

[19] Patents Registry
The Hong Kong Special Administrative Region
香港特別行政區
專利註冊處

[11] 1191663 B
CN 103443177 B

[12]

STANDARD PATENT SPECIFICATION
標準專利說明書

[21] Application No. 申請編號
14104799.9

[51] Int.Cl.⁸ C08K C09D

[22] Date of filing 提交日期
22.05.2014

[54] RESIN COMPOSITIONS FOR THERMOSETTING POWDER COATING COMPOSITIONS 用於熱固性粉末塗料組合物的樹脂組合物

[30] Priority 優先權

25.03.2011 EP 11159836.3

[43] Date of publication of application 申請發表日期

01.08.2014

[45] Publication of the grant of the patent 批予專利的發表日期

18.12.2015

CN Application No. & Date 中國專利申請編號及日期

CN 201280015175.9 22.03.2012

CN Publication No. & Date 中國專利申請發表編號及日期

CN 103443177 11.12.2013

Date of Grant in Designated Patent Office 指定專利當局批予專利日期

18.03.2015

[73] Proprietor 專利所有人

DSM IP ASSETS B.V.

Het Overloon 1

NL-6411 TE Heerlen

NETHERLANDS

帝斯曼知識產權資產管理有限公司

荷蘭

[72] Inventor 發明人

HUANG, Rubin 黃魯賓

BOLKS, Jurjen 于爾根·博爾克斯

BUIJSEN, Paulus, Franciscus, Anna 保羅斯·弗郎西斯·安

娜·比基森

CUIJPERS, Juul 朱爾·奎杰博斯

BREGT, VAN, Jean-Paul 吉恩-保羅·伯瑞加·范

[74] Agent and / or address for service 代理人及/或送達地址

CHAN, TANG & KWOK

Rooms 2503-04, 25/F.

Shanghai Industrial Investment Building

48-62 Hennessy Road

Wanchai, HONG KONG



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103443177 B

(45) 授权公告日 2015.03.18

(21) 申请号 201280015175.9

(22) 申请日 2012.03.22

(30) 优先权数据

11159836.3 2011.03.25 EP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2013.09.25

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2012/055100 2012.03.22

(87) PCT国际申请的公布数据

W02012/130722 EN 2012.10.04

(73) 专利权人 帝斯曼知识产权资产管理有限公司
地址 荷兰海尔伦

(72) 发明人 黄鲁宾 于尔根·博尔克斯
保罗斯·弗郎西斯·安娜·比基森
朱尔·奎杰博斯
吉恩-保罗·伯瑞加·范

(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 肖善强

(51) Int. Cl.

C08K 3/00(2006.01)

C08K 5/00(2006.01)

C08K 5/17(2006.01)

C08K 5/49(2006.01)

C09D 167/00(2006.01)

(56) 对比文件

CN 1364186 A, 2002.08.14,

审查员 谢昕

权利要求书3页 说明书32页

(54) 发明名称

用于热固性粉末涂料组合物的树脂组合物

(57) 摘要

本发明涉及树脂组合物,其至少包含一种有机磷化合物和支链的无定形羧酸官能化的聚酯,所述聚酯具有至少 40°C 的 T_g ,所述聚酯至少包含 1-45%mol 的 2,2-二甲基-1,3-丙二醇;除 2,2-二甲基-1,3-丙二醇外的 C_3 至 C_5 脂族二醇 AD1; C_6 至 C_{30} 脂族二醇或脂环族二醇 AD2; 0.1-10%mol 的至少三官能的单体; 1-55%mol 的对苯二甲酸,其中所述 %mol 基于所述聚酯。当本发明的热固性粉末涂料组合物在低温下固化时所得到的本发明的粉末涂层具有有限喷霜或无喷霜、良好的平滑性、足够的耐反向冲击性并且优选地还具有良好的脱气极限,所述热固性粉末涂料组合物储存稳定并且包含所述树脂组合物和具有可以与所述聚酯的羧酸基团反应的官能团的交联剂。

1. 树脂组合物,其至少包含:
 - a. 有机磷化合物;
 - b. 支链的无定形羧酸官能化的聚酯,所述聚酯具有至少 40°C 的 T_g , 该 T_g 通过差示扫描量热法以 5°C / 分钟的加热速率测量,所述聚酯至少包含:
 - bi) 1-45% mol 的 2, 2- 二甲基 -1, 3- 丙二醇;
 - bii) 2-21% mol 的 C_3 至 C_5 脂族二醇 AD1, 其不包括 2, 2- 二甲基 -1, 3- 丙二醇;
 - biii) 1-10% mol 的 C_6 至 C_{50} 脂族二醇或脂环族二醇 AD2;
 - biv) 0.1-10% mol 的至少三官能的单体;
 - bv) 10-55% mol 的对苯二甲酸;其中所述% mol 基于所述聚酯。
2. 如权利要求 1 所述的组合物,其中在所述组合物还包含叔胺和 / 或季铵盐。
3. 如权利要求 1 所述的组合物,其中基于聚酯和有机磷化合物以及存在的任何叔胺和 / 或季铵盐的总重量,有机磷化合物和存在的任何叔胺和 / 或季铵盐的量在至少 0.1- 至多 5% w/w 的范围内。
4. 如权利要求 1 所述的组合物,其中所述组合物还包含叔胺和 / 或季铵盐,并且其中基于聚酯和有机磷化合物以及存在的任何叔胺和 / 或季铵盐的总重量,有机磷化合物和存在的任何叔胺和 / 或季铵盐的量在至少 0.1- 至多 5% w/w 的范围内。
5. 如权利要求 1 所述的组合物,其中基于聚酯和有机磷化合物以及存在的任何叔胺和 / 或季铵盐的总重量,有机磷化合物和存在的任何叔胺和 / 或季铵盐的量在至少 0.1- 至多 2% w/w 的范围内。
6. 如权利要求 1 所述的组合物,其中所述组合物还包含叔胺和 / 或季铵盐,并且其中基于聚酯和有机磷化合物以及存在的任何叔胺和 / 或季铵盐的总重量,有机磷化合物和存在的任何叔胺和 / 或季铵盐的量在至少 0.1- 至多 2% w/w 的范围内。
7. 如权利要求 1 所述的组合物,其中所述有机磷化合物是季磷盐。
8. 如权利要求 2 所述的组合物,其中所述有机磷化合物是季磷盐。
9. 如权利要求 3 所述的组合物,其中所述有机磷化合物是季磷盐。
10. 如权利要求 4 所述的组合物,其中所述有机磷化合物是季磷盐。
11. 如权利要求 5 所述的组合物,其中所述有机磷化合物是季磷盐。
12. 如权利要求 6 所述的组合物,其中所述有机磷化合物是季磷盐。
13. 如权利要求 1 所述的组合物,其中在所述聚酯中 AD1 与 AD2 的摩尔比 (= mol AD1 / mol AD2) 为至少等于或高于 1 并且至多等于 10。
14. 如权利要求 2 所述的组合物,其中在所述聚酯中 AD1 与 AD2 的摩尔比 (= mol AD1 / mol AD2) 为至少等于或高于 1 并且至多等于 10。
15. 如权利要求 3 所述的组合物,其中在所述聚酯中 AD1 与 AD2 的摩尔比 (= mol AD1 / mol AD2) 为至少等于或高于 1 并且至多等于 10。
16. 如权利要求 4 所述的组合物,其中在所述聚酯中 AD1 与 AD2 的摩尔比 (= mol AD1 / mol AD2) 为至少等于或高于 1 并且至多等于 10。
17. 如权利要求 5 所述的组合物,其中在所述聚酯中 AD1 与 AD2 的摩尔比 (= mol AD1 / mol AD2) 为至少等于或高于 1 并且至多等于 10。

18. 如权利要求 6 所述的组合物,其中在所述聚酯中 AD1 与 AD2 的摩尔比(= mol AD1/mol AD2) 为至少等于或高于 1 并且至多等于 10。

19. 如权利要求 7 所述的组合物,其中在所述聚酯中 AD1 与 AD2 的摩尔比(= mol AD1/mol AD2) 为至少等于或高于 1 并且至多等于 10。

20. 如权利要求 8 所述的组合物,其中在所述聚酯中 AD1 与 AD2 的摩尔比(= mol AD1/mol AD2) 为至少等于或高于 1 并且至多等于 10。

21. 如权利要求 9 所述的组合物,其中在所述聚酯中 AD1 与 AD2 的摩尔比(= mol AD1/mol AD2) 为至少等于或高于 1 并且至多等于 10。

22. 如权利要求 10 所述的组合物,其中在所述聚酯中 AD1 与 AD2 的摩尔比(= mol AD1/mol AD2) 为至少等于或高于 1 并且至多等于 10。

23. 如权利要求 11 所述的组合物,其中在所述聚酯中 AD1 与 AD2 的摩尔比(= mol AD1/mol AD2) 为至少等于或高于 1 并且至多等于 10。

24. 如权利要求 12 所述的组合物,其中在所述聚酯中 AD1 与 AD2 的摩尔比(= mol AD1/mol AD2) 为至少等于或高于 1 并且至多等于 10。

25. 如权利要求 1 所述的组合物,其中 AD1 为 1,2-丙二醇,并且 AD2 为 1,6-己二醇。

26. 如权利要求 2 所述的组合物,其中 AD1 为 1,2-丙二醇,并且 AD2 为 1,6-己二醇。

27. 如权利要求 3 所述的组合物,其中 AD1 为 1,2-丙二醇,并且 AD2 为 1,6-己二醇。

28. 如权利要求 4 所述的组合物,其中 AD1 为 1,2-丙二醇,并且 AD2 为 1,6-己二醇。

29. 如权利要求 5 所述的组合物,其中 AD1 为 1,2-丙二醇,并且 AD2 为 1,6-己二醇。

30. 如权利要求 6 所述的组合物,其中 AD1 为 1,2-丙二醇,并且 AD2 为 1,6-己二醇。

31. 如权利要求 7 所述的组合物,其中 AD1 为 1,2-丙二醇,并且 AD2 为 1,6-己二醇。

32. 如权利要求 8 所述的组合物,其中 AD1 为 1,2-丙二醇,并且 AD2 为 1,6-己二醇。

33. 如权利要求 9 所述的组合物,其中 AD1 为 1,2-丙二醇,并且 AD2 为 1,6-己二醇。

34. 如权利要求 10 所述的组合物,其中 AD1 为 1,2-丙二醇,并且 AD2 为 1,6-己二醇。

35. 如权利要求 11 所述的组合物,其中 AD1 为 1,2-丙二醇,并且 AD2 为 1,6-己二醇。

36. 如权利要求 12 所述的组合物,其中 AD1 为 1,2-丙二醇,并且 AD2 为 1,6-己二醇。

37. 如权利要求 13 所述的组合物,其中 AD1 为 1,2-丙二醇,并且 AD2 为 1,6-己二醇。

38. 如权利要求 14 所述的组合物,其中 AD1 为 1,2-丙二醇,并且 AD2 为 1,6-己二醇。

39. 如权利要求 15 所述的组合物,其中 AD1 为 1,2-丙二醇,并且 AD2 为 1,6-己二醇。

40. 如权利要求 16 所述的组合物,其中 AD1 为 1,2-丙二醇,并且 AD2 为 1,6-己二醇。

41. 如权利要求 17 所述的组合物,其中 AD1 为 1,2-丙二醇,并且 AD2 为 1,6-己二醇。

42. 如权利要求 18 所述的组合物,其中 AD1 为 1,2-丙二醇,并且 AD2 为 1,6-己二醇。

43. 如权利要求 19 所述的组合物,其中 AD1 为 1,2-丙二醇,并且 AD2 为 1,6-己二醇。

44. 如权利要求 20 所述的组合物,其中 AD1 为 1,2-丙二醇,并且 AD2 为 1,6-己二醇。

45. 如权利要求 21 所述的组合物,其中 AD1 为 1,2-丙二醇,并且 AD2 为 1,6-己二醇。

46. 如权利要求 22 所述的组合物,其中 AD1 为 1,2-丙二醇,并且 AD2 为 1,6-己二醇。

47. 如权利要求 23 所述的组合物,其中 AD1 为 1,2-丙二醇,并且 AD2 为 1,6-己二醇。

48. 如权利要求 24 所述的组合物,其中 AD1 为 1,2-丙二醇,并且 AD2 为 1,6-己二醇。

49. 如权利要求 1-48 中任意一项所述的组合物,其中所述聚酯还包含 1-15% mol 的己

二酸。

50. 热固性粉末涂料组合物,其包含如权利要求 1 至 49 中任意一项所述的树脂组合物和具有能够与所述聚酯的羧酸官能基团反应的官能基团的交联剂。

51. 如权利要求 50 所述的组合物,其中

i. 基于所述聚酯和所述交联剂的总重量,所述聚酯的量范围从 50 到 98% w/w ;

ii. 基于所述聚酯和所述交联剂的总重量,所述交联剂的量范围从 2 到 50% w/w ;

52. 如权利要求 50 或 51 所述的组合物,其中所述交联剂为具有至少两个环氧乙烷环的化合物。

53. 如权利要求 50 或 51 所述的组合物,其中所述交联剂为具有至少两个 β -羟烷基酰胺 (BHA) 基团的化合物。

54. 制备如权利要求 50 至 53 中任意一项所述组合物的方法,其包含以下步骤:

a. 将权利要求 1 至 49 中任意一项所述的树脂组合物与具有能够与所述树脂组合物的所述聚酯的羧酸基团反应的官能基团的交联剂混合,以获得预混物;

b. 将所获得的预混物加热,优选地在挤出机中,以获得挤出物;

c. 将步骤 b) 中所获得的挤出物冷却,以获得凝固的挤出物;

d. 将得到的凝固挤出物打碎成更小的颗粒,从而得到所述热固性粉末涂料组合物。

55. 如权利要求 54 所述的方法,其还包含如下步骤:通过筛子对步骤 d 中制备的粉末颗粒进行分类,收集颗粒尺寸低于 130 μm 的筛分级分。

56. 如权利要求 54 所述的方法,其还包含如下步骤:通过筛子对步骤 d 中制备的粉末颗粒进行分类,收集颗粒尺寸低于 90 μm 的筛分级分。

57. 在基材上形成涂层的方法,其包含以下步骤:将如权利要求 50-53 中任意一项所述的组合物涂覆到所述基材上,并固化所述组合物,以形成所述涂层。

58. 粉末涂层,其通过如权利要求 50-53 中任意一项所述的热固性粉末涂料组合物部分固化或完全固化来制备。

59. 经涂布的基材,其包含由如权利要求 50-53 中任意一项所述的组合物固化后得到的涂层。

60. 如权利要求 1-49 中任意一项所述的树脂组合物或如权利要求 50-53 中任意一项所述的热固性粉末涂料组合物或如权利要求 59 所述的经涂布的基材在机动车应用、船舶应用、航空应用、医学应用、防护应用、运动 / 娱乐应用、建筑应用、瓶灌应用、家庭应用和机械应用中的用途。

用于热固性粉末涂料组合物的树脂组合物

[0001] 本发明涉及树脂组合物,其包含聚酯和与聚酯化学性质不同的有机磷化合物。本发明还涉及热固性粉末涂料组合物,其包含所述树脂组合物和具有能够与聚酯反应的官能基团的交联剂。本发明还涉及由所述热固性粉末组合物所制备的粉末涂层、涂布了所述热固性粉末涂料组合物的基材以及涉及有机磷化合物或聚酯或树脂组合物在热固性粉末涂料组合物中的用途,该热固性粉末组合物储存稳定、能够在低温下固化并且可以提供粉末涂层,该粉末涂层具有无喷霜(blooming)、良好的平滑性、足够的耐反向冲击性(RIR)并且优选地还具有具有良好的脱气极限(degassing limit)。

