



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110997785 A

(43)申请公布日 2020.04.10

(21)申请号 201880050316.8

(22)申请日 2018.06.01

(30)优先权数据

62/514431 2017.06.02 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2020.02.03

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2018/035546 2018.06.01

(87)PCT国际申请的公布数据

W02018/222960 EN 2018.12.06

(71)申请人 格雷斯公司

地址 美国马里兰州

(72)发明人 谷丰

(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001

代理人 郭佩 杨骥

(51)Int.Cl.

C08K 9/08(2006.01)

C09C 1/28(2006.01)

C09D 7/42(2006.01)

权利要求书3页 说明书17页

(54)发明名称

经涂覆的颗粒及其制备和使用方法

(57)摘要

本发明公开了改善的基于二氧化硅的消光剂。消光剂可用于水性涂料组合物中,以向基于木材的基材提供优异的特性。所得经涂覆的基材上的膜出乎意料地向木质基材的表面提供改善的耐化学品性、耐热应力性、耐候性和/或膜透明度。本发明还公开了制备和使用所述消光剂的方法。

1. 一种消光剂, 包含:
具有颗粒表面的二氧化硅颗粒; 以及
涂覆在所述颗粒表面上的基于所述二氧化硅颗粒的总重量计大于30.0重量百分比(重量%)的(i)一种或多种蜡, (ii)一种或多种聚合物, 或(iii) (i)和(ii)的任意组合。
2. 根据权利要求1所述的消光剂, 其中所述二氧化硅颗粒包含涂覆在所述颗粒表面上的基于所述二氧化硅颗粒的总重量计31.0重量%至约50.0重量%的(i)所述一种或多种蜡, (ii)所述一种或多种聚合物, 或(iii) (i)和(ii)的任意组合。
3. 根据权利要求1所述的消光剂, 其中所述二氧化硅颗粒包含涂覆在所述颗粒表面上的基于所述二氧化硅颗粒的总重量计约40.0重量%至约50.0重量%的(i)所述一种或多种蜡, (ii)所述一种或多种聚合物, 或(iii) (i)和(ii)的任意组合。
4. 根据权利要求1所述的消光剂, 其中所述二氧化硅颗粒包括硅胶、沉淀二氧化硅或热解法二氧化硅颗粒。
5. 根据权利要求1所述的消光剂, 其中所述二氧化硅颗粒的总孔体积为如通过Barrett-Joyner-Halenda (BJH) 方法所测定的约0.30cc/gm至约2.20cc/gm。
6. 根据权利要求5所述的消光剂, 其中所述二氧化硅颗粒的总孔体积为如通过BJH方法所测定的约1.8cc/gm至约2.0cc/gm。
7. 根据权利要求1所述的消光剂, 其中所述二氧化硅颗粒的BET颗粒表面积为至少约100m²/g至高达1500m²/g或更大。
8. 根据权利要求7所述的消光剂, 其中所述二氧化硅颗粒的BET颗粒表面积为至少约200m²/g至高达900m²/g。
9. 根据权利要求1所述的消光剂, 其中所述经涂覆的二氧化硅颗粒的平均颗粒尺寸为约1.0微米(μm)至约50μm。
10. 根据权利要求1所述的消光剂, 其中所述二氧化硅颗粒的总孔体积为如通过Barrett-Joyner-Halenda (BJH) 方法所测定的约0.40cc/gm至约2.20cc/gm。
11. 根据权利要求1所述的消光剂, 其中所述经涂覆的颗粒包含所述一种或多种蜡。
12. 根据权利要求11所述的消光剂, 其中所述一种或多种蜡包括烃蜡、石蜡、聚乙烯蜡、聚丙烯蜡、植物蜡、动物蜡或它们的任意组合。
13. 根据权利要求12所述的消光剂, 其中所述一种或多种蜡包括聚乙烯蜡、聚丙烯蜡或它们的组合。
14. 根据权利要求13所述的消光剂, 其中所述一种或多种蜡包括平均分子量为至少2000的聚乙烯蜡。
15. 根据权利要求1所述的消光剂, 其中所述经涂覆的颗粒包含一种或多种聚合物。
16. 根据权利要求15所述的消光剂, 其中所述一种或多种聚合物包括聚二烯、硫化的聚二烯、聚丙烯酰胺、聚乙烯基聚吡咯烷酮、乙酸丁酸纤维素或它们的任意组合。
17. 根据权利要求16所述的消光剂, 其中所述一种或多种聚合物包括聚二烯、硫化的聚二烯或它们的任意组合。
18. 根据权利要求17中任一项所述的消光剂, 其中所述一种或多种聚合物包括硫化的聚二烯。
19. 根据权利要求1所述的消光剂, 其中所述经涂覆的颗粒是自由流动的颗粒。

20. 根据权利要求1所述的消光剂, 当并入涂料组合物中并施加到基材上时, 其使所述涂料组合物能够形成膜透明度 ΔL^* 小于7.0单位的膜, 如使用便携式Spectro-Guide 45/0色度计所测得。

21. 根据权利要求1所述的消光剂, 当并入涂料组合物中并施加到基材上时, 其使所述涂料组合物能够表现出小于5.0单位的水损伤24小时 ΔL^* , 如使用便携式Spectro-Guide 45/0色度计所测得。

22. 根据权利要求1所述的消光剂, 其中当并入涂料组合物中并施加到基材上时, 其使所述涂料组合物能够表现出小于8.0单位的50/50水/乙醇损伤1小时 ΔL^* , 如使用便携式Spectro-Guide 45/0色度计所测得。

23. 根据权利要求1所述的消光剂, 当并入涂料组合物中并施加到基材上时, 其使所述涂料组合物能够表现出小于16.0单位的50/50水/乙醇损伤4小时 ΔL^* , 如使用便携式Spectro-Guide 45/0色度计所测得。

24. 根据权利要求1所述的消光剂, 当并入涂料组合物中并施加到基材上时, 其使所述涂料组合物能够表现出 (i) 小于7.0单位的膜透明度 ΔL^* , (ii) 表现出小于4.0单位的水损伤24小时 ΔL^* , (iii) 小于8.0单位的50/50水/乙醇损伤1小时 ΔL^* , 和 (iv) 小于10.0单位的50/50水/乙醇损伤4小时 ΔL^* , 全部使用便携式Spectro-Guide 45/0色度计测得。

25. 一种制备根据权利要求1所述的消光剂的方法, 所述方法包括:

使所述多孔二氧化硅颗粒与 (i) 所述一种或多种蜡, (ii) 所述一种或多种聚合物, 或 (iii) (i) 和 (ii) 的任意组合接触以形成经涂覆的二氧化硅颗粒。

26. 根据权利要求25所述的方法, 其中所述接触步骤包括:

将 (i) 所述一种或多种蜡, (ii) 所述一种或多种聚合物, 或 (iii) (i) 和 (ii) 的任意组合溶解在溶剂中以形成悬浮液或分散液;

将所述二氧化硅颗粒并入所述悬浮液或分散液中; 以及

从所述悬浮液或分散液中除去所述溶剂以形成经涂覆的二氧化硅颗粒。

27. 根据权利要求25所述的方法, 其中所述接触步骤包括:

熔融 (i) 所述一种或多种蜡, (ii) 所述一种或多种聚合物, 或 (iii) (i) 和 (ii) 的任意组合以形成液体涂料; 以及

将所述二氧化硅颗粒并入所述液体涂料中以形成经涂覆的二氧化硅颗粒。

28. 根据权利要求25所述的方法, 其中所述接触步骤包括:

在加热下同时混合或研磨 (a) (i) 所述一种或多种蜡, (ii) 所述一种或多种聚合物, 或 (iii) (i) 和 (ii) 的任意组合以及 (b) 所述二氧化硅颗粒以形成经涂覆的二氧化硅颗粒。

29. 根据权利要求26至28中任一项所述的方法, 还包括:

向所述一种或多种聚合物中添加元素硫、硫化促进剂或两者。

30. 根据权利要求29所述的方法, 其中所述硫化促进剂包括元素硫和/或 butyl zimate。

31. 根据权利要求26至30中任一项所述的方法, 还包括:

减小所述经涂覆的二氧化硅颗粒的颗粒尺寸以获得最终颗粒尺寸小于100微米 (μm) 的颗粒。

32. 根据权利要求31所述的方法, 包括:

形成第一颗粒尺寸小于约500微米(μm)的经涂覆的二氧化硅颗粒;
将所述经涂覆的颗粒在升高的温度下热处理一段热处理时间段;
使所述经热处理的经涂覆的颗粒冷却;以及

