

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C09D 179/02 (2006.01)



[12] 发 明 专 利 说 明 书

专利号 ZL 02119776.8

[45] 授权公告日 2006 年 4 月 5 日

[11] 授权公告号 CN 1249183C

[22] 申请日 2002.5.16 [21] 申请号 02119776.8

[30] 优先权

[32] 2001.5.16 [33] US [31] 60/291,385

[71] 专利权人 罗姆和哈斯公司

地址 美国宾夕法尼亚

[72] 发明人 M·D·克雷 T·G·玛德勒

P·R·范赫恩南

审查员 刘丹妮

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司

代理人 朱黎明

权利要求书 2 页 说明书 22 页

[54] 发明名称

聚苯胺涂料组合物

[57] 摘要

提供了一种包括聚苯胺颗粒和粘合剂的涂料组合物。聚苯胺颗粒含有一种具有强酸基团的核聚合物颗粒和附着的聚苯胺聚合物，并且其粒径在选择范围内。可使用这种涂料组合物制备的涂料来提供金属底材耐腐蚀性。还提供了一种制备聚苯胺颗粒的方法和一种包括由这种涂料组合物制备的涂料的产品。

1. 一种涂料组合物，包括：
 - a) 一种聚苯胺颗粒，包括：
 - i) 一种含有强酸基团的核聚合物颗粒，用量为聚苯胺颗粒的 33wt%-91wt%；和
 - ii) 一种附着在所述核聚合物颗粒上的聚苯胺聚合物；其中所述聚苯胺颗粒的平均颗粒直径为 0.1-10 μ m；和
 - b) 一种粘合剂。
2. 按照权利要求 1 的涂料组合物，以所述聚苯胺颗粒的重量为基础，进一步包含 1 重量%至 15 重量%的分散剂。
3. 按照权利要求 1 的涂料组合物，以所述涂料组合物的重量为基础，包含 0.5 重量%至 10 重量%的所述聚苯胺颗粒。
4. 按照权利要求 1 的涂料组合物，其中所述核聚合物颗粒与所述聚苯胺聚合物的重量比在 10: 1 至 1: 2 的范围内。
5. 一种包括由涂料组合物制备的涂料的产品，所述涂料组合物包括：
 - a) 一种聚苯胺颗粒，包括：
 - i) 一种含有强酸基团的核聚合物颗粒，用量为聚苯胺颗粒的 33wt%-91wt%；和
 - ii) 一种附着在所述核聚合物颗粒上的聚苯胺聚合物；其中所述聚苯胺颗粒的平均颗粒直径为 0.1-10 μ m；和
 - b) 一种粘合剂。
6. 一种聚苯胺颗粒，包括：
 - a) 一种含有强酸基团的核聚合物颗粒，用量为聚苯胺颗粒的 33wt%-91wt%；和
 - b) 一种附着在所述核聚合物颗粒上的聚苯胺聚合物；其中所述聚苯胺颗粒的平均颗粒直径为 0.1-10 μ m。
7. 按照权利要求 6 的聚苯胺颗粒，其中所述核聚合物颗粒与所述

聚苯胺聚合物的重量比在 10: 1 至 1: 2 的范围内。

8. 按照权利要求 6 的聚苯胺颗粒, 其中核聚合物颗粒是一种乳液聚合物颗粒。

9. 一种制备聚苯胺颗粒的方法, 包括以下步骤:

a) 制备一种含有强酸基团的核聚合物颗粒, 用量为聚苯胺颗粒的 33wt%-91wt%,

其中所述核聚合物颗粒的平均颗粒直径为 0.1-10 μ m;

b) 使所述核聚合物颗粒与选自由苯胺和苯胺衍生物构成的组中的至少一种苯胺单体接触;

c) 使所述苯胺单体与所述核聚合物颗粒复合; 和

d) 使与所述核聚合物颗粒复合的所述苯胺单体聚合, 以提供所述聚苯胺颗粒;

其中所述聚苯胺颗粒的颗粒直径小于或等于 10 μ m。

10. 按照权利要求 9 的方法, 其中所述核聚合物颗粒与所述聚苯胺聚合物的重量比在 10: 1 至 1: 2 的范围内。

聚苯胺涂料组合物

本发明涉及一种聚苯胺颗粒。本发明尤其涉及一种含有附着在核聚合物颗粒上的聚苯胺聚合物的聚苯胺颗粒。尤其这种聚苯胺颗粒可用作适合于制备提供金属底材耐腐蚀性保护涂层的涂料组合物的组分。

钢铁被广泛地用在诸如建筑、桥梁、管道和贮罐的结构上、船上、以及汽车和卡车上。为了保护钢铁防止其腐蚀，使用了各种方法，包括电化学方法、腐蚀抑制剂的应用和隔离涂料的应用。一种方法是以相对高的体积浓度来涂覆一种含诸如锌的金属颜料或诸如铬酸盐的半导体金属氧化物的导电涂料。然而，由于这种涂料越来越受到政府规章的限制，人们对无重金属的涂料越来越感到兴趣。

不含重金属的导电涂料在本领域是公知的。适合于保护钢铁的导电涂料的一种类型是一种诸如聚苯胺的含导电有机聚合物的涂料。授予 Ogawa 等人的日本专利申请 2-252733 公开了一种在含有选择的酸性基团的固体聚合物底材存在下通过苯胺特定的化学氧化聚合来制备导电聚苯胺聚合物的方法。对于聚苯胺聚合物来说，聚合物底材的酸性基团起掺杂剂的作用。强酸阳离子交换树脂作为合适的聚合物底材来制备导电聚苯胺聚合物也已被公开。另外，广泛地公开了这种强酸阳离子交换树脂可以被使用而不考虑离子交换能力或颗粒大小。然而，该参考文献没有公开这些导电聚苯胺聚合物在金属底材上的应用，或者在作为涂料组分的强酸阳离子交换树脂上形成的聚苯胺聚合物的用途。

我们已惊奇地发现，含选择的聚苯胺颗粒的涂料可提供金属底材耐腐蚀性。这种选择的聚苯胺颗粒是在含强酸基团的核聚合物颗粒存在下制备的。而且，聚苯胺颗粒的平均颗粒直径必须在临界范围内，以允许向金属底材涂覆薄的涂层。具有可接受的耐腐蚀性的涂料可以

用比用聚苯胺的其它形式，如对甲苯磺酸掺杂的聚苯胺制备的涂料低含量的聚苯胺聚合物的选择的聚苯胺颗粒来制备。由于聚苯胺聚合物一般是昂贵的涂料组分，这使得涂料供应商想要制备低成本的提供金属底材耐腐蚀性的涂料。

本发明的第一方面是提供一种涂料组合物，它包括含具有强酸基团的核聚合物颗粒和附着在这种核聚合物颗粒上的聚苯胺聚合物的聚苯胺颗粒，其中这种聚苯胺颗粒具有小于或等于 $10\mu\text{m}$ 的平均颗粒直径；和一种粘合剂。

在本发明的第二方面，提供了一种产品，它包括由含聚苯胺颗粒的涂料组合物制备的涂料，该聚苯胺颗粒含具有强酸基团的核聚合物颗粒和附着在这种核聚合物颗粒上的聚苯胺聚合物，其中这种聚苯胺颗粒具有小于或等于 $10\mu\text{m}$ 的平均颗粒直径；和一种粘合剂。

