

[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 200480022048.7

[51] Int. Cl.

C08L 27/12 (2006.01)

C08L 79/08 (2006.01)

C09D 127/12 (2006.01)

C09D 179/08 (2006.01)

[45] 授权公告日 2009 年 5 月 27 日

[11] 授权公告号 CN 100491464C

[22] 申请日 2004.7.29

[21] 申请号 200480022048.7

[30] 优先权

[32] 2003.7.31 [33] US [31] 10/632,146

[86] 国际申请 PCT/EP2004/051660 2004.7.29

[87] 国际公布 WO2005/012423 英 2005.2.10

[85] 进入国家阶段日期 2006.1.27

[73] 专利权人 索尔维公司

地址 比利时布鲁塞尔

[72] 发明人 林秀清 大卫·吉巴拉

安东尼·利普尔

杰夫雷·斯科特·昂德伍德

蒂齐亚纳·波焦

[56] 参考文献

CN 1343236 A 2002.4.3

US 4039713 1977.8.2

US 5880205 1999.3.9

US 4014834 1977.3.29

审查员 朱 凌

[74] 专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司

代理人 顾晋伟 刘继富

权利要求书 6 页 说明书 36 页

[54] 发明名称

水基聚合物组合物和由其制造的制品

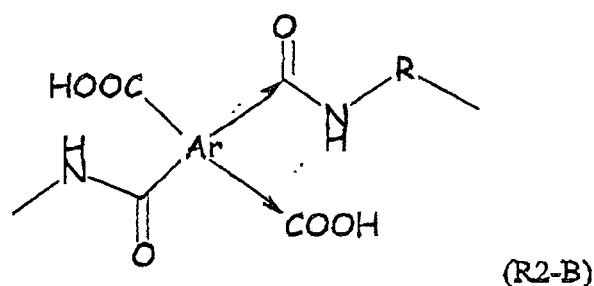
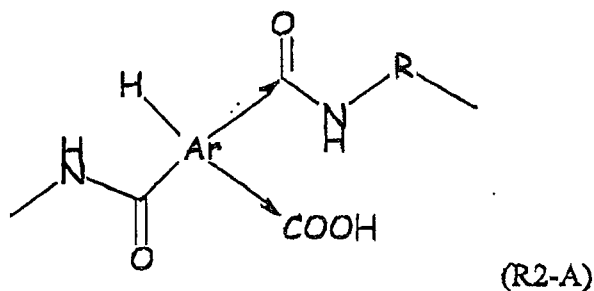
[57] 摘要

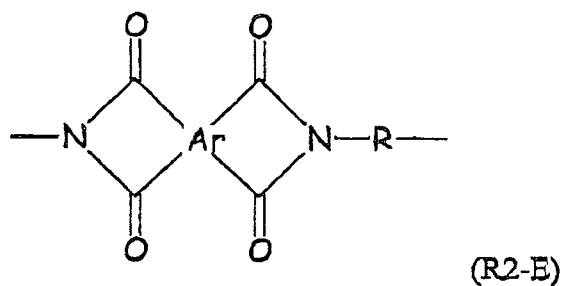
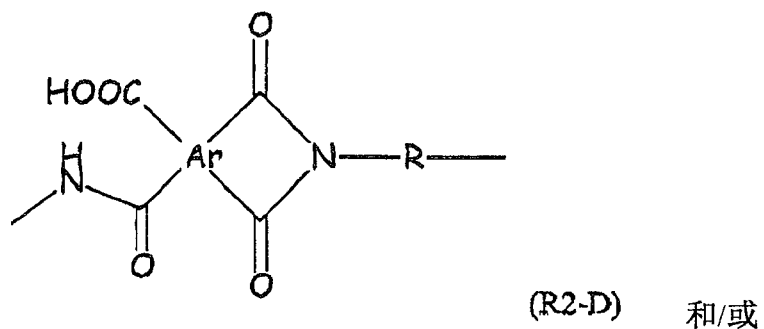
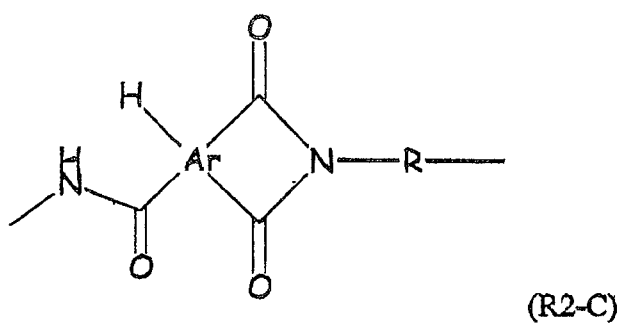
本发明涉及水基聚合物组合物，包含：至少一种含有重复单元(R1)的聚合物(P)，0-25mol%的该重复单元(R1)含有羧酸基团(以酸或盐的形式)；至少一种含有重复单元的芳族聚酰胺酸(A)，50mol%以上的该重复单元含有至少一个芳环和至少一个酰胺酸基团和/或酰亚胺基团[重复单元(R2)]，50mol%以上的重复单元(R2)含有至少一个酰胺酸基团，部分或全部酰胺酸基团被至少一种碱性化合物(B)中和；水；任选地，至少一种用于芳族聚酰胺酸(A)的有机溶剂(S)，其用量少于芳族聚酰胺酸的重量的20重量%。聚合物(P)优选为氟聚合物；它可以是部分氟化的氟聚合物如ECTFE或全氟化的氟聚合物如TFE聚合物。本发明的水基聚合物组合物尤其被发现可用于不希望或不允许使用有机溶剂的涂料应用。

1. 水基聚合物组合物，包含：

- 至少一种含有重复单元 (R1) 的聚合物 (P)，0 到至多 25mol% 的所述重复单元 (R1) 含有以酸或盐形式的羧酸基团，所述聚合物 (P) 为由颗粒组成的卤代聚合物，所述聚合物 (P) 颗粒具有至少 20nm 和至多 200 μ m 的平均粒径；
- 至少一种含有重复单元的芳族聚酰胺酸 (A)，50mol% 以上的所述重复单元含有至少一个芳环和至少一个酰胺酸基团和/或酰亚胺基团，含有芳环和酰胺酸基团和/或酰亚胺基团的所述重复单元被称为重复单元 (R2)，50mol% 以上的重复单元 (R2) 含有至少一个酰胺酸基团，部分或全部酰胺酸基团被至少一种碱性化合物 (B) 中和；
- 水；
- 任选地，至少一种用于芳族聚酰胺酸 (A) 的有机溶剂 (S)，其用量不超过芳族聚酰胺酸的重量的 5 重量%。

2. 根据权利要求 1 的组合物，其中重复单元 (R2) 选自：

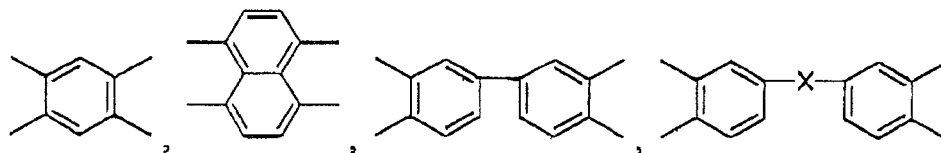




其中:

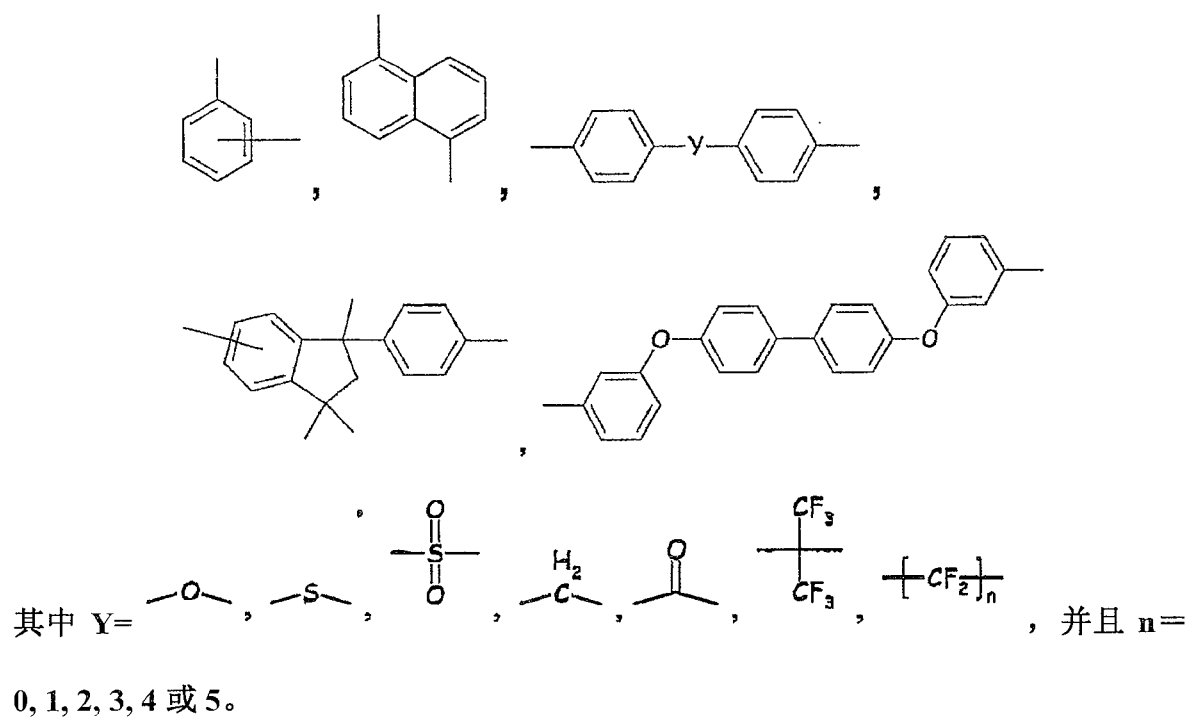
• $\rightarrow$ 是指同分异构状态, 在聚酰胺酸结构内的任意重复单元中, 箭头所指向的基团可以如图示存在, 或存在于互换的位置,

• Ar 是

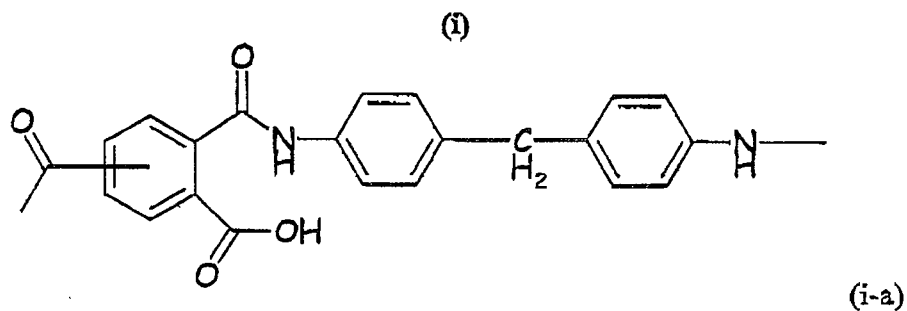


其中 X = —O— , —C(=O)— , $\text{—CH}_2\text{—}$, $\text{—CF}_2\text{—}$, $\text{—CF}_2\text{—}$, 并且 n=0, 1, 2, 3, 4 或 5;

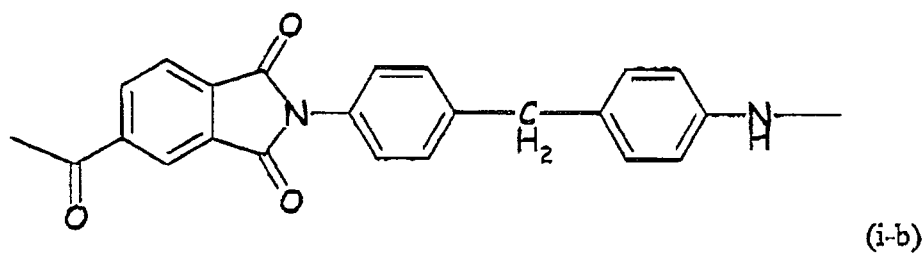
• R 是:



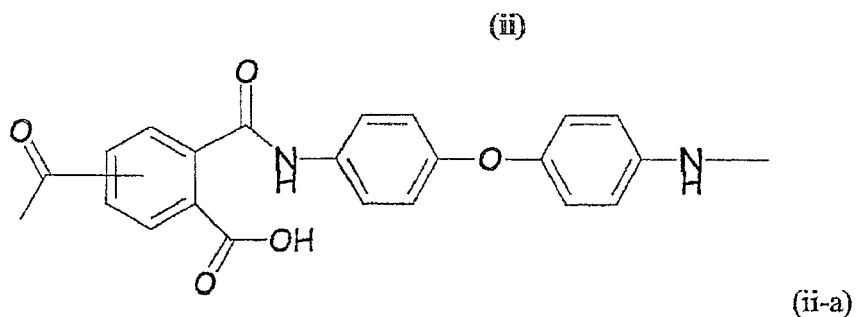
3. 根据权利要求2的组合物, 其中重复单元(R2)选自:



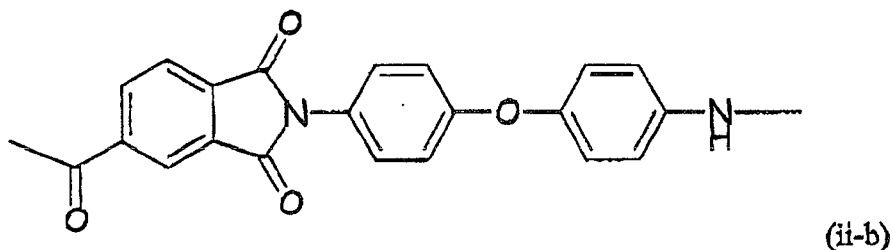
和/或含有以下重复单元的相应酰亚胺基团:



