

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

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

C09D 5/03

C09D 5/46



# [12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 01807746.3

[45] 授权公告日 2004 年 12 月 15 日

[11] 授权公告号 CN 1180036C

[22] 申请日 2001.2.8 [21] 申请号 01807746.3

[30] 优先权

[32] 2000. 2. 8 [33] GB [31] 0002844.9

[86] 国际申请 PCT/GB2001/000502 2001.2.8

[87] 国际公布 WO2001/059017 英 2001.8.16

[85] 进入国家阶段日期 2002.10.8

[71] 专利权人 国际涂料有限公司

地址 英国伦敦

[72] 发明人 M·P·卡雷 P·J·廷穆斯

J·-K·帕克

审查员 许俊

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 郭广迅

权利要求书 2 页 说明书 40 页 附图 3 页

[54] 发明名称 粉末涂料组合物

[57] 摘要

往一种粉末涂料组合物中以后掺混形式掺入蜡, 所述掺有蜡的组合物和不含有蜡的相同组合物在摩擦电参考序列中分离, 优选较远地分离, 这表示当带电时所述粉末涂料组合物可彼此分辨的程度。以后掺混形式掺入蜡的粉末涂料组合物特别适合于涂布具有凹穴部位的制品。给出了用于测定在摩擦电参考序列中分离的定量算法, 并给出优选的最低程度的分离条件。使用后掺混蜡可得到的效果可通过使用氧化铝和氢氧化铝的组合作为另外的后掺混添加剂而得到增强。

ISSN 1008-4274

1. 一种粉末涂料组合物，所述组合物以后掺混形式掺入蜡，  
其中所述掺有蜡的组合物和不含有蜡的相同组合物之间的摩擦  
5 电相互作用因子  $\tau$  为  $\geq 0.25$ ， $\tau$  值由以下公式得到：

$$\tau = \Delta E(\text{组合物的混合物}) / \Delta E(\text{纯组合物})$$

式中

$$\Delta E = (\Delta L^{*2} + \Delta a^{*2} + \Delta b^{*2})^{1/2}$$

- 其中  $L^*$ 、 $a^*$  和  $b^*$  分别为在 CIE  $L^*a^*b^*$ <sub>1976</sub> 颜色定义体系中的  $z$ 、 $x$  和  $y$   
10 坐标变量，

$\Delta E(\text{纯组合物})$  由颜色分光光度计测量来确定， $\Delta E(\text{组合物的混合物})$   
通过将两种组合物等重量比例混合，通过摩擦静电相互作用使所得的  
混合物带电，建立稳定的摩擦静电带电状态，将所述带电的混合物朝  
向两块带相反电荷的板，结果这两种组合物分离在所述两块板上，通  
15 过颜色分光光度计对施涂在两块板上的组合物进行测量而确定它们之  
间的  $\Delta E$ ，其中将初始的纯组合物的一种或两种分别进行适当的染色，  
以提供它们之间增强的  $\Delta E$ ，从而有利于  $\Delta E(\text{纯组合物})$  和  $\Delta E(\text{组合物的混  
合物})$  的测定。

2. 权利要求 1 所要求保护的粉末涂料组合物，其中所述摩擦电相  
20 互作用因子  $\tau$  为  $\geq 0.3$ 。

3. 权利要求 1 所要求保护的粉末涂料组合物，其中所述摩擦电相  
互作用因子  $\tau$  为  $\geq 0.4$ 。

4. 权利要求 1 所要求保护的粉末涂料组合物，其中所述摩擦电相  
互作用因子  $\tau$  为  $\geq 0.5$ 。

- 25 5. 权利要求 1 所要求保护的粉末涂料组合物，其中所述摩擦电相  
互作用因子  $\tau$  为  $\geq 0.6$ 。

6. 权利要求 1 所要求保护的粉末涂料组合物，其中所述摩擦电相  
互作用因子  $\tau$  为  $\geq 0.7$ 。

7. 权利要求 1 所要求保护的粉末涂料组合物, 其中所述摩擦电相互作用因子  $\tau$  为  $\geq 0.8$ 。

8. 权利要求 1 所要求保护的粉末涂料组合物, 其中所述蜡选自聚乙烯(PE)蜡、聚四氟乙烯(PTFE)蜡、采用 PTFE 或聚酰胺改性的 PE 蜡  
5 和聚酰胺蜡。

9. 权利要求 1 所要求保护的粉末涂料组合物, 所述组合物掺入了氧化铝和氢氧化铝的组合作为后掺混添加剂。

10. 一种在基材上形成涂层的方法, 其中通过粉末涂布方法将权利要求 1 至 9 中任一项所要求保护的组合物施涂到所述基材上, 导致  
10 所述组合物的颗粒粘附在所述基材上, 使得所述粘附的颗粒形成连续的涂层。

11. 权利要求 10 要求保护的方法, 其中所述粉末涂布方法为电晕施涂方法。

12. 权利要求 10 所要求保护的方法, 其中所述基材为具有经受法  
15 拉第笼蔽效应的凹穴部位的制品。

13. 权利要求 12 所要求保护的方法, 其中所述制品具有多个表面, 并且最小至最大的涂层厚度比至少为 40%。

14. 权利要求 13 所要求保护的方法, 其中所述厚度比至少为 50%。

## 粉末涂料组合物

## 5 技术领域

本发明涉及粉末涂料组合物，以及它们在涂布基材，特别是具有复杂形状的基材，具体指具有凹穴部位的制品的用途。

## 背景技术

10 粉末涂料组合物通常包含形成固体薄膜的树脂基料，通常还含有一种或多种着色剂如颜料，任选还含有一种或多种性能添加剂。这些添加剂通常为热固性的，掺合有例如成膜聚合物及其相应的固化剂(所述固化剂本身可能是另一种成膜聚合物)，但原则上也可代之以使用热塑性体系(例如，基于聚酰胺的热塑性体系)。粉末涂料组合物的制备过程通常是：将各种成分(包括着色剂和性能添加剂)在例如挤  
15 出机中、在高于成膜聚合物的软化点但低于将发生显著预反应的温度的某一温度下进行紧密混合。挤出物通常被辊压成平片并通过例如研磨粉碎成所要求的粒度。其他均化方法也在考虑之列，这些方法包括非基于挤出机的方法，例如涉及利用超临界流体，特别是二氧化碳进行混合的方法。

20 粉末涂料组合物通常由静电喷涂方法施涂，喷涂过程中粉末涂料颗粒由喷枪充以静电，同时将基材(通常为金属)接地。粉末涂料颗粒的带电通常是通过其与离子化空气(电晕带电)的相互作用或通过摩擦(摩擦静电或“摩擦”带电)来实现的。带电的颗粒在空气中移向基材，它们在所述基材上的最终沉积特别受喷枪和工件之间所产生的  
25 电场线的影响。这种方法的一个缺点是在涂布具有复杂形状的制品，特别是具有凹穴部位的制品时，由于电场线进入凹穴区域受到限制(法拉第笼蔽效应)，因而涂布较为困难。在电晕带电方法中产生较强的电场的情况下更是如此。法拉第笼蔽效应在摩擦静电带电方法中较不明显，但那些方法具有其它的缺点。

30 作为静电喷涂方法的替代方法，粉末涂料组合物可通过流化床

方法施涂，其中将基材工件预加热(一般加热至 200℃-400℃)并伸入到粉末涂料组合物的流化床中。与所述工件的预加热表面接触的粉末颗粒发生熔融并粘附在其上面。在热固性粉末涂料组合物的情况下，所述经过初始涂布的工件可经受进一步的加热以完成所施加涂层的固化。在热塑性粉末涂料组合物的情况下这种后加热步骤是不必要的。

流化床方法消除了法拉第笼蔽效应，由此使得可以涂布基材工件上凹穴部位，并且在其它发面也具有吸引力，但其具有众所周知的缺点是所施涂的涂层明显薄于那些通过静电涂布方法得到的涂层。

另一种用于粉末涂料组合物的可替代的施涂技术是所谓的静电流化床方法，其中流化空气由位于流化室中或更通常在位于多孔空气分布膜下方的充气室中的带电电极离子化。离子化的空气使粉末颗粒带电，这样由于带相同电荷的颗粒的静电排斥作用的结果，使得整体向下运动。结果是在流化床表面上形成了带电粉末颗粒云。将所述基材工件(接地)引入到所述云中，由此粉末颗粒由于静电吸引而沉积在基材的表面上。不需要对基材工件进行预加热。

静电流化床方法特别适合于涂布小的制品，这是由于随着制品远离带电床表面，粉末颗粒的沉积速率变小。还有，在传统的流化床方法的情况下，粉末被限制在机壳中，不必要提供用于回收和重新掺混那些没有沉积在基材上的喷逸粉末的装置。但是，在电晕带电静电方法的情况下，在带电电极和基材工件之间存在强电场，结果法拉第笼蔽效应具有一定程度的影响，导致了粉末颗粒在基材的凹穴区域中沉积不良。

WO 99/30838 提出一种包括以下步骤的方法：建立粉末涂料组合物的流化床；将基材全部或部分伸入到所述流化床中；在伸入阶段的至少一段时间在基材上施加电压，由此粉末涂料组合物颗粒基本单独通过摩擦带电并粘附在所述基材上；从所述流化床上取出基材并在所述基材上面的至少一部分形成粘附颗粒的连续涂层。

与其中大部分电场在带电电极和基材工件之间产生的方法比

较，WO 99/30838 的在流化床中没有离子化或电晕效应的方法提供了获得由于法拉第笼蔽效应而无法进入的基材区域的良好涂层的可能性。

## 5 发明内容

本发明提供了以后掺混方式掺混蜡的粉末涂料组合物，其特征在于具有如本文定义的掺有蜡的组合物和不含有蜡的相同组合物之间的最小摩擦电相互作用因子  $\tau$ 。

10 术语“后掺混”是指蜡材料在挤出或其他均化加工(为了方便起见，在以下简称为“挤出”)之后掺入。

本发明的后掺混蜡的应用提供了实现改善对基材涂层的法拉第笼蔽穿透的可能性，结果具有凹穴区域或其它由于法拉第笼蔽效应而难于进入的部位(如微波炉的内部角落区域)的基材具有更均匀的涂层。具体地讲，本发明使得可以在这种区域上获得所需的最低程度的涂层厚度，而不必施涂比基材上其它更容易进入区域多量的材料。  
15 大量节省粉末涂料组合物材料是可能的。