[0002] 粉末涂料组合物在室温和大气压下是干燥的、细碎的、自由流动的固体材料,近年来由于许多原因比液体涂料组合物更受欢迎。其中一个原因是,由于它们几乎不含通常存在于液体涂料组合物中的有害、易挥发有机溶剂载体,粉末涂料是使用者友好和环境友好的材料。因此,在固化时,粉末涂层放出很少(即使有的话)挥发性材料到环境中。这消除了与液体涂料组合物有关的溶剂排放问题诸如空气污染,以及消除对在涂层操作中所雇佣工人的健康的危害。粉末涂料组合物(一般也称为粉末)的使用也是清洁和方便的。因为它们干燥固体形式,它们以清洁的方式被涂布在基材上。粉末在散落的情况下容易清扫,不像液体涂料那样需要特殊的清洁和散落物防范设施。因此改进了施工卫生条件。此外,粉末涂料组合物基本上是 100% 可循环的,因为喷过的粉末可以完全回收并重新与新鲜粉末原料结合。液体涂料在应用中通常是不能循环的,这导致废料增加和有害废料处理成本增加。另外,粉末涂料组合物是即时使用的,即不需要淡化或稀释。

[0003] 在热固性粉末涂料组合物的情况下,粉末涂料组合物通常是聚合物和交联剂的细碎颗粒,通常还包含颜料、填料和其他添加剂。应用于基材后,各个粉末颗粒在烘箱熔化并聚结,以形成连续的膜(通常称为粉末涂层),其具有与传统有机涂层相关的装饰性能和保护性能。应用粉末涂料组合物的方法被认为是熔融涂层工艺;也就是说,在涂覆过程中某个时间时粉末颗粒必须被熔融或熔化。虽然这通常在对流烘箱中进行,也已经使用红外加热、电阻加热和感应加热方法。因此,除少数例外外,在固定的装置中工厂涂覆粉末涂料,这基本上排除了它们在维护应用中的用途。通常通过静电喷涂工艺来将粉末涂料组合物涂覆于基材上;粉末涂料组合物分散在气流中并穿过电晕放电场,在电晕放电场中颗粒获得静电荷。带电颗粒受待涂布的接地物体吸引并沉积于其上。然后通常在室温下将该物体置于烘箱中。在烘箱中粉末熔化并形成粉末涂层。基于高压静电充电和流化床应用技术(静电液化床)的组合以及摩擦电喷涂方法,已经演变成混合工艺。粉末涂料组合物和它们的应用方法是优选的涂料组合物和用于涂布多种熟悉的物品(例如草坪和园艺装置、露台和其他金属家具、电气柜、照明设备、棚架和储存装置、以及许多汽车组件)的优选的方法。如今,粉末涂料组合物被广泛接受,在原始设备制造商(OEMs)的工厂和定制涂装车间中具有数千个装置。

[0004] 粉末涂料组合物可以是热固性的或热塑性的。本发明涉及热固性粉末涂料组合物的领域。Misev 在 "Powder Coatings, Chemistry and Technology" (第 224-300 页;1991, John Wiley) 中描述了热固性粉末涂料组合物的制备。

[0005] 粉末涂料组合物经常被分为装饰级和功能级。装饰级一般在粒度方面更细并且颜色和外观很重要。使用静电技术将它们以相对低的膜厚度(例如 20-75 μm)涂覆于冷基材。功能级通常使用流化床、植绒、或静电喷涂技术以厚膜(例如 200-1000 μm)涂覆到经预热的部件上。在功能性涂料中,耐腐蚀性和电气性能、机械性能和其他功能特性更重要。粉末涂料组合物的另一个区别是室内(内部)和室外(外部)等级之间的区别。室外级通常表现出比室内级改善的耐气候性。

[0006] 室内级粉末涂料组合物的一个主要类别基于酸官能的聚酯树脂和环氧树脂的组合,也常称为“混合型”粉末涂料组合物。“环氧树脂”或常称为“环氧衍生物”或“环氧化合物”,是聚合材料的一个重要类别,其特征为多于一个三元环(也称为“环氧”、“环氧化物”、“环氧乙烷”或“环氧基团”)的存在。术语环“氧化合物”或“环氧树脂”或“环氧衍生物”在本发明的上下文中可以互换使用。环氧树脂是已经作为用于众多涂料应用所选择的材料获得广泛接受的化合物的最通用的类别之一。

[0007] 由于它们的应用方法涉及在某个时间点在于熔化和固化热固性粉末涂料组合物所需要的温度下加热,基材必须能够承受该温度,这在大多数情况下限制了粉末涂料组合物在金属、陶瓷和玻璃基材的应用。

[0008] 为了符合更严格的环保规定,越来越多地关注对能够在低温下固化的热固性粉末涂料组合物的研发。热固性粉末涂料组合物能够固化的温度的降低是需要的,因为这是经济上、环境上和技术上有利的。保持固化时间恒定的同时固化温度的减小降低了能量消耗,这无论是从生态方面还是从经济方面都是有益的,同时使这种热固性粉末涂料组合物对于粉末涂布者是有吸引力的,这是因为它们的粉末涂布线的生产量也可以显著增加。此外,由于固化温度的减小,还可以使用热敏基材,从而拓宽了这种热固性粉末涂料组合物的应用领域。

[0009] 此外,由于仅基于环氧树脂混合物的涂料组合物费用高,需要用较便宜的另一种类聚合物来替代部分环氧树脂,以生产诸如不损害最终涂层性能的聚酯。

[0010] EP1067159A1 公开了用于粉末涂料的热固性组合物,该粉末涂料包含:线性的或支链的含羧酸基团的富含间苯二甲酸的聚酯、线性的或支链的含羟基的聚酯和具有可与聚酯羧酸基和羟基反应的官能团的固化剂体系,其特征在于含羧酸基团的富含间苯二甲酸的聚酯是无定形的和含羟基的聚酯是半结晶的。

[0011] US6660398B1 公开了包含粘合剂的粉末热固性涂料组合物,其包含以下物质的混合物:

[0012] (a) 包含羧基、富含间苯二甲酸的无定形聚酯,其由酸组分和醇组分制得,所述酸组分包含 55-100mol% 的间苯二甲酸、0-45mol% 的至少一种除间苯二甲酸外的二羧酸和 0-10mol% 的包含至少 3 个羧基的多元羧酸,所述醇组分包含 60-100mol% 的新戊二醇、0-40mol% 的至少一种除新戊二醇之外的二羟基化合物和 0-10mol% 的含有至少三个羟基的多羟基化合物,所述无定形聚酯具有至少 50°C 的玻璃化转变温度(T_g)和 15-100mg 的酸值;

[0013] (b) 包含羧基的半结晶聚酯,其要么 (b1) 由 1, 12- 十二烷酸和由具有含 2-16 个碳原子的线性链的饱和脂族二醇和任选地由含有至少 3 个羧基的多元羧酸或者由包含至少 3 个羟基的多元醇制得,要么 (b2) 由 40-100mol% 的 1, 12- 十二烷酸和由 0-60mol% 的具有含

4-9 个碳原子的线性链的脂族二羧酸、由具有 3-16 个碳原子的脂环族二醇以及任选地由具有至少 3 个羧基的多元羧酸或者由具有至少 3 个羟基的多元醇制得,所述半结晶聚酯具有至少 40°C 的熔点(T_m)和 5-50mg 的 KOH/g 的酸值;

[0014] (c) 交联剂。

[0015] EP0600546A1 公开了用于热固性粉末涂料组合物的粘合剂组合物,其包含(i)能够与环氧基团反应的聚合物,例如聚酯、聚丙烯酸酯或基于双酚的聚醚,和(ii)包含环氧基团的交联剂。

[0016] 因此,期望一种热固性粉末涂料组合物,其具有优选地在多至 60 分钟的时间内在低温(例如在 110-225°C 的范围内)下被固化的能力,并且其储存稳定。除期望储存稳定的能够在低温下固化(本文中使用时,低温下固化也称为低温烘烤)的热固性粉末涂料组合物外,也期望由低温烘烤粉末涂料组合物制得的粉末涂料组合物具有一系列性质,例如有限喷霜或无喷霜、良好的平滑性、足够的耐反向冲击性、优选地还有良好的脱气极限(degassing limit),并且所述粉末涂料在经济上也具有吸引力。

[0017] 然而,由于固化不充分和/或具有广泛的喷霜和/或具有差的脱气极限,由低温烘烤热固性粉末涂料组合物所得到的粉末涂层可显示差的物理性质和/或机械性质,例如差的平滑性和/或差的耐反向冲击性。具体地,由喷霜引起的表面浊度的发展可成为一个重大的问题。喷霜本身通常表现为表面浊度,该浊度通常由肉眼检查并定性评估。当发生白色或灰白色材料的沉积并表现为表面浊度时,记下范围。该可视检查既可以在白色涂层上进行,也可以在深色涂层上进行。根据 Focus on Powder Coatings,第 2003(6) 卷,2003 年 6 月,第 3-4 页以及 Rohm&Haas Powder Coatings 公司的 Navin Shah 和 Edward Nicholl 在 International Waterborne, High Solids and Powder Coatings Symposium (于 2003 年 2 月 26-28 日在新奥尔良举行)上的题目为 "The Development of Non-blooming Polyester Resin and its Application to Low Temperature Cure Powder Coatings" 的参考文献,已经将聚酯的喷霜归因于 22- 元环状低聚物的存在,该环状低聚物通过两分子对苯二甲酸和两分子新戊二醇的缩合形成。该 22- 元环状低聚物具有约 275-280°C 的结晶熔融温度并且通常在低的固化温度(例如 120-160°C 的固化温度)下不会挥发。

[0018] 因此,本发明的目标是提供储存稳定、低温烘烤热固性粉末涂料组合物,其包含聚酯和交联剂,所述交联剂具有能够与聚酯的官能基团反应的官能基团,所述热固性粉末涂料组合物固化后提供粉末涂层,所述粉末涂层具有有限喷霜或优选地无喷霜、良好的平滑性、足够的耐反向冲击性(RIR)以及优选地还具有具有良好的脱气极限。

[0019] 该目标可以通过树脂组合物来实现,该树脂组合物至少包含:

[0020] a. 有机磷化合物;

[0021] b. 支链的无定形羧酸官能化的聚酯,所述聚酯具有至少 40°C 的 T_g , T_g 通过差示扫描量热以 5°C / 分钟的加热速率测得,所述聚酯至少包含:

[0022] bi) 1-45%mol 的 2,2- 二甲基 -1,3- 丙二醇;

[0023] bii) 除 2,2- 二甲基 -1,3- 丙二醇外的 C_3 至 C_5 脂族二醇 AD1;

[0024] biii) C_6 至 C_{50} 脂族二醇或脂环族二醇 AD2;

[0025] biv) 0.1-10%mol 的至少三官能的单体;

[0026] bv) 1-55%mol 的对苯二甲酸;

[0027] 其中 %mol 基于聚酯。

[0028] 此外,本发明还提供如权利要求 1 所述的树脂组合物。

[0029] 当本发明的树脂组合物用于热固性粉末涂料组合物时,后者储存稳定且能够在 170°C、优选地 160°C、更优选地 150°C、甚至更优选地 140°C 的低温下固化至多 30 分钟、优选地至多 15 分钟,以提供粉末涂层,该粉末涂层具有有限喷霜或优选地无喷霜、良好的平滑性、足够的耐反向冲击性(RIR)以及优选地还具有良好的脱气极限(根据 ASTM D714 和本发明说明书来测量)和良好的 20° /60° 镜面光泽度(根据 ASTM D523 在 20° 或 60° 下测量)。

[0030] 包含本发明的树脂组合物的热固性粉末涂料组合物的额外的优点可以是:热固性粉末涂料组合物具有改善的成本效益、良好的储存稳定性(在 1 表示非常差的储存稳定性到 10 表示优异的储存稳定性的等级中,等于或高于 6),使用 DIN55990-7 在 40°C 下 28 天后测定所述储存稳定性。此外,所述热固性粉末涂料组合物给金属涂布制品的制造商提供了他们的涂料生产线的提高的生产率和生产量的可能,从而直接建立更具成本效益的在商业上和环境上均有吸引力的方案。

[0031] 除非上下文中另有明确的指示,本文中使用时术语(例如组合物、组分、树脂、聚合物)的复数形式可被理解为包括单数形式,反之亦然。

[0032] 对于本文中给出的任何参数的上边界和下边界来说,边界值都包含在每一个参数的每一个范围内。本文中描述的参数的最小值和最大值的所有组合都可以用于限定本发明的各种实施方式和优选例的参数范围。

[0033] 在本发明的上下文中,除非另有相反说明外,参数的允许范围的上限或下限的替代值的公开加上所述值中的一个比另一个更优选的说明,可被解释为隐含的说明:位于所述较优选的替代值和较不优选的替代值之间的所述参数的每个中间值本身都优选于所述较不优选的替代值,也优选于所述较不优选的替代值与所述中间值之间的每个值。

[0034] 术语“有效的”、“可接受的”、“活性的”和 / 或“合适的”(例如,如果合适,关于本发明的和 / 或本文中适当描述的任何过程、用途、方法、应用、制备、产品、材料、制剂、化合物、组合物、单体、低聚物、聚合物前体和 / 或聚合物)将被理解为指的是:如果将本发明的那些特征以正确的方式加以使用,能提供所要求的性质给它们所加入和 / 或引入的物质,起到本文所述的用途。这类用途可以是直接的,例如当材料具有为前面提到的用途所需的性质时,或者是间接的,例如当材料用作合成中间物和 / 或诊断工具以制备其它具有直接效果的材料时。本文中使用时,这些术语还指官能基团与产生有效的、可接受的、活性的和 / 或合适的最终产品相适应。

[0035] 本文中使用时,术语“包含”指的是指随后的列表是非穷尽的并且适当地可以包括或不包括任何其它额外的适合项目,例如一个(种)或多个(种)其它的特征、组分、成分和 / 或取代基。本文中使用时,“基本包含”指的是组分或列表组分以给定材料的总量的大于或等于约 90%w/w、优选地大于或等于 95%w/w、更优选地大于或等于 98%w/w 的量存在于给定材料中。本文中使用时,术语“由……组成”指的是随后的列表是穷举的并且不包括额外的项目。

[0036] 本文中“热固性粉末涂料组合物”是指组分的混合物,其组合物固化后、优选地加热固化后能够形成不可逆的交联网络(所谓的固化形式)。在本发明的热固性组合物中,通

过如下进行交联：通过涉及本发明的聚酯的羧酸官能基团和能够与聚酯反应的交联剂的官能基团(例如环氧乙烷基团或 β -羟烷基酰胺基团)的化学反应形成永久的共价键。这些交联反应的结果是：热固性粉末涂料组合物的固化形式变成“固定”材料，即不能再流动或熔化的材料。为方便起见，除上下文中另有明确指示外，本文中使用时，术语“材料”也可以指适合作为任选地具有其他组分的材料使用的经固化的热固性组合物。

[0037] 在本发明的上下文中，热固性粉末涂料组合物在从 1 (非常差的储存稳定性)到 10 (优异的储存稳定性)的等级中等于或高于 6 时，该组合物被看作是具有良好的储存稳定性。储存稳定性使用 DIN55990-7 在 40°C 下 28 天后测量。

[0038] 本文中的“低温烘烤热固性粉末涂料组合物”指的是在 140°C -160°C 范围内的温度下固化至多 30 分钟后、优选地在 160°C 下固化 10 分钟后，所述组合物提供在 75 μ m 厚的膜上能够承受 60 linc/lbs 的粉末涂层(使用如本文所述的测量 RIR 的方法)。

[0039] 在本发明的上下文中，“显示有限喷霜或无喷霜的粉末涂层”是指，如果由热固性粉末涂料组合物在高于 140°C 的温度下固化来制得，使用本文中所描述的评估，表现出有限喷霜或无喷霜的粉末涂层。“喷霜”是指在固化中涂料的表面上形成白色或灰白色粉末或硬皮的现象。如本文中所述，通过肉眼评估喷霜。对于包含本发明的树脂组合物的本发明的热固性粉末涂料组合物来说，其相应粉末涂层在高于 140°C 的固化温度下表现出有限喷霜或优选地无喷霜。

[0040] 在文献中，术语“平滑性”也被称为“流平性”。由本发明相应的热固性粉末涂料组合物的完全固化得到的粉末涂层的平滑性通过如下方法确定：在约 60 μ m 的涂层厚度下将涂层的平滑性与 PCI 粉末涂层平滑性板 (PCI Powder Coating Smoothness panels [ACT Test Panels Inc., APR22163(A)Batch:50708816]) 进行视觉对比。平滑性等级从 PCI1 到 PCI10, PCI1 代表最粗糙的涂层，而 PCI10 代表最平滑的涂料。对于本发明的热固性粉末涂料组合物来说，期望其相应的粉末涂层表现出等于或高于 PCI2 的平滑性。如本文中所提出的，粉末涂层良好的平滑性为至少 PCI2、优选地至少 PCI3、更优选地至少 PCI4、甚至更优选地至少 PCI5 的平滑性。

