



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103068494 B

(45) 授权公告日 2015. 01. 28

(21) 申请号 201180038613. 9

(22) 申请日 2011. 08. 05

(30) 优先权数据

61/371406 2010. 08. 06 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2013. 02. 05

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2011/046722 2011. 08. 05

(87) PCT国际申请的公布数据

W02012/019088 EN 2012. 02. 09

(73) 专利权人 纳幕尔杜邦公司

地址 美国特拉华州威尔明顿

(72) 发明人 刘玉庆

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 邹雪梅 李炳爱

(51) Int. Cl.

B05D 5/08 (2006. 01)

B05D 7/00 (2006. 01)

(56) 对比文件

EP 1016466 A2, 2000. 07. 05,

US 2002/0150778 A1, 2002. 10. 17,

US 4177320 A, 1979. 12. 04,

CN 101242912 A, 2008. 08. 13,

WO 2006/066027 A1, 2006. 06. 22,

US 2008/0050509 A1, 2008. 02. 28,

审查员 王敏莲

权利要求书1页 说明书14页

(54) 发明名称

在基底上具有改善的耐磨性和硬度的不粘涂层

(57) 摘要

本发明提供了涂覆以抵抗磨蚀力和腐蚀的多层不粘涂层的基底。所述涂层包含前底漆底涂层和至少两个另外的涂层,其中至少两个所述另外的涂层包含一种或多种含氟聚合物。前底漆底涂层基本上不含含氟聚合物,并包含耐热非含氟聚合物粘合剂组合物和无机填料颗粒,其中大于50%的无机填料颗粒是二氧化钛,并且其中至少10重量%的所述无机填料颗粒为具有至少14微米平均粒度的大陶瓷颗粒,并且其中一些或全部大陶瓷颗粒从前底漆底涂层至少延伸到下一相邻层中。耐热非含氟聚合物粘合剂优选地选自聚酰亚胺(PI)、聚酰胺酰亚胺(PAI)、聚醚砜(PES)、聚苯硫醚(PPS)以及它们的混合物。

1. 涂覆以抵抗磨蚀力的多层不粘涂层的基底,所述涂层包含:

(a) 前底漆底涂层,其基本上不含含氟聚合物,具有至少 10 微米的干膜厚度,包含耐热非含氟聚合物粘合剂组合物和无机填料颗粒,其中无机填料颗粒与聚合物粘合剂固体的重量比大于 1.0,并且其中至少 10 重量%的所述无机填料颗粒是具有至少 14 微米平均粒度的大陶瓷颗粒,并且大于 50%的无机填料颗粒是平均粒度为 0.1 至 2.0 微米的二氧化钛;

(b) 至少两个另外的涂层,其中所述另外的涂层不含具有大于 3.0 长宽比的无机填料颗粒,并且其中至少两个所述另外的涂层包含一种或多种含氟聚合物;并且

其中一部分大陶瓷颗粒从所述前底漆底涂层至少延伸到下一相邻层中,和另外其中基本上不含含氟聚合物是指所用的组合物形成包含小于 5 重量%的总含氟聚合物固体的干燥底涂层;

其中所述陶瓷颗粒具有至少 1200 的努普硬度。

2. 根据权利要求 1 所述的涂覆基底,其中所述底涂层中至少 60%的无机填料颗粒是二氧化钛。

3. 根据权利要求 1 所述的涂覆基底,其中所述底涂层具有在 10 至 40 微米范围内的干膜厚度。

4. 根据权利要求 1 所述的涂覆基底,其中所述耐热非含氟聚合物粘合剂包含一种或多种聚合物,所述聚合物选自聚酰亚胺 (PI)、聚酰胺酰亚胺 (PAI)、聚醚砜 (PES)、聚苯硫醚 (PPS) 以及它们的组合。

5. 根据权利要求 1 所述的涂覆基底,其中所述非含氟聚合物粘合剂包含聚酰胺酰亚胺 (PAI) 和聚苯硫醚 (PPS) 的组合。

6. 根据权利要求 1 所述的涂覆基底,其中所述基底是选自铝、不锈钢和碳钢的金属基底。

7. 根据权利要求 1 所述的涂覆基底,其中所述无机填料包含钛、铝、锌、锡以及它们的混合物的无机氧化物中的一种或多种。

8. 根据权利要求 1 所述的涂覆基底,其中所述陶瓷颗粒具有大于 20 微米的平均粒度。

9. 根据权利要求 1 所述的涂覆基底,其中所述陶瓷颗粒具有在 14 至 60 微米范围内的平均粒度。

10. 根据权利要求 1 所述的涂覆基底,其中所述陶瓷颗粒具有不大于 2.5 的长宽比。

11. 根据权利要求 1 所述的涂覆基底,其中所述陶瓷颗粒选自无机氮化物、碳化物、硼化物和氧化物。

12. 根据权利要求 1 所述的涂覆基底,其中所述陶瓷颗粒为碳化硅。

13. 根据权利要求 12 所述的涂覆基底,其中所述碳化硅颗粒具有不大于 2.5 的长宽比和大于 20 微米的平均粒度。

14. 根据权利要求 1 所述的涂覆基底,其中所述无机填料颗粒的总重量的至少 90 重量%仅由碳化硅和二氧化钛组成。

15. 根据权利要求 1 所述的涂覆基底,其中所述多层不粘涂层包含前底漆层、底漆层和面漆以及任选地一个或多个中间层。

在基底上具有改善的耐磨性和硬度的不粘涂层

技术领域

[0001] 本发明涉及多层不粘含氟聚合物涂层组合物和涂覆有这些组合物的基底,所述涂覆基底具有改善的耐磨性、硬度和耐腐蚀性。具体地,本发明是生产在其上具有不粘涂层的、改善的炊具的领域,其中所述涂层具有改善的耐磨性、硬度和耐腐蚀性,同时保持对基底的良好粘附性。

背景技术

[0002] 含氟聚合物树脂,并且尤其是全氟聚合物树脂因它们的低表面能和不粘特性以及热稳定性和耐化学性而为人们所知。然而,含氟聚合物涂层常显示出较差的耐磨性和较低的硬度。实现在金属基底上较长期地涂覆不粘聚合物涂层一直是人们所期望的。涂覆基底的经受磨蚀能力对于实现具有更长使用寿命的涂覆基底而特别受人们所关注。磨蚀是指被磨损的涂层的量,磨损可通过摩擦或砂光发生,其中涂层原纤化并从表面脱离或撕碎。在损坏涂覆基底时,在初始的刮擦后可紧接着发生磨蚀,因为引起涂层的塑料变形的刀也可导致纤维形成,这些纤维随后被磨损。此类缺陷还危害耐腐蚀性。

