

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C09D 167/08 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200680032619.4

[43] 公开日 2008年9月3日

[11] 公开号 CN 101258208A

[22] 申请日 2006.7.11

[21] 申请号 200680032619.4

[30] 优先权

[32] 2005.8.5 [33] GB [31] 0515701.1

[86] 国际申请 PCT/EP2006/006780 2006.7.11

[87] 国际公布 WO2007/017032 英 2007.2.15

[85] 进入国家阶段日期 2008.3.6

[71] 申请人 帝国化学工业公司

地址 英国伦敦

[72] 发明人 P·L·泰勒

[74] 专利代理机构 北京纪凯知识产权代理有限公司

代理人 赵蓉民 路小龙

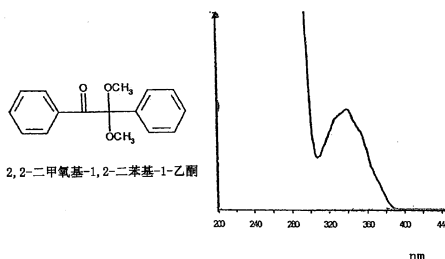
权利要求书 2 页 说明书 12 页 附图 2 页

[54] 发明名称

可自氧化的建筑涂料组合物

[57] 摘要

可自氧化的建筑涂料组合物，其适合在环境温度和自然日光下应用于建筑物内及建筑物周围存在的表面，其中该组合物的表面自氧化通过低浓度的金属离子（特别是锰或钒）和 2,2-二甲氧基-1,2-二苯基-1-乙酮的组合物作为光敏引发剂得以促进。该组合物避免对使用高于痕量钴离子的需要，钴离子据传是致癌的，虽然它实现足够快的自氧化速率。



1. 适于在环境温度和自然日光下应用于表面的可自氧化的建筑涂料组合物，所述组合物包括可自氧化的粘合剂聚合物和用于促进所述可自氧化粘合剂聚合物自氧化的促进剂体系，其中该体系包括：

5 a) 基于所述涂料组合物中所述可自氧化粘合剂聚合物的重量，0.01 wt%以下的钴离子，

b) 0.001 到 0.06wt%（基于所述涂料组合物中所述可自氧化粘合剂聚合物的重量）除钴离子外的金属离子，其为促进表面自氧化的金属离子，

10 c) 基于所述涂料组合物中所述可自氧化粘合剂聚合物的重量，0.3 到 2.0 wt%的 2,2-二甲氧基-1,2-二苯基-1-乙酮，并且其中所述粘合剂聚合物不含衍生自异氰酸酯官能的烯键式不饱和化合物的部分。

15 2. 根据权利要求 1 所述的涂料组合物，其中所述粘合剂聚合物不含异氰酸酯官能的烯键式不饱和化合物的部分，所述烯键式不饱和化合物是非自氧化的。

20 3. 根据权利要求 1 或权利要求 2 所述的涂料组合物，其中所述组合物不含钴离子。

4. 根据任一前述权利要求的涂料组合物，其中所述组合物含有足够的完全促进剂，以便：向所述涂料组合物提供的完全促进剂，基于所述组合物中所述可自氧化粘合剂聚合物的重量，为 0.5 到 2 wt%的金属离子。

5. 根据任一前述权利要求的涂料组合物，其中所述组合物包括与 2,2-二甲氧基-1,2-二苯基-1-乙酮组合的另外的光敏引发剂。

30 6. 根据权利要求 5 所述的涂料组合物，其中所述另外的光敏引发剂是樟脑醌。

7. 根据任一前述权利要求的涂料组合物，其中所述除钴以外的金属离子是锰和/或钒。

5 8. 根据权利要求 1 到 7 中任一项所述的涂料组合物的修改，其中所述表面促进组合物包括 0.001 到 0.007 wt% 的钴离子（基于所述涂料组合物中可自氧化粘合剂聚合物的重量）作为其仅有的表面自氧化促进金属离子。

10 9. 涂料组合物，基本如参考实施例所述。

10. 用根据任一前述权利要求所述的涂料涂敷的表面。

15 11. 向表面施用建筑涂料组合物的干涂层的方法，其中所述组合物的液体涂料在环境温度下已经施用于所述表面，其中所述组合物包括可自氧化粘合剂聚合物和用于促进所述可自氧化粘合剂聚合物表面自氧化的体系，其中所述系统如任一前述权利要求中所述，并且所述涂料组合物暴露于波长范围在 200 到 750nm 的光的低能辐照。