应理解按照本发明使用后掺混蜡与现有技术提出的为了各种不同目的而在挤出之前或挤出过程中掺入蜡明显不同。但是这些建议可结合到本发明的实施中。

20 本发明的优点在电晕施涂方法中更为明显，但原则上可使用其它施涂方法作为代替，虽然这样本发明的效果通常将较不显著。

本发明还提供了在基材上形成涂层的方法，其中通过粉末涂装方法、优选电晕施涂方法将本发明的组合物施涂到所述基材上，结果所述组合物颗粒粘附在所述基材上并使所述颗粒形成连续的涂  
25 层。

所述基材最好是具有凹穴部位而经受法拉第笼蔽效应的制品，对于具有多个表面的制品，最小与最大涂层厚度的比最好为至少 40%、优选至少 50%。

30 本发明还提供了本发明的粉末涂料组合物在涂布具有凹穴部位的制品中的用途，其中所述制品可为例如电冰箱或微波炉的内部、

合金轮和建筑用挤出件或散热器的翅片。

在本发明的粉末涂料组合物中的蜡最好为合成蜡，优选聚乙烯(PE)或聚四氟乙烯(PTFE)蜡，采用 PTFE 或聚酰胺改性的 PE 蜡，或聚酰胺蜡。但是原则上可使用其它蜡材料作为代替，例如

- 5
- i) 天然动物蜡(如蜂蜡、羊毛脂蜡);
  - ii) 天然植物蜡(如巴西棕榈蜡); 或
  - iii) 天然石油或其它矿物蜡(如石蜡、微晶蜡); 或
  - iv) 由 PTFE 或聚酰胺改性的 i)-iii) 中任一类蜡。

10 用于本发明的一组重要的蜡包括长链脂族醇(一般为  $C_{16}$  和更高级)与长链脂肪酸(一般为  $C_{16}$  和更高级)的酯。优选这种酯和酸为直链化合物，并可为饱和或不饱和的。可使用的酸的例子包括硬脂酸、棕榈酸和油酸，以及它们两种或多种的混合物。

衍生自长链脂族化合物的蜡如上所述，可包括烃。

除了上述长链酸的酯外，可提及的有各种盐，如硬脂酸铝。

15 优选用于本发明的蜡材料为与所述粉末涂料组合物的聚合物组分具有良好相容性的材料，也就是说，可与所述聚合物均匀混合而没有发生显著相分离的材料。在这个意义上，会发现一些蜡材料(如卤化蜡)通常与所述粉末涂料组合物不相容。可预期这种材料的使用将有损于最终所施涂的涂层的表面外观，因此是不推荐使用的。

20 使用的蜡的具体例子包括以下由 Lubrizol 生产的产品：LANCO WAX A. 1601(脂肪酸酰胺蜡)、LANCO WAX HM. 1666(酰胺蜡)和 LANCO WAX TF 1725(PTFE 改性的聚乙烯蜡)。

25 蜡的用量可为 0.03-2%，但可提及的为 0.03-0.8%重量和 0.03-0.5%重量。另外，必须小心以确保所述粉末涂料组合物不会变得太粘，还会发现随着后掺混蜡加入量的增加，其穿透增强效应在达到一个最大值后便减弱。优选的最大蜡含量通常为 0.3 或 0.2%、更优选不超过 0.1%，所有百分比均为重量百分比并且基于所述组合物(不包括蜡)的重量计算。可特别提及的量为 0.05 至 0.1%重量、尤其是 0.07

至 0.1%。

通常，所述蜡的  $T_g$  应高于所述粉末涂料组合物其余组分的  $T_g$ 。这样有助于减少所述组合物因掺入蜡而变粘的趋势。优选所述蜡的  $T_g$  为 100°C 至 140°C。

5 根据本发明原则上可使用多于一种蜡作为后掺混添加剂。但是使用多种蜡通常将对获得最佳结果产生不利的影响。如果使用多于一种蜡，则考虑优选将基础组合物分成相应的份数，各部分分别与不同的蜡后掺混，然后将所得的各种粉末混合在一起。不推荐在相同的后掺混操作中掺入两种或多种蜡。

10 可通过例如以下的干掺混方法来实施蜡的后掺混：

- a) 在研磨前用滚筒将蜡制成碎屑；
- b) 在研磨机中注射，同时将所述碎屑和蜡进料到研磨机中；
- c) 在研磨后实施筛分步骤；
- d) 在“滚筒”或其它适合的混合设备中进行后制备掺混操作；

15 或

- e) 引入到装备有静电粉末喷枪的流化床粉末容器中。

在方法 a) 或 b) 的情况下，优选蜡的粒径小于碎屑的粒径，并最好小于 50 微米。在方法 c)、d) 或 e) 的情况下，优选所述蜡的粒径小于粉末涂料组合物的粒径，优选小于 30 微米、更优选小于 15 微米，  
20 如小于 10 微米。

使用本发明的后掺混蜡得到的效果可通过使用氧化铝和氢氧化铝的组合作为其它后掺混添加剂而得到增强，其中氧化铝和氢氧化铝通常的重量比为 1:99 至 99:1、最好为 10:90 至 90:10、优选 30:70 至 70:30，如 45:55 至 55:45。在 WO 94/11446 中公开了氧化铝和氢  
25 氧化铝的组合作为流化辅助后掺混添加剂。原则上在 WO 94/11446 中公开的无机材料的其它组合也可用于本发明的实施中。

这些其它的后掺混添加剂可与所述蜡同时或单独与所述组合物掺混，并可采用与所述蜡相关描述的任何后掺混技术来掺入。虽然

原则上可将这些添加剂或或混合的添加剂的子组合(sub-combination)单独掺入到粉末涂料组合物中,但通常优选添加剂(除了蜡以外)预混合。

- 5 氧化铝和氢氧化铝(和类似的添加剂)的组的最好用量为 0.25 至 0.75%重量、优选 0.45 至 0.55%,基于所述组合物但不包括添加剂的重量计算。所述用量最高可达 1%或 2%重量,但如果用得太多则可能会产生问题,如形成粗粒和降低传送效率。

虽然原则上所述后掺混蜡可为沉积于载体材料(例如二氧化硅)上的蜡的形式,但在本发明的实施中通常不推荐使用这种不均匀材料。

- 10 粉末涂料组合物的粒径分布可为 0 至 150 微米、通常最高可达 120 微米,平均粒径为 15 至 75 微米、优选至少 20 或 25 微米、最好不超过 50 微米、更优选 20 至 45 微米。虽然原则上本发明在整个粒径分布范围内都能提供益处,但是发现法拉第笼蔽穿透的益处较细的粒径分布时较不明显。

- 15 本发明的粉末涂料组合物可包含单一含一种或多种成膜树脂的成膜粉末组分或者可包含两种或更多种该组分。

成膜树脂(聚合物)起到基料的作用,能够润湿颜料并提供颜料颗粒之间的内聚强度并能润湿或粘结到基材上,在施涂到基材上以后进行固化/烘烤过程中能熔融并流动形成均匀的涂膜。

- 20 本发明组合物的该或每种粉末涂料组分通常是热固性体系,虽然原则上也使用热塑性体系(基于例如聚酰胺)作为代替。

当使用热固性树脂时,固体聚合物基料体系通常包括热固性树脂用的固体固化剂;或者也可使用两种共反应的成膜热固性树脂。

- 25 本发明热固性粉末涂料组合物的该或每种组分的制备中使用的成膜聚合物可以是选自羧基官能的聚酯树脂、羟基官能的聚酯树脂、环氧树脂和官能丙烯酸树脂中的一种或多种。

所述组合物的粉末涂料组分可例如基于包含羧基官能的聚酯成膜树脂,再配合使用多环氧化物固化剂的固体聚合物基料体系。这

种羧基官能的聚酯体系是目前应用最广的粉末涂料材料。该聚酯一般具有 10-100 的酸值，1,500-10,000 的数均分子量  $M_n$  以及 30°C-85°C，优选至少 40°C 的玻璃化转变温度  $T_g$ 。多环氧化物例如可以是低分子量的环氧化合物，例如异氰脲酸三缩水甘油酯(TGIC)、如双酚 A 的对苯二甲酸二缩水甘油酯缩合的缩水甘油基醚或光稳定的环氧树脂的化合物。或者这种羧基官能的聚酯成膜树脂可与双( $\beta$ -羟烷基酰胺)固化剂，例如四(2-羟乙基)己二酰胺配合使用。

或者，羟基官能的聚酯可与封闭型异氰酸酯官能的固化剂；或胺-甲醛缩合物，如蜜胺树脂、脲-甲醛树脂；或者二醇脲(ural)甲醛树脂，例如 Cyanamid Company 供应的材料“Powderlink 1174”；或六羟甲基蜜胺配合使用。用于羟基官能的聚酯的封闭型异氰酸酯固化剂可以如为内封闭型的，例如 uretdione(脲二酮)型或者可以是己内酰胺封闭型，例如异佛尔酮二异氰酸酯。

作为另一种可能，环氧树脂可与胺官能的固化剂如双氰胺配合使用。可使用酚类材料，优选通过表氯醇与过量双酚 A 之间的反应形成的材料(即是通过双酚 A 与环氧树脂的加成反应制备的聚酚)代替胺官能的固化剂来配合用于环氧树脂。官能的丙烯酸树脂，例如羧基、羟基或环氧官能的树脂可与适当的固化剂配合使用。

