯基氰化物包括（但不局限于）丙烯腈、甲基丙烯基腈、顺式丁烯二腈、反式丁烯二腈和1,1-二氰基乙烯。最好的

是丙烯腈和甲基丙烯腈。

可用作光聚合溶剂的乙烯基酰胺包括（但不局限于）丙烯酰胺、N-甲基丙烯酰胺、N,N- 二甲基丙烯酰胺、N,N- 二甲基甲基丙烯酰胺、N- 叔丁基丙烯酰胺、N- 十二烷基丙烯酰胺、N- 苯基丙烯酰胺、N-乙烯基丙烯酰胺、N,N-亚甲基二丙烯酰胺、二甲基甲酰胺和二乙基甲酰胺。最好的是N,N-二甲基甲基丙烯酰胺、N,N-亚甲基二丙烯酰胺和N,N-二甲基丙烯酰胺。

可用作光聚合溶剂的乙烯基胺包括（但不局限于）N- 乙烯基哌啶和乙烯基吡啶。

可用作光聚合溶剂的烯烃包括（但不局限于）乙烯、丙烯、丁烯、戊烯、己烯、庚烯、辛烯、1,3-丁二烯、异戊二烯、苯乙烯、 α- 甲基苯乙烯和 α- 氯代苯乙烯。最好的是苯乙烯和 α- 甲基苯乙烯。

其他有代表性的可光聚合的溶剂是N-乙烯基吡咯烷酮、苯乙烯、N-甲基吡咯烷酮、碳酸乙烯酯、 γ- 丁内酯和二甲砜。最好的是N-乙烯基吡咯烷酮、 γ- 丁内酯和苯乙烯。

本发明的涂料组合物的第三种组份是光引发剂。在熟化期间，光引发剂吸收引起光化学反应的辐照，形成活性自由基中间产物，这些中间产物进一步与可以进行光聚合的溶剂和树脂反应。化学反应引发剂的一般性论述可以从化学工艺大全(John Wiley and Sons有限公司1978年版)第13卷355-373 页“引发剂”中找到。这些光引发剂既可单独用也可混合用，其用量要足以引起辐照下的涂料组合物的光熟化。按总重的百分比计，涂料组合物一般含有约0.1%至约10%(重量）的光引发剂，较好的是0.1%至约5%、最好是约0.5 至约2%。

这些光引发添加剂和由此引起的熟化一般说来在本技术领域内是人所共知的。合适的光引发剂的例子包括苯乙酮衍生物、偶氮化合物、二苯乙醇酮衍生物、胺类及其衍生物、蒽醌衍生物、二苄基酮、二苯甲酮

衍生物、二苯乙醇酮烷基醚等等。特指的、非限定性光引发剂的例子包括二苯甲酮、苄基乙基醚、二苯乙醇酮乙基醚和偶氮二异丁腈。最好的是二苯甲酮和乙基二乙醇胺或类似的胺。

本技术领域的专家们将不难明白，本发明的涂料组合物可通过加入增塑剂、稳定剂、着色剂、分散剂、消泡剂、表面活性剂、增量剂、填充剂、增强剂和其他的薄膜形成剂得以进一步的改性。本发明的涂料组合物还可有选择性地包含各种展平剂、表面活化剂、触变剂、紫外光吸收剂、流动控制剂、粘性剂、抗氧化剂和染料。所有这些添加剂及其应用在本技术领域内是人所共知的，无需加以讨论。应当明白，任何能够起展平剂、表面活化剂、紫外光吸收剂等作用的化合物，只要对涂料组合物的光熟化不起有害影响，对涂料的性能不起反作用，都可以应用。

本发明的工艺可以应用任何能进行光熟化的涂料组合物，尤其是本说明书所描述的新型涂料组合物。用辐照熟化的涂料组合物要求第一种组分即涂料树脂含有单体、齐聚物或至少含有一个活性部位的聚合物，要求第二种组分含有能通过形成自由基而引发聚合的光引发剂，第三种组分是任选的，即可以进行光聚合的溶剂。在光熟化的涂料组合物中，特别有代表性的第一种组分包括（但不局限于）高含腈树脂、环氧树脂、丙烯酸树脂、聚酯、脂族氨基甲酸酯、芳族氨基甲酸酯、丁腈橡胶聚合物、氯乙烯、含聚合物的乙酸乙烯酯、酰胺丙烯酸酯、环化橡胶、烯丙基酯、酚醛树脂和有酸性官能团的丙烯酸树脂等等。用于光熟化的涂料组合物的特别有代表性的光引发剂和能进行光聚合的溶剂可以是任何前面已提及的光引发剂和能进行光聚合的溶剂。光熟化涂料组合物的这些组分在本技术领域内一般说来是人所共知的并容易为熟练的技工所制备。

