



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107735461 A

(43)申请公布日 2018.02.23

(21)申请号 201680034217.1

肯尼思·G·考德威尔

(22)申请日 2016.06.20

(74)专利代理机构 北京京万通知识产权代理有限公司 11440

(30)优先权数据

代理人 许天易 徐小琴

14/746,313 2015.06.22 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

(51)Int.Cl.

2017.12.12

C09D 5/03(2006.01)

(86)PCT国际申请的申请数据

C09D 5/16(2006.01)

PCT/US2016/038323 2016.06.20

C09D 167/00(2006.01)

(87)PCT国际申请的公布数据

C09D 175/04(2006.01)

W02016/209758 EN 2016.12.29

C09D 175/06(2006.01)

(71)申请人 阿姆斯特郎世界工业公司

地址 美国宾夕法尼亚州兰开斯特市哥伦比亚大街2500

(72)发明人 史蒂文·L·马西亚

米歇尔·X·王

权利要求书2页 说明书13页

(54)发明名称

防垢和防污粉末涂层

(57)摘要

一种用粉末涂层组合物涂覆的防污镶板,其包含聚合粘合剂和以约0.1重量%至约4重量%的量存在的阴离子含氟表面活性剂。

1. 一种防污镶板,其包括:
基材;以及
施加到所述基材上的粉末涂层,所述粉末涂层由包含以下的掺混物的混合物形成:
粘合剂,其包含基本上不含氟碳基团的聚合物树脂;
交联剂;以及
表面活性剂组合物,其基本上不含溶剂且包含阴离子含氟表面活性剂;
其中所述阴离子含氟表面活性剂以基于所述粉末涂层组合物的总重量的0.05重量%至4重量%的量存在。
2. 根据权利要求1所述的防污镶板,其中所述阴离子含氟表面活性剂以基于所述粉末涂层的总重量的0.7重量%至3.0重量%的量存在。
3. 根据权利要求1所述的防污镶板,其中所述阴离子含氟表面活性剂包含磷酸酯基取代基。
4. 根据权利要求3所述的防污镶板,其中所述阴离子含氟表面活性剂的pH范围为1至6。
5. 根据权利要求1所述的防污镶板,其中所述阴离子含氟表面活性剂的熔点范围为50℃至70℃。
6. 根据权利要求1所述的防污镶板,其中所述聚合物树脂包含羟基封端的聚酯树脂,并且所述交联剂包含封端的多异氰酸酯。
7. 根据权利要求1所述的防污镶板,其中所述聚合物树脂包含羧化聚酯树脂和缩水甘油基官能丙烯酸类聚合物树脂,并且所述交联剂包含羟基官能化合物及其组合。
8. 根据权利要求1所述的防污镶板,其中所述聚合物树脂的玻璃化转变温度范围为45℃至90℃。
9. 根据权利要求1所述的防污镶板,其中所述混合物不含挥发性有机溶剂且具有100%的固体含量。
10. 根据权利要求1所述的防污镶板,其中所述粉末涂层具有45μm至120μm的厚度。
11. 一种防污镶板,其包括:
基材;以及
施加到所述基材上的粉末涂层,所述粉末涂层由基本上不含溶剂的混合物形成,所述混合物包含:
粘合剂,其包含基本上不含氟碳基团的聚合物树脂;以及
颜料;
其中所述颜料用阴离子含氟表面活性剂预处理。
12. 根据权利要求11所述的防污镶板,其中所述阴离子含氟表面活性剂包含磷酸酯基取代基和C6至C16全氟烷基乙基。
13. 根据权利要求12所述的防污镶板,其中所述阴离子含氟表面活性剂的pH范围为1至6。
14. 根据权利要求11所述的防污镶板,其中所述颜料以基于所述粉末涂层的总重量的10重量%至30重量%的量存在。
15. 根据权利要求11所述的防污镶板,其中所述粉末涂层还包含选自由缩水甘油基官能化合物、羟基官能化合物和多异氰酸酯组成的群组的交联剂,并且所述聚合物树脂选自

由羟基封端的聚酯树脂、羧化聚酯树脂及其组合组成的群组。

16. 一种形成防污镶板的方法,其包括:

- a) 用阴离子含氟表面活性剂预处理颜料以形成预处理的颜料;
- b) 将所述预处理的颜料与聚合物粘合剂混合以形成基本上不含溶剂的粉末涂层前体混合物;
- c) 将所述粉末涂层前体混合物施加到基材上;以及
- d) 固化所述粉末涂层前体混合物以形成所述防污镶板;

其中所述聚合物粘合剂基本上不含氟-碳基团,并且所述阴离子含氟表面活性剂以基于所述颜料的总重量的10重量%至25重量%的量存在。

17. 根据权利要求16所述的形成所述防污镶板的方法,其中在步骤b) 期间,将所述聚合物粘合剂和所述预处理过的颜料在90℃至110℃的温度下在挤出机中混合。

18. 根据权利要求16所述的形成所述防污镶板的方法,其中在步骤b) 后且在步骤c) 前,将所述粉末涂层混合物造粒。

19. 根据权利要求16所述的形成所述防污镶板的方法,其中所述阴离子含氟表面活性剂以基于所述粉末涂层前体混合物的总重量的约0.05重量%至约4重量%的量存在。

20. 根据权利要求17所述的形成所述防污镶板的方法,其中所述聚合物粘合剂的玻璃化转变温度范围为45℃至80℃。

防垢和防污粉末涂层

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请是2015年6月22日提交的美国专利申请号14/746,313的PCT国际申请。上述申请的公开内容以引用的方式并入本文。

技术领域

[0003] 本发明涉及包含阴离子含氟表面活性剂的防垢和防污粉末涂层。

背景技术

[0004] 已知某些含氟碳聚合物和含硅氧烷的聚合物能够将抗污性能添加到油漆和其它溶剂基涂层中。然而,以前整个制剂需要大量的这种含氟碳和硅氧烷的聚合物,以便在所得涂层中获得所需的防污性能。如此,所得到的涂层暴露表面的抗污性与涂层粘附到下层基材的能力之间的平衡被破坏了。因此,需要提供实现期望的暴露表面排斥性,同时不破坏与下层基材的结合强度的防污涂层,特别是防垢和防污涂层。粉末涂层体系可以受益于这种防污性能,但是与典型的油漆和涂层不同,它具有额外的限制,希望成为无溶剂体系。