[0041] 热固性粉末涂料组合物在某一温度和时间范围内固化得到的粉末涂层的耐反向冲击性 (RIR) (linc/lbs, 1 linc/lbs=0.055997m/kg) 被定义为：由本发明的热固性粉末涂料组合物在 0.8mm 厚的 S-46 板上制备的 75 μ m 厚的粉末涂层承受 160 linc/lbs 冲击力的能力，测试时使用 5/8”球(根据 ASTM D2794“通过”)。根据本文中描述的方法使用 ASTM D2794 测定 RIR。RIR 行中“通过”指示当相应热固性粉末涂料组合物在 160°C 下固化 10 分钟时，该粉末涂层能够承受冲击(示出无裂缝或脱层)。“失败”指的是涂层不能承受冲击。具有足够的耐反向冲击性的粉末涂层是指：在 160°C 下固化仅 10 分钟时，粉末涂层能承受耐反向冲击性测试(如本文中所描述)。

[0042] 如本文中所描述，根据 ASTM D714 测定本发明的热固性粉末涂料组合物的脱气极限(degassing limit)。热固性粉末涂料组合物的脱气极限是在由其制成的粉末涂层上测试的并且表述为涂层厚度(μ m)。脱气极限报道为起泡、针孔或其他涂层缺陷开始肉眼可见时的涂层厚度(μ m)。与较低的值相比，优选较高的脱气极限值。在本发明的上下文中，良好的脱气极限是至少等于或高于 90 μ m 的脱气极限

[0043] 本文中“粉末”或等效的“粉末状”指的是被减小到细的、松散颗粒状态的固体物

质,其中在 23°C 和大气压强下单个颗粒具有至多 100 μm 的最大颗粒尺寸,例如在 23°C 下至多 90 μm 的颗粒尺寸。颗粒定义为小的物体,其(a)具有下文所描述的尺寸和(b)在其运输和性质方面表现为一个整体。粉末的颗粒尺寸分布(粒度分布,PSD)是一列值或定义根据尺寸分类的所存在颗粒的相对量的数学函数。在本发明的上下文中,当用于粉末时,术语“颗粒尺寸”和“颗粒尺寸分布”可以互换使用。测定根据本发明的颗粒状材料的颗粒尺寸所用的方法是筛分析。据此,在不同尺寸的筛上将粉末分离。因此,当使用这些尺寸的筛时,PSD 以离散的尺寸范围的术语来定义,例如“% 的样品粉末具有在 10 微米至 20 微米的范围内的颗粒尺寸”。

[0044] 本文中“粉碎”指的是将材料制成粉末的过程。

[0045] 本文中“树脂”的意思理解为具有与在热固化化学中技术人员所理解的同意思,即理解为具有反应性基团的低分子量聚合物。术语低分子量指位于几百 g/mol (如 1000) 和几千 g/mol (例如 10000) 之间的分子量。理想情况下,每个分子的反应性基团的数目是至少两个。

[0046] 本文中“组合物”是指其中不同的化学物质组合成一个整体。应理解为,本文中以任何百分比表示的任何数量的总和不能(允许舍入误差)超过 100%。例如,当以组合物(或其相同部分)的重量(或其他)百分比表示时,本发明的组合物(或其部分)所包含的所有组分的总和可以总计 100%,允许舍入误差。然而,当一系列组分是非穷举性时,这种组分的每一个组分的百分比的和可以小于 100%,从而允许一定百分比的未在本文中明确描述的任何额外组分的额外的量。

[0047] 本文中“树脂组合物”是指如本文中所定义的树脂与至少另一种不同的化学物质的组合。

[0048] 本文中“干”树脂或聚酯或组合物是指不包含任何有意添加的水或湿份的树脂或聚酯或组合物,但它们中的任何一个可以以分别基于树脂或聚酯或组合物的重量的至多 30、优选地至多 20%w/w 的量包含从大气吸收的湿份。

[0049] 本文中“室温”指的是 23°C 的温度。

[0050] 本文中“固化”指的是变得“固定”的过程,也就是说,材料不能再流动、熔化或溶解。在本文中,术语“固化”(curing)可以与“固化”(cure)互换使用。优选地,本发明的热固性组合物的固化在使用加热时进行,在这种情况下固化可以被称为“热固化”(为清楚起见,术语加热不包括 UV 引起的固化或电子束引起的固化)。任选地,可以使用加热和加热的组合来固化本发明的热固性组合物。在本发明的上下文中,术语“热固化”不排除为了固化本发明的热固性组合物而使用加压与加热。

[0051] 本文中“制品”指的是被设计用于某一目的或执行特定功能的一类物体或物品或元件,其可以是独立存在的。例如,制品可以是基材。示例性的基材包括但不限于非热敏性基材,例如玻璃、陶瓷、纤维水泥板;或金属,例如铝、铜、钢;或热敏性基材,例如木材(如低密度纤维板、中密度纤维板和高密度纤维板)和塑料等;或其组合。

[0052] 在本发明的上下文中,羧酸官能化的聚酯是指主要具有羧酸官能基团的聚酯。羧酸官能化的聚酯具有高于其羟值的酸值。一般而言,羧酸官能化的聚酯具有 14 和 120mg KOH/g 聚酯之间的酸值,而聚酯的羟值小于 13mg KOH/g 聚酯。为清楚起见,羟基官能化的聚酯的 OHV 高于其 AV。可以分别根据 ISO2114-2000 和 ISO4629-1978 来滴定测定聚酯的酸值

(AV) 和羟值(OHV)。羧酸官能化的聚酯可以通过以下来制备:选择合成条件和醇与羧酸或酸酐的比例以使羧酸或酸酐比醇过量,从而形成具有末端羧酸基团和/或羧酸酸酐基团的聚酯。

[0053] 本文中“官能基团”(官能团)是指在分子内部的原子的共价键合的基团,例如在羧酸中的羧基或醇中的羟基或环氧树脂中的环氧乙烷基团,其决定了所述化合物的化学行为并且使那些分子能够进行特征的化学反应。在羧酸官能化的聚酯的情况下,聚酯的官能基团是聚酯中那些共价键合的原子,其在化学反应中表现为一个整体,并且所述基团能够与交联剂的官能基团(例如与环氧树脂交联剂的环氧乙烷基团)反应。通常,在羧酸官能化的聚酯的情况下,羧酸官能基团为端基(=末端基团),其位于每个聚酯分子的聚酯大分子结构(包括侧链上的端基,该侧链形成大分子的主链和更长链(与侧链相比)的一部分)的末端。

[0054] 在本发明的上下文中,本发明的树脂组合物的支链的无定形羧酸官能化的聚酯简称为“聚酯”。聚酯的官能基团为羧酸端基或羧酸酸酐端基。

[0055] “支链的”是指具有至少等于或高于 2.02 且至多 10 的官能度的聚酯。

[0056] 在本发明中固化(cure)可与术语“交联”或“固化(curing)”互换使用,同时粉末涂层是在本发明的热固性粉末涂料组合物固化时得到的物体。本文中“固化”是指变成“固定”材料的过程。优选地,仅使用热能进行热固性粉末涂料组合物的固化。为清楚起见,在本发明的上下文中,术语“热能”不包括 UV 引发的固化或电子束引发的固化。热能固化可以与加热固化或热固化互换使用。

[0057] 本文中“粉末”指的是固体颗粒的集合,其中单个颗粒的最大颗粒尺寸在 23°C 下为至多 130 μm ,例如在 23°C 下颗粒尺寸为至多 110 μm 、例如至多 90 μm 。

[0058] 本文中使用时,术语“粉末涂层”是本发明的热固性粉末涂料组合物的部分或全部固化(交联)的形式。换句话说,粉末涂层得自热固性粉末涂料组合物的部分或全部固化。

[0059] 树脂组合物

[0060] 在本发明的上下文中,树脂组合物至少包含:

[0061] a. 有机磷化合物;

[0062] b. 支链的无定形羧酸官能化的聚酯,其具有一些特定的特征。

[0063] 优选地,本发明的树脂组合物在 23°C 和大气压强(= 1atm)下为固体。优选地,树脂组合物是干的,甚至更优选地树脂组合物在 23°C 和大气压强(= 1atm)下是干的和固态的。优选地,树脂组合物特别适合于热固性粉末涂料组合物。更优选地,树脂组合物特别适合于热固性粉末涂料组合物。

[0064] 树脂组合物的有机磷化合物

[0065] 本文中“有机磷化合物”是指分子量低于 1500 的有机化合物,其包含直接的磷碳键,并且所述有机磷化合物与聚酯的化学性质不同。优选地,有机磷化合物具有低于 1200、甚至更优选地低于 1000、最优选地低于 800、例如低于 600 的分子量。

[0066] 优选地,有机磷化合物选自具有至少一个磷碳键的磷盐和/或具有至少一个磷碳键的有机磷的组。甚至更优选地,有机磷化合物选自季磷盐和/或叔有机磷的组。最优选地,有机磷化合物选自季磷卤化物和/或叔有机磷的组。特别是,有机磷化合物为包含至少一个与磷共价键连的苯基的季磷盐。更特别的是,有机磷化合物为包含至少两个苯基且其

中每个苯基与相同的磷共价键连的季磷盐。更特别的是,有机磷化合物为包含至少三个苯基且其中每个苯基与相同的磷共价键连的季磷盐,例如有机磷化合物为三苯乙基卤化磷,例如有机磷化合物为三苯乙基氯化磷,有机磷化合物为三苯乙基溴化磷。

[0067] 在上面提到的任何一个有机磷的优选的组中优选的抗衡阴离子为卤抗衡阴离子。特别地,在季磷盐中优选的抗衡阴离子为溴或氯。

[0068] 季磷盐的例子包括但不限于十二烷基三苯基卤化磷、癸基三苯基卤化磷、辛基二苯基卤化磷、三辛基卤化磷、三苯基乙基溴化磷、四苯基氯化磷、四甲基碘化磷以及其混合物。

[0069] 具有至少一个磷碳键的有机磷为磷的烷基和 / 或芳基和 / 或苯基衍生物。叔有机磷为式 R_3P 的化合物,其中 R 为例如烷基、芳基、苯基。

[0070] 叔有机磷的例子包括但不限于十二烷基二苯基磷、癸基二苯基磷、辛基二苯基磷、三辛基磷、三苯基磷以及其混合物。优选地,叔磷为三苯基磷和 / 或三甲苯基磷。

[0071] 树脂组合物的胺和 / 或胺盐

[0072] 树脂组合物还可以包含胺和 / 或胺盐,其与有机磷化合物和聚酯化学性质不同。树脂组合物的胺优选地为叔胺,树脂组合物的胺盐优选地为季胺盐。优选地,本发明的树脂组合物还包含叔胺和 / 或季胺盐。

[0073] 胺为有机化合物,并且是氨的衍生物,其中一个或多个氢原子被有机取代基(例如烷基或芳基或苯基)替代。

[0074] 当三个氢原子都被有机取代基(例如烷基或芳基或苯基)替代时,形成叔胺。叔胺的例子包括但不限于辛基二甲基胺、癸基二甲基胺、十二烷基二甲基胺、十四烷基二甲基胺、十六烷基二甲基胺(也称为棕榈基二甲基胺)、十八烷基二甲基胺、双十二烷基单甲基胺、双十四烷基单甲基胺、双十六烷基单甲基胺、二牛油烷基单甲基胺(氢化的牛油烷基-二甲基胺)、三辛基胺、三癸基胺、三-十二烷基胺或它们的混合物。优选地,叔胺为十六烷二甲基胺和 / 或十二烷基二甲基胺和 / 或十四烷基二甲基胺。更优选地,叔胺是十六烷二甲基胺。

[0075] 在氮上还可以具有四个有机取代基。这些化合物不是胺,但也被称为季铵盐,具有带电的氮中心并且具有阴离子。优选的抗衡阴离子为卤阴离子,并且在季铵盐中优选的卤阴离子为溴或氯。

[0076] 季铵盐的例子包括但不限于辛基三甲基卤化铵、癸基三甲基卤化铵、十二烷基三甲基卤化铵、十四烷基三甲基卤化铵、十六烷基三甲基卤化铵、十八烷基三甲基卤化铵、双十二烷基二甲基卤化铵、双十四烷基单甲基卤化铵、双十六烷基单甲基卤化铵、二牛油烷基单甲基卤化铵、三辛基卤化铵、三癸基卤化铵、三-十二烷基卤化铵以及其混合物。优选地,季铵盐为十六烷基三甲基溴化铵和 / 或十六烷基三乙基溴化铵和 / 或十六烷基三甲基溴化铵。

[0077] 基于聚酯和有机磷化合物以及存在的任何叔胺和 / 或季铵盐的总重量,有机磷化合物和存在的任何叔胺和 / 或季铵盐在至少 0.05- 至多 5%w/w 的范围内。优选地,基于聚酯和有机磷化合物以及存在的任何叔胺和 / 或季铵盐的总重量,有机磷化合物和存在的任何叔胺和 / 或季铵盐的量在至少 0.06- 至多 4%w/w。更优选地,基于聚酯和有机磷化合物以及存在的任何叔胺和 / 或季铵盐的总重量,有机磷化合物和存在的任何叔胺和 / 或季铵

盐的量在至少 0.08- 至多 3%w/w。甚至更优选地,基于聚酯和有机磷化合物以及存在的任何叔胺和 / 或季铵盐的总重量,有机磷化合物和存在的任何叔胺和 / 或季铵盐的量在至少 0.1- 至多 2%w/w。

[0078] 树脂组合物可以包含有机磷化合物和 / 或胺和 / 或胺盐的所有可能的混合物,包括所有上面提到的这些类型的化合物的优选化合物,例如磷盐、叔有机磷、叔胺和季铵盐;以及具体地最优选化合物(例如三苯基乙基溴化磷、三苯基磷、三甲苯基磷、十六烷基二甲基胺、十二烷基二甲基胺、十四烷基二甲基胺、十六烷基三甲基溴化铵、十交烷基三乙基溴化铵、十六烷基三甲基溴化铵)的所有可能的混合物。

[0079] 优选地,在聚酯制备中的任何阶段将有机磷化合物和存在于树脂组合物中的任何叔胺和 / 或季铵盐加入聚酯中,而聚酯在化学反应器中,维持至少 140°C、至多 240°C、特别是至多 200°C 的温度下。更优选地,将有机磷化合物和存在于树脂组合物中的任何叔胺和 / 或季铵盐加入聚酯中,而聚酯在化学反应器中,维持至少 140°C、至多 240°C、特别是至多 200°C 的温度下,并且在一个时间点其中聚酯已经达到其目标的和期望的物理性质,例如本发明所述的 Mn、酸值、羟基、官能度和 Tg。这在制备树脂组合物的整个过程中提供了较大的控制。一旦在 140-240°C 的范围内的温度下制备好且同时仍然在反应器中,聚酯处理液体状态。

[0080] 本文中“反应器”或“化学反应器”是指被设计来容纳化学反应的容器。化学反应器的典型例子为槽式反应器、管道反应器或管式反应器。为了清楚起见,反应容器不是基材。

[0081] 树脂组合物的聚酯

[0082] 除有机磷化合物外,树脂组合物至少包含一个支链的无定形羧酸官能化的聚酯,本文中称称为“聚酯”。

[0083] 聚酯可以例如基于醇官能的单体(聚酯的多元醇组分)和羧酸官能的单体(聚酯的多元酸组分)之间的缩合反应。

[0084] 可以根据传统的缩聚步骤,通过酯化或酯交换来制备聚酯,任选地在常用的酯化催化剂(例如二丁基氧化锡或钛酸四丁酯)的存在下。可以选择制备条件和 -COOH/-OH 比例,以获得具有在目标值范围内的酸数和 / 或羟基数的聚酯。优选地,在不使用溶剂的情况下,大量制备聚酯。缩聚反应可以在 100-350°C、优选地 290°C 或更小、更优选地 150-270°C 的温度下发生。反应时间可以从 2 到 96 个小时、优选地少于 72 小时、更优选地少于 60 小时。缩聚反应优选地在反应器中进行。缩聚反应优选地在氮气气氛下进行。优选地,反应在减压下进行,以除去在缩聚反应中产生的水。可以以任何已知的方式分离干的聚酯,包括直接从反应器中排出,从高至例如 140°C 的温度到环境温度(如 23°C)下,任何已知的方式:喷雾干燥、冷冻干燥、闪蒸干或通过缩聚反应中的去挥发作用(devolatilization)或其组合。

