

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C08F299/04

C08F283/01 C09D 5/03



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 97193500.9

[45] 授权公告日 2003 年 9 月 17 日

[11] 授权公告号 CN 1121435C

[22] 申请日 1997.4.2 [21] 申请号 97193500.9
[30] 优先权
[32] 1996. 4. 3 [33] ES [31] P9600800
[86] 国际申请 PCT/EP97/01655 1997.4.2
[87] 国际公布 WO97/38034 英 1997.10.16
[85] 进入国家阶段日期 1998.9.29
[71] 专利权人 纳幕尔杜邦公司
地址 美国特拉华州
[72] 发明人 J·L·迪罗伊巴里奥
[56] 参考文献
US3953403A 1976.04.27 C08G63/12
US4075261A 1978.02.21 C08L61/20
审查员 李 娟

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 孟八一 齐曾度

权利要求书 1 页 说明书 8 页

[54] 发明名称 涂覆温度敏感性基材及金属基材的
粉末涂料用改性聚酯树脂/有机过氧
化物体系

[57] 摘要

本申请的涂料系统包含：(a) 聚酯树脂，它是羟基化聚酯或羧化聚酯，其链中有不饱和性，(b) 最低固化温度为 140 ~ 190℃ 的有机过氧化物；树脂与有机过氧化物的相对比例，以最终组合物计，树脂为 55 ~ 60% 重量，有机过氧化物为 0.5 ~ 3.0% 重量。使用现用于工业中的体系，所述体系可用来制造涂布温度敏感性基材，例如塑料及金属基材，特别是铝基材所用的粉末涂料。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 可涂于温度敏感性基材及金属基材的粉末涂料所用的改性聚酯树脂/有机过氧化物体系, 其特征在于它们包含:

- 5 a) 聚酯树脂, 它是羟基化的或羧化的聚酯, 在其链中具有不饱和性, 它由多元羧酸或酸酐与多羟基化醇反应而得, 此不饱和性得自烯属不饱和和二元或多元羧酸或酸酐、丙烯酸或甲基丙烯酸和/或它的酯、烯丙基化合物及二环戊二烯, 它的分子量为 2,000 ~ 15,000, 支化度为 2 ~ 4;
- 10 b) 最低固化温度为 140 ~ 190℃ 的有机过氧化物; 以最终组合物计, 树脂与有机过氧化物的相对比例树脂为 55 ~ 60 % 重量, 有机过氧化物为 0.5 ~ 3.0 % 重量。

2. 根据权利要求 1 的改性聚酯树脂/有机过氧化物体系, 其特征在于, 此聚酯树脂玻璃化转变温度为 40 ~ 80℃, 在羧化聚酯的场合, 酸值为 15 ~ 100mg KOH/g, 羟基值为小于 10mg KOH/g, 而在羟基化聚酯的场合, 羟基值为 15 ~ 350 mg KOH/g, 酸值则小于 10mg KOH/g。

- 15 3. 根据权利要求 1 或 2 的改性聚酯树脂/有机过氧化物体系, 其特征在于, 聚酯树脂的玻璃化转变温度为 50 ~ 70℃。

4. 根据权利要求 1 或 2 的改性聚酯树脂/有机过氧化物体系, 其特征在于, 羧化聚酯的酸值为 20 ~ 75 mg KOH/g。

- 20 5. 根据权利要求 1 或 2 的改性聚酯树脂/有机过氧化物体系, 其特征在于, 羟基化聚酯的羟值为 25 ~ 80 mg KOH/g。

6. 根据权利要求 1 或 2 的改性聚酯树脂/有机过氧化物体系, 其特征在于, 聚酯中的烯属不饱和二羧酸或多羧酸或酸酐的百分含量在 5 ~ 50 % 之间变化。

- 25 7. 根据权利要求 1 或 2 的改性聚酯树脂/有机过氧化物体系, 其特征在于, 有机过氧化物选自: 丁酸 3,3-双(叔丁基过氧基)乙酯、1,1-双(叔丁基过氧基)-3,3,5-三甲基环己烷、六甲基四氧杂环壬酮、1,3-双(叔丁基过氧基异丙基)苯、过氧化异丙苯、过氧化苯甲酸叔丁酯, 及 2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧基)己烷。