发明内容

[0005] 本发明的一些实施例包括一种防污镶板,其包括基材和施加到基材上的粉末涂层。在一些实施例中,粉末涂层由包含聚合物树脂、交联剂和表面活性剂组合物的掺混物的混合物形成。在一些实施例中,聚合物树脂基本上不含氟-碳基团。表面活性剂组合物可以是无溶剂的并且包含阴离子含氟表面活性剂。根据一些实施例,阴离子含氟表面活性剂可以以基于粉末涂层组合物的总重量的0.05重量%至4重量%的量存在。

[0006] 根据一些实施例,本发明涉及包含基材和施加到基材上的粉末涂层的防污镶板。粉末涂层可以由基本上不含溶剂的混合物形成。在一些实施例中,混合物包含粘合剂和颜料。在一些实施例中,混合物包含基本上不含氟-碳基团的聚合物树脂。在一些实施例中,颜料用阴离子含氟表面活性剂预处理。

[0007] 在一些实施例中,本发明涉及一种形成防污镶板的方法。该方法可包括制备包含聚合物粘合剂、颜料和阴离子含氟表面活性剂的粉末涂层的第一步骤。该方法可以进一步包括将粉末涂层施加到基材上的第二步骤。该方法可以进一步包括固化粉末涂层以形成防污镶板的第三步骤。在一些实施例中,防污涂覆基材是天花板砖或镶板。根据本发明的一些实施例,聚合物粘合剂基本上不含氟-碳基团,并且阴离子含氟表面活性剂以基于单一颜料的总重量的10重量%至25重量%的量存在。

具体实施方式

[0008] 本发明涉及包含基材和施加到基材上的粉末涂层的防垢和防污镶板。基于包含阴离子含氟化合物,粉末涂层表现出防垢和防污特性。粉末涂层由粘合剂组合物和交联剂的高固体前体混合物形成。如本文所讨论的,前体混合物可以在升高的温度下反应以形成完

全固化的粉末涂层组合物。在一些实施例中,前体混合物具有100%的固体含量并且基本上不含溶剂。

[0009] 如本文所讨论的,粘合剂组合物可以包括可以在固化期间与交联剂反应的聚合树脂,由此形成完全固化的基质组合物。根据一些实施例,本发明的聚合树脂具有特定的材料性质,包括玻璃化转变温度、分子量、官能度、熔体粘度和成膜性和流平性。在没有适当考虑上述参考材料性质的情况下,选择不合需要的聚合树脂可导致不适合用于粉末涂层的组合物,因为所得的前体混合物在加工期间可能表现出不良的储存期和不充分的流动性,并且所得的粉末涂层可能表现出不充分的成膜性,导致涂层不可操作。

[0010] 根据本发明,聚合树脂应包含至少一种具有大于室温,优选地至少约50℃的玻璃化转变温度(Tg)的聚合组合物。根据本发明的一些实施例,聚合树脂可具有约50℃的Tg。根据本发明的一些实施例,聚合树脂可具有约60℃的Tg。根据本发明的一些实施例,聚合树脂可具有约70℃的Tg。为了本发明的目的,术语“约”意指+/-5%。

[0011] 选择聚合树脂的正确玻璃化转变温度对于粉末涂层应用来说是重要的考虑因素,因为太低的Tg可导致在混合物的储存和/或运输期间不能抵抗烧结和聚集的前体混合物,从而降低前体混合物的储存期。相反,因为粉末涂层具有高固体含量,所以选择Tg过高的聚合树脂可导致不表现在加工期间的足够流动性或施加后的流平性的前体混合物,从而导致不均匀施加的粉末涂层组合物。如本文所述,聚合树脂的Tg可以通过选择许多参数来控制,所述参数包括但不限于分子量、聚合主链的类型和结晶度。

[0012] 聚合树脂的流动性通过熔体粘度来测量。在高固体含量(优选地100%固体,不含溶剂)下,获得低熔体粘度是确保聚合树脂在加工期间最大流动的考虑因素。当在混合和固化期间(如本文所讨论的)处理聚合树脂时,聚合树脂开始与存在于前体混合物中的固化剂(也称为交联剂)反应,从而产生粘度显著增加的前体混合物,因为它变成完全固化的粉末涂层。因此,使用表现出低熔体粘度的聚合物树脂是一种标准,以确保在前体混合物已经反应一定的交联度以接近完全固化的粉末涂层前,前体混合物有足够的时间混合并流过处理单元(如本文所述)。如本文所述,聚合树脂的熔体粘度是许多因素的结果,包括:分子量、官能度和聚合主链的类型。这里将讨论聚合树脂和整个前体混合物的比熔体粘度。

[0013] 根据本发明,聚合树脂应包含至少一种重量平均分子量(Mw)为约1,500至15,000的聚合组合物。在本发明的一些实施例中,聚合树脂可以具有约15,000至30,000的重量平均分子量(Mw)。聚合树脂的分子量影响粉末涂层的挠性、冲击强度和可加工性(即熔体粘度)。具有较高分子量(Mw)的聚合树脂表现出与较低重量(Mw)的聚合树脂相比更高的熔体粘度。

[0014] 在一个优选的实施例中,分子量(Mw)为约1,500至约15,000的聚合树脂具有约1的多分散性。多分散性是聚合组合物的重量平均分子量(Mw)与数量平均分子量(Mn)的比率。具有约1的多分散性确保了所得粉末涂层的物理性质(即挠性、冲击强度)最大化,而不会在加工期间牺牲前体混合物的所需低熔体粘度。如根据本发明的一些实施例的粉末涂层可能需要,当在高固体含量(优选地无溶剂)下加工前体混合物时,低熔体粘度是合适的。