也可使用成膜聚合物的混合物，例如羧基官能的聚酯可与羧基官能的丙烯酸树脂和固化剂如双( $\beta$ -羟烷基酰胺)配合使用，所述固化剂起到固化两种聚合物的作用。作为另一种可能，在混合基料体系的情况下，羧基、羟基或环氧官能的丙烯酸树脂可与环氧树脂或聚酯树脂(羧基或羟基官能的聚酯树脂)配合使用。可对这样的树脂组合进行选择以实现共固化，例如羧基官能的丙烯酸树脂与环氧树脂共固化，或者羧基官能的聚酯树脂与缩水甘油基官能的丙烯酸树脂共固化。然而，更普遍的是将此种混合基料体系配制成能够用单一固化剂实现固化(例如，采用封闭型异氰酸酯来固化羟基官能丙烯酸树脂和羟基官能的聚酯)。另一种优选配方涉及对应于由两种聚合物基

料的混合物构成的每种基料采用不同的固化剂(例如胺固化的环氧树脂与封闭型异氰酸酯固化的羟基官能的丙烯酸树脂配合使用)。

5 可提及的其他成膜聚合物包括官能氟聚合物、官能氟氯聚合物和官能氟代丙烯酸聚合物，它们当中每一种可以是羟基官能或者是羧基官能的聚合物，并可用作唯一的成膜聚合物，或者与一种或多种官能丙烯酸类、聚酯和/或环氧树脂组合使用，配合适合于这些官能聚合物的固化剂。

10 可提及的其他固化剂包括苯酚-可溶酚醛环氧树脂和甲酚-可溶酚醛环氧树脂；由脲封闭的异氰酸酯固化剂，例如丁酮脲封闭的异佛尔酮二异氰酸酯；由丙酮脲封闭的四甲代苯二甲撑二异氰酸酯(tetramethylene xylene diisocyanate)；以及由丁酮脲封闭的 Desmodur W(二环己基甲烷二异氰酸酯固化剂)；光稳定的环氧树脂，例如 Monsanto 供应的“Santolink LSE 120”；以及脂环族多环氧化物，如 Daicel 供应的“EHPE-3150”。

15 用于本发明的粉末涂料组合物可不含外加的着色剂，但通常包含一种或多种这类添加剂(颜料或染料)。可使用的颜料的例子是无机颜料，例如二氧化钛、氧化铁红和氧化铁黄、铬颜料以及炭黑；还有有机颜料，例如酞菁、偶氮、蒽醌、硫靛、异二苯并蒽酮、三苯二噁烷和喹吡啶酮系颜料、瓮染料颜料以及酸、碱和媒染染料的色淀。  
20 染料可代替或与颜料配合使用。

本发明的组合物还可包括一种或多种增量剂或填料，这些物质尤其可用来增强不透明度，同时极大地降低成本，或者更概括地说作为稀释剂。

25 可提及的本发明的粉末涂料组合物的颜料/填料/增量剂的总含量范围如下(不考虑后掺混添加剂)：

0%-55%重量，

0%-50%重量，

10%-50%重量，

0%-45%重量, 以及

25%-45%重量

5 的颜料/填料/增量剂总含量, 颜料含有通常小于或等于组合物总重量 (不考虑后掺混添加剂)的 40%, 到可适当地使用最高可达 45%或甚至 50%重量。一般使用 25-30%的颜料含量, 尽管在深色情况下, 采用小于 10%重量的颜料便可达到不透明。

10 本发明的组合物还可包括一种或多种性能添加剂, 例如流动促进剂、增塑剂、防紫外降解的稳定剂、消泡剂(例如苯偶姻), 或者可使用两种或更多种这些添加剂。可提及的本发明的粉末涂料组合物的性能添加剂的总含量如下(不考虑后掺混添加剂):

0%-5%重量,

0%-3%重量, 以及

1%-2%重量。

15 通常上述着色剂、填料/增量剂和性能添加剂不采用后掺混方法掺合, 而是在挤出或其他均化加工之前和/或期间掺合。

在将所述粉末涂料组合物施涂到基材上以后, 获得的附着颗粒转化为连续涂层(包括, 恰当的话, 施涂组合物的固化)的过程可通过热处理和/或辐射能, 特别是红外、紫外或电子束辐照来实现。

20 粉末在基材上的固化通常通过加热(烘烤方法)来实现; 粉末颗粒熔融并流动, 最后形成涂膜。固化时间和温度与所使用的组合物配方彼此关联, 一般的范围温度如下:

温度/°C	时间
280-100*	10 秒-40 分钟
250-150	15 秒-30 分钟
220-160	5 分钟-20 分钟

\*对某些树脂, 尤其是某些环氧树脂可采取低至 90°C 的温度。

本发明适合于宽范围的涂膜厚度, 一般从薄涂膜例如 30 微米或更薄, 至最高可达 50、100、150 或 200 微米的涂膜。一般最薄的膜

厚是5微米。

通常，对于给定的粉末涂料组合物来说，通过使用本发明的后掺混蜡所得到的额外的益处取决于所用蜡的性质。更具体地讲，根据本发明已发现法拉第笼蔽穿透的结果可通过选择蜡来增强，其中蜡的选择是通过考虑基础组合物在摩擦带电环境中具有带正电还是带负电的趋势的测定结果而做出的。

在一种方法中，由一部分为基础粉末涂料组合物和另一部分为采用蜡处理的基础粉末涂料组合物组成的混合物通过摩擦静电带电，结果发现基础部分主要带某种电荷，而经过蜡处理的部分主要带相反的电荷，从而使得可以通过将所述混合物朝向两块带相反电荷的板而分离成基础部分和经蜡处理的部分。发现当朝向带相反电荷的板时，一些由基础部分和经蜡处理部分的粉末涂料组合物构成的混合物比其它的混合物分离程度更高。

粉末涂料组合物的基础部分和经蜡处理部分被发现带相反电荷的事实提供了建立包含经过和未经蜡处理的基础粉末涂料组合物的粉末涂料组合物的摩擦电序列的基础。已知当将基础粉末涂料组合物彼此混合并通过摩擦静电带电时，其中一部分基础粉末涂料组合物获得正电荷，而另一部分获得负电荷，因而其本身将发生分离，如分离到两块带相反电荷的板上的趋势所示的一样。在所得的摩擦电序列中，基础的和经蜡处理的粉末涂料组合物的相对位置为：在与位于紧挨其上的位置的粉末涂料组合物的带电混合物中的各种粉末涂料组合物带负电荷，而在与位于紧挨其下的位置的粉末涂料组合物的带电混合物中的各种粉末涂料组合物带正电荷。

一些带电混合物比其它的混合物分离程度大的事实使得可期望在摩擦电序列中占据较远分离位置的基础的和经蜡处理的粉末涂料组合物彼此之间的分离程度比在摩擦电序列中占据临近位置的基础的和经蜡处理的粉末涂料组合物的的大。

就本发明而言，建立摩擦电序列的方法可包括以下步骤：

- (i) 选择包括在所述摩擦电序列中的各种粉末涂料组合物，
- (ii) 选择首要的两种粉末涂料组合物，
- (iii) 将所选择的两种粉末涂料组合物按基本等量混合，
- (iv) 通过摩擦静电作用使粉末涂料组合物的混合物经摩擦静电  
5 带电，以建立稳定的摩擦静电电荷状态，
- (v) 将所述经摩擦静电带电的混合物朝向两块彼此带相反电极的  
带电板间，
- (vi) 确定两种粉末中哪一种粘附于带正电板上，
- (vii) 由于这两种粉末涂料组合物在摩擦电序列中所处的位置，  
10 使得粘附在带正电板上的粉末涂料组合物正好处于粘附在带负电板  
上的粉末涂料组合物之下，
- (viii) 重复步骤(ii)至(vii)，直到所述粉末涂料组合物已检验为成  
对存在，并位于摩擦电序列的区域中。

上述步骤(iv)和(v)可合并为将由流化床料斗供应的混合的粉末涂  
15 料组合物通过粉末施涂喷枪进行喷射。

在一个保持上述步骤(iv)和(v)的分离的方法中，步骤(iv)包括将  
两种粉末置于玻璃广口瓶中，摇动所述玻璃广口瓶一段固定的时间，  
例如大约 2 分钟，然后为 30 秒的弛豫时间。

在另一个保持上述步骤(iv)和(v)的分离的优选方法中，步骤(iv)  
20 包括将所述混物流化，并使其带上稳定性能的摩擦静电电荷。

当上述方法在各种着色的基础粉末涂料组合物中实施时，可目  
视鉴定所述基础粉末涂料组合物。当然可包括黑色粉末涂料组合物  
和白色粉末涂料组合物。

适当的建立摩擦电序列的基础粉末涂料组合物的种类为七种，  
25 多于七种提供了更全面的摩擦电序列。用于摩擦电序列的基础粉末  
涂料组合物的最低种类为大约五种。在序列中可包括特别的材料以  
指示参考位置，虽然这种材料不是必须包括在粉末涂料组合物中。  
适合的参考材料为在摩擦电序列中占据最低可能位置的 PTFE(聚四氟

乙烯)和在摩擦电序列中占据最高可能位置的聚酰胺。

所述摩擦电序列应包括至少一对基础粉末涂料组合物，当该组合物经受上述混合、带电和分离程序时，在带电板之间发生分离，至基本所有的一种基础粉末粘附在正电板和基本所有的另一种基础粉末粘附到负电板的程度。完全满足用于粉末涂料组合物要求的这样的两种基础粉末涂料组合物在摩擦电作用下很好地分离。同样，所述摩擦电序列应包括这样的基础粉末涂料组合物，当使其经受上述混合、带电和分离程序时，在带电板之间几乎没有或根本没有发生分离。构成混合物的两种几乎不或根本不分离的粉末涂料组合物不能满足在摩擦电作用下很好地分离的粉末涂料组合物的要求。

在使两种不同颜色的粉末涂料组合物经受上述混合、带电和分离程序时，这两种粉末涂料组合物完全符合在摩擦电作用下很好地分离的粉末涂料组合物的要求的情况下，结果是粘附在正电板上的粉末涂料组合物的颜色基本为一种粉末涂料组合物的同一种颜色，粘附在负电板上的粉末涂料组合物的颜色基本为与另一种粉末涂料组合物相同的颜色。通过对在正电板和负电板上的粉末涂料组合物的颜色与它们在混合前粉末涂料组合物的各自的颜色进行目视检验，可对两种不同的着色粉末的摩擦电性能进行主观定量评估。

