



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102712465 B

(45) 授权公告日 2014. 07. 16

(21) 申请号 201080061274. 1

(22) 申请日 2010. 11. 19

(30) 优先权数据

61/262, 933 2009. 11. 20 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2012. 07. 12

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2010/057407 2010. 11. 19

(87) PCT国际申请的公布数据

W02011/063222 EN 2011. 05. 26

(73) 专利权人 3M 创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

(72) 发明人 小吉米·R·巴兰

马德琳·P·申巴赫 哈因·斯克拉

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限

责任公司 11219

代理人 张爽 郭国清

(51) Int. Cl.

B82B 3/00 (2006. 01)

C09C 1/00 (2006. 01)

(56) 对比文件

US 2009169894 A1, 2009. 07. 02,

WO 2009074651 A1, 2009. 06. 18,

KR 100519575 B1, 2005. 10. 07,

CN 1506423 A, 2004. 06. 23,

CN 1973002 A, 2007. 05. 30,

CN 1132225 A, 1996. 10. 02,

审查员 谭欣

权利要求书2页 说明书10页

(54) 发明名称

包含表面改性纳米粒子的无机颜料组合物及其制备方法

(57) 摘要

本发明描述了包含表面改性纳米粒子的无机颜料组合物以及制备此类组合物的方法。此类组合物可允许用非加色增量剂将所述无机颜料稀释至显著的程度,同时保持或增强所述颜料的着色能力。

1. 一种制备纳米粒子增强型无机颜料组合物的方法,该方法包括:
提供多个无机颜料粒子;和
将所述多个无机颜料粒子与多个表面改性纳米粒子混合,以使得所述多个表面改性纳米粒子在至少一些所述无机颜料粒子的表面的至少一部分上形成至少单层,
其中所述表面改性纳米粒子具有有机的表面,和
其中所述纳米粒子是无机纳米粒子。
2. 根据权利要求1所述的方法,其中所述混合通过湿掺混过程执行,其中所述无机颜料粒子和所述表面改性纳米粒子被加到液体中并混合。
3. 根据权利要求2所述的方法,其中在所述混合过程后移除所述液体。
4. 根据权利要求1所述的方法,其中所述纳米粒子具有小于10纳米的平均原生粒度。
5. 根据权利要求1所述的方法,其中所述纳米粒子增强型无机颜料组合物表现出的L*值比不与所述多个表面改性纳米粒子混合的相同无机颜料的L*值低至少5个单位。
6. 根据权利要求1所述的方法,该方法还包括将所述纳米粒子增强型无机颜料组合物与有机媒介物混合的步骤。
7. 根据权利要求1所述的方法,该方法还包括将所述纳米粒子增强型无机颜料组合物与无机增量剂混合以形成混合物的步骤。
8. 根据权利要求7所述的方法,该方法还包括将所述混合物与媒介物混合的步骤。
9. 根据权利要求7所述的方法,其中所述混合物表现出的L*值比包含相同比例的无机颜料和增量剂而不含表面改性纳米粒子的混合物的L值低至少5个单位。
10. 一种纳米粒子增强型无机颜料组合物,其包含:
多个无机颜料粒子;和
在至少一些所述无机颜料粒子的表面的至少一部分上形成至少单层的多个表面改性纳米粒子。
11. 根据权利要求10所述的纳米粒子增强型无机颜料组合物,其中所述表面改性纳米粒子具有小于10纳米的平均原生粒度。
12. 根据权利要求10所述的纳米粒子增强型无机颜料组合物,其中表面改性纳米粒子与无机颜料粒子的重量比为0.25%至1.0%。
13. 根据权利要求10所述的纳米粒子增强型无机颜料组合物,其中表面改性纳米粒子与无机颜料粒子的重量比为0.50%至0.75%。
14. 根据权利要求10所述的纳米粒子增强型无机颜料组合物,其中所述表面改性纳米粒子包含共价结合到所述纳米粒子的烃基团。
15. 根据权利要求10所述的纳米粒子增强型无机颜料组合物,其中所述组合物表现出的L*值比不含表面改性纳米粒子的相同无机颜料的L*值低至少5个单位。
16. 根据权利要求10所述的纳米粒子增强型无机颜料组合物,其中所述组合物表现出的L*值比不含表面改性纳米粒子的相同无机颜料的L*值低至少10个单位。
17. 根据权利要求10所述的纳米粒子增强型无机颜料组合物,其还包括以至少2:1的增量剂与颜料的重量比存在的多个增量剂粒子,使得所述组合物作为混合物存在。
18. 根据权利要求17所述的纳米粒子增强型无机颜料组合物,其中所述混合物表现出的L*值比包含相同比例的无机颜料和增量剂而不含表面改性纳米粒子的混合物的L值低

至少 5 个单位。

19. 根据权利要求 17 所述的纳米粒子增强型无机颜料组合物,其中所述混合物表现出的 L^* 值比包含相同比例的无机颜料和增量剂而不含表面改性纳米粒子的混合物的 L 值低至少 10 个单位。

20. 根据权利要求 17 所述的纳米粒子增强型无机颜料组合物,其中所述增量剂粒子选自玻璃泡、陶瓷微球、碳酸钙、二氧化钛、硫酸钡、滑石、粘土、硅藻土、石灰、二氧化硅、铝硅酸盐、云母以及它们的组合。

