

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C09D 5/03

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 99803974.8

[43] 公开日 2001 年 5 月 2 日

[11] 公开号 CN 1293701A

[22] 申请日 1999.1.15 [21] 申请号 99803974.8

[30] 优先权

[32] 1998.1.16 [33] US [31] 60/071,609

[86] 国际申请 PCT/US99/00897 1999.1.15

[87] 国际公布 WO99/36481 英 1999.7.22

[85] 进入国家阶段日期 2000.9.13

[71] 申请人 卡伯特公司

地址 美国马萨诸塞州

[72] 发明人 迈克尔·A·卢卡雷利

戴维·J·弗拉克 李·C·索尔

[74] 专利代理机构 柳沈知识产权律师事务所

代理人 宋 莉

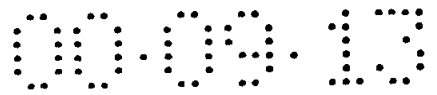
权利要求书 2 页 说明书 15 页 附图页数 8 页

[54] 发明名称 粉末涂料组合物

[57] 摘要

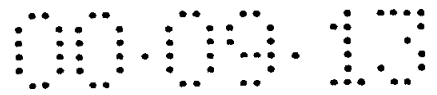
一种适用于粉末喷涂法的组合物包括一种粉状聚合物组合物和一种基于金属氧化物的流化促进剂或基于金属氧化物的消光剂。

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



权 利 要 求 书

- 1、一种粉末涂料组合物包括
至少一种粉状聚合物，和
- 5 一种其平均粒度低于约 25 微米的金属氧化物。
- 2、按照权利要求 1 的粉末涂料组合物，其中金属氧化物平均粒度
低于约 15 微米。
- 3、按照权利要求 1 的粉末涂料组合物，其中金属氧化物选自二氧化
10 化硅、三氧化二铝、二氧化铈、二氧化锆、二氧化钛、氧化锆、氧化锌
及其混合物。
- 4、按照权利要求 3 的粉末涂料组合物，其中金属氧化物为煅制二
氧化硅。
- 5、按照权利要求 1 的粉末涂料组合物，其中金属氧化物在该组合
物中数量在约 0.05-约 3%重的范围。
- 15 6、按照权利要求 1 的粉末涂料组合物，其中金属氧化物在该组合
物中数量在约 0.1-约 0.5%重的范围。
- 7、按照权利要求 1 的粉状涂料组合物，其中金属氧化物包括至少
一种改性剂。
- 8、按照权利要求 7 的粉末涂料组合物，其中该改性剂选自轻质烃
20 类、氨、水、气体及其混合物。
- 9、按照权利要求 1 的粉末涂料组合物，其中金属氧化物用疏水剂
进行处理。
- 10、按照权利要求 9 的粉末涂料组合物，其中所述疏水剂选自有机
聚硅氧烷、有机硅氧烷、有机硅氮烷、有机硅烷、卤代有机聚硅氧烷、
25 卤代有机硅氧烷、卤代有机硅氮烷、卤代有机硅烷，及其混合物。
- 11、按照权利要求 10 的粉末涂料组合物，其中所述疏水剂为二甲
基二氯硅烷、三甲氧基辛基硅烷、六甲基二硅氮烷、聚二甲基硅氧烷，
及其混合物。
- 12、一种粉末涂料组合物包括：
30 约 99.5-约 99.9%重的至少一种粉状聚合物，和



约 0.1-约 0.5%重的煅制二氧化硅与六甲基二硅氮烷的反应产物,其平均粒度在 10 微米以下。

13、按照权利要求 12 的粉状涂料组合物,其中煅制二氧化硅还包括一种可挥发剂。

5 14、一种粉末涂料组合物包括:

至少一种粉状聚合物, 和

至少一种金属氧化物与六甲基二硅氮烷的未去氨反应产物。

15、按照权利要求 14 的粉末涂料组合物,其中金属氧化物的 BET 表面积在约 50-约 400 平方米/克之间。

10 16、按照权利要求 14 的粉末涂料组合物,其中金属氧化物平均粒度在约 0.05-约 200 微米之间。

17、按照权利要求 14 的粉末涂料组合物,其中金属氧化物选自三氧化二铝、二氧化铈、二氧化锆、二氧化硅、二氧化钛、氧化锆、氧化锌及其混合物。

15 18、按照权利要求 17 的粉末涂料组合物,其中金属氧化物为二氧化硅。

19、按照权利要求 18 的粉末涂料组合物,其中二氧化硅是煅制二氧化硅。

20 20、按照权利要求 14 的粉末涂料组合物,其中金属氧化物用约 0.5-40.0%重的六甲基二硅氮烷进行反应。

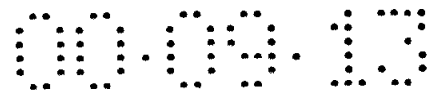
21、按照权利要求 14 的粉末涂料组合物,其中在该组合物中至少一种金属氧化物与六甲基二硅氮烷的未去氨反应产物数量约在约 0.1-约 2.0%重的范围。

25 22、按照权利要求 14 的粉末涂料组合物,其中至少一种金属氧化物与六甲基二硅氮烷的未去氨反应产物在该组合物中数量在约 0.5-约 1.0%重的范围。

23、一种粉末涂料组合物包括:

约 98-99.9%重的至少一种粉状聚合物, 和

30 约 0.1-2.0%重的消光剂,其为约 80.0-99.9%重煅制二氧化硅与约 0.1-20.0%重六甲基二硅氮烷的反应产物。



说明书

粉末涂料组合物

5 发明背景

(1)发明领域

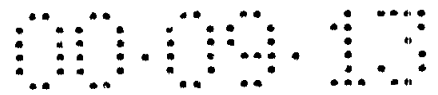
本发明涉及粉末涂料组合物，尤其由于该组合物中包括少量金属氧化物的流化促进剂改善了其流化性能的粉末涂料组合物。本发明也是一种包括少量新金属氧化物光泽减弱剂(gloss reducing agent)的粉末涂料
10 组合物。