本发明的第三方面是提供一种聚苯胺颗粒，它含具有强酸基团的核聚合物颗粒和附着在这种核聚合物颗粒上的聚苯胺聚合物，其中这种聚苯胺颗粒具有小于或等于 $10\mu\text{m}$ 的平均颗粒直径。

在本发明的第四方面，提供了一种制备聚苯胺颗粒的方法，它包括以下步骤：制备具有强酸基团的核聚合物颗粒，其中这种核聚合物颗粒具有小于或等于 $10\mu\text{m}$ 的平均颗粒直径；使这种核聚合物颗粒与至少一种选自苯胺和苯胺衍生物的苯胺单体接触；使苯胺单体与这种核聚合物颗粒复合；使与核聚合物颗粒复合的苯胺单体聚合以提供聚苯胺颗粒；其中这种聚苯胺颗粒具有小于或等于 $10\mu\text{m}$ 的颗粒直径。

在本文中，术语“（甲基）丙烯酸酯”既可以指丙烯酸酯，也可以指甲基丙烯酸酯，术语“（甲基）丙烯酸”既可以指丙烯酸，也可以指甲基丙烯酸。

本发明的涂料组合物包括聚苯胺颗粒和粘合剂。聚苯胺颗粒含有两种组分：附着在核聚合物颗粒上的聚苯胺聚合物。聚苯胺颗粒具有选择的尺寸，这种尺寸可使聚苯胺颗粒的成分进入涂料组合物中并且制备薄的涂层。所述核聚合物颗粒与所述聚苯胺聚合物的重量比在 10:1 至 1:2 的范围内。由本发明的涂料组合物制备的涂料可提供金属底材耐腐蚀性。

本发明的聚苯胺颗粒包括一种颗粒直径在选择范围内的核聚合物颗粒。这种核聚合物颗粒是一种提供使苯胺聚合以形成聚苯胺颗粒的底材的聚合物颗粒。这种核聚合物颗粒含有适合与苯胺单体复合的强酸基团。然后，与核聚合物颗粒的强酸基团复合的苯胺单体被聚合以形成附着在核聚合物颗粒上的聚苯胺聚合物。另外，这种核聚合物颗粒具有提供控制聚苯胺颗粒直径的选择的颗粒直径。

这种核聚合物颗粒的酸性基团是可使苯胺单体复合并且聚合以提供平均颗粒直径小于或等于 $10\mu\text{m}$ 的聚苯胺颗粒的强酸基团。这种强酸基团是具有小于或等于 3 的由 pKa 值表示的酸离解常数的酸基，优选小于或等于 2.5，最优选小于或等于 2.0。适合的强酸基团包括磺酸基团、磺酸盐基团和磷酸二氢盐基团。本发明的聚苯胺聚合物可以在含强酸量为 1-7 毫当量酸/每克干核聚合物颗粒的核聚合物颗粒存在下来制备，优选在 2-6 毫当量酸/每克干核聚合物颗粒的范围内，更优选在 4.5-5.5 毫当量酸/每克干核聚合物颗粒的范围。

这种核聚合物颗粒具有小于或等于 $10\mu\text{m}$ 的直径，以便提供小于或等于 $10\mu\text{m}$ 直径的聚苯胺颗粒。优选地，核聚合物颗粒具有 $10\text{nm}-5\mu\text{m}$ 范围的直径，更优选地在 $20\text{nm}-2\mu\text{m}$ 的范围，最优选地在 50nm 至小于 $1\mu\text{m}$ 的范围内。在本文，直径是指由光衍射技术测量的颗粒的平均直径。

核聚合物颗粒可以通过至少一种烯属不饱和强酸单体和至少一种第二烯属不饱和单体聚合来制备。制备这种核聚合物颗粒的各种聚合方法在本领域是公知的，并且既包括水相聚合也包括非水相聚合。一种聚合方法是乳液聚合，它可以用来制备平均直径在 10nm 至小于 $2\mu\text{m}$ ，优选为 20nm 至小于 $1\mu\text{m}$ 范围的核聚合物颗粒。另一种聚合方法是悬浮聚合，它适合用来制备平均直径在 $10\mu\text{m}$ 或更小，优选在 $1\mu\text{m}-10\mu\text{m}$ 范围的核聚合物颗粒。这种核聚合物颗粒也可以通过溶液聚合来制备，随后溶液聚合物转化为聚合物颗粒。

适合于通过聚合来制备核聚合物颗粒的烯属不饱和强酸单体包括乙烯基磺酸类、苯乙烯磺酸类、乙烯基硫酸类、烯丙基磺酸类和甲代

烯丙基磺酸类。合适的烯属不饱和强酸单体的实例包括 2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸、烯丙基磺酸、烯丙氧基苯磺酸、2-羟基-3-(2-丙烯氧基)丙磺酸、2-甲基-2-丙烯基-1-磺酸、3-磺丙基(甲基)丙烯酸酯、苯乙烯磺酸、乙烯基磺酸、乙烯基硫酸、以及它们的碱金属和铵盐。也可以使用烯属不饱和强酸单体的混合物。其它合适的烯属不饱和强酸单体包括具有以下强酸基团的单体, 这些强酸基团包括磷酸二氢盐基团和磷酸基团, 如苯乙烯磷酸、乙烯基磷酸、苯乙烯膦酸、二氧磷基乙基(甲基)丙烯酸酯和乙烯基膦酸。

第二烯属不饱和单体是这样的单体, 它不是烯属不饱和强酸单体。核聚合物颗粒可以包含以下物质作为聚合单元, 包括苯乙烯、 α -甲基苯乙烯和取代苯乙烯的第二烯属不饱和单体; 氯乙烯; 1, 1-二氯乙烯; 乙烯基酯类, 如乙酸乙烯基酯和叔碳酸乙烯酯(vinyl versatate); 二烯类, 如丁二烯; 乙烯; 丙烯; 丙烯腈; 甲基丙烯腈; (甲基)丙烯酸酯类, 如(甲基)丙烯酸的 C_1 - C_{40} 烷基酯类, 例如, (甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸 2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸辛酯、(甲基)丙烯酸十二烷基酯、(甲基)丙烯酸十八烷基酯; (甲基)丙烯酸的羟烷基酯类, 如(甲基)丙烯酸羟乙酯和(甲基)丙烯酸羟丙酯; 环状(甲基)丙烯酸酯类, 如(甲基)丙烯酸环己酯和(甲基)丙烯酸异冰片酯; 和(甲基)丙烯腈。其它合适的第二烯属不饱和单体包括至少一种多烯属不饱和单体以有效地增加分子量和交联核聚合物颗粒。可以使用的多烯属不饱和单体的实例包括(甲基)丙烯酸烯丙酯、二(甲基)丙烯酸二缩三丙二醇酯、二(甲基)丙烯酸二甘醇酯、二(甲基)丙烯酸乙二醇酯、二(甲基)丙烯酸 1, 6-己二醇酯、二(甲基)丙烯酸 1, 3-丁二醇酯、聚二(甲基)丙烯酸亚烷二醇酯、邻苯二甲酸二烯丙酯、三(甲基)丙烯酸三羟甲基丙烷酯、二乙烯基苯、二乙烯基甲苯、三乙烯基苯和二乙烯基萘。