21. 根据权利要求 10 所述的纳米粒子增强型无机颜料组合物,其中所述表面改性纳米粒子包含无机氧化物材料。

22. 根据权利要求 10 所述的纳米粒子增强型无机颜料组合物,其中所述无机颜料选自金属氧化物、金属氰化物、金属硫化物、金属硅酸盐以及它们的组合。

包含表面改性纳米粒子的无机颜料组合物及其制备方法

背景技术

[0001] 无机颜料为人所知已有数个世纪,已用于增强油漆、涂层、陶瓷和粘土制品、模制塑料树脂等等的颜色。

发明内容

[0002] 本发明描述了包含表面改性纳米粒子的无机颜料组合物以及制备此类组合物的方法。此类组合物可允许用非加色增量剂将无机颜料稀释至显著的程度,同时保持或增强颜料的着色能力。

[0003] 在一个方面,本文所公开的是制备纳米粒子增强型无机颜料组合物的方法,包括:提供多个无机颜料粒子;以及将多个无机颜料粒子与多个表面改性纳米粒子混合以使得多个表面改性纳米粒子在至少一些无机颜料粒子的表面的至少一部分上形成至少单层。

[0004] 在另一方面,本文所公开的是纳米粒子增强型无机颜料组合物包含:多个无机颜料粒子;以及在至少一些无机颜料粒子的表面的至少一部分上形成至少单层的多个表面改性纳米粒子。

具体实施方式

[0005] 本文描述了包含表面改性纳米粒子的无机颜料组合物以及制备此类组合物的方法。如本文所用,术语无机颜料是指可以用于为含有颜料的组合物赋予显著的颜色或色调的任何无机颗粒物质。在本发明的上下文中,颜料在本文被定义为主要赋予除白色之外的颜色(例如,可以赋予黄色、橙色、红色、绿色、蓝色、紫色、黑色等颜色)的那些物质,不包括主要赋予白色的物质(例如,氧化锌、二氧化钛、硫酸钡、碳酸钙等物质)。已知大量天然来源和人工合成的无机着色颜料,它们以其特定化学名和/或俗称为人所知。无机颜料的例子包括亚铁氰化铁(通常称为普鲁士蓝)、铁酸锌、氧化铬、铬黄、锌黄、镉黄、黄色氧化铁、矿物耐晒黄、钛镍黄、生褐、生赭石、铬橙、钼橙、红色氧化铁、镉红、铅丹、硫化汞、镉永固红 4R、硫化镉、硒化镉、锰紫、钴蓝、锡酸钴、亚硝高钴酸钾、硅酸钙铜、乙酰亚砷酸铜、亚砷酸铜、硅酸钡铜、铬酸铅、氧化铅、铬绿、氧化铬、氧化铁黄、氧化铁红、硫化砷、硫化锌、硫化锡等等。在该上下文中,术语无机颜料包括某些含碳(例如氰基中的碳)颜料,例如亚铁氰化铁,而不包括例如那些基于偶氮化合物等等的有机颜料。本领域普通技术人员会认识到许多其他无机颜料也是合适的。此类无机颜料可以选自(例如)National Printing Ink Research Institute(国家印刷油墨研究所)公布的NPRI Raw Material Data Handbook, Volume 4-Pigments(《国家印刷油墨研究所原材料数据手册》,第4卷—颜料)中的无机“化学类型”下列出的颜料。可以使用任何或所有这些无机颜料的组合。

[0006] 本文所公开的方法和组合物可以有利地用于任何色调的任何颜料中。然而,对于相对深色的颜料(例如,蓝色、紫色等等),效果也许最显著。

[0007] 如本文所用,术语“纳米粒子”表示平均原生粒度小于100纳米的粒子并且其中原生粒子不以团聚体(不能直接解聚以提供上列粒度的原生粒子)的形式存在。“平均原生粒

度”是指从多个单独(非团聚)粒子的测量值得出的平均直径。可以例如通过透射电子显微镜完成纳米粒子粒度测量。就偏离大致球形的纳米粒子而言,本领域普通技术人员会认识到粒度是指(具有与实际粒子相同体积的球体的)有效粒度。在一些实施例中,纳米粒子具有小于约 40 纳米、约 20 纳米或约 10 纳米的平均粒度。在另外的实施例中,纳米粒子具有至少 1、2 或 3 纳米的平均原生粒径或团聚粒径。

[0008] 在该上下文中,本文所定义的“纳米粒子”将有别于诸如热解法二氧化硅、火成二氧化硅、沉淀二氧化硅等材料。本领域普通技术人员已知此类二氧化硅材料由大致不可逆转地以团聚体(具有大于 100nm (例如,通常至少 200 纳米)的平均粒度并且不可能从中直接获取单独原生粒子)形式粘合在一起的原生粒子构成。