[0085] 聚酯可以分两步得到,包括将多元酸组分与过量的多元醇组分混合和反应,从而在第一步结束时形成羟基官能的聚酯;接下来,将羟基官能的聚酯再与过量的羧酸官能的单体反应,从而获得本发明的聚酯,其为支链的无定形羧酸官能化的聚酯。

[0086] 聚酯至少包含:

[0087] bi) 1-45%mol 的 2,2-二甲基-1,3-丙二醇;

[0088] bii) 除 2,2-二甲基-1,3-丙二醇外的 C₃ 至 C₅ 脂族二醇 AD1;

[0089] biii) C₆ 至 C₅₀ 脂族二醇或脂环族二醇 AD2 ;

[0090] biv) 0.1-10%mol 的至少三官能的单体 ;

[0091] bv) 1-55%mol 的对苯二甲酸 ;

[0092] 其中所述 %mol 基于所述聚酯。

[0093] 为了清楚起见,制备聚酯的单体的总量加起来为 100%mol。优选地,至少三官能的单体、对苯二甲酸、2,2-二甲基-1,3-丙二醇(常称为新戊二醇或 NPG)和不同于新戊二醇的脂族二醇的量的总和为基于聚酯的至少 80%mol、优选地大于 85%mol、甚至更优选地至少 90%mol、最优选地至少 92%mol、例如至少 95%mol、例如 97%mol、例如 98%mol、例如 100%mol。

[0094] 优选地,聚酯至少包含 :

[0095] bi) 1-45%mol 的 2,2-二甲基-1,3-丙二醇 ;

[0096] bii) 2-21%mol 的除 2,2-二甲基-1,3-丙二醇外的 C₃ 至 C₅ 脂族二醇 AD1 ;

[0097] biii) 1-10%mol 的 C₆ 至 C₅₀ 脂族二醇或脂环族二醇 AD2 ;

[0098] biv) 0.1-10%mol 的至少三官能的单体 ;

[0099] bv) 10-55%mol 的对苯二甲酸 ;

[0100] 其中所述 %mol 基于所述聚酯。

[0101] 本发明的聚酯具有 14-240mg/KOH/g 聚酯的酸值。优选地,聚酯具有至少 14、更优选地至少 18、甚至更优选地至少 20、最优选地至少 25、优选至少 26、例如至少 28mg/KOH/g 聚酯的酸值。优选地,聚酯具有至多 120、更优选地至多 90、甚至更优选地至多 80、最优选地至多 75、例如至多 72、例如至多 69、例如至多 65、例如至多 60mg/KOH/g 聚酯的酸值。

[0102] 本发明的聚酯具有至少 2.02、更优选地至少 2.05、甚至更优选地至少 2.10、最优选地至少 2.15、例如至少 2.20 的官能度。本发明的聚酯具有至多 10 的官能度、优选地至多 8 的官能度、更优选地至多 7 的官能度、最优选地至多 6 的官能度、例如至多 5、例如至多 4.5、例如至多 4.0、例如至多 3.5、例如至多 3.0、例如至多 2.9、例如至多 2.85、例如至多 2.80、例如至多 2.75、例如至多 2.7、例如至多 2.65 的官能度。

[0103] 在本发明的上下文中,聚酯的官能度(f)是指每分子聚酯中能够与例如环氧乙烷或 β-羟烷基酰胺基团反应的羧酸官能基团的平均含量。具有一定 Mn(理论值)和酸值(AV)的聚酯的官能度 f 根据下面的公式计算 :

$$[0104] \quad f = (M_n \times AV) / 56110$$

[0105] 数均分子量(M_n)定义如下 :

$$[0106] \quad M_n = (\sum_i N_i M_i) / (\sum_i N_i)$$

[0107] 其中 N_i 为分子重量 M_n 的分子的数量。

[0108] M_n 计算(理论值)如下 :通过使用将目标官能度(f)乘以 56110,然后将其结果除以目标酸值(AV, mg KOH/g 聚酯),根据下面的公式来计算 :

$$[0109] \quad M_n = (56110 \times f) / AV$$

[0110] 聚酯的数均分子量(M_n, 理论值)可以在例如 1000-20000g/mol 的范围内。优选地,聚酯的 M_n 为至少 1200、更优选地至少 1400、甚至更优选地至少 1700、最优选地至少 2000、例如至少 2200、例如至少 2400、例如至少 2500。优选地,聚酯的 M_n 为至多 10000、更优选地至多 9000、甚至更优选地至多 8000、最优选地至多 7500、例如至多 7000、例如至多 6800、例如至多 6500g/mol。

[0111] 在 23°C 和大气压强下, 聚酯为固体。优选地, 树脂组合物是干的。甚至更优选地树脂组合物在 23°C 和大气压强 (= 1atm) 下是干的和固态的。聚酯的玻璃化转变温度 (T_g) 优选地为至少 40、更优选地至少 42、甚至更优选地至少 45、最优选地至少 48、例如至少 50°C。聚酯的玻璃化转变温度 (T_g) 优选地为至多 100、更优选地至多 90、甚至更优选地至多 80、最优选地至多 75、例如至多 70°C、例如至多 68°C。更优选地, 聚酯的玻璃化转变温度 (T_g) 范围从 40 到 70°C, 因为该范围导致热固性粉末涂料组合物的储存稳定性和可处理性能的最佳组合。

[0112] 本发明的聚酯是无定形的。本文中“无定形”是指: 在从下文将说明的第二加热曲线看, 在以 5°C / 分钟的加热速率的差示扫描量热 (DSC) 测量中聚酯具有玻璃化转变温度 (T_g)、无明显熔融温度 (T_m), 并且其熔融焓 ΔH_f 范围从 0 至 40J/g, 熔融焓由以 5°C / 分钟扫描速率的 DSC 从下文将说明的第二加热曲线测得。优选地聚酯的 ΔH_f 范围从 0 至 30J/g、更优选地从 2 至 20J/g、甚至更优选地从 0 至 10J/g、例如 0J/g。典型地, 无定形聚酯或无定形树脂组合物的特征为高度透明(澄清度)

[0113] 在本发明的上下文中, 玻璃化转变温度 (T_g) 和熔融温度 (T_m) 测定如下: 使用差示扫描量热 (DSC) 在 Mettler Toledo, TA DSC821 上, 通过以 40°C / 分钟的加热速率从 20°C 到 150°C 加热 10mg 的样品、保持样品在 150°C 下 15 分钟并随后以 40°C / 分钟的冷却速率将样品冷却到 0°C、保持样品在 0°C 下 30 秒并以 5°C / 分钟的加热速率重新加热样品到 200°C, 并启示热流 (heat flow)。通过从第二次加热的热谱图中的熔融峰, 记录聚酯的熔融温度和 ΔH_f 。随着温度半峰高的阶梯转变发生时的温度, 从第二次加热的热谱图中的阶梯转变信号来测定玻璃化转变温度。

[0114] 在 160°C 下聚酯的粘度优选地为至多 150、更优选地至多 125、最优选地至多 100、例如至多 80、例如至多 75、例如至多 70、例如至多 65、例如至多 60、例如至多 55Pa. s。在 160°C 下聚酯的粘度优选地为至少 5、更优选地至少 8、甚至更优选地至少 12、最优选地至少 15、例如至少 17Pa. s。在 160°C 下使用锥和板式流变仪 Brookfield CAP2000+, 用转子 CAP-S-05 在 21rpm (剪切速率为 70s⁻¹) 的转速下测定聚酯的粘度。刚刚制备得到并同时仍然在反应器中保持在 130-240°C 的范围内的温度下时, 聚酯处于液态。只要将其引入低于其玻璃化转变温度的温度 (例如聚酯从反应器排出到保持在室温或更低温度的冷却带上), 聚酯固化。

[0115] 除了聚酯外, 其他树脂也可以存在于本发明的树脂组合物中, 这对技术人员来说是显而易见的。有利的是, 除有机磷化合物外本发明的树脂组合物基本上仅包含本发明的聚酯, 因为这样提供了技术上简单、更省力并且经济上更具有吸引力。

[0116] 优选地, 基于树脂组合物中存在的树脂的总量, 树脂组合物中聚酯的量为至少 90%w/w、优选地至少 93%w/w、更优选地至少 95%w/w、甚至更优选地至少 97%w/w、具体地至少 98%w/w、更具体地至少 99%w/w、以及最优选地 100%w/w。

[0117] 至少三官能的单体是指单体具有至少三个官能基团。例如至少三官能的单体可以选自以下的组: 至少三官能的羧酸、至少三官能的醇、至少三官能的羟基羧酸及其混合物。根据至少三官能的单体的官能基团的化学性质, 所述三官能的单体要么形成聚酯的多元醇组分的部分, 要么形成聚酯的多元酸组分的部分。如果例如至少三官能的醇为三醇 (三官能的醇), 那么三醇形成聚酸的多元醇组分的部分。如果例如至少三官能的单体为三官能

的羧酸,那么三官能的羧酸形成聚酸的多元酸组分的部分。

[0118] 至少三官能的羧酸为具有至少三个官能的“羧酸”基团的单体。羧酸酸酐基团应该算作是两个“羧酸”基团。羧酸基团的总和应该是至少三个;例如在本发明的上下文中,具有酸酐基团和羧酸基团的单体为三官能的羧酸。

[0119] 至少三官能的羧酸的例子包括但不限于偏苯三酸、偏苯三酸酸酐和均苯四酸。如果在聚酯的制备中使用至少三官能的羧酸或酸酐,则优选地使用偏苯三酸或偏苯三酸酸酐。如果聚酯具有 45mg KOH/g 聚酯以上的酸值,具体优选的是偏苯三酸和/或偏苯三酸酸酐。

[0120] 至少三官能的羟基羧酸为具有羧酸(酸酐)官能基团和醇官能基团二者的单体。“羧酸”基团和醇基团的总和应该为至少三个。同样在这里,羧酸酸酐基团也算作两个“羧酸”基团。至少三官能的羟基羧酸的例子为二羟甲基丙酸(DMPA)。

[0121] 至少三官能的醇为具有至少三个醇基团的单体。至少三官能的醇可以被用于聚酯的制备中。至少三官能的醇的例子包括甘油、己三醇、三羟甲基乙烷、三羟甲基丙烷、季戊四醇和山梨醇。如果至少三官能的醇被用于聚酯的制备中,则优选地使用三羟甲基丙烷。

[0122] 至少三官能的单体选自以下的组:至少三官能的羧酸、至少三官能的醇、至少三官能的羟基羧酸以及其混合物。优选地,至少三官能的单体为三官能的醇或三官能的羧酸。

[0123] 至少三官能的单体的量在基于聚酯的 0.05%mol-10%mol 的范围内。优选地,至少三官能的单体的量在基于聚酯的至少 0.05%、更优选地至少 0.1%mol、甚至更优选地至少 0.2%mol、最优选地至少 0.3%mol、例如至少 0.4%mol、例如至少 0.5%mol 的范围内。优选地,至少三官能的单体的量在基于聚酯的至多 10%mol、更优选地至多 8%mol、甚至更优选地至多 7%mol、最优选地至多 6%mol、例如至多 5%mol、例如至多 4%mol、例如至多 3%mol、例如至多 2%mol 的范围内。至少三官能的单体的量和选择决定了聚酯的官能度。

[0124] 对苯二甲酸形成聚酯的多元酸组分的部分。对苯二甲酸的量优选地为基于聚酯的 1%mol-55%mol。例如,对苯二甲酸的量优选地为基于聚酯的至少 10%mol、更优选地为至少 15%mol、甚至更优选地至少 20%mol、最优选地至少 22%mol、例如至少 24%mol、例如至少 26%mol、例如至少 28%mol、例如至少 30%mol、例如至少 32%mol。例如,对苯二甲酸的量优选地为基于聚酯的至多 55%mol、优选地至多 53%mol、更优选地至多 52%mol、甚至更优选地至多 51%mol、最优选地至多 50%mol、例如至多 48%mol、例如至多 47%mol、例如至多 46%mol、例如至多 45%mol。由于热固性粉末涂料组合物包含本发明的树脂组合物的聚酯,与不包含对苯二甲酸的聚酯相比,对苯二甲酸的存在将增加粉末涂层的耐反向冲击性。

[0125] 优选地,聚酯的多元酸组分包含对苯二甲酸和己二酸(AA)。在这种情况下,聚酯优选地至少包含:

[0126] bi) 1-45%mol 的 2,2-二甲基-1,3-丙二醇;

[0127] bii) 除 2,2-二甲基-1,3-丙二醇外的 C₃ 至 C₅ 脂族二醇 AD1;

[0128] biii) C₆ 至 C₅₀ 脂族二醇或脂环族二醇 AD2;

[0129] biv) 0.1-10%mol 的至少三官能的单体;

[0130] bv) 1-55%mol 的对苯二甲酸;

[0131] bvi) 0-15%mol 的己二酸;

[0132] 其中所述 %mol 基于所述聚酯。

[0133] 己二酸的量优选地为基于聚酯的 0-15%mol。例如,己二酸的量优选地为基于聚酯的至少 1%mol、更优选地至少 1.5%mol、甚至更优选地至少 2%mol、最优选地至少 2.5%mol、例如至少 3%mol。例如,己二酸的量优选地为基于聚酯的至多 15%mol、优选地至多 12%mol、更优选地至多 10%mol、甚至更优选地至多 8%mol、最优选地至多 7%mol、例如至多 6.5%mol。

[0134] 更优选地,聚酯的多元酸组分包含对苯二甲酸、己二酸(AA)和间苯二甲酸(IPA),在这种情况下,聚酯优选地至少包含:

[0135] bi) 1-45%mol 的 2,2-二甲基-1,3-丙二醇;

[0136] bii) 除 2,2-二甲基-1,3-丙二醇外的 C₃ 至 C₅ 脂族二醇 AD1;

[0137] biii) C₆ 至 C₅₀ 脂族二醇或脂环族二醇 AD2;

[0138] biv) 0.1-10%mol 的至少三官能的单体;

[0139] bv) 1-55%mol 的对苯二甲酸;

[0140] bvi) 0-15%mol 的己二酸;

[0141] bvii) 0-45%mol 的间苯二甲酸;

[0142] 其中所述 %mol 基于所述聚酯。

[0143] 间苯二甲酸的量优选地为基于聚酯的 0-45%mol。例如,间苯二甲酸的量优选地为基于聚酯的至少 1%mol、更优选地至少 2%mol、甚至更优选地至少 2.2%mol、最优选地至少 2.5%mol。例如,间苯二甲酸的量优选地为基于聚酯的至多 45%mol、更优选地至多 40%mol、甚至更优选地至多 35%mol、最优选地至多 30%mol、例如至多 25%mol、例如至多 20%mol、例如至多 15%mol。

[0144] 聚酯的多元酸的酸组分还可以包含与对苯二甲酸、或间苯二甲酸或己二酸不同的其他羧酸官能的单体,例如具有优选地 3-40 个碳原子的二羧酸,更优选地选自优选地具有 8-14 个碳原子芳族二羧酸的二羧酸、优选地具有 4-12 个碳原子的脂族二羧酸和 / 或优选地具有 8-12 个碳原子的脂环族二羧酸。二羧酸可以是支链的、非线性或线性的。适合用于聚酯的二羧酸官能的单体的例子包括例如 2,6-萘二羧酸、4,4'-二苯醚二甲酸、四氢邻苯二甲酸、偏苯三酸、均苯四酸、六氢对苯二甲酸(环己烷二羧酸)、邻苯二甲酸、壬二酸、癸二酸、癸烷二羧酸、琥珀酸、马来酸、邻苯二甲酸、1,4-环己烷二羧酸、环己烷二乙酸、二苯基-4,4'-二羧酸、亚苯基二(氧基乙酸)、戊二酸和富马酸以及它们的混合物。可以使用这些羧酸官能的单体,原样使用或以可得到的它们的酸酐、酰氯或低级烷基酯使用。优选的羧酸是与对苯二甲酸、或间苯二甲酸或己二酸不同的羧酸官能的单体。