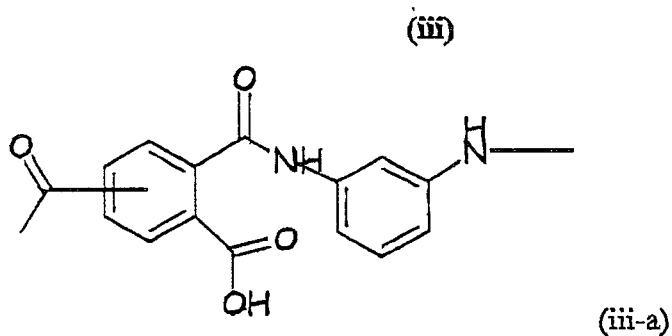
其中如 (i-a) 中所示两个酰胺基团连接至芳环应理解为代表 1,3 和 1,4-聚酰胺-酰胺酸构型;



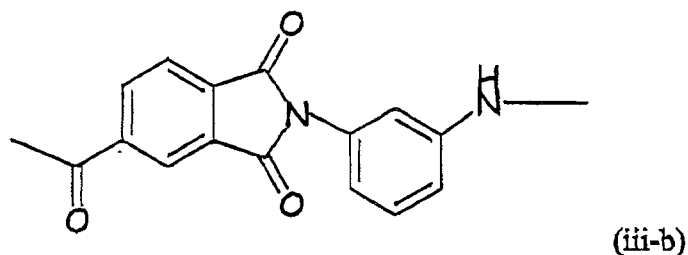
和/或含有以下重复单元的相应酰亚胺基团:



其中如 (ii-a) 中所示两个酰胺基团连接至芳环应理解为代表 1,3 和 1,4-聚酰胺-酰胺酸构型; 和



和/或含有以下重复单元的相应酰亚胺基团:



其中如 (iii-a) 中所示两个酰胺基团连接至芳环应理解为代表 1,3 和 1,4-聚酰胺-酰胺酸构型。

4. 根据权利要求 3 的组合物, 其中芳族聚酰胺酸 (A) 由重复单元 (i) 组成或由重复单元 (ii) 和 (iii) 混合组成。

5. 根据权利要求4的组合物,其中芳族聚酰胺酸(A)的酸值为至少100毫克 KOH/克。
6. 根据前述权利要求中任一项的组合物,其中碱性化合物(B)是叔胺。
7. 根据权利要求6的组合物,其中叔胺选自三乙胺和 N,N-二甲基乙醇胺及其混合物。
8. 根据权利要求1的组合物,其特征在于聚合物(P)是氟聚合物。
9. 根据权利要求8的组合物,其特征在于所述氟聚合物包含25重量%以上的衍生自四氟乙烯和/或氯三氟乙烯的重复单元。
10. 根据权利要求9的组合物,其中聚合物(P)是部分氟化的氟聚合物。
11. 根据权利要求10的组合物,其中部分氟化的氟聚合物是乙烯(E)/氯三氟乙烯共聚物。
12. 根据权利要求10或11任一项的组合物,其中部分氟化的氟聚合物具有至多125 μm 和至少0.2 μm 的平均粒径。
13. 根据权利要求10的组合物,其中所述组合物包含至少0.1%和至多50%的芳族聚酰胺酸(A),以部分氟化的氟聚合物的重量计。
14. 根据权利要求10的组合物,其中所述组合物还包含至少一种分散剂。
15. 根据权利要求14的组合物,其中所述组合物包含至少0.5%和至多20%的分散剂,以部分氟化的氟聚合物的重量计。
16. 根据权利要求8的组合物,其中聚合物(P)是全氟化的氟聚合物。
17. 根据权利要求16的组合物,其中全氟化的氟聚合物包含50重量%以上的衍生自四氟乙烯的重复单元。
18. 根据权利要求17的组合物,其中全氟化的氟聚合物是PTFE均聚物。
19. 根据权利要求16-18中任一项的组合物,其中全氟化的氟聚合物具有至少0.5 μm 和至多200 μm 的平均粒径。
20. 根据权利要求16的组合物,其中全氟化的聚合物是可熔融加工的。

-
21. 根据权利要求 20 的组合物，其中全氟化的氟聚合物提供为乳胶。
 22. 根据权利要求 21 的组合物，其中所述乳胶的初级颗粒具有至少 100nm 和至多 400nm 的重均直径。
 23. 一种制品，包含根据前述权利要求中任一项的组合物。
 24. 一种涂层膜，包含根据权利要求 1-22 中任一项的组合物。
 25. 一种粘结层，包含根据权利要求 1-22 中任一项的组合物。
 26. 权利要求 25 的粘结层，其特征在于其包含在多层结构中。
 27. 一种多层结构，包括含根据权利要求 1-22 中任一项的组合物的至少一层。

水基聚合物组合物和由其制造的制品

本发明涉及聚合物组合物，所述聚合物组合物包含基本不含羧酸基团的聚合物，尤其是氟聚合物，还包含耐高温聚合物。这种聚合物组合物尤其可用于涂覆金属表面，包括作为保护性涂层、单层或多层涂层体系中的底漆或面漆层。

已知基本不含羧酸基团的聚合物尤其是氟聚合物（具体而言是 **CTFE** 或 **TFE** 基聚合物）具有独特的性质，如高耐热性和高耐化学性、高纯度、润滑性。由于它们的性质，这些氟聚合物以液体介质中的分散体形式或作为粉末涂覆或浸渍物品而广泛应用，尤其是获得防粘特性。氟聚合物在金属和非金属基材上都不易粘附也是众所周知的。

为了获得不含羧酸基团的聚合物涂层，尤其是粘附在基材上的氟聚合物如聚四氟乙烯（**PTFE**）、四氟乙烯-六氟丙烯共聚物（**FEP**）或四氟乙烯-全氟烷基乙烯基醚共聚物（**PFA** 或 **MFA**）涂层，通常需要在基材上涂覆底漆组合物，所述底漆对基材具有粘附性，对不含羧酸基团的聚合物也具有粘附性。

已经提出了用于底漆组合物的不同溶液，所述底漆组合物提供卤代聚合物尤其是氟聚合物涂层在金属或非金属基材上的粘附。在许多情况下，卤代聚合物尤其是氟聚合物与热稳定工程聚合物的混合物已经用于获得非常好的粘附涂层。

为了形成底漆，将特别引人关注的一类工程聚合物与基本不含羧酸基团的聚合物尤其是氟聚合物混合，所述工程聚合物由聚酰亚胺尤其是聚酰胺酰亚胺（**PAI**）组成。事实上，聚酰亚胺通常具有优异的成膜能力，并且它们通常提供高耐化学性和高耐热性。

由于聚酰亚胺尤其是聚酰胺酰亚胺，以其聚酰胺酸形式存在时，被认为在水介质中发生水解降解，甚至在室温下也这样，它们的分子量不可逆地降低，这对最终的机械性能产生不利影响，因此它们过去不是在水介质中而是溶解在合适的有机溶剂中与氟聚合物组合用作成膜物质，。

对于环境危害预防的关注的增加产生了向纯无溶剂底漆组合物的方向发展的强

烈需要，同时保持或甚至提高涂层性能，尤其是基材粘附性和机械性能和耐化学性。

在该技术中，因此研究了多种方法，以改善聚酰亚胺尤其是 PAI 在水中的稳定性和溶解度，从而减少有机溶剂用量。

美国专利 4,014,834（授权给杜邦）描述了通过聚酰胺酸形式的 PAI 在降粘剂（糠醇）和聚结剂的存在下的成盐作用和在水中的同时溶解而制备 PAI 水溶液，其中所述聚结剂即能够溶解 PAI 的有机液体，如 N-甲基吡咯烷酮、二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、二甲基亚砷、甲苯基酸、环丁砜和甲酰胺。所得 PAI 溶液适合与 PTFE 分散体混合，以获得对金属基材具有高粘附性的配方。然而，根据 US 4,014,834 的配方含有高含量的有机溶剂。

类似地，美国专利 5,168,013（授权给杜邦）公开了聚酰胺酰亚胺或聚醚砜与至少两种不同的聚四氟乙烯树脂的特定混合物的用途，用于解决在光滑金属表面上涂覆水性涂料的问题，其中所述两种不同的聚四氟乙烯树脂具有非常不同的粘度。然而，US 5,168,013 没有解决降低底漆组合物中有机物质含量的问题。

而且，由于有机溶剂通常对极性树脂如聚酰亚胺具有强亲合力，（与聚酰亚胺基团形成化学计量的络合物），因此它们的消除需要延长干燥时间，且通常在减压下进行。

与干燥和固化相关的能量消耗、以及由于环境因素而回收挥发性溶剂的必要性和溶剂成本在很大程度上影响了聚酰亚胺树脂尤其是 PAI 树脂在底漆/涂料应用中的商业吸引力。

根据本发明，利用水基聚合物组合物显著克服了上述困难，所述水基聚合物组合物包含：

- 至少一种含有重复单元（R1）的聚合物（P），0-25mol%的所述重复单元（R1）含有羧酸基团（以酸或盐的形式）；
- 至少一种含有重复单元的芳族聚酰胺酸（A），50mol%以上的所述重复单元含有至少一个芳环和至少一个酰胺酸基团和/或酰亚胺基团[重复单元（R2）]，50mol%以上的重复单元（R2）含有至少一个酰胺酸基团，部分或全部酰胺酸基团被至少一种碱性化合物（B）中和；

- 水；
- 任选地，至少一种用于芳族聚酰胺酸（A）的有机溶剂（S），其用量少于芳族聚酰胺酸的重量的 **20 重量%**。

水基聚合物组合物特别适合于提供对基材具有高粘附性的涂料，并包含低含量的有机溶剂，不同于现有技术的涂料和底漆配方，并因此更期望用于能量消耗和环境因素是重要考虑因素的情况下。

优选地，在聚合物（P）中，**0-10mol%**、更优选 **0-5mol%**的重复单元（R1）包含羧酸基团（以酸或盐的形式）。

至于聚合物（P）的实例，可以提及的是卤代乙烯基聚合物、乙烯基聚酯包括醋酸乙烯酯聚合物、（甲基）丙烯酸聚合物、聚酯、聚硅氧烷、聚酰胺、聚硫醚、聚氨酯、聚碳酸酯、聚醚、环氧树脂、醇酸树脂、松香、硝基纤维素、醋酸纤维素酯、聚乙烯醇、氯化聚乙烯、天然橡胶、合成橡胶如苯乙烯和丁二烯共聚物、氯丁橡胶、异戊二烯橡胶、氯丁二烯橡胶、和基于丁二烯聚合物制备的接枝聚合物、芳族缩聚物如聚邻苯二甲酰胺（**polyphthalamide**）、聚芳酰胺、全芳聚酯、聚苯硫醚、芳族聚酰胺酰亚胺和芳族聚酮如通常称作 **PEEK** 或 **PEKK** 的那些。

优选地，聚合物（P）是卤代聚合物。

为了本发明的目的，“卤代聚合物”用来指含有 **25 重量%**以上衍生自至少一种烯属不饱和单体重复单元的任意聚合物，所述烯属不饱和单体含有至少一个卤原子（下文中称为卤代单体）。

卤代单体尤其可以选自氯化单体和氟化单体。

氯化单体的非限制性实例是氯乙烯和偏二氯乙烯。

卤代聚合物优选是氟聚合物。

为了本发明的目的，“氟聚合物”用来指含有 **25 重量%**以上衍生自至少一种烯属不饱和单体重复单元的任意聚合物，所述烯属不饱和单体含有至少一个氟原子（下文中称为氟化单体）。

氟聚合物优选包含 **30 重量%**以上、更优选 **40 重量%**以上衍生自氟化单体的重复单元。

氟化单体的非限制性实例尤其是四氟乙烯（TFE）、偏二氟乙烯（VF₂）和氯三氟乙烯（CTFE）。

氟化单体优选包含几个氟原子。更优选地，其包含比氢原子多的氟原子。还更优选，其不含氢原子。最优选地，氟化单体是四氟乙烯和/或氯三氟乙烯。

优选地，氟聚合物由衍生自氟化单体和至少一种其它共聚单体的重复单元组成。

共聚单体尤其可以是氢化（即不含氟原子）或氟化（即含有至少一个氟原子）的。

合适的氢化共聚单体的非限制性实例尤其是乙烯、丙烯和丙烯酸单体如甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸、甲基丙烯酸和丙烯酸羟乙酯、以及苯乙烯单体如苯乙烯。

合适的氟化共聚单体的非限制性实例尤其是：

- C₃-C₈全氟烯烃，如六氟丙烯；
- C₂-C₈氢化单氟烯烃，如氟化乙烯；
- 1,2-二氟乙烯和三氟乙烯；
- 全氟烷基乙烯，符合化学式 CH₂=CH-R₀，其中 R₀ 是 C₁-C₆ 全氟烷基；
- 氯-和/或溴-和/或碘-C₂-C₆ 氟化烯烃，如氯三氟乙烯；
- 氟代和全氟烷基乙烯基醚，符合化学式 CF₂=CFOR₁，其中 R₁ 是 C₁-C₆ 氟代或全氟烷基，如 CF₃、C₂F₅、C₃F₇；
- CF₂=CFOX₀（全）氟代烷氧基乙烯基醚，其中 X₀ 是 C₁-C₁₂ 烷基或 C₁-C₁₂ 烷氧基或 C₁-C₁₂（全）氟代烷氧基，含有一个或多个醚基团，如全氟-2-丙氧基丙基；
- 氟代二氧五环（fluorodioxole），尤其是全氟二氧五环（perfluorodioxole）。
- 聚合物（P）有利地由颗粒组成。
- 聚合物（P）颗粒有利的平均粒径为至少 20nm，优选至少 75nm，更优选至少 110nm。