[0009] 在一些实施例中,本文所用的纳米粒子为无机纳米粒子。也就是说,虽然某些(例如交联的)有机材料如果需要的话可具有足够的使用硬度和耐用性,但在一些实施例中纳米粒子包括无机材料。示例性的无机材料(可能以纳米颗粒形式提供)包括(例如)金属磷酸盐、磺酸盐和碳酸盐(例如,碳酸钙、磷酸钙、羟基磷灰石);氧化物,如金属氧化物(例如,氧化锆、二氧化钛、二氧化硅、二氧化铈、氧化铝、氧化铁、氧化钒、氧化锌、氧化锑、氧化锡和氧化铝-二氧化硅),以及金属(例如,金、银或其他贵金属)。纳米粒子如二氧化硅纳米粒子可从商业来源获得,例如购自 Nalco Co, Naperville, IL。纳米粒子还可以使用本领域已知的技术制备。例如,氧化锆纳米粒子可以使用水热技术制备,如 PCT 专利申请 US2008/087385 中所述。

[0010] 在一些实施例中,纳米粒子可以胶态分散体的形式获得。例如,胶态二氧化硅分散体可以商品名“NALCO 1040”、“NALCO 1050”、“NALCO 1060”、“NALCO 2326”、“NALCO 2327,”和“NALCO 2329”得自 Nalco Co.。氧化锆纳米粒子分散体可以商品名“NALCO 00SS008”得自 Nalco Chemical Co. 和以商品名“Buhler zirconia Z-W0”得自 Buhler AG Uzwil, Switzerland。如果需要,一些胶态分散体可被干燥以提供特定用途的干燥纳米粒子。

[0011] 纳米粒子可以被充分地凝聚。充分凝聚的纳米粒子(除二氧化硅之外)的结晶度(以分离的金属氧化物粒子的形式测量)通常大于 55%、优选地大于 60%,并且更优选地大于 70%。例如,结晶度可在 86% 以下或更高的范围内。结晶度可通过 X 射线衍射技术测定。凝聚的晶体(例如氧化锆)纳米粒子具有高的折射率,而非晶态的纳米粒子通常具有低的折射率。

[0012] 在一些实施例中,纳米粒子经表面改性以便在其表面上包含至少一些有机(例如烃)基团。通常,表面改性剂具有可连接到纳米粒子表面(通过共价键、离子键或通过强效物理吸附而连接)的第一末端和增强纳米粒子抗团聚性(例如永久熔合在一起)的第二(例如,有机)末端。添加表面改性也可改善纳米粒子与其他材料的相容性。例如,有机端基(例如,有机硅烷的有机基团)可以改善纳米粒子与有机基质材料(例如,可聚合和热塑性树脂)的相容性。已经惊讶地发现,可将使用有机基团改性的纳米粒子添加到无机颜料中,使得纳米粒子增强型无机颜料表现出增强的着色能力(例如本文所公开的),即使表面改性纳米粒子具有大体上有机的表面而不是无机表面。

[0013] 表面改性(处理)剂的例子包括醇、胺、羧酸、磺酸、膦酸、硅烷和钛酸盐。处理剂的优选类型部分地由(例如,金属氧化物)纳米粒子表面的化学性质决定。硅烷对于二氧化硅

和其他含硅填料而言可能是优选的。硅烷和羧酸对于金属氧化物(例如氧化锆)而言可能是优选的。

[0014] 示例性的硅烷包括(但不限于)烷基三烷氧基硅烷,例如,正辛基三甲氧基硅烷、正辛基三乙氧基硅烷、异辛基三甲氧基硅烷、十二烷基三甲氧基硅烷、十八烷基三甲氧基硅烷、丙基三甲氧基硅烷和己基三甲氧基硅烷;甲基丙烯酰氧基烷基三烷氧基硅烷或丙烯酰氧基烷基三烷氧基硅烷,例如,3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、3-丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷和3-(甲基丙烯酰氧基)丙基三乙氧基硅烷;甲基丙烯酰氧基烷基二烷氧基硅烷或丙烯酰氧基烷基二烷氧基硅烷,例如,3-(甲基丙烯酰氧基)丙基甲基二甲氧基硅烷和3-(丙烯酰氧基)甲基二甲氧基硅烷;甲基丙烯酰氧基烷基二烷基烷氧基硅烷或丙烯酰氧基烷基二烷基烷氧基硅烷,例如,3-(甲基丙烯酰氧基)丙基二甲基乙氧基硅烷;硫烷基三烷氧基硅烷,例如,3-硫丙基三甲氧基硅烷;芳基三烷氧基硅烷,例如,苯乙烯基乙基三甲氧基硅烷、苯基三甲氧基硅烷、苯基三乙氧基硅烷和对甲苯基三乙氧基硅烷;乙烯基硅烷,例如,乙烯基甲基二乙氧基硅烷、乙烯基二甲基乙氧基硅烷、乙烯基甲基二乙氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、乙烯基三异丙氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三苯氧基硅烷、乙烯基三叔丁氧基硅烷、乙烯基三(异丁氧基)硅烷、乙烯基三异丙氧基硅烷和乙烯基三(2-甲氧基乙氧基)硅烷;3-缩水甘油氧基丙基三烷氧基硅烷,例如,缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷;聚醚硅烷,例如,N-(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)氨基甲酸甲氧基乙氧基乙氧基乙酯(PEG3TES)、N-(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)氨基甲酸甲氧基乙氧基乙氧基乙酯(PEG2TES)和SILQUEST A-1230;以及它们的组合。