两种不同着色的粉末的摩擦电性能的客观定量评估在高精度标准色分光光度计的辅助下完成，所述分光光度计能够根据用于评估各种着色样品之间的差异的 CIE  $L^*a^*b^*$ <sub>1976</sub> 体系进行操作。CIE 为国际照明委员会的缩写。

适合的分光光度计为由 Datacolor International 生产的 Spectraflash SF600 PLUS CT。

CIE  $L^*a^*b^*$ <sub>1976</sub> 体系为用于定义三维坐标体系中的颜色的标准，在直角坐标中， $a^*$ 为 x-坐标变量， $b^*$ 为 y-坐标变量和  $L^*$ 为 z-坐标变量。 $L^*$ 的范围为 0 至 100， $a^*$ 和  $b^*$ 的范围均为 -100 至 100。

以下的参考坐标包括在 CIE  $L^*a^*b^*$ <sub>1976</sub> 体系中：

绿色:  $a^* = -100, b^* = 0, L^* = 50$

红色:  $a^* = 100, b^* = 0, L^* = 50$

蓝色:  $a^* = 0, b^* = -100, L^* = 50$

黄色:  $a^* = 0, b^* = 100, L^* = 50$

5 白色:  $a^* = 0, b^* = 0, L^* = 100$

黑色:  $a^* = 0, b^* = 0, L^* = 0$

按照 CIE  $L^*a^*b^*_{1976}$  体系操作的颜色分光光度计能够表达出两种颜料的颜色分离, 记为  $\Delta E$ , 其中  $\Delta E^2 = \Delta L^{*2} + \Delta a^{*2} + \Delta b^{*2}$ , 其中  $\Delta L^*$ 、 $\Delta a^*$  和  $\Delta b^*$  分别在 z、x 和 y 轴上测定。 $\Delta E$  的值为  $(\Delta L^{*2} + \Delta a^{*2} + \Delta b^{*2})^{1/2}$ 。

10 基础静电学使得可以通过将带相反电荷的颗粒朝向带相反电荷的板而将它们分离。带负电的颗粒收集在正电板上, 反之亦然。条件是在这两类颗粒中存在一些可辨别的差异, 这样该方法通过使用不同着色的颗粒可定量评价在混合物中的两类颗粒的分离程度。

15 使用整体测量建立的用于描述粉末涂料的带电行为的方法在评估粉末的电性能中较为粗糙。例如, 考虑以下两种情况:

情况 A

两种颗粒带电 +3

两种颗粒带电 -2

总的整体电荷 = +2

情况 B

两种颗粒带电 +8

两种颗粒带电 -7

总的整体电荷 = +2

20 根据所建立方法的整体电荷测量不能分辨出这两种情况。迄今为止我们了解到还没有用于定量粉末涂料组合物中的电荷分布的商业设备, 因此必须建立一种测量电荷行为的间接方法, 并且本发明通过使用参数  $\tau$  (以下将进行解释) 而得到了这种方法。在情况 A 中的电荷分离程度明显小于情况 B 中的程度, 现已发现  $\tau$  的使用使得可以选择情况 B 而非 A 作为能够显示出更高分离的混合物。

当两种着色的粉末涂料组合物之间具有明显的  $\Delta E$  时, 最容易实现定量评估。首先测定各种纯粉末涂料组合物之间的  $\Delta E$  值(纯)。随后将两种粉末涂料组合物等重量比例混合, 使其通过摩擦静电带电,

将带电的混合物通过粉末输送喷枪喷射在两块带相反电荷的板上，结果根据两种粉末涂料组合物所带的相应电荷，这两种粉末涂料组合物发生一定程度的分离，粘附在所述两块带电板上。优选所述摩擦静电带电包括将所述混物流化，并使其带上稳定性能的摩擦静电电荷。经过适当的处理(例如烘烤)后，使得所述粉末涂料组合物固定在两块板上，测定在两块板上的粉末涂料组合物的 $\Delta E$ 值(混合物)。

根据本发明建立了参数 $\tau$ 作为在使用参数 $\Delta E$ 评估两种不同颜色粉末的摩擦电性能中的实用工具。参数 $\tau$ 定义为 $\tau = \Delta E \text{值(混合物)} / \Delta E \text{值(纯)}$ 。 $\Delta E \text{值(纯)}$ 是指两种纯粉末之间的 $\Delta E$ 值。 $\Delta E \text{值(混合物)}$ 的测定包括：将两种粉末以大约相等重量比混合，通过摩擦静电作用、优选通过流化方法使所得的混合物带电以建立稳定的摩擦静电带电状态，并通过将所述混合物通过没有施加电压的粉末输送喷枪喷射在两块带相反电荷的板上， $\Delta E \text{值(混合物)}$ 为分布在带相反电荷的板上的“分离的”混合物之间的 $\Delta E$ 值。

发现颜色信息(color information)的使用使得可以对摩擦静电带电粉末颗粒的分离的程度进行定量评估，并且颜色测量的结果在选择高分离粉末混合物中具有实用的价值。

本发明的粉末涂料组合物由掺有蜡的组合物和没有蜡的相同组合物之间的摩擦电相互作用因子 $\tau$ 表征，该因子 $\geq 0.25$ 、 $\geq 0.3$ 、 $\geq 0.4$ 、 $\geq 0.5$ 、 $\geq 0.6$ 、 $\geq 0.7$ 或 $\geq 0.8$ ， $\tau$ 值由以下公式得到：

$$\tau = \Delta E(\text{组合物的混合物}) / \Delta E(\text{纯组合物})$$

$$\text{式中 } \Delta E = (\Delta L^{*2} + \Delta a^{*2} + \Delta b^{*2})^{1/2}$$

其中 $L^*$ 、 $a^*$ 和 $b^*$ 分别为在CIE  $L^*a^*b^*$ <sub>1976</sub>颜色定义体系中 $z$ 、 $y$ 和 $x$ 的坐标变量。

$\Delta E(\text{纯组合物})$ 由颜色分光光度计测量来确定， $\Delta E(\text{组合物的混合物})$ 通过将两种组合物等重量比混合，通过摩擦静电相互作用使所得的混合物带电，建立稳定的摩擦静电带电状态，将带电的混合物朝向两块带相反电荷的板，结果这两种组合物分离在所述两块板上，

通过颜色分光光度计对施涂在两块板上的组合物进行测量而确定  $\Delta E$ ，其中将初始的纯组合物的一种或两种分别进行适当的染色，以提供它们之间增强的  $\Delta E$ ，从而有利于  $\Delta E$ (纯组合物)和  $\Delta E$ (组合物的混合物)的测定。

- 5             $\tau = \Delta E(\text{混合物}) / \Delta E(\text{纯})$  的比例来自于两种粉末的混合物。如果假设所述粉末涂料组合物在两块板间完全分离，则  $\Delta E(\text{混合物})$  与  $\Delta E(\text{纯})$  将相同， $\tau$  的比值为 1，可能与两块板的主观目测检验的结果相同。而如果是另一种情况，所述粉末涂料组合物在两块板间没有发生分离时，则两块板将基本为相同的颜色，因此  $\Delta E(\text{混合物})$  基本为 0，导致比值  $\tau = 0$ ，这可通过两块板的目视检验测定。当然，根据粘附于
- 10 所述板的粉末涂料组合物间的  $\Delta E(\text{混合物})$  值，相应于纯粉末涂料组合物间的  $\Delta E$ ， $\tau$  的比值可为 0 至 1 间的任何值，包括 0 和 1。

上述方法的一种变化形式是在两种着色粉末涂料组合物之间不存在明显的  $\Delta E$  的情况，以及在两种白色粉末的情况下实施。所述变化包括往一种粉末中加入第一种着色剂，该着色剂适当地提供增强的  $\Delta E$ ，往另一种粉末涂料组合物中加入第二种着色剂，加入的着色剂不应影响所述粉末涂料组合物获得的相对改变。选择所述着色剂使得得到明显的  $\Delta E$ ，接着实施上述方法的剩余部分以得到两种粉末涂料组合物的混合物的  $\Delta E$ 。在加入着色剂后，必须相对于摩擦电序列检验各种染色的粉末涂料组合物，以确保加入的着色剂不至于改变所述粉末涂料组合物在摩擦电序列中的位置。

15

20

在检验(如上所述)证实着色剂的加入不改变粉末涂料组合物的任一种在摩擦电序列中的位置后，还可使用着色剂测定两种白色粉末涂料组合物的摩擦电性能。

- 25            当将  $\Delta E$  值用于计算  $\tau$  时，认为得到的  $\Delta E$  对于实践来说已足够精确，虽然使用  $\Delta L^*$ 、 $\Delta a^*$  和  $\Delta b^*$  可期望提供更精确的  $\tau$  测定值。

发现  $\Delta E$  值为 2 时已足够大来满足重现  $\tau$  测量的结果。

注意到  $\tau$  值大于 0.25 时，与各种粉末穿透到凹穴中比较，得到

增强的粉末涂料组合物的混合物对凹穴的穿透，优选  $\tau$  值大于 0.5、更优选大于 0.6。更具体地讲， $\tau$  值可为  $\geq 0.3$ 、 $\geq 0.4$ 、 $\geq 0.5$ 、 $\geq 0.6$ 、 $\geq 0.7$  或  $\geq 0.8$ 。

5 在  $\Delta E$  没有太大差异的白色粉末涂料组合物或着色粉末涂料组合物的情况下，可通过往各种粉末涂料组合物中掺入少量的两种重金属化合物，并在混合和分离到两块带相反电荷板上后测量所述重金属化合物在粉末涂料组合物中的相对量而另外地进行摩擦电性能的定量测量。可采用 X-射线荧光光谱学或使用电子扫描显微镜的 X-射线质量分析方法来进行所述测量。

