



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 110003763 B

(45) 授权公告日 2021.07.23

(21) 申请号 201910154749.4

审查员 袁琳

(22) 申请日 2019.03.01

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 110003763 A

(43) 申请公布日 2019.07.12

(73) 专利权人 广东华润涂料有限公司

地址 528306 广东省佛山市顺德高新技术
开发区科技产业园

(72) 发明人 王露一 开卫华 熊荣 徐万钧

(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

(51) Int.Cl.

C09D 163/00 (2006.01)

C09D 5/08 (2006.01)

权利要求书2页 说明书10页 附图1页

(54) 发明名称

双组分水性环氧树脂漆

(57) 摘要

本发明涉及一种双组分水性环氧树脂漆,其包含:a)水性环氧树脂乳液,包含环氧当量介于400-700g/eq之间的低环氧当量环氧树脂;和环氧当量大于800g/eq的高环氧当量环氧树脂,和b)固化剂,其中,所述低环氧当量环氧树脂与所述高环氧当量环氧树脂的重量比在5:5至9:1的范围内,并且其中所述水性环氧树脂乳液是稳定型的。

1. 一种双组分水性环氧树脂漆,其包含:

a) 水性环氧树脂乳液,包含环氧当量介于400-700g/eq之间的低环氧当量环氧树脂和环氧当量大于800g/eq的高环氧当量环氧树脂,和

b) 固化剂,

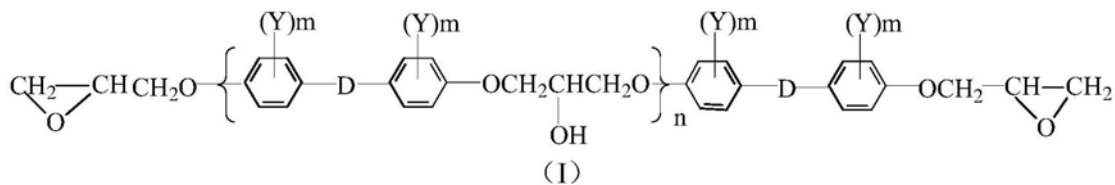
其中,所述低环氧当量环氧树脂与所述高环氧当量环氧树脂的重量比在5:5至9:1的范围内;并且

其中,所述水性环氧树脂乳液是稳定型的。

2. 如权利要求1所述的双组分水性环氧树脂漆,其中,所述高环氧当量环氧树脂的环氧当量在900g/eq至2500g/eq的范围内。

3. 如权利要求1所述的双组分水性环氧树脂漆,其中,所述高环氧当量环氧树脂在与所述固化剂混合之后会形成玻璃化转变温度为50℃或更高的交联环氧树脂。

4. 如权利要求1所述的双组分水性环氧树脂漆,其中,所述低环氧当量环氧树脂和高环氧当量环氧树脂中的任意一个是具有如下结构式(I)的多元酚的二缩水甘油醚:



其中,

D表示二价C₁-C₁₀亚烷基,

每个Y独立地表示H、卤素或可选被取代的一价C₁-C₁₀烃基,

每个m独立地表示0、1、2、3或4,

n是0至4的整数。

5. 如权利要求1所述的双组分水性环氧树脂漆,其中,所述水性环氧树脂乳液还包括:反应型乳化剂;可选的成膜助剂;和水性介质,其中所述反应型乳化剂是经由环氧树脂与非离子型表面活性剂的加合形成的加合物。

6. 如权利要求1所述的双组分水性环氧树脂漆,其中,所述水性环氧树脂乳液是由包含所述低环氧当量环氧树脂的第一乳液和包含所述高环氧当量环氧树脂的第二乳液混合形成的。

7. 如权利要求6所述的双组分水性环氧树脂漆,其中,所述第一乳液是稳定型乳液。

8. 如权利要求6所述的双组分水性环氧树脂漆,其中,所述第一乳液具有40-60wt%的固含量。

9. 如权利要求6所述的双组分水性环氧树脂漆,其中,所述第二乳液是稳定型乳液。

10. 如权利要求6所述的双组分水性环氧树脂漆,其中,所述第二乳液具有40-60wt%的固含量。

11. 如权利要求6所述的双组分水性环氧树脂漆,其中,所述水性环氧树脂乳液包含,相对于所述水性环氧树脂乳液的总重量,

10-70wt%的所述第一乳液与所述第二乳液的组合;

0-30wt%的填料;以及

0-60wt%的附加添加剂,所述附加添加剂包括润湿分散剂、消泡剂、流平剂、防锈剂、流

变改性剂、成膜助剂、水性溶剂、颜料或其任意组合。

12. 如权利要求1所述的双组分水性环氧树脂漆,其中,所述固化剂包含脂肪族多元胺、脂肪胺加成物、酰氨基胺、氨基聚酰胺树脂、环脂胺、芳香胺、芳脂胺、曼尼期碱、酮亚胺、双氰胺或其任意组合。

13. 如权利要求1所述的双组分水性环氧树脂漆,其中所述水性环氧树脂乳液与所述固化剂混合之后的体系显示在40°C下至少2小时的活化期。

14. 如权利要求1所述的双组分水性环氧树脂漆,其中,将所述水性环氧树脂乳液与所述固化剂混合之后的体系形成漆膜,所述漆膜在60°C温度下进行半小时烘烤后,具有5- 或更高的初期打磨性。

