



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102834473 B

(45) 授权公告日 2015.04.08

(21) 申请号 201180018511.0

(22) 申请日 2011.02.11

(30) 优先权数据

10153318.0 2010.02.11 EP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2012.10.11

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2011/052070 2011.02.11

(87) PCT国际申请的公布数据

W02011/098584 EN 2011.08.18

(73) 专利权人 帝斯曼知识产权资产管理有限公司

地址 荷兰海尔伦

(72) 发明人 约翰·弗朗兹·格拉图斯·安东尼厄斯·詹森

弗拉其苏斯·阿德里安努·克尼里斯·贝格曼

安吉利娜·凯瑟琳娜·克莱斯肯斯
罗纳德·哈格

(74) 专利代理机构 北京东方亿思知识产权代理
有限责任公司 11258

代理人 李剑

(51) Int. Cl.

C09D 167/06(2006.01)

C08G 18/36(2006.01)

C09D 175/04(2006.01)

(56) 对比文件

CN 101484487 A, 2009.07.15,

WO 2008101722 A1, 2008.08.28,

WO 2009121892 A1, 2009.10.08,

审查员 冯雪

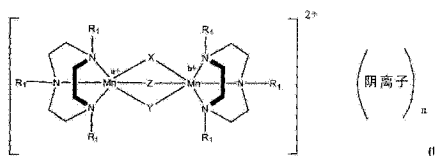
权利要求书2页 说明书18页

(54) 发明名称

作为用于涂料组合物的干燥剂的锰盐络合物

(57) 摘要

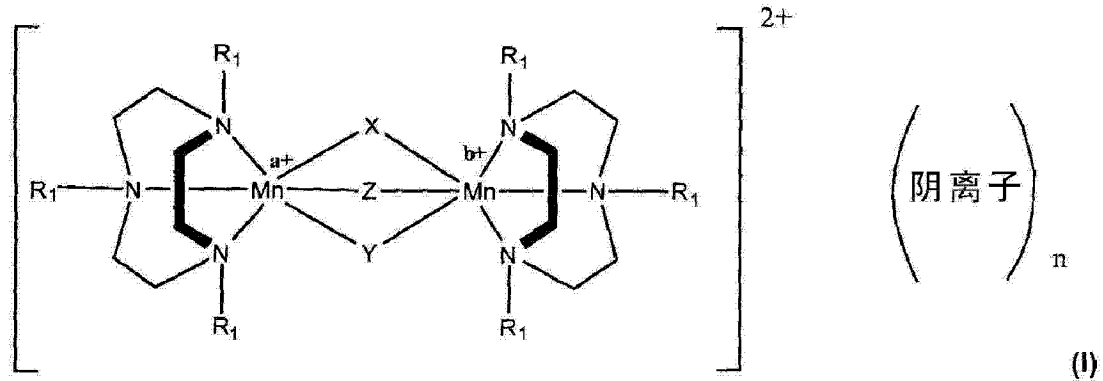
一种空气干燥型可自动氧化树脂组合物,其包含下列组分:a)含有锰盐络合物的干燥剂,b)含有不饱和脂肪酸残基的聚合物,其中所述锰盐络合物具有如下的结构I:其中所述阴离子选自Cl⁻、NO₃⁻或R₂COO⁻,此时n=2;或阴离子为SO₄²⁻,此时n=1;其中X、Y、Z独立地选自O、OH、OH₂、OC(R₃)O和R₄BO₂;并且其中a和b独立地为值为2、3或4的整数;R₁=H、任选用杂原子取代的C1-C20烷基、或任选用杂原子取代的C6-C20芳基;R₂=任选用杂原子取代的C1-C20烷基、任选用杂原子取代的C6-C20芳基、或聚合物残基;并且R₃=任选用杂原子取代的C1-C20烷基、任选用杂原子取代的C6-C20芳基、或聚合物残基;R₄=任选用杂原子取代的C1-C20烷基、任选用杂原子取代的C6-C20芳基。



1. 一种空气干燥型可自动氧化树脂组合物,其包含下列组分:

- a) 含有锰盐络合物的干燥剂,
b) 含有不饱和脂肪酸残基的聚合物,

其中所述锰盐络合物具有如下的结构 I:



其中所述阴离子选自 Cl^- 、 NO_3^- 或 R_2COO^- , 此时 $n = 2$; 或阴离子为 SO_4^{2-} , 此时 $n = 1$;

其中 X、Y、Z 独立地选自 O、OH、 OH_2 、 $\text{OC}(\text{R}_3)\text{O}$ 和 R_4BO_2 ; 并且

其中 a 和 b 独立地为值为 2、3 或 4 的整数;

$\text{R}_1 = \text{H}$ 、任选用杂原子取代的 C1-C20 烷基、或任选用杂原子取代的 C6-C20 芳基;

$\text{R}_2 =$ 任选用杂原子取代的 C1-C20 烷基、任选用杂原子取代的 C6-C20 芳基、或聚合物残基; 并且

$\text{R}_3 =$ 任选用杂原子取代的 C1-C20 烷基、任选用杂原子取代的 C6-C20 芳基、或聚合物残基;

$\text{R}_4 =$ 任选用杂原子取代的 C1-C20 烷基、任选用杂原子取代的 C6-C20 芳基。

2. 如权利要求 1 所述的空气干燥型可自动氧化树脂组合物, 其中, 所述阴离子选自 Cl^- 或 NO_3^- , 此时 $n = 2$; 或者所述阴离子为 SO_4^{2-} , 此时 $n = 1$ 。

3. 如权利要求 1 或 2 所述的空气干燥型可自动氧化树脂组合物, 其中 $Z = \text{O}$ 。

4. 如权利要求 1 或 2 所述的空气干燥型可自动氧化树脂组合物, 其中 X 和 / 或 Y 为 R_4BO_2 。

5. 如权利要求 4 所述的空气干燥型可自动氧化树脂组合物, 其中, 所述阴离子为 R_2COO^- 。

6. 如权利要求 1 或 2 所述的空气干燥型可自动氧化树脂组合物, 其中, $\text{R}_4 = \text{C}_6\text{H}_5$ 或其经取代的类似物。

7. 如权利要求 6 所述的空气干燥型可自动氧化树脂组合物, 其中, X 和 Y 为 $\text{C}_6\text{H}_5\text{BO}_2$, 并且 a 和 b 均为 4。

8. 如权利要求 2 所述的空气干燥型可自动氧化树脂组合物, 其中, X 和 Y = O, 并且整数 a 和 b 均为 4。

9. 如权利要求 2 所述的空气干燥型可自动氧化树脂组合物, 其中, X 和 Y = R_2COO^- , 并且整数 a 和 b 均为 3。

10. 如权利要求 1 或 2 所述的空气干燥型可自动氧化树脂组合物, 其中 R_1 为 CH_3 。

11. 一种涂料组合物, 其包含如权利要求 1 至 10 中任意一项所述的可自动氧化树脂组

合物。

12. 一种用于将权利要求 1 至 10 中任意一项所述的可自动氧化的树脂组合物涂布到基材的方法,其包括将所述组合物涂覆到基材上,并且在空气存在下干燥所述组合物以得到涂层。

13. 一种用于将权利要求 11 所述的涂料组合物涂布到基材的方法,其包括将所述组合物涂覆到基材上,并且在空气存在下干燥所述组合物以得到涂层。

14. 一种基材,其用权利要求 1 至 11 中任意一项所述的组合物涂布。

15. 如权利要求 1 至 10 中任意一项所定义的锰盐络合物作为用于权利要求 1 至 10 中任意一项所述的可自动氧化树脂组合物的空气干燥的干燥剂的用途。

16. 如权利要求 1 至 11 中任意一项所述的组合物在油漆、胶粘剂和油墨中的用途。

17. 如权利要求 1 至 11 中任意一项所述的组合物在漆中的用途。

18. 如权利要求 1 至 11 中任意一项所述的组合物在清漆中的用途。

作为用于涂料组合物的干燥剂的锰盐络合物

[0001] 本发明涉及一种具体的锰盐络合物在可自动氧化的涂料组合物中作为干燥剂的用途,涉及一种包含所述干燥剂的可自动氧化的涂料组合物,涉及所述组合物的用途以及用所述组合物涂布的基材。

[0002] 脂肪酸官能化的树脂在漆产品中的使用具有如下优势:树脂主要衍生自作为可再生来源的农产品。它们在埋入堆填区时也易于生物分解,这是有利的。此外,在干燥之后,脂肪酸衍生的聚合物产生具有非常好的水解稳定性的涂层,这非常有利于户外使用。

[0003] 专业用和自己动手用的涂料受到日益增长的技术和生态限制(包括干燥剂的特性)。干燥剂例如为充当用于通过干燥引发的自动氧化反应的催化剂的金属盐。在本领域中干燥剂的其他已知的同义词包括催干剂(siccative)、干燥试剂(desiccators)或干燥剂(desiccative)。已知的干燥剂盐的例子包括含有钴、钙、铜、锌、铁、铅、锰、钡、镉、铟、铊和钾作为阳离子以及含有卤化物、硝酸根、硫酸根、羧酸根(如醋酸根、乙基己酸根、辛酸根和环烷酸根)或乙酰丙酮酸根作为阴离子的多价盐。目前,用于可自动氧化的涂料组合物的干燥剂主要是基于Co的催化剂作为主干燥剂。

