



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 93100906.5

[51] Int.Cl⁵

C08L 63/10

[43] 公开日 1993 年 8 月 4 日

[22] 申请日 93.1.28

[30] 优先权

[32] 92.1.29 [33] US [31] 07/827,781

[71] 申请人 陶氏化学公司

地址 美国密执安州

[72] 发明人 J·F·桑福德 M·M·休斯
J·L·哈特

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
代理部
代理人 黄革生

C09D163/10 C09D 5/03

说明书页数: 50 附图页数:

[54] 发明名称 改性环氧树脂组合物、固化性组合物
及低光泽涂料组合物

[57] 摘要

通过添加元素周期表 I A、II A、II B、III A、VIB
或 VIII 族金属的氧化物、氢氧化物、碳酸盐或有机羧酸
盐, 可使得含有作为低光泽添加剂的含羧基聚合物的
用于低光泽应用领域的环氧树脂粉末涂料具有更大的
储存稳定性。

<21>

1. 一种包含下列成分的改性环氧树脂组合物

(A)每分子平均含有1个以上的邻接环氧基且其主链中至少有1个芳环的至少一种环氧树脂;和

(B)由一种或多种烯属不饱和单体制备的至少一种聚合物,其中至少一种该单体含有羧酸基;
其特征在于向该组合物中加入

(C)至少一种元素周期表中IA、II A、II B、III A、VI B或VIII族金属的氧化物、氢氧化物、碳酸盐或有机羧酸盐。

2. 一种包含下列组分的固化性组合物

(A)平均每分子含有一个以上邻接环氧基且其主链中至少有一个芳环的至少一种环氧树脂;

(B)由一种或多种烯属不饱和单体制备的至少一种聚合物,其中至少一种该单体含有羧酸基;和

(D)固化量的至少一种组分(A)的固化剂,该固化剂既不同于组分(B)也不同于组分(B)和(C)的预反应产物;
其特征在于向该组合物中加入

(C)稳定化量的至少一种稳定剂化合物,该化合物为元素周期表IA、II A、II B、III A、VI B或VIII族金属的氧化物、氢氧化物、碳

酸盐或有机羧酸盐。

3. 权利要求 2 的固化性组合物,其中催化剂或促进剂另外加到固化性组合物中。

4. 一种包含以下组分的粉末涂料组合物

(A)平均每分子含有一个以上邻接环氧基且在其主链中含有至少一个芳环的至少一种环氧树脂;

(B)一种或多种烯属不饱和单体制得的至少一种聚合物,其中至少一种该单体含有羧酸基;

(D)至少一种不同于组分(B)或(B)和(C)的预反应产物的组分(A)的固化剂;和

(E)至少一种或多种另外的组分,该组分包含颜料、填料、流动控制剂、均化剂或其它添加剂;

其特征在于向该组合物中加入

(C)稳定化量的至少一种稳定剂化合物,该化合物为元素周期表 IA、II A、II B、III A、VI B 或 VIII 族金属的氧化物、氢氧化物、碳酸盐或有机羧酸盐。

5. 权利要求 1—4 中任一项的改性环氧树脂组合物或固化性组合物或粉末涂料组合物,其中

(a)组分(A)为以下成分的缩水甘油醚:二羟酚、双酚、酚或取代酚—醛树脂、酚—或取代酚—不饱和二烯树脂;

(b)组分(B)为由聚合含乙烯及脂族、脂环族或芳族羧酸的单

体组合物而产生的聚合物;

(c)组分(C)为钠、锂、钾、铯、铷、铊、铟、铋、锑、砷、碲、硒或铝的氧化物、碳酸盐或羧酸盐；

(d)组分(D)为脲、双脲、脂族胺、芳香胺、平均每分子含一个以上酚羟基的化合物、脂族、环脂族或芳族二—或多元羧酸酐,或两种或多种这些固化剂的混合物;

(c)组分(A)的用量是组分(A)和(B)的总重量的 66—99% (重量);

(f)组分(B)的用量是组分(A)和(B)的总重量的 1—34%(重量):

(g) 组分(C)的用量应足以使 4—100% 的组分(B)中所含的羧基的氢原子被组分(C)中所含的元素周期表 IA、II A、II B、III A、VI B 或 VIII 族元素的阳离子所取代;

(h)组分(D)的用量应使该固化剂加上组分(B)或其离聚物的当量与环氧化物的当量之比为 0.8:1—3:1。

6. 权利要求 5 的改性环氧树脂组合物或固化性组合物或粉末涂料组合物, 其中

(a)组分(A)为环酚的缩水甘油醚;

(b) 组分(B)为由聚合含乙烯和丙烯酸或甲基丙烯酸的单体混合物而产生的聚合物;

(c)组分(C)为钠、钾、钙或锌的碳酸盐或C₁—C₁₈羧酸盐,或

为两种或多种这些稳定剂的混合物；

(d)组分(D)为双氰胺、邻甲苯缩二脲、酸性官能聚酯、每分子含一个以上酚基的化合物，或为两种或多种这类固化剂的混合物；

(e)组分(A)用量为组分(A)和(B)的总重量的 80—96% (重量)；

(f)组分(B)的用量为组分(A)和(B)的总重量的 4—20% (重量)；

(g)组分(C)的用量应足以使 8—50% 组分(B)中含有的羧基的氢原子被组分(C)中含有的元素周期表 IA、II A、II B、III A、VI B 或 VIII 族元素的阳离子所取代；

(h)组分(D)的用量应使该固化剂加上组分(B)或其离聚物的当量与环氧化物的当量之比为 0.9:1—2.5:1。

7. 权利要求 5 的改性环氧树脂组合物或固化性组合物或粉末涂料组合物，其中

(a)组分(A)为双酚 A、双酚 F 或双酚 K 的缩水甘油醚；

(b)组分(B)为由聚合含乙烯和丙烯酸单体混合物而产生的聚合物；

(c)组分(C)为钠、钙或锌的碳酸盐、乙酸盐、丙酸盐或硬脂酸盐，或其混合物；

(d)组分(D)为双氰胺或咪唑加速的双氰胺；

(e)组分(A)的用量为组分(A)和(B)的总重量的 80—92%

(重量);

(f)组分(B)的用量为组分(A)和(B)的总重量的 8—20%(重量);

(g)组分(C)的用量应足以使 8—20%组分(B)中含有的羧基的氢原子被组分(C)含有的元素周期表 IA、II A、II B、III A、VI B 或 VIII 族元素的阳离子所取代;

(h)组分(D)的用量应使该固化剂加上组分(B)或其离聚物的当量与环氧化物的当量之比为 1:1—2:1。

8. 权利要求 2、4、5 或 6 任一项的固化性组合物固化产生的产物。

9. 权利要求 3、4、5 或 6 的粉末涂料组合物涂覆的制品。

10. 适于用作环氧树脂固化剂的组合物,该组合物包含:

(1)由一种或多种烯属不饱和单体制得的至少一种聚合物,其中至少一种该单体含有羧酸基;和

(2)至少一种不同于组分(1)的该环氧树脂的固化剂;

其特征在于向该固化剂组合物中加入

(3)稳定化量的至少一种元素周期表 IA、II A、II B、III A、VI B 或 VIII 族金属的氧化物、氢氧化物、碳酸盐或有机羧酸盐。

11. 权利要求 10 的组合物,其中

(a)组分(1)的量为组分(1)和(2)的总重量的 1—99%(重量);

(b)组分(2)的量 of 组分(1)和(2)的总重量的 99—1%(重量);

(c)组分(3)的量应足以使 4—100%组分(1)的羧基所含的氢原子被组分(3)所含的元素周期表 *IA*、*II A*、*II B*、*III A*、*VI B* 或 *VIII* 族元素的阳离子取代。

12. 权利要求 11 的组合物, 其中还另外使用了固化促进剂或催化剂。

改性环氧树脂组合物、固化性
组合物及低光泽涂料组合物

本发明涉及改性环氧树脂组合物、其固化性组合物以及低光泽涂料组合物。

由环氧树脂组成的粉末涂料通常具有较强的光泽。在某些应用中需要低光泽涂料。重要的是 低光泽涂料的配方也应在涂料配方理应需要储存的整个期间内具有稳定的光泽度。

Davis 在 US4,419,495 中公开了一种涂料组合物,它含有环氧树脂以及作为至少部分固化剂的聚合物,该聚合物含有与环氧树脂反应的基团。据说该涂料组合物具有低光泽。虽然该涂料的确具有低光泽,但其储存期限较短。这意味着该涂料组合物储存时间越长,所得到的涂料的光泽越高。光泽的降低指的是与由含有类似环氧取代基但不含任何具有与环氧基反应的基团的共聚物制得的涂料的光泽相比较而言的。

因此,需要有一种改性环氧树脂组合物,它含有具有与环氧基反应的聚合物基团的聚合物,当配制成涂料组合物时,该组合物相对于所得到的涂料的光泽度而言其储存稳定性得到提高。储存稳定性提

