



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101945954 A

(43) 申请公布日 2011. 01. 12

(21) 申请号 200880126640. X *C09C 3/12* (2006. 01)
(22) 申请日 2008. 12. 12 *C08K 9/06* (2006. 01)
(30) 优先权数据 *B27K 5/06* (2006. 01)
102007060376. 4 2007. 12. 12 DE *C09K 3/14* (2006. 01)
F16D 13/64 (2006. 01)
(85) PCT申请进入国家阶段日
2010. 08. 12
(86) PCT申请的申请数据
PCT/EP2008/010581 2008. 12. 12
(87) PCT申请的公布数据
W02009/074334 DE 2009. 06. 18
(71) 申请人 克罗诺特克股份公司
地址 瑞士卢塞恩
(72) 发明人 不公告发明人
(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
司 72001
代理人 石克虎 林森
(51) Int. Cl.
C09C 1/40 (2006. 01)

权利要求书 2 页 说明书 5 页

(54) 发明名称

用于官能化硬质材料颗粒的方法

(57) 摘要

本发明涉及一种通过将至少一种锚定分子与至少一种硬质材料颗粒进行反应来官能化硬质材料的方法,这里锚定分子具有至少一硅烷粘附基团和至少一可聚合基团。本发明进一步涉及一种官能化的硬质材料,特别是 α -氧化铝,和含有官能化硬质材料的表面涂层以及工件,特别是木材板,磨料或者离合圆盘,其在每种情况中具有含有官能化的硬质材料的表面涂层。

1. 通过将至少一种锚定分子与至少一种硬质材料颗粒进行反应来官能化硬质材料颗粒的方法,其中锚定分子具有至少一硅烷粘附基团和至少一可聚合基团以及含有至少一个碳原子的桥联基团。

2. 根据权利要求1的方法,特征在于至少一种锚定分子与至少一种硬质材料颗粒的反应是在水解反应条件呈惰性的溶剂中,优选在非水溶剂中,特别是在有机溶剂或者其混合物中进行的。

3. 根据权利要求1的方法,特征在于使用通式为 $R_a(SiX)_{4-a}$ 的至少一种硅烷或者衍生自它的低聚物,其中残基 R 是相同或不同的,并且代表在水解反应条件下不可水解的可聚合基团,残基 X 是相同或不同的,并且表示可水解的基团或者羟基基团, a 值是 1、2 或者 3; a 值优选是 1。

4. 根据权利要求1或3的方法,特征在于作为可水解的基团使用氢或者卤素 (F、Cl、Br 或者 I), 烷氧基 (优选 C_{1-6} - 烷氧基,例如诸如甲氧基,乙氧基,正丙氧基和丁氧基), 芳氧基 (优选 C_{6-10} - 芳氧基,例如诸如苯氧基), 酰氧基 (优选 C_{2-7} - 酰氧基,例如诸如乙酰氧基或者丙酰氧基), 烷基羰基 (优选 C_{2-7} - 烷基羰基,例如诸如乙酰基), 氨基, 单烷基氨基或者二烷基氨基或者这些的混合物,所述单烷基氨基或者二烷基氨基优选具有 1-12 个、特别 1-6 个碳原子。

5. 根据权利要求1或3的方法,特征在于残基 R 选自这样的基团,其包括环氧基 (例如缩水甘油基或者缩水甘油氧基), 羟基, 醚基, 氨基, 单烷基氨基, 二烷基氨基, 取代的苯胺基, 酰胺基, 羧基, 链烯基, 炔基, 丙烯酰基, 丙烯酰氧基, 甲基丙烯酰基, 甲基丙烯酰氧基, 巯基, 氰基, 烷氧基, 异氰酸酯基, 醛基, 烷基羰基, 酸酐基团和 / 或磷酸基团或者其混合物。

