



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1961036 B

(45) 授权公告日 2011.06.15

(21) 申请号 200580017701.5

C08K 5/33 (2006.01)

(22) 申请日 2005.05.17

C09D 11/12 (2006.01)

(30) 优先权数据

10/859,304 2004.06.02 US

11/125,894 2005.05.10 US

(56) 对比文件

US 4482662 A, 1984.11.13, 全文.

US 20030025105 A, 2003.02.06, 全文.

WO 0011090 A, 2000.03.02, 全文.

DE 1519103 B, 1969.12.11, 全文.

(85) PCT申请进入国家阶段日

2006.11.30

审查员 相欣

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2005/017201 2005.05.17

(87) PCT申请的公布数据

W02005/121237 EN 2005.12.22

(73) 专利权人 阿科玛法国公司

地址 法国科隆布

(72) 发明人 D·小奥尔福德 P·D·费林格

楼剑锋 N·M·马蒂亚克

G·P·佛朗哥 C·M·道林

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公

司 31100

代理人 杨昀

(51) Int. Cl.

C08K 5/17 (2006.01)

权利要求书 3 页 说明书 12 页

(54) 发明名称

防结皮化合物和含该化合物的组合物

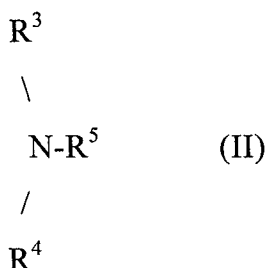
(57) 摘要

本发明涉及含组分 (a) 和 (b) 的组合的防结皮剂, 组分 (a) 是有机或无机的氧清除剂, 组分 (b) 是烷基胺和 / 或烷基链烷醇胺, 还涉及含该组合的组合物, 尤其是氧化干燥的漆或涂料组合物, 以及涂布了这种氧化干燥的漆或涂料组合物的制品。

1. 一种涂料, 包含氧化干燥的成膜剂和作为防结皮剂的一种组合物, 该组合物包含:

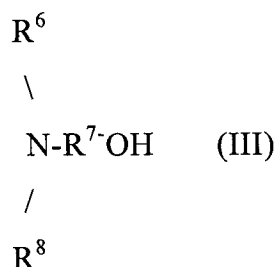
a) 有机或无机的氧清除剂, 所述氧清除剂选自: 二乙基羟胺、氢醌和在邻位或间位或者两个位置上被 C_1-C_6 烷基或芳基所取代的氢醌; 与

b) 下式 (II) 的烷基胺



式中, R^3 , R^4 和 R^5 可以相互独立地是氢, 但不能同时都是氢, 是直链或支链的饱和或不饱和的 C_1-C_{20} 脂族基团, 或 C_6-C_{12} 芳基基团, C_7-C_{14} 芳族脂族基团或 C_5-C_7 脂环族基团, 和 / 或

c) 下式 (III) 的烷基链烷醇胺



式中, R^6 和 R^8 可以相互独立地是氢, 但两个不能都是氢, 是直链或支链的饱和或不饱和的 C_1-C_{20} 脂族基团, C_6-C_{12} 芳基基团, C_7-C_{14} 芳族脂族基团或 C_5-C_7 脂环族基团, R^7 可以是直链或支链的饱和或不饱和的 C_1-C_{20} 脂族基团, C_6-C_{12} 芳基基团, C_7-C_{14} 芳族脂族基团或 C_5-C_7 脂环族基团。

2. 如权利要求 1 所述的涂料, 其特征在于, 所述烷基胺选自: 单乙胺、二乙胺、三乙胺、单异丙基胺、二异丙基胺、单丁胺、二丁胺、三丁胺、单戊胺、二甲基乙胺、二甲基异丙基胺、乙基二异丙基胺、仲丁胺或它们的混合物。

3. 如权利要求 1 所述的涂料, 其特征在于, 所述烷基链烷醇胺选自: 甲基氨基乙醇、二甲基氨基乙醇、甲基二乙醇胺、乙基氨基乙醇、二乙基氨基乙醇、二甲基氨基-2-丙醇、异丙基氨基乙醇、二异丙基氨基乙醇、丁基氨基乙醇、二丁基氨基乙醇、丁基二乙醇胺、叔丁基氨基乙醇或它们的混合物。

4. 如权利要求 1 所述的涂料, 以总表面涂层为基准, 所述的涂料含有 0.001-2 重量%的所述组合物。

5. 如权利要求 1 所述的涂料, 所述的涂料包含醇酸树脂作为氧化干燥的成膜剂。

6. 如权利要求 1-5 中任一项所述的涂料, 其特征在于, 所述涂料是漆。

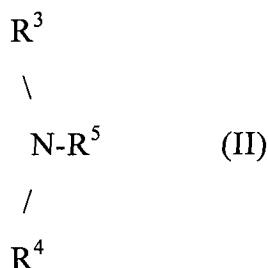
7. 如权利要求 6 所述的涂料, 其特征在于, 所述漆是罩面漆。

8. 一种制备涂料的方法, 所述涂料包含氧化干燥的成膜剂, 所述方法包括在所述涂料中加入防结皮的组合物, 该组合物包含:

a) 有机或无机的氧清除剂, 所述氧清除剂选自: 二乙基羟胺、氢醌和在邻位或间位或

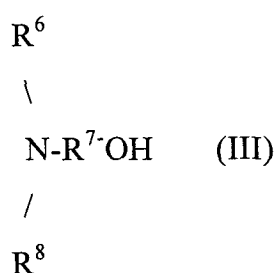
者两个位置上被 C_1-C_6 烷基或芳基所取代的氢醌 ;与

b) 下式 (II) 的烷基胺



式中, R^3 , R^4 和 R^5 可以相互独立地是氢,但不能同时都是氢,是直链或支链的饱和或不饱和的 C_1-C_{20} 脂族基团,或 C_6-C_{12} 芳基基团, C_7-C_{14} 芳族脂族基团或 C_5-C_7 脂环族基团,和 / 或

c) 下式 (III) 的烷基链烷醇胺



式中, R^6 和 R^8 可以相互独立地是氢,但两个不能都是氢,是直链或支链的饱和或不饱和的 C_1-C_{20} 脂族基团, C_6-C_{12} 芳基基团, C_7-C_{14} 芳族脂族基团或 C_5-C_7 脂环族基团, R^7 可以是直链或支链的饱和或不饱和的 C_1-C_{20} 脂族基团, C_6-C_{12} 芳基基团, C_7-C_{14} 芳族脂族基团或 C_5-C_7 脂环族基团。

