



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101903422 B

(45) 授权公告日 2013.04.24

(21) 申请号 200880121607.8

*C09D 201/02* (2006.01)

(22) 申请日 2008.06.10

(56) 对比文件

(30) 优先权数据

11/960,808 2007.12.20 US

CN 1325428 A, 2001.12.05, 说明书第 8 页  
18 — 21 行.

US 20070185249 A1, 2007.08.09, 权利要求  
1 — 25.

(85) PCT 申请进入国家阶段日

2010.06.18

审查员 肖刚

(86) PCT 申请的申请数据

PCT/US2008/066412 2008.06.10

(87) PCT 申请的公布数据

W02009/082503 EN 2009.07.02

(73) 专利权人 巴斯夫涂料有限公司

地址 德国明斯特

(72) 发明人 D·E·林道 P·J·莫米尔

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

代理人 邓毅

(51) Int. Cl.

*C08F 26/00* (2006.01)

权利要求书 2 页 说明书 10 页

(54) 发明名称

用于氟碳涂料组合物的分散剂

(57) 摘要

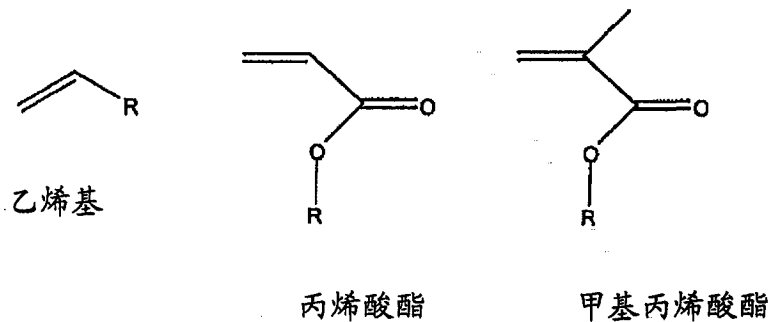
一种氟碳涂料组合物,其包括氟碳树脂、分散剂和能够与该分散剂反应的交联剂。用于氟碳涂料组合物的分散剂包括如下物质的反应产物:非官能的丙烯酸酯类单体、氨基官能的乙烯基单体和羟基官能的丙烯酸酯类单体。所述分散剂具有来自所述氨基官能的乙烯基单体的胺官能团和来自所述羟基官能的丙烯酸酯类单体的羟基官能团,所述胺官能团有助于氟碳树脂在氟碳涂料组合物中的分散,并且所述羟基官能团增强氟碳涂料组合物中采用交联剂的交联。氟碳涂层体系,其包括基材和置于该基材上的氟碳涂料组合物。

1. 用于氟碳涂料组合物的分散剂,所述分散剂包含以下物质的反应产物,以 100 重量份的所述分散剂为基准计:

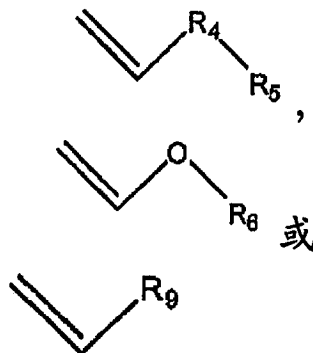
- 50-99 重量份非官能的丙烯酸系单体;
- 0.2-20 重量份氨基官能的乙烯基单体;和
- 0.5-20 重量份羟基官能的丙烯酸系单体;

其中所述分散剂具有来自所述氨基官能的乙烯基单体的胺官能团和来自所述羟基官能的丙烯酸系单体的羟基官能团,所述胺官能团有助于氟碳树脂在氟碳涂料组合物中的分散,所述羟基官能团增强氟碳涂料组合物中采用交联剂的交联;

其中所述氨基官能的乙烯基单体中的“乙烯基”区别于以下通式结构表示的术语“丙烯酸酯”和“甲基丙烯酸酯”:



2. 根据权利要求 1 所述的分散剂,其中所述氨基官能的乙烯基单体用以下通式结构表示:

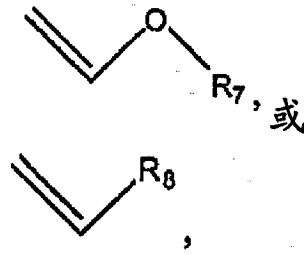


其中 R<sub>4</sub> 选自具有 1-20 个碳原子的脂族直链、具有 1-20 个碳原子的脂族支链、脂族环以及它们的组合;以及

R<sub>5</sub> 和 R<sub>6</sub> 各自独立地选自相同或不同的具有 1-20 个碳原子的烷基胺基或具有至少一个氮原子的杂环;以及

R<sub>9</sub> 选自具有至少一个氮原子的杂环。

3. 根据权利要求 1 所述的分散剂,其中所述氨基官能的乙烯基单体用以下通式结构表示:



其中  $\text{R}_7$  和  $\text{R}_8$  各自独立地选自相同或不同的具有 2-20 个碳原子的烷基氨基。

4. 根据前述权利要求 1 至 3 任一项所述的分散剂,其中所述氨基官能的乙烯基单体包括至少一个含有碳、氮或氧原子的侧基。

5. 根据前述权利要求 1 至 3 任一项所述的分散剂,其中所述氨基官能的乙烯基单体选自 1- 乙烯基咪唑、4- 乙烯基吡啶、1- 乙烯基 -2- 吡咯烷酮、氨基丙基乙烯基醚和它们的组合。

