



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104693941 A

(43) 申请公布日 2015.06.10

(21) 申请号 201510055465.1

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2007.07.09

C09D 133/14(2006.01)

(30) 优先权数据

C09D 163/00(2006.01)

60/819,505 2006.07.07 US

C09D 7/12(2006.01)

60/898,621 2007.01.30 US

C04B 41/63(2006.01)

(62) 分案原申请数据

200780032965.7 2007.07.09

(71) 申请人 威士伯采购公司

地址 美国明尼苏达州

(72) 发明人 阿奇·W·加纳 T·霍华德·基利勒

卡尔·L·卡瓦琳 凯文·W·埃文森

丹·哈婷尔 拉里·B·勃兰登博格

托得·A·彼得森

(74) 专利代理机构 北京东方亿思知识产权代理

有限责任公司 11258

代理人 李剑

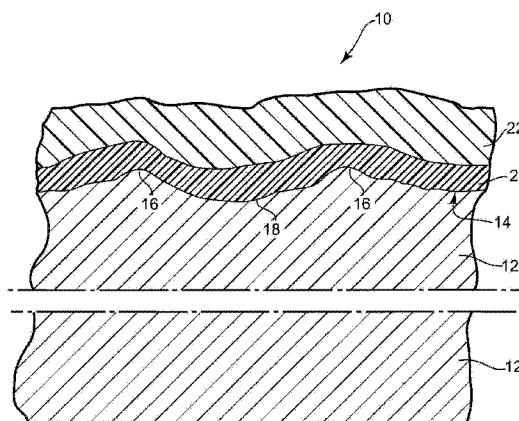
权利要求书4页 说明书28页 附图1页

(54) 发明名称

用于水泥复合制品的涂料系统

(57) 摘要

本发明涉及用于水泥复合制品的涂料系统。本发明提供了一种涂料组合物、一种涂布基材的方法,以及一种涂布基材。在优选的实施方案中,涂料组合物包括一种或多种胶乳聚合物和脂族环氧树脂系统。涂料组合物可包括可以被施用一层或多层的一种或多种涂料组合物。也提供了包括水泥纤维板基材和施用于基材的涂料系统的涂布制品。该制品包括施用于基材的第一涂料系统,其中第一涂料系统包括具有聚合物颗粒的水分散体的脂族环氧树脂系统、任选地硅酸盐添加剂和任选地一种或多种烯属化合物以及用于该烯属化合物的引发剂。第一涂料系统优选地包括可以被施用一层或多层的一种或多种涂料组合物。



1. 一种涂料组合物,其包括:  
一种或多种胶乳聚合物;  
与所述一种或多种胶乳聚合物相区分的脂族环氧树脂系统,其具有环氧乙烷官能组分;  
其中所述脂族环氧树脂系统中的环氧乙烷官能组分具有小于 1000 的环氧当量;  
所述一种或多种胶乳聚合物与环氧乙烷官能组分的混合物具有小于 30℃ 的最小成膜温度 (MFFT) 以及环氧乙烷官能组分降低胶乳聚合物 MFFT;以及  
所述涂料组合物包括可以被施用一层或多层的一种或多种涂料组合物。
2. 如权利要求 1 所述的涂料组合物,其中所述混合物的 MFFT 小于 20℃。
3. 如权利要求 1 所述的涂料组合物,其中所述混合物的 MFFT 小于 10℃。
4. 如权利要求 1 所述的涂料组合物,其中所述一种或多种胶乳聚合物具有在 5℃ 和 70℃ 之间的  $T_g$ 。
5. 如权利要求 1 所述的涂料组合物,其中所述一种或多种胶乳聚合物具有在 15℃ 和 60℃ 之间的  $T_g$ 。
6. 如权利要求 1 所述的涂料组合物,其中所述一种或多种胶乳聚合物包括多级胶乳。
7. 如权利要求 1 所述的涂料组合物,其中所述一种或多种胶乳聚合物包括一种或多种环氧官能基团。
8. 如权利要求 6 所述的涂料组合物,其中所述一种或多种胶乳聚合物由甲基丙烯酸缩水甘油酯、丙烯酸缩水甘油酯、丙烯酸-4-羟丁基酯缩水甘油醚或其混合物制备。
9. 如权利要求 1 所述的涂料组合物,其中所述一种或多种胶乳聚合物包括乙酰乙酰氧基官能度。
10. 如权利要求 1 所述的涂料组合物,其中所述一种或多种胶乳聚合物包括一种或多种胺基。
11. 如权利要求 1 至 9 中任一项所述的涂料组合物,其中所述涂料组合物进一步包括 2wt. % 至 50wt. % 的水溶性硅酸盐,所述水溶性硅酸盐改善所述涂料组合物对水泥纤维板基材的粘合。
12. 如权利要求 10 所述的涂料组合物,其中所述硅酸盐是硅酸锂、硅酸钾、硅酸钠和硅酸铵的一种或多种。
13. 如权利要求 10 所述的涂料组合物,其中所述涂料组合物包括 10wt. % 至 35wt. % 的水溶性硅酸盐。
14. 如权利要求 1 所述的涂料组合物,其中所述环氧乙烷官能组分是环氧乙烷前体分子与含醇物质或含羧酸物质的反应产物。
15. 如权利要求 14 所述的涂料组合物,其中含醇物质中的至少一部分是乙二醇、丙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,3-丁二醇、2-甲基-1,3-丙二醇、新戊二醇、2,2-丁基乙基丙二醇、己二醇、二甘醇、一缩二丙二醇、聚乙二醇、聚丙二醇、环己烷二甲醇、2,2,3-三甲基戊二醇、三羟甲基丙烷、乙氧基化三羟甲基丙烷、丙氧基化三羟甲基丙烷、丙三醇、丙氧基化丙三醇、季戊四醇、乙氧基化季戊四醇、丙氧基化季戊四醇、二季戊四醇、三季戊四醇、乙氧基化二季戊四醇和丙氧基化二季戊四醇、乙氧基化三季戊四醇和丙氧基化三季戊四醇、双三羟甲基丙烷、羟基新戊酸羟基新戊酰酯、氢化双酚 A、乙氧基化和丙氧基化的氢化双酚 A、

异山梨醇或其混合物。

16. 如权利要求 14 所述的涂料组合物,其中含羧酸材料中的至少一部分是丙二酸、琥珀酸、戊二酸、癸二酸、反丁烯二酸、己二酸、庚二酸、六氢邻苯二甲酸、1,3-环己烷二羧酸和 1,4-环己烷二羧酸、邻苯二甲酸、间苯二甲酸、顺丁烯二酸、氯桥酸、乙醇酸、柠檬酸、偏苯三酸、乳酸、己内酯或其混合物。

17. 如权利要求 1 所述的涂料组合物,其中所述环氧乙烷官能组分具有 90 至 350 的环氧当量。

18. 一种涂布制品,其包括一层或多层如权利要求 1 所述的涂料组合物以及一层或多层包括胶乳聚合物的第二涂料系统。

19. 如权利要求 18 所述的涂布制品,其中所述第二涂料系统包括官能化胶乳聚合物、多级胶乳聚合物或官能化多级胶乳聚合物。

20. 一种用于制备和施用如权利要求 1 所述的涂料组合物的方法,其包括:  
将所述一种或多种胶乳聚合物与所述环氧乙烷官能组分混合来形成第一组分;  
将所述第一组分与具有能够与环氧乙烷官能组分反应的反应性基团的第二组分混合;  
以及

将混合的第一组分和第二组分施用到基材上。

21. 一种涂布制品,其包括:

水泥纤维板基材;以及

施用于所述基材的第一涂料系统,其中所述第一涂料系统包括:

一种或多种胶乳聚合物;

与所述一种或多种胶乳聚合物相区分的具有环氧乙烷官能组分的脂族环氧树脂系统;

其中所述脂族环氧树脂系统中的环氧乙烷官能组分具有小于 1000 的环氧当量;

所述一种或多种胶乳聚合物与环氧乙烷官能组分的混合物具有小于 30°C 的最小成膜温度 (MFFT) 以及环氧乙烷官能组分降低胶乳聚合物 MFFT;以及

所述第一涂料系统包括可以被施用一层或多层的一种或多种涂料组合物。

22. 如权利要求 21 所述的涂布制品,其中所述混合物的 MFFT 小于 20°C。

23. 如权利要求 21 所述的涂布制品,其中所述混合物的 MFFT 小于 10°C。

24. 如权利要求 21 所述的涂布制品,其中所述一种或多种胶乳聚合物具有在 5°C 和 70°C 之间的  $T_g$ 。

25. 如权利要求 21 所述的涂布制品,其中所述一种或多种胶乳聚合物包括多级胶乳。

26. 如权利要求 21 所述的涂布制品,其中所述一种或多种胶乳聚合物包括一种或多种环氧官能基团。

27. 如权利要求 21 所述的涂布制品,其中一种或多种所述胶乳聚合物由甲基丙烯酸缩水甘油酯、丙烯酸缩水甘油酯、丙烯酸-4-羟丁基酯缩水甘油醚或其混合物制备。

28. 如权利要求 21 所述的涂布制品,其中所述一种或多种胶乳聚合物包括一种或多种胺基。

29. 如权利要求 21 至 28 中任一项所述的涂布制品,其中所述第一涂料系统进一步包括 2wt. % 至 50wt. % 的水溶性硅酸盐,所述水溶性硅酸盐改善所述涂料组合物对水泥纤维

板基材的粘合。

30. 如权利要求 29 所述的涂布制品,其中所述硅酸盐是硅酸锂、硅酸钾、硅酸钠和硅酸铵的一种或多种。

31. 如权利要求 29 所述的涂布制品,其中所述第一涂料系统包括 10wt. %至 35wt. %的水溶性硅酸盐。

32. 如权利要求 21 所述的涂布制品,其中所述水泥纤维板基材具有两个主表面和四个边缘,并且所述第一涂料系统被施用至两个主表面和全部四个边缘。

33. 如权利要求 32 所述的涂布制品,其中所述制品在两个主表面上和四个边缘上已涂布有 3 微米— 30 微米的干膜厚度的所述第一涂料系统和已涂布有 3 微米— 20 微米的干膜厚度的第二底漆涂料。

34. 如权利要求 21 所述的涂布制品,其中所述第一涂料系统进一步包括一种或多种烯属化合物并且是可辐射固化的。

35. 如权利要求 21 所述的涂布制品,其中所述第一涂料系统被施用至  $6\text{gm}/\text{m}^2$ 和  $60\text{gm}/\text{m}^2$ 之间的干膜重量。

36. 如权利要求 21 所述的涂布制品,其进一步包括第二涂料系统,所述第二涂料系统包括:(i) 含胶乳的底漆、(ii) 含胶乳的面漆,或 (iii) (i) 和 (ii) 两者。

37. 如权利要求 36 所述的涂布制品,其中所述第二涂料系统包括官能化胶乳聚合物,多级胶乳聚合物或官能化多级胶乳聚合物。

38. 如权利要求 37 所述的涂布制品,其中所述第二涂料系统包括:(i) 含乙酰乙酰氧基官能胶乳的底漆,或 (ii) 含乙酰乙酰氧基官能胶乳的面漆,或 (iii) (i) 和 (ii) 两者。

39. 如权利要求 21 所述的涂布制品,其中所述第一涂料系统包括一种或多种颜料。

40. 如权利要求 21 所述的涂布制品,其中所述制品能够经受住至少 30 次冻融循环。

41. 一种涂布制品,其包括:

水泥纤维板基材;以及

施用于所述基材的第一涂料系统,其中所述第一涂料系统包括:

具有一种或多种聚合物颗粒的水分散体以及与所述聚合物相区分的环氧乙烷官能组分的脂族环氧树脂系统;

其中所述脂族环氧树脂系统中的环氧乙烷官能组分具有小于 1000 的环氧当量;

所述聚合物颗粒的水分散体与环氧乙烷官能组分的混合物具有小于  $30^{\circ}\text{C}$  的最小成膜温度 (MFFT) 以及环氧乙烷官能组分降低聚合物颗粒的水分散体的 MFFT;以及,

所述第一涂料系统包括可以被施用一层或多层的一种或多种涂料组合物。

42. 如权利要求 41 所述的涂布制品,其中所述聚合物颗粒的水分散体是聚氨基甲酸酯聚合物、胶乳聚合物或两者的混合物。

43. 如权利要求 41 所述的涂布制品,其中所述聚合物颗粒的水分散体是聚氨基甲酸酯聚合物。

44. 一种方法,其包括以下步骤:

提供水泥纤维板基材;

将第一涂料系统施用于所述基材;

其中所述第一涂料系统包括具有一种或多种聚合物颗粒的水分散体以及与所述聚合

物相区分的环氧乙烷官能组分的脂族环氧树脂系统；

所述脂族环氧树脂系统中的环氧乙烷官能组分具有小于 1000 的环氧当量；

所述聚合物颗粒的水分散体与环氧乙烷官能组分的混合物具有小于 30°C 的最小成膜温度 (MFFT) 以及环氧乙烷官能组分降低聚合物颗粒的水分散体的 MFFT；以及，

所述第一涂料系统包括可以被施用一层或多层的一种或多种涂料组合物；以及允许所述第一涂料系统硬化。

45. 如权利要求 44 所述的方法，其进一步包括以下步骤：

将第二涂料系统施用于所述基材，其中所述第二涂料系统包括胶乳聚合物。

46. 如权利要求 45 所述的方法，其中所述胶乳聚合物是官能化胶乳聚合物或多级胶乳聚合物或官能化多级胶乳聚合物。

47. 如权利要求 45 所述的方法，其中在施用所述第二涂料系统之前，所述第一涂料系统至少部分地被干燥。

48. 如权利要求 45 所述的方法，其中在施用所述第二涂料系统之前，所述第一涂料系统被干燥。

49. 如权利要求 45 所述的方法，其中当所述第一涂料系统还是湿的时候，就将所述第二涂料系统施用于所述第一涂料系统。

50. 如权利要求 45 所述的方法，其进一步包括将所述涂料系统的其中一个或两个暴露于紫外光的步骤。

## 用于水泥复合制品的涂料系统

[0001] 本申请是申请号为 200780032965.7 的中国专利申请的分案申请,原申请是国际申请 PCT/US2007/073070 的中国国家阶段申请。

[0002] 相关申请的交叉引用

[0003] 本申请要求享有 2006 年 7 月 7 日提交的美国临时申请系列号 60/819,505 和 2007 年 1 月 30 日提交的美国临时申请系列号 60/898,621 的优先权,其公开内容以引用方式并入本文。

### 技术领域

[0004] 水泥复合制品越来越普遍地使用在建筑材料中。这些制品中许多由诸如水泥、木质(纤维素)纤维、天然(玻璃)纤维和聚合物等廉价的材料制造。这些制品通常被制成水泥纤维板基材如壁板和墙板的形式。使用诸如挤出法的方法或利用 Hatschek 法可以制造基材或制品。

### 背景技术

[0005] 在北方的气候下,因吸收入水泥纤维板基材中的水的反复冻结和融化引起的损坏代表了一种值得注意的问题。持续地受到湿气、冻融循环、UV 照射以及大气中的二氧化碳的影响可以造成由水泥纤维板组合物制造的制品随时间发生物理变化和化学变化以及还损坏装饰表面。涂料系统或涂料组合物可以帮助避免受到诸如 UV 灯、二氧化碳和水等环境的影响,或者可以有助于减少因受到这些环境的影响而可能发生的损坏。可以获得好几种这样的系统来保护水泥纤维板制品。然而,对涂料系统和涂料组合物来说,当涂布有组合物的制品经历湿粘合力测试和多次的冻融循环时,需要提供良好的密封、具有迅速固化的能力或可以提供改善的结果。

