

GMA 丙烯酸粉末涂料的创新发展

吕思平博士，贺瑞玲 Anderson Development 公司

摘要

丙烯酸粉末涂料是最重要的粉末涂料体系之一。众所周知，这类粉末涂料可以提供涂层出色的耐候性，优异的耐溶剂特性及高硬度。GMA 丙烯酸粉末涂料尤其能在清漆中展现卓越的流平和清晰外观，这一优势足以让它成为汽车用粉末清漆的最佳体系。但是，由于生产和经济性以及一些特定性能的局限，丙烯酸粉末体系并没有在粉末涂料工业领域中广泛应用，所占的市场份额仍然比较低。

研究者们一直致力于对丙烯酸粉末涂料的改进工作，包括新型丙烯酸树脂的设计，固化剂及助剂等来保持其优势，克服某些缺陷以拓展其在汽车以外的领域如建材，低温固化等其他方面的应用。

历史回顾

早在上个世纪 70 年代，GMA 丙烯酸粉末涂料第一次出现。在日本，丙烯酸粉末涂料首次商业化应用在日产 Datsun 卡车上的色漆面漆上。在上个世纪 90 年代早期，美国哈雷戴维森摩托车公司已经率先开始商业化采用丙烯酸粉末清漆技术。几乎同时，GMA 粉末涂料色漆也广泛应用于汽车上底面合一涂料，也包括很多装饰性边框部件。由于对降低汽车涂料 VOC 要求的呼声越来越多，当时的三井东压也即现在的三井化学将 GMA 树脂的生产技术直接转移到美国的子公司安德森开发公司(Anderson Development Company)来支持汽车用丙烯酸粉末涂料的发展。

1990- 2000 年间，美国三大汽车制造商（福特，通用汽车，克莱斯勒）与主要的油漆厂商联合创建了“低挥发性油漆组织”（LEPC）并一道在密歇根州的福特韦科尚(Wixom) 组装厂工作。在当时该组织认定粉末底漆，水性色漆，及粉末罩光清漆的涂料体系为汽车车身涂料系统中最能降低 VOC 效果的涂料体系。虽然那时车身罩光涂层粉末化并没有在美国真正实现，但 BMW 公司于 1996 年在其德国的丁戈尔芬(Dingolfing)工厂的确建立了一条专用于汽车车身清漆的粉末涂料喷涂线。

很快，丙烯酸粉末罩光漆得以推广到德国 BMW 的数个装配厂。从 2000 年开始，铝轮毂因其良好的装饰效果和性能优势以及款式多样化的特点成为美国和欧洲生产的汽车款式的标配，GMA 丙烯酸粉末涂料再次因其优异的流平，透明的外观效果及其优越的耐候表现成为汽车铝轮毂罩光涂层的首选。这一技术的应用很快被传至全球所有的汽车铝轮毂厂商。随着铝轮毂市场的不断发展，GMA 丙烯酸粉末涂料也再次得以关注，众多粉末生产厂家正紧密配合树脂厂商进行新应用的开发工作。