6. 根据权利要求1或3的方法,特征在于作为桥联基团将烷基, 亚烷基, 亚链烯基或者亚芳基基团键合到硅原子上,所述基团可以被氧或者 NH 基团间断,该基团特别是具有 1-8 个和特别是 1-6 个碳原子的这些基团。

7. 根据权利要求2的方法,特征在于将惰性溶剂:硬质材料颗粒的重量百分比的比例设定为下面的范围: 1 : 1.5 到 1 : 3.0, 优选 1 : 2.0 到 1 : 2.0。

8. 根据权利要求1的方法,特征在于相对于所使用的刚玉,使用了至多 0.001 重量%的锚定分子,优选使用至多 0.01 重量%,特别优选至多 0.1 重量%,有利地至多 1.0 重量%的锚定分子。

9. 键合到锚定分子上的硬质材料,特别是刚玉,该锚定分子的至少一硅烷粘附基团是与该硬质材料的表面化学键合的,其中该锚定分子具有至少一可聚合基团,其能与可聚合涂覆剂通过加成或者缩合而聚合,硬质材料将被混入到该涂覆剂中。

10. 具有可聚合单体和 / 或低聚物和硬质材料的涂覆剂,其中该硬质材料,特别是刚玉,与锚定分子相连接,该锚定分子的至少一硅烷粘附基团是与该硬质材料的表面化学键合的,并且该锚定分子具有至少一可聚合基团,其能与可聚合单体和 / 或低聚物通过加成或者缩合而聚合。

11. 工件,其在至少部分区域中涂覆有聚合的涂覆剂,该涂覆剂包含硬质材料,特别是刚玉,其中该硬质材料与锚定分子相连接,该锚定分子具有至少一硅烷粘附基团,其是与硬质材料表面化学键合的,并且其中该锚定分子具有至少一连接,其是通过与聚合的涂覆剂的加成、缩合或者聚合而建立的。

12. 木材板,磨料或者离合圆盘,它们的每一个在至少部分区域中涂覆有聚合的涂覆剂,该涂覆剂包含硬质材料,其中该硬质材料特别是刚玉与锚定分子相连接,该锚定分子具有至少一硅烷粘附基团,其是与硬质材料表面化学键合的,并且其中该锚定分子具有至少一连接,其是通过与聚合的涂覆剂的加成、缩合或者聚合而建立的。

用于官能化硬质材料颗粒的方法

[0001] 颗粒具有很大的经济意义,特别是当它们用于表面涂层中时,其需要产生用于各种各样材料的耐磨表面。在此情况下,通常将该颗粒混入到该可聚合表面涂层中,其在固化后在待涂覆的表面上形成由合成树脂制成的基体。该表面涂层通常经调节以适于各种表面和适于涂覆方法。

[0002] 硬质材料颗粒包括例如刚玉,碳化物,特别是碳化硅和碳化钨,氮化硼,金刚石和硅酸盐。在下面经常提到刚玉。还要清楚地指出刚玉因此还是其它硬质材料颗粒的代表。

[0003] 刚玉被例如大规模地用于涂覆木头和 / 或木材的表面中,特别是用于涂覆具有热固化的热固性 (duroplastisch) 合成树脂的地板元件中。刚玉在这里还对于提高表面涂层的耐磨性起到了很大程度的作用。就此而言,已知的是当使用硅烷化的刚玉时,提高了所述涂层的透明度。刚玉进行硅烷化的目的是将刚玉表面的极性调整为优于各自的合成树脂的极性,来提高带有该合成树脂的刚玉的可混合性。结果,因此由此提高了该表面涂层的透明度。

[0004] 但是,除了用于例如基于蜜胺树脂的地板元件的热固性表面涂层之外,表面上漆也取得了明显改进。将薄层的辐照固化漆施用到工件(这里例如是木材)的表面上,目的是使用硬质材料颗粒产生耐磨涂层。

[0005] 但是,将硬质材料颗粒持久、可靠地整合到该表面涂层的漆中是麻烦的。由于该硬质材料颗粒早期从合成树脂基体中脱出而极大地削弱了表面涂层的耐磨性。这种现象独立于在每一情形下所选择的合成树脂,硬质材料或者待涂覆表面的类型。