15. 如权利要求1至14中任意一项所述的双组分水性环氧树脂漆,其适于用作底漆、面漆、中间漆或底面合一涂料。

双组分水性环氧树脂漆

技术领域

[0001] 本发明涉及一种双组分水性环氧树脂漆,更具体地涉及具有平衡的活化期和干燥速度的双组分水性环氧树脂漆。

背景技术

[0002] 环氧树脂在涂料工业中具有广泛的应用价值。公知地,环氧树脂-固化体系(也被称为双组分环氧树脂漆)在固化后可以得到对基材特别是金属具有良好粘性并且具有高机械强度、良好耐化学品性和耐腐蚀性的涂层。因而,环氧树脂漆在实践中被认为是成本效益最好的涂料组合物之一。

[0003] 随着人们环境保护意识的增强,水性环氧树脂漆的开发越来越受到关注。目前,在双组分水性环氧漆领域中,如何保证同时实现快速干燥和较长活化期二者是长期以来难以解决的行业难题,之前从未被妥善地解决过。较之溶剂型环氧树脂漆,水性环氧树脂漆的活化期更短,特别是在较高的施工温度下更是如此。例如,在40℃的施工温度下,常规双组分水性环氧树脂漆的活化期通常只有1个小时,这严重限制了双组分水性环氧树脂漆在温度较高的区域(比如热带地区)的应用。业已提出了用慢干型固化剂替换快干型固化剂,通过牺牲快速干燥性能来提高产品的活化期,但是这个方案无法应用于实际配方中。

[0004] 因此,涂料工业中需要具有平衡的活化期和干燥速度的双组分水性环氧树脂漆。

发明内容

[0005] 本发明提供了一种双组分水性环氧树脂漆,其包含:a)水性环氧树脂乳液,包含环氧当量介于400-700g/eq之间的低环氧当量环氧树脂和环氧当量大于800g/eq的高环氧当量环氧树脂,和b)固化剂,其中,所述低环氧当量环氧树脂与所述高环氧当量环氧树脂的重量比在5:5至9:1的范围内;并且其中,所述水性环氧树脂乳液为稳定型的。

[0006] 在本发明的一个实施方式中,所述水性环氧树脂乳液是由包含所述低环氧当量环氧树脂的第一乳液和包含所述高环氧当量环氧树脂的第二乳液混合形成的。优选地,所述第一乳液是稳定型乳液。更优选地,所述第一乳液是稳定型的,并且所述第二乳液也是稳定型乳液。

[0007] 本发明的发明人惊讶地发现,在双组分水性环氧树脂漆的配制中,水性环氧树脂乳液是稳定型的,并且包含特定重量比的低环氧当量环氧树脂与高环氧当量环氧树脂二者的组合,由此形成的双组分水性环氧树脂漆不仅具有平衡的活化期和干燥性能,还显示优异的耐腐蚀性。

[0008] 并非希望受缚于任何理论,推测本发明的双组分水性环氧树脂漆能够实现上述效果的原因如下。本发明的发明人开创性地发现:不同于溶剂型环氧树脂漆,水性环氧树脂漆的活化期不仅受环氧树脂的环氧基团与固化剂之间的反应的影响,水性环氧树脂乳液的破乳也是影响活化期长短的一个重要因素。水性环氧树脂乳液在活化期内不发生破乳,可以导致由其形成的双组分水性环氧树脂漆的活化期是可接受的,例如在40℃下的活化期可以

为2小时或更长。而且,根据本发明的实施例,水性环氧树脂乳液包含低环氧当量环氧树脂与高环氧当量环氧树脂二者的组合,高环氧当量环氧树脂为环氧树脂漆膜提供初期打磨性,低环氧当量环氧树脂为环氧树脂漆膜提供交联度,从而使得由其形成的双组分环氧树脂漆具有合适的干燥性能。进一步地,根据本发明的实施例,水性环氧树脂乳液包含特定比例的低环氧当量环氧树脂与高环氧当量环氧树脂二者的组合,低环氧当量环氧树脂的比例较高,因而由其形成的双组分环氧树脂漆的漆膜具有理想的交联密度,显示优异的耐腐蚀性能。

[0009] 因此,本发明提供了一种具有平衡的长活化期和快速干燥速度的双组分水性环氧树脂漆,而且由该漆料形成的涂层具有优异耐腐蚀性。

[0010] 本发明的一个或多个实施方案的细节在以下的说明书中阐明。根据说明书和权利要求,本发明其它特征、目的和优点将变得清楚。

附图说明

[0011] 图1示出了不同种类的环氧树脂乳液与固化剂混合之后在40°C下乳液粒径随时间变化的曲线。

[0012] 定义

[0013] 在本文中使用时,“一种(a, an)”、“这种(the)”、“至少一种”和“一种或多种”以及不使用数量词的情形可互换使用。因此,例如包含“一种”添加剂的组分可以被解释为表示该组分包含“一种或多种”添加剂。

[0014] 在组合物被描述为包括或包含特定组分的情况下,预计该组合物中并不排除本发明未涉及的可选组分,并且预计该组合物可由所涉及的组分构成或组成,或者在方法被描述为包括或包含特定工艺步骤的情况下,预计该方法中并不排除本发明未涉及的可选工艺步骤,并且预计该方法可由所涉及的工艺步骤构成或组成。