高的意思是将制剂于 25℃ 下储存 28 天后由该涂料配方制得的涂料的光泽度在制得制剂后一小时内涂料光泽度的改变不超过起始光泽度的 20%。

本发明的一种形态涉及改性环氧树脂组合物的一种改进,该组合物包含

(A)至少一种环氧树脂,其分子中平均含有一个以上邻接的环氧基且在其主链中含有至少一个芳香环;

(B)由一种或多种烯属不饱和单体制备的至少一种聚合物,其中至少一种该单体含有羧酸基;其中改进在于向该组合物中加入

(C)稳定化量的至少一种稳定剂化合物,该化合物为元素周期表 IA、II A、II B、III A、VI B 或 VIII 族金属的氧化物、氢氧化物、碳酸盐或有机羧酸盐。

本发明的另一种形态涉及适于用作环氧树脂固化剂的组合物的一种改进,该组合物包含:

(1)由一种或多种烯属不饱和单体制得的至少一种聚合物,其中至少一种该单体含有羧酸基团;和

(2)至少一种该环氧树脂的固化剂,该固化剂不同于组分(1);其中所说的改进在于向该固化剂组合物中加入

(3)稳定化量的至少一种稳定剂化合物,该化合物为元素周期表 IA、II A、II B、III A、VI B 或 VIII 族金属的氧化物、氢氧化物、碳酸盐或有机羧酸盐。

本发明的又一种形态涉及固化性组合物的一种改进,该组合物包含

(A)每分子平均含有一个以上邻接的环氧基且在其主链中含有至少一个芳环的至少一种环氧树脂;和

(B)由一种或多种烯属不饱和单体制备的至少一种聚合物,其中至少一种该单体含有羧酸基;

(D)至少一种组分(A)的固化剂,该固化剂既不同于组分(B)也不同于组分(B)和(C)的预反应物;

其中所说的改进在于向该组合物中加入

(C)稳定化量的至少一种稳定剂化合物,该化合物为元素周期表IA、IIA、IIB、IIIA、VIB或VIII族金属的氧化物、氢氧化物、碳酸盐或有机羧酸的盐。

本发明的再一种形态涉及粉末涂料组合物的一种改进,该组合物包含

(A)每分子平均含有一个以上邻接的环氧基且在其主链中含有至少一个芳环的至少一种环氧树脂;

(B)由一种或多种烯属不饱和单体制备的至少一种聚合物,其中至少一种该单体含有羧酸基;和

(D)至少一种组分(A)的固化剂,该固化剂既不同于组分(B)也不同于组分(B)和(C)的预反应物;和

(E)至少一种或多种附加组分,包括色素、填料、流动控制剂、均

化助剂或其它添加剂；

其中所说的改进在于向该组合物中加入

(C)稳定化量的至少一种稳定剂化合物，该化合物为元素周期表 IA、II A、II B、III A、VI B 或 VIII 族金属的氧化物、氢氧化物、碳酸盐或有机羧酸盐。

本发明的再一种形态涉及由固化上述固化性组合物产生的产物。

本发明的再一种形态涉及被上述涂料组合物涂覆的制品。

本发明可适当包含上述组分，由上述组分组成，或基本由上述组分组成。

这里例证性公开的本发明可在没有这里所未具体公开或列举的任何组分的情况下方便地实施，且任一化合物可含有或不含这里未具体提到的任何取代基。

这里有关元素周期表的资料由 Sargent—Welch Scientific 公司提供，其目录号为 S—18806。

在本发明的组合物中，所有组分可以任何合适方式同时共混或混合。

用另一种方法，本发明的组合物可通过将任一组分：环氧树脂，含羧基的聚合物或稳定剂与其余两个组分的预混料共混而制备。

此外还用另一种方法，本发明的组合物可通过把环氧树脂与含羧基的聚合物和稳定剂的一种预反应物共混而制备。

共混可通过任何合适方法完成,如干混、熔融挤出、双辊密炼机或其它熔融配合方法,或这些方法的结合。

当通过熔融挤出制备组合物时,反应温度应是环氧树脂的环氧基与含羧基的聚合物的羧基之间不发生反应的温度。熔融挤出共混的温度应该是 $30^{\circ}\text{C}-120^{\circ}\text{C}$,更好是 $40^{\circ}\text{C}-100^{\circ}\text{C}$,最好是 $50^{\circ}\text{C}-70^{\circ}\text{C}$ 。

在上述任何共混方法中,共混应进行足够长时间以使所得到的共混物基本均匀。基本均匀的意思是细的均一悬浮液,其中没有大到足以看出的单个颗粒。

含羧基聚合物或离聚物式的含羧基聚合物(含羧基聚合物与稳定剂的反应产物)的优选的共混方法是在单独步骤中将含羧基聚合物或离聚物式的含羧基聚合物与环氧树脂共混以形成一种被含羧基聚合物改性的环氧树脂。这种方法的优点在于,与直接共混到粉末涂料配方中相比含羧基聚合物更均匀地分散到环氧树脂中。另外,最好在不导致环氧基与酸基反应的条件下将环氧树脂与含羧基聚合物或离聚物式的含羧基聚合物共混。该共混温度应该是 $30^{\circ}\text{C}-120^{\circ}\text{C}$,更好是 $40^{\circ}\text{C}-100^{\circ}\text{C}$,最好是 $50^{\circ}\text{C}-70^{\circ}\text{C}$ 。

在制备固化性组合物和粉末涂料组合物时,所有组分可单独加入,然后共混或熔融挤出,或用其它方法混合或共混,或混合与共混结合使用。但是,最好是先将环氧树脂、含羧基聚合物和稳定剂制成预混料,而该含羧基聚合物和稳定剂在与环氧树脂共混前已预先共

混或预先反应,早于将该预混料与组合物中的其余组分共混。

在本发明的固化性组合物中,环氧树脂组分(A)的用量按环氧树脂(A)和含羧基聚合物(B)的总重量计是 66—99%,较好是 80—96%,更好是 80—92%。

在本发明的固化性组合物中,含羧基聚合物组分(B)的用量按环氧树脂组分(A)和含羧基聚合物组分(B)的总重量计是 1—33%,较好是 4—20%,更好是 8—20%。

在本发明固化性组合物中,另一种固化剂组分(D)的量取决于所用的具体固化剂。通常该另一固化剂的用量应使得该固化剂组分(D)加上含羧基聚合物或其离聚物组分(B)的当量与组分(A)所含环氧化物的当量之比为 0.8:1—3:1。较好是 0.9:1—2.5:1。更好是 1:1—2:1。

在本发明的固化性组合物中,稳定剂组分(C)的用量应足以使稳定剂组分(C)中所含的元素周期表中 IA、II A、II B、III A、VI 或 VIII 族元素的阳离子取代 4—100%、较好是 8—50%、更好是 8—20%的含羧基聚合物组分(B)中含有的氢原子。

在本发明的固化剂组合物中,含羧基聚合物组分(1)的用量按组分(1)和(2)的总重量计是 1—99%,较好是 3—96%,更好是 25—90%。

在本发明的固化剂组合物中,另一种或不同的固化剂组分(2)的用量按组分(1)和(2)的总重量计是 99—1%,较好是 97—4%,更好

是 75—10%。

在本发明的固化剂组合物中,稳定剂组分(3)的用量应足以使其中所含的元素周期表 IA、II A、II B、III A、VIB 或 VIII 族元素的阳离子取代 4—100%,较好是 8—50%,更好是 8—20%的组分(1)的羧基中所含的氢原子。

在本发明的固化剂组合物中,根据需要而使用的促进剂或催化剂的用量按固化剂、稳定剂组分及促进剂或催化剂的总重量计是 0.01—2%,较好是 0.1—1.5%,更好是 0.2—0.8%。

本发明的固化剂组合物可通过简单共混或熔融挤出所有组分而制得。方法是先将含有羧基的聚合物组分(1)或组分(B)与元素周期表 IA、II A、II B、III A、VIB 或 VIII 族金属的盐或氧化物组分(3)或组分(C)预先反应,然后再与其它组分共混。

通过共混、混合、熔融挤出或这些方法的结合可制备出固化性组合物。

固化剂组合物通常是在 30℃—200℃、较好是 50℃—150℃、更好是 70℃—130℃反应足以形成均质产物的时间而制得,通常在 15 秒至 2 小时之内,这取决于各组分是用什么方法共混的。如果在制备组合物时使用挤压机,通常用 15 秒至 2 分钟的较短时间。如果使用间歇式反应器或掺混机,则制备组合物所用的时间较长,如 5 分钟至 2 小时。

在与环氧树脂组分共混之前或之后,没有必要除去含羧基聚合

物组分和稳定剂组分反应的副产物。但如果需要的话,通过使组合物置于真空之下、并根据需要当置于真空时于不损害组合物的温度(通常为室温至不高于 120℃,不高于 100℃,更好是不高于 70℃)下加热组合物,能够很容易地除去副产物。压力可以是 0—760,较好是 0—200,更好是 0—60mm 绝对 Hg。