[0145] 优选地,聚酯的多元酸组分包含对苯二甲酸和 / 或己二酸和 / 或其组合。

[0146] 还可以在聚酯的制备中使用单羧酸的芳族酸,例如苯甲酸、叔丁基苯甲酸或六氢苯甲酸。

[0147] 用于制备聚酯的 2,2-二甲基-1,3-丙二醇(新戊二醇,NPG)通常范围在基于聚酯的 1%mol-45%mol。优选地,NPG 的量为基于聚酯的至少 5%mol、更优选地至少 8%mol、甚至更优选地至少 10%mol、最优选地至少 15%mol、例如至少 16%mol、例如至少 18%mol。优选地,NPG 的量为基于聚酯的至多 45%mol、更优选地至多 43%mol、甚至更优选地至多 40%mol、最优选地至多 38%mol、例如至多 35%mol。

[0148] AD1 为不包括 2,2-二甲基-1,3-丙二醇(新戊二醇)的脂族 C₃ 至 C₅ 二醇,为了清楚起见,AD1 不是新戊二醇。为了清楚起见,本文中“C₃ 至 C₅”是指“三个碳原子至五个碳

原子”。为了清楚起见,AD1 还可以在其化学结构中具有至少一个醚键(-C-O-C-)。优选地 AD1 为饱和脂族二醇。更优选地,AD1 为仅具有氢碳键、碳碳单键、碳氧碳单键和两个羟基且每个羟基连接到碳原子上的饱和脂族二醇。甚至更优选地,AD1 为仅具有氢碳键、碳碳单键和两个羟基且每个羟基连接到碳原子上的饱和脂族二醇。AD1 的量优选地在基于聚酯的 2-21%mol 范围内。优选地,AD1 的量为基于聚酯的至少 2%mol、更优选地至少 3%mol、甚至更优选地至少 4%mol、最优选地至少 4.5%mol、例如至少 5%mol。优选地,AD1 的量为基于聚酯的至多 20%mol、更优选地至多 19%mol、甚至更优选地至多 18%mol、最优选地至多 17%mol、例如至多 16%mol、例如至多 15%mol。

[0149] AD1 脂族 C₃ 至 C₅ 二醇的例子包括但不限于二乙二醇、1,3-丙二醇、1,2-丙二醇、1,4-丁二醇、1,3-丁二醇、1,2-丁二醇。优选地,AD1 是 1,2-丙二醇。

[0150] 使用 AD1 脂族 C₃ 至 C₅ 二醇的优点之一可以是:它有利于改善热固性粉末涂料组合物的储存稳定性。

[0151] AD2 为脂族或脂环族 C₆ 至 C₅₀ 二醇。为清楚起见,本文中“C₆ 至 C₅₀”是指“六个碳原子至五十个碳原子”。优选地 AD2 为至少 C₆ 脂族或脂环族二醇。更优选地,AD2 为至多 C₄₀ 脂族或脂环族二醇。甚至更优选地 AD2 为至多 C₃₀ 脂族或脂环族二醇。最优选地,AD2 为至多 C₂₅ 脂族或脂环族二醇。特别的是 AD2 为至多 C₂₂ 脂族或脂环族二醇。更特别的是 AD2 为至多 C₂₀ 脂族或脂环族二醇。甚至更特别的是,AD2 为至多 C₁₈ 脂族或脂环族二醇。最特别的是,AD2 为至少 C₁₆ 脂族或脂环族二醇。例如 AD2 为至多 C₁₄ 脂族或脂环族二醇。例如 AD2 为至多 C₁₂ 脂族或脂环族二醇。例如 AD2 为至多 C₁₀ 脂族或脂环族二醇。为清楚起见,AD2 还可以在其化学结构中包含至少一个醚键(-C-O-C-)。优选地,AD2 为饱和脂族或脂环族二醇。更优选地 AD2 为饱和脂族或脂环族二醇。甚至更优选地,AD2 为仅具有氢碳键、碳碳单键、碳氧碳单键和两个羟基且每个羟基连接到碳原子上的饱和脂族或脂环族二醇。最优选地,AD2 为仅具有氢碳键、碳碳单键和两个羟基且每个羟基连接到碳原子上的饱和脂族或脂环族二醇。

[0152] AD2 的量优选地在基于聚酯的 1-10%mol 范围内。优选地,AD2 的量为基于聚酯的至少 1%mol、更优选地至少 1.5%mol、甚至更优选地至少 2%mol、最优选地至少 2.5%mol、例如至少 3%mol。优选地,AD2 的量为基于聚酯的至多 10%mol、更优选地至多 9.5%mol、甚至更优选地至多 9%mol、最优选地至多 8.5%mol、例如至多 8%mol、例如至多 7.5%mol、例如至多 7%mol。AD2 脂族 C₆ 至 C₅₀ 二醇的例子包括但不限于 1,6-己二醇、1,7-庚二醇、二丙二醇、2,2-双-(4-羟基-环己基)-丙烷(氢化的双酚 A)、1,4-二羟甲基环己烷、新戊二醇的羟基新戊酸酯、2,2-双[4-(2-羟基乙氧基)-苯基]丙烷、2-乙基-2-丁基丙二醇-1,3(=丁基乙基丙二醇)、2-乙基-2-甲基丙二醇-1,3(=乙基甲基丙二醇)。优选地,AD2 为 1,6-己二醇。

[0153] 使用 AD2 脂族或脂环族 C₆ 至 C₅₀ 二醇以及尤其是 C₆ 至 C₂₀ 二醇的优点之一可以是:它有利于改善粉末涂层的平滑性和/或耐反向冲击性。

[0154] 优选地,聚酯包含基于聚酯的 3-21%mol 的 AD1 和 2-10%mol 的 AD2。

[0155] 优选地,聚酯中 AD1 与 AD2 的摩尔比(=mol AD1/mol AD2)为至少等于或高于 1 且至多等于 10。

[0156] 优选地,AD1 为 1,2-丙二醇,且 AD2 为 1,6-己二醇。

- [0157] 优选地,本发明的树脂组合物至少包含:
- [0158] a. 有机磷化合物;
- [0159] b. 支链的无定形羧酸官能化的聚酯,所述聚酯具有至少 40°C 的 T_g ,通过差示扫描量热法以 5°C / 分钟的加热速率测量 T_g ,所述聚酯至少包含:
- [0160] bi) 1-45%mol 的 2,2-二甲基-1,3-丙二醇;
- [0161] bii) 2-21%mol 除 2,2-二甲基-1,3-丙二醇外的 C_3 至 C_5 脂族二醇 AD1;
- [0162] biii) 1-10%mol 的 C_6 至 C_{50} 脂族二醇或脂环族二醇 AD2;
- [0163] biv) 0.1-10%mol 的至少三官能的单体;
- [0164] bv) 10-55%mol 的对苯二甲酸;
- [0165] 其中所述 %mol 基于所述聚酯。
- [0166] 优选地,本发明的树脂组合物至少包含:
- [0167] a. 有机磷化合物;
- [0168] b. 支链的无定形羧酸官能化的聚酯,所述聚酯具有至少 40°C 的 T_g ,通过差示扫描量热法以 5°C / 分钟的加热速率测量 T_g ,所述聚酯至少包含:
- [0169] bi) 1-45%mol 的 2,2-二甲基-1,3-丙二醇;
- [0170] bii) 除 2,2-二甲基-1,3-丙二醇外的 C_3 至 C_5 脂族二醇 AD1;
- [0171] biii) C_6 至 C_{50} 脂族二醇或脂环族二醇 AD2;
- [0172] biv) 0.1-10%mol 的至少三官能的单体;
- [0173] bv) 10-55%mol 的对苯二甲酸;
- [0174] 其中所述 %mol 基于所述聚酯。
- [0175] 优选地,本发明的树脂组合物至少包含:
- [0176] a. 有机磷化合物;
- [0177] b. 支链的无定形羧酸官能化的聚酯,所述聚酯具有至少 40°C 的 T_g ,通过差示扫描量热法以 5°C / 分钟的加热速率测量 T_g ,所述聚酯至少包含:
- [0178] bi) 18-35%mol 的 2,2-二甲基-1,3-丙二醇;
- [0179] bii) 除 2,2-二甲基-1,3-丙二醇外的 C_3 至 C_5 脂族二醇 AD1;
- [0180] biii) C_6 至 C_{50} 脂族二醇或脂环族二醇 AD2;
- [0181] biv) 0.1-10%mol 的至少三官能的单体;
- [0182] bv) 10-55%mol 的对苯二甲酸;
- [0183] 其中所述 %mol 基于所述聚酯。
- [0184] 优选地,本发明的树脂组合物至少包含:
- [0185] a. 有机磷化合物;
- [0186] b. 支链的无定形羧酸官能化的聚酯,所述聚酯具有至少 40°C 的 T_g ,通过差示扫描量热法以 5°C / 分钟的加热速率测量 T_g ,所述聚酯至少包含:
- [0187] bi) 18-35%mol 的 2,2-二甲基-1,3-丙二醇;
- [0188] bii) 3-21%mol 的除 2,2-二甲基-1,3-丙二醇外的 C_3 至 C_5 脂族二醇 AD1;
- [0189] biii) 2-10%mol 的 C_6 至 C_{50} 脂族二醇或脂环族二醇 AD2;
- [0190] biv) 0.1-10%mol 的至少三官能的单体;
- [0191] bv) 10-55%mol 的对苯二甲酸;

- [0192] 其中所述 %mol 基于所述聚酯。
- [0193] 优选地,本发明的树脂组合物至少包含:
- [0194] a. 有机磷化合物;
- [0195] b. 支链的无定形羧酸官能化的聚酯,所述聚酯具有至少 40°C 的 T_g ,通过差示扫描量热法以 5°C / 分钟的加热速率测量 T_g ,所述聚酯至少包含:
- [0196] bi) 18-35%mol 的 2,2-二甲基-1,3-丙二醇;
- [0197] bii) 3-21%mol 的除 2,2-二甲基-1,3-丙二醇外的 C_3 至 C_5 脂族二醇 AD1;
- [0198] biii) 2-10%mol 的 C_6 至 C_{50} 脂族二醇或脂环族二醇 AD2;
- [0199] biv) 0.1-10%mol 的至少三官能的单体;
- [0200] bv) 10-55%mol 的对苯二甲酸;
- [0201] 聚酯中 AD1 与 AD2 的摩尔比(= mol AD1/mol AD2)为至少等于或高于 1 且至多等于 10,其中所述 %mol 基于所述聚酯。
- [0202] 优选地,本发明的树脂组合物在 23°C 和大气压强下为固体,其至少包含:
- [0203] a. 有机磷化合物;
- [0204] b. 支链的无定形羧酸官能化的聚酯,所述聚酯具有至少 1500g/mol 且至多 8000g/mol 的理论 M_n 、至少 25 且至多 90mg KOH/g 聚酯的酸值、至多 8mg KOH/g 聚酯的羟值、至少 40°C 且至多 90°C 的 T_g ,通过差示扫描量热法以 5°C / 分钟的加热速率测量,所述聚酯至少包含:
- [0205] bi) 18-35%mol 的 2,2-二甲基-1,3-丙二醇;
- [0206] bii) 3-21%mol 的除 2,2-二甲基-1,3-丙二醇外的 C_3 至 C_5 脂族二醇 AD1;
- [0207] biii) 2-10%mol 的 C_6 至 C_{50} 脂族二醇或脂环族二醇 AD2;
- [0208] biv) 0.1-10%mol 的至少三官能的单体;
- [0209] bv) 10-55%mol 的对苯二甲酸;
- [0210] 其中所述 %mol 基于所述聚酯。
- [0211] 优选地,本发明的树脂组合物至少包含:
- [0212] a. 有机磷化合物;
- [0213] b. 支链的无定形羧酸官能化的聚酯,所述聚酯具有至少 40°C 的 T_g ,通过差示扫描量热法以 5°C / 分钟的加热速率测量 T_g ,所述聚酯至少包含:
- [0214] bi) 18-35%mol 的 2,2-二甲基-1,3-丙二醇;
- [0215] bii) 3-21%mol 的 1,2-丙二醇;
- [0216] biii) 2-10%mol 的 1,6-己二醇;
- [0217] biv) 0.1-10%mol 的至少三官能的单体;
- [0218] bv) 10-55%mol 的对苯二甲酸;
- [0219] 聚酯中 1,2-丙二醇与 1,6-己二醇的摩尔比(= mol 1,2-丙二醇/mol 1,6-己二醇)为至少等于或高于 1 且至多等于 10,其中所述 %mol 基于所述聚酯。
- [0220] 可以用来制备聚酯的其他合适二醇为例如乙二醇。
- [0221] 本发明中所公开且与本发明的树脂组合物的有机磷化合物、胺、胺盐和聚酯有关的任何特征或特征的优选组合或范围的优选组合可以组合。
- [0222] 在另一方面,本发明提供制备根据本发明的树脂组合物的方法,所述树脂组合物

在 23°C 和大气压强下为固体,其至少包含以下步骤:

[0223] a. 在化学反应器中制备根据本发明的聚酯;

[0224] b. 在 140 和 240°C 之间的温度下,在聚酯制备中的任何阶段加入至少本文中定义的有机磷化合物,并且同时聚酯仍然在化学反应器中,以获得有机磷化合物和已经制得的聚酯的混合物;

[0225] c. 将步骤 b) 中所获得的混合物固化,以获得根据本发明的树脂组合物。

[0226] 在另一个实施方式中,本发明提供制备根据本发明的树脂组合物的方法,所述树脂组合物在 23°C 和大气压强下为固体,其至少包含以下步骤:

[0227] a. 在化学反应器中制备根据本发明的聚酯;

[0228] b. 在 140 和 240°C 之间的温度下,在聚酯制备中的任何阶段加入至少本文中定义的有机磷化合物和任何胺和 / 或胺盐,并且同时聚酯仍然在化学反应器中,以获得有机磷化合物和任何胺和 / 或胺盐与已经制得的聚酯的混合物;

[0229] c. 将步骤 b) 中所获得的混合物固化,以获得根据本发明的树脂组合物。

[0230] 在另一个实施方式中,本发明提供制备根据本发明的树脂组合物的方法,所述树脂组合物在 23°C 和大气压强下为固体,其至少包含以下步骤:

[0231] a. 在化学反应器中制备根据本发明的聚酯;

[0232] b. 在 140 和 240°C 之间的温度下,将至少本文中定义的有机磷化合物加入到已经制得的聚酯中,并且同时聚酯仍然在化学反应器中,以获得有机磷化合物和已经制得的聚酯的混合物;

[0233] c. 将步骤 b) 中所获得的混合物固化,以获得根据本发明的树脂组合物。

[0234] 在另一个实施方式中,本发明提供制备根据本发明的树脂组合物的方法,所述树脂组合物在 23°C 和大气压强下为固体,其至少包含以下步骤:

[0235] a. 在化学反应器中制备根据本发明的聚酯;

[0236] 在 140 和 240°C 之间的温度下,将至少本文中定义的有机磷化合物和任何胺和 / 或胺盐加入到已经制得的聚酯中,并且同时聚酯仍然在化学反应器中,以获得有机磷化合物和任何胺和 / 或胺盐与已经制得的聚酯的混合物;

[0237] c. 将步骤 b) 中所获得的混合物固化,以获得根据本发明的树脂组合物。

[0238] 热固性粉末涂料组合物

[0239] 本发明的热固性粉末涂料组合物包含本发明的树脂组合物和至少一种具有能够与聚酯的羧酸官能基团反应的官能基团的交联剂。

[0240] 基于聚酯和交联剂的总量,本发明的热固性粉末涂料组合物包含 50-98%w/w 的量的聚酯和 2-50%w/w 的量的具有能够与聚酯的羧酸官能基团反应的官能基团的交联剂。