6. 根据前述权利要求 1 至 3 任一项所述的分散剂,其中所述羟基官能的单体具有烷基丙烯酸酯结构、丙烯酸烷基酯结构或烷基丙烯酸烷基酯结构。

7. 根据前述权利要求 1 至 3 任一项所述的分散剂,其中所述羟基官能的单体选自甲基丙烯酸羟乙酯、丙烯酸羟乙酯、甲基丙烯酸羟丙酯、丙烯酸羟丙酯、甲基丙烯酸乙酰乙酰氧基乙酯和它们的组合。

8. 根据前述权利要求 1 至 3 任一项所述的分散剂,其中所述非官能的丙烯酸系单体选自甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸乙酯、丙烯酸甲酯、丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸丁酯和它们的组合。

9. 根据前述权利要求 1 至 3 任一项所述的分散剂,其具有 25,000-40,000g/mol 的重均分子量。

10. 氟碳涂料组合物,其包括:氟碳树脂;如权利要求 1-9 任一项所述的分散剂;以及能够与所述分散剂反应的交联剂。

11. 根据权利要求 10 所述的氟碳涂料组合物,其中所述分散剂以 5-50 重量份的量存在于所述氟碳涂料组合物中,以 100 重量份的所述氟碳涂料组合物为基准计;所述氟碳树脂以 30-99 重量份的量存在于所述氟碳涂料组合物中,以 100 重量份的所述氟碳涂料组合物为基准计。

12. 氟碳涂层体系,其包括:基材;置于所述基材上的如权利要求 10 和 11 之一所述的氟碳涂料组合物。

## 用于氟碳涂料组合物的分散剂

[0001] 相关申请

[0002] 本专利申请要求在 2006 年 2 月 3 日提交的美国专利申请 No. 11/275,916 的优先权和全部利益。

[0003] 本发明的背景

[0004] 1. 本发明的领域

[0005] 本发明主要涉及分散剂和氟碳涂料组合物。更具体地说,本发明涉及有助于氟碳树脂在氟碳涂料组合物中分散的分散剂。

[0006] 2. 相关技术的描述

[0007] 涂料组合物通常施涂于基材上,以便为基材提供某些功能和美观品质,如颜色、外观和保护。涂料组合物典型地包括树脂、能够与树脂反应的交联剂以及用于将颜色赋予由该涂料组合物形成的固化膜的颜料。一种类型的涂料组合物,氟碳涂料组合物,典型地包括氟碳树脂如聚偏二氟乙烯 (PVDF),并且可用于需要优异的耐候性和耐久性的应用。

[0008] 氟碳树脂典型地具有差的流变特性和颜料润湿特性。也就是说,氟碳树脂和颜料通常不充分分散在氟碳涂料组合物中。因此,通常将分散剂添加到氟碳涂料组合物中,以便有助于氟碳树脂的分散。

[0009] 以前加入到氟碳涂料组合物中的一种分散剂是丙烯酸类树脂。丙烯酸类树脂典型地为氟碳涂料组合物提供优异的颜料润湿特性。一些现有的氟碳涂料组合物包括在聚合期间已经被利用的丙烯酸类树脂。例如,一些现有的分散剂已经由具有附加官能团的丙烯酸和丙烯酸酯聚合,从而提供具有交联部位的分散剂。一些现有的分散剂也已经与丙烯酰氧基烷基噁唑烷聚合以优化分散剂的颜料润湿特性。一种以前使用的特定丙烯酰氧基烷基噁唑烷是 3-(2-甲基丙烯酰氧基乙基)-2,2-螺环己基噁唑烷 (MESO)。然而,由于高制造成本, MESO 变得越来越难以获得和 / 或越来越昂贵。

[0010] 为了获得由氟碳涂料组合物形成的固化薄膜的优异耐候性和耐化学品性,在氟碳涂料组合物中通常期望高的氟碳树脂含量。许多涂料应用要求具有至少 70 重量份氟碳树脂的氟碳涂料组合物,以 100 重量份的该氟碳涂料组合物为基准计。这样高的氟碳树脂含量有助于相对高的氟碳涂料组合物粘度,因为氟碳树脂典型地具有差的颜料润湿特性,且常常不充分地分散在氟碳涂料组合物中。具有相对高粘度的氟碳涂料组合物对于需要自动化涂布方法过程和均匀的薄膜厚度的应用来说不是最佳的。因此,对于一些涂布应用,尤其卷材涂布应用来说,期望氟碳树脂含量比现有氟碳涂料组合物的目前可能的氟碳树脂含量更高,而粘度则比现有氟碳涂料组合物的目前可能的粘度更低。

[0011] 降低氟碳涂料组合物的粘度的尝试包括让分散剂与聚酰亚胺、伯和仲取代的氨基、环氧基等聚合和 / 或反应,从而形成改性分散剂。然而,这些改性分散剂不具有如用 MESO 改性的分散剂那样的颜料润湿性或较低的粘度。

[0012] 由于现有分散剂的不足,仍然有机会提供在现有分散剂上有所改进的分散剂。

[0013] 本发明和优点的概述

[0014] 本发明提供了用于氟碳涂料组合物的分散剂。该分散剂包括如下物质的反应产

物：非官能的丙烯酸酯类单体、氨基官能的乙烯基单体和羟基官能的丙烯酸酯类单体。该分散剂具有来自氨基官能的乙烯基单体的胺官能团，从而有助于氟碳树脂在氟碳涂料组合物中的分散。该分散剂也具有来自羟基官能的丙烯酸酯类单体的羟基官能团，从而增强在氟碳涂料组合物中采用交联剂的交联。

