



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101024736 B

(45) 授权公告日 2011.03.30

(21) 申请号 200710005192.5

C08K 3/22(2006.01)

(22) 申请日 2007.02.15

(56) 对比文件

(30) 优先权数据

CN 1561376 A, 2005.01.05, 全文.

102006007888.8 2006.02.21 DE

DE 19952383 A, 2001.05.17, 摘要.

(73) 专利权人 赢创德固赛有限公司

JP 2005023313 A, 2005.01.27, 说明书第 00

地址 德国埃森

20, 0027, 0043, 0044, 0048, 00580063, 0064 段.

WO 2004096941 A1, 2004.11.11, 全文.

(72) 发明人 沃尔夫冈·洛茨 加布里埃莱·佩莱
维尔纳·威尔 萨沙·赖茨

审查员 谷云飞

(74) 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司
72002

代理人 程大军

(51) Int. Cl.

C09C 3/08(2006.01)

C09C 1/40(2006.01)

C08K 9/00(2006.01)

C08L 61/28(2006.01)

B32B 27/00(2006.01)

权利要求书 2 页 说明书 7 页 附图 1 页

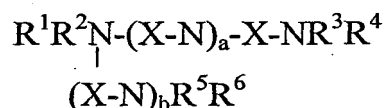
(54) 发明名称

包含氧化铝的分散体、包含这种分散体和三聚氰胺树脂的制备物以及通过这种制备物制备的固化产品

(57) 摘要

包含氧化铝和水的分散体,其中氧化铝以 BET 表面积为 $20 \sim 200\text{m}^2/\text{g}$ 的聚集原生颗粒的形式存在,并且在分散体中具有平均的、基于体积的小于 100nm 的聚集体直径;利用有机膦酸和/或其盐对氧化铝进行改性,其中表面完全或部分被改变,有机膦酸带有至少一个氨基和/或羟基;并且氧化铝以基于分散体总量 $20 \sim 70\text{wt.}\%$ 的含量存在。包含这种分散体和三聚氰胺树脂的制备物。由制备物可得到的固化产品。分散体、制备物或固化产品用于制备层压制品的用途。

1. 包含氧化铝和水的分散体,其特征在于氧化铝
 - 以 BET 表面积为 $20 \sim 200\text{m}^2/\text{g}$ 的聚集原生颗粒的形式存在,并且在分散体中具有平均的、基于体积的小于 100nm 的聚集体直径,
 - 被有机膦酸和 / 或其盐表面改性,其中
 - 表面完全或部分被改变,
 - 有机膦酸带有至少一个氨基和 / 或羟基基团,
 - 而且以基于分散体总重量 $20 \sim 70\text{wt. \%}$ 的含量存在,并且
 - 该分散体的 pH 值为 $7 \sim 10$ 。
2. 依照权利要求 1 的分散体,其特征在于氧化铝颗粒的 BET 表面积为 $50 \sim 150\text{m}^2/\text{g}$ 。
3. 依照权利要求 1 或 2 的分散体,其特征在于分散体中氧化铝颗粒基于体积的聚集直径为 $40 \sim 90\text{nm}$ 。
4. 依照权利要求 1 或 2 的氧化铝分散体,其特征在于氧化铝粉末源于热解法。
5. 依照权利要求 1 或 2 的分散体,其特征在于有机膦酸具有依照以下通式的结构:



其中 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 每个相互独立 = H 或 $\text{CH}_2-\text{PO}(\text{OH})_2$, X = 直链或支链的 C_1-C_{10} 烷基残基, a 和 b 每个相互独立, 为 $0-2500$ 。

6. 依照权利要求 1 或 2 的分散体,其特征在于有机膦酸具有依照以下通式的结构:

