

[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 200580035632.0

[51] Int. Cl.

C09D 183/04 (2006.01)

C09D 183/16 (2006.01)

C09D 5/18 (2006.01)

[43] 公开日 2007年9月26日

[11] 公开号 CN 101044219A

[22] 申请日 2005.10.12

[21] 申请号 200580035632.0

[30] 优先权

[32] 2004.10.19 [33] US [31] 60/620,179

[86] 国际申请 PCT/US2005/036668 2005.10.12

[87] 国际公布 WO2006/044455 英 2006.4.27

[85] 进入国家阶段日期 2007.4.18

[71] 申请人 瓦尔斯帕供应公司

地址 美国明尼苏达州

[72] 发明人 C·L·卡瓦林

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 刘元金 范 赤

权利要求书4页 说明书17页

[54] 发明名称

耐热涂料组合物、涂布物品和方法

[57] 摘要

一种涂料组合物、涂布物品和涂布方法，其中该组合物包括：树脂系统，它含有聚硅氮烷和任选地聚硅氧烷和/或任选地芳烃；和玻璃微粒，它的软化点低于操作温度、热膨胀系数至少 80、介电常数至少 5。

- 1、一种涂料组合物，它含有：
树脂系统，它含有聚硅氮烷，还含有聚硅氧烷和/或芳烃；和
玻璃微粒，它的软化点低于操作温度、热膨胀系数至少80、介电常数至少5。
- 2、根据权利要求1所述的组合物，它分成两部分。
- 3、根据权利要求2所述的组合物，它含有：
第一部分，它含有聚硅氧烷和/或芳烃，任选的无机颜料粉末、玻璃微粒和任选的有机溶剂；和
第二部分，它含有聚硅氮烷。
- 4、根据权利要求1所述的组合物，其中该玻璃微粒的热膨胀系数不大于125。
- 5、根据权利要求1所述的组合物，其中该玻璃微粒如此进行选择，以致在该涂料组合物喷涂到铸铁基材上，在150℃下干燥30分钟或在室温下放置一夜，然后在760℃下加热45分钟后，由该涂料组合物制成的固化涂层以厚度100-150微米干膜粘附在铸铁基材上。
- 6、根据权利要求1所述的组合物，其中该玻璃微粒如此进行选择，以致在该涂料组合物喷涂到铸铁基材上，在150℃下干燥30分钟或在室温下放置一夜，然后在760℃下加热45分钟后，由该涂料组合物制成的固化涂层在进行电泳沉积涂布工艺后，以经过电泳沉积涂布工艺的基材总面积计不超过20%基材表面积涂布了电泳漆。
- 7、根据权利要求6所述的组合物，其中该玻璃微粒如此进行选择，以致对于由涂料组合物制成的固化涂层，在进行电泳沉积涂布工艺后，以经过电泳沉积涂布工艺的基材总面积计不超过10%基材表面积已涂布电泳漆。
- 8、根据权利要求7所述的组合物，其中该玻璃微粒如此进行选择，以致对于由涂料组合物制成的固化涂层，在进行电泳沉积涂布工艺后，以经过电泳沉积涂布工艺的基材总面积计，不超过1%基材表面积涂布了电泳漆。
- 9、根据权利要求5所述的组合物，其中该玻璃微粒如此进行选择，以致在该涂料组合物喷涂到铸铁基材上，在150℃下干燥30分钟或在室温下放置一夜，然后在760℃下加热2小时后，由涂料组合物制成的固

化涂层在进行电泳沉积涂布工艺后，以经过电泳沉积涂布工艺的基材总面积计不超过20%基材表面积涂布了电泳漆。

10、根据权利要求1所述的组合物，其中该玻璃微粒如此进行选择，以致在该涂料组合物喷涂到铸铁基材上，在150℃下干燥30分钟或在室温下放置一夜，然后在880℃下加热4小时后，由涂料组合物制成的固化涂层在进行电泳沉积涂布工艺后，以经过电泳沉积涂布工艺的基材总面积计不超过20%基材表面积涂布了电泳漆。

11、根据权利要求1所述的组合物，其中该涂料组合物还含有有机溶剂。

12、根据权利要求11所述的组合物，其中该有机溶剂是非质子溶剂。

13、根据权利要求1所述的组合物，其中涂料组合物还含有无机颜料粉末。

14、根据权利要求1所述的组合物，它含有热解法二氧化硅。

15、一种涂料组合物，它含有：

树脂系统，它含有聚硅氮烷，还含有聚硅氧烷和/或芳烃；和

玻璃微粒，它的软化点低于操作温度、热膨胀系数至少80、介电常数至少5；

其中在该涂料组合物喷涂到铸铁基材上，在150℃下干燥30分钟或在室温下放置一夜，然后在760℃下加热45分钟后，由该涂料组合物制成的固化涂层以厚度100-150微米干膜粘附在铸铁基材上。

16、根据权利要求15所述的组合物，其中在该涂料组合物喷涂到铸铁基材上，在150℃下干燥30分钟或在室温下放置一夜，然后在760℃下加热45分钟后，由该涂料组合物制成的固化涂层在进行电泳沉积涂布工艺后，以经过电泳沉积涂布工艺的基材总面积计不超过20%基材表面积涂布了电泳漆。

17、一种涂料组合物，它含有：

树脂系统，它含有聚硅氮烷和聚硅氧烷；和

玻璃微粒，它软化点低于操作温度、热膨胀系数至少80、介电常数至少5；

其中该玻璃微粒如此进行选择，以致在该涂料组合物喷涂到铸铁基材上，在150℃下干燥30分钟或在室温下放置一夜，然后在760℃下

加热45分钟后，由涂料组合物制成的固化涂层在进行电泳沉积涂布工艺后，以经过电泳沉积涂布工艺的基材总面积计不超过20%基材表面积涂布了电泳漆。

18、根据权利要求17所述的组合物，其中该玻璃微粒如此进行选择，以致在该涂料组合物喷涂到铸铁基材上，在150℃下干燥30分钟或在室温下放置一夜，然后在760℃下加热45分钟后，由涂料组合物制成的固化涂层以厚度100-150微米干膜粘附在铸铁基材上。

