



(12) 发明专利



(10) 授权公告号 CN 111154375 B

(45) 授权公告日 2024. 08. 16

(21) 申请号 202010021561.5

(22) 申请日 2013.07.12

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 111154375 A

(43) 申请公布日 2020.05.15

(30) 优先权数据
12182173.0 2012.08.29 EP

(62) 分案原申请数据
201380045540.5 2013.07.12

(73) 专利权人 赫普有限公司
地址 丹麦灵比

(72) 发明人 萨尔瓦多·科洛米纳斯图图绍斯
桑蒂亚戈·阿里亚斯科多拉尔
托本·尚德尔
托马斯·阿兰布拉雷东多
安德烈亚斯·伦德唐·保尔森

(74) 专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司 11227
专利代理师 赵丹 高世豪

(51) Int.Cl.
C09D 163/00 (2006.01)
C09D 183/08 (2006.01)
C09D 183/04 (2006.01)
C09D 5/10 (2006.01)
C09D 5/24 (2006.01)
C09D 7/61 (2018.01)
C23F 13/14 (2006.01)

(56) 对比文件
US 5677367 A, 1997.10.14
WO 9605257 A1, 1996.02.22
审查员 宋雪

权利要求书2页 说明书27页

(54) 发明名称
包含空心玻璃球和导电颜料的防腐蚀锌底漆涂料组合物

(57) 摘要
本发明涉及包含空心玻璃球和导电颜料的防腐蚀锌底漆涂料组合物。本发明的涂料组合物特别适用于保护铁和钢结构。特别地,本发明涉及的涂料组合物包含:a) 粘合剂体系,b) 锌颗粒,c) 空心玻璃微球,以及d) 导电颜料。本发明还涉及包含所述组合物的套件,所述组合物的应用方法以及涂覆有所述组合物的金属结构。

1. 一种防腐蚀锌底漆涂料组合物, 包含:

a) 环氧树脂基粘合剂体系, 其中所述环氧树脂基粘合剂体系在所述涂料组合物的按固体体积计30%至50%的范围内, 其中所述环氧树脂基粘合剂体系包含反应性环氧树脂稀释剂和环氧当量重量为150-700的一种或更多种环氧树脂,

b) 锌颗粒, 其 D_{50} 小于 $20\mu\text{m}$, 以所述涂料组合物的按固体体积计10%至50%的量存在, 并且具有至少90%的锌含量,

c) 未涂覆的空心玻璃微球, 并且50%的直径小于 $60\mu\text{m}$, 其中所述空心玻璃微球以所述涂料组合物的按固体体积计10%至30%的量存在, 以及

d) 导电颜料, 所述导电颜料为石墨, 所述石墨以所述涂料组合物的按固体体积计0.5%至5.0%的量存在,

其中所述组合物还包含溶剂。

2. 根据权利要求1所述的防腐蚀锌底漆涂料组合物, 其中石墨以所述涂料组合物的按固体体积计0.5%至4.0%的量存在。

3. 根据权利要求1所述的防腐蚀锌底漆涂料组合物, 其中石墨以所述涂料组合物的按固体体积计1.0%至3.0%的量存在。

4. 根据权利要求1所述的防腐蚀锌底漆涂料组合物, 其中所述锌颗粒以按固体体积计20%至40%的量存在。

5. 根据权利要求1所述的防腐蚀锌底漆涂料组合物, 其中所述空心玻璃微球以所述涂料组合物的按重量计小于5.9%的量存在。

6. 根据权利要求1所述的防腐蚀锌底漆涂料组合物, 其中所述空心玻璃微球以所述涂料组合物的按重量计0.5%至4.0%的范围存在。

7. 根据权利要求1所述的防腐蚀锌底漆涂料组合物, 其中所述空心玻璃微球以所述涂料组合物的按重量计1.0%至3.0%的范围存在。

8. 根据权利要求1所述的防腐蚀锌底漆涂料组合物, 其中所述空心玻璃微球以所述涂料组合物的按固体体积计18%至24%的量存在。

9. 根据权利要求1所述的防腐蚀锌底漆涂料组合物, 其中所述空心玻璃微球以所述涂料组合物的按固体体积计15%至25%的量存在。

10. 根据权利要求1所述的防腐蚀锌底漆涂料组合物, 其中所述空心玻璃微球的平均颗粒尺寸为: 50%的直径小于 $50\mu\text{m}$ 。

11. 根据权利要求1所述的防腐蚀锌底漆涂料组合物, 其中所述空心玻璃微球的真密度为 0.05g/cc 至 0.75g/cc 。

12. 根据权利要求1所述的防腐蚀锌底漆涂料组合物, 其中所述环氧树脂基粘合剂体系为溶剂型或水型。

13. 根据权利要求1至12中任一项所述的防腐蚀锌底漆涂料组合物, 所述组合物包含一种或更多种固化剂。

14. 一种包含如权利要求13所限定的防腐蚀锌底漆涂料组合物的套件, 所述套件包括两个或更多个容器, 其中一个容器包含一种或更多种固化剂, 并且另一个容器包含如权利要求1至13中任一项所限定的部分a) 的其余组分。

15. 根据权利要求14所述的套件, 其中如权利要求1所限定的所述组分b) 和c) 与部分a)

的除所述一种或更多种固化剂之外的组分包含在同一容器中,并且其中组分d)与所述一种或更多种固化剂包含在同一容器中。

16.一种包含金属结构的涂覆结构,所述涂覆结构具有施用到所述金属结构的至少一部分上的根据权利要求1至13中任一项所限定的防腐蚀锌底漆涂料组合物的涂层。

17.一种涂覆金属结构的方法,包括向所述金属结构的至少一部分施用根据权利要求1至13中任一项所限定的防腐蚀锌底漆涂料组合物的层的步骤。

包含空心玻璃球和导电颜料的防腐蚀锌底漆涂料组合物

[0001] 本申请是申请日为2013年7月12日,申请号为“201380045540.5”,发明名称为“包含空心玻璃球和导电颜料的防腐蚀锌底漆涂料组合物”的中国专利申请的分案申请。

技术领域

[0002] 本发明涉及防腐蚀涂料组合物特别是用于保护铁和钢结构的涂料组合物的领域。特别地,本发明涉及包含颗粒锌、导电颜料和玻璃微球的涂料组合物,例如环氧树脂基涂料。

背景技术

[0003] 有机涂料和无机涂料两种锌底漆(primer)被广泛用于航海和海运工业中,还可例如被指定用于桥梁、容器、精炼厂、石油化工工业、发电厂、储存罐、起重机、风车和民用结构例如机场、视距仪、高层建筑物的钢结构部件。这种涂料可基于若干粘合剂体系,例如基于硅酸盐、环氧树脂、聚氨酯、环化橡胶、苯氧树脂、环氧酯、氨基甲酸乙酯醇酸(urethane alkyd)等的粘合剂体系。

[0004] 在锌底漆中,锌被用作导电颜料以产生阳极活性涂料。锌充当牺牲阳极材料并保护成为阴极的钢基材。抗腐蚀性取决于锌底漆对动电电流的传输,但是只要保持所述体系的导电性并且只要存在足够的锌来充当阳极,就会电保护钢。因此,锌底漆中的锌颜料颗粒紧紧地堆积在一起并且通常用非常高的锌粉载荷配制锌底漆。

[0005] 在本领域中,已经使用各种方法来降低锌载荷。US 4,621,024公开了具有金属基材如锌的涂料微球,其导致涂料的金属组分全面降低。US 5,252,632公开了使用非涂覆的空心玻璃微球来改善锌基涂料组合物的腐蚀保护以及降低组合物密度。US 5,580,907和US 6,287,372两者均公开了通过并入微球来减少组合物中锌粉的量的进一步努力。WO 2008/125610公开了包含某些锌合金以改善涂料组合物的腐蚀保护。其还公开了导电颜料如炭黑可提高腐蚀抑制性。

[0006] WO 96/29372公开了在溶剂中原位溶解的干涂料组合物,所述干涂料组合物包含石墨以避免涂料组合物的硬沉降(hard settling)。

[0007] WO 99/58274公开了在环氧树脂树脂基质中包含碳改性的锌粉(carbon-modified zinc dust)、锌粉和空心玻璃球的涂料组合物。碳改性的锌粉不是碳和锌的简单混合物。

[0008] 然而,仍然需要以成本有效并限制应用到保护涂料中的锌的量的方式改善钢基金属结构的抗腐蚀性。

[0009] 为了建立足够的腐蚀保护并确保涂料的最佳性能,有必要详细说明保护性油漆系统以及评估其可能的耐久性的相关实验室性能测试的要求。新技术和油漆制剂的使用也意味着涂料将在极少或无先前记录的情况下被开发。这已经导致更多的重点将放在加速评价涂料性能的实验室测试上。许多这些加速暴露测试在其暴露时间内将不显示出视觉上对完整涂覆的表面的不利影响。因此,对人为造成的损害周围的涂料的行为例如划痕给出了重要的考虑并且除了其他之外许多资格预审测试是基于生锈蠕变(rust creep)和起泡

(blistering)以及来自评分的脱离,ISO 12944,NORSOK M-501,ISO 20340,NACE TM 0104、0204、0304、0404等(Weinell,C.E.和S.N.Rasmussen,Advancement in zinc rich epoxy primers for corrosion protection,NACE International,paper no.07007(2007))。这些加速风化的方法寻求加强环境的影响以使得膜破坏发生得更迅速(Mitchell,M.J.,Progress in offshore coatings,NACE International,paper no.04001(2004))。生锈蠕变越低,总防腐性能越好。

发明内容

[0010] 用包含以下组分的涂料组合物实现钢基金属结构的改善的抗腐蚀性:

[0011] a) 粘合剂体系,其选自环氧树脂基粘合剂体系、聚硅氧烷基粘合剂体系、聚氨酯基粘合剂体系、环化橡胶基粘合剂体系和苯氧树脂基粘合剂体系,

[0012] b) 锌颗粒,

[0013] c) 空心玻璃微球,以及

[0014] d) 导电颜料,其选自石墨、炭黑、铝颜料、氧化铁黑、掺铈的锡氧化物、涂布有掺铈的锡氧化物的云母、钨锡氧化物、碳纳米管、碳纤维及其任何混合物。

[0015] 在一个实施方案中,为了提供特别良好抗腐蚀性,根据本发明的涂料组合物包含选自炭黑、石墨及其任何混合物的导电颜料。

具体实施方式

[0016] 应理解,原则上本发明适用于其中可并入锌粉末的任何类型的粘合剂体系,例如常规型的防腐蚀涂料组合物。其一些实例是包含选自如下的粘合剂体系的涂料组合物:环氧树脂基粘合剂体系、聚硅氧烷基粘合剂体系、聚氨酯基粘合剂体系、环化橡胶基粘合剂体系和苯氧树脂基粘合剂体系。在一个实施方案中,本发明的涂料组合物包含选自如下的粘合剂体系:环氧树脂基粘合剂体系、聚氨酯基粘合剂体系和聚硅氧烷基粘合剂体系。在另一个实施方案中,本发明的涂料组合物包含选自环氧树脂基粘合剂体系和聚硅氧烷基粘合剂体系的粘合剂体系。在又一个实施方案中,所述粘合剂体系是环氧树脂基粘合剂体系。

[0017] 环氧树脂基粘合剂体系

[0018] 术语“环氧树脂基粘合剂体系”应被理解为一种或更多种环氧树脂、任何固化剂、任何反应性环氧树脂稀释剂、任何环氧树脂改性剂、任何增量剂(extender)树脂、任何环氧树脂加速剂和任何环氧树脂增韧剂的组合。

[0019] 合适的反应性环氧树脂稀释剂的实例包括例如脂肪族、脂环族或芳香族化合物的单官能缩水甘油醚或酯,例如Araldite DY-E/BD(来自Huntsman Advanced Materials-德国),Cardolite NC 513(来自Cardanol Chemicals(US))和Cardura E10P(来自Momentum-荷兰)。

[0020] 合适的环氧树脂改性剂的实例包括例如油、油衍生物、改性油如亚麻油及其衍生物、蓖麻油及其衍生物、大豆油及其衍生物。

[0021] 合适的增量剂树脂的实例包括例如饱和聚酯树脂、聚乙酸乙烯酯、聚丁酸乙烯酯、乙酸乙烯酯和乙烯基异丁基醚的共聚物、氯乙烯和乙烯基异丁基醚的共聚物、聚乙烯甲基醚、聚乙烯异丁基醚、聚乙烯乙醚、改性芳香族烃树脂;苯乙烯共聚物如苯乙烯/丁二烯共聚

