

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C09D 133/06 (2006.01)
C09D 127/12 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02815456.8

[45] 授权公告日 2006年5月24日

[11] 授权公告号 CN 1257239C

[22] 申请日 2002.8.6 [21] 申请号 02815456.8
 [30] 优先权
 [32] 2001.8.7 [33] US [31] 09/923,655
 [86] 国际申请 PCT/US2002/024899 2002.8.6
 [87] 国际公布 WO2003/014240 英 2003.2.20
 [85] 进入国家阶段日期 2004.2.6
 [71] 专利权人 PPG 工业俄亥俄公司
 地址 美国俄亥俄州
 [72] 发明人 D·源 A·J·劳尔
 R·A·蒙塔古 E·R·小米勒罗
 审查员 宋晓晖

[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
 代理人 龙传红

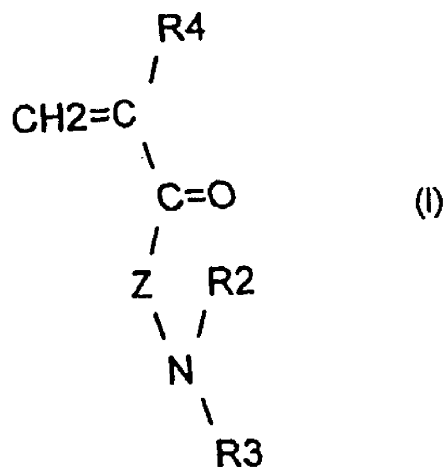
权利要求书 6 页 说明书 15 页

[54] 发明名称

含有氨基官能化丙烯酸系树脂和氟烃聚合物的涂料组合物

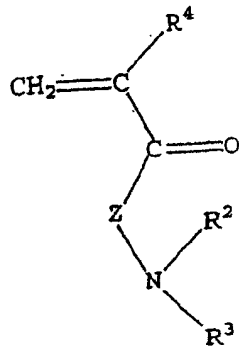
[57] 摘要

本发明公开了包括含(甲基)丙烯酸氨基烷基酯的丙烯酸系聚合物, 氟烃聚合物和溶剂的涂料组合物。该丙烯酸系聚合物包括至少一种(甲基)丙烯酸酯单体和用以下结构式描述的(甲基)丙烯酸氨基烷基酯单体: 其中 Z 是二价连接基团; R²和 R³独立选自 H 或 C₁-C₆直链或支链脂族基团; 和 R⁴是 H 或 CH₃。该含氟聚合物涂料组合物可以使用卷涂、喷涂或挤涂方法施涂于适当的基材上。



1、涂料组合物，包括：

(a) 包括一种或多种（甲基）丙烯酸酯单体，和用以下结构式描述的一种或多种（甲基）丙烯酸氨基烷基酯单体的聚合物：



其中 Z 是二价连接基团； R^2 和 R^3 独立选自 H 或 C_1-C_6 直链或支链脂族基团；和 R^4 是 H 或 CH_3 ，其中该聚合物具有 5,000 至 20,000 的重均分子量；

(b) 氟烃聚合物；和

(c) 溶剂；

其中氟烃聚合物(b)作为分散相存在，和包括(a)的聚合物和溶剂(c)的溶液作为连续相存在。

2、权利要求 1 的涂料组合物，其中 Z 选自 $-O-R^1-$ 或 $-N(R^5)-R^1-$ ，其中 R^5 是 H 或 C_1-C_6 直链或支链脂族基团，以及 R^1 选自 C_1-C_{20} 直链或支链脂族基团，芳基，烷芳基，乙氧基化烷基，乙氧基化芳基，乙氧基化烷芳基，丙氧基化烷基，丙氧基化芳基，和丙氧基化烷芳基。

3、权利要求 1 的涂料组合物，其中聚合物(a)是热塑性树脂。

4、权利要求 1 的涂料组合物，其中聚合物(a)占涂料组合物的树脂固体部分的 1 - 70wt%。

5、权利要求 1 的涂料组合物，其中聚合物(a)的重均分子量为 7,000 至 20,000，通过使用聚苯乙烯标准的凝胶渗透色谱法测定。

6、权利要求 1 的涂料组合物，其中聚合物(a)的重均分子量为

10,000 到 20,000，通过使用聚苯乙烯标准的凝胶渗透色谱法测定。

7、权利要求 1 的涂料组合物，其中氟烃聚合物是选自聚（偏二氟乙烯），聚（氟乙烯），聚（氯三氟乙烯），聚（四氟乙烯），和聚（三氟乙烯）中的一种或多种。

8、权利要求 1 的涂料组合物，其中氟烃聚合物的重均分子量为 100,000 - 500,000，通过使用聚苯乙烯标准的凝胶渗透色谱法测定。

9、权利要求 1 的涂料组合物，其中氟烃聚合物为固体可分散颗粒。

10、权利要求 9 的涂料组合物，其中可分散的氟烃聚合物颗粒的粒径为 0.1-5.0 微米。

11、权利要求 1 的涂料组合物，其中氟烃聚合物占涂料组合物的树脂固体部分的 30 - 99wt%。

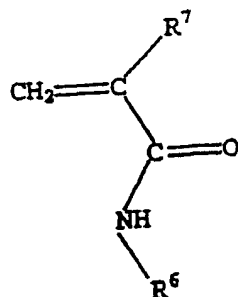
12、权利要求 1 的涂料组合物，其中溶剂组分选自脂族烃类，芳族烃类，酮类，酯类，二醇类，醚类，醚-酯类，二醇醚类，二醇醚-酯类，醇类，醚-醇类，邻苯二甲酸酯增塑剂，和它们的混合物。

