

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

C09D 5/08

[12]发明专利说明书

[21] ZL 专利号 93120801.7

[45]授权公告日 2000 年 11 月 1 日

[11]授权公告号 CN 1058039C

[22]申请日 1993.12.3 [24]颁证日 2000.8.12

[21]申请号 93120801.7

[30]优先权

[32]1992.12.4 [33]DE [31]P4240810.5

[73]专利权人 亨克尔特罗森股份有限公司

地址 联邦德国海德堡

[72]发明人 K·威石 D·斯塔姆 D·雷坦巴奇
W·施维塔

[56]参考文献

WO89/09803 1989.10.19 CO9D5/08

日本昭 54-96537 1979.7.31 CO9D5/08

审查员 殷朝辉

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事
务所

代理人 黄泽雄

权利要求书 2 页 说明书 13 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 热硬化的成膜涂层剂及其用途

[57]摘要

通过添加在较高温度下凝胶化的添加剂,可以改善以蜡、蜡状化合物、干性油或醇酸树脂为基础的涂层剂的流动性能。与此同时涂层剂的其它有利性能例如润湿性,渗透性(蠕动力)和可喷雾性不受不利影响。

ISSN 1008-4274



权 利 要 求 书

1. 涂层剂，它以选自蜡、蜡状化合物、干性油或醇酸树脂的成膜剂为基础，还可含有溶剂、流动助剂和防止腐蚀的添加剂，其特征在于：它们含有 60 - 160 °C 下可凝胶化的一些添加剂，且添加剂由本身已知的细粒聚合物粉末和本身已知的、用于这些聚合物粉末的增塑剂的混合物构成。

2. 按权利要求 1 所述的涂层剂，其特征在于：所说的细粒聚合物的细粉末选自聚氯乙烯、氯乙烯 - 醋酸乙烯酯共聚物，甲基丙烯酸酯的或丙烯酸的 $C_1 - C_8$ 烷基酯的共聚物，后者还可含有其它共聚单体、聚苯乙烯、苯乙烯与（甲基）丙烯酸、（甲基）丙烯酸的 $C_1 - C_8$ 烷基酯和/或丙烯腈的共聚物，该共聚物还可含有其它共聚单体或其混合物，还在于：所说的用于上述聚合物粉末的增塑剂选自邻苯二甲酸的、己二酸的和癸二酸的 $C_4 - C_{14}$ - 烷基酯、酚的烷基磺酸酯、磷酸的烷基酯或 - 芳基酯、脂族和/或芳族烃树脂、松香树脂酸的酯或其混合物。

3. 按权利要求 1 所述的涂层剂，其特征在于：按组合物总重量的 0.1 - 15 重量% 的用量使用这种或这些聚合物粉末，且按组合物总重量的 0.1 - 15 重量% 的用量使用所说增塑剂。

4. 按权利要求 3 的涂层剂，其特征在于，聚合物粉末的用量为 3 - 7 重量%，增塑剂的用量为 3 - 10 重量%。

5. 按权利要求 1 - 4 之一所述的涂层剂，其特征在于：可凝胶化的添加剂在 80 °C 至 120 °C 之间的温度范围内凝胶化。

6. 按权利要求 1 至 4 之一所述的涂层剂，其特征在于：作为成膜剂的、选自聚乙烯蜡、石蜡、微晶蜡或烃树脂和/或酯树脂或醇酸树脂或干性油的蜡或蜡状化合物不是单独使用就是组合使用。

7. 按权利要求 1 至 4 之一所述的涂层剂，其特征在于：将阳离子润湿剂或界面活性的液态树脂用作流动助剂。

8. 按权利要求 1 至 4 之一所述的涂层剂，其特征在于：将高碱性的磺酸钙、填料、防腐的颜料或氧化蜡的金属盐单独地或组合地用作防止腐蚀的添加剂。

9. 按权利要求 1 至 8 之一所述的涂层剂用作金属和物品的防腐蚀涂层方面的应用。

10. 按权利要求 9 的应用，用作汽车的防腐蚀涂层。

11. 用按权利要求 1 至 8 之一所述的涂层剂对金属物品进行涂层的方法，其特征在于：首先用已知的方法通过喷雾或浸渍将这种涂层剂涂到金属物品上，然后使挥发性成分气化，紧接着使此涂层在 $60^{\circ}\text{C} - 160^{\circ}\text{C}$ 进行凝胶化。