### 发明内容

[0006] 在一个方面,本发明提供了一种或多种胶乳聚合物和脂族环氧树脂系统的涂料组合物。在某些实施方案中,脂族环氧树脂与一种或多种胶乳聚合物是相区分的。在其他实施方案中,脂族环氧树脂是一种或多种胶乳聚合物的其中一种的一部分或其中多种的一部分。在某些实施方案中,脂族环氧树脂系统中的环氧乙烷的官能组分可具有小于约 1000 的环氧当量。涂料组合物可以包括可以被施用一层或多层的一种或多种涂料组合物。

[0007] 在另一方面,本发明提供了包括水泥纤维板基材和施用于该基材的涂料系统的涂布制品。该制品包括施用于基材的第一涂料系统,其中第一涂料系统包括具有一种或多种聚合物颗粒的水分分散体(aqueous dispersions of polymer particles)的脂族环氧树脂系统、可选地硅酸盐添加剂和可选地一种或多种烯属化合物以及用于该烯属化合物的引发剂。第一涂料系统优选地包括可以被施用一层或多层的一种或多种涂料组合物。在优选的实施方案中,聚合物水分分散体是胶乳聚合物,环氧树脂系统包括三羟甲基丙烷三缩水甘油醚和胺,并且可选的硅酸盐添加剂包括硅酸钾。在又一个优选的实施方案中,每一种涂料组

合物都是含水组合物。

[0008] 在另一方面,涂布制品包括:水泥纤维板基材和施用于该基材的第一涂料系统,其中第一涂料系统包括:环氧官能胶乳聚合物、胺溶液、可选地硅酸盐添加剂和可选地一种或多种烯属化合物以及用于该烯属化合物的引发剂。

[0009] 在另一方面,可选的第二涂料系统可以被施用于第一涂料系统之上。可选的第二涂料系统优选地包括官能化胶乳聚合物或多级胶乳聚合物或官能化多级胶乳聚合物。更优选地,第二涂料系统包括乙酰乙酸基官能的多级胶乳聚合物。

[0010] 在另一方面,本发明提供了一种用于制备涂布制品的方法,该方法包括提供水泥纤维板基材、用上述涂料系统涂布基材的至少一部分以及辐射固化涂料。

[0011] 本发明上面的概述并不旨在描述本发明的每一个公开的实施方案或每一种实施方式。从说明书、附图以及从权利要求来看,本发明的其他特征、目的和优势将是明显的。下面的描述更具体地举例说明了所阐释的实施方案。在整个申请的好几处地方,通过所列举的实施例提供了引导,其中实施例可以按不同的组合来使用。在每一种情况中,所陈述的内容仅仅作为代表性的一组内容,而并不应该被解释为唯一的内容。

[0012] 在下面的附图和描述中阐述了本发明的一个或多个实施方案的细节。从说明书、附图以及从权利要求来看,本发明的其他特征、目的和优势将是明显的。

## 附图说明

[0013] 图 1 是涂布的纤维水泥制品的示意性横截面图。

[0014] 在附图的不同的数字中,相同的参考符号标示相同的元件。附图中的元件并非成比例。

## 具体实施方式

[0015] “环氧涂料系统 (epoxy coating system)”或“环氧树脂系统”或“环氧官能胶乳系统”表示具有至少两种组分的多组分涂料系统,第一组分含有环氧乙烷基(如,环氧官能涂料组合物或环氧官能胶乳聚合物)且第二组分具有可以与环氧乙烷基反应的反应性基团(如,环氧反应性官能团)。这些基团可以进行反应以固化、聚合或交联涂料系统。

[0016] 聚合物颗粒的水分散体包含了胶乳聚合物和水可分散的聚合物的意思。

[0017] “胶乳”聚合物表示在水和一种或多种辅助的分散剂或乳化剂(如,表面活性剂、碱溶性聚合物或其混合物)的存在下形成的聚合物颗粒的分散体或乳状液,需要存在所述辅助的分散剂或乳化剂以形成分散体或乳状液。该辅助的分散剂或乳化剂通常在聚合物形成后从聚合物中分离出来。在一些实施方案中,当聚合物颗粒形成时,反应性的分散剂或乳化剂可成为聚合物颗粒的一部分。

[0018] “水可分散的”聚合物表示自身能够与水结合而不需要使用辅助的分散剂或乳化剂来获得聚合物颗粒的水分散体或含水乳状液的聚合物,该聚合物颗粒的水分散体或含水乳状液在正常存储温度下具有至少一个月的储存稳定性。

[0019] 当相对于胶乳使用时,术语“多级 (multistage)”表示胶乳聚合物是用不连续的装料 (charge) 制成的,其中每种装料包括一种或多种单体,或者是用两种或更多种单体的连续变化的装料制成的。多级胶乳通常将不会显示出单个 T<sub>g</sub> 拐点,如用 DSC 测量 T<sub>g</sub> 拐点。

例如,用一种或多种单体的不连续的装料制成的多级胶乳的 DSC 曲线可显示出两个或更多个 Tg 拐点。此外,用两种或更多种单体的连续变化的装料制成的多级胶乳的 DSC 曲线可不显示出 Tg 拐点。进一步地进行解释,用单种单体装料或两种单体的不变化装料制成的单级胶乳的 DSC 曲线可以只显示出单个 Tg 拐点。当偶尔观察到只有一个 Tg 拐点时,可能很难确定该胶乳是否表示多级胶乳。在这种情况下,有时可通过更仔细的观察来检测更低的 Tg 拐点,或者可检查用于制备胶乳的合成方案来确定多级胶乳是否将被期望得到。

[0020] 术语“一 (a)”、“一 (an)”、“该 (the)”、“至少一个”以及“一种或多种”可互换使用。因此,例如包括“一种”胺的涂料组合物可解释为表示该涂料组合物包括“一种或多种”胺。

[0021] 以端点描述的数值范围包括在此范围内所包含的所有数字(例如 1 至 5 包括 1、1.5、2、2.75、3、3.80、4、5 等)。

[0022] 当术语“包括”和其变化形式出现在说明书或权利要求中时,这样的术语并不具有限制性意义。因此,如包括蜡质化合物的组合物表示该组合物包括一种或多种蜡质化合物。

[0023] 术语“丙烯酸酯”和“甲基丙烯酸酯”分别是指丙烯酸的酯和甲基丙烯酸的酯。它们可以被称为(甲基)丙烯酸酯((meth)acrylate)或(甲基)丙烯酸酯((meth)acrylate ester)。

[0024] 术语“烯属化合物”是指包含反应性的乙烯型不饱和度的任何单体、低聚物或聚合物,如乙烯基、(甲基)丙烯酸酯、乙烯基醚、烯丙基醚、乙烯基酯、不饱和油(包括单酸甘油酯、甘油二酯和甘油三酯)、不饱和脂肪酸及类似物。术语“烯属基团”指烯属化合物中的反应性的乙烯型不饱和官能团。

[0025] 术语“优选的”和“优选地”指在某些情况下可以提供某些益处的实施方案。然而,在相同的或其他情况下,其他实施方案也可以是优选的。而且,详述一个或多个优选实施方案并不意味着其他实施方案是不可用的,且不期望将其他实施方案排除在本发明的范围之外。

[0026] 术语“有机基团”指链中带有诸如氧、氮、硫和硅等非碳和非氢的任选元素的烃(如烷基)基团,其被分为脂族基、环状基或脂族基和环状基的组合(如烷芳基或芳烷基)。术语“脂族基”指的是饱和的或不饱和的直链或支链烃基。例如,此术语用来包括烷基、链烯基和炔基。术语“烷基”指的是饱和的直链或支链烃基,其包括如甲基、乙基、异丙基、叔丁基、庚基、十二烷基、十八烷基、戊基、2-乙基己基以及类似物。术语“链烯基”指的是带有一个或多个碳碳双键的不饱和的直链或支链烃基。链烯基的非限制性的示例包括诸如乙烯基、1-丙烯基、2-丙烯基、1,3-丁间二烯基、1-丁烯基、2-丁烯基、1-戊烯基、2-戊烯基、1-己烯、2-己烯、庚烯基、辛烯基(octenyl)及类似物的基团。术语“炔基”指的是带有一个或多个碳碳三键的不饱和的直链或支链烃基。炔基的非限制性的示例包括乙炔基、1-丙炔基、2-丙炔基、1-丁炔基、2-丁炔基、3-丁炔基、1-戊炔基、2-戊炔基、1-己炔基、2-己炔基、庚炔基、辛炔基及类似物。术语“环状基”指的是闭环烃基(closed ring hydrocarbon group),其可分为脂环基、芳基(芳香基)或杂环基。术语“脂环基”指的是性质与脂族基的性质相似的环状烃基。脂环基的非限制性的示例包括环丙基、环丁基、环戊基、环己基、环庚基、环辛基及类似物。术语“芳基”或“芳香基”指的是单环或多环芳烃基,如苯基或萘基。术语“杂环基”指的是其中环上的一个或多个原子是非碳元素(如氮、氧、硫等)的闭环烃基。



[0027] 本发明的涂料组合物中所用的聚结剂 (coalescent) 的有机基团上可发生取代。在整个本申请中,作为简化所使用的某些术语的讨论和描述的方式,术语“基团”和“部分”被用来区分允许取代或可被取代的化学形式 (chemical species) 和不允许同样被取代或不可以同样被取代的化学形式。因此,当术语“基团”被用来描述化学取代基时,所描述的化学物质包括取代的和未取代的基团,其中取代基可包括,如在链中(如烷氧基)以及羰基中的 O、N、Si 或 S 原子以及其他常见的取代基。例如,短语“烷基”被预期不仅包括纯开链的饱和烃烷基取代基,如甲基、乙基、丙基、叔丁基及类似物,而且还包括具有本领域已知的取代基的取代烷基,如羟基、烷氧基、烷基磺酰基、卤族原子、氰基、硝基、氨基、羧基及类似物。因此,“烷基”可包括醚基、卤代烷基、硝基烷基、羧基烷基、羟烷基、磺烷基 (sulfoalkyls) 及类似物。当术语“部分”被用来描述化合物或取代基时,预期只包括未取代的化学物质。因此,短语“烷基部分”被限制于只包括纯开链的饱和烃烷基取代物,如甲基、乙基、丙基、叔丁基及类似物。术语“烃基部分”指的是只包括氢和碳的未取代的有机部分。

[0028] 一方面,本发明提供了适合于各种各样的基材的涂料系统,所述基材包括,如纤维水泥基材,诸如水泥纤维板壁板产品 (siding product) 或其他水泥复合制品。虽然在整个说明书中参考的是纤维水泥基材,但是此处所描述的涂料组合物可以选择性地与各种各样的其他基材一起使用。合适的这种其他基材包括木材、金属、水泥、塑料、陶瓷、玻璃、复合材料等。

[0029] 优选地,第一涂料系统包括聚合物颗粒的水分散体(如胶乳聚合物分散体或聚氨酯甲酸酯分散体或两者的混合物)、脂族环氧树脂系统、可选地硅酸盐以及可选地一种或多种烯属化合物。可选择地,第一涂料系统包括:包含环氧官能胶乳聚合物的脂族环氧树脂系统、可选地硅酸盐添加剂和可选地一种或多种烯属单体或低聚物以及用于该单体或低聚物的引发剂。

[0030] 在优选的实施方案中,涂料系统具有环氧系统的粘合特性和防水特性以及具有胶乳聚合物涂料或水可分散的聚合物涂料的风化特性 (weathering properties)。

[0031] 参考图 1,以示意性的横截面图显示了本发明的涂布制品 10。制品 10 包括水泥纤维板基材 12。基材 12 通常是相当重的且可以具有如约  $1\text{g}/\text{cm}^3$  至约  $1.6\text{g}/\text{cm}^3$  或更高的密度。基材 12 的第一主表面 14 可被压纹以具有小的峰或脊 16 和槽 18,例如以便类似粗锯 (roughsawn) 的木材。主表面 14 可具有多种其他表面构型,且可以类似除了粗锯的木材之外的多种建筑材料。所公开的涂料系统的一层或数层 20 位于最上面且部分渗透表面 14,以及期望在制造制品 10 的场合被施用于制品 10。层 20 有助于避免基材 12 受到湿气、冻融循环、UV 照射或大气中的二氧化碳的一种或多种的影响。层 20 还可以提供牢固粘附的基底层,一层或多层牢固粘附的最终的面漆 22 形成在基底层上。最终的面漆 22 期望是装饰性的且是耐候性的,以及在制造制品 10 的场合或者制品 10 已经被附着到建筑物表面或其他表面上之后的场合可以被施用于制品 10。

[0032] 所公开的制品中可以采用多种水泥纤维板基材。所公开的基材通常包括水泥和填料。示例性的填料包括木材、玻璃纤维、聚合物(有机和无机)或其混合物。采用诸如挤出法、Hatschek 法等方法或者本领域已知的其他方法来制造基材。参见例如美国专利申请第 2005/0208285A1 号(对应于国际专利申请第 WO 2005/071179 A1 号);澳大利亚专利申请第 2005100347 号;国际专利申请第 WO 01/68547 A1 号;国际专利申请第 WO 98/45222 A1

号；美国专利申请第 2006/0288909 A1 号；以及澳大利亚专利申请第 198060655 A1 号。这种基材的非限制性的示例包括壁板产品、板及类似物，它们的应用包括篱笆、屋顶、地面、墙板、淋浴挡板、互搭壁板、竖钉墙板、底部外侧板 (soffit panels)、装饰板、成形为边缘的卵形仿制品以及石头仿制品或灰泥仿制品。基材的一个或两个主表面可以被成形或压纹以看起来像有纹理的或粗锯的木材或其他建筑产品，或者被切成扇形或被切割成类似卵形。未涂布的基材表面通常含有截面尺寸是微米或亚微米尺度的多个孔。

[0033] 多种合适的纤维水泥基材可以从市场上购得。例如，好几种优选的纤维水泥壁板产品可以从 James Hardie Building Products Inc. of Mission Viejo, CA 购得，包括那些以 HARDIEHOME™ 销售的壁板、以 HARDIPANEL™ 销售的竖钉墙板、以 HARDIPLANK™ 销售的互搭壁板、以 HARDIESOFFIT™ 销售的板、以 HARDITRIM™ 销售的厚板和以 HARDISHINGLE™ 销售的壁板。这些产品都可以获得延长的保证期，以及据认为能抵抗湿气破坏、只要求简单的维护、不开裂、腐烂或分层，抵抗因过长时间暴露于湿气、雨、雪、盐雾和白蚁而引起的损坏、是不可燃烧的以及提供木材的温暖感和纤维水泥的耐久性。其他合适的纤维水泥壁板基材包括来自 Knauf USG Systems GmbH&Co. KG of Iserlohn, Germany 的 AQUAPANEL™ 水泥板产品；来自 Cemlank of Mission Viejo, CA 的 CEMPLANK™、CEMPANEL™ 和 CEMTRIM™ 水泥板产品；来自 CertainTeed Corporation of Valley Forge, PA 的 WEATHERBOARDS™ 水泥板产品；来自 MaxiTile Inc. of Carson, CA 的 MAXITILE™、MAXISHAKE™ 和 MAXISLATE™ 水泥板产品；来自 Nichiha U. S. A., Inc. of Norcross, GA 的 BRESTONE™、CINDERSTONE™、LEDGESTONE™、NEWPORT BRICK™、SIERRA PREMIUM™ 和 VINTAGE BRICK™ 水泥板产品；来自 Zhangjiagang Evernice Building Materials Co., Ltd. of China 的 EVERNICE™ 水泥板产品以及来自 Everest Industries Ltd. of India 的 E BOARD™ 水泥板产品。