[0003] 最优化不粘涂层以用于释放,以便防止在烹饪后食物颗粒粘连到涂层或者以便在其他应用中有利于低摩擦滑动接触。然而,导致所期望的不粘特性的属性也导致使不粘涂层难以很好地粘附到基底。对基底的良好粘附性被视为良好耐磨性和良好耐腐蚀性的先决条件。

[0004] 一般在本领域,粘附性已通过施加不粘涂层前使金属基底粗糙化来实现,以便机械结合将有助于底漆层中的粘合剂的化学相互作用以促进粘附性。典型的粗糙化包括在基底表面的酸蚀刻、砂光、粗磨粉喷砂、刷涂和烘焙玻璃、陶瓷或釉质玻璃料的粗糙层。此类处理对于解决粘附性问题只是局部的但不足的方案。

[0005] 之前的对于实现防刮和耐磨涂层所做出的努力已包括与全氟化碳聚合物一起使用较硬的辅助的耐热树脂,或使用诸如云母和铝薄片的填料。然而,将填料(无机的或有机的)加入底漆层可导致对基底或对上层的或对它们两者的粘附性较差,或者如果将填料加入到面漆(top coat)中,则不粘特性可被弱化。并且向底漆层中加入氟树脂可导致对基底的粘附性较差,或者如果将氟树脂加入到中涂层或面漆时可弱化对中涂层或面漆层的层间粘附。

[0006] 美国专利号 US6,761,964(授予 Tannenbaum)公开了具有不粘涂层的涂覆基底,所述不粘涂层包含粘附到基底的底漆层,其中底漆层包含无机膜硬化剂,包含基本上被底漆层包封的并延伸到中涂层的大陶瓷颗粒。

发明内容

[0007] 本发明解决了对具有优异的耐磨性和耐腐蚀性的、耐用不粘涂层的需求。本发明提供用于不粘涂层的新的前底漆(pre-primer)。所述新的前底漆提供改善的耐磨性、硬度和耐腐蚀性,而没有丧失对基底的粘附性。本发明在前底漆层中采用高含量的填料,尤其是

更高耐磨性和硬度的碳化硅和二氧化钛。本文中,高含量的填料是指无机填料颗粒与聚合物粘合剂固体的重量比大于 1.0。高含量的填料减少了有助于对基底的更强粘附性的干膜中的应力。高含量的二氧化钛增加了干膜密度。此外,经发现:高含量的二氧化钛,例如在前底漆中二氧化钛的含量大于 50% 的无机填料,提供显著更高的耐腐蚀性。

[0008] 本发明提供了涂覆以抵抗磨蚀力的不粘涂层的基底,所述涂层包含高度填充的底涂层(base coat),该底涂层包含非含氟聚合物树脂并包含二氧化钛和大陶瓷颗粒,后者从前底漆底涂层至少延伸到下一相邻层中。

[0009] 在一个实施方案中,本发明提供了涂覆以抵抗磨蚀力的多层不粘涂层的基底,所述涂层包含:(a) 前底漆底涂层(pre-primer base coat layer),其基本上不含含氟聚合物,具有至少 10 微米的干膜厚度,包含耐热非含氟聚合物粘合剂组合物和无机填料颗粒,其中无机填料颗粒与聚合物粘合剂固体的重量比大于 1.0,并且其中至少 10 重量%的所述无机填料颗粒为具有至少 14 微米平均粒度的大陶瓷颗粒,并且大于 50% 的无机填料颗粒是二氧化钛;(b) 至少两个另外的涂层,其中所述另外的涂层不含具有大于 3.0 长宽比的无机填料颗粒,并且其中至少两个所述另外的涂层包含一种或多种含氟聚合物;并且其中一部分大陶瓷颗粒从前底漆底涂层至少延伸到下一相邻层中。

[0010] 在一个实施方案中,底涂层中至少 60% 的无机填料颗粒是二氧化钛。

[0011] 在一个实施方案中,底涂层具有至少约 12 微米的干膜厚度,或者其可具有在约 10 至约 40 微米范围内,或优选在约 14 至约 20 微米范围内的干膜厚度。

[0012] 在一个实施方案中,耐热非含氟聚合物粘合剂包含选自以下的聚合物:聚酰亚胺(PI)、聚酰胺酰亚胺(PAI)、聚醚砜(PES)、聚苯硫醚(PPS) 以及它们的混合物。

[0013] 在一个实施方案中,非含氟聚合物粘合剂包含具有不大于 15,000 或小于 15,000 的数均分子量的聚酰胺酰亚胺(PAI)。例如,非含氟聚合物粘合剂可包含具有在约 8,000 至约 15,000 或 8,000 至小于 15,000 范围内的数均分子量的聚酰胺酰亚胺(PAI)。

[0014] 在另一个实施方案中,非含氟聚合物粘合剂包含具有至少 15,000 数均分子量的聚酰胺酰亚胺(PAI)。例如,非含氟聚合物粘合剂可包含具有在约 15,000 至约 30,000 范围内的数均分子量的聚酰胺酰亚胺(PAI)。

[0015] 在一个实施方案中,非含氟聚合物粘合剂包含聚酰胺酰亚胺(PAI) 和聚苯硫醚(PPS) 的组合。

[0016] 在一个实施方案中,基底是选自铝、不锈钢和碳钢的金属基底。

[0017] 在一个实施方案中,无机填料包含钛、铝、锌以及它们的混合物的无机氧化物中的一种或多种。优选地,无机填料包含二氧化钛。

[0018] 在一个实施方案中,陶瓷颗粒具有大于 20 微米的平均粒度 d_{50} 。优选地,陶瓷颗粒具有在 14 至 60 微米范围内的平均粒度 d_{50} 。

[0019] 在一个实施方案中,陶瓷颗粒具有至少 1200 的努普硬度。

[0020] 在一个实施方案中,陶瓷颗粒具有不大于 2.5 的长宽比。

[0021] 在一个实施方案中,陶瓷颗粒选自无机氮化物、碳化物、硼化物和氧化物。尤其优选的陶瓷颗粒是碳化硅。

[0022] 在一个实施方案中,碳化硅颗粒具有不大于 2.5 的长宽比和大于 20 微米的平均粒度。

[0023] 在一个实施方案中,所述无机填料颗粒的总重量的至少 90 重量%仅由碳化硅和二氧化钛组成。

[0024] 在一个实施方案中,多层不粘涂层包含前底漆层、底漆层和面漆以及任选地一个或多个中间层。例如,不粘涂层可由前底漆、底漆、中间层和面漆层组成。

[0025] 也预见由上面的实施方案中所描述的组分的组合而产生的附加实施方案。

[0026] 在一个优选的实施方案中,陶瓷颗粒为具有不大于 2.5 的长宽比和大于 20 微米平均粒度的碳化硅颗粒,并且所述无机填料颗粒的总重量的至少 90 重量%仅由碳化硅和二氧化钛组成。