在本发明工艺的实际操作中，首先是通过把单体的、齐聚物的或聚合物的组分（最好是高含腈树脂）与能进行光聚合的溶剂（如果需要的话）以任意顺序一起加入进行混合，配制成混合物。然后，在搅拌下，

最好是在暗处将光引发剂加入上述混合物。在光熟化之前，可以有选择性地在本工艺的任一步骤中将前面提到的任何添加剂拌入混合物中。将光熟化涂料组合物的各种成分充分混和，以形成基本上是均质的涂料组合物。

可以用任何已知的方式将薄薄的、比较均匀的涂料树脂薄膜涂覆在基材上，涂覆方式有Guardco® 湿式薄膜涂覆辊、刮刀、刮棒、真空喷涂、浸渍、辊涂、流动涂、刷涂、传统的和/或电子静电喷枪喷涂、电沉积等等。所用的各种基材可以是木材、纸张、金属、预处理过的金属、塑料等等。一般来说，所用涂料组合物的量要足以使干燥的熟化涂层厚度达约0.05密耳至约5 密耳，较好的是约0.1 密耳至约3 密耳，最好的是约0.2 密耳至约1.3 密耳。本涂料组合物可以任意多次重复涂覆在基材上。

接着用辐照使涂料组合物进行熟化。光源发射的波长最好在约2200Å 至约14000Å的紫外光谱范围内。辐照曝光的强度和时间应足以形成交联的不粘手的熟化的涂层。用以产生紫外辐照以进行光聚合反应的设备可以是本技术领域中人所共知的设备，如低压、中压、高压或超高压的水银灯，水银、碳弧和等离子弧灯，氙灯，紫外光发射二极管，紫外光激光发射器等等。也可以用电子束发射器使光聚合涂料组合物进行熟化。

本涂料组合物光熟化成不粘手的涂层的环境温度可以低至10℃左右，温度上限约为100 ℃。在光熟化期间，随着温度的提高，本涂料组合物的紫外光熟化和热熟化可能同时发生。

紫外光熟化以后，基材表面上将有一层硬的、不粘手的、耐划伤、不粘连、抗化学的牢固地粘合在基材上的涂层。

在另一实施方案中，本光熟化的涂料组合物在光熟化步骤之后接着进行烘烤，烘烤温度范围从约40℃至约240 ℃,90 ℃左右至约180 ℃较

好，最好是约100 ℃至约140 ℃。本光熟化的涂料组合物的后烘烤时间为30秒左右至约24小时，1分钟左右到约8 小时较好，最好是2 分钟左右至约2 小时。

本光熟化和后烘烤处理之后，表面上将有一层硬的，不粘手的、耐划伤、不粘连和抗化学的涂层。

本涂料组合物由高含腈树脂、能进行光聚合的溶剂和光引发剂的光化学反应产物组成。从理论上讲，本发明的光熟化涂料很可能通过溶剂接枝到树脂上而形成额外的交联，光引发剂依靠吸收辐照形成引发光聚合的自由基种。有了聚合反应的引发，接枝反应就可能发生。接枝反应可能发生在树脂和树脂之间、树脂和溶剂之间、溶剂和溶剂之间，同时引发剂也并入其中。这就是说，我们相信，本涂层是由高含腈树脂接枝上几种可聚合的单体而组成的。100%固态的涂料组合物的存在之所以可能是因为可以进行光聚合的溶剂借助于熟化反应交联到涂料组合物中，这样，可以进行光聚合反应的溶剂就聚合了，不再是挥发性的了。我们还相信，对本涂料组合物进行加热后处理，会发生进一步的交联和接枝反应。因为额外的交联和接枝使涂料组合物防护性能改善并提高抗腐蚀性，所以加热后处理会提高光熟化涂料组合物的抗腐蚀性。本涂料优良性能的获得不仅是因为聚合物基体能够交联和接枝，而且还因为含氮的单体能够起缓蚀剂的作用。

