

[19]中华人民共和国专利局

[51]Int.Cl.⁴



[12]发明专利申请公开说明书

C08L 63/00

C08K 5/16

C09D 3/58

C08J 7/04

[11] CN 86 1 02731 A

CN 86 1 02731 A

[43]公开日 1986年10月15日

[21]申请号 86 1 02731

[22]申请日 86.4.18

[30]优先权

[32]85.4.19 [33]美国 [31]725, 283

[71]申请人 标准石油公司

地址 美国俄亥俄州克利夫兰·公众广场
200号

[72]发明人 小保罗·乔达诺

理查德·C·斯米尔斯亚克

[74]专利代理机构 中国专利代理有限公司

代理人 李维英

[54]发明名称 含100%固体环氧腈涂料配方及其制备方法

[57]摘要

本发明是关于制备100%固体环氧腈涂料配方的工艺方法,它包括:

(1)、制备环氧树脂与环氧-腈单体和固化剂的混合物;

(2)、该混合物涂在被涂物上,生成涂层;

(3)、该涂层的固化方法是环氧树脂与环氧-腈单体就地共聚合,结果生成多官能团的环氧腈涂料体系。

242/8603894/12

权 利 要 求 书

1、一种制备环氧脲涂料的工艺方法，它包括：

- (a)、制备环氧树脂与环氧—脲单体和固化剂的混合物；
- (b)、该混合物涂在被涂物上，生成涂层；
- (c)、该涂层有效地固化，生成环氧脲涂料配方。

2、根据权利要求1所述的工艺方法，其特征在于涂料配方应用的厚度约为0.1密耳~20密耳。

3、根据权利要求1所述的工艺方法，其特征在于固化剂是催化剂，加热混合物才能进行有效地固化。

4、根据权利要求3所述的工艺方法，其特征在于加热的温度约85°C。

5、根据权利要求3所述的工艺方法，其特征在于催化固化剂从苯基二甲胺、三氟化硼单甲胺及其两者结合中选择。

6、根据权利要求1所述的工艺方法，其特征在于固化剂是化学计量的，固化要在室温条件下缓慢进行一周。

7、根据权利要求6所述的工艺方法，其特征在于化学计量的固化剂从多硫化物，脂肪族胺，聚酰胺，酰胺基胺，芳香胺，酸酐，三聚氰胺—甲醛，尿素—甲醛，苯酚—甲醛及其结合物中选择。

8、根据权利要求1所述的工艺方法，其特征在于固化剂为光引发剂，固化是在该混合物被辐照情况下进行。

9、根据权利要求8所述的工艺方法，其特征在于辐照光的波长范围为1000Å~6000Å。

10、根据权利要求8所述的工艺方法，其特征在于光引发固化剂从二苯甲酮，三芳基硫盐，苯偶姻醚，取代的乙酰苯基酮，二苯乙二酮及其结合物中选择。

1 1、根据权利要求 1 所述的工艺方法，其特征在于环氧脲涂料在无溶剂存在下制备。

1 2、根据权利要求 1 所述的工艺方法，其特征在于涂料包括约 95%~5% 的环氧树脂。

1 3、根据权利要求 1 所述的工艺方法，其特征在于环氧树脂从双酚 A 型二缩水甘油醚，线型酚醛清漆环氧树脂的二缩水甘油醚，环己烯氧化物，环氧化的环链烯烃，丙烯酸缩水甘油酯，烷基缩水甘油醚，芳基缩水甘油醚，环氧化的环醇酯，环氧化的环链烷烃羧酸酯，卤代环氧化合物，苯乙烯氧化物，双酚 F 环氧化合物及其上述化合物的结合物中选择。

1 4、根据权利要求 1 所述的工艺方法，其特征在于涂料配方中的环氧-脲单体含量约为 5%~95%。

1 5、根据权利要求 1 所述的工艺方法，其特征在于环氧-脲单体从 B-脲乙基缩水甘油醚，B-脲丁基缩水甘油醚及其两者的混合物中选择。

1 6、一种制备无溶剂环氧脲涂料工艺方法，它包括：

- (a)、制备环氧树脂与环氧-脲单体和固化剂的混合物；
- (b)、该混合物在没有溶剂存在下涂在被涂物上，生成涂层；
- (c)、该涂层有效地固化，生成环氧脲涂料配方。

