



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101903480 B

(45) 授权公告日 2013. 11. 06

(21) 申请号 200880121716. X

009D 175/04 (2006. 01)

(22) 申请日 2008. 12. 17

(56) 对比文件

(30) 优先权数据

61/008, 074 2007. 12. 18 US

US 3849160 A, 1974. 11. 19, 说明书第 1 栏第 40-55 行、第 2 栏第 47-67 行、第 4 栏第 20-24、43-52 行, 实施例 7.

(85) PCT 申请进入国家阶段日

2010. 06. 18

US 2002/0032275 A1, 2002. 03. 14, 说明书第 [0005]、[0015]、[0023] 段.

(86) PCT 申请的申请数据

PCT/US2008/087097 2008. 12. 17

US 5491202 A, 1996. 02. 13, 权利要求 1-7.

CN 1318094 A, 2001. 10. 17, 权利要求 1-45.

(87) PCT 申请的公布数据

W02009/079536 EN 2009. 06. 25

审查员 葛晨

(73) 专利权人 纳幕尔杜邦公司

地址 美国特拉华州

(72) 发明人 C·弗洛斯巴赫 K·伊兰

E·特梅尔塔斯

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 孟慧岚 李连涛

(51) Int. Cl.

009D 167/00 (2006. 01)

权利要求书2页 说明书10页

(54) 发明名称

可热固化的聚酯粉末涂料组合物

(57) 摘要

本发明提供了粉末涂料组合物, 所述粉末涂料组合物包含 (A) 至少一种羟基官能化聚酯树脂基料, 和 (B) 至少一种作为交联剂的包含封端异氰酸酯基团的聚氨酯树脂, 其中所述至少一种羟基官能化聚酯树脂基料 (A) 和所述至少一种聚氨酯树脂 (B) 均具有 60°C 至 180°C 的熔融温度, 尤其是 60°C 至 160°C 的熔融温度。如本发明所述的粉末涂料组合物提供了所需的技术特性, 尤其是涂料薄膜和高度涂料柔韧性与优异涂料机械特性的组合。

1. 粉末涂料组合物,所述粉末涂料组合物包含

(A) 至少一种羟基官能化聚酯树脂基料,和

(B) 至少一种作为交联剂的包含封端异氰酸酯基团的聚氨酯树脂,其中所述聚酯树脂基料 (A) 基于二醇和 / 或多元醇以及一官能酸和 / 或多官能酸,所述二醇和 / 或多元醇选自己二醇、1,4- 丁二醇、甘油和异氰脲酸三 -2- 羟基乙酯,所述一官能酸和 / 或多官能酸选自对苯二甲酸、十二烷二酸和己二酸,

其中所述聚氨酯树脂 (B) 是每分子具有两个封端异氰酸酯基团的聚氨酯,所述聚氨酯为 1,6- 己烷二异氰酸酯与二醇组分以及至少一种封闭剂以 x 摩尔 1,6- 己烷二异氰酸酯 :x-1 摩尔二醇组分 :2 摩尔封闭剂的摩尔比的反应产物,其中 x 表示 2 至 6 的值,

其中所述粉末涂料组合物包含 5 至 95 重量%的所述至少一种羟基官能化聚酯树脂基料 (A) 和 95 至 5 重量%的所述至少一种聚氨酯树脂 (B),所述重量百分比是按 (A) 和 (B) 的总重量计的,并且

其中所述至少一种羟基官能化聚酯树脂基料 (A) 和所述至少一种聚氨酯树脂 (B) 均具有 60℃ 至 180℃ 的熔融温度,其中所述熔融温度为幅度为 30℃ 至 150℃ 的熔融范围的上端,并且其中所述熔融温度和熔融范围通过差示扫描量热法以 10K/min 的加热速率测定。

2. 根据权利要求 1 的组合物,所述组合物包含

(A) 5 至 80 重量%的至少一种羟基官能化聚酯树脂基料,

(B) 95 至 20 重量%的至少一种作为交联剂的包含封端异氰酸酯基团的聚氨酯树脂,

(C) 0 至 30 重量%的至少一种不同于 (A) 和 (B) 的基料,所述基料具有与 (A) 和 (B) 的官能团有反应性的官能团,和

(D) 0.1 至 60 重量%的颜料、填料和 / 或涂料添加剂,

所述重量百分比是按所述粉末涂料组合物 (A) 至 (D) 的总重量计的,其中所述至少一种羟基官能化聚酯树脂基料 (A) 和所述至少一种聚氨酯树脂 (B) 均具有 60℃ 至 180℃ 的熔融温度。

3. 根据权利要求 1 的组合物,其中所述聚酯树脂基料 (A) 具有 30 至 300mg KOH/g 的羟基值和介于 500 至 5000 之间的数均摩尔质量。

4. 根据权利要求 1 的组合物,其中按 NCO 计算并且相对于相应的不含封闭剂的基本聚氨酯树脂,所述聚氨酯树脂 (B) 的潜在异氰酸酯含量在 2 至 21.2 重量%范围内。

5. 粉末涂料组合物,所述粉末涂料组合物包含

(A) 至少一种羟基官能化聚酯树脂基料,和

(B) 至少一种作为交联剂的包含封端异氰酸酯基团的聚氨酯树脂,其中所述聚酯树脂基料 (A) 基于二醇和 / 或多元醇以及一官能酸和 / 或多官能酸,所述二醇和 / 或多元醇选自己二醇、1,4- 丁二醇、甘油和异氰脲酸三 -2- 羟基乙酯,所述一官能酸和 / 或多官能酸选自对苯二甲酸、十二烷二酸和己二酸,

