



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105102552 A

(43) 申请公布日 2015. 11. 25

(21) 申请号 201480014710. 8

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2014. 03. 05

C09D 7/00(2006. 01)

(30) 优先权数据

102013004554. 1 2013. 03. 15 DE

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2015. 09. 14

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2014/000557 2014. 03. 05

(87) PCT国际申请的公布数据

W02014/139644 DE 2014. 09. 18

(71) 申请人 克拉里安特国际有限公司

地址 瑞士穆腾茨

(72) 发明人 T·尼德莱特纳 T·赫利希

M·布勒默尔 S·格雷

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

代理人 邹智弘

权利要求书1页 说明书14页

(54) 发明名称

含纤维素的漆体系

(57) 摘要

本发明的主题是漆体系,其包含:a) 未经化学改性的纤维素,和b) 任选的聚烯烃蜡和/或费-托蜡和/或酰胺蜡和/或生物基蜡,和c) 成膜剂,和d) 任选的溶剂或水,和e) 任选的颜料,以及f) 任选的挥发性和/或非挥发性添加剂;其中,所述未经化学改性的纤维素具有 $7\mu\text{m}$ - $100\mu\text{m}$ 的平均纤维长度和小于5的平均纵横比。

1. 漆体系,其包含:

- a) 未经化学改性的纤维素,和
- b) 任选的聚烯烃蜡和 / 或费-托蜡和 / 或酰胺蜡和 / 或生物基蜡,和
- c) 成膜剂,和
- d) 任选的溶剂或水,和
- e) 任选的颜料,以及
- f) 任选的挥发性和 / 或非挥发性添加剂;

其中,未经化学改性的纤维素具有 $7\text{ }\mu\text{m}$ - $100\text{ }\mu\text{m}$ 的平均纤维长度和小于 5 的平均纵横比。

2. 根据权利要求 1 所述的漆体系,其特征在于,所述未经化学改性的纤维素以基于所述漆体系为 0.1-12.0 重量%的量使用。

3. 根据权利要求 1-2 所述的漆体系,其特征在于,所述蜡以基于所述漆体系为 0.1-12.0 重量%的量使用。

4. 根据权利要求 1 所述的漆体系,其特征在于,所述聚烯烃蜡或费-托蜡或酰胺蜡或生物基蜡以具有不大于 $100\text{ }\mu\text{m}$ 的 D99 值的微粉化形式使用。

5. 根据权利要求 1-3 所述的漆体系,其特征在于,使用来自环氧树脂(单组分或双组分)、聚氨酯(单组分或双组分)、丙烯酸酯树脂、纤维素衍生物,尤其是硝酸纤维素和纤维素酯的组,或醇酸树脂的组之一的成膜剂。

6. 用于改进漆体系的触感和耐刮性的方法,其特征在于,向所述体系添加平均纤维长度为 $7\text{ }\mu\text{m}$ - $100\text{ }\mu\text{m}$ 以及平均纵横比 ≤ 5 的未经化学改性的纤维素。

7. 用于改进漆体系的沉降行为和再分散行为以及触感和耐刮性的方法,其特征在于,添加聚烯烃蜡和 / 或费-托蜡和 / 或酰胺蜡和 / 或生物基蜡以及平均纤维长度为 $7\text{ }\mu\text{m}$ - $100\text{ }\mu\text{m}$ 且平均纵横比 ≤ 5 的未经化学改性的纤维素。

8. 根据权利要求 6 和 7 所述的方法,其特征在于,所述未经化学改性的纤维素以基于所述漆体系为 0.1-12.0 重量%的量使用。

9. 根据权利要求 7 和 8 所述的方法,其特征在于,所述蜡以基于所述漆体系为 0.1-12.0 重量%的量使用。

10. 根据权利要求 1-9 所述的用途,其特征在于,将根据本发明的漆体系与常规添加剂如交联剂、交联促进剂、流平助剂、润湿助剂、消泡剂、增塑剂、颜料、UV 稳定剂、抗氧化剂和其它助剂一起使用。

