



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 104530408 B

(45) 授权公告日 2016.06.29

(21) 申请号 201510009803.8

审查员 祝杰

(22) 申请日 2015.01.08

(73) 专利权人 黄山市向荣新材料有限公司

地址 245900 安徽省黄山市徽州区循环经济园黄平路2号

(72) 发明人 郑荣辉 鲍观良 毕海鹏 王永垒

(74) 专利代理机构 北京太兆天元知识产权代理有限公司 11108

代理人 马灵洁

(51) Int. Cl.

C08G 63/682(2006.01)

C08G 63/85(2006.01)

C09D 167/02(2006.01)

C09D 5/03(2006.01)

(56) 对比文件

EP 1422269 A1, 2004.05.26, 全文.

CN 101608085 A, 2009.12.23, 全文.

CN 102199280 A, 2011.09.28, 全文.

WO 2012048650 A1, 2012.04.19, 全文.

权利要求书1页 说明书4页

(54) 发明名称

超耐候粉末涂料用聚酯树脂、使用该树脂的粉末涂料及其制备方法

(57) 摘要

本发明涉及一种超耐候粉末涂料用聚酯树脂,其采用了氟代有机醇及氟代有机酸为原料,氟代原料疏水性强,制备的产品成膜性好,具有极强的耐水、耐光及热降解能力,能够满足工业普通耐候及特殊领域超耐候的要求。

1. 一种超耐候粉末涂料用聚酯树脂, 其由原料二元醇和原料二元酸经过熔融缩聚反应制成, 原料中羟基与羧基的摩尔比为0.91-0.98:1, 其特征在于, 所述二元醇的组成如下: 65-85mol%的新戊二醇; 10-25mol%的1,3-环己二醇和5-10mol%的1H,1H,10H,10H-全氟-1,10-癸二醇; 所述二元酸的组成如下: 45-75mol%的对苯二甲酸; 20-35mol%的四氟间苯二甲酸和5-20mol%的六氟戊二酸。

2. 根据权利要求1所述的聚酯树脂, 其中, 所述缩聚反应在有机锡类催化剂存在下进行, 基于树脂的质量总量, 催化剂的使用量为0.1-0.2%。

3. 一种制备权利要求1或2所述的聚酯树脂的方法, 包括以下步骤:

A、将配方量的新戊二醇、1,3-环己二醇、1H,1H,10H,10H-全氟-1,10-癸二醇加入反应器内, 混合搅拌, 在135℃以下加热熔化;

B、向上述二元醇中加入配方量的对苯二甲酸和六氟戊二酸, 同时加入树脂质量总量的0.1-0.2%的氧化单丁基锡作为催化剂, 在氮气气氛中逐步升温, 至无馏出物蒸出为止; 反应温度不要超过245℃; 将上述反应混合物降温至210℃以下, 再向反应器中加入配方量的四氟间苯二甲酸, 再逐步升温进行酯化反应至245℃, 待反应物酸值为20-50mgKOH/g后, 在50mmHg的真空度下, 促成较大分子量的线性聚酯形成;

C、最后, 高温出料, 并用冷凝水冷却聚酯树脂成型结块, 破碎造粒, 得到权利要求1或2所述的聚酯树脂。

4. 一种超耐候粉末涂料, 其特征在于: 使用了权利要求1或2所述的聚酯树脂。

5. 根据权利要求4所述的超耐候粉末涂料, 其中所述粉末涂料还包括固化剂、固化促进剂、流平剂、纹理剂、脱气剂、抗氧化剂、颜料和其它填料。

## 超耐候粉末涂料用聚酯树脂、使用该树脂的粉末涂料及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于粉末涂料制备领域；具体而言，涉及粉末涂料用的原料及其制备方法和使用该原料的粉末涂料，尤其涉及一种超耐候粉末涂料用聚酯树脂、使用该树脂的粉末涂料及其制备方法。

### 背景技术

[0002] 自上世纪七十年代问世以来，粉末涂料因其不含有机溶剂，100%为固体成分，相比常规涂料，具有无污染、节省能源和资源、涂膜机械强度高以及过量涂料可完全回收等优点，正越来越广泛地应用于家用电器、汽车工业、办公用具、金属材料、户外建筑等外壳的涂装。

[0003] 然而，在自然环境中，涂料受到多种自然因素作用，例如紫外线、高温、雨淋、氧化以及微生物等，从而导致粉末涂料光泽下降、颜色黯淡、涂膜出现裂纹或锈点，最终性能降低，发生老化现象。因此，对粉末涂料而言，需要具有良好的耐候性。然而，常规的粉末涂料用聚酯由于具有不饱和的苯环等基团，在紫外线和氧气的光氧化降解作用下，聚酯分子中的化学键容易断裂，从而导致粉化、脆裂和变色现象，使其在户外的耐候性变得不够理想。因此，开发具有优良耐候性的聚酯树脂应用于户外粉末涂料是非常有必要的。