研磨所述经热处理的经涂覆的颗粒,以便得到小于约100 μm 的最终颗粒尺寸。

33. 根据权利要求32所述的方法,其中在约90°C至约140°C范围内的升高的温度下对所述经涂覆的颗粒进行热处理,并且所述热处理时间段在约1.0小时(hr)至约4.0hr的范围内。

34. 根据权利要求33所述的方法,其中存在一种或多种蜡,并且所述升高的温度在约100°C至约130°C的范围内,并且所述热处理时间段在约1.0hr至约1.5hr的范围内。

35. 根据权利要求33所述的方法,其中存在一种或多种聚合物,并且所述升高的温度在约90°C至约100°C的范围内,并且所述热处理时间段在约2.5hr至约3.5hr的范围内。

36. 根据权利要求31至32中任一项所述的方法,其中所述研磨步骤获得最终颗粒尺寸小于约45 μm 的经涂覆的颗粒。

37. 一种涂料组合物,其包含根据权利要求1、4、12和16中任一项所述的消光剂。

38. 根据权利要求37所述的涂料组合物,其中所述组合物包括含水组合物。

39. 一种基材,其涂覆有根据权利要求37或38中任一项所述的涂料组合物。

40. 根据权利要求39所述的基材,其中所述基材包括木质基材。

41. 一种改善施加到木质基材上的水性组合物的耐化学品性、耐热应力性、耐候性、膜透明度或它们的任意组合的方法,所述方法包括:

将根据权利要求1所述的消光剂并入所述涂料组合物中;

将所述涂料组合物施加到木质基材的至少一个表面上以形成涂层;以及

干燥所述涂层以在所述木质基材的至少一个表面上形成膜。

42. 根据权利要求41所述的方法,其中如使用便携式Spectro-Guide 45/0色度计所测得,所述膜表现出小于7.0单位的膜透明度 ΔL^* 。

43. 根据权利要求41或42所述的方法,其中如使用便携式Spectro-Guide 45/0色度计所测得,所述膜表现出小于5.0单位的水损伤24小时 ΔL^* 。

44. 根据权利要求41至43中任一项所述的方法,其中如使用便携式Spectro-Guide 45/0色度计所测得,所述膜表现出小于8.0单位的50/50水/乙醇损伤1小时 ΔL^* 。

45. 根据权利要求41至44中任一项所述的方法,其中如使用便携式Spectro-Guide 45/0色度计所测得,所述膜表现出小于16.0单位的50/50水/乙醇损伤4小时 ΔL^* 。

46. 根据权利要求41至45中任一项所述的方法,其中所述膜表现出(i)小于7.0单位的膜透明度 ΔL^* , (ii)表现出小于4.0单位的水损伤24小时 ΔL^* , (iii)小于8.0单位的50/50水/乙醇损伤1小时 ΔL^* ,和(iv)小于10.0单位的50/50水/乙醇损伤4小时 ΔL^* ,全部使用便携式Spectro-Guide 45/0色度计测得。

经涂覆的颗粒及其制备和使用方法

技术领域

[0001] 本发明涉及改善的基于二氧化硅的消光剂。在一个方面,本发明涉及用于水性涂料体系的改善的二氧化硅消光剂。在另一方面,本发明涉及包含涂覆有蜡或有机聚合物的粒状二氧化硅的二氧化硅消光剂、包含所述消光剂的含水涂料组合物以及制备和使用所述组合物的方法。

背景技术

[0002] 基于二氧化硅的消光剂广泛用于涂料和油漆配制物中,以降低涂覆的膜的光泽。在基于溶剂的涂料或100%固体紫外线固化配制物中,需要高含量的二氧化硅以有效地减少光泽和消光。另一方面,高浓度的亲水性二氧化硅可引起基于溶剂的漆的流变学特性的变化,并且通常可具有分散性和沉降问题。为了解决这些问题,通常现有技术的目标是处理粒状二氧化硅的表面以使其表面疏水,从而与配制物中的溶剂体系和有机物更相容。为此,常常使用蜡和/或聚合物涂覆的二氧化硅。

[0003] US6039798公开了蜡涂覆的二氧化硅消光剂,其中二氧化硅为具有至少 $1.5\text{cm}^3/\text{g}$,优选地至少 $1.8\text{cm}^3/\text{g}$ 的孔体积的无定形二氧化硅。蜡涂层以消光剂的6重量%至15重量%存在,并且包含合成聚乙烯蜡。

[0004] EP0759959公开了蜡涂覆的二氧化硅消光剂,其特征在于二氧化硅为具有以下孔径分布的无定形二氧化硅,其中90%的孔具有高于15纳米的直径,并且小于20%的孔体积位于孔径在介于10纳米和30纳米之间的孔中,蜡涂层以消光剂的约2重量%至约15重量%存在,并且包含硬质微晶蜡、增塑微晶蜡、合成聚乙烯蜡或它们的混合物。

[0005] US20050065268公开了二氧化硅消光剂,其包含粒状无定形二氧化硅,其中二氧化硅颗粒已用亲水性聚烯烃蜡处理。

[0006] US6921781公开了用至少一种蜡涂覆至少一种二氧化硅颗粒的表面的至少一部分,其中所述涂覆在高于所述蜡的熔点并且低于所述蜡的分解温度的温度下在至少一种气体中进行。蜡含量被限定为二氧化硅2-15重量%。

[0007] US7303624公开了可通过将热解二氧化硅与水 and 涂覆剂在合适的混合容器中喷雾和混合,然后研磨并随后调理产物来制备结构化的经涂覆的二氧化硅。

[0008] US8926748公开了可用于制备消光涂层的消光剂,所述消光剂包含无机氧化物粒子;以及涂覆在无机氧化物粒子上的蜡,其中蜡具有约50%或更大的结晶度,并且所述蜡以基于所述消光剂的总重量计15重量%至30重量%的量存在。

[0009] WO 1999051692公开了本发明涉及一种基于二氧化硅的消光剂,该二氧化硅颗粒具有 $2.5\mu\text{m}$ 至 $20\mu\text{m}$ 的颗粒尺寸和基于消光剂的0重量%至65重量%的水含量,并且涂覆有0.2重量%至10重量%的脲氨基甲酸酯衍生物或脲氨基甲酸酯衍生物的混合物。

[0010] 目前,由于环境问题以及安全和健康问题,基于溶剂的涂料组合物是不期望的。政府法规已推动减少和消除油漆或涂料配制物中的挥发性有机化合物(VOC),并促进使用实质上更水性的涂料。

[0011] 在水性配制物中已使用了各种类型的消光剂,包括二氧化硅消光剂、有机消光剂以及两者的共混物。

[0012] 基于二氧化硅的消光剂,诸如 **Acematt**[®] TS100、**Syloid**[®] C807,在水性配制物中具有优异的消光效率和膜透明度,但往往具有较差的耐化学品性和耐候性,经常在暴露于化学品或变化的天气条件下变白或变混浊。当经受温度的快速变化时,基于二氧化硅的消光剂也往往具有较差的耐热应力性。尽管不希望受到任何特定理论的束缚,但消光剂-胶乳界面处的粘合失败(这导致裂缝,该裂缝是光的有效散射物),以及在膜的润湿和干燥期间由于膜溶胀(然后收缩)而产生的应力导致的且由在干燥期间消光颗粒的颗粒收缩而加剧的粘合失败可能是水性涂料配制物中利用二氧化硅消光剂产生的这些缺点的原因。所有这些缺点在木质基材上的涂料应用中是不期望的。

[0013] 也已经使用了基于纯有机物的有机消光剂。例如,已知基于脲醛树脂的消光剂,诸如 **Deuteron**[®] MK和 **Ceraflour**[®] 920。然而,这两种消光剂都具有环境问题,因为它们可能释放出残留的起始原料,即有毒的甲醛。也可获得基于改性的微粉化聚乙烯的消光剂 **Ceraflour**[®] 929。然而,与涂料配制物中的基于二氧化硅的消光剂相比,该产品的消光效率差。还已知与基于纯二氧化硅的消光剂相比,有机消光剂的膜透明度较差。这可能是由于以下事实:基于二氧化硅的消光剂的反射率接近涂覆的膜中其它组分(例如,粘合剂)的反射率,而基于有机物的消光剂与此类组分的反射率之差更大。此外,有机消光剂通常更难制备并且也更昂贵。

[0014] 基于二氧化硅的消光剂和有机消光剂的共混物也已用于水性体系中,以平衡所需的涂层膜性能。然而,这在已经很复杂的油漆或涂料配制物体系中增加了额外的复杂性。

[0015] 因此,仍然需要用于开发消光剂的简单解决方案,所述消光剂(i)适用于含水涂料体系,并且(ii)在最终涂料中提供一种或多种所需特性,诸如例如改善的耐化学品性、改善的耐热应力性、改善的耐候性和/或改善的膜透明度、以及良好的消光效率。