含 100% 固体环氧脲涂料配方及其制备方法

本发明涉及在各种被涂物质，比如金属、木材、塑料、纸张等表面上形成表面保护涂层用的环氧脲涂料配方。具体地说，本发明涉及新型含 100% 固体环氧脲涂料体系的；另一方面，本发明涉及新型涂料配方和生产该涂料配方的工艺方法。这种涂料具有较好的外观，优良的粘着力，较高的硬度，优良的屏蔽性能，高光泽度及较好的耐腐蚀性能。

环氧涂料的应用，在技术上已众所周知。美国专利 No 3530096 中公开了环氧树脂涂料配方及其制备方法，是有代表性的例子。环氧涂料显示出它具有高的粘着力，韧性和耐化学品性能。目前，使用的大多数环氧涂料体系都是溶剂基涂料或者水基涂料。溶剂基涂料的缺点是存在着大量挥发性的有机溶剂。这些挥发性溶剂可能是昂贵和危险的。因此，必须从最终涂料中除去这些溶剂，因而需要消耗大量热能。此外，如果这些溶剂是有害物质，又必须对其进行回收处理或者焚烧掉，以防止将这些有害溶剂排放到周围环境中去。水基涂料的缺点是它们涂层不连续，与有机涂料相比，它有更多的小孔和砂眼。

因此，对于基本上是无溶剂涂料工艺方法的研究，已导致对无溶剂涂料体系的使用。无溶剂环氧涂料体系的优点是：由于不存在溶剂，因而使被涂表面缺陷最少、有较好的耐热性能和耐化学性能。这类涂料配方由于湿度会引起涂膜混浊而对潮湿气敏感性增大，并且使其耐冲击性变劣和柔软性变差。

此外，很多环氧涂料体系还需要在超过 175 °C 的高温下固化。而且环氧涂料体系的防湿性不很好。

脲树脂涂料的应用在技术上已众所周知。脲树脂涂料具有高的防

湿性能。然而，当固化温度低于 200℃ 条件时，脲树脂涂料对被涂物质的粘着力不好。美国专利 No 4, 379, 875 和 No 4, 374, 948 所公开的就是脲树脂涂料配方及其制备方法的有代表性的例子。这些专利告诉人们，脲树脂涂料是热固化性的，热固化脲树脂涂料工艺需要消耗的热能高。

正如美国专利 No 3, 530, 096 最近报道，用合成方法，通过用脲官能团取代羟基官能团把脲官能团引入环氧树脂中。在把脲基官能团引入到环氧树脂中去的反应中，该工艺方法使用惰性溶剂，比如甲苯或者二甲苯。然而用这种工艺方法制备的涂料体系的缺点是有陷穴，结果使其腐蚀保护性差。

在柯克·奥斯默编辑的《化学工业百科全书》（约翰·威利和松斯出版公司出版，1979年版）的第七卷第113页“腐蚀与腐蚀引发剂”一章中和 L·布莱彻、D·H·劳伦兹、H·L·洛德、A·S·乌德和 D·P·怀曼的《水溶性胶和树脂手册》（R·L·戴维森编辑，麦克格劳—希尔出版社出版，纽约1980年版）中对采用何种涂料进行了一般性讨论。

本发明的目的是提供一种含 100% 固体环氧脲无溶剂体系涂料配方，*以避免使用循环溶剂。本发明的另一个目的是将环氧官能团的较好的粘着力、耐化学性能和固化性能与脲官能团的优良防湿性能相结合。本发明的第三个目的是提供一种耐腐蚀的硬的环氧脲涂料配方，它能防止金属腐蚀，并且没有小孔或者砂眼。

这些目的和另外一些目的以及胜过已知方法的一些优点，从下述的说明书中将会明显地看到，正如下文所描述和权利要求书中所述那样，本发明已达到了上述目的。

目前已经发现，二官能团的环氧—腈单体与环氧树脂就地引发共聚合，将导致生成改善了性能的多官能团体系。本发明包括以多官能团环氧—腈单体为基础的无溶剂涂料体系。这种多官能团环氧—腈单体既是与环氧树脂反应的反应剂，又是环氧树脂的溶剂。本发明的末道涂层具有100%固体体系的全部优点，因而没有陷穴，却有优良的粘着力和耐腐蚀性。