[0241] 在根据本发明的热固性粉末涂料组合物中的交联剂可以是具有至少两个 β -羟烷基酰胺(BHA)基团的化合物或具有至少两个环氧乙烷环的化合物。在本发明的上下文中,具有至少两个环氧乙烷环的化合物称为“环氧化合物”,并且具有至少两个 β -羟烷基酰胺(BHA)基团的化合物称为“BHA 化合物”。优选地,在根据本发明的热固性粉末涂料组合物中的交联剂为环氧化合物。

[0242] 市售 BHA 化合物的合适例子为例如来自 EMS Chemie AG 的 N, N', N'-四-(2-羟乙基)-己二酰胺(Primid® XL-552)和 N, N', N'-四(2-羟丙基)-己二酰胺(Primid®

QM1260)。

[0243] 如果交联剂为 BHA 化合物,基于聚酯和交联剂的总量,在热固性涂料组合物中聚酯的量优选地在 85-98%w/w、更优选地在 90-98%w/w、甚至更优选地在 93-97%w/w 的范围内。

[0244] 优选地,在本发明的热固性粉末涂料组合物中的交联剂为环氧化合物。更优选地,在本发明的热固性粉末涂料组合物中的交联剂仅为环氧化合物。

[0245] 环氧化合物(也称为环氧树脂或环氧交联剂)的例子包括双酚-A 树脂、双酚-F 环氧树脂、缩水甘油酯、三缩水甘油基异氰脲酸酯以及它们的组合。优选的是,使用选自自由双酚-A 树脂、双酚-F 环氧树脂、缩水甘油酯及其组合组成的组的环氧化合物。更优选地,环氧化合物选自自由双酚-A 树脂、缩水甘油酯及其组合组成的组。最优选地,环氧化合物为双酚-A 树脂。

[0246] 市售双酚-A 树脂的合适例子包括 **Araldite®** GT-7004 (Huntsman)、**Epikote®** 1002 (Shell) 和 **DER 662®**、**DER 663®** 和 **DER 664®** (Dow)。

[0247] 市售缩水甘油酯的合适例子包括 **Araldite®** PT910 和 **Araldite®** PT912。三缩水甘油基异氰脲酸酯的例子包括 TGIC,其可以作为 **Araldite®** PT810 购得。

[0248] 环氧化合物的分子量可以变化非常大。这通常表示为环氧当量(EEW)。环氧当量是准确包含一摩尔环氧基团的环氧化合物的重量,以 g/mol 表示。优选地 EEW 范围在 100-1500、更优选地 150-1200、甚至更优选地 200-900 以及最优选地 400-850g/mol。

[0249] 如果交联剂为环氧化合物,基于聚酯和交联剂的总量,热固性涂料组合物中聚酯的量的范围优选地为 50-98%w/w、更优选地 50-90%w/w、甚至更优选地 50-85%w/w、最优选地 50-80%w/w、例如 50-75%w/w、例如 60-75%w/w、例如 65-75%w/w、例如 67-75%w/w。

[0250] 尤其优选的是,基于聚酯和交联剂的总量,其中交联剂为环氧化合物且聚酯的量在 67-75%w/w 的热固性粉末涂料组合物。

[0251] 未固化的热固性粉末涂料组合物的玻璃化转变温度(T_g) 优选地为至少 20°C、更优选地至少 25°C、甚至更优选地至少 35°C、最优选地至少 45°C。未固化的热固性粉末涂料组合物的玻璃化转变温度(T_g) 优选地为至多 100°C、更优选地至多 90°C、甚至更优选地至多 80°C、最优选地至多 70°C。在热固性粉末组合物具有 T_g 也有 T_m 时, T_m 优选地为至少 30°C、更优选地为至少 40°C、甚至更优选地为至少 45°C、最优选地为至少 50°C。优选地,未固化的热固性粉末涂料组合物的 T_m 为至多 160°C、更优选地为至多 140°C、甚至更优选地为至多 120°C、最优选地为至多 100°C。未固化的热固性粉末涂料组合物的玻璃化转变温度(T_g) 和 / 或 T_m 是通过温度调制的 DSC(MDSC) 测定的。使用具有 RCS22-90 冷却单元的 TA Instruments Q2000MDSC 来进行 T_g 和 / 或 T_m 的测试。测试在氮气气氛中进行,用铟、锌和水来校正 MDSC 仪。用于操作 MDSC 和分析热图谱的软件是来自 TA Instruments 的 Q 系列改进版本 2.8.0394。以 5°C / 分钟的加热速度使密封在铝制 DSC 锅中的约 10mg 的样品从 0°C 加热至 200°C,温度调制的幅度为 40s 的时间内 $\pm 0.5^\circ\text{C}$ 。通过使用分析软件确定可逆热流中出现的 T_g 信号。

[0252] 除聚酯外,其他树脂也可以存在于本发明的热固性粉末涂料组合物中,这对于技术人员来说是显而易见的。优选地,基于热固性粉末涂料组合物中存在的树脂的总量,热固性粉末涂料组合物中聚酯的量为 90%w/w、优选地至少 93%w/w、更优选地至少 95%w/w、甚至

更优选地至少 97%w/w、具体地至少 98%w/w、更具体地至少 99%w/w 以及最优选地 100%w/w。优选地,本发明的热固性粉末涂料组合物仅包含本发明的聚酯,因为这提供技术上的简单。

[0253] 有利的是,在热固性粉末涂料组合物中仅使用本发明的聚酯,因为在热固性粉末涂料组合物中仅使用聚酯与使用树脂混合物相比,更省力且经济上更吸引人。

[0254] 本发明中所公开且与本发明的树脂组合物和交联剂有关的任何特征或特征的优选组合或范围的优选组合可以组合。

[0255] 本发明中所公开且与本发明的树脂组合物和热固性粉末涂料组合物有关的任何特征或特征的优选组合或范围的优选组合可以组合。

[0256] 根据本发明的热固性粉末涂料组合物还可以包含蜡、颜料、填料和 / 或常见(加工)添加剂,例如脱气剂、流平(平滑)剂、外观增强剂或(光)稳定剂。颜料可以是无机的或有机的。合适的无机颜料包括例如二氧化钛、硫化锌、磷酸锌、云母、氧化铁和 / 或氧化铬。合适的有机颜料包括例如偶氮化合物。合适的填料包括例如金属氧化物、硅酸盐、碳酸盐和硫酸盐。合适的稳定剂包括例如初级和 / 或次级抗氧化剂和 UV 稳定剂,例如醌、(空间位阻)酚类化合物、亚膦酸盐、亚磷酸盐、硫醚和 HALS (位阻胺光稳定剂)。合适的脱气剂的实例包括环己烷二甲醇二苯甲酸酯、苯偶姻以及苯偶姻衍生物,例如 W002/50194 中所述的那些。也可以加入其他添加剂,例如改善摩擦带电性的添加剂。这些添加剂中的一些可以在聚酯在化学反应器中被合成之后且在聚酯被排出反应器之前添加。或者,这些添加剂中的一些可以通过例如液体注射添加到如上所述的热固性粉末涂料组合物的预混物中或添加到挤出机中。

[0257] 在另一个方面,本发明提供了用于制备根据本发明的热固性粉末涂料组合物的方法,其包含至少以下步骤:

[0258] a. 将本文中所定义的树脂组合物与具有能够与树脂组合物的聚酯的羧酸基团反应的官能基团的交联剂混合,以获得预混物;

[0259] b. 将所获得的预混物加热,优选地在挤出机中,以获得挤出物;

[0260] c. 将步骤 b) 中所获得的挤出物冷却,以获得凝固的挤出物;

[0261] d. 将得到的凝固挤出物打碎成更小的颗粒,从而得到热固性粉末涂料组合物,并优选地通过筛子对所制备的粉末颗粒进行分类,收集颗粒尺寸低于 130 μm 、优选地低于 90 μm 的筛分级分。

[0262] 在一个优选的实施方式中,本发明提供了用于制备根据本发明的热固性粉末涂料组合物的方法,其包含至少以下步骤:

[0263] a. 如本文中任意一个实施例中所描述来制备树脂组合物;

[0264] b. 将步骤 a) 中所获得的树脂组合物与具有能够与树脂组合物的聚酯的羧酸基团反应的官能基团的交联剂混合,以获得预混物;

[0265] c. 将所获得的预混物加热,优选地在挤出机中,以获得挤出物;

[0266] d. 将步骤 c) 中所获得的挤出物冷却,以获得凝固的挤出物;

[0267] e. 将得到的凝固挤出物打碎成更小的颗粒,从而得到热固性粉末涂料组合物,并优选地通过筛子对所制备的粉末颗粒进行分类,收集颗粒尺寸低于 130 μm 、优选地低于 90 μm 的筛分级分。

[0268] 优选地,将预混物在 80-130°C、更优选地在 90-120°C 范围内的温度下加热。如果

在挤出机中加热预混物,优选的是使用温度控制,来避免过高的温度,过高的温度会导致热固性涂料组合物在挤出机中固化。控制温度的其他方式,尤其是在大挤出机中,可以是控制整个生产量、颗粒的进料、螺杆的几何尺寸和速度来控制温度。

[0269] 另一方面,本发明涉及涂布基材的方法,其包括下列步骤:

[0270] a) 将根据本发明的热固性粉末涂料组合物涂覆在基材上,以使涂料部分或全部涂布基材;

[0271] b) 将所得到的被部分或全部涂布的基材加热一段时间,并且加热的时间和温度要使涂层至少部分固化。

[0272] 本发明的热固性粉末涂料组合物可以用本领域普通技术人员已知的技术来涂覆,例如使用静电喷涂或静电流化床。

[0273] 被涂布的基材的加热可以使用常规方法进行,例如用对流烘箱和/或红外灯或火焰喷枪。

[0274] 在使用对流烘箱来加热涂层的情况下,优选地使涂层至少部分固化的时间低于 60 分钟并且通常高于 1 分钟。更优选地,如果使用对流烘箱来加热涂层,固化时间低于 40 分钟。固化温度通常在 110-225°C 的范围内。本发明的热固性粉末涂料组合物可以在低至 170°C、优选地 160°C、更优选地 150°C、甚至更优选地 140°C 的温度下固化至多 30 分钟、优选地至多 15 分钟、甚至更优选地至多 10 分钟。例如,本发明的粉末涂料组合物的固化时间和温度可以为在 170°C 下 5 分钟、或 160°C 下 10 分钟或 150°C 下 15 分钟或 140°C 下 30 分钟。

[0275] 本发明的热固性粉末涂料组合物不仅适合低温烘烤,也适合快速固化。已知可以在较低温度下固化的热固性粉末涂料组合物同时也可以在相对较高的温度下固化,但固化时间明显缩短,从而允许最终使用者(粉末涂料涂布者)根据需要选择最佳的固化条件,因而使过程效率和粉末涂层生产线的生产量最大化。

[0276] 在另一方面,本发明涉及在基材上形成涂层的方法,其包含以下步骤:将根据本发明的热固性粉末涂料组合物涂覆到基材上,并固化组合物以形成涂层,其在本发明的上下文中被称为“粉末涂层”。组合物的固化在至少 110°C - 至多 225°C 的范围内的温度下进行范围在至少 1 分钟 - 至多 60 分钟的一段时间。优选地,组合物的固化在至少 130°C - 至多 180°C 的范围内的温度下进行范围在至少 1 分钟 - 至多 45 分钟的一段时间。更优选地,组合物的固化在至少 140°C - 至多 170°C 的范围内的温度下进行范围在至少 5 分钟 - 至多 30 分钟的一段时间。

[0277] 在另一个方面,本发明涉及通过根据本发明的热固性粉末涂料组合物的部分固化或完全固化而制得的粉末涂层。该粉末涂层可以是底漆、面漆或中涂漆,后者例如起到层间粘附促进剂或防护涂层的作用。

[0278] 在另一个方面,本发明涉及经涂布的基材,该经涂布的基材包含在根据本发明的热固性粉末涂料组合物固化时所得到的涂层。

[0279] 本发明还涉及用根据本发明的热固性粉末涂料组合物部分涂布或完全涂布的基材或用根据本发明的涂层涂布的基材。

[0280] 本发明还涉及用根据本发明的热固性粉末涂料组合物部分涂布或完全涂布的基材或用根据本发明的涂层涂布的基材,其中该基材选自自由玻璃、陶瓷、纤维水泥板、或金属(诸如铝、铜或钢)组成的组。

[0281] 基材的典型例子包括玻璃、陶瓷、纤维水泥板、或金属(诸如铝、铜或钢)。钢基材例如包括碳钢,其中主要合金成分为碳。基于合金组合物的总重量,碳钢通常包含 0.2-1.5%w/w 的碳,并且根据所期望的钢性能,经常包含其他组分,例如锰、铬、镍、钼、铜、钨、钴或硅。如果碳含量不是非常高(例如基于合金组合物的总重量不超过 1.5%w/w) 的话,钢的性能类似于铁。钢可以是经过表面处理(用锌或磷酸锌或磷酸铁等)的或未经表面处理的。

[0282] 在另外一个方面,本发明涉及制品,其包含根据本发明的基材和经涂布的基材接触或者包封所述经涂布的基材的至少一个或多个基材。

[0283] 在另外一个方面,本发明还涉及根据本发明的热固性粉末涂料组合物涂布基材的用途。

[0284] 根据本发明的聚酯在机动车应用、船舶应用、航空应用、医学应用、防护应用、运动/娱乐应用、建筑应用、瓶灌应用、家庭应用和机械应用中的用途。

[0285] 根据本发明的树脂组合物在机动车应用、船舶应用、航空应用、医学应用、防护应用、运动/娱乐应用、建筑应用、瓶灌应用、家庭应用和机械应用中的用途。

[0286] 根据本发明的热固性粉末涂料组合物在机动车应用、船舶应用、航空应用、医学应用、防护应用、运动/娱乐应用、建筑应用、瓶灌应用、家庭应用和机械应用中的用途。

[0287] 根据本发明的经涂布的基材在机动车应用、船舶应用、航空应用、医学应用、防护应用、运动/娱乐应用、建筑应用、瓶灌应用、家庭应用和机械应用中的用途。

[0288] 根据本发明的制品在机动车应用、船舶应用、航空应用、医学应用、防护应用、运动/娱乐应用、建筑应用、瓶灌应用、家庭应用和机械应用中的用途。

[0289] 根据本发明的聚酯在根据本发明的热固性粉末涂料组合物中在组合物固化时提供涂层的用途,该涂层无喷霜并且具有至少 PCI2 的平滑性,其中所述涂层的平滑性与 PCI 粉末涂层平滑性板 [ACT Test Panels Inc., APR22163(A)] 在约 60 μ m 的涂层厚度下的平滑性进行对比。

[0290] 有机磷化合物在根据本发明的热固性粉末涂料组合物中在组合物固化时提供涂层的用途,该涂层无喷霜并且具有至少 PCI2 的平滑性,其中所述涂层的平滑性与 PCI 粉末涂层平滑性板 [ACT Test Panels Inc., APR22163(A)] 在约 60 μ m 的涂层厚度下的平滑性进行对比。

[0291] 有机磷化合物和任何胺和/或胺盐在根据本发明的热固性粉末涂料组合物中在组合物固化时提供涂层的用途,该涂层无喷霜并且具有至少 PCI4 的平滑性,其中所述涂层的平滑性与 PCI 粉末涂层平滑性板 [ACT Test Panels Inc., APR22163(A)] 在约 60 μ m 的涂层厚度下的平滑性进行对比。

[0292] 树脂组合物在根据本发明的热固性粉末涂料组合物中在组合物固化时提供涂层的用途,该涂层无喷霜并且具有至少 PCI2 的平滑性,其中所述涂层的平滑性与 PCI 粉末涂层平滑性板 [ACT Test Panels Inc., APR22163(A)] 在约 60 μ m 的涂层厚度下的平滑性进行对比。

[0293] 树脂组合物在根据本发明的热固性粉末涂料组合物中在组合物固化时提供涂层的用途,该涂层无喷霜并且具有至少 PCI4 的平滑性,其中所述涂层的平滑性与 PCI 粉末涂层平滑性板 [ACT Test Panels Inc., APR22163(A)] 在约 60 μ m 的涂层厚度下的平滑性进行对比。