[0015] 本发明还提供了包括氟碳树脂、分散剂和能够与该分散剂反应的交联剂的氟碳涂料组合物。还提供了包括基材和置于该基材上的氟碳涂料组合物的氟碳涂层体系。

[0016] 该分散剂允许氟碳涂料组合物具有所期望的氟碳树脂含量，同时还提供了该氟碳涂料组合物的所期望的粘度和颜料润湿特性。另外，该分散剂包括可商购的且相对便宜的单体，使得制造包括该分散剂的氟碳涂料组合物的成本不是无法接受的。因为该分散剂具有胺官能团，因此该分散剂也有助于氟碳树脂的分散。此外，因为该分散剂具有羟基官能团，该分散剂增强了在氟碳涂料组合物中采用交联剂的交联并且有助于形成均匀的薄膜。

[0017] 本发明的详细描述

[0018] 本发明包括氟碳涂料组合物和用于该氟碳涂料组合物的分散剂。该分散剂典型地用于帮助氟碳树脂在氟碳涂料组合物中的分散。然而，应该领会的是，本发明的分散剂可以具有超出氟碳涂料组合物的应用，如用于汽车涂料组合物。

[0019] 该氟碳涂料组合物包括氟碳树脂、分散剂和能够与该分散剂反应的交联剂。该氟碳涂料组合物可以进一步包括溶剂组分和添加剂组分。

[0020] 适用于本发明的氟碳树脂包括聚偏二氟乙烯 (PVDF) 如以 **Kynar®** 的商标出售的那些、聚氟乙烯、聚四氟乙烯、偏二氟乙烯与四氟乙烯的共聚物如以 **Kynar® SL** 的商标出售的那些、在 **Fluonate®** 的商标下出售的氟乙烯 / 乙烯基酯 / 乙烯基醚、也以 **Kynar® 500** 和 **Kynar® SL** 的商标出售的有专利权的基于偏二氟乙烯的聚合物以及它们的组合。氟碳树脂一般具有 100,000 至 500,000g/mol 的重均分子量。

[0021] 氟碳树脂典型地提供了具有优异的耐化学性和耐机械性的、由氟碳涂料组合物形成的固化薄膜，并且通常以粉末形式使用。粉末形式的该氟碳树脂通常不溶于本发明的氟碳涂料组合物的溶剂组分，但被溶剂组分所溶胀，这能够提高氟碳涂料组合物的粘度。该氟碳树脂典型地以 30-99 重量份、更典型地 45-85 重量份且最典型地 55-75 重量份的量存在于氟碳涂料组合物中，以 100 重量份的氟碳涂料组合物为基准计。为了实现由氟碳涂料组合物形成的固化薄膜的最佳的耐化学性和耐机械性，令人期望的是该氟碳树脂以约 70 重量份的量存在于该氟碳涂料组合物中，以 100 重量份的氟碳涂料组合物为基准计。然而，当氟碳树脂以大于 70 重量份的量存在时，氟碳涂料组合物的制造成本通常由于氟碳树脂的高成本而显著增加。

[0022] 该氟碳涂料组合物的交联剂能够与分散剂反应，并且提供在单体之间的共价键，从而有助于固化薄膜形成。该交联剂可以是氨基塑料树脂，如蜜胺 / 甲醛树脂或蜜胺 / 脲醛树脂。其它适合的交联剂包括异氰酸酯、封闭的异氰酸酯、有机硅烷和二醇脲 (glycol ureas)。该交联剂一般被选择成基本上不与分散剂在环境温度下反应，但与分散剂在升高温度下交联。该交联剂典型地以 0.2-10 重量份的量存在于氟碳涂料组合物中，以 100 重量份的氟碳涂料组合物为基准计。

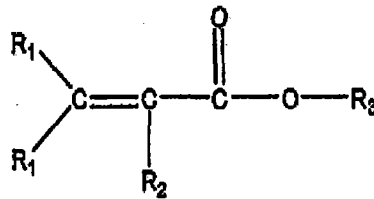
[0023] 该分散剂包括如下物质的反应产物：非官能的丙烯酸酯类单体、氨基官能的乙烯基单体和羟基官能的丙烯酸酯类单体。该分散剂具有来自于氨基官能的乙烯基单体的胺官

能团以有助于氟碳树脂在氟碳涂料组合物中分散,并且具有来自于羟基官能的丙烯酸酯类单体的羟基官能团以增强氟碳涂料组合物中采用交联剂的交联,如下文所更详细阐述的。

[0024] 该非官能的丙烯酸酯类单体可以包括烷基丙烯酸酯单体、丙烯酸烷基酯单体和/或烷基丙烯酸烷基酯单体。应该领会的是,术语“非官能化”是指不含官能团如伯胺,仲胺,叔胺,羟基,磷酸酯和磺酰基。然而,该非官能的丙烯酸酯类单体可以具有不饱和性。也就是说,该非官能的丙烯酸酯类单体可以具有碳-碳双键。

[0025] 该非官能的丙烯酸酯类单体典型地具有 86 到 200g/mol,更典型地 90 到 150g/mol,最典型地 90 到 120g/mol 的化学式量。该非官能的丙烯酸酯类单体可以用以下通式结构表示:

[0026]