9. 如权利要求 8 所述的方法,其特征在于,所述烷基胺选自:单乙胺、二乙胺、三乙胺、单异丙基胺、二异丙基胺、单丁胺、二丁胺、三丁胺、单戊胺、二甲基乙胺、二甲基异丙基胺、乙基二异丙基胺、仲丁胺或它们的混合物。

10. 如权利要求 8 所述的方法,其特征在于,所述烷基链烷醇胺选自:甲基氨基乙醇、二甲基氨基乙醇、甲基二乙醇胺、乙基氨基乙醇、二乙基氨基乙醇、二甲基氨基-2-丙醇、异丙基氨基乙醇、二异丙基氨基乙醇、丁基氨基乙醇、二丁基氨基乙醇、丁基二乙醇胺、叔丁基氨基乙醇或它们的混合物。

11. 如权利要求 8 所述的方法,其特征在于,以总表面涂层为基准,所述包含氧化干燥的成膜剂的涂料含有 0.001-2 重量%的所述组合物。

12. 如权利要求 8 所述的方法,其特征在于,所述含氧化干燥的成膜剂的涂料包含醇酸树脂作为氧化干燥的成膜剂。

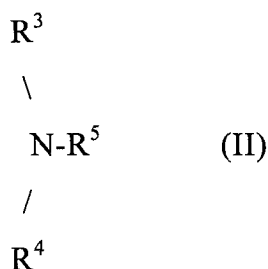
13. 如权利要求 8-12 中任一项所述的方法,其特征在于,所述涂料是漆。

14. 如权利要求 13 所述的方法,其特征在于,所述漆是罩面漆。

15. 一种涂布有含氧化干燥的成膜剂的涂料的制品,其特征在于,在所述涂料中加入防结皮组合物,该组合物包含:

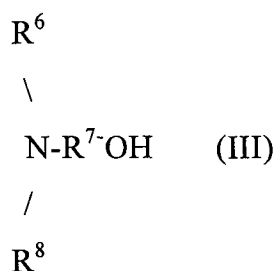
a) 有机或无机的氧清除剂,所述氧清除剂选自:二乙基羟胺、氢醌和在邻位或间位或者两个位置上被 C_1-C_6 烷基或芳基所取代的氢醌 ;与

b) 下式 (II) 的烷基胺



式中, R^3 , R^4 和 R^5 可以相互独立地是氢,但不能同时都是氢,是直链或支链的饱和或不饱和的 C_1-C_{20} 脂族基团,或 C_6-C_{12} 芳基基团, C_7-C_{14} 芳族脂族基团或 C_5-C_7 脂环族基团,和 / 或

c) 下式 (III) 的烷基链烷醇胺



式中, R^6 和 R^8 可以相互独立地是氢,但两个不能都是氢,是直链或支链的饱和或不饱和的 C_1-C_{20} 脂族基团, C_6-C_{12} 芳基基团, C_7-C_{14} 芳族脂族基团或 C_5-C_7 脂环族基团, R^7 可以是直链或支链的饱和或不饱和的 C_1-C_{20} 脂族基团, C_6-C_{12} 芳基基团, C_7-C_{14} 芳族脂族基团或 C_5-C_7 脂环族基团。

16. 如权利要求 15 所述的制品,其特征在于,所述烷基胺选自:单乙胺、二乙胺、三乙胺、单异丙基胺、二异丙基胺、单丁胺、二丁胺、三丁胺、单戊胺、二甲基乙胺、二甲基异丙基胺、乙基二异丙基胺、仲丁胺或它们的混合物。

17. 如权利要求 15 所述的制品,其特征在于,所述烷基链烷醇胺选自:甲基氨基乙醇、二甲基氨基乙醇、甲基二乙醇胺、乙基氨基乙醇、二乙基氨基乙醇、二甲基氨基-2-丙醇、异丙基氨基乙醇、二异丙基氨基乙醇、丁基氨基乙醇、二丁基氨基乙醇、丁基二乙醇胺、叔丁基氨基乙醇或它们的混合物。

18. 如权利要求 15 所述的制品,其特征在于,以总表面涂层为基准,所述包含氧化干燥的成膜剂的涂料含有 0.001-2 重量%的所述组合物。

19. 如权利要求 15 所述的制品,其特征在于,所述含氧化干燥的成膜剂的涂料包含醇酸树脂作为氧化干燥的成膜剂。

20. 如权利要求 15-19 中任一项所述的制品,其特征在于,所述涂料是漆。

21. 如权利要求 20 所述的制品,其特征在于,所述漆是罩面漆。

防结皮化合物和含该化合物的组合物

[0001] 本申请是 2004 年 6 月 2 日提交的美国申请序列号 10/859,304 的部分后续申请。

发明领域

[0002] 本发明涉及含多种化合物的混合物（添加剂组合）的防结皮剂（antiskinnigagent），含防结皮剂的涂料组合物以及涂布了涂料组合物的制品。所述化合物选自以下：(a) 有机和无机的氧清除剂和 (b) 胺类，包括烷基胺和 / 或烷基链烷醇胺。本发明还涉及含这些防结皮剂的组合物，如涂料组合物，如可氧化干燥（oxidativelydrying）的醇酸树脂。