含纤维素的漆体系

[0001] 本发明涉及含未经化学改性的纤维素的漆体系以及纤维素 / 蜡组合在漆中用于改进沉降行为和再分散行为和用于显著改进的耐刮性和触感的用途。

[0002] 引言：

[0003] 根据 DIN EN 971-1, 漆通常应理解为具有某些性质组的涂料物质。根据该标准, 作为呈液体、浆料形式或粉末形式的涂料物质, 漆具有实现具有装饰性、保护性以及任选的特殊工业性质的视觉遮盖涂层的功能。在所提及的体系中, 漆可根据成膜剂的类型分类 (醇酸树脂漆、丙烯酸酯树脂漆、硝酸纤维素漆、环氧树脂漆、聚氨酯树脂漆等)。根据上述标准, 粘结剂定义为干燥和 / 或固化涂层的不含颜料且不含填料的部分。因此, 粘结剂由成膜剂和添加剂的非挥发性部分构成。未干燥和 / 或未固化的漆体系通常由成膜剂如环氧树脂、聚酯树脂、聚氨酯、纤维素衍生物、丙烯酸酯树脂等和任选的其他组分如溶剂、添加剂、填料和颜料组成。无溶剂的体系通常例如以水基作为分散体漆形式使用, 或者完全不含溶剂, 因为成膜剂已呈液体形式 (例如液体单体)。此外, 向漆体系添加添加剂以调节期望的应用性质。因此, 例如添加微粉蜡以赋予涂漆表面以改进的耐刮性、消光、抗抛光性和抗金属划伤性 (例如参见 Fette, Seifen, Anstrichmittel 87, 第 5 期, 第 214-216 页 (1985))。类似的漆表面有效防护通过添加某些有机硅实现, 其类似于蜡通过降低干燥漆的滑动摩擦系数, 由此减少所谓的阻塞 (英文 “blocking”) 且由此改进耐刮性 (参见 Ullmann’s Encyclopedia of Industrial Chemistry, 第 5 版, 第 A 18 卷, 第 4.3 节, Paints&Coatings, Weinheim, 1991, 第 466 页)。耐刮性尤其对经历机械负荷的那些漆体系和漆层而言是重要的, 例如在地板或家具的情况下, 例如书桌、餐桌等, 或者在各种日常应用的物品情况下, 例如玩具。然而, 特别是在地板的情况下, 除耐刮性之外, 可靠踩踏且因此降低滑倒风险也起着重要的作用—换言之, 提高滑动摩擦系数。在日常应用物品和家具表面的情况下, 通常期望令人愉悦的触感。与可通过测量定量的滑动摩擦和耐刮性相比, 触感仅可定性测量。作为触摸的量度, 使用诸如如下的术语, “柔软” (柔软触感)、天鹅绒状、光滑、粗糙、坚硬等。“柔软触感 / 感觉” 效果通过添加某些蜡或有机硅, 或者直接通过非常柔软的聚氨酯粘结剂而在普通漆体系中实现。在此, 柔软至天鹅绒状的触感通常与所需的耐刮性直接矛盾。此外, 特别是在涂漆的木材表面情况下, 人造的不自然触感通常导致用户主观调低评级。相反, 要求涂漆表面的触感对应于天然木材的触感。

[0004] 市场上持续需要具有柔软和自然感觉, 连同长期应用耐久性的涂漆表面, 这通常通过改进耐刮性获得。难以在一种漆体系中协调这两种性质。

[0005] 迄今为止, 在漆中使用纤维素的限于纤维素衍生物。其理由是纤维素完全不溶于所有常规有机溶剂中, 特别是完全不溶于水中。因此, 迄今为止, 仅将纤维素衍生物用于漆中 (参见 BASF Handbuch, Lackiertechnik, Vincentz-Verlag, 2002, Rohstoffe 章节, 第 45 页)。尤其是, 硝酸纤维素和纤维素酯已被大量描述为漆体系中的添加物以及成膜剂。例如纤维素可用有机和无机酸以不同酯化程度改性成硝酸纤维素以及乙酸、丙酸和丁酸酯。纤维素与有机酸的酯和硝酸纤维素的不同之处尤其在于改进的光稳定性和降低的可燃性。此外, 纤维素酯的特征在于相对硝酸纤维素改进的热稳定性和低温稳定性, 然而代价是与其

它树脂和有机溶剂的相容性较差。该缺点可在一定程度上通过使用混合酯补偿。

[0006] 纤维素基填料通常以甲基或乙基醚的形式使用以调节液体漆体系的流变性质。相反,未经化学改性的纤维素在漆中的应用则知之甚少。例如,W02011/075837 中描述了用于漆应用的纳米晶体纤维素和硅烷化的纳米晶体纤维素。纳米晶体纤维素(NCC)由纯化纤维素获得,而纯化纤维素通过酸性水解和随后在例如超声处理下分散而获得。由此解体成单独的原纤维的纤维素纤维具有 5-70nm 的直径和至多 250nm 的长度。然而,除了消光效果和降低表面疏水性质之外,还观察到使用纳米晶体纤维素所导致的所使用的聚氨酯漆的耐刮性的降低。该效果仅可通过使用硅烷化的且因此经化学改性的纳米晶体纤维素而补偿或者过度补偿。

[0007] W02010/043397 提及使用超细纤维素作为涂料的添加剂。该纤维素在此同样为具有 20nm 至 15 μm 直径的极细纤维素颗粒。使用超细纤维素导致涂覆表面部分的消光效应和提高了的耐刮性。

[0008] 此外,由于纤维素的不溶性和相对于成膜剂的密度差异,含纤维素的漆体系不稳定且倾向于快速沉降。在具有低粘度的漆体系下尤其如此。在储存漆体系时发生的该分离使得它们更难以处理。在短时间后形成的主要由纤维素构成的沉积物是极其致密的且非常难以再分散。

[0009] 因此,使用未经化学改性的纤维素作为漆体系中的添加剂组分存在严重的缺点,并且因此需要克服这些缺点。

[0010] 已令人惊讶地发现,使用具有特定的平均纤维长度和特定的平均纵横比的未化学改性纤维素的漆体系显示出明显自然和柔软的触感连同涂层的改进的耐刮性,且与聚乙烯蜡和 / 或费 - 托蜡和 / 或酰胺蜡和 / 或生物基蜡组合获得了漆配制剂就沉降而言的预料不到的稳定化。

[0011] 此外,可以通过使用该组合令人惊讶地获得显著改进的耐刮性。

[0012] 因此,本发明的主题是一种漆体系,其包含:

[0013] a) 未经化学改性的纤维素,以及

[0014] b) 任选的聚烯烃蜡和 / 或费 - 托蜡和 / 或酰胺蜡和 / 或生物基蜡,以及

[0015] c) 成膜剂,和

[0016] d) 任选的溶剂或水,以及

[0017] e) 任选的颜料,以及

[0018] f) 任选的挥发性和 / 或非挥发性添加剂;