环氧树脂

这里可用作组分(A)的合适环氧树脂包括其主链中含有至少一个芳环的环氧树脂。

特别合适的环氧树脂包括,例如以下成分的缩水甘油醚:二羟酚、双酚、酚—或取代酚—醛清漆树脂、二羟酚或双酚与每分子含 2—4 个碳原子的环氧烷烃的加合物、酚—或取代酚—不饱和烃树脂、或任何两种或多种该化合物的混合物;其中所说明的环氧树脂每分子平均含有一个以上的缩水甘油醚基团。这些化合物也可含有取代基,如饱和脂族烃,不饱和脂族烃,包括氯、溴、氟、碘在内的卤素,硝基,氰基或它们的混合物。同样,烃取代基也可被包括氯、溴、氟、碘在内的卤素、硝基、氰基或它们的混合物所取代。这些化合物也可照情况不含任何一种或多种该取代基。而且,该化合物和取代烃可含有这里没有具体列举的任何取代基。同样,该化合物和取代烃也可不含这里没有具体列举的任何取代基。

优选的环氧树脂包括,例如以下化合物的缩水甘油醚:间苯二酚,儿苯酚,对苯二酚,双酚 A,双酚 F,双酚 K,双酚 S,茚,酚—醛清

漆树脂,甲酚—甲醛清漆树脂,酚—二聚环戊二烯树脂,酚—二聚环戊二烯高级低聚物树脂,甲酚—二聚环戊二烯树脂,甲酚—二聚环戊二烯高级低聚物树脂;间苯二酚、儿苯酚、对苯二酚、双酚 A、双酚 F、双酚 K、双酚 S 或茛与环氧乙烷、环氧丙烷或环氧丁烷或这类环氧烷烃的混合物的加合物;或两种或多种该缩水甘油醚的混合物。每一芳环含 1—2 个卤原子(最好是溴原子)的任何上述缩水甘油醚也是合适的。

本发明环氧树脂的当量较好是 200—2000,更好是 500—955,最好是 575—820。该当量是根据环氧树脂的芳环上没有取代基计算的(即使事实上含有取代基)。

含有羧酸基的聚合物

由一种或多种烯属不饱和单体(其中至少一种该单体含有羧酸基)制得且可在这里用作组分(B)或(1)的合适聚合物包括,例如一种或多种具有 2—10 个碳原子的 α -烯炔与一种或多种烯属不饱和羧酸或二元烯属不饱和羧酸的半酸的共聚物。

特别合适的 α -烯炔包括,例如乙烯、丙烯、丁烯、戊烯、己烯、庚烯、壬烯、癸烯或任何两种或多种 α -烯炔的混合物,较好是乙烯。

特别合适的烯属不饱和羧酸包括,例如丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸、富马酸或衣康酸。较好是丙烯酸和甲基丙烯酸,最好是丙烯酸。

特别合适的半酯包括马来酸、富马酸或衣康酸的 C_1 — C_{10} ,较好是 C_1 — C_6 ,更好是 C_1 — C_4 炔半酯。更特别合适的是这类酸的甲基、乙

基、丙基、丁基、戊基或己基半酯。

金属氧化物、氢氧化物、碳酸盐或羧酸盐

元素周期表 IA、II A、II B、III A、VI B 或 VIII 族金属的合适氧化物、氢氧化物、碳酸盐或有机羧酸盐在 *Sargent—Welch Scientific* 公司 (7300 *Linder Ave*, *Skokie, IL* 60070) 所公布的目录中的目录号为 S1—8806。

特别合适的氧化物、碳酸盐或有机羧酸盐包括,例如氧化钠、氧化锂、氧化钾、氧化铯、氧化钡、氧化钙、氧化镁、氧化镍、氧化铝、氧化铬、碳酸钠、碳酸锂、碳酸钾、碳酸铯、碳酸钡、碳酸钙、碳酸镁、碳酸镍、碳酸铝、碳酸铬,或每分子含 1—30 个,较好是 1—18,更好是 1—2 个碳原子的饱和或不饱和脂族或脂环族或芳香有机羧酸的钠、锂、钾、铯、钡、钙、镁、镍、铝或铬盐,或任何两种或多种这些化合物的混合物。特别合适的这类羧酸盐包括甲酸钠、甲酸锂、甲酸钾、甲酸铯、甲酸钡、甲酸钙、甲酸镁、甲酸镍、甲酸铝、乙酸钠、乙酸锂、乙酸钾、乙酸铯、乙酸钡、乙酸钙、乙酸镁、乙酸镍、乙酸铝、丙酸钠、丙酸锂、丙酸钾、丙酸铯、丙酸钡、丙酸钙、丙酸镁、丙酸镍、丙酸铝、油酸钠、油酸锂、油酸钾、油酸铯、油酸钡、油酸钙、油酸镁、油酸镍、油酸铝、硬脂酸钠、硬脂酸锂、硬脂酸钾、硬脂酸铯、硬脂酸钡、硬脂酸钙、硬脂酸镁、硬脂酸镍、硬脂酸铝,或任何两种或多种这些化合物的混合物。

优选的金属化合物包括钠、钾、铯和钡的碳酸盐、乙酸盐和硬脂酸盐,氧化铯和氢氧化铯,或两种或多种这些化合物的混合物。

其它固化剂

除含羧基的聚合物或其离聚物外适用于固化剂组合物或固化性组合物或粉末涂料组合物中的固化剂包括脲、双脲、脂族胺、芳族胺、每分子平均含 1 个以上酚或羟基的化合物、脂族、环脂族或芳族二元或多元羧酸或酸酐,或两种或多种这类固化剂的混合物。

可在这里用作组分(D)或(2)的特别合适的固化剂包括双氰胺、邻甲苯缩二脲、酸性官能聚酯、每分子含一个以上的酚基的化合物,或任何两种或多种这类固化剂的混合物。优选的固化剂是双氰胺。

固化剂的实际用量取决于所用的具体固化剂。通常固化剂的用量应使该固化剂和含羧酸基聚合物或其离聚物的总当量与环氧化物的当量之比是 0.8:1—3:1,较好是 0.9:1—2.5:1,更好是 1:1—2:1。

促进剂或催化剂

能促进固化剂组分与环氧树脂反应的合适促进剂或催化剂包括例如伯、仲或叔脂族、环脂族或芳香胺,路易斯酸,或任何两种或多种这类促进剂或催化剂的混合物。

特别合适的促进剂或催化剂包括例如氧化锌、咪唑、取代咪唑、与含环氧化物的化合物如单、双或多缩水甘油醚化合物加合的咪唑、与含环氧化物的化合物如单、双或多缩水甘油醚化合物加合的取代咪唑,或任何两种或多种这类促进剂或催化剂的混合物。优选的促进剂或催化剂是 2-甲基咪唑、与双酚 A 的二缩水甘油醚加合的 2-甲基咪唑,或任何两种或多种这类促进剂或催化剂的混合物。

促进剂的量取决于所用的具体促进剂和固化剂。按所有固化剂、稳定剂组分及促进剂或催化剂的总重量计,所用促进剂的量一般为 0.01—2%,较好是 0.1—1.5%,更好是 0.2—0.8%(重量)。

填料

这里可用的合适填料包括例如无机填料,如元素周期表 IA、II A、II B、III A、VI B 或 VIII 族金属的无机氧化物、碳酸盐硫酸盐或硅酸盐,或两种或多种这类填料的混合物。优选的填料是氧化钛、碳酸钙、硫酸钡、硅酸镁、硅酸铈、或任何两种或多种这类填料的混合物。

颜料

这里可用的合适颜料包括例如任何能够给组合物提供所需颜色的无机或有机颜料,或者是任何两种或多种这类颜料的混合物。

流动调节剂或流动控制剂

这里可用的合适流动调节剂或流动控制剂包括例如丙烯酸共聚物、硅酮、碳氟化合物,或任何两种或多种这类流动调节剂或控制剂的混合物。优选的调节剂或流动控制剂是丙烯酸共聚物。

均化剂

这里可用的合适均化剂包括例如苯偶姻。

这里可用的随意添加的填料、颜料、流动调节剂或流动控制剂和均化剂均以作用量使用,即以特定添加剂为涂料提供所需性能的量使用。这些量将随所用的具体环氧树脂、固化剂和添加剂而变化。

填料的用量按组合物的总重量计一般是 0—60%,较好是 0—

50%,更好是 2—35%。

颜料的用量按组合物的总重量计一般是 0—50%,较好是 0—40%,更好是 2—35%。

流动调节剂或流动控制剂的用量按组合物的总重量计一般是 0—5%,较好是 0—3%,更好是 0—2%。

均化剂的用量按组合物的总重量计一般是 0—2%,较好是 0—1.5%,更好是 0—0.5%。

以下实施例是本发明的例证性的说明,但它们不能被认作是以任何方式对其范围进行限定。以下组分用于在实施例及对比实验中。

环氧树脂

环氧树脂 A 为具有约 182—192 个环氧化物当量(EEW)的双酚 A 的二缩水甘油醚与双酚 A 的新反应产物。所产生的新环氧树脂具有约 575—685 个环氧化物当量,且可购自 *The Dow Chemical Company*,其商品名为 D. E. RTM662。

