



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1969020 B

(45) 授权公告日 2010.04.21

(21) 申请号 200580019828.0

(22) 申请日 2005.06.15

(30) 优先权数据

60/579,641 2004.06.15 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2006.12.15

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2005/021240 2005.06.15

(87) PCT申请的公布数据

W02005/123848 EN 2005.12.29

(73) 专利权人 纳幕尔杜邦公司

地址 美国特拉华州

(72) 发明人 H·博尔姆 U·维肯赫纳

M·武尔夫

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 刘元金 赵苏林

(51) Int. Cl.

C09D 5/03 (2006.01)

(56) 对比文件

US 6017593 A, 2000.01.25, 权利要求  
1, 9, 14, 16、附图 1.

US 5824373 A, 1998.10.20, 权利要求 1, 5.  
JIRI GEORGE DROBNY. Radiation Technology  
for Polymers. CRC PRESS LLC, 2003, 7.7.3 节.

审查员 马振鹏

权利要求书 1 页 说明书 5 页

(54) 发明名称

粉末涂层的制备方法

(57) 摘要

本发明涉及一种制备具有任何所需要的光泽度的粉末涂层的方法,包括如下步骤:a)将粉末涂料组合物涂布到基材表面,b)在接近环境温度下,采用高能辐射辐照所涂布的粉末涂料组合物,c)通过增加温度使粉末涂料组合物颗粒塑化、熔融和流平,至熔融的涂层,和d)使熔融的涂层固化;按照本发明的方法,通过改变步骤b)中UV-辐照时间和强度,能够控制涂层光泽到任何水平。

1. 一种制备具有在  $60^\circ$  下按照 DIN 67530 进行测定的光泽度在 1 ~ 95 的范围内的粉末涂层的方法, 包括如下步骤:

- a) 将粉末涂料组合物涂布到基材表面,
- b) 在低于涂料玻璃化转变温度的温度下, 采用 UV 辐射辐照所涂布的粉末涂料组合物,
- c) 通过增加温度使粉末涂料组合物颗粒塑化、熔融和流平, 至熔融的涂层, 和
- d) 使熔融的涂层固化。

2. 按照权利要求 1 的方法, 其中所涂布的粉末涂料组合物在步骤 b) 中采用  $50 \sim 150 \text{mJ/cm}^2$  的 UV 剂量辐照。

3. 按照权利要求 2 的方法, 其中辐照时间为 0.1 ~ 60 秒。

4. 按照权利要求 2 的方法, 其中辐照时间为 0.5 秒 ~ 30 分钟。

5. 按照权利要求 1 的方法, 其中步骤 b) 中所述温度为  $15 \sim 30^\circ\text{C}$ 。

6. 按照权利要求 1 的方法, 其中通过选自 IR- 辐射和热空气对流的技术导致步骤 c) 中的温度增加。

7. 按照权利要求 1 的方法, 其中采用 NIR 辐射来增加步骤 c) 中的温度。

8. 按照权利要求 1 的方法, 其中在步骤 d) 中熔融涂层通过 UV 辐射进行固化。

9. 按照权利要求 1 的方法涂布的基材表面。

10. 按照权利要求 9 的基材表面, 其中, 基材在涂布粉末涂料组合物之前进行预热。

## 粉末涂层的制备方法

### 发明领域

[0001] 本发明涉及一种在不同基材上制备控制光泽的粉末涂层的方法。

[0002] 相关技术叙述

[0003] 能够通过紫外 (UV) 光进行固化的粉末涂料已经开发多年。典型地,这些组合物含有具有烯键式不饱和基团的基料树脂和摹拟光聚合作用的特定光引发剂。这样使所述组合物能够在很短时间内固化,并且能够改善质量和提高具有低操作成本和设备成本的生产能力。

