



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 102725359 B

(45)授权公告日 2016. 11. 30

(21)申请号 201080059071.9

(22)申请日 2010.12.15

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 102725359 A

(43)申请公布日 2012.10.10

(30)优先权数据
09380197 2009.12.23 EP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2012.06.21

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/IB2010/003246 2010.12.15

(87)PCT国际申请的公布数据
W02011/077211 EN 2011.06.30

(73)专利权人 斯拉加纳公司
地址 西班牙巴伦西亚

(72)发明人 E·舍内菲尔德

F·桑奇斯布里内斯
A·奥尔特加穆尔吉亚德利
J·戈麦斯科尔东
M·D·洛伦兹阿卡
D·科尔德罗埃切巴瑞

(74)专利代理机构 永新专利商标代理有限公司
72002

代理人 张海涛 于辉

(51)Int.Cl.
G09D 5/00(2006.01)

(56)对比文件
CN 101193744 A, 2008.06.04,
WO 2009032988 A1, 2009.03.12,
WO 2007102960 A2, 2007.09.13,
EP 1832629 A1, 2007.09.12,

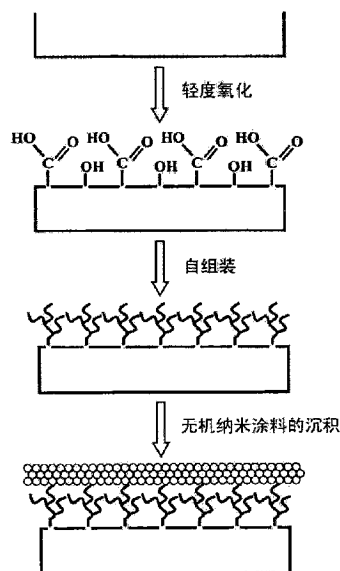
审查员 乐文清

权利要求书2页 说明书8页 附图4页

(54)发明名称
涂料组合物

(57)摘要

本发明的方法包括在石材基底上形成涂层以提高它的硬度、耐化学性、耐磨性和耐划伤性,包括在基底上施用包括有机材料和包括无机纳米粒子和/或微米粒子的填料的涂层基料;通过自组装方法和/或共价键结合、静电结合、范德华力结合或氢键结合等粘合方法,化学地粘合所述的基料到基底上;最后干燥所述基料。所述的有机材料选自有机硅烷、有机磷酸盐、聚羧酸化合物、基于三嗪杂环类的化合物,并且所述纳米粒子是金属或半金属的氧化物、碳化物、硼化物、氮化物的纳米粒子。



1. 用于涂覆石型基底的方法,所述的基底基于通过第一粘结剂成团块的石灰质材料和/或白云化石灰石的石骨料混合物,所述的方法包括在所述基底上形成涂层以提高其硬度、耐化学性、耐磨性和耐划伤性,所述方法的特征在于它包括以下步骤:

在所述基底上施用包含至少一种有机材料和填料的涂层基料,所述有机材料选自有机硅烷、有机磷酸酯、聚羧酸化合物、基于三嗪杂环类的化合物,所述填料包含无机纳米粒子和/或微米粒子;

将所述基料通过实施自组装工艺和/或通过共价键结合、静电结合、范德华力结合或氢键结合的结合方法而化学地结合到所述基底;和

干燥所述基料以形成三维网络,其通过化学键牢固地结合于所述基底,包封不同的无机纳米粒子和/或微米粒子,

其中所述的涂层基料进一步包括有机溶剂和/或无机溶剂和任选存在的有机粘结剂和/或无机粘结剂;

其中所述的至少一种有机材料和/或无机纳米粒子和/或微米粒子含有选自Si-OH、SiOR其中R=有机化合物、或Si-Cl、醛基或羰基或COOH、NH₂、磷酸根、膦酸根、磺酸根、硫酸根中的官能团,

其中所述的无机纳米粒子和/或微米粒子选自氧化铝、碳化硼、氮化硼、硅酸盐、玻璃微球、碳化硅、二氧化硅、氧化铜、微米纤维和纳米纤维、核-壳粒子、或其组合。

2. 根据权利要求1的方法,其特征在于所述的涂层基料进一步包括反应性促进剂,水基有机粘结剂,和水溶剂、醇溶剂、水溶剂和醇溶剂的混合物三者之一。

3. 根据权利要求1或2的方法,其特征在于施用所述的涂层基料到基底上是通过有机材料和纳米粒子和/或微米粒子的共沉积来完成的。

4. 根据权利要求1或2的方法,其特征在于所述基料的干燥包括施加热到涂覆的基底上以加速自由官能团的脱水过程和提高其交联性的步骤。

5. 根据权利要求1的方法,其中所述硅酸盐是 $n\text{-Na}_2\text{SiO}_3$ 。

6. 根据权利要求1的方法,其中所述二氧化硅是石英。

7. 由石材制成的板,包括天然石灰质基底或含石灰质材料和/或白云化石灰石的人造石,并具有根据权利要求1-6中之一的方法形成的涂层。

8. 根据权利要求7的板,其特征在于所述的涂层的厚度为100nm-500 μm 。

9. 根据权利要求7或8的板,其特征在于所述的涂层包括具有选自氧化铝、碳化硼、氮化硼、硅酸盐、玻璃微球、碳化硅、二氧化硅、氧化铜、微米和纳米纤维、核-壳粒子或其组合中至少一种材料的高硬度无机微米粒子和/或纳米粒子。