(2)已有技术描述

聚合物基的粉末涂料属于固体颗粒组合物，一般涂于底物上使其上形成耐用韧性的表面涂层。采用静电、电晕或摩擦电喷方法，其中利用喷枪使粉末涂料颗粒产生静电，使粉末涂料喷涂于底物上，并使底物接
15 地或带相反电荷。然后加热所喷涂的粉末涂层，使颗粒熔化和熔融为连续涂层，并使之固化。对未附着于底物上的粉末涂料颗粒，可回收再用。粉末涂料组合物一般无添加的溶剂，尤其不用有机溶剂，因此对环境是无污染的。

粉末涂料一般包括通常带一种或多种染色剂如颜料的固体成膜树脂。它们通常都属于热固化的、掺混了例如成膜聚合物及相应固化剂(其本身可以是另一种成膜聚合物)的。制备粉末涂料组合物，一般例如在挤压机中，在高于成膜聚合物软化点但低于发生明显聚合的温度下，直接混合这些组分的方法。挤压物通常经辊碾成平片，再通过研磨，使之
20 缩小尺寸，达到所需粒度。对于大多数工业静电喷喷涂装置，要求颗粒分布在 10-120 微米之间，平均粒度在 15-75 微米的范围，优选在 25-50 微米的范围。粉末聚合物涂料组合物的实例在 USP 5,461,089、5,470,893、5,614,323 及 5,229,460 中均有披露。

粉末聚合物固化为光泽面层。但在某些应用中，希望光泽减弱。对于粉末涂料光泽减弱，一般通过在组合物中添加所谓“结构剂”的惰性
30 大颗粒的方法实现。这种结构剂颗粒嵌入固化聚合物膜中，并大得足以使最终涂层外观粗糙。惰性大颗粒结构剂的实例包括纤维制品、颜料、



云母及磨料，诸如 USP 5,470,893 中所披露的。

5 粉末聚合物涂料组合物在输送、涂敷及使用中也难于流化和保持自由流动，因为在储存、回收及处理过程中粉末聚合物涂料易于附聚物成团的趋势会变得密实。在粉末聚合物粒度减小时，流化问题又显得更为突出。

通常采用沉淀或胶凝的二氧化硅作为自由流动添加剂已很典型，尤其使用较大粒度的粉末涂料。沉淀二氧化硅及胶凝二氧化硅被认为是促进粉末聚合物组合物自由流动的，因为它们能吸收蒸汽形式的水分或液体，使粉状聚合物颗粒间液体的键合及液-液的架桥减至最小。但由于粉状聚合物颗粒越来越小已成标准，因此，需有能吸收水分及/或能改善粉末聚合物性能的改良添加剂。

10 尽管已有的粉末涂料组合物在许多方面都是令人满意的，但仍需求能产生低光泽外涂层的粉状聚合物涂料组合物。因此，本发明目的之一在于，提供一种光泽减弱了的粉状涂料组合物。也需要能与粉状聚合物组合物混合一起，尤其与粒度小的粉状聚合物组合物混合的新流化促进剂组合物，以提高粉末聚合物的性能。

发明综述

本发明是一种其内包括至少一种能改善粉状聚合物性能的固体颗粒流化促进剂的粉末涂料组合物。

20 本发明也是一种其内包括能减弱固化聚合物薄膜光泽的流化促进剂的粉末涂料组合物。

此外，本发明是一种粉末涂料组合物，其内包括一种在固化步骤中能释放气体以减弱固化后聚合物膜层的光泽的光泽减弱剂。

25 本发明再一方面在于一种能固化得到薄而均匀外涂层的聚合物组合物。

在一个实施方案中，本发明是一种粉末涂料组合物。该粉末涂料组合物包括至少一种粉状聚合物、及至少一种平均粒度约 25 微米以下的金属氧化物。

30 在另一实施方案中，本发明是一种粉末涂料组合物。该组合物包括约 99.5-99.9%重的粉状聚合物和约 0.1-0.5%重平均粒度 10 微米以下用六甲基二硅氮烷加以改性的煅制二氧化硅。

在又一实施方案中，本发明是一种粉末涂料组合物，其内包括至少一种粉状聚合物和至少一种金属氧化物与六甲基二硅氮烷颗粒混合物的未去氨产物。

附图简述

5 图 1-8 为对两种粉末涂料的扫描电镜(SEM)评价，各粉末涂料与下述之一混合：(1)无添加剂，即原始材料，(2)组合物 1---为一种表面积 $120\text{m}^2/\text{g}$ 未经精磨的煅制二氧化硅；(3)组合物 2---为一种其表面积 $120\text{m}^2/\text{g}$ 未经精磨的用六甲基二硅氮烷部分处理过的煅制二氧化硅；(4)组合物 3---为一种平均粒度约 10 微米煅制二氧化硅喷射研磨的反应产
10 物，其表面积 $200\text{m}^2/\text{g}$ 并有约 5.0 %重 HMDZ 及约 4.0%重的水。

在这些图中：

图 1 是由 Tiger-Drylac®公司生产的原始聚酯粉状聚合物的 SEM 图；

图 2 是组合物 1 涂敷图 1 所述聚酯粉状聚合物后的 SEM 图；

15 图 3 是组合物 2 涂敷图 1 所述聚酯粉状聚合物后的 SEM 图；

图 4 是组合物 3 涂敷图 1 所述聚酯粉状聚合物后的 SEM 图；

图 5 是由 Tiger-Drylac®公司生产的聚酯与环氧树脂的原始混杂粉状聚合物混合物的 SEM 图；

20 图 6 是由组合物 1 涂敷图 5 所述混杂粉状聚合物混合物后的 SEM 图；

图 7 是由组合物 2 涂敷图 5 所述原始混杂粉状聚合物后的 SEM 图；

和

图 8 是由组合物 3 涂敷图 5 所述原始混杂粉状聚合物后的 SEM 图。

25 图 1 和图 5 表示未经涂敷的原始粉状聚合物。图 2、3、6 及 7 分别表明，未精磨附聚煅制二氧化硅在常规粒度(30-40 微米 psd)的粉末涂料中的分布仅稍均匀，可见某一区域集中二氧化硅簇和较多区域不充分分布的趋势。相反，图 4 及 8 表明，粒度减小了的煅制二氧化硅流化促进剂是能在整个聚合物颗粒的表面上均匀分布，从而促进甚至在非常低的负荷下粉末聚合物的流化。