GMA 丙烯酸粉末涂料技术

为了更好的理解 GMA 丙烯酸粉末体系的技术特点，这里将这类粉末体系用到的树脂和固化剂与其他热固性粉末涂料体系进行简单的对比。

热固性粉末涂料有 5 大体系，分别是环氧，聚酯，环氧-聚酯混合型，聚氨酯和丙烯酸。图 1 列出了这 5 类体系的基本结构和固化机理。

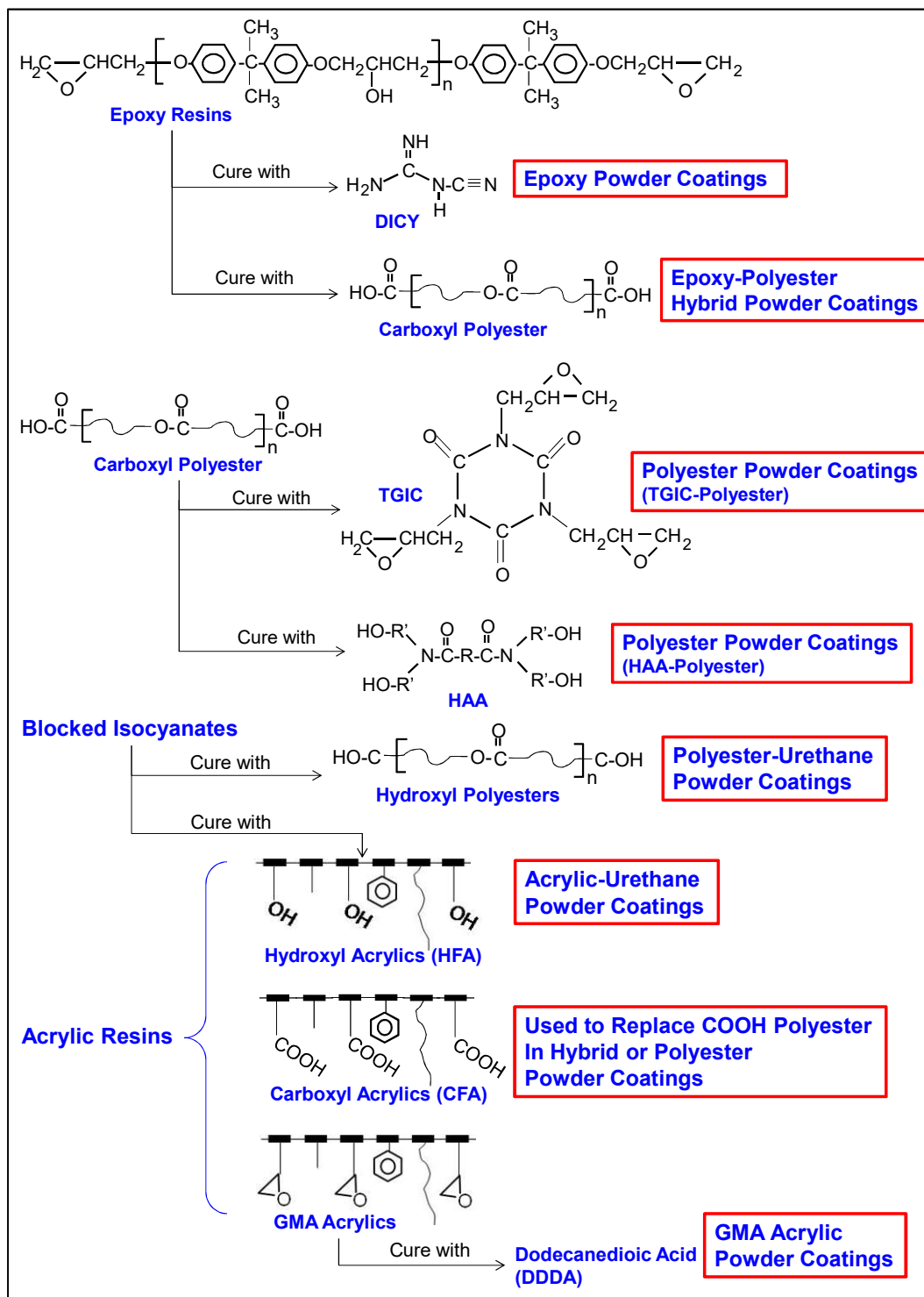


图 1 主要的热固性粉末涂料体系

如图 1 所示，丙烯酸粉末涂料依据丙烯酸树脂官能团的类型分为三种类型。这三种类型的丙烯酸树脂分别是羟基丙烯酸树脂（HFA），羧基丙烯酸树脂（CFA）以及环氧基丙烯酸树脂也即通常称为的 GMA 丙烯酸树脂。GMA 丙烯酸树脂这个名字是由于使用了甲基丙烯酸缩水甘油酯这类 GMA 单体作为环氧官能团而得名。

