

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200680014234.5

[51] Int. Cl.

C09C 1/30 (2006.01)

C09C 3/12 (2006.01)

C09C 1/36 (2006.01)

C09D 1/00 (2006.01)

C09C 1/42 (2006.01)

[43] 公开日 2008年4月23日

[11] 公开号 CN 101166795A

[22] 申请日 2006.4.25

[21] 申请号 200680014234.5

[30] 优先权

[32] 2005.4.26 [33] EP [31] 05009103.2

[86] 国际申请 PCT/EP2006/061826 2006.4.25

[87] 国际公布 WO2006/114420 英 2006.11.2

[85] 进入国家阶段日期 2007.10.26

[71] 申请人 树脂核动力工业有限公司

地址 荷兰佐姆

[72] 发明人 C·A·M·费韦贝赫

J·A·J·舒蒂瑟

[74] 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

代理人 刘金辉 林柏楠

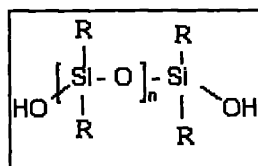
权利要求书 3 页 说明书 25 页

[54] 发明名称

涂覆颗粒和包含涂覆颗粒的涂料组合物

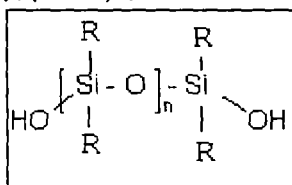
[57] 摘要

本发明涉及包含颗粒和交联聚硅氧烷涂层的涂覆颗粒和所述涂覆颗粒的制造方法。此外，本发明涉及涂覆颗粒用于改进制品的表面性能用途和包含涂覆颗粒的材料组合物，特别是涂料组合物。根据本发明，提供了包含具有含羟基官能团的表面的颗粒和含有根据式(I) (其中 n 是 1 至 25，且其中各个 R 是相同或不同的烷基) 的聚硅氧烷二硅烷醇与涂料交联剂，优选含有 3 或 4 个烷氧基的烷氧基硅氧烷的反应产物的交联聚硅氧烷涂层的涂覆颗粒，该聚硅氧烷涂层通过与颗粒上的羟基官能团的反应至少部分接枝到颗粒表面上。涂覆颗粒特别在涂料中可用于赋予改进的表面性能。



(I)

1. 包含具有含羟基官能团的表面的颗粒和交联聚硅氧烷涂层的涂覆颗粒, 该涂层包含根据式 I 的聚硅氧烷二硅烷醇与涂料交联剂的反应产物:



其中 n 是 1 至 25, 且其中各个 R 是相同或不同的烃基, 其中聚硅氧烷涂层通过与颗粒上的羟基官能团的反应至少部分接枝到颗粒表面上。

2. 根据权利要求 1 的涂覆颗粒, 其中涂料交联剂是具有结构 $[\text{R}'\text{O}]_m - \text{Si} - [\text{R}'']_{4-m}$ 的烷氧基硅烷, 其中 $m = 3$ 或 4 且 R' 和 R'' 是烃基。

3. 根据权利要求 2 的涂覆颗粒, 其中涂料交联剂是烷氧基平均数为 2.5 至 4 的烷氧基硅烷的混合物。

4. 根据权利要求 1 至 3 中任一项的涂覆颗粒, 其中涂料交联剂相对于聚硅氧烷二硅烷醇的摩尔比为 2 至 0.1。

5. 根据权利要求 1 至 4 中任一项的涂覆颗粒, 其中颗粒具有 1 至 400 纳米的平均直径。

6. 根据权利要求 1 至 5 中任一项的涂覆颗粒, 其中涂覆颗粒中颗粒的重量分数为 30 至 99 重量%(相对于涂覆颗粒总重量的重量百分比)。

7. 根据权利要求 1 至 6 中任一项的涂覆颗粒, 其中颗粒具有 4 至 50 纳米的平均直径且其中涂覆颗粒中颗粒的重量分数为 50 至 99 重量%。

8. 根据权利要求 1 至 7 中任一项的涂覆颗粒, 其中颗粒选自二氧化硅、氧化铝、氧化锆、二氧化钛、及其混杂物、玻璃、矿物或合成粘土、沸石和在颗粒表面上具有羟基的有机颗粒。

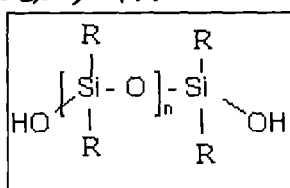
9. 根据权利要求 1 至 8 中任一项的涂覆颗粒, 其中颗粒是二氧化硅颗粒, 其中聚硅氧烷二硅烷醇经由 $[-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-]$ 键键合到二氧化硅颗粒上。

10. 根据权利要求 1 至 9 中任一项的涂覆颗粒, 其中聚硅氧烷二硅烷醇具有 1 至 10 的硅氧烷基团平均数 n 。

11. 根据权利要求 1 至 10 中任一项的涂覆颗粒，其中用醇将颗粒表面上的羟基官能团部分酯化。

12. 根据权利要求 1 至 11 中任一项的涂覆颗粒，其中聚硅氧烷二硅烷醇上的烃是具有 1-4 个碳原子的烷基。

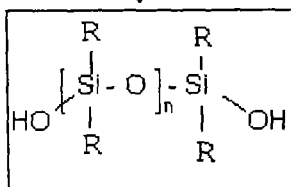
13. 包含纳米二氧化硅颗粒的本发明的涂覆颗粒，其具有含任选部分酯化的羟基官能团的表面和聚硅氧烷涂层，该涂层包含根据式 I 的聚硅氧烷二硅烷醇与涂料交联剂的反应产物：



其中 n 是 1 至 25，且其中各个 R 是相同或不同的具有 1-4 个碳原子的烃基，作为涂料交联剂的是具有结构 $[\text{R}'\text{O}]_m\text{-Si-}[\text{R}'']_{4-m}$ 的烷氧基硅烷，其中 $m = 3$ 或 4 且其中 R' 和 R'' 是烃基，其中聚硅氧烷涂层通过与颗粒上的羟基官能团的反应至少部分接枝到颗粒表面上，其中涂料交联剂相对于聚硅氧烷二硅烷醇的摩尔比为 2 至 0.1，其中颗粒具有 4 至 50 纳米的平均直径且其中涂覆颗粒中颗粒的重量分数为 50 至 99 重量%(相对于涂覆制品的总重量)，且其中聚硅氧烷二硅烷醇上的烃是具有 1-4 个碳原子的烷基。

14. 制备根据权利要求 1 至 13 中任一项的涂覆颗粒的方法，其中通过使在非质子有机胶态分散体中的有机改性颗粒(“有机溶胶”)与 a 和 b 反应来将交联聚硅氧烷涂层接枝到颗粒上：

a. 根据式 I 的聚硅氧烷二硅烷醇：



其中 n 是 1 至 25，且其中各个 R 是相同或不同的烃基，和

b. 具有结构 $[\text{R}'\text{O}]_m\text{-Si-}[\text{R}'']_{4-m}$ 的烷氧基硅烷，其中 $m = 3$ 或 4 且 R' 和 R'' 是相同或不同的烃基。

15. 根据权利要求 14 的方法，其中有机溶胶如下制备：

a)提供在水中分散的颗粒(下文为“水溶胶”),

b)在水溶胶中添加有机反应物以与颗粒表面上的至少一部分羟基官能团反应形成有机改性颗粒,

c)为有机改性颗粒提供非质子有机溶剂,

d)在步骤 b)和/或 c)期间和/或之后去除水。

16. 根据权利要求 15 的方法, 其中有机反应物是醇且其中用非质子溶剂替换醇。

17. 根据权利要求 14 至 16 中任一项的方法, 其中烷氧基硅烷具有 2.5 至 4 的烷氧基平均数 m 。

18. 根据权利要求 14 至 16 中任一项的方法, 其中烷氧基硅烷相对于聚硅氧烷二硅烷醇的摩尔比为 2 至 0.8。

19. 可通过权利要求 14 至 18 中任一项的方法获得的涂覆颗粒的胶态分散体。

20. 根据权利要求 1 至 13 中任一项的涂覆颗粒或根据权利要求 19 的胶态分散体用于制造聚合物组合物的用途。

21. 包含聚合物材料和根据权利要求 1 至 13 中任一项的涂覆颗粒的聚合物组合物。

22. 包含聚合物粘合剂和根据权利要求 1 至 13 中任一项的涂覆颗粒的涂料组合物。

23. 根据权利要求 22 的涂料组合物, 其包含 0.1 至 15 重量%(相对于总涂料固体重量)的根据权利要求 1 至 13 中任一项的涂覆颗粒。

24. 根据权利要求 23 的涂料组合物, 其是用于进行透明面漆整饰或修补的透明涂料组合物。

25. 根据权利要求 22 至 24 中任一项的涂料组合物, 其进一步包含流挂控制剂, 优选为(多)异氰酸酯与单胺的反应产物。

26. 制造根据权利要求 22 至 24 中任一项的涂料组合物的方法, 其中将根据权利要求 19 的涂覆颗粒的胶态分散体与聚合物粘合剂的溶液共混。

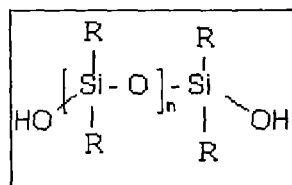
涂覆颗粒和包含涂覆颗粒的涂料组合物

本发明涉及包含颗粒和聚硅氧烷涂层的涂覆颗粒和所述涂覆颗粒的制造方法。此外，本发明涉及涂覆颗粒用于改进制品的表面性能用途和包含涂覆颗粒的聚合物组合物，特别是涂料组合物。