20 12. 根据权利要求 11 所述的方法，其中所述光是自然日光。

13. 根据权利要求 11 所述的方法，其中所述光来自 40 瓦到 250 瓦光源。

可自氧化的建筑涂料组合物

5

技术领域

[0001] 本发明涉及可自氧化的 (autoxidisable) 建筑涂料组合物, 该涂料组合物适合由无特殊呼吸保护的不熟练用户在环境温度 (即 5 °C 到 40 °C) 和自然日光下施用于表面, 该组合物含有可自氧化粘合剂聚合物 (autoxidisable binder polymer) 和含有非常少或不含钴的表面促进剂体相 (surface promoter system), 该体系可促进粘合剂聚合物的表面自氧化。

[0002] 建筑涂料组合物的自氧化在环境温度及自然日光下发生, 并且这缓慢地发生, 除非通过表面促进剂体系和完全促进剂系统 (through promoter system) 同时存在对其加速。这些促进剂通常被称作“干燥剂” (“driers”), 但在本描述中它们将被称作“促进剂 (promoter)”, 以避免和更常用的干燥概念混淆, 该干燥涉及在涂料组合物被施用表面后溶剂从该涂料组合物中损失。

[0003] 在环境温度和自然日光下自氧化的建筑涂料组合物, 如油漆 (paints)、基漆 (lacquers) 和清漆 (varnishes), 通常在现场被用于涂敷建筑物内或外围存在的表面。因此, 该组合物通常被称作“可自氧化的建筑涂料组合物”, 并且它们需要适合由无呼吸保护的不熟练用户使用简单施用工具, 如刷子、滚筒或垫子, 在环境温度和自然日光下施用。一旦施用于表面, 涂层干燥 (就通过蒸发失去溶剂而言) 并经历自氧化, 以在包含粘合剂的聚合物链之间形成交联, 藉此形成粘附于该表面的固态粘结的干涂层。自氧化涉及从周围空气中摄取氧, 这通过多种金属离子介导与促进。这种建筑涂料能够在 0 到 40 °C 范围内的环境温度下进行自氧化。

[0004] 可自氧化的建筑涂料组合物可包括溶解在有机溶剂如石油溶剂 (white spirits) 中的可自氧化粘合剂聚合物, 或者可自氧化粘

剂聚合物在水中的分散体。通常地，该组合物也含有非成膜组分，如
15 粒状无机和/或有机颜料或遮光剂（例如粒状二氧化钛，特别是金红石
（rutile）或含有空隙的聚合物有机颗粒）或增量剂（extender）（例如
白垩、白云石、粘土或滑石）以及其他任选的成分，如消光剂（例如
5 硅石）、结构剂（structuring agents）（例如钛或锆的螯合物或锂皂石
（laponite）或膨润土（bentonite clays））、防沫剂和生物杀伤剂
（biocides）。颜料级金红石颗粒用其他氧化物如硅石涂敷，以将涂层
的光降解减到最小。

[0005] 可自氧化的成膜粘合剂聚合物是可自氧化建筑涂料组合物的
10 基本组分，部分因为其自氧化形成与其所施用表面粘合的粘结涂层，
以及部分是因为其与如上文描述的那些可能存在于组合物中的任何非
成膜组分粘结在一起。在自氧化过程中，粘合剂聚合物中的可自氧化
部分据认为可在相邻的聚合物链之间形成交联，导致粘合剂聚合物的
重均分子量显著增大。

15 [0006] 已知的最好的可自氧化建筑涂料组合物含有为醇酸树脂的
可自氧化的粘合剂聚合物。醇酸树脂被描述在 W M Morgans 的《涂料
技术概述》（*Outlines of Paint Technology*）一书第二版第一卷 211 到 218
页和 228 到 229 页，该书由由伦敦 Griffin 于 1988 年出版。Morgans 书
中这些页的内容在此引入作为参考。Morgans 解释说，本质上，醇酸树
20 脂是二羧酸和多元醇的缩合物，含有可自氧化的烯键式不饱和物的长
链部分与多元醇连接。长链部分是烯键式不饱和脂肪酸，通常从植物
油中获得。含有 60%到 85 wt%该部分的醇酸树脂通常被称作长油醇酸
树脂（“long oil” alkyds），而那些含有 45%到 60 wt %的被称作中油度
醇酸树脂（“medium oil” alkyds），以及那些含有 25%到 45 wt %的被
25 称作短油醇酸树脂（“short oil” alkyds）。醇酸树脂随老化可易于变黄，
因此它们应当避免会使变黄问题加重的环烯基部分的存在。醇酸树脂
也应该避免可氧化部分，如烯丙醚基团，它降解而产生丙烯醛，这是一
种强有力且有毒的催泪剂，其对没有呼吸保护的用户而言是痛苦而且
可能是危险的。合适的可自氧化部分的例子包括那些衍生自亚麻籽
30 油、大豆油、红花油、棉籽油、脱氢蓖麻油、松浆油（tall oil）和桐油
的物质。