[0003] 发明背景

[0004] 已知有基于氧化干燥的油品、醇酸树脂、环氧酯类和其它氧化干燥的精制油品的无色和着色的氧化干燥漆和涂料。这些油品和粘结剂通过加入干燥剂如过渡金属的羧酸盐在氧作用下（优选大气中的氧）氧化交联。如果这种交联反应发生在产品实际使用之前，产品储存在敞开或封闭的容器内时会在表面形成固体的隔离膜表层。这是非常不希望，并因此应避免的，因为这会使漆更难以施用，通常会影响到干燥剂的均匀分布。干燥剂累积在形成的漆表层中会导致施涂漆时明显延长漆的干燥时间。

[0005] 施涂后漆膜结皮也是不利的。漆表面过于迅速干燥会妨碍下层膜层均匀干燥，因为它对下层膜层起屏蔽作用，阻止氧充分渗入并分散在漆膜内。这会导致漆膜的流动问题、粘结问题，或产生硬度不足的膜，等等。

[0006] 已知在漆中添加有机物，能通过束缚氧或使干燥剂的金属配位，来抑制干燥剂金属与（大气中）氧的反应。

[0007] 美国专利 4,618,371 描述了使用脂族 α -羟基酮类作为防结皮剂。DE-A 1 519103 揭示为此目的 N,N-二烷基化的羟胺。但是，由于羟胺的低挥发性，仅用单独的羟胺会导致干燥时间大幅度延长，还常降低硬度值，因此其应用受到限制。这些羟胺作为防结皮剂还未得到商业上认可。美国申请公开号 2003/0025105 描述了有机羟胺如二乙基羟胺和 β -二羰基化合物如二乙基甲酰胺作为防结皮剂的用途。

[0008] 醇酸树脂技术的中心问题就是通过氧化交联快速固化树脂，同时保持适当的防结皮性质。防止结皮需要减慢在空气-树脂界面上的固化反应。目前，用作氧清除剂的肟或合适的酚类化合物在工业上最常用作防结皮剂。然而，酚类防结皮剂明显减慢了表面干燥，单独使用时，这类防结皮剂只适用于某些特定涂料组合物。另一方面，肟如甲基乙基酮肟（MEKO）或缩丁醛肟由于其挥发性而对表面干燥时间延长很少。但是，肟的高挥发性导致这种防结皮剂从醇酸树脂中迅速损失，因此不能充分控制结皮。目前普遍使用的肟的最大缺点是其毒性。因为肟的毒性，用户必须考虑在施用含肟为防结皮剂的漆时采取严密的个人防护措施。

[0009] 发现采用防结皮剂和下面所述的助促进剂的组合能将结皮对干燥性能的影响抑制到最小。特别是，通过将这种物质与下面所述的另外的化合物组合，也能避免作为防结皮剂的特定羟胺的上述缺陷，因此能获得满足作为防结皮剂的要求的产品。

[0010] 在空气干燥的醇酸树脂中加入本发明的组合,使醇酸树脂系统能够防止不希望出现的结皮,并改进了施涂后树脂膜的干燥。

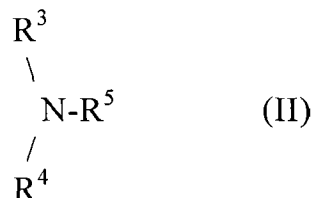
[0011] 发明详述

[0012] 本发明涉及一种防结皮剂,该防结皮剂包含:

[0013] a) 有机或无机的氧清除剂,与下面的一种或两种组分

[0014] b) 式 II 的有机烷基胺化合物

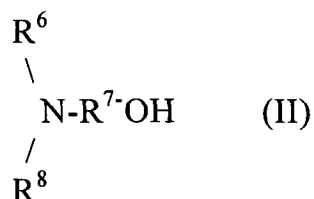
[0015]



[0016] 式中, R^3 , R^4 和 R^5 可以相互独立地是氢,但不能同时都是氢,是直链或支链的饱和或不饱和的 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 脂族分子或基团,可任选被单取代或多取代,或是 $\text{C}_6\text{-C}_{12}$ 芳基分子或基团, $\text{C}_7\text{-C}_{14}$ 芳族脂族分子或基团或 $\text{C}_5\text{-C}_7$ 脂环族分子或基团,和

[0017] c) 式 (III) 的有机烷基链烷醇胺化合物

[0018]

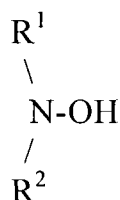


[0019] 式中, R^6 和 R^8 可以相互独立地是氢,但两个不能都是氢,是直链或支链的饱和或不饱和的 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 脂族分子或基团(可任选被单取代或多取代), $\text{C}_6\text{-C}_{12}$ 芳基, $\text{C}_7\text{-C}_{14}$ 芳族脂族分子或基团或 $\text{C}_5\text{-C}_7$ 脂环族分子或基团, R^7 可以是直链或支链的饱和或不饱和的 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 脂族分子或基团(可任选被单取代或多取代), $\text{C}_6\text{-C}_{12}$ 芳基分子或基团, $\text{C}_7\text{-C}_{14}$ 芳族脂族分子或基团或 $\text{C}_5\text{-C}_7$ 脂环族分子或基团。

[0020] 有机或无机的氧清除剂是能够与游离氧配位并能减慢其氧化反应的物质。有机氧清除剂的代表性例子包括但不限于:氢醌,取代的氢醌,半-氢醌,邻苯二酚,取代的邻苯二酚,异抗坏血酸,羟胺化合物,碳酰肼和甲基乙基酮肟。无机氧清除剂的代表性例子包括但不限于亚硫酸盐。

[0021] 本发明的羟胺氧清除剂具有下面的通式:

[0022]



[0023] 式中 R^1 和 R^2 相互独立地是氢,直链或支链的饱和或不饱和的 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 脂族分子或基团(可任选被单取代或多取代),或 $\text{C}_6\text{-C}_{12}$ 芳基分子或基团, $\text{C}_7\text{-C}_{14}$ 芳族脂族分子或基团,或 $\text{C}_5\text{-C}_7$ 脂环族。

