

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 01816072.7

C08L 67/02

C08K 5/3492

C08K 5/00

C08G 63/00

C09D167/00

[45] 授权公告日 2005 年 11 月 23 日

[11] 授权公告号 CN 1228384C

[22] 申请日 2001.9.10 [21] 申请号 01816072.7

[30] 优先权

[32] 2000.9.21 [33] US [31] 09/666,575

[86] 国际申请 PCT/US2001/028252 2001.9.10

[87] 国际公布 WO2002/024809 英 2002.3.28

[85] 进入国家阶段日期 2003.3.21

[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 R·R·阿穆布罗斯

A·M·沙瑟尔 胡胜葵

J·R·施尼德尔 J·L·施密斯

审查员 高胜华

[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 7 页 说明书 27 页

[54] 发明名称 氨基塑料基交联剂及含有这种交联剂的粉末涂料组合物

[57] 摘要

提供一种交联剂，该交联剂为聚酯型多元醇和每个三嗪环上含有一个或没有未烷基化 NH 键的氨基三嗪化合物的未胶凝反应产物。聚酯型多元醇是环脂族多元醇和环状多羧酸或酸酐的反应产物。所述交联剂基本上不具有羟基官能团，并且具有至少 10℃ 的玻璃化转变温度。进一步提供一种含有固体颗粒成膜聚合物混合物和交联剂的粉末涂料组合物，其中所述聚合物含有反应性官能团，并且其 T_g 至少为 30℃。另外提供一种多层复合涂料组合物，该组合物具有由底漆成膜组合物沉积形成的底漆层，以及由前述粉末涂料组合物沉积于底漆上的面漆。同时还提供了涂覆基材。

ISSN 1008-4274

1. 一种交联剂，其中含有如下反应物的未胶凝反应产物：

(A) 聚酯型多元醇，其中含有如下反应物的反应产物：

(1) 环脂族多元醇；和

(2) 环状多羧酸或酸酐；以及

(B) 每个三嗪环含有一个或没有未烷基化 NH 键的氨基三嗪化合物；

其中(B)以过量重量比存在，其中所述交联剂基本上不含羟基官能团，并且其玻璃化转变温度为至少 10℃。

2. 权利要求 1 的交联剂，其中环脂族多元醇(1)选自氢化双酚 A、环己基二甲醇、环己烷二醇及其混合物。

3. 权利要求 2 中的交联剂，其中环脂族多元醇(1)包括氢化双酚 A。

4. 权利要求 1 的交联剂，其中环状多羧酸(2)选自六氢化邻苯二甲酸、邻苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸，它们的酸酐以及它们的混合物。

5. 权利要求 4 的交联剂，其中环状多羧酸(2)包括六氢化邻苯二甲酸酸酐。

6. 权利要求 1 的交联剂，其中所述聚酯型多元醇(A)的数均分子量范围为 400-950。

7. 权利要求 1 的交联剂，其中所述聚酯型多元醇(A)的羟基值大于 130。

8. 权利要求 1 的交联剂，其中所述聚酯型多元醇(A)的玻璃化转变温度范围为 40-100℃。

9. 权利要求 1 的交联剂，其中所述氨基三嗪化合物(B)的聚合度低于 1.5。

10. 权利要求 1 的交联剂，其中所述氨基三嗪化合物(B)包括烷氧基(烷基)氨基三嗪。

11. 权利要求 10 的交联剂, 其中所述氨基三嗪化合物(B)包括(甲氧基甲基)氨基三嗪。

12. 权利要求 1 的交联剂, 其中所述聚酯型多元醇(A)与氨基三嗪化合物(B)重量比范围为 10-40:90-60。

13. 权利要求 12 的交联剂, 其中所述聚酯型多元醇(A)与氨基三嗪化合物(B)重量比范围为 10-35:90-65。

14. 一种制备粉末交联剂的方法, 该方法包括如下步骤:

(I) 混合如下反应物, 从而形成反应混合物:

(A) 聚酯型多元醇, 其中含有如下物质的反应产物:

(1) 环脂族多元醇; 和

(2) 环状多羧酸或酸酐; 以及

(B) 每个三嗪环含有一个或没有未烷基化 NH 键的氨基三嗪化合物;

其中(B)以过量重量比存在,

(II) 加热反应混合物到 90°C-135°C 范围内的温度, 以及

(III) 保持该温度, 直到得到一种玻璃化转变温度为至少 15°C 的未胶凝反应产物, 该产物通过红外线光谱确定其基本上不含羟基官能团。

15. 权利要求 14 的方法, 其中环脂族多元醇(1)选自氢化双酚 A、环己基二甲醇、环己烷二醇及其混合物。

16. 权利要求 15 中的方法, 其中的环脂族多元醇(1)包括氢化双酚 A。

17. 权利要求 14 的方法, 其中环状多羧酸(2)选自六氢化邻苯二甲酸、邻苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸, 它们的酸酐以及它们的混合物。

18. 权利要求 17 的方法, 其中环状多羧酸(2)包括六氢化邻苯二甲酸酸酐。

19. 权利要求 14 的方法, 其中所述聚酯型多元醇(A)的数均分子量范围为 400-950。

20. 权利要求 14 的方法, 其中所述聚酯型多元醇(A)的羟基值大于 130。

21. 权利要求 14 的方法, 其中所述聚酯型多元醇(A)的玻璃化转变温度范围为 40-100℃。

22. 权利要求 14 的方法, 其中所述氨基三嗪化合物(B)的聚合度低于 1.5。

23. 权利要求 14 的方法, 其中以反应物(A)和反应物(B)的重量比范围为 10-40:90-60 混合反应物(A)和(B)。

24. 权利要求 14 的方法, 其中以反应物(A)和反应物(B)的重量比范围为 10-35:90-65 混合反应物(A)和(B)。

25. 一种可固化的粉末涂料组合物, 其中包括含有如下组分的固体颗粒成膜混合物:

(A)含有反应性官能团的聚合物, 所述聚合物的玻璃化转变温度为至少 30℃; 和

(B)交联剂, 该交联剂含有可与组分(A)的官能团进行反应的官能团, 并且所述交联剂含有如下反应物的未胶凝反应产物:

(1)聚酯型多元醇, 其中含有如下组分的反应产物:

(a) 环脂族多元醇; 和

(b) 环状多羧酸或酸酐; 以及

(2)每个三嗪环不含未烷基化 NH 键的氨基三嗪化合物;

其中(2)以过量重量比存在, 其中所述交联剂基本上不含羟基, 并且其玻璃化转变温度为至少 10℃。

26. 权利要求 25 的可固化的粉末涂料组合物, 其中聚合物(A)选自丙烯酸、聚酯、聚氨酯、聚环氧化物、聚醚聚合物及它们的混合物。

27. 权利要求 26 的可固化的粉末涂料组合物, 其中聚合物(A)包括丙烯酸聚合物。

28. 权利要求 26 的可固化的粉末涂料组合物, 其中聚合物(A)包括聚酯聚合物。

29. 权利要求 26 的可固化的粉末涂料组合物, 其中聚合物(A)包括聚氨酯聚合物。

30. 权利要求 26 的可固化的粉末涂料组合物, 其中聚合物(A)包括聚环氧化物聚合物。

31. 权利要求 25 的可固化的粉末涂料组合物, 其中聚合物(A)含有羟基和/或氨基甲酸酯官能团。

32. 权利要求 25 的可固化的粉末涂料组合物, 其中聚合物(A)含有环氧基和/或羟基官能团。

33. 权利要求 25 的可固化的粉末涂料组合物, 其中聚合物(A)的玻璃化转变温度范围为 30℃-80℃。

34. 权利要求 25 的可固化的粉末涂料组合物, 其中以组合物的总重量为基准, 聚合物(A)在组合物中的存在量范围为 20-80wt%。

35. 权利要求 25 的可固化的粉末涂料组合物, 其中环脂族多元醇(a)选自氢化双酚 A、环己基二甲醇、环己烷二醇及其混合物。

36. 权利要求 35 中的可固化的粉末涂料组合物, 其中环脂族多元醇(a)包括氢化双酚 A。

37. 权利要求 35 的可固化的粉末涂料组合物, 其中环状多羧酸(b)选自六氢化邻苯二甲酸、邻苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸, 它们的酸酐以及它们的混合物。

38. 权利要求 37 的可固化的粉末涂料组合物, 其中环状多羧酸(b)包括六氢化邻苯二甲酸酸酐。

39. 权利要求 25 的可固化的粉末涂料组合物, 其中所述聚酯型多元醇(1)的数均分子量范围为 400-850。

40. 权利要求 25 的可固化的粉末涂料组合物, 其中所述聚酯型多元醇(1)的羟基值大于 130。

41. 权利要求 25 的可固化的粉末涂料组合物, 其中所述聚酯型多元醇(1)的玻璃化转变温度范围为 40-100℃。

42. 权利要求 25 的可固化的粉末涂料组合物, 其中所述氨基三嗪化合物(2)的聚合度低于 1.5。

43. 权利要求 25 的可固化的粉末涂料组合物, 其中所述氨基三嗪化合物(2)包括(烷氧基烷基)氨基三嗪。

44. 权利要求 43 的粉末涂料组合物, 其中所述氨基三嗪化合物(2)包括(甲氧基甲基)氨基三嗪。

45. 权利要求 25 的可固化的粉末涂料组合物, 其中所述聚酯型多元醇(1)与氨基三嗪化合物(2)重量比范围为 10-40:90-60。

46. 权利要求 25 的可固化的粉末涂料组合物, 其中所述聚酯型多元醇(1)与氨基三嗪化合物(2)重量比范围为 10-35:90-65。

47. 权利要求 25 的可固化的粉末涂料组合物, 其中以组合物的总重量为基准, 交联剂(B)的存在量范围为 5-90wt%。

48. 权利要求 25 的可固化的粉末涂料组合物, 其中包括如下的成膜固体颗粒混合物:

