



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本 (11)證書號數：TW I492978 B

(45)公告日：中華民國 104 (2015) 年 07 月 21 日

(21)申請案號：102126409

(22)申請日：中華民國 102 (2013) 年 07 月 24 日

(51)Int. Cl. : C08L27/18 (2006.01) C08L83/04 (2006.01)
C04B41/83 (2006.01)(71)申請人：廣科工業股份有限公司 (中華民國) GRAND TEK ADVANCE MATERIAL SCIENCE
CO., LTD. (TW)

臺北市中山區撫順街 25 號 6 樓之 4

(72)發明人：林學佐 LIN, HSUEH TSO (TW)；陳欣宏 CHEN, SHIN HUNG (TW)；鍾 迪克
ZHONG, DICK (US)

(74)代理人：洪澄文；顏錦順

(56)參考文獻：

JP 5-170909A

US 5641571A

審查人員：黃淑雯

申請專利範圍項數：15 項 圖式數：0 共 28 頁

(54)名稱

複合材料微粉、陶瓷塗料、保護塗層、與複合材料微粉的形成方法

COMPOSITE MICROPOWDER, CERAMIC PAINT, PROTECTIVE COATING, AND METHOD FOR
MANUFACTURING COMPOSITE MICROPOWDER

(57)摘要

本發明提供之複合材料微粉的形成方法，包括：混合 100 重量份之含氟聚合物、10 至 140 重量份之矽烷、催化劑、與水，使矽烷於含氟聚合物中原位聚合成聚矽氧烷，且含氟聚合物與聚矽氧烷形成複合材料；乾燥複合材料；以及物理粉碎複合材料，以形成複合材料微粉，其中含氟聚合物與該矽烷之總重與催化劑之重量比介於 100：0.1 至 100：0.0001 之間；其中矽烷與水之莫耳比介於 1：0.5 至 1：3 之間；其中複合材料微粉之粒徑介於 0.1 μ m 至 15 μ m 之間；以及其中複合材料微粉中的含氟聚合物與聚矽氧烷之重量比介於 95：5 至 60：40 之間。

Disclosed is a method of forming a composite micropowder, including mixing 100 parts by weight of fluorine-containing polymer, 10 to 140 parts by weight of silane, catalyst, and water, such that the silane is in-situ polymerized in the fluorine-containing polymer to form a polysiloxane, and the fluorine-containing polymer and the polysiloxane form a composite. The composite is dried, and then physically crushed to form composite micropowder. A total weight of the fluorine-containing polymer and the silane and a weight of the catalyst have a ratio of 100:1 to 100:0.0001. The silane and the water have a molar ratio of 1:0.5 to 1:3. The composite micropowder has a diameter of 0.1 μ m to 15 μ m. The fluorine-containing polymer and the polysiloxane in the composite micropowder have a weight ratio of 95:5 to 60:40.

發明摘要

C08L 27/18 (2006.01)

C08L 83/04 (2006.01)

※IPC 分類: C04B 41/83 (2006.01)

※ 申請案號: 102126409

※ 申請日: 102.7.24

【發明名稱】複合材料微粉、陶瓷塗料、保護塗層、與複合材料微粉的形成方法

Composite micropowder, ceramic paint, protective coating, and method for manufacturing composite micropowder

【中文】

本發明提供之複合材料微粉的形成方法，包括：混合100重量份之含氟聚合物、10至140重量份之矽烷、催化劑、與水，使矽烷於含氟聚合物中原位聚合成聚矽氧烷，且含氟聚合物與聚矽氧烷形成複合材料；乾燥複合材料；以及物理粉碎複合材料，以形成複合材料微粉，其中含氟聚合物與該矽烷之總重與催化劑之重量比介於100:0.1至100:0.0001之間；其中矽烷與水之莫耳比介於1:0.5至1:3之間；其中複合材料微粉之粒徑介於0.1 μ m至15 μ m之間；以及其中複合材料微粉中的含氟聚合物與聚矽氧烷之重量比介於95:5至60:40之間。

【英文】

Disclosed is a method of forming a composite micropowder, including mixing 100 parts by weight of fluorine-containing polymer, 10 to 140 parts by weight of silane, catalyst, and water,

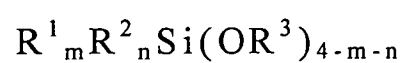
such that the silane is in-situ polymerized in the fluorine-containing polymer to form a polysiloxane, and the fluorine-containing polymer and the polysiloxane form a composite. The composite is dried, and then physically crushed to form composite micropowder. A total weight of the fluorine-containing polymer and the silane and a weight of the catalyst have a ratio of 100:1 to 100:0.0001. The silane and the water have a molar ratio of 1:0.5 to 1:3. The composite micropowder has a diameter of 0.1 μ m to 15 μ m. The fluorine-containing polymer and the polysiloxane in the composite micropowder have a weight ratio of 95:5 to 60:40.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：無。

【本代表圖之符號簡單說明】：無。

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：



發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】 複合材料微粉與其形成方法、陶瓷塗料、與保護塗層

Composite micropowder and method for manufacturing the same, ceramic paint, and protective coating

【技術領域】

【0001】 本發明提供含氟聚合物之複合材料微粉，更特別關於其製作方法與應用。

【先前技術】

【0002】 含氟聚合物，特別是聚四氟乙烯在所有的聚合物中化學惰性最高，並且具有獨特的耐候性、電絕緣性、低摩擦係數、與耐化學品等性能，已廣泛應用於航空、汽車、石油和化工等領域。含氟聚合物微粉特別是聚四氟乙烯(PTFE)微粉，其粒徑細且軟、有較好的分散能力、能均勻地分散於其他基材中，進而改變其他基材特性(如改善潤滑性、改善耐磨性、增強耐擦傷、增加離型性、賦予抗汙性、提高阻燃性、及增加拒水性等)。因此，它的主要用途是作為其他材料中的添加劑，例如作為塗料的添加劑。由於聚四氟乙烯微粉的粒徑更小，通常在 $4\sim 10\mu\text{m}$ ，在用於塗料添加劑時能形成具有更優異的表面平滑性及不黏性的塗膜。在聚醚砜或聚苯硫醚的塗料系統中，經常添加聚四氟乙烯微粉後噴塗於基材上，經高溫 $380\sim 400^{\circ}\text{C}$ 烘烤而具有一定的離型性，可廣泛應用在電鍋塗膜。此外，聚氯三氟乙烯(PCTFE)、四氟乙烯-全氟烷基乙烯基醚共聚物(PFA)、四氟乙烯-六氟丙烯共聚物(FEP)、聚偏