本发明是关于由环氧树脂和环氧—腈单体形成涂料配方的发明。本发明的这种新型涂料配方耐化学腐蚀，与各被涂物质的粘着力较好。本发明的这种新型涂料配方避免溶剂的挥发性，并且不需要溶剂回收。

本发明还包括生产上述涂料配方的工艺方法，即包括：

(1)环氧树脂与环氧——腈单体及固化剂混合，生成混合物。

(2)将上述混合物涂在被涂物质上，生成涂层。

(3)该涂层用下述方法固化：即环氧树脂与环氧——腈单体就地共聚合，生成多官能团的环氧——腈涂料体系。

本发明的环氧——腈涂料配方在工业上可以用于保护金属防止腐蚀，在这种场合，涂层的性能如硬度、粘着力、耐腐蚀性能等是重要的。这种涂料主要应用在管线、贮槽、器械和电气设备等方面。此外，这种涂料配方也可以用于其他领域，比如粘合剂、密封胶、汽车零部件等等。

图1，是用申请人发明的实施例1中的环氧腈涂料配方涂装金属被涂物质的盐雾试验的35毫米照片。

图2，是用现有技术中有代表性的实施例A中的环氧涂料配方涂装金属被涂物质的盐雾试验的35毫米照片。

本发明的涂料配方是环氧树脂与环氧—腈单体，在固化剂存在下的反应产物。

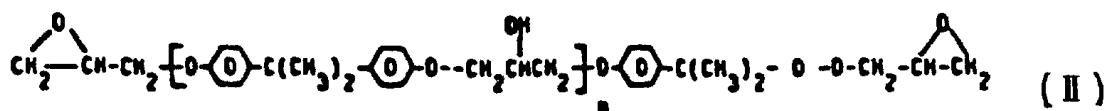
本发明的涂料配方含有环氧树脂。该环氧树脂的特征是存在着通常被叫做环氧基（见下图 I）的三元环醚基团。



有两种性质截然不同的环氧树脂，即双酚 A 型二缩水甘油醚和线型酚醛清漆环氧树脂。通过改变反应剂的比例可控制树脂的分子量和环氧值。

这些环氧树脂既可以单独使用，也可以联合使用。这种涂料配方中，环氧树脂的含量，一般的约为 95%~5%（以总重量的百分数计）；比较好的含量约为 85%~35%，最好的含量约为 80%~50%。

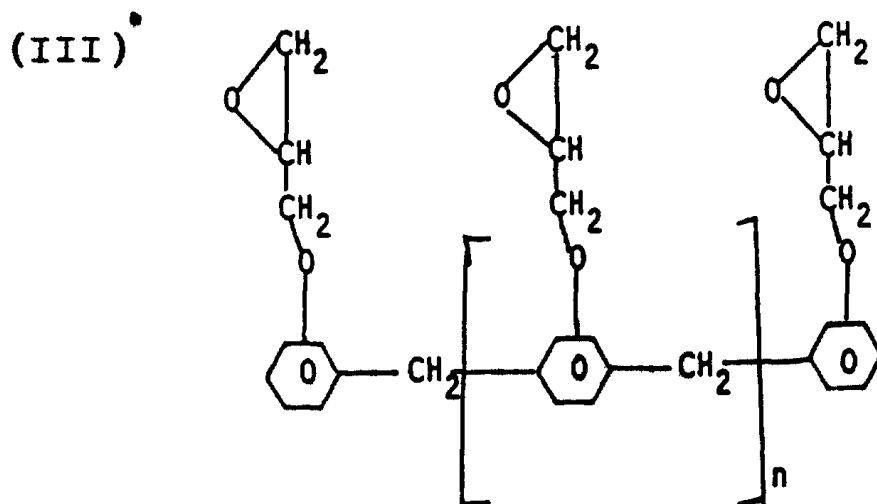
传统的环氧树脂是由双酚 A（4，4'—异丙叉双酚）与环氧氯丙烷反应，生成双酚 A 型二缩水甘油醚。确信该反应产物是生成双酚 A 型聚缩水甘油醚（这种缩水甘油基团多数为 2，3—环氧丙基），因此，也可以把它看作是由双酚和缩水甘油（2，3—环氧—1—丙醇）反应生成的聚醚。这种树脂状产物的一般结构如式 II 所示：