[0015] 为了简便,本文仅明确地公开了一些数值范围。然而,任意下限可以与任何上限组合形成未明确记载的范围;以及任意下限可以与其它下限组合形成未明确记载的范围,同样任意上限可以与任意其它上限组合形成未明确记载的范围。此外,尽管未明确记载,但是范围端点间的每个点或单个数值都包含在该范围内。因而,每个点或单个数值可以作为自身的下限或上限与任意其它点或单个数值组合或与其它下限或上限组合形成未明确记载的范围。

[0016] 在本文中,术语“环氧当量”是指含有1mol环氧基的环氧树脂的质量。通常,环氧当量越低,环氧树脂中所包含的环氧基越多,反应活性越高。在本发明的实施例中,环氧树脂的环氧当量通常是由供应商提供的。

[0017] 针对水性环氧树脂乳液、包含低环氧当量环氧树脂的第一乳液和包含高环氧当量环氧树脂的第二乳液使用时,术语“稳定型”是指该乳液与固化剂按照1:0.8的当量比混合并且于40°C储存2小时之后,所述乳液的粒径不超过其初始粒径的两倍。

[0018] 针对双组分水性环氧树脂漆使用时,“活化期”是指,在将所述环氧树脂漆的两个组分混合完成后,在40°C的温度下,该体系的粘度达到初始粘度2倍所花费的时间。

[0019] 针对双组分水性环氧树脂漆使用时,“初期打磨性”是用于衡量双组分水性环氧树脂漆的干燥性能的参数。通常,初期打磨性越高,漆膜的干燥性能越优。

[0020] 当在本文中使用时,术语“底漆”是指这样的涂料组合物,其可被涂覆到金属基材上并且被干燥、交联或以其他方式硬化以形成具有对基材表面的充分粘附性的不发粘的连续膜。

[0021] 当在本文中使用时,术语“面漆”是指这样的涂料组合物,其可被涂覆到底漆上并且被干燥、交联或以其他方式硬化以形成装饰性或保护性最外侧涂饰物层。进一步地,此类面漆能够经受长期的户外暴露而未显示出可见的令人不满的劣化。

[0022] 在本文中使用时,术语“中间漆”是指这样的涂料组合物,其可被涂覆在底漆和面漆之间并且被干燥、交联或以其他方式硬化形成介于底漆和面漆之间的一层或多层不发粘的连续膜。

[0023] 当在本文中使用时,术语“底面合一涂料(DTM)”是指这样的涂料组合物,其可被涂覆到金属基材上并且被干燥、交联或以其他方式硬化以形成具有对基材表面的充分粘附性的不发粘的连续膜,而且由此形成的连续膜能够经受长期的户外暴露而未显示出可见的令人不满的劣化。

[0024] 当出现在本说明书和权利要求中时,术语“包含”和“包括”及其变体不具有限制性含义。

[0025] 术语“优选的”和“优选地”是指在某些情况下可提供某些益处的本发明实施方案。然而,在相同或其他情况下,其他实施方案也可能是优选的。另外,一个或多个优选的实施方案的叙述不意味着其他实施方案是不可用的,并且不旨在将其他实施方案排除在本发明范围外。

具体实施方式

[0026] 本发明提供了一种双组分水性环氧树脂漆,其包含:a)水性环氧树脂乳液,包含环氧当量介于400-700g/eq之间的低环氧当量环氧树脂和环氧当量大于800g/eq的高环氧当量环氧树脂,和b)固化剂,其中,所述低环氧当量环氧树脂与所述高环氧当量环氧树脂的重量比在5:5至9:1的范围内;并且其中,所述水性环氧树脂乳液是稳定型的。

[0027] 水性环氧树脂乳液

[0028] 在本发明中,水性环氧树脂乳液是指构成由本发明的双组分水性环氧树脂漆形成的涂层的主体的树脂组合物,该水性环氧树脂乳液是稳定型的。在本发明的上下文中,“稳定型”是指该水性环氧树脂乳液与固化剂按照1:0.8的当量比混合并且于40°C储存2小时之后,所述环氧乳液的粒径不超过其初始粒径的两倍。

[0029] 水性环氧树脂漆的活化期是决定其应用价值的重要因素之一。迄今为止,涂料工业未意识到:水性环氧树脂漆不同于溶剂型环氧树脂漆,其活化期不仅受环氧树脂的环氧基团与固化剂之间的反应的影响,水性环氧树脂乳液的破乳也是影响活化期长短的一个重要因素。本发明的发明人开创性地发现,使用稳定型的水性环氧树脂乳液,可以配制形成具有可接受活化期的双组分水性环氧树脂漆,例如在40°C下的活化期可以为2小时或更长,例如为3小时或更长。

[0030] 根据本发明的某些实施例,水性环氧树脂乳液包含环氧当量介于400-700g/eq之间的低环氧当量环氧树脂和环氧当量大于800g/eq的高环氧当量环氧树脂,其中,所述低环氧当量环氧树脂与所述高环氧当量环氧树脂的重量比在5:5至9:1的范围内。