13、权利要求 1 的涂料组合物，其中（甲基）丙烯酸酯单体是选自（甲基）丙烯酸甲酯，（甲基）丙烯酸正丁酯，（甲基）丙烯酸叔丁酯，和（甲基）丙烯酸乙酯中的一种或多种。

14、权利要求 1 的涂料组合物，其中（甲基）丙烯酸氨基烷基酯单体是（甲基）丙烯酸 N-叔丁基氨基烷基酯。

15、权利要求 1 的涂料组合物，其中（甲基）丙烯酸氨基烷基酯单体是甲基丙烯酸叔丁基氨基乙酯。

16、权利要求 1 的涂料组合物，其中聚合物(a)包括具有以下结构式的一种或多种其它单体：



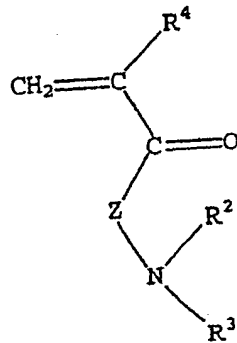
其中 R^7 是 H 或 CH_3 和 R^6 是 $-CH_2-OH$ 或 $-CH_2-O-R^{10}$, 其中 R^{10} 是 C_1-C_6 直链或支链脂族基团。

17、权利要求 16 的涂料组合物, 其中其它单体包括选自 N-丁氧基羟甲基丙烯酰胺, N-丁氧基羟甲基甲基丙烯酰胺, N-羟甲基丙烯酰胺和 N-羟甲基甲基丙烯酰胺中的一种或多种。

18、涂料组合物, 包括:

(a) 具有以下(i)和(ii)的连续相:

(i) 包括一种或多种(甲基)丙烯酸酯单体, 和用以下结构式描述的一种或多种(甲基)丙烯酸氨基烷基酯单体的聚合物:



其中 Z 是二价连接基团; R^2 和 R^3 独立选自 H 或 C_1-C_6 直链或支链脂族基团; 和 R^4 是 H 或 CH_3 , 其中聚合物具有低于 25,000 的重均分子量; 和

(ii) 溶剂; 和

(b) 包括氟烃聚合物的固体可分散颗粒的分散相。

19、权利要求 18 的涂料组合物, 其中 Z 选自 $-O-R^1-$ 或 $-N(R^5)-R^1-$, 其中 R^5 是 H 或 C_1-C_6 直链或支链脂族基团, 以及 R^1 选自 C_1-C_{20} 直链或支链脂族基团, 芳基, 烷芳基, 乙氧基化烷基, 乙氧基化芳基, 乙氧基化烷芳基, 丙氧基化烷基, 丙氧基化芳基, 和丙氧基化烷芳基。

20、权利要求 18 的涂料组合物, 其中聚合物(a)是热塑性树脂。

21、权利要求 18 的涂料组合物, 其中聚合物(a)占涂料组合物的树脂固体部分的 1 - 70wt%。

22、权利要求 18 的涂料组合物, 其中热塑性树脂的重均分子量

为 2,000 到 22,000，通过使用聚苯乙烯标准的凝胶渗透色谱法测定。

23、权利要求 18 的涂料组合物，其中热塑性树脂的重均分子量为 7,000 到 20,000，通过使用聚苯乙烯标准的凝胶渗透色谱法测定。

24、权利要求 18 的涂料组合物，其中氟烃聚合物是选自聚（偏二氟乙烯），聚（氟乙烯），聚（氯三氟乙烯），聚（四氟乙烯），和聚（三氟乙烯）中的一种或多种。

25、权利要求 18 的涂料组合物，其中氟烃聚合物的重均分子量为 100,000 - 500,000，通过使用聚苯乙烯标准的凝胶渗透色谱法测定。

26、权利要求 25 的涂料组合物，其中可分散的氟烃聚合物颗粒的粒径为 0.1-5.0 微米。

27、权利要求 18 的涂料组合物，其中氟烃聚合物占涂料组合物的树脂固体部分的 30 - 99wt%。

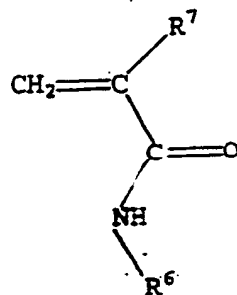
28、权利要求 18 的涂料组合物，其中溶剂组分选自脂族烃类，芳族烃类，酮类，酯类，二醇类，醚类，醚-酯类，二醇醚类，二醇醚-酯类，醇类，醚-醇类，邻苯二甲酸酯增塑剂，和它们的混合物。

29、权利要求 18 的涂料组合物，其中（甲基）丙烯酸酯单体是选自（甲基）丙烯酸甲酯，（甲基）丙烯酸正丁酯，（甲基）丙烯酸叔丁酯，和（甲基）丙烯酸乙酯中的一种或多种。