[0019] 其中所述未经化学改性的纤维素具有 7 μm -100 μm ,优选 15 μm -100 μm ,特别优选 15 μm -50 μm 的平均纤维长度和小于 5 的平均纵横比。

[0020] 另一本发明的主题是用于改进漆体系的沉降行为和再分散行为以及耐刮性的方法,其特征在于,添加与一种或多种聚烯烃蜡和 / 或费 - 托蜡和 / 或酰胺蜡和 / 或生物基蜡以及平均纤维长度为 7 μm -100 μm ,优选 15 μm -100 μm ,特别优选 15 μm -50 μm 的且平均纵横比小于 5 的未经化学改性的纤维素。所述漆体系可进一步包含颜料和溶剂或水,以及其它挥发性和 / 或非挥发性添加剂。

[0021] 因为通过添加平均纤维长度为 7 μm -100 μm ,优选 15 μm -100 μm ,特别优选 15 μm -50 μm 的且平均纵横比小于 5 的未经化学改性的纤维素可以实现相对于不添加纤

纤维素的涂层改进的耐刮性和触感的涂层,所以本发明进一步涉及用于改进耐刮性和实现涂层(完全固化的漆体系)的柔软触感的方法,其特征在于,添加与具有 $7\text{ }\mu\text{m}$ – $100\text{ }\mu\text{m}$, 优选 $15\text{ }\mu\text{m}$ – $100\text{ }\mu\text{m}$, 特别优选 $15\text{ }\mu\text{m}$ – $50\text{ }\mu\text{m}$ 的平均纤维长度和小于 5 的纵横比的未经化学改性的纤维素。

[0022] 所述漆体系可进一步包含颜料和溶剂和/或水以及其它挥发性和/或非挥发性添加剂。

[0023] 作为颜料、成膜剂、助剂和溶剂,原则上考虑所有合适的材料,例如 Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 第 5 版, 第 A 18 卷, Paints&Coatings 章节, Weinheim, 1991, 第 368 页及随后各页或者 BASF Handbuch, Lackiertechnik, Vincentz-Verlag, 2002, Rohstoffe 章节, 第 28 页及随后各页中所述。

[0024] 类似于 DIN 971-1, 粘结剂应理解为构成经干燥的和/或经固化的涂层的无颜料且无填料部分。除成膜剂之外,其还包含其它非挥发性添加剂。涂层应理解为经固化或者经干燥的漆体系(参见 BASF Handbuch, Lackiertechnik, Vincentz-Verlag, 2002, Rohstoffe 章节, 第 26 页)。

[0025] 根据本发明,聚氨酯基以及环氧基树脂适合作为成膜剂,二者不仅呈单组分形式,而且呈双组分形式。此外,除纤维素衍生物如硝酸纤维素和纤维素酯之外,合适的成膜剂还有醇酸树脂以及丙烯酸酯基体系,例如聚甲基丙烯酸甲酯。

[0026] 环氧基成膜剂为通过含至少双官能环氧化物的单体,例如双酚 A 二缩水甘油醚、六氢邻苯二甲酸二缩水甘油酯等,或者预聚物或大分子单体连同其它反应物(硬化剂)交联的加聚树脂。因此,其通常作为双组分树脂加工。典型的硬化剂为胺、酸酐或羧酸。作为胺,通常使用脂族二胺,例如乙二胺、二亚乙基三胺、三亚乙基四胺等,以及脂环族胺,例如异佛尔酮二胺等,或者芳族二胺,例如 1,3-二氨基苯等。作为酸酐,例如使用邻苯二甲酸酐,或偏苯三酸酐的二酯。该类环氧基成膜剂及其在漆中的应用以及合适的溶剂基、无溶剂和水基实施方案描述于 Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 第 5 版, 第 A 18 卷, Paints&Coatings, 第 2.10 章, Weinheim, 1991, 第 407–412 页中。

[0027] 聚氨酯基成膜剂同样为加聚树脂,其来自于含异氰酸酯的单体连同多元醇的反应。根据所述树脂的化学组成,分为单组分 PU 漆和双组分 PU 漆。典型的含异氰酸酯的单体例如基于甲苯二异氰酸酯(TDI)和二苯甲烷二异氰酸酯(MDI)、聚合物型二苯甲烷二异氰酸酯(PMDI)、六亚甲基二异氰酸酯(HDI)、异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)。多元醇典型地以不同的复杂度作为聚酯多元醇、丙烯酸共聚物和聚醚多元醇使用。PU 树脂作为含溶剂、无溶剂以及水基体系存在。用于漆的 PU 树脂详细描述于 Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 第 5 版, 第 A 18 卷, Paints&Coatings, 第 2.9 章, Weinheim, 1991, 第 403–407 页中。

[0028] 聚酯可分为饱和和不饱和聚酯粘结剂。聚酯粘结剂来自于多元羧酸如对苯二甲酸、间苯二甲酸、偏苯三酸、己二酸、癸二酸、二聚脂肪酸等,以及多元醇如乙二醇、二乙二醇、甘油、丁二醇、己二醇、三羟甲基丙烷等。取决于二羧酸和多元醇的刚性,机械性能可由软质变化成硬质。不饱和聚酯额外具有可聚合的乙烯基,其可通过 UV 光或自由基引发剂交联。用于漆的聚酯描述于 Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 第 5 版, 第 A 18 卷, Paints&Coatings, 第 2.6 和 2.7 章, Weinheim, 1991, 第 395–403 页中。

