[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 95197734.2

[51] Int. Cl[7]
C08L 77/00
C08L 77/06 C08L 77/02
C09D 5/03 C09D177/00
//C08L77/00,23:00,
29:04)

[43] 授权公告日 2003 年 1 月 15 日

[11] 授权公告号 CN 1098898C

[22] 申请日 1995.12.27 [21] 申请号 95197734.2

[30] 优先权

[32] 1994.12.29 [33] FR [31] 94/15854

[86] 国际申请 PCT/FR95/01740 1995.12.27

[87] 国际公布 WO96/20979 法 1996.7.11

[85] 进入国家阶段日期 1997.8.29

[71] 专利权人 埃勒夫阿托化学有限公司

地址 法国普托

[72] 发明人 O·朱利安 M·韦尔希

A·特斗尔迪 J·-M·萨热

[56] 参考文献

EP293292A 1988.11.30 B32B15/08

US4248977A 1981.02.03 C08L63/00

US5409999A 1995.04.25 C08L77/00

审查员 侯秋霞

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 郜 红 张元忠

权利要求书 2 页 说明书 25 页

[54] 发明名称 包括至少一种聚酰胺的组合物及包括该组合物涂层的复合材料

[57] 摘要

本发明涉及一种组合物，它包含(i)至少一种聚酰胺和至少一种共聚物(A)，(A)为乙烯与至少一种共聚单体的共聚物，该共聚单体选自不饱和羧酸、不饱和羧酸酯或饱和羧酸的乙烯基酯，(ii)为粉末形式。该组合物随后沉积于金属底物上，经过熔融，得到极耐腐蚀的涂层。

ISSN1008-4274

1. 组合物，它包括(i)至少一种聚酰胺和至少一种乙烯与至少一种共聚单体的共聚物(A)，共聚单体选自不饱和羧酸、不饱和羧酸酯或饱和羧酸的乙烯基酯且(ii)为粉末形式，其中聚酰胺是由内酰胺、胺基羧酸或二酸与二胺的缩合产物，其熔融温度为 130～270℃。

2. 根据权利要求 1 的组合物，其中聚酰胺是 PA－6、PA－66、PA－6,66、PA－11、PA－12、PA－11,12 和 PA－6,12。

3. 根据权利要求 1 的组合物，其中共聚物(A)是乙烯和（甲基）丙烯酸的共聚物、或乙烯与（甲基）丙烯酸酯的共聚物或乙烯与乙酸乙烯酯的共聚物，这些共聚物可任选地包括接枝或共聚的不饱和羧酸酐单元。

4. 根据权利要求 1 的组合物，其中共聚物(A)是(i)乙烯、(ii)（甲基）丙烯酸和/或（甲基）丙烯酸酯和(iii)不饱和羧酸酐的共聚物，该共聚物(A)被单氨基产品接枝。

5. 根据权利要求 1 的组合物，其中共聚物(A)是包括乙烯单元、不饱和羧酸和/或不饱和羧酸酯单元和不饱和环氧化物单元的共聚物。

6. 根据权利要求 1 至 5 中任一项的组合物，也包括含乙烯、乙烯醇和可选择性地包括乙酸乙烯基酯单元的共聚物和/或聚乙烯醇。

7. 根据权利要求 1 至 5 中任一项的组合物，包括含乙烯、乙烯醇和可选择性地包括乙酸乙烯基酯单元的共聚物和/或改性聚乙烯醇。

8. 根据权利要求 6 的组合物，包括含乙烯、乙烯醇和可选择性地包括乙酸乙烯基酯单元的共聚物和/或改性聚乙烯醇。

9. 组合物，它包括至少一种聚酰胺粉末和至少一种共聚物(A)粉末，(A)为乙烯与至少一种共聚单体的共聚物，该共聚单体选自不饱和羧酸、不饱和羧酸酯或饱和羧酸的乙烯基酯。