核聚合物颗粒可以任意地包括低含量的烯属不饱和羧酸单体作为聚合单元。优选地, 核聚合物颗粒含有的羧酸基团的当量程度为该核

聚合物中强酸基团当量程度的 20% 或更少, 更优选地, 为强酸基团当量程度的 10% 或更少, 最优选地, 为强酸基团当量程度的 5% 或更少。在一种实施方案中, 这种核聚合物颗粒不含羧酸基团。合适的烯属不饱和羧酸单体包括 (甲基) 丙烯酸、马来酸、富马酸、衣康酸、柠康酸和它们的碱金属和铵盐。

在一种实施方案中, 核聚合物颗粒是通过在 U.S. 专利号 4, 380, 590 中描述的方法来制备的。在该方法中, 核聚合物颗粒是通过选择的第二烯属不饱和单体的乳液聚合并用如硫酸等的强酸来处理形成的聚合物颗粒来制备的。在该实施方案中, 核聚合物颗粒是一种平均颗粒直径在 10nm - 1.5 μ m 范围的交联乳液共聚物颗粒。

核聚合物颗粒也可以通过降低大尺寸颗粒的尺寸来制备, 如含强酸基团的阳离子交换树脂。阳离子交换树脂可以是凝胶型阳离子交换树脂或大网状阳离子交换树脂。合适的阳离子交换树脂包括具有磺酸基团的交联苯乙烯聚合物, 例如, 由苯乙烯、二乙烯基苯和含烯属不饱和磺酸的单体制备的聚合物; 和含强酸基团的大网状阳离子交换树脂。含强酸基的阳离子交换树脂一般是通过悬浮聚合来制备, 并且粒径在 150 μ m - 1.2mm 的范围内。可以使用各种技术来降低大尺寸颗粒的尺寸, 包括如在研磨机中研磨等的物理技术。合适的研磨机是双盘式磨碎机、气流粉碎机、胶体研磨机、振动球磨机 (振动能研磨机)、钉式研磨机、球磨机、辊式研磨机、卧式介质研磨机和自动及半自动研磨机。另外, 可以使用联合研磨机以可能地增加速度。例如, 第一研磨机将粒径降至小于 100 μ m, 并且将第一研磨机的研磨产品导入将粒径降至要求范围的第二研磨机。

研磨的优选方法是在溶剂或含水介质中来制备大尺寸颗粒的研磨混合物。合适的有机介质包括醇类, 如乙醇、异丙醇和丁醇; 烷烃类, 如己烷和庚烷; 石油溶剂油; 芳烃类, 如甲苯和二甲苯; 含氯溶剂类, 如三氯甲烷和四氯化碳; 四氢呋喃; 酮类, 如丙酮; 和它们的混合物。可将分散剂加入到研磨混合物中。

核聚合物颗粒可以在连续液体介质中的分散体的形式来提供。合

适的液体介质包括溶剂、水或它们的混合物。核聚合物颗粒的水分散体是优选的，并且可以具有 1-4 范围的 pH 值。另外，核聚合物颗粒可以作为干燥物质来提供。

聚苯胺聚合物由苯胺单体来聚合。在本文中，苯胺单体选自苯胺或苯胺衍生物。苯胺衍生物是在芳环上含有至少一种取代基团的苯胺分子。苯胺衍生物的实例包括苯胺的烷基衍生物，如邻-甲基苯胺、间-甲基苯胺、邻-乙基苯胺、间-乙基苯胺或它们的混合物。在本文中，术语“聚苯胺聚合物”是指含一种或多种苯胺单体作聚合单元的聚合物。在一种优选实施方案中，聚苯胺聚合物是从苯胺聚合得到的。

制备聚苯胺颗粒的方法包括使核聚合物颗粒与苯胺单体接触来制备反应混合物。碱性的苯胺单体与核聚合物颗粒的强酸基团形成酸-碱复合体或盐。苯胺单体与核聚合物颗粒复合所需要的时间可以随着诸如反应条件、苯胺单体和核聚合物颗粒的浓度以及强酸基团比苯胺单体的可利用率而变化。将未复合苯胺单体的含量降至最小的合适的复合时间可以在 5 分钟至 24 小时之间变化。在苯胺单体聚合开始之前，优选至少 90% 的苯胺单体与强酸基团复合，更优选为至少 95%，最优选为至少 98%。反应混合物的 pH 值优选为或低于 4.0，更优选低于 3.0，以使苯胺单体与强酸基团最大化地复合。另外，优选反应混合物中苯胺单体的数量以当量为基础等于或小于强酸基团的数量。虽然可以使用较高含量的苯胺单体，但复合到核聚合物颗粒上的苯胺单体的量受到强酸基团量的限制。过量的苯胺单体将保持未复合状态，并可以导致不附着到核聚合物颗粒上的聚苯胺聚合物的生成。由于未复合的聚苯胺聚合物的颗粒尺寸不受核聚合物颗粒的控制，这可以产生不适合用于涂料组合物的大直径颗粒。优选反应混合物含苯胺单体当量与强酸基团当量的比率在 0.5 至 1 的范围内，更优选在 0.7 至 1 的范围内，最优选在 0.9 至 1 的范围内。

反应混合物含溶剂、水或它们的混合物。合适的溶剂包括水相溶性溶剂，如醇类、醚类、酰胺类、二元醇类和它们的混合物。优选地，

聚苯胺颗粒在水相反应混合物中来制备。

复合的苯胺单体可以在引发剂或氧化剂存在下来聚合。选择氧化剂具有的氧化电位大于苯胺单体的氧化电位。合适的氧化剂包括，但不限于此，过氧硫酸盐类、高碘酸盐类、高氯酸盐类、铬酸盐类、重铬酸盐类、高锰酸盐类、过氧化物类和它们的混合物。优选地，氧化剂选自过氧硫酸盐类、重铬酸盐类和过氧化物类。更优选的氧化剂包括过硫酸铵、重铬酸钾、过氧化氢和苯甲酰过氧化物。最优选的氧化剂是过硫酸铵。另外，引发剂优选地不产生阴离子，阴离子在核聚合物颗粒的强酸基团存在的情况下能够与苯胺单体或聚苯胺聚合物生成盐。以苯胺单体的当量为基础计，氧化剂可以 0.8-1.5 当量的程度加入到反应混合物中，优选以苯胺单体当量为基础计为 0.9-1.4 当量。

聚苯胺颗粒可以在 -20°C 至 40°C 范围的温度下来制备。反应时间可以调整，以提供足够的时间来移除苯胺单体聚合产生的热量。优选地，苯胺单体的聚合在没有氧的情况下进行。反应混合物的固体含量可以在 1 重量% 至 60 重量% 的范围内。

在聚合作用完成后，得到的含聚苯胺颗粒的混合物可以通过本领域公知的方法来纯化，以移除未反应的试剂或反应副产品。纯化也可以包括通过诸如去离子作用等的技术或通过超滤来移除离子。在一种实施方案中，聚苯胺颗粒是作为具有小于或等于 200 μ mohs 导电率的水分散体来提供的，优选地，小于或等于 100 μ mohs，更优选地，小于或等于 50 μ mohs。另外，聚苯胺颗粒可以从液体介质中移出，并作为干燥物质来提供。

含聚苯胺聚合物和核聚合物颗粒的聚苯胺颗粒可以具有各种形态，如核-壳形，在该形态中聚苯胺聚合物形成一种完全包围核聚合物颗粒的壳。或者，聚苯胺聚合物可以部分地包围核聚合物颗粒。在其它的实施方案中，核聚合物颗粒是大网状的，并且聚苯胺聚合物被含在核聚合物颗粒的孔中或通道中。