10 对于白色基础粉末涂料组合物和经蜡处理的白色粉末涂料组合物的混合物，在将两部分混合前将着色剂加入到蜡涂布的部分，这样可测定混合的基础部分和蜡处理的粉末涂料组合物部分的  $\tau$ 。选择红色着色剂，加入到基础粉末涂料组合物主要部分中，将不含着色剂的基础粉末涂料组合物和含有着色剂的基础粉末涂料组合物根据 CIE  $L^*a^*b^*_{1976}$  体系进行比较以测定  $\Delta E$ (纯)。由于红色在 CIE  $L^*a^*b^*_{1976}$  体系中的坐标为  $L^* = 50$ ， $a^* = 100$ ， $b^* = 0$ ， $\Delta E$ (纯) =  $\Delta a^*$ (纯)，条件是  $\Delta b$  和  $\Delta L$  为 0。随后将一定量含有着色剂的基础粉末涂料组合物采用特定量的所选择的蜡处理，将含有着色剂和蜡的基础粉末涂料组合物与基础粉末涂料组合物混合在一起，通过摩擦  
15 静电带电，分离到带正电和带负电的板上，测定  $\Delta a^*$ (混合物)得到  $\tau$ (混合物) =  $\Delta a^*$ (混合物) /  $\Delta a^*$ (纯)。

可采用绿色着色剂代替红色着色剂，在这种情况下，采用上述方法， $\tau$ (混合物) =  $\Delta a^*$ (混合物) /  $\Delta a^*$ (纯)，由于绿色的坐标为  $L^* = 50$ ， $a^* = -100$ ， $b^* = 0$ ，因此再次  $\Delta E = \Delta a^*$ ，条件是  $\Delta b$  和  $\Delta L$  为 0。

25 着色剂也可与着色的粉末涂料组合物一起使用，以测定那些粉末涂料组合物的基础部分和蜡处理部分的混合物的  $\tau$ 。

所需的着色剂的比例，即是获得  $\Delta E \geq 2$  的比例通常  $\leq 0.4\%$  重量、虽然通常更低的比例，即是大约  $0.1\%$  也是足够的。

如上所述已建立摩擦电序列，随后相应测定在给定应用中实际所用的粉末涂料组合物(可为白色或着色粉末，下文成为“最终所用粉末”)序列的位置。

5 在本发明的实施中，根据由摩擦电序列提供的信息选择蜡以提供在摩擦电序列(正电方向或负电方向)中分离的最终所用的基础粉末涂料组合物和最终所用的蜡处理的粉末涂料组合物，优选所述最终所用的基础粉末涂料组合物和最终所用的蜡处理的粉末涂料组合物在摩擦电序列中较远分离。

10 优选如上方法使用 CIE L\*a\*b\*<sub>1976</sub> 体系评估的最终所用的基础粉末涂料组合物和最终所用的蜡处理的粉末涂料组合物的分离得到的  $\tau$  大于 0.5、优选大于 0.6。

原则上对于任何给定的在摩擦电序列中的粉末涂料组合物的位置会受到许多变量的影响，这些变量包括：

- 15 (a) 任何着色剂的性质和量(颜料或染料);  
(b) 任何填料/增量剂的性质和量;  
(c) 任何后掺混添加剂的性质和量;  
(d) 使用常规摩擦静电施涂中已知的摩擦增强添加剂，如氨基醇或叔胺或其它适合的预挤出添加剂来增强摩擦静电性能。

改变任何上述变量的效果可通过例行试验测定。

20 以下实施例举例说明本发明的原则和实施。用于制备在实施例所用的组合物的配方在其附录中阐述。

具体实施方式

实施例 1: 聚酯/环氧白色混合物在微波炉内腔(MWOC)生产线上的涂布

25 制备两种粉末，粉末 S1A 和粉末 S1B。称量用于挤出的成分(在各种情况下为相同的标准体系，在附录中公开为组合物 S1)，在掺合机中干混合并在双螺杆粉末涂料挤出机中挤出。

将用于形成粉末 S1A 的挤出物粗磨成碎屑，随后将所得碎屑在

冲击磨(Hosakawa ACM40)中超微粉碎, 同时加入:

氧化铝 0.06%

将用于形成粉末 S1B 的挤出物粗磨成碎屑。将所得碎屑与以下物质在滚筒中操作 30 分钟:

5 氢氧化铝:氧化铝混合物(重量比 55:45)\* 0.5%

PTFE 改性的聚乙烯蜡 TF1725(Lubrizol) 0.07%

\*该混合物在剪切混合操作中制备, 由此将两种组分分别装入到混合容器中, 并以  $3 \times 1$  分钟, 其中 1 分钟为间隔时间的混合方式混合。

10 随后将所得的混合物在冲击磨(Hosakawa ACM40)中超微粉碎形成粉末 S1B。

超微粉碎操作后的各种粉末的粒径分布为:

$d_{(v)99}$  130 微米

$d_{(v)50}$  45 微米

%<10 微米 7%

%<5 微米 2.5%

15 随后在涂装生产线上检测最终粉末 S1A 和 S1B 以涂布微波炉内腔。所述生产线使用 6 支自动喷枪用于空腔内部, 使用 6 支往复喷枪(均为 Gema PGC2 类型)用于前面部分。将所述微波炉空腔悬挂在柱上, 一共 3 个(此处称为上、中和下空腔)。

20 首先将与氧化铝一起研磨的标准粉末制剂(粉末 S1A)装入系统中, 设置喷枪使得在涂布空腔时在任何内部区域不能见到裸露的金属。这表明设置雾化空气控制使得压力为 2 巴。在每个空腔的 7 个确定的区域中测定所施涂的膜厚, 如以下侧视图所示(图 1)。

随后将粉末 S1A 完全从系统中清理出。

接着将与蜡一起研磨的粉末(本发明的粉末 S1B)装入系统中, 再次设置喷枪以获得没有裸露出金属的覆盖。这与粉末 S1A 比较要求在雾化空气控制中较低的设置, 1.4 巴。在每个空腔的 7 个相同确定

的区域中测定所施涂的膜厚。

根据 7 次测量的平均膜厚，以及那些测量的标准偏差检验结果。这些结果显示于下表 1 中。

5 表 1. 每个微波炉空腔(MWOC)的平均膜厚/标准偏差(微米)

粉末平均膜厚 /MWOC	JIG 位置						
	上(微米)		中(微米)		下(微米)		粉末气压
	平均膜厚	标准偏差	平均膜厚	标准偏差	平均膜厚	标准偏差	
S1A	125.0	28.6	101.6	27.4	97.1	32.3	2.0 巴
S1B	67.7	15.2	79.2	26.4	63.4	20.7	1.4 巴

发现使用本发明的粉末 S1B 获得可接受的覆盖所需的总粉末量比使用对照粉末 S1A 的少 35%。

#### 实施例 2: 不同蜡在摩擦电序列中的效果

10 与实施例 1 中描述的方法类似，如附录中所示由配方 T1 至 T9 制备一系列粉末，同样取出一定量的粉末 S1A。为了建立摩擦电参考序列，对所得的 10 种粉末成对进行检验，这样将每种粉末和每一种其它粉末进行检验。

15 对于每一次检验，两种粉末的每一种均称量 10g，并放入玻璃广口瓶中。将所述广口瓶盖上盖子，并将其剧烈摇荡 2 分钟以混合所述粉末。静置 30 秒钟后，揭开盖子，将所得的混合物喷涂在两块带电的板上。所述板悬挂在接地的加紧装置上，由绝缘的夹子固定。由 Brandenburg 高压发电机往每块板上施加电压，在其中一块施加 +20kV、另一块施加 -20kV 的电压，将电流设置为能满足该电压的最低值。保持玻璃广口瓶使得其开口端朝向所述板，将压缩空气柔和地喷进所述广口瓶中，这样所述粉末以控制的流速从广口瓶中喷出并射向所述板。

20 对于每次施涂粉末掺混合物均检测正电板和负电板，以测定：(a)

在施涂中是否发生掺混物的组分的任何分离, (b)在发生分离时, 哪一种粉末主要沉积在正电板上, 以及哪一种粉末主要沉积在负电板上。通过这样成对观察, 可以得出在每一种情况下在每块板上的组合物均有不同, 以及在正电板中沉积较多的粉末在摩擦电序列中较低(负电性更强), 而在负电板中沉积较多的粉末在摩擦电序列中较高(正电性更强)的结论。通过一系列这样的观察, 可以得出下表 2 中所示的摩擦电参考序列。

表 2: 未改性粉末在相应摩擦电序列中的位置

粉末编号	详细说明
T1	黑色混合物
T2	红色混合物
T3	绿色聚酯/Primid
T4	蓝色混合物
T5	黑色混合物
T6	绿色混合物
T7	白色混合物 2
S1A	白色混合物
T8	棕色混合物
T9	黄色混合物

10 可见作为唯一的后掺混添加剂的由 S1 和氧化铝组成的粉末 S1A 位于接近该序列的底部。

随后将组合物 S1 按本发明进行改性, 通过掺入后掺混蜡添加剂以制得另外 6 种粉末, 如下表 3 所示。在各种情况下, 特定的蜡添加剂均与氢氧化铝和氧化铝(重量比 55%:45%)一起使用。

表 3: 超微粉碎成组合物 S1 的后挤出添加剂

粉末编号	无机添加剂	蜡
S1B	0.5%的氢氧	0.07%PTFE 改性的 PE 蜡 TF1725(Lubrizol)
S1C	化铝:氧化	0.07%PTFE 改性的 PE 蜡 TF1780(Lubrizol)
S1D	铝, 重量比	0.07%纯聚乙烯蜡 PE1500F(Lubrizol)
S1E	为 55:45 的	0.07%纯 PTFE 蜡 TF1790(Lubrizol)
S1F	掺混物	0.07%聚酰胺蜡 A1601(Lubrizol)
S1G		0.07%聚酰胺蜡 HM1666(Lubrizol)

与上述方法类似, 使用这些改性的粉末构造新的摩擦电序列。可见组合物 S1 在序列中的位置明显是根据在研磨中掺入的蜡添加剂的性质而定, 如下表 4 所示。

5

表 4: 掺入了经过改性的组合物 S1 的摩擦电序列(粉末 S1B-S1G)

