



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101952048 B

(45) 授权公告日 2014. 04. 02

(21) 申请号 200880104251. 7

(22) 申请日 2008. 08. 18

(30) 优先权数据

07381061. 6 2007. 08. 24 EP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2010. 02. 24

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2008/073421 2008. 08. 18

(87) PCT国际申请的公布数据

W02009/029432 EN 2009. 03. 05

(73) 专利权人 杜邦粉末涂料伊韦里卡有限公司

地址 西班牙巴塞罗纳

(72) 发明人 C · 罗德里格斯 - 桑塔马塔

V · 雷科夫斯基 E · 马雷利

(74) 专利代理机构 中国专利代理 (香港) 有限公

司 72001

代理人 段晓玲 孙秀武

(51) Int. Cl.

B05D 1/06 (2006. 01)

B05D 7/16 (2006. 01)

(56) 对比文件

US 4091049 , 1978. 05. 23, 说明书第 4 栏
第 17-47 行, 第 7 栏第 15-26 行, 说明书第 8 栏第
11-12 行, 第 10 栏第 53-54 行 .

US 5525370 A, 1996. 06. 11, 全文 .

CN 1836794 A, 2006. 09. 27, 全文 .

W0 2007/075777 A, 2007. 07. 05, 全文 .

审查员 贾燕

权利要求书1页 说明书10页

(54) 发明名称

对铝基底进行粉末涂覆的方法

(57) 摘要

本发明提供了对铝基底表面进行粉末涂覆的方法, 所述方法包括以下步骤 :a) 通过无色化学处理工艺预处理铝基底表面, b) 涂覆透明的粉末涂料组合物, 所述组合物基于至少一种 (甲基) 丙烯酸类树脂和至少一种选自聚酯树脂和聚氨酯树脂组成的组的树脂, 从而提供在 60° 角处在 1 至 20 光泽度单位范围内的低光泽固化涂层, 并固化所述涂料组合物。本发明的方法使得能够提供所期望的被涂覆表面的特殊效应, 其实现了使用阳极氧化工艺所产生的效应, 称为“阳极氧化效应”。所述基底的单层涂层还可能提供所固化涂层的高外观和光滑度, 对无底层涂料的铝基底表面的强粘附性, 以及所固化涂层的优异的硬度、耐腐蚀性、耐气候性和光不褪色性。

1. 对铝基底表面进行粉末涂覆的方法,所述方法包括以下步骤:

a) 通过无色化学处理工艺预处理所述铝基底表面,

b) 涂覆透明的粉末涂料组合物,所述粉末涂料组合物基于至少一种(甲基)丙烯酸类树脂和至少一种选自聚酯树脂和聚氨酯树脂的树脂,并固化所述涂料组合物,其中所述透明的粉末涂料组合物包含 4:1 至 1:3 比率的至少一种聚氨酯树脂和至少一种(甲基)丙烯酸类树脂;

其中所述透明的粉末涂料组合物包含:

A) 30 至 90 重量%的至少一种缩水甘油基一官能化的(甲基)丙烯酸类树脂,

B) 30 至 90 重量%的至少一种羧基官能化的聚氨酯树脂,

C) 0.01 至 10 重量%的至少一种交联剂,和

D) 0.05 至 30 重量%的至少一种涂料添加剂、颜料和/或染料和/或填料,包含 0 至 10 重量%的至少一种颜料和/或染料,从而提供根据 DIN67530(I S02813) 在 60° 角处在 1 至 20 光泽度单位范围内的低光泽固化涂层,以及所述固化涂层的表面结构,所述表面结构的特征在于如力学轮廓术傅立叶分析所测,积分 1 的值在高于 8.00E+00 的范围内,并且其中所述重量百分数是按所述粉末涂料组合物的总重量计的,

其中所述组合物的所有组分的重量百分数的和是 100%。

2. 根据权利要求 1 的方法,其中涂覆透明的粉末涂料组合物以提供在 60° 角处在 1 至 15 光泽度单位范围内的低光泽固化涂层。

3. 权利要求 1 的方法,其中积分 1 的值在 1.00E+01 至 1.40E+01 的范围内。

4. 根据权利要求 1 的方法,其中涂覆透明的粉末涂料组合物,所述组合物包含 0.1 至 10 重量%的至少一种颜料和/或染料作为组分(D)。

5. 根据权利要求 1 或 4 的方法,其中所述至少一种颜料和/或染料选自透明的和/或半透明的颜料和/或染料,所述颜料和/或染料由氧化铁颜料、基于金属络合物的染料、微粉化的二氧化钛、炭黑组成。

6. 根据权利要求 1 的方法,其中涂覆透明的粉末涂料组合物,所述组合物包含至少一种缩水甘油基(甲基)丙烯酸类树脂作为(甲基)丙烯酸类树脂,所述树脂具有在 400 至 700 范围内的环氧当量 EEW 和在 40 至 70°C 范围内的玻璃化转变温度 Tg。

