〔19〕中华人民共和国专利局

〔11〕公开号 CN 1074461A

〔12〕发明专利申请公开说明书

〔21〕申请号 92115021.0

〔51〕Int.Cl[5]

C09D 4/06

〔43〕公开日 1993年7月21日

〔22〕申请日 92.12.30

〔30〕优先权

〔32〕91.12.30 〔33〕AU 〔31〕PL0198/91

〔71〕申请人 澳大利亚国立大学

地址 澳大利亚特里托利

共同申请人 麦母特克有限公司

〔72〕发明人 J·T·古斯里 R·A·莫里斯

何卫东

〔74〕专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利代理部

代理人 吴大建

C09D 5/08

说明书页数: 26 附图页数:

〔54〕发明名称 卟啉原树脂体系及其聚合物

〔57〕摘要

包括卟啉原环体系的可聚合树脂可由下列物质反应而得：(a)选自吡咯和N-(低级)烷基吡咯的一或多种化合物，其中任一种必要时可被取代；

(b)可与吡咯环2或5位反应的C_4—C_6饱和脂环酮。该树脂可制成树脂涂料。

(BJ)第1456号

权　利　要　求　书

1。可聚合树脂，其特征在于其中包括下列物质反应所得卟啉原环体系：

（a）选自吡咯和N－（低级）烷基吡咯的一或多种化合物，其中任一项必要时可被取代。

（b）可与吡咯环2或5位反应的C_4－C_6饱和脂环酮。

2．权利要求1的树脂，其特征在于反应物（a）为吡咯，N－甲基吡咯或此两者混合物。

3．权利要求1或2的树脂，其特征在于酮（b）为环己酮。

4．权利要求1－3中任一项的树脂，其特征在于该树脂用至少一种丙烯酸类单体改性。

5．包括卟啉原环的可聚合树脂制造方法，其特征在于

（a）选自吡咯和N－（低级）烷基吡咯的一或多种化合物，其中任一种必要时可被取代和

（b）可与吡咯环2或5位反应的C_4－C_6饱和脂环酮在适宜于具体选定反应物（a）和（b）的酸催化剂存在下一起反应。

6．权利要求5的方法，其特征在于酸催化剂包括无机酸，有机酸或酸酐或这些酸或酸酐中任何两种或多种的混合物。

7．权利要求6的方法，其特征在于酸催化剂包括乙酸、丙酸或苯二酸酐。

8．权利要求6的方法，其特征在于酸催化剂包含至少一个不饱和基的有机酸。

9．权利要求8的方法，其特征在于酸催化剂包括乙烯基或三键基。

10．权利要求5的方法，其特征在于酸催化剂包括无机酸和不饱和脂肪醛的混合物。

11．权利要求6或10的方法，其特征在于反应物（a）为N－烷基吡咯或包括N－烷基吡咯，而酸催化剂还用来去除N－烷基以使吡咯中间体与酮（b）反应而得卟啉原环体系。

12．权利要求10或11的方法，其特征在于酸催化剂为盐酸或包括盐酸。

13．上述权利要求中任何一项的方法，其特征在于酮（b）为环己酮。

14．权利要求5－13中任一项的方法，其特征在于吡咯反应物（a）在与反应物（b）反应之前或反应期间与丙烯酸类单体反应。

15．树脂涂料，其特征在于其中包括权利要求1－4中任一项的可聚合树脂。

16．权利要求15的树脂涂料，其特征在于其中包括至少一种其它已知的涂料。

17．权利要求15或16的树脂涂料，其特征在于可聚合树脂与至少一种不饱和聚合物料或可聚物料反应。

18．权利要求17的树脂涂料，其特征在于聚合或可聚物料为下列物质之一或多种：

（i）蜜胺基齐聚物

（ii）环氧齐聚物

（ｉｉｉ）聚氨酯齐聚物或

（ｉｖ） 醇酸树脂前体。

19。权利要求*17*或*18*的树脂涂料，其特征在于反应在选自无机酸，有机酸和金属盐的催化剂存在下进行。

20。权利要求*19*的树脂涂料，其特征在于催化剂为选自元素周期表*3*－*12*族的金属盐。