10. 根据权利要求9的板,其中所述硅酸盐是 $n\text{-Na}_2\text{SiO}_3$ 。

11. 根据权利要求9的板,其中所述二氧化硅是石英。

12. 用于涂覆由石型基底制成的板状元件的组合物,所述基底是基于通过第一粘结剂成团块的石灰质材料和/或白云化石灰石的石骨料混合物,其特征在于所述的组合物包含至少一种有机材料和包括无机纳米粒子和/或微米粒子的填料,所述有机材料选自由有机硅烷、有机磷酸酯、聚羧酸化合物、基于三嗪杂环类的化合物和具有自由氨基基团的有机材料组成的组;

其中所述的有机材料或所述的无机纳米粒子和微米粒子是被具有Si-OH、SiOR其中R=

有机化合物、或Si-Cl、醛基或羰基或COOH、NH₂、磷酸根、膦酸根、磺酸根、硫酸根中至少一种基团的分子官能化的,其通过自组装工艺和/或其他化学结合或静电或化学相互作用方法而被结合到所述基底,并且其中所述的纳米粒子和微米粒子选自氧化铝、碳化硼、氮化硼、硅酸盐、玻璃微球、碳化硅、二氧化硅、氧化铜、微米纤维和纳米纤维、核-壳粒子、或其组合。

13. 根据权利要求12的组合物,包括水基有机粘结剂,水溶剂、醇溶剂、水溶剂和醇溶剂的混合物三者之一和反应促进剂。

14. 根据权利要求12或13的组合物,其特征在于所述的有机硅烷选自以下材料:原硅酸四乙酯、 γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、1,2-双(三乙氧基甲硅烷基)乙烷、十六烷基三甲氧基硅烷、3-缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷、二氯(二苯基)硅烷、二氯二甲基硅烷的有机材料。

15. 根据权利要求12或13的组合物,其特征在于所述的无机纳米粒子和微米粒子是被膦酸根、NH₂、醛基、磺酸根、硫酸根、羧酸基团或SiOR其中R=有机化合物中的任一种官能化的。

16. 根据权利要求12的组合物,其中基于三嗪杂环类的化合物是具有三嗪基团的有机材料。

17. 根据权利要求16的组合物,其中所述具有三嗪基团的有机材料中的三嗪基团选自1,3,5-三嗪。

18. 根据权利要求12的组合物,其中具有自由氨基基团的有机材料是具有二氨-PEG基的有机材料。

19. 根据权利要求12的组合物,其中所述硅酸盐是 $n\text{-Na}_2\text{SiO}_3$ 。

20. 根据权利要求12的组合物,其中所述二氧化硅是石英。

涂料组合物

技术领域

[0001] 本发明在第一方面涉及一种用于涂覆石材基底的方法,所述石材基底在本说明书应被理解为天然大理石或包括石灰质材料和/或白云化石灰石(dolomitic limestone)通过粘结剂成团块的石骨料(stone aggregate),这种方法提供了一种涂层,其能够提高所述石材基底的硬度,提高耐化学性,耐磨性和耐划伤性。本发明的涂层提高了表面抵抗化学物质蚀刻的稳定性和减少了沾污。

[0002] 本发明的工艺允许在最佳状态下提高使用石材基底例如人造大理石的寿命的同时,显著扩大此类产品(考虑到暴露表面所显示出的对多种因素的抵抗性)的使用范围,以及减少在处理、运输和安装过程中的划伤块或缺陷块的数量。

[0003] 本发明所述的第一方面的方法提供了一种基于自组装技术的涂层,自组装技术允许连接纳米结构材料。

[0004] 本发明的第二方面涉及一种由包含根据所建议的方法形成的涂层的石材所制成的板状元件。

[0005] 本发明的第三方面提供一种组合物,其用于涂覆由石材所制成的板状元件,该组合物包括通过自组装方法将第一有机硅烷材料和无机纳米粒子和/或微米粒子结合到基料中。