[0024] 代表性羟胺包括但不限于：羟胺，甲基羟胺，二甲基羟胺，甲基-乙基羟胺，乙基羟胺，二乙基羟胺，二丁基羟胺，二苄基羟胺，单异丙基羟胺以及它们的混合物。

[0025] 本发明的氢醌氧清除剂可以是取代或未取代的。取代的氢醌氧清除剂可以在邻位或间位或者两个位置上被包括但不限于 C1-C6 烷基或芳基的部分所取代。取代的氢醌的代表性例子包括但不限于甲基氢醌。

[0026] 代表性有机烷基胺包括但不限于：单乙胺，二乙胺，三乙胺，单异丙基胺，二异丙基胺，单丁胺，二丁胺，三丁胺，单戊胺，二甲基乙基胺，二甲基异丙基胺，乙基二异丙基胺，仲丁基胺，四甲基亚丙基二胺，二乙基氨基丙胺，3-甲氧基丙胺，二甲基氨基丙基氨基丙胺和 3-异丙氧基丙胺以及它们的混合物。

[0027] 代表性的有机烷基链烷醇胺包括但不限于：甲基氨基乙醇，二甲基氨基乙醇，甲基二乙醇胺，乙基氨基乙醇，二乙基氨基乙醇，二甲基氨基-2-丙醇，异丙基氨基乙醇，二异丙基氨基乙醇，丁基氨基乙醇，二丁基氨基乙醇，丁基二乙醇胺，叔丁基氨基乙醇以及它们的混合物。

[0028] 本发明还涉及含这些防结皮剂的物质的组合物。

[0029] 为本发明目的，可以单独使用一种或多种有机或无机的氧清除剂与有机烷基胺和/或有机烷基链烷醇胺中任一种或两种的混合物，或以上述混合物在水和/或有机溶剂中的溶液或分散液或乳液使用。合适的有机溶剂包括所有常用的溶剂，如芳烃，油漆溶剂油，酮类，醇类，醚类和脂肪酸酯。本发明提供了平衡考虑以下两种要求的新颖方法：使醇酸树脂涂料迅速干透，同时在空气-树脂界面上保持可接受的氧化控制，以控制结皮。

[0030] 出于本发明的用途，可以使用一种或多种有机或无机的氧清除剂 (A) 与有机烷基胺 (B) 和/或有机烷基链烷醇胺 (C) 中的任一种或两种的各种混合物。优选使用 (A) : (B) 和/或 (C) 的比例 = 0.01 : 75 至 75 : 0.01, 优选 0.05 : 30 至 30 : 0.05, 最优选 0.1 : 10 至 10 : 0.1 (份数比)。在由所有三个组分组成的混合物中，各组分优选相互独立地相对于所用的其余每一组分的比值为 0.1-10。这些组分可以纯组分形式使用，或以组分的水性溶液或水性分散液或乳液形式，或在有机溶剂中的溶液形式使用。本文中的“水性”意指水是唯一的溶剂或相对于常用有机溶剂（如醇）的溶剂混合物，水量超过 50 重量%的溶剂混合物。

[0031] 防结皮剂组合在涂料体系中的用量主要取决于特定涂料组合物中粘结剂和干燥剂的含量。通常应加入 0.001-2.0 重量%的本发明的化合物的混合物。所有情况下，相对于涂料组合物的总组成，上述混合物的优选用量为 0.01-0.5 重量%。该用量还取决于涂料组合物中所用的粘结剂和颜料的类型。因此，在特定体系中，所用添加剂的相对量也可以大于 2.0 重量%（相对于总组合物）。

[0032] 本发明防结皮剂组合的优点是能防止宽范围的各种粘结剂的结皮，并且在与各种干燥剂一起使用时，不会对树脂的其它干燥性质产生不利影响。

[0033] 由下面的实施例进一步说明本发明，但这些实施例不构成限制。除非另外指出，实施例中所有的份和百分数都是重量份和重量百分数。

[0034] 实施例

[0035] 实施例 1 至 6 中，使用普通的短油树脂 Beckosol 12054 (从 Reichhold Chemicals, Inc. 获得)，其固含量为 50%。在实施例 7 至 12 中，使用桐油作为固化介质，在介质中添加

钴 (II) 作为干燥剂。在桐油中加入钴 (II) 时,快速引发固化,形成硬表面膜。

[0036] 实施例 1

[0037] 此实施例显示羟胺、二乙基羟胺 (DEHA)-胺制剂在短油醇酸树脂 (Beckosol12054) 中的性能,该制剂不含另外的挥发性有机化合物如二乙基甲酰胺 (DEF)。MEKO(甲基乙基酮)与 DEHA 加烷基胺或烷基链烷醇胺的组合进行了比较。在树脂中加入辛酸钴,使最终的钴离子浓度为 0.2%。在该树脂-钴混合物中加入 MEKO(以 25%活性物质溶液获得),DEHA 加二乙基甲酰胺 (DEF)(为 14%活性物质溶液),或 DEHA 加烷基胺或烷基链烷醇胺。在等摩尔基准上,用 750ppmDEHA(如,750mg/l ;0.0084mmol DEHA/l)制备样品。取 10 克样品放入瓶子中,在盖子上钻一个小孔,使空气能够进入瓶子中。空气以 100 英尺/分钟的流速扫过瓶子顶部。每天监测结皮的开始时间,结果如下:

[0038] 表 1

[0039]

MEKO (0.055 mmol 活性物 质)	MEKO (0.114 mmol 活 性物质)	二乙基羟胺 (0.065mmol)+ 二乙基甲酰胺 (0.016mmol)	二乙基羟胺 (0.068 mmol)+ 二异丙 基氨基乙醇 (0.018mmol)	二乙基羟胺 (0.069mmol)+ 乙基氨基乙醇 (0.018mmol)	二乙基羟胺 (0.066 mmol)+ 二丁 基胺 (0.016mmol)
13 天	20 天	62 天	> 70 天	> 70 天	> 70 天