19、根据权利要求17所述的组合物，其中聚硅氮烷是下式化合物：



式中Z是任何的硅氮烷或硅氧氮烷聚合物，A是下式的烷氧基甲硅烷基基团：



式中：

X与Z的硅原子键合，而且是O或者=NR⁴，式中R⁴选自氢、低级烷基、低级烯基、芳基、低级烷氧基、甲硅烷基、甲硅烷氧基和硅氮烷基；

R¹是任选地被杂原子取代的亚烷基；

每个R²独立地选自下列基团：

(i)氢，

(ii)羟基，

(iii)C1-C10烷基，它未被取代或被羟基、低级烷氧基、低级烯基、甲硅烷基或-N(R⁵)₂取代，式中每个R⁵独立地选自氢、低级烷基和低级烯基，

(iv)C1-C10烯基，它未被取代或被羟基、低级烷氧基、甲硅烷基或-N(R⁵)₂取代，以及

(v)1个或2个环的芳基，它未被取代或被羟基、低级烷基、低级烯基、低级烷氧基、甲硅烷基或-N(R⁵)₂取代，

R³与(iii)、(iv)或(v)相同；

n=0、1或2，并且A的OR³基团总数与Z中Si-N键的比一般是0.05-2.5。

20、根据权利要求17所述的组合物，其中该聚硅氧烷是二甲基苯基聚硅氧烷。

21、一种物品，它包括由根据权利要求1所述的组合物制备的涂层。

22、根据权利要求21所述的物品，它是发动机排气歧管。

23、一种物品，它包括由根据权利要求15所述的组合物制备的涂层。

24、根据权利要求23所述的物品，它是发动机排气歧管。

25、一种物品，它包括由根据权利要求17所述的组合物制备的涂料。

26、根据权利要求25所述的物品，它是发动机排气歧管。

27、涂布基材的方法，该方法包括在该基材上涂布涂料组合物，该组合物含有：

树脂系统，它含有聚硅氮烷，还含有聚硅氧烷和/或芳烃；和玻璃微粒，它的软化点低于操作温度、热膨胀系数至少80、介电常数至少5。

28、根据权利要求27所述的方法，其中该基材包括铸铁。

29、根据权利要求28所述的方法，其中该基材构成发动机排气歧管的一部分。

30、涂布基材的方法，该方法包括在该基材上涂布涂料组合物，该组合物含有：

树脂系统，它含有聚硅氮烷和聚硅氧烷；和玻璃微粒，它的软化点低于操作温度、热膨胀系数至少80、介电常数至少5；

其中该玻璃微粒如此进行选择，以致在该涂料组合物喷涂到铸铁基材上，在150℃下干燥30分钟或在室温下放置一夜，然后在760℃下加热45分钟后，由涂料组合物制成的固化涂层在进行电泳沉积涂布工艺后，以经过电泳沉积涂布工艺的基材总面积计不超过20%基材表面积涂布了电泳漆。

31、根据权利要求30所述的方法，其中该基材包括铸铁。

32、根据权利要求31所述的方法，其中该基材构成发动机排气歧管的一部分。

耐热涂料组合物、涂布物品和方法

相关申请的交叉引用

本发明要求于 2004 年 10 月 19 日提交的 US 临时专利申请序号 60/620 179 优先权，这个文件的全部内容作为参考文献加以引用。

背景技术

人们熟知适于各种应用的耐热油漆。这样一些耐热油漆的主要类型包括例如粘结剂，像磷酸铝、碱金属硅酸盐、聚硅醇盐或聚硅氮烷。

一般而言，大部分硅酮聚合物基高温涂料依然是柔软和粘的，除非它们在非常高的温度下被固化。而且，许多这样的涂料不可能用在操作温度高于 1200°F 的物品上。此外，许多这样的涂料在电绝缘不足的表面上需要额外涂布一层阴极丙烯酸涂料。对于某些应用(例如发动机排气歧管)，相邻表面需要阴极丙烯酸电泳漆，但任何沉积在排气歧管上的涂料在到达最终用户之前都应该除去，以避免燃烧并产生令人讨厌的烟。一种典型做法是在发动机通过固化炉，试图使在发动机上的所有电泳漆固化之前，在处理中采用漂洗步骤。

因此，仍然需要涂料组合物，它们提供具有理想粘附、保护和热稳定的性能，尤其具有高电绝缘的涂层。

简要说明

本发明提供一种具有高耐热性的涂料组合物，例如它可用于排气歧管上，例如优选地在电泳沉积涂布步骤中不会吸收大量的阴极丙烯酸涂料。

在一个具体实施方式中，本发明提供一种组合物，它包括：包括聚硅氮烷和聚硅氧烷和/或芳烃的树脂系统；和软化点低于操作温度、热膨胀系数(CTE)至少 80、介电常数(DC)至少 5 的玻璃微粒。

在另一个具体实施方式中，本发明提供一种组合物，它包括：包括聚硅氮烷和聚硅氧烷和/或芳烃的树脂系统；和软化点低于操作温度、热膨胀系数至少 80、介电常数至少 5 的玻璃微粒；其中，把该涂料喷涂到铸铁基材上，在 150°C 下干燥 30 分钟或在室温下放置一夜，然后在 760°C 下加热 45 分钟之后，由该涂料组合物制成的固化涂层粘

附在铸铁基材上，其干膜厚度 100-150 微米。

优选地，该涂料组合物喷涂在铸铁基材上(优选地，达到干膜厚度 100-150 微米)，在 150℃ 下干燥 30 分钟或在室温下放置一夜，然后在 760℃ 下加热 45 分钟之后，由该涂料组合物制成的固化涂层，在进行电泳沉积涂布工艺后，不超过 20%(优选地不超过 10%，更优选地不超过 1%)基材表面积涂布了电泳漆。在这里，该百分数是以经过电泳沉积涂布工艺的基材总面积计的，这种处理包括用去离子水漂洗。这样的百分数基于肉眼检查。