[0015] 在一些实施例中,表面改性剂是羧酸和/或其阴离子,其可以给(例如含氧化锆的)纳米粒子赋予极性特征。

[0016] 例如,表面改性剂可以包含挥发性酸,即具有六个或更少碳原子的一元羧酸,例如,丙烯酸、甲基丙烯酸、乙酸以及它们的混合物。其中,乙酸不与有机组分反应,而丙烯酸和甲基丙烯酸是反应性挥发性树脂,因为这些酸的(甲基)丙烯酸酯基团可以与有机组分单体的(甲基)丙烯酸酯基团共聚合。

[0017] 又如,表面改性剂可以是具有聚环氧烷基团的羧酸和/或其阴离子。在一些实施例中,羧酸表面改性剂如下式所示。

[0018] $\text{H}_3\text{C}-[\text{O}-(\text{CH}_2)_y]_x-\text{Q}-\text{COOH}$

[0019] 在该式中,Q是二价的有机连接基团,x是1到10范围内的整数,以及y是1到4范围内的整数。基团Q通常是亚烷基基团、亚烯基基团、亚芳基、氧基、硫基、羰氧基、羰基亚胺基或它们的组合。该式的代表性例子包括(但不限于)2-[2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基]乙酸(MEEAA)和2-(2-甲氧基乙氧基)乙酸(MEAA)。其他代表性的例子是脂族或芳族酸酐与聚环氧烷单醚的反应产物,如琥珀酸单[2-(2-甲氧基-乙氧基)-乙基]酯、马来酸单-[2-(2-甲氧基-乙氧基)-乙基]酯和戊二酸单-[2-(2-甲氧基-乙氧基)-乙基]酯。

[0020] 其他的羧酸表面改性剂是邻苯二甲酸酐与具有羟基的有机化合物的反应产物。合适的例子包括例如邻苯二甲酸单-(2-苯硫基-乙基)酯、邻苯二甲酸单-(2-苯氧基-乙基)酯或邻苯二甲酸单-[2-(2-甲氧基-乙氧基)-乙基]酯。在一些例子中,具有羟基的

有机化合物是(甲基)丙烯酸羟烷基酯,如(甲基)丙烯酸羟乙酯、(甲基)丙烯酸羟丙酯或(甲基)丙烯酸羟丁酯。例子包括(但不限于)琥珀酸单-(2-丙烯酰氧基-乙基)酯、马来酸单-(2-丙烯酰氧基-乙基)酯、戊二酸单-(2-丙烯酰氧基-乙基)酯、邻苯二甲酸单-(2-丙烯酰氧基-乙基)酯和邻苯二甲酸单-(2-丙烯酰基-丁基)酯。其他的包括单-(甲基)丙烯酸氧基聚乙二醇琥珀酸酯以及由马来酸酐、戊二酸酐和邻苯二甲酸酐制成的类似材料。在另一个例子中,表面改性剂是聚己酸内酯与琥珀酸酐的反应产物。

[0021] 在一些实施例中,表面改性剂包含一个或多个连接基团(通过该基团,表面改性剂可以共价连接到纳米粒子的表面)和一个或多个烃基团(例如,烷基、苯基等)。此类基团可以给纳米粒子赋予大致非极性的有机特性。此类表面改性剂的例子包括例如异辛基三甲氧基硅烷和甲基三甲氧基硅烷。

[0022] 各种其他表面处理在本领域中是已知的,例如 W02007/019229 中所描述的;该专利以引用方式并入本文中。

[0023] 为了进行表面改性,纳米粒子通常与表面改性剂混合于例如可以起到例如分散或悬浮纳米粒子和/或分散、悬浮或溶解表面改性剂作用的液体中。表面改性剂的用量可取决于若干因素,例如,纳米粒子粒度、纳米粒子类型、表面改性剂的分子量以及改性剂类型。一般来说,可能优选的是,将近乎于单层的改性剂附着至纳米粒子表面。附着过程或反应条件可能还取决于所使用的表面改性剂。对于硅烷而言,优选在酸性或碱性的条件下,进行约 1-24 小时的高温表面处理。表面处理剂(例如羧酸)可能不需要高温或较长时间。

[0024] 纳米粒子的表面改性(例如在胶态分散体中)能够以各种方式实现。此过程可能涉及无机分散体与一个或多个表面改性剂的混合。任选地,可以加入助溶剂,例如 1-甲氧基-2-丙醇、甲醇、乙醇、异丙醇、乙二醇、N,N-二甲基乙酰胺、1-甲基-2-吡咯烷酮及其混合物。助溶剂能够增强表面改性剂的溶解度以及经表面改性纳米粒子的分散性。含有胶态分散体和表面改性剂的混合物随后可在室温或高温下通过混合或不经混合而反应。

[0025] 表面改性纳米粒子的方法进一步详细描述于例如美国专利 6,586,483、和名称为“Method of Milling Particles with Nanoparticles and Milled Free-flowing Powder”(与纳米粒子一起研磨粒子的方法以及研磨后的自由流动粉末)的美国专利申请序列号 61/220698 中,所述专利的全部内容为此以引用方式并入本文。

