(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 118974182 A
(43)申请公布日 2024.11.15

(21)申请号 202380032565.5
(22)申请日 2023.04.05
(30)优先权数据
22167237.1 2022.04.07 EP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2024.09.30
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2023/058955 2023.04.05
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2023/194444 EN 2023.10.12
(71)申请人 佐敦有限公司
地址 挪威桑讷菲尤尔
(72)发明人 安德斯·索利
托尔·安德烈·卡尔森
(74)专利代理机构 北京康信知识产权代理有限责任公司 11240
专利代理师 徐丽华
(51)Int.Cl.
C09D 5/00(2006.01)
C09D 5/02(2006.01)

权利要求书2页 说明书25页

(54)发明名称

涂料

(57)摘要

一种底漆涂料组合物,包含:(i)环氧树脂;(ii)2.0至15wt%的硅烷;(iii)固化剂;(iv)二醇醚溶剂;和(v)1.0至9.0wt%的微球。

CN 118974182 A

1.一种底漆涂料组合物,包含:

(i)环氧树脂;

(ii)2.0至15wt%的硅烷;

(iii)固化剂,如基于胺的固化剂;

(iv)二醇醚溶剂;和

(v)1.0至9.0wt%的微球。

2.根据权利要求1所述的底漆涂料组合物,其中所述微球具有通过ISO 13320:2009使用Malvern Mastersizer 2000测定的30至150μm、更优选50至90μm并且还更优选50至80μm的D90直径。

3.根据前述权利要求中任一项所述的底漆涂料组合物,进一步包含反应性稀释剂。

4.根据前述权利要求中任一项所述的底漆涂料组合物,其中,所述环氧树脂是液体。

5.根据前述权利要求中任一项所述的底漆涂料组合物,其中,所述环氧树脂是基于双酚的,优选基于双酚A的。

6.根据前述权利要求中任一项所述的底漆涂料组合物,其中,所述二醇醚溶剂具有式(I):

$R-[O-R']_x-OH$ (I)

其中,x是1至3;

R是C_1-C_{16}脂肪族基团;以及

R'是C_1-C_{16}脂肪族基团。

7.根据前述权利要求中任一项所述的底漆涂料组合物,其中,所述二醇醚溶剂具有式(II):

R-O-R'-OH (II)

其中,R是C_1-C_8直链的或支链的烷基;以及

R'是亚乙基或亚丙基,优选丙二醇正丁基醚。

8.根据前述权利要求中任一项所述的底漆涂料组合物,其中,所述微球包括玻璃球。

9.根据前述权利要求中任一项所述的底漆涂料组合物,其中,所述硅烷是环氧硅烷。

10.根据前述权利要求中任一项所述的底漆涂料组合物,其中,所述固化剂包括N-苄基化的聚亚烷基胺或酚醛胺,尤其是基于1,3-双(氨基甲基)苯和乙二胺的酚醛胺。

11.根据前述权利要求中任一项所述的底漆涂料组合物,其中,在23℃下立即形成时的组合物的粘度为200-1000mPas。

12.根据前述权利要求中任一项所述的底漆涂料组合物,其中,二醇醚溶剂以所述组合物的1.0至10wt%的量存在。

13.根据前述权利要求中任一项所述的底漆涂料组合物,其中,在23℃下的适用期为至少30分钟。

14.根据前述权利要求中任一项所述的底漆涂料组合物,具有220g/L或更少的VOC。

15.根据前述权利要求中任一项所述的底漆涂料组合物,包含:

(i)10至40wt%的环氧树脂;

(ii)2.5wt%至10wt%的硅烷;

(iii)固化剂;

(iv)2.0至10wt％的二醇醚溶剂;

(v)2.0至9.0wt％的微球;

(vi)0至10wt％(例如,2.0至10wt％)的烃树脂;以及

(vii)0至15wt％(例如2.0至15wt％)的反应性稀释剂。

16.一种适合用于制备根据权利要求1至15中所述的底漆涂料组合物的套装,包含组分(A)和组分(B),所述组分(A)包含:

(i)环氧树脂;

(ii)硅烷;

(iv)二醇醚溶剂;和

(v)微球;

并且所述组分(B)包含至少一种固化剂。

17.一种金属基底,其具有涂覆于其上的根据权利要求1至15中任一项所述的底漆涂料组合物。

18.根据权利要求1至15中任一项所述的底漆涂料组合物用于施加至湿的和/或生锈的基底的用途。

19.一种用于在湿金属基底上涂漆的方法,包括:

1)共混组分A和组分B;

其中,组分(A)包含环氧树脂;以及

组分(B)包含固化剂;并且其中组分(A)或组分(B)中的至少一种包含硅烷、二醇醚溶剂和微球,使得当将组分(A)和组分(B)混合时,所得组合物包含2.0至15wt％的所述硅烷和1.0至9.0wt％的所述微球;

2)将所述组合物施加至湿基底,以及

3)允许所述组合物形成膜并且固化。

涂料

技术领域

[0001] 本发明涉及一种底漆涂料组合物,其可以施加在潮湿的、湿润的、湿的或生锈的基底上,以在基底上提供防腐底漆层。本发明需要环氧树脂、硅烷、微球和二醇醚溶剂的组合。

背景技术

[0002] 在施加底漆之前,通常需要适当地准备表面以实现适当的粗糙度和清洁度。这通常通过清洁和喷砂来实现。如果粗糙度和清洁度不足,则无法预期防腐底漆提供基底的长期保护。

[0003] 对于准备较差的表面,需要具有比普通环氧底漆更高表面容忍性的涂料。已经发现胶粘剂(Mastic)型环氧底漆适用于准备较差的基底。然而,仍然存在一个有待解决的问题:在湿润的或湿的基底上或在生锈的基底(尤其是闪锈的表面)上施加涂料。

[0004] 近年来,随着通过超高压水喷射(UHPWJ)代替传统的喷砂进行表面准备的出现,解决这个问题的重要性增加。当基底被水喷射时,钢表面轮廓未被粗糙化,并且旧油漆的残余物仍然可能保留在基底上。残留水也留在表面上,并且出于节省时间的目的以及为了使形成的闪锈的量最小化,优选在干燥之前涂覆表面。在炎热的气候下,干燥可以迅速发生,但结果可能是表面上的闪锈。提供可以粘附到湿润的或湿的基底上、在闪锈的基底上以及在具有旧油漆残余物的基底上的涂料组合物将是有益的。

[0005] 由于基底上残留的水和在湿钢上形成的闪锈,在UHPWJ基底上施加防腐底漆是一种挑战。因此,适用于在湿润的和湿的基底上施加并且还容忍旧油漆残余物的涂料组合物是有益的。还有利的是具有除了优异的防腐蚀特性之外,还具有高体积固体比(低含量的挥发性有机化合物(VOC))、低密度、用于良好的应用特性的低粘度、以及长适用期的涂料组合物。

[0006] 为了容忍湿润的和湿的表面,通常使用基于酮亚胺或醛亚胺的固化剂。酮亚胺和醛亚胺在水存在下水解以提供游离胺和酮或醛。释放的胺与环氧官能树脂反应,并且酮或醛优选蒸发离开涂膜。这使得酮亚胺和醛亚胺适合在湿润的和湿的基底上使用。使用酮亚胺和醛亚胺的缺点是释放出酮和醛,它们是VOC并且对健康和安全具有负面影响。

[0007] 此外,如果使用湿膜的厚度高,则酮或醛的释放受到厚膜的阻碍,这会导致截留挥发性组分。此外,由于酮亚胺和醛亚胺是水解不稳定的,可能存在与它们的生产和储存相关的挑战。此外,由于酮亚胺和醛亚胺需要水解以形成游离胺,因此需要一定量的水分。因此,如果在太干燥的条件下使用酮亚胺或醛亚胺固化产物,则将导致非常慢的固化。

[0008] JP 2021143270公开了可以施加在湿基底上的用于海洋结构的防腐蚀涂料。该涂料组合物包含特定的多胺固化剂以提供可以施涂在湿表面上的涂料组合物。

[0009] JP6629540公开了可以施加于湿表面的防腐蚀涂料组合物。聚氧化烯多胺、曼尼希改性胺或酮亚胺固化剂用于提供可以施加在湿表面上的涂料。

[0010] JP6629539公开了可以施加于除水洗之外没有任何预处理的劣化油漆上的涂料组合物。JP6629539还通过使用聚氧化烯多胺、曼尼希改性的胺或酮亚胺固化剂来实现这一

点。

[0011] WO 2020/253732公开了能够使钢与LNG泄露隔绝的涂料组合物。WO 2020/253732通过使用低密度填料和Jeffamine固化剂实现这一点。

[0012] WO2012/035520公开了基于环氧树脂、微球和胺或异氰酸酯固化剂的抗冲击多层涂料。硅烷和二醇醚的重要性不突出。

[0013] US2020/017711公开了用于鞋类的包含粘合剂和聚硅氧烷树脂的可固化组合物。优选使用聚氨酯粘合剂。

[0014] CN106024946公开了一种太阳能电池背衬层。图案层包含第一主体树脂,中间层包含第二主体树脂并且耐候层包含氟树脂。

[0015] US2007/048445公开了一种用于车辆的消音涂料。实施例使用环氧树脂。

[0016] WO 2020/065588公开了包含氨基官能硅烷和光致发光化合物的组合物。

[0017] 本发明人现已设计出耐闪锈和湿的或湿润的基底的底漆涂料组合物,即本发明的底漆层组合物可以施加到湿的或生锈的基底上并且它粘附至其上。本发明的涂料组合物还具有良好的应用性能、长适用期和良好的防腐蚀性能。不希望受理论束缚,我们推测这些效果与涂料组合物中使用的特定溶剂以及硅烷和微球的限定水平相关。

发明内容

[0018] 因此,从一个方面来看,本发明提供了一种底漆涂料组合物,其包含:

[0019] (i)环氧树脂;

[0020] (ii)2.0至15wt%的硅烷;

[0021] (iii)固化剂;

[0022] (iv)二醇醚溶剂;和

[0023] (v)1.0至9.0wt%的微球。

[0024] 在本发明的任何实施方案中,优选的是二醇醚溶剂具有式(I):

[0025] $R-[O-R']_x-OH$ (I)

[0026] 其中,x是1至3;

[0027] R是C_1-C_{16}脂肪族基团;以及

[0028] R'是C_1-C_{16}脂肪族基团。

[0029] 从一个方面来看,本发明提供了一种底漆涂料组合物,其包含:

[0030] (i)环氧树脂;

[0031] (ii)2.0至15wt%的硅烷;

[0032] (iii)固化剂;

[0033] (iv)二醇醚溶剂;