氟乙烯(PVDF) 和 乙烯-四氟乙烯共聚物(ETFE)、或 乙烯-三氟氯乙烯共聚物(ECTFE)，由於其粒徑為20~80 μm 且性能好，也常用做粉末塗料。

【0003】 目前市售的含氟聚合物中粗粉，如聚四氟乙烯粗粉其粒徑約介於70 μm 至260 μm 之間。市售的聚四氟乙烯細粉，其粒徑約介於20 μm 至50 μm 之間。將上述市售產品直接添加到塗料中，容易聚集且不易分散，易影響塗料性能或於塗膜表面出現顆粒等問題，因此需要進一步細化以降低粒徑。由於聚四氟乙烯具有較低的結晶度和軟化點，因此難以直接物理化超細粉碎，且粉碎後的產物具有粉末顆粒不均勻、流動性差、與粒徑較粗等問題。

【0004】 市售的聚四氟乙烯微粉，其粒徑約介於0.5 μm 至15 μm 之間。上述微粉在用於塗料添加劑時，能夠形成表面平滑性優異的塗膜。目前製備聚四氟乙烯微粉的方法主要有調聚法、熱裂解法、輻射裂解法。

【0005】 調聚法如US 5641571A與US 3956000A所述，通常採用分散聚合的形式先聚合形成分散液，然後再凝聚析出微粉。市售商品如3M公司所售的Dyneon™ PTFE TF-9201與TF-9207，其平均粒徑介於4 μm 至6 μm 之間。調聚法的步驟多，所生產的微粉分子量也較低，其重均分子量只有約20萬。

【0006】 熱裂解法如US 3813449A與US 4076760A所述，係將原料置於高溫(450℃至600℃)與高壓(5×101.325kPa至10×101.325kPa)下。在剪切力與摩擦力作用下，熱裂解原料以得低分子量的聚四氟乙烯，再磨碎低分子量的聚四氟乙烯以得微粉。市售商品如3M公司所售的Dyneon™ PTFE TF-9205，其平均

粒徑為 $8\mu\text{m}$ 。然而上述方法高耗能，且產生高毒性的分解產物。

【0007】輻射裂解法如US 3766031A、GB 2119385A、與EP 0253400A2所述，利用高能輻射(如 $\gamma\text{-ray}$ 或E-Beam)降解碳鏈以製備低分子量的聚四氟乙烯，再磨碎低分子量的聚四氟乙烯以得粒徑介於 $5\mu\text{m}$ 至 $10\mu\text{m}$ 的微粉。市售商品如3M公司所售的Dyneon™ PTFE J14其平均粒徑為 $6\mu\text{m}$ 。然而上述方法需專用輻射設備，且成本較高。聚四氟乙烯經輻射裂解後亦降低聚四氟乙烯分子量，影響聚四氟乙烯的不黏性。

【0008】陶瓷塗料是水性無機塗料，係以奈米無機化合物為主要成分，並且以水為分散質，塗裝後經低溫加熱方式固化，形成與陶瓷性質相似的塗膜。陶瓷塗膜具有耐高溫、高硬度、耐候、環保等諸多優勢。由於陶瓷塗膜具有安全性的優勢，在炊具上的應用發展迅速，但無法長期保持不黏性一直是最大缺點。因為陶瓷塗料的不黏性主要來自於矽油如聚二甲基矽氧烷或是羥基聚二甲基矽氧烷，隨著烹飪次數增加，陶瓷塗料中的矽油將慢慢揮發而失去不黏性。此外，若鍋具經過洗滌劑的洗滌，因一般清潔劑屬於鹼性，在鹼性狀態下也會讓塗層表面及塗層內的矽油被清潔劑洗掉而失去不黏性。在陶瓷塗料中添加含氟聚合物如聚四氟乙烯或四氟乙烯-全氟烷基乙烯基醚共聚物(PFA)可解決陶瓷塗料長期不黏性的問題，同時也能克服含氟聚合物，如聚四氟乙烯成膜後皮膜太軟，與在高溫下的耐刮性與熱硬度不足等缺陷，添加本發明的聚四氟乙烯與聚矽氧烷的複合材料微粉，與市售的聚四氟乙烯微粉相比，具有更好的相容性及不黏性。

【發明內容】

【0009】本發明一實施例提供之複合材料微粉的形成方法，包括：混合100重量份之含氟聚合物、10至140重量份之矽烷、催化劑、與水，使矽烷於含氟聚合物中原位聚合成聚矽氧烷，且含氟聚合物與聚矽氧烷形成複合材料；乾燥複合材料；以及物理粉碎複合材料，以形成複合材料微粉，其中含氟聚合物與該矽烷之總重與催化劑之重量比介於100:0.1至100:0.0001之間；其中矽烷與水之莫耳比介於1:0.5至1:3之間；其中複合材料微粉之粒徑介於0.1 μm 至15 μm 之間；以及其中複合材料微粉中的含氟聚合物與聚矽氧烷之重量比介於95:5至60:40之間。

【0010】本發明一實施例提供一種複合材料微粉，包括：含氟聚合物；以及聚矽氧烷，其中複合材料微粉之粒徑介於0.1 μm 至15 μm 之間；以及其中含氟聚合物與聚矽氧烷之重量比介於95:5至60:40之間。

【0011】本發明一實施例提供之陶瓷塗料，包括：100重量份的氧化矽溶膠、50重量份至100重量份的第一有機矽烷、0.3重量份至1重量份的催化劑、10重量份至20重量份的矽油、以及10重量份至50重量份的上述複合材料微粉。