7. 根据权利要求 1 至 6 中任一项的方法制备的制品。

对铝基底进行粉末涂覆的方法

发明领域

[0001] 本发明涉及对铝基底表面进行粉末涂覆的方法以在铝基底表面上提供特殊效应以用于建筑和工业市场中的内部和外部应用。

[0002] 相关领域说明

[0003] 基于铝的材料被越来越多地用于建筑市场中并且用于工业和装饰应用。

[0004] 铝建筑部件或者元件常常需要通过将它们表面进行特殊整理而制备以提供优异的特殊效应和保护,因此它们通常通过所谓的“阳极氧化工艺”来进行整理。所述阳极氧化工艺是电化学工艺,其中铝表面被转变成氧化铝。所得的氧化铝与铝基牢固结合,并且其为表面提供优异的硬度、耐腐蚀性、耐气候性和光不褪色性。可使用有机染料来将所得的氧化物薄膜染色。虽然为铝表面提供了所期望的特性,但是阳极氧化工艺需要使用强酸和强碱,因此可能造成危害和废物处理的问题。此外,该工艺可能在金属表面上提供不可取的单色部分,并且可能由于表面裂纹而导致拉伸断裂。

[0005] 阳极氧化工艺的一个替代工艺是涂覆,尤其是使用粉末涂料组合物。此类粉末组合物可在固化的涂层上提供特定的金属效应,如色移、珠光、荧光。一般的金属颜料被用来产生此类涂层。WO 03/033172 公开了一种两部分粉末涂覆体系,该涂覆体系提供有颜色的和金属效应的着色,其中第一部分粉末体系包含金属的和有颜色的颜料并且形成底层,而其中第二部分粉末体系不含有颜色的颜料并且形成透明涂层。

[0006] 提供此类金属效应的粉末涂料组合物可显示出与由铝的阳极氧化所得的所需效应差的色彩匹配,并且它们可能显示出与可见的所谓“橘皮”效应相关的差的光滑度。此外,所得的涂层需要用至少第二层例如透明涂层保护,并且由于生产线的生产能力这不会被重视。

[0007] 需要提供基于粉末涂覆工艺的涂层,该涂覆工艺提供具有所期望的特

[0008] 需要提供基于粉末涂覆工艺的涂层,该涂覆工艺提供具有所期望的特殊效应的涂层,其具有已知的阳极氧化工艺产生的优异表面效应,并且实现了建筑涂料应用的需要,如高外观和光滑度。此外,所期望的特性应通过粉末涂料组合物的单层涂覆而提供。

[0009] 发明概述

[0010] 本发明提供一种对铝基底表面进行粉末涂覆的方法,所述方法包括以下步骤

[0011] a) 通过无色化学处理工艺预处理铝基底表面,

[0012] b) 涂覆透明的基于至少一种(甲基)丙烯酸类树脂和至少一种选自聚酯树脂和聚氨酯树脂的树脂的粉末涂料组合物,从而提供根据 DIN 67530 (ISO2813) 在 60° 角处在 1 至 20 光泽度单位范围内的低光泽固化涂层,并固化涂料组合物。

[0013] 根据本发明的方法使得可能提供所期望的被涂覆表面的特殊效应,其实现了使用阳极氧化工艺所产生的效应,在下文中称作“阳极氧化效应”。

[0014] 所述基底的单层涂层可能还提供所固化涂层的高外观和光滑度,对无底层涂料的铝基底表面的强粘附性,以及所固化涂层优异的硬度、耐腐蚀性、耐气候性和光不褪色性。

[0015] 发明详述

[0016] 通过阅读下列发明详述,本领域的技术人员将更容易了解本发明的特点和优点。应当理解,为清楚起见,在参照不同实施方案的上文和下文中所描述的本发明的那些特点可在单个实施方案中以组合的方式给出。反之,为简化起见在参照单个实施方案中描述的本发明的多个特点也可以分别给出,或以任何子组合给出。此外,单数所指的内容也可以包括复数(例如,“一个”和“一种”可以指一个、或者一个或多个),除非上下文特别地另外指明。

[0017] 可使用略微高于或低于指定范围的变化以获得与所述范围内值基本上相同的结果。而且,公开的这些范围均应视为连续的范围,包括最大值和最小值之间的每一个值。

[0018] 根据本发明的工艺提供具有低光泽度的涂层,所述光泽度在 60° 角处在1至20光泽度单位的范围内,优选在1至15光泽度单位的范围内。

[0019] 所述光泽度根据DIN 67 530(ISO2813)在 60° 角处测得。通常,可将光泽度调节到1至130光泽度单位的范围内。低光泽度通常具有1至30光泽度单位范围内的光泽度,而中等光泽的抛光面在30至70光泽度单位的范围内。