30 本发明实施方案的说明

本发明涉及粉末涂料组合物，包括一种新的流化促进剂，一种新的

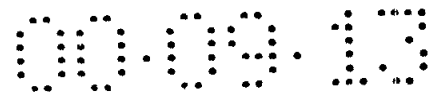
光泽减弱剂或二者。该流化促进剂用于本发明组合物中能促进所有粒度的粉状聚合物有效流化。该新的光泽减弱剂减弱了采用粉状聚合物涂料组合物制备的固化后薄膜的光泽。

5 本发明的粉末涂料组合物包括至少一种粉末聚合物。用于本发明的组合物中的粉末聚合物包括可用于静电喷涂技术的任何粉状聚合物。可利用的粉状聚合物的非限制性实施例包括，但不局限于，羧基功能聚酯树脂、功能丙烯酸树脂、环氧化物、聚氨酯、聚烯烃、PTFE、尼龙、共聚物及其混合物。此外，粉末涂料组合物的实例披露于 USP 5,461,089、5,229,460 及 4,122,060 中，在此引以参考。

10 本发明的粉末涂料组合物将包括约 90.0-99.9%重的至少一种粉状聚合物，并优选约 98.0-99.95%重的一种粉末聚合物。在此所用术语“粉状聚合物”指的是一种可用于粉末涂料组合物中的单一粉状聚合物、粉状聚合物的混合物、共聚物，以及包括添加剂的粉状聚合物。可掺至“粉状聚合物”中的添加剂包括，仅作为举例，减少残留空气或挥发物的添
15 加剂、促进聚合反应的催化剂、稳定剂、颜料及染料。各种这样的“粉状聚合物”通常也称之为粉末涂料和粉末涂料配方。尽管不用催化剂可能固化或交联该粉状聚合物组合物，但通常仍然希望用催化剂来促进交联反应。

20 可用于本发明粉状涂料组合物中的流化促进剂及光泽减弱剂都包括颗粒金属氧化物。可用于本发明的金属氧化物选自二氧化硅、三氧化二铝、二氧化铈、二氧化锆、二氧化钛、二氧化锆、氧化锌及其混合物。可用的金属氧化物可以是天然形成的，或可以是生产的。此外，金属氧化物可以是含两种或多种类型金属氧化物混合或共生成的产物。该金属氧化物可利用本领域技术人员所已知的技术生产。例如，煅制金属氧化
25 物的生产是已授与证书的方法，包括适宜进料的原料蒸汽(如用于煅制二氧化硅的四氯化硅)在氢氧火焰中的水解。在燃烧过程形成熔融颗粒，熔融颗粒的尺寸随过程参数而变。这些熔融颗粒，一般指的是初生颗粒，通过其接触点碰撞而彼此熔融，形成分支的三维链状的颗粒。优选地，这些金属氧化物是沉淀的、煅制的、共沉淀的或共煅制的材料，
30 或凝胶处理后的材料，包括例如气溶胶、硅胶、干凝胶等。

由于初生颗粒间熔融的结果，金属氧化物颗粒的形成被认为是不可



逆的。在冷却或收集颗粒过程中，颗粒遭到进一步碰撞，导致某些机械缠结，形成附聚物。这些附聚物被认为是通过范德华力疏松地附着一起的，并在适宜介质中通过分散作用又可反过来，即解附聚。

5 凝胶基的金属氧化物材料，如气溶胶、干凝胶、水凝胶及其它凝胶的生产，对本领域技术人员是所熟知的，而且是可以利用常规方法实现的，例如，阿包特博尔等人(Aboutboul) USP 3,652,214，鲍尔杜克西(Balducci)等人的 USP 5.270.027，基斯特勒(Kistler)等人的 USP 2,188,007 以及如由海利(Heley) 等人在题为“用衍生于四氯化硅的凝胶超临界干燥制低密度二氧化硅细粉”的文章(非晶固体杂志，186，
10 30-36(1996))中所披露的，该披露在此全部引以参考。

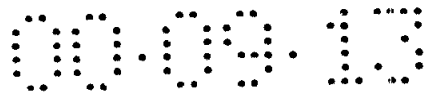
包括金属氧化物颗粒的初生球粒的尺寸决定表面积。金属氧化物的表面积可通过用 S. Brunauer, P.H. Emmet, and I. Teller 的氮吸附法(J.Am.Chem.Soc., Vol.60, p.309, (1938))加以测定，即一般指的 BET 法。金属氧化物的一般 BET 值在约 $40\text{m}^2/\text{g}$ - $1000\text{m}^2/\text{g}$ 的范围，优选在 $50\text{m}^2/\text{g}$ -
15 $400\text{m}^2/\text{g}$ 的范围。

尽管许多工业可提供的金属氧化物都适用于作为按照本发明的惰性载体，但金属氧化物为二氧化硅是优选的。所用二氧化硅表面积应当在约 $25\text{m}^2/\text{g}$ - $400\text{m}^2/\text{g}$ 的范围，优选在约 $150\text{m}^2/\text{g}$ - $350\text{m}^2/\text{g}$ 的范围。尤其，CAB-O-SIL®的煅制二氧化硅，其表面积在 $50\text{m}^2/\text{g}$ - $350\text{m}^2/\text{g}$ 之间，
20 由卡博特公司(Cab-O-Sil Division of Cabot Corporation, Tuscola, IL)提供，是一种优选的二氧化硅。

如果将用于流化促进剂的金属氧化物制成聚集体，则该聚集体金属氧化物优选为至少尺寸被部分减小了的，即由于精磨法的结果该金属氧化物的平均粒度减小至少 25%。更为优选的是，可用的金属氧化物平均粒度经精磨减小至少 50%。此外，流化促进剂可由单一金属氧化物至少尺寸部分减小了的颗粒所组成，或它可以是部分几种金属氧化物的化合物的混合物。

金属氧化物流化促进剂的平均粒度也应当比粉末聚合物粒度明显小很多。由于粒度显著较小，该平均粒度应当小于或等于中等粉状聚合物颗粒平均尺寸的 $1/6$ ，优选小于或等于该尺寸的 $1/10$ 。
30