涂覆温度敏感性基材及金属基材的粉末
涂料用改性聚酯树脂/有机过氧化物体系

5 本发明的技术领域

本发明属于供铝基材涂布的粉末涂料技术领域。

更具体地说，本发明提供一些新型改性聚酯树脂/有机过氧化物体系，它们对下述类型的涂料特别合适，即对目前使用的体系来说免除对健康有害的性能方面有了明显改进，而且在经济上更优越。

10 现有技术

从 60 年代开始，粉末涂料已经被使用，从技术及经济、环境考虑具有很大好处。

粉末涂料是干的固态成膜涂料配制物，事实上，已涂布基材一旦从固化或熔化炉中拿出，就可认为粉末涂料是一种油漆了。

15 粉末涂料一般通过把下列组分混合而配制：

- 树脂
- 固化或硬化剂
- 填料
- 颜料或着色剂
- 其他添加剂

20 一种具体涂料的基本成分或固定成分由树脂/硬化剂体系所限定。其他成分则根据颜色和外观以及此涂料最终将作何种使用而加入。

在全世界最广泛分布的树脂中，可以提及到的是环氧树脂、聚酯树脂及丙烯酸类树脂。

25 在典型的固化剂中，可提及固态脂族胺（例如双氰胺），固态胺衍生物、固态酚醛树脂、固态酸酐化合物、固态封端异氰酸酯加合物、固态聚环氧化合物（例如 TGIC）及固态二羧酸。

现在来看聚酯树脂。主要使用三类体系：

- 聚酯/TGIC（三缩水甘油基异氰脲酸酯），
- 30 - 聚酯/环氧杂化物，
- 聚酯/异氰酸酯（或氨基甲酸乙酯体系）。

这些体系中，在欧洲，对聚酯/TGIC 体系作了广泛的开发，因为它

生成具有很好室外使用性能的涂料，特别是金属基材例如钢及铝（例如暴露于大气的窗或门的铝部分）所用的涂料。

5 这些体系所引起的问题是 TGIC 的高毒性，它是一种诱变特性产物，除了对皮肤及粘液有刺激作用外，还有呼吸毒性等等。从工人的健康着眼，上述这些特征迫使雇主不得不采取有效安全措施，即对个人加以合适保护，并进行适当医学检查，这使得已经很贵的 TGIC，还要承担更大的花费。

因此，近期的研究致力于用较小毒性及更便宜的其他体系代替该聚酯树脂/TGIC 体系。

10 这是激励本发明的开发和完成的根本理由，其推荐使用新改性的聚酯树脂/有机过氧化物体系，以制造涂布在暴露于大气中的铝支持物上用的粉末涂料。

众多的专利中介绍过不同类型树脂中使用有机过氧化物作为固化引发剂，其中可提到的有涉及聚酯树脂的 JP 55027324 及 JP 04227713；
15 有涉及聚烯烃树脂的 JP 57209965A；有涉及环氧树脂的 US 4410680A 及 EP 503866A；有涉及有机聚硅氧烷树脂的 JP 52103427A；以及涉及聚氨酯树脂的 DE 2461416A。

在这些专利中，使用的过氧化物一般例如过氧化二异丙苯，2,5 - 二甲基 - 2,5 - 二（叔丁基过氧）己烷，2,5 - 二甲基 - 2,5 - 二（叔
20 丁基过氧）- 3 - 己烯，2,5 - 二甲基 - 2,5 - 双（2 - 乙基己酰基过氧）己烷，过氧化苯甲酰，过氧化对 - 氯苯甲酰，过苯甲酸叔丁酯，过氧化环己酮，氢过氧化枯烯，氢过氧化叔丁基，等等。

使用这些体系，在非常不同类型的基材上获得了不同质量的涂层。

有关更具体涉及用有机过氧化物进行固化的聚酯树脂的专利可以
25 提到下列这些：JP 49128939，JP 49040348，JP 55025462，DE 2332749，JP 54150440，JP 55027307，JP 56100870，JP 55003416，JP 54158440，JP 52150443，JP 49129725 及 JP 49093425。这些专利的大多数，在制备共聚物或生产树脂的过程中加入有机过氧化物。此外，在大多数情况中，由这些体系所得的涂料用于钢基材上。