关于涂料效能的一般性论述，可以从Kirk Othmer 化学工艺大全(John Wiley and Sons有限公司1979版)，第7 卷，113页“腐蚀和腐蚀抑止剂”中找到，还可从L.Blecher，D.H.Lorenz，H.L.Lowd，A.S.Wood 和D.P.Wyman 所著的“水溶性胶和树脂手册”(R.L.Davidson 编辑，McGraw Hill纽约1980年出版）中找到。

本发明的高含腈树脂的光熟化涂料组合物具有极佳的辐照光熟化性，长时间的贮存稳定性、以及在光熟化后能形成具有优良粘结性能的坚韧

薄膜和良好的加工性。通过选择组分和添加剂本组合物既可以用来形成透明的涂层，也可以用来形成不透明的涂层。本发明的光熟化工艺中所采用的热后处理方法提高了涂料组合物的抗腐蚀性。

下列实施例展示本发明的工艺和优点

测试方法

下述光熟化涂料组合物1 ～14、A 、B 和C 的制法是在搅拌下将高含腈树脂溶解在能进行光聚合的溶剂中。在暗处将光引发体系加入上述溶液中。搅拌所得的混合物，使之形成基本上均匀的涂料混合物。

涂料组合物1 ～14、A 、B 和C 是用Guardco 湿式薄膜涂辊（可自佛罗里达(Lauderdale-By-The-Sea)Paul N.Gardener购得）涂覆到双面磷化冷轧钢测试板上（约10cm×15cm）。然后将上过涂料的测试板1 ～14,B和C 曝露在紫外光下直至得到不粘手的涂料为止。

接着将光熟化过的，涂覆测试板13和14进行热处理，处理的温度和时间如表Ⅲ所示。对照用的光熟化过的测试板B 和C 不作热后处理。

对照用的例A 的涂料组合物与实例2 相同，但用加热的方法进行熟化。将上述涂料的测试板放入约100 ℃的炉中处理约30分钟。

在所有的情况下，都是在上过涂料的金属基材上按ASTM标准进行粘结力（胶粘带法）和硬度（铅笔法）的测试。将相同的另一块上过涂料的金属基材暴露在盐雾中。

粘结力的胶带测试(ASTM D3359-78）方法是：把一条苏格兰牌No.670 胶带(3M)贴到预先用利器在涂覆过的基材上划一十字划痕处，然后将胶带撕下。保留在基材上的涂料的百分粘结力按0 ～100 等级估价：涂料全被胶带粘下时，粘结力为0,涂料未受损失则粘结力为100%。

硬度测试是测定涂覆在刚性基材（如金属测试板）上的有涂料的硬度。硬度测试(ASTM D3363-74）的方法是：将硬度逐步增大的各种铅笔芯以严格合乎规定的方式用力触及上过涂料的表面，直至有一种铅芯对

涂料表面产生刻痕为止。涂料的表面硬度定义为刚刚未能划伤涂料表面的那种最硬的铅笔芯的硬度。测试范围是6B至8H,8H 是最佳的，即最硬的铅芯对涂层不产生刻痕。

冲击测试(ASTM D2794-82) 是测量涂层受一冲击力产生变形后开裂的趋向。令一下落的不锈钢钢球重物打击上过涂料的测试板，涂料面向下时为反向冲击测试，涂料面向上时为正向冲击测试。以英寸计的落球高度乘上以磅计的落球重量即为冲击能。测试范围为0 ～160 英寸- 磅。测试时，将一标准苏格兰牌号的胶带贴到受冲击区，当突然将其打断时涂层若保持完好则测试合格。160 表示胶带击断后涂层未受损失,0表示测试不合格。表Ⅰ列出了涂料组合物1 ～12的全部结果。