其中所述聚氨酯树脂 (B) 为每分子具有两个封端异氰酸酯基团的聚氨酯,所述聚氨酯为二异氰酸酯组分、二醇组分和至少一种封闭剂以 x 摩尔二异氰酸酯组分 : (x-1) 摩尔二醇组分 : 2 摩尔封闭剂的摩尔比的反应产物,其中 x 表示 2 至 6 的任何所需值,其中 50 至 80 摩尔%的二异氰酸酯组分由 1,6- 己烷二异氰酸酯形成,并且 20 至 50 摩尔%的二异氰酸酯组分由一种或两种二异氰酸酯形成,每种构成至少 10 摩尔%的二异氰酸酯组分并且选自甲

苯二异氰酸酯、二苯甲烷二异氰酸酯、二环己基甲烷二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、三甲基己烷二异氰酸酯、环己烷二异氰酸酯、环己烷二亚甲基二异氰酸酯和四亚甲基苯二亚甲基二异氰酸酯，

其中所述粉末涂料组合物包含 5 至 95 重量%的所述至少一种羟基官能化聚酯树脂基料 (A) 和 95 至 5 重量%的所述至少一种聚氨酯树脂 (B)，所述重量百分比是按 (A) 和 (B) 的总重量计的，并且

其中所述至少一种羟基官能化聚酯树脂基料 (A) 和所述至少一种聚氨酯树脂 (B) 均具有 60℃ 至 180℃ 的熔融温度，其中所述熔融温度为幅度为 30℃ 至 150℃ 的熔融范围的上端，并且其中所述熔融温度和熔融范围通过差示扫描量热法以 10K/min 的加热速率测定。

6. 粉末涂料组合物，所述粉末涂料组合物包含

(A) 至少一种羟基官能化聚酯树脂基料，和

(B) 至少一种作为交联剂的包含封端异氰酸酯基团的聚氨酯树脂，其中所述聚酯树脂基料 (A) 基于二醇和 / 或多元醇以及一官能酸和 / 或多官能酸，所述二醇和 / 或多元醇选自自己二醇、1,4- 丁二醇、甘油和异氰脲酸三 -2- 羟基乙酯，所述一官能酸和 / 或多官能酸选自对苯二甲酸、十二烷二酸和己二酸，

其中所述聚氨酯树脂 (B) 为具有封端异氰酸酯基团的聚氨酯，所述聚氨酯为直链脂族、支链脂族或脂环族二异氰酸酯三聚体、1,6- 己烷二异氰酸酯、二醇组分和至少一种封闭剂以 1 摩尔直链脂族、支链脂族或脂环族二异氰酸酯三聚体 : x 摩尔 1,6- 己烷二异氰酸酯 : x 摩尔二醇组分 : 3 摩尔封闭剂的摩尔比的反应产物，其中 x 表示 1 至 6 的值，

其中所述粉末涂料组合物包含 5 至 95 重量%的所述至少一种羟基官能化聚酯树脂基料 (A) 和 95 至 5 重量%的所述至少一种聚氨酯树脂 (B)，所述重量百分比是按 (A) 和 (B) 的总重量计的，并且

其中所述至少一种羟基官能化聚酯树脂基料 (A) 和所述至少一种聚氨酯树脂 (B) 均具有 60℃ 至 180℃ 的熔融温度，其中所述熔融温度为幅度为 30℃ 至 150℃ 的熔融范围的上端，并且其中所述熔融温度和熔融范围通过差示扫描量热法以 10K/min 的加热速率测定。

7. 涂覆基底的方法，所述方法包括下列步骤：

(a) 将权利要求 1 的粉末涂料组合物施涂到基底上，和

(b) 固化所施涂的组合物。

8. 用根据权利要求 1 的粉末涂料组合物涂布的基底。

可热固化的聚酯粉末涂料组合物

发明领域

[0001] 本发明涉及基于特定聚酯 / 聚氨酯树脂的粉末涂料组合物, 所述树脂可提供高度的涂料柔韧性和优异的涂料机械特性以及粉末涂料组合物的可加工性。

[0002] 现有技术的描述

[0003] 环氧化物、聚酯和丙烯酸类树脂基料可用于可热固化的粉末涂料组合物中是人们所熟知的。例如, 可用异氰酸酯固化羟基官能化聚酯以获得聚氨酯粉末涂覆, 参见 D. Bates 的 “The Science of Powder Coatings” 第 1 卷 (London, 1990) 第 56、276 至 277、282 页。

[0004] 研究了不同树脂基料与固化剂的组合以在不同的基底表面上获得特定的所需涂料特性。

[0005] EP-A 1209182、EP-A 1323757、WO 02/50147 和 WO 2006/082080 涉及基于特定聚合物的涂料组合物, 例如不同的聚氨酯丙烯酸酯, 其中所述组合物可通过紫外线 (UV) 辐射固化。

[0006] 基于聚氨酯 (甲基) 丙烯酸酯或特定聚酯聚氨酯的可热固化的粉末涂料组合物公开于 WO 01/25306、EP-A 702040、EP-A 410242 和 WO 95/35332 中, 并且涉及良好的涂料贮存稳定性和增强的涂料耐气候性。

