



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 118647679 A

(43) 申请公布日 2024. 09. 13

(21) 申请号 202280090209.4

(74) 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司
72002

(22) 申请日 2022.12.07

专利代理师 彭丽丹 过晓东

(30) 优先权数据

22150047.3 2022.01.03 EP

63/292,499 2021.12.22 US

(51) Int. Cl.

C09D 5/00 (2006.01)

C09D 167/08 (2006.01)

C08K 5/00 (2006.01)

C08K 5/42 (2006.01)

C09D 7/61 (2006.01)

C09D 7/63 (2006.01)

C09D 191/00 (2006.01)

C09F 9/00 (2006.01)

C08G 63/85 (2006.01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.07.26

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2022/084743 2022.12.07

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/117421 EN 2023.06.29

(71) 申请人 博奇斯有限公司

地址 德国兰根菲尔德

(72) 发明人 N·J·辛普森 M·克鲁斯曼

J·霍尔斯特德 S·布兰德

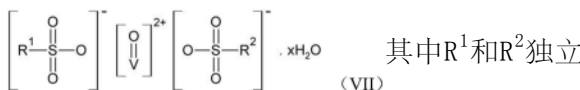
权利要求书5页 说明书43页

(54) 发明名称

含有基于带有各种酸阴离子的钒化合物的
催干剂的涂料

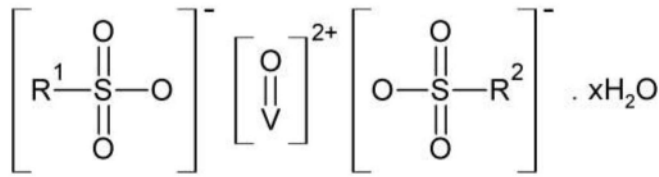
(57) 摘要

本发明总体上涉及涂料,其含有:可通过自
氧化机理固化的粘合剂和至少一种含有式(VII)
的钒的磺酸盐化合物的催干剂与至少一种无机
酸和任选存在的至少一种有机酸的组合,



地选自以下组中:氢、C₁-C₁₂烷基、C₁-C₁₂卤代烷
基、C₆-C₁₀芳基、苄基;并且其中芳基和苄基可以
任选地被至多三个独立地选自C₁-C₂₀烷基和羟基
(C₁-C₂)烷基的取代基取代。

1. 一种涂料制剂,其包含
 可通过自氧化机理固化的粘合剂;和
 至少一种包含式(VII)的钒化合物的催干剂



其中R¹和R²独立地选自以下组中:氢、C₁-C₁₂烷基、C₁-C₁₂卤代烷基、C₆-C₁₀芳基、苄基;并且其中芳基和苄基可以任选地被至多三个独立地选自C₁-C₂₀烷基和羟基(C₁-C₂)烷基的取代基取代;以及

至少一种选自以下组中的无机酸:磷酸、盐酸、硝酸、硫酸、硼酸、氢溴酸、高氯酸和氢碘酸。

2. 根据权利要求1所述的涂料制剂,其中所述可通过自氧化机理固化的粘合剂选自以下组中:醇酸树脂、环氧酯树脂和由植物油或脂肪酸改性的树脂。

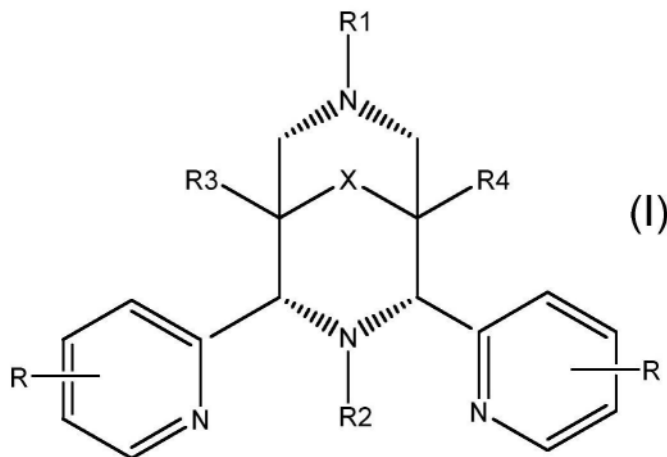
3. 根据权利要求1或2所述的涂料制剂,其中所述制剂包含一种或多种式(VII)的钒的磺酸盐化合物,其总浓度以涂料的干物质含量计为至少0.001wt.%至0.3wt.%,优选至少0.003wt.%至0.3wt.%,更优选至少0.006wt.%至0.06wt.%。

4. 根据前述权利要求中任一项所述的涂料制剂,其中所述C₁-C₁₂卤代烷基是C₁-C₁₂氟代烷基。

5. 根据前述权利要求中任一项所述的涂料制剂,其中所述制剂还包含水,或者其中所述制剂是非水性的。

6. 根据前述权利要求中任一项所述的涂料制剂,其还包含选自以下组中的配体: Bispidon、N4py型、TACN型、Cyclam和桥联配体以及Trispicen型配体。

7. 根据权利要求6所述的涂料制剂,其中所述配体是式(I)的bispidon配体:



其中:

每个R独立地选自以下组中:氢、F、Cl、Br、羟基、C₁₋₄-烷基O-、-NH-CO-H、-NH-CO-C₁₋₄烷基、-NH₂、-NH-C₁₋₄烷基和C₁₋₄烷基;

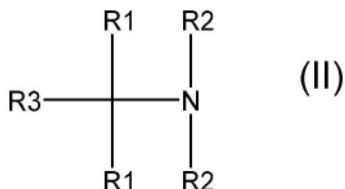
R1和R2独立地选自以下组中:C₁₋₂₄烷基、C₆₋₁₀芳基和含有一个或两个能够与过渡金属配位的杂原子(例如N、O或S)的基团;

R3和R4独立地选自以下组中:氢、C₁₋₈烷基、C₁₋₈烷基-O-C₁₋₈烷基、C₁₋₈烷基-O-C₆₋₁₀芳基、C₆₋₁₀芳基、C₁₋₈羟烷基和-(CH₂)_nC(O)OR5,其中R5独立地选自氢和C₁₋₄烷基;
n为0至4;

X选自以下组中:C=O、-[C(R6)₂]_y-,其中y为0至3;以及

每个R6独立地选自以下组中:氢、羟基、C₁₋₄烷氧基和C₁₋₄烷基;

或者其中所述配体是式(II)的N4py型配体:



其中:

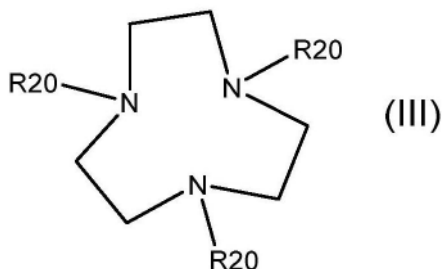
每个R1和R2独立地代表-R4-R5;

R3代表氢、C₁₋₈烷基、选自分子量低于300的同芳香族化合物的芳基、或C₇₋₄₀芳基烷基、或-R4-R5,

每个R4独立地代表单键或直链或支链的C₁₋₈烷基取代的-C₂₋₆亚烷基、C₂₋₆-亚烯基、C₂₋₆氧亚烷基、C₂₋₆氨基亚烷基、C₂₋₆烯基醚、C₂₋₆羧酸酯或C₂₋₆羧酰胺,以及

每个R5独立地代表任选N-烷基取代的氨基烷基或任选烷基取代的杂芳基,所述杂芳基选自以下组中:吡啶基;嘧啶基;吡嗪基;三唑基;哒嗪基;1,3,5-三嗪基;喹啉基;异喹啉基;喹喔啉基;咪唑基;吡唑基;苯并咪唑基;噻唑基;噁唑烷基;吡咯基;呋唑基;吡啶基;和异吡啶基,其中所述杂芳基可以通过所选杂芳基的环中的任何原子与所述化合物连接;

或者其中所述配体是式(III)的TACN型配体:



其中

每个R20独立地选自:C₁₋₈烷基;C₃₋₈环烷基;选自以下组中的杂环烷基:吡咯啉基、吡咯烷基、吗啉基、哌啶基、哌嗪基、六亚甲基亚胺、1,4-哌嗪基、四氢苯硫基、四氢呋喃基、1,4,7-三氮杂环壬基、1,4,8,11-四氮杂环十四烷基、1,4,7,10,13-五氮杂环十五烷基、1,4-二氮杂-7-硫杂-环壬基、1,4-二氮杂-7-氧杂-环壬基、1,4,7,10-四氮杂环十二烷基、1,4-二噁烷基、1,4,7-三硫杂-环壬基、四氢吡喃基、和噁唑烷基,其中所述杂环烷基可通过所选杂环烷基的环中的任何原子与所述化合物连接;选自以下组中的杂芳基:吡啶基、嘧啶基、吡嗪基、三唑基、哒嗪基、1,3,5-三嗪基、喹啉基、异喹啉基、喹喔啉基、咪唑基、吡唑基、苯并咪唑基、噻唑基、噁唑烷基、吡咯基、呋唑基、吡啶基、和异吡啶基,其中所述杂芳基可以通过所选杂芳基的环中的任何原子与化合物连接;选自分子量低于300的同芳香族化合物的芳基;或C₇₋₄₀芳烷基,其任选被选自羟基、烷氧基、苯氧基、羧酸酯、羧酰胺、羧酸酯、磺酸酯、胺、烷基胺和N⁺(R21)₃的取代基取代,

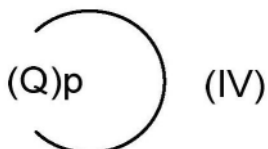
R21选自氢、C₁₋₈烷基、C₂₋₆烯基、C₇₋₄₀芳烷基、芳烯基、C₁₋₈氧烷基、C₂₋₆氧烯基、C₁₋₈氨基烷基、C₂₋₆氨基烯基、C₁₋₈烷基醚、C₂₋₆烯基醚和-CY₂-R22,

Y独立地选自H、CH₃、C₂H₅、C₃H₇,以及

R22独立地选自C₁₋₈烷基取代的杂芳基,所述杂芳基选自以下组中:吡啶基;嘧啶基;吡嗪基;三唑基;哒嗪基;1,3,5-三嗪基;喹啉基;异喹啉基;喹喔啉基;咪唑基;吡唑基;苯并咪唑基;噻唑基;噁唑烷基;吡咯基;呋唑基;吡啶基;和异吡啶基,其中所述杂芳基可以通过所选杂芳基的环中的任何原子与所述化合物连接;以及

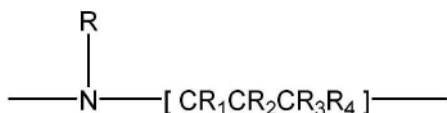
其中至少一个R20是-CY₂-R22;

或者其中所述配体是式 (IV) 的cyclam或桥联配体,

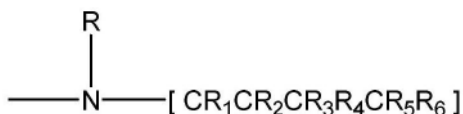


其中:

Q独立地选自



和

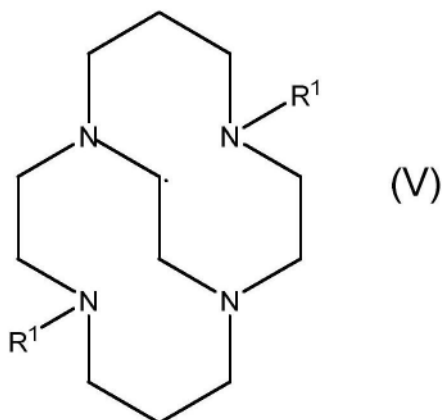


P为4;

R独立地选自:氢、C₁₋₆烷基、CH₂CH₂OH、吡啶-2-基甲基和CH₂COOH,或者R中的一个通过亚乙基桥与另一个Q的N连接;以及

R1、R2、R3、R4、R5和R6独立地选自:H、C₁₋₄烷基和C₁₋₄烷基羟基;

或者其中所述配体是式 (V) 的桥联配体:



其中

R¹独立地选自H、C₁₋₂₀烷基、C₇₋₄₀烷基芳基、C₂₋₆烯基或C₂₋₆炔基;或者其中所述配体是式 (VI) 的trispicen型配体:

R17R17N-X-NR17R17 (VI)

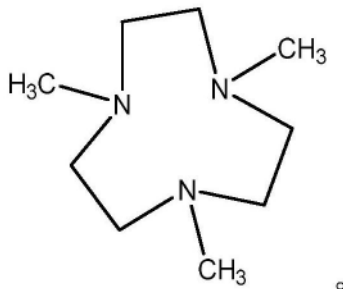
其中:

X选自 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{C}(\text{OH})\text{HCH}_2-$;

每个R17独立地代表选自以下的基团: C_{1-8} 烷基; C_{3-8} 环烷基;选自以下组中的杂环烷基:吡咯啉基、吡咯烷基、吗啉基、哌啶基、哌嗪基、六亚甲基亚胺、1,4-哌嗪基、四氢苯硫基、四氢呋喃基、1,4,7-三氮杂环壬基、1,4,8,11-四氮杂环十四烷基、1,4,7,10,13-五氮杂环十五烷基、1,4-二氮杂-7-硫杂-环壬基、1,4-二氮杂-7-氧杂-环壬基、1,4,7,10-四氮杂环十二烷基、1,4-二噁烷基、1,4,7-三硫杂-环壬基、四氢吡喃基、和噁唑烷基,其中所述杂环烷基可通过所选杂环烷基的环中的任何原子与所述化合物连接;选自以下组中的杂芳基:吡啶基、嘧啶基、吡嗪基、三唑基、哒嗪基、1,3,5-三嗪基、喹啉基、异喹啉基、喹喔啉基、咪唑基、吡唑基、苯并咪唑基、噻唑基、噁唑烷基、吡咯基、呋唑基、吡啶基、和异吡啶基,其中所述杂芳基可以通过所选杂芳基的环中的任何原子与所述化合物连接;选自分子量低于300的同芳香族化合物的芳基;和 C_{7-40} 芳烷基,其任选被选自羟基、烷氧基、苯氧基、羧酸酯、羧酰胺、羧酸酯、磺酸酯、胺、烷基胺和 $\text{N}^+(\text{R}19)_3$ 的取代基取代,其中

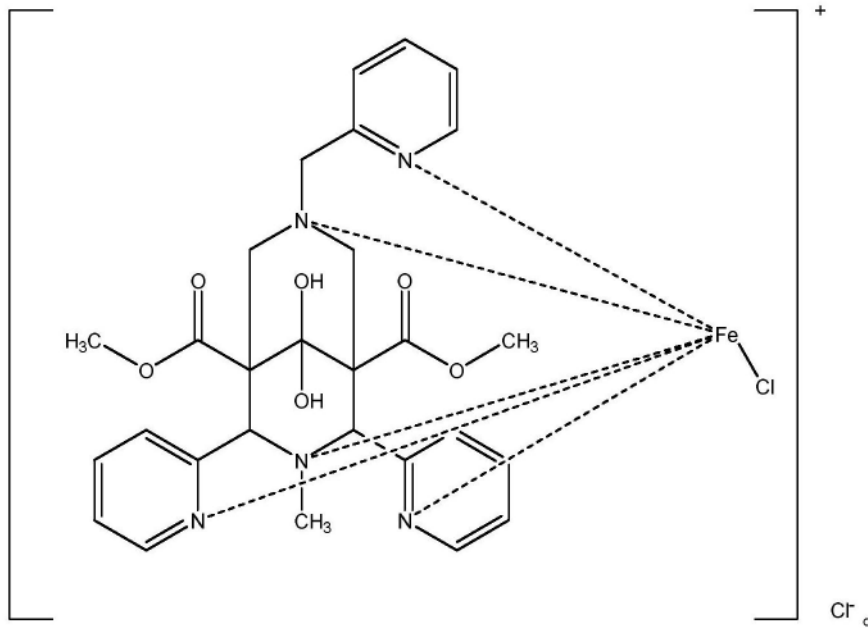
R19选自氢、 C_{1-8} 烷基、 C_{2-6} 烯基、 C_{7-40} 芳烷基、 C_{7-40} 芳烯基、 C_{1-8} 氧烷基、 C_{2-6} 氧烯基、 C_{1-8} 氨基烷基、 C_{2-6} 氨基烯基、 C_{1-8} 烷基醚、 C_{2-6} 烯基醚和 $-\text{CY}_2-\text{R}18$,其中每个Y独立地选自H、 CH_3 、 C_2H_5 、 C_3H_7 ,R18独立地选自任选取代的杂芳基,所述杂芳基选自以下组中:吡啶基;嘧啶基;吡嗪基;三唑基;哒嗪基;1,3,5-三嗪基;喹啉基;异喹啉基;喹喔啉基;咪唑基;吡唑基;苯并咪唑基;噻唑基;噁唑烷基;吡咯基;呋唑基;吡啶基;和异吡啶基,其中所述杂芳基可以通过所选杂芳基的环中的任何原子与所述化合物连接;并且至少两个R17是 $-\text{CY}_2-\text{R}18$;

优选地,其中所述至少一种配体是N,N,N-三甲基-1,4,7-三氮杂环壬烷



8. 根据权利要求7所述的涂料制剂,其还包含:

如下所示的铁(1+),氯[二甲基9,9-二羟基-3-甲基-2,4-二(2-吡啶基-kN)-7-[(2-吡啶基-kN)甲基]-3,7-二氮杂双环[3.3.1]壬烷-1,4-二羧酸酯-kN3,kN7]-,氯化物(1:1):



9. 根据前述权利要求中任一项所述的涂料制剂, 其还包含颜料。

10. 根据前述权利要求中任一项所述的涂料制剂, 其中所述无机酸选自磷酸和盐酸。

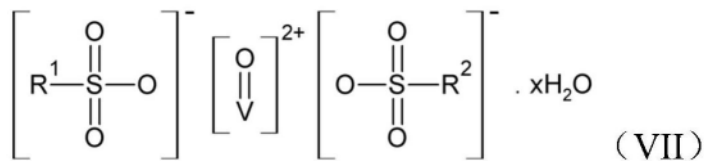
11. 根据前述权利要求中任一项所述的涂料制剂, 其中所述酸是至少一种无机酸和至少一种有机酸的共混物, 且其中所述有机酸选自 C_1 - C_{18} 一元羧酸或 C_2 - C_{18} 二元羧酸及其组合; 以及所述无机酸选自以下组中: 磷酸、盐酸、硝酸、硫酸、硼酸、氢溴酸、高氯酸和氢碘酸及其组合。

12. 根据前述权利要求中任一项所述的涂料制剂, 其中所述醇酸树脂是溶剂型或水性树脂。

13. 式 (VII) 的钒的磺酸盐制剂在涂料中的用途。

14. 权利要求1中所限定的式 (VII) 的钒的磺酸盐化合物的用途, 其中所述式 (VII) 的化合物在掺入涂料之前溶解在二甲亚砜、醇、酯、醚、具有多于一个醇、酯、醚官能团的溶剂或其混合物中。

15. 在二甲亚砜、醇、酯、醚、具有多于一个醇、酯、醚官能团的溶剂或其混合物中的式 (VII) 的钒的磺酸盐化合物, 与至少一种无机酸作为含有可固化粘合剂的涂料的催干剂的用途:



其中 R^1 和 R^2 独立地选自以下组中: 氢、 C_1 - C_{12} 烷基、 C_1 - C_8 氟代烷基、 C_6 - C_{10} 芳基、苄基; 其中所述 C_6 - C_{10} 芳基和苄基可以任选地被一个至三个独立地选自 C_1 - C_{20} 烷基和羟基 (C_1 - C_2) 烷基的取代基取代,