[0034] (v)1.0至9.0wt%的微球;以及

[0035] (vi)烃树脂。

[0036] 从一个方面来看,本发明提供了一种底漆涂料组合物,其包含:

[0037] (i)环氧树脂;

[0038] (ii)2.0至15wt%的硅烷;

[0039] (iii)固化剂;

[0040] (iv)二醇醚溶剂;

[0041] (v)1.0至9.0wt%的微球;以及

[0042] (vi)反应性稀释剂。

[0043] 从一个方面来看,本发明提供了一种底漆涂料组合物,其包含:

[0044] (i)环氧树脂;

[0045] (ii)2.0至15wt%的硅烷;

[0046] (iii)固化剂;

[0047] (iv)二醇醚溶剂;

[0048] (v)1.0至9.0wt%的微球;

[0049] (vi)烃树脂;以及

[0050] (vii)反应性稀释剂。

[0051] 从另一方面来看,本发明提供了适合用于制备本发明的底漆涂料组合物的套装,其包含:

[0052] 组分(A),包括环氧树脂;以及

[0053] 组分(B),包含固化剂;

[0054] 其中组分(A)或(B)中的至少一种包含硅烷、二醇醚溶剂和微球;

[0055] 使得当将组分(A)和(B)混合时,所得底漆层组合物包含2.0至15wt%的硅烷和1.0至9.0wt%的微球。

[0056] 从另一方面来看,本发明提供了涂覆有如上文定义的底漆涂料组合物的金属基底。

[0057] 从另一方面来看,本发明提供了具有如在上文中定义的已经固化的底漆涂料组合物的金属基底。

[0058] 从另一方面来看,本发明提供了一种用于制备如在上文中定义的底漆涂料组合物的方法,包括共混组分(A)和(B):

[0059] 其中,组分(A)包含环氧树脂;以及

[0060] 组分(B)包含固化剂;

[0061] 其中组分(A)或(B)中的至少一种包含硅烷、二醇醚溶剂和微球,使得当将组分(A)和(B)混合时,所得底漆层组合物包含2.0至15wt%的硅烷和1.0至9.0wt%的微球。

[0062] 从另一方面来看,本发明提供了一种用于将底漆涂料组合物施加至基底的方法,包括共混组分(A)和(B):

[0063] 其中,组分(A)包含环氧树脂;以及

[0064] 组分(B)包含固化剂;

[0065] 其中组分(A)或(B)中的至少一种包含硅烷;二醇醚溶剂和微球,使得当将组分(A)和(B)混合时,所得底漆层组合物包含2.0至15wt%的硅烷和1.0至9.0wt%的微球;以形成底漆层组合物;

[0066] 将组合物施加到基底上,例如通过无气喷涂并且任选地允许涂料固化。基底理想地是湿润的和/或生锈的基底。

[0067] 从另一方面来看,本发明提供了一种用于在湿金属基底上涂漆的方法,包括:

[0068] 1)共混组分A和组分B;

[0069] 其中,组分(A)包含环氧树脂;以及

[0070] 组分(B)包含固化剂;并且其中组分(A)或(B)中的至少一种包含硅烷、二醇醚溶剂和微球,使得当将组分(A)和(B)混合时,所得组合物包含2.0至15wt%的硅烷和1.0至9.0wt%的微球;

[0071] 2)将组合物施加到湿基底上,以及

[0072] 3)允许组合物形成膜并且固化。

[0073] 从另一方面来看,本发明提供了适合用于制备如以上定义的底漆涂料组合物的套装,其包含组分(A)和组分(B),组分(A)包含:

[0074] (i)环氧树脂;

[0075] (ii)硅烷;

[0076] (iii)二醇醚溶剂;和

[0077] (iv)微球;

[0078] 组分(B)包含至少一种固化剂。

[0079] 从另一方面来看,本发明提供了如本文限定的底漆涂料组合物用于施加至湿的和/或生锈的基底的用途。

[0080] 在所有实施方案中,优选地环氧树脂是液体。

[0081] 在所有实施方案中,优选地溶剂包括丙二醇正丁基醚。

[0082] 在所有实施方案中,优选地硅烷是环氧硅烷。

[0083] 定义

[0084] 本发明涉及一种底漆涂料组合物。术语涂料组合物用于定义由第一组合物(组分A)和第二组合物(组分B)的组合形成的组合物。为了防止过早固化,本发明的底漆涂料组合物以两部分提供:包含环氧树脂的第一组合物(组分A)和包含固化剂的第二组合物(组分B)。组合物的其他成分优选地存在于组分(A)中,但也可以经由组分(B)添加。本文中的重量百分比是基于整体的底漆层组合物。组分(A)和(B)内的成分的重量百分比可以容易地基于最终底漆层组合物中的重量百分比和组分(A)和(B)的混合比来确定。

具体实施方式

[0085] 本发明涉及用于基底如金属基底,尤其是钢基底的底漆涂料组合物。该底漆涂料组合物能够施加至湿润的、湿的或生锈的基底上。基底可以形成需要施加底漆涂层的任何制品例如大的金属结构的一部分。

[0086] 底漆涂料组合物在基底上形成环氧底漆层。该底漆层可以根据需要用顶涂层、系涂层、防污涂层和膨胀涂层外涂覆。因此,本发明的底漆涂层可以是施加到基底上的唯一层,或者它可以是包含底漆涂层和附加层的涂层系统中的层。不需要额外的顶涂层或外涂层。然而,如果基底在船的船体的外部,应当理解的是,底漆通常将涂覆有防污漆,以及任选地在底漆层和防污层之间的系涂层。此外,如果基底有待暴露于室外条件(例如,来自太阳的UV辐射),用耐UV和耐候性顶涂层涂覆底漆是有益的。底漆涂层提供了良好的防腐蚀保护。

[0087] 在一个实施方案中,底漆涂料组合物可以作为单层或作为两层或更多层施加。可以将底漆涂料组合物的两个涂层施加至基底。还可以施加两种不同的底漆涂料组合物。

[0088] 底漆涂料组合物还可以用顶涂层外涂覆。底漆涂料组合物还可以用系涂层和防污涂层外涂覆。在这些实施方案中的底漆涂料组合物本身可以作为单一涂层或作为两个涂层施加。

[0089] 合适的体系包括：

[0090] 2个底漆涂层+顶涂层。

[0091] 2个底漆涂层+系涂层+防污涂层

[0092] 1个底漆涂层+顶涂层。

[0093] 如果基底不是船体的外侧或如果基底没有暴露于室外条件(来自阳光的UV辐射)，则可能不需要外涂层。然而，为了确保涂覆系统的耐候性和耐UV性，底漆涂料组合物优选地用顶涂层外涂覆。如果存在外涂层，则可以使用任何已知的外涂层。应注意，优选地涂料组合物以两个涂层施加，即在两个应用步骤中。然而，组合物可以单独施加于一个涂层中。

[0094] 底漆涂料组合物

[0095] 本发明的底漆涂料组合物的具体特征是高固体含量并且由此存在低含量的挥发性有机化合物(VOC)。底漆层涂料组合物优选具有至少70wt％，如至少75wt％，更优选至少80wt％的固体含量。固体体积(以％表示)通常称为“VS％”。根据ASTM D5201-05a(2020)确定VS％。底漆涂料组合物具有至少70％，如至少75％，优选至少80％的体积固体％。

[0096] 高固体体积导致较低的VOC含量。VOC含量优选为220g/L或更少，更优选200g/L或更少，甚至更优选180g/L或更少，如160g/L或更少。VOC可理论地确定(ASTM D5201-05a(2020))。

[0097] 在23℃下，本发明的底漆涂料组合物的适用期优选为至少30分钟，更优选至少60分钟，如90至120分钟。适用期是指在混合第一和第二组分(A)和(B)之后，组合物仍能够通过无气喷涂工艺施加到基底上的时间。如果组合物固化太快，则涂料组合物具有非常短的适用期。考虑到涂覆大物体(如船体分段)所花费的时间以及供应喷枪最高达150m的软管长度，小于30分钟的适用期在商业上是有挑战性的。

[0098] 本发明组合物的许多重要性质是所要求保护的组合物的高固体和相对低粘度的结果。

[0099] 在两种组分的混合之后立即测量的底漆涂料组合物的粘度可以是在23℃下200mPas至1100mPas，如200mPas至1000mPas，尤其是450mPas至800mPas。

[0100] 应当理解的是，组合物随时间固化，因此在固化期间组合物的粘度增加。所述粘度是混合之后，并且因此在发生任何显著程度的固化过程之前立即测量的初始粘度。混合之后立即是指在混合后10分钟内。

[0101] 60分钟后测量的底漆涂料组合物的粘度理想地小于2200mPas，更理想地小于2000mPas。

[0102] 本发明的底漆涂料组合物的颜料体积浓度优选地是30％至45％，如32％至42％。

[0103] 环氧树脂

[0104] 底漆涂料组合物包含基于至少一种环氧树脂的粘合剂。也可以使用环氧树脂的混合物。如果使用多种环氧树脂，则其是在底漆层组合物内形成粘合剂的这些环氧树脂的组合。

[0105] 在将底漆层组合物施加至基底之前不久，将包含环氧树脂的第一组合物(组分A)

与包含固化剂的第二组合物(组分B)混合以形成底漆层组合物。然后将该底漆层组合物施加到基底上并且固化以在基底上形成底漆层。

[0106] 底漆层组合物中的粘合剂可以包含一种或多于一种的环氧树脂。理想地,底漆层组合物包含至少一种液体环氧树脂。术语液体是指环氧树脂在室温和23℃,压力1atm下的状态。

[0107] 术语环氧树脂或环氧粘合剂在本文中可互换使用。优选地,环氧树脂是芳香族或脂肪族环氧粘合剂,优选地每个分子包含多于一个环氧基团。环氧基团可以在环氧粘合剂上或结合至环氧粘合剂中的环状结构上的内部或末端位置。优选地,环氧基粘合剂包含至少两个环氧基团,使得可以形成交联网络。

[0108] 应当理解的是,本发明的环氧粘合剂还包括具有传统环氧主链但其中环氧端基已用丙烯酸或甲基丙烯酸官能团改性的粘合剂,该官能团可以用与环氧基相同的固化剂固化。

[0109] 合适的脂族环氧基粘合剂包括环氧粘合剂和改性的环氧粘合剂,其选自脂环族二缩水甘油醚,例如基于氢化双酚A、氢化双酚F的二缩水甘油醚和基于二环戊二烯的粘合剂,缩水甘油醚,例如多元醇的聚缩水甘油醚,环氧官能的丙烯酸树脂或它们的任意组合。