30、权利要求 18 的涂料组合物，其中（甲基）丙烯酸氨基烷基酯单体是（甲基）丙烯酸 N-叔丁基氨基烷基酯。

31、权利要求 18 的涂料组合物，其中（甲基）丙烯酸氨基烷基酯单体是甲基丙烯酸叔丁基氨基乙酯。

32、权利要求 18 的涂料组合物，其中聚合物(a)包括具有以下结构式的一种或多种其它单体：



其中 R^7 是 H 或 CH_3 和 R^6 是 $-CH_2-OH$ 或 $-CH_2-O-R^{10}$, 其中 R^{10} 是 C_1-C_6 直链或支链脂族基团。

33、权利要求 32 的涂料组合物, 其中其它单体包括选自 N-丁氧基羟甲基丙烯酰胺, N-丁氧基羟甲基甲基丙烯酰胺, N-羟甲基丙烯酰胺和 N-羟甲基甲基丙烯酰胺中的一种或多种。

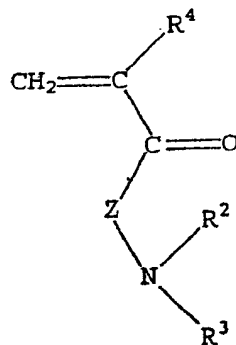
34、涂料组合物, 包括:

(a) 含有(i)和(ii)的连续相:

(i) 1 - 70wt%的具有以下单体的聚合组成的聚合物, 以树脂固体为基准计:

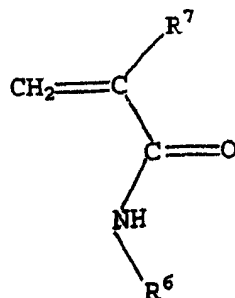
(A) 70 - 99.99wt%的选自(甲基)丙烯酸甲酯,(甲基)丙烯酸正丁酯,(甲基)丙烯酸叔丁酯和(甲基)丙烯酸乙酯中的一种或多种单体, 以聚合物的重量为基准计;

(B) 0.01 - 10wt%的用以下结构式描述的一种或多种(甲基)丙烯酸氨基烷基酯单体, 以聚合物的重量为基准计:



其中 Z 是二价连接基团; R^2 和 R^3 独立选自 H 或 C_1-C_6 直链或支链脂族基团; 和 R^4 是 H 或 CH_3 ; 和

(C) 0 - 20wt%的具有以下结构式的一种或多种其它单体, 以聚合物的重量为基准计:



其中 R^7 是 H 或 CH_3 和 R^6 是 $-CH_2-OH$ 或 $-CH_2-O-R^{10}$, 其中 R^{10} 是 C_1-C_6 直链或支链脂族基团; 其中(a)、(b)和(c)的总量为 100% 并且其中热塑性树脂的重均分子量为 7,000 - 20,000, 通过使用聚苯乙烯标准的凝胶渗透色谱法测定;

(ii) 选自脂族烃类, 芳族烃类, 酮类, 酯类, 二醇类, 醚类, 醚-酯类, 二醇醚类, 二醇醚-酯类, 醇类, 醚-醇类, 邻苯二甲酸酯增塑剂, 和它们的混合物中的溶剂; 和

(b) 30 - 99wt%的选自聚(偏二氟乙烯), 聚(氟乙烯), 聚(氯三氟乙烯), 聚(四氟乙烯), 和聚(三氟乙烯)中的一种或多种氟烃聚合物, 以包括粒度为 0.1 - 5.0 微米的固体可分散颗粒的分散相的树脂固体为基准计。

35、权利要求 34 的涂料组合物, 其中 Z 选自 $-O-R^1-$ 或 $-N(R^5)-R^1-$, 其中 R^5 是 H 或 C_1-C_6 直链或支链脂族基团, 以及 R^1 选自 C_1-C_{20} 直链或支链脂族基团, 芳基, 烷芳基, 乙氧基化烷基, 乙氧基化芳基, 乙氧基化烷芳基, 丙氧基化烷基, 丙氧基化芳基, 和丙氧基化烷芳基。

36、权利要求 34 的涂料组合物, 其中在(i)中的聚合物是热塑性树脂。

含有氨基官能化丙烯酸系树脂和氟烃聚合物的涂料组合物

本发明的背景

1、本发明的领域

本发明涉及以固体含氟聚合物颗粒在丙烯酸系聚合物的有机溶液中的非水分散体为基础的涂料组合物。

该涂料被称之为“有机溶胶”，可以是透明的或颜料着色（不透明）的涂料，可以施涂于各种基材上。尤其，本发明涉及具有高固体含量和成分相对少的涂料组合物。该涂料组合物容易生产，且可以使用许多成熟的技术来施涂。

2、现有技术的描述

含氟聚合物分散体涂料在本领域中是已知的，例如公开在加拿大专利 No.756,165 (Koblitz 等人)，U.S.专利 No.4,314,004 (Stoneberg)，和欧洲专利 No. EP 0 960 918 (Lin 等人)中。

含氟聚合物分散体涂料已知表现了室外耐久性，耐化学品性和可接受的机械性能。含氟聚合物分散体涂料的性能特征使得它们例如广泛用于外部建筑物护墙板市场。含氟聚合物分散体涂料一般通过平板材技术的喷涂和辊涂或卷涂来施涂。涂膜通过含氟聚合物颗粒与丙烯酸系树脂的混合物的热熔化来形成。

