



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101965384 B

(45) 授权公告日 2013. 05. 15

(21) 申请号 200980108292. 8

C09C 1/64 (2006. 01)

(22) 申请日 2009. 03. 05

C09D 5/03 (2006. 01)

(30) 优先权数据

C09D 7/12 (2006. 01)

2008-059875 2008. 03. 10 JP

C09D 201/00 (2006. 01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

(56) 对比文件

2010. 09. 09

CN 1774482 A, 2006. 05. 17, 权利要求 1-11.

(86) PCT申请的申请数据

JP 特开 2001-29877 A, 2001. 02. 06, 说明书
第 4-61 段.

PCT/JP2009/054144 2009. 03. 05

审查员 孙捷

(87) PCT申请的公布数据

W02009/113439 JA 2009. 09. 17

(73) 专利权人 东洋铝株式会社

地址 日本国大阪府

(72) 发明人 高野靖 森光太郎 海住晴久

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任

公司 11021

代理人 柳春琦

(51) Int. Cl.

C09C 3/10 (2006. 01)

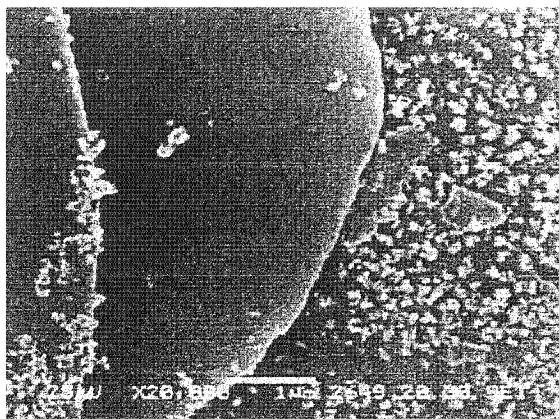
权利要求书1页 说明书23页 附图2页

(54) 发明名称

片状颜料、含有该片状颜料的粉末涂料、通过使用摩擦带电式静电涂布设备涂布该粉末涂料获得的粉末涂布膜、其上形成膜的涂装制品和制备片状颜料的方法

(57) 摘要

根据本发明的片状颜料包含片状粒子、覆盖所述片状粒子的表面的单层或多层包覆层和细粒。所述包覆层的最外层包含共聚物,所述共聚物包含一种或多种源自具有氟的氟代可聚合单体的第一结合单元和一种或多种源自具有磷酸酯基的可聚合单体的第二结合单元。所述细粒是在插入所述最外层的情况下固定的,并且具有对所述片状颜料提供摩擦带电特性的特性。



1. 一种片状颜料,所述片状颜料包含:

片状粒子;

覆盖所述片状粒子的表面的单层或多层包覆层;和

细粒,

所述包覆层的最外层包含共聚物,所述共聚物包含一种或多种源自具有氟的氟代可聚合单体的第一结合单元和一种或多种源自具有磷酸酯基的可聚合单体的第二结合单元,并且

所述细粒是在插入所述最外层的情况下固定的,并且具有对所述片状颜料提供摩擦带电特性的特性,

其中所述细粒具有在 5nm 至 1 μ m 的范围内的平均粒子尺寸,并且是相对于所述片状粒子以 0.1 至 10 质量%的范围固定的。

2. 根据权利要求 1 所述的片状颜料,其中所述共聚物为包含所述第一结合单元、所述第二结合单元和另外一种或多种源自可聚合单体的第三结合单元的共聚物。

3. 根据权利要求 2 所述的片状颜料,其中所述第三结合单元源自苯乙烯或甲基丙烯酸甲酯。

4. 根据权利要求 1 所述的片状颜料,其中所述具有氟的氟代可聚合单体为丙烯酸全氟辛基乙酯,并且

所述具有磷酸酯基的可聚合单体为酸式磷酸 2-甲基丙烯酰氧基乙酯或酸式磷酸 2-丙烯酰氧基乙酯。

5. 根据权利要求 1 所述的片状颜料,其中在所述共聚物中,所述第一结合单元的含量在 1 至 40 摩尔%的范围内,所述第二结合单元的含量在 1 至 30 摩尔%的范围内,并且数均分子量在 1000 至 500000 的范围内。

6. 根据权利要求 1 所述的片状颜料,其中所述共聚物为可溶于溶剂的共聚物。

7. 根据权利要求 1 所述的片状颜料,其中所述细粒为氧化铝细粒和 / 或氧化钛细粒。

8. 根据权利要求 1 所述的片状颜料,其中所述片状粒子由铝或铝合金组成。

9. 一种粉末涂料,所述涂料粉末包含:

根据权利要求 1 所述的片状颜料;和

热固性树脂粉末。

10. 一种粉末涂布膜,所述粉末涂布膜是在利用摩擦带电式静电涂布设备涂布根据权利要求 9 所述的粉末涂料之后通过烘焙步骤获得的。

11. 一种涂装制品,所述涂装制品上形成有根据权利要求 10 所述的粉末涂布膜。

12. 一种制备根据权利要求 1 所述的片状颜料的方法,所述方法包括以下步骤:

向所述共聚物可溶于其中的良溶剂加入所述片状粒子和所述共聚物;

通过在所述良溶剂中捏合并混合所述片状粒子和所述共聚物,使所述共聚物吸附到所述片状粒子的表面上;

通过将所述细粒加入到所述良溶剂中,使所述细粒吸附到所述共聚物的表面上;和

通过向所述共聚物不溶于其中的不良溶剂加入所述良溶剂和分散在所述良溶剂中的物质,实现所述共聚物的稳定固定。

片状颜料、含有该片状颜料的粉末涂料、通过使用摩擦带电式静电涂布设备涂布该粉末涂料获得的粉末涂布膜、其上形成膜的涂装制品和制备片状颜料的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及给膜提供高亮度且同时无颜色不均匀性的片状颜料。更具体地，本发明涉及一种片状颜料，所述片状颜料包含包覆层，所述包覆层具有由共聚物制成的最外层，所述共聚物包含源自具有氟的氟代可聚合单体的第一结合单元和源自具有磷酸酯基的可聚合单体的第二结合单元，在所述包覆层上，在插入所述最外层的情况下固定提供摩擦带电特性的细粒。

[0002] 本发明还涉及含有所述片状颜料的粉末涂料。本发明还涉及作为用摩擦带电式静电涂布设备涂布包含片状颜料的粉末涂料的结果表现出无颜色不均匀性外观的粉末涂布膜，以及在其上形成膜的涂装制品。此外，本发明还涉及制备片状颜料的方法。

背景技术

[0003] 在以下诸多工业领域中越来越需要粉末涂料作为不使用有机溶剂的低污染涂料：汽车、家用电器、家具、机床、商用机器、建筑材料、玩具等。然而，当将粉末涂料涂覆在含有片状颜料比如铝颜料的金属涂饰 (finish) 上时，很难使片状颜料与基材平行排列，以致色调变暗并且无法获得足够的金属性。为了克服粉末金属颜料组合物的这个缺点，在各个领域中已经做出了相当多的努力来研究和开发。

[0004] 常规开发的制备粉末金属涂料的方法包括：熔体共混法，即，预先通过熔融法充分地捏合和混合金属片状颜料与树脂或着色颜料，并在其后通过粉碎等将其粉化；干混法，即，将树脂粉末和片状颜料彼此混合并涂布该混合物；使用含有结合在其表面的金属片状颜料的树脂粉末的结合法；等（参见，例如，日本专利公开 51-137725（专利文献 1）、日本专利出版物 57-035214（日本专利公开 50-087426，专利文献 2），日本专利公开 09-071734（专利文献 3）、美国专利 4138511（专利文献 4））。

[0005] 然而，在所述熔体共混法中，所述片状颜料容易地在捏合和混合步骤或随后通过粉碎等调节树脂粉末粒子尺寸的步骤中变形。因此，通过涂布用此方法制备的粉末金属涂料获得的膜的外观不足以令人满意。当在此制备方法中由铝粒子制备金属颜料时，在粉碎步骤中铝的活性表面不利地暴露，从而增加着火、粉尘爆炸等的危险。

[0006] 所述干混法具有金属颜料相对较不易变形这样的优点，然而，当利用使用电晕法（高压强制带电法）的静电涂布来涂布粉末涂料时，在涂布中必须使金属颜料带电，因此如果采用这样的金属颜料如铝粒子作为金属颜料时，必须预先用树脂包覆所述金属颜料的表面。此外，由于金属颜料和树脂粉末之间不同的带电率，在涂布时树脂粉末和金属颜料容易彼此分离。因此，在涂布之前和之后金属颜料在粉末涂料中的含量改变，并因此当回收并使用涂料时色调如此改变，以致再循环该涂料实际上是不可能的。

[0007] 电晕法为这样的带电方法，其中使通过电极附近的空气带电，发生从带电空气到树脂粉末或颜料粒子的电荷转移，并因而使树脂粉末或颜料粒子带电。通常，从空气到粉末

涂料的电荷转移低于 1%，并且带电粉末涂料和大量带有相同导电性类型电荷（通常负电荷）的空气到达将被涂装的板。这里，在粉末金属涂料的情况下，产生这样的现象：归因于由带有相同导电性类型的电荷的风产生的静电斥力，已经经过静电沉积的片状颜料被部分吹走，并因此膜在烘焙后遭受颜色不均匀。此外，在其中以电晕法涂布干混金属颜料的一个实例中，虽然程度可能不同，但是喷溅的问题是不可避免的。

[0008] 同时，可以使用另一种摩擦带电类型（也称为摩擦类型）的涂布方法作为静电粉末涂布的方法。在摩擦带电中，与电晕法不同，树脂粉末或颜料粒子彼此直接摩擦而带电，所以没有带电空气产生。因此，在涂布含有金属颜料的干混粉末涂料中，不产生颜色不均匀性。此外，因为不存在高压电极，也不太可能发生喷溅。然而，摩擦带电通过将树脂粉末或颜料粒子彼此摩擦而实现带电，并因此也具有只能使用具有摩擦带电特性（材料通过摩擦带电的特性；也称为摩擦特性）的原料这样的缺点。在将带正电荷试剂作为添加剂加到粉末涂料中后，摩擦带电特性差的原料可以用于摩擦带电式涂布。通常，使用氧化铝细粒（比如氧化铝的气凝胶）、氧化钛等，然而，还有即使在加入带正电荷试剂后也不能具有足以用于涂布的摩擦带电特性的原料，并且这样的原料不能用于摩擦带电式涂布。

[0009] 除了熔体共混法和干混法以外，还可以使用其中将片状颜料结合到树脂粉末的结合法。用刷光剂 (brush polisher) 将金属颜料粘附到树脂粉末表面的方法、通过使树脂粉末与分散介质比如被金属颜料覆盖的氧化铝球接触，将金属颜料转移并结合到树脂粉末的方法等已经常规地被提出作为结合方法。然而，近来，似乎下列两种方法通常是确立的。一种是通过使用三维回转式混料器等，在所述粉末涂料树脂的熔点附近的温度将粉末涂料树脂和金属颜料分散而熔接 (heat sealing) 粉末涂料树脂和金属颜料的方法 (H. Groebl, " Farbe und Lacke, " 80,930(1974))。另一种方法是使用粘合剂将粉末涂料树脂和金属颜料彼此结合的方法，其中将它们分散在分散罐中干混，其后在继续搅拌和分散的同时将粘合剂溶液喷雾，随后通过在分散罐中产生真空将粘合剂溶剂蒸馏（参见 W002/094950(专利文献 5)）。这些方法的优点在于膜中金属颜料的引入率稳定、不太可能有颜色不均匀性、并且在未粘附在基材上的情况下回收的粉末涂料可以再使用。