21。权利要求*20*的树脂涂料，其特征在于金属盐为铜，铁（Ⅲ），钼，镍，锰，汞或铅的氯化物。

22。权利要求*17*－*21*中任一项的树脂涂料，其特征在于交联树脂产物进一步与有机颜料，无机颜料，过渡金属氧化物或过渡金属络合物反应。

23。权利要求*22*的树脂涂料，其特征在于无机颜料为氧化铁。

说　　明　　书

叶卜啉原树脂体系及其聚合物

本发明涉及叶啉原树脂体系及其制造方法以及涉及这些树脂的涂料组合物和涂层方法，特别是用这些树脂制成的防腐涂料。

PCT／AU91／00298中申请人说明怎样使β－不饱和醛，特别是巴豆醛和吡咯缩合而得到含有带叶啉不饱和取代基的单体产物，这种称之为“可聚合叶啉”的单体物料易聚合得聚合产品。

该单体制成的聚合物或其与至少一种其它已知可聚合单体的共聚物可用于制造薄膜，涂料和其它结构材料。

本发明目的在于提出可聚合树脂和／或由其制成的具有改进性能如改进防腐性的组合物。

已发现将环酮与吡咯或N－烷基吡咯（其中之一可含一或多种合适的取代基）或两种或多种这种吡咯反应而达到上述及其它目的。

本发明一方面提出可聚合树脂，其中含有下列物质反应所得叶啉原环体系：

（a）选自吡咯和N－（低级）烷基吡咯的一或多种化合物，其中任一种可由一或多个非毒性取代基环取代，

（b）可与吡咯环的2或5位反应的C_4－C_6饱和脂环酮。

反应中一般要求存在酸催化剂，可按具体造定的反应物（a）和（b）确定催化剂，可为无机酸或有机酸如乙酸或丙酸或酸酐如苯二酸酐，也可用含不饱和基的有机酸，这些酸可加入树脂产物并提供官

能团及提供催化作用，特别是用含乙烯基酸如丙烯酸或含三键的酸如炔二羧酸。

也可单独用或与上述有机酸并用无机酸特别是氢卤酸如盐酸，而无机酸如HCl和不饱和脂肪醛如丙烯醛或巴豆醛的混合物亦为有效催化剂。

反应物（a）为N－烷基吡咯或包含N－烷基吡咯时，酸催化剂也可具有去除烷基而使二烷基吡咯中间体与酮反应生成卟啉环体系的重要作用，因此特别宜用盐酸，尤其是与环己酮或其它环酮并用，可作为（通常不相混）含水酸和N－烷基吡咯的助溶剂。

优选环酮为环己酮。

可加一种或多种可有效终止聚合的试剂控制反应程度，如加C_1－C_8脂肪醇如丁醇可对有机酸催化剂的羧基“封端”。在用无机酸催化剂时，加饱和环单醚如四氢呋喃（THF）可通过酸便环醚开环并从反应体系中去除酸，如用HCl催化剂时，与THF反应可形成1－氯丁醇。

本文中“卟啉原环体系”指由连接基连成大环环结构的含5圆杂环的卟啉原或类似卟啉原环体系，连接基含不饱和侧链并且大环和侧链双键间可形成 共价键。卟啉原环体系应具有足够电子而与金属形成共价或配位键如 $\rangle N-M-N\langle$，其中M为金属。

一般来说，卟啉原环体系含4个5圆杂环。酮为环己酮时，也可为4个6圆脂环．其中包括连接基。

“非毒性取代基”指不干扰形成卟啉－环体系或该树脂产物后续与下述其它材料反应的取代基。

本发明优选方案中吡咯，N－甲基吡咯或二者混合物和环已酮在酸催化剂存在下反应而得卟啉原树脂。

该树脂产品可与一或多种丙烯单体如丙烯酸丁酯或丙烯酸反应而改性。另一方面，吡咯（或其它试剂（ａ））又可在与试剂（ｂ）反应前或期间与改性剂反应而达到要求改性。

本发明树脂产物可单独作为涂料组合物或作为涂料体系的一部分使用，可有利地与其它物料组合，包括已知涂料或组合物或这些物料的前体，因此可用本发明树脂产物有效地配制许多种涂料体系，这种涂料体系包括如该卟啉原树脂与已知环氧，酚醛或醇酸树脂的组合物。

本发明涂料或涂料组合物可用于许多领域，如通称的油漆业，特别是作为汽车，轮船和通用工程中的金属防腐涂料，可在各种基体如金属，纸和陶瓷上作为装饰性或保护性涂料，也可作为绝缘涂料或者例如刻蚀工艺中作为印刷或掩蔽基体涂料。