WO 01/09260 描述了包含成膜粘合剂体系(即可交联的树脂和交联剂)和一种或多种具有至少一个连接到聚硅氧烷上的有机取代基上的反应性官能团的聚硅氧烷、许多颗粒和至少一种包含一个或多个可与聚硅氧烷的任何反应性官能团反应的官能团的固化剂的涂料组合物。聚硅氧烷的有机官能团(例如亚烷基羟基)与涂料组合物的交联剂，例如氨基树脂和聚异氰酸酯化学反应。据描述，由于存在聚硅氧烷表面活性剂，颗粒在涂料组合物的固化过程中迁移到涂层表面。该涂料组合物被用在用于制品，例如摩托车、轿车、火车、公共汽车、货车和飞机的整饰(finishing)以提供高抗划伤性的无颜料的面漆组合物或透明涂料组合物中。如 WO03-011992 中所述，该发明的缺点是具有至少一个反应性官能团的那些聚硅氧烷类型的高成本和差的再涂性，这要求涂料组合物必须还含有酸性粘结增进剂。另一缺点在于显著改进抗划伤性所需的相对大量的聚硅氧烷意味着高的浊化风险，这在透明涂层中是特别不希望的。

本发明的目的因此是提供特别用于以相对较低的成本在透明涂层中提供良好抗划伤性而没有浊化风险的涂料组合物的颗粒。

根据本发明，提供了包含具有含羟基官能团的表面的颗粒和交联的聚硅氧烷涂层的涂覆颗粒，该涂层包含根据式 I 的聚硅氧烷二硅烷醇与涂料交联剂的反应产物：



其中 n 是 1 至 25, 且其中各个 R 是相同或不同的烃基, 其中聚硅氧烷涂层通过与颗粒上的羟基官能团反应至少部分接枝到颗粒表面上。

据发现, 本发明的涂覆颗粒具有用在涂料组合物中的优异性质以便在制品, 例如摩托车、轿车、火车、公共汽车、货车和飞机的整饰中制造无颜料的面漆涂层或透明涂层。据发现, 本发明的涂料组合物不仅可以涂覆金属表面, 还可以涂覆塑料制品表面。聚硅氧烷二硅烷醇相对廉价且实现良好抗划伤性所需的颗粒上的聚硅氧烷涂层量相对较低, 因此该涂覆颗粒相对廉价。本发明的涂覆颗粒的另一优点在于, 用包含本发明的涂覆颗粒的涂料组合物更容易修补或再涂涂覆制品。“更容易”意味着, 与现有技术相比, 不需要单独的措施、预处理或涂料组合物添加剂(例如硼酸酯)来实现良好的可修补性或第二涂层粘附性。优异的再涂性被认为是源于涂覆颗粒中的聚硅氧烷涂层量相对少和实现所需抗划伤水平所需的涂覆颗粒的量相对少。另一优点在于涂覆颗粒具有改进的水解稳定性, 这导致含有涂覆颗粒的涂料组合物的耐久性改进。与聚硅氧烷没有接枝到纳米颗粒上的现有技术 WO 01/09260 相比, 最终涂层的抗划伤性改进且没有浊化风险。

EP 0832947 描述了通过引入表面反应性无机微粒(尺寸小于 1 微米)而具有改进的干扰划伤性的含有成膜粘合剂体系(即可交联树脂和交联剂)的汽车透明涂层。使用具有能够共价连接无机(颗粒)相和聚合相的双官能度的多种烷氧基硅烷偶联剂(例如氨基甲酸酯或环氧丙氧基硅烷)之一, 使胶态二氧化硅之类的微粒的表面具有反应性。但是, 为了获得干扰划伤性的可接受的改进, 需要高载量的纳米颗粒, 这具有高成本和导致脆性的缺点。此外, 据发现, 这些颗粒没有显著改进抗洗车划伤性。

据发现, 与 EP 0832947 相比, 本发明的涂覆颗粒在涂料组合物固化过程中迁移到涂层表面。由于这种效果, 在涂料组合物中, 只需要相对少量的涂覆颗粒来实现抵抗性的改进。

EP0860478 描述了用作增稠剂、增强填料或粉末流动改进剂用的聚硅氧烷表面改性的金属氧化物细粒, 特别是热解法二氧化硅。该改性颗粒以下述方法中生产, 其中, 首先混入至少部分附聚的初级固体纳米颗粒并与

硅烷偶联剂反应，在去除溶剂和副产物后，与具有反应性端基的有机聚硅氧烷反应。由于在聚硅氧烷与颗粒的反应过程中不存在涂料交联剂，颗粒没有交联的聚硅氧烷涂层。现有技术的改性颗粒由于数种原因不适合用在涂料组合物中。实际上，该现有技术文献没有描述这类应用。现有技术的涂覆颗粒上的未交联涂层不是非常紧实并容易在溶剂中溶胀并变得流变活性。此外，由于金属氧化物细粒容易附聚且由于所述聚硅氧烷的长度通常太长而不能用在透明涂层中，现有技术的颗粒造成混浊和/或相对较低的抗划伤性改进。

EP 1236773 描述了用含 Si 的有机化合物表面改性的热解颗粒。该公开提到大量合适的不同 Si 化合物，包括有机硅烷和有机硅氧烷。EP 1304361 类似地描述了用特定硅氧烷涂覆二氧化硅。这些公开中改性颗粒的问题和缺点与上文对 EP0860478 所述的类似。

EP 1046689 描述了包含聚二烷氧基硅氧烷、具有反应性端基的聚硅氧烷、固化催化剂和固化剂的涂料组合物和所得涂层。该组合物用于提供例如用于轿车或飞机窗户的透明的不可润湿(防水)聚硅氧烷涂层。该组合物可以任选包含胶态二氧化硅。但是，该公开没有描述涂覆颗粒。该涂料组合物不能用于改进聚合物组合物，特别是涂料组合物的表面性能。

原则上，涂料交联剂可以是适合交联聚硅氧烷二硅烷醇化合物的任何化合物，例如硼酸酯、钛酸酯、磷酸酯和硅烷。涂料交联剂可以与颗粒表面上的羟基官能团和与聚硅氧烷二硅烷醇的硅烷醇基团反应，从而产生接枝到颗粒表面上的羟基官能团上的致密交联的紧密聚硅氧烷涂层。涂料交联剂是指能够使聚硅氧烷交联以形成交联的聚硅氧烷涂层的试剂。这意味着涂料交联剂必须包含具有至少 3 个反应性基团(因为 2 个反应性基团只能产生线性链增长)的分子。

当在本发明的涂覆颗粒中，涂料交联剂是具有结构 $[R'O]_m-Si-[R'']_{4-m}$ (其中 $m = 3$ 或 4 且 R' 和 R'' 是烷基) 的烷氧基硅烷时，获得非常好的结果。烷氧基硅烷对聚硅氧烷二硅烷醇和对颗粒表面上的羟基具有非常好的反应性，特别是当颗粒是部分有机改性的二氧化硅颗粒时。

另一优点在于涂料交联剂不会干扰涂层的非极性性质。此外，所形成的涂层是水解稳定的。在烷氧基硅烷中，烃基 R' 和 R'' 优选为具有 1 至 8 个，优选 1 至 4 个碳的烷基。特别优选的涂料交联剂是四乙氧基硅烷 (TEOS) 或三(甲)乙氧基甲基(或乙基)硅烷。n 平均为 3 至 4 且 OH 的重量%为 8.1 至 12.3 的聚二甲基硅氧烷二硅烷醇可以以商品名 DowCorning® 4-7041 INT 短链二醇购自 Dow Corning。

实践中，涂料交联剂通常是具有不同数目的反应性基团的分子的混合物，所述具有不同数目的反应性基团的分子包括具有 3 或 4 个反应性基团的涂料交联剂分子以及具有 1 或 2 个反应性基团的分子。在这种情况下，每分子的反应性基团平均数必须大于 2，优选大于 2.5。优选地，涂料交联剂通常是如上所述具有 2.5 至 4 的烷氧基平均数的烷氧基硅烷的混合物。