[0007] 虽然当前技术发展水平公开了具有良好技术特性的粉末涂料组合物, 但它们尤其不提供高度的柔韧性以及构建薄膜的可能性。因此, 仍需要可满足那些要求的粉末涂料组合物及其应用方法。

[0008] 发明概述

[0009] 本发明提供了粉末涂料组合物, 所述粉末涂料组合物包含

[0010] (A) 至少一种羟基官能化聚酯树脂基料, 和

[0011] (B) 至少一种作为交联剂的包含封端异氰酸酯基团的聚氨酯树脂, 其中所述至少一种羟基官能化聚酯树脂基料 (A) 和所述至少一种聚氨酯树脂 (B) 均具有 60°C 至 180°C 的熔融温度, 尤其是 60°C 至 160°C 的熔融温度。

[0012] 如本发明所述的粉末涂料组合物包含特定类型的聚酯树脂和具有特定类型的封端异氰酸酯基团的聚氨酯树脂的组合, 使得能够获得低熔融温度和良好的贮存稳定性。如本发明所述的粉末涂料组合物提供了所需的技术特性, 尤其是涂料薄膜和高度涂料柔韧性与优异涂料机械特性的组合。

[0013] 发明详述

[0014] 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。

[0015] 可使用略高于或低于指定数值范围的变化值, 以获得与所述范围内的值基本上相

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。

[0016] 说明书和权利要求中所用的术语“(环)脂族”包括脂环族、直链脂族、支链脂族和具有脂族残基的脂环族。芳族或芳脂族二醇包括具有芳基或脂基连接的羟基的二醇。

[0017] 本发明描述中所述的所有数均摩尔质量数据是由或将由凝胶渗透色谱法(GPC; 二乙烯基苯交联聚苯乙烯作为固定相,四氢呋喃作为液相,聚苯乙烯为标准品)测得的数均摩尔质量。

[0018] 可通过DSC(差示扫描量热法)以10K/min的加热速率测定所述熔融范围,从而测定熔融温度。

[0019] 本发明尤其涉及粉末涂料组合物,所述粉末涂料组合物包含5至95重量%,优选20至80重量%,更优选30至70重量%的所述至少一种羟基官能化聚酯树脂基料(A)和95至5重量%,优选80至20重量%,更优选70至30重量%的所述至少一种聚氨酯树脂(B),所述重量百分比是按(A)和(B)的总重量计的。

[0020] 组分(A)和(B)均具有60°C至180°C的熔融温度,具体地讲60°C至160°C的熔融温度。所述熔融温度一般不是明确的熔点,而是幅度为例如30°C至150°C的熔融范围上端。

[0021] 树脂(A)和(B)即使可溶,也只是极其微溶于常规用于涂料的有机溶剂和/或水中,在20°C下溶解度等于例如小于10g每升乙酸丁酯或水,具体地讲小于5g每升乙酸丁酯或水。

[0022] 聚酯树脂(A)是羟基官能化树脂并具有例如30至300mg KOH/g的羟基值。数均摩尔质量介于500和10000之间,优选介于500和5000之间,最优选介于1000和5000之间。

[0023] 羟基官能化聚酯树脂的制备是本领域技术人员已知的。具体地讲,它们一般可通过单官能和多官能酸和/或酸酐与过量的二醇和多元醇的反应来制备。

[0024] 适于制备聚氨酯树脂(A)的二醇和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二醇和多元醇,而且还可以是具有例如最多800数均摩尔质量的低聚或聚合二醇或多元醇,例如相应的羟基官能化聚醚、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。

[0025] 本领域的技术人员以一定的方式选择用于制备聚酯树脂(A)的单官能和多官能酸和/或酸酐以及多元醇的性质和比例,使获得具有上述熔融温度的聚酯树脂(A)。

[0026] 羟基官能化聚酯树脂(A)可在适宜有机溶剂(混合物)的存在下制备,然而这致使需要从所得树脂中移除溶剂。聚酯树脂(A)的制备优选在无溶剂和无后续纯化操作的情况下进行。

[0027] 适于制备聚酯(A)的实例是二醇如乙二醇、同质异构的丙二醇和丁二醇、新戊二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、1,10-癸二醇、1,12-十二烷二醇、1,4-环己二甲醇、氢化双酚A和脂肪醇二聚体。还可能以一定的方式使用多元醇以获得熔融温度。适宜多元醇的实例是甘油、三羟甲基丙烷、异氰尿酸三-2-羟基乙酯和季戊四醇。(A)中的聚酯优选基于作为二醇的己二醇或1,4-丁二醇,或作为多元醇的甘油或异氰尿酸三-2-羟基乙酯。

[0028] 可用于制备聚酯(A)的单官能和多官能酸是二元酸如己二酸、癸二酸、琥珀酸、十二烷二酸、对苯二甲酸、间苯二甲酸、癸-1,10-二酸。还可能以一定的方式使用多元酸以

获得熔融温度。多元酸的实例是偏苯三酸和均苯四甲酸。所述聚酯优选基于对苯二甲酸、十二烷二酸或己二酸。

[0029] 所得聚酯树脂呈现为具有摩尔质量分布的混合物形式,并且它们不需要后处理,并且可直接用作羟基官能化聚酯树脂(A)。

[0030] 如本发明所述的粉末涂料组合物包含至少一种聚氨酯树脂(B)作为交联剂。所述聚氨酯树脂(B)具有封端的异氰酸酯基团。尤其是,可在高温下通过封闭剂的消除反应将所述封端的异氰酸酯基团转化回至游离的异氰酸酯基团,然后可用作所述至少一种树脂基料(A)的相应官能团的反应参与物。