(A)含有反应性环氧官能团的聚合物, 所述聚合物的玻璃化转变温度为至少 30℃; 和

(B)交联剂, 该交联剂含有如下反应物的未胶凝反应产物:

(1)聚酯型多元醇, 其中含有如下组分的反应产物:

(a) 环脂族多元醇; 和

(b) 环状多羧酸或酸酐; 以及

(2)每个三嗪环不含未烷基化 NH 键的氨基三嗪化合物;

其中所述交联剂基本上不含羟基, 并且其玻璃化转变温度为至少 10℃。

(C)交联剂, 该交联剂含有与(A)的环氧基反应的羧酸官能团。

49. 一种多层复合涂料组合物, 其中包括由成膜涂料组合物沉积而成的底漆和由可固化的粉末面漆组合物沉积而成的位于至少一部分底漆上的面漆, 并且所述可固化的粉末面漆组合物包括含有如下组分的固体颗粒成膜混合物:

(A)含有反应性官能团的聚合物, 所述聚合物的玻璃化转变温度为至少 30℃; 和

(B)交联剂, 该交联剂含有可与聚合物(A)的官能团进行反应的官

能团，所述交联剂含有如下反应物的未胶凝反应产物：

(1) 聚酯型多元醇，其中含有如下物质的反应产物：

(a) 环脂族多元醇；和

(b) 环状多羧酸或酸酐；以及

(2) 每个三嗪环不含未烷基化 NH 键的氨基三嗪化合物；

其中 (2) 以过量重量比存在，其中所述交联剂基本上不含羟基，并且其玻璃化转变温度为至少 10℃。

50. 权利要求 49 的多层复合涂料组合物，其中聚合物(A)选自丙烯酸、聚酯、聚氨酯、聚环氧化物、聚醚聚合物及它们的混合物。

51. 权利要求 49 的多层复合涂料组合物，其中聚合物(A)含有羟基和/或氨基甲酸酯官能团。

52. 权利要求 49 的多层复合涂料组合物，其中聚合物(A)含有环氧基和/或羟基官能团。

53. 权利要求 49 的多层复合涂料组合物，其中聚合物(A)的玻璃化转变温度范围为 30℃-80℃。

54. 权利要求 49 的多层复合涂料组合物，其中以粉末面漆组合物的总重量为基准，聚合物(A)在可固化的粉末面漆组合物中的存在量范围为 30-80wt%。

55. 权利要求 49 的多层复合涂料组合物，其中环脂族多元醇(a)选自氢化双酚 A、环己基二甲醇、环己烷二醇及其混合物。

56. 权利要求 49 的多层复合涂料组合物，其中环状多羧酸或酸酐(b)选自六氢化邻苯二甲酸、邻苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸，它们的酸酐以及它们的混合物。

57. 权利要求 49 的多层复合涂料组合物，其中所述聚酯型多元醇(1)的数均分子量范围为 400-850。

58. 权利要求 49 的多层复合涂料组合物，其中所述聚酯型多元醇(1)的羟基值大于 130。

59. 权利要求 49 的多层复合涂料组合物，其中所述聚酯型多元醇(1)的玻璃化转变温度范围为 40-100℃。

60. 权利要求 49 的多层复合涂料组合物，其中所述聚酯型多元醇(1)与氨基三嗪化合物(2)重量比范围为 10-40:90-60。

61. 权利要求 49 的多层复合涂料组合物，其中所述聚酯型多元醇(1)与氨基三嗪化合物(2)重量比范围为 20-35:80-65。

62. 权利要求 49 的多层复合涂料组合物，其中以面漆组合物的总重量为基准，交联剂(B)在可固化的粉末面漆组合物中的存在量范围为 3-40wt%。

63. 权利要求 49 的多层复合涂料组合物，其中可固化的粉末面漆组合物基本上不含颜料。

64. 用权利要求 25 的粉末涂料组合物涂覆的基材。

65. 用权利要求 49 的多层复合涂料组合物涂覆的基材。

氨基塑料基交联剂及含有这种 交联剂的粉末涂料组合物

发明领域

本发明涉及一种以氨基三嗪化合物为基础的交联剂，以及含有这种交联剂的粉末涂料组合物。

发明背景

近年来粉末涂料越来越受欢迎，因为这些涂料固有的低挥发性有机含量(“VOC”)明显减小了在涂覆和固化过程中挥发性有机化合物向大气中的散发量。

羟基、羧基、氨基甲酸酯和/或环氧官能性树脂例如具有相对高的玻璃化转变温度(“T_g”)的丙烯酸树脂和聚酯树脂，通常是用于这些涂料的主要成膜聚合物。这类聚合物相对高的 T_g 使得粉末涂料具有较好的贮存稳定性。但当暴露于在许多地理区域在输送和/或贮存过程中可能遇到的极端温度时，甚至要求更好的粉末涂料稳定性。

在本领域氨基塑料树脂作为常规的液体涂料组合物中羟基、羧基和/或氨基甲酸酯官能性聚合物的低成本交联剂是公知的。常用的氨基塑料树脂是以甲醛与带有氨基或酰氨基的物质的缩合产物为基础的。这些氨基塑料树脂的例子包括在液体涂料组合物中最常应用的脲、三聚氰胺和苯胍胺的羟甲基或烷氧基甲基衍生物。这类氨基塑料树脂提供改进的涂料特性例如外部耐久性、抗化学性以及抗(表面)擦伤性等。

以常规氨基塑料树脂为基础，制备具有这些所需特性的粉末涂料组合物的尝试迄今为至还不令人满意，因为这些材料通常为液体形式，因而造成其粉末稳定性很差。

为固体产物的甘脲甲氧基化醛缩合物是在粉末涂料组合物中最常用作交联剂的氨基塑料树脂。虽然为晶体形式，但这些材料可以明显

降低粉末涂料组合物的 T_g ，甚至与高 T_g 的成膜聚合物如上述的丙烯酸聚合物组合应用时亦如此。这种 T_g 降低也可能造成粉末稳定性很差。

另外，在粉末涂料组合物中应用常规的氨基塑料树脂可能造成通常称为“起泡”的现象。“起泡”发生的原因是在热诱导的氨基塑料交联反应中产生的醇的蒸发。醇蒸气在加热时被迫经涂层膜跑出，因为在固化过程中涂料的粘度增大，当气体从涂层表面逃逸时，形成针孔或凹坑。

美国专利 No. 3,759,854 公开了通过热固性聚酯树脂和适合的交联树脂如醛与三聚氰胺、脲或苯胍胺的缩合产物进行预反应而制备的热熔性粉末涂料组合物。所述反应产物通常由 1-50 重量百分比的胺-醛材料来制备，并且反应进行程度使所得粉末具有至少 65°C 的软化点。

美国专利 No. 5,302,462 公开了制备一种部分硬化、但未胶凝的粉末涂料组合物的方法。所述粉末涂料组合物通过使少于化学计量量的甲氧基甲基氨基三嗪与线性的羟基封端的聚酯反应来制备。聚酯与三嗪的重量比范围为 97:3 到 70:30。在减压下使甲醇从反应混合物中汽提出来。该粉末涂料组合物提供了一种没有由于固化过程中挥发的甲醇的脱气作用而引起的表面缺陷的固化膜。

美国专利 No. 3,980,732 公开了一种制备其烧结温度高于 40°C 的可固化的粉末树脂组合物的方法。该方法包括使羟甲基氨基化合物与脂族醇以及脂族二酰胺缩合以产生 T_g 范围为 -10°C 到 100°C 的氨基塑料缩合物，以及将所述氨基塑料缩合物与玻璃化转变温度范围为 60°C 到 100°C 的丙烯酸或聚酯树脂混合。所述羟甲基氨基化合物选自羟甲基脲和羟甲基氨基三嗪，并且每个分子含有不超过一个的未羟甲基化的 NH 键。羟甲基氨基化合物中至少一半的羟甲基已经与脂族醇或脂族二酰胺进行缩合。脂族醇与羟甲基氨基化合物的摩尔比至少为 2；而羟甲基氨基化合物与脂族二酰胺的摩尔比范围为 1:0.5 到 1:1.5。

美国专利 No. 4, 185, 045 公开了一种粉末涂料组合物，其中包括一种其软化点范围为 50℃ 到 120℃ 的固体交联剂以及软化点范围为 60℃-130℃ 的碱性树脂，并且其中交联剂通过在 50℃-120℃ 下加热 40-75wt% 的丙烯酸多元醇和 60-25wt% 的烷氧基氨基三嗪来制备。烷氧基氨基三嗪的每个三嗪环上没有未羟甲基化的 NH 键，并且至少 80% 的羟甲基基团已经被脂族或环脂族醇或乙二醇单烷基醚醚化。