物;丙烯酸(酯)类树脂;羟基-丙烯酸酯共聚物;脂肪酸;以及环化橡胶。

[0022] 环氧树脂基粘合剂体系可包含一种或更多种环氧树脂以及充当交联剂的任何合适的固化剂,所述环氧树脂选自芳香族或非芳香族环氧树脂(例如氢化环氧树脂),其每个分子包含多于一个环氧基,所述环氧基位于内部、末端或环结构上。为了降低粘度以及改善应用和物理性质,可包含与反应性稀释剂的组合,所述反应性稀释剂例如来自脂肪族、脂环族或芳香族化合物的单官能团缩水甘油醚或者酯种类。

[0023] 认为合适环氧树脂基粘合剂体系包含选自如下的环氧树脂和改性环氧树脂:双酚A、双酚F、酚醛环氧树脂、非芳香族环氧树脂、脂环族环氧树脂、环氧化的聚硫化物和环氧官能丙烯酸(酯)类树脂或其任何组合。特别的环氧树脂基粘合剂体系包含双酚A。环氧树脂基粘合剂体系可以是常规型的如溶剂型和水型环氧树脂基的环氧树脂基粘合剂体系。

[0024] 合适的商购的溶剂型环氧树脂的实例为:

[0025] Epikote 828,来自Momentive(US),双酚A型

[0026] Araldite GY 250,来自Huntsman Advanced Materials(瑞士),双酚A型

[0027] Epikote 1004,来自Momentive(US)双酚A型

[0028] DER 664-20,来自Dow Chemicals(德国),双酚A型

[0029] Epikote 1001X 75,来自Momentive(US),双酚A型

[0030] Araldite GZ 7071X75BD,来自Huntsman Advanced Materials(德国),二甲苯中的双酚A型

[0031] Araldite GZ 7071X75CH,来自Huntsman Advanced Materials(瑞士),双酚A型

[0032] DER 352,来自Dow Chemicals(德国),双酚A和双酚F的混合物

[0033] Epikote 235,来自Momentive(US),双酚A和双酚F的混合物

[0034] Epikote 862,来自Momentive(US),双酚F型

[0035] DEN 438-X 80,来自Dow Chemical Company(US),酚醛环氧树脂Epikote 1009,来自Momentive(US),双酚A型

[0036] DER 684-EK40,来自Dow Chemicals(德国),双酚A型

[0037] Epikote 154,来自Momentive(US)酚醛环氧树脂

[0038] 合适的商购的水型环氧树脂的实例为:

[0039] Beckopox EP 385W,来自Cytex Surface Specialities(德国)

[0040] Epicote 3540WY-55A,来自Momentive(US)

[0041] EPI-REZ DPW 6520,来自Momentive(US)

[0042] Beckopox VEP 2381W,来自Cytex Surface Specialities(德国)环氧树脂基粘合剂体系可包含一种或更多种固化剂,所述固化剂选自包含至少两个与氮相连的反应性氢原子的化合物或聚合物。

[0043] 认为用于溶剂型环氧树脂的合适的固化剂包含选自如下的胺或氨基官能聚合物:脂肪族胺和多胺(例如,脂环族胺和多胺)、聚酰胺基胺、聚氧化烯基胺(例如,聚氧化烯基二胺)、胺化聚烷氧基醚(例如,作为“Jeffamines”市售的那些)、亚烷基胺(例如亚烷基二胺)、芳烷基胺、芳香族胺、曼尼希碱(例如,作为“phenalkamines”市售的那些)、氨基官能硅氧烷或硅烷、异氰酸酯,以及包含胺加合物及其衍生物。在一个实施方案中,所述固化剂是聚酰胺基胺。

[0044] 合适的商购的固化剂的实例为:

- [0045] Jeffamine EDR-148,来自Huntsman Corporation(USA),三甘醇二胺
- [0046] Jeffamine D-230,来自Huntsman Corporation(USA),聚氧化丙烯二胺
- [0047] Jeffamine D-400,来自Huntsman Corporation(USA),聚氧化丙烯二胺
- [0048] Jeffamine T-403,来自Huntsman Corporation(USA),聚氧化丙烯三胺
- [0049] Ancamine 1693,来自Air Products(USA),脂环族多胺加合物
- [0050] Ancamine X2280,来自Air Products(USA),环脂族胺
- [0051] Ancamine 2074,来自Air Products(USA),脂环族多胺加合物
- [0052] Ancamide 350A,来自Air Products(USA),聚氨基酰胺
- [0053] Sunmide CX-105X,来自Air Products Inc.,曼尼希碱
- [0054] Epikure 3140固化剂,来自Momentive(USA),聚酰胺基胺
- [0055] SIQ Amin 2030,来自SIQ Kunstharze GmbH(德国),聚酰胺基胺
- [0056] Epikure 3115X-70固化剂,来自Momentive(USA),聚酰胺基胺
- [0057] SIQ Amin 2015,来自SIQ Kunstharze GmbH(德国),聚酰胺基胺
- [0058] Polypox VH 40309/12,来自Dow Chemicals(USA),聚氧化烯基胺
- [0059] CeTePox 1490H,来自CTP Chemicals and Technologies for Polymers(德国),聚氧化烯基胺
- [0060] 环氧固化剂MXDA,来自Mitsubishi Gas Chemical Company Inc(USA),芳烷基胺
- [0061] 二乙基氨基丙胺,来自BASF(德国),脂肪族胺
- [0062] Gaskamine 240,来自Mitsubishi Gas Chemical Company Inc(USA),芳烷基胺
- [0063] Cardolite Lite 2002,来自Cardanol Chemicals(USA),曼尼希碱
- [0064] Aradur 42BD,来自Huntsman Advanced Materials(德国),环脂族异佛尔酮二胺,来自BASF(德国),环脂族胺
- [0065] Epikure 3090固化剂,来自Momentive(USA),与环氧的聚酰胺基胺加合物
- [0066] Crayamid E260 E90,来自Arkema(法国),与环氧的聚酰胺基胺加合物
- [0067] Crayamid 140,来自Arkema(法国),氨基聚酰胺树脂
- [0068] Aradur 943CH,来自Huntsman Advanced Materials(瑞士),与环氧的亚烷基胺加合物
- [0069] Aradur 863XW 80CH,来自Huntsman Advanced Materials(瑞士),与环氧的芳香族胺加合物
- [0070] Cardolite NC-541,来自Cardanol Chemicals(USA),曼尼希碱
- [0071] Cardolite Lite 2001,来自Cardanol Chemicals(USA),曼尼希碱用于水型环氧树脂的合适的固化剂可包含选自以下的胺加合物:
- [0072] Beckopox **Specialhärter** EH 623W,来自Cytex Surface Specialities(德国)
- [0073] Beckopox EH 613W,来自Cytex Surface Specialities(德国)
- [0074] EPICURE DPC 6870,来自Momentive(US)
- [0075] Epilink660,来自Air Products(意大利)
- [0076] Epilink701,来自Air Products(UK)
- [0077] 在一个实施方案中,环氧树脂基粘合剂体系包含a)选自双酚A、双酚F和酚醛清漆

的一种或更多种环氧树脂;和b)选自曼尼希碱、聚酰胺基胺、聚氧化烯基胺、亚烷基胺、芳烷基胺、多胺和其加合物及衍生物的一种或更多种固化剂。在又一个实施方案中,环氧树脂基粘合剂体系可包含双酚A和聚酰胺基胺两者。

[0078] 在另一个实施方案中,环氧树脂的环氧当量重量(epoxy equivalent weight)可以是100-9000、100-2000,例如100-1500,例如150-1000,例如150-700。

[0079] 在又一个实施方案中,环氧树脂基粘合剂体系可包含环氧当量重量为150-700的一种或更多种双酚A环氧树脂和一种或更多种聚酰胺基胺或者其加合物和衍生物。

[0080] 在一个实施方案中,环氧树脂基粘合剂体系是环境固化的粘合剂体系。

[0081] 对于一些环氧树脂基粘合剂体系而言,组合物将在不添加固化剂的情况下形成合适的膜。因此,在另一个实施方案中,所述油漆组合物中不添加固化剂。

[0082] 在一个实施方案中,涂料组合物中,环氧树脂基粘合剂体系的总量可在涂料组合物的按固体体积计15%-80%,如20%-65%,例如30%-50%的范围内。

[0083] 当用于本文时,术语“氢当量”旨在仅涵盖与氮连接的反应性氢原子。

[0084] 与一种或更多种固化剂相关的“氢当量”的数量是一种或更多种固化剂各自贡献的总和。一种或更多种固化剂各自对氢当量的贡献定义为固化剂的克数除以固化剂的氢当量重量,其中固化剂的氢当量重量定义为:相当于1mol活化氢的固化剂的克数。对于环氧树脂的加合物而言,使用加合作用之前反应物的贡献来确定环氧树脂基粘合剂体系中“氢当量”的数量。

[0085] 与一种或更多种环氧树脂相关的“环氧当量”的数量是一种或更多种环氧树脂各自贡献的总和。一种或更多种环氧树脂各自对环氧当量的贡献定义为环氧树脂的克数除以环氧树脂的环氧当量重量,其中环氧树脂的环氧当量重量定义为:相当于1mol环氧基的环氧树脂的克数。对于环氧树脂的加合物而言,使用加合作用之前反应物的贡献来确定环氧树脂基粘合剂体系中“环氧当量”的数量。

[0086] 一种或更多种固化剂的氢当量与一种或更多种环氧树脂的环氧当量之比可在20:100至120:100的范围中,如60:100至110:100或70:100至100:110或如80:100至110:100的范围中。

[0087] 或者,涂料组合物的粘合剂体系选自聚硅氧烷基粘合剂体系、聚氨酯基粘合剂体系、环化橡胶基粘合剂体系和苯氧树脂基粘合剂体系。这样的商业涂料组合物的实例为其中锌粉末已经常规使用的类型。根据特定的粘合剂体系,粘合剂体系可需要或不需要固化剂。因此,在一个实施方案中,粘合剂体系包含一种或更多种固化剂。在另一个实施方案中,粘合剂体系不包含任何固化剂。

[0088] 其他合适的粘合剂体系包括单组成(one-component)涂料,例如基于以下的粘合剂体系:乙烯基聚合物;氯乙烯和乙烯基异丁基醚的共聚物;苯氧基;聚氨酯;包含芳香族烃树脂的环化橡胶如石油馏分冷凝物。通常,在这种类型的单组成粘合剂体系中不添加固化剂。

[0089] 适用于单组成含锌涂料的这种商购树脂的实例为:

[0090] Alplex CK 450, Cytec (基于环化橡胶)

[0091] Phenoxy PKHH, InChem (基于苯氧基)

[0092] 聚硅氧烷基粘合剂体系

[0093] 术语“聚硅氧烷基粘合剂体系”应被理解为包含至少一种可固化的聚硅氧烷改性的组分的粘合剂体系,其中粘合剂体系的主要部分由聚硅氧烷部分组成,即粘合剂体系的按固体体积计至少20%,如按固体体积计至少25%,优选地按体积固体计至少35%,例如按固体体积计多于50%由聚硅氧烷部分(moiety)代表。

[0094] 聚硅氧烷部分应被理解为包含任何侧链有机取代基,例如烷基-、苯基-和/或饱和环状结构并且也可包含可固化的取代基,其实例为烷氧基、不饱和的丙烯酸基团等。

[0095] 在一个实施方案中,聚硅氧烷基粘合剂体系是一种或更多种氨基官能硅氧烷改性化合物、一种或更多种环氧树脂、任何聚硅氧烷粘合剂或聚硅氧烷改性粘合剂组分、任何氨基硅烷、任何反应性环氧树脂稀释剂、任何环氧树脂改性剂、任何增量剂树脂、任何环氧树脂加速剂和任何环氧树脂增塑剂的组合。

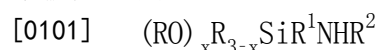
[0096] 术语“氨基官能硅氧烷改性化合物”应从常规意义上理解,即具有侧链和/或末端氨基的硅氧烷化合物,例如硅烷或聚硅氧烷化合物。氨基官能硅氧烷化合物的说明性实例为氨基官能聚硅氧烷和氨基硅烷。