12. 按权利要求 11 的方法，其中在 $80 - 120^{\circ}\text{C}$ 进行凝胶化。

13. 按权利要求 11 或 12 所述的方法，其特征在：在烘干炉中或借助于红外线辐射器进行凝胶化。

14. 在 $60 - 160^{\circ}\text{C}$ 下可凝胶化的添加剂在制备按权利要求 1 至 8 中至少一项所述的、以成膜剂为基础的涂层剂中的应用。

说 明 书

热硬化的成膜涂层剂及其用途

本发明涉及以蜡或蜡状化合物或干性油或醇酸树脂为基础的涂层剂。

为了预防腐蚀，用可形成薄膜的涂层涂在金属基质上。尤其对钢制的物品，例如在汽车制造中为预防腐蚀，视要求而定使用一系列不同的涂层类型。按结构形式而定，例如汽车车身有许多难进入的空隙和接缝。这些空隙和接缝在喷漆作业时只得到不充足的涂层，而且通常是用蜡或蜡状化合物涂层的。这些化合物必须对要涂层的基质有很好的润湿性能和粘附性能，有良好的阻水（蒸汽）作用，以及应用时有良好的蠕动性能，为的是借助于毛细吸力渗透到纤细的毛细接缝空隙中并排除可能存在的水膜。正如上面提到，将这些涂层用于难达到的位置，因此对其机械强度，硬度和耐磨性要求不高。经常也把这些化合物称为“空隙封闭剂”。

作为粘合剂，蜡和/或脂膏或油类长时间以来已成功地用于这些防腐蚀涂层。作为蜡可使用植物蜡（例如巴西棕榈蜡，褐煤蜡），动物蜡，矿物蜡，尤其是石油化工蜡（例如石蜡油，氧化石蜡油，固体石

蜡或微晶蜡),经过化学改性的蜡或合成蜡。此外还可使用干性油或其化学变体,例如长油醇酸树脂,或单独或与上述的一些蜡配合使用,也可使用合成的烃蜡。

作为其它成分,这些防腐蚀涂层还含有腐蚀抑制剂,这例如可能是无机颜料,有机抑制剂如胺或其盐或金属盐分散体。后者的代表、即所谓的有机磺酸高碱性钙盐特别经常被用于防腐蚀涂层,因为这些高碱性钙盐明显地生成非常抗水蒸汽渗透的薄膜,并由于它们的碱性性质可以中和周围的促进腐蚀的微量酸。这些金属盐分散体的梗概例如在 *Modern Paint Coatings*, 69(18979), 49—51、作者 R. M. Morawek 的文章中可找到。这些金属盐分散体已知的商品名称为“SACI”(Severe Atmospheric Corrosion Inhibitors)。

有机磺酸的高碱性钙盐是通过把氧化钙和/或氢氧化钙搅拌到石蜡烃磺酸的醇溶液中或含水的醇溶液中、并紧接导入二氧化碳制成的,使用氧化钙或氢氧化钙的量应以使在分散体中留有大量过剩的氧化钙或氢氧化钙为准。就本发明的意义说的高碱性磺酸钙及其制备作为润滑剂或防锈剂的应用例如已在 DE 1919317 或 EP405879 中得到了说明。

配方的其它普通成份有颜料,也有所谓的防腐蚀颜料和/或填料如白垩(后者既可能是天然磨碎的白垩,又可能是沉淀出的更细粒的白垩),以及有机胺类的脂肪酸盐形式的磨碎助剂或分散助剂,如果存在干性油和/或醇酸树脂,还有表层阻化剂以及所谓的干燥剂和

对于性油和醇酸树脂的氧化交联起催化作用的催化剂。

可将防腐蚀涂层剂作为在有机溶液如烃(汽油)中的或者在氯代烃中的溶液或分散体通过例如在 DE—C—2711596 中所述的特殊喷嘴进行喷涂。为了避免挥发性有机成分,在 DE—A—2755947 中提出了所谓“灌满蜡方法”(“Flatwachsprozeß”)。在处理的第一步用融化了的防止腐蚀的蜡状物料将空隙“灌满”,然后在处理的第二步使还是液态的多余物料从空隙流走。

防腐蚀涂层最好应具有低粘度,以便在涂层厚度低的情况下也能完全盖住金属表面及毛细空隙。因此除灌满蜡方法的组成成分之外,这些防腐蚀涂层的几乎所有稀释液都是在容易挥发的有机溶剂中的稀释溶液或在有机溶剂或水中的稀释分散体。

无溶剂的体系例如有类似于 DE 1919317 中所述的、由高碱性磺酸钙、矿物油和汽油馏分(干洗溶剂)配制成的防腐油类。通常在室温下将这些无溶剂的体系进行喷雾,大多数情况下生成有粘性的油膜。灌满的蜡冷却后生成或多或少固态的薄膜,以醇酸树脂或干性油为基础的无溶剂产品例如亚麻油清漆在使用后开始缓慢地进行薄膜的氧化交联。含溶剂的分散体或溶液在溶剂蒸发之后多数情况下纯物理地生成薄膜。