[0015] 根据一些实施例,形成本发明粉末涂层的三维交联聚合网络需要聚合树脂包含具有平均至少两个可用于与存在于交联剂上的官能团反应的官能团的聚合物。在一些实施例中,聚合树脂可以具有平均数目的官能团,平均2至10个官能团。在一些实施例中,聚合树脂

可以具有直链或支链的主链,并且官能团的位置将取决于聚合树脂主链的类型。在一些实施例中,聚合树脂是具有两个至四个位于聚合物末端的官能团的直链聚合物。聚合树脂的官能团可以选自羟基、羧酸基、异氰酸酯基、环氧基、丙烯酸基及其组合。在一些实施例中,聚合粘合剂的官能团可以如本文所述被暂时封端。

[0016] 根据本发明的一些实施例,聚合树脂可以包含主链具有选自酯基、氨基甲酸酯基、碳酸酯基、环氧基及其组合的部分的聚合物。

[0017] 在一些实施例中,粘合剂组合物包括选自聚酯树脂、聚氨酯树脂、环氧树脂和聚酯-氨基甲酸酯丙烯酸酯树脂的聚合树脂。合适的聚酯树脂可以是羟基官能(OH)或羧基官能(COOH)。聚酯树脂可以是多元羧酸和多元醇的反应产物。为了本发明的目的,术语多元羧酸包括具有至少两个羧酸基团的化合物。为了本发明的目的,术语多元醇包括具有至少两个羟基的化合物。对于羟基官能聚酯,多元醇相对于多元羧酸以OH:COOH化学计量过量范围为2:1至6:1存在。过量的多元醇确保所有游离的羧酸基团被消耗,同时在酯化反应期间允许过量的羟基保持未消耗。羟基可以存在于聚酯的末端。对于羧基官能聚酯,聚羧酸相对于多元醇以COOH:OH化学计量过量范围为2:1至6:1存在。过量的多元羧酸保证所有的游离羟基被消耗,同时在酯化反应期间允许过量的羧酸基团保持未消耗。羧酸基团可以存在于聚酯的末端。

[0018] 羟基官能化合物和羧基官能化合物形成聚酯树脂的缩合反应可以通过催化剂辅助。在一些非限制性实施例中,催化剂可选自N-甲基咪唑,二氮杂双环[2,2,2]辛烷,二氮杂双环[5,4,0]十一碳-7-烯和五甲基二亚乙基三胺及其混合物。合适的酯化催化剂的其它实例包括原钛酸四丁酯、辛酸亚锡、对甲苯磺酸及其组合。

[0019] 在非限制性实施例中,多元醇可以是具有4-8个羟基的二元醇、三元醇或更高官能多元醇(例如四元醇)。。在一些实施例中,多元醇可以是芳族、脂环族、脂族或其组合。在一些实施例中,羧基官能化合物是二羧酸、三羧酸、具有4-8个羧酸基团的更高官能多元羧酸或其组合。在一些实施例中,多元羧酸可以是脂族、脂环族、芳族或其组合。

[0020] 在一些实施例中,多元醇可以包括选自亚烷基二醇例如乙二醇、丙二醇、二乙二醇、二丙二醇、三乙二醇、三丙二醇、己二醇、聚乙二醇、聚丙二醇和新戊二醇的二醇;氢化双酚A;环己二醇;包括1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、丁基乙基丙二醇、2-甲基-1,3-丙二醇和2-乙基-2-丁基-1,3-丙二醇的丙二醇;包括1,4-丁二醇、1,3-丁二醇和2-乙基-1,4-丁二醇的丁二醇;包括三甲基戊二醇和2-甲基戊二醇的戊二醇;环己烷二甲醇;包括1,6-己二醇的己二醇;羟基-烷基化双酚;聚醚二醇,例如聚(氧四亚甲基)二醇。在一些实施例中,多元醇可以是选自三羟甲基丙烷、季戊四醇、二季戊四醇、三羟甲基乙烷、三羟甲基丁烷、二羟甲基环己烷、甘油等的三元醇或更高多元醇。

[0021] 在一些实施例中,多元羧酸可以包括选自己二酸、壬二酸、癸二酸、琥珀酸、戊二酸、癸二酸、十二烷二酸、邻苯二甲酸、间苯二甲酸、5-叔丁基间苯二甲酸、四氢邻苯二甲酸、对苯二甲酸、六氢邻苯二甲酸、甲基六氢邻苯二甲酸、对苯二甲酸二甲酯、2,5-呋喃二羧酸、2,3-呋喃二羧酸、2,4-呋喃二羧酸、3,4-呋喃二羧酸、2,3,5-呋喃三羧酸、2,3,4,5-呋喃四羧酸、环己烷二羧酸、1,3-环己烷二羧酸、1,4-环己烷二羧酸及其酸酐,以及其混合物的二羧酸。在一些实施例中,多元羧酸可以选自三元羧酸例如偏苯三酸及其酸酐。

[0022] 在一些实施例中,用于粉末涂层组合物的合适的聚氨酯树脂例如在美国专利号4,

404,320和美国专利号4,246,380中公开。合适的聚酯-氨基甲酸酯丙烯酸酯例如在美国专利号6,284,321中公开。用于粉末涂层组合物的合适的环氧化合物例如在美国专利号5,732,052中公开。

[0023] 用于形成聚酯树脂的反应物的具体类型和量对聚合树脂的熔体粘度、结晶度和T_g具有显著的影响。具体而言,芳族和/或脂环族单体导致高T_g聚合物,而长链脂族单体导致较低T_g聚合物。例如,由对苯二甲酸/间苯二甲酸衍生的主链中具有显著水平的酯基的聚酯树脂可通过用己二酸取代一定量的对苯二甲酸/间苯二甲酸而使其T_g降低,从而使聚酯树脂更挠性,更可能在较低的温度下流动。然而,取代太多的己二酸会导致聚酯的T_g太低而不能用于粉末涂层制剂中。