所述无机酸选自以下组中: 磷酸、盐酸、硝酸、硫酸、硼酸、氢溴酸、高氯酸和氢碘酸及其组合。

含有基于带有各种酸阴离子的钒化合物的催干剂的涂料

技术领域

[0001] 本文所述的本发明总体上涉及气干型涂料的制剂和适用于这些制剂的主催干剂与无机酸的组合。

背景技术

[0002] 由于价格低廉、生物可再生资源含量高和相对容易的生物降解性,气干型粘合剂,包括由植物油改性的聚酯树脂,即众所周知的醇酸树脂,广泛用于涂料生产行业(Hofland, A., Prog. Org. Coat., 73, 274-282 (2012))。通过干燥和半干燥植物油改性的合成树脂在空气氧的作用下固化。被称为自氧化的化学过程负责将液体涂料层转化为固体耐用涂层。由于自氧化在环境条件下进行缓慢,通常通过称为主催干剂(primary drier)的特殊催化剂的作用来加速。这些化合物使得能够更快地分解氢过氧化物,这些氢过氧化物是在固化过程的第一步中产生的自氧化的动力学稳定的中间体。它导致自氧化的增长步骤中后续反应的显著加速,产生决定固化树脂的最终结构的自由基。气干型涂料的交联是通过双键体系上的自由基加成和终止步骤中的自由基重组进行的(Soucek, M. D. et al.; Prog. Org. Coat., 73, 435-454 (2012))。

[0003] 可溶于有机溶剂的羧酸钴,例如2-乙基己酸钴、新癸酸钴和环烷酸钴,由于在溶剂型高固体空气干燥粘合剂中的高催化活性,目前在涂料生产行业中广泛用作主催干剂(Honziček, J.; Ind. Eng. Chem. Res. 58, 12485-12505 (2019))。然而,由于健康和生态问题,在不久的将来,钴化合物的应用应受到立法限制(Leyssens, L. et al.; Toxicology 387, 43-56 (2017); Simpson, N. et al.; Catalysts, 9, 825 (2019))。目前,欧洲化学品管理局(European Chemicals Agency)正在对羧酸钴进行深入审查,并初步将其列为可疑生殖毒物。

[0004] 正在进行的毒理学调查可能导致将其重新归类为致癌物,并禁止其在商业涂料中使用。这种情况加速了能够替代钴基催干剂的铁和锰基催化剂领域的研究(WO 2008/003652 A1; Simpson, N. et al.; Catalysts, 9, 825 (2019), Matušková, E. et al.; Materials, 13, 642 (2020))。可溶于有机溶剂的钒基化合物是研究和专利文献中报道的羧酸钴的另一种替代品。它们包括带有羧酸盐的氧化钒化合物(EP 0 304 149 B1, US 6063841 A, Preininger, O. et al.; J. Coat. Technol. Res. 13, 479-487 (2016))、乙酰丙酮化物(US 6063841 A, Preininger, O. et al.; Prog. Org. Coat. 88, 191-198 (2015), Preininger, O. et al.; Inorg. Chim. Acta 462, 16-22 (2017), Charamzová, I. et al.; Inorg. Chim. Acta 492, 243-248 (2019))、酮亚胺(US 6063841 A)、有机磷酸盐(US 6063841 A)和二硫代氨基甲酸盐(CZ 307597B6, Charamzová, I. et al.; J. Coat. Technol. Res. 2020, 17, 1113-1122.)。发现这些化合物中的一些适合作为改善最终漆膜的视觉和机械性能的次催干剂(WO 2015/082553 A1, WO 2017/085154A1, WO 2010/106033 A1)。值得注意的是,由于低溶解度、高生产成本或储存时的低稳定性,所报道的钒基催干剂没有一种得到商业应用。本发明带来了一种有毒钴的替代品,其可用于水性涂料和溶剂型涂料两者。使得能够使

用水基醇酸树脂对于减少环境中的挥发性有机化合物至关重要。随着化学工业针对现有技术寻求更可持续和环境友好的替代品,有机溶剂和有毒催化剂的替代至关重要。

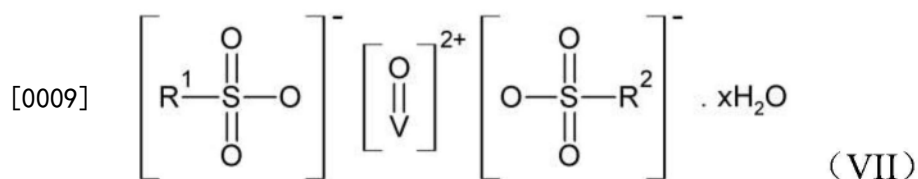
[0005] 本发明涉及钒基催干剂(参见M.Petranikova,A.H.Tkaczyk,A.Bartl,A.Amato,V.Lapkovskis and C.Tunsu,“Vanadium sustainability in the context of innovative recycling and sourcing development”,Waste Management 113(2020)521,544),其具有可通过简单的一步路线从容易获得的原材料获得的改进性能。本发明的催干剂还应显示出对空气氧的高稳定性。它们的溶解度通过给定的磺酸根阴离子的取代模式应很容易改变,使其它催干剂与至少一种无机酸结合溶解在各种有机溶剂和水中,所述无机酸选自磷酸、盐酸、硝酸、硫酸、硼酸、氢溴酸、高氯酸和氢碘酸及其与其它无机酸的组合和共混物以及与其它有机酸的组合。它们应适用于不同类型的气干型涂料。

[0006] 2020年6月24日提交的捷克专利申请号PV 2020-366,发明名称为“Nátěrovéhmoty obsahující síkativy na bázi sloučenin vanadu skompenzujícími anionty sulfonových kyselin”,译为“含有基于带有磺酸阴离子作为反离子的钒化合物的催干剂的涂料”,描述了使用磺酸阴离子的钒化合物。

发明内容

[0007] 本发明涉及钒基催干剂与至少一种无机酸组合以及钒基催干剂与至少一种有机酸的共混物。

[0008] 本发明的一个方面涉及配制一种涂料制剂,该涂料制剂包含:可通过自氧化机理固化的粘合剂;和至少一种包含式(VII)的钒化合物的催干剂与至少一种无机酸的组合:



[0010] 其中R¹和R²独立地选自下组中:氢、C₁-C₁₂烷基、C₁-C₁₂卤代烷基、C₆-C₁₀芳基、苄基;并且其中芳基和苄基可以任选地被至多三个取代基取代,所述取代基独立地选自C₁-C₂₀烷基和羟基(C₁-C₂)烷基。

[0011] 在本发明的另一方面,所述可通过自氧化机理固化的粘合剂选自以下组中:醇酸树脂、环氧树脂和由植物油或脂肪酸改性的树脂。

[0012] 在本发明的另一方面,所述制剂包含一种或多种式(VII)的钒的磺酸盐化合物,其总浓度以涂料的干物质含量计为至少0.001wt.%至0.3wt.%,更优选为至少0.003至0.3wt.%,最优选为至少0.006至0.06wt.%。

[0013] 在本发明的另一方面,根据应用,基于式(VII)的催干剂可以溶解在水或极性有机溶剂中,例如二甲基亚砜(DMSO)、乙酸、醇、酯、醚、具有超过一个醇、酯和醚官能团的溶剂,以及其混合物。

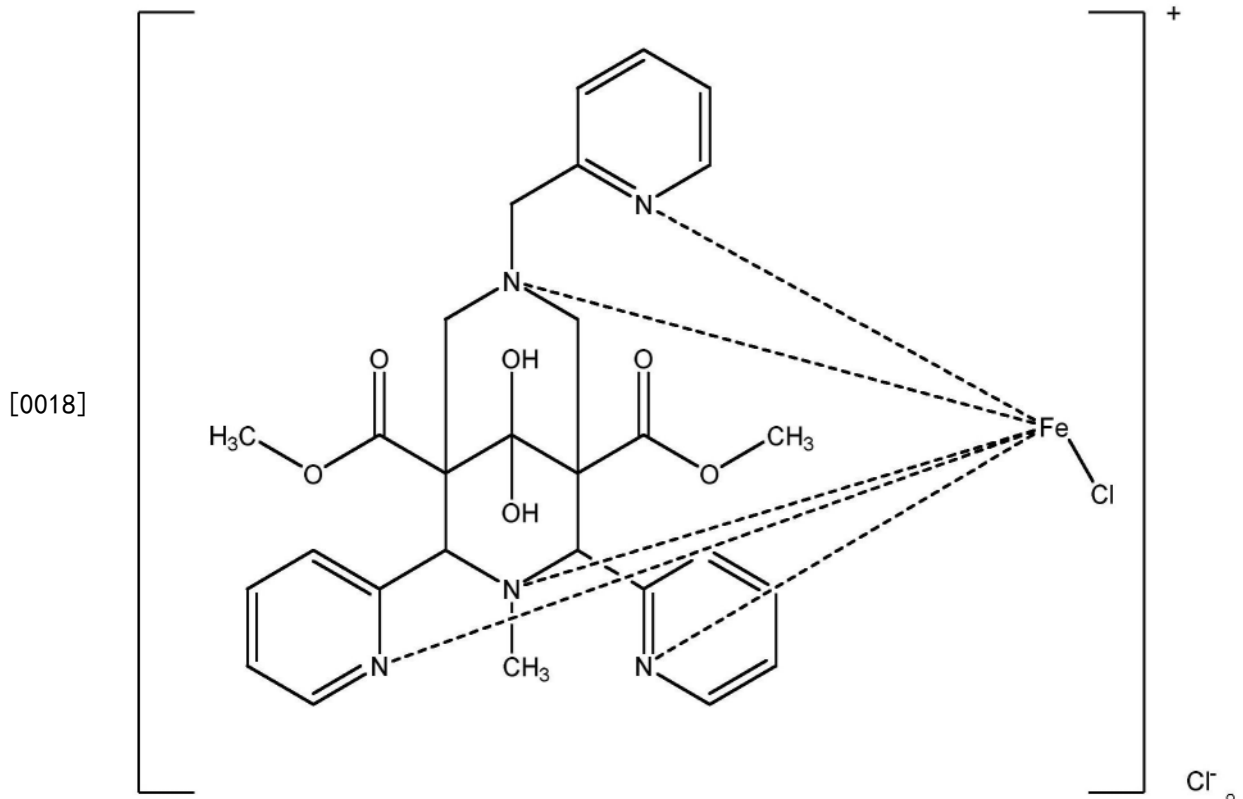
[0014] 在涂料制剂中,所述C₁-C₁₂卤代烷基是C₁-C₁₂氟代烷基。

[0015] 在本发明的一个方面,该涂料制剂包含水,而在本发明的另一个方面,该涂料制剂是非水性的。

[0016] 该涂料制剂还包含选自以下组中的配体:Bispidon、N4py型、TACN型、Cyclam和桥

联配体 (cross-bridged ligand) 以及 Trispicen 型配体。

[0017] 该涂料制剂还包含金属-配体络合物, 例如, 如下所示的铁 (1+), 氯 [二甲基 9,9-二羟基-3-甲基-2,4-二(2-吡啶基-kN)-7-[(2-吡啶基-kN)甲基]-3,7-二氮杂双环[3.3.1]壬烷-1,4-二羧酸酯-kN3,kN7)-, 氯化物 (1:1):

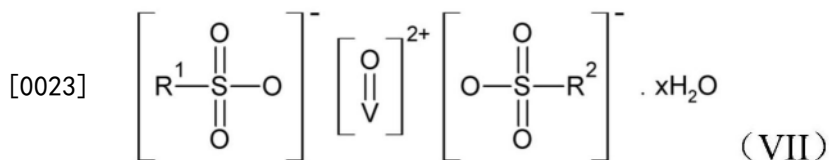


[0019] 该涂料制剂可以任选地包含颜料, 并且任选地包含有机酸例如草酸与无机酸的组合。

[0020] 该涂料制剂的醇酸树脂可以是溶剂型或水性树脂, 并且最终用途应用通常是用于涂料的制剂。

[0021] 本发明包括式 (VII) 的用途, 其中式 (VII) 的化合物在掺入到涂料中之前溶解在二甲亚砜、酯、醚、具有多于一个的醇、酯、醚官能团的溶剂或醇或水或它们的混合物中。

[0022] 本发明还包括式 (VII) 的钒磺酸盐化合物在二甲亚砜、酯、醚、具有超过一个的醇、酯、醚官能团的溶剂或醇或它们的混合物中用作含有可固化粘合剂的涂料的催干剂的用途,



[0024] 其中 R^1 和 R^2 独立选自以下组中: 氢、 C_1 - C_{12} 烷基、 C_1 - C_8 氟代烷基、 C_6 - C_{10} 芳基、苄基; 其中 C_6 - C_{10} 芳基和苄基可以任选地被一个至三个取代基取代, 所述取代基独立地选自 C_1 - C_{20} 烷基和羟基 (C_1 - C_2) 烷基。

[0025] 当根据详细描述和所附权利要求来看时, 本发明的这些和其它目的将是显而易见的。

具体实施方式

[0026] 现在将描述实施本发明的最佳模式,以说明申请人在提交本发明时已知的最佳模式。实施例和附图仅是说明性的,并不意味着限制本发明,本发明由权利要求的范围和精神来衡量。

[0027] 除非上下文另有明确说明:“和”一词表示连接词;“或”字表示反意连词;当物品以反意连词表示,后面跟着“或两者”或“它们的组合”时,意指连接词和反意连词两者。

[0028] 如在本申请中所使用的,术语“约”为在所述值的10%以内,除非另有说明。

[0029] 本发明对于各种溶剂和水基涂料组合物具有广泛的用途,该术语在本文中应作广义解释。涂料组合物的实例包括透明或有色清漆、底漆、填充膏、釉料、乳液和地板覆盖物,例如油毡地板覆盖物。本发明的实施方案涉及溶剂和水基涂料和油墨,特别是涂料,例如用于家庭使用的高规格涂料和用于一般工业应用的涂料。

[0030] 因此,本文中使用的术语“可氧化固化的涂料组合物”旨在包括多种有色(例如通过颜料或油墨)和无色的材料,包括油和粘合剂,其通过氧化反应过程形成连续涂层,通常形成交联和其它结合形式。一般地,这种涂料组合物的特征可以在于通常存在(多)不饱和树脂,所述(多)不饱和树脂反应以在基材上形成固体膜,所述树脂最初以溶解在有机溶剂中的液体的形式或以分散在连续液相中的固体的形式存在于可氧化固化的溶剂基涂料组合物中。在固化时形成所需涂层的反应由氧化引发的聚合反应产生。可氧化固化的涂料组合物的实例包括基于醇酸的树脂、基于丙烯酸酯的树脂、基于聚氨酯的树脂、基于聚丁二烯的树脂和基于环氧酯的树脂。通常,可固化组合物的可固化部分(例如醇酸树脂)将占可氧化固化的溶剂基涂料组合物总重量的约1至约90重量%,例如占可氧化固化的溶剂基涂料组合物总重量的约20wt.%至约70wt.%。

[0031] 醇酸树脂是可氧化固化的涂料组合物类的特别重要的成员,并且是可以应用本发明的经过充分研究的一类树脂。在下文中,描述关于使用醇酸树脂(也称为醇酸基树脂或醇酸(基)粘合剂)的本发明的实施方案。虽然这些代表了本发明特别重要的实施方案,但本发明并不限于此。清楚的是:本发明适用于各种可氧化固化的涂料组合物,通常是包含至少1或2重量%的不饱和化合物(例如,包含不饱和(非芳族)碳-碳双键或三键)的那些。

[0032] 如本文所用,术语“醇酸粘合剂”或“醇酸树脂”可互换使用。用于本发明的合适的可自氧化醇酸树脂通常是多元醇与多元酸(或其酸酐)和不饱和脂肪酸(或其甘油酯)的酯化反应产物,例如衍生自亚麻子油、桐油、妥尔油以及衍生自其它干性或半干性油。醇酸树脂是本领域公知的,在此不需要进一步描述。这些性质主要由所用醇和酸的性质和比例以及缩合程度决定。合适的醇酸树脂包括长油度醇酸树脂和中油度醇酸树脂,例如衍生自45wt.%至70wt.%的脂肪酸。为了改善树脂的性能,可以对长油度和中油度醇酸树脂的组成进行改性。例如,聚氨酯改性的醇酸树脂、硅酮改性的醇酸树脂、苯乙烯改性的醇酸树脂、丙烯酸改性的醇酸树脂(例如(甲基)丙烯酸改性的醇酸树脂)、乙烯基化醇酸树脂、聚酰胺改性的醇酸树脂和环氧改性的醇酸树脂或其混合物也是适用于本发明组合物的醇酸树脂。

[0033] 优选地,至少一种可自氧化的醇酸树脂粘合剂选自中油度或长油度未改性的醇酸树脂、硅酮改性的醇酸树脂、聚氨酯改性的醇酸树脂或其组合。最优选地,醇酸树脂粘合剂是长油度(未改性)醇酸树脂、硅酮改性的醇酸树脂、聚氨酯改性的醇酸树脂或其组合。

[0034] 基于组合物的总重量,醇酸树脂粘合剂在本发明组合物中的量通常为约

20wt.%至98wt.%,例如约30wt.%至约90wt.%,优选约35wt.%至70wt.%。

[0035] 如本文所用,术语“催干剂”(当在溶液中时,其也被同义地称为“干燥剂(siccative)”)是指可溶于有机溶剂和粘合剂中的有机金属化合物。它们被添加到不饱和油和粘合剂中,以显著减少它们的干燥时间,即它们的膜向固相的转变。催干剂可以固体或溶液的形式提供。合适的溶剂是有机溶剂和粘合剂。除非另有说明,否则催干剂的存在量基于粘合剂固体(或树脂)重量以金属的重量百分比表示。

[0036] 如本文所用,术语“催干剂组合物”是指本发明要求保护的催干剂的混合物。根据本发明的催干剂组合物可以包括几种催干剂化合物。本发明人已经发现,本发明中涂料组合物中催干剂的选择提高了涂料组合物的干燥速度。

[0037] 当在本文中提及重量百分比(wt.%或%w/w)时,除非上下文有明确的相反规定,否则这是指相对于固化所得的固体树脂(即在固化时用于提供涂层的可氧化固化的涂料组合物的各组分)的重量百分比。因此,对于可氧化固化的醇酸树脂涂料组合物,成为(即掺入到)醇酸树脂涂料(即一旦固化)的组合物各组分的总重量是本文的重量百分比所基于的。例如,由实施本发明第一方面的方法或本发明第二方面的方法得到的组合物通常包含约0.0001至约1%w/w,例如约0.0005至约0.5%w/w的水,或约0.01至约1%w/w,例如约0.05至约0.5%w/w的水,基于固化时来自涂料的组合物的各组分。

[0038] 与本领域中使用的术语一致,本文中可氧化固化的溶剂基组合物是指基于有机(即非水)溶剂的组合物。合适的溶剂的实例包括脂族(包括脂环族和支链)烃,例如己烷、庚烷、辛烷、环己烷、环庚烷和异链烷烃;芳香烃,例如甲苯和二甲苯;酮类,例如甲基乙基酮和甲基异丁基酮;醇类,例如异丙醇、正丁醇和正丙醇;乙二醇单醚,例如乙二醇和二甘醇的单醚;单醚乙二醇乙酸酯,例如乙酸2-乙氧基乙酯;及其混合物。包括异构变体。因此,术语己烷包括己烷的混合物。根据本发明的实施方案,溶剂是烃基(即烃)溶剂,例如脂族烃基溶剂,例如包含烃的混合物的溶剂。实例包括来自Shell Chemicals的商标为ShellSol的石油溶剂油和溶剂,以及来自Exxon的Solvesso和Exxsol。

[0039] 本发明的组合物包含过渡金属催干剂,其为过渡金属离子和磺酸反离子的络合物。现在将描述这些中的每一个。

[0040] 本发明中使用的过渡金属离子是钒。金属的化合价可以为+2至+5。本发明的实施方案是过渡金属离子的混合物。在提供含钒催干剂的情况下,这通常是V(II)、(III)、(IV)或(V)化合物,在提供含铁催干剂的情况下,这通常是Fe(II)或Fe(III)化合物。在提供锰催干剂的情况下,这通常是Mn(II)、(III)或(IV)化合物。

[0041] 为了增强过渡金属离子的活性,还包括所谓的促进化合物,例如羧酸或五齿胺。如语言所暗示的,所述羧酸或多齿胺促进剂配体是能够通过配体内超过一个的供体位点与过渡金属离子配位的化合物,并用于加速施涂后可氧化固化的涂料组合物的干燥(固化过程)。

[0042] 根据本发明的一些实施方案,多齿胺促进剂配体是通过氮和/或氧供体原子配位的二-、三-、四-、五-或六齿配体。在本发明的具体实施方案中,配体是二-、三-、四-、五-或六齿氮供体配体,特别是三-、四-、五-或六齿氮供体配体。然而,本发明不限于此。下面讨论多种多齿促进剂配体的实例。