对所有迄今说明过的防腐蚀涂层不利的是它们的温度敏感性和涂层初期的机械稳定性很低。在制造汽车时,早在生产过程之前就进行涂层。上述涂层经常在干燥后发生“随动”,就是说在制造过程中

尤其是在继续提高温度时已经涂上的涂层变得如此稀薄且具流动性,以致物料从车身上流走或滴落,因此发生物料流出和污染车身现象,还会污染输送带和装配线并污染装配工厂的工作地点。此外还可能发生所谓的窝坑形成,就是说流走的物料积累在位于低处的车身凹槽和空隙中。这就造成以后装配工作的障碍。

并不缺少消除这些缺点的尝试,EP 259271 就介绍了乙烯聚合物的添加剂。这些乙烯聚合物是通过乙烯型单体的自由基聚合而成为防腐蚀剂的重要组成成分,正如甲基丙烯酸自由基聚合一样。这种方法虽然减少了防腐蚀涂层剂涂到车身上之后滴落情况的出现,但涂层组成的粘度高到只能使用很稀的有机溶剂溶液。由于环境保护的原因,这是不受欢迎的。

DE-A-2825739 提出了一种无溶剂的防腐蚀涂层剂。这种涂层剂基本上由不挥发的稀释油、氧化石蜡油,微晶蜡,防腐蚀颜料以及热塑性烃树脂中的石油磺酸钙络合物和/或石油磺酸镁络合物组成。这种物料虽然没有挥发的有机溶剂,但为了变成可喷雾应用的涂层,必须把这种物料加热到 135—150℃。除了需要提高这种物料的生产费和涂层费用之外,也出现冷基质例如汽车车身和均匀润湿的困难。这只有通过对车身的昂贵的加热才能避免。

US-A-4386173 以类似的方式提出了一些防腐蚀剂、这些防腐蚀剂由石油磺酸盐络合物、蜡类、颜料、填料、不挥发的油和弹性环氧树脂组成。也必须把这些物料在至少 135℃ 的温度下进行喷雾。

因此存在为涂层提供一种无溶剂的或溶剂很少的防腐剂的需
要。这种防腐蚀剂具有足够低的粘度,以便能用传统的设备在室
温下进行喷雾。另外还应能用简单的溶剂将这种涂层转化成能可靠地
防止流走和防止污染车身部件或设备构件的形式。

按照本发明,此任务是用这样的方法解决的:需要时把溶剂、不
挥发的油、流动助剂和防腐蚀的添加剂、此外还把在较高温度下凝胶
化的成分加到以蜡、蜡状化合物或干性油或醇酸树脂为基础的已知
的防腐蚀涂层剂中。现已意外地发现,为了使涂到车身上以后的涂
层在提高的温度下凝胶化到在继续加工过程中能可靠地防止其流走
或滴落的程度,加少量的已知聚合物粉末和增塑剂就已足够。在这
种情况下,保持不变的是传统防腐蚀剂的有利性能如良好的润湿作
用、完全的成膜过程、充分地渗透到毛细空隙中、以及防止按 *DIN*
ISO 4326 或 *DIN 53167* 所述的盐雾试验中的底层腐蚀。

作为聚合物粉末,在这里原则上可使用所有在较高温度下能够
软化的聚合物,正如从聚氯乙烯塑料溶胶已知的这些聚合物一样。
聚合物粉末的加入量取决于基础配料的粘度和在涂层时及涂层以后
的加工情况。此聚合物粉末量可为 0.1—15 重量%,最好是加入 3—
7 重量%。这些聚合物粉末必须满足以下三个重要标准:

—它们必须是足够细粒的,以便这些分散体在喷雾设备上可毫
无问题地进行喷雾,在通常情况下这些粒子(也包括附聚物粒子)应
小于 100 μm ,最好是小于 60 μm ,

— 在室温下不允许或原则上不允许聚合物配方的其它成分是可溶的或可膨润的,

— 在提高温度时聚合物应在短时间内全部被增塑并凝胶化,而且冷却之后不允许增塑剂从聚合物相中分离出来。

很多常见的聚合物都能满足这些先决条件。属于这些聚合物的例如有:聚氧乙烯,氯乙烯—醋酸乙烯共聚物,甲基丙烯酸或丙烯酸的 C_1-C_8 —烷基酯的共聚物(正如它们在 *DE-C-2454235* 或 *DE-C-2529732* 中已被说明的那样,需要时后还可含有其它共聚用单体),聚苯乙烯,苯乙烯与甲基丙烯酸的共聚物,苯乙烯与甲基丙烯酸的 C_1-C_8 —烷基酯的共聚物和/或与丙烯腈的共聚物,这些共聚物需要时还可含有其它共聚用单体。合适的苯乙烯共聚物的一些实例在 *DE-A-4034725* 中或在 *EP-A-261499* 中得到了说明。上述聚合物粉末的混合也是可能的。