[0024] 在一个非限制性实施例中,聚合树脂具有100%的固体含量(即不含溶剂)并且具有在200℃下的2,000mPa/s至5,000mPa/s的熔体粘度-包括其间所有子范围和整数。在非限制性实施例中,聚合树脂可具有约50℃至约70℃的T_g。在一些实施例中,聚合树脂可以是羟基官能并且具有约40至约300的羟基值。合适的羟基官能聚合树脂的非限制性实例包括羟基官能聚酯树脂,例如市售Polymac 3110和/或Rucote 102。在一些实施例中,聚合树脂可以是羧基官能并且具有30至50的酸值。

[0025] 根据本发明的一些实施例,交联剂包含至少一种具有至少两个官能团的低分子量化合物。交联剂可以包含2至6个官能团。在一个替代实施例中,交联剂可以包含2至4个官能团。交联剂的官能团可以选自羟基、羧酸基、异氰酸酯基、环氧基及其组合。

[0026] 在一些非限制性实施例中,合适的交联剂可以包括上述多元醇化合物、多元羧酸化合物以及多异氰酸酯化合物和环氧官能化合物,例如缩水甘油基官能丙烯酸类共聚物。在一些实施例中,如本文所讨论,交联剂的官能团可以被暂时封端,由此增加前体混合物在储存和运输期间的储存期。具体的官能团将取决于所得粉末涂层的所需组合物。

[0027] 交联剂的具体选择取决于聚合树脂的类型和所需的最终基体组合物。例如,羟基官能聚酯可以用多元羧酸交联剂固化,由此得到三维聚酯基体-其中聚酯树脂与交联剂的OH:COOH化学计量比为约1:1以确保聚合树脂和交联剂上的所有官能团在酯化交联反应期间都被消耗。

[0028] 或者羟基官能聚酯可用多异氰酸酯交联剂固化,由此得到聚酯-聚氨酯基体。聚酯树脂与多异氰酸酯交联剂的OH:NCO比基本上为1:1,以确保聚合树脂和交联剂上的所有官能团在聚氨酯形成的交联反应期间都被消耗。为了本发明的目的,术语多异氰酸酯是指具有至少两个异氰酸酯官能团的异氰酸酯官能化合物,例如二异氰酸酯、异氰脲酸酯、缩二脲、异氰脲酸酯脲基甲酸酯。在一个优选的实施例中,聚合树脂是聚酯-聚氨酯树脂。

[0029] 本发明的多异氰酸酯可以选自例如异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)、4,4'-二环己基甲烷二异氰酸酯和三甲基六亚甲基二异氰酸酯、1,6-六亚甲基二异氰酸酯、2,2,4-三甲基六亚甲基二异氰酸酯、亚十八烷基二异氰酸酯和1,4-亚环己基二异氰酸酯;甲苯二异氰酸酯;亚甲基二苯基二异氰酸酯;四甲基二甲苯二异氰酸酯和其异氰脲酸酯、缩二脲、脲基甲酸酯及其混合物,以及其加合物、异氰脲酸酯、缩二脲和脲基甲酸酯的化合物。在一个实施例中,多异氰酸酯包含IPDI。

[0030] 根据本发明的一些实施例,存在于交联剂上的每个游离异氰酸酯基团可以用封端剂临时封端以确保在最终固化前不发生羟基和异氰酸酯基团的过早反应-从而延长前体混

合物在储存和运输期间的储存期。合适的封端剂可包括例如仲醇或叔醇,例如异丙醇或叔丁醇;C-H酸性化合物,例如丙二酸二烷基酯、乙酰丙酮、和乙酰乙酸烷基酯,肟,例如甲醛肟、乙醛肟、甲基乙基酮肟、环己酮肟、苯乙酮肟、二苯甲酮肟或二乙基乙二肟,内酰胺,例如 ϵ -己内酰胺、 δ -戊内酰胺、 γ -丁内酰胺,酚,例如苯酚、邻甲基苯酚;N-烷基酰胺,例如N-甲基乙酰胺,酰亚胺,例如邻苯二甲酰亚胺,仲胺,例如二异丙胺、咪唑、吡唑和1,2,4-三唑。在一个优选的实施例中,交联剂是 ϵ -己内酰胺封端的IPDI。

[0031] 封端剂可以相对于游离异氰酸酯基团以约1:1的化学计量比使用以确保交联剂上存在的所有游离异氰酸酯基团被暂时封端。封端剂防止异氰酸酯基团在室温下过早地与水分或交联剂反应,但会在不高于170℃的升高的温度下从异氰酸酯基团上解封,从而使游离异氰酸酯基团与交联剂反应并形成完全固化的基体。

[0032] 在其它实施例中,封端的多异氰酸酯可以是脲二酮改性的多异氰酸酯形式。脲二酮改性的多异氰酸酯含有两个游离的异氰酸酯基团以及两个内部封端的异氰酸酯基团。异氰酸酯基团的内部封端不需要外部封端剂,例如 ϵ -己内酰胺。在升高的温度下,脲二酮环被破坏,并且两个内部封端的异氰酸酯基团可用于在聚氨酯形成反应中与异氰酸酯反应性基团(例如羟基)反应。根据本发明,脲二酮封端的多异氰酸酯可以由上述多异氰酸酯化合物-例如IPDI形成。解封后,基于二异氰酸酯的脲二酮将含有相当于四个异氰酸酯基团。

[0033] 在一些实施例中,可以加入催化剂以帮助羟基与异氰酸酯基团之间的氨基甲酸酯形成反应。催化剂可选自有机金属催化剂,例如二月桂酸二丁基锡或辛酸锡,或叔胺,例如三乙胺、吡啶、N,N-二甲基氨基环己烷或1,4-二氮杂双环[2.2.2]辛烷。其它催化剂可以选自金属离子diacryliodum盐。催化剂可以以基于前体混合物的总重量的约0.001重量%至约1重量%的量存在。该范围包括其间的所有特定值和子范围,例如基于前体混合物的总重量的0.002、0.005、0.01、0.02、0.05、0.1、0.2、0.5和0.8重量%。