10. 根据权利要求 9 的组合物，其中共聚物(A)为根据权利要求 3 至 5 中任一项的共聚物。

11. 根据权利要求 9 的组合物，还包括含乙烯、乙烯醇和可选择性地包括乙酸乙烯基酯单元的共聚物和/或聚乙烯醇粉末。

12. 根据权利要求 10 的组合物，还包括含乙烯、乙烯醇和可选择性

地包括乙酸乙烯基酯单元的共聚物和/或聚乙烯醇粉末。

13. 根据权利要求 9 的组合物，还包括任选改性的含乙烯、乙烯醇和可选择性地包括乙酸乙烯基酯单元的共聚物和/或聚乙烯醇粉末。

14. 根据权利要求 10 的组合物，还包括任选改性的含乙烯、乙烯醇和可选择性地包括乙酸乙烯基酯单元的共聚物和/或聚乙烯醇粉末。

15. 根据权利要求 1－5 和 8－14 中任一项的组合物，还包括添加剂。

16. 根据权利要求 15 的组合物，其中添加剂是填料、颜料或抗氧化剂。

17. 根据权利要求 6 的组合物，还包括添加剂。

18. 根据权利要求 7 的组合物，还包括添加剂。

19. 根据权利要求 17 或 18 的组合物，其中添加剂是填料、颜料或抗氧化剂。

20. 复合材料，它包括金属底物和根据权利要求 1 至 19 中任一项的粉末形成的涂层。

21. 根据权利要求 20 的复合材料，其中粉末层已被熔融以形成涂层。

包括至少一种聚酰胺的组合物及包括该组合物涂层的复合材料

技术领域

本发明涉及聚酰胺基的粉末组合物，用于涂盖金属底物。

现有技术

聚酰胺常用于涂盖金属底物，特别是由于它们良好的机械性能，诸如抗磨性、冲击强度和对许多产品的化学惰性，如烟、无机碱和酸。

但是已知聚酰胺对金属的粘性是不足的，这是因为，熔融状态的聚酰胺较差的润湿能力的结果。为解决此缺陷，金属底物先涂一层衬底，称为粘性底层涂料，以保证聚酰胺粉末的机械粘合和固定。所用粘性底层涂料通常以热固性树脂为基质，以粉末形式或溶液或在有机或水溶剂中的悬浮液形式应用。因而必须配备附属设备，以除去可能浸出的溶剂和保证被包覆的底物用聚酰胺粉末涂盖之前固化底层涂料。另外，底层涂料的固化和/或干燥，大大地延长了涂盖操作的持续时间，提高了其费用。

聚酰胺和环氧/磺胺树脂的混合物可用于涂盖金属底物，无需粘性底层涂料衬底，这已在专利 EP0412888 中被叙述。这些粉末形式的聚酰胺和环氧/磺胺树脂混合物可用静电枪涂布于底物上。然后使如此被涂盖的底物经过烘箱，就足以得到粉末的熔融和均匀涂盖。也可在粉末熔点以上预热底物，再将其浸于粉末的流化床中。

本发明的叙述

现在已经发现另一种聚酰胺基的粉末组合物，用它涂盖金属底物，无需粘性底层涂料，它有极其良好的粘合性，随时间推移有耐久性。本发明的组合物还存在其它优点：

- 当粉末用枪喷涂时，在进入和通过烘箱的期间内，涂层不脱落；
- 由沉积于底物上的粉末熔融物，而得到的膜涂盖的金属板被划伤，然后使其经受盐雾，则呈现快速腐蚀生长；
- 良好的耐热水性，这使它可以，例如，用作家用热水器涂层。

本发明是一种组合物，它包括(i)至少一种聚酰胺和乙烯与至少一种共聚单体的至少一种共聚物(A)，该共聚单体选自不饱和羧酸、不饱和羧酸酯或饱和羧酸的乙烯基酯；(ii)以粉末形式存在。

本发明的组合物是聚酰胺和共聚物（A）的紧密混合物，即是说该粉末每一颗粒均包含聚酰胺和共聚物（A）。

在本发明的方法中，聚酰胺意指由内酰胺、胺基羧酸或二酸与二胺的缩合产物，按常规，指由酰胺基连接起来的单元组成的任何聚合物。

聚酰胺熔融温度最好为130～270℃，例如，象PA－6、PA－66、PA－6,66、PA－11、PA－12、PA－11,12和PA－6,12。

优选使用的那些聚酰胺为PA－11，它可由11－氨基十一酸或十一碳内酰胺的缩合得到；PA－12，它可由12－氨基十二酸或十二碳内酰胺的缩合得到。也可使用聚酰胺12－12。

聚酰胺也指链中有聚酰胺嵌段的聚合物。这些是，例如聚醚酯酰胺，由聚酰胺嵌段和聚醚嵌段用酯官能团连接而组成。美国专利4230838叙述了这些产物的可能制备方法。内酰胺的聚合在二元酸存在下进行，得到有羧酸端基的聚酰胺，有羟端基的聚醚然后加合上去。聚醚优选地为聚－1,4－丁二醇、聚丙二醇或聚乙二醇。

其它链中含聚酰胺嵌段的聚合物可根据美国专利4207410制备。内酰胺、二元酸和有羟端基的聚醚在水的存在下混合，并维持温度。得到具有聚酰胺嵌段和聚醚嵌段与二元酸混合的聚合物，所有这些组分由酯官能团连接。使用这些聚酰胺的混合物不会构成对本发明范围的偏离。

可能提及的共聚物(A)的实例是乙烯和（甲基）丙烯酸的共聚物、乙烯和（甲基）丙烯酸酯的共聚物或乙烯和乙酸乙烯基酯（EVA）的共聚物，这些共聚物(A)可选择性包括接枝或共聚的不饱和羧酸酐单元。

共聚物(A)优选包括(i)至少50％重量的乙烯单元，(ii)类似于（甲基）丙烯酸和/或（甲基）丙烯酸酯单元，和不超过6％重量的共聚马来酸酐。

作为一个实例，共聚物(A)可以包含60～90％重量的乙烯，5～35％重量的丙烯酸乙酯和 0.1～5％重量的马来酸酐，根据标准NFT51016、ASTM D1238、DIN53735 和 ISO1133，其熔体指数高于100g/10min。

共聚物(A)也可是乙烯、(甲基)丙烯酸和不饱和羧酸酐的共聚物，其中不饱和羧酸可用单胺化合物接枝。

这种单胺化合物是，例如，月桂基胺、11－胺基十一酸或者双(羟基亚乙基)胺。接枝可以在挤出机或混合器中进行；被接枝的单胺化合物的摩尔数不超过不饱和羧酸酐的摩尔数。

共聚物(A)也可是包括乙烯单元、不饱和羧酸和/或不饱和羧酸酯单元和不饱和环氧化物单元的共聚物。

可能提及的实例为乙烯、(甲基)丙烯酸和/或(甲基)丙烯酸酯和(甲基)丙烯酸缩水甘油酯的共聚物；这些共聚物优选包括至少50％重量的乙烯、(甲基)丙烯酸和/或(甲基)丙烯酸酯单体，最高达10％重量的(甲基)丙烯酸缩水甘油酯。