[0004] 然而,由于环境保护的原因,在过去几年中,新的目标是用环境更友好的替代物来代替这些钴基催化剂,用于包含可自动氧化树脂的涂料中。

[0005] 在例如E. Bouwan, R. van Gorkum, J. Coat. Technol. Res., 4, 491-503(2007)中已描述了用作干燥剂的简单的锰基催化剂,如与乙酰丙酮配体和联吡啶结合的乙基己酸锰。然而,实验结果表明,这种锰体系在含有醇酸树脂的涂料组合物中不能够实现充分的干燥,特别是就表干时间而言。此外,使用这种干燥体系时,涂料遭受严重的暗黄化问题,从而使它们的可用性变低。

[0006] 采用脂肪胺和芳香胺的其他配体也是已知的,例如R. van Gorkum等人的在J. Catalysis 252110-118(2007)中的文章。在评估这些干燥剂之后发现,它们的活性不如上述Mn/联吡啶/乙酰丙酮体系。

[0007] 在Z. O. Oyman等人的标题为“A promising environmentally friendly manganese based catalyst for alkyd emulsion coatings”, Polymer, 第45卷,2004年9月11日,第7431-7436页的文章中,提出了一种用于醇酸树脂涂料的双金属Mn结构 $[Mn^{IV}_2(MeTACN)_2(\mu-O)_3](PF_6)_2$ 。然而,如本文实验部分的表1中对比实施例A所示,包含这种锰基催化剂的醇酸树脂涂料也没有以所期望的效率干燥。

[0008] 替代性催化剂的一般问题是它们要么不能很好地干燥(如上所讨论),要么它们可能导致不希望的涂料黄化,特别是暗中泛黄。此外,通常存在与包含涂料组合物的罐内部的结皮有关的储存稳定性问题,为此在涂料组合物中需要额外的抗结皮化合物。

[0009] 因此,强烈需要其他用于可自动氧化涂料组合物的干燥剂,其能配制涂料而对涂料性能无严重副作用,特别是允许快速干燥。

[0010] 本发明的目标是提供一种环境友好且能确保含有该干燥剂的可自动氧化涂料组合物具有如上所述的期望性能的干燥剂。本发明的另一个目标是提供一种在干燥后具有下列一种或多种有利于不同类型应用的性能的可自动氧化涂料组合物,如低黄化、无结皮或

低结皮、高固含量、短的不沾尘时间和 / 或表干时间。

[0011] 发明人出人意料地发现,通过使用特定的过渡金属络合物作为用于空气干燥型可自动氧化树脂组合物的干燥剂,可以实现这些目标中的一个或多个。这是特别出人意料的,因为通过将 Oyman 文章中已知的锰催化剂的阴离子从 $(PF_6)_2$ 变为其他阴离子,可导致根据本发明的空气干燥型可自动氧化树脂组合物由较差 / 中等的干燥性能转变为良好的干燥性能。

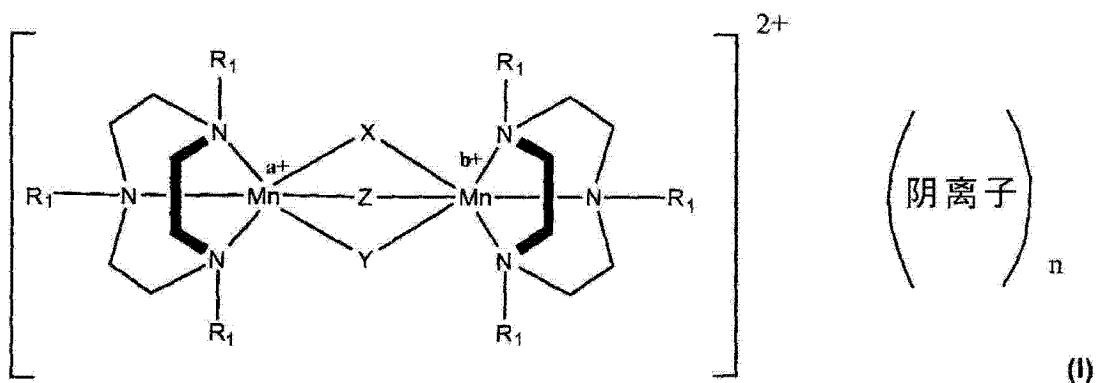
[0012] 因此,本发明的第一方面涉及一种空气干燥型可自动氧化树脂组合物,其包含下列组分:

[0013] a) 含有锰盐络合物的干燥剂,

[0014] b) 含有不饱和脂肪酸残基的聚合物,

[0015] 其中锰盐络合物具有如下的结构 I:

[0016]



[0017] 其中阴离子选自 Cl^- 、 NO_3^- 或 R_2COO^- , 此时 $n = 2$; 或阴离子为 SO_4^{2-} , 此时 $n = 1$;

[0018] 其中 X、Y、Z 独立地选自 O、OH、 OH_2 、 $OC(R_3)O$ 和 R_4BO_2 , 其中 a 和 b 独立地为值为 2、3 或 4 的整数;

[0019] $R_1 = H$ 、任选用杂原子取代的 C1-C20 烷基、或任选用杂原子取代的 C6-C20 芳基;

[0020] $R_2 =$ 任选用杂原子取代的 C1-C20 烷基、任选用杂原子取代的 C6-C20 芳基、或聚合物残基; 并且

[0021] $R_3 =$ 任选用杂原子取代的 C1-C20 烷基、任选用杂原子取代的 C6-C20 芳基、或聚合物残基;

[0022] $R_4 =$ 任选用杂原子取代的 C1-C20 烷基、任选用杂原子取代的 C6-C20 芳基, 优选 $R_4 = C_6H_5$ 或其经取代的类似物。

[0023] 本发明的另一方面涉及至少一种结构 I 的锰盐络合物作为用于包含含有不饱和脂肪酸残基的聚合物的空气干燥型可自动氧化树脂组合物的干燥剂的用途。

[0024] 本发明的另一方面涉及一种空气干燥型可自动氧化树脂组合物, 其包含:

[0025] a) 包含根据上述式 I 结构的锰盐络合物的干燥剂;

[0026] b) 包含不饱和脂肪酸残基的聚合物; 以及

[0027] c) 液体介质。

[0028] 本发明人业已发现使用根据式 I 的锰盐络合物作为干燥剂可以实现有利的性能。已发现本发明的空气干燥型可自动氧化树脂组合物具有非常好的干燥性能, 特别是就不沾尘和表干干燥而言。此外, 所观察的其他优点是, 当组合物储存在罐中数周后, 发生最小限

度的黄化且无结皮（即，在使用了标准抗结皮剂后，可自动氧化树脂组合物在一个相对长的时间内保持为液态）。

[0029] 在根据本发明的空气干燥型可自动氧化树脂组合物中，锰盐络合物优选地具有选自 Cl^- 或 NO_3^- 的阴离子，其中 $n = 2$ ；或者阴离子为 SO_4^{2-} ，其中 $n = 1$ 。

[0030] 在根据本发明的空气干燥型可自动氧化树脂组合物中，锰盐络合物优选地具有 $Z = 0$ 。

[0031] 在根据本发明的空气干燥型可自动氧化树脂组合物中，锰盐络合物优选地具有 X 和 $Y = 0$ ，且整数 a 和 $b = 4$ 。

[0032] 在根据本发明的空气干燥型可自动氧化树脂组合物中，锰盐络合物优选地具有 X 和 $Y = \text{R}_2\text{COO}^-$ ，整数 a 和 $b = 3$ ，且阴离子选自 Cl^- 或 NO_3^- ，此时 $n = 2$ ，或者阴离子为 SO_4^{2-} ，此时 $n = 1$ 。

[0033] 在根据本发明的空气干燥型可自动氧化树脂组合物中，锰盐络合物优选地具有 X 和 / 或 Y 为 R_4BO_2 ，且阴离子选自 Cl^- 、 NO_3^- 或 R_2COO^- ，此时 $n = 2$ ；或者阴离子为 SO_4^{2-} ，此时 $n = 1$ 。更优选地，阴离子为 R_2COO^- 。优选地， X 和 / 或 Y 为 $\text{C}_6\text{H}_5\text{BO}_2$ （即苯基硼酸根（2-）或 $\text{R}_4 = \text{C}_6\text{H}_5$ ）或其经取代的类似物。最优选地， X 和 Y 为 $\text{C}_6\text{H}_5\text{BO}_2$ ，并且整数 a 和 b 为 4。对于具有 MeTACN 的苯基硼酸桥连的 Mn(IV) 二聚体的实例，参见 *Angewandte Chemie International*，第 35 卷，第 1552-1554 页（1996 年 7 月）。

[0034] 在根据本发明的空气干燥型可自动氧化树脂组合物中，锰盐络合物优选地具有整数 a 或 $b = 2$ 。

[0035] 在根据本发明的树脂组合物中，基于含有不饱和脂肪酸残基的树脂（聚合物）的总固含量，锰盐络合物的阳离子（也包括其中可能存在的聚合物残基）的量优选地为 $\geq 0.00001\text{wt}\%$ ，更优选 $\geq 0.0001\text{wt}\%$ ，最优选 $\geq 0.001\text{wt}\%$ 。基于含有不饱和脂肪酸残基的树脂（聚合物）的总固含量，锰盐络合物的量优选地为 $\leq 5\text{wt}\%$ ，更优选 $\leq 2.5\text{wt}\%$ ，甚至更优选 $\leq 1\text{wt}\%$ ，最优选 $\leq 0.5\text{wt}\%$ 。这些上限和下限 $\text{wt}\%$ 可以任意方式组合。