【0012】本發明一實施例提供之保護塗層，包括：陶瓷底漆，位於基材上；以及陶瓷面漆，位於陶瓷底漆上，其中陶瓷面漆係上述之陶瓷塗料。

【圖式簡單說明】

【0013】無。

【實施方式】

【0014】本發明提供之複合材料微粉，其粒徑介於0.1 μm 至

15 μ m之間，且具有優異的不黏性。

【0015】本發明亦提供上述複合材料微粉的製備方法，具有步驟簡單、無需熱裂解或輻射裂解、安全環保、與成本較低等優點。

【0016】在本發明一實施例中，複合材料微粉的製備方法包括：將100重量份的含氟聚合物與10~140重量份的矽烷混合均勻。視混合情況可加入適當的溶劑來潤濕含氟聚合物，溶劑沒有特別限定，可實現潤濕含氟聚合物的溶劑皆可，可選用醇類如甲醇、乙醇、異丙醇，或苯類如甲苯或二甲苯。

【0017】在本發明一實施例中，可進一步將10~140重量份的矽烷中的60~80%替換為氧化矽溶膠、矽酸鹽如矽酸鈉、或上述之組合，以進一步提高複合材料的耐熱性。若添加之氧化矽溶膠、矽酸鹽、或上述之組合的添加量過高，則會影響矽烷在含氟聚合物中的反應速率，矽烷在水解縮合的反應過程中容易凝膠。矽烷可滲透至含氟聚合物的孔隙之間，經水解縮合反應(原位聚合)形成網狀結構的聚矽氧烷，可防止含氟聚合物進一步聚集，以達分散含氟聚合物的效果。另一方面，聚矽氧烷可包覆含氟聚合物分子的表面以硬化含氟聚合物分子，使其易於粉碎。若矽烷的用量過高，則所形成的複合微粉中聚矽氧烷量過多，而失去含氟聚合物的特性。若矽烷的用量過低，則其形成之聚矽氧烷不足以包覆含氟聚合物，造成含氟聚合物分散效果不佳，亦造成包覆聚矽氧烷的含氟聚合物不夠脆，而無法以一般的氣流粉碎法製備微粉。

【0018】接著將占含氟聚合物和矽烷總重之0.1~0.0001%重量份的催化劑，催化劑並無特別限定，只要能催化矽烷水解的觸媒

皆可(如硫酸、鹽酸、甲酸、醋酸、檸檬酸、胺類、氫氧化鉀、或氫氧化鈉)加入上述混合物後混合均勻，再加水使矽烷於含氟聚合物中進行原位聚合反應，以形成聚矽氧烷。若催化劑用量過高，則水解縮合反應速率過快，反應不易控制，容易造成矽烷凝膠產生粒子。若催化劑用量過低，則水解縮合反應速率過慢，反應時間過長。水與矽烷的莫耳比介於0.5:1至3:1之間。若水的用量過高，則會造成反應體系相分離；若水的用量過少，則使矽烷水解不充分，殘留過多的矽烷，影響產物效果。

【0019】 在本發明一實施例中，上述原位聚合反應的溫度介於室溫(約25℃)至45℃之間，且反應時間介於4小時至16小時之間。若原位聚合反應的溫度過高及/或反應時間過長，則水解縮合反應不易控制。若原位聚合反應的溫度過低及/或反應時間過短，則矽烷無法充分進行水解縮合反應。

【0020】 在本發明一實施例中，含氟聚合物優選為由四氟乙烯(TFE)單體經懸浮聚合或分散聚合所製備的PTFE，其重均分子量介於200萬至500萬之間，具有較好的不粘黏性，上述PTFE優選由懸浮聚合，因懸浮聚合不使用含氟界面活性劑，因此不含PFOA。上述聚四氟乙烯(PTFE)可進一步包含少量能改善烘烤(熔結)期間之成膜能力的共聚單體改性劑如全氟烯烴，特別是六氟丙烯(HFP)或全氟(烷基乙烯基)醚，特別是其中烷基含有1~5個碳原子，優選為全氟(丙基乙烯基)醚(PPVE)、全氟(甲基乙烯基)醚(PMVE)。此種改性劑的用量不足以讓PTFE具有熔融加工性，而上述共聚物稱為改性PTFE。一般改性劑的用量低於3wt%，優選低於1wt%。

【0021】含氟聚合物也可以是可熔融加工的含氟烯烴的均聚物或共聚物，氫化含氟烯烴的均聚物或共聚物如聚偏氟乙烯(PVDF)、聚氟乙烯(PVF)；氯化含氟烯烴的均聚物或共聚物如聚三氟氯乙烯(PCTFE)、乙烯-三氟氯乙烯共聚物(Ethylene-CTFE, ECTFE)；四氟乙烯(TFE)與氟化單體的共聚物，其中氟化單體的含量足以影響PTFE的性能；或四氟乙烯(TFE)與烯烴單體的共聚物。優選可搭配TFE的共聚單體包括全氟化單體如3~6個碳原子的全氟烯烴和全氟烷基乙烯基醚(PAVE)，其中烷基基團包含1~5個碳原子，尤其是1~3個碳原子。優選的共聚單體包括六氟丙烯(HFP)、全氟乙基乙烯基醚(PEVE)、全氟丙基乙烯基醚(PPVE)、或全氟甲基乙烯基醚(PMVE)。優選的TFE共聚物包括四氟乙烯-全氟烷基乙烯基醚共聚物(TFE/PAVE, PFA)、四氟乙烯-六氟丙烯共聚物(TFE/HFP, FEP)、四氟乙烯-全氟甲基乙烯基醚共聚物(TFE/PMVE, MFA)、四氟乙烯(TFE)與烯烴單體(如乙烯、丙烯)的共聚物如乙烯-四氟乙烯共聚物(Ethylene-TFE, ETFE)。