除聚酰胺和共聚物(A)以外，本发明的组合物还可以包括 EVOH和/或聚乙烯醇(PVAL)。EVOH 意指包括乙烯、乙烯醇和可选择性地包括乙酸乙烯基酯单元的共聚物。优选使用的为 EVOH，其中乙烯醇和可选择性的乙酸乙烯基酯的量至少占EVOH重量的40％而且具有0～0.7 的乙酸乙烯基酯/乙烯醇比。

优选使用的为包括重 40～60％的乙烯醇和不超过 2％乙酸乙烯基酯的共聚物，其熔体指数为 5～20g/10min，在 2.16kg 负荷下用 2.095mm模片在 210℃下测定。

EVOH 也可通过接枝进行改性，例如，通过反应挤出与不饱和羧酸酐接枝。它可以在约 160℃下在挤压机里与邻苯二甲酸酐接枝。

也可以通过在挤塑机内在近 160°时混合用磷酸、亚磷酸、连二磷酸或硼酸对 EVOH 进行改性。

对羟基苯甲酸也可接枝到 EVOH 上，在约 250℃下用反应挤压成形，伴随大量气体放出。

EVOH 也可与聚酰胺或聚酰胺低聚体接枝。在约 250℃、酸性催

化下使用反应挤压成形。聚酰胺优选地为酰胺低聚体，其 Mn 低于5000，末端为单酸官能团。这种低聚体可以例如，由氨基酸在一元酸，如月桂酸存在下缩合得到。

PVAL 也可通过与醛类例如，丁醛的缩醛化作用而改性。

本发明也涉及这样的组合物，它包括(i)至少一种聚酰胺和至少一种 EVOH 和/或改性的 PVAL，但不包括上述共聚物(A)；(ii)以粉末形式存在。

共聚物(A)、可选择性的共聚物(A)和 EVOH 和/或改性或未改性 PVAL 的量，或加入到聚酰胺中的 EVOH 和/或改型 PVAL 的量可以在很宽范围内变化。随数量增加，得到的涂层质量提高。

一般说来，每 1000 份聚酰胺用 1～300 份数量的(i)共聚物(A)或(ii)共聚物(A)和 EVOH 和/或改性或未改性 PVAL 或(iii)EVOH 和/或改型 PVAL 就够了，优选用 1～175 份，更优选地为 3～150 份。EVOH 和/或改性或未改性 PVAL 的量相对于共聚物(A)的量通常较低。

本发明的组合物优选地以聚酰胺基质的形式存在，在其中散布如下的小球(i)共聚物(A)和可选择性的 EVOH 和/或改性或未改性 PVAL 或(ii)EVOH 和/或改性 PVAL。共聚物(A)小球直径最好为 0.1～0.5μm。EVOH 和/或改性或未改性 PVAL 的粒径小于 60μm。小球在聚酰胺基质中的分散质量，随产物混合质量和存在于小球中的活性官能团数而提高。

通常，根据本发明的粉末粒径为 5μm～1mm。

得到根据本发明的粉末状组合物的第一种方法是将如下各组分在熔融状态下在合适型号的混合器中与聚酰胺混合，(i)共聚物(A)或(ii)共聚物(A)和 EVOH 和/或改性或未改性 PVAL 或(iii)EVOH 和/或改性 PVAL。共混温度可以为 150～300℃，优选地为 180～230℃。

可以制得母粒料或最终产物。

最终产物可根据常用技术研磨至适合涂盖的颗粒尺寸。生产程序还可包括粉化或沉淀。

该母粒料，具有确保共聚物(A)和可选择性的 EVOH 和/或改性或未改性 PVAL 或 EVOH 和/或改性 PVAL 在聚酰胺基质中的良好分散

性的优点，然后可以根据上文指出的方法与聚酰胺再一次共混。

获得根据本发明的粉末组合物的第二个方法是在下列物质存在下进行聚酰胺各单体的（共）缩聚合，(i)共聚物(A)或(ii)共聚物(A)和EVOH和/或改性或未改性PVAL或(iii)EVOH和/或改性PVAL。实际上是，将共聚物（A）和可选择性的EVOH和/或PVAL或仅EVOH和/或改性PVAL导入高压釜中，同时导入聚酰胺单体。通过常规步骤进行聚合。操作通常在150～300℃下进行，优选地为190～250℃。

任何类型的用于聚酰胺缩聚的设备均可使用。可能被提及的一个实例是配备搅拌的反应器，转速约50转/分钟，可耐2MPa的压力。缩聚时间可为5～15小时，优选地为4～8小时。当缩聚操作结束时，得到微粒形式的混合物，它被粉碎至目标粒径。该步骤也可包括沉淀或粉化。

根据第一个选择形式，本发明也涉及到一种组合物，它包括(i)至少一种聚酰胺粉末和乙烯与至少一种共聚单体的至少一种共聚物(A)粉末，该共聚单体选自不饱和羧酸、不饱和羧酸酯或饱和羧酸的乙烯基酯。

也可添加EVOH和/或改性或未改性PVAL，或使用聚酰胺粉末和研成粉末的EVOH和/或改性PVAL的混合物，它不含共聚物(A)的粉末，就是说，本发明的第一个选择形式的组合物同基础发明的组合物是一样的，但粉末的每一颗粒存的是聚酰胺，存的是共聚物(A)，或者是EVOH和/或PVAL。