聚苯胺颗粒以重量为基础计可以含有 9 重量% 至 67 重量%，优选为 15 重量% 至 55 重量%，和更优选为 20 重量% 至 50 重量% 的聚苯

胺聚合物。聚苯胺颗粒以重量为基础计可以含有 33% 至 91%，优选为 45% 至 85%，和更优选为 50% 至 80% 的核聚合物颗粒。

本发明的一个方面是一种含聚苯胺颗粒和粘合剂的涂料组合物。由本发明的涂料组合物形成的涂料具有含聚苯胺颗粒的聚合物基料，其中聚合物基料是由粘合剂形成的。涂料组合物的一个主要特征是聚苯胺颗粒的平均颗粒直径可允许制备对提供金属底材耐腐蚀性有用的薄的涂层。光滑的涂层不能用具有比涂层厚度大的直径的颗粒来制备，而优选具有比半个涂层厚度小的直径的颗粒来确保聚苯胺颗粒被含在聚合物基料中并与聚合物基料的边界有最小的接触。对于厚度 25.4 μm (1.0mil) 厚或更厚的薄涂层来说，平均直径为 10 μm 或更小的聚苯胺颗粒是优选的。

粘合剂可以是这样的聚合物，例如，丙烯酸（共）聚合物、乙酸乙烯酯聚合物、乙烯基 / 丙烯酸共聚物、苯乙烯 / 丙烯酸共聚物、聚氨酯、聚氯乙烯、苯乙烯 / 丁二烯聚合物和其它类似物以及它们的混合物。聚合物可以诸如溶液聚合物、乳液聚合物或悬浮液聚合物等的液体介质来提供，或作为固体来提供，如聚合物粉末或挤压聚合物。聚合物可以在生成的膜上含有反应基团，交联来提供交联的涂层。或者，涂料组合物可以含有与粘合剂的补充反应基团反应的交联剂。可以使用这种传统的交联剂，例如，聚氮丙啶、聚异氰酸酯、聚碳化二亚胺、聚环氧化物、聚氨基塑料、聚烷氧基硅烷、聚噁唑啉、多胺、和多价金属化合物，但这种交联剂不能抑制膜的生成。典型地，以干聚合物的重量为基础计，可以使用 0% 至 25% 的交联剂。以干聚合物的重量为基础，交联剂的数量优选在 0.05% - 25% 的范围内，更优选在 0.1% - 20% 的范围内，最优选在 1% - 10% 的范围内。

在一种实施方案中，涂料组合物含有的粘合剂是水乳液聚合物。合适的乳液聚合物包括苯乙烯丁二烯聚合物类、苯乙烯丙烯酸酯聚合物类、（甲基）丙烯酸酯聚合物类、聚氯乙烯聚合物类、乙酸乙烯酯聚合物类和乙酸乙酯聚合物类。是一种粘合剂的水乳液聚合物具有的平均粒径在 20nm 至 1 μm 的范围内，优选在 50nm 至 300nm 的范

围内,更优选在 80nm 至 180nm 的范围内。水乳液聚合物可以具有 -20°C 至 60°C 范围的玻璃化转变温度 (T_g),它是通过使用热流量与转变点温度关系曲线的中点值作为 T_g 值的差式扫描量热法测量的。包括水乳液聚合物作为粘合剂的涂料组合物还可以含有成膜助剂来促进膜的生成。以粘合剂固体的重量计,选择的成膜助剂的用量可以在 1% - 20% 的范围内。

粘合剂还可以是至少一种被固化形成聚合物的预聚合材料。预聚合材料是一种被固化形成聚合物基料的材料。含有聚苯胺颗粒和至少一种作粘合剂的预聚合材料的涂料组合物被涂覆到底材上,然后该至少一种预聚合材料被聚合或者被交联来形成聚合物基料。得到的涂料是含聚苯胺颗粒的聚合物基料。

在一种实施方案中,预聚合材料可以是烯属不饱和材料,如烯属不饱和单体、烯属不饱和低聚物或它们的混合物。这种涂料是通过将含烯属不饱和材料的涂料组合物曝露于诸如紫外线辐射或可见光辐射的电磁辐射、诸如伽马射线或 X-射线的电离辐射、或电子束照射、或者用化学引发剂配制这种涂料组合物来引发烯属不饱和材料的聚合作用来制备的。适合的烯属不饱和材料包括单烯属不饱和单体类,如(甲基)丙烯酸 C_1 至 C_{40} 烷基酯类、烯属不饱和羧酸的羧烷基酯类、(甲基)丙烯酸异冰片酯、苯乙烯和取代苯乙烯类、含羧酸的烯属不饱和单体类、氯乙烯、1,1-二氯乙烯。

其它适合的烯属不饱和材料包括多烯属不饱和单体类,如三(甲基)丙烯酸三羟甲基丙烷酯、三羟甲基丙烷丙氧化物三(甲基)丙烯酸酯、二(甲基)丙烯酸 1,6-己二醇酯、二(甲基)丙烯酸 1,3-丁二醇酯、二(甲基)丙烯酸乙氧基化双酚 A 酯类、二(甲基)丙烯酸季戊四醇二醇酯、三(甲基)丙烯酸季戊四醇酯、二(甲基)丙烯酸四甘醇酯、(甲基)丙烯酸烯三聚氰胺酯、二(甲基)丙烯酸二甘醇酯、二(甲基)丙烯酸新戊二醇酯、二(甲基)丙烯酸三甘醇酯。

烯属不饱和材料还包括烯属不饱和低聚物,如聚醚丙烯酸酯类、环氧丙烯酸酯类、聚酯丙烯酸酯类和聚氨酯丙烯酸酯类、(甲基)丙

烯酸酯化丙烯酸低聚物类、氟化(甲基)丙烯酸酯化丙烯酸低聚物类、多胺丙烯酸酯类和 $C_4 - C_8$ 烷二醇(甲基)丙烯酸酯类。

相对于甲基丙烯酸酯类,丙烯酸酯类一般是优选的,因为丙烯酸酯类一般具有较高的固化速度。含烯属不饱和材料作粘合剂的涂料组合物典型地含有烯属不饱和单体或低聚物的混合物以提供所需要的涂料性能。

含烯属不饱和材料的涂料组合物,它通过紫外线辐射或可见光辐射来固化,优选包括光致引发剂,以便引发聚合作用或增加聚合反应的速度。合适的光致引发剂在本技术领域是公知的,并且包括自由基光致引发剂和阳离子光致引发剂。自由基光致引发剂的实例包括二苯酮、2,2-二烷基-2-羟基苯乙酮、2-甲氧基-2-苄基-1-(4-吗啉代苯基)-丁烷-1-酮、和酰基膦类。阳离子光致引发剂的实例包括芳基重氮盐类;二芳基卤盐类,如具有复合金属卤化物阴离子的二芳基碘、二芳基溴和二芳基氯盐类;三芳基铈盐类;硝基苄基酯类;砜类;和三芳基磷酸盐类。使用电离辐射,具体地说是电子束辐射的含烯属不饱和材料的涂料组合物的固化不要求光致引发剂,尽管这种涂料组合物可以任选地含有光致引发剂。含烯属不饱和材料的涂料组合物还可以在诸如过氧化物或偶氮异丁氰等的化学引发剂存在下固化。这些化学引发剂产生引发烯属不饱和材料的聚合作用的自由基。化学引发剂在室温下分解来生成自由基,然而经常利用升高温度来达到较快的固化速率。