在某些具体实施方式中，优选的玻璃微粒的热膨胀系数不大于 125。

在某些具体实施方式中，优选的组分，特别地玻璃微粒如此进行选择，以致在该该涂料组合物喷涂到铸铁基材上，在 150℃ 下干燥 30 分钟或在室温下放置一夜，然后在 760℃ 下加热 45 分钟之后，由该涂料组合物制成的固化涂层粘附在铸铁基材上，其干膜厚度 100-150 微米。

在某些具体实施方式中，优选的组分，特别地玻璃微粒如此进行选择，以致对于由该涂料组合物制成的固化涂层，将该涂料组合物喷涂在铸铁基材上(优选地，达到干膜厚度 100-150 微米)，在 150℃ 下干燥 30 分钟或在室温下放置一夜，然后在 760℃ 下加热 45 分钟之后，在进行电泳沉积涂布工艺后，以经过电泳沉积涂布工艺的基材总面积计，不超过 20%(优选地不超过 10%，更优选地不超过 1%)基材表面积涂布了电泳漆。

在某些具体实施方式中，优选的组分，特别地玻璃微粒如此进行选择，以致对于由该涂料组合物制成的固化涂层，将该涂料组合物喷涂在铸铁基材上(优选地，达到干膜厚度 100-150 微米)，在 150℃ 下干燥 30 分钟或在室温下放置一夜，然后在 760℃ 下加热 2 小时之后，在进行电泳沉积涂布工艺后，以经过电泳沉积涂布工艺的基材总面积计，不超过 20%基材表面积涂布了电泳漆。

在某些具体实施方式中，优选的组分，特别地玻璃微粒如此进行选择，以致对于由该涂料组合物制成的固化涂层，将该涂料组合物喷涂在铸铁基材上(优选地，达到干膜厚度 100-150 微米)，在 150℃ 下干燥 30 分钟或在室温下放置一夜，然后在 880℃ 下加热 4 小时之后，在

进行电泳沉积涂布工艺后，以经过电泳沉积涂布工艺的基材总面积计，不超过 20% 基材表面积涂布了电泳漆。

在某些具体实施方式中，该涂料组合物还包括有机溶剂。优选地，有机溶剂是非质子溶剂。

在某些具体实施方式中，该涂料组合物还包括无机颜料粉末。在某些具体实施方式中，该涂料组合物还包括热解法二氧化硅。

本文描述的涂料组合物可以分为一个或两个或两个以上部分；然而，典型的涂料组合物以两个部分提供。优选地，这样一些组合物包括：第一部分，它包括聚硅氧烷和/或芳烃、任选的无机颜料粉末、玻璃微粒和任选的有机溶剂；和第二部分，它包括聚硅氮烷。

在一个具体实施方式中，本发明提供一种涂料组合物，它包括：包括聚硅氮烷和聚硅氧烷的树脂系统；软化点低于操作温度、热膨胀系数至少 80、介电常数至少 5 的玻璃微粒；其中该玻璃微粒如此进行选择，以致对于由该涂料组合物制成的固化涂料，将该涂料组合物喷涂在铸铁基材上(优选地，达到干膜厚度 100-150 微米)，在 150℃ 下干燥 30 分钟或在室温下放置一夜，然后在 760℃ 下加热 45 分钟之后，在进行电泳沉积涂布工艺后，以经过电泳沉积涂布操作的基材的总面积计，在基材上不超过 20% 表面区域涂布了电泳漆。优选地，该玻璃微粒如此进行选择，以致在将该涂料组合物喷涂到铸铁基材上，在 150℃ 下干燥 30 分钟或在室温下放置一夜，然后在 760℃ 下加热 45 分钟之后，由该涂料组合物制成的固化涂层粘附在铸铁基材上，其干膜厚度 100-150 微米。

在某些具体实施方式中，该聚硅氧烷是二甲基苯基聚硅氧烷。

在某些具体实施方式中，该聚硅氮烷(本文中使用的聚硅氮烷包括聚硅氮烷和聚硅氧氮烷)是化学式：Z-A，其中 Z 是任何的硅氮烷或硅氧氮烷聚合物，A 是下式的烷氧基甲硅烷基基团： $-X-R^1-Si(R^2)_n(OR^3)_{3-n}$ ，其中：X 与 Z 的硅原子键合，是 O 或 =NR⁴，其中 R⁴ 选自氢、低级烷基、低级烯基、芳基、低级烷氧基、甲硅烷基、甲硅烷氧基和硅氮烷基；R¹ 是任选地被杂原子取代的亚烷基；每个 R² 独立地是选自如下基团：(i) 氢，(ii) 羟基，(iii) C1-C10 烷基，它或者未被取代，或者被羟基、低级烷氧基、低级烯基、甲硅烷基或 -N(R⁵)₂ 取代，其中每个 R⁵ 独立地选自氢、低级烷基和低级烯基，(iv) C1-C10 烯基，它或者未被取代，

或者被羟基、低级烷氧基、甲硅烷基或 $-N(R^5)_2$ 取代,和(v)1个或2个环的芳基,它或者未被取代,或者被羟基、低级烷基、低级烯基、低级烷氧基、甲硅烷基或 $-N(R^5)_2$ 取代, R^3 与(iii)、(iv)或(v)的相同;并且 $n=0$ 、1或2,A的 OR^3 基团总数与在Z中的Si-N键的比是0.05-2.5。

本发明还提供包括由本发明组合物制成涂层的物品。优选地,该物品是发动机歧管。

本发明还提供涂布基材的方法,例如构成发动机歧管的基材(像铸铁),该方法包括把本发明的涂料组合物涂布在该基材上。

术语“粘附”到铸铁(或其它基材)上系指在加热处理之前或之后马上通过直观检查时,在正常处理时该涂层没有剥落、碎裂或以其它方式与基材剥离(尽管没有进行任何漆膜划痕试验或磨蚀试验)。