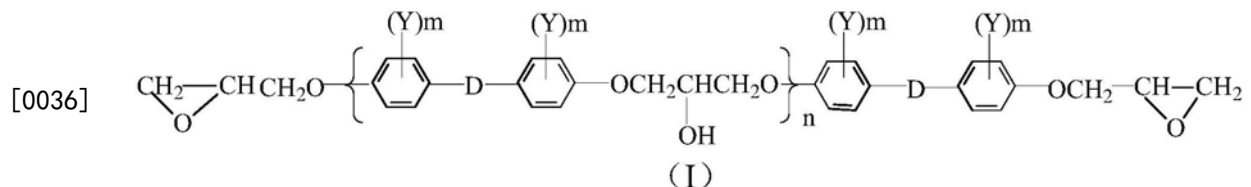
[0031] 术语“环氧树脂”指每个分子中含有两个或更多个环氧基团的聚合物或低聚物。优选地,环氧树脂中的每个分子可以包含至多四个环氧基团。优选地,环氧树脂中的每个分子可以包含两个或三个环氧基团。根据本发明的某些实施例,环氧树脂可以具有在较宽范围内变化的环氧当量,其中环氧当量是指含有1mol环氧基的环氧树脂的质量。例如,环氧树脂可以包含低环氧当量环氧树脂和高环氧当量环氧树脂。在本文中,环氧当量可以介于400-700g/eq之间,优选介于450-550g/eq之间的环氧树脂被称为低环氧当量环氧树脂。具有更高环氧当量,例如环氧当量大于800g/eq的环氧树脂被称为高环氧当量环氧树脂。优选地,高环氧当量环氧树脂的环氧当量可以在900g/eq至2500g/eq的范围内。在一些实施方式中,高环氧当量环氧树脂的环氧当量可以在850g/eq至1200g/eq的范围内。在一些实施方式中,高环氧当量环氧树脂的环氧当量可以在1400g/eq至2500g/eq的范围内,例如在1600-1800g/eq的范围内,或者在1700-2200g/eq的范围内。

[0032] 根据本发明的某些实施例,水性环氧树脂乳液中所包含的高环氧当量环氧树脂在与固化剂混合之后可以会获得明显增加的玻璃化转变温度,使得漆膜具有较好的初期打磨性(即初期硬度),从而由其形成的双组分环氧树脂漆具有合适的干燥性能。优选地,根据本发明的某些实施例,所述高环氧当量环氧树脂在与所述固化剂混合之后会形成玻璃化转变温度为50°C或更高的交联环氧树脂,优选玻璃化转变温度为55°C或更高的交联环氧树脂,更优选玻璃化转变温度为60°C或更高的交联环氧树脂,甚至还要更优选玻璃化转变温度为70°C或更高的交联环氧树脂。

[0033] 根据本发明的某些实施例,水性环氧树脂乳液中所包含的低环氧当量环氧树脂可以提供足够的交联度,从而使得由其形成的双组分环氧树脂漆的漆膜具有理想的交联密度。因而,在双组分环氧树脂漆的配制中,低环氧当量环氧树脂也是重要的组分。

[0034] 适当的环氧树脂包括,例如多元酚的二缩水甘油醚,诸如间苯二酚的二缩水甘油醚、邻苯二酚的二缩水甘油醚、对苯二酚的二缩水甘油醚、双酚A的二缩水甘油醚、双酚F的二缩水甘油醚、双酚S的二缩水甘油醚、四甲基双苯酚的二缩水甘油醚;多元醇的二缩水甘油醚,诸如脂族二醇的二缩水甘油醚和聚醚二醇的二缩水甘油醚,例如C₂₋₂₄亚烷基二醇的二缩水甘油醚、聚(环氧乙烷)二醇的二缩水甘油醚或聚(环氧丙烷)二醇的二缩水甘油醚;酚醛树脂的多缩水甘油醚,诸如苯酚-甲醛树脂的多缩水甘油醚、烷基取代的苯酚-甲醛树脂的多缩水甘油醚、苯酚-羟基苯甲醛树脂的多缩水甘油醚或甲酚-羟基苯甲醛树脂的多缩水甘油醚;或其组合。

[0035] 根据本发明的某些实施例,低环氧当量环氧树脂与高环氧当量环氧树脂中的任意一种是多多元酚的二缩水甘油醚,特别优选具有如下结构式(I):



[0037] 其中,D表示-S-、-S-S-、-SO-、-SO₂-、-CO₂-、-CO-、-O-或具有1至10个、优选1至5个、更优选1至3个碳原子的二价烷基,诸如-CH₂-或-C(CH₃)₂-;

[0038] 每个Y独立地是卤素,诸如F、Cl、Br或I,或可选被取代的一价C₁-C₁₀烷基,诸如可选被取代的甲基、乙基、乙炔基、丙基、烯丙基或丁基;

[0039] 每个m独立地是0、1、2、3或4；和

[0040] n是0至4的整数，诸如0、1、2、3或4。

[0041] 更优选地，低环氧当量环氧树脂与高环氧当量环氧树脂中的任意一种是具有结构式(I)的双酚A型环氧树脂、双酚S型环氧树脂或双酚F型环氧树脂，其中，D分别表示 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 或 $-\text{CH}_2-$ ，m表示0，n是0至4的整数。

[0042] 最优选地，低环氧当量环氧树脂与高环氧当量环氧树脂中的任意一种是具有结构式(I)的双酚A型环氧树脂，其中，D各自表示 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ ，m表示0，n是0至4的整数。

[0043] 以上公开的环氧树脂例如可以采用本领域普通技术人员所熟知的环氧氯丙烷技术制成。或者，作为环氧树脂的实例，可以使用任何适当的可商购产品，诸如购自上海开平树脂有限公司的E55、E51、E44、E20。