[0043] 如本文所述的金属催干剂,例如作为过渡金属离子和多齿促进配体的预先形成的

络合物,通常以基于水的重量约0.001至约10wt.%,例如约0.01至约5wt.%,或约0.001至约1wt.%的浓度溶于水中。增加金属催干剂在水溶液中的浓度使得可以将相对较小体积的含金属催干剂的水溶液加入到涂料组合物中。这可能是本领域技术人员所期望的。金属催干剂的实际量取决于金属催干剂分子中存在的金属原子的数量及其总分子量,以及其所需的掺入程度。例如,如果所需络合物的分子量为560并含有一个铁离子(MW 56),并且提到铁的水平为0.1%,则溶解在水中的化合物的量为1% (w/w) 或10克/kg水。如果络合物不是预先形成的,而是原位形成的,则金属盐通常也将以基于金属离子与水的比例约0.001至约1wt.%的浓度溶解在水中。然后可以加入适量的多齿促进配体以形成所需的络合物。

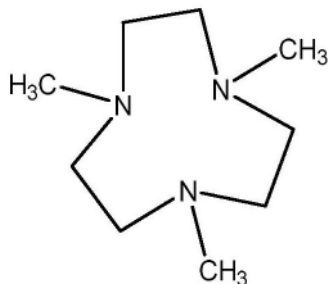
[0044] 在制备之后,金属催干剂的溶液然后可以与涂料组合物接触,例如添加到涂料组合物中。

[0045] 所得的包含金属催干剂和基于可氧化固化树脂的重量通常0.0001-1%的水的组合物将通常为溶液,即单一均相。然而,它也可以是乳液或分散体,例如包括含有过渡金属催干剂的水溶液的不连续区域的乳液或分散体。

[0046] 在本申请中使用的术语“粘合剂溶液(醇酸树脂)”是指下列之一:SYNAQUA 4804(水性短油度醇酸树脂,Arkema);SYNAQUA 2070(水性中油度醇酸树脂,Arkema);Beckosol AQ101(水性长油度醇酸树脂,Polyont Composites USA Inc.);Worléekyd S 351(溶剂型中油度醇酸树脂,Worlée);和TOD 3AK0211Y(水稀释性醇酸树脂,TOD,中国)和其它具有与上述相似特征的粘合剂溶液。在更一般的意义上,“醇酸树脂”是指通过多元醇(甘油等)和二元酸(或邻苯二甲酸酐)之间的缩合反应(释放水)制成的合成树脂。它是涂料载体的非挥发性部分。干燥后,它将颜料颗粒与漆膜粘合在一起,成为一个整体。

[0047] 本申请中使用的术语“催化剂”是指:Borchi Oxy-Coat 1101(BOC 1101,在水中,Borchers);Borchi Oxy-Coat (BOC,在丙二醇中,Borchers);Borchers Deca Cobalt 7aqua(新癸酸钴催干剂,有机溶剂中,Borchers);Borchers Deca Cobalt 10(新癸酸钴催干剂,在烃溶剂中,Borchers);Cur-Rx (2-乙基己酸钒催干剂,Borchers);乙酰丙酮氧钒($(VO(acac)_2)$ (99%,CAS:14024-18-1,Acros);V-TS(钒基催干剂,9.4%V);V-DS(钒基催干剂,5.5%V)和具有与上述催化剂类似特性的其它催化剂。

[0048] 本申请中所使用的术语“配体”优选是指TMTACN-N,N,N-三甲基-1,4,7-三氮杂环壬烷和具有与上述和下文所述类似特征的其他配体。



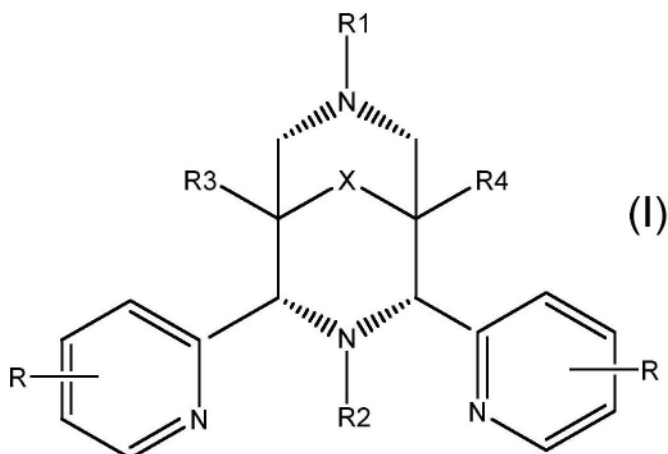
[0049]

[0050] 其他适用的“配体”包括以下:

[0051] BISPIDON

[0052] Bispidon类通常是铁过渡金属催化剂的形式。bispidon配体优选具有下式:

[0053]



[0054] 其中:

[0055] 每个R独立地选自以下组中:氢、F、Cl、Br、羟基、 C_{1-4} -烷基O-、-NH-CO-H、-NH-CO- C_{1-4} 烷基、-NH₂、-NH- C_{1-4} 烷基和 C_{1-4} 烷基;

[0056] R1和R2独立地选自以下组中: C_{1-24} 烷基、 C_{6-10} 芳基和含有一个或两个能够与过渡金属配位的杂原子(例如N、O或S)的基团;

[0057] R3和R4独立地选自以下组中:氢、 C_{1-8} 烷基、 C_{1-8} 烷基-O- C_{1-8} 烷基、 C_{1-8} 烷基-O- C_{6-10} 芳基、 C_{6-10} 芳基、 C_{1-8} 羟烷基和-(CH₂)_nC(O)OR5,其中R5独立地选自氢和 C_{1-4} 烷基;

[0058] n为0至4

[0059] X选自以下组中:C=O、-[C(R6)₂]_y-,其中y为0至3;以及每个R6独立地选自以下组中:氢、羟基、 C_{1-4} 烷氧基和 C_{1-4} 烷基。

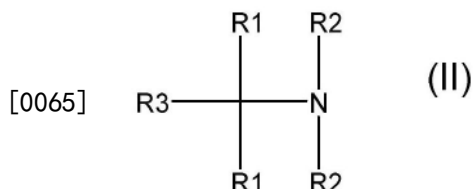
[0060] 通常R3=R4,并选自-C(O)-O-CH₃、-C(O)-O-CH₂CH₃、-C(O)-O-CH₂C₆H₅和CH₂OH。通常,能够与过渡金属配位的杂原子由任选被 C_{1-4} 烷基取代的吡啶-2-基甲基或任选被 C_{1-8} 烷基取代的脂族胺提供。通常X是C=O或C(OH)₂。

[0061] -R1和-R2的典型基团是-CH₃、-C₂H₅、-C₃H₇、-苄基、-C₄H₉、-C₆H₁₃、-C₈H₁₇、-C₁₂H₂₅、-C₁₈H₃₇和吡啶-2-基。一类bispidon的实例是其中R1或R2中的至少一个是吡啶-2-基甲基或苄基或任选烷基取代的氨基-乙基的bispidon,例如吡啶-2-基甲基或N,N-二甲基氨基-乙基。

[0062] Bispidon的两个实例是2,4-二-(2-吡啶基)-3-甲基-7-(吡啶-2-基甲基)-3,7-二氮杂-二环[3.3.1]壬-9-酮-1,5-二羧酸二甲酯(N2py3o-C1)和2,4-二-(2-吡啶基)-3-甲基-7-(N,N-二甲基-氨基-乙基)-3,7-二氮杂-二环[3.3.1]壬-9-酮-1,5-二羧酸二甲酯及其相应的铁络合物。FeN2py3o-C1可以如W002/48301中所述制备。bispidon的其它实例是那些不是在3-位具有甲基,而是具有较长烷基链(例如 C_4 - C_{18} 烷基或 C_6 - C_{18} 烷基链),例如异丁基、(正己基) C_6 、(正辛基) C_8 、(正十二烷基) C_{12} 、(正十四烷基) C_{14} 、(正十八烷基) C_{18} 的化合物;这些可以以类似的方式制备。

[0063] N4py型

[0064] N4py型配体通常为铁过渡金属催化剂的形式。N4py型配体通常为式(II):



[0066] 其中:

[0067] 每个R1和R2独立地代表-R4-R5;

[0068] R3代表氢、C₁₋₈烷基、选自分子量低于300的同芳香族化合物的芳基、或C₇₋₄₀芳基烷基、或-R4-R5,

[0069] 每个R4独立地代表单键或直链或支链的C₁₋₈烷基取代的-C₂₋₆-亚烷基、C₂₋₆亚烯基、C₂₋₆氧亚烷基、C₂₋₆氨基亚烷基、C₂₋₆烯基醚、C₂₋₆羧酸酯或C₂₋₆羧酰胺,以及

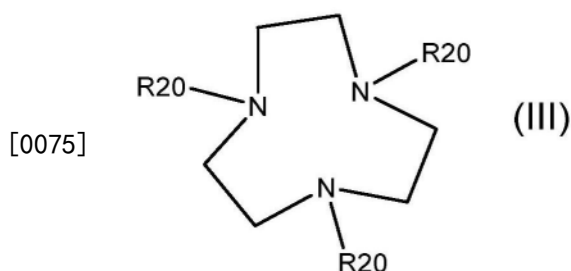
[0070] 每个R5独立地代表任选N-烷基取代的氨基烷基或任选烷基取代的杂芳基,所述杂芳基选自以下组中:吡啶基;嘧啶基;吡嗪基;三唑基;哒嗪基;1,3,5-三嗪基;喹啉基;异喹啉基;喹喔啉基;咪唑基;吡唑基;苯并咪唑基;噻唑基;噁唑烷基;吡咯基;呋唑基;吡啶基;和异吡啶基,其中所述杂芳基可以通过所选杂芳基的环中的任何原子与所述化合物连接。

[0071] 根据一些实施方案中,R1或R2代表吡啶-2-基;或R2或R1代表2-氨基-乙基、2-(N-甲基或乙基)氨基-乙基或2-(N,N-二甲基或二乙基)氨基-乙基。如果被取代,R5通常代表3-甲基吡啶-2-基。R3优选代表氢、苄基或甲基。

[0072] N4Py配体的实例包括N4Py本身(即N,N-双(吡啶-2-基-甲基)-双(吡啶-2-基)甲烷,其描述于WO 95/34628中);和MeN4py(即N,N-双(吡啶-2-基-甲基)-1,1-双(吡啶-2-基)-1-氨基乙烷)和BzN4py(N,N-双(吡啶-2-基-甲基)-1,1-双(吡啶-2-基)-2-苯基-1-氨基乙烷),其描述于EP 0909809中。

[0073] TACN型

[0074] TACN-N_x优选为铁过渡金属催化剂的形式。这些配体是基于1,4,7-三氮杂环壬烷(TACN)结构,但具有一个或多个用于与过渡金属络合以提供四齿、五齿或六齿配体的侧基氨基团。根据TACN-N_x类型配体的一些实施方案,TACN支架具有两个与过渡金属络合的含氮侧基(TACN-N₂)。TACN-N_x配体通常为式(III):



[0076] 其中

[0077] 每个R20独立地选自:C₁₋₈-烷基;C₃₋₈环烷基;选自以下组中的杂环烷基:吡咯啉基、吡咯烷基、吗啉基、哌啶基、哌嗪基、六亚甲基亚胺、1,4-哌嗪基、四氢苯硫基、四氢呋喃基、1,4,7-三氮杂环壬基、1,4,8,11-四氮杂环十四烷基、1,4,7,10,13-五氮杂环十五烷基、1,4-二氮杂-7-硫杂-环壬基、1,4-二氮杂-7-氧杂-环壬基、1,4,7,10-四氮杂环十二烷基、1,4-二噁烷基(dioxanyl)、1,4,7-三硫杂-环壬基、四氢吡喃基、和噁唑烷基,其中所述杂环烷基可通过所选杂环烷基的环中的任何原子与所述化合物连接;选自以下组中的杂芳基:吡

啉基、嘧啶基、吡嗪基、三唑基、哒嗪基、1,3,5-三嗪基、喹啉基、异喹啉基、喹喔啉基、咪唑基、吡唑基、苯并咪唑基、噻唑基、噁唑烷基、吡咯基、呋唑基、吡啶基、和异吡啶基,其中所述杂芳基可以通过所选择的杂芳基环中的任何原子与化合物连接;选自分子量低于300的同芳香族化合物的芳基;或任选被选自羟基、烷氧基、苯氧基、羧酸酯、羧酰胺、羧酸酯、磺酸酯、胺、烷基胺和 $N^+(R_{21})_3$ 的取代基取代的 C_{7-40} 芳烷基,

[0078] R21选自氢、 C_{1-8} 烷基、 C_{2-6} 烯基、 C_{7-40} 芳烷基、芳烯基、 C_{1-8} 氧烷基、 C_{2-6} 氧烯基、 C_{1-8} 氨基烷基、 C_{2-6} 氨基烯基、 C_{1-8} 烷基醚、 C_{2-6} 烯基醚和 $-CY_2-R_{22}$,

[0079] Y独立地选自H、 CH_3 、 C_2H_5 、 C_3H_7 ,以及

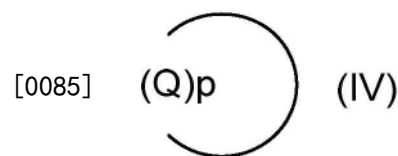
[0080] R22独立地选自 C_{1-8} 烷基取代的杂芳基,所述杂芳基选自以下组中:吡啶基;嘧啶基;吡嗪基;三唑基;哒嗪基;1,3,5-三嗪基;喹啉基;异喹啉基;喹喔啉基;咪唑基;吡唑基;苯并咪唑基;噻唑基;噁唑烷基;吡咯基;呋唑基;吡啶基;和异吡啶基,其中所述杂芳基可以通过所选杂芳基的环中的任何原子与所述化合物连接;以及

[0081] 其中至少一个R20是 $-CY_2-R_{22}$ 。

[0082] R22通常选自任选烷基取代的吡啶-2-基、咪唑-4-基、吡唑-1-基、喹啉-2-基。R22通常为吡啶-2-基或喹啉-2-基。

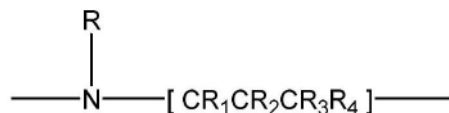
[0083] CYCLAM和桥联配体

[0084] cyclam和桥联配体优选为锰过渡金属催化剂的形式。cyclam配体通常为式(IV):



[0086] 其中:

[0087] Q独立地选自



[0088] 和



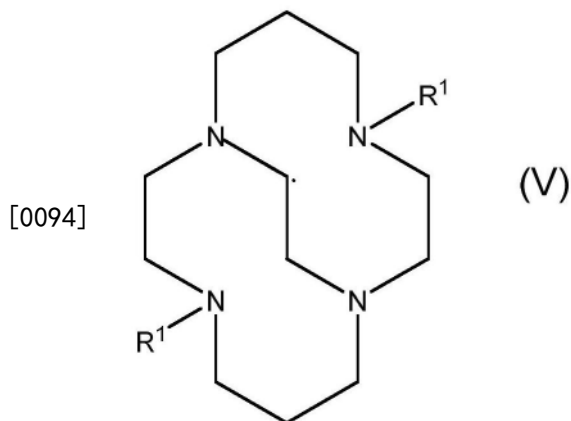
[0089] p为4;

[0090] R独立地选自:氢、 C_{1-6} 烷基、 CH_2CH_2OH 、吡啶-2-基甲基和 CH_2COOH ,或者R中的一个通过亚乙基桥与另一个Q的N连接;以及

[0091] R1、R2、R3、R4、R5和R6独立地选自:H、 C_{1-4} 烷基和 C_{1-4} 烷基羟基。

[0092] 非桥联配体的实例为1,4,8,11-四氮杂环十四烷(cyclam)、1,4,8,11-四甲基-1,4,8,11-四氮杂环十四烷(Me4cyclam)、1,4,7,10-四氮杂环十二烷(cyclen)、1,4,7,10-四甲基-1,4,7,10-四氮杂环十二烷(Me4cyclen)和1,4,7,10-四(吡啶-2-基甲基)-1,4,7,10-四氮杂环十二烷(Py4cyclen)。对于Py4cyclen,优选铁络合物。

[0093] 优选的桥联配体是式(V):



[0095] 其中

[0096] R1独立地选自H、C₁₋₂₀烷基、C₇₋₄₀烷基芳基、C₂₋₆烯基或C₂₋₆炔基。

[0097] 大环多环中的所有氮原子可以与过渡金属配位。在式(VI)中,每个R1可以相同。其中每个R¹是Me时,这提供了配体5,12-二甲基-1,5,8,12-四氮杂二环[6.6.2]十六烷(L),其络合物[Mn(L)Cl₂]可以根据WO 98/39098合成。其中每个R1=苄基时,这是配体5,12-二苄基-1,5,8,12-四氮杂二环[6.6.2]十六烷(L'),其络合物[Mn(L')Cl₂]可以如WO 98/39098中所述合成。在WO98/39098中描述了其它合适的桥联配体。

[0098] TRISPICEN型

[0099] trispicen优选为铁过渡金属催化剂的形式。trispicen型配体优选为式(VI):

[0100] R17R17N-X-NR17R17 (VI),

[0101] 其中:

[0102] X选自-CH₂CH₂-、-CH₂CH₂CH₂-、-CH₂C(OH)HCH₂-;

[0103] 每个R17独立地表示选自以下的基团:C₁₋₈烷基;C₃₋₈环烷基;选自以下组中的杂环烷基:吡咯啉基、吡咯烷基、吗啉基、哌啶基、哌嗪基、六亚甲基亚胺、1,4-哌嗪基、四氢苯硫基、四氢呋喃基、1,4,7-三氮杂环壬基、1,4,8,11-四氮杂环十四烷基、1,4,7,10,13-五氮杂环十五烷基、1,4-二氮杂-7-硫杂-环壬基、1,4-二氮杂-7-氧杂-环壬基、1,4,7,10-四氮杂环十二烷基、1,4-二噁烷基、1,4,7-三硫杂-环壬基、四氢吡喃基、和噁唑烷基,其中所述杂环烷基可通过所选杂环烷基的环中的任何原子与所述化合物连接;选自以下组中的杂芳基:吡啶基、嘧啶基、吡嗪基、三唑基、哒嗪基、1,3,5-三嗪基;喹啉基、异喹啉基、喹喔啉基、咪唑基、吡唑基、苯并咪唑基、噻唑基、噁唑烷基、吡咯基、呋唑基、吡啶基、和异吡啶基,其中所述杂芳基可以通过所选杂芳基的环中的任何原子与所述化合物连接;选自分子量低于300的同芳香族均聚物的芳基;和C₇₋₄₀芳烷基,其任选被选自羟基、烷氧基、苯氧基、羧酸酯、羧酰胺、羧酸酯、磺酸酯、胺、烷基胺和N⁺(R19)₃的取代基取代,其中

[0104] R19选自氢、C₁₋₈烷基、C₂₋₆烯基、C₇₋₄₀芳烷基、C₇₋₄₀芳烯基、C₁₋₈氧烷基、C₂₋₆氧烯基、C₁₋₈氨基烷基、C₂₋₆氨基烯基、C₁₋₈烷基醚、C₂₋₆烯基醚和-CY₂-R18,其中每个Y独立地选自H、CH₃、C₂H₅、C₃H₇,R18独立地选自任选取代的杂芳基,所述杂芳基选自以下组中:吡啶基;嘧啶基;吡嗪基;三唑基;哒嗪基;1,3,5-三嗪基;喹啉基;异喹啉基;喹喔啉基;咪唑基;吡唑基;苯并咪唑基;噻唑基;噁唑烷基;吡咯基;呋唑基;吡啶基;和异吡啶基,其中所述杂芳基可以通过所选杂芳基的环中的任何原子与所述化合物连接;并且至少两个R17是-CY₂-R18。