发明内容

[0016] 本发明通过发现用于水性涂料组合物中的改善的基于二氧化硅的消光剂,以及制备和使用该组合物的方法,满足了本领域中的上述需求。本发明的含水组合物为木质基材的经涂覆表面提供了优异的性能。例如,使用根据本发明的涂料组合物可以出乎意料地对木质基材表面提供具有改善的耐化学品性、耐热应力性、耐候性和/或膜透明度的涂覆膜。

[0017] 因此,本发明提供了改善的基于二氧化硅的消光剂,其包含二氧化硅颗粒,所述二氧化硅颗粒具有在所述颗粒表面上的指定量的至少一种选自以下的组分:(i)一种或多种蜡,(ii)一种或多种聚合物,或(iii)(i)和(ii)的任意组合。

[0018] 出乎意料的是,已经发现当使用增加量的(i)或(ii)或(iii)来涂覆二氧化硅颗粒时,某些特性,例如耐化学品性增加。在一个期望的实施方案中,改善的基于二氧化硅的消光剂包含大于30重量百分比(重量%)的至少一种组分(i)至(iii)。在本发明的其它实施方案中,基于二氧化硅的消光剂包含至少40重量百分比(重量%)的至少一种组分(i)至(iii)。

[0019] 在一些示例性实施方案中,含水涂料组合物包含具有颗粒表面的经涂覆的二氧化

硅颗粒；和在所述颗粒表面上的基于经涂覆的颗粒的总重量计约40.0重量%至约50.0重量% (或更多) 的一种或多种蜡，诸如聚乙烯蜡。在其它示例性的实施方案中，本发明的含水组合物包含具有颗粒表面的多孔二氧化硅颗粒；和在所述颗粒表面上的基于经涂覆的颗粒的总重量计约45.0重量%至约50.0重量% (或更多) 的一种或多种聚合物，诸如聚二烯或硫化的聚二烯。

[0020] 本发明还提供了包含本发明的改善的基于二氧化硅的消光剂的含水涂料组合物或配制物。在一些示例性实施方案中，根据本发明的包含经涂覆的二氧化硅颗粒的涂料组合物表现出以下中的至少一种：(a) 小于7.0单位的膜透明度 ΔL^* ，(b) 小于5.0单位的水损伤24小时 ΔL^* ，(c) 小于8.0单位的50/50水/乙醇损伤1小时 ΔL^* ，和(d) 小于16.0单位的50/50水/乙醇损伤4小时 ΔL^* ，全部使用便携式Spectro-Guide 45/0色度计和本文描述的方法测得。在一些期望的实施方案中，含水涂料组合物使该涂料组合物能够表现出以下所有特征：(a) 小于7.0单位的膜透明度 ΔL^* ，(b) 小于5.0单位的水损伤24小时 ΔL^* ，(c) 小于8.0单位的50/50水/乙醇损伤1小时 ΔL^* ，和(d) 小于16.0单位的50/50水/乙醇损伤4小时 ΔL^* ，全部使用便携式Spectro-Guide 45/0色度计和本文描述的方法测得。

[0021] 本发明进一步涉及制备基于经涂覆的二氧化硅的消光剂的方法和制备包含本发明的消光剂的含水涂料组合物的方法。在一个示例性实施方案中，本发明还涉及用所述含水涂料组合物涂覆基材的方法。在一个优选的实施方案中，基材为木质基材。

[0022] 在其它实施方案中，使用本文所述的经涂覆的颗粒的方法包括改善施加于木质基材 (例如，木质基材) 上的涂料组合物的耐化学品性、耐热应力性、耐候性、膜透明度或它们的任意组合的方法，其中所述方法包括在将涂料组合物施加到基材上之前将本文所述的经涂覆的颗粒并入涂料组合物中。出乎意料的是，如使用色度计 (例如，便携式Spectro-Guide 45/0色度计) 所测得，与已知液体涂料组合物相比，本文描述的涂料组合物对给定的木质基材提供了改善的保护。

[0023] 本发明甚至还涉及用 (i) 本文所述的经涂覆的颗粒或 (ii) 含有本文所述的经涂覆的颗粒的液体组合物涂覆的基材。在一些示例性实施方案中，基材包括木质基材，该木质基材涂覆有 (i) 本文所述的经涂覆的颗粒或 (ii) 含有本文所述的经涂覆的颗粒的液体组合物。

[0024] 在研读了下面有关所公开的实施方案的详细描述和所附权利要求以后，本发明的这些以及其他特征和优点将变得显而易见。

具体实施方式

[0025] 为了促进对本发明原理的理解，下面是本发明的具体实施方案的说明，并且使用具体语言描述该具体实施方案。然而，应当理解，使用具体语言并不旨在限制本发明的范围。对所讨论本发明原理的改变、进一步修改以及此类进一步应用被考虑为是本发明所涉及领域普通技术人员会通常想到的。

[0026] 必须指出，除非上下文另外清楚指明，否则如本文和所附权利要求中所用的单数形式“一个”、“一种”和“该”包括复数对象。因此，例如，提及“一种氧化物”包括多种此类氧化物，并且提及“氧化物”包括提及一种或多种氧化物及本领域技术人员已知的其等同物等。

[0027] 在描述本公开实施方案中采用的修饰例如经涂覆的颗粒和/或组合中成分的量、浓度、体积、工艺温度、工艺时间、回收率或产率、流速及类似值,以及它们的范围的“约”是指可例如通过如下发生的数字量的变化:典型的测量及处理规程;这些规程中疏忽而导致的错误;用于进行该方法的成分的差异;以及类似接近的考虑因素。术语“约”还涵盖由于具有特定初始浓度或混合物的配制物老化而不同的量、以及由于混合或处理具有特定初始浓度或混合物的配制物而不同的量。不管是否由术语“约”修饰,本文所附的权利要求都包括等同物。

[0028] 本发明涉及改善的基于二氧化硅的消光剂,所述消光剂包含具有颗粒表面的二氧化硅颗粒;以及涂覆在颗粒表面上的基于经涂覆的颗粒的总重量计大于30.0重量百分比(wt%)的(i)一种或多种蜡,(ii)一种或多种聚合物,或(iii) (i)和(ii)的任意组合。通常,(i)一种或多种蜡,(ii)一种或多种聚合物,或(iii) (i)和(ii)的任意组合以基于经涂覆的颗粒的总重量计高达约40.0重量%的量存在于颗粒表面上,但是本发明的经涂覆的颗粒可以包含基于经涂覆的颗粒的总重量计高达约50.0重量%(或更多)的任意量的(i)一种或多种蜡,(ii)一种或多种聚合物,或(iii) (i)和(ii)的任意组合。在一些示例性实施方案中,经涂覆的颗粒在颗粒表面上包含基于经涂覆的颗粒的总重量计大于30.0重量%至约50.0重量%(或以0.1重量%为增量的大于30.0重量%和50.0重量%或更小的任何值,例如约35.1重量%,或以0.1重量%为增量的介于30.0重量%和50.0重量%之间的任何值范围,例如,约30.3重量%至约37.8重量%)的(i)一种或多种蜡,(ii)一种或多种聚合物,或(iii) (i)和(ii)的任意组合。在一些示例性实施方案中,经涂覆的颗粒在颗粒表面上包含基于经涂覆的颗粒的总重量计约40.0重量%至约50.0重量%(或以0.1重量%为增量的介于40.0重量%和50.0重量%之间的任何值,例如约40.1重量%,或以0.1重量%为增量的介于40.0重量%和50.0重量%之间的任何值范围,例如,约40.3重量%至约47.8重量%)的(i)一种或多种蜡,(ii)一种或多种聚合物,或(iii) (i)和(ii)的任意组合。

[0029] 用于制备本发明的消光剂的合适的粒状二氧化硅包括但不限于硅胶、沉淀二氧化硅、热解法二氧化硅和胶体二氧化硅。合适的二氧化硅还包括但不限于在二氧化硅颗粒形成期间通过有机模板(例如表面活性剂)制备,随后高温热解以“烧掉”有机物的有序中孔二氧化硅。特别优选的二氧化硅颗粒包括硅胶或沉淀二氧化硅颗粒。

[0030] 适用于本发明的可商购获得的多孔二氧化硅颗粒包括但不限于以商品名SYLOID[®]购自W.R.Grace (Columbia,MD)的多孔无机颗粒,诸如如SYLOID[®] C807硅胶颗粒和SYLOID[®] MX 106沉淀二氧化硅颗粒。