历史上，含氟聚合物分散体涂料在相对低体积固体含量下表现了相对高的粘度。因而，可能需要多达 65 体积% 有机溶剂来减低粘度，以便有利于将含氟聚合物分散体涂料施涂于基材上。

含氟聚合物分散体涂料的高含量的挥发性有机化合物（VOC）要求由湿膜散发的溶剂蒸汽被捕集和输送到煤气焚烧炉或热氧化炉，以破坏 VOC。例如，通过卷涂金属平板材产生的大量 VOC 会限制涂料施涂的线速度，或导致薄膜在较厚的膜厚度下起泡。VOC 的焚化还

能够产生较大量的氧化氮污染物，尤其对于化石燃料燃烧方法。

U.S.专利 No.6,017,639 (Higginbotham 等人) 公开了高固体分热固性氟烃涂料。然而，由 Higginbotham 等人公开的该组合物依赖昂贵的氟化表面活性剂或“超分散剂”作为涂料的必要组分。该涂料组合物是相对复杂的，包括了一大堆成分。U.S.专利 No.4,786,546 (Vassiliou) 公开了含有基材、底漆层和面漆层的复合材料。底漆包括含胺的丙烯酸系共聚物和聚氟乙烯。

国际申请 No. WO 01/00739 (Zupancic 等人) 公开了高固体分热固性氟烃涂料，它包括了“可交联”的丙烯酸系树脂。在 Zupancic 等人的涂料组合物中其它必需的成分是丙烯酸系树脂的交联剂。所得薄膜虽然是柔性的和具有耐溶剂性，但仅提供了适中的薄膜硬度，这可以用所报道的“F”的铅笔硬度评级来举例说明。JP 63-051479 公开了包括溶剂可溶性氟烯烃聚合物和含有氮和磷的丙烯酸系聚合物的涂料组合物。JP 07-070508 公开了包括甲基丙烯酸酯、含氟聚合物和溶剂的涂料组合物。

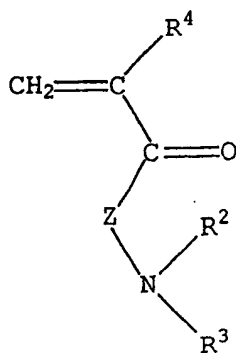
对于高固体分、低 VOC 含量的液体含氟聚合物涂料组合物存在着明确的需求，该组合物可以进行高线速度施涂，施涂涂层的起泡倾向性降低，以及由 VOC 带来的对环境的影响减小。此外，如果这种涂料组合物能够通过共混相对少的成分来获得，同时提供了容易生产和易于再生的简单配方，那么会被本领域的技术人员认为是先进的和尤其经济上有利的进展。

本发明的概述

本发明涉及具有优异的耐溶剂性、硬度和柔性性能的简单的高固体分含氟聚合物涂料组合物。该高固体分含氟聚合物涂料组合物不需要或不包括高成本的超分散剂或其它交联剂。

更具体地说，本发明的含氟聚合物涂料组合物包括了含(甲基)丙烯酸氨基烷基酯的丙烯酸系聚合物，氟烃聚合物和溶剂。

丙烯酸系聚合物包括一种或多种(甲基)丙烯酸酯单体和用以下结构式描述的一种或多种(甲基)丙烯酸氨基烷基酯单体：



其中 Z 是二价连接基团；R² 和 R³ 独立选自 H 或 C₁-C₆ 直链或支链脂族基团；和 R⁴ 是 H 或 CH₃。

本发明还涉及使用本发明的含氟聚合物涂料组合物涂布基材的方法。该方法包括将本发明含氟聚合物涂料组合物卷涂，喷涂和挤涂于基材上。

本发明进一步涉及用任何上述方法涂有本发明含氟聚合物涂料组合物的基材。

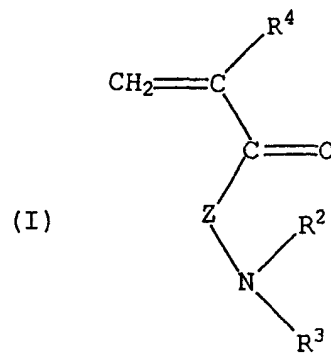
优选实施方案的详细描述

除了在操作实施例中，或在另有规定的场合以外，在本说明书和权利要求中使用的关于成分的量、反应条件等的所有数值或表述理解为在所有情况下可用词语“大约”来修饰。

术语（甲基）丙烯酸和（甲基）丙烯酸酯是指包括丙烯酸和甲基丙烯酸衍生物，如常被称为丙烯酸酯和（甲基）丙烯酸酯的相应的烷基酯，术语（甲基）丙烯酸酯意图包括了它们。

本发明的含氟聚合物涂料组合物包括了氟烃聚合物，含（甲基）丙烯酸氨基烷基酯的丙烯酸系聚合物和溶剂。含（甲基）丙烯酸氨基烷基酯的丙烯酸系聚合物可以是热塑性树脂。在本发明的一个实施方案中，氟烃聚合物作为分散相存在，并且包括在溶剂中的丙烯酸系聚合物的溶液作为连续相存在。