[0031] 按NCO计算并且相对于相应的不含封闭剂的基本聚氨酯树脂,聚氨酯树脂(B)的潜在异氰酸酯含量在例如2至21.2重量%范围内。

[0032] 具有封端的异氰酸酯基团的聚氨酯树脂的制备是本领域技术人员已知的。具体地讲,它们可通过多元醇与过量多异氰酸酯的反应以及过量的游离异氰酸酯基团与一种或多种封闭剂的反应来制备。

[0033] 一般来讲,适于制备聚氨酯树脂(B)的多元醇是如聚氨酯树脂(A)制备中所述的那些多元醇。本领域的技术人员以一定的方式选择用于制备聚氨酯树脂B的多异氰酸酯、多元醇和封闭剂的性质和比例,以获得具有上述熔融温度的聚氨酯树脂(B)。

[0034] 聚氨酯树脂(B)可在适宜的有机溶剂(混合物)的存在下制备,然而这致使需要从所得树脂中移除溶剂。聚氨酯树脂(B)的制备优选在无溶剂和无后续纯化操作的情况下进行。

[0035] 在第一优选变型中,聚氨酯树脂(B)是每分子具有两个封端异氰酸酯基团的聚氨酯,其可通过1,6-己烷二异氰酸酯与二醇组分以及至少一种封闭剂以x摩尔1,6-己烷二异氰酸酯:x-1摩尔二醇组分:2摩尔封闭剂的摩尔比的反应来制备,其中x表示2至6,优选2至4的任何所需值。

[0036] 所述二醇组分可以是一种单一二醇或二醇的组合,优选两种至四种,尤其是两种或三种二醇的组合,其中在二醇组合的情况下,每种二醇优选占所述二醇组分中二醇的至少10摩尔%。所述二醇组分可以是(环)脂族、芳族或芳脂族二醇。具体地讲,一种单一二醇为摩尔质量在62至600范围内的(环)脂族二醇。在二醇组合的情况下,至少70摩尔%,尤其是100摩尔%的二醇优选为(环)脂族二醇,每一种具有62至600范围内的摩尔质量。

[0037] 此外,如上所述,二醇还可包括数均摩尔质量例如最多800的低聚或聚合二醇。

[0038] 可能作为二醇组分中的一种单一二醇的二醇实例是乙二醇、同质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、1,4-环己二甲醇、氢化双酚A和脂肪醇二聚体。可能作为二醇组分中的组分的二醇实例是为低聚或聚合二醇代表的均具有例如最多800数均摩尔质量的远螯(甲基)丙烯酸聚合物二醇、聚酯二醇、聚醚二醇、聚碳酸酯二醇,为由经验式和结构式定义的低摩尔质量非-(环)脂族二醇代表的双酚A,以及为由经验式和结构式定义的(环)脂族二醇代表的具有62至600范围内低摩尔质量的乙二醇、同质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、同质异构的环己二醇、同质异构的环己二甲醇、氢化双酚A、三环癸二甲醇和脂肪醇二聚体。

[0039] 可单独使用或组合使用的封闭剂实例是已知用于封闭异氰酸酯的一官能化合物,如已知可用于此目的的 CH- 酸、NH-、SH- 或 OH- 官能化合物。实例是 CH- 酸化合物,诸如乙酰丙酮或 CH- 酸酯,诸如乙酰乙酸烷基酯、丙二酸二烷基酯;脂族或脂环族醇,诸如正丁醇、2- 乙基己醇、环己醇;二醇醚,诸如乙二醇丁醚、二乙二醇丁醚;苯酚;脞,诸如甲基乙基酮脞、丙酮脞、环己酮脞;内酰胺,诸如己内酰胺;咪唑、吡唑、三唑或四唑类型的唑封闭剂。

[0040] 优选在无溶剂的情况下,使 1,6- 己烷二异氰酸酯、二醇组分中的二醇和所述至少一种封闭剂一起反应。所述反应物可同时一起反应,或分两个或更多个合成阶段反应。当以多个阶段实施合成时,可以各种顺序加入所述反应物。例如,可使 1,6- 己烷二异氰酸酯初始时与封闭剂反应,然后与二醇组分中的二醇反应,或初始时与二醇组分中的二醇反应,然后与封闭剂反应。然而,二醇组分还可被分成例如两份或更多份,例如还可被分成单独的二醇,使得例如 1,6- 己烷二异氰酸酯初始时与部分二醇组分反应,之后进一步与封闭剂反应,最后与剩余的部分二醇组分反应。在每种情况下,单独的反应物可一次性加入或分成两个或更多个部分加入。所述反应是放热反应,并且在比反应混合物熔融温度高的温度下进行。所述反应温度为例如 60℃ 至 200℃。可通过加热或冷却,将熔融反应混合物保持在所需的温度范围内。

[0041] 当在无溶剂情况下实施的反应完成并且反应混合物已被冷却时,可获得每分子具有两个封端的异氰酸酯基团的固体聚氨酯。当由经验式和结构式定义的低摩尔质量二醇用于合成每分子具有两个封端异氰酸酯基团的聚氨酯时,它们的计算摩尔质量在 572 或更高的范围内,例如最多 2000。