环氧树脂 B 为具有约 182—192 个 EEW 的双酚 A 的二缩水甘油醚与双酚 A 的新反应产物。所产生的新环氧树脂的 EEW 为约 730—820,且可购自 *The Dow Chemical Company*,其商品名为 D. E. RTM663U。

含羧基的聚合物

含羧基聚合物 A 为含约 80%(重量)乙烯及 20%(重量)丙烯酸共聚物,其酸当量(AEW)为 360,熔融指数为约 1300,125℃的熔

融流量为约 65, 可购自 *The Dow Chemical Company*, 商品名为 *PRIMACOR™*5990。

CaPr_2 为得自 *Eastman Kodak Company* 的试剂纯丙酸钙。

NaAc 为得自 *Aldrich Chemical Company* 的试剂纯乙酸钠。

ZnAc_2 为得自 *Aldrich Chemical Company* 的试剂纯乙酸锌。

ZnSt_2 为得自 *Aldrich Chemical Company* 的试剂纯硬脂酸锌。

其它固化剂

固化剂 A 为得自 *Shell Chemical Company* 的商品名为 *E-PON™*P-108 的加速双氰胺。

固化剂 B 为得自 *The Dow Chemical Company* 的商品名为 *D. E. H™*41 的加速双氰胺。

流动调节剂

流动调节剂 A 为得自 *Synthron Chemicals* 的 *Moderez™* MFP。

填料

BS-1 为得自 *Mountain Minerals* 的商品名为 *SparniteW-10* 的硫酸钡。

BS-2 为得自 *Pfizer* 的商品名为 *Barytes #1* 的硫酸钡。

颜料

颜料 A 为得自 *Columbia Chemicals* 的商品名为 *Raven 2000* 的碳黑。

对比实验 A

1. 制备被 8.0%(重量)含羧基聚合物改性的环氧树脂

在 100mm *Baker—Perkins* 双螺杆挤出机中,于 90℃—110℃通过挤出机熔融混合重量比为 0.087:1 的含羧基聚合物 A 和环氧树脂 A 可制备出改性环氧树脂。将产物以薄片形式挤出到冷却带上,然后压碎。

2. 制备粉末涂料

通过熔融混合得自上述 1 中的 2,000g 改性环氧树脂、80g 固化剂 B 及 26g 流动调节剂 A 可制备粉末涂料配方。通过在塑料袋中振荡制得的这些组分的干共混物是在 *BussConduxPLK46* 挤出机中熔融混合,该挤出机具有温度为 70℃的区 1、温度为 90℃的区 2 及 70℃、200rpm 的螺杆。用冷却辊将挤出物压成薄片,经空气冷却后用 *BrinkmannZM—1* 粉碎机粉碎成细粉,并用 150 目黄铜筛(105 μ m 开口)进行筛分。部分粉末在熔融混合后两天内涂覆,部分粉末则在室温下老化 43 天后涂覆。用 *GemaType710* 静电喷雾枪(60kv)将粉末喷雾到涂底漆的冷轧钢板上。将涂有粉末的钢板于 180℃烘烤 15 分钟并空气冷却。

实施例 1

通过熔融混合 2000g 得自对比实验 A—1 的改性环氧树脂、80g

固化剂 B、26g 流动调节剂 A 及 80gCaPr2 稳定剂制备粉末涂料配方。按与对比实验 A—2 同样的方法在同样的时间制备并测试组合物。

实施例 2

通过熔融混合 2000g 得自对比实验 A—1 的改性环氧树脂、80g 固化剂 B、26g 流动调节剂 A 及 240gCaPr2 稳定剂制备出粉末涂料配方,按与对比实验 A—2 同样的方法在同样的时间制备并测试组合物。

对比实验 B

1. 制备用 20%(重量)含羧基聚合物改性的环氧树脂

通过熔融混合 2000g 含羧基聚合物 A 和 8,000g 环氧树脂 B 制备出改性环氧树脂。通过在塑料袋中振荡制得的这些组分的干共混物是在 BussConduxPLK46 挤出机中熔融混合,该挤出机具有温度为 70℃的区 1、80℃的区 2 及 70℃、200rpm 的螺杆。改性环氧树脂挤出物用冷却辊压成薄片,空气冷却并粉碎。

2. 制备粉末涂料

通过熔融混合 6000g 得自上述 1 的改性环氧树脂、600g 另外的环氧树脂 B、48g 固化剂 A 及 10.06g 流动调节剂 A 制备出粉末涂料配方。在塑料袋中通过振荡所制备的这些组分的干共混物是在 BussConduxPLK46 挤出机中熔融混合的,该挤出机具有温度为 70℃的区 1、90℃的区 2 及 70℃、200rpm 的螺杆。用冷却辊将挤出物

压成薄片,空气冷却后用 *Brinkmann*ZM—1 粉碎机粉碎成细粉,并用 150 目黄铜筛(105 μ m 开口)筛分。部分粉末在熔融混合后两天内涂覆,另一部分粉末在 36℃老化 23 小时后涂覆。用 *Gema* 枪将粉末在静电喷雾到涂底漆的冷轧钢板上。将涂有粉末的钢板于 180℃烘烤 15 分钟,并空气冷却。

实施例 3

通过熔融混合 600g 得自对比实验 B—1 的改性环氧树脂、600g 另外的环氧树脂 B、48g 固化剂 A、10.06g 流动调节剂 A 及 12gCaPr2 稳定剂制备出粉末涂料配方。按与对比实验 B—2 同样的方法在同样的时间制备并测试组合物。

实施例 4

通过熔融混合 600g 得自对比实验 B—1 的改性环氧树脂、600g 另外的环氧树脂 B、48g 固化剂 A、10.06g 流动调节剂 A 及 24gCaPr2 稳定剂制备出粉末涂料配方。按与对比实验 B—2 同样的方法在同样时间制备并测试组合物。

实施例 5

通过熔融混合 600g 得自对比实验 B—1 的改性环氧树脂、600g 另外的环氧树脂 B、48g 固化剂 A、10.06g 流动调节剂 A 及 48gCaPr2 稳定剂制备出粉末涂料配方。按与对比实验 B—2 同样的方法在同样时间制备并测试组合物。

对比实验 C

1. 制备用 20%(重量)含羧基聚合物改性的环氧树脂

与对比实验 B—1 相同。

2. 制备粉末涂料

通过熔融混合 600g 上述 1 中所述的改性环氧树脂、600g 另外的环氧树脂 B、48g 固化剂 A、245gBS—2 填料、22.97g 颜料 A 及 15.31g 流动调节剂 A 制备出粉末涂料配方。通过在塑料袋中振荡制得的这些组分的干共混物是在 BussConditPLK46 挤出机中熔融混合的,该挤出机具有温度为 70℃的区 1、90℃的区 2 及 70℃、200rpm 的螺杆。用冷却辊将挤出物压成薄片,空气冷却,用 BrinkmannZM—1 粉碎机将其粉碎成细粉并用 150 目黄铜筛筛分。部分粉末在熔融混合后 1 天之内涂覆,部分粉末在 40℃老化 20 小时后涂覆。用 Genie 枪将粉末静电喷雾到涂底漆的冷轧钢板上。涂有粉末的钢板于 180℃烘烤 15 分钟并空气冷却。

实施例 6

通过熔融混合 600g 得自对比实验 C—1 的改性环氧树脂、600g 另外的环氧树脂 B、48g 固化剂 A、247gBS—2 填料、23.19g 颜料 A、15.46g 流动调节剂 A 及 12gCaPr₂ 稳定剂制备出粉末涂料配方。按与对比实验 C—2 相同的方法在同一时间制备并测试组合物。

实施例 7

通过熔融混合 600g 得自对比实验 C—1 的改性环氧树脂、600g 另外的环氧树脂 B、48g 固化剂 A、250gBS—2 填料、23.41g 颜料 A

及 15.61g 流动调节剂 A 和 24gCaPr2 稳定剂制备出粉末涂料配方。

按与对比实验 C-2 相同的方法在同一时间制备并测试组合物。

实施例 8

通过熔融混合 600g 得自对比实验 C-1 的改性环氧树脂、600g 另外的环氧树脂 B、48g 固化剂 A、254gBS-2 填料、23.85g 颜料 A 及 15.90g 流动调节剂 A 和 48gCaPr2 稳定剂制备出粉末涂料配方。按与对比实验 C-2 相同的方法在同一时间制备并测试组合物。

对比实验 D

1 制备周 15%(重量)含羧基聚合物改性的环氧树脂

通过熔融混合 1,800g 含羧基聚合物 A 和 10,200g 环氧树脂 B 制备出改性环氧树脂。通过在塑料袋中振荡制得的这些组分的干共混物在 BussConduxPLK46 挤出机中熔融混合,该挤出机具有温度为 70℃的区 1、80℃的区 2 及 70℃、212rpm 的螺杆。用冷却辊将改性环氧树脂压成薄片,空气冷却后粉碎。