[0010] 然而，使用熔接法极难在大规模生产设备中均匀和一致地加热粉末并因此其中温度过高的局部部分中的树脂熔融并发生阻塞。因此难以操作。即，难以将全部金属颜料结合到树脂粉末，并且因此还残留大量的没有结合到树脂粉末的金属颜料的自由粒子。

[0011] 如果金属颜料的自由粒子的量增加，则当回收使用涂料时由于结合效率的不同在树脂粉末和金属颜料之间的共混比率改变，并且如在干混法中该涂料在回收后不能再利用。当采用金属颜料比如铝粒子等作为金属颜料时，由于大量的自由金属颜料也增加着火、粉尘爆炸等的危险。

[0012] 在任何情况下，虽然在回收和再使用未沉积在基材上的涂料以及改善颜色不均匀性的意义上结合法是优异的方法，但是从足够的金属性的观点来看，其相当于干混法，尽管其优于熔体共混法。结合法最大的缺点是成本。任何属于结合法的方法都是从干混开始的方法，并且当在成本方面结合法与干混比较时，每一项用于该方法的费用都导致成本增加。

[0013] 从改善金属性的观点看，还公开了涉及具有被含磷酸酯基化合物覆盖的表面的鳞状铝的技术（参见，例如，日本专利公开 2001-029877(专利文献 6)）。然而，以上描述含磷酸酯基的不饱和单体和苯乙烯的文件还陈述了含羟基的不饱和单体是必需的。羟基的质子

也为活泼质子,并且发生复杂的链转移反应,不能获得产生的聚合物组成的重现性等,并且当在含磷酸酯基的不饱和单体与含羟基的不饱和单体同时存在下进行聚合时性能变得不稳定,这归因于在两种性质不同的活泼质子存在下的聚合。此外,此文件未记载氟代单体。

[0014] 此外,虽然以上文件描述了含磷酸酯基的不饱和单体和作为氟代单体的(甲基)丙烯酸全氟环己酯的聚合物,但是它是通过将聚合粒子用该文件中描述的大分子分散稳定剂分散而制备的分散体,并且聚合物没有溶解在溶液中。当用这样的分散体进行覆盖时,在覆盖过程中,不管胶束粒子聚集在鳞状铝上以覆盖所述鳞状铝还是胶束发生破裂而形成膜,吸附的大分子分散稳定剂层都形成最外层,并因此本发明的效果被所述大分子分散稳定剂显著地影响。

[0015] 为了解决这些问题,本发明人发明了采用具有被分子中含有烷基氟基团的氟树脂覆盖的表面的铝片状颜料的方法,并且提交了专利申请(参见,例如,日本专利公开 2003-213157(专利文献 7))。通过利用烷基氟基团对其它基材的低亲和势使所述铝片状颜料在膜的表面浮起(float),此方法可以实现铝片状颜料与基材的平行排列,并且实现了优异的金属性,尽管是粉末涂布。

[0016] 另一方面,由于烷基氟基团对其它基材的亲势低,粘附性是如此不利地差,以致于当涂布外涂层清漆(overcoat clear)时外涂层趋向于剥落,或者当用相同的涂料修补膜的裂纹等时修补层趋向于剥落。

[0017] 作为为了解决此问题而进行的更深入研究的结果,本发明人已发现,适用于粉末涂料并对膜提供高亮度并提供良好的粘附性的片状颜料可以通过用包覆层覆盖片状粒子的表面获得,所述包覆层具有含有共聚物的树脂组合物,所述共聚物包含源自具有氟烷基的氟代可聚合单体的结合单元和源自具有磷酸酯基的可聚合单体的结合单元,并且本发明人提交了专利申请(参见 W02005/007755(专利文献 8))。根据本发明,在粉末涂布中也可以获得与溶剂基或水基涂料同样足够的金属性。

[0018] 然而,只要利用电晕法涂布通过干混法制备的粉末涂料,即使如这样优异的颜料也不能解决上述对于电晕所特有的问题,并且产生颜色不均匀性。

[0019] 专利文献 1:日本专利公开 51-137725

[0020] 专利文献 2:日本专利公布 57-035214

[0021] 专利文献 3:日本专利公开 09-071734

[0022] 专利文献 4:美国专利 4,138,511 的说明书

[0023] 专利文献 5:W002/094950

[0024] 专利文献 6:日本专利公开 2001-029877

[0025] 专利文献 7:日本专利公开 2003-213157

[0026] 专利文献 8:W02005/007755

发明内容

[0027] 本发明所要解决的问题

[0028] 在根据以上专利文献 8 的发明中,检查是否观察到摩擦带电特性。作为结果,没有观察到足够的摩擦带电特性并且不能获得优选的膜。这里,为了提供摩擦带电特性的目的而简单地根据专利文献 8 的粉末涂料加入氧化铝细粒没有成功地产生足以用于涂布的

摩擦带电特性。

[0029] 之所以如上加入带正电荷试剂比如氧化铝细粒没有成功地产生摩擦带电特性的原因似乎如下。具体地,日本专利公开 9-310034 在第 0009 段中描述如下:“为了将氧化铝细粒粘附在粉末粒子的表面,所述粉末粒子和所述氧化铝细粒应只在混合机比如由 Mitsui Miike Machinery Co., Ltd. 制造的亨舍尔混合机 (Henschel mixer)、由 Kawata Corporation 制造的超级混合机、V 型混合器和锥形混合器等中干混。注意到所述氧化铝细粒只可以使用干混机粘附到粉末粒子的表面,或者氧化铝细粒可以部分地包埋在粉末粒子的表面中并牢固地粘附到粉末粒子的表面。为了将氧化铝细粒部分地包埋在所述粉末粒子的表面中并将其牢固粘附到粉末粒子的表面,可以使用在通过对粉末粒子和氧化铝细粒的混合物施加冲击力和压缩力来热软化粉末粒子的同时,牢固粘附氧化铝细粒的表面转化装置 (surfacereformer)”。

[0030] 如从以上说明清楚可见,通过摩擦而带电的是带正电荷试剂,并且带正电荷试剂所粘附的粒子将起带电粒子的作用。另一方面,如果带正电荷试剂没有粘附而是脱落,即使加入带正电荷试剂(在此情况下为氧化铝细粒)也不能获得摩擦带电特性。因此,将带正电荷试剂包埋在粒子表面中并牢固地粘附到粒子表面的努力甚至是以新的附加步骤为代价来进行的。然而,当通过对作为高亮度颜料的片状颜料施加冲击力和压缩力来将氧化铝细粒包埋并牢固地粘附时,该片状颜料变形并且高亮度丧失。还可以通过使用通常使用的粘合剂比如硅烷偶联剂的方法将氧化铝细粒结合到片状粒子的表面,然而,使用这样的粘合剂将导致片状粒子粘连或聚集,而这是不优选的。必然地,采用这样的方法导致工业成本的增加。因此,未知的是将带电试剂比如氧化铝细粒粘附到片状粒子的表面,并且基本上认为粘附带电试剂是不可能的。

[0031] 在同时实现使用廉价的干混法进行制备以及有助于优异的设计的高亮度和均匀性(抑制颜色不均匀性)的尝试中,可以基于专利文献 8 在某种程度上实现前者,然而,除非可以进行摩擦带电涂布,否则难以实现后者。即,为了实现高亮度和均匀性(抑制颜色不均匀性)两者,有必要对专利文献 8 中的粉末涂料提供摩擦带电特性,并且强烈需要对其进行开发。

[0032] 因此,本发明的主要目的是提供一种片状颜料,其适合在以低成本制备的干混粉末涂料中使用,提供具有优异的金属性和高亮度的膜,并且还具有抑制的颜色不均匀性和稳定的摩擦带电特性。

[0033] 另外,本发明的另一个目的是提供一种粉末涂料,所述粉末涂料提供具有优异的金属性和高亮度的膜,并且进一步具有稳定的摩擦带电特性。

[0034] 此外,本发明的又一个目的是提供:作为使用摩擦带电式静电涂布设备涂布含有片状颜料的粉末涂料的结果,没有颜色不均匀性,具有优异的金属性和高亮度的粉末涂布膜;以及在其上形成所述膜的涂装制品。

[0035] 解决问题的手段

[0036] 为了解决以上问题,本发明人已经对覆盖用作金属颜料基体 (base) 粒子的片状粒子的表面的树脂组合物的组成研究了各种设计,并进行了深入的研究和开发。

[0037] 作为结果,本发明人已经发现,通过用含有共聚物的包覆层覆盖片状粒子的表面并且在插入所述包覆层的情况下固定特定的细粒,可以获得适用于粉末涂料、提供具有高

亮度的膜并且进一步提供摩擦带电特性的片状颜料,所述共聚物包含源自具有氟的氟代可聚合单体的结合单元和源自具有磷酸酯基的可聚合单体的结合单元。此外,本发明人已经发现,通过使用摩擦带电式静电涂布设备涂布含有这样的片状颜料的粉末涂料,可以获得无颜色不均匀性、具有优异的金属性和高亮度的粉末涂布膜和涂装制品,并且完成本发明。

[0038] 即,根据本发明的片状颜料包含片状粒子、覆盖所述片状粒子表面的单层或多层包覆层和细粒,所述包覆层的最外层包含共聚物,所述共聚物包含一种或多种源自具有氟的氟代可聚合单体的第一结合单元,和一种或多种源自具有磷酸酯基的可聚合单体的第二结合单元,并且在插入所述最外层的情况下固定所述细粒,并且该细粒具有对片状颜料提供摩擦带电特性的特性。

[0039] 这里,所述共聚物可以为包含所述第一结合单元、所述第二结合单元和另外一种或多种源自可聚合单体的第三结合单元的共聚物。

[0040] 另外,所述第三结合单元可以源自苯乙烯或甲基丙烯酸甲酯。此外,所述具有氟的氟代可聚合单体可以为丙烯酸全氟辛基乙酯,并且所述具有磷酸酯基的可聚合单体可以为酸式磷酸 2- 甲基丙烯酰氧基乙酯或酸式磷酸 2- 丙烯酰氧基乙酯。

[0041] 此外,在共聚物中,第一结合单元的含量可以在 1 至 40 摩尔%的范围内,第二结合单元的含量可以在 1 至 30 摩尔%的范围内,并且数均分子量可以在 1000 至 500000 的范围内。

[0042] 此共聚物可以为可溶于溶剂的共聚物。

[0043] 在根据本发明的片状颜料中,提供摩擦带电特性的细粒可以为氧化铝细粒和 / 或氧化钛细粒。

[0044] 被固定到根据本发明的片状颜料上的提供摩擦带电特性的细粒可以具有在 5nm 至 1 μ m 的范围内的平均粒子尺寸,并且可以相对于片状粒子以 0.1 至 10 质量%的范围将其固定。

[0045] 所述片状粒子可以由铝或铝合金组成的片状粒子。

[0046] 同时,根据本发明的粉末涂料是含有所述片状颜料和热固性树脂粉末的粉末涂料。

[0047] 在使用摩擦带电式静电涂布设备涂布所述粉末涂料后,通过烘焙步骤获得根据本发明的粉末涂布膜和具有在其上形成的膜的涂装制品。

[0048] 另外,根据本发明的制备所述片状颜料的方法包括下列步骤:向所述共聚物可溶于其中的良溶剂加入所述片状粒子和所述共聚物;通过在所述良溶剂中捏合并混合所述片状粒子和所述共聚物,使所述共聚物吸附到所述片状粒子的表面上;通过将所述细粒加入到所述良溶剂中,使所述细粒吸附到所述共聚物的表面上;和通过将所述良溶剂与分散在其中的物质一起加入到所述共聚物不溶于其中的不良溶剂中,实现所述共聚物的稳定固定。