通过环氧氯丙烷与双酚 A 在分子比条件下反应，制备出粘性液

态环氧树脂，其平均分子量为 380。反应产物中含有 85% 以上（摩尔计）的单体双酚 A 型二缩水甘油醚（如式 II 所示，其中 $n=0$ ），人们将它命名为 2, 2-双〔（对-2, 3-环氧丙氧基）苯基〕丙烷，反应产物中还含有少量 $n=1, 2, 3$ 等整数的聚合物。这种产物可以作为环氧化合物单体和预聚物的例子，它具有中等分子量，比较好的分子量范围约为 1000 或者更低，根据本发明，这些产物可以交联或者在不同情况下聚合。本发明的环氧树脂也常用固体的双酚 A 型二缩水甘油醚。该种化合物的结构除了 n 的平均值为 1~20 以外，与前边介绍的式 II 所述的结构一样。高分子量的双酚 A 型二缩水甘油醚也常用于本发明。产物的分子量取决于环氧氯丙烷与双酚 A 的比。 n 的平均值为 1~20，树脂的分子量随 n 值的增大而增大。

线型酚醛清漆环氧树脂是由众所周知的环氧氯丙烷与酚醛清漆树脂反应制备的。首先，苯酚-甲醛型树脂是用酸性催化剂和过量苯酚制备的，然后用环氧氯丙烷使苯酚-甲醛缩合产物环氧化，制备出环氧苯酚-线型酚醛清漆树脂。该产物结构如下图 III 式所示。线型酚醛清漆环氧树脂的范围可以为高粘性液态（如图 III 式所示， n 平均值约为 0.2）到固体（III 式中 n 值大于 5）。



很多其他环氧化合物可以作为能够聚合的单体或者预聚合体。典型的环氧化合物和聚环氧化合物包括但不限于环己烯氧化物、环氧化环链烯烃、丙烯酸缩水甘油酯、烷基缩水甘油醚、芳基缩水甘油醚、环氧化环醇酯、环氧化环链烷烃羧酸酯、卤代环氧化合物、苯乙烯氧化合物、双酚F环氧化合物及其他化合物等等。

作为环氧化合物材料，可以用环己烯氧化物及其衍生物和同系物，包括但不限于环己烯氧化物、1,2-环氧环己烯、乙烯基环己烯二氧化合物、更特殊的有3-(环氧乙基)-7-噁二环(4,1,0)庚烷和1,2-环氧-4-(环氧乙基)环己烷。最好的是环己烯氧化物。

作为环氧化合物材料，使用环氧化的环链烯烃及其衍生物和同系物。包括但不限于下列衍生物：环氧乙烷、环氧丙烷、三甲撑氧化物、3,3-双(氯甲基)-环氧烷、四氢呋喃、二环戊二烯二氧化合物、1,3,5-三噁烷以及2,3-环氧丁烷、多环二环氧化合物和3,4-8,9-二环氧三环-[5,2,1,0^{2,4}]-癸烷。最好的是多环二环氧化合物。

丙烯酸缩水甘油酯及其衍生物和同系物，包括但不限于下列缩水甘油衍生物：甲基丙烯酸、丙烯腈、丁烯酸以及烯丙基缩水甘油醚、1-烯丙氧基-2,3-环氧丙烷、苯基缩水甘油醚、1,2-环氧-3-苯氧基丙烷。最好的是环氧化的甲基丙烯酸和丙烯腈。因此，涂料的配方必须至少用一种非环氧-腈单体制备。

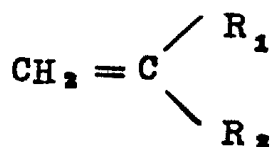
烷基缩水甘油醚及其衍生物和同系物，包括但不限于辛基缩水甘油醚、癸基缩水甘油醚、十二烷基缩水甘油醚和十四烷基缩水甘油醚。最好的是辛基缩水甘油醚。

芳基缩水甘油醚及其衍生物和同系物，包括但不限于苯基缩水甘油醚、甲基苯基缩水甘油醚、二甲基苯基缩水甘油醚、乙基缩水甘油醚。最好的是苯基缩水甘油醚。

环氧化的环醇酯或者环氧化的环链烷羧酸酯或者它们两者及其衍生物和同系物，包括但不限于下列物质的酯：即环氧化环己烷甲醇酯、环氧化环己烷—羧酸酯，比如二环氧化合物（3，4—环氧环己基）甲基3，4—环氧环己烷—羧酸酯、取代的（环氧烷基）甲醇和二元酸的酯，比如二（3，4—环氧—6—甲基环己基）—甲基己二酸酯。二环氧化合物单体材料可以用像乙二醇的二（环氧烷基）醚那样的传统方法制备。比如，1，4—丁二醇的二缩水甘油醚，即1，4—双（2，3—环氧丙氧基）丁烷。这种二环氧化合物是属于双酚A型的二缩水甘油醚，即2，2—双〔对—（2，3—环氧丙氧基）苯基〕丙烷。