[0007] 用于制备醇酸树脂的合适的二羧酸的例子包括正邻苯二甲酸、异邻苯二甲酸、对苯二甲酸、顺丁烯二酸、反丁烯二酸、己二酸和癸二酸或它们的酸酐。合适的多元醇包括乙二醇、甘油、季戊四醇、1,2-丙二醇、三羟甲基丙烷和新戊二醇。

5 [0008] 如上文提到，未促进的自氧化粘合剂聚合物，如醇酸树脂，在环境温度和自然光下自氧化过于缓慢，以至于在建筑涂料中没有太多的实际用途。因为与在工厂中施用相反——此时，自氧化可通过使用高能辐照（如，光化辐照（actinic irradiation））或在充分高于环境的温度下烘烤而被方便地加速，它们被就地施用。显然，现场提供高能
10 辐照或烘烤设施，特别是由不熟练的用户使用并不是非常实际，因此建筑涂料组合物需要含有促进剂体系以加速它们的自氧化。典型的促进剂体系在 GPA Turner 的《涂料化学介绍及技术原理》（Introduction of Paint Chemistry and Principles of Technology）第三版 159 到 160 页中有描述（使用了替代名称“干燥剂”），该书由伦敦的 Chapman and Hall
15 于 1988 年出版。159 页和 160 页，这些页的内容在此引入作为参考。

[0009] 如先前所述，在建筑涂料中通常使用两类促进剂体系，即“表面促进剂（surface promoters）”和/或“完全促进剂（complete promoters）”。表面促进剂可能通过催化摄取氧和分解过氧化物，以形成可引起交联的自由基，来加速已施用涂料的表面层的自氧化。相反地，完全促进剂加速低水平涂料中粘合剂聚合物的重均分子量的增长。
20 传统的表面促进剂包括羧酸盐，优选钴、锰、钒、铁、铬、铜、锡和铈的辛酸盐、2-乙基己酸盐或环烷酸盐。传统的完全促进剂包括上述羧酸盐与一种或多种锆、钙、钡、锶、锂、钠、钾、锌、钨、铋、铅和铝的羧酸盐的化合物，以及铝的醇盐。

25 [0010] 为了达到足够快的表面自氧化速率，传统的表面促进剂通常使用的量为，基于组合物中所有可自氧化粘合剂聚合物的重量，其过渡金属离子的浓度为至少 0.001 wt% 上至 0.1 wt%，优选的范围是 0.04 到 0.07 wt%。为了在低水平的涂料中实现足够快的自氧化速率，传统的完全促进剂通常使用的量为，基于组合物中可自氧化粘合剂聚合物的重量，其所有金属离子的浓度为至少 0.3wt%，通常可达 2 wt%，
30 优选的范围是 0.5 到 1.5 wt%。

[0011] 几种过渡金属离子，著名的是铜、铁、铬或锰的那些离子，能使涂料组合物褪色，除非组合物被很深地着色。由钴离子引起的褪色十分小，因此钴的羧酸盐作为表面促进剂在建筑涂料中被普遍应用，原因在于它们的使用意味着更容易产生流行的浅色轻淡优美的色彩。

5 然而，现在存在着钴离子可能是致癌的的传言，因此它们应该只被用在钴离子浓度基于可自氧化的粘合剂共聚合物低于 0.01 wt%的体相中。优选地，促进剂体系应该完全不含钴离子，也就是说，它们应该是无钴促进剂系统。