[0105] 杂原子供体基团优选为任选被-C₁-C₄烷基取代的吡啶基,例如2-吡啶基。

[0106] 其它优选的杂原子供体基团是咪唑-2-基、1-甲基-咪唑-2-基、4-甲基-咪唑-2-基、咪唑-4-基、2-甲基-咪唑-4-基、1-甲基-咪唑-4-基、苯并咪唑-2-基和1-甲基-苯并咪唑-2-基。优选地,三个R17是CY₂-R18。

[0107] 在WO 97/48787中公开了配体Tpen (N,N,N',N'-四(吡啶-2-基-甲基)乙二胺)。在WO 02/077145和EP 1001009A中描述了其它合适的trispicen。

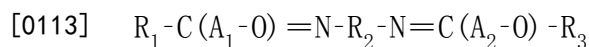
[0108] 优选地,配体选自2,4-二-(2-吡啶基)-3-甲基-7-(吡啶-2-基甲基)-3,7-二氮杂二环[3.3.1]壬-9-酮-1,5-二羧酸二甲酯、2,4-二-(2-吡啶基)-3-甲基-7-(N,N-二甲基-氨基-乙基)-3,7-二氮杂-二环[3.3.1]壬-9-酮-1,5-二羧酯二甲酯、5,12-二甲基-1,5,8,12-四氮杂双环[6.6.2]十六烷、5,12-二苄基-1,5,8,12-四氮杂双环[6.6.2]十六烷、N,N-双(吡啶-2-基-甲基-1,1-双(吡啶-2-基)-1-氨基乙烷和N,N-双(吡啶-2-基-甲基-1,1-双(吡啶-2-基)-2-苄基-1-氨基乙烷)。

[0109] 其他配体

[0110] 也可以使用本领域技术人员已知的其它多齿促进配体,这些将在下面讨论。典型地,这些配体可以用于预形成的过渡金属络合物中,所述过渡金属配合物包含多促进配体。

[0111] 首先,多齿促进配体可以是双齿氮供体配体,例如2,2'-联吡啶或1,10-菲咯啉,这两种在本领域中已知用作金属催干剂中的多齿促进配体。通常2,2'-联吡啶或1,10-菲咯啉作为配体提供在含锰或铁的络合物中。其它双齿多齿促进配体包括含双齿胺的配体。2-氨基甲基吡啶、乙二胺、四甲基乙二胺、二氨基丙烷和1,2-二氨基环己烷。

[0112] 还已知多种二至六齿的含氧供体配体,包括混合的含氧和含氮供体配体。例如,WO 03/029371A1描述了下式的四齿二亚胺:



[0114] 其中:

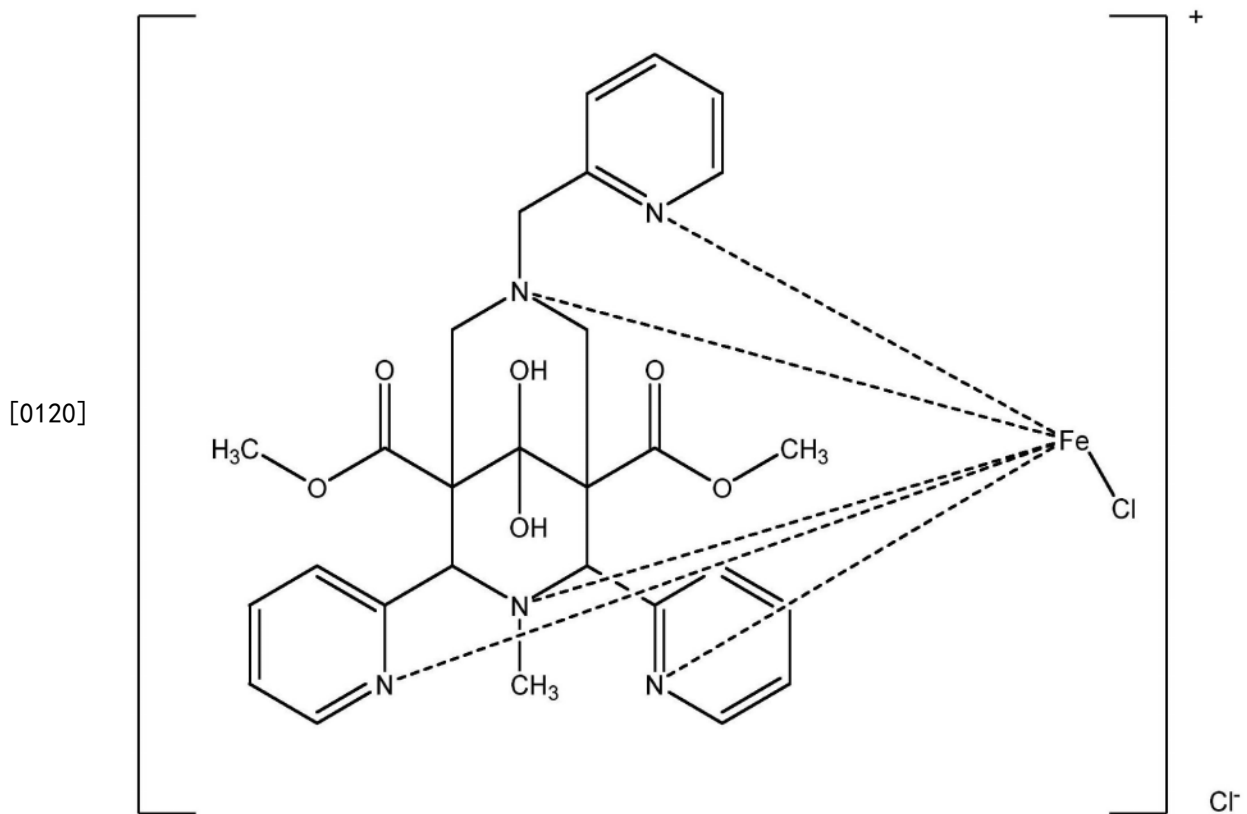
[0115] A₁和A₂都是芳香残基;

[0116] R₁和R₃是共价键合的基团,例如氢或有机基团;以及

[0117] R₂是二价有机基团。

[0118] 在EP 1382648 A1和WO 00/11090A1中都描述了1,3-二酮作为多齿促进配体的用途,EP 1382648也描述了包含1,3-二酮(或1,3-二亚胺)和二齿二胺(包括联吡啶和菲咯啉)的络合物的用途。

[0119] 如本申请中所使用的,BOC是如下所示的铁(1+),氯[二甲基9,9-二羟基-3-甲基-2,4-二(2-吡啶基-kN)-7-[(2-吡啶基-kN)甲基]-3,7-二氮杂双环[3.3.1]壬烷-1,4-二羧酸酯-kN3,kN7]氯化物(1:1)。



[0121] 如本申请中所用,术语“次催干剂”,同义的“辅助催干剂”是指Calcium-Hydrochem (基于有机溶剂中的新癸酸钙,Borchers);和Octa Soligen Zirconium 10aqua (有机溶剂中的2-乙基己酸锌,Borchers)和其它具有与上述相似特征的辅助催干剂。另外,可以将一种或多种辅助催干剂加入到完全配制的可氧化固化的涂料组合物中。这种辅助催干剂可以是本发明制剂中的任选存在的附加组分,但通常不存在于本发明的制剂中。这种辅助催干剂包括锆、铋、钡、铈、钙、锂、锶和锌的脂肪酸皂。通常,脂肪酸皂是任选取代的辛酸盐、己酸盐和环烷酸盐。不受理论的束缚,辅助催干剂(有时称为干透剂)通常被理解为减少主催干剂对通常存在于可氧化固化的涂料组合物中的固体颗粒的吸附作用。如果需要,也可以存在其它基于非金属的辅助催干剂。在可氧化固化的涂料组合物(或本发明的制剂)中,辅助催干剂的浓度通常为约0.01wt.%至2.5wt.%,这是本领域已知的。

[0122] 本发明的制剂可以并且通常将用于制备完全配制的可氧化固化的涂料组合物。如本领域技术人员已知的,术语“完全配制的可氧化固化的涂料组合物”是指可氧化固化的制剂,其除了粘合剂(可氧化固化的材料,其主要是根据本发明的可氧化固化的醇酸树脂)之外还包含其它组分、水性或非水性溶剂/液体连续相和任何用于加速固化过程的金属催干剂。通常包括这样的其它组分以赋予涂料组合物所需的性质,例如颜色或其它视觉特性例如光泽度或无光泽,物理、化学和甚至生物稳定性(例如通过使用杀生物剂赋予涂料组合物增强的生物稳定性),或改性的质地、可塑性、粘合性和粘度。

[0123] 例如,这种任选存在的其它组分可以选自溶剂、抗氧化剂(有时称为防结皮剂)、其它的催干剂、辅助催干剂、着色剂(包括油墨和着色颜料)、填料、增塑剂、粘度改性剂、UV光吸收剂、稳定剂、抗静电剂、阻燃剂、润滑剂、乳化剂(特别是当本发明的可氧化固化的涂料组合物或制剂是水基的时候)、消泡剂、粘度改性剂、防污剂、杀生物剂(例如杀菌剂、杀真菌

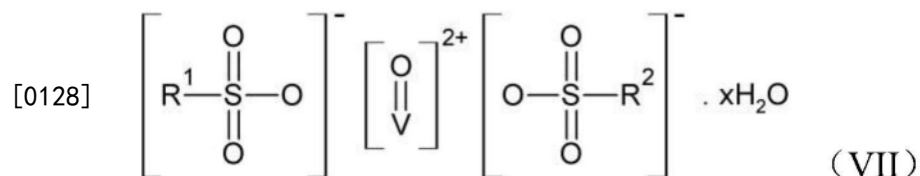
剂、杀藻剂和杀虫剂)、防腐剂、抗反射剂、防冻剂、蜡和增稠剂。典型地,根据本发明第二方面的方法的实施方案制备的制剂,除了存在于本发明的制剂中的醇酸树脂和任选存在的其它粘合剂和螯合剂之外,还将包含至少一种选自上述溶剂列表的有机溶剂、填料和通常的防结皮剂。本领域技术人员熟悉将这些和其它组分加入到可氧化固化的涂料组合物中以优化这种组合物的性能。

[0124] 应当理解,这些任选存在的其它组分中的一些具有超过一种的功能性质。例如,一些填料也可用作着色剂。任何其它组分的性质和用量可以根据本领域技术人员的知识来确定,并且将取决于可固化涂料组合物所预期的应用。在下面的段落中讨论了可任选存在的其它组分的实例,这些实例是说明性的,而不是限制性的。

[0125] 如在本申请中所使用的,术语“环境条件”是指温度和湿度,即实验室条件,而不是气候控制的条件。

[0126] 本发明提供含有以磺酸阴离子为反离子的钒化合物的气干型涂料,以及这些化合物在气干型涂料中的应用。这些催干剂显著加速了醇酸树脂的干燥和硬化。它们适用于溶剂型、水性、高固体涂料以及其他单体改性的醇酸树脂涂料。此外,它们可用于油墨和复合涂料。

[0127] 根据本发明,催干剂是式(VII)的化合物:



[0129] 其中 R^1 和 R^2 独立地选自以下组中:氢、 C_1 - C_{12} 烷基、 C_1 - C_8 氟代烷基、 C_6 - C_{10} 芳基、苄基;并且其中芳基和苄基可以任选地被一个至三个取代基取代,所述取代基独立地选自 C_1 - C_{20} 烷基、羟基(C_1 - C_2)烷基。

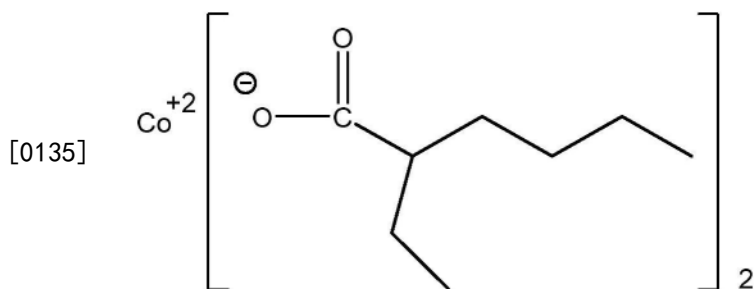
[0130] 如本申请中所用,“烷基”可以是直链或支链的。优选地,烷基是 C_1 - C_{12} 烷基,更优选 C_1 - C_6 烷基。合适的烷基的实例的非穷列举列表是 CH_3 、 C_2H_5 、 C_3H_7 、 C_4H_9 、 C_5H_{11} 、 C_6H_{13} 、 C_7H_{15} 、 C_8H_{17} 、 C_9H_{19} 、 $\text{C}_{10}\text{H}_{21}$ 、 $\text{C}_{11}\text{H}_{23}$ 和 $\text{C}_{12}\text{H}_{25}$ 。在一些实施方案中,烷基可以是 C_{13} - C_{20} 烷基。烷基可以被卤素,特别是氟取代。氟代烷基可以优选为线性氟代烷基,其非限制性实例包括: CF_3 、 C_2F_5 、 C_3F_7 、 C_4F_9 、 C_5F_{11} 、 C_6F_{13} 、 C_7F_{15} 和 C_8F_{17} 。

[0131] 如本申请中所用,“芳基”可以是例如苯基(C_6H_5)或萘基(C_{10}H_7)。取代的芳基可以包括,例如,对甲苯基($\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$)、1,4-二甲基苯基($(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3$)、2,4,6-三甲基苯基($(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2$)、4-乙基苯基($\text{C}_2\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_4$)、4-异丙基苯基($\text{C}_3\text{H}_7\text{C}_6\text{H}_4$)、4-十一烷基苯基($\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{C}_6\text{H}_4$)、4-十二烷基苯基($\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{C}_6\text{H}_4$)、4-十三烷基苯基($\text{C}_{13}\text{H}_{27}\text{C}_6\text{H}_4$)、4-十六烷基苯基($\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{C}_6\text{H}_4$)、4-十八烷基苯基($\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{C}_6\text{H}_4$)、4-甲氧基苯基($(\text{OCH}_3)\text{C}_6\text{H}_4$)。

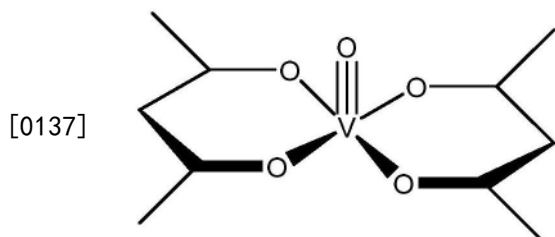
[0132] 如本申请中所用,“苄基”是式 $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ 的取代基。

[0133] 本发明的主题是含有可通过自氧化机理固化的粘合剂和至少一种催干剂的涂料制剂,所述催干剂的一个实例是式I的钒化合物。

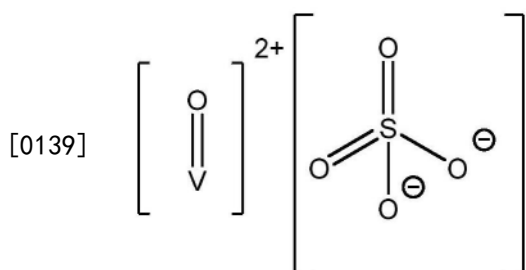
[0134] 如本申请中所用,2-乙基己酸钴(“Co-2EH”)的分子式如下所示:



[0136] 如本申请中所用,乙酰丙酮氧钒(“V-acac”)的分子式如下所示:



[0138] 如本申请中所用,“V-SO”的分子式如下所示:



[0140] 可通过自氧化机理固化的粘合剂可以是醇酸树脂或醇酸树脂的变体,例如丙烯酸改性的醇酸树脂、环氧酯树脂和通过植物油或脂肪酸改性的树脂。

[0141] 优选地,涂料含有一种或多种式I的催干剂,其总浓度以涂料的干物质计为至少0.001wt.%,优选0.003至0.3wt.%,更优选0.006至0.3wt.%,最优选0.01至0.06wt.%的钒。

[0142] 例如,通过溶解式I的催干剂,随后用空气干燥粘合剂处理并均化混合物来制备涂料。催化剂可以以任何顺序加入到涂料制剂中,或者甚至作为单独的组分使用钒源和磺酸源。优选地,催干剂溶解在极性有机溶剂中,例如二甲基亚砜(DMSO)、酯、醚、具有多于一个醇、酯、醚官能团的溶剂(例如,溶剂如Texanol(2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇单异丁酸酯(CAS Reg.No.25265-77-4)和醇或其混合物。或者,可以通过将催干剂溶解在水中来制备涂料。当粘合剂是水性树脂时,这特别有用。

[0143] 通过选择式(VII)中的R¹和R²基团,催干剂可以溶解在任何有机溶剂中。已经发现,制备式(VII)的催干剂在水基制剂中可能不稳定,当在水中稀释时容易降解或沉淀。这使得它们不适于许多应用。该问题已经通过使用水混溶性溶剂混合物(例如醇-酯溶剂混合物,例如组合2-甲基-1-戊醇和乙酸异丁酯)以及羧酸(例如乙酸)来解决。据信,酸在催化剂的稳定中提供了重要功能,因为众所周知,可能导致催干剂失活的钒酸盐低聚对pH和浓度敏感(参见J.J.Cruywagen,in *Advances in Inorganic Chemistry*, Vol.49 (Ed.: A.G.Sykes), Academic Press, 1999, pp.127-182)。溶剂混合物改善了络合物的长期稳定性及其在涂料中的掺入。

[0144] 根据应用,基于式(VII)的催干剂可以溶解在水或极性有机溶剂中,例如二甲基亚砜(DMSO)、乙酸、醇、酯、醚及其混合物。

[0145] 发现其中 R^1 和 R^2 含有相同或不同的 C_{10} - C_{20} 烷基链(例如4-十二烷基苯基)的式(VII)催干剂是可与芳烃溶剂例如甲苯和二甲苯混溶的粘性液体。这使得催干剂的处理即使在工业应用中也是可行的,因为只需要在涂料生产行业中常用的溶剂。当粘合剂是溶剂型或高固体树脂时,这是特别有用的。

[0146] 或者,可以通过将催干剂直接溶解在空气干燥粘合剂中来制备涂料。当催干剂是其中 R^1 和 R^2 含有相同或不同的 C_{10} - C_{20} 烷基链(例如4-十二烷基苯基)的式(VII)化合物时,这是特别有用的。

[0147] 本发明的主题是式(VII)的钒化合物作为含有可通过自氧化机理固化的粘合剂的涂料的催干剂的用途。

[0148] 已经发现,式(VII)的催干剂在基于气干型涂料的树脂固体浓度为0.001-0.1wt.%的金属下是具有活性的。

[0149] 与目前已知的钒基催干剂相比,根据本发明的式(VII)的催干剂的主要优点之一是其由容易获得且廉价的原料简单地一步合成。式I的化合物易于通过取代基 R^1 和 R^2 的替代而改性,这使得能够确保在用于涂料生产的有机溶剂中令人满意的溶解性。此外,除了其它的溶剂和羧酸之外,式(VII)基化合物可以容易地溶解在容易获得且无毒的溶剂水中,以确保稳定性和有效性。式(VII)的催干剂通常为蓝色或绿色。

[0150] 式(VII)的催干剂的另一个优点是式(VII)的催干剂的储备溶液可以在空气气氛下储存而不损失催化活性。由于不需要惰性气氛和/或无氧条件,这使得储备溶液的处理即使对于工业应用也是可行的。

[0151] 与目前已知的钒基催干剂相比,其进一步的优点是对空气氧的稳定性提高和固化更宽范围的醇酸树脂基涂料的能力。式I的化合物在比目前广泛使用的钴基催干剂低得多的浓度下表现出催化活性。令人惊讶的是,已经观察到,式(VII)的催干剂与基于钴和bispidon的催化剂如Borchi®OxyCoat相比,可以提供改进的硬度。此外,还注意到,优选与其它催化剂和基于胺的配体组合,以帮助进一步提高硬度。

[0152] 另一个优点是相对毒性,预期式(VII)的产物产生现有钒催化剂如乙酰丙酮氧钒的无毒替代物。

[0153] 式(VII)的催干剂可以通过氧化钒(V)与适当的磺酸或磺酸混合物(R^1SO_3H 、 R^2SO_3H ,其中 R^1 和 R^2 可以相同或不同)在水-乙醇混合物中以1:2的体积比反应来制备。