丙烯酸系聚合物包括一种或多种（甲基）丙烯酸酯单体和用结构式 I 描述的一种或多种（甲基）丙烯酸氨基烷基酯单体：



其中 Z 是二价连接基团； R^2 和 R^3 独立选自 H 或 $\text{C}_1\text{-C}_6$ 直链或支链脂族基团；和 R^4 是 H 或 CH_3 。

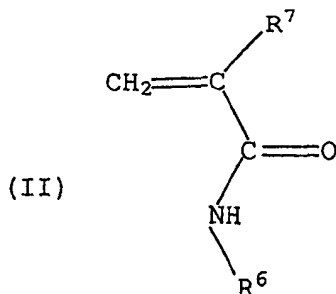
二价连接基团 Z 可以描述为具有 $-\text{O}-\text{R}^1$ -结构的酯或具有 $-\text{N}(\text{R}^5)-\text{R}^1$ -结构的酰胺，其中 R^5 是 H 或 $\text{C}_1\text{-C}_6$ 直链或支链脂族基团，以及 R^1 可以是 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 直链或支链脂族基团，芳基，烷芳基，乙氧基化烷基，乙氧基化芳基，乙氧基化烷芳基，丙氧基化烷基，丙氧基化芳基，和丙氧基化烷芳基。

在本发明的一个实施方案中，(甲基)丙烯酸氨基烷基酯单体可以是(甲基)丙烯酸 N-叔丁基氨基烷基酯。适合的(甲基)丙烯酸氨基烷基酯单体的非限制性例子是甲基丙烯酸叔丁基氨基乙酯。

可以使用任何适合的(甲基)丙烯酸酯单体来制备本发明的含(甲基)丙烯酸氨基烷基酯的丙烯酸系聚合物。适合的(甲基)丙烯酸酯的例子包括、但不限于(甲基)丙烯酸甲酯，(甲基)丙烯酸正丁酯，(甲基)丙烯酸叔丁酯，和(甲基)丙烯酸乙酯。

在本发明的一个实施方案中，丙烯酸系聚合物含有 90 - 99.99wt%，优选 92 - 99.9wt%，更优选 95 - 99.9wt%，和最优选 98 - 99.9wt% 的(甲基)丙烯酸类单体，以丙烯酸系聚合物的总重量为基准计。丙烯酸系聚合物含有 0.01 - 10wt%，优选 0.1 - 8wt%，更优选 0.1 - 5wt%，和最优选 0.1 - 2wt% 的(甲基)丙烯酸氨基烷基酯单体，以丙烯酸系聚合物的总重量为基准计。(甲基)丙烯酸氨基烷基酯单体的引入提供了改进的氟烃分散体。分散体含有最少的大颗粒和具有良好的赫格曼(Hegman)细度值，一般不超过 5 或 6。当(甲基)丙烯酸氨基烷基酯单体的含量太高时，涂料可以产生黄色色调。

本发明的含(甲基)丙烯酸氨基烷基酯的丙烯酸系聚合物还可以含有一种或多种具有结构式 II 的其它单体:



其中 R^7 是 H 或 CH_3 和 R^6 是 $-\text{CH}_2-\text{OH}$ 或 $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{R}^{10}$, 其中 R^{10} 是 C_1-C_6 直链或支链脂族基团。其它单体的例子包括、但不限于 N-丁氧基羟甲基丙烯酰胺, N-丁氧基羟甲基甲基丙烯酰胺, N-羟甲基丙烯酰胺和 N-羟甲基甲基丙烯酰胺。其它单体提供了含(甲基)丙烯酸氨基烷基酯的丙烯酸系聚合物自缩合的机会。因此, 在本实施方案中, 在本含氟聚合物涂料组合物中不需要单独的交联剂。

在本发明的一个实施方案中, 丙烯酸系聚合物可以含有至少 70wt%, 优选至少 73wt%, 更优选至少 75wt%, 和最优选至少 78wt% 和不超过 99.99wt%, 优选不超过 99.9wt%, 更优选不超过 99wt%, 和最优选不超过 98wt% 的(甲基)丙烯酸类单体, 以丙烯酸系聚合物的总重量为基准计。该丙烯酸系聚合物可以含有至少 0.01wt%, 优选 0.1wt%, 更优选 0.2wt% 和最优选至少 0.5wt%, 以及不超过 10wt%, 优选不超过 8wt%, 更优选不超过 5wt% 和最优选不超过 2wt% 的(甲基)丙烯酸氨基烷基酯单体, 以丙烯酸系聚合物的总重量为基准计。该丙烯酸系聚合物可以任选含有上述其它单体, 它们一般以至少 1wt%, 优选至少 2wt%, 更优选至少 3wt% 和最优选至少 5wt%, 以及不超过 20wt%, 优选不超过 18wt%, 更优选不超过 15wt% 和最优选不超过 13wt% 的含量存在, (甲基)丙烯酸氨基烷基酯单体, 以丙烯酸系聚合物的总重量为基准计。可以使用用于该丙烯酸系聚合物中的各单体的上述范围的任意组合。

当使用其它单体时, 它们为丙烯酸系聚合物提供了自缩合性能。

照此，当其它单体的含量太低时，最终涂层具有低耐溶剂性。当其它单体的含量太高时，最终涂层可能是脆的和/或易于开裂。这些涂层缺陷是不利的，因为它们可能导致涂层不美观和/或基材的腐蚀。