在一种实施方案中,预聚合材料可以是具有烷氧基硅烷和/或酰氧基硅烷基团的反应聚合物或低聚物。反应聚合物或低聚物可以由烷氧基硅烷单体和/或酰氧基硅烷单体与其它无硅单体一起来生成。含烷氧基硅烷和/或酰氧基硅烷基团的预聚合材料可以通过在水分和,可选择地,一种催化剂存在下的缩聚反应来被交联。适合作为含烷氧基硅烷和/或酰氧基硅烷基团的预聚合材料的反应聚合物的实例已在 U.S. 专利号 4,499,150 和 U.S. 专利号 4,707,515 中公开。

适合作为粘合剂的预聚合材料可以是两部分固化系统。这两部分

固化系统包括含有至少两种官能团的第一部分，和含与第一部分的官能团反应的至少两种配套官能团的第二部分。第二部分通常称为“固化剂”。聚苯胺颗粒可以被分散在第一部分中。然后，第二部分被加到聚苯胺颗粒在第一部分中的分散体中，以提供本发明的涂料组合物。聚苯胺颗粒还可以被分散到第二部分中，随后将第一部分加入到聚苯胺颗粒在第二部分中的分散体中。另外，聚苯胺颗粒可以被加入到第一部分和第二部分的混合物中，条件是官能团和配套官能团之间的反应足够慢，以便允许聚苯胺颗粒分散到混合物中以及涂料组合物的涂覆。合适的两部分固化系统包括，例如，环氧树脂与含胺、羧酸、酸酐、硫醇或羟基的固化剂；氨基树脂与含羟基、羧酸或酰氨的固化剂；和异氰酸酯树脂与含羟基、羧酸或胺的固化剂。异氰酸酯树脂可以是脂肪族或芳香族异氰酸酯。封端异氰酸酯作异氰酸酯树脂是合适的。

含两部分固化系统的涂料组合物还可以含有催化剂，以加速官能团和配套官能团之间的交联反应。

在另一个实施方案中，涂料组合物是粉末涂料。在本技术领域粉末涂料是公知的，并在 *Organic Coatings: Science and Technology*, Vol. II, Z. W. Wicks, Jr., F. N. Jones, and S. P. Pappas, John Wiley & Sons, Inc., 1994, Chap 31 中已经讨论。用于粉末涂料如热固性粉末涂料的粘合剂含有第一部分，一般称为原树脂，而第二部分一般称为硬化剂。合适的粘合剂包括可与双氰胺、改性双氰胺或 1, 2, 4- 苯三酸酐硬化剂交联的环氧粘合剂类；含有可与异氰脲酸三缩水甘油酯、四(2-羟烷基)双酰胺、封端脂肪族异氰酸酯和四甲氧基乙二醇一甲醚联脲(uril)硬化剂交联的羟基或羧酸基团的聚酯粘合剂类；含可与二羧酸交联的环氧基团的丙烯酸粘合剂类；或含可与封端异氰酸酯交联的羟基的丙烯酸粘合剂类。

涂料组合物可以任选地含有对向粘合剂或涂料组合物的其它组分中分散聚苯胺颗粒有用的分散剂。分散剂可以将涂料组合物中的聚苯胺颗粒或其它组分颗粒的沉淀减至最少。以聚苯胺颗粒的重量为基础计，涂料组合物中的分散剂的用量可以在 0-50 重量% 的范围内，优

选为 1-10 重量%，更优选 2-8 重量%。分散聚苯胺颗粒的合适的分散剂包括具有颜料亲和基团的丙烯酸嵌段共聚物、二聚脂肪酸和多胺聚酯的溶液。

另外，涂料组合物可以含有这样的其它组分，例如，乳化剂、固化剂、聚结剂、湿润剂、生物杀伤剂、增稠剂、流变改进剂、增塑剂、消泡剂、着色剂、颜料、蜡、或抗氧化剂，以及类似物。

耐腐蚀性试验

通过耐腐蚀性试验来评价涂料的耐腐蚀性。通过将涂料组合物涂覆到冷轧钢板上，使涂料组合物干燥，然后使涂覆的样板固化来制备试验样板。

通过在样板的下半部划一种“X”图案来制备用于试验的涂覆试验钢板。划痕标记穿过涂层至金属表面。将乙烯基胶带贴到未涂覆的样板表面。

将试验样板放在 Sheen Salt Spray Cabinet (Sheen, Inc.) 中，使其经受连续的含 5 重量%氯化钠的水喷淋。在 120 天的周期内，在不同的时间间隔对试验样板进行评价。

为了评价试验样板的耐腐蚀性，首先将试验样板从 Salt Spray Cabinet 中移出，并用自来水冲洗。轻轻地将试验样板的表面干燥。接着，立即对试验样板进行评价，并将其送回 Salt Spray Cabinet 以供进一步喷淋。

耐腐蚀性通过评价试验样板的顶部未划的一半起泡的数量和生锈的程度，以及沿着划痕生锈的试验样板的下半部来说明。试验样板上半部的耐腐蚀性按照 0-10 的数值范围划分等级来进行评价。10 级表示没有起泡或生锈，而 0 级表示试验样板的上半部完全被起泡或生锈所覆盖。样板下半部的耐腐蚀性通过测量从划痕开始生锈延伸的平均宽度按照下列等级的沿着划痕生锈的程度来评价。

等级	锈迹沿划痕的平均宽度	
10	0 英寸	0mm
9	0 < 至 1/64	0 < 至 0.40mm

8	1/64 < 至 1 / 32	0.40 < 至 0.79mm
7	1/32 < 至 1 / 16	0.79 < 至 1.6mm
6	1/16 < 至 1 / 8	1.6 < 至 3.2mm
5	1/8 < 至 3 / 16	3.2 < 至 4.8mm
4	3/16 < 至 1 / 4	4.8 < 至 6.4mm
3	1/4 < 至 3 / 8	6.4 < 至 9.5mm
2	3/8 < 至 1 / 2	9.5 < 至 12.7mm
1	1/2 < 至 5 / 8	12.7 < 至 15.9mm

对于样板的上半部和下半部来说, 提供可接受程度耐腐蚀性的涂料具有 9 或以上的等级。

颗粒的平均直径通过使用 Coulter™ LS 130 Particle Sizer(Beckman Coulter, Inc)的光衍射技术来测量。粒径的测量是针对含有在去离子水中稀释至 45 至 55 的模糊范围的聚苯胺颗粒的样品进行的。

实施例 1 含交联磺酸树脂作为核聚合物颗粒的聚苯胺颗粒的制备

通过研磨 Amberjet™ 1500 阳离子交换树脂的 20% 固含量水浆料来制备核聚合物颗粒(Amberjet 是 Rohm and Haas Company 的商标)。Amberjet™ 1500 阳离子交换树脂是含磺酸基团的聚合物珠体, 并且以 0.6 - 0.7mm 的平均颗粒直径来提供。这种浆料在 Vibro - Energy™ 研磨机 (Sweco, Inc.) 上使用 3 / 4 英寸的陶瓷介质研磨 6 小时。含这种核聚合物颗粒的分散体具有约 4μm 的平均颗粒直径。