[0012] 光敏引发剂 (Photoinitiator) 经常与高能辐照 (经常被称作
10 “光化”辐照) 一起使用，以在工厂条件下加速所施用涂料的交联。如上 Turner 所著书中第 222 和 223 页描述了包含光敏引发剂和不饱和聚酯或不饱和丙烯酸 (包括甲基丙烯酸酯) 聚合物的工业涂料组合物。Turner 陈述道，用该组合物涂敷的平面物体可被输送到强紫外灯下，该紫外灯用高能人工紫外光照射该涂敷物体，该高能紫外光分解光敏
15 引发剂，产生的自由基硬化该涂料并生成粘结的干涂层。相似地，美国专利说明书 US 4387190 (1983 年公布) 公开了光敏引发剂和光化辐照的组合可被用作自氧化的替代方法，以聚合含有双环戊烯基甲基丙烯酸酯或烷氧基甲基丙烯酸酯的涂料。光化辐照是在工厂条件下可方便使用的高能辐照类型，而在建筑物中在现场只有日光或低能光照是
20 实际可用的。这意味着含有光敏引发剂的那些 US 4387190 涂料不是建筑涂料组合物。美国申请 US 2004/0013895 和 US 2004/0151931 公开了包含聚合物的涂料组合物，该聚合物包括由烯键式 (ethylenically) 不饱和脂肪酸衍生的可自氧化部分；和由异氰酸酯官能的烯键式不饱和化合物衍生的非自氧化部分。一个聚合物分子上的非自氧化部分与另
25 一聚合物分子上的相似部分形成交联，是通过首先与由热分解引发剂和/或光敏引发剂产生的自由基进行反应，接着暴露于光化辐照实施的。

[0013] 以 WO2005/014738 公布的国际申请 PCT/EP2004/008250 描述了光敏引发剂与表面自氧化促进剂如钴和钒的联合应用。然而，所用的光敏引发剂或者是低效的，其在涂料配方中需要高水平；或它们
30 要通过复杂的、低产率的合成途径生产，使它们用于建筑涂料中变得不切实际地昂贵。

发明内容

[0014] 本发明的一个目标是提供可自氧化的建筑涂料组合物，其适于由无呼吸保护的使用者在环境温度和自然光下施用于表面，所述涂料组合物包含可自氧化的粘合剂聚合物和促进剂体系，所述促进剂体系含有低至零浓度的钴离子，其用于促进所述粘合剂聚合物的自氧化。

[0015] 因此，本发明提供适于在环境温度和自然日光下施用于表面的可自氧化的建筑涂料组合物，该组合物含有可自氧化的粘合剂聚合物和用于促进该可自氧化粘合剂聚合物自氧化的促进剂体系，其中，该体系包括：

a) 基于所述涂料组合物中可自氧化粘合剂聚合物的重量，0.01 wt%以下的（优选的 0 wt%）钴离子，

b) 0.001 到 0.06 wt%（基于涂料组合物中可自氧化粘合剂聚合物的重量）除钴离子以外的金属离子，其为促进表面自氧化的金属离子，

c) 基于所述组合物中可自氧化粘合剂聚合物的重量，0.3 到 2 wt% 的 2,2-二甲氧基-1,2-二苯基-1-乙酮（2,2-dimethoxy-1,2-diphenylethan-1-one），且最优选为 0.5 到 1.5 wt%，并且，其中所述粘合剂聚合物不含衍生自异氰酸酯官能的烯键式不饱和化合物的部分。

[0016] 优选地，粘合剂聚合物不含衍生自异氰酸酯官能的烯键式不饱和化合物的部分，所述烯键式不饱和化合物为非自氧化的。

[0017] 2,2-二甲氧基-1,2-二苯基-1-乙酮是一种光敏引发剂，光敏引发剂是指当暴露于光时光反应发生，光反应将其激活，使得该光敏引发剂产生活性种类（reactive species）。这些种类被认为是自由基，其有助于引发包含粘合剂的醇酸树脂上的可自氧化部分交联，并使得涂料硬化。也可使用 2,2-二甲氧基-1,2-二苯基-1-乙酮与樟脑醌（camphorquinone）的混合物。

[0018] 所得的涂料不受由双环戊烯基部分引起的逐渐严重型发黄。它们也具有比传统的可自氧化建筑油漆更淡的气味，并且它们当然也不会被烯丙醚基团降解得到的丙烯醛污染。所述可自氧化的涂料

组合物也可含有其他传统的组分，如前面提到的非成膜组分。特别地，它们可含有颜料/遮光剂如金红石（并且特别是颜料级金红石），即使可能预料到颜料会阻碍光到达光敏引发剂。

5 [0019] 促进表面自氧化的除钴以外的金属离子优选地是锰和/或钒，因为它们比其他非钴离子促进自氧化的速率更快。这两者中，锰是更快的。金属离子也可以选自或者额外地选自如镍、铁、铬、铜、锡和铈。基于涂料组合物中可自氧化粘合剂聚合物的重量，除钴以外的表面自氧化促进金属离子在该涂料组合物中的优选总浓度为 0.001 到 0.04 wt%，更优选为 0.004 到 0.03 wt%。