聚合物（P）颗粒有利的平均粒径为至多 200μm，优选至多 150μm，更优选至多 125μm。

聚合物（P）尤其可以提供为干燥固体的形式（作为干燥颗粒）或者作为水中的分散体或作为乳胶。

“分散体”是指聚合物（P）颗粒稳定分散在水介质中，使得在分散体使用时颗粒不会发生沉淀。这种分散体可以利用称作分散聚合（即乳胶）的方法直接得到，

任选地随后浓缩和/或再加入表面活性剂。对于那些可溶于有机溶剂的聚合物来说，分散体还可以有利地通过聚合物溶液与水混合并任选地包含表面活性剂以沉淀聚合物颗粒来获得。

另外，分散体可以通过本领域技术人员所公知的任何方法制备。分散体通常利用粉碎设备例如高压均质器、胶体研磨机、快速泵、振动搅拌器或超声装置来制备。分散体优选利用高压均质器或胶体研磨机并特别优选利用高压均质器来制备。

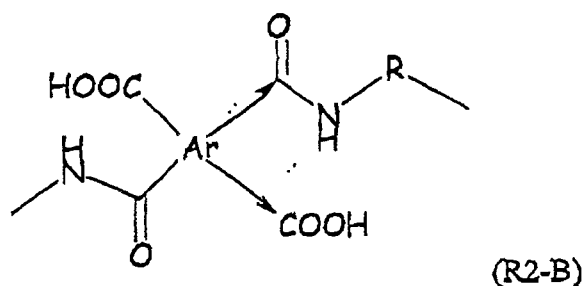
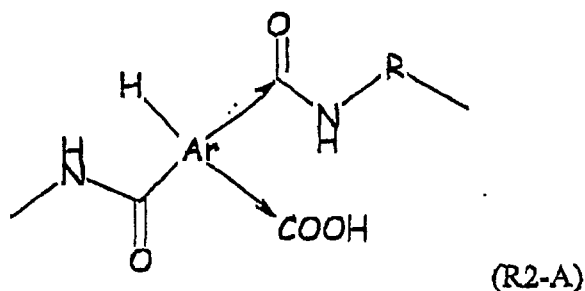
本发明的水基聚合物组合物有利地包含至少 0.5 重量%、优选至少 1 重量%、更优选至少 3 重量%的聚合物(P)，相对于组合物的总重量。

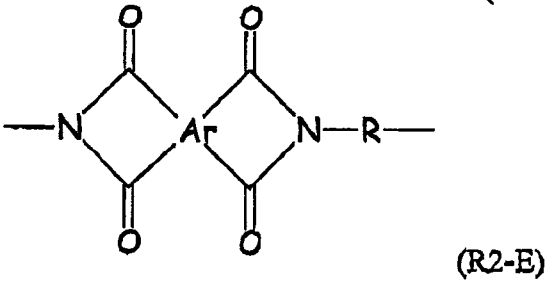
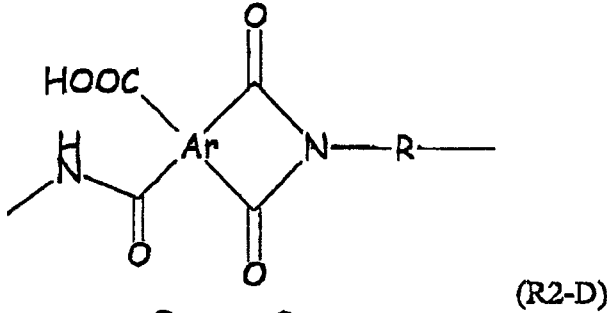
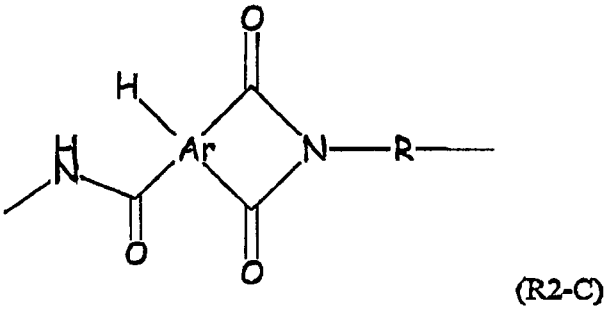
本发明的水基聚合物组合物有利地包含至多 75 重量%、优选至多 60 重量%、更优选至多 55 重量%的聚合物(P)，相对于组合物的总重量。

包含 5-50 重量%的聚合物(P)的水基聚合物组合物提供非常令人满意的结果，相对于组合物的总重量。

为了本发明的目的，“芳族聚酰胺酸”(A)是指含有重复单元的任意聚合物，其中 50mol%以上的所述重复单元含有至少一个芳环和至少一个酰胺酸基团和/或酰亚胺基团[重复单元(R2)]，50mol%以上的重复单元(R2)含有至少一个酰胺酸基团。

重复单元(R2)有利地选自：

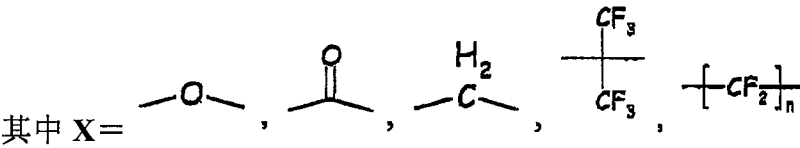
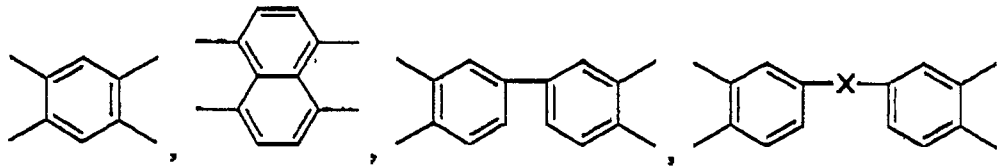




其中：

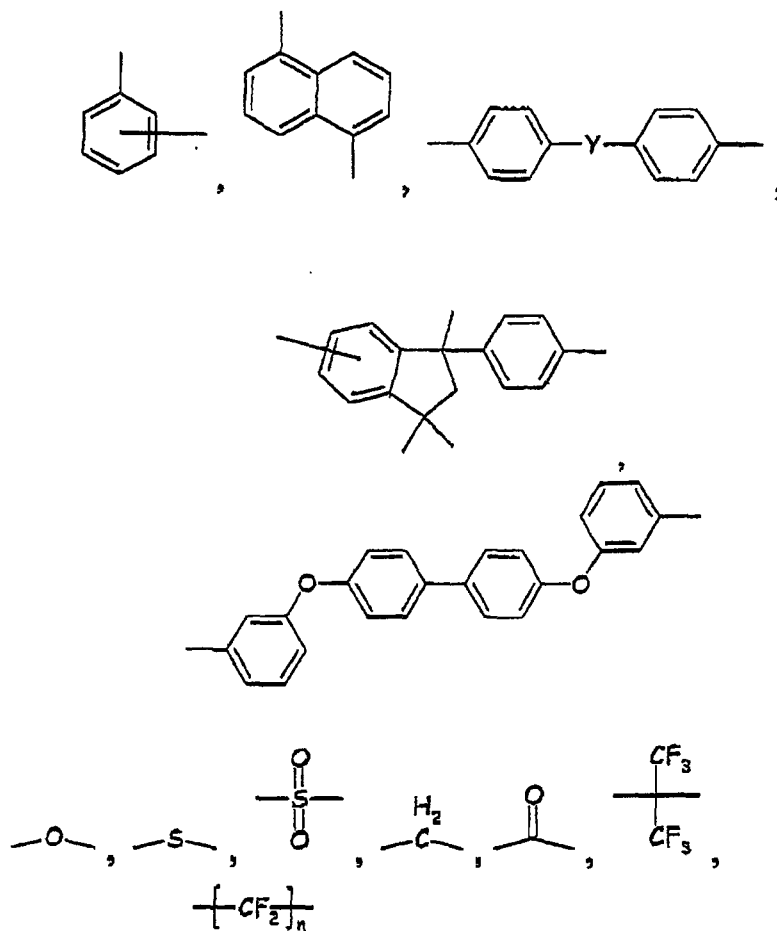
• →是指同分异构状态，使得在芳族聚酰胺酸结构内的任意重复单元中，箭头所指向的基团可以如图示存在或存在于互换的位置。

• Ar 通常是



其中 $n=0,1,2,3,4$ 或 5 ;

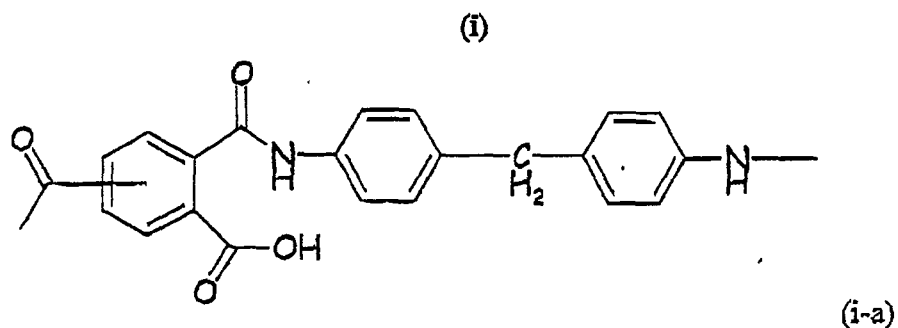
• R 通常是:



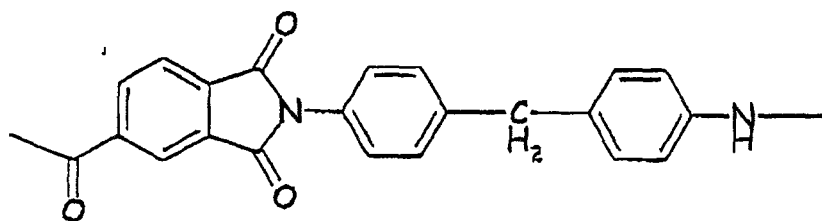
其中 $Y=$

其中 $n=0,1,2,3,4$ 或 5 。

重复单元 (R_2) 更优选地选自:



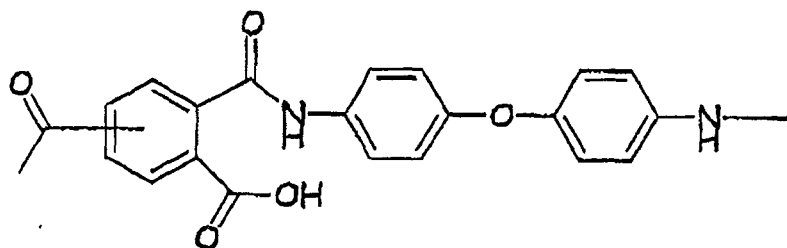
和/或含有以下重复单元的相应酰亚胺基团:



(i-b)

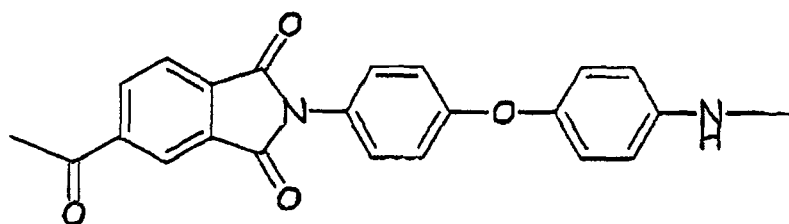
其中如 (i-a) 中所示的两个酰胺基团连接至芳环应理解为代表 1,3 和 1,4-聚酰胺酰胺酸构型；

(ii)



(ii-a)

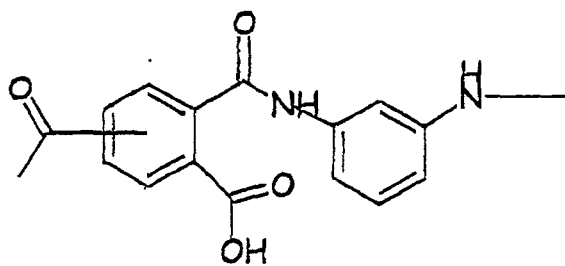
和/或含有以下重复单元的相应酰亚胺基团：



(ii-b)

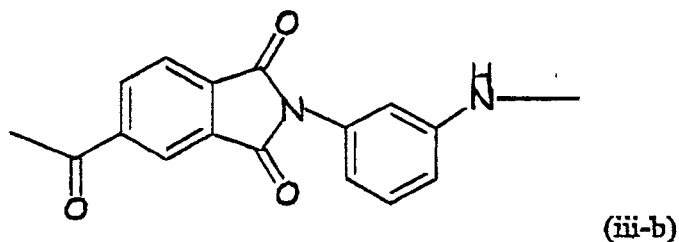
其中如 (ii-a) 中所示两个酰胺基团连接至芳环应理解为代表 1,3 和 1,4-聚酰胺-酰胺酸构型；和

(iii)



(iii-a)