[0294] 根据本发明的热固性粉末涂料组合物在机动车应用、船舶应用、航空应用、医学应用、防护应用、运动 / 娱乐应用、建筑应用、瓶灌应用、家庭应用和机械应用中的用途。

[0295] 机动车应用的例子包括但不限于汽车零件、农用机器、复合结构、陶瓷结构等。

[0296] 船舶应用的例子包括但不限于船舶部件、船部件、船。

[0297] 航空应用的例子包括但不限于飞机、直升飞机、复合结构、陶瓷结构等。

[0298] 医学应用的例子包括但不限于人工关节、网、纺织的或无纺的片材、带子、丝带、带、缆、管状产品例如韧带替代物、复合结构、陶瓷结构等。

[0299] 防护应用的例子包括但不限于防弹装备、防弹衣、防弹背心、防弹头盔、防弹车、复合结构、陶瓷结构等。

[0300] 运动 / 娱乐应用的例子包括但不限于击剑、滑冰、滑板、滑雪板、运动降落伞中的吊索、滑翔伞、风筝、风筝运动用的风筝线、登山装备、复合结构、陶瓷结构等。

[0301] 建筑应用的例子包括但不限于窗、门、(假)墙、缆等。

[0302] 家庭应用的例子包括但不限于家用电器、白色家电、家具、办公家具、家用电器、计算机外壳等。

[0303] 机械应用的例子包括但不限于罐和瓶处理机器部件、纺织机上的运动部件、轴承、齿轮、复合结构、陶瓷结构等。

[0304] 另外,本发明另一方面为选自根据实施例 7-11 的树脂组合物的组的树脂组合物。

[0305] 另外,本发明另一方面为选自根据实施例 18-24 的热固性粉末涂料组合物的组的热固性粉末涂料组合物。

[0306] 另外,本发明另一方面为选自根据实施例 31-37 的粉末涂层的组的粉末涂层。

[0307] 本发明的许多其他变型实施方式对于本领域技术人员来说将是显而易见的,并且这些变型包含在本发明的宽范围内。

[0308] 本文所公开的所有实施方式都可以彼此组合和 / 或与本发明的优选元素组合。

[0309] 本发明的其他方面和其优选的特征在本文的权利要求中给出。

[0310] 现在参照如下非限制性实施例仅以说明方式详细描述本发明。

实施例

[0311] 在实施例部分,缩写“Comp”表示树脂的对比例(例如 CompRC1)或热固性粉末涂料组合物对比例(例如 CompPCC1)或粉末涂层的对比例(例如 CompPC1)。

[0312] 测定树脂组合物的聚酯的性质的分析方法和技术

[0313] 表 1 表示在树脂组合物 CompRC1-CoompR6 和 RC7-RC11 使用的聚酯的组成和性质。用来制备表 1 中聚酯的单体的量用基于聚酯的 % 表示。用来制备表 1 中树脂组合物的磷盐和叔胺的量用基于聚酯和磷盐和叔胺的总重量的 %w/w 表示。

[0314] 聚酯的玻璃化转变温度(Tg)的测量是通过差示扫描量热(DSC)在 Mettler Toledo, TA DSC821 上进行的,在氮气气氛中,用铟、锌和水来校准。信号(DSC 热图谱,热流 vs. 温度)的处理是通过 Mettler Toledo A.G. 提供的版本为 9.10 的 STARe 软件进行的。以 40°C /min 的加热速率使约 10mg 样品从室温加热至 150°C。一旦样品达到 150°C,立刻使温度保持恒定 15 分钟。然后,以 40°C /min 的冷却速率使样品冷却至 0°C。样品达到 0°C 之后,使样品在该温度下保持 30 秒,随后以 5°C /min 的加热速率将样品加热至 200°C。在

玻璃化转变温度下,由于聚酯分子的热性质改变,导致所谓阶梯转变(表现为基线偏移)。该“阶梯”用于确定聚酯树脂的 T_g 。使用随 Mettler Toledo DSC 设备提供的软件来计算热图谱中该阶梯的中点,其被定义为聚酯的 T_g 。该方法的精度为 $\pm 0.5^\circ\text{C}$ 。

[0315] 在 160°C 下使用锥/板式流变仪 Brookfield CAP2000+Viscometer,用转子 CAP-S-05 在 21rpm (剪切速率为 70s^{-1}) 的转速下测定聚酯的粘度。

[0316] 聚酯的酸值(AV) (mg KOH/g 聚酯) 和羟值(OHV) (mg KOH/g 聚酯) 分别根据 ISO2114-2000 和 ISO4629_1978 通过滴定法测定。

[0317] T_g 、粘度、AV 和 OHV 是在未加入任何添加剂的聚酯中测定的。

[0318] 具有某一分子量 M_n (理论值)和目标酸值(AV)的聚酯的官能度 f ,根据下面的公式计算:

$$[0319] \quad f = (M_n \times AV) / 56110$$

[0320] M_n (理论值)根据下面的公式计算:将目标官能度(f)乘以 56110 并装将其结果除以目标酸值(AV) (mg KOH/g 聚酯):

$$[0321] \quad M_n = (56110 \times f) / AV$$

[0322] M_n 和 f 的理论值指的是未加入任何添加剂的聚酯。

[0323] 实施例 1-11 的所有聚酯的目标 AV (mg KOH/g 聚酯) 均等于 35。

[0324] 热固性粉末涂料组合物性能的测试和评估

[0325] 根据 ISO8130/ 第 8 部分,在 40°C 下总计 28 天,来测定根据本发明的热固性粉末涂料组合物的储存稳定性。在评估储存稳定性之前,使热固性粉末涂料组合物冷却至室温至少 2 小时。从外观上评估结块的程度并根据下列等级在 1-10 的范围内分级 [1:非常差的稳定性(大量结块,热固性粉末涂料组合物固结成一个固体块)和 10:优异的稳定性(没有结块,自由流动的粉末,粉末流动性与刚制备出的热固性粉末涂料组合物的流动性相同)]。在本发明的上下文中,评价为至少 6 的热固性粉末涂料组合物被看作是“储存稳定的”。

[0326] 粉末涂层的性能的测试和评估

[0327] 所有性能都是使用明确定义的来自 Q-Lab Corporation 的钢 Q-板 (S-46, $0.8\text{mm} \times 102\text{mm} \times 152\text{mm}$) 来评估的。粉末涂层性能的评估在如下的粉末涂层上进行:该粉末涂层在大气压强 (1bar) 和 160°C 下固化 10 分钟。

[0328] 通过来自 DeFelsko Corporation 的 PosiTector6000 涂层厚度计来测定涂层厚度。

[0329] 通过肉眼观察评估喷霜。用本发明的白色热固性粉末涂料组合物涂布 AlMg3 型板,然后目视检查粉末涂料在温度设定为 100 到 200°C 的梯度烘箱中固化 30 分钟后形成的涂层。喷霜可以看作是涂层上的表面浊度,并记录喷霜出现的温度范围。评估喷霜的程度:a) 无喷霜;b) 有限的喷霜和 c) 大量喷霜。对于本发明的热固性粉末涂料组合物来说,表现出有限的喷霜至无喷霜的其相应粉末涂层是优选的。

[0330] 通过热固性粉末涂料组合物在一定时间和时间内固化而得到的粉末涂层的耐反向冲击性 (RIR) (inch/lbs, $1\text{inch}/\text{lbs} = 0.055997\text{m}/\text{kg}$) 定义为:由本发明的热固性粉末涂料组合物在 0.8mm 厚的 S-46 板上制备的 $75\mu\text{m}$ 厚的粉末涂层承受 1601inch/lbs 冲击力的能力,测试时使用 5/8”球(根据 ASTM D2794 “通过”)。根据本文中描述的方法使用 ASTM D2794 测定 RIR。RIR 行中“通过”指示当相应热固性粉末涂料组合物在 160°C 下固化 10 分

钟时,该粉末涂层能够承受冲击(示出无裂缝或脱层)。“失败”指的是涂层不能承受冲击。具有足够的耐反向冲击性的粉末涂层是指:在 160℃ 下固化仅 10 分钟时,粉末涂层能承受耐反向冲击性测试(如本文中所描述)。对于本发明的热固性粉末涂料组合物,表现出无喷霜的其相应粉末涂层是优选的。

[0331] 热固性粉末涂料组合物的完全固化(或者完全固化的热固性粉末涂料组合物)在本文中定义为:能使得涂层厚度为 75 μm 的粉末涂层在经受如上所述的根据 ASTM D2794 进行的耐反向冲击性的测试之后没有显示出裂缝或分离的固化温度和时间条件。

[0332] 相应的热固性粉末涂料组合物在 S-46 板上完全固化得到的粉末涂层的光泽度是根据 ASTM D523 用 BYK-Gardner GmbH 浊度-光泽度仪测定的。光泽度是在 20° 和 60° 的角度下以光泽度单位报告的。

[0333] 相应的热固性粉末涂料组合物完全固化得到的粉末涂层的平滑性通过如下方法确定:在约 60 μm 的涂层厚度下将涂层的平滑性与 PCI 粉末涂层平滑性板(PCI Powder Coating Smoothness panels[ACT Test Panels Inc., APR22163(A)Batch:50708816])进行视觉对比。平滑性等级从 1 到 10,1 代表最粗糙的涂层,而 10 代表最平滑的涂料。对于本发明的热固性粉末涂料组合物来说,期望其相应的粉末涂层表现出等于或高于 2 的平滑性。

[0334] 根据 ASTM D714 测定本发明的热固性粉末涂料组合物的脱气极限。热固性粉末涂料组合物的脱气极限是在由其制成的粉末涂层上测试的并且表述为涂层厚度(μm)。更具体地,在本发明的上下文中,根据下面的实验步骤测定:将热固性粉末涂料组合物静电喷涂在 S-46 板上,通过在 160℃ 下固化 10 分钟的方式得到通常在 40 到 160 μm 的范围内的厚度梯度。目视地检查所得到的粉末涂层的涂层缺陷。除气极限报告为起泡、针孔或其他涂层缺陷开始肉眼可见时的涂层厚度(μm)。与较低的值相比,优选较高的脱气极限值。

[0335] 实施例 1-11:聚酯的合成/树脂组合物的制备

[0336] 在实施例的描述中和表 1 中所表示的 CompRC1-CompRC6 和 RC7-RC11 的树脂组合物的聚酯组合物是指 4Kg 聚酯。用于制备实施例 1-11 中树脂组合物的聚酯通过两-阶段(两步)缩聚反应来制备。在第一阶段获得羟基官能的聚酯;接下来,将羟基官能的聚酯进一步与过量的羧基官能的单体反应,以获得实施例 1-11 的支链的无定形羧酸官能化的聚酯。实施例 1-11 的所有聚酯在室温和大气压强下是固体。

[0337] 实施例 1-11 的所有树脂组合物在室温和大气压强下是固体。

[0338] 实施例 1:聚酯的合成和树脂组合物 CompRC1 的制备

[0339] 向配有温度计、搅拌器和蒸馏装置的反应器(6.0L)中加入锡基催化剂、新戊二醇(1459.59g,14.01mol)、乙二醇(115.02g,1.85mol)和三羟甲基丙烷(59.49g,0.44mol)。将容器加热到 150℃,直到混合物熔化。然后加入对苯二甲酸(2431.32g,14.64mol)和间苯二甲酸(63.46g,0.38mol),并在氮气流下将温度逐渐增加到 260℃,同时将反应水蒸馏直到聚酯的前体的酸数低于 20mg KOH/g。将反应混合物冷却至 220℃,并随后加入用于第二阶段的己二酸(237.98g,1.63mol)和第二部分间苯二甲酸(162.62g,0.98mol)。将温度升高到 240-250℃,同时将水蒸馏。在最后阶段,采用减压直到聚酯达到所需的酸数(35.0mg KOH/g)。停止真空并将聚酯冷却到 195℃,然后将其排放到保持于室温的铝箔上。

[0340] 实施例 2:聚酯的合成和树脂组合物 CompRC2 的制备

[0341] 向配有温度计、搅拌器和蒸馏装置的反应器(6.0L)中加入锡基催化剂、新戊二醇(1408.97g, 13.53mol)、二乙二醇(214.06g, 2.02mol)和甘油(60.58g, 0.66mol)。将容器加热到 150°C,直到混合物熔化。然后加入对苯二甲酸(2718.20g, 16.36mol),并在氮气流下将温度逐渐增加到 260°C,同时将反应水蒸馏直到聚酯的前体的酸数低于 20mg KOH/g。将反应混合物冷却至 220°C,并随后加入用于第二阶段的己二酸(181.75g, 1.24mol)。将温度升高到 240–250°C,同时将水蒸馏。在最后阶段,采用减压直到聚酯达到所需的酸数(35.0mg KOH/g)。停止真空并将聚酯冷却到 195°C,然后将其排放到保持于室温的铝箔上。

[0342] 实施例 3:聚酯的合成和树脂组合物 CompRC3 的制备

[0343] 向配有温度计、搅拌器和蒸馏装置的反应器(6.0L)中加入锡基催化剂、新戊二醇(719.23g, 6.91mol)、1,2-丙二醇(405.67g, 5.33mol)、乙二醇(202.83g, 3.27mol)、1,6-己二醇(162.27g, 1.37mol)和三羟甲基丙烷(60.90g, 0.45mol)。将容器加热到 150°C,直到混合物熔化。然后加入对苯二甲酸(2614.27g, 15.74mol)和间苯二甲酸(40.57g, 0.24mol),并在氮气流下将温度逐渐增加到 260°C,同时将反应水蒸馏直到聚酯的前体的酸数低于 20mg KOH/g。将反应混合物冷却至 220°C,并随后加入用于第二阶段的己二酸(252.07g, 1.72mol)和第二部分间苯二甲酸(165.45g, 1.00mol)。将温度升高到 240–250°C,同时将水蒸馏。在最后阶段,采用减压直到聚酯达到所需的酸数(35.0mg KOH/g)。停止真空并将聚酯冷却到 195°C,然后将其排放到保持于室温的铝箔上。

[0344] 实施例 4:聚酯的合成和树脂组合物 CompRC4 的制备

[0345] 向配有温度计、搅拌器和蒸馏装置的反应器(6.0L)中加入锡基催化剂、新戊二醇(1459.59g, 14.01mol)、乙二醇(115.02g, 1.85mol)和三羟甲基丙烷(59.49g, 0.44mol)。将容器加热到 150°C,直到混合物熔化。然后加入对苯二甲酸(2431.32g, 14.64mol)和间苯二甲酸(63.46g, 0.38mol),并在氮气流下将温度逐渐增加到 260°C,同时将反应水蒸馏直到聚酯的前体的酸数低于 20mg KOH/g。将反应混合物冷却至 220°C,并随后加入用于第二阶段的己二酸(237.98g, 1.63mol)和第二部分间苯二甲酸(162.62g, 0.98mol)。将温度升高到 240–250°C,同时将水蒸馏。在最后阶段,采用减压直到聚酯达到所需的酸数(35.0mg KOH/g)。停止真空并将聚酯冷却到 195°C。将含胺试剂(0.8%w/w,基于聚酯和添加剂的总重量)和含磷试剂(0.6%w/w,基于聚酯和添加剂的总重量)加入聚酯。随后,在 195°C 下搅拌聚酯至少 20 分钟,然后将其排放到保持于室温的铝箔上。

[0346] 实施例 5:聚酯的合成和树脂组合物 CompRC5 的制备

[0347] 向配有温度计、搅拌器和蒸馏装置的反应器(6.0L)中加入锡基催化剂、新戊二醇(1389.24g, 13.34mol)、二乙二醇(211.07g, 1.99mol)和甘油(59.74g, 0.65mol)。将容器加热到 150°C,直到混合物熔化。然后加入对苯二甲酸(2680.14g, 16.13mol),并在氮气流下将温度逐渐增加到 260°C,同时将反应水蒸馏直到聚酯的前体的酸数低于 20mg KOH/g。将反应混合物冷却至 220°C,并随后加入用于第二阶段的己二酸(179.21g, 1.23mol)。将温度升高到 240–250°C,同时将水蒸馏。在最后阶段,采用减压直到聚酯达到所需的酸数(35.0mg KOH/g)。停止真空并将聚酯冷却到 195°C。将含胺试剂(0.8%w/w,基于聚酯和添加剂的总重量)和含磷试剂(0.6%w/w,基于聚酯和添加剂的总重量)加入聚酯。随后,在 195°C 下搅拌聚酯至少 20 分钟,然后将其排放到保持于室温的铝箔上。