就本发明意义说的“增塑剂”概念超越了传统的范围。已知的增塑剂如邻苯二甲酸的、己二酸的或癸二酸的 C_4-C_{14} —烷基酯、酚的烷基磺酸酯(例如以商品名称 *Mesamol* 进行销售)、磷酸的烷基酯和/或芳基酯也适用于作为本发明意义范围内的增塑剂,就象过去只报道作为代替干性油或醇酸树脂而作为皮肤病预防药物使用的、与汽油及肪结合使用的松香树脂酸酯、脂和/或芳族烃类适合于作为本发明所说的增塑剂一样。

本发明意义上的增塑剂是这样的一些物质,它们在提高的凝胶

温度下单独地或组合地对上面作为范例列举的那种或那些以分散形式存在的聚合物粉末有足够的溶解性能，用以溶解聚合物粉末并因此引发凝胶过程。凝胶化之前这些增塑剂在室温下对聚合物粉末应有尽可能差的溶解性能，以保证组成成分的足够的存放稳定性。增塑剂的用量取决于聚合物粉末的性质和数量，用量在 0.1—15、且最好在 3—10 重量%之间。

为了保证溶剂少的或无溶剂的防腐涂层剂有合适的低粘度，这些涂层剂通常含有较大量的不挥发油类，这最好是干性油例如亚麻子油或所谓的长油醇酸树脂。

凝胶化的添加剂引起涂层剂在很短时间突然提高温度后就如此强烈地凝胶化，以致重新提高温度时也可避免涂层流走或滴落。凝胶时间在这种情况下是非临界的，但通常在 3 至 20 分钟范围内、最好在 5 至 10 分钟范围内变动，而温度为 60 至 160℃，最好是 80 至 120℃。象为汽车涂漆而使用的加热那样，在传统的加热炉中进行加热或用适当的红外线辐射器加热。

两种典型空隙密封剂的实施例清楚地表明：为了明显地改进空隙密封涂层或防腐蚀涂层过程特性，只需要相当少量按本发明在较高温度下凝胶化的添加剂。如果没有其它说明，下述实施例中的用量数据为重量份数。

对比实施例 1：

以下实施例说明按现有技术具有 60 重量%非挥发性成分的一

种涂层组成。制备过程包括三个工序。

树脂溶液的制备：

在一个搅拌容器中于约 70—80℃ 下借助一个高速转动的搅拌器例如一个超级 *Turrax* 使以下成分均化：

由乙烯基甲苯/苯乙烯/蒈制成的烃树脂	23.6 份
氧化石蜡油, 酸值 50	4.0 份
微晶固体石蜡和粗石蜡(<i>Catsch</i>)的混合物, 凝固点约 65℃	4.0 份
酸性的烷基—芳基聚乙二醇醚磷酸酯	1.1 份
脂肪酸链烷醇酰胺的混合物	2.2 份
石油溶剂 135/180	33.1 份

均化后将树脂溶液冷却到室温。

磨浆：

在装有高速转动的搅拌器例如 *Ultra-Turrax* 的一个搅拌容器中将以下成分均化至少 5 分钟：

在石油(例如 *PCA 11507*, *Exxon* 公司产品)中的高碱性

磺酸钙 8.0 份

有石油溶剂添加剂的磺酸钙—碳酸钙

络合物 3.0 份

工业石蜡油	9.4 份
沉淀 的白垩	6.0 份
镁蒙脱土	1.7 份
石油溶剂 135/180	3.0 份
正丙醇	0.9 份

在混合 过程中磨浆升温至约 30—40℃，均化之后将此磨浆冷却到室温。

在室温下用一慢速转动的搅拌器将树脂溶液和磨浆混合均匀。这种涂层剂有约 60% 固体含量，粘度为 80mPa. S。

实施例 2(本发明的实施例)

借助于一个慢速转动的搅拌器，把由约 64% 甲基丙烯酸甲酯、34% 甲基丙烯酸丁酯和 2% 甲基丙烯酸组成的三份三元共聚物粉末加到 100 份按实施例 1 制成的、已冷却到室温的涂层剂中。在测定精度内此组合物的粘度与实施例 1 相比没有提高。