[0040] MEKO 样品显示,即使在 0.114mmol 浓度,其防结皮性能也差。含二乙基羟胺与助溶剂二乙基甲酰胺的样品显示,防结皮性能优于 MEKO。含二乙基羟胺与烷基胺或烷基链烷醇胺的样品显示总体最佳的防结皮性能。最后三个样品的表面只是有一定粘性,即使暴露于空气中 70 天后也没有完全结皮。

[0041] 发现用二乙基羟胺和其它烷基胺如二异丙基胺 (DiPA),三丁胺 (TBA) 和三乙胺 (TEA) 的其它组合得到类似的结皮结果,所有样品具有一定粘性,70 天后没有完全结皮。类似地,二乙基羟胺与其它烷基链烷醇胺如二丁基氨基乙醇 (DBAE) 的组合也能延迟结皮至大于 70 天。在所有情况下,DEHA 与烷基胺或烷基链烷醇胺在 10 克样品的总浓度约为 0.081mmol 或约为 8mmol/kg 树脂。

[0042] 实施例 2

[0043] 此实施例显示实施例 1 中使用的短油树脂与等摩尔的现有技术的防结皮剂的干透性能,以及本发明基于 750ppm DEHA (0.084mmol DEHA/10 克树脂) 的防结皮剂的干透性能。对此干透性能测试,钴浓度降低到 0.1%。将树脂与钴干燥剂和防结皮剂的组合物放在一基板上,用一个向下移动的棒施涂 3 密耳厚的涂层。将这些样品置于排气罩中用空气以 100 英尺/分钟的流速扫过样品。由树脂上不留有指印来确定无粘性的时间。

[0044] 用甲基乙基酮 (MEK) 来回擦拭,来监测干透性能。将粗棉布浸在 MEK 中约 10 秒,然后用 1 磅/英寸²(lpsi) 的向下的力将该粗棉布压在树脂上。一次完整擦拭计为一个来回的动程 (stroke)。除去树脂所需的来回擦拭的次数是干透的一个标志:MEK 来回擦拭 (DR) 的次数越多,干透越快。表 2 列出这些结果。

[0045] 表 2

[0046]

干燥 时间	只有 DEHA (0.086 mmol)	DEHA (0.06 8mmol)+ DBAE (0.01 7mmol)	DEHA (0.06 8mmol) +EAE (0.01 7mmol)	DEHA (0.06 8mmol)+ DiPAE (0.01 7mmol)	MEKO (0.337 mmol) (0.337mmol ×25%= 0.084mmol 活性 MEKO) 7	Borcher 0241 (0.588 mmol) (0.588mmol ×14%= 0.082mmol 活性物质) 8
1	3	4	5	6	7	8
不粘的时间 < 3 分钟	不粘的时间 < 3 分钟	不粘的时间 < 3 分钟	不粘的时间 < 3 分钟	不粘的时间 < 3 分钟	不粘的时间 < 3 分钟	不粘的时间 < 3 分钟
3 小时	MEK DR < 3	MEK DR < 3	MEK DR < 3	MEK DR < 3	MEK DR < 3	MEK DR < 3
27 小时	MEK DR 2	MEK DR 2	MEK DR 2	MEK DR 2	MEK DR 10	MEK DR 2
124 小时	MEK DR 6	MEK DR 6	MEK DR 6	MEK DR 6	MEK DR 10	MEK DR 7
264 小时	MEK DR 20	MEK DR 30	MEK DR 30	MEK DR 35	MEK DR 30	MEK DR 30
480 小时	MEK DR 25	MEK DR 25	MEK DR 25	MEK DR 30	MEK DR 30	MEK DR 30

[0047] 如表 2 所示,含 MEKO 防结皮剂的树脂由于 MEKO 的高挥发性而显示最快的干透速率,但产生最差的防结皮性能,由实施例 1 可知。含 DEHA 与烷基链烷醇胺的样品的干透性能类似于含 DEHA 与 DEF 的样品。

[0048] 实施例 2 表明,二乙基羟胺与烷基链烷醇胺的组合显示提高了防结皮性,与现有技术的 MEKO 以及 DEHA 加 DEF 相比,没有达到最佳的干透性能。

[0049] 实施例 3

[0050] 此实施例显示实施例 1 中使用的短油树脂与等摩尔量使用了烷基胺的防结皮剂的干透性能,所述防结皮剂基于 750ppm DEHA (0.084mmol DEHA/10 克树脂)。在实施例 3 中采用和实施例 2 相同的方式。

[0051] 表 3

[0052]

干燥 时间	MEKO(0.337 mmol) (0.337mmol ×25%= 0.084mmol active MEKO)	二乙基羟胺 (0.065 mmol)+ 二 乙基甲酰胺 (0.016 mmol)	DEHA(0.068 mmol)+ DiPA(0.017 mmol)	DEHA(0.068 mmol)+ DBA(0.017 mmol)	DEHA(0.068 mmol)+ TBA(0.017 mmol)	DEHA(0.069 mmol)+ TEA(0.017 mmol)
不粘的时间 < 3 分钟	不粘的时间 < 3 分钟	不粘的时间 < 3 分钟	不粘的时间< 3 分钟	不粘的时间 < 3 分钟	不粘的时间 < 3 分钟	不粘的时间 < 3 分钟
3 小时	MEK DR < 3	MEK DR < 3	MEK DR < 3	MEK DR < 3	MEK DR < 3	MEK DR < 3
27 小时	MEK DR 10	MEK DR 2	MEK DR 2	MEK DR 2	MEK DR 2	MEK DR 2
124 小时	MEK DR 10	MEK DR 	MEK DR 8	MEK DR 10	MEK DR 11	MEK DR 10
264 小时	MEK DR 30	MEK DR 30	MEK DR 25	MEK DR 30	MEK DR 25	MEK DR 30
480 小时	MEK DR 30	MEK DR 30	MEK DR 25	MEK DR 30	MEK DR 30	MEK DR 30