[0031] 在一个优选的实施方案中,二氧化硅颗粒包含的二氧化硅的纯度为基于颗粒的总重量计至少约93.0重量%的SiO₂,或至少约93.5重量%的SiO₂,至少约94.0重量%的SiO₂,至少约95.0重量%的SiO₂,至少约96.0重量%的SiO₂,至少约97.0重量%的SiO₂,或至少约98.0重量%的SiO₂至高达100重量%的SiO₂。

[0032] 二氧化硅颗粒可具有多种不同的对称、非对称或不规则形状,包括链、棒或板条形状。颗粒可以具有不同的结构,包括无定形或晶体等。在一个优选的实施方案中,二氧化硅颗粒是无定形的。颗粒可包括具有不同组成、尺寸、形状或物理结构,或者可除不同的表面处理之外均相同的颗粒的混合物。在较小颗粒附聚以形成较大颗粒的情况下,颗粒的孔隙

率可为颗粒内或颗粒间的孔隙率。

[0033] 如本文所用,术语“晶体”是指其组成原子、分子或离子被排列成沿所有三个方向延伸的有序图案的固体材料,其可通过X射线衍射法或差示扫描量热法来测量。如本文所用,术语“无定形”是指其组成原子、分子或离子被排列成沿所有三个方向延伸的随机无序图案的固体材料,其可通过X射线衍射法或差示扫描量热法来测定。

[0034] 如本文所用,术语“BET颗粒表面积”被定义为指如由Brunauer Emmet Teller (BET) 氮吸附法测量的颗粒表面积。

[0035] 如本文所用,短语“总孔体积”是指使用如DIN 66134中所述的Barrett-Joyner-Halenda (BJH) 氮孔隙率法测定的多个颗粒的平均孔体积。

[0036] 如本文所用,短语“颗粒尺寸”是指当颗粒在水或有机溶剂诸如丙酮或乙醇中浆化时,通过动态光散射测量的中值颗粒尺寸(D50,其为在尺寸上50体积%的颗粒小于该数并且50体积%的颗粒大于该数的体积分布)。

[0037] 用于形成本发明的消光剂的多孔二氧化硅颗粒的总孔体积可以为至少0.30cc/g,约0.30cc/gm至约2.20cc/gm(或以0.01cc/gm为增量,大于0.40cc/gm至高达2.20cc/gm(含)的任何值,例如0.62cc/gm,或者以0.01cc/gm为增量,介于大于0.40cc/gm至高达2.20cc/gm(含)之间的任何值范围,例如约1.50cc/gm至约2.20cc/gm),通过BJH方法测定。通常,通过BJH方法测定,用于形成本发明的消光剂的多孔二氧化硅颗粒的总孔体积为约1.8cc/gm至约2.00cc/gm。

[0038] 用于形成本发明的消光剂的多孔二氧化硅颗粒还可以具有至少约100m²/g至高达1500m²/g(或以1.0m²/g为增量,大于100m²/g至高达1500m²/g(含)的任何值,例如453m²/g,或以1.0m²/g为增量,介于大于100m²/g至高达1500m²/g(含)之间的任何值范围,例如约400m²/g至约444m²/g),或更大的BET颗粒表面积。通常,多孔二氧化硅颗粒的BET颗粒表面积为至少约100m²/g至高达900m²/g。

[0039] 本发明的未经涂覆的二氧化硅颗粒的平均颗粒尺寸通常为约1.0微米(μm)至约50μm(或以0.1μm为增量的介于1.0μm至高达约50μm之间且包括端值的任意值,例如45.0μm,或以0.1μm为增量的介于1.0μm至高达约50μm之间且包括端值的任意值范围,例如约3.2μm至约50.1μm)。然而,应理解,取决于经涂覆的颗粒的用途,本发明的经涂覆的颗粒可具有任何平均颗粒尺寸。在一些实施方案中,本发明的经涂覆的颗粒的平均颗粒尺寸为约3.0μm至约12.0μm。

[0040] 本发明的消光剂可包含一种或多种蜡,该蜡涂覆在颗粒表面上并且在多孔二氧化硅颗粒的孔内。当存在时,一种或多种蜡可以包括但不限于烃蜡(即,包含相对长的烷基链(例如,其中具有20个或更多个碳原子的烷基链),具有或不具有一种或多种不同官能团(诸如脂肪酸、伯和仲长链醇、不饱和键、芳族化合物、酰胺、酮和醛)的蜡)、石蜡(即20-40个碳原子,无附加官能团)、聚乙烯蜡、聚丙烯蜡、植物蜡(诸如巴西棕榈蜡(即巴西蜡))、动物蜡(诸如蜂蜡)或它们的任意组合。

[0041] 适用于本发明中的可商购获得的蜡包括但不限于以商品名Hi-WAX™或EXCEREX™蜡购自Mitsui Chemicals, LLC (Osaka, Japan) 的蜡,以商品名 RHEOLUB®蜡购自Honeywell Performance Additives (Morristown, NJ) 的蜡;和以商品名Polarwachs®蜡购

自TH.C.TROMM GmbH(Cologne,Germany)的蜡。

[0042] 在一些实施方案中,消光剂包含用聚乙烯蜡、聚丙烯蜡或它们的组合涂覆的二氧化硅颗粒。在一些期望的实施方案中,二氧化硅颗粒上的涂层包含平均分子量为至少2000的聚乙烯蜡。此类相对较高分子量的聚乙烯蜡可以商品名Polarwachs®蜡从TH.C.TROMM GmbH(Cologne,Germany)商购获得。

[0043] 当存在时,一种或多种蜡通常以基于消光剂的总重量计大于30重量%的量存在。优选地,一种或多种蜡以基于消光剂的总重量计约31.0重量%至约50.0重量%(或以0.1重量%为增量的介于31.0重量%和50.0重量%之间的任何值,例如约35.1重量%,或以0.1重量%为增量的介于31.0重量%和50.0重量%之间的任何值范围,例如,约31.3重量%至约37.8重量%)范围内的量存在。在一些实施方案中,一种或多种蜡以基于所述消光剂的总重量计约40.0重量%至约50.0重量%(或以0.1重量%为增量的介于40.0重量%和50.0重量%之间的任何值,例如约45.1重量%,或以0.1重量%为增量的介于40.0重量%和50.0重量%之间的任何值范围,例如,约40.3重量%至约47.8重量%)范围内的量存在。

[0044] 在本发明的另一个实施方案中,本发明的消光剂可以在多孔二氧化硅颗粒的颗粒表面上和孔内单独或与上述一种或多种蜡组合地包含一种或多种聚合物。当存在时,一种或多种聚合物可包括但不限于包含以下各项的一种或多种聚合物:聚二烯(例如,聚异戊二烯、聚丁二烯或它们的组合)、硫化的聚二烯、聚丙烯酰胺、聚乙烯基聚吡咯烷酮、乙酸丁酸纤维素或它们的任意组合。在一些期望的实施方案中,一种或多种聚合物包括聚二烯、硫化的聚二烯或它们的任意组合。

[0045] 适用于本发明中的可商购获得的聚合物包括但不限于以商品名KL-10液态橡胶聚合物购自Kuraray Co.,LTD(Tokyo,Japan)的聚合物(即,聚异戊二烯)。

[0046] 当存在时,一种或多种聚合物通常以基于消光剂的总重量计大于30重量%的量存在。优选地,一种或多种聚合物的量基于经涂覆的颗粒的总重量计在约31.0重量%至约50.0重量%的范围内(或以0.1重量%为增量的介于31.0重量%和50.0重量%之间的任何值,例如约35.1重量%,或以0.1重量%为增量的介于31.0重量%和50.0重量%之间的任何值范围,例如,约31.3重量%至约37.8重量%)。在一些实施方案中,一种或多种聚合物以基于所述经涂覆的颗粒的总重量计约31.0重量%至约40.0重量%(或以0.1重量%为增量的介于31.0重量%和40.0重量%之间的任何值,例如约31.0重量%,或以0.1重量%为增量的介于31.0重量%和40.0重量%之间的任何值范围,例如,约31.3重量%至约31.8重量%)范围内的量存在。

[0047] 制备方法

[0048] 本发明的消光剂可通过以下制备:使多孔二氧化硅颗粒与(i)一种或多种蜡,(ii)一种或多种聚合物,或(iii)(i)和(ii)的任意组合接触,以便获得具有颗粒表面的经涂覆的多孔二氧化硅颗粒;以及在颗粒表面上的基于经涂覆的颗粒的总重量计大于30.0重量%的(i)一种或多种蜡,(ii)一种或多种聚合物,或(iii)(i)和(ii)的任意组合。可以使用任何常规方法使多孔二氧化硅颗粒与(i)一种或多种蜡,(ii)一种或多种聚合物,或(iii)(i)和(ii)的任意组合接触,以便获得经涂覆的多孔二氧化硅颗粒。