本发明的含(甲基)丙烯酸氨基烷基酯的丙烯酸系聚合物的重均分子量一般低于 25,000 和至少为 250，使用聚苯乙烯标准通过凝胶渗透色谱法测定。本发明的含(甲基)丙烯酸氨基烷基酯的丙烯酸系聚合物的重均分子量可以是 2,000 到 22,000，优选 5,000 - 20,000，更优选 7,000 - 20,000，和最优选 10,000 - 20,000，使用聚苯乙烯标准通过凝胶渗透色谱法测定。

含(甲基)丙烯酸氨基烷基酯的丙烯酸系聚合物一般占本发明的含氟聚合物涂料组合物的树脂固体部分的 1 - 70wt%，优选 10 - 60wt%，更优选 20 - 55wt%，和最优选 30 - 50wt%。

本发明的含氟聚合物涂料组合物一般包括溶剂。可以使用任何适合的溶剂，只要它能够含(甲基)丙烯酸氨基烷基酯的丙烯酸系聚合物形成溶液。该溶液应该能够为本发明高固体分含氟聚合物涂料组合物提供适合的连续相。适合的溶剂包括、但不限于脂族烃类，芳族烃类，酮类，酯类，二醇类，醚类，醚-酯类，二醇醚类，二醇醚-酯类，醇类，醚-醇类，邻苯二甲酸酯增塑剂，以及它们的适合混合物。邻苯二甲酸酯增塑剂包括邻苯二甲酸酯如邻苯二甲酸二乙基己酯，邻苯二甲酸二异壬基酯，邻苯二甲酸二异癸基酯，和邻苯二甲酸二辛酯。

在本发明的含氟聚合物涂料组合物中的氟烃聚合物可以是用于这种涂料组合物的任何适合的氟烃聚合物。适合的氟烃聚合物的例子包括、但不限于聚(偏二氟乙烯)，聚(氟乙烯)，聚(氯三氟乙烯)，聚(四氟乙烯)，和聚(三氟乙烯)。氟烃聚合物一般具有 100,000 - 500,000 的重均分子量，使用聚苯乙烯标准通过凝胶渗透色谱法测定。

在本发明的一个实施方案中，氟烃聚合物以固体可分散颗粒的形式存在。可分散氟烃聚合物颗粒的粒度可以是 0.1 - 5.0 微米，优选

0.2 - 4.0 微米，和更优选 0.5 - 3.5 微米。当可分散氟烃聚合物颗粒的粒度太小时，含氟聚合物涂料组合物的粘度可以变得太高，导致施涂涂层困难。当可分散氟烃聚合物颗粒的粒度太大时，颗粒会沉降，导致含氟聚合物涂料组合物具有低劣的贮存稳定性和/或贮存期限短。

适合的氟烃聚合物可以商购，例如以 KYNAR®的商品名由宾夕法尼亚州费城的 Atofina Chemicals, Inc.出售的那些氟烃聚合物和以 Hylar® PVDF 的商品名由意大利米兰 Montedison 集团的分公司 Ausimont 出售的那些氟烃聚合物。

该含氟聚合物涂料组合物可以包括 30 - 99wt%，优选 40 - 90wt%，更优选 45 - 85wt%，和最优选 50 - 70wt%的氟烃聚合物，以涂料组合物的树脂固体部分的重量为基准计。

在本发明的一个实施方案中，含氟聚合物涂料组合物包括 50 - 75wt%，优选 55 - 70wt%，和最优选 60 - 65wt%树脂固体，以含氟聚合物涂料组合物的总重量为基准计。树脂固体包括、但不限于含（甲基）丙烯酸氨基烷基酯的丙烯酸系聚合物和氟烃聚合物。溶剂以 25 - 50wt%，优选 30 - 45wt%，和最优选 35 - 40wt%存在，以含氟聚合物涂料组合物的总重量为基准计。

本发明高固体分含氟聚合物涂料组合物可以是未着色或透明涂料，或它们可以用各种材料来着色，以提供不透明涂膜。当在高固体分含氟聚合物涂料组合物中利用颜料时，它们一般作为第二分散相引入。可以在本高固体分含氟聚合物涂料组合物中使用的适合颜料包括、但不限于用于获得“金属”效果颜色的无机金属氧化物，有机化合物，金属薄片和云母颜料，体质颜料或填充颜料，和腐蚀抑制性颜料类，如铬酸盐，二氧化硅，硅酸盐，磷酸盐，和钼酸盐。有机化合物包括、但不限于二芳基化物，间二甲苯胺(m-xylylidide)，甲苯胺红，单偶氮萘酚，喹吡啶酮，酞菁蓝，靛蓝，酞菁绿，二硝基苯胺橙和二噁嗪吡啶。体质颜料或填充颜料包括高岭土，滑石，碳酸钙，硅藻土，合成硅酸钙，珍珠岩，纤维素纤维，硅粉，煅烧粘土，微球体，热解法二氧化硅，处理的热解法二氧化硅，二氧化钛，水磨云