根据设计的树脂 Tg，熔融粘度，胶化时间和涂层特定的交联密度或者其他应用性能要

求，树脂生产厂家会从表 1 所列的广泛单体中精选出一些进行自由基聚合生成特定分子量的 GMA 产品。

Monomer	Contribution to Coating Properties	
Methyl MethAcrylate	o Exterior durability	o Excellent light stability
	o Excellent gloss retention	o Hardness
	o Water resistance	
Styrene	o Detergent resistance	o Salt spray resistance
	o Stain resistance	o Humidity/Water resistance
	o Hardness	o High Initial gloss
	o Poor light stability	o Poor gloss retention
Ethyl MethAcrylate	o Flexibility	
Butyl MethAcrylate		
2-EthylHexyl MetAcrylate		
Ethyl Acrylate		
Butyl Acrylate		
2-EthylHexyl Acrylate		
Acrylic Acid	o Adhesion to metal	o Hardness
MethAcrylic Acid	o Solvent and grease resistance	
AcrylNitrile	o Mar resistance	o Hardness
	o Solvent and grease resistance	
Long chain acrylates	o Water resistance	o Chipping reststance
Long chain methacrylates		
Cyclic acrylates	o Water resistance	o Acid etch resistance
Cyclic mathacrylates	o Corrosion resistance	o High temperature resistance
Other speciality monomers	o Compatibility	o Pigmentation
	o UV curable

表 1 丙烯酸粉末涂料主要使用的单体

对 GMA 粉末涂料应用,大部分的 GMA 丙烯酸树脂包含 10%-50% 或者更高含量的 GMA 单体,这就使丙烯酸树脂所含的环氧当量 (EEW) 在小于 300 到大于 1000 间变动。相应的分子量也会在 3000-20000 间变化。这会使 GMA 丙烯酸树脂能够在分子链上的环氧官能团从 3 - 4 个变化到 60 多个,这一点完全不同于其他的粉末涂料体系如纯环氧体系或聚酯体系,后面这两类体系在一个分子链上只有两个或者很少超过 4 个的官能团。

从这类树脂结构的信息来看,你会容易理解为什么 GMA 丙烯酸树脂粉末涂料可以比其他体系的熔融和固化快得多。这类体系会有更高的涂层交联密度,这会对整体的耐溶剂性有更好的帮助。图 2 对比了聚酯体系粉末涂料和 GMA 丙烯酸树脂粉末涂料的熔融固化曲线和流变仪测量的交联密度。