盐雾测试(ASTM B117) 测量涂料组合物的抗腐蚀性。盐雾测试的做法是用黑色胶带蒙住板的未涂覆部分，然后将测试板的其余部分用涂料组合物涂上。在干燥的涂覆过的测试板上刻上一个大的X 形标记。然后将平板放入一盐雾室，保持一定时间。盐雾室通过将样品暴露在盐雾氛中导致加速腐蚀。腐蚀等级是按样品暴露在盐雾氛中的时间和锈蚀程度而定的。测试范围为0 到10,0级表示完全锈蚀,10 级表示无明显锈蚀。标度是上述两个极端点的对数。盐雾测试的结果列于表Ⅱ。

特定例的涂料组合物

实例1	组　分	百分比
	Barex 210®*	24.4
	N-乙烯基吡咯烷酮	73.2
	二苯甲酮	2.4
实例2	组　分	百分比
	Barex 210	24.5
	N-乙烯基吡咯烷酮	73.5
	二苯甲酮	0.98
	乙基二乙醇胺	0.98
实例3	组　分	百分比
	Barex 210	19.7
	N-乙烯基吡咯烷酮	59.0
	氰乙基丙烯酸酯	19.7
	二苯甲酮	0.79
	乙基二乙醇胺	0.79
实例4	组　分	百分比
	Barex 210	19.7
	N-乙烯基吡咯烷酮	59.0
	N,N-二甲基丙烯酰胺	19.7
	二苯甲酮	0.75
	乙基二乙醇胺	0.75

实例5	组　　分	百分比
	Barex 210	19.3
	N-乙烯基吡咯烷酮	57.9
	N,N-二甲基丙烯酰胺	19.3
	苯乙烯	1.9
	二苯甲酮	0.77
	乙基二乙醇胺	0.77

实例6	组　　分	百分比
	Barex 210	17.9
	N-乙烯基吡咯烷酮	53.8
	N,N-二甲基丙烯酰胺	17.9
	苯乙烯	8.9
	二苯甲酮	0.72
	乙基二乙醇胺	0.72

实例7	组　　分	百分比
	Barex 210	16.4
	N-乙烯基吡咯烷酮	49.3
	N,N-二甲基丙烯酰胺	16.4
	苯乙烯	16.4
	二苯甲酮	0.66
	乙基二乙醇胺	0.66

实例8	组　　分	百分比
	Barex 210	24.2
	N-乙烯基吡咯烷酮	72.5
	N,N-二甲基丙烯酰胺	1.4
	二苯甲酮	0.97
	乙基二乙醇胺	0.97
实例9	组　　分	百分比
	Barex 210	24.2
	N-乙烯基吡咯烷酮	72.5
	N,N-二甲基丙烯酰胺	1.4
	二苯甲酮	0.97
	乙基二乙醇胺	0.97
实例10	组　　分	百分比
	Barex 210	24.2
	N-乙烯基吡咯烷酮	72.5
	N,N-二甲基丙烯酰胺	1.4
	二苯甲酮	0.97
	乙基二乙醇胺	0.97
实例11	组　　分	百分比
	Barex 210	24.5
	γ- 丁内酯	73.5
	二苯甲酮	0.98
	乙基二乙醇胺	0.98

实例12	组　　分	百分比
	Barex 210	39.4
	γ- 丁内酯	59.1
	二苯甲酮	0.78
	乙基二乙醇胺	0.78
对照例A	组　　分	百分比
(热熟化)	Barex 210	24.5
	N-乙烯基吡咯烷酮	73.5
	二苯甲酮	0.98
	乙基二乙醇胺	0.98
实例13	组　　分	百分比
	Barex 210	23.8
	N-乙烯基吡咯烷酮	74.4
	二苯甲酮	0.89
	乙基二乙醇胺	0.89
对照例B	组　　分	百分比
	Barex 210	24.4
	N-乙烯基吡咯烷酮	73.5
	二苯甲酮	0.98
	乙基二乙醇胺	0.98
实例14	组　　分	百分比
	Barex 210	38.8
	γ- 丁内酯	58.1
	二苯甲酮	1.5
	乙基二乙醇胺	1.5