30 按照 JP 52250443，54150440，54158440，55027307 及 56100870，聚酯粉末含有游离基产生剂同时含金属或金属化合物，或同时含特异性捕获游离基化合物，或吸附在细无机粉末上。

JP 04227713 描述了由饱和及不饱和羧酸、饱和及不饱和醇以及作为固化剂的有机过氧化物〔例如 2,5 - 二甲基 - 2,5 - 二(叔丁基过氧)己烷〕制得的聚酯,此聚酯适用于粉末涂覆材料。它们在室温下迅速固化。

- 5 按照 JP 55025462, 粉末组合物含有由芳族二羧酸、二羟基丙烷得到的不饱和聚酯, 不饱和键树脂及游离基产生剂(例如过氧化环己酮), 这种组合物还可含有低分子量聚酯、颜料及固化剂。烘烤在 140 ~ 240 °C 下进行 3 ~ 14 分钟。

10 在 JP 56060911 中, 粉末漆组合物含有由不饱和二羧酸及多价醇制得的不饱和聚酯, 作为固化催化剂的有机过氧化物, 和/或固化助催化剂。将此组合物在 160 ~ 230 °C 烘烤 5 ~ 30 分钟。

在指出了由上述各段落所表明的现有技术状态之后, 我们推荐新的改性聚酯树脂/有机过氧化物体系, 它们克服了 TGIC 的毒性和价高等缺点, 它们能在低温下和短时间内进行烘烤, 而且它们特别适用于铝基材。

本发明的详细描述

本发明如其题目所指出的, 涉及供粉末涂料用的新改性聚酯树脂/有机过氧化物体系, 此涂料特别适用于涂布铝基材, 而且具体用作将会置于室外的装饰涂料及保护涂料。

- 20 本发明涉及以分子量合适的饱和或支化聚酯树脂为基础的涂料, 它能够通过有机过氧化物所获游离基的作用进行交联, 这使之能配制熔融粘度合适、玻璃化温度高于 40 °C、贮存时化学和物理性能稳定的粉末涂料。

25 本发明的聚合物或树脂是羟基化或羧基化聚酯, 在其链中具有不饱和性, 通过多元羧酸或酸酐与多羟基化醇反应而制得。可按照下述方法获得聚酯中的不饱和性:

- a) 使用烯属不饱和二-或多羧酸或者酸酐;
- b) 使用丙烯酸或甲基丙烯酸和/或其酯作为羟基化聚酯的封链剂;
- c) 使用烯丙基化合物及其衍生物作为羧基化聚酯的封链剂;
- 30 d) 用二环戊二烯改性的烯属不饱和聚酯。

通过游离基加成其双键上并借助游离基机理聚合物的官能团可以进行交联, 而所述游离基是由有机过氧化物经热分解或化学分解而获得

的。调节聚合物分子量的端羟基官能团或端羧基官能团，用封端的异氰酸酯、胺树脂、羟烷基酰胺及芳族或脂族环氧树脂，同样也使之产生双交联。

本发明的不饱和粘结剂或聚合物的数均分子量 M_n 在 2,000 - 15,000 之间变化，聚合物的支化度为 2 - 4。

在不饱和聚酯具有羧酸官能团的场合，酸值（作为中和 1 克树脂中的游离酸所需氢氧化钾毫克数测量出）可在 15 - 100mg KOH/g 之间变化，优选为 20 - 75，而羟值小于 10mg KOH/g。

此聚酯可具有过量羟基，在此情况下，羟值（它表示为：中和 1 克聚酯树脂皂化时所释出的过量乙酸所需的氢氧化钾毫克数）可在每克样品 15 - 350mg KOH 之间变化，优选为 25 - 80。酸值小于 10mg KOH/g。

本发明的聚酯包括含 2 - 36 个碳原子的一个或多个脂族、芳族或脂环二羧酸或多羧酸或酸酐或它们的甲酯类的酯化反应产物，这些酸的例子是己二酸、琥珀酸、癸二酸、辛二酸、壬二酸、癸烷二羧酸、戊二酸、间苯二甲酸、邻苯二甲酸或酸酐、萘二甲酸、六氢邻苯二甲酸或酸酐、1,4 - 环己烷二甲酸、二聚脂肪酸及偏苯三酸酐。通过加入含 2 - 18 个碳原子的脂族或芳族单羧酸或它们的甲酯可以调节聚合物的分子量。上述酸（一种或多种）或酸酐（一种或多种）相对于全部聚合物的百分数在 20 - 70 %、优选 30 - 60 % 之间变动。