[0049] 发明效果

[0050] 在具有上述结构的条件下,根据本发明的片状颜料为适用于粉末涂料、对膜提供优异的金属性和高亮度、并进一步提供稳定的摩擦带电特性以及抑制颜色不均匀性的片状颜料。

[0051] 此外,根据本发明的粉末涂料为对膜提供优异的金属性和高亮度、进一步提供优

异的粘附性、并进一步提供稳定的摩擦带电特性以及抑制颜色不均匀性的粉末涂料。

[0052] 根据本发明的粉末涂布膜和在其上形成该膜的涂装制品是在使用摩擦带电式静电涂布设备涂布粉末涂料后通过烘焙步骤获得的,并且它们分别为具有优异的金属性和高亮度的无颜色不均匀性的膜和在其上形成该膜的涂装制品。

[0053] 本发明的上述和其它的目的、特征、方面和优点将通过以下本发明的详细说明变得更明显。

[0054] 附图简述

[0055] 图 1 为通过对根据本发明的片状颜料的表面进行拍照而获得的电子显微照片。

[0056] 图 2 为通过对根据比较例的片状颜料的表面进行拍照而获得的电子显微照片。

[0057] 图 3 为通过对将氧化铝气凝胶干混在根据比较例的片状颜料中的状态进行拍照而获得的电子显微照片。

[0058] 图 4 为通过对将氧化铝气凝胶干混在根据另一个比较例的片状颜料中的状态进行拍照而获得的电子显微照片。

[0059] 本发明的最佳实施方式

[0060] 本发明将在以下进行更详细的描述。

[0061] < 片状颜料 >

[0062] 根据本发明的片状颜料包含片状粒子、覆盖所述片状粒子表面的单层或多层包覆层和细粒,所述包覆层的最外层包含共聚物,所述共聚物包含一种或多种源自具有氟的氟代可聚合单体的第一结合单元和一种或多种源自具有磷酸酯基的可聚合单体的第二结合单元,并且在插入所述最外层的情况下固定细粒,并且该细粒具有对片状颜料提供摩擦带电特性的特性。每种组分将在下文中进行描述。

[0063] < 片状粒子 >

[0064] 常规已知的作为用于片状颜料基体粒子的片状粒子可以被用作本发明采用的片状粒子而没有特别的限制。实例包括铝、锌、铜、青铜、镍、钛、不锈钢等的金属薄片,及其合金薄片,并且非金属薄片的实例包括珍珠云母、透明珍珠云母、着色云母、干涉云母等。

[0065] 在这些片状粒子中,具有优异的金属光泽、廉价以及由于它们的小比重而易于处理的铝薄片或铝合金薄片是特别适合的。即,由铝或铝合金组成的粒子特别优选作为用于本发明的片状粒子。

[0066] 用于本发明的片状粒子具有通常优选约 1 至 100 μm 并且更优选 3 至 60 μm 的平均粒子尺寸。所述片状粒子具有通常优选约 0.01 至 5 μm 并且更优选 0.02 至 2 μm 的平均厚度。

[0067] 当平均粒子尺寸超过 100 μm 时,该片状粒子趋向于从膜的表面伸出,并且涂覆表面的平滑性或清晰度(sharpness)趋向于是低的。当平均粒子尺寸小于 1 μm 时,金属性或亮度趋向于是低的。另一方面,当平均厚度超过 5 μm 时,涂覆表面的平滑性或清晰度趋向于是低的并且制备成本可能增加。当平均厚度小于 0.01 μm 时,不仅强度趋向于更低,而且在制备过程中的加工也可能变得困难。

[0068] 通过由粒子尺寸分布计算体积平均值获得片状粒子的平均粒子尺寸,所述粒子尺寸分布是用已知的粒子尺寸分布测量方法比如激光衍射法、微孔筛法、库尔特粒度仪法等测量的。平均厚度由片状粒子的覆盖性能和密度计算。

[0069] 另外,在使用铝薄片(由铝组成的片状粒子)作为本发明中的片状粒子时,铝薄片可以通过任何制备方法获得而没有特别地限制。例如,铝薄片可以通过使用球磨机等干磨或湿磨雾化铝粉末的方法获得。在研磨中加入的研磨剂可以被吸附到通过这样的方法获得的铝薄片的表面。研磨剂的实例包括脂族酸(油酸或硬脂酸)、脂族胺、脂族酰胺、脂族醇、酯类化合物等。此研磨剂具有抑制铝薄片表面的不必要的氧化并改善光泽的效果。相对于100质量份的铝薄片,吸附量优选小于2质量份。如果吸附量等于或大于2质量份,则表面光泽可能降低。

[0070] 为了提供具有各种颜色的用于本发明的片状粒子,可以将各种着色剂或着色颜料粘附在所述片状粒子的表面。

[0071] 虽然不对着色剂或着色颜料进行特别的限制,但是所述着色剂或着色颜料的实例包括喹吖啶酮、二酮基吡咯并吡咯、异二氢吲哚酮、蒽蒽酮、花、紫环酮(perylene)、蒽醌、二噁嗪、苯并咪唑酮、三苯基甲烷喹酞酮(triphenylmethane quinophthalone)、蒽噻啶、铬黄、酞菁、酞菁卤化物、偶氮颜料(偶氮甲碱金属络合物、缩合偶氮等)、氧化钛、炭黑、氧化铁、铜酞菁、缩合多环类颜料等。

[0072] 虽然对将着色剂或着色颜料粘附到用于本发明的片状粒子的方法不进行特别的限制,但是通过用分散剂将着色颜料覆盖、然后在非极性溶剂中搅拌并混合着色颜料与片状粒子而将着色颜料粘附到片状粒子的方法是优选的。

[0073] 下列各项优选用作以上的分散剂:芳族羧酸比如苯甲酸、苯甲酸乙烯酯、水杨酸、邻氨基苯甲酸、间氨基苯甲酸、对氨基苯甲酸、3-氨基-4-甲基苯甲酸、3,4-二氨基苯甲酸、对氨基水杨酸、1-萘甲酸、2-萘甲酸、环烷酸、3-氨基-2-萘甲酸、肉桂酸或氨基肉桂酸;氨基化合物比如1,2-乙二胺、1,3-丙二胺、1,4-丁二胺、1,5-戊二胺、1,6-己二胺、1,7-二氨基庚烷、1,8-二氨基辛烷、1,10-二氨基癸烷、1,12-二氨基十二烷(1,12-deaminododecane)、邻苯二胺、间苯二胺、对苯二胺、1,8-二氨基萘、1,2-二氨基环己烷、硬脂基丙二胺、N-β-(氨乙基)-γ-氨丙基三甲氧基硅烷或N-β-(氨乙基)-γ-氨丙基甲基二甲氧基硅烷;铝;或钛螯合物化合物。

[0074] 类似地,为了提供用于本发明的各种颜色的片状粒子,可以在所述片状粒子的表面上形成干涉膜等。虽然对其方法不进行特别的限制,但是例如,为了在金属薄片的各个粒子表面形成光干涉性氧化物膜,通过在具有控制氧含量的气氛中将金属薄片加热至约300至700℃而在表面上形成烘干膜的方法、或者用过渡金属等的氧化物的前体覆盖片状金属颜料并将其热分解的方法是优选的。

[0075] 用于本发明的片状粒子可以由下列各项单独或至少两种的组合、或者与前述金属薄片组合组成:云母、表面着色云母、玻璃薄片、表面着色玻璃薄片、珍珠、氧化铝薄片、着色氧化铝薄片、二氧化硅薄片、着色二氧化硅薄片、氧化铁薄片、石墨薄片、全息摄影颜料薄片和由胆甾醇型液晶聚合物组成的片状颜料。

[0076] <包覆层>

[0077] 根据本发明的包覆层覆盖以上片状粒子的表面,并且其可以由单层或多层形成。所述包覆层的最外层的特征在于含有共聚物,所述共聚物包含一种或多种源自具有氟的氟代可聚合单体的第一结合单元和一种或多种源自具有磷酸酯基的可聚合单体的第二结合单元。这里,所述最外层是形成包覆层表面的层,并且在其中包覆层由单层形成的实例中,

该层起最外层的作用。

[0078] 另一方面,当包覆层由多个层构成时,只要最外层具有以上的结构,就可以包括作为其它层(除最外层以外的层)的各种层。例如,为了提供用于本发明的具有耐化学品性、耐水性或耐候性的片状粒子,如果必要,可以在最外层和片状粒子之间(优选片状粒子的表面)之间形成另外的树脂层。虽然对其方法不进行特别的限制,但是以下方法是优选的:通过将可聚合单体加到通过将片状粒子分散在有机溶剂中而制备的浆液中,并在惰性气氛中加热浆液的同时加入聚合引发剂比如偶氮二异丁腈或过氧化苯甲酰,使单体聚合并将聚合物沉积在金属薄片表面。

[0079] 例如丙烯酸、甲基丙烯酸、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸-2-乙基己酯、丙烯酸月桂酯、丙烯酸硬脂酯、丙烯酸环己酯、丙烯酸-2-羟乙酯、丙烯酸-2-羟丁酯、丙烯酸-2-甲氧基乙酯、丙烯酸-2-二乙基氨基乙酯、甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸辛酯、1,4-丁二醇二丙烯酸酯、1,6-己二醇二丙烯酸酯、1,9-壬二醇二丙烯酸酯、新戊二醇二丙烯酸酯、三丙二醇二丙烯酸酯、四甘醇二丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、四羟甲基甲烷四丙烯酸酯、季戊四醇三丙烯酸酯、磷酸三丙烯酸酐氧基乙酯、双三羟甲基丙烷四丙烯酸酯、苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、乙烯基甲苯、二乙烯基苯、丙烯腈、甲基丙烯腈、乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、马来酸、巴豆酸、衣康酸、聚丁二烯、亚麻籽油、豆油、环氧化豆油、环氧化聚丁二烯、环己烯乙烯基一氧化物、二乙烯基苯一氧化物等可以被用作上述可聚合单体。

[0080] <最外层>

[0081] 根据本发明的包覆层的最外层的特征在于含有共聚物,所述共聚物包含一种或多种源自具有氟的氟代可聚合单体的第一结合单元,和一种或多种源自具有磷酸酯基的可聚合单体的第二结合单元。这里,表示为本发明中的第一结合单元或第二结合单元的“结合单元”为形成聚合物比如共聚物的重复单元,并且其为源自各种单体的组成单元。另外,“一种或多种第一结合单元”是指一种或两种以上包含在共聚物中的源自具有氟的氟代可聚合单体的结合单元(即,所述共聚物通过使用一种或两种以上的具有氟的氟代可聚合单体形成),并且“一种或多种第二结合单元”是指一种或两种以上包含在共聚物中的源自具有磷酸酯基的可聚合单体的结合单元(即,所述共聚物通过使用一种或两种以上的具有磷酸酯基的可聚合单体形成)。

[0082] 根据本发明的包覆层的最外层可以只由这样的共聚物组成或者可以含有其它组分,只要它们没有不利地影响本发明的效果即可。

[0083] <第一结合单元>

[0084] 构成包含在本发明的最外层中的共聚物的第一结合单元源自含有氟的氟代可聚合单体。这里,第一结合单元通过其对其它物质的差的亲和势(归因于具有氟的氟代可聚合单体),起到使此共聚物被吸附在其上的片状粒子(即,被此共聚物覆盖的片状粒子)在膜的表面浮起的作用。根据此效果,片状颜料可以与基材平行排列,从而获得优异的金属性。