[0049] 在一些实施方案中,接触步骤可以是湿法工艺。湿法接触工艺步骤可包括将(i)一种或多种蜡,(ii)一种或多种聚合物,或(iii)(i)和(ii)的任意组合溶解在溶剂中以形成

溶剂混合物;将所述多孔二氧化硅颗粒并入到所述溶剂混合物中;以及从所述溶剂混合物中除去或蒸发所述溶剂,以形成经涂覆的二氧化硅颗粒。

[0050] 随后可使经涂覆的二氧化硅颗粒经受尺寸减小。可以使用任何已知的减小颗粒尺寸的方法,包括但不限于研磨步骤,诸如球磨机或研钵研杵研磨步骤。在一个实施方案中,使经涂覆的颗粒经受尺寸减小步骤,其中将经涂覆的颗粒的平均颗粒尺寸减小至小于约500微米(μm)的第一平均颗粒尺寸。

[0051] 一旦减小尺寸,就需要在升高的温度下热处理经涂覆的二氧化硅颗粒持续一定的热处理时间段。通常,升高的温度为约90°C至约140°C(或以1.0°C为增量的介于90°C至高达140°C(含)之间的任何值,例如约100°C,或以1.0°C为增量的介于90°C至高达140°C(含)之间的任何值范围,例如约91.0°C至约102.0°C)。通常,热处理时间段在约1.0小时(hr)至约4.0小时范围(或以1.0分钟为增量的介于1.0小时至高达4.0小时(含)之间的任何值,例如约1.0小时9分钟,或以1.0分钟为增量的介于1.0小时至高达4.0小时(含)之间的任何值范围,例如约1.0小时9分钟至约2.0小时5分钟)。

[0052] 在其中存在一种或多种蜡涂层的一个示例性实施方案中,热处理步骤的升高的温度范围为约100°C至约130°C,并且热处理时间段的范围为约1.0小时至约1.5小时。在其中存在一种或多种聚合物的另一个示例性实施方案中,热处理步骤的升高的温度范围为约90°C至约100°C,并且热处理时间段的范围为约2.5小时至约3.5小时。

[0053] 在任何热处理步骤之后,使经热处理的经涂覆的二氧化硅颗粒冷却。一旦冷却,可以任选地进一步减小经热处理的颗粒的尺寸,以使最终颗粒尺寸小于约100 μm (或以1.0 μm 为增量的小于约100 μm 的任何值,例如约45.0 μm ,或以1.0 μm 为增量的介于约1.0 μm 至高达100 μm (含)之间的任何值范围,例如,约4.0 μm 至约6.7 μm)。如上所述,可以使用任何已知的减小颗粒尺寸的方法。在一个示例性的实施方案中,可以使用研磨步骤,以便获得最终颗粒尺寸小于约45.0 μm 的经涂覆的颗粒。

[0054] 在其它示例性实施方案中,接触步骤可以不包含任何溶剂,因此是干法工艺。在一个实施方案中,干法工艺可包括熔融(i)一种或多种蜡,(ii)一种或多种聚合物,或(iii)(i)和(ii)的任意组合以形成液体涂料;以及将多孔二氧化硅颗粒并入液体涂料中。在其它实施方案中,干法工艺可包括在高温(即,如果需要的话,熔化任何蜡和/或聚合物的温度)下在常规混合器(诸如带式混合器、Henschel混合器、流能磨(FEM)或微粉化喷射磨)中同时接触和混合(a)(i)一种或多种蜡,(ii)一种或多种聚合物,或(iii)(i)和(ii)的任意组合,和(b)多孔二氧化硅颗粒。在这些实施方案中,加热和颗粒尺寸减小步骤被组合,并且额外的颗粒尺寸减小可能是必要的,或者可能是不必要的。

[0055] 在一些示例性实施方案中,聚合物涂覆的二氧化硅颗粒的交联对于甚至更好的稳定性和性质是期望的。在另一个示例性实施方案中,交联包括硫化步骤。在包括硫化步骤的方法中,可以在接触步骤期间将元素硫、硫化促进剂或两者添加到一种或多种聚合物中。适用于本发明中的硫化促进剂包括但不限于元素硫和butyl zimate。

[0056] 涂料组合物

[0057] 本发明的消光剂可用于制备包含本文所述的消光剂的含水悬浮液或分散液的涂料组合物。在一个优选的实施方案中,涂料组合物是水性涂料组合物。

[0058] 除了用于涂料组合物中的各种其它成分外,涂料组合物还包含所公开的经涂覆的

二氧化硅产品。可存在于组合物中的其它成分的实例包括水性粘合剂树脂诸如自交联改性丙烯酸类共聚物乳液或LATEX丙烯酸类粘合剂 **Neocryl[®]** KX12、聚结溶剂诸如二丙二醇正丁醚 (DOWANOL[™]PDnB)。组合物可包含或不包含有色颜料诸如有机颜料。当组合物包含有色颜料时,配制物中可包含分散剂。当组合物不包含有色颜料时,组合物称为透明涂料。透明涂料在木材涂料中是优选的,因为木材的自然颜色和纹理结构(诸如柚木、樱桃木、橡木、胡桃木、桃花心木和玫瑰木)在诸如家具和木雕等应用中倍受青睐。

[0059] 组合物的剩余部分通常为水。除了水之外还可包含其它稀释剂,诸如脂族化合物、芳族化合物、醇、酮、石油溶剂油、石油馏出物、酯、二醇醚、低分子量合成树脂等。优选对环境友好的稀释剂,诸如水。

[0060] 其它杂类添加剂也可以包含在组合物中,包括但不限于用于改变表面张力、改善流动性能、改善最终外观、增加湿边缘、改善颜料稳定性、赋予防冻性能、控制起泡、控制结皮等的添加剂。可以包含在组合物中的其它添加剂包括但不限于催化剂、增稠剂、稳定剂、乳化剂、组织形成剂、增粘剂、UV稳定剂、脱光泽剂、对抗细菌生长的杀生物剂等。可以包含油作为流变剂、光泽改进剂和保护剂,这些油将减少否则可能由于经涂覆材料的成形工艺和使用环境中的腐蚀元素所致的对涂层的损坏。

[0061] 本发明的涂料组合物通常包含 (I) 约1.0重量%至高达约99.0重量% (或以0.1重量%为增量的介于1.0重量%至高达99.0重量% (含) 之间的任何值,例如约5.1重量%,或以0.1重量%为增量的介于1.0重量%至高达99.0重量% (含) 之间的任何值范围,例如约1.3重量%至约4.8重量%) 的消光剂,和 (II) 约99.0重量%至约1.0重量% (或以0.1重量%为增量的介于99.0重量%至1.0重量% (含) 之间的任何值,例如约95.1重量%,或以0.1重量%为增量的介于99.0重量%至1.0重量% (含) 之间的任何值范围,例如约98.3重量%至约94.8重量%) 的一种或多种附加组分,组分 (I) 和 (II) 均基于涂料组合物的总重量计。

[0062] 用途

[0063] 本发明甚至还涉及消光剂在各种涂料应用/工艺中的用途。当在涂料组合物中用作消光剂时,本文所述的经涂覆的二氧化硅颗粒在最终涂料中提供一种或多种改善的性质,诸如改善的耐化学品性、改善的耐热应力性、改善的耐候性、改善的膜透明度或它们的任意组合。

[0064] 在一个优选的实施方案中,本发明的消光剂可用于改善施加到基材上的涂料组合物的耐化学品性、耐热应力性、耐候性和/或膜透明度的方法。在一个特别优选的实施方案中,基材为木质基材。在一个期望的实施方案中,用其含水涂料组合物处理木质基材,其中该涂料组合物在木质基材的表面上包含本发明的消光剂。可以用根据本发明的涂料组合物涂覆的其它基材包括但不限于皮革、塑料(例如乙烯基)、金属(例如卷材)或金属合金、水泥或混凝土或其它工业饰面 (finishes)。

[0065] 通常,根据本发明的在涂料组合物中利用消光剂的方法包括在将涂料组合物施加到基材上之前,将本发明的消光剂并入涂料组合物中,优选为含水涂料组合物中。典型的并入步骤包括将消光剂混合或分散到配制物中。将涂料组合物施加到基材上的方法包括涂刷、滚涂、空气喷涂或下拉涂布 (drawdowning) 或其它可能的方法。如在下面的实施例中进一步讨论,将本发明的消光剂并入涂料组合物(例如,木质基材涂料组合物)中,并随后施加该涂料组合物,可使涂覆膜具有与不包含本发明的消光剂的已知涂层/膜相比改善的耐化