本发明聚合物的不饱和性通过使用烯属不饱和二羧酸或多羧酸或酸酐而获得，这些酸或酸酐例如是马来酸或酸酐、四氢邻苯二甲酸或酸酐、富马酸六氯 - 内 - 亚甲基四氢邻苯二甲酸或酸酐、甲基马来酸、衣康酸或二环戊二烯与甲基马来酸、衣康酸、马来酸或富马酸的加合物。

不饱和酸或酸酐所占百分数对本发明的主题是十分重要的；此百分数在 5 - 50 %、优选 10 - 40 % 间变化。

适用于合成聚酯的多羟基化醇的例子是：乙二醇、1,2 - 或 1,3 - 丙二醇、2 - 甲基丙二醇、二甘醇、一缩二丙二醇、1,4 - 丁二醇、2,3 - 丁二醇、1,6 - 己二醇、1,5 - 戊二醇、新戊二醇、环己烷二甲醇、三甘醇、新戊二醇羟基新戊酸酯、四甘醇、聚乙二醇、一缩二丁二醇或聚丁二醇、三甲基戊二醇、丁基乙基丙二醇、甘油、三羟甲基丙烷、己三醇、季戊四醇、山梨醇、三羟甲基乙烷，及三（2 - 羟乙基）异氰脲酸酯。这些化合物所占百分数可以在 10 - 60 %、优选 10 - 50 % 变化。

本发明聚酯的不饱和性，如上所述可通过酯化或羟基化聚酯与丙烯酸或甲基丙烯酸及它们的酯类的酯转移反应而制得，作为其结果，得到了链端官能化的聚酯。

5 用双键使聚合物的链官能化的另一体系是烯丙醇或它的衍生物与羧化聚酯的反应，例如烯丙醇、丙氧基化烯丙醇、三羟甲基丙烷二烯丙醚、季戊四醇三烯丙醚，等等。

用于本发明的不饱和聚酯的玻璃化转变温度 (T_g) 为 $40 \sim 80^\circ\text{C}$ ，优选为 $50 \sim 70^\circ\text{C}$ ，以赋予此体系所需的贮存稳定性。

10 关于固化引发剂，如上所述，采用可通过热或化学反应而产生游离基的有机过氧化物。

特别适用于本发明的有机过氧化物列于下面的表 1 中，在表 1 中也指出了这些化合物的最低固化温度。

表 1

过氧化物	温度
丁酸 3,3 - 双(叔丁基过氧)乙酯	150°C
1,1 - 双(叔丁基过氧) - 3,3,5 - 三甲基环己烷	140°C
六甲基四氧杂环壬酮	190°C
1,3 - 双(叔丁基过氧异丙基)苯	170°C
过氧化二异丙苯	160°C
过苯甲酸叔丁酯	140°C
2,5 - 二甲基 - 2,5 - 二(叔丁基过氧)己烷	170°C

15 在加至聚酯树脂或配方中任何其它组分之前，把涂料配方中的过氧化物与配方其余组分进行混合及挤出，而把过氧化物加入，或者是在制造过程的最后用特殊的加入技术把过氧化物加入。