【0022】含氟聚合物的型態為粉狀或凝聚狀，粒徑在20~260 μm 左右。值得注意的是，上述含氟聚合物完全不含全氟辛酸(PFOA)。

【0023】此外，上述含氟聚合物也包括低分子量含氟聚合物，例如重均分子量在200萬以下的含氟聚合物，也可以用於本發明複合材料微粉的製備中。

【0024】在本發明一實施例中，矽烷為 $\text{R}^1_m\text{R}^2_n\text{Si}(\text{OR}^3)_{4-m-n}$ 、 $\text{R}^4_j\text{R}^5_k\text{SiCl}_{4-j-k}$ 、或上述之組合，其中 m 、 n 、 j 、 k 各自為0或正整數， $m+n=0$ 至2的整數，且 $j+k=0$ 至3的整數。 R^1 、 R^2 、 R^4 、與 R^5 各自擇

自 H、C₁₋₆ 的烷基(如甲基、乙基、丙基、或丁基)、C₃₋₆ 的環烷基(如環戊基或環己基)、C₂₋₆ 的烯基(如乙烯基或丙烯基)、芳香基(如苯基)、鹵化 C₁₋₆ 的烴基(如氯甲基或 γ -氯丙基)、胺基(如 γ -胺丙基)、甲基丙烯醯氧基(如 γ -甲基丙烯醯氧基丙基或 γ -縮水甘油醚氧基丙基)、環氧基(如 3,4-環氧環己烷乙基)、巰基(如 γ -巰丙基)、硫基、脲基(如 γ -脲丙基)、或異氰酸基(如 γ -異氰酸基丙基)。R³ 係 C₁₋₃ 的烷基如甲基、乙基、或丙基。在本發明一實施例中，矽烷可為甲基三甲氧基矽烷、甲基三乙氧基矽烷、苯基三甲氧基矽烷、苯基三乙氧基矽烷、正矽酸乙酯、聚矽酸乙酯(TEOS-40)、正矽酸甲酯、 γ -胺丙基三乙氧基矽烷、N-(β -胺乙基)- γ -胺丙基三甲氧基矽烷、3-縮水甘油醚氧基丙基三甲氧基矽烷、2-(3,4-環氧環己烷)乙基三甲氧基矽烷、3-(甲基丙烯醯氧)丙基三甲氧基矽烷、 γ -巰丙基三甲氧基矽烷、 γ -脲丙基三乙氧基矽烷、 γ -異氰酸基丙基三乙氧基矽烷、四氯矽烷、甲基三氯矽烷、苯基三氯矽烷、甲基苯基二氯矽烷、乙烯基三氯矽烷、或上述的組合。

【0025】 接下來，乾燥聚矽氧烷與含氟聚合物的混合物。舉例來說，可先升溫除水混合物至無水分脫出為止，再將以 100 目濾布過濾混合物得濕粉。接著將濕粉於 150℃ 至 300℃ 下烘乾 0.5 小時至 4 小時即得乾粉。秤重乾粉可得矽含量，公式如下式所示：

$$\text{聚矽氧烷}\% = [(\text{乾粉重} - \text{含氟聚合物重}) / \text{乾粉重}] \times 100\%$$

【0026】 最後物理粉碎乾粉如氣流粉碎，即可得複合材料微粉。複合材料微粉之粒徑介於 0.1 μm 至 15 μm 之間，其含氟聚合物與聚矽氧烷之重量比介於 95:5 至 60:40 之間，且複合材料微粉中的含氟聚合物之重均分子量與一開始採用之含氟聚合物(原位聚合

矽烷前)之重均分子量實質上相同。上述物理粉碎法如氣流粉碎分級法只會粉碎複合材料，而不會裂解其中的含氟聚合物。

【0027】 在本發明一實施例中，上述複合材料微粉可應用於陶瓷塗料中。含有本發明的聚四氟乙烯與聚矽氧烷的複合材料微粉的陶瓷塗料具有良好的密著性、冷熱硬度、耐磨性、及長期不黏性。陶瓷塗料可作為陶瓷面漆使用，其與陶瓷底漆具有良好的密著性。將陶瓷塗料噴塗於陶瓷底漆上後，所形成的保護塗層具有良好的長期不黏性，可應用於需要離型性或疏水性的保護塗層。

【0028】 在本發明一實施例中，陶瓷塗料包括100重量份的氧化矽溶膠、50重量份至100重量份的有機矽烷、0.3重量份至1重量份的催化劑、10重量份至20重量份的矽油、以及10重量份至50重量份的上述複合材料微粉的混合物。

【0029】 氧化矽溶膠為水溶性的二氧化矽，主要作用是提供 SiO_2 粒子，增加陶瓷網路的強度及硬度。在本發明一實施例中，氧化矽溶膠的固含量介於20%至50%之間，且氧化矽溶膠中的固體粒徑介於10nm至50nm之間。上述氧化矽溶膠可經鈉離子穩定、鉍離子穩定、或氧化鋁處理。若氧化矽溶膠的固含量過低，則所形成的陶瓷塗料因含水量過高，操作性不好且容易開花。若氧化矽溶膠的固含量過高，則氧化矽溶膠不穩定，容易產生粒子。

【0030】 有機矽烷可為甲基三甲基氧基矽烷、甲基三乙氧基矽烷、或上述之組合。在本發明一實施例中，有機矽烷為甲基三甲基氧基矽烷。除了上述有機矽烷外，可添加5重量份至10重量份的其他有機矽烷，比如四甲氧基矽烷、四乙氧基矽烷、二甲基二甲氧基矽烷、二甲基二乙氧基矽烷、或苯基三甲氧基矽烷，以調

整塗層的軟硬度。有機矽烷可與氧化矽溶膠形成氧化矽溶膠-凝膠。若有機矽烷的用量過高，則在烘烤的過程中易產生過多水或醇類，使脫水或脫醇後的塗膜收縮過大，使塗膜易產生龜裂甚至掉漆。若有機矽烷的用量過低，則塗膜與陶瓷底漆密著性不佳，且容易掉漆。

【0031】催化劑包括甲酸、醋酸、鹽酸、檸檬酸、甲酸甲酯、乙酰乙酸乙酯、馬來酸酐、磷酸、或上述之組合。催化劑可加速有機矽烷的水解速度，以及有機矽烷的水解物與氧化矽溶膠的反應速度。若催化劑的用量太高，有機矽烷與氧化矽溶膠的反應pH值將低於4.0。若催化劑的用量太低，有機矽烷與氧化矽溶膠的反應pH值將高於6.5。催化劑的用量太高或太低均會讓陶瓷塗料無光澤，與陶瓷底漆密著變差，甚至粉化塗膜。