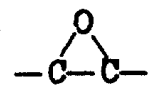
类似的反应稀释剂同样可以用1，2—环氧十二烷等。

各种烯属烃不饱和材料同样也适宜于作为本发明中的混合物，既可作为环氧树脂的添加剂，又可以作为环氧树脂组分的取代物。烯属烃不饱和材料包括但不限于含有可以聚合的像下式Ⅳ所示那样乙烯基化合物。



上式Ⅳ中的R₁和R₂可以是氢、芳基、烷基、烷氧基、芳氧基、唑基等等。这类化合物包括苯乙烯、烷基和卤基取代苯乙烯，比如甲基苯乙烯、氯代苯乙烯、乙基苯乙烯；邻、间、对位烷基苯乙烯，比

如 2, 3-二甲基苯乙烯、间丙基苯乙烯、二氯苯乙烯、溴代苯乙烯等；乙烯醚，比如异丁基乙烯醚、十六烷基乙烯醚、乙烯基甲基醚、乙烯基乙基醚、十二烷基乙烯醚、乙烯基-2-氯乙基醚、乙烯基-2-乙基己烯醚、乙烯基异丙基醚、乙烯基癸基醚、乙烯基 2-乙氧基乙基醚、乙烯基甲氧基甲基醚、乙烯基苯基醚、乙烯基 3-苯基丙基醚、乙烯基 1-环己基醚、乙烯基苯基醚、乙烯基吡啶，比如 N-乙烯基吡啶等等

本发明的涂料配方的第二组分是环氧-腈单体。这种环氧-腈单体是含有环氧基 () 和腈基 (C≡N) 并能够聚合的任何化学物质。固化时，环氧树脂和环氧-腈单体引发聚合。这种环氧-腈单体可以作为环氧树脂和环氧-腈混合物的反应溶剂、共聚体、粘度控制剂、以及流变学的控制剂。本发明的涂料配方属于 100% 固体一类，因为环氧树脂被环氧-腈单体混合或者溶于环氧-腈单体中，在这里由于固化剂的活化作用，环氧树脂与环氧-腈单体发生交联反应。当然，也可另外使用少量可以挥发的溶剂，但以该溶剂不能破坏本发明的目的为限，以保证提供出实际上为 100% 固体含量的涂料配方。

这些环氧-腈单体既可以单独使用，也可以联合使用。涂料配方中这种环氧-腈化合物的含量，一般约为 5%~95% (以总重量百分数计)，较好的含量约为 15%~65%；最好的含量约为 20%~50%。

典型的环氧-腈单体，包括但不限于下列物质的均聚物和衍生物，即：B-腈乙基缩水甘油醚、B-腈丁基缩水甘油醚等等。最好的是 B-腈乙基缩水甘油醚。

根据本发明，固化是用技术上所熟知的固化方法进行。环氧树脂可以使用催化固化和化学计量固化。

催化固化剂是在反应过程中能促进环氧反应，而本身并不参与反应一类化合物。这种催化固化剂和用这种固化剂的树脂固化，一般在技术上是众所周知的。所使用的催化剂的量约为1~10%（重量）。这种催化剂要加热活化。要求加热的条件约为85°C。加热温度的上限和时间间隔随着各种因素，诸如薄膜热变质温度和分解温度的变化而变化，也与固化目的所需要的热量要求有关。环氧/环氧-脲催化固化剂混合物，在室温下是无限期稳定的，所以该体系的使用寿命非常长。酸性固化剂是催化剂，包括但不限于羧酸、酸酐、二元有机酸、酚类、路易士酸及其他酸等。通用的催化固化剂包括但不限于苯基二甲基胺、三氟化硼单乙基胺、甲酸、苯甲酸、甲酸酐、醋酸酐、乙二酸、丙二酸、丁二酸、邻甲酚、间甲酚、对甲酚等。

