



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101668815 B

(45) 授权公告日 2011. 12. 07

(21) 申请号 200880012938. 8

(22) 申请日 2008. 02. 20

(30) 优先权数据

11/687, 133 2007. 03. 16 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2009. 10. 21

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2008/054344 2008. 02. 20

(87) PCT申请的公布数据

W02008/118567 EN 2008. 10. 02

(73) 专利权人 PRC- 迪索托国际公司

地址 美国加利福尼亚

(72) 发明人 G·唐 J·H·阿克利安

S·G·萨万特

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

代理人 陈宙

(51) Int. Cl.

*C08L 81/02* (2006. 01)

*C08L 63/00* (2006. 01)

(56) 对比文件

EP 0697442 A1, 1996. 02. 21, 实施例.

EP 0424939 A2, 1991. 05. 02, 实施例.

US 4001156 B, 1977. 01. 04, 实施例.

审查员 翟燕燕

权利要求书 2 页 说明书 10 页

(54) 发明名称

聚硫醚胺树脂和包含其的组合物

(57) 摘要

本发明公开了聚硫醚胺树脂化合物和包含其的组合物。

1. 一种聚硫醚胺树脂化合物,其包含:
  - a) 5-90%聚硫醚环氧树脂;和
  - b) 10-95%环氧树脂;其中 10-40 当量%的环氧基团被季铵化,以及其中 10-90 当量%的未季铵化的环氧基团与胺反应。
2. 权利要求 1 的化合物,其中至少一些环氧官能团来源于表氯醇。
3. 权利要求 2 的化合物,其中至少一些环氧官能团来源于表氯醇与双酚的反应。
4. 权利要求 3 的化合物,其中所述双酚包括双酚 A。
5. 权利要求 1 的化合物,其中所述聚硫醚环氧树脂具有 500-690 的环氧当量重量。
6. 权利要求 1 的化合物,其中季铵化试剂包括乙酸和 / 或乳酸与三乙胺和 / 或 N- 甲基吗啉的反应产物。
7. 权利要求 1 的化合物,其中所述胺包括间二甲苯二胺、异佛尔酮二胺和 / 或双氨基甲基环己烷。
8. 权利要求 1 的化合物,其中所述胺基团与环氧基团以 3.0 : 1.0 的当量比反应。
9. 权利要求 1 的化合物,其中 20-30 当量%的环氧基团被季铵化。
10. 权利要求 1 的化合物,其中所述化合物的重均分子量为 10,000-50,000。
11. 权利要求 1 的化合物,其中所述化合物的重均分子量为 20,000-30,000。
12. 权利要求 1 的化合物,其中所述聚硫醚胺树脂化合物进一步包含羟基,以及至少一些所述羟基与异氰酸酯反应。
13. 权利要求 12 的化合物,其中 10-40%的所述羟基与异氰酸酯反应。
14. 权利要求 12 的化合物,其中所述异氰酸酯包括异佛尔酮二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯、亚甲基二苯基异氰酸酯和 / 或氢化的亚甲基二苯基异氰酸酯。
15. 一种组合物,其包含:
  - a) 权利要求 1 的聚硫醚胺树脂化合物;和
  - b) 固化剂。
16. 权利要求 15 的组合物,其中所述组合物为涂料组合物。
17. 权利要求 15 的组合物,其中所述固化剂包括环氧硅烷。
18. 权利要求 15 的组合物,其中所述组合物进一步包含一种或多种添加剂。
19. 权利要求 18 的组合物,其中所述组合物包含 20-40wt%聚硫醚胺树脂,10-20wt%固化剂,和 70-40wt%添加剂,其中重量百分比基于全部固体重量。
20. 权利要求 15 的组合物,其中所述组合物具有双组分,所述聚硫醚胺树脂在一个组分中,所述固化剂在另一组分中。
21. 权利要求 15 的组合物,其中所述组合物基本上不含铬酸盐。
22. 权利要求 18 的组合物,其中所述添加剂包括一种或多种颜料。
23. 权利要求 22 的组合物,其中所述颜料包括一种或多种非铬酸盐腐蚀抑制剂。
24. 权利要求 18 的组合物,其中所述添加剂包括一种或多种赋予所述化合物导电性和 / 或 EMI/RFI 屏蔽的填料。
25. 权利要求 15 的组合物,其中所述组合物是水基的。
26. 权利要求 23 的组合物,其中所述非铬酸盐腐蚀抑制剂包括平均一次粒度为 100 纳

米或更小的防腐颜料。

27. 权利要求 26 的组合物,其中所述防腐颜料包括氧化镁。

28. 使用权利要求 16 的涂料组合物方法,其包括将所述组合物施涂于基材的至少一部分上。

29. 权利要求 28 的方法,其中将所述涂料组合物作为底漆施涂于基材上。

30. 权利要求 28 的方法,其中所述涂料组合物是水基的。

31. 权利要求 28 的方法,其中所述涂料组合物基本上不含铬酸盐。

32. 权利要求 28 的方法,其中所述基材构成航空或航天飞行器的一部分。

33. 一种组合物,其包含:

a) 权利要求 12 的化合物;和

b) 固化剂。

## 聚硫醚胺树脂和包含其的组合物

### 发明领域

[0001] 本发明涉及聚硫醚胺树脂和包含其的组合物。背景技术

[0002] 许多工业中希望对金属施涂耐腐蚀底漆。过去,这些底漆多数含有铬酸盐。例如在航空航天工业和汽车工业中尤其是这样。由于环境因素,希望将铬酸盐最少化和/或消除。还希望使用水基配制物而不是溶剂基配制物。另外希望获得对后续涂层的良好附着性、耐化学性、挠性和/或耐溶剂性的底漆。发明概述