【0032】本發明所採用的矽油為羥基矽油，在25℃的黏度為100~20000cps，可提高塗層的不黏性。若陶瓷塗料需與食品接觸，矽油擇自可與食品接觸的矽油。

【0033】在本發明一實施例中，可進一步添加20至60重量份的色粉至陶瓷塗料中。色粉可調整陶瓷塗料的顏色，使其具有裝飾作用。色粉可為各種顏色的無機色粉，比如白色粉如鈦白粉或硫化鋅；黑色粉如銅鉻錳氧化物、鈷鐵鉻氧化物、銅錳氧化物、錳鐵氧化物、或氧化鐵；黃色粉如鈦黃或鉍黃；綠色粉如鈷綠或氧化鉻綠；藍色粉如鈷鉻鋁氧化物等。色粉可單獨使用或混合使用。若陶瓷塗料需與食品接觸，色粉選擇為可與食品接觸的色粉。

【0034】上述陶瓷塗料的製造方法如下。先將氧化矽溶膠、色粉、混合在一起研磨6小時，再加入複合材料微粉繼續研磨2小

時，再用100目濾網過濾作為A劑。接著將有機矽烷與催化劑、矽油混合作為B劑。將A劑及B劑置於密閉容器中，熟化3~8小時，即形成陶瓷塗料。

【0035】形成於基材上的保護塗層包括一陶瓷底漆和一陶瓷面漆，其中陶瓷底漆可為一般市售或自行調配的陶瓷底漆而無特別限制，而陶瓷面漆為前述的陶瓷塗料。

【0036】一般市售的陶瓷底漆塗料是由氧化矽溶膠、色粉、功能性陶瓷粉、填充料、矽烷、觸媒、助劑如防開花劑、流平劑、流變劑所組成，必要時可以加入適當溶劑如乙醇、異丙醇、乙二醇單丁醚等溶劑。本發明實施例中的底漆配方即一般陶瓷塗料底漆配方。

【0037】保護塗層的製備方法如下。首先塗佈陶瓷底漆塗料於噴砂、粗化、及除油處理後的基材表面上。接著將陶瓷塗料面漆直接塗佈於陶瓷底漆上，以100℃至180℃烘烤1分鐘至10分鐘後，再以280℃至320℃烘烤10分鐘至20分鐘，最後於室溫下冷卻。上述陶瓷塗料可噴塗在耐400℃以上的基材，比如非金屬基材如玻璃或陶瓷，或金屬基材如鋁、鋁合金、陽極氧化鋁、鑄鋁、鑄鐵、不銹鋼、或碳鋼。上述塗佈方法可為噴塗、浸塗、或滾塗。

【0038】上述不黏性的保護塗層可應用於廚房用具如炒鍋、平底鍋、油炸鍋、電鍋、三明治烤盤、蛋糕盤、或烤架等，亦可應用於工業用具如熱交換器、模具、輸送帶、閥門、雪鏟、或滾輪表面等。

【0039】本發明所提供的陶瓷塗料具有良好的冷熱硬度、耐腐蝕性、及與陶瓷底漆具有良好的密著性。陶瓷塗料的表面硬度

達到5~6H，可延長磨損時間。在陶瓷底漆上塗佈含氟聚合物複合材料微粉陶瓷塗料面漆後，形成的保護塗層具有良好的長期不黏性。陶瓷塗料中的含氟聚合物複合材料微粉無PFOA，安全環保。

【0040】 爲了使本領域的普通技術人員更清楚地理解本發明的特徵，現列舉下述實施例。

【0041】 本發明所用的藥品名稱及來源列舉如下，但不僅限於所列藥品：

【0042】 (1)含氟聚合物粉：

PTFE粉：中昊晨光化工研究院有限公司所售之CGM 031B，平均粒徑介於70 μ m至90 μ m之間；CGM 031C，平均粒徑介於130 μ m至260 μ m之間；CGM 16(F)，平均粒徑介於25 μ m；

PFA粉：蘇威公司(Solvay Solexis)所售的Hyflon® PFA P7010，平均粒徑25 μ m；

【0043】 (2)市售含氟聚合物微粉：

PTFE：3M公司所售之Dyneon™ PTFE TF 9207Z，平均粒徑爲4 μ m。

【0044】 (3)矽油：道康寧公司所售的XIAMETER® PMX-0156，黏度爲100cps；瓦克化學公司所售的Polymer FD 6，黏度爲6000cps；Polymer FD 20，黏度爲20000cps。

【0045】 (4)陶瓷底漆

成分	重量份
氧化矽溶膠	100
銅錳鐵氧化物	45

氧化鋁	50
碳化矽	12
乙二醇單丁醚	5
甲基三甲氧基矽烷	90
甲酸	0.6
矽油	2.6
總共	305.2

【0046】 下述實施例1至5為含氟聚合物之複合材料微粉的製備。

【0047】 實施例1（包含PTFE的複合材料微粉）

在反應容器中加入1000g PTFE粉(CGM 031B)，加入適量的甲醇，攪拌使PTFE粉全部潤濕，然後加入100g苯基三甲氧基矽烷攪拌均勻，再加入0.01g濃硫酸作催化劑混合均勻，最後加入10g水，控制反應溫度不超過45℃反應4小時。

【0048】 將上述混合液升溫至沸騰以除去水分，然後用100目濾布過濾得濕粉，於150℃烘乾濕粉4小時後得乾粉(秤重1053g)。經氣流粉碎分級乾粉，即得粒徑10 μ m含PTFE的複合材料微粉。

【0049】 實施例2（包含PTFE的複合材料微粉）

在反應容器中加入1000g PTFE粉(CGM 031C)，然後加入300g苯基三甲氧基矽烷和600g矽酸鈉攪拌均勻，再加入1g鹽酸作催化劑混合均勻，最後加入120g水，控制反應溫度不超過45℃反應6小時。