[0029] 醇酸树脂属于聚酯的组。根据其干燥机理,其可分为空气干燥的和烘箱干燥的体系。就化学而言,醇酸树脂通过多元醇如甘油、季戊四醇等与多元酸如邻苯二甲酸、邻苯二甲酸酐、对苯二甲酸等在油和 / 或不饱和脂肪酸如亚油酸、油酸等存在下反应而形成。通常向醇酸树脂添加交联促进催化剂(称为促干剂)。醇酸树脂及其实施方案例如描述于 Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 第 5 版, 第 A 18 卷, Paints&Coatings, 第 2.6 章, Weinheim, 1991, 第 389-395 页中。

[0030] 最重要的基于纤维素的成膜剂包括硝酸纤维素和纤维素酯,例如乙酸纤维素、乙酰丁酸纤维素和丙酸纤维素。对应的纤维素衍生物的原料为经纯化的天然纤维素,其主要直接由木材获得。衍生化试剂的例如为硝化酸以及例如丁酸、丙酸、乙酸的酸酐。与未经化学处理的纤维素相比,纤维素衍生物可溶于有机溶剂中,特别是溶于丙酮和乙酸乙酯中。纤维素衍生物成膜剂描述于 Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 第 5 版, 第 A 18 卷, Paints&Coatings, 第 2.2 章, Weinheim, 1991, 第 369-374 页中。

[0031] 在工业上,纤维素由于其极其易得性而特别令人感兴趣。纤维素是自然界中最常见的有机化合物,因此也是最常见的多糖。作为可再生的原料,其占植物细胞壁的主要成分的约 50 重量%。纤维素为由单体葡萄糖组成的聚合物,其经由 β -1,4-糖苷键连接且由数百至数万重复单元构成。葡萄糖分子在纤维素中可彼此相对地各自扭转 180° 。由此获得呈与例如葡萄糖聚合物淀粉相反的线性形式的聚合物。纤维素作为化工原料的工业利用涵盖了各种应用领域。其物理利用包括其作为造纸原料以及用于生产衣物的用途。主要用于这些目的的纤维素源为木材和棉花。

[0032] 在木材中,纤维素尤其以细小晶态微原纤维形式存在,所述原纤维经由氢键成束,从而形成巨原纤维。这些巨原纤维连同半纤维素和木质素一起形成植物细胞的细胞壁。

[0033] 在工业上由木材获得纤维素通过各种细胞消化方法进行。在这些方法中,木质素和半纤维素降解并溶解。化学消化方法分为硫酸盐法(碱性)和亚硫酸盐法(酸性)。就亚硫酸盐法而言,例如在升高的压力和升高的温度下用水和二氧化硫(SO_2)消化木片。在该过程中,木质素由于磺化而断开,因此转化成可以容易地从纤维中移除的水溶性盐,木素磺酸。取决于木材中存在的 pH,存在的半纤维素由于酸性水解而转化成糖。然后,可对由该方法获得的纤维素进一步化学改性或衍生化。或者,在洗涤后,可获得未经化学处理的纤维。其它的较不重要的消化方法基于机械和热-机械消化方法,以及基于化学-热-机械消化方法。

[0034] 在本发明的意义上,这些消化方法中的纤维素是未经化学改性的。Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 第 5 版, 第 A 5 卷, Weinheim 1986, Cellulose 章, 第 375 页及随后各页中包含纤维素的更详细的描述。

[0035] 在本发明的意义上,合适的是具有通过激光散射测量 D99 值 $\leq 100 \mu\text{m}$, 优选 $\leq 50 \mu\text{m}$ 的未经化学改性的纤维素。D99 值表示存在于颗粒混合物中的最大粒度。相应的纤维素粉末也可任选由较粗的纤维素材料通过分级,例如筛选或筛分,或者通过微粉化获得。纤维素例如描述于 Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 第 5 版, 第 A 5 卷, Weinheim 1986, Cellulose 章, 第 375 页及随后各页中。

[0036] 基于漆体系,未经化学改性的纤维素以 0.1-12 重量%, 优选 0.2-6 重量%, 特别优选 1.0-2.0 重量%的量使用。

[0037] 作为蜡组分,合适的是合成烃蜡,例如聚烯烃蜡。这些蜡可通过热分解支化或非支化聚烯烃聚合物,或者通过直接聚合烯烃制备。作为聚合方法,例如考虑自由基方法,其中使烯烃,通常为乙烯,在高的压力和温度下反应成具有或高或低的支化度的聚合物;此外,考虑如下方法,其中借助金属有机催化剂,例如 Ziegler-Natta 或金属茂催化剂将乙烯和 / 或高级 1- 烯烃,例如丙烯、1- 丁烯、1- 己烯等聚合成未支化或支化的蜡。用于制备烯烃均聚物和共聚物蜡的相应的方法例如描述于 Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 第 5 版,第 A 28 卷,Weinheim1996,第 6.1.1./6.1.2 章 (Hochdruckpolymerisation, (Wachse)), 第 6.1.2 章 (Ziegler-Natta-Polymerisation, Polymerisation mit Metallocenkatalysatoren) 和第 6.1.4 章 (thermischer Abbau) 中。

[0038] 此外,可使用所谓的费-托蜡。所述费-托蜡由合成气催化制备,其与聚乙烯蜡的不同之处在于较低的平均摩尔质量、较窄的摩尔质量分布和较低的熔体粘度。

[0039] 所使用的烃蜡可以是未官能化的或通过极性基团官能化。这样的极性官能团的引入可先后通过非极性蜡的相应改性进行,例如通过用空气氧化或者接枝极性烯烃单体,例如 α , β - 不饱和羧酸和 / 或其衍生物,例如丙烯酸或马来酸酐。此外,极性蜡可通过乙烯与极性共聚单体,例如乙酸乙烯酯或丙烯酸的共聚制备;此外还通过氧化降解较高分子量的非蜡状乙烯均聚物和共聚物制备。相应的实例参见例如 Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 第 5 版,第 A 28 卷,Weinheim1996,第 6.1.5 章。