对照例C	组　　分	百分比
	Barex 210	39.4
	γ- 丁内酯	59.0
	二苯甲酮	0.79
	乙基二乙醇胺	0.79

* 注 Barex 210®可自俄亥俄克利夫兰的Sohio 化学公司购得，化学纯级，为丁二烯- 丙烯腈预聚的橡胶态树脂，下同。

测试结果

厚度不同的涂料组合物1 ～12的测试结果显示60% 至100%的粘结力，2H至8H的硬度，大多数测试呈极佳的硬度,5英寸- 磅至160 英寸- 磅的正向抗冲能,0英寸- 磅至100 英寸- 磅的反向抗冲能。这些结果表明，本发明的涂料组合物呈现出色的粘结性、硬度和优良的防护性能。实例13和14及对照例B 和C 的测定结果显示所有的测试样品有100%的粘结力和8H的硬度。按美国材料测试标准做标准粘结力、硬度、抗冲击及抗盐雾测定行不通，因为涂料组合物并未成形，在金属基材上不过是一层尚粘手的薄膜。

硬度和粘结力的测试结果表明，在本发明的工艺中，热后处理并不改变光熟化的涂料组合物的出色的硬度和粘附性能。

盐雾测试结果表明，按本发明的光熟化涂料组合物1 ～12提供如此的防腐蚀性，使经受24小时至1050小时的盐雾作用后无明显锈蚀。这些结果足以证明本发明的涂料组合物的抗腐蚀性非常优良。

盐雾测试13,14 、B 和C 的结果表明，把光熟化涂料组合物的热后处理应用到本发明的工艺中，可以显著提高抗腐蚀性。

好的涂料组合物并不要求性能全都优良，例如抗腐蚀性能良好的涂料可以不用于抗冲击性要求高的地方，在诸如此类的场合本发明的涂料组合物都可应用。

虽然本发明已通过上述各例详加叙述，但这些例子仅用来举例说明，应当理解，精通本行技术的人可以作出各种变化和更动而并不违反本发明的精神和范围。

表1 紫外光照下涂料组合物的熟化

配方	时间 (分)	厚度 (密耳)	粘结力	硬度	正向抗冲击 (英寸- 磅)	反向抗冲击 (英寸- 磅)
1	75	0.1～0.2	90%	8H	25	10
	180	0.3～0.5	100%	2H	50	10
	180	0.5	100%	HB	100	0
2	130	0.1～0.2	100%	8H	25	0
	150	0.1～0.2	100%	8H	25	0
3	60	0.2	100%	8H	50	0
	120	0.2	100%	8H	50	0
4	60	0.2	100%	8H	30	10
	90	1.0	60%	8H	40	10
5	120	0.4～0.5	95%	8H	30	10
6	120	0.2	100%	8H	25	0
7	60	0.4	100%	8H	160	50
	120	0.4	100%	8H	160	50
8	60	0.4～0.5	100%	8H	75	10
9	60	0.2～0.4	100%	8H	40	0
10	60	0.2～0.4	100%	8H	40	0
11	30	0.5	100%	8H	100	100
12	30	0.05～0.07	100%	6H	40	10

表Ⅱ　表面锈蚀百分率

配　方	锈蚀等级			
	24小时	192小时	408小时	1050小时
1	0	-	-	-
2	2	-	-	-
6	3	-	-	-
7	5	-	-	-
8	9～10	-	-	-
9	7	5	-	-
10	7	0	-	-
11	10	10	9	-
12	10	10	9	9

表Ⅲ　热后处理的盐雾数据

配　方	后烘烤温度(℃)	时间(分)	锈蚀等级	
			24小时	1000小时
实例13	40	5	2	-
	40	10	2	-
	40	15	2	-
	70	5	2	-
	70	10	2	-
	70	15	2	-
	90	5	2	-
	90	10	3	-
	90	15	2	-
	100	5	3	-
	100	10	3	-
	100	15	2	-
	110	5	3	-
	110	10	3	-
	110	15	2	-
	140	5	4	-
	140	10	5	-
	140	15	4	-
	160	5	2	-
	160	10	1	-
	160	15	1	-

表Ⅲ　热后处理的盐雾数据(续)

配　方	后烘烤温度(℃)	时间(分)	锈蚀等级	
			24小时	1000小时
实例14	40	10	10	9
	60	10	10	9
	90	10	10	9
	100	10	10	10
	110	10	10	9
	130	10	10	7
	140	10	10	10
	160	10	10	10
	180	10	10	9
	210	10	10	9
	240	10	10	10
对照例B	0	0	2	
对照例C	0	0	10	6(408小时)