[0036] 锰羧酸盐络合物的量也可以表示为每 kg 总树脂组合物（不包括挥发性的有机化合物）中锰金属的 mmol 数，即 mmol Mn/kg 固体树脂。优选地，锰的量在 0.00004 至 200mmol Mn/kg 固体树脂的范围内，更优选地在 0.004 至 150mmol Mn/kg 固体树脂的范围内，更优选地在 0.01 至 100mmol Mn/kg 固体树脂的范围内。

[0037] 包含不饱和脂肪酸残基的聚合物的总固含量被理解为无稀释剂的树脂。“聚合物”和“树脂”在本文中为可互换的术语。

[0038] 上式中的 R_2 和 / 或 R_3 可以是聚合物残基。当 Mn 络合物由聚合物 b) 原位制备时，即为此种情况。如果 R_2 和 / 或 R_3 是聚合物残基，残基可以来自例如酸官能的聚合物。在其中 R_2 和 / 或 R_3 是聚合物残基的优选的实施方式中，锰盐络合物由不饱和脂肪酸改性的聚合物原位制得。在一个特别优选的实施方式中，脂肪酸改性的聚合物包含一些残留的羧酸基团。

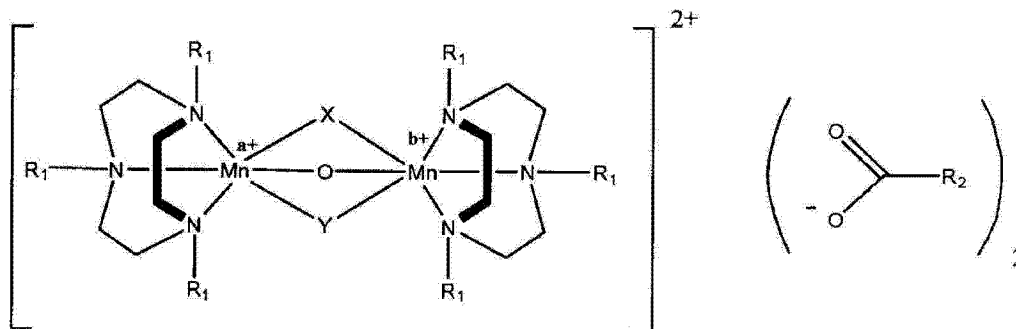
[0039] 优选地， $\text{R}_1 = \text{C1-C6}$ 烷基，更优选地 R_1 为甲基。

[0040] 本发明包括了根据式 I 的不同类型的锰盐络合物干燥剂的组合。本发明还包括根据式 I 的任何锰盐络合物干燥剂和其他干燥剂的组合。

[0041] 本发明的另一个实施方式提供空气干燥型可自动氧化树脂组合物，其包含具有结

构 I 和 / 或上述任何其他优选结构的锰盐络合物, 附加条件为锰盐络合物不同于具有下面式 II 结构的锰羧酸盐络合物:

[0042]



[0043] 其中 $R_1 = \text{H}$ 、任选用杂原子取代的 C1-C20 烷基、或任选用杂原子取代的 C6-C20 芳基;

[0044] X 和 Y 独立地选自 O 和 $\text{OC}(R_3)\text{O}$, 其中当 $X = \text{O}$ 时, $a = 4$; 当 $X = \text{OC}(R_3)\text{O}$ 时, $a = 3$; 当 $Y = \text{O}$ 时, $b = 4$; 当 $Y = \text{OC}(R_3)\text{O}$ 时, $b = 3$;

[0045] R_2 任选用杂原子取代的 C1-C20 烷基、任选用杂原子取代的 C6-C20 芳基、或聚合物残基; 并且

[0046] $R_3 =$ 任选用杂原子取代的 C1-C20 烷基、任选用杂原子取代的 C6-C20 芳基、或聚合物残基;

[0047] 根据本发明的空气干燥型可自动氧化树脂组合物, 可使用包含不饱和脂肪酸残基或其混合物的任意类型的聚合物 b)。空气干燥型可自动氧化树脂组合物中的聚合物可选自例如由醇酸树脂、乙烯基聚合物、聚氨酯树脂、超支化树脂及其混合物组成的组。

[0048] 聚合物 b) 必须包含不饱和脂肪酸残基, 以确保空气干燥性能, 然而它可以进一步包含饱和的脂肪酸残基 (即基团) 和其他官能团。优选地, 脂肪酸残基为具有 C12 至 C30 碳原子链的羧酸。

[0049] 饱和脂肪酸和不饱和脂肪酸基团可从天然来源和 / 或人工来源获得。天然来源包括动物来源和 / 或植物来源。动物来源可以包括动物脂肪、奶油脂肪、鱼油、猪油、肝脂肪、抹香鲸油和 / 或牛油和蜡。蜡的实施方式有蜂蜡、堪地利 (candelilla) 蜡和 / 或褐煤蜡。植物来源可以包括蜡和 / 或油, 例如植物油和 / 或非植物油。植物油的实例有: 苦瓜、琉璃苣、金盏花、加拿大油菜、蓖麻、桐、椰子、针叶树种子、玉米、棉籽、脱水蓖麻、亚麻籽 (flaxseed)、葡萄籽、蓝花楹 (Jacaranda mimosifolia) 种子、亚麻籽 (linseed)、橄榄、棕榈、棕榈仁、花生、石榴籽、油菜籽、红花、丝瓜、大豆 (豆)、向日葵、桐树和 / 或麦芽。人工来源包括合成蜡 (例如微晶蜡和 / 或石蜡)、蒸馏妥尔油 (加工松木的副产物) 和 / 或合成物 (例如通过化学法和 / 或生物化学法)。合适的脂肪酸也包括 (Z)-十六碳-9-烯酸 [棕榈油酸] ($\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{O}_2$)、(Z)-十八碳-9-烯酸 [油酸] ($\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$)、(9Z, 11E, 13E)-十八碳-9, 11, 13-三烯酸 [α -桐酸 (eleostearic acid), 也叫 α -桐酸 (oleostearic acid)] ($\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{O}_2$) (其中 α -桐酸包含 > 65% 的桐油脂肪酸)、里卡利酸、(9Z, 12Z)-十八碳-9, 12-二烯酸 [亚油酸] ($\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{O}_2$)、(5Z, 8Z, 11Z, 14Z)-二十碳-5, 8, 11, 14-四烯酸 [花生四烯酸] ($\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{O}_2$)、12-羟基-(9Z)-十八碳-9-烯酸 [蓖麻油酸] ($\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$)、(Z)-二十二碳-13-烯酸 [芥酸] ($\text{C}_{22}\text{H}_{42}\text{O}_2$)、(Z)-二十碳-9-烯酸 [鳕油酸] ($\text{C}_{20}\text{H}_{38}\text{O}_2$)、(7Z, 10Z, 13Z, 16Z, 19Z)-二十二碳-7, 10, 13, 16, 19-五烯

酸 [鱼泡酸] 和 / 或其组合。

[0050] 不饱和脂肪酸残基和饱和脂肪酸残基可从多个上述来源和 / 或本文未列出的其他来源中获得。

[0051] 可在此使用的合适的干性不饱和脂肪酸、半干性脂肪酸或其混合物是烯键式不饱和的共轭或非共轭 C2-C24 羧酸, 例如肉蔻油酸、棕榈油酸、花生四烯酸、芥酸、鳕油酸、鱼泡酸、油酸、蓖麻油酸、亚油酸、亚麻酸、里卡利酸、尼生酸 (nisinic acid)、桐酸或其混合物, 通常以从天然油或合成油中得到的脂肪酸的混合物形式使用。半干性的和干性的脂肪酸是指具有与油的来源相同的脂肪酸组成的脂肪酸。油的分类依据是碘值; 对于干性油来说, 碘值 > 140; 对于半干性油来说, 碘值范围介于 125 和 140 之间; 对于非干性油来说, 碘值为 < 125 (“Surface Coatings”, by Swaraj Paul, John Wiley and Sons; p. 89)。

[0052] 用于提供聚合物 b) 中的脂肪酸基团的合适的不饱和脂肪酸包括源于大豆油、共轭大豆油、棕榈油、亚麻子油、桐油、油菜籽油、向日葵油、共轭向日葵油、金盏花油、木油、牛油、(脱水的) 蓖麻油、红花油、金枪鱼油、椰子油和脱水椰子油及其组合的脂肪酸。

[0053] 聚合物 b) 可包含任意量的不饱和脂肪酸残基, 其量也取决于聚合物类型。优选地, 基于聚合物 b) 的总固含量, 聚合物 b) 包含 $\geq 20\text{wt}\%$ 、优选 $\geq 40\text{wt}\%$, 更优选 $\geq 50\text{wt}\%$, 甚至更优选 $\geq 60\text{wt}\%$, 特别优选地 $\geq 70\text{wt}\%$, 最优选 $\geq 80\text{wt}\%$ 的不饱和脂肪酸残基。

[0054] 除了不饱和脂肪酸残基外, 其他官能团也可以通过任何已知的反应连接到可自动氧化树脂。官能团可以使用两种通用方法引入可自动氧化树脂中: i) 在聚合过程中利用带有官能团的单体以形成可自动氧化树脂; 或 ii) 利用带有选定反应基团的单体, 该单体随后与带有官能团以及与该单体上的选定反应基团反应的反应性基团的化合物反应, 从而通过共价键合将官能团连接到可自动氧化树脂。