背景技术

[0006] 在用于获得人造大理石的现有工艺中,使用具有优异可控粒度的大理石骨料的混合物,其代表超过90%的材料组合物。事先用催化剂和促进剂来达到所要求的情况的热固性树脂一般作为填料的粘结剂成分。由于所用矿物质的岩类学性质和聚酯树脂的固有特性,人造大理石铺材有着低耐化学性,当发生摩擦和划伤时会降低基底的使用寿命。耐划伤性和耐磨性与材料的硬度或抵抗性有关,一种材料被另一个划伤所呈现出的抵抗性定义为材料的莫氏耐划伤性和耐磨损性。这种情况是包括天然和人造大理石(agglomerate marble)的大理石型石材基底的主要缺点之一。

[0007] 基于硅氧烷或其他聚合物的传统透明涂层有着良好的对间歇的冲击或攻击的抵抗性,但是它们对经受持续的压力,例如通道地区时,有着低的抵抗性,这归因于基于硅氧烷和塑料的产品的低的耐磨损和耐划伤性。

[0008] 有不同的技术来解决上述缺陷。基于硅氧烷的填料(钙硅石,纳米粘土)光滑剂或添加剂一般成批使用。这些技术仅仅对有低耐磨性要求的应用的有效。当需要更高的耐磨性时,含无机填料和层压材料的树脂的涂层技术被使用。但是这种解决方法产生了一种在高端装饰产品市场不被看好的塑料视觉的表面。

[0009] 使用涂层是最先进的技术之一。涂层一般适用于保护、提高或装饰不同的产品。然而,在涂层与聚合物材料之间由于后者的低极性而有着低粘结力。提高粘结力的方法一般包括通过不同的方法提高塑料的表面能:暴露于高能量源例如火焰,电晕,等离子体和UV辐射处理。一般来说,通过涂层让具有高表面能的表面变“潮湿”是很容易的,因此也将会更容

易提高喷涂基底和相之间的粘结力。然而,当使用这些方法时仍然有些缺点,主要由于环境原因,这一事实它们是慢而且不是很均一的工艺,另外存在这些限制由于这些材料热稳定性不好的事实。

[0010] 特殊的涂覆工艺例如物理气相沉积(PVD),化学蒸汽沉积(CVD),和湿法沉积涂覆(或溶胶-凝胶),均是已知的技术用于将无机涂料(SiO_2 ,碳化物,氮化物,金属氧化物...)沉积在不同的基底(包括塑料)上。然而,在塑料材料上这一类型的技术有一定的限制例如高成本,低沉积速度,高能量消耗和尤其产生毒气。

[0011] 专利US5751018公开了一种包括通过SAM工艺在无机基底上应用半导体涂层的方法。特别是,它主张通过第一官能团共价键连结桥结构到无机基底的表面,和通过它的其他官能团也是共价键连结到半导体纳米晶体。这一专利的这一技术不适用于石材基底的涂层,因为均没有考虑所述基底的性质和涂层的要求。

[0012] 申请W02004094303A2提出通过纳米纤维连接两种物品,其中对于一个实施方案,物品之一是石制的。在它的说明书中描述了SAM工艺与微接触喷涂工艺相结合以构造用于上述连接的纳米纤维。

[0013] 申请EP1802455A2提出了应用磷酸铝涂层到基底上。在它的说明书中它描述了这样的涂层,尤其,提供更高的硬度。它也描述了一种附加涂层,“保护涂层”,能够通过自组装单层或SAM工艺应用于所述涂层。此附加涂层可以包括有机分子或聚合物,涂料基于硅烷,和提出的硫酸铝材料本身一样。它也描述了所提供的涂料可以包括有机或无机添加剂,例如金属离子如硅,铁,锌和镁或其混合物,和纳米晶体锌,钛氧化物或它们的混合物。

[0014] 考虑到关于保护石材基底的所提及的现有技术的不足,一种新的涂料已经取得了发展,其在石材基底和透明涂层之间形成有高抵抗性的共价键、静电、范德华力等化学键,石材基底是包括石灰质材料和/或白云化石灰石的骨料,以达到与具有石材视觉的石英板相似的抵抗性。

发明内容

[0015] 本发明提供一种用于涂覆石材基底的方法,该方法通过在其上形成涂层以提高所述基底的硬度,耐磨性和抗划伤性。所提供的涂层也使得表面更加地耐刻蚀和耐污。

[0016] 所提及的石材基底是基于,在一个优选方案中,包括石灰质材料和/或白云化石灰石骨料混合物,通过粘结剂成团块。

[0017] 该方法包括如下步骤:

[0018] 在所述基底上施用包括至少一种有机材料和包括无机纳米粒子和/或微米粒子的填料的涂层基料(coating matrix);