和/或含有以下重复单元的相应酰亚胺基团：



其中如 (iii-a) 中所示两个酰胺基团连接至芳环应理解为代表 1,3 和 1,4-聚酰胺-酰胺酸构型；

重复单元 (R2) 优选为重复单元 (i) 或重复单元 (ii) 和 (iii) 的混合物。

非常优选地，芳族聚酰胺酸 (A) 包含 90mol% 以上的重复单元 (R2)。还更优选其只包含重复单元 (R2)。

利用由重复单元 (i) 或重复单元 (ii) 和 (iii) 的混合物组成的芳族聚酰胺酸 (A) 得到优异结果。

包含至少一个酰胺酸基团的重复单元 (R2) 的摩尔百分数有利地如下进行计算 (等式 1)：

$$\frac{[(R2-A) \text{ 单元}]_{\text{摩尔分数}} + 2 \times [(R2-B) \text{ 单元}]_{\text{摩尔分数}} + [(R2-D) \text{ 单元}]_{\text{摩尔分数}}}{[(R2-A) \text{ 单元}]_{\text{摩尔分数}} + [(R2-C) \text{ 单元}]_{\text{摩尔分数}} + 2 \times [(R2-B) \text{ 单元}]_{\text{摩尔分数}} + [(R2-D) \text{ 单元}]_{\text{摩尔分数}} + [(R2-E) \text{ 单元}]_{\text{摩尔分数}}} \times 100$$

(等式 1)

其中 (R2-A)、(R2-B)、(R2-C)、(R2-D) 和 (R2-E) 是指如上所述的重复单元 (R2)。

至少优选 55mol%、更优选 60mol% 的重复单元 (R2) 包含至少一个酰胺酸基团。

芳族聚酰胺酸 (A) 的酸值 (毫克 KOH/克) 有利地为至少 100，更优选至少 110，还更优选至少 120，并且可以至高达到仅包含酰胺酸单元的树脂的理论酸值。

芳族聚酰胺酸 (A) 的数均分子量 (M_n) 有利地为至少 1000，优选至少 1500，更优选至少 2000。

芳族聚酰胺酸 (A) 的数均分子量 (M_n) 有利地为至多 20000，优选至多 15000，更优选至多 10000。

芳族聚酰胺酸 (A) 的特性粘度为至少 0.1，优选至少 0.15，更优选至少 0.2dl/g，

在 30℃ 以 0.5 重量%的 N,N-二甲基乙酰胺溶液进行测量。

芳族聚酰胺酸 (A) 尤其可以通过以下方法制备, 包括 (I) 选自均苯四酸酐、二(3,4-二羧基苯基)醚二酐、偏苯三酸酐和偏苯三酸酐单酸卤化物的至少一种酸单体和 (II) 选自二胺和二异氰酸酯的至少一种共聚单体之间的缩聚反应。

在均苯四酸酐、二(3,4-二羧基苯基)醚二酐、偏苯三酸酐和偏苯三酸酐单酸卤化物中, 优选偏苯三酸酐单酸氯化物。

共聚单体优选包含至少一个芳环。除此之外, 其优选包含至多两个芳环。更优选地, 共聚单体是二胺。还更优选的是, 所述二胺选自 4,4'-二氨基二苯甲烷、4,4'-二氨基二苯醚、间苯二胺、对苯二胺、4,4'-二氨基二苯砜、4,4'-二氨基二苯硫醚及其混合物。

缩聚反应有利地在基本无水的条件下在极性溶剂中和低于 150℃ 的温度下进行, 基本采用化学计量的酸单体和共聚单体量。可以根据需要使得任一种单体优选酸单体稍微化学计量过量, 通常为约 0.5-约 5mol%, 以控制分子量; 作为替代方案, 单官能反应物可以用作控制分子量的封端剂, 并提高稳定性。

芳族聚酰胺酸 (A) 有利地在温和条件下以固体形式分离, 优选通过加入可混溶的非溶剂例如水、低级烷醇等而使其从极性反应溶剂中凝固或沉淀出来。任选地, 可以随后收集固体树脂并用水充分洗涤, 在不予以加热的情况下离心或挤压以进一步减少固体中的水含量。除水和低级烷醇之外的非溶剂是公知的, 并已在本领域中用来从包括例如醚、芳烃、酮等的溶液中沉淀芳族聚酰胺酸 (A)。

本发明的水基聚合物组合物有利地包含至少 0.01 重量%、优选至少 0.05 重量%、更优选至少 0.1 重量%的芳族聚酰胺酸 (A), 相对于组合物的总重量。

本发明的水基聚合物组合物有利地包含至多 50 重量%、优选至多 25 重量%、更优选至多 15 重量%的芳族聚酰胺酸 (A), 相对于组合物的总重量。

包含 0.5-12 重量%的芳族聚酰胺酸 (A) 的水基聚合物组合物提供非常令人满意的结果, 相对于组合物的总重量。

碱性化合物 (B) 的最小用量大约是中和聚合物中酰胺酸基团所需要的化学计量的量, 优选为芳族聚酰胺酸 (A) 中的每摩尔酰胺酸基团至少 0.8 摩尔, 更优选为至

少 0.9 摩尔。

碱性化合物的最大用量有利地为芳族聚酰胺酸(A)中的每摩尔酰胺酸基团至多 5 摩尔, 优选 4.5 摩尔, 更优选至多 4.0 摩尔。

已知水基聚合物组合物明显对水解更稳定, 所述水基聚合物组合物含有芳族聚酰胺酸(A)并含有大于 100% 化学计量或中和量的碱性化合物, 基于芳族聚酰胺酸(A)中所存在的酰胺酸基团的量, 因此优选基于包含同样高的碱量的芳族聚酰胺酸(A)的盐的配方。

可以适当地采用更大量的碱性化合物, 而不会不利地影响水基聚合物组合物的涂层性能。

除了改善这些组合物的溶解稳定性, 还发现碱性化合物的高过量可以显著改善固体树脂的溶解速率。

为了中和芳族聚酰胺酸(A)的部分或全部酰胺酸基团, 芳族聚酰胺酸有利地与适合于中和 R₂ 重复单元的羧基的碱性化合物在水介质中反应。

中和并溶解芳族聚酰胺酸(A)可以方便地通过向含有碱性化合物的必要量的水中加入优选为固体形式的芳族聚酰胺酸而在一步操作中进行。使固体形式的芳族聚酰胺酸(A)与能够有效地基本中和酰胺酸基团并形成相应盐的量的适当碱性化合物混合, 明显足以溶解芳族聚酰胺酸(A), 并且不需要额外的有机溶剂或聚结剂。

所采用的水的量通常足以提供含有 0.5-约 30 重量%、优选约 1-约 25 重量%、更优选约 1-约 15 重量%芳族聚酰胺酸(A)的溶液。

在中和芳族聚酰胺酸(A)的部分或全部酰胺酸基团时, 可以采用任何简便方法混合各组分。

固体形式的芳族聚酰胺酸(A)可以增量加入到碱性化合物和水的搅拌混合物中, 继续搅拌, 直至芳族聚酰胺酸溶解。

作为替代方案, 可以向水中的芳族聚酰胺酸(A)搅拌悬浮液中缓慢加入碱性化合物, 继续搅拌, 直至固体溶解。

至于任意酸碱反应, 发现起初进行外部冷却是必要的, 随后会希望升温并搅拌, 以在合理的时间内完全溶解芳族聚酰胺酸(A)。

优选地，在至少 40℃、优选至少 45℃、更优选至少 50℃ 的温度下加热芳族聚酰胺酸 (A) 和碱性化合物的混合物。

合适的碱性化合物 (B) 尤其是所有可以中和芳族聚酰胺酸 (A) 的重复单元 R2 的酰胺基团的那些。

无机和有机碱可用于中和芳族聚酰胺酸 (A) 的部分或全部酰胺酸基团。

无机碱的非限制性实例尤其是碱和碱土金属氢氧化物，如 NaOH、KOH、Mg(OH)₂、氨等。

有机碱的非限制性实例尤其是有机胺类，如脂族、芳族、杂环或杂芳族胺类。

优选碱性化合物 (B) 是叔胺。叔胺可以尤其是三 (C₁-C₄ 烷基) 胺例如三甲胺、N,N-二甲基乙胺、N,N-二甲基丙胺、三乙胺、三丁胺等。还发现也可以使用环叔胺，以及任何种类的已知的、水可混溶的叔烷醇胺，包括 N,N-二甲基乙醇胺、二乙基-2-羟乙胺等。可以使用芳胺，如 N,N-二甲基苯胺、吡啶、N-甲基吡咯。尽管还发现多官能胺如 N,N'-二甲基哌啶以及 N,N,N',N'-四烷基碱二胺和多 N-烷基化碱 (alkalene) 三胺也可以是有效的，但是多官能胺会倾向于形成缔合交联和凝胶，从而是较不优选的。

最优选的碱性化合物 (B) 选自三乙胺和 N,N-二甲基乙醇胺及其混合物。

尤其已知叔胺提高芳族聚酰胺酸的热酰亚胺化和固化速率，并且可以有效促进芳族聚酰胺酸膜和涂层的快速固化。

为了本发明的目的，术语“有机溶剂” (S)，与碱性化合物 (B) 相对，用来指不会中和重复单元 R2 的酰胺酸基团以形成盐的有机化合物。

因此，术语有机溶剂包括本身能够溶解芳族聚酰胺酸的极性有机溶剂或与水混溶的溶解度参数 δ_T 在 5-20 范围内的其它有机液体。

极性有机溶剂的非限制性实例是 N-甲基吡咯烷酮 (NMP)、N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、二甲基亚砷、甲苯基酸、环丁砷、甲酰胺或其组合。

可以在例如 Kirk-Othmer, *Encyclopedia of Chemical Technology*, 第二版 (1963), 第 889-896 页找到关于溶解度参数的讨论。为了本发明的目的，限定可用作降粘剂的有机液体具有以下总溶解度参数 δ_T 的组分参数：

分散组分, δ_D	7.0-10.0
极性组分, δ_P	2.0-11.0
氢键组分, δ_H	7.0-14.0

其中下列等式 3 描述了各组分与总溶解度参数之间的关系:

$$\delta_T^2 = \delta_D^2 + \delta_P^2 + \delta_H^2 \quad (\text{等式 3})$$

在溶解度参数 δ_T 在上述范围内并已用作现有技术的水基聚合物组合物降粘剂的有机液体中,可以提及的是糠醇、1-丁醇、2-丙醇、乙二醇、一甲醚、三乙二醇、甲酸或其组合。

水基聚合物组合物包含有机溶剂(S),其量优选不超过 15 重量%,更优选不超过 10 重量%,最优选不超过 5 重量%,相对于芳族聚酰胺酸(A)的重量。

任选地,水基聚合物组合物还可包含涂料组合物的常用成分,尤其是:(i)分散剂;(ii)颜料如碳黑、硅酸盐、金属氧化物和硫化物;(iii)添加剂如涂料助剂(coating auxiliant)或流动助剂;(iv)无机填料如碳纤维、玻璃纤维、金属硫酸盐如 BaSO_4 、 CaSO_4 、 SrSO_4 、氧化物如 Al_2O_3 和 SiO_2 、沸石、云母、滑石、高岭土;(v)有机填料,优选的是热稳定聚合物,如芳族缩聚物;(vi)膜硬化剂,如硅酸盐化合物,例如金属硅酸盐,例如硅酸铝,和金属氧化物,如二氧化钛和氧化铝;(vii)助粘剂,如硅胶和磷酸盐化合物,如金属磷酸盐,例如磷酸锌、磷酸锰或磷酸铁。

优选地,非离子表面活性剂用作底漆组合物中的分散剂,例如选自烷基酚乙氧基化物、烷基醇烷氧基化物、脂肪醇乙氧基化物、脂肪酸乙氧基化物、脂肪酰胺乙氧基化物、脂肪胺乙氧基化物、山梨糖醇链烷酸酯(sorbiton alkanooate)、乙氧基化山梨糖醇链烷酸酯等及其组合的那些。

最优选的分散剂是烷基醇乙氧基化物、烷基醇乙氧基-丙氧基化物、烷基酚乙氧基化物或其组合。可以使用的非离子表面活性剂有商品名为 TRITON™ 的辛基酚乙氧基化物和商品名为 TERGITOL™ 的仲醇烷氧基化物,二者都可以从 Dow 化学公司, Midland, Michigan, USA 得到,尤其是 TRITON™ X-100、X-102、CF-21、DF-16 和 X-45 以及 TERGITOL™ NP-8、TMN 100-X 和 MinFoam 1X。在烷基醇乙氧基-丙氧基化物中,可以使用来自 Rhodia Geronazzo, Milan, Italy 的 ANTAROX 863。还

可以使用得自 **Air Products PLC, Surrey, United Kingdom** 的商品名为 **DYNOL™** 的表面活性剂, 尤其是 **DYNOL™ 604**, 用作底漆组合物中的分散剂。

本发明中可以使用任何种类的颜料。优选的颜料是, 或者将包括, 下列的一种或多种: 可得自 **Whittaker, Clark & Daniels, South Plainfield, New Jersey, USA** 的二氧化钛; 可得自 **Shepard Color Company, Cincinnati, Ohio, USA** 的北极蓝#3、黄玉蓝#9、奥运蓝#190、翠鸟蓝 (Kingfisher blue) #211、舰旗蓝 (Ensign blue) #214、黄褐#24、胡桃褐#10、金黄褐#19、巧克力褐#20、铁矿褐#39、蜜黄#29、Sherwood 绿#5 和乌黑#1; 可得自 **Ferro Corp., Cleveland, Ohio, USA** 的 F-2302 黑、V-5200 蓝、F-5686 青绿 (turquoise)、F-5687 绿、F-6109 褐、F-6115 浅黄、V-9186 栗褐和 V-9404 黄以及可得自 **Engelhard Industries, Edison, New Jersey, USA** 的 **METEOR®**。