制备聚苯胺颗粒使用的反应容器是 1 升、4 颈、圆底并装有侧壁冷凝器、搅拌器和热电偶的玻璃烧瓶。以 19.8% 的水分散体的形式向反应容器中加入 140.0 克核聚合物颗粒。接着, 将 85.0 克蒸馏水(D. I. 水)和 0.4 克 Triton™ X-405 表面活性剂(70% 活性)(Triton 是 Union Carbide Corp. 的商标)加入到反应容器中。用氮气流将反应容器吹扫 1 小时。接着, 混合加入 12.64 克苯胺并在室温下将反应容器内容物混合 12 小时。保持恒流的氮气进入反应容器中。

通过首先将反应烧瓶的内容物冷却至 3°C 来聚合聚苯胺聚合物。

将 38.7 克过硫酸铵溶解到 90.0 克 D. I. 水中来制备氧化剂溶液。接着，在将反应容器的内容物保持在小于 5°C 的时候，在 3 小时的周期内以固定的流率将氧化剂溶液加入反应容器中。在氧化剂溶液的 3 小时加入开始后大约 40 分钟，出现 5°C 的放热量。在氧化剂溶液的加入完成后，在被允许加热至室温前，将反应容器的内容物在 5°C 的温度下保持 2 小时。

对含本发明的聚苯胺颗粒的反应容器内容物进行去离子作用，直至通过数字导电率测量法测量时，含聚苯胺颗粒的这种混合物的电导率小于 10micromohs。在去离子过程的第一步骤中，以每克聚苯胺颗粒加入 1 克 Amberlite™IRN77 型离子交换树脂的方式，将这种树脂加入到这种含聚苯胺颗粒的混合物中。将混合物搅拌 4 小时。然后，通过过滤将这种离子交换树脂从混合物中移除。在第二步骤中，以每克聚苯胺颗粒加入 1 克 Amberjet™4400 型离子交换树脂的方式，将这种树脂加入到这种混合物中。然后，将混合物搅拌 4 小时，并通过过滤将这种离子交换树脂移除。

通过在干冰 / 丙酮浴中将含聚苯胺颗粒的去离子混合物冷冻 5 分钟，来将聚苯胺颗粒析出。一旦被冷冻，将含聚苯胺颗粒的烧瓶放在冰冻干燥器上 48 小时，然后放在 60°C 的真空烘炉中 48 小时来干燥得到的粉末，并得到本发明的聚苯胺颗粒。

以重量为基础计，实施例 1 的聚苯胺颗粒具有 68.7% 的核聚合物颗粒和 31.3% 的聚苯胺聚合物的平均组成，并且平均颗粒直径为 4μm。去离子后的实施例 1 的分散体具有的 pH 值为 3，并且为翡翠绿色，它是酸掺杂的聚苯胺的翠绿亚胺盐形式的特征。通过四点电阻率测量技术来测量，由实施例 1 的分散体形成的颗粒具有 $1.4 \times 10^{-5} \text{S/cm}$ 的导电率。

实施例 2 含大网状磺酸树脂作为核聚合物颗粒的聚苯胺颗粒的制备

通过研磨 Amberlyst™ 15 阳离子交换树脂来制备核聚合物颗粒（Amberlyst 是 Rohm and Haas Co. 的商标）。Amberlyst™ 15 阳离子交换树脂是含约 5 毫当量 / 每克磺酸基团固体树脂的大网状聚合物

珠体，并且以 1mm 的平均颗粒直径来提供。一种 Amberlyst™ 15 阳离子交换树脂在水中的 15% 固含量悬浮体使用 0.8mm 氧化锆介质（来自 Tosoh Co., Bound Brook, N.J. 的 YTZ™ 陶瓷球）在 Turbomil™ 研磨机（Netzsch Co., Exton, PA）中研磨 1 小时，来产生含平均颗粒直径为 3μm 的颗粒的分散体。然后，这种分散体在含 0.5mm 氧化锆介质（来自 Tosoh Co., Bound Brook, N.J. 的 YTZ™ 陶瓷球）的卧式介质研磨机（来自 Netzsch Co., Exton, PA 的 LMZ Zeta™ 研磨机）中研磨 3 小时，来产生含核聚合物颗粒的分散体。这种核聚合物颗粒具有 192nm 的平均颗粒直径，并以 16.1 重量% 固体的方式作为分散体来提供。

在 1 升、4 颈、圆底并装有侧壁冷凝器、搅拌器和热电偶的玻璃烧瓶的反应容器中来制备聚苯胺颗粒。向反应容器中加入 1544.0 克核聚合物颗粒分散体。然后，用氮气将反应容器吹扫 1 小时。接着，混合加入 1853.0 克 D.I. 水，随后加入 109.6 克苯胺。反应容器的内容物被混合 2 小时，同时保持恒流的氮气流，并且冷却至 2°C。通过在 720 克 D.I. 水中溶解 335.2 克 APS 来制备氧化剂溶液。

通过在 3 小时内以固定的流率将氧化剂溶液加入反应容器来聚合聚苯胺聚合物。在氧化剂溶液加入开始后大约 35 分钟，观察到 5°C 的放热量。在氧化剂溶液的加入完成后，在被允许加热至室温前，将反应容器的内容物在 5°C 的温度下保持 1 小时。

对含聚苯胺颗粒分散体的反应容器内容物进行去离子作用，如实施例 1 所述，直至分散体的电导率为 170μmohs。通过在干冰/丙酮浴中首先将含聚苯胺颗粒分散体的烧瓶放置 5 分钟，来将聚苯胺颗粒分散体冷冻干燥。一旦被冷冻，将烧瓶放在冰冻干燥器上 48 小时，然后放在 60°C 的真空烘炉中 48 小时来干燥得到的粉末，以得到本发明的聚苯胺颗粒。

以重量为基础计，实施例 2 的聚苯胺颗粒具有 69.4% 的核聚合物颗粒和 30.6% 的聚苯胺聚合物的平均组成，并且具有 0.1μm 至 4μm 范围的多峰颗粒直径。去离子后的实施例 2 的分散体为翡翠绿色并且 pH 值为 3。

实施例 3 含乳胶颗粒作为核聚合物颗粒的聚苯胺颗粒的制备

通过在氮气氛中剧烈搅拌 370g 去氧水、48.2g Triton™X-200 (Union Carbide Co. 的商标)、348.8g 苯乙烯和 51.2g 商业级二乙烯基苯 (65.8wt% 的二乙烯基苯, 余量基本为乙基乙烯基苯) 来制备一种单体乳液。通过在 100g 去氧水中溶解 2.0g 过硫酸钾来制备一种引发剂水溶液, 并向引发剂溶液中加入 50g 单体溶液。这种混合物在氮气氛下被搅拌以产生 2.5cm 旋涡并被加热至 70°C。在聚合作用开始后, 这由浑浊度方面的突然降低来证明, 将剩余的单体乳液在 1.5 小时的周期内加入。在加入完成后, 将温度在 70°C 保持 1 小时。将这种聚合物乳液冷却至室温, 并用粗滤布来过滤。测量的乳液固体含量为 43 重量%。