优选生产优选金属氧化物颗粒作为流化促进剂，其平均粒度小于约



25 微米。优选地是，该金属氧化物流化促进剂的平均粒度约 15 微米或更底，最优选小于约 1.0 微米。

如用于术语颗粒平均粒度中的术语“颗粒”指的是金属氧化物的初生颗粒、金属氧化物颗粒的聚集体、和金属氧化物聚集体的附聚物。术语“平均粒度”不是指单粒的尺寸，而是用由 Leeds & Northrup 公司(St. Petersburg, Florida)生产的 Microtrac X-100 仪分析测定多批许多颗粒样品的加权平均值。

最优选的流化促进剂是一种处理过的至少部分研碎了的煅制二氧化硅。煅制二氧化硅的颗粒一般是两种或多种煅制二氧化硅聚集体的附聚物，其中有些很大。因此，经精磨尺寸减小消除了非常大的附聚物，明显减小所得煅制二氧化硅的平均粒度。用于流化促进剂的金属氧化物的颗粒，如果需要，可采用本领域已知的任何精磨技术来减小尺寸，包括用于生产研碎了的煅制二氧化硅的方法，如粉碎或研磨。

可用常规减小颗粒的方法精磨金属氧化物颗粒，减小金属氧化物的粒度或变窄其平均粒度范围。适用设备包括，例如球磨机、粉碎机、喷射磨、pin mills 等。最优选为对煅制二氧化硅的附聚物进行喷射研磨，产生研碎的煅制二氧化硅。在将流化促进剂掺入粉末聚合物组合物中时，金属氧化物流化促进剂使可压缩性降低，并增加了所得粉末涂料组合物的充气堆积密度，从而保证产物在使用过程中的优异流态化性能及流动性(fluidability)。包括流化促进剂的粉状聚合物组合物对自由、可预测及必然流动的性能影响所得粉末聚合物组合物第一次通过传递效率。此外，流化促进剂促进了所得粉末聚合物组合物在底物上的均匀喷涂。本发明流化促进剂的作用在于改进粉末聚合物组合物材料的流动特性。尽管已知重要，但这仅属于部分理解。而要明白的是最终结果--本发明少量的金属氧化物流化促进剂组合物会对该聚合物的粒-粒间的相互作用产生有利影响，并使它们的添加对高性能粉末涂料配方有利。

改善粉状聚合物的流态化仅要求非常少量的流化促进剂---足以均匀喷涂每种粉状聚合物颗粒。本发明粉状涂料组合物将包括约 0.01-3.0%重的金属氧化物流化促进剂。更优选的是，本发明粉状聚合物组合物包括约 0.05-1.0%重，最优选约 0.05-0.5%重的金属氧化物流化促进



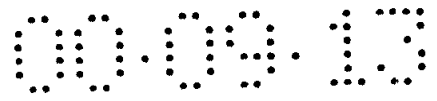
剂。

可用于作为流化促进剂的金属氧化物颗粒，在其与粉状聚合物组合一起之前，可以是未经改性或改性过的。改性剂可以是可用于金属氧化物流化促进剂的任何化合物。所选经处理后(的流化促进)剂的类型及处理程度将随所需求的特性如疏水性或减弱光泽性而变化。可用的改性剂包括，例如，改性疏水处理剂如有机聚硅氧烷、有机硅氧烷、有机硅氮烷、有机硅烷、卤代有机聚硅氧烷、卤代有机硅氧烷、卤代有机硅烷，诸如二甲基二氯硅烷、三甲氧基辛基硅烷、六甲基二硅氮烷及聚甲基硅氧烷。

- 10 金属氧化物的聚集体改性可以用本领域技术人员所共知的干法或湿法实现。例如，干处理法可包括在流化床反应器中搅拌或混合金属氧化物与改性剂。另外，湿处理法可包括将金属氧化物分散在一种溶剂中形成一种金属氧化物的浆液，并将改性剂添加至该浆液中，用该改性剂改善金属氧化物的表面。此外，改性金属氧化物可用间歇或连续法制备，其中将干金属氧化物与一种液体或蒸汽改性剂进行充分混合而接触。另一种方法为，将改性后的金属氧化物保持在温度足以使金属氧化物表面性质改性的温度下经历一段时间，从而赋予该金属氧化物疏水性。一般，温度范围在约 25-200°C 下 30 分钟至 16 小时或更长的时间是适宜的。金属氧化物改性方法的若干实例在 USP 5,133,030、15 4,307,203、4,054,689 有所描述，这些均在此引以参考。

25 用于本发明组合物中的金属氧化物流化促进剂优选包括一种易挥发的改性剂。该易挥发改性剂可以是任何可在标准温度及压力下与金属氧化物混合的组合物，并且当该金属氧化物被加热至室温以上的温度时，该易挥发改性剂至少部分汽化，形成一种气体或蒸汽。释放出的蒸汽减弱了该固化粉状聚合物的光泽。可使用的易挥发改性剂的实例为水、氨、易挥发的烃类、气体诸如 CO、He、及 Ar，以及那些加热和/或加水后会分解释放出气体反应产物的化合物。最优选的易挥发改性剂是六甲基二硅氮烷。采用上述方法将易挥发改性剂喷涂于本发明金属氧化物颗粒上。

- 30 金属氧化物流化促进剂中任选易挥发改性剂的数量应足以达到固化聚合物所需的光泽减弱。因此，金属氧化物是用上述方法之一使金属



氧化物与约 0.05-40.0%重的易挥发改性剂，优选与约 0.2-10%重的易挥发改性剂相混合的反应产物。

最优选的流程促进剂的组合物是已用六甲基二硅氮烷进行过改性的研碎过的煅制二氧化硅。

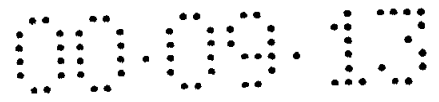
5 现已发现，金属氧化物颗粒也可用作光泽减弱剂。因此，本发明的另一单独实施方案是一种包括光泽减弱剂的粉状聚合物组合物，该光泽减弱剂是金属氧化物优选煅制二氧化硅的颗粒与六甲基二硅氮烷的未被去氨的反应产物。用于光泽减弱剂的金属氧化物的颗粒可包括任何上述金属氧化物。