[0040] 合适的极性蜡此外为酰胺蜡,其可例如通过较长链的羧酸如脂肪酸与一元胺和多元胺反应获得。为此典型地使用的脂肪酸具有 12-24 个,优选 16-22 个 C 原子的链长,且可为饱和或不饱和的。优选使用的脂肪酸为 C_{16} 和 C_{18} 酸,尤其是棕榈酸和硬脂酸或这两种酸的混合物。作为胺,除氨之外尤其考虑多元、例如二元有机胺,其中优选乙二胺。特别优选使用名称为 EBS 蜡 (亚乙基双硬脂酰二酰胺) 且由工业硬脂酸和乙二胺制备的市售产品的蜡。

[0041] 此外,可使用生物基蜡,其通常为极性酯蜡。生物基蜡通常应理解为基于可再生原料基的那些蜡。其可为天然的和化学改性的酯蜡。典型的天然生物基蜡例如描述于 Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 第 5 版,第 A 28 卷,Weinheim 1996,第 2 节 (Wachse)。这些包括例如棕榈蜡如巴西棕榈蜡,草蜡如小烛树蜡、甘蔗蜡和秸秆蜡,蜂蜡、米糠蜡等。化学改性的蜡通常通过酯化、酯交换、酰胺化、氢化等由基于植物油的脂肪酸产生。其包括例如植物油的复分解产物。

[0042] 此外,生物基蜡还包括呈未改性或精炼和 / 或衍生化形式的褐煤蜡。该类蜡的详细信息参见例如 Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 第 5 版,第 A 28 卷,Weinheim 1996,第 3 节 (Wachse)。

[0043] 为了将蜡引入漆体系中,考虑各种方法。例如,可将蜡热溶于溶剂中,随后冷却以获得细碎的液体分散体或具有糊状稠度的物料,将其与漆体系混合。还可能的是在溶剂存在下研磨蜡。根据一种广泛使用的技术,还将蜡作为固体以细碎粉末的形式 (“微粉物”) 搅拌至漆配制剂中。所述细碎粉末通过例如在空气喷射磨中研磨,或者通过喷雾而制备。该类型的粉末的平均粒度 (D50 或中值) 通常为 5-15 μm 。所使用的蜡微粉物的 D99 值不大于 100 μm , 优选不大于 60 μm , 特别优选不大于 50 μm 。研磨成微粉物的前提是所述蜡产品的硬度或脆性不过于地低。

[0044] 基于漆体系计,蜡以 0.1-12.0 重量%,优选 0.2-6.0 重量%,特别优选 1.0-2.0 重量%的量使用。

[0045] 所述未经化学改性的纤维素可在向漆体系中添加蜡之前或之后分散进入;还可通过引入微粉蜡和未经改性的纤维素的混合物而共同添加。已证明特别有利的是使未改性的纤维素和蜡共同微粉化,并将它们以微粉化的混合物的形式使用。此时,所述微粉化的混合物也可在添加印刷油墨体系之前或之后分散进入。分散方法是本领域技术人员已知的;这通常使用高速搅拌或混合元件,例如 Mizer 盘或溶解器盘。

[0046] 通过与聚烯烃蜡和 / 或费 - 托蜡和 / 或酰胺蜡和 / 或生物基蜡组合,液体漆体系中的未经化学改性的纤维素显示出降低的沉降倾向;沉降的沉积物可更容易地再分散。此外,固化的漆显示出明显的耐刮性。

[0047] 根据本发明的漆体系可以以常规添加剂浓度包含其它挥发性和非挥发性添加剂,例如增塑剂、交联剂、交联促进剂、UV 稳定剂、抗氧化剂、表面活性剂、润湿助剂、消泡剂、触变助剂和其它助剂。

[0048] 已证实根据本发明的漆体系特别适合于作为木器漆的用途,尤其是用于漆涂木质家具、木地板和任何类型的木制品。使用具有根据本发明的尺寸的未经化学改性的纤维素导致了与未填充的漆相比的柔软至木材状的和自然的感觉(触感)。

[0049] 以下实施例应当更详细地阐述本发明,而非将本发明限制于这些实施例。

实施例:

[0050] 应用技术测试

[0051] 作为用于根据本发明的未经化学改性的纤维素的原料,使用 Arbocel UFC M 8、Arbocel BE 600-30PU 和 Arbocel BWW 40。作为对比物质,使用玉米淀粉颗粒(生产商:Roquette GmbH),其通过筛选进行粒度分级。因此尤其可以测试不同的粒度分布。所述 Arbocel 类型同样就其粒度分布而言不同。

[0052] 作为蜡,使用来自 Clariant Produkte(德国)GmbH 的以下市售产品:

[0053] -Ceridust 2051:微粉化的费 - 托蜡;D99<50 μm ;

[0054] -Ceridust 3620:微粉化的聚乙烯蜡;D99<50 μm ;

[0055] -Ceridust 5551:微粉化的褐煤蜡;D99<50 μm 。

[0056] 根据 ISO 13320-1 基于激光散射测量借助 Mastersizer 2000(Malvern)测定特征粒度 D50、D90 和 D99。为此,将样品用干分散单元(Scirocco 2000)预处理。