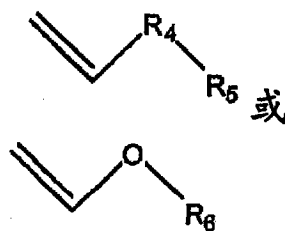


[0027] 其中  $R_1$  和  $R_2$  是相同或不同的,并且各自选自 -H 和  $C_1-C_3$  烷基, $R_3$  是  $C_1-C_6$  烷基。该非官能的丙烯酸酯类单体通常选自甲基丙烯酸甲酯,丙烯酸乙酯,甲基丙烯酸乙酯,丙烯酸甲酯,丙烯酸丁酯,甲基丙烯酸丁酯以及它们的组合。应该领会的是,该非官能的丙烯酸酯类单体还可以选自甲基丙烯酸丁酯的异构体,如甲基丙烯酸叔丁基酯。适合的非官能的丙烯酸酯类单体,甲基丙烯酸甲酯可以从 Florham Park, New Jersey 的 BASF 公司商购获得。

[0028] 该非官能的丙烯酸酯类单体典型地以 50-99 重量份的量存在于分散剂中,以 100 重量份的分散剂为基准计。不希望受理论的束缚,该非官能的丙烯酸酯类单体典型地可用于提供具有耐候性和韧性的由氟碳涂料组合物形成的固化薄膜。

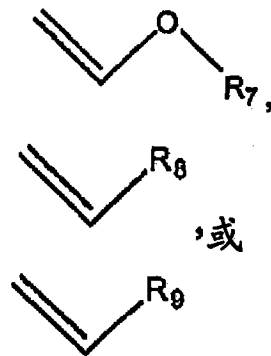
[0029] 该氨基官能的乙烯基单体典型地具有 60 至 340g/mol,更典型地 80 至 240g/mol,最典型地 90 至 140g/mol 的化学式量。该氨基官能的乙烯基单体是通常用以下通式结构表示的乙烯基单体:

[0030]



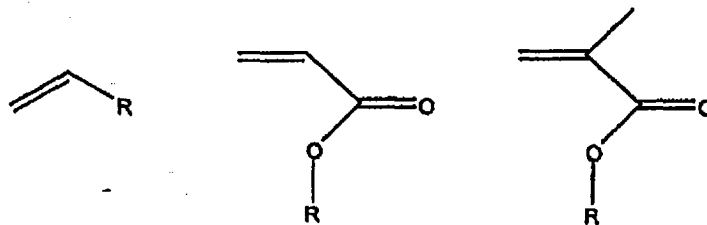
[0031] 其中  $R_4$  通常选自具有 1-20 个碳原子的脂族直链、具有 1-20 个碳原子的脂族支链、脂族环以及它们的组合;且  $R_5$  和  $R_6$  通常各自独立地选自相同或不同的具有 1-20 个碳原子的烷基胺基或具有至少一个氮原子的杂环。更具体而言,该氨基官能的乙烯基单体通常用以下通式结构表示:

[0032]



[0033] 其中  $R_7$  和  $R_8$  通常各自独立地选自相同或不同的具有 2-20 个碳原子的烷基胺基，且  $R_9$  通常选自具有至少一个氮原子的杂环。该氨基官能的乙烯基单体可以包括至少一个含有碳、氮或氧原子的侧基。该氨基官能的乙烯基单体是可以含有伯氨基和 / 或仲氨基的乙烯基单体。应该领会的是，术语“乙烯基”要与用以下通式结构表示的术语“丙烯酸酯”和“甲基丙烯酸酯”区分开来：

[0034]

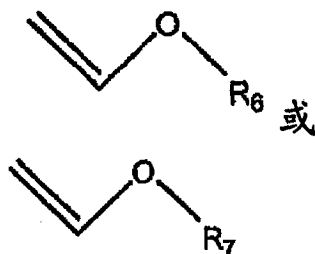


[0035] 乙烯基 丙烯酸酯 甲基丙烯酸酯

[0036] 该氨基官能的乙烯基单体通常选自 1- 乙烯基咪唑、4- 乙烯基吡啶、1- 乙烯基-2- 吡咯烷酮、氨基丙基乙烯基醚和它们的组合。适合的氨基官能的乙烯基单体，氨基乙烯基丙基醚，可以从 Florham Park, New Jersey 的 BASF 公司商购获得。

[0037] 氨基官能的乙烯基单体典型地以 0.2-20 重量份的量存在于分散剂中，以 100 重量份的分散剂为基准计。该氨基官能的乙烯基单体通常用于提供具有胺官能团的分散剂。不希望受理论束缚，据信，来自氨基官能的乙烯基单体的胺官能团有助于氟碳树脂在氟碳涂料组合物中的分散，因为来自胺基的氮的额外电子被吸引到氟碳树脂的高极性的氟上。另外，在其中该氨基官能的乙烯基单体用以下通式结构表示的一个实施方案中：

[0038]

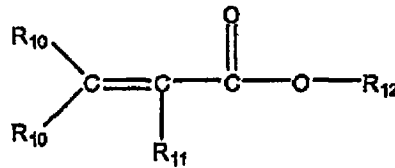


[0039] 与乙烯基相邻的氧基吸引电子，从而增强该氨基官能的乙烯基单体的反应性。因为充分分散的氟碳树脂有助于为该氟碳涂料组合物提供降低的粘度和所期望的颜料润湿特性，所以包括本发明的分散剂的氟碳涂料组合物可用于需要自动化涂布方法和均匀的薄膜厚度的应用。

[0040] 该羟基官能的丙烯酸酯类单体典型地具有烷基丙烯酸酯结构，丙烯酸烷基酯结构

或烷基丙烯酸烷基酯结构。该羟基官能的丙烯酸酯类单体典型地具有 100 至 200g/mol, 更典型地 115 至 160g/mol, 最典型地 130 至 150g/mol 的化学式量。该羟基官能的丙烯酸酯类单体可以用以下通式结构表示:

[0041]



[0042] 其中  $\text{R}_{10}$  和  $\text{R}_{11}$  是相同或不同的, 各自选自  $-\text{H}$  和  $\text{C}_1-\text{C}_3$  烷基, 且  $\text{R}_{12}$  是具有附加  $\text{OH}$  或  $\beta$ -二酮官能团的醇的残基。该羟基官能的丙烯酸酯类单体通常选自甲基丙烯酸羟乙酯、丙烯酸羟乙酯、甲基丙烯酸羟丙酯、丙烯酸羟丙酯、甲基丙烯酸乙酰乙酰氧基乙基酯和它们的组合。适合的羟基官能的丙烯酸酯类单体, 甲基丙烯酸羟乙酯, 可以从 Florham Park, New Jersey 的 BASF 公司商购获得。

[0043] 羟基官能的丙烯酸酯类单体典型地以 0.5-20 重量份的量存在于分散剂中, 以 100 重量份的分散剂为基准计。非官能的丙烯酸酯类单体、氨基官能的乙烯基单体和羟基官能的丙烯酸酯类单体的重量份总和不超过 100 重量份分散剂。不希望受理论的束缚, 据信, 羟基官能的丙烯酸酯类单体的羟基官能团通过提供具有能够与交联剂反应的位点的分散剂而增强了氟碳涂料组合物中用交联剂的交联。增强的交联有助于均匀的薄膜形成, 并且提供了具有优异的硬度和耐久性的由氟碳涂料组合物形成的固化薄膜。

[0044] 该分散剂典型地具有 25,000 至 40,000, 更典型地 30,000 至 35,000g/mol 的重均分子量。该分散剂典型地以 5-50 重量份的量存在于氟碳涂料组合物中, 以 100 重量份的氟碳涂料组合物为基准计。该分散剂允许氟碳涂料组合物具有所期望的氟碳树脂含量, 同时还提供了该氟碳涂料组合物的所期望的粘度和颜料润湿特性。不希望受理论束缚, 据信, 来自分散剂的氨基官能的乙烯基单体的胺官能团有助于氟碳树脂在氟碳涂料组合物中的分散, 因为来自胺基的氮的额外电子被吸引到氟碳树脂的高极性的氟上。此外, 由于分散剂有助于氟碳树脂在氟碳涂料组合物中的分散, 甚至在所期望的氟碳树脂含量下, 粘度和颜料润湿特性通常也被优化。由于分散剂包括市场上可买到且相对便宜的单体, 制造包含该分散剂的氟碳涂料组合物在成本上通常不是无法接受的。应该领会的是, 本发明的一个目的是减少或消除对用于分散剂聚合的 3-(2-甲基丙烯酰氧基乙基)-2,2-螺环己基噁唑烷 (MESO) 的依赖; 然而, 它仍然可以少量使用。其它环状噁唑烷也可以替代 MESO 以降低成本。

[0045] 氟碳涂料组合物的溶剂组分典型地包括有机溶剂或溶剂的混合物。适合的溶剂包括, 但不限于, 二醇、酯、醚-酯、二醇-酯、醚-醇、脂族烃、芳族烃、邻苯二甲酸酯增塑剂以及它们的组合。适合的溶剂组分的特定例子包括 Aromatic 100、Aromatic 150、丁基卡必醇乙酸酯、二元酯、甲基戊基酮和异佛尔酮。

[0046] 氟碳涂料组合物的添加剂组分可以包括催化剂。该催化剂通常用于在固化薄膜形成期间促进氟碳涂料组合物的固化。这种催化剂在本领域中是已知的, 且典型地包括对甲苯磺酸、甲烷磺酸, 壬基苯磺酸、二壬基-萘磺酸、十二烷基苯磺酸、酸式磷酸苯酯、马来酸单丁酯、磷酸丁酯、酸式磷酸单烷基酯和二烷基酯、羟基磷酸酯以及它们的组合物。强酸催化剂可以例如用胺封闭。可用于氟碳涂料组合物的其它催化剂包括路易斯酸、锌盐和锡盐。

该催化剂通常以 0.1 到 5.0 重量份的量存在于该氟碳涂料组合物中,以 100 重量份分散剂为基准计。

[0047] 该添加剂组分还可以包含颜料。颜料通常包含于氟碳涂料组合物中,用于为由氟碳涂料组合物形成的固化薄膜赋予颜色。这样的颜料在本领域中通常是已知的,并可以由本领域技术人员根据所期望的颜色、耐久性、耐候性和耐化学性来选择。适合的颜料包括无机金属氧化物、有机化合物、金属薄片、云母、增量剂或带状颜料 (fillet pigments) 以及腐蚀抑制性颜料如铬酸盐、硅石、硅酸盐、磷酸盐、钼酸盐以及它们的组合。

[0048] 在一个具体实施方案中,该添加剂组分不包括所述颜料,且该氟碳涂料组合物典型地用作透明涂料。该透明涂料通常施涂于由着色涂料形成的固化薄膜上以赋予该固化薄膜以光泽。

[0049] 氟碳涂料组合物的添加剂组分还可以包括本领域中已知的任何添加剂。适合的添加剂包括,但不限于,引发剂、填料、紫外线抑制剂、稳定剂、蜡液、消泡剂以及抗氧化剂。