为了获得紧实的交联涂层，涂料交联剂相对于聚硅氧烷二硅烷醇的摩尔比优选为 2 至 0.1，优选 1.5 至 0.8，最优选 1.2 至 0.8。

优选地，在本发明的涂覆颗粒中，聚硅氧烷二硅烷醇具有的硅氧烷基团平均数 n 为 1 至 10，优选 2 至 5。据发现，在聚硅氧烷中具有这种低硅氧烷基团数时，涂层浊化的风险非常低，而涂层中的交联效率和密度更高且抗划伤性改进效率更高。更高的抗划伤性改进效率是指可通过更低量的添加的涂覆颗粒实现一定的改进。优选地，在本发明的涂覆颗粒中，聚硅氧烷二硅烷醇上的烃 R 是疏水基团，例如烷基、芳基或芳烷基，优选具有 1 至 4 个碳原子的烷基。最优选地，聚硅氧烷二硅烷醇是聚二甲基硅氧烷二硅烷醇。

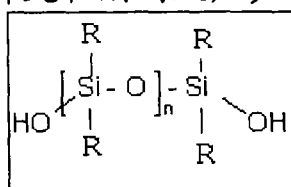
并非颗粒表面上的所有羟基都与聚硅氧烷二硅烷醇或涂料交联剂反应。颗粒表面上的羟基官能团优选用醇部分酯化。优点在于涂覆颗粒更疏水并具有更高的抗划伤性改进效率。

在涂覆颗粒中，颗粒优选是平均直径为 1 至 400 纳米的纳米颗粒。平均直径是指：对于球形颗粒而言的直径，对于片形颗粒而言的厚度，对于针形颗粒而言的横截面直径应该低于 400 纳米，即可见光的最低波长。纳米颗粒在可见光中不可见并因此可用在透明涂层中。此外，纳米颗粒更容

易迁移到涂层表面，在此它们更有效地提供抗划伤性。考虑到这一点，颗粒更优选具有 1 至 150 纳米的平均直径。纳米颗粒可能形成簇。为了防止这种纳米颗粒簇变得可见并在透明涂层中引起混浊，纳米颗粒最优选具有 1 至 50 纳米的平均直径。

本发明的一个优点在于涂覆颗粒包含相对低量的聚硅氧烷涂层并仍然表现出良好的抗划伤性改进效率。通常，涂覆颗粒中颗粒的重量分数为 30 至 99 重量%，其是指(任选用醇酯化的)颗粒重量相对于所述颗粒、涂料交联剂和聚硅氧烷总重量的百分比。在大于 50 重量%，优选大于 60 重量%，甚至大于 70 重量%且有时甚至 80 重量%的颗粒重量分数下，可以获得良好的结果。据发现，小颗粒需要更高的涂覆量以实现良好的抗划伤性改进效率。用颗粒平均直径为 4 至 50 纳米且重量分数为 50 至 99 重量%的涂覆颗粒可以获得良好的结果。优选地，颗粒具有 5 至 40 纳米的平均直径且涂覆颗粒中颗粒的重量分数为 50 至 97 重量%，最优选地，颗粒具有 5 至 30 纳米的平均直径，且涂覆颗粒中颗粒的重量分数为 50 至 95 重量%。

在优选实施方案中，包含纳米二氧化硅颗粒的本发明的涂覆颗粒具有含任选部分酯化的羟基官能团的表面和聚硅氧烷涂层，该涂层包含根据式 I 的聚硅氧烷二硅烷醇与涂料交联剂的反应产物：



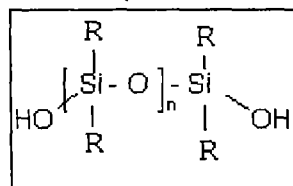
其中 n 是 1 至 25，且其中各个 R 是相同或不同的具有 1-4 个碳原子的烷基，作为涂料交联剂的是具有结构 $[\text{R}'\text{O}]_m-\text{Si}-[\text{R}']_{4-m}$ 的烷氧基硅烷，其中 m = 3 或 4(或烷氧基平均数 m 为 2.5 至 4 的烷氧基硅烷的混合物)且其中 R' 和 R'' 是烷基，该聚硅氧烷涂层通过与颗粒上的基团反应至少部分接枝到颗粒表面上，其中涂料交联剂相对于聚硅氧烷二硅烷醇的摩尔比为 2 至 0.1，其中颗粒具有 4 至 50 纳米的平均直径且其中涂覆颗粒中颗粒的重量分数为 50 至 99 重量%(相对于涂覆制品的总重量)，且其中聚硅氧烷二硅烷醇上的烃是具有 1-4 个碳原子的烷基。

本发明的涂覆颗粒中的颗粒根据其预期用途选择。本发明的涂覆颗粒可用于将颗粒带到表面，在此其更有效并因此可以更有效地利用涂覆颗粒(相同效果水平所需的量更少)而在透明面漆中没有浊化风险。颗粒可以具有保护聚合物基体对抗风化、磨损、紫外线辐射、氧化、污垢、涂刻的性能或含有提供如此保护的化合物或可以含有需要可以从外部感受到的化合物，例如颜料或标记化合物，例如激光标记化合物。颗粒可以含有具有高折光指数的化合物以提高反射，或具有低反射的化合物以降低反射。颗粒可以是有机或无机的。为了改进抗划伤性，颗粒优选是无机纳米颗粒，优选选自二氧化硅、氧化铝、氧化锆、二氧化钛、其上沉积有另一类型的无机氧化物的一种类型的无机氧化物核、其混杂物(hybrid)和/或混合物、玻璃、矿物或合成粘土、沸石，以及在颗粒表面上具有羟基的有机颗粒。适合本发明的涂料组合物的无机纳米颗粒优选基本无色以便不会严重干扰未着色的涂料组合物的透光特性。

考虑到在涂层中获得高抗划伤性和耐洗车性，涂覆颗粒中的颗粒优选是二氧化硅颗粒。二氧化硅颗粒的另一优点在于聚硅氧烷二硅烷醇经由非常水解稳定的[-Si-O-Si-]键键合到二氧化硅颗粒上。据发现，聚硅氧烷二硅烷醇很好地接枝到二氧化硅颗粒上。这被认为是由于硅烷醇基团对另一硅烷醇的良好反应性，特别是与硅烷醇基团与碳羟基的相对较低的反应性相比。用于本发明组合物的一类特别优选的无机纳米颗粒是平均粒径为大约1至大约150纳米(nm)，优选大约1至大约100纳米，最优选大约3.5至大约50纳米的二氧化硅溶胶。

本发明进一步涉制备及本发明的涂覆颗粒的特别优选的方法，其中通过在升高的温度下使在非质子有机胶态分散体中的颗粒与a)和b)反应来将聚硅氧烷涂层接枝到颗粒上：

a)根据式 I 的聚硅氧烷二硅烷醇：



其中 n 是 1 至 25, 且其中各个 R 是相同或不同的烃基, 和

b) 涂料交联基团, 优选具有结构 $[R'O]_m-Si-[R'']_{4-m}$ 的烷氧基硅烷, 其中 $m = 3$ 或 4 且 R' 和 R'' 是相同或不同的烃基。

本方法的优点在于颗粒非常均匀地分布在分散体中且在分散体和/或所得涂层中没有附聚和伴随的浊化。

非质子有机胶态分散体中的有机改性颗粒(下文为“有机溶胶”)是可购得的。如果其不可得, 则可以通过例如通过蒸馏将质子有机溶胶, 例如在乙醇中的乙氧基化颗粒分散体中的质子溶剂替换成非质子溶剂来制备。在本发明的方法中, 非质子有机胶态分散体中的有机改性颗粒优选在包括下列步骤的方法中生产:

a) 提供在水中分散的颗粒(下文为“水溶胶”),

b) 在水溶胶中添加有机反应物以使颗粒表面上的至少一部分羟基官能团反应形成有机改性颗粒,

c) 为有机改性颗粒提供非质子有机溶剂以产生非质子有机胶态分散体(下文为“有机溶胶”),

d) 在步骤 b) 和/或 c) 期间和/或之后去除水。

在步骤(b)中, 使纳米颗粒以胶态分散体形式与反应物接触。优选地, 颗粒表面上的羟基官能团用醇, 优选低级一元醇, 优选甲醇、乙醇、正丙醇、正丁醇至少部分酯化。亲水颗粒由此转化成疏水颗粒以产生在有机介质中的稳定分散体。