[0004] 典型地,可 UV 辐射固化的粉末涂料组合物经由两个独立的工艺过程,即,加热使粉末颗粒塑化、熔融和流平,和 UV 或电子束辐射使涂层结构聚合并交联。

[0005] UV-粉末涂层的光泽控制以及,特别是,UV-粉末涂层消光和保持 UV-涂层的这些优良的工艺性能,现在均仍然是艰巨任务。

[0006] 众所周知,采用消光剂调节光泽到所要求的水平,参见 W003/102048、US 2003134978、EP-A 1129788 和 EP-A 947254。所述消光剂的例子是蜡、二氧化硅、玻璃珠和结晶树脂。这样的成分常常产生工艺性能受损的涂层。

[0007] 形成消光作用的其它工艺是,使用化学不相容性粉末的干混料,或者使用不同的工艺条件,例如不同的固化条件,这意味着,采用具有不同波长的灯进行熔融涂层的分步固化,参见 EP-A 706834,或者在惰性条件下采用特定的 UV-灯。然而,这些工艺常常是难以控制的或者是无效的。

[0008] 发明概述

[0009] 本发明涉及一种制备具有任何所需要的光泽度的粉末涂层的方法,包括如下步骤:

[0010] a) 将粉末涂料组合物涂布到基材表面,

[0011] b) 在接近环境温度下,采用高能辐射辐照所涂布的粉末涂料组合物,

[0012] c) 通过增加温度使粉末涂料组合物颗粒塑化、熔融和流平,至熔融的涂层,和

[0013] d) 使熔融的涂层固化。

[0014] 按照本发明方法,通过改变在步骤 b) 中 UV-辐照的时间和强度,能够控制涂层光泽到任何光泽度。

[0015] 就上述方法来说,必须不改变 UV 粉末涂料组合物配方来得到所需光泽度。因此,固化涂层的工艺性能,如耐磨性、耐擦伤性、流平性、户外稳定性、耐化学性和硬度均保持在原来的水平。

[0016] 发明详述

[0017] 本领域普通技术人员,通过阅读以下详述,总会更容易地理解本发明的特点和优点。应当理解,为清楚起见叙述在上下文多个独立实施方案中的本发明的某些特征,也可以在单个实施方案中以综合方式提供。相反,为简洁起见叙述在单个实施方案中的本发明的各种特征,也可以独立地或以子综合方式提供。另外,单数标记也可以包括复数含义(例如,“一个”可以指一个或者一个或多个),除非上下文另外特别指出。

[0018] 在本申请所叙述的各种范围中使用的数字数值,除非另有清楚说明,均作为近似值来表示,就好象在所述范围中的最小值和最大值之间有词“约”。以这种方式,能够使用高于和低于所述范围微小变量的数值,从而得到与所述范围中数值基本相同的结果。另外,所公开的这些范围意图是作为连续范围,包括最小值和最大值之间的每一个数值。

[0019] 本文中所提及的所有专利、专利申请和出版物均全文引入作为参考。

[0020] 按照本发明制备的面涂层的光泽在 60° 下按照 DIN 67530 进行测定,并且能够通过采用本新颖方法在 1 ~ 95 的范围内进行调节。典型地,消光面涂层的光泽范围为 1 ~ 20,高光泽面涂层的光泽范围为 60 ~ 95,低光泽面涂层的范围为 20 ~ 40。

[0021] 本发明基于下述方法,即,其中,粉末涂层的光泽度能够通过改变在步骤 b) 中用高能辐射辐照干的、所涂布的粉末涂料组合物的工艺进行控制。

[0022] 在该步骤中,在接近环境温度下进行辐照,所述温度意指,温度低于涂料玻璃化转变温度,例如 0 ~ 60°C,优选 15 ~ 30°C。

[0023] 在步骤 b) 中采用高能辐照之后,粉末涂料颗粒通过增加温度而塑化、熔融和流平。这一过程能够通过,例如,IR-辐射,与热空气对流相组合的 IR-辐射,或热空气对流来完成。IR 辐射也包括近红外辐射 (NIR)。典型地,IR 辐射所用的波长范围为 0.76  $\mu\text{m}$  ~ 1mm, NIR 辐射所用的波长范围为 0.76 ~ 1.2  $\mu\text{m}$ 。熔融温度,例如,可以为 60 ~ 250°C,以基材表面温度计量。