[0020] 根据本发明的工艺提供涂层,使得所述固化涂层的表面结构的特征在于通过力学轮廓术傅立叶分析测得的积分1的值(value of integral1)在高于 $8.00E+00$ 的范围内,优选在 $1.00E+01$ 至 $1.40E+01$ 的范围内。

[0021] 根据本发明的力学轮廓术傅立叶分析是指使用本领域技术人员已知的Hommeltester(Hommel, Germany)进行的表面结构分析,其中表面轮廓在15mm的扫描长度上记录。根据DIN EN 10049,根据平均粗糙度系数Ra的值估算力学轮廓测量值给出关于表面结构的整体信息。通过精确的定位工作台,将样本在双线扫描之间移动微小的距离。对于15mm的扫描长度,使用2.5mm的截止波长在粗糙和波状轮廓之间分割。表示表面轮廓的计算出的正弦波和余弦波的振幅平方(强度,以 μm^2 为量度)对相应的波数(波长倒数)作图。积分1是1至10mm的波长范围内振幅的平方和。

[0022] 根据本发明的工艺包括步骤a):通过无色化学处理工艺预处理铝基底表面以防止表面腐蚀并且使表面无油脂或其它污染物。此类化学预处理工艺的实例是无铬表面处理。可使用产生无色表面的本领域已知的所有无铬预处理以满足所期望的阳极氧化效应。例如,在第一阶段清洁铝基底表面,在第二阶段用水冲洗,而最终在第三阶段用形成化学转化涂层的水溶液润湿,使液膜变干。例如,此类工艺可包括以下步骤:a)用包含无机酸的酸性水溶液冲洗铝基底表面,b)用水冲洗,c)使表面与无铬且无聚合物的酸性水溶液接触。步骤c)的溶液可包含不同浓度和不同pH值的络合的氟化物,例如钛(Ti)和锆(Zr)络合的氟化物,也可以是它们的混合物。在随后的干燥之后,可产生2至15毫克/平方米重的层(以钛/锆金属计算)。

[0023] 根据本发明的方法包括步骤b):涂覆透明的基于至少一种(甲基)丙烯酸类树脂和至少一种选自聚酯树脂和聚氨酯树脂的树脂的粉末涂料组合物。

[0024] 术语(甲基)丙烯酸类旨在分别表示丙烯酸类和/或甲基丙烯酸类。

[0025] 合适的(甲基)丙烯酸类树脂是不饱和的树脂,例如由烷基(甲基)丙烯酸酯与缩水甘油基(甲基)丙烯酸酯和烯属单体制备的共聚物;官能化树脂,例如聚酯(甲基)丙烯酸酯、环氧(甲基)丙烯酸酯、聚氨酯(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸缩水甘油酯。

[0026] 优选地使用至少一种缩水甘油基(甲基)丙烯酸类树脂。

[0027] 所述缩水甘油基-官能化的(甲基)丙烯酸类树脂优选地具有在 300 至 2000 范围内,优选地在 400 至 700 范围内的环氧当量 (EEW) 和在例如 30 至 80℃,优选地 40 至 70℃ 范围内的玻璃化转变温度 T_g,环氧当量通过 ADSAM142 方法测定;ADSAM142 是使用自动滴定器 (Brinkman Metrohm751GPD Titrino) 的 EEW 测试的方法代码并且是本领域的技术人员已知的;T_g 通过差示扫描量热法 (DSC) 测定。

[0028] 对于本发明尤其优选的是具有在 400 至 700 范围内的 EEW 的缩水甘油基官能化的(甲基)丙烯酸类树脂。

[0029] 缩水甘油基-官能化的(甲基)丙烯酸类树脂的实例是缩水甘油基官能化的丙烯酸类树脂或得自其的共聚物,例如 Isocryl[®] EP570 (Worlee Chemie GbmH)、Almatex[®] PD 7610[®]、Almatex[®] PD 7690、Almatex[®] PD-1700、Almatex[®] PD-6190 (Anderson Development Co.)、Synthacryl[®] 700、Synthacryl[®] 710 (Cytec Surface Specialties)、FinePlus[®] AC2490、FinePlus AC2660 (DIC)。

[0030] 所述(甲基)丙烯酸类树脂具有优选地在 40 至 70℃ 范围内的玻璃化转变温度 T_g,T_g 通过差示扫描量热法 (DSC) 测定。

[0031] 所述(甲基)丙烯酸类树脂的数均摩尔质量 M_n 在例如 2000 至 15,000 的范围内,M_n 通过或将通过凝胶渗透色谱法 (GPC;二乙烯基苯交联的聚苯乙烯作为固定相,四氢呋喃作为液相,聚苯乙烯为标准物) 测得。