[0034] 在一个实施方案中，本发明提供了用于水泥纤维板制品的第一涂料系统。在水泥纤维板的制造过程中，新涂布的板离开生产线并被堆放。尽可能有效率地制造产品是需要的。因此，经常期望可以加快此过程或在过程中能够使用更少的能量（如使用更小的烘箱）。换句话说，优选地，施用于产品的涂料尽可能快而有效地被干燥。然而，使这个愿望受挫的一个条件是，优选地，新涂布的板被堆放时不应该被“挡住”（如新涂布的板不应该贴在一起）。减少新施用的涂料倾向于被挡住的一种机制是使用更高 T<sub>g</sub> 的树脂。然而，遗憾的是，高 T<sub>g</sub> 的树脂可能需要使用聚结剂溶剂以促进薄膜的形成，并且许多常规的聚结剂溶剂都是挥发性的和 / 或引起法规的关注 (regulatory concern)。为了克服这些困难，所公开的组合物提供了抗粘着性系统，该系统获得适当的聚结剂而不是用挥发性的反应性聚结试剂。如在下面更详细的讨论，已发现高 T<sub>g</sub> 的胶乳和脂族环氧树脂系统的组合得到了具有改善的粘合性能和冻融性能的低 VOC 的涂料。虽然并不希望受到理论的约束，但是这显示出未固化的环氧树脂系统作为有效的聚结试剂对胶乳组分起作用。

[0035] 在另一个实施方案中，两组分的脂族环氧涂料系统被施用于基材，且然后用第二涂料系统在其上涂布。在第一涂料系统中应用脂族环氧系统（这与芳族环氧系统不同）允许在施用第二涂料系统之前，第一涂料系统还没有完全干的情况下运行生产线。虽然并不希望受到理论的约束，但是目前认为未固化的环氧树脂可迁移到随后施用的涂料系统中。与大多数芳族环氧树脂不同，所公开的脂族环氧树脂在受到紫外线照射时，并不会显示出期望量的“粉化 (chalking)”。当涂布基材将要长时间受阳光照射时，这是特别有优势的。

[0036] 术语“脂族环氧”意思是环氧树脂不是主要从苯酚或取代的苯酚化合物（如苯基苯酚、丁基苯酚、壬基苯酚、甲酚、双酚 A、双酚 F、丁氧基羟甲基化双酚 A、线型酚醛清漆酚醛塑料 (novolac phenolics)、可溶酚醛树脂酚醛塑料 (resoles phenolics) 以及类似物）中衍生的。然而，术语“脂族环氧”确实包括环氧官能胶乳聚合物（如基于 GMA 的胶乳聚合物），环氧官能胶乳聚合物自身可用诸如苯乙烯的不含苯酚的芳族单体形成。优选地，根据脂族环氧官能树脂的总重量，脂族环氧官能树脂将会从具有小于约 5% 芳族醇基团的化合物（如苯酚、苯基苯酚、丁基苯酚、壬基苯酚、甲酚、双酚 A、双酚 F、丁氧基羟甲基化双酚 A、线型酚醛清漆酚醛塑料、可溶酚醛树脂酚醛塑料及类似物）中衍生。更优选地，脂族环氧官能树脂将会从具有小于约 3% 芳族醇基团的化合物中衍生。最优选地，脂族环氧官能树脂将会从具有小于约 1% 芳族醇基团的化合物中衍生。此外，术语“脂族环氧”确实包括例如，由环氧乙烷前体分子（如表氯醇）和不含苯酚的芳族酸（如间苯二酸）的反应产物形成的环氧官能树脂。术语“脂族环氧”也包括主要从苯酚或取代苯酚中衍生的环氧树脂，其中苯酚或取代苯酚的芳族环结构已被氢化（如氢化双酚 A）。

[0037] 脂族环氧树脂系统的应用为优选的涂料系统提供了又一种优势。在另一个实施方案中，本发明提供了 2-组分的脂族环氧树脂，其可作为一次涂料 (one-coat) 系统。在这个实施方案中，提供了包括脂族环氧树脂系统的第一涂料的水泥纤维板产品。涂料适合于长期暴露于外部，诸如在当场施用 (field-applied) 面漆之前可能经受的暴露。换句话说，提供了一种显示出可接受的风化特性和冻融特性的涂布水泥纤维板制品。当从制造商处接收到制品时，可对其进行安装，然后可以施用最终的建筑颜料涂料。在优选的实施方案中，在施用最终的涂料之前，该产品可以经受住自然环境六个月。

[0038] 在另一个实施方案中，涂料系统包括两部分系统，其中第一部分包括胶乳聚合物溶液、分散在溶液中的环氧树脂和可选的添加剂（如消泡剂、润湿剂、消光剂、染料、颜料等），以及第二部分含有胺溶液、还有可选的添加剂（如消泡剂、润湿剂、消光剂、染料、颜料等）、可选的硅酸盐或可选的另外的胶乳聚合物。

[0039] 在又一个实施方案中，涂料系统包括两部分系统，其中第一部分包括环氧官能胶乳聚合物溶液和可选的添加剂（如消泡剂、润湿剂、消光剂、染料、颜料等），以及第二部分含有胺溶液、还有可选的添加剂（如消泡剂、润湿剂、消光剂、染料、颜料等）、可选的硅酸盐或可选的另外的胶乳聚合物（非环氧官能的）。

[0040] 在具有两部分的实施方案中，所述两部分以常规方式被混合来形成第一涂料系统并施用于制品，或者可以如国际专利申请序列第 PCT/US2007/002347 号所描述的方式将所述第一涂料系统施用于制品。

[0041] 第一涂料系统包括可以被施用一层或多层的一种或多种涂料组合物。在某些实施方案中，一种或多种涂料组合物的每一种都是含水组合物。

[0042] 在一个实施方案中，第一涂料系统包括胶乳聚合物和脂族环氧树脂系统。用于此实施方案的特定的涂料组合物的示例包括：(i) 胶乳聚合物和脂族环氧树脂系统，(ii) 胶乳聚合物、脂族环氧树脂系统以及硅酸盐，(iii) 胶乳聚合物、脂族环氧树脂系统、烯属单体以及硅酸盐，(iv) 胶乳聚合物、脂族环氧树脂系统、硅酸盐以及一种或多种颜料，(v) 环氧官能胶乳聚合物系统和硅酸盐，或 (vi) 环氧官能胶乳聚合物系统、硅酸盐以及一种或多种颜料。在优选的实施方案中，环氧树脂系统是两部分系统，其中第一部分包含环氧官能树

脂且第二部分包含与环氧基反应的化合物（如胺化合物）。一种基于非挥发性组分的示例性的涂料组合物包括 5wt. %—50wt. % 的脂族环氧树脂,其环氧当量 (EEW) 在 75 和 1000 之间;20wt. %—80wt. % 的胶乳聚合物,其优选的 T<sub>g</sub> 为 5°C—50°C;2wt. %—15wt. % 的胺交联剂,其反应氢当量在 20 和 500 之间;以及 0wt. %—40wt. % 的硅酸盐。优选的两组分系统在 25.6°C (78 °F) 下具有超过 2 小时的储存期或者如国际专利申请序列第 PCT/US2007/002347 号所描述的来施用。

[0043] 所公开的涂料组合物可以代替现有技术中的“密封剂”、“底漆”和“面漆”来使用,或者除了现有技术中的这些之外,所公开的涂料组合物可以再另外使用。然而,所公开的组合物本身可能并不恰好合适地归于任何一类,并且这样的术语不应是限制性的。

[0044] 制品的一个或多个表面被含水涂料系统涂布。涂料系统包括可以被施用一层或多层的一种或多种涂料组合物。

[0045] 优选的涂料系统也可包括以下附加特征中的一种或几种:

[0046] 一低 VOC;

[0047] 一增大了制品吸收水的阻力(吸收到制品中);

[0048] 一改善或促进了其他的涂料对制品表面(如面漆)的粘合;

[0049] 一增强了制品的表面完整性(如,通过起到更像其他复合材料中的粘合剂的强化纤维和水泥基体的作用);

[0050] 一避免制品在冻/融条件下膨胀;或

[0051] 一通过使纤维层粘合在一起来增强制品边缘的完整性,

[0052] 一抗粘着性。

[0053] 示例性的第一涂料系统包括聚合物颗粒的水分散体、脂族环氧树脂系统、可选地硅酸盐、可选地一种或多种烯属单体或低聚物以及可选的添加剂(如消泡剂、润湿剂、消光剂、染料、颜料等)。

[0054] 使用在第一涂料系统中的示例性的聚合物颗粒的水分散体是胶乳聚合物、聚氨基甲酸酯、聚酰胺、氯化聚烯烃、丙烯酸树脂、乙烯树脂、油改性聚合物、聚酯,以及其混合物或共聚物。更优选地,聚合物颗粒的水分散体是胶乳聚氨基甲酸酯或水可分散的聚氨基甲酸酯。

[0055] 在一个可选的实施方案中,多组分组合物可包括聚合物颗粒的水分散体、硅酸盐、可选的添加剂(如消泡剂、润湿剂、消光剂、染料、颜料等)以及可选地如在此以引用方式并入的美国专利申请序列第 60/764,044 号中描述的一种或多种烯属单体或低聚物。虽然优选添加具有环氧组分的聚合物颗粒的水分散体,但是这些另外的成分可以添加到任意的组分中。在一个实施方案中,当结合多组分组合物时,多组分组合物将会包括胶乳聚合物、硅酸钾、环氧低聚物(如包含环氧低聚物的氢化双酚 A)、聚合的胺交联剂以及水。

[0056] 多种聚合物材料可用在所公开的聚合物颗粒的水分散体中,所述聚合物材料包括:(甲基)丙烯酸聚合物、乙烯基树脂、油改性聚合物、聚酯、聚氨基甲酸酯、聚酰胺、氯化聚烯烃,以及其混合物或共聚物。胶乳聚合物可容易地以适中的成本来合成并且提供了优选等级的聚合物颗粒的水分散体。通常通过用一种或多种烯属化合物(优选单体)的连锁聚合来制备胶乳聚合物。用来制备胶乳聚合物的烯属化合物的非限制性的示例包括:乙烯、丁二烯、丙烯、丁烯、异丁烯、丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙

烯酸丙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸 2-乙基己酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丙酯、甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸叔丁酯、甲基丙烯酸-2-乙基己酯、丙烯酸羟乙酯、甲基丙烯酸羟乙酯、丙烯酸羟丙酯、丙烯酸羟丁酯、甲基丙烯酸羟丁酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯、丙烯酸缩水甘油酯、丙烯酸-4-羟丁基酯缩水甘油醚 (4-hydroxybutyl acrylate glycidylether)、丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、苯乙烯、 $\alpha$ -甲基苯乙烯、叔丁基苯乙烯、乙烯基甲苯、乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、甲基丙烯酸烯丙酯、甲基丙烯酸乙酰乙酰基乙酯 (AAEM)、双丙酮丙烯酰胺、甲基丙烯酸二甲氨基酯 (dimethylaminomethacrylate)、甲基丙烯酸二甲氨基酯、N-羟基(甲基)丙烯酰胺、乙烯基醚顺丁烯二酸酯/反丁烯二酸酯、VERSATIC™酸 (VERSATIC 酸是包含约 5 个至约 10 个碳原子的多支链结构的合成的饱和一元羧酸) 的乙烯酯, 以及其混合物。优选地, 胶乳聚合物是 (甲基) 丙烯酸聚合物。

[0057] 通常单独使用或一起使用一种或多种非离子乳化剂或阴离子乳化剂 (即表面活性剂) 来稳定胶乳聚合物。非离子乳化剂的示例包括叔辛基苯氧乙基聚 (39) 乙氧基乙醇、十二烷基氧基聚 (10) 乙氧基乙醇、壬基苯氧乙基聚 (40) 乙氧基乙醇、聚乙二醇 2000 单油酸酯、乙氧基化蓖麻油、氟化烷基酯和烷氧基化物、聚氧乙烯 (20) 脱水山梨醇单月桂酸酯、蔗糖单椰油酯、双 (2-丁基) 苯氧基聚 (20) 乙氧基乙醇、羟乙基纤维素聚丙烯酸丁酯接枝共聚物、二甲基硅氧烷聚亚烷基氧化物接枝共聚物、聚 (环氧乙烷) 聚 (丙烯酸丁酯) 嵌段共聚物、环氧丙烷和环氧乙烷的嵌段共聚物、用 30 摩尔的环氧乙烷乙氧基化的 2, 4, 7, 9-四甲基-5-癸炔-4, 7-二醇、N-聚氧乙烯 (20) 月桂酰胺、N-月桂基-N-聚氧乙烯 (3) 胺和聚 (10) 乙烯乙二醇十二烷基硫醚。阴离子乳化剂的示例包括十二烷基硫酸钠、十二烷基苯磺酸钠、硬脂酸钾、二辛基磺基琥珀酸钠 (sodium dioctyl sulfosuccinate)、十二烷基二苯氧二磺酸钠 (sodium dodecyldiphenyloxide disulfonate)、壬基苯氧乙基聚 (1) 乙氧基乙基硫酸铵盐、苯乙烯磺酸钠、十二烷基烯丙基磺基琥珀酸钠、亚麻油脂肪酸、乙氧基化的壬基苯酚或十三烷基醇的磷酸酯的钠、钾或铵盐、辛苯聚糖-3-磺酸钠 (sodium octoxynol-3-sulfonate)、椰油基肌氨酸钠、1-烷氧基-2-羟丙基磺酸钠、 $\alpha$ -烯烷基 ( $C_{14}$ - $C_{16}$ ) 磺酸钠、羟基链烷醇的硫酸盐、N-(1, 2-二羧乙基)-N-十八烷基磺基琥珀酰胺酸四钠、N-十八烷基磺基琥珀酰胺酸二钠、烷基酰胺聚乙氧基磺基琥珀酸二钠、磺基琥珀酸的乙氧基化壬基苯酚半酯二钠和叔辛基苯氧基乙氧基聚 (39) 乙氧基乙基硫酸的钠盐及类似物。此外, 可应用各乳化剂的组合。

[0058] 如果期望的话, 可用碱溶性聚合物来稳定胶乳聚合物。可用丙烯酸或甲基丙烯酸或其他可聚合的酸性单体 (通常大于 7%) 形成聚合物, 并通过添加氨水或其他碱来溶解所述聚合物来制备碱溶性聚合物。参见如公开的美国专利申请第 2006/0135684A1 号和 2006/0135686A1 号。碱溶性聚合物的示例包括 JONCRYL™ 675 和 JONCRYL 678。美国专利 US5, 962, 571 中概括了一种用于制备碱溶性聚合物的示例性的方法。

[0059] 具有一些酸性官能度的胶乳聚合物有时通过使用氨水或胺中和来进一步稳定。发现用含氮的碱 (例如氨水或胺) 中和或部分中和水性乙酰乙酰基官能聚合物可在某些情况下导致透明涂层中的不希望的光泽外观。尽管并非期望是限制性的, 但是认为这种外观可能通过形成互变异构烯醇构型或烯胺构型而引起。使用无氮的碱 (如无机金属碱, 诸如 KOH、CaOH、NaOH、LiOH 等) 可解决或减轻这些类型的涂层存在的这种问题。其他这样的无氮的碱也可以以这种方式被使用。