以最终配制物来看，树脂与有机过氧化物的相对比例可以在树脂为 $55 \sim 60\%$ 重量，有机过氧化物为 $0.5 \sim 3\%$ 重量范围内变化。

20 所用的添加剂是粉末涂料中常用的一些：表面活性剂、光稳定剂、抗氧剂、催化剂、电导校正剂、阻燃剂，等等。

通过使粉末颗粒上带静电，随后喷到被涂物质上，而把此涂料涂布到铝基材上。也可使其浸在流态化涂布床中而进行涂布。

在超过 100°C 的加热炉(采用对流法、辐射法、感应法或其他办法)中进行聚合和固化。停留时间在 $20 \sim 30$ 秒与若干分钟之间变化。这取

决于所选加热炉的类型及所选温度。因此,当采用比 100 °C 略高的温度,例如 120 - 140 °C 时该固化时间为几分钟。

从上述可以看出, 本发明的改性聚酯树脂/有机过氧化物体系比现有技术明显优越。

5 第一方面, 它们实现了把所用的有害而昂贵的固化剂换成很便宜及对健康和环境没什么害处的有机过氧化物。

其次，它们使所制得的粉末涂料能在比目前所用该涂料低的温度下固化，能降低应用成本。

第三，在温度敏感性基材（例如塑料）和金属基材上，特别是在铝
10 基材上，获得具有特殊性能和高电阻的涂层。当涂布温度敏感性基材例
如塑料时，可使用导电性底涂层。

本发明的具体实施方案

本发明用下列实施例作进一步解释，此实施例不企图限制本发明的范围。

15 实施例

(1) 本发明的粉末涂料的配方

	% 重量
颜料 (1)	20.00 - 30.00
树脂 (2)	55.00 - 60.00
固化引发剂 (3)	0.50 - 3.00
校正添加剂 (4)	0.45 - 1.00
校正添加剂 (5)	0.25 - 0.50
稳定剂 (6)	0.05 - 0.25
增量剂 (7)	10.00 - 20.00

(1) 二氧化钛

(2) 改性聚酯

(3) 过氧化二异丙苯

20 (4) 丙烯酸酯共聚物

(5) 聚丙烯蜡

(6) 亚磷酸酯

(7) 硫酸钡

(2) 此涂料的制法可按三种不同的可能制法来进行, 这取决于选

择什么体系来加入有机过氧化物:

第一制法

A. - 称重以后, 此配方的其余组分和有机过氧化物在合适掺合机中进行掺合。

- 5 B. - 在完全控温条件下, 以机械作用的方式, 把上述制得的掺合物通过已适当调整过的挤出机, 在挤出机中, 配方中不同组分进行适当匀化作用。

把已挤出的产物迅速冷却, 以避免可能的预聚合, 然后把它研磨。

- 10 C. - 把产物转变为粒度为 1 ~ 500 微米的粉末, 从而将本制法的最
后一步完成。

第二制法

在这一制法中, 预先将有机过氧化物加在树脂中或配方其他组分中。

- 15 A. 把不同组分 (包括已加入有机过氧化物的那些) 系统称重, 并在合适的掺合机中进行掺合。

B. 与第一制法相同。

C. 与第一制法相同。

第三制法

在制法的附加步骤中最后将有机过氧化物加入。

- 20 A. 在与上述制法相同条件下把除有机过氧化物之外的所有组分进行称重及掺合。

B. 与上述二种制法相同。

C. 与上述二种制法相同。

- 25 D. 在这一附加步骤中, 采用特别的加料和掺合技术, 将纯的, 或者固态或液态原批料有机过氧化物加入。

(3) 如上所述, 可以采用工业中流行使用的技术把制成的涂料涂到铝基材上。

A. 采用粉末涂料静电喷涂法。

- 30 这一体系是工业中最常用的一种, 它包括借助于一个合适的喷枪, 赋予粉末颗粒粘附于支持物上所需静电荷, 通过二者电性相反而将其粘附到支持物上。

为转移静电荷, 可基本使用两个体系:

第一个体系：用压缩空气将粉末颗粒驱赶过喷枪。安装在后者端部的一个电极产生高电压，此高电压马上转移到粉末上。

第二个体系：在此情况下，为促进粉末充上静电，所用该技术使粉末颗粒之间产生摩擦（而颗粒是与用于驱赶它们的空气混合在一起的），而喷枪本身（它用特种塑料 PTFE 制造）则促使电子从涂料离开，使后者带相反电荷。

B. 采用流态化床

把粉末涂料放在一个具有多孔底部的容器中，此底部在压力下促使空气通过，而且以稳定流速通过，这使涂料产生立即流态化。

10 把被涂布的材料浸于这一介质中，因而涂料淀积在它的表面，这是因为静电荷已被赋予后者，或者因为已将该材料进行预热。

在所有情况下，通过涂料的相应聚合，则涂布完成。而聚合是在一个炉子中经一定时间进行的，根据所选择的温度，此时间在 20 - 30 秒与若干分钟之间变化。

15