[0110] 合适的芳族环氧基粘合剂包括环氧粘合剂和改性的环氧粘合剂,其选自双酚型环氧基粘合剂如双酚A、双酚F和双酚S的二缩水甘油醚、间苯二酚二缩水甘油醚(RDGE)、酚醛清漆型环氧基粘合剂如环氧苯酚酚醛清漆树脂、环氧甲酚酚醛清漆树脂和双酚A环氧酚醛清漆树脂、二羟基萘的缩水甘油醚或它们的任意组合。

[0111] 在一个优选的实施方案中,环氧基粘合剂是芳香族环氧基粘合剂。优选地,芳香族环氧基粘合剂衍生自包含至少一个环氧官能团的化合物与包含至少两个羟基的芳香族共反应物的组合。

[0112] 优选的环氧粘合剂是双酚环氧粘合剂。优选的环氧基粘合剂是双酚A和双酚F环氧基粘合剂或双酚A/F环氧粘合剂。在优选的实施方案中,环氧基粘合剂是双酚A环氧基树脂,并且最优选地,环氧基粘合剂是基于未改性的液体双酚A的环氧树脂。

[0113] 环氧基粘合剂可以是改性的环氧基粘合剂。优选地,环氧基粘合剂用脂肪酸、聚环氧丙烷和/或聚环氧乙烷、丙烯酸、羧酸或羧基封端的丁二烯丙烯腈(CTBN)改性。

[0114] 环氧基粘合剂中的固体含量优选大于70wt%,优选大于80wt%,优选大于90wt%,最优选大于99wt%。在另一个优选实施方案中,环氧基粘合剂不含溶剂。

[0115] 合适的可商购的环氧基粘合剂的实例为:

[0116] -双酚A型环氧基粘合剂:来自Olin Epoxy的D.E.R.331和D.E.R.332

[0117] -基于双酚F环氧树脂的粘合剂:来自Hexion的Epikote 862,来自Olin Epoxy的D.E.R.354。

[0118] -双酚A和双酚F环氧基粘合剂的混合物:来自Olin Epoxy的D.E.R.352,来自Hexion的Epikote 235。

[0119] 环氧基粘合剂可以是液体环氧基粘合剂、半固体环氧粘合剂或固体环氧基粘合剂或其组合。应当理解的是,“液体”和“固体”是指环氧基粘合剂在环境温度和压力(23℃和1atm)下的物理状态。在一个优选实施方案中,环氧基粘合剂是液体环氧基粘合剂。在一个优选的实施方案中,环氧基粘合剂是液体双酚A环氧树脂。

[0120] 环氧基粘合剂可以具有140至1000的环氧当量(EEW)值。特别优选地EEW小于500,例如150至270,尤其是160至200。

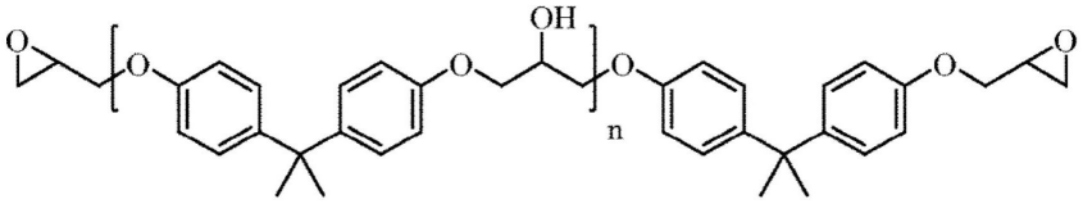
[0121] “环氧当量”的数目是来自一种或多种环氧树脂和含有环氧化物的任何其他组分(如硅烷和反应性稀释剂)中的每一种的贡献的总和。一种或多种环氧树脂中的每一种对环氧当量的贡献被定义为环氧树脂的克数除以环氧树脂的环氧当量,其中环氧树脂的环氧当量确定为:环氧树脂的克数等于1mol的环氧基团。对于与环氧树脂的加合物,反应物在加合之前的贡献用于确定环氧基粘合剂系统中的“环氧当量”的数目。

[0122] 液体环氧基粘合剂的粘度优选为1000至20000mPas,更优选2000至15000mPas。最优选使用液体双酚A型环氧基粘合剂。

[0123] 如果在环氧基粘合剂系统中存在液体、半固体和固体环氧基粘合剂,则优选地液体环氧基粘合剂相对于半固体和/或固体环氧基粘合剂过量。

[0124] 环氧树脂优选以底漆涂料组合物的5.0至40wt%,如底漆涂料的10至40wt%存在。更优选地,环氧树脂以20至40wt%,尤其是20至30wt%的量存在。如果使用环氧树脂的共混物,则这些百分比是指总环氧树脂含量,即每一种的重量百分比相加。

[0125] 在一个优选的实施方案中,环氧基粘合剂包括基于双酚A的粘合剂,如4,4’-异亚丙基二苯酚-表氯醇树脂、基于双酚F的粘合剂和/或基于酚醛清漆的粘合剂。在一个优选的实施方案中,环氧基粘合剂系统包含一种或多种双酚A环氧基粘合剂。双酚A环氧基粘合剂对于本领域技术人员而言是已知的并且具有以下通式结构。

[0126] 

[0127] 在一个实施方案中,环氧基粘合剂系统包含一种或多种双酚F环氧基粘合剂。

[0128] 双酚F环氧基粘合剂可以具有100至350的EEW值。然而,特别优选地EEW为300或更低,如100至300,尤其是150至200。优选地,双酚F环氧基粘合剂是液体。

[0129] 双酚F树脂的Mw可以大于300g/mol。优选的双酚F(4’,4’-亚甲基双酚)环氧基粘合剂衍生自双酚F和表氯醇的组合。使用双官能环氧基双酚F粘合剂是特别优选的。

[0130] 可以使用两种或更多种双酚F粘合剂的组合。双酚F粘合剂的粘度优选地为1000至10000mPas,更优选2000至5000mPas。

[0131] 硅烷

[0132] 本发明的涂料组合物还包含至少一种硅烷。硅烷可改善低温下的干燥性能、柔韧性、对基底的粘附性和抗腐蚀性能。

[0133] 硅烷可以作为组分A的一部分和/或作为组分B的一部分(优选组分A)提供。理想地,硅烷是含有环氧基团的硅烷。在本发明中使用的硅烷总体上具有低Mw,如小于400g/mol。合适的硅烷具有通式(III)或(IV)

[0134] $Y\text{-}R^{2}_{(4-z)}SiX_{z}$ (III)或

[0135] $Y\text{-}R^{2}_{(3-y)}R^{1}SiX_{y}$ (IV)

[0136] 其中,z是1至3的整数,

[0137] 其中,y是1至2的整数,

[0138] R^2是具有1至12个C原子的亚烃基,其任选地包含醚或氨基接头,

[0139] R^1是具有1至12个C原子的烃基;

[0140] Y是结合至R的官能团,其可以与相应的硬化剂或粘合剂官能团反应,并且优选是胺或环氧基团,以及

[0141] 每个X独立地表示卤素基团或烷氧基。

[0142] 优选异氰酸酯、环氧化物、缩水甘油醚、氨基、羟基、硫醇、羧基、丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯基团作为官能团Y。Y基团可以结合至链R的任何部分。应当理解的是,当Y表示环氧基时,则R将具有至少两个碳原子以允许形成环氧化物环系统。

[0143] 特别优选地,Y是氨基或环氧基。氨基优选地为NH_2。Y优选地是环氧基团。

[0144] 如果Y基团为环氧化物,则优选地硅烷与基于胺的固化剂组合物分开提供,例如与环氧粘合剂一起。通常,在本发明的套装中,硅烷不应与其中存在硅烷的套装组分的任何成分反应。

[0145] 特别优选地,X是烷氧基,如C1-6烷氧基,尤其是甲氧基或乙氧基。还尤其优选地存在两个或三个烷氧基。因此,z理想地为2或3,尤其是3。下标y优选为2。

[0146] R^1优选地是C_{1-4}烷基,如甲基。

[0147] R^2是具有至多12个碳原子的亚烃基。亚烃基是指仅包含C和H原子的基团。它可以包含亚烷基链或亚烷基链和环如亚苯基或亚环己基环的组合。术语“任选地包含醚或氨基接头”意味着碳链可以被链中的-O-或-NH-基团中断,例如以形成硅烷如[3-(2,3-环氧丙氧基)丙基]三甲氧基硅烷:$H_2COCHCH_2OCH_2CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$。如果基团Y不结合至与-O-或-NH-这样的接头结合的碳原子,则是优选的。

[0148] 因此,R^2可以表示-(C_6H_4)-NH-$(CH_2)_3$-或(C_6H_4)-$(CH_2)_3$等。

[0149] R^2优选地是未取代的(显然除了Y之外)、非支链的、具有2至8个C原子的、任选地包含醚或氨基接头的亚烷基链。

[0150] 因此,优选的硅烷通式具有结构(V)

[0151] $$Y'-R^3_{(4-z')}SiX'_{z'} \quad (V)$$

[0152] 其中z'是2至3的整数,R^3是未取代的、非支链的、具有2至8个C原子的、任选地含有醚或氨基接头的亚烷基链,Y'是结合到R^3基团上的氨基或环氧官能团,并且X'表示烷氧基。

[0153] 此类硅烷的实例是以下的许多代表物:由Evonik Industries AG制造的,以商标名Dynasylan(R)销售的产品、由Momentive制造的Silquest(R)硅烷和由Wacker制造的GENIOSIL(R)硅烷。

[0154] 具体实例包括甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷(Dynasylan MEMO,Silquest A-174NT)、3-巯基丙基三(甲)乙氧基硅烷(Dynasylan MTMO或3201;Silquest A-189)、(3-缩水甘油氧基丙基)三甲氧基硅烷(DynasylanGLYMO,Silquest A-187)、(3-缩水甘油氧基丙基)三乙氧基硅烷(DynasylanGLYEO)、三(3-三甲氧基甲硅烷基丙基)异氰脲酸酯(Silquest Y11597)、β-(3,4-环氧环己基)乙基三甲氧基硅烷(Silquest A-186)、γ-异氰酸丙基三甲氧基硅烷(Silquest A-Link 35,Geniosil GF40)、(甲基丙烯酰氧基甲基)三甲氧基硅烷(Geniosil XL 33)、异氰酸基甲基)三甲氧基硅烷(Geniosil XL43)、(3-氨基丙基)三甲氧基硅烷(Dynasylan AMMO;Silquest A-1110,(3-氨基丙基)三乙氧基硅烷(Dynasylan