[0006] 因此,本发明的目标是提出一种包含可聚合的硬质材料颗粒的表面涂层,其具有持久高的耐磨性。

[0007] 这个目标是如下来解决的:使用根据权利要求 1 的官能化硬质材料颗粒的方法,使用根据权利要求 14 的官能化的硬质材料颗粒,使用包含官能化的硬质材料颗粒的涂覆剂 (Beschichtungsmittel) (权利要求 16) 和使用在至少部分区域中具有这样的表面涂层的工件,特别是地板元件 (权利要求 18,19)。

[0008] 本发明的用于生产官能化的硬质材料颗粒的方法是通过将至少一种硬质材料颗粒与至少一种锚定分子 (Ankermolekül) 进行反应来进行的,其中锚定分子具有至少一硅烷粘附基团 (Silan-Haftgruppe) 和至少一可聚合基团。硅烷粘附基团和可聚合基团是经由桥联基团连接的,该桥联基团在最简单的情况中由一个碳原子构成。

[0009] 在根据本发明范围内,术语“锚定分子”被用于这样一种分子,其具有至少一,优选两或者三硅烷粘附基团,其与硬质材料颗粒表面形成了化学键合,并且其具有至少一可聚合基团,其优选与表面涂层的可聚合涂覆剂形成了交联反应。该硬质材料颗粒,典型的是刚玉,由此依靠化学键持久地整合到合成树脂基体中,并且很大程度上防止了因为使用而导致的颗粒从固化的表面涂层中脱出。

[0010] 由上面可见,可聚合基团在所述反应条件下表现出惰性,这导致了硅烷粘附基团在硬质材料颗粒表面上的吸附。该可聚合基团优选是在反应条件例如加热或者辐照下反应的,这导致了表面涂层的可聚合涂覆剂的固化。

[0011] 本发明因此解决了在包含硬质材料的表面涂层的使用过程中的一个重要的缺点。在该表面涂层的磨损行为中,因为硬质材料颗粒(以及硅烷化的硬质材料颗粒)没有最佳地整合到表面涂层的聚合物基体中,而显著降低了所用的硬质材料的效率。它们在研磨负荷影响下相对快地从漆表面脱出。本发明的方案解决了这个问题。本发明的官能化硬质材料通过所选择的可聚合基团的“整合”而持久整合到材料例如木材,木头,磨料或者离合圆盘的表面涂层中。

[0012] 刚玉是经常使用的硬质材料。但是,根据本发明,全部其它的硬质材料也是合适的,特别是前述的碳化物,氮化物,氧化物和硅酸盐和金刚石。优选的硬质材料的密度大于 1.5g/cm^3 ,有利的密度是 1.75g/cm^3 – 4.5g/cm^3 。

[0013] 根据一种优选的实施方案,硬质材料颗粒的官能化是在于水解反应条件呈惰性的溶剂中进行的。就此而言,惰性表示该溶剂在水解条件下既不与硅烷粘附基团反应,也不与可聚合基团反应。水因为它强的水解性能而不用作溶剂。因此优选使用的是惰性的非水溶剂。

[0014] 典型的惰性溶剂是醇、酯或者醚溶液。优选的溶剂是液态的可聚合单体,其与之后的表面涂层的涂覆剂进行反应。还可以使用前述溶剂的混合物。在用作溶剂的可聚合单体的选择过程中,如果该单体不具有反应性 OH 基团,则它是优选的。由此避免了上述在硅烷和溶剂之间不期望的缩合反应。优选的可聚合单体尤其是链烯烃(例如丁二烯),二羧酸(Dicarbonsäure)和二羧酸衍生物,二醇,丙烯酸的酯类,丙烯酸酯,甲基丙烯酸酯,甲基丙烯酸烷基酯,邻苯二甲酸酯和/或二胺。