[0154] 式(VII)中给出的类型的化合物先前通过几种方法合成。将硫酸氧钒与适当的磺酸钡盐反应用于制备三氟甲磺酸氧钒(Krakowiak; Inorg. Chem. 51, 9598-9609 (2012)) and oxidovanadium p-toluenesulfonate (Movius, W.G. et al; J. Am. Chem. Soc. 92, 2677-2683, (1970))。

[0155] 另一文献方法利用乙酰丙酮氧钒与对甲苯磺酸的溶剂分解(Holmes, S.M. et al; Inorg. Synth. 33, 91-103, (2002))。无水甲磺酸氧钒可以通过氯化氧钒(V)与甲磺酸在氯苯中反应制备,或者通过氯化氧钒(IV)与甲磺酸的直接溶剂分解制备(Kumar, S. et al; Indian J. Chem. 23A, 200-203, (1984))。本发明中给出的方法使用氧化钒(V) (CAS:1314-62-1)作为钒源,当与前述原料相比时,这从经济角度看是相当有益的。偏钒酸铵可用作制

备化合物的另一种经济的钒源。

[0156] 本发明还包括化合物对十二烷基苯磺酸氧钒,其对应于式(VII),其中 R^1 和 R^2 是十二烷基苯基。该化合物代表在本发明框架内制备的新化合物。

[0157] 本发明的实施例

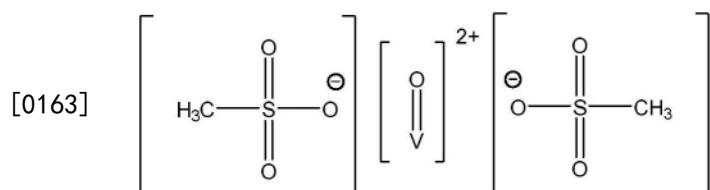
[0158] 醇酸树脂CHS-Alkyd S 471X 60(油度=47%,酸值6mg KOH/g),S471,CHS-Alkyd TI 870(油度=87%,酸值8mg KOH/g),TI870,获自Spolchemie a.s.。醇酸树脂NEBORES® SPS15-60D(油度=50%,酸值10mg KOH/g,硅酮含量=30%),SPS15,获自Safic-Alcan Česko,s.r.o.。

[0159] 氧化钒(V)、甲磺酸、对甲苯磺酸一水合物、硫酸氧钒水合物(V-SO)、2-甲基-1-戊醇和二甲基亚砜(DMSO)获自Acros-Organics。2-乙基己酸钴(Co-2EH)获自Sigma-Aldrich。乙酸获自Riedel-de-Haen。乙酸异丁酯获自Alfa Aesar。

[0160] Borchl Oxy-Coat 1101(BOC 1101,在水中)、Borchl Oxy-Coat (BOC,在丙二醇中)、Borchers Deca Cobalt 7Aqua(在有机溶剂混合物中)、Borchers Deca Cobalt 10(在烃溶剂中)和N,N,N-三甲基-1,4,7-三氮杂环壬烷(TMTACN)获自Borchers。

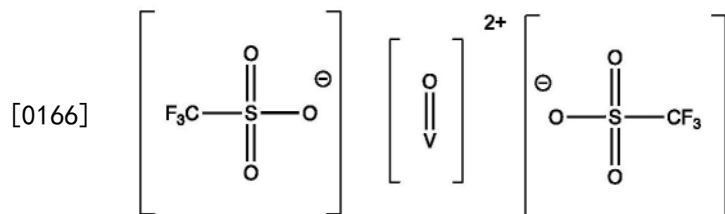
[0161] 粘合剂溶液SYNAQUA 4804(水性短油度醇酸树脂)和SYNAQUA 2070(水性中油度醇酸树脂)获自Arkema;Beckosol AQ101(水性长油度醇酸树脂)获自Polyont Composites USA Inc.,WorléeKyd S 351(溶剂型中油度醇酸树脂)获自Worlée,TOD 3AK0211Y(水稀释性醇酸树脂)获自中国TOD。

[0162] 实施例1-甲磺酸氧钒(“V-MS”)的合成



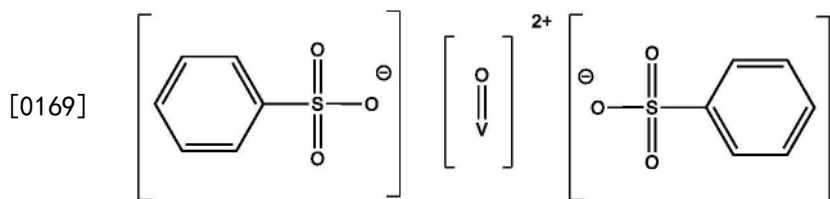
[0164] 将氧化钒(V)(5.6g)在乙醇(30mL)和蒸馏水(15mL)的混合物中的悬浮液用甲磺酸(16mL)处理,并在110°C下加热3小时。溶液呈深蓝色,过滤并蒸发挥发物。产物用乙醚洗涤并真空干燥,得到蓝色固体。产量:15.9g。元素分析($\text{C}_2\text{H}_{16}\text{O}_{12}\text{S}_2\text{V}$):经计算:C,6.92;H,4.64;S,18.47。发现:C,6.78;H,4.81;S,18.11.EPR(H_2O): $|A_{\text{iso}}|=116.4 \times 10^{-4}\text{T}$; $g_{\text{iso}}=1.966$ 。

[0165] 实施例2-三氟甲磺酸氧钒V-FS的合成



[0167] 将氧化钒(V)(5.6g)在乙醇(30mL)和蒸馏水(15mL)的混合物中的悬浮液用三氟甲磺酸(22mL)处理,并在110°C下加热6小时。溶液呈蓝绿色,过滤并蒸发挥发物。产物用乙醚洗涤并真空干燥,得到蓝绿色固体。产量:21.8g。元素分析($\text{C}_2\text{H}_{10}\text{F}_6\text{O}_{12}\text{S}_2\text{V}$):经计算:C,5.28;H,2.21;S,14.09。发现:C,5.37;H,1.99;S,14.22.EPR(H_2O): $|A_{\text{iso}}|=116.4 \times 10^{-4}\text{T}$; $g_{\text{iso}}=1.966$ 。

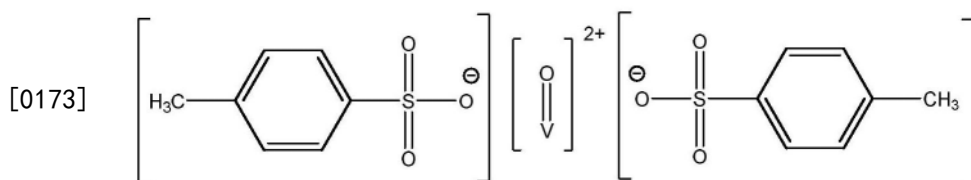
[0168] 实施例3-苯磺酸氧钒V-BS的合成



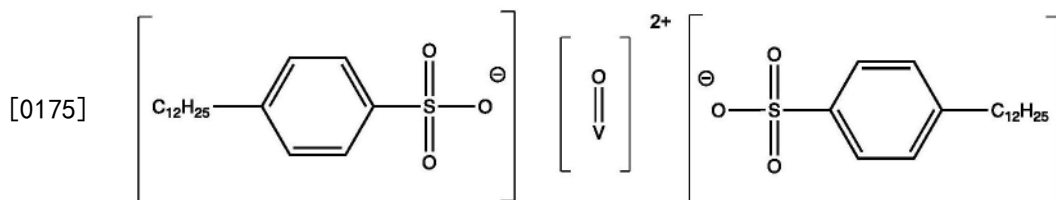
[0170] 将氧化钒(V) (5.6g) 在乙醇(30mL)和蒸馏水(15mL)的混合物中的悬浮液用苯磺酸(39g)处理,并在110℃下加热3小时。溶液呈深蓝色,过滤并蒸发挥发物。产物用乙醚洗涤并真空干燥,得到蓝色固体。产量:27.5g。元素分析(C₁₂H₂₀O₁₂S₂V):经计算:C,30.58;H,4.28;S,13.61。发现:C,30.72;H,4.39;S,13.80。EPR(H₂O):|A_{iso}|=116.4×10⁻⁴T;g_{iso}=1.966。

[0171] 实施例4-对甲苯磺酸氧钒(“V-TS”)的合成

[0172] 将氧化钒(V) (56g) 在乙醇(300mL)和蒸馏水(150mL)的混合物中的悬浮液用对甲苯磺酸一水合物(700g)处理,并在110℃下加热3小时。溶液呈深蓝色,过滤并蒸发挥发物。产物用乙醚洗涤并真空干燥,得到蓝色固体。产量:290克。元素分析(C₁₄H₂₄O₁₂S₂V):经计算:C,33.67;H,4.84;S,12.84。发现:C,33.48;H,4.96;S,12.51。EPR(H₂O):|A_{iso}|=116.4×10⁻⁴T;g_{iso}=1.966。



[0174] 实施例5-对十二烷基苯磺酸氧钒V-DS的合成



[0176] 将氧化钒(V) (5.6g) 在乙醇(30mL)和蒸馏水(15mL)的混合物中的悬浮液用对十二烷基苯磺酸(48g)处理,并在110℃下加热6小时。溶液呈深蓝色,过滤并蒸发挥发物。在-20℃下用己烷洗涤产物,并真空干燥,得到与芳香烃溶剂(如甲苯、二甲苯)混溶的蓝色高粘性液体。产量:44.3g。元素分析(C₃₆H₆₈O₁₂S₂V):经计算:C,53.51;H,8.48;S,7.94。发现:C,53.85;H,8.84;S,7.67。EPR(acetone):|A_{iso}|=117.3×10⁻⁴T;g_{iso}=1.966。

[0177] 实施例6-取代基对溶剂型醇酸树脂固化的影响

[0178] 测定了磺酸氧钒对植物干性油S471改性的中油度醇酸树脂的催化活性。在五种衍生物中研究了取代基的影响。将给定的催干剂溶解在DMSO(100μL)中,并用醇酸树脂S471(5g)处理,将所得混合物均化2分钟。通过76μm间隙的框架涂布器将制剂流延在玻璃板(尺寸:305×25×2mm)上。根据ČSN EN ISO 9117-4,在B.K.干燥记录仪(BYK)上测定指触干燥时间(T₁)、表干时间(T₂)、硬干时间(T₃)和干透时间(T₄)。通过150μm间隙的框架涂布器对流延在玻璃板(尺寸:200×100×4mm)上的制剂进行相对硬度的测定。根据ČSN EN ISO 1522,使用带有Persoz型摆锤的摆锤硬度计(Elcometer),在施涂100天后测定相对硬度。在

标准实验室条件下 ($T=23^{\circ}\text{C}$, 相对湿度 = $50\pm 10\%$) 测定干燥时间和相对硬度。以类似的方式制备V-acac和V-SO的制剂。使用从供应商处获得的Co-2EH。

[0179] 表I中给出的干燥时间表明,在浓度为以干物质含量计0.01-0.06wt. %的钒下磺酸氧钒具有高催化活性。在该浓度范围下,研究的所有衍生物在13.0小时内 ($T_4\leq 13.0$ 小时) 得到完全干燥的膜。在最佳用量 (0.03wt. %) 下,催干剂在3.4小时 ($T_3\leq 3.4$ 小时) 内得到具有硬表面的膜,5.3小时 ($T_4\leq 5.3$ 小时) 内得到完全干燥的膜。V-TS在高达0.003wt. %的浓度下保持高活性。在该剂量下,在流延后14.1小时观察到完全干燥的膜。值得注意的是,即使在非常低的浓度下也观察到V-TS的干燥活性。在0.001wt. %下,表干时间不超过12.9小时 ($T_2=12.9$ 小时)。我们注意到,由于在非常低的浓度下观察到催化活性,选择V-TS用于其他粘合剂的研究。

[0180] 在制剂流延后100天测量由磺酸氧钒固化的膜的相对硬度在32.6%和52.8%之间变化。

[0181] 与钴基催干剂 (Co-2EH) 的干燥时间的比较证明,V-MS、V-FS、V-BS、V-TS和V-DS在比该商业催干剂低得多的浓度下起作用。钒基催干剂V-acac在0.03wt. %的浓度下显示出比所研究的所有磺酸氧钒更低的活性。本文提出的带有硫酸根阴离子 (V-SO) 的化合物的结构类似物是完全无活性的。

[0182] 表I中给出的干燥时间表明,含有磺酸根阴离子的钒化合物在以干物质含量计浓度为0.006-0.06wt. %的钒下具有高催化活性。在该浓度范围下,两种衍生物 (V-MS和V-TS) 在13.9小时内 ($T_4\leq 13.9$ 小时) 都得到完全干燥的膜。在最佳剂量下,含脂族基团的衍生物 (V-MS; 0.03wt. %) 在3.4小时内 ($T_3=3.4$ 小时) 得到具有硬表面的膜,在4.4小时内 ($T_4=4.4$ 小时) 得到完全干燥的膜。

[0183] 在最佳浓度 (0.03wt. %) 下,使用带有芳环的催干剂 (V-TS) 在1.2小时内 ($T_3=1.2$ 小时) 得到具有硬表面的膜,并且在2.4小时后 ($T_4=2.4$ 小时) 已经得到完全干燥的膜。值得注意的是,在非常低的浓度 (0.001wt. %) 下已经观察到干燥活性。在这种情况下,表干时间不超过12.9小时 ($T_2=12.9$ 小时)。

[0184] 在该制剂流延后100测量的膜的相对硬度在43.0和52.8%之间变化。由于在非常低的浓度 (0.003wt. %) 下观察到催化活性,选择V-TS用于对其它粘合剂的研究。在14.1小时内得到完全干燥的膜。

[0185] 与钴基催干剂 (Co-2EH) 的干燥时间比较证明,V-MS和V-TS在比商业干燥剂低得多的浓度下起作用。钒基催干剂V-acac在浓度为0.03wt. %下显示出比VMS和V-TS更低的活性。带有硫酸根阴离子 (V-SO) 的化合物的结构类似物是完全无活性的。

[0186] 表I

[0187]

由 S471 和给定催干剂组成的醇酸树脂膜的干燥时间和相对硬度					
催干剂	金属浓度, 以干物质计 (wt. %)	T ₂ (h)	T ₃ (h)	T ₄ (h)	相对硬度 (%)
V-MS	0.06	0.2	3.1	3.1	48.0
	0.03	0.4	3.4	4.4	46.3
	0.01	0.9	6.6	7.4	43.9
	0.006	1.6	9.7	13.9	43.8
	0.003	5.9	>24	>24	43.0
	0.001	>24	>24	>24	43.0
V-FS	0.06	0.2	2.3	6.0	48.9
	0.03	0.4	2.5	5.3	47.1
	0.01	0.8	5.9	9.7	44.9
	0.006	3.9	16.3	>24	41.6

由 S471 和给定催干剂组成的醇酸树脂膜的干燥时间和相对硬度					
催干剂	金属浓度, 以干物质计 (wt. %)	T ₂ (h)	T ₃ (h)	T ₄ (h)	相对硬度 (%)
V-BS	0.06	0.1	1.5	3.9	51.9
	0.03	0.1	1.5	2.5	49.3
	0.01	0.2	3.9	3.9	45.3
	0.006	0.5	6.0	7.2	44.9
	0.003	2.1	11.9	>24	44.3
	0.001	9.5	>24	>24	44.6
V-TS	0.06	0.2	2.8	9.3	52.8
	0.03	0.2	1.2	2.4	51.9
	0.01	0.4	2.9	4.1	45.4
	0.006	0.9	4.5	4.9	45.3
	0.003	1.6	8.3	14.1	45.1
	0.001	12.9	>24	>24	43.3
V-DS	0.06	- ^a	1.1	7.9	40.5
	0.03	- ^a	0.9	3.2	38.3
	0.01	0.4	4.4	13.0	34.6
	0.006	0.7	4.6	17.0	34.1
	0.003	0.8	13.1	>24 h	32.6
	0.001	7.6	>24 h	>24 h	- ^b
Co-2EH	0.1	0.4	6.5	11.3	47.3
	0.06	2.1	4.5	19.6	48.9
	0.03	8.6	11.5	21.7	45.0
	0.01	18.0	>24	>24	42.2
	0.005	>24	>24	>24	- ^b
V-acac	0.03	1.3	6.7	6.7	45.3
V-SO	0.06	>24	>24	>24	- ^b
无催干剂	-	>24	>24	>24	- ^b

[0189] ^a制剂在流延后立即指触干燥,

[0190] ^b由于表面干燥程度低或表面缺陷而未测量。

[0191] 实施例7-高固体醇酸树脂的固化

[0192] 用催干剂V-TS和高固体粘合剂TI870对高固体粘合剂的催化效果进行评价。将催干剂溶解在DMSO(100 μ L)中,并用给定的醇酸树脂(5g)处理。用脱芳烃的石油溶剂油稀释该混合物以达到90wt.%的干物质,并均化2分钟。干燥时间的测定是在通过76 μ m间隙的框架涂布器在玻璃板上流延的制剂上进行的。使用90 μ m间隙的框架涂布器将制剂涂布在用于测定相对硬度的板上。制剂Co-2EH、V-acac和V-SO以类似的方式制备。

[0193] 测得的干燥时间和相对硬度值在表II中给出。制剂V-TS/TI870在以干物质含量计0.01-0.1wt.%的钒下表现出催化活性。对于这种高固体粘合剂,催干剂的最佳浓度被确定为0.06wt.%。在流延制剂后100天测量的膜的相对硬度在17.1%和24.9%之间变化。

[0194] 制剂V-TS/TRI841在以干物质含量计0.01至0.1wt.%的钒下表现出催化活性。对于这种高固体粘合剂,催干剂的最佳浓度被确定为0.03wt.%。在流延制剂后100天测量的膜的相对硬度在15.5%和21.5%之间变化。

[0195] 与钴基催干剂Co-2EH的干燥时间的比较表明,含有V-TS的制剂更好地干透。实际上,用Co-2EH处理的制剂在24小时内没有完全干燥($T_4 > 24$ 小时),而V-TS的制剂在11.5小时内完全干燥($T_4 \leq 11.5$ 小时)。钒化合物V-acac和V-SO在粘合剂TI870和TRI841中浓度为0.06wt.%下没有活性。

[0196] 表II

TI870 醇酸树脂涂料的干燥时间和相对硬度							
催干剂	金属浓度,以干物质计(wt.%)	T ₁ (h)	T ₂ (h)	T ₃ (h)	T ₄ (h)	相对硬度(%)	
[0197] V-TS	0.1	1.3	1.8	2.2	2.2	24.9	
	0.06	1.9	2.5	3.4	3.4	21.3	
	0.03	2.5	3.6	4.5	4.5	19.7	
	0.01	4.9	6.9	9.4	9.4	17.1	
Co-2EH	0.06	1.0	6.6	>24	>24	27.4	
	0.03	1.7	5.4	12.9	>24	22.8	
	0.01	4.1	8.0	9.6	>24	18.1	
[0198] V-acac	0.06	>24	>24	>24	>24	-- ^a	
	V-SO	0.06	>24	>24	>24	>24	-- ^a
	无催干剂	-	>24	>24	>24	>24	-- ^a

[0199] ^a由于表面干燥程度低或表面缺陷而未测量

[0200] 表III

由 TRI841 和给定催干剂组成的醇酸树脂膜的干燥时间和相对硬度						
催干剂	金属浓度, 以干物质计 (wt. %)	T ₁ (h)	T ₂ (h)	T ₃ (h)	T ₄ (h)	相对硬度 (%)
[0201] V-TS	0.1	1.7	2.7	3.3	8.2	21.5
	0.06	2.2	2.9	3.5	4.5	20.4
	0.03	2.7	4.5	3.5	3.5	18.7
	0.01	5.2	6.5	11.5	11.5	15.5
Co-2EH	0.06	0.9	4.9	14.0	>24	23.5
	0.03	1.6	5.4	10.9	>24	19.1
	0.01	4.1	5.6	10.4	>24	14.6
V-acac	0.03	>24	>24	>24	>24	- ^a
V-SO	0.06	>24	>24	>24	>24	- ^a
无催干剂	-	>24	>24	>24	>24	- ^a