[0032] 结晶的和/或半结晶的(甲基)丙烯酸类树脂也是能用的,其具有优选地在例如 50 至 150℃ 的范围内的 T_m (熔融温度),T_m 通过 DSC 方法测定。

[0033] 所述(甲基)丙烯酸类树脂可包含自交联树脂,其包含本领域技术人员已知的可交联官能团。它们还可通过本领域技术人员已知的适于(甲基)丙烯酸类树脂的交联剂交联。实例是脂环族、脂族或芳族的聚异氰酸酯;包含环氧基团的交联剂,例如三缩水甘油基异氰脲酸酯 (TGIC);基于二甘醇的多缩水甘油醚;缩水甘油基-官能化的(甲基)丙烯酸类共聚物;以及包含氨基、酰氨基、(甲基)丙烯酸酯和/或羟基、以及乙烯醚的交联剂。此外,常规的交联剂如双氰胺硬化剂、羧酸硬化剂或酚类硬化剂是可用的。优选的是包含氨基、酰氨基、和/或羟基的交联剂的使用,所述交联剂按所述透明的粉末涂料组合物的总重量计在例如 0.1 至 15 重量%,优选地 0.1 至 5 重量%的范围内。

[0034] 本发明的透明的粉末涂料组合物可包含作为另外的组分的粉末涂覆技术中的常规组分,如本领域技术人员已知的添加剂和填料。所述组分以本领域技术人员已知的常规量使用,例如基于所述粉末涂料组合物的总重量计 0.01 至 25 重量%。

[0035] 为了涵盖阳极化效应所有的微妙之处,所述透明的粉末涂料组合物可通过至少一种颜料和/或染料染色。所述至少一种颜料和/或染料可以是透明的和/或半透明的,其可以是本领域的技术人员已知的任何常规的有机或无机类型的涂料颜料和/或染料,其根据本发明的工艺被选择以提供所需光泽度和表面结构(由力学轮廓术傅立叶分析测得)的涂层以及所期望的涂层颜色。

[0036] 所述至少一种颜料和/或染料的量依赖于颜料和/或染料的类型,并且按所述总粉末涂料组合物的重量计在例如 0 至 10 重量%的范围内。

[0037] 添加剂为例如除气助剂、流动控制剂、消光剂、蜡、织构化剂、填料(增量剂)、光引发剂、催化剂、以及染料。还可向所述粉末涂料组合物中添加具有抗微生物活性的化合物。

可用的填料的实例是二氧化硅、硅酸铝、硫酸钡、以及碳酸钙。也优选使用无填料的粉末涂料组合物。

[0038] 所述交联反应可通过根据本发明的透明的粉末涂料组合物中存在的已知的催化剂由热交联进一步加速。此类催化剂例如锡盐、磷化物、胺、酰胺和咪唑。可基于所述粉末涂料组合物的总重量计以例如 0.02 至 3 重量%的量使用它们。

[0039] 为了引发自由基聚合,所述透明的粉末涂料组合物可包含光引发剂。合适的光引发剂包括例如在 190 至 600nm 的波长范围内有吸收的那些。用于自由基固化体系的光引发剂的实例为苯偶姻及衍生物、苯乙酮及衍生物、二苯甲酮及衍生物、噻吨酮及衍生物、蒽醌、有机磷化合物(例如酰基膦氧化物)。可以按所述粉末涂料组合物的总重量计例如 0 至 7 重量%的量使用光引发剂。

[0040] 在第一实施方案中,可使用包含至少一种聚酯树脂和至少一种(甲基)丙烯酸类树脂的透明的粉末涂料组合物。所述至少一种聚酯树脂和所述至少一种(甲基)丙烯酸类树脂可以 4:1 至 1:3,优选 3.5:1 至 2:2 的比率使用。

[0041] 合适的(甲基)丙烯酸类树脂是如上所述的那些。

[0042] 合适的聚酯为饱和的和饱和的聚酯。可按照例如 D. A. Bates, The Science of Powder Coatings, 第 1 和 2 卷, Gardner House, London, 1990 中所述,通过多元羧酸和酸酐和/或它们的酯与多元醇反应,以常规方法制备它们。饱和的聚酯可通过自由基聚合交联并且可以是预聚物,如聚合物和低聚物,每分子包含一个或多个自由基可聚合的烯属双键。

[0043] 合适的多元羧酸和酸酐和/或它们的酯的实例包括马来酸、富马酸、丙二酸、己二酸、1,4-环己二酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸、丙烯酸、以及它们的酸酐形式、或它们的混合物。合适的醇的实例为苕醇、丁二醇、己二醇、二甘醇、季戊四醇、新戊二醇、丙二醇、以及它们的混合物。

[0044] 可使用含羧基和羟基的聚酯的混合物。根据本发明的羧基-官能化聚酯具有 10 至 100mg 的 KOH/g 树脂,优选地 10 至 50mg 的 KOH/g 树脂的酸值,而所述羟基-官能化聚酯具有 10 至 400mg 的 KOH/g 树脂,优选 20 至 100mg 的 KOH/g 树脂的 OH 值。