[0085] 这里,所述具有氟的氟代可聚合单体为能够缩聚或加聚(自由基聚合、阴离子聚合、阳离子聚合或开环聚合)的单体,并且氟被包含在作为聚合结果获得的共聚物分子中。氟可以包含在主链中或在侧链中,并且对其存在的位置不进行特别限制。

[0086] 另外,这样的具有氟的氟代可聚合单体可以为环状可聚合单体或具有直链的可聚

合单体。

[0087] 提供主链中具有氟的共聚物的氟代可聚合单体的实例包括：四氟乙烯、三氟氯乙烯、偏二氯乙烯、氟乙烯、六氟丙烯、六氟环氧丙烷等。

[0088] 同时，提供在侧链中含有氟的共聚物的氟代可聚合单体的实例包括全氟烷基醇的甲基丙烯酸酯或丙烯酸酯或全氟烷基乙烯基醚，并且其具体的实例包括甲基丙烯酸三氟乙酯、甲基丙烯酸 2,2,3,3-四氟丙酯、甲基丙烯酸 2,2,3,4,4,4-六氟丁酯、甲基丙烯酸全氟辛基乙酯、丙烯酸三氟乙酯、丙烯酸 2,2,3,3-四氟丙酯、丙烯酸 2,2,3,4,4,4-六氟丁酯、丙烯酸全氟辛基乙酯、全氟丙基乙烯基醚等，然而，本发明不限于此。

[0089] 本发明中，在以上具有氟的氟代聚合单体中，特别优选使用丙烯酸全氟辛基乙酯。作为用于具有氟的氟代可聚合单体的原料， $C_8F_{17}CH_2CH_2OH$ 多数是可商购的（例如，大量地用于表面活性剂工业中），因此在含氟化合物中，其可以容易地获得并相对廉价。具有 C8（碳数 8）作为全氟烷基长度的物质趋向于表现充分的疏水和疏油性质并且便于处理，并因此它多数是可商购的。尽管全氟烷基短，仍然能够实现本发明的效果，然而，疏水和疏油性质弱并且使片状粒子在膜表面浮起的作用变得更弱。备选地，当全氟烷基太长时，全氟基团形成微晶，这引起关于生产效率的问题，比如在溶剂中的溶解度差。

[0090] < 第二结合单元 >

[0091] 构成包含在本发明的最外层中的共聚物的第二结合单元源自具有磷酸酯基的可聚合单体。这里，通过磷酸酯基的优异的吸附性，所述第二结合单元起到使该共聚物吸附到片状粒子的作用。另外，由于此磷酸酯基被吸附到提供摩擦带电特性的细粒（将随后描述），可以在插入此最外层的情况下将所述提供摩擦带电特性的细粒固定到所述片状粒子上。注意到的是所述磷酸酯基表现出对片状粒子的优异的吸附性是指该片状粒子可以通过吸附被共聚物覆盖，并且与常规的聚合树脂包覆方法相比，不必对将被覆盖的每种片状粒子都使用长的反应时间或复杂的聚合方法。因此，可以提供在工业生产方面有利的方法。当然，可以通过与常规实例中相同的聚合树脂包覆方法用共聚物直接覆盖所述片状粒子。

[0092] 这里，具有磷酸酯基的可聚合单体为能够缩聚或加聚（自由基聚合、阴离子聚合、或阳离子聚合）的单体，并且由其聚合所得的共聚物分子含有磷酸酯基。

[0093] 这样的具有磷酸酯基的可聚合单体的实例包括在同一分子中具有至少一个聚合不饱和键和至少一个磷酸酯基的化合物。更具体地，酸式磷酸（甲基）丙烯酰氧基烷基酯比如酸式磷酸 2-甲基丙烯酰氧基乙酯、酸式磷酸 2-丙烯酰氧基乙酯、酸式磷酸 2-丙烯酰氧基丙酯、酸式磷酸 2-甲基丙烯酰氧基丙酯、酸式磷酸 10-丙烯酰氧基癸酯或酸式磷酸 10-甲基丙烯酰氧基癸酯是优选的（烷基链：碳数 2 至 20）。此外，（甲基）丙烯酸缩水甘油酯和磷酸单烷基（碳数 1 至 20）酯的等摩尔加合物也可以被用作含磷酸酯基的不饱和单体。然而，具有磷酸酯基的可聚合单体不限于此。

[0094] 本发明中，在如以上具有磷酸酯基的可聚合单体中，可以特别使用酸式磷酸 2-甲基丙烯酰氧基乙酯或酸式磷酸 2-丙烯酰氧基乙酯。关于磷酸酯，难以合成严格地只由单酯组成的简单物质并且磷酸酯通常包含二酯作为杂质。在可聚合单体的情况下，二酯起交联剂的作用并且妨碍溶解性，这不是优选的。作为工业产品，具有简单化学结构的化合物的单酯纯度相对较高，并且上述单体满足这样的条件。鉴于与丙烯酸全氟辛基乙酯（其为氟代可聚合单体）的组合，考虑到聚合中的均匀性，可聚合特性相似的单体是有利的，在此意义

上,聚合活性部位相同的(甲基)丙烯酸脂是优选的。

[0095] < 第三结合单元 >

[0096] 以上的共聚物可以包括以上的第一结合单元和以上的第二结合单元,以及另外一种或多种源自可聚合单体的第三结合单元。

[0097] 为了改善所述共聚物在溶剂中的溶解性,优选含有这样的第三结合单元。之前描述的磷酸酯基中提供的 OH 的质子是活性质子,其在自由基聚合之后似乎可以非常容易链转移。因此,如果没有构成该第三结合单元的可聚合单体存在,则自由基生长端基(radical growth terminals)容易链转移至已聚合共聚物的磷酸酯基而形成三维交联,这导致不溶性。虽然通过采用不同于自由基聚合的聚合比如离子聚合将解决此问题,但是考虑到聚合的简单性,自由基聚合是优选的。

[0098] 在自由基聚合中没有上述构成第三结合单元的可聚合单体共存的情况下抑制不溶解是不切实际的,这是因为单体浓度在聚合中必须被极度降低并且产率也极度降低。利用构成这样的第三结合单元的可聚合单体以便获得即使在自由基聚合中也不溶的共聚物,由此也达到实际尚可的产率。

[0099] 加入这样的构成所述第三结合单元的可聚合单体的目的是防止由如上所述的交联引起的不溶解,并且类似于构成第一结合单元和第二结合单元的单体,所述可聚合单体优选为在一个分子中仅具有一个聚合活性部位的单体(单官能单体)。

[0100] 满足这样条件的单体的实例包括乙烯、丙烯、丁烯、异丁烯、氯乙烯、溴乙烯、偏二氯乙烯、丙烯腈、甲基丙烯腈、偏二氰乙烯、乙酸乙烯酯、丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸、甲基丙烯酸、苯乙烯、丙烯酰胺、甲基乙烯基酮、苯基乙烯基酮、甲基乙烯基醚、苯基乙烯基醚、苯基乙烯基硫醚、N- 乙烯基吡咯烷酮、N- 乙烯基咔唑等,然而,本发明不限于此。

[0101] 在以上示例的单体中,选择苯乙烯或甲基丙烯酸甲酯是优选的。即,所述第三结合单元优选源自苯乙烯或甲基丙烯酸甲酯。如将在后面描述的,在实现将共聚物稳定地固定在片状粒子表面上的过程中,首先在良溶剂中使共聚物吸附到片状粒子的表面,然后将含有吸附了共聚物的片状粒子的浆液分散在不良溶剂中。另一方面,痕量的良溶剂可能残留在不良溶剂中,并且在此情况下,痕量的良溶剂渗透到共聚物的聚合物链中并起一种增塑剂的作用,这可能导致共聚物的 Tg(玻璃化转变点)降低。如果共聚物的 Tg 像这样降低,在所得片状颜料的表面表现出所谓的粘附性,并且该片状颜料可能彼此粘附并聚集。如果在本发明中以上的第三结合单元源自苯乙烯或甲基丙烯酸甲酯,含有这些单体的均聚物具有高的 Tg。因此,在共聚物中包含苯乙烯和甲基丙烯酸甲酯中的至少一种的实例中,如果在还存在痕量的良溶剂这样的条件下,由于良溶剂作为增塑剂的作用, Tg 降低(虽然根据本发明的制备方法将在后面描述,但是此情况将出现在该方法中),则由此相对较少地表现出粘性并且可以减少片状颜料的彼此粘附和聚集。

[0102] 在发生自由基聚合并且使用构成第三结合单元的可聚合单体的前提下,优选地,上述共聚物含有在 1 至 40 摩尔%范围内的以上第一结合单元和在 1 至 30 摩尔%范围内的以上第二结合单元,并且该共聚物具有在 1000 至 500000 范围内的数均分子量。注意的是所述第一结合单元和第二结合单元的含量可以被分别视为具有氟的氟代可聚合单体和具有磷酸酯基的可聚合单体的含量。

[0103] 关于以上每个含量,如果所述含量超过上限,则通过聚合获得的共聚物趋向于变

得不可溶。同时,如果所述含量不满足下限,则膜的外观比如金属性或亮度趋向于显著地降低。另外,如果以上的数均分子量小于 1000,则吸附性降低,从而显著地降低膜的金属性。如果该数均分子量超过 500000,则完成包覆处理的片状颜料在分散到不良溶剂中时趋向于聚集,这作为粉末涂布颜料是不适宜的。

[0104] < 共聚物的特性等 >

[0105] 当本发明中的共聚物作为表面处理剂通过吸附覆盖片状粒子的表面时,其适宜地可溶于溶剂中。因此,具有氟的氟代可聚合单体和具有磷酸酯基的可聚合单体各自优选为在一个分子中仅具有一个聚合活性部位的单体(单官能单体),并且所获得的共聚物适宜地为线型骨架聚合物(非三维交联的聚合物)。

[0106] 当多个聚合活性部位存在时,单体通常三维交联并且其变得不溶于所有的溶剂中。即使当多个聚合活性部位存在时,在其摩尔分数极低的条件下,单体也变为支化骨架聚合物,并且在此情况下该聚合物可溶于其中的溶剂是可用的。在那种情况下,所述单体可以用于本发明。

[0107] 在根据本发明的共聚物中,不对聚合物骨架结构比如线型结构或支化结构进行特别的限制,并且仅必要的是存在该共聚物可溶于其中的溶剂。不对所述溶剂进行特别的限制,只要该溶剂不影响将被处理的片状粒子即可。

[0108] 在根据本发明的共聚物中,从改善在溶剂中的溶解性的观点看,特别优选这样的结构:存在具有氟的取代基作为第一结合单元中的侧链,并且存在磷酸酯基作为第二结合单元中的侧链。

[0109] < 合成共聚物的方法 >

[0110] 虽然为了合成形成本发明中的包覆层的最外层的共聚物,可以将上述单体共聚合,但是不对聚合方法进行特别的限制。虽然所述聚合方法的实例包括加聚(自由基聚合、阳离子聚合、阴离子聚合或开环聚合)或缩聚,但是自由基聚合是优选的,这是因为其可以容易地实现。虽然自由基聚合包括各种技术比如本体聚合、溶液聚合和乳液聚合,但是在本发明中不对这样的技术进行限制。

[0111] 然而本发明中的共聚物当其作为表面处理剂通过吸附覆盖片状粒子的表面时必须可溶于溶剂中,并且从这个观点看,推荐均匀溶液聚合。为了进一步详细地说明本发明,将在下文中通过举例的方式描述还包括构成第三结合单元的可聚合单体的自由基均匀溶液聚合。