制备胶态二氧化硅在醇中的这类分散体的技术是已知的。这类胶态分散体可以通过在醇中受控添加含水二氧化硅溶胶并优选同时例如通过共沸蒸馏而去除水来制备, 其中共沸蒸馏在至少高到足以在一定程度上实现醇的羟基与颗粒上(优选在颗粒是二氧化硅的情况下, 胶态二氧化硅的硅烷醇基团($Si-OH$))的羟基之间的化学反应的温度下进行。产物有时被称作醇溶胶并含有具有化学改性表面的(二氧化硅)颗粒。用单醇部分酯化的另一方法是使用二烷氧基缩酮, 例如二甲氧基丙烷以将纳米二氧化硅水溶胶转化成包含醇和酮作为液体载体的有机溶胶。

在步骤 c) 中, 提供非质子溶剂, 其沸点优选高于反应物(优选醇和任选第二低沸点反应物)。(质子)反应物优选通过蒸馏与非质子溶剂交换至优选小于 10 重量%, 优选小于 5 重量%, 更优选小于 2 重量%的残留量以防止质子反应物与颗粒上的羟基官能团或涂料交联剂, 特别是烷氧基硅烷基团之间的不希望的反应。

优选的非质子溶剂是酮(例如 2-庚酮)、乙酸丁酯、二甲苯, 所有的沸腾温度都高于所用反应物。考虑到沸点要求, 优选使用含有最多 4 个碳原子的醇。考虑提供酯化纳米二氧化硅的良好相容性和因此良好胶态稳定性, 此外考虑在第二步中能够用硅氧烷和硅烷进一步衍生化而不会损失胶态稳定性, 选择非质子溶剂。在本文中, 2-庚酮似乎是非常合适的非质子溶剂。

在二氧化硅的胶态有机溶胶中, 与涂料交联剂, 优选如上所述的烷氧基硅烷和任选催化剂, 优选二月硅酸二丁锡一起添加聚硅氧烷二硅烷醇, 优选聚二甲基硅氧烷二硅烷醇, 以便在升高的温度下促进硅烷醇(Si-OH)与 Si-烷氧基的缩合反应。颗粒、涂料交联剂和聚硅氧烷二硅烷醇之间的反应在将混合物优选在 40 至 150°C 之间加热下进行, 在此期间去除醇。在反应最后, 可以去除一部分非质子溶剂以浓缩所得胶态分散体。颗粒在涂覆颗粒总重量中的重量分数为至少 50%。

在水介质中的硅溶胶(也称作水溶胶、水溶胶或胶态二氧化硅)可以例如通过用酸将碱金属硅酸盐, 通常硅酸钠的水溶液部分中和至通常大约 8 至大约 9 的 pH 值来制备, 从而使该溶液的所得钠含量通常基于氧化钠为小于大约 1 重量%。略微不同地, 较不常见的方法包括使硅酸钠水溶液与足以产生酸性溶胶的酸反应并在强酸性介质中沉淀钠盐。这种替代方法利用了聚硅酸在大约 2 的 pH 值下暂时稳定的性质, 且如果中和硅酸钠用的酸的钠盐足够不溶, 则其可以沉淀并分离。一旦该盐从酸性溶胶中分离, 该溶胶可以碱化以生成胶态颗粒并使产物稳定化或可用在使二氧化硅颗粒生长至所需尺寸的其它已知方法中。

二氧化硅的水溶胶, 也称作胶态二氧化硅, 是用于制备本发明的涂覆

二氧化硅颗粒的优选原料。胶态分散体例如由 Akzo Nobel 以商品名 Bindzil 和 Nyacol 出售。Nyacol 2034 DI 在本发明中尤其显得非常适用。这种 Nyacol 2034 DI 是固含量为 34% 且 pH 值为 2.5 的纳米二氧化硅乳白色水溶胶。比表面积为 180 至 200 平方米/克；颗粒范围为 10 至 20 纳米，平均直径为 16 纳米。由于预计在二氧化硅上每平方纳米具有 4.6 个硅烷醇基团，估计在表面上基于每克固体纳米二氧化硅存在大约 1.45 毫摩尔硅烷醇基团。

具有受控粒度的均匀球形二氧化硅颗粒的硅溶胶也可以通过在含有适当量的水和氨的醇介质中水解低级烷氧基硅烷，例如四烷基原硅酸酯来制备。Stober 等人在 JOURNAL OF COLLOID AND INTERFACE SCIENCE, 第 26 卷, 第 62-69(1968) 中已经描述了该方法，其公开内容经此引用并入本文。

本发明进一步涉及可通过上述方法获得的涂覆颗粒，涉及涂覆颗粒的胶态分散体，特别涉及涂覆的胶态二氧化硅颗粒分散体。改性纳米颗粒的胶态分散体的特定优点是其可以容易地转化成涂料组合物而没有颗粒附聚的风险。例如，在优选实施方案中，涂覆颗粒的胶态分散体与可交联粘合剂的溶液“冷混”成具有透明至乳白色外观的长期稳定胶态分散体。这种分散体可以在适当时候与交联剂、其他溶剂和添加剂进一步配制以形成涂料组合物。

本发明还涉及本发明的涂覆颗粒在聚合物组合物中的用途，特别涉及包含聚合物材料和本发明的涂覆颗粒的聚合物组合物。聚合物材料可以是热塑性聚合物(即不可交联的聚合物)，但考虑到成膜性，优选是可交联的聚合物。本发明更特别涉及包含聚合物粘合剂体系、交联剂和本发明的涂覆颗粒的涂料组合物。

聚合物粘合剂体系优选是含溶剂的涂料组合物，但也可以是聚合物粘合剂材料任选与交联剂的含水乳液或分散体，或粉末涂料组合物。特别地，本发明涉及用于进行透明面漆整饰或修补的基本不含颜料的透明涂料组合物。基本不含颜料意味着颜料少于 10，优选少于 5，更优选少于 2，最优选少于 1 重量%(相对于涂料组合物中的总固体)。

如果本发明的涂料组合物包含0.1至20重量%的涂覆颗粒(相对于涂料中固体的总重量),可以获得良好的结果。优选地,涂料组合物包含0.1至15重量%,更优选0.1至10重量%,再更优选0.1至7重量%,最优选0.1至5重量%的本发明的涂覆颗粒。即使在低于3重量%或甚至低于2重量%的非常低的量下也可以获得良好的结果。

成膜粘合剂体系优选含有可交联树脂和交联剂。可交联树脂可以是适合用在基本溶剂基的有机涂料组合物中的任何可交联树脂。通常,这类可交联树脂被称作“热固性树脂”。本文所用的术语“可交联树脂”旨在包括能够在施热时交联的树脂以及能够在不施热的情况下交联的那些树脂。这类可交联树脂的实例包括公知的含有一个或多个选自羟基、氨基甲酸酯基团、环氧基、羧酸基、酸酐基团及任何前述基团的混合物的热固性丙烯酸类和聚酯。

丙烯酸树脂是指丙烯酸和甲基丙烯酸类酸及其酯衍生物、丙烯酰胺和甲基丙烯酰胺和丙烯腈和甲基丙烯腈的公知加聚物和共聚物。

聚酯树脂是公知的并通过常规技术使用多元醇和聚羧酸制备。此外,聚酯旨在包括用脂肪酸或脂肪酸的甘油酯油改性的聚酯(即常规的醇酸树脂)。

合适的可交联树脂的非限制性实例是氨基树脂(即1K配制剂)和/或聚异氰酸酯可交联涂料(2K)组合物中常规使用的任何含多羟基的聚合物。

特别合适的聚合物材料包括多元醇、含有侧或端羟基官能的羟基官能丙烯酸树脂、含有侧或端羟基官能的羟基官能聚酯树脂、羟基官能聚氨酯、聚氨酯改性的聚酯多元醇、聚氨酯改性的聚丙烯酸酯多元醇及其混合物。含多羟基的聚合物平均每分子含有至少2个,优选超过2个羟基。优选的含多羟基的聚合物是具有丙烯酸或聚酯骨架的那些。

含多羟基的聚合物优选具有至少1,000至大约2,000,000的重均分子量。通常,重均分子量为2,000至1,000,000,更优选2,000至800,000,最优选2,500至100,000。重均分子量取决于应用要求,且改变分子量的方法相应地是技术人员已知的。

优选地，涂料组合物包含羟基值为 20 至 300 毫克 KOH/克聚合物，更优选 60 至 200 毫克 KOH/克聚合物的聚合物。这类含多羟基的聚合物可购得。

涂料组合物还可以包含环氧官能粘合剂和可与环氧基反应的聚酸交联剂。环氧树脂是公知的并且是指含有超过一个 1,2-环氧基的化合物或化合物混合物。聚环氧化物可以是饱和或不饱和的、脂族的、环脂族的、芳族的或杂环的。