学品性、改善的耐热应力性、改善的耐候性和/或改善的膜透明度。例如,在一些实施方案中,包含消光剂的涂料组合物在基材上产生透明的涂覆膜,并且所述膜表现出小于7.0单位(或以0.1单位为增量的小于7.0单位的任何值,例如2.4单位,或以0.1单位为增量的小于7.0单位的任何值范围,例如约1.2单位至约2.4单位)的膜透明度 ΔL^* ,其使用便携式Spectro-Guide 45/0色度计和以下实施例描述的方法测得。

[0066] 在一些实施方案中,包含本发明的消光剂的涂料组合物在基材上形成涂覆膜,并且该膜表现出小于5.0单位(或以0.1单位为增量的小于5.0单位的任何值,例如2.4单位,或以0.1单位为增量的小于5.0单位的任何值范围,例如约1.2单位至约2.4单位)的水损伤24小时 ΔL^* ,其使用便携式Spectro-Guide 45/0色度计和以下实施例描述的方法测得。

[0067] 在一些实施方案中,包含本发明的消光剂的涂料组合物在基材上形成涂覆膜,并且该膜表现出小于8.0单位(或以0.1单位为增量的小于5.0单位的任何值,例如2.4单位,或以0.1单位为增量的小于5.0单位的任何值范围,例如约1.2单位至约2.4单位)的50/50水/乙醇损伤1小时 ΔL^* ,其使用便携式Spectro-Guide 45/0色度计和以下实施例描述的方法测得。

[0068] 在一些实施方案中,包含本文所述的经涂覆的颗粒的涂料组合物在基材上形成涂覆膜,并且该膜表现出小于16.0单位(或以0.1单位为增量的小于16.0单位的任何值,例如12.4单位,或以0.1单位为增量的小于16.0单位的任何值范围,例如约10.2单位至约12.4单位)的50/50水/乙醇损伤4小时 ΔL^* ,其使用便携式Spectro-Guide 45/0色度计和以下实施例中描述的方法测得。

[0069] 在一些期望的实施方案中,包含本文所述的经涂覆的颗粒的涂料组合物在基材上形成涂覆膜,并且所述膜表现出(i)小于7.0单位(或以0.1单位为增量的小于7.0单位的任何值,例如2.4单位,或以0.1单位为增量的小于7.0单位的任何值范围,例如约1.2单位至约2.4单位)的膜透明度 ΔL^* ,(ii)表现出小于4.0单位(或以0.1单位为增量的小于4.0单位的任何值,例如2.4单位,或以0.1单位为增量的小于4.0单位的任何值范围,例如约1.2单位至约2.4单位)的水损伤24小时 ΔL^* , (iii)小于8.0单位(或以0.1单位为增量的小于5.0单位的任何值,例如2.4单位,或以0.1单位为增量的小于5.0单位的任何值范围,例如约1.2单位至约2.4单位)的50/50水/乙醇损伤1小时 ΔL^* ,以及(iv)小于10.0单位(或以0.1单位为增量的小于10.0单位的任何值,例如8.4单位,或以0.1单位为增量的小于10.0单位的任何值范围,例如约7.2单位至约7.4单位)的50/50水/乙醇损伤4小时 ΔL^* ,均使用便携式Spectro-Guide 45/0色度计和以下实施例中所述的方法测得。

[0070] 尽管不希望受到任何特定理论的束缚,但据推测,由改善的消光剂和所得膜表现出的改善的耐化学品/耐热应力性能可能归因于以下因素中的一种或多种:1)干燥期间颗粒收缩减少;2)消光颗粒与胶乳之间的改善的粘附性;3)蜡/有机涂料能够更好地流动并在其形成时填充裂缝的能力;4)由于在颗粒周围的区域中的胶乳的软化而减小了在胶乳-颗粒界面上的应力,以及5)胶乳扩散到膜的孔中,从而减少水和乙醇向膜中的渗透。

[0071] 应当理解,尽管上述经涂覆的颗粒、方法和用途被描述为“包括”一个或多个组分或步骤,但上述经涂覆的颗粒、方法和用途可“包括”经涂覆的颗粒、方法和用途的任何上述组分或步骤或“由其组成”或“基本上由其组成”。因此,在使用开放性术语诸如“包括”描述本发明或其一部分的情况下,应当容易地理解(除非另外指明)本发明或其一部分的描述也

应解释为使用如下文所述的术语“基本上由…组成”或“由…组成”或其变型形式来描述本发明或其一部分。

[0072] 如本文所用,术语“包含”、“包括”,“具有”、“含有”、“其特征在于”或它们的任何其它变型旨在涵盖非排他性的包括所述组分,除非受到任何明确指明的限制。例如,“包括”要素列表(例如,组分或步骤)的经涂覆的颗粒、方法和/或用途并不一定仅限于那些要素(或组分或步骤),而是也可包括未明确列出或颗粒、方法和/或用途所固有的其它要素(或组分或步骤)。

[0073] 如本文所用,过渡短语“由…组成”和“由…构成”排除未指定的任何要素、步骤或组分。例如,权利要求中所用的“由…组成”或“由…构成”使权利要求受限于权利要求中具体提及的组分、材料或步骤,除通常与其相关联的杂质(即,给定组分内的杂质)之外。当短语“由…组成”或“由…构成”出现在权利要求项的条款中,而非紧随前序之后时,短语“由…组成”或“由…构成”仅限制在该条款中阐述的要素(或组分或步骤);而其它要素(或组分)不被排除在作为整体的权利要求之外。

[0074] 如本文所用,过渡短语“基本上由…组成”和“基本上由…构成”用于定义包括除字面上公开的那些之外的材料、步骤、特征、组分或要素的经涂覆的颗粒、方法和/或用途,前提条件是这些附加材料、步骤、特征、组分或要素不实质地影响所要求保护的发明的一个或多个基本特性和新颖性特性。术语“基本上由…组成”处于“包括”和“由…组成”之间的中间地带。

[0075] 以下实施例进一步说明了本发明,这些实施例不以任何方式解释为构成对本发明范围的强加限制。相反地,将清楚地理解,可借助于各种其它实施方案、修改形式和它们的等同物,在阅读本文的说明书之后,在不脱离本发明的精神和/或所附权利要求的范围的前提下,它们本身可被本领域内的技术人员所联想到。

[0076] 实施例

[0077] 下列实施例描述了(i)根据本发明制备经涂覆的颗粒的方法,和(ii)涂料组合物中经涂覆的颗粒的评估。

[0078] 实施例1—形成涂覆有蜡的二氧化硅颗粒(湿法):

[0079] 在加热下将2.5-10克的蜡溶解在60-100ml的甲苯中。将10g的SYLOID® C807二氧化硅颗粒与蜡溶液混合。将混合物放在通风良好的通风柜中的结晶皿中过夜,以使所有溶剂蒸发。使“干燥”的残留物经受研钵研杵研磨,以使所有颗粒均通过500μm的筛。随后将过筛的颗粒在130℃下加热1小时。干燥后,将颗粒冷却并用分析磨进一步减小颗粒尺寸,以使颗粒能够通过45μm的筛。过筛的颗粒适合按原样直接用于例如油漆配制物中。

[0080] 实施例2—利用硫化步骤形成涂覆有聚异戊二烯的二氧化硅颗粒(湿法):

[0081] 将4.3克的聚异戊二烯(10kD MW,主要是反式,KL-10,可从Kuraray商购获得)溶于60ml的甲苯中。将0.24g的元素硫和0.12g的butyl zimate(可从Vanderbilt Chemicals, LLC商购获得)加入溶液中并充分混合。将10g的SYLOID® C807二氧化硅颗粒与溶液混合。将混合物放在通风良好的通风柜中的结晶皿中过夜,以使所有溶剂蒸发。然后使“干燥”的残留物经受研钵研杵研磨,以使所有颗粒均通过500μm的筛。随后将过筛的颗粒在95℃下加热3小时。之后,将颗粒冷却并用分析磨进一步减小颗粒尺寸,以使大多数颗粒能够通过45μ

m的筛。过筛的颗粒适合按原样直接用于例如油漆配制物中。

[0082] 实施例3—不利用硫化步骤形成涂覆有聚异戊二烯的二氧化硅颗粒(湿法):

[0083] 将7.0克的聚异戊二烯(10kD MW,主要是反式,KL-10,可从Kuraray商购获得)溶于60ml甲苯中。将10g的SYLOID[®] C807二氧化硅颗粒与溶液混合。将混合物放在通风良好的通风柜中的结晶皿中过夜,以使所有溶剂蒸发。然后使“干燥”的残留物经受研钵研杵研磨,以使所有颗粒均通过500 μ m的筛。随后将过筛的颗粒在70 $^{\circ}$ C下加热3小时。之后,将颗粒冷却并用分析磨进一步减小颗粒尺寸,以使大多数颗粒能够通过45 μ m的筛。过筛的颗粒适合按原样直接用于例如油漆配制物中。