[0015] 该硅烷粘附基团在硬质材料颗粒表面上的附着通常是在略微亚化学计量的水的存在下进行的,这使得能够进行该硅烷粘附基团与硬质材料表面的目标反应。硅烷的可水解基团和水之间的摩尔比(表示为 ROR 值)应当设定为低于 0.8,优选低于 0.6,有利地低于 0.4,特征优选低于 0.2。

[0016] 催化剂(其使得硅烷粘附基团的水解变得容易)通常已经加入到该溶剂中。典型地,使用碱或者酸(有机的或者无机的),例如盐酸,磷酸,硫酸,甲酸或者乙酸和氢氧化钠溶液,氨或者氢氧化氨。因为通常使用稀释的碱或者酸,因此使用添加有催化剂的水量来设定期望的 ROR 值。

[0017] 如上所述,每个锚定分子需要至少一硅烷粘附基团和至少一可聚合基团,用于该硬质材料颗粒和表面涂层的聚合物基体的化学交联。但是,优选使用这样的锚定分子,其具有二、三或者多硅烷粘附基团和二或者多可聚合基团。根据本发明一种有利的实施方案,还可以使用不同的锚定分子的混合物。

[0018] 该锚定分子的可聚合基团优选适配于涂覆剂的可聚合基团,并且与这些基团进行反应,以产生这样的聚合物基体,硬质材料颗粒通过化学键比以前更好地整合到其中。

[0019] 为了实现本发明,下面通式的一种或多种锚定分子或者衍生自它的低聚物通常是合适的

[0020]



[0021] 其中在式 1 中,

[0022] - 残基 R 是相同或不同的, 并且代表了在水解反应条件下可聚合的不可水解的基团,

[0023] - 在硅原子上的残基 X 是相同或不同的, 并且表示了可水解的基团或者羟基基团, 统称为硅烷粘附基团, 和

[0024] -a 的值是 1、2 或者 3。a 值优选是 1。

[0025] 在通式 1 中, 可水解的基团 X(硅烷粘附基团), 其可以彼此相同或者不同, 是例如氢或者卤素 (F、Cl、Br 或者 I), 烷氧基 (优选 C_{1-6} 烷氧基, 例如诸如甲氧基, 乙氧基, 正丙氧基和丁氧基), 芳氧基 (优选 C_{6-10} - 芳氧基, 例如诸如苯氧基), 酰氧基 (优选 C_{2-7} - 酰氧基, 例如诸如乙酰氧基或者丙酰氧基), 烷基羰基 (优选 C_{2-7} - 烷基羰基, 例如诸如乙酰基), 氨基, 单烷基氨基或者二烷基氨基, 所述单烷基氨基或者二烷基氨基优选具有 1-12 个, 特别是 1-6 个碳原子。优选可水解的残基是卤素, 烷氧基基团和酰氧基基团。特别优选的可水解的基团是 C_{1-4} 烷氧基基团, 特别是甲氧基和乙氧基基团。

[0026] 在水解反应条件下可聚合的不可水解的残基 R(其可以相同或者不同) 是具有官能团的不可水解的残基 R, 经由其能够进行与表面涂层的聚合物基体的交联。该残基 R 在反应条件下是惰性的, 在该条件下硅烷粘附基团结合到硬质材料颗粒的表面上。