根据ASTM C-338,短语“软化点”系指名义上直径0.65毫米(mm)、长度235mm的圆形玻璃纤维,当其长度上部100mm以速度 $5^{\circ}C/分钟$ 进行加热时,在自重作用下以速度1mm/分钟伸长时的温度。典型地,为了进行这样的试验,使用了50克或50克以上、直径至少5mm的代表性火焰易加工玻璃片。可以将烧结或磨碎的样品熔化,以便得到大到足以可以拉制纤维的片。

短语“操作温度”系指在物品上涂布涂料采用的典型温度。对于排气歧管,典型的操作温度是约 $760^{\circ}C$ 或760以下。例如,某些低马力发动机在 $480-650^{\circ}C$ 下运转。

在说明书和权利要求书中出现术语“包括”与其变化时,这些术语没有限制性的含义。

如本文中使用的“一种”、“这种”、“至少一种”和“一种或多种”是可互换使用的。

同样在本文中,列出的端点数值范围包括在该范围内所包含的所有值(例如,1-5包括1、1.5、2、2.75、3、3.80、4、5等)。

当一个基团在本文所描述的化学式中出现一次以上时,无论是否明确指出,每个基团都“独立地”选择。例如,化学式中有1个以上的A基团时,每个A基团都独立地选择。此外,这些基团内含有的小组也是独立地选择的。例如,每个A基团含有一个或多个 R^3 基团时,每个 R^3 基团也独立地选择。

本发明的上述简要说明并不试图描述每个公开具体实施方式或本

发明的每种实现过程。下面的说明书更特别例举说明性的具体实施方式。在本申请中有几处通过可以用于各种组合的实施例提供指导。在每种情况下，所列表只是起代表性基团的作用，而不应该解释为唯一的表。

详细描述说明性的具体实施方式

优选地，本发明的耐热涂料组合物包括含有聚硅氮烷和任选地聚硅氧烷和/或任选地芳烃的树脂系统；软化点低于待涂布物品的操作温度、热膨胀系数至少80和介电常数至少5的玻璃微粒；和任选地有机溶剂。专利US 6 652978 (Lukacs, III等人)描述了一种优选的树脂系统。

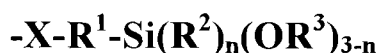
聚硅氮烷

本发明涂料组合物使用的聚硅氮烷包括硅氮烷和硅氧氮烷聚合物，它们有选择性取代的烷氧基甲硅烷基或这些基团的混合物，其中这些聚合物在室温条件下无需添加催化剂就能进行迅速湿固化。这些湿固化的取代硅氮烷和硅氧氮烷聚合涂料不仅具有保护性，例如耐腐蚀，而且还提供坚硬耐用的涂层，这些涂层具有极佳的热稳定性，同时还显示出对各种各样的基材具有良好的粘附性。

优选的含硅聚合物(本文称之为聚硅氮烷)是下式的烷氧基甲硅烷基取代的硅氮烷和硅氧氮烷：

Z-A

式中Z是硅氮烷或硅氧氮烷聚合物，A是下式的烷氧基甲硅烷基：



式中：

X与Z的硅原子键合，或者是O或或者=NR⁴，式中R⁴选自氢、低级烷基、低级烯基、芳基、低级烷氧基、甲硅烷基、甲硅烷氧基和硅氮烷基；

R¹是任选地被杂原子取代的亚烷基；

R²选自下列基团：

(i)氢，

(ii)羟基，

(iii)C1-C10烷基，它未被取代或被羟基、低级烷氧基、低级烯基、甲硅烷基或—N(R⁵)₂取代，式中R⁵独立地选自氢、低级烷基和低级烯

基，

(iv)C1-C10烯基，它未被取代或被羟基、低级烷氧基、甲硅烷基或-N(R⁵)₂取代，以及

(v)1个或2个环的芳基，它未被取代或被羟基、低级烷基、低级烯基、低级烷氧基、甲硅烷基或-N(R⁵)₂取代，

R³与(iii)、(iv)或(v)的相同；

n=0、1或2，并且A的OR³基团总数与Z中Si-N键的比一般是0.05-2.5，优选地0.1-1.0，更优选地0.1-0.50。

一般而言，让硅氮烷和硅氧氮烷预聚合物与某些具有反应性胺、酯或羟基官能团的试剂进行反应，可以制备这样的硅氮烷和硅氧氮烷聚合物，Z-A，例如专利US 6 652 978(Lukacs, III等人)所公开的。通过加热烷氧基甲硅烷基试剂与选定聚硅氮烷或聚硅氧氮烷的所要求比例的混合物可以制备它们，但条件是A的OR³基团总数与Z(即硅氮烷或硅氧氮烷聚合物)中Si-N键的比是0.05-2.5，优选地0.1-1.0，最优选地0.1-0.50。

优选地，该聚硅氮烷可以从Kion Corp., Huntingdon Valley, PA.以商品名KION ML33/C33购买到。其它合适的这样一些组分包括从Kion Corp.以商品名KION ML33/C12购买的，它是一种可湿固化的聚硅氮烷，比ML33/C33含有较少的烷氧基甲硅烷基。

本发明的组合物优选地包括至少一种聚硅氮烷，其量是以该组合物的总重量(包括玻璃微粒和任选的有机溶剂)计至少16重量%，更优选地至少18重量%，或更优选地至少21重量%，无论在一个或多个部分中。

本发明的组合物优选地包括至少一种聚硅氮烷，其量是以该组合物(包括玻璃微粒和任选的有机溶剂)的总重量计至少25重量%，更优选地不大于23重量%，或更优选地不大于22重量%，无论在一个或多个部分中。

聚硅氧烷和烃类树脂

该树脂系统优选地还包括聚硅氧烷(优选地，烷基和/或芳基取代的聚硅氧烷及其共聚物、掺合物或混合物)。或者，除了聚硅氧烷外或代替聚硅氧烷，还可以使用芳族烃树脂(优选地，烷基取代的芳族烃树脂)，尽管聚硅氧烷是优选的。该聚硅氧烷树脂为具有良好柔韧性和硬