[0060] 水溶性的自由基引发剂通常用于胶乳聚合物的聚合反应中。在下面描述示例性的水溶性的自由基引发剂。引发剂的量基于单体的总量,优选为 0.01wt. %至 3wt. %。在氧化还原系统中,还原剂的量基于单体的总量,优选为 0.01wt. %至 3wt. %。反应温度可以在 10°C 至 100°C 的范围内。

[0061] 示例性的商业上可得的胶乳聚合物包括 AIRFLEX™ EF811(可从 Air Products 得到)、EPS 2505(可从 EPS/CCA 得到)以及 NEOCAR™ 2300、NEOCAR 820 和 NEOCAR 2535(可从 Dow Chemical Co. 得到)。其他示例性的胶乳聚合物包括在审公布的美国专利申请第 2007/0110981A1 号中所述的胶乳聚合物。优选地,胶乳聚合物在小于约 7.5、更优选小于约 6.0,且最优选小于约 5.5 的 pH 下制备。优选地,胶乳聚合物基本上不含氨,这意指胶乳聚合物含有以聚合物的非挥发物计小于约 1%的氨、更优选以聚合物的非挥发物计小于约 0.3%的氨以及最优选以聚合物的非挥发物计小于约 0.1%的氨。

[0062] 可选地,也可用烯基或其他可交联的基团来官能化胶乳聚合物,其中期望使胶乳聚合物能参与辐射固化。示例性的官能化胶乳聚合物包括在 2005 年 12 月 14 日提交的美国专利申请序列第 11/300,070 号和 2006 年 1 月 30 日提交的第 11/342,412 号,以及上面提到的申请序列第 11/560,329 号中公开的 ROSHIELD™ 3120(可从 Rohm&Haas 获得)和 AAEM 官能胶乳聚合物

[0063] 示例性的胶乳聚合物包括多级胶乳以及官能化胶乳(如环氧官能胶乳、AAEM 官能胶乳等)和多级官能化胶乳。

[0064] 优选的单级胶乳聚合物具有至少 5°C、更优选至少 15°C,且最优选至少 25°C,以及最佳至少 30°C 的玻璃转化温度(Tg)。供使用的优选的单级胶乳聚合物具有小于 70°C、更优选小于 60°C 以及最优选小于 50°C 的 Tg。

[0065] 优选的多级胶乳聚合物具有 50wt. %和 90wt. %之间的硬链段(hard segments)和 10wt. %和 50wt. %之间的软链段(soft segments)。硬链段优选具有 30°C 和 70°C 之间、更优选 30°C 和 130°C 之间的 Tg,而软链段优选具有 0°C 和 25°C 之间的 Tg。

[0066] 当用 Rhopoint 1212/42、MFFT Bar-60 进行测试时,具有环氧乙烷基的优选的第一组分具有小于约 30°C、更优选小于约 20°C 和最优选小于约 15°C 以及最佳小于约 10°C 的最小成膜温度(MFFT)。

[0067] 优选地,第一涂料组合物包括脂族环氧树脂系统。这种脂族环氧树脂系统可包括用脂族组分制成的多官能环氧树脂(如二官能环氧树脂、三官能环氧树脂、四官能环氧树脂以及其他多官能环氧树脂)。这种多官能环氧树脂的示例包括含环氧基的化合物(如表氯醇)与多官能脂族醇或脂族酸的反应产物。

[0068] 根据一个实施方案,将环氧涂料系统施用于纤维水泥基材。环氧涂料系统通常是包括环氧涂料系统的多组分涂料系统,环氧涂料系统包括国际专利申请系列号 PCT/US2007/002347 中所描述的那些环氧涂料系统。环氧基涂料包括由脂族或芳族原材料制备的多官能环氧官能涂料,如,树脂(如二官能环氧树脂、三官能环氧树脂、四官能环氧树脂以及其他多官能环氧树脂)。目前,在原材料可能长期暴露于 UV 辐射的情况下,脂族原材料是优选的。这种多官能环氧树脂的示例包括含环氧基的化合物(如表氯醇)与多官能的醇或酸的反应产物。脂族环氧的另一类是从诸如二氧化柠檬烯、环氧化油和类似物的氧化烯烃衍生得到的。

[0069] 在另一个实施方案中,可通过使所需比例的脂族多元醇化合物与环氧乙烷前体分子(如表氯醇)进行反应来制备环氧树脂。这种反应的过程通常是本领域已知的且公开在,如美国专利 US2,633,458 中。例如,表氯醇可与下面示例性的含醇物质或含羧酸物质(或这种物质的混合物)进行反应来形成环氧树脂,示例性的含醇物质或含羧酸物质是:乙二醇、丙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,3-丁二醇、2-甲基-1,3-丙二醇、新戊二醇、2,2-丁基乙基丙二醇、己二醇、二甘醇、一缩二丙二醇、聚乙二醇、聚丙烯醇、环己烷二甲醇(cyclohexane dimethylol)、2,2,3-三甲基戊二醇、三羟甲基丙烷(“TMP”)、乙氧基化 TMP、丙氧基化 TMP、丙三醇、丙氧基化丙三醇、季戊四醇、乙氧基化季戊四醇、丙氧基化季戊四醇、二季戊四醇、三季戊四醇、乙氧基化和丙氧基化的二季戊四醇和三季戊四醇、双三羟甲基丙烷、羟基新戊酸羟基新戊酰酯(hydropivalyl hydroxypivalate)、氢化双酚 A、乙氧基化和丙氧基化的氢化双酚 A、异山梨醇、丙二酸、琥珀酸、戊二酸、癸二酸、反丁烯二酸、己二酸、庚二酸、六氢邻苯二甲酸、1,3-环己烷二羧酸和 1,4-环己烷二羧酸、邻苯二甲酸、间苯二甲酸、顺丁烯二酸、氯桥酸、乙醇酸、柠檬酸、偏苯三酸、乳酸、己内酯及类似物。其他醇或酸也可应用。优选的醇包括新戊二醇、三羟甲基丙烷和氢化双酚 A。

[0070] 与聚合物颗粒的水分散体相区分的优选的环氧树脂的特征在于包括至少一个环氧乙烷化学基团的分子结构。环氧树脂可以是低分子量的分子(如具有小于约 1000 道尔顿的重均分子量),或可以是更高分子量的分子的形式(如具有大于约 1000 道尔顿的重均分子量)。优选的环氧树脂具有在 200 和 25,000 之间、更优选在 200 和 10,000 之间以及最优选在 200 和 2,000 道尔顿之间的分子量。优选的环氧树脂具有在约 75gm/环氧基和 1,000gm/环氧基之间、更优选在 85gm/环氧基和 800gm/环氧基之间和最优选在 90gm/环氧基和 350gm/环氧基之间以及最佳在 90gm/环氧基和 250gm/环氧基之间的环氧当量(EEW)。优选的脂族环氧树脂具有在约 1 和 5 之间、更优选在约 1.5 和 4 之间以及最优选在约 2 和 3.5 之间的官能度。在一些实施方案中,环氧树脂具有多个环氧乙烷基且能够起交联剂的作用。在这个实施方案中,环氧官能聚合物可以与双组分环氧中存在的胺交联。

[0071] 优选地,基于环氧涂料系统的固体总重量,第一涂料组合物包括至少约 2wt%、更优选包括至少约 3wt%,以及最优选包括至少约 4wt%的脂族环氧树脂。基于环氧涂料系统的固体总重量,第一涂料组合物还优选包括小于约 40wt%、更优选包括小于约 30wt%以及最优选包括小于约 15wt%的脂族环氧树脂。

[0072] 环氧树脂可以与诸如胺、酸、乙酰乙酰基、羟基等活性氢化合物反应或交联。示例性的胺包括诸如来自 Hexion 的 EPIKURE™ 3000 系列的酰氨基胺、诸如来自 Hexion 的 EPIKURE 3100 系列的聚胺、诸如来自 Hexion 的 EPIKURE 3200 系列的脂族胺和改性的脂族胺、诸如来自 Hexion 的 EPIKURE 3300 系列的脂环族胺、诸如来自 Hexion 的 EPIKURE 6870、8290、8535、8536、8537 和 8540 的水性/水分散的胺、诸如来自 CVC Specialty Chemicals 的 Omnicure DDA 系列的双氰胺、诸如来自 Huntsman 的 JEFFAMINE™系列(M、D、ED、EDR、T、SD、ST、HK 和 XTJ)的聚氧化烯基胺、氨基官能酚醛树脂(如苯代三聚氰胺)以及诸如异佛尔酮二胺、哌嗪及类似物的其他单体胺。

[0073] 环氧官能度对活性氢官能度(如氨基官能度)的比通常由每种组分的当量和混合重量比来控制。基材形态和孔隙率以及所期望的施用粘度决定了所期望的最佳比。此外,可以按不同百分数的固体(非挥发性物质的百分数)或按不同的湿膜厚度来施用环氧官能组

分和活性氢官能组分以获得所期望的混合重量比。优选地,环氧树脂系统具有小于约 6:1、更优选小于约 4:1 和最优选小于约 2:1 以及最佳小于约 1.4:1 的环氧乙烷基对活性氢基的比。优选地,环氧树脂系统具有大于约 1:2、更优选大于约 1:1.5、最优选大于约 1:1.2 且最佳大于约 1:1.1 的环氧乙烷基对活性氢基的比。在优选的实施方案中,环氧树脂系统具有约 1:1 的环氧乙烷基对活性氢基的比。

[0074] 在一个实施方案中,将脂族环氧树脂结合到胶乳聚合物中。例如,环氧树脂-胶乳聚合物的共混物可通过下列方法来制备:(i) 将环氧树脂直接加入到胶乳聚合物中并混合,(ii) 将预乳化的环氧树脂与胶乳聚合物混合,(iii) 在胶乳合成期间,将环氧树脂添加到胶乳单体进料中,或(iv) 将环氧树脂和胶乳聚合物在静态混合器中混合,并将该混合物与包含胺交联剂的第二组分混合,然后施用于制品。环氧树脂也可以按照国际专利申请系列号 PCT/US2007/002347 中概括的任意一种方法来施用。

[0075] 优选地,将脂族环氧树脂直接添加到胶乳聚合物中以形成环氧涂料系统的第一组分。活性氢化合物(如胺组分)以环氧涂料系统的单独组分被提供。通过将脂族环氧树脂直接添加到胶乳中能够避免制备单独的环氧树脂分散体的步骤。

[0076] 也可以使用环氧官能胶乳聚合物。当使用环氧官能单体(如甲基丙烯酸缩水甘油酯,GMA)形成胶乳聚合物时,优选在单体加成的最后部分期间,将环氧官能单体添加到反应容器中。优选地,在单体加成的最后 50% 期间,添加环氧官能单体,更优选地,在单体加成的最后 35% 期间,添加环氧官能单体,且最优选地,在单体加成的最后 20% 期间,添加环氧官能单体。认为,通过在反应之末添加环氧官能单体,环氧基在较好的位置结合到聚合物颗粒中以便随后与环氧反应性官能团(胺组分)反应。

[0077] 用梯度胶乳聚合物也是有优势的,在制造聚合物的整个过程中,梯度胶乳聚合物可以包含不同水平的环氧官能单体。例如,一种情形是可以从基本上不含环氧官能单体的或除去了环氧官能单体的单体组合物开始,然后在聚合反应中的某一点开始把包含环氧官能单体的单体组合物加入到低环氧官能单体的或除去了环氧官能单体的进料中。生成的胶乳聚合物可以具有从聚合物颗粒中心的低环氧官能度到聚合物颗粒表面的高环氧官能度的梯度,聚合物颗粒表面被认为是与环氧反应性官能团反应的更佳位置。

[0078] 优选地,基于胶乳聚合物固体的总重量,环氧官能胶乳聚合物具有小于约 15,000、更优选小于约 7,000 以及最优选小于约 4,000 的环氧当量。优选地,基于胶乳聚合物固体的总重量,环氧官能胶乳聚合物具有大于约 450、更优选大于约 1,000 以及最优选大于约 1,600 的环氧当量。

[0079] 在某些实施方案中,环氧化合物反应性官能团(如氨基官能化合物)和环氧官能涂料组合物(环氧乙烷官能化合物)中的一种或两种可以用化学方法封闭以拖延化学反应的开始直至期望的时刻,这时,用刺激物来脱封闭各组分并允许反应。例如,胺基可被封闭以形成酮亚胺(ketimene),后者可在湿气存在的情况下脱封闭。可加热被封闭的组分来帮助脱封闭。

[0080] 优选的氨基官能化合物可通过包括诸如  $>NH$  或  $-NH_2$  的至少一个化学基团的分子结构来表征。氨基官能化合物可以是低分子量的分子(如具有小于约 1000 道尔顿的重均分子量),或可以是更高分子量的分子(如具有大于约 1000 道尔顿的重均分子量)。优选的氨基官能化合物具有在 100 道尔顿和 30,000 道尔顿之间、更优选在 200 道尔顿和 10,000



道尔顿之间的分子量。优选的氨基官能化合物具有在 20gm/ 胺基和 1500gm/ 胺基之间、更优选在 20gm/ 胺基和 750gm/ 胺基之间以及最优选在 20gm/ 胺基和 300gm/ 胺基之间的胺当量。在一些实施方案中,氨基官能化合物具有多个氨基基团并且能够起到交联剂的作用。

[0081] 所公开的涂料系统可包括一种或多种可选的水溶性硅酸盐。对包含这种硅酸盐的涂料组合物进行的目视观测表明包含硅酸盐改善了水泥纤维板基材对涂料组合物的吸收。硅酸盐的示例包括硅酸锂、硅酸钾、硅酸钠、硅酸铵及类似物。在优选的实施方案中,基于非挥发性组分的总重量,硅酸盐的量是按重量计约 2% 至约 50%、更优选按重量计约 5% 至约 40% 且最优选按重量计约 10% 至约 35%。硅酸盐可通过许多化学供应商获得。例如,硅酸钠(有时称为水玻璃)可以多种形式获得,包括原硅酸钠( $\text{Na}_4\text{SiO}_4$ )、偏硅酸钠( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ )、聚硅酸钠( $(\text{Na}_2\text{SiO}_3)_n$ )和焦硅酸盐( $\text{Na}_6\text{Si}_2\text{O}_7$ )。硅酸钠和硅酸钾(有时称为钾水玻璃)可从 PQ Corporation, Valley Forge, PA. 获得。

[0082] 多种烯属化合物可以使用在所公开的涂料系统中。烯属化合物是具有至少一个不饱和部位的含碳化合物,此部位能够进行反应,任选地在引发剂存在下进行反应以提供聚合产物或交联产物。烯属化合物的非限制性的示例包括单体,如(甲基)丙烯酸酯、乙烯基、乙烯基醚、烯丙基醚、乙烯基酯、不饱和油(包括单酸甘油酯、甘油二酯和甘油三酯)、不饱和脂肪酸及类似物或混合物。烯属化合物还包括具有至少一个不饱和部位的低聚物或聚合物,此部位能够进行反应,任选地在引发剂存在下进行反应以提供聚合产物或交联产物。

