



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 89107636.0

[51] Int.Cl⁵
C09D161/00

[43] 公开日 1990年4月18日

[22] 申请日 89.9.29
 [30] 优先权
 [32]88.9.30 [33]GB [31]88 23071.9
 [71] 申请人 帝国化学工业公司
 地址 英国英格兰
 [72] 发明人 彼得·戴维·帕拉斯兹

[74] 专利代理机构 中国专利代理有限公司
 代理人 齐曾度

说明书页数: 14 附图页数: 6

[54] 发明名称 涂料组合物

[57] 摘要

一种可固化的涂料组合物, 其中包括 (a) 一种主链上含有活性不饱和基团的缩聚物; (b) 一种含有至少 3 个封闭的伯氨基的化合物; (c) 一种如上式的环酮, 其中 R¹-R⁶ 是任何无干扰的基团。



237

权 利 要 求 书

1. 一种可固化的涂料组合物，其中包括：

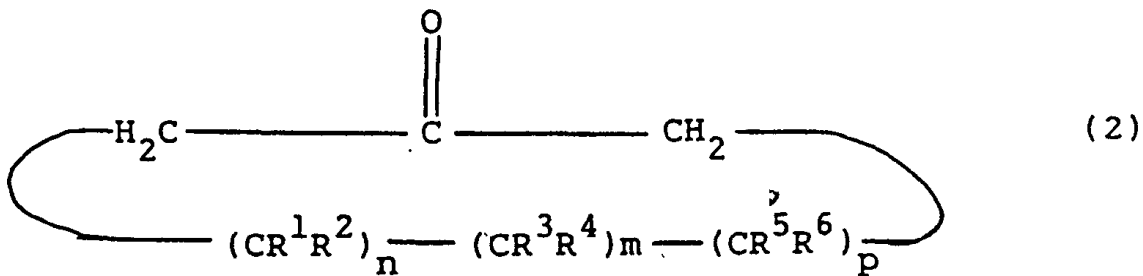
(a) 一种缩聚物，其中每个分子的聚合物主链平均含有至少一个具下式(1)的活性不饱和基团，



其中R 及R⁷可相同或不同，可以是氢、卤素、烷基或芳基，

(b) 一种至少含有 3个被封闭的伯氨基的化合物，其中的伯氨基是处于潜在形式，

(c) 一种具下式(2)的环酮



其中m、n和p的总和为2-5，R¹-R⁶可以是不与其他组分起反应的任何基团。

2. 按权利要求1的组合物，其中R¹-R⁶为氢或C₁-C₆烷基。

3. 按权利要求2的组合物，其中式(2)的环酮是环己酮。

4. 按权利要求1-3中任一项的组合物，其中式(2)的环酮的用量为每摩尔组分(b)中的潜在伯氨基使用超过0.25摩尔。

5. 按权利要求1-4中任一项的组合物，其中组分(b)是二亚乙基三胺和甲基异丁基酮或甲基异戊基酮的反应产物与一种多异氰酸酯的加

合物。

6 . 按权利要求1-5 中任一项的组合物, 其中(a)部分的不饱和组分(1)主要衍生自马来酸酐与双酚A 与环氧丙烷的反应产物。

7 . 按权利要求1-6 中任一项的组合物, 其中含他颜料、稀释剂或填充料。

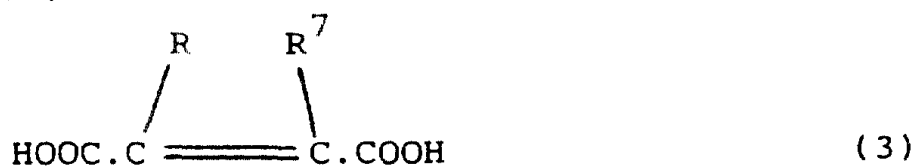
8 . 按权利要求1-7 中任一项的组合物, 该组合物是采取“两包装”形式。

9 . 一种按权利要求1-8 中任一项的组合物的制备方法, 包括将组分(a)、组分(b)和一种式(2)的环酮混合到一起。

10 . 一种涂布目标物件的方法, 包括将按权利要求1-8 中任一项的组合物施涂一层薄膜, 并使该薄膜固化。

其中“m”、“n”和“p”的总和为2-5， R^1-R^6 是不与组合物中(a)或(b)组分发生反应的任何基团。

适用于作为该组合物的组分(a)的缩聚物具体包括以已知方法使式(3)的一种二元羧酸或其酯形成衍生物，再与一种或多种多元醇反应而制得的聚酯。



按式(3)的适用二元羧酸为马来酸和富马酸；它们的适用的酯形成衍生物包括相应的 C_1-C_6 烷基酯，例如甲酯或乙酯，以及在用马来酸时，包括相应的酸酐。

制造该聚酯的反应物除式(3)的不饱和二元羧酸之外，还包括一种或多种其他羧酸，例如饱和脂族二元羧酸，具体有琥珀酸、戊二酸、己二酸、癸二酸；还有芳族多元羧酸，具体有邻苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸、偏苯三酸。这些酸的酯形成衍生物，特别是酸酐衍生物例如邻苯二甲酸酐，可用于替代这些游离酸。

关于式(3)二元羧酸和任何其他多元羧酸的用量比率选择，应能满足上述规定的每个聚酯分子中平均至少有一个式(3)二元羧酸残基的要求。从实用角度讲，就是使该聚酯的聚合物主链中的酯链接至少有20%，最好至少50%应为衍生自式(3)的二元羧酸。

适用的多元醇包括二元醇，例如乙二醇、丙二醇、1,3-丙二醇、丁二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇、新戊二醇、由双酚A与环氧亚烷基反应所得的二元醇；三元醇，例如甘油、三羟甲基丙烷、三羟甲基乙烷、1,2,6-己三醇；四元醇，例如季戊四醇；更高多元醇，例如山梨醇。这些醇中，两种或多种的混合物也可使用。