度平衡的本发明涂料提供了高的耐热性，这样能提高涂料的抗碎裂性和持久性。这种烃类树脂改善了膜的机械性能。

烷基取代优选地选自有1-4个碳原子的烷基，更优选地1-3个碳原子的烷基，最优选地甲基和丙基，而芳基取代最优选地包括苯基基团。

该聚硅氧烷可以包括有机-硅氧烷单元，其中包括二甲基、二苯基、甲基-苯基、苯基丙基及其混合基。优选地，该聚硅氧烷是二甲苯基聚硅氧烷。

优选地，这种聚硅氧烷是从GE Silicones, Waterford, NY以商品名SR112购买的聚硅氧烷。其它合适的这样一些组分包括从Dow Corning, Midland, MI.以商品名DC805购买的聚硅氧烷。合适的烷基化芳族烃包括从Neville Chemical公司, Pittsburgh, PA.以商品名NEVCHEM 100购买的烷基化芳族烃。

该聚硅氧烷和/或芳烃是任选的，然而，本发明的组合物优选地包括至少一种聚硅氧烷和/或芳烃，其量是以该组合物(包括玻璃微粒和任选的有机溶剂)的总重量计至少3重量%，更优选地至少4重量%，或更优选地至少5重量%，无论在一个或多个部分中。

本发明的组合物优选地包括至少一种聚硅氧烷和/或芳族烃，其量是以该组合物(包括玻璃微粒和任选的有机溶剂)的总重量计不大于10重量%，优选地不大于8重量%，或更优选地不大于6重量%，无论在一个或多个部分中。

玻璃微粒

起填料作用的合适玻璃微粒包括具有适当高温软化和防龟裂性能以及铸铁粘附性的玻璃微粒。此外，合适的玻璃微粒包括在高温下会形成薄膜的玻璃微粒。优选地，合适的玻璃微粒包括软化点低于物品涂布涂料组合物操作温度的那些玻璃微粒。

尽管在专利US 6 652 978 (Lukacs, III等人)公开了本发明组合物的一种优选树脂系统，但从市场上获得的这样一些树脂生产出一些龟裂或从基材上剥离的固化涂料，或者它们吸引电泳漆的水平太高。另外，尽管专利US 6 652 978(Lukacs, III等人)公开了使用任选的填料，例如玻璃填料，但不是树脂和填料的任何组合，或甚至所有玻璃填料，提供了合适的高温应用涂料，例如像排气歧管的油漆。此外，许多填充树脂，其中包括很多玻璃填充树脂，生产一些龟裂或从基材上剥离的

固化涂料，或者它们吸收电泳漆水平太高。

申请人已发现，合适的玻璃微粒包括在操作温度下熔化并与基材(例如铸铁基材)熔合的玻璃微粒。因此，合适的玻璃微粒的软化点低于操作温度、热膨胀系数至少80、介电常数至少5。这样一些玻璃微粒以其熔融态起作高温增塑剂和熔剂的作用，这有助于防止形成过厚的涂层。这样一些玻璃微粒还有利于涂层的绝缘强度，并有助于防止涂层龟裂或失去粘附性。这样一些玻璃微粒在加热过程中填充到薄膜的空隙中，这有助于得到更加连续的薄膜，大概因阻塞电流通过的路径而有助于增强薄膜抗电泳漆吸收(尽管并不认为这是对本发明的限制)。这样一些玻璃微粒由于其电绝缘性能也有助于提高该涂层的绝缘强度。

合适玻璃微粒的软化点优选地不高于760℃，更优选地不高于720℃，甚至更优选地不高于700℃，甚至更优选地不高于680℃。

合适玻璃微粒的软化点优选地是至少625℃，更优选地至少635℃，甚至更优选地至少645℃，甚至更优选地至少655℃。

合适玻璃微粒的热膨胀系数是至少80。优选地，热膨胀系统不高于125，更优选地不高于100。

合适玻璃微粒的介电常数是至少5。通常地，这些玻璃微粒没有任何的介电常数上限。

这些玻璃微粒可以具有各种各样的形状(例如伸长的球形)和尺寸。优选地，这些玻璃微粒的平均粒度是至少10微米，优选地至少15微米。优选地，这些玻璃微粒的平均粒度不大于200微米，优选地不大于100微米，更优选地不大于60微米。优选地，玻璃的尺寸是这样的，以致至少80%，更优选地至少90%，甚至更优选地至少95%的材料会通过325目(45微米)筛。

对某些具体实施方式，玻璃微粒(和涂料组合物的其它组分)是这样选择的，以致在该涂料组合物喷涂到铸铁基材上，在300°F(150℃)下干燥30分钟或在室温下放置一夜，然后在1400°F(760℃)下加热45分钟后，由该涂料组合物制成的固化涂层粘附在铸铁上，其干膜厚度100-150微米。在本文中，“粘附”在铸铁(或其它基材)上系指加热处理(例如在1400°F(760℃)下加热45分钟)之前或之后立刻进行直观检查，在正常处理时该涂层没有剥落、碎裂或以其它方式与基材剥离(尽管没有进行漆膜划痕试验或磨蚀试验)。

对于某些具体实施方式,玻璃微粒(和涂料组合物的其它组分)如此进行选择,以致在该涂料组合物喷涂到铸铁基材上,在300°F(150°C)下干燥30分钟或在室温下放置一夜,然后在1400°F(760°C)下加热2小时后,由该涂料组合物制成的固化涂层粘附在铸铁基材上,其干膜厚度100-150微米。

对于某些具体实施方式,玻璃微粒(和涂料组合物的其它组分)如此进行选择,以致在该涂料组合物喷涂到铸铁基材上,在300°F(150°C)下干燥30分钟或在室温下放置一夜,然后在1616°F(800°C)下加热4小时后,由该涂料组合物制成的固化涂层粘附在铸铁基材上,其干膜厚度100-150微米。