[0097] 在本发明的又一个实施方案中,氨基官能硅氧烷化合物是氨基官能聚硅氧烷。术语“氨基官能聚硅氧烷”意指具有一个或更多个聚硅氧烷嵌段并具有侧链和/或末端氨基官能团的线性或支化的聚合物成分。

[0098] 例如,可借助氨基硅烷(即例如下文限定的那些氨基硅烷)将氨基官能团引入反应性聚硅氧烷中,参考US 4,857,608。还应理解,氨基官能聚硅氧烷可原位制备。在一些实例中,使羟基官能或烷氧基官能的聚硅氧烷与氨基硅烷反应,从而引入氨基官能团。例如,可在20°C-80°C范围的温度下使氨基硅烷与 α, ω -二羟基聚二甲基硅氧烷反应,优选地聚硅氧烷的每个硅烷醇基使用氨基硅烷的0.4-5.0烷氧基。如果使用过量的氨基硅烷或者如果使反应不进行完全,则少量氨基硅烷可能残留在产物中。在一个实施方案中,至少一种氨基官能聚硅氧烷是聚硅氧烷和氨基硅烷的反应产物。

[0099] 氨基官能聚硅氧烷的实例为 α, ω -二氨基-官能聚硅氧烷(例如,聚硅氧烷流体)。商购的氨基官能聚硅氧烷的说明性实例为SILRES HP 2000(氨基官能化甲基-苯基硅酮),来自Wacker Chemie-德国;SF1708(氨基官能化聚硅氧烷流体),来自General Electric Co.等。

[0100] 在另一个实施方案中,氨基官能硅化合物为氨基硅烷。在该实施方案中,优选存在充当反应性增塑剂/共粘合剂的聚硅氧烷粘合剂或聚硅氧烷改性粘合剂成分。氨基硅烷通常被定义为下式的硅烷:

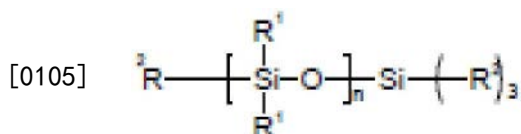


[0102] 其中每个R独立地选自 C_{1-8} -烷基(例如,甲基、乙基、己基、辛基等)、 C_{1-4} -烷基-0- C_{2-4} -烷基;芳基(例如,苯基)和芳基- C_{1-4} -烷基(例如,苄基); R^1 选自 $-(\text{CH}_2)_{2-4}-$ 、甲基取代的三亚甲基和 $-(\text{CH}_2)_{2-3}-\text{O}-$ $(\text{CH}_2)_{2-3}$; R^2 选自氢和 $-(\text{CH}_2)_{2-4}-\text{NH}_2$; x 是0-3的整数如0、1、2或3。

[0103] 氨基硅烷的说明性实例为 $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$; $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$; $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$; $(\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$; $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$; $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$; $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{SiCH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$; $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$ 和 $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{CH}_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$ 。商购的氨基硅烷的说明性实例为Dynasilan AMEO(3-氨基丙基三甲氧基硅烷),来自Degussa Hüls; KBM603(N- β -氨乙基- γ -氨基丙基三甲氧基硅烷),来自

Shin Etsu等。

[0104] “聚硅氧烷粘合剂或聚硅氧烷改性粘合剂”的实例包括具有下式的聚硅氧烷：



[0106] 其中n是3-50的整数,每个R¹独立地选自C₁₋₆-烷基(例如,甲基、乙基等);C₁₋₆-羟基烷基(例如,羟甲基、羟乙基等);C₁₋₆-烷氧基(例如,甲氧基、乙氧基、丙氧基等)并且每个R²独立地选自硅烷醇、C₁₋₆-烷基(例如,甲基、乙基等);C₁₋₆-羟基烷基(例如,羟甲基、羟乙基等);C₁₋₆-烷氧基(例如,甲氧基、乙氧基、丙氧基等)。在一个实施方案中,聚硅氧烷粘合剂或聚硅氧烷改性粘合剂是包含甲氧基的聚硅氧烷粘合剂。

[0107] 在又一个实施方案中,氨基官能硅化合物为氨基官能聚硅氧烷和氨基硅烷的组合,即粘合剂相包含一种或更多种氨基官能聚硅氧烷以及一种或更多种氨基硅烷。该组合可以通过添加氨基官能聚硅氧烷(如上所述)和氨基硅烷(如上所述)来完成或通过使用其中部分氨基硅烷未反应的氨基硅烷和聚硅氧烷之间反应产物来完成。

[0108] “一种或更多种环氧树脂”类似于上述环氧树脂基粘合剂体系部分所述的环氧树脂。

[0109] 合适的商购环氧树脂的实例包含例如Adeka树脂EP-4080E ADEKA Corporation-日本(脂肪族环氧树脂)和Epikote 828,来自Momentive(US),双酚A型。

[0110] 例如,其它合适的聚硅氧烷基粘合剂体系在W096/16109、W001/51575和WO 2009/823691中进行了描述。

[0111] 聚氨酯基粘合剂体系

[0112] 术语“聚氨酯基粘合剂体系”是意指具有作为主要组分的一种或更多种二异氰酸酯或多异氰酸酯组分和包含两个或更多个羟基的羟基官能组分的粘合体系(双组成(two component)体系)或具有作为主要组分的一种或更多种异氰酸酯预聚物的粘合剂体系(通常为单组成体系)。

[0113] 异氰酸酯组分和羟基官能组分的反应(固化)导致了氨酯(urethane)官能团的形成。

[0114] 一种类型的聚氨酯基粘合剂体系包含：

[0115] a) 多异氰酸酯组分和

[0116] b) 包含至少两个羟基的羟基官能组分。

[0117] 发生的交联是基于多异氰酸酯组分a)与羟基官能组分b)之间的反应。

[0118] 用作组合物中的多异氰酸酯组分a)的合适的多异氰酸酯包括聚氨酯化学的已知多异氰酸酯。分子量为168至300的合适的低分子量多异氰酸酯的实例包括六亚甲基二异氰酸酯(HDI)、2,2,4-和/或2,4,4-三甲基-1,6-六亚甲基二异氰酸酯、十二亚甲基二异氰酸酯、2,4-二异氰酸基-1-甲基-苯(甲苯二异氰酸酯,TDI)、2,4-二异氰酸基-1-甲苯、1,4-二异氰酸基环己烷、1-异氰酸基-3,3,5-三甲基-5-异氰酸甲酯基环己烷(IPDI)、2,4'-和/或4,4'-二异氰酸基-二环己基甲烷、2,4-和/或4,4'-二异氰酸基-二苯基甲烷和这些异构体与以已知方式通过苯胺/甲醛冷凝物的光气化获得的它们的高级同系物的混合物、2,4-和/或2,6-二异氰酸基甲苯以及这些化合物的任何混合物。

[0119] 在一个实施方案中,一种或更多种多异氰酸酯选自脂肪族多异氰酸酯例如,六亚甲基二异氰酸酯(HDI)、2,2,4-和/或2,4,4-三甲基-1,6-六亚甲基二异氰酸酯、十二亚甲基二异氰酸酯、1,4-二异氰酸基环己烷、1-异氰酸基-3,3,5-三甲基-5-异氰酸甲酯基环己烷(IPDI)、2,4'-和/或4,4'-二异氰酸基-二环己基甲烷和2,4-和/或4,4'-二异氰酸基-二苯基甲烷。

[0120] 在其某些变化方案中,涂料组合物还包含一种或更多种催化剂,例如,选自以下的一种或更多种:四甲基丁二胺(TMBDA)、N-烷基吗啉、三乙胺(TEA)、1,8-二氮杂双环[5.4.0]十一碳烯-7(DBU)、五甲基二亚乙基三胺(PMDETA)、辛酸锌、二月桂酸二辛基锡、二月桂酸二丁基锡和氧化二丁基锡,特别是选自二月桂酸二辛基锡、二月桂酸二丁基锡和氧化二丁基锡。在另一些变化方案中,涂料组合物不含任何这些催化剂。

[0121] 在一个实施方案中,一种或更多种多异氰酸酯选自芳香族多异氰酸酯,例如2,4-二异氰酸基-1-甲基-苯(甲苯二异氰酸酯,TDI)、2,4-二异氰酸基-1-甲基-苯以及这些异构体与以已知方式通过苯胺/甲醛冷凝物的光气化获得的它们的高级同系物的混合物、2,4-和/或2,6-二异氰酸基甲苯以及这些化合物的任何混合物。

[0122] 然而,优选使用这些单体的多异氰酸酯的衍生物,因为其为涂料技术中常规的。这些衍生物包含含有二脲基的多异氰酸酯。

[0123] 改性的多异氰酸酯特别地优选:N,N',N''-三-(6-异氰酸基己基)-二脲及其与其高级同系物的混合物和N,N',N''-三-(6-异氰酸基己基)-异氰脲酸酯及其与其包含多于一个异氰脲酸酯环的高级同系物的混合物。

[0124] 合适的商购的多异氰酸酯树脂的实例为:

[0125] Desmodur N3900(formerly VP2410),来自Bayer(德国),脂肪族多异氰酸酯

[0126] Desmodur N3600,来自Bayer(德国),脂肪族多异氰酸酯

[0127] Desmodur N3800,来自Bayer(德国),脂肪族多异氰酸酯

[0128] Tolonate HDT-LV2,来自Rhodia(法国),脂肪族多异氰酸酯

[0129] Desmodur N3390,来自Bayer(德国),脂肪族多异氰酸酯

[0130] Tolonate HDT90,来自Rhodia(法国),脂肪族多异氰酸酯

[0131] Basonat HI 190B/S,来自BASF(德国),脂肪族多异氰酸酯

[0132] Desmodur N75,来自Bayer(德国),脂肪族多异氰酸酯

[0133] Bayhydur VP LS 2319,来自Bayer(德国),脂肪族多异氰酸酯

[0134] Tolonate IDT 70B,来自Rhodia(法国),脂肪族多异氰酸酯

[0135] Desmodur H,来自Bayer(德国)

[0136] Basonat HB 175MP/X BASF-德国,脂肪族多异氰酸酯

[0137] 合适的商购的芳香族多异氰酸酯树脂的实例为:

[0138] Desmodur L67 BA(Bayer Material Science)

[0139] Desmodur E21(Bayer Material Science)

[0140] Desmodur VL(Bayer Material Science)

[0141] Voratron EC 112(Dow Chemicals)

[0142] Desmodur E23(Bayer Material Science)

[0143] Desmodur E 1660(Bayer Material Science)

[0144] Suprasec 2495 (Huntsman Advanced Materials)。

[0145] 基于单体简单或上述示例性的改性多异氰酸酯和有机多羟基化合物的含异氰酸酯基的预聚物和半预聚物也优选用作多异氰酸酯组分a)。这些预聚物和半预聚物的异氰酸酯含量一般为按重量计0.5%-30%，优选按重量计1%-20%并在1.05:1至10:1，优选1.1:1至3:1的NCO/OH当量比下以已知的方式通过上面提到起始材料的反应来制备，该反应将任选地之后是蒸馏除去仍然存在的任何未反应的不挥发的起始多异氰酸酯。

[0146] 预聚物和半预聚物可合适地由以下物质来制备：分子量为62至299的低分子量多羟基化合物如乙二醇、丙二醇、三羟甲基丙烷、1,6-二羟基己烷；这些多元醇与下文示例性类型的二羧酸的低分子量的含羟基的酯；这些多元醇的低分子量的乙氧基化和/或丙氧基化产物；以及前述多价改性或未改性的醇的混合物。

[0147] 然而，预聚物和半预聚物优选地由相对高分子量的多羟基化合物来制备。

[0148] 这些多羟基化合物每个分子中具有至少两个羟基（并一般地羟基含量为按重量计0.5%-17%，优选按重量计1%-5%）。

[0149] 可用于制备预聚物和半预聚物的合适的相对高分子量多羟基化合物的实例包括基于前述低分子量的聚酯多元醇。

[0150] 商购的聚酯多元醇的实例包括：

[0151] Desmophen 651MPA, 来自Bayer (德国)

[0152] Desmophen VP LS 2089, 来自Bayer Material Science (德国)