[0019] 将所述的基料通过实施自组装工艺和/或通过共价键结合、静电结合、范德华力结合或氢键结合的结合方法而化学地结合到基底上;和

[0020] 采用合适的方法一般来说通过提供热能来干燥所述基料,

[0021] 特别地,数量为至少一种有机材料、和/或纳米粒子和/或微米粒子具有含 Si-OH , SiOR (R =有机化合物),或 Si-Cl ,醛或酮或 COOH , NH_2 ,磷酸根,膦酸根,磺酸根,硫酸根,或它们的组合中至少一种基团的分子。

[0022] 因此在本质上,本发明的方法包括使能够形成三维网络的有机和无机前体通过自

组装工艺形成纳米结构的涂层,其通过化学键牢固地结合于基底,包封不同的纳米粒子和/或微米粒子,并且获得的涂层具有高耐磨损性和耐划伤性。

[0023] 关于有机材料,根据一个实施方案,它选自有机硅烷,有机磷酸酯,聚羧酸化合物,基于三嗪杂环类的化合物,并且所述的纳米粒子是所述纳米粒子和/或微米粒子成分官能化的金属或半金属的氧化物、碳化物,硼化物,氮化物的纳米粒子,选自氧化铝,碳化硼,氮化硼,硅酸盐,玻璃微球,碳化硅,二氧化硅,石英,氧化铜,微米纤维和纳米纤维,核-壳粒子, $n\text{-Na}_2\text{SiO}_3$ 或其组合。

[0024] 涂层基料进一步包括有机或无机粘结剂和有机或无机溶剂。

[0025] 所述的粘结剂特别是热固性水基聚合物,和所述的溶剂是水性或醇性介质,和所述的热固性聚合物是基于三嗪杂环的化合物,例如甲氧基化的三聚氰胺。

[0026] 关于施用涂层基料的方法,优选通过有机材料和纳米粒子和/或微米粒子的共沉积进行。

[0027] 为了在干燥所述基料的过程中加快自由官能团的脱水过程和提高其交联性能的目的,所述方法进一步包括对于涂覆的基底的受控的加热步骤。

[0028] 本发明的第二方面关于具有由本发明的第一方面所提供的方法形成的涂层的板状元件,其包括天然石灰质基底或含有石灰质材料和/或白云化石灰石的人造石。

[0029] 根据一个实施方案,本发明的第二方面所提供的由石材材料所制成的板的基底的人造石包括粉末状的石灰质和/或白云化石灰石和粘结剂树脂。

[0030] 在另一个实施方案中,所述涂层包含了陷入所述基料中的选自氧化铝,碳化硼,氮化硼,硅酸盐,玻璃微球,碳化硅,二氧化硅,石英,氧化铜,微米-和纳米纤维,核-壳粒子, $n\text{-Na}_2\text{SiO}_3$ 或它们的组合中至少一种材料的高硬度的无机微米-和/或纳米粒子。

[0031] 根据第三方面,本发明也涉及用于涂覆例如刚刚所描述的石材制的板状元件的组合物,包括第一有机硅烷材料和无机纳米粒子和/或微米粒子,其具有选自 Si-OH , SiOR ($\text{R}=\text{有机化合物}$), 或 Si-Cl , 醛或酮 CO 或 COOH , 磷酸根, 膦酸根, 磺酸根, 硫酸根基团中至少一种的分子,其中所述的纳米粒子和有机硅烷材料通过实行自组装工艺和/或其他化学结合或静电或化学相互作用方法而被结合在基料中。

[0032] 在一个实施方案中,根据第三方面所提出的组合物也包括水基的有机粘结剂,水性、醇性、水醇性溶剂和反应促进剂。

[0033] 在一个优选方案中,所述的第一有机硅烷材料为有机官能化的硅烷,其选自如下的材料:TEOS(原硅酸四乙酯), γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷,BTSE(1,2-二(三乙氧基甲硅烷基)乙烷),十六烷基三甲氧基硅烷,3-缩水甘油基氧基丙基三甲氧基硅烷,二氯二苯基硅烷,二氯二甲基硅烷,有机磷酸酯类,聚羧酸化合物,基于三嗪杂环的化合物、或具有选自1,3,5-三嗪的三嗪基团或具有自由氨基基团、从该组中选择的二氨基-PEG的有机材料。另外,所述的纳米粒子和微米粒子选自氧化铝,碳化硼,氮化硼,硅酸盐,玻璃微球,碳化硅,硅石,石英,氧化铜,微米-和纳米纤维,核-壳粒子, $n\text{-Na}_2\text{SiO}_3$ 或它们的组合中的材料。

[0034] 根据一个优选方案,本发明第三方面所提出的组合物设想,形成它的纳米-和微米粒子,共同或选择性地,被膦酸根、氨基、醛、磺酸根、硫酸根盐、羧酸基团或有机硅烷官能化。

[0035] 关于有机粘结剂,带有反应性官能团的热固性聚合物被使用。

[0036] 前述的优点和其他的优点和特点将通过下面的几个实施例的详细描述和附图来更好地理解,这必须看作是非限制性描述。

附图说明

[0037] 在附图中:

[0038] 图1图示基底上的自组装过程,这层是由水醇性有机硅烷溶液形成的。由于SiOH...HOSi单元的脱水反应和生成Si-O-Si键而导致的交联发生在低温热处理后;

[0039] 图2显示了纳米粒子,其结构由2个单元、一种组成的核、不同组成的外面部分形成;洋葱型的纳米粒子;

[0040] 图3显示了基底表面上的薄的自组装层,其中展示了八核Si₄O₄单元;

[0041] 图4显示了表面功能化的其它实施例,基于使用氨基和醛官能团的自组装;

[0042] 图5显示了其中使用含有醛官能团的分子和三嗪用于自组装过程的实例。包含的三嗪允许产生三维网络;

[0043] 图6图示了在基底上的自组装过程,其根据本发明的原理:表面的轻度氧化,纳米复合材料的自组装和沉积。这个过程可以发生在3步内,2步内,甚至在一步内发生。

[0044] 图7显示了因自发的自组装而导致的基料中的硅烷醇的结合。在这个过程中发生了脱水和键的形成;

[0045] 图8在其顶部显示了根据本发明的仅仅有微米粒子的涂层结构,而在底部描述了微米粒子和纳米粒子的组合的结构。

具体实施方式

[0046] 本发明提供了一种高硬度涂层,其基于纳米填料和/或微米填料和TEOS,硅烷粘结基料等。

[0047] 本发明提供的硬涂层配方允许石材基底的表面硬度增加超过2或3个点的莫氏硬度,该硬涂层是基于所述的纳米填料和/或微米填料在醇性或水醇性水性溶剂中的分散体。

[0048] 该进展由多官能分子的基料组成,其中官能团之一是能够自组装或共价键结合,因此分子至少包括下述基团的一种:Si-O(R=有机化合物)或Si-Cl,醛或酮,CO或COOH,磷酸根,硫酸根,或者这些官能团的组合例如硫醇磷酸根,其由于自发的自组装将产生三维网络。一些所用的分子是:硫醇类,烷氧基硅烷类,羧酸类,烷氧基金属盐类(alkoxymetallates)和磷酸类。

[0049] 第二官能团是在受控的方式下能够引发单体聚合的基团。

[0050] 一些所使用的官能分子是:原硅酸四乙酯,二-1,2(三乙氧基甲硅烷基)乙烷,3-缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷, γ -氨基丙基硅烷,二氯二甲基硅烷,二-二氯甲基苯基硅烷,十六烷基三甲氧基硅烷。

[0051] 为了促进基底与填料的粘结,水性/水醇性介质可以通过添加乙酸,盐酸,酒石酸,乙二胺四乙酸等进行酸化,此类的酸通过产生硅烷醇,羧基或磷酸根基团促进自组装。

[0052] 最终选择的微米粒子和纳米粒子在水性介质和/或胶体溶液中是稳定的,并且可以在形成分子的低聚反应过程中添加,从而纳米填料在添加剂中有很好的控制的百分比。

[0053] 所用填料的选择基于组合物,结构,尺寸和成本等。一些所考虑的填料是:

[0054] 氧化铝(Al_2O_3)

[0055] 碳化硼(B_4C)

[0056] 氮化硼(BN)

[0057] 硅酸盐

[0058] 玻璃微球

[0059] 碳化硅(SiC)

[0060] 二氧化硅(SiO_2)

[0061] 石英

[0062] 氧化铜(CuO)

[0063] 微米和纳米纤维

[0064] 为了提升石材基底表面和多官能纳米结构涂层之间的分子交联性,采用自组装(self-assembly, SAM)技术,其能产生强键而不需要考虑待结合表面的极性,而且可维持原始片的外观。

[0065] 自组装技术是基于这样的事实,某些材料的表面能够通过表面活化进行改性,表面活化可以包括所述的轻度氧化,和/或采用具有自组装能力的分子的化学官能化方法。

[0066] 这项新技术提供了在材料表面和包括微米和纳米粒子的涂层之间有效的结合,这归因于在保持原始片的外观的同时在表面上形成分子交联的可能性。

[0067] 分子锚结方法包括3步:活化,自组装和微米和纳米粒子的共沉积。当负责活化和负责在基底的表面上形成三维网络的分子和微米和纳米填料是在同一组合物中时,如图6所描述的活化、自组装和微米和纳米粒子的共沉积这3步可以在一步内完成。

[0068] 第一步涉及为了使待处理基底的表面功能化的目的在适宜条件下的活化,在上述表面上产生用于有机分子的自组装的最佳官能化基团,从而提高所述表面发生自组装反应的可能性。