添加剂, 如有助于涂层形成的化学物质或流动助剂, 可以加入到底漆组合物中。这些添加剂的实例是可得自 **Lubrizol, Wickliffe, Ohio, USA** 的 **Lanco™ Flow P10** 和可得自 **Solutia, St. Louis, Missouri, USA** 的 **MODAFLOW® Powder**。

芳族缩聚物有利地为高耐热聚合物。其优选含有 50 重量%以上的包含酰胺、酰亚胺、酯、硫化物或酮官能团的重复单元。聚邻苯二酰胺 (polyphthalamides) (以 **AMODEL®** 得自 **SOLVAY ADVANCED POLYMERS, L.L.C.**)、由己二酸和间-苯二胺衍生的重复单元组成的聚酰胺 (以 **IXEF®** 得自 **SOLVAY ADVANCED POLYMERS, L.L.C.**)、全芳聚酯 (以 **XYDAR®** 得自 **SOLVAY ADVANCED POLYMERS, L.L.C.**)、聚苯硫醚 (以 **PRIMEF®** 得自 **SOLVAY ADVANCED POLYMERS, L.L.C.**)、芳族聚酰胺酰亚胺 (以 **TORLON®** 得自 **SOLVAY ADVANCED POLYMERS, L.L.C.**) 和芳族聚酮如通常称作 **PEEK** 或 **PEKK** 的那些符合该特征。

本发明的另一目的是制备如上所述水基聚合物组合物的方法。

水基聚合物组合物可以有利地通过将干燥颗粒状的聚合物 (P) 分散到如上所述制备的中和的芳族聚酰胺酸 (A) 的水溶液中而制备, 任选地使用分散剂。水基聚合物组合物的其它组分如颜料和添加剂可以在聚合物 (P) 分散到水溶液中之前或之后加入到盐的水溶液中。任选地, 高压均质器、胶体研磨机、快速泵、振动搅拌器或超声装置可以用来减小聚合物 (P) 颗粒或其它组分的粒径, 同时实现与芳族聚酰胺

酸(A)盐溶液的均匀混合(共研磨)。

作为第一替代方案,芳族聚酰胺酸(A)盐的水溶液尤其可以与聚合物(P)的水分散液共混,以制备本发明的水基聚合物组合物。可以使用常规设备进行研磨操作和随后与聚合物(P)水分散液的共混。至于混合设备的非限制性实例,尤其可以提及的是带有搅拌叶片的混合槽。

作为第二替代方案,芳族聚酰胺酸(A)和碱性化合物(B)可以加入到聚合物(P)分散体中,从而在制备组合物时直接形成芳族聚酰胺酸(A)的盐。如果使用聚合物(P)的水分散液而不是仅仅使用水,那么尤其可以应用上述用于获得芳族聚酰胺酸(A)盐的所有方法。

作为第三替代方案,水基聚合物组合物可以有利地通过直接在基材上将聚合物(P)分散到芳族聚酰胺酸(A)盐的水溶液中而制备。在该实施方案中,利用常规方法将盐的水溶液涂覆到基材上,所述盐的水溶液根据需要任选地包含分散剂和其它组分如颜料和添加剂,并将聚合物(P)粉末分散到基材上的水溶液中,然后如下所述烘焙基材以固化底漆涂层。

在根据本发明的第一优选水基组合物中,聚合物(P)是部分氟化的氟聚合物。

任何部分氟化的氟聚合物都可以用于该第一优选水基聚合物组合物。

优选的部分氟化氟聚合物是乙烯(E)/氯三氟乙烯(CTFE)共聚物(ECTFE,下文同)和乙烯(E)/四氟乙烯(TFE)共聚物(ETFE,下文同)。

尤其优选的是乙烯(E)/氯三氟乙烯(CTFE)共聚物。

可用于本发明的水基聚合物组合物的 ECTFE 尤其是高分子量、通常为固体的热塑性聚合物,其含有 40-60mol%的衍生自乙烯的重复单元和 60-40mol%的衍生自 CTFE 的重复单元。

任选地,ECTFE 还可以包含至多 10mol%的名义量的除乙烯和氯三氟乙烯之外的可共聚的共聚单体,包括丙烯、异丁烯、氟化乙烯、丙烯、六氟化物、四氟乙烯、偏二氟乙烯、全氟-乙烯基醚、丙烯酸和烷基酯、甲基丙烯酸和烷基酯、全氟烷基乙烯等。

ECTFE 的熔融指数有利地为至少 0.1g/10min,优选为至少 0.5g/10min,更优选

为至少 1.0g/10min。

ECTFE 的熔融指数有利地为至多 50g/10min, 优选为至多 30g/10min, 更优选为至多 25g/10min。

ECTFE 的熔融指数根据修订的 ASTM 测试 No. 1238 在 275°C、活塞载荷为 2.16kg 的条件下进行测量。

ECTFE 的熔点有利地为至少 200°C和至多 265°C。

尤其适合于第一优选水基聚合物组合物的是 ECTFE 粉末, 其可得自 Solvay Solexis Inc., Thorofare, New Jersey, USA, 商品名为 HALAR®。

ECTFE 可以通过本领域技术人员已知的方法制备, 例如在 Hanford (US 2,392,378) 中所述的, 利用过氧化苯甲酰作为催化剂使乙烯和氯三氟乙烯在搅拌的水介质中在超高气压 (superatmospheric pressure) 下共聚合; 在 NUCLEONICS, 1964 年 9 月, 72-74 页中, 公开了在 0°C利用辐射制备形成高熔点 (237°C) 的乙烯和氯三氟乙烯的 1:1 交替共聚物; 或者如英国专利 No. 949,422 中所述的, 利用氧活化烷基硼催化剂使乙烯与氯三氟乙烯在-80°C至+50°C的温度下进行本体共聚; 或者如 Ragazzini 等人 (US 3,371,076 和 3,501,446) 所述的, 涉及利用氧活化含硼催化剂制备乙烯/氯三氟乙烯共聚物的方法和由该方法得到的产品。熔点在 200°C以上的约等摩尔的乙烯/氯三氟乙烯共聚物还可以通过使单体在装配有搅拌器的压力容器中在约 0°C即约-20 至+20°C、超高气压下进行间歇式本体共聚而制备, 其中将液体氯三氟乙烯单体装入到容器中并向该单体中鼓入乙烯气泡, 并使用有机过氧化物型引发剂如过氧化三氯乙酰, 还可以根据需要加入少量的链转移剂如氯仿或庚烷。所期望的共聚物产品作为单体中的分散体而获得。

部分氟化的氟聚合物可以有利地作为粉末、优选为细粉末而得到。

部分氟化的氟聚合物有利地具有至多 125 μ m、优选至多 55 μ m、更优选至多 45 μ m 的平均粒径。

部分氟化的氟聚合物有利地具有至少 0.2 μ m、优选至少 0.5 μ m、更优选至少 1 μ m 的平均粒径。

使用平均粒径为约 1 μ m-25 μ m 的部分氟化聚合物得到非常好的结果。

第一优选水基聚合物组合物有利地包含至少 **0.1%**、优选至少 **0.5%** 的芳族聚酰胺酸 (A)，基于部分氟化氟聚合物的重量。

第一优选水基聚合物组合物有利地包含至多 **50%**、优选至多 **20%** 的芳族聚酰胺酸 (A)，基于部分氟化氟聚合物的重量。

优选地，根据本发明的第一优选水基组合物还包含至少一种分散剂。

第一优选水基聚合物组合物有利地包含至少 **0.5%**、优选至少 **1%** 的分散剂，基于部分氟化氟聚合物的重量。

第一优选水基聚合物组合物有利地包含至多 **20%**、优选至多 **15%** 的分散剂，基于部分氟化氟聚合物的重量。

第一优选组合物可以通过使部分氟化的氟聚合物分散到芳族聚酰胺酸 (A) 盐的水溶液中而制备，任选地使用分散剂。在优选实施方案中，使用部分氟化的氟聚合物粉末，尤其是 ECTFE，并且分散到聚酰胺酸 (A) 盐的水溶液中，含有足够量的部分氟化氟聚合物粉末、芳族聚酰胺酸的盐和任选的分散剂，使得该组合物包含 **0.1%-50%** 的芳族聚酰胺酸 (A) 和任选的 **0.5%-20%** 的分散剂，以部分氟化聚合物粉末的重量计。底漆组合物的其它组分如颜料和添加剂可以在部分氟化聚合物分散到水溶液之前或之后加入到水溶液中。

作为替代方案，第一优选水基聚合物组合物可以通过直接在待涂覆基材上使部分氟化聚合物粉末分散到芳族聚酰胺酸盐的水溶液中而制备。在该实施方案中，利用常规方法将盐的水溶液涂覆到基材上，所述盐的水溶液根据需要任选地包含分散剂和其它组分如颜料和添加剂，并在基材上将聚合物粉末分散到水溶液中，然后烘焙基材以固化芳族聚酰胺酸。向水溶液中施加足够量的部分氟化氟聚合物粉末，使得该溶液包含 **0.1%-50%** 的芳族聚酰胺酸 (A) 和任选的 **0.5%-20%** 的分散剂，以部分氟化聚合物粉末的重量计。

在根据本发明的第二优选水基组合物中，聚合物 (P) 是全氟化氟聚合物。

全氟化氟聚合物有利地包含衍生自四氟乙烯 (TFE) 的重复单元。

全氟化氟聚合物优选包含 **50 重量%** 以上、更优选 **70 重量%** 以上，甚至更优选 **80 重量%** 以上的衍生自 TFE 的重复单元。

任选地,第二优选水基组合物还可以包含衍生自至少一种其它全氟化共聚单体的重复单元。

合适的氟化共聚单体的非限制性实例尤其是:

- C_3 - C_8 全氟烯烃, 如六氟丙烯、全氟己烯-1 和全氟壬烯-1;
- 氯-和/或溴-和/或碘- C_2 - C_6 氟化烯烃, 如氯三氟乙烯;
- 全氟烷基乙烯基醚, 符合化学式 $CF_2=CFOR_f$, 其中 R_f 是 C_1 - C_6 全氟烷基, 如 CF_3 、 C_2F_5 、 C_3F_7 ;
- $CF_2=CFOX_0$ (全) 氟代烷氧基乙烯基醚, 其中 X_0 是含有一个或多个醚基团如全氟-2-丙氧基丙基的 C_1 - C_{12} (全) 氟代烷氧基;
- 氟代二氧五环 (fluorodioxoles), 尤其是全氟二氧五环 (perfluorodioxoles)。

第二优选水基聚合物组合物有利地包含至少 0.1%、优选至少 0.5%、更优选至少 1% 的芳族聚酰胺酸 (A), 基于全氟化氟聚合物的重量。

第二优选水基聚合物组合物有利地包含至多 150%、优选至多 125%、更优选至多 100% 的芳族聚酰胺酸 (A), 基于全氟化氟聚合物的重量。

根据第一实施方案,在第二优选水基聚合物组合物中,全氟化氟聚合物可以是不可熔融加工的或是可熔融加工的。

为了本发明的目的,术语“可熔融加工”是指氟聚合物可以通过传统的熔融挤出、注射或浇铸方法进行加工(即制成诸如膜、纤维、管、线缆涂料等的成型制品)。这就需要在加工温度下的熔体粘度不超过 10^7 泊,优选为 10^3 - 10^7 泊、最优选为 10^4 - 10^6 泊。

为了本发明的目的,术语“不可熔融加工”是指氟聚合物不能通过传统的熔融挤出、注射或浇铸方法进行加工。该需要对应于在加工温度下的熔体粘度超过 10^7 泊。

全氟化氟聚合物的熔体粘度的测量根据 ASTM D-1238-52T 进行,利用由耐腐蚀合金制得的料筒、模孔和活塞顶端,将 5.0g 试样装入到保持在 380°C 的 9.53 内径的料筒中,装入后 5 分钟在 5kg 的载荷(活塞加砝码)下将试样通过 2.10mm 直径、8.00mm 长的方形边缘模孔挤出。熔体粘度根据可观测的以 g/min 为单位的挤出速率计算,以泊计。

优选的不可熔融加工的全氟化氟聚合物的非限制性实例尤其是 **PTFE** 均聚物。

优选的 **PTFE** 均聚物的实例尤其是 **Algoflon® F1111**、**Polymist® F5-A**、**Polymist® F-5A EX**、**Algoflon® L206**、**Algoflon® L203**、**Algoflon® L101X**、**Algoflon® L100X** (可从 **Solvay Solexis Inc.** 购得)。

优选的可熔融加工的全氟化氟聚合物的非限制性实例尤其是含有至少 0.5 重量%、优选至少 1 重量%衍生自全氟烷基乙烯基醚的重复单元的 **TFE** 共聚物和含有至少 5 重量%、优选至少 10 重量%、更优选至少 15 重量%衍生自 **C₃-C₈** 全氟烯烃的重复单元的 **TFE** 共聚物。