[0112] 首先,在采用均匀溶液聚合的前提下,可以被用于聚合的溶剂应该仅为能够溶解所有类型的使用的单体和产生的共聚物的溶剂,并且不对所述溶剂进行特别的限制。通常,具有磷酸酯基的可聚合单体具有高的极性,因此其不易于溶解在非极性溶剂中。因此,酮类比如丙酮、甲基乙基酮和环己酮,酯类比如乙酸乙酯和乙酸甲酯,以及碳数不多于 4 的醇是优选的,然而本发明不特别限于此。根据聚合溶液中的单体浓度,溶剂的用量优选相当于 5 至 50 质量%。如果所述用量小于 5 质量%,则共聚物产率极端地降低,而如果该用量超过 50 质量%,则共聚物胶凝化并容易变得不溶。

[0113] 不对聚合引发剂进行特别的限制,只要该聚合引发剂可溶于以上所选的溶剂中即可。虽然所述聚合引发剂的实例包括偶氮二异丁腈(AIBN)、过氧化苯甲酰(BPO)和氢过氧化枯烯,但是本发明不限于此。

[0114] 也不对用量进行特别的限制,然而,所述用量优选在 0.1 至 10 质量%的范围内。如果该用量少于 0.1 质量%,则共聚物产率极端地降低,而如果用量超过 10 质量%,则共聚物发生低聚。

[0115] 取决于所使用的引发剂的类型,确定适当的反应温度范围。例如,上述实例为属于被称为中间温度引发剂范畴的引发剂,并且优选的反应温度范围为 40 至 100℃。如果反应温度低于 40℃,则没有聚合发生,而如果反应温度超过 100℃,则引发剂过快地分解而使得控制反应变得困难。当然,因为不对引发剂的类型进行限制,所以也不对反应温度进行限制。

[0116] 取决于引发剂的类型和反应温度,确定合适的反应时间范围。当确定了引发剂的类型和反应温度时,引发剂的半衰期是明确确定的。这里,作为反应时间,0.2 至 4 倍半衰期是优选的。如果所述反应时间短于 0.2 倍半衰期,则共聚物产率显著地降低,并且如果反应持续超过 4 倍半衰期的时间,产率也不会增加太多,然而,本发明不限于此。

[0117] 在本发明中,也不对回收和纯化聚合的共聚物的方法进行特别的限制。本发明也可以使用没有特别纯化的聚合反应溶液而实现。虽然通常再沉淀、冷冻干燥、柱分离或萃取可以用于纯化和回收,但是再沉淀简单并因而是优选的。通过举例的方式对再沉淀提供以下说明以更详细地说明本发明。

[0118] 用于再沉淀的不良溶剂必须不能溶解产生的共聚物。此外,溶解未反应单体的溶剂是优选的。当使用不溶解未反应单体但是使未反应单体沉淀或者相分离的溶剂时,沉淀的共聚物含有未反应单体,并因此所述未反应单体必须单独通过使用不溶解产生的共聚物但是溶解未反应单体的溶剂萃取并移去。

[0119] 虽然这样溶剂的优选的实例包括碳数不超过 3 的醇比如乙醇、甲醇或丙醇,以及烷烃比如己烷、庚烷或 Merveille(商品名),但本发明不限于此。特别地,满足上述条件的溶剂取决于单体的类型而变化,并因此无法对溶剂进行限制。

[0120] 必须根据产生的共聚物的性质、浓度等按情况 (on a case-by-case basis) 对用于再沉淀的不良溶剂的类型和量和引入的共聚物溶液的量进行控制。控制的方法类似于通常聚合物再沉淀纯化中的方法。

[0121] < 细粒 >

[0122] 在插入最外层的情况下固定用于本发明的细粒,并且所述细粒具有对片状颜料提供摩擦带电特性的特性。这里,“在插入最外层的情况下”固定意为在将最外层安置于所述细粒和所述片状颜料之间的情况下将所述细粒牢固地粘附到片状颜料的表面,并且只要至少一些细粒穿过所述最外层暴露(暴露在片状颜料的表面),其就可以包括部分或全部的细粒被包埋在所述最外层中这样的状态。

[0123] 在本发明中,将具有对片状颜料提供摩擦带电特性的特性的细粒(在下文中也简称为“提供摩擦带电特性的细粒”)固定到片状粒子表面的目的是对片状颜料提供摩擦带电特性。因此,本发明中提供摩擦带电特性的细粒优选为通常用于摩擦带电式静电涂布中的带电试剂,并且考虑到可获得性等,氧化铝细粒(气凝胶)和/或氧化钛细粒是特别适合使用的。然而本发明不限于此。另外,如具有对片状颜料提供摩擦带电特性的特性这样的细粒具有优选在 5nm 至 1 μm 范围内的平均粒子尺寸。

[0124] 虽然本发明中将提供摩擦带电特性的细粒固定到片状粒子表面的方法将在后面

进行详细地描述,但是在该方法中提供摩擦带电特性的细粒被分散在有机溶剂中。当提供摩擦带电特性的细粒各自具有小于 5nm 的平均粒子尺寸时,所述细粒不是被完全地分散,而是它们聚集并形成具有不小于 5nm 的平均粒子尺寸的聚集块,所述聚集块继而被固定。从提供摩擦带电特性的目的的观点看,固定聚集块仍然能够实现该目的。然而,不对适用于本发明的提供摩擦带电特性的细粒的平均粒子尺寸的范围下限进行特别的限制,将粒子尺寸设定为小于 5nm 并不重要。同时,平均粒子尺寸的范围上限优选不大于 1 μ m。当所述平均粒子尺寸超过 1 μ m 时,固定到片状粒子表面的机械强度是不够的,并且在使用过程中提供摩擦带电特性的细粒可能掉落。

[0125] 在本发明中提供摩擦带电特性的细粒的用量相对于片状粒子优选在 0.1 至 10 质量%范围内。当用量少于 0.1 质量%时,没有充分地提供摩擦带电特性。当用量超过 10 质量%时,由于通过提供摩擦带电特性的细粒本身导致的光的漫反射,膜形成后的亮度降低。

[0126] <用共聚物覆盖片状粒子表面和固定细粒的原理>

[0127] 在具体说明根据本发明用共聚物覆盖片状粒子表面的方法和固定具有对片状颜料提供摩擦带电特性的特性的细粒的方法之前,将对其原理进行描述。首先,在共聚物可溶于其中的溶剂中,使片状粒子和已溶解的共聚物彼此接触。然后,使共聚物中的磷酸酯基吸附到所述片状粒子的表面。虽然共聚物分子以这种状态定位在片状粒子的表面,但是除吸附部分(在下文中称为“吸附单元”)以外的部分将溶解在溶剂中。因此,该片状粒子不是完全地被共聚物的固体包覆层覆盖的。为了方便起见,将这种状态称为“吸附”或“吸附状态”。在此吸附状态中的共聚物的磷酸酯基的吸附单元处于其中重复进行吸附和脱附的吸附平衡状态。当在此状态下加入其中提供摩擦带电特性的细粒分散在相同的溶剂中的分散体时,处于被吸附到片状粒子上的状态的共聚物的磷酸酯基的除吸附单元以外的未吸附的单元(即,没有吸附到片状粒子的磷酸酯基的可吸附部位)的部分被吸附到提供摩擦带电特性的细粒上,使得提供摩擦带电特性的细粒在插入共聚物的情况下定位在片状粒子的表面。

[0128] 在其中共聚物被吸附到片状粒子和提供摩擦带电特性的细粒的吸附状态中,所述共聚物处于半溶解的状态。当此半溶解的共聚物被引入该共聚物不溶于其中的溶剂(不良溶剂)中时,所述溶剂组成改变并且共聚物以固体形式沉淀,为了方便起见将其称为“稳定固定”。在实现稳定固定的过程中,重要的是在充分搅拌的不良溶剂中引入吸附共聚物的片状粒子和提供摩擦带电特性的细粒,以避免已吸附共聚物的片状粒子之间在共聚物位于它们之间的情况下的结合,并在分散状态下达到稳定的固定。通过进行用于稳定固定的操作,所述共聚物变为固体包覆层并且完成覆盖片状粒子的表面和固定提供摩擦带电特性的细粒。即,作为此用于稳定固定的操作的结果,在插入共聚物的情况下固定提供摩擦带电特性的细粒,所述共聚物形成覆盖片状粒子的包覆层的最外层。虽然一些提供摩擦带电特性的细粒被固定在共聚物和片状粒子之间或者固定在共聚物中,但是其大部分是在插入形成覆盖片状粒子的包覆层的最外层的共聚物的情况下被固定的。即,结构是这样的:所述提供摩擦带电特性的细粒存在于在片状粒子上形成的最外层的表面。根据这样的结构,存在于在片状粒子表面上形成的最外层的表面的提供摩擦带电特性的细粒在用于使粉末涂料带电的摩擦带电式静电涂布设备的摩擦枪(tribo gun)中与 Teflon(商标)摩擦以产生电荷,并因此对本发明的片状颜料提供摩擦带电特性。因此,当提供摩擦带电特性的细粒没有存

在于在片状粒子表面形成的最外层的表面时,以及当它们只被固定在共聚物和片状粒子之间或在共聚物中时,该提供摩擦带电特性的细粒不能与 Teflon(商标)摩擦并且不产生电荷,这导致不能提供摩擦带电特性。

[0129] 如可以从这些原理清楚地理解,混合共聚物溶液、片状粒子和提供摩擦带电特性的细粒的顺序是关键。如果提供摩擦带电特性的细粒首先与共聚物溶液混合时,则提供摩擦带电特性的细粒在插入共聚物的情况下彼此聚集并且它们沉淀。备选地,如果将片状粒子和提供摩擦带电特性的细粒混合,然后将共聚物溶液加入并混入其中,则局部地发生提供摩擦带电特性的细粒的聚集和沉淀并且不能实现均匀的处理。为了完成本发明,绝对必须首先将共聚物溶液和片状粒子彼此混合,其后混合提供摩擦带电特性的细粒,并最终达到稳定的固定。

[0130] 如前所述,如果将提供摩擦带电特性的细粒和目标粒子彼此简单地混合以便将该细粒粘附到目标粒子,所述提供摩擦带电特性的细粒可能有时粘附到目标粒子(将被提供摩擦带电特性的粒子)而成功地向其提供摩擦带电特性,但是有时可能不成功。在本发明的片状粒子(目标粒子)的情况下,从将在后面描述的实施例和比较例中清楚地看出,后者的情况正是如此。如果单独混合粘附是不够的,则可以采用如前所述的包埋和牢固粘附的方法。然而,在根据本发明的为高亮度颜料的片状颜料的情况下,作为在此方法中施加冲击力和压缩力的结果,所述片状颜料变形并且高亮度丧失。备选地,如在日本国家专利公布 2007-524733 中,在将粘合剂比如硅偶联剂用于将提供摩擦带电特性的细粒固定到目标粒子的方法的情况下,不可能有选择地使作为目标粒子的片状粒子结合到提供摩擦带电特性的细粒,并且还发生片状粒子彼此粘附,即聚集。即,此方法不能被采用。

[0131] 在本发明中不出现以上的问题,这是因为根据本发明的共聚物以吸附在片状粒子的最外表面上的方式定位并且在那个时刻加入提供摩擦带电特性的细粒,还因为所述吸附共聚物的片状粒子和提供摩擦带电特性的细粒被引入充分搅拌的不良溶剂中,并且因此在分散状态下实现稳定的固定。