[0069] 在活化过程(第一步)中形成的羧基和羟基提供了活化点,因此分子与合适的官能团进行自组装(第二步)。在所述的第二步中基于共价键和其他弱的相互作用例如静电或在活化基底表面的官能团和双或多官能团有机分子之间的范德华力的形成的自组装技术被应用。因此,稳定的分子化学地结合于部件表面必须是自发产生的。

[0070] 在第三步,高硬度的无机微米和纳米粒子(SiC , BN , SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 , 石英, 氧化铝, B_4C 等)的共沉积发生在基底表面以获得高质量的涂层。微米和/或纳米粒子陷入由所述的分子能够形成的网络中,最大化基料-粒子的相互作用。自组装的分子通过化学吸附方法(被吸附物质通过其能量水平与那些化学键相近的力结合到固体表面,)结合到表面,提供了在基底和分子间的有效结合。

[0071] 这三步可以减少为一步,为了那个结果必须将三个步骤中的硬的微米粒子和纳米粒子在同一配方中使用,其将会与能够使基底表面活化并通过自组装产生三维网络的分子共沉积在涂层里。

[0072] 通过化学的或静电的相互作用或键的结合获得硬的透明的涂层,其具有高耐磨损性,同时维持机械性能。

[0073] 使用这一技术,使与微米和/或纳米粒子不同的且有能力形成三维网络的有机和无机前体被封装。

[0074] 图7中显示了由于自发的自组装在基料中多官能分子的结合产生了三维网络(例如硅烷醇基团的情况),多官能分子具有选自至少以下一种基团:Si-O或Si-Cl,CO或COOH,胺,羰基,游离醛基团,羧酸,磷酸根,硫酸根,或者这些官能团的组合例如硫醇磷酸根。

[0075] 关于附图中的图形,需要强调的是,当主要由结晶结构的金属碳酸盐(主要是碳酸钙)构成的大理石表面用化合物例如有机硅烷、磷酸酯、硫醇、具有氨基、醛或羧酸基团的化合物处理时,薄涂层的沉积出现了 XCO_3 单元,生成了-O-X-O-Si类型键,例如有机硅烷。

[0076] 对于这一类型的材料,硅化合物形成Si-O-Si-O类型键,从而形成与大理石基底具有优异结合的三维结构。

[0077] 如果有有机硅烷的基于水醇性的溶液在低温下热处理,它引起硅烷醇单元的脱水,其将从Si-OH变成Si-O-Si类型键(有或没有有机链),使得在层间交联(图1)。

[0078] 根据所用硅烷分子(BTSE;TEOS,GLYMO,等…),通过八核单元 $(SiO)_4$ (图3),洋葱型(图2),等…形成纳米粒子结构。这些在原处产生的氧化硅(SiO)纳米粒子沉积在基底的表面,并且通过自组装方法化学地结合于表面。

[0079] 表面的官能化和自组装的另一个例子是在二官能或多官能醛和胺基化学改性的表面之间的反应。在这种情况下,自组装反应将在胺基官能团和醛基团之间发生(图4)。当带有醛官能团的分子用于引起自组装反应时,可以使用不同类型的试剂,其能够通过自由醛基或羟基的反应产生三维网络。这些分子必须有至少3个自由氨基基团例如三聚氰胺,三胺或四胺,等。(图5)。

[0080] 具有高硬度的微米粒子和/或纳米粒子将会被添加到配方中以更多地提高涂层的硬度和耐磨性。一些纳米结构的涂层的抵抗性比普通使用的涂层的抵抗性大近似三倍和持续多于40%。采用这种方法,纳米粒子可以直接应用于涂层表面,最终成本可以显著减少。而且,获得从纳米层到微米层的可定制厚度的可能性有助于成本的减少。

[0081] 形成的产品包括厚度为100nm-500 μ m的新涂层,其借助具有高硬度的微米粒子和纳米粒子的自组装通过共沉积而形成,为了此目的,使用具有在基底的表面和配方组分之间引起自组装反应的能力的有机或有机金属基料,允许形成三维网络。

[0082] 检测不同类型的官能分子、溶剂、以及填料在化学组成中的变化,组合物的结构和粒径,直到获得涂料的最佳配方。

[0083] 应用的参数(涂层厚度,干燥温度…),处理方式(浸涂,辊涂…),等…也影响涂层的质量结果和最终性能。

[0084] 所有这些因素影响涂层的疏水性、产生的表面张力、分子间的正确交联、或多或少的透明外观、气泡的产生、粘结性的损失例如其后粘性的表面、开裂等…

[0085] 因此,正确粘结剂、适宜溶剂介质的活化、最佳的填料的组合,也包括应用方法和某些具体的应用参数,最终导致获得有效和化学上稳定的涂层。

[0086] 下面通过非限制性详细说明本发明的几个实施例的实现。

[0087] 实施例1

[0088] 1ml盐酸在磁力搅拌下加入到乙醇/水(80ml乙醇;20ml水)水醇溶液中,加入55ml的TEOS(原硅酸四乙酯)和23ml的GLYMO(3-缩水甘油基氧基丙基三甲氧基硅烷)。溶液持续搅拌10分钟,加入粒径为80nm的 α -碳化硅5.4g。混合物被持续搅拌5分钟,之后施用于人造大理石的表面。