[0053] 含 MEKO 防结皮剂的树脂由于 MEKO 的高挥发性而显示最快的干透速率,但产生最差的防结皮性能,由实施例 1 可知。含 DEHA 与烷基胺的样品在 124 小时后的干透性能好于含 DEHA 与 DEF 的样品。含 DEHA 与烷基胺的样品在 264 小时和 480 小时后的结果类似于 Borchers 0241(DEHA 与 DEF,从 Borchers GmbH Ltd. 获得),但提高了防结皮性能,由实施例 1 可知。

[0054] 实施例 3 表明,二乙基羟胺与烷基胺的组合提高了防结皮性,与现有技术的 MEKO 以及 DEHA 和 DEF 相比,没有达到最佳的干透性能。

[0055] 实施例 4

[0056] 此实施例显示不含另外的挥发性有机化合物如 DEF 的 DEHA-烷基链烷醇胺制剂在中油树脂中的性能。使用普通的中油树脂 Beckosol 11081(从 Reichhold Chemicals, Inc. 获得),其固含量为 50%,以比较 MEKO 与 DEHA 和烷基链烷醇胺的组合。在该树脂中加入辛酸钴,使最终钴离子浓度为 0.2%。在树脂-钴混合物中加入 MEKO,或 DEHA 与烷基链烷醇胺。在等摩尔基准上,用 750ppm(如,750mg/l;0.0084mol DEHA/l)的氢氧化二乙基羟胺(DEHA)制备 10 克的样品。

[0057] 表 4

[0058]

MEKO (0.055 mmol 活 性物质)	MEKO (0.114 mmol 活 性物质)	二乙基羟胺 (0.065 mmol)+ 二乙基甲 酰胺 (0.016mmol)	二乙基羟胺 (0.068 mmol)+ 二异丙基氨 基乙醇 (0.018mmol)	二乙基羟胺 (0.069 mmol)+ 乙基氨基 乙醇 (0.018mmol)
2 天	7 天	32 天	37 天	37 天

[0059] MEKO 样品显示,即使在 0.114mmol,其防结皮性能也差。含二乙基羟胺与二乙基甲酰胺的样品显示,防结皮性能优于 MEKO 样品。含二乙基羟胺与烷基胺或烷基链烷醇胺、DiPAE 或 EAE 的样品显示总体最佳的防结皮性能。含 DEHA 与烷基链烷醇胺的样品的结皮性能优于含 DEHA 与 DEF 的样品,但仍没有添加在 DEHA-烷基链烷醇胺样品中必需的助溶剂。

[0060] 实施例 5

[0061] 此实施例显示实施例 4 中所用的中油树脂与等摩尔量的防结皮剂的干透性能,基于 750ppm DEHA ($\sim 0.085\text{mmol DEHA}/10\text{克树脂}$)。对于干透性能测试,钴浓度降低到 0.1%。将树脂与钴干燥剂和防结皮剂放在一基板上,用一个向下移动的棒施涂 3 密耳厚的涂层。将该样品置于排气罩中用空气以 100 英尺/分钟的流速扫过样品。由树脂上不留有指印来确定无粘性的时间。

[0062] 表 5

[0063]

干燥 时 间	MEKO(0.4487 mmol) (0.4487mmol $\times 25\%$ = 0.112mmol 活性 MEKO)	二乙基羟胺 (0.085mmol) + 二乙基甲酰 胺 (0.026mmol)	DEHA(0.090 mmol)	DEHA(0.068 mmol)+ DiPAE(0.017 mmol)	DEHA(0.068 mmol)+ TBA(0.017mmol)
无 粘 性	不粘的时间> 2 小时	不粘的时间 > 2 小时	不粘的时间 > 2 小时	不粘的时间> 2 小 时	不粘的时间> 2 小时
3.5 小 时	MEK DR 11	MEK DR 8	MEK DR 7	MEK DR 8	MEK DR 7
30 小 时	MEK DR 14	MEK DR 11	MEK DR 8	MEK DR 9	MEK DR 9
146 小 时	MEK DR 14	MEK DR 12	MEK DR 12	MEK DR 12	MEK DR 12

[0064] 含 MEKO 防结皮剂的树脂由于 MEKO 的高挥发性而显示最快的干透速率,但产生最差的防结皮性能,由实施例 1 可知。含 DEHA 与烷基胺 (TBA) 或烷基链烷醇胺 (DiPAE) 的样品在约 30 小时后的干透性能类似于含 DEF 的 DEHA 样品,但 DEHA 样品不另含使用 DEF 时常

用的 VOC。

[0065] 实施例 6

[0066] 此实施例显示实施例 4 中所用的中油树脂与等摩尔量的基于 750ppmDEHA (~ 0.085mmol DEHA/10 克树脂) 的防结皮剂的干透性能。但是,DEHA 浓度降低到 0.0515mmol, 胺浓度提高到 0.0340mmol。对于干透性能测试,钴浓度为 0.1%。将树脂与钴干燥剂和防结皮剂放在一基板上,用一个向下移动的棒施涂 3 密耳厚的涂层。将该样品置于排气罩中用空气以 100 英尺 / 分钟的流速扫过样品。由树脂上不留有指印来确定无粘性的时间。

[0067] 表 6

[0068]

