

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl<sup>7</sup>

C08F 8/00

C08G 63/48 C08G 63/91

C08L 27/12



# [12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 98800994.3

[45] 授权公告日 2004 年 2 月 4 日

[11] 授权公告号 CN 1137150C

[22] 申请日 1998.7.16 [21] 申请号 98800994.3

[30] 优先权

[32] 1997.7.17 [33] US [31] 60/052,811

[86] 国际申请 PCT/US98/14822 1998.7.16

[87] 国际公布 WO99/03900 英 1999.1.28

[85] 进入国家阶段日期 1999.3.16

[71] 专利权人 北美埃尔夫爱托化学股份有限公司

地址 美国宾夕法尼亚州

[72] 发明人 S·R·加布洛尔

X·F·德鲁乔恩

审查员 林琳

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所

代理人 白益华

权利要求书 1 页 说明书 13 页

[54] 发明名称 用于粉末涂料的共混物的制备方法

[57] 摘要

公开了适用于粉末涂料的改进的共混物，所述共混物包含丙烯酸类改性的氟聚合物和颜料，该共混物的制备和使用方法，以及由其制得的经涂覆的制品。还公开了使用无颜料的丙烯酸类改性的氟聚合物来形成粉末涂料和经涂覆的物体。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 一种 用于粉末涂料的聚偏氟乙烯基聚合物、丙烯酸类聚合物和颜料的共混物的制备方法，该方法包括使聚偏氟乙烯聚合物和丙烯酸类聚合物结合成丙烯酸类改性的氟聚合物，该方法还包括：
- 5
- a) 将颜料分散在丙烯酸类改性的氟聚合物的胶乳中得到第一混合物；
  - b) 从所述第一混合物中回收固体，得到粉末状的 所述共混物；以及可任选的，如果需要的话，
  - c) 用粒度选择方法得到所需粒度的 所述共混物，所述粒度选择方法是选自
- 10 研磨、筛分或两者的结合。
2. 一种 用于粉末涂料的聚偏氟乙烯基聚合物、丙烯酸类聚合物和颜料的共混物的制备方法，该方法包括使聚偏氟乙烯聚合物和丙烯酸类聚合物结合成丙烯酸类改性的氟聚合物，该方法还包括：
- a) 从丙烯酸类改性的氟聚合物胶乳中回收固体；
  - 15 b) 如果需要的话，将步骤 a 回收得到的固体转化成所需的粒度，采用的方法是选自研磨、筛分或两者的结合；
  - c) 将步骤 a 或可任选的步骤 b 中制得的所需粒度的固体与颜料颗粒混合，得到 所述共混物。

## 用于粉末涂料的共混物的制备方法

- 5 本申请要求申请日为 1997 年 7 月 17 日的美国临时申请序号 No. 60/052,811 的优先权。

发明的领域

本发明涉及化学领域中被归类为种子聚合物的物质与基于丙烯酸、丙烯酸酯类、甲基丙烯酸和/或甲基丙烯酸酯类(丙烯酸类聚合物)的聚合物的组合物, 所述  
10 被归类为种子聚合物的物质是氟聚合物系的, 所述氟聚合物更具体的是偏二氟乙  
烯(VDF)的均聚物和偏二氟乙烯和共聚单体的共聚物, 所述共聚单体选自六氟丙  
烯(HFP)、四氟乙烯(TFE)、三氟氯乙烯(CTFE)、三氟乙烯(TrFE)和/或氟乙烯(VF)。  
本发明涉及含有上述这些物质的组合物, 更具体的是涉及含有上述这些物质的粉  
末涂料组合物。本发明还涉及含有氟聚合物的种子聚合物和丙烯酸类聚合物的组  
15 合物的制备和使用方法, 以及氟聚合物和丙烯酸类聚合物它们本身组合的使用方  
法。

发明的背景

许多专利和出版物都描述了通过使氟聚合物和丙烯酸类聚合物合金化来制  
得 PVDF 均聚物和共聚物基的粉末涂料。在所有情况下, 将氟聚合物、丙烯酸类  
20 聚合物和颜料进行熔融共混, 并对熔融混合的产物进行研磨。例如参见, 美国专  
利 5,346,727 以及其中引用的参考文献。

本发明不必再进行氟聚合物、丙烯酸类聚合物和颜料的熔融共混, 提供了一种  
粉末涂料组合物, 该组合物已经具有所需的较均一粒度或者能够粉碎至所需较  
均一粒度而不必使用低温研磨。