[0089] 在120℃的烘箱中干燥25分钟。

[0090] 实施例2

[0091] 1ml盐酸在磁力搅拌下加入到乙醇/水(80ml乙醇;20ml水)水醇溶液中,加入40ml的TEOS(原硅酸四乙酯)和40ml GLYMO(3-缩水甘油基氧基丙基三甲氧基硅烷)。溶液持续搅拌10分钟,加入粒径为1 μ m的 α -碳化硅5.4g。混合物被持续搅拌5分钟,之后施用于人造大理石板的表面。

[0092] 在85℃的烘箱中干燥45分钟。

[0093] 实施例3

[0094] 人造大理石板(基底)在25℃下3.5体积%的HCl水溶液中处理40秒。基底经过3次水洗,之后被干燥。

[0095] 1ml盐酸在磁力搅拌下加入到乙醇/水(80ml乙醇;20ml水)水醇溶液中,加入25ml的TEOS(原硅酸四乙酯)和55ml GLYMO(3-缩水甘油基氧基丙基三甲氧基硅烷)。溶液持续搅拌10分钟,加入粒径为1 μ m的 α -碳化硅4.4g和粒径为80nm的 α -碳化硅1g。混合物被持续搅拌5分钟,并施用于基底。

[0096] 在85℃的烘箱中干燥45分钟。

[0097] 实施例4

[0098] 人造大理石板(基底)在25℃下3.5体积%的HCl水溶液中处理40秒。基底经过3次水洗,之后经过干燥。

[0099] 1ml盐酸在磁力搅拌下加入到乙醇/水(80ml乙醇;20ml水)水醇溶液中,加入55ml的TEOS(原硅酸四乙酯)和25ml GLYMO(3-缩水甘油基氧基丙基三甲氧基硅烷)。溶液持续搅拌10分钟,加入粒径为6 μ m的二氧化硅25g。混合物被持续搅拌5分钟,之后施用于基底。

[0100] 在85℃的烘箱中干燥45分钟。

[0101] 通过基于微米-和/或纳米填料和所述的硅烷(或膦酸盐)粘结基料的新的硬涂层和使用基底的该结合技术的组合:

[0102] 一在基底上获得了稳定的涂层。

[0103] 一基底硬度的提高得以实现。

[0104] 一改善基底的耐划伤性得以实现。

[0105] 一由于在涂层和聚酯树脂间产生了化学键,因此提高了涂层与基底间的结合性。

[0106] 一测试样品的耐化学性和耐清洁剂性得到了提高。

[0107] 一在低温下施工得以实现。

[0108] 一因为所用的溶剂是水性的或水醇性介质,所以实现了在低毒性介质中施工,因此防止了有害挥发性气体的排放和对于处理溶液的人没有刺激性或其他健康危险。

[0109] 实施例5:蚀刻测试

[0110] 一些大理石块被抛光紧接着在其上完成蚀刻和沾污测试,并与未被抛光的块进行比较。结果是抛光的块已经没有了涂层和很容易被盐酸腐蚀。

[0111] 观察到仍有涂层的这些区域保持没有改变。这样的话,与未被处理的为3相比,所获得的硬度达到了莫氏硬度6。发现一定的分离但是没有观察到划伤也没有材料损耗的发生。

[0112] 当盐酸和碱液被倾注时,没有气泡并且直到几个小时已经过去也没有反应发生。

相反,未被处理的块直接被蚀刻和大理石立即被损耗了。

[0113] 本发明的方法能够达到接下来的具体目标:

[0114] -在没有改变基底原始外观的情况下提高了耐磨损性能。

[0115] -它没有影响最终产品的其他性能(弯曲,耐冲击性,加工性能,物理特性,机械性能等。)

[0116] -采用这个新处理方法,形成了持久的稳定涂层,主要归因于通过在 涂层与基底之间形成静电、共价键类型等坚固的相互作用而获得与基底的高结合性。

[0117] -它作用于宽范围的基于通过有机粘结剂成团块的石骨料的混合物的石材基底。粘结剂作为石材的粘结组分可以为热固性和热塑的。矿物质的性质根据所选用的天然石头(大理石,石灰石,石英,花岗岩等…)的岩类学起源而变化。

[0118] -它防止了当成批使用时的结块问题。

[0119] -它减少了在产品加工之后废品的产生:减少了划伤块的废弃物。

[0120] -最终产品的额外成本是最小的。

[0121] -因为它们是基于无挥发溶剂的处理方法,所以没有环境风险或健康风险。

[0122] -在低温下操作可以有没有明显的退化的块,不像当更苛刻的沉积体系例如等离子或电晕这些所发生的。

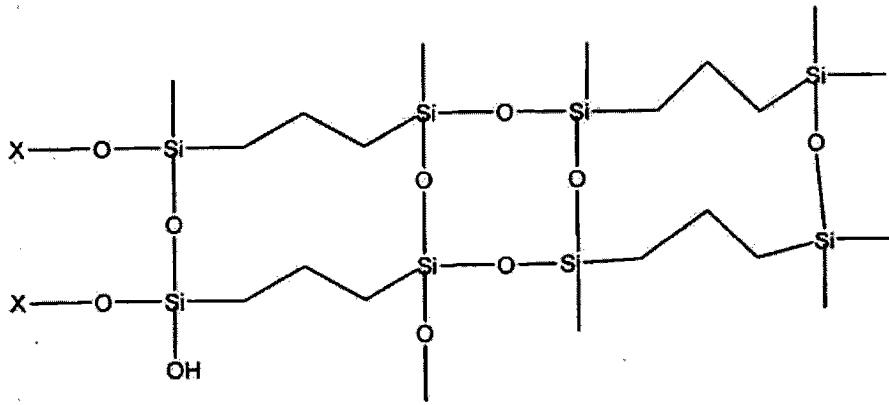


图1

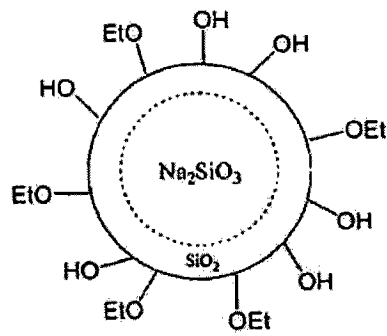


图2

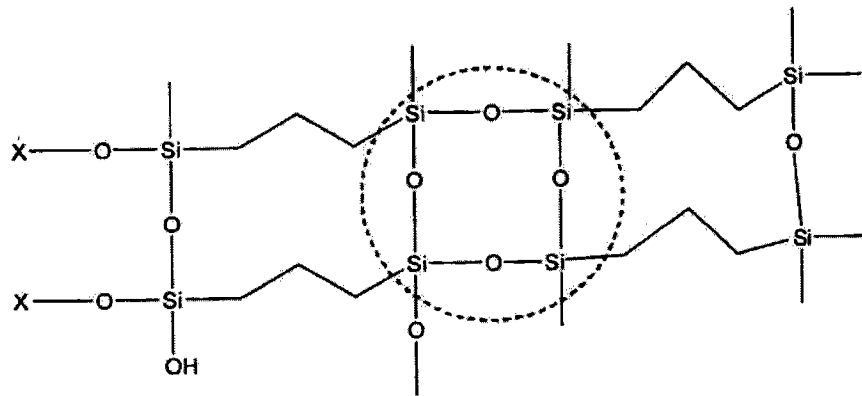


图3

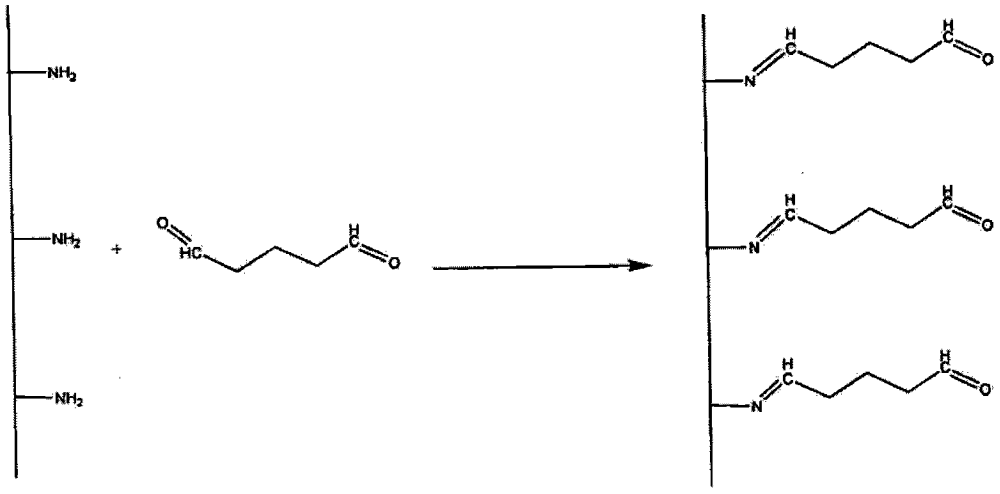


图4