涂料组合物还可以包含氨基甲酸酯官能粘合剂和可与氨基甲酸酯基团反应的三聚氰胺交联剂。氨基甲酸酯官能团可以通过使烯键式不饱和单体与氨基甲酸酯官能乙烯基单体，例如甲基丙烯酸的氨基甲酸酯官能烷基酯共聚来并入聚合物粘合剂材料中。氨基甲酸酯树脂及其制造是公知的并且是指含有超过一个氨基甲酸酯基团的化合物或化合物混合物。美国专利 No. 3,479,328 经此引用并入本文。此外，羟基官能丙烯酸聚合物可以与异氰酸反应以提供侧氨基甲酸酯基团。同样地，羟基官能丙烯酸聚合物可以与脲反应以提供侧氨基甲酸酯基团。

在需要时，特别是当可交联树脂包含含有活性氢官能的热固性树脂时可将公知的交联剂并入本发明的组合物中。如本领域技术人员认识到的那样，交联剂的选择取决于各种因素，例如与成膜树脂的相容性、成膜树脂上的官能团的具体类型和类似因素。交联剂的代表性实例包括封端和/或未封端的二异氰酸酯、聚异氰酸酯、二环氧化物、氨基塑料、三烷氧基羰基三嗪氨基甲酸酯、环碳酸酯类和酸酐类。对于具有含羟基的粘合剂的 1K(即 1 组分)配制剂，这类化合物的实例包括三聚氰胺甲醛树脂(包括单体型或聚合的三聚氰胺树脂和部分或完全烷基化的三聚氰胺树脂)。

氨基塑料含有亚氨基和羟甲基并且在某些情况下，用醇将至少一部分羟甲基醚化以改进固化响应。为此可以使用任何一元醇，包括甲醇、乙醇、正丁醇、异丁醇和己醇。例如，Setamine® US 138 BB-70 是购自 Nuplex Resins 的丁基化甲醛/三聚氰胺树脂。其它可用的交联剂是聚三聚氰胺，其被甲醇和与甲醇或乙醇或与(异)丁醇的混合醚至少部分醚化。对于 2K(即 2

组分)配制剂,通常使用聚异氰酸酯。例如 Tolonate HDT LV(购自 Rhodia)是市售聚异氰酸酯。

在涂料组合物中,最优选的聚合物粘合剂是与交联剂,优选和异氰酸酯、氨基塑料或三聚氰胺组合的羟基官能丙烯酸聚合物。

任选地,涂料组合物可以包含其它添加剂,例如催化剂、流挂控制剂、紫外线吸收剂、流动增强剂、成膜改进剂,例如润湿和流平剂,等等。在优选实施方案中,本发明的涂料组合物进一步包含流挂控制剂,优选如 NL7613121 和 EP192304 中所公开的(聚)异氰酸酯和单胺的反应产物。在本发明的优选实施方案中,据发现,当本发明的涂覆颗粒与流挂控制剂,优选(多)异氰酸酯与单胺的反应产物结合时,所得涂料组合物的稳定性(贮存期限)提高,这可能是由于颗粒在非常低的剪切条件下降低的迁移性。尽管可以预计到,当将本发明的涂覆颗粒与流挂控制剂混合时,对于涂覆颗粒会出现官能度和/或效力的降低,对于流挂控制剂也可能如此,但据发现,本发明的涂覆颗粒是有利的,因为它们不会受到流挂控制剂,特别是(聚)异氰酸酯和单胺的上述反应产物的严重妨碍。

涂料组合物可以包括合适的已知催化剂或封闭催化剂(blocked catalyst)以增强固化反应。催化剂以足以加速反应的量存在。催化剂在添加到形成涂料组合物的其它组分中时可以基于形成涂料组合物的组分的树脂固体总重量以 0.1 至 5.0 重量%的量存在,并通常以 0.5 至 1.5 重量%的量存在。

在另一实施方案中,在如上所述的涂料组合物形成过程中可以存在其它组分。这些其它组分包括但不限于增韧剂、增塑剂、流平助剂(例如 Byk Chemie 以例如商品名 Byk 358 出售的聚丙烯酸酯)、触变剂、防放气剂、有机助溶剂、流动控制剂、受阻胺光稳定剂、抗氧化剂、紫外线吸收剂、着色剂或调色剂,以及本领域中常规的类似添加剂,此外在涂料组合物中可以包括任何前述物质的混合物。这些其它成分在添加到形成涂料组合物的其它组分中时可以基于形成涂料组合物的组分的树脂固体总重量以最多 40 重量%的量存在。

本发明的涂料组合物可以包含有机溶剂，因为希望该组合物处于使例如喷雾容易的足够低粘性的液态。可用的有机溶剂的实例包括甲乙酮、甲基异丁基酮、2-庚酮、乙酸正戊酯、乙二醇丁醚乙酸酯、丙二醇单甲醚乙酸酯、二甲苯、乙酸正丁酯、正丁醇、或芳烃(例如 Solvesso 100)的共混物。溶剂可以以优选低于 60 重量%，更优选最多大约 50 重量%的量存在。

本发明的涂料组合物可以是溶剂基涂料组合物、水基涂料组合物(例如含水二级乳液)、或固体微粒形式、粉末涂料组合物、或粉末浆液或水分散体形式。用于形成本发明的固化组合物的本发明的组分可以溶解或分散在有机溶剂中。在经此引用并入本文的美国专利 No. 5,663,240 中描述了合适的粉末透明涂层，并包括环氧官能丙烯酸共聚物和聚羧酸固化剂。本发明的其它涂料组合物可以是非溶剂基的但是液体形式涂料组合物，例如可紫外线固化的丙烯酸树脂或单体和可过氧化物固化的不饱和(马来酸酐)基聚酯/苯乙烯共混物。

本发明的所述涂料组合物在固化后产生具有高薄膜硬度、良好的可抛光性、良好的耐水和有机溶剂性、良好的耐久性和良好的耐酸蚀性的透明薄膜。本发明的涂覆颗粒在固化透明薄膜中的主要优点在于使用少量涂覆颗粒，甚至低至低于 5 重量%；甚至有时仅用低于 2 重量%的非常少量的涂覆颗粒，显著改进了干和/或湿抗划伤性。纳米颗粒在表面上富集似乎对抗划伤性起到重要的作用。本发明的涂覆颗粒还可以由相对廉价的含硅化合物(聚二甲基硅氧烷二硅烷醇和优选四烷氧基硅烷)制成。额外优点在于已固化的涂层用相同涂料组合物再涂时没有表现出任何可见问题，例如反润湿。这可能是硅化合物以小于 50%的硅化合物与二氧化硅重量比有效接枝在纳米颗粒上的结果。

本发明的可固化涂料组合物可用于涂料，例如汽车涂料、通用工业涂料、搪瓷烤漆(baked enamel)和木材涂装(wood finishes)。它们还可用作模制和粘合剂组合物和用于涂覆光数据储存器件。本发明尤其涉及所述涂料组合物作为无颜料面漆或透明涂层在制品，例如球形把手、把手、开关等、摩托车、轿车内部和外部、火车、公共汽车、货车和飞机的整饰和修补中

的应用。可固化组合物同样可用在包含颜料的固体面漆中。

本发明的组合物可用作着色的底涂层上的透明和/或无色涂料组合物，以作为复合有色加透明涂料的一部分。这类复合涂料因其色浓度和液体光泽表面外观而受欢迎。它们在汽车涂料领域中受到特别广泛的认可。

本发明的涂料组合物可以通过多种本领域公知的技术涂覆在制品上。这些包括，例如，喷涂、浸涂、辊涂、幕涂和类似技术。对于汽车车身镶板，优选喷涂。在使基材和涂料组合物接触之后，使溶剂部分蒸发以在基材上产生均匀涂层。随后，可以将该组合物经受使涂层固化的条件。

可以根据交联化学的类型和应用类型使用各种固化方法。例如，对于汽车，通过使涂覆制品暴露在主要由辐射性热源提供的升高温度下来进行热固化。固化温度随所用的氨基塑料或聚异氰酸酯和官能聚合物而变；但是，它们通常为 70℃ 至 190℃ 并优选为 110℃ 至 160℃，最优选为 125℃ 至 150℃。固化时间随所用特定组分和物理参数，例如层厚度而变；但是典型固化时间为 15 至 60 分钟。对于主要使用聚异氰酸酯作为交联剂的轿车修补，一般固化条件是强制干燥条件，例如在 60℃ 下 20 至 60 分钟和在环境温度下 7 天。

通过下列非限制性实施例阐明本发明。

将涂料组合物喷涂到涂有市售底漆和市售深蓝色底涂层的电涂覆钢板或 Q-板上。底涂层以两层涂施，层之间进行 1 分钟的闪蒸。该涂料组合物在 5 分钟闪蒸之后也以两层涂施。在 10 分钟闪蒸后，将整个系统在 140℃ 下烘烤 30 分钟。