25 全世界有许多公开的专利和专利申请描述了用聚偏氟乙烯均聚物或共聚物  
的胶乳中的颗粒作为用于多种丙烯酸类单体聚合的种子以形成胶乳, 由该胶乳直  
接形成水基涂料和其它涂料, 而无需将聚合物从胶乳中分离出来。例如, 参见美  
国专利 5,439,980、5,034,460、4,946,889 和 5,523,346、PCT 申请 W0 95/08582、  
EP 0736583A1、EP 0360575A2、日本专利申请 6-335005 (8-170045)、3-124997  
30 (4-325509)、3-355973 (5-170909)、4-97306 (5-271359)、7-63193 (8-259773)  
和以下化学文摘: 化学文摘 1994: 702216, 化学文摘 1993: 474687, Derwent 94:  
080169, Derwent 94: 062223, Derwent 93: 397686, Derwent 94: 107015/13,

Derwent 93: 365288, Derwent 93: 365461, Derwent 93: 278324, Derwent 91: 529278, Derwent 87: 082345, Derwent 86: 213626, 以及这些出版物所引用的参考文献。所有这些出版物中均未提及和指出将固体从接种聚合胶乳中分离出来, 随后将这些固体用于配制粉末涂料组合物。本发明提供了更经济的方法来制备熔融粉末涂

5 料, 其物理性能等同于或优于已有技术的熔融粉末涂料。

### 定义

本说明书和所附权利要求书中所用的“丙烯酸类改性的氟聚合物”(acrylic modified fluoropolymer, "AMF")是指固体树脂(颗粒或团聚物), 该固体树脂如下制

10 得: 在偏二氟乙烯均聚物或共聚物(下文会更详细地描述)的胶乳的存在下聚合选自丙烯酸、丙烯酸酯类、甲基丙烯酸、甲基丙烯酸酯类及其混合物的烯类不饱和单体。

### 发明的概述

本发明在组合物的第一方面提供了一种用于粉末涂料的聚偏氟乙烯基聚合物(polyvinylidene fluoride based polymer)、丙烯酸类聚合物和颜料的改进的共混

15 物, 所述改进包括使聚偏氟乙烯基聚合物和丙烯酸类聚合物结合成丙烯酸类改性的氟聚合物。

具体提及的是本发明组合物第一方面的实施方案, 其中当丙烯酸类改性的氟聚合物悬浮形成胶乳时将颜料与丙烯酸类改性的氟聚合物混合。

20 具体提及的是本发明的实施方案, 其中颜料与丙烯酸类改性的氟聚合物通过将这两种组分以干粉共混来进行混合。

本发明组合物第一方面的实施方案具有常有的涂布用途特性: 适合于在底材上形成粉末涂层、提供颜料均匀分布的良好均匀涂层以及良好的附着力, 而无需在其制备过程中使用低温研磨或类似研磨步骤。

25 本发明在方法的第一方面提供了一种用来形成本发明组合物第一方面的组合物的方法, 该方法包括: 将颜料分散在丙烯酸类改性的氟聚合物的胶乳中得到第一混合物; 从所述第一混合物中回收固体, 得到粉末状的本发明组合物第一方面的组合物; 如果需要的话, 用粒度选择方法回收在所需粒度范围内的粉末状本发明组合物第一方面的组合物, 所述粒度选择方法是选自研磨、筛分或两者的结

30 合。

本发明在方法的第二方面提供了一种用来制备本发明组合物第一方面的组合物的方法, 该方法包括: 从丙烯酸类改性的氟聚合物胶乳中回收固体作为粗粒

干粉末；如果需要的话，将所述粗粒干粉末转化成具有所需粒度的粉末，采用的方法是选自研磨、筛分或这两者的结合；将所需粒度的所述干粉末与所需粒度的颜料颗粒进行混合，得到本发明组合物第一方面的组合物。

5 本发明在方法的第三方面提供了一种用来制备本发明组合物第一方面的组合物的方法，该方法包括：将从丙烯酸类改性的氟聚合物胶乳中回收来的所需粒度的干树脂与所需粒度的颜料颗粒进行混合。

本发明在组合物的第二方面提供了一种制品，它包含一底材，该底材的至少一面上涂有由本发明组合物第一方面的组合物得到的涂层。

10 本发明在方法的第四方面提供了一种用于本发明组合物第二方面的实施方案的制备方法，该方法包括：在需要涂层的底材的至少一面上施涂一层本发明组合物第一方面的组合物，通过加热使所述层聚结成固定的涂层。