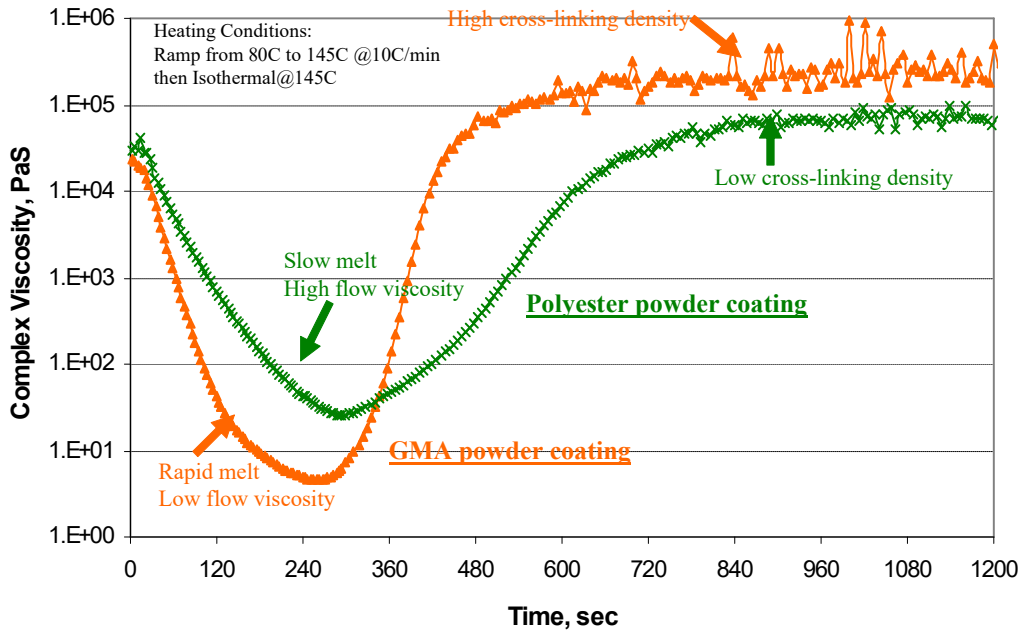


图 2 GMA 丙烯酸粉末涂料和聚酯粉末涂料熔融固化曲线比较

为了满足汽车涂料应用的高品质要求，GMA 丙烯酸粉末涂料生产厂家常常需要和 GMA 丙烯酸树脂厂家紧密配合精选出合适的 GMA 树脂或者设计新的树脂结构对配方、生产工艺、储存及运输条件、固化和涂层性能等进行整体优化。而且，GMA 丙烯酸树脂生产厂家需要进行严格的工艺及质量控制来供应质量稳定的 GMA 丙烯酸树脂。表 2 是 Anderson 公司一系列代表性的 GMA 丙烯酸树脂。

Almatex Resin Code	EEW	Melt Viscosity (@150C, poise)	Tg, C	Characters & Applications
PD7610	530	220	47	Medium ranges of resin properties. For General purpose applications, wheels, auto trims.
PD6300	530	600	59	High reactivity, high Tg.
PD7690	475	230	47	Improved pigmentation, adhesion. Pigmented GMA powder coatings.
PD1700	600	280	49	Epoxy, -OH dual functional resin. For pigmented, additive, dual cure.
PD3402	380	160	44	High GMA, high reactivity, good flow. Automotive clear top coats.
PD4421	315	100	42	High GMA, high reactivity, good flow, acid etch resistance. Automotive clear top coats.
AP4411	520	210	43	Polyester compatibility
MT2780	780	>600	58	GMA matting resin.

表 2 Anderson 公司 GMA 丙烯酸树脂

通常，大部分 GMA 丙烯酸粉末涂料以十二烷酸（DDDA）作为固化剂，但有一些其他

链长度的二元酸，聚酸酐或者羧基聚酯也可用于固化 GMA 丙烯酸树脂以满足一些特定的涂层性能。用于其他粉末涂料体系的助剂如流平剂，脱气剂和 UVA / HALS 光稳定剂等也可以用于 GMA 丙烯酸涂料配方体系中。即使配方中使用同样的丙烯酸树脂，由于助剂的选择及添加量和生产工艺上（包括最终粒径大小）的差别，可以使 GMA 粉末涂料成品随生产厂家的不同差异很大。

以 Anderson 三支丙烯酸树脂为例，表 3 介绍了涂料配方体系，工艺及所预期的涂层性能，但注意涂料的最终性能会依赖于生产工艺过程等环节的差别。

Coating	High Gloss Clear	High Gloss Black	Low Gloss Clear	Low Gloss White
Composition:				
Almatex PD7610	83	-	-	
Almatex PD7690	-	81	-	
Almatex MT2780	-	-	37.3	37.3
Dodecanedioic Acid	17	19	-	
Rucote-921	-	-	62.7	62.7
Tinuvin 405	2	2	2	2
Tinuvin 144	1	1	1	1
Benzoin	0.5	0.5	0.5	0.5
Modaflow Powder III	2.3	2.3	2.3	2.3
TiO ₂	-	-	-	30
Regal 400R	-	4	-	-
SolPlus L-300	-	4	-	-
SolPlus L-400	-	-	-	3
Process:				
Extrusion	115 C x 300 rpm			
Powder Particle Size	170 Mesh			
Bking Conditions	325 F x 30 min.		360 F x 30 min.	
Coating Properties:				
PCI Smoothness	10	9	10	10
Gloss	>99	90	4	4
Hardness	H	H	3H	3H
MEK Resistance	Excellent	Good	Good	Good
Adhesion	5B	5B	5B	5B
Impact Resistance, in-lb	30	30	30	35
QUV-313B, Hours (80% Gloss Retention)	2000	1500	2000	2000