[0202] ^a由于表面干燥程度低或表面缺陷而未测量。

[0203] 实施例8-由另一种单体改性的醇酸树脂的固化。

[0204] 用催干剂V-TS和树脂SPS15对硅化醇酸树脂粘合剂的催化效果进行评价。将催干剂溶解在DMSO (100 μ L) 中,用给定的醇酸树脂 (5g) 处理并均化2分钟。对通过76 μ m间隙的框架涂布器流延在玻璃板上的制剂进行干燥时间的测定。使用150 μ m间隙的框架涂布器将制剂涂布在用于测定相对硬度的板上。制剂Co-2EH、V-acac和V-SO以类似的方式制备。

[0205] 测得的干燥时间和相对硬度值在表IV中给出。制剂V-TS/SPS15在以干物质含量计0.003至0.06wt. %的钒下表现出催化活性。对于该硅化粘合剂,催干剂的最佳浓度被确定为0.03wt. %,这与中等油度的溶剂型醇酸树脂粘合剂S471相当。在流延制剂后100天测量的膜的相对硬度在32.8%和46.2%之间变化。

[0206] 与钴基催干剂Co-2EH的干燥时间的比较表明,V-TS在比商业钴催干剂低得多的浓度下具有催化活性。钒化合物V-acac和V-SO在浓度为0.06wt. %下没有活性。

[0207] 表IV

SPS15 醇酸树脂涂料的干燥时间和相对硬度						
催干剂	金属浓度, 以干物质计(wt. %)	T ₁ (h)	T ₂ (h)	T ₃ (h)	T ₄ (h)	相对硬度 (%)
V-TS	0.06	-- ^a	0.2	0.9	1.5	46.2
	0.03	-- ^a	0.7	1.8	4.1	42.7
	0.01	-- ^a	1.4	3.9	6.6	35.8
	0.006	-- ^a	2.9	11.4	14.2	34.1
	0.003	-- ^a	6.5	14.9	17.0	32.8
	0.001	-- ^a	>24	>24	>24	-- ^b
Co-2EH	0.1	0.4	7.8	10.7	12.2	41.2
	0.06	0.4	13.2	15.7	17.0	39.2
	0.03	0.6	>24	>24	>24	-- ^b
	0.01	0.2	>24	>24	>24	-- ^b
	0.005	0.3	>24	>24	>24	-- ^b
V-acac	0.03	>24	>24	>24	>24	-- ^b
V-SO	0.06	>24	>24	>24	>24	-- ^b
无催干剂	--	>24	>24	>24	>24	-- ^b

[0209] ^a制剂在流延后立即指触干燥

[0210] ^b由于干燥程度低或表面缺陷而未测量

[0211] 实施例9-水性醇酸树脂和全涂料制剂的固化

[0212] 用催干剂V-TS在醇酸树脂FP262和基于树脂FP262的商用白色颜料漆MLP 9289中对在水性体系中的催化效果进行评价。将V-TS(1g)溶解在蒸馏水(2g)中以得到储备溶液,该储备溶液用于制备制剂。对通过76 μ m间隙的框架涂布器流延在玻璃板上的制剂进行干燥时间的测定。以类似的方式制备V-SO的制剂。使用前将V-acac预溶于DMSO中。使用从供应商处获得的Co-2EH。

[0213] 制剂FP262和MLP 9289的测量干燥时间分别在表V和表VI中给出。

[0214] 制剂V-TS/FP262在以干物质含量计0.03至0.06wt.%的钒下表现出高催化活性。在该剂量下,表干时间(T₂)在2.0和5.6小时之间变化;干硬时间(T₃)在6.0和11.7小时之间变化。对于水性树脂FP262,催干剂的最佳浓度被确定为0.06wt.%。在钴基催干剂Co-2EH的作用下,FP262的固化速度更快,但均匀性明显较差。随着浓度的增加,T₃的增加证明了这一点。

[0215] 全醇酸树脂涂料V-TS/MLP 9289在以树脂的干物质计0.03-0.06wt.%的钒下显示出高的催化活性。对于MLP 9289,催干剂的最佳浓度被确定为0.06wt.%,这与粘合剂FP262相当。这证明,颜料和其它添加剂对催干剂V-TS的催化活性影响很小。

[0216] 钒化合物V-acac和V-SO在浓度为0.06wt.%下没有活性。值得注意的是,在该研究

中,没有水性体系在24小时内完全干燥。

[0217] 表V

由 FP262 和给定催干剂组成的醇酸树脂膜的干燥时间				
催干剂	金属浓度, 以干物质计 (wt. %)	T ₂ (h)	T ₃ (h)	T ₄ (h)
V-TS	0.06	2.0	6.0	>24
	0.03	2.6	8.0	>24
	0.01	5.6	11.7	>24
Co-2EH	0.1	0.5	8.8	>24
	0.06	0.7	6.5	>24
	0.03	1.2	4.8	>24
V-acac	0.06	>24	>24	>24
V-SO	0.06	>24	>24	>24
无催干剂	—	>24	>24	>24

[0219] 表VI

由 MLP 9289 和给定催干剂组成的醇酸树脂膜的干燥时间				
催干剂	金属浓度, 以干物质计 (wt. %)	T ₂ (h)	T ₃ (h)	T ₄ (h)
V-TS	0.06	3.0	6.4	>24
	0.03	5.0	9.4	>24
	0.01	12.7	>24	>24
Co-2EH	0.1	1.4	5.8	>24
	0.06	2.3	4.0	>24
	0.03	3.7	6.8	>24
V-acac	0.06	>24	>24	>24
V-SO	0.06	>24	>24	>24
无催干剂	—	>24	>24	>24

[0221] 实施例10-溶液中磺酸氧钒的稳定性

[0222] 对催干剂V-TS和V-DS在溶液中的稳定性进行评价。将V-TS (1g) 溶解在DMSO (4g) 中,得到蓝色溶液,并在空气气氛和室温下储存在密闭的玻璃小瓶 (10mL) 中。对通过76 μ m间隙的框架涂布器流延在玻璃板上的溶剂型醇酸树脂S471制剂进行干燥时间测定,并与新制备的V-TS溶液进行比较。使用由V-DS (1g) 和二甲苯 (1g) 制备的溶液以类似的方式评价V-DS的稳定性。注意到储备溶液在储存时没有显示出视觉变化。

[0223] 测得的干燥时间在表VII中给出。V-TS在DMSO中的溶液在储存的30天内仅表现出

催化活性的微小变化,如以干物质含量计浓度为0.01至0.03wt.%的钒的制剂S471所证明。在研究中,V-TS的所有制剂在5.2小时内完全干燥($T_4 \leq 5.2$ 小时)。对于V-DS在二甲苯中的溶液,也观察到可接受的催化活性降低。在0.01至0.03wt.%的浓度下,储存9天延长了二甲苯溶液的固化过程。干透时间(T_4)约为新鲜溶液观察到的值的两倍。

[0224] 表VII

由 S471 和给定催干剂组成的醇酸树脂膜的干燥时间					
催干剂	溶剂	金属浓度, 以干物质计 (wt. %)	T_2 (h)	T_3 (h)	T_4 (h)
V-TS 新鲜的	DMSO	0.03	0.1	1.0	1.5
	DMSO	0.01	0.5	2.3	3.4
V-TS 储存 (9 天)	DMSO	0.03	0.1	0.7	1.0
	DMSO	0.01	0.3	2.3	4.7
V-TS 储存 (30 天)	DMSO	0.03	0.3	0.9	1.5
	DMSO	0.01	0.7	2.5	5.2
V-DS 新鲜的	二甲苯	0.03	0.2	0.3	2.8
	二甲苯	0.01	0.3	0.9	3.3
V-DS 储存 (9 天)	二甲苯	0.03	0.1	1.0	4.9
	二甲苯	0.01	0.3	1.5	7.8

[0225] 实施例11-涂料制剂的稳定性

[0227] 在用防结皮剂处理的醇酸树脂S471上评价V-TS在涂料制剂中的稳定性。将V-TS在DMSO中(1:4重量混合物)的溶液用醇酸树脂S471(25g)和丁酮肟(30mg)处理。将制剂定量加入到玻璃小瓶(5mL)中并在室温下储存。对通过76 μ m间隙的框架涂布器流延在玻璃板上的制剂进行干燥时间的测定。

[0228] 测量的干燥时间在表VIII中给出,对于金属浓度为0.03wt.%的V-TS,注意到储存时催化活性的变化微不足道,因为储存的制剂在2.1小时内完全干燥($T_4 = 1.1$ 至2.1小时),而新鲜制剂在1.7小时内干燥($T_4 = 1.7$ 小时)。在较低剂量(0.01wt.%)下,在7天内观察到活性的轻微降低,由 T_4 从7.1小时延长至12.8小时所证明。在这段时间之后,制剂是稳定的,因为仅观察到干燥时间微不足道的变化。

[0229] 表VIII

由 S471/MEKO/V-TS 组成的醇酸树脂膜的干燥时间				
制剂	金属浓度, 以干物质计 (wt. %)	T ₂ (h)	T ₃ (h)	T ₄ (h)
新鲜的	0.03	0.5	1.0	1.7
	0.01	2.5	5.2	7.1
[0230] 储存 7 天	0.03	0.2	0.5	1.9
	0.01	2.1	5.3	12.8
储存 14 天	0.03	0.3	1.5	2.1
	0.01	2.3	6.8	12.7
储存 21 天	0.03	0.2	0.7	1.1
	0.01	2.8	8.4	11.3

[0231] 实施例12至18的实验细节:

[0232] 在大多数情况下,V-TS作为水溶液使用,其必须在使用当天新鲜制备,因为其在静置数小时(通常>12-24小时)后形成大量沉淀。V-TS也可以溶解在极性有机溶剂中而不形成沉淀,但是用这些溶液获得的经验有限。

[0233] 如果加入碱(乙醇胺),发现新制备的V-TS水溶液直接产生大量沉淀。然而,当V-TS(10%)溶解在98:2的水:乙酸溶液中时,产生超过两周稳定的溶液。

[0234] 对十二烷基苯磺酸氧钒(“V-DS”)可以溶解在大多数有机溶剂中,并且这些溶液看起来是稳定的。对于在SB制剂中的应用,使用二甲苯溶液。对于WB制剂中的应用,使用2-甲基-1-戊醇和乙酸异丁酯的70:30混合物。

[0235] 通过将适量的催干剂(通常是规定浓度的储备溶液)称量到塑料小瓶中,然后称量粘合剂溶液,来制备用于流延薄膜的制剂。催干剂的量是参照每种粘合剂溶液规定的干物质的值计算的。通过将小瓶放入快速混合器(SpeedMixer DAC 150.1FVZ)中并以每分钟2000转的速度旋转2分钟来实现混合。通常,得到外观均匀的混合物。在流延薄膜之前,将其在环境条件下放置24小时。

[0236] 使用“B.K.drying recorders model 3”(The Mickle laboratory engineering Co Ltd.)干燥时间记录仪来测量达到以下干燥状态所需的时间:指触干燥(ST,即不再自由移动通过软涂层,但开始撕裂硬化膜);表干(TF,即不再撕裂膜,但仍在涂层上留下连续线);以及硬干(DH,即不会在膜上留下任何痕迹)。

[0237] 通过使用steel cube涂布器在玻璃条(30×2.4cm)上流延100μm厚的膜。然后将其放置在干燥时间记录仪上,将针放在膜上,将记录仪设置为在24小时内测量并启动。将针放到膜上的起点标记在玻璃上。从24小时后留在膜上的标记读取干燥时间。以“24小时”给出的干燥时间表示干燥时间≥24小时,因为超过24小时的时间无法确定。

[0238] 玻璃条的涂布和干燥时间的记录在温度为23℃、湿度为约45%的气候控制室中进行。

[0239] 在流延膜以记录干燥时间的同时,在玻璃片(15×9cm)上流延100μm厚的膜以测量

硬度。在给定的干燥时间后,在摆锤式硬度计上对这些进行评价。通过使用König法(以秒为单位测量振荡时间,从6°的初始振幅开始,直到达到3°的振幅),在TQC Sheen摆锤硬度计SP0500上测量摆锤硬度。较软的材料比较硬的材料更快地减弱钟摆的振荡,因此较软的材料以秒表示的硬度值比较硬的材料低。玻璃板的涂布、储存和硬度测量在温度为23℃、湿度为约45%的气候控制室中进行。

[0240] 催化剂浓度以金属%给出,指的是催化剂的金属量分别相对于所使用的粘合剂和制剂的固体含量。通常,催化剂以三种浓度使用,0.001金属%、0.01金属%和0.1金属%用于初始测试。根据这些催干剂的一般建议,用于BOC和Borchers Deca Cobalt 7aqua的标准浓度分别为0.001和0.03金属%。

[0241] 实施例12-附加制剂(见表IX至表XI)

[0242] 表IX-11Ycc(TOD 3AK0211Y基透明涂料,水性)

条目	成分	类型	量 (g)
1	TOD 3AK0211Y (72 固体%)	树脂	150.0
2	二甲基乙醇胺	胺	3.3
3	乙二醇丁醚	溶剂	7.5
4	去离子水	溶剂	180.0
5	NaNO ₂ 20% aq.	防闪锈	2.5

条目	成分	类型	量 (g)
6	Borchi Gol 1375, Borchers	润湿剂	0.3
7	Borchi Gel 0620 (50%), Borchers	流变改性剂	0.6

[0245] 表X-11Ywp(TOD 3AK0211Y基白色涂料,水性)

条目	成分	类型	量 (g)
1	TOD 3AK0211基透明涂料	树脂制剂	70.0
2	去离子水	溶剂	8.2
3	Borchi Gen 1252, Borchers	分散剂	0.6
4	氨基丙醇95%	胺	0.1
5	Borchers AF 1171, Borchers	添加剂	0.1
6	R996二氧化钛	色素	21.0

[0247] 表XI-vSAcc(Synaqua 4804基透明涂料,水性)

条目	成分	类型	量 (g)
[0248] 1	Synaqua 4804	树脂	95.0
2	Borchi Gel 0435	流变改性剂	1.5
3	DBE-5	添加剂	3.5

[0249] 实施例13-水性树脂的固化

[0250] 该实施例表明,水性树脂(Synaqua 4804 short oil)可以固化。将给定的催干剂溶解在水(V-TS)或醇-酯混合物(对甲苯磺酸氧钒, (“V-TS”))中,以确保水性制剂的均匀性,例如2-甲基-1-戊醇和乙酸异丁酯的混合物。商业催干剂BOC-1101和Deca Cobalt 7 aqua用作参比,其最佳剂量水平如技术数据表所示。

[0251] 如上文“实施例12至18的实验细节”部分所述进行干燥时间和硬度测量。

[0252] 表XII

#	催干剂	金属%	干燥时间 (h)			硬度 (s), 之后		
			ST	TF	DH	1天	7天	14天
1	BOC-1101	0.001	0.5	17.8	24.0	24.3	30.8	36.5
2	Deca Cobalt 7 aqua	0.030	1.3	18.9	24.0	21.9	37.4	49.1
4	V-TS	0.001	12.0	24.0	24.0	10.3	23.8	34.6
5	V-TS	0.010	3.0	8.1	19.8	27.1	35.0	34.1
[0253] 6	V-TS	0.100	0.5	2.4	5.1	27.5	41.6	52.4
7	V-DS	0.001	3.5	24.0	24.0	6.5	22.9	29.5
8	V-DS	0.010	2.9	19.0	19.0	26.1	32.7	37.4
9	V-DS	0.100	0.3	3.3	5.4	28.9	39.2	47.7
11	BOC-1101 + V-TS ^b	0.001	0.5	14.5	24.0	17.7	32.3	42.1
12	BOC-1101 + V-DS ^c	0.001	0.4	3.3	20.4	26.1	34.2	44.0

[0254] ^b:添加0.01金属%V-TS;

[0255] ^c:添加0.01金属%V-DS。

[0256] 数据显示,与BOC和Co相比,V-TS和V-DS均可显著改善干燥时间。在高浓度下,V-催

干剂在短时间和较长时间固化后在硬度方面也可以超过钴基催干剂。BOC-1101和V催干剂的组合可能是有利的:这两种催化剂是相容的,一起提供改善的干燥时间和改进的硬度。

[0257] 实施例14-溶剂型中油度醇酸树脂的固化

[0258] 本实施例的目的是找出V-催干剂是否可用于标准溶剂型中油度醇酸树脂(Worlékyd S 351)的固化。将给定的催干剂溶解在DMSO(V-TS)以及2-甲基-1-戊醇与乙酸异丁酯的混合物(V-DS)中。

[0259] 如上文“实施例12至18的实验细节”部分所述进行干燥时间和硬度测量。

[0260] 表XIII

#	催干剂	金属%	干燥时间 (h)			硬度 (s), 之后		
			ST	TF	DH	1天	7天	14天
1	BOC	0.001	1.9	7.0	7.5	19.1	26.6	33.8
2	Deca Cobalt 10	0.030	2.0	7.0	14.3	21.0	41.2	49.5
4	V-TS	0.010	1.5	2.3	7.4	11.2	25.3	33.2
5	V-DS	0.001	2.9	24.0	24.0	7.0	32.3	30.4
6	V-DS	0.010	1.4	2.1	8.9	11.2	25.2	34.1
7	V-DS	0.030	0.8	2.0	2.8	21.9	44.0	41.2

[0262] 该实施例表明,在标准的中油度溶剂型醇酸树脂中,与BOC和Co催干剂相比,V催干剂可显著改善干燥时间,并且与BOC相比,V催干剂可改善硬度。

[0263] 实施例15-其他水性醇酸树脂的固化

[0264] 本实施例的目的是发现V-催干剂是否可用于其它水性醇酸树脂的固化。使用长油度(Beckosol 101)和中油度(Synaqua 2070)。将催干剂V-TS溶于水中。

[0265] 如上文“实施例12至18的实验细节”部分所述进行干燥时间和硬度测量。

[0266] 表XIV

#	催干剂	粘合剂	金属%	干燥时间 (h)			硬度 (s), 之后		
				ST	TF	DH	1天	7天	14天
3	V-TS	Beckosol 101	0.001	24.0	24.0	24.0	0.5	4.8	10.3
4	V-TS	Beckosol 101	0.010	7.8	19.8	24.0	0.5	11.2	8.9
5	V-TS	Beckosol 101	0.030	4.4	23.3	24.0	0.5	11.7	8.4
3	V-TS	Synaqua 2070	0.001	6.4	24.0	24.0	0.5	7.9	7.5
4	V-TS	Synaqua 2070	0.010	2.6	6.5	13.9	7.4	11.6	8.9
5	V-TS	Synaqua 2070	0.030	2.0	6.9	22.5	7.0	9.3	7.9

[0267]

[0268] 结果表明,V-TS可用作水性长油度、中油度醇酸树脂的催干剂。

[0269] 实施例16-水稀释性醇酸树脂的全制剂的固化

[0270] 本实施例的目的是发现V-催干剂是否可用于全制剂和水稀释性醇酸树脂(制剂11Ycc)的固化。在这种情况下使用透明涂料制剂。

[0271] 将给定的催干剂溶解在DMSO(V-TS)以及2-甲基-1-戊醇与乙酸异丁酯的混合物(V-DS)中。

[0272] 如上文“实施例12至18的实验细节”部分所述进行干燥时间和硬度测量。

[0273] 表XV

#	催干剂	金属%	干燥时间 (h)			硬度 (s), 之后			
			ST	TF	DH	1天	7天	14天	29天
1	BOC-1101	0.001	7.0	24.0	24.0	14.0	16.4	16.8	20.6
2	Deca Cobalt 7 aqua	0.030	8.6	24.0	24.0	21.0	29.9	29.4	37.0
3	V-TS	0.096	6.9	23.5	24.0	15.4	40.2	51.5	80.6
4	V-DS	0.010	24.0	24.0	24.0	12.6	18.2	22.5	35.1

[0275]

[0276] 结果表明,V-催干剂与全透明涂料制剂和水稀释性醇酸树脂相容。在中等载荷(与Co相比的1/3)下,长期硬度达到了Co-催干剂的水平,超过了BOC的水平。在高载荷下,7天后的硬度已经超过了BOC和Co,29天后的硬度是Co的两倍多。