【0050】 將上述混合液升溫至沸騰以除去水分，然後用100目

濾布過濾得濕粉，於200℃烘乾濕粉3小時後得乾粉(秤重1430g)。經氣流粉碎分級乾粉，即得粒徑1 μ m含PTFE的複合材料微粉。

【0051】 實施例3 (包含PTFE的複合材料微粉)

在反應容器中加入1000g PTFE粉(CGM 16(F))，然後加入1400g甲基三甲氧基矽烷攪拌均勻，再加入0.003g鹽酸作催化劑混合均勻，最後加入550g水，控制反應溫度不超過45℃反應16小時。

【0052】 將上述混合液升溫至沸騰以除去水分，然後用100目濾布過濾得濕粉，於250℃下烘乾濕粉2小時後得乾粉(秤重1667g)。經氣流粉碎分級乾粉，即得粒徑4 μ m含PTFE的複合材料微粉。

【0053】 實施例4 (包含PTFE的複合材料微粉)

在反應容器中加入1000g PTFE粉(CGM 031B)，然後加入550g正矽酸乙酯攪拌均勻，再加入1.2g濃硫酸作催化劑混合均勻，最後加入95g水，控制反應溫度不超過45℃反應12小時。

【0054】 將上述混合液升溫至沸騰除去水分，然後用100目濾布過濾得濕粉，於300℃下烘乾濕粉1小時後得乾粉(秤重1250g)。經氣流粉碎分級乾粉，即得粒徑15 μ m含PTFE的複合材料微粉。

【0055】 實施例5 (包含PFA的複合材料微粉)

在反應容器中加入1000g PFA粉(Hyflon® PFA P7010)，然後加入400g苯基三氯矽烷攪拌均勻，再加入1.4g鹽酸作催化劑混合均勻，最後加入20g水，控制反應溫度不超過45℃反應8小時。

【0056】 將上述混合液升溫至沸騰以除去水分，然後用100目濾布過濾得濕粉，於300℃下烘乾濕粉0.5小時後得乾粉(秤重1176g)。經氣流粉碎分級乾粉，即得粒徑8 μ m含PFA的複合材料微

粉。

【0057】 表 1

		實施例 1	實施例 2	實施例 3	實施例 4	實施例 5
含氟聚合 物	CGM 031B	1000	0	0	1000	0
	CGM 031C	0	1000	0	0	0
	CGM 16(F)	0	0	1000	0	0
	Hyflon® PFA P7010	0	0	0	0	1000
矽烷	苯基三甲氧基矽 烷	100	300	0	0	0
	甲基三甲氧基矽 烷	0	0	1400	0	0
	正矽酸乙酯	0	0	0	550	0
	苯基三氯矽烷	0	0	0	0	400
	矽酸鈉	0	600	0	0	0
水		10	120	550	95	20
催化劑	濃硫酸	0.01	0	0	1.2	0
	鹽酸	0	1	0.003	0	1.4
聚矽氧烷含量 (%)		5	30	40	20	15
粒徑 (μm)		10	1	4	15	8

【0058】 下述實施例 6 至 11 與比較例 1 至 2 為陶瓷塗料及保護塗層的製備。

【0059】 實施例 6

將100g氧化矽溶膠、20g鈦白粉、與10g銅鉻錳氧化物混合在一起研磨6小時後，再加入20g如實施例1所製備的含PTFE之複合材料微粉，繼續研磨2小時，用100目濾網過濾作為A劑。將50g甲基三甲氧基矽烷和0.3g甲酸、15g矽油(XIAMETER® PMX-0156)混合作為B劑。將A劑和B劑置於密閉容器中熟化3小時後，即形成陶瓷塗料。將陶瓷底漆塗料噴塗到經過噴砂、粗化、及除油處理後的鐵鍋表面，再噴上陶瓷塗料作陶瓷面漆，以100℃烘烤10分鐘後，再以300℃烘烤10分鐘後冷卻，即形成保護塗層。

【0060】 實施例7

將100g氧化矽溶膠與40g銅鉻錳氧化物混合在一起研磨6小時後，再加入40g實施例2所製備的含PTFE之複合材料微粉，繼續研磨2小時，用100目濾網過濾作為A劑。將70g甲基三乙氧基矽烷和1g甲酸、5g矽油(XIAMETER® PMX-0156)、5g矽油(Polymer FD 20)混合作為B劑。將A劑和B劑置於密閉容器中熟化8小時後，即形成陶瓷塗料。將陶瓷底漆塗料噴塗到經過噴砂、粗化、及除油處理後的鐵鍋表面，再噴上陶瓷塗料作陶瓷面漆，以100℃烘烤10分鐘後，再以300℃烘烤10分鐘後冷卻，即形成保護塗層。

【0061】 實施例8

將100g氧化矽溶膠與45g銅鉻錳氧化物混合在一起研磨6小時後，再加入10g實施例3所製備的含PTFE之複合材料微粉，繼續研磨2小時，用100目濾網過濾作為A劑。將50g甲基三甲氧基矽烷、15g甲基三乙氧基矽烷、和0.8g醋酸、20g矽油(XIAMETER® PMX-0156)混合作為B劑。將A劑和B劑置於密閉容器中熟化3小時後，即形成陶瓷塗料。將陶瓷底漆塗料噴塗到經過噴砂、粗化、

及除油處理後的鐵鍋表面，再噴上陶瓷塗料作陶瓷面漆，以100℃烘烤10分鐘後，再以300℃烘烤10分鐘後冷卻，即形成保護塗層。

【0062】 實施例9

將100g氧化矽溶膠、15g鈦白粉、與20g銅鉻錳氧化物混合在一起研磨6小時後，再加入30g實施例4所製備的含PTFE之複合材料微粉，繼續研磨2小時，用100目濾網過濾作為A劑。將50g甲基三甲氧基矽烷、5g苯基三甲氧基矽烷和0.6g醋酸、15g矽油(Polymer FD 6)混合作為B劑。將A劑和B劑置於密閉容器中熟化3小時後，即形成陶瓷塗料。將陶瓷底漆塗料噴塗到經過噴砂、粗化、及除油處理後的鐵鍋表面，再噴上陶瓷塗料作陶瓷面漆，以100℃烘烤10分鐘後，再以300℃烘烤10分鐘後冷卻，即形成保護塗層。