[0034] 在一些实施例中,聚合树脂可以是异氰酸酯封端的氨基甲酸酯-聚酯预聚物。预聚物可以是相对于羟基封端的聚酯树脂的化学计量过量的多异氰酸酯的反应产物,NC0:OH比率为2:1至6:1。过量的异氰酸酯确保所有游离羟基在形成聚氨酯预聚物期间被消耗,同时确保游离异氰酸酯基团保留在预聚物上。在形成预聚物后保留的任何过量的多异氰酸酯可以通过低压真空汽提。预聚物上存在的游离异氰酸酯基团可以利用先前讨论的异氰酸酯封端剂以约1:1的封端剂与游离异氰酸酯的化学计量比封端,以确保预聚物上存在的所有游离异氰酸酯基团被暂时封端。然后将封端的异氰酸酯封端的聚酯预聚物与多元醇交联剂混合以形成储存稳定的前体混合物。多元醇交联剂包含与形成聚酯树脂相同的低分子量多元醇化合物。

[0035] 在一些实施例中,羧基官能聚酯树脂可以用多元醇交联剂固化,从而得到聚酯基体。羧基官能聚酯树脂上存在的游离羧基可以相对于交联剂上存在的羟基以约1:1的COOH:OH化学计量比存在,由此确保聚酯树脂和交联剂上存在的所有官能团在酯化交联反应期间被消耗。多元醇交联剂包含与形成聚酯树脂相同的低分子量多元醇化合物。

[0036] 羧基官能聚酯树脂也可以利用环氧基官能化合物固化。在一些非限制性实施例中,环氧基官能化合物可以包括饱和或不饱和、脂族、脂环族、芳族或杂环的环氧树脂。

[0037] 适用于本发明的环氧树脂的实例包括多羟基化合物的聚缩水甘油醚、溴化环氧化物、环氧酚醛清漆或类似的聚羟基苯酚树脂、二醇或聚乙二醇的聚缩水甘油醚和聚羧酸的

聚缩水甘油酯。环氧树脂优选地为多元酚的聚缩水甘油醚。多元酚的聚缩水甘油醚可以例如通过使表卤代醇与多元酚在碱存在下反应来制备。合适的多元酚的实例包括：2,2-双(4-羟基苯基)丙烷(双酚-A)；2,2-双(4-羟基-叔丁基苯基)丙烷；1,1-双(4-羟基苯基)乙烷；1,1-双(4-羟基苯基)异丁烷；2,2-双(4-羟基叔丁基苯基)丙烷；双(2-羟基萘基)甲烷；1,5-二羟基萘；1,1-双(4-羟基-3-烷基苯基)乙烷等。

[0038] 根据本发明，粘合剂组合物基本上不含挥发性溶剂，不包括水分含量。为了本发明的目的，术语“基本上不含”意指少于引用元素的总重量的0.05重量%。在一个非限制性实例中，基本上不含溶剂的包含粘合剂、交联剂和填充剂的混合物包含少于混合物的总重量的0.05重量%的量的溶剂，优选地少于0.01重量%。根据一个优选的实施例，本发明的粘合剂组合物具有100%固体，不含溶剂-包括挥发性有机溶剂。此外，根据本发明的额外的实施例，粘合剂组合物基本上不含包含氟-碳基团的聚合物树脂，例如氟改性的聚氨酯和氟聚合物，例如PVDF或PTFE。换言之，组成本发明的粘合剂组合物的聚合树脂基本上不含氟碳基团。

[0039] 根据一些实施例，本发明的粉末涂层可以进一步包含添加剂、填充剂、涂层性能增强剂。这些填充剂和添加剂可以包括但不限于惰性填充剂、抗氧化剂、稳定剂、颜料、增强剂、增强聚合物、润滑剂、杀真菌剂、脱气剂、表面活性剂、流动添加剂、分散剂、触变剂、增粘剂、光稳定剂、阻燃剂、防腐剂、抑制剂、流平剂、防缩孔剂、以及其混合物。在一些实施例中，杀真菌剂可以以基于粉末涂层组合物的总重量的约6重量%至约10重量%的量存在。在一个非限制性实例中，杀真菌剂可包含硼酸锌、2-(-4-噻唑基)苯并咪唑。

[0040] 在一些实施例中，前体组合物可进一步包含增强聚合物，例如丙烯酸类共聚物，其进一步包含能够与存在于粘合剂中的官能团反应的官能团。在一个非限制性实例中，增强聚合物可以包含缩水甘油基官能丙烯酸类聚合物。如前所述，缩水甘油基能够与羧酸基团反应。

[0041] 另外的添加剂包括金属和金属氧化物，比如，例如氧化铬、铬、氧化锌、氧化铜、铜、镍、钛、不锈钢、铝、二氧化钛、氧化锡、铁、氧化铁等。这样的金属可以用作例如耐磨填充剂、相容剂或颜料。颜料可以进一步包括化合物，例如二氧化钛、硫酸钡、碳酸钙或其组合。在本发明的一些实施例中，颜料可以具有180nm至220nm的平均粒径；在一个优选的实施例中，颜料具有约200nm的平均粒径。在一些实施例中，根据本发明的粉末涂层可以包含约15重量%至约30重量%的颜料。根据一些实施例，根据本发明的粉末涂层可以包含约20重量%的二氧化钛。

[0042] 如本文所讨论的，可以在最终处理和固化前，将根据本发明的表面活性剂添加到表面活性剂组合物中的前体混合物中。根据本发明的表面活性剂组合物基本上不含溶剂-优选地具有100%的固体含量且基本上不含溶剂，包括挥发性有机溶剂。根据本发明的表面活性剂组合物在室温下为粉末形式。表面活性剂组合物包含至少一种含氟表面活性剂。

[0043] 根据本发明的含氟表面活性剂可以具有约50℃至约70℃的熔化温度。在一些实施例中，本发明的含氟表面活性剂具有低pH值-约1至约6，包括其间的所有值和子范围。在一些实施例中，含氟表面活性剂可以是阴离子含氟表面活性剂。根据本发明的含氟表面活性剂的阴离子部分选自硫酸根、磺酸根、磷酸根或羧酸根部分，其中优选的是磷酸根部分。根据一些实施例，本发明的含氟表面活性剂可以具有下式中的至少一个：