[0003] 本发明涉及聚硫醚胺树脂化合物,其包含:a)5-90%聚硫醚环氧树脂;和b)10-95%环氧树脂;其中10-40当量%的环氧基团被季铵化,以及其中10-90当量%的未季铵化的环氧基团与胺反应。本发明进一步涉及包含该聚硫醚胺树脂化合物和固化剂的组合物。发明详述

[0004] 本发明涉及包含a)5-90%聚硫醚环氧树脂和b)10-95%环氧树脂的聚硫醚胺树脂化合物。通常,10-40当量%的环氧基团将被季铵化,以及10-90当量%的未季铵化的环氧基团将与胺反应。在某些实施方案中,环氧树脂将具有羟基官能团,其进一步与异氰酸酯反应以形成氨基甲酸酯键。

[0005] 如上所述,该聚硫醚胺树脂化合物的5-90%包含聚硫醚环氧树脂;“聚硫醚”是指具有“C-S-C”键的化合物。当聚硫醚胺树脂用于涂料中时,已经发现上述化合物赋予挠性和/或改善的附着性。另外,惊讶地发现用于涂料中时,聚硫醚环氧的使用可以赋予该化合物液压流体耐受性(hydraulic fluid resistance)。适合的聚硫醚环氧在通过引用并入本文的美国专利申请2005/0010003中得到描述,以及可从PRC DeSoto作为PERMAPOL-5534购得。PERMAPOL 5534为环氧封端的双官能聚硫醚聚合物,其环氧当量重量(EEW)为500-690,粘度为200-1000厘泊,比重为1.13,固含量为99-100wt%。

[0006] 除了上述性能益处之外,聚硫醚环氧树脂在其具有低粘度(即小于1000cps)时可以作为活性稀释剂。这使得在保持用于操作的合理粘度的同时,如果未从合成工艺中消除溶剂的使用,则使溶剂使用最少化。这样可以容许形成零VOC配制物。“零VOC”是指该配制物具有少于20%、例如少于10%、少于5%、或少于2%挥发性有机内容物或者溶剂。通过使用本发明的聚硫醚环氧树脂也可以显著降低成膜温度。

[0007] 所述聚硫醚胺树脂合成进一步包括环氧树脂。适合的环氧树脂可以例如为环氧官能化合物与酚官能化合物的反应产物。具体实例为表氯醇与双酚、例如双酚A的反应产物,或者例如在通过引用并入本文的美国专利5,204,385中所述的任何产物。适合的表氯醇产物包括例如来自Hexion Specialty Chemicals的EPON Resin 825、826、828、829、830和836,以及来自Dow Chemical Company的DER 330、331、332、354。一些实施方案中,所述环氧树脂可以包括EEW为300-2000的固体环氧树脂。适合的产物包括例如来自Hexion Specialty Chemicals的EPON Resin 1001F、1002F、1004F和1007F以及来自Dow Chemical Company的DER661、662E、663U和664U。适合用于本发明的其他环氧树脂的实例包括单环氧化物、二羟基化合物的二缩水甘油醚、环氧线型酚醛树脂和脂环族环氧树脂以及其他改性环氧树脂。适合的产物包括例如HELOXY改性剂8、64、67、68、84、505、CADURA

E-10p 缩水甘油醚、来自 Hexion Specialty Chemicals 的 EPON resin SU-3、SU-8、以及来自 Dow Chemical Company 的 DER732、736、DEN431、438、439。

[0008] 将会意识到所述聚硫醚胺树脂、尤其是所述环氧树脂可以具有羟基官能团，例如如果该环氧树脂包括进一步与额外双酚 A 反应的表氯醇与双酚 A 的反应产物。某些实施方案中，该聚硫醚胺树脂包含羟基官能团而且这些羟基官能团的 10-40%、例如 20-30% 接着与异氰酸酯进一步反应。这生成氨基甲酸酯键，其提高环氧树脂的官能度。该反应例如在通过引用并入本文的美国专利 5,369,152 中得到描述。“异氰酸酯”包括异氰酸酯及其二聚物和三聚物，例如异氰脲酸酯。适合的异氰酸酯包括例如芳族二异氰酸酯例如二苯基甲烷二异氰酸酯和甲苯二异氰酸酯；脂环族二异氰酸酯例如异佛尔酮二异氰酸酯和 4,4'-二异氰酸酯二环己烷；脂族二异氰酸酯例如六亚甲基二异氰酸酯和四亚甲基二异氰酸酯等等。其他适合的异氰酸酯包括例如异佛尔酮二异氰酸酯、亚甲基二苯基异氰酸酯、和氢化的亚甲基二苯基异氰酸酯。异氰酸酯可以具有至少两个反应性异氰酸酯基团。因此，第一异氰酸酯官能团将与聚硫醚胺树脂的一个分子上的一个羟基官能团反应，第二异氰酸酯官能团将与另一个分子上的羟基官能团反应。如此，两个这样的分子将变得交联。