[0050] 本发明也提供了氟碳涂层体系。该氟碳涂层体系包括基材和置于该基材上的氟碳涂料组合物。该基材可以是本领域已知的任何适合的基材如金属和复合材料。该基材典型地是金属。该氟碳涂料组合物还可以置于预先涂有底漆涂料或者通过本领域已知的其他方法如电涂来处理的基材上。适合的底漆涂料包括用蜜胺、封闭的异氰酸酯和酚醛树脂交联的丙烯酸类树脂、聚酯和环氧树脂。

[0051] 该氟碳涂料组合物可以通过各种涂布方法如卷材涂布法、逆辊涂布法、喷涂法、挤出涂布法、刷涂法和 / 或浸涂法而施涂于基材上,然而,本发明的氟碳涂料组合物通常被配制用于卷材涂布法。由于该氟碳涂料组合物包括分散剂且即使在氟碳涂料组合物的所期望的氟碳树脂含量下也具有所期望的粘度,该氟碳涂料组合物可用于需要自动化涂布方法和均匀薄膜厚度的应用。在一类涂布方法,逆辊卷材涂布法中,该氟碳涂料组合物典型地在 400-500° F 的峰值金属温度 (PMT) 下以 0.2-1.2 密尔,更典型地 0.5-0.9 密尔的薄膜厚度施涂。在 PMT 下的停留时间一般为 10 秒钟到 5 分钟。在另一类涂布方法,喷涂法中,对于 1.2-1.4 密尔的薄膜厚度,在 400-500° F 的 PMT 下的停留时间典型地为 5-20 分钟。在另一类涂布方法,挤出涂布法中,对于 0.3-3 密尔的薄膜厚度,在 200-500° F 的 PMT 下的停留时间典型地为 5-20 分钟。本发明的氟碳涂层体系通常用于这样的应用如建筑物护墙板、屋顶板、器具外壳和汽车部件。

[0052] 氟碳涂料组合物典型地具有 150-315°C,更典型地 200-260°C 的固化温度。该氟碳涂料组合物典型地通过在烘箱中烘烤而固化成固化薄膜,虽然该氟碳涂料组合物可以通过本领域已知的任何方法来固化,如通过暴露于开放的热源。

## 实施例

[0053] 以下实施例仅仅意在说明本发明,而决不被视为对本发明范围的限制。

[0054] 根据表 1 中列举的配方来形成分散剂。表 1 中的量按克计。

[0055] 表 1 :分散剂配方

[0056]

	实施例 1	实施例 2	实施例 3	对比例 1
引发剂	10.9	10.9	10.9	14.3
非官能的丙烯酸酯类单体	772.4	780.8	774	821.4
氨基官能的乙烯基单体	25.2	16.8	23.5	0.0
羟基官能的丙烯酸酯类单体	42.0	42.0	42.0	45.1
15%的 3-(2-甲基丙烯酰氧基乙基)-2,2-螺环己基噁唑烷 (MESO)/85%的甲基丙烯酸甲酯溶液	0.0	25.2	0.0	31.5
溶剂	1450.0	1424.4	1450.0	1388.1
总计	2300.5	2300.1	2300.4	2300.4

[0057] 在实施例 1 中,非官能的丙烯酸酯类单体是甲基丙烯酸甲酯,氨基官能的乙烯基单体是氨基丙基乙烯基醚,而羟基官能的丙烯酸酯类单体是甲基丙烯酸羟乙酯。引发剂是 **Vazo®** 67,可以从 Wilmington, Delaware 的 DuPont 商购获得。将 Aromatic 100 (534 克) 与甲基正戊基酮 (MAK) (347 克) 的混合物加入到配备有搅拌器、冷凝器、温度计、惰性气体入口和加料漏斗的反应器中。该反应器用氮气惰化,并将该混合物加热至 110°C。在单体添加过程中,在添加槽内产生非官能的丙烯酸酯类单体、氨基官能的乙烯基单体、羟基官能的丙烯酸酯类单体和 7 克 Aromatic100 的预混物,并在将温度保持于 110°C 的同时经 3 小时将该预混物添加到反应器中。除了该预混物以外,还经 3 小时添加 4.6 克的 **Vazo®** 67 和 34.5 克的 MAK,从而完成单体添加。

[0058] 在单体添加结束之后,用 34.5 克的 MAK 冲洗添加槽内容物,并将该添加槽内容物在 110°C 下保持 30 分钟。接着,经 90 分钟递增地添加 6.3 克的 **Vazo®** 67 和 34.5 克的 MAK。用 23 克的 MAK 冲洗该添加槽,用于冲洗的 MAK 进入到反应器中。然后将该分散剂在 110°C 下保持 30 分钟,再冷却。

[0059] 所得分散剂具有 38% 的固体含量、16.6 (mgKOH/gram 树脂固体) 的胺值、在 25°C 下 Z (加德纳 - 霍尔德气泡粘度计) 的粘度以及 8.501b 的每加仑重量。

[0060] 在实施例 2 中,通过氨基官能的乙烯基单体与非官能的丙烯酸酯类单体和羟基官能的丙烯酸酯类单体的反应而除去并替换按摩尔比计 50% 的 MESO。该非官能的丙烯酸酯类单体是甲基丙烯酸甲酯,氨基官能的乙烯基单体是氨基丙基乙烯基醚,而羟基官能的丙烯酸酯类单体是甲基丙烯酸羟乙酯。引发剂是 **Vazo®** 67,可以从 Wilmington, Delaware 的 DuPont 商购获得。将 Aromatic 100 (509 克) 与甲基正戊基酮 (MAK) (347 克) 的混合物加入到配备有搅拌器、冷凝器、温度计、惰性气体入口和加料漏斗的反应器中。用氮气冲洗该反应器,再将该混合物加热至 110°C。在单体添加过程中,在添加槽内产生非官能的丙烯酸酯