[0083] 示例性的烯属单体包括未取代的或取代的  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{15}$  醇的(甲基)丙烯酸酯,所述醇如三丙二醇、异冰片醇、异癸醇、苯氧基乙醇、三羟乙基异氰尿酸酯、三羟甲基丙烷乙氧基化物、二-三羟甲基丙烷乙氧基化物、己二醇、乙氧基化新戊二醇、丙氧基化新戊二醇、乙氧基化苯酚、聚乙二醇、双酚 A 乙氧基化物、三羟甲基丙烷、丙氧基化丙三醇、季戊四醇、四氢糠醇、 $\beta$ -羧乙基醇或其组合。例如,烯属单体可以是(甲基)丙烯酸异冰片酯、(甲基)丙烯酸异癸酯、(甲基)丙烯酸苯氧基乙酯、三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、烷氧基化环己烷二甲醇二(甲基)丙烯酸酯(alkoxylated cyclohexane dimethanol di(meth)acrylate)、三羟甲基丙烷乙氧基化物三(甲基)丙烯酸酯(trimethylolpropane ethoxylate tri(meth)acrylate)、二(甲基)丙烯酸二丙二醇酯、二(甲基)丙烯酸三丙二醇酯、二(甲基)丙烯酸己二醇酯、(甲基)丙烯酸四氢糠酯、三(甲基)丙烯酸季戊四醇酯、四(甲基)丙烯酸季戊四醇酯、六(甲基)丙烯酸二-季戊四醇酯、二-(三羟甲基丙烷四(甲基)丙烯酸酯)、丙氧基化三(甲基)丙烯酸丙三酯(propoxylated glycerol tri(meth)acrylate)、 $\beta$ -羧乙基(甲基)丙烯酸酯、双酚 A 乙氧基化物二(甲基)丙烯酸酯(bisphenol A ethoxylate di(meth)acrylate)、乙氧基化二(甲基)丙烯酸新戊二醇酯(ethoxylated neopentyl glycol di(meth)acrylate)、丙氧基化二(甲基)丙烯酸新戊二醇酯(propoxylated neopentyl glycol di(meth)acrylate)、二-(三羟甲基丙烷四(甲基)丙烯酸酯)或其组合。优选的烯属单体包括三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、双酚 A 乙氧基化物二(甲基)丙烯酸酯、丙氧基化三(甲基)丙烯酸丙三酯、三羟甲基丙烷乙氧基化物三(甲基)丙烯酸酯、二-(三羟甲基丙烷四(甲基)丙烯酸酯)或其组合。烯属单体可以包含( $\text{C}_1$ - $\text{C}_{15}$ )醇基,如羟甲基、1-羟乙基、2-羟乙基、1-羟丙基、2-羟丙基、3-羟丙基、1-羟丁基、4-羟丁基、1-羟戊基、5-羟戊基、1-羟己基、6-羟己基、1,6-二羟己基、1,4-二羟丁基及类似物。

[0084] 示例性的烯丙基醚单体包含一个或多个烯丙基醚基,其通常键合到可以多种多元

醇为基础的核心结构基团 (core structural group)。多元醇的非限制性的示例包括新戊二醇、三羟甲基丙烷、乙二醇、丙二醇、丁二醇、二甘醇、1,3-丙二醇、三甘醇、三羟甲基乙烷、季戊四醇、二季戊四醇、二-三羟甲基丙烷、甘油、丙氧基化甘油、双甘油、1,4-丁二醇、1,6-己二醇、1,4-环己烷二甲醇以及上面与(甲基)丙烯酸酯一起提到的其他多元醇的任意一种。其他示例性的烯丙基醚单体包括羟乙基烯丙基醚、羟丙基烯丙基醚、三羟甲基丙烷单烯丙基醚、三羟甲基丙烷二烯丙基醚、三羟甲基乙烷单烯丙基醚、三羟甲基乙烷二烯丙基醚、甘油单烯丙基醚、甘油二烯丙基醚、季戊四醇单烯丙基醚、季戊四醇二烯丙基醚、季戊四醇三烯丙基醚、1,2,6-己三醇单烯丙基醚、1,2,6-己三醇二烯丙基醚以及类似物。优选的烯丙基醚包括多丙氧基化和乙氧基化形式的烯丙基醚。

[0085] 示例性的乙烯基醚单体包含一种或多种乙烯基醚基且包括4-羟丁基乙烯基醚、1,4-环己烷二甲醇单乙烯基醚、1,4-环己烷二甲醇二乙烯基醚、乙二醇单乙烯基醚、乙二醇二乙烯基醚、二乙二醇单乙烯基醚、二乙二醇二乙烯基醚、三甘醇二乙烯基醚及类似物。优选的乙烯基醚单体包括丙氧基化或乙氧基化形式的乙烯基醚单体。

[0086] 烯属化合物可以通过辐射,如可见光、紫外光、电子束及类似物来固化。引发剂系统对电子束固化是不需要的,但是对于其他辐射源是需要的,其通常将会基于固化能量(如UV、可见光或其他能量)的特定类型和所采用的固化机理(如自由基、阳离子或其他固化机理)来选择。因此,在一个优选的实施方式中,涂料系统是可电子束固化的,且不需要引发剂。在另一个优选的实施方式中,涂料系统是可UV固化的且可自由基聚合的,并包括UV光引发剂系统,该UV光引发剂系统响应UV光而产生自由基且由此固化涂层。示例性的光引发剂、共引发剂或增效剂公开在美国专利申请第11/342,412号中。

[0087] 优选地,基于涂料系统中的非挥发性组分的总重量,所公开的涂料系统或涂料组合物包含按重量计约2%至约50%、更优选按重量计约5%至约40%且最优选按重量计约10%至约35%的单独的烯属化合物。

[0088] 使用在此处的涂料系统中的其他任选的组分描述在Koleske等人,Paint and Coatings Industry,2003年4月,第12-86页中。可以采用的典型的增强性能的添加剂包括表面活性剂(surface active agent)、颜料、色料、染料、表面活性剂(surfactant)、分散剂、消泡剂、增稠剂、热稳定剂、匀染剂、聚结剂、抗微生物剂、防霉剂、防堵孔剂、固化指示剂、增塑剂、填料、沉淀抑制剂、紫外光吸收剂、荧光增白剂及改变性质的类似物。

[0089] 优选地,以约 $6\text{gm}/\text{m}^2$ 和 $60\text{gm}/\text{m}^2$ 之间、更优选约 $4\text{gm}/\text{m}^2$ 和 $45\text{gm}/\text{m}^2$ 之间且最优选约 $3\text{gm}/\text{m}^2$ 和 $30\text{gm}/\text{m}^2$ 之间的干膜重量将第一涂料组合物施用于基材。在第一涂料系统干燥或以其他方式硬化之后,第一涂料系统的推荐厚度是约2微米至约75微米且更优选约3微米至约30微米、最优选约3微米至约20微米以及最佳约4微米至约13微米。

[0090] 可用在第一涂料系统中的示例性的涂料组合物在下面列出。示例性的涂料组合物还可包含任选的添加剂(如消泡剂、润湿剂、消光剂、染料、颜料等)。这并不期望是基于水的涂料组合物的示例的穷举性目录。示例包括具有下面的主要成分的组合物:

[0091] A 胶乳聚合物和脂族环氧树脂系统;

[0092] B 胶乳聚合物、脂族环氧树脂系统和硅酸盐;

[0093] C 环氧官能胶乳系统;

[0094] D 环氧官能胶乳系统和硅酸盐;以及

[0095] E 环氧官能胶乳系统、脂族环氧树脂和硅酸盐。

[0096] 组合物 A2 至 C2—前面提到的示例性的涂料组合物可以进一步包括一种或多种可选的烯属化合物和引发剂。示例性的烯属化合物包括上面描述的那些烯属化合物以及多官能烯属化合物（如二官能（甲基）丙烯酸酯和三官能（甲基）丙烯酸酯及四官能（甲基）丙烯酸酯）。优选的这种烯属单体包括三羟甲基丙烷三丙烯酸酯 (TMPTA)、二-三羟甲基丙烷四丙烯酸酯（二-TMPTA）（两者都可从 Sartomer 获得）、丙氧基化三丙烯酸丙三酯（可从 Sartomer 获得，为 SR 9020 和 SR 9021），这些物质的甲基丙烯酸酯类型、其混合物及类似物。示例性的引发剂包括氧化还原、热或辐射活化的引发剂，如光引发剂。在光引发剂中，适于在本发明中与具有（甲基）丙烯酸酯或烯丙基醚官能团的树脂一起使用的是  $\alpha$ -裂解型光引发剂和夺氢型 (hydrogen abstraction type) 光引发剂。光引发剂可包括其他试剂，诸如共引发剂或有助于光化学引发反应的光引发剂增效剂。合适的裂解型光引发剂包括  $\alpha$ ,  $\alpha$ -二乙氧基苯乙酮 (DEAP)、二甲氧基苯基苯乙酮（可以 IRGACURE™651 的商品名从 Ciba Corp., Ardsley, NY 购得）、羟基环己基苯酮（可以 IRGACURE 184 的商品名从 Ciba Corp. 购得）、2-羟基-2-甲基-1-苯基丙-1-酮（可以 DAROCUR™1173 的商品名从 Ciba Corp. 购得）、25:75 的双-(2,6-二甲氧基苯甲酰基)-2,4,4-三甲基戊基氧化膦和 2-羟基-2-甲基-1-苯基丙-1-酮的共混物（可以 IRGACURE 1700 的商品名从 Ciba Corp. 购得）、50:50 的 2-羟基-2-甲基-1-苯基丙-1-酮和 2,4,6-三甲基苯甲酰基-二苯基氧化膦的共混物 (TPO, 可以 DAROCUR 4265 的商品名从 Ciba Corp. 购得)、氧化膦、2,4,6-三甲基苯甲酰基（可以 IRGACURE 819 和 IRGACURE819DW 的商品名从 Ciba Corp. 购得）、2,4,6-三甲基苯甲酰基-二苯基氧化膦（可以 LUCIRIN 的商品名从 BASF Corp., Mount Olive, NJ 购得），以及 70% 的低 2-羟基-2-甲基-4-(1-甲基乙烯基) 苯基丙-1-酮和 30% 的 2-羟基-2-甲基-1-苯基丙-1-酮的混合物（可以 KIP 100 的商品名从 Sartomer, Exton, PA 购得）。合适的夺氢型光引发剂包括二苯甲酮、取代的二苯甲酮（如可以 ESCACURE Tzt 的商品名从 Fratelli-Lamberti 购得的取代的二苯甲酮，由 Sartomer, Exton, PA 销售）以及其他二芳酮，如咕吨酮、噻吨酮、米氏酮、二苯基乙二酮、醌以及上述所有物质的取代衍生物。优选的光引发剂包括 DAROCUR 1173、KIP 100、二苯甲酮以及 IRGACURE 184。特别优选的引发剂混合物可以 IRGACURE 500 的商品名从 Ciba Corp. 购得，它是 IRGACURE 184 和二苯甲酮以 1:1 的比的混合物。这是  $\alpha$ -裂解型光引发剂和夺氢型光引发剂的混合物的良好示例。其他的光引发剂混合物也可用在本发明的涂料组合物中。樟脑醌是通过可见光来固化涂料组合物的合适的光引发剂的一个示例。

[0097] 第一涂料系统可以作为单一涂料组合物来施用或作为多于一种涂料组合物的多次施用来施用。在优选的实施方案中，涂料以两部分组合物被提供并且各组分或者在应用之前混合或者根据国际专利申请序列第 PCT/US2007/002347 号中描述的方法来施用。本领域的技术人员可容易地确定所选涂料组合物的具体施用和施用顺序。这些水基涂料系统的示例性描述在下面描述。

[0098] 用于制备涂布制品的第一涂料系统的示例包括水、胶乳聚合物、脂族环氧树脂系统、可选地硅酸盐、可选的添加剂（如消泡剂、润湿剂、消光剂、染料、颜料等）以及可选地一种或多种烯属单体和引发剂。然后，涂布基材可以用第二涂料系统（如底漆或面漆组合物）来涂布。

[0099] 用于制备涂布制品的具体施用路线包括：

[0100] 1) 施用第一涂料系统并干燥以除去至少一部分水，并且可选地使第一涂料系统经受 UV 固化；

[0101] 2) 施用第一涂料组合物，施用一种或多种另外的第一涂料组合物或一种或多种第二涂料系统，并干燥以除去至少一部分水，并且可选地使整个涂料系统经受 UV 固化；以及

[0102] 3) 施用第一涂料组合物并干燥以除去至少一部分水，施用一种或多种另外的第一涂料组合物和 / 或一种或多种第二涂料系统并干燥以除去至少一部分水，并且可选地使整个涂料系统经受 UV 固化。

[0103] 因此，可通过将第一涂料系统作为单一涂料组合物施用或通过将第一涂料系统作为多种组合物施用来制备涂布制品。也可能施用多层第一涂料系统。在使用多种涂料组合物或多层这种组合物的第一涂料系统中，(i) 所施用的涂料组合物可在固化前被干燥（以除去至少一部分水（溶剂））和 / 或添加一种或多种另外的涂料组合物，或 (ii) 在干燥先前施用的涂料组合物之前，可以施用涂料组合物，因此允许涂料组合物在界面处混合。

[0104] 优选地，基于非挥发性组分的总重量，所公开的涂料组合物以按重量计约 5% 至 60% 的固体、更优选以约 10% 至 50% 的固体且最优选以约 10% 至 40% 的固体被施用。

[0105] 如果期望的话，第二涂料系统（如面漆或底漆和面漆）可以被施用于第一涂料系统。优选的第二涂料系统可以使用以下物质来配制 (i) 官能化胶乳聚合物，例如此处描述的和以引用方式在此并入的公开的美国专利申请第 2006/0135684A1 号、第 2006/0135686A1 号中描述的那些官能化胶乳聚合物；(ii) “多级”胶乳聚合物；和 (iii) 官能化“多级”胶乳聚合物，例如此处描述的和公开的美国专利申请第 2007/0110981 A1 号中描述的那些官能化“多级”胶乳聚合物。如果使用官能化胶乳聚合物，则官能化胶乳聚合物优选包括一种或多种乙酰乙酰基、羧酸基、胺基、环氧基、羟基以及其组合。

[0106] 底漆可包括颜料或可以被施用为透明涂层。在一个实施方案中，底漆可用低成本的惰性颜料以高 PVC 水平（如大于颜料的 45%）来配制。例如，当惰性颜料的成本比粘合剂低时，这种类型的系统的总成本可以是有优势的。在另一个实施方案中，底漆可被配制为透明涂层或低 PVC 水平的涂层（如，优选具有小于约 15% PVC 的涂层）。在优选的实施方案中，所施用的底漆的干燥的或以其他方式硬化的膜厚度是约 2 微米至约 75 微米，更优选约 3 微米至约 30 微米，最优选约 3 微米至约 20 微米以及最佳约 4 微米至约 13 微米。

[0107] 在一个优选的实施方案中，涂料组合物包含结合乙酰乙酰基官能度的官能化胶乳聚合物。通过使用下列物质，可将乙酰乙酰基官能度结合到聚合物中：丙烯酸乙酰乙酰氧基乙酯、甲基丙烯酸乙酰乙酰氧基丙酯、乙酰乙酸烯丙酯、甲基丙烯酸乙酰乙酰氧基丁酯、甲基丙烯酸-2,3-二（乙酰乙酰氧基）丙酯、甲基丙烯酸-2-（乙酰乙酰氧基）乙酯、乙酰乙酸叔丁酯、双烯酮及类似物或其组合。在某些实施方案中，优选地，乙酰乙酰基官能胶乳聚合物是用，如甲基丙烯酸-2-（乙酰乙酰氧基）乙酯 (AAEM) 通过连锁聚合来制备的。优选的胶乳聚合物包括基于胶乳聚合物的总重量的至少 0.5 重量%的乙酰乙酰基官能度，更优选地基于胶乳聚合物总重量的 0.5 重量%至 5 重量%的乙酰乙酰基官能度，且最优选地基于胶乳聚合物总重量的 1 重量%至 4 重量%的乙酰乙酰基官能度。这种官能化胶乳聚合物被描述在美国专利申请序列第 11/300,070 号和第 11/342,412 号中。通常来说，任何可聚合的羟基官能单体或其他含有活性氢的单体可通过与双烯酮或其他合适的乙酰乙酰化