[0026] 在各种实施例中,由上述表面改性而来的表面改性纳米粒子可作为干燥粒子或以液体中的悬浮物或分散体形式来提供。它们可以任何所得的形式与无机颜料混合,以形成如本文所公开的纳米粒子增强型无机颜料组合物。

[0027] 在一些实施例中,表面改性纳米粒子可以与无机颜料粒子通过湿掺和来混合。在该方法中,表面改性纳米粒子和无机颜料粒子可以在液体或液体混合物中混合。可以使用的通常的液体包括(例如)甲苯、异丙醇、庚烷、己烷、辛烷和/或水。包含表面改性纳米粒子和无机颜料粒子的液体可以使用本领域普通技术人员熟知的那些设备进行搅拌、搅动等。可根据需要,完成混合后将该液体移除(例如通过过滤、蒸发、冷冻干燥等),从而得到干燥形式的纳米粒子增强型无机颜料组合物。或者,特别是如果该液体与特定媒介物相容,并期望该媒介物中包含纳米粒子增强型无机颜料组合物,那么该液体可以保留而不是移除。

[0028] 在各种实施例中,表面改性纳米粒子相对于无机颜料粒子的含量可以为小于 4 重量%,小于 2 重量%,或小于 1 重量%。在另外的实施例中,表面改性纳米粒子相对于无机颜

料粒子的含量可以为至少 0.2 重量 %, 至少 0.4 重量 %, 或至少 0.6 重量 %。

[0029] 无论以何种方式实现, 对于一些或所有的无机颜料粒子, 可能最佳的是在接近无机颜料粒子外表面和 / 或与无机颜料粒子外表面毗连的位置设置表面改性纳米粒子。在一些实施例中, 表面改性纳米粒子被散布开, 以在至少一些无机颜料纳米粒子的表面的至少一部分上形成至少表面单层。本领域普通技术人员总会知道, 不使用本文所公开的方法时, 即使表面纳米粒子可以存在于也包含颜料的组合物中, 这种散布可能不会发生。在各种实施例中, 表面改性纳米粒子可以结合 (例如, 共价结合) 到颜料粒子上。在其他实施例中, 表面改性纳米粒子可能不被共价结合到颜料粒子上。

[0030] 已经发现, 与不含表面改性纳米粒子的无机颜料相比, 纳米粒子增强型无机颜料组合物可以提供有利的颜色赋予特性。不为理论或机理所限, 或许表面改性纳米粒子可有助于更加有效地促使颜料粒子的团聚体解聚成为非团聚颜料粒子, 可有助于更加有效地在增量剂粒子中分散颜料粒子, 和 / 或可有助于更加有效地在有机媒介物内分散颜料粒子。在检查纳米粒子增强型无机颜料组合物时可观察到此类效应。也可以 (或反而可以) 在将纳米粒子增强型无机颜料组合物与增量剂混合时观察到此类效应, 如表 1、2 和 3 中所示。例如, 此类效应可以允许即使颜料相对于增量剂的含量相当低也可实现类似的颜色性质, 例如可通过比较表 2 中实例 2-3 与实例 2-1 看出。或者, 此类效应可以允许在给定的相对于增量剂的颜料含量下实现例如更丰富的颜色性质, 例如可通过比较表 2 中实例 2-2 与实例 2-1 看出。在将纳米粒子增强型无机颜料组合物包含到媒介物 (例如, 油漆等) 中时, 也可以 (或反而可以) 观察到此类效应, 如实例 5 所示。

[0031] 还意想不到地发现, 即使表面改性纳米粒子可包含大体上为有机的表面基团, 表面改性纳米粒子也可以对无机颜料的颜色赋予性质提供上述增强效应。这些结果尤其意想不到, 鉴于如下事实: 尚未发现经过表面改性而包含大体上为有机的表面基团的纳米粒子在有机颜料的颜色赋予性质中实现类似的增强效应, 如实例 6 所示。

[0032] 还意想不到地发现, 与不含纳米粒子的无机颜料粒子相比, 尽管无机颜料粒子在与本文所公开的纳米粒子混合时不一定在流动性方面表现出任何改善并且甚至可能表现出较差的流动性 (例如, 结块或成团的趋势增大), 但可以提供上述视觉和 / 或光学性质的增强效应。这是意想不到的, 因为一直以来都认为此类流动性的改善可能会与颜料分散性的任何改善和颜料的颜色赋予性质的最终增强效应相关或者事实上是由其引起。

[0033] 本文所公开的纳米粒子增强型颜料组合物在与增量剂联合使用时可特别有利。在该上下文中, 增量剂一词用于表示不赋予显著 (非白色) 颜色或色调的任何无机颗粒添加剂。因此, 在该上下文中, 增量剂一词包括诸如二氧化钛、硫酸钡等的 (白色) 材料, 这些材料有时称为颜料。因此, 在本专利申请中可以起增量剂作用的材料可以选自任何白色、透明、半透明等的无机填充剂。合适的增量剂可以包括 (例如) 任何熟知的无机填充剂, 例如硅酸盐和 / 或铝硅酸盐 (例如滑石、粘土、云母和绢云母)、碳酸钙、霞石 (可 (例如) 以商品名 “MINEX” 得自 Unimin Corp (New Canaan, CT))、长石、硅灰石、高岭石等等。合适的增量剂还可以包括 (例如) 二氧化钛、硫酸钡、氧化锌、碳酸钙、磷酸二钙、硅藻土等等。