[0045] 优选的是使用羧基-官能化聚酯。

[0046] 所述聚酯具有优选地在例如 35 至 70°C 范围内的玻璃化转变温度 T_g , T_g 通过差示扫描量热法(DSC)测定。

[0047] 所述聚酯的数均摩尔质量 M_n 优选地在例如 2000 至 10,000 的范围内, M_n 通过或将通过凝胶渗透色谱法(GPC;二乙烯基苯交联的聚苯乙烯作为固定相,四氢呋喃作为液相,聚苯乙烯为标准物)测得。

[0048] 结晶的和/或半结晶的聚酯也是可使用的,其具有优选地在例如 50 至 150°C(要核对)范围内的 T_m (熔融温度), T_m 通过 DSC 方法测定。

[0049] 所述聚酯可包含自交联树脂,其包含本领域技术人员已知的可交联官能团。它们还可通过本领域技术人员已知的适于聚酯的交联剂来交联。实例是脂环族、脂族或芳族的聚异氰酸酯;包含环氧基团的交联剂,例如三缩水甘油基异氰脲酸酯(TGIC);基于二甘醇的多缩水甘油醚;缩水甘油基-官能化的(甲基)丙烯酸类共聚物;以及包含氨基、酰氨基、(甲基)丙烯酸酯和/或羟基、以及乙烯醚的交联剂。此外,常规的交联剂如双氰胺硬

化剂、羧酸硬化剂或酚类硬化剂是可用的。优选的是使用包含氨基、酰氨基、和 / 或羟基的交联剂,所述交联剂按所述透明的粉末涂料组合物的总重量计在例如 0.5 至 15 重量%的范围内。

[0050] 在第二实施方案中,可使用包含至少一种聚酯树脂和至少一种(甲基)丙烯酸酯树脂的组合以及特定的一类提供上述阳极氧化效应的至少一种颜料和 / 或染料的透明的粉末涂料组合物。

[0051] 合适的(甲基)丙烯酸类树脂是如上所述的那些。

[0052] 合适的聚酯是如上所述用于第一实施方案的饱和的和不饱和的聚酯。

[0053] 所述至少一种聚酯树脂和所述至少一种(甲基)丙烯酸类树脂可以按针对第一实施方案所述的比率使用。

[0054] 第二实施方案的粉末涂料组合物可包含按总的粉末涂料组合物计 0.1 至 10 重量%,优选 0.1 至 5 重量%,并且最优选 0.1 至 3 重量%的至少一种颜料和 / 或染料。所述至少一种颜料和 / 或染料可以是透明的和 / 或半透明的,其可以是本领域的技术人员已知的任何常规的有机或无机类型的涂料颜料和 / 或染料,其根据本发明的工艺被选择以提供所需光泽度和表面结构(由力学轮廓术傅立叶分析测得)的涂层以及所期望的涂层颜色。

[0055] 透明的和半透明的颜料和 / 或染料的实例是氧化铁颜料如 **Sicotrans[®]** (BASF) 颜料,基于金属络合物的染料如 **NEOZAPON[®]** (BASF)、**ORASOL[®]** (Ciba)、**Nymco[®]** (Heubach)、**Savinyl[®]** (Clariant),微粉化的二氧化钛,炭黑。

[0056] 除了透明的和 / 或半透明的颜料和 / 或染料之外,还可以按总的粉末涂料组合物计在例如 0.01 至 5 重量%范围内的量来使用部分的颜色传递颜料和 / 或染料。颜色传递颜料的实例为金属颜料,例如叶片性的和非叶片性的金属颜料,其基于银、铜、铝、无机的和 / 或有机涂覆的和 / 或包封的铝薄片和 / 或颗粒、和 / 或云母,可使用无机的和 / 或有机的颜色鲜艳的颜料。叶片性颜料方向上平行于涂层薄膜的表面,而非叶片性颜料与涂料基质紧密结合。

[0057] 例如,可使用一种透明的粉末涂料组合物,其包含 (A) 60 至 99 重量%的包含至少一种聚酯树脂和至少一种(甲基)丙烯酸酯树脂的混合物,(B) 0 至 30 重量%的至少一种交联剂,(C) 0 至 10 重量%,优选 0.1 至 10 重量%的至少一种颜料和 / 或染料,其提供根据 DIN 67530 (ISO2813) 在 60° 角处在 1 至 20 光泽度单位范围内的低光泽固化涂层,以及所述固化涂层的表面结构,所述表面结构的特征在于通过力学轮廓术傅立叶分析测得的积分 1 的值在高于 8.00E+00 的范围内,优选在 1.00E+01 至 1.40E+01 的范围内,并且其中的重量百分数是按所述粉末涂料组合物的总重量计的。