[0153] 聚醚多元醇（其以已知方式通过合适的起始分子的烷氧基化获得）也适用于制备含异氰酸酯基的预聚物和半预聚物。用于聚醚多元醇的合适的起始分子的实例包括前述单体多元醇、水和这些起始分子的任何混合物。氧化乙烯和/或氧化丙烯 (polylene oxide) 为特别适用于烷氧化反应的氧化烯。可将这些氧化烯以任何顺序或作为混合物引入到烷氧化反应中。

[0154] 商购的聚醚多元醇的实例包括：

[0155] Desmophen 1380BT 03/2008 (previously Desmophen 550U), 来自Bayer Material Science (德国)

[0156] Voranol CP 450Polyol, 来自Dow Chemicals (德国)

[0157] 也适用于预聚物和半预聚物制备的为含羟基聚碳酸酯（其可通过前述单体二醇与光气和碳酸二芳基酯如碳酸二苯酯的反应来制备）。

[0158] 组分b) 全部或部分基于聚氨酯化学中已知的有机多羟基化合物并包含低分子量多羟基化合物和前述用于适合用作多异氰酸酯组分a) 的预聚物和半预聚物的制备的相对高分子量多羟基化合物。

[0159] 特别优选地可用作组分b) 的羟基官能、异氰酸酯反应性的化合物是用于聚氨酯涂料中已知的羟基官能聚丙烯酸酯。这些化合物是蒸汽压渗透法测量的数均分子量 (M_n) 为800-50,000, 优选1000-20,000并且更优选5000-10,000并且羟基含量按重量计为0.1%-12%、优选按重量计1%-10%和最优选按重量计2%-6%的烯键不饱和化合物的含羟基共聚物。所述共聚物基于含羟基的烯基单体和无羟基的烯基单体。合适的单体的实例包括乙烯和亚乙烯基单体如苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、o-和p-氯苯乙烯、o-、m-和p-甲基苯乙烯、p-叔丁基苯乙烯；丙烯酸、(甲基)丙烯腈；含有1至8个碳原子的醇的丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯如

丙烯酸乙酯、丙烯酸甲酯、正和异丙基丙烯酸酯、正丁基丙烯酸酯、2-乙基己基丙烯酸酯、2-乙基己基甲基丙烯酸酯、异辛基丙烯酸酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丁酯和甲基丙烯酸异辛酯；在醇部分中具有4至8个碳原子的富马酸、衣康酸或马来酸的二酯；(甲基)丙烯酸酰胺；具有2至5个碳原子的烷烃一元羧酸的乙烯基酯如乙酸乙烯酯或丙烯酸乙酯；和在羟基烷基中具有2至4个碳原子的丙烯酸或甲基丙烯酸的羟基烷基酯如2-羟乙基-、2-羟丙基-、4-羟丁基-丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯，以及三羟甲基丙烷-单-或戊赤藓糖醇基-单-丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯。上述示例性的单体的混合物也可用于制备羟基官能聚丙烯酸酯。前述多羟基化合物的混合物可用作组分b)。

[0160] 在该类型的聚氨酯基粘合剂体系中，组分a)和b)以足以提供异氰酸酯基与异氰酸酯反应性(羟基)基的当量比为0.8:1至20:1、优选0.8:1至2:1、更优选0.8:1至1.5:1、甚至更优选0.8:1至1.2:1并且最优选约1:1的量被使用。羟基官能化合物b)以存在高达20个羟基的量存在；优选地羟基与仲氨基的当量比为10:1至1:10。

[0161] 合适的商购的羟基官能(异氰酸酯反应性)树脂的实例包括：

[0162] Synocure 878N 60, 来自Arkem(西班牙), 芳香族烃中的羟基官能丙烯酸(酯)类树脂

[0163] Synthalat A0 77, 来自Synthopol Chemie(德国)

[0164] Synthalat A045, 来自Synthopol Chemie(德国)

[0165] Synthalat A088MS, 来自Synthopol Chemie(德国)

[0166] Synthalat A141HS 05, 来自Synthopol Chemie(德国)

[0167] Synthalat A060, 来自Synthopol Chemie(德国)

[0168] Desmophen AXP 2412, 来自Bayer Material Science(德国)

[0169] Synthalat A-TS 1603, 来自Synthopol Chemie(德国)

[0170] Acrylamac 332-2629, 来自Momentive(德国)

[0171] 上述类型的聚氨酯涂料体系通常被应用作为双组成体系，其中一个包包含含羟基的组分、任意的颜料、溶剂和添加剂并且另一个包包含含有多异氰酸酯的化合物和无水溶剂。通常将锌颗粒、导电颜料和空心玻璃微球添加至含羟基的包中。在表9中提供了这种涂料的实例。

[0172] 聚氨酯涂料体系的另一种类型为单组成体系，其中将所有组分提供在相同的容器中并油漆任选地在加速剂例如含锡加速剂的存在下进行潮气固化(通常在环境温度和环境下或者稍微升高的温度例如60°C-100°C下)。表8中提供了这种涂料的实例。

[0173] 在一个实施方案中，潮气固化的聚氨酯基粘合剂体系包含一种或更多种异氰酸酯预聚物例如基于甲苯二异氰酸酯(TDI)的多异氰酸酯预聚物。

[0174] 合适的商购的异氰酸酯预聚物的实例包括：

[0175] Desmodur E21(Bayer Material Science)

[0176] Desmodur E1361(Bayer Material Science)

[0177] Desmodur E14(Bayer Material Science)

[0178] Desmodur E23(Bayer Material Science)

[0179] Desmodur E 1660(Bayer Material Science)

[0180] Voratron EC 112(Dow Chemicals)

[0181] 上述类型的聚氨酯涂料体系通常作为单组成体系被供给,其中所述包包含一种或更多种异氰酸酯预聚物、导电颜料、锌颗粒、空心玻璃微球和任何不导电颜料、填料、溶剂、添加剂等。

[0182] 锌颗粒

[0183] 称为“锌颗粒”的材料是具有高含量锌如按重量计至少90%的锌的颗粒材料。

[0184] 术语“颗粒材料”意指涵盖细小球状或稍微不规则形状的颗粒及其他形状,如片状、盘状、球状、针状、薄片状(platelet)、纤维状和棒状。颗粒材料可为粉末或粉尘。

[0185] 颗粒材料的颗粒尺寸分布在油漆应用中具有一定重要性。例如,太粗糙的颗粒材料将导致颗粒穿透(sticking through)干漆膜。因此,在一个实施方案中,使用 D_{50} (平均颗粒尺寸)小于 $50\mu\text{m}$ 的颗粒材料。在另一个实施方案中,使用 D_{50} 小于 $20\mu\text{m}$ 的颗粒材料,在又一个实施方案中,使用 D_{50} 小于 $15\mu\text{m}$ 的颗粒材料,并且在又一个实施方案中,使用 D_{50} 小于 $12\mu\text{m}$ 的颗粒材料。

[0186] 除了上述说明以外,尽可能避免粗于 $100\mu\text{m}$ 的颗粒,由于其可能突出漆膜。这将导致漆膜的缺陷并且恶化屏障效应和抗腐蚀性质。因此,例如通过筛选来丢弃大于 $100\mu\text{m}$ 的任何颗粒是有用的。实际上, D_{99} 小于 $100\mu\text{m}$ 被认为是合适的。

[0187] 例如,可使用**Helos**[®] Sympatec GmbH激光衍射设备来测量材料的颗粒尺寸分布。参数 D_{50} 和 D_{99} 是体积累积分布、Q3的等效粒径,假定分别为50%和99%的值。

[0188] 颗粒材料可通过相应的粗锌材料的传统气体雾化来制造。由于从这种方法直接获得的颗粒材料仍然包含与预期应用不相容的粗颗粒,所以必须进行筛选或分级的操作。

[0189] 本发明中所包含的锌颗粒也可直接商业获得。供应商包括Purity Zinc Metals、HorseheadCorporation、Umicore、US Zinc、Jiashan Baiwei和Garrison Minerals,其中,例如ZMP 4P16,Umicore(比利时)。

[0190] 在一个实施方案中,锌颗粒以以下量存在于本发明的涂料组合物中:混合涂料组合物的按固体体积计约10%至55%的量,如按固体体积计约15%至50%的量,例如按固体体积计约18%至40%的量,更特别地按固体体积计约20%至约36%的量,甚至更特别地按固体体积计约20%至约30%的量。在另一个实施方案中,锌颗粒以混合涂料组合物的按固体体积计约30%至50%的量如按固体体积计35%至45%的量存在于本发明的涂料组合物中。

[0191] 空心玻璃微球

[0192] 非涂覆的空心玻璃微球可从商业途径上购买。供应商包括3M Corporation、Minerals i Derivats S.A.和Potter Industries。

[0193] Potter Industries出售他们商标名为**SPHERICEL**[®]的空心玻璃微球。可获得不同尺寸,名称为110P8、60P18、45P25、34P30和25P45的**SPHERICEL**[®]。110P8微球稍微重于水(比重方面)并且真密度为 1.1g/ml ,而60P18、45P25、34P30和25P45的密度分别为 0.60g/ml 、 0.45g/ml 、 0.34g/ml 和 0.25g/ml 。他们的最大工作压力分别为10,000psi、8,000psi、4,000psi、3,000psi和750psi。

[0194] 由Minerals i Derivats S.A.供应的名称为ESFERIGLASS-U6的微球(由Larand Chem Corp,US生产)为球状、白色、真密度为 0.224g/cc 、体积密度为 0.16g/cc 并且吸油量为

38g/100cc的超低密度玻璃球。这些微球的颗粒尺寸是：10%小于15 μm ，50%小于25 μm 并且90%小于40 μm 。

[0195] 涂覆的空心玻璃微球可根据US 4,621,024中所公开的方法由未涂覆的空心玻璃微球来制备。然而，在本发明目前一个优选的实施方案中，本发明的涂料组合物中所包含的空心玻璃微球为未涂覆的。

[0196] 空心玻璃微球的密度可影响涂料组合物的性能。因此，目前，在一个实施方案中，空心玻璃微球的真密度为约0.05g/cc至0.75g/cc，例如0.1g/cc至0.5g/cc，如约0.2g/cc至0.4g/cc。

[0197] 在本发明的涂料组合物的另一个实施方案中，空心玻璃微球为未涂覆的并且真密度为约0.05g/cc至0.75g/cc，例如0.1g/cc至0.5g/cc，如约0.2g/cc至0.4g/cc。

[0198] 在本发明的涂料组合物的又一个实施方案中，空心玻璃微球颗粒尺寸为：90%的直径小于120 μm ，如小于100 μm ，例如小于60 μm ，更特别地小于50 μm 。

[0199] 在本发明的涂料组合物的又一个实施方案中，空心玻璃微球的平均颗粒尺寸为：50%的直径小于80 μm ，如小于70 μm ，例如小于60 μm 或小于50 μm ，更特别地小于45。

[0200] 空心玻璃微球以适于实现改善的抗腐蚀性的量存在于本发明的涂料组合物中。因此，在一个实施方案中，空心玻璃微球以以下这样的量存在：混合油漆组合物的按固体体积计约10%至30%，如按固体体积计15%至25%，例如按固体体积计18%至24%。在另一个实施方案中，空心玻璃微球为未涂覆的并以按固体体积计约10%至30%如按固体体积计15%至25%，例如按固体体积计18%至24%的量存在。在又一个实施方案中，空心玻璃微球为未涂覆的并以这样的量存在：按固体体积计约10%至30%如按固体体积计15%至25%，例如按固体体积计18%至24%，并且90%的直径小于120 μm 如小于100 μm ，例如小于60 μm ，更特别地小于50 μm 。更具体地，在该又一个实施方案中，空心玻璃微球为未涂覆的并以按固体体积计约10%至30%的量存在，并且90%的直径小于120 μm ；空心玻璃微球为未涂覆的并以按固体体积计约10%至30%的量存在，并且90%的直径小于100 μm ；空心玻璃微球为未涂覆的并以按固体体积计约10%至30%的量存在，并且90%的直径小于60 μm ；空心玻璃微球为未涂覆的并以按固体体积计约10%至30%的量存在，并且90%的直径小于50 μm ；空心玻璃微球为未涂覆的并以按固体体积计约15%至25%的量存在，并且90%的直径小于120 μm ；空心玻璃微球为未涂覆的并以按固体体积计约15%至25%的量存在，并且90%的直径小于100 μm ；空心玻璃微球为未涂覆的并以按固体体积计约15%至25%的量存在，并且90%的直径小于60 μm ；空心玻璃微球为未涂覆的并以按固体体积计约15%至25%的量存在，并且90%的直径小于50 μm ；空心玻璃微球为未涂覆的并以按固体体积计约18%至24%的量存在，并且90%的直径小于120 μm ；空心玻璃微球为未涂覆的并以按固体体积计约18%至24%的量存在，并且90%的直径小于100 μm ；空心玻璃微球为未涂覆的并以按固体体积计约18%至24%的量存在，并且90%的直径小于60 μm ；空心玻璃微球为未涂覆的并以按固体体积计约18%至24%的量存在，并且90%的直径小于50 μm 。

