



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 89104891.X

[51] Int.Cl.⁵
C09D163/00

[43] 公开日 1990年2月7日

[22] 申请日 89.7.17

[30] 优先权

[32] 88.7.18 [33] US [31] 219,697

[71] 申请人 赫希斯特人造丝公司

地址 美国新泽西州

[72] 发明人 道娜·李·奇尼

达利尔·D·席克斯

[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 王 杰

C25D 13/06

// (C09D 163/00, 125: 04, 133: 06)

说明书页数: 7 附图页数:

[54] 发明名称 含有曼尼期碱的聚环氧化物涂料

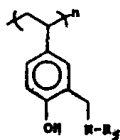
[57] 摘要

一种涂料组合物, 其中含有由下列组分组成并且均匀分散的混合物:

A. 流体载体;

B. 含有下式所示单体单元的均聚物或共聚物, 式中 R_1 和 R_2 以羟烷基为佳, 上述聚合物的平均分子量以大约 5000~30000 为佳; 以及

C. 聚环氧化物。



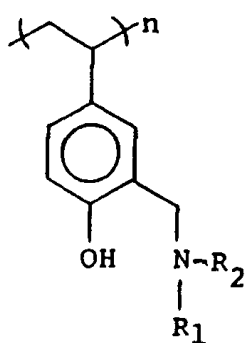
< 23 >

权 利 要 求 书

1. 圆柱涂料组合物, 其中含有由下列组分组成并且均匀分散的混合物:

A. 流体载体;

B. 含有下式所示单体单元的均聚物或共聚物



式中R₁ 和R₂ 各自分别为C₁₋₁₂烷基或羟烷基或芳基, 其中共聚用单体为选自诸如苯乙烯、丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯和马来酰亚胺之类被取代或未被取代的组分; 上述均聚物或共聚物的平均分子量约为360 ~ 200000; 以及

C. 聚环氧化物。

2. 按照权利要求1 所述的组合物, 其中组分 (B) 为其平均分子量约为5000~100000的均聚物。

3. 按照权利要求1 所述的组合物, 其中组分 (B) 为其平均分子量约为5000~30000 的均聚物。

4. 按照权利要求1 所述的组合物, 其中R₁ 和R₂ 为C₂₋₁₂烷基或羟烷基。

5.按照权利要求1所述的组合物,其中 R_1 和 R_2 各自分别选自 $-CH_2CH_2OH$ 和 $-CH_2CH_2CH_2OH$ 。

6.按照权利要求1所述的组合物,其中所述流体载体包括水或水/与水可混溶的乙二醇单醚。

7.按照权利要求1所述的组合物,其中所述流体载体包括醇。

8.按照权利要求1所述的组合物,其中所述流体载体包括甲醇或乙醇。

9.按照权利要求1所述的组合物,其中所述聚(环氧化物)的分子量约为370~6000。

10.按照权利要求9所述的组合物,其中所述聚(环氧化物)的分子量约为4000~5000。

11.按照权利要求1所述的组合物,其中还含有一种可以促以组分(B)与(C)反应的催化剂。

12.按照权利要求11所述的组合物,其中所述催化剂为胺。

13.按照权利要求11所述的组合物,其中所述催化剂为酰胺。

14.按照权利要求11所述的组合物,其中还含有一种选自叔胺、钛酸酯、硅氧烷化合物、乙酰丙酮金属盐和二月桂酸二丁基锡之类的催化剂。

15.按照权利要求14所述的组合物,其中所述催化剂的用量以组合物重量为基准计约为0.1~5.0%。

16.按照权利要求15所述的组合物,其中组合物(B)与(C)的存在量以环氧基:酚式羟基之当量比表示约为0.5~2:1。

17. 按照权利要求1所述的组合物，其中所述流体载体含有水或醇，组分(B)为其中R₁和R₂为羟烷基、平均分子量约为5000~30000的均聚物，所述聚(环氧化物)的分子量约为4000~5000，脂肪(B)与(C)的存在量以环氧基/酚式羟基当量之比表示约为0.5~2:1。