2. 制备粉末涂料

通过熔融混合 1200g 得自上面 1 的改性环氧树脂、600g 另外的环氧树脂 B、72g 固化剂 A 及 18.9g 流动调节剂 A,制备出粉末涂料配方。通过在塑料袋中振荡制得的这些组分的干共混物是在 Buss-ConduxPLK46 挤出机中熔融混合的,该挤出机具有温度为 70℃的区 1、90℃的区 2 及 70℃、200rpm 的螺杆。用冷却辊将挤出物压成薄片,空气冷却,用 BrinkmannZW-1 粉碎机粉碎成细粉,并用 150

目黄铜筛筛分。部分粉末在熔融混合后两天内涂覆、部分涂料则在室温下老化 27 天后涂覆。用 Gema 枪静电喷雾粉末到涂底漆的冷轧钢板上。将涂有粉末的钢板于 180℃烘烤 15 分钟,并空气冷却。

实施例 9

通过熔融混合 1200g 得自对比实验 D—1 的改性环氧树脂、600g 另外的环氧树脂 B、72g 固化剂 A、19.2g 流动调节剂 A 及 31.2gCaPr2 稳定剂,制备出粉末涂料配方。按与对比实验 D—2 同样方法在同一时间制备并测试组合物。

实施例 10

通过熔融混合 1200g 得自对比实验 D—1 的改性环氧树脂、600g 另外的环氧树脂 B、72g 固化剂 A、19.3g 流动调节剂 A 及 37.2gZnAc2 稳定剂。按与对比实验 D—2 同样方法在同一时间制备并测试组合物。

实施例 11

通过熔融混合 1200g 得自对比实验 D—1 的改性环氧树脂、600g 另外的环氧树脂 B、72g 固化剂 A、20.0g 流动调节剂 A 及 105.6gZnSt2 稳定剂制备出粉末涂料配方。按与对比实验 D—2 同样方法在同一时间制备并测试组合物。

对比实验 E

1. 制备用 15%(重量)含羧基聚合物改性的环氧树脂

通过熔融混合 900g 含羧基聚合物 A 和 5100g 环氧树脂 B 制备

出改性环氧树脂。通过在塑料袋中振荡制得的这些组分的干共混物是在 *BussConduxPLK46* 挤出机中熔融混合的,该挤出机具有温度为 70℃ 的区 1、80℃ 的区 2 及 70℃、212rpm 的螺杆。用冷却辊将挤出物压成薄片,经空气冷却后用 *BrinkmannZM-1* 粉碎机粉碎成细粉,并用 150 目黄铜筛筛分。部分粉末在熔融混合后 1 天之内涂覆、部分粉末则在 40℃ 老化 24 小时后涂覆,还有一部分粉末则在室温下老化 33 天后涂覆。该粉末是被 *WagnerG100EPB* 静电喷雾枪喷涂到涂底漆的冷轧钢板上。粉末喷涂过的钢板于 180℃ 烘烤 15 分钟,并空气冷却。

实施例 12

A. 制备含羧基聚合物和含金属盐的预反应产物

在 *Werner 和 Pfeleiderer(wp)30mm* 双螺杆挤出机中通过熔融混合 11.7g/min CaPr_2 稳定剂和 270g/min 含羧基聚合物 A,制备出含羧基聚合物 A 的预反应产物(离聚物)。筒温为:区 1,52℃;区 2—5,113—121℃。通过三线式口模挤出产物,水冷却后切成 1/4 英寸的粒料。

B. 制备用 15%(重量)含羧基聚合物改性的环氧树脂

通过熔融混合 900gA 中制得的含羧基聚合物 A 的钙离聚体和 5100g 环氧树脂 B,制备出改性环氧树脂。按与对比实验 E-1 的改性树脂相同的方法制备出组合物。

C. 制备粉末涂料

通过熔融混合 1500g 得自上面 B 的改性环氧树脂、60g 固化剂 A、300gBS-1 填料、28.6g 颜料 A 及 19.1g 流动调节剂 A, 制备出粉末涂料配方。按与对比实验 E-2 同样的方法在同一时间制备并测试组合物。

实施例 13

A. 制备含羧基聚合物和含金属盐的预反应产物

通过在 Werner 和 Pfleiderer(wp)30mm 双螺杆挤出机中熔融混合 13.2g/minZnAc₂ 稳定剂和 270g/min 含羧基聚合物 A, 制备出含羧基聚合物 A 的预反应产物(离聚物)。筒温为: 区 1, 52℃; 区 2—5, 113—121℃。通过三线式口模挤出产物, 水冷却后切成 1/4 英寸 (6.35mm) 粒料。

B. 制备用 15%(重量)含羧基聚合物改性的环氧树脂

通过熔融混合 900g 含羧基聚合物 A 的锌离聚物和 5100g 环氧树脂 B, 制备出改性环氧树脂。按与对比实验 E-1 同样的方法制备组合物。

C. 制备粉末涂料

通过熔融混合 1500g 得自上述 B 的改性环氧树脂、60g 固化剂 A、300gBS-1 填料、28.6g 颜料 A 及 19.1g 流动调节剂 A, 制备出粉末涂料配方。按与对比实验 E-2 同样的方法在同一时间制备并测试组合物。

对比实验 F

1. 制备用 15%(重量)含羧基聚合物改性的环氧树脂

通过熔融混合 600g 含羧基聚合物 A 和 3400g 环氧树脂 B 制备改性环氧树脂。通过在塑料袋中振荡制得的这些组分的干共混物是在 *BussConduxPLK46* 挤出机中熔融混合的,该挤出机具有温度为 70℃ 的区 1、80℃ 的区 2 及 70℃、200rpm 的螺杆。挤出物经冷却辊压成薄片,空气冷却后用 *BrinkmannZM-1* 粉碎机粉碎成细粉,并用 150 目黄铜筛筛分。部分粉末在熔融混合后一天之内涂覆、部分粉末则在 40℃ 老化 24 小时后涂覆,粉末是被 *Wagner* 枪静电喷雾到涂底漆的冷轧钢板上。该钢板于 180℃ 烘烤 15 分钟后空气冷却。

实施例 14

A. 制备含羧基聚合物和金属盐的预反应产物

通过在 *WP30mm* 双螺杆挤出机中熔融混合 8.8g/min *ZnAc2* 稳定剂和 355g/min 含羧基聚合物 A,制备出含羧基聚合物 A 的预反应产物(离聚物)。筒温为:区 1,53℃;区 2—5,109—117℃,产物经三线式口模挤出,水冷却后切成 1/4 英寸(6.35mm)粒料。

B. 制备用 15%(重量)含羧基聚合物改性的环氧树脂

通过熔融混合 600g 上面 A 中制得的含羧基聚合物 A 的锌离聚物和 3400g 环氧树脂 B,制备出改性环氧树脂。按与对比实验 F-1 改性树脂同样的方式制备组合物。

C. 制备粉末涂料

通过熔融混合 1,500g 得自上面 B 的改性环氧树脂、60g 固化剂

A、300gBS—1 填料、28.6g 颜料 A 及 19.1g 流动调节剂 A,制备出粉末涂料配方。按与对比实验 F—2 同样的方法在同一时间制备并测试组合物。

实施例 15

A. 制备含羧基聚合物与金属盐的预反应产物

通过在 WP30mm 双螺杆挤出机中熔融混合 17.1g/minZnAc₂ 稳定剂和 355g/min 含羧基聚合物 A,制备出含羧基聚合物 A 的预反应产物(离聚物)。筒温为:区 1,51℃;区 2—5,105—116℃。产物经三线式口模挤出及空气冷却后切成 1/4 英寸(6.35mm)粒料。

B. 制备用 15%(重量)含羧基聚合物改性的环氧树脂

通过熔融混合 600g 含羧基聚合物 A 的锌离聚物和 3400g 环氧树脂 B 制备出改性环氧树脂。按与对比实验 F—1 改性树脂同样的方法制备组合物。

C. 制备粉末涂料

通过熔融混合 1500g 得自 B 的改性环氧树脂、60g 固化剂 A、300gBS—1 填料、28.6g 颜料 A 及 19.1g 流动调节剂 A,制得粉末涂料配方。按与对比实验 F—2 同样的方法在同一时间制备并测试组合物。

实施例 16

A. 制备粉末涂料

通过熔融混合 1500g 得自对比实验 F1 的改性环氧树脂、60g 固

化剂 A、300gBS-1 填料、28.6g 颜料 A 及 19.1g 流动调节剂 A 及 11.25gZnAc₂ 稳定剂,制备出粉末涂料配方。按与对比实验 F-2 同样的方法在同一时间制备并测试组合物。

对比实验 G

1. 制备 15%(重量)含羧基聚合物改性的环氧树脂

在 100mmBaker—Perkins 双螺杆挤出机中,通过将含羧基聚合物 A 和环氧树脂 B 按 0.85:1 的比例于 90℃—110℃熔融混合,制备出改性树脂产物以薄片状挤出到冷却带上,然后粉碎。