AMEO)或N-(2-氨基乙基)-3-氨基丙基三甲氧基硅烷(Dynasylan DAMO,Silquest A-1120)或N-(2-氨基乙基)-3-氨基丙基三乙氧基硅烷、三氨基官能的3-[2-(2-氨基乙基氨基)乙基氨基]丙基三甲氧基硅烷(Silquest A-1130)、双[3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基]胺(Silquest A-1170)、N-乙基-3-三甲氧基甲硅烷基-2-甲基丙胺(SilquestA-Link 15)、N-苯基-3-氨基丙基三甲氧基硅烷(Silquest Y-9669)、4-氨基-3,3-二甲基丁基三甲氧基硅烷(Silquest Y-11637)、(N-环已基氨基甲基)三乙氧基硅烷(Geniosil XL 926)、(N-苯基氨基甲基)三甲氧基硅烷(Geniosil XL 973)、Deolink Epoxy TE和Deolink Amino TE(D.O.GDeutsche Oelfabrik)及它们的混合物。还可以在组合物中使用低聚环氧硅烷,来自Momentive的Coatosil MP 200。

[0155] 令人感兴趣的具体硅烷包括(3-缩水甘油氧基丙基)三乙氧基硅烷($H_2COCHCH_2OCH_2CH_2CH_2Si(OCH_2CH_3)_3$)、(3-缩水甘油氧基丙基)三甲氧基硅烷($H_2COCHCH_2OCH_2CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$)。

[0156] 特别优选使用硅烷(3-缩水甘油氧基丙基)三甲氧基硅烷。还可以使用硅烷的混合物。

[0157] 基于总重量,存在于底漆层组合物中的硅烷的量可以是2.0至15wt%,优选2.5至10wt%,更优选2.5至8.0wt%,理想地3.0至7.0wt%。如果使用硅烷的共混物,则这些百分比是指总硅烷含量。

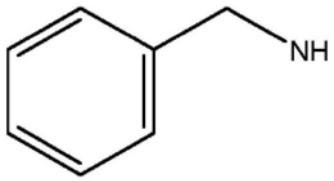
[0158] 因此,使用该量的硅烷确保了本发明的底漆层组合物粘附到下面的基底上,即使当在施加组合物时基底是湿的或生锈的,也是如此。如果在底漆层组合物中硅烷的含量低于2.0wt%,则当将组合物施加至目标基底时发生粘附失败。

[0159] 固化剂

[0160] 本发明的底漆涂料组合物包含至少一种固化剂。理想地,它是基于胺的并且不以任何方式改性以增加它与水的相容性。即,在固化剂的分子结构中不存在亲水性结构链段如聚醚链段。固化剂优选地选自N-苄基化聚亚烷基胺、胺-环氧加合物和/或酚醛胺(phenalkamine)。

[0161] 最优选地,固化剂是包含至少两个氨基的多胺。为了获得交联的网络,固化剂必须包含至少三个“反应性”氢原子。“反应性”氢原子是指在开环反应过程中从亲核体转移到环氧化物的氧原子上的氢原子。因此,固化活性胺基团不能是叔胺。然而,可以将含叔胺的化合物作为固化促进剂加入到组合物中。固化剂通常包含至少两个固化反应性官能团。

[0162] 在一个实施方案中,固化剂包括苄胺基序:

[0163] 

[0164] 固化剂中的苄胺可以任选地在环、亚甲基接头、或N原子上进行取代,尽管必须保留一个活性氢。合适的取代基包括C1-15烷基、OH、O-C1-4-烷基、卤素、氰基、胺和烷基胺基团(C1-4-N)。

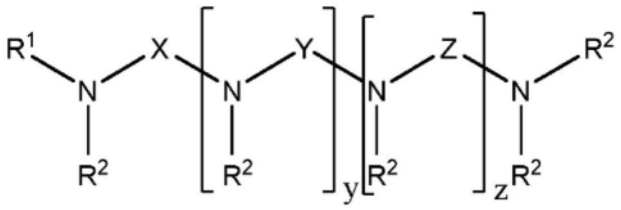
[0165] 在一个优选实施方案中,固化剂是包含一种或多种苄胺结构的多胺固化剂。

[0166] 更具体地,固化剂包含两个或更多个重复单元,即,固化剂是聚合物或低聚物。优

选地,固化剂是在多胺聚合物链的至少一端上包含苄胺结构的多胺聚合物。多胺聚合物可以在聚合物链的两端包含苄胺结构。每个重复单元还可以包含苄胺基团。苄胺基团可以是取代的或未取代的。

[0167] 在一个优选实施方案中,固化剂包含至少两种或更多种苄胺结构。

[0168] 在一个实施方案中,固化剂包含如WO2017147138A中所述的苄基化的聚亚烷基多胺结构。苄基化的聚亚烷基多胺结构优选地具有如下所示的结构:

[0169] 

[0170] 其中R^1是取代或未取代的苄基;

[0171] R^2独立地选自R^1或氢原子或选自C1-C16直链的、环状的或支链的烷基、烯基和烷基芳基的基团;

[0172] X、Y和Z独立地选自C2-C10亚烷基和亚环烷基,优选亚乙基、亚丙基、亚丁基、亚己基、环己基二亚甲基和亚环己基;

[0173] y是1至7的整数;

[0174] z是0至4的整数。

[0175] 适合的苄基化的聚亚烷基多胺结构的实例是苄基化的聚亚乙基多胺、苄基化的聚亚丙基多胺、苄基化的聚亚乙基-聚亚丙基多胺、以及它们的组合。

[0176] 聚亚乙基多胺的非限制性实例包括乙二胺(EDA)、二乙三胺(DETA)、三乙四胺(TETA)、四乙五胺(TEPA)、五乙六胺(PEHA)、以及其他更高级的聚亚乙基多胺。合适的聚亚丙基多胺包括但不限于丙二胺(PDA)、二丙三胺(DPTA)、三丙四胺和其他高级的聚亚丙基多胺。其他聚亚烷基多胺包括N-3-氨基丙基乙二胺、N,N'-双(3-氨基丙基)乙二胺和N,N,N'-三(3-氨基丙基)乙二胺、N-3-氨基丙基二乙三胺、N-3-氨基丙基-[N'-3-[N-3氨基丙基]氨基丙基]二乙三胺、N,N'-双(3-氨基丙基)二乙三胺、N,N-双(3-氨基丙基)二乙三胺、N,N,N'-三(3-氨基丙基)二乙三胺、N,N',N"-三(3-氨基丙基)二乙三胺、N,N,N',N'-四(3-氨基丙基)二乙三胺、N,N-双(3-氨基丙基)-[N'-3-[N-3-氨基丙基]氨基丙基]-[N'-3-氨基丙基]二乙三胺、和N-3-氨基丙基-[N'-3-[N-3-氨基丙基]氨基丙基]-[N'-3-氨基丙基]二乙三胺。

[0177] 通常通过苯甲醛(包括取代和未取代的苯甲醛两者)与聚亚烷基多胺的还原胺化来制备苄基化的聚亚烷基多胺结构。取代的苯甲醛的实例是其中芳香环被一个或多个卤素原子、C1-C4烷基、甲氧基、乙氧基、氨基、羟基或氰基取代的苯甲醛。优选的苯甲醛是苯甲醛和香草醛。

[0178] 在另一个实施方案中,固化剂是胺环氧加合物,如通过双酚A环氧树脂与伯二胺反应制备的加合物。可以通过例如在40℃至100℃下使环氧树脂与过量的伯二胺反应来合成胺环氧加合物。通常在溶剂如正丁醇或苯甲醇中发生反应。

[0179] 优选地,双酚A环氧树脂具有小于250g/eq的EEW。用于合成胺环氧加合物的适合的伯二胺可以是乙二胺(EDA)、二乙三胺(DETA)、三乙四胺(TETA)、四乙五胺(TEPA)、五乙六胺

(PEHA)、以及其他更高级的聚亚乙基多胺。也可以使用脂肪族伯二胺如1,3-二氨基丙烷、1,4-二氨基丁烷、1,5-二氨基戊烷、1,5-二氨基-2-甲基戊烷、1,6-己二胺和2,2,4(2,4,4)-三甲基-1,6-己二胺。还可以使用包含环状结构的伯二胺,如1,4-二氨基环己烷、异佛尔酮二胺(IPDA)、1,3-双(氨甲基)环己烷、1,4-双(氨甲基)环己烷、1,3-双(氨甲基)苯、以及1,4-双(氨甲基)苯。在优选的实施方案中,伯二胺是1,5-二氨基-2-甲基戊烷和异佛尔酮二胺(IPDA)的混合物。

[0180] 胺环氧加合物优选地具有500g/mol至3000g/mol,更优选地600g/mol至2000g/mol的平均分子量。

[0181] 在另一个实施方案中,固化剂是苯酚、甲醛和伯二胺例如曼尼希碱的反应产物。苯酚可以是未取代或取代的苯酚,例如烷基苯酚,在一个实施方案中,苯酚是腰果酚。当苯酚是腰果酚时,固化剂称为酚醛胺。曼尼希碱和酚醛胺固化剂特别适合作为在低温条件(如低于10℃)下的固化剂。因此使用酚醛胺固化剂形成了本发明的优选方面。

[0182] 原则上,可以使用任何伯二胺来合成酚醛胺固化剂。伯二胺的非限制性实例包括乙二胺(EDA)、二乙三胺(DETA)、三乙四胺(TETA)、四乙五胺(TEPA)、五乙六胺(PEHA)、以及其他高级的聚亚乙基多胺。脂肪族伯二胺如1,3-二氨基丙烷、1,4-二氨基丁烷、1,5-二氨基戊烷、1,5-二氨基-2-甲基戊烷、1,6-己二胺和2,2,4(2,4,4)-三甲基-1,6-己二胺。还可以使用包含环状结构的伯二胺,如异佛尔酮二胺(IPDA)、1,3-双(氨基甲基)环己烷、1,4-双(氨基甲基环己烷)、1,3-双(氨基甲基)苯、以及1,4-双(氨基甲基)苯。基于1,3-双(氨基甲基)苯和乙二胺的酚醛胺是优选的。

[0183] 在另一个实施方案中,固化剂不是聚氧化烯胺,例如Jeffamine型固化剂。

[0184] 在另一个实施方案中,固化剂不是酮亚胺或醛亚胺。酮亚胺或醛亚胺固化剂包括包含聚烷基多胺组分和酮或醛组分的反应物的反应产物。

[0185] 在一个优选实施方案中,固化剂不包含聚氧化烯胺或酮亚胺或醛亚胺。

[0186] 在一个优选实施方案中,固化剂组合物是如上所述的N-苄基化的亚烷基胺与胺环氧加合物的混合物,例如以40:60至60:40的重量比混合。

[0187] 固化剂组合物优选地具有50-200g/eq、更优选70-150g/eq、最优选90-110g/eq的活性氢当量(AHEW)。

[0188] 关于一种或多种固化剂的“活性氢当量”的数目是来自一种或多种固化剂中每一种的贡献的总和。一种或多种固化剂中的每一种对活性氢当量的贡献定义为固化剂的克数除以固化剂的活性氢当量,其中固化剂的活性氢当量确定为:固化剂的克数相当于1mol活性氢。