美国专利 No. 4, 230, 829 公开了一种软化点范围为 50℃ 到 120℃ 的固体交联剂，并且该交联剂通过加热 40-70wt% 的聚酯型多元醇和 60-30wt% 的烷氧基氨基三嗪来制备。所述烷氧基氨基三嗪的每个三嗪环上有一个或没有未羟甲基化的 NH 键，并且至少 80% 的羟甲基基团已经被醇烷氧基化。所述粉末涂料组合物由交联剂和碱性树脂的混合物来制备，其中碱性树脂的软化点为 60℃-130℃。

虽然相对其液体氨基塑料对应物来说，用于粉末涂料组合物的上述现有技术氨基塑料基交联剂在“起泡”和粉末稳定性方面提供了一些改进，但含有这些交联剂的粉末涂料组合物还可能具有一些上述缺点。另外，在现有技术中公开的许多交联剂是高分子量、高粘度、部分固化的并且因此不稳定的混合物。因此仍需要适用于粉末涂料组合物中的氨基塑料交联剂，该交联剂在不会因“起泡”而引起涂层表面缺陷的条件下提供一种具有所需要的涂料特性的稳定贮存的粉末组合物，而这些所需要的涂料特性通常与氨基塑料基液体涂料相关。

发明概述

按照本发明，提供一种交联剂，其中该交联剂含有(a)聚酯型多元醇和(b)每个三嗪环上含有一个或没有未烷基化 NH 键的氨基三嗪化合物的未胶凝反应产物。所述聚酯型多元醇(a)含有(i)环脂族多元醇和(ii)环状多羧酸或酸酐的反应产物。该交联剂基本上不含羟基官能团并且其玻璃化转变温度为至少 10℃。

另外提供一种制备上述交联剂的方法。该方法包括步骤(I)混合前述聚酯型多元醇和每个三嗪环上含有一个或没有未烷基化 NH 键的氨基三嗪化合物，从而形成反应混合物；(II)加热反应混合物到 90

℃-135℃范围内的温度；以及(III)保持该温度足够长时间从而得到其玻璃化转变温度至少为 15℃的未胶凝反应产物，该产物通过红外光谱确定其基本上不含羟基官能团。

进一步提供一种可固化的粉末涂料组合物，其中包括一种固体颗粒成膜混合物，该混合物含有(A)含有反应性官能团并且其 T_g 至少为 30℃的聚合物，以及(B)上述交联剂。

另外提供一种多层复合涂料组合物，其中包括一个由成膜组合物沉积形成的底漆和覆盖于至少一部分底漆上的面漆。所述面漆由上述可固化的粉末涂料组合物沉积得到。同时还提供涂覆基材。

发明的详细描述

除操作实施例或其它另有说明之处以外，在说明书和权利要求书中所应用的所有表示组分的量、反应条件等等的数字在所有情况下均应被理解为可由术语“约”进行调整。相应地，除非有相反的说明，在下面说明书及所附权利要求书中所给出的数字参数均是近似的，可以根据本发明所要获得的所要求的特性而变化。没有任何企图想限制与本权利要求书等效的教导的应用，每个数字参数至少均应根据所报导的有效数字的个数并且利用通常的四舍五入的手段进行解释。

尽管解释本发明宽的范围的数字范围及参数均是近似的，但在具体实施例中所给出的数值均是尽可能精确地报导的。但任何数值本身均包含一些误差，这些误差是由其各自测试的测量值中所存在的标准偏差必然形成的。

另外，应该理解的是，此处所引述的任何数值范围均要包括其中所包括的所有亚范围。例如，范围“1-10”应包括所引述的最小值 1 及所引述的最大值 10 之间(并且包括所述最小值和最大值)，即等于或大于 1 的最小值及等于或小于 10 的最大值所限定的亚范围。

如前文所述，本发明的交联剂包括(a)聚酯型多元醇和(b)氨基三嗪化合物的未胶凝反应产物。所述交联剂基本不含羟基官能团，并且其 T_g 至少为 10℃。

“未胶凝”指的是当溶解于合适溶剂中时，反应产物具有固有的粘度。反应产物的固有粘度是其分子量的标志。另一方面，胶凝反应产物因为其有相当大的分子量，其固有粘度将会太高以至于无法测量。另外，反应产物可以被熔化、固化以及再熔化。

聚酯型多元醇(a)含有(i)环脂族多元醇和(ii)环状多羧酸或酸酐的缩合反应产物。

环脂族多元醇(i)可以是本领域中周知的许多多羟基环脂族化合物中的任何一种。适当的环脂族多元醇的例子包括那些选自氢化双酚A、氢化双酚F、氢化双酚E、M、P、Z以及类似的环己基二甲醇、环己烷二醇及其混合物等的物质。其中氢化双酚A是优选的。

环状多羧酸或酸酐(ii)可以是每个分子中含有两个或多个羧酸基团的任何环状化合物。优选地，环状多羧酸/酸酐(ii)选自六氢化邻苯二甲酸、邻苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸、它们的酸酐，以及它们的混合物。其中六氢化邻苯二甲酸酐是优选的。

聚酯型多元醇(a)可以应用本领域周知的通用缩合反应技术来制备，只要反应物(i)和(ii)的比以及反应条件能使所得到的缩合反应产物中每个分子含有两个或多个反应性的羟基基团即可。针对本发明的目的，环脂族多元醇(i)与环状多羧酸或酸酐(ii)的摩尔比范围通常为1.0到2.5:1，优选为1.5到2.2:1，更优选为1.8到2.2:1。

聚酯型多元醇(a)通常按如下过程来制备。应用本领域周知的缩合技术使酸/酸酐和醇进行反应，同时收集馏出物。通过周期性取样确定酸值和测量羟基数量来监控反应。当这些参数满足设定要求时终止反应。

聚酯型多元醇(a)通常的Mn范围为400-2000，优选为400-1500，更优选为400-1000。另外，聚酯型多元醇(a)的羟基值通常大于130，优选范围为130-190，更优选为140-175。

另外，聚酯型多元醇(a)的玻璃化转变温度通常为至少30℃，优选为至少35℃，更优选为至少40℃。另外，聚酯型多元醇(a)的玻璃转化温度通常低于120℃，优选低于110℃，更优选低于100℃。聚

酯型多元醇(a)的 T_g 可以在这些值的任何组合范围(包含所述值)内变化。

多元醇的 T_g 可以应用差示扫描量热法(加热速率为每分钟 10°C , T_g 在第一个屈折点处测量)试验测量。除非另有说明,否则如这里所应用的所给出的 T_g 指的是测量到的 T_g 。

正如上面所讨论的,本发明的交联剂含有上文详细描述 of 的聚酯型多元醇(a)和每个三嗪环上有一个或没有未烷基化 NH 键的氨基三嗪化合物(b)的未胶凝反应产物。

在本发明的交联剂的制备过程中,用作组分(b)的每个三嗪环上有一个或没有未烷基化 NH 键的氨基三嗪化合物包括氨基塑料树脂,例如三聚氰胺、苯胍胺、乙酰胍胺、甲酰胍胺、螺胍胺以及类似物的烷氧基烷基衍生物。通常,氨基三嗪组分(b)包括(烷氧基烷基)氨基三嗪,其中甲氧基甲基氨基三嗪是优选的。

氨基塑料树脂以甲醛与带有氨基或酰氨基的物质的缩合产物为基础。由醇和甲醛与三聚氰胺、脲、苯胍胺反应的缩合产物是这里最常用的,也是最优选的。然而,也可以应用其它胺和酰胺的缩合产物,如三嗪、二嗪、三唑、胍(guanadine)、胍胺的醛缩合物,以及这些化合物的烷基-和芳基-取代的衍生物,包括烷基-和芳基-取代的脲及烷基-和芳基-取代的三聚氰胺。这些化合物的一些例子如 N-N'-二甲基脲、苯并脲、双氰胺、甲酰胍胺、乙酰胍胺、甘脲、三聚氰酸二酰胺、2-氯-4,6-二氨基-1,3,5-三嗪、6-甲基-2,4-二氨基-1,3,5-三嗪、3,5-二氨基三唑、三氨基嘧啶、2-巯基-4,6-二氨基嘧啶和 3,4,6-三(乙基氨基)-1,3,5 三嗪。

虽然最常应用的醛是甲醛,其它类似的缩合产物也可以由其它醛来制备,例如乙醛、巴豆醛、丙烯醛、苯甲醛、糠醛和乙二醛等。

氨基塑料树脂优选含有甲醇及其它羟烷基基团,在大多情况下,这些羟烷基基团至少有一部分通过与醇反应而被醚化。任何单羟基醇均可用于此目的,这些醇包括甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、戊醇、己醇、环己醇、庚醇及其它,以及苯甲醇及其它芳香醇、环醇例如环己

醇、甘油的单醚、以及卤代或其它取代醇，例如 3-氯丙醇和丁氧基乙醇。通常应用的氨基塑料树脂主要是用甲醇或丁醇烷基化的。

在本发明的交联剂的制备中，用作氨基三嗪化合物(b)的优选氨基塑料树脂为高度烷基化的、低亚氨基的氨基塑料树脂，其聚合度(“DP”)小于 1.5。通常，数均聚合度定义为每个聚合物链中结构单元的平均个数(参见 George Odian, 聚合原理(Principles of Polymerization), John Wiley & Sons(1991))。针对本发明的目的，DP 值为 1.0 表明完全是单体三嗪结构，而 DP 值为 2.0 表示有两个三嗪环通过亚甲基或亚甲基-氧桥相连。应该理解这里和权利要求中报导的 DP 值代表通过凝胶渗透色谱数据确定的 DP 平均值。