[0044] 环氧树脂被用于为水性环氧树脂乳液提供树脂组分。一方面，这种树脂组分作为粘合剂，用于提供涂层与基材的粘附性，并且使环氧树脂组分中的各组分(诸如填料)保持在一起并赋予漆膜一定的内聚强度。另一方面，这种树脂组分与固化剂具有良好的反应性，从而实现具有高机械强度的涂层。

[0045] 在根据本发明的水性环氧树脂乳液中，所述低环氧当量环氧树脂与所述高环氧当量环氧树脂的重量比可以在较宽的范围内变化。优选地，相较于水性环氧树脂乳液中所包含的高环氧当量环氧树脂的重量，低环氧当量环氧树脂的比例较高，例如，低环氧当量环氧树脂与所述高环氧当量环氧树脂的重量比在5:5至9:1的范围内，优选在5:5至8:2的范围内。本发明的发明人惊讶地发现，采用以上配比形成的双组分环氧树脂漆的漆膜具有理想的交联密度，显示优异的耐腐蚀性能。

[0046] 根据本发明的某些实施例，水性环氧树脂乳液还包含反应型乳化剂、可选的成膜助剂和水性介质，其中所述反应型乳化剂是经由环氧树脂例如环氧当量低于600g/eq的环氧树脂与非离子型表面活性剂的加合形成的加成物。本发明的发明人惊讶地发现，具有以上组成的水性环氧树脂乳液在活化期内是稳定的，在与固化剂混合后，40℃下乳液粒径在较长时间内，诸如2小时、3小时、4小时或更长的时间段内基本没有变化。

[0047] 根据本发明的一个实施例，反应型乳化剂是经由环氧树脂例如环氧当量低于600g/eq的环氧树脂与非离子型表面活性剂的加合形成的加成物。作为示例性说明，所述反应型乳化剂可以采用本领域普通技术人员所熟知的适当加聚反应制备。例如，在催化剂条件下，经由聚乙二醇和环氧树脂例如E-20在水中发生聚合反应，而形成反应性乳化剂。所述催化剂优选为路易斯酸，更优选为阴离子型路易斯酸，最优选包括四氯化锡、三氟化硼、过硫酸甲或三苯基膦。所述催化剂优选以溶液的形式加入，所述催化剂溶液中的溶剂优选为醚类溶剂，更优选为乙二醇单乙醚。上述合成反应的原料、原料配比、反应条件等可由本领域技术人员依经验确定。或者，上述反应性乳化剂可以使用任意适当的可商购产品作为实例，例如来自美国湛新Allnex公司的EP系列水性环氧树脂。

[0048] 根据本发明的一个实施例，成膜助剂是用于协助环氧树脂成膜的试剂，包括但不限于醇醚类，例如丙二醇单甲醚、丙二醇单丁醚，乙二醇单丙醚、丙二醇单苯醚。根据需要，也可以使用其它成膜助剂。作为其它成膜助剂的实例，可以使用任意适当的可商购产品，例如Texanol、Lusolvan FBH、Coasol、DBE-IB、DPnB、Dowanol PPh、Dowanol PM、醇酯12等。根据需要，上述成膜助剂可以在存在于水性环氧树脂乳液中，也可以被添加到根据本发明的

水性环氧树脂漆中以促进漆膜的形成。

[0049] 根据本发明的一个实施例,可以使用任意适当的水性介质来制备本发明的水性环氧树脂乳液。适当的水性介质包括可水溶性有机溶剂、水及其混合物。

[0050] 在目前优选的实施方式中,所述水性环氧树脂乳液是由包含所述低环氧当量环氧树脂的第一乳液和包含所述高环氧当量环氧树脂的第二乳液混合形成的。优选地,所述第一乳液是稳定型的乳液。更优选地,所述第一乳液是稳定型的乳液,并且所述第二乳液也是稳定型的乳液。

[0051] 作为第一乳液的实例,可以使用任何适当的可商购产品,诸如来自美国湛新公司的Allnex 387。优选地,所述第一乳液具有40-60wt%的固含量。

[0052] 作为第二乳液的实例,可以使用任何适当的可商购产品,诸如来自Huntsman的3907、来自Nanya的900和1600。优选地,所述第二乳液具有40-60wt%的固含量。

[0053] 优选地,所述水性环氧树脂乳液,相对于所述水性环氧树脂乳液的总重,包含约10重量%至约70重量%、优选约10重量%至60重量%、更优选约25重量%至约55重量%、还更优选约30重量%至约50重量%的所述第一乳液和所述第二乳液的组合。具体地,所述水性环氧树脂乳液,相对于所述水性环氧树脂乳液的总重,包含约30重量%、约35重量%、约40重量%、约45重量%、约48重量%、约50重量%的所述第一乳液和所述第二乳液的组合。

[0054] 适当的水性环氧树脂乳液可以进一步包含填料。本文使用的术语“填料”指适用于水性环氧树脂乳液的任何体积增量剂,其可以是无机的例如颗粒形式。对颗粒的形状没有特殊限制,其可以具有任何适当的形状。填料的平均粒径可以在宽范围内变化,例如在约10纳米至约50微米的范围内变化。一些填料除了起到体积增量剂的作用以外还赋予组合物和/或由该组合物形成的涂层一种或多种所需性质。例如,一些填料可以改善化学和/或物理性质,特别可以改善由该组合物得到的涂层的机械性质。在这种情况下,这种填料也被称为“增强填料”。

