

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 03805562.7

[51] Int. Cl.

C09D 163/00 (2006.01)

C08L 63/00 (2006.01)

C09D 5/44 (2006.01)

[45] 授权公告日 2008 年 4 月 9 日

[11] 授权公告号 CN 100379831C

[22] 申请日 2003.3.7 [21] 申请号 03805562.7

[30] 优先权

[32] 2002.3.8 [33] US [31] 60/362,608

[86] 国际申请 PCT/US2003/006969 2003.3.7

[87] 国际公布 WO2003/076536 英 2003.9.18

[85] 进入国家阶段日期 2004.9.8

[73] 专利权人 瓦尔斯帕供应公司

地址 美国明尼苏达州

[72] 发明人 M·P·J·霍伊茨 L·琼斯

[56] 参考文献

CN1230205A 1999.9.29

US5925694A 1999.7.20

US5932636A 1999.8.3

审查员 张 丽

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 顾晋伟 王景朝

权利要求书 3 页 说明书 15 页

[54] 发明名称

在胺固化环氧材料存在下反应性稀释剂的聚合及由此制备的涂料组合物

[57] 摘要

公开了一种包括聚合反应性稀释剂的方法,该反应性稀释剂存在于一种进一步含有胺固化环氧材料的水性分散体中。获得的组合物适用于作为一种涂料组合物。

1. 一种制备涂料组合物的方法，包括步骤：

在一种含有至少一种甲基丙烯酸酯化合物的反应性稀释剂存在下，将一种胺和一种环氧材料结合，以提供一种含有高分子量胺固化环氧材料和反应性稀释剂的组合物；

制备一种该组合物水性分散体；和

聚合该反应性稀释剂，以提供涂料组合物。

2. 如权利要求1中所述的方法，其中，制备水性分散体的步骤包括将该组合物与一种酸结合。

3. 如权利要求1中所述的方法，其中，环氧材料衍生于双酚A和表氯醇。

4. 如权利要求1中所述的方法，其中，环氧材料溶解或分散于反应性稀释剂中。

5. 如权利要求1中所述的方法，其中，胺固化环氧材料具有残余环氧官能度。

6. 如权利要求5中所述的方法，进一步包括步骤：

将具有残余环氧官能度的胺固化环氧材料与一种活性氢化合物或前体反应。

7. 如权利要求6中所述的方法，其中，反应步骤在制备水性分散体步骤之前进行。

8. 如权利要求6中所述的方法，

其中反应步骤在制备水性分散体步骤之后进行。

9. 如权利要求6中所述的方法，

其中反应步骤在聚合该反应性稀释剂步骤之后进行。

10. 如权利要求1中所述的方法，其中，涂料组合物进一步含有一种交联剂。

11. 如权利要求1中所述的方法，其中，水性分散体进一步含有一种表面活性剂。

12. 如权利要求2中所述的方法，其中，在组合物与酸结合之前，组合物与一种表面活性剂结合。

13. 如权利要求2中所述的方法，其中，酸为一种水性酸。

14. 如权利要求1中所述的方法，其中，制备水性分散体的步骤

包括:

将组合物与一种酸结合, 以提供一种酸化的组合物; 和
将该酸化的组合物与一种水性液体结合。

15. 如权利要求 14 中所述的方法, 其中, 水性液体进一步含有一种表面活性剂。

16. 如权利要求 1 中所述的方法, 其中, 反应性稀释剂含有一种多官能度材料。

17. 如权利要求 1 中所述的方法, 进一步包括步骤:
在聚合之前添加一种额外的反应性稀释剂。

18. 如权利要求 1 中所述的方法, 其中, 反应性稀释剂通过自由基聚合方法来聚合。

19. 如权利要求 1 中所述的方法, 其中, 涂料组合物进一步含有一种溶剂。

20. 如权利要求 1 中所述的方法, 其中, 涂料组合物是一种包装涂料组合物、一种抗腐蚀涂料组合物、一种染色阻透涂料组合物、一种纸张涂料组合物、一种水泥板涂料组合物、一种纤维板涂料组合物或它们的组合。

21. 如权利要求 1 中所述的方法, 其中, 涂料组合物基本不含有溶剂。

22. 如权利要求 1 中所述的方法, 其中, 涂料组合物具有挥发性有机化合物含量至多为每升固体 0.2 千克。

23. 如权利要求 2 中所述的方法, 其中, 涂料组合物具有挥发性有机化合物含量, 排除酸之外, 至多为每升固体 0.2 千克。

24. 一种依据权利要求 1 的方法制备的涂料组合物。

25. 一种涂布制品的方法, 包括步骤:

将依据权利要求 1 的方法制备的涂料组合物施用到一种制品上;
和

硬化该涂料组合物, 以提供涂布的制品。

26. 如权利要求 25 中所述的方法, 其中, 涂料组合物进一步含有一种交联剂。

27. 如权利要求 25 中所述的方法, 进一步包括步骤: 加热该涂布的制品, 以提供交联涂层。

28. 如权利要求 25 中所述的方法, 其中, 施用步骤包括通过一种电泳涂布方法施用该涂料组合物。

29. 如权利要求 1 中所述的方法, 其中, 至少一种甲基丙烯酸酯化合物包括甲基丙烯酸丁酯。

30. 如权利要求 29 中所述的方法, 其中, 反应性稀释剂进一步含有至少一种乙烯基化合物。

31. 如权利要求 30 中所述的方法, 其中, 至少一种乙烯基化合物包括苯乙烯。

32. 如权利要求 31 中所述的方法, 其中, 基于环氧材料、胺、和反应性稀释剂的总的混合重量, 使用至少 7.5%重量和至多 80%重量的反应性稀释剂。

33. 如权利要求 32 中所述的方法, 其中, 基于环氧材料、胺、和反应性稀释剂的总的混合重量, 使用至少 15%重量和至多 50%重量的反应性稀释剂。

在胺固化环氧材料存在下反应性稀释剂的聚合 及由此制备的涂料组合物

本申请要求享受美国临时申请 No. 60/362,608 的权利，申请日为 2002 年 3 月 8 日，其全部内容在此引入作为参考。

发明背景

各种涂料组合物、使用这些组合物涂布基体的方法、和固化该涂层基体的方法是本领域广泛公知的。涂料组合物有时被用作膜材料，其可以包括一种载体（例如水和/或有机溶剂）。涂料可以通过一种如层压、溶液或分散体涂布、粉末涂布、电泳涂布、喷涂、辊涂或逆转辊涂的方法，应用于基体上。涂料组合物也可以通过熔融形式挤出法用作膜材料，通过挤出口模贴胶于一种基体上。由于现代的高速涂层生产线将涂层基体快速地加热到温度高达 490°F (240°C)，一旦涂布于基体之上，优选将组合物在几秒钟内无缺陷地固化（如果组合物包括载体时并将其干燥）。使用这样的技术，各种不同类型的基体已经被涂布上涂层，例如包括木材、塑料、和片、带或卷形状的金属。涂层金属基体特别适用于食物和饮料的包装、处理和保藏。

在涂层方法中期望避免使用过量的有机溶剂，这样有机溶剂挥发到大气中的环境危害性就会最小化。但是，为了处理涂料组合物并在干燥之后获得接合的膜材料，典型地需要相对大量的有机溶剂。

环氧树脂是用于保护性表面涂料组合物中特别令人满意的材料，如作为一种用于任意的颜料、填料和其它添加剂的媒介物或可聚合粘合剂。环氧树脂有益地供给性能如韧性、弹性、粘结性和耐化学品性能。

在现有技术中，已经采取了大量的尝试，来制备适用于在形成固化涂层基体方法中使用的水性、溶剂性 or 无溶剂涂料组合物。例如，已经利用容器涂布技术，将环氧树脂接枝上丙烯酸单体、苯乙烯和甲基丙烯酸。该接枝环氧树脂在溶剂中制备，通常为丁基纤维素溶剂和/或正丁醇，以保持低的加工粘度，并随后通过直接或反相的排出步骤去除水。虽然该固化膜性能很令人满意，但是这样的涂料反映的事实是，需要相当大量的溶剂来获得良好性能。在组合物中去除胺和水之

前，高分子量的环氧树脂典型地需要 25 ~ 50% (基于总的固体加上有机溶剂的量) 的溶剂。

在尝试制备一种水基涂料组合物时，通常出现的另一个问题是，形成的极高分子量产物不能溶解或分散于水中。仍然继续需要能应用于基体以提供良好涂层特性的水性涂料组合物。

发明概述

在一方面，本发明提供了一种制备涂料组合物的方法，和由此制备的涂料组合物。该方法包括步骤：制备包括一种高分子量胺固化环氧材料和一种反应性稀释剂的组合物的水性分散体；并聚合该反应性稀释剂以提供涂料组合物。优选地，本方法进一步包括步骤：在一种反应性稀释剂存在下，将一种胺和一种环氧材料结合，以提供包括一种高分子量胺固化环氧材料和一种反应性稀释剂的组合物。优选地，制备水性分散体的步骤包括将该组合物与一种酸结合。优选地，该涂料组合物的挥发性有机化合物含量最多为每公升固体 0.2 千克。

在另一方面，本发明提供了一种涂布制品的方法。该方法包括步骤：将上述涂料组合物施用于一种制品上，和硬化该涂料组合物以提供一种涂层制品。优选地，该方法包括将该涂层制品加热以提供交联涂层的步骤。

定义：

涉及涂料组合物和涂布基体方法的术语，除非有另外的说明，都是依据熟悉本领域的人员的理解来使用的。例如，术语“涂料固体”和“涂料固体组份”表示为在组合物（如使用的胺固化环氧材料、反应性稀释剂、环氧材料和任何其它反应性固化剂、反应性稀释剂组份、或引发剂）中使用的组份，除水或有机溶剂之外的总质量。在此使用的“溶剂”，表示为组合物中的一种挥发性液体组份，其在固化或烘焙步骤中不会发生反应。大多数的溶剂通常在烘焙步骤中挥发，并不会结合到固化涂料中。该有机溶剂典型地由饱和有机化合物构成，具备小于 300 道尔顿 (Daltons) 的分子量。