优选的可熔融加工的全氟化氟聚合物的实例尤其是 **Hyflon® MFA 6010**、**Hyflon® PFA 7010**。

根据第二优选水基聚合物组合物的第一实施方案的全氟化氟聚合物有利地具有至多 200 μm 的平均粒径，优选至多 150 μm ，更优选至多 125 μm 。

根据第二优选水基聚合物组合物的第一实施方案的全氟化氟聚合物有利地具有至少 0.5 μm 、优选至少 1 μm 、更优选至少 2 μm 的平均粒径。

具体适合于第二优选水基聚合物组合物的第一实施方案的尤其是 **PTFE** 微粉，如 **S. Ebnesajjad, Fluoroplastics, vol. 1: Non-melt processible fluoroplastics, PDL, William Andrew Corp., NY, 2000, pp. 191-205** 中所述的那些，其平均粒径有利地为至多 50 μm ，优选至多 30 μm 。

根据第二实施方案，在第二优选水基聚合物组合物中，全氟化氟聚合物是可熔融加工的。

可熔融加工的全氟化氟聚合物通常可以以聚合物水分散液的形式从市场上购得，所述聚合物水分散液是本发明组合物的优选形式。

可熔融加工的全氟化氟聚合物可以有利地提供为水乳胶。

根据第二优选组合物的第二实施方案的全氟化氟聚合物有利地通过任何包括聚合步骤的方法得到，聚合步骤所得产物是聚合物乳胶粒（称作“初级颗粒”），即平均粒径小于 1000nm 的聚合物颗粒在通常为水的分散介质中的稳定分散系（“乳液”）。

乳胶的初级颗粒通常具有至少 100nm、优选至少 150nm、更优选至少 180nm 的

重均直径。此外，它们具有优选至多 400nm、更优选至多 300nm 的重均直径。

然而，在具体实施方案中，乳胶的初级颗粒可以具有小于 100nm 的重均直径。此外，它们具有优选至少 60nm、更优选至少 20nm 的重均直径。

在另一具体实施方案中，乳胶的初级颗粒可以具有粒径的双峰式分布，包括重均粒径为 180-400nm 的 (a) 颗粒群和重均粒径为 20-60nm 的 (b) 颗粒群；(b) 分散粒径与 (a) 分散粒径之比小于 0.3。

包括聚合物步骤并且产物为乳胶的方法的实例是包括乳液聚合步骤(引入水溶性引发剂)或微悬浮聚合步骤(引入油溶性引发剂)的那些。如 US 6,297,334 中所述包括微乳液聚合步骤的方法适合于制备平均直径小于 100nm 的初级颗粒。

在聚合步骤期间有利地采用温和搅拌，以防止氟聚合物初级颗粒的聚结。

聚合步骤有利地在乳化剂的存在下进行，优选乳化剂具有足够高的量，以稳定氟聚合物初级颗粒的乳液。

乳化剂优选为氟表面活性剂。更优选地，氟表面活性剂选自：

- $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_{n_1}\text{COOM}$ ，其中 n_1 是 4-10、优选 5-7、更优选等于 6 的整数；M 代表 H、 NH_4 、Na、Li 或 K，优选 NH_4 ；
- $\text{T}(\text{C}_3\text{F}_6\text{O})_{n_0}(\text{CFXO})_{m_0}\text{CF}_2\text{COOM}$ ，其中 T 代表 Cl 或全氟烷氧基 $\text{C}_k\text{F}_{2k+1}\text{O}$ ，其中 k 为 1-3 的整数，一个 F 原子任选地被 Cl 原子取代； n_0 是 1-6 的整数； m_0 是 0-6 的整数；M 代表 H、 NH_4 、Na、Li 或 K；X 代表 F 或 CF_3 ；
- $\text{F}-(\text{CF}_2-\text{CF}_2)_{n_2}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{M}$ ，其中 M 代表 H、 NH_4 、Na、Li 或 K，优选 H； n_2 是 2-5 的整数，优选 $n_2=3$ ；
- $\text{A-R}_f\text{-B}$ 双官能氟化表面活性剂，其中 A 和 B 相同或相互不同，为 $-(\text{O})_p\text{CFX-COOM}$ ；M 代表 H、 NH_4 、Na、Li 或 K，优选 M 代表 NH_4 ；X=F 或 CF_3 ；p 是等于 0 或 1 的整数； R_f 是线型或支化全氟烷基链，或(全)氟聚醚链，使得 $\text{A-R}_f\text{-B}$ 的数均分子量为 300-1800。

共稳定剂有利地与乳化剂组合使用。软化点为 48°C-62°C 的链烷烃优选作为共稳定剂。

根据第二优选组合物的第二实施方案的全氟化氟聚合物有利地通过任何包括乳

液聚合步骤的方法获得。

包括氟化单体乳液聚合步骤的方法的详细描述尤其可以在 US 4,016,345、US 4,725,644 和 US 6,479,591 中找到，其全部内容通过引用并入本文。

水溶性引发剂有利地选自过硫酸盐、高锰酸盐和水溶性的有机过氧化物如过氧化二琥珀酸。

水溶性引发剂可以任选地与还原剂组合使用。其实例是 $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Mohr 盐)。

为了本发明的目的，根据第二优选组合物的第二实施方案，全氟化氟聚合物的乳胶可以直接以从用于制备水基聚合物组合物的聚合反应所得到的形式使用。在这种情况下，乳胶的固含量通常为 20-30 重量%。

任选地，继聚合步骤之后，可以浓缩乳胶以提高全氟化氟聚合物的含量，达到至多 65 重量%。浓缩乳胶可以显著地利用本领域中已知方法中的任一种获得。作为实例，浓缩乳胶可以显著地通过加入非离子表面活性剂并通过在上述非离子表面活性剂浊点以上加热和从富聚合物相分离上层水相来获得。另外，浓缩乳胶可以通过本领域技术人员众所周知的超滤方法得到。

任选地，从聚合步骤得到的或如上所述浓缩步骤之后的乳胶可以分离用于乳液聚合的阴离子氟化表面活性剂残余物而进一步纯化。在这种情况下，有利地得到基本不含阴离子氟化表面活性剂的乳胶。

根据第二优选组合物的第二实施方案的水基聚合物组合物包含至少 15 重量%、优选至少 40 重量%、更优选至少 50 重量%（相对于组合物的总干重）的全氟化氟聚合物。

发现本发明的水基聚合物组合物尤其可以用于不希望或不允许使用有机溶剂的涂料应用中。

发现在某些涂料应用配方中，本发明的水基聚合物组合物是尤其理想的，所述涂料应用配方提供粘着、高强度、在所涂覆表面具有改善的韧性的连续涂层，表现出显著的粘着性和成膜性，并提高聚合物 (P) 的分散稳定性（涂覆之前）和固化或烘焙涂层期间的热稳定性。

因此还发现本发明的水基聚合物组合物可以尤其用于提供用作金属和玻璃底漆、用作容器涂料应用中瓷釉、用作汽车漆的粘合剂层以改善汽车漆现有层之间的粘合性或改善与其它金属漆的粘合性、用作金属或其它基材的耐化学腐蚀涂层、用作不粘炊具的粘合剂层、用作用于水泥的接合连杆的涂层、用作聚合物膜如聚酯、聚酰胺和聚酰亚胺膜在金属化时的预处理涂层、用作各种塑料或金属膜材料如液晶聚合物和聚酰亚胺的粘合剂的配方。

如上所述的水基聚合物组合物尤其可以通过喷涂、刷涂、辊涂、浸渍或通过电沉积用作底漆或涂层。

当用作底漆时，如果待涂覆基材是金属，那么优选通过喷砂、通过金属或金属氧化物的火焰喷涂或通过熔结涂覆（**frit-coating**）对其进行预处理，但是该组合物也可以有利地用于磷酸盐化的和铬化的金属。如果待涂覆基材是玻璃，那么优选首先进行喷砂或熔结涂覆。然而，如上所述的水基聚合物组合物还可尤其涂覆于光滑基材上，仅通过洗涤以除去可能会影响粘着的油脂和其它杂质进行处理即可，得到良好的涂层性能。

此外，本发明的水基聚合物组合物可以用作面漆、保护性涂层或末道漆，尤其是不粘漆，任选地以单层或多层结构涂覆在底漆层上。

本发明的水基聚合物组合物通常涂覆约 **1-50 μ m** 的厚度（干燥）。

然后对如上所述的水基聚合物组合物底漆或涂层进行空气干燥并在影响芳族聚酰胺酸酰亚胺化的足够高温下烘焙或固化。

底漆中聚酰胺酸的酰亚胺化通常在约 **180 $^{\circ}$ C** 开始，并且在温度升高的时候显著加速。

当碱性化合物是挥发性有机碱时，随着烘焙过程中酰亚胺键的形成，烘焙驱走涂层组合物中所存在的挥发性物质，包括水和任选的芳族聚酰胺酸盐的盐部分。

固化如上所述的水基聚合物组合物的烘焙温度有利地为至少 **180 $^{\circ}$ C**、优选为至少 **200 $^{\circ}$ C**。

优选的烘焙温度有利地根据水基聚合物组合物的配方进行选择。

固化根据如上所述第一优选组合物的水基聚合物组合物的烘焙温度有利地为至

少 245℃、优选 245℃-270℃、最优选 245℃-260℃。固化根据如上所述第二优选组合物的水基聚合物组合物的烘焙温度有利地为至少 245℃、优选至少 250℃、更优选至少 260℃，并且有利地为至多 450℃、优选至多 425℃、更优选至多 410℃。

以本发明的第一优选水基聚合物组合物打底的基材外涂层(即最外层涂覆具有底漆的基材)也可以在这些温度下固化。

水基聚合物组合物通常烘焙约 1 分钟-约 30 分钟，优选约 5 分钟-约 20 分钟，最优选约 7 分钟-约 15 分钟。每一涂层都可以烘焙相同时间；但是，面漆层的典型烘焙时间通常取决于部件/部件质量和几何形状。

如上所述的水基聚合物组合物相对于传统组合物而言具有几个优点。在干燥和烘焙过程中，没有对环境特别有害的有机溶剂释放出来。烘焙温度降低，这降低了涂覆基材的总能量成本。而且，由于烘焙温度较低，因此可以利用较低粘度的底漆获得高成膜性涂层。使用本发明的水基聚合物组合物，无需基材尤其是金属基材的预热过程。

最后，减少面漆中的稳定剂含量是可行的，因为与在传统底漆上涂覆的涂层相比，在本发明的水基聚合物组合物上涂覆的面漆可以在较低温度下和较短时间内固化。

因此本发明的另一目的是包含如上所述的水基聚合物组合物的制品。

根据第一实施方案，本发明涉及包含如上所述的水基聚合物组合物的涂层膜。

根据第二实施方案，本发明还涉及包含本发明的水基聚合物组合物的中间层(粘结层)。该粘结层还可以包含在多层结构中。

因此，本发明还有一个目的是包含至少一层含有如上所述水基聚合物组合物的多层结构。

根据本发明的水基聚合物组合物尤其可用于对基材具有高粘着性并且含有少量有机溶剂、不同于现有技术涂料和底漆配方的涂料，制得如上所述相应制品；因此，对能量成本和环境因素是重要考虑因素的用途而言，更希望使用根据本发明的水基聚合物组合物和制品。

下面参照实施例对本发明进行更详细的描述；但是，本发明不限于这些实施例。

表征方法:

测定聚酰胺-酰胺酸粉末的固含量

在预称重的铝制称重盘中精确称量约 **0.5g** 聚酰胺-酰胺酸湿粉末, 并置于 **250℃** 的干燥箱中 **15** 分钟。然后在室温冷却之后再次记录试样重量, 利用下列公式确定所用聚合物树脂的固体百分数:

$$\% \text{ 固体} = \{[(\text{干燥试样和盘的重量}) - (\text{盘的重量})] / (\text{原始试样的重量})\} \times 100$$

测定乳胶固含量

浓缩乳胶的聚合物和表面活性剂含量利用重量法进行测定。将约 **2g** 乳胶放入预称重的铝制称量盘中, 并置于 **105℃** 的干燥箱中 **2** 小时。然后在室温冷却之后再次记录试样重量, 以确定乳胶中的水含量。然后将含有干燥残余物的铝盘置于 **400℃** 的烘箱中 **10** 分钟, 以分解有机表面活性剂, 并且在室温冷却之后再次称重。乳胶的聚合物含量由下式得到:

$$\text{聚合物}\% = 100 \times (400^\circ\text{C 处理后的重量}) / (\text{乳胶的初始重量})。$$

乳胶的表面活性剂含量由下式得到:

$$\text{表面活性剂}\% = [100 \times (105^\circ\text{C 处理后的重量}) / (\text{乳胶的初始重量})] - \text{聚合物}\%。$$

测定乳胶粒径

颗粒的平均直径利用基于激光扩散法、尤其是基于光子关联能谱法的仪器进行测量, 所述仪器装配有 Spectra-Physics 生产的 Brookhaven® 相关器 (correlater) 2030 AT 型和波长为 **514.5nm** 的氩激光源。用水稀释乳胶试样, 并在 **0.2μm** 的 Millipore® 过滤器上进行过滤。在室温下以 **90°** 角进行散射测量。通过累积计数法得到乳胶颗粒的直径。

聚合物粉末的表征

根据 **ASTM D4895** 对粒径分布进行表征。

涂层的厚度测量

为了评估涂层厚度，使用 **0.001mm** 公差的电子测微仪。在 **2 米**长的非烧结涂覆带上，通过测量所述带中部的厚度来计算平均厚度值，每 **400mm** 测一次，共 **6 次**。