优选的氨基三嗪化合物包括(甲氧基甲基)三聚氰胺甲醛树脂，例如 CYMEL[®]300；乙基化-甲基化苯胍胺-甲醛树脂，例如 CYMEL[®]1123；以及甲基化-丁基化三聚氰胺-甲醛树脂，例如 CYMEL[®]1135，所有这些都可以从 Cytec Industries Inc. 商购得到。本发明还涉及制备上述交联剂的方法。聚酯型多元醇(a)和氨基三嗪化合物(b)在一个适当装配的反应器中混合，通常应用合适的溶剂并用适当的强酸作催化剂。可以应用任何适当的溶剂，但芳香溶剂是优选的。合适的芳香溶剂的非限定性例子包括二甲苯、甲苯以及它们的混合物。适合用作催化剂的强酸的非限定性例子包括对甲苯磺酸、十二烷基苯磺酸和十二烷基苯二磺酸，但不局限于此。可以应用本领域周知的标准缩合技术。将反应混合物加热到 90-135℃ 的温度范围内，优选为 100-130℃，并且将该温度保持足够长时间，从而得到 T_g 为至少 10℃ 的未胶凝产物。当通过红外光谱检测到终点(即 OH 信号消失)时终止反应。

在本发明的交联剂的制备中，聚酯型多元醇(a)和氨基三嗪化合物(b)的组合重量比应使氨基三嗪化合物(b)过量。这将产生稳定的交联剂，并且其基本上不含羟基官能团。通过红外光谱检测相对于内部标准(即在反应过程中保持不变的恒定结构的信号，例如羰基信号)针对羟基官能团的消失来监控反应。

通常，以聚酯型多元醇组分(a)和氨基三嗪化合物(b)的混合总重

量为基准，聚酯型多元醇(a)占反应混合物的 45wt%或更少，优选为 40wt%或更少，更优选为 35wt%或更少。另外以聚酯型多元醇组分(a)和氨基三嗪化合物(b)的混合总重量为基准，聚酯型多元醇(a)通常占反应混合物的至少 10wt%，优选为至少 15wt%，更优选为至少 20wt%。存在于反应混合物中的聚酯型多元醇(a)的重量百分数可以在这些值任意组合的范围（包含所述值）内变化。

以聚酯型多元醇组分(a)和氨基三嗪化合物(b)的混合总重量为基准，氨基三嗪化合物(b)通常占反应混合物的 90wt%或更少，优选为 85wt%或更少，更优选为 80wt%或更少。另外以聚酯型多元醇组分(a)和氨基三嗪化合物(b)的混合总重量为基准，氨基三嗪化合物(b)通常占反应混合物的至少 55wt%，优选为至少 60wt%，更优选为至少 65wt%。存在于反应混合物中的氨基三嗪化合物(b)的重量百分数可以在这些值任意组合的范围（包含所述值）内变化。

本发明的交联剂通常的玻璃化转变温度为至少 10℃，优选为至少 15℃，更优选为至少 20℃，甚至更优选为至少 25℃。另外，该交联剂通常的玻璃化转变温度低于 85℃，优选低于 80℃，更优选低于 75℃，甚至更优选低于 70℃。该交联剂的玻璃化转变温度可以在这些值任意组合的范围（包含所述值）内变化。

正如上面所提到的，本发明还涉及一种含有固体颗粒成膜混合物的可固化的粉末涂料组合物，其中所述成膜混合物包括(A)含有反应性官能团的聚合物和(B)上面详细描述交联剂。

可固化的粉末涂料是颗粒组合物，它是固态的并且在环境室温下可自由流动。正如上面所提到的，本发明的可固化的粉末涂料组合物包括第一反应物(A)，即含有至少一个反应性官能团、并且玻璃化转变温度为至少 30℃的聚合物，例如一种羟基和/或环氧官能团的丙烯酸聚合物，以及第二反应物(B)，即上述交联剂。可固化的粉末涂料组合物的反应物(A)和(B)可以分别独立地含有一种或多种官能团，并且它们各自的存在量足以使所提供的固化涂层具有想要的物理特性组合，例如光滑性、光学透明性、抗划伤性、耐溶剂性和硬度。

如这里所应用的，术语“反应性”指一种官能团，该官能团在适当的反应条件下与其它官能团形成共价键。

如这里所应用的，与组合物相关所应用的术语“固化”，例如“可固化组合物”指的是组合物的任何可交联组分至少部分交联。在本发明的某些实施方案中，可交联组分的交联密度即交联度范围为完全交联的 5%到 100%。在其它实施方案中，交联密度范围为完全交联的 35%到 85%。在另外的实施方案中，交联密度范围为完全交联的 50%到 85%。本领域的熟练技术人员将会理解可以通过各种方法确定交联的存在和交联程度即交联密度，例如在氮气下应用 Polymer Laboratories MK III DMTA 分析仪进行动态机械热分析(DMTA)。这种方法确定涂料或聚合物自由膜的玻璃化转变温度和交联密度。固化材料的这些物理特性与交联网络的结构有关。

按照这种方法，首先测量要分析样品的长度、宽度和厚度，将样品牢牢固定在 Polymer Laboratories MK III 设备上，并将这些尺寸测量结果输入到设备中。在加热速率为 3℃/min、频率为 1Hz、应变为 120%以及静态力为 0.01N 下进行热扫描，并且每两秒钟进行一次样品测量。按照这种方法可以确定样品变形的模式、玻璃化转变温度以及交联密度。涂料中较高的交联密度值表示较高的交联度。

聚合物(A)可以是本领域周知的许多含有氨基塑料反应性官能团的聚合物的任何一种，只要该聚合物的 Tg 足够高，可以形成稳定的固体颗粒组合物即可。聚合物(A)的 Tg 通常为至少 30℃，优选为至少 40℃，更优选为至少 50℃。聚合物(A)的 Tg 通常还低于 130℃，优选低于 100℃，更优选低于 80℃。含有官能团的聚合物(A)的 Tg 可以在的这些值任意组合的范围（包含所述值）内变化。

另外，正如这里所应用的，术语“聚合物”指的是低聚物和均聚物及共聚物。如果不另外说明的话，如说明书和权利要求中所应用的，分子量为聚合材料的数均分子量，表示为“Mn”，按照本领域认可的方式通过应用聚苯乙烯标准的凝胶渗透色谱法得到该分子量。

用作本发明的可固化的粉末涂料组合物中聚合物(A)的、具有反

反应性官能团的聚合物的非限定性例子包括选自丙烯酸、聚酯、聚氨酯、聚环氧化物和聚醚聚合物的物质。聚合物(A)优选含有选自羟基、环氧基、羧基和/或氨基甲酸酯官能团或其组合的反应性官能团。在本发明的一种实施方案中, 聚合物(A)含有羟基和/或氨基甲酸酯官能团。含有羟基和/或氨基甲酸酯官能团的丙烯酸聚合物和/或聚酯聚合物是优选的。在本发明的另一种实施方案中, 聚合物(A)含有环氧基和/或羟基官能团。

适当的含有官能团的丙烯酸聚合物包括由一种或多种丙烯酸或甲基丙烯酸的烷基酯和任选的一种或多种其它的可聚合的烯键式不饱和单体制备的共聚物。合适的丙烯酸或甲基丙烯酸的烷基酯包括甲基(甲基)丙烯酸酯、乙基(甲基)丙烯酸酯、丁基(甲基)丙烯酸酯、和2-乙基己基(甲基)丙烯酸酯。正如这里所应用的, “(甲基)丙烯酸酯”及类似术语指甲基丙烯酸酯和丙烯酸酯。当需要羧酸官能团的丙烯酸聚合物时, 烯键式不饱和羧酸官能性单体, 例如丙烯酸和/或甲基丙烯酸也可以应用。合适的其它可聚合的烯键式不饱和单体的非限定性例子包括乙烯基芳香化合物, 如苯乙烯和乙烯基甲苯; 腈, 如丙烯腈和甲基丙烯腈; 乙烯基和亚乙烯基卤化物, 例如氯乙烯和偏二氯乙烯, 以及乙烯基酯, 如乙烯基乙酸酯。

在本发明的一种实施方案中, 丙烯酸聚合物含有羟基官能团, 该羟基官能团可以通过应用羟基官能性单体例如羟基乙基丙烯酸酯、羟基丙基丙烯酸酯、羟基乙基甲基丙烯酸酯和羟基丙基甲基丙烯酸酯而引入到丙烯酸聚合物中, 而这些羟基官能性单体可以与上述的其它丙烯酸单体共聚。

丙烯酸聚合物可以由烯键式不饱和的、 β -羟基酯官能性单体来制备。这些单体由烯键式不饱和酸官能性单体, 例如单羧酸如丙烯酸, 与环氧化合物反应得到, 该环氧化合物不参与自由基引发的与不饱和酸单体的聚合反应。这种环氧化合物的例子有缩水甘油醚和酯。合适的缩水甘油醚包括醇和酚的缩水甘油醚, 例如丁基缩水甘油醚、辛基缩水甘油醚、苯基缩水甘油醚及类似物。合适的缩水甘油酯包括

那些可由 Shell Chemical Company 商购得到的商标名为 CARDURA[®]E 以及可由 Exxon Chemical Company 商购得到的商标名为 GLYDEXX[®]-10 的物质。