[0057] 表 1:所使用的蜡 / 糖苷聚合物的粒度

[0058]

	D50[μm]	D90[μm]	D99[μm]
天然玉米淀粉	14.2	23.2	38.8
筛分的玉米淀粉	8.8	12.6	21.3
Arbocel UFC M 8	11.5	24.7	45.2
Arbocel BE 600-30 PU	34.0	85.6	276.0
Arbocel BWW 40	64.3	210.7	593.7
Ceridust 2051	7.0	12.8	21.2
Ceridust 3620	8.7	15.4	24.7
微粉化的聚乙烯蜡与微粉化的经氧化的 聚乙烯蜡的混合物	9.1	15.4	24.7
Ceridust 5551	8.7	14.7	24.5
微粉化的聚乙烯蜡与淀粉的混合物	6.1	11.0	18.2
Arbocel UFC M 8/ Ceridust 3620 (50:50), 粉末混合物	9.4	18.7	33.5
Arbocel BE 600-30/ Ceridust 3620(50:50), 粉末混合物	15.2	62.2	176.2

[0059] 测定耐刮性

[0060] 为了测定耐刮性,将待测试的漆体系施加至玻璃表面上,并用 Erichsen 公司(型号 318)的硬度测试棒测试。耐刮性根据 DIN ISO 1518 用所述硬度测试棒和具有 0.75mm 直径的 Bosch 刻针(Gravierspitze)测定。划痕长度应为约 10mm,且在漆中留下明显的标记。通过调节弹簧张力,可在漆表面上施加不同的力。对宽范围的漆配制剂测量在漆中留下明显标记所需的力。

[0061] 评价触感

[0062] 各漆表面的触感评价通过用手背摩擦评定。此外,评定由 20 人进行以获得独立的意见。表中的评价对应于大多数人的意见。

[0063] 测定滑动摩擦系数

[0064] 滑动摩擦系数用 Thwing-Albert Instruments Company 的 225-1 型摩擦剥离测试仪按照 ASTM 方法 D2534 测定。为此,将涂覆有待测试漆的玻璃板施加至所述分析仪器上。然后将覆盖有皮革的金属平台(349g)置于所述涂覆表面上。然后在经涂覆的玻璃表面上以恒定速率(15cm/分钟)牵引平台。测量牵引平台所需的力。由于所测定的是动态滑动摩擦系数,可忽略平台开始运动所需的初始力。

[0065] 测试沉降行为和再分散行为

[0066] 在量筒中,将各 4g 待研究的样品分散在 200g 含溶剂的双组分聚氨酯漆(双组分 PUR)并溶于 200g 乙酸丁酯中;将分散体静置。在预定时间间隔后读取沉积的沉积物层厚。测得数值越小,则沉积物越致密且沉降倾向越高。沉积物的再分散性通过小心转动量筒而测试。结果示于表 2 中。

[0067] 表 2:沉降行为和再分散行为

[0068]

实施例		沉积物厚度读数[cm]			1 周后的再分散性
		1 小时后	24 小时后	1 周后	
1 (对比)	双组分 PUR 中的天然玉米淀粉	0.9	1.1	1.1	沉积物致密,需要轻拍多次才能再分散
2 (本发明)	双组分 PUR 中的 Arbocel BE600-30 PU	0.3	1.9	1.9	沉积物致密,需要轻拍多次才能再分散
3 (本发明)	Arbocel BE600-30 PU / Ceridust 3620 (50:50), 双组分 PUR 中的粉末混合物	无可见沉积物	2.2	2.2	沉积物为混浊的至悬浮的;单次轻拍就足以再分散
4 (对比)	乙酸丁酯中的天然玉米淀粉	0.8	1.0	1.0	沉积物致密,需要轻拍多次才能再分散
5 (本发明)	乙酸丁酯中的 Arbocel BE600-30 PU	2.4	2.4	2.4	沉积物为混浊的至悬浮的;单次轻拍就足以再分散
6 (本发明)	Arbocel BE600-30 PU/ Ceridust 3620 (50:50), 乙酸丁酯中的粉末混合物	3.6	3.5	3.5	沉积物为混浊的至悬浮的;单次轻拍就足以再分散

[0069] 如表 2 所示,沉积物的厚度越大,则颗粒可越有效地再分散。在这两种体系中,天然玉米淀粉形成了难以再分散的致密沉积物。在这两种体系中,天然纤维素 Arbocel BE600-30PU 和聚乙烯蜡的粉末混合物显示出显著降低的沉降倾向和最好的再分散性。天然纤维素 Arbocel BE600-30PU 自身同样显示出改进的沉降倾向。在双组分 PUR 漆中,难以获得再分散性,然而在乙酸丁酯中可容易地获得。

[0070] 在双组分溶剂基聚氨酯漆中测试:

[0071] 使用具有如下组成的 PUR 漆:

[0072] 配方:

[0073] 第一组分

[0074]

处于二甲苯中的 Desmophen 1300, 75%	32.0 重量%
处于 20% ESO 中的 Walsroder 硝基纤维素 E 510	1.5 重量%
处于乙酸乙酯中的 Acronal 4 L, 10%	0.2 重量%
处于二甲苯中的 Baysilone OL 17, 10%	0.2 重量%
乙酸乙酯	10.4 重量%
乙酸丁酯	11.0 重量%
乙酸甲氧基丙酯	10.8 重量%
二甲苯	8.9 重量%
	75.0 重量%

[0075] 第二组分

[0076]