具体实施方式

[0027] 本发明提供了在基底上的多层不粘涂层,这种涂层提供了优异的耐磨性、硬度和耐腐蚀性,同时维持从上表面的良好释放特性和对基底的良好粘附性。本发明提供了涂覆以抵抗磨蚀力的多层不粘涂层的基底,所述涂层包含:(a) 前底漆底涂层,其基本上不含含氟聚合物,具有至少 10 微米的干膜厚度,包含耐热非含氟聚合物粘合剂组合物和无机填料颗粒,其中无机填料颗粒与聚合物粘合剂固体的重量比大于 1.0,并且其中至少 10 重量%的所述无机填料颗粒为具有至少 14 微米平均粒度的大陶瓷颗粒,并且大于 50%的无机填料颗粒为二氧化钛;(b) 至少两个另外的涂层,其中所述另外的涂层不含具有大于 3.0 长宽比的无机填料颗粒,并且其中至少两个所述另外的涂层包含一种或多种含氟聚合物;并且其中一部分大陶瓷颗粒从前底漆底涂层至少延伸到下一相邻层中。

[0028] 本文中,当数量、浓度或其他数值或参数以范围,优选范围或优选上限数值和优选下限数值的列表形式给出时,它应被理解为具体地公开由任何范围上限或优选数值和任何范围下限或优选数值的任何一对所构成的所有范围,而不管所述范围是否被单独地公开。除非另行指出,凡在本文中给出某一数值范围之处,该范围均旨在包括其端点,以及在该范围内的所有整数和分数。不旨在将本发明的范围限制为限定范围时详述的具体值。

[0029] 单独的涂层可由含水的或溶剂型的湿润组合物形成。优选地,由于环境原因,所述组合物为含水组合物;后者可包含一些量的溶剂(例如 N-甲基吡咯烷酮(NMP))以有助于膜的形成,尽管优选地最小化溶剂的量。

[0030] 本发明的前底漆底涂层的耐热非含氟聚合物粘合剂组分由在加热至熔合时成膜的、热稳定的并具有至少约 140℃的持续使用温度的聚合物组成。该组分的主要功能是将含氟聚合物层粘附到基底,尤其是金属基底,并且在该层内成膜或作为层的一部分成膜。含氟聚合物本身对基底具有很少的粘附性或几乎没有粘附性,并且它的存在将影响对于基底的很好粘附。相应地,前底漆底涂层基本上不含含氟聚合物。优选地,前底漆底涂层不含含氟聚合物。底涂层的粘合剂是非含氟的但是会粘附到含氟聚合物或对含氟聚合物是反应性的,所述含氟聚合物优选包含在施加于底涂层上的至少两层不粘涂层中。此类聚合物粘合剂的实例包括以下中的一种或多种:(1) 聚砜,其为具有约 185℃玻璃化转变温度和约 140℃至 160℃持续工作温度的无定形热塑性聚合物,(2) 聚醚砜(PES),其为具有约 230℃玻璃化转变温度和约 170℃至 190℃持续工作温度的无定形热塑性聚合物,(3) 聚酰亚胺、聚酰胺酰亚胺(PAI)和/或转化成聚酰胺酰亚胺的聚酰胺酸盐,其中酰亚胺在加热涂层至熔合时交联并具有超过 250℃的持续工作温度等等。本文中,术语“聚酰胺酰亚胺”以替代

形式包括可易于转化成聚酰胺酰亚胺的聚酰胺酸或其盐。在一个优选的实施方案中,例如当使用下文所描述的 PAI 时,耐热非含氟聚合物粘合剂可溶于有机溶剂中。

[0031] 本领域的技术人员将认识到,在本发明的实施中使用耐高温聚合物粘合剂的混合物的可能性。多种粘合剂被考虑用于本发明中,尤其是当某种特性是所期望的时候,例如柔韧性、硬度、耐蒸汽性、耐腐蚀性,尤其是可喷涂性。

[0032] 平均粒度在本文中被定义为给定的粒度,其中在给定的颗粒体积中,颗粒总体积的 50% 所具有的粒度小于或等于给定的粒度,并且由等于所述给定粒度的参数 d_{50} 限定。例如, $d_{50} = 0.15$ 微米是指粒度小于或等于 0.15 微米的颗粒总体积为 50%。粒度在本文中被定义为给定的粒度,其中在颗粒的给定体积中,颗粒总体积的 100% 所具有的粒度小于或等于给定的粒度,并且由等于所述给定的粒度的参数 d_{100} 限定。例如, $d_{100} = 0.30$ 微米是指粒度小于或等于 0.30 微米的颗粒总体积为 100%,换言之,所有的颗粒都小于或等于 0.30 微米。在本发明中,至少 10 重量%的无机填料颗粒为具有至少 14 微米平均粒度 d_{50} 和优选至少 20 微米平均粒度 d_{50} 的大陶瓷颗粒。

[0033] 在一个优选的实施方案中,将不溶于有机液体的聚苯硫醚 (PPS) 作为不溶粉末颗粒加入到聚合物粘合剂的溶液中。聚苯硫醚 (PPS) 是具有约 280°C 熔点和约 200°C 至 240°C 持续工作温度的部分结晶的聚合物。在一个实施方案中,PPS 颗粒具有在约 5 微米至约 20 微米范围内的平均粒度 d_{50} 。尤其有用的是具有 10 微米平均粒度 (d_{50}) 和 42 微米 d_{100} 的 PPS 粉末颗粒。加入 PPS 颗粒有助于喷涂聚合物粘合剂的液体溶液。具体地,当将 PPS 颗粒加入到高分子量 PAI 的溶液中以施用到基底时,改善的可喷涂性因该高粘度组合物而被认可。这与通过简单稀释(这种方法在施加时趋于导致涂层的松垂)来控制 PAI 的粘度形成对比。在一个优选的实施方案中,非含氟聚合物粘合剂包含溶液中或分散体中的 PAI 与不溶 PPS 粉末颗粒的混合物。为用于本发明,以重量%的固体计的 PAI : PPS 的比率可在 80 : 20 至 20 : 80 的范围内,并且优选的以重量%的固体计的 PAI : PPS 的比率在 49 : 51 至 35 : 65 的范围内。