母，合成纤维，Snobrite 粘土（细粒子高亮度瓷土），膨润土，微粉化云母，绿坡缕石粘土，和氧化铝三水合物。

可以使用其它类型的常用添加剂来控制流变性，颜料分散性和沉降，以及流动性或流平性。有时候，可以有利地引入 UV 吸收剂和稳定剂用于某些着色。尤其有用的 UV 稳定剂包括以 TINUVIN 的商品名由瑞士巴塞尔 Ciba Specialty Chemicals 出售的那些。

本发明还涉及卷涂金属基材的方法和卷涂基材。在该卷涂方法中，使用卷涂装置来施涂本发明的高固体分含氟聚合物涂料组合物。施涂该高固体分含氟聚合物涂料组合物，使得湿膜厚度为 1-10 密尔。涂层然后在 200-300℃ 的温度下固化 10-50 秒，以形成具有 0.5-6 密尔的膜厚的固化干膜。

本发明进一步涉及喷涂基材的方法和喷涂过的基材。在该喷涂方法中，使用喷涂装置来施涂本发明的高固体分含氟聚合物涂料组合物。以使得湿膜厚度为 1-4 密尔来施涂高固体分含氟聚合物涂料组合物。涂层在 200-300℃ 的温度下固化 5-20 分钟，以形成具有 0.3-2 密尔的膜厚的固化干膜。

本发明的另一个实施方案涉及挤涂基材的方法和挤涂基材。在该挤涂方法中，使用挤涂装置来施涂本发明的高固体分含氟聚合物涂料组合物。以使得湿膜厚度为 1-6 密尔来施涂高固体分含氟聚合物涂料组合物。涂层在 200-500℃ 的温度下固化 10 秒钟-20 分钟，以形成具有 0.3-4 密尔的膜厚的固化干膜。

该高固体分含氟聚合物涂料组合物可以使用常用的刷涂和/或浸涂方法来施涂。

本发明的高固体分含氟聚合物涂料组合物尤其可用于涂布金属基材或塑料基材。可以使用本发明的涂层基材的特定终用途包括、但不限于建筑物护墙板，屋顶板，汽车车身部件和挤压铝制品。

在以下实施例中将更具体地描述本发明，但这些实施例仅用来举例说明，因为其中的许多变化和修改对本领域的那些技术人员来说是显而易见的。除非另有规定，所有份和百分数按重量计。

实施例 1

本实施例示范了本发明的含(甲基)丙烯酸氨基烷基酯的丙烯酸系聚合物的制备方法。该聚合物使用表 1 中的加料来制备。

表 1

加料	材料名称	重量
1	甲苯	1564.1
2	甲苯	146.87
	过辛酸叔戊基酯	59.23
	Lupersol 575, Atofina Chemicals, Inc., Philadelphia, Pa.	
3	甲基丙烯酸甲酯	1240.4
	N-丁氧基甲基丙烯酰胺	251.6
	甲基丙烯酸叔丁基氨基乙酯	13.9
4	甲苯	23.13
	过辛酸叔戊基酯	4.18
5	甲苯	23.13
	过辛酸叔戊基酯	4.18
6	甲苯	343.5
	双-(1-辛氧基-2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)癸二酸酯	13.9
	Tinuvin 123, Ciba Specialty Chemicals, 瑞士巴塞尔	
	总重量	3688.1

将加料 1 加入到装有冷凝器、温度计和搅拌装置的实验室反应器中，再加热到 110℃，在该温度下，保持缓和的回流。在保持缓和回流条件的同时，经 2 小时将加料 2 和 3 加入到反应器。在进料结束后，将溶液在回流下保持另外 1 小时。经 5 分钟将加料 4 加入到反应器，以及溶液在回流下保持另外 1 小时。经 5 分钟将加料 5 加入到反应器，以及溶液在回流下保持另外 1 小时。然后将加料 6 加入到反应器中，再将溶液冷却到环境温度。

所得溶液具有 41.7% 的总固体含量。该溶液具有 133.6cps 的 Brookfield 粘度（心轴号 2，100rpm，21.9℃）。根据使用聚苯乙烯标准通过凝胶渗透色谱法测定的结果，所得聚合物具有 3,702 的数均分子量（Mn），10,078 的重均分子量（Mw）和 2.7 的多分散性指数（Mw/Mn）。

实施例 2

本实施例示范了本发明的含有（甲基）丙烯酸氨基烷基酯的丙烯酸系聚合物的制备方法。该聚合物使用在表 2 中的加料来制备。

表 2

加料	材料名称	重量
1	甲苯	1000.9
2	甲苯	146.87
	过辛酸叔戊基酯	52.26
	Lupersol 575, Atofina Chemicals, Inc., Philadelphia, Pa.	
3	甲基丙烯酸甲酯	975.6
	丙烯酸乙酯	404.2
	甲基丙烯酸叔丁基氨基乙酯	13.9
4	甲苯	23.13
	过辛酸叔戊基酯	4.18
5	甲苯	23.13
	过辛酸叔戊基酯	4.18
6	甲苯	343.5
	双-(1-辛氧基-2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)癸二酸酯	13.9
	Tinuvin 123, Ciba Specialty Chemicals, 瑞士巴塞尔	
	总重量	3688.1

将加料 1 加入到装有冷凝器、温度计和搅拌装置的实验室反应器中，再加热到 110℃，在该温度下，保持缓和的回流。经 5 分钟加入加料 2。在添加加料 2 之后的 5 分钟，在保持缓和回流条件的同时，经 2 小时将加料 3 进给反应器。在进料结束后，将溶液在回流下保持另外 1 小时。经 5 分钟将加料 4 进给反应器，以及溶液在回流下保持