粒径与本发明的第一种形式的一样。

非聚酰胺组分的粒径最好小于60μm。

(i)共聚物(A)或(ii)共聚物(A)和EVOH和/或改性或未改性PVAL或(iii)EVOH和/或改性PVAL的数量可以为每1000份聚酰胺有1～300份，优选地为3～150份。

制备这些粉末混合物的方法包括：不同组分或母粒料预先转化为精细粉末形式，将其与聚酰胺粉末干燥混合。这种干燥混合通常不需要任何特殊设备；它可在室温下进行。

根据第二种选择形式，本发明的组合物也是介于本发明和第一种

选择形式之间的中间体，也就是说，它们可以是：

－聚酰胺和共聚物(A)粉末，其中每一颗粒均含聚酰胺和共聚物(A),它们与 EVOH 和/或改性或未改性 PVAL 粉末混合；

－或者聚酰胺和 EVOH 和/或改性或未改性 PVAL 粉末，其中每一颗粒均含聚酰胺和 EVOH 和/或 PVAL，它们与研成粉末的共聚物(A)混合；

－或者任意其它组合。

根据本发明的这种第二选择形式的组合物制备方法是上文已述方法的组合。

本发明的组合物可包含添加剂，诸如填料、色料、防堵孔剂、还原剂、抗氧化剂等等，

－抗氧化剂，象碘化铜，与碘化钾、酚类和受阻胺结合使用，

－流化剂，

－增强填料和成核填料，象钙和/或镁的碳酸盐、白云石（钙镁双碳酸盐）、石英、一氮化硼、高岭土（以“Frantex®”为名销售）、硅灰石、二氧化钛、小玻璃球、滑石、云母和炭黑，其中云母以“Plastorite”（石英、云母和绿泥石的混合物）、“Minex®”（碳酸钙）为名销售，

－UV 稳定剂类，例如，间苯二酚衍生物、苯并三唑或水杨酸盐，

－防堵孔剂，或铺展剂，

－色素类，例如，二氧化钛、炭黑、氧化钴、钛酸镍、二硫化钼、薄铝片、氧化铁、氧化锌和有机颜料如酞菁和蒽醌衍生物。

选自上文所述的添加剂可以加入本发明的组合物中，其相应比例保持在一定范围内，即在用于涂盖金属底物的聚酰胺基质粉末组合物领域中通常遇到的范围。通常，最高达 100％重量的该组分被混入，也就是说这些填料可显示与聚酰胺和共聚物(A)和可选择性的 EVOH 和/或 PVAL 的量相同的重量，或与聚酰胺和 EVOH 和/或改性 PVAL 的量相同。

这些添加剂可以任何方式加入本发明的组合物中。

它们可以根据用于制备本发明的第一种形式的第一或第二方法加入聚酰胺中，或在本发明的第一选择形式的制备过程中加到粉末混合

物中。但是，在本发明的此第一选择形式中，大量添加剂（例如，每100份聚酰胺50～100份添加剂）将要避免。于是将优选根据本发明的第一种形式把这些添加剂混入聚酰胺中。

照本发明的第二选择形式类似的方法，也可制备如下的组合物，它包括：

－或者一种粉末，它有(i)微粒，各微粒由聚酰胺和共聚物(A)和选择性的EVOH和/或PVAL组成，或由聚酰胺和EVOH和/或改性PVAL组成，(ii)添加剂，以粉末形式存在，

－或粉末有(i)微粒，各微粒由聚酰胺和部分添加剂构成，(ii)共聚物(A)的微粒，(iii)添加剂的微粒，

－或有微粒的粉末，各微粒均由聚酰胺、共聚物(A)和添加剂构成，

－或任意其它组合。

本发明也涉及如上定义的用于涂盖金属底物的粉末组合物的使用和如此被涂盖的底物。金属底物可以选自很宽范围的产品。它可包括普通或镀锌钢制品或由铝或铝合金制成的物品。金属底物可以为任意厚度（例如，十分之一毫米数量级，正如几十厘米数量级一样）。

根据已知技术，（它本质上不构成本发明的要点），金属底物，尤其当它由普通钢、铝或铝合金制成时，可以承受一次或多次下述表面处理，此清单不意味着限制：初步脱脂，碱法脱脂，擦光，喷丸处理或喷砂处理，精细脱脂，热水冲洗，磷酸化剂脱脂，铁/锌/三价阳离子的磷酸盐处理，铬酸盐处理，冷水洗涤，铬洗。

由适于为本发明的组合物涂盖的金属底物的实例，可能提及：脱脂、磨光或喷丸处理钢，磷酸盐脱脂钢，铁或锌的磷酸盐处理钢、森氏镀锌钢、电镀锌钢、浸浴式电镀钢、电泳、铬酸盐处理钢、阳极化处理钢、金刚砂喷砂处理钢、脱脂铝、磨光或喷丸处理铝和铬酸盐处理铝。

因而，根据本发明的聚酰胺基组合物以粉末形式涂到金属底物上。粉末组合物的涂布可根据常用应用技术进行。粉末的研磨可以在低温冷却或强通风冷却的设备中进行（抛砂机、锤式研磨机或车轮轧

机之类）。得到的粉末颗粒在合适的设备中进行筛选以除去非目标粒径的颗粒：例如那些太粗和/或太细颗粒。

在粉末的涂布技术中，可能提及静电喷涂、流化床中浸渍、静电流化床（例如专利 DD277395 和 DD251510 中所叙述的）和根据本发明用于进行底物涂盖的优选技术。