[0034] 在一个实施方案中,用于本发明的前底漆的液体是有机溶剂,该有机溶剂溶解耐高温聚合物粘合剂,即存在于底漆组合物上的主要液体是有机溶剂。此类溶剂包括 N-甲基吡咯烷酮 (NMP)、二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、二甲亚砜和甲苯酸,这将取决于所用的具体的聚合物粘合剂。由于其相对的安全性和环境可接受性,NMP 是优选的溶剂。本领域的技术人员将认识到:可使用溶剂的混合物。在此类实施方案中,有机溶剂的使用避免了在经清洁的和经喷砂处理的基底上的有时被称作“闪锈”的初始锈菌的生成。

[0035] 然而,如上所述,含水组合物是优选的;加入少量的溶剂诸如 NMP 可有助于形成耐热非含氟聚合物粘合剂组分的膜。

[0036] 优选的粘合剂的一个实例是在加入无机填料前溶解于聚结剂如 N-甲基吡咯烷酮中的聚酰胺酰亚胺 (PAI)。任何分子量的 PAI 均可有用,并且任何可商购获得的 PAI 均可作为合适的。具有 8,000–15,000 数均分子量的 PAI 是优选的。在一个实施方案中,聚酰胺酰亚胺具有至少约 15,000 的数均分子量;例如,在约 15,000 至约 30,000;或约 18,000 至约 25,000 的范围内。这种更高分子量的 PAI 提供更厚膜的底涂层的生产,即至少约 10 微米的干膜厚度 (DFT)。高分子量聚酰胺酰亚胺可购自 Hitachi Chemical。底涂层中更高数均分子量的 PAI 的使用与形成更厚涂层而不发生气泡形成的能力相关。

[0037] 如上所述,含氟聚合物具有低表面能并且不能很好地粘附到基底。为了实现对基底(尤其是不锈钢)的更好粘附性,用于本发明以形成底涂层的液体组合物基本上不含含氟聚合物,并且优选地基本上不含含氟聚合物。本文中,基本上不含含氟聚合物是指所用的组合物形成包含小于5重量%的总固体的含氟聚合物的干燥底涂层。基本上不含含氟聚合物是指所用的组合物形成包含小于约0.5重量%的总固体的此类含氟聚合物的底涂层。更优选地,底涂层不含含氟聚合物。

[0038] 无机填料颗粒是一种或多种填料类型的材料,这些材料对于组合物中的其他组分是惰性的,并且在使含氟聚合物与粘合剂发生熔合的最终烘焙温度下是热稳定的。填料是水不溶性的,以便其通常均匀地分散于但不溶于本发明的含水分散体形式的组合物中。前底漆底涂层的无机填料颗粒包括大陶瓷颗粒,所述大陶瓷颗粒具有至少14微米,优选至少20微米,更优选至少25微米的平均粒度。最优选地,陶瓷颗粒具有至少40微米的平均粒度。

[0039] 无机填料颗粒的陶瓷颗粒优选具有不大于2.5并且更优选不大于1.5的长宽比(下文定义)。

[0040] 所谓长宽比是指垂直于颗粒的最长直径(长轴)测量的颗粒的最长直径“b”与维度的最大距离“s”的比率。长宽比是定量优选的颗粒形状和取向的方法。具有高长宽比的颗粒是扁平的或细长的,这与本发明的优选颗粒不同,本发明的优选颗粒优选更趋于球形并且更接近为1的理想的长宽比。如果在基底上的涂层中的颗粒较小并具有高的长宽比,这些颗粒可能会平行于基底,从而将不能偏转施加到涂覆基底上的研磨力。如果颗粒较大并具有高的长宽比,它们可垂直于基底并凸穿涂层取向。研磨力可推压此类颗粒的顶部,从而使涂层变形,并且甚至会将颗粒从涂层中拉出,而留下一个洞,并导致涂层更快地磨损。

[0041] 此外,无机填料颗粒的陶瓷颗粒优选具有至少1200,并且更优选至少1500的努普硬度。努普硬度是描述材料耐印压或耐刮擦性的一种标度。矿物质和陶瓷的硬度值列于基于1991年的Shackelford和Alexander的“CRC Materials Science and Engineering Handbook”, CRC Press, Boca Raton FL中的参考资料第77版的“Handbook of Chemistry”的第12-186页,第187页中。无机填料颗粒通过以下方式向作为涂层施加在基底上的不粘含氟聚合物组合物赋予耐久性:使施加到涂层表面上的研磨力偏转,以及抵抗已穿透含氟聚合物罩面层的尖锐物体的穿入。

[0042] 优选地,前底漆底涂层包含至少51重量%的无机填料颗粒,其中颗粒包括具有至少14微米,优选至少20微米,并且更优选至少25微米平均粒度的大陶瓷颗粒。包含在前底漆底涂层组合物中并施用到基底的陶瓷颗粒的至少一部分延伸穿过前底漆层的厚度并进入相邻层(底漆)层中。

[0043] 无机填料颗粒的实例包括具有至少1200努普硬度的无机氧化物、碳化物、硼化物和氮化物。优选的是锆、钽、钛、钨、硼、铝和铍的无机氧化物、氮化物、硼化物和碳化物。尤其优选的是碳化硅和氧化铝。优选的无机组合物的典型努普硬度值为:氧化锆(1200);氮化铝(1225);氧化铍(1300);氮化锆(1510);硼化锆(1560);氮化钛(1770);碳化钽(1800);碳化钨(1880);氧化铝(2025);碳化锆(2150);碳化钛(2470);碳化硅(2500);硼化铝(2500);硼化钛(2850)。碳化硅是最优选的大陶瓷颗粒。

[0044] 除了大颗粒的无机填料颗粒之外,本发明的不粘涂层组合物还可包含更小颗粒的

无机填料颗粒以及具有小于 1200 努普硬度值的其他填料材料。底涂层前底漆层中优选至少 10 重量%的无机填料颗粒为具有至少 14 微米,优选至少 20 微米,并且更优选至少 25 微米平均粒度的大陶瓷颗粒。底涂层前底漆层中更优选至少 20 重量%,并且甚至更优选至少 30 重量%的无机填料颗粒为具有至少 14 微米,优选至少 20 微米,更优选至少 25 微米平均粒度的大陶瓷颗粒。在一个优选的实施方案中,大陶瓷颗粒具有至少 40 微米的平均粒度。

[0045] 合适的附加填料包含小颗粒的氧化铝、煅烧氧化铝、碳化硅等,以及玻璃片、玻璃小珠、玻璃纤维、硅酸铝或硅酸锆、云母、金属薄片、金属纤维、细陶瓷粉、二氧化硅、硫酸钡、滑石等。一种优选的附加填料为二氧化钛。前底漆底涂层中大于 50%的无机填料颗粒是二氧化钛,并且优选地前底漆底涂层中至少 60%的无机填料颗粒为二氧化钛。二氧化钛可具有 0.1-2.0 微米或优选 0.1-1.0 微米的粒度。