本发明树脂产物可特别与其它不饱和聚合或可聚合物料反应，其中可用具有适宜活性基的可聚合单体，齐聚物或其它聚合物前体，含有这类基团的齐聚物包括：

（ｉ）蜜胺基齐聚物

（ｉｉ）环氧齐聚物

（ｉｉｉ）聚氨酯齐聚物或

（ｉｖ）醇酸树脂前体。

齐聚物既可已终止（“封端”）又可是活性的。

优选齐聚物为醇酸树脂前体如丙烯酸－蜜胺，蜜胺－醇酸或简单醇酸组成。

例子包括蓖麻油基醇酸，大豆油醇酸，松香酯，富含－ＯＨ的酯和富含ＣＯＯＨ的酯（松香前体），－ＯＨ不足和－ＣＯＯＨ不足的树脂。

这些反应中要求存在催化剂，可用无机酸，如ＨＣｌ或有机酸，特别是丙烯酸，金属盐也可作催化剂，特别是过渡金属盐（元素周期表3—12族金属盐）和第14族的重金属盐，除作催化剂外，这些金属也可与吖啉原残基形成配位化合物，进而形成可用于涂料配方的着色产品。

也可方便地用金属卤化物，例子包括铜，铁（ＩＩＩ），钼，镍锰，汞和铅的氯化物。还发现本发明树脂产物能进一步与金属表面反应并形成抗盐水溶液和其它腐蚀性物料的粘附性能很强的涂料。

本发明树脂（及其与其它聚合／可聚合物料的反应产物）也可与有机或无机颜料，过渡金属氧化物或过渡金属络合物反应，这样形成的着色涂料具有优异的色彩坚牢度和防腐性。

在某些市售涂料配方中存在的氧化铁（Fe_2O_3）颜料可在本发明涂料的固化（交联）过程中起重要作用，也可用其它铁氧化物（FeO，Fe_3O_4）和其它过渡金属的氧化物。

据认为涉及Fe_2O_3的以下两种过程可在固化工艺中出现：

（ｉ）Fe_2O_3和吖啉原环体系间反应形成金属－吖啉原络合物和

（ｉｉ）涂料中吖啉环体系和其它可聚合成分间交联过程中的作用。

已发现将颜料加入吖啉原涂料配方不仅可使涂料作“一次涂层”（即顶涂层和底涂层）防腐涂料，而且也可明显改进涂料的防腐性。

下述本发明的一些具体实施方案。

A．吡咯和环已酮在催化剂（优选为炔二酸）存在下一起反应，加丙烯酸丁酯并让混合物进一步反应，之后加丁醇使反应终止。

B．吡咯和环已酮在催化剂（优选为HCl 和巴豆醛）存在下一起反应，加丙烯酸并让混合物进一步反应，之后加四氢呋喃（THF）使反应终止。

C．甲基吡咯，环已酮和丙烯酸丁酯在催化剂（优选HCl）存在下反应，加丙烯酸并让混合物进一步反应。然后加丁醇使反应终止，之后加THF。

在每一上述方案中，所得树脂可在例如盐酸和适宜醛存在下通过与至少一种其它不饱和树脂反应而转化成涂料配方。

本发明涂料通常为液态或半固态，也可做成粉状，例如将部分聚合固体配方研磨，使用时被涂表面温度升高而使粉粒熔化并后续迅速交联／固化。

本发明下面借助非限制性实例详述，例中表明了各种吡咯原树脂制法及其与其它可聚合树脂或市售涂料配方制成涂料的办法，所用物料特性如下：

Resin *4835*，UCB（Belgium）制造，由丙烯酸酯化甲烷树脂（*90%*）和四乙二醇（*10%*）组成。

Comma Stop Rust，由 Comma, Gravesend, Kent U.K 制造（Product Code GC*311*EH），由氧化铁（Fe_2O_3）按通常树脂配方组成。

将例中表所示成分混合制成涂料并按以下方法测试防腐性。

低碳钢钉（*100*mm长，*4.8*mm直径）或低碳钢丝段

（63.5mm长，1.6mm直径）用试验配方浸涂并空气干燥5天，样如悬浮在表A所示不同pH盐溶液中和二甲苯及丁醇中，室温试验，有些情况125℃试验。

表A．腐蚀试验液组成

	组成（g／l）			
	NaCl(s)*	36%HCl	98%H_2SO_4	NaOH(s)
2.7% 盐水，pH=7	27			
2.7% 盐水，pH=2	27	7	2.7	
2.7% 盐水，pH=4	27	7	2.7	4
2.7% 盐水，pH=13	27			2