在此使用的“高分子量胺固化环氧材料”表示为，一种环氧材料（如环氧树脂）与一种胺的反应产物，获得的一种相对于起始环氧材料分子量增加（如高）的胺固化环氧材料。优选地该胺固化环氧材料具有残余的环氧官能度。

“聚合”或“可聚合的”表示为，在将涂层基体暴露在辐射线（如紫外光或电子束）、热源、或其它引发聚合的装置之下后，该涂料组合物的固化或交联。“可热固性的”或“热固性”表示为，组合物其通过使用辐射和/或加热转变为一种凝胶结构。凝胶结构是一种在任何溶剂中基本不溶解的结构。

在此使用的“挥发性有机化合物（“VOC”）”表示为，任意一种碳的化合物，不包括一氧化碳、二氧化碳、碳酸、金属碳化物或碳酸盐、和碳酸铵，其参与大气光化学反应。典型地，挥发性有机化合物具有的蒸汽压等于或高于 0.1mmHg。在此使用的“挥发性有机化合物含量（“VOC 含量”）”表示为，每单位体积涂料固体的 VOC 重量，并且例如表示为每公升多少千克（kg）VOC。

优选实施方式详细说明

本发明提供了一种在反应性稀释剂存在下，制备一种高分子量胺固化环氧材料的方法。高分子量胺固化环氧材料，优选地，在反应性稀释剂的存在下，通过将一种胺与一种环氧材料结合来制备。该组合物，其包括高分子量胺固化环氧材料和反应性稀释剂，适用于通过制备一种该组合物的水性分散体，并随后聚合该反应性稀释剂来制备涂料组合物。

环氧材料

例如包括环氧树脂或化合物的环氧材料是一类含有环氧基团的材料。本发明中使用的环氧材料可以通过多种方法制备，例如包括双羟基化合物与表氯醇的缩合。用于制备环氧材料的双羟基化合物例如包括二元酚和二羟基醇。优选的环氧材料例子包括由双酚 A 和/或双酚 F 与表氯醇缩合衍生的材料。

适用于本发明的环氧材料可以依据公知的方法来制备，包括描述于美国专利 US4,446,258（Chu 等）和 US4,476,262（Chu 等）中的那些方法。典型地，通过一个当量的双酚 A 或双酚 F 与期望当量数的表氯醇反应，来制备一种具有残余环氧官能度（如一种环氧树脂）的环氧材料。合适的环氧材料例子包括可以从 Resolution Performance Products（Houston, TX）获得的商品牌号为 EPON828、EPON1001、EPON1004F、EPON1007、EPON1009 的材料。市面购买的环氧材料可以含有一种例如包括双环氧化合物、单环氧化合物和不具有环氧基团的

芳族聚醚的混合物。优选的环氧材料具有环氧当量(EEW)最大为 2000。优选地, 环氧材料能够溶解于反应性稀释剂中。

优选的环氧材料包括缩水甘油基端基封端的双酚 A-表氯醇共聚物、缩水甘油基端基封端的双酚 F-表氯醇共聚物、缩水甘油基端基封端的(双酚 A-表氯醇)-(双酚 F-表氯醇)共聚物、聚烷撑二醇二缩水甘油醚、聚四氢呋喃二缩水甘油醚、和它们的混合物。优选地, 聚烷撑二醇二缩水甘油醚为聚乙二醇二缩水甘油醚或聚丙二醇二缩水甘油醚。特别优选的环氧材料例子包括从 Resolution Performance Products (Houston, TX) 获得的商品牌号为 EPON1004F 的材料。

胺

用于与环氧材料反应形成高分子量胺固化环氧材料的胺包括具备伯、仲和/或叔胺官能度的材料。适用的胺包括一元胺、二元胺和多胺。适用的胺例子包括在美国专利 US4, 468, 307 (Wisner 等) 中列出的胺。优选地, 胺具有的胺当量为 22 - 300。

优选的胺包括一元胺(例如羟基官能胺)。也可以适用的多胺例子包括乙二胺、二亚乙基三胺、三亚乙基四胺、N-(2-氨基乙基)乙醇胺、哌啶、和它们的混合物。但是, 当使用多胺时, 由于其倾向于引起反应混合物的凝胶化, 优选不使用大量的多胺。

优选的胺包括仲胺和叔胺。伯胺也是适用的, 但是由于一个当量的伯胺能与多于一个当量的环氧官能度反应, 它们可能倾向于引起反应混合物的凝胶化。当使用多元胺和/或伯胺时, 可能特别需要预防避免凝胶化。例如, 可以使用过量的胺, 并且可以在反应结束时通过真空提取出过量胺。也可以将环氧材料加入到胺中, 以保证胺为过量的。

适用的羟基官能胺例子包括链烷醇胺、双链烷醇胺、三链烷醇胺、烷基链烷醇胺、芳基链烷醇胺、芳基烷基链烷醇胺、和它们的混合物, 其中链烷醇、烷基和/或芳基链优选地含有 2 - 18 个碳原子。优选的羟基官能胺例子包括乙醇胺、N-甲基乙醇胺、二乙醇胺、N-苯基乙醇胺、N,N-二甲基乙醇胺、N-甲基二乙醇胺、三乙醇胺、和它们的混合物。