在静电喷涂中，粉末被导入枪中，它由压缩空气输送，穿过带有高电压，通常为约 10～约 100KV 的喷射器。所施加电压在极性上可以是阳性的或阴性的。枪中的粉末流率通常为 10～200g/min，优选地为 50～120g/min。粉末穿过喷射器时，成为静电带电粒子。由压缩空气输送的粉末颗粒喷涂于需涂盖的金属表面，该表面本身接地，也就是说接通零电势。粉末颗粒由于其静电荷而保持在表面上。这些力足以使粉末处理经得住涂盖处理，移动，然后在烘箱里一定温度下加热，该温度促使粉末熔融。

根据本发明的聚酰胺基组合物的静电喷涂，无论应用的极性如何，都显示出真正的优势，因为它将可以，特别地是，使用现有的标准工厂，此工厂为仅使用单电极粉末涂盖的静电喷涂而设计；金属底物在此情况下经过表面预处理。

在静电喷涂中，每 1000 份聚酰胺需共聚物(A)、可选择性的 EVOH 和/或 PVAL 的比例或每 1000 份聚酰胺需 EVOH 和/或改性 PVAL 的比例最好为 3～150。

通常可被使用的粉末，其中均粒径为 5～100μm，优选地为 20～80μm。涂层厚度优选地为 80～140μm。

在浸于流化床中的方法情况下，需被涂盖的金属底物要经仔细准备，例如经过一次或多次上文所列的表面处理，一定温度下在烘箱中加热，温度的确定特别根据该底物的属性、它的形状、它的厚度和目标涂盖层厚。如此被加热，底物然后浸入根据本发明的粉末组合物中，它们底部多孔的容器中由于气体循环而保持悬浮状。粉末与热金属表面接触而熔融，于是形成沉积，其厚度是底物温度的函数和它浸入粉末中的持续时间的函数。

在流化床浸渍中，每 1000 份聚酰胺需共聚物(A)和可能的 EVOH

和/或 PVAL 的优选份数或每 1000 份聚酰胺需 EVOH 和/或改性 PVAL 的优选份数最好为 3～150。流化床中使用的粉末粒径可以为 10～1000μm，优选地为 40～160μm。通常，涂层厚度可为 150～1000μm，优选地为 350～450μm。

在将本发明的粉末涂到脱脂金属底物上之前，将粘性底料涂到其上，并不偏离本发明的范围。

本发明也涉及复合材料，它包括金属底物和由本发明的粉末组合物组成的涂层。本发明还涉及上述材料，为形成涂层而已熔融的粉末层。

实现本发明的方法：

实例

1）实例中将使用下列产品：

－PA－11：表示涂布前分子量 Mn 为 9000～15000 的聚酰胺 11（例 6 的 PA－11 例外）

－三元共聚物 1：表示有乙烯单元、6％重量的丙烯酸乙酯单元和 3％重量的马来酸酐单元的共聚物。根据 NFT 51016 其熔体指数为 200g/10min。

它以商品名 Lotader®8200 销售。

－三元共聚物 5：表示有 44mol％的乙烯单元、乙烯醇单元的共聚物，熔体指数 12g/10min，负荷为 2.16kg 在 2.095mm 压模中在 210℃下测定。

它以商品名为 Soarnol®A 销售。

－三元共聚物 6：表示与 5％的邻苯二甲酸酐接枝的三元共聚物 5（以三元共聚物 6 的重量百分数表示）。

－三元共聚物 8：表示用 10％对羟基苯甲酸接枝的三元共聚物 5（以三元共聚物 8 的重量百分数表示）。

－三元共聚物 7：表示依据下述步骤用二聚磷酸改性的三元共聚物 5：三元共聚物 5 被粒化，然后浸入重量浓度 50％的二聚磷酸水溶液中；整个的再置于烘箱中，50℃下放 3 天。洗涤并沥干后，颗粒在

50℃下真空干燥，然后研磨。

－三元共聚物 9：表示在“布雷本登”（Blabender）混合器上约160℃时的混合物，由 80 质量 %的三元共聚物 5 和 20 质量%的三元共聚物 5 与 40 质量%的聚酰胺 11 低聚物接枝产物，该低聚物的分子量 Mn 为 1500，使用月桂酸来限制。

－三元共聚物 10：表示已与醛发生了缩醛化反应的 PVAL 型的三元共聚物，其动态粘度为 4～6mPa·s，是依据德国工业标准 DIN 53015 在浓度 6%的甲醇溶液中 20℃下测定的，其软化范围为 150～170℃，依据 DIN ISO 标准 426 测定。它以商品名称为 Mowital® B 30 T 销售。

－三元共聚物 11：表示已与醛发生了缩醛化反应的 PVAL 型的三元共聚物，其动态粘度为 15～20mPa·s，是依据标准 DIN 53015 在浓度为 6%的甲醇溶液中 20℃下测定的，其软化范围为 185～210℃，依据标准 DIN ISO 426 测定。它以商品名为 Mowital® B 60 T 销售。