[0348] 实施例 6:聚酯的合成和树脂组合物 CompRC6 的制备

[0349] 向配有温度计、搅拌器和蒸馏装置的反应器(6.0L)中加入锡基催化剂、新戊二醇(709.16g, 6.81mol)、1,2-丙二醇(400.00g, 5.26mol)、乙二醇(200.00g, 3.22mol)、1,6-己二醇(160.00g, 1.35mol)和三羟甲基丙烷(60.05g, 0.45mol)。将容器加热到150℃,直到混合物熔化。然后加入对苯二甲酸(2577.67g, 15.52mol)和间苯二甲酸(40.00g, 0.24mol),并在氮气流下将温度逐渐增加到260℃,同时将反应水蒸馏直到聚酯的前体的酸数低于20mg KOH/g。将反应混合物冷却至220℃,并随后加入用于第二阶段的己二酸(248.54g, 1.70mol)和第二部分间苯二甲酸(163.13g, 0.98mol)。将温度升高到240-250℃,同时将水蒸馏。在最后阶段,采用减压直到聚酯达到所需的酸数(35.0mg KOH/g)。停止真空并将聚酯冷却到195℃。将含胺试剂(1.4%w/w,基于聚酯和添加剂的总重量)加入聚酯。随后,在195℃下搅拌聚酯至少20分钟,然后将其排放到保持于室温的铝箔上。

[0350] 实施例7:聚酯的合成和树脂组合物 CompRC7 的制备

[0351] 向配有温度计、搅拌器和蒸馏装置的反应器(6.0L)中加入锡基催化剂、新戊二醇(709.16g, 6.81mol)、1,2-丙二醇(400.00g, 5.26mol)、乙二醇(200.00g, 3.22mol)、1,6-己二醇(160.00g, 1.35mol)和三羟甲基丙烷(60.05g, 0.45mol)。将容器加热到150℃,直到混合物熔化。然后加入对苯二甲酸(2577.67g, 15.52mol)和间苯二甲酸(40.00g, 0.24mol),并在氮气流下将温度逐渐增加到260℃,同时将反应水蒸馏直到聚酯的前体的酸数低于20mg KOH/g。将反应混合物冷却至220℃,并随后加入用于第二阶段的己二酸(248.54g, 1.70mol)和第二部分间苯二甲酸(163.13g, 0.98mol)。将温度升高到240-250℃,同时将水蒸馏。在最后阶段,采用减压直到聚酯达到所需的酸数(35.0mg KOH/g)。停止真空并将聚酯冷却到195℃。将含磷试剂(1.4%w/w,基于聚酯和添加剂的总重量)加入聚酯。随后,在195℃下搅拌聚酯至少20分钟,然后将其排放到保持于室温的铝箔上。

[0352] 实施例8:聚酯的合成和树脂组合物 CompRC8 的制备

[0353] 向配有温度计、搅拌器和蒸馏装置的反应器(6.0L)中加入锡基催化剂、新戊二醇(1208.83g, 11.62mol)、1,2-丙二醇(200.15g, 2.63mol)、1,6-己二醇(200.13g, 1.69mol)和三羟甲基丙烷(48.12g, 0.36mol)。将容器加热到150℃,直到混合物熔化。然后加入对苯二甲酸(2452.75g, 14.76mol)和间苯二甲酸(40.96g, 0.25mol),并在氮气流下将温度逐渐增加到260℃,同时将反应水蒸馏直到聚酯的前体的酸数低于20mg KOH/g。将反应混合物冷却至220℃,并随后加入用于第二阶段的己二酸(236.50g, 1.62mol)和第二部分间苯二甲酸(155.53g, 0.94mol)。将温度升高到240-250℃,同时将水蒸馏。在最后阶段,采用减压直到聚酯达到所需的酸数(35.0mg KOH/g)。停止真空并将聚酯冷却到195℃。将含磷试剂(1.0%w/w,基于聚酯和添加剂的总重量)加入聚酯。随后,在195℃下搅拌聚酯至少20分钟,然后将其排放到保持于室温的铝箔上。

[0354] 实施例9:聚酯的合成和树脂组合物 CompRC9 的制备

[0355] 向配有温度计、搅拌器和蒸馏装置的反应器(6.0L)中加入锡基催化剂、新戊二醇(955.98g, 9.18mol)、1,2-丙二醇(403.52g, 5.30mol)、1,6-己二醇(201.76g, 1.71mol)和三羟甲基丙烷(47.93g, 0.36mol)。将容器加热到150℃,直到混合物熔化。然后加入对苯二甲酸(2488.86g, 14.98mol)和间苯二甲酸(40.65g, 0.24mol),并在氮气流下将温度逐渐增加到260℃,同时将反应水蒸馏直到聚酯的前体的酸数低于20mg KOH/g。将反应混合物冷却至220℃,并随后加入用于第二阶段的己二酸(239.98g, 1.64mol)和第二部分间苯二

甲酸(157.51g,0.95mol)。将温度升高到 240–250℃,同时将水蒸馏。在最后阶段,采用减压直到聚酯达到所需的酸数(35.0mg KOH/g)。停止真空并将聚酯冷却到 195℃。将含胺试剂(0.8%w/w,基于聚酯和添加剂的总重量)和含磷试剂(0.6%w/w,基于聚酯和添加剂的总重量)加入聚酯。随后,在 195℃下搅拌聚酯至少 20 分钟,然后将其排放到保持于室温的铝箔上。

[0356] 实施例 10 :聚酯的合成和树脂组合物 CompRC10 的制备

[0357] 向配有温度计、搅拌器和蒸馏装置的反应器(6.0L)中加入锡基催化剂、新戊二醇(723.26g,6.94mol)、1,2-丙二醇(401.30g,5.27mol)、乙二醇(200.07g,3.22mol)、1,6-己二醇(160.06g,1.35mol)和三羟甲基丙烷(47.30g,0.35mol)。将容器加热到 150℃,直到混合物熔化。然后加入对苯二甲酸(2574.18g,15.49mol)和间苯二甲酸(40.00g,0.24mol),并在氮气流下将温度逐渐增加到 260℃,同时将反应水蒸馏直到聚酯的前体的酸数低于 20mg KOH/g。将反应混合物冷却至 220℃,并随后加入用于第二阶段的己二酸(246.22g,1.68mol)和第二部分间苯二甲酸(162.92g,0.98mol)。将温度升高到 240–250℃,同时将水蒸馏。在最后阶段,采用减压直到聚酯达到所需的酸数(35.0mg KOH/g)。停止真空并将聚酯冷却到 195℃。将含胺试剂(0.8%w/w,基于聚酯和添加剂的总重量)和含磷试剂(0.6%w/w,基于聚酯和添加剂的总重量)加入聚酯。随后,在 195℃下搅拌聚酯至少 20 分钟,然后将其排放到保持于室温的铝箔上。

[0358] 实施例 11 :聚酯的合成和树脂组合物 CompRC11 的制备

[0359] 向配有温度计、搅拌器和蒸馏装置的反应器(6.0L)中加入锡基催化剂、新戊二醇(709.16g,6.81mol)、1,2-丙二醇(400.00g,5.26mol)、乙二醇(200.0.g,3.22mol)、1,6-己二醇(160.00g,1.35mol)和三羟甲基丙烷(60.05g,0.45mol)。将容器加热到 150℃,直到混合物熔化。然后加入对苯二甲酸(2577.67g,15.52mol)和间苯二甲酸(40.00g,0.24mol),并在氮气流下将温度逐渐增加到 260℃,同时将反应水蒸馏直到聚酯的前体的酸数低于 20mg KOH/g。将反应混合物冷却至 220℃,并随后加入用于第二阶段的己二酸(248.54g,1.70mol)和第二部分间苯二甲酸(163.00g,0.98mol)。将温度升高到 240–250℃,同时将水蒸馏。在最后阶段,采用减压直到聚酯达到所需的酸数(35.0mg KOH/g)。停止真空并将聚酯冷却到 195℃。将含胺试剂(0.8%w/w,基于聚酯和添加剂的总重量)和含磷试剂(0.6%w/w,基于聚酯和添加剂的总重量)加入聚酯。随后,在 195℃下搅拌聚酯至少 20 分钟,然后将其排放到保持于室温的铝箔上。

[0360]

表 1: 树脂组合物 CompRC1-CompRC6 和 RC7-RC11 中所使用的聚酯的组成和性质

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
	树脂组合物										
单体	CompRC1	CompRC2	CompRC3	CompRC4	CompRC5	CompRC6	RC7	RC8	RC9	RC10	RC11
2,2-二甲基-1,3-丙二醇 (新戊二醇) (% mol)	41.30	40.01	19.17	41.30	40.01	19.16	19.16	34.28	26.71	19.53	19.17
1,2-丙二醇 (% mol)			14.80			14.80	14.80	7.77	15.43	14.84	14.80
1,6-己二醇 (% mol)			3.81			3.81	3.81	5.00	4.97	3.81	3.81
1,2-乙基二醇 (乙二醇) (% mol)	5.46		9.07	5.46		9.07	9.07			9.07	9.07
2,2'-氧代二乙醇 (二乙二醇) (% mol)		5.97			5.97						
1,2,3-丙三醇(甘油) (% mol)		1.95			1.95						
2-乙基-2-羟甲基-1,3-丙二醇(三羟甲基丙烷) (% mol)	1.31		1.26	1.31		1.26	1.26	1.06	1.04	0.99	1.26
对苯二甲酸 (% mol)	43.13	48.39	43.67	43.13	48.39	43.67	43.67	43.61	43.60	43.59	43.67
间苯二甲酸 (% mol)	1.13		0.68	1.13		0.68	0.68	0.73	0.71	0.68	0.68
间苯二甲酸 (% mol)	2.88		2.76	2.88		2.76	2.76	2.77	2.76	2.76	2.76
己酸 (% mol)	4.80	3.68	4.79	4.80	3.68	4.79	4.79	4.78	4.78	4.74	4.79
十六烷基二甲基胺(Armeen 2M16D) (叔胺) (% w/w)				0.80	0.80	1.40			0.80	0.80	0.80
三苯基乙基溴化磷(磷盐) (% w/w)				0.60	0.60		1.40	1.00	0.60	0.60	0.60
树脂组合物的聚酯的性质											
M _n (理论值) (g/mol)	3848	4168	3848	3848	4168	3848	3848	3687	3687	3687	3848
官能度(理论值)	2.4	2.6	2.4	2.4	2.6	2.4	2.4	2.3	2.3	2.3	2.4
T _g (°C)	51.8	53.5	51.9	51.8	53.5	51.5	52.9	48.5	50.0	51.0	51.9
粘度 (Pa.s) 在 160°C 时	33.4	41.9	27.1	33.4	41.9	23.3	28.3	26.7	21.7	26.4	27.1
AV (mg KOH/g 聚酯)	34.5	35.6	34.5	34.5	35.6	35.7	36.0	34.4	34.5	33.0	34.5

[0361] 实施例 12-24 :热固性粉末涂料组合物的制备

[0362] 热固性粉末涂料组合物 CompPCC1-CompPCC6 和 PCC7-PCC13 的制备 :所用化学品和

一般步骤

[0363] 在下面的实施例中用于制备热固性粉末涂料组合物 CompPCC1-CompPCC6 和 PCC7-PCC13 的化学品描述于表 2 中。**Araldite®** GT7004 (EEW=714-752) 是来自 Huntsman 的环氧交联剂, D. E. R. **662®** (EEW=590-630) 是来自 DOW 的环氧交联剂, **Kronos®** 2160 是来自 Kronos Titan GmbH 的二氧化钛, **Resiflow®** PV-5 是来自 Worlée-Chemie GmbH 的流动控制剂。安息香被用作脱气剂。

[0364] 通过将表 2 中所示的组分在混合器中混合来制备热固性粉末涂料组合物, 随后将组分在 PRISM TSE16PC 双螺杆挤出机中以 400rpm 的螺杆速度在 100°C 下挤出。挤出物被冷却至室温并压碎为薄片。薄片在以 18000rpm 的转速下在超离心粉碎机中研磨, 并在 Retsch ZM100 筛中筛分。收集颗粒尺寸低于 90 μm 的筛分级分并用于进一步的实验。

[0365]

表 2: 热固性粉末涂料组合物 CompPCC1-CompPCC6 和 PCC7-PCC13 的组成。

	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
	粉末涂料组合物												
	Comp PCC1	Comp PCC2	Comp PCC3	Comp PCC4	Comp PCC5	Comp PCC6	PCC7	PCC8	PCC9	PCC10	PCC11	PCC12	PCC13
树脂组合物及重量 (g)	CompRC1 210.00	CompRC2 210.00	CompRC3 216.00	CompRC4 216.00	CompRC5 216.00	CompRC6 216.00	RC7 216.00	RC8 219.00	RC9 219.00	RC10 219.00	RC10 216.00	RC10 210.00	RC10 216.00
交联剂(DOW - D.E.R. 662)			84.00	84.00	84.00	84.00	84.00	81.00	81.00	81.00	84.00		84.00
交联剂 (Araldite GT-7004)	90.00	90.00										90.00	
Kronos® 2160 (g)	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150
Resiflow® PV 5 (g)	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5
安息香 (g)	2.25	2.25	2.25	2.25	2.25	2.25	2.25	2.25	2.25	2.25	2.25	2.25	2.25
热固性粉末涂料组合物的性质													
在 40°C 下 28 天后的储存稳定性 (1-10, 10 最优)	6	5	7	6	5	7	7	6	6	7	7	7	7

[0366] 实施例 25-37 : 粉料涂层 CompPC1-CompPC6 和 PC7-PC13 的制备 : 一般步骤

[0367] 实施例 12-24 中制备的热固性粉末涂料组合物 CompPCC1-CompPCC6 和 PCC7-PCC13

(表 2) 被静电喷涂(电晕,60kV) 到 S-46 测试板上得到适用于本文所述每个测试的涂层厚度,并且在空气循环的烘箱(Heraeus Instruments UT6120) 中在 160°C 下固化 10 分钟,提供白色的粉末涂层。

[0368]

表 3: 热固性粉末涂料组合 CompPCC1-CompPCC6 和 PCC7-PCC13 固化时所得到的粉末涂层 CompPC1-CompPC6 和 PC7-PC13 的性质

	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37
	粉末涂层												
CompPC1	CompPC2	CompPC3	CompPC4	CompPC5	CompPC6	PC7	PC8	PC9	PC10	PC11	PC12	PC13	
失败	通过	失败	失败	通过	失败	通过							
无喷霜	大量喷霜	无喷霜	无喷霜	大量喷霜	无喷霜								
喷霜发生的温度范围	131-152°C			128-152°C									
光滑性 (PCI)	3	8	2	2	7	2	3	5	5	5	5	5	5
脱气极限 (µm)	> 100	> 100	> 100	> 100	> 100	> 100	> 100	> 100	> 100	> 100	> 100	> 100	> 100
相应热固性粉末涂料组合物在在 40°C 下 28 天后的储存稳定性 (1-10, 10 最好)	5	8	6	5	8	7	6	6	7	7	7	7	7
光泽度 20°/60°	95 / 100	93 / 98	97 / 100	85 / 96	93 / 97	90 / 98	90 / 97	92 / 98	93 / 98	90 / 96	95 / 99	90 / 96	90 / 96

[0369] 从表 3 中的实施例结合表 1 中的实施例可以看出,只有当使用如权利要求 1 所述的本发明的树脂组合物来制备热固性粉末涂料组合物时,热固性粉末涂料组合物是储存稳定的,其为低温烘烤,并且此外在所述热固性粉末涂料组合物固化时所得到的粉末涂层无喷霜、具有至少 PCI2 的光滑性、具有足够的耐反向冲击性和良好的脱气极限。

[0370] 这可以通过比较对比例 CompPC1-CompPC6 与根据本发明的实施例(PC7-PC13,表 3 并考虑到表 1 中所示的它们的相应聚酯)来看出。