[0009] 为了使所述聚硫醚胺树脂为可水分散的，大约 10-40 当量%、例如 20-30 当量%的环氧基团被季铵化。季铵化可以用本领域已知的方法进行，例如在通过引用并入本文的美国专利 4,001,156 中所述的那些方法。季铵化百分比可以根据使用者的需要而改变，更大程度的季铵化导致具有更高水敏感性的更小粒度。适合的季铵化试剂通常包括叔胺和低分子量一元羧酸的盐，另外还列举在通过引用并入本文的 156 专利中。特别适合的酸为甲酸、乳酸和 / 或乙酸，特别适合的叔胺为三乙胺、甲基二乙醇胺、三乙醇胺、N-乙基吗啉和 / 或 N-甲基吗啉。乳酸和 / 或乙酸与三乙醇胺和 / 或 N-甲基吗啉在少量水存在下反应的反应产物是特别适合的。

[0010] 环氧化物与季铵盐之间的反应一般在 50°C -100°C、例如 60°C -80°C 的温度下进行。该反应一般在 60-90 分钟内完成。它可以在有溶剂存在或无溶剂存在下进行。适合该反应的溶剂包括二元醇醚例如乙二醇醚和丙二醇醚。

[0011] 大约 10-90%、例如 70-90% 的未季铵化的环氧基团用胺扩链。某些实施方案中，使用略微化学计量过量的胺，例如多元胺；由此将环氧末端转化成胺末端。适合的胺包括仲胺和叔胺、脂族多元胺、脂环族多元胺、芳族多元胺、聚酰胺和氨基硅烷。市售产品包括例如乙二胺、二亚乙基三胺、三亚乙基四胺、四亚乙基五胺、N-氨基乙基哌嗪、来自 Huntsman International LLC 的 JEFFAMINE D-230、D-400 和 D-2000、来自 Mitsubishi Gas Chemical America, Inc. 的双氨基甲基环己烷 (1,3-BAC) 和间二甲苯二胺 (MXDA)、异佛尔酮二胺、例如来自 Degussa 的 VESTAMI NIPD 和 TMD、来自 Cognis 的 VERSAMID 115、125、140 和 150、以及来自 GE Silicone 的 SILQUEST 1100、1120 和 1130。某些实施方案中，胺和环氧以 3.0 : 1.0、例如 2.0 : 1.0 的当量比反应。

[0012] 本发明的聚硫醚胺树脂化合物可以具有 10,000-50,000、例如 20,000-30,000 的重均分子量 (Mw)，如同 100°C 下在二甲亚砜 (DMSO) 流动相中用凝胶渗透色谱法 (GPC) 所测定的。

[0013] 本发明季铵化的胺扩链的化合物可以如同下面在实施例中所描述那样制备。通常，可以用一种或多种环氧官能化合物、例如 PERMAPOL 5534 和 EPON 1001F 环氧树脂制成水基

乳液。

[0014] 本发明进一步涉及包含上述聚硫醚胺树脂化合物连同合适固化剂的组合物。特别适合的是环氧硅烷固化剂。适合的环氧硅烷例如在通过引用并入本文的美国专利 6,586,502 中得到描述。适合的市售环氧硅烷包括例如来自 GE Silicones 的 SILQUEST A-187、A-186 和 WETLINK 78, 来自 Shin-Etsu Silicones of America 的 KBM-303 和 403。所述组合物可以例如为涂料组合物。“涂料组合物”将被理解成干燥和固化时例如在基材上形成膜的组合物。在此, 固化剂、例如环氧胺固化剂将与所述聚硫醚胺树脂反应或者使其固化以形成膜。

[0015] 某些实施方案中, 环氧硅烷如果不是所述聚硫醚胺树脂的唯一固化剂的话, 则将其用作主要固化剂。主要固化剂是指固化剂的至少 50wt%、例如 70、80、90、95 或 99wt% 包含环氧硅烷。虽然可能报道了环氧硅烷作为添加剂的用途, 例如以配制物的 1-2wt% 的量, 从而例如提高涂料性能, 但是它们作为聚硫醚胺的交联剂的用途没有报道过。因此, 某些实施方案中, 基于组合物的全部固体重量, 使用 10wt% 或更多、例如 10-20wt% 的环氧硅烷。所述聚硫醚胺树脂的用量基于全部固体重量可以例如为 20-40wt%。环氧硅烷交联剂与聚硫醚胺树脂的组合有助于本发明组合物的液压流体耐受性。此外, 还认为交联的有机-无机复合网络有助于附着性、耐化学性、耐水性和 / 或耐腐蚀性的改善。另外, 通过环氧硅烷与聚硫醚胺的反应生成的羟基可以通过与在先或随后的涂层反应而有助于涂层间附着性。