[0034] 合适的增量剂还可以包括 (例如) 玻璃泡和 / 或陶瓷微粒 (例如微珠、微球等)。示例性的陶瓷包括铝酸盐、钛酸盐、锆酸盐、硅酸盐, 其掺杂 (例如, 镧系元素和铈系元素)。陶瓷微粒可用本领域已知的技术制备和 / 或可商购获得。市售玻璃泡的例子包括 3M

Company (St. Paul, Minnesota) 以商品名“3M SCOTCHLITE GLASS BUBBLES”销售的那些(例如等级 K1、K15、S15、S22、K20、K25、S32、K37、S38、K46、S60/10000、S60HS、A16/500、A20/1000、A20/1000、A20/1000、A20/1000、H50/10000EPX 和 H50/10000 (酸洗)); Potter Industries (Valley Forge, Pennsylvania) 以商品名“SPHERICEL”(例如等级 110P8 和 60P18)、“LUXSIL”和“Q-CEL”(例如等级 30、6014、6019、6028、6036、6042、6048、5019、5023 和 5028) 销售的玻璃泡; Grefco Minerals (Bala Cynwyd, Pennsylvania) 以商品名“DICAPERL”销售的空心玻璃微珠(例如等级 HP-820、HP-720、HP-520、HP-220、HP-120、HP-900、HP-920、CS-10-400、CS-10-200、CS-10-125、CSM-10-300 和 CSM-10-150); 和 Silbrico Corp. (Hodgkins, Illinois) 以商品名“SIL-CELL”(例如等级 SIL 35/34、SIL-32、SIL-42 和 SIL-43) 销售的空心玻璃颗粒。市售的陶瓷微球包括 SphereOne, Inc. (Silver Plume, Colorado) 以商品名“EXTENDOSPHERES”(例如等级 SG、CG、TG、SF-10、SF-12、SF-14、SLG、SL-90、SL-150 和 XOL-200) 销售的陶瓷微球; 和 3M Company 以商品名“3M CERAMIC MICROSPHERES”(例如等级 G-200、G-400、G-600、G-800、G-850、W-210、W-410 和 W-610) 销售的陶瓷微球。任何或所有上列增量剂可以组合使用。

[0035] 纳米粒子增强型无机颜料组合物可直接添加到媒介物, 如包含一种或多种增量剂的媒介物, 如下所述。然而, 在一些实施例, 一种或多种增量剂可以与纳米粒子增强型无机颜料组合物混合以提供混合物, 该混合物可随后添加到媒介物。因此, 在各种实施例中, 纳米粒子增强型无机颜料组合物可以与一种或多种增量剂混合, 增量剂与纳米粒子增强型无机颜料组合物的重量比为至少 2:1、至少 4:1 或至少 8:1。在另外的实施例中, 所含的增量剂与纳米粒子增强型无机颜料组合物的重量比为至多 20:1、至多 15:1、或至多 12:1。如此用增量剂稀释的混合物可以表现出本文前述有利性质; 例如混合物(仅包含约 10 重量 % 无机颜料, 但是无机颜料由于表面改性纳米粒子的存在而增强) 可以表现出与不含增强纳米粒子的未稀释无机颜料类似的视觉感知颜色特性。

[0036] 如本文所公开的纳米粒子增强型无机颜料组合物可以有利地用于任何媒介物(所谓任何媒介物一般是指任何载体、树脂、材料、基体、浆料、清漆、油漆、紫胶、涂层、粘合剂、粘结剂等), 其中可包含颜料以提供显著的颜色。在一些实施例中, 纳米粒子增强型无机颜料组合物可以添加到已包含增量剂的媒介物中(例如添加到现有的油漆中)。在其他实施例中, 纳米粒子增强型无机颜料组合物可与增量剂混合以形成上述纳米粒子增强型无机颜料/增量剂混合物, 然后添加到媒介物中。

[0037] 本文所公开的媒介物可以涂覆到制品的表面(例如作为油漆或清漆), 可以直接成型为各种形状(例如模制的, 形成为颗粒(例如屋面粒料)) 等等。

[0038] 本领域的技术人员显然明白, 本文所公开的具体示例性结构、特征、细节、构型等等可以在许多实施例中修改和/或组合。发明人预期所有此类变型形式和组合形式均在所构思发明的范围内。因此, 本发明的范围不应受本文所述的具体示例性结构限制, 而是受权利要求书的文字所描述的结构或这些结构的等同形式限制。如果在本说明书与以引用方式并入本文的任何文献的公开内容之间存在冲突或矛盾, 则以本说明书为准。

[0039] 实例

[0040] 除非另有说明, 否则实例和说明书其余部分中的所有份数、百分数和比例均以重量计。除非另有说明, 否则所用溶剂和其他试剂均得自 Sigma-Aldrich Chemical

Company (Milwaukee, WI)。

[0041] 二氧化硅纳米粒子(水中 16.6% 固体)以商品名 NALCO 2326 得自 Nalco Company (Naperville, Illinois)。供应商报告称这些纳米粒子具有约 5nm 的平均粒度并且供应商未报告其经过表面改性。二氧化硅纳米粒子(水中 41.45% 固体)以商品名 NALCO 2327 得自 Nalco Company。供应商报告称这些纳米粒子具有约 20nm 的平均粒度。