2. 制备粉末涂料

通过熔融混合 1,500g 得自上面 1 的改性环氧树脂、60g 固化剂 A、300gBS-1 填料、28.6g 颜料 A 及 19.1g 流动调节剂 A,制得粉末涂料配方。在塑料袋中通过振荡制得的上述组分的干共混物是在 BussConduxPLK46 挤出机中熔融混合的,该挤出机具有温度为 70℃的区 1、80℃的区 2 及 70℃、200rpm 的螺杆。挤出物用冷却辊压成薄片,空气冷却后用 BrinkmannZM-1 粉碎机粉碎成细粉,并用 150 目黄铜筛筛分。部分粉末在熔融混合后 1 天内涂覆、另一部分粉末则在 40℃老化 24 小时后涂覆,用 Wagner 枪将粉末静电喷涂到涂底漆的冷轧钢板上。于 180℃烘烤 15 分钟后空气冷却。

实施例 17

A. 制备含羧基聚合物和金属盐的预反应产物

在 WP30mm 双螺杆挤出机中通过熔融混合 22.5g/minNaAc

稳定剂和 355g/min 含羧基聚合物 A, 制备出含羧基聚合物 A 的预反应产物(离聚物)。筒温为: 区 1, 50℃; 区 2—5, 104—107℃。产物经三线式口模挤出及水冷却后切成 1/4 英寸(6.35mm)粒料。

B. 制备用 15%(重量)含羧基聚合物改性的环氧树脂

通过熔融混合 600g 含羧基聚合物 A 的锌离聚物和 3400g 环氧树脂 B, 制备出改性环氧树脂。按与对比实验 F—1 改性树脂同样的方法制备组合物。

C. 制备粉末涂料

通过熔融混合 1,500g 得自 B 的改性环氧树脂、60g 固化剂 A、300g BS—1 填料、28.6g 颜料 A 及 19.1g 流动调节剂 A, 制备出粉末涂料配方。按与对比实验 G—2 同样的方法在同一时间制备并测试组合物。

实施例 18

A. 制备含羧基聚合物和含金属盐的预反应产物

通过在 WP30mm 双螺杆挤出机中熔融混合 47.3g/min ZnAc₂ 稳定剂和 355g/min 含羧基聚合物 A 制得含羧基聚合物 A 的预反应产物(离聚物)。筒温为: 区 1, 48℃; 区 2—5, 105—113℃。产物经三线式口模挤出及水冷却后切成 1/4 英寸(6.35mm)的粒料。

B. 制备用 15%(重量)含羧基聚合物改性的环氧树脂

通过熔融混合 600g 含羧基聚合物 A 的锌离聚物和 3400g 环氧树脂 B 制备出改性环氧树脂。按与对比实验 F—1 的改性树脂同样

的方法制备组合物。

C. 制备粉末涂料

通过熔融混合 1500g 得自 B 的改性环氧树脂、60g 固化剂 A、300g BS-1 填料、28.6g 颜料 A 和 19.1g 流动调节剂 A 制备出粉末涂料配方。按与对比实验 G-2 同样的方法在同一时间制备并测试组合物。

实施例 19

A. 制备粉末涂料

通过熔融混合 1,500g 得自对比实验 G-1 的改性环氧树脂、60g 固化剂 A、300g BS-1 填料、28.6g 颜料 A、19.1g 流动调节剂及 11.25g ZnAc₂ 稳定剂制备出粉末涂料配方。按与对比实验 G-2 同样的方式在同一时间制备并测试组合物。

实施例 20

A. 制备含羧基聚合物和含金属盐的预反应产物

通过在 WP30mm 双螺杆挤出机中熔融混合 48.2g/min ZnSt₂ 稳定剂和 355g/min 含羧基聚合物 A 制备含羧基聚合物 A 的预反应产物(离聚物)。筒温为:区 1, 56°C; 区 2-5, 128-139°C。产物经三线式口模挤出和水冷却后切成 1/4 英寸(6.35mm)的粒料。

B. 制备用 15%(重量)含羧基聚合物改性的环氧树脂

通过熔融混合 600g 含羧基聚合物 A 的锌离聚物和 3400g 环氧树脂 B 制备出改性环氧树脂。按与对比实验 F-1 的改性树脂同样

的方法制备组合物。

C. 制备粉末涂料

通过熔融混合 1,500g 改性环氧树脂、60g 固化剂 A、300g BS-1 填料、28.6g 颜料 A 及 19.1g 流动调节剂 A 制备粉末涂料配方。按与对比实验 G-2 同样的方法在同一时间制备并测试组合物。

实施例 21

A. 制备含羧基聚合物和含金属盐的预反应产物

通过在 WVP30mm 双螺杆挤出机中按 0.0488:1 的重量比熔融混合约 4000g ZnAc₂ 稳定剂和含羧基聚合物 A 的离子产物(离聚物)的干共混物,制备出含羧基聚合物 A 的预反应产物(离聚物)。筒温为:区 1, 144℃; 区 2-5, 103-111℃。真空气门定在 20mm 绝对 Hg 以除去副产物乙酸。产物经三线式口模挤出及水冷却后切成 1/4 英寸(6.35mm)的粒料。

B. 制备用 15% (重量)含羧基聚合物改性的环氧树脂

通过熔融混合 21-A 中制得的含羧基聚合物 A 的锌离聚物和 2500g 环氧树脂 B 制备出改性环氧树脂。在塑料袋中振荡制得的这些组分的干共混物是在 BussConduxPLK46 挤出机中熔融混合物,该挤出机具有温度为 20℃的区 1, 70℃的区 2 及 20℃、200rpm 的螺杆。改性环氧树脂挤出物用冷却辊压成薄片,空气冷却并粉碎。

C. 制备粉末涂料

通过熔融混合 1570g 得自 21-B 的改性环氧树脂、62.9g 固化

剂 A、315gBS-1 填料、30g 颜料 A、及 20g 流动调节剂 A,制备粉末涂料配方。在塑料袋中振荡制得的上述组分的干共混物是在 *Buss-ConduxPLK46* 挤出机中熔融混合的,该挤出机具有温度为 50℃的区 1、80℃的区 2 及 50℃、200rpm 的螺杆。挤出物用冷却辊压成薄片,空气冷却后用 *BrinkmannZM-1* 粉碎机粉碎成粉末。并用 150 目黄铜筛筛分。部分粉末在熔融混合后一天内涂覆。另一部分粉末则在 40℃老化 24 小时后涂覆。用 *Wagner* 枪将粉末静电喷涂到冷轧钢板上。于 180℃烘烤 15 分钟后空气冷却。

实施例 22

A. 制备含羧基聚合物和含金属盐的预反应产物

在 *WP30mm* 双螺杆挤出机中通过熔融混合 120.6g ZnCo_3 稳定剂和 4324g 含羧基聚合物 A 的干共混物,制备出含羧基聚合物 A 的预反应产物(离聚物)。筒温为:区 1,46℃;区 2—5,105—111℃。真空气门定在 20mm 绝对 Hg 以除去副产物水。产物经三线式口模挤出和水冷却后切成 1/4 英寸(6.35mm)的粒料。

B. 制备用 15%(重量)含羧基聚合物改性的环氧树脂

通过熔融混合 22-A 制得的含羧基聚合物 A 和 2550g 环氧树脂 B,制备出改性环氧树脂。按与实施例 21-B 同样的方法制备组合物。

C. 制备粉末涂料

通过熔融混合 1570g 得自 22-B 的改性环氧树脂、62.7g 固化

剂 A、315gBS-1 填料、30g 颜料 A 和 20g 流动调节剂,制备粉末涂料配方。按与实例 22-C 同样的方法制备组合物。

下面的表 I 对分组为同时获得的实施例和对比实验进行了总结。

表 I

对按并行实施例分组的实施例的概括说明

说明

并行第 I 组	使用 8wt% 含羧基聚合物 A 改性的环氧树脂的透明、未填充配方。丙酸钙作为配方的添加剂在两个水平上进行了测试。
对比实验 A *	对照(未稳定化)
实施例 1	配方中含 3.66wt% 丙酸钙
实施例 2	配方中含 10.23wt% 丙酸钙
并行第 II 组	使用固化剂 A 的透明、未填充配方。混合环氧树脂由重量比为 0.1:0.9 的含羧基聚合物 A 和环氧树脂 B 组成。丙酸钙作为配方的添加剂在三个水平上进行了测试。
对比实验 B *	对照(未稳定化)
实施例 3	配方中含 0.94wt% 丙酸钙
实施例 4	配方中含 1.87wt% 丙酸钙
实施例 5	配方中含 3.67wt% 丙酸钙

并行第Ⅲ组	使用固化剂 A 的黑色、16%填充配方。混合环氧树脂由重量比为 0.1:0.9 的含羧基共聚物 A 和环氧树脂 B。丙酸钙与环氧树脂的重量比和第Ⅱ组中的相同。
对比实验 C *	对照(未稳定化)
实施例 6	配方中含 0.78wt%丙酸钙
实施例 7	配方中含 1.54wt%丙酸钙
实施例 8	配方中含 3.02wt%丙酸钙
并行第Ⅳ组	使用 15wt%含羧基聚合物 A 和固化剂 A 改性的环氧树脂的透明、未填充配方。丙酸钙、乙酸锌和硬脂酸锌具有相同当量的金属离子。
对比实验 D *	对照(未稳定化)
实施例 9	配方中含 1.62wt%丙酸钙
实施例 10	配方中含 1.93wt%乙酸锌
实施例 11	配方中含 5.29wt%硬脂酸锌
并行第Ⅴ组	使用固化剂 A 的黑色、16wt%填充的配方。环氧树脂由重量比为 0.15:0.85 的含羧基聚合物 A 或含羧基聚合物 A 离聚物及环氧树脂 B 组成。
对比实验 E *	对照(未稳定化)