$$\text{H}_2\text{N}-\text{R}^3\text{CR}^2\text{R}^1\text{PO}(\text{OH})_2$$
 其中 R^1 = 含有 $1 \sim 4$ 个 C 原子的烷基、含有 $6 \sim 10$ 个 C 原子的芳基或 $-\text{PO}(\text{OH})_2$,
 R^2 = 含有 $1 \sim 4$ 个 C 原子的烷基或含有 $6 \sim 10$ 个 C 原子的芳基,
 R^3 = 含有 $1 \sim 6$ 个 C 原子的亚烷基,或者
 R^1 和 R^3 和与它们连接的 C 原子一起形成芳环,在这种情况下不存在 R^2 。
7. 依照权利要求 1 或 2 的分散体,其特征在于有机膦酸选自 $\text{HOCH}_2-\text{CH}(\text{OH})\text{PO}(\text{OH})_2$ 、 $(\text{HO})_2\text{OP}-\text{CH}(\text{OH})-\text{PO}(\text{OH})_2$ 、 $(\text{HO})_2\text{OP}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})\text{PO}(\text{OH})_2$ 和 / 或 $\text{HO}_2\text{C}-\text{CR}(\text{OH})\text{PO}(\text{OH})_2$, 其中 R = 甲基、乙基、丙基或丁基。
8. 依照权利要求 1 或 2 的分散体,其特征在于有机膦酸或其盐的含量为 $0.2 \sim 7.5 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ 氧化铝表面积。
9. 依照权利要求 1 或 2 的分散体,其特征在于它包含一种或几种具有硅烷醇基团的化合物或在水分散体中通过水解形成这些化合物。
10. 依照权利要求 9 的分散体,其特征在于具有硅烷醇基团的化合物的含量为 $0.2 \sim 5 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ 氧化铝表面积。
11. 依照权利要求 1 或 2 的分散体,其特征在于它包含至少一种羟基羧酸和 / 或其盐。
12. 依照权利要求 11 的分散体,其特征在于羟基羧酸和 / 或其盐的含量为 $0.1 \sim 5.5 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ 氧化铝表面积。
13. 依照权利要求 1 或 2 的分散体,其特征在于它还包含硬质物质,所述硬质物质具有至少 6 莫氏硬度的并且具有在分散体中大于氧化铝颗粒的平均粒径。
14. 用于制备依照权利要求 1 ~ 13 之一的分散体的方法,其特征在于将

- 一种或几种有机膦酸和 / 或其盐
 - 任选地一种或几种具有硅烷醇基团的化合物或者在水分散体中通过水解而形成这些基团的化合物
 - 任选地一种或几种羟基羧酸和 / 或其盐
- 首先放置在水中,
- 一次性、分段或连续加入氧化铝,
 - 并且通过超过 $1000\text{KJ}/\text{m}^3$ 的能量输入分散, 然后
 - 任选地加入一种或几种具有碱作用的物质, 直到 pH 值为 $7 \sim 10$, 并且
 - 任选地在搅拌下加入硬质物质。
15. 包含依照权利要求 1 ~ 13 之一的分散体和一种或几种三聚氰胺树脂的制备物。
16. 依照权利要求 15 的制备物, 其特征在于制备物中三聚氰胺树脂的含量为基于制备物总量的 $25 \sim 75\text{wt. \%}$ 。
17. 依照权利要求 15 或 16 的制备物, 其特征在于重量比 (氧化铝 + 硬质物质) / 三聚氰胺树脂为 $1 : 10 \sim 3 : 1$ 。
18. 用于制备依照权利要求 15 ~ 17 之一的制备物的方法, 其特征在于将依照权利要求 1 ~ 13 之一的分散体在搅拌下加入到三聚氰胺树脂的水溶液中。
19. 通过将依照权利要求 15 ~ 17 之一的制备物和任选地一种酸或在热处理时形成酸的化合物的混合物涂在基体上, 然后去除水, 随后通过热处理固化而得到的固化产品。
20. 依照权利要求 1 ~ 13 之一的分散体或依照权利要求 15 ~ 17 之一的制备物或依照权利要求 19 的固化产品用于制备层压制品的用途。

包含氧化铝的分散体、包含这种分散体和三聚氰胺树脂的 制备物以及通过这种制备物制备的固化产品

技术领域

- [0001] 本发明涉及一种包含氧化铝的分散体以及其制备方法。
- [0002] 本发明还涉及一种包含这种分散体的含三聚氰胺树脂的制备物以及其制备方法。
- [0003] 本发明也涉及一种通过这种制备物而硬化的产品。

背景技术

[0004] 对家具或地板表面进行外观装饰以及在层压制品应用过程中它们对机械、热和化学应力敏感性的降低是众所周知的。例如,这里可提到的是对划痕和污点敏感性的降低。层压制品还应该尽可能地透明。

[0005] 层压制品通常由一层或几层浸有热固化合成树脂的纸层组成。并且,通常将硬质物质加入到顶层的纸层中以试图进一步增加层压制品的耐划痕和抗磨损性。为此,氧化铝被证明是一种特别适宜的硬质物质。