另外， β -羟基酯官能性单体由烯键式不饱和的环氧官能性单体，例如缩水甘油基甲基丙烯酸酯和烯丙基缩水甘油醚，与饱和羧酸，例如饱和的单羧酸如异硬脂酸，来制备。

丙烯酸聚合物通常在合适的引发剂如有机过氧化物或偶氮化合物如苯甲酰基过氧化物或 N,N-偶氮二(异丁腈)存在时，通过溶液聚合反应技术来制备。聚合可以在有机溶剂中进行，在该有机溶剂中单体可以通过本领域常用的技术溶解。

侧链(pendent)和/或终端氨基甲酸酯官能团可以通过使丙烯酸单体与氨基甲酸酯官能性乙烯基单体，如甲基丙烯酸的氨基甲酸酯官能性烷基酯共聚而引入到丙烯酸聚合物中。这些氨基甲酸酯官能性烷基酯通过使羟基烷基氨基甲酸酯，例如氨和亚乙基碳酸酯或亚丙基碳酸酯的反应产物，与甲基丙烯酸酐反应来制备。其它的氨基甲酸酯官能性乙烯基单体可以包括羟基乙基甲基丙烯酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯及羟基丙基氨基甲酸酯的反应产物。其它氨基甲酸酯官能性乙烯基单体也可以应用，例如异氰酸(HNCO)与羟基官能性丙烯酸或甲基丙烯酸单体例如羟基乙基丙烯酸酯的反应产物，以及那些在美国专利 No. 3,479,328 中描述的氨基甲酸酯官能性乙烯基单体。

优选地，氨基甲酸酯基团也可以通过“氨基甲酰基转移”反应而引入到丙烯酸聚合物中，在该反应中羟基官能性丙烯酸聚合物与由醇或二醇醚衍生得到的低分子量氨基甲酸酯反应。氨基甲酸酯基团与羟基交换，得到氨基甲酸酯官能性丙烯酸聚合物和初始的醇或二醇醚。

由醇或二醇醚得到的低分子量氨基甲酸酯官能性材料首先在催化剂如丁基锡酸存在时，通过醇或二醇醚与脲反应而制备。合适的醇包括低分子量的脂族、环脂族和芳香族醇，例如甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、环己醇、2-乙基己醇和 3-甲基丁醇。合适的二醇醚包括乙二醇

甲基醚和丙二醇甲基醚。其中丙二醇甲基醚是优选的。

另外，羟基官能性丙烯酸聚合物可以与异氰酸反应得到侧链(pendent)氨基甲酸酯基团。注意异氰酸的制备在美国专利 No. 4,364,913 中公开。类似地，羟基官能性丙烯酸聚合物也可以与脲反应从而得到带有侧链(pendent)氨基甲酸酯基团的丙烯酸聚合物。

环氧化物官能性丙烯酸聚合物通常通过一种或多种环氧化物官能性烯键式不饱和单体，例如缩水甘油基(甲基)丙烯酸酯，与一种或多种不带环氧化物官能团的烯键式不饱和单体，例如甲基(甲基)丙烯酸酯、异冰片基(甲基)丙烯酸酯、丁基(甲基)丙烯酸酯和苯乙烯，聚合来制备。可以用于制备环氧化物官能性丙烯酸聚合物的环氧化物官能性烯键式不饱和单体的例子包括缩水甘油基(甲基)丙烯酸酯、3,4-环氧环己基甲基(甲基)丙烯酸酯、2-(3,4-环氧环己基)乙基(甲基)丙烯酸酯和烯丙基缩水甘油醚，但不局限于此。不含环氧化物官能团的烯键式不饱和单体的例子包括上述那些物质，以及在美国专利 No. 5,407,707 第二栏、第 17-56 行中描述的那些物质，这些公开内容作为参考引入发明。在本发明的一种实施方案中，环氧化物官能性丙烯酸聚合物是由大量的(甲基)丙烯酸酯单体制备的。

含有官能团的丙烯酸聚合物通常其 M_n 范围为 500-30,000，优选为 1000-5000。如果是氨基甲酸酯官能团，则以反应性氨基甲酸酯基团的当量为基准，所述丙烯酸聚合物通常计算得到的氨基甲酸酯当量重量范围通常为 15-150，优选为低于 50。

在本发明的可固化粉末涂料组合物中，适合用作聚合物(A)的含有官能团的聚酯聚合物的非限定例子可以包括含有羟基、羧基和/或氨基甲酸酯官能团的直链或支链聚酯。这种聚酯聚合物通常应用本领域技术人员周知的技术，由多羧酸或其酸酐与多元醇和/或环氧化物的聚酯化反应来制备。通常多羧酸和多元醇为脂族或芳香族二元酸和二醇。应用常规技术的多羧酸酯的酯变换反应也是可能的。

在制备聚酯(或聚氨酯聚合物，如下文所述)过程中经常采用的多元醇包括亚烷基二醇，例如乙二醇及其它二醇，如新戊二醇、氯化双

酚 A、环己二醇、丁基乙基丙烷二醇、三甲基戊烷二醇、环乙烷二甲醇、己内酯二醇，例如 ϵ -己内酯和乙二醇的反应产物、羟基烷基化双酚、聚醚二醇，例如聚(氧四亚甲基)二醇以及类似物。更高官能度的多元醇也可以应用。其例子包括三羟基甲基丙烷、三羟基甲基乙烷、季戊四醇、三羟基乙基异氰脲酸酯和类似物。支链多元醇例如三羟基甲基丙烷在聚酯的制备中是优选的。

制备聚酯聚合物所应用的酸组分主要可以包括，每个分子含有 2-18 个碳原子的单体羧酸或其酸酐。这些酸酐中有用的有环脂族酸和酸酐，例如邻苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸、四氢化邻苯二甲酸、六氢化邻苯二甲酸、甲基六氢化邻苯二甲酸、1,3-环己烷二羧酸和 1,4-环己烷二羧酸。其它合适的酸包括己二酸、壬二酸、癸二酸、马来酸、戊二酸、癸二酸、十二烷二酸以及其它各类二羧酸。聚酯可以包括少量的一元酸例如苯甲酸、硬脂酸、乙酸和油酸。另外，也可以采用更高级的羧酸，例如偏苯三酸和丙三羧酸。虽然上面只提到了酸，应该理解的是其酸酐如果存在可以替代酸来应用。另外，二酸的低烷基酯例如二甲基戊二酸酯和二甲基对苯二甲酸酯也可以应用。因为对苯二甲酸很容易得到且成本很低，因此是优选的。

侧链 (Pendent) 和/或终端氨基甲酸酯官能团可以通过首先形成羟基烷基氨基甲酸酯而引入到聚酯中，而这种羟基烷基氨基甲酸酯可以与应用于形成聚酯的多酸和多元醇进行反应。羟基烷基氨基甲酸酯与聚酯上的酸官能团缩合产生氨基甲酸酯官能团。氨基甲酸酯官能团也可以通过羟基官能性聚酯与低分子量的氨基甲酸酯官能性材料通过一种与上述方法类似的氨甲酰基转移作用进行反应，或通过异氰酸与羟基官能性聚酯进行反应而引入到聚酯中，而其中与所述氨甲酰基转移作用类似的过程与将氨基甲酸酯基团引入到丙烯酸聚合物中相关。

环氧化物官能性聚酯可以通过本领域中认可的方法来制备，该方法通常包括首先制备羟基官能性聚酯，然后所述聚酯与表氯醇反应。具有羟基官能团的聚酯可以通过本领域认可的方法来制备，该方法包括使含有至少 2 个酸(或酯)官能团的羧酸(和/或其酯)和含有至少 2

个羟基官能团的多元醇反应。正如本领域普通技术人员所知，选择反应物的羧酸基与羟基的摩尔当量比，从而使所得到的聚酯具有羟基官能团和所需要的分子量。

含有官能团的聚酯聚合物通常其 M_n 范围为 500-30,000，优选为约 1000-5000。如果是氨基甲酸酯官能团，则以反应性侧链(pendent)或终端氨基甲酸酯基团的当量为基准，聚酯聚合物的计算氨基甲酸酯当量重量范围通常为 15-150，优选为 20-75。

合适的含有侧链(pendent)和/或终端羟基和/或氨基甲酸酯官能团的聚氨酯聚合物的非限定性例子包括多元醇的聚合反应产物，所述反应产物通过如上面所描述的聚酯型多元醇或丙烯酸多元醇与聚异氰酸酯反应，从而使 OH/NCO 的当量比大于 1:1，从而使自由羟基存在于产物中。这种反应采用本领域熟练技术人员周知的尿烷形成的常用条件，例如温度为 60℃-90℃，以及压力至多为常压。

可以用于制备含有官能团的聚氨酯聚合物的有机聚异氰酸酯包括脂族或芳香族的聚异氰酸酯或这两者的混合物。虽然更高的聚异氰酸酯可以替代或与二异氰酸酯组合应用，但二异氰酸酯是优选的。

适当的芳香族二异氰酸酯的例子包括 4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯和甲苯二异氰酸酯。适当的脂族二异氰酸酯的例子包括直链脂族二异氰酸酯，例如 1,6-己二异氰酸酯。另外，环脂族二异氰酸酯也可以应用。所述例子包括异佛尔酮二异氰酸酯和 4,4'-亚甲基二(环己基异氰酸酯)。适当的更高级聚异氰酸酯的例子包括 1,2,4-苯三异氰酸酯和聚亚甲基聚苯基异氰酸酯。