特别适用的二元醇是由双酚A与环氧乙烷或环氧丙烷反应所得产品

(市售品为Dianol 22 (商标)或Dianol 33 (商标), Akzo Chimie 产品)。

与二元羧酸反应的物料除使用多元醇之外还可使用的或可以替代多元醇的还可能有含两个或多个环氧基团的化合物, 例如由双酚A与环氧氯丙烷反应所得的环氧树脂。在此情况下, 所得聚酯在环氧化合物参与的残基中, 紧靠每一酯基含有一个羟基。

含羟基反应物总量对含羧基化合物总量的总和比率可以根据聚酯技术领域中公知的原则来改变; 通常使所用的多元醇反应物微有或略有过量, 使所得聚酯的酸值较低。此外, 也按本技术领域的公知技术, 官能度大于2的反应物的相对比率(关于羟基或关于羧基)将加以调整, 以避免产生胶凝物质。常规情况下例如可采用100-300°C反应温度, 反应可在溶剂存在下进行; 特别是可用二甲苯为溶剂, 它能与反应中形成的水形成共沸物。

关于“聚酯”一词, 在本文中包括满足上述定义的氨基-酯聚合物。此等聚合物的制备可通过一种式(3)的二元羧酸、一种或多种多元醇和一种多异氰酸酯反应而成, 还可任选有一种或多种上述的其他多元羧酸参与反应。

在这些聚合物中, 所述多异氰酸酯可有效地部分或全部取代其他多元羧酸, 并且在选择用以衍生该氨基-酯聚合物的反应物相对比率时, 应考虑使用它们的当量量。适用的多异氰酸酯包括二异氰酸甲代亚苯酯、二异氰酸-1,6-亚己酯、二异氰酸异佛尔酮酯、二异氰酸二苯甲酯、二异氰酸二甲苯酯。

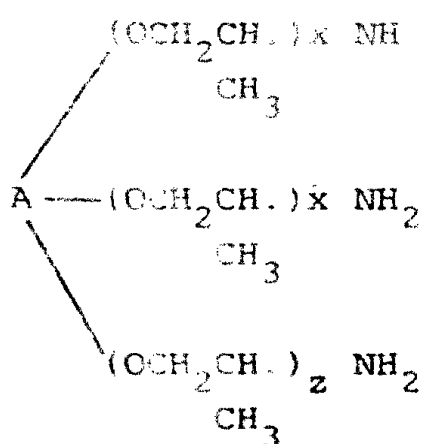
在制备氨基-酯聚合物时, 可按常规的聚酯制备方法使包括多异氰酸酯在内的全部起始物料在一起反应。另外的方式, 可将除多异氰酸酯之外的全部其他起始物料在第一步中一起反应, 成为高羟值的“基础”聚酯, 然后使其一部分羟基与多异氰酸酯反应。

在上述的聚酯和氨酯-酯聚合物中，还可任选含有来自干性油或半干性油脂肪酸的可自动氧化的基团，将这些酸包括在制备此聚合物的起始物料中。适宜的酸包括得自以下油料的脂肪酸：亚麻子油、大豆油、木浆浮油、向日葵油、红花油、菜籽油。

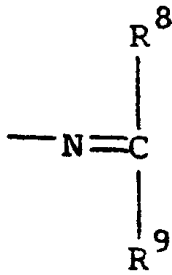
所得的醇酸或氨酯醇酸的性质除由于与本发明组合物的组分(b)的反应所带来的初始快速固化之外，进一步如同常规式空气干燥型涂料组合物一样，是与大气中氧气进行的较慢氧化固化阶段。

该组合物的组分(b)是至少有三个以潜在形式存在的伯氨基的化合物。所谓“潜在形式”是指所含的每一个伯氨基都是处于一种衍生物的形式，并且在该组合物进行固化的条件下它们能转化成为伯氨基。但在本发明的情况下，该衍生物必须不是式(2)所表示的环酮。

适于作为组分(b)的前体的化合物包括有三个或多于三个处于潜在形式的伯氨基的脂族、环脂族和芳族系列的化合物。这类预封闭化合物例如有三(2-氨基乙基)胺、 $N(CH_2CH_2NH_2)_3$ 、以及“Jeffamine (注册商标, Jefferson Chemical Co. 制造) 系列产品，后者的通式为：



适于作为组分(b)的化合物是其中三个伯氨基与一种 C_1-C_6 烷酮(例如丙酮、甲乙酮、甲基异丁基酮)，或与 C_1-C_6 醛(例如乙醛、丙醛)缩合而封闭的化合物。这样，伯氨基转化为如下式的基团：



其中 R^8 是 C_1 - C_6 烷基， R^9 是氢或 C_1 - C_6 烷基。每个封闭的伯氨基均可在水存在下水解而恢复到相应的原来基团。

适用的含三个或更多伯氨基的化合物可通过将少于三个此种基但含有其他官能团例如仲氨基或羟基的分子连接到一起而制成。其中的伯氨基是按上述的形成酮亚胺或醛亚胺而封闭的，而另一个官能团可通过一种多官能团共反应物（例如多异氰酸酯或多环氧化物）而连接到一起。

所以，二亚乙基三胺可通过与甲基异丁基酮或甲基异戊基酮反应而转化为双酮亚胺，然后由余下的仲氨基与多异氰酸酯或多环氧化物进行缩合。所得缩合产物至少含 4 个潜在的氨基，可以直接用作为组分 (b)。在形成该缩合产物时，希望使用过量的多异氰酸酯或多环氧化物，以保证酮亚胺完全反应；在缩合步骤之后可以紧跟将该产物与一种 C_1 - C_6 烷醇（例如丁醇）反应，以便除掉残存的异氰酸酯或环氧化物基团。