[0046] 填料粒度是用可购自 SYMPATEC GmbH(Germany) 的 Helos&RodosLaser Diffraction Analyser 确定的体积分布粒度 d_{50} 。填料颗粒在干燥和烘焙时防止底涂层收缩。很像上面描述的 PPS 颗粒,填料颗粒还有助于具有相同百分比固体的组合物的粘度的降低,并因此有助于液体组合物的可喷涂性。填料颗粒的粒度范围的存在是关键。较大的填料颗粒改善耐磨性和可喷涂性,然而较小尺寸的颗粒导致改善的耐腐蚀性。在一个实施方案中,用于本发明中以形成前底漆底涂层的液体组合物包含耐热聚合物粘合剂和 51 重量% (总固体的组合物) 的无机填料颗粒至不大于 (总固体的组合物的) 约 80 重量% 的无机填料颗粒。

[0047] 本发明的组合物可通过常规方式施用到基底。取决于被涂覆的基底,喷雾和滚筒施用是最方便的施用方法。其他熟知的涂覆方法是合适的,所述方法包括刷施用、浸渍和卷材涂覆。

[0048] 基底优选为金属,涂覆基底对该金属的耐磨性通过施用底涂层接着施加不粘涂层而得到增加。有用基底的实例包括铝、经阳极电镀的铝、碳钢和不锈钢。如上所述,本发明对不锈钢具有特别的适用性。由于不锈钢表现出较差的热分布特性,烹饪锅通常由多层片的铝和不锈钢构造而成,铝对烹饪锅提供更均匀的温度分布,而不锈钢则提供耐腐蚀的烹饪表面。

[0049] 在施用液体前底漆底涂层组分前,优选将基底清洁以除去污染物和可影响粘附性的油脂。优选地,然后将基底粗磨粉喷砂。清洁和 / 或粗磨粉喷砂的步骤能够使底涂层更好地粘附到基底。可使用常规的肥皂和清洁剂来进行清洁。可将所述基底在空气中于 800° F (427°C) 或更高的温度下高温烘焙来进一步清洁。然后用如沙或氧化铝之类的研磨剂颗粒将经清洁的基底粗磨粉喷砂,以形成底涂层可粘附的粗糙表面。对于底涂层粘附所期望的粗糙化可通过平均为约 40-160 微英寸 (1-4 微米) 的粗糙度来表征。

[0050] 在一个优选的实施方案中,底涂层通过喷涂而被施加。将底涂层施加到大于约 10 微米,优选大于约 12 微米,并且在其它实施方案中在约 10 至约 20 微米范围内,并且优选约 14 至约 17 微米范围内的干膜厚度 (DFT)。底涂层的厚度影响耐腐蚀性。如果底涂层太薄,则基底不会被完全覆盖,从而导致耐腐蚀性降低。如果涂层太厚,涂层将会断裂或形成气泡,从而产生允许盐离子攻击的区域并因此降低耐腐蚀性。施用液体组合物并然后将其干燥以形成底涂层。干燥温度将根据组合物从 120°C 变化至 250°C,但是,例如可通常为 150°C 持续 20 分钟或 180°C 持续 10 分钟。

[0051] 在施加底涂层并将其干燥后,可将常规的不粘涂层优选以底漆和面漆的形式施加,并且常规的不粘涂层可包含一种或多种中间涂层。一个优选的多层涂层包含前底漆(14-17 微米)、底漆(11-15 微米)、中间层(12-15 微米)和面漆(4-8 微米)。也可使用其他的涂层厚度。不粘涂层可包含任何合适的不粘组合物,例如硅氧烷或含氟聚合物。含氟聚合物是尤其优选的。在施加了多层不粘涂层后,将基底进行烘焙。在一个具有 4 层不粘含氟聚合物涂层的优选实施方案中,将基底在 427℃ 下烘焙 3-6 分钟,但是烘焙时间将取决于组合物,以及不粘涂层的厚度。

[0052] 用于在本发明的不粘涂层的上层中使用的含氟聚合物可包含一种或多种具有至少 $1 \times 10^7 \text{Pa} \cdot \text{s}$ 熔融粘度的不可熔融制造的含氟聚合物。一个实施方案是在 380℃ 下具有至少 $1 \times 10^8 \text{Pa} \cdot \text{s}$ 熔融粘度的聚四氟乙烯 (PTFE),所述聚四氟乙烯与其他含氟聚合物相比具有最高的热稳定性。此类 PTFE 也可包含少量的在烘焙(熔合)期间改善成膜能力的共聚单体改性剂,例如全氟烯烃,值得注意的是六氟丙烯(HFP)或全氟(烷基乙烯基)醚,值得注意的是其中烷基包含 1-5 个碳原子,优选的是全氟(丙基乙烯基醚)(PPVE)。一般不超过 0.5 摩尔%的此类改性剂的量不足以向 PTFE 赋予可熔融制造性。也为了简化起见,PTFE 可具有单一的熔融粘度,通常为至少 $1 \times 10^9 \text{Pa} \cdot \text{s}$,但是具有不同熔融粘度的 PTFE 的混合物可用于形成不粘组分。

[0053] 含氟聚合物也可可为可熔融制造的含氟聚合物,可与 PTFE 混合(共混)或替代 PTFE。此类可熔融制造的含氟聚合物的实例包括 TFE 和至少一种存在于聚合物中的氟化可共聚单体(共聚单体)的共聚物,所述共聚单体的量足够将共聚物的熔点降至远低于 TFE 均聚物、聚四氟乙烯 (PTFE) 的熔点,如降至不高于 315℃ 的熔融温度。优选的具有 TFE 的共聚单体包括全氟化单体,例如具有 3-6 个碳原子的全氟烯烃和全氟(烷基乙烯基醚)(PAVE),其中烷基包含 1-5 个碳原子,尤其是 1-3 个碳原子。尤其优选的共聚单体包括六氟丙烯(HFP)、全氟(乙基乙烯基醚)(PEVE)、全氟(丙基乙烯基醚)(PPVE)和全氟(甲基乙烯基醚)(PMVE)。优选的 TFE 共聚物包括 FEP(TFE/HFP 共聚物)、PFA(TFE/PAVE 共聚物)、TFE/HFP/PAVE,其中 PAVE 是 PEVE 和 / 或 PPVE 和 MFA(TFE/PMVE/PAVE,其中 PAVE 的烷基具有至少两个碳原子)。可熔融制造的四氟乙烯共聚物的分子量并不重要,只要它足以成膜并且能够保持模塑形状以便在内涂层施加中具有完整性。通常,根据 ASTM D-1238,在 372℃ 下确定的熔融粘度将为至少 $1 \times 10^2 \text{Pa} \cdot \text{s}$,并且可在至多约 $60-100 \times 10^3 \text{Pa} \cdot \text{s}$ 的范围内。