本发明在组合物的第三方面提供了一种制品，它包括一底材，该底材的至少一面上有由无颜料的丙烯酸类改性的氟聚合物得到的涂层。

15 本发明在方法的第五方面提供了一种用于本发明组合物第三方面的实施方案的制备方法，该方法包括：将一层无颜料的丙烯酸类改性的氟聚合物粉末涂料组合物施涂在需要所述涂层的底材表面上，通过加热使所述涂层聚结成固定的涂层。

20 无颜料的丙烯酸类改性的氟聚合物粉末涂料组合物是指没有加入颜料的丙烯酸类改性的氟聚合物或按说明书中发明的详细描述部分中所述制得的丙烯酸类改性的氟聚合物。

### 发明的详细描述

现参考本发明的较佳实施方案来总体描述本发明，以使得本领域技术人员能够制备和使用。

25 用作原料的偏二氟乙烯均聚物和共聚物乳液及其制备方法是已知的，例如，参见 Humphrey 和 Dohany 的偏二氟乙烯聚合物，聚合物科学和工程大全 (Encyclopedia of Polymer Science and Engineering)，第二版，卷 17，532 至 548 页，1989，John Wiley and Sons，以及其中所引用的参考文献。还可参见美国专利 3,857,827；4,360,652；4,569,978；3,051,677；3,178,399；5,093,427；4,076,929；  
30 5,543,217；Moggi 等的聚合物公报 (Polymer Bulletin)，7，第 115 至 122 页，(1982)，Bonadardelli 等的聚合物 (Polymer) 27，第 905-909 页 (1986)，Pianca 等的聚合物 (Polymer)，28，第 224-230 页 (1987)，和 Abusleme 等的欧洲专利申请 No. 650,982

A1. 如此制得的胶乳可以是 PVDF 均聚物或 PVDF 和适于与 VDF 共聚的单体(选自 HFP、CTFE、TFE、TrFE、VF 或它们的混合物)的共聚物。HFP 是较佳的共聚单体。

5 最多约 30%(重量)的一种或多种共聚单体可加入 PVDF 聚合物中来制备共聚物,较好的是约 0%以上-20%(重量)。VDF 三元共聚物(特别是 VDF、TFE 和 HFP 的三元共聚物)的胶乳也可加入胶乳中用作本发明丙烯酸类改性的氟聚合物的初始原料。

本发明采用在立式或卧式的间歇反应器或连续反应器中进行的乳液聚合或悬浮聚合。

10 在氟聚合物胶乳的存在下进行接种聚合的丙烯酸类和甲基丙烯酸类单体是丙烯酸、丙烯酸烷基酯、甲基丙烯酸和甲基丙烯酸烷基酯,其中分子的酯部分的烷基含 1 至约 10 个碳原子,较好的是含 1 至约 4 个碳原子。

合适的丙烯酸酯类包括,但不限于,丙烯酸乙酯、丙烯酸甲酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸丙酯、丙烯酸异丁酯、丙烯酸戊酯、丙烯酸 2-乙基己酯和丙烯酸己酯。合适的甲基丙烯酸酯类包括,但不限于,甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸丙酯、甲基丙烯酸异丁酯、甲基丙烯酸戊酯、甲基丙烯酸羟乙酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯和甲基丙烯酸 2-乙基己酯。较佳的单体是丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯酸乙酯、丙烯酸甲酯、丙烯酸丁酯和甲基丙烯酸甲酯。丙烯酸、甲基丙烯酸和酯这些单体可以单独使用或结合使用。

20 为了微调最终形成的涂膜性能,可以用少量的其它可共聚单体和/或低聚物与丙烯酸和/或甲基丙烯酸及其酯的单体进行共聚。这些其它可共聚单体和/或低聚物包括,但不限于,共轭二烯(如 1,3-丁二烯和异戊二烯)、丙烯酸氟代烷基酯、甲基丙烯酸氟代丙烯酰基烷基酯、芳族烯基化合物(如苯乙烯、 $\alpha$ -甲基苯乙烯、苯乙烯卤化物)和二乙烯基烃类化合物(二乙烯基苯)。可以使用反应性乳化剂,如市售的商品名为 Burena、Eliminol、NK 酯的产品。