[0058] 在第三实施方案中,可使用包含至少一种聚氨酯树脂和至少一种(甲基)丙烯酸类树脂的透明的粉末涂料组合物。所述至少一种聚氨酯树脂和所述至少一种(甲基)丙烯酸类树脂可以 4 : 1 至 1 : 3,优选 3.5 : 1 至 2 : 2 的比率使用。

[0059] 合适的(甲基)丙烯酸类树脂是如上所述的那些。

[0060] 作为聚氨酯树脂,可以按总的粉末涂料组合物计例如 30 至 90 重量%,优选 40 至 70 重量%的量优选使用至少一种羧基官能化的聚氨酯树脂。这些是在室温下优选是固体的羧基官能化的聚氨酯树脂。

[0061] 所述羧基官能化的聚氨酯树脂可通过例如使羟基官能化的聚氨酯与酸酐反应而

制备。此外,所述羧基官能化的聚氨酯树脂可通过使二异氰酸酯或聚异氰酸酯或异氰酸酯官能化的预聚物与羟基羧酸反应来制备。

[0062] 所述羟基官能化的聚氨酯可以本领域技术人员已知的常规方法,具体地讲,通过使聚异氰酸酯与过量的多元醇反应而制备。适于制备聚氨酯的多元醇不仅是由经验式和结构式定义的低摩尔质量化合物形式的多元醇,而且是具有例如最多 800 数均分子量的低聚或聚合的多元醇,例如相应的羟基官能化的聚醚、聚酯或聚碳酸酯;然而优选由经验式和结构式定义的低摩尔质量多元醇。有用的多元醇的实例是以下的二醇:乙二醇、同分异构的丙二醇和丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、1,10-癸二醇、1,12-十二烷二醇、新戊二醇、丁基乙基丙二醇、同分异构的环己二醇、同分异构的环己二甲醇、氢化的双酚 A、三环癸烷二甲醇、和二聚体脂肪醇(作为具有 62 至 600 范围内的低摩尔质量的由经验式和结构式定义的(环)脂族二醇的代表),以及远萜(甲基)丙烯酸类聚合物二醇、聚酯二醇、聚醚二醇、聚碳酸酯二醇(作为低聚或聚合的二醇的代表,各自具有例如最多 800 的数均摩尔质量)。另外的多元醇的实例是聚酯多元醇、聚碳酸酯多元醇、聚醚多元醇、聚内酯多元醇、和/或聚(甲基)丙烯酸酯多元醇。酸酐的实例是马来酸、琥珀酸、四氢邻苯二甲酸、六氢邻苯二甲酸、甲基六氢邻苯二甲酸、偏苯三酸、均苯四甲酸、以及柠檬酸的酸酐。

[0063] 二异氰酸酯的实例是六亚甲基二异氰酸酯(HDI)、四甲基苯二甲基二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、二环己基甲烷二异氰酸酯、环己烷二异氰酸酯、甲代亚苯基二异氰酸酯、以及二苯基甲烷二异氰酸酯。

[0064] 聚异氰酸酯的实例是在连接异氰酸酯基团的残基中包含杂原子的那些。这些的实例是包含碳二亚胺基团、脲基甲酸酯基团、异氰脲酸酯基团、氨基甲酸酯基团、酰化的脲基团或缩二脲基团的聚异氰酸酯。所述聚异氰酸酯具有高于 2 的异氰酸酯官能度,例如以上段落中所述的二异氰酸酯的二聚或三聚产生的脲二酮或异氰脲酸酯型的聚异氰酸酯。另外的实例是通过以上段落中所述的二异氰酸酯与水的反应而产生的包含缩二脲基团的聚异氰酸酯。另外的实例是同样地通过与多元醇的反应而产生的包含氨基甲酸酯基团的聚异氰酸酯。

[0065] 已知用于异氰酸酯-固化涂层体系并且基于六亚甲基二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯和/或二环己基甲烷二异氰酸酯的聚异氰酸酯交联剂是非常高度适合作为聚异氰酸酯的。实例是本身已知的这些包含缩二脲、氨基甲酸酯、脲二酮和/或异氰脲酸酯基团的二异氰酸酯的衍生物。它们的实例可在由 Bayer Material Science 所售的名称为 **Desmodur®** 的产品中找到。

[0066] 羟基羧酸的实例是羟基琥珀酸、12-羟基硬脂酸或者单环氧化物和二羧酸的加合物。

[0067] 可在有机溶剂的存在下制得羧基-官能聚氨酯树脂,然而这使得需要分离以此方式获得的聚氨酯树脂,或需要从中移除溶剂。然而,聚氨酯树脂的制备优选在无溶剂和无后续纯化操作的情况下进行。