制取适用的高官能度组分作为组分 (b) 前体的各种其他方法对于本技术领域的技术人员也是已知的。例如，可将 3 摩尔二伯胺例如 1,6-己二胺与 1 摩尔马来酸 C_1 - C_6 烷醇酯例如马来酸二甲酯反应；该二胺的第一个分子与该酯中的双键进行加成，而另两个分子使该酯基进行氨解，得到一种三伯胺，然后按上述进行适当的封闭反应。

已述的更复杂类型的胺类组分 (b) 一般比较简单类型的更适合，因为它们的挥发性低，毒性也较低。但是，任何多元胺在具体用途中是否适用，很容易由实验确定。

在本发明的组合物中，不饱和缩聚物组分 (a) 和胺 (b) 的反应比率通常是为其所存在的每一个双键提供约一个潜在氨基。优选是为每一个双

键提供至少约 0.5个氨基。

式(2)的环酮在其羰基的 α 位置是不饱和的(例如,在环己酮的2和5位)。这些酮不具备与其羰基相共轭的双键。

在其环的其他位置还可任选由一个或多个 R^1-R^6 基团取代,在环上任何其他位置的这些基团应不与胺类组分(b)或不饱和聚酯组分(a)发生反应。

在实用中,该种酮的取代基不超过1个,于是 R^1-R^6 之一是 C_1-C_6 烷基,其余的是氢。这些取代基例如可以是 C_1-C_6 烷基,例如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、正己基。

式(2)化合物例如有:环戊酮、环己酮、环庚酮、环辛酮、4-甲基环己酮、3-甲基环己酮、4-叔丁基环己酮。优选的是环上有6个碳原子的酮。特别优选的是环己酮。

式(2)环酮的优选用量为组分(b)中每摩尔封闭氨基应超过0.25摩尔。环酮的优选用量范围为组分(b)中每摩尔封闭氨基使用0.25-16摩尔,更好是0.5-4摩尔,最优选是2-3摩尔,最佳方案是2摩尔。

该组合物中除含有组分(a)、(b)、(c)之外,可任选含有一种或多种颜料和/或填充料,以及一种或多种溶剂,例如涂料中常规使用的溶剂,如二甲苯、乙酸乙酯、乙酯丁酯、甲基异丁基酮、丙二醇单乙醚、丙二醇单乙醚乙酸酯。

还可以含有其他常规涂料添加料,如填充料、增塑剂、流动性控制剂、紫外线吸收剂。

本发明的组合物的制备方法可将上述组分(a)、(b)、(c)混合到一起,并加入上述的任选添加料。

这些涂料组合物可以配制成“两包装式”或“单包装式”,视乎所用的组分(b)而定。当该组分中所含潜在伯氨基容易水解时,则配制成单包装形式时仅限于透明、未加颜料的组合物,因为使颜料成为完全无

水分状态是非常困难的。

按本发明一种典型的单包装式配方是按组分(a)的树脂、按组分(b)的胺类硬化剂、溶剂及颜料以及组分(c)的混合物，并任选混有溶剂或稀释剂。按本发明的一种典型“两包装式”配方是按组分(a)的树脂并任选含有溶剂和颜料、按组分(b)的胺类硬化剂以及溶剂或稀释剂的混合物，以及按组分(c)的环酮与该颜料或该溶剂/稀释剂的混合物。

本发明的组合物特别着重于两包装、带颜料形式，适用于汽车修补喷漆、飞机和船舶的头道涂料，在这些场合中不可能加热去固化这些涂料。这些头道涂料组合物可以是与打底涂料/面涂料型，用于在基质材料上施涂较薄的膜，以作为其后施涂面层涂料的准备工序，或者是打底涂料/填充料型，这时施涂较厚，并能将基质材料表面的较小不规则处和不完美处均匀遮盖。

该组合物还可以施涂于多种其他基质材料，包括其他金属结构和物件，如家用设备，还有木材及塑料制品。

本发明的组合物可以用标准方法施涂，例如喷涂、刷涂、浸涂或帘流涂布。该组合物是施涂一层膜并使其固化。

当在一般温度和湿度条件下施涂到基质材料时，该组合物具备用由甲乙酮蘸湿抹布擦磨时的耐擦性能(“M.E.K.擦磨”)，并且用Erichsen摆锤硬度计测试时，其硬度显著优于不含式(2)环酮的组合物。在按上述用作为汽车修补喷漆的头道涂层时，该组合物的优点是所成的膜对汽油或溶剂耐受性能极优，并在短时间内达到比以前所用组合物更优的硬度。另一项优点是在极短固化时间之后即可接受覆盖涂层。

由以下各实例阐明本发明，其中所述份数为重量份数。

实例1-8 组合物的制备

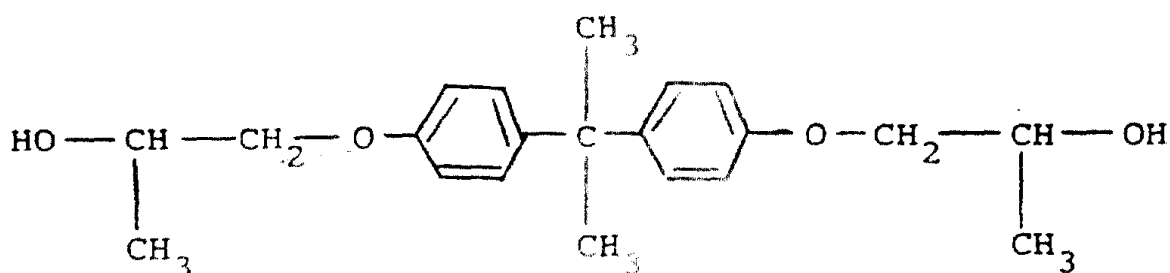
(a) 聚酯的制备- 组分(a)

将三羟甲基丙烷(15.1份)、“Dianol”33(578.4份)，“Dianol”