2）防腐操作

无需底料，直接涂布

2.1 纯产物 PA－11 和三元共聚物 1 的实例及其混合物实例。

应用前粉末的组合物和特性：

下表 2.1 概括了纯产品（2.1 和 2.2）的组成和混合物 2.3 的组成，2.3 在混合器里 190～210℃下制得，其停留时间为 30 秒数量级。

显示的份数以重量份数表示（即，5 份意味着 1000g PA－11 里有 5g）。

产品 2.2 低温研磨，然后筛出 200μm 的。

产品 2.1 和 2.3 被研磨以获得常规粒径的粉末，备涂布，一方面，走静电路线，另一方面，走浸渍路线。

涂布前，粉末 2.3 由含三元共聚物 1 小球的聚酰胺基质组成，这些小球尺寸基本上为 0.1～0.5μm。

表 2.1

产品	PA－11	三元共聚物 1
2.1	1000	
2.2		1000
2.3	1000	80

涂布：

所有底物在涂布前都受到脱脂处理。

下表 2.2 概括了涂布条件。

得到的膜在室温下自由冷却。

由静电涂布得到的膜厚度为 110±20μm，由浸渍法得到的膜厚为 400±50μm。

表 2.2

产品	静电涂布于 100×100×1mm 钢板	浸渍涂布于 100×100×3mm 钢板
2.1	磨光底物 ES 阴极－20kV 通风烘箱中 220℃熔 4min	磨光底物底物在通风烘箱中 330℃预热 10min 在流化床中浸渍 4s
2.2	喷丸处理的底物 ES 阴极－60kV 通风烘箱中 220℃熔 4min	磨光底物 ES 阴极－20kV 通风烘箱中 220℃熔 4min
2.3	喷丸处理的底物 ES 阴极－60kV 通风烘箱中 220℃熔 4min	磨光底物 ES 阴极－20kV 通风烘箱中 220℃熔 4min

评价：

然后，加膜的整板依据 NF 标准×41002 在盐雾中测定。膜被十字交叉划至金属，由此切口肉眼观察腐蚀生长。完全腐蚀表示 35mm 的生长。

下表 2.3 详细对比了经 250 小时盐雾腐蚀后得到的结果。

表 2.3

产品	静电涂布于 100×100×1mm 钢板	浸渍涂布于 100×100×3mm 钢板
2.1	完全腐蚀	腐蚀 20mm
2.2	腐蚀 12mm 大量平均直径 4mm 的气泡	完全腐蚀
2.3	十字处腐蚀 1mm	十字处腐蚀 1mm

2.2 按组合物制造的产品 PA－11 和三元共聚物 1 的实例

涂布前粉末的组合物和特性：

下表 2.4 概括了混合物的组成，190～210℃在混合器中制备，停留时间为 30 秒数量级。它们基于纯（或称为天然的）PA－11 或其它白色 PA－11。在此情况下，PA－11 用 100 份重量的色素染色。

表 2.4

产品	天然 PA－11	白 PA－11	三元共聚物 1
2.4.1	1000		80
2.4.2	1000		150
2.4.3		1000	80
2.4.4		1000	150

产品被研磨以获得常规粒径的粉末备涂布，一方面，走静电路线，另一方面，走浸渍路线。

涂布前得到的粉末由含三元共聚物 1 小球的聚酰胺基质构成，这些小球尺寸基本上为 0.1～0.5μm。

涂布：

所有底物在涂布前均经过脱脂处理和喷丸处理。

采用静电方法或浸渍方法的涂布条件同表 2.2 中列出的产品 2.3 情况下的条件。

评价：

加膜的整板然后使用盐雾测定，依据标准 NF×41002。膜被十字

交叉地划至金属，由切口肉眼观察腐蚀的生长。完全腐蚀表示 35mm 的生长。

下表 2.5 详细对比了经盐雾 2000 小时后得到的结果。

表 2.5

腐蚀的测定（以 mm 表示）

产品	静电涂布于 100×100×1mm 钢板	浸渍涂布于 100×100×3mm 钢板
2.4.1	6	4
2.4.2	5	3
产品	静电涂布于 100×100×1mm 钢板	浸渍涂布于 100×100×3mm 钢板
2.4.3	4	8
2.4.4	5	5

3）三元共聚物 5 的接枝增加粘合性，与未改性三元共聚物 5 得到的粘合性比较：

无需底料，直接涂布：

涂布前粉末的组合物和特性：

下表 3.1 概括了混合物的组成，190～210℃下在混合器中制备，停留时间为 30 秒数量级。它们基于纯（或称为天然的）PA－11。

所示此例以重量份数表示（即 5 份表示 1000g PA－11 中有 5g）。

得到的产品被研磨以获得常规粒径的粉末，以备采用浸渍路线涂布。

涂布前，产品为粉末，在此情况下三元共聚物 5 至 8 中的任一种以小球形式存在于聚酰胺基质中，小球尺寸小于 60μm。

表 3.1

产品	天然 PA－11	三元共聚物 5	三元共聚物 6	三元共聚物 8	三元共聚物 7
3.1	1000	40			
3.2	1000		40		
3.3	1000			40	
3.4	1000				40