[0084] 实施例4—通过熔融和混合形成涂覆有蜡的二氧化硅颗粒(干法):

[0085] 在氮气下,在10L Henschel混合器中,将4kg的SYLOID[®] C807二氧化硅颗粒与4kg的POLARWACHS[®] N481聚乙烯蜡混合。将混合器加热至120 $^{\circ}$ C持续2小时。将混合物以3000rpm混合2小时。然后将样品冷却至室温。

[0086] 实施例5—通过熔融和研磨形成涂覆有蜡的二氧化硅颗粒(干法):

[0087] 在氮气下,在10L的Henschel混合器中,将4kg的硅胶(约30 μ m颗粒尺寸,2cc/g孔体积)颗粒与4kg的POLARWACHS[®] N481聚乙烯蜡混合。将混合器加热至120 $^{\circ}$ C持续2小时。将混合物以3000rpm混合2小时。然后将样品冷却至室温,并将该复合物在氮气下经受流能磨,以使颗粒尺寸降至9 μ m(中值颗粒尺寸)。

[0088] 实施例6—用于测试涂料组合物的储备溶液的形成

[0089] 下表1中列出的组分按如下所述合并,以形成如下所述用于测试涂料组合物的储备溶液。

[0090] 表1:用于测试涂料组合物的储备溶液

	原材料	供应商	重量(克)	注释
[0091]	NEOCRYL [®] KX12	DSM	77.43	丙烯酸类乳液
	去离子水		11.07	
[0092]	DOWANOL [™] PDnB	Dow Chemical	8.85	聚结剂
	BYK [®] 024	BYK	0.55	消泡剂
	SURFYNOL [®] 104E	Air Products	1.11	润湿和消泡剂
	RHEOLATE [®] 299	Elementis	0.22	Rheolate
	BYK [®] 346	BYK	0.77	

[0093] 在第一容器中混合77.43克(g)的NEOCRYL[®] KX12和5.53g的去离子水。在第二容器中混合8.85g的DOWANOL[™] PDnB和5.54g的去离子水。然后,将第二容器的内容物缓慢倒入第一容器中。使用购自Gardner Company (Pompano Beach, FL)的具有30mm宽的叶片的DISPERMAT[®]分散器,将混合物以1500rpm分散15分钟。

[0094] 将0.55g的BYK[®] 024、1.11g的SURFYNOL[®] 104E和0.22g的RHEOLATE[®] 299添加到第一容器中的混合物中。然后使用DISPERMAT[®]分散器将混合物以2500rpm

分散10分钟。

[0095] 将0.77g的BYK[®] 346添加到第一容器中的混合物中。然后使用DISPERMAT[®]分散器将混合物以1000rpm分散5分钟。然后将所得混合物用作储备溶液,其能够储存最多达1个月。

[0096] 实施例7—包含消光剂和储备溶液的涂料组合物的形成

[0097] 如下制备包含消光剂和实施例6的储备溶液的涂料组合物。将给定量的消光剂添加到给定量的上述实施例3中形成的储备溶液中后,使用DISPERMAT[®]分散器将所得混合物以2500rpm分散30分钟,然后在室温下放置过夜。

[0098] 使用以下所述的下拉(drawdown)程序在第二天(即,制备给定涂料组合物之后的那天)进行用于测试每种涂料组合物的下拉。

[0099] 下拉程序和下拉卡

[0100] 用来自Gardner Company的线绕实验棒进行下拉,线尺寸为40。在这种尺寸下,湿膜厚度为约100 μ m。所用的下拉板为219 $\times$ 286mm²纯黑色图表(plain black charts),得自Leneta Company, Inc. (Mahwah, NJ)。每次下拉的程序如下:

[0101] 1. 在无尘洁净室中,将一块空白的下拉板放在真空保持器上。

[0102] 2. 使用移液管,将约2–5ml的良好混合的涂料组合物样品定位在样品片的顶部和附近。

[0103] 3. 立即抓住下拉棒的端部。用两只手的拇指防止棒翘曲或弯曲而离开样品,将下拉棒下拉通过液池,在样品片上铺展流体并计量。在进行给定下拉之后,在使用后将下拉棒浸入清洁托盘中。

[0104] 4. 在下拉之后,将下拉样品在室温下保持至少四天,以允许涂覆层完全干燥。

[0105] 5. 在干燥经涂覆的下拉板后,使用以下程序进行耐化学品性、膜透明度、消光效率和冷开裂测试。

[0106] 光泽度(消光效率)、膜透明度和耐化学品性测量和测试方法:

[0107] 使用便携式Micro-TRI-光泽计(得自BYK-Gardner USA, Columbia, MD)进行膜光泽度读取。测量并报告60°光泽度值。

[0108] 为了膜透明度和化学损伤检查,使用便携式Spectro-Guide 45/0色度计(同样来自BYK-Gardner)。通过在给定的涂覆膜上的色度计的读数获得L*值。在具有黑色背景的卡片上,未消光的储备溶液(得自实施例6)提供约7.9的L*值。在储备溶液中添加消光剂(例如二氧化硅)会使膜变白(即,导致更高的L*值),并且将消光膜的膜透明度定义为新的L*值和由不含消光剂的储备溶液形成的膜的L*值之差。

[0109] 使用的耐化学品性测试方法类似于欧洲标准规范EN 12720/DIM 68861-1。测试了对去离子水和50/50乙醇/水的耐受性。测试如下进行:

[0110] 1. 从Fisherbrand滤纸上切出一个圆(直径1英寸)。

[0111] 2. 将圆浸入水或50/50乙醇/水中30秒。

[0112] 3. 将每个浸泡的圆放置在干燥的下拉卡上,然后用称量舟盖上以防止蒸发。

[0113] 4. 经过一定量的时间(即,用于水测试的24小时,以及用于50/50乙醇/水的1小时和4小时),移除称量舟和纸材。

[0114] 5. 随着时间的推移, 接触区域显出白色标记, 并且过夜后, 使用Spectro-Guide 45/0色度计测量L*值。

[0115] 6. 化学损伤(与耐化学品性成反比) 定义为白色标记的L*值(即, 至少三个读数中的最大读数)与膜背景之差。还计算了变化的百分比。

[0116] 冷开裂测试

[0117] 该测试被设计成模拟天气变化和相对湿度变化, 这会影响给定涂层的耐水性和透水性。通过使干燥的下拉卡在以下环境中进行5个循环来进行测试: 相对湿度=95%, 第一阶段在-20℃下1小时, 以及第二阶段在50℃下1小时, 然后重复进行总共5个循环。在这些循环之后, 使用Spectro-Guide 45/0色度计测量L*值, 并将其与这些循环之前的值进行比较。

[0118] 实施例8—本发明的经涂覆的颗粒的形成

[0119] 使用下表2中所示的材料制备样品涂覆的颗粒。使用上文实施例1中概述的程序制备前九个样品。使用实施例4中概述的程序制备样品10, 并且使用实施例5中概述的程序制备样品11。

[0120] 表2: 经涂覆的颗粒样品配制物

[0121]

经涂覆的颗粒样品编号	起始二氧化硅颗粒	二氧化硅颗粒来源	蜡	蜡来源	蜡/二氧化硅量 (以克为单位)(总有机物%)
1	SYLOID [®] C807 硅胶	W.R.Grace (Columbia, MD)	POLARWACHS [®] N481 聚乙烯蜡	TH.C.TROMM GmbH	2.5/10 (20%)
2	SYLOID [®] C807 硅胶	W.R.Grace (Columbia, MD)	POLARWACHS [®] N481 聚乙烯蜡	TH.C.TROMM GmbH	4.3/10 (30%)
3	SYLOID [®] C807 硅胶	W.R.Grace (Columbia, MD)	POLARWACHS [®] N481 聚乙烯蜡	TH.C.TROMM GmbH	7.0/10 (40%)
4	SYLOID [®] C807 硅胶	W.R.Grace (Columbia, MD)	POLARWACHS [®] N481 聚乙烯蜡	TH.C.TROMM GmbH	10.0/10 (50%)
5	SYLOID [®] MX106 沉淀二氧化硅	W.R.Grace (Columbia, MD)	POLARWACHS [®] N481 聚乙烯蜡	TH.C.TROMM GmbH	7.0/10 (40%)
6	SYLOID [®] MX106 沉淀	W.R.Grace (Columbia, MD)	POLARWACHS [®] N481 聚乙烯蜡	TH.C.TROMM GmbH	7.0/10 (40%)
7	二氧化硅	W.R.Grace (Columbia, MD)	巴西棕榈蜡	Aldrich	7.0/10 (40%)
8	SYLOID [®]	W.R.Grace (Columbia, MD)	NP506 聚丙烯蜡	Mitsui (San Jose, CA)	7.0/10 (40%)