[0132] <使共聚物(最外层)吸附到片状粒子表面的方法>

[0133] 首先,将如前所述获得的共聚物溶解在该共聚物可溶于其中的溶剂中,将其加到片状粒子中,随后捏合和混合。当将共聚物的未纯化的聚合反应溶液照原样使用时,该聚合反应溶液可以按原状加入或者可以用稀释溶剂稀释而加入。这里,所述片状粒子可以为无溶剂粉末的形式或者含有溶剂的浆料形式。相对于片状粒子,加入的共聚物的量优选在 0.1 质量%至 10 质量%的范围内。如果加入量少于 0.1 质量%,则不充分地表现本发明的效果。另一方面,如果所述量超过 10 质量%,在随后的粉碎步骤中趋向于发生聚集并且难以获得有用的粉末金属颜料。然而,加入的共聚物的量不限于此。不对溶剂进行特别的限制,只要溶剂溶解共聚物并且不对片状粒子施加影响即可。

[0134] 相对于片状粒子(不挥发物),溶剂的用量优选在 10 质量%至 400 质量%的范围内。如果所述量少于 10 质量%,则均匀捏合和混合是困难的,而如果量超过 400 质量%,则必须在分散步骤(将在后面描述)中大量使用不良溶剂。然而,当含有溶剂的浆料被用于原料片状粒子时,必须留心计算溶剂的必要量。因为共聚物溶液和片状粒子的浆料被彼此捏合和混合,所以溶剂在混合物体系中形成混合溶剂。如果此混合溶剂不具有溶解共聚物这样的组成,则该共聚物在捏合和混合过程中沉淀,并因此抑制均匀吸附。因此,不能无条

件地对溶剂的用量进行限制。

[0135] 在前述捏合和混合步骤中,共聚物分子中的磷酸酯基部分似乎吸附到片状粒子。虽然完成捏合和混合之后,或许能够通过如陈化浆液(其中共聚物被吸附到片状粒子的浆液)或者热捏合和混合或者热陈化这样的技术来进一步确保吸附,但是在没有特别操作的情况下也表现出本发明的效果,因此不对本发明进行特别的限制。

[0136] < 加入提供摩擦带电特性的细粒的方法 >

[0137] 将要加入其中共聚物吸附到以上片状粒子的浆液中的提供摩擦带电特性的细粒可以以固态加入,然而,推荐将细粒以所述细粒分散在溶剂中的分散体形式加入。不对用于分散体的溶剂进行特别的限制,然而共聚物的良溶剂是优选的。当使用不良溶剂时,该溶剂只能被以这样的量使用:在最终的混合体系中的溶剂具有所述共聚物可溶的组成。如前所述,氧化铝细粒(氧化铝气凝胶)或氧化钛细粒适合用作提供摩擦带电特性的细粒。然而,在这种情况下,作为聚集的结果,所述提供摩擦带电特性的细粒各自具有在 10 以上至几十 μm 的范围内的平均粒子尺寸。因此,为了完全分散,溶剂的使用是必不可少的。在将细粒分散到溶剂中时,推荐使用高速搅拌分散器比如涂料分散器或使用超声分散,然而,分散方法不限于此。

[0138] 不对将提供摩擦带电特性的细粒或者细粒的分散体加入浆液中的方法进行特别的限制,在所述浆液中,共聚物被吸附到以上片状粒子上,然而,从均匀性的观点看,推荐在捏合和混合片状粒子浆液的同时将其逐渐加入。似乎在捏合和混合步骤中共聚物分子中的磷酸酯基部分被吸附到提供摩擦带电特性的细粒上。虽然完成捏合和混合之后,或许能够通过如陈化浆液或者热捏合和混合或者热陈化这样的技术来进一步确保吸附,但是在没有特别操作的情况下也表现出本发明的效果,因此不对本发明进行特别的限制。

[0139] < 稳定固定和粉碎的方法 >

[0140] 为了实现稳定固定包含在浆液(其中共聚物被吸附到片状粒子且还被吸附到提供摩擦带电特性的细粒的浆液)中的共聚物,推荐用于将浆液分散在不良溶剂中、过滤分散体并干燥滤出物质的技术。如果将此浆液按原状干燥,则片状粒子彼此粘附并聚集。虽然片状粒子可以在其再次粉碎后被充分利用,但是这也导致以下这样的缺点:片状粒子在粉碎过程中部分地变形或者提供摩擦带电特性的细粒脱附。虽然前述聚集的问题可以通过用良溶剂清洗片状粒子继而干燥来避免,但是吸附的共聚物也被逐渐洗去并且本发明的效果也被逐渐减弱。

[0141] 前述问题可以通过逐渐地将浆液引入大量强烈搅拌的不良溶剂中并将其过滤和干燥来避免。换言之,片状粒子被分散在分散溶剂中并且彼此不接触。同时,不良溶剂萃取良溶剂而吸附共聚物以固体形式沉淀在片状粒子的表面上,并因此当该粒子彼此再次接触时它们不彼此粘附。在此情况下,烷烃比如己烷、庚烷或 Merveille(商品名)优选作为不良溶剂。

[0142] 将已终止稳定固定处理的浆液过滤、干燥并粉碎。不对这里的干燥方法进行特别的限制,然而,考虑到工业安全和生产率,用真空加热振动干燥机、真空加热搅拌干燥机等干燥是优选的。

[0143] 如上所述,总的来说,根据本发明制备片状颜料的方法优选包括以下步骤:将片状粒子和共聚物加到能够溶解该共聚物的良溶剂中、通过在良溶剂中捏合和混合所述片状粒

子和共聚物而将共聚物吸附到片状粒子的表面、通过将细粒加到良溶剂中而将细粒吸附到共聚物的表面、以及通过将良溶剂连同分散在其中的物质加到不溶解共聚物的不良溶剂中而实现共聚物的稳定固定。

[0144] < 粉末涂料 >

[0145] 根据本发明的粉末涂料含有根据本发明的片状颜料和具有摩擦带电特性的热固性树脂粉末,或可以在添加带电试剂比如氧化铝后用于摩擦带电涂布。

[0146] 根据本发明含有覆盖有共聚物的片状颜料的粉末涂料包含热固性树脂粉末。不对所述热固性树脂粉末进行特别的限制,只要它们具有摩擦带电特性或者它们在添加带电试剂比如氧化铝后可以用于摩擦带电涂布即可。可以采用具有树脂组合物的热固性树脂粉末,所述树脂组合物含有通过加热熔融并在其后迅速硬化的树脂,并且不对根据本发明的共聚物施加影响。

[0147] 换言之,已知的用于粉末涂布的热固性树脂粉末可以特别优选地用作用于本发明的热固性树脂粉末。具体的实例包括具有含有丙烯酸类树脂或聚酯树脂的树脂组合物的粉末。如有必要,可以将硬化剂、分散剂等加到用于根据本发明的粉末涂料的热固性树脂粉末中。

[0148] 不对可以加到用于本发明的热固性树脂粉末中的硬化剂进行特别的限制,并且可以使用已知的硬化剂。所述硬化剂的具体实例包括:胺、聚酰胺、双氰胺、咪唑、二酰肼羧酸酯、酸酐、多硫化物、三氟化硼、氨基树脂、异氰酸三缩水甘油酯、primide、环氧树脂、其它二元酸、咪唑啉、酰肼和异氰酸酯化合物。此硬化剂可以单独使用或者以至少两种的组合使用。此外,如有必要,此硬化剂可以连同促进剂一起使用。

[0149] 不对可以加到用于本发明的热固性树脂粉末中的分散剂进行特别的限制,并且可以使用已知的分散剂。所述分散剂的具体实例包括表面活性剂比如磷酸酯、胺、聚氧乙烯烷基醚、聚氧乙烯烷基苯基醚等。此分散剂可以单独使用或者以至少两种的组合使用。

[0150] 除上述以外,如有必要,还可以进一步向用于根据本发明的粉末涂料的热固性树脂粉末中加入下列各项:各种填料比如碳酸钙、硫酸钡和滑石,各种流动性调节剂比如二氧化硅、氧化铝和氢氧化铝,各种着色剂比如氧化钛、炭黑、氧化铁、铜酞菁、偶氮颜料和缩合多环颜料,各种流平剂比如丙烯酸类低聚物和硅氧烷,各种发泡抑制剂比如安息香,各种添加剂比如蜡、偶联剂、抗氧化剂、磁性粉末,以及各种功能材料

[0151] 虽然没有特别的限制,但是用于根据本发明的粉末涂料的热固性树脂粉末的平均粒子尺寸优选至少 $5\mu\text{m}$ 并且特别更优选至少 $15\mu\text{m}$ 。此外,此平均粒子尺寸优选不大于 $100\mu\text{m}$ 并且特别更优选不大于 $60\mu\text{m}$ 。如果此平均粒子尺寸小于 $5\mu\text{m}$,则在粉末涂布中很难均匀粉化以致于树脂的团块可能粘附到涂装板上并且可能丧失平滑性。如果此平均粒子尺寸超过 $100\mu\text{m}$,则粉末涂布膜的表面平滑性可能降低并且可能无法获得良好的外观。

[0152] 在根据本发明的粉末涂料中,相对于 100 质量份的用于本发明的热固性树脂粉末,根据本发明的片状颜料的含量优选至少 1 质量份,并且特别更优选至少 2 质量份。此外,此含量优选不多于 40 质量份并且特别更优选不多于 20 质量份。如果此含量少于 1 质量份,则可能无法获得足够的金属性和亮度,并且膜趋向于不得不具有更大的厚度以用于覆盖基材。如果此含量超过 40 质量份,则成本趋向于增加,膜的平滑性趋向于丧失并且外观趋向于劣化。

[0153] 当根据本发明的片状颜料被用作粉末涂料时,根据成本,干混法作为用于制备粉末涂料的方法是优异的,然而,不排除其它的方法比如结合法。因此,在评价根据本发明的片状颜料作为用于粉末涂料的片状颜料时,通过将所述片状颜料与用于粉末涂布的热固性树脂粉末简单干混并随后进行粉末涂布,可以获得涂装板。同时,还可以通过进行结合操作将所述片状颜料作为结合涂料用于粉末涂布。虽然推荐例如由本发明人提议的方法(见专利文献 5)用于制备结合涂料,但是本发明不限于此。

[0154] 即,溶解在溶剂中的具有粘性的粘合剂被加到热固性树脂粉末和片状颜料中并与所述热固性树脂粉末和片状颜料捏合和混合,该热固性树脂粉末和片状颜料已预先彼此均匀混合。继续捏合和混合直至溶剂蒸发并且全部混合物变为粉状。将所述溶剂完全移去后,通过气流分离器(筛)进行分级以获得用于金属涂布的粉末涂料。在片状颜料和热固性树脂粉末之间的结合强度可以通过使用粘合剂增加,并且在热固性树脂粉末之间的粘连(blocking)可以通过同时进行捏合和混合和溶剂的蒸馏来抑制。虽然也可以在相同的设备比如真空捏合机-混合机中连续地进行将片状颜料和热固性树脂粉末彼此均匀混合的步骤,以及随后的捏合和混合并干燥具有粘性的粘合剂的步骤,但是还可以单独进行均匀混合的步骤以及捏合和混合并干燥粘合剂的步骤以改善生产率。在此情况下,高速混合机比如常压捏合机-混合机、双螺杆捏合机、亨舍尔混合机、或者超级混合机、掺混机等可以被用作混合机,并且振动干燥机、连续流体式干燥机(continuous fluid dryer)等可以被用作捏合机-混合机-干燥机。