[0016] 可以将固化剂保持与聚硫醚胺树脂化合物分开直到刚好在应用之前为止, 即双组分或“2K”组合物。所述涂料组合物中, 聚硫醚胺树脂化合物可以占 50-90wt%, 例如 60-80wt%, 固化剂可以占 10-50wt%, 例如 20-40wt%, 其中 wt% 基于该树脂粘结剂组合物的全部固体重量。

[0017] 某些实施方案中, 所述涂料组合物是水基的。本文使用的术语“水基”是指其中溶剂包含 50% 或更多的水的组合物。因此, 本发明的水基溶液可以仍然包含少于 50% 的有机溶剂, 例如醇、乙酸酯、酯、酮、芳烃和脂族烃、以及二元醇醚。某些实施方案中, 所述组合物包含 20% 或更少、例如 10% 或更少或者 5% 或更少的除水以外的溶剂。可以形成水基组合物是本发明的一个优点, 从而限制该组合物中挥发物的量。

[0018] 本发明的涂料组合物可以含有标准地用于涂料领域的任何添加剂, 例如活性稀释剂、流动添加剂、抗沉降剂、颜料、填料、流变学改性剂、溶剂、UV 光吸收剂、催化剂等等。这些添加剂基于涂料组合物的全部固体重量可以占该涂料的 40-70wt%。

[0019] 用于赋予导电性和 / 或电磁干扰 / 射频干扰 (EMI/RFI) 屏蔽效果的填料是本领域公知的。适合填料的实例包括但不限于导电贵金属基填料例如纯银; 镀有贵金属的贵金属例如镀银的金; 镀有贵金属的非贵金属例如镀银的铜、镍或铝, 例如镀银的铝核颗粒或镀铂的铜颗粒; 镀有贵金属的玻璃、塑料或陶瓷例如镀银的玻璃微球、镀有贵金属的铝或镀有贵金属的塑料微球; 镀有贵金属的云母; 以及其他这类贵金属导电填料。非贵金属基材料也可能是适合的, 其包括例如镀有非贵金属的非贵金属例如铜涂布的铁颗粒或镀镍的铜; 非贵金属例如铜、铝、镍、钴; 镀有非贵金属的非金属, 例如镀镍的石墨和非金属材料例如炭黑和石墨。

[0020] 颜料也是本领域公知的。某些实施方案中, 颜料为防腐颜料例如铬酸盐或者非铬酸盐腐蚀抑制剂。本发明的聚硫醚胺树脂与上述添加剂相容是本发明的另一个特征。“铬酸

盐 (chromate)”和类似术语是指任何含铬的化合物或其衍生物。例如,本发明的组合物可以是水基铬酸盐体系,例如在许多工业中用作底漆的那些体系。适合的铬酸盐腐蚀抑制剂的实例包括铬酸镉、铬酸钡、铬酸锌和铬酸钙。

[0021] 另外的实施方案中,本发明的组合物基本上不含铬酸盐,而且还可以用于防腐配制物中,例如不含铬酸盐的水基体系,例如在许多工业中用作底漆的那些体系。“基本上不含铬酸盐”和类似术语是指该组合物中基本上没有铬酸盐;也就是,该组合物的少于 1wt% 包含铬酸盐。非铬酸盐腐蚀抑制剂的实例包括例如来自 Aldrich 的磷酸锌和钼酸锌、来自 Halox 的 HALOX SZP391、SW111、300、570、630 和 650。

[0022] 本文使用的“防腐颜料”是指如下颗粒:它们包含在沉积至基材上的涂料组合物中时起作用以提供使该基材例如经由化学或电化学氧化过程的改变或降解(包括含铁基材中的铁锈和铝基材中的降解氧化物)最小化或者有时甚至防止上述情况发生的涂料。

[0023] 某些实施方案中,耐腐蚀颗粒包含无机氧化物,有些实施方案中包含多种无机氧化物。适合的无机氧化物包括尤其例如氧化锌 (ZnO)、氧化镁 (MgO)、氧化铈 (CeO<sub>2</sub>)、氧化钼 (MoO<sub>3</sub>) 和 / 或二氧化硅 (SiO<sub>2</sub>)。本文使用的术语“多种”是指两种或更多。因此,本发明涂料组合物的某些实施方案包含耐腐蚀颗粒,其含有两种、三种、四种或多于四种的无机氧化物。某些实施方案中,这些无机氧化物例如以多种氧化物的均匀混合物或固态溶液的形式存在于所述颗粒中。

[0024] 某些实施方案中,包含无机氧化物、或者在某些实施方案中包含多种无机氧化物的耐腐蚀颗粒包括锌、铈、钼、锰、镁、钼、锂、铝、镁、锡和 / 或钙的氧化物。某些实施方案中,该颗粒还包括硼、磷、硅、锆、铁和 / 或钛的氧化物。某些实施方案中,该颗粒包括二氧化硅。