实施例 3(本发明的实施例)

类似于实施例 2 把按 DE—A—4034725 制成的三份苯乙烯—甲基丙烯酸共聚物加到按实施例 1 制成的 100 份涂层剂中。组合物的粘度在这儿也没有可测定的变化。

用按实施例 1 至 3 制成的这三种涂层剂进行下述的合格试验。

在 23℃ 下的流动情况：

此试验在室温下检验涂层剂的流动情况，试验方法是：用一根 *Eppendorf* 吸移管或一个合适的一次性注射器将 0.2 毫升涂层剂以点的形式涂到一块水平放置的钢板上，紧接着此钢板垂直放置并等待直到物料不再流动。然后测定从开始滴上的点至终点被物料润湿的距离。

热处理后的流动情况：

用如上述的同样方法将涂层剂以点的形式涂到钢板上，把这块处在水平位置的钢板在 80℃ 加热 5 分钟。然后立刻垂直放置此钢板并等待直到物料不再流动，用如上面的同样方法测定被此物料润湿的距离。

渗透蠕动能力：

将 100 μ m 厚的两条薄膜条以 50mm 的距离与钢板的纵向棱平行地放到一块尺寸为 200×100mm 的钢板上作为垫片。把第二块钢板放到这块钢板上并拧紧螺栓。将第二块钢板沿着其短轴在 45℃ 下弯曲，因此由薄膜条形成的毛细空隙在两钢板条之间漏斗形地张开。在钢板处于水平位置的情况下借助于一根吸管将 2×5 毫升涂层剂分别涂到上面的钢板向上弯曲的两边角下侧，使得此涂层剂能顺着弯成的边角向下流进毛细空隙中。接着将这整套装置在标准气候 23/50—2 DIN 50014 中存放 24 小时。分离开钢板后通过测定涂层剂在毛细空隙中的蠕动距离来进行评价。

从以下表中所列出的测定数值可以得知,在 23℃下在按实施例 1 和按本发明的实施例制成的的涂层剂之间的流动情况只有不重要的变化。这同样适用于渗透(动能力)试验。但经过短时间热处理之后的流动距离则以预想的方式大大减小了。

表 1

	实施例 1	实施例 2	实施例 3
在 23℃下的流动距离	25cm	22cm	19cm
在 23℃下的渗透距离	12cm	10cm	8cm
在 80℃下 5 分钟后的流动距离	12cm	6cm	1cm

实施例 4:

此实施例按现有技术制成无溶剂涂层。类似于实施例 1 制备以下的组合物:

树脂溶液:

氧化石蜡油,酸值 50	1.0 份
羊毛脂钙	2.5 份
亚麻子干性油	26.0 份
无溶剂的长油醇酸树脂	5.0 份

磨浆：

高碱性的磺酸钙	35.0 份
磺酸钙—碳酸钙络合物	12.0 份
磨细的涂层白垩	17.0 份
N—油酰—丙二胺—二油酸酯	0.5 份

磨浆与树脂溶液合并之后,还加入 1.0 份甲基乙基酮肟。这种涂层剂的粘度为 $1000\text{mPa}\cdot\text{s}$, 虽然这种粘度已明显高于前面的配料的粘度,仍然可用传统的设备将这种配料顺利地进行喷雾。

实施例 5(本发明的实施例)

类似于实施例 2,将三份甲基丙烯酸酯共聚物加到按实施例 4 制成的 100 份涂层剂中,粘度无显著上升。

实施例 6(本发明的实施例):

类似于实施例 3,将四份苯乙烯共聚物加到按实施例 4 制成的 100 份涂层剂中,粘度无显著升高。

合格试验的结果列于表 2 中。

表 2

	实施例 7	实施例 8	实施例 9
在 23℃ 下的流动距离	18cm	11cm	12cm
在 23℃ 下的渗透距离	5cm	6cm	6cm
在 80℃ 下 5 分钟后的流动距离	18cm	6cm	7cm

正如从表中可见：在 23℃ 通过添加本发明的成份，与现有技术相比，流动情况无显著变化。如果加入本发明的添加剂，渗透距离（蠕动力）在 23℃ 下同样没有显著减小。从而证明：用本发明的添加剂不仅润湿性能、而且蠕动力都不受明显影响，其余的合格试验如按 DIN53167 的盐雾试验、或露天曝露试验或低温稳定性也不受显著影响，尤其没有不利影响。

此外还从表中可见：经过短时间热处理（80℃ 5 分钟）之后，流动距离以预想的方式减小。实践检验完全可证实实验室试验的这些结果。