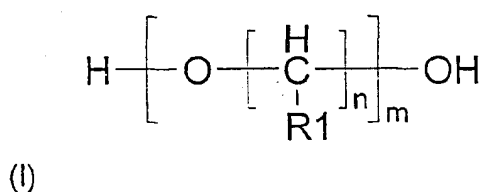
终端和/或侧链(pendent)氨基甲酸酯官能团可以通过聚异氰酸酯与含有终端/侧链(pendent)氨基甲酸酯基的聚酯型多元醇反应而引入到聚氨酯中。另外，氨基甲酸酯官能团可以通过聚异氰酸酯与聚酯型多元醇以及作分离反应物的羟基烷基氨基甲酸酯或异氰酸反应而引入到聚氨酯中。氨基甲酸酯官能团也可以通过羟基官能性聚氨酯与低分子量的氨基甲酸酯官能性材料通过一种与上述类似的氨甲酰基转移作用进行反应而引入到聚氨酯中，其中所述与氨甲酰基转移作用类似的

过程与将氨基甲酸酯基团引入到丙烯酸聚合物中相关。

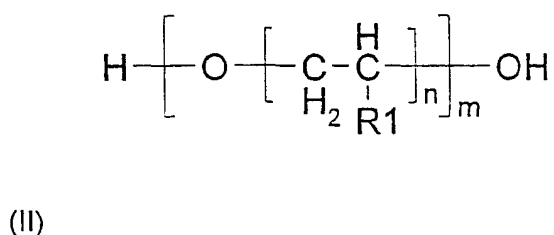
含有羟基和/或氨基甲酸酯官能团的聚氨酯聚合物的 M_n 范围通常为 500-20,000, 优选为 1000-5000。如果是氨基甲酸酯官能团, 则以反应性侧链(pendent)或终端氨基甲酸酯基团的当量为基准, 聚氨酯聚合物的氨基甲酸酯当量重量范围通常为 15-150, 优选为 20-75。

虽然通常不是优选的, 在本发明的粉末涂料组合物中, 对某些应用来说, 采用含有官能团的聚醚聚合物可能也是希望的。合适的羟基和/或氨基甲酸酯官能性聚醚化合物可以在本领域熟练技术人员所熟知的反应条件下, 通过聚醚型多元醇与脲反应来制备。更优选地, 聚醚聚合物通过与上述针对将氨基甲酸酯基团引入到丙烯酸聚合物所描述的反应类似的氨甲酰基转移反应来制备。

聚醚型多元醇的例子为包括含有如下结构通式(I)和(II)的聚亚烷基醚多元醇:



或



其中取代基 R_1 为氢或含有 1-5 个碳原子的低级烷基, 包括混合取代基, n 通常为 2-6, m 为 8-100 或更大。注意如上述结构式(II)和(III)所示, 羟基在分子终端。所包括的是聚(氧四亚甲基)二醇、聚(氧四亚乙基)二醇、聚(氧-1,2-亚丙基)二醇和聚(氧-1,2-亚丁基)二醇。

另外有用的是由各种多元醇的氧烷基化形成的聚醚型多元醇, 所

述多元醇例如二醇，如乙二醇、1,6-己二醇、双酚 A 及类似物，或其它更高级多元醇，如三羟甲基丙烷、季戊四醇和类似物。可以如指示应用的更高官能度的多元醇可以通过化合物如蔗糖和山梨醇的氧烷基化作用来制备。一种通常应用的氧烷基化方法为在本领域熟练技术人员所周知的常规酸性或碱性催化剂存在时，多元醇与烯化氧例如氧化丙烯或氧化乙烯反应。可以采用通常的氧烷基化反应条件。优选的聚醚包括那些以如下商品名称出售的物质：TERATHANE®和 TERACOL®，可由 E. I. Du Pont de Nemours 和 Company, Inc. 得到，以及 POLYMEG®，可由 Q O Chemicals, Inc. 即 Great Lakes Chemical Corp. 的子公司得到。

环氧化物官能性聚醚可以由羟基官能性单体如二醇与环氧化物官能性单体和/或既含羟基又含环氧化物官能团的单体来制备。合适的环氧化物官能性聚醚包括那些基于 4,4'-异亚丙基二酚(双酚 A)的物质，其具体例子为可由 Shell Chemicals 公司商购得到的 EPON®RESIN 2002，但是不局限于这些物质。

合适的含有官能团的聚醚聚合物的数均分子量(Mn)范围优选为 500-30,000，更优选为 1000-5000。如果是氨基甲酸酯官能团，则以反应性侧链(pendent)和/或终端氨基甲酸酯基团和聚醚聚合物固体的当量为基准，聚醚聚合物的氨基甲酸酯当量重量范围为 15-150，优选为 25-75。

应该理解的是优选的含有氨基甲酸酯官能团的聚合物通常含有残留的羟基官能团，这些羟基提供附加的交联位。含有官能团的聚合物(A)其羟基值的范围优选为 10-150，更优选为 10-100；甚至更优选为 10-60(mg KOH/克)。

以在成膜组合物中树脂固体的总重量为基准，含有官能团的聚合物(A)通常在本发明的可固化粉末涂料组合物中的存在量范围为至少 5wt%，优选为至少 20wt%，更优选为至少 30wt%，甚至进一步优选为至少 40wt%。以粉末涂料组合物的总重量为基准，含有官能团的聚合物(A)通常在本发明的粉末涂料组合物中的存在量范围为少于 90

wt%，优选少于 80wt%，更优选少于 75wt%，甚至进一步优选少于 70wt%。在本发明的粉末涂料组合物中，含有官能团的聚合物(A)的存在量可以在这些值的任意组合范围（包含所述值）内变化。

如上面所提到的，本发明的粉末涂料组合物进一步含有上述交联剂组分(B)。以粉末涂料组合物的总重量为基准，交联剂(B)在本发明的粉末涂料组合物中的存在量范围为至少 5wt%，优选为至少 10wt%，更优选为至少 15wt%，甚至进一步优选为至少 20wt%。以粉末涂料组合物的总重量为基准，交联剂(B)通常在本发明的粉末涂料组合物中的存在量范围少于 90 wt%，优选少于 70wt%，更优选少于 50wt%，甚至进一步优选少于 25wt%。在本发明的粉末涂料组合物中交联剂(B)的存在量可以在这些值的任意组合范围（包含所述值）内变化。

如果需要的话，本发明的粉末涂料组合物还可以包括不同于交联剂(B)的辅助固化剂。所述辅助固化剂可以是任何含有与上述聚合物(A)的官能团反应的官能团的化合物。合适的辅助固化剂的非限定性例子包括封闭型异氰酸酯、三嗪化合物、甘脲树脂以及它们的混合物。

在本发明的粉末涂料组合物中适合用作辅助固化剂的封闭型异氰酸酯为已知的化合物，并且可以商购得到或可以按照公开的方法制备。在加热固化粉末涂料组合物时，异氰酸酯是不封闭的，并且异氰酸酯基团可以与聚合物(A)的官能团进行反应。

本领域熟练技术人员所公知的任何合适的脂族、环脂族或芳香烷基单醇都可以用作异氰酸酯的封闭剂。其它合适的封闭剂包括脲和内酰胺。适当的封闭型异氰酸酯固化剂的非限定性例子包括那些基于用 ϵ -己内酰胺封闭的异佛尔酮二异氰酸酯、用 ϵ -己内酰胺封闭的甲苯 2,4-甲苯二异氰酸酯或酚封闭的 1,6-己二异氰酸酯的物质。上面刚提到的封闭型异氰酸酯在美国专利 No. 4,988,793 的第三栏、第 1-36 行中有详细描述。优选的封闭型异氰酸酯固化剂包括 BF-1530，其为 ϵ -己内酰胺封闭的 T1890 的反应产物为异氰酸酯当量重量为 280 的三聚异佛尔酮二异氰酸酯（“IPDI”），以及 BF-1540，异氰酸酯

当量重量为 280 的 IPDI 的 uretidione, 所有这些均可由 Somerset, New Jersey 的 Creanova 得到。

常规的氨基塑料基交联剂可以被用作辅助固化剂, 前提是涂料的 Tg 不会被降低到不希望的程度。特别优选的一类氨基塑料树脂包括甘脲的醛缩合物, 例如上面所描述的那些。在本发明的粉末涂料组合物中适合用作辅助固化剂的甘脲树脂包括 POWDERLINK® 1174, 可以从 Cytec Industries, Inc. of Stamford, Connecticut 商购得到。

当应用辅助固化剂时, 以粉末涂料组合物的总重量为基准, 辅助固化剂在本发明的粉末涂料组合物中的存在量范围通常为 5-10wt%, 优选为 5-20wt%, 更优选为 5-30wt%, 甚至进一步优选为 5-50wt%。

另外在本发明的粉末涂料组合物中适合用作辅助固化剂的为三嗪化合物, 例如在美国专利 No. 5, 084, 541 中详细描述了三氨基甲酰基三嗪化合物。当应用时, 以粉末涂料组合物的总重量为基准, 三嗪固化剂在本发明的粉末涂料组合物中的存在量范围通常为至多约 20wt%, 优选为约 1-20wt%。也可以有利地应用上述固化剂的混合物。

另外, 应该理解的是, 针对本发明的目的, 包含有含有环氧基团的聚合物的可固化的粉末涂料组合物除了包括氨基塑料基交联剂 (B) 外, 还包括环氧化物-反应性固化 (即交联) 剂, 优选为酸官能性固化剂。在每个环氧官能团与环氧化物-反应性固化剂的官能团反应时可以产生仲羟基基团。然后这些仲羟基基团可以进一步与氨基塑料基交联剂 (B) 反应。