表 3 GMA 丙烯酸粉末涂料示例

GMA 粉末涂料发展新动向

尽管 GMA 丙烯酸粉末涂料提供了前面提到的优异性能，可以广泛应用在汽车领域、农机设备、高端家用电器及其他硬件设施上，但也存在高成本，难消光、脆性大以及与其他体系难相容的问题。尽管很多涂料厂商就知道这类特殊粉末体系可以提供所需要的涂料性能，但考虑到这些问题，他们并未采用这类粉末体系。现在经过很多研究，创新的丙烯酸树脂和新的固化剂及助剂技术能够一起带来 GMA 丙烯酸粉末涂料的新发展，主要体现在下面的几个方面：

与聚酯体系的相容性 通过引入新单体，GMA 丙烯酸树脂可以提高与聚酯体系的相容性。虽然没有两种不同的粉末涂料化学体系可以实现完全相容，但从粉末涂料的生产操作及清洁

维护上看，甚至对所有的涂料生产操作来说良好的相容性都是必须的。AP4411 这款丙烯酸树脂可以提供良好的聚酯相容性。前几年，欧洲一家最大的粉末涂料厂商已经商业化了一系列聚酯相容的 GMA 丙烯酸粉末涂料产品。这一新类型的 GMA 丙烯酸粉末涂料可以沿用已有的聚酯体系生产线进行生产而不需要组建新的产线，只需要进行更好的清洁维护。图 3 显示了 AP4411 这款树脂在实际应用中与聚酯体系相容性的改善。图 4 显示一家粉末涂料厂商生产的与聚酯相容的高低光色漆的应用效果。

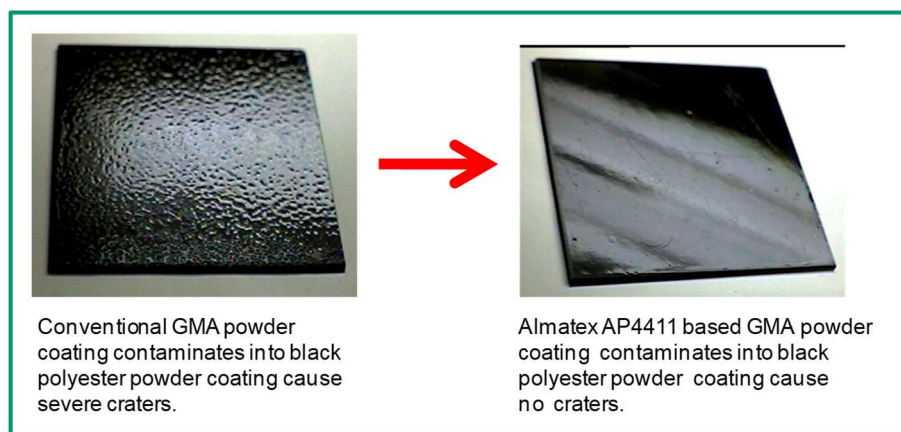


图 3 新型 GMA 丙烯酸树脂改进与聚酯相容性



图 4 与聚酯相容的 GMA 丙烯酸粉末色漆高光和低光应用示例

GMA 丙烯酸消光树脂 尽管应用 GMA 丙烯酸树脂作为消光剂与聚酯搭配生产低光粉末涂料并不新鲜，但批次间的可重复性，储存稳定性和涂层的耐磨性仍然需要进一步改善。新开发的 MT2780 丙烯酸消光树脂为聚酯丙烯酸混合低光粉末涂料体系提供了另一种选择：它可以提供一致的光泽效果，具有良好的涂料储存稳定性、更好的涂层耐磨性和耐溶剂性。表 4 列出了 MT2780 与一些聚酯搭配做出的低光应用示例。