干燥时间	MEKO (0.4487 mmol) (0.4487mmol × 25% = 0.112mmol 活性 MEKO)	二乙基羟胺 (0.085 mmol) + 二乙基甲酰胺 (0.026mmol)	DEHA (0.090 mmol)	DEHA (0.0515 mmol) + DiPAE (0.0342 mmol)	DEHA (0.0515 mmol) + TBA (0.0342 mmol)
无粘性	不粘的时间 > 2 小时	不粘的时间 > 2 小时	不粘的时间 > 2 小时	不粘的时间 > 2 小时	不粘的时间 > 2 小时
3.5 小时	MEK DR 11	MEK DR 8	MEK DR 7	MEK DR 8	MEK DR 10
30 小时	MEK DR 14	MEK DR 11	MEK DR 8	MEK DR 10	MEK DR 11
146 小时	MEK DR 14	MEK DR 12	MEK DR 2	MEK DR 14	MEK DR 13

[0069] 含 MEKO 防结皮剂的树脂由于 MEKO 的高挥发性而显示最快的干透速率,但产生最差的防结皮性能,由实施例 1 可知。含 DEHA 与烷基胺 (TBA) 或烷基链烷醇胺 (DiPAE) 的样品在约 30 小时后的干透性能类似于含 DEF 的 DEHA 样品,但 DEHA 样品不另含使用 DEF 时常用的 VOC。

[0070] 实施例 7

[0071] 进行另外的试验,测试单独的防结皮剂和有助促进剂的防结皮剂的防结皮性能。制备下面所述的测试溶液 A 至 L。使用桐油作为固化介质。在桐油中加入二价钴 Co(II) 时,迅速引发固化,在形成硬膜的油损失顺式不饱和度。添加防结皮剂可以减慢桐油的固化。

[0072] 使用与钴 (Co) 干燥剂组合的桐油作为此实施例的树脂基质。该树脂基质由 150 克桐油样品形成,该样品中加入 0.1 重量%的 Co(II) (Co 12,从 OMG America,Westlake,OH 获得)。钴充分混入桐油中。

[0073] 防结皮剂和防结皮剂 / 助促进剂的浓溶液如下制备 :

[0074] 溶液 A : 甲基乙基酮肟 : 溶剂油中 25% 活性物质溶液 : 将 1.40 克这种 25% 活性物质溶液加入到 8.60 克溶剂油中。

- [0075] 溶液 B :氢醌 (HQ) :将 1.402 克 HQ 溶于 8.60 克溶剂油。
- [0076] 溶液 C :甲基氢醌 (MeHQ) :将 1.401 克 MeHQ 溶于 8.60 克溶剂油。
- [0077] 溶液 D :甲基乙基酮肟 (MEKO) / 二异丙基氨基乙醇 (DiPAE) -MEKO, 作为溶剂油中 25% 活性物质溶液 :将 1.093 克这种 25% 活性 MEKO 溶液与 0.307 克 DiPAE 一起加入到 8.60 克溶剂油。
- [0078] 溶液 E :氢醌 (HQ) / 二异丙基氨基乙醇 (DiPAE) :将 0.7484 克 HQ 和 0.6516 克 DiPAE 溶于 8.60 克溶剂油。
- [0079] 溶液 F :甲基氢醌 (MeHQ) / 二异丙基氨基乙醇 (DiPAE) :将 0.7900 克 MeHQ 和 0.610 克 DiPAE 溶于 8.60 克溶剂油。
- [0080] 溶液 G :甲基乙基酮肟 :溶剂油中 25% 活性物质溶液 :将 1.403 克这种 25% 活性物质溶液加入到 8.60 克水中。
- [0081] 溶液 H :氢醌 (HQ) :将 1.406 克 HQ 溶于 8.60 克水中。
- [0082] 溶液 I :甲基氢醌 (MeHQ) :将 1.402 克 MeHQ 溶于 8.60 克水中。
- [0083] 溶液 J :甲基乙基酮肟 (MEKO) / 二异丙基氨基乙醇 (DiPAE) :溶剂油中 25% 活性 MEKO 溶液 :将 1.093 克这种 25% 活性物质溶液与 0.307 克 DiPAE 一起加入到 8.60 克水中。
- [0084] 溶液 K :氢醌 (HQ) / 二异丙基氨基乙醇 (DiPAE) :将 0.7484 克 HQ 和 0.6516 克 DiPAE 溶于 8.60 克水中。
- [0085] 溶液 L :甲基氢醌 (MeHQ) / 二异丙基氨基乙醇 (DiPAE) :将 0.7900 克 MeHQ 和 0.610 克 DiPAE 溶于 8.60 克水中。
- [0086] 将上述溶液配制出以下样品, 测试表皮形成的开始时间。
- [0087] 样品 1 :无防结皮剂 :10 克样品是放在玻璃瓶子内的桐油 /Co 干燥剂。将瓶子置于排气罩中用空气以约 100 英尺³/ 分钟的流速扫过样品。
- [0088] 样品 2 :在 10 克桐油 /Co 干燥剂样品中加入 0.2096 克上面的溶液 A (在溶剂油中的 MEKO)。该溶液在一玻璃瓶中进行混合, 置于排气罩中用空气以约 100 英尺³/ 分钟的流速扫过玻璃瓶顶部。
- [0089] 样品 3 :在 10 克桐油 /Co 干燥剂样品中加入 0.0675 克上面的溶液 B (溶剂油中 HQ)。该溶液在一玻璃瓶中进行混合, 置于排气罩中用空气以约 100 英尺³/ 分钟的流速扫过玻璃瓶顶部。
- [0090] 样品 4 :在 10 克桐油 /Co 干燥剂样品中加入 0.0759 克上面的溶液 C (溶剂油中 MeHQ)。该溶液在一玻璃瓶中进行混合, 置于排气罩中用空气以约 100 英尺³/ 分钟的流速扫过玻璃瓶顶部。
- [0091] 样品 5 :在 10 克桐油 /Co 干燥剂样品中加入 0.1610 克上面的溶液 D (溶剂油中 MEKO/DiPAE)。该溶液在一玻璃瓶中进行混合, 置于排气罩中用空气以约 100 英尺³/ 分钟的流速扫过玻璃瓶顶部。
- [0092] 样品 6 :在 10 克桐油 /Co 干燥剂样品中加入 0.0759 克上面的溶液 E (溶剂油中 HQ/DiPAE)。该溶液在一玻璃瓶中进行混合, 置于排气罩中用空气以约 100 英尺³/ 分钟的流速扫过玻璃瓶顶部。
- [0093] 样品 7 :在 10 克桐油 /Co 干燥剂样品中加入 0.0812 克上面的溶液 F (溶剂油中的 MeHQ/DiPAE)。该溶液在一玻璃瓶中进行混合, 置于排气罩中用空气以约 100 英尺³/ 分钟