非羟基官能胺(如单烷基胺、双烷基胺、三烷基胺、混合烷基-芳基胺、和取代胺, 其中取代基团为羟基之外的基团)也是适用的。如果使用取代胺, 优选地取代基团不会不利地影响胺与环氧材料的反应。优选的非羟基官能胺例子包括乙胺、丙胺、甲基乙胺、二乙基胺、

N,N-二甲基环己基胺、三乙基胺、N-苄基二甲基胺、二甲基可可胺、二甲基牛脂胺、和它们的混合物。

其它的胺例子包括胂、丙烯亚胺，也是适用的。氨水也是适用的，并且为了达到应用的目的，其被认为是一种胺。也可以使用上述各种胺的混合物。

反应性稀释剂：

使用反应性稀释剂与环氧材料结合，制备高分子量胺固化环氧材料，和最后的涂料组合物。在此使用的“反应性稀释剂”表示为，在用于制备胺固化环氧材料的条件下，基本上与环氧材料和/或胺不反应的单体和/或低聚体。本发明中使用的反应性稀释剂，优选为能进行反应形成一种聚合物和/或一种互穿网络的材料。在本发明中使用的反应性稀释剂例子包括能进行自由基反应的单体和/或低聚体。优选地，反应性稀释剂具有的分子量为100道尔顿~350道尔顿。

适用的反应性稀释剂包括单官能度和多官能度的反应性稀释剂。优选的反应性稀释剂包括乙烯基化合物、甲基丙烯酸酯化合物、和它们的混合物。

当反应性稀释剂为乙烯基化合物时，优选的乙烯基化合物为乙烯基芳族化合物。适用的乙烯基芳族化合物例子包括苯乙烯、取代苯乙烯、和它们的混合物。

反应性稀释剂也可以是甲基丙烯酸酯化合物。优选的甲基丙烯酸酯化合物例子包括甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸异丁酯、甲基丙烯酸2-羟基乙酯、甲基丙烯酸异冰片酯、聚乙二醇甲基丙烯酸酯、聚丙二醇甲基丙烯酸酯、和它们的混合物。

优选地，反应性稀释剂作为一种溶剂，能溶解、分散、或另外地降低在胺固化环氧材料制备中使用的材料的粘度。

虽然反应性稀释剂的使用优选地降低或减少了对使用大量溶剂的需求，但是如果需要时，也可以添加溶剂。

额外的反应性稀释剂也可以与上述的反应性稀释剂一起混合使用。额外的反应性稀释剂可以在聚合该反应性稀释剂之前任何时候引入。优选地，在制备水性分散体之后引入。

额外的反应性稀释剂可以是单官能度或多官能度的反应性稀释

剂。除了上述的反应性稀释剂之外，适用的额外反应性稀释剂例子包括丙烯酸酯化合物。适用的丙烯酸酯化合物例子包括丙烯酸丁酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸 2-乙基己酯、丙烯酸异丁酯、丙烯酸叔丁酯、丙烯酸 2-羟基乙酯、聚乙二醇丙烯酸酯、丙烯酸异冰片酯、丙烯酸缩水甘油酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯、丙烯酸、和它们的混合物。

高分子量胺固化环氧材料：

高分子量胺固化环氧材料，可以通过在反应性稀释剂的存在下，将胺与环氧材料结合来制备。优选地至少 0.1 当量的胺、更优选地至少 0.2 当量的胺、和最优选地至少 0.3 当量的胺与各自当量的环氧材料结合。优选地至多 1.05 当量的胺、更优选地至多 1 当量的胺、和最优选地至多 0.95 当量的胺与各自当量的环氧材料结合。

基于环氧材料、胺和反应性稀释剂总的混合重量，使用的反应性稀释剂优选为至少 7.5%重量、更优选为至少 15%重量、和最优选为至少 20%重量。基于环氧材料、胺和反应性稀释剂总的混合重量，使用的反应性稀释剂优选为至多 80%重量、更优选为至多 50%重量、和最优选为至多 30%重量。

一种用于制备高分子量胺固化环氧材料的便捷方法例子是：首先将环氧材料溶解在反应性稀释剂中。优选在温度为最大 130℃、更优选在最大 120℃、和最优选在最大 110℃下溶解该环氧材料。如果期望的话，可以搅拌该材料以有助于溶解。

当使用一些反应性稀释剂时，应需要注意防止反应性稀释剂在溶解温度下聚合。阻止聚合的便捷方法例子包括，保持一种氧化条件和/或添加抗氧化剂和/或抑制剂。优选的抑制剂例子包括 2,6-双叔丁基-4-甲基苯酚。当使用抗氧化剂和/或抑制剂时，它们的使用量优选为基于环氧材料、胺和反应性稀释剂总的混合重量的至少 0.01%重量。当使用抗氧化剂和/或抑制剂时，它们的使用量优选为基于环氧材料、胺和反应性稀释剂总的混合重量的至多 0.5%重量。

在环氧材料已溶解在反应性稀释剂之后，可以调整（例如冷却）混合物温度，达到添加胺所期望的温度。添加胺之后，如果期望的话，可以调整混合物温度，达到容许反应进行的温度。优选地，反应温度最大为 130℃、更优选最大为 120℃、和最优选最大为 110℃。