化学计量固化剂是在固化过程中耗尽的一类固化剂。这种化学计量固化剂及其使用该固化剂的树脂固化，一般在技术上已众所周知。在室温下，固化一般进行的很慢，其使用寿命约为一周，并且固化时间随温度的提高很快加快，同时随环氧与化学计量固化剂混合变化而变化。反应速度随化学计量固化剂、环氧树脂、环氧-脲单体的化学变化而变化。叔胺及其类似化合物可以用于与碱性化合物配合，以加速环氧材料的聚合。在环氧树脂工艺中使用的碱性固化剂是化学计量的，包括但不限于路易士碱、无机碱、伯胺、仲胺、酰胺及其他化合物等。适用的化学计量固化剂的例子是多硫化合物，特别是有巯基终端的聚氧乙烯；脂肪族胺，特别是环己胺；聚酰胺，特别是三乙烯四胺；酰胺基胺，特别是乙烯二胺与亚油酸二聚体反应的产物，芳香胺，

特别是苯胺；酸酐，特别是丙酸酐；三聚氰酰胺—甲醛；尿素—甲醛；苯酚—甲醛，特别是特丁基苯酚—甲醛等。

可以使用的其他类型固化剂是光引发固化剂。光引发固化剂及用该固化剂固化，一般在技术上已众所周知。适用的光引发固化剂的例子包括二苯甲酮、染料敏化剂、三芳基鎓盐、苯偶姻醚、取代的乙硫苯酮、米蚩酮、二苯乙二酮等等。涂料配方在紫外光到可见光范围内的光照下固化。光源发射的光波长范围为 $1000 \text{ \AA} \sim 6000 \text{ \AA}$ 。对于光引发固化所使用的发光体系可以是技术上任何已知的光源。比如低压、中压、高压或者超高压水银灯；水银、碳和等离子体的弧光灯；氙灯；发射紫外光的二极管；发射紫外光的激光器等等。涂料混合物也可以用电子束发生器发射的光固化。所以涂料混合物可以被钨光灯、太阳灯等固化。

人们很容易发现，在技术上对本发明的涂料配方熟悉后，可以用添加下列物质进一步改性：增塑剂、稳定剂、颜料、分散剂、消泡剂、表面剂、增量剂、填充剂、增强剂以及其他薄膜生成物等等。本发明的涂料配方也可以另外含有各种消光剂、表面活性剂、触变剂、紫外光吸收剂、流动控制剂、粘度剂、抗氧剂和染料。所有这些添加剂及其使用，在技术上都已众所周知，不必进一步阐述。当然，具有相同功能的任何化合物，比如消光剂、表面活性剂、紫外光吸收剂等都可以使用很长时间，即他们很长时间对涂料配方的固化没有有害作用，对涂料的特性也没有相反的影响。

人们由此也会预料到环氧树脂、环氧—腈单体、固化剂和其他改性剂等能够聚合的材料，在化学上应当能够互相兼容。

在本发明的实践中，在涂料配方中，首先加入环氧树脂和环氧—

脲单体，进行混合，生成混合物，然后一边搅拌，一边向这种混合物中添加固化剂。此外，在固化之前任何一步中，前边提到的任何添加剂都可以一边搅拌一边加到该混合物中去。上述各种组分经过充分地混合，以便生成均匀的涂料混合物。

相当均匀的涂料混合物薄膜可以用任何已知的方法将其应用于被涂物上，如绕线棒、加德寇 (Guardcow) 湿膜涂膜器棒、小刀、挡板；已知的方法有真空喷涂、浸渍、辊涂、流延、涂刷、传统的和/或静电喷枪、电沉积等等。使用的各种被涂物质可以是木材、纸张、金属、预处理的金属、塑料等等。一般地讲，涂料配方的用量要足够使干固化涂层厚度达到约 0.1 密耳~20 密耳。最好为 3 密耳~15 密耳。此外，这些被涂物上可以多次涂刷该涂料配方。通过选择不同组分和添加剂，该涂料配方可以用作透明涂料或者不透明涂料。

涂料混合物然后固化和固体化，生成本涂料配方。固化后，这种涂料牢固地粘着在被涂物上，在被涂物表面上形成硬化的、不发粘的、无擦伤、粘着力好和耐化学腐蚀的涂层。

图 1，是用环氧脲涂料配方涂在金属被涂物上的 35 毫米照片。这种涂料配方是根据本发明制备的，并且按照实施例 1 被暴露在盐雾中试验 100 小时。这种涂料配方/金属被涂物表明无明显的锈斑。