【0063】 實施例10

將100g氧化矽溶膠與50g銅鉻錳氧化物混合在一起研磨6小時後，再加入30g實施例5所製備的含PFA之複合材料微粉，繼續研磨2小時，用100目濾網過濾作為A劑。將70g甲基三甲氧基矽烷、10g苯基三甲氧基矽烷和0.8g醋酸、15g矽油(Polymer FD 6)混合作為B劑。將A劑和B劑置於密閉容器中熟化3小時後，即形成陶瓷塗料。將陶瓷底漆塗料噴塗到經過噴砂、粗化、及除油處理後的鐵鍋表面，再噴上陶瓷塗料作陶瓷面漆，以100℃烘烤10分鐘後，再以300℃烘烤10分鐘後冷卻，即形成保護塗層。

【0064】 實施例11

將100g氧化矽溶膠、20g鈦白粉、與35g銅鉻錳氧化物混合在一起研磨6小時後，再加入20g實施例1所製備的含PTFE之複合材

料微粉、30g實施例5所製備的含PFA之複合材料微粉，繼續研磨2小時，用100目濾網過濾作為A劑。將100g甲基三甲氧基矽烷和1g醋酸、10g矽油(XIAMETER® PMX-0156)混合作為B劑。將A劑和B劑置於密閉容器中熟化3小時後，即形成陶瓷塗料。將陶瓷底漆塗料噴塗到經過噴砂、粗化、及除油處理後的鐵鍋表面，再噴上陶瓷塗料作陶瓷面漆，以100℃烘烤10分鐘後，再以300℃烘烤10分鐘後冷卻，即形成保護塗層。

【0065】 比較例1

將100g氧化矽溶膠、20g鈦白粉、與10g銅鉻錳氧化物混合在一起研磨6小時後，用100目濾網過濾作為A劑。將50g甲基三甲氧基矽烷和0.3g甲酸混合作為B劑。將A劑和B劑置於密閉容器中熟化3小時後，再將熟化後的產物與15g矽油(XIAMETER® PMX-0156)混合均勻，即形成陶瓷塗料。將陶瓷底漆塗料噴塗到經過噴砂、粗化、及除油處理後的鐵鍋表面，再噴上陶瓷塗料作陶瓷面漆，以100℃烘烤10分鐘後，再以300℃烘烤10分鐘後冷卻，即形成保護塗層。

【0066】 比較例2

將100g氧化矽溶膠、20g鈦白粉、與10g銅鉻錳氧化物混合在一起研磨6小時後，再加入20g市售PTFE微粉(Dyneon™ PTFE TF 9207Z)，繼續研磨2小時，用100目濾網過濾作為A劑。將50g甲基三甲氧基矽烷和0.3g甲酸、15g矽油(XIAMETER® PMX-0156)混合作為B劑。將A劑和B劑置於密閉容器中熟化3小時後，即形成陶瓷塗料。將陶瓷底漆塗料噴塗到經過噴砂、粗化、及除油處理後的鐵鍋表面，再噴上陶瓷塗料作陶瓷面漆，以100℃烘烤10分鐘後，

再以300℃烘烤10分鐘後冷卻，即形成保護塗層。

【0067】 表2為實施例6至11和比較例1至2所製備的保護塗層的性能表，其量測方式如下：

【0068】 (1)塗層硬度測試

按照標準ASTM D 3363所述方法測試。

【0069】 (2)不黏性測試

將試樣置於定電壓為220V，輸出功率為1000W的日用電熱盤上加熱，用精確度不低於2.5級的表面溫度計測量，內塗層表面溫度在140℃-170℃時，將一隻新鮮雞蛋破殼後放入鍋內，不加放植物性食用油或其他脂肪油，待蛋白基本凝固(試樣內表面溫度不得超過210℃)。用非金屬鏟取出雞蛋，能用軟布揩清塗層表面為合格，稱為1個迴圈；重複上述步驟，一直到不沾測試失敗，記錄次數。

【0070】 表2

		實施 例 6	實施 例 7	實施 例 8	實施 例 9	實施 例 10	實施 例 11	比較 例 1	比較 例 2
氧化矽溶膠		100	100	100	100	100	100	100	100
矽 烷	甲基三甲基氧基 矽烷	50	0	50	60	70	100	50	50
	甲基三乙氧基矽 烷	0	70	15	0	0	0	0	0
	苯基三甲氧基矽 烷	0	0	0	5	10	0	0	0
色 粉	鈦白粉	20	0	0	15	0	20	20	20
	銅鉻錳氧化物	10	40	45	20	50	35	10	10

含氟聚合物之複合材料	含 PTFE 之複合材料微粉(實施例 1)	20	0	0	0	0	20	0	0
	含 PTFE 之複合材料微粉(實施例 2)	0	40	0	0	0	0	0	0
	含 PTFE 之複合材料微粉(實施例 3)	0	0	10	0	0	0	0	0
	含 PTFE 之複合材料微粉(實施例 4)	0	0	0	30	0	0	0	0
	含 PFA 之複合材料微粉(實施例 5)	0	0	0	0	30	30	0	0
催化劑	甲酸	0.3	1	0	0	0	0	0.3	0.3
	醋酸	0	0	0.8	0.6	0.8	1	0	0
矽油	PMX-0156	15	5	20	0	0	10	15	15
	Polymer FD 6	0	0	0	15	15	0	0	0
	Polymer FD 20	0	5	0	0	0	0	0	0
PTFE TF 9207Z		0	0	0	0	0	0	0	20
陶瓷底漆		有	有	有	有	有	有	有	有
性能									
硬度	冷	6H	6H	7H	7H	7H	5H	9H	6H
	熱 (180°C)	4H	4H	5H	5H	5H	4H	9H	4H
	熱 (220°C)	3H	3H	4H	4H	4H	3H	9H	3H
不黏性(迴圈)		150	200	150	200	180	180	60	90