[0025] 某些实施方案中,耐腐蚀颗粒包括选自以下的多种无机氧化物:(i) 包含铈、锌和硅的氧化物的颗粒;(ii) 包含钙、锌和硅的氧化物的颗粒;(iii) 包含磷、锌和硅的氧化物的颗粒;(iv) 包含钼、锌和硅的氧化物的颗粒;(v) 包含钼、锌和硅的氧化物的颗粒;(vi) 包含硼、锌和硅的氧化物的颗粒;(vii) 包含铈、铝和硅的氧化物的颗粒;(viii) 包含镁或锡和硅的氧化物的颗粒,和 (ix) 包含铈、硼和硅的氧化物的颗粒,或者颗粒 (i)-(ix) 中两种或更多种的混合物。

[0026] 某些实施方案中,先前所述的防腐颜料具有不大于 200 纳米、例如不大于 100 纳米、或者某些实施方案中为 5-50 纳米的计算的等效球直径。如同本领域技术人员将会理解的那样,可以根据下列方程式由 B. E. T. 比表面积确定计算的等效球直径:直径 (nm) =  $6000 / [\text{BET}(\text{m}^2/\text{g}) * \rho (\text{g}/\text{cm}^3)]$

[0027] 本发明涂料组合物的某些实施方案包含平均一次粒度为 100 纳米或更小、例如 50 纳米或更小、或者某些实施方案中 20 纳米或更小的防腐颜料,如同通过目测检验透射电子显微法 (“TEM”) 图像的显微照片、测量该图像中的颗粒的直径、并且基于该 TEM 图像的放大率计算所测颗粒的平均一次粒度而测定的那样。本领域技术人员将会理解如何预备上述 TEM 图像并确定一次粒度。颗粒的一次粒度是指将完全包围住该颗粒的最小直径球体。本文使用的术语“一次粒度”是指单个颗粒的尺寸,这与两个或多个单个颗粒的聚集相反。

[0028] 某些实施方案中,防腐颜料包括平均一次粒度为 100 纳米或更小的氧化镁颗粒;这些颗粒可从 Nanostructured & Amorphous Materials, Inc., Houston, Texas 购得。

[0029] 适合的上述类型的防腐颜料以及其适合的制备方法在美国专利中请 11/384, 970

的 [0020]-[0070] 中得到描述,其引证部分通过引用并入本文。

[0030] 某些实施方案中,防腐颜料包括含有一种或多种无机材料的无机氧化物网络。本文使用的术语“含有一种或多种无机材料的无机氧化物网络”是指构成一种、或者在某些情况下两种或更多种在化学上通过一个或多个氧原子彼此相连的不同无机材料的分子链。这种网络可以由金属盐的水解形成,金属盐的实例包括但不限于  $\text{Ce}^{3+}$ 、 $\text{Ce}^{4+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Y}^{3+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{7+}$  和  $\text{Mo}^{6+}$ 。某些实施方案中,该无机氧化物网络含有铈、铈、钇、镱、镱、镱或钙。某些实施方案中,该无机氧化物网络还含有硅、磷和 / 或硼。某些实施方案中,该无机氧化物网络含有铈、铈、铈和 / 或镱、以及硅。某些实施方案中,该无机氧化物网络含有 0.5-30wt% 铈和 0.5-20wt% 铈,其中该重量百分比基于所述材料的总重量。

[0031] 某些实施方案中,该无机氧化物网络包含由有机硅烷、例如含有两个、三个、四个或更多烷氧基的硅烷的水解产生的硅。某些实施方案中,该无机氧化物网络包含由硅酸盐、例如硅酸钾、硅酸钠和 / 或硅酸铵产生的硅。

[0032] 某些实施方案中,如上所述的包括无机氧化物网络的防腐颜料为超细颗粒。

[0033] 适合用于本发明的包括无机氧化物网络的防腐颜料可以如美国专利申请 11/384,970 的 [0071]-[0073] 和 / 或美国专利申请 11/610034 的 [0039]-[0044] 中所述那样制备,每篇文献的引证部分通过引用并入本文。

[0034] 某些实施方案中,防腐颜料包括粘土。某些实施方案中,这些粘土用镧系元素和 / 或过渡金属盐处理过。适合的粘土包括例如层状结构的 LAPONITE (可从 Southern Clay Products, Inc. 购得的用焦磷酸四钠改性的水合硅酸镁锂钠) 和膨润土 (页硅酸铝,通常是不纯的粘土,主要由蒙脱石  $(\text{Na}, \text{Ca})_{0.33}(\text{Al}, \text{Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  组成)。这些耐腐蚀颗粒可以如美国专利申请 11/384,970 的 [0076] 中所述那样制备,其引证部分通过引用并入本文。

[0035] 某些实施方案中,防腐颜料包括与 pH 缓冲剂例如硼酸盐组合的无机氧化物。本文使用的术语“pH 缓冲剂”是指如下材料:其将无机氧化物的 pH 调节至高于该材料不存在时的 pH 的水平。某些实施方案中,这种耐腐蚀颗粒包括混合金属氧化物,其包括硼酸盐 ( $\text{B}_2\text{O}_3$ )、以及铈、铈、铈、铈、铈、铈、铈或钙的一种或多种氧化物。某些实施方案中,这种混合氧化物沉积在载体上和 / 或载体内。