类单体、氨基官能的乙烯基单体、羟基官能的丙烯酸酯类单体、MESO 和 7 克的 Aromatic100 的预混物,并在将温度保持于 110°C 的同时经 3 小时将该预混物加入到反应器中。除了该预混物以外,还经 3 小时添加 4.6 克的 **Vazo®** 67 和 34.5 克的 MAK,从而完成单体添加。

[0061] 在单体添加结束之后,用 34.5 克的 MAK 冲洗添加槽内容物,并将该添加槽内容物在 110°C 下保持 30 分钟。接着,经 90 分钟递增地添加 6.3 克的 **Vazo®** 67 和 34.5 克的 MAK,并在 110°C 下保持 30 分钟。用 23 克的 MAK 冲洗该添加槽,用于冲洗的 MAK 进入到反应器中。然后将该分散剂在 110°C 下保持 30 分钟,再冷却。

[0062] 所得分散剂具有 38% 的固体含量、17.7(mg KOH/gram 树脂固体)的胺值、在 25°C 下 Z1(加德纳-霍尔德气泡粘度计)的粘度以及 8.51lb 的每加仑重量。

[0063] 在实施例 3 中,非官能的丙烯酸酯类单体是 772.3 克的甲基丙烯酸甲酯和 1.7 克的甲基丙烯酸丁酯,氨基官能的乙烯基单体是 1-乙烯基咪唑,而羟基官能的丙烯酸酯类单体是丙烯酸羟丙酯。引发剂是 **Vazo®** 67,可以从 Wilmington, Delaware 的 DuPont 商购获得。将 Aromatic 100(534 克)与甲基正戊基酮(MAK)(347 克)的混合物加入到配备有搅拌器、冷凝器、温度计、惰性气体入口和加料漏斗的反应器中。用氮气冲洗该反应器,再将该混合物加热至约 110°C。在单体添加过程中,在添加槽内产生非官能的丙烯酸酯类单体、氨基官能的乙烯基单体、羟基官能的丙烯酸酯类单体和 7 克的 Aromatic 100 的预混物,并在将温度保持于 110°C 的同时经 3 小时将该预混物加入到反应器中。除了该预混物以外,经 3 小时还添加 4.6 克的 **Vazo®** 67 和 34.5 克的 MAK,从而完成单体添加。

[0064] 在单体添加结束之后,用 34.5 克的 MAK 冲洗添加槽内容物,并将该添加槽内容物在 110°C 下保持 30 分钟。接着,经 90 分钟递增地添加 6.3 克的 **Vazo®** 67 和 34.5 克的 MAK,并在单体添加之后在 110°C 下保持 30 分钟。用 23 克的 MAK 冲洗该添加槽,用于冲洗的 MAK 进入到反应器中。然后将该分散剂在 110°C 下保持 30 分钟,再冷却。

[0065] 所得分散剂具有 38% 的固体含量、16.7(mg KOH/gram 树脂固体)的胺值、在 25°C 下 Z1(加德纳-霍尔德气泡粘度计)的粘度以及 8.51 lb 的每加仑重量。

[0066] 在对比例 1 中,非官能的丙烯酸酯类单体是甲基丙烯酸甲酯,羟基官能的丙烯酸酯类单体是甲基丙烯酸羟乙酯,而引发剂是 **Vazo®** 67,可以从 Wilmington, Delaware 的 DuPont 商购获得。将异佛尔酮(138 克)、二甲苯(572 克)和碳酸亚丙酯(552 克)的混合物加入到配备有搅拌器、冷凝器、温度计、惰性气体入口和加料漏斗的反应器中。用氮气冲洗该反应器,再将该混合物加热至 108°C。在单体添加过程中,在添加槽内产生甲基丙烯酸甲酯、3-(2-甲基丙烯酰氧基乙基)-2,2-螺环己基噁唑烷、甲基丙烯酸羟乙酯和 6.9 克 Vazo 67 的预混物,在将温度保持于 108°C 的同时经 3 小时将该预混物添加到反应器内,从而完成单体添加。

[0067] 在单体添加结束之后,将反应器内容物在 108°C 下保持 30 分钟。然后将该反应器内容物冷却到 98°C,通过进行四次添加(每 30 分钟一次)来完成单体至对比分散剂的转化,每次由 1.85 克 Vazo 67 和 4.85 克二甲苯组成。在 40 分钟的最终后烘焙(post-cook)之后,将对比分散剂冷却并包装。

[0068] 所得对比分散剂具有 42% 的固体含量,13(mg KOH/g 树脂固体)的胺值、在 25°C 下 Z(加德纳-霍尔德气泡粘度计)的粘度以及 8.81lb 的每加仑重量。

[0069] 将三种分散剂各自引入到按照表 2 中所列举的配方的氟碳涂料组合物中。表 2 中

的量按克计。

[0070] 表 2: 氟碳涂料组合物配方

[0071]

	实施例 1	实施例 2	对比例 1
氟碳树脂	24.0	25.0	26.0
交联剂	0.7	0.7	0.7
分散剂	10.4	11.4	11.4
颜料	16.1	17.1	17.1
溶剂	48.0	45.0	44.0
添加剂组分 - 催化剂	0.1	0.1	0.1
添加剂组分 - 消泡剂	0.3	0.3	0.3
添加剂组分 - 蜡液	0.2	0.2	0.2
添加剂组分 - 抗氧化剂	0.2	0.2	0.2