[0055] 在本发明的实施方式中,填料包例如包含硅酸盐、硫酸盐、碳酸盐、二氧化硅。适当的示例性填料包括例如高岭土、硅灰石、碳酸钙、硅藻土、滑石、硫酸钡、硅酸镁铝、氧化硅及其任意组合。

[0056] 根据本发明的某些实施例,填料的总量可以在宽范围内变化,例如其总量相对于所述水性环氧树脂乳液的总重在约0重量%至约40重量%的范围内,优选在约10重量%至约30重量%的范围内,更优选约10重量%至25重量%的范围内。

[0057] 在本发明的实施方式中,所述水性环氧树脂乳液可以进一步包含常用的附加添加剂。适当的附加添加剂可以包括润湿分散剂、消泡剂、流平剂、防锈剂、成膜助剂、流变改性剂、颜料、水性溶剂或其任意组合。

[0058] 适当的润湿分散剂可以包括离子型润湿分散剂、非离子型润湿分散剂或多官能团型润湿分散剂。作为可商购润湿分散剂的实例,可以使用购自德国Tego公司的Dispers 715W、Dispers 740W、Dispers 760W、Disperbyk194。

[0059] 适当的消泡剂包括有机硅氧烷类消泡剂、聚醚类消泡剂、聚醚改性的有机硅类消泡剂或其任意组合。作为可商购消泡剂的实例,可以使用购自德国BYK公司的BYK 024、BYK-1660、BYK037,和购自EVONIK公司的TEGO foamex 810。

[0060] 适当的流变改性剂(即增稠剂)包括聚氨酯类增稠剂、纤维素醚类增稠剂或其任意

组合。作为聚氨酯类增稠剂的实例,可以使用购自美国Rohm&Hass的RM-8W增稠剂。作为纤维素醚类增稠剂的实例,可以使用购自荷兰Akzo Noble的Bermoco11 EBS 451FQ。

[0061] 适当的流平剂包括聚硅氧烷流平剂、聚丙烯酸类流平剂或其任意组合物。作为可商购流平剂的实例,可以使用购自德国BYK公司的1660、BYK420。

[0062] 在本文中,“防锈剂”是可以防止金属基材锈蚀的试剂。作为防锈剂的实例,可以使用任意适当的可商购产品,诸如可商购自Hightac的防闪锈剂Additive F2M;亚硝酸钠或其组合。

[0063] 根据需要的涂层的颜色,水性环氧树脂乳液可以包括颜料。适当的颜料可以包括氧化铁、碳黑、氧化铅、碳酸铅、氧化锌、氧化钛、深海蓝、铬绿或氧化铬中的一种或多种或其组合。在本发明的优选实施方式中,氧化钛被用作颜料。

[0064] 根据需要,可以使用上述水性环氧树脂乳液部分所述的成膜助剂,以促进漆膜的形成,对所述成膜助剂的种类没有特殊限定。

[0065] 各个可选成分的含量足以起到其意欲达到目的,但优选地,这样的含量不会不利地影响涂层组合物或由其得到的固化涂层。根据本发明的某些实施例,附加添加剂的总量相对于所述水性环氧树脂乳液的总重在约0重量%至约60重量%的范围内,优选在约0.1重量%至约55重量%的范围内。

[0066] 本发明的水性环氧树脂乳液的制备可以采用本领域普通技术人员所熟知的任何适当的混合方法来实现。例如水性环氧树脂乳液可以通过如下制成:将第一乳液和第二乳液的组合、填料和附加添加剂(如果有的话)添加到容器中,然后将所得混合物搅拌均匀。

[0067] 固化剂

[0068] 在本发明的某些实施例中,用于固化水性环氧树脂乳液的固化剂包含选自脂肪族多元胺、脂肪胺加成物、酰氨基胺、氨基聚酰胺树脂、环脂胺、芳香胺、芳脂胺、曼尼期碱、酮亚胺、双氰胺中一种或多种的固化剂。

[0069] 在本发明的某些实施例中,所述固化剂是本领域公知的,例如在刘登良主编的《涂料工艺》,第四版,2010,第275-280中公开了,其公开内容通过引用并入本文中。

[0070] 根据本发明的某些实施例,固化剂与水性环氧树脂乳液的重量比可以在8:100至20:100的范围内变化。一般而言,当固化剂与水性环氧树脂乳液的重量比小于8:100时,所得涂层的固化性能不良。一般而言,当固化剂与水性环氧树脂乳液的重量比大于20:100时,那么所得环氧树脂漆的操作性能以及/或者所得涂层的机械性质可能会下降。根据实际需要,可以在固化剂和/或水性环氧树脂乳液的制备期间添加额外的不会对以上固化剂和水性环氧树脂乳液的反应性造成影响的惰性稀释剂,以例如降低各组分的粘度。因而,固化剂与水性环氧树脂乳液的重量比并不局限于上述范围,可以根据实际需要调整。

[0071] 根据本发明的某些实施例,双组分水性环氧树脂漆可以通过如下制备:应用前,将水性环氧树脂乳液与固化剂以预定重量比在混合装置中进行简单混合。混合的环氧树脂漆可使用本领域技术人员熟悉的各种方法来涂覆,包括喷涂(例如,空气辅助、无空气或静电喷涂)、刷涂、辊涂、溢涂和浸渍。在本发明的一个实施方式中,混合的环氧树脂漆通过喷涂来进行涂覆。环氧树脂漆可被涂成各种湿膜厚度。在本发明的实施方式中,湿膜厚度优选地提供约13至约260 μm (约0.5至约10密耳)的干膜厚度,且更优选地是约25至约75 μm (约1至约3密耳)。可以通过使涂覆的涂层风干或通过使用本领域技术人员熟悉的各种干燥装置(例