[0027] 具有官能团的不可水解的残基 R(经由其能够进行交联) 可以例如选自下列 : 其含有作为官能团的环氧基 (例如 : 缩水甘油基或者缩水甘油氧基)、羟基、醚基、氨基、单烷基氨基、二烷基氨基、任选经取代的苯胺基、酰胺基、羧基、炔基、丙烯酰基、丙烯酰氧基、甲基丙烯酰基、甲基丙烯酰氧基、巯基、氰基、烷氧基、异氰酸酯基 (Isocyanato)、醛基、烷基羰基、酸酐基团和 / 或磷酸基团。优选的具有官能团的可聚合的不可水解的残基 R(经由其能够进行交联) 优选的例子是缩水甘油基或者缩水甘油氧基 - (C_{1-20})- 亚烷基残基, 丙烯酰氧基 - (C_{1-6})- 亚烷基残基, 例如诸如丙烯酰氧基甲基残基, 丙烯酰氧基乙基残基或者丙烯酰氧基丙基残基或者甲基丙烯酰氧基 - (C_{1-6})- 亚烷基残基, 例如诸如甲基丙烯酰氧基甲基残基, 甲基丙烯酰氧基乙基残基或者甲基丙烯酰氧基丙基残基。特别优选的残基是 γ - 缩水甘油氧基丙基和丙烯酰氧基丙基和甲基丙烯酰氧基丙基。

[0028] 这些官能团是经由烷基, 亚烷基, 亚链烯基或者亚芳基桥联基团键合到硅原子上的, 其可以被氧或者 NH 基团间断。该桥联基团优选包含 1-8 个, 特别是 1-6 个碳原子。具有链烯基或者炔基基团的不可水解的残基 R 的例子是 C_{2-6} - 链烯基, 例如诸如乙烯基, 1- 丙烯基, 2- 丙烯基和丁烯基和 C_{2-6} - 炔基例如诸如乙炔基和炔丙基。

[0029] 相应的锚定分子的具体例子是

[0030] - γ - 缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷,

[0031] - γ - 缩水甘油氧基丙基三乙氧基硅烷,

[0032] -3- 异氰酸根合丙基三乙氧基硅烷,

[0033] -3- 氨基丙基三甲氧基硅烷,

[0034] -N-(2- 氨基乙基)-3- 氨基丙基三甲氧基硅烷,

[0035] -3- 丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷,

[0036] -3- 丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷,

[0037] -3- 甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷,

[0038] -3- 甲基丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷。

[0039] 在本发明范围中所述的“可聚合”基团尤其是可聚合、可加聚的和 / 或可缩聚的基团,根据本发明,聚合反应理解为所有经由其能够进行与表面涂层的可聚合涂覆剂的交联的反应。该可聚合基团优选是这样选择的,使得经任选催化的聚合、加成和 / 或缩合反应,可以进行硬质材料颗粒在表面涂层的聚合物基体中的有机交联和整合。

[0040] 为了进行上述的方法,最经常将刚玉用作通常已知的和可获得的硬质材料颗粒中的主要组分。在分散体的生产过程中,溶剂:硬质材料的比例有利的为 1 : 1.5-1 : 3,优选 1 : 2.0-1 : 2.5,分别表示为重量%。

[0041] 相对于所使用的硬质材料,仅仅需要小部分的锚定分子来更好地将硬质材料颗粒整合到可聚合涂层中。相对于所用的硬质材料,仅仅使用至多 0.001 重量%的锚定分子,优选至多硬质材料的 0.01 重量%,特别优选至多 0.1 重量%,有利的至多 1.0 重量%。因此,仅仅需要少量的锚定分子,目的是能够明显提高硬质材料在可聚合涂覆剂或者表面涂层中的粘附或者整合,其中该粘附基团附着到硬质材料的表面上。应当视为本发明的一种具体的优点是,作为提高硬质材料(通常来自刚玉)在表面涂层的聚合物基体中的整合性的结果,还可以使用更大的硬质材料颗粒。更大的硬质材料颗粒比高度粉碎的颗粒要更廉价。

[0042] 可以加入稳定剂来防止官能化的硬质材料在运输和存储过程中在液体介质例如在由液体可聚合单体组成的溶剂中的沉淀,或者还用来防止在运输和存储过程中溶剂和 / 或锚定分子不合意的反应。

[0043] 本发明的主题是作为方法产物的官能化的硬质材料,本发明另外的主题还在于可聚合涂覆剂,其除了可聚合单体和 / 或低聚物还具有硬质材料,其与至少一种锚定分子相连接,该锚定分子的至少一硅烷粘附基团结合到该硬质材料颗粒的表面,并且其具有至少一可聚合基团,该基团经由加成或者缩合与涂覆剂的单体和 / 或低聚物进行聚合。这些可以例如是热固化以及辐照固化表面涂层二者。