的流速扫过玻璃瓶顶部。

[0094] 样品 8 :在 10 克桐油 /Co 干燥剂样品中加入 0.2091 克上面的溶液 G(水中的 MEKO)。该溶液在一玻璃瓶中进行混合,置于排气罩中用空气以约 100 英尺³/ 分钟的流速扫过玻璃瓶顶部。

[0095] 样品 9 :在 10 克桐油 /Co 干燥剂样品中加入 0.0671 克上面的溶液 H(在水中的 HQ)。该溶液在一玻璃瓶中进行混合,置于排气罩中用空气以约 100 英尺³/ 分钟的流速扫过玻璃瓶顶部。

[0096] 样品 10 :在 10 克桐油 /Co 干燥剂样品中加入 0.0762 克上面的溶液 I(在水中的 MeHQ)。该溶液在一玻璃瓶中进行混合,置于排气罩中用空气以约 100 英尺³/ 分钟的流速扫过玻璃瓶顶部。

[0097] 样品 11 :在 10 克桐油 /Co 干燥剂样品中加入 0.1599 克上面的溶液 J(在水中的 MEKO/DiPAE)。该溶液在一玻璃瓶中进行混合,置于排气罩中用空气以约 100 英尺³/ 分钟的流速扫过玻璃瓶顶部。

[0098] 样品 12 :在 10 克桐油 /Co 干燥剂样品中加入 0.0760 克上面的溶液 K(在水中的 HQ/DiPAE)。该溶液在一玻璃瓶中进行混合,置于排气罩中用空气以约 100 英尺³/ 分钟的流速扫过玻璃瓶顶部。

[0099] 样品 13 :在 10 克桐油 /Co 干燥剂的另一种样品中加入 0.0819 克上面的溶液 L(在水中的 MeHQ/DiPAE)。该溶液在一玻璃瓶中进行混合,置于排气罩中用空气以约 100 英尺³/ 分钟的流速扫过玻璃瓶顶部。

[0100] 样品 A 至 L 的测试结果列于表 7。

[0101] 表 7

[0102]

	样品 1	样品 2	样品 3	样品 4	样品 5	样品 6	样品 7
第 1 天	结皮	没结皮	没结皮	没结皮	没结皮	没结皮	没结皮
第 2 天	结皮	没结皮	没结皮	没结皮	没结皮	没结皮	没结皮
第 4 天	结皮	没结皮	没结皮	没结皮	没结皮	没结皮	没结皮
第 5 天	结皮	开始 结皮	没结皮	没结皮	没结皮	没结皮	没结皮
第 6 天	结皮	开始 结皮	没结皮	没结皮	没结皮	没结皮	没结皮
第 7 天	结皮	结皮	没结皮	没结皮	没结皮	没结皮	没结皮
第 8 天	结皮	结皮	开始 结皮	没结皮	没结皮	没结皮	没结皮

第 9 天	结皮	结皮	开始 结皮	开始 结皮	开始 结皮	没结皮	没结皮
第 10 天	结皮	结皮	结皮	开始 结皮	开始 结皮	没结皮	没结皮
第 11 天	结皮	结皮	结皮	结皮	结皮	开始 结皮	开始 结皮
第 12 天	结皮	结皮	结皮	结皮	结皮	结皮	结皮

[0103] 表 7(续)

[0104]

	样品 1	样品 8	样品	样品 10	样品 11	样品 12	样品 13
第 1 天	结皮	没结皮	没结皮	没结皮	没结皮	没结皮	没结皮
第 2 天	结皮	没结皮	没结皮	没结皮	没结皮	没结皮	没结皮
第 4 天	结皮	开始 结皮	没结皮	没结皮	没结皮	没结皮	没结皮
第 5 天	结皮	开始 结皮	没结皮	没结皮	没结皮	没结皮	没结皮
第 6 天	结皮	结皮	没结皮	没结皮	没结皮	没结皮	没结皮
第 7 天	结皮	结皮	没结皮	没结皮	没结皮	没结皮	没结皮
第 8 天	结皮	结皮	没结皮	没结皮	没结皮	没结皮	没结皮
第 9 天	结皮	结皮	没结皮	没结皮	没结皮	没结皮	没结皮
第 10 天	结皮	结皮	开始 结皮	开始 结皮	没结皮	没结皮	没结皮
第 11 天	结皮	结皮	开始 结皮	开始 结皮	没结皮	没结皮	没结皮
第 12 天	结皮	结皮	结皮	结皮	开始 结皮	没结皮	没结皮
第 13 天	结皮	结皮	结皮	结皮	结皮	开始 结皮	开始 结皮
第 14 天	结皮	结皮	结皮	结皮	结皮	结皮	结皮

第 15 天	结皮	结皮	结皮	结皮	结皮		
第 16 天	结皮	结皮	结皮	结皮	结皮	结皮	结皮

[0105] 表 7 中的数据表明：本发明的组合能有效控制结皮，不会对干透时间产生不利影响。数据显示，氧清除剂和烷基胺和 / 或烷基链烷醇胺能溶于溶剂油或水，然后在制备树脂时加入醇酸树脂中，得到的树脂具有可接受的干透性能，并能控制结皮。

[0106] 虽然以特定的实施方式描述了本发明，应理解本发明的许多其它形式和变动对本领域技术人员而言是显而易见的。应当理解，权利要求书和本发明总体上涵盖了在本发明精神和范围之内内的所有这些形式和变动。