粉末编号 (S1B)/(S1C)	详细描述 (S1/TF1725)(S1/TF1780)
T1	黑色混合物
T2	红色混合物
T3	绿色聚酯/Primid
T4	蓝色混合物
T5	黑色混合物
S1D/S1E	(S1/TF1790)(S1/PE1500F)
T6	绿色混合物
(T7)/(S1F)/(S1A)/(S1G)	(白色混合物 2)(S1/A1601) (S1/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )(S1/HM1666)
T8	棕色混合物
T9	黄色混合物

如果白色粉末在序列中彼此相邻, 则采用这种技术无法将它们区别, 因此在表中这些粉末集中在一栏中出现。蜡的掺入将 S1 白色混合物粉末在摩擦电序列中位置相对于着色粉末的位置作出移动,

10

但如以下实施例3所述，为了区分单独的白色粉末，需要不同的技术。

### 实施例3: 白色粉末间的辨别

5           在实施例2的粉末序列中，存在两种未改性的白色混合物制剂，T7和S1A。白色混合物2(T7)以相同的方式重制，不同之处在于在预挤出时掺入了0.3%的商品红色着色剂(Savinyl Red, 来自Clariant)。将这种新粉末标记为T10。

          在如实施例2建立的摩擦电序列中，T7位于T6(绿色混合物)和  
10       T8(棕色混合物)之间。

          按照实施例2的相同方法，在T6/T10和T8/T10之间实施摩擦静电测试。

          发现包含有低含量的红色染料对摩擦电位置没有影响。T10位于T6之下和T8之上，恰好与初始制剂T7的位置一样，如下图2所述。  
15

          随后通过往预挤出掺混物中掺入0.4%的商品着色剂(Savinyl Green, 来自Clariant)制得绿色组合物S1(白色混合物1)。将其标记为组合物S2，其配方在附录中公开。

          将T10的颜色与其白色相应物T7进行分光光度计法比较。这包括在Datacolor颜色管理系统中测量后建立CIE L\*a\*b\*<sub>1976</sub>坐标。  
20

          在该实施例中的所有测量中所用的参数为：Illuminant D65；Observer 10°；Geometry d/8°。这些术语将通过所有涉及颜色测量中，例如在纺织品和涂料工业的测量中得到理解。

          按照本发明建立用于测定 $\tau$ 的方法将在以下阐述。通常所述方法在本发明的实施中是适合的，并不受此处描述的具体混合物的限定。  
25

- 制备碎屑形式的基础制剂(样品A)；
- 制备包括少量着色剂，但其它部分与样品A制剂相同的基础制剂

(样品 B);

- 独立将样品 A 和 B 超微粉碎, 制得粉末涂料样品 A'和 B';
- 制备 50:50 的 A'和 B'的混合物, 并流化/喷射在带电板上以确保没有因包含有着色剂而发生分离(即在正电板和负电板上均为相同的颜色, 或就  $\tau$  而言,  $\tau_{A'-B'}=0$ );
- 5     • 将 0.2% PTFE 改性的蜡混合到碎屑 A 中, 并超微粉碎以制得粉末 C'(采用 0.2%是因为随后将这种粉末与另一种粉末以 50:50 的比例混合, 得到在最终粉末中蜡的含量为 0.1%);
- 将粉末 C'(蜡处理, 没有染色)和 B'(未经蜡处理, 染色)按 50:50 的
- 10    重量比混合;
- 使用混合物 C'-B'实施流化/喷射测试, 并测定在带电板上是否存在任何优先沉积。按照以上给出的关系式, 与纯的 B'(染色)和 C'(未染色)的颜色相关的任何颜色差别均可用于计算  $\tau$ 。

上述方法中的流化/喷射步骤如下:

- 15       将各种混合物装入流化床(ITW Gema Volstatic, 流化空气压力 1 巴)中, 并流化 30 分钟。随后使用 ITW Gema Volstatic 电晕施涂喷枪(喷枪的电压为 0, 设置为: 流化空气压力 1.0 巴, 输送空气 0.6 巴, 补充空气  $3.5\text{m}^3\text{hr}^{-1}$ , 单点电晕针为 0 伏, 挡板喷嘴)对所述粉末进行
- 20       喷涂。使喷射出的粉末云朝向两块板, 其中一块保持在  $-20\text{kV}$ , 另一块保持在  $+20\text{kV}$ 。所述板的电压由两台 Brandenburg Alpha III 高压电力供应装置提供, 其中设置电流为能维持电压的最小值。在将粉末云施涂到板上 10 秒钟后, 停止喷射, 从板上除去电压, 将经过涂布的板烘烤( $180^\circ\text{C}$  下 10 分钟)以将施涂的粉末固定在板上, 以进行随后的检测和分析。

- 25       如上所述, 随后通过测量各种混合物沉积到两块带相反电荷板上的粉末之间的颜色差别, 对所述混合物测定以上定义的摩擦电相互作用因子  $\tau$ 。由于所考虑的电荷仅为红色或绿色,  $\Delta a = \Delta E$ , 因此仅使用  $\Delta a$ 。

由于所述粉末是以成对进行检测以确定在正电板和负电板之间的分离，因此首先测量纯颜色之间的差异以建立最大值作为基线。这些值在表 5 中显示，表示  $\tau$  为 1.0。

5

表 5: 纯红色或绿色和白色之间的颜色差异

粉末 1	粉末 2	颜色差异 $\Delta a$
S1A(白色混合物, $Al_2O_3$ )	S2(绿色 S1)	25.1
T7(白色混合物 2, $SiO_2$ )	T10(红色 T7)	27.7

这些概念由图 3 进行图示说明。

10

参照这些颜色差异，通过测得  $\Delta a$ ，并将其表达为表 5 的最大值  $\Delta a$  的比，可以使所有将进行的测试得到粉末混合物的  $\tau$  值。如果两种粉末在摩擦电序列中完全分离，在各块板上将为纯颜色，这样  $\Delta a$ (最大值) =  $\Delta a$ (测量值)。由于  $\tau = \Delta a$ (测量值)/ $\Delta a$ (最大值)，这意味着  $\tau = 1.0$ 。如果没有发生分离，所述粉末将同样地施涂到正电板和负电板上。 $\Delta a$  将为 0， $\Delta a$ (最大值)/ $\Delta a$ (测量值) = 0，因此  $\tau = 0$ 。

15

测试了几种粉末对，对比正电板和负电板得到的  $\tau$  的结果显示于表 6 中。

表 6: 白色粉末混合物的  $\tau$  值

所有结果使用负电板作为标准。

粉末 1	粉末 2	$\Delta a$	$\tau$
S1+后掺混的酰胺蜡 Ceridust 3910	T10	21.9	0.79
S1A	S2+TF1780PTFE 蜡	15.9	0.63
T7	S2+A1601 酰胺蜡	16.5	0.66
T10	S1B(S1+TF1725PTFE 蜡)	17.9	0.65

20

根据如上所述的对粉末混合物沉积在正电板和负电板上的涂层的目测观察，可以建立各种白色混合物的摩擦电序列，如表 7 所示。

表 7: 白色混合物的摩擦电序列

S1B	S1+TF1725PTFE 蜡
S1C	S1+TF1780PTFE 蜡
S1D	S1+PE1500F PE 蜡+
S1F	S1+A1601 酰胺蜡
T7	白色混合物 2(不含蜡)
S1A	S1 不含蜡
S1G	S1+HM1666 酰胺蜡

由此可证明不仅仅是着色的粉末，白色粉末也可在摩擦电序列中排列。另外，任何颗粒蜡在白色粉末的摩擦电性能中的效果的强度都可表达为相同的基础粉末和不含蜡的添加剂的  $\tau$  值。

5

#### 实施例 4: 蜡与后掺混无机添加剂的效果

通过称量、干混合和在料筒温度为 110°C 的双螺杆挤出机中挤出制备粉末涂料组合物 V1-V3(在附录中显示)。将所得的挤出物冷却，并粗磨以制得小的碎屑，并与在附录中显示的各种后掺混添加剂掺混，总结如下：

10

组合物	后掺混添加剂
V1	热解法二氧化硅
V2	氢氧化铝/氧化铝掺混物
V3	蜡+氢氧化铝/氧化铝掺混物

使用 Alpine 100 UPZ 冲击磨将所述碎屑/添加剂掺混物超微粉碎，并通过 150 目的筛以得到以下的粒径分布：

$d_{(v)99}$	130 微米
$d_{(v)50}$	55 微米
%<10 微米	7%
%<5 微米	2.5%

使用标准的条件组测试各种粉末，喷涂测试工件如图 4 所示，使用 ITW Gema Volstatic 电晕施涂喷枪，使用以下阐述的方法以确保对每种粉末涂料进行一致的施涂。

15

图 4 显示了用于实施例 4 的棱角测试工件(corner test piece)的透视图。每一测试工件由三个平面部分，彼此以直角连接形成。

在每个测试中，如图 4 中显示的棱角工件通过显示于所述工件顶部的孔悬挂在施工橱中。使所述棱角工件在其重心下保持静止，  
5 如图 5 所示，该图以示意图形式显示出实验的排布。

将粉末涂料施涂喷枪夹在使得该喷枪瞄准测试工件的棱角的位置，枪眼与棱角的距离为 30 厘米。对平板进行涂布(喷枪的设置：流化空气 1.0 巴，输送空气 0.6 巴，补充空气  $3.5\text{m}^3\text{hr}^{-1}$ ，单点电晕针圆锥挡板喷嘴为 50kV)。记录经过涂布的板的重量，并与未涂布的板的重量进行比较。对每一种粉末涂料组合物实施一系列的施涂实验，  
10 直到粉末涂料的施涂重量为 4.0g。随后将所得的经过涂布的测试工件进行烘烤而得到固化的膜(烘烤条件：180℃下 10 分钟)，保存以备进一步检验。

对于各种经过涂布的测试工件目视评估组合物穿透进入到棱角区域的程度。  
15

为了去除穿透性的个人目视评估的主观性，由 6 个人独立评估所述经过涂布的测试工件，并对穿透性由最好到最差进行排列，得到整体评估结果如下：

最好 ←————→ 最差		
V3	V2	V1

20 这三种组合物的性能存在非常明显的差异。最差的样品，组合物 V1，在棱角各面平均距离 1cm 处便不能涂布。最好的 V3(同时掺有蜡和氢氧化铝/氧化铝掺混物作为后掺混添加剂)在整个表面完全涂布。