[0054] 优选的组合物为具有在 1×10^7 至 $1 \times 10^{11} \text{Pa} \cdot \text{s}$ 范围内的熔融粘度的不可熔融制造的含氟聚合物与具有在 1×10^3 至 $1 \times 10^5 \text{Pa} \cdot \text{s}$ 范围内的粘度的可熔融制造的含氟聚合物的共混物。

[0055] 含氟聚合物组分通常是以在水中的聚合物的分散体形式可商购获得的,由于易于施用以及环境可接受性,其是本发明组合物的优选形式。所谓“分散体”是指含氟聚合物颗粒稳定地分散在含水介质中,以使得在使用分散体的时间内不发生颗粒沉降。这是通过以下方式实现的:小尺寸的含氟聚合物颗粒,通常为大约 0.2 微米,以及分散体制造商在含水分散体中使用表面活性剂。此类分散体可通过分散体聚合反应这一已知方法直接获得,接着任选地进行浓缩和 / 或进一步添加表面活性剂。

[0056] 有用的含氟聚合物也包括通常被称为超细粉的那些。这些含氟聚合物一般在 372℃ 下具有 $1 \times 10^2 \text{Pa} \cdot \text{s}$ 至 $1 \times 10^6 \text{Pa} \cdot \text{s}$ 的熔融粘度。此类聚合物包括但不限于基于被称

作四氟乙烯 (TFE) 聚合物的聚合物组的那些。所述聚合物可直接聚合或通过高分子量 PTFE 树脂降解来制备。TFE 聚合物包括 TFE 的均聚物 (PTFE) 和 TFE 与如此低浓度的使树脂保持不可熔融加工的可共聚的改性共聚单体 (< 1.0 摩尔%) 的共聚物 (改性的 PTFE)。改性单体可为例如六氟丙烯 (HFP)、全氟 (丙基乙烷基) 醚 (PPVE)、全氟丁基乙烯、三氟氯乙烯、或将侧基引入到分子中的其它单体。

[0057] 进一步地根据本发明, 耐磨的底涂层组合物可包括液体有机溶剂、如上所述可溶的耐热非含氟聚合物粘合剂、以及耐热非含氟聚合物粘合剂的不溶颗粒。

[0058] 另外根据本发明, 提供了包含聚酰胺酰亚胺 (PAI) 耐热聚合物粘合剂的耐磨底涂层组合物、液体溶剂、耐热聚苯硫醚 (PPS) 粘合剂的不溶颗粒; 以及包含至少 14 微米或优选至少 20 微米平均粒度的较大颗粒的碳化硅和具有 0.1-1.0 微米平均粒度的较小颗粒的二氧化钛的无机填料颗粒。无机填料颗粒与聚合物粘合剂的重量比大于 1.0; 并且至少 10 重量%, 优选至少 20 重量%, 并且更优选大于 30 重量% 的无机填料颗粒为具有至少 14 微米或优选至少 20 微米平均粒度的碳化硅颗粒; 并且大于 50 重量% 的无机填料颗粒为较小的二氧化钛颗粒。更优选地, 大于 60 重量% 的无机填料颗粒是较小的二氧化钛颗粒。在一个实施方案中, 大于 90% 的无机填料颗粒由碳化硅和二氧化钛组成。

[0059] 具有本发明的耐磨不粘涂饰剂的产品包括煎锅、蒸煮锅、烤盘、电饭煲及其内胆、电器、铁底板、输送机、槽、辊表面、刀片、加工容器等等。

[0060] 测试方法

[0061] 耐磨性测试:

[0062] 用如由 ASTM 程序 D3702-94 (2004 年) 描述的止推垫圈磨损测试确定漆料膜的耐磨性。所述机器对施加到精密加工的垫圈上的涂层进行测试。相对表面是未涂覆的钢环, 涂层将被这个钢环所磨损。将涂覆的测试样本加载到测试机器上, 并将机器设定成运行指定的时间。实验结束后, 可测量膜厚度的变化和重量损失, 通过所得数据可计算磨损措施的阵列并且可评定耐磨性。较低的重量损失对应于较好的耐磨性。

[0063] 在可供选择的测试工序中, 将不锈钢销定位成垂直于测试基底 (煎锅) 的涂覆表面, 所述基底在销上具有重量载荷使得销以恒力撞击该涂覆表面。在开始测试之前, 将煎锅加热到 200°C。然后, 机械地将销轴在涂层表面上重复地前后移动; 一个循环相当于横跨涂覆表面的一次向前运动和一次向后运动。所述测试持续进行直至涂层被磨穿到基底为止, 并且将输出结果以直至涂层被磨穿到基底为止出现的重复的研磨循环数来记录。更高的循环数对应于更好的耐磨性。

[0064] 铅笔硬度测试 (结果标度):

[0065] 通过铅笔硬度 (一种标准工业测试) 对漆膜硬度进行评定。一系列硬度的铅笔 (从软到硬: 4B、3B、2B、HB、F、H、2H、3H、4H; 铅笔: Uni, MITSU-BISHI) 用大约 3mm 暴露的铅制备。

[0066] 用测试涂层制备测试板。从最软的铅笔开始, 笔尖以 45 度角在涂层表面上前移。用放大镜或显微镜检查划痕以观察铅是否切入膜中。用硬度渐增的铅笔实施所述过程, 直至识别出切入膜中的第一根铅笔。前一根铅笔的硬度等级均为膜的额定硬度。

[0067] 耐腐蚀性测试:

[0068] 耐腐蚀性测试是定性测试, 其提供了煎锅烹饪表面上的多层不粘涂层的耐久性与

腐蚀性的对比。将涂覆的煎锅预先切割至基底（铸铝），并然后填充 10% 的盐水溶液。将煎锅中的盐水溶液煮沸 8 小时，并然后在室温下保持 16 小时。该 24 小时的时段为第一测试循环。重复其他测试循环直至涂层出现显而易见的缺陷为止（穿透涂层的起泡或腐蚀）。

[0069] 实施例

[0070] 底涂层成分：

[0071] 聚合物粘合剂：

[0072] 可溶的聚合物粘合剂 PAI 为 **Torlon®** AI-10 聚（酰胺-酰亚胺）（Amoco Chemicals Corp.），该聚合物粘合剂是一种包含 6-8% 的残留 NMP 并具有大约 12,000 的数均分子量的固体树脂（其可被转化回聚酰胺盐）。