图 2，是根据对比实施例 A 的现有技术为代表的用大量溶剂的环氧脲涂料配方涂在金属被涂物上的 35 毫米照片。这种涂料配方/金属被涂物在盐雾试验中暴露 100 小时后，表明有大量锈斑、小孔和砂眼。

本发明的涂料配方是由环氧树脂和环氧-脲单体的反应产物所构成。其反应机理是，固化剂轰击和打开环氧树脂和环氧-脲单体中的

环氧环，这些被打开的环氧环是可以参与反应的，并且生成交联的聚合物网状物。因此，聚合物网状物中含有能反应并生成羟基的环氧基，这就为被涂物提供了化学键，使用就地聚合反应允许这种涂料配方体系成为100%的固体物。这种100%固体物涂料配方的存在，是由于环氧树脂和环氧-脲化合物在没有添加溶剂物质条件下生成均匀的混合物，并且发生就地共聚合；因而不需要使用挥发性的溶剂。这种涂料配方的优良性能不仅仅是由于聚合物材料能够交联和接枝，而且也是由于环氧和脲的一半生成新型多官能团的结合物，使其有较好的粘着力、高的耐化学性能、环氧树脂性质的硬化性能以及改善了脲树脂的屏蔽性能。

本发明的涂料配方是共聚合的环氧-环氧-脲，与均聚环氧-脲相比，它具有分子量低、等价环氧官能度和较高的脲含量。因而共聚合的环氧-环氧-脲的脲基键合在被操作树脂的终端上，在那里均聚合的环氧-脲的脲官能团接枝在树脂骨架的中部。

用下面的实施例证明本发明的工艺方法和优点。

试验方法

下列配方1、2、A和B是通过涂料配方的各组分混合，同时生成混合物的方法制备的。得到的混合物搅拌后，一般生成组分均匀的混合物。

然后将涂料配方1、2、A和B涂于4" × 6" × 0.032" 钢试片的表面上。涂了涂料的试片1用三氟化硼单乙胺在130°C条件下催化固化约6小时。涂了涂料的试片2、A和B在约100°C条件下用聚酰胺固化剂化学计量固化约2小时。所有这些涂了涂料的试片都放在室温下固化一夜。

涂料配方涂在下面三种不同的试片上：

R-46 未处理的无光光洁度的冷轧钢试片，是由美国俄亥俄州克利夫兰市的Q-培奶尔公司提供的。

B-40 磷酸锌预处理的冷轧钢试片，是由美国密执安州的底特律市的帕尔科公司提供的。

B-1000 磷酸铁预处理的冷轧钢试片，是由美国密执安州的底特律市的帕尔科公司提供的。

对上述涂了涂料的金属被涂物试样，都进行ASTM标准的粘着力（带试验）、硬度（铅笔法）、反向冲击和盐雾（锈斑）试验。

用电磁传导率和涡流电流为基础的电子探测器非破坏性测定固化干涂层厚度。下列涂料配方1、2、A和B的涂层厚度约为2.0密耳。

用锋利工具预先制成有横截面的一条涂了涂料的标准带进行粘着带试验（ASTM D 3359-78）。然后敏捷地将该带突然折断切掉。残留在被涂物上涂料粘接量用0~5表示，无粘着力者用数字0表示，涂料无损耗，100%粘着力者用数字5表示。

硬度试验是测定涂在硬质被涂物（如金属试片）上的有机涂料的硬度的。硬度试验，根据ASTM D 3363-74，在精确的测定方法中，用增加硬度值的铅笔压在涂层表面，直到该表面有铅痕为止。用恰好不能使涂层表面有划痕的最硬铅笔测定表面硬度。试验数值范围用H~8H表示，其中8H是硬度较好的，换句话说，最硬的铅笔也不能使涂层有划痕。

冲击试验（ASTM D 2794-82）表示涂层在受到冲击力破坏后的破坏程度。反向冲击试验是落下的不锈钢球重量打击在有涂层一

面试片上。球的高度（英寸）与落球重量（磅）的乘积表示冲击能。通过试验，将标准带置于冲击区，使其突然折断，而涂层必须保持完整无损伤。试验值范围为0~160英寸-磅，160英寸-磅表示在试验带折断后，涂层没有损坏；0则表示在带折断后涂层全被破坏。