[0155] 通过以下方法可以将溶剂蒸发:将通过将片状颜料分散在被预先溶解在溶剂中的具有粘性的粘合剂中获得的物质加到热固性树脂粉末中,并进行混合和搅拌。

[0156] 不对用于溶解具有粘性的粘合剂的溶剂进行特别的限制,然而,所述溶剂必须不使热固性树脂粉末溶解和溶胀,并且其适宜地具有低沸点。用于粉末涂布的热固性树脂粉末通常在 50℃至 80℃溶解,因此优选可以在低于所述热固性树脂粉末熔融温度的温度被蒸馏掉的低沸点溶剂。此外,特别优选溶剂可适宜地在真空条件下于 40 至 50℃被完全移除。满足此要求的溶剂的实例包括烷烃比如己烷、庚烷和辛烷,醇比如甲醇、乙醇和丙醇,有机卤化物比如四氯化碳,以及水。

[0157] 以 100 质量份热固性树脂粉末计,与热固性树脂粉末混合的片状颜料的共混量通常可以为约 1 至 40 质量份,特别为 2 至 20 质量份。如果所述片状颜料的含量少于 1 质量份,则不能获得足够的金属性和亮度。此外,为了覆盖基材必须增加涂料的厚度。如果片状颜料的含量超过 40 质量份,则制备成本增加,膜的平滑性丧失并且外观劣化。

[0158] 相对于所得粉末涂料,具有粘性的粘合剂的加入量被设定为 1 至 5 质量%。当所述量少于 1 质量%时,结合非常不充分以致于剩余大量的游离片状颜料。当该量超过 5 质量%时,粘连是显著的。

[0159] 虽然不对用于溶解粘合剂的溶剂的量进行特别的限制,但是优选其在混合湿粉末(含有热固性树脂粉末、片状颜料、具有粘性的粘合剂和溶剂)的 2 至 50 质量%的范围内。当所述量少于 2 质量%时,难以将粘合剂溶液与热固性树脂粉末和全部片状颜料均匀地混合。当该量超过 50 质量%时,混合粉末形成流体性浆液并难以将所述浆液干燥。

[0160] <涂布方法和涂装制品>

[0161] 关于涂布根据本发明的粉末涂料的方法,优选预先在将被涂布的材料表面进行鼓

风、进行已知处理比如化学转化并随后粘附粉末涂料,继而加热并硬化。

[0162] 不对将被涂布的材料(基材)进行特别的限制,然而,优选其在烘焙过程中不发生改变或退化。所述材料的优选实例包括已知的金属比如铁、铜、铝、钛和各种合金。在具体的形式中,该材料用于例如车体、文具、家庭用品、体育用品、建筑材料或电气产品。

[0163] 其中通过使用摩擦带电式静电涂布设备进行涂布的摩擦带电式静电粉末涂布方法可以用作将根据本发明的粉末涂料粘附到基材表面的方法。通常,当从摩擦带电壁到接地的电荷释放电流的值在 3 至 $5\mu\text{A}$ 的范围内时,可以进行摩擦带电式涂布。然而,如果难以实现摩擦带电,则可以干混相对于涂料大约 0.2 重量%的氧化铝气凝胶。

[0164] 虽然根据将使用的热固性树脂粉末的类型可以适当地设定加热温度,但是通常其可以被设为至少 120°C 并且优选为 150 至 230°C 。虽然可以根据加热温度适当地选择用于加热的时间,但是通常其可以被设为至少 1 分钟并且优选为 5 至 30 分钟。通过加热形成的膜通常具有约 20 至 $100\mu\text{m}$ 的厚度,尽管不对其进行限制。

[0165] 因此,本发明还涉及通过用摩擦带电式静电涂布设备涂布粉末涂料、并且通过进行烘焙步骤而获得的粉末涂布膜。另外,本发明还涉及具有在其上形成的这样的粉末涂布膜的涂装制品。

[0166] 在以上的说明中,根据本发明的片状颜料(以及含有该片状颜料的粉末涂料)适宜地用于摩擦带电式静电涂布方法中,然而,所述根据本发明的片状颜料(以及含有该片状颜料的粉末涂料)也可以被用于电晕静电涂布方法中。

[0167] < 实施例 >

[0168] 将在以下参考实施例和比较例对本发明进行具体地描述,然而,本发明不限于这些实施例。

[0169] < 评价方法 >

[0170] < 片状颜料在粉末涂布膜中的浓度 >

[0171] 在涂布时,以下述这样的方式确定片状颜料的浓度:制备两个以上以尽可能类似的方式涂装的涂装板,在烘焙已沉积的粉末涂料之前对它们中的一个进行总体取样并分析,并因此假定另外的涂装板也具有相同的片状颜料浓度。即,将取样约 1g、沉积的粉末涂料精确地称量并溶解在 N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)中。通过预先精确测量的滤纸将其中溶解有所述粉末涂料的液体过滤,接着通过用 NMP 充分地洗涤以将粉末涂料中的热固性树脂粉末完全洗去。其后,使用丙酮替代所述溶剂,在烘箱中于 105°C 历时两小时以上将滤纸和滤出的物质干燥并随后进行精确称量。基于(已干燥物质的精确测量值-滤纸的精确称量值)/样品的精确称量值 $\times 100(\%)$ 确定该片状颜料在粉末涂布膜中的浓度。结果显示在下表 1 中的“片状颜料在膜中的浓度”区域。

[0172] 注意到的是所述片状颜料的最外层(即使在其中形成多个包覆层的实施例中也仅为最外层)溶解在 NMP 中。然而,溶解的最外层的量极其小于热固性树脂粉末的质量,并因此如上所述确定的浓度可以被认为是片状颜料的浓度。

[0173] < 亮度 >

[0174] 在本发明中,使用评价参数 β/α 评价粉末涂布膜的亮度和金属性。如果将铝薄片作为片状粒子用于制备不含着色颜料的银-金属膜等,适宜地,满足 $\beta/\alpha \geq 110$ 的关系式。此评价参数 β/α 由以下方程(1)得到:

[0175] 方程 (1) : $L = [\beta / (\theta^2 + \alpha)] + \gamma$

[0176] 其中 L 表示用分光光度计 (商品名“X-Rite MA68”, 由 X-Rite 制造) 以观测角 θ 测色的亮度指数 ($L^*a^*b^*$ 颜色测量系统 (基于 1976 年由 CIE 建立的基于均匀色空间的比色体系)), θ 表示观测角, 并且 α 、 β 和 γ 表示常量。

[0177] 在方程 (1) 的右侧的第一项对应于金属所特有的取决于观测角 θ 的定向散射, 并且其第二项对应于与观测角 θ 无关的各向同性散射。视觉亮度与在定向散射的正反射 (regular reflection) 位置 ($\theta = 0$) 的 L 值即 β / α 良好地关联, 并因此 β / α 被用作亮度的评价参数。

[0178] 与计算 β / α 相关的是, 必须首先确定 α 、 β 和 γ 。在本发明中, 首先测量在 15 度、25 度、45 度、75 度和 110 度的观测角 θ 的实际测量值 L, 以在 θ 和 L 的值符合方程 (1) 的假定下, 用最小二乘法确定 α 、 β 和 γ 。结果显示在下表 1 中。

[0179] < 颜色不均匀性 >

[0180] 本发明中的粉末涂布膜的颜色不均匀性是在感官试验中在视觉上检查的。取决于颜色不均匀性的程度, 将要评价的一个涂装板分为五个等级, 并且对颜色不均匀性较少的组分别顺序地给出 5 分、4 分、3 分、2 分和 1 分 (对被确定为颜色不均匀性等级相同的涂装板给予相同的分数)。五个检查者进行分类并且平均分数被视为颜色不均匀性评价的结果。结果显示在下表 1 中。

[0181] < 合成根据本发明的共聚物 >

[0182] 在 1 升的可拆式烧瓶中, 引入 60.3g 丙烯酸全氟辛基乙酯 (商品名“LIGHT ACRYLATE FA-108”, 由 Kyoeisha Chemical Co., Ltd. 生产) 作为具有氟并形成第一结合单元的氟代可聚合单体、8.2g 酸式磷酸 2-甲基丙烯酰氧基乙酯 (商品名“LIGHT ESTER P-1M”, 由 Kyoeisha Chemical Co., Ltd. 生产) 作为具有磷酸酯基并形成第二结合单元的可聚合单体、57.9g 甲基丙烯酸甲酯作为形成第三结合单元的可聚合单体和 430g 环己酮, 并充分搅拌以形成均匀的溶液。在系统内部充分地用氮代替后, 进行加热以将温度升高至 70°C。将其中 1.1g 作为聚合引发剂的 AIBN 溶解在 21.2g 环己酮中的溶液加入, 然后搅拌以进行反应。在加入 AIBN 三小时后, 加入 11.4g 甲基丙烯酸甲酯, 并且在之后 6 小时, 进一步加入 12.3g 甲基丙烯酸甲酯。加入 AIBN 后, 使溶液在 70°C 反应 20 小时, 然后通过冷却停止反应。随后将 1.5g 2,6-二-叔丁基-对-甲酚作为阻聚剂加入, 并获得含有未纯化共聚物的溶液 (在后文中称为“共聚物 A 溶液”, 并且将包含在其中的共聚物称为“共聚物 A”)。

[0183] 在 2 升容积的聚丙烯杯 (在后文中称为“PP 杯”) 中, 引入 1700ml 乙醇, 继而强烈搅拌, 向其中逐渐加入 20.1g 共聚物 A 溶液。随后, 使共聚物组分再次沉淀并且溶液变得混浊。将混浊的液体等分到四个 500-ml PP 杯中。因为可以用取样匙将粘附到 2 升 PP 杯内壁的共聚物刮去, 所以将该共聚物回收并引入前述混浊的液体中。将各自容纳有混浊的液体的 500-ml PP 杯置于离心分离器中以进行离心分离。然后, 将混浊的液体分离为透明的上清液和面团状的沉淀物。

[0184] 将所述面团状的沉淀物取出并溶解在大约 25g 丙酮中 (在后文中称为“共聚物 B 溶液”)。在 2 升容积的 PP 杯中, 引入 1500ml 己烷, 继而强烈搅拌, 向其中逐渐加入共聚物 B 溶液。然后, 该共聚物再次沉淀。将此溶液过滤, 并将滤出的物质用己烷洗涤, 继而干燥。

然后测量重量。作为结果,获得 3.7g 共聚物。由此结果发现,在共聚物 A 溶液中的共聚物组分为 18.2 质量%。

[0185] 作为通过 GPC(凝胶渗透色谱)纯化的共聚物 A 的分子量的测量结果,共聚物 A 具有以聚苯乙烯当量计 60000 的数均分子量。分别用 ICP 和离子色谱法定量分析磷的量和氟的量,并确定在共聚物中第一结合单元和第二结合单元的组成。作为结果,确定了 14 摩尔%第一结合单元和 5 摩尔%第二结合单元。

[0186] < 实施例 1>

[0187] 将含有片状粒子的浆料(商品名"7640NS",由 Toyo AluminiumKabushiki Kaisha 生产;含有各自具有 17 μm 的平均粒子尺寸和 0.4 μm 的平均厚度的铝薄片作为片状粒子)填装到过滤设备中,并用所述浆料两倍量的矿物油精(mineral spirit)洗涤该浆料。充分过滤后,通过使用捏合机-混合机进行捏合和混合 5 分钟,取出部分的浆料,并将不挥发组分定量。结果,所述不挥发组分占 80.3%。然后,将 373.8g 已洗涤的浆料填装到捏合机-混合机中,向其加入 195.8g 环己酮,并将该浆料捏合和混合直至其变得均匀。

[0188] 然后,用 502g 环己酮将 25.7g 以上共聚物 A 溶液稀释,将其逐渐加入以上正在进行捏合和混合的浆液中。加入后,进一步继续捏合和混合 20 分钟,以使得共聚物 A 溶液中的共聚物被吸附到片状粒子上。