[0073] 不溶解的聚合物粘合剂颗粒为具有 10 微米的平均粒度并且可购自 Dainippon Ink and Chemicals, Inc. (Tokyo, Japan) 的聚苯硫醚（PQ-208）。

[0074] 无机填料颗粒：

[0075] 无机填料颗粒包含二氧化钛和碳化硅。

[0076] 填料颗粒为二氧化钛 R-900，其具有 0.15 微米的平均粒度 d_{50} 和 0.30 微米的粒度 d_{100} 并且可购自 DuPont Taiwan。在可购自 SYMPATEC GmbH Germany 的 Heloe&Rodas 激光衍射 KA/LA 分析仪上确定粒度。

[0077] 由 Elektroschmelzwerk Kempten GmbH (ESK), Munich Germany 提供的大陶瓷颗粒，碳化硅：

[0078] P600 = 25.8 ± 1 微米的平均粒度

[0079] P400 = 35.0 ± 1.5 微米的平均粒度

[0080] P320 = 46.2 ± 1.5 微米的平均粒度

[0081] 根据供应商提供的信息，使用 FEPA- 标准 -43-GB1984R1993 resp. ISO6344 通过沉淀法测量平均粒度。

[0082] 表 1：底涂层（前底漆层）

	成分	重量 (%)	%总固体的固体 (%)
	N-甲基吡咯烷酮	3.2	
	呋喃甲醇	3.3	
	表面活性剂	1.1	
	蒸馏水	62.4	
[0083]	聚酰胺酰亚胺	5.3	17.7
	聚苯硫醚	7.4	24.7
	TiO ₂	11.0	36.6
	碳化硅, P 320	6.0	20.0
	炭黑	0.3	1.0
	总计	100.0	100.0

[0084] 表 2：用于比较实施例 A 的底涂层

	成分	重量 (%)	%总固体的固体 (%)
[0085]	N-甲基吡咯烷酮	3.2	
	呋喃甲醇	3.5	
	胺	2.2	
	表面活性剂	1.0	
	蒸馏水	62.8	
	聚酰胺酰亚胺	5.4	19.8
	聚苯硫醚	2.7	9.9
	TiO ₂	18.8	68.9
	炭黑	0.4	1.5
	总计	100.0	100.0

[0086] 底漆,中间层,面漆成分:

[0087] 含氟聚合物

[0088] PTFE 分散体:等级为 30 的 DuPont TFE 含氟聚合物树脂分散体,可购自 DuPont Company, Wilmington, DE。

[0089] FEP 分散体:具有 54.5-56.5 重量%的固含量和 150-210 纳米的粒度的 TFE/HFP 含氟聚合物树脂分散体,通过如美国专利 4,380,618 所述的改性的 ASTM D-1238 方法在 372°C 下测得:该树脂具有 9.3-12.4 重量%的 HFP 含量和 11.8-21.3 的熔融流动速率。

[0090] PFA 分散体:等级为 335 的 DuPont PFA 含氟聚合物树脂分散体,可购自 DuPont Company, Wilmington, DE。

[0091] 无机填料颗粒

[0092] 氧化铝(小颗粒)为由 Condea Vista Co. 提供的 Ceralox HPA0.5,其平均粒度为 0.35-0.50 微米。

[0093] 碳化硅(如上)。

[0094] 对于样品,保持底漆、中间层和面漆不变,并且底漆、中间层和面漆可为任何不粘涂层组合物,例如下述:

[0095] 表 3:底漆组合物

	<u>成分</u>	<u>重量%</u>
[0096]	PAI-1	4.28
	水	59.35
	呋喃甲醇	3.30
	二乙氨基乙醇	0.60
	三乙基胺	1.21
	三乙醇胺	0.20
	N-甲基吡咯烷酮	2.81
	呋喃甲醇	1.49
	Surfynol 440 表面活性剂	0.22
	SiC P400	3.30
	SiC P600	3.30
	SiC P320	1.66
	PTFE (含水分散体中的固体)	3.86
	烷基苯基乙氧基表面活性剂	1.59
	FEP (含水分散体中的固体)	2.65
	Ludox AM 聚硅酸盐	0.87
	群青蓝颜料	1.63
	炭黑颜料	0.28
	0.35-0.50 微米的氧化铝	<u>7.40</u>
	总计	100
	%固体= 30.4	

[0097] 表 4:中间层

	<u>成分</u>	<u>重量%</u>
[0098]	PTFE (含水分散体中的固体)	33.80
	壬基酚聚乙氧基非离子表面活性剂	3.38
	水	34.82
	PFA (含水分散体中的固体)	6.10
	辛基酚聚乙氧基非离子表面活性剂	2.03
	得自 MERCK 的云母 Iriodin 153	1.00
	群青蓝颜料	0.52
	0.35-0.50 微米的氧化铝	2.39
	三乙醇胺	5.87
	辛酸铈	0.57
	油酸	1.21
	丁基卡必醇	1.52
	Solvesso 100 烃	1.90
	丙烯酸类树脂	<u>4.89</u>
	总计	100

[0099] 表 5:面漆

	成分	重量%
[0100]	PTFE (含水分散体中的固体)	40.05
	壬基酚聚乙氧基非离子表面活性剂	4.00
	水	35.56
	PFA (含水分散体中的固体)	2.11
	辛基酚聚乙氧基非离子表面活性剂	1.36
	得自 MERCK 的云母 Iriodin 153	0.43
	辛酸铈	0.59
	油酸	1.23
	丁基卡必醇	1.55
	三乙醇胺	5.96
	Solvesso 100 烃	1.94
	丙烯酸类树脂	5.22
	总计	100

[0101] 实施例 1:耐磨性和硬度

[0102] 将如表 1 中所述的 PAI、PPS、碳化硅和 TiO_2 的底涂层通过喷涂已经冲洗以去除油脂然后经过粗磨粉喷砂的铝质 AL1050 的锅和板来进行施加。前底漆层中的无机填料颗粒与聚合物粘合剂的重量比为大约 1.4。经施加的底涂层的干燥涂层厚度 (DFT) 用膜厚度仪器 (例如基于电涡流原理 (ASTMB244) 的同位素探伤仪) 测量为大约 15 微米。允许该底涂层通过强制空气干燥在 150°C 下进行干燥,持续 20 分钟。将常规的不粘涂层按如下施加 (与 EP1016466B1 描述的涂层类似)。将包含耐热聚合物粘合剂、填料和颜料的底漆涂层喷涂在底涂层上。用于底漆的组合物列于表 2 中。然后将中间层喷涂在干燥的底漆上。将面漆湿对湿地施加到中间层。中间层和面漆的组合物分别列于表 3 和表 4 中。将涂覆基底在 427°C 下烘焙 3-5 分钟。底漆 / 中间层 / 面漆的干燥涂层厚度 (DFT) 从涡流分析被确定为 13 微米 / 14 微米 / 6 微米 (+/-1 微米)。