[0189] 优选地,固化剂全体的氢当量与环氧当量全体的比率在50:100至120:100的范围内。

[0190] 尤其优选的环氧基涂料组合物具有在60:100至110:100,例如70:100至105:100,例如80:100至95:100范围内的固化剂的活性氢当量与组合物的环氧当量之间的比率。

[0191] 固化剂组合物的粘度优选地是在200mPas至5000mPas之间、更优选400mPas至2500mPas、最优选500mPas至1500mPas。

[0192] 固化剂优选地以底漆涂料组合物的5.0至40wt%,如底漆涂料组合物的8.0至40wt%存在。更优选地,固化剂以底漆涂料组合物的10至30wt%,尤其是10至25wt%的量存

在。如果使用固化剂的共混物,则这些百分比是指底漆层组合物中的总固化剂含量。

[0193] 在本发明中使用的商业化的固化剂包括全部来自Evonik的Ancamine1618、Ancamine 2422、Ancamine 2432、Ancamine 2519、Ancamine 2738、Ancamine 2739、Ancamine 2712M,以及全部来自Cardolite的NX-5594、GX-5135、GX-6027、NX-6654、NC-540、NC-541、NC-541LV、LITE 2001、LITE 2001LV以及LITE 2002。

[0194] 溶剂

[0195] 本发明的底漆涂料组合物包含至少一种二醇醚溶剂。已经发现使用二醇醚溶剂能够实现长的适用期并且对于允许将底漆层组合物施涂到湿的或生锈的基底上也是重要的。它还充当配制品中增量剂的润湿剂。因此,这种溶剂确保了本发明的底漆层组合物粘附到下面的基底上,即使当在施涂组合物时基底是湿的或生锈的,也是如此。二醇醚溶剂在室温和压力(1atm,23℃)下应当是液体。

[0196] 二醇醚溶剂可以作为组分A的一部分和/或作为组分B的一部分(优选组分A)提供。

[0197] 本发明的二醇醚溶剂优选地是式(I)的溶剂:

[0198] $R-[O-R']_x-OH$ (I)

[0199] 其中,x是1至3;

[0200] R是C_1-C_{16}脂肪族基团;以及

[0201] R'是C_1-C_{16}脂肪族基团。

[0202] 优选地,R和R'独立地是C_1-C_{16}直链的、环状的或支链的烷基,如C_1-C_{16}直链的或支链的烷基。

[0203] 优选地,R和R'独立地是C_1-C_8直链的、环状的或支链的烷基,如C_1-C_8直链的或支链的烷基。

[0204] 优选地,R和R'独立地是C_1-C_6直链的或支链的烷基。优选地,R'是亚乙基或亚丙基重复单元。优选地,x是1或2,尤其是1。如果x是2或3,那么优选地所有R'基团是相同的。

[0205] 优选地,R是C_2-C_8直链的、环状的或支链的烷基,如C_2-C_8直链的或支链的烷基。优选地,R是C_2-C_6直链的或支链的烷基。

[0206] 本发明的二醇醚溶剂优选地是式(II)的溶剂:

[0207] R-O-R'-OH (II)

[0208] 其中,R是C_1-C_8直链的或支链的烷基;以及

[0209] R'是亚乙基或亚丙基。

[0210] 在一个优选实施方案中,溶剂是乙二醇醚或丙二醇醚,如乙二醇单甲醚、乙二醇单乙醚、乙二醇单丁醚、乙二醇单苯醚、丙二醇甲醚、丙二醇单乙醚、丙二醇正丙醚、丙二醇正丁醚、丙二醇苯醚、二丙二醇正丙醚、二丙二醇正丁醚或三丙二醇正丁醚。

[0211] 在一个优选实施方案中,溶剂包括丙二醇正丁醚。

[0212] 二醇醚溶剂优选地具有250℃或更低,优选地50至200℃,如90至180℃的沸点。

[0213] 二醇醚溶剂优选地具有50至400g/mol,更优选地80至200g/mol的Mw。

[0214] 也可以存在其他溶剂。其他合适的溶剂包括芳族烃、脂族烃、酮、酯、醇和醚。烃溶剂的实例包括甲苯、二甲苯、轻质芳族溶剂石脑油[C8-C10](Solvesso 100)和矿油精。酮的实例包括丙酮、甲基乙基酮、甲基异丁基酮、甲基戊基酮、甲基异戊基酮。酯的实例包括乙酸乙酯、乙酸正丁酯、乙酸异丁酯、乙酸仲丁酯、乙酸叔丁酯和丙二醇甲醚乙酸酯。醇的实例包

括乙醇、丙醇、异丙醇、正丁醇、异丁醇、仲丁醇、叔丁醇和苯甲醇。

[0215] 优选地将二甲苯或乙酸正丁酯或乙酸叔丁酯与二醇醚溶剂混合以实现涂料组合物的所希望的表面容忍度和适用期。更优选地,由于健康和安全原因,二醇醚溶剂是丙二醇醚。丙二醇醚对组合物具有良好的粘度降低效果。可以使用二丙二醇醚和三丙二醇醚,但是由于蒸发速率,(单)丙二醇醚是优选的。最优选的是丙二醇正丁基醚。

[0216] 基于涂料组合物的总重量,在底漆涂料组合物中二醇醚溶剂(例如式(I)溶剂)的量是1.0至15wt%、优选1.0至10wt%、更优选2.0至8.0wt%、理想地2.0至6.0wt%。如果使用二醇醚溶剂的共混物,则这些百分比是指存在的任何二醇醚的总含量。

[0217] 基于涂料组合物的总重量,在底漆涂料组合物中溶剂的总量是2.0至15wt%、优选地5.0至15wt%、更优选地5.0至12wt%、理想地7.0至10.5wt%。

[0218] 微球

[0219] 本发明的底漆涂料组合物包含微球,如有机或无机微球。这些微球可以是涂覆的或未涂覆的。这些微球可以是空心的或实心的。合适的微球是玻璃珠、未涂覆或涂覆的中空和实心陶瓷珠、聚合物材料如聚(甲基丙烯酸甲酯)、聚(甲基丙烯酸甲酯-共-乙二醇二甲基丙烯酸酯)、聚(苯乙烯-共-乙二醇二甲基丙烯酸酯)、聚(苯乙烯-共-二乙烯基苯)、聚苯乙烯、聚(氯乙烯)、聚(偏二氟乙烯)和聚(偏二氯乙烯)的珠。

[0220] 可商购的空心有机球形填料颗粒的实例是Dualite®等级E030、E055、E065-135D、E130-055D、E130-095D、E130-105D、E130-040D、E035-FR和E135-025D,全部来自Chase Corporation。

[0221] 优选地,底漆涂料组合物包含实心或空心的无机球形微球。合适的实心或空心的、无机的、球形填料颗粒可商购获得。可商购的中空的、无机的、球形填料颗粒的实例包括Glass Bubbles S28HS、Micro Bubbles H38HS、Fillite Cenosphere、Poraver(膨胀玻璃)、Eccospheres、Q-Cel、Sphericel、Thermospheres、Omega shperes(可获自例如3M、SMC Minerals、Omya、Poraver、Trelleborg、Potters、Omega)和来自Hollowlite的中空玻璃球。

[0222] 优选地无机球形微粒是中空的。这意味着颗粒在它们的中心具有空隙或空腔。该空隙或空的空间填充有气体,优选空气。用于在本发明中使用的优选无机球形填料颗粒为基本上中空的。因此,优选地,空隙或空腔的体积是颗粒总体积的至少70vol%并且更优选地至少80vol%。

[0223] 优选地,微球具有尽可能低的密度,例如如在供应商提供的技术说明书上指出的,微球的密度可以是例如0.1-1g/cm^3、更优选地0.2-0.8g/cm^3、并且还更优选地0.3-0.5g/cm^3。这可以反映颗粒为中空的而不是实心的事实。

[0224] 因此,微球可以确保底漆层组合物具有低密度和高体积固体。使用微球,尤其是空心微球,可以保持低的粘合剂含量同时保持高的填料含量。

[0225] 优选地,存在于本发明的涂料组合物中的微球具有至少5000psi的等静压抗压强度,例如由供应商在技术数据表中指定的。这是有益的,因为它意味着填料颗粒在加工过程中不被压碎并且因此保持它们提供低密度涂料组合物的能力。还有利的是,微球在加工过程中不改变形状和/或尺寸,使得它们可以紧密堆积并且在所形成的最终涂层中实现高的构建。

[0226] 存在于本发明涂料组合物中的微球包含玻璃、陶瓷或塑料,并且更优选地由其组

成。更优选地,本发明涂料组合物中的微球包含玻璃,并且还更优选由其组成。这是因为玻璃颗粒提供抗压强度、硬度和导电性的良好平衡。任选地,可以对存在于本发明的涂料组合物中的微球进行表面处理。表面处理的一些实例包括用于改变表面的疏水性、改善与粘合剂的相容性和/或促进化学剂掺入粘合剂中的处理。优选地颗粒用乙烯基硅烷处理。

[0227] 因此,在一个优选的实施方案中,本发明的微球是乙烯基硅烷处理的微球。

[0228] 存在于本发明涂料组合物中的微球基本上为球形,并且更优选球形。这是有利的,因为它允许颗粒在本发明的涂料组合物中更紧密地堆积在一起。

[0229] 从可替代的方式来看,通过ISO 13320:2009使用Malvern Mastersizer2000测定的,微球具有1μm至40μm、更优选5μm至35μm并且还更优选10μm至30μm的D10直径。

[0230] 从可替代的方式来看,通过ISO 13320:2009使用Malvern Mastersizer2000测定的,微球具有10至80μm、更优选20至70μm并且还更优选30至55μm的D50直径,。

[0231] 优选地,通过ISO 13320:2009使用Malvern Mastersizer 2000测定的,微球具有30至150μm、更优选50至90μm并且还更优选50至80μm的D90直径。

[0232] 基于组合物的总重量,本发明优选的涂料组合物包含1.0-9.0wt%,更优选2.0-8.0wt%,还更优选2.0-7.0wt%微球。如果微球含量超过权利要求1中的范围,则组合物可能无法通过阴极剥离测试。