[0042] 每分子具有两个封端异氰酸酯基团的聚氨酯呈现为具有摩尔质量分布的混合物形式。然而每分子具有两个封端异氰酸酯基团的聚氨酯不需要后处理,并且可直接用作聚氨酯树脂 (B)。

[0043] 在第二优选的变型中,所述聚氨酯树脂 (B) 为每分子具有两个封端异氰酸酯基团的聚氨酯,其可通过二异氰酸酯组分、二醇组分和至少一种封闭剂以 x 摩尔二异氰酸酯组分:(x-1) 摩尔二醇组分:2 摩尔封闭剂的摩尔比反应制备,其中 x 表示 2 至 6,优选 2 至 4 的任何所需值,其中 50 至 80 摩尔%的二异氰酸酯组分由 1,6- 己烷二异氰酸酯形成,并且 20 至 50 摩尔%的二异氰酸酯组分由一种或两种二异氰酸酯形成,每种构成至少 10 摩尔%的二异氰酸酯组分,并且选自甲苯二异氰酸酯、二苯甲烷二异氰酸酯、二环己基甲烷二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、三甲基己烷二异氰酸酯、环己烷二异氰酸酯、环己烷二亚甲基二异氰酸酯和四亚甲基苯二亚甲基二异氰酸酯。

[0044] 相应的二异氰酸酯的摩尔%总计达 100 摩尔%。

[0045] 总共占所述二醇组分 20 至 50 摩尔%的二异氰酸酯或两种二异氰酸酯优选选自二环己基甲烷二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、三甲基己烷二异氰酸酯、环己烷二异氰酸酯、环己烷二亚甲基二异氰酸酯和四亚甲基苯二亚甲基二异氰酸酯。

[0046] 20 至 100 摩尔%,优选 800 至 100 摩尔%的二醇组分由至少一种直链脂族 α , Ω -C2-C12- 二醇形成,并且 0 至 80 摩尔%,优选 0 至 20 摩尔%的二醇组分由至少一种不同于直链脂族 α , Ω -C2-C12- 二醇,并且还优选与 α , Ω - 二醇相差 12 个碳原子以上的二醇形成。二醇组分中的每种二醇优选构成所述二醇组分中的至少 10 摩尔%,并且相应二醇的摩尔%总计达 100 摩尔%二醇组分。所述二醇组分优选由不超过四种的不同二醇构

成,具体地讲仅由一至三种二醇构成。在仅一种二醇的情况下,其据此包含直链脂族 α , Ω -C2-C12- 二醇。具体地讲,所述至少一种不同于直链脂族 α , Ω -C2-C12- 二醇并且还优选与 α , Ω - 二醇相差 12 个碳原子以上的二醇包括由经验式和结构式定义的并且具有 76 至 600 范围内低摩尔质量的(环)脂族二醇。

[0047] 可能的非-(环)脂族二醇占二醇组分中二醇的份数优选总计达不超过 30 摩尔%。所述二醇组分优选不包括任何非-(环)脂族二醇。它最优选不包括不同于直链脂族 α , Ω -C2-C12- 二醇的任何二醇,但是可由一种至四种,优选一种至三种,具体地讲仅由一种直链脂族 α , Ω -C2-C12- 二醇构成。

[0048] 可用作二醇组分中单一二醇或用作二醇组分中成分的直链脂族 α , Ω -C2-C12- 二醇实例是乙二醇、1,3- 丙二醇、1,4- 丁二醇、1,5- 戊二醇、1,6- 己二醇、1,10- 癸二醇和 1,12- 十二烷二醇。

[0049] 不同于直链脂族 α , Ω -C2-C12- 二醇并且可用于二醇组分中的二醇实例是为低聚或聚合二醇代表的均具有例如最多 800 数均摩尔质量的远整(甲基)丙烯酸聚合物二醇、聚酯二醇、聚醚二醇、聚碳酸酯二醇,为由经验式和结构式定义的低摩尔质量非-(环)脂族二醇代表的双酚 A,和不同于前段中所述丙二醇和丁二醇异构体的那些丙二醇和丁二醇异构体,以及为由经验式和结构式定义的(环)脂族二醇代表的具有 76 至 600 范围内低摩尔质量的新戊二醇、丁基乙基丙二醇、同质异构的环己二醇、同质异构的环己二甲醇、氢化双酚 A、三环癸二甲醇和脂肪醇二聚体。

[0050] 所述至少一种封闭剂的实例与上文所列那些相同。

[0051] 一般来讲,优选在无溶剂的情况下,使二异氰酸酯组分中的二异氰酸酯、二醇组分中的二醇和所述至少一种封闭剂以与上文所述相同的方式在一起反应。例如,可使二异氰酸酯组分中的二异氰酸酯初始时与封闭剂反应,然后与二醇组分中的二醇反应;或初始时与二醇组分中的二醇反应,然后与封闭剂反应。然而,二醇组分可被分成例如两份或更多份,例如还可被分成单独的二醇,使得例如二异氰酸酯组分中的二异氰酸酯初始时与部分二醇组分反应,之后进一步与封闭剂反应,最后与剩余的部分二醇组分反应。然而还可以非常类似的方式将二异氰酸酯组分分成例如两份或更多份,例如还可分成单独的二异氰酸酯,使得例如二醇组分和封闭剂初始时与部分二异氰酸酯组分反应,最后与剩余的部分二异氰酸酯组分反应。