可以用于包含有环氧化物官能性聚合物的可固化的粉末涂料组合物中的环氧化物-反应性固化剂可以含有选自羟基、硫醇、伯胺、仲胺、酸 (例如羧酸) 及其混合物的官能团。具有胺官能团的有用的环氧化物反应性固化剂包括双氰胺和取代的双氰胺。环氧化物反应性固化剂优选具有羧酸基团。

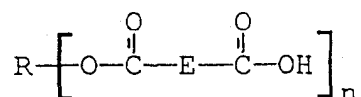
在本发明的一种实施方案中, 环氧化物反应性交联剂具有羧酸官能团, 并基本上为晶体。“晶体”的意思是指共反应剂至少含有某些晶体区域, 并且相应地可以含有某些无定形区域。虽然不必要, 但

环氧化物反应性交联剂具有比环氧官能性聚合物更低的熔融粘度(在相同温度下)是优选的。正如这里和权利要求中所应用的,“环氧化物反应性交联剂”的意思是环氧化物反应性交联剂具有至少两个官能团,这些官能团可与环氧化物官能团反应。

环氧化物反应性交联剂优选为含有 4-20 个碳原子的羧酸官能性固化剂。可用于本发明的羧酸官能性交联剂的例子包括十二烷二酸、壬二酸、己二酸、1,6-己二酸、琥珀酸、庚二酸、癸二酸、马来酸、柠檬酸、衣康酸、乌头酸及其混合物。

其它合适的羧酸官能性固化剂包括那些由下列通式 IV 表示的化合物,

(IV)



在通式 IV 中, R 为多元醇的残基, E 为含有 1-10 个碳原子的二价连接基团, n 为 2 到 10 的整数。可以从中得到通式 IV 中 R 的多元醇的例子包括乙二醇、二(乙二醇)、三羟甲基乙烷、三羟甲基丙烷、季戊四醇、双-三羟甲基丙烷、双-季戊四醇及其混合物,但不局限于此。可以选择 E 的二价连接基团包括亚甲基、亚乙基、亚丙基、亚异丙基、亚丁基、亚戊基、亚己基、亚庚基、亚辛基、亚壬基、亚癸基、亚环己基例如 1,2-亚环己基、取代的亚环己基如 4-甲基-1,2-亚环己基、亚苯基例如 1,2-亚苯基,以及取代的亚苯基如 4-甲基-1,2-亚苯基和 4-羧酸-1,2-亚苯基,但不局限于此。二价连接基团 E 优选为脂族基团。

由通式 IV 表示的固化剂通常由多元醇和二元酸或环状酸酐来制备。例如三羟甲基丙烷和六氢-4-甲基邻苯二甲酸酐分别以 1:3 的摩尔比一起反应,从而形成羧酸官能性固化剂。这种特定的固化剂可以参考通式 IV 作如下描述, R 为三羟甲基丙烷的残基, E 为二价连接

基团 4-甲基-1,2-环己烷, n 为 3。这里参考通式 I 所描述的羧酸官能性固化剂指的是还包括由于它们的制备及其中所含的任何未反应的初始材料和/或联产物, 例如低聚物。

含有环氧化物官能性聚合物和环氧化物反应性固化剂的可固化的粉末涂料组合物也可以包括一种或多种固化催化剂, 用于催化交联剂的反应性官能团与聚合物的环氧化物基团之间的反应。与酸官能性交联剂一起使用的固化催化剂的例子包括叔胺例如甲基二椰油胺, 以及锡化合物如三苯基锡氢氧化物。当应用时, 以组合物的总重量为基准, 在可固化的粉末涂料组合物中固化催化剂的存在量通常少于 5wt%, 例如 0.25wt%-2.0wt%。

含有环氧化物官能性聚合物和环氧化物反应性固化剂的可固化的粉末涂料组合物, 其中以组合物总重量为基准, 通常含有环氧化物官能性聚合物的量的范围为 2wt%-50wt%, 例如以组合物总重量为基准为 70wt%-85wt%。在可固化的粉末涂料组合物中, 环氧化物反应性固化剂通常以这些所述量的相应余量存在, 即 5-40wt%, 具体为 15-30wt%。环氧化物官能性聚合物中环氧化物的当量与固化剂中反应性官能团的当量的比通常为 0.5:1 到 2:1, 例如 0.8:1 到 1.5:1。

以粉末涂料组合物的总重量为基准, 含有作为反应剂(A)的环氧化物官能性聚合物和环氧化物反应性固化剂的本发明的可固化粉末涂料组合物通常含有交联剂(B)的量为 1-60wt%, 优选为 2-40wt%, 更优选为 5-20wt%。

本发明的粉末涂料组合物可进一步包括本领域公知的添加剂。典型的添加剂包括用于减少夹带空气或挥发性物质的苯乙醇酮; 流动助剂或流动控制剂, 有助于形成光滑和/或有光泽的表面, 例如可由 Monsanto Chemical Co. 公司得到的 MODAFLOW[®]; 蜡如可由 Hoechst 得到的 MICROWAX[®]C; 填充剂例如碳酸钙、硫酸钡等; 作为着色剂的颜料和染料; 紫外光稳定剂例如可由 Cytec Industries, Inc. 得到的 TINUVIN[®]123 或 TINUVIN[®]900, 以及促进各种交联反应的催化剂。

以粉末涂料组合物的总重量为基准, 这些添加剂通常在本发明的

粉末涂料组合物中的存在量范围为 5-50wt%。

本发明的粉末涂料组合物通常在一个 Henschel 叶片混合器中通过使含有官能团的聚合物(A)和交联剂(b)混合 1 分钟来制备。然后该粉末通常被催化,并在 70°F-130°F (21.1℃-54.4℃)的温度范围内通过 Baker-Perkins 双螺杆挤出机挤出。然后这种成品粉末可以在旋风研磨机/筛分器中分级成适当粒度,通常为 20-200 微米。

本发明的粉末涂料组合物可以涂到各种基材上,包括金属基材例如铝和钢基材,及非金属基材例如热塑料或热固性复合基材。所述粉末涂料组合物通常通过喷涂而涂覆,并且在金属基材情况下,应用静电喷涂,或通过流化床来进行,其中静电喷涂是优选的。粉末涂料可以单层涂覆也可以多层涂覆,从而使固化后膜的厚度为约 1-10mils(25-250 微米),通常为约 2-4mils(50-100 微米)。

通常,在涂覆粉末涂料组合物后,加热涂覆过粉末的基材到足以使涂层固化的温度,通常为温度 250°F-500°F (121.1℃-260.0℃),并保持 1-60 分钟,优选为 300°F-400°F(148.9℃-204.4℃),并保持 15-30 分钟。

可固化的粉末涂料组合物可以作为底漆或底漆的二道浆或作为面漆例如“单涂层”而涂覆。在一种实施方案中,本发明涉及一种可固化的粉末涂料组合物,其在多层复合涂料组合物中有利地被用作面漆。这种多层复合涂料组合物通常包括一个成膜底漆和涂覆在底漆上的面漆,其中成膜底漆通常由带颜料的成膜组合物沉积而成,而面漆由上述的本发明的可固化的粉末涂料组合物沉积而成。在一种优选的实施方案中,多组分复合涂料组合物是彩色透明系统,其中面漆由基本上不含颜料即无色涂层的粉末涂料组合物沉积而成。

用来沉积形成底漆的成膜组合物可以是可用于涂料用途的任何组合物,例如在最常使用彩色透明系统的汽车用途中。成膜组合物通常包括含树脂粘结剂和用作着色剂的颜料。特别有用的树脂粘结剂包括丙烯酸聚合物、包括醇酸树脂的聚酯以及聚氨酯。

用于底漆的树脂粘结剂可以是有机溶剂基材料,例如美国专利

No. 4, 220, 679 中所描述的那些物质。水基的涂料组合物，例如美国专利 No. 4, 403, 003、No. 4, 147, 679 和 No. 5, 071, 904 中所描述的那些物质也可以用作底漆组合物。

正如上面所提到的，底漆组合物也可以含有各类颜料作为着色剂。适当的金属颜料包括薄铝片、薄青铜片、薄铜片等。合适颜料的其它例子包括云母、氧化铁、氧化铅、碳黑、二氧化钛、滑石，以及各种有色颜料。

底漆成膜组合物的任选组分包括那些在表面涂层领域公知的物质，包括表面活性剂、流动控制剂、触变剂、填充剂、防起泡剂、有机共溶剂、催化剂及其它适当的辅助剂。

底漆成膜组合物可以通过任何常规的涂覆技术涂到基材上，例如刷涂、喷涂、浸涂或流涂，但最常用的是喷涂。可以应用通常用于空气喷涂、隔离空气喷涂以及静电喷涂的喷涂技术和设备。

底漆成膜组合物通常涂到基材上，从而在其上形成膜厚度为 0.5-4mils (12.5-100 微米) 的固化底漆。

在基材上形成底漆的膜后，在涂覆透明涂层之前，底漆可以被固化或另外进行干燥步骤，其中溶剂即有机溶剂和/或水通过加热或空气干燥步骤而被驱除。适当的干燥条件取决于具体的底漆成膜组合物以及某些水基组合物的环境湿度。通常在温度为 75°F-200°F (21°C-93°C) 时，干燥时间为 1-15 分钟是足够的。