[0189] 然后,将 181.3g 环己酮加到 3.0g 氧化铝气凝胶(商品名"AEROXIDEAlu C",由 degussa 生产;13nm 的平均粒子尺寸)中,所述氧化铝气凝胶是作为提供摩擦带电特性的细粒的氧化铝细粒,并且通过使用芯片型(chip-type)超声发生器进行分散直至没有团块(还没有被分散的物质)存在。将此分散体逐渐加入以上正在被捏合和混合的浆液中,并在完成加入后,进一步继续捏合和混合 20 分钟以使得所述氧化铝细粒在插入共聚物 A 的情况下被吸附到片状粒子的表面。

[0190] 在 5 升的不锈钢烧杯中,填装 2400g 正庚烷,继而在搅拌器中强烈搅拌,向其逐渐加入以上的浆液以用于稳定固定。将该浆液过滤,并将 1200g 正庚烷倒在滤出的物质上以用于洗涤。另外,倒入 1200g 正己烷以用于溶剂置换,并将滤出的物质铺展在槽中以用于自然干燥过夜。使已干燥的样品通过 100 μm 筛子,由此获得本发明的片状颜料。

[0191] < 比较例 1>

[0192] 进行与实施例 1 中相同的过程以获得该比较例中的片状颜料,不同之处在于不加入氧化铝气凝胶,所述氧化铝气凝胶是作为提供摩擦带电特性的细粒的氧化铝细粒。

[0193] < 比较例 2>

[0194] 代替实施例 1 中的片状颜料,采用含有作为片状粒子的铝薄片并且在铝薄片表面上具有单层包覆层的片状颜料(商品名"PCF7640A",由 ToyoAluminium Kabushiki Kaisha 生产;21 μm 的平均粒子尺寸和 0.6 μm 的平均厚度),所述单层包覆层并非如本发明中的最外层。此片状颜料为用于粉末涂布的常规片状颜料产品。

[0195] < 观测片状颜料>

[0196] 图 1 显示在实施例 1 中获得的片状颜料的表面的电子显微照片,并且图 2 显示在比较例 1 中获得的铝颜料的表面的电子显微照片。从图 1 中可以清楚地看到,提供摩擦带电特性的细粒被固定到片状颜料的表面(图 1 中大量具有不规则形状的小白点为提供摩擦带电特性的细粒)。图 3 显示在比较例 1 中获得的其中干混有 1 质量%氧化铝气凝胶的片

状颜料的电子显微照片,并且图 4 显示在比较例 2 中获得的其中干混有 1 质量%氧化铝气凝胶的片状颜料的电子显微照片。与图 1 相比,尽管加入的氧化铝气凝胶的量相同,但在图 3 和图 4 中粘附到片状颜料的氧化铝气凝胶(提供摩擦带电特性的细粒)的量相当小。这可能是因为仅仅通过混合没有很多提供摩擦带电特性的细粒粘附到片状颜料的表面,并且因为该细粒形成聚集块。相反,根据其中通过化学键合力将提供摩擦带电特性的细粒固定到片状颜料的表面的本发明,大量提供摩擦带电特性的细粒存在于片状颜料的表面。

[0197] <粉末涂布>

[0198] <粉末涂料的制备>

[0199] 通过将如上所得的每种片状颜料与作为热固性树脂粉末的聚酯基热固性树脂粉末(商品名"Teodur PE 785-900",由 Kuboko Paint Co., Ltd. 生产;34 μm 的平均粒子尺寸)共混而制备粉末涂料(金属粉末涂料)。共混比被适宜地设定为满足以下这样的条件的值:将要被涂装的板被片状颜料完全覆盖并且其表面平滑。当需要诸如 15g 以上片状颜料相对于 100g 热固性树脂粉末这样的共混比时,涂布在实验上是可能的,但是在实际工业生产中是不切实际的,并且确定涂布是不可能的。

[0200] 因为以上的热固性树脂粉末不具有足够的摩擦带电特性,所以在使用中,必须向 100g 热固性树脂粉末中加入 0.2g 氧化铝气凝胶。在这样做的过程中,指定量的氧化铝气凝胶被加到热固性树脂粉末中,继而干混,所述氧化铝气凝胶中,已经预先通过 100 μm -筛子移除了聚集的物质。随后,使共混的粉末再次通过筛,由此获得含氧化铝-气凝胶的热固性树脂粉末。在干混过程中,所述含氧化铝-气凝胶的热固性树脂粉末被用于干混。

[0201] <涂布和烘焙>

[0202] 以摩擦带电的方式进行粉末涂布。在摩擦带电式静电涂布设备(商品名"MTR-100",由 Asahi Sunac Corporation 制造)中,使用手枪式摩擦枪(hand-gun-type tribo gun)(商品名"T-2m",由 Asahi Sunac Corporation 制造;喷嘴:喷淋式)以 47g/min 的涂料进料速率、70L/min 的载气流速和 0.3MPa 的加速气压通过手吹(hand-blowing)进行摩擦带电式涂布。注意的是试样具有 300mm 长度 $\times$ 210mm 宽度的尺寸。在每种情况下于 190 $^{\circ}\text{C}$ 进行烘焙 20 分钟,由此制备涂装板。

[0203] 结果总结在下表 1 中(实验编号 1 至 5)。在表 1 中,用于每个实验编号的片状颜料的类型按实施例编号或比较例编号显示在"使用的片状颜料"区域内。另外,在表 1 中的"粉末涂料的组成"区域内,片状颜料和氧化铝气凝胶(包含在热固性树脂粉末中的细粒,而非在插入最外层的情况下被牢固粘附在片状颜料表面的细粒)的每一种在粉末涂料中所占的比例以相对于 100 质量份的热固性树脂粉末的质量份表示(在"氧化铝"区域内,显示氧化铝气凝胶的质量份)。

[0204] 将实验 1 至 3 彼此进行比较,尽管粉末涂料中的片状颜料的浓度相同,但是对于除其中使用根据本发明的实施例 1 的片状颜料的实验 1 以外的实验无法评价亮度和颜色不均匀性,原因是涂料变得透明(在表 1 中"膜的状态"的区域内,充足的遮盖(covering)性能被评价为"3",尚可的遮盖性能被评价为"2",以及透明的状态被评价为"1")。

[0205] 在实验 4 和 5 中,增加粉末涂料中片状颜料的浓度直至获得能够进行评价的涂装板。虽然在实验上可以获得满意的涂装板,但是粉末涂料中的片状颜料的浓度不实际地高并且没有充分地显示出摩擦带电特性。因此,确定摩擦带电式静电涂布是不可能的。

[0206]

表 1

实验编号	使用的片状颜料	粉末涂料的组成		膜的状态	膜中片状颜料的浓度(质量%)	亮度 (β/α)	颜色不均匀性
		片状颜料	氧化铝				
1	实施例 1	5	0.2	3	2.3	247	4.8
2	比较例 1	5	0.2	1	0.9	透明, 并且无法评价	并且无法评价
3	比较例 2	5	0.2	1	1.9	透明, 并且无法评价	并且无法评价
4	比较例 1	15	0.2	2	2.1	235	4.2
5	比较例 2	25	0.5	3	7.7	123	4.4

[0207] 表 1 中,较大数值的“亮度”表示较高的亮度(优异的金属性)并且较大数值的颜色不均匀性表示较小的颜色不均匀性,这是因为颜色不均匀性是由其中如上述以五级给出

分数的感官试验得到的结果。

[0208] 只有实验 1 和 4 能够获得无颜色不均匀性并具有更高的亮度的涂装板,并且其中,只有实验 1 的粉末涂料中的片状颜料的浓度在实际可行的范围内(具有摩擦带电特性)。这个事实充分证明了本发明的效果。

[0209] 虽然以上已经描述了本发明的实施方案和实施例,但是上述实施方案和实施例的适当组合原本也是预期的。

[0210] 应理解的是在此公开的实施方案和实施例在每一方面都是示例性的而非限制性的。本发明的范围由权利要求的术语而非以上的说明书限定,并且意在包括在等价于权利要求的术语的范围和含义内的任何修改。

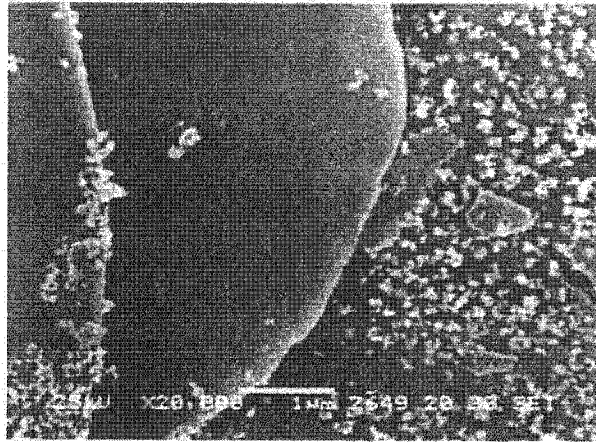


图 1

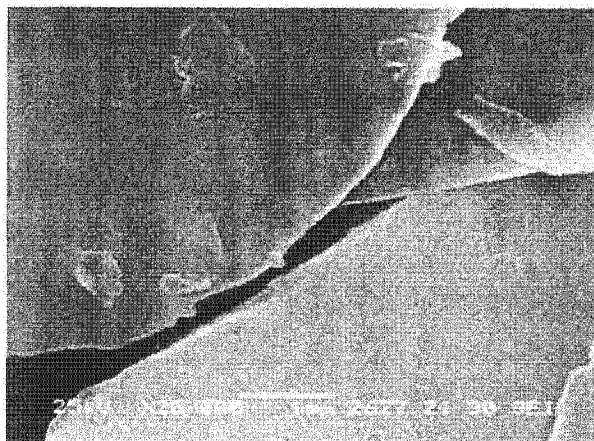


图 2

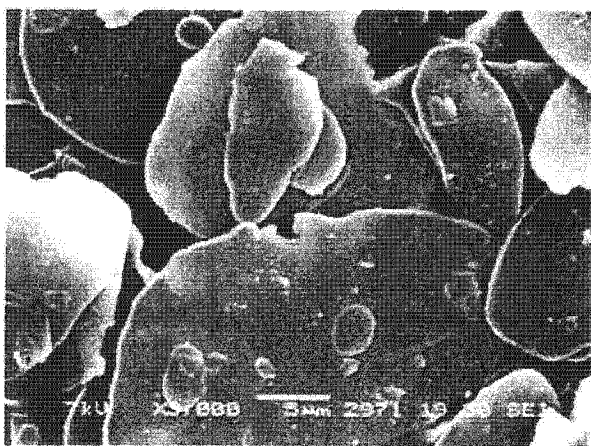


图 3

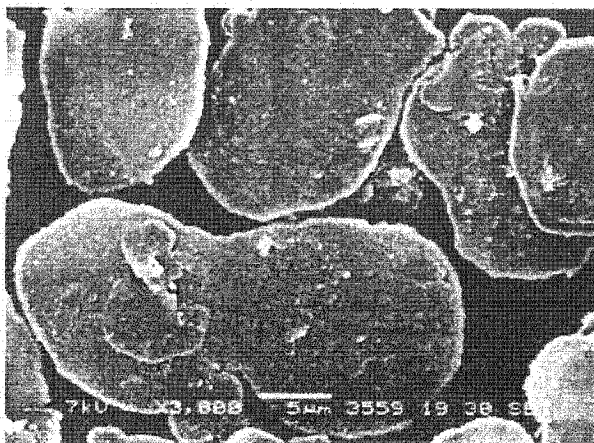


图 4