优选地,干膜厚度4-6密耳(0.10-0.15mm)的涂层很少或没有任何可见的龟裂。干膜厚度较大(例如8密耳或0.2mm)时,一些龟裂也许变得可见,但这不一定是一个问题,除非在电泳沉积涂布工艺中在基材上沉积大量的电泳漆。

对于某些具体实施方式,玻璃微粒(和涂料组合物的其它组分)如此进行选择,以致在该涂料组合物喷涂在铸铁基材上(优选地,达到干膜厚度100-150微米),在300°F(150°C)下干燥30分钟或在室温下放置一夜,然后在1400°F(760°C)下加热45分钟后,由该涂料组合物制成的固化涂层受到电泳沉积涂布工艺之后,没有超过20%该基材表面积涂布了电泳漆(即e-涂料)(直观检查)。在本文中,该电泳漆百分数是受到电泳涂料处理的基材的总面积计的。用去离子水漂洗这种基材与直观检查后确定这样一些百分数。即沉积的电泳漆是该基材用去离子水漂洗后余下的电泳漆。例如,在受到在这些实施例中描述的涉及用去离子水漂洗的电泳沉积处理后,没有超过20%该基材表面区域依然涂有e-涂层。

对于某些具体实施方式,玻璃微粒(和涂料组合物的其它组分)如此进行选择,以致在该涂料组合物喷涂到铸铁基材上(优选地,达到干膜厚度100-150微米),在300°F(150°C)下干燥30分钟或在室温下放置一夜,然后在1400°F(760°C)下加热2小时后,由该涂料组合物制成的固化涂层受到电泳沉积涂布工艺后,以受到电泳沉积涂布工艺的基材的总面积计没有超过20%该基材表面积涂布了电泳漆(即e-涂层)。

对于某些具体实施方式,玻璃微粒(和涂料组合物的其它组分)如此

进行选择,以致在该涂料组合物喷涂到铸铁基材上(优选地,达到干膜厚度100-150微米),在300°F(150°C)下干燥30分钟或在室温下放置一夜,然后在1616°F(800°C)下加热4小时后,由该涂料组合物制成的固化涂层受到电泳沉积涂布工艺后,以受到电泳沉积涂布工艺的基材的总面积计没有超过20%该基材表面积涂布了电泳漆(即e-涂层)。

更优选地,玻璃微粒(和涂料组合物的其它组分)如此进行选择,以致对于由该涂料组合物制成的固化涂层(优选地,干膜厚度100-150微米),在受到电泳沉积涂布工艺后没有超过10%该基材表面区域涂布了e-漆。甚至更优选地,这些玻璃微粒如此进行选择,以致在受到电泳沉积涂布工艺时,由该涂料组合物制成的固化涂层(优选地,干膜厚度100-150微米)没有吸收1%以上的e-漆(即没有超过1%的基材表面积涂布了e-漆)。

优选地,该玻璃微粒是从Elan Technology, Midway, GA以商品名ELAN 13(碱钡玻璃,CTE=89,DC=5.6,软化点=659°C)获得的玻璃微粒。其它合适的玻璃包括从Elan Technology以商品名ELAN 82(钠钙玻璃,CTE=93,软化点=705°C)和ELAN 63(钠钙玻璃,CTE=97,DC=5.4,软化点=625°C),Corning Corp., Corning, NY以商品名CORNING 9013(碱钡玻璃)、Ferro Corp., Cleveland, OH以商品名FERRO FRIT 3882(碱钡玻璃)、Uroboros Glass Studios, Portland, OR以商品名UROBOROS 90(钠钙玻璃,CTE=90,DC=估计7-10,软化点=约700°C)和UROBOROS 96(钠钙玻璃,CTE=96,DC=估计的7-10,软化点=约700°C),以及PQ Corp., Berwyn, PA.以商品名POTTERS 3000A(钠钙玻璃,CTE=90,DC=6.9,软化点=704°C)获得的玻璃。如果希望,可以使用一种类型以上的玻璃。

本发明的组合物优选地含有以组合物(包括玻璃微粒和有机溶剂)总重量计至少35重量%,优选地至少45重量%,更优选地至少50重量%的玻璃微粒,无论在一个或多个部分中。

本发明的组合物优选地含有以组合物(包括玻璃微粒和任选的有机溶剂)总重量计不大于65重量%,优选地不大于55重量%,更优选地不大于52重量%的玻璃微粒,无论在一个或多个部分中。

触变剂

除了作为填料的玻璃微粒外,如果希望,本发明的组合物可以包

括其它增稠剂或触变剂(即触变胶或流变控制剂)。这些包括选自热解法二氧化硅、磺酸钙、膨润土和其它无机触变胶的微粒,所述的无机触变胶例如是无定形二氧化硅、胶体二氧化硅、氧化铝、胶体氧化铝、二氧化钛、氧化铯、氧化钇、胶体氧化钇、二氧化锆、胶体二氧化锆以及上述物质中的任何物质混合物。优选的触变胶不会增加由该涂料组合物制得的固化涂料的导电性。

优选地,该触变剂是从Degussa Corp., Parsippany, NY以商品名AEROSIL 200,和Cabot Corp., Aphareta, GA以商品名CAB-0-SIL获得的热解法二氧化硅。其它合适的这样组分包括从Lubrizol, Wickliffe, OH.以商品名IRCOGEL 905,和从King Ind., Norwalk, CT.以商品名K-STAY 501获得的磺酸钙。

该触变胶是任选的;然而,优选的组合物含有以涂料组合物总重计(无论是一部分还是多部分)至少0.2重量%,更优选地至少0.5重量%触变剂。

优选的组合物含有以涂料组合物总重计(无论是一部分还是多部分)不大于10.0重量%,更优选地不大于8.0重量%触变剂。对于某些热解法二氧化硅,通常使用量不大于2.0重量%,因为它能造成固化涂料的绝缘强度降低。