[0024] 在步骤 c) 后,使熔融的粉末涂料固化。这也能通过高能辐射来完成。将所涂布并熔融的粉末涂料层暴露到热能之中也是可行的。涂料层可以,例如,通过对流和 / 或辐射加热暴露到约 60 ~ 250°C 的温度,优选暴露到 80 ~ 160°C,所述温度以基材表面温度计量。在采用高能辐射辐照之前、之中和 / 或之后暴露到热能之中也是可行的。

[0025] UV(紫外)辐射或电子束辐射可以作为高能辐射应用。优选 UV 辐射。辐照可以连续或间断进行,即意味着以循环方式进行。

[0026] 辐照可以例如在带式设备中进行,所述带式设备装有一台或多台 UV-辐射发射器,或者装有一台或多台位于待辐照物、或待辐照区、或待辐照基材前方的 UV-辐射发射器,和 / 或 UV-辐射发射器在辐照期间彼此相对运动。

[0027] 原则上,与物体的辐照距离的持续时间和 / 或 UV-辐射发射器的辐射输出,可以在 UV 辐照期间发生变化。优选的辐射源包括发射波长范围为 180 ~ 420nm,特别是 200 ~ 400nm 的 UV-辐射源。这类 UV-辐射源的例子是任选掺杂的高、中和低压汞蒸汽发射器和气体放电管,例如,低压氙灯。然而,除了这些连续操作的 UV-辐射源之外,也能应用不连续的 UV-辐射源。优选其是所谓的高能闪光设备(简称 UV-闪光灯)。UV-闪光灯可以含有许多闪光管,例如,填充惰性气体的石英管,如填充氙气。

[0028] 在 UV-辐射源和待辐照基材表面的距离可以为,例如,0.5 ~ 300cm。

[0029] 可以以一个或多个辐照步骤进行采用 UV-辐射的辐照。换句话说,通过辐照施加的能量可以完全在一个辐照步骤中供应,或者分份在两个或多个辐照步骤中供应。UV 剂量一般为 1000 ~ 5000mJ/cm<sup>2</sup>。

[0030] 对于步骤 b),采用 UV-辐射的辐照时间可以为,例如,1 毫秒 ~ 300 秒,优选 0.1 ~ 60 秒,取决于所选择的闪光放电器的个数。如果使用连续 UV-辐射源,步骤 b) 的辐照时间可以为,例如,0.5 秒 ~ 约 30 分钟,优选小于 1 分钟。

[0031] UV 剂量,它一般当作辐照度的时间积分来说,是重要的参数,其在步骤 b) 中尤其影响辐照效率。为了按需要实现不同的光泽度,UV 剂量能够在低剂量至高剂量范围内变化。这样,能够通过干燥粉末颗粒的预交联获得消光粉末涂层。预交联度取决于 UV 剂量以及可 UV 固化的粉末涂料组合物的性能。原则上,较低光泽的涂层通过在步骤 b) 中较高 UV 剂量来获得,而较高光泽的粉末涂层通过在步骤 b) 中较低 UV 剂量来获得。按照本发明的方法在步骤 b) 中使用的 UV 剂量为  $20 \sim 300\text{mJ}/\text{cm}^2$ , 优选为  $50 \sim 150\text{mJ}/\text{cm}^2$ 。

[0032] 具有烯键式不饱和基团的适宜粉末涂料基料是,例如,技术人员已知的任何能够通过自由基聚合交联的粉末涂料基料。这些粉末涂料基料能够是预聚物,例如聚合物和低聚物,其中,每个分子含有一个或多个可自由基聚合的烯属双键。

[0033] 可通过自由基聚合固化的粉末涂料基料的例子包括基于环氧树脂、聚酯树脂、丙烯酸类树脂和 / 或聚氨酯树脂者。这种可光聚合的树脂的例子包括不饱和聚酯、不饱和 (甲基) 丙烯酸酯、不饱和聚酯 - 氨基甲酸酯、不饱和 (甲基) 丙烯酸 - 氨基甲酸酯、环氧树脂、丙烯酸酯化环氧树脂、环氧 - 聚酯、聚酯 - 丙烯酸类树脂、环氧 - 丙烯酸类树脂。