[0068] 所组成的羧基-官能聚氨酯树脂具有在 50 至 300 范围,优选 80 至 200 范围内的酸值。

[0069] 酸值定义为中和 1g 树脂的羧基所需要的氢氧化钾(KOH)的 mg 数。

[0070] 本领域的技术人员对用于聚氨酯树脂制备的聚异氰酸酯和多元醇的性质和比例

的选择方式是使所获得的聚氨酯树脂在室温下是固体。

[0071] 在第四实施方案中,可使用包含至少一种聚氨酯树脂和至少一种(甲基)丙烯酸类树脂的组合以及特定的一类至少一种颜料的透明的粉末涂料组合物。

[0072] 所述至少一种聚氨酯树脂和所述至少一种(甲基)丙烯酸类树脂可按针对第三实施方案所述的比率使用。

[0073] 合适的(甲基)丙烯酸类树脂是如上所述的那些。

[0074] 合适的聚氨酯树脂是如上所述的那些。

[0075] 第四实施方案的粉末涂料组合物可包含按总的粉末涂料组合物计 0.1 至 10 重量%,优选 0.1 至 5 重量%,并且最优选 0.1 至 3 重量%的至少一种颜料和/或染料。所述至少一种颜料和/或染料可以是透明的和/或半透明的颜料和/或染料,其可以是本领域的技术人员已知的任何常规的有机或无机类型的涂料颜料和/或染料,其通过根据本发明的工艺被选择以提供所需光泽度和表面结构(由力学轮廓术傅立叶分析测得)的涂层以及所期望的涂层颜色。

[0076] 合适的颜料和染料是如上所述用于第二实施方案的那些。

[0077] 例如,可使用一种透明的粉末涂料组合物,其包含 A) 30 至 90 重量%的至少一种缩水甘油基-官能化的(甲基)丙烯酸类树脂, B) 30 至 90 重量%的至少一种羧基官能化的聚氨酯树脂, C) 0 至 10 重量%的至少一种交联剂,以及 D) 0.05 至 30 重量%的至少一种涂料添加剂、颜料和/或染料和/或填料,其包含 0 至 10 重量%,优选地 0.1 至 10 重量%的至少一种颜料和/或染料,其提供根据 DIN 67530 (ISO2813) 在 60° 角处在 1 至 20 光泽度单位范围内的低光泽固化涂层,以及所述固化涂层的表面结构,所述表面结构的特征在于通过力学轮廓术傅立叶分析测得的积分 1 的值在高于 8.00E+00 的范围内,优选在 1.00E+01 至 1.40E+01 的范围内,并且其中的重量百分数是按所述粉末涂料组合物的总重量计的。

[0078] 所述交联剂可以与第一实施方案所述的相同,例如包含环氧基团的交联剂,例如三缩水甘油基异氰脲酸酯(TGIC);基于二甘醇的多缩水甘油醚;缩水甘油基-官能化的(甲基)丙烯酸类共聚物;以及包含氨基、酰氨基、(甲基)丙烯酸酯和/或羟基、以及乙烯醚的交联剂。此外,常规的交联剂如双氰胺硬化剂、羧酸硬化剂或酚类硬化剂是可用的。优选的是包含氨基、酰氨基、和/或羟基的交联剂的使用,所述交联剂按所述透明的粉末涂料组合物的总质量计在例如 0.5 至 10 重量%的范围内。

[0079] 根据本发明工艺的透明的粉末涂料组合物可通过粉末涂覆工业中使用的常规制造技术如挤出和/或碾磨工艺来制备。

[0080] 例如,可将用于所述粉末涂料组合物的组分与颜料和/或染料一起混合,然后加热至熔化所述混合物的温度,然后挤出所述混合物。然后将所挤出的物质在冷却机上冷却,破碎,然后磨成细粉,其可被归入所需的晶粒尺寸,例如 20 至 200 μm 的平均粒度。

[0081] 所述粉末涂料组合物还可以通过由超临界溶液喷雾、NAD“非水性分散”工艺或者超声驻波雾化工艺而制备。

[0082] 作为另外一种选择,根据本发明的粉末涂料组合物的成分还可首先在没有颜料和/或染料下被加工。在此类情况下,颜料和/或染料可以与完成后的粉末涂覆颗粒一起加工。

[0083] 例如,所述颜料和/或染料,尤其是颜料,可通过将颜料和/或染料与完成后的粉

末涂覆颗粒干混而在所述粉末涂料组合物的成分挤出和碾磨后被加工。

[0084] 此外,所述颜料和 / 或染料,尤其是颜料,可通过所谓的“粘接”工艺与挤出和碾磨后的完成的粉末涂覆颗粒一起被加工。具体地讲,这是指使用冲击熔化将颜料与所述粉末涂覆颗粒结合。为此目的,可将颜料与所述粉末涂覆颗粒混合。在共混期间,单独处理粉末涂覆颗粒以软化它们的表面,以便使颜料粘附在它们上面并且与所述粉末涂覆颗粒的表面均匀地结合。所述粉末颗粒表面的软化可通过加热而实现,其将颗粒处理至一定温度,例如所述组合物的玻璃化转变温度 T_g , 在例如 40 至 70℃ 的范围内。在冷却后,可筛分所述混合物以收得所需粒度的所得颗粒。