是Akzo Chimie 的注册商标)、马来酸酐(170.4份)、二甲苯(15.3份)的混合物进行反应,至其酸值下降至每克非挥发物质18毫克KOH 为止。

使用经计算比率的二甲苯与丙二醇单甲醚混合物将上述产物稀释至非挥发物含量为50%,并使所得产物中所含二甲苯与丙二醇单甲醚的比率为1:1。

相信Dianol 33 具有如下结构:



(b) 多元胺的制备- 组分(b)

1) 环氧胺制备

将乙酸丁酯(337.1克)和“Synprolam”(185.5克,一种合成脂肪胺,ICI PLC 的商品名称)的混合物用30分钟加入到“Epikote”880(1500克,Shell 的商品名称)、甲苯(1011.3克)、丙二醇单甲醚(337.1克)的回流中的混合物中。保持在回流温度,至其环氧值下降至1.79毫摩尔/克为止。

2) 二酮亚胺制备

将二亚乙基三胺(395.8克)和甲基异丁基酮(2742.11克)的混合物加热回流。保持在回流温度,至收集到全部反应水(137.0克)为止。

3) 多元胺制备

将上述1)所制备的环氧胺(2800克)用30分钟加入到甲苯(930.2克)与如上2)所制备的二酮亚胺(3174.8克)的回流中的混合物中。保持在回流温度,至其环氧值下降至0.15毫摩尔/克为止。

(c) 涂料组合物

将上述(b)所制备的多元胺(23克)、丙酮(2.42克)、环己酮(2.03克)的混合物加入到一种涂料配料(100克)中,该配料含有颜料(TiO_2 、 BaSO_4 、滑石粉、一种防腐蚀颜料、 Fe_2O_3),还含有上述(a)所制备的不饱和聚酯,并且颜料体积浓度(PVC)为50%。

应用混合溶剂将所得组合物的粘度调节至21秒(按英国标准B4粘度杯测定),该溶剂含乙酸丁酯、甲基丙氧基醇乙酸酯、高沸点芳族烃“Solvesso”100,其比率为80:15:05。

(d) 聚酯制备- 组分(d)

将偏苯三酸酐(19.8克)、Dianol 33.(516.0克)、马来酸酐(123.6克)的混合物进行反应,至其酸值下降至每克非挥发物15毫克KOH为止。

然后用二甲苯和丙二醇单乙醚的1:1混合物稀释至非挥发物含量为50%。

(e) 多元胺制备- 组分(e)

将二亚乙基三胺与甲基异丁基酮缩合所得的二酮亚胺(363克)、“Desmodur L”(一种多异氰酸酯, Bayer Chemicals Company 产品, 387克)的混合物于含有甲基异丁基酮(263克)、二甲苯(300克)、乙酸乙酯(129克)的混合溶剂中于室温搅拌约45分钟。反应完毕后,加入正丁醇(100克)使产机中残余的异氰酸酯基团完全破坏。

(f) 涂料组合物

将上述(e)所制多元胺(17.75克)加入到一种涂料配料(100克)中,该配料含有颜料(TiO_2 、 BaSO_4 、滑石粉、一种防腐蚀颜料、 Fe_2O_3),还含有上述(d)所制备的不饱和聚酯(100克)并达到颜料体积浓度(PVC)为50%。

(此组合物相当于胺基团与碳-碳双键为等摩尔比率)。

在此阶段加入下表所示的酮，每摩尔胺基团加入 2 摩尔。然后用乙酸丁酯、二甲苯、乙二醇二乙酸酯为 1:0.1:86:0.4 的混合溶剂将其粘度调整为 18-20 秒（用 B4 粘度杯测定）。

实例	环酮(克)	沸点, °C
1	环戊酮	130
2	环己酮	155
3	环庚酮	179
4	环辛酮	195
5	3-甲基环己酮	168
6	Sextone B*	约 170
7	4-甲基环己酮	169
8	4-叔丁基环己酮	147

* 一种环己酮与甲基环己酮的混合物，Bayer 供应。

实例 A-D 固化速率及硬度测试

将实例 1-8 的组合物以常规条件于 20°C 喷涂在经预处理的钢板上。用蘸有甲乙酮的布擦磨来试验所成膜的固化情况。应用 Erichsen 摆锤硬度测试仪试验其硬度。

所得试验结果与使用不同量和不同类型的酮（包括本发明范围内外的酮）所得结果进行比较，结果列于下列各表。各组合物是按实例 1-8 方法制成，共有如下各类结果：

表 A: 应用实例 1-4 组合物和与应用环丁酮的比较。

表 B: 应用非环状酮和醛的对比结果。

表 C: 应用实例 5-8 组合物和与应用羰基的 α 位置取代的环酮的比较。

表 D: 应用不同摩尔用量环己酮所得结果。

其中“标准”是指按本发明的组分 (g) 不使用任何醛或酮所制涂料组合物作为参比标准。MEK 是指 2 或 4 小时后甲乙酮双向擦磨试验的试

验结果。HD是指2或4小时后Erichsen硬度试验的试验结果。在MEK结果中，所示数目是开始露出基质材料所需双向擦磨（即用蘸有甲乙酮的抹布在试验板上擦磨一个向上行程和一个向下行程）次数。HD结果是每次试验中由Erichsen硬度测试仪所记录的摆动次数。

实例A 环酮的效果

在此实例中，在涂料组合物中使用易得的C₄-C₈ 环的环酮。表A 示出试验结果，图1 中示出耐MEK 擦磨性能。从这些尽管可看到，5-8 员环的酮类对于耐MEK 擦磨和硬度与标准相比都有有利效果，而4 员环的酮无效果。

实例B 使用非环状醛和酮的对比

在这里的涂料组合物中使用了多种不属于本发明范围的醛和酮。

从表B 所列数据可知，这些酮和醛的沸点变化很广，甲乙酮为80℃，苯甲醛为178℃。试验结果表明，这些组合物与标准之间的2或4小时耐MEK 擦磨及2或4小时硬度都没有显著差别。