25 丙烯酸、丙烯酸酯类、甲基丙烯酸、甲基丙烯酸酯类或其混合物的总量应占整个单体混合物的 80%(重量)或更高,较好的是 90%(重量)或更高。

用于在氟聚合物种子颗粒的存在下聚合或共聚的整个单体混合物应为每 100 重量份种子颗粒为 10 至 200 重量份,较好的为 20 至 100 重量份。

30 接种聚合可以在与常规乳液聚合相同的条件下进行。向种子胶乳中加入所需的丙烯酸类单体和/或甲基丙烯酸类单体和聚合反应引发剂,以及可任选的表面活性剂、链转移剂、pH 调节剂,还有可任选地最终加入溶剂和螯合剂,在大气压

力、20-90℃(以40-80℃为宜)下进行反应0.5至6个小时。

用氟聚合物作为种子进行乳液聚合可以按标准方法进行:

间歇聚合,在该聚合中一开始就向氟聚合物的水分散体中加入一种或多种单体、引发剂和其它组分(如果需要的话);

5 半连续聚合,在该聚合中在反应过程中连续或间歇地加入每种组分的一部分或全部;

连续聚合,在该聚合中向反应器中同时加入所有组分和氟聚合物水分散体。

可将组分加入反应器中,在合适的溶剂(有机或水的)中增溶,或者作为在合适溶剂中的分散体。

10 本发明使用所有类型的聚合反应器(搅拌釜、管、环管),在半连续状态下操作的搅拌釜反应器由于其便利和灵活性而成为较佳的反应器。

用来制备本发明产品的方法至少包括两个步骤。氟聚合物的乳液聚合需要至少一个步骤,丙烯酸类单体的接种乳液聚合(seeded emulsion polymerization)需要至少一个步骤。

15 这些步骤可以在同一个反应器或不同的反应器中进行。每个步骤可包含其特有的单体、表面活性剂、引发剂、链转移剂、pH调节剂、溶剂和/或螯合剂。较好的是多个步骤使用同一个反应器。

20 最终的胶乳由均一尺寸和组成的分散颗粒组成,或者由多种尺寸和/或组成的分散颗粒组成。较好的是具有均一组成分布的分散颗粒的胶乳。而较宽的颗粒尺寸分布或多峰颗粒尺寸分布能有效地进行颗粒的填充,宁可使用这些颗粒而不用均一的颗粒尺寸分布。

最终的胶乳颗粒可以由多种形态的单相、两相或多相组成,所述形态如均相颗粒、核-壳、不完全核-壳、反核-壳、半月、草莓、互穿网络等,所有这些形态都是本领域中熟知的。较佳的形态是均相颗粒。

25 可用的表面活性剂包括阴离子表面活性剂、阳离子表面活性剂、非离子表面活性剂和两性表面活性剂。它们可以单独使用或者两种或多种结合使用,条件是明显不相容的类型不能结合使用。它们可以与种子胶乳或与单体混合物混合,或者与其它聚合组分形成任意合适的组合物。阴离子表面活性剂包括高级醇酯的硫酸盐(esters of higher alcohol sulfates)(如烷基磺酸的钠盐、烷基苯磺酸的钠盐、丁二酸的钠盐、丁二酸二烷基酯磺酸的钠盐、烷基二苯醚二磺酸的钠盐)。合适的阳离子表面活性剂是氯化烷基吡啶鎓和氯化烷基铵。非离子表面活性剂包括聚氧乙烯烷基苯基醚、聚氧乙烯烷基醚、聚氧乙烯烷基酯、聚氧乙烯烷基苯基酯、甘油

30

酯、脱水山梨糖醇烷基酯及其它们的衍生物。合适的两性表面活性剂是月桂基内铵盐。还可以使用能与上述单体共聚的反应性乳化剂，如苯乙烯磺酸钠、烷基磺酸钠、芳基烷基磺酸钠。表面活性剂的通常用量为每 100 重量份氟聚合物颗粒总量为 0.05-5 重量份。