[0072] 在实施例 1 中, 颜料分散体通过将 16.1g 的二氧化钛颜料分散在 5g 分散剂和 20g 溶剂 (异佛尔酮) 的混合物中而形成。该分散剂用溶剂稀释, 并在搅拌下添加粉末状二氧化钛颜料。使用高速叶片将该颜料彻底地分散。然后使该分散剂、溶剂和颜料混合物通过介质磨机, 从而实现完全的分散。通过将 23.9g 氟碳树脂 (聚偏二氟乙烯 (PVDF)) 分散在 5.4g 分散剂和 20g 溶剂中来制备氟碳涂料基料。将该分散剂用溶剂再次稀释, 在搅拌下添加粉末状 PVDF, 并使用高速叶片完全分散 PVDF。

[0073] 通过将剩余组分添加到氟碳涂料基料中来制备中间基料。例如, 将 0.1g 的酸催化剂和 0.7g 的蜜胺交联剂添加到该氟碳涂料基料中。另外, 将 0.3g 的消泡剂、0.2g 的蜡液和 0.2g 的抗氧化剂加入到该氟碳涂料基料中。

[0074] 通过将颜料分散体与氟碳涂料基料共混并用剩余 8.2g 溶剂调节粘度, 形成该氟碳涂料组合物。对最终氟碳涂料组合物进行各种试验, 如粘度和密度, 以确保其组成完整性。

[0075] 在实施例 2 中, 颜料分散体通过将 17.1g 的二氧化钛颜料分散在 5g 分散剂和 20g 溶剂的混合物中来形成。将该分散剂用溶剂来稀释, 并在搅拌下添加粉末状二氧化钛颜料。使用高速叶片将该颜料彻底地分散。然后使该分散剂、溶剂和颜料混合物通过介质磨机, 从而实现完全的分散。通过将 25g 氟碳树脂 (聚偏二氟乙烯 (PVDF)) 分散在 5.4g 分散剂和 20g 溶剂中来制备氟碳涂料基料。将该分散剂用溶剂再次稀释, 在搅拌下添加粉末状 PVDF, 并使用高速叶片完全分散 PVDF。

[0076] 通过将剩余组分添加到氟碳涂料基料中来制备中间基料。例如, 将 0.1g 的酸催化剂和 0.7g 的蜜胺交联剂添加到该氟碳涂料基料中。同样地, 将 0.3g 的消泡剂、0.2g 的蜡液

和 0.2g 的抗氧化剂加入到该氟碳涂料基料中。

[0077] 通过将颜料分散体与氟碳涂料基料共混并用剩余的 7.1g 溶剂调节粘度,形成该氟碳涂料组合物。对最终氟碳涂料组合物进行各种试验,如粘度和密度,以确保其组成完整性。

[0078] 在对比例 1 中,颜料分散体由分散剂、颜料和溶剂形成。接着,由氟碳树脂、5.4g 分散剂和 20g 溶剂形成氟碳涂料基料。将剩余组分添加到氟碳涂料基料中。交联剂是六甲氧基甲基蜜胺。

[0079] 通过将颜料分散体与氟碳涂料基料共混并用剩余溶剂调节粘度,从而形成该氟碳涂料组合物。对最终氟碳涂料组合物进行各种试验,如粘度和密度,以确保其组成完整性。

[0080] 将实施例 1 和 2 以及对比例 1 的氟碳涂料组合物施涂于钢基材上,并在 305°C 下烘烤 55 秒以获得 0.75–0.85 密尔 (0.019–0.022mm) 的固化薄膜。为了测量均匀的薄膜形成,通过直到固化薄膜破坏为止的往复摩擦次数来确定固化薄膜的耐甲乙酮 (MEK) 性。实施例 1 对于 200+ 摩擦表现良好,实施例 2 对于 200+ 摩擦表现良好,而对比例 1 对于 100+ 摩擦表现良好。这些结果表明,实施例 1 和 2 的氟碳涂料组合物即使不好于依靠 MESO 且不含来自胺官能的乙烯基单体的胺官能团的对比比例 1 的氟碳涂料组合物,也至少表现与其一样好。实施例 1 和 2 的氟碳涂料组合物显示了均匀薄膜形成,因为实施例 1 和 2 的分散剂具有来自氨基官能的乙烯基单体的胺官能团和来自羟基官能的丙烯酸酯类单体的羟基官能团。因为实施例 1 和 2 的分散剂具有胺官能团,该分散剂有助于氟碳树脂在氟碳涂料组合物中的分散。因为充分分散的氟碳树脂有助于氟碳涂料组合物降低的粘度和所期望的颜料润湿特性,因此包括本发明的分散剂的实施例 1 和 2 的氟碳涂料组合物可用于需要自动化涂布方法和均匀薄膜厚度的应用。因为实施例 1 和 2 的分散剂具有羟基官能团,所以该分散剂增强了氟碳涂料组合物中用交联剂的交联,且有助于均匀薄膜形成。如以上所讨论, MESO 的获得越来越难且越来越昂贵。因此,实施例 1 和 2 的氟碳涂料组合物提供了与对比比例 1 的氟碳涂料组合物表现一样好且制造成本更低的替代性氟碳涂料组合物。

[0081] 已经示例性地描述了本发明,但应该理解的是,已经使用的术语的本意在于描述,而非限制。显然,鉴于以上教导,本发明的许多改造和变化是可能的。本发明可以按照与具体描述不同的方式来实施。