[0052] 当在无溶剂情况下实施的反应完成并且反应混合物已被冷却时,可获得每分子具有两个封端的异氰酸酯基团的固体聚氨酯。当由经验式和结构式定义的低摩尔质量二醇用于合成每分子具有两个封端异氰酸酯基团的聚氨酯时,它们的计算摩尔质量在 570 或更高的范围内,例如最多 2000。

[0053] 每分子具有两个封端异氰酸酯基团的聚氨酯呈现为具有摩尔质量分布的混合物形式,然而它们不需要后处理,并且可直接用作聚氨酯树脂(B)。

[0054] 在第三优选的变型中,所述聚氨酯树脂 B 为具有封端异氰酸酯基团的聚氨酯,其可通过(环)脂族二异氰酸酯三聚体、1,6- 己烷二异氰酸酯、二醇组分和至少一种封闭剂以 1 摩尔(环)脂族二异氰酸酯三聚体: x 摩尔 1,6- 己烷二异氰酸酯: x 摩尔二醇组分: 3 摩尔封闭剂的摩尔比反应制备,其中 x 表示 1 至 6,优选 1 至 3 的任何所需值。

[0055] 所述二醇组分为一种单一直链脂族 α , Ω -C2-C12 二醇,或两种至四种,优选两种

或三种（环）脂族二醇的组合，其中在二醇组合的情况下，每种二醇占二醇组合中二醇的至少 10 摩尔%，并且二醇组合由至少 80 摩尔%的至少一种直链脂族 α ， Ω -C2-C12 二醇构成。

[0056] （环）脂族二异氰酸酯三聚体为异氰脲酸酯型多异氰酸酯，可通过（环）脂族二异氰酸酯的三聚反应来制备。衍生自例如 1,4- 环己烷二亚甲基二异氰酸酯，尤其是衍生自异佛尔酮二异氰酸酯，并且更尤其是衍生自 1,6- 己烷二异氰酸酯的适宜三聚反应产物是适宜的。除了纯三聚体即由三分子二异氰酸酯构成并且包含三个 NCO 官能团的异氰脲酸酯以外，可工业获得的异氰脲酸酯型多异氰酸酯还一般包含具有较高摩尔质量的异氰酸酯官能化的第二产物。优选使用具有可能的最高纯度的产物。在每种情况下，对于 1 摩尔（环）脂族二异氰酸酯三聚体：x 摩尔 1,6- 己烷二异氰酸酯：x 摩尔二醇：3mol 封闭剂的摩尔比而言，可以工业品质获得的（环）脂族二异氰酸酯三聚体无论它们中所述异氰酸酯官能化第二产物含量如何，均被认为是纯三聚体。

[0057] 可用于二醇组合中的一种单一直链脂族 α ， Ω -C2-C12 二醇或多种直链脂族 α ， Ω -C2-C12 二醇的实例可与上述那些相同。

[0058] 除了占二醇组合至少 80 摩尔%的所述至少一种直链脂族 α ， Ω -C2-C12 二醇以外，可用于二醇组合中的（环）脂族二醇实例是不同于前段中引用的丙二醇和丁二醇异构体的其它丙二醇和丁二醇异构体，以及新戊二醇、丁基乙基丙二醇、同质异构的环己二醇、同质异构的环己二甲醇、氢化双酚 A 和三环癸二甲醇。

[0059] 在二醇组合的情况下，每种情况下共计 100 摩尔%的优选二醇组合是 10 至 90 摩尔% 1,3- 丙二醇与 90 至 10 摩尔% 1,5- 戊二醇的组合，10 至 90 摩尔% 1,3- 丙二醇与 90 至 10 摩尔% 1,6- 己二醇的组合，以及 10 至 90 摩尔% 1,5- 戊二醇与 90 至 10 摩尔% 1,6- 己二醇的组合。

[0060] 所述至少一种封闭剂的实例与上文所列那些相同。

[0061] 一般来讲，优选在无溶剂的情况下，使（环）脂族二异氰酸酯三聚体、1,6- 己烷二异氰酸酯、二醇组分和所述至少一种一官能封闭剂以与如上所述相同的方式在一起反应。例如，1,6- 己烷二异氰酸酯初始时可与二醇组分和封闭剂的混合物反应，然后与（环）脂族二异氰酸酯三聚体或异氰酸酯官能化组分与二醇组分和封闭剂的混合物反应，或异氰酸酯官能化组分的混合物初始时可与封闭剂反应，然后与二醇组分反应。在二醇组合情况下，所述二醇组分还可被分成例如两份或更多份，例如可被分成单独的（环）脂族二醇。

[0062] 当在无溶剂情况下实施的反应完成并且反应混合物已被冷却时，可获得具有封端的异氰酸酯基团并且数均摩尔质量在 1,500 至 4,000 范围内的固体聚氨酯多异氰酸酯。具有两个封端异氰酸酯基团的聚氨酯不需要后处理，并且可直接用作聚氨酯树脂 (B)。