然后, 通过盐水凝聚方法将聚合物乳液凝聚。首先将 1400ml 的 25 重量% 氯化钠水溶液加热至 100°C。在搅拌氯化钠溶液的同时, 将 770ml 聚合物乳液以尽可能快的速率加入, 而不使溶液的温度降至 95°C 以下。溶液温度在 100°C - 103°C 下保持 30 分钟, 并在 150μm 滤网上将固体凝聚物过滤出来。将凝聚物用水漂洗, 并在 110°C 下干燥过夜。

在下一步骤中, 将凝聚的聚合物乳液磺化来制备强酸性阳离子交换材料。将数量为 20g 的干凝聚物与 120ml 浓硫酸混合, 并在氮气氛下伴随搅拌将其加热至 120°C, 在该温度下保持 5 小时。使反应混合物冷却, 并尽可能地快速加入水而不使温度升至 95°C 以上。使固体物质沉淀, 并将上层清液移走。将约 120ml 水加入到这种固体物质中, 然后将其移走。将固体物质输送到过滤管中, 用水漂洗, 并排出水。得到的分散体含磺酸乳液聚合物颗粒, 具有 300nm 的平均颗粒直径, 并具有 14.1 重量% 的聚合物固含量。这种磺酸乳液聚合物的酸含量为 4.43 毫当量/每克固体聚合物。

聚苯胺颗粒是在 1 升、4 颈、圆底并装有侧臂冷凝器、搅拌器和热电偶的玻璃烧瓶的反应器中来制备。向反应容器中加入 220.5 克磺酸乳液聚合物以提供核聚合物颗粒。然后用氮气流将反应容器吹扫 1

小时。接着，将 13.7 克苯胺混合加入。在保持恒流氮气的同时，将反应容器的内容物在室温下混合 12 小时。随后将反应容器的内容物冷却至 5°C。通过将 41.9g APS 溶解在 90g D. I. 水中来制备氧化剂溶液。

通过在 3 小时的周期内以固定的流率将氧化剂溶液加入到反应容器中来使聚苯胺聚合物被聚合。在氧化剂溶液加入开始后大约 40 分钟，观察到 3°C 的放热量。在氧化剂溶液的加入完成后，可将反应容器的内容物加热至室温并搅拌 21 小时。

对含本发明的聚苯胺颗粒的反应容器内容物进行去离子作用，如实施例 1 所述，直至含聚苯胺颗粒的这种混合物的电导率小于 200micromohs。接着，将含聚苯胺颗粒的这种去离子混合物按照实施例 1 的冷冻干燥法冷冻干燥，以得到本发明的聚苯胺颗粒。

以重量为基础计，实施例 3 的聚苯胺颗粒具有 69.4% 的核聚合物和 30.6% 的聚苯胺聚合物的平均组成，并且平均颗粒直径为 401nm。实施例 3 的分散体为翡翠绿色，并且具有的 pH 值为 0.53。

对比例 A - 通过常规合成法制备用对 - 甲苯磺酸掺杂的聚苯胺

用对 - 甲苯磺酸 (pTSA) 掺杂的聚苯胺聚合物是在 5 升、4 颈、圆底并装有侧臂、冷凝器、搅拌器和热电偶的玻璃烧瓶的反应器中来制备。通过首先向反应容器中加入 3,343.9g D. I. 水，然后在水中溶解 323.3g pTSA 来制备反应混合物。用氮气流将反应容器吹扫 1 小时。向溶解的 pTSA 中加入 94.7 克苯胺以形成 pTSA 的苯胺盐。接着，将反应混合物冷却至 3°C。使 170.4gAPS 溶解在 390.3g D. I. 水中来制备过硫酸铵 (APS) 水溶液。在将反应容器的内容物保持在 5°C 的同时，通过向反应容器中加入 APS 溶液并充分混合 3 小时来引发反应。在 APS 溶液加入开始后大约 75 分钟，观察到 5 - 10°C 的放热量。在 APS 溶液的加入完成后，反应容器的内容物在加热至室温前在 5°C 的温度下保持 2 小时。得到的混合物，它含有 pTSA 掺杂的聚苯胺颗粒，其 pH 值为 0.5。

将反应容器的内容物在稍微减压状态下通过使用瓷漏斗 (Buchner funnel) 以过滤纸 (Whatman 1 过滤纸) 来过滤。得到的滤饼用 600ml

部分 D.I. 水来冲洗 16 次, 以移除可溶于水的杂质, 诸如硫酸氢铵的反应副产品, 以及过量的 pTSA。得到的 pTSA 掺杂的聚苯胺颗粒具有的平均颗粒直径为 60 μ m, pH 值为 2.5。

聚苯胺的无碱性翠绿亚胺形式的样品是通过将 20g pTSA 掺杂的聚苯胺加入到 1000ml 2.8 重量%的氨水中并搅拌至少 12 小时来制备的。将样品过滤并干燥。

pTSA 掺杂的聚苯胺颗粒以 15 重量%水溶液的形式在 Vibro-Energy™ 研磨机 (Sweco, Inc.) 上研磨 18 小时, 以将平均颗粒直径降至 4 μ m。这种 pTSA 掺杂的聚苯胺颗粒通过首先在干冰/丙酮浴中将该溶液冷冻干燥, 将冷冻溶液放入冷冻干燥器中 48 小时, 然后在 60°C 下将得到的冷冻干燥的饼再额外干燥 48 小时来将其从溶液中移出。研磨得到的 pTSA 掺杂的聚苯胺为翡翠绿色粉末。

对比例 A 的 pTSA 掺杂的聚苯胺颗粒具有的平均颗粒直径为 60 μ m, 平均组成为 51.8 重量%的聚苯胺聚合物和 48.2 重量%的对甲苯磺酸。

对比例 B - 在含乳胶颗粒的弱酸存在下制备聚苯胺

在含乳胶颗粒的弱酸存在的情况下来制备聚苯胺。

在烧瓶中由 200g 去离子水、8.13g 28% w/w 固含量月桂基硫酸铵、90.0g 丙烯酸乙酯 (EA)、90.0g 甲基丙烯酸 (MAA)、和 7.5g 甲基丙烯酸烯丙酯 (ALMA) 的混合物来制备单体乳液。然后, 用 150g 去离子水、34.0g 单体乳液、和溶解在 1ml 去离子水中的 0.04g 过硫酸铵来制备反应容器内容物。反应容器内容物在用氮气吹扫的同时被加热至 80°C。将单体乳液的剩余物和 32g 在去离子水中含有 0.020g 过硫酸铵的溶液分别以 4.0g/min 和 0.35g/min 的速率加入反应烧瓶中。在加入结束时, 反应容器内容物的温度为 75°C, 然后加入 0.10g 叔丁基过氧化氢在 1ml 去离子水中的溶液。反应被进一步冷却至 55°C。向其中加入 0.060g 甲醛次硫酸钠在 2ml 去离子水中的溶液。将反应混合物冷却至室温, 并将该乳液用 100 目和 325 目的筛网过滤。含弱酸的乳胶颗粒含有 5.92 毫当量/每克干乳胶颗粒的羧酸基团。乳胶颗粒的平均颗粒直径为 118nm, 组成为 48 EA/48 MAA/4 ALMA。含弱酸的乳胶颗粒以 19.8