[0042] 热解法二氧化硅以商品名 Cab-O-Sil CT-1221 得自 Cabot Corporation (Billerica, MA)。

[0043] 氧化铁(红)无机颜料以商品名 WCD Red 得自 Brenntag Specialties (South Plainfield, NJ)。亚铁氰化铁(蓝)无机颜料以商品名 WCD Blue 得自 Brenntag Specialties。氧化铁(红)无机颜料也得自 3M Industrial Minerals Products Division (St. Paul, MN), 并且据信类似于或相当于 WCD Red。

[0044] 有机颜料以商品名 Indofast Violet 23 得自 Sun Chemical (Cincinnati, OH)。

[0045] 半透明白色球形陶瓷粒子(增量剂)以商品名 CM-111 Cosmetic Microspheres 得自 3M Company。制造商列出该产品具有约 5 微米的第 50 百分位粒度。

[0046] 油漆以商品名 Oil/Alkyd SemiGloss Paint, Ultrahide 3517 得自 Glidden。

[0047] 根据名称为“Method of Milling Particles with Nanoparticles and Milled Free-flowing Powder”(与纳米粒子一起研磨粒子的方法以及研磨后的自由流动粉末)的美国专利申请(序列号 61/220698)概述的工序,使用异辛基三甲氧基硅烷和甲基三甲氧基硅烷的混合物对 NALCO 2326 二氧化硅纳米粒子进行表面改性。NALCO 2327 二氧化硅纳米粒子同样根据 U. S. 61/220698 概述的工序进行表面改性。

[0048] 通过将所需量的、干燥的表面改性纳米粒子和颜料与甲苯混合并且通过磁力搅拌棒或摇晃广口瓶的方式搅拌过夜,使表面改性纳米粒子与无机颜料进行湿掺混。如所提到的,某些样品是在异丙醇/水混合物而不是甲苯中湿掺混。然后将混合物在铝盘中干燥并暴露于 120℃ 以确保液体被充分去除。在各种实验中,使用了纳米粒子与无机颜料粒子的不同重量比,并且在下表中以重量 % 纳米粒子记述。其他材料(例如未表面改性的纳米粒子和热解法二氧化硅)与无机颜料以类似方式进行湿掺混。

[0049] 在各种实验中,记录了具有表面改性纳米粒子的干燥无机颜料的视觉感知颜色和外观。在其他实验中,使用以商品名 SpeedMixer DAC 150FVZ 得自 FlackTek (Landrum, SC)的混合装置,将具有表面改性纳米粒子的无机颜料与 CM-111 增量剂混合。在一些情况下,使用 10% 的具有表面改性纳米粒子的无机颜料与 90% 的 CM-111 的重量比;在其他情况下,使用 7.5% 的具有表面改性纳米粒子的无机颜料与 92.5% 的 CM-111 的重量比,并且在一些情况下,使用 1.0% 的具有表面改性纳米粒子的无机颜料与 99% 的 CM-111 的重量比。记录了增量剂型颜料混合物的视觉感知颜色和外观。

[0050] 还用 Hunter Lab D25A 光学传感器 (Hunter Associates (Reston, VA)) 测定了样品的光学颜色性质。这些测定值提供了 L^* 值(熟知的 $L^*a^*b^*$ 标尺),其为本领域的普通技术人员所知的基于 1-100 (其中值 1 为黑色并且值 100 为白色)标尺的样品亮度或暗度的测定值。

[0051] 还视觉观测了样品的流动性,通常观测每个样品在重力下的流动趋势。

[0052] 表 1 中给出了含和不含 5nm 表面改性纳米粒子的、用 CM-111 以 10% 颜料与

90%CM-111 的重量比增量的氧化铁红颜料 (WCD Red) 的数据。

[0053] 表 1

实例号	纳米粒子* (相对于颜料的重量%)	%颜料/%增量剂	视觉观察	L*值
1-1	无	10%颜料/ 90%增量剂	流动性差且成团, 出现结块	54.0
1-2	0.5 重量%	10%颜料/ 90%增量剂	颜色更深更丰富 并且流动性改善	48.1

[0055] * 表面改性 NALCO 2326

[0056] 表 2 中给出了含和不含 5nm 表面改性纳米粒子的、用 CM-111 以 10% 颜料与 90%CM-111 的重量比(就实例 2-3 而言,以 1.0% 颜料与 99%CM-111 的重量比)增量的亚铁氰化铁蓝颜料 (WCD Blue) 的数据。

[0057] 表 2

[0058]

实例号	纳米粒子* (相对于颜料的重量%)	%颜料/%增量剂	视觉观察	L*值
2-1	无	10%颜料/ 90%增量剂	不太均匀、结块、轻度着色	64.0
2-2	0.5 重量%	10%颜料/ 90%增量剂	颜色更丰富、更均匀、流动性改善	46.5
2-3	0.75 重量%	1.0%颜料/ 99%增量剂	颜色更深并且更均匀	68.4