可固化的粉末面漆组合物可以通过上述任何一种涂覆方法涂在至少一部分底漆上。正如上面所讨论的，可固化的粉末面漆组合物可以涂到固化的或在底漆固化前干燥的底漆上。在后一种情况时，面漆和底漆同时固化。

下述实施例将举例描述本发明，不应认为这些实施例是对本发明细节的限定。在下述实施例以及整个说明书中，如果不特别指出的话，所有的份数和百分数均为重量值。

实施例

实施例 A 描述了本发明交联剂的两步制备法。比较例 1 描述了基

于环氧官能性丙烯酸树脂和酸官能性聚酯交联剂的常规粉末涂料组合物的制备。比较例 2 描述了一种类似粉末涂料组合物的制备, 其中进一步包括常规的甘脲交联剂(用于交联环氧基和酸基反应而产生的仲羟基)。实施例 3 描述了本发明的粉末涂料组合物的制备, 其中包括实施例 A 的交联剂, 用于替代比较例 2 中的甘脲交联剂。比较例 4 描述了基于羟基官能性聚酯树脂和常规的甘脲交联剂的粉末涂料组合物的制备。实施例 5 描述了本发明的类似粉末涂料组合物的制备, 其中含有实施例 A 的交联剂, 用于替代比较例 4 中的甘脲交联剂。

实施例 A

本实施例描述了本发明的交联剂的制备。所述交联剂按下述的两步法制备。

实施例 A-1

聚酯型多元醇的制备

聚酯型多元醇按如下过程制备。向一个配备有温度计、搅拌器、氮气入口和分离器的两升四颈反应容器中加入 955.0 份氢化双酚 A、308.0 份六氢化邻苯二甲酸酐、1.3 份二丁基锡氧化物, 以及 1.3 份三异癸基磷酸酯。加热融化反应混合物, 然后进一步加热到温度为 230℃, 同时通过分离器脱除缩合反应产生的水。当酸值达到 2 时, 终止反应。这样制备的聚酯型多元醇的羟基数为 160, T_g 为 65℃。

实施例 A-2

交联剂的制备

交联剂按如下过程制备。向一个配备有温度计、搅拌器、氮气入口和反应副产物(甲醇)脱除装置的三升四颈反应容器中加入 768.0 份 CYMEL[®]300、426.9 份上述实施例 A-1 的聚酯型多元醇、512.2 份二甲苯, 以及 0.34 份 p-甲苯磺酸。将混合物加热到 80℃, 并在该温度下保持 20 分钟, 在这段时间内反应混合物变得均匀。然后将反应混合物进一步加热到 118℃ 的温度, 并在将甲醇副产物从系统中脱除的同时保持在该温度下。反应通过红外线光谱监测羟基信号的消失(3200-3600cm⁻¹), 当检测到该终点时终止反应。随后将混合物冷却到 100℃

的温度，并在此时加入 0.94 重量份的碳酸钠。在通过 5 微米过滤包过滤之前，将反应混合物在 100℃ 的温度下进一步搅拌一小时。随后在真空下在 100-130℃ 的温度及 3-50mmHg 的压力下将混合物浓缩，以脱除二甲苯溶剂。这样得到的反应产物是一种浅黄色固体，其软化温度为 40℃。

粉末涂料组合物

实施例 1-5

比较例 1 描述了基于环氧官能性丙烯酸树脂和酸官能性聚酯交联剂的常规粉末涂料组合物的制备。比较例 2 描述了类似粉末涂料组合物的制备，其中进一步包括常规的甘脲交联剂（用于交联环氧基和酸基反应而产生的仲羟基）。实施例 3 描述了本发明的粉末涂料组合物的制备，其中包括实施例 A 的交联剂，用于替代比较例 2 中的甘脲交联剂。比较例 4 描述了基于羟基官能性聚酯树脂和常规的甘脲交联剂的粉末涂料组合物的制备。实施例 5 描述了本发明的类似粉末涂料组合物的制备，其中含有实施例 A 的交联剂，用于替代比较例 4 中的甘脲交联剂。由下列组分的混合物来制备粉末涂料组合物：

组分	实施例 5 (比较例) (克重)	实施例 6 (比较例) (克重)	实施例 7 (克重)	实施例 8 (比较例) (克重)	实施例 9 (克重)
CRYLCOAT 291 ¹	-	-	-	270	270
ALBESTER 5060 ²	270	270	270	-	-
环氧官能性丙 烯酸树脂 ³	50	50	50	-	-
POWDERLINK 1174	-	17	-	15	-
实施例 A 的交 联剂	-	-	56	-	47
MODAFLOW PL 200 ⁴	4	4	4	4	4
苯乙醇酮	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5
MICROWAX C	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
二氧化钛 ⁶	170	170	170	170	170

¹ 一种羟基官能性聚酯树脂, 从 UCB 商购得到。

² 一种酸官能性聚酯树脂, 其酸数为约 30, 从 McWhorther Technologies Inc. 商购得到。

³ 环氧官能性丙烯酸树脂, 由 50%缩水甘油基甲基丙烯酸酯、35%甲基甲基丙烯酸酯、10%丁基甲基丙烯酸酯和 5%苯乙烯、并用 t-戊基过乙酸酯作引发剂来制备。

⁴ 丙烯酸流动添加剂, 可由 Monsanto Co. 得到。

⁵ R706 可由 E. I. DuPont de Nemours and Company 商购得到。

上述每种粉末涂料组合物均按如下过程制备。对实施例 1-4 的每种粉末涂料组合物, 所列的全部组分均在一个 PRISM 混合器中在 3500rpm 下混合 10 秒钟。然后将粉末通过 ACCU-RATE 螺旋加料器加到一个从 b&p Process Equipment and Systems 得到的 19 毫米的双螺杆挤出机中。将所得到的料屑分级为中值粒度为约 40 微米。

这样制备的每种粉末涂料组合物均应用 Nordson Versa-Spray II 彩色喷枪静电喷涂到 B1000 P60 DIW 钢测试板上(由 ACT Laboratories Inc. 得到), 从而达到目标固化膜厚度为 2.0-3.0mils(50-75 微米)。制备两套板, 其中涂料组合物在两个不同的固化温度下固化。其中一套板在 320°F (160°C)下固化 20 分钟, 另一套在 380°F (193.3°C)下固化 20 分钟。

测试步骤:

通过将每种粉末涂料组合物的 24g 样品在 40°C 的温度下贮存 24 小时来评价各种粉末涂料组合物的粉末贮存稳定性。粉末稳定性通过视觉观察来确定。粉末稳定性的结果按最好到最差来说明如下: 优秀、好、轻微凝固、凝固、轻微成块、成块、熔融和烧结。

涂料组合物在固化时的“起泡”倾向通过增加在测试板上粉末涂层的固化膜厚度直到形成表面缺陷(针孔)为止来测试, 所述缺陷是由于在固化过程中气体通过涂层表面逃逸而形成的。所报导的值表示刚好在涂层表面出现针孔之前所达到的最大膜厚度。

耐化学性和固化程度应用甲乙酮通过来回擦洗来评价。所报导的

结果为经过 200 次来回擦洗后在与甲乙酮接触的区域内膜表面上的损伤或软化程度。

柔韧性和抗冲击性(正面和反面冲击)按照 ASTM-D-2794 应用 Gardner Impact Tester 来评估。

制备两套测试板。针对涂覆有实施例 1-5 的每种粉末涂料组合物的一套测试板, 测试结果在下表 1 中给出, 其中每种粉末涂料组合物在 380°F (193.3°C) 下固化 30 分钟。针对在 320°F (160°C) 下固化 30 分钟的类似的涂覆测试板, 其测试结果在下表 2 中给出。

表 1

(380°F (193.3°C) 30 分钟)

进行的测试	实施例 1 (比较例)	实施例 2 (比较例)	实施例 3	实施例 4 (比较例)	实施例 5
MEK 来回擦洗	轻微损伤	轻微损伤	没有损伤	5 次来回擦洗 后涂层脱除	没有损伤
起泡	>8mils (>200μm)	>8mils (>200μm)	>8mils (>200μm)	>8mils (>200μm)	>8mils (>200μm)
粉末稳定性	轻微凝固	烧结	成块	烧结	成块
正面冲击(in-lbs)	30	30	>160	<10	>160
反面冲击(in-lbs)	<20	30	>160	<10	>160

表 2

(320°F (160°C) 30 分钟)

进行的测试	实施例 1 (比较例)	实施例 2 (比较例)	实施例 3	实施例 4 (比较例)	实施例 5
MEK 来回擦洗	轻微损伤	轻微损伤	没有损伤	5 次来回擦洗 后涂层脱除	没有损伤
起泡	>8mils (>200μm)	>8mils (>200μm)	>8mils (>200μm)	>8mils (>200μm)	>8mils (>200μm)
粉末稳定性	轻微凝固	烧结	成块	烧结	成块
正面冲击(in-lbs)	30	30	>160	<10	>160
反面冲击(in-lbs)	<20	30	>160	<10	>160

上表 1 和 2 中给出的数据表明，与含有常规甘脲交联剂的那些组合物相比，本发明的交联剂能够使粉末涂料组合物具有改进的抗冲击性和粉末稳定性。

本领域的熟练技术人员应该理解的是，可以在不偏离其广义的发明概念的前提下对上述实施方案进行变化。因此应理解的是，本发明并不局限于所公开的特定实施方案，而是要覆盖如所附权利要求书所定义的本发明的精神及范围内的改进。