[0036] 本文使用的术语“载体”是指在其上或其中担载另一种材料的材料。某些实施方案中,耐腐蚀颗粒包括无机氧化物、硼酸盐和二氧化硅载体、例如可从 Degussa 以商品名 AEROSIL 购得的煅制二氧化硅、或者沉淀二氧化硅、例如出自 PPG Industries, Pittsburgh, Pennsylvania 的 HI-SIL T600。某些实施方案中,载体具有不大于 20 纳米的平均一次粒度。

[0037] 适合的包括含有硼酸盐的混合金属氧化物的防腐颜料的非限制性具体实例包括  $\text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{BaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZnO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$  和 / 或  $\text{MgO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ 。这种防腐颜料以及其制备方法在美国专利申请 11/384,970 的 [0079] 和美国专利申请 11/567947 的 [0047]-[0053] 中得到描述,每篇文献的引证部分通过引用并入本文。

[0038] 某些实施方案中,防腐颜料包括平均一次粒度为 500 纳米或更小、有时 200 纳米或更小、或者另外的情况下 100 纳米或更小的化学改性颗粒,如同在美国专利申请 11/384,970 的 [0082]-[0083] 中所述那样,其引证部分通过引用并入本文。

[0039] 本发明进一步涉及使用上述涂料中的任一种的方法。可以将涂料施涂于基材的至



少一部分上。任何适合的基材可以根据本发明涂布,其包括铝合金例如 2024 和 7075,其一般用于航空航天工业,以及钛。表面可以例如用 SCOTCH-BRITE 抛光垫磨光,用化学转化涂料处理,阳极处理,例如遵照规程 BAC5719 用 ALODINE 600、1000、1200 处理,遵照规程 BAC 5019 铬酸阳极处理 (CAA)、磷酸阳极处理 (PAA) 或硼酸阳极处理 (BAA)。本发明的组合物还可以在复合材料、木材、钢、其他金属和 / 或混凝土基材上使用。本发明组合物显示对众多基材的良好附着性。某些实施方案中,该基材形成航空或航天飞行器的一部分。

[0040] 本发明的涂料组合物可以作为底漆直接施涂于基材表面,其中该基材可以经受过或者可以未经受许多工业中标准的、例如航空航天工业中为了赋予防腐蚀作用的预处理方法和 / 或溶液,例如用 ALODINE 处理或者如上所述阳极处理。该实施方案中,可以固化底漆层并且向其上施涂附加层,例如面涂层、透明涂层等。

[0041] 可以通过本领域已知的任何手段施涂本发明的涂料组合物,例如喷涂、浸涂、辊涂、刷涂、流延等。涂层可以具有 0.1-5 密尔的干膜厚度,例如 0.4-1.5 密尔或 0.6-1.0 密尔。固化后,该涂层可以显示出良好的耐液体性或耐溶剂性。这种耐受性可以通过热液压流体耐受性来检验,其为航空航天工业中所用的标准试验。将固化涂层试样浸没在热液压流体中达到规定时间并且检验外观上的任何涂层缺陷例如起泡、裂纹或附着失败。固化涂层另外对基材和后续涂层都具有良好附着性。通常,施涂底漆 2-4 小时后,施涂面涂层。截面附着性 (cross-section adhesion) 可以根据 BSS 7225 或 ISO 4209 测试。

[0042] 用于本文时,除非另作明确说明,所有数字诸如表示值、范围、量或百分比的那些可以如同由措辞“约”作为前缀一样来理解,即使该措辞没有明确显现。本文列举的任何数值范围意图包括其中包含的所有子范围。复数包括单数,反之亦然。例如,虽然在包括权利要求的本文中提及“一种”聚硫醚胺树脂、“一种”聚硫醚环氧树脂、“一种”环氧树脂、“一种”异氰酸酯、“一种”季铵化试剂、“一种”胺、“一种”环氧硅烷、“一种”防腐颜料等等,但是可以使用所有这些事物中的一种或多种。另外,包括权利要求的本文使用的术语“聚合物”意味着指预聚物、低聚物以及均聚物和共聚物;前缀“多”是指二或更多。实施例

[0043] 下列实施例意图说明本发明,不应当解释成以任何方式限制本发明。实施例 1:无聚硫醚的 WB 胺树脂合成 (对照)