[0044] 本发明的主题还在于一种工件,特别是木材板,其至少在部分区域中涂覆有聚合的涂覆剂,该涂覆剂包含硬质材料颗粒,特别是刚玉,其中该硬质材料颗粒与锚定分子相连接,该锚定分子具有至少一硅烷粘附基团,其与硬质材料的表面化学键合,并且其中该锚定分子具有至少一聚合的基团,其经由前述的加成、缩合或者聚合反应而与涂覆剂化学键合。本发明涂覆表面典型的应用领域是工作台(Werkbänke),工作面(Arbeitsfläche)或者地板。

[0045] 本发明的主题还在于磨料(Schleifmittel)和离合圆盘(Kupplungsscheibe),其具有上述方式的涂层,该涂层包含了本发明的官能化的硬质材料颗粒。

[0046] 本发明的细节将基于下面的工作实施例进行更详细的描述:

[0047] 1. 官能化的刚玉的生产

[0048] 首先生产刚玉在溶剂中的分散体。为此,使用分散搅拌机将 60 重量%的刚玉在 40 重量%的 3,4-环氧环己基甲基-3-4-环氧环己烷中搅拌 15 分钟。该 3,4-环氧环己基甲基-3-4-环氧环己烷充当了惰性溶剂。然后,将 1 重量%(相对于所用的刚玉)的锚定分子(在这里是 γ -缩水甘油氧基丙基三乙氧基硅烷)加入到这个分散体中,同样搅拌 15 分钟。上述的锚定分子具有三个硅烷粘附基团和作为可聚合基团的环氧基团。

[0049] 然后将 0.1 摩尔浓度的盐酸以一定的量加入,该量将 ROR 值设定为 0.8。在加入盐酸之后,将该分散体继续搅拌 30 分钟,其中温度不超过 50℃。

[0050] 该含有官能化刚玉的分散体能够存储至少 1 个月。代替刚玉,还可以使用其它的硬质材料颗粒,特别是密度高于 $1.5\text{g}/\text{cm}^3$ 的这些例如诸如氮化硼,碳化硅或者金刚石。

[0051] 2. 含有官能化刚玉的涂覆剂的生产

[0052] 将上述的含有官能化刚玉的分散体与液体 UV 固化性环氧化物漆例如 Cytec 的 Uvacure1533 以 3 : 2 的重量比进行混合。可以在宽的范围内选择环氧化物漆和刚玉分散体的重量比,这取决于各自的表面涂层需要多少刚玉颗粒。

[0053] 这种表面材料可以存储至少 1 个月。

[0054] 3. 用含有官能化刚玉的表面涂料来涂覆工件

[0055] 将 2% 的阳离子光引发剂 (例如 Cytec 的 Addito1 PCPK) 加入到上述的涂覆剂中,目的是确保该环氧化物漆均匀和快速地固化。依靠辊涂机将 $60\text{g}/\text{m}^2$ 的这种涂覆剂施加到 MDF 板上,然后通过 UV 光线的作用固化成为耐磨表面涂层。

[0056] 将根据本发明涂覆的 MDF 板经历磨损测试。用于对比的是涂覆有相同的 UV 固化环氧化物漆的 MDF 板,所述的漆含有相同量的刚玉,但是仅仅是硅烷化的,并且没有进行官能化,并且其是在与根据本发明所涂覆的 MDF 板相同的条件下固化的。

[0057] 根据 EN13329 的磨损测试表明全部涂覆的板达到了磨损等级 AC3。但是,对于本发明的用官能化刚玉涂覆的板来说,测试结果是至少 15% 更佳的。因此,用更少量的刚玉能够达到更大的整体耐磨表面或者规定的磨损值。