[0063] 如本发明所述的涂料组合物可包含至少一种基料 (C)，所述基料具有与 (A) 和 (B) 的官能团有反应性的官能团。所述基料 (C) 不同于 (A) 和 (B)，并且具体地讲包括本领域技术人员已知的常规基料。实例是聚氨酯和（甲基）丙烯酸共聚物树脂以及衍生自此类基料的杂化基料，例如具有例如 60 至 300mg KOH/g 羟基值并且具有例如 500 至 10000 数均摩尔质量的那些。如本发明所述的涂料组合物可包含此基料 (C)，其量在 30 重量%范围内，任选在 1 至 30 重量%范围内，所述重量百分比是按 (A)、(B) 和 (C) 的总重量计的。

[0064] 本发明的涂料组合物还可包含一种或多种颜料、填料和 / 或涂料添加剂，其包括

但不限于染料、填料、流动控制剂、分散剂、触变剂、粘附促进剂、抗氧化剂、抗光剂、防蚀剂、抑制剂、催化剂、找平剂、润湿剂、抗缩孔剂、以及它们的混合物。

[0065] 添加剂的用量为本领域的技术人员已知的常规量。如果为双重固化涂料组合物，则其中包含常用的光引发剂。

[0066] 所述涂料组合物还可包含透明颜料、赋予色彩和 / 或赋予特殊效应的颜料和 / 或填料，例如相当于 0 : 1 至 2 : 1 范围内的颜料和填料与树脂固体含量的重量比率。适宜的赋予颜色的颜料是任何常规的有机或无机本性的涂覆颜料。赋予色彩的无机或有机颜料实例是二氧化钛、氧化铁颜料、炭黑、偶氮颜料、酞菁颜料、喹吖啶酮颜料、和吡咯并吡咯颜料。特殊效应颜料的实例是金属颜料例如铝、铜或其它金属颜料，干涉颜料如涂覆金属氧化物的金属颜料（如涂覆氧化铁的铝），涂层云母如涂覆二氧化钛的云母，赋予石墨效应的颜料，薄片形式的氧化铁，液晶颜料，涂层氧化铝颜料，涂层二氧化硅颜料。填料实例是二氧化硅、硅酸铝、硫酸钡、碳酸钙和滑石。

[0067] 在加热下，如本发明所述的粉末涂料组合物在其组分熔融范围内表现出粘度的陡降。通过升高温度，仅可进一步使粉末涂料组合物的粘度略降。本发明粉末涂料组合物的熔融粘度非常低。用旋转流变仪测得，最低熔融粘度低于 30Pas。优选熔融粘度低于 10Pas，尤其是低于 5Pas 的本发明粉末涂料组合物。

[0068] 本发明提供了粉末涂料组合物，所述粉末涂料组合物优选包含

[0069] (A) 5 至 80 重量%的至少一种羟基官能化聚酯树脂基料，

[0070] (B) 95 至 20 重量%的至少一种作为交联剂的包含封端异氰酸酯基团的聚氨酯树脂，

[0071] (C) 0 至 30 重量%，并且任选 1 至 30 重量%的至少一种不同于 (A) 和

[0072] (B) 的基料，所述基料具有与 (A) 和 (B) 的官能团有反应性的官能团，和

[0073] (D) 0.1 至 60 重量%的颜料、填料和 / 或涂料添加剂，

[0074] 所述重量百分比是按粉末涂料组合物 (A) 至 (D) 的总重量计的，其中所述至少一种羟基官能化聚酯树脂基料 (A) 和所述至少一种聚氨酯树脂 (B) 均具有 60℃至 180℃，尤其是 60℃至 160℃的熔融温度。

[0075] 尤其优选粉末涂料组合物，所述粉末涂料组合物包含

[0076] (A) 15 至 60 重量%的至少一种羟基官能化聚酯树脂基料，

[0077] (B) 85 至 40 重量%的至少一种作为交联剂的包含封端异氰酸酯基团的聚氨酯树脂，

[0078] (C) 0 至 20 重量%，并且任选 1 至 20 重量%的至少一种不同于 (A) 和

[0079] (B) 的基料，所述基料具有与 (A) 和 (B) 的官能团有反应性的官能团，和

[0080] (D) 1 至 40 重量%的颜料、填料和 / 或涂料添加剂，

[0081] 所述重量百分比是按粉末涂料组合物 (A) 至 (D) 的总重量计的，其中所述至少一种羟基官能化聚酯树脂基料 (A) 和所述至少一种聚氨酯树脂 (B) 均具有 60℃至 180℃，尤其是 60℃至 160℃的熔融温度。

[0082] 通过本领域普通技术人员熟悉的用于粉末涂覆领域的常规技术，将本发明的组分混合、挤出和碾磨。通常将本发明粉末涂料制剂中的所有组分一起加入到混合容器中并且混合。然后将共混的混合物在例如熔融挤出机中熔融共混。接着将挤出的组合物冷却并且

粉碎,并且碾磨成粉末。然后将碾碎的粉末筛分,获得所需的粒度,例如经由激光衍射测得,平均粒度(平均粒径)为 20 至 200 μm 。

[0083] 可将预定量的粉末涂覆组分中的组分加入到例如聚氨酯树脂(A)以及如本发明所述组合物的其它组分中,然后预混。然后将预混物挤出、冷却,然后粉碎并且分粒。

[0084] 如本发明所述的组合物还可通过超临界溶液喷雾、NAD“非水性分散”法或超声驻波雾化法来制备。

[0085] 此外,可通过采用冲击熔融的“粘合”法,使用挤出和研磨后最终得到的粉末涂料颗粒对如本发明所述组合物的特定组分例如添加剂、颜料、填料进行处理。为此,可将这些特定的组分与粉末涂料颗粒混合。在共混期间,单独处理粉末涂料颗粒以软化其表面,以使这些组分粘附在其上面并且与粉末涂料颗粒的表面均匀地结合。粉末颗粒表面的软化可通过将所述颗粒热处理至例如 40°C 至 100°C 的温度来进行,所述温度取决于所述粉末颗粒的熔融行为。将混合物冷却后,通过筛分法得到所需颗粒的所需粒度。