10 [0020] 已发现，低浓度非钴自氧化促进金属离子与至少一种光敏引发剂的组合使用获得的自氧化速率与使用传统钴促进剂体系可获得的速率可接受地相似。快速的表面自氧化通过涂层摸上去变干所需的短的时间期间表示。这段时间被称作“触摸干燥时间(touch dry time)”，并且其测量方法在稍后描述。相似地，在低水平涂料中快速推定自氧化速率由涂层抵抗轻质针刺穿所需的短时间表示。这段时间被称作“完全干燥时间(through dry time)”，并且其测量方法也在稍后描述。

15 [0021] 已经发现，仅仅低浓度的锰或钒离子是成功实施本发明所需的，因此，涂料干涂层的褪色程度至少是可以忍受的，并且甚至比由传统钴体系引起的程度更低。褪色与干涂层颜色中的白色百分比成反比例，而白色百分比可通过传统的分光光度技术方便地测量。因此，白色百分比是对褪色方便的相反测量。

20 [0022] 当用于光泽涂料中时，锰/光敏引发剂表面促进剂体相通常有进一步的优势，原因在于光泽涂料的干涂层通常比含有传统钴表面促进剂体系的相应涂料具有更高的反射光泽(specular gloss)。反射光泽按照 1995 年的英国标准 3900 的 D5 部分——其使用 60°或 20°入射角——测定，但使用 60°用于本说明书。

25 [0023] 2,2-二甲氧基-1,2-二苯基-1-乙酮可由自然日光活化，优选的是通过电磁光谱中可见区与紫外光区的光。相应的波长范围是从约 200 到 750 纳米。在建筑物内发现的其它光源类型，如 40 到 250 瓦钨丝灯或荧光灯管，也能够活化光敏引发剂。2,2-二甲氧基-1,2-二苯基-1-乙酮的图形分子式及其吸收光谱的显示在本说明所附的附图 1 中。

[0024] 优选地，金属/光敏引发剂表面促进剂体系应该与至少一种传统的完全促进剂结合使用。特别优选的是包括锆、钙和锂的羧酸盐中任意两个或全部三个的组的完全促进剂体系。

5 [0025] 本发明也提供一种将建筑涂料组合物的干涂层应用于表面的方法，其中该组合物的液体涂料在室温下已经施用于该表面，其中该组合物含有可自氧化的粘合剂聚合物和用于促进所述可自氧化粘合剂聚合物表面自氧化的体系，并且其中，该体系包括：

a) 基于所述涂料组合物中可自氧化粘合剂聚合物的重量，0.01 wt%以下的（优选为 0 wt%）钴离子，

10 b) 0.001 到 0.06 wt%（基于涂料组合物中可自氧化粘合剂聚合物的重量）非钴离子的金属离子，其为促进表面自氧化的金属离子，和

c) 基于涂料组合物中可自氧化粘合剂聚合物的重量，0.3 到 2 wt% 的 2,2-二甲氧基-1,2-二苯基-1-乙酮，最优选为 0.5 到 1.5 wt%，

15 [0026] 其中所述粘合剂聚合物不含衍生自异氰酸酯官能的烯键式不饱和化合物的部分，并且该涂料组合物被暴露于波长范围在 200 到 750 nm 的光（特别是自然日光）的光照中。

[0027] 本方法可用于现场涂敷建筑物内或外部存在的表面，并且不需要使用高能辐照以及谨慎控制的条件——它们更适于在工厂进行的方法。

20 [0028] 本发明进一步提供用上文描述的涂料涂敷的表面。

附图说明

[0029] 本说明书带有附图，其中：

25 图 1 显示了 2,2-二甲氧基-1,2-二苯基-1-乙酮的图形分子式和它的吸收光谱。

图 2 显示了在“完全干燥时间测定”方法中所用装置的放大比例的透视示意图。

图 3 以更大尺度部分显示了图 2 的细节。

30 实施例

[0030] 本发明通过下列实施例得以进一步说明，其中实施例 A 和

B 是比较实例。在这些实施例中，环境温度为约 18℃，且触摸干燥时间和完全干燥时间使用下列方法测定：

触摸干燥时间测定

5 [0031] 如下通过下述沙沉积 (sand deposition) 方法测量刚施用的涂层触摸起来变干所需的时间：

[0032] 用丙酮对平板玻璃表面进行去油污。将干燥时间待测的涂料通过块状涂布器 (block spreader) 在 20℃ 和 50% 相对湿度下施用 50 到 60μm 的厚度。使该涂料在 20℃ 和 50% 相对湿度——在整个测量过程
10 过程中保持所述条件——下干燥。