使用 Dr. Lange 光泽计 LMG 070 或 Byk Haze-Gloss 4601 光泽计(参看 ISO 2813)以常规方式测量光泽度。光泽度表示为光泽度单位(GU)，浊度表示为浊度单位(HU)。透明涂层的光泽度在许多参数(例如桔皮和不均匀性)中尤其取决于粘合剂交联剂体系。对于大多数实践目的，基于异氰酸酯作为交联剂的 2K 体系应该具有 85GU 或更高的 20° 光泽度，而基于三聚氰胺交联剂的 1K 体系通常具有 90GU 或更高的 20° 光泽度。透明涂层的浊度应该尽可能低。浊度应该小于 40HU，更优选小于 20HU，最优选小于

15HU。

根据 Renault 规范 RNUR 2204-C.R. PO N° 2204 借助微型汽车洗涤装置测定耐洗车性。在该测试中，使涂覆板在与商业洗车中类似的旋转洗涤刷下处理 10 分钟。在此操作过程中，在该板上连续喷涂来自 Prolabo Paris 的氧化铝糊 Durmax 24H 的浆液。使用光泽度损失作为耐洗车性的衡量标准。观察到的光泽度损失如下定义：观察到的光泽度损失 = (初始光泽度 - 最终光泽度) / 初始光泽度 × 100%。初始光泽度是指固化涂层在洗车试验之前的光泽度。最终光泽度是指固化涂层在洗车试验之后的光泽度。根据 ISO 2813 使用来自 Byk Gardner GmbH 的浊度光泽度装置测量光泽度。在洗车试验和光泽度损失测量之间经过的时间为大约 1-3 小时。在洗车试验和光泽度测量之间，所有样品都储存在室温下。

Bayer Ltd, Germany 开发出 Rota Hub 方法测量在干燥条件下的抗划伤性。用来自 Byk-Gardner 的反射计获得光泽度数据。划擦试验的参数如下：X 和 Y 方向上的速度 $V_x/V_y = 15/15$ 毫米/分钟；旋转速度 $w = 5.0$ U/s；转盘半径 $r = 35$ 毫米；摩擦材料：复印纸。在划擦之前和之后测量光泽度 20° 。

还使用摩擦掉色测定器测试在干燥条件下的耐损伤性或抗划伤性。将 50 毫米 × 50 毫米正方形的 3M 砂纸(等级 281Q, 9 微米)置于类似尺寸的毡子上，砂纸的摩擦面朝外。将两个正方形安放在损伤测试机的手指上。使用环状夹将两个正方形固定在手指上。在试验之前测量试验表面的 20° 光泽度，然后对试验表面进行十次往返摩擦。在试验之后，在与损伤测试机的摩擦往复平行的方向上测量摩擦区域的 20° 光泽度。耐损伤性表示为光泽度保持百分比。

单醇酯化的纳米二氧化硅的胶态分散体

制备 A. 在 2-庚酮中的甲基-纳米二氧化硅

将 200 克含有在水中的 34 重量%的平均直径为 16 纳米的胶态二氧化硅的 Nyacol2034 DI 与 900 克二甲氧基丙烷混合并在室温下搅拌过夜。第二天，通过蒸馏出丙酮和甲醇，在室温下减压浓缩该接近透明的溶液直到

300 克质量。在加入 250 克 2-庚酮后，从该物料中进一步去除丙酮和甲醇，直到重量达到 300 克。随后最后一次加入 250 克庚酮，将该物料在减压和一定加热下浓缩成 300 克乳白色分散体。在 140℃ 下 1 小时后测得的固含量为 23.40%。用元素分析测定该干燥的甲基-二氧化硅的碳含量为 0.94%，这表明硅烷醇基团部分转化成甲氧基-硅基团。

制备 B. 在 2-庚酮中的丁基-纳米二氧化硅

将 100 克 Nyacol2034 DI 与 300 克乙醇和 200 克正丁醇放到一起。通过在 30℃ 下减压蒸馏，从混合物中共沸去除水，直到达到 150 克的胶态分散体质量。随后加入 150 克庚酮，并将该物料再浓缩至 150 克。再次进行相同操作以获得固含量(140℃ 下 1 小时后)为 22.7%的丁基-二氧化硅在 2-庚酮中的浅蓝色胶态分散体。用元素分析测定该干燥的甲基-二氧化硅的碳含量为 1.5%，这表明硅烷醇基团部分转化成丁氧基-硅基团。

制备 C. 在 2-庚酮中的丁基-纳米二氧化硅

将 210 克 Nyacol®XP071DI(具有 37.8%纳米二氧化硅的水溶胶)与 600 克乙醇和 400 克正丁醇放到一起。通过在 50℃ 下、在惰性氮气氛中(5 升/小时)在减压(180 毫巴)下蒸馏，从混合物中共沸去除水，直到达到 478 克的胶态分散体质量。随后加入 300 克庚酮，并在大约 60 毫巴下再蒸馏出 315 克物料。再次加入 300 克庚酮，并在大约 40 毫巴下蒸馏出 363 克该物料。过滤该溶液以获得固含量(125℃ 下 1 小时后)为 18.9%的丁基-二氧化硅在 2-庚酮中的透明浅黄色胶态分散体。

制备 D. 在 2-庚酮中的丁基-纳米二氧化硅

将 210 克 Nyacol®XP073DI(具有 38.7%纳米二氧化硅的水溶胶)与 600 克乙醇和 400 克正丁醇放到一起。通过在 50℃ 下、在惰性氮气氛中(5 升/小时)和在减压(180 毫巴)下蒸馏，从混合物中共沸去除水。蒸馏出 715 克后，加入 300 克庚酮，并在大约 60 毫巴下再蒸馏出 340 克物料。再次加入 300 克庚酮，并在大约 40 毫巴下蒸馏出 396 克物料。过滤该溶液以获得固含量(125℃ 下 1 小时后)为 22.2%的丁基-二氧化硅在 2-庚酮中的透明浅黄色胶态分散体。

用 α,Ω -硅烷醇封端聚二甲基硅氧烷(=PDMS)和四烷氧基硅烷的共混物改性的纳米二氧化硅的胶态分散体

实施例 AA 用 PDMS 和四乙氧基硅烷接枝的甲基-纳米二氧化硅

将 120 克在制备 A 中制成的甲基-纳米二氧化硅产品与 5.48 克 Dow Corning® DC 4-7041 短链二醇(即, 平均 n 为 3 至 4 且 OH 重量%为 8.1 至 12 的聚二甲基硅氧烷二硅烷醇)、3.40 克四乙氧基硅烷(涂料交联剂)和 3.0 克 2%的二月桂酸二丁锡(催化剂)2-庚酮溶液混合。在 45℃下加热过夜后, 通过蒸馏出醇和部分 2-庚酮来浓缩该混合物。在纸过滤器上过滤后, 获得 98 克改性纳米二氧化硅的胶态分散体。固含量(在 140℃下 1 小时后)为 30.9%。

实施例 BB 用 PDMS 和四乙氧基硅烷接枝的丁基-纳米二氧化硅

将 119.1 克在制备 B 中制成的丁基-纳米二氧化硅产品与 5.48 克 Dow Corning® DC 4-7041 短链二醇、3.41 克四乙氧基硅烷、0.9 克 2-庚酮和 3.0 克 2%的二月桂酸二丁锡 2-庚酮溶液混合。将该混合物在 130 至 135℃下搅拌并加热大约 2 小时。随后将混合物冷却至 80℃, 并在 80℃下减压去除乙醇和部分 2-庚酮。冷却后, 在纸过滤器上过滤该物料以去除某些固体材料, 获得 96 克改性纳米二氧化硅的透明胶态分散体。固含量(在 140℃下 1 小时后)为 31.2%。

用 α,Ω -硅烷醇封端聚二甲基硅氧烷(=PDMS)和甲基三烷氧基硅烷的共混物改性的纳米二氧化硅的胶态分散体

实施例 EE 用 PDMS 和甲基三甲氧基硅烷接枝的丁基-纳米二氧化硅

将 130.6 克在制备 C 中制成的丁基-纳米二氧化硅产品与 5.31 克 Dow Corning® DC 4-7041 短链二醇、2.90 克甲基三甲氧基硅烷和 2.8 克 1.8%的二月桂酸二丁锡 2-庚酮溶液混合。将该混合物在惰性氮气氛(5 升/小时)下搅拌, 并在 125℃下加热大约 1 小时。随后将该混合物冷却至 75℃, 并在 60℃, 在 70 毫巴的减压下去除乙醇和部分 2-庚酮。冷却后, 在纸过滤器上过滤该物料以去除某些固体材料, 获得 89.7 克固含量(在 125℃下 1 小时)为 28.9%的改性纳米二氧化硅的透明浅黄色胶态分散体。

实施例 FF 用 PDMS 和四乙氧基硅烷 (TEOS) 接枝的丁基-纳米二氧化硅 (丁基-纳米二氧化硅:(PDMS+TEOS)比例=75:25)