粘着性能测定

根据膜厚不同而采用两种方法。

方法 1：根据 **ASTM D3359-87** 的正交法。

方法 2：剥离强度测量，如下所示利用 **INSTRON® Corporation, Canton, Massachusetts, USA** 的 **INSTRON®**夹头进行，以测定 **90°**角时的剥离强度。

液体涂料涂覆

除非有不同说明，利用传统的空气喷涂技术在选定基材上涂覆水基聚合物组合物。首先在 **150℃** 的烘箱中干燥湿膜，以除去过量的水，然后根据组合物中聚合物的不同在成膜所需的温度下进行烘焙。

静电喷涂

对于 **MFA** 粉末涂覆，使用电压为 **20kV** 的电喷枪。为了制备 **2 层**涂覆（底漆+面漆），在涂覆粉末之后，将面板在 **385℃**的烘箱中烘焙 **30 分钟**，以进行合适的聚合物熔融和成膜。在高构造涂层循环（**5 层**或更多层面漆）的情况下，第一涂层在 **405℃**烘焙 **20 分钟**，而其它涂层在 **330℃**下烘焙，以防止聚合物热降解。

Sandoz 测试（水蒸气耐受性）

使要进行水蒸气耐受性测试的所涂覆面板保持水平置于 **Sandoz** 元件的顶部，此处软化水保持为 **95℃**，使得所涂覆表面持续接触与冷凝物形成平衡的热蒸汽。当面板耐受该测试条件达到 **20 天**以上时，获得良好的蒸汽耐受性。

实施例 1

将 200g 聚酰胺酰胺酸（作为固含量为 35 重量%的湿粉末得自 Solvay Advanced Polymers 的 TORLON® AI-50）分散在 485g 水和 50g 二甲基乙醇胺的混合物中。然后将该分散液加热到 60°C-70°C。逐渐地，所述固体溶解于含有约 11 重量%聚酰胺酰胺酸的褐色水溶液中。冷却之后，室温保存过程中，水溶液保持稳定。

实施例 2（比较）

通过在搅拌的同时向含有 100g 水和 4.95g 得自 Dow 化学公司的分散剂 TRITON™ CF-21 的混合物中加入 49.5g ECTFE 粉末（来自 Solvay Solexis, Inc.的 HALAR® 6014F ECTFE）而制得水基聚合物组合物。搅拌之后，ECTFE 良好地分散于水中。

对不锈钢试样（coupon）（4 英寸宽×4 英寸长× $\frac{1}{16}$ 英寸宽）进行喷砂，以除去杂质并使表面粗糙，然后用挥发性有机溶剂清洗。将薄的玻璃纤维织物胶粘带（ $\frac{1}{2}$ 英寸宽， $\frac{1}{2}$ 英寸长）贴覆到不锈钢试样的一个边缘的中心处。然后向试样上喷涂底漆分散体系薄层，并在 260°C 烘焙 15 分钟。烘焙底漆后即刻，将 ECTFE 粉末（来自 Solvay Solexis, Inc.的 HALAR® 6014F）静电喷涂到底漆上，并在 260°C 烘焙 15 分钟。涂覆 ECTFE 粉末和在 260°C 烘焙 15 分钟的过程重复两次，以涂覆另外的 ECTFE 面漆。不锈钢试样上的最终涂层厚度为约 22 密耳-约 30 密耳。

对底漆进行最初的烘焙之后，底漆呈现褐色。但是，在涂覆面漆层期间的烘焙循环之后，该颜色转变成茶褐色。这表明在不存在聚酰胺酰亚胺的情况下，ECTFE 不能耐受这种高热暴露循环，并且聚酰胺酰亚胺在底漆中至少用作 ECTFE 的稳定剂。该实施例和结果列于表 1 中。

实施例 3-18

对于每个实施例，向含有 50g 水的反应容器中装入 50g 得自实施例 1 的水溶液，以得到具有 5.5 重量%聚酰胺酰胺酸的胺盐的溶液。将平均粒径小于 5 μ m 的 ECTFE 粉末（来自 Solvay Solexis, Inc.的 HALAR® 6014F）和分散剂加入到反应容器中，并在室温下进行搅拌，以得到底漆组合物。

每个实施例都加入足够的 ECTFE 粉末,使得底漆组合物中 9 份 ECTFE 对应于 1 份聚酰胺酰胺酸的胺盐。每个实施例中分散剂的种类和数量列于表 1。对于每个实施例,对不锈钢试样(4 英寸宽×4 英寸长× $\frac{1}{16}$ 英寸宽)进行喷砂,以除去杂质并使表面粗糙,然后用挥发性有机溶剂清洗。将薄的玻璃纤维织物胶粘带($\frac{1}{2}$ 英寸宽, $\frac{1}{2}$ 英寸长)贴覆到不锈钢试样的一个边缘的中心处。然后向试样上喷涂底漆分散体系薄层,并在 260℃ 烘焙 15 分钟。烘焙底漆后即刻,将 ECTFE 粉末(来自 Solvay Solexis, Inc.的 HALAR® 6014F)静电喷涂到底漆上,并在 260℃ 烘焙 15 分钟。涂覆 ECTFE 粉末和在 260℃ 烘焙 15 分钟的过程重复两次,以涂覆另外的 ECTFE 面漆。

将每个涂覆 ECTFE 的不锈钢试样冷却过夜后,沿玻璃纤维胶粘带的两侧切取每个涂层,得到尺寸为 $\frac{1}{2}$ 英寸宽、4 英寸长的 ECTFE 涂层条。然后从切片表面挑起玻璃纤维薄带,并用来自 INSTRON® Corporation, Canton, Massachusetts, USA 的 INSTRON®夹头夹紧以测量剥离强度。

用 INSTRON®专用附件支撑不锈钢试样,所述附件移动以使每个涂覆玻璃纤维条与每个不锈钢试样表面保持垂直。记录每个试样在 90°角处的剥离强度,每个实施例(实施例 3-18)的结果示于表 1。所有这些实施例的面漆对底漆具有至少足够的粘着性,并且所述涂层与基材充分粘合。

实施例 19-21

以实施例 3-18 中所述相同的方法制备用于实施例 19-21 的底漆组合物,但是 ECTFE 粉末的粒径在 125 微米-5 微米以下之间变化,如表 1 中所示。将实施例 19、20 和 21 的底漆涂覆到不锈钢试样上,并且以实施例 3-18 中所述相同的方式涂覆面漆,同样也采用上述实施例 3-18 中的方法和设备进行剥离强度测试。

实施例 19、20 和 21 的剥离强度测试结果列于表 1。所有这些实施例对基材具有足够的粘着性,并且面漆对底漆具有足够的粘着性。这些结果表明底漆组合物和面漆之间的粘着强度随着底漆组合物中部分氟化聚合物如 ECTFE 粒径的减小而得到改善。

实施例 22

将 20g 来自实施例 1 的水溶液与 10g 水一起装入到反应容器中，得到水溶液。然后向该溶液中加入 2g TERGITOL® MIN 1X 分散剂。对不锈钢试样（4 英寸宽×4 英寸长×1/16 英寸宽）进行喷砂，以除去杂质并使表面粗糙，然后用挥发性有机溶剂清洗。将薄的玻璃纤维织物胶粘带（1/2 英寸宽，1/2 英寸长）贴覆到不锈钢试样的一个边缘的中心处。然后向试样上喷涂上述水溶液薄层以润湿表面。立即向该湿表面喷涂 ECTFE 粉末薄层，并在 260℃烘焙 15 分钟，得到 2.2 密耳厚的底漆。烘焙底漆后即刻，将 ECTFE 粉末（来自 Solvay Solexis, Inc. 的 HALAR® 6014F）静电喷涂到底漆上，并在 260℃烘焙 15 分钟。涂覆 ECTFE 粉末和在 260℃烘焙 15 分钟的过程重复两次，以涂覆另外的 ECTFE 面漆。

将涂覆 ECTFE 的不锈钢试样冷却过夜后，沿玻璃纤维胶粘带的两侧切取涂层，得到尺寸为 1/2 英寸宽、4 英寸长的 ECTFE 涂层条。然后从切片表面挑起玻璃纤维薄带，并用 INSTRON®夹头夹紧，如实施例 3-18 中所述，以测量剥离强度。用 INSTRON®专用附件支撑不锈钢试样，如实施例 3-18 中所述，所述附件移动以使涂覆玻璃纤维条与不锈钢试样表面保持垂直。该实施例的涂层在 90°角处的剥离强度是 92 磅/英寸，膜以失效模式破裂，这类似于实施例 17 中所得到的结果。

表 1

实施例	来自实施例1的 聚酰胺酸的胺盐的 重量份数	部分氟化的 氟聚合物 (APS) 的 重量份数	分散剂		90° 剥离强度 (磅/英寸)	形式	烘焙条件 T(°C) /时间(min) (每一涂层)	备注
			种类	重量份数				
2 (比较)	0	9 (<5 μm)	Triton CF-21	0.9			260/15	变成褐色
3	1	9 (<5 μm)	Triton X-102	0.135	71.3	膜	260/15	
4	1	9 (<5 μm)	Triton X-102	0.45	73.5	膜	260/15	
5	1	9 (<5 μm)	Triton X-102	0.9	71.5	膜	260/15	
6	1	9 (<5 μm)	Triton X-102	1.35	81.4	膜	260/15	
7	1	9 (<5 μm)	Triton CF-21	0.135	70	膜	260/15	
8	1	9 (<5 μm)	Triton CF-21	0.45	89.2	膜	260/25	
9	1	9 (<5 μm)	Triton CF-21	0.9	76.8	膜	260/25	
10	1	9 (<5 μm)	Triton CF-21	1.35	71	膜	260/15	
11	1	9 (<5 μm)	Triton X-45	0.135	46.2	膜	260/15	
12	1	9 (<5 μm)	Triton X-45	0.45	50.8	膜	260/25	
13	1	9 (<5 μm)	Triton X-45	0.9	80.8	膜	260/25	
14	1	9 (<5 μm)	Triton X-45	1.35	80	膜	260/15	
15	1	9 (<5 μm)	Tergitol MIN 1X	0.135	59.8	膜	260/15	
16	1	9 (<5 μm)	Tergitol MIN 1X	0.45	89.9	膜	260/25	
17	1	9 (<5 μm)	Tergitol MIN 1X	0.9	75.1	膜	260/25	
18	1	9 (<5 μm)	Tergitol MIN 1X	1.35	82.3	膜	260/15	
19	1	9 (<5 μm)	Triton CF-21	0.9	85	膜	260/15	
20	1	9 (10-20 μm)	Triton CF-21	0.9	73	膜	260/15	
21	1	9 (<45 μm)	Triton CF-21	0.9	61	膜	260/15	

实施例 23

将 45.55g 芳族聚酰胺酸(作为固含量为 40 重量%的湿粉末得自 Solvay Advanced Polymers 的 TORLON® AI-50)分散在 145.35g 水和 9.11g 三乙胺 (TEA) 的混合物中。然后使该分散液保持在 50℃持续 3 小时。逐渐地,所述固体溶解于含有约 9 重量%聚酰胺-酰胺酸盐的褐色水溶液中。冷却之后,室温保存过程中,该水溶液是稳定的。

实施例 24

将 33.82g 芳族聚酰胺酸(作为固含量为 34 重量%的湿粉末得自 Solvay Advanced Polymers 的 TORLON® AI-30)分散在 159.42g 水和 6.76g 三乙胺 (TEA) 的混合物中。然后使该分散液保持在 50℃持续 3 小时。逐渐地,所述固体溶解于含有约 6 重量%聚酰胺-酰胺酸盐的褐色水溶液中。冷却之后,室温保存过程中,该水溶液是稳定的。

实施例 25

在温和的搅拌下,使 49.0g 得自实施例 23 的水溶液与 48.0g MFA 浓缩分散体系(来自 Solvay Solexis 的 HYFLON® D5010, 55 重量%固体,含有 4%的非离子表面活性剂)混合。在保持混合物搅拌的同时,将 5.0g 在水中的槽法碳黑糊(30 重量%固体)加入到该混合物中,以得到黑色颜料漆。所得水基组合物是均匀稳定的。

对铝试样(100×100mm 长×2mm 厚)进行喷砂,以除去杂质并使表面粗糙,然后用挥发性有机溶剂清洗。然后向试样上喷涂 8-12μm 的黑色组合物层作为底漆,并在 150℃的烘箱中干燥。通过静电喷涂在底漆上涂覆 HYFLON® MFA 6010 粉末,以得到两层涂层。在 385℃烘焙面板 30 分钟,以形成 70μm 厚的膜层。

将涂覆 MFA 的切片冷却之后,利用光学显微镜(Leiz SM-LUX)以 100×的放大倍数观察所述膜,并通过划格法附着力实验检查粘着性:涂层是连续的,并且在底漆-基材(P/S)和面漆-底漆(T/P)界面处均没有发现分层。该实施例和结果列于表 2 中。

实施例 26

在温和的搅拌下，使 50.0g 得自实施例 24 的水溶液与 30.9g MFA 浓缩分散体系（来自 Solvay Solexis 的 HYFLON® D5010，55 重量%固体，含有 4%的非离子表面活性剂）混合。在保持混合物搅拌的同时，将 3.3g 在水中的槽法碳黑糊（30 重量%固体）加入到该混合物中，以得到黑色颜料漆。所得水基组合物是均匀稳定的。

对碳钢试样（100×100mm 长×3mm 厚）进行喷砂，以除去杂质并使表面粗糙，然后用挥发性有机溶剂清洗。然后向试样上喷涂 15-20μm 的黑色组合物层作为底漆，并在 150℃的烘箱中干燥。通过静电喷涂在底漆上涂覆 HYFLON® MFA 6010 粉末，以得到两层涂层。在 385℃烘焙面板 30 分钟，以形成 85μm 厚的膜层。