例1

叶啉原树脂（树脂A）和涂料（1）

（a）树脂

表1．制备叶啉树脂A

材料	组成（%）
吡咯	10
环己酮	36
ADCA	0.24
丙烯酸丁酯	36
丁醇	27.76

制备树脂A的方法如下。

除另有说明而外，反应在室温，即20—25℃下进行。

ADCA（炔二羧酸，催化剂）溶于环已酮，吡咯加入ADCA－环已酮液并让反应于室温进行3小时（或60—65℃进行2小时），实际上反应终止点可由反应体系从琥珀色到橙色的颜色变化指示。

然后加丙烯酸酯，反应体系85—90℃加热2—3小时，该反应终点由反应体系粘度增加到要求值来确定。

在该点加丁醇，可使（保护）残留－COOH基酯化而使反应终止，反应体系温度升到110°—115℃并在该范围内再保持1小时而得产物（树脂A）。

（b）配方

配方在表2中给出，树脂A与催化剂（HCl 和巴豆醛），Resin 4835和二甲苯混合而得涂料。

表2。卟啉原涂料1的配方

物质	组成（%）
树脂A	61。6
催化剂（5%HCl（36%），95%巴豆醛）	10
Resin 4853	23。4
二甲苯	5

（C）试验

试验结果列表在表3。

表3。叶啉涂料1防腐性

腐蚀环境	评价
室温下	
（1）2。7%盐水，pH 2	金属表面未锈蚀且146天后涂层未见损伤并保持粘附
（2）2。7%盐水，pH 4	同于（1）
（3）2。7%盐水，pH 7	94天后观察到1针眼锈孔，145天后直径上发展为约1mm锈斑，涂层保持粘附
（4）2。7%盐水，pH 13	101天后观察到1针眼锈孔，146天后直径上发展为约1mm锈斑，涂层变软
（5）二甲苯	146天后未观察到涂层损伤并保持粘附
（6）丁醇	146天后未观察到涂层损伤，但观察到两个针眼锈孔
125℃	
（7）2。7%盐水，pH 7	24天后在被浸部分上未观察到涂层损伤（*）

（*）样品因未被浸部分锈蚀而丢掉，这可能是因为高温下水从

腐蚀液中蒸发而在未被浸涂层表面上出现结晶NaCl而造成的。

例2

基于树脂A的叶啉原涂料（2）

（a）用树脂A（例1（a））

（b）配方

表4。叶啉涂料2配方

物料	组成（%）
树脂A	42
Resin 4835	54
Comma（市售级）	42
二甲苯	2

（C）试验

试验结果列于表5。

表5。叶啉原涂料1防腐性

腐蚀环境	评价
室温下	
（1）2。7%盐水，pH2	60天后涂层完好
（2）2。7%盐水，pH4	同（1）
（3）2。7%盐水，pH7	同（1）
（4）2。7%盐水，pH13	同（1）
（5）二甲苯	60天后观察到几个针眼锈孔

（6）丁醇　　60天后涂层完好

125℃下

（7）2.7%盐水，pH 7　　60天后涂层完好（*）

（*）同表3。

例3

叶啉原树脂（树脂B）和涂料（3）

（a）树脂

表6。制备叶啉原树脂（树脂B）涂料3

物质	组成（%）
吡咯	7.4
环已酮	40.7
丙烯酸	17.2
催化剂（7.7%HCl（36%），92.3%巴豆醛）	1.3
THF	5.0
二甲苯	28.4

树脂B制法如下。

环已酮和催化剂（巴豆醛和HCl）完全混合后搅拌加入吡咯并让反应进行15—30分钟，然后加丙烯酸并让反应进行24小时，之后加THF并让反应进行1小时，最后加二甲苯。

（ C ）试验

试验结果列于表 7。

表 7。叶啉原涂料 3 的防腐性

腐蚀环境	评价
室温下	
（ 1 ）2。 7 %盐水， pH 2	9 2 天后金属表面无锈蚀且涂层无损伤并保持粘附
（ 2 ）2。 7 %盐水， pH 4	同（ 1 ）
（ 3 ）2。 7 %盐水， pH 7	同（ 1 ）
（ 4 ）2。 7 %盐水， pH 1 3	同（ 1 ）
（ 5 ）二甲苯	9 2 天后观察到两个针眼锈孔，涂层保持粘附
（ 6 ）丁醇	9 2 天后涂层未见损伤并保持粘附
（ 7 ）环己酮	5 小时后涂层破裂， 2 4 小时后所有涂层从金属表面脱落
1 2 5 ℃下	
（ 8 ）2。 7 %盐水， pH 7	6 1 天后涂层完好（ * ）

（ * ）同表 3。

例 4

叶啉原树脂（树脂 C ）和涂料（ 4 和 5 ）

（ａ）树脂

表8。制备叶啉原树脂C

材料	组成(%)
甲基吡咯	4。5
环已酮	46。2
丙烯酸丁酯	4。5
HCl（36%）	0。4
丙烯酸	6。6
丁醇	33。3
THF	4。5

树脂C制备方法如下。

将环已酮，丙烯酸丁酯和催化剂（HCl）充分混合后搅拌加入甲基吡咯并让反应进行15—30分钟，其中从甲基吡咯中有效去除甲基，然后加丙烯酸并让反应室温进行10小时（或50—60℃进行2小时），之后将温度升到80℃并让反应在该温度下进行2小时。

再加丁醇，将温度升到115℃后让反应再进行1小时，反应混合物冷到100—110℃后加THF并让反应再进行1小时。

（ｂ）配方

按下述将树脂C与其它树脂和溶剂混合得两种典型涂料。

（ｉ）涂料（4），其中树脂C与等量Comma Stop Ruat混合。其防腐研究结果详见表9。

表9。卟啉原涂料4的防腐性

腐蚀条件	评价
室温下	
（1）2。7盐水，pH 2	110天后金属表面无锈蚀且涂层无损伤并保持粘附
（2）2。7%盐水，pH 4	同（1）
（3）2。7%盐水，pH 7	同（1）但观察到1个针眼锈孔
（4）2。7%盐水，pH 13	同（1）
（5）二甲苯	110天后涂层无损伤并保持粘附
（6）丁醇	110天后涂层无损伤但观察到少量针眼锈孔
125℃下	
（7）2。7%盐水，pH 7	37天后未见金属表面锈蚀但观察到涂层上有少量针眼锈孔，40天后终止试验。因为未被浸部分破裂

（ii）涂料（5）

将39%树脂C与49。7%市售Comma Stop Rust和11。3%树脂4853混合而得涂料（5），其腐蚀性见表10。

表10。叶啉原涂料5的防腐性

腐蚀条件	评价
室温下	
（1）2。7%盐水，pH2	112天后金属表面无锈蚀且涂层无损伤且保持粘附
（2）2。7%盐水，pH4	同（1）
（3）2。7%盐水，pH7	同（1）但观察到1个针眼锈孔
（4）2。7%盐水，pH13	同（1）
（5）二甲基	112天后涂层无损伤并保持粘附
（6）丁醇	112天后涂层无损伤但观察到少量针眼锈孔
125℃下	
（7）2。7%盐水，pH7	42天后未见涂层表面损伤，只是有1个针眼锈孔，45天后终止试验，因为未被浸部分破裂

例 5

叶啉原树脂（树脂D）和涂料（6）

该例说明树脂的形成。其中丙烯酸既作催化剂（形成叶啉原树脂），又作反应物而使树脂产物改性。

（a）树脂

表9．制备叶啉原树脂D

材料	组成（%）
环己酮	36．72
丙烯酸	20．00
巴豆醛	1．00
HCl（36%）	0．03
吡咯	7．91
丁醇	19．40
THF	2．99
乙酸丁酯	11。95

树脂D制备方法如下。

将环己酮，丙烯酸，巴豆醛和HCl充分混合后搅拌加吡咯并让反应在室温进行4－5小时，然后将温度升到65±2℃并让反应再于该温度下进行1－2小时。

之后加丁醇（旨在保护丙烯酸的COOH基），将温度升到75±2℃并让反应再进行1－2小时，滴加THF（以去除残留HCl）并让反应于65－70℃再进行1小时。

反应混合物冷至50℃以下，搅拌加入乙酸丁酯（作溶剂）并充分搅拌混合物。

（b）配方

涂料（6），其中将树脂D（43.64%）与Resin 4835（14.55%），Comma stop Rust（27.27%）和乙酸丁酯（14.54%）混合，其涂料防腐性研究结果详见表10。

表10. 卟啉原涂料6的防腐性

腐蚀条件	评价
	室温下
（1）2.7%盐水，pH 2	114天后金属表面未见锈蚀，涂层无损伤并保持粘附
（2）2.7%盐水，pH 4	同（1）
（3）2.7%盐水，pH 7	同（1）
（4）2.7%盐水，pH 13	同（1）
（5）二甲苯	114天后观察到两个针眼锈孔，涂层保持粘附
（6）丁醇	114天后涂层未见损伤并保持粘附
（7）环已酮	5小时后涂层破裂，24小时后所有涂层从金属表面脱落
	125℃下
（8）2.7%盐水，pH 7	64天后涂层保持完好（样品废弃，因为涂层因过度烘烤而破裂）

例 6

涂料（ 7 ）

该例表明用氧化铁，二氧化硅和氧化锌作颜料的防腐涂料配方，这是例 5 所述体系的另一方案，例 5 中用市售产物“ Comma Stop Rust ”。

（ a ）配方

表 1 1 给出了防腐涂料配方，其中以叶啉原树脂（ Y ）和氧化铁／二氧化硅／氧化锌颜料（ X ）为基础。

表 1 1 . 加颜料叶啉原涂料配方

材料	组成（ % ）
氧化铁	12 . 14
二氧化硅	1 . 70
氧化锌	1 . 94
Resin 4835	16 . 72
Resin AT — 410 *	10 . 50
丁醇	14 . 50
四甲基硅烷	0 . 50
叶啉原树脂（ D ）* *	42 . 00

* 丙烯酸树脂，由 Rohm and Haas Company，Philadelphia，P A，U S A 制造

* * 来自例 5

如上所述，氧化铁（ Fe_2O_3 ）颜料可与本发明叶啉原树脂形成络合物。

氧化锌为无毒白色颜料，具有良好防腐性，良好耐光度，良好耐极限温度性能及良好耐气候性，又由于稍呈碱性，氧化锌可与树脂中的残留羧基酸反应而形成羧基／锌络合物，该反应提高了涂料粘度并因而阻止着色涂料保存过程中颜料的絮凝。

二氧化硅在本专业众所周知，可在涂料配方中作粘度调节剂及增强填料，而且对树脂总体而言有明显的剪切增稠趋势，尽管该性能可防止二氧化硅在组合物保存过程中絮凝，但可能给研磨操作带来困难。

加四甲基硅烷（ＴＭＳ）旨在防止颜料漂浮，因此可广泛用于涂料工业。在固化过程中，颜料有可能迁移到涂层表面而在固化时使涂层表面出现色彩分离。氧化铁比重轻，有可能迁移到涂层表面。将四甲基硅烷及相关化合物加入涂料配方时可在涂层表面形成均匀薄膜，这会降低溶剂从涂层中蒸发的速度并降低颜料表面张力。因此涂料中成分均匀性可在固化过程中保持要求水平并后续使色彩分离现象降到最低水平。

每一种上述成分（氧化锌，二氧化硅和ＴＭＳ）可用具有类似作用并在本专业已知的其它物料代替。

（ｂ）制备

如表*１１*所示，防腐涂料由*５８％*混合物Ｘ和*４２％*叶啉原树脂（Ｙ）组成，其制备方法如下：

１５ｇ Resin *4835* (UCB) 与*５０ｇ*丁醇在球磨容器中搅拌混合得均匀混合物，然后加*５０ｇ*氧化铁，*７ｇ*二氧化硅和*８ｇ*氧化锌，而且搅拌使这些颜料／填料分散在混合物中。

将球磨球放入球磨容器并使混合物研磨达到颜料／填料粒径小于

20μm，然后混入55g Resin 4835，45g Resin 410A和四甲基硅烷而构成氧化铁基防腐树脂（X），所有成分均匀分散后终止混合。

再将树脂X与叶啉原树脂（Y）以58：42的比例混合而得最终防腐涂料。

（c）涂料性能

（i）非挥发性固体

非挥发性固体含量为涂料制造过程中质量控制参数之一，定义为非挥发性固体重（W_2）与涂料样品总重（W_1）之比，非挥发性固体重为涂料在烘箱中120℃加热3小时后测定的涂料样品重，计为百分比，即$W_2 \times 100 / W_1$（%）。

（ii）粒径（或颜料分散体）

涂料中颜料粒径为质量控制的重要参数之一，从物理角度看，单独涂料中颜料粒子粒径对颜料在涂料中的分布均匀性，涂层表面光泽，防腐性和贮存稳定性具有重要作用。为了大致评价“实际涂料”中的粒径，通常可用研磨表，其读数单位为μm。

（iii）流平时间

涂料的流平时间为涂料刷涂或喷涂到光滑表面上后达到涂层平整度所需时间，其常见测量办法如下：

（1）用漆刷在物体表面上施涂第一涂层，

（2）第一涂层表面干后在其顶面上用漆刷涂第二涂层，再立即在垂直于通常刷涂的方向上横刷第二层，

（3）记下刷痕消失的时间，即涂层表面成为光滑表面的时间。

涂料流平时间通常定义为级，令人满意的流平时间涉及到流平时

间少于10分钟的涂料，而符合要求的流平时间涉及到流平时间为10－15分钟的涂料，不符合要求的流平时间涉及到流平时间为15分钟以上的涂料。

（ⅳ）干涂层遮盖力

实验室中所用X－Y叶啉原涂料干涂层遮盖力测定办法如下：

（1）将特定已知量X－Y叶啉原涂料引入10cm³玻璃样品瓶。

（2）用从瓶中取出的X－Y叶啉原涂料均匀涂具有黑白正方区域的玻璃板，涂层应尽可能薄，同时保证无白色区域可见。

（3）称量装有剩余X－Y叶啉原涂料的瓶而得所用涂料样品量。

干涂层遮盖力PDH计算如下：

$$P_{DH}=\frac{G(g)}{A(m^2)}$$

其中P_{DH}为涂料样品干涂层遮盖力，G指所用涂料样品重，而A为玻璃板总面积。

（ⅴ）固化时间

涂料固化可分为三步，为表面固化，深层固化和完全固化，在大多数涂料应用工艺中，要求表面固化和深层固化时间短，而完全固化取相对长时间，这是因为迅速表面固化和深层固化可保证采用迅速涂层工艺，而慢速完全固化又可达到极有序交联和络合，从而保证达到良好涂层性能。

测定X－Y叶啉原涂层表面固化和深层固化时间，测定方法如下

（不测定完全固化时间）。

表面固化时间

将约5mm直径的干棉球放在涂片表面上，再将涂片放在离空气射流约10－15cm的地方，然后在棉球上稍为吹风，在棉球可从涂层表面吹掉而又不在涂层表面上留下棉纤维丝时可认为已达到表面固化，表面固化时间为施涂终点和确认表面固化时间点间经过的时间。

深层固化时间

将20×20mm² 大小的滤纸放在涂片表面上，将有环底（1.13cm直径）的200g重物放在滤纸顶面上，30秒后移开重物并将涂片翻过来，若滤纸从涂层面上脱落而又不在涂层表面上留下纤维，就可认为已达到深层固化，深层固化时间为施涂终点和达到涂层固化时间点间经过的时间。

（d）结果

表12列出了上述测定的X－Y叶啉原涂料基本涂层性能。

作为对比，以包括Comma Stop Rust的已有配方（例5）为基础的叶啉原涂料性能列于表13。

表 12 X－Y叶啉原涂料性能

性能	值
非挥发性固体	53.19%
分散性	＜20μm
表面固化时间	室温15分钟，120℃5分钟
深层固化时间	室温3.0小时，120℃0.5小时
流平时间	10－15分钟
干涂层遮盖力	58g／m²

表 13 例5配方（含Comma Stop Rust）性能

性能	值
非挥发性固体	53.05%
分散性	＜20μm
表面固化时间	室温20分钟，120℃10分钟
深层固化时间	室温4.5小时，120℃ 1.0小时
流平时间	10分钟
干涂层遮盖力	60g／m²

X－Y涂料防腐性见表14。

表 14 卟啉原涂料（7）防腐性

腐蚀条件	评价
	室温下
（1）2.7%盐水，pH 2	涂层150天后变硬
（2）2.7%盐水，pH 4	124天后观察到锈蚀区
（3）2.7%盐水，pH 7	120天后观察到锈蚀区
（4）2.7%盐水，pH 13	24天后观察到锈蚀区
（5）二甲苯	70天后涂层脱落
（6）丁醇	65天后涂层脱落
	125℃下
（7）2.7%盐水，pH 7	20天后观察到锈蚀区

例7

涂料（8）

该例说明用氧化铁的另一防腐涂料配方，为例6中所述涂料的另一方案，其中UCB Resin 4835 和 Rohm & Haas Resin

AT410用其与卟啉原树脂的相容性得以改进的其它市售树脂代替。

（a）配方

该涂料用表15所列物料配制。

表 15加颜料卟啉原涂料配方

材料	组 成（%）
氧化铁	10.50
$NaBO_4$	2.31
Heucophos ZPZ	2.10
Pole Star 200P Al-Si[2]	1.68
丁醇	4.00
UCB Ebecryl 600[3]	12.15
Synolac 9110[4]	23.00
Dow Corning硅酸盐添加剂29[5]	1.26
BYK添加剂307[6]	1.00
卟啉原树脂（D）**	42.00

[1] Heucophos ZPZ为Heuback Gm BH and Co.,Germany制造的改性磷酸盐水合物基润湿剂

[2] Dole Star 200P Al-Si为Kalon Group Plc，UK提供的含Al_2O_3和SiO_2混合物

[3] UCB Ebecryl 600为UCB，Belgium制造的环氧丙烯酸酯树脂

[4] Synolac 9110为Toval（Cray Valley Products Ltd，UK）制造的醇酸树脂

[5] Dow Corning 硅酸盐添加剂29含C-OH官能团，为有

助于流平和流出的添加剂，还具有抗漂浮性能

⁶ BYK添加剂307为聚醚改性二甲基聚硅氧烷共聚结构，为在提高表面光滑性，对基体润湿性和流平性。

＊＊来自例5

氧化铁，$NOBO_4$，（抗腐蚀剂）Heucophos ZPZ，Pole Star 200PAl-Si，丁醇和具体UCB Ebecryl 600用量的一半放入球磨罐中，混合物球磨至粒径小于20μm。

球磨成分然后与剩下的Ebecryl 600和SYnolac 9110，Dow Corning硅酸盐添加剂29和BYK添加剂307（后两种以丁醇中的1%溶液加入）混合而得加颜料树脂。

58wt%该混合物与42%卟啉原树脂D混合而得备用树脂涂料。

（b）涂料固化性能

上述制成的备涂涂料固化速度详见表16。

表　16　加颜料涂料固化性能

固化温度	固化状态	固化时间
室温（20℃）	表面固化	30分钟
	深层固化	300分钟（5小时）
120℃	表面固化	10分钟
	深层固化	60分钟（1小时）
260℃	表面固化	15秒

（c）涂料防腐性

按表15配方制成的加颜料卟啉原涂料光泽优异且120℃可保持48小时以上。备涂涂料（即加颜料树脂和卟啉原树脂之混合物）

室温下至少可稳定7天，防腐研究结果见表17。

表　　17

腐蚀环境	腐蚀温度	评价	说　明
5%盐水，pH2	室温（20℃）	65天后涂层仍硬并且光泽	抗盐水性
5%盐水，pH4			
5%盐水，pH7			
5%盐水，pH13			
5%盐水，pH7	120℃	61天后有1个针眼锈孔 65天后有几块锈蚀区	
冷冻	－20℃	65天后涂层仍硬并且光泽	耐候效果
作顶面			
二甲苯	室温	涂层变软	抗溶剂性
丁醇		涂层变软且溶剂变为淡红	

例8

涂料（9）

该例说明粉状吡啉原树脂涂料制备方法。

表18　制备粉状吡啉原树脂

材料	组成（%）
吡咯	7．6
环已酮	22．0
巴豆醛	1．7

丙烯酸	11.7
Fe_2O_3	14.8
$NaBO_4$	3.2
GY 260[1]	33.7
Heucophs ZPZ	2.9
Pole Star 200P Al-Si	2.4

[1] GY 260为Ciba-GeigY AG制造的环氧树脂。

该树脂制备方法如下：

将吡咯，环已酮，巴豆醛和丙烯酸混合后室温轻微连续搅拌15小时，加GY260树脂并让混合物再于120℃搅拌1小时。

加入剩下的物料后混合物120－130℃再搅拌10分钟

因存在环氧树脂（GY260），所以所得固体产物仅部分固化或能延迟固化，将该固体产物研磨即得粉状树脂产物。