[0085] 因此,本发明还涉及用于粉末涂料组合物的制备的方法。

[0086] 可通过例如静电喷雾、热喷涂或火焰喷涂、或者流化床涂覆方法应用本发明的粉末涂料组合物,所有方法对于本领域的技术人员是已知的。

[0087] 可将所述涂料组合物涂覆至所有种类的铝基底,例如铝片材、卷材、剖面、合金、窗框。

[0088] 可根据本发明的粉末涂料组合物用于在铝上高速涂覆,例如通过卷材连续涂覆工艺以例如约 $> 30\text{m/min}$ 的涂覆速度,例如在 30 至 50m/min 的范围内。

[0089] 在某些应用中,可将要被涂覆的基底在应用粉末组合物之前预热,然后在粉末应用之后加热或不加热。例如,通常将气体用于各种加热步骤,但是其它方法,例如微波、红外 (IR) 和 / 或近红外 (NIR) 照射也是已知的。

[0090] 根据本发明的工艺使得可能将所述涂料组合物作为单涂料体系直接涂覆在铝基底表面上以提供上述本发明的有益效果。

[0091] 所涂覆的和熔化的粉末涂覆层可通过热能固化。例如,所述涂层可通过如本领域已知的对流、气体和 / 或辐射加热 (例如 IR 和 / 或 NIR 照射) 暴露在例如 80℃ 至 220℃, 优选地 120℃ 至 200℃ 的温度 (各种情况下的目标温度) 下。

[0092] 还可将所述粉末涂料组合物通过技术人员已知的高能辐射固化。可将 UV (紫外线) 辐射或电子束辐射用作高能辐射。紫外线辐射是优选的。照射可连续地或不连续地进行。

[0093] 还可使用双重固化。双重固化是指根据本发明的粉末涂料组合物一种固化方法,其中可通过技术人员已知的紫外照射和热固化法两者固化所涂覆的组合物。

[0094] 因此,本发明还涉及通过根据本发明的工艺生产的制品。

[0095] 以下实施例进一步定义了本发明。应当理解,这些实施例仅以例证的形式给出。

实施例

[0096] 实施例 1

[0097] 粉末涂料组合物的制造和应用

[0098] 根据以下配方 1 和 2 制备粉末涂料组合物:

[0099]

组分	配方 1 重量百分数 (重量%)	配方 2 重量百分数 (重量%)
不饱和的聚酯树脂 (酸值 25-35mgKOH/g, Tg 58-65°C)	70, 8	65, 1
缩水甘油基官能化的丙烯酸类树脂 (环氧当量 550-680g/当量)	25, 8	33, 1
交联剂羟烷基酰胺	2, 1	0
流动控制剂	1, 0	1, 0
除气剂	0, 3	0, 3
金属络合物染料	---	0, 5

[0100] 将每个配方的成分混合在一起并且在 120°C 下用挤出机 PR 46 (公司: Buss AG) 挤出。将熔融混合的制剂冷却, 并且将所得的每种配方的物质碾磨并且筛分至 30 至 40 μm 粒度分布的 D50 值。

[0101] 通过无铬表面工艺用 Alodine® 4870 (Henkel) 化学处理铝剖面。所得颜色几乎是无色至灰色的色调。

[0102] 使用电晕枪 (公司: ITW Gema) 将配方 1 和配方 2 作为单层涂料涂覆至处理过的铝剖面上至约 80 μm 的薄膜厚度。最后将每个涂层在 200°C 的对流炉中固化 20 分钟。

[0103] 实施例 2

[0104] 固化涂层的测试

[0105] 表 1: 根据本发明的固化涂层的结果

[0106]

测试	值 配方 1	值 配方 2
光泽度 (根据 ISO 2813 在 60° 角处)	8	12
粘附性	Gt 0	Gt 0
弯曲测试 (EN ISO 1519), 5mm 芯轴	通过	通过
冲击测试	> 2, 5Nm	> 2, 5Nm
加速老化测试 (500h QUV-B 313nm)	保光性 > 50% DE < 1, 5	保光性 > 50% DE < 1, 5

表面结构（通过力学轮廓术傅立叶分析测得的积分 1）	1.00E+01 （波长范围 1-10mm	1.30E+01 （波长范围 1-10mm）
---------------------------	------------------------------	-------------------------------

[0107] 无色预处理和无光泽的透明的粉末涂料组合物的组合造成最终的阳极化效应。