[0103] 对板进行如上述测试方法所述的耐磨性和硬度测试 (结果在表 6 中)。

[0104] 1A:碳化硅的影响

[0105] 在下表 6 中,用于比较实施例和本发明样品的多层涂层除了前底漆底涂层以外是相同的,对于前底漆底涂层,本发明的样品使用表 1 中所示的组合物 (前底漆底涂层中具有碳化硅),而比较实施例 (比较实施例 A) 使用表 2 中所示的组合物 (在前底漆底涂层没有碳化硅)。

[0106] 表 6:多层涂层的耐磨性和硬度

[0107]

	比较实施例 A	本发明
耐磨性 (循环)	10,000	100,000
铅笔硬度 (室温)	2H	4H
铅笔硬度 (在 200°C 下)	B	4H

[0108] 本发明的多层不粘涂层 (在前底漆底涂层中具有碳化硅) 显示出与比较实施例的多层不粘涂层 (前底漆底涂层中没有碳化硅) 相比耐磨性和硬度好得多。两种涂层均显示出对基底的良好粘附性。

[0109] 下表 7 中的比较实施例 B 使用表 1 中所示的用于前底漆底涂层的相同配方 (用于

本发明的组合物),不同的是所有的碳化硅都是小粒度(相同重量的碳化硅)。除了前底漆底涂层以外,涂层与本发明的多层涂层是相同的。使用扫描电子显微镜以确认本发明的前底漆底涂层中的大粒度碳化硅颗粒(46 微米的粒度)至少延伸到多层涂层的下一层中,然而用于比较实施例 B 中的小粒度碳化硅(5 微米的粒度)没有延伸到下一层中。使用止推垫圈磨损测试(ASTM 工序 D3702-94)来评估耐磨性,表 7。

[0110] 表 7: 多层涂层的耐磨性 (重量损失)

[0111]	商业 Ctg	比较实施例 B	本发明
--------	--------	---------	-----

[0112] 耐磨性

[0113] (重量损失) 4.1mg 3.7mg 0.1mg

[0114] 本发明的多层涂层（在至少延伸进入多层涂层的下一层的前底漆底涂层中具有大粒度碳化硅颗粒）的耐磨性远远优于比较实施例的多层涂层的耐磨性（其继而与现有的高级商业多层产品相当）。

[0115] 1B:含氟聚合物的影响

[0116] 下表 8 中的比较实施例 C 使用表 1 中所示的用于前底漆底涂层的相同配方（用于本发明的组合物），不同的是比较实施例的样品的底涂层包含 10 重量%的含氟聚合物组分（以底涂层组合物固体总重量的百分比加入的 10 重量%的含氟聚合物固体），然而本发明的底涂层不含含氟聚合物组分。除了前底漆底涂层以外，涂层与本发明的多层涂层是相同的。常规的多层不粘涂层在底涂层（通常为底漆）中包含含氟聚合物。使用上文所述的铅笔硬度测试对涂层的硬度进行评价，所述测试在多层涂层的最上层的表面上进行。下表 8 中显示了在底涂层中不含含氟聚合物的影响。

[0117] 表 8:多层涂层的硬度

[0118]		比较实施例 C	本发明
--------	--	---------	-----

[0119] 铅笔硬度 (室温) 2H-3H 4H

[0120] 铅笔硬度 (在 200℃下) B 4H

[0121] 本发明的多层涂层（在底涂层中没有含氟聚合物）的铅笔硬度与比较实施例的多层涂层（后者反映了在底涂层中含氟聚合物的常规用途）的铅笔硬度相比是改善的。

[0122] 实施例 2:耐腐蚀性

[0123] 2A:二氧化钛的影响

[0124] 以与上述研究相似的方式确定底涂层中的二氧化钛的影响。仅底涂层是变化的而所有的样品均具有以相同厚度施用到每种样品上的相同底漆层、中间层和面漆层。对于每种样品,底涂层使用表 1 的组合物,唯一不同的是二氧化钛和碳化硅的相对量。在底涂层中(表 1)有 3 种无机填料:二氧化钛、碳化硅和炭黑;将炭黑的含量恒定保持在无机填料总重量的 1.7 重量%。二氧化钛和碳化硅是变化的以提供用无机填料总重量的百分比表达的 0%、40%、55%、60%和 98.3%的二氧化钛重量百分比。对于需要附加的碳化硅的组合物,所述添加使用相同的大粒度的碳化硅(碳化硅,P320),不同的是对于含 0% TiO_2 的样品,添加使用小粒度的碳化硅(5 微米)。

[0125] 根据上述测试方法将所述板经受腐蚀测试（结果在表 9 中）。

[0126] 表 9 : 多层涂层的耐腐蚀性

[0127]

二氧化钛含量 ¹	循环数	
	无缺陷	之后观察到气泡
0%	1个循环	2个循环
39.9%	3个循环	4个循环
54.9%	7个循环	8个循环
60.1%	10个循环	未观察到气泡
98.3%	10个循环	未观察到气泡

[0128] 1. 加入表1的组合物中的二氧化钛 (TiO₂) 和碳化硅 (SiC) 的量 (100 克底涂层配方中的克数) 为 :11.0g 的 TiO₂, 6.0g 的 SiC。

[0129] 对于 0% 的 TiO₂ :0g 的 TiO₂, 17.0g 的 SiC (6.0g 的碳化硅, P320 和 11.0g 的小粒度 SiC, 5 微米粒度)。

[0130] 对于 39.9% 的 TiO₂ :6.9g 的 TiO₂, 10.1g 的 SiC (碳化硅, P320)。

[0131] 对于 54.9% 的 TiO₂ :9.5g 的 TiO₂, 7.5g 的 SiC (碳化硅, P320)。

[0132] 对于 60.1% 的 TiO₂ :10.4g 的 TiO₂, 6.6g 的 SiC (碳化硅, P320)。

[0133] 对于 98.3% 的 TiO₂ :17g 的 TiO₂, 0g 的 SiC (碳化硅, P320)。

[0134] 当底涂层为高填充层 (无机填料颗粒与聚合物粘合剂固体的重量比大于 1.0) 并且大于 50% 的无机填料颗粒为二氧化钛时, 观察到了多层涂层的耐腐蚀性的显著改善。对于大于 60% 的无机填料颗粒为二氧化钛的样品, 观察到了示例性耐腐蚀性 (在 10 个测试循环内没有观察到失效或缺陷)。