[0044] 式I: $(R_fAO)P(O)(O^-M^+)_2$

[0045] 式II: $(R_fAO)_2P(O)(O^-M^+)$

[0046] 其中 R_f 是 C_1 至 C_{16} 直链或支链全氟烷基,其可以任选地被一个、两个或三个醚氧原子间隔。

[0047] A选自: $(CH_2CF_2)_m(CH_2)_n$; $(CH_2)_oSO_2N(CH_3)(CH_2)_p$; $O(CF_2)_q(CH_2)_r$; 或 $OCHF CF_2OE$;

[0048] m 是0至4;

[0049] n 、 o 、 p 和 r 各自独立地为2至20;

[0050] q 是2;

[0051] E 是任选地被氧、硫或氮原子间隔的 C_2 至 C_{20} 直链或支链烷基;环状烷基,或 C_6 至 C_{10} 芳基;

[0052] M 是第I族金属或铵阳离子 $(NH_x(R_2)_y)^+$, 其中 R_2 是 C_1 至 C_4 烷基; x 是1至4; y 是0至3;以及 $x+y$ 是4。

[0053] 在一个优选的实施例中,含氟表面活性剂可以由式III的阴离子含氟表面活性剂组成:

[0054] 式III: $(R_fCH_2CH_2O)P(O)(ONH_4)_2$

[0055] 其中 R_f 是具有下式的 C_4 至 C_8 全氟烷基: $F[CF_2-CF_2]_{3-8}$ 。在优选的实施例中,含氟表面活性剂是不含溶剂的阴离子含氟表面活性剂。合适的阴离子含氟表面活性剂是可商购的。

[0056] 在一些实施例中,根据本发明的表面活性剂组合物至少基本上不含或不含阳离子含氟表面活性剂。根据一些实施例,含氟表面活性剂可以以基于粉末涂层的总重量的约0.05重量%至约4重量%的量存在。在一个优选的实施例中,含氟表面活性剂可以以基于粉末涂层的总重量的约0.7重量%至3重量%的量存在。在一些实施例中,含氟表面活性剂可以以基于粉末涂层的总重量的约1.5重量%至3重量%,或者约0.1重量%至0.3重量%的量存在。根据一些实施例,含氟表面活性剂可以以基于颜料的总重量的10重量%至25重量%的量存在-包括其间的所有子范围和整数。

[0057] 根据本发明的一些实施例,颜料(例如二氧化钛)可以在加入前体混合物前用表面活性剂组合物预处理。在一个优选的实施例中,根据以下步骤用阴离子含氟表面活性剂对颜料进行预处理:将本发明的阴离子含氟表面活性剂组合物加热至升高的温度以熔化阴离子含氟表面活性剂,其范围可以为 $50^\circ C$ 至 $70^\circ C$ (包括其间的所有整数和子范围),然后加入氧化钛。然后将阴离子含氟表面活性剂和颜料混合,由此产生预处理的二氧化钛颜料。在一些实施例中,升高的温度可以是 $55^\circ C$ 。如本文所讨论的,可以将预处理的颜料冷却至室温,并随后与粘合剂和交联剂混合以形成前体混合物。在一个优选的实施例中,颜料是用式III的阴离子含氟表面活性剂预处理的二氧化钛。已经发现,在添加涂层组合物的其它成分以制备涂层组合物混合物前,用含氟表面活性剂预处理颜料确保了含氟表面活性剂在涂层组合物中的均匀分散。

[0058] 根据本发明的一些实施例,粘合剂、交联剂和添加剂和填充剂可以组合成单一的前体混合物。前体混合物可以在室温下通过干混机轻微混合一段时间,由此产生粘合剂、交联剂和添加剂/填充剂在前体混合物中的均匀分布。在干混后,可以根据本文的讨论将前体混合物熔融混合并造粒。

[0059] 根据本发明的一些实施例,前体混合物可以在熔融挤出机中加工。熔融挤出机可

以是单螺杆或双螺杆挤出机。熔融挤出机可以包括三个区域：(1) 进料区；(2) 熔融区；和(3) 分散区。进料区可以保持在小于或等于室温的温度下以防止前体混合物的封端。通常将熔融区加热到高于前体混合物的最大 T_g 但低于前体混合物的解封端和反应温度。在高于 T_g 与低于解封端/反应温度之间操作使得前体混合物变得熔融并流动，而前体混合物不会过早地解封端并在挤出机内部反应。在分散区中，温度保持在高于 T_g 且低于解封端温度，由此使前体混合物变成均匀。在一些实施例中，熔融区和分散区在约90℃至150℃的温度下操作—包括其间的所有子范围和整数。在一些实施例中，熔融区和分散区在100℃至110℃的温度下操作。挤出机将包括加热装置和冷却装置，以确保各个区保持在合适的温度范围内。

[0060] 在通过分散区后，熔融混合的前体混合物通过挤出机出口模具。出口模具可以设置有多多个不同构造的多个孔。在一些实施例中，出口模具可以由允许在其上的压降的其它装置替代；例如，可以使用特定的螺钉构造来实现这样的压降。在任何情况下，前体混合物在熔融挤出机中的平均停留时间通常小于5分钟，更通常在30至120秒的范围内。当熔融的前体混合物通过模具时，冷却并造粒。将粒料磨碎，然后收集所得的前体粉末。在一些非限制性实施例中，前体混合物可以通过机器研磨，例如研磨机、低温研磨机等。得到的前体粉末可以具有小于100 μm 的平均粒径，典型地在30至50 μm 的范围内。