当胺的用量较低时（例如胺当量与环氧材料当量比值小于 1 时），

可以制备具有残余环氧官能度的高分子量胺固化环氧材料。残余环氧官能度可以在制备水性分散体过程中水解，以提供羟基官能度，其可以例如用于与合适的交联剂反应。

选择地，具有残余环氧官能度的高分子量胺固化环氧材料，可以与活性氢化合物（例如如下面所述）反应，以进一步提高胺固化环氧材料的分子量。活性氢化合物与具有残余环氧官能度的高分子量胺固化环氧材料的反应，如果期望的话，可以在制备水性分散体之前、在制备水性分散体之后、或聚合反应性稀释剂之后进行。

每当量的残余环氧官能度，优选地使用至多 1.05 当量的活性氢化合物、更优选地至多 1 当量的活性氢化合物、和最优选地至多 0.95 当量的活性氢化合物。

活性氢化合物：

在此使用的活性氢化合物和/或前体（即能形成活性氢化合物的化合物），是那些包括至少一个可以容易地在水性环境下离解的氢原子的化合物。优选地，氢原子连接于氮原子、氧原子、磷原子、或硫原子。

其中活性氢连接于氮的有用活性氢化合物和/或前体例子包括胺、二胺、多胺、酰肼、二酰肼、多酰肼、酮亚胺、二酮亚胺、多酮亚胺、和它们的混合物。

其中活性氢连接于氧的有用活性氢化合物例子包括二羧酸、多羧酸、二酚、多酚、和它们的混合物。

其中活性氢连接于硫的有用活性氢化合物例子包括硫醇、二硫醇、多硫醇、和它们的混合物。

优选的活性氢化合物例子包括 3-巯基丙酸、2-巯基乙醇、己二酸二酰肼、酰肼、氨水、乙二胺、N-(2-氨基乙基)乙醇胺、二亚乙基三胺、三亚乙基四胺、二乙醇胺、双酚 A、双酚 F、N-乙基乙二胺、1,4-丁烷二硫醇、丙烯亚胺、N,N-二甲基-1,6-己二胺、1,6-己二胺、和它们的混合物。

交联剂

交联剂可以结合到该涂料组合物中以提高交联度，其在涂敷基体并干燥之后的涂料组合物固化过程中发生交联。交联剂包括那些能在固化温度下与涂料组合物中的其它官能度反应的材料。

合适的交联剂例子包括胺、三聚氰胺、嵌段异氰酸酯、乙二醇脲、酮亚胺、环氧化合物、和它们的混合物。优选的交联剂例子包括从 DeGussa Corp (Parsippany, NJ) 获得的商品牌号为 VESTANAT31358/100 的嵌段异氰酸酯。

表面活性剂:

表面活性剂也可以可选地使用, 以有助于分散体的制备。适用的表面活性剂例子包括阳离子表面活性剂、非离子表面活性剂、和它们的混合物, 例如描述于 McCutcheon's, Volume 1: Emulsifiers & Detergents, North American Edition (2001) 中的表面活性剂。适用的阳离子表面活性剂例子包括乙氧基胺、乙氧基脂肪胺、季铵化合物、和它们的混合物。一种优选的阳离子表面活性剂描述于美国专利 US4,468,307 (如第 9 栏第 60-65 行)。适用的非离子表面活性剂例子包括乙氧基烷基酚、乙氧基脂肪醇、乙氧基醇、和它们的混合物。表面活性剂可以可选地包括一种可聚合的烯键式不饱和官能度。

当使用表面活性剂时, 基于涂料固体总重量, 优选使用量为至少 0.1% 重量、更优选为至少 0.2% 重量、和最优选为至少 0.5% 重量。当使用表面活性剂时, 基于涂料固体总重量, 优选使用量为至多 5% 重量、更优选为至多 3% 重量、和最优选为至多 2% 重量。

其它涂料添加剂:

如果期望的话, 也可以任选地往本发明提供的涂料组合物中添加溶剂。大量类型的溶剂适用于在本发明中使用。但是, 如前面所提到的那样, 大量溶剂的使用可能带来不期望的较高量挥发性有机化合物, 其必须去除或回收。

适用的溶剂例子包括芳族溶剂 (如二甲苯、甲苯)、醇 (如丁醇和戊醇)、乙二醇醚 (如 2-丁氧基乙醇和 2-乙氧基乙醇)、丙二醇醚、酮 (如丙酮和甲基异丁基酮)、酰胺化合物 (如 1-甲基-2-吡咯烷酮和 N,N-二甲基甲酰胺)、和它们的混合物。优选的溶剂例子包括 1-甲基-2-吡咯烷酮和 N,N-二甲基甲酰胺。当使用溶剂时, 基于涂料固体总重量, 优选使用量为至多 20% 重量、更优选为至多 10% 重量、和最优选为至多 5% 重量。

如果期望的话, 其它添加剂可以添加到本发明提供的涂料组合物中。这样的添加剂例子包括染料和颜料、粘度改进剂、消泡剂、紫外

光 (UV) 吸收剂、润湿剂、填料、分散剂、和它们的混合物。

水性分散体:

该高分子量胺固化环氧材料的水性分散体, 可以通过酸化含有该高分子量胺固化环氧材料的组合物来制备。适用于酸化该组合物的酸在下文中描述。

在一种实施方式中, 可以将高分子量胺固化环氧材料与一种水性酸结合, 提供一种该高分子量胺固化环氧材料的水性分散体。可选地, 可以使用一种表面活性剂来有助于水性分散体的形成。可以在将该材料与水性酸结合之前或之后, 将表面活性剂添加到高分子量胺固化环氧材料中。选择地, 水性酸可以包括一种表面活性剂。

在另一种实施方式中, 高分子量胺固化环氧材料可以用一种酸酸化, 并且获得的酸化组合物可以与一种水性液体结合, 获得一种高分子量胺固化环氧材料的水性分散体。可选地, 可以使用一种表面活性剂来有助于水性分散体的形成。可以在用酸酸化之前或之后, 将表面活性剂添加到高分子量胺固化环氧材料中。选择地, 水性液体可以包括一种表面活性剂。

优选地, 使用足够量的酸来达到期望中和胺的程度。优选地, 使用足够量的酸来提供每当量的胺至少 0.3 当量的酸、更优选为每当量的胺至少 0.5 当量的酸、和最优选为每当量的胺至少 0.6 当量的酸。优选地, 使用足够量的酸来提供每当量的胺至多 1.5 当量的酸、更优选为每当量的胺至多 1.2 当量的酸、和最优选为每当量的胺至多 1 当量的酸。

酸:

用于制备水性分散体的酸优选为一种水性酸。该酸可以是有机酸或无机酸。适用的酸例子包括含羧基的酸、含磷的酸、含硫的酸、盐酸、和它们的混合物。优选地, 该酸溶于水。优选地, 该酸为一种非挥发性材料。

示意性的含羧基的酸例子包括乳酸、蚁酸、乙酸、二羧甲基丙酸、异抗坏血酸、抗坏血酸、间苯二甲酸、邻苯二甲酸、对苯二甲酸、马来酸、丁二酸、丙酸、丙烯酸、甲基丙烯酸、碳酸、草酸、己二酸、和它们的混合物。

示意性的含磷的酸例子包括磷酸、磷酸衍生物、和它们的混合物。

示意性的含硫的酸例子包括硫酸、磺酸、氨基磺酸、氨基磺酸衍生物、和它们的混合物。

反应性稀释剂的聚合：

涂料组合物，可以从含有高分子量胺固化环氧材料和反应性稀释剂的组合物的水性分散体中，通过聚合该反应性稀释剂来制备。

反应性稀释剂的聚合可以通过本领域公知的任意便捷方法来诱发。引发聚合的方法（如热诱导引发、光化学诱导引发）例子包括使用引发剂（如自由基引发剂）、或使用电离辐射（如电子束辐射）。优选地，使用引发剂（如自由基引发剂）来引发反应性稀释剂的聚合。

可以将自由基引发剂加入到本发明提供的涂料组合物中，以有助于反应性稀释剂的聚合。适用的自由基引发剂可以为有机化合物（如有机过氧化物）或无机化合物（如过硫酸盐）。适用的自由基引发剂例子包括过氧化物、过硫酸盐、过亚硫酸盐、偶氮烷烃、和紫外光或可见光引发剂。适用的过氧化物引发体系例子包括过氧化苯甲酰、叔丁基过氧化氢、和过氧化氢与苯偶姻的混合物。适用的过硫酸盐引发体系例子包括过硫酸铵或其它过硫酸碱金属盐，可选地与一种合适的还原剂组合。合适的还原剂例子包括肼、铵或碱金属亚硫酸盐、重亚硫酸盐、偏亚硫酸氢盐、和次硫酸盐。优选的自由基引发剂例子包括叔丁基过氧化氢。

如果使用一种自由基引发剂来引发反应性稀释剂的聚合，如果期望的话，混合物的温度可以调节到在自由基引发剂加入之后容许反应发生的温度。优选地，反应温度至少为 20℃、更优选为至少 25℃、和最优选为至少 30℃。优选地，反应温度至多为 100℃、更优选为至多 90℃、和最优选为至多 85℃。

当使用一种自由基引发剂来引发聚合时，优选地使用足够量的引发剂来有效地聚合该反应性稀释剂。当使用一种自由基引发剂来引发该反应性稀释剂的聚合时，基于反应性稀释剂的总重量，优选地使用至少 0.2%重量和更优选为至少 0.4%重量引发剂。当使用一种自由基引发剂来引发该反应性稀释剂的聚合时，基于反应性稀释剂的总重量，优选地使用至多 3%重量、更优选为至多 2%重量、和最优选为至多 1%重量的引发剂。

涂料组合物：

由本发明提供的涂料组合物，优选地具备用于涂布基体的适用的性能。由本发明提供的涂料组合物优选地为水性分散体，其可以在外界环境条件下保持稳定至少四个月。优选地，稳定的涂料组合物为水性分散体，其在粘度上不会表现出实质性改变或不表现出胶体不稳定性。由稳定的水性分散体制备的涂料，优选地具备基本相同于它们制备时的性能。