[0277] 实施例17-水稀释性醇酸树脂的着色制剂的固化

[0278] 本实施例的目的是发现V-催干剂是否可用于水稀释性醇酸树脂的着色制剂(制剂11Ywp)的固化。

[0279] 将给定的催干剂溶解在DMSO(V-TS)以及2-甲基-1-戊醇与乙酸异丁酯的混合物(V-DS)中。

[0280] 如上文“实施例12至18的实验细节”部分所述进行干燥时间和硬度测量。

[0281] 表XVI

#	催干剂	金属%	干燥时间 (h)			硬度 (s), 之后			
			ST	TF	DH	1 天	7 天	14 天	29 天
1	BOC-1101	0.001	4.0	24.0	24.0	14.9	15.9	16.8	21.1
2	Deca Cobalt 7 aqua	0.030	5.0	24.0	24.0	13.5	22.4	23.4	27.6
3	V-TS	0.100	5.0	18.4	24.0	9.8	21.5	30.4	54.8
4	V-DS	0.010	4.5	24.0	24.0	9.3	11.2	12.6	16.3

[0282] 结果表明,V-催干剂与全着色制剂和水稀释性醇酸树脂相容。在中等载荷(与Co相比的1/3)下,观察到在颜料存在下的一些干燥损失。在高载荷下,观察到改善的干燥时间,7天后的硬度超过BOC的硬度并与Co的硬度相等,14天后已经超过Co的硬度,是Co在29天后达到的硬度的两倍。

[0284] 实施例18-水性醇酸树脂全制剂的固化

[0285] 本实施例的目的是发现V-催干剂是否可用于水性醇酸树脂(vSAcc)全制剂的固化,以及它们是否分别与添加的配体和次催干剂相容。

[0286] 将给定的V催干剂溶解在2-甲基-1-戊醇和乙酸异丁酯的混合物中。

[0287] 如上文“实施例12至18的实验细节”部分所述进行干燥时间和硬度测量。

[0288] 表XVII

#	催干剂	金属%	干燥时间 (h)			硬度 (s), 之后			
			ST	TF	DH	1 天	7 天	14 天	28 天
1	BOC-1101	0.001	0.3	5.5	16.0	23.3	32.8	33.6	31.3
3	Deca Cobalt 7 aqua	0.030	0.6	5.5	19.4	25.2	39.3	44.9	46.8
[0289] 5	V-DS	0.030	1.1	12.5	20.5	18.2	31.4	43.6	49.6
6	V-DS + TACN ^a	0.029	1.3	9.9	19.0	15.5	29.9	43.0	52.4
7	V-DS + Ca ^b	0.030	1.0	4.8	12.0	22.0	30.0	38.8	n.d.
8	V-DS + Zr ^c	0.030	1.5	5.4	11.4	18.7	28.0	37.9	n.d.
9	BOC-1101 + V-DS ^d	0.001	0.6	3.8	13.9	23.8	36.0	47.2	52.8

[0290] ^a:添加1.0当量TMTACN,相对于催干剂;

[0291] ^b:添加0.2金属%Calcium-Hydrochem;

[0292] ^c:添加0.2金属%Octa Soligen Zirconium 10aqua;

[0293] ^d:添加0.01金属%V-DS。

[0294] 结果表明,V-催干剂与透明涂料水性制剂、次催干剂和附加配体相容。添加次催干剂提高了干燥时间和初始硬度。与配体TMTACN的组合改善了干燥时间,但它提高了长期硬度。在与Co相同的载荷下,V-催干剂在28天后超过了用Co达到的硬度。BOC和V-催干剂的组合达到了最高硬度,在14天和28天后超过了Co。这表明两种催化剂之间的协同作用提供了硬度和干燥时间上的总体优势。

[0295] 实施例19-使用其他酸作为添加剂(包括草酸、磷酸和盐酸)进行固化。

[0296] 本实施例的目的是发现各种酸(包括草酸)在分别作为添加剂和配体的存在下,是否可以改进V-催干剂。

[0297] 将V催干剂溶解在草酸二水合物(8%)的水溶液中,得到10wt.%的V-TS溶液,其中草酸相对于钒为3摩尔当量。发现草酸以与乙酸类似的方式稳定水溶液。

[0298] 如上文“实施例12至19的实验细节”部分所述进行干燥时间和硬度测量。表XVIII中的实验以制剂11Ycc进行(带有星号的实验表示相关制剂),表XIX中的实验以Synaqua 4804short oil进行。

[0299] 表XVIII

#	催干剂	金属%	硬度 (s), 之后		
			1 天	7 天	14 天
[0300] 1	BOC-1101	0.001	8.8	7.9	8.8
2	Deca Cobalt 7 aqua	0.18	7.0	21.0	22.4
3	V-TS	0.05	5.6	16.3	23.8
4	V-TS + 草酸	0.05	7.0	16.3	20.5

[0301] 表XIX

#	催干剂	金属%	干燥时间 (h)			硬度 (s), 之后		
			ST	TF	DH	1 天	7 天	14 天
[0302] 1	BOC-1101	0.001	0.9	24.0	24.0	14.0	22.4	23.3
2	Deca Cobalt 7 aqua	0.030	1.3	24.0	24.0	14.4	22.9	32.2
3	V-TS	0.05	0.6	11.8	24.0	14.0	30.3	35.0
4	V-TS + 草酸	0.05	0.8	15.5	24.0	15.8	29.0	35.9

[0303] 表XVIII中的结果表明,与没有草酸的实验(3和4)相比,在草酸存在下的一天硬度得到改善。还分别测试了2%的磷酸和盐酸,而不是乙酸(5-7),其表明这另外两种酸也稳定催干剂的水溶液,并且磷酸可以提高一天的硬度。表XIX中的结果表明,虽然草酸稍微增加了干燥时间,但它增加了涂层的一天硬度。虽然上面举例说明了草酸并且其是C₂二元羧酸,但是应当提高涂层硬度的酸的种类并不仅限于这种二羧酸。事实上,已知乙酸(一种C₁一元羧酸)也是有效的。合理的是,所有的C₁-C₁₈一元羧酸和C₂-C₁₈二元羧酸也将有效地增加涂层的硬度。

[0304] 与一元羧酸和二元羧酸相比,加入无机酸例如磷酸和盐酸(与先前测试的酸完全不同的一类酸)产生增加的硬度,这是完全出乎意料的。在本发明的至少一个方面,酸的加入将有助于防止催干剂从至少水溶液中分解和沉淀。虽然磷酸和盐酸是无机酸的两个实例,但还有其他实例。据信可应用于本发明,但不限于:硝酸-HNO₃、硫酸-H₂SO₄、硼酸-H₃BO₃、氢溴酸-HBr、高氯酸-HClO₄、氢碘酸-HI等,包括其组合。

[0305] 在一个专门的应用中,使用至少一种有机酸和至少一种无机酸的组合。

[0306] 在本发明的该实验方面中使用的醇酸树脂粘合剂是SYNAQUA 4804(水性短油度醇酸树脂,ARKEMA)和TOD 3AK0211Y(水稀释性醇酸树脂,TOD,中国)。使用的催干剂溶液是Borchi Oxy-Coat 1101(BOC 1101,在水中,Borchers)和UPA-FS2(钒基催干剂,9.4%V)。

[0307] 使用的制剂如下,在此缩写为“vSacc”和“11Ya-cc”。

[0308] 表XX:制剂vSacc(Synaqua 4804基透明涂料,水性)

Expt.	成分	类型	量
1	Synaqua 4804	树脂	95.0
2	Borchi Gel 0435	流变改性剂	1.5

3	DBE-5	添加剂	3.5
---	-------	-----	-----

[0310] 树脂固体含量:30.2%

[0311] 表XXI:制剂11Ya-cc (TOD 3AK0211基透明涂料,水性)

Expt.	成分	类型	量
1	TOD 3AK0211Y (72%固体)	树脂	250.0
2	乙醇胺	胺	3.4

3	乙二醇丁醚	溶剂	12.5
4	去离子水	溶剂	301.0
5	NaNO ₂ 20% aq.	防闪锈	4.0
6	Borchi Gol 1375, Borchers	润湿剂	0.5
7	Borchi Gel 0620 (50%), Borchers	流变改性剂	1.0

[0314] 树脂固体含量:31.4%

[0315] 通过称取适量的催干剂(通常是规定浓度的储备溶液)到塑料小瓶中,然后称取粘合剂溶液或制剂,来制备用于流延薄膜的制剂。催干剂的量是参照每种粘合剂溶液规定的干物质的值计算的。通过将小瓶放入快速混合器(SpeedMixer DAC 150.1FVZ)中并以每分钟2000转的速度旋转2分钟来实现混合。通常,得到外观均匀的混合物。在流延薄膜之前,将其在环境条件下放置约24小时。BOC-1101按收到的原样使用。

[0316] UPA-FS2作为稀酸中的水溶液使用。所有的稀酸预先制备成2%的浓度,即98%的去离子水和2%的纯酸(分别为乙酸、磷酸和盐酸)。在磷酸和盐酸的情况下,由85%磷酸和4N HCl制备稀释溶液,加入适量的这些酸和水,从而得到总浓度为2%(指的是纯酸)的这些酸的溶液。所有这些溶液在环境条件下储存4个月后都没有分解的迹象,这与去离子水中的溶液形成对比,后者在溶解固体催干剂后24小时内形成相对大量的黑色沉淀。

[0317] 除这三种酸外,其它酸也可用于稳定钒催干剂的水溶液。例如,如果钒催干剂含有2%的下列酸:硫酸、硝酸、硼酸、高氯酸、氢溴酸和氢碘酸,也获得稳定的钒催干剂水溶液。

[0318] 此外,其它浓度的酸也提供稳定的溶液。制备10%V-催干剂V-TS在分别含有5% HCl和磷酸的水溶液中以及在10%磷酸中的溶液。这三种溶液在四个月的时间内没有形成任何沉淀。也可以使用较低量的酸,例如,5%V-TS在1% H₂SO₄水溶液中的溶液也是稳定的。

[0319] V-催干剂的浓度不限于10%。例如,V-TS在乙酸(2%)水溶液中的0.5%溶液在至少三个月的时间内也是稳定的。

[0320] 也可以使用酸的组合。例如,例如包括1%的各乙酸和氢溴酸以及1%的各硝酸和氢碘酸,也获得了稳定的水溶液。

[0321] 这些结果也总结在表XXII中。

[0322] 表XXII:V-TS的水溶液

Expt.	催干剂	%催干剂	酸1	%酸1	酸2	%酸2	稳定的
1	V-TS	1.0	-	-	-	-	否

2	V-TS	30.0	-	-	-	-	否
3	V-TS	0.5	AcOH	2%	-	-	是
4	V-TS	10	AcOH	2%	-	-	是
5	V-TS	10	草酸	8%	-	-	是
6	V-TS	10	H ₃ PO ₄	2%	-	-	是
7	V-TS	10	H ₃ PO ₄	5%	-	-	是
8	V-TS	10	H ₃ PO ₄	10%	-	-	是
9	V-TS	10	HCl	2%	-	-	是
10	V-TS	10	HCl	5%	-	-	是
11	V-TS	5	H ₂ SO ₄	1%	-	-	是
12	V-TS	10	H ₂ SO ₄	2%	-	-	是
13	V-TS	10	HNO ₃	2%	-	-	是
14	V-TS	10	H ₃ BO ₃	2%	-	-	是
15	V-TS	10	HBr	2%	-	-	是
16	V-TS	10	HI	2%	-	-	是
17	V-TS	10	HClO ₄	2%	-	-	是
18	V-TS	10	AcOH	1%	HBr	1%	是
19	V-TS	10	HNO ₃	1%	HI	1%	是

[0324] 稳定的:否—在24-48小时内形成沉淀;是:至少48小时内,通常3-4个月未观察到沉淀。

[0325] 仅测量使用vSAcc的制剂的干燥时间。“B.K.drying recorders model 3”(The Mickle laboratory engineering Co Ltd.)干燥时间记录仪用于测量达到以下干燥状态所需的时间:指触干燥(ST,即不再自由移动通过软涂层,但开始撕裂硬化膜);表干(TF,即不再撕裂膜,但仍在涂层上留下连续线);以及硬干(DH,即不在膜上留下任何痕迹)。

[0326] 通过使用steel cube涂布器在玻璃条(30×2.4cm)上流延100μm厚的膜。然后将其放置在干燥时间记录仪上,将针放在膜上,将记录仪设置为在24小时内测量并启动。将针放到膜上的起点标记在玻璃上。从24小时后留在膜上的标记读取干燥时间。以“24小时”给出的干燥时间表示干燥时间≥24小时,因为超过24小时的时间无法确定。

[0327] 在流延膜以记录干燥时间的同时,在玻璃板(15×9cm)上流延100μm厚的膜以测量硬度。在给定的干燥时间后,在摆锤式硬度计上对这些进行评价。通过使用König法(以秒为单位测量振荡时间,从6°的初始振幅开始,直到达到3°的振幅),在TQC Sheen摆锤硬度计SP0500上测量摆锤硬度。较软的材料比较硬的材料更快地减弱钟摆的振荡,因此较软的材料比较硬的材料具有更低的以秒为单位的硬度值。

[0328] 所有玻璃板的涂层、干燥时间的记录、硬度的测量和储存均在温度为23℃、湿度为约47-50%的气候控制室中进行。

[0329] 催化剂浓度以金属%给出,指的是催化剂的金属量分别相对于所使用的粘合剂和制剂的固体含量。这也被缩写为MORS,即树脂固体上的金属。MORS按以下方式计算:

$$[0330] \quad MORS = \frac{m_d \times MC_d}{SC_f \times m_f} \times 100\%$$

[0331] 其中, m_d : 催干剂或催干剂溶液的质量, g; MC_d : 催干剂(溶液)的金属含量, %; SC_f : 制剂中(粘合剂的)固体含量, %; 以及 m_f : 制剂的质量, g。

[0332] 在本申请中, 以干物质含量表示的金属的重量%如前面所解释的那样定义, 并且计算还包括其它制剂组分的固体含量。表格提供了列标题中使用的方法, 即是否使用了MORS或使用了以干物质含量表示的重量百分比。

[0333] 在制剂vSAcc中, 测量干燥时间和硬度(表XXIII)。

[0334] 表XXIII: 制剂vSAcc的结果。

Expt.	催干剂	MORS	干燥时间(小时)			硬度(König)(秒)				黄化
			ST	TF	DH	1d	3d	7d	14d	b
1	BOC-1101	0.001	0.3	0.5	10.0	19.6	23.8	25.2	26.1	0.68
2	V2-PA	0.049	0.3	0.8	5.0	14.0	19.1	21.0	23.8	2.75
3	V2-AA	0.049	0.3	0.8	4.8	15.4	19.6	21.0	25.2	2.68
4	V2-HCl	0.050	0.3	0.5	6.3	14.0	18.6	21.0	23.8	2.71

[0336] V-TS-PA: 钒催干剂(V-TS)的磷酸溶液, V-TS-AA: 乙酸溶液, V-TS-HCl: 盐酸溶液。BOC-1101浓度: 0.001MORS, 所有V-催干剂: 0.05MORS。

[0337] 从数据中可以看出, V-催干剂的干燥时间均优于BOC的情况, 并且它们仅受到酸的性质的轻微影响。最佳的干燥时间是用乙酸溶液获得的。从上述数据中还可以明显看出, 硬度的发展也仅受到酸的性质的轻微影响。乙酸溶液通常在该系列中产生最硬的涂层, 仅次于BOC。

[0338] 在制剂11Ya-cc中, 仅测量硬度(表XXIV)。干燥时间均大于24小时。

[0339] 表XXIV: 制剂11Ya-cc的结果

Expt	催干剂	MORS	硬度(König)(秒)				黄化
			1d	3d	7d	14d	b
1	BOC-1101	0.001	11.7	10.6	14.0	14.8	1.66
2	V-TS-PA	0.050	8.3	11.2	17.9	25.3	5.43
3	V-TS-AA	0.050	6.9	9.8	16.5	25.8	5.61
4	V-TS-HCl	0.050	7.9	9.8	16.8	25.2	6.00
5	V-TS-DMSO	0.050	6.9	9.8	18.0	26.7	5.93

[0341] V-TS-PA: 钒催干剂的磷酸溶液, V-TS-AA: 乙酸溶液, V-TS-HCl: 盐酸溶液, V-TS-DMSO: DMSO溶液(不加酸)。BOC-1101浓度: 0.001MORS, 所有V-催干剂: 0.05MORS。

[0342] 从数据中可以看出, BOC具有较高的1天硬度, 但在3天后, 使用V-催干剂的涂层获得了与BOC相同的硬度, 而在7天和14天后, 它们超过了BOC。V-催干剂的硬度发展仅受酸性质的轻微影响; 催干剂的磷酸溶液的1天和3天硬度略高, 而催干剂的乙酸溶液的最终14天硬度略高。

[0343] 在钒催干剂的水溶液中使用各种酸对膜的黄化没有不利影响。相反, 根据配方, 有时可以利用酸的选择来实现一定程度的较少黄化。黄化的b值包括在上表中。例如, 在制剂11Ya-cc中, 与催干剂的稀盐酸溶液相比, V-催干剂的稀磷酸溶液产生明显较少的黄化。

[0344] 使用“透明”体系, 即不含颜料的体系, 结果是显著的, 表XXVI说明了表XXV中所示

制剂的硬度值。

[0345] 表XXV

测试制剂	重量%
Grind	
Chempol 810-0097	8.16
Borchi Gen 1252	0.41
28%氨水	0.65
2-丁氧基乙醇	1.00
去离子水	4.08
[0346] AF 1171	0.16
Kronos 2310	16.32
Letdown:	
Chempol 810-0097	24.48
28%氨水	1.22
2-丁氧基乙醇	3.55
去离子水	39.98
	100.00

[0347] 表XXVS中的数据清楚地表明硬度有相当大的改善,这对于非着色体系来说可以说是非常显著的。在不坚持任何一种理论或操作模式的情况下,假设不同的制剂可以受益于具有不同酸的催化剂。根据配方,有时可以利用酸的选择来获得一定程度的硬度。

[0348] 表XXVI

[0349]

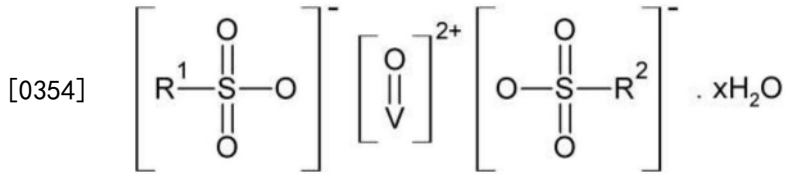
Konig硬度	1天	2天	7天
钒2108-A(0.05)	15	17	18
钒2108-P(0.05)	17	31	64
钒2108-A(0.1)	14	15	15
钒2108-P(0.1)	23	37	68
钒2108-A(0.05)+BOC	21	22	21
钒2108-P(0.05)+BOC	19	31	66
钒2108-A(0.1)+BOC	23	23	21
钒2108-P(0.1)+BOC	21	34	67

[0350] 在以下进一步的实施方案中公开了:

[0351] 在第一实施方案中,描述一种涂料制剂,其包含

[0352] 可通过自氧化机理固化的粘合剂;和

[0353] 至少一种包含式 (VII) 的钒化合物的催干剂



[0355] 其中 R^1 和 R^2 独立地选自以下组中:氢、 C_1 - C_{12} 烷基、 C_1 - C_{12} 卤代烷基、 C_6 - C_{10} 芳基、苄基;并且其中芳基和苄基可以任选地被至多三个独立地选自 C_1 - C_{20} 烷基和羟基(C_1 - C_2)烷基的取代基取代;以及