涂料配方1、2、A和B也应用于完全重复的试片上，它们的固化和试验，与上边介绍的一样。对这种完全相同的试片同样进行盐雾曝露试验（ASTM B 117）。盐雾试验是在用黑色带罩上该试片没有涂上涂料部分进行的。然后将试片其余部分用本发明涂料配方涂复，在干燥后的涂料试片中打上大X痕。将这种试片在盐雾室中放置给定的时间。在盐雾室中，通过试样曝露在热盐雾中诱导加速腐蚀试验。涂料配方1和A在盐雾试验中曝露100小时；涂料配方2和B在盐雾试验中曝露75小时。根据试片的锈蚀度求得被测数据。试验值范围为0~10，0表示全部都是锈斑了，而10表示没有任何锈斑。因此，数值用两个极端终点之间值的对数表示。

试验结果详见表1和图1及图2。

专门实施例的涂料配方

实施例 1	配 方	%
	Shell Epon®* 828 液体环氧树脂	45.5
	B-脲乙基缩水甘油醚	45.5
	Cyanamid®** Beetle 216-8 树脂	5.0
	三氟化硼单乙胺	4.0

实施例 2	配	方	%
	DOW Epoxy Novolak (D.E.N (D.E.N)®*** 438		42.5
	B-脲乙基缩水甘油醚		42.5
	二乙烯三胺		14.0
	SR®***882 有机硅树脂		1.0
实施例 A	配	方	%
	丙烯腈取代的 shell 1001F 树脂®*		49.2
	甲苯溶剂		28.3
	乙二醇二甲醚溶剂		13.7
	Cyanamid®** Beetle 216-8 树脂		2.8
	二乙烯三胺		4.5
	三乙胺		1.5
实施例 B	配	方	%
	DOW Epoxy Novolak (D.E.N)®***438		47.0
	甲苯溶剂		15.7
	甲基乙基醇溶剂		15.7
	乙二醇单甲醚溶剂		15.6
	二乙烯三胺		5.5
	SR®*** 882 有机硅树脂		0.5

- 原料取自壳牌石油公司（美国伊利诺斯州，芝加哥），工业品。
- • 原料取自美国腈氨公司（美国新泽西州，韦恩市），工业品。
- • • 原料取自道化学公司（美国俄亥俄州，克利夫兰市），工业品。
- • • • 原料取自通用电气公司（美国新泽西州，沃特福德市），工业品。

本发明的实施例采用无溶剂体系，即实施例 1 和实施例 2 中的 B-一腈乙基缩水甘油醚中的环氧-腈作为环氧树脂的溶剂和共聚单体。现有技术的有代表性的比较实施例都使用相当多的溶剂，实施例 A 使用 42% 的甲苯、乙二醇二甲醚溶剂，实施例 B 使用 47% 的甲苯、甲基乙基酮和乙二醇单甲醚溶剂。

本发明的新型涂料配方的结果证明其有较好的粘着力、硬度、反向冲击强度和好的盐雾特性。比较实施例 1 和比较例 A（见表 1、图 1 和图 2）很容易发现，本发明的涂料配方，与比较实施例的涂料配方相比，表明它有更优良的耐腐蚀性。比较实施例 2 和 B 很容易发现，与比较实施例的涂料配方相比，本发明的涂料配方有更高的反向冲击强度和好的粘着力。这些结果证明，本发明的涂料配方有较好的粘着力、硬度、好的屏蔽性能和耐腐蚀性。

本发明的涂料配方可以用于各种用途，对于好的涂料配方甚至不要求全部试验性能。比如在一种环境中好的防腐蚀涂层，并不要求它同时有高的冲击强度。

尽管通过上述实施例详细地叙述了本发明，但是这些实施例仅仅是应用的举例。当然，对本领域的熟练技术人员来说，只要不违反本发明的精神和构想，还可以对其进行变化和修改。

表 1

配方	被涂物	粘着力	硬度	反向冲击 (英寸-磅)	盐雾试验
1	R-46	5	5	0	10
	B-40	5	5	0	9
	B-1000	5	5	80	10
2	R-46	5	8	160	2
	B-40	5	7	<20	2
	B-1000	5	4	160	2
A	R-46	5	6	160	2
	B-40	5	5	0	5
	B-1000	5	5	160	6
B	R-46	1	6	<20	7
	B-40	4	8	<20	8
	B-1000	4	8	<20	9