重量% 固体含量的含水分散体的形式来提供。

聚苯胺是在 1 升、4 颈、圆底并装有侧臂冷凝器、搅拌器和热电偶的玻璃烧瓶的反应器中来制备。向反应容器中加入 73.5 克 D. I. 水和 147.0g 含有含弱酸的乳胶颗粒的分散体。然后用氮气将反应容器吹扫 1 小时。接着，将 13.7 克苯胺混合加入。在保持恒流氮气的同时，将反应容器的内容物在室温下混合 12 小时。随后将反应容器的内容物冷却至 5°C。通过将 41.9g APS 溶解在 90g D. I. 水中来制备氧化剂溶液。

通过在 3 小时内以固定的流率将氧化剂溶液加入到反应容器中来使聚苯胺被聚合。在氧化剂溶液加入开始后大约 100 分钟，观察到 7°C 的放热量。在氧化剂溶液的加入完成后，可将反应容器的内容物加热至室温并搅拌 21 小时。

将在含弱酸的乳胶颗粒存在下制备的聚苯胺聚合物除去离子、析出并纯化，如实施例 3 所述。

以重量为基础计，对比例 B 的聚苯胺具有的平均组成为 64.5% 的核聚合物颗粒和 35.5% 的聚苯胺聚合物。对比例 B 的分散体为翡翠绿色，pH 值为 0.74。分散体在容器的底部产生沉淀。对比例 B 的聚苯胺的平均颗粒直径为 12 μ m，这证明含弱酸的乳胶颗粒不适合用来制备本发明的聚苯胺颗粒。

实施例 6 - 包括聚苯胺颗粒的涂料组合物和相对比的涂料组合物的制备

包括本发明的聚苯胺颗粒的涂料组合物是通过在钢砂研磨机容器中任选使环氧树脂、分散剂、溶剂和聚苯胺颗粒结合来制备的。首先将这些组分混合，然后将钢砂加入到该研磨机容器中，装满研磨机的 1/3 体积。将研磨机的容器关闭，放到振动机上，并振动 1 小时以将聚苯胺颗粒分散到环氧树脂/溶剂的混合物中。使用赫格曼细度计来评价这种涂料组合物的分散质量。具有 6 级或以上的涂料组合物被认为已充分地分散。然后，将含聚苯胺颗粒的分散体与钢砂分离，并与固化剂混合以制备包括聚苯胺颗粒的涂料组合物。

表 6.1a - 涂料组合物的组分

组分	实施例 6.1	实施例 6.2	实施例 6.3	实施例 6.4
Araldite™6010 环氧树脂	30.0g	30.0g	30.0g	30.0g
二甲苯/丁醇 (4: 1wt./wt.)	6.0	6.0	6.0	6.0
Disperbyk™162 分散剂 (42% 活性)	0.7	2.1	3.5	4.9
实施例 3	6.0	6.0	6.0	6.0
Capcure™WR-6 硫醇硬化剂	24.0	24.0	24.0	24.0
基于聚苯胺颗粒的分散剂	5wt. %	15wt. %	25wt. %	35wt. %
基于涂料组合物的聚苯胺聚合物	3.1wt. %	3.1wt. %	3.1wt. %	3.1wt. %

Araldite 是 Ciba-Geigy Corporation 的商标。

Disperbyk 是 Byk-Chemie Corporation 的商标。

Capcure 是 Henkel Corporation 的商标。

表 6.1b - 涂料组合物的组分

组分	实施例 6.5	实施例 6.6	对比例 C
Araldite™6010 环氧树脂	30.0g	30.0g	30.0g
二甲苯/丁醇 (4: 1wt./wt.)	6.0	6.0	7.5
Disperbyk™162 分散剂 (42% 活性)	0.7	0.7	4.9
实施例 1	6.0	5.0	
对比例 A			6.0
Capcure™WR-6 硫醇硬化剂	24.0		24.0
Hardner™HY-265 脂环胺		15.0	
基于聚苯胺颗粒的分散剂	5wt. %	5wt. %	35wt. %
基于涂料组合物的聚苯胺聚合物	3.1wt. %	3.1wt. %	5.2wt. %

Hardner 是 Ciba-Geigy Corporation 的商标。

实施例 6.1 至 6.6 的涂料组合物以该涂料组合物的固体重量为基

础计含有 10 重量%的聚苯胺颗粒,相当于以该涂料组合物的固体重量为基础计的 3.1 重量%的聚苯胺聚合物。相反,也含有 10 重量% pTSA 掺杂的聚苯胺聚合物的对比例 C 具有 5.2 重量%的聚苯胺聚合物。

与含本发明聚苯胺颗粒的实施例 6.1 至 6.6 相比较,制备含有 pTSA 掺杂的聚苯胺的对比例 C 的涂料组合物要求的分散剂含量较高。以 pTSA 掺杂的聚苯胺重量为基础计,为了在具有 6 赫格曼级的比较涂料组合物中提供 pTSA 掺杂的聚苯胺的均匀分散,发现 35 重量%的分散剂含量是必需的。发现较低分散剂含量不能充分地分散 pTSA 掺杂的聚苯胺,并且发现产生小于 6 赫格曼级的涂料组合物。

通过将底涂层组合物和顶涂层组合物涂覆在冷轧钢板上制备涂层的金属样品。钢板是从 Custom Lab Specialties(Sheridan, NY)得到的,为 10.2cm × 30.5cm (4 英寸 × 12 英寸),并且在涂覆底涂层组合物之前用丙酮清洗。底涂层组合物是含聚苯胺颗粒的本发明的涂料组合物。通过用绕线刮涂器刮涂来将底涂层组合物涂覆在钢板上,以形成一种具有 51 μ m (2mil) 厚的湿膜,然后在室温下干燥 2 小时。接着,具有干燥底涂层组合物的钢板在 85°下固化 1 小时。顶涂层组合物是由与底涂层中使用的相同的环氧树脂和硬化剂制备的透明的环氧涂料组合物。顶涂层组合物通过绕线刮板器涂覆在固化的底涂层上,以形成一种 51 μ m (2mils) 厚的湿膜。可将顶涂层的成分在室温下干燥 2 小时,然后在 85°下固化 1 小时以提供涂层的金属样品。

按照耐腐蚀性试验来评价涂层的金属样品。用实施例 6.1 至 6.6 和对比例 C 的涂料组合物涂层的样板的上半部不起泡或生锈,并被确定为 10 级。样板下半部的结果列于表 6.2 中。

表 6.2 - 通过对涂层板上划痕的评价来测定耐腐蚀性

涂料组合 物	Wt.% 聚苯胺	72 小时	240 小时	480 小时	724 小时	1012 小时	1372 小时	1756 小时	2884 小时
实施例 6.1	3.1	10	10	10	10	10	10	10	10
实施例 6.2	3.1	10	10	10	10	10	10	10	10
实施例 6.3	3.1	10	10	10	10	10	10	10	9
实施例 6.4	3.1	10	10	10	10	10	10	10	10
实施例 6.5	3.1	10	10	10	10	10	10	10	10
实施例 6.6	3.1	10	10	10	10	10	10	10	10
对比例 C	5.2	10	10	10	10	9	9	9	9

耐腐蚀性试验的结果表明，如实施例 6.1 至 6.6 所例证的，本发明的涂料组合物具有可接受的耐腐蚀性程度。另外，在聚苯胺聚合物的含量比由含 pTSA 掺杂的聚苯胺的对比例 C 制备的涂料低的情况下，由本发明的涂料组合物制备的涂料提供了可接受的耐腐蚀性。