10 当六甲基二硅氮烷与金属氧化物颗粒，诸如与煅制二氧化硅的颗粒混合时，六甲基二硅氮烷与金属氧化物反应是以使六甲基二硅氮烷的硅烷部分与金属氧化物混合并释放反应副产物氨的方式进行的。至少部分氨副产物保持与金属氧化物颗粒的混合状态，一直保持到金属氧化物颗粒被加热至室温以上，诸如加热至粉末聚合物的固化温度。另外，采用
15 将金属氧化物表面置于有水条件下使其释放氨的方法，可使氨副产物从金属氧化物颗粒中释放出来。

如果在与粉末状聚合物混合之前，加热包括金属氧化物与六甲基二硅氮烷的反应产物的光泽减弱剂，则许多与颗粒混合的氨将会蒸发，导致“去氨后”的光泽减弱。去氨后光泽减弱剂比未去氨光泽减弱剂较少
20 有用。本发明优选光泽减弱剂包括金属氧化物颗粒与六甲基二硅氮烷的未去氨反应产物，其加热未超过 50°C 温度。这种金属氧化物颗粒/六甲基二硅氮烷的反应产物这时被称为“未去氨”的。

本发明优选光泽减弱剂，金属氧化物颗粒与六甲基二硅氮烷的反应产物，优选是由约 0.1-40%重的六甲基二硅氮烷与约 60-99.9%重的颗粒
25 金属氧化物相混合的“未去氨”的产物。

利用本发明光泽减弱剂所达到的光泽减弱程度取决于与该金属氧化物颗粒混合的六甲基二硅氮烷量，并取决于掺至粉末聚合物组合物中光泽减弱剂的重量。此外，光泽减弱程度也取决于所用的粉末聚合物。在本发明粉末涂料组合物包括约 0.1-5.0%重光泽减弱剂时，可达到光泽
30 减弱效果合格。更优选的是，该粉末涂料组合物应包括约 0.2-2.0%重光泽减弱剂。



用于光泽减弱剂的金属氧化物的平均粒度无关紧要。但重要的是，金属氧化物颗粒平均粒度不要大到由其尺寸引起无光泽的程度。因此，在尺寸上光泽减弱剂所用金属氧化物的平均粒度应当等于或小于该粉状聚合物的平均粒度。最优选的是，相应金属氧化物颗粒的平均粒度小于约 25 微米，优选小于约 15 微米。

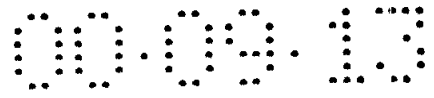
本发明包括光泽减弱剂或流化促进剂的粉末聚合物组合物，可通过几种不同方法进行制备。其中之一，可将粉状聚合物与经精细研磨后的光泽减弱剂颗粒混合或与流化促进剂颗粒混合，或与二者混合，得到本发明的粉末聚合物组合物。另一方面，可使光泽减弱剂或流化促进剂与聚合物切片混合，然后研磨该粉末/切片的混合物，得到包括粉末聚合物及添加剂的不均一粉状涂料组合物。

在研磨步骤后，如果需要，可对所得粉状聚合物组合物进行筛分，除去粒度大于某具体数值的颗粒。例如，如若需要粉末涂料产物，则优选脱出粒度大于约 120 微米的聚合物颗粒。粉状聚合物粒度取决于应用场合，但一般粉状聚合物应具有粒度在约 10-90 微米范围，更优选在约 10-65 微米，最优选在 10-40 微米范围。

优选地是，制备本发明化合物采用的方法是，将光泽减弱剂或流化促进剂与聚合物切片混合，然后研磨该混合物为粉状聚合物。

可采用本领域已知的任何将粉状聚合物组合物喷涂于金属表面的方法，如用静电喷涂设备，云雾室、流化床或摩擦静电喷涂装置，将本发明组合物喷涂于导体金属表面上。优选方法为加电压喷枪的电晕喷涂法。可根据涂敷制品所需最终用途，通过一次或若干次喷涂该组合物，达到各种聚合物粉末的厚度。

对导电表面喷涂本发明粉末涂料组合物后，将涂敷后的表面加热至足以使粉末聚合物固化成为粘着涂层的温度。固化温度可随组合物中所用粉状聚合物的类型而定。固化温度可在约 100°C 至高到约 800°C 范围。将涂敷粉末后表面置于固化温度下足够长的时间，以使粉末颗粒固化成为基本连续的均匀涂层。一般要求固化时间约 1 至 10 分钟，或更长，以使粉状颗粒转化为基本连续均匀涂层。优选的是，将本发明的粉末涂料组合物喷涂于导体表面，然后加以固化，得到约 0.8-4.0 密耳，优选 0.8-1.5 密耳的固化聚合物涂层。



尽管通过若干具体实施方案对本发明进行了描述，应当明白，可以做出许多改进而不致偏离本发明的精神。不能认为本发明的范围是受说明书及实施例中列举的对本发明描述的限制，而本发明范围应当如申请专利的各项权利要求所定义的。

5 实施例 1

此实施例说明这里采用 Honeywell Microtrac X-100y 仪来确定金属氧化物颗粒平均粒度的方法。

为确定样品平均粒度，用 1 比 9 的 Triton X-11: DIH₂O(去离子水)的混合物，配制处理后二氧化硅样品的分散液。加热并搅拌去离子水，以利 Triton X-100 的溶解。将 20 毫升的 Triton X-11/DI 溶液注入一烧杯中，用于置换处理后的二氧化硅时，并将 50 毫升的 DI H₂O 的溶液注入一烧杯中，用于分散未处理的二氧化硅。将 0.5 克二氧化硅加至相应的烧杯中，在搅拌盘上加以混合，直至在溶液中分散开来。在对处理后的二氧化硅进行分散时，加 30 毫升 DI 水至样品中，使样品总体积达 50 毫升。一旦配制好样品分散液，就将样品液加至 Honeywell Microtrac X-100 仪中，分析测定平均粒度。

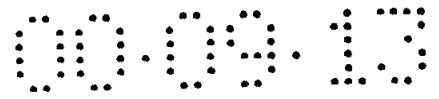
15 实施例 2

本实施例描述制备 HMDZ 改性煅制二氧化硅的基本方法。取 500 克二氧化硅，按三或四次增量加至大塑料袋中，每次加入二氧化硅增量之后，都加入适量的水，使之达到最终所需数量。所有水加入后，密封塑料袋，手动振荡数分钟。然后静置二氧化硅过夜。再将二氧化硅-水混合物按三次增量转移至另一塑料袋中。在各次增量加至该袋中后，向该混合物加入 1/3 需要量的六甲基二硅氮烷。在将所有二氧化硅转移和将六甲基二硅氮烷加至该混合物中之后，封闭该塑料袋，手工振荡几分钟。然后将此混合物静置过夜。