- 5 能产生适合于在 20-100 °C、水性介质中的自由基聚合反应的自由基的任何引发剂都可以用作聚合反应引发剂。它们可以单独使用或与还原剂(如亚硫酸氢钠(sodium hydrogenobisulfite)、L-抗坏血酸钠、硫代硫酸钠、连二亚硫酸钠(sodium hydrogenosulfite))结合使用。例如，过硫酸盐、过氧化氢可用作水溶性引发剂，氢过氧化枯烯、过氧化二碳酸二异丙酯、过氧化苯甲酰、2,2'-偶氮二甲基丁腈、
- 10 2,2'-偶氮二异丁腈、1,1'-偶氮二环己烷-1-腈、异丙苯过氧化氢可用作油溶性引发剂。较好的是引发剂是 2,2'-偶氮二甲基丁腈和 1,1'-偶氮二环己烷-1-腈。如果需要的话，油溶性引发剂可溶解在少量的溶剂中。引发剂的用量为每 100 重量份所加入的单体混合物为 0.1 至 2 重量份。

- 对于可使用的链转移剂的类型没有限制，只要这些链转移剂不会过度地使反应减慢。可用的链转移剂包括例如，硫醇(如十二烷硫醇、辛基硫醇)、卤代烃(如四氯化碳、氯仿)、黄原(如二硫化二甲基黄原)。链转移剂的用量通常为每 100 重量份所加入的单体混合物为 0-5 重量份。
- 15

在反应过程中可加入少量溶剂以帮助种子颗粒溶胀。所加入的溶剂量应该在不削弱施工性、环境安全性、生产安全性、防火灾性的范围内。

- 20 pH 调节剂(如碳酸钠、碳酸钾、碳酸氢钠)的用量和螯合剂(如乙二胺四乙酸、甘氨酸、丙氨酸)的用量分别为每 100 重量份所加入单体混合物为 0-2 重量份和 0-0.1 重量份。

可向最终胶乳中加入附加量的表面活性剂或 pH 调节剂。这通常有助于提高贮存稳定性。

- 25 如果需要的话，从种子聚合物胶乳中分离丙烯酸类改性的氟聚合物树脂可以用本领域熟知的标准方法来完成，这些标准方法如对胶乳进行干燥、用高剪切混合进行凝结、离心和/或改变离子平衡和/或冷冻、接着过滤和可任选的洗涤等。

- 如果需要在从胶乳中分离丙烯酸类改性的氟聚合物之前将颜料和胶乳混合，可以用适用于该目的的已知标准方法进行共混，如将颜料颗粒悬浮在水中，
- 30 一边小心搅拌一边将该悬浮液加入胶乳中以得到彻底、均匀的混合。

也可以在从胶乳中分离出丙烯酸类改性的氟聚合物之后将颜料与干燥的该丙烯酸类改性的氟聚合物进行干混。用于其它 PVDF 基涂料的颜料同样可令人满

意地用于本发明实践中。这些颜料包括例如，美国专利 No. 3,340,222 所指明的颜料。该颜料是有机或无机的。根据一个实施方案，该颜料可以包含二氧化钛或二氧化钛与一种或多种其它无机颜料的混合物(其中二氧化钛占该混合物的主要部分)。可单独使用或与二氧化钛混合的无机颜料包括例如，二氧化硅、各种颜色的氧化铁、镉、钛酸铅和各种硅酸盐(例如滑石、硅藻土、石棉、云母、粘土和碱式硅酸铅)。可与二氧化钛混合的颜料包括例如，氧化锌、硫化锌、氧化锆、铅白、炭黑、铬酸铅、漂浮和非漂浮型金属颜料、钼铬红、碳酸钙和硫酸钡。

较佳的颜料类别是陶瓷金属氧化物类型的颜料，这些颜料是经过煅烧的。经过煅烧类型的氧化铬和铁的一些氧化物也可以令人满意地使用。对于需要白色涂层的场合，推荐不粉化、不泛黄的金红石型二氧化钛。锌钡白等是不够的，因为它们具有缺乏抗粉化性和/或遮盖力不足的缺点。锐锥石型(anastase)TiO<sub>2</sub> 同样也是不适宜的。

如果存在颜料组分的话，组合物中颜料组分的存在量较好的是每 100 份树脂组分约为 0.1-50 重量份。而对于大多数用途，较佳范围是每 100 份树脂组分约 5-20 重量份颜料。

透明的金属颜料的涂料具有非常少重量的颜料。

通过将丙烯酸类改性的氟聚合物和颜料以及可任选的添加剂(如美国专利 4,770,939 中所提及的低分子量的丙烯酸类流动调节剂)混合在一起来制得粉末涂料组合物。

如上所述，混合可进行如下：将颜料悬浮在水中，边小心搅拌丙烯酸类改性的氟聚合物的胶乳边向其中加入颜料的悬浮液。

然后，用以上提及的用于回收的标准技术从胶乳中回收经混合的固体。在许多情况下，可以通过从胶乳中回收固体的技术和所用的干燥技术来控制粒度。这些技术是已有技术中常用的，在此就不详述了。