#### 25 实施例 5: 粒径分布的效应

通过在剪切混合机中将各成分干掺混制备组合物 S1，在料筒温

度为 110℃ 的双螺杆挤出机中挤出，将所得的挤出物冷却并粗磨形成碎屑。

将所得的碎屑分成三份，以进行超微粉碎。往各份中加入：

氢氧化铝:氧化铝混合物(55:45)\* 0.5%

PTFE 改性的聚乙烯蜡 TF1725(Lubrizol) 0.07%

5 将各碎屑在 Alpine 100 UPZ 冲击磨中超微粉碎，使用不同的设置以制得三种不同粒径分布的粉末 - 粉末 S1H、S1I 和 S1J。所述粒径分布如下表 8 所示。

表 8

粉末	$d_{(v)99}$ 微米	$D_{(v)50}$ 微米	%<10u	%<5u
S1H	105.6	33.1	10.2	3.6
S1I	68.9	26.6	12.7	4.3
S1J	57.8	20.8	16.7	6.1

10 所述粉末以相同的方式进行测试。将粉末置于空气压力为 1.0 巴的流化床中，并由喷枪(Gema PGC2)喷射进入到微波炉空腔中，与喷枪开口垂直，与前表面距离 10cm。

所述喷枪的设置为：

输送空气 1 巴

补充空气 3.5m<sup>3</sup>/hr

冲洗空气 2m<sup>3</sup>/hr

这样的设置得到的粉末输出为 150-170g/min。

15 这些结果按两种方式计算。膜厚度在如实施例 1 所示的位置测量，对各种粉末计算测量的标准偏差。还计算在微波炉的转台上的粉末厚度与背面棱角的粉末厚度的比例。三种粉末的结果列出于表 9 中。

表 9: 粉末均匀性对粒径

粉末	标准偏差( $\mu\text{m}$ )	转台:棱角比率
S1H	31.2	66.0:34.0
S1I	32.1	67.6:32.4
S1J	35.1	68.2:31.8

存在少量但显著的粒径效应，最粗的粉末(S1H)显示出最好的性能。

5

#### 实施例 6: 在相同的粉末中放置两种相反的蜡

样品取自实施例 2 的粉末 S1B 和 S1G(组合物 S1 和以下后掺混添加剂)粉末 S1B

粉末 S1B

氢氧化铝:氧化铝混合物(55:45)\* 0.5%

PTFE-改性的聚乙烯蜡 TF1725(Lubrizol) 0.07%

粉末 S1G

氢氧化铝:氧化铝混合物(55:45)\* 0.5%

聚酰胺蜡 HM1666(Lubrizol) 0.07%

\*如实施例 1 所描述进行制备

10

使用不同蜡的结果是粉末 S1B 和 S1G 在实施例 2 中建立的摩擦电序列中处于相反的两端。各掺有不同蜡的两种粉末以 50:50 的比率混合在一起，制得粉末 S1K。

随后通过将两种蜡(和氢氧化铝/氧化铝的掺混物)掺混到组合物 S1 的粗磨碎屑中制得与 S1K 具有相同组成的粉末 S1L，随后将所得的掺混物研磨得到具有与粉末 S1K 相同的粒径分布。

15

在如实施例 5 所述的涂布微波炉空腔的标准测试方法中，发现粉末 S1K 比粉末 S1L 得到明显更均匀的涂层，这由不同测量位置得到更低的标准偏差和转台:棱角的比率由 3:1 降低至 2:1 可得以说明。

20

这些结果表明如果使用两种不同的蜡时，如果将所述蜡各分别与一定量的组合物研磨，接着将所得的粉末掺混，则比在研磨前将

两种蜡一起掺入时得到更好的粉末性能。

总而言之，对于前述实施例中公开的本发明含蜡组合物而言，所述摩擦电相互作用因子  $\tau$  应至少为 0.5。

#### 附录

##### 5 组合物 S1(白色混合物)(用于粉末 S1 A-L)

材料	量
氧化铁黑颜料	1g
蜡涂布的二氧化硅	5g
硫酸钡	55g
在酸官能聚酯树脂中 10%的催化剂	19g
苯偶姻	3g
氨改性的蜡	5g
金红石型二氧化钛	348g
在环氧树脂中 10%的丙烯酸类流动助剂	79g
环氧官能的树脂，当量 770	152g
羧基官能的聚酯，酸值 52	330g
聚乙烯醇缩丁醛树脂	2g

##### 组合物 S2(含有绿色染料的白色混合物)

材料	量
氧化铁黑颜料	1g
蜡涂布的二氧化硅	5g
硫酸钡	55g
在酸官能聚酯树脂中 10%的催化剂	19g
苯偶姻	3g
氨改性的蜡	5g
金红石型二氧化钛	348g
在环氧树脂中 10%的丙烯酸类流动助剂	79g

环氧官能的树脂, 当量 770	152g
羧基官能的聚酯, 酸值 52	330g
聚乙烯醇缩丁醛树脂	2g
Savinyl Green 2GLS 着色剂(Clariant)	4g

组合物 T1(黑色混合物)

材料	量
羧基官能的聚酯, 酸值 34	322g
炭黑	15g
Additol 催化剂	2g
聚乙烯蜡	4g
苯偶姻	2g
烷基脒固化剂	9g
重晶石增量剂	376g
流动剂	107g
环氧树脂, 环氧当量 700	161g

后掺混

Acematt TS100	1g
组合物 T2(红色混合物)	
材料	量
羧基官能的聚酯, 酸值 40	259g
烷基脒固化剂	12g
Additol 催化剂	1g
聚乙烯蜡	4g
抗氧化剂	2g
氧化铁红颜料	3g
金红石型二氧化钛	22g
Isoidaline 黄色颜料	12g

---

Napthal 单偶氮红色颜料	37g
重晶石增量剂	370g
流动剂	7g
环氧树脂, 环氧当量 700	270g
后掺混	
Acematt TS100	1g

---

## 组合物 T3(绿色聚酯 Primid)

材料	量(g)
组分 A	
羧基官能的聚酯, 酸值 40	312
铁酸锌棕色颜料	8
炭黑	1
Pthalocyanine 绿色颜料	9
金红石型二氧化钛	2
流动剂	7
苯偶姻	3
聚乙烯蜡	1
抗氧化剂	1
Primid 交联剂	23
氢氧化铝	25
重晶石增量剂	75
组分 B	
羧基官能的聚酯, 酸值 80	37
羧基官能的聚酯, 酸值 25	350
铁酸锌棕色颜料	8
炭黑	1
Pthalocyanine 绿色颜料	9
金红石型二氧化钛	2
流动剂	7
苯偶姻	3
聚乙烯蜡	1
抗氧化剂	1
Primid 交联剂	13

氢氧化铝	25
重晶石增量剂	87
挤出的组分 A 和 B 按 50:50 混合, 并掺入后掺混添加剂	
干流动添加剂	7
PE/PTFE 蜡	1
组合物 T4(蓝色混合物)	
材料	量
羧基官能的聚酯, 酸值 35	441g
苯偶姻	3g
聚乙烯蜡	3g
氢化蓖麻油	10g
Additol 催化剂	2g
金红石型二氧化钛	38g
Phthalocyanine 蓝色颜料	37g
流动剂	7g
环氧树脂, 环氧当量 700	178g
重晶石增量剂	280g
后掺混	
Acematt TS100	1g

## 组合物 T5(黑色混合物)

材料	量(g)
羧基官能的聚酯, 酸值 34	262
氧化铁红颜料	1
炭黑	15
铬锶氧化物黄色颜料	4
金红石型二氧化钛	2
硅酸镁滑石	7
缩水甘油基官能的固化剂	12
Additol 催化剂	20
PTFE 蜡	2
抗氧化剂	1
重晶石增量剂	275
环氧树脂, 环氧当量 700	62
后掺混	
氢氧化铝:氧化铝掺混物 55:45	3
PE/PTFE 蜡	1

## 组合物 T6(绿色混合物)

材料	量
羧基官能的聚酯, 酸值 40	245g
Pthalocyanine 绿色颜料	20g
异吲哚啉酮黄色颜料	19g
金红石型二氧化钛	21g
聚乙烯蜡	2g
抗氧化剂	1g
苯偶姻	3g
Additol 催化剂	2g
重晶石增量剂	325g
流动剂	11g
环氧树脂, 环氧当量 700	169g
羧基官能的聚酯, 酸值 34	181g
后掺混	
Acematt TS100	1g

## 组合物 T7(白色混合物)

材料	量
羧基官能的聚酯, 酸值 34	242g
群青蓝颜料	1g
Additol 催化剂	2g
巴西棕榈蜡	3g
苯偶姻	3g
重晶石增量剂	107g
金红石型二氧化钛	321g
流动剂	9g
环氧树脂, 环氧当量 510	151g
羧基官能的聚酯, 酸值 40	160g
后掺混	
Acematt TS100	1g

## 组合物 T8(棕色混合物)

材料	量
羧基官能的聚酯, 酸值 75	248g
炭黑	9g
氧化铁红颜料	10g
铬/锑氧化物黄色颜料	23g
金红石型二氧化钛	1g
聚乙烯蜡	4g
苯偶姻	3g
重晶石增量剂	372g
流动剂	7g
环氧树脂, 环氧当量 850	322g
后掺混	
Acematt TS100	1g

## 组合物 T9(黄色混合物)

材料	量
羧基官能的聚酯, 酸值 40	461g
联苯胺黄颜料	2g
铬/锑氧化物黄色颜料	19g
奎酞酮黄色颜料	34g
Additol 催化剂	1g
硅酸铝	9g
苯偶姻	3g
重晶石增量剂	84g
金红石型二氧化钛	184g
流动剂	10g
环氧树脂, 环氧当量 770	192g
后掺混	
Acematt TS100	1g