[0061] 根据一些实施例，如本文所讨论，然后将预定量的前体粉末放置在容器中，该容器被放置在储存器中或被运送到另一个位置用于最终加工。在其它实施例中，前体粉末可以在与熔融混合相同的位置处最终加工。根据本发明，最终加工包括将前体粉末喷涂或静电涂覆到基材上。喷涂可以通过喷枪在静电场中施加，或者利用摩擦带电的摩擦起电型枪。根据本发明的基材可以是金属基材、陶瓷基材、复合基材或其组合。在一些实施例中，金属基材可以是铝板或钢板（包括镀锌钢）。根据一些实施例，金属基材可以选自例如铁、钢、铝、锡及其合金的材料。基材可以包括适用于天花板应用的任何合适的尺寸。

[0062] 在将前体粉末喷涂到基材上后，通过在烘箱中在高于前体混合物的解封端和反应温度的固化温度下加热而使得到的喷涂层固化。在一些实施例中，固化温度在约160℃至210℃的范围内。固化可进行足以使粘合剂和交联剂充分反应的一段时间，从而形成完全固化的粉末涂层。在一些实施例中，对于约160℃至190℃的温度，固化进行15至30分钟的一段时间。在一些实施例中，对于约190℃至210℃的温度，固化可以进行约6至15分钟的一段时间。所得到的固化粉末涂层和基材形成本发明的防污和/或防垢板。在一些实施例中，所得粉末涂层具有40 μm 至120 μm 的厚度，包括其间的所有子范围和整数。

[0063] 根据一些实施例，本发明的粉末涂层可以通过包含上述丙烯酸酯官能聚合物而可辐射固化的。本发明用热固性粉末涂层组合物进行说明。然而，也可以使用热塑性粉末涂层组合物。

[0064] 以下实例是根据本发明制备的。本发明不限于文中描述的实例。

[0065] 实例

[0066] 根据本发明的实例基于聚酯粉末涂层和聚氨酯粉末涂层。每种粉末涂层是许多粘合剂和交联剂的反应产物。实例中使用的具体反应物列举如下：

[0067] i. 粘合剂1：具有100%固体含量的羧基化聚酯树脂（在室温下为颗粒形式）；在200℃下的熔体粘度为约5,000mPa/s（在200℃下为4,400至5,700mPa/s）； T_g 为约70℃（67℃）；酸值为约33—以Crylcoat 2441-2出售；

[0068] ii. 粘合剂2: 具有100%固体含量的缩水甘油基官能丙烯酸类共聚物(在室温下为片状粉末); 软化点为120℃至135℃-以IsocryLEP-540出售;

[0069] iii. 粘合剂3: 具有100%固体含量的羟基封端的聚酯树脂; 在200℃下的熔体粘度为2,100至3,000mPa/s; Tg为约50℃(48℃-53℃); OH值为约290; 酸值为约11-以Polymac 3110出售;

[0070] iv. 粘合剂4: 具有100%固体含量的羟基封端的聚酯树脂, 在200℃下的熔体粘度为4000mPa/s; Tg为约60℃(59℃); OH值为40; 酸值为13-以Rucote 102出售;

[0071] v. 交联剂1: 具有100重量%固体含量的β-羟烷基酰胺(HAA); 熔点为120至124℃; OH值为620至700-以Primid XL-552出售; 以及

[0072] vi. 交联剂2: 具有100%固体含量的ε-己内酰胺封端的IPDI; Tg为约60℃(58℃); NCO当量为280-以Alcure 4402出售。。

[0073] 根据本发明, 聚酯(PE)和聚氨酯(PU)制剂如下表1所示:

[0074] 表1

[0075]

	PE制剂1	PU制剂1
粘合剂1	80.5重量%	-
粘合剂2	17重量%	-
粘合剂3	-	28.8重量%
粘合剂4	-	20.5重量%
粘合剂5	-	-
交联剂1	2.5重量%	-
交联剂2	-	50.7重量%
总计	100重量%	100重量%

[0076] PE制剂2是与含有常规二氧化钛颗粒的环氧官能交联剂混合的聚酯树脂, 可从AkzoNobel以Interpon D1036购得。

[0077] PE制剂3是与含有常规二氧化钛颗粒的环氧官能交联剂混合的聚酯树脂, 可从AkzoNobel以Interpon EC544购得。

[0078] 本发明的实例比较已经用表面活性剂预处理以及未用表面活性剂预处理的颜料-其中预处理的颜料包括表面活性剂和阴离子含氟表面活性剂以及与其它表面活性剂的相关比较。具体的预处理颜料如下:

[0079] i. 表面活性剂组合物1具有100%固体并且包含阴离子含氟表面活性剂铵C6-C16全氟烷基乙基磷酸酯(其可以商品名Unipure™LC981购自Sensient)作为化妆品成分。

[0080] ii. 表面活性剂组合物2具有100%固体并且包括具有磷酸根基团的阴离子含氟表面活性剂。阴离子含氟表面活性剂具有50℃至70℃的熔化温度和1至5的pH值。示例性的合适的阴离子含氟表面活性剂可以商品名Capstone®FS-66从Du Pont购得。

[0081] iii. 表面活性剂组合物3包含非离子型含氟表面活性剂。表面活性剂组合物2具有100%固体含量和7-8.5的pH。示例性的非离子表面活性剂是可购得的Capstone®FS-3100。

[0082] iv. 表面活性剂组合物4具有100%固体并且包含具有下式的单体含氟表面活性

剂： $\text{C}_4\text{F}_9\text{-CH=CH}_2$ 。单体含氟表面活性剂具有58℃的沸点和在25℃下的7mPa/s的粘度。示例性的单体含氟表面活性剂是可购得的**Capstone®**42-U。

[0083] v. 表面活性剂组合物5具有100%固体含量并包含非离子基于硅氧烷的表面活性剂。含硅氧烷的表面活性剂是可购自Air Products的**Dynol®**960。

[0084] 然后,除了表面活性剂组合物1的含氟表面活性剂以外的表面活性剂用于根据以下方法预处理氧化钛粉末。将每种表面活性剂组合物分别加热至55℃,随后与一定量的二氧化钛颗粒混合一段时间。经过一段时间后,将预处理的二氧化钛颗粒冷却至室温并与各种PU或PE制剂混合,如下表2所示,由此产生前体混合物。然而,PU或PE制剂与预处理的钛的混合不需要附加的步骤;其增强了所得体系的均匀性。