实例C 取代的环己酮的效果

向上述涂料组合物中加入多种取代的环己酮，考察它们对于固化速率的影响。所得结果示于表C 和图2。可以看到，在2和5位置有取代基的环己酮（在羰基的 α 位置，如2,5-二甲基环己酮、2-甲基环己酮、2-叔丁基环己酮），以及与羰基有共轭双键时（环己烯酮），与标准相比并无性质改进，而实例5-8的组合物是有改进的。

实例D 变更环己酮用量的影响

在涂料组合物中，环己酮用量变化范围为每摩尔胺基团用0.25-16摩尔酮，考虑其对固化和硬度的影响。

结果示于表D 和图3-6。可以看到，在固化2或4小时后，即使低含量环己酮也是有效果的。

实例9 合成组分(b)时使用Desmodur

按实例1-8的方法，不同之处是步骤(e)的多元胺用Desmodur Z/二亚乙基三胺/甲基异丁基酮所制备的产物替代。(即在实例1-8中用Desmodur Z替代Desmodur L，前者是一种异氰酸酯预聚物，相信是二异氰酸二异佛尔酮酯的三聚物，Bayer Chemicals Company 出品)。

实例E、F、G 固化速率及硬度测试

实例E、F

按上述实例A-D所述，对实例9、10的组合物进行测试。

实例G

将在合成多元胺组分(e)时使用环己酮的组合物与相应的实例2组合物进行对比。

实例E、F、G的结果示于表E。可以看到，在实例9和10中使用环酮组分(g)与相应的标准对比时，其固化及硬度性质提高；但在组分(e)合成中使用环己酮时，不象按本发明的组合物所达到的那样，并未得到性质显著提高的统计结果。

表A 环酮的效果

羰基	沸点	MEK	MEK	HD	HD
		2小时	4小时	2小时	4小时
标准(cp)	114	24	36	10	15
环丁酮(cp)	99	27	43	14	18
环戊酮(实例1)	130	37	87	19	27
环己酮(实例2)	155	64	90	15	19
环庚酮(实例3)	179	50	110	14	17
环辛酮(实例4)	195	98	114	15	17

表B 应用不同非环状酮和醛的对比

<u>羰基</u>	<u>沸点</u>	MEK	MEK	HD	HD
		<u>2小时</u>	<u>4小时</u>	<u>2小时</u>	<u>4小时</u>
标准(cp)	114	24	36	10	15
甲乙酮	80	16	13	14	15
戊酮-3	102.	15	20	9	18
标准+ 甲异丁酮	114	11	20	10	20
环丙基甲基酮	114	19	19	13	17
甲基异戊基酮	127	14	29	15	17
乙酰丙酮	133	16	20	13	15
乙醛	145	17	27	3	18
甲氧基环己酮	158	21	26	4	11
戊醛	103	19	23	9	13
乙基丁醛-2	117	14	15	5	7
己醛	131	16	20	15	14
环己醛	162	12	17	6	9
苯甲醛	178	16	27	12	7

表C 使用不同取代环己酮的结果

羰基	沸点	MEK		HD	
		2小时	4小时	2小时	4小时
1. 标准 (cp)	114	24	36	10	15
2. 环己酮	155	64	90	15	19
3. 2,5-二甲基环己酮	174	28	27	9	12
4. 2-甲基环己酮	168	13	18	12	15
5. 2-丁基环己酮		15	20	10	15
6. 环己烯酮	168	28	40	15	16
7. 3-甲基环己酮 (实例5)	168	55	130	12	14
8. Sextone B (实例6)	170	65	119	12	14
9. 4-甲基环己酮 (实例7)	169	58	140	14	15
10. 4-叔丁基环己酮 (实例8)	47	75	120	14	14

表D 使用不同摩尔比的环己酮的结果

用量 (摩尔比)	MEK			HD		
	2小时	4小时	过夜	过夜	4小时	2小时
标准	16	22	39	15	13	11
0.25	23	43	58	23	14	12
0.5	38	60	124	25	15	12
1.0	49	70	122	26	17	15
2.0	59	78	197	29	17	14
3.0	89	159	246	24	15	13
4.0	80	135	220	25	14	13
8.0	77	89	172	22	14	13
16.0	71	75	162	18	15	14