[0055] 带有可引入可自动氧化树脂或与可自动氧化树脂混合的官能团的其他单体例如为包含 (甲基) 烯丙基、炔丙基、乙烯基、(甲基) 丙烯酰基、马来酸官能团、富马酸官能团、衣康酸官能团、 β -酮酸酯基、 β -酮酰胺基及其任意组合的单体。

[0056] 聚合物 b) 可以例如是任何常规的醇酸树脂。本文中的“醇酸树脂”是指由多元醇、多元酸和不饱和油或脂肪酸反应以提供包含不饱和脂肪酸残基的酯而制备的树脂。酯多元醇中的不饱和基团给予通过自动氧化的潜在的可交联性, 以便当其涂料组合物在空气中与干燥剂盐一同干燥时, 涂层材料进行交联 (通过自动氧化), 从而改善其性能, 例如其耐化学性、硬度和 / 或耐久性。

[0057] 聚合物 b) 的另一个实例可以是包含不饱和脂肪酸基团的乙烯基聚合物。本文中的“乙烯基聚合物”表示包含烯属不饱和单体的聚合物, 也被称为是 (聚) 丙烯酸酯。在根据本发明的一个实施方式中, 可以通过脂肪酸官能的单体 (GMA-脂肪酸加成物, 如 US 6599972、US 6624223、W02007/042684 和 US 3988273 中所述的) 或通过环氧基团 (引入骨架中的) 与脂肪酸的酸基反应 (如 US 7235603 中所述的), 将不饱和脂肪酸基团引入乙烯基聚合物中。

[0058] 适用于根据本发明的空气干燥型可自动氧化树脂组合物的聚合物 b) 的另一个实例可以用非活化双键官能化的聚氨酯, 其中例如通过包含脂肪酸的聚酯多元醇引入脂肪酸。

[0059] 在另一个实施方式中, 可自动氧化的醇酸树脂包含超支化树脂或改性的超支化树

脂。超支化大分子在本领域中通常被称为树枝状物。超支化大分子是具有树状结构的三维高度支化的分子。被称为树形分子的大分子是高度对称的,且属于多分散指数约为 1 的特殊类别的超支化分子,而被称为超支化的大分子可以在一定程度上是非对称的,并且仍保留树状结构。W02007/147559 描述了水溶性不饱和脂肪酸官能的超支化聚酰胺。

[0060] 作为一个特定的构思,聚合物 b) 可以具有例如聚酯、聚氨酯或乙烯基型的主链,并且所包含的 OH 或其他反应性官能团(例如不饱和脂肪酸残基)可以连接反应性基团。

[0061] OH 官能的聚合物主链优选地为官能度大于 2 的聚合多元醇,但是也可以是聚合二醇或包含聚合二醇。原则上这样的多元醇可以选自用于或建议用于氨基甲酸酯化的树脂合成中的任何化学类型的聚合多元醇。具体地,聚合多元醇可以是聚酯多元醇、聚酯酰胺多元醇、聚醚多元醇、聚硫醚多元醇、聚碳酸酯多元醇、聚缩醛多元醇、聚乙烯基多元醇和 / 或聚硅氧烷多元醇。更优选地,聚合多元醇选自聚酯多元醇、聚醚多元醇和 / 或聚硅氧烷多元醇,特别优选地,选自聚醚多元醇和 / 或聚酯多元醇。

[0062] 传统的空气干燥型醇酸树脂可以通过一种或更多种多元醇、一种或更多种多元羧酸或相应的酸酐与长链不饱和脂肪酸或油的缩聚反应而得到。可自动氧化树脂中的不饱和基团可通过不饱和脂肪酸引入,但也可以或此外可以通过所用的一种或更多种多元醇、羧酸、酸酐或其他结构单元(例如单脂肪醇)引入。

[0063] 酯可以包含一种或更多种多元醇结构单元,如二醇或三醇。合适的单官能醇包括例如二十烷醇和月桂醇。每个分子中具有两个羟基的多元醇包括二醇,例如乙二醇、二乙二醇、二丙二醇、1,2-乙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇、1,12-十二烷二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、2,2,4-三甲基-1,6-己二醇、2,2-二甲基-1,3-丙二醇(新戊二醇)、2-甲基-2-环己基-1,3-丙二醇、或 2-乙基-2-丁基-1,3-丙二醇、1,2-,1,3-和 1,4-环己二醇以及相应的环己烷二甲醇和诸如烷氧基化的双酚 A 产品的二醇(例如乙氧基化或丙氧基化的双酚 A)。

[0064] 具有 3 个或更多个羟基的合适的多元醇的实例包括丙三醇、季戊四醇、二-、三-和四-季戊四醇、二乙二醇、丙二醇、新戊二醇、山梨糖醇、三羟甲基丙烷(TMP)、三羟甲基乙烷、二-三羟甲基丙烷、1,1,1-三(羟甲基)乙烷(TME)、二-TMP、二-季戊四醇和甘露醇(1,2,3,4,5,6-己六醇)。

[0065] 用于合成醇酸树脂的多元羧酸或其相应的能形成酯的衍生物(如酸酐、酰基氯或低级烷基酯)包括通常衍生自石油化工原料的芳香族、脂肪族和脂环族组分。这些多元酸的典型实例包括邻苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸、5-叔丁基间苯二甲酸、偏苯三酸、均苯四酸、庚二酸、己二酸、壬二酸、癸二酸、马来酸、富马酸、柠檬酸、中康酸、柠康酸、四氢化邻苯二甲酸、丙二酸、丁二酸、衣康酸、间苯二甲酸、碳酸、壬二酸、癸二酸、萘二甲酸、环己烷二甲酸、2,2,4-三甲基己二酸、二聚脂肪酸、环戊烷-1,2-二甲酸、1,4-环己烷二甲酸、1,3-环己烷二甲酸、间苯二甲酸-5-磺酸钠、环己烷-1,2-二甲酸、4-甲基环己烷-1,2-二甲酸、内亚甲基-环己烷-1,2-二甲酸、丁烷-1,2,3,4-四甲酸、内亚丙基-环己烷-1,2-二甲酸、环己烷-1,2,4,5-四甲酸、丁烷-1,2,3,4-四甲酸、或其酸酐。如果需要,所讨论的羧酸可以酸酐或酯(即具有 1-4 个碳原子的醇的酯)的形式使用。酸酐包括丁二酸酐、马来酸酐、邻苯二甲酸酐、偏苯三酸酐和六氢邻苯二甲酸酐。

[0066] 任选地,可自动氧化树脂可包含其他结构单元,其例如可以衍生自一元羧酸如新

戊酸、2-乙基己酸、月桂酸、棕榈酸、硬脂酸、4-叔丁基苯甲酸、环戊烷甲酸、环烷酸、2,4-二甲基苯甲酸、2-甲基苯甲酸、苯甲酸、2,2-二羟甲基丙酸、四氢苯甲酸以及氢化或非氢化的松香酸或其异构体。如果需要,所讨论的一元羧酸在醇酸树脂的制备过程中,可以全部或部分作为甘油三酯使用,例如作为植物油使用。如果需要,可使用两种或更多种所述一元羧酸或甘油三酯的混合物。

[0067] 可自动氧化树脂可以包含结合的亲水性水分散基团。亲水性水分散基团的类型在本领域中是公知的,可以是离子型水分散基团或非离子型水分散基团。优选地非离子型水分散基团是聚亚烷基氧化物基团,更优选聚氧化乙烯基团。

[0068] 醇酸树脂可以通过组成组分(如醇、二酸和不饱和油或不饱和脂肪酸)的直接酯化得到,任选这些组分中的一部分已经转化成酯二醇或聚酯二醇。或者,不饱和脂肪酸可以干性油的形式加入,如向日葵油、亚麻子油、金枪鱼油、脱水蓖麻油、椰子油和脱水椰子油。

[0069] 之后与多元醇以及任选的其他结构单元的酯交换将提供最终的醇酸树脂。所述酯交换一般发生在 115 至 250℃ 温度范围内,任选地使用诸如甲苯和 / 或二甲苯的溶剂。反应可以在催化量的根据本发明的催化剂的存在下进行。用于制备本发明组合体中所用的醇酸树脂的酯化聚合工艺在本领域中是公知的,不需在此详细描述。可自动氧化树脂例如也可以具有侧基。

[0070] 用于制备醇酸聚酯的一般过程在 T C Patton 的 "Alkyd Resin Technology", Publisher John Wiley & Sons Inc. (1962) 中有描述。制备可交联聚酯的一般方法也公开在 EP 486092、US3494882、US 4251406、EP0000087、WO 95/02019、US 5378757 和 GB 2306589 中。

[0071] 聚酯可以用例如硅酮(更好的户外耐久性)、聚酰胺(给予触变性)或酚醛树脂和 / 或松香树脂(以提高 T_g 和增强硬度)、苯乙烯和 / 或乙烯基甲苯改性,然后使这些单体聚合,以提高 T_g、引起快速成膜。本文中的术语“醇酸树脂”也表示包含这种用于特定应用的改性的醇酸树脂,例如硅基醇酸树脂、触变性醇酸树脂和聚氨酯改性的醇酸树脂。可自动氧化的醇酸树脂优选地基于选自自由纯聚酯树脂(即不包含氨基甲酸酯和 / 或酰胺基团)、聚酯酰胺树脂、氨基甲酸酯化的聚酯树脂、氨基甲酸酯化的聚酯酰胺树脂及其混合物组成的组中的聚酯。更优选地,聚酯树脂选自自由聚酯酰胺树脂、氨基甲酸酯化的聚酯树脂、氨基甲酸酯化的聚酯酰胺树脂及其混合物组成的组。

[0072] 可自动氧化的醇酸树脂可以使用本领域公知的技术分散于水中。当分散于水中时,可自动氧化的醇酸树脂通常不需要使用外来的表面活性剂(一种分散剂),因为它包含结合了分散性基团的聚合物。为了辅助可自动氧化醇酸树脂在水中的分散,可以使用表面活性剂。合适的表面活性剂包括但不限于传统的阴离子型、阳离子型和 / 或非离子型表面活性剂。

[0073] 醇酸树脂常用它们的油度来表征。油度定义为醇酸树脂中脂肪酸结构单元(以其甘油三酯来计算)的重量百分比。因此,油度定义为:生产 100g 醇酸树脂所用的脂肪酸(以其甘油三酯计算)的克数。长油度(55%或更高)导致改善的氧化干燥、良好的基材附着性、优异的流动性能、在脂肪族溶剂中良好的溶解性、低粘度、甚至具有低的溶剂含量。然而,这些醇酸树脂表现出强烈的黄化。中等油度的醇酸树脂(40-55%)也具有较好的溶解性,但有较高的粘度。用中等油度制得的涂料膜具有较好的机械性能,例如硬度和耐久性。

短油度的醇酸树脂（小于 40%）需要额外的措施，例如使用额外的干燥剂或氨基树脂，以得到可接受的干燥时间。根据本发明的催化剂可与任何油度的醇酸树脂一起使用。

[0074] 优选地，本文所述的醇酸树脂最终的聚合物酸值为 1 到 20mg KOH/g 树脂，从而使它们也适合于用醇酸树脂原位制备 Mn 络合物干燥剂。

[0075] 乙烯基聚合物是通过乙烯基单体的聚合而制备的可自动氧化乙烯基聚合物。本文中的乙烯基单体是指烯属不饱和单体。

[0076] 乙烯基可自动氧化聚合物可以用可自由基聚合的烯属不饱和单体制备，可以包含范围广泛的单体的聚合单元，特别是通常用来制备涂料工业用粘合剂的那些单体。本文中的乙烯基聚合物是指使用自由基引发的过程（可以在水介质或非水介质中进行）由一种或更多种烯属不饱和单体的加聚反应而得到的均聚物或共聚物。

[0077] 乙烯基可自动氧化聚合物优选地通过自由基聚合来制备，但是在一些情况下可以使用阴离子聚合反应。自由基聚合可以通过本领域中已知的技术进行，例如微乳液聚合或乳液聚合、溶液聚合、悬浮聚合或本体聚合。形成可交联的乙烯基可自动氧化聚合物或前体乙烯基可自动氧化聚合物的乙烯基单体的自由基聚合需要使用自由基产生引发剂来引发乙烯基聚合。

[0078] 用来形成乙烯基聚合物的乙烯基单体的实施例包括但不限于：1,3-丁二烯、异戊二烯、苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、二乙烯基苯、丙烯腈、甲基丙烯腈、乙烯基卤化物（如氯乙烯）、1,1-二卤乙烯（如 1,1-二氯乙烯）、乙烯基醚、乙烯基酯（如乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、月桂酸乙烯酯和叔碳酸乙烯酯（如 VeoVa 9 和 Veo Va 10, VeoVa 是 Shell 的商标））、杂环乙烯基化合物、单烯属不饱和二羧酸的烷基酯（如马来酸二正丁酯和富马酸二正丁酯），特别是式 $\text{CH}_2 = \text{CR}^4 - \text{COOR}^5$ 的丙烯酸和甲基丙烯酸的酯，其中 R^4 为氢或甲基， R^5 为 1 至 20 个碳原子（更优选 1 至 8 个碳原子）的任选被取代的烷基或环烷基，其实例有丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸乙酯、丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸正丁酯、丙烯酸-2-乙基己酯、甲基丙烯酸-2-乙基己酯、丙烯酸异丙酯、甲基丙烯酸异丙酯、丙烯酸正丙酯、甲基丙烯酸正丙酯以及（甲基）丙烯酸羟基烷基酯，如丙烯酸羟基乙酯、甲基丙烯酸羟基乙酯、甲基丙烯酸 2-羟基丙酯、丙烯酸 2-羟基丙酯、丙烯酸 4-羟基丁酯、甲基丙烯酸 4-羟基丁酯及它们的改性类似物，如 Tone M-100（Tone 是 Union Carbide Corporation 的商标）。

[0079] 也可以使用烯属不饱和单羧酸、磺酸和 / 或二羧酸，例如丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯酸 β -羧乙酯、富马酸和衣康酸，（甲基）丙烯酰胺，甲氧基聚氧化乙烯（甲基）丙烯酸酯。

[0080] 乙烯基单体可以任选地包含在涂料中对乙烯基聚合物交联有贡献的官能团。这种基团的实例包括马来酸基、环氧基、富马酸基、乙酰乙酰氧基、 β -二酮基、不饱和脂肪酸基、丙烯酰基、甲基丙烯酰基、苯乙烯、（甲基）烯丙基、巯基、酮基或醛基（例如甲基乙烯基酮、双丙酮丙烯酰胺和（甲基）丙烯醛）。

[0081] 优选的是主链由包含至少 40 重量%的一种或更多种如上面所定义的式 $\text{CH}_2 = \text{CR}^1\text{COOR}^2$ 的单体的单体体系制成的乙烯聚合物。这样的乙烯基聚合物的优选主链在本文中被定义为（甲基）丙烯酸类聚合物。特别优选的乙烯基可自动氧化聚合物是丙烯酸类可自动氧化聚合物（即主要基于至少一种丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯）。更优选地，乙烯基主链的单体体系包含至少 50wt%、特别是至少 60wt.% 的此类单体。这种丙烯酸类可自动氧化聚

合物中的其他单体（如果使用）可以包括一种或更多种上面提到的其他乙烯基单体，和/或可以包括不同于所述其他单体的单体。特别优选的单体包括丙烯酸丁酯（所有异构体）、甲基丙烯酸丁酯（所有异构体）、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙基己酯、（甲基）丙烯酸的酯、丙烯腈、乙酸乙烯酯和苯乙烯。或者，可使用带有可自动氧化片段的乙烯基官能的单体，例如 GMA 与脂肪酸的反应产物或 SerAD FX521ex Servo Condea。

[0082] 用于将脂肪酸接枝到乙烯基聚合物以提供脂肪酸残基的单体包括（甲基）丙烯酸羟基烷基酯（例如（甲基）丙烯酸羟基乙酯、（甲基）丙烯酸羟基丙酯和 ToneM-100）以及环氧官能的乙烯基单体（例如（甲基）丙烯酸缩水甘油酯（GMA）或丙烯酸-3,4-环氧-环己基甲基酯）。

[0083] 优选地，乙烯基聚合物的酸值在 0 至 60mg KOH/g 聚合物的范围内，更优选为 5 至 55mg KOH/g 聚合物，甚至更优选为 10 至 45mg KOH/g 聚合物，最优选为 15 至 35mg KOH/g 聚合物。

[0084] 聚氨酯聚合物一般在其主链结构中包含氨基甲酸酯基（-NHC(=O)-）（在本文中也称为聚氨酯基）和脲基（CO(NH)₂）。它们通常由二异氰酸酯和多元醇、多元胺反应形成。

[0085] 通过下列方法可得到可自动氧化的水性聚氨酯分散体：干性和/或半干性油与具有两个或多个羟基的低摩尔质量的羟基化合物反应，从而得到平均包含至少一个羟基和至少一个脂肪酸（具有至少一个烯属双键）的根的化合物，然后使这些化合物和多元醇一起与具有至少两个异氰酸酯反应性基团和至少一个酸基团或至少一个在中和后形成阳离子基团（例如铵基）的基团的化合物、多官能的异氰酸酯一起反应。如果需要，之后预聚物与具有异氰酸酯反应性基团的化合物反应，然后用叔胺或单官能的酸中和所形成的产物，将所用的产物转移到水相中，之后如果需要，通过加入扩链剂反应掉仍存在的任何过量的异氰酸酯基，所述扩链剂每分子中具有至少两个伯胺基或仲胺基或胍基。

[0086] 用作可自动氧化聚氨酯树脂的结构单元的合适的异氰酸酯例如二异氰酸酯，例如 1,6-己烷二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、甲苯二异氰酸酯、联苯基二异氰酸酯和二环己基甲烷二异氰酸酯。也可使用三异氰酸酯。

[0087] 超支化聚酯酰胺树脂是具有支化结构、具有通过例如酸酐与醇胺缩聚得到的高官能度的聚合物。官能度理解为在树脂组合物每个分子中某一类反应性基团的平均数目。有关一般用来生产聚酯酰胺的化合物和方法的详情，可查阅专利 WO 99/16810 作为参考文献。

[0088] 通常制备聚酯酰胺树脂的三种组分为至少一种酸酐，至少一种醇胺和至少一种脂肪酸。优选地，也可使用不饱和脂肪酸或还包含不饱和脂肪酸的脂肪酸混合物，以便实现由脂肪酸链中双键的存在所决定的聚酯酰胺树脂的空气干燥性能。

[0089] 可自动氧化超支化树脂可以通过例如具有酸或酸酐官能团的分子与具有胺官能团的分子的缩合反应形成。通过具有不止一个此类官能团，可以形成聚合物。通过具有甚至更多个官能团，可以形成如本领域所公知的超支化的包含酰胺基团的树脂。