[0233] 因此,这种微球的量确保本发明的底漆层组合物对下面的基底提供腐蚀保护,甚至当在施涂组合物时基底是湿的或生锈的时,也是如此。

[0234] 微球可以作为组分A的一部分和/或作为组分B的一部分(优选组分A)来提供。

[0235] 烃树脂

[0236] 本发明的底漆涂料组合物还可以包含烃树脂。宽范围的烃树脂适合包括在涂料组合物中。烃树脂可以是石油树脂或二甲苯甲醛树脂。

[0237] 适用于本发明的石油树脂的实例包括通过聚合通过从经由石脑油裂化作为副产物产生的重油获得的C9馏分(例如苯乙烯衍生物如α-甲基苯乙烯、邻-、间-、对甲酚、茚、甲基茚、枯烯、萘或乙烯基甲苯)获得的芳香族石油树脂,通过聚合C5馏分如1,3-戊二烯或异戊二烯、2-甲基-2-丁烯、环戊二烯、二环戊二烯或环戊烯获得的脂肪族石油树脂。

[0238] 在本发明中还可以使用通过共聚合C9馏分和C5馏分获得的共聚物类石油树脂、其中将C5馏分的一部分共轭二烯如环戊二烯或1,3-戊二烯环状聚合的脂肪族石油树脂、通过氢化芳香族石油树脂获得的树脂、以及通过聚合二环戊二烯获得的脂环族石油树脂。在催化条件下从C9共混物的反应获得的二芳基和三芳基化合物的混合物也是可以使用的。

[0239] 优选地,烃树脂是通过聚合C9馏分获得的树脂。烃树脂可以含有OH-官能团或者可以不含OH-官能团。

[0240] 烃树脂可以具有10至10000mPas的粘度。更优选低粘度为20-5000mPas,最优选40-200mPas。

[0241] 基于组合物的总重量,本发明的底漆涂料组合物优选地包含0至10wt%的烃树脂,优选地,为基于组合物的总重量2.0至7.0wt%。如果使用烃树脂的共混物,则这些重量百分比是指烃树脂的总含量。

[0242] 烃树脂可以作为组分A的一部分和/或组分B的一部分(优选组分A)来提供。

[0243] 合适的可商购的烃树脂的实例是来自Rain Carbon Inc.的Novares TL10、

Novares LC 15、Novares L 100、以及Novares LA 300,来自KolonIndustries的Hirenol PL-150和Hikotack LP-9800S,以及来自Evonik的Epodil LV5。

[0244] 反应性稀释剂

[0245] 底漆层涂料组合物可以进一步包含反应性稀释剂,优选地由改性环氧化合物形成。

[0246] 此类反应性稀释剂的实例包括苯基缩水甘油醚、烷基缩水甘油醚(烷基中的碳原子数:1至16)、Versatic酸的缩水甘油酯($R^4R^5R^6C$-COO-Gly,其中$R^4R^5R^6$是烷基如C8至C10烷基并且Gly是缩水甘油基)、烯烃环氧化物(CH_3-(CH_2)n-Gly,其中n=11至13,Gly:缩水甘油基)、1,6-己二醇二缩水甘油醚(Gly-O-(CH_2)$_6$-O-Gly)、新戊二醇二缩水甘油醚(Gly-O-CH_2-C(CH_3)$_2$-CH_2-O-Gly)、三羟甲基丙烷三缩水甘油醚(CH_3-CH_2-C(CH_2-O-Gly)$_3$),以及C1-20-烷基苯基缩水甘油醚(优选C1-5烷基苯基缩水甘油醚),例如甲基苯基缩水甘油醚、乙基苯基缩水甘油醚、丙基苯基缩水甘油醚和新癸酸缩水甘油酯。另一个优选的选项是衍生自表氯醇与从腰果壳获得的油的反应的Cardolite NC-513。

[0247] 在以上反应性稀释剂中,优选的是脂族反应性稀释剂。优选地由包含至少一个脂族环氧官能团的化合物与脂族醇或多元醇,例如1,6-己二醇二缩水甘油醚或1,4-丁二醇二缩水甘油醚的反应形成脂族反应性稀释剂。链长8-14的脂族缩水甘油醚也是优选的。优选的反应性稀释剂可以是脂族的,因为它有助于涂层的柔性。还可以使用p-TBPGE(对叔丁基苯基缩水甘油醚)。

[0248] 优选地,反应性稀释剂是多官能的而不是单官能的,因为这加快了干燥过程和增加交联密度。这还有助于更好的防腐蚀特性。

[0249] 上述反应性稀释剂可以单独使用或以两种或更多种稀释剂组合使用。

[0250] 在作为整体的底漆层组合物中,期望地以按重量计0至20%,优选按重量计1.0至15%,例如2.0至10wt%,尤其是2.0至7.0wt%的量包含反应性稀释剂。如果使用反应性稀释剂的共混物,则这些百分比是指反应性稀释剂的总含量。

[0251] 通过以上述量添加反应性稀释剂,降低了主底漆层组合物的粘度以允许制备高固体组合物。

[0252] 优选地,在23℃和50%RH下,根据ISO 2884-1:2006通过锥板法测定的反应性稀释剂的粘度是<100cP、优选<50cP、最优选<30cP。

[0253] 反应性稀释剂的环氧当量(EEW)优选为100-500g/eq,优选100-300g/eq,最优选120-170g/eq。

[0254] 反应性稀释剂可以作为组分A的一部分和/或作为组分B的一部分(优选组分A)来提供。

[0255] 填料和颜料

[0256] 涂料组合物任选地包含填料、彩色颜料和防腐蚀颜料。

[0257] 填料包括有机和无机填料,无机填料可以是天然存在的,即开采的,或是合成来源的,并且可以进行或可以不进行表面处理。

[0258] 适当类型的无机填料可以选自以下矿物的组:硅酸盐、页硅酸盐、二氧化硅、碳酸盐、重晶石、金属氧化物、金属、磷酸盐、卤化物、硫化物和硫酸盐。有机填料可以包括有机聚合物或聚合物共混物、石墨、石墨烯、氧化石墨烯、富勒烯、碳纳米管、碳纤维以及有机聚合

物颗粒,例如包含有机化合物如染料、树脂和/或有机液体的核-壳颗粒,。

[0259] 可以用于根据本发明的涂料组合物中的填料的非限制性实例是霞石正长岩、滑石、塑石(plastorite)、绿泥石、贵橄榄石、云母、叶蜡石、长石、膨润土、高岭土、云母/白云母、粘土、硅灰石、石英、方英石、玻璃片、玻璃纤维、气相二氧化硅、硅酸钙、浮石、硅藻土、碳酸钙、碳酸镁、硫酸钙、白云石、硫酸钡、氧化铁、云母氧化铁、氧化锌、氧化铝、氢氧化铝、铝片、锌片、以及固体硅酮树脂,它们通常是缩合的支化的聚硅氧烷。一些填料如气相二氧化硅和粘土可以对涂料组合物具有增稠效果。还可以使用包含有机化合物如染料、树脂和/或有机液体的无机核-壳颗粒。

[0260] 优选填料的实例是滑石、长石、硫酸钡、硅灰石、云母、白云石、和方解石。尤其优选的是滑石和白云石(或方解石)的组合,例如滑石与白云石或滑石与方解石、或白云石、方解石和滑石的混合物

[0261] 彩色颜料可以是无机颜料、有机颜料或它们的混合物。可以对颜料进行表面处理。

[0262] 颜料的代表性实例包括黑色氧化铁、红色氧化铁、黄色氧化铁、二氧化钛、氧化锌、炭黑、石墨、红色钼酸盐、黄色钼酸盐、硫化锌、氧化锑、磺基硅酸铝钠、喹吖啶酮、酞菁蓝、酞菁绿、阴丹士林蓝、氧化铝钴、咔唑二噁嗪、异吲哚啉橙、双-乙酰乙酰联苯甲胺(bis-acetoaceto-tolidiole)、苯并咪唑酮、喹酞酮黄、异吲哚啉黄、四氯异吲哚啉酮、以及喹酞酮黄、金属薄片材料(例如铝片)。在一个优选的实施方案中,用硅酮化合物、锆化合物、铝化合物或锌化合物对二氧化钛进行表面处理。

[0263] 涂料组合物中可以包含防腐蚀颜料和/或添加剂以改善其防腐蚀性能。防腐蚀颜料和添加剂的类型没有具体限制并且可以使用任何适合的防腐蚀颜料和添加剂。防腐蚀颜料可以基于硼酸盐、硼硅酸盐、磷酸盐、正磷酸盐、多磷酸盐、磷硅酸盐、与金属或金属阳离子(如锌、铝、钼、钙、锶、铝镁、以及钡)组合的硅酸盐。防腐蚀颜料可以被改性,例如表面改性,和/或包含复合离子和螯合物。

[0264] 合适的防腐蚀添加剂的非限制性实例可以是咪唑(处于纯化物的形式或包含在聚合物或树脂基质中)聚合物和其他有机物质,如C12-14-(叔)-烷基胺、(2-苯并噻唑基硫基)-丁二酸、4-氧代-4-对-甲苯基丁酸、与4-乙基吗啉的加合物、(2-苯并噻唑基硫基)丁二酸、聚(3-铵丙基乙氧基硅氧烷)十二烷酸酯、苯甲酸铵、以及吗啉。

[0265] 合适的可商购防腐蚀颜料和添加剂的实例可以是:来自Halox的Halox520、Halox 570、Halox 630、Halox 350、Halox 430、Halox 700、Halox BW-11。Halox BW-191、Halox CW-314、Halox CW-491、Halox CZ-170、HaloxSW-111、Halox SZP-391、Halox SZP-395、Halox Z-Plex111、Haloz Z-Plex250和Halox Z-Plex750,来自Habicor的Habicor CS、Habicor Si、Habicor ZS、Habicor ZA、Habicor ZN、Habicor ZO、Habicor ZM、Habicor AZ、HabicorSP、Habicor CP4295、Habicor Habicor ZP3850、Habicor ZP3860、Habicor1000和Habicor 1001,和来自Hexigone的AX1。

[0266] 涂料组合物可以包含0至15wt%,例如0.1-10wt%的防腐蚀颜料/添加剂。涂料组合物可以包含0-10wt%的加载量的磷酸锌和/或磷酸钙。

[0267] 可以将颜料和填料以粉末形式或作为浆料或浓缩物加入油漆组合物中。

[0268] 基于涂料组合物的总重量,至少一种填料或颜料的量优选地在0.05至50wt%的范围内,优选地在1至45wt%的范围内,更优选地5至40wt%,并且还更优选10至40wt%。