如,烘箱)加速固化来使其固化。用于固化环氧树脂漆的优选加热温度是约60℃至约100℃,且更优选地是约60℃至约80℃,且优选的加热时间是至少三分钟至小于60分钟、小于45分钟、小于40分钟。加热时间将倾向于随温度增加或气流增加而减少。

[0072] 下述实施例更具体地描述了本发明公开的内容,这些实施例仅仅用于阐述性说明,因为在本发明公开内容的范围内进行各种修正和变化对本领域技术人员来说是明显的。除非另有声明,以下实施例中所报道的所有份、百分比、和比值都是基于重量计,而且实施例中使用的所有试剂都可商购并且可直接使用而无需进一步处理。

[0073] 测试方法

[0074] 活化期:将本发明的水性环氧树脂漆的两个组分混合,然后在40±1℃的条件下静置,采用4#杯测定该体系的粘度,以秒(s)计。

[0075] 玻璃化转变温度:将乳液以12000r/s速度离心10分钟,使乳液破乳分离,然后将下层固体取出,N₂吹干后进行DSC测试(10°/min从-20℃升温至150℃),由DSC曲线突变点确定T_g值。

[0076] 初期打磨性:将本发明的水性环氧树脂漆的两个组分混合形成漆膜,将漆膜干燥后从烘箱中取出,立即用600目砂纸进行打磨,来确定漆膜的初期打磨性。打磨性是通过1-5共计五个级别分级判定的,其中5级别为最好,砂纸上无漆膜粘附;4级别次之,砂纸上粘附少量漆膜结块;3级别更次之,砂纸上粘附少量中型漆膜结块;2级别更次之,砂纸上粘附大量中型漆膜结块;1级别最差,砂纸上粘附大量大型漆膜结块。

[0077] 附着力:根据ASTM D3359测试标准。

[0078] 抗冲击性:根据国标GB 1732测试标准。

[0079] 实施例

[0080] 各实例中使用的原料列在如下表1中。

条目	材料	描述
1	Allnex 387 (EEW480-550)	低环氧当量环氧树脂乳液
2	Hexion 6520 (EEW500-600)	低环氧当量环氧树脂乳液
3	Huntsman 3907 (EEW 1760-2200)	高环氧当量环氧树脂乳液
4	NanYa 900 (EEW 850-1000)	高环氧当量环氧树脂乳液
5	NanYa1600 (EEW1600-1800)	高环氧当量环氧树脂乳液
6	Disperbyk 194	润湿分散剂
7	BYK 037	消泡剂
8	BYK420	流平剂
9	Additive F2M	防锈剂
10	去离子水	水性介质
12	TiO ₂	颜料
13	流变改性剂	流变改性剂
14	Dowanol PM	成膜助剂
15	亚硝酸钠	防锈剂

[0082] 第一乳液的确定

[0083] 在室温下,将商购的环氧乳液Allnex 387和Hexion 6520分别于固化剂混合,然后

采用动态光散射检测在40℃下所得乳液的粒径随时间的变化。测试结果示于图1中。

[0084] 由结果可见,Allnex 387的粒径保持稳定,而Hexion 6520的粒径在不足1小时的时间段内迅速增大直至范围。因此,Allnex 387是稳定型乳液,可以作为第一乳液用于配制双组分水性环氧树脂漆。

[0085] 第二乳液

[0086] 在室温下,将商购的环氧乳液Allnex 387、Huntsman 3907、NanYa900和Nanya 1600分别与固化剂混合,并根据测试方法部分所述,测定所得混合物的玻璃化转变温度,结果示于下表2中。

[0087] 表2:

[0088]

	Allnex 387	Huntsman 3907	NanYa900	NanYa 1600
环氧当量/g/eq	480-550	1760-2200	850-1000	1600-1800
Tg/℃	6.7	32.2	7.5	14.3
与固化剂混合后的Tg/℃	14.5	74.5	60.9	59.1

[0089] 由上述结果可见,含有高环氧当量的环氧树脂乳液(例如Huntsman3907、NanYa900和Nanya 1600)在与固化剂混合之后具有明显提高的Tg。这种高环氧当量的环氧树脂在与固化剂混合后能形成Tg大于50℃的交联环氧树脂,而较高的Tg能够提供较好的初期硬度。因此,Huntsman3907、NanYa900和NanYa1600均可被作为第二乳液,适用于配制双组分水性环氧树脂漆。

[0090] 双组分涂料组合物

[0091] 如表3所示,在实施例1中,将Allnex 387与NY1600以8:2的比例混合,然后将所得乳液与表3所示各组分混合,从而形成水性环氧树脂乳液作为A组分。然后,将所得A组分与B组分固化剂进行混合,从而形成根据本发明实施例1的双组分水性环氧树脂漆。按照同样的方法制备实施例2的双组分水性环氧树脂漆,其中Allnex387与NY1600的比例为7:3。

[0092] 为了比较,将环氧树脂乳液Hexion 6520同样与下表3所示各组分混合,从而形成水性环氧树脂乳液作为A组分。然后,将所得A组分与B组分固化剂进行混合,从而形成用于对比的对比例双组分水性环氧树脂漆。

