



(12) 发明专利申请



(10) 申请公布号 CN 119286174 A

(43) 申请公布日 2025. 01. 10

(21) 申请号 202411401737.4

(22) 申请日 2017.07.24

(30) 优先权数据

62/433296 2016.12.13 US

62/529606 2017.07.07 US

(62) 分案原申请数据

201780077060.5 2017.07.24

(71) 申请人 杜邦安全与建筑公司

地址 美国特拉华州

(72) 发明人 G·S·布莱克曼 李喜现

K·W·珀拉克 M·波缇格

T·S·怀恩特

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

专利代理师 周齐宏 杨思捷

(51) Int.Cl.

C08L 33/00 (2006.01)

C08K 3/22 (2006.01)

C08K 9/06 (2006.01)

C08K 3/04 (2006.01)

C08L 67/06 (2006.01)

权利要求书1页 说明书7页

(54) 发明名称

固体聚合物高度耐用的表面处理

(57) 摘要

固体聚合物高度耐用的表面处理。固体表面包括 (i) 交联的丙烯酸树脂或不饱和聚酯树脂, 其以不大于52体积分数百分比的量存在, 和 (ii) 不大于48体积分数百分比的均匀分布在整个该固体表面上的无机填充剂颗粒, 其中 (a) 95-99体积分数百分比的所述填充剂颗粒具有0.5至不大于10微米的主要尺寸, (b) 所述填充剂颗粒的D50为0.5-2.5微米, 以及 (c) 所述填充剂颗粒的D90等于或小于10微米。

1. 一种固体表面,其包含
 - (i) 交联的丙烯酸树脂或不饱和聚酯树脂,其以45至80体积分数百分比的量存在,和
 - (ii) 遍及该固体表面均匀分布的15至50体积分数百分比的无机填充剂颗粒,其中,
 - (a) 95-99体积分数百分比的所述填充剂颗粒具有0.5至不大于10微米、或1至不大于5微米、或1至不大于2微米的主要尺寸,
 - (b) 所述填充剂颗粒的D50是0.5-2.5微米,以及
 - (c) 所述填充剂颗粒的D90等于或小于10微米。
2. 如权利要求1所述的表面,其中,该填充剂类型是三水合氧化铝、氧化铝、二氧化硅、滑石或石英。
3. 如权利要求1所述的表面,其中,该有机聚合物组分包括将与该树脂共聚并结合到该填充剂表面上的偶联剂共聚单体。
4. 如权利要求1所述的表面,其进一步包含装饰性组分,如颜料和/或可见微粒。
5. 如权利要求2所述的表面,其中,所述填充剂颗粒是三水合氧化铝。
6. 如权利要求1所述的表面,其中,所述的交联的丙烯酸树脂是热固性丙烯酸树脂。

固体聚合物高度耐用的表面处理

[0001] 本申请为一项发明专利申请的分案申请,其母案是申请日为2017年7月24日、申请号为2017800770605(PCT/US2017/043458)、发明名称为“固体聚合物高度耐用的表面处理”的中国专利申请。

技术领域

[0002] 本发明涉及一种在家庭、医疗建筑物、酒店和餐馆中有用的高度耐用固体表面。

背景技术

[0003] 本领域现有技术描述了通过包含硬填充剂或通过施加硬涂层赋予材料表面耐用性的技术。

[0004] Harke等人的美国专利号5,800,910描述了塑料模制品,其包括用无机填充剂填充的聚合物基质,填充剂含量为相对于填充的基质50重量百分比至90重量百分比,建议填充剂包含两种填充剂部分(a)和(b),其中填充剂部分(a)具有以下粒度分布,其中98重量百分比的颗粒具有不大于150微米的粒度,并且基本上均匀地分布在聚合物基质中,并且其中填充剂部分(b)包含具有大约300微米至大约3000微米的粒度的颗粒,其中填充剂部分(b)的比例为总填充剂含量的大约1重量百分比至35重量百分比,并且其中填充剂部分(b)在模制品的外表面层中的比例相对于填充的基质的总质量富集至至少30重量百分比。

[0005] Kojima等人的日本专利公开JP 2005126293(A)公开了一种具有优异的抗裂性和耐用性的人造大理石。大理石在包含热固性树脂组合物的基底材料表面上具有透明层。透明层含有热固性树脂和填充剂,并且具有1-5mm的厚度。

[0006] Tanaka等人的日本专利公开JP 1991-174347教导了一种成形物体,该成形物体包括丙烯酸酯树脂粘结材料和金属氢氧化物膨胀剂作为100重量百分比的基础树脂,其特征在于,该成形物体通过以下方式获得:添加并分布1重量百分比至10重量百分比的基础树脂、粒径分布在1微米至150微米的粉状的玻璃(具有10重量百分比至30重量百分比的粒径为50微米或更大的粗晶粒)。该成形物体优选通过在该成形物体的一个表面侧上不均匀地分布粗晶粒粉状的玻璃来获得,并且进一步地,该粉状的玻璃是通过粉碎获得的复杂多边形粉末,并且具有新生表面。

[0007] Rose等人的美国专利申请公开号2015/0218343公开了一种在高能干共混过程中通过足够能量的碰撞将颜料颗粒结合、粘附、或以其他方式缔合到填充剂上来用官能颗粒改性的填充剂。

[0008] Rose等人的美国专利申请公开号2015/0329706涉及一种用于制造填充的聚合物材料的方法,该聚合物材料包括聚合物基质和在高能干共混过程中通过足够能量的碰撞将颜料颗粒结合、粘附、或以其他方式缔合到填充剂上来用官能颗粒改性的填充剂。

[0009] 仍然持续需要为固体表面处理(surfacing)提供增强的耐用性。除了其他属性之外,本文所描述的本发明改善了固体表面材料的耐划痕性,同时维持其木工活能力。改善的性能是材料固有的,并且在整个制品本体中存留。

发明内容

[0010] 本发明涉及一种固体表面,其包括

[0011] (i) 交联的丙烯酸树脂或不饱和聚酯树脂,其以不大于52体积分数百分比的量存在,和

[0012] (ii) 在整个该固体表面上均匀分布的不大于48体积分数百分比的无机填充剂颗粒,其中,

[0013] (a) 95-99体积分数百分比的所述填充剂颗粒具有0.5至不大于10微米或1至不大于5微米或1至不大于2微米的主要尺寸(major dimension),

[0014] (b) 所述填充剂颗粒的D50是0.5至2.5微米,以及

[0015] (c) 所述填充剂颗粒的D90等于或小于10微米。

具体实施方式

[0016] 固体表面

[0017] 固体表面是指三维非柔性的刚性表面。典型地,该固体表面包括(i) 45至80体积分数百分比的有机聚合物树脂(典型地为聚甲基丙烯酸甲酯或不饱和聚酯),和(ii) 均匀分布在整個该固体表面上的25至55体积分数百分比的无机填充剂颗粒。

[0018] 在一个实施例中,该固体表面包括

[0019] (i) 交联的丙烯酸树脂或不饱和聚酯树脂,其以不大于52体积分数百分比的量存在,和

[0020] (ii) 在整个该固体表面上均匀分布的不大于48体积分数百分比的无机填充剂颗粒,其中,

[0021] (a) 95-99体积分数百分比的所述填充剂颗粒具有0.5至不大于10微米或1至不大于5微米或1至不大于2微米的主要尺寸,

[0022] (b) 所述填充剂颗粒的D50是0.5至2.5微米,以及

[0023] (c) 所述填充剂颗粒的D90等于或小于10微米。

[0024] 有机聚合物树脂

[0025] 最常见的有机聚合物树脂之一是聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)聚合物或“丙烯酸”共聚物。PMMA由丙烯酸组合物的聚合产生。可聚合丙烯酸组合物的制备典型地涉及含有溶解在单体甲基丙烯酸甲酯(MMA)中的甲基丙烯酸甲酯聚合物的浆料(也称为单体中聚合物浆料),聚合引发剂和无机填充剂。在Duggins的美国专利号3,847,865中公开了此种组合物和制造方法。丙烯酸聚合物成分可以进一步包括甲基丙烯酸甲酯均聚物和甲基丙烯酸甲酯与其他烯键式不饱和化合物(例如乙酸乙烯酯、苯乙烯、丙烯酸烷基酯、丙烯腈、甲基丙烯酸烷基酯、多官能丙烯酸单体(如二甲基丙烯酸亚烷基酯和二丙烯酸亚烷基酯))的共聚物。此外,聚合物成分可以含有少量其他聚合物,所述聚合物包括少量聚酯或苯乙烯聚合物或共聚物。

[0026] 另一种常见的有机聚合物树脂是不饱和聚酯(UPE)。UPE树脂由聚酯聚合物或共聚物构成,其引入共价键合的不饱和度(如碳-碳双键),溶解在可聚合苯乙烯单体(如苯乙烯)中。

[0027] 可以将树脂组合物浇铸或模制并固化以产生具有重要特性组合的片材结构,所述

特性包括半透明性、耐气候性、耐普通家用材料染色性、耐燃性和耐应力开裂性。此外,固化制品可以通过常规技术(包括锯切和砂磨)容易地进行机器加工。这种特性的特定组合使得此种结构特别可用作厨房或浴室台面、飞溅面板、墙面覆盖层、模制品(如毛巾架)等。

[0028] 热固性树脂

[0029] 上述有机聚合物树脂典型地是交联的,产生被称为热固性树脂的聚合物网络。热固性树脂的关键特性是在高温下的强度保持率和在经受多种环境条件的同时随时间的推移的尺寸稳定性。此类特性使得固体表面产品在家庭和其他建筑物中是所希望的。

[0030] 填充剂

[0031] “填充剂”是指在室温和大气压下为固体的单独或组合使用的任何材料,其不与组合物的各种成分发生化学反应并且不可溶于这些成分,即使当将这些成分升高至高于室温的温度,并且特别是它们的软化点或它们的熔点时。优选的填充剂是无机填充剂。

[0032] 在一个实施例中,无机填充剂颗粒是三水合氧化铝(ATH)。通过热处理工艺除去水而制备的煅烧ATH也是合适的。

[0033] 在其他实施例中,无机填充剂颗粒是氧化铝、二氧化硅、滑石或石英。

[0034] 在另一个实施例中,填充剂是微粉化的有机聚合物,如聚醚醚酮或聚四氟乙烯。

[0035] 表征粒度分布(PSD)的一种手段是D50,也称为PSD的质量中值直径或中值。它是具有正态或对数正态直径分布的颗粒的加权平均直径。类似地,D90是占累积PSD的90%的直径。

[0036] 至少95或99体积分数百分比的填充剂颗粒具有0.5至不大于10微米或1至不大于5微米或1至不大于2微米的主要尺寸。在这些范围内,D50为0.5至2.5微米,并且D90等于或小于10微米。这种尺寸比目前行业内使用的粒度小得多,其具有约10-50微米的D50和有时大于100微米的D90。

[0037] 填充剂颗粒均匀分布在整个固体表面上,也就是说,它们在整个固体表面材料本体中的分布是均匀的。它们不仅仅作为表面处理层存在。

[0038] 特殊的加工助剂

[0039] 正如混合物中微粒的性质一样,具有小直径的那些赋予混合物高粘度。在一些实施例中,向混合物中添加加工助剂,以便控制粘度。此类加工助剂的实例可以在美国专利申请公开号2008/0063850A1中发现。加工助剂的选择特定于介质(例如丙烯酸树脂、UPE树脂)、填充剂类型和负载量以及目标粘度范围或所希望的流动行为(例如剪切变稀、牛顿)。

[0040] 固体表面的其他组分

[0041] 表面可以进一步包括附加的组分,如颜料、可见微粒(包括装饰性微粒)、偶联剂、共聚单体或交联剂。

[0042] 任选地,固体表面材料可以含有美学组分,如颜料或装饰性颗粒。术语“颜料”是指不可溶于其中使用它的介质中的着色剂,并且因此具有包括其物理和化学特性(例如表面电荷和拓扑学)的微粒性质。存在的颜料量是足以提供所希望的颜色效果的量,但典型地是0.05至2.5体积分数百分比。可以将颜料以粉末形式添加到反应性混合物中,但更常见的是作为载体液体中的悬浮液或分散体添加。固体表面材料还可以含有工业上称为“脆片”的宏观装饰性颗粒。脆片是各种填充和未填充、着色或染色、不溶性或交联的聚合物碎片,如ABS树脂、纤维素酯、纤维素醚、环氧树脂、聚乙烯、乙烯共聚物、三聚氰胺树脂、酚醛树脂、聚缩

醛、聚丙烯酸化物、聚二烯、聚酯、聚异丁烯、聚丙烯、聚苯乙烯、脲/甲醛树脂、聚脲、聚氨酯、聚氯乙烯、聚偏二氯乙烯、聚乙烯酯等。其他有用的宏观半透明和透明装饰性颗粒是天然或合成矿物或材料,如玛瑙、雪花石膏、钠长石、方解石、玉髓、燧石、长石、火石石英、玻璃、孔雀石、大理石、云母、黑曜石、蛋白石、石英、石英岩、岩石石膏、砂、二氧化硅、石灰华、硅灰石等;布、天然纤维和合成纤维;以及金属件。

[0043] 偶联剂增强了固体表面材料的性能特性。用于本发明的合适的偶联剂是官能化的(甲基)丙烯酸酯,如磷酸甲基丙烯酸2-羟基乙酯或甲基丙烯酸3-(三甲氧基甲硅烷基)丙酯。这些典型地以小于1体积分数百分比的量存在。可以将偶联剂添加到反应性混合物中或者预先施加到填充剂表面。偶联剂共聚单体将与树脂共聚并结合到填充剂表面上。

[0044] 共聚单体通常被引入到有机聚合物树脂中,以改变固体表面材料的性能特性。一个常见的实例是添加到丙烯酸树脂中的丙烯酸正丁酯,用于增强固体表面材料的热稳定性。共聚单体典型地以小于2体积分数百分比的量存在。

[0045] 交联剂增强了制品在高温下的完整性。用于本发明的合适的丙烯酸交联剂是多官能(甲基)丙烯酸酯,如乙二醇二甲基丙烯酸酯和三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯。在UPE树脂中,不饱和聚酯是主要的交联剂

[0046] 已经发现,在PMMA网络或UPE树脂中包含具有如以上描述的粒度的ATH的固体表面是高度耐用的且易于修复。这可以简单地通过使用研磨垫(如Scotch-Brite™)来进行。此种表面有时被称为可再生表面。

[0047] 制造固体表面的方法

[0048] 可再生的固体表面可以通过以下步骤制造:

[0049] (i) 提供一种未固化的聚合物组合物,其包含

[0050] (a) 0至15体积分数百分比的PMMA,

[0051] (b) 10至40体积分数百分比的MMA,

[0052] (c) 1至50体积分数百分比的均匀分布在整个固体表面上的无机填充剂颗粒,其中至少95体积分数百分比的所述填充剂颗粒具有0.5至不大于10微米或1至不大于5微米或1至不大于2微米的主要尺寸

[0053] (d) 0.1至2体积分数百分比的固化剂。

[0054] (ii) 将步骤(i)的组合物倾倒入模制容器中,以及

[0055] (iii) 在环境至80°C的温度下将组合物固化3与60分钟之间,以使组合物凝固来形成固体表面。

[0056] 在一些实施例中,无机填充剂以15至50体积分数百分比的量存在。

[0057] 可再生的不饱和聚酯或丙烯酸改性的聚酯固体表面可以通过以下步骤制造:

[0058] (i) 提供一种未固化的聚合物组合物,其包含

[0059] (a) 0至15体积分数百分比的PMMA,

[0060] (b) 10至40体积分数百分比的UPE树脂,

[0061] (c) 1至50体积分数百分比的均匀分布在整个固体表面上的无机填充剂颗粒,其中至少95体积分数百分比的所述填充剂颗粒具有0.5至不大于10微米或1至不大于5微米或1至不大于2微米的主要尺寸,

[0062] (d) 0.1至2体积分数百分比的固化剂。

[0063] (ii) 将步骤(i)的组合物倾倒入模制容器中,以及

[0064] (iii) 在环境至80°C的温度下将组合物固化3与60分钟之间,以使组合物凝固来形成固体表面。

[0065] 在一些实施例中,无机填充剂以15至50体积分数百分比的量存在。

[0066] 测试方法

[0067] 四步划痕法

[0068] 划痕试验使用来自CSM仪器公司(CSM Instruments)(安东帕公司(Anton Paar))的微划痕测试仪,使用1mm氧化铝球作为压头。在每次实验之前,压头通过在试剂等级的异丙醇中超声处理30分钟、在HPLC等级的水中超声处理30分钟、并且紫外臭氧处理10分钟来清洁。在使用之前,收集Zygo光学轮廓测定法图像来证明压头合格。

[0069] 每种样品进行至少三个单独的划痕,并且每个划痕具有四个不同的载荷阶跃。在每种情况下,在受控载荷下进行三次表面通过。第一次通过或预扫描记录了样品的初始未受损的表面轮廓。在第二次通过过程中,划痕是用0.1、10、20和30N的四个载荷阶跃产生的。划痕长16mm,每个载荷阶跃使用4mm部分。约4分钟后,进行第三次通过或后扫描,以记录损坏。

[0070] 穿透深度通过从划痕过程中的位移中减去初始预扫描轮廓来计算。残留深度通过从预扫描中减去后扫描位移来计算。预扫描和后扫描处于恒定的0.1N载荷,该载荷低于塑性变形阈值。将来自多个划痕的原始数据合并并进行Anova计算,以在统计学上确定机械性能是否有所改善。

[0071] ASTM G171-03(2009)用金刚石触针测定材料的划痕硬度的标准测试方法

[0072] 用受控的法向载荷将半球形金刚石尖端拖拉穿过表面。在原始ASTM方法中,指定了具有120度的顶角的压头和200微米半径的半球形尖端。在我们的工作中,我们使用了上述安东帕公司的微划痕测试和1mm直径(500微米半径)的氧化铝球体。划痕硬度是通过在划痕过程中法向力除以压头的投影面积,使用以下公式计算的:

[0073]
$$H_s = \frac{8P}{\pi W^2}$$

[0074] 法向载荷以牛顿计并且划痕的宽度(2×接触面积的半径)以米计,因此划痕硬度具有压力的单位(以帕斯卡计)。典型的载荷是几牛顿。使用暗场成像来测量每个载荷阶跃的中心处的划痕宽度。

[0075] 划痕可见性

[0076] 关于对比度相对于尺寸的相对重要性,没有基本的理解,但是在现有的工作中,我们使用以下实验式来描述划痕的可见性:

[0077]
$$\text{可见性} = \left[\sqrt{\text{宽度} \times (\text{划痕灰度水平}_{\text{平均值}} - \text{背景灰度水平}_{\text{平均值}})} \right]$$

[0078] 作为该项目的一部分,开发并改善了一种测量划痕可见性的便捷方式。与图像处理组合的来自常规复合光学显微镜的暗场图像给出图像不同部分中的平均宽度和对比度水平两者的精确测量。

[0079] 实例

[0080] 实例中的配制品使用以下通用程序制备。在反应釜中制备反应性有机树脂。在丙

烯酸产物的情况下,典型的反应性树脂由甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸酯官能化的交联剂、粘合促进共聚单体、颜料、过氧化物、以及聚甲基丙烯酸甲酯构成。任选地,可以包括固化速率促进剂。在不饱和聚酯或丙烯酸改性的不饱和聚酯的情况下,典型的反应性树脂由不饱和和聚酯聚合物、苯乙烯、过氧化物、以及固化速率促进剂构成。任选地,可以包括丙烯酸聚合物或共聚物。剧烈搅拌树脂组分,并且然后在继续搅动下向混合物中添加填充剂。一旦有机化合物被均匀化并且矿物化合物被很好地分散,就将混合物置于真空下。混合物脱气后,将过氧化物促进剂添加到搅拌混合物中。然后将活化的混合物浇铸到绝缘模具中,其中将反应性混合物固化和凝固。

[0081] 对比实例1

[0082] 反应产物产生了由44.5体积百分比的三水合氧化铝(WH311,40微米平均粒径,加拿大铝业集团(Alcan))、55.5体积百分比的热固性丙烯酸树脂和小于1%的白色颜料(TiO_2)构成的复合物。

[0083] 实例1

[0084] 反应产物产生了由40.5体积百分比的三水合氧化铝(Hydral 710,2微米平均粒径,邱博集团(J.M.Huber Corporation))、59.5体积百分比的热固性丙烯酸树脂和小于1%的白色颜料(TiO_2)构成的复合物。

[0085] 实例2

[0086] 反应产物产生了由38.5体积百分比的硅烷处理的三水合氧化铝(Hymod9400sc,2微米平均粒径,用甲基丙烯酸酯官能化的硅烷处理的,邱博集团)、61.5体积百分比的热固性丙烯酸树脂和小于1%的白色颜料(TiO_2)构成的复合物。省略了粘合促进共聚单体。

[0087] 对比实例2

[0088] 反应产物产生了由44.5体积百分比的三水合氧化铝(WH311,40微米平均粒径,加拿大铝业集团)、55.5体积百分比的热固性丙烯酸树脂和小于1%的黑色颜料(炭黑)构成的复合物。

[0089] 实例3

[0090] 反应产物产生了由40.5体积百分比的三水合氧化铝(Hydral 710,2微米平均粒径,邱博集团)、59.5体积百分比的热固性丙烯酸树脂和小于1%的黑色颜料(炭黑)构成的复合物。

[0091] 与具有35微米的ATH粒度的对比实例相比,当经受20N的划痕力时,发现具有2微米的标称ATH平均粒度的本发明的实例示出意想不到的和人意料的改善的(较低的)划痕可见性。据信,粒度范围和粒度分布的组合是提供有效耐划痕性的必要要素。

[0092]

测量	对比实例1	实例#1	实例#2	对比实例2	实例#3
划痕感知*	344	216	209	2390	611
划痕硬度**/kPa	193	298	301	168	278

[0093] *划痕感知是视觉对比度(即未划痕表面和划痕中心的平均灰度水平的差)和划痕宽度的平方根的乘积。改善是通过减少划痕感知来实现的。

[0094] **划痕硬度按照ASTM G171-03(2009)中描述的方法计算。通过增加划痕硬度来实现改善。

[0095] 对比实例3

[0096] 反应产物产生了由44.5体积百分比的三水合氧化铝(WH311,40微米平均粒径,加拿大铝业集团)、55.5体积百分比的不饱和聚酯树脂(UPE树脂,来自中国台湾高雄市的国精化学股份有限公司(Qualipoly Chemical Corporation))和小于1%的白色颜料(TiO_2)构成的复合物。

[0097] 实例4

[0098] 反应产物产生了由40.5体积百分比的三水合氧化铝(Hydral 710,2微米平均粒径,邱博集团)、59.5体积百分比的不饱和聚酯树脂(UPE树脂,来自中国台湾高雄市的国精化学股份有限公司)和小于1%的白色颜料(TiO_2)构成的复合物。

[0099] 对比实例4

[0100] 反应产物产生了由44.5体积百分比的三水合氧化铝(WH311,40微米平均粒径,加拿大铝业集团)、55.5体积百分比的不饱和聚酯树脂(UPE树脂,来自中国台湾高雄市的国精化学股份有限公司)和小于1%的黑色颜料(炭黑)构成的复合物。

[0101] 实例5

[0102] 反应产物产生了由40.5体积百分比的三水合氧化铝(Hydral 710,2微米平均粒径,邱博集团)、59.5体积百分比的不饱和聚酯树脂(UPE树脂,来自中国台湾高雄市的国精化学股份有限公司)和小于1%的黑色颜料(炭黑)构成的复合物。

[0103]

测量	对比实例3	实例#4	对比实例4	实例#5
划痕感知*	416	396	2509	1672
划痕硬度**/kPa	125	146	120	141

[0104] *划痕感知是视觉对比度(即未划痕表面和划痕中心的平均灰度水平的差)和划痕宽度的平方根的乘积。改善是通过减少划痕感知来实现的。

[0105] **划痕硬度按照ASTM G171-03(2009)中描述的方法计算。通过增加划痕硬度来实现改善。