如果如此回收到的经干燥的固体的粒度不在所需范围内，如果必要的话在室温下进行研磨，并用筛分进行分级。

粒度较好的是小于 200 微米，但应该避免非常细的粒度小于 10 微米的颗粒，因为这些颗粒往往会干扰施用设备中粉末的输送，同时会造成过量的空气粉尘。制备粉末涂料制剂的另一种方法是用上述常规回收方法从胶乳中回收丙烯酸类改性的氟聚合物作为经干燥的粉末，将这些粉末与干燥的颜料粉末进行混合。如果必需的话，可以进行分级至所需粒度范围(低于 200 微米)，这一分级可通过对丙烯酸类改性的氟聚合物粉末和颜料在共混前分别进行或在共混后一同进行在

环境条件下的研磨(ambient milling)和筛分来完成。

可以在任何阶段加入可任选的其它添加剂，如流动调节剂等。所述任何阶段是指在从胶乳中回收固体之前向胶乳中加入，在可任选的研磨和分级之前或之后向经过干燥的胶乳、向颜料或者向经过干燥的胶乳和颜料的混合物中加入。

5 如上所述，丙烯酸类改性的氟聚合物包括偏二氟乙烯共聚物中的偏二氟乙烯三元共聚物作为种子聚合物初始原料。

丙烯酸类改性的氟聚合物可包含用量最多约为种子聚合物胶乳的 5.0%(重量)的美国专利 5,346,727 的偏二氟乙烯、四氟乙烯、六氟丙烯的三元共聚物，它同样可包含欧洲专利申请 0659846A2 的三元共聚物。这些三元共聚物可以混入初始  
10 胶乳中以形成种子聚合物，或者可以由它们单独形成种子聚合物，再于胶乳或经干燥的粉末阶段以所需的比例混合形成制剂。

共聚物和三元共聚物会影响丙烯酸类改性的氟聚合物的熔点，因此由种子聚合物制得的熔体粘度(用 ASTM D3835 于 232 °C 和 100 s<sup>-1</sup> 测得)在 2-3 千泊(Kpoise)范围内的 AMF 是较好的，尽管熔体流动粘度较高的材料也是合适的，其中涂层的聚结温度较高是允许的。  
15

粉末涂料可以用任何已知的能得到均匀涂层的常规施涂方法施涂到底材上。通常技术是流化床、热喷涂或较好的是静电涂装。

粉末涂料可以施涂到具有底涂层或没有底涂层的底材上。在施涂之后，使涂层处于涂料制剂熔融温度以上的温度，以约 450°F 和 500°F (232° 至 260 °C)之间的温度为宜。虽然种子聚合物中包含较高比例的三元共聚物，但是可能于低至 160  
20 °C 的温度熔融涂层。

由于烘干温度高，因此这些涂料主要用作金属底材和类似热稳定的底材(如铝、钢、玻璃和陶瓷)的涂料。这些经涂覆底材的用途主要是需要长期抗紫外线性能、户外耐久性、耐磨性和/或耐冲击性的装饰材料。一般的例子是户外金属建筑  
25 部件(窗框、门框、屋面、墙板等)和汽车部件。还可用于功能涂料(例如用于防腐蚀或磨蚀)。

本领域技术人员会理解，如果需要将来自丙烯酸类改性的氟聚合物的无颜料粉末涂料施涂在底材上，那么上述在有颜料的情况下实施本发明的方式也可以在省去颜料的情况下进行实施。

30 以下实施例进一步说明了发明人所认为的实施本发明的最佳方式，这些实施例应该被理解为是说明性的，而不是对本发明的限制。

在以下实施例中，所有的比例和百分数均用重量比和重量百分数来表示。

实施例 1：与二氧化钛共凝结的 PVDF 均聚物基的 AMF

## 颜料分散体 A

50.0 克 DuPont ti-Pure R-960 (TiO<sub>2</sub>)

50.0 克 蒸馏水

0.7 克 Rohm and Haas Tamol 983 (聚合的丙烯酸类分散剂)

## 胶乳共混物 A

100.0 AMF 胶乳: 38%固体, PVDF (15 千泊)

(70 份) / MMA / EA = (21 份 / 9 份)