优选地，该水性涂料组合物基本上不含有溶剂。基本不含有溶剂的水性组合物，基于该涂料组合物中固体与溶剂的总重量，优选地含有最多 20%重量的溶剂、更优选为最多 10%重量的溶剂、和最优选为最多 5%重量的溶剂。

由本发明提供的水性分散体优选地为水性涂料组合物。水性涂料组合物有益的是其可以具有较低的挥发性有机化合物（VOC）含量。由本发明提供的水性涂料组合物，优选地具有挥发性有机化合物含量为每升固体至多 0.2 千克、更优选为每升固体至多 0.1 千克、和最优选为每升固体至多 0.05 千克。当在该水性组合物的制备中使用挥发性有机酸时，该水性涂料组合物具有挥发性有机化合物含量，排除酸之外，优选地为每升固体至多 0.2 千克、更优选地为每升固体至多 0.1 千克、和最优选为每升固体至多 0.05 千克。

基体：

由本发明提供的涂料组合物，优选地适用于涂布所期望的任何基体。优选地，基体例子包括冷轧钢、镀锌钢、铝材、纤维板、水泥板、塑料、纸张、木材、和它们的组合。

涂料施用、干燥和固化：

由本发明提供的涂料组合物，可以通过本领域公知的任何便捷方法，施用到期望的基体上。适用的方法例子包括喷涂、辊涂、浸渍涂布、幕式淋涂、刷涂、电泳涂布、和它们的组合。

一旦将涂料施用于基体上，可以通过本领域公知的任何便捷方法将涂料干燥。适用的方法例子包括热气干燥（如热气烘箱、空气穿透干燥、直接干燥）、暴露于微波辐射下、和暴露于红外辐射下。如果该涂料组合物包括一种交联剂，该涂料可以可选地在干燥过程中固化。

固化涂料性能：

优选地，由本发明提供的固化涂料呈现有益的性能，例如包括耐化学品性能、抗磨损性、阻隔性能、粘结性能、和抗腐蚀性性能。

优选地，由本发明提供的固化涂料适用于应用的例子包括包装涂料、抗腐蚀涂料、染色阻透涂料、纸张涂料、和水泥板或木板涂料。

本发明通过下面的实施例来说明。应当理解的是，这些特定的实施例、原料、用量、和程序，应广泛地理解为与本文中所述发明的范围和本质一致的。

实施例

除非另外的指明，所有的化学品都购置于 Sigma-Aldrich (St. Louis, MO)。

除非另外的指明，所有的百分比表示为重量百分比。除非另外的指明，所有的重量都以克(g)为单位给出。除非另外的指明，所有的分子量都是重均分子量。

实施例 1

从 Resolution Performance Products (Houston, TX) 获得的商品牌号为 EPON 1004F (902 g) 的一种环氧材料，在 95-100℃ 下将其溶解在苯乙烯 (214.6 g) 与甲基丙烯酸丁酯 (214.6 g) 的混合物中。在混合物上保持一种氧气气氛，并将 2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚 (0.74 g) 加入以稳定该乙烯基单体。将混合物冷却到 70-75℃，并在 30 分钟时间内将二乙醇胺 (99.6 g) 加入。将所有的二乙醇胺加入后，将温度升高到 88-90℃，并保持该温度 1.5 小时。随后测定叔胺数为 38.6。随后将该批材料冷却到 58-60℃，并将从 DeGussa Corp. (Parsippany, NJ) 获得的商品牌号为 VESTANAT 31358/100 (357.8 g) 的嵌段异氰酸酯加入到该批材料中，紧接着加入乳酸 (154.5 g, 88% 重量的水溶液)。在处理之前，将该批材料混合 25 分钟。将水 (3787 g) 在高速搅拌下 30 分钟时间内加入到该批材料中，同时保持温度在 58-60℃。在将该批材料冷却到 45-47℃ 之前，在温度为 58-60℃ 下将该批材料搅拌 50 分钟。随后将气氛从空气转换为氮气，并将叔丁基过氧化氢 (9.34 g) 和水 (126.2 g) 的混合物加入到该批材料中。在添加完成之后，将溶解于水 (126.2 g) 中的异抗坏血酸 (5.12 g) 在 20 分钟时间内喂入到该批材料中。5 分钟之后该批材料开始缓慢地放热。温度保持在低于 57℃。在异抗坏血酸的添加完成之后，将该批材料冷却到室温。最后的分散

体具有固含量为 31.5%重量。

实施例 2

从 Resolution Performance Products (Houston, TX) 获得商品牌号为 EPON 828 (1425 g) 的一种环氧材料, 将其与从 Resolution Performance Products (Houston, TX) 获得的双酚 A (285 g) 和碘化乙基三苯基磷 (1.7 g, 95%), 在室温下混合。在氮气套下, 逐渐将混合物在 2 小时 15 分的时间内加热到 162℃。一旦混合物到达 162℃就保持该温度不变 2 小时。在该控制的末尾, 将该批材料冷却到室温。在温度低于 124℃时移去氮气套, 并获得一种氧气气氛。随后将 2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚 (4.4 g) 加入到该批材料, 然后是苯乙烯 (213.8 g) 与甲基丙烯酸丁酯 (213.8 g) 混合物。