[0044] 将 509.0g EPON 1001F、56.4g DEN431 和 141.1g EASTMANEP 溶剂 (出自 Eastman Chemical Company) 装入配备机械搅拌器、氮气保护、热电偶、冷凝器和加热套的 2L 反应器中。氮气氛围中在温和搅拌下,将反应温度在约 30 分钟内升高到 100°C。将混合物在该温度保持 20 分钟以完全熔融固体树脂。将反应温度设定为 64°C。在该温度,用 10-15 分钟将通过在单独的容器中混合 25.6g N-甲基吗啉 (NMM)、15.3g 乙酸和 63.6g 去离子水而制成的 104.5g 季铵盐计量加入反应容器。将反应在 63°C 保持 60-90 分钟以使环氧树脂盐化。季铵化的环氧树脂溶液的环氧当量重量 (EEW) 为 780。按照 ASTM D1652 滴定 EEW。在该温度下,用 10-15 分钟计量加入 727.2g 去离子水以获得稳定的环氧树脂分散体。在添加分散用水的情况下温度降低至约 50°C。用 10-15 分钟计量加入 27.6g MXDA 和 34.4g VESTAMIN IPD 并且将反应温度保持在约 50°C。保持反应 60-90 分钟以使该反应完成。将反应冷却到环境温度并且获得具有下列物理性能的稳定分散体:Brookfield 粘度 (1# 转子, 10rpm): 90 厘泊,固含量 (110°C / 1 小时): 42-43%,粒度: 0.5812 微米。实施例 2:具有聚硫醚的 WB 胺树脂合成

[0045] 将 502.5.0g EPON 1001F、55.7g PERMAPOL 5534 和 125.6g EASTMAN EP 溶剂装入配备机械搅拌器、氮气保护、热电偶、冷凝器和加热套的 2L 反应器中。氮气氛围中在温和搅拌下,将反应温度在约 30 分钟内升高到 100℃。将混合物在该温度保持 20 分钟以完全熔融固体树脂。将反应温度设定为 64℃。在该温度,用 10-15 分钟将通过在单独的容器中混合 18.8g NMM、11.3g 乙酸和 47.1g 去离子水而制成的 77.2g 季铵盐计量加入反应容器。将反应在 63℃保持 60-90 分钟以使环氧树脂盐化。季铵化的环氧树脂溶液的 EEW 为 765。在该温度下,用 10-15 分钟计量加入 787.3g 去离子水并且获得稳定的环氧树脂分散体。在添加分散用水的情况下温度降低至约 50℃。用 10-15 分钟计量加入 22.9g MXDA 和 28.6g VESTAMIN IPD 并且将反应温度保持在约 50℃。保持反应 60-90 分钟以使该反应完成。将反应冷却到环境温度并且获得具有下列物理性能的稳定分散体:Brookfield 粘度 (1# 转子, 10rpm):64 厘泊,固含量 (110℃ /1 小时):42-43%,粒度:0.2249 微米。实施例 3:具有聚硫醚的零 VOC WB 胺树脂合成

[0046] 将 345.3g EPON 828 和 98.7g PERMAPOL 5534 装入配备机械搅拌器、氮气保护、热电偶、冷凝器和加热套的 2L 反应器中。氮气氛围中在温和搅拌下,将反应温度在约 20 分钟内升高到 90℃。在该温度下,向被加热的混合物中供入 111.0g 双酚 A 和 0.2g 乙基三苯基乙酸磷 (在甲醇中 70%)。将反应温度在 60 分钟内升高到 170℃ -180℃并且保持 60-120 分钟。此后,停止加热并且将反应温度设定为 64℃。在该温度,用 10-15 分钟将通过在单独的容器中混合 23.1gNMM、13.9g 乙酸和 58.8g 去离子水而制成的 94.8g 季铵盐计量加入反应容器。将反应在 63℃保持 60-90 分钟以使环氧树脂盐化。季铵化的环氧树脂溶液的 EEW 为 720。在该温度下,用 10-15 分钟计量加入 900.2g 去离子水并且获得稳定的环氧树脂分散体。在添加分散用水的情况下温度降低至约 50℃。用 10-15 分钟计量加入 49.8g MXDA 并且将反应温度保持在约 50℃。保持反应 60-90 分钟以使该反应完成。将反应冷却到环境温度并且获得具有下列物理性能的稳定分散体:Brookfield 粘度 (1# 转子,10rpm):70 厘泊,固含量 (110℃ /1 小时):42-43%,粒度:0.2014 微米。实施例 4 液压流体耐受性

[0047] 将按照实施例 1-3 制备的水基胺树脂与 SILQUEST A-187 (环氧硅烷,可从 GE Silicones 购得) 混合并且施涂于铬酸阳极处理 (CAA) (遵照 BAC5019) 的板上。在环境温度下固化该膜一周。干膜厚度为 0.6-1.0 密尔。此后,将板浸在 70℃液压流体 (出自 Solutia Inc. 的 SKYDROL LD-4) 中分别达到 24 小时和 30 天并且检验膜的外观。

[0048] 表 1 用环氧硅烷固化的水基胺树脂

成分	涂料 1	涂料 2	涂料 3
WB 胺树脂,实施例 1	10.0	0.0	0.0
WB 胺树脂,实施例 2	0.0	10.0	0.0
WB 胺树脂,实施例 3	0.0	0.0	10.0
SILQUEST A-187	2.0	2.0	2.0
总重量 (g)	12.0	12.0	12.0

液压流体耐受性结果			
70°C下 24 小时	大起泡 不合格	合格*	合格
70°C下 30 天	NA	合格	合格

\*注：合格意味着没有起泡，没有裂纹以及没有附着失败。

[0049] 如同本实施例中所指示的那样，由本发明的聚硫醚胺树脂制备的涂料在用环氧硅烷固化时表现出优异的液压流体耐受性，而对照树脂在相同条件下没有通过该试验。实施例 5：水基底漆配制物