[0090] 醇胺可以是单醇胺、二醇胺、三醇胺或其任意的混合物。支化度可以通过所选醇胺来设定。具有高官能度的高支化结构使用二醇胺和三醇胺作为起始化合物。合适的醇胺的实例在例如 WO 00/32708 中有描述。优选地，选择二烷醇，更优选二异丙醇胺（DIPA）。

[0091] 优选地，超支化树脂的酰胺基含量（定义为在 100g 固体可自动氧化的含胺基树脂

中存在的 $\text{NH}-\text{C}=\text{O}$ 或 $\text{N}-\text{C}=\text{O}$ 的毫摩尔数) 为 $\leq 500\text{mmol}/100\text{g}$ 固体含酰胺基树脂, 更优选 $\leq 400\text{mmol}/100\text{g}$ 固体含酰胺基树脂, 最优选 $\leq 300\text{mmol}/100\text{g}$ 固体含酰胺基树脂, 特别地 $\leq 250\text{mmol}/100\text{g}$ 固体含酰胺基树脂。

[0092] 既有羟基官能团又有胺官能团的羟基官能的胺的实例在例如 W000/32708 中有描述, 优选使用二异丙醇胺。这些可用于制备聚酯酰胺树脂。

[0093] 制备超支化或树枝状分子的其他方法在例如 Tomalia 等人 (Angewandte Chemie International Edition English, 1990, 卷 29, 第 138-175 页) 和 Encyclopaedia of Polymer Science and Engineering, 卷号 1990, 第 46-92 页中有描述。另一类超支化大分子是所谓的“星形聚合物”, 在例如 US-A-5731095 中所述。超支化聚酯酰胺在例如 EP 1440107A1 中也有描述。

[0094] 可以通过例如在聚酯化的混合物中包含胺醇 (例如乙醇胺) 而得到聚酯酰胺。可以使用能引入羧基的聚酯, 例如通过二羟甲基丙酸 (DMPA) 和 / 或二羟甲基丁酸 (DMBA) 与二醇的酯化来合成聚酯, 只要酯化反应在低于 200°C 的温度进行下以在最终聚酯中保留羧基官能团。

[0095] 本发明的可自动氧化涂料组合物可以包含液体介质。本文中的液体介质是指低粘度的溶剂, 例如水或有机 (共) 溶剂及其混合物。这些通常被称为稀释剂。因而, 根据主要使用的液体介质, 本发明的可自动氧化涂料组合物可以是水性的或溶剂型的。优选地, 液体介质可以选自由水、(环状) 脂肪族烃溶剂、芳香族烃溶剂、醚、醇、醇醚、醇酯、酮和羟基醚组成的组。

[0096] 合适的有机溶剂的非限制性实例为脂肪族、环状脂肪族和芳香族烃化合物、醇醚和醇醚醋酸酯或其混合物。作为所述溶剂的实例, 可以提到的是以下: 以商标 Shellsol H、Shellsol K 和 Shellsol AB 可得的烃溶剂, 均来自荷兰 Shell Chemicals; 来自 Esso 的商标为 Solvesso 150、Exxsol D30、Exxsol D40、Exxsol D60 的溶剂; 酯溶剂, 例如乙基乙二醇、乙基乙二醇乙酸酯、丁基乙二醇、丁基乙二醇乙酸酯、丁基乙二醇、丁基乙二醇乙酸酯和甲氧基丙二醇乙酸酯; 和酮溶剂, 例如甲基乙基甲酮 (MEK)、丙酮、甲基异丁基甲酮 (MIBK) 和甲基戊基甲酮 (MAK)。也可使用溶剂的混合物。优选地, 溶剂为脂肪族溶剂, 并且最优选地, 溶剂为 Exxsol D40。

[0097] 用于稀释本发明的空气干燥型可自动氧化树脂组合物的合适的有机溶剂也包括脂肪族、环状脂肪族和芳香族烃溶剂、醚、醇、醇醚、醇酯、酮、羟基醚、N-甲基吡咯烷酮及其混合物。

[0098] 然而, 它也可以是如本领域公知的以乳液形式包含可自动氧化树脂和合适的乳化剂的水性载体。

[0099] 溶剂的实施例包括水可混溶的溶剂, 如丙二醇基溶剂, 特别是丙二醇单甲基醚和二丙二醇单甲基醚, 以及乙二醇醚 (例如丁基乙二醇)。

[0100] 在涂料领域公知的共溶剂是在水性组合物中用于改善其干燥特性、特别是降低其最小成膜温度的有机溶剂。共溶剂可以在可自动氧化树脂的制备过程中掺入或使用, 或者可以在水性溶液涂料组合物的配制过程中加入。

[0101] 可以在用于制备可自动氧化树脂和可自动氧化涂料组合物的聚合过程之前、期间和 / 或之后任选地加入有机溶剂以控制粘度。

[0102] 反应性稀释剂也可以被用作溶剂。本文中的反应性稀释剂指的是包含能够在干燥过程中与含不饱和脂肪酸残基的聚合物 b) 反应的官能团的溶剂。因此,反应性稀释剂不直接与聚合物共反应,但参与干燥过程。所述反应性稀释剂的实例为例如本文中所描述的乙烯基单体。

[0103] 在根据本发明的一个实施方式,可自动氧化树脂具有不饱和脂肪酸残基(空气干燥基团)与(甲基)烯丙基官能的残基、 β -酮酯基团、 β -酮酰胺基团及其任意组合的组合。

[0104] 不饱和基团给予了潜在的交联能力,以致当其涂料组合物与 Mn 干燥剂盐一同在空气中干燥时,涂层材料通过自动氧化进行交联。

[0105] 根据本发明的组合物的主要交联机理是通过自动氧化,任选地与本文所讨论的其他交联机理结合,以得到双重(或多重)固化。

[0106] “通过自动氧化交联”是指交联由于在空气存在下发生的氧化而产生,通常涉及自由基机理,且优选为金属催化产生的共价交联。

[0107] “可自动氧化的”是指组分由于在空气存在下发生并通常涉及自由基机理的氧化而能够交联。自动氧化(也被称为空气干燥)优选为金属催化的,形成共价交联。在根据本发明的涂料组合物中,可自动氧化的材料和氨甲基酸脂化的树脂的适当的自动氧化是由确保发生自动氧化的空气干燥基团提供的。

[0108] 除了通过自动氧化来固化之外,交联可以在环境温度下、通过多种其他的次要交联机理(包括但不限于硅氧烷官能基团的反应、Schiff 碱交联、Michael 型加成和本领域中公知的自由基聚合)而进行。Schiff 碱交联是指通过羰基官能团以及作为氧化固化副产物的醛的反应进行交联,其中本文中的羰基官能团是指醛基或酮基,并且包括例如在乙酰乙酰基团中出现的烯醇羰基。

[0109] 羰基反应性胺(或封闭型胺)官能团的实施例包括由如下化合物或基团提供的那些: $R-NH_2$ 、 $R-O-NH_2$ 、 $R-ON=C<$ 、 $R-NH-C(=O)-O-N=C<$ 和 $R-NH-C(=O)-O-NH_2$,其中 R 为任选被取代的 C_1 至 C_{15} 亚烷基(优选为 C_1 至 C_{10} 亚烷基)、任选被取代的脂环基或任选被取代的芳基,或者 R 也可以是聚合物的一部分。羰基反应性肼(或封闭型肼)化合物或基团的实例包括 $R-NH-NH_2$ 、 $R-C(=O)-NH-NH_2$ 、 $R-C(=O)-NH-N=C<$ 、 $R-NH-C(=O)-NH-NH_2$ 和 $R-NH-C(=O)-NH-N=C<$,其中 R 如上所述。

[0110] 本领域已知的其他交联机理包括环氧基与氨基、羧酸或巯基的反应,胺、 β -酮酯基团或巯基与烯键式不饱和基团(例如富马酸酯基和丙烯酰基)的反应,巯基与烯键式不饱和基团(例如不饱和脂肪酸)的反应,掩蔽的环氧基团与氨基或巯基的反应,异硫氰酸酯与胺、醇或肼的反应,胺(例如乙二胺或多官能化的胺封端的聚亚烷基氧化物)与 β -二酮基(如乙酰乙酰氧基或乙酰酰胺)的反应以生成烯胺。使用封闭型交联基团可能是有益的。

[0111] 通过提供带有可提供进一步交联的其他官能团的不饱和脂肪酸官能化的聚合物(b)可以确保所述次要固化机理,导致涂料组合物的甚至更快的干燥过程。

[0112] 优选地,任何交联反应的主要部分只发生在将涂料组合物涂覆到基材上之后,以避免过量的分子量增长,过量的分子量增长可导致在干燥的早期过程中基材上的涂料组合物粘度增大。甚至更糟的是,粘度变得太高,以致于无法涂覆涂料组合物,最糟的情况是组合物将在罐中凝胶。

[0113] 根据本发明的组合物的自动氧化固化优选在环境温度下进行。涂料干燥的环境温度（室温）在本发明的上下文中表示在从 0 至 40°C 的范围内的温度，优选地从 5 至 35°C，最优选地从 10 至 30°C。除非另外说明，测试涂料组合物的实验性测量一般在 20+/-5°C 的室温下进行，优选在 23 至 25°C 的室温下。

[0114] 本发明的另一方面涉及一种用于制备本发明的可自动氧化涂料组合物的方法，包括例如在升高的温度下将可自动氧化树脂与本发明的锰盐络合物干燥剂混合。组分的混合可以按任意顺序进行。