[0085] 然后将每种前体混合物通过挤出机在95℃与108℃之间的温度下熔融混合。将每种得到的挤出物造粒成粉末。将每种所得粉末喷涂到铝基材的第一主表面上。然后将涂覆的基材在195℃的温度下热固化,由此制得防污镶板。

[0086] 然后根据以下方法比较每个防污镶板的防污性。制备具有表2中显示的组分的污垢组合物:

[0087] 表2

[0088]	组分	重量%
	泥炭沼泽	35
	波特兰水泥	15
	煅烧高岭土	15
	Sno-Brite 粘土	15
	NaCl	5
[0089]	明胶	3.6
	碳黑	1.5
	红色氧化铁	0.3
	硬脂酸	2.2
	油酸	2.2
	棕榈油	3.8
	羊毛脂	1.4

[0090] Sno-Brite粘土包含>95重量%的高岭土以及少量的二氧化硅(石英,方英石)、云

母和二氧化钛。定位每个防污镶板以使粉末涂覆表面朝上。然后将一定量(0.2克)的表2的污垢组合物放入塑料杯中,并保持在粉末涂覆表面上,敲击塑料杯,使得污垢组合物自然地落在防污镶板的朝上的粉末涂覆表面上。除了施加在粉末涂覆表面上的污垢组合物外,防污镶板保持不变。然后将污染的防污镶板放置24小时。

[0091] 24小时后,将防污镶板翻转(180°),使粉末涂覆表面朝下,使得松散的污垢组合物从防污镶板的粉末涂覆表面上脱落。然后敲击与粉末涂覆表面相对的防污镶板的表面20次,从而导致额外的污垢组合物从防污镶板上脱落。然后将防污镶板往回转一半(90°),使得防污镶板的粉末涂覆表面朝向侧面,然后敲击防污镶板的侧面10次。然后将防污镶板返回到原始位置,使得粉末涂覆表面朝上,其中然后测量粉末涂覆表面的颜色值的变化-即“Delta E”(ΔE)。

[0092] ΔE值通过以下计算来测量:

$$[0093] \quad \Delta E = [(L_2 - L_1)^2 + (a_2 - a_1)^2 + (b_2 - b_1)^2]^{1/2}$$

[0094] 其中 L_1 、 a_1 和 b_1 各自是使用来自Minolta Corporation的Minolta Chroma Meter CR410测量的未污染防污镶板的初始颜色值。如前所述, L_2 、 a_2 和 b_2 值是在每个样品被污垢组合物弄脏后由Minolta色度计CR410测量的颜色值。取得样品上的三个不同区域的各种颜色读数,并记录平均ΔE-如表3所示。每个测试项目的对照样品具有与测试项目相同的颜色和结构。

[0095] 表3

[0096]

	实例 1	实例 2	实例 3	实例 4	实例 5	实例 6	实例 7	实例 8	实例 9
--	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------

[0097]

PE 制剂 1	64.6	—	64.6	65	—	—	—	—	—
PE 制剂 2	—	—	—	—	—	—	—	—	65
PE 制剂 3	—	—	—	—	—	—	—	—	—
PU 制剂 1	—	33.7	—	—	33.7	33.7	33.9	32.8	—
比较表面活性剂 1	—	—	1	0.5	1	0.75	0.5	3	—
比较表面活性剂 2	1	1	—	—	—	—	—	—	—
比较表面活性剂 3	—	—	—	—	—	—	—	—	0.5
二氧化钛(g)	20	20	20	20	20	20	20	20	20
额外组分*	14.4	8.1	14.4	14.5	45.3	45.55	45.6	44.2	14.5
总计	100	100	100	100	100	100	100	100	100
ΔE	1.70	2.4	5.04	15.92	0.81	0.33	1.68	1.11	22.73

[0098] 表3(续)

[0099]

	实例 10	实例 11	实例 12	实例 13	实例 14	实例 15	实例 16	实例 17
PE 制剂 1	64.6	65	—	64.6	65	—	—	—
PE 制剂 2	—	—	—	—	—	—	100	—
PE 制剂 3	—	—	—	—	—	—	—	100
PU 制剂 1	—	—	37.7	—	—	33.7	—	—
比较表面活性剂 1	—	—	—	—	—	—	—	—
比较表面活性剂 3	—	—	—	—	—	—	—	—
比较表面活性剂 4	1	0.5	1	—	—	—	—	—

[0100]

比较表面活性剂 5	—	—	—	1	0.5	1	—	—
二氧化钛 (g)	20	20	20	20	20	20	—	—
额外组分*	14.4	14.5	45.3	14.5	8.1	45.3	—	—
总计	100	100	100	100	100	100	100	100
ΔE	28.15	22.74	34.98	21.47	29.33	37.74	27.68	24.00

[0101] *额外组分:流动和流平剂,未经预处理的颜料和杀菌剂。对于聚氨酯制剂,额外组分包括有效量的二月桂酸二丁基锡(基于粉末涂料的总重量的约0.5重量%)。

[0102] 如表3所示,基于阴离子含氟表面活性剂(实例1-8)的粉末涂料比非离子表面活性剂(实例9),单体表面活性剂(实例10-12)和含硅氧烷的表面活性剂(实例13-15)表现更好。实例16和17是对照实例,其是含有未用表面活性剂预处理的二氧化钛的粉末涂层。此外,如实例5-8所示,与实例3和4的聚酯基粉末涂层相比,当使用基于聚氨酯的粉末涂层时,性能特性显著改善。此外,与实例8的 ΔE 相比,实例5和6显示在聚氨酯体系中具有较少的阴离子含氟表面活性剂的较高 ΔE 。

[0103] 如本领域技术人员将认识到的,在不脱离本发明的精神的情况下,可以对本文描述的实施例进行许多改变和修改。希望所有这些变化都落入本发明的范围内。