Desmodur IL	14.2 重量%
Desmodur L 75	9.4 重量%
二甲苯	1.4 重量%
	25.0 重量%

[0077] 向所述漆体系添加 2% 或 4% 的微粉物 (蜡或纤维素或蜡 / 纤维素混合物), 并用刮刀 (60 μm) 施加至玻璃表面上。在 24 小时的干燥时间后以及在随后在调节室中储存 24 小时后, 可测定耐刮性和滑动摩擦系数。所述值示于表 3 中。

[0078] 表 3: 经测试的漆体系的触感、滑动摩擦和耐刮性

[0079]

实施例	添加剂	触感	滑动摩擦系数	耐刮性[N]
7(对比)	不含蜡	不自然	0.83	0.1
8(对比)	2% Ceridust 5551	非常柔软/柔软	0.58	0.5
9(对比)	4% Ceridust 5551	非常柔软/柔软	0.52	0.9
10(对比)	2% Ceridust 3715	柔软	0.38	0.3
11(对比)	4% Ceridust 3715	柔软	0.34	0.4

[0080]

12(对比)	2% Ceridust 3620	柔软	0.52	0.8
13(对比)	4% Ceridust 3620	柔软	0.44	0.9
14(对比)	2% Ceridust 2051	柔软	0.39	0.7
15(对比)	4% Ceridust 2051	柔软	0.45	0.9
16(本发明)	2% Arbocel UFC M8 50% + Ceridust 3620 50%	非常柔软/柔软	0.56	1.0
17(本发明)	4% Arbocel UFC M8 50% + Ceridust 3620 50%	非常柔软/柔软	0.52	1.1
18(本发明)	2% Arbocel BE600-30PU 50% + Ceridust 3620 50%	天然木材触感	0.69	1.0
19(本发明)	4% Arbocel BE600-30PU 50% + Ceridust 3620 50%	天然木材触感	0.70	1.2
20(对比)	2%玉米淀粉+PE 蜡 50/50, 联合超微粉碎	柔软	0.67	0.8
21(对比)	4%玉米淀粉+PE 蜡 50/50, 联合超微粉碎	柔软	0.66	0.8
22(对比)	2%玉米淀粉 Roquette fine	柔软	0.63	0.8
23(对比)	4%玉米淀粉 Roquette fine	柔软	0.60	0.6
24(对比)	2%玉米淀粉 Roquette normal	柔软	0.73	0.7
25(对比)	4%玉米淀粉 Roquette normal	柔软	0.78	0.6
26(本发明)	2% Arbocel UFC M8	非常柔软/柔软	0.68	0.6
27(本发明)	4% Arbocel UFC M8	非常柔软/柔软	0.59	0.8
28(本发明)	2% Arbocel BE600-30 PU	天然木材触感	0.75	0.8
29(本发明)	4% Arbocel BE600-30 PU	天然木材触感	0.76	1.1
30(对比)	2% Arbocel BWW40	粗糙	0.81	0.6
31(对比)	4% Arbocel BWW40	粗糙	-	0.8

[0081] 在 0.1N 下,前述聚氨酯漆的耐刮性具有极低的值(实施例 3)。通过添加 Arbocel 类型 Arbocel UFC M8 和 Arbocel BE 600-30PU(实施例 22-25),可获得耐刮性的显著提高。

特别地,添加 Arbocel BE 600-30PU(实施例 24 和 25) 将所用漆的耐刮性提高至特别高的程度。通过使用蜡 / 纤维素混合物(实施例 12-15),所述漆体系的耐刮性更进一步提高。

[0082] 向所述漆体系中添加特定的纤维长度以及特定的纵横比的未化学改性纤维素对其触感具有有利影响。均包含 Arbocel UFC M8 作为添加剂组分的实施例 22 和 23 中所述的漆体系的特别之处在于特别柔软的触感。与此相反,添加 Arbocel BE 600-30 获得了木材状和天然的感觉。

[0083] 如果向所述漆体系添加纤维素和蜡的组合(实施例 12-15),则产生的漆的触感相当于含纤维素的相应漆。此外,通过将纤维素与蜡组合,耐刮性以上述方式显著改进,由此可以尤其是在实施例 14 和 15 中产生天然木材状触感和大大提高的耐刮性。

[0084] 未测试 Arbocel BWW 40 与蜡的组合,这是因为由于纤维素颗粒的尺寸而无法毫无问题地施加。当使用 4% Arbocel BWW 40(实施例 27) 时,由于漆表面非常不均匀,也无法测量耐刮性值。

[0085] 通过向所述漆体系中添加微粉化的蜡由于滑动摩擦系数的降低而获得了所需的耐刮性提高(实施例 8-15)。这是例如在地板涂料的情况下是不期望的。

[0086] 向所述漆体系添加未经化学改性的纤维素在稍微降低滑动摩擦系数的情况下导致漆耐刮性的提高(实施例 26-29)。当使用未经化学改性的纤维素和微粉蜡的组合时,也获得该有利的效果(实施例 16-19)。

[0087] 在水基聚氨酯漆中测试:

[0088] 使用具有如下组成的 PUR 漆:

[0089] 配方

[0090]

Bayhydrol UH 2342	89.0 重量%
--------------------------	-----------------

软化水	3.0 重量%
------------	----------------

二丙二醇二甲醚	3.0 重量%
----------------	----------------

[0091]

BYK 028	0.8 重量%
----------------	----------------

BYK 347	0.5 重量%
----------------	----------------

Schwego Pur 6750, 于水中 5%	1.5 重量%
---------------------------------	----------------