[0115] 本发明的组合物特别适合用于涂料或涂料组合物，其可以提供涂料组合物或涂料配制物的关键部分。这种涂料组合物可以是染色的或未染色的，可以用作底漆、面漆、高光泽或亚光涂料、防污涂料、木油、墙漆或地面漆。

[0116] 本发明的另一方面涉及一种包含本发明的可自动氧化的涂料组合物的漆。术语“漆”在此意在统指涂料材料，例如油漆、清漆、瓷漆和用于建筑或工业用途的室内和室外应用的漆。

[0117] 因此，本发明的另一个实施方式提供了一种可由本发明的涂料组合物得到的涂层、聚合物膜、印刷油墨和 / 或套印漆。

[0118] 本发明的组合物可以用在多种应用中，为了这个目的还任选地与其他添加剂或组分组合或配制（以形成组合物），所述其他添加剂或组分诸如为颜料（诸如二氧化钛、氧化铁、铬基化合物和 / 或金属酞菁化合物）、染料、消泡剂、流变控制剂、触变性添加剂、增稠剂、分散和稳定剂（通常为表面活性剂）、热稳定剂、消光剂（例如硅石）、润湿剂、均化剂、防缩孔剂、填料、增量剂、沉降抑制剂、UV 吸收剂、抗氧化剂、干燥剂盐、杀真菌剂、杀菌剂、蜡、有机共溶剂、润湿剂和制备过程的任何阶段或随后可以引入的组分。可以包含一定量的氧化铈来增强阻燃性。

[0119] 本发明的空气干燥型可自动氧化树脂组合物可以包含抗结皮化合物或抗氧化剂。其可以在加入锰干燥剂的水溶液之前、之后或同时加入到组合物中。实例包括但不限于：甲基乙基酮肟、丙酮肟、丁醛肟、二烷基羟胺、环己酮肟或其混合物。如果存在，所使用的抗氧化剂或抗结皮化合物的浓度优选在 0.001 至 2wt% 的范围内。

[0120] 本发明的组合物还可以包含各种其他成分，例如增量剂（诸如碳酸钙和瓷土）和分散剂（例如颜料分散助剂）。

[0121] 这些添加剂都是可商购的。但要理解的是：对于获得本发明所述的性能而言这些添加剂不是必需的，当它们对涂料性能产生不利影响时便不添加。

[0122] 本发明另一方面涉及一种用本发明的可自动氧化涂料组合物涂布基材的方法，其包括：将根据本发明的锰盐络合物干燥剂加到涂料组合物中，将可自动氧化的涂料组合物涂覆到基材上，然后在空气的存在下干燥涂料组合物以得到涂层。根据本发明的涂层可以是底涂层或面漆。

[0123] 组合物一旦涂覆便可以在环境温度下自然干燥，更优选地，可以通过使温度加热到高于环境温度来加速干燥过程。特别是在双重固化的情况下，通过加热的方式加速干燥非常有用。

[0124] 本发明的另一方面涉及一种用本发明的可自动氧化的涂料组合物涂布的基材。合适的基材包括：木材、金属、石材、塑料和塑料膜（如聚乙烯或聚丙烯，尤其在膜用等离子体

处理时)；纤维(包括毛发和织物)、玻璃、陶瓷、石膏、沥青、混凝土、皮革、纸、泡沫、砖石和/或板。木材和木基基材如 MDF(中密度纤维板)或刨花板是最优选的基材。

[0125] 可以用任何常规的方法来涂覆基材,包括涂刷、浸渍、流涂、喷涂、辊涂、填涂(pad coating)、胶版印刷、凹版印刷、喷墨印刷、任何其他图形技术涂覆方法,等等。对于喷涂来说,组合物需要用合适的溶剂(例如丙酮)进一步稀释才能得到最好的结果。

[0126] 本发明还提供了一种基材,该基材带有由本发明的涂料组合物得到的经着色或未着色的涂层。

[0127] 本发明的可自动氧化的涂料组合物也可以进一步有利地用在一个或多个下列应用中:粘合剂(例如压敏粘合剂,热熔、压合式和层压式粘合剂,或粘合促进剂)、高产率底漆、高产率面漆、高光泽涂料、亚光涂料、防污涂料、木油、墙漆、地面漆、如醇酸所用的金属应用(线圈、轮鼓、椅子)、油墨、调色剂、润湿剂、颜料分散剂、纸涂层、汽车防护和保养、软包装、线圈涂层、片材模制(sheet moulding)、粉末涂料和喷漆。

[0128] 现在,通过参考以下非限制性的实施例阐述本发明。除非另有说明,所有份、百分比和比值都是基于重量。术语“对比例”是指其不是根据本发明所述的。

[0129] 实验

[0130] 测试

[0131] 采用用于不沾尘时间的(DFT,使一团棉绒落到涂料上,10秒后将板翻转,当棉绒在10秒内从涂层上掉落时,涂层便是不沾尘的)和表干时间(TFT,将一团棉绒用1 kg/cm²的力在涂层上按压10秒后,将板翻转,当原棉在10秒内从涂层上掉落时,涂层便是表干的)的所谓棉绒测试来确定干燥。

[0132] 所用材料

[0133] Noudex Combi BSR 是商业化的钴基干燥剂,可从 Rockwood 获得。

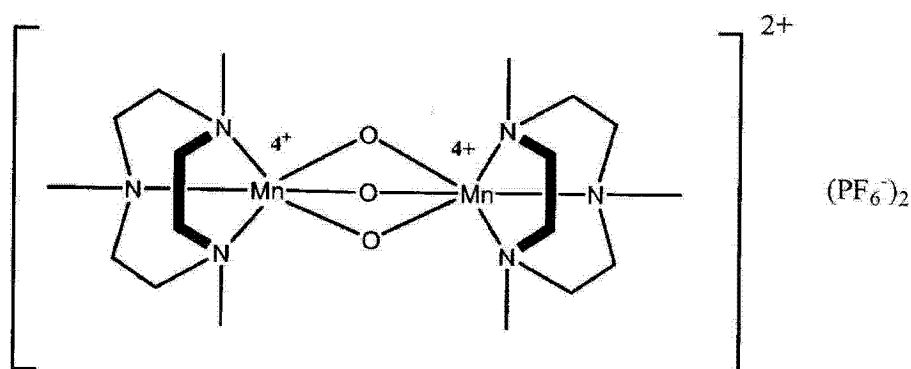
[0134] 在矿物油精中(6.05%,在油精中)的乙基己酸锰从 ABCR 获得。

[0135] 吡啶甲酸、联吡啶、乙酰丙酮和抗坏血酸可从 Aldrich 获得。

[0136] 对比的 MnMeTACN²⁺(PF₆⁻)₂ 络合物

[0137] 类似于参考文献 K. Wieghardt 等人 J. Am. Chem. Soc. 110, 7398-7411 (1988) 来制备锰盐络合物 MnMeTACN²⁺(PF₆⁻)₂,或可从 Rahu Catalytics 购买到。其结构如下:

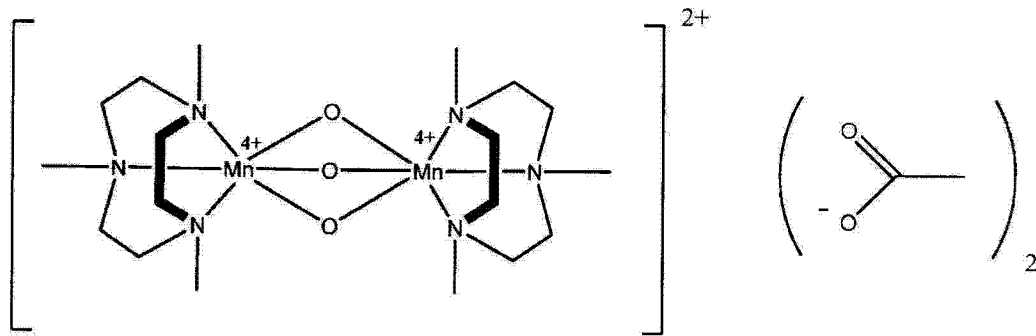
[0138]



[0139] 根据本发明的锰盐络合物 A (MnMeTACN²⁺(OAc⁻)₂)

[0140] Mn 盐络合物 A 结构如下所示:

[0141]



[0142] 该干燥剂络合物可从 Rahu Catalytics 商购, 作为 3.5% 的水溶液。大部分水在 50°C 下减压蒸发直至得到 20.4% 的浓度。

[0143] 实施例 1 和对比例 A-E (透明未着色的涂料)

[0144] 使用醇酸树脂 Uralac Z423 (得自 DSM NeoResins BV, 为在 Exxsold40 中 60% 的树脂) 作为聚合物 b)。干燥剂的用量是 5mmol 过渡金属 (仅基于 Co 和 /Mn) 每 kg 固体树脂。

[0145] Mn 盐络合物 (干燥剂) 以浓缩的水溶液使用。MnMeTACN²⁺(PF₆⁻)₂ 以 10% 的丙酮溶液使用。

[0146] 在通过混合将干燥剂加入树脂之后, 将树脂储存一整夜。接着用刮刀片将树脂涂覆到玻璃板上, 形成 100 微米的湿膜, 并监测其干燥。

[0147] 从下面表 1 中可以清楚看到, 只有利用根据本发明的过渡金属干燥剂时, 才出现快速高效的干燥 (不沾尘时间 DFT, 表干时间 TFT)。

[0148] 表 1

实施例	催化剂	DFT 小时	TFT 小时
1	A	1.1	1.55
[0149] Comp A	MnMeTACN ²⁺ (PF ₆ ⁻) ₂	6	>8
Comp B	Mn/吡啶甲酸	6.25	>8
Comp C	乙基己酸锰	>8	
Comp D	Mn/联吡啶/AcAc	2.75	>8
Comp E	Combi BSR	2.5	3.5