[0086] 本发明的粉末涂料组合物易于施涂到金属和非金属基底上。可使用本发明的组合物来涂覆金属基底,所述金属基底包括但不限于钢、黄铜、铝、铬、以及它们的混合物,并且还可使用所述组合物来涂覆其它基底,包括例如热敏性基底如基于木材、塑料和纸材的基底,以及基于例如玻璃和陶瓷的其它基底。

[0087] 根据针对涂覆基底提出的要求,可使基底表面经历机械处理,如喷砂接着酸洗(就金属基底而言),或清洁然后化学处理。

[0088] 可通过例如静电喷雾法、静电刷涂法、热喷雾或火焰喷雾法、流化床涂覆法、静电植绒法、摩擦静电式喷涂法等以及卷材连续涂覆技术,来施涂本发明的粉末涂料组合物,所有方法均是本领域技术人员已知的。

[0089] 在施涂本发明的涂料组合物之前,可将所述基底接地但不预加热,使得所述基底为约 25°C 环境温度。

[0090] 在某些应用中,可将待涂布的基底预加热,然后施涂如本发明所述的粉末组合物,接着在施涂所述粉末组合物后加热或不加热。例如,通常在各种加热步骤中使用气体,但是其它方法也是已知的,例如微波、红外(IR)、近红外(NIR)和/或紫外(UV)辐射。可使用本领域普通技术人员熟悉的方法,预热至 60°C 至 260°C 的温度范围。

[0091] 施涂后,可通过暴露于如本领域已知的对流气体和/或热辐射如 IR 和/或 NIR 辐射,使每种情况下的物体温度达到例如 100°C 至 300°C,优选 140°C 至 200°C 的温度,经历例如 2 至 20 分钟(预热基底情况)和例如 4 至 30 分钟(非预热基底情况),来固化或后固化所述涂料。

[0092] 固化后,通常使涂层基底经历例如气冷或水淬,以使温度降低至例如 35°C 至 90°C 之间。

[0093] 用有效量的本发明粉末涂料组合物涂覆基底,以获得例如 10 至 300 μm ,优选 20 至 100 μm ,尤其是 10 至 50 μm (就非常薄的膜包衣而言)范围内的干膜厚度。

[0094] 可将如本发明所述的粉末涂料组合物作为底漆涂层直接施涂在基底表面上,或施涂在为液体或粉末基底漆的底漆层上。还可将如本发明所述的粉末涂料组合物作为多层涂料体系的涂料来施涂,所述多层涂料体系基于液体或粉末涂层,例如作为施涂到赋予色彩和/或赋予特殊效应的底漆层上的透明涂料层,或作为施涂到前一涂层上的有色单层涂

料。

[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。本发明不受限于下文所提出的例证性实施例,但是由下文包含的权利要求限定。

实施例

[0096] 实施例 1

[0097] 现有技术(比较实施例)的粉末涂料组合物和如本发明所述的粉末涂料组合物的制备和施涂

[0098] 表 1:(量以重量份为单位)

[0099]

制剂	量 如本发明所述的实施例	量 比较实施例
基于己二醇、对苯二酸、甘油的 OH 聚酯树脂,熔融范围为 70℃至 107℃	100	
OH 聚酯树脂 ER 6610(Nippon Ester Co., Ltd.		100
丙烯酸类树脂 Acronal 4F		1
基于六亚甲基二异氰酸酯 HDI、己内酰胺、己二醇、癸二醇的聚氨酯硬化剂,熔融范围为 80℃至 122℃	154	
聚氨酯硬化剂 Vestagon B-1065 (Evonik)		21
流动添加剂:Solplus L 400/ 苯偶姻;催化剂:Byk-LP G5018	40	
颜料:钛白;填料:Blancfice N	120	40

[0100] 用 Henschel 搅拌器,在 30℃至 35℃的混合温度下,以 1500U/min 的速率将每种制剂中的成分混合 3 分钟(min)。在 104℃至 106℃的温度下,挤出所得混合物。

[0101] 然后将挤出的产物在室温下冷却,粉碎并且研磨至约 75 μm 粒度。根据已知的 Corona 方法,在金属片上进行所得粉末涂料组合物的施涂,干膜厚度为 40 至 50 μm,并且加热固化。

[0102] 实施例 2

[0103] 测试结果

[0104] 表 2:

[0105]

制剂	硬化（固化）条件	弯曲（柔韧性）特性 (OT) (DIN EN ISO 1519)	耐久性 GSB AL 631-05/2007 (DIN EN ISO 11507)
如本发明所述的 实施例	在 160℃下 30min	合格	GSB 1
如本发明所述的 实施例	在 200℃下 15min	合格	GSB 1
比较实施例	在 200℃下 15min	不合格	—

[0106] GSB 1 是指 :在 300h QUV-B 测试下具有 > 50%的残余光泽度 (60° 角)

[0107] QUV-B(313nm) 测试 :DIN EN ISO 11507