涂布：

考虑的底物为脱脂和喷丸处理钢。

采用浸渍方法的其它涂布条件是表 2.2 中产品 2.3 情况下列出的那些。

评价：

涂布后，依据标准 NF T 58－112，在涂布后一天测定粘合性。

给出 0～4 分，作为得到的粘合性的函数：

4 级：膜不能与金属分离

3 级：膜不规则地分离，粘结料完整覆盖平面的至少 50％

2 级：膜不规则地分离，剥落所需的力很高，达到材料的强度极限

1 级：膜易于从表面分离，粘结微弱

0 级：材料对表面不具备粘性。

具有中间性质的级别可能为 0.5 级、1.5 级等等。

结果

总结于下表 3.2 中。

表 3.2

产品	粘合性
3.1	2.5
3.2	3
3.3	4
3.4	3.5

4）粘合性和维持粘合性的促进剂，联同 EVOH：最佳协同作用

无需底料，直接涂布

涂布前粉末的组合物和特性：

下表 4.1 概括了混合物的组成，190～210℃下在混合器中制得，停留时间为 30 秒数量级。它们基于纯（或称为天然的）PA－11。

这些实例按次序排列，依据与三元共聚物 1 偶联的三元共聚物 5（或其衍生物）改性情况排列。

所示比例以重量份数表示（即 5 份表示 1000g PA－11 中有 5g）。

产品被研磨以获得常规粒径的粉末，以备采用浸渍路线的涂布。

涂布前，粉末由含三元共聚物 1 小球的聚酰胺基质构成，小球尺寸基本上为 0.1~0.5μm。

在这种情况下，其中粉末也含三元共聚物 5 至 10，后者也以小球形式存在于聚酰胺基质中，小球尺寸基本上低于 60μm。

表 4.1

产品	天然 PA－11	三元共聚物							
		5	6	8	9	7	10	11	1
4.1	1000	40							
4.2	1000								80
4.3	1000	40							80
4.4	1000		40						
4.5	1000		40						80
4.6	1000			40					
4.7	1000			40					80
4.8	1000				40				
4.9	1000				40				80
4.10	1000					40			
4.11	1000					40			80
4.12	1000						40		
4.13	1000						40		80
4.14	1000							40	
4.15	1000							40	80

涂布：

被考虑的底物为脱脂和喷丸处理钢。

采用浸清法，其它的涂布条件同表 2.2 中产品 2.3 情况下所列。

评价：

膜对底物的初始粘合性在盐雾试验之前和其后 1000hr 测定（见部分 2））

粘合性的测试如 3）中所述进行，膜涂盖在板的两面，无划痕。

结果：

总结于下表 4.2 中：

表 4.2

产品	初始粘合性	1000h 盐雾后的粘合性
4.1	2.5	0.5
4.2	1.5	0
4.3	3.5	1
4.4	3	0.5
4.5	4	2
4.6	4	0.5
4.7	4	1.5
4.8	2	0.5
4.9	4	2
4.10	3.5	1
4.11	4	2
4.12	2	0.5
4.13	3.5	3
4.14	3	1
4.15	4	2

下述实例描述了按组合物制造天然产品而得到的改善：

涂布前粉末的组合物和特性：

下表 4.3 概括了混合物的组成，190～210℃下在混合器中制得，停留时间为 30 s 数量级。

表 4.3

产品	天然 PA－11	三元共聚物		颜料(TiO_2, 炭黑，等)	抗氧化剂和铺展剂
		5	1		
4.10	1000				
4.11	1000	40	80		
4.12	1000	40	80	120	9

涂布和评价：

涂布条件与例 2.2 中相同。

评价使用前例所述相同的方法进行。

结果：

总结于下表 4.4 中。

它们突出了组合物中影响性质的关键重点。

表 4.4

产品 涂布方法 I：浸渍 ES：静电	4.10 I	4.11 I	4.12 I	4.13 ES
初始粘合性	1	4	4	4
使粘合性低于 1.5 的盐雾期	/	1000h 粘合性 = 1	>2000h	>2000h
2000h 时的粘合性	0	0.5	2	4

下述实例描述了按组合物制造天然产品得到的改善，用三元共聚物 5、三元共聚物 6 的接枝衍生物：

涂布前粉末的组合物和特性：

下表 4.1 概括了混合物的组成，190～210℃下在混合器中制得，停留时间为 30 s 数量级。

表 4.5

产品	天然 PA－11	三元共聚物			颜料(TiO_2, 炭黑，等)	抗氧化剂与铺展剂
		5	6	1		
4.12	1000	40		80	120	9
4.5	1000		40	80		
4.13	1000		40	80	120	9

涂布与评价：

涂布条件与例 2.2 中相同。

评价使用前例所述相同的方法进行。

结果：

总结于下表 4.6 中。

它们突出了在盐雾中涂层的老化性方面组合物和EVOH接枝的重要性。

表 4.6

产品 应用方法	4.12 I	4.5 I	4.13 I
初始粘合性	4	4	4
粘合性低于 1.5 时的盐雾期	>2000h	1500h 时粘合性 =1	>2000h
2000h 时的粘合性	2	1	3.5

5）当共聚物(A)以干混合料形式或成批地加入时 ES 的自适应性，与或不与 EVOH 偶联

无需底料，直接涂布

例 5.1：当三元共聚物 1 以干混合料形式加入时的自适应性

涂布前粉末的组合物和特性：

将 1.5kg 特性粘度 0.9 的 PA－11 粉末和 7.5g（即 5 份质量）粒径小于 60μm 的三元共聚物 1 粉末装入 Henschel®型的快速混合器中。

被考虑的PA－11为无色素（天然组合物）或其它含23质量％白色颜料（白色组合物）的产品。

两种组合物均含约2质量％铺展剂和抗氧化添加剂。

混合物以1800转/分钟的速度搅拌100 s。得到的粉末以其现存形式被使用。

在这种情况下，由于聚合物添加剂粉末在涂布前与粉末混合，粉末的多相结构不再值得提及。另一方面，最终的膜具有含三元共聚物1小球的结构，小球在尺寸上接近于以干混合料形式加入的同样产品的粉末颗粒尺寸。