图1 应用不同环大小的环酮的MEK 擦磨结果

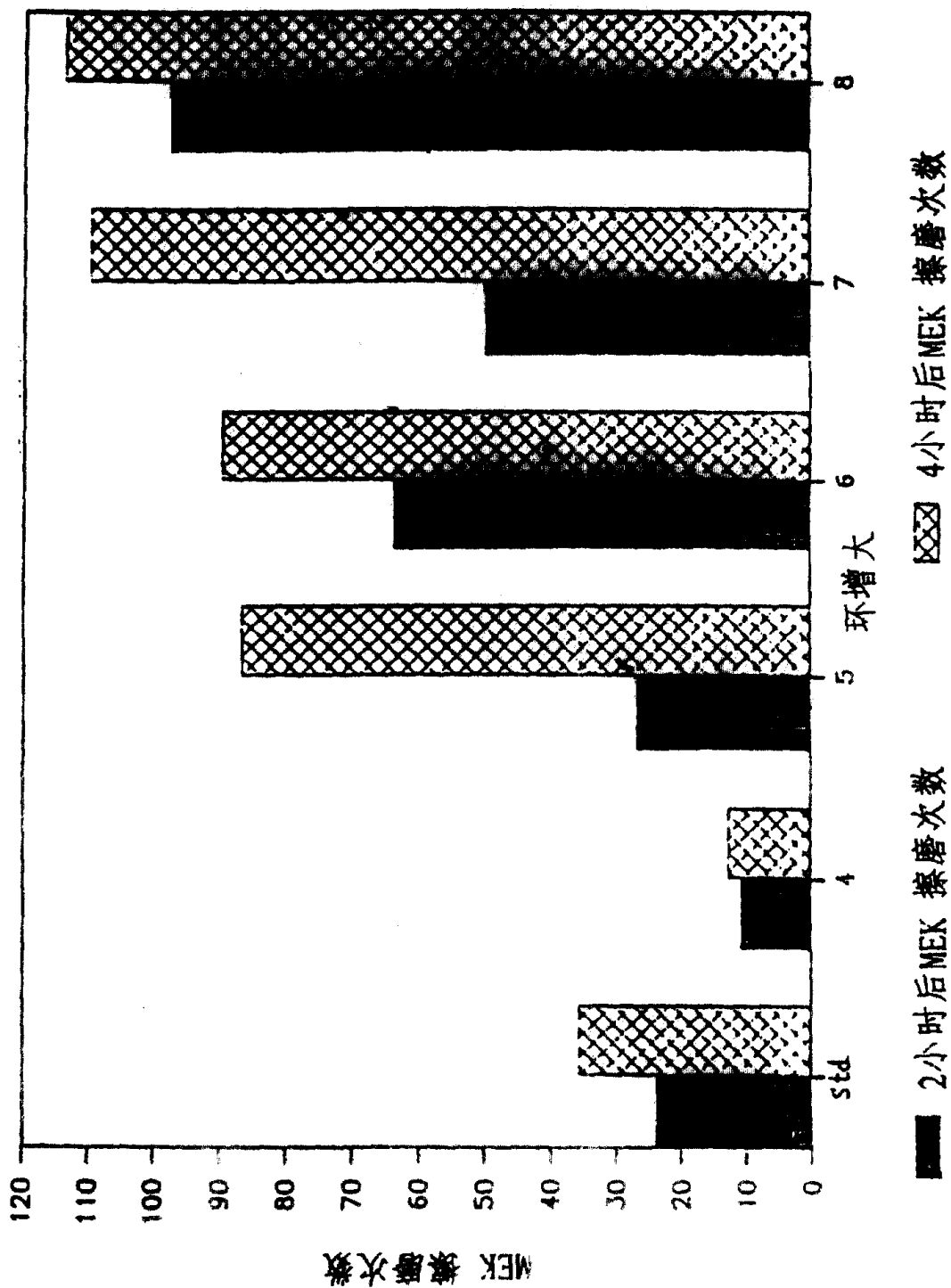


图2 应用不同取代环酮的MEK 擦磨结果

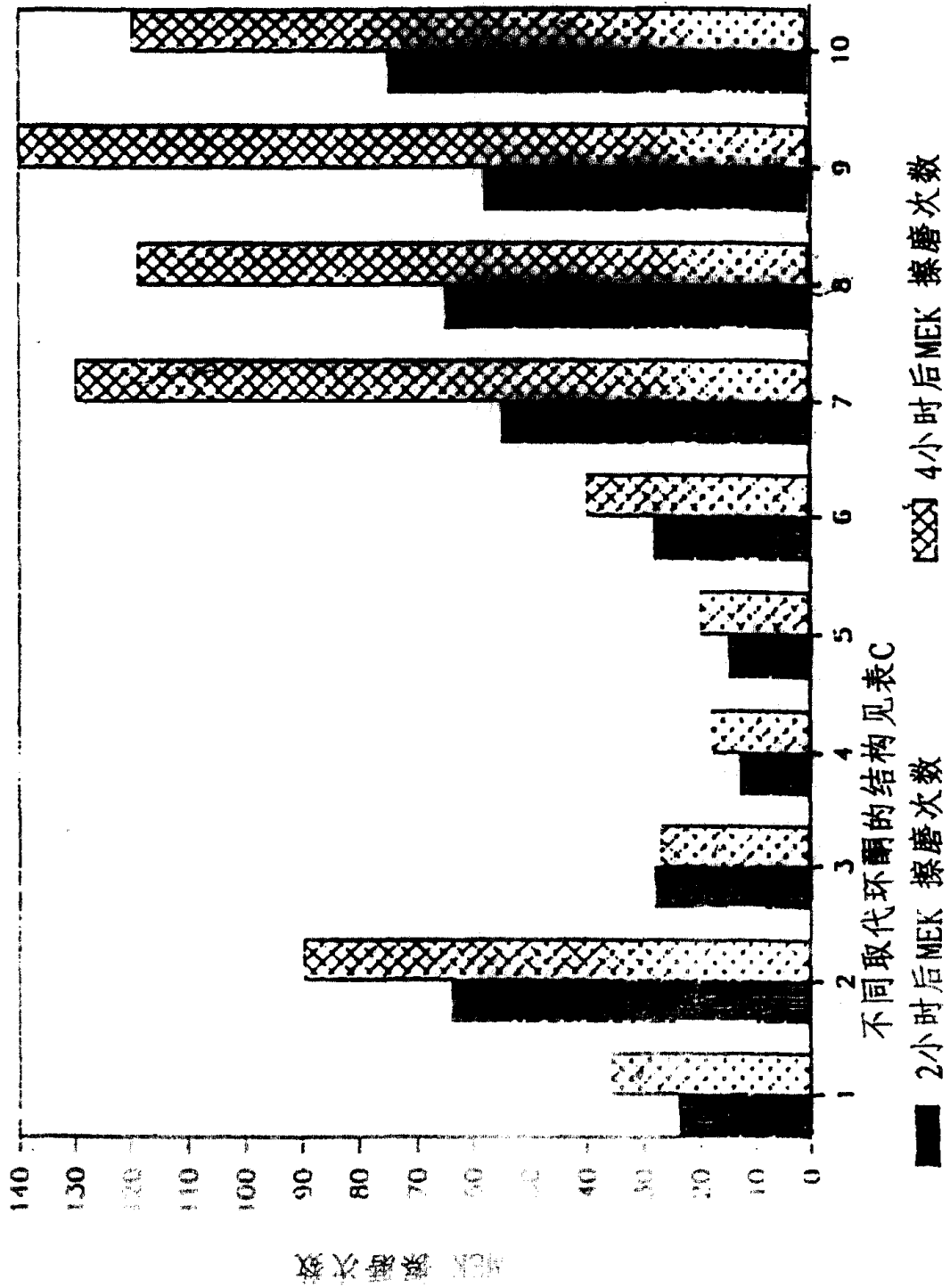