11.4 克颜料分散体 A

5

## 过程:

在使用之前将颜料分散体 A 与 100 克 4 毫米的玻璃研磨介质研磨 1 小时。制备胶乳共混物 A 并缓慢地搅拌 5 分钟以均化,接着用高速分散用桨叶以 3600 rpm 进行剪切凝结 5 分钟。经凝结的样品于 35-40 °C 干燥 24 小时。将经过干燥的样品压碎,收集能通过 90 微米筛的材料以备用。将 90 微米的粉末以负极性在 60-70 KV 下静电喷涂到铝底材上,将粉末于 450°F 熔融 10 分钟。所得涂层的平均粗糙度为 17.1 微米,60 度光泽低于 10。观察到在厚膜层的区域形成连续的膜。

10

实施例 2：与二氧化钛共凝结的 PVDF/HFP 共聚物基的 AMF

## 15 胶乳共混物 B

100.0 克 AMF 胶乳: 47%固体, PVDF (63 份) / HFP (7 份) (24 千泊)

(70 份) / MMA / EA = (21 份 / 9 份)

7.0 克颜料分散体 A

## 过程:

如实施例 1 进行制备和施涂。所得涂层的表面非常粗糙,光泽低 (&gt;10)。

20 实施例 3：与二氧化钛共凝结的 PVDF 均聚物基的 AMF

## 颜料分散体 B

70.0 克 DuPont TiPure R-60

30.0 克 蒸馏水

1.4 克 Rohm and Haas Tamol 731A (聚合的丙烯酸类分散剂)

**胶乳共混物 C**

100.0 克 AMF 胶乳: 43%固体, PVDF (2 千泊) (75 份) / MMA / MAA  
= (23 份 / 2 份)

4.6 克颜料分散体 B

**过程:**

- 5 在使用之前将颜料分散体 B 与 100 克 4 毫米的玻璃研磨介质研磨 1 小时。制备胶乳共混物 C 并缓慢地搅拌 5 分钟。将经凝结的样品于 50 °C 干燥 24 小时。将经过干燥的样品压碎, 收集能通过 125 微米筛的材料以备用。将 125 微米的粉末以负极性在 60-70 KV 下静电喷涂到铝底材上, 将粉末于 450°F 熔融 10 分钟。所得涂层在整个板上形成连续的膜, 平均粗糙度为 2.9 微米, 60 度光泽为 14。

10 **实施例 4: 与二氧化钛和流动添加剂干混的 PVDF 均聚物基的 AMF**

**粉末共混物:**

将 AMF 胶乳用高速分散器(disperser)以 4000 rpm 凝结 5 分钟, 于 50 °C 干燥 24 小时, 用该粉末制备以下共混物 and 不含碳酸亚乙酯的相同共混物。

20.0 克 AMF 粉末: PVDF (2 千泊) (75 份) / MMA / MAA = (23 份/2 份)

1.4 克 DuPont TiPure R-960

0.2 克 碳酸亚乙酯

15

将每种粉末共混物放在小型研磨机中 20 秒, 得到均匀共混的粉末, 接着筛分出 300 微米的粉末。将 300 微米的粉末以负极性在 60-70 KV 下静电喷涂到铝底材上, 于 450° 熔融 10 分钟。两种粉末都得到连续、不透明的白色涂层, 但是含碳酸亚乙酯的涂层(平均粗糙度 = 8.6 微米)比不含碳酸亚乙酯的涂层(平均粗糙度 = 9.7 微米)更光滑。

20

**实施例 5: 喷雾干燥的 PVDF 均聚物基的 AMF**

AMF 胶乳: 50%固体、PVDF (8 千泊) (70 份) / MMA / EA / MAA = (19.5 份 / 9.5 份 / 1.0 份)

- 25 将 AMF 胶乳在 Buchi 实验室喷雾干燥器上进行喷雾干燥。由旋风收集器得到的粉末可以不经筛分而用于静电粉末喷涂。将粉末以负极性在 60-70 KV 下静电喷

涂到铝底材上，于 450° 熔融 10 分钟。所得的膜在大多数板材上形成连续的膜，平均粗糙度为 4.3 微米。

实施例 6：喷雾干燥的 PVDF/HFP 共聚物基的 AMF

5 AMF 胶乳：50% 固体、PVDF (63.7 份)-HFP (6.3 份) (25 千泊) (70 份) / MMA / EA / MAA = (19.5 份/9.5 份/1.0 份)

将 AMF 胶乳在 Bowen 30 英寸喷雾干燥器上进行喷雾干燥。由旋风收集器得到的粉末可以不经筛分而用于静电粉末喷涂。将粉末以负极性在 60-70 KV 下静电喷涂到铝底材上，于 450°F 熔融 10 分钟。所得膜是连续的，厚度约为 100 微米，整个表面具有均匀结构的涂层，其平均粗糙度为 9.6 微米。