18. 按照权利要求17所述的组合物，其中还含有一种催化剂。

19. 圆柱保护表面的方法，其中包括将权利要求1的组合物施用于所述表面并且加热。

20. 按照权利要求19所述的方法，其中通过在催化剂存在、大约150~200℃条件下焙烘该组合物来完成固化过程。

21. 一种保护金属表面的方法，其中包括使权利要求1的组合物电沉积于所述表面，随后进行固化过程。

含有曼尼期碱的聚环氧化物涂料

本发明涉及适用于保护诸如金属之类片材表面的固化环氧树脂组合物。更具体地说，本发明涉及含有聚环氧化物与羟基苯乙烯均聚物或聚合物之曼尼斯碱的材料外加层。

美国专利4399257 介绍了在有机酸的锡盐存在下可用作环氧树脂硬化剂的聚对乙烯基苯酚。美国专利4442246 介绍了一种环氧树脂及含酸加成聚合物的自乳化酯。

上述专利文献表明有必要对金属及其它表面施用保护性涂层以便提高其耐腐蚀能力。在出版文献中已对许多具有这一目的用途的涂料组合物进行了充分的报道并且可以从市场上购买。典型的先有技术保护性涂料包括被悬浮于载体中的颜料。载体主要由溶于溶剂或分散于水中的树脂状粘合剂、目的用途所要求的少量干燥剂、增塑剂以及稳定剂。随着膜的干燥，载体通过溶剂或水的蒸发、因加热而发生的氧化或聚合反应、添加催化剂或反应组分的组合而被转化为固态膜。保护涂层包括油性树脂漆或干性油、油基漆以及醇酸酚类、环氧化合物、氯化橡胶硅氧烷、乙烯基树脂、硝化纤维、聚酯和聚氨酯漆与清漆。涂层的选用取决于其目的应用以及目的应用条件所需的保护程度。

在先有技术的环氧涂料中，树脂含有表氯醇与双酚A的聚合产物。通过固化剂的作用以及视具体情况通过加热以便加速固化从而

使该树脂于金属表面进行交联反应。依据所需涂料特性选用催化剂。

聚胺固化剂可以产生用于内部或外部与大气接触的坚硬、高光泽度、耐化学作用的涂层。聚胺固化剂的缺点在于其用量需要精确地测量并且具有毒性。这些聚胺含有多个 $-NH_2$ 和 $-RNH$ 基团并被视作固化剂。胺“催化剂”一般为能够促进环氧/环氧反应的叔胺。

聚胺与低于一当量环氧树脂部分地进行反应，生成胺加合物固化剂，这些固化剂相比之下为无毒物质。

聚胺与通常为二聚亚油酸的不饱和脂肪酸以给定的用以产生氨基末端聚酰胺的比率反应，产生聚酰胺催化剂。

于施用前，将聚胺或聚酰胺固化剂加至环氧树脂之中。这样，待涂料被施用于表面之后，便会发生分子交联及涂料固化。

经过固化的环氧涂料对于多种化学药品、溶剂、油品、酸和碱表现出极佳的耐腐蚀性，此外，对于包括金属、木材和水泥在内的几乎所有表面类型均具有优良的粘结力。

但是，碱性胺固化剂在采取一般安全措施的前提下仍会危害人体健康，因而需要予以特殊的关注。

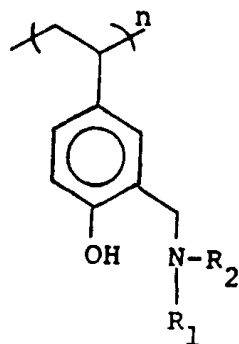
本发明提供一种含有用于固化环氧树脂的聚（对羟基苯乙烯）及其共聚物的曼尼期碱的涂料。该体系可以含水或溶剂。

选用曼尼期碱作为固化剂的预期优点在于叔胺官能度可作为酚类羟基/环氧基固化反应的固有催化剂，这样便可减少或消除外加催化剂的必要，尽管该组合物中可以含有外加催化剂。

本发明提供一种涂料组合物，其中含有由下列组分组成并且均匀分散的混合物：

A. 流体载体；

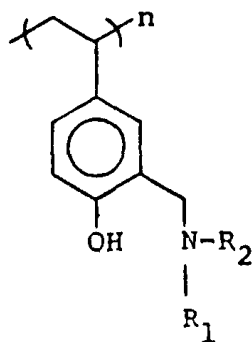
B. 含有下式所示单体单元的均聚物或共聚物



式中 R_1 和 R_2 各自分别为 C_{1-12} 烷基或羟烷基或芳基，其中共聚用单体为选自诸如苯乙烯、丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯和马来酰亚胺之类被取代或未被取代的组分；上述均聚物或共聚物的平均分子量约为 360 ~ 200000；以及

C. 聚环氧化物。

在一优选实施方案中，可以制备聚合物，该聚合物为聚（对羟基苯乙烯）的曼尼期碱。它们以下式所示为佳：



式中 R_1 和 R_2 各自分别为 C_1-12 烷基、羟烷基或芳基。在先有技术中，如供本文参考的美国专利4376000、4433015、4457790和4517028所述，聚（对羟基苯乙烯）的曼尼期碱自身属于公知内容。这些化合物的主要成分为多烯基酚聚合物的衍生物。适用于本发明的多烯基酚或取代烯基酚的实例包括异丙烯基酚、异丁烯基酚、二甲基乙烯基酚等。具备上述通式的适用衍生物可通过曼尼期反应制备。例如，聚-4-乙烯基酚聚合物与甲醛和仲胺反应生成的产物被有机或无机酸中和后，形成本发明化合物的水溶性或可分散溶液或乳液。

用于制备本发明衍生物的多烯基酚的分子量可以为360 ~ 200000或更高。

所得到的上式所示衍生物的分子量以5000—高达约100000为佳，以大约5000—约30000为更佳。

本发明的曼尼期碱可溶于有机溶剂，当其被溶于诸如乙醇之类有机溶剂中时，可被用作处理溶液。然而，这一处理化合物也可被用于水介质之中。为了使该化合物具备水溶性或水分散性，可以使用有机或无机酸进行中和。适用于这一目的的酸为乙酸、柠檬酸、草酸、抗坏血酸、苯膦酸、氯甲基膦酸、一、二和三氯乙酸、甲酸、三氯乙酸、硝酸、磷酸、氢氟酸、硫酸、硼酸、盐酸、六氟硅酸、六氟钛酸、六氟锆酸等，这些酸可以单独或彼此组合地使用。所选用的酸以在固化膜所用条件下以易挥发为佳。向上述经过中

和、过度中和或部分中和的处理化合物中添加水便可得到聚合物的水溶液、分散体或乳液。

一般情况下，须将酸加至大约15%~50%胺型氮之中。适宜的仲胺有代表性地包括二烷基胺、二链烷醇胺、烷基链烷醇胺和二烯丙基胺。以二乙醇胺为最佳。聚合物中曼尼期碱单元的密度可通过调节甲醛、胺和聚合物芳环的比率而有所改变。聚合的曼尼期碱有必要以70~80%浓度回收于可与水互混的乙二醇醚之中。

上述聚合物以均聚物为佳，不过也可以是其中共聚单体为苯乙烯、丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯和马来酰亚胺单元的共聚物。酚类及共聚单体单元可视具体情况而定被多个侧基取代以便按照用户需要调节化合物的特性。

适用于本发明的聚（环氧化物）同样属于本领域公知的内容。

对于用于本发明环氧树脂组合物的树脂类型并无特殊的限定，只要其分子中含有至少2个环氧基团即可。但是，一般情况下，普通环氧树脂的分子量为370~大约6000，以大约4000~5000为佳。这类优选的环氧树脂包括双酚类环氧树脂、脂环族环氧树脂、线型酚醛清漆类环氧树脂、含氮环氧树脂以及卤代环氧树脂如溴代环氧树脂。

在市售普通环氧树脂中，有通过使表氯醇与双酚A反应制成的二环氧甘油醚。其分子量典型取值范围约为370~6000。

在最优选的实施方案中，经过部分中和的曼尼期碱与聚（环氧化物）溶液以聚环氧化物：酚类羟基约为0.5~2.5、曼尼期碱为酚类的当量比混合在一起。然后在相当高的速度下进行搅拌、加水，从

而形成分散体。

一般情况下，为了进行固化，须有至少约20%曼尼期碱的活性酚类羟基与环氧基团反应，在优选实施方案中，有大约20~100 % 参加反应。该分散体可被用来涂敷诸如金属之类的表面以防腐蚀。

金属之上固化良好的热固性膜在视具体情况而决定存在催化剂的条件下通过于150 ~ 200 °C 下焙烘10~30分钟而成。

催化固化的材料包括胺、特别是叔胺、钛酸酯、硅氧烷化合物、乙酰丙酮金属盐和二月桂酸二丁基锡。一种常用的催化剂是 Rohm 和 Haas 以商品名为 DMP-30 出售的三（二甲氨基甲基）酚。该催化剂能够促进酚式羟基/ 环氧交联反应，而曼尼期碱中的叔胺通常是充足的。组合物中该催化剂的含量以大约0.1 ~ 5.0 %（重）为佳。

通过将组分分散于诸如水或水/ 共溶剂混合物之类的流体载体之中可制成本发明的组合物。由这些分散体可产生阳离子电涂膜。除了含水涂料以外，含溶剂的涂料也可以用于非电涂的涂层应用。

适用的其它溶剂包括诸如二甲苯、甲苯和丁醇之类与水能够进行有限度地互混的有机溶剂，它们可以单独地或以与诸如2-乙氧基乙醇或甲乙酮之类能够与水混溶的溶剂组合的方式使用。

本发明的含水涂料组合物主要适用于底涂或面涂铝、镀锡钢材、预处理金属或未处理的钢。该含水组合物还可用于涂敷其它基底。

下列实施例供描述本发明之用，但并不构成任何限制。

实施例1

将聚（对羟基苯乙烯）（15.75g, 65%处于丙二醇单丙醚中的固体, 0.51g 乙酸和10ml去离子水）的二乙醇胺曼尼期碱溶液、Epi- Rez 520-c水分散环氧化合物（Interez, 55%固体, 10.0g, 环氧基当量约为500、主要成分为22酚A的环氧树脂）以及15.7g 去离子水用塔顶搅拌器混合在一起。该混合物呈均相分散体并且含有约30%固体。采用1ml 压延棒将薄膜铺放在钢板（经过磷化处理及冷轧）之上。于175 °C下焙烘该薄膜30分钟。

实施例2

用塔顶搅拌器将聚（对羟基苯乙烯）（15.75g, 65%处于丙二醇一丙醚中的固体、0.51g Ho Ac 和10ml去离子水）的二乙醇胺曼尼期碱溶液[2.6g 上述溶液]、Epi- Rez 522-c水分散环氧化合物, 60%固体、10.0g（Interez）和11.1g 去离子水混合在一起, 历时15分钟, 得到均相混合物。采用1ml 压延棒拉伸薄膜。膜上可观察到一些固体小斑点。于室温下干燥后, 膜呈朦胧不清状。于175 °C下将膜固化35分钟。