按上述方法用 4% 重的水及 8% 重的六甲基二硅氮烷来制备实施例 3A、3B 及 3H 中用的 HMDZ 改性二氧化硅。按上述方法用 8% 重的水及 10% 重的六甲基二硅氮烷来制备用于实施例 3C、3F 及 3G 中的 HMDZ 改性煅制二氧化硅。

30 实施例 3

本实施例描述掺混添加剂的方法，包括将含本发明光泽减弱剂的煅



制二氧化硅加至工业聚合物粉末涂料组合物中，再固化该粉末。

用内装增强筋(杆)的双壳混合器混合该粉末涂料与煅制二氧化硅。此双壳混合器为一四分型 LB3699，由东斯特劳茨伯格(East Stroudsburg)帕特胜-凯利(Patterson-Kelly)公司(宾夕法尼亚州)制造。用
5 Nordson(Amhusst,OH(阿姆斯特, 俄亥俄州)) Versa-Spray II IPS 控制仪及手控电晕粉末喷枪，将该粉末涂料-二氧化硅混合物喷涂于接地的导电底物上。在 Blue-M 经济型“ A ”间歇炉(由在兰岛的 Blue-M 公司制造，伊利诺斯州)中于 392°F 下烘烤该喷涂后的导电底物。采用由 BYK 伽尔德勒耳(Gardner)公司(盖瑞茨利德(Geretsried), 德国)制造的微 TRI-光泽
10 反射仪测定光泽。光投射角为 60°。薄膜厚度一般瞄准在 1.5-2 密耳之间。

为进行比较，选取二粉状聚酯组合物测定基线光泽。所用两种聚酯均由 Tiger-Drylac 公司(奥地利)生产。所用聚酯及光泽测定如下：TGIC 聚酯 39/80040 光泽测定为 55，具有光滑光泽外层及浅橙色皮。用 TGIC
15 聚酯 39/80010 光泽测定为 85，具有光滑光泽外层及微橙色皮。

实施例 3A

取 0.5%重一种光泽减弱剂，该剂由含煅制二氧化硅(其表面积为 200 平方米/克)的未去氨 HMDZ 组成，按照实施例 1 所述方法使之与 99.5% 重的 TGIC 聚酯 39/80040 相混合，并评价其光泽。

20 测定所得光泽为 30，与原始粉状聚合物相比，相当于光泽减弱 54.5%。外涂层为中度橙色皮，有轻微纹路。

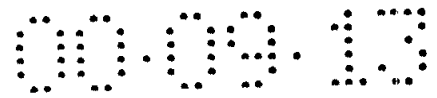
用于本实施例的未去氨二氧化硅光泽减弱剂，是通过如实施例 2 所述的六甲基二硅氮烷与煅制二氧化硅反应生产的。

实施例 3B

25 取 1.0%重的按照实施例 3A 所述方法制备的未去氨光泽减弱剂，按照本实施例的方法，使之与 99.0%重的 TGIC 聚酯 39/80040 相混合，并评价其光泽。测定光泽为 0.5，与原始材料比，表示光泽减弱 99.5%。外涂层呈带纹路的外观。

实施例 3C

30 将未去氨的二氧化硅转移至大小适宜的浅容器中，对按照实施例 3A 方法制备的未去氨光泽减弱剂进行去氨，并用氧化铝箔盖住。在该



铝箔上划上一些缝隙，使气体可逸出。将该容器放在空气循环炉中，加热 125°C 过夜。在取出容器并加以冷却后，收集二氧化硅。

取 1.0%重的所得去氨 HMDZ 处理后的煅制二氧化硅，按照该实施例的方法使之与 99.0%重的 TGIC 聚酯 39/80040 相混合，并评价其光泽。测定所得光泽仅 9.1，与未去氨的光泽减弱剂相比，表明光泽显著增加。

实施例 3D

取 1.0%重由未干燥未处理过的疏水煅制二氧化硅所组成的粉状聚合物添加剂，其表面积 200 平方米/克，平均粒径约 30 微米，按照该实施例 1 所述方法使之与 99.0%重的 TGIC 聚酯 39/80040 相混合，并评价其光泽。测定光泽为 30，表明光泽减弱 54.5%。外层表面非常粗糙，质量低劣，因为表面有二氧化硅的颗粒出现。

实施例 3E

本实施例采用与实施例 3D 相同的粉状聚合物组合物，但煅制二氧化硅在 110°C 下干燥过夜，脱出所有易挥发物，然后立即试验。此二氧化硅由于干燥失重有 0.8%。所得光泽测定为 54.5，表明下降 0.1%。比实施例 3D 光泽显著下降的原因被认为是由于在本实施例使用之前脱出 M5 二氧化硅中水分的缘故。外涂层表面非常粗糙，质量低劣，因为表面有二氧化硅颗粒出现。

实施例 3F

将实施例 3C 中所用的去氨后光泽减弱剂置于一其封闭罐内放有 100 克光泽减弱剂的饱和氨环境中过夜。用 0.5%重的氨处理后的光泽减弱剂与 99.5%重的 TGIC 聚酯 39/80010 相混合。所得光泽测定为 38.8，表明其光泽比原始材料的减弱 54.3%。当用 1.0%重的后进行氨处理的光泽减弱剂与 99.0%重的 TGIC 聚酯 39/80010 相混合。所得光泽为 1.0，表明光泽比原始材料的光泽减弱 98.8%。当用 1.0%重的氨处理过的二氧化硅与 99.0%重的 TGIC 聚酯 39/80010 相混合，所得光泽为 1.0，表明光泽由原始材料的光泽减弱 98.8%。

实施例 3G

按照实施例 3C 制备的去氨煅制二氧化硅与 TGIC 聚酯 39/80010 相混合(0.5%重对 99.5%重)。所得光泽测定为 42，表明光泽减弱 50.1%。