- 实施例 12 按金属离子与酸基的当量比为 0.16:1
由丙酸钙产生的含羧基聚合物 A 离聚物。
- 实施例 13 按金属离子与酸基的当量比为 0.16:1
由乙酸锌产生的含羧基聚合物 A 离聚物。
- 并行第 VI 组 与第 V 组类似
- 对比实验 F* 对照,未稳定化
- 实施例 14 按离子与酸基的当量比为 0.08:1 由乙
酸锌产生的含羧基聚合物 A 离聚物
- 实施例 15 按离子与酸基的当量比为 0.16:1 由乙
酸锌产生的含羧基聚合物 A 离聚物。
- 实施例 16 按 15wt% 含羧基聚合物 A 改性的环氧树
脂 B 计,配方中加 0.5wt% 乙酸锌,使
离子与酸基的当量比为 0.16:1。
- 并行第 VII 组 与第 V 组类似
- 对照实验 G* 对照,未稳定化
- 实施例 17 按离子与酸基的当量比为 0.16:1 由乙
酸钠产生的含羧基聚合物 A 离聚物
- 实施例 18 按离子与酸基的当量比为 0.48:1 由乙
酸锌产生的含羧基聚合物 A 离聚物
- 实施例 19 按 15wt% 含羧基聚合物 A 改性的环氧树
脂 B 计,配方中加 1.55wt% 乙酸锌,

使离子与酸基的当量比为 0.48:1。

实施例 20 按离子与酸基的当量比为 0.16:1 由硬
脂酸锌产生的含羧基聚合物 A 离聚物。

并行第 VIII 组 与第 V 组类似

实施例 21 按离子与酸基的当量比为 0.16:1 由乙
酸锌产生的含羧基聚合物的离聚物。

实施例 22 按离子与酸基的当量比为 0.16:1 由碳
酸锌产生的含羧基聚合物的离聚物。

* 不是本发明的实施例

表 II

在 Werner 和 Pfeleiderer 30mm 挤出机上熔融

混合制得的含羧基聚合物 离聚 物的总结表

实 施 例	金属 盐	金属 盐比 g/min	E A A 比	当量 比	转化 $\%$ ³	区 ¹ °C	区 2—5 °C
12	CaPr ₂	11.7	270	0.16	ND ⁵	52	113-121
13	ZnAc ₂	13.2	270	0.16	100	52	113-121
14	ZnAc ₂	8.8	355	0.08	75	53	109-117
15	ZnAc ₂	17.1	355	0.16	100	51	105-116
17	NaAc	22.5	355	0.16	100	50	104-107
18	ZnAc ₂	47.3	355	0.48	100	48	105-113
20	ZnSt ₂	48.2	355	0.16	44	56	128-139
21	ZnAc ₂	N/A ⁴	140	0.16	100	44	103-111
22	ZnCO ₃	N/A ⁴	140	0.16	100	46	104-111

¹ CaPr₂ , 丙酸钙; ZnAc₂ , 乙酸锌; NaAc, 乙酸钠; ZnSt₂ , 硬脂酸锌。

² 金属离子与酸基的当量比。

³ 金属离子转化为含羧基聚合物 离聚 物的百分数。

⁴ 不可应用, 金属盐与含羧基聚合物 离聚 物进行了预混合, 所示加料率针对于混合物而言。

⁵ 未测定。

表 III

在挤出机上熔融混合制备的改性环氧树脂的总结表

实施例号 或对比实 验号	环氧树 脂类型	E A A 共聚物离聚物型	E A A 聚合物 重量百 分比
C. E. A*	ERA1	C-CPA ²	8
C. E. B*	ERB ³	C-CPA ²	20
C. E. D*	ERB ³	C-CPA ²	15
C. E. E*	ERB ³	C-CPA ²	15
C. E. F*	ERB ³	C-CPA ²	15
C. E. G*	ERB ³	C-CPA ²	15
Ex. 12	ERB ³	C-CPA ² 离聚物 CaPr ₂ ⁴ (0.16:1 当量比)	15
Ex. 13		C-CPA ² 离聚物 ZnAc ₂ ⁴ (0.16:1 当量比)	15

* 不是本发明实施例

1 环氧树脂 A

2 含羧基共聚物 A

3 环氧树脂 B

4 CaPr₂ = 丙酸钙, ZnAc₂ = 乙酸锌, NaAc = 乙酸钠, ZnSt₂ = 硬脂酸锌, ZnCO₃ = 碳酸锌。

表 III (续)

实施例号 或对比实 验号	环氧树 脂类型	E A A 共聚物离聚物型	E A A 聚合物重 量百分比
Ex. 14	ERB1	C-CPA2 离聚物 ZnAc ₂ ³ (0.08:1 当量比)	15
Ex. 15	ERB1	C-CPA2 离聚物 ZnAc ₂ ³ (0.16:1 当量比)	15
Ex. 17	ERB1	C-CPA2 离聚物 NaAc ³ (0.16:1 当量比)	15
Ex. 18	ERB1	C-CPA2 离聚物 ZnAc ₂ ³ (0.16:1 当量比)	15
Ex. 20	ERB1	C-CPA2 离聚物 ZnSt ₂ ³ (0.16:1 当量比)	15
Ex. 21	ERB1	C-CPA2 离聚物 ZnAc ₂ ³ (0.16:1 当量比)	15
Ex. 22	ERB1	C-CPA2 离聚物 ZnCO ₃ ³ (0.16:1 当量比)	15

* 不是本发明实施例

1 环氧树脂 B

2 含羧基共聚物 A

3 CaPr₂ = 丙酸钙, ZnAc₂ = 乙酸锌, NaAc = 乙酸钠,
ZnSt₂ = 硬脂酸锌, ZnCO₃ = 碳酸锌。

表 N

配方重量百分数的总结表

	改性环 氧树脂	ERB ¹	固化剂	流动调节 剂	填料	填料	配万添加剂
并行第 I 组							
对比实验 A *	94.97	---	3.80	1.23	---	---	---
实施例 1	91.49	---	3.66	1.19	---	---	3.66
实施例 2	85.25	---	3.41	1.11	---	---	10.23
并行第 II 组							
对比实验 B *	47.69	47.69	3.82	0.80	---	---	---
实施例 3	47.24	47.24	3.78	0.80	---	---	0.94
实施例 4	46.79	46.79	3.74	0.80	---	---	1.87
实施例 5	45.93	45.93	3.67	0.80	---	---	3.67

* 不是本发明实施例

¹ 环氧树脂 B

表 N (续)

	改性环氧树脂	配B ¹	固化剂	流剂调节剂	填料	填料	配方添加剂
并行第Ⅲ组							
对比实验 C *	39.18	39.18	3.13	1.00	1.50	16.00	---
实施例 6	38.81	38.81	3.10	1.00	1.50	16.00	0.78
实施例 7	38.44	38.44	3.08	1.00	1.50	16.00	1.54
实施例 8	37.73	37.73	3.02	1.00	1.50	16.00	3.02

表 N (续)

	改性环 氧树脂	ERB'	固化剂	流动调节 剂	颜料	填料	配方添加剂
并行第N组							
对比实验 D *	63.46	31.73	3.81	1.00	-	-	-
实施例 9	62.42	31.21	3.75	1.00	-	-	1.62
实施例 10	62.22	31.11	3.73	1.00	-	-	1.93
实施例 11	60.07	30.04	3.60	1.00	-	-	5.29
并行第V组							
对比实验 E *	78.63	-	3.15	1.00	1.50	15.73	-
实施例 12	78.63	-	3.15	1.00	1.50	15.73	-
实施例 13	78.63	-	3.15	1.00	1.50	15.73	-

表 N (续)

	改性环 氧树脂	ERB	固化剂	流动调节 剂	颜料	填料	配万添加剂
并行第VI组							
对比实验F*	78.63	-	3.15	1.00	1.50	15.73	-
实施例14	78.63	-	3.15	1.00	1.50	15.73	-
实施例15	78.63	-	3.15	1.00	1.50	15.73	-
实施例16	78.17	-	3.13	1.00	1.49	15.63	0.59

表 N (续)

	改性环 氧树脂	ERB ¹	固化剂	流动调节 剂	颜料	填料	配方添加剂
并行第Ⅱ组							
对比实验 G *	78.63	---	3.15	1.00	1.50	15.73	---
实施例 17	78.63	---	3.15	1.00	1.50	15.73	---
实施例 18	78.63	---	3.15	1.00	1.50	15.73	---
实施例 19	77.41	---	3.10	0.99	1.48	15.48	1.55
实施例 20	78.63	---	3.15	1.00	1.50	15.73	---
并行第Ⅲ组							
实施例 21	78.58	---	3.15	1.00	1.50	15.77	---
实施例 22	78.58	---	3.15	1.00	1.50	15.77	---