【0071】 由表2可知，本發明的實施例6至11的保護塗層與一般習知的水性聚四氟乙烯塗層相比具有較高的冷硬度與熱硬度。

一般習知的聚四氟乙烯不黏塗料的冷硬度為1~3H，220℃時熱硬度為F~H；與比較例1至2的保護塗層相比，本發實施例之保護塗層有較佳的長期不黏性。

【0072】 雖然本發明已以數個較佳實施例揭露如上，然其並非用以限定本發明，任何熟習此技藝者，在不脫離本發明之精神和範圍內，當可作任意之更動與潤飾，因此本發明之保護範圍當視後附之申請專利範圍所界定者為準。

【符號說明】

【0073】 無。

申請專利範圍

1.一種複合材料微粉，包括：

含氟聚合物；以及

聚矽氧烷，

其中該複合材料微粉之粒徑介於 $0.1\mu\text{m}$ 至 $15\mu\text{m}$ 之間；以及

其中該含氟聚合物與該聚矽氧烷之重量比介於95:5至60:40之間。

2.如申請專利範圍第1項所述之複合材料微粉，其中該聚矽氧烷係由矽烷於該含氟聚合物中原位聚合，且該矽烷為 $\text{R}^1_m\text{R}^2_n\text{Si}(\text{OR}^3)_{4-m-n}$ 、 $\text{R}^4_j\text{R}^5_k\text{SiCl}_{4-j-k}$ 、或上述之組合，其中 m 、 n 、 j 、 k 各自為0或正整數， $m+n=0$ 至2的整數，且 $j+k=0$ 至3的整數；

其中 R^1 、 R^2 、 R^4 、與 R^5 各自擇自H、 C_{1-6} 的烷基、 C_{3-6} 的環烷基、 C_{2-6} 的烯基、芳香基、鹵化 C_{1-6} 的烴基、胺基、甲基丙烯醯氧基、環氧基、巰基、硫基、脲基、或異氰酸基；以及

R^3 係 C_{1-3} 的烷基。

3.一種陶瓷塗料，包括：

100重量份的氧化矽溶膠、50重量份至100重量份的第一有機矽烷、0.3重量份至1重量份的催化劑、10重量份至20重量份的矽油、以及10重量份至50重量份的申請專利範圍第1項所述之複合材料微粉。

4.如申請專利範圍第3項所述之陶瓷塗料，其中該氧化矽溶膠的固含量介於20%至50%之間，且該氧化矽溶膠中的固體粒徑介於10nm至50nm之間。

5.如申請專利範圍第3項所述之陶瓷塗料，其中該第一有機矽烷包括甲基三甲氧基矽烷、甲基三乙氧基矽烷、或上述之組合。

6.如申請專利範圍第3項所述之陶瓷塗料，更包括5重量至10重量份的第二有機矽烷，且該第二有機矽烷包括四甲氧基矽烷、四乙氧基矽烷、二甲基二甲氧基矽烷、二甲基二乙氧基矽烷、苯基三甲氧基矽烷、或上述之組合。

7.如申請專利範圍第3項所述之陶瓷塗料，其中該催化劑包括甲酸、醋酸、鹽酸、檸檬酸、甲酸甲酯、乙醯乙酸乙酯、馬來酸酐、或上述之組合。

8.如申請專利範圍第3項所述之陶瓷塗料，更包括20至60重量份的色粉。

9. 一種保護塗層，包括：

一陶瓷底漆，位於一基材上；以及

一陶瓷面漆，位於該陶瓷底漆上，

其中該陶瓷面漆係申請專利範圍第3項所述之陶瓷塗料。

10. 一種複合材料微粉的形成方法，包括：

混合100重量份之含氟聚合物、10至140重量份之矽烷、催化劑、與水，使該矽烷於該含氟聚合物中原位聚合成聚矽

氧烷，且該含氟聚合物與該聚矽氧烷形成一複合材料；

乾燥該複合材料；以及

物理粉碎該複合材料，以形成一複合材料微粉，

其中該含氟聚合物與該矽烷之總重與該催化劑之重量比介於100:0.1至100:0.0001之間；

其中該矽烷與水之莫耳比介於1:0.5至1:3之間；

其中該複合材料微粉之粒徑介於0.1 μm 至15 μm 之間；

以及

其中該複合材料微粉中的該含氟聚合物與該聚矽氧烷之重量比介於95:5至60:40之間。

11.如申請專利範圍第10項所述之複合材料微粉的形成方法，其中該含氟聚合物包括聚四氟乙烯(PTFE)，其重均分子量介於200萬至500萬之間。

12.如申請專利範圍第11項所述之複合材料微粉的形成方法，其中該聚四氟乙烯(PTFE)進一步包含共聚單體改性劑。

13.如申請專利範圍第10項所述之複合材料微粉的形成方法，其中該含氟聚合物包括含氟烯烴的均聚物或共聚物、氫化含氟烯烴的均聚物或共聚物、氯化含氟烯烴的均聚物或共聚物、四氟乙烯(TFE)與氟化單體的共聚物、或四氟乙烯(TFE)與烯烴單體的共聚物。

14.如申請專利範圍第10項所述之複合材料微粉的形成方法，其中該矽烷為 $\text{R}^1_m\text{R}^2_n\text{Si}(\text{OR}^3)_{4-m-n}$ 、 $\text{R}^4_j\text{R}^5_k\text{SiCl}_{4-j-k}$ 、或上述

之組合，其中 m 、 n 、 j 、 k 各自為 0 或正整數， $m+n=0$ 至 2 的整數，且 $j+k=0$ 至 3 的整數；

其中 R^1 、 R^2 、 R^4 、與 R^5 各自擇自 H、 C_{1-6} 的烷基、 C_{3-6} 的環烷基、 C_{2-6} 的烯基、芳香基、鹵化 C_{1-6} 的烴基、胺基、甲基丙烯醯氧基、環氧基、巯基、硫基、脲基、或異氰酸基；以及

R^3 係 C_{1-3} 的烷基。

15. 如申請專利範圍第 10 項所述之複合材料微粉的形成方法，其中使矽烷於含氟聚合物中原位聚合成聚矽氧烷的溫度介於室溫至 45°C 之間，且時間介於 4 小時至 16 小時之間。