图3 环己酮用量不同(0.0-16 摩尔) 的硬度测试结果

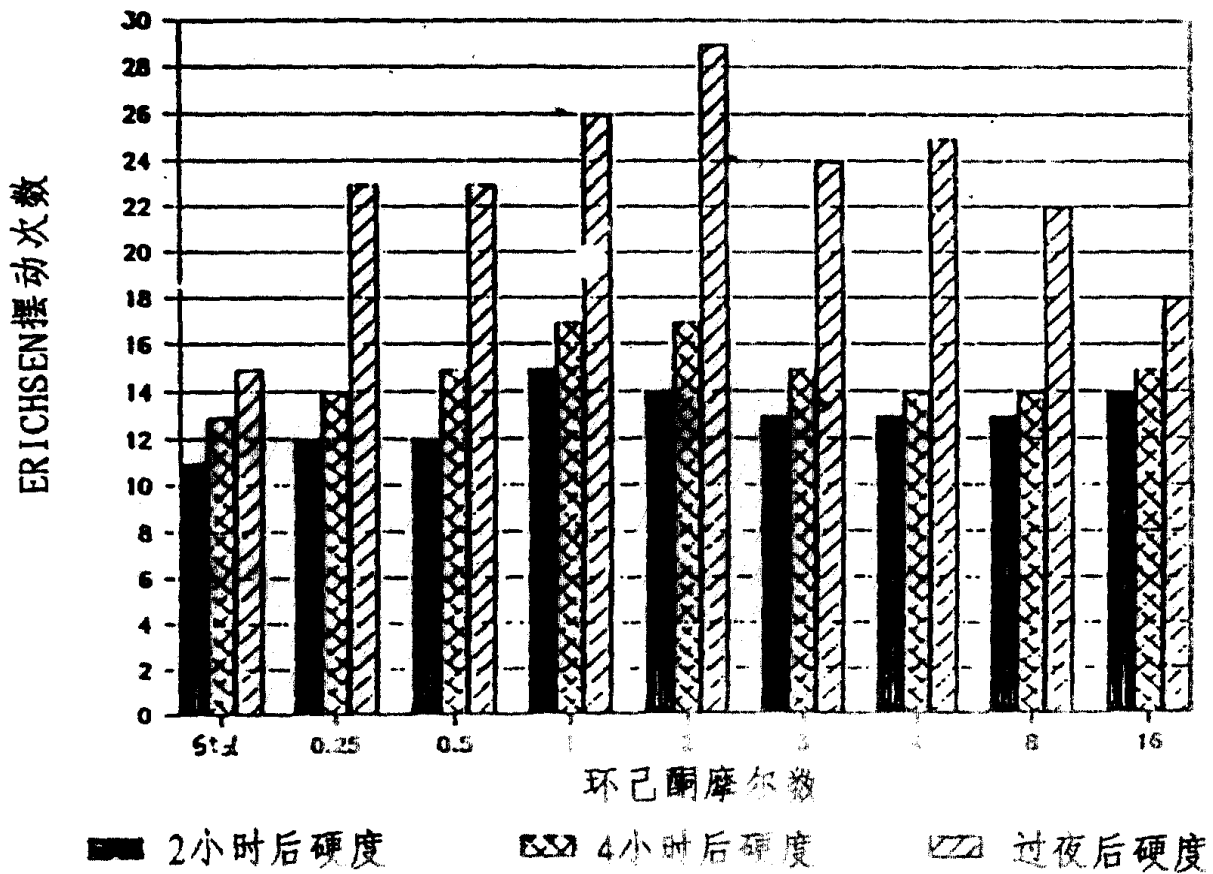


图4 2小时固化结果