## 组合物 T10(白色混合物 2 和红色染料)

材料	量
羧基官能的聚酯, 酸值 34	242g
群青蓝颜料	1g
Additol 催化剂	2g
巴西棕榈蜡	3g
苯偶姻	3g
重晶石增量剂	107g
金红石型二氧化钛	321g
流动剂	9g
环氧树脂, 环氧当量 510	151g
羧基官能的聚酯, 酸值 40	160g
Savinyl Fire Red GLS 着色剂色(clariant)	3g
后掺混	
Acematt TS100	1g

组合物 V1-V3(黑色聚酯/环氧/PT910 组合体系)

材料	V1	V2	V3
羧基官能的聚酯 (AV = 33)	39.0g	39.0g	39.0g
树脂中的催化剂	3.0g	3.0g	3.0g
PE/PTFE 蜡 TF1702(Lubrizol)	0.3g	0.3g	0.3g
抗氧化剂	0.15g	0.15g	0.15g
抗静电添加剂	0.3g	0.3g	0.3g
环氧树脂	9.28g	9.28g	9.28g
氧化铁红	0.22g	0.22g	0.22g
炭黑	2.19g	2.19g	2.19g
钛酸镍颜料	0.64g	0.64g	0.64g
二氧化钛	0.29g	0.29g	0.29g
滑石粉	2.2g	2.2g	2.2g
硫酸钡增量剂	40.5g	40.5g	40.5g
环氧硬化剂 PT910(Ciba)	1.83g	1.83g	1.83g
后掺混材料			
PE/PTFE TF1725(Lubrizol)	0.00g	0.00g	0.07g
热解法二氧化硅	0.1g	0.00g	0.00g
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Al(OH) <sub>3</sub> (45: 55 比率, 预掺混)	0.00g	0.50g	0.50g

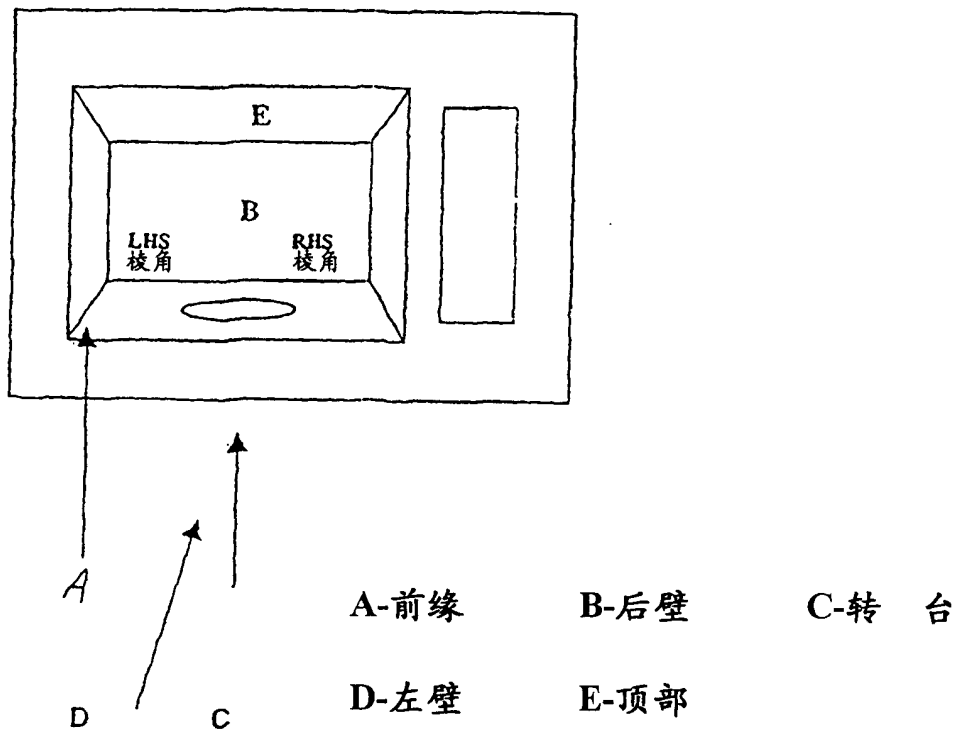


图 1：微波炉空腔中的测试部位。

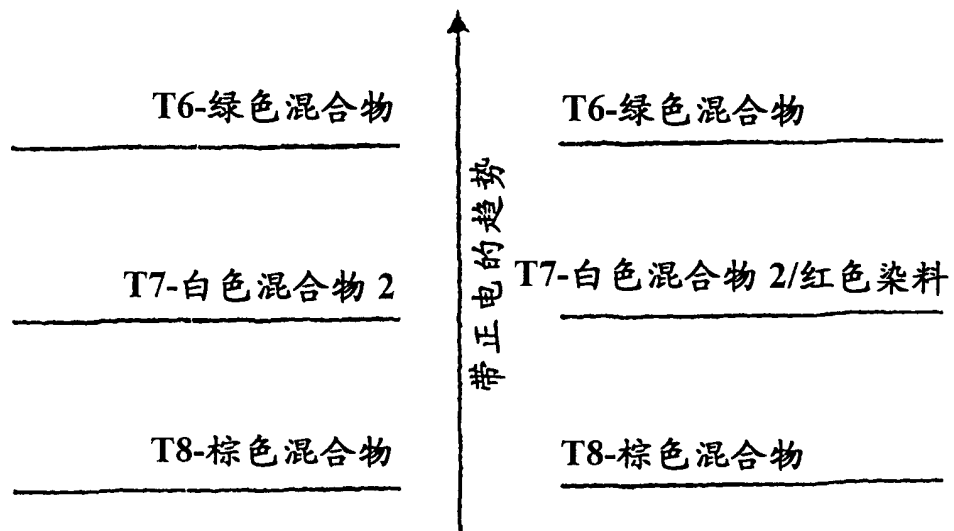


图 2：着色剂在白色混合物摩擦电位置中的效果

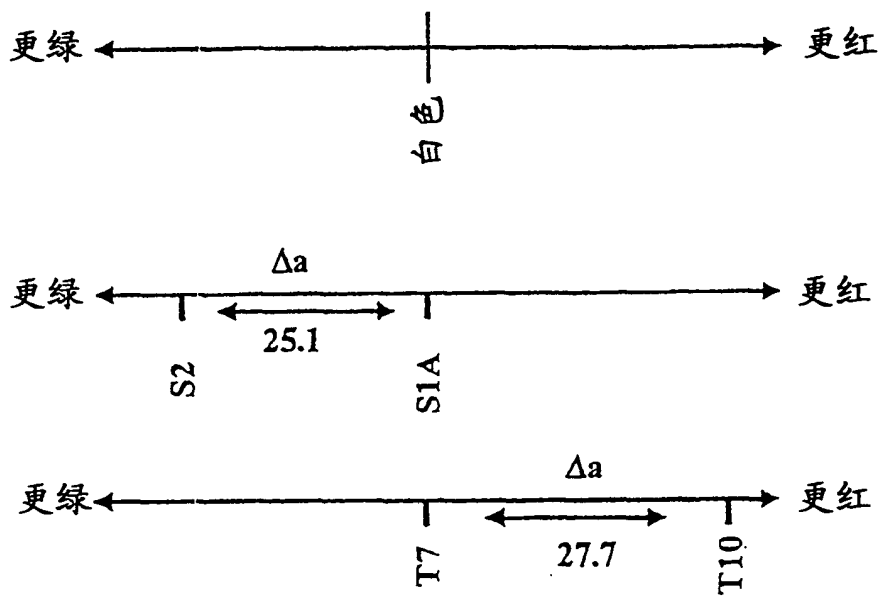


图 3：两种着色样品在摩擦带电中的差异

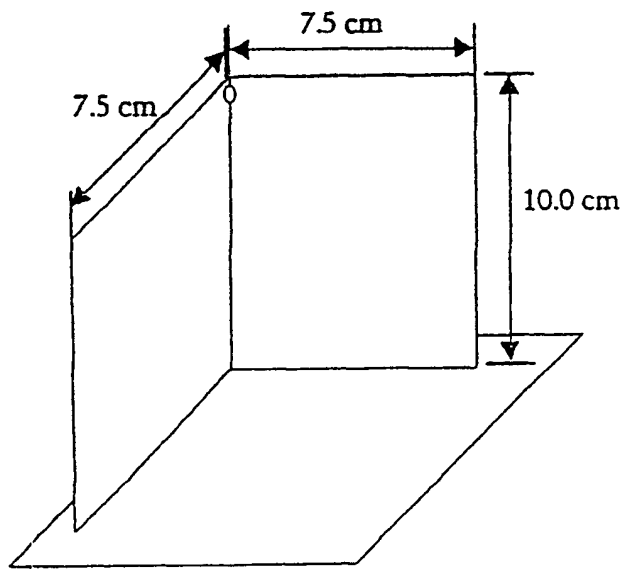


图 4

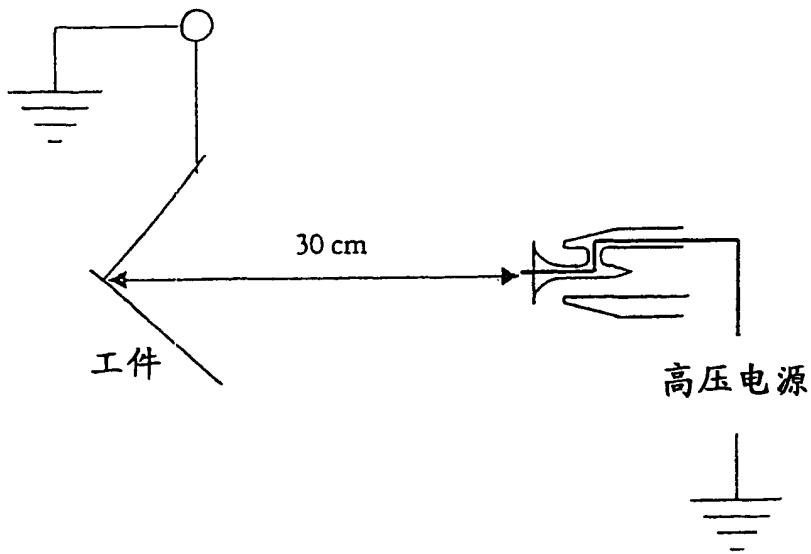


图 5