[0033] 将其底部有小出口的漏斗用沙子填满，随后沙子从该出口滴流出来。使正在干燥的涂层从漏斗出口下以 25.4mm/小时的速度在漏斗出口下通过，同时沙子滴流于其上。开始时，沙子粘在仍是湿的涂层上，但是随着时间流逝，涂层干燥并自氧化，并且出现一点，此时
15 沙子停止粘附于其上。到达这一点所耗用的时间被认为是“触摸干燥时间”。通过从完全干燥的涂层上吹走散沙，以留下被粘住的沙子的轨迹长度，该点可容易地检测，触摸干燥时间可通过用该长度除以涂层在出口下经过的速度来获得。

20 完全干燥时间测定：Beck Koller 法

[0034] Beck Koller 法通过测量刚施用的涂料变得可抵抗轻质针刺穿所用的时间来测量完全干燥时间。该方法使用图 3 中图形显示的 Beck Koller 装置。Beck Koller 装置可从英格兰 Surrey 的 Mickle Laboratory Engineering Company of Gomsall 公司获得。

25 [0035] 图 3 显示了由连接于水平杆 3 的臂 2 携带的针 1。该水平杆 3 铰轴安装于平行的垂直运输设备 4 之间。针 1 向下刺穿进入被施用于玻璃板 6 的涂料组合物的涂层 5，玻璃板 6 然后被放置在金属盒 7 上。盒 7 的一部分显示为被拆除，以显露孔 9 和螺杆 10。运输设备 4 的下端通过含有螺孔 9 的棒 8 连接，可旋转的有螺纹的传动螺杆 10 穿
30 过螺孔 9。

[0036] 螺杆 10 在适当的方向上的旋转以箭头 A 的方向移动驱动

运输设备 4 与针 1。当涂层 5 被刚施用后，它仍是粘稠的液体，因此当针 1 在点 11 时（见图 4），它可以刺穿涂层 5 到达玻璃板 6 上并产生划痕 13。随着针 1 继续以方向 A 移动，涂层 5 的干燥和自氧化继续进行，并且它对针 1 刺穿的抵抗增大，划痕 13 变得较不深，直到点 12，这种抵抗变为完全的，并且没有发生进一步刺穿。测量从点 11 到点 12 的距离，并与已知的针 1 的速度一起被用来计算达到点 12 所用的时间。该时间被认为是“完全干燥时间”。

[0037] 如触摸干燥时间方法中，将涂层 5 施用于玻璃板 6 的表面，除了施用 100 μm 的厚度之外。针 1 为圆柱形，直径为 1mm，长度为 40mm，并且在 4g 重的力下向下加载于涂层上。针 1 以 12.25mm/小时的速度运动。在整个过程中再次保持 20 $^{\circ}\text{C}$ 的温度和 50% 的相对湿度。

基础漆 (BASE PAINT)

制备基础漆，但是省略表面促进剂体系：

[0038] 首先制备膨润土初始组合物和金红石初始组合物。膨润土组合物通过共同搅拌 10 wt% 膨润土粘土、35 wt% 可自氧化的长油醇酸树脂和 55 wt% 脂族烃溶剂制得。金红石初始组合物通过共同搅拌 68 wt% 颜料级金红石颗粒、21.5 wt% 可自氧化的长油醇酸树脂和 10.5 wt% 脂族烃溶剂制得。

[0039] 初始组合物与表 1 中所示的其他组分被依次加入带有搅拌棒的 5 升圆柱形混合容器中。在加入组分时通过以 400rpm 的速度旋转搅拌棒进行搅拌，并以 400rpm 的速度继续搅拌另外 10 分钟。产生均匀的测试漆，随后可向其中加入各种表面促进剂体系。

实施例 1 和比较实施例 A 和 B

[0040] 取三份 100g 量的基础漆，并向每份中搅拌加入如表 2 中所示的一种表面促进剂体系。所用的促进剂体系的每种成分的量也显示在表 2 中，表示为基于 300g 量中可自氧化醇酸粘合剂聚合物总重量的重量百分比。

30

表 1

适合随后添加表面促进剂的测试漆的配方

组分	用量 wt %
* 可自氧化长油醇酸树脂 (不挥发物(nv) 75%)	37.70
膨润土初始组合物(树脂不挥发物含量 35%)	2.03
脂族烃溶剂	5.39
金红石初始组合物 (树脂不挥发物 16.3%)	44.92
** 聚酰胺改性的可自氧化醇酸触变胶 (不挥发物 51.5%)	7.33
辛酸锆完全干燥促进剂 (金属含量 18%)	0.55
辛酸钙完全干燥促进剂 (金属含量 10%)	1.60
二甲基硅油: 助流剂	0.10

*来自季戊四醇、邻苯二甲酸酐和松浆油脂肪酸的长油醇酸树脂。

** 中油度醇酸树脂。

5 现在使每份含有表面促进剂体系的涂料进行表面干燥时间的测定，该测定在来自 60 瓦家用荧光灯管的光下或在黑暗中以及在环境温度或 8°C 下进行，如在表 3 中所示，表 3 也显示了获得的表面干燥时间。所得的结果显示于表 3 中。

表 2
使用的表面促进剂

10

实施例	金属促进剂 g	金属离子 wt %	“Irgacure” 819 wt %	“Irgacure” 651 wt%
1	0.13	0.022 wt% *Mn	-	1.02
A	0.13	0.022 wt% *Mn	1.02	-
B	0.21	0.052 wt% #Co	-	-

“Irgacure” 819 是氧化二苯甲酰苯基磷 (dibenzoyl phenyl phosphine oxide)，由瑞士巴塞尔的 CIBA Geigy 提供。

15 “Irgacure” 651 是 2,2-二甲氧基-1,2-二苯基-1-乙酮，也是由瑞士巴塞尔的 CIBA Geigy 提供。

*来自“Dapro” 5005，由英格兰斯泰恩斯的 Elementis Plc 提供。

#来自“Octa Soligen Cobalt 10”，由 Borchers 提供。

[0041] 按照触摸干燥时间的方法，100 μm 厚的涂料涂层也被施用

于玻璃板上，并使所述涂层在 20°C 和 50% 相对湿度下干燥 24 小时。每种涂料的反射光泽用 1995 年英国标准 (British Standard) 3900 中 D5 部分和 60° 的角度测定。结果显示于表 3 中。

[0042] 最后，关于上述光泽度测定，在涂料被施用 1 小时之后以及 1 个月之后，对所施用漆的干涂层进行白度测量。该测量通过传统的分光光度技术进行，并且获得的结果显示于表 3 中。

[0043] 表 3 显示，含有锰离子和 2,2-二甲氧基-1,2-二苯基-1-乙酮的促进剂体系的表面和完全干燥时间是可接受的，同时所得白度优于使用基于钴表面干燥剂的无光敏引发剂时所获得的白度——比较实施例 B；以及优于比较实施例 A，其使用 Irgacure 819 作为光敏引发剂。经过 1 个月老化后，实施例 1 的白度较比较实施例 A 明显更好。当然，更好的白度意味着较少的变黄。

表 3
测试结果

实施例	表面干燥时间 小时*				光 泽 %	% 白度	
	环境温度下		8°C 下			1 小 时后	1 个月 后
	光照	黑暗	光照	黑暗			
1	4.0	NA	6.5	>12	80	80.6	67.5
A	4.0	NA	5.5	>12	80	79.1	62.0
B	3.5	NA	6.0	6.5	81	79.4	74.8

*完全干燥时间是可接受的
NA 表示没有数据

[0044] 在本发明更通常的应用中，特别是如在深色和/或高色度情况下褪色较不明显时，则光敏引发剂可与较高浓度的锰离子一起使用，例如基于组合物中可自氧化的粘合剂聚合物的重量，可达 0.1 wt%。这甚至在强吸光颜色的涂料中也提供优良的自氧化速率，并能够再次获得优良的光泽水平。典型地，根据 NCS 或称为瑞典标准 01 91 02 (Swedish Standard 01 91 02) 的瑞典标准颜色图册 (Swedish Standard Colour Atlas)，深色度和/或高色度涂料有超过 60 的光/暗比因子 (lightness/darkness factor) 和超过 70 的色度因子。

[0045] 现在期望的是，如果钴离子被用作促进剂，那么基于组合
物中可自氧化的粘合剂聚合物的重量，它们可以低于 0.01 wt%的痕量
浓度使用。这肯定导致对自氧化促进的主要阻滞，但是这种阻滞可通
过使用钴离子和光敏引发剂的组合而被至少部分抵消。优选地，钴离
5 子浓度应该为至少 0.001 wt%。因此，在本发明的修改中，表面促进剂
体系包括从 0.001 到 0.01 wt%的钴离子并且不含其它金属离子。

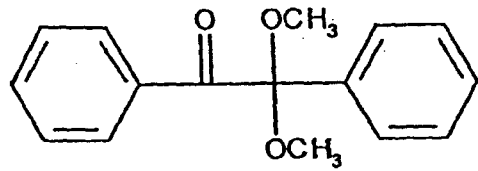
10

15

20

25

30



2,2-二甲氧基-1,2-二苯基-1-乙酮

图1

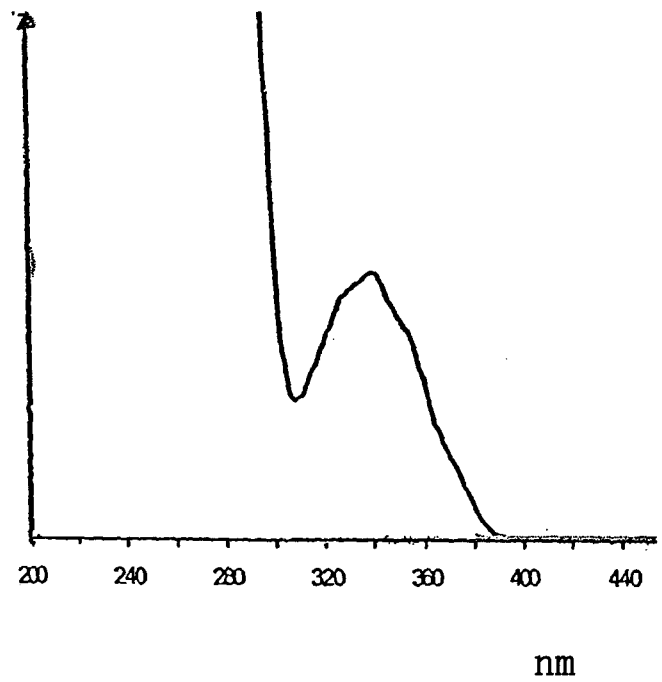


图 2

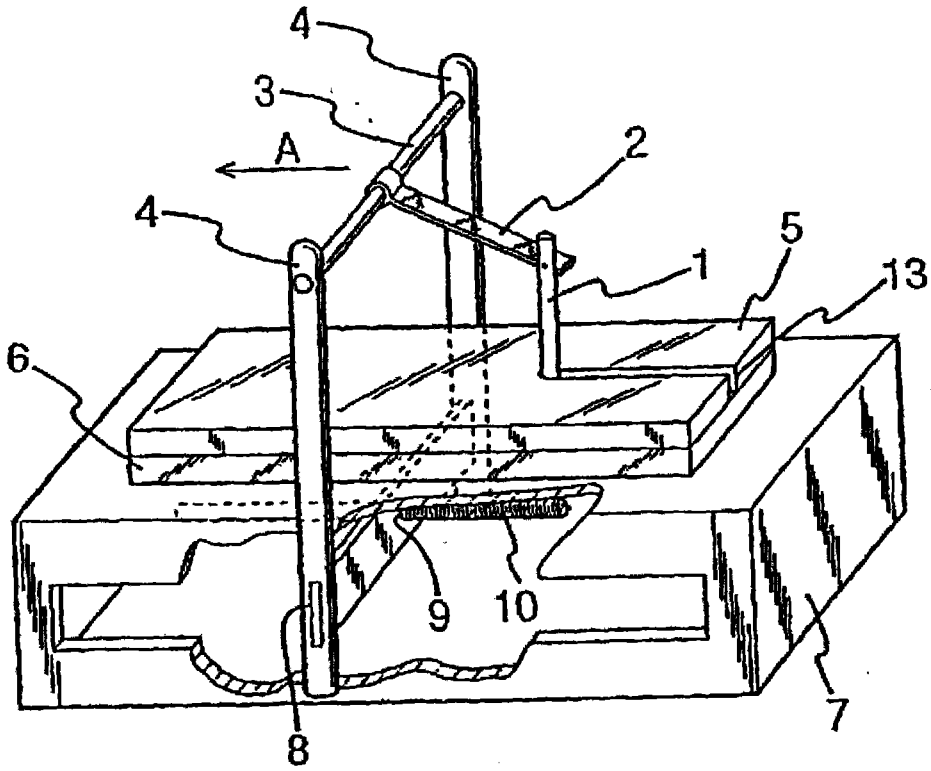


图 3

