



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 103827345 B

(45)授权公告日 2018.10.26

(21)申请号 201280046397.7

(22)申请日 2012.07.25

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 103827345 A

(43)申请公布日 2014.05.28

(30)优先权数据
102011052120.8 2011.07.25 DE

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2014.03.24

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2012/064636 2012.07.25

(87)PCT国际申请的公布数据
W02013/014211 DE 2013.01.31

(73)专利权人 埃卡特有限公司
地址 德国哈滕斯坦

(72)发明人 S·赫费纳 M·鲁普雷希特
C·沃尔夫鲁姆 A·赖斯

(74)专利代理机构 北京市中咨律师事务所
11247

代理人 李颖 林柏楠

(51)Int.Cl.
G23C 4/04(2006.01)
G23C 4/06(2016.01)
G23C 24/04(2006.01)
G23C 4/129(2016.01)
G23C 4/134(2016.01)

(56)对比文件

CN 1234421 A, 1999.11.10, 权利要求1-23, 说明书第1页第3段、第7页第5段、第5页第5段、第6页第2段、第4段.

EP 0459115 A1, 1991.12.04, 权利要求1-13, 说明书实施例1.

WO 02/24970 A2, 2002.03.28, 权利要求1-13, 说明书实施例1-5.

DE 102007006820 A1, 2008.08.14, 权利要求1-18.

审查员 张会娟

权利要求书2页 说明书22页 附图1页

(54)发明名称

特别涂覆的粉末涂覆材料的用途和使用这种涂覆材料的涂覆方法

(57)摘要

本发明涉及含颗粒的粉末涂覆材料在冷气体喷涂、火焰喷涂、高速火焰喷涂、热等离子喷涂和非热等离子喷涂中的用途,其中颗粒的表面至少部分地被涂覆添加剂覆盖。此外,本发明涉及使用根据本发明的粉末涂覆材料的涂覆方法,特别是上述方法。

1. 含颗粒的粉末涂覆材料在涂覆方法中的用途,其中所述涂覆方法选自火焰喷涂、热等离子喷涂和非热等离子喷涂,其中所述颗粒在表面上至少部分地被至少一种涂覆添加剂覆盖,所述涂覆添加剂具有 360°C 以下的沸点或分解温度,所述颗粒为金属颗粒,所述金属选自银、金、铜、锡、它们的合金和混合物,其中所述粉末涂覆材料的跨度为至多2.9。

2. 根据权利要求1所述的用途,其中相对于涂覆材料和涂覆添加剂的总重量,所述至少一种涂覆添加剂的重量比例为至少0.01重量%。

3. 根据权利要求1所述的用途,其中相对于涂覆材料和涂覆添加剂的总重量,所述至少一种涂覆添加剂的重量比例为至多80重量%。

4. 根据权利要求2所述的用途,其中相对于涂覆材料和涂覆添加剂的总重量,所述至少一种涂覆添加剂的重量比例为至多80重量%。

5. 根据权利要求1所述的用途,其中所涂覆的层为导电的层。

6. 根据权利要求1至4中任一项所述的用途,其中在每种情况下相对于涂覆材料和涂覆添加剂的总重量,粉末涂覆材料的碳含量为0.01重量%至15重量%。

7. 根据权利要求1至4中任一项所述的用途,其中用作涂覆添加剂的化合物具有至少6个碳原子。

8. 根据权利要求1至4中任一项所述的用途,其中所述涂覆方法选自火焰喷涂和非热等离子喷涂。

9. 根据权利要求8的用途,所述涂覆方法为非热等离子喷涂。

10. 根据权利要求1至4中任一项所述的用途,其中所述至少一种涂覆添加剂选自聚合物和单体。

11. 根据权利要求7所述的用途,其中所述至少一种涂覆添加剂选自聚合物和单体。

12. 根据权利要求1至4中任一项所述的用途,其中所述至少一种涂覆添加剂不包括硬脂酸和/或油酸。

13. 根据权利要求7所述的用途,其中所述至少一种涂覆添加剂不包括硬脂酸和/或油酸。

14. 根据权利要求10所述的用途,其中所述至少一种涂覆添加剂不包括硬脂酸和/或油酸。

15. 根据权利要求1至4中任一项所述的用途,其中将涂覆添加剂机械地施加至颗粒。

16. 根据权利要求1至4中任一项所述的用途,其中粉末涂覆材料具有 D_{50} 值在1.5至 $53\ \mu\text{m}$ 范围内的粒度分布。

17. 根据权利要求1所述的用途,其中火焰喷涂为高速火焰喷涂。

18. 根据权利要求1至4中任一项所述的用途,其中所述至少一种涂覆添加剂选自多糖、塑料、硅烷、蜡、氧化的蜡、羧酸、磷酸、羧酸衍生物、磷酸衍生物、硅烷衍生物,以及它们的混合物。

19. 根据权利要求7所述的用途,其中所述至少一种涂覆添加剂选自多糖、塑料、硅烷、蜡、氧化的蜡、羧酸、磷酸、羧酸衍生物、磷酸衍生物、硅烷衍生物,以及它们的混合物。

20. 一种涂覆基材的方法,所述方法选自火焰喷涂、热等离子喷涂和非热等离子喷涂,其特征在于:

所述方法包括以下步骤:

将含颗粒的粉末涂覆材料引入定向至待涂覆的基材上的介质,其中所述颗粒被至少一种涂覆添加剂覆盖,所述涂覆添加剂具有360°C以下的沸点或分解温度,所述颗粒为金属颗粒,所述金属选自银、金、铜、锡、它们的合金和混合物,其中所述粉末涂覆材料的跨度为至多2.9。

21. 根据权利要求20所述的方法,其中所述涂覆方法选自火焰喷涂和非热等离子喷涂。

22. 根据权利要求21所述的方法,所述涂覆方法为非热等离子喷涂。

23. 根据权利要求20至22中任一项所述的方法,其中粉末涂覆材料以气溶胶传输。

24. 根据权利要求20至22中任一项所述的方法,其中定向至基材上的介质是空气或氩气、氙气、氙气、氮气、氧气或氢气。

25. 根据权利要求20所述的方法,其中所涂覆的层为导电的层。

26. 根据权利要求20所述的方法,其中火焰喷涂为高速火焰喷涂。

特别涂覆的粉末涂覆材料的用途和使用这种涂覆材料的涂覆方法

[0001] 本发明涉及特别配置的粉末涂覆材料的用途。此外,本发明包括使用特别配置的粉末涂覆材料涂覆基材的方法。此外,本发明包括适用于上述用途和/或方法的粉末涂覆材料。

[0002] 已知许多用于不同基材的涂覆方法。例如,将金属或其前体从气相沉积在基材表面上,参见例如PVD或CVD方法。此外,能够例如通过电沉积方法从溶液沉积相应的物质。另外,可以例如以清漆的形式将涂料施加至表面上。然而,所有的方法都具有特定的优点和缺点。例如,在以清漆的形式沉积的情况下,需要大量的水和/或有机溶剂,需要干燥时间,待施加的涂覆材料必须与基础清漆相容,基础清漆的残余物同样保持在基材上。例如,通过PVD法施加需要大量能量以将非挥发性物质带入气相。

[0003] 鉴于上述限制,已经开发了大量涂覆方法以提供用于各自预期用途所需的性质。已知的方法使用例如动能、热能、或它们的混合以产生涂层,其中热能可源自例如常规燃烧火焰或等离子体火焰。后者可进一步分为热和非热等离子体,这是指气体已被部分或完全地分离成自由载荷子如离子或电子。

[0004] 在冷气体喷涂的情况下,涂层通过施加粉末至基材表面形成,其中粉末颗粒被大大加速。为此,通过在德-拉伐尔喷嘴中膨胀将经加热的工艺气体加速至超音速,然后将粉末喷射。作为高动能的结果,当颗粒撞击基材表面时它们形成致密层。

[0005] 例如,W02010/003396A1公开了采用冷气体喷涂作为涂覆方法来施加耐磨保护层。此外,例如在EP1363811A1、EP0911425B1和US7,740,905B2中公开了冷气体喷涂方法。

[0006] 火焰喷涂属于热涂覆方法类。这里,将粉末涂覆材料引入燃料气体/氧气混合物的火焰中。这里,例如使用氧乙炔火焰可达到最高约3200℃的温度。该方法的细节可见于公开文献如EP830464B1和US5,207,382A。

[0007] 在热等离子喷涂的情况下,将粉末涂覆材料注入热等离子体中。在通常使用的热等离子体中,达到最高约20,000K的温度,从而使注入的粉末熔融并在基材上沉积为涂层。

[0008] 热等离子喷涂的方法及其具体实施方案以及方法参数是本领域技术人员已知的。例如,参考W02004/016821,其描述了使用热等离子体喷涂以施加非晶涂层。此外,EP0344781例如公开了使用火焰喷涂和热等离子喷涂作为涂覆方法,使用碳化钨粉末混合物。在等离子喷涂法中使用的特定设备多次描述在文献中,例如EP0342428A2、US7,678,428B2、US7,928,338B2和EP1287898A2。

[0009] 在高速火焰喷涂的情况下,燃料在高压下燃烧,其中燃料气体、液体燃料和它们的混合物都可以用作燃料。将粉末涂覆材料注入高度加速的火焰中。已知这种方法特征在于相对致密的喷涂涂层。高速火焰喷涂也是本领域技术人员公知的,并且已经在许多出版物中进行了描述。例如,EP0825272A2公开了使用高速火焰喷涂用铜合金涂覆的基材。此外,例如W02010/037548A1和EP0492384A1公开了高速火焰喷涂的方法以及在其中使用的设备。

[0010] 非热等离子喷涂很大程度上类似于热等离子喷涂和火焰喷涂进行。粉末涂覆材料被注入非热等离子体中,并与其一起沉积在基材表面上。如可例如从EP1675971B1得知的,

该方法的特征在于经涂覆的基材的特别低的热负荷。该方法,特定的实施方案和相应的方法参数也是本领域技术人员从多种出版物中已知的。例如EP2104750A2描述了该方法的用途和实施该方法的设备。例如,DE10320379A1描述了使用该方法的可电加热的元件的制造。关于该方法或用于非热等离子喷涂的设备的进一步公开可见于例如EP1675971B1、DE102006061435A1、W003/064061A1、W02005/031026A1、DE19807086A1、DE10116502A1、W001/32949A1、EP0254424B1、EP1024222A2、DE19532412A1、DE19955880A1和DE19856307C1中。

[0011] 然而,使用粉末涂覆材料的涂覆方法的一个特殊问题是,当施加至基材表面时,粉末涂覆材料形成附聚物,所述附聚物形成不均匀的涂层。

[0012] 本发明的一个目的是改进已有的基材涂覆方法,使得用于基材涂覆的新方法成为可能。特别是要通过本发明最小化或消除由粉末涂覆材料的附聚物所引起的问题。

[0013] 此外,要通过本发明使得产生特别薄的层成为可能或使其简化。

[0014] 此外,根据本发明的方法可得到新型涂层和/或能够制备特别高质量的已知涂层。

[0015] 本发明的再一目的是提供粉末涂覆材料,其特别适合于在涂覆方法中的上述用途之一。

[0016] 本发明涉及含颗粒的粉末涂覆材料在涂覆方法中的用途,所述颗粒表面配有至少一种涂覆添加剂,该涂覆添加剂具有500℃以下的沸点或分解温度,其中所述涂覆方法选自冷气体喷涂、火焰喷涂、高速火焰喷涂、热等离子喷涂和非热等离子喷涂。

[0017] 在上述用途的特定实施方案中,相对于涂覆材料和涂覆添加剂的总重量,所述至少一种涂覆添加剂的重量比例为至少0.01重量%。

[0018] 在上述用途的特定实施方案中,相对于涂覆材料和涂覆添加剂的总重量,所述至少一种涂覆添加剂的重量比例为至多80重量%。

[0019] 在上述用途的特定实施方案中,粉末涂覆材料的颗粒包含金属颗粒或者为金属颗粒,其中所述金属选自银、金、铂、钯、钒、铬、锰、钴、锆、铈、铟、铝、锌、锡、铁、铜、镍、钛、硅、它们的合金和混合物。

[0020] 在上述用途的特定实施方案中,在每种情况下相对于涂覆材料和涂覆添加剂的总重量,粉末涂覆材料的碳含量为0.01重量%至15重量%。

[0021] 在上述用途的特定实施方案中,用作涂覆添加剂的化合物具有至少6个碳原子。

[0022] 在上述用途的特定实施方案中,涂覆方法选自火焰喷涂和非热等离子喷涂。在上述实施方案中的一些特定方案中,涂覆方法优选为非热等离子喷涂。

[0023] 在上述用途的特定实施方案中,所述至少一种涂覆添加剂选自聚合物、单体、硅烷、蜡、氧化的蜡、羧酸、磷酸、上述物质的衍生物及其混合物。

[0024] 在上述用途的特定实施方案中,所述至少一种涂覆添加剂不包括硬脂酸和/或油酸,优选不包括饱和或不饱和的C18羧酸,更优选不包括饱和或不饱和的C14至C18羧酸,还更优选不包括饱和或不饱和的C12至C18羧酸,最优选不包括饱和或不饱和的C10至C20羧酸。

[0025] 在上述用途的特定实施方案中,将涂覆添加剂机械地施加至颗粒。

[0026] 在上述用途的特定实施方案中,粉末涂覆材料具有D₅₀值在1.5至53μm范围内的粒度分布。

[0027] 此外,本发明涉及涂覆基材的方法,所述方法选自冷气体喷涂、火焰喷涂、高速火焰喷涂,热等离子喷涂和非热等离子喷涂,其中使用含颗粒的粉末涂覆材料,其中颗粒配有至少一种涂覆添加剂,所述涂覆添加剂具有500℃以下的沸点或分解温度。

[0028] 在上述方法的特定实施方案中,所述方法选自火焰喷涂和非热等离子喷涂。涂覆方法优选为非热等离子喷涂。

[0029] 在上述方法的特定实施方案中,粉末涂覆材料以气溶胶传输。

[0030] 在上述方法的特定实施方案中,定向至基材上的介质是空气或已经从空气制得。

[0031] 在本发明的含义范围内,术语“粉末涂覆材料”涉及作为涂料被施加至基材的颗粒混合物。在这里,根据本发明的粉末涂覆材料的颗粒的表面的配置不必是完整的。不意欲限制本发明,发明人认为,即使是少的施加至粉末涂覆材料的颗粒的表面或小范围覆盖粉末涂覆材料的颗粒的表面,也足以在涂覆方法的条件下打破附聚物。特别是,发明人认为,由于根据本发明施加至颗粒的涂覆添加剂或其分解产物的大的气体体积,即使是少量的涂覆添加剂也足以打破任何存在的附聚物。根据本发明的所述至少一种涂覆添加剂在这里施加至粉末涂覆材料的颗粒的表面。在特定实施方案中,特别优选的是施加一种(数目:1)涂覆添加剂。这提供的优点是防止了由于涂覆添加剂的组分在施加至颗粒前的不完全混合而引起的根据本发明的粉末涂覆材料的性质变化。另一方面,在其他实施例中,优选使用至少两种不同的物质的混合物作为涂覆添加剂。这可以例如使得根据本发明的粉末涂覆材料的性质能够简单地适应不同的要求。根据本发明使用的作为涂覆添加剂的物质可例如物理地和/或化学地结合于颗粒的表面。此外,涂覆添加剂可完全地或部分地包封所述粉末涂覆材料的颗粒,例如以涂层的形式。

[0032] 已经令人惊讶地确定,通过在储存或随后的传输过程中施加具有低的沸点或分解温度的涂覆添加剂至粉末涂覆材料的颗粒的表面,可在涂覆方法过程中打破任何已形成的附聚物,并得到特别高质量的涂层。此外,根据本发明的粉末涂覆材料的使用允许更均匀的涂层,结果是例如能够产生特别薄的涂层。

[0033] 可用于构建涂层的根据本发明的方法为冷气体喷涂、热等离子喷涂,非热等离子喷涂,火焰喷涂和高速火焰喷涂。涂覆添加剂的蒸发或分解是必要的,但是根据本发明的冷气体喷涂的方案限于其中使用加热的气体流的实施方案,由此可获得用于所述涂覆添加剂的蒸发或分解的足够的热能。在使用冷气体喷涂的本发明的特定实施方案中,特别优选气体流的温度为至少250℃,优选至少350℃,更优选至少450℃,还更优选至少500℃。

[0034] 由于冷气体喷涂和高速火焰喷涂中气体流的高速使得粉末涂覆材料在气体流或火焰中仅具有短的停留时间,因此在这些方法中可能难以保证附聚物及时地破碎。在特定实施方案中,因此优选所述方法选自热等离子喷涂、非热等离子喷涂和火焰喷涂。

[0035] 由于许多涂覆材料在热等离子喷涂的热等离子体中完全熔融并作为液体撞击基材的表面,因此与施加根据本发明的涂覆添加剂至粉末涂覆材料的颗粒的表面相关的额外支出在特殊情况下是不经济的,例如,在不能得到特别均匀的涂层的情况下。在特定实施方案中,该方法因而选自冷气体喷涂、非热等离子喷涂、火焰喷涂和高速火焰喷涂,优选选自非热等离子喷涂和火焰喷涂。

[0036] 基于等离子体的方法的使用例如提供了甚至可使用不可燃气体的优点。这使得所用气体的工业规模的存储变得更容易,因为例如在安全技术方面的要求被降低。当使用空

气时,所需的气体可任选地甚至直接取自大气。在特定的特别优选的实施方案中,涂覆方法因此选自热等离子喷涂和非热等离子喷涂。在上述实施方案的一些特定方案中,特别优选所述方法为非热等离子喷涂。

[0037] 根据本发明施加至粉末涂覆材料的颗粒的表面的涂覆添加剂的特征在于上述沸点或分解温度的上限值。如果所讨论的物质既具有沸点也具有分解温度,仅考虑较低的温度。这里,当涂覆添加剂分解时释放气体并不是严格必需的。不被理解为限制本发明,任何存在的附聚物在分解过程中也呈现崩解,而不释放气体。发明人认为,由于涂覆添加剂的分解,其表面性质改变,这种改变反过来导致附聚物的崩解。然而,在特定实施方案中,特别优选的是,在分解过程中所使用的涂覆添加剂释放气体,其将任何存在的附聚物冲开。沸点或分解温度可通过本领域技术人员已知的方法来确定。例如,聚合物的分解温度可通过热重分析根据DIN EN ISO11358测定。

[0038] 根据本发明待施加至颗粒表面的涂覆添加剂的分解温度或沸点在500°C以下,优选470°C以下,更优选440°C以下,还更优选420°C以下。在特定实施方案中,特别优选施加至颗粒的表面的物质的分解温度或沸点在400°C以下,优选380°C以下,更优选360°C以下,还更优选340°C以下。

[0039] 根据本发明施加至颗粒的表面的涂覆添加剂不需要结合至颗粒的表面。然而,在特定实施方案中,优选的是,根据本发明的涂覆添加剂化学地和/或物理地结合于所述颗粒的表面上。例如,在粉末必须能够甚至经受更大机械负载的情况下,可优选涂覆添加剂特别牢固地结合至颗粒的表面。因此,在特定实施方案中,优选的是涂覆添加剂以至少一种化学键结合至表面。化学键的例子为共价键和离子键。在其它情况下,即涂覆添加剂必须能够被特别容易地再次释放的情况下,相反可优选的是涂覆添加剂仅通过物理键方式结合于颗粒的表面。因此,在特定实施方案中优选的是,涂覆添加剂仅通过物理键结合至颗粒表面。此外,可优选的是,涂覆添加剂形成围绕本发明的颗粒的稳定的壳,其结果是,例如无需物理或化学键而保持颗粒在该壳内部。不应理解为限制本发明,发明人认为,没有与颗粒的强键的稳定的壳形式的这种涂覆添加剂可以特别容易地被释放,因为部分蒸发或分解后壳可已经被容易地释放。因此,在特定实施方案中,优选的是涂覆添加剂形成围绕颗粒的稳定的壳,其中该壳不具有大到足以使颗粒能够通过而到达壳外的开口。在本发明的含义范围内,术语“稳定的壳”描述的是涂覆添加剂形成围绕粉末涂覆材料的颗粒的壳,该壳在储存和传输条件下不被破坏。

[0040] 根据本发明的涂覆添加剂可通过许多方法施加至颗粒。例如,颗粒的涂层可以由单体的聚合和/或溶胶-凝胶法得到。例如,这里可得到由涂覆添加剂构成的稳定的壳。此外,根据本发明的涂覆添加剂可例如通过从过饱和溶液中沉积或通过机械力施加至颗粒的表面。这些方法特别适用于以简单而成本有效的方式将涂覆添加剂施加至大量的粉末涂覆材料。

[0041] 不应理解为限制本发明,发明人认为,使用具有高碳含量的涂覆添加剂,随着CO₂的释放,能够特别好的使附聚物解体。在特定实施方案中,因此,优选的是在根据本发明的粉末涂覆材料中碳原子的重量比例为至少0.01重量%,优选至少0.05重量%,更优选至少0.1重量%,还更优选至少0.17重量%。在特定实施方案中,特别优选的是,在根据本发明的粉末涂覆材料中碳原子的重量比例为至少0.22重量%,优选至少0.28重量%,更优选至少0.34重

量%，还更优选至少0.4重量%。上述重量%基于根据本发明的涂覆材料和涂覆添加剂的总重量。碳原子相对于根据本发明的粉末涂覆材料的总重量的重量比例由例如来自Leco Instruments GmbH的CS200设备测定。

[0042] 另一方面，在特定实施方案中，优选的是在根据本发明的粉末涂覆材料中碳原子的重量比例为至多15重量%，优选至多10重量%，更优选至多7重量%，还更优选至多5重量%。在上述实施方案中的特定一些中，特别优选的是碳含量为至多4重量%，优选至多3重量%，更优选至多2重量%，还更优选至多1重量%。上述重量%基于根据本发明的涂覆材料和涂覆添加剂的总重量。

[0043] 在特定实施方案中，特别优选的是在根据本发明的粉末涂覆材料中碳原子的重量比例在0.01重量%和15重量%之间的范围内，优选在0.05重量%和10重量%之间的范围内，更优选在0.1重量%和7重量%之间的范围内，还更优选在0.17重量%和5重量%之间的范围内。在上述实施方案中的特定一些中，特别优选的是在根据本发明的粉末涂覆材料中碳原子的重量比例在0.22重量%和4重量%之间的范围内，优选在0.28重量%和3重量%之间的范围内，更优选在0.34重量%和2重量%之间的范围内，还更优选在0.4重量%和1重量%之间的范围内。上述重量%基于根据本发明的涂覆材料和涂覆添加剂的总重量。

[0044] 在特定实施方案中，此外优选的是，用作涂覆添加剂的化合物含有至少6个碳原子，优选至少7个碳原子，更优选至少8个碳原子，还更优选至少9个碳原子。在上述实施方案中的特定一些中，特别优选的是，用作涂覆添加剂的化合物含有至少10个碳原子，优选至少11个碳原子，更优选至少12个碳原子，还更优选至少13个碳原子。根据本发明的涂覆添加剂中含有的碳原子数目可例如通过测定相应涂覆添加剂而测定。这里可以使用本领域技术人员已知用于测定物质的所有方法。例如，可使用有机和/或水性溶剂将涂覆添加剂从粉末涂覆材料的颗粒移除，然后通过HPLC、GCMS、NMR、CHN或上述手段互相之间的组合或上述手段与其他常规使用的方法的组合来鉴定。

[0045] 在特定实施方案中，优选的是只施加少量涂覆添加剂至颗粒的表面上，以防止由于大量气体的形成而例如对用于涂覆的等离子体火焰的扰乱太强。因此，在本发明的特定实施方案中，优选的是涂覆添加剂的量为至多80重量%，优选至多70重量%，更优选至多65重量%，还更优选至多62重量%。在上述实施方案中的特定一些中，特别优选的是涂覆添加剂的量为至多59重量%，优选至多57重量%，更优选至多55重量%，还更优选至多53重量%。上述重量%基于涂覆材料(包括涂覆添加剂)的总重量。

[0046] 此外，在使用例如具有特别强的形成固体附聚物趋势的粉末涂覆材料的特定实施方案中，可有利的是施加少量涂覆添加剂以确保附聚物的解体。因此，在特定实施方案中，优选的是涂覆添加剂的量为至少0.02重量%，优选至少0.08重量%，更优选至少0.17重量%，还更优选至少0.30重量%。在上述实施方案中的特定一些中，特别优选的是涂覆添加剂的量为至少0.35重量%，优选至少0.42重量%，更优选至少0.54重量%，还更优选至少0.62重量%。上述重量%基于涂覆材料(包括涂覆添加剂)的总重量。

[0047] 在进一步的特定实施方案中，还优选的是涂覆添加剂的重量比例在0.02重量%和80重量%之间的范围内，优选在0.08重量%和70重量%之间的范围内，更优选在0.17重量%和65重量%之间的范围内，还更优选在0.30重量%和62重量%之间的范围内。在上述实施方案中的特定一些中，特别优选的是在根据本发明的粉末涂覆材料中碳原子的重量比例在0.35重

量%和59重量%之间的范围内,优选在0.42重量%和57重量%之间的范围内,更优选在0.54重量%和55重量%之间的范围内,还更优选在0.62重量%和53重量%之间的范围内。上述重量%基于根据本发明的涂覆材料(包括涂覆添加剂)的总重量。

[0048] 在本发明的含义范围内,可用作涂覆添加剂的物质的例子为:

[0049] 聚合物(例如多糖,塑料)、单体、硅烷、蜡、氧化的蜡、羧酸(例如脂肪酸)、膦酸、上述物质的衍生物(特别是羧酸衍生物和膦酸衍生物)以及它们的混合物。在特定实施方案中,优选的是,多糖、塑料、硅烷、蜡、氧化的蜡、羧酸(例如脂肪酸)、羧酸衍生物、膦酸、膦酸衍生物或它们的混合物,优选多糖、硅烷、蜡、氧化的蜡、羧酸(例如脂肪酸)、羧酸衍生物、膦酸、膦酸衍生物或它们的混合物,更优选多糖、硅烷、蜡、氧化的蜡、羧酸(例如脂肪酸)、羧酸衍生物、膦酸、膦酸衍生物或它们的混合物,还更优选多糖、硅烷、蜡、氧化的蜡、膦酸、膦酸衍生物或它们的混合物用作涂覆添加剂。

[0050] 上述蜡包括天然蜡和合成蜡。这类蜡的例子是石蜡、石油蜡、褐煤蜡、动物蜡(例如蜂蜡、虫胶、羊毛蜡)、植物蜡(例如巴西棕榈蜡、小烛树蜡、米糠蜡)、脂肪酸酰胺蜡(如芥酸酰胺)、聚烯烃蜡(如聚乙烯蜡、聚丙烯蜡)、接枝聚烯烃蜡、费-托蜡和氧化聚乙烯蜡和改性的聚乙烯和聚丙烯蜡(例如茂金属蜡)。在特别优选的实施方案中,根据本发明的蜡仅通过物理键结合。然而,不排除在其他特定实施方案中,蜡具有能够仅形成化学键或另外形成化学键(特别是离子键和/或共价键)的官能团。

[0051] 在本发明的含义范围内,术语“聚合物”也包括低聚物。但是,在特别优选的实施方案中,根据本发明所用的聚合物优选由至少25个单体单元,更优选至少35个单体单元,还更优选至少45个单体单元,最优选至少50个单体单元构建。这里,聚合物可结合至粉末涂覆材料的颗粒而无共价键或离子键形成。然而在特定实施方案中,优选根据本发明的涂覆添加剂可与粉末涂覆材料的颗粒形成至少一种离子键或共价键。在上述实施方案中的特定一些中,该结合优选通过包含在聚合物中的磷酸、羧酸、硅烷或磺酸基团发生。

[0052] 在本发明的含义范围内,术语“多糖”也包括寡糖。然而,在特别优选的实施方案中,根据本发明所用的多糖优选由至少4个单体单元,更优选至少8个的单体单元,还更优选至少10个单体单元,最优选至少12个单体单元构建。在特定实施方案中,特别优选的多糖为纤维素,纤维素衍生物,如甲基纤维素、乙基纤维素、羧甲基纤维素、羟乙基纤维素、羟丙基甲基纤维素、硝基纤维素(例如得自Dow Wolff Cellulosics的ethocel或methocel)、纤维素酯(例如醋酸纤维素、乙酰丁酸纤维素、和丙酸纤维素),淀粉,如玉米淀粉,土豆淀粉和小麦淀粉,以及改性淀粉。

[0053] 在本发明的含义范围内,术语“塑料”包括热塑性、热固性或弹性体塑料。因为塑料的性质可以目标方式调节,因此在特定实施方案中优选添加剂为塑料。例如,为生产抗性(特别是硬质)根据本发明的颗粒的涂层,可优选使用弹性体和热固性塑料,特别是热固性塑料。在特定实施方案中,根据本发明所用的塑料因此是弹性体或热固性塑料,优选是热固性塑料。此外,可例如通过机械力而特别简单的施加塑料,并可优选使用热塑性塑料。在特定实施方案中,根据本发明所用的塑料因此为热塑性塑料。特征在于相应的分解温度或沸点的相应热塑性塑料是本领域技术人员已知的,且其可见于例如Kunststoff-Taschenbuch,编辑Saechtling,第25版,Hanser-Verlag,Munich,1992,以及其中引用的文献,以及Kunststoff-Handbuch,编辑G.Becker和D.Braun,1至11卷,Hanser-Verlag,

Munich, 1966至1996。不限于此,例如可提及下述热塑性塑料:聚碳酸酯(PC),聚氧化烯,聚烯烃如聚乙烯或聚丙烯(PP),聚亚芳基醚如聚苯醚(PPE),聚砜,聚氨酯,聚交酯,聚酰胺,乙烯基芳族(共)聚合物如聚苯乙烯,抗冲改性的聚苯乙烯(如HIPS),或ASA,ABS或AES聚合物,含卤素的聚合物,聚酯如聚对苯二甲酸丁二酯(PBT)或聚对苯二甲酸乙二酯(PET),含酰亚胺基团的聚合物,纤维素酯,聚(甲基)丙烯酸酯,有机硅聚合物和热塑性弹性体。不同塑料(特别是不同热塑性塑料)的混合物也可以单相或多相的聚合物共混物的形式使用。

[0054] 在特定实施方案中,如果添加剂是塑料,特别是如果添加剂是热固性塑料或弹性体,则优选涂覆方法不为非热等离子喷涂。在上述实施方案中的特定一些中,特别优选的是,如果添加剂为热固性塑料则涂覆方法不为非热等离子喷涂。

[0055] 根据本发明所用的聚(甲基)丙烯酸酯可以作为均聚物或嵌段聚合物存在。例子为聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)和基于甲基丙烯酸甲酯与至多40重量%的其他可共聚单体的共聚物,所述其他可共聚单体例如为丙烯酸正丁酯、丙烯酸叔丁酯或丙烯酸2-乙基己酯。

[0056] 在特定实施方案中,特别优选的塑料层是有机官能硅烷与丙烯酸酯和/或甲基丙烯酸酯化合物的合成树脂层。除了上述提到的优点,粉末涂覆材料的颗粒的根据本发明的这种涂层还显示对机械剪切力的特别稳定性。此外,这种涂层保护例如金属颜料耐受化学品、强侵蚀性和/或腐蚀性介质。

[0057] 上述合成树脂层可为相对薄的。例如,其可具有在10nm至300nm范围内,优选15nm至220nm范围内的平均层厚度。在特定实施方案中,平均层厚度在25至170nm范围内,更优选在35至145nm范围内。平均层厚度通过使用SEM测量至少30个随机选择的粒子的层厚度来测定。

[0058] 有利地可在一步法中将这种合成树脂层施加至根据本发明的颗粒,从而使生产成本保持在较低水平。在特别优选的实施方案中,此处的有机官能硅烷在聚合之前在聚丙烯酸酯和/或聚甲基丙烯酸酯中和/或通过聚合引入。

[0059] 此外,在特别的实施方案中,优选塑料层特别是合成树脂层,不具有无机网络。纯且均匀的塑料涂层,特别是纯且均匀的合成树脂涂层,已被证明在储存、制备等(其在用于一种涂覆方法之前)所预期的条件下足以提供必需的腐蚀稳定性和化学稳定性。同时,在涂覆方法的条件下除去无机网络的必要性得以避免。

[0060] 包含在合成树脂层中的上述有机官能硅烷具有至少一个能够与聚丙烯酸酯和/或聚甲基丙烯酸酯的丙烯酸酯基团和/或甲基丙烯酸酯基团化学反应的官能团。可自由基聚合的有机官能团已被证明是非常合适的。优选地,所述至少一个官能团选自丙烯酰基、甲基丙烯酰基、乙烯基、烯丙基、乙炔基,以及具有不饱和官能的其他有机基团。优选地,有机官能硅烷具有至少一个丙烯酸酯和/或甲基丙烯酸酯基团,因为这些基团可以完全无问题地与用于生产聚丙烯酸酯和/或聚甲基丙烯酸酯的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯化合物反应,伴随着均匀的塑料层的形成。有机官能硅烷可以以单体或聚合物存在。重要的是,单体的或聚合的有机官能硅烷具有至少一个官能团,所述至少一个官能团能够与丙烯酸酯和/或甲基丙烯酸酯基团化学反应。不同的单体和/或聚合的有机官能硅烷的混合物也可以包含在合成树脂层中。为了生产特别高品质的合成树脂层,已经表明,必须存在有机官能硅烷与聚丙烯酸酯和/或聚甲基丙烯酸酯的均匀混合。相反,在这里,有机官能硅烷与聚丙烯酸酯和/或聚甲基丙烯酸酯完全化学反应是不必须的。有机官能硅烷和聚丙烯酸酯和/或聚甲基丙烯

酸酯之间的化学反应因此可以只部分地进行,其结果是,例如相对于有机官能硅烷的总重量,存在的有机官能硅烷的仅30%或40%与聚丙烯酸酯和/或聚甲基丙烯酸酯反应。然而,在特定实施方案中,优选的是,相对于有机官能硅烷的总重量,存在的有机官能硅烷的至少60%,进一步优选至少70%,还更优选至少80%与聚丙烯酸酯和/或聚甲基丙烯酸酯反应。此外,有机官能硅烷中的至少90%或至少95%优选以与聚丙烯酸酯和/或聚甲基丙烯酸酯反应的形式存在。此外,优选的是反应进行到100%。

[0061] 在进一步优选的实施方案中,聚丙烯酸酯和/或聚甲基丙烯酸酯由具有多个丙烯酸酯和/或甲基丙烯酸酯基团的化合物构成。在特定实施方案中,已证明有利的特别是所用的丙烯酸酯和/或甲基丙烯酸酯起始化合物具有两个或更多个丙烯酸酯和/或甲基丙烯酸酯基团。

[0062] 除了上述丙烯酸酯和/或甲基丙烯酸酯化合物,根据本发明的上述合成树脂涂层可以包含其他单体和/或聚合物。丙烯酸酯和/或甲基丙烯酸酯化合物(包括有机官能硅烷)的比例优选为至少70重量%,更优选至少80重量%,还更优选至少90重量%,在每种情况下相对于合成树脂涂层的总重量。根据一个优选的方案,合成树脂涂层仅由丙烯酸酯和/或甲基丙烯酸酯化合物和一种或多种有机官能硅烷获得,其中添加剂,如腐蚀抑制剂、着色颜料、染料、UV稳定剂等等或它们的混合物也可以另外地包含在合成树脂涂层中。

[0063] 在特定实施方案中,优选的是,具有数个丙烯酸酯基团和/或甲基丙烯酸酯基团的根据本发明的合成树脂层在每种情况下具有至少三个丙烯酸酯和/或甲基丙烯酸酯基团。此外,这些起始化合物可以优选地还具有在每种情况下四或五个丙烯酸酯和/或甲基丙烯酸酯基团。

[0064] 在特定实施方案中,特别优选多官能丙烯酸酯和/或甲基丙烯酸酯用于生产根据本发明的合成树脂层。已经表明,其中每个丙烯酸酯和/或甲基丙烯酸酯起始化合物含有2至4个丙烯酸酯和/或甲基丙烯酸酯基团的根据本发明的合成树脂层令人惊讶地具有非常好的密度和强度,而不易碎。已经证明,每个丙烯酸酯和/或甲基丙烯酸酯起始化合物含有3个丙烯酸酯和/或甲基丙烯酸酯基团是尤其适合的。为了提供也适用于传输方法的合成树脂涂层,这样的优化性能已被证明是特别有利的,在所述传输方法中,颗粒例如以气溶胶的形式通过管道,其中发生颗粒对管道壁的多次撞击。

[0065] 在特定实施方案中,特别优选聚丙烯酸酯和/或聚甲基丙烯酸酯与有机官能硅烷的重量比为10:1至0.5:1。此外,聚丙烯酸酯和/或聚甲基丙烯酸酯与有机官能硅烷的重量比优选在7:1至1:1的范围内。

[0066] 合适的双官能丙烯酸酯的例子有:甲基丙烯酸烯丙酯、双酚A二甲基丙烯酸酯、1,3-丁二醇二甲基丙烯酸酯、1,4-丁二醇二甲基丙烯酸酯、乙二醇二甲基丙烯酸酯、1,6-己二醇二丙烯酸酯、1,6-己二醇二甲基丙烯酸酯、二乙二醇二甲基丙烯酸酯、二尿烷二甲基丙烯酸酯、二丙二醇二丙烯酸酯、1,12-十二烷二醇二甲基丙烯酸酯、乙二醇二甲基丙烯酸酯、甲基丙烯酸酐、二甲基丙烯酸N,N-亚甲基-双-甲基丙烯酰胺、新戊二醇二甲基丙烯酸酯、聚乙二醇二甲基丙烯酸酯、聚乙二醇-200-二丙烯酸酯、聚乙二醇-400-二丙烯酸酯、聚乙二醇-400-二甲基丙烯酸酯、四甘醇二丙烯酸酯、四甘醇二甲基丙烯酸酯、三环癸烷二甲醇二丙烯酸酯、三丙二醇二丙烯酸酯、三甘醇二甲基丙烯酸酯或它们的混合物。

[0067] 根据本发明,例如季戊四醇三丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、三羟甲基丙烷

三甲基丙烯酸酯、三(2-羟乙基)异氰脲酸酯三丙烯酸酯,季戊四醇四丙烯酸酯,二季戊四醇五丙烯酸酯或它们的混合物可以用作更高官能的丙烯酸酯。

[0068] 特别优选三官能丙烯酸酯和/或甲基丙烯酸酯。

[0069] 根据本发明,可以用作有机官能硅烷的是例如(甲基丙烯酰氧基甲基)甲基二甲氧基硅烷、甲基丙烯酰氧基甲基三甲氧基硅烷、(甲基丙烯酰氧基甲基)甲基二乙氧基硅烷、甲基丙烯酰氧基甲基三乙氧基硅烷、2-丙烯酰氧基乙基甲基二甲氧基硅烷、2-甲基丙烯酰氧基乙基三甲氧基硅烷、3-丙烯酰氧基丙基甲基二甲氧基硅烷、2-丙烯酰氧基乙基三甲氧基硅烷、2-甲基丙烯酰氧基乙基三乙氧基硅烷、3-丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、3-丙烯酰氧基丙基三丙氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基三乙酰氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基甲基二甲氧基硅烷、乙烯基三氯硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基二甲氧基甲基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、乙烯基三(2-甲氧基乙氧基)硅烷、乙烯基三乙酰氧基硅烷或它们的混合物。特别优选丙烯酸酯和/或甲基丙烯酸酯官能硅烷。在特定实施方案中,已特别证明2-甲基丙烯酰氧基乙基三甲氧基硅烷、2-甲基丙烯酰氧基乙基三乙氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、(甲基丙烯酰氧基甲基)甲基二甲氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷或它们的混合物为特别合适的有机官能硅烷。

[0070] 已经令人惊奇地表明,使用根据本发明的粉末涂覆材料,即使是上述合成树脂层的非常薄的层厚度也足以保证根据本发明的颗粒的高的化学和机械稳定性。同时,使用这样薄的层使得,即使在低温下和在燃烧火焰或等离子体火焰中仅短的停留,也可以除去这样的涂层或至少使其松散至下述程度:用于涂层的材料不作为涂层中的杂质存在,或至少以不明显损害通过涂覆方法生产的涂层性质的小的量存在。然而,在特定实施方案中,特别优选选择层厚度和合成树脂层的组成,使得没有可检测的合成树脂层的残留物包含在涂覆方法生产的涂层中。

[0071] 以上举例提及的其他塑料是本领域技术人员已知的,并可基于本文所公开的发明选择,以提供根据本发明的效果。

[0072] 聚碳酸酯及其制备的实例可见于DE1300266B1(界面缩聚法)或DE1495730A1(碳酸二苯酯与双酚的反应)。

[0073] 在聚氧化烯均聚物或共聚物的情况下,聚合物主链具有至少50摩尔%的 $-CH_2O-$ 重复单元。这类塑料的特别例子是(共)聚甲醛(POM)。均聚物可例如通过甲醛或三噁烷的聚合反应制备,优选催化制备。

[0074] 上述聚烯烃的例子为聚乙烯和聚丙烯,以及基于乙烯或丙烯(任选地还有更高级的 α -烯烃)的共聚物。在本发明的含义中,术语“聚烯烃”也特别包括乙烯-丙烯弹性体和乙烯-丙烯三元共聚物。

[0075] 上述聚亚芳基醚的例子是聚亚芳基醚本身、聚亚芳基醚硫化物、聚亚芳基醚砜和聚亚芳基醚酮。这里,亚芳基可以相同或不同,并且彼此独立地可以是例如具有6至18个C原子的芳族基团。示例性地提及的亚芳基是亚苯基,亚联苯基,亚三联苯基,1,5-亚萘基,1,6-亚萘基,1,5-亚蒎基,9,10-亚蒎基或2,6-亚蒎基。有关聚亚芳基醚砜制备的细节见于例如EP113112A1和EP135130A2。

[0076] 在特定实施方案中,特别优选使用基于乳酸和其它单体的共聚物或嵌段共聚物作

为聚交酯。

[0077] 在本发明的含义范围内,术语“聚酰胺”包括例如聚醚酰胺如聚醚嵌段酰胺、聚己内酰胺、聚辛内酰胺、聚十二内酰胺和由二元羧酸与二胺反应而得到的聚酰胺。聚醚酰胺制备的公开见于例如:US2,071,250、US2,071,251、US2,130,523、US2,130,948、US2,241,322、US2,312,966、US2,512,606和US3,393,210。可与上述二胺反应的二元羧酸为例如具有6至12个,特别是6至10个碳原子的链烷二羧酸,和芳族二元羧酸。合适的二胺为例如具有6至12个,特别是6-8个碳原子的链烷二胺,以及间苯二甲胺、二(4-氨基苯基)甲烷、二(4-氨基环己基)甲烷,2,2-二(4-氨基苯基)丙烷或2,2-二(4-氨基环己基)丙烷。

[0078] 本领域技术人员已知的乙烯基芳族(共)聚合物的例子为聚苯乙烯、苯乙烯-丙烯腈共聚物(SAN)、抗冲改性的聚苯乙烯(HIPS=高抗冲聚苯乙烯)和ASA、ABS和AES聚合物(ASA=丙烯腈-苯乙烯-丙烯酸酯,ABS=丙烯腈-丁二烯-苯乙烯,AES=丙烯腈-EPDM橡胶-苯乙烯)。这类塑料的制备的公开的例子可见于EP-A-302485、DE19728629A1、EP99532A2、US3,055,859和US4,224,419。

[0079] 含卤素的聚合物的例子是氯乙烯的聚合物,特别是聚氯乙烯(PVC)(如硬质PVC和软质PVC),以及氯乙烯的共聚物(例如,PVC-U模塑复合物)。

[0080] 根据本发明可选择的聚酯塑料同样为本身已知的并描述于文献中。聚酯可通过使芳族二元羧酸、它们的酯或它们的其他形成酯的衍生物与脂族二羟基化合物以本身已知的方式反应制备。在特定实施方案中,萘二甲酸、对苯二甲酸、间苯二甲酸或其混合物用作二元羧酸。至多10摩尔%的芳族二元羧酸可以由脂族或脂环族二元羧酸如己二酸、壬二酸、癸二酸、十二烷二酸、环己烷二甲酸替代。脂族二羟基化合物的例子为具有2至6个碳原子的二醇,特别是1,2-乙二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇、1,4-己二醇、1,4-环己二醇和新戊二醇或其混合物。

[0081] 含酰亚胺基团的聚合物的例子为聚酰亚胺、聚醚酰亚胺和聚酰胺-酰亚胺。这些聚合物描述于例如**Römpf** Chemie Lexikon,CD-ROM1.0版,Thieme Verlag Stuttgart1995。

[0082] 此外,可使用例如含氟聚合物,如聚四氟乙烯(PTFE)、四氟乙烯-全氟丙烯共聚物(FEP)、四氟乙烯与全氟烷基乙烯基醚的共聚物、乙烯-四氟乙烯共聚物(ETFE)、聚偏二氟乙烯(PVDF)、聚氟乙烯(PVF)、聚三氟氯乙烯(PCTFE)和乙烯-三氟氯乙烯共聚物(ECTFE)。

[0083] 上述热塑性弹性体(TPE)的特征在于,它们可以像热塑性塑料那样加工,但具有橡胶弹性性质。更详细的信息见于例如G.Holden等人,Thermoplastic Elastomers,第2版,Hanser Verlag,Munich1996。例子为热塑性聚氨酯弹性体(TPE-U或TPU),苯乙烯低聚嵌段共聚物(TPE-S),如SBS(苯乙烯-丁二烯-苯乙烯-氧嵌段共聚物),和SEES(苯乙烯-乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物,可由SBS的加氢得到),热塑性聚烯烃弹性体(TPE-O),热塑性聚酯弹性体(TPE-E),热塑性聚酰胺弹性体(TPE-A)和热塑性硫化橡胶(TPE-V)。

[0084] 在特定实施方案中,优选的是,用作涂覆添加剂的聚合物的分子量为至多200,000,优选至多170,000,更优选至多150,000,还更优选至多130,000。在上述实施方案中的特定一些中,特别优选的是,用作涂覆添加剂的化合物的分子量为至多110,000,优选至多90,000,更优选至多70,000,还更优选至多50,000。

[0085] 在特定实施方案中,用作涂覆添加剂的上述羧酸也特别地包括二元羧酸、三元羧酸和四元羧酸。二元羧酸的例子为琥珀酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸和癸二

酸。

[0086] 在特定实施方案中,上述羧酸衍生物特别地涉及羧酸酯。

[0087] 上述脂肪酸的例子为癸酸、十一烷酸、月桂酸、十三烷酸、肉豆蔻酸、十五烷酸、棕榈酸、十七烷酸、十九烷酸、二十烷酸(arachidic acid)、山萘酸、二十四烷酸、二十六烷酸、三十烷酸、十一碳烯酸、9-十六碳烯酸、反油酸、11-十八碳烯酸、二十碳烯酸、二十二碳烯酸、芥酸、二十四碳烯酸、山梨酸、亚油酸、亚麻酸、桐酸、花生四烯酸、二十碳五烯酸、鳕鱼酸、二十二碳六烯酸、硬脂酸和油酸。在本发明的特别特定优选的实施方案中,涂覆添加剂不包括硬脂酸或油酸,优选不包括饱和或不饱和的C18羧酸,更优选不包括饱和或不饱和的C14至C18羧酸,还更优选不包括饱和或不饱和的C12到C18羧酸,最优选不包括饱和或不饱和的C10至C20羧酸。在本发明的含义范围内,其后跟随数字的术语“C”涉及包含在分子或分子成分中的碳原子,其中数字表示的碳原子数。

[0088] 上述膦酸以式(I)表示:

[0089] $(X)_mP(=O)Y_nR_{(3-m)}$ (I),

[0090] 其中m为0、1或2,n为0或1,X可以相同或不同并且为氢、羟基、卤素或-NR'₂,R'可以相同或不同并且为氢、取代或未取代的C1-C9烷基、或取代或未取代的芳基,Y可以相同或不同并且为-O-、-S-、-NH-或-NR-,R可以相同或不同并且选自C1-C30烷基、C2-C30烯基、C2-C30炔基、C5-C30芳基、C6-C30芳基烷基、C4-C30杂芳基、C5-C30杂芳基烷基、C3-C30环烷基、C4-C30环烷基烷基、C2-C30杂环烷基、C3-C30杂环烷基烷基、C1-C30酯基、C1-C30烷基醚基、C1-C30环烷基醚基、C1-C30环烯基醚基、C6-C30芳基醚基、C7-C30芳基烷基醚基,其中上述基团可以是取代的或未取代的,并任选为直链的或支化的。

[0091] 在本发明的含义范围内,术语“取代的”描述了相关基团的至少一个氢原子被下述取代:卤素、羟基、氰基、C1-C8烷基、C2-C8烯基、C2-C8炔基、C1-C5烷酰基、C3-C8环烷基、杂环基、芳基、杂芳基、C1-C7烷基羰基、C1-C7烷氧基、C2-C7烯氧基、C2-C7炔氧基、芳氧基、酰基、C1-C7丙烯酰氧基、C1-C7甲基丙烯酰氧基、C1-C7环氧基、C1-C7乙烯基、C1-C5烷氧基羰基、芳酰基、氨基羰基、烷基氨基羰基、二烷基氨基羰基、氨基羰基氧基、C1-C7烷基氨基羰基氧基、C1-C7二烷基氨基羰基氧基、C1-C7烷酰基胺、C1-C7烷氧基羰基胺、C1-C7烷基磺酰基胺、氨基磺酰基、C1-C7烷基氨基磺酰基、C1-C7二烷基氨基磺酰基、羧基、氰基、三氟甲基、三氟甲氧基、硝基、磺酸、磷酸、胺、酰胺、氮原子彼此独立地任选被C1-C5烷基或芳基取代一次或两次、脲基、氮原子彼此独立地任选被C1-C5烷基或芳基取代一次或两次、或C1-C5烷基硫基。

[0092] 在本发明的含义范围内,术语“环烷基”和“杂环烷基”包括除了芳族体系以外的饱和的、部分饱和的和饱和的体系,芳族体系被称为“芳基”或“杂芳基”。

[0093] 在本发明的含义范围内,除非另外指明,术语“烷基”优选表示直链或支化C1至C27,更优选直链或支化C1至C25,还更优选直链或支化C1至C20碳链。在本发明的含义范围内,除非另外指明,术语“烯基”和“炔基”优选表示直链或支化C2至C27,更优选直链或支化C2至C25,还更优选直链或支化C2至C20碳链。在本发明的含义范围内,术语“芳基”表示芳族碳环,优选具有至多7个碳原子的芳族碳环,更优选苯基环,其中上述芳族碳环可以为稠环体系的组成部分。芳基的例子为苯基、羟苯基,联苯基和萘基。在本发明的含义范围内,术语“杂芳基”表示芳族环,其中类似芳基环的碳原子已经被杂原子代替,优选被选自O、S和N的

原子取代。

[0094] 上述硅烷特征在于根据式(II)的结构:

[0095] $R_pSiX_{(4-p)}$ (II),

[0096] 其中p为0、1、2或3,X可以相同或不同并且为氢、羟基、卤素或 $-NR'_2$,R'可以相同或不同并且为氢、取代或未取代的C1-C9烷基、或取代或未取代的芳基,R可以相同或不同并且选自C1-C30烷基、C2-C30烯基、C2-C30炔基、C5-C30芳基、C6-C30芳基烷基、C4-C30杂芳基、C5-C30杂芳基烷基、C3-C30环烷基、C4-C30环烷基烷基、C2-C30杂环烷基、C3-C30杂环烷基烷基、C1-C30酯基、C1-C30烷基醚基、C1-C30环烷基醚基、C1-C30环烯基醚基、C6-C30芳基醚基、C7-C30芳基烷基醚基,其中上述基团可以是取代的或未取代的,并任选为直链的或支化的。

[0097] 涂覆添加剂可例如化学地或物理地结合于粉末涂覆材料的颗粒表面。本文中并不是必须对颗粒进行完整的表面覆盖,即使在本发明的特定实施方案中这是优选的。

[0098] 在特定实施方案中,优选的是涂覆添加剂尽可能弱地结合至粉末涂覆材料的颗粒表面。例如,在上述实施方案中的特定一些中,优选的是根据本发明使用的涂覆添加剂不带有官能团。在本发明的含义范围内,术语“官能团”指分子中的明确影响分子的物质性质和反应行为的分子基团。这些官能团的例子为:羧酸基团、磺酸基团、磷酸基团、硅烷基团、羰基、羟基、胺基、胍基、卤素基团和硝基。

[0099] 在其他特定实施方案中,与之相反,优选涂覆添加剂不能太容易地(例如由于摩擦力)从表面移除。在上述实施方案中的特定一些中,特别优选的是,根据本发明使用的涂覆添加剂带有至少一个官能团,优选至少两个官能团,更优选至少三个官能团。

[0100] 此外,令人惊奇地发现,具有根据本发明的表面覆盖的根据本发明的粉末涂覆材料的用途也可是使用的具有出乎意料的高熔点的涂覆材料。不被理解为限制本发明,发明人认为,具有降低的附聚倾向的颗粒的更均匀的传输允许各个颗粒撞击基材表面,以及能够更充分地利用存在的动能以使颗粒成形。在非均匀的(因而是局部的)施加附聚物的情况下,部分动能由于附聚物的解体而可能被用尽,之后撞击的颗粒被已存在于该位点但仍未固化的涂覆材料缓冲。如果使得粉末涂覆材料事先通过火焰,在均匀进料颗粒而无附聚物的情况下,则更可能更好地将热能转移至颗粒。

[0101] 例如,在特定实施方案中,如果涂覆材料的熔点(以[K]测得)为用于涂覆方法中的定向至基材的介质的温度(以[K]测得)的至多50%,优选至多60%,更优选至多65%,还更优选至多70%,则根据本发明的覆盖有至少一种涂覆添加剂的粉末涂覆材料也可用于制备均匀层,其中所述介质例如为气体流、燃烧火焰和/或等离子体火焰。在上述实施方案中的特定一些中,如果涂覆材料的熔点(以[K]测得)为用于涂覆方法中的定向至基材的介质的温度(以[K]测得)的至多75%,优选至多80%,更优选至多85%,还更优选至多90%,根据本发明的覆盖有至少一种涂覆添加剂的粉末涂覆材料也可用于制备均匀层,所述介质例如为气体流、燃烧火焰和/或等离子体火焰。上述百分数涉及涂覆材料的熔融温度与冷气体喷涂中气体流的温度、火焰喷涂和高速火焰喷涂中燃烧火焰的温度、或非热或热等离子喷涂中等离子体火焰的温度(以[K]计)的比值。这样获得的涂层仅具有非常少的自由颗粒或粒子结构,优选不具有。上述“均匀层”特征在于所产生的层具有小于10%,优选小于5%,更优选小于3%,还更优选小于1%,最优选小于0.1%的孔洞。特别地,优选根本识别不出孔洞。在本发明的含义

范围内,上述术语“孔洞”描述了在经涂覆的基材的横截面的二维表面上的引入涂层中的孔相对于所述二维表面中包含的涂层的比例。这种比例的测定通过SEM在涂层上的30个随机选择的位点上,进行,其中例如检测基材涂层的100 μm 长度。

[0102] 令人惊奇地发现,通过使用根据本发明的粉末涂覆材料,也可以由具有强烈的形成附聚物的趋势(例如由于其粒度分布)和趋向于形成非均匀涂层(由于缺乏上述附聚物的解体)的材料制得均匀的涂层。

[0103] 颗粒的粒度分布优选通过激光粒度测定法测定。在该方法中,以粉末形式测定颗粒。照射的激光的散射在不同的空间方向检测并根据Fraunhofer衍射理论评价。将颗粒作为球体进行计算机处理。因此,所测得的直径总是涉及在所有空间方向上测得的等效的球体直径,而与颗粒的实际形状无关。该粒度分布以相对于等效的球体直径的体积平均的形式测定、计算。该体积平均粒度分布可表示为累积频率分布。累积频率分布由不同特征值例如 D_{10} 、 D_{50} 或 D_{90} 值以简化方式表征。

[0104] 测量可例如使用Sympatec GmbH, Clausthal-Zellerfeld, Germany的粒度分析仪HELLOS进行。此处可使用Rodos T4.1型分散装置在例如4巴的初始压力下将干粉末分散。或者,颗粒的粒度分布曲线可例如使用Quantachrome的装置(装置:Cilas1064)根据生产商的说明进行测量。为此,将1.5g粉末涂覆材料悬浮在约100ml异丙醇中,在超声浴(装置:Sonorex IK52, Bandelin)中处理300秒,然后通过Pasteur吸管将其引入测量装置的样品制备池中并测量多次。所得平均值由各个测量结果形成。散射光信号根据Fraunhofer法评价。

[0105] 在本发明的特定实施方案中,优选的是粉末涂覆材料具有下述粒度分布: D_{50} 值为至多53 μm ,优选至多51 μm ,更优选至多50 μm ,还更优选至多49 μm 。在上述实施方案中的特定一些中,特别优选的是粉末涂覆材料具有下述粒度分布: D_{50} 值为至多48 μm ,优选至多47 μm ,更优选至多46 μm ,还更优选至多45 μm 。

[0106] 在本发明的含义范围内,术语“ D_{50} ”指通过激光粒度测定法体积平均的所述粒度分布的50%在该该值之下的粒度。测量可例如根据上述测量方法使用Sympatec GmbH, Clausthal-Zellerfeld, Germany的粒度分析仪HELLOS进行。

[0107] 在本发明的特定实施方案中,优选的是粉末涂覆材料具有下述粒度分布: D_{50} 值为至少1.5 μm ,优选至少2 μm ,更优选至少4 μm ,还更优选至少6 μm 。在上述实施方案中的特定一些中,特别优选的是粉末涂覆材料具有下述粒度分布: D_{50} 值为至少7 μm ,优选至少9 μm ,更优选至少11 μm ,还更优选至少13 μm 。

[0108] 在特定实施方案中,更优选的是粉末具有下述粒度分布: D_{50} 值在1.5至53 μm 范围内,优选在2至51 μm 范围内,更优选在4至50 μm 范围内,还更优选在6至49 μm 范围内。在上述实施方案中的特定一些中,特别优选的是粉末具有下述粒度分布: D_{50} 值在7至48 μm 范围内,优选在9至47 μm 范围内,更优选在11至46 μm 范围内,还更优选在13至45 μm 范围内。

[0109] 在特定实施方案中,更优选的是粉末具有下述粒度分布: D_{50} 值在1.5至45 μm 范围内,优选在2至43 μm 范围内,更优选在2.5至41 μm 范围内,还更优选在3至40 μm 范围内。在上述实施方案中的特定一些中,特别优选的是粉末具有下述粒度分布: D_{50} 值在3.5至38 μm 范围内,优选在4至36 μm 范围内,更优选在4.5至34 μm 范围内,还更优选在5至32 μm 范围内。

[0110] 在其他实施方案中,与前不同,例如优选的是粉末具有下述粒度分布: D_{50} 值在9至53 μm 范围内,优选在12至51 μm 范围内,更优选在15至50 μm 范围内,还更优选在17至49 μm 范围

内。在上述实施方案中的特定一些中,特别优选的是粉末具有下述粒度分布: D_{50} 值在19至48 μm 范围内,优选在21至47 μm 范围内,更优选在23至46 μm 范围内,还更优选在25至45 μm 范围内。

[0111] 在本发明的其他特定实施方案中,优选的是粉末涂覆材料具有下述粒度分布: D_{90} 值为至多103 μm ,优选至多99 μm ,更优选至多95 μm ,还更优选至多91 μm ,最优选至多87 μm 。在上述实施方案中的特定一些中,特别优选的是粉末涂覆材料具有下述粒度分布: D_{90} 值为至多83 μm ,优选至多79 μm ,更优选至多75 μm ,还更优选至多71 μm 。

[0112] 在本发明的含义范围内,术语“ D_{90} ”指通过激光粒度测定法体积平均的所述粒度分布的90%在该该值之下的粒度。测量可例如根据上述测量方法使用Sympatec GmbH, Clausthal-Zellerfeld, Germany的粒度分析仪HELOS进行。

[0113] 在特定实施方案中,因而优选的是粉末涂覆材料具有下述粒度分布: D_{90} 值为至少9 μm ,优选至少11 μm ,更优选至少13 μm ,还更优选至少15 μm 。在上述实施方案中的特定一些中,特别优选的是粉末涂覆材料具有下述粒度分布: D_{90} 值为至少17 μm ,优选至少19 μm ,更优选至少21 μm ,还更优选至少22 μm 。

[0114] 根据特别优选的实施方案,粉末涂覆材料具有下述粒度分布: D_{90} 值在42至103 μm 范围内,优选在45至99 μm 范围内,更优选在48至95 μm 范围内,还更优选在50至91 μm 范围内。在上述实施方案中的特定一些中,特别优选的是粉末涂覆材料具有在52至87 μm 范围内,优选在54至81 μm 范围内,更优选在56至75 μm 范围内,还更优选在57至71 μm 范围内的 D_{90} 值。

[0115] 在本发明的其他特定实施方案中,优选的是粉末涂覆材料具有下述粒度分布: D_{10} 值为至多5 μm ,优选至多4 μm ,更优选至多3 μm ,还更优选至多2.5 μm 。在上述实施方案中的特定一些中,特别优选的是粉末涂覆材料具有下述粒度分布: D_{10} 值为至多2.2 μm ,优选至多2 μm ,更优选至多1.8 μm ,还更优选至多1.7 μm 。

[0116] 在本发明的含义范围内,术语“ D_{10} ”指通过激光粒度测定法体积平均的所述粒度分布的10%在该值之下的粒度。测量可例如根据上述测量方法使用Sympatec GmbH, Clausthal-Zellerfeld, Germany的粒度分析仪HELOS进行。

[0117] 另一方面,具有高细粒比例的根据本发明的粉末涂覆材料也仍具有强的形成微细粉尘的倾向,这使得处理相应的粉末更为困难。因此,在本发明的特定实施方案中,优选的是根据本发明的粉末涂覆材料具有下述粒度分布: D_{10} 值为至少0.2 μm ,优选至少0.4 μm ,更优选至少0.5 μm ,还更优选至少0.6 μm 。在上述实施方案中的特定一些中,特别优选的是根据本发明的粉末涂覆材料具有下述粒度分布: D_{10} 值为至少0.7 μm ,优选0.8 μm ,更优选0.9 μm ,还更优选至少1.0 μm 。

[0118] 在特别优选的实施方案中,根据本发明的粉末涂覆材料特征在于其具有下述粒度分布: D_{10} 值在至少0.2至5 μm 范围内,优选至少0.4至4 μm ,更优选在0.5至3 μm 范围内,还更优选在0.6至2.5 μm 范围内。在上述实施方案中的特定一些中,特别优选的是根据本发明的粉末涂覆材料具有下述粒度分布: D_{10} 值在0.7至2.2 μm 范围内,优选在0.8至2.1 μm 范围内,更优选在0.9至2.0 μm 范围内,还更优选在1.0至1.9 μm 范围内。

[0119] 例如,在特定实施方案中,特别优选粉末涂覆材料具有下述粒度分布: D_{10} 值为3.7至26 μm , D_{50} 值为6至49 μm , D_{90} 值为12至86 μm 。在上述实施方案中的特定一些中,特别优选粉末涂覆材料具有下述粒度分布: D_{10} 值为5.8至26 μm , D_{50} 值为11至46 μm , D_{90} 值为16至83 μm 。在

上述实施方案中的特定一些中,还更优选的是粉末涂覆材料具有下述粒度分布: D_{10} 值为9至19 μm , D_{50} 值为16至35 μm , D_{90} 值为23至72 μm 。

[0120] 在其他特定实施方案中,例如优选的是粉末涂覆材料具有下述粒度分布: D_{10} 值为0.8至28 μm , D_{50} 值为1.5至45 μm , D_{90} 值为2.5至81 μm 。在上述实施方案中的特定一些中,特别优选粉末涂覆材料具有下述粒度分布: D_{10} 值为2.2至22 μm , D_{50} 值为4至36 μm , D_{90} 值为4至62 μm 。在上述实施方案中的特定一些中,还更优选的是粉末涂覆材料具有下述粒度分布: D_{10} 值为2.8至17 μm , D_{50} 值为6至28 μm , D_{90} 值为9至49 μm 。

[0121] 在其他特定实施方案中,例如优选的是粉末涂覆材料具有下述粒度分布: D_{10} 值为4.8至29 μm , D_{50} 值为9至53 μm , D_{90} 值为13至97 μm 。在上述实施方案中的特定一些中,特别优选粉末涂覆材料具有下述粒度分布: D_{10} 值为12至26 μm , D_{50} 值为23至46 μm , D_{90} 值为35至87 μm 。在上述实施方案中的特定一些中,还更优选的是粉末涂覆材料具有下述粒度分布: D_{10} 值为15至24 μm , D_{50} 值为28至44 μm , D_{90} 值为41至78 μm 。

[0122] 此外,观察到根据本发明的粉末涂覆材料的可传输性取决于粒度分布的宽度。此宽度可通过所示的所谓跨度值计算,其如下定义:

$$[0123] \quad \text{跨度} = \frac{D_{90} - D_{10}}{D_{50}}$$

[0124] 发明人已经发现,在特定实施方案中,例如,通过使用具有较小跨度的粉末涂覆材料实现粉末涂覆材料的还更均匀的可传输性,其进一步简化了更均匀和更高质量的层的形成。因此,在特定实施方案中,优选的是粉末涂覆材料的跨度为至多2.9,优选至多2.6,更优选至多2.4,还更优选至多2.1。在上述实施方案中的特定一些中,特别优选的是粉末涂覆材料的跨度为至多1.9,优选至多1.8,更优选至多1.7,还更优选至多1.6。

[0125] 另一方面,发明人已发现,非常窄的跨度对于提供所需的可传输性并不是必须要求的,这使得生产粉末涂覆材料更容易。因此,在特定实施方案中,优选的是粉末涂覆材料的跨度值为至少0.4,优选至少0.5,更优选至少0.6,还更优选至少0.7。在特定实施方案中,优选的是粉末涂覆材料的跨度值为至少0.8,优选至少0.9,更优选至少1.0,还更优选至少1.1。

[0126] 在本文所公开的教导的基础上,本领域技术人员可以选择任何组合,特别是上述跨度值的极限值的组合,以提供所需的性能组合。在特定实施方案中,例如优选的是粉末涂覆材料的跨度值在0.4至2.9的范围内,优选在0.5至2.6的范围内,更优选在0.6至2.4的范围内,还更优选在0.7至2.1的范围内。在上述实施方案中的特定一些中,特别优选的是粉末涂覆材料的跨度值在0.8至1.9的范围内,优选在0.9至1.8的范围内,更优选在1.0至1.7的范围内,还更优选在1.1至1.6的范围内。

[0127] 在本文所公开的教导的基础上,本领域技术人员会认识到,取决于所需优点的组合,跨度极限值或跨度极限值范围与上述优选的 D_{50} 值范围的特定组合是优选的。在特别优选的实施方案中,粉末涂覆材料具有例如下述粒度分布:跨度在0.4至2.9的范围内,以及 D_{50} 值在1.5至53 μm 范围内,优选在2至51 μm 范围内,更优选在4至50 μm 范围内,还更优选在6至49 μm 范围内,最优选在7至48 μm 范围内。在上述实施方案中特别优选的一些中,粉末涂覆材料具有例如下述粒度分布:跨度在0.5至2.6的范围内,以及 D_{50} 值在1.5至53 μm 范围内,优选在2至51 μm 范围内,更优选在4至50 μm 范围内,还更优选在6至49 μm 范围内,最优选在7至48 μm 范

围内。在特别还更优选的实施方案中,粉末涂覆材料具有例如下述粒度分布:跨度在0.6至2.4的范围内,以及D₅₀值在1.5至53μm范围内,优选在2至51μm范围内,更优选在4至50μm范围内,还更优选在6至49μm范围内,最优选在7至48μm范围内。在特别还更优选的实施方案中,粉末涂覆材料具有例如下述粒度分布:跨度在0.7至2.1的范围内,以及D₅₀值在1.5至53μm范围内,优选在2至51μm范围内,更优选在4至50μm范围内,还更优选在6至49μm范围内,最优选在7至48μm范围内。

[0128] 此外,发现粉末涂覆材料的密度可影响该粉末以气溶胶形式的传输。不应理解为限制本发明,发明人认为,相同大小但具有不同密度的颗粒的惯性差异导致具有相同粒度分布的粉末涂覆材料的气溶胶流的不同行为。因此可以证明的是,难以将已经对特定的D₅₀优化的传输方法转用作其它密度的粉末涂覆材料的传输方法。因此,在特定实施方案中优选的是,取决于所使用的粉末涂覆材料的密度校正跨度值的上限。

$$[0129] \quad \text{跨度}_{UC} = \text{跨度}_U \cdot \left(\frac{\rho_{Alu}}{\rho_X} \right)^{\frac{1}{3}}$$

[0130] 这里,跨度_{UC}为经校正的上限跨度值,跨度_U为上限跨度值,ρ_{Alu}为铝的密度(2.7g/cm³),ρ_X为所使用的粉末涂覆材料的密度。然而,进一步发现,在粉末涂覆材料具有比铝低的密度的情况下,所述差异只是轻微的,在这方面对粉末涂覆材料优化而进行的选择不会导致可传输性明显改善。因而,对具有比铝低的密度的粉末涂覆材料,使用具有未校正的上限跨度值的粉末涂覆材料。

[0131] 可根据本发明使用的涂覆方法是本领域技术人员以名称冷气体喷涂、热等离子喷涂、非热等离子喷涂、火焰喷涂和高速火焰喷涂已知的。

[0132] 冷气体喷涂特征在于待施加的粉末在气体射流中不熔融,但颗粒被大大加速,并且作为其动能的结果在基材的表面上形成涂层。这里可使用多种本领域技术人员已知的气体作为载气,如氮气、氦气、氩气、空气、氩、氦、氙、二氧化碳、氧气或它们的混合物。在特定方案中,特别优选空气、氦气或它们的混合物用作气体。

[0133] 通过上述气体在相应的喷嘴中的受控膨胀获得至多3000m/s的气体速度。这里可将颗粒加速到至多2000m/s。然而,在冷气体喷涂的特定方案中优选的是,所述颗粒达到例如300m/s和1600m/s之间,优选1000m/s和1600m/s之间,更优选1250m/s和1600m/s之间的速度。

[0134] 缺点例如是由所使用的气体流的高速度引起的强的噪音产生。

[0135] 在火焰喷涂中,例如,通过火焰将粉末转化成液态或塑性态,然后施加至基材上作为涂层。这里,例如,燃烧的是氧气与可燃性气体如乙炔或氢气的混合物。在火焰喷涂的特定方案中,一些氧气用于将粉末涂覆材料传输到燃烧火焰中。在该方法的常规方案中,颗粒达到24m/s和31m/s之间的速度。

[0136] 与火焰喷涂类似,在高速火焰喷涂中,例如,也通过火焰将粉末转化成液态或塑性态。然而,与上述方法相比,颗粒被加速至显著更高的速度。在上述方法的具体例子中,例如,气体流的速度为1220至1525m/s,颗粒的速度为约550至795m/s。然而,在该方法的其他方案中,也达到超过2000m/s的气体速度。通常,在前述方法的常规方案中,优选火焰的速度在1000m/s和2500m/s之间。此外,在常规方案中,优选火焰温度在2200°C和3000°C之间。因

此火焰的温度与火焰喷涂的温度相当。这通过在约515至621kPa的压力下使气体燃烧,然后使燃烧气体在喷嘴中膨胀而达到。通常认为,这里生产的涂层与例如由火焰喷涂法获得的涂层相比具有更高的密度。

[0137] 爆震/爆炸火焰喷涂可以看作是高速火焰喷涂的一个子类。这里,粉末涂覆材料是通过气体混合物如乙炔/氧气的重复爆震而强力加速的,其中,例如达到约730m/s的颗粒速度。这里,该方法的爆震频率例如在约4和10Hz之间。然而,在诸如所谓的高频气体爆震喷涂的方案中,也选择爆震频率为大约100Hz。

[0138] 所得的层通常应该具有特别高的硬度、强度、密度和至基材表面的良好结合。上述方法的缺点是增加的安全成本,以及例如由高气体速度引起的高噪声负荷。

[0139] 在热等离子喷涂中,例如,使得主要气体如氩气以40l/min的速度,第二气体如氢气以2.5l/min的速度通过直流电弧炉,其中产生热等离子体。然后,例如,在载气流的辅助下将40g/min的粉末涂覆材料进料,所述载气以4l/min的速度被送入等离子体火焰。在热等离子喷涂的通常方案中,粉末涂覆材料的传输速率在5g/min和60g/min之间,更优选在10g/min和40g/min之间。

[0140] 在该方法的特定方案中,优选使用氩气、氦气或它们的混合物作为可电离的气体。在特定方案中,整个气体流进一步优选30至150SLPM(标准升/分钟)。可例如在5至100kW之间,优选在40至80kW之间选择用于将气体流电离的电功率,不包括由于冷却而消散的热能。这里,可达到4000K至数万K之间的等离子体温度。

[0141] 在非热等离子喷涂中,非热等离子体用于激活粉末涂覆材料。这里使用的等离子体例如使用频率为50Hz至1MHz的阻挡放电或电晕放电产生。在非热等离子喷涂的特定方案中,优选的是,在10kHz至100kHz的频率下工作。这里,等离子体的温度优选小于3000K,优选小于2500K,还更优选小于2000K。这最大限度地减少了工艺支出,并保持对待施涂的涂覆材料中的能量输入尽可能的低,从而允许基材的温和涂覆。等离子体火焰的温度的量级因此优选与火焰喷涂或高速火焰喷涂的温度的量级相当。在核心区域中的核心温度低于1173K或甚至低于773K的非热等离子体也可通过定向选择参数而生成。这里,在核心区域中的温度例如使用NiCr/Ni热电偶测量,在距喷嘴出口10mm处喷涂直径为3mm,在出射的等离子体射流的核心,在环境压力下测量。这样的非热等离子体特别适合于非常温度敏感的基材的涂覆。

[0142] 为生产具有清晰的边界的涂层而无需以有针对性的方式覆盖区域,已证明有利的是设计特别是等离子体火焰的出口以使得所产生的涂层的路径宽度在0.2mm至10mm之间。这使得能够制备非常精密、柔韧、节能的涂层,而同时尽可能好的利用所使用的涂覆材料。例如,选择1mm的距离作为喷涂枪至基材的距离。这使得涂层能具有尽可能大的柔韧性,并同时保证高品质的涂层。喷涂枪至基材之间的距离有利地在1mm至35mm之间。

[0143] 在非热等离子法中,可使用本领域技术人员已知的多种气体及其混合物作为可电离的气体。这些气体的例子是氦气、氩气、氙气、氮气、氧气、氢气或空气,优选氩气或空气。特别优选的可电离的气体是空气。

[0144] 例如为降低噪声负荷,这里也可优选等离子体流的速度低于200m/s。例如可选择0.01m/s至100m/s之间,优选0.2m/s至10m/s之间的值作为流速。在特定实施方案中,特别优选的例如是,载气的体积流量在10至25l/min之间,更优选在15至19l/min之间。

[0145] 根据优选的实施方案,粉末涂覆材料的颗粒优选为金属颗粒或含有金属的颗粒。特别优选的是金属颗粒或含有金属的颗粒的金属含量为至少95重量%,优选至少99重量%,还更优选至少99.9重量%。在特别优选的实施方案中,该金属选自银、金、铂、钯、钒、铬、锰、钴、锆、铈、铝、锌、锡、铁、铜、镍、钛、硅、它们的合金和混合物。在上述实施方案中的特定一些中,优选金属选自银、金、铝、锌、锡、铁、铜、镍、钛、硅、它们的合金和混合物,优选选自银、金、铝、锌、锡、铁、镍、钛、硅、它们的合金和混合物。

[0146] 根据本发明的方法进一步优选的实施方案,粉末涂覆材料的颗粒的金属选自银、铝、锌、锡、铜、它们的合金和混合物。特别地,在具体实施方案中已证明特别合适的颗粒是其中所述金属选自银、铝和锡的金属颗粒或含金属的颗粒。

[0147] 在本发明的另外实施方案中,粉末涂覆材料由无机颗粒组成,所述无机颗粒优选选自碳酸盐、氧化物、氢氧化物、碳化物、卤化物、氮化物和它们的混合物。矿物和/或金属氧化物颗粒是特别合适的。

[0148] 在其他实施方案中,无机颗粒可选地或另外地选自碳质颗粒或石墨颗粒。

[0149] 另一种可能性是使用金属颗粒和上述无机颗粒的混合物,上述无机颗粒例如为矿物和/或金属氧化物颗粒,和/或选自碳酸盐、氧化物、氢氧化物、碳化物、卤化物、氮化物和它们的混合物的颗粒。

[0150] 此外,粉末涂覆材料可包括玻璃颗粒或由玻璃颗粒构成。在特定实施方案中,特别优选的是粉末涂覆材料包括涂覆的玻璃颗粒或由涂覆的玻璃颗粒构成。

[0151] 此外,在特定实施方案中,粉末涂覆材料包括有机和/或无机盐,或由有机和/或无机盐构成。

[0152] 在其他本发明的实施方案中,粉末涂覆材料包括塑料颗粒或由塑料颗粒构成。上述塑料颗粒例如由纯的或混合的均聚物、共聚物、嵌段聚合物或预聚物或它们的混合物形成。这里,塑料颗粒可为纯晶体或为混合的晶体或具有非晶相。塑料颗粒可例如通过塑料的机械粉碎得到。

[0153] 在根据本发明的方法的特定实施方案中,粉末涂覆材料包括不同材料的颗粒的混合物或由不同材料的颗粒的混合物构成。在特别优选的实施方案中,粉末涂覆材料特别地由至少两种(优选三种)不同材料的不同颗粒构成。

[0154] 颗粒可通过不同的方法生产。例如,金属颗粒可以通过将熔融的金属喷雾或雾化而得到。玻璃颗粒可以通过玻璃的机械粉碎制备或从熔体制备。在后一种情况下,玻璃熔体可类似地被雾化或喷雾。可选地,也可将熔融的玻璃在旋转元件例如转鼓上粉碎。

[0155] 矿物颗粒、金属氧化物颗粒和选自氧化物、氢氧化物、碳酸盐、碳化物、氮化物、卤化物、和它们的混合物的无机颗粒,可通过粉碎天然存在的矿物、石头等等然后按尺寸筛分得到。

[0156] 按尺寸筛分可通过例如旋风分离器、空气分离器、筛等进行。

[0157] 在本发明的特定实施方案中,除了根据本发明的表面覆盖以外,粉末涂覆材料的颗粒已经具有涂层。这能够例如为涂覆的标准粉末提供增加的氧化稳定性,其通过有针对性的、随后的表面覆盖适应于特定设备或用途。这对于通过在工艺工程方面简单的方法施加根据本发明的表面覆盖是特别有利的。因此,在特定实施方案中,特别优选在根据本发明的表面覆盖之前施加上述涂层,其中,根据本发明的表面覆盖优选机械地施加于颗粒,例如

捏合于颗粒上。

[0158] 在本发明的特别优选的实施方案中,上述涂层可包括金属或由金属构成。粒子的这种涂层可成形为封闭的或颗粒状的,其中优选具有封闭结构的涂层。这种金属涂层的厚度优选低于 $1\mu\text{m}$,更优选低于 $0.8\mu\text{m}$,还更优选低于 $0.5\mu\text{m}$ 。在特定实施方案中,这种涂层具有至少 $0.05\mu\text{m}$,更优选至少 $0.1\mu\text{m}$ 的厚度。在特定实施方案中特别优选用于上述涂层之一中(优选作为主要组分)的金属选自铜、钛、金、银、锡、锌、铁、硅、镍和铝,优选选自金、银、锡和锌,更优选选自银、锡和锌。在上述涂层的含义范围内,术语“主要组分”是指,有关金属或上述金属的混合物占涂层中金属含量的至少90重量%,优选95重量%,更优选99重量%。必须理解的是,在部分氧化的情况下,不考虑相应的氧化物层中的氧的比例。这样的金属涂层可以例如通过气相合成法或湿化学方法来制备。

[0159] 在其他特定实施方案中,粉末涂覆材料的根据本发明的颗粒额外地或可选地涂有金属氧化物层。优选地,该金属氧化物层基本上由氧化硅、氧化铝、氧化硼、氧化锆、氧化铈、氧化铁、氧化钛、氧化铬、氧化锡、氧化钼、其氧化物水合物、其氢氧化物以及它们的混合物组成。在特别优选的实施方案中,金属氧化物层基本上由氧化硅组成。在本发明的含义范围内,上述术语“基本上由...组成”是指至少90%,优选至少95%,更优选至少98%,还更优选至少99%,最优选至少99.9%的金属氧化物层由上述金属氧化物组成,在每种情况下相对于金属氧化物层的颗粒数,其中所包含的任何水没有被计入。金属氧化物层的组成可通过本领域技术人员已知的方法,例如溅射法与XPS或TOF-SIMS的组合来测定。在上述实施方案中的特定一些中,特别优选金属氧化物层并不代表位于它下面的金属芯的氧化产物。这种金属氧化物层可例如使用溶胶-凝胶法施加。

[0160] 在特别优选的实施方案中,基材选自塑料基材、无机基材、含纤维素的基材和它们的混合物。

[0161] 塑料基材可以是例如塑料薄膜或由塑料制成的成型体。成型体可以有几何上简单或复杂的形状。塑料成型体可以例如是汽车工业或建筑工业的部件。

[0162] 含纤维素的基材可为硬纸板、纸、木材、含木材的基材等。

[0163] 无机基材可以例如是金属基材,如金属片或金属成型体或陶瓷或矿物基材或成型体。无机基材还可以是太阳能电池或硅片,向其施加例如导电涂层或触点。

[0164] 由玻璃制得的基材,例如玻璃板,也可用作无机基材。使用根据本发明的方法,玻璃(尤其是玻璃板)可例如配置电致变色的涂层。

[0165] 采用根据本发明的方法涂覆的基材适用于多种不同用途。

[0166] 在特定实施方案中,涂层具有光学和/或电磁效应。这里,涂层可带来反射或吸收。此外,涂层可为导电的、半导电的或非导电的。

[0167] 导电层可以例如以带状导体的形式应用至部件。这可例如用于汽车部件中的车载电源的框架内使载流成为可能。然而,此外这样的带状导体也可以成形为例如天线、屏蔽、电触点等。这例如对RFID应用(射频识别)是特别有利的。此外,根据本发明的涂层可用于例如用于加热目的或用于特定部件或更大组件的特定部分的目标加热。

[0168] 在其他特定实施方案中,所生产的涂层用作滑动层、气体和液体的扩散屏障、磨损和/或腐蚀保护层。此外,所生产的涂层可影响液体的表面张力或具有粘合促进性质。

[0169] 根据本发明制备的涂层可以进一步用作传感器表面,例如,作为人机界面(HMI),

例如,以触摸屏的形式。该涂层同样可以用来屏蔽电磁干扰(EMI)或防止静电放电(ESD)。该涂层也可用于带来电磁兼容性(EMC)。

[0170] 此外,通过使用根据本发明的颗粒,可施加用以例如增加相应部件的修复后的稳定性的层。一个例子是在航空领域的维修,其中,为了稳定化,例如加工步骤引起的材料的损失必须得到补偿,或例如施加涂层。对铝组分而言,这被证明是困难的,例如,铝组分通常需要后加工步骤如烧结。与之相反,通过根据本发明的方法,可在很温和的条件下施加牢固附着的涂层,甚至无需后加工步骤如烧结。

[0171] 在其它实施方案中,该涂层作为电触点,并允许不同的材料之间的电连接。

[0172] 本领域技术人员认识到,针对粉末涂覆材料以及其中含有的颗粒的关于本发明的方法的上述说明,也相应地适用于粉末涂覆材料以及其中含有的颗粒的用途,反之亦然。

附图说明:

[0173] 图1和2示出施加至钢片的铜层。

实施例

[0174] 所使用的材料和方法。

[0175] 所用的粉末涂覆材料的颗粒的粒度分布通过HELOS装置(Sympatec, Germany)测定。对于该测量,将3克的粉末涂覆材料引入到该测量装置中并在测量之前用超声处理30秒。使用Rodos T4.1分散装置用于分散体,其中初始压力为4巴。使用装置的标准软件进行评价。

[0176] 现参照下述实施例更详细地解释根据本发明的方法,但不限于这些实施例。

[0177] 实施例1:用1,10-癸烷二甲酸覆盖的粉末涂覆材料

[0178] 将3g 1,10-癸烷二甲酸用作涂覆添加剂并将其溶解在50g乙酸乙酯中。然后将该混合物与240g铝颗粒($D_{50}=2\mu\text{m}$)一起引入捏合机(Duplex捏合机,来自IKA)并在RT(20°C)捏合30分钟。然后设定40°C的温度和250毫巴的真空度。干燥1小时,然后将被涂覆添加剂覆盖的颗粒从捏合机中移出,然后筛分(71 μm)。

[0179] 实施例2:用富马酸单乙酯覆盖的粉末涂覆材料

[0180] 涂覆添加剂的施加类似于实施例1进行。使用3g富马酸单乙酯作为涂覆添加剂。

[0181] 实施例3:用己二酸单乙酯覆盖的粉末涂覆材料

[0182] 涂覆添加剂的施加类似于实施例1进行。使用3g己二酸单乙酯作为涂覆添加剂。

[0183] 实施例4:用三甘醇单甲醚覆盖的粉末涂覆材料

[0184] 涂覆添加剂的施加类似于实施例1进行。使用3g三甘醇单甲醚作为涂覆添加剂。

[0185] 实施例5:用己二酸单乙酯覆盖的粉末涂覆材料

[0186] 涂覆添加剂的施加类似于实施例1进行。然而,这里使用 D_{50} 为34 μm 的铜颗粒。使用3g己二酸单乙酯作为涂覆添加剂。

[0187] 实施例6:用三甘醇单甲醚覆盖的粉末涂覆材料

[0188] 涂覆添加剂的施加类似于实施例1进行。然而,这里使用 D_{50} 为34 μm 的铜颗粒。使用3g三甘醇单甲醚作为涂覆添加剂。

[0189] 实施例7:用乙基纤维素覆盖的粉末涂覆材料

[0190] 7-1:铜颗粒

[0191] 涂覆添加剂的施加类似于实施例1进行。然而,这里使用D₅₀值为34 μ m的铜颗粒。使用3g乙基纤维素(Ethocel Standard10,得自Dow Wolff Cellulosics)作为涂覆添加剂。

[0192] 7-2:铝颗粒

[0193] 涂覆添加剂的施加类似于实施例1进行。然而,这里使用100g的D₅₀值为1.6 μ m的铝颗粒。使用3g乙基纤维素(Ethocel Standard10,得自Dow Wolff Cellulosics)作为涂覆添加剂。

[0194] 实施例8:用富马酸单乙酯覆盖的粉末涂覆材料

[0195] 涂覆添加剂的施加类似于实施例1进行。这里使用D₅₀值为34 μ m的铜颗粒。将3g DEGALAN PM381(甲基丙烯酸甲酯和甲基丙烯酸异丁酯的共聚物,得自Evonik)用作涂覆添加剂。

[0196] 实施例9:用聚丙烯酸酯覆盖的粉末涂覆材料

[0197] 将铜糊或锡糊分散于600g乙醇中,形成35重量%的分散体。然后经1小时向反应混合物中加入0.5克2,2'-偶氮双(2-甲基丙酸)二甲酯(商品名V601,可得自WAKO Chemicals GmbH,Fuggerstraße12,41468Neuss)、1克甲基丙酰氧基丙基三甲氧基硅烷(MEMO)和10克三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯(TMPTMA)在石油溶剂油中的100ml溶液。然后在75℃搅拌另外15小时,将反应混合物过滤,分离出糊并在负压下干燥。

	实施例	金属	D50
[0198]	9-1	铝砂	1.6 μm
	9-2	铜砂	25 μm
	9-3	铜薄片	35 μm
[0199]	9-4	铜砂	9 μm
	9-5	锡砂	28 μm

[0200] 这里,聚合物的分解温度为约260℃,根据DIN EN ISO11358测定。在该温度下,显示了粉末涂覆材料重量的初期明显减少。

[0201] 实施例10:火焰喷涂

[0202] 10-1:实施例1至4的施加

[0203] 使用CASTOLIN的火焰喷涂系统,通过氧乙炔火焰将无涂覆添加剂的D₅₀值为2 μ m的铝颗粒以及根据实施例1至4的铝颗粒施加到片材。此外,类似的施加无涂覆添加剂的D₅₀值为34 μ m的铜颗粒以及根据实施例5至8的铜颗粒。所得片材通过SEM检测。

[0204] 就其光学以及其触觉而言,根据本发明涂覆的片材更均匀的多。表面的SEM照片表明形成了更大均匀区域的涂层,而比较例的表面特征在于大量的孤立的颗粒。此外,横截面示出了根据本发明的片材的涂层中含有的孔洞显著更小。

[0205] 10-2:实施例7-2和9-1的施加

[0206] 使用CASTOLIN的火焰喷涂系统,在氧乙炔火焰中将根据实施例7-2和9-1的铝颗粒施加到钢片材。所得片材然后通过SEM分析。这里显示均匀的涂层,其中观察到小孔洞和仅

可忽略量的氧化。该涂层宏观上显示了对钢片材的良好附着。

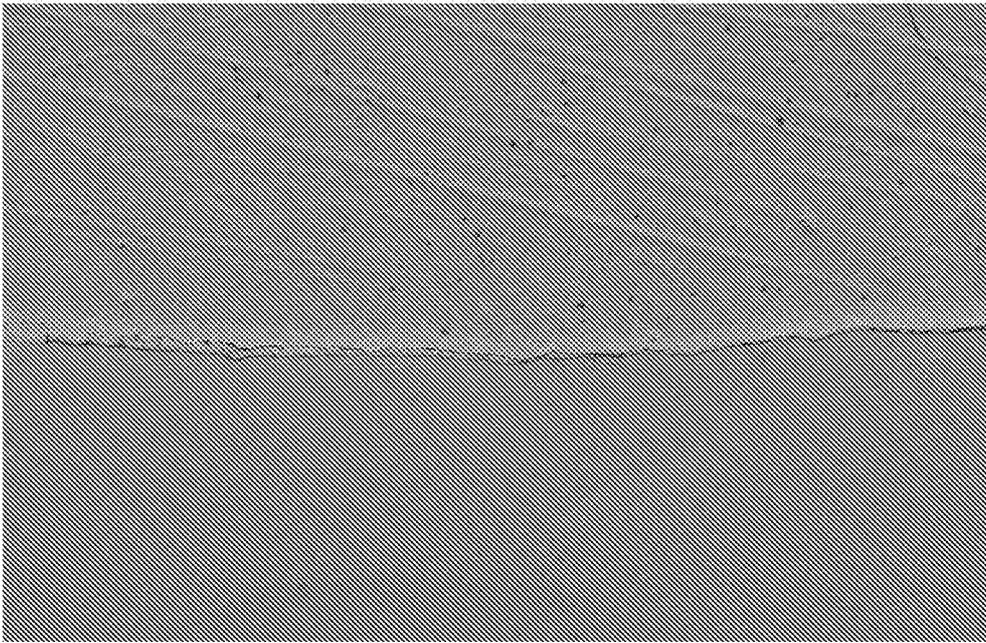
[0207] 无涂覆添加剂的根据实施例9-1的铝颗粒的施加未得到根据本发明的涂层。这里，只有少量的极大孤立的、非常粗糙的颗粒状的颗粒附聚物被施加至表面。

[0208] 实施例11:非热等离子喷涂

[0209] 粉末涂覆材料通过Inocon, Attnang-Puchheim, Austria的Plasmatron系统施加。氩气和氮气用作可电离的气体。这里使用标准工艺参数。

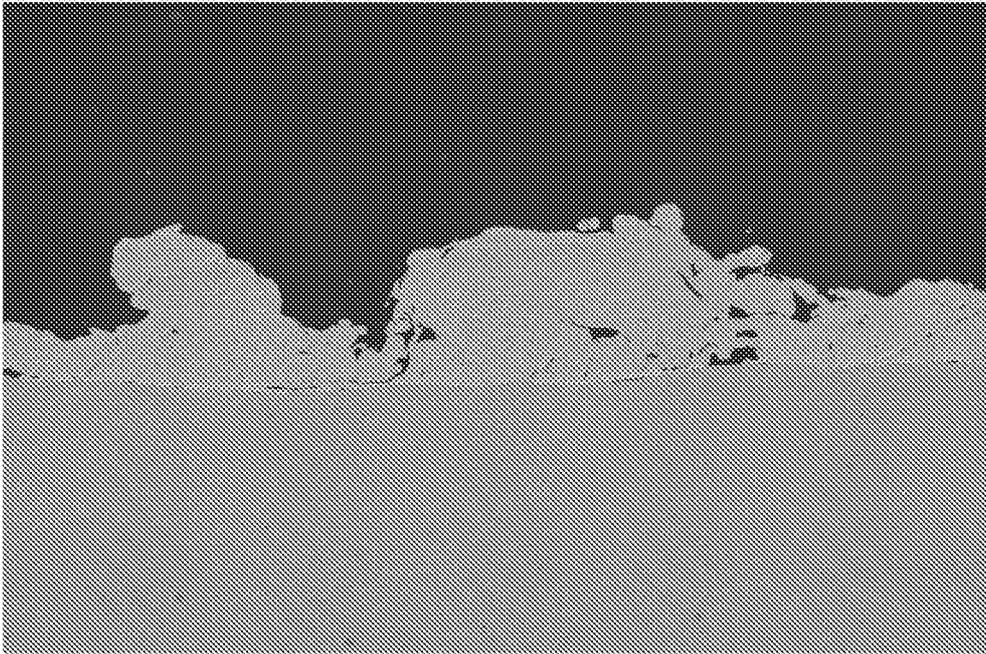
[0210] 将实施例9-2至9-5施加至铝片材、钢片材及晶片。这里，显示出粉末的非常均匀的施加、小的过喷、该层对表面的良好附着、以及涂层的颜色(由此可推出氧化量少)。这也在随后的SEM照片中得以证实。根据实施例9-2的具有球形铜砂的涂层的照片的例子见于图1和图2。例如，从图1可看出与表面的优良结合。图2显示出与颗粒的尺寸(D50=25 μ m)有关的颗粒的令人惊讶的均匀分布。

[0211] 尝试通过非热等离子喷涂施加无涂覆添加剂的颗粒，并未得到任何可用的涂层。特别地，不能通过该方式得到连续的涂层。表面上存在的附聚物未显示出与基材表面的可觉察的结合。



1 μm

图1



10 μm

图2