将涂覆 MFA 的切片冷却之后，利用光学显微镜（Leiz SM-LUX）以 100×的放大倍数观察所述膜，并通过划格法附着力实验检查粘着性：涂层是连续的，并且在底漆-基材（P/S）和面漆-底漆（T/P）界面处均没有发现分层。

该实施例和结果列于表 2 中。

实施例 27

在温和的搅拌下，使 100.0g 得自实施例 24 的水溶液与 25.5g MFA 浓缩分散体系（来自 Solvay Solexis 的 HYFLON® D5010，55 重量%固体，含有 4%的非离子表面活性剂）混合。在保持混合物搅拌的同时，将 4.3g 在水中的槽法碳黑糊（30 重量%固体）加入到该混合物中，以得到黑色颜料漆。所得水基组合物是均匀稳定的。

对碳钢试样（100×100mm 长×3mm 厚）进行喷砂，以除去杂质并使表面粗糙，然后用挥发性有机溶剂清洗。将薄的玻璃纤维织物胶粘带（ $\frac{1}{2}$ 英寸宽， $\frac{1}{2}$ 英寸长）贴覆到不锈钢试样的一个边缘的中心处。然后向试样上喷涂 20-25μm 的黑色组合物层作为底漆。涂覆底漆之后立刻通过静电喷涂在面板上涂覆 HYFLON® MFA 6010 粉末，利用湿法处理的粉末。然后在 405℃烘焙面板 20 分钟，以使得两层涂层之间适当分层，并固化聚酰胺酰亚胺。涂覆 MFA 粉末的过程重复 5 次，每层均在 330℃下烘焙 15 分钟，以涂覆另外的 MFA 面漆。不锈钢试样上的最终涂层厚度为约 400μm。

将涂覆 MFA 的不锈钢试样冷却过夜后,沿玻璃纤维织物带的两侧切取每个涂层,得到尺寸为 $\frac{1}{2}$ 英寸宽、4 英寸长的 MFA 涂层条。然后从试样表面挑起玻璃纤维薄带,并用 INSTRON® 夹头夹紧,以测量剥离强度。用 INSTRON® 专用附件支撑不锈钢试样,所述附件移动以使每个涂覆玻璃纤维条与每个不锈钢试样表面保持垂直。90° 角剥离强度的结果列于表 2 中。

实施例 28

使用实施例 27 中所用的相同组合物和方法,但是在湿法涂覆 HYFLON® MFA 6010 第一粉末并在 405°C 烘焙 20 分钟后,涂覆 MFA 粉末的过程重复 10 次,每一层均在 330°C 烘焙 15 分钟,以涂覆另外的 MFA 面漆,从而在不锈钢上达到约 725 μ m 的最终涂层厚度。将涂覆 MFA 的试样冷却之后,利用 90° 角的剥离强度测试检查粘着性,如上所述,并且结果列于表 2 中。

实施例 29

在温和的搅拌下,使 100.0g 得自实施例 24 的水溶液与 11g MFA 浓缩分散体系(来自 Solvay Solexis 的 HYFLON® D5010, 55 重量%固体,含有 4% 的非离子表面活性剂)混合。在保持混合物搅拌的同时,将 2g 在水中的槽法碳黑糊(30 重量%固体)加入到该混合物中,以得到黑色颜料漆。所得水基组合物是均匀稳定的。

对碳钢试样(100×100mm 长×3mm 厚)进行喷砂,以除去杂质并使表面粗糙,然后用挥发性有机溶剂清洗。将薄的玻璃纤维织物胶粘带($\frac{1}{2}$ 英寸宽, $\frac{1}{2}$ 英寸长)贴覆到不锈钢试样一个边缘的中心处。然后向试样上喷涂 20-25 μ m 的黑色组合物层作为底漆。涂覆底漆之后立刻通过静电喷涂在面板上涂覆 HYFLON® MFA 6010 粉末,利用湿法处理的粉末。然后在 405°C 烘焙面板 20 分钟,以使得两层涂层之间适当分层,并固化聚酰胺酰亚胺。涂覆 MFA 粉末的过程重复 5 次,每层均在 330°C 下烘焙 15 分钟,以涂覆另外的 MFA 面漆。不锈钢试样上的最终涂层厚度为约 390 μ m。

将涂覆 MFA 的不锈钢试样冷却过夜后,沿玻璃纤维织物带的两侧切取每个涂层,得到尺寸为 $\frac{1}{2}$ 英寸宽、4 英寸长的 MFA 涂层条。然后从试样表面挑起玻璃纤维薄带,

并用 INSTRON®夹头夹紧，以测量剥离强度。用 INSTRON®专用附件支撑不锈钢试样，所述附件移动以使每个涂覆玻璃纤维条与每个不锈钢试样表面保持垂直。90°角剥离强度的结果列于表 2 中。

实施例 30

将 100g 来自实施例 23 的水溶液与 50g 水一起装入到反应容器中，得到含有 6 重量%聚酰胺酸的水溶液。接着，室温下，将 100g PTFE 粉末（得自 Solvay Solexis 的 POLYMIST® F5A）在约 15 分钟内缓慢加入到该溶液中。在加入全部量的 PTFE 粉末后，所得分散体系继续再搅拌 5 分钟。得到均匀的分散体系。所得分散体系是稳定的，2 小时后没有发现沉淀迹象。

所得水分散液通过气枪喷涂到铝板（100×100mm 长×2mm 厚）上，所述铝板已经预先用挥发性有机溶剂清洗过。首先在 100℃干燥所述板，观察到均匀的干燥涂层。干燥的涂层板在 400℃烧结 10 分钟，得到以 30μm 的厚度为特征的均匀涂层。

冷却后，利用光学显微镜（Leiz SM-LUX）以 100×的放大倍数观察涂覆试样，并通过划格法附着力实验检查粘着性：涂层是连续的，并且没有观察到分层。该实施例和结果列于表 2 中。

实施例 31

重复实施例 30 中所述的相同组合物和涂覆程序，但是干燥板在 260℃的烘箱中烘焙 2 小时，以固化芳族聚酰胺酸。所得涂层是均匀的，并且在金属上具有足够的粘着性。

冷却后，利用光学显微镜（Leiz SM-LUX）以 100×的放大倍数观察涂覆试样，并通过划格法附着力实验检查粘着性：涂层是连续的，并且没有观察到分层。该实施例和结果列于表 2 中。

实施例 32

将 100g 来自实施例 23 的水溶液与 50g 水一起装入到反应容器中，得到含有 6

重量%芳族聚酰胺酸的水溶液。接着,室温下,将 80g PAI 粉末(得自 Solvay Advanced Polymers 的 TORLON® 4000TF) 在约 15 分钟内缓慢加入到该溶液中。在加入全部量的 PAI 粉末后,所得分散体系继续再搅拌 5 分钟。得到均匀分散体系,表现出良好的稳定性,2 小时后没有发现沉淀迹象。

所得水分散液通过气枪喷涂到铝板(100×100mm 长×2mm 厚)上,所述铝板已经预先用挥发性有机溶剂清洗过。首先在 100℃干燥所述板,获得均匀的干燥涂层。干燥的涂层板在 250℃固化 2 小时,得到以 20μm 的厚度为特征的均匀涂层。

冷却后,利用光学显微镜(Leiz SM-LUX)以 100×的放大倍数观察涂覆试样,并通过划格法附着力实验检查粘着性:涂层是连续的,并且没有观察到分层。该实施例和结果列于表 2 中。

实施例 33 (比较)

采用由 Concannon 在 US 4,014,834 中公开的方法来制备聚酰胺酸水基溶液,所述聚酰胺酸的特征在于酸含量为 80mg KOH/g (得自 Solvay Advanced Polymers 的 TORLON® AI-10)。

将 15g 聚酰胺酸 Torlon® AI-10 分散在 50g 水、4g 二乙基乙醇胺、2g 三乙胺、18g 糠醇和 10g N-甲基吡咯烷酮(NMP)的混合物中。然后使该分散液在 50℃保持 4 小时。逐渐地,所述固体溶解于含有约 15 重量%聚酰胺酸和 30%有机溶剂的褐色水溶液中。冷却之后,室温保存过程中,该水溶液是稳定的。

实施例 34 (比较)

将 15g 特征在于酸含量为 80 mg KOH/g 的聚酰亚胺(polimide)-酰胺酸(得自 Solvay Advanced Polymers 的 TORLON® AI-10)分散到 80g N-甲基吡咯烷酮(NMP)中。然后使该分散液在 50℃保持 1 小时。逐渐地,所述固体溶解于含有约 15 重量%固体的褐色溶液中。冷却之后,室温保存过程中,该水溶液是稳定的。

实施例 35 (比较)

在温和的搅拌下，使 35.0g 得自实施例 34 的水/NMP 溶液与 9.5g MFA 浓缩分散体系（来自 Solvay Solexis 的 HYFLON® D5010，55 重量%固体，含有 4%的非离子表面活性剂）混合。在搅拌的同时，将 1.75g 在水中的槽法碳黑糊（30 重量%固体）加入到该混合物中，以得到黑色颜料漆。所得水基组合物是均匀的，但是粘度非常高，表明存在某种程度的稳定性问题。

向碳钢试样（100×100mm 长×3mm 厚）上喷涂黑色组合物，所述碳钢试样预先进行喷砂，以除去杂质并使表面粗糙，并用挥发性有机溶剂清洗。所得 15-20μm 的底漆层是不均匀的，并且在表面上发现很多点。在 150℃的烘箱中干燥后，通过静电喷涂在底漆上涂覆 HYFLON® MFA 6010 粉末，以得到两层涂层。在 385℃烘焙面板 30 分钟，以形成 60μm 厚的膜层。

将涂覆 MFA 的试样冷却之后，利用光学显微镜（Leiz SM-LUX）以 100×的放大倍数观察所述膜，并通过划格法附着力实验检查粘着性：粘着性是不令人满意的，并且面板在 Sandoz 测试中失败。该实施例和结果列于表 2 中。

实施例 36（比较）

使 45.0g 得自实施例 35 的 NMP 溶液与 6.7g MFA 粉末（来自 Solvay Solexis 的 HYFLON® 6010，55 重量%固体，含有 4%的非离子表面活性剂）混合，并如实施例 31 中那样搅拌该混合物。该 NMP 溶液没有润湿粉末，并且没有得到分散体系。

实施例 37-39（比较）

通过向 5%的非离子表面活性剂溶液（得自 Dow 的 Triton X100）中加入 40g 聚合物粉末而制备来自 Solvay Solexis 的 HYFLON® MFA 6010 和 POLYMIST® F5A 和得自 Solvay Advanced Polymers 的 TORLON® 4000TF 粉末的水分散液。如实施例 31 中那样搅拌该混合物。所得粉末的所有水分散体系表现出快速沉淀。

将聚合物分散体系喷涂到铝板（100×100mm 长×2mm 厚）上，所述铝板预先用挥发性有机溶剂清洗。首先在 100℃干燥所述涂层板，但是干燥粉末不粘在铝上，并且发现不可能获得连续涂层。

表2

N°	聚酰胺(A)种类	介质	聚合物(P)		表面活性剂(在最终混合物中重量%)	聚合物(P)/芳族聚酰胺(A)重量比	基材	面漆	涂层厚度(μm)	粘着性测试(ASTM D3359-87)	剥离强度(lbs/in)	Sandoz测试
			种类	形式								
25	Torlon® AI-50	水	MFA ^(b)	乳胶	2%	85/15	Al	MFA ^(b)	70	通过	--	通过
26	Torlon® AI-30	水	MFA ^(b)	乳胶	2.9%	85/15	钢	MFA ^(b)	85	通过	--	通过
27	Torlon® AI-30	水	MFA ^(b)	乳胶	0.8%	70/30	钢	MFA ^(b)	400	--	9.1	--
28	Torlon® AI-30	水	MFA ^(b)	乳胶	0.8%	70/30	钢	MFA ^(b)	725	--	11	--
29	Torlon® AI-30	水	MFA ^(b)	乳胶	0.4%	50/50	钢	MFA ^(b)	390	--	10.06	--
30	Torlon® AI-50	水	PTFE ^(d)	乳胶	--	100/10	Al	--	30	通过	--	--
31	Torlon® AI-50	水	PTFE ^(d)	粉末	--	100/10	Al	--	30	通过	--	--
32	Torlon® AI-50	水	PAI ^(e)	粉末	--	90/10	Al	--	20	通过	--	--
35比较	Torlon® AI-10	水/NMP	MFA ^(b)	粉末	0.8%	50/50	钢	MFA ^(b)	60	失败	--	失败
36比较	Torlon® AI-10 ^(f)	NMP	MFA ^(b)	乳胶	--	--	--	--	--	--	--	--
37比较	--	水	MFA ^(b)	乳胶	5%	(**)	Al	--	--	--	--	--
38比较	--	水	PTFE ^(d)	乳胶	5%	(**)	Al	--	--	--	--	--
39比较	--	水	PAI ^(e)	乳胶	5%	(**)	Al	--	--	--	--	--

^(b) MFA HYFLON® D5010 (APS ≈ 180 nm); ^(d) PTFE POLYMIST® F5A (APS = 4.5 μm); ^(e) PAI TORLON® 400UTF; ^(f) MFA HYFLON® 6010; ^(g) 不能混溶的; ^(**) 非成膜组合物。