[0201] 在又一个实施方案中，空心玻璃微球以这样的量存在：按组合物重量计小于5.9%，如按重量计小于5.5%，例如按组合物重量计0.1%至5.0%范围中，按重量计0.2%至4.5%，按重量计0.5%至4.0%或按重量计1.0%至3.0%。

[0202] 目前，在一个优选实施方案中，直到任何最终的研磨之后才将空心玻璃微球添加

至剩余组分中。

[0203] 导电颜料

[0204] 本发明的涂料组合物中所包含的导电颜料可选自石墨、炭黑、铝颜料、氧化铁黑、掺铈的锡氧化物、铟锡氧化物、涂布有掺铈的锡氧化物的云母、碳纳米管、碳纤维、石墨烯及其任何混合物。在一个实施方案中,导电颜料选自石墨、炭黑、铝颜料、掺铈的锡氧化物、碳纳米管、炭黑及其任何混合物。在又一个实施方案中,导电颜料选自石墨、炭黑、碳纳米管及其任何混合物。在另一个实施方案中,导电颜料是石墨。在再一个实施方案中,导电颜料是炭黑。

[0205] 在本发明的上下文中,当提到“石墨”时,术语以这样的意义来使用:其本身可仍然被技术人员当做石墨,而不会通过化学键等并入其他材料特别是锌中。

[0206] 在本发明的涂料组合物中,在一个实施方案中,导电颜料(如石墨或炭黑,目前更优选石墨)以这种量存在:涂料组合物的按固体体积计约0.5%至5.0%,如按固体体积计约0.5%至4.0%,例如按固体体积计约1.0%至3.0%,更特别地按固体体积计约1.5%至2.5%。

[0207] 在又一个实施方案中,本发明的涂料组合物包含以总组合物的按重量计小于4%,如总组合物的按重量计约0.1%至3.8%,例如总组合物的按重量计0.5%至3.5%的量的石墨。

[0208] 本发明中所包含的导电颜料可直接由商业途径获得。

[0209] 合适的导电颜料的实例为:

[0210] Graphit AF96/97 Graphitwerk Kropfmühl AG-德国(石墨)

[0211] Cond 8/96, 石墨 Tyn, spol, s.r.o.-Czech Republic(微粒化的石墨)

[0212] DonaCarbo S-241, Osaka Gas Chemicals Co, Ltd Japan(碳纳米)

[0213] Minatec 40cm, Merck KGaA-德国(涂布有掺铈的锡氧化物的云母)

[0214] Raven 1000, 来自Columbian Carbon-USA(炭黑)

[0215] 炭黑 Powercarbon 4300F, 来自Yongfeng Chemicals-中国

[0216] Lamp Black 103, 来自Degussa AG-德国(炭黑)

[0217] Special Black 1000, 来自Orion Engineered Carbons GmbH-德国(炭黑)

[0218] 其它组分

[0219] 油漆组合物可包含增塑剂。增塑剂的实例为烃树脂、邻苯二甲酸酯和苝醇。在一个实施方案中,油漆组合物包含烃树脂作为增塑剂。

[0220] 油漆组合物可包含如对本领域人员来说显而易见的其它油漆成分。这样的油漆成分的实例为非导电颜料例如TiO₂、氧化铁黄或氧化铁红、钴蓝、钒酸铋和有机颜料;填料例如Al/K/Na硅酸盐(例如Silicato MN/SA 15 12/2009. Minerals I Derivats S.A., 西班牙)、滑石、云母和BaSO₄;添加剂(例如润湿剂、分散剂、清除剂(scavenger)、流变改进剂(rheologic agent)、增稠剂、消泡剂和触变剂(如膨润土))。

[0221] 在油漆组合物中,填料和非导电颜料的总量可为混合的油漆组合物的按固体体积计0%-50%,如0%-40%、0%-30%或0%-25%的范围内。此外,填料和非导电颜料的总量可在按固体体积计5%-40%的范围内,如按固体体积计10%-35%的范围内。

[0222] 在油漆组合物中,添加剂的总量可为混合的油漆组合物的按固体体积计0%-10%

如0.1% -8%的范围内。

[0223] 在一个实施方案中,本发明的涂料组合物包含按重量计少于10%的填料——改性的 CaSiO_3 ,也称为“Wollastonite”。

[0224] 在另一个实施方案中,油漆组合物包含选自润湿剂和分散剂的一种或更多种添加剂。润湿剂和分散剂有助于获得颗粒锌材料的均匀分散体。合适的润湿剂和分散剂的实例为:

[0225] Cargill Lecikote 20,来自Cargill Foods(比利时)

[0226] Lipotin 100,来自Degussa Texturant Systems(德国)

[0227] Nuospense 657,来自Elementis Specialities(荷兰)

[0228] Anti Terra U,来自BYK Chemie(德国)

[0229] Disperbyk164,来自BYK Chemie(德国)

[0230] Anti Terra 204,来自BYK Chemie(德国)

[0231] 油漆组合物可包含环氧树脂加速剂。实例为经取代的苯酚如2,4,6-三(二甲基氨基甲基)苯酚、对叔丁基苯酚、壬基苯酚等,或水杨酸。实例包括来自Air Products Plc.(UK)的Ancamine K54。环氧树脂加速剂可以以这样的量被包含:按固体体积计0%至7%,如按固体体积计约0.5%至6%,例如按固体体积计约1%至5%,更具体地按固体体积计约2%至4%。

[0232] 合适的环氧树脂改性剂的实例包含例如油、油衍生物、改性的油如亚麻油及其衍生物、蓖麻油及其衍生物、豆油及其衍生物。

[0233] 油漆组合物也可包含反应性环氧树脂稀释剂如来自脂肪族、脂环族或芳香族化合物的单官能缩水甘油醚类的稀释剂。实例包括来自Cardanol Chemicals (US)的Cardolite NC 513、来自Huntsman Advanced Materials-德国的Araldite DY-E/BD和来自Momentive-荷兰的Cardura E10P。环氧树脂稀释剂可以以这样的量被包含:按固体体积计0%至9%如按固体体积计约2.5%至8%,例如按固体体积计约3%至7%,更特别地按固体体积计约4%至6%。

[0234] 油漆组合物还可包含环氧树脂增塑剂。

[0235] 油漆组合物通常包含一种溶剂或多种溶剂。溶剂的实例为水;醇,如甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、丁醇或苄醇;醇/水混合物,如乙醇/水混合物;脂肪族、脂环族和芳香族烃,如白色溶剂油(white spirit)、环己烷、甲苯、二甲苯和石脑油溶剂;酮,如甲基乙基酮、丙酮、甲基异丁基酮、甲基异戊基酮、双丙酮醇和环己酮;醚,醇如2-丁氧基乙醇、丙二醇单甲醚和丁基二甘醇;酯,如甲氧基丙基乙酸酯、正丁基乙酸酯和2-乙氧基乙基乙酸酯;及其混合物。

[0236] 根据应用技术,理想的是油漆包含一种或更多种溶剂使得固体体积比(SVR-固体成分的体积与总体积之比)-也称作SV%-在30-100%,如50-100%,特别地55-100%例如60-100%的范围内。

[0237] 根据ISO 3233或ASTM D 2697通过以下改变来确定SVR:其中干燥在20℃并在60%相对湿度下进行7天而不是在较高温度下干燥。

[0238] 套件(kit of parts)

[0239] 如上所述,包含在本发明的涂料组合物中的环氧树脂基或其他粘合剂体系可包含一种或更多种固化剂。技术人员会理解,固化剂可有利地在临使用前与粘合剂体系的其余

组分如环氧树脂原位混合。所述粘合剂体系的其余组分通常称为“基础组分”，在本发明的上下文中，术语“基础组分”意指除一种或更多种固化剂之外的粘合剂体系的组分。

[0240] 因此，本发明的另一方面涉及包含如本文限定的涂料组合物的套件，所述套件包括两个或更多个容器，其中一个容器包含一种或更多种固化剂，另一个容器包含基础组分。

[0241] 本文所限定本发明的涂料组合物的除粘合剂体系和固化剂之外的组分可包含在套件的两个容器的任何一个中，或者可能包含在一个或更多个另外的容器中。通常，所述组分存在于包含所述基础组分的容器中。因此，在一个实施方案中，本发明涂料组合物的除固化剂之外的部分包含在含有基础组分的容器中。

[0242] 在根据本发明的套件的一个特定实施方案中，聚硅氧烷改性粘合剂体系包含环氧树脂部分和氨基官能聚硅氧烷和聚硅氧烷(改性)粘合剂部分，它们保存在两个分开的容器中并在临使用前混合。因此，在一个实施方案中，导电颜料和空心玻璃微球添加在环氧树脂部分中，而锌颗粒添加在包含聚硅氧烷树脂的部分中。

[0243] 具体实施方案

[0244] 对于本文公开的本发明的油漆组合物的组分a)、b)、c)和d)中的每一种，已经公开了若干具体实施方案。认真地预期了组分a)的每一个所述具体实施方案与组分b)的每一个所述具体实施方案、组分c)的每一个所述具体实施方案以及组分d)的每一个所述具体实施方案的组合。

[0245] 更具体地，本发明的一个实施方案涉及包含以下的涂料组合物：

[0246] a) 环氧树脂基粘合剂体系，

[0247] b) 锌颗粒，其 D_{50} 小于 $20\mu\text{m}$ ，以按固体体积计约10%至55%的量存在，

[0248] c) 未涂覆的空心玻璃微球，其以按固体体积计约10%至30%的量存在并且90%的直径小于 $50\mu\text{m}$ ，以及

[0249] d) 导电颜料，其选自石墨、炭黑、碳纳米管及其任何混合物。

[0250] 本发明的另一个实施方案涉及包含以下的涂料组合物：

[0251] a) 环氧树脂基粘合剂体系，

[0252] b) 锌颗粒，其 D_{50} 小于 $20\mu\text{m}$ ，以按固体体积计约10%至55%的量存在，

[0253] c) 未涂覆的空心玻璃微球，其以按固体体积计约10%至30%的量存在并且90%的直径小于 $50\mu\text{m}$ ，以及

[0254] d) 石墨。

[0255] 本发明的又一个实施方案涉及包含以下的涂料组合物：

[0256] a) 环氧树脂基粘合剂体系，

[0257] b) 锌颗粒，其 D_{50} 小于 $20\mu\text{m}$ ，以按固体体积计约10%至55%的量存在，

[0258] c) 未涂覆的空心玻璃微球，其以按固体体积计约10%至30%的量存在并且90%的直径小于 $120\mu\text{m}$ ，以及

[0259] d) 导电颜料，其选自石墨、炭黑、碳纳米管及其任何混合物。

[0260] 本发明的又一个实施方案涉及包含以下的涂料组合物：

[0261] a) 环氧树脂基粘合剂体系，

[0262] b) 锌颗粒，其 D_{50} 小于 $20\mu\text{m}$ ，以按固体体积计约10%至55%的量存在，

[0263] c) 未涂覆的空心玻璃微球，其以按固体体积计约10%至30%的量存在并且90%的

直径小于120 μm ,以及

[0264] d) 石墨。

[0265] 本发明的另一个实施方案涉及包含以下的涂料组合物:

[0266] a) 环氧树脂基粘合剂体系,

[0267] b) 锌颗粒,其 D_{50} 小于20 μm ,以按固体体积计约18%至40%的量存在,

[0268] c) 未涂覆的空心玻璃微球,其以按固体体积计约10%至30%的量存在并且90%的直径小于50 μm ,以及

[0269] d) 导电颜料,其选自石墨、炭黑、碳纳米管及其任何混合物。

[0270] 本发明的又一个实施方案涉及包含以下的涂料组合物:

[0271] a) 环氧树脂基粘合剂体系,

[0272] b) 锌颗粒,其 D_{50} 小于20 μm ,以按固体体积计约18%至40%的量存在,

[0273] c) 未涂覆的空心玻璃微球,其以按固体体积计约10%至30%的量存在并且90%的直径小于50 μm ,以及

[0274] d) 石墨。

[0275] 本发明的再一个实施方案涉及包含以下的涂料组合物:

[0276] a) 环氧树脂基粘合剂体系,

[0277] b) 锌颗粒,其 D_{50} 小于20 μm ,以按固体体积计约18%至40%的量存在,

[0278] c) 未涂覆的空心玻璃微球,其以按固体体积计约10%至30%的量存在并且90%的直径小于120 μm ,以及

[0279] d) 导电颜料,其选自石墨、炭黑、碳纳米管及其任何混合物。

[0280] 本发明的又一个实施方案涉及包含以下的涂料组合物:

[0281] a) 环氧树脂基粘合剂体系,

[0282] b) 锌颗粒,其 D_{50} 小于20 μm ,以按固体体积计约18%至40%的量存在,

[0283] c) 未涂覆的空心玻璃微球,其以按固体体积计约10%至30%的量存在并且90%的直径小于120 μm ,以及

[0284] d) 石墨。

[0285] 具体实施方案还可包含聚硅氧烷基粘合剂体系。因此,本发明的一个实施方案涉及包含以下的涂料组合物:

[0286] a) 聚硅氧烷基粘合剂体系,

[0287] b) 锌颗粒,其 D_{50} 小于20 μm ,以按固体体积计约10%至55%的量存在,

[0288] c) 未涂覆的空心玻璃微球,其以按固体体积计约10%至30%的量存在并且90%的直径小于50 μm ,以及

[0289] d) 导电颜料,其选自石墨、炭黑、碳纳米管及其任何混合物。

[0290] 本发明的另一个实施方案涉及包含以下的涂料组合物:

[0291] a) 聚硅氧烷基粘合剂体系,

[0292] b) 锌颗粒,其 D_{50} 小于20 μm ,以按固体体积计约10%至55%的量存在,

[0293] c) 未涂覆的空心玻璃微球,其以按固体体积计约10%至30%的量存在并且90%的直径小于50 μm ,以及

[0294] d) 石墨。

[0295] 本发明的又一个实施方案涉及包含以下的涂料组合物：

[0296] a) 聚硅氧烷基粘合剂体系，

[0297] b) 锌颗粒，其 D_{50} 小于 $20\mu\text{m}$ ，以按固体体积计约10%至55%的量存在，

[0298] c) 未涂覆的空心玻璃微球，其以按固体体积计约10%至30%的量存在并且90%的直径小于 $120\mu\text{m}$ ，以及

[0299] d) 导电颜料，其选自石墨、炭黑、碳纳米管及其任何混合物。

[0300] 本发明的又一个实施方案涉及包含以下的涂料组合物：

[0301] a) 聚硅氧烷基粘合剂体系，

[0302] b) 锌颗粒，其 D_{50} 小于 $20\mu\text{m}$ ，以按固体体积计约10%至55%的量存在，

[0303] c) 未涂覆的空心玻璃微球，其以按固体体积计约10%至30%的量存在并且90%的直径小于 $120\mu\text{m}$ ，以及

[0304] d) 石墨。

[0305] 本发明的另一个实施方案涉及包含以下的涂料组合物：

[0306] a) 聚硅氧烷基粘合剂体系，

[0307] b) 锌颗粒，其 D_{50} 小于 $20\mu\text{m}$ ，以按固体体积计约18%至40%的量存在，

[0308] c) 未涂覆的空心玻璃微球，其以按固体体积计约10%至30%的量存在并且90%的直径小于 $50\mu\text{m}$ ，以及

[0309] d) 导电颜料，其选自石墨、炭黑、碳纳米管及其任何混合物。

[0310] 本发明的又一个实施方案涉及包含以下的涂料组合物：

[0311] a) 聚硅氧烷基粘合剂体系，

[0312] b) 锌颗粒，其 D_{50} 小于 $20\mu\text{m}$ ，以按固体体积计约18%至40%的量存在，

[0313] c) 未涂覆的空心玻璃微球，其以按固体体积计约10%至30%的量存在并且90%的直径小于 $50\mu\text{m}$ ，以及

[0314] d) 石墨。

[0315] 本发明的又一个实施方案涉及包含以下的涂料组合物：

[0316] a) 聚硅氧烷基粘合剂体系，

[0317] b) 锌颗粒，其 D_{50} 小于 $20\mu\text{m}$ ，以按固体体积计约18%至40%的量存在，

[0318] c) 未涂覆的空心玻璃微球，其以按固体体积计约10%至30%的量存在并且90%的直径小于 $120\mu\text{m}$ ，以及

[0319] d) 导电颜料，其选自石墨、炭黑、碳纳米管及其任何混合物。

[0320] 本发明的再一个实施方案涉及包含以下的涂料组合物：

[0321] a) 聚硅氧烷基粘合剂体系，

[0322] b) 锌颗粒，其 D_{50} 小于 $20\mu\text{m}$ ，以按固体体积计约18%至40%的量存在，

[0323] c) 未涂覆的空心玻璃微球，其以按固体体积计约10%至30%的量存在并且90%的直径小于 $120\mu\text{m}$ ，以及

[0324] d) 石墨。

[0325] 具体实施方案还可包含聚氨酯基的粘合剂体系。因此，本发明的一个实施方案涉及包含以下的涂料组合物：

[0326] a) 聚氨酯基的粘合剂体系，

- [0327] b) 锌颗粒,其 D_{50} 小于 $20\mu\text{m}$ 以按固体体积计约10%至55%的量存在,
- [0328] c) 未涂覆的空心玻璃微球,其以按固体体积计约10%至30%的量存在并且90%的直径小于 $50\mu\text{m}$,以及
- [0329] d) 导电颜料,其选自石墨、炭黑、碳纳米管及其任何混合物。
- [0330] 本发明的另一个实施方案涉及包含以下的涂料组合物:
- [0331] a) 聚氨酯基的粘合剂体系,
- [0332] b) 锌颗粒,其 D_{50} 小于 $20\mu\text{m}$,以按固体体积计约10%至55%的量存在,
- [0333] c) 未涂覆的空心玻璃微球,其以按重量计约0.2%至4.5%的量存在并且90%的直径小于 $50\mu\text{m}$,以及
- [0334] d) 石墨。
- [0335] 本发明的又一个实施方案涉及包含以下的涂料组合物:
- [0336] a) 聚氨酯基的粘合剂体系,
- [0337] b) 锌颗粒,其 D_{50} 小于 $20\mu\text{m}$,以按固体体积计约10%至55%的量存在,
- [0338] c) 未涂覆的空心玻璃微球,其以按重量计约0.2%至4.5%的量存在并且90%的直径小于 $120\mu\text{m}$,以及
- [0339] d) 导电颜料,其选自石墨、炭黑、碳纳米管及其任何混合物。
- [0340] 本发明的又一个实施方案涉及包含以下的涂料组合物:
- [0341] a) 聚氨酯基的粘合剂体系,
- [0342] b) 锌颗粒,其 D_{50} 小于 $20\mu\text{m}$,以按固体体积计约10%至55%的量存在,
- [0343] c) 未涂覆的空心玻璃微球,其以按重量计约0.2%至4.5%的量存在并且90%的直径小于 $120\mu\text{m}$,以及
- [0344] d) 石墨。
- [0345] 本发明的另一个实施方案涉及包含以下的涂料组合物:
- [0346] a) 聚氨酯基的粘合剂体系,
- [0347] b) 锌颗粒,其 D_{50} 小于 $20\mu\text{m}$ 以按固体体积计约18%至40%的量存在,
- [0348] c) 未涂覆的空心玻璃微球,其以按重量计约0.2%至4.5%的量存在并且90%的直径小于 $50\mu\text{m}$,以及
- [0349] d) 导电颜料,其选自石墨、炭黑、碳纳米管及其任何混合物。
- [0350] 本发明的又一个实施方案涉及包含以下的涂料组合物:
- [0351] a) 聚氨酯基的粘合剂体系,
- [0352] b) 锌颗粒,其 D_{50} 小于 $20\mu\text{m}$,以按固体体积计约18%至40%的量存在,
- [0353] c) 未涂覆的空心玻璃微球,其以按重量计约0.2%至4.5%的量存在并且90%的直径小于 $50\mu\text{m}$,以及
- [0354] d) 石墨。
- [0355] 本发明的再一个实施方案涉及包含以下的涂料组合物:
- [0356] a) 聚氨酯基的粘合剂体系,
- [0357] b) 锌颗粒,其 D_{50} 小于 $20\mu\text{m}$,以按固体体积计约18%至40%的量存在,
- [0358] c) 未涂覆的空心玻璃微球,其以按重量计约0.2%至4.5%的量存在并且90%的直径小于 $120\mu\text{m}$,以及

[0359] d) 导电颜料,其选自石墨、炭黑、碳纳米管及其任何混合物。

[0360] 本发明的再一个实施方案涉及包含以下的涂料组合物:

[0361] a) 聚氨酯基的粘合剂体系,

[0362] b) 锌颗粒,其 D_{50} 小于 $20\mu\text{m}$,以按固体体积计约18%至40%的量存在,

[0363] c) 未涂覆的空心玻璃微球,其以按重量计约0.2%至4.5%的量存在并且90%的直径小于 $120\mu\text{m}$,以及

[0364] d) 石墨。

[0365] 涂料体系

[0366] 术语“施用(apply)”以其在油漆工业中的正常含义使用。因此,“施用”是借助任何常规方法例如通过刷子、通过辊、通过无气喷涂、通过空气喷涂、通过浸渍等来进行。“施用”涂料组合物商业上最令人感兴趣的方式是通过喷涂。喷涂借助本领域技术人员已知的常规喷涂设备来实现。通常以5- $300\mu\text{m}$,如5- $125\mu\text{m}$ 或25- $300\mu\text{m}$ 的干膜厚度来施用涂料。

[0367] 在本发明的一个特定实施方案中,将外部涂料组合物随后施用到所述含锌涂层上。外部涂料通常具有选自以下的涂料组合物:环氧树脂基涂料组合物、聚氨酯基的涂料组合物、丙烯酸基涂料组合物、聚脲基涂料组合物、聚硅氧烷基涂料组合物和氟聚合物基涂料组合物。此外,通常以30- $300\mu\text{m}$,如30- $200\mu\text{m}$ 或35- $300\mu\text{m}$ 的干膜厚度来施用外部涂料。

[0368] 在其中一个特定变化方案中,将中间涂料组合物首先随后施用到所述含锌涂层上,随后将外部涂料施用到外部涂层上。中间涂料通常具有选自以下的涂料组合物:环氧树脂基涂料组合物、丙烯酸基涂料组合物和聚氨酯基涂料组合物。此外,通常以50- $200\mu\text{m}$ 的干膜厚度来施用中间涂料。在一个实施方案中,施用根据本发明的第一环氧树脂基涂料,随后施用包含聚氨酯基树脂的外部涂料。

[0369] 因此,本发明还提供了包含金属结构的涂覆结构,所述金属结构具有以5- $100\mu\text{m}$ 或5- $300\mu\text{m}$,如25- $300\mu\text{m}$ 的干膜厚度施用到金属结构的至少一部分上的本文所述的含锌涂料组合物的第一涂层;外部涂层,其以30- $300\mu\text{m}$,如30- $200\mu\text{m}$ 的干膜厚度施用到所述含锌涂料上。优选地,涂料组合物的外部涂料选自环氧树脂基涂料组合物、聚氨酯基涂料组合物、丙烯酸基涂料组合物、聚脲基的涂料组合物、聚硅氧烷基的涂料组合物和氟聚合物基的涂料组合物。

[0370] 在其中一个感兴趣的变化方案中,在施用外部涂料组合物之前,已将中间涂料以50- $200\mu\text{m}$ 的干膜厚度施用至所述含锌涂料上。优选地,中间涂料具有选自环氧树脂基的涂料组合物、丙烯酸基的涂料组合物和聚氨酯基的涂料组合物的涂料组合物。

[0371] 所述结构通常选自固定或浮式海上设备,例如用于油或气工业如石油钻塔、桥、容器、精炼厂、石油化工工业、发电厂、存储箱、起重机、风车、民用结构例如机场、视距仪和高层建筑物的钢结构部件。