	100.0 重量%
--	------------------

[0092] 同样向该漆体系添加 2% 或 4% 的微粉物并用刮刀 (60 μ m) 施加至玻璃表面上。在 24 小时的干燥时间后以及在随后在调节室中储存 24 小时后,可以进行耐刮性和滑动摩擦系数的测定。所述值示于表 4 中。

[0093] 表 4

[0094]

实施例	添加剂	触感	滑动摩擦系数	耐刮性 [N]
32(对比)	不含蜡	不自然	0.57	0.1
33(对比)	2% Ceridust 5551	非常柔软/柔软	0.59	0.5
34(对比)	4% Ceridust 5551	非常柔软/柔软	0.51	0.7
35(对比)	2% Ceridust 3715	柔软	0.52	0.5
36(对比)	4% Ceridust 3715	柔软	0.46	0.6
37(对比)	2% Ceridust 3620	柔软	0.51	0.5
38(对比)	4% Ceridust 3620	柔软	0.46	0.5
39(对比)	2% Ceridust 2051	柔软	0.47	0.6
40(对比)	4% Ceridust 2051	柔软	0.43	0.7
41(本发明)	2% Arbocel UFC M8 50% + Ceridust 3620 50%	非常柔软/柔软	0.63	0.8
42(本发明)	4% Arbocel UFC M8 50% + Ceridust 3620 50%	非常柔软/柔软	0.55	0.9
43(本发明)	2% Arbocel BE600-30PU 50% +Ceridust 3620 50%	天然木材触感	0.70	1.1
44(本发明)	4% Arbocel BE600-30PU 50% +Ceridust 3620 50%	天然木材触感	0.69	1.2

[0095]

45(对比)	2%玉米淀粉 + PE 蜡 50/50, 联合超微粉碎	柔软	0.54	0.4
46(对比)	4%玉米淀粉 + PE 蜡 50/50, 联合超微粉碎	柔软	0.48	0.5
47(对比)	2%玉米淀粉 Roquette fine	柔软	0.66	0.3
48(对比)	4%玉米淀粉 Roquette fine	柔软	0.64	0.4
49(对比)	2%玉米淀粉 Roquette normal	柔软	0.71	0.3
50(对比)	4%玉米淀粉 Roquette normal	柔软	0.70	0.4
51(本发明)	2% Arbocel UFC M8	非常柔软/柔软	0.59	0.6
52(本发明)	4% Arbocel UFC M8	非常柔软/柔软	0.59	0.9
53(本发明)	2% Arbocel BE600-30 PU	天然木材触感	0.73	0.8
54(本发明)	4% Arbocel BE600-30 PU	天然木材触感	0.74	1.1
55(对比)	2% Arbocel BW40	粗糙	0.76	0.6
56(对比)	4% Arbocel BW40	粗糙	-	0.8

[0096] 通过将 Arbocel UFC M8 和 Arbocel BE 600-30PU 添加至所述漆体系（实施例 47-50）中，可获得耐刮性的提高。所产生的漆体系的触感随所使用的纤维素微粉物的尺寸而变化。在这种情况下，稍粗的 Arbocel BE600-30PU 变型赋予了天然木材触感。Arbocel 与蜡的组合显示出就耐刮性而言的最好结果。其中添加有纤维素微粉物和蜡微粉物的混合物的漆的触感与仅通过添加 Arbocel 产品改性的那些相当。通过将蜡微粉物和纤维素微粉物组合，可实现所述漆体系的天然木材触感，兼具提高的耐刮性。

[0097] 在该体系中，同样未测试 Arbocel BW40 与蜡的组合，这再次是因为由于纤维素颗粒的尺寸而导致施加问题。与溶剂基体系类似，在 4% 浓度的 Arbocel BW40（实施例 52）下，由于漆表面非常不均匀而无法测量耐刮性的值。

[0098] 向所述漆体系添加未经化学改性的纤维素在仅少量降低滑动摩擦系数的情况下导致该漆的耐刮性提高（实施例 51-54）。在使用未经化学改性的纤维素与微粉蜡的组合（实施例 41-44）时，也获得该有利的效果。

[0099] 在水基丙烯酸系漆中测试：

[0100] 使用具有如下组成的丙烯酸类漆：

[0101] 配方

[0102] 部分 1：

[0103]

i) Viacryl VSC 6295w/45WA	88.5 重量%
ii) 丁基乙二醇	3.8 重量%
iii) 乙基二乙二醇	2.0 重量%
iv) 软化水	4.0 重量%

[0104] 部分 2 :

[0105] i)Coatex BR 100(增稠剂) 0.4 重量%

[0106] ii)Surfynol DF 110 0.5 重量%

[0107] iii)BYK 348 0.2 重量%

[0108] 部分 3 :

[0109] i)BYK 347 0.2 重量%

[0110] ii)BYK 380N 0.4 重量%

[0111] 100.0 重量%

[0112] 生产 :

[0113] 将部分 1 在溶解器中在约 1500rpm 下搅拌约 10 分钟。然后,依次单独添加部分 2 的组分,并在约 2000rpm 下分散 10 分钟。在约 1000rpm 下,将部分 3 添加至溶解器中。最后,在 1500rpm 下引入蜡、纤维素或淀粉 (2%和 4%),搅拌时间为 20 分钟。

[0114] 在该制备后,同样用刮刀 (60 μ m) 将该漆施加至玻璃表面上。在 24 小时的干燥时间后以及在随后在调节室中储存 24 小时后,可以进行耐刮性和滑动摩擦系数的测定。