有机溶剂

本发明的组合物还可以含有一种或多种有机溶剂,它可以是任何的各种溶剂,虽然这是任选的。优选地,该溶剂是非质子溶剂(即它们不含有-OH或酸基团)。根据希望的干燥速度,优选地选择该溶剂以提高涂布和其蒸发质量。该有机溶剂实例包括甲苯、矿物油精、二甲苯、苯、石脑油(例如轻、中、重芳族石脑油)、甲基乙基酮、二异丁基酮、丙二醇一甲基醚醋酸酯、醋酸丁酯、对氯三氟甲苯、四氢呋喃等。如果希望的话,可以使用各种溶剂的混合物。

有机溶剂是任选的;但是,本发明的组合物优选地含有至少一种有机溶剂,其量是以组合物(包括玻璃微粒和有机溶剂)总重量计至少15重量%,优选地至少20重量%,甚至更优选地至少23重量%,无论在一个或多个部分中。

本发明的组合物优选地含有一种或多种有机溶剂,其量是以组合物(包括玻璃微粒和有机溶剂)总重量计不大于35重量%,优选地不大于

30重量%，甚至更优选地不大于25重量%，无论在一个或多个部分中。

任选的添加剂

如果希望的话，本发明的某些涂料组合物还可以含有一个或多个称之为性能增强添加剂的成分组。可以使用的典型性能增强添加剂包括表面-活性剂、着色剂(例如颜料或染料)、表面活性剂、增稠剂、热稳定剂、流平剂、防缩孔剂、固化剂、增塑剂、沉淀抑制剂、紫外光吸收剂、荧光增白剂等，以改善性能。

涂料组合物可以任选地含有改进可固化涂料组合物与基材之间相互作用的表面活性剂，特别地，该剂可以改进该组合物湿润基材的能力。表面活性剂也可以具有其它的性质。例如，表面活性剂还可以包括流平剂、消泡剂或流动剂等。该表面活性剂影响可固化涂料组合物的品质，其中包括涂料组合物如何处理，如何分散在该基材表面上，以及如何与基材键合。该表面活性剂可以是可固化涂料组合物的0-5重量%。

适用于涂料组合物中的表面活性剂是本技术领域技术人员已知的表面活性剂，或可以采用标准方法确定。典范的表面活性剂包括聚二甲基硅氧烷表面活性剂(例如从OSI Specialities, South Charleston, WV以商品名SILWET L-760和SILWET L-7622从市场上获得的，或从Byk-Chemie, Wallingford, Connecticut以商品名BYK 306获得的)和氟化表面活性剂(例如从市场上获得3M Co., St. Paul, MN的商品名FLUORAD FC-430的氟化表面活性剂)。

该表面活性剂可以包括消泡剂。合适的消泡剂包括聚硅氧烷消泡剂(例如从市场上获得Byk-Chemie的商品名BYK 077或BYK 500的甲基烷基聚硅氧烷)或聚合物消泡剂(例如从市场上获得Byk-Chemie的商品名BYK 051的聚合物消泡剂)。

对于某些应用，需要一种不透明的、着色的、有颜色的或具有其它直观特征的涂料。本发明的涂料组合物也可以含有提供这样一些性能的剂。本发明使用的颜料是本技术领域中已知的。但是，合适的颜料在涂布物品的操作温度下是稳定的(即不会燃烧或蒸发)。可从Shepherd(Cincinnati, OH)和Ferro(Cleveland, OH)得到各种各样的混合金属氧化物颜料。该组合物还可以含有光泽控制剂或荧光增白剂，虽然它们在涂布物品的操作温度下应该是稳定的(即不会燃烧或蒸

发)。

本发明还包括在贮存、搬运或涂布该可固化涂料组合物时，以及在其它或后续段中时改变它们性质的其它组分，尽管这样一些添加剂在涂布物品的操作温度下应当是稳定的。需要时，本发明中可以使用消光剂、损伤和磨损添加剂以及其它类似性能增强添加剂，其量能有效提升该固化涂层和涂料组合物的性能。该涂料的理想性能特征包括耐化学性、耐磨损性、硬度、光泽、反射率、外观或这些特征的组合与其它的类似特征。

涂料组合物及方法

本发明的涂料组合物优选地分为两部分。第一部分优选地包括聚硅氧烷和/或芳族烃、玻璃微粒和任选地有机溶剂(和任选的颜料和/或其它组分)。第二部分优选地包括聚硅氮烷。这两部分合并，然后典型地采用喷涂涂布，尽管也可以采用其它的涂布方法(例如浸渍涂布、流涂、静电涂布)。标准的混合比是2.5份第一部分和1份第二部分，尽管混合比2:1和3:1也是可以的。该混合比典型地取决于第一部分的组成。

本发明的涂料组合物至少部分在大气下进行固化，它因与水分反应而促进该聚合物交联。这些固化气氛包括但不限于空气和其它非反应性或反应性的含有水分的气体环境，例如像氮气和氩气之类的惰性气体，以及例如氨、氢、一氧化碳之类的反应性气体等。涂布的涂料在室温下暴露于含水的气氛下时，达到快速的固化时间。