当制备 1.0%重/99.0%重的混合物并加以固化时，所得光泽测定为 3.7，表明光泽减弱 85.0%。外涂层表面粗糙，带中等至深橙色皮。

实施例 3H

5 将按照实施例 3A 制备的未去氨二氧化硅与 TGIC 聚酯 39/80010(1.0%重对 99.5%重)相混合。所得固化后聚合物的光泽测定为 0.5，表明光泽减弱 99.4%。外涂层表面为平坦纹路外观。

实施例 4

10 将实施例 4A 的未去氨 HMDZ 处理后的煅制二氧化硅与各种粉状聚合物相混合，评价固化后聚合物的所得光泽水平。按照实施例 3 所列方法将这些粉状聚合物与一种光泽减弱剂混合、涂敷、固化和评价。光泽结果报告于下表 1 中。

表 1

粉状聚合物	光泽减弱剂	重%	光泽	原始粉状聚合物光泽
Blue(兰)环氧树脂	未去氨 HMDZ/二氧化硅	0.5	73.6	80.4
Blue(兰)环氧树脂	未去氨 HMDZ/二氧化硅	1.0	69.2	80.4
Tiger-Drylac	未去氨 HMDZ/二氧化硅	0.5	39	58
环氧树脂/聚酯(50/50)	未去氨 HMDZ/二氧化硅	0.5	40	
TGIC 黑聚酯	未去氨 HMDZ/二氧化硅	0.50	18	85

结果表明，由于各种各样的粉状聚合物中掺入了由 HMDZ 煅制二氧化硅剂的未去氨混合物组成的消光剂的缘故，光泽显著下降。

15 实施例 5

为确定粉末聚合物涂料中使用非常小的金属氧化物颗粒的有效性，我们在模拟生产环境中评价了包括流化促进剂的粉末聚合物组合物的流化效率。本实施例评价了含添加剂的流化促进剂在回收过程中随时间对破碎、传递效率及机械输送要求的稳定性。在评价中对各种案例都
20 包括无流化促进剂的对照材料，以便提供参考基准。

对照粉末为 TGIC 聚酯 39/80040 粉状聚合物，由 Tiger-Drylac 公司生产。所用流化促进剂是一种 HMDZ 改性喷射研磨后的煅制二氧化硅，其平均粒度约 10 微米。该煅制二氧化硅为按照实施例 3A 在喷射研磨之前用 HMDZ 改性过的。该包括流化促进剂的粉状聚合物是由 99.0%重的



粉状聚合物及 1.0%重的流化促进剂组成。

该粉末用 Nordson® Versa-Spray II 4 纳米扁平喷嘴和 Versa-Spray II 的液压泵进行喷涂。喷枪在 100 千伏和 10 英寸枪距下操作。该粉末从 25 磅容量的料斗中抽出。喷枪从料斗中抽出粉末，并将粉末喷回料斗。

5 两次试验的结果列于下表 2 及 3 中。

表 2

对照粉末	原始材料	12 小时后的材料
平均粒度	46.9 微米	21.3 微米
细粉百分数	14.7%	40.7%
104 微米以上	5.7%	0.9%
10 微米以下	6.9%	28.2%

表 3

有流化促进剂的粉末	原始材料	12 小时后的材料
平均粒度	46.0 微米	43.5 微米
细粉百分数	15.7%	18.0%
104 微米以上	6.1%	5.2%
10 微米以下	7.7%	10.4%

10 产品稳定性显著改进(平均粒度减小最少，粒度上限与下限关系一致)表明由于煅制二氧化硅的均匀分布使冲击融合(impact fusion)降低，因为它们起干润滑剂或研磨剂的作用(维持粒内间距)，并使材料易于机械转移的特性。在处理、运送及应用中减少磨损可使性能特性变化降低得最少，这可从经适宜改性的粉末涂料中看出。扩大回收及循环，其粒度分布较均匀也表明，能以比原始材料高得多的回收粉末百分数对材料
15 进行喷涂，而不会导致外观、涂敷性能、负荷特性及表面均匀性的常规损失。此外，由于细粉生成显著减少，过滤器堵塞及其它由此而产生的有关机械复杂性问题都被减轻至最小。

实施例 6

20 本实施例评价本发明流化促进剂对改善各种工业粉末涂料化学品的流化效率。各试验粉末涂料组合物的制备，均采用将 0.25%重的实施

例 3A 所述 HMDZ 改性煅制二氧化硅流化促进剂与 99.75%重的表 4 所示的粉状聚合物相混合的方法。将该组合物放在一标准流化容器中，通过测定使容器内粉末涂层高度增加一倍所需的空气压力降来对各组合物进行评价。

- 5 为进行比较，列举了与 0.25%重未喷射研磨过的煅制二氧化硅(其表面积 200 平方米/克)混合的同一粉状聚合物制备的几种组合物。

表 4

粉末化学	添加剂	流化压力(psi)
环氧树脂/聚酯	无	40
环氧树脂/聚酯	0.25%重流化促进剂	5
环氧树脂	无	37.7
环氧树脂	0.25%重流化促进剂	6.1
聚酯	无	46.6
聚酯	0.25%重流化促进剂	7.3