[0150] 实验结果表明: 根据本发明的催化剂能够进行快速干燥, 而已知的 Mn 基干燥剂效率不够高。特别是比较实施例 1 和对比例 A (其中只有锰盐络合物的抗衡离子不同) 时出人意料的是树脂的干燥性能在如此大的程度上不同。这还表明相比于标准商业化 Co 基干燥剂混合配方 (cocktail) (对比例 E), 根据本发明的干燥剂更高效。也可以制备与实施例 1 中的类似的组合物, 其中 Mn 盐络合物的阴离子是 Cl⁻ 或 NO₃⁻ (其中 n = 2), 或 SO₄²⁻ (其中 n = 1)。

[0151] 实施例 2-4 和对比例 F-H (透明未着色的涂料)

[0152] 使用醇酸树脂 Uralac Z423 (得自 DSM NeoResins BV, 为在 Exxsold40 中 60% 的树脂) 作为聚合物 b)。

[0153] 所有实验中, Exxcol D40 都在减压下蒸发, 然后树脂溶于所用的溶剂中, 这样可得

到包含 65% 固体的树脂溶液。

[0154] 干燥剂的量为 2mmol Mn 金属 (仅基于 Mn)/kg 固体树脂 (即 1mmolMn 络合物 /kg 固体)。

[0155] 干燥剂络合物 A 作为浓缩的水溶液使用。MnMeTACN²⁺(PF₆⁻)₂ 作为 10% 的丙酮溶液使用。

[0156] 在将干燥剂加入树脂之后,将树脂储存一整夜。接着用刮刀片将树脂涂覆到玻璃板上,形成 100 微米的湿膜,并监测其干燥和黄化。

[0157] 从下面表 2 中可以清楚看到,相比于已知的包含 (PF₆⁻)₂ 作为阴离子的锰络合物,只有存在根据本发明的过渡金属干燥剂时,才得到更快更高效的干燥。

[0158] 表 2

[0159]

实施例	2	F	3	G	4	H
溶剂						
Exxcol D40	×	×				
Dowanol PM			×	×		
DMSO					×	×
干燥剂						
A	×		×		×	
MnMeTACN ²⁺ (PF ₆ ⁻) ₂		×		×		×
DFT *	1.8	5	1.5	3	2.8	4.3
TFT *	3.16	> 7	2.4	6.25	3.8	5

[0160] *DFT = 不沾尘时间, TFT = 表干时间

[0161] 可以从表 2 中看出,在所有情况下,根据本发明的干燥剂令人惊讶地优于现有技术的 MnMeTACN²⁺(PF₆⁻)₂ 干燥剂。

[0162] 也可制备与实施例 2-4 中的类似的组合物,其中 Mn 盐络合物的阴离子是 Cl⁻ 或 NO₃⁻ (其中 n = 2), 或 SO₄²⁻ (其中 n = 1)。

[0163] 实施例 5-6

[0164] 重复实施例 3,但不同之处在于,将树脂储存一整夜之前,除了加入催化剂 A 以外,还加入抗坏血酸棕榈酸酯,从而原位制备锰盐络合物的桥连羧酸盐 (R₁、R₂ = CH₃, X = OC(R₃)O, 其中 R₃ = 聚合物残基)。

[0165] 表 3

[0166]

实施例	3	5	6
摩尔比 A/cocat.	1/0	1/1	1/2
DFT	1.5	1	1
TFT	204	2.08	2.08

[0167] 这些实施例表明,当锰盐络合物的桥连羧酸盐被用作干燥剂时,干燥还可以进一步改进。这些实施例还进一步说明此桥连羧酸盐可以是聚合物残基,并且可以在原位制备这些桥连羧酸盐。

[0168] 也可以制备与实施例 5-6 中的类似的组合物,其中 Mn 盐络合物的阴离子是 Cl^- 或 NO_3^- (其中 $n = 2$), 或 SO_4^{2-} (其中 $n = 1$)。

[0169] 实施例 7

[0170] 制备催化剂络合物 B

[0171] 向 26.49g $\text{MnMeTACN}^{2+}(\text{OAc}^-)_2$ (络合物 A, 3.5% 的水溶液, 购自 Rahu Catalytics) 中, 加入 0.264g 丁酸和 0.279g 抗坏血酸。搅拌混合物, 放置一整夜后, 得到 Mn 盐络合物 B 的水溶液 ($R_1 = \text{CH}_3$, $R_2 = \text{CH}_3$, $X, Y = \text{OC}(\text{C}_3\text{H}_7)\text{O}$)。

[0172] 也可以制备与实施例 7 中的类似的络合物, 其中在桥中 X 和 $Y = \text{C}_6\text{H}_5\text{BO}_2$ 而不是丁酸根, a 和 b = 4。

[0173] 制备白色漆

[0174] 通过使用分散机将 17.55g 二氧化钛 (Kronos TR92)、0.16g NuosperseFA601 和 4.26g Exxol D40 分散于 25.49g Uralac HS233Q85 (从 DSMNeoResins BV 得到溶剂基醇酸树脂, 85wt% 固含量) 中。

[0175] 然后将 0.92g 按上述制备的络合物 B 溶液与 0.94g Nuodex Ca 5% 和 0.2g Exkin II 混合, 将得到的混合物放置一整夜。

[0176] 干燥剂的量为 2mmol Mn/kg (基于总的树脂组合物)。

[0177] 100 微米湿膜的干燥特征为 DFT 2.5hrs, TFT 3hs。

[0178] 当涂覆为 200 微米厚的膜时, 薄膜未显示出起皱。液体配方在室温下存储 21 天时间后, 未呈现出结皮。

[0179] 作为对比, 制备具有同样干燥特征但基于钴的配方。此情况下, 加入 0.21g Nuodex Co 10%、0.94g Nuodex Ca 5%、0.8g Nuodex Zr 12% 和 0.2g Exkin II。干燥剂量为 7mmol Co/kg 和 21mmol Zr/kg (基于总的树脂组合物)。

[0180] 该实施例说明: 根据本发明的锰盐络合物充当用于空气干燥型可自动氧化树脂组合物的非常有效的干燥剂, 所述空气干燥型可自动氧化树脂组合物包含具有不饱和脂肪酸残基的聚合物。

[0181] 也可以用根据实施例 7 的络合物制备类似的白色漆, 其中在桥中 X 和 $Y = \text{C}_6\text{H}_5\text{BO}_2$ 而不是丁酸根, a 和 b = 4。

[0182] 也可以制备其他锰盐络合物干燥剂, 并用于根据上面实施例所述的空气干燥型可自动氧化树脂组合物, 如表 4 中的干燥剂。

[0183] 表 4

[0184]

	Ex. a	Ex. b	Ex. c	Ex. d	Ex. e	Ex. f	Ex. g	Ex. h
阴离子	SO_4^{2-}	Cl^-	NO_3^-	SO_4^{2-}	Cl^-	NO_3^-	SO_4^{2-}	Cl^-
R1	CH_3	CH_3	CH_3	CH_3	CH_3	CH_3	CH_3	CH_3
X	0	0	0	R_2COO^-	R_2COO^-	R_2COO^-	R_2COO^-	R_2COO^-
Y	0	0	0	R_2COO^-	R_2COO^-	R_2COO^-	0	0
Z	0	0	0	0	0	0	0	0
a	4	4	4	3	3	3	4(3)	4(3)
b	4	4	4	3	3	3	3(4)	3(4)

[0185] 表 4(续)

[0186]

	Ex. i	Ex. j	Ex. k	Ex. l	Ex. m	Ex. n	Ex. o	Ex. p
阴离子	R_2COO^-	SO_4^{2-}	Cl^-	NO_3^-	SO_4^{2-}	Cl^-	NO_3^-	R_2COO^-
R1	CH_3	CH_3	CH_3	CH_3	CH_3	CH_3	CH_3	CH_3
X	$\text{C}_6\text{H}_5\text{BO}_2$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{BO}_2$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{BO}_2$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{BO}_2$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{BO}_2$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{BO}_2$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{BO}_2$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{BO}_2$
Y	$\text{C}_6\text{H}_5\text{BO}_2$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{BO}_2$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{BO}_2$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{BO}_2$	0	0	0	0
Z	0	0	0	0	0	0	0	0
a	4	4	4	4	4	4	4	4
b	4	4	4	4	4	4	4	4

[0187] 表 4(续)

[0188]

	Ex. r	Ex. q	Ex. s	Ex. t	Ex. u
阴离子	NO_3^-	R_2COO^-	SO_4^{2-}	Cl^-	NO_3^-
R1	CH_3	CH_3	CH_3	CH_3	CH_3
X	R_2COO^-	R_2COO^-	R_2COO	R_2COO^-	R_2COO^-
Y	0	$\text{C}_6\text{H}_5\text{BO}_2$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{BO}_2$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{BO}_2$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{BO}_2$

Z	0	0	0	0	0
a	4(3)	4(3)	4(3)	4(3)	4(3)
b	3(4)	3(4)	3(4)	3(4)	3(4)