实施例 7：与二氧化钛共同喷雾干燥的 PVDF 均聚物基的 AMF

颜料分散体 C

150.0 克 DuPont TiPure R-960

50.0 克 蒸馏水

3.0 克 Rohm and Haas Tamol 983

15 胶乳共混物 D

200 克 AMF 胶乳：50% 固体，PVDF (8 千泊) (70 份) / MMA / EA / MAA = (19.5 份 / 9.5 份/1.0 份)

10 克颜料分散体 C

将胶乳和颜料分散体共混并缓慢滚动过夜，以确保彻底混合。将混合物在 Buchi 实验室喷雾干燥器上进行喷雾干燥。筛分出 120 微米的旋风收集器所收集的材料，将其以负极性在 60-70 KV 下静电施涂到铝底材上。使所施涂的粉末于 20 450°F 熔融 10 分钟。所得涂层是连续、不透明的，60 度光泽为 38。涂层表面光滑，平均粗糙度为 1.4 微米。

实施例 8：与炭黑干混的 PVDF 均聚物基的 AMF

粉末共混物

25 1000 克 AMF 粉末：PVDF (8 千泊) (70 份) / MMA / EA / MAA = (19.5 份/9.5 份/1.0 份)

### 3 克 Cabot Sterling R 炭黑

将 AMF 胶乳在 Bowen 30 英寸的喷雾干燥器上进行喷雾干燥，在使用前筛分出 125 微米的从旋风收集器中所得的粉末。在 Henschel 高强度混合器中以 2200 rpm 对 AMF 粉末和炭黑进行混合，总的混合时间为 2 分钟。将所得粉末共混物以正极性在约 30 KV 下静电施涂在钢底材上，于 450°F 烘干 10 分钟。也将粉末以负极性在 60-70 KV 下施涂到铝底材上，于 450°F 烘干 5 分钟。两种方法制得的涂层显示良好的成膜性，平均粗糙度为 6.2 微米，60 度光泽为 21-22。

在所有的实施例中，所提供单体的所有相对量都是重量百分数。

按照 ASTM D523-89 的镜面光泽的标准试验方法测量 60° 光泽。该试验以黑色玻璃标准作为比较参考来测量镜面(镜)反射。60° 的角度是用于中等光泽的样品的，用于本用途所报道的样品试验中。

### 实施例 9：与市售二氧化钛浆液共同喷雾干燥的 PVDF 均聚物基的 AMF

15

重量%	组分
95.1%	AMF 胶乳： 35.8%固体、 PVDF (13 千泊) (80 份) / MMA / EA = (14 份/6 份)
4.9%	DuPont Ti-Pure R-746： 76.7%固体 (在水中的二氧化钛浆液)

在缓慢搅拌下共混这些组分，同时将它们直接加入到 Bowen BLSA 喷雾干燥器上。

回收得到的材料是细粒的白色粉末，有 96% 的粉末通过 125 微米的筛子。将经过 125 微米筛筛分过的粉末以负极性在 60-70 KV 下静电喷涂到镀铬的铝底材上，于 450°F 熔融 10 分钟，得到均相的不透明白色涂层，该涂层的通常物理性能如下所示，与通过熔融挤出、低温研磨和筛分制得的市售 PVDF 粉末涂料进行比较。

试验	白色市售 PVDF 粉末涂料	白色 AMF 粉末涂料
铅笔硬度 (ASTM D3363)	H	H
摆测硬度 (ASTM D4366)	123 秒	127 秒
划格法附着力(crosshatch adhesion) (ASTM D3359)	4B	4B
60 英寸.磅. 正面冲击 (ASTM D 2794)	通过	通过
60 英寸.磅. 反面冲击 (ASTM D 2794)	通过	通过
T 型样板交变弯曲 (T-bend Flexibility) (ASTM D4145)	通过 0T	通过 0T
MEK 耐摩擦性 (周)	450	623
60 度光泽 (ASTM D523)	38	30

申请人具体指出其发明的要点并对该要点明确地提出所附的权利要求如下: