



## (12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101914320 A

(43) 申请公布日 2010. 12. 15

(21) 申请号 201010261036. 7

(22) 申请日 2006. 12. 13

(30) 优先权数据

60/750210 2005. 12. 14 US

(62) 分案原申请数据

200680046889. 0 2006. 12. 13

(71) 申请人 纳幕尔杜邦公司

地址 美国特拉华州威尔明顿

(72) 发明人 O·哈亚卡瓦

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 孟慧岚 李炳爱

(51) Int. Cl.

C09D 7/12 (2006. 01)

B05D 5/08 (2006. 01)

A47J 27/00 (2006. 01)

A47J 36/02 (2006. 01)

权利要求书 1 页 说明书 17 页

(54) 发明名称

包含金刚石颗粒的不粘涂料组合物和其上涂有该组合物的底物

(57) 摘要

可涂布底物的包含较大尺寸,即大于 $1\mu\text{m}$ ,优选大于 $10\mu\text{m}$ 的金刚石颗粒和含氟聚合物的不粘涂料组合物。此外,包含底物和涂布在该底物上的底涂层的结构,其中该底涂层包含底漆层,该底漆层包含耐热非含氟聚合物的聚合物粘合剂和金刚石颗粒,以及任选地,中间涂层也包含金刚石颗粒。

1. 包含底物和涂布在该底物上的不粘涂层的结构,所述涂层包含底涂层和罩面层,其中所述罩面层包含金刚石颗粒,而所述底涂层包含无机薄膜硬化剂陶瓷颗粒,其中所述无机薄膜硬化剂陶瓷颗粒的努氏硬度大于 1200。
2. 权利要求 1 的结构,其中所述金刚石颗粒的中值颗粒尺寸大于  $1\text{ }\mu\text{ m}$ 。
3. 权利要求 2 的结构,其中所述金刚石颗粒的中值颗粒尺寸为约  $1\sim 60\text{ }\mu\text{ m}$ 。

## 包含金刚石颗粒的不粘涂料组合物和其上涂有该组合物的底物

[0001] 本申请是以下申请的分案申请：申请日 2006 年 12 月 13 日，申请号 200680046889.0，发明名称“包含金刚石颗粒的不粘涂料组合物和其上涂有该组合物的底物”。

### 发明领域

[0002] 本发明所属领域是不粘涂料组合物和涂布该组合物的底物。尤其，这类组合物包含金刚石颗粒。

### [0003] 发明背景

[0004] 长期以来一直希望获得在金属底物上具有优良抗磨性和防粘性的耐久不粘涂层。不粘涂层，尤其用于炊具的，是本领域周知的。在这类涂层中，常用含氟聚合物树脂，因为这类树脂具有低表面能，而且耐热和耐化学性。这类聚合物产生防粘烹煮食品类、易清理、耐污染和适用于烹饪和烘烤温度的表面。但是，仅基于含氟聚合物树脂的不粘涂层与金属底物的粘合性不良。因此，优化不粘涂层以实现与底物良好的粘合性、在烹饪应用中对食品粒子良好的防粘性和限制涂层表面磨损的良好抗磨性一直是一项艰巨任务。

[0005] U.S. 专利 6,291,054 B1(Thomas 等)；6,592,977(Thomas 等)；和 6,761,964(Tannenbaum) 已提出该问题尤其改进抗磨性方面的解决方案，这些文献的公开内容描述了不粘涂料组合物及其在底物上的涂布，以产生粘合的高耐磨涂层。这类抗磨涂料组合物掺有可以从涂层表面偏转磨耗力的陶瓷大颗粒。

[0006] WO 00/56537(Gazo 等) 也涉及抗磨性，在其中适用于铝底物上的不粘涂层包括掺有抗磨颗粒的陶瓷底物，所述陶瓷底物沉积在铝表面，而含氟聚合物罩面层沉积在陶瓷底物表面。金刚石颗粒被公开为抗磨颗粒的可能侯选者。在 EP 1 048 751(Hort) 中已公开了金刚石颗粒在金属上不粘涂层中的应用。在 Hort 的专利中，优选把已知具有高热导率的金刚石颗粒掺进在涂布不粘涂层之前涂布到金属底物的氧化铝 / 氧化钛硬基层内，以产生具有良好热导率的很硬涂层。还公开了在涂布 PTFE 面层之前涂布到硬基层上的以氟硅烷为主的层内掺进金刚石颗粒。Hort 公开，此种构造减小了底物与不粘涂层之间的热阻隔并允许在涂布底物的表面达到更加均匀的温度。

[0007] 虽然在新近的公开中描述了使不粘涂层获得提高抗磨性的体系，但仍期望进一步改进带涂层底物的耐久性和抗磨性，同时保持良好的防粘性。

### [0008] 发明概述

[0009] 已经发现，在不粘涂层中用金刚石颗粒能提高涂层的抗磨性。具体地说，在多涂层体系的多层内，选择和铺放金刚石颗粒、选择金刚石颗粒的颗粒尺寸以及在涂层组合物内组合金刚石颗粒和无机填料薄膜硬化剂陶瓷颗粒，可以使这类涂层的抗磨性提高到现有技术体系中认识不到的程度。

[0010] 尤其已发现，在不粘涂层的底涂层 (undercoat) 内，具体地说在底漆层、中间层或同时在底漆和中间层内，铺放金刚石颗粒，提供特别好的抗磨性。

[0011] 因此,按照本发明,要提供包含底物和涂布该底物的不粘涂层的结构。该涂层包含底涂层和罩面层,其中底涂层包含底漆,该底漆包含与底物粘合的含非含氟聚合物的粘合剂。所述底涂层包含金刚石颗粒。底涂层还可包含中间涂层,其中中间涂层包含金刚石颗粒。

[0012] 此外,按照本发明,要提供包含液态组合物的不粘组合物,所述液态组合物包含含氟聚合物和金刚石颗粒,其中金刚石颗粒的颗粒尺寸大于  $1\mu\text{m}$ ,优选大于  $10\mu\text{m}$ 。这种组合物尤其有用于作底涂层组合物。

[0013] 通过把金刚石颗粒放进罩面层也已实现了抗磨性方面的优点。因此,按照本发明,还要提供包含底物和涂布在该底物上的不粘涂层的结构,所述涂层包含底涂层和罩面层,其中罩面层包含金刚石颗粒,以及底涂层包含无机薄膜硬化剂陶瓷颗粒,其中所述无机薄膜硬化剂陶瓷颗粒的努氏硬度大于 1200。

#### [0014] 优选实施方案的详述

[0015] 按照本发明,不粘涂料组合物被粘合在底物上。所述底物可以是可承受烘烤温度的任何材料,如金属和陶瓷。本发明的不粘涂料组合物,通过在底涂层或罩面层内以多种不同的布置方式把金刚石颗粒掺进涂料组合物,实现了优良的抗磨性。所谓“底涂层”是指表面涂层(罩面层)底下的任何涂层,它可以是底漆(或底漆层)或者一层或多层中间层(本文也称之为中间涂层),或两者。具体地说,金刚石颗粒被掺在多层不粘体系的底涂层内,不论在底漆内还是在中间涂层内,优选同时在底漆和中间涂层内,或掺在罩面层内。在金刚石颗粒被掺在底涂层内的优选实施方案中,底涂层内还包含无机薄膜硬化剂陶瓷颗粒。在金刚石颗粒被包含在罩面层内的实施方案中,底漆内还包含无机薄膜硬化剂陶瓷颗粒,尤其是碳化硅。

#### [0016] 金刚石颗粒

[0017] 加进努氏硬度为  $8000 \sim 8500\text{kg/mm}^2$  的金刚石颗粒增加涂层的表面硬度,并因此提高抗磨性。努氏硬度是描述材料耐压痕或耐刮擦的量度。矿物和陶瓷的硬度值已列在 Handbook of Chemistry, 77<sup>th</sup> 版, 12 ~ 186, 187 中,基于 Shackelford and Alexander, CRC Material Science and Engineering Handbook, CRC Press, Boca Raton FL, 1991 的参考材料。

[0018] 金刚石颗粒是碳结晶材料。本发明所用的金刚石颗粒优选是单晶。这些颗粒有严格控制的颗粒尺寸、形状和表面性能。所谓严格控制的颗粒尺寸是指颗粒具有严格的平均颗粒尺寸和窄分布。这类金刚石颗粒一般被用在抛光应用中。更优选的颗粒呈均匀块状,它们韧而耐断裂并具有良好的抗冲击性。优选的颗粒也以光洁的金刚石表面为特征。

[0019] 优选金刚石颗粒的质量中值颗粒尺寸(D50),本文可简称其为中值颗粒尺寸,大于  $1\mu\text{m}$ ,优选大于  $10\mu\text{m}$ 。颗粒范围为约  $1 \sim 60\mu\text{m}$ ,优选约  $10 \sim 60\mu\text{m}$ ,更优选约  $15 \sim 50\mu\text{m}$ 。优选本发明的涂料组合物中用相对于固体为  $1 \sim 10\text{wt}\%$  的金刚石颗粒。为提供理想的表面硬度特性,涂料组合物中应使用足够多的金刚石颗粒,但又不能多到使包含金刚石颗粒变得不经济。

#### [0020] 含氟聚合物

[0021] 本发明的涂料组合物还可包含含氟聚合物。含氟聚合物是氟碳树脂。涂料组合物可用于每一层,即底漆、中间涂层和罩面层。优选在底漆中用含氟聚合物,但它不是实践本

发明所必须的。含氟聚合物一般将占底漆的 10 ~ 45wt%，占中间涂层的至少 70wt% 和占罩面层的至少 90wt%。所有这些重量百分数都相对于固体而言。

[0022] 用于本发明不粘涂层的含氟聚合物可以是熔体粘度为至少  $1 \times 10^7$  Pa. s 的非熔体可加工含氟聚合物。一个实施方案是含氟聚合物中热稳定性最高的，在 380℃ 下熔体粘度为至少  $1 \times 10^8$  Pa. s 的聚四氟乙烯 (PTFE)。这种 PTFE 也可含少量提高烘烤（熔化）期间成膜能力的共聚单体改性剂，如全氟烯烃，尤其是六氟丙烯 (HFP) 或全氟（烷基乙烯基）醚，其中尤其是烷基含 1 ~ 5 个碳原子的，优选全氟（丙基乙烯基）醚 (PPVE)。这类改性剂的用量不足以使 PTFE 具有熔体可加工性，一般不超过 0.5mol%。也为简单起见，PTFE 可具有单一熔体粘度，通常为至少  $1 \times 10^9$  Pa. s，但也可以用具有不同熔体粘度的 PTFE 的混合物来形成不粘组分。

[0023] 含氟聚合物也可以是熔体可加工的含氟聚合物，不论与 PTFE 组合（共混），还是取代 PTFE。这类熔体可加工的含氟聚合物的实例包括 TFE 与至少一种氟化可共聚单体（共聚单体）的共聚物，所述氟化可共聚单体存在量要足以把共聚物的熔点降到明显低于 TFE 均聚物，即聚四氟乙烯 (PTFE) 的熔点以下，例如，不超过 315℃ 的熔解温度。优选与 TFE 共聚的共聚单体包括全氟化单体，如含 3 ~ 6 个碳原子的全氟烯烃和烷基含 1 ~ 5 个碳原子，尤其 1 ~ 3 个碳原子的全氟烷基乙烯基醚 (PAVE)。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 与 MFA (TFE/PMVE/PAVE，其中 PAVE 的烷基含至少 2 个碳原子)。熔体可加工四氟乙烯共聚物的分子量并不重要，但要足以成膜并能维持模塑形状，从而在底涂层涂布中具有整体性。熔体粘度一般将为至少  $1 \times 10^2$  Pa. s，最大可达约  $60 \sim 100 \times 10^3$  Pa. s，如按 ASTM D-1238 在 372℃ 测定。

[0024] 优选的组合是熔体粘度为  $1 \times 10^7 \sim 1 \times 10^{11}$  Pa. s 的非熔体可加工含氟聚合物与粘度为  $1 \times 10^3 \sim 1 \times 10^5$  Pa. s 的熔体可加工含氟聚合物的共混物。

[0025] 含氟聚合物组分一般以聚合物在水中的分散体商业可得，为易于涂布和环境可接受，这是本发明组合物的优选形式。所谓“分散体”是指含氟聚合物树脂颗粒稳定地分散在含水介质内，因而在分散体被使用的时间内不会出现颗粒沉降。这一点靠一般为 0.2 μm 数量级的小尺寸含氟聚合物颗粒和分散体制造商在含水散体内使用表面活性剂得以实现。这类分散体可以用称做分散聚合的方法直接得到，任选地接着浓缩和 / 或再加表面活性剂。

[0026] 或者，含氟聚合物组分也可以是含氟聚合物粉末，如 PTFE 微粉。

[0027] 在这种情况下，为得到含氟聚合物和聚合物粘合剂的均匀混合物，一般都用有机液体。有机液体可加以选择，因为粘合剂要溶解在那特定液体内。如果粘合剂不溶于液体，则可以细分割粘合剂并与含氟聚合物一起分散在液体内。为得到所需的均匀混合物，所得涂料组合物可包含分散在有机液体内的含氟聚合物和分散或溶解在液体内的聚合物粘合剂。有机液体的特性取决于聚合物粘合剂的种类 (identity) 和所需的是溶液还是分散体。这类液体的实例包括 N- 甲基吡咯烷酮、丁内酯、高沸点芳族溶剂、醇类以及它们的混合物等。有机液体的用量将取决于特定涂料操作所需的流动特性。

[0028] 聚合物粘合剂

[0029] 本发明的涂料组合物，在用于底漆时，也含有耐热的含非含氟聚合物的聚合物粘

合剂。粘合剂由加热到熔融时成膜且热稳定的聚合物构成。该组分在底漆涂布中是周知的，用于不粘末道漆，用来把含有含氟聚合物的底漆层粘合到底物上并用于在底漆内且作为底漆的一部分成膜。含氟聚合物本身对光滑底物的粘合性很小或无粘合性。粘合剂一般是不含氟但与含氟聚合物粘合。优选的粘合剂是溶于水或增溶于水或水和与水混溶的有机溶剂的混合物的那些。这种溶解性有利于粘合剂与含氟聚合物组分以含水分散体形式共混。

[0030] 粘合剂组分的一个实例是聚酰胺酸盐，它在组合物烘烤而成底漆时转化为聚酰胺酰亚胺 (PAI)。优选这种粘合剂，因为由烘烤聚酰胺酸盐所获得的是完全酰亚胺化的形式，该粘合剂的连续使用温度超过 250°C。聚酰胺酸盐一般以特性粘数为至少 0.1 的聚酰胺酸存在，所述特性粘数用它在 N,N-二甲基乙酰胺中 0.5wt% 的溶液在 30°C 测定。把它溶解在 N-甲基吡咯烷酮之类的聚结剂和糠醇之类的减粘剂内，并与叔胺，优选三乙胺反应，以形成溶于水的盐，如 U.S. 专利 4,014,834 (Concannon) 中更详尽的描述。然后可以把所得的含聚酰胺酸盐的反应介质与含氟聚合物含水分散体进行共混，而且因为聚结剂和减粘剂是与水混溶的，所以共混产生均匀的涂料组合物。所述共混可以通过把液体简单地混合在一起而获得，不必使用过多搅拌，以免含氟聚合物含水分散体的聚沉。适用于本发明的其它粘合剂的实例包括聚酰胺酰亚胺 (PAI)、聚酰亚胺 (PI)、聚苯硫 (PPS)、聚醚砜 (PES)、聚芳撑醚酮、聚醚酰亚胺和常称之为聚苯醚 (PPO) 的聚 (1,4(2,6-二甲基苯基)氧化物)。所有这些树脂在至少 140°C 的温度下是热稳定的。聚醚砜是长期使用温度 (热稳定性) 高达 190°C 和玻璃化转变温度为 220°C 的无定形聚合物。聚酰胺酰亚胺在至少 250°C 的温度下是热稳定的而且在至少 290°C 的温度下熔化。聚苯硫在 285°C 熔化。聚芳撑醚酮在至少 250°C 的温度下是热稳定的，而且在至少 300°C 的温度下熔化。

[0031] 当底漆组合物作为液体介质涂布时，其中所述液体是水和 / 或有机溶剂，粘合性在底漆层干燥和烘烤以及下一施涂层含氟聚合物烘烤时显现出来，在底物上形成不粘涂层。

[0032] 为简便起见，可以只用一种粘合剂来形成本发明中所用底漆的粘合剂组分。但也可以考虑在本发明中用多种粘合剂，尤其当需要某些最终使用性能时，如柔韧性、硬度或防腐性。常用组合包括 PAI/PES、PAI/PPS 和 PES/PPS。

[0033] 含氟聚合物和粘合剂的比例，尤其如果用组合物作光滑底物上的底漆时，优选重量比为 0.5 ~ 2.0 : 1。本文所公开的含氟聚合物与粘合剂的重量比以这些组分在涂布到底物上后经烘烤该组合物所形成的被涂布层中的重量为基准计算。烘烤驱除涂料组合物内所存在的挥发性材料，包括烘烤期间形成酰亚胺键的聚酰胺酸盐的盐部分。为方便起见，当是聚酰胺酸盐被烘烤步骤转化为聚酰胺酰亚胺时，可以把粘合剂的重量作为起始组合物中聚酰胺酸的重量，因而含氟聚合物与粘合剂的重量比可以从起始组合物中含氟聚合物与粘合剂的量来确定。当本发明的组合物呈优选的含水分散体形式时，这些组分将占总分散体的约 5 ~ 50wt%。

[0034] 无机薄膜硬化剂

[0035] 本发明的底漆、中间涂层或两者还可包含无机薄膜硬化剂组分的陶瓷颗粒。术语陶瓷颗粒，如本文所用，是指这种颗粒是无定形和晶相混合物的烧结体。底漆内的无机薄膜硬化剂组分是一种或多种非金属填料型材料，它们对组合物内的其它组分是惰性的，而且在熔化含氟聚合物和粘合剂的最终烘烤温度下是稳定的。薄膜硬化剂不溶于水，所以它一

般是可均匀分散于但不溶于本发明组合物的含水分散体形式。本发明的薄膜硬化剂陶瓷颗粒优选包含大、小颗粒。大陶瓷颗粒的平均颗粒尺寸为至少  $14\ \mu\text{m}$ ，优选至少  $20\ \mu\text{m}$ ，更优选至少  $25\ \mu\text{m}$ ，甚至更优选至少  $35\ \mu\text{m}$ 。

[0036] 无机薄膜硬化剂陶瓷颗粒的努氏硬度优选至少 1200，更优选至少 1500。如以上对金刚石颗粒所述，努氏硬度是描述材料耐压痕或耐刮擦的量度。底漆中的薄膜硬化剂组分使作为涂层涂布在底物上的不粘含氟聚合物组合物具有耐久性，其机理是偏转涂层表面所受到的磨损力并阻止已刺透含氟聚合物罩面层的锐物穿透。

[0037] 无机薄膜硬化剂中大陶瓷颗粒的长径比优选不超过 2.5，更优选不超过 1.5。所谓长径比是指颗粒的最大直径与垂直于颗粒最大直径（主轴）所测得的尺寸的最大距离之比。长径比是量化优选颗粒形状和取向的方法。长径比大的颗粒是扁平或细长的，不同于本发明优选的更球形和长径比更接近于 1 的优选颗粒。

[0038] 无机填料薄膜硬化剂的实例包括努氏硬度为至少 1200 的无机氧化物、碳化物、硼化物和氮化物。优选锆、钽、钛、钨、硼、铝和铍的无机氧化物、氮化物、硼化物和碳化物。尤其优选碳化硅和氧化铝。优选无机组合物的典型努氏硬度值是：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）。

[0039] 底漆优选含优选大、小颗粒的无机薄膜硬化剂陶瓷颗粒。薄膜硬化剂的小陶瓷颗粒优选平均颗粒尺寸小于  $10\ \mu\text{m}$ ，更优选平均颗粒尺寸小于  $5\ \mu\text{m}$ ，甚至更优选平均颗粒尺寸为  $0.1 \sim 1\ \mu\text{m}$ 。优选底漆层含 30wt% 以上无机薄膜硬化剂陶瓷颗粒，更优选至少 35wt%。无机薄膜硬化剂陶瓷颗粒一般将不超过底漆组合物的 60wt%。

[0040] 对于中间涂层，无机薄膜硬化剂可以是以上对底漆所述的任何无机薄膜硬化剂，但中间涂层内薄膜硬化剂陶瓷颗粒的颗粒尺寸将小于中间涂层的厚度才能完全被包埋在该层之内。中间涂层内所用的薄膜硬化剂陶瓷颗粒的尺寸优选是对底漆优选的小颗粒尺寸。优选中间涂层含至少 8wt% 无机薄膜硬化剂陶瓷颗粒，更优选 10 ~ 30wt%。在底漆和中间涂层内薄膜硬化剂陶瓷颗粒的无机薄膜硬化剂的种类可以相同也可以不同，对于底漆内薄膜硬化剂的大、小陶瓷颗粒的种类，也是这样。

#### [0041] 其它填料

[0042] 除无机填料薄膜硬化剂的大陶瓷颗粒和小陶瓷颗粒之外，本发明的不粘涂料组合物还可含努氏硬度值小于 1200 的其它填料材料。适用的其它填料包括玻璃片、玻璃珠、玻璃纤维、硅酸铝或锆、云母、金属片、金属纤维、细陶瓷粉、二氧化硅、硫酸钡、滑石等。

#### [0043] 涂层的涂布方法

[0044] 本发明中所用的组合物可以用传统方法涂布到底物上。形成各层的喷涂和辊涂是最方便的涂布法，取决于要涂布的底物。其它周知的涂布方法，包括浸涂和卷材涂装在内，都是适用的。中间涂层组合物可以用传统方法在底漆干燥之前涂布到底漆上。但是，当底漆和中间涂层组合物都是含水分散体时，中间涂层组合物可优选在底漆摸上去干燥后涂布到底漆上。这一点对于在中间涂层上涂布罩面层组合物也适用。当底漆是通过涂布来自有机溶剂的组合物而制成以及中间涂层是通过涂布含水介质而制成时，底漆应该经干燥，以便在涂布中间涂层之前除去所有与水不相容的溶剂。

[0045] 为了在底物上形成不粘涂层,可以烘烤所得复合材料结构以同时熔化所有涂层。当含氟聚合物是 PTFE 时,优选快速高烘烤温度,例如,在初始 800 °F (427°C) 下 5min 升至 815 °F (435°C)。当底涂层或罩面层内的含氟聚合物是 PTFE 和 FEP 的共混物,如 50 ~ 70wt% PTFE 和 50 ~ 30wt% FEP 时,烘烤温度可以降低到 780 °F (415°C),在 3min 内(总烘烤时间)升至 800 °F (427°C)。

[0046] 本发明的带涂层底物优选有一层厚度不超过 0.5mil (13 μm),更优选厚为 0.4 ~ 0.5mil (10 ~ 13 μm) 的底漆。优选中间涂层厚于底漆,而且更优选比底漆厚至少 50%。优选中间涂层厚 0.7 ~ 0.9mil (18 ~ 23 μm) 和罩面层厚 0.3 ~ 0.5mil (8 ~ 12 μm)。本文所述的底漆的厚度在烘烤后用涡流原理 (ASTM B244) 测得。涡流值反映沿整个底物的平均值,包括大颗粒的高度和颗粒间谷的深度。底漆厚度也可以通过断层 (sectioning the pan) 并从扫描电镜 (SEM) 照片上测量厚度而得到。通过使用 SEM,可以区分大颗粒的高度和颗粒间谷的深度。以颗粒间谷深报告底漆厚度的 SEM 值约为所报告涡流值的约 50%。本文所述的中间涂层和罩面层的厚度是用涡流原理测定的。

[0047] 本发明的底物可以是金属或陶瓷,其实例包括铝、阳极化铝、冷轧钢、不锈钢、搪瓷、玻璃和耐高温陶瓷粘合剂。底物可以是光滑的,即用 AlPa Co. of Milan, Italy 制造的 RT 60 型表面测试仪测得的表面轮廓小于 50 微英寸 (1.25 μm),并需经清理。对于耐高温陶瓷粘合剂和某些玻璃,通过活化底物表面,如略加化学刻蚀,这是肉眼看不到的,即表面仍是光滑的,已获得更好的结果。底物也可用粘合剂,如雾涂聚酰胺酸盐进行化学处理,如授予 Tannenbaum 的 U. S. 专利 5,079,073 所公开。

[0048] 本发明的带有不粘末道漆的产品包括炊具、烤具、饭锅及其插件、水壶、铁底板、传送器、滑槽、辊表面、切刀叶片等。

[0049] 测试方法

[0050] SBAR 测试 :

[0051] 用 SBAR 测试评价带涂层底物上不粘涂层的抗磨性。该测试基于英国炊具标准说明书 BS 7069 :1988,在其中涂层体系受连接在垂直臂上作往复水平运动的磨块作用。该设备使臂以  $\pm 10\text{mm/min}$  的平均速度从圆柱中心作  $100\text{mm} \pm 5\text{mm}$  (4"  $\pm 0.25$ ") 的往复水平运动。磨块 (3M Scotch-Brite 7447) 是浸渍了酚醛树脂和氧化铝的无规尼龙纤网并被固定在圆柱上,所受的载荷使作用在涂层上的总力为  $\pm 15\text{N}$  (臂质量 + 静重 = 4.5kg 或 10lbs)。试样制备如下:按实施例中的解释涂布底物并按说明干燥和烘烤之。用清水洗涤带涂层底物并在测试前缓慢干燥。按以下解释对干燥和潮湿底物进行测试。

[0052] 把带涂层底物固定在固定的支座上并把受载磨块放到不粘表面上。为进行湿法测试,润滑该表面如下:加 50ml 每升 (33 盎司) 含 5g 温和清洁剂的洗碟液。干法测试在不加清洁剂溶液的前提下进行,而所有其它步骤保持相同。

[0053] 样品保持静止,使磨块臂在圆柱中心点两侧作  $50\text{mm} \pm 2.5\text{mm}$  (2"  $\pm 0.1$ ") 的来回移动。

[0054] 经 250 次后,把磨块反过来,再进行 250 次后,更换新磨块。该步骤一直进行到露出金属,然后记录磨透涂层的循环次数。涂层磨透是测试的终点。

[0055] 机械虎爪磨耗测试 (MTP 磨耗测试)

[0056] 评价带涂层底物的抗磨性如下:连续旋转带涂层表面上的 3 支加重圆珠笔尖,同

时使底物在振动台上加热和来回振动。用来进行 MTP 磨耗测试的设备示于并描述在授予 Tannenbaum, *supra* 的 U. S. 专利 6,761,964 的图 1、2 和 3 中。

[0057] 在操作中,用温和清洁剂洗涤带涂层铝底物的煎锅,以除去所有油污。借助于临时安装在中心驱动轴上可拆卸对中棒把测试锅放在热板上。对中棒对锅在热板表面的放置起铅垂线的作用,之后拆去对中棒。使测试锅受虎爪头作用。虎爪头是一个圆盘,上有沟槽,用来安放使用前无损伤的 3 个圆珠笔笔芯。对于每次测试,在虎爪头的槽内安装 3 个新笔笔芯,使每个笔芯自转盘底向下伸出 3/4 英寸 (1.9cm)。虎爪头连接在一根自连接驱动轴的驱动盘向下伸出的浮轴上。虎爪头和浮轴的重量已调好。在 U. S. 专利 6,761,964 所述的设备中,重量为约 400g。浮轴和垫圈(都约 115g)、虎爪头(约 279g)和圆珠笔尖(约 10g)共重 404g。平衡重量也合计约 400g。

[0058] 启动热板,把测试底物(锅)加热到  $400^{\circ}\text{F} \pm 10^{\circ}\text{F}$  ( $204^{\circ}\text{C} \pm 6^{\circ}\text{C}$ )。当锅达到测试温度时,正如由底物表面上的红外温度测量所确定,把笔芯下降到锅上并启动设备以开始振动台振动和虎爪头旋转。以这种方式,测试设备使笔尖紧靠带涂层底物表面并转圈。虎爪头的转速控制在 30 转/min。振动台的速度控制在每分钟 30 次来回振动。计数器记录已完成的循环次数。定时器计数每 15min 周期内虎爪在特定方向上的旋转。每 15min 间隔记录一次数据。每 15min 周期后逆转虎爪头的旋转方向。定期地检查笔芯头上堆积的涂料。必要时除去堆积的涂料。

[0059] 底物上涂层的失效靠观察随笔芯头透过涂层达到裸金属底物所逐渐形成的卵圆形路径。通过加热底物,加速达到失效的时间。失效的时间越长,则不粘涂层的耐久性就越好。

[0060] 在每 15min 循环终点,按照下列 MTP 数字等级评价锅:

[0061] 10- 新锅

[0062] 9- 涂层上有凹槽

[0063] 8- 出现第一道达到金属的裂纹(对于光滑底物)

[0064] 表面粗糙化(对于喷砂处理过的底物)

[0065] 7- 达到金属的线条(外部和/或内部)

[0066] 6- 外部开始出现卵圆形

[0067] 5- 卵圆形已完整

[0068] 用虎爪测试(ATP)加速烹饪

[0069] 评价带涂层底物如煎锅的烹饪性能和抗磨性如下:把涂层体系暴露在酸、盐和脂肪的循环中,同时使底物受热和虎爪头手动旋转的作用。在食物循环之间的多次清洗操作期间测试底物还受清洁剂作用。在清洗循环期间,使用合成纤维(Dobie)锅擦。

[0070] 对于每次测试,测试带涂层锅和对比锅如下:在有足够多火苗数的商品煤气炉上同时烹饪所有测试锅。对比锅是涂有已知商品炊具涂层体系的标准锅,对于其,已多次预先确定过要判断的标准性能。测试温度保持在  $374^{\circ}\text{F}$  ( $190^{\circ}\text{C}$ )  $\sim$   $401^{\circ}\text{F}$  ( $205^{\circ}\text{C}$ ),正如底物表面上的接触式高温温度计所测。锅按一定方式在所有火苗之间旋转。刮擦部分测试用虎爪头进行。与以上对 MTP 测试所述的虎爪头类似,该虎爪头是一个圆盘,上有沟槽,用来安放 3 个使用前无损伤的圆珠笔笔芯。测试前,准备如下 5 种要烹饪的食品并准备清洁液:

[0071] 第一项:汉堡包-把肉末成形成小面饼并重腌其一面。

[0072] 第二项 :洋葱 - 在 10# 罐洋葱内加 16 大汤匙盐。

[0073] 第三项 :西红柿酱 - 在 32 盎司西红柿酱内加 8 大汤匙盐并稀释到 1 加仑,然后均匀混合。

[0074] 第四项 :薄烤饼 - 按照包装说明制成已混好的薄烤饼稀面糊。在每 1 加仑混合物中加 4 大汤匙盐。

[0075] 第五项 :鸡蛋 - 在混合器内混合 4 打鸡蛋,1 杯水、4 大汤匙盐

[0076] 清洁剂 :3 满杯液态清洁剂在 3 加仑热水中。

[0077] 在操作中,把测试锅放在火苗上并加热到特定温度范围内。使锅经历 5 个相继的烹饪过程。

[0078] 烹饪 1 :在锅的中央放 2 大汤匙植物油。把一面已重腌过的预成形汉堡小面饼带盐的一面朝下放在油上。油煎该小面饼 5min。然后在煎锅上加盖,再带盖油煎该小面饼 5min。然后把小面饼翻过来,带盖再煎 5min。

[0079] 烹饪 2 :在每个锅内加半杯洋葱,不加盖慢炖 5min。如果必要,加水,以免成分烧糊。

[0080] 烹饪 3 :在每个锅内加 2 杯 (16 盎司) 制好的西红柿酱混合物,再加盖。在所有锅内都已加进西红柿酱混合物时,取出汉堡小面饼并慢炖混合物 15min。在该 15min 慢炖期间,用虎爪头进行刮擦滥用测试。用虎爪头在每个锅内顺时针方向以圆形图案搅混合物 25 圈,然后再逆时针方向搅 25 圈。在 15min 慢炖周期的终点,从火上取下锅,清空锅内食物,并用清洁液彻底清洗各锅。用清水淋洗各锅并擦干之。

[0081] 烹饪 4 :然后把锅放回旋转位置的火苗上并把它加热到特定温度范围内。在锅中央倒入薄烤饼稀面糊,以形成直径为 5 ~ 6" 的薄烤饼。把薄烤饼一直烘到熟透,然后翻过来烘另一面。取出整个薄烤饼。在热水 / 清洁液内淬火各锅并彻底清洗之。淋洗各锅并擦干之。

[0082] 烹饪 5 :把锅放回旋转位置的火苗上并把它加热到特定温度范围内。然后在各锅内铺上约 8 盎司打好的鸡蛋混合物。用虎爪头在各锅内顺时针方向以圆形图案搅混合物 25 圈,然后再逆时针方向搅 25 圈。当鸡蛋完全煮熟时,从火上取下锅,清空锅内食品,并用清洁液彻底清洗各锅。用清水淋洗各锅并擦干之。

[0083] 在每 5 项烹饪后,评价锅的刮擦等级。在烹饪 4 期间,注意任何防粘问题。然后再把锅放回旋转位置的火苗上并把它加热到特定温度范围内。重新从烹饪 1 (汉堡包) 开始测试。测试一直继续到确定锅上有如下所述的 5 等刮擦,此时就停止测试。

[0084] 刮擦 (0 ~ 10) :刮擦等级靠目视比较标准测试底物在特定等级 10、9、7、5 的图形来确定。等级 10 用于新锅,而等级 5 表示锅的磨耗已严重到主妇要废弃这个锅了。

[0085] 机械磨耗和防粘测试 (MAR)

[0086] 对带涂层底物如煎锅评价抗磨性和防粘性。

[0087] 用修改的 SBAR 测试对带涂层底物评价不粘涂层的抗磨性。把磨块 (3M Scotch-Brite 7447) 固定到圆柱上并加载之,以在涂层上施加  $\pm 15\text{N}$  的总力 (臂质量 + 静重量 = 4.5kg 或 10lbs)。用清洁液作湿条件下的测试。在 1000 次循环后把磨块翻一面,再经 1000 次循环后,更换新磨块。每经过特定循环次数后,使臂暂停,用水洗涤测试锅并干燥之。然后测量涂膜厚度并在被磨块形成轨迹的中央作防粘测试。如以下所述,防粘测试

是一种确定不粘涂层防粘鸡蛋的能力的方法。该步骤一直继续到看得见金属。膜厚用下文所述的膜厚仪测量。磨耗用膜厚损失对磨耗次数的关系表示。

[0088] 防粘测试

[0089] 把锅加热到 374 °F (190°C) ~ 392 °F (200°C) 并保持在温度范围内,正如整个测试中用底物表面上的接触高温温度计所测。在未加调料的锅内煎一个鸡蛋。为进行该项测试,在锅内打一个鸡蛋并煮 3min。然后用铲子铲起鸡蛋,让锅倾斜,使鸡蛋滑动。评估鸡蛋滑动的难易程度。把锅再放回火上,把鸡蛋翻面。用铲子弄破蛋黄并再煮该鸡蛋 2min。再用铲子铲起鸡蛋,并按下述的“防粘”等级确定鸡蛋滑动的难易程度。

[0090] 防粘 (0 ~ 5):防粘等级根据评估鸡蛋滑动有多容易和有多少鸡蛋粘在锅上来确定。

[0091] 5- 优良

[0092] 4- 很好

[0093] 3- 良好

[0094] 2- 一般

[0095] 1- 差

[0096] 0- 很差。

[0097] AIHAT

[0098] 用普通家用金属炊具(叉、铲、帚、刀)使带涂层底物,如煎锅,经历一系列高温烹饪循环。测试说明已描述在 US 5, 250, 356 (Batzar) 第 3 栏, 11 ~ 16 行中。该测试是普通烹饪滥用所引起的损伤和刮擦的量度。

[0099] 干膜厚度 (DFT)

[0100] 已烘烤涂层的厚度用基于涡流原理 (ASTM B244) 的膜厚仪,如 Fisherscope, 进行测量。

[0101] 含氟聚合物

[0102] PTFE 分散体:杜邦 TFE 含氟聚合物分散体,固体含量为 59 ~ 61wt%, RDPS 为 170 ~ 210nm。PTFE 含氟聚合物分散体 30 级可获自杜邦公司, Wilmington, DE。

[0103] FEP 分散体:TFE/HFP 含氟聚合物分散体,固体含量为 54.5 ~ 56.5wt%, RDPS 为 150 ~ 210nm,树脂的 HFP 含量为 9.3 ~ 12.4wt%以及熔体流率为 11.8 ~ 21.3g/10min,按 U. S. 专利 4, 380, 618 所述修改过的 ASTM D-1238 方法在 372°C测定。

[0104] PFA 分散体:杜邦 PFA 含氟聚合物分散体,固体含量为 58 ~ 62wt%, RDPS 为 185 ~ 245nm,树脂的 PPVE 含量为 2.9 ~ 3.6wt%,熔体流率为 1.3 ~ 2.7g/10min,按 U. S. 专利 4, 380, 618 所述修改过的 ASTM D-1238 方法在 372°C测定。PFA 含氟聚合物分散体 335 级可获自杜邦公司, Wilmington, DE。

[0105] 聚合物粘合剂

[0106] PAI 是 Torlon®A1-10 聚酰胺-酰亚胺 (Solvay advanced polymers),含 6 ~ 8wt% 残留 NMP 的固体树脂(可复原成聚酰胺盐)。

[0107] 聚酰胺酸盐一般可作为聚酰胺酸存在,其特性粘数,用其在 N, N 二甲基乙酰胺中浓度为 0.5wt%的溶液在 30°C测定时,为至少 0.1。把它溶解在 N- 甲基吡咯烷酮之类的聚结剂和糠醇之类的减粘剂内并与叔胺,优选与三乙胺反应,以形成溶于水的盐,如 U. S. 专

利 4, 014, 834 (Concannon) 更详细地描述。

[0108] 金刚石颗粒

[0109] 以多种尺寸和混合物使用合成单晶微粒化的金刚石颗粒。所用的多种尺寸是：

[0110] 中值颗粒尺寸  $60.24\ \mu\text{m}$

[0111] 中值颗粒尺寸  $37.82\ \mu\text{m}$

[0112] 中值颗粒尺寸  $28.93\ \mu\text{m}$

[0113] 中值颗粒尺寸  $17.49\ \mu\text{m}$

[0114] 中值颗粒尺寸  $8.61\ \mu\text{m}$

[0115] 中值颗粒尺寸  $1.26\ \mu\text{m}$

[0116] 颗粒尺寸分布和质量中值颗粒尺寸 (d50) 用获自 Microtrac Inc. PA, USA 的 Microtrac-X100 激光衍射和散射颗粒尺寸分析仪测定。

[0117] 无机薄膜硬化剂

[0118] 碳化硅

[0119] 用 Elektroschmelzwerk Kempten GmbH (ESK), Munich, Germany 供应的碳化硅。

[0120] P600 = 平均颗粒尺寸为  $25.8 \pm 1\ \mu\text{m}$

[0121] 按供应商提供的信息, 平均颗粒尺寸用 FEPA-Standard-43-GB 1984R1993 按 ISO 8486, 以沉降法测定。

[0122] 氧化铝

[0123] 氧化铝 (小颗粒) 由 Aluminum Corporation of America-Grade SG A-16 供应, 平均颗粒尺寸为  $0.35 \sim 0.50\ \mu\text{m}$ 。

[0124] 实施例

[0125] 实施例 1

[0126] 在仅靠洗涤处理除去油污但未经机械粗糙化的光滑铝测试锅上喷涂本发明的典型 3 涂层不粘体系。底漆、中间涂层和罩面层的含水分散体的组成分别列于表 1、2 和 3。

[0127] 表 1- 底漆组成

[0128]

|                 |        |        |        |
|-----------------|--------|--------|--------|
| 金刚石含量在干膜内的wt%   | 0.0    | 2.9    | 5.7    |
| 在干膜内的vol%       | 0.0    | 2.0    | 4.0    |
| 成分              | wt%    |        |        |
| 炭黑              | 0.31   | 0.31   | 0.31   |
| 群青色颜料           | 1.76   | 1.76   | 1.73   |
| 氧化铝             | 8.15   | 8.08   | 8.02   |
| 碳化硅             | 5.33   | 5.28   | 5.24   |
| 金刚石颗粒           | 0.00   | 0.84   | 1.68   |
| PTFE(含水分散体内的固体) | 4.19   | 4.16   | 4.12   |
| 无定形二氧化硅         | 0.95   | 0.94   | 0.93   |
| FEP(含水分散体内的固体)  | 2.88   | 2.85   | 2.83   |
| 聚酰胺酰亚胺聚合物       | 4.65   | 4.61   | 4.57   |
| 4,4'-二苯氨基甲烷     | 0.01   | 0.01   | 0.01   |
| 萘磺酸钠            | 0.18   | 0.17   | 0.17   |
| 羧丙基纤维素          | 0.02   | 0.02   | 0.02   |
| 乙氧基化炔二醇         | 0.24   | 0.24   | 0.24   |
| 水               | 62.47  | 61.94  | 61.42  |
| 三乙醇胺            | 0.01   | 0.01   | 0.01   |
| 辛基苯酚聚乙氧基表面活性剂   | 0.53   | 0.52   | 0.52   |
| 二乙基乙醇胺          | 0.66   | 0.65   | 0.64   |
| 三乙胺             | 1.31   | 1.30   | 1.29   |
| 糠醇              | 3.58   | 3.55   | 3.52   |
| N-甲基吡咯烷酮        | 2.78   | 2.76   | 2.74   |
| 总计              | 100.00 | 100.00 | 100.00 |

[0129] 表 2- 中间涂层组成

[0130]

|                          |        |        |        |        |
|--------------------------|--------|--------|--------|--------|
| 金刚石含量在干膜内的 wt%           | 0.0    | 1.6    | 3.1    | 6.0    |
| 在干膜内的vol%                | 0.0    | 1.0    | 2.0    | 4.0    |
| 成分                       | wt%    |        |        |        |
| 炭黑                       | 1.05   | 1.04   | 1.03   | 1.02   |
| 群青色颜料                    | 0.28   | 0.28   | 0.28   | 0.27   |
| 氧化铝                      | 6.56   | 6.52   | 6.47   | 6.39   |
| 云母/TiO <sub>2</sub> /氧化锡 | 0.73   | 0.73   | 0.72   | 0.71   |
| 金刚石颗粒                    | 0.00   | 0.68   | 1.33   | 2.63   |
| PTFE(含水分散体内的固体)          | 28.39  | 28.20  | 28.01  | 27.64  |
| PFA(含水分散体内的固体)           | 5.01   | 4.98   | 4.95   | 4.88   |
| 萘磺酸钠                     | 0.20   | 0.20   | 0.20   | 0.20   |
| 羧丙基纤维素                   | 0.02   | 0.02   | 0.02   | 0.02   |
| 辛酸铈                      | 0.49   | 0.49   | 0.48   | 0.48   |
| 丙烯酸类聚合物                  | 12.83  | 12.74  | 12.65  | 12.49  |
| 丁基卡必醇                    | 2.04   | 2.02   | 2.01   | 1.98   |
| 油酸                       | 1.03   | 1.02   | 1.02   | 1.00   |
| 水                        | 32.38  | 32.16  | 31.94  | 31.52  |
| 三乙醇胺                     | 3.91   | 3.88   | 3.85   | 3.80   |
| 芳烃                       | 2.49   | 2.48   | 2.46   | 2.43   |
| 辛基苯酚聚乙氧基表面活性剂            | 2.60   | 2.58   | 2.56   | 2.53   |
| 总计                       | 100.00 | 100.00 | 100.00 | 100.00 |

[0131] 表 3- 罩面层组成

[0132]

|                          |        |        |
|--------------------------|--------|--------|
| 金刚石含量在干膜内的 wt%           | 0.0    | 3.3    |
| 在干膜内的 vol%               | 0.0    | 2.0    |
| 成分                       | wt%    |        |
| 云母/TiO <sub>2</sub> /氧化锡 | 0.37   | 0.37   |
| PTFE(含水分散体内的固体)          | 39.68  | 39.11  |
| PFA(含水分散体内的固体)           | 2.09   | 2.06   |
| 金刚石颗粒                    | 0.00   | 1.42   |
| 辛酸铈                      | 0.58   | 0.57   |
| 丙烯酸类聚合物                  | 12.93  | 12.74  |
| 丁基卡必醇                    | 2.42   | 2.38   |
| 油酸                       | 1.22   | 1.21   |
| 水                        | 30.13  | 29.70  |
| 三乙醇胺                     | 4.59   | 4.53   |
| 芳烃                       | 2.96   | 2.92   |
| 辛基苯酚聚乙氧基表面活性剂            | 3.03   | 2.99   |
| 总计                       | 100.00 | 100.00 |

[0133] 在铝底物上喷涂底漆并在 150 °F (66 °C) 干燥 5min。然后在干燥的底漆上喷涂中间涂层。罩面层以湿碰湿的方式涂布(喷涂)到中间涂层上。在 300 °F (149 °C) 下强迫空气干燥该涂层 10min 然后在 800 °F (427 °C) 固化 5min。用涡流分析法测得底漆 / 中间涂层 / 罩面层的干涂膜厚度 (DFT) 为 0.4 ~ 0.5mil (10 ~ 13 μm) / 0.7 ~ 0.9mil (18 ~ 23 μm) / 0.3 ~ 0.4mil (7 ~ 10 μm)。

[0134] 以下给出的实施例说明含不同量和尺寸的金金刚石颗粒以不同涂层布置的 3 涂层体系的抗磨性。为评价其抗磨性,测试锅经历 SBAR 湿和 MTP 测试。

[0135] 底漆内含金刚石颗粒

[0136] 底漆内含金刚石颗粒的 3 涂层体系的磨耗测试结果示于表 4 内。底漆内金刚石颗粒的尺寸为 1 ~ 60 μm 不等,在干膜内的含量为 2.9wt%。所有颗粒尺寸都表现出比对比锅有一定改进。用 38 μm 金刚石颗粒,SBAR 湿性能大幅度提高到在 14,250 次。

[0137] 表 4 底漆内含金刚石颗粒的 3 涂层体系的抗磨性

[0138]

| 实施例             | 1-1 (对比例) | 1-2   | 1-3    | 1-4   | 1-5   | 1-6   | 1-7   |
|-----------------|-----------|-------|--------|-------|-------|-------|-------|
| 罩面层内的金刚石 (wt%)  | 0.0       | 0.0   | 0.0    | 0.0   | 0.0   | 0.0   | 0.0   |
| 中间涂层内的金刚石 (wt%) | 0.0       | 0.0   | 0.0    | 0.0   | 0.0   | 0.0   | 0.0   |
| 底漆内的金刚石         |           |       |        |       |       |       |       |
| 中值颗粒尺寸 (μm)     | -         | 60    | 38     | 29    | 17    | 9     | 1     |
| 干膜内的含量 (wt%)    | 0.0       | 2.9   | 2.9    | 2.9   | 2.9   | 2.9   | 2.9   |
| 干膜内的含量 (vol%)   | 0.0       | 2.0   | 2.0    | 2.0   | 2.0   | 2.0   | 2.0   |
| SBAR 湿(次数)      | 3,600     | 4,750 | 14,250 | 8,000 | 6,250 | 5,500 | 3,750 |
| MTP (min/等级)    | 165/5     | 420/9 | 280/5  | 255/5 | 195/5 | 190/5 | 190/5 |

[0139] 中间涂层内含金刚石颗粒

[0140] 中间涂层内含金刚石颗粒的 3 涂层体系的磨耗测试结果示于表 5。中间涂层内金刚石颗粒的尺寸为 1 ~ 60 μm 不等,在干膜中的含量不同,为 1.6、3.1 和 6.0wt%。所有实施例都表现出抗磨性超过了对比锅。对于实施例 1-9 和 1-10 中 38 和 29 μm 的金刚石颗粒,SBAR 湿和 MTP 都说明优良的抗磨性。用较高含量的金刚石颗粒,也表现出良好的抗磨性,如实施例 1-17 ~ 1-19 中所示。

[0141] 表 5 中间涂层内含金刚石颗粒的 3 涂层体系的抗磨性

[0142]

| 实施例                      | 1-1 (对比例) | 1-8   | 1-9    | 1-10   | 1-11   | 1-12  | 1-13  |
|--------------------------|-----------|-------|--------|--------|--------|-------|-------|
| 罩面层内的金刚石 (wt%)           | 0.0       | 0.0   | 0.0    | 0.0    | 0.0    | 0.0   | 0.0   |
| 中间涂层内的金刚石                |           |       |        |        |        |       |       |
| 中值颗粒尺寸 ( $\mu\text{m}$ ) | -         | 60    | 38     | 29     | 17     | 9     | 1     |
| 干膜内的含量 (wt%)             | 0.0       | 3.1   | 3.1    | 3.1    | 3.1    | 3.1   | 3.1   |
| 干膜内的含量 (vol%)            | 0.0       | 2.0   | 2.0    | 2.0    | 2.0    | 2.0   | 2.0   |
| 底漆内的金刚石 (wt%)            | 0.0       | 0.0   | 0.0    | 0.0    | 0.0    | 0.0   | 0.0   |
| SBAR 湿 (次数)              | 3,600     | 8,750 | 19,000 | 17,500 | 14,000 | 9,500 | 6,500 |
| MTP (min/等级)             | 165/5     | 420/9 | 420/9  | 420/9  | 420/7  | 420/6 | 360/5 |

[0143] 表 5- 续

[0144]

| 实施例                      | 1-14   | 1-15   | 1-16  | 1-17   | 1-18   | 1-19   |
|--------------------------|--------|--------|-------|--------|--------|--------|
| 罩面层内的金刚石 (wt%)           | 0.0    | 0.0    | 0.0   | 0.0    | 0.0    | 0.0    |
| 中间涂层内的金刚石                |        |        |       |        |        |        |
| 中值颗粒尺寸 ( $\mu\text{m}$ ) | 38     | 29     | 17    | 38     | 29     | 17     |
| 干膜内的含量 (wt%)             | 1.6    | 1.6    | 1.6   | 6.0    | 6.0    | 6.0    |
| 干膜内的含量 (vol%)            | 1.0    | 1.0    | 1.0   | 4.0    | 4.0    | 4.0    |
| 底漆内的金刚石 (wt%)            | 0.0    | 0.0    | 0.0   | 0.0    | 0.0    | 0.0    |
| SBAR 湿 (次数)              | 10,500 | 10,250 | 7,250 | 18,500 | 18,500 | 13,000 |
| MTP (min/等级)             | 420/9  | 420/9  | 420/7 | 420/9  | 420/9  | 420/9  |

[0145] 罩面层内含金刚石颗粒

[0146] 罩面层内含金刚石颗粒的 3- 涂层体系的磨耗测试结果示于表 6。罩面层内金刚石颗粒的尺寸为  $1 \sim 60 \mu\text{m}$  不等,干膜内的含量为 3.3wt%。在所有尺寸的金刚石颗粒中,都给出了 420min 和等级 9 的高 MTP 抗磨性,SBAR 结果也超过了对比锅。

[0147] 表 6 罩面层内含金刚石颗粒的 3 涂层体系的抗磨性

[0148]

| 实施例                      | 1-1 (对比例) | 1-20  | 1-21  | 1-22  | 1-23  | 1-24  | 1-25  |
|--------------------------|-----------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 罩面层内的金刚石                 |           |       |       |       |       |       |       |
| 中值颗粒尺寸 ( $\mu\text{m}$ ) | -         | 60    | 38    | 29    | 17    | 9     | 1     |
| 干膜内的含量 (wt%)             | 0.0       | 3.3   | 3.3   | 3.3   | 3.3   | 3.3   | 3.3   |
| 干膜内的含量 (vol%)            | 0.0       | 2.0   | 2.0   | 2.0   | 2.0   | 2.0   | 2.0   |
| 中间涂层内的金刚石 (wt%)          | 0.0       | 0.0   | 0.0   | 0.0   | 0.0   | 0.0   | 0.0   |
| 底漆内的金刚石 (wt%)            | 0.0       | 0.0   | 0.0   | 0.0   | 0.0   | 0.0   | 0.0   |
| SBAR 湿 (次数)              | 3,600     | 5,000 | 4,750 | 6,750 | 7,750 | 5,700 | 5,250 |
| MTP (min/等级)             | 165/5     | 420/9 | 420/9 | 420/9 | 420/9 | 420/9 | 420/9 |

[0149] 实施例 2

[0150] 与实施例 1 类似,在光滑铝测试锅上喷涂 3- 涂层不粘体系。以下给出的实施例示意在中间涂层和底漆内都含不同量和不同尺寸金刚石颗粒的 3 涂层体系的抗磨性。为评价抗磨性,测试锅经历 SBAR (湿和干) 和 MTP 测试。

[0151] 结果示于表 7。如实施例 2-2 和 2-3 所示,在底漆内和中间涂层内都存在金刚石颗粒表现出 SBAR 湿和 MTP 抗磨性远高于实施例 1-3、1-10 和 1-11 所示的金刚石颗粒只存在于底漆或只存在于中间涂层的相应值。当比较含  $38 \mu\text{m}$  颗粒尺寸的实施例 2-1 和颗粒尺寸为 9、17 和  $29 \mu\text{m}$  的实施例 2-2 ~ 2-7 时,可以看出为中间涂层选择合适的颗粒尺寸对优化涂层体系的价值。加进中间涂层的金刚石颗粒的尺寸应通过考虑加进底漆的金刚石颗粒尺寸和涂层的总膜厚来确定。如果在底漆和中间涂层内的颗粒尺寸相对于总膜厚太大,则在振动期间,自底涂层伸至罩面层的金刚石颗粒会卡在测试设备的磨块内并被拉出,不再能锚住贡献防粘特性的含氟聚合物涂层。这种作用模拟了带涂层产品在磨耗使用中将出现的

情况

[0152] 当中间涂层内 29  $\mu\text{m}$  金刚石颗粒的含量为 6wt% 时, SBAR 和 MTP 抗磨性都提高了, 如实施例 2-5 与实施例 1-18 比较所示。

[0153] 尤其是, 与完全无金刚石颗粒的涂层相比, SBAR 性能在湿态时提高约 8 倍和在干态时提高约 6 倍 (163,000 次)。

[0154] 对于实施例 2-7, 中间涂层内的金刚石颗粒是 29  $\mu\text{m}$ 、17  $\mu\text{m}$  和 9  $\mu\text{m}$  这 3 种尺寸的含量分别为 3.0、1.5 和 1.5wt% 的共混物。通过共混不同颗粒尺寸的较宽颗粒尺寸分布表现出较少的 SBAR 抗磨性提高, 说明优选窄颗粒尺寸分布。对于本发明, 优选单一尺寸的颗粒而不是具有不同尺寸的颗粒的共混物。

[0155] 表 7 底漆和中间涂层内都含金刚石颗粒的 3 涂层体系的抗磨性

| 实施例                      | 1-1 (对比例) | 2-1   | 2-2    | 2-3    | 2-4    | 2-5     | 2-6    | 2-7           |
|--------------------------|-----------|-------|--------|--------|--------|---------|--------|---------------|
| 表面层内的金刚石 (wt%)           | 0.0       | 0.0   | 0.0    | 0.0    | 0.0    | 0.0     | 0.0    | 0.0           |
| 中间涂层内的金刚石                |           |       |        |        |        |         |        |               |
| 中值颗粒尺寸 ( $\mu\text{m}$ ) | -         | 38    | 29     | 17     | 29     | 29      | 17     | 29, 17, 9     |
| 干膜内的含量 (wt%)             | 0.0       | 3.1   | 3.1    | 3.1    | 3.1    | 6.0     | 6.0    | 3.0, 1.5, 1.5 |
| 干膜内的含量 (vol%)            | 0.0       | 2.0   | 2.0    | 2.0    | 2.0    | 4.0     | 4.0    | 2.0, 1.0, 1.0 |
| 底漆内的金刚石                  |           |       |        |        |        |         |        |               |
| 中值颗粒尺寸 ( $\mu\text{m}$ ) | -         | 38    | 38     | 38     | 38     | 38      | 38     | 38            |
| 干膜内的含量 (wt%)             | 0.0       | 2.9   | 2.9    | 2.9    | 5.7    | 2.9     | 2.9    | 2.9           |
| 干膜内的含量 (vol%)            | 0.0       | 2.0   | 2.0    | 2.0    | 4.0    | 2.0     | 2.0    | 2.0           |
| SBAR 干 (次数)              | 26,900    | -     | -      | -      | -      | 163,000 | -      | -             |
| SBAR 湿 (次数)              | 3,600     | 9,750 | 21,500 | 20,500 | 21,500 | 28,750  | 17,125 | 19,000        |
| MTP (min/等级)             | 165/5     | 420/9 | 420/9  | 420/9  | 420/9  | 420/9   | 420/9  | 420/9         |

[0157] 实施例 3

[0158] 与实施例 1 类似, 在光滑铝测试锅上喷涂 3- 涂层不粘体系。以下给出的实施例示意在底漆内无 SiC 颗粒但在底漆或中间涂层内含 3.1wt% 不同尺寸金刚石颗粒的 3 涂层体系的抗磨性。不含 SiC 的含水分散体底漆的组成列于表 8。为评价抗磨性, 测试锅经历 SBAR 湿和 MTP 测试。

[0159] 表 8 不含 SiC 但含金刚石颗粒的底漆的组成

[0160]

|                 |        |        |
|-----------------|--------|--------|
| 金刚石含量在干膜内的wt%   | 0.0    | 3.1    |
| 在干膜内的vol%       | 0.0    | 2.0    |
| 成分              | wt%    |        |
| 炭黑              | 0.33   | 0.33   |
| 群青色颜料           | 1.86   | 1.85   |
| 氧化铝             | 8.61   | 8.55   |
| 碳化硅             | 0.00   | 0.00   |
| 金刚石颗粒           | 0.00   | 0.75   |
| PTFE(含水分散体内的固体) | 4.43   | 4.39   |
| 无定形二氧化硅         | 1.00   | 0.99   |
| PEP(含水分散体内的固体)  | 3.04   | 3.01   |
| 聚酰胺酰亚胺聚合物       | 4.91   | 4.87   |
| 4,4'-二苯氨基甲烷     | 0.01   | 0.01   |
| 萘磺酸钠            | 0.19   | 0.18   |
| 羧丙基纤维素          | 0.03   | 0.03   |
| 乙氧基化炔二醇         | 0.26   | 0.25   |
| 水               | 65.98  | 65.48  |
| 三乙醇胺            | 0.01   | 0.01   |
| 辛基苯酚聚乙氧基表面活性剂   | 0.56   | 0.55   |
| 二乙基乙醇胺          | 0.69   | 0.69   |
| 三乙胺             | 1.38   | 1.37   |
| 糠醇              | 3.78   | 3.75   |
| N-甲基吡咯烷酮        | 2.94   | 2.92   |
| 总计              | 100.00 | 100.00 |

[0161] 底漆内不含 SiC 但含金刚石颗粒

[0162] 底漆内不含 SiC 但含金刚石颗粒的 3 涂层体系的磨耗测试结果示于表 9。金刚石颗粒的尺寸为 1 ~ 60  $\mu\text{m}$  不等,在干膜内的恒定含量为 3.1wt%。

[0163] 比较实施例 3-1 ~ 3-3 与实施例 1-2 ~ 1-7 的 SBAR 湿和 MTP 抗磨性表明,在底漆内用目标尺寸的金刚石颗粒有中等程度的提高,如果还存在 SiC 陶瓷颗粒(无机薄膜硬化剂),则抗磨性有更大的提高。

[0164] 表 9 底漆内不含 SiC 但含金刚石颗粒的 3 涂层体系的抗磨性

[0165]

| 实施例                                 | 1-1 (对比例) | 3-1   | 3-2   | 3-3   |
|-------------------------------------|-----------|-------|-------|-------|
| 罩面层内的金刚石 (wt%)                      | 0.0       | 0.0   | 0.0   | 0.0   |
| 中间涂层内的金刚石 (wt%)                     | 0.0       | 0.0   | 0.0   | 0.0   |
| 底漆内的金刚石                             |           |       |       |       |
| 中值颗粒尺寸 ( $\mu\text{m}$ )            | -         | 60    | 38    | 29    |
| 干膜内的含量 (wt%)                        | 0.0       | 3.1   | 3.1   | 3.1   |
| 干膜内的含量 (vol%)                       | 0.0       | 2.0   | 2.0   | 2.0   |
| 干底漆内的 SiC (26 $\mu\text{m}$ ) (wt%) | 18.9      | 0.0   | 0.0   | 0.0   |
| SBAR 湿 (次数)                         | 3,600     | 4,550 | 3,750 | 3,850 |
| MTP (min/等级)                        | 165/5     | 420/9 | 225/5 | 170/5 |