[0006] WO 01/53387 中公开了的制备,其具有宏观结构的可固化涂层起始于包含辐照固化树脂、引发剂以及如以纳米尺度氧化铝颗粒为例的流变调节剂的涂层混合物。为此,将氧化铝颗粒以粉末的形式、1 ~ 40wt. % 的含量加入到涂层混合物中。此外,也可以将偶联剂加入到涂层混合物中,以改善氧化铝颗粒在涂层混合物中的分布并确保在固化涂层中好的结合。当这种涂层混合物包含高含量的颗粒时,涂层混合物中颗粒的均匀分布是一个问题。然而,为了固化涂层的高机械稳定性,尽可能高含量的氧化铝颗粒是优选的。而且,在涂层混合物中粘度随氧化铝颗粒的含量而增加。在 WO 01/53387 中,明白地公开了涂层混合物中高达 40wt. % 的氧化铝含量,然而,在这么高的含量下,涂层混合物目前还几乎无法操作。

[0007] EP-A-1252239 公开了氧化铝粉末和分散体在制造层压制品中的应用。在所公开的氧化铝产品中,一个缺点是在包含三聚氰胺的制备物以及因此在层压制品中其低的含量,例如实施例 2 中的 15wt. %,结果使得层压制品的机械性能只能在不充分的程度上加以改进。还有一个缺点是,在高透明度的要求下,水基分散体产生的有效结果不如基于有机溶剂的分散体。但是,对于环境相容性和工厂安全原因来说,高的溶剂含量又不是所想要的。

发明内容

[0008] 本发明的目的在于提供包含氧化铝的制备物,其能够相对于工艺情况下改进基于三聚氰胺层压制品的机械性能。特别是在高的固体含量下制备物的工艺性能应该良好。

[0009] 本发明的另一个目的在于提供高含量的以稳定的、易于操作的形式存在的氧化铝。

[0010] 本发明的目标是包含氧化铝和水的分散体,其中氧化铝

[0011] - 以 BET 表面积为 20 ~ 200m²/g 的聚集原生颗粒的形式存在,并且在分散体中具有平均的、基于体积的小于 100nm、优选为 40 ~ 90nm 的聚集体直径,

[0012] - 被有机膦酸和 / 或其盐表面改性,其中

[0013] - 表面可完全或部分被改变, 并且

[0014] - 有机膦酸带有至少一个氨基和 / 或羟基, 而且

[0015] - 以基于分散体总量 20 ~ 70wt. %、优选为 30 ~ 60wt. % 的含量存在。

[0016] 优选地, 依照本发明的分散体可以包含源于热解法的氧化铝。这里, 热解应理解为这些氧化铝粉末是由一种适宜的原材料通过在火焰中转换而得到。

[0017] 热解过程包括火焰氧化和火焰水解。对于氧化铝的大规模工业生产来说, 主要利用氯化铝在氢 / 氧火焰中的火焰水解。

[0018] 一般说来, 以这种方法制备的氧化铝颗粒以聚集原生颗粒的形式存在, 其中原生颗粒无孔并且在它们的表面带有羟基。此外, 这样制备的氧化铝具有作为它主要成分的 γ 、 δ 或 θ 变体或上述三种变体的混合物, 采用热解法得不到 α 变体。

[0019] 在氯化铝转换成氧化铝的过程中, 盐酸作为副产物形成, 并且附着于氧化铝颗粒上。通常, 通过蒸汽处理而将大部分盐酸从颗粒上去除。在 4% 的分散体水溶液中, 氧化铝粉末通常显示 3 ~ 5 的 pH 值。

[0020] 可能适宜的氧化铝粉末为: AEROXIDE®Alu C、AEROXIDE®Alu 65 和 AEROXIDE®Alu 130, 全部由 Degussa AG 生产以及 Spectral™ 100Fumed Alumina、Spectral™ 51Alumina 和 Spectral™ 81Fumed Alumina, 全部由 Cabot Corp. 生产。

[0021] 适宜的有机膦酸可以是单羟基膦酸、二羟基膦酸、多羟基膦酸、单氨基膦酸、二氨基膦酸、多氨基膦酸、羟基氨基膦酸和 / 或其盐。

[0022] 特别地, 依照本发明的分散体可以包含依照以下通式的有机膦酸:



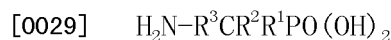
[0024]



[0026] 其中 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 每个相互独立 = H 或 $CH_2-PO(OH)_2$, $X = C_1-C_{10}$ 烷基残基 (直链或支链), a 和 b 每个相互独立, 为 0-2500。

[0027] 优选的具有这个结构的有机膦酸的实例为乙二胺四亚甲基膦酸、二亚乙基三胺五亚甲基膦酸、羟基乙基亚乙基二胺三亚甲基膦酸、五亚乙基六胺八亚甲基膦酸、六亚甲基二胺四亚甲基膦酸、二亚乙基三胺单羧甲基四亚甲基膦酸和 / 或其盐。

[0028] 此外, 依照本发明存在于分散体中的有机膦酸可以具有依照以下通式的结构:



[0030] 其中 R^1 = 含有 1 ~ 4 个 C 原子的烷基、含有 6 ~ 10 个 C 原子的芳基或 $-PO(OH)_2$,

[0031] R^2 = 含有 1 ~ 4 个 C 原子的烷基或 6 ~ 10 个 C 原子的芳基,

[0032] R^3 = 含有 1 ~ 6 个 C 原子的亚烷基或者

[0033] R^1 和 R^3 和与它们相连的 C 原子一起形成芳环, 在这种情况下不存在 R^2 。

[0034] 优选的具有这个结构的有机膦酸的实例为 2-氨基-1-苯乙基膦酸、1-氨基乙烷二膦酸、1-氨基丙烷二膦酸和氨基苯基亚甲基二膦酸。

[0035] 此外, 依照本发明的分散体可以包含选自 $HOCH_2-CH(OH)PO(OH)_2$ 、 $(HO)_2OP-CH(OH)-PO(OH)_2$ 、 $(HO)_2OP-CH_2-CH_2-CH(OH)PO(OH)_2$ 和 / 或 $HO_2C-CR(OH)PO(OH)_2$ 中的有机膦酸, 其中 R = 甲基、乙基、丙基或丁基。

[0036] 此外, 羟基乙氨基二 (亚甲基膦酸) $HOCH_2N[(CH_2PO(OH)_2)]_2$ 也可以是依照本发明分

散体的一个组分。

[0037] 依照本发明,分散体中有机磷酸的含量是没有限制的。一般来说,有机磷酸的含量应当与氧化铝的含量及其 BET 表面积相适应。因此在一个优选的实施方案中,依照本发明的分散体具有 $0.2 \sim 7.5 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ 氧化铝表面积的有机磷酸或盐的含量,特别优选为 $0.5 \sim 2.5 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ 氧化铝表面积。

[0038] 依照本发明的分散体还可以包含一种或几种具有硅烷醇基的化合物或通过在水分散体中水解形成这些具有硅烷醇基的化合物。

[0039] 这些化合物特别包括:

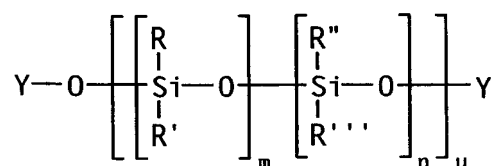
[0040] $-(\text{RO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_m-\text{R}'$ 型的有机硅烷,其中 $\text{R} = \text{C}_1-\text{C}_4$ -烷基, $m = 1-20$ 并且 $\text{R}' = -\text{NH}_2$ 或 $\text{NH}(\text{CH}_2)_m\text{NH}_2$, 例如 $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OMe})_4$ 、 $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OEt})_4$ 或 $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{HN}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OMe})_4$;

[0041] $-(\text{RO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_m-\text{NH}_2$ 型的有机硅烷,其中 $\text{R} =$ 烷基,如甲基、乙基或丙基, $m = 1-20$;

[0042] $-\text{R}_x(\text{RO})_y\text{Si}(\text{CH}_2)_m-\text{NH}_2$ 型的有机硅烷,其中 $\text{R} =$ 烷基, $x+y = 2$, $x = 1, 2$, $y = 1, 2$;

[0043] - 以下型的聚硅氧烷或硅油:

[0044]



[0045] 其中 $\text{R} =$ 烷基、芳基或 $(\text{CH}_2)_n-\text{NH}_2$, H

[0046] $\text{R}' =$ 烷基、芳基或 $(\text{CH}_2)_n-\text{NH}_2$, H

[0047] $\text{R}'' =$ 烷基、芳基或 $(\text{CH}_2)_n-\text{NH}_2$, H

[0048] $\text{R}' '' =$ 烷基、芳基或 $(\text{CH}_2)_n-\text{NH}_2$, H

[0049] $\text{Y} = \text{CH}_3$ 、 H 、 $\text{C}_z\text{H}_{2z+1}$, 其中 $z = 1-20$ 、 $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ 、 $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{H}$ 、 $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$ 、 $\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{OCH}_3)$ 或 $\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_z\text{H}_{2z+1})$

[0050] 其中 R' 或 R'' 或 $\text{R}' ''$ 为 $(\text{CH}_2)_z-\text{NH}_2$, $z = 1-20$,

[0051] $m = 0, 1, 2, 3 \dots \infty$,

[0052] $n = 0, 1, 2, 3 \dots \infty$,

[0053] $u = 0, 1, 2, 3 \dots \infty$ 。

[0054] 此外,也可以使用水解物例如含水的 3-氨基丙基硅烷水解物 Dynasylan® HYDROSIL 1151 或含水的氨基/烷基硅烷水解物(氨基官能化的低聚物硅氧烷) Dynasylan® Hydrosil 2627。

[0055] 优选地,含有硅烷醇基化合物的含量为 $0.2 \sim 5 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ 氧化铝表面积。

[0056] 作为另一种组分,依照本发明的分散体可以包含至少一种羟基羧酸和/或其盐,柠檬酸和酒石酸是特别优选的。

[0057] 优选地,羟基羧酸和/或其盐的含量为 $0.1 \sim 5.5 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ 氧化铝表面积。

[0058] 而且还发现如果依照本发明分散体的 pH 值处于 $7 \sim 10$ 的范围内是有利地。在这个范围中,依照本发明的分散体显示出特别低的粘度和非常高的稳定性。由于对于三聚氰胺树脂溶液的储存来说通常确定与之相似的 pH 值,因此在这种溶液和依照本发明分散体的结合物中没有发现不利的影响如例如沉淀物。酸或碱可以用作 pH 值的调节剂。对于依

照本发明的分散体来说,上述 pH 范围的调节通常使用苛性钠溶液、苛性钾溶液、氨水或氢氧化四烷基铵来实现。

[0059] 特别优选的是依照本发明的分散体,

[0060] - 除了氧化铝和水,包含

[0061] - 至少一种带有至少一个游离氨基基团的有机膦酸以及

[0062] - 至少一种羟基羧酸,特别是柠檬酸。

[0063] 同样特别优选的是依照本发明的分散体,其包含

[0064] -30 ~ 60wt. % 的 BET 表面积为 $50 \sim 150 \text{ m}^2/\text{g}$ 、分散体中氧化铝颗粒基于体积的聚集体直径为 $40 \sim 90 \text{ nm}$ 的热解法制备的氧化铝,

[0065] - 至少一种带有至少一个游离氨基基团、含量为 $0.2 \sim 7.5 \mu \text{ mol}/\text{m}^2$ 氧化铝表面积的有机膦酸,以及

[0066] - 至少一种含量为 $0.1 \sim 5.5 \mu \text{ mol}/\text{m}^2$ 氧化铝表面积的羟基羧酸,特别是柠檬酸,以及

[0067] - 余量水。

[0068] 同样也是特别优选的是依照本发明的具有 $7 \sim 10 \text{ pH}$ 值的分散体,其包含

[0069] -30 ~ 60wt. % 的 BET 表面积为 $50 \sim 150 \text{ m}^2/\text{g}$ 、分散体中氧化铝颗粒基于体积的聚集体直径为 $40 \sim 90 \text{ nm}$ 的热解法制备的氧化铝,

[0070] - 至少一种带有至少一个游离氨基基团、含量为 $0.2 \sim 7.5 \mu \text{ mol}/\text{m}^2$ 氧化铝表面积的有机膦酸,以及

[0071] - 至少一种含量为 $0.1 \sim 5.5 \mu \text{ mol}/\text{m}^2$ 氧化铝表面积的羟基羧酸,特别是柠檬酸,以及

[0072] - 余量水。

[0073] 同样特别优选的是依照本发明的分散体

[0074] - 除了氧化铝和水,包含

[0075] - 至少一种带有至少一个游离氨基基团的有机膦酸

[0076] - 至少一种氨基硅烷以及

[0077] - 至少一种羟基羧酸,特别是柠檬酸。

[0078] 同样特别优选的是依照本发明的分散体,其包含

[0079] -30 ~ 60wt. % 的 BET 表面积为 $50 \sim 150 \text{ m}^2/\text{g}$ 、分散体中氧化铝颗粒基于体积的聚集体直径为 $40 \sim 90 \text{ nm}$ 的热解法制备的氧化铝,

[0080] - 至少一种带有至少一个游离氨基基团、含量为 $0.2 \sim 7.5 \mu \text{ mol}/\text{m}^2$ 氧化铝表面积的有机膦酸,

[0081] - 至少一种含量为 $0.2 \sim 5 \mu \text{ mol}/\text{m}^2$ 氧化铝表面积的氨基硅烷以及

[0082] - 至少一种含量为 $0.1 \sim 5.5 \mu \text{ mol}/\text{m}^2$ 氧化铝表面积的羟基羧酸,特别是柠檬酸,以及

[0083] - 余量水。

[0084] 同样特别优选的是依照本发明具有 $7 \sim 10 \text{ pH}$ 值的分散体,其包含:

[0085] -30 ~ 60wt. % 的 BET 表面积为 $50 \sim 150 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $40 \sim 90 \text{ nm}$ 的分散体中氧化铝颗粒基于体积的聚集体直径的热解法制备的氧化铝,

[0086] - 至少一种带有至少一个游离氨基基团、含量为 $0.2 \sim 7.5 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ 氧化铝表面积的有机膦酸,

[0087] - 至少一种含量为 $0.2 \sim 5 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ 氧化铝表面积的氨基硅烷以及

[0088] - 至少一种含量为 $0.1 \sim 5.5 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ 氧化铝表面积的羟基羧酸,特别是柠檬酸,以及

[0089] - 余量水。

[0090] 依照本发明的分散体还可以包含硬质物质。硬质物质应该被理解为具有至少 6 莫氏硬度的并且具有在分散体中大于氧化铝颗粒的平均粒径的物质。硬质物质的平均粒径通常为 1 到 $100 \mu\text{m}$ 。作为硬质物质,例如,可能提及的是刚玉、熔融刚玉、金刚砂、尖晶石和碳化物。

[0091] 硬质物质的含量可以为基于分散体总量的 $5 \sim 50\text{wt}\%$ 。

[0092] 同样特别优选的是依照本发明具有 $7 \sim 10\text{pH}$ 值的分散体,其包含

[0093] $-30 \sim 60\text{wt}\%$ 的 BET 表面积为 $50 \sim 150\text{m}^2/\text{g}$ 、分散体中氧化铝颗粒基于体积的聚集体直径为 $40 \sim 90\text{nm}$ 的热解法制备的氧化铝,

[0094] $-10 \sim 40\text{wt}\%$ 的硬质物质,

[0095] - 至少一种带有至少一个游离氨基基团、含量为 $0.2 \sim 7.5 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ 氧化铝表面积的有机膦酸,

[0096] - 至少一种含量为 $0.2 \sim 5 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ 氧化铝表面积的氨基硅烷以及

[0097] - 至少一种含量为 $0.1 \sim 5.5 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ 氧化铝表面积的羟基羧酸,特别是柠檬酸,以及

[0098] - 余量水。

[0099] 依照本发明的包含硬质物质的分散体由于其优异的抗沉降稳定性以及好的操作性而引起人们的注意。这可能归因于依照本发明的不含硬质物质的分散体的流变性质。图 1 显示了实施例 1 不含硬质物质的分散体的粘度与剪切速率的依赖关系。可以清楚地看出较低的剪切速率下具有较高的粘度。这种更高的粘度降低了重的硬质物质颗粒沉降的倾向。当包含硬质物质的分散体在较高的剪切速率下进一步处理时,它显示出明显较低的粘度,其对操作性的影响是有利的。

[0100] 在本发明的含意之内,有机膦酸、具有硅烷醇基团的化合物以及羟基羧酸应该被理解为可溶的化合物,或者在硅烷的情况下水解后暂时在液体分散相中可溶。

[0101] 本发明的另一个目标是用于制备依照本发明分散体的方法,其中将

[0102] - 一种或几种有机膦酸和 / 或其盐

[0103] - 任选地一种或几种具有硅烷醇基团的化合物或者在水分散体中通过水解而形成这些基团的化合物

[0104] - 任选地一种或几种羟基羧酸和 / 或其盐

[0105] 首先放置在水中,

[0106] - 一次性、分段或连续加入氧化铝,

[0107] - 并且通过超过 $1000\text{KJ}/\text{m}^3$ 的能量输入分散,然后

[0108] - 任选地加入一种或几种作为碱的物质,直到 pH 值为 $7 \sim 10$,并且

[0109] - 任选地在搅拌下加入硬质物质。

[0110] 适宜的可能分散装置有：行星式捏合机、转子-定子装置、搅拌球磨机、圆筒碾磨机或高能磨机，其中在高能磨机中部分物流处于至少 500 巴的压力下，通过喷嘴释放并且使之在气相或液相填充的反应空间内彼此相互撞击，高能研磨任选重复一次或多次。

[0111] 本发明的再一个目标是包含依照本发明的分散体以及一种或几种三聚氰胺树脂的制备物。这里的三聚氰胺树脂包括被本领域的技术人员所熟知的未改性和改性的三聚氰胺树脂。在 Ullmann 的 *Encyclopaedia of Industrial Chemistry*, Vol. A2, 第 5 版, “氨基树脂” 章节, 第 115 ~ 141 页中描述了其实例。

[0112] 依照本发明的制备物包含基于制备物总量 25 ~ 75wt. % 的三聚氰胺树脂是有利的。

[0113] 此外, 如果 (氧化铝 + 脲) / 三聚氰胺树脂的重量比为 1 : 10 ~ 3 : 1 也是有利的。

[0114] 本发明的另一个目标是用于制备依照本发明制备物的方法, 其中在搅拌下将依照本发明的分散体加入到三聚氰胺树脂的水溶液中。加入的次序可以颠倒, 即将三聚氰胺树脂的水溶液加入到分散体中。

[0115] 本发明的再一个目标是能够通过将依照本发明的制备物和任选地一种酸或在热处理时形成酸的化合物的混合物涂在基体上, 然后去除水, 随后通过热处理固化而得到的固化产品。

[0116] 适宜的酸或形成酸的化合物可以是脂肪族磺酸、脂肪族磺酸盐、脂肪族羧酸、脂肪族羧酸盐、芳香族羧酸、芳香族羧酸盐、烷基苯磺酸和 / 或烷基苯磺酸盐。酸或形成酸的化合物的量优选为基于氧化铝加上三聚氰胺树脂加上酸或形成酸的化合物的量的 0.1 ~ 10wt. %。

[0117] 水的去除优选在 20 ~ 100°C 下进行, 热处理在 120 ~ 200°C 下进行 10 秒 ~ 24 小时的时间。

[0118] 本发明的再一个目标是依照本发明的分散体或依照本发明的制备物或依照本发明的固化产品用于层压制品制备的应用。

具体实施方式

[0119] 实施例：

[0120] 分析程序：

[0121] 使用 Parr-Physica Co. 公司制造的带有 CC27 测量系统的 MCR300 装置测定粘度, 测量在 0.01 ~ 1000 秒⁻¹ 的剪切速率和 23°C 下进行。确定 10 秒⁻¹ 和 100 秒⁻¹ 下的粘度值。

[0122] 使用 Dispersion Technology Inc. 公司的 DT-1200 型装置按照 CVI 程序测定 ζ 电势和等电点。滴定采用 KOH/HNO₃ 进行。为了测量, 将样品稀释到 5wt. % 的 Al₂O₃。

[0123] 通过光子关联能谱法测定分散体中氧化铝颗粒的平均粒度 d₅₀。使用 Zetasizer 2000HS 装置 (Malvern Ltd., UK)。确定由峰分析所得到的容量-重量中值。

[0124] BET 表面积依照 DIN 66131 测定。

[0125] 实施例 1 (依照本发明)：首先将 36.6kg 的去离子水、2.25kg 的 Cublen R 60 (对应 1.2 μ mol/m² 氧化铝表面积)、0.875kg 的柠檬酸一水合物 (对应 0.9 μ mol/m² 氧化铝表面积) 以及 2.25kg 的 25% 苛性钠溶液放置在 100 升的不锈钢批次容器中。接着, 借助于

Ystral Conti-TDS 3 的吸入管(定子槽:4mm 圆环和 1mm 圆环,转子/定子间隙约 1mm),在剪切条件下导入 45kg 的 AEROXIDE®Alu C(热解法制备的氧化铝,BET 表面积 100m²/g、主要成分为 θ 和 δ 氧化铝;Degussa AG)。在 Al₂O₃ 的加入完成之后,关闭导入喷嘴,将混合物在 3000 转/分钟下再剪切 15 分钟。最后,使用 0.38kg 的 25% 苛性钠溶液和 2.64kg 去离子水将预分散体调节成 50wt. % 的 Al₂O₃ 含量以及 8.0 的 pH 值,并且再剪切约 5 分钟以便均化。将这个预分散体分两段通过带有 2500 巴压力以及 0.3mm 直径金刚石喷嘴的 SuginoUltimaizer HJP-25050 高能磨机,并且这样再一次强烈研磨。

[0126] 平均聚集体直径为 52nm(使用 Malvern 的 Zetasizer 2000HS 测量)。分散体的 ζ 电势为 -34mV,电导率为 0.18S/m。粘度为 82mPas(在 100 秒⁻¹、23°C 下,使用 Physica MCR 300 测量)。即使 6 个月之后,分散体也不显示凝胶或沉积的迹象。

[0127] **实施例 2**:借助于磁力搅拌器,将 600g 来自 INEOS Melamines GmbH 的三聚氰胺树脂 Madurit®MW 550 粉末在 50°C 下加入到 266.7g 去离子水中。通过溶解器(1200 转/分钟),将 780g 冷却到室温的三聚氰胺树脂溶液在 15 分钟内加入到 720g 实施例 1 的分散体中。制备物具有大约 60wt. % 的固体含量。在 105°C 干燥之后,制备物具有 40wt. % 的氧化铝含量以及 60wt. % 的三聚氰胺树脂含量。

[0128] 未干燥的制备物是低粘度的(24 小时后,100 秒⁻¹和 23°C 下为 145mPas)。对于至少 1 周来说,它是适宜操作的。

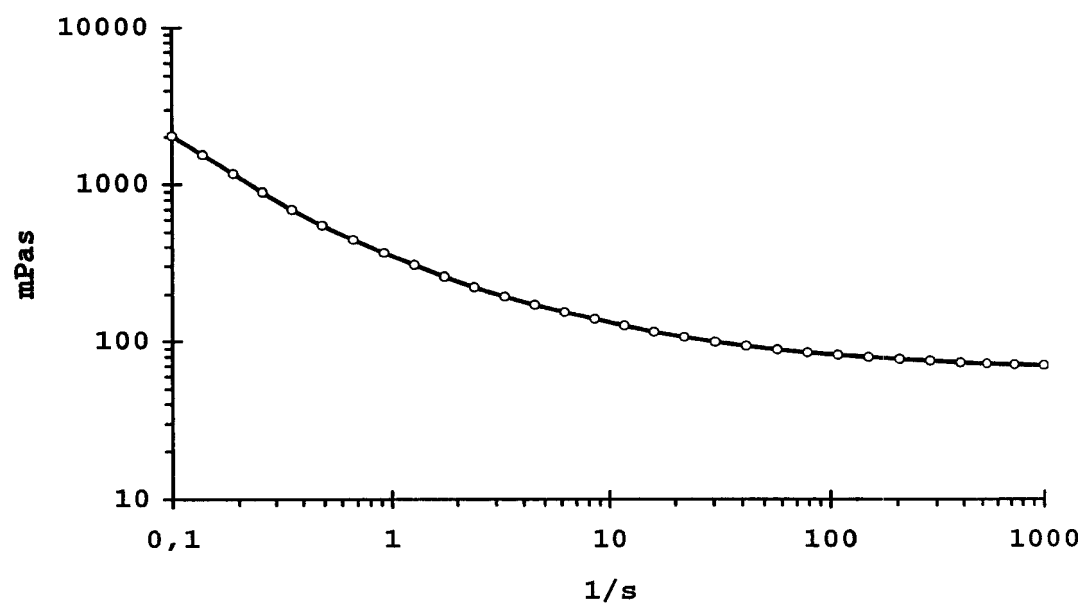


图 1