剂反应转化至相应的乙酰乙酰基官能单体（参见，例如 Comparison of Methods for the Preparation of Acetoacetylated Coating Resins(用于制备乙酰乙酰化涂料树脂的方法的比较), Witzeman, J. S. ; Dell Nottingham, W. ; Del Rector, F. J. Coatings Technology ; 卷 62, 1990, 101(及包含在其中的参考文献))。在优选的涂料组合物中,乙酰乙酰基官能团通过甲基丙烯酸-2-(乙酰乙酰氧基)乙酯、乙酰乙酸叔丁酯、双烯酮或其组合结合到聚合物中。

[0108] 可以使用诸如上述用于第一涂料系统的一种或多种烯属单体来通过连锁聚合制备官能化胶乳聚合物。

[0109] 如果期望的话,官能化胶乳聚合物可以是多级胶乳聚合物。示例性的多级胶乳聚合物组合物包含至少两种不同玻璃转化温度(如不同 T<sub>g</sub> 的)的聚合物且可以使用前述许多单体来通过乳液聚合制备。在一个优选的实施方案中,胶乳将包括具有在约-65°C和30°C之间、更优选在约-5°C和25°C之间的 T<sub>g</sub> 的第一聚合物级(“软级(soft stage)”),以及具有在约30°C和230°C之间、更优选在约30°C和105°C之间的 T<sub>g</sub> 的第二聚合物级(“硬级(hard stage)”)。多级胶乳通常是通过顺序单体进料技术(sequential monomer feeding technique)制造的。例如,在聚合的初期阶段的过程中,加入第一单体组合物,然后,在聚合的晚期阶段的过程中,加入不同的第二单体组合物。在某些实施方案中,用高 T<sub>g</sub> 的单体组合物开始聚合,然后转换成低 T<sub>g</sub> 的单体组合物可以是有优势的,而在其他实施方案中,用低 T<sub>g</sub> 的单体组合物开始聚合,然后转换成高 T<sub>g</sub> 的单体组合物可以是有优势的。

[0110] 也可以采用多次硬级和软级。例如在某些组合物中,在硬级聚合物形成之后,聚合两种不同的低 T<sub>g</sub> 的软级单体组合物可以是有优势的。第一软级可以用 T<sub>g</sub> 接近室温(如20°C)的单体组合物制备的,而第二软级可以用 T<sub>g</sub> 远低于室温(如小于5°C)的单体组合物制备的。虽然并不希望受到理论的束缚,但是认为这种第二软级聚合物有助于改善胶乳聚合物颗粒的聚结。

[0111] 使用包含几乎无限次 T<sub>g</sub> 级的梯度 T<sub>g</sub> 胶乳聚合物也可以是有优势的。例如,可用高 T<sub>g</sub> 的单体组合物开始,然后在聚合中的某一点开始把低 T<sub>g</sub> 的软级单体组合物加入到高 T<sub>g</sub> 的硬级单体进料中。所得到的多级胶乳聚合物将具有从高至低的梯度 T<sub>g</sub>。“动力进料”过程可用来制备这种组合物。梯度 T<sub>g</sub> 聚合物也可与多种多级 T<sub>g</sub> 聚合物结合使用。作为一个示例,可制备高 T<sub>g</sub> 的单体进料(F1)和低 T<sub>g</sub> 的单体进料(F2)。开始将 F1 加入到胶乳反应器容器中,然后引发聚合。在 F1 进料过程的某个时期,于是将 F2 加入到 F1 中,其中加入到反应器容器中的 F2 的进料速率比加入到反应器容器中的 F1+F2 的总进料速率快。因此,一旦完成 F2 加入到 F1 中,F1+F2 单体进料共混物的总 T<sub>g</sub> 将是更低 T<sub>g</sub> 的“软级”单体组合物。

[0112] 优选地,多级胶乳聚合物组合物包括占聚合物总重量的约5重量%至95重量%的软级聚合物形态,更优选占聚合物总重量的约50重量%至90重量%的软级聚合物形态,以及最优选占聚合物总重量的约60重量%至80重量%的软级聚合物形态。

[0113] 优选地,多级胶乳聚合物组合物包括占聚合物总重量的约5重量%至95重量%的硬级聚合物形态,更优选占聚合物总重量的约10重量%至50重量%的硬级聚合物形态,以及最优选占聚合物总重量的约20重量%至40重量%的硬级聚合物形态。

[0114] 优选地,基于组合物的总固体,多级胶乳聚合物组合物包括至少约10wt. %、更优

选至少约 25wt. % 以及仍更优选至少约 35wt. % 的多级胶乳聚合物。优选地, 基于组合物的总固体, 示例性的面漆组合物也包括小于 100wt. %, 更优选小于约 85wt. % 以及仍更优选小于约 80wt. % 的多级胶乳聚合物。

[0115] 优选地, 使用一种或多种上述烯属不饱和单体来通过连锁聚合制备多级胶乳聚合物。可调节各单体的比来提供期望水平的“硬”链段或“软”链段。一般说来, Fox 公式可用于计算所加入单体组合物的理论  $T_g$ 。例如, 可通过提供包含 5 份至 65 份的丙烯酸丁酯、20 份至 90 份的甲基丙烯酸丁酯、0 份至 55 份的甲基丙烯酸甲酯、0 份至 5 份的 (甲基) 丙烯酸和 0 份至 20 份的 AAEM 的单体组合物来引入软链段。相反, 可通过提供包含 0 份至 20 份的丙烯酸丁酯、0 份至 40 份的甲基丙烯酸丁酯、45 份至 95 份的甲基丙烯酸甲酯、0 份至 5 份的 (甲基) 丙烯酸和 0 份至 20 份的 AAEM 的单体组合物来引入硬链段。前述组合物阐释了这个概念且其他组合物可用于实践本发明。基于胶乳聚合物的总固体, 优选的实施方案将包含至少 15 重量% 的甲基丙烯酸丁酯。

[0116] 优选地, 官能化多级胶乳聚合物结合乙酰乙酰基官能度, 其可如上面描述的方式结合到多级聚合物中。

[0117] 可通过上面描述的方式, 单独使用或一起使用一种或多种非离子或阴离子乳化剂 (如表面活性剂) 来稳定上述官能化胶乳聚合物 (无论是单级的, 还是多级的)。

[0118] 也可用高  $T_g$  的碱溶性聚合物硬级来制备多级胶乳聚合物。可通过用丙烯酸或甲基丙烯酸或其他可聚合的酸性单体 (通常大于 10%) 制成聚合物, 然后加入氨水或其他碱溶解聚合物来制备碱溶性聚合物。碱溶性载体聚合物的示例是 JONCRYL 675 和 JONCRYL 678。然后在硬级碱溶性聚合物存在的情况下, 聚合低  $T_g$  的软级单体组合物来制备多级胶乳聚合物。水溶性自由基引发剂通常用于官能化胶乳聚合物的连锁聚合。

[0119] 第一涂料组合物和第二涂料组合物也可包含任选的聚结剂和本领域已知的许多聚结剂。优选地, 任选的聚结剂是低 VOC 的聚结剂, 诸如美国专利第 6, 762, 230 号中描述的。优选地, 基于组合物的总固体, 涂料组合物包含至少约 0.5 重量%、更优选至少约 0.75 重量%, 以及仍更优选至少约 1.0 重量% 的量的低 VOC 的聚结剂。优选地, 基于组合物的总固体, 涂料组合物也包含小于约 20 重量%、更优选小于约 17 重量% 且仍更优选小于约 15 重量% 的量的低 VOC 的聚结剂。

[0120] 对于某些应用来说, 期望不透明的、带色的、着色的或具有其他视觉特征的涂层。提供这种特性的试剂也可包括在涂料组合物中。与所公开的涂料组合物一起应用的颜料在本领域是已知的。示例性的颜料包括二氧化钛白、炭黑、灯黑、黑色氧化铁、红色氧化铁、黄色氧化铁、棕色氧化铁 (红色氧化物和黄色氧化物与黑色氧化物的共混物)、酞菁绿、酞菁蓝、有机红 (如萘酚红、喹吡啶酮红和甲苯胺红 (toulidine red))、喹吡啶酮品红、喹吡啶酮紫、DNA 橙或有机黄 (如汉萨黄 (Hansa yellow))。组合物也可包括光泽控制添加剂或荧光增白剂, 如以商品名 UVITEX 0B 可从 Ciba-Geigy 购得的光泽控制添加剂或荧光增白剂。

[0121] 某些实施方案可在涂料组合物中包括填充剂或惰性成分。填充剂和惰性成分包括, 例如粘土、玻璃珠、碳酸钙、滑石、二氧化硅、有机填充剂及类似物。填充剂扩大, 就降低组合物的成本、改变组合物的外观, 或者在固化之前和之后, 将所期望的性质赋予组合物。示例性的填充剂是本领域技术人员已知的, 或可使用标准方法来确定。填充剂或惰性成分优选以基于涂料组合物总重量的至少 0.1 重量% 的量存在。填充剂或惰性成分优选以基于

涂料组合物总重量的不超过 40 重量%的量存在。

[0122] 所公开的涂料系统也可包括改变可固化涂料组合物在贮存、处理或施用以及在其他或随后的阶段时的性质的其他成分。蜡类、消光剂、损坏和磨损添加剂以及其他类似的增强性能添加剂可以有效提高固化的涂层和涂料组合物的性能的量根据需要来使用。期望的涂层的性能特性包括耐化学性、耐磨损性、硬度、光泽、反射率、外观或这些特性的组合以及其他类似的特性。

[0123] 涂料系统可通过许多涂布技术来施用,所述涂布技术包括,但不限于,刷涂(如使用毛刷涂布机)、直接辊涂、逆辊式涂布、雾涂(mist coating)、覆涂(flood coating)、真空涂布、帘式涂布和喷涂。各种技术的每一种都提供了独特的一组优点和缺点,这取决于基材轮廓、形态和可容许的涂布效率。较低的粘度易于控制膜的均匀性。所涂布的膜厚度,如可通过改变涂布速率来控制。

[0124] 优选的是,用环氧涂料系统在涂布制品的至少一个主要表面上涂布。更优选地,涂布制品在主要表面以及直至四个包括任一个边缘的次要表面上被涂布。最优选地,涂布制品在所有(如两个)主要表面上以及直至四个包括任一个边缘的次要表面上被涂布。

[0125] 面漆或底漆和面漆可直接施用于环氧涂料系统。在此所述的涂料系统和涂料组合物可以代替现有技术中已经被分类为“密封剂”、“底漆”和“面漆”的涂层来使用,或除了现有技术中的这些涂层以外,在此所述的涂料系统和涂料组合物可以再另外使用。但是,所述系统和组合物本身可能并不恰好合适地归于任何一类,并且这样的术语不应是限制性的。干燥的或以其他方式硬化的面漆的优选厚度是在约 20 微米和约 200 微米之间,优选在约 25 微米和约 120 微米之间,更优选在约 30 微米和约 100 微米之间,以及最优选在约 35 微米和约 75 微米之间。

[0126] 在实验室条件下,已经显示了湿粘合力测试和“冻融”循环来模拟在北方气候下所遭受的长期室外暴露。在涂布水泥纤维板基材已用水饱和后,湿粘合力测试可以如下述进行以评价涂料系统的粘合力。根据这个试验步骤,涂布基材(如纤维水泥板)在室温的水中浸泡 24 小时。浸泡后,将板从水中取出,且在室温下保持 24 小时。将 6 英寸(15.24cm)长的 3M HD250 胶带施用至板的表面,其中胶带的长轴在可能存在任何压纹图案的方向上。将胶带牢固压在板上以确保完全接触。然后,通过与板成 90 度的角度的方向迅速撕掉胶带来去除胶带。根据从水泥板中去除的涂层的百分数来评价“湿粘合力”性能。性能进一步通过观察哪一处发生任何失效来评价。例如,失效可发生在涂层界面之间、在涂层与板的表面之间或在板本身之内。优选的涂料系统或涂料组合物通常具有小于 25% 的涂层去除量、更优选小于 15% 的涂层去除量。此外,失效优选在板内,这通过粘附到所去除的涂层的板中的大量纤维来表示。

[0127] 当根据 ASTM D6944-03、测试方法 A 进行试验时,优选的涂布制品可以经受住至少 30 次的冻融循环。如所描述的,这个 ASTM 试验方法叙述了 30 次循环的顺序。但是,并不是简单地在 30 次循环结束时,将样品评价为“通过”,而是希望将此试验延长到包括额外的循环。更优选地,涂布制品可以经受住至少 75 次的冻融循环,最优选至少 125 次的冻融循环,且最佳至少 175 次的冻融循环。

[0128] 优选地,所公开的涂料系统或涂料组合物具有改善的,即较低的挥发性有机物含量(VOC)。基于涂料系统的总重量,涂料系统或涂料组合物期望具有小于约 5% 的 VOC,优

选小于约 2% 的 VOC, 更优选小于约 0.5% 的 VOC。挥发性有机化合物界定在美国专利第 6,048,471 号 (Henry) 和美国联邦公报 (U. S. Federal Register) :1995 年 6 月 16 日, 60 卷, 111 号中。

[0129] 基于组合物的总重量, 第二涂料系统的优选组合物包括小于 10 重量%, 更优选小于 7 重量% 以及最优选小于 5 重量% 的挥发性有机化合物 (VOC)。此外, 这些组合物也可包括任选的聚结剂, 优选如在美国专利第 6,762,230 号中描述的低 VOC 的聚结剂。

[0130] 因此, 已经描述了本发明的优选实施方案, 本领域的技术人员将容易地理解, 在附加至此的权利要求的范围内, 本文存在的教导内容可以适用于另一个实施方案。

[0131] 将通过以下非限制性的实施例来描述本发明。除非另外指出, 否则所有的份数和百分数都是按重量计。

#### [0132] 实施例

##### [0133] 实施例 1: 试验 1a 和 1b

[0134] 试验 1a: 反应器装有 758 份去离子水和 1.6 份 Triton X-405。在氮气层下将反应混合物加热到 75°C。在加热期间, 形成了预乳状液, 其包含: 246 份去离子 (DI) 水、31 份 Triton X-405、11.2 份 RHODAPON UB、0.7 份过硫酸钠、304 份苯乙烯、130 份甲基丙烯酸甲酯、204 份丙烯酸丁酯, 以及 13 份甲基丙烯酸。一旦反应混合物达到 75°C, 把 1.6 份过硫酸钠加入到反应器中并且单体进料开始 3.5 小时进料速率。在聚合期间, 反应温度保持在 80°C 和 85°C 之间。一旦预乳状液进料结束, 用 20 份去离子水清洗容器并且保持反应 30 分钟。然后在 30 分钟之内, 加入由与 20 份去离子水混合的 0.7 份叔丁基过氧化氢和与 20 份去离子水混合的 0.5 份异抗坏血酸组成的后反应液 (post reaction)。接着, 将所得到的胶乳聚合物冷却至低于 30°C 并倒入两个容器中。

[0135] 试验 1b: 把 108 份 HELOXY™ 48 在 5-10 分钟之内加入到 1000 份来自实施例 1a 的胶乳中并且混合物保持 1 小时。

##### [0136] 实施例 2: 试验 2a - 2c

[0137] 试验 2a (比较实施例): 胶乳组合物的制备是通过混合以下成分: 44 份水和 56 份来自试验 1a 的胶乳。

[0138] 试验 2b: 两部分“环氧-胺”组合物的制备是通过混合以下成分: 部分 ‘A’ 包含 51.6 份来自试验 1b 的胶乳; 和部分 ‘B’ 包含 46.6 份水和 1.8 份来自 Hexion 的 EPIKURE™ 3295 胺。