将 128.0 克在实施例 D 中制成的丁基-纳米二氧化硅产品与 7.2 克 Dow Corning® DC 4-7041 短链二醇、2.36 克四乙氧基硅烷和 3.22 克 2.2% 的二月桂酸二丁锡 2-庚酮溶液混合。将该混合物在惰性氮气氛 (5 升/小时) 下搅拌, 并在 125°C 下加热大约 1 小时。随后将该混合物冷却至 75°C, 并在 60°C, 在 70 毫巴的减压下去除乙醇和部分 2-庚酮。冷却后, 在纸过滤器上过滤该物料以去除某些固体材料, 获得 95 克固含量 (在 125°C 下 1 小时) 为 31.0% 的改性纳米二氧化硅的透明浅黄色胶态分散体。

实施例 GG 用 PDMS 和四乙氧基硅烷接枝的丁基-纳米二氧化硅 (丁基-纳米二氧化硅:(DC 4-7041+TEOS)比例=90:10)

将 115.0 克在制备 D 中制成的丁基-纳米二氧化硅产品与 1.73 克 Dow Corning® DC 4-7041 短链二醇、1.08 克四乙氧基硅烷和 3.22 克 2.2% 的二月桂酸二丁锡 2-庚酮溶液混合。将该混合物在惰性氮气氛 (5 升/小时) 下搅拌, 并在 125°C 下加热大约 1 小时。随后将该混合物冷却至 75°C, 并在 60°C, 在 70 毫巴的减压下去除乙醇和部分 2-庚酮。冷却后, 在纸过滤器上过滤该物料以去除某些固体材料, 获得 88 克固含量 (在 125°C 下 1 小时) 为 29.5% 的改性纳米二氧化硅的透明浅黄色胶态分散体。

实施例 HH 用来自 Aldrich 的 α,Ω -硅烷醇封端聚二甲基硅氧烷和 TEOS 接枝的丁基-纳米二氧化硅

将 48.12 克如制备 B 中所述制成的固含量为 23.9w/w% (在 140°C 下 1 小时后) 的 MAK 中的丁基-纳米二氧化硅与 1.38 克 Aldrich PDMS (即, 聚二甲基硅氧烷二硅烷醇, 其 Mn 为 700, 平均 n 为大约 7, 并且是粘度为 30 cSt 的无色液体)、0.53 克四乙氧基硅烷 (b.p.=165°)、11.88 克 2-庚酮和 1.14 克 2% 的二月桂酸二丁锡 2-庚酮溶液混合。将该混合物在 120 至 125°C 下搅拌并加热大约 2 小时。随后将该混合物冷却至 80°C, 并在 80°C 下减压去除乙醇和部分 2-庚酮。冷却后, 在纸过滤器上过滤该物料以去除某些固体材料, 获得 40 克改性纳米二氧化硅的透明胶态分散体。其固含量 (在 140

℃下 1 小时后)为 29%。

对比实验 CC. 在不存在颗粒的情况下, α,Ω -硅烷醇封端聚二甲基硅氧烷 (=PDMS)和四烷氧基硅烷的反应产物

对比实验 CC

将 120 克 2-庚酮与 5.48 克 Dow Corning® DC 4-7041 短链二醇、3.41 克四乙氧基硅烷和 3.0 克 2%的二月桂酸二丁锡 2-庚酮溶液混合。将该混合物在 130 至 135℃下搅拌并加热大约 2 小时。随后将该混合物冷却至 80℃, 并在 80℃下减压去除乙醇和部分 2-庚酮。冷却后, 获得 93.1 克实测固含量 (在 140℃下 1 小时后)为 3.0%的聚二甲基硅氧烷反应产物的透明溶液。

对比实验 DD. 用氨基甲酸酯官能硅烷处理过的纳米二氧化硅胶态分散体 (US 5,853,809 的实施例 1)

对比实验 DD

首先通过将在 7 克 2-庚酮中的 59 克羟丙基氨基甲酸酯(即来自 Huntsman 的 Carbalink HPC)滴添到在 40℃下加热的 124 克 3-异氰酸丙酯基三乙氧基硅烷、96 克 2-庚酮和 2 克 4%的二月桂酸二丁锡 2-庚酮溶液的混合物中来制备氨基甲酸酯硅烷偶联剂。在添加结束后, 将该混合物在 40℃进一步搅拌 2 小时并在 60℃搅拌 3 小时, 直至测得异氰酸酯转化率为 99%。最后添加 7 克甲醇以杀灭任何残留的异氰酸酯基团。氨基甲酸酯硅烷偶联剂的固含量为 48%。

将 100 克在制备 A 中制成的有机溶胶、100 克 2-庚酮和 4.8 克氨基甲酸酯硅烷偶联剂溶液放在一起, 并在 80℃搅拌一夜。透明胶态分散体的实测固含量为 12.3%。

将 107.3 克所得分散体与 26.56 克 Setalux® 1760 VB-64 混合成透明溶液, 随后通过减压蒸发浓缩成 62.6 克透明预混物溶液, 其含有 17 克 Setalux® 1760 和 13.2 克氨基甲酸化纳米二氧化硅, 均按固体基计。

实施例 1

对于漆配制剂, 首先由 136.72 克来自 Nuplex Resins 的聚丙烯酸酯多元醇 Setalux® 1760 VB-64、53.57 克来自 Nuplex Resins 的丁基化甲醛/三

聚氰胺树脂 Setamine® US 138 BB-70、41 克 MAK(甲基戊基酮)和 0.63 克 10%的 Byk®-331(硅氧烷表面活性剂添加剂)在 MAK 中的溶液制备预混物。

在 46.4 克预混物中,添加 0.10 克 Byk®-358(聚丙烯酸酯流平剂)和 5.60 克 MAK 以产生固含量为 48%的没有任何纳米二氧化硅的参照配制剂。

在 46.4 克预混物中,添加 0.12 克 Byk®-358 和 10.30 克实施例 AA 的胶态分散体以产生固含量为 48%且基于总固体量的纳米二氧化硅的量为 10%的配制剂。

将涂料组合物喷到涂有市售底漆和市售深蓝色底涂层的 Q-板上。底涂层以两层涂施,层之间进行 1 分钟的闪蒸。该涂料组合物在 5 分钟闪蒸之后也以两层涂施。在 10 分钟闪蒸后,将整个系统在 140℃下烘烤 30 分钟。

根据上述 Renault 法测定耐洗车性。其结果概括在表 1 中。

表 1:

	参照涂料配制剂 (不含涂覆颗粒)	含有 10%的实施例 AA 的涂 覆二氧化硅的涂料配制剂
初始光泽度 20°	96	89
浊度	18	22
洗车后最终光泽度 20°	77	80
光泽度 20°的 Δ 损失	19	9
光泽度 20°的 % 损失	20	10

含有 10%纳米二氧化硅的固化透明涂层的横截面的电子透射显微照片(TEM)表明,据发现颗粒富集在涂覆基材的空气表面上。被涂覆颗粒富集的表面区域具有从几纳米至大约 50 纳米的厚度(垂直于固化涂层的表面测量)。用 SIMS 获得的 Si 分布也显示这种富集。

对比实验 2

将 38.67 克对比实验 DD 的预混物与 6.44 克 Setamine US-138 BB-70、0.68 克在 2-庚酮中的 10%Byk-358 和 0.45 克在 2-庚酮中的 10% Byk-331 混合。基于总固体,氨基甲酸化的纳米二氧化硅固体的重量%为 19%。以固体计,Setalux 与 Setamine 的重量比分别为 70 比 30。

作为参照物, 将 43.76 克 Setalux® 1760 VB-64 与 17.14 克 Setamine US-138 BB-70、1.46 克在 2-庚酮中的 10%Byk-358 和 0.90 克在 2-庚酮中的 10% Byk-331、5 克丁基乙二醇乙酸酯和 16 克 Solvesso 混合。

如实施例 1 中所述制备薄膜和进行洗车实验。结果概括在表 2 中。

表 2:

	参照涂料配制剂 (不含涂覆颗粒)	含有 19%的对比试验 DD 的改 性纳米二氧化硅的涂料配制剂
起始光泽度 20°	96	94
洗车后最终光泽度 20°	78	73
光泽度 20°的 Δ 损失	18	21
光泽度 20°的 % 损失	19	23

根据 US 5,853,809 制成的材料(对比实验 DD)含有用能够实现与作为聚合骨架的一部分的氨基树脂反应的偶联剂化学改性的纳米二氧化硅。尽管可以使用这种纳米二氧化硅改进干抗划伤性, 从所列结果明显看出, 这种途径不产生更好的抗洗车划伤性。用 TEM 进行的研究表明, 颗粒均匀分布在固化薄膜上。

实施例 3

由 133.33 克 Setalux 1770® VS-70、57.20 克 Setamine® US 138 BB-70、2.67 克 Nacure® 5225(来自 King Industries 的胺封端的强酸)和 83.20 克 2-庚酮制备第一预混物。预混物 B 包含 100 克 Setalux 1770® VS-70、50 克 2-庚酮、38 克实施例 BB 分散体、42.8 克 Setamine® US 138 BB-70 和 2 克 Nacure® 5225。