[0269] 添加剂

[0270] 本发明的涂料组合物任选地包含一种或多种添加剂。可以存在于本发明的涂料组合物中的添加剂的实例包括,流变改性剂如触变剂、增稠剂和抗沉降剂、分散剂、润湿剂、消泡剂和增塑剂。合适的添加剂不必限于开发和销售用于在油漆中使用的添加剂。如果与涂料组合物相容,可以使用开发和销售用于在例如粘合剂、建筑材料、塑料/树脂、钻井液、纸张涂料和颜料浓缩物中使用的添加剂。由于在涂料组合物中使用的任何添加剂的效率在很大程度上可能受到其他原料和其中包含的添加剂的影响,所以重要的是通过测试确定添加剂的合适类型和浓度。在许多情况下,添加任何给定类型的多种不同添加剂(即两种或更多种消泡剂或两种或更多种流变改性剂)以实现期望的性能/效率,可能是必要的和/或有用的。

[0271] 消泡剂和空气释放添加剂,在此仅称为消泡剂,通常用于环氧涂料中,以帮助在涂料组合物的制造和施涂期间释放所掺入的空气。消泡剂的类型没有特别限制,并且可以使用任何合适的类型。常用的消泡剂可以分为矿物油消泡剂、硅消泡剂和聚合物消泡剂。可商购的消泡剂通常含有这些类型的混合物,通常与溶剂和固体颗粒组合。可以使用的消泡剂的非限制性实例是来自BYK的Byk-011、Byk-012、Byk-014、Byk-015、Byk-016、byk-017、Byk-018、Byk-019、Byk-021、Byk-022,Byk-023、Byk-024、Byk-025、Byk-028、Byk-035、Byk-037、Byk-038、Byk-039、Byk-044、Byk-051N、Byk-052N、Byk-053N、Byk-054、Byk-055、Byk-057,Byk-070、Byk-072、Byk-077、Byk-081、Byk-085、Byk-088、Byk-092、Byk-093、Byk-094、Byk-141、Byk-1610、Byk-1611、Byk-1615、Byk-1616、Byk-1617,Byk-1630、Byk-1640、Byk-1650、Byk-1707、Byk-1709、Byk-1710、Byk-1711、Byk-1719、Byk-1723、Byk-1724、Byk-1730、Byk-1740、Byk-1751、Byk-1752、Byk-1758,Byk-1759、Byk-1760、Byk-1770、Byk-1780、Byk-1781、Byk-1785、Byk-1786、Byk-1788、Byk-1789、Byk-1790、Byk-1791、Byk-1794、Byk-1795、Byk-1796、Byk-1797、Byk-1799、Byk-A515、Byk-A525、Byk-A530、Byk-A535、Byk-A550、Byk-A555和Byk-A560,来自Evonik的Tego Airex901W,Tego Airex 901W N、Tego Airex 902W、Tego Airex 902W N、TegoAirex 904W、Tego Airex 904W N、Airase 4500、Airase 4655、Airase 5355、Airase 5655,Airase 8070、Surfonyl 104、Surfonyl 107L、Surfonyl 420、TegoFoamex 3062、Tego Foamex 8050、Tego Foamex 843、Tego Foamex 844、Tego Foamex 845、Tego Foamex 883、Tego Foamex 1488、Tego Foamex 810、Tego Foamex 811、Tego Foamex 812、Tego Foamex 815、Tego Foamex 822、Tego Foamex 823以及Tego Foamex 825。

[0272] 流变改性剂可以用于调节涂料组合物的流变学曲线以防止沉降和漂浮问题,以及调节流动并且改进抗流挂性、可加工性、施涂特性以及颜料和增量剂(extender)颗粒的稳定性。流变改性剂的类型没有特别限制并且可以使用任何适合的流变改性剂,但应基于需要改进的特性并且基于与配制品的其余部分的相容性进行选择。合适的流变改性剂的非限制性实例可以是有机改性的粘土,如膨润土、锂蒙脱石以及绿坡缕石粘土、未改性的粘土、基于蓖麻油以及蓖麻油衍生物的有机蜡触变胶、酰胺蜡、基于丙烯酸、脲、改性的脲、聚氨酯、酰胺或聚酰胺主链的流变改性剂、以及气相二氧化硅。流变改性剂的活性成分可以用官能团如聚醚和醇基团改性,或者用例如与气相二氧化硅类似的硅烷进行表面处理。可商购的流变改性剂的非限制性实例可以是来自Cabot的TS-610、TS-530、EH-5、H-5、以及M-5以及

来自Evonik的Aerosil®R972、Aerosil®R974、Aerosil®R976、Aerosil®R104、Aerosil®200、Aerosil®300、Aerosil®R202、Aerosil®R208、Aerosil®R805、Aerosil®R812、Aerosil®816、Aerosil®R7200、Aerosil®R8200、Aerosil®R9200、Aerosil®R711、来自Elementis的Bentone SD2、来自Borregard的Exilva、来自Arkema的Crayvallac ultra和Crayvallac LV。优选地,流变改性剂包括微粉化的酰胺蜡和/或气相二氧化硅和/或粘土。优选地,流变改性剂以基于组合物的总重量0至10wt%、更优选0.1至6wt%并且还更优选0.1至3.0wt%的量存在于本发明的组合物中。

[0273] 可以将润湿和分散剂添加到涂料组合物中以促进颜料和填料颗粒的分散和润湿,因此使得在生产过程中更容易破碎团聚体,防止在湿油漆中的再絮凝和沉降以及在固化油漆中形成Benard室(Benard cell),降低油漆的粘度,以及增加其颜色强度和颜色稳定性。润湿和分散剂可以是非离子型、阳离子型、阴离子型或包含上述的混合物。此外,润湿和分散剂可以由聚合物或非聚合有机分子或其混合物组成。合适类型的润湿和分散剂的非限制性实例可以是脂肪酸、卵磷脂、聚山梨醇酯、聚丙烯酰胺、聚醚羧酸酯、聚羧酸酯、聚亚烷基二醇、聚醚和聚丙烯酸酯。可商购的润湿和分散剂的非限制性实例可以是来自BYK的Disperbyk-102、Disperbyk-106、Disperbyk-109、Disperbyk-142、Disperbyk-161、Disperbyk-180、Disperbyk-182、Disperbyk-2000、Disperbyk-2014、Disperbyk 2055、Disperbyk-2059、Disperbyk-2070、Disperbyk-2152、来自Evonik的ColorolF、来自ADM的Adlec大豆卵磷脂和Yelkin大豆卵磷脂。优选地,润湿和分散剂包含大豆卵磷脂。优选地,润湿和分散剂以0至1.5wt%,更优选0.1至1wt%的量存在。

[0274] 从另一方面来看,本发明提供了一种底漆涂料组合物,其包含:

[0275] (i)5.0至40wt%的环氧树脂;

[0276] (ii)2.0至15wt%的硅烷;

[0277] (iii)固化剂;

[0278] (iv)1.0至15wt%的二醇醚溶剂;

[0279] (v)1.0至9.0wt%的微球;

[0280] (vi)0至10wt%的烃树脂;以及

[0281] (vii)0至20wt%的反应性稀释剂。

[0282] 从另一方面来看,本发明提供了一种底漆涂料组合物,其包含:

[0283] (i)10至40wt%的环氧树脂;

[0284] (ii)2.5至10wt%的硅烷;

[0285] (iii)固化剂;

[0286] (iv)1.0至10wt%的乙二醇醚溶剂;

[0287] (v)1.0至9.0wt%的微球;

[0288] (vi)0至10wt%的烃树脂;以及

[0289] (vii)0至15wt%反应性稀释剂。

[0290] 从另一方面来看,本发明提供了一种底漆涂料组合物,其包含:

[0291] (i)10至40wt%的环氧树脂;

[0292] (ii)2.5至8.0wt%的硅烷;

[0293] (iii)固化剂;

[0294] (iv)2.0至8.0wt％的乙二醇醚溶剂;

[0295] (v)2.0至8.0wt％的微球;

[0296] (vi)0至10wt％的烃树脂;以及

[0297] (vii)0至15wt％反应性稀释剂。

[0298] 从另一方面来看,本发明提供了一种底漆涂料组合物,其包含:

[0299] (i)10至40wt％的环氧树脂;

[0300] (ii)2.5至8.0wt％的硅烷;

[0301] (iii)固化剂;

[0302] (iv)2.0至6.0wt％的乙二醇醚溶剂;

[0303] (v)2.0至7.0wt％的微球;

[0304] (vi)0至10wt％的烃树脂;以及

[0305] (vii)2.0至10wt％反应性稀释剂。

[0306] 底漆组合物的制备

[0307] 可以通过在油漆生产领域中常用的任何合适的技术来制备底漆组合物。因此,可使用高速分散机、球磨机、珠磨机、三辊磨机、在线混合器等将各种成分混合在一起。优选地在制备涂料组合物的调整(letdown)阶段添加微球。根据本发明的油漆可以使用袋式过滤器、patron过滤器、线隙式过滤器、楔形线过滤器、金属边缘过滤器、EGLM turnoclean过滤器(来自Cuno)、DELTA应变过滤器(来自Cuno)、以及Jenag Strainer过滤器(来自Jenag)过滤,或通过振动过滤进行过滤。

[0308] 通过混合组分方便地制备在本文中有待使用的底漆组合物。例如,可以通过将固化剂组分B添加到环氧组分A中并且充分搅拌直到混合物均匀来混合第一组合物(组分A)和固化剂组合物(组分B)。混合物立即准备好用于施加,例如通过喷雾施加,但也可以在施加前给予诱导时间。本领域技术人员基于最终底漆层组合物中的目标百分比和混合前组分A中环氧官能化合物的量和当量以及组分B中包含活性H的化合物(包含伯胺和仲胺的化合物)的量和当量容易地确定混合比。

[0309] 底漆组合物的施加

[0310] 可以通过众所周知的标准施加方法如常规的空气喷涂或通过无气或空气混合喷涂设备或2K无气喷涂泵(或可替代地通过刷子或辊,特别是当用作条纹涂层时)将底漆组合物施加到基底(特别是钢结构)上。优选地,在环境条件下施加组合物而无需预加热涂料组合物。

[0311] 基底是可以是湿的或湿润的基底,或是生锈的基底,或二者,例如闪锈的基底。

[0312] 膜厚度

[0313] 涂料通常以75至800μm,优选100至500μm,如150至350μm的总干膜厚度施加。优选地,底漆层的干膜厚度为至少100μm。所施加的膜厚度可以取决于被涂覆基底的性质和其预测的暴露情况而变化。所需的膜厚度可能需要施加组合物的多个涂层,例如。两个涂层。