[0093] 然后,测试实施例1、实施例2和对比例的双组分水性环氧树脂漆的活化期、粘附性、耐磨性以及抗冲击性,结果如表3所示。

[0094] 表3:

[0095]

		实施例 1	实施例 2	对比例	
A 组分	Allnex387	38.7 重量份	33.9 重量份	-	
	Nanya1600	9.7 重量份	14.5 重量份	-	
	Hexion6520	-	-	48.4 重量份	
	Disperbyk 194	3.8 重量份	3.8 重量份	3.8 重量份	
	BYK 037	1.9 重量份	1.9 重量份	1.9 重量份	
	BYK420	6.5 重量份	6.5 重量份	6.5 重量份	
	Additive F2M	11.3 重量份	11.3 重量份	11.3 重量份	
	去离子水	11.3 重量份	11.3 重量份	11.3 重量份	
	TiO ₂	15.7 重量份	15.7 重量份	15.7 重量份	
	流变改性剂	0.4 重量份	0.4 重量份	0.4 重量份	
	Dowanol PM	0.5 重量份	0.5 重量份	0.5 重量份	
	亚硝酸钠	0.2 重量份	0.2 重量份	0.2 重量份	
B 组分	固化剂 Huntsman3987	13.8 重量份	13.1 重量份	15 重量份	
性质	活化期 (40℃, 4#粘度)	0h	23.8s	25.5s	28.1s
		1h	-	-	98.2s
		2h	24.6s	26.8s	-
	粘附性		5	5	5
	初期打磨性		5-	5-	4
	抗冲击性(cm)		45	45	40

[0096] 由以上结果可见,通过混拼环氧当量不同的环氧乳液配制形成的双组分涂料的活化期在40℃长达2h,且黏度随时间没有很大变化;而对比例在1小时之后黏度就上升3倍。此外,通过混拼环氧乳液配制形成的双组分涂料的附着力、打磨性与抗冲击性都与对比例相当。由此可见,根据本发明实施例的水性环氧树脂漆具有平衡的活化期和干燥速度。

[0097] 尽管本发明参照大量实施方式和实施例进行描述,但是本领域普通技术人员根据本发明公开的内容能够认识到可以设计其它实施方式,这并未脱离本发明的保护范围和精神。

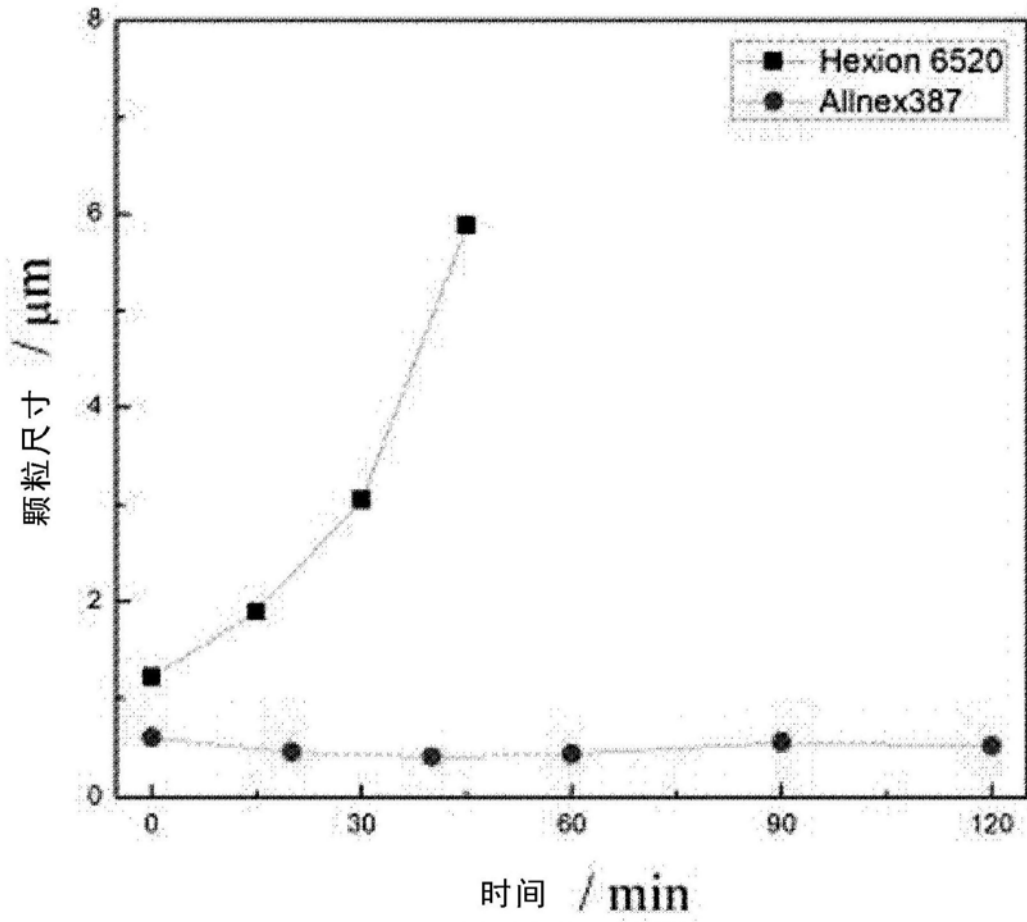


图1