[0356] 至少一种选自以下组中的无机酸:磷酸、盐酸、硝酸、硫酸、硼酸、氢溴酸、高氯酸和氢碘酸。

[0357] 在第一实施方案的涂料制剂的第二实施方案中,所述可通过自氧化机理固化的粘合剂选自以下组中:醇酸树脂、环氧酯树脂和植物油或脂肪酸改性的树脂。

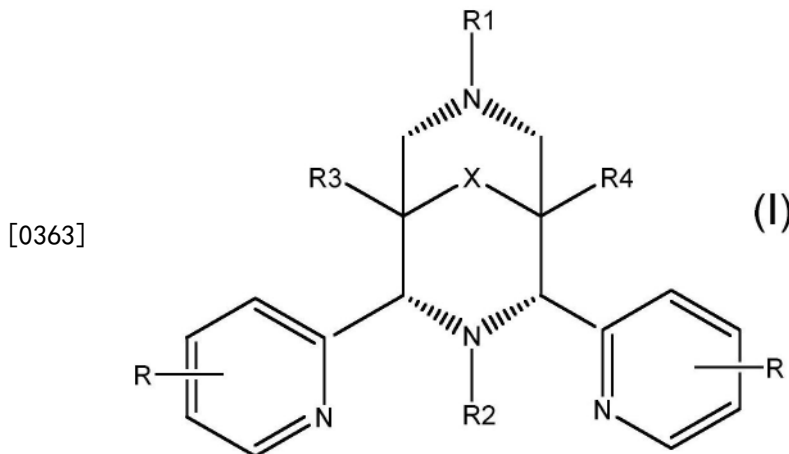
[0358] 在第一或第二实施方案的涂料制剂的第三实施方案中,所述制剂包含一种或多种式(VII)的钒的磺酸盐化合物,其总浓度以涂料的干物质含量计为至少0.001wt.%至0.3wt.%,优选至少0.003wt.%至0.3wt.%,更优选0.006wt.%至0.6wt.%。

[0359] 在第一、第二或第三实施方案的涂料制剂的第四实施方案中,所述 C_1 - C_{12} 卤代烷基是 C_1 - C_{12} 氟代烷基。

[0360] 在第一、第二、第三或第四实施方案的涂料制剂的第五实施方案中,所述制剂还包含水,或者其中所述制剂是非水性的。

[0361] 在第一至第五实施方案的涂料制剂的第六实施方案中,所述配体选自以下组中: Bispidon、N4py型、TACN型、Cyclam和桥联配体以及Trispicen型配体。

[0362] 在第六实施方案的涂料制剂的第七实施方案中,所述配体是式(I)的bispidon配体:



[0364] 其中:

[0365] 每个R独立地选自以下组中:氢、F、Cl、Br、羟基、 C_{1-4} 烷基O-、-NH-CO-H、-NH-CO- C_{1-4} 烷基、-NH₂、-NH- C_{1-4} 烷基和 C_{1-4} 烷基;

[0366] R_1 和 R_2 独立地选自以下组中: C_{1-24} 烷基、 C_{6-10} 芳基和含有一个或两个能够与过渡金属配位的杂原子(例如N、O或S)的基团;

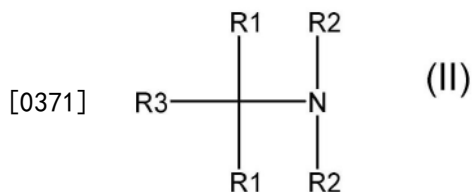
[0367] R_3 和 R_4 独立地选自以下组中:氢、 C_{1-8} 烷基、 C_{1-8} 烷基-O- C_{1-8} 烷基、 C_{1-8} 烷基-O- C_{6-10}

芳基、 C_{6-10} 芳基、 C_{1-8} 羟烷基和 $-(CH_2)_n C(O)OR_5$,其中 R_5 独立地选自氢和 C_{1-4} 烷基;

[0368] n 0至4;

[0369] X 选自以下组中: $C=O$ 、 $-[C(R_6)_2]_y-$,其中 y 为0至3;以及

[0370] 每个 R_6 独立地选自以下组中:氢、羟基、 C_{1-4} 烷氧基和 C_{1-4} 烷基,或者其中所述配体是式(II)的 N_4py 型配体



[0372] 其中:

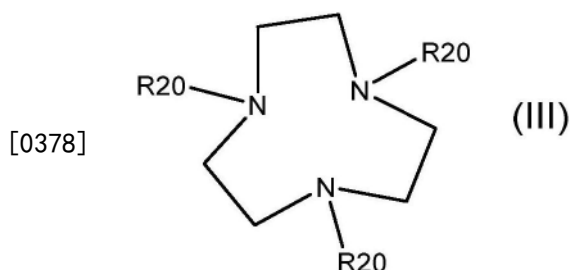
[0373] 每个 R_1 和 R_2 独立地表示 $-R_4-R_5$;

[0374] R_3 代表氢、 C_{1-8} 烷基、选自分子量低于300的同芳香族化合物的芳基、或 C_{7-40} 芳基烷基、或 $-R_4-R_5$,

[0375] 每个 R_4 独立地代表单键或直链或支链的 C_{1-8} 烷基取代的 $-C_{2-6}$ 亚烷基、 C_{2-6} -亚烯基、 C_{2-6} 氧亚烷基、 C_{2-6} 氨基亚烷基、 C_{2-6} -烯基醚、 C_{2-6} 羧酸酯或 C_{2-6} 羧酰胺,以及

[0376] 每个 R_5 独立地代表任选 N -烷基取代的氨基烷基或任选烷基取代的杂芳基,所述杂芳基选自以下组中:吡啶基;嘧啶基;吡嗪基;三唑基;哒嗪基;1,3,5-三嗪基;喹啉基;异喹啉基;喹喔啉基;咪唑基;吡唑基;苯并咪唑基;噻唑基;噁唑烷基;吡咯基;呋唑基;吡啶基;和异吡啶基,其中所述杂芳基可以通过所选杂芳基的环中的任何原子与所述化合物连接;

[0377] 或者其中所述配体是式(III)的TACN型配体



[0379] 其中

[0380] 每个 R_{20} 独立地选自: C_{1-8} 烷基; C_{3-8} 环烷基;选自以下组中的杂环烷基:吡咯啉基、吡咯烷基、吗啉基、哌啶基、哌嗪基、六亚甲基亚胺、1,4-哌嗪基、四氢苯硫基、四氢呋喃基、1,4,7-三氮杂环壬基、1,4,8,11-四氮杂环十四烷基、1,4,7,10,13-五氮杂环十五烷基、1,4-二氮杂-7-硫杂-环壬基、1,4-二氮杂-7-氧杂-环壬基、1,4,7,10-四氮杂环十二烷基、1,4-二噁烷基、1,4,7-三硫杂-环壬基、四氢吡喃基、和噁唑烷基,其中所述杂环烷基可通过所选杂环烷基的环中的任何原子与所述化合物连接;选自以下组中的杂芳基:吡啶基、嘧啶基、吡嗪基、三唑基、哒嗪基、1,3,5-三嗪基、喹啉基、异喹啉基、喹喔啉基、咪唑基、吡唑基、苯并咪唑基、噻唑基、噁唑烷基、吡咯基、呋唑基、吡啶基、和异吡啶基,其中所述杂芳基可以通过所选杂芳基的环中的任何原子与化合物连接;芳基,其选自分子量低于300的同芳香族化合物;或 C_{7-40} 芳烷基,其任选被选自羟基、烷氧基、苯氧基、羧酸酯、羧酰胺、羧酸酯、磺酸酯、胺、烷基胺和 $N^+(R_{21})_3$ 的取代基取代,

[0381] R_{21} 选自氢、 C_{1-8} 烷基、 C_{2-6} 烯基、 C_{7-40} 芳烷基、芳烯基、 C_{1-8} 氧烷基、 C_{2-6} 氧烯基、 C_{1-8} 氨

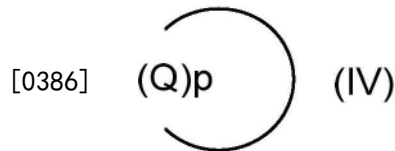
基烷基、 C_{2-6} 氨基烯基、 C_{1-8} 烷基醚、 C_{2-6} 烯基醚和 $-CY_2-R22$,

[0382] Y独立地选自H、 CH_3 、 C_2H_5 、 C_3H_7 以及

[0383] R22独立地选自 C_{1-8} 烷基取代的杂芳基,所述杂芳基选自以下组中:吡啶基;嘧啶基;吡嗪基;三唑基;哒嗪基;1,3,5-三嗪基;喹啉基;异喹啉基;喹喔啉基;咪唑基;吡唑基;苯并咪唑基;噻唑基;噁唑烷基;吡咯基;呋唑基;吡啶基;和异吡啶基,其中所述杂芳基可以通过所选杂芳基的环中的任何原子与所述化合物连接;以及

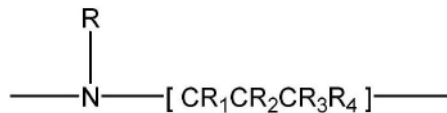
[0384] 其中至少一个R20是 $-CY_2-R22$;

[0385] 或者其中所述配体是式(IV)的cyclam或桥联配体,

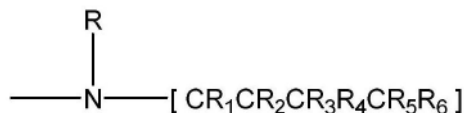


[0387] 其中:

[0388] Q独立地选自



[0389] 和

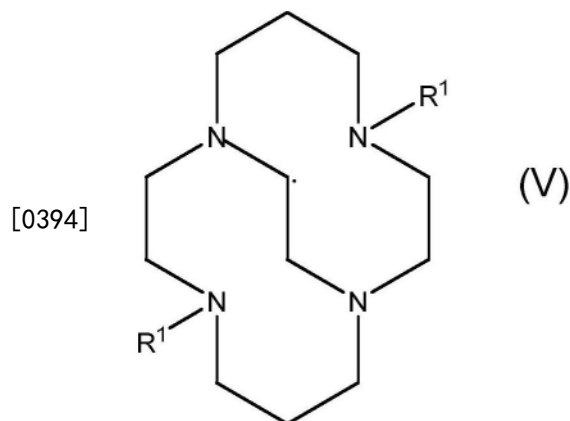


[0390] P为4;

[0391] R独立地选自:氢、 C_{1-6} 烷基、 CH_2CH_2OH 、吡啶-2-基甲基和 CH_2COOH ,或者R中的一个通过亚乙基桥与另一个Q的N连接;以及

[0392] R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 和 R_6 独立地选自:H、 C_{1-4} 烷基和 C_{1-4} 烷基羟基;

[0393] 或者其中所述配体是式(V)的桥联配体:



[0395] 其中

[0396] R^1 独立地选自H、 C_{1-20} 烷基、 C_{7-40} 烷基芳基、 C_{2-6} 烯基或 C_{2-6} 炔基;

[0397] 或者其中所述配体是式(VI)的trispicen型配体:

[0398] $R17R17N-X-NR17R17$ (VI),

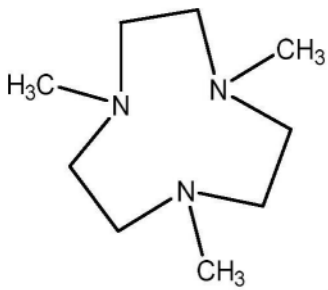
[0399] 其中:

[0400] X选自 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{C}(\text{OH})\text{HCH}_2-$;

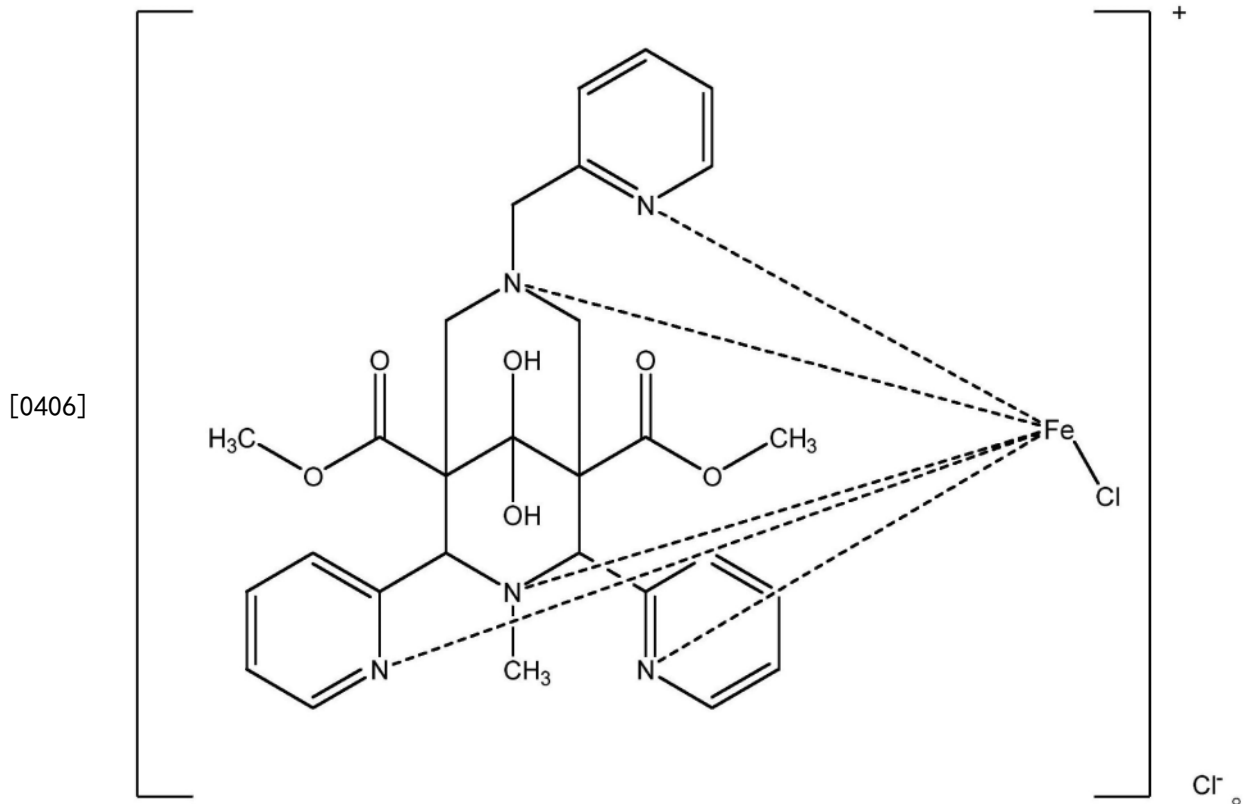
[0401] 每个R17独立地代表选自以下的基团： C_{1-8} 烷基； C_{3-8} 环烷基；选自以下组中的杂环烷基：吡咯啉基、吡咯烷基、吗啉基、哌啶基、哌嗪基、六亚甲基亚胺、1,4-哌嗪基、四氢苯硫基、四氢呋喃基、1,4,7-三氮杂环壬基、1,4,8,11-四氮杂环十四烷基、1,4,7,10,13-五氮杂环十五烷基、1,4-二氮杂-7-硫杂-环壬基、1,4-二氮杂-7-氧杂-环壬基、1,4,7,10-四氮杂环十二烷基、1,4-二噁烷基、1,4,7-三硫杂-环壬基、四氢吡喃基、和噁唑烷基，其中所述杂环烷基可通过所选杂环烷基的环中的任何原子与所述化合物连接；选自以下组中的杂芳基：吡啶基、嘧啶基、吡嗪基、三唑基、哒嗪基、1,3,5-三嗪基；喹啉基、异喹啉基、喹喔啉基、咪唑基、吡唑基、苯并咪唑基、噻唑基、噁唑烷基、吡咯基、呋唑基、吡啶基、和异吡啶基，其中所述杂芳基可以通过所选杂芳基的环中的任何原子与所述化合物连接；选自分子量低于300的同芳香族化合物的芳基；和 C_{7-40} 芳烷基，其任选被选自羟基、烷氧基、苯氧基、羧酸酯、羧酰胺、羧酸酯、磺酸酯、胺、烷基胺和 $\text{N}^+(\text{R}19)_3$ 的取代基取代，其中

[0402] R19选自氢、 C_{1-8} 烷基、 C_{2-6} 烯基、 C_{7-40} 芳烷基、 C_{7-40} 芳烯基、 C_{1-8} 氧烷基、 C_{2-6} 氧烯基、 C_{1-8} 氨基烷基、 C_{2-6} 氨基烯基、 C_{1-8} 烷基醚、 C_{2-6} 烯基醚和 $-\text{CY}_2-\text{R}18$ ，其中每个Y独立地选自H、 CH_3 、 C_2H_5 、 C_3H_7 ，R18独立地选自任选取代的杂芳基，所述杂芳基选自以下组中：吡啶基；嘧啶基；吡嗪基；三唑基；哒嗪基；1,3,5-三嗪基；喹啉基；异喹啉基；喹喔啉基；咪唑基；吡唑基；苯并咪唑基；噻唑基；噁唑烷基；吡咯基；呋唑基；吡啶基；和异吡啶基，其中所述杂芳基可以通过所选杂芳基的环中的任何原子与所述化合物连接；并且至少两个R17是 $-\text{CY}_2-\text{R}18$ ；

[0403] 优选地，其中至少一种配体是N,N,N-三甲基-1,4,7-三氮杂环壬烷



[0405] 在第七实施方案的涂料制剂的第八实施方案中，金属配体组合物是如下所示的铁(1+)，氯[二甲基9,9-二羟基-3-甲基-2,4-二(2-吡啶基-kN)-7-[(2-吡啶基-kN)甲基]-3,7-二氮杂双环[3.3.1]壬烷-1,4-二羧酸酯-kN3,kN7]-，氯化物(1:1)：



[0407] 在前述实施方案中任一项的涂料制剂的第九实施方案中,所述制剂还包含颜料。

[0408] 在前述实施方案任一项的涂料制剂的第十实施方案中,所述无机酸选自磷酸和盐酸。

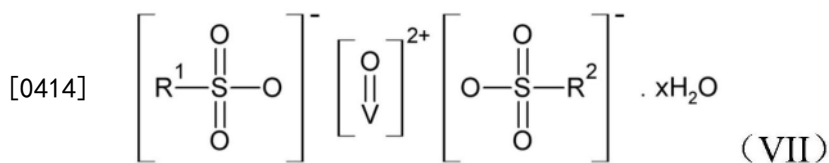
[0409] 在前述实施方案中任一项的涂料制剂的第十一实施方案中,所述酸是至少一种无机酸和至少一种有机酸的共混物,并且其中所述有机酸选自C₁-C₁₈一元羧酸或C₂-C₁₈二元羧酸及其组合;以及所述无机酸选自以下组中:磷酸、盐酸、硝酸、硫酸、硼酸、氢溴酸、高氯酸和氢碘酸及其组合。

[0410] 在任何前述实施方案的涂料制剂的第十二实施方案中,所述醇酸树脂是溶剂型或水性树脂。

[0411] 在第一实施方案的涂料制剂的第十三实施方案中,式(VII)的钒的磺酸盐制剂的用途是在涂料中。

[0412] 在第一实施方案的涂料制剂的第十四实施方案中,式(VII)的化合物在掺入到涂料中之前溶解在二甲亚砜、醇、酯、醚、具有多于一个醇、酯、醚官能团的溶剂或其混合物中。

[0413] 在第一实施方案的涂料制剂的第十五实施方案中,描述了在二甲亚砜、醇、酯、醚、具有多于一个醇、酯、醚官能团的溶剂或其混合物中的式(VII)的钒的磺酸盐化合物,与至少一种无机酸作为含有可固化粘合剂的涂料的催干剂的用途



[0415] 其中R¹和R²独立地选自以下组中:氢、C₁-C₁₂烷基、C₁-C₈氟代烷基、C₆-C₁₀芳基、苄基;其中所述C₆-C₁₀芳基和苄基可以任选地被一个至三个独立地选自C₁-C₂₀烷基和羟基(C₁-

C₂) 烷基的取代基取代,

[0416] 所述无机酸选自以下组中:磷酸、盐酸、硝酸、硫酸、硼酸、氢溴酸、高氯酸和氢碘酸及其组合。

[0417] 为了说明在提交本申请时已知的最佳模式,已经描述了实施本发明的最佳模式。实施例仅仅是示例性的,并不意味着限制本发明,本发明由权利要求的范围和价值所衡量。已经参考优选的和可替换的实施方案描述了本发明。显然,在阅读和理解本说明书的基础上,其他人将会想到修改和变更。本发明旨在包括所有这样的修改和变更,只要它们在所附权利要求或其等同物的范围内。