[0372] 所述结构是金属结构,特别是钢结构。

[0373] 油漆组合物的制备

[0374] 油漆可通过油漆生产领域常用的任何合适技术来制备。因此,根据本发明的油漆可使用高速分散器、球磨机、珠磨机、三辊筒研磨机等将各种成分混合在一起。根据本发明的油漆可使用袋式过滤器、patron滤器、金属丝网滤器、楔形金属丝网滤器、金属流式滤器、EGLM turnoclean滤器(来自Cuno)、DELTA粗滤器(来自Cuno)和Jenag粗滤器(来自

Jenag) 或者通过振动过滤法过滤。

[0375] 通常,对油漆组合物的固体组分进行混合和研磨。然而,有利地不包含空心玻璃微球直到已经进行了研磨。因此,在一个实施方案中,在其余油漆组分的任何研磨之后,空心玻璃微球才包含在本发明的油漆组合物中。在又一个实施方案中,本发明包括可通过在其余油漆组分的任何研磨之后包含空心玻璃微球来获得的油漆组合物。

[0376] 油漆组合物可由单组成油漆来制备或通过使两种或更多种组成例如两种预混合物(一种预混合物包含一种或更多种树脂,和一种预混合物包含一种或更多种固化剂)混合来制备。或者由三组成(three components)体系来制备,其中一种预混合物包含一种或更多种树脂并且一种预混合物包含一种或更多种固化剂并且第三个容器包含锌颗粒。

[0377] 可将空心玻璃微球和导电颜料一起或分别添加至由两种或多种组分制备的油漆组合物中的任何组分中。

[0378] 应理解,当提到油漆组合物时,其是混合的油漆组合物。此外,除非另有说明,否则如油漆的按固体体积计%所指的所有量应理解为按混合的油漆组合物的固体体积计%。

[0379] 实施例

[0380] 实施例1

[0381] 测试板的制备

[0382] 用 $1 \times 70 \mu\text{m}$ 的待测油漆涂覆钢板。钢板($10 \times 15 \text{cm} \times 1.6 \text{mm}$)为表面轮廓相当于BN 9(Rugotest No.3)的喷砂处理至Sa 3(ISO 8501-1)的冷轧软钢。在涂覆样品之后,使板在 $23 \pm 2^\circ\text{C}$ 的温度和 $50 \pm 5\%$ 相对湿度下精整7天。

[0383] 根据ISO 9227的中性盐雾的盐雾测试

[0384] 通过再现含盐喷雾(spray)或喷溅(splash)的气氛中发生的腐蚀来进行本方法以评估涂料体系的抗腐蚀性。

[0385] 盐雾测试的操作条件是在 35°C 下用5% NaCl溶液的恒定喷雾。

[0386] 在暴露结束之后,分别根据ISO 4628-2和ISO 4628-3评估两个板上和划痕周围(距离中心几毫米)的起泡和生锈。根据ISO 4628-4评估裂纹。

[0387] 根据ISO 4624评估粘着性(拉拔测试)。

[0388] 在通过合适的方法(机械或化学清洗)除去划痕处的涂层之后,测量9个点处腐蚀的宽度。生锈蠕变(rust creep)M由公式 $M = (C - W) / 2$ 来计算,其中C是九个宽度测量的平均值并且W是划痕的原始宽度(0.5mm)。

[0389] 涂料组合物的制备

[0390] 以以下方式来制备组成1:

[0391] 在2.5升罐中,将一种或更多种环氧树脂、填料、润湿剂、分散剂、清除剂、流变剂和增稠剂以及60%溶剂(二甲苯:正丁醇3:1重量)用配备有叶轮盘(直径90mm)的高速混合器以1000rpm预混合15分钟。然后添加锌颗粒并于2000rpm下混合约15分钟。在缓慢搅拌下添加微球和30%溶剂。然后添加剩余的10%溶剂。

[0392] 以以下方式来制备组成2:

[0393] 将聚氨基酰胺和反应性环氧树脂稀释剂与50%溶剂混合。在最少16小时之后,将环氧树脂加速剂、填料、石墨、消泡剂、触变剂在2.5升罐中用配备有叶轮盘(直径90mm)的高速混合器以1000rpm预混合15分钟。然后混合苧醇和剩余的50%溶剂。

[0394] 在临应用前,将组成2添加至组成1中并将油漆组合物混合成均匀的混合物。

[0395] 表1-环氧树脂基油漆的基本配方

[0396]

表1	模型油漆 A	模型油漆 B	模型油漆 C	模型油漆 D	模型油漆 E	模型油漆 F	模型油漆 G
组成1:	%SV	%SV	%SV	%SV	%SV	%SV	%SV
环氧官能化合物							
环氧树脂 (双酚A缩水甘油醚环氧粘合剂, Araldite GZ 7071X75CH, 来自Huntsman Advanced Materials - 瑞士)	17	17	17	17	16	24	24
环氧树脂 (双酚A-氯甲代氧丙环, Araldite DY-E/BD, 来自Huntsman Advanced Materials - 德国)	8	8	8	8	8	4	4
锌颗粒, ZMP 4P16, Unicore-比利时	22	22	22	22	34	34	43
霞石正长岩, Al/K/Na硅酸盐, 填料-硅酸铁MN/SA 15 12/2009, Minerals i Derivats S.A. - 西班牙	11	32	13	34		3	3
添加剂 ¹⁾	3	3	3	3	3	4	4
溶剂:							
二甲苯							
丁醇							
未涂覆的铝硅酸盐玻璃球 (Esferiglass-U6, Minerals i Derivats S.A. - 西班牙)	21		21		23	9	
总的组成1:	82	82	84	84	84	78	78
组成2:							
聚氨基酰胺 (Crayamid 140, Arkema - 意大利)	8	8	8	8	8	13	13
反应性环氧稀释剂 (Cardolite NC 513, Cardanol Chemicals - US)	5	5	5	5	4	5	5
环氧加速剂 (ancamine K54, Air Products Plc - UK)	3	3	3	3	2	3	3
粗品质石墨, 石墨AF 96/97, Graphitwerk Kropfmühl AG - 德国	2	2			2		
添加剂 ²⁾	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
苯醇							
总组成2:	18	18	16	16	16	21	21
总组成1和2:	100	100	100	100	100	100	100
PVC,% ³⁾	57.6	57.6	57.6	57.6	58.9	51.3	51.3
SVR,%	72.1	72.1	72.1	72.1	77.3	61.4	61.4
SVR,% 组成1	72.8	72.8	72.8	72.8	79.5	61.7	61.7
SVR,% 组成2	69.1	69.1	69.1	69.1	68.5	60.2	60.2
体积的混合比, 组成1/2	3:1	4:1	4:1	4:1	4:1	4:1	4:1

[0397] ¹⁾ 润湿/分散/清除/流变/增稠剂

[0398] ²⁾ 消泡剂/触变剂

[0399] ³⁾ PVC: 颜料体积浓度。颜料的体积与总不挥发的材料的体积之比

[0400] 结果

[0401] 表2: 生锈蠕变M的结果

[0402]

油漆组合物	相对最大生锈蠕变 924小时 SST*	相对平均生锈蠕变 924小时 SST*
模型油漆 A	100	100
模型油漆 B	213	643
模型油漆 C	213	657
模型油漆 D	287	943

[0403] *相对于根据本发明的组合物的生锈蠕变。相对生锈蠕变越低,性能越好

[0404] 表3: 生锈蠕变M的结果

[0405]	油漆组合物	相对平均的生锈蠕变 6000小时 SST *	
	模型油漆 E	100	
	模型油漆 F	188	10
	模型油漆 G	200	

[0406] *相对于根据本发明的组合物的生锈蠕变。相对生锈蠕变越低,性能越好。

[0407] 由表2和3可以证明相对于比较模型油漆B、C、D、F和G,本发明所包含的模型油漆A和E在生锈蠕变方面显示出显著的改善。

[0408] 实施例2

[0409] 测试板的制备

[0410] 用 $1 \times 80 \mu\text{m}$ 的待测油漆涂覆钢板。钢板($75 \times 150 \text{cm} \times 10 \text{mm}$)为表面轮廓相当于BN 9 (Rugotest No.3)的喷砂处理至 $\text{Sa } 2^{1/2}$ (ISO 8501-1)的冷轧软钢。在样品被涂覆之后,使板在 $23 \pm 2^\circ\text{C}$ 的温度和 $50 \pm 5\%$ 相对湿度下精整7天。

[0411] 根据ISO 4628-3:2003中性盐雾的盐雾测试

[0412] 通过再现含盐喷雾(spray)或喷溅(splash)的气氛中发生的腐蚀来进行本方法以评估涂料体系的抗腐蚀性。

[0413] 盐雾测试的操作条件是在 35°C 下用 5% NaCl溶液的恒定喷雾。

[0414] 由用于测量涂覆板上氧化阶段的ISO 4628-3:2003来评估SST。

[0415] 涂料组合物的制备

[0416] 以以下方式来制备组成1:

[0417] 在2升罐中,将环氧树脂、增量剂颜料/填料、润湿剂和分散剂、流变剂和增稠剂以及消泡剂、石墨用配备有叶轮盘(直径90mm)的高速混合器以1500rpm预混合15分钟。在缓慢搅拌600rpm下添加微球和 10% 溶剂。然后添加剩余的 90% 溶剂。

[0418] 以以下方式来制备组成2:

[0419] 将氨基官能硅氧烷树脂和聚硅氧烷、消泡剂、触变剂、润湿剂和分散剂在2升罐中用配备有叶轮盘(直径90mm)的高速混合器以1200rpm预混合15分钟。添加锌颗粒和 10% 溶剂并在2000rpm下混合约15分钟。然后添加剩余的 90% 溶剂。

[0420] 当制备比较模型油漆时,省略添加石墨和/或玻璃球的步骤。

[0421] 临应用前,将组成2添加至组成1中并将油漆组合物混合为均匀的混合物。

[0422] 表4-聚硅氧烷基油漆的基本配方

[0423]

表4	模型 油漆 A	模型 油漆 B	模型 油漆 C	模型 油漆 D
组成1:	%SV	%SV	%SV	%SV
脂肪族环氧树脂 (Adeka resin EP-4080E ADEKA Corporation - 日本)	21.8	20.3	20.4	21.9
用硬脂酸涂覆的碳酸钙, 增量剂颜料	2.8	17.9	19.3	4.2
粗晶质石墨, P. Bk. 10	1.9	1.8	-	-
添加剂 ¹⁾	1.3	1.3	1.2	1.3
溶剂:				
二甲苯				
丁醇				
乙酸丁酯				
铝硅酸盐玻璃球	19.8	-	-	19.9
总的组成1:	47	41	41	47
组成2:				
氨基官能硅氧烷树脂溶液 (SILRES HP 2000, Wacker Chemie GmbH - 德国)	19.8	18.4	18.5	19.9
具有甲氧基的聚硅氧烷	11.1	10.3	10.4	11.1
锌粉, 金属颜料	20.3	28.8	28.9	20.4
添加剂 ²⁾	1.3	1.1	1.2	1.3
溶剂:				
二甲苯				
总组成2:	53	59	59	53
总组成1和2:	100	100	100	100
PVC, %	46	49.7	49.4	45.8
SVR, %	88	88.7	88.7	88

[0424] ¹⁾ 润湿和分散/流变和增稠/消泡剂[0425] ²⁾ 消泡/触变/润湿和分散剂

[0426] 结果

[0427] 表5: SST的结果

[0428]

	275小时之后SST的结果		500小时之后SST的结果		1000小时之后SST的结果	
油漆组合物	板1	板2	板1	板2	板1	板2
模型油漆 A	Ri1	Ri1	Ri1	Ri1	Ri2	Ri2
模型油漆 B	Ri3	Ri2	Ri4	Ri3	Ri4	Ri4
模型油漆 C	Ri2	Ri3	Ri2	Ri3	Ri3	Ri3
模型油漆 D	Ri3	Ri3	Ri3	Ri3	Ri4	Ri4

[0429] * SST的结果由纵横规模来评估, 其从R_i0=非常好开始至R_i5=非常坏

[0430] 实施例3

[0431] 根据ISO 20340的测试

[0432] 根据ISO 20340程序A: 低温暴露的标准过程(热冲击), 对板进行暴露

[0433] 该程序中所使用的暴露循环持续一整周(168小时)并包括72小时的QUV、72小时的盐雾测试(SST)和24小时的热冲击(-20℃)