[0034] (甲基) 丙烯酸的相应地意指丙烯酸的和 / 或 (甲基) 丙烯酸的。

[0035] 除了树脂以外,本发明粉末涂料组合物可以含有在粉末涂料组合物中常规使用的添加剂。所述添加剂的例子包括填料、增量剂、流平添加剂、光引发剂、催化剂、硬化剂、染料和颜料。也可以将具有抗微生物活性的化合物加入粉末涂料组合物中。

[0036] 粉末涂料组合物可以含有光引发剂,以便引发自由基聚合。适宜的光引发剂包括,例如,吸收波长范围为  $190 \sim 600\text{nm}$  的物质。用于自由基固化体系的光引发剂的例子是苯偶姻和衍生物、苯乙酮和衍生物、二苯甲酮和衍生物、噻吨酮和衍生物、蒽醌、有机磷化合物,如酰基氧化膦。

[0037] 光引发剂用量为  $0.1 \sim 7\text{wt}\%$ , 相对于树脂固体和光引发剂总量计。光引发剂可以单独或组合使用。

[0038] 粉末涂料组合物可以包括着色的或未着色的粉末涂布剂,用于生产任何一层涂层或多层涂层的任何所需涂层。所述组合物可以含有透明的、赋予色泽的和 / 或赋予特定效果的颜料和 / 或增量剂。适宜的赋予色泽的颜料是任何有机种类或无机种类的惯用涂料颜料。赋予色泽的有机或无机颜料的例子是二氧化钛、微粒二氧化钛、炭黑、偶氮颜料和酞菁颜料。赋予特定效果的颜料的例子是金属颜料,例如,制造自铝、铜或其它金属者,干涉色颜料,例如,金属氧化物包核金属颜料和包核云母。可使用的增量剂的例子是二氧化硅、硅酸铝、硫酸钡和碳酸钙。

[0039] 所述添加剂以本领域技术人员已知惯用量应用。

[0040] 粉末涂料组合物也可以含有另外的基料树脂,例如,热固性树脂,例如,以如  $0 \sim 90\text{wt}\%$  的量使用,相对于总的树脂固体计,以便使双固化成为可能,如果需要的话。所述树脂可以是,例如,环氧树脂、聚酯树脂、(甲基) 丙烯酸类树脂和 / 或聚氨酯树脂。

[0041] 粉末涂料组合物通过在粉末涂料工业中使用的惯用制造工艺进行制备。例如,将粉末涂料组合物中所使用的组分混合在一起,将其加热到使混合物熔融的温度,然后挤出混合物。然后在骤冷辊上冷却所挤出的物料,将其粉碎,然后研磨成细粉,细粉可分级成所需要的粒度,例如,平均粒度  $20 \sim 200$  微米。

[0042] 本发明粉末涂料组合物可以通过静电喷涂、热或火焰喷涂、或流化床涂布法进行

涂布,所有这些方法都是本领域技术人员已知的。所述涂料可以施涂到金属和 / 或非金属基材上,或者作为多层成膜中的涂层。

[0043] 在某些涂布中,可以将待涂布基材在涂布粉末之前预加热,然后在涂布粉末之后进行加热或者不加热。例如,通常使用气体于各加热步骤,但是也已知其它方法,如微波、IR 或 NIR。也能够涂布底涂层,来密封表面和提供所需要的电导率。可 UV 固化的底涂层也是合用的。

[0044] 可以考虑的基材是金属,木质基材,木纤维材料,纸或塑料零件,例如,还有纤维增强塑料零件,如汽车车身和工业机体或其零件。

[0045] 按照本发明的方法提供了具有控制表面光泽作用的粉末涂料,该涂料同时减少或消除了试图控制光泽的现有技术的负面效应,例如,涂料流动性受损和产生“桔皮”表面效果,耐磨性及耐擦伤性受损,较低的户外稳定性,较低的耐化学性和硬度。