本发明的固化涂层可以用于各种各样的环境，达到它们事实上防止任何类型基材，特别金属基材(例如铸铁)氧化热降解、腐蚀或化学侵蚀的程度。

实施例

通过下述实施例进一步说明本发明的目的和优点，但在这些实施例中提到的特定材料及其数量以及其它条件和细节，不应当解释过度限制本发明。

实施例 1-5

部分"A"组分	组合物1 (重量份)	组合物2 (重量份)	组合物3 (重量份)	组合物4 (重量份)	组合物5 (对比) (重量份)
二甲基苯基- 聚硅氧烷树脂 (SR 112 GE 硅酮)	60.04	60.04	60.04	60.04	60.04
VM&P 石脑油	208.81	208.81	208.81	208.81	208.81
磺酸钙 (IRCOGEL 905, Lubrizol)	45.23	45.23	45.23	45.23	45.23
铁酸锰黑色 尖晶石 (Black 444 , Shepherd)	17.42	17.42	17.42	17.42	17.42
热解法二氧化硅 (AEROSIL 200, Degussa)	10.61	10.61	10.61	10.61	10.61
玻璃粉末 (ELAN 13 , Elan Technologies)	757.59	0	0	0	0
玻璃粉 (ELAN 63 , Elan Technologies)	0	757.59	0	0	0
玻璃粉 (ELAN 82 , Elan Technologies)	0	0	757.59	0	0
玻璃粉 (Potters 3000A , PQ Corporation)	0	0	0	757.59	0
玻璃粉 (Potters 3000E , PQ Corporation)	0	0	0	0	757.59
VM&P 石脑油	87.97	87.97	87.97	87.97	87.97
部分"B"组分					
聚硅氮烷树脂 (ML33/C33 , Kion Corporation)	322.40	322.40	322.40	322.40	322.40

采用下述步骤制备下述配方:

1)把前三项(硅酮树脂, VM&P, 和 IRCOGEL 905)装入混合容器

内。

2)使用科勒斯高速分散机使容器内的物料混合在一起直到均匀。

3)然后，在高速搅拌下把 Black 444、AEROSIL 200 和玻璃粉加到前三种组分中，使其混合 15-30 分钟，直到均匀。在制备的分散段期间，将该混合容器侧面放平 2-3 次以保证均匀性。

4)混合物均匀后，添加第二次度量的 VM&P 石脑油。

5)就要使用前，向“A”组分中添加聚硅氮烷树脂。

实施例 6

使用下述组分，制备含有 NEVCHEM 100 芳族烃树脂的一份(即一组分)配方：

组分：	以重量计选用量
Kion ML33/C33 聚硅氮烷	94.22
Shepherd Black 444 颜料	6.281
Elan 13 玻璃粉末	301.463
IRCOGEL 905 磺酸钼	16.301
AEROSIL 200 热解法二氧化硅	3.835
二甲苯	40.89
VM&P 石脑油	51.115
NEVCHEM 100 芳族烃	31.41
甲苯	30.669

采用下述步骤制备该配方：

1)把聚硅氮烷树脂、磺酸钙、二甲苯装装入混合容器中。

2) 使用科勒斯高速分散机使容器内的物料混合在一起直到均匀。

3)然后在高速搅拌下，把 Black 444、AEROSIL 200 和玻璃粉加到前三种组分中，混合 15-30 分钟直到均匀。在生产分散段期间，将该混合容器侧面放平 2-3 次以保证均匀。

4)该混合物均匀后，添加 VM&P 石脑油。

5)然后，在分开的容器中，将该芳族烃溶于甲苯中，然后把该混合物添加到浴中。

该配方是一种组分，需要在涂布前不添加任何附加的聚硅氮烷。像实施例 1-5 一样，可以将该配方制成两组分配方。有两种组分的目的是防止聚硅氮烷与颜料、树脂或溶剂中的任何残留水分进行反应。可

能的是将水分排除在该系统之外，制备一种组分的系统；但是，这在生产当量的商品质量材料时是不可行的。这种烃树脂在操作温度下或者被氧化或者被蒸发或者既被氧化又被蒸发，所以当它离开薄膜时，它将薄膜的颜色从深褐色变成浅褐色。性能则没有受到影响。

实施例 1-6 的试验

然后，将每个系统喷涂到未处理的 4 英寸 × 6 英寸 × 3/16 英寸铸铁板上，或者喷涂到 4 英寸 × 6 英寸 × 1/8 英寸喷砂处理的钢板上，达到 100-150 微米干膜。使用任选的基材都得到类似的结果。然后，这些板在室温(22-25℃)和湿度(40-60% RH)下干燥 16 小时，或者在 150℃ 下强迫干燥 30 分钟。可以采用任选的固化方法，都得到类似的结果。

把每个被试验的板放在电炉中，在 760℃ 下加热 45 分钟。加热 45 分钟后，从炉中取出这些板，冷却到室温。这些板冷却时，把它们放到阴极丙烯酸电泳涂布沉积浴中(从 Valspar 以商品名 WAY0012 购买到的)在 250 伏下 2 分钟，电压在 10-15 秒内从 0 伏升到 250 伏。然后，断开电流，这些板从该浴取出，再用去离子水漂洗。

如果该涂层通过其试验，则这种油漆在受热后应该处于良好的状态，在基材上也粘附得很好，用去离子水漂洗洗去大部分的电泳漆(80%)。

实施例 1-4 和 6 通过试验。对于良好的 e 涂层抗性(20%以下覆盖)，实施例 2 要求 175 微米干膜厚度；但是，在 175 微米以下，e 涂层覆盖约 50%板。实施例 5 在漂洗后有 100% e 涂层覆盖(其中含有的玻璃具有热膨胀系数 28)。

试验了某些不含有聚硅氧烷(例如 SR 112 GE 硅酮)的其它配方。这些配方中的一些配方通过了本文描述的试验，而一些配方则没有通过。应认为通过改变涂层厚度和/或在配方中加入聚硅氧烷，那些没有通过试验的配方已得到改进。

试验了某些含有聚硅氧烷(例如 SR 112 GE 硅酮)的其它配方。这些配方中的一些配方通过了本文描述的试验，而一些配方则没有通过。应认为通过改变涂层厚度和/或减少和/或消除配方中聚硅氧烷的量，那些没有通过试验的配方已得到改进。

本发明列举全部公开的专利、专利文件和出版物在本文中作为参考文献以其全文加以引用，好像每件都是单独引用。对本发明所作的

各种修改和改变没有离开本发明的范围和精神，对本技术领域的技术人员而言应是显而易见的。应该理解，没有打算通过在本文中提出的说明性具体实施方式和实施例对本发明进行过度限制，并且仅仅在本发明的范围内作为实施例描述了这样一些实施例和具体实施方式，而本发明的范围试图仅仅由本文下面提出的权利要求加以限定。