[0314] 固化

[0315] 一旦用涂料涂覆基底,必须将涂料固化。底漆层可以自发固化的。虽然辐射和热可以用于促进固化,但是本发明的组合物在环境温度下固化而无需进一步干预。

[0316] 在优选地施加单一涂层时,因为本发明涂料的挥发物含量是如此低,可以在底漆

层是“湿的”时施加另外的涂层。因此,在施加另外的涂层之前不需要等待第一涂层固化。为了建立层厚度,已知施加多个底漆涂层,但是常规地,在施加另外的层之前将每个层固化(干燥)。在本发明中,可以在湿的(或未固化的)底漆层上施加另外的层。这加速了施加过程。

[0317] 因此,在另一方面,本发明包括其中将底漆层涂料组合物的另外的涂层施加于底漆层组合物的底涂层,而无需中间固化步骤的方法。以可替代的方式来看,本发明包括其中在底涂层固化之前将底漆层涂料组合物的另外的涂层施加至底漆层组合物的底涂层的方法。

[0318] 现在将参考以下非限制性实施例来描述本发明。

[0319] 分析方法

[0320] 用于制备组合物的通用方法

[0321] 通过以本领域技术人员已知的常规方式混合所有指定的成分(以重量份计)来制备底漆层的组分A。然后在施加之前将组分A与组分B混合。通常通过无气喷涂将底漆层施加至钢基底上。

[0322] 密度、固体体积百分比、挥发性有机化合物和颜料体积浓度的计算根据ASTM D5201-05a(2020)计算组合物的密度、固体体积百分比(固体体积%)和理论挥发性有机化合物(VOC)含量。

[0323] 根据下式通过计算确定组合物的颜料体积浓度(PVC):PVC＝((Vp+Vf)/(Vp+Vf+Vb))*100。其中Vp是颜料的体积,Vf是填料(包括玻璃球)的体积,并且Vb是粘合剂的体积。

[0324] 粘度的测定

[0325] 根据ISO 2884-1:2006(ASTM D4287)使用设定在23℃的温度下和50％RH下的锥板式粘度计测定粘合剂和油漆组合物的粘度,并且提供在10000s^{-1}下0至10P的粘度测量范围。

[0326] 根据ASTM D 562使用Stormer粘度计在23℃下测量Stormer粘度(KU)。

[0327] 阴极剥离测试

[0328] 根据ASTM G8进行阴极剥离测试。测试持续时间为30天。将组合物以对应于2x150μm干膜厚度(DFT)的湿膜厚度施加至尺寸为150x75x3mm、清洁度为Sa $2^{1}/_{2}$的喷砂碳钢板。在阴极剥离测试之前,在环境条件下将涂层固化7天。

[0329] 施加至湿基底上的涂层的粘附测试

[0330] 根据ISO 4624:2016进行拉脱粘附测试。将组合物以对应于2x150μm干膜厚度(DFT)的湿膜厚度施加至尺寸为150x75x3mm的湿的喷砂碳钢板上。通过将喷砂的碳钢板浸泡在水中,让水滴完并且此后立即施加涂料来制备湿板。基于干板和湿板之间的质量差以及板的表面,湿板上的残留水量为40至45g/m^2。在浸泡在水中之前,钢板具有Sa$2^{1}/_{2}$的清洁度。在拉脱粘附测试之前,在环境条件下将涂层固化7天。

[0331] 实施例

[0332] 使用以下材料:

[0333] 表1

[0334]

材料	材料的性质
基于双酚 A 的环氧粘合剂	双酚 A 的二缩水甘油醚，EEW 182 – 192 g/eq
双官能反应性稀释剂	1,6-己二醇二缩水甘油醚，EEW 145 – 160 g/eq
烃树脂	OH-官能团 0，粘度 50 – 150 mPas
填料 1	滑石
填料 2	Microdol，白云石，$CaMg(CO_3)_2$
填料 3	方解石，$CaCO_3$
微球	中空玻璃球，用乙烯基硅烷进行表面

[0335]

	处理 D90 70 μm D50 40 μm D10 22 μm 密度: 0.36 – 0.40 g/cm^3 抗压强度 5500 psi
颜料 1	TiO_2
正丁醇	
丙二醇正丁醚	
乙酸正丁酯(nBuOAc)	
二甲苯	
苄醇(BnOH)	
润湿和分散剂	大豆卵磷脂
流变改性剂	微粉化的酰胺蜡
消泡剂	基于聚硅氧烷的消泡剂
环氧硅烷	(3-缩水甘油氧基丙基) 三甲氧基硅烷
固化剂 1	包含脂环族胺的固化剂。该固化剂包括 IPDA 和 1,5-二氨基-2-甲基戊烷的胺-环氧加合物，在 BnOH 中 74%固体，原样提供的 AHEW 100 g/eq。
材料	材料的性质
固化剂 2	包含苄胺结构基序的固化剂。该固化剂包括苄基化的聚亚烷基多胺、100%固体、AHEW 95 g/eq。
固化剂 3	包含苄胺结构基序的固化剂。该固化剂是基于 1,3-双（氨基甲基）苯和 1,5-二氨基-2-甲基戊烷的酚醛胺。100%固体，AHEW 110 g/eq。
固化剂 4	包含苄胺结构基序的固化剂。该固化剂是基于乙二胺的酚醛胺，在二甲苯和 n-BuOH 的混合物中的 70%固体，AHEW 162 g/eq。
着色剂	包含黑色和黄色颜料的着色剂

[0336] 表2:本发明的实施例(wt%)

[0337]

	E1	**E2**	**E3**	**E4**
组分 A				
基于双酚 A 的环氧粘	26	27	26	26

[0338]

	E1	E2	E3	E4
合剂				
丙二醇正丁基醚	3.5	3.8	3.5	3.5
nBuOAc			4	
二甲苯	4	4		4
正丁醇				
BnOH	2	2	2	2
烃树脂	5	5.2	5	5
润湿和分散剂	0.4	0.4	0.4	0.4
颜料 1	4	4	4	4
填料 1	20	20	20	20
填料 2	19.3	19.2	19.3	19.3
填料 3				
微球	6	4.2	6	6
双官能反应性稀释剂	3	3.2	3	3
环氧硅烷	5	5.2	5	5
流变改性剂	1	1	1	1
消泡剂	0.3	0.3	0.3	0.3
着色剂	0.5	0.5	0.5	0.5
总计 **A**	100	100	100	100
组分 B				
固化剂 1	50	50	50	0
固化剂 2	50	50	50	0
固化剂 3	0	0	0	60
固化剂 4	0	0	0	40
总计 B	100	100	100	100
混合重量比**(A:B)**	100:16	100:17	100:16	100:20

[0339] 表3:比较实施例

[0340]

	CE1	CE2	CE3	CE4	CE5
组分 A					
基于双酚 A 的环氧粘合剂	22.4	24	26	26	26
丙二醇正丁基醚	4.1	4		3.5	3.5
nBuOAc					
二甲苯	3.6	4.5	4	4	4
正丁醇			3.5		
BnOH	2	2	2	2	2

[0341]

	CE1	CE2	CE3	CE4	CE5
烃树脂	7.1	7	5	5	5
润湿和分散剂	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
颜料 1	4.1	4	4	4	4
填料 1	20.4	20	20	20	20
填料 2			19.3	19.3	19.3
填料 3	26.4	13.9			
微球		11	6	6	6
双官能反应性稀释剂	3.1	3	3	8	6
环氧硅烷	5.1	5	5		2
流变改性剂	0.5	0.5	1	1	1
消泡剂	0.3	0.2	0.3	0.3	0.3
着色剂	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
总计 A	100	100	100	100	100
组分 B					
固化剂 1	50	50	50	50	50
固化剂 2	50	50	50	50	50
总计 B	100	100	100	100	100
混合重量比**(A:B)**	100:15	100:15.7	100:16	100:17.8	100:17.3

[0342] 表4:底漆组合物特性

[0343]

	E1	E2	E3	E4	CE1	CE2	CE3	CE4	CE5
VOC [g/L] 理论值	141	150	141	126	**174**	139	141	142	142
%体积固体	85	84	85	86	81	85	84	85	85
PVC	40	35	40	37	29	48	40	39	39
初始粘度[mPas]	624	491	525	544	460	900	548	721	692
组分 A 和组分 B 混合后 1h 的粘度 [mPas]	1960	1964	1950	1754	1024	1650	**2240**	**2640**	**2700**
密度	1.235	1.279	1.236	1.223	**1.475**	1.096	1.231	1.236	1.237

[0344] 在以上表4中,可以比较涂料组合物的理论物理参数以及测量的粘度。结果显示没有玻璃球的CE1具有比E1-E4更高的VOC和密度。在组分A和B的混合之后1h,CE3-CE5具有大于2000mPas的粘度,意味着这些组合物具有比其他组合物更短的适用期。这些组合物缺少二醇醚(CE3)、硅烷(CE4)或含有低水平的硅烷(CE5)。因此,CE3-CE5的适用期证明,低水平的硅烷或使用正丁醇代替二醇醚更快地给出更高的粘度。

[0345] 阴极剥离测试和粘附测试的测试结果示于表5中。阴极剥离测试的结果基于以下标准按照1-3的分数评级:

[0346] 1:无气泡,剥离最高达3mm-良好

[0347] 2:无气泡,剥离3至8mm-可接受

[0348] 3:有气泡,和/或剥离高于8mm-失效

[0349] 湿润和湿的基底上的拉脱粘附测试的结果基于以下标准按照1-3的分数评级:

[0350] 1:在第一或第二涂层中的内聚失效

[0351] 2:在基底与第一涂层之间部分地(0%-50%)粘附失效,其余是内聚失效

[0352] 3:在基底与第一涂层之间大于50%的粘附失效

[0353] 在粘附测试中选项2和3被认为“失败”。

[0354] 表5-阴极剥离测试和在湿基底上的粘附测试

[0355]

	E1	E2	E3	E4	CE1	CE2	CE3	CE4	CE5
ASTM G8 阴极剥离	1	1	1	1	1	3		2	1
在湿表面上的粘附测试	1	1	1	1			3 (失败)	3 (失败)	3 (失败)

[0356] 基底与底漆涂层之间良好的粘附对于防腐蚀底漆的性能是重要的。因此,如果组合物未通过粘附测试,则认为它不适合用作高性能防腐蚀底漆。

[0357] 粘附试验结果表明硅烷以及二醇醚溶剂对于粘附到湿基底上是必不可少的。实施例3表明可以使用无二甲苯的配制品。

[0358] 当玻璃球的量过高(CE2)时,配制品在阴极剥离测试中失败。由于CE2未通过G8测试,它不在湿基底上进行进一步测试。类似地,由于CE3未通过湿基底测试,它不是用于这种类型底漆涂层的令人感兴趣的组合物,并且未进行阴极剥离。

[0359] 本发明的底漆组合物(实施例1-4)可以施加在湿润或湿的表面上。该组合物还可以施加在生锈的和闪锈的基底上。