[0139] 试验 2c: 两部分“环氧-胺”组合物的制备是通过混合以下成分: 部分 ‘A’ 包含 31.6 份来自试验 1b 的胶乳; 和部分 ‘B’ 包含 36.8 份水、25.8 份硅酸钾 (KASIL 1); 以及 1.3 份来自 Hexion 的 EPIKURE 3295 胺。

[0140] 混合等重量份的 ‘A’ 和 ‘B’ 并在施用于基材之前, 允许将其放置达 10 分钟的诱导期。在优选的实施方案中, 然后, 通过单涂层施用或者通过双涂层或多涂层施用, 以 0.00127cm 至 0.001778cm (0.5mil 至 0.7mil) 的理论干膜厚度将涂料施用于纤维水泥制品, 之后, 通过空气干燥、加热干燥阶段或者通过施用于温暖的基材 (如约 38°C) 来除去一部分水。然后, 涂布基材可以, 如使用在美国专利申请序列第 11/560,329 号中所公开的面漆来涂布面漆。

##### [0141] 实施例 3



[0142] 乙酰乙酰基官能胶乳聚合物

[0143] 反应器装有 567 份去离子水, 以及 1.5 份 RHODAPON™UB。在氮气层下将反应混合物加热到 75℃。在加热期间, 形成了预乳状液, 其包含: 331 份去离子水、56.8 份 RHODAPON UB、0.9 份过硫酸铵、149 份丙烯酸-2-乙基己酯、732 份甲基丙烯酸丁酯、28.1 份 AAEM, 以及 28.1 份甲基丙烯酸。一旦反应混合物达到 75℃, 把 2.8 份过硫酸铵加入到反应器中并且单体进料开始 3 小时进料速率。在聚合期间, 反应温度保持在 80℃和 85℃之间。一旦预乳状液进料结束, 用 20 份去离子水清洗容器并且保持反应 30 分钟。然后在 30 分钟之内, 加入由与 20 份去离子水混合的 0.9 份叔丁基过氧化氢和与 20 份去离子水混合的 0.7 份异抗坏血酸组成的后反应液。接着, 将所生成的胶乳聚合物冷却至 40℃并且加入 28%的浓氨水以调节 pH 至 7.5-8.5 并且加入去离子水以将重量固体 (weight solid) 调整至 48%。

[0144] 实施例 4[0145] 多级乙酰乙酰基官能胶乳聚合物

[0146] 反应器装有 547 份去离子水, 以及 1.5 份 RHODAPON UB。在氮气层下将反应混合物加热到 75℃。在加热期间, 形成了预乳状液 1, 其包含: 215 份去离子水、37 份 RHODAPON UB、0.6 份过硫酸铵、103 份丙烯酸-2-乙基己酯、470 份甲基丙烯酸丁酯、18 份 AAEM, 以及 18 份甲基丙烯酸。形成了预乳状液 2, 其包含: 116 份去离子水、20 份 RHODAPON UB、0.3 份过硫酸铵、233 份甲基丙烯酸甲酯、85 份甲基丙烯酸丁酯、10 份 AAEM, 以及 10 份甲基丙烯酸。一旦反应混合物达到 75℃, 把 2.8 份过硫酸铵加入到反应器中并且预乳状液 1 开始 2 小时进料速率。一旦加入了预乳状液 1, 用 20 份去离子水清洗容器并且预乳状液 2 开始 1 小时进料速率。在聚合期间, 反应温度保持在 80℃和 85℃之间。一旦预乳状液 2 进料结束, 用 20 份去离子水清洗容器并且保持反应 30 分钟。然后在 30 分钟之内, 加入由与 20 份去离子水混合的 0.9 份叔丁基过氧化氢和与 20 份去离子水混合的 0.7 份异抗坏血酸组成的后反应液。接着, 所生成的胶乳聚合物冷却至 40℃并且加入 28%的浓氨水以将 pH 调整至 7.5-8.5 并且加入去离子水以将重量固体调整至 48%。

[0147] 实施例 5a-c[0148] 油漆组合物

[0149] 在装备有高速混合器和搅拌桨 (dispersion blade) 的混合容器中, 按顺序加入以下成分 (重量份):

[0150]

成分		实施例 5a	实施例 5b	实施例 5c
水		101	101	101
Cellosize QP 09-L	增稠剂	0.8	0.8	0.8

[0151] 把以上成分混合 5 分钟或直到混合均匀, 然后加入以下成分 (重量份):

[0152]

成分		实施例 5a	实施例 5b	实施例 5c
Dehydran 1620	消泡剂	1.5	1.5	1.5

Texanol	共溶剂	15	15	15
Disperbyk 190	分散剂	7	7	7
Ammonia 26BE	中和剂	1	1	1
Ti Pure R902-28	颜料	220	220	220
ASP 170 硅酸铝	增充剂	85	85	85

[0153] 高速混合以上成分 15 分钟,然后加入以下成分(重量份):

[0154]

成分		实施例 5a	实施例 5b	实施例 5c
Ammonia 26BE	中和剂	1	1	1

[0155] 把以下成分按顺序加入到上面成分中(重量份):

[0156]

成分		实施例 5a	实施例 5b	实施例 5c
水		46.6	46.6	6.9
实施例 2 的胶乳		596.2	-	-
实施例 3 的胶乳		-	596.2	-
Neocryl XK 9 胶乳		-	-	636
水		16.7	16.7	16.7
Byk 024	消泡剂	1	1	1
Acrysol RM-2020NPR	增稠剂	1.5	1.5	1.5

[0157] 用中度搅拌混合以上成分 15 分钟。

[0158] 实施例 6

[0159] 胶带粘合力测试结果

[0160] 使用下面的技术,制备用于按照实施例 2 中所概括的进行测试的 15.24×21cm 的板样品,然后施用第二涂料系统。

[0161] 利用设定在 149°C (300 °F) 的对流烘箱,将板样品预热至 43°C (~ 110 °F)。通过利用硬毛刷或海绵刷将约 5.2 克面漆均匀涂敷在板的表面上。涂布板之后,立即将板放置于 149°C (300 °F) 的烘箱直到板的表面温度达到 60°C (140 °F)。取出样品,并使其冷却至室温。

[0162] 粘合力测试步骤:在板样品已经被密封、涂上面漆并干燥后,它可使用 3M 商标的 250 标准胶带来测试涂层粘合力。在已按照涂料系统的说明书施用涂料系统并固化/干燥后,可试验涂料系统对板表面的粘合力。将 7.62cm (3 英寸) 长条的 3M 商标 #250 标准胶带施加至板表面。利用拇指,将 20.67kPa (5psi) 的最小量施加到胶带的整个长度达 10 秒,从而将胶带牢固压至板表面。允许粘附在板表面平衡 2 分钟。平衡后,通过以 90 度的角度迅速(等于或少于 1 秒)撕掉胶带而去除胶带。将失效报道成涂层粘合力失效以及板表面

失效的组合。

[0163] 比较测试结果：

[0164]

	测试 1	测试 2	测试 3	测试 4
第一涂层	实施例 2, 试验 2a	实施例 2, 试验 2a	实施例 2, 试验 2a	实施例 2, 试验 2a
第二涂层	实施例 5a	实施例 5b	实施例 5c	来自 Sherwin Williams 的持久建筑用漆
%粘附损失 (adhesion loss)	90%	90%	85%	85%

[0165] 本发明测试结果：

[0166]

	测试 5	测试 6	测试 7	测试 8
第一涂层	实施例 2, 试验 2b	实施例 2, 试验 2b	实施例 2, 试验 2b	实施例 2, 试验 2b
第二涂层	实施例 5a	实施例 5b	实施例 5c	来自 Sherwin Williams 的持久建筑用漆
%粘附损失	<1%	<1%	<1%	4%-8%

[0167]

	测试 9	测试 10	测试 11	测试 12
第一涂层	实施例 2, 试验 2c	实施例 2, 试验 2c	实施例 2, 试验 2c	实施例 2, 试验 2c
第二涂层	实施例 5a	实施例 5b	实施例 5c	来自 Sherwin Williams 的持久建筑用漆
%粘附损失	<1%	<1%	2%-5%	1%-2%

[0168] 实施例 7

[0169] 环氧乙烷官能胶乳

[0170] 配备有搅拌器、冷凝器、热电偶以及氮气入口的两件式三颈烧瓶装 720 克去离子水和 1.25 克 Triton X-405 (Rohm&Haas)。材料被搅拌并加热到 80°C 至 90°C。利用搅拌，在 2 升烧杯中单独制备单体混合物。烧杯装有 291 克水、23.8 克 Triton X-405、592 克苯乙烯、202 克丙烯酸丁酯、16.7 克甲基丙烯酸和 65.8 克甲基丙烯酸缩水甘油酯，同时混合以形成预乳状液。把 2.0 克过硫酸钠溶解到乳状液中。在 80°C—90°C 下，将溶解在 20 克去离子水中的 2.0 克过硫酸钠装入反应器中。然后在 80°C—90°C 下，在 3<sup>1</sup>/<sub>2</sub> 小时之内把单体乳状液加入到反应器中。用 20 克去离子水清洗乳状液。然后保持反应 30 分钟。加入 1.0 克过氧化氢叔丁基，然后加入 0.7 克异抗坏血酸与 20 克水的溶液。20—30 分钟后，用 20 克水冷却并减弱反应。固体被调节至约 45 重量%。胶乳的 MFFT 大于 60°C。

[0171] 实施例 8a-c

[0172] 脂族环氧树脂的聚结能力

[0173] 8a. 把 7.9 克 Heloxy 68 加入到 100 克实施例 7 中形成的胶乳中，并将固体调节至

45%。

[0174] 8b. 把 11.3 克 Heloxy 68 加入到 100 克实施例 7 中形成的胶乳中,并将固体调节至 45%。

[0175] 8c. 把 15 克 Heloxy 68 加入到 100 克实施例 7 中形成的胶乳中,并将固体调节至 45%。

[0176]

	实施例 7	实施例 8a	实施例 8b	实施例 8c
MFFT	>60°C	21°C	11°C	<5°C

[0177] 使用脂族环氧树脂作为聚结剂,制备出较低的 MFFT 并允许较低 VOC 的配料。

[0178] 实施例 9

[0179] 环氧乙烷官能胶乳

[0180] 配备有搅拌器、冷凝器、热电偶以及氮气入口的两件式三颈烧瓶装 720 克去离子水和 1.25 克 Triton X-405 (Rohm&Haas)。材料被搅拌并加热到 80°C 至 90°C。利用搅拌,在 2 升烧杯中单独制备单体混合物。烧杯装有 291 克水、23.8 克 Triton X-405、458 克苯乙烯、336 克丙烯酸丁酯和 16.7 克甲基丙烯酸以及 65.8 克甲基丙烯酸缩水甘油酯,同时混合以形成预乳状液。把 2.0 克过硫酸钠溶解到乳状液中。在 80°C—90°C 下,将溶解在 20 克去离子水中的 2.0 克过硫酸钠装入反应器中。然后在 80°C—90°C 下,在 3<sup>1</sup>/<sub>2</sub> 小时之内把单体乳状液加入到反应器中。用 20 克去离子水清洗乳状液。然后保持反应 30 分钟。加入 1.0 克过氧化氢叔丁基,然后加入 0.7 克异抗坏血酸与 20 克水的溶液。20—30 分钟后,用 20 克水冷却并减弱反应。固体被调节至约 45 重量%。

[0181] 实施例 10a-c

[0182] 着色的涂料组合物

[0183] 按照下面的方式制备着色的研磨浆:

[0184]

原材料	供应商	位置	Wt. %
将以下材料加入到混合容器中,施用高剪切搅拌 (shear agitation) 5 分钟:			
去离子水	NA		29.8
Attagel 50	Engelhard	Iselin, NJ 08830	1.5
5 分钟后,在高搅拌下,按顺序加入以下材料:			
Tamol 731-1 25%	Rohm&Haas	Philadelphia, PA 19106-2399	1.5
Tamol 850	Rohm&Haas	Philadelphia, PA 19106-2399	3.0
Byk 035	Byk (Altana)	Wesel Germany 46462	0.9
二氧化钛	DuPont	Wilmington, DE	42.8
红色氧化铁	Elementis	East St. Louis, IL 62204	3.7
黄色氧化铁	Elementis	East St. Louis, IL 62204	14.0
炭黑	Elementis	East St. Louis, IL 62204	2.8

[0185] 在高剪切下研磨颜料,直到获得大于 5 的 Hegmann 细度。

[0186] 实施例 10a

[0187] 着色的环氧改性的涂料

[0188]

原材料	供应商	位置	Wt.%
在适度混合下, 将以下材料按顺序加入:			
实施例 9			23.3
Paraplex WP-1	Rohm&Haas	Philadelphia, PA 19106-2399	3.7
混合 30 分钟, 然后按顺序加入以下材料:			
研磨浆	(来自实施例 11)		9.2
Epicure 3295	Hexion	Houston, TX 77082	0.25
去离子水	NA		32.9
去离子水 (还原)	NA		16.5
Kasil 1	PQ Corporation	Valley Forge, PA 19482-8040	14.0

[0189] 实施例 10b[0190] 着色的环氧改性的涂料

[0191]

原材料	供应商	位置	Wt.%
在适度混合下, 将以下材料按顺序加入:			
实施例 9			22.0
Heloxy 48	Hexion	Houston, TX 77082	3.5
混合 30 分钟, 然后按顺序加入以下材料:			
研磨浆	(来自上面)		8.7
去离子水	NA		51.3
Kasil 1	PQ Corporation	Valley Forge, PA 19482-8040	13.2
EPIKURE 3295	Hexion	Houston, TX 77082	1.3

[0192] 实施例 10c[0193] 着色的环氧改性的涂料

[0194]

原材料	供应商	位置	Wt.%
在适度混合下, 将以下材料按顺序加入:			
实施例 9			21.9
Heloxy 68	Hexion	Houston, TX 77082	3.5
混合 30 分钟, 然后按顺序加入以下材料:			
研磨浆	(来自上面)		8.7
去离子水	NA		51.4
Kasil 1	PQ Corporation	Valley Forge, PA 19482-8040	13.2
EPIKURE 3295	Hexion	Houston, TX 77082	1.3

[0195] 环氧改性的涂料也为纤维水泥提供了改良的冻融系统。

[0196] 实施例 11[0197] 胶带粘合力测试结果

[0198] 使用下面的技术, 制备用于按照实施例 2 中所概括的进行测试的 15.24×21cm 的板样品, 施用实施例 10 中制备的涂料, 然后再施用第二涂料系统。

[0199] 利用设定在 149°C (300 °F) 的对流烘箱, 将板样品预热至 43°C (~ 110 °F)。通过利用硬毛刷或海绵刷将约 5.2 克面漆均匀涂敷在板的表面上。涂布板之后, 立即将板放

置于 149°C (300 °F) 的烘箱直到板的表面温度达到 60°C (140 °F)。取出样品,并使板样品冷却至室温。施用的第二涂料系统按照 Rohm&Hass Formulation W-264-8 中描述的方法来制备。