使用预混物 A 与预混物 B 制备含有 0 至 5%根据实施例 BB 制成的涂覆纳米二氧化硅的 1 组分配制剂。组成和根据 Rota Hub 方法的干抗划伤性见下表。按照与实施例 1 相同的方式涂施和固化薄膜。结果概括在表 3 中。

表 3:

	0%二氧化 硅(参照)	1%二氧化 硅	3%二氧化 硅	5%二氧化 硅
组成				

预混物 A	80	72.53	57.61	42.68
预混物 B	0	7.47	22.39	37.32
Byk-358	0.17	0.17	0.17	0.17
在 2-庚酮中的 10%Byk 331	0.20	0.20	0.20	0.20
Rota Hub 结果				
初始光泽度 20°	88.92	89.24	89.5	89.5
洗车后最终光泽度 20°	86.08	89.86	88.98	87.84
光泽度 20°的 Δ 损失	2.84	-0.62	0.52	1.66
光泽度 20°的 % 损失	96.8	100.7	99.4	98.1

表 3 中的结果表明, 低至 1% 的本发明的涂覆纳米二氧化硅可以使已经在干和湿条件下具有固有高的抗划伤性的 Setalux 1770® 1 组分透明涂料完全抗划伤。在此 TEM 和 SIMS 也显示纳米二氧化硅在表面上的富集。

实施例 4

Setalux 1903® BA-75 是在用于轿车修补的 2 组分体系中主要与聚异氰酸酯一起使用的聚丙烯酸酯多元醇。

在 65.7 克实施例 BB 的改性纳米二氧化硅中, 加入 27 克 2-庚酮和 240 克 Setalux® 1903 BA-75 以产生固含量为 60% 的蓝色透明预混物溶液。

在 10 克预混物中, 添加 1 克乙酸丁酯、0.4 克在 2-庚酮中的 10% Byk-358、0.26 克在乙酸丁酯中的 1% 二月桂酸二丁锡(DBTL)和最终 2.64 克来自 Rhodia 的 Tolonate® HDT LV(即, 六亚甲基二异氰酸酯的异氰脲酸酯)。羟基和异氰酸酯基团的摩尔量相等。纳米二氧化硅基于总二氧化硅的含量为 6.9%。

在 Q-板和玻璃板上涂覆厚度 90 微米的薄膜, 并在室温下闪蒸 10' 后在 60°C 处理 30', 随后在室温下处理 1 周。薄膜透明且抗洗车划伤性优于没有二氧化硅的参照物。

对比实验 5A、5B 和 5C

在对比实验中, 将由三种不同组合物制成的薄膜与实施例 4 中制成的薄膜进行比较。在 Q-板和玻璃板上涂覆薄膜, 并在室温下闪蒸 10 分钟后在 60°C 处理 30 分钟, 随后在室温下处理 1 周。组成和分析结果列在表 4

中。

表 4:

	5A	5B	5C	4
组成				
Setalux 1903	7.2	7.2	7.2	7.2
聚硅氧烷 对比实验 CC	2.8	2.8	-	-
丁基-二氧化硅 制备 B	-	2.6	2.6	-
Dow Corning® DC 4-7041 短链二醇		-	0.174	-
TEOS		-	0.106	-
根据本发明实施例 BB 的涂覆二氧化硅	-	-	-	2.0
乙酸丁酯	-	-	-	1.8
在庚酮中的 10% Byk 358	0.4	0.4	0.4	0.4
在乙酸丁酯中的 1%DBTL	0.26	0.26	0.26	0.26
Tolonate HDT LV	2.64	2.64	2.64	2.64
基于总固体的 二氧化硅%	0	6.5	6.5	6.9
固化薄膜外观:	混浊, 差润湿, 陷穴	混浊, 润湿差, 陷穴	好	好
SIMS	表面没有富集纳米颗粒			表面处富 集颗粒

实验表明, 丁基纳米二氧化硅与 Dow Corning® DC 4-7041 短链二醇 (即 PDMS) 和 TEOS 的共混物的接枝改性反应产生良好的外观, 且二氧化硅富集在表面。对比实验 5A 表明, PDMS 和 TEOS 的反应产物, 即在涂料组合中不存在颗粒, 产生具有差润湿性和混浊性的涂层, 即使存在单独的丁基-纳米二氧化硅颗粒(对比实验 5B)下也如此。丁基-纳米二氧化硅与 PDMS 和 TEOS 的配制剂产生透明薄膜, 但是颗粒没有富集到表面且没有改进抗划伤性。

实施例 6

使用实施例 EE、FF 和 GG 的涂覆胶态二氧化硅分散体,制备含有 0.5% 和/或 1.0% 接枝二氧化硅的 1K 和 2K 漆配制剂。对于 1K 配制剂,将 82.0 克 Setalux® 1760 VB-64 用 11.7 克甲基戊基酮(MAK)稀释,并混入一定量的实施例 EE、FF 和 GG 的涂覆胶态二氧化硅。接着,添加 32.1 克 Setamine® US 138 BB-70 和 0.38 克在 MAK 中的 10% Byk®-310 溶液。将配制剂用 MAK 稀释至 28 s DIN 流杯 4 的喷雾粘度。在蓝色溶剂基基材涂层上喷涂透明涂料并在 140℃ 下固化 24 分钟。

对于 2K 配制剂,将 71.1 克 Setalux® 1769 VV-65 用 21.5 克甲基戊基酮稀释,并混入适当量的实施例 EE、FF 和 GG 的胶态二氧化硅。接着,添加 0.38 克在 MAK 中的 10% Byk®-310 溶液和 0.68 克在乙酸丁酯中的 1% Tinstab® BL 277。紧邻喷雾之前,加入 31.25 克由 725.2 克 Desmodur® N3390、82.7 克 Solvesso® 100 和 82.7 克乙酸甲氧基丙酯构成的 31.25 克硬化剂溶液。在蓝色溶剂基基材涂层上喷涂透明涂料并在 140℃ 下固化 24 分钟,并在测试之前在室温下干燥 7 天。通过摩擦掉色测定器获得的光泽度保持结果概括在表 5 中。

表 5. 摩擦掉色测定器光泽度保持(GR)(%)

	二氧化硅* [%]	GR** [%]	二氧化硅* [%]	GR** [%]
1K				
参照	0	47	0	47
EE	0.5	82	1.0	86
FF	0.5	77	1.0	81
参照			0	43
GG	0.5	未测定	1.0	74
2K				
参照	0	32	0	32
EE	0.5	67	1.0	74
FF	0.5	69	1.0	75

*%二氧化硅是涂覆二氧化硅固体(即包括接枝涂层)基于涂料配制剂总固体重量的重量百分比

**光泽度保持是基于在 5 个不同点的 5 次测量的平均值,在摩擦掉色测定

器试验中测得的摩擦区域的保持的光泽度百分比。

实施例 6 表明，根据权利要求的二氧化硅纳米颗粒的接枝涂覆改性对于在摩擦掉色测定器试验中获得改进的光泽度保持(GR[%])是重要的。

实施例 7

将 9 克含有 6.3 克固体的 Setalux 1770、0.9 克 2-乙氧基乙基丙酸酯和 0.32 克根据实施例 HH 制成的在 MAK 中的 29%Aldrich/TEOS 涂覆纳米二氧化硅混合。然后添加 1 克 Solvesso 100 和 3.86 克 Setamine US 138，并将该整体混合。混入另外 2 克 Solvesso 100 和 0.18 克 Nacure 5225。透明配制剂含有 1 w/w%(按固体计)涂覆二氧化硅并在玻璃上以 120 微米的湿层厚涂覆。在通常 10 分钟闪蒸和在 140℃下 30 分钟烘烤后，产生透明涂层。

如果在实施例 7 的涂料组合物中使用 3.5%根据实施例 HH 的涂覆纳米二氧化硅(包含 $n=7$ 的聚硅氧烷)，获得混浊薄膜。当对于 1%涂覆二氧化硅，使用比实施例 HH 中更高量的 Aldrich/TEOS 时，也可以获得混浊薄膜。

该实施例表明，涂层的浊度倾向于随聚硅氧烷长度的提高，随涂覆颗粒中聚硅氧烷量的增加和随涂料组合物中涂覆颗粒量的增加而增加。

在涂施到 Q 板上的 1%透明薄膜上的 TOF-SIMS 分析揭示了对于 Aldrich/TEOS 纳米二氧化硅，Si 富集比 Dow Corning/TEOS 接枝纳米二氧化硅低大约 30%。根据这些观察，推断出 Dow Corning® DC 4-7041 短链二醇与具有更高 n 值的 Aldrich 产品相比具有更优的性能。