[0434] • 根据ISO 11507加速风化进行QUV暴露, 其通过荧光紫外(UV)光的暴露和冷凝来模拟由日光和水如雨或露引起的恶化。QUV循环: 用UVA-340灯在60±3℃下UV-光4小时并且

在 $50 \pm 3^\circ\text{C}$ 下4小时冷凝。

[0435] • SST暴露是根据ISO 7253,暴露在 35°C 下用5% NaCl的恒定喷雾。

[0436] • 热冲击暴露由将板放在 $-20 \pm 2^\circ\text{C}$ 冰箱中组成。

[0437] 总暴露周期:25个循环,相当于4200小时。

[0438] 在板开始气候循环之前,在距离底部和侧面20mm处给出水平的2mm宽划痕。

[0439] 当停止测试时,除去划痕处的油漆膜并评估生锈的宽度。通过合适的方法除去涂料之后,在九个点测量腐蚀的宽度(划痕线的中点和在中点的每一侧的四个其他点,间距5mm)。生锈蠕变M由公式 $M = (C - W) / 2$ 来计算,其中C是九个宽度测量的平均值并且W是划痕的初始宽度。根据ISO 20340的测试的测试板的制备

[0440] 用于测量的钢板($7 \times 15\text{cm} \times 5\text{mm}$)为表面轮廓相当于BN 9(Rugotest No.3)的喷砂处理至Sa3(ISO 8501-1)的冷轧软钢。

[0441] 施用至钢板的完全涂料体系如下所示:

[0442] • 第一涂层:膜厚度为 $60\mu\text{m}$ 的模型油漆

[0443] • 第二涂层:膜厚度为 $140\mu\text{m}$ 的中间环氧涂料Hempadur 45880

[0444] • 第三涂层:膜厚度为 $80\mu\text{m}$ 的顶部涂层聚氨酯Hempathane 55610。

[0445] 涂层之间进行过夜干燥。

[0446] 在涂覆样品之后,将板在 $23 \pm 2^\circ\text{C}$ 的温度和 $50 \pm 5\%$ 相对湿度下精整7天。

[0447] 涂料组合物的制备

[0448] 第一涂层的模型油漆以如实施例1中的模型油漆的相同方式来制备。

[0449]

表6	模型油漆 1	模型油漆 2	模型油漆 3	模型油漆 4
组成1:	%SV	%SV	%SV	%SV
环氧官能化合物				
环氧树脂(双酚A-氯甲代氧丙环, Araldite DY-E/BD, 来自Huntsman Advanced Materials- 德国)	28.0	29.1	28.5	30.4
反应性环氧稀释剂, 脂肪族 ($\text{C}_{12}\text{-C}_{14}$) 单缩水甘油醚	4.0	4.0	3.8	4.0
锌粉, 金属颜料, 95-97% Zn细颗粒尺寸	39.6	39.8	49.5	52.2
Scotchlite Glass Bubbles S38, 3M -法国, Soda-lime 硼硅酸盐玻璃, 具有绝缘性质的微球	11.1	11.1	-	-
添加剂 ¹⁾	4.9	5.1	3.8	4.0
溶剂: 二甲苯、丁醇、异丙醇、中沸点芳香族烃溶剂、丙二醇单乙醚				
P. Bk. 10, 粗晶质石墨, 耐热和防静电颜料	4.6	-	-	-
P. Bk. 6/7, 炭黑	-	3.0	5.6	-
总组成1:	92.1	92.1	91.1	90.5
组成2:				
环氧硬化剂, Hempadur 98382, Hempel	7.9	7.9	8.9	9.5
总组成2:	7.9	7.9	8.9	9.5
总组成1和2	100	100	100	100
PVC, % ²⁾	58.2	56.8	57.9	55.1
SVR	60	60	60	57

[0450] ¹⁾ 润湿和分散剂/增稠剂/流变改进剂

[0451] ²⁾ PVC: 颜料体积浓度。颜料体积与全部不挥发性材料的体积之比

[0452] 结果

[0453] 表7: 生锈蠕变M的结果

[0454]	油漆组合物	生锈蠕变SST*
	模型油漆1	100
	模型油漆2	97
	模型油漆3	134
	模型油漆4	159

[0455] * 相对于根据本发明的模型油漆1的生锈蠕变。相对蠕变越低, 性能越好。

[0456] 由表7可以证明相比于比较模型油漆3和4, 本发明所包含的模型油漆1和2在生锈蠕变方面显示出显著的提高。

[0457] 该实施例表明, 虽然根据本发明的组合物中锌的量低于比较组合物, 但是其改善了腐蚀抑制作用。

[0458] 实施例4

[0459] 表8- 基于单组成潮气固化油漆的聚氨酯的基本配方。组分在真空下进行混合。

	表8	模型油漆
		%SV
	基于二苯甲烷二异氰酸酯的异氰酸酯预聚物 (MDI), Desmodur MT 来自Bayer MaterialScience - 德国	8
	基于甲苯二异氰酸酯的聚异氰酸酯预聚物 (MDI), Desmodur E 14, 来自Bayer Material Science - 德国	8
	基于二苯甲烷二异氰酸酯的芳香族异氰酸酯预聚物 (MDI), Desmodur E 21, 来自Bayer Material Science - 德国	22
	K064改性的芳香族烃树脂, Novares LA 700, 来自Rütgers Novares, 德国	4
	添加剂 ¹⁾	5
[0460]	粗晶质石墨, 石墨 AF 96/97, Graphitwerk Kropfmühl AG - 德国	2
	锌颗粒, ZMP 4P16, Umicore- 比利时	45
	溶剂:	
	芳香族烃	
	甲氧基乙酸丙酯	
	空心玻璃微球 Scotchlite Glass Bubbles S38, 来自3M -法国	6
	总组成:	100
	PVC%	56
	SVR%	67

[0461] ¹⁾ 增塑/润湿/清除/流变/增稠剂

[0462] 实施例5

[0463] 涂料组合物的制备

[0464] 以以下方式来制备组成1:

[0465] 在2升罐中,将羟基官能丙烯酸树脂溶液、润湿和分散剂、消泡剂、增稠剂、填料、石墨以及75%溶剂用配备有叶轮盘(直径90mm)的高速混合器以1200rpm预混合15分钟。然后加入锌颗粒并在2500rpm下混合约15分钟。在搅拌下添加溶解在溶剂中的催化剂作为放乳(let-down)。在600rpm缓慢搅拌下添加微球和5%溶剂。然后添加剩余的20%溶剂。

[0466] 以以下方式来制备组成2:

[0467] 在5升罐中将聚官能脂肪族异氰酸酯树脂和70%溶剂用配备有叶轮盘(直径90mm)的高速混合器以1000rpm预混合15分钟。混合剩余的30%溶剂。

[0468] 临应用前,将组成2添加至组成1中并将油漆组合物混合为均匀的混合物。

[0469] 表9-基于双组成油漆的聚氨酯的基本配方

表9	模型油漆 1	模型油漆 2	模型油漆 3	模型油漆 4
组分1:	%SV	%SV	%SV	%SV
芳香族烃中的羟基官能丙烯酸树脂, Synocure 878 N 60, Arkema - 西班牙	32.7	32.7	32.7	32.7
用硬脂酸涂覆的碳酸钙, 增量剂颜料	26.0	11.5	23.7	9.6
锌粉, 金属颜料, 95-97% Zn细颗粒尺寸	31.2	22.0	31.2	21.7
铝硅酸盐玻璃球体	-	23.7	-	23.6
添加剂 ¹⁾	1.3	1.3	1.3	1.3
溶剂: 乙酸丁酯, 二甲苯, 芳香族烃溶剂				
P. Bk. 10, 粗品质石墨, 耐热性和防静电的颜料	-	-	2.3	2.3
总组分1:	91.1	91.2		
组分2:				
聚官能脂肪族异氰酸酯树脂 (Basonat HB 175 MP/X BASF- 德国)	8.9	8.9	8.9	8.9
总组分2:	8.9	8.9	8.9	8.9
总组分1和2	100	100	100	100
PVC, % ²⁾	57.6	57.6	57.6	57.6
SVR	63.5	63.5	63.5	72.1

[0470] 实施例6

[0472] 根据实施例1测试各种类型的空心玻璃微球。空心玻璃微球的真密度分别为0.2、0.2、0.3、0.38和0.40g/cc,其均得到了定性的类似结果。以下内容对应于母案申请的原始权利要求书:

[0473] 1. 一种涂料组合物, 包含:

[0474] a) 粘合剂体系, 所述粘合剂体系选自环氧树脂基粘合剂体系、聚硅氧烷基粘合剂体系、聚氨酯基粘合剂体系、环化橡胶基粘合剂体系和苯氧树脂基粘合剂体系,

[0475] b) 锌颗粒,

[0476] c) 空心玻璃微球, 以及

[0477] d) 导电颜料, 所述导电颜料选自石墨、炭黑、铝颜料、氧化铁黑、掺铈的锡氧化物、涂覆有掺铈的锡氧化物的云母、钨锡氧化物、碳纳米管、碳黑纤维及其任何混合物。

[0478] 2. 根据项1所述的涂料组合物, 其中所述导电颜料选自炭黑、碳纳米管、石墨及其任何混合物。

[0479] 3. 根据项2所述的涂料组合物, 其中所述导电颜料为石墨。

[0480] 4. 根据项2所述的涂料组合物, 其中所述导电颜料为炭黑。

[0481] 5.根据前述项中任一项所述的涂料组合物,其中所述粘合剂体系是环氧树脂基粘合剂体系、聚氨酯基粘合剂体系或聚硅氧烷基粘合剂体系。

[0482] 6.根据前述项中任一项所述的涂料组合物,其中所述粘合剂体系是环氧树脂基粘合剂体系或聚硅氧烷基粘合剂体系。

[0483] 7.根据前述项中任一项所述的涂料组合物,其中所述粘合剂体系是环氧树脂基粘合剂体系。

[0484] 8.根据前述项中任一项所述的涂料组合物,其中所述导电颜料以所述涂料组合物的按固体体积计约0.5%至5.0%,如按固体体积计约0.5%至4.0%,优选按固体体积计约1.0%至3.0%,最优选按固体体积计约1.5%至2.5%的量存在。

[0485] 9.根据前述项中任一项所述的涂料组合物,其中所述导电颜料是石墨,所述石墨以全部所述组合物的按重量计小于4%,如全部所述组合物的按重量计约0.1%至3.8%,例如全部所述组合物的按重量计0.5%至3.5%的量存在。

[0486] 10.根据前述项中任一项所述的涂料组合物,其中所述空心玻璃微球为未涂覆的。

[0487] 11.根据前述项中任一项所述的涂料组合物,其中所述组合物还包含溶剂。

[0488] 12.根据前述项中任一项所述的涂料组合物,其中所述空心玻璃微球以所述组合物的按重量计小于5.9%,如按重量计小于5.5%,例如按重量计0.1%至5.0%、按重量计0.2%至4.5%、按重量计0.5%至4.0%或按重量计1.0%至3.0%的量存在。

[0489] 13.根据项1至11中任一项所述的涂料组合物,其中所述空心玻璃微球以按固体体积计约10%至30%,如按固体体积计15%至25%、优选按固体体积计18%至24%的量存在。

[0490] 14.根据前述项中任一项所述的涂料组合物,其中所述空心玻璃微球的真密度为约0.05g/cc至0.75g/cc。

[0491] 15.根据前述项中任一项所述的涂料组合物,所述组合物包含一种或更多种固化剂。

[0492] 16.一种包含如项15所限定的涂料组合物的套件,所述套件包括两个或更多个容器,其中一个容器包含一种或更多种固化剂,并且另一个容器包含如项1至13中任一项所限定的部分a)的其余组分。

[0493] 17.根据项16所述的套件,其中如项1所限定的所述组分b)和c)与部分a)的除所述一种或更多种固化剂之外的组分包含在同一容器中,并且其中组分d)与所述一种或更多种固化剂包含在同一容器中。

[0494] 18.一种包含金属结构的涂覆结构,所述涂覆结构具有施用到所述金属结构的至少一部分上的根据项1至15中任一项所限定的涂料组合物的涂层。

[0495] 19.一种涂覆金属结构的方法,包括向所述金属结构的至少一部分施用根据项1至15中任一项所限定的涂料组合物的层的步骤。