涂布：

上面得到的粉末在室温下以静电喷射法沉积于钢板上，钢板预先特别经过机械或化学表面处理脱脂（喷丸处理，磷酸盐处理，等等，见下表5.1）。金属表面在涂布期间为零电势。

加粉末的整板然后置于通风烘箱中，不等，烘箱保持在220℃，搁5min，然后从烘箱中取出，空气中让其自由冷却。

评价：

将得到的膜进行测试，以确定烘烤期间是否发生粉末的不结合。这由金属大面积未被聚酰胺涂盖的存在所显示。

依据下述标准给出从0到4的等级：

0级：板上不再有涂层，所有的涂层在烘箱中已脱落。

1级：熔融期间至少一半的涂层已脱落，露出金属板。

2级：有少量涂层的不结合点存在，通常出现在板的边缘和角处。

3级：无不结合。有湿疵点存在：气泡、陷坑等。

4级：涂层展开且不存在任何湿疵点或铺展缺陷。

结果：

表5.1至5.4详细对比了与基质PA－11粉末有关的结果和与涂布条件有关的结果：

表5.1

外加正电的天然粉末（+30kV）

载体：钢	无添加剂的粉末	粉末+5份三元共聚物1
喷丸处理	1	4
磨光	1	4
磷酸铁处理	0	2
磷酸锌处理	3	3
电镀脱脂	3	4
磨光遮蔽的储油	3	4

表 5.2

外加负电的天然粉末（-60kV）

载体：钢	无添加剂的粉末	粉末+5份三元共聚物1
喷丸处理	1	4
磨光	1	4
磷酸铁处理	0	2
磷酸锌处理	3	3
电镀脱脂	3	4
磨光遮蔽的储油	3	4

5

表 5.3

外加正电的白色粉末（+30kV）

载体：钢	无添加剂的粉末	粉末+5份三元共聚物1
喷丸处理	2	4
磨光	2	4
磷酸铁处理	0	3
磷酸锌处理	3	3
电镀脱脂	3	3
磨光遮蔽的储油	3	4

表 5.4

外加负电的白色粉末（－60kV）

载体：钢	无添加剂的粉末	粉末＋5 份三元共聚物 1
喷丸处理	2	4
磨光	2	4
磷酸铁处理	1	3
磷酸锌处理	2	3
电镀脱脂	3	3
磨光遮蔽的储油	3	4

例 5.2：当三元共聚物 1 成批地加入时的自适应性

此例中，三元共聚物 1 成批地与聚酰胺混合。

涂布前粉末的组合物和特性：

下表 5.5 概括了 190～210℃下制备于混合器中的进行，停留时间为 30 s 数量级。得到的产品然后研磨以获得常规粒径的粉末，以备采用静电路线涂布。

一份天然的，一份白色的和一份灰色的粉末因而得到例示。

白色粉末含 10 份重量的白颜料，灰色粉末约含 19 份重量的颜料和 9 份重量的铺展剂和抗氧化剂。

所示比例以重量份数表示（即 5 份表示 1000g PA－11 里含 5g）。

得到的粉末结构与部分 3）所述的相当。

表 5.5

产品	天然 PA－11	白色 PA－11	灰色 PA－11	乙烯－乙烯醇－乙酸乙烯酯的三元共聚物 5	三元共聚物 5
5.1	1000			40	
5.2	1000			100	
5.3		1000		40	
5.4		1000		100	
5.5	1000				80
5.6	1000				150
5.7		1000			80
5.8		1000			150
5.9			1000	40	80
5.10			1000	80	40

涂布和评价：

这些是与前例相同的形式。

采用静电喷射涂布在 100×100×1mm 特别经过喷丸处理和脱脂处理的钢板上进行。

结果：

总结于下表 5.6 中：

表 5.6

产品	ES 正电+30kV	ES 负电－60kV
5.1	1 级	1 级
5.2	1 级	1 级
5.3	1 级	1 级
5.4	1 级	1 级
5.5	4 级	4 级
5.6	4 级	4 级
5.7	4 级	4 级
5.8	4 级	4 级
5.9	4 级	4 级
5.10	4 级	4 级

6）热水器行为，试验 2733：

涂布于底料上

涂布前粉末的组合物和特性：

下表 6.1 概括了制备的组成，190～210℃在混合器里制得，停留时间为 30 秒数量级。得到的产品然后研磨，以获得常规粒径的粉末，备采用浸渍法涂布。

所示比例以重量份数表示（即 5 份表示 1000g PA－11 里含 5g）。所考虑的 PA－11 的数均分子量，由 GPC 测得：Mn=20000g/mol。

表 6.1

产品	6.1	6.2
聚酰胺－11	1000	1000
无机填料	155	155
三元共聚物 1	80	0
常用抗氧化剂 3114	10	10

涂布：

尺寸为 100×100×3mm 的金属底物经喷丸处理、脱脂处理和预先用苯酸环氧底料预涂盖，该底料由 Elf Atochem 以“Rilprim® P23V40”为商品名销售。底涂层厚度约为 20μm。300℃预热制品 10 分钟后，粉末再采用浸渍法涂布。浸渍共持续 4～8 s，制品离开流化床，220℃下烘烤 5min，然后，接着在空气中自然冷却。

得到的涂层厚度约为 400±50μm。

评价：

加涂层的钢板依据国际标准化组织标准 2733 进行试验。

上层钢板经 500h 和 1000h 试验后进行测试，结果总结于表 6.2 中。

表 6.2

试验组合物	1	2
500h 试验		
气泡数	无	约 60（依据 ASTM 标准 D714-56, 起泡 3M 至 2F）
气泡尺寸	/	2～6mm
1000h 试验		
气泡数	无	