另外 1 小时。经 5 分钟将加料 5 进给反应器，以及溶液在回流下保持另外 1 小时。然后将加料 6 加入到反应器中，再将溶液冷却到环境温度。

所得溶液具有 41.8% 的总固体含量。该溶液具有 71.8 cps 的 Brookfield 粘度（心轴号 2, 50rpm, 23.6 °C）。根据使用聚苯乙烯标准通过凝胶渗透色谱法测定的结果，所得聚合物具有 4,570 的数均分子量（Mn），12,032 的重均分子量（Mw）和 2.6 的多分散性指数（Mw/Mn）。

实施例 3-5

本实施例比较了使用实施例 1 和 2 的含（甲基）丙烯酸氨基烷基酯的丙烯酸系聚合物与不含（甲基）丙烯酸氨基烷基酯单体的商购丙烯酸系聚合物制备的含氟聚合物涂料组合物。涂料组合物使用表 3 中的成分来制备。

表 3

成分	供应者	实施例 3	实施例 4	实施例 5
加料 1				
丙烯酸系聚合物	实施例 1	13.37		
丙烯酸系聚合物	实施例 2		12.91	
Paraloid B44S 丙烯酸系树脂	Rohm & Haas			10.99
丁基溶纤剂	Union Carbide	4.12	4	3.25
邻苯二甲酸二甲酯	Eastman	2.58	2.49	2.03
二氧化钛 R-960	DuPont	13.6	13.17	10.73
Shepherd Black #1	Shepherd	2.72	2.63	2.15
Shepherd Yellow #29	Shepherd	0.45	0.44	0.36
氧化铁红 R1599	Elementis	0.07	0.07	0.05
加料 2				
丙烯酸系聚合物	实施例 1	12.68		
丙烯酸系聚合物	实施例 2		12.25	
Paraloid B44S 丙烯酸系树脂	Rohm & Haas			10.43
催化剂 SN	Cytec	0.04	0.04	0.03
异佛尔酮	BP	14.1	13.67	11.13
聚偏二氟乙烯	ATOFINA	30.64	29.69	24.17
Bentone SD-1 粘土	Elementis	0.09	0.09	0.07
MACN 丙烯酸系树脂	PPG	5	4.85	3.95
丙烯酸 2-乙基己酯均聚物	PPG	0.35	0.34	0.27
异丙醇	BP	0.19	0.19	0.16
异佛尔酮	BP		3.17	20.23
总重量		100	100	100

MACN 丙烯酸系树脂的组成在表 4 中描述。

表 4

单体	量
丙烯酸乙酯	36.821
甲基丙烯酸	2.676
甲基丙烯酸甲酯	21.179
甲基丙烯腈	17.31
溶剂	
正丁醇	39.6
2-丁氧基乙醇	21.26
丙酮 CP	0.6
Isopar K 无臭矿油精	0.6
二甲苯	2.41
芳族溶剂-150 型	35.53
Wt% 固体	44.67

将加料 1 加入到砂磨机内，并研磨，直到达到 7+ 的赫格曼细度读数为止。然后将研磨的颜料分散体加入到 Cowels 混合机内并混合，直到获得用于淤浆的 5.5 的赫格曼细度读数为止。实施例 3 的淤浆的总固体含量和使用 4 号察恩(Zahn)杯测定的粘度分别为 60.8% (43.0 体积%) 和 44 秒，实施例 4 的淤浆的总固体含量和使用 4 号察恩杯测定的粘度分别为 58.9% (41.1 体积%) 和 23 秒，以及实施例 5 的淤浆的总固体含量和使用 4 号察恩杯测定的粘度分别为 48.0% (30.8 体积%) 和 43 秒。数据证明，与使用不含 (甲基) 丙烯酸氨基烷基酯单体的丙烯酸系聚合物制备的普通含氟聚合物涂料组合物比较，本发明的含氟聚合物涂料组合物具有更高的固体分 (低 VOC) 性能。

用湿膜绕线式刮漆棒将实施例 3-5 的涂料组合物施涂于 galvalume 不锈钢上。以 0.2 密尔的干膜厚度施涂购自 PPG Industries 的底漆 1PMY5650。然后用 240°C (465°F) 的峰值金属温度和 30 秒的停延时间施涂实施例 3-5 的涂料组合物。各样品的面漆

干膜厚度为 0.8 密尔。表 5 示出了涂层基材的性能。

表 5

性能	实施例 3	实施例 4	实施例 5
60°光泽	35.5	45.8	44.4
E.T. 铅笔硬度	2H	H	2H
MEK 往复擦次数	100+	100+	100+
柔性 T 形弯曲-无起毛	1T	1T	0T
柔性 T 形弯曲-无裂纹	3T	4T	2T

数据证明了本发明的高固体分含氟聚合物涂料组合物具有优异的耐溶剂性，硬度和柔性性能。

本发明已参照优选实施方案进行了描述。他人阅读和理解了前面详细的描述之后将会想到显而易见的改造和变化。本发明意图包括所有这些改造和变化，只要它们是在附属权利要求书或其等同物的范畴内。