[0059] * 表面改性 NALCO 2326

[0060] 表 3 中给出了与 5nm 表面改性纳米粒子湿掺混并使用 CM-111 以 7.5% 颜料对 92.5%CM-111 的重量比(随纳米粒子的重量 % (相对于颜料重量)而变化)增量的亚铁氰化铁蓝颜料的数据。为进行比较,示出了以 10% 颜料 /90% 增量剂增量的不含纳米粒子的相同颜料的样品 (3-1)。任何含纳米粒子的样品的流动性均未见有改善。

[0061] 表 3

[0062]

实例号	纳米粒子* (相对于颜料的重量%)	%颜料/ %增量剂	视觉观察	L*值
3-1 (与 2-1 相同)	无	10%颜料/ 90%增量剂	不太均匀、结块、 轻度着色	64.0
3-2	0.25 重量%	7.5%颜料/ 92.5%增量剂	比对照样品颜色更 深	52.4
3-3	0.5 重量%	7.5%颜料/ 92.5%增量剂	比对照物颜色更深 且更均匀	58.2
3-4	0.75 重量%	7.5%颜料/ 92.5%增量剂	颜色最深且最丰 富, 非常均匀	42.0
3-5	1.0 重量%	7.5%颜料/ 92.5%增量剂	与对照物颜色类似	64.4

[0063] * 表面改性 NALCO 2326

[0064] 表 4 中给出了与各种粒度的表面改性纳米粒子、与 5nm 未表面改性的纳米粒子以及热解法二氧化硅湿掺混的氧化铁红颜料 (3M Industrial Minerals Division) 的数据。所有样品均用 CM-111 以 10% 颜料对 90%CM-111 的重量比增量。任何样品的流动性均未见有改善。

[0065] 表 4

[0066]

实例号	添加剂类型	添加剂用量 (相对于颜料的重量%)	视觉观察	L*值
4-1	无	无	通体均匀, 成团	48.0
4-2	5nm 纳米粒子, 未表面 改性*	1.0 重量%	颜色较浅, 不均匀	54.0
4-3	20nm 纳米粒子, 经表面 改性**	1.0 重量%	颜色均匀, 成团	49.2
4-4	热解法二氧化硅***	1.0 重量%	颜色均匀, 成团	49.0

[0067] *NALCO 2326, 未改性, 与颜料在异丙醇 / 水中湿掺混

[0068] **NALCO 2327

[0069] *** (Cab-O-Sil CT-1221)

[0070] 实例 5

[0071] NALCO 2326 二氧化硅纳米粒子使用上文所述的异辛基三甲氧基硅烷和甲基三甲氧基硅烷的混合物进行表面改性。表面改性纳米粒子与如上所述亚铁氰化铁蓝颜料湿掺混, 得到相对于无机颜料的 0.5 重量% 的表面改性纳米粒子。0.60g 的纳米粒子增强型无机颜料组合物以 0.15g 增量添加到 18.25g 的 Glidden Oil/Alkyd Paint Ultrahide 3517, 每次增量添加后使用涂敷棒搅拌混合物, 从而得到油漆制剂, 其中添加了 3.2 重量% 的纳米粒

子增强型颜料组合物(基于该油漆的总湿重)。制备了其中无机颜料被加到油漆中达 3.2 重量 % 的类似样品,但是其中的颜料不包含纳米粒子。接着将各样品置于瓶中摇晃大约两个小时,每个瓶内装有搅拌棒以提供额外混合。

[0072] 然后使用漆刷将少量的各油漆样品涂到玻片上。接着将涂漆的样品干燥。视觉检测发现,具有纳米粒子增强型无机颜料组合物的油漆样品比不含纳米粒子的样品呈现可察觉的更明显且更均匀的蓝色。

[0073] 实例 6

[0074] NALCO 2326 二氧化硅纳米粒子使用上文所述的异辛基三甲氧基硅烷和甲基三甲氧基硅烷的混合物作了表面改性。表面改性纳米粒子与有机颜料(可以商品名 Indofast Violet 23 得自 Sun Chemical(Cincinnati, OH)) 以上述类似的方式湿掺混,得到相对于有机颜料的 0.5 重量 % 的表面改性纳米粒子。具有表面改性纳米粒子的有机颜料与 CM-111 增量剂以上述类似方式混合,使用可以商品名 SpeedMixer DAC 150FVZ 得自 FlackTek (Landrum, SC) 的混合装置,以 10% 的含表面改性纳米粒子的有机颜料对 90% 的 CM-111 的重量比混合。具有表面改性纳米粒子的、CM-111 增量剂 / 有机颜料为 90/10 的混合物表现出 38.3 的 L^* 值。不含表面改性纳米粒子的、CM-111 增量剂 / 有机颜料为 90/10 的混合物表现出 23.0 的 L^* 值。对比不含表面改性纳米粒子的 90/10 增量剂 - 混合样品,具有表面改性纳米粒子的 90/10 增量剂 - 混合样品显得黑斑颜色较浅。

[0075] 上述测试和测试结果仅用于示例性目的,而不用于预测性目的,并且可预期测试工序的改变会产生不同的结果。“实例”章节中的所有定量值均应理解为根据所使用工序中所涉及的通常所知公差的近似值。给出上述详细描述和实例仅为了清楚地理解本发明。应该理解,对于本发明,这些描述和实施例没有不必要的限制。