涂料特性总结表

	厚 度 mm (mm)	光泽反射度%			在不同温度下老 化时光泽度改变 相对百分数		
		20°	60°	85°	20°	60°	85°
并行第 I 组							
对比实验 A*, 新鲜	2.7 (0.06858)	10.4	49	101	---	---	---
对比实验 A*, 室温下老化 43 天	2.4 (0.06096)	62.0	98	108	500	100	7
实施例 1, 新鲜	2.6 (0.06604)	18.0	60	81	---	---	---
实施例 1, 室温下老化 43 天	3.2 (0.08128)	20.0	70	89	10	20	10
对比实验 2, 新鲜	2.8 (0.07112)	0.7	4	6	---	---	---
对比实验 2, 室温下老化 43 天	3.0 (0.0762)	0.1	4	4	-90	0	-30

* 非本发明实施例

表 V

涂料特性总结表

	厚 度 m i l (m m)	光 泽 反 射 度 %			在 下 列 温 度 下 老 化 时 光 泽 度 改 变 相 对 百 分 数		
		20°	60°	85°	20°	60°	85°
并行第 II 组							
对比实验 B * , 新鲜	2.9 (0.07366)	2.6	20	58	---	---	---
对比实验 B * , 36℃ 老化 23 小时	2.8 (0.07112)	7.7	41	75	200	100	14
实施例 3, 新鲜	2.8 (0.07112)	3.2	22	74	---	---	---
实施例 3, 36℃ 老化 23 小时	2.5 (0.0635)	9.5	48	84	200	120	14
实施例 4, 新鲜	2.1 (0.05334)	7.7	40	93	---	---	---
实施例 4, 36℃ 老化 23 小时	2.4 (0.06096)	21	67	95	170	70	2
实施例 5, 新鲜	2.2 (0.05588)	10	54	98	---	---	---
实施例 5, 36℃ 老化 23 小时	2.2 (0.05588)	18	65	93	80	20	-5

* 非本发明实施例

表 7 (续)

涂料特性总结表

	厚度 mil (mm)	光泽反射度%			在下列温度下老化时光泽度改变 相对百分数		
		20°	60°	85°	20°	60°	85°
并行第三组							
对比实验 C, 新鲜	2.6 (0.06604)	0.7	9	33	---	---	---
对比实验 C, 40°C 老化 20 小时	2.3 (0.05842)	4.0	31	60	470	240	80
实施例 6, 新鲜	2.4 (0.06096)	1.0	15	67	---	---	---
实施例 6, 40°C 老化 20 小时	2.3 (0.05842)	4.5	33	63	350	120	-6
实施例 7, 新鲜	2.3 (0.05842)	2.4	26	81	---	---	---
实施例 7, 40°C 老化 20 小时	2.7 (0.06858)	5.8	38	75	140	50	-7
实施例 8, 新鲜	2.4 (0.06096)	4.5	37	80	---	---	---
实施例 8, 40°C 老化 20 小时	2.6 (0.06604)	8.5	48	79	90	30	-1

* 非本发明实施例

表 V (续)
涂料特性总结表

	厚 度 mil (mm)	光泽反射度%			在下列温度下老 化时光泽度改变 相对百分数		
		光泽反射度%			在下列温度下老 化时光泽度改变 相对百分数		
		20°	60°	85°	20°	60°	85°
并行第N组							
对比实验D*, 新鲜		2.3 (0.05842)	1.5	13	53	---	---
对比实验D*, 40℃ 老化24小时		1.8 (0.04572)	12	53	79	730	310 50
对比实验D*, 室温下老化27天		1.9 (0.04826)	13	56	48	770	330 60
实施例9, 新鲜		1.9 (0.04826)	2.9	22	80	---	---
实施例9, 40℃ 老化24小时		1.8 (0.04572)	13	53	80	350	140 0
实施例9, 室温下老化27天		2.8 (0.07112)	2.1	16	25	-30	-20 -7

* 非本发明实施例

表 V (续)
涂料特性总结表

	厚度 mil	光泽反射度%			在下列温度下老化时光泽度改变 相对百分数		
		20°	60°	85°	20°	60°	85°
并行第 N 组续							
实施例 10, 新鲜	2.9 (0.07336)	3.	20	27	---	---	---
实施例 10, 40°C 老化 24 小时	3.2 (0.08128)	1.4	12	18	-50	-40	-30
实施例 10, 室温下老化 27 天	2.8 (0.07112)	2.1	16	25	-30	-20	-7
实施例 11, 新鲜	2.9 (0.07336)	1.0	4	3	---	---	---
实施例 11, 40°C 老化 24 小时	2.4 (0.06096)	0.9	3	3	-10	-30	0
实施例 11, 室温下老化 27 天	2.6 (0.06604)	1.0	3	3	0	-30	0

表 V (续)

涂料特性总结表

	厚度 mil	光泽反射度%			在下列温度下老化时光泽度改变 相对百分数		
		20°	60°	85°	20°	60°	85°
并行第 V 组							
对比实验 E*, 新鲜	2.3 (0.05842)	0.1	2	6	---	---	---
对比实验 E, 40°C 老化 24 小时	2.6 (0.06604)	---	14	30	---	640	440
对比实验 E*, 室温下老化 33 天	2.1 (0.05334)	---	13	31	---	560	450
实施例 12, 新鲜	2.1 (0.05334)	0.4	8	35	---	---	---
实施例 12, 40°C 老化 24 小时	2.3 (0.05842)	---	25	49	---	230	40
实施例 12, 室温下老化 33 天	2.2 (0.05588)	---	23	48	---	200	40
实施例 13, 新鲜	2.8 (0.07112)	0.4	6	18	---	---	---
实施例 13, 40°C 老化 24 小时	2.3 (0.05842)	---	6	19	---	0	6
实施例 13, 室温下老化 33 天	2.3 (0.05842)	---	6	18	---	0	0

* 非本发明实施例

表 V (续)

涂料特性总结表

	厚度 mil	光泽反射度%			在下列温度下老化时光泽度改变 相对百分数		
		20°	60°	85°	20°	60°	85°
并行第VI组		---	---	---	---	---	---
对比实验 F*, 新鲜	2.6 (0.06604)	0.1	3	13	---	---	---
对比实验 F*, 40°C 老化 24 小时	2.3 (0.05842)	1.6	17	37	1500	400	190
实施例 14, 新鲜	2.7 (0.06858)	0.3	4	13	---	---	---
实施例 14, 40°C 老化 24 小时	2.4 (0.06096)	0.6	8	26	100	100	4100
实施例 15, 新鲜	3.0 (0.0762)	0.4	7	18	---	---	---
实施例 F, 40°C 老化 24 小时	2.6 (0.06604)	0.4	6	20	0	-4	11
实施例 16, 新鲜	2.6 (0.06604)	0.2	3	8	---	---	---
实施例 16, 40°C 老化 24 小时	2.5 (0.0635)	0.3	5	20	50	60	150

* 非本发明实施例

表 7 (续)

涂料特性总结表

	厚度 mm	光泽反射度%			在下列温度下老 化时光泽度改变 相对百分数		
		20°	60°	85°	20°	60°	85°
并行第Ⅶ组							
对比实验 G*, 新鲜	2.3 (0.05842)	0.1	3	14	---	---	---
对比实验 G*, 40°C 老化 24 小时	2.4 (0.06096)	1.5	16	31	1400	420	120
实施例 17, 新鲜	2.5 (0.0635)	3.9	31	59	---	---	---
实施例 17, 40°C 老化 24 小时	2.3 (0.05842)	5.4	36	58	40	16	-2
实施例 18, 新鲜	2.6 (0.06604)	0.2	4	8	---	---	---
实施例 18, 40°C 老化 24 小时	2.0 (0.0508)	0.3	5	11	50	24	30
实施例 19, 新鲜	2.5 (0.0635)	0.2	4	7	---	---	---
实施例 19, 40°C 老化 24 小时	2.8 (0.07112)	0.2	4	10	0	0	40
实施例 20, 新鲜	2.3 (0.05842)	5.0	34	63	---	---	---
实施例 20, 40°C 老化 24 小时	2.3 (0.05842)	2.7	24	47	-50	-30	-25

* 非本发明实施例

表 V (续)

涂料特性总结表

	厚度 mil	光泽反射度%			在下列温度下老化 化时光泽度改变 相对百分数			
					20°	60°	85°	
		20°	60°	85°	20°	60°	85°	
并行第Ⅷ组								
实施例 21, 新鲜	2.8 (0.07112)	0.5	6	15	---	---	---	
实施例 21, 40℃老化24小时	2.5 (0.0635)	0.8	6	15	60	0	0	
实施例 22, 新鲜	2.8 (0.07112)	0.6	7	16	---	---	---	
实施例 22, 40℃老化24小时	2.2 (0.05588)	1.0	6	14	70	-14	-12	