对各种粉状聚合物，添加非常少量的流化促进剂都显著提高了流化效率。

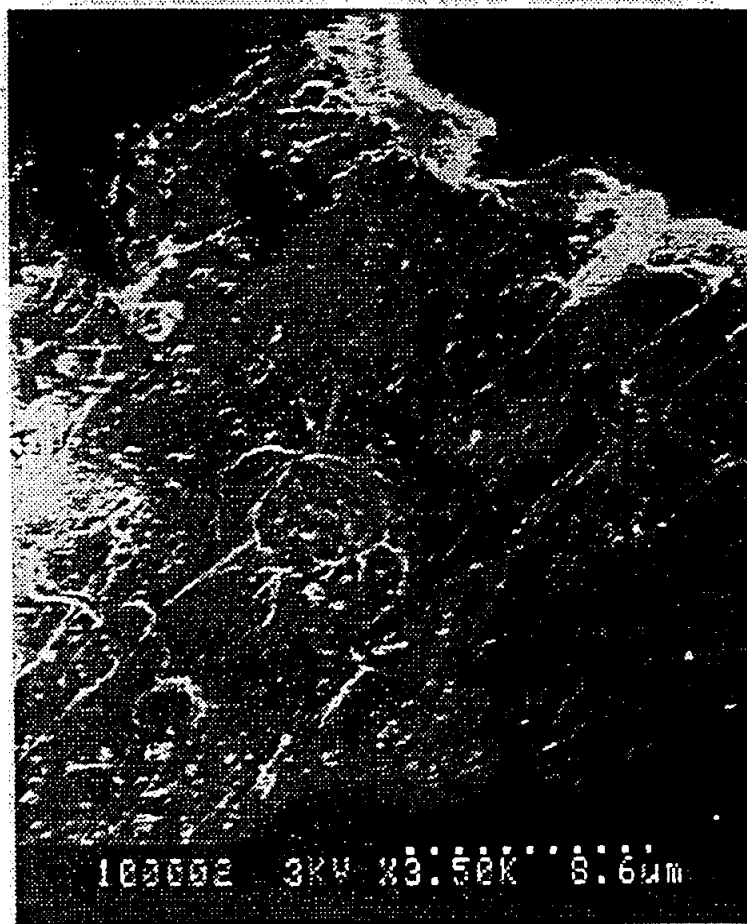


图 1



图 2



图 3



图 4



图 5

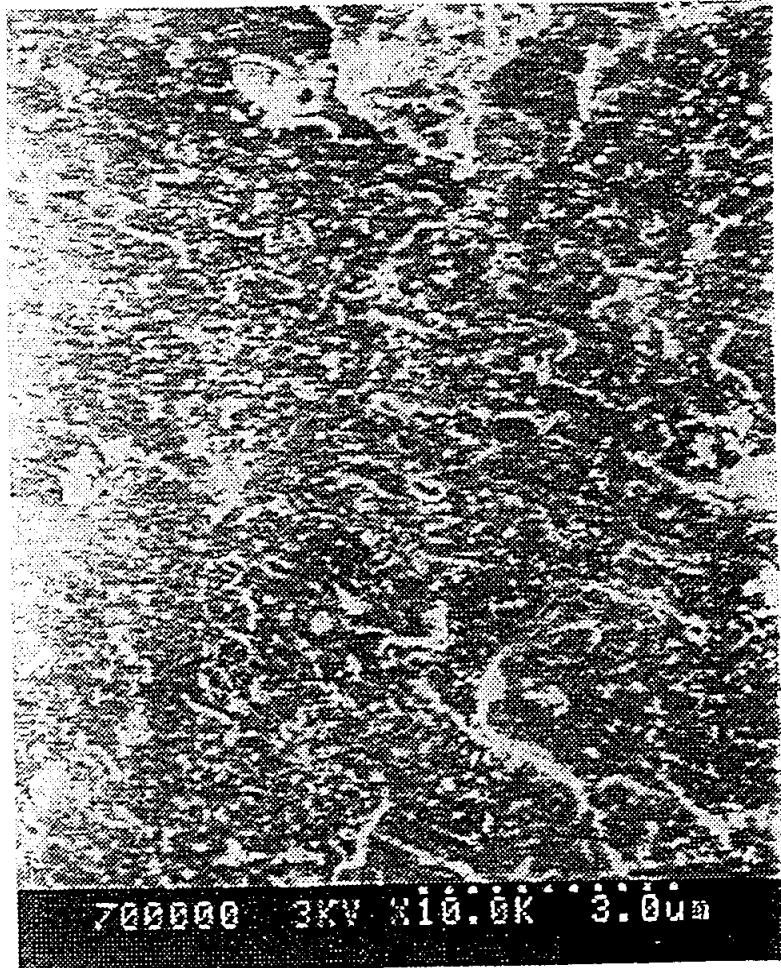


图 6



图 7

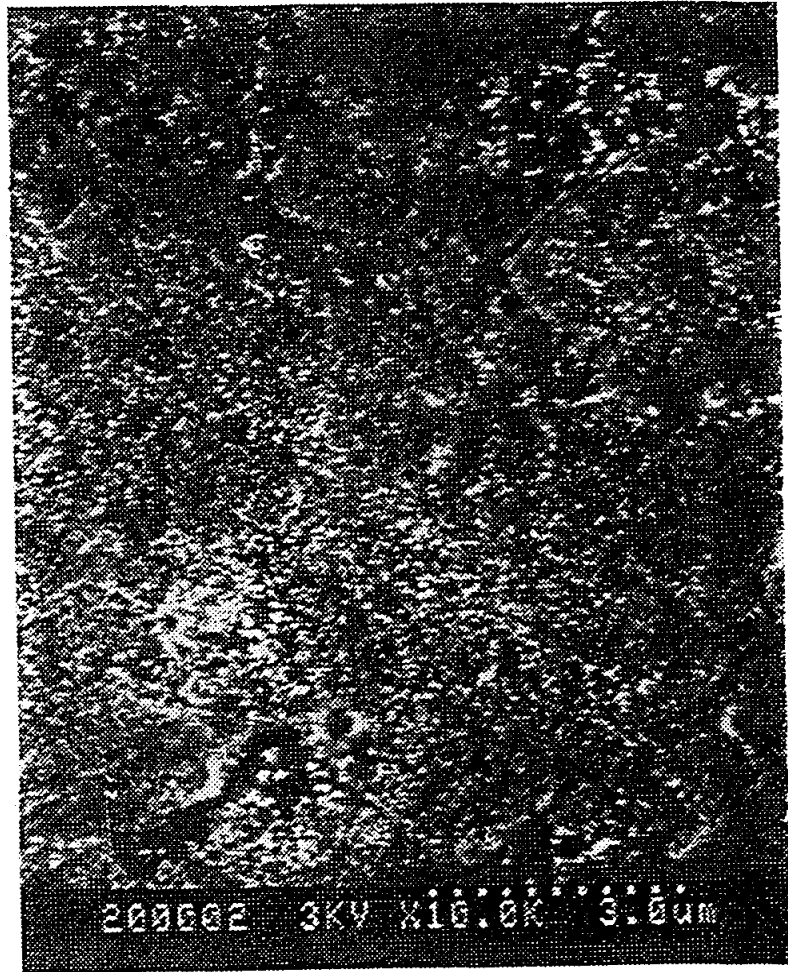


图 8