### 发明内容

[0004] 针对上述需求，本发明提供了一种超耐候粉末涂料用聚酯树脂及其制备方法；此外还提供了使用该聚酯树脂的粉末涂料及其制备方法。

[0005] 为了解决上述问题，本发明提供的技术方案如下：

[0006] 一种超耐候粉末涂料用聚酯树脂，其由原料二元醇和原料二元酸经过熔融缩聚反应制成，原料中羟基与羧基的摩尔比为0.91-0.98:1，其特征在于，所述二元醇的组成如下：65-85mol%的新戊二醇；10-25mol%的1,6-环己二醇和5-10mol%的1H,1H,10H,10H-全氟-1,10-癸二醇；所述二元酸的组成如下：45-75mol%的对苯二甲酸；20-35mol%的四氟间苯二甲酸和5-20mol%的六氟戊二酸。缩聚反应的催化剂为有机锡类催化剂，例如氧化单丁基锡和氧化二丁基锡。基于树脂的质量总量，使用量为0.1-0.2%。

[0007] 本发明的超耐候粉末涂料用聚酯树脂的制备方法采取下列技术方案：

[0008] A、将配方量的新戊二醇、1,6-环己二醇、1H,1H,10H,10H-全氟-1,10-癸二醇加入反应器内，混合搅拌，在135℃以下加热熔化；

[0009] B、向上述二元醇中加入配方量的对苯二甲酸和六氟戊二酸，同时加入树脂质量总量的0.1-0.2%的氧化单丁基锡作为催化剂，在氮气气氛中逐步升温，至无馏出物蒸出为止；反应温度不要超过245℃；将上述反应混合物降温至210℃以下，再向反应器中加入配方量的四氟间苯二甲酸，再逐步升温进行酯化反应至245℃，待反应物酸值为20-50mgKOH/g后，在50mmHg的真空度下，促成较大分子量的线性聚酯形成；

[0010] C、最后,高温出料,并用冷凝水冷却聚酯树脂成型结块,破碎造粒。

[0011] 本发明的超耐候粉末涂料用聚酯树脂的最终酸值为20-50mgKOH/g,玻璃化转变温度为50-65℃,软化点为100-120℃。

[0012] 另一方面,本发明还提供了一种使用了上述聚酯树脂的粉末涂料。除上述聚酯树脂之外,粉末涂料还包括固化剂、固化促进剂、流平剂、纹理剂、脱气剂、抗氧化剂、颜料和其它填料等等。其中,固化剂可以是 $\beta$ -羟烷基酰胺和异氰脲酸三缩水甘油酯TGIC。固化促进剂可以是异佛尔酮异氰酸酯与咪唑的加成产物。流平剂可以是带有羟基和羧基的聚丙烯酸酯共聚物。纹理剂可以是含氟聚合物。脱气剂可以是改性的微粉化蜡。抗氧化剂可以是二苯甲酮类化合物或苯偶姻化合物。颜料可以是钛白粉、碳黑、氧化铁红、氧化铁黄、群青等等。其它填料也是本领域中通常使用的填料。各种成分的含量是本领域技术人员所熟知的。

[0013] 此外,本发明还公开了上述粉末涂料的制备方法,即将配量比的不同成分放入高速混合机中充分混合均匀,然后将混合物加入螺杆挤出机中充分熔融并且混炼,然后挤出、压片、粉碎,得到上述粉末涂料。

[0014] 与现有技术相比,本发明的超耐候粉末涂料用聚酯树脂以及使用该树脂的粉末涂料具有以下有益效果:

[0015] (1)具有优良的耐光、热及水降解的耐候性;

[0016] (2)分别采用了氟代有机醇及氟代有机酸为原料,氟代原料疏水性强,制备的产品成膜性好,具有极强的耐水、耐光及热降解能力,其耐候能力是普通纯聚酯的2倍以上,能够满足工业普通耐候及特殊领域超耐候的要求。

### 具体实施方式

[0017] 以下实施例对本发明的超耐候粉末涂料用聚酯树脂以及使用该树脂的粉末涂料作进一步说明,将有助于对本发明的进一步的理解,本发明的保护范围不受这些实施例的限定,其保护范围由权利要求书来决定。