[0050] 如同实施例 4 所示，对照（实施例 1）水基胺树脂没有通过液压流体耐受性试验；因此没有将它进一步与颜料配制。将本发明的一种树脂（实施例 2）进一步与颜料配制并且根据下面所述的规范测试其性能。该配制物在下表中给出。

[0051] 表 2 具有实施例 2 的水基树脂的底漆配制物

	成分	
	基础组分	重量 (g)
1	实施例 2 的水基胺树脂	40.3
2	出自 Eastman 的 EASTMAN EP 溶剂	7.3
3	出自 Dow Chemicals 的 DOWANOL PNB	0.7
4	苯醇	0.4
5	去离子水	14.6
6	1-丁醇	2.6
7	甲基戊基酮	0.7
8	出自 Dupont 的 TI PURE R-900	25.6
9	磷酸二氢钙 (calcium dihydrogen phosphonate)	0.2
10	出自 Halox 的 HALOX 650	0.2
11	出自 Halox 的 HALOX SZP-391	3.7
12	出自 Zinc Corporation of America 的 KADOX 720C	3.7
13	出自 Columbian Chemicals Company 的 RAVEN 14	0.0

	小计 1	100.0
	活化剂组分	
15	出自 GE Silicone 的 SILQUEST A-187	6.9
16	乙醇	0.9
17	出自 Dupont 的 TI PURE R-900	7.1
	小计 2	14.9

[0052] 如表 2 所示,通过在温和搅拌下将成分 2-7 加入到成分 1 中,然后在达到 5 以上的刮板细度 (Hegman finenessgrind) (ISO 1524) 的高剪切混合下加入成分 8-13,制成基础组分。通过在达到 5 以上的刮板细度的高剪切混合下将成分 17 加入到成分 15 和 16 的预混物中,制成活化剂组分。

[0053] 通过将 100g 基础组分与 14.9g 活化剂组分混合而制成底漆并且将其喷涂在铬酸阳极处理 (CAA) (遵照 BAC5019) 的板上,使该板在环境温度下固化一周然后测试。干膜厚度为 0.6-1.0 密尔。按照列出的 ISO 方法测试下列性能。

[0054] 表 3 水基底漆的典型性能测试

性能	测试方法	具体条件	要求
表面外观	ISO4628		没有起泡,没有不透明沉积物, 没有表面流动
液压流体 耐受性	ISO2812, ISO4628, ISO1518	70°C /1000h	没有裂纹、起泡或其他损伤。没有渗入基材直至 1200g 的载荷。
附着性	ISO2409		等级 0
耐划伤性	ISO1515		没有渗入基材直至 1200g 的载荷
抗冲击性	ISO6272	未涂布一侧的冲击,穿入 3.8mm	等级 ≤ 2
挠性	ISO1519	23±2°C 和 50% RH 下围绕 D2mm 心轴通过 180° 的渐进弯曲	没有剥离,没有损伤,没有裂纹

耐水性	ISO2812, ISO4628, ISO2409, ISO1518	部分浸入, 23°C /14d, 在 30min 内检验	没有剥离, 没有损伤, 没有裂纹。 没有渗入基材直至 1200g 的载 荷。等级 1
防潮性能	ISO6270, ISO4628	45±5°C, 90±10% RH 下 500h	没有裂纹、起泡或其他损伤 没有渗入基材直至 1200g 的载荷
盐雾	ISO7253, ISO4628	3000h, 切开垂直的十字	没有起泡, 在刻划的任一侧上没 有延伸超过 1.25mm 的腐蚀

[0055] 表 4 测试水基底漆的结果

性能	结果
表面外观	合格
液压流体耐受性 (SKYDROL)	合格, 耐划伤性 :1500g 载荷
附着性	合格, 等级 0, 没有附着失败
耐划伤性	合格, 耐划伤性 :1500g 载荷
抗冲击性	合格, 没有裂纹
挠性	合格, 没有剥离, 没有损伤, 没有裂纹
防水性	合格, 附着性 :等级 0, 耐划伤性 :1500g 载荷
防潮性能	合格, 等级 0, 没有起泡, 没有附着失败
盐雾	没有起泡, 没有腐蚀

[0056] 如上所示, 用实施例 2 的聚硫醚水基胺树脂化合物配制并且用环氧硅烷 SILQUEST A-187 固化的本发明的水基底漆表现出优异的热液压流体耐受性、附着性、挠性、防潮和耐水性能。该水基底漆进一步表明优异的耐盐雾性能。3000 小时连续的盐雾试验后, 在底漆板上没有观察到起泡。另外, 将来自 PRC-DeSoto International Inc. 的高含固量溶剂基聚氨酯面涂层 CA8000 喷涂在该水基底漆之上。没有表现出任何附着失败, 显示出优异的涂层间附着性。

[0057] 尽管出于说明目的在上面已经描述了本发明的特定实施方案, 但是对本领域技术人员而言显然的是, 在不脱离如所附权利要求中限定的发明的情况下, 可以做出本发明细节的多种改变。