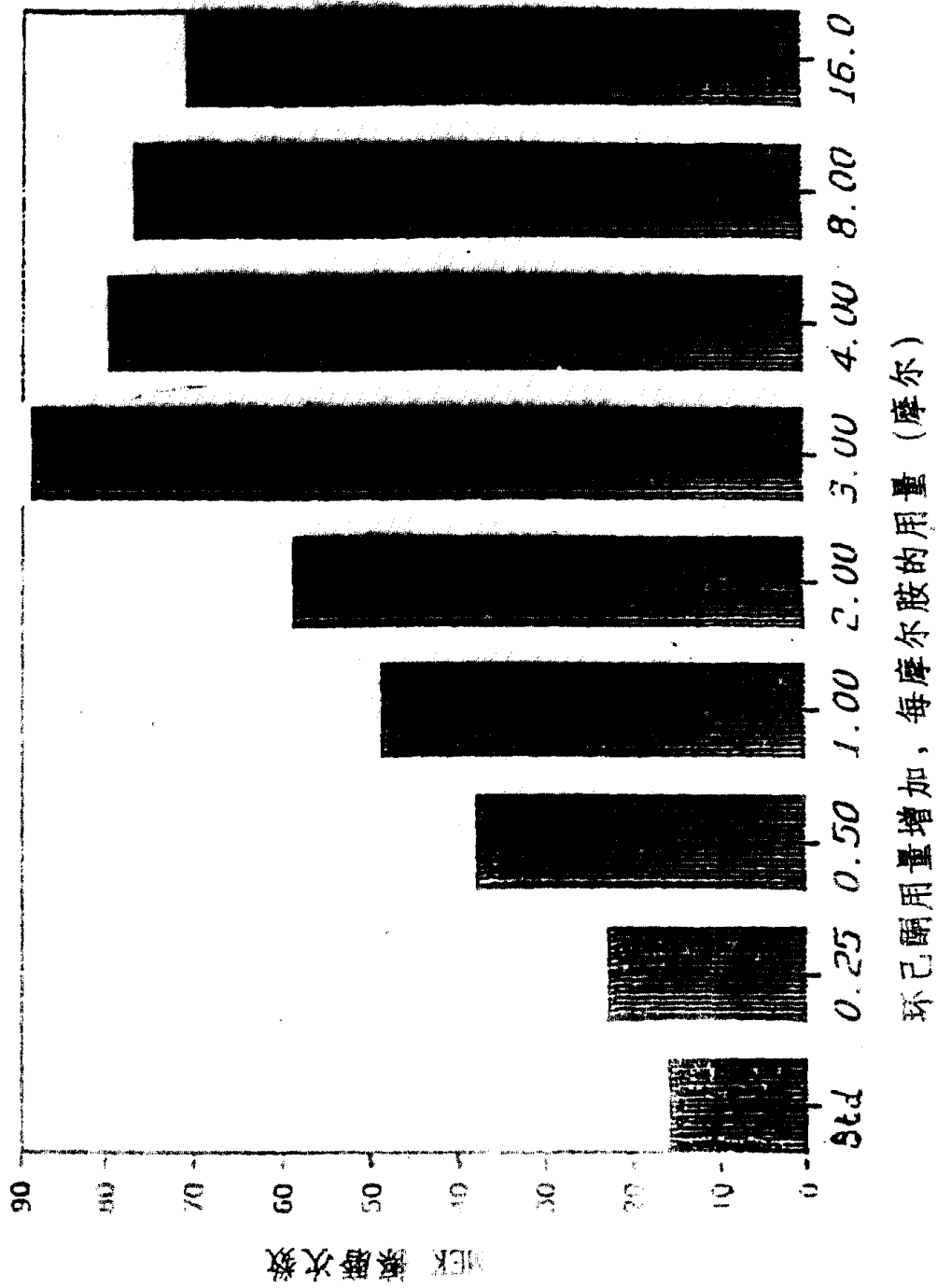


图5 4小时固化的结果

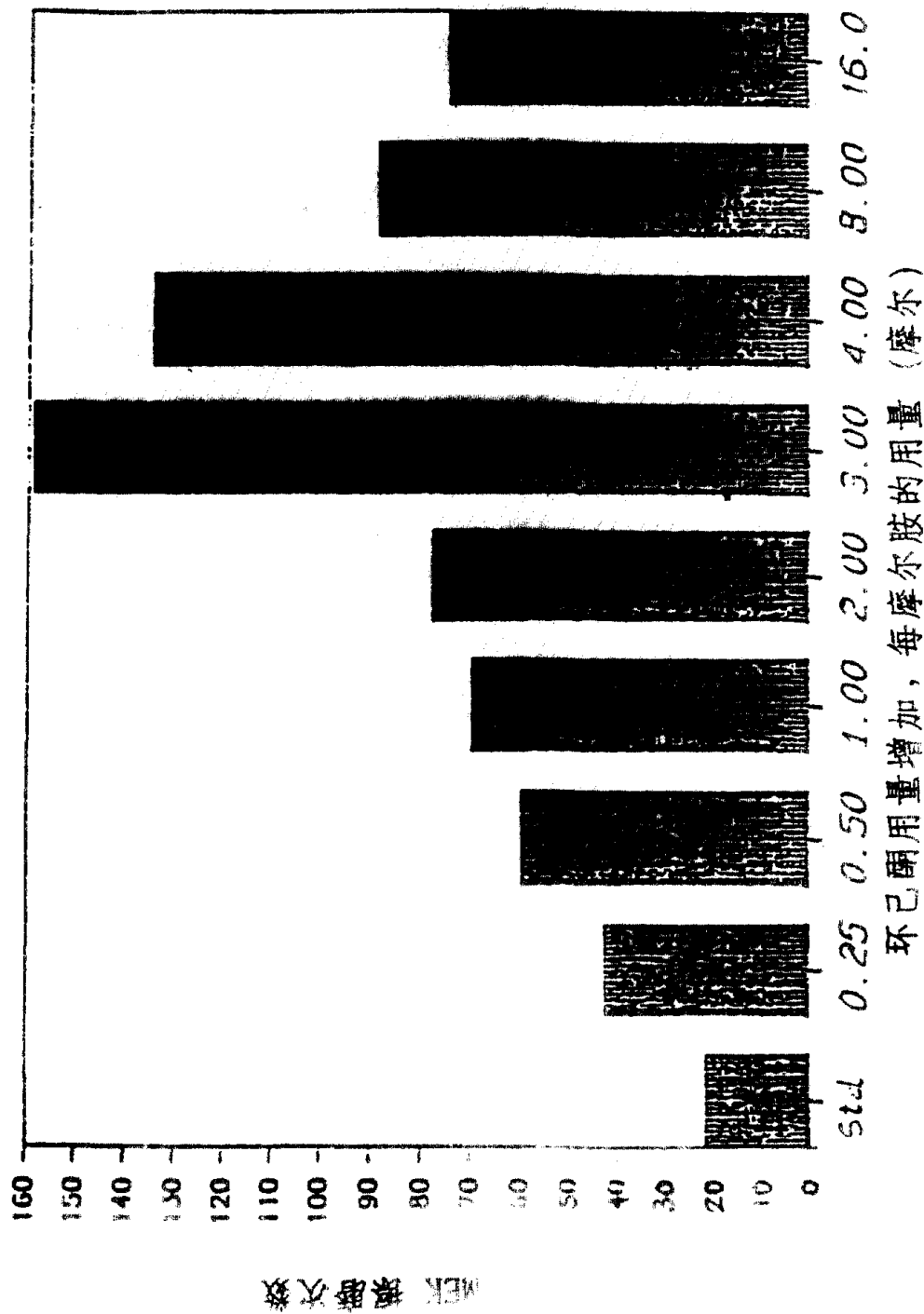


图6 固化过夜的结果