Polyesters	Type	Acid#	Viscosity/Tg	Gloss (@20/60 degree)	Comments
Rucote 921	TGIC-Std.	42.8	1800/60	1.3/3.6	
Rucote 9010	TGIC-Super D.	33.8	3200/66	38/78	
Rucote 9006	TGIC-Std.	36	3700/67	6.0/24	
Rucote 552	Hybrid	92	1400/59	12/47	Fine wrinkle
Uralac P760	Hybrid	52.4	-	2.4/8.5	
Uralac P865	HAA	35.6	2200/56	3.5/14	
Uralac P880	HAA	73.4	1400/52	6.2/24	
Uralac P887	HAA	49.3	-	5.7/21	
Uralac P3250	Hybrid	75.3	1200/55	3.5/15	
Crylcoat 1658-5	Hybrid	52.7	2500/57	1.2/5.5	Strong phase separation
Crylcoat 2471-4	TGIC-Std.	30.8	3500/58	3.5/14	
Crylcoat 4642-3	HAA-Super D.	34.1	1900/62	5.3/22	
Crylcoat 4430-0	TGIC-Super D.	35.9	2000/62	3.3/12	Hardness: 4H
Crylcoat 4488-0	TGIC-Super D.	29.9	5400/64	67/91	
Customer A-1	Std.	25	-	27/71	
Customer A-2	Super D.	55.5	-	3.4/14	QUV-B 1500 hrs
Customer B	Unknown	30	-	57/87	
Customer C	Unknown	33	-	7.3/38	
Customer D-1	Std.	33.5	-	4.2/20	
Customer D-2	Super D.	28	-	9.9/45	

表 4 MT2780 与一系列聚酯混合低光体系

低温固化 与其他粉末涂料体系相比，GMA 丙烯酸粉末涂料已经具备相对低温固化的特性。根据报道，汽车全车身罩光粉末涂层可以在 145°C 下固化，而其他大多数体系需要在 180°C 甚至更高的温度下固化。为能进一步降低 GMA 粉末涂料固化温度到 130°C 或者更低，需要优化 GMA 树脂、固化剂、催化剂的选择来确保涂料的熔融、流动和充分固化。

而且，催化剂的品种选择和加入剂量不应降低粉末涂料的保质期到不能接受的极限，这需要树脂厂商和涂料厂商一起密切配合开发工业化可接受的低温固化粉末涂料体系。图 5 是 125°C 固化的 GMA 粉末涂料喷涂的汽车保险杠示样。



图 5 低温固化 GMA 丙烯酸粉末涂料在汽车保险杠上的应用

其他性能改进的 GMA 粉末涂料 通过使用新设计的 GMA 树脂，新固化剂或者特殊的助剂，GMA 丙烯酸粉末涂料也可以具有更好的耐腐蚀性能，改善耐磨/刮擦和柔韧性，提升涂层抗压痕的性能。在配方中可以实现颜填料高填充或者比常规产品具有更高的耐候性。图 6 显示了上面提到的性能改进。



图 6 GMA 丙烯酸粉末涂料关键性能的改进

结论

如其他技术一样，GMA 丙烯酸粉末涂料有文中提到的优势和劣势。但通过树脂厂商的不断研发以及其他原料供应商和粉末涂料厂家的支持配合，相信这类体系可以在粉末涂料的应用领域继续发挥用武之地。在今后粉末涂料行业的创新之路上，我们期待 GMA 丙烯酸粉末涂料越来越广泛地被接受使用。