实施例 3

将在实施例 2 中制备的环氧材料 (333.62 g), 在氧气氛下加热到 75℃。在 90 分钟时间内将二乙醇胺 (38.91 g) 和正丁胺 (14.21 g) 的混合物加入。在添加胺混合物的过程中, 容许将温度升高到 93℃。在添加胺的末尾, 将苯乙烯 (6.63 g) 和甲基丙烯酸丁酯 (6.63 g) 的混合物加入, 并将温度保持在 90~95℃下 3 小时 20 分。将温度调整为 80℃, 随后将乳酸 (39.1g, 85% 重量的水溶液) 加入。在 15 分钟内将 700g 水加入, 同时保持温度为 75-80℃。在该添加过程中, 氧气氛用氮气氛来替代。当所有的水加入时将丙烯酸正丁酯 (40.0 g) 混入到该分散体中。将温度降低到 45℃, 随后将水 (50.0g) 和叔丁基过氧化氢 (2.6g) 的混合物加入到该分散体中。在 25 分钟时间内, 无外界加热下, 将异抗坏血酸 (1.4g) 和水 (50.0g) 的溶液喂入到该分散体中。在该进料阶段的 15 分钟之后, 温度到达 54℃。一旦异抗坏血酸的进料完成, 就将该批材料冷却到室温。产物具有固含量为 36.9%重量。

实施例 4

将在实施例 2 中制备的环氧材料 (333.62 g), 在氧气氛下加热到 75℃。在 90 分钟时间内将二乙醇胺 (38.91 g) 和正丁胺 (14.21 g) 的混合物加入。在添加胺混合物的过程中, 容许将温度升高到 93℃。在添加胺的末尾, 将苯乙烯 (6.63 g) 和甲基丙烯酸丁酯 (6.63 g) 的混合物加入, 并将温度保持在 90~95℃下 3 小时 20 分。

将温度调整为 81℃, 随后将从 DeGussa Corp. (Parsippany, NJ)

获得的 VESTANAT 31358/100 (106.6 g) 和甲基丙烯酸羟乙酯 (6.0 g) 加入。在 81℃ 混合 30 分钟之后, 将乳酸 (39.1g, 85% 重量的水溶液) 加入。在 20 分钟时间内, 将 859g 水加入, 同时容许将温度由 81℃ 降低为 56℃。在该添加过程中, 氧气氛用氮气氛来替代。当所有的水加入时将丙烯酸正丁酯 (34.0 g) 混入到该分散体中。将温度降低到 45℃, 随后将水 (50.0g) 和叔丁基过氧化氢 (2.6g) 的混合物加入到该分散体中。在 25 分钟时间内, 无外界加热下, 将异抗坏血酸 (1.4g) 和水 (50.0g) 的溶液喂入到该分散体中。在该进料阶段的 10 分钟之后, 温度到达 54℃。一旦异抗坏血酸的进料完成, 就将该批材料冷却到室温。产物具有的固含量为 38.2% 重量。

涂料性能评价

由实施例 1、3 和 4 中环氧-丙烯酸类混合物制备的涂料, 用来测试其粘结性能和耐 MEK 性能。表 1 表示用来制备涂料的配方。

表 1: 用于环氧-丙烯酸类混合物的配方

	配方 1	配方 2	配方 3
实施例 1 树脂	100		
实施例 3 树脂		100	
实施例 4 树脂			100
聚酯树脂 WP-1*	8.0		
丁基二醇	4.0		4.0

* (高分子型增塑剂, Rohm & Haas)

通过在各种基体上流延配方 1、2 和 3 的 5 密耳厚潮湿膜来制备涂层。容许将该涂层在室温下干燥 15 分钟, 并随后加热到 185℃ 下保持 30 分钟。容许在任何测试之前将样板冷却到室温。

表 2: MEK 双耐磨性

基体	配方 1	配方 2	配方 3
Bondrite B1000	100**	10	50
Bondrite B95	100	5	30
CRS Q-panel*	100	5	30

*冷轧钢 Q-panel

****在 100MEK 双摩擦时，停止摩擦。**

表 3：干燥粘结性能

基体	配方 1	配方 2	配方 3
Bondrite B1000	25*	0	0
Bondrite B95	0	0	10
CRS Q-panel	0	0	0

***粘结性能测试依据 ASTM D-3359 方法 B 进行，给出涂料百分比损失。**

表 4：24 小时水浸泡后的湿粘结性能

基体	配方 1	配方 2	配方 3
Bondrite B1000	100*	0	0
Bondrite B95	0	0	25
CRS Q-panel	0	0	0

***粘结性能测试依据 ASTM D-3359 方法 B 进行，给出涂料百分比损失。**

在此引用的所有专利、专利申请、和公开出版物、和可电子方式获得的文献的全部内容在此引入作为参考。已经给出的前面详细说明和实施例只是为了清楚地说明，而非限定性的。本发明并不限于所示和描述的细节内容，对于熟悉本领域的人来说，各种显而易见的修改将包含于通过权利要求限定的本发明之中。