[0200] 粘合力测试步骤:在板样品已经被密封、涂上面漆并干燥后,在将板浸没在室温下的水中一夜之后,其可以被使用 3M 商标的 250 标准胶带来测试涂层粘合力。将长度至少 7.62cm(3 英寸)的长条的 3M 商标 #250 标准胶纸带施加至板表面。将 20.67kPa(5psi) 的最小量(利用拇指或食指)施加到胶带的整个长度达 10 秒,从而将胶带牢固压至板表面。允许粘附在板表面平衡 2 分钟。平衡后,通过以 90 度的角度迅速(等于或少于 1 秒)撕掉胶带而去除胶带。将失效报道成涂层粘合力失效以及板表面失效的组合。

[0201]

	测试 11A	测试 11B	测试 11C
第一涂层	实施例 10a	实施例 10b	实施例 10c
%粘附损失	<5%	5% -10%	<5%

[0202] 环氧改性的涂料也为纤维水泥提供了改良的冻融系统。

[0203] 也注意到,本发明的组合物可以与其他涂料组合物一起使用,诸如美国专利申请第 60/764,044 号、第 60/764,131 号、第 60/764,242 号以及第 60/773,482 号、第 60/764,103 号、第 60/802,185 号和第 60/802,186 号中公开的那些涂料组合物。

[0204] 本说明书中引用的所有专利、专利申请和文献都以其全部内容通过引用在此并入。在任何不一致的情况下,包括其内的任一项定义的本公开内容将占主导。已经参考各种具体的和优选的实施方案及技术描述了本发明。但是,应该理解,可以进行许多改变和变更而仍落入本发明的范围内。

[0205] 以下内容对应于母案申请中的原始权利要求书,现作为说明书的一部分并入此处:

[0206] 1. 一种涂料组合物,其包括:

[0207] 一种或多种胶乳聚合物;

[0208] 与前述一种或多种胶乳聚合物相区分的脂族环氧树脂系统,其具有环氧乙烷官能组分;

[0209] 其中所述脂族环氧树脂系统中的环氧乙烷官能组分具有小于 1000 的环氧当量;以及

[0210] 其中所述涂料组合物包括可以被施用一层或多层的一种或多种涂料组合物。

[0211] 2. 如项 1 所述的涂料组合物,其中所述胶乳聚合物具有在 5°C 和 70°C 之间的 T<sub>g</sub>。

[0212] 3. 如项 2 所述的涂料组合物,其中所述胶乳聚合物具有在 15°C 和 60°C 之间的 T<sub>g</sub>。

[0213] 4. 如项 1 至 3 中任一项所述的涂料组合物,其中所述胶乳聚合物是多级胶乳。

[0214] 5. 如项 1 至 4 中任一项所述的涂料组合物,其中所述胶乳聚合物包括一种或多种环氧官能基团。

[0215] 6. 如项 5 所述的涂料组合物,其中所述胶乳聚合物中的至少一种包括甲基丙烯酸缩水甘油酯、丙烯酸缩水甘油酯、丙烯酸-4-羟丁基酯缩水甘油醚及其组合。

[0216] 7. 如项 1 至 6 中任一项所述的涂料组合物,其中所述一种或多种胶乳聚合物与所述脂族环氧树脂系统的环氧乙烷官能组分的共混物的最小成膜温度小于约 20℃。

[0217] 8. 如项 1 所述的涂料组合物,其中所述胶乳聚合物包括乙酰乙酰氧基官能度。

[0218] 9. 如项 1 至 8 中任一项所述的涂料组合物,其中所述胶乳聚合物包括一种或多种胺基。

[0219] 10. 如项 1 至 9 中任一项所述的涂料组合物,其中所述涂料组合物进一步包括约 2wt. %至 50wt. %的硅酸盐;

[0220] 其中所述硅酸盐是硅酸钾、硅酸铵、硅酸钠、硅酸锂或其混合物。

[0221] 11. 如项 1 至 10 中任一项所述的涂料组合物,其中所述环氧乙烷官能组分是环氧乙烷前体分子与含醇物质或含羧酸物质的反应产物。

[0222] 12. 如项 11 所述的涂料组合物,其中含醇物质中的至少一部分是乙二醇、丙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,3-丁二醇、2-甲基-1,3-丙二醇、新戊二醇、2,2-丁基乙基丙二醇、己二醇、二甘醇、一缩二丙二醇、聚乙二醇、聚丙二醇、环己烷二甲醇、2,2,3-三甲基戊二醇、三羟甲基丙烷、乙氧基化三羟甲基丙烷、丙氧基化三羟甲基丙烷、丙三醇、丙氧基化丙三醇、季戊四醇、乙氧基化季戊四醇、丙氧基化季戊四醇、二季戊四醇、三季戊四醇、乙氧基化二季戊四醇和丙氧基化二季戊四醇、乙氧基化三季戊四醇和丙氧基化三季戊四醇、双三羟甲基丙烷、羟基新戊酸羟基新戊酰酯、氢化双酚 A、乙氧基化和丙氧基化的氢化双酚 A、异山梨醇或其混合物。

[0223] 13. 如项 11 所述的涂料组合物,其中含羧酸材料中的至少一部分是丙二酸、琥珀酸、戊二酸、癸二酸、反丁烯二酸、己二酸、庚二酸、六氢邻苯二甲酸、1,3-环己烷二羧酸和 1,4-环己烷二羧酸、邻苯二甲酸、间苯二甲酸、顺丁烯二酸、氯桥酸、乙醇酸、柠檬酸、偏苯三酸、乳酸、己内酯或其混合物。

[0224] 14. 如项 1 至 13 中任一项所述的涂料组合物,其中所述环氧乙烷官能组分具有约 90 至 350 的环氧当量。

[0225] 15. 一种涂布制品,其包括一层或多层如项 1 至 14 中任一项所述的组合物以及一层或多层包括胶乳聚合物的第二涂料系统。

[0226] 16. 一种涂布制品,其包括一层或多层如项 1 至 14 中任一项所述的组合物以及一层或多层包括官能化胶乳聚合物、多级胶乳聚合物或官能化多级胶乳聚合物的第二涂料系统。

[0227] 17. 一种涂布方法,其包括把如项 1 至 14 中任一项所述的涂料组合物施用于基材并且允许所述涂料硬化。

[0228] 18. 如项 17 所述的方法,其包括把所述涂料组合物施用在基材的至少一个主表面上和四个边缘上。

[0229] 19. 一种用于制备如项 1 至 14 中任一项所述的涂料组合物的方法,其包括:

[0230] 将一种或多种胶乳聚合物与一种或多种脂族环氧树脂混合来形成第一组分;

[0231] 将所述第一组分与具有能够与环氧树脂反应的反应性基团的第二组分混合;以及

[0232] 将混合的第一组分和第二组分施用到基材上。

[0233] 20. 一种涂布制品,其包括:

[0234] 水泥纤维板基材;以及

- [0235] 施用于所述基材的第一涂料系统,其中所述第一涂料系统包括:
- [0236] 具有一种或多种胶乳聚合物的脂族环氧树脂系统;
- [0237] 其中所述第一涂料系统包括可以被施用一层或多层的一种或多种涂料组合物。
- [0238] 21. 如项 20 所述的涂布制品,其中所述胶乳聚合物具有在 5°C 和 70°C 之间的 T<sub>g</sub>。
- [0239] 22. 如项 20 或 21 所述的涂布制品,其中所述胶乳聚合物是多级胶乳。
- [0240] 23. 如项 20 至 22 中任一项所述的涂布制品,其中所述胶乳聚合物包括一种或多种环氧官能基团。
- [0241] 24. 如项 20 至 23 中任一项所述的涂布制品,其中所述一种或多种胶乳聚合物中的至少一种包括甲基丙烯酸缩水甘油酯、丙烯酸缩水甘油酯、丙烯酸-4-羟丁基酯缩水甘油醚或其组合。
- [0242] 25. 如项 20 至 22 中任一项所述的涂布制品,其中所述胶乳聚合物包括一种或多种胺基。
- [0243] 26. 如项 20 至 25 中任一项所述的涂布制品,其中所述第一涂料系统进一步包括约 2wt. % 至 50wt. % 的硅酸盐;
- [0244] 其中所述硅酸盐是硅酸钾、硅酸铵、硅酸钠、硅酸锂或其混合物。
- [0245] 27. 如项 20 至 26 中任一项所述的涂布制品,其中所述制品在两个主表面上和四个边缘上涂布有所述第一涂料系统。
- [0246] 28. 如项 20 至 27 中任一项所述的涂布制品,其中所述第一涂料系统进一步包括一种或多种烯属化合物并且是可辐射固化的。
- [0247] 29. 如项 20 至 28 中任一项所述的涂布制品,其中所述第一涂料系统被施用至约 6gm/m<sup>2</sup> 和 60gm/m<sup>2</sup> 之间的干膜重量。
- [0248] 30. 如项 20 至 29 中任一项所述的涂布制品,其进一步包括第二涂料系统,所述第二涂料系统包括:(i) 含胶乳的底漆、(ii) 含胶乳的面漆,或 (iii) 两者。
- [0249] 31. 如项 30 所述的涂布制品,其中所述第二涂料系统包括官能化胶乳聚合物,多级胶乳聚合物或官能化多级胶乳聚合物。
- [0250] 32. 如项 30 或 31 所述的涂布制品,其中所述第二涂料系统包括:(i) 含乙酰乙酰氧基官能胶乳的底漆,或 (ii) 含乙酰乙酰氧基官能胶乳的面漆,或 (iii) 两者。
- [0251] 33. 如项 31 或 32 所述的涂布制品,其中所述制品在两个主表面上和四个边缘上涂布有所述第一涂料系统和所述第二涂料系统。
- [0252] 34. 如项 20 至 33 中任一项所述的涂布制品,其中所述制品在两个主表面上和四个边缘上已涂布有 3 微米—30 微米的干膜厚度的所述第一涂料系统和已涂布有 3 微米—20 微米的干膜厚度的第二底漆涂料。
- [0253] 35. 如项 20 至 34 中任一项所述的涂布制品,其中所述第一涂料系统包括一种或多种颜料。
- [0254] 36. 如项 20 至 35 中任一项所述的涂布制品,其中所述制品能够经受住至少 30 次冻融循环。
- [0255] 37. 一种涂布制品,其包括:
- [0256] 水泥纤维板基材;以及
- [0257] 施用于所述基材的第一涂料系统,其中所述第一涂料系统包括:



- [0258] 具有一种或多种聚合物颗粒的水分散体的脂族环氧树脂系统 ;以及
- [0259] 其中所述第一涂料系统包括可以被施用一层或多层的一种或多种涂料组合物。
- [0260] 38. 如项 37 所述的涂布制品,其中所述聚合物颗粒的水分散体是聚氨基甲酸酯聚合物、胶乳聚合物或两者的混合物。
- [0261] 39. 如项 37 或 38 所述的涂布制品,其中所述聚合物颗粒的水分散体是聚氨基甲酸酯聚合物。
- [0262] 40. 一种方法,其包括以下步骤:
- [0263] 提供水泥纤维板基材;
- [0264] 将第一涂料系统施用于所述基材;
- [0265] 其中所述第一涂料系统包括具有一种或多种聚合物颗粒的水分散体的脂族环氧树脂系统;
- [0266] 其中所述第一涂料系统包括可以被施用一层或多层的一种或多种涂料组合物;以及
- [0267] 允许所述第一涂料系统硬化。
- [0268] 41. 如项 40 所述的方法,其进一步包括以下步骤:
- [0269] 将第二涂料系统施用于所述基材,其中所述第二涂料系统包括胶乳聚合物。
- [0270] 42. 如项 40 或 41 所述的方法,其中所述胶乳聚合物是官能化胶乳聚合物或多级胶乳聚合物或官能化多级胶乳聚合物。
- [0271] 43. 如项 40 至 42 中任一项所述的方法,其中在施用所述第二涂料系统之前,所述第一涂料系统至少部分地被干燥。
- [0272] 44. 如项 40 至 43 中任一项所述的方法,其中在施用所述第二涂料系统之前,所述第一涂料系统被干燥。
- [0273] 45. 如项 40 至 44 中任一项所述的方法,其中当所述第一涂料系统还是湿的时候,就将所述第二涂料系统施用于所述第一涂料系统。
- [0274] 46. 如项 40 至 45 中任一项所述的方法,其进一步包括将所述涂料系统的其中一个或两个暴露于紫外光的步骤。

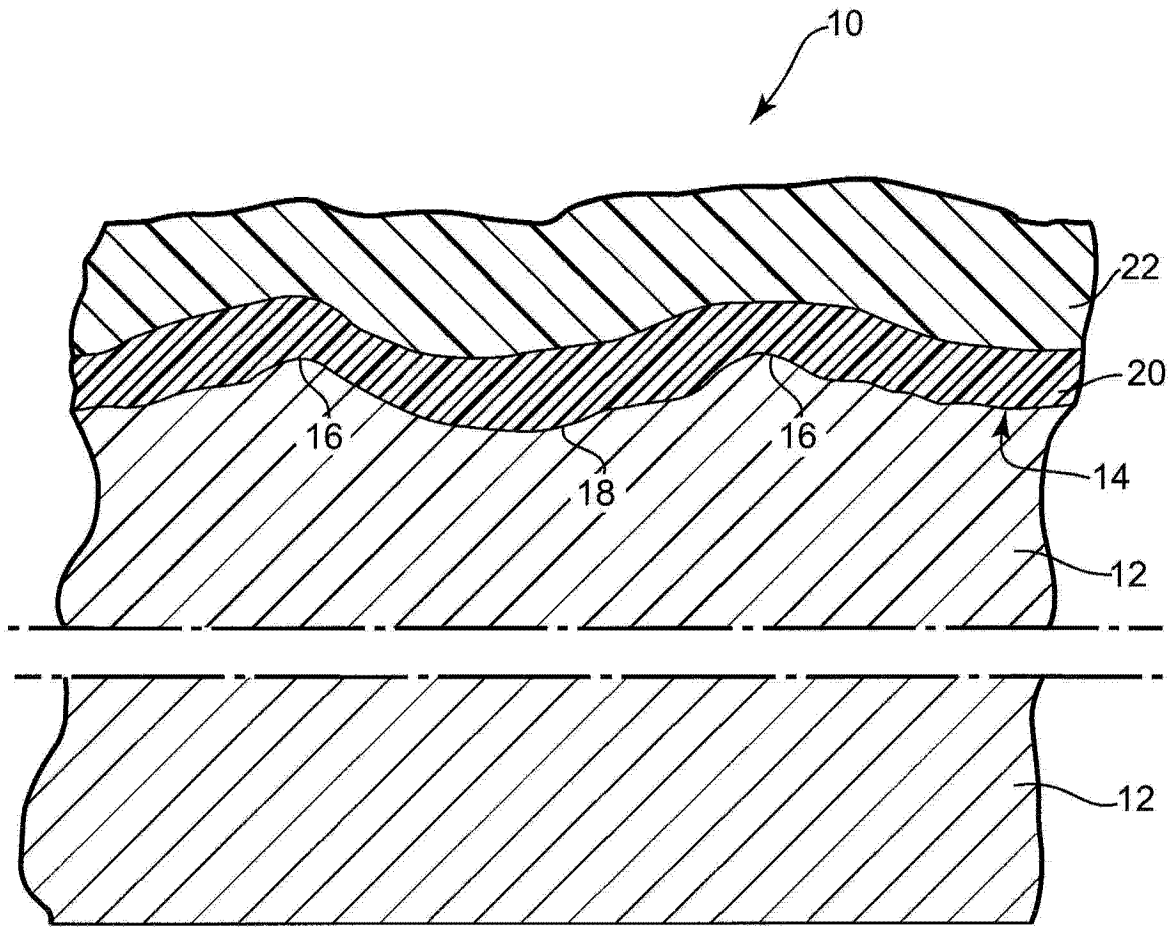


图 1