#### [0018] 实施例1

[0019] 一种超耐候性粉末涂料用聚酯树脂,其原料组成及摩尔配比为:新戊二醇5.01mol、1,3-环己二醇1.93mol、1H,1H,10H,10H-全氟-1,10-癸二醇0.76mol;对苯二甲酸6.0mol、四氟间苯二甲酸1.6mol、六氟戊二酸0.4mol;氧化单丁基锡0.013mol。

[0020] 超耐候性粉末涂料用聚酯树脂的制备方法包括以下步骤:

[0021] A、将配方量的新戊二醇、1,6-环己二醇、1H,1H,10H,10H-全氟-1,10-癸二醇加入装有搅拌和回流冷凝管的三口烧瓶中,混合搅拌并在130℃加热熔化;

[0022] B、加入配方量的对苯二甲酸,六氟戊二酸及催化剂氧化单丁基锡,在氮气气氛中逐步升温,至无馏出物蒸出为止;反应温度不高于245℃,并维持反应至反应物透明,然后降温至210℃,加入配方量的四氟间苯二甲酸,再继续逐步升温反应至产物酸值为20-50mgKOH/g,反应温度低于250℃,最后在50mmHg的真空度下,促进更大分子量的线性树脂的形成;

[0023] C、最后,高温出料,并用冷凝水冷却聚酯树脂成型结块,破碎造粒即可。

[0024] 制备的超耐候性粉末涂料用聚酯树脂酸值为32mgKOH/g,200℃熔体粘度为39泊,玻璃化温度(T<sub>g</sub>)为58℃,软化点为112℃。

[0025] 实施例2-4和比较例1-2

[0026] 根据下面表1所列的配方量,按照与实施例1相同的制备方法,得到实施例2-4和比较例1-2的聚酯树脂。

[0027] 表1 聚酯树脂的组成和性能

[0028]

组分	单位	实施例 2	实施例 3	实施例 4	比较例 1	比较例 2
新戊二醇	mol	6.55	5.78	6.16	5.78	5.00
1,3-环己二醇	mol	0.77	1.16	0.77	1.61	1.85
1H,1H,10H,10H-全氟 -1,10-癸二醇	mol	0.38	0.76	0.77	0.31	0.85
对苯二甲酸	mol	3.60	4.80	5.60	4.16	4.80
四氟间苯二甲酸	mol	2.80	1.60	1.60	3.04	1.44
六氟戊二酸	mol	1.60	1.60	0.80	0.36	1.76
氧化单丁基锡	mol	0.013	0.013	0.013	0.013	0.013
树脂性能						
酸值	mgKOH/g	35	38	39	36	39
软化点	°C	105	108	109	111	113

[0029]

玻璃化转变温度	°C	56	58	61	67	69
200°C熔体粘度	泊	39	36	38	46	49

[0030] 从表1可以看出,实施例2-4的聚酯树脂的软化点和玻璃化转变温度均要低于原料含量不在本发明范围内的比较例1-2;另外,粘度同样低于比较例1和2。

[0031] 应用实施例1-4和应用比较例1-2

[0032] 本发明的聚酯树脂的性能可由所制备的粉末涂料性能进一步体现。将60wt%的实施例1-4和比较例1-2的聚酯树脂分别与5wt%的固化剂( $\beta$ -羟烷基酰胺, Primid XL-552)、0.5wt%的固化促进剂(异佛尔酮异氰酸酯与咪唑的加成产物)、0.5wt%的流平剂(带有羟基和羧基的聚丙烯酸酯共聚物)、0.1wt%的抗氧化剂(二苯甲酮)、10wt%的颜料(钛白粉)

以及余量的平均粒径为10微米的填料碳酸钙混合均匀,用螺杆挤出机熔融,挤出、压片、破碎,然后将压片粉碎过筛,制成应用实施例1-4和应用比较例1-2的粉末涂料。

[0033] 采用静电喷枪将粉末涂料喷涂在经过表面处理的钢板上,经过180℃下10min固化,进行耐候性测试。使用国际通行的人工老化试验方法评价本发明应用实施例1-4和应用比较例1-2的粉末涂料的耐候性。结果表明,本发明应用实施例1-4的粉末涂料在户外褪色和变色时间项目上为10-15年,而应用比较例1-2仅能够达到5-10年。此外,在抗风化、龟裂和粉化项目上,本发明应用实施例1-4的粉末涂料可以达到60年,而应用比较例1-2仅能够达到30年。由此可以看出,本发明制备的粉末涂料具有极强的耐水、耐光及热降解能力,能够满足工业普通耐候及特殊领域超耐候的要求。

[0034] 以上所述仅为本发明的优选实施例而已,并不用于限制本发明,对于本领域的技术人员来说,本发明可以有各种更改和变化。凡在本发明的精神和原则之内,所作的任何修改、等同替换、改进等,均包含在本发明的保护范围之内。