[0122]

	MX106 沉淀	MD)			
9	ACEMATT [®] TS100 热解 法二氧化硅	Evonik (Essen, Germany)	POLARWACHS [®] N481 聚乙烯蜡	TH.C.TROMM GmbH (Cologne, Germany)	7.0/10 (40%)
10	SYLOID [®] C807 硅胶	W.R.Grace (Columbia, MD)	POLARWACHS [®] N481 聚乙烯蜡	TH.C.TROMM GmbH	5 kg/5 kg (50%)
11	大颗粒尺寸 硅胶	W.R.Grace (Columbia, MD)	POLARWACHS [®] N481 聚乙烯蜡	TH.C.TROMM GmbH	5 kg/5 kg (50%)

[0123] 实施例9—比较颗粒

[0124] 下表3中所示的比较颗粒按原样使用,无需进一步改性。

[0125] 表3:比较样品颗粒

[0126]

比较颗粒样品编号	比较消光剂
比较例 1	SYLOID [®] C807 硅胶
比较例 2	SYLOID [®] MX106 沉淀二氧化硅
比较例 3	ACEMATT [®] TS100 热解法二氧化硅
比较例 4	热解法二氧化硅+有机物 (TS100 + CERAFLOR [®] 920)
比较例 5	热解法二氧化硅+蜡 (TS100 + CERAFLOR [®] 929)

[0127] 在表3中,在比较例4中,使用的有机物是CERAFLOR[®] 920,其是基于脲醛的有机消光剂,并且在比较例5中使用的蜡是CERAFLOR[®] 929,其是基于微粉化聚乙烯蜡的有机消光剂。这两者均可从BYK-Chemie GmbH (Wesen, Germany) 商购获得。在比较例4和比较例5两者中,在油漆配制物中使用了纯二氧化硅和有机消光剂的混合物(两种类型的消光剂的物理共混物)。

[0128] 实施例10—特定涂料组合物的形成

[0129] 使用实施例8的本发明的经涂覆的颗粒和实施例9的比较样品颗粒制备含消光剂的涂料组合物。使用上述实施例7中所述的程序制备每种含消光剂的涂料组合物。

[0130] 形成后,使用上述的下拉程序将每种含消光剂的涂料组合物下拉。干燥后,根据上述方法评估每个所得膜的光泽度、膜透明度和耐化学品性。下表4汇总了结果。

[0131] 表4:包含经涂覆的颗粒样品和比较颗粒样品的涂层的测试结果

[0132]

涂层样品编号	涂层中的消光剂%	60°光泽度	膜透明度 (ΔL^*)	水损伤 24 小时(ΔL^*) (变化%)	50/50 损伤 1 小时(ΔL^*) (变化%)	50/50 损伤 4 小时(ΔL^*) (变化%)
1	3.75	12.1	6.46	6.8 (47%)	14.4 (100%)	15.2 (106%)
2	4.30	11.6	6.35	4.7 (33%)	10.9 (76%)	11.2 (78%)
3	5.00	12.9	6.00	3.1 (22%)	6.8 (49%)	8.4 (61%)
4	6.00	14.1	5.97	1.1 (8%)	0.2 (1%)	3.7 (27%)
5	5.00	13.1	6.50	2.6 (18%)	11.4 (79%)	11.6 (80%)
6	5.00	14.0	6.22	1.6 (11%)	n/a	9.0 (63%)
7	5.00	17.8	4.41	1.2 (10%)	11.0 (89%)	9.8 (79%)
8	5.00	13.6	6.21	1.1 (7%)	9.4 (66%)	11.6 (8%)
9	5.00	12.3	5.55	5.0 (37%)	1.9 (14%)	6.5 (49%)
10	6.00	14.1	5.3	0.8 (6%)	2.1 (16%)	4.7 (35%)
11	6.00	12.6	4.7	0.7 (6%)	1.4 (11%)	4.2 (34%)
比较例 1	3.00	12.7	7.59	10.7 (69%)	19.2 (124%)	20.0 (129%)
比较例 2	3.00	8.4	7.69	7.2 (46%)	n/a	18.2 (117%)
比较例 3	3.00	13.6	5.65	17.2 (127%)	12.8 (94%)	24.2 (179%)
比较例 4	4.00 (2 + 2)	10.7	7.16	16.6 (110%)	10.1 (67%)	19.5 (129%)
比较例 5	5.00 (2.5 + 2.5)	10.0	6.95	11.8 (79%)	9.4 (64%)	18.4 (124%)

[0133] 如上表4所示,与从比较样品获得的耐化学品性相比,本发明的所有蜡涂覆的消光剂均表现出改善的耐化学品性。在样品1-4和比较样品1中,随着蜡含量的增加,由较低的 ΔL^* 值表示耐化学品性增加。

[0134] 而且,当与样品9和比较样品4、5相比时,蜡涂层导致的耐化学品性比二氧化硅与基于有机物的消光剂的简单物理共混要好得多。

[0135] 下表5显示了使用上述冷开裂测试方法,使用本发明的经涂覆的颗粒所形成的涂层的冷开裂性能的改善。

[0136] 表5:冷开裂测试结果

涂层样品编号	加载 (g + 100g 储备溶液)	L*值的变化		
		初始	5 次循环之后	变化%
6	5.00	15.5	15.5	0%
比较例 2	3.00	15.6	21.9	41%

[0138] 如所示,使用蜡涂层,“白度”得到了显著降低(0%变化相对于41%变化)。

[0139] 实施例11—附加特定涂料组合物的形成

[0140] 使用以下项制备两种附加含消光剂的涂料组合物:(i)使用上述实施例2中所述的程序形成的聚异戊二烯涂覆的二氧化硅(4.3g的聚异戊二烯和10g的SYLOID® C807硅胶颗粒,经硫化),(ii)使用上述实施例3中所述的程序形成的聚异戊二烯涂覆的二氧化硅(7.0g的聚异戊二烯和10g的SYLOID® C807硅胶颗粒,未硫化),以及(iii)上面称为比较例1的比较颗粒。使用上述实施例7中所述的程序制备每种含消光剂的涂料组合物。形成后,使用上述的下拉程序将每种含消光剂的涂料组合物下拉。干燥后,根据上述方法评估每个所得膜的光泽度、膜透明度和耐化学品性。下表6汇总了结果。

[0141] 表6:涂层样品12-13和比较涂层样品1的测试结果

涂层样品编号	颗粒样品信息	加载(g + 100g 储备溶液)	60°光泽度	膜透明度(ΔL*)	水损伤 24 小时(ΔL*) (变化%)	50/50 损伤 1 小时(ΔL*) (变化%)	50/50 损伤 4 小时(ΔL*) (变化%)
12	30%有机物, 硫化	4.00	14.4	6.37	3.2 (22%)	7.8 (55%)	9.5 (67%)
13	40%有机物, 无硫化	6.00	12.5	7.24	3.2 (21%)	1.8 (12%)	6.2 (41%)
比较例 1	未改性的二氧化硅	3.00	12.7	7.59	10.7 (69%)	19.2(124%)	20.0 (129%)

[0144] 如上表6中所示,与未改性的二氧化硅颗粒相比,聚异戊二烯涂覆的二氧化硅颗粒(具有或不具有硫化)也提供了显著的耐化学品性改善。

[0145] 虽然本发明曾述及有限数目的实施方案,但这些具体实施方案并非旨在限制此处描述和所要求保护的本发明的范围。在查阅本文的示例性实施方案时,对于本领域的普通技术人员而言可能显而易见的是,进一步的修改形式、等同形式和变型形式是可能的。除非另外指明,实施例中以及说明书的其余部分中的所有份数和百分比都以重量计。另外,说明书或权利要求书中所述的任何数值范围诸如表示特性、测量单位、条件、物理状态或百分比的特定集合的数值范围旨在通过引用或其他方式在本文中明确按字面意义包括落在这类范围内的任何数值,包括在所述任何范围内的任何数值的子集。例如,每当公开具有下限 R_L 和上限 R_U 的数值范围时,都具体公开了落入该范围内的任何数值 R 。具体地,具体公开了一定范围内的以下数字 $R: R = R_L + k (R_U - R_L)$,其中 k 为1%至100%范围内的变量,增量为1%,例

如k为1%、2%、3%、4%、5%...50%、51%、52%...95%、96%、97%、98%、99%或100%。此外,还具体公开了如上文所计算的用任两个R值表示的任何数值范围。本领域的技术人员根据以上描述和附图显然得出除了本文所示和所述的那些之外的本发明的任何修改形式。此类修改形式旨在落入所附权利要求书的范围内。本文引用的所有出版物全文以引用方式并入本文。