[0166] 底漆内无 SiC 但中间涂层内有金刚石颗粒

[0167] 底漆内不含 SiC 但中间涂层内含金刚石颗粒的 3 涂层体系的磨耗测试结果示于表 10。中间涂层内金刚石颗粒的尺寸为 1 ~ 60  $\mu\text{m}$  不等,在干膜内的恒定含量为 3.1wt%。比较实施例 3-4 ~ 3-9 与实施例 1-8 ~ 1-13 的 SBAR 湿和 MTP 抗磨性说明了在中间涂层内加入金刚石颗粒尤其以目标颗粒尺寸加入的意义。

[0168] 表 10 底漆内不含 SiC 但中间涂层含金刚石颗粒的 3 涂层体系的抗磨性

[0169]

| 实施例                                 | 3-4   | 3-5    | 3-6    | 3-7   | 3-8   | 3-9   |
|-------------------------------------|-------|--------|--------|-------|-------|-------|
| 罩面层内的金刚石 (wt%)                      | 0.0   | 0.0    | 0.0    | 0.0   | 0.0   | 0.0   |
| 中间涂层内的金刚石                           |       |        |        |       |       |       |
| 中值颗粒尺寸 ( $\mu\text{m}$ )            | 60    | 38     | 29     | 17    | 9     | 1     |
| 干膜内的含量 (wt%)                        | 3.1   | 3.1    | 3.1    | 3.1   | 3.1   | 3.1   |
| 干膜内的含量 (vol%)                       | 2.0   | 2.0    | 2.0    | 2.0   | 2.0   | 2.0   |
| 底漆内的金刚石 (wt%)                       | 0.0   | 0.0    | 0.0    | 0.0   | 0.0   | 0.0   |
| 干底漆内的 SiC (26 $\mu\text{m}$ ) (wt%) | 0.0   | 0.0    | 0.0    | 0.0   | 0.0   | 0.0   |
| SBAR 湿 (次数)                         | 3,750 | 16,500 | 16,500 | 9,500 | 3,600 | 3,800 |
| MTP (min/等级)                        | 420/9 | 420/9  | 420/9  | 420/7 | 420/7 | 175/5 |

[0170] 实施例 4

[0171] 表 11 和 12 中给出的实施例说明中间涂层内含金刚石颗粒的 3 涂层体系的鸡蛋防粘等级和干膜厚度损失与磨耗次数之间的关系。

[0172] 底漆组成与表 1 所示相同,但无金刚石颗粒。中间涂层组成含 38  $\mu\text{m}$  金刚石颗粒,其在干膜内含量为 3.1wt%,如表 2 所示。罩面层组成如表 3 所示。涂层的抗磨性和防粘性用机械磨耗和防粘测试方法评价。表 11 中的实施例 4-2 表明本发明的中间涂层含 38  $\mu\text{m}$  金刚石颗粒的测试锅一直具有良好的鸡蛋防粘等级。

[0173] 如表 12 中实施例 4-1 所示,对于其中不含金刚石颗粒的涂层,其干膜厚度损失的测量表明抗磨性差,而且仅 7000 次之后就露出了金属。相反在实施例 4-2 中的中间涂层含金刚石颗粒的涂层清楚地证明,即使在 28,000 次后,因磨耗引起的膜厚损失也较少。实施例 4-2 中所示的膜厚损失说明硬质金刚石颗粒锚住了含氟聚合物涂层,因而抗磨耗力。这是为什么含金刚石颗粒的涂层维持良好鸡蛋防粘性更久的原因。

[0174] 表 11 鸡蛋防粘等级与磨耗次数的关系

| 实施例                      | 4-1 (对比例) |     | 4-2        |     |
|--------------------------|-----------|-----|------------|-----|
|                          | 测试1       | 测试2 | 测试1        | 测试2 |
| 罩面层内的金刚石 (wt%)           | 0.0       |     | 0.0        |     |
| 中间涂层内的金刚石                |           |     |            |     |
| 中值颗粒尺寸 ( $\mu\text{m}$ ) | -         |     | 38         |     |
| 干膜内的含量 (wt%)             | 0.0       |     | 3.1        |     |
| 底漆内的金刚石                  |           |     |            |     |
| 中值颗粒尺寸 ( $\mu\text{m}$ ) | -         |     | -          |     |
| 干膜内的含量 (wt%)             | 0.0       |     | 0.0        |     |
| [0175]                   | 磨耗次数 (-)  |     | 鸡蛋防粘性 (等级) |     |
|                          | 0         | 4-5 | 4-5        | 4-4 |
|                          | 1000      | 3-5 | 2-3        | 3-4 |
|                          | 2000      | 3-4 | 2-3        | 3-4 |
|                          | 3000      | 3-4 | 3-3        | 3-4 |
|                          | 5000      | 3-4 | 2-2        | 4-4 |
|                          | 7000      | 3-4 | 3-3        | 4-4 |
|                          | 11000     | -   | -          | 4-4 |
|                          | 17000     | -   | -          | 4-4 |
|                          | 28000     | -   | -          | 3-4 |

[0176] 表 12 干膜厚度损失与磨耗次数的关系

| 实施例             | 4-1 (对比例)  |       | 4-2  |      |
|-----------------|------------|-------|------|------|
|                 | 测试1        | 测试2   | 测试1  | 测试2  |
| 罩面层内的金刚石 (wt%)  | 0.0        |       | 0.0  |      |
| 中间涂层内的金刚石       |            |       |      |      |
| 中值颗粒尺寸 (μm)     | -          |       | 38   |      |
| 干膜内的含量 (wt%)    | 0.0        |       | 3.1  |      |
| 底漆内的金刚石         |            |       |      |      |
| 中值颗粒尺寸 (μm)     | -          |       | -    |      |
| 干膜内的含量 (wt%)    | 0.0        |       | 0.0  |      |
| [0177] 磨耗次数 (-) | DFT损失 (μm) |       |      |      |
| 0               | 0.0        | 0.0   | 0.0  | 0.0  |
| 1000            | -7.3       | -9.5  | -0.6 | 0.0  |
| 2000            | -11.8      | -17.9 | -1.2 | -0.8 |
| 3000            | -14.8      | -20.0 | -1.4 | -1.0 |
| 5000            | -19.2      | -24.4 | -1.4 | -2.5 |
| 7000            | -21.5      | -25.9 | -2.2 | -2.5 |
| 11000           | -          | -     | -3.4 | -3.4 |
| 17000           | -          | -     | -3.5 | -3.6 |
| 28000           | -          | -     | -5.2 | -6.3 |

[0178] 以虎爪测试和 AIHAT 测试的加速烹饪法评价如实施例 1-9 和 2-5 所述的中间涂层内或中间涂层和底漆内都含金刚石颗粒的 3 涂层体系在烹饪条件下的抗磨性。防粘测试用干 SBAR 失效后的锅进行。结果示于表 13。在烹饪条件下的耐损伤和耐刮擦性与不含任何金刚石颗粒的涂层性能相同或有明显改进。如实施例 4-4 所示,即使在干 SBAR 失效的 163,000 磨耗次数后仍保持良好的鸡蛋防粘性。

[0179] 表 13 烹饪条件下的抗磨性和防粘性

| 实施例                      | 1-1(对比例)         |                  | 4-3              | 4-4              |
|--------------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
|                          | 测试1              | 测试2              | 测试1              | 测试2              |
| 罩面层内的金刚石 (wt%)           | 0.0              |                  | 0.0              | 0.0              |
| 中间涂层内的金刚石                |                  |                  |                  |                  |
| 中值颗粒尺寸 ( $\mu\text{m}$ ) | -                |                  | 38               | 29               |
| 干膜内的含量 (wt%)             | 0.0              |                  | 3.1              | 6.0              |
| 底漆内的金刚石                  |                  |                  |                  |                  |
| 中值颗粒尺寸 ( $\mu\text{m}$ ) | -                |                  | -                | 38               |
| 干膜内的含量 (wt%)             | 0.0              |                  | 0                | 2.9              |
| 加速烹饪 TP (烹饪次数/等级)        | 100/6, 100/6     | 100/6, 100/6     | 100/6, 100/6     | 100/6, 100/6     |
| AIHAT (烹饪次数/等级)          | 10/6, 10/6, 10/5 | 10/7, 10/7, 10/7 | 10/7, 10/7, 10/7 | 10/7, 10/7, 10/7 |
| 在干 SBAR 失效后的鸡蛋防粘性        |                  |                  |                  |                  |
| 失效时的总次数 (次数)             | 26,900           | -                | -                | 163,000          |
| 鸡蛋防粘性 (等级)               | 3-3              | -                | -                | 3-4              |