[0046] 按照本发明方法提供的涂层具有看着似低光泽的、显微镜观察则是粗糙的或有纹理的表面,但是对肉眼还另外呈现光滑表面。

[0047] 在如下实施例中进一步说明本发明。应该理解,给出这些实施例仅仅为了举例说明。从上述叙述和这些实施例,本领域技术人员能够弄清本发明的基本特征,并且在不脱离其精神和范围的条件下,能够对本发明进行各种变更和改进,以便使其适应各种用途和条件。因此,本发明不受下文所述举例说明的实施例的限制,而是受限于包括在下文中的权利要求。

[0048] 如下实施例举例说明本发明。所有份数和百分数均基于重量,除非另有所述。

## 实施例

[0049] 实施例 1

[0050] 按照本发明的具有不同光泽度的粉末涂料的制备

[0051] 透明涂料组合物通过干混下述组分进行配制:97wt% **Uvecoat**<sup>®</sup> 1000 (UCB Surface Specialties), 具有甲基丙烯酸酯基团的不饱和聚酯;2wt% **Irgacure**<sup>®</sup> 2959 (Ciba), 作为光引发剂;和 1wt% **Powdermate**<sup>®</sup> EX-486 (Troy Chemical Company), 作为流平剂。

[0052] 白色表面涂料组合物通过干混下述组分进行配制:83.8wt% **Uvecoat**<sup>®</sup> 1000; 15wt% Ti-**Pure**<sup>®</sup> R-902 (DuPont), 二氧化钛;0.5wt% **Irgacure**<sup>®</sup> 819 (Ciba);和 0.2wt% **Irgacure**<sup>®</sup> 2959 (Ciba), 作为光引发剂;以及 0.5wt% **Resiflow**<sup>®</sup> PV88 (Worlee), 作为流平剂。

[0053] 将每种涂料组合物装到双螺杆挤出机,挤出机温度设定在 70 ~ 85°C。挤出之后,将熔体在冷却带上冷却,然后将所得产物粉碎成小片状。研磨小片至适于喷雾的适宜粒度分布,其范围为 20 ~ 80 μm。

[0054] 然后,将所得粉末用摩擦起电喷枪喷雾到金属卷材试片上,至膜厚为 80 ~ 90 μm。

[0055] 每种涂布的粉末均在干态下,以中压汞 (Hg) 灯 (240W/cm 熔融发射器),采用不同 UV 剂量,进行辐照。

[0056] 此后,采用 IR 和对流加热组合使基材表面温度达到约 120 ~ 140°C,在约 4 分钟的

时间内,完成辐照过的粉末的熔融。

[0057] 熔融的涂料的固化通过采用中压汞灯(100W/cm 发射器, IST 公司)进行 UV 辐照来完成。用于固化步骤的 UV 剂量应该调节得使涂料充分固化;典型地,采用的 UV 剂量为 3000mJ/cm<sup>2</sup> 或更高(在 200 ~ 390nm 波长下计量)。

[0058] 实施例 2

[0059] 现有技术粉末涂料组合物的制备

[0060] 透明涂料组合物和白色表面涂料组合物的制备、涂布和固化工序均与实施例 1 中所述相同,但是在将粉末熔融之前未进行在基材上涂布的干燥粉末的任何 UV 辐照。

[0061] 实施例 3

[0062] 涂层测试

[0063] 表 1:

[0064]

实施例	UV 剂量 [mJ/cm <sup>2</sup> ]	60° 光泽 (*)	挠曲性 (Erichson) (**)	摆杆 硬度 (sec) ISO 1522
实施例1, 透明涂层	176	7.6	> 8	68
	122	13.9	> 8	87
	93	37.7	> 8	106
实施例2, 透明涂层	—	72	> 8	121
实施例1, 表面涂层	420	4.3	> 8	104
	358	24.9	> 8	125
	240	46.4	> 8	170
实施例2, 表面涂层	—	90.6	> 8	210

[0065] (\*) 按照 DIN 67530 进行测定

[0066] (\*\*) 按照 DIN EN ISO 1520 进行测定

[0067] 上述表 1 数据显示,随着 UV 剂量的增加,涂层 60° 光泽下降,说明能够采用不同的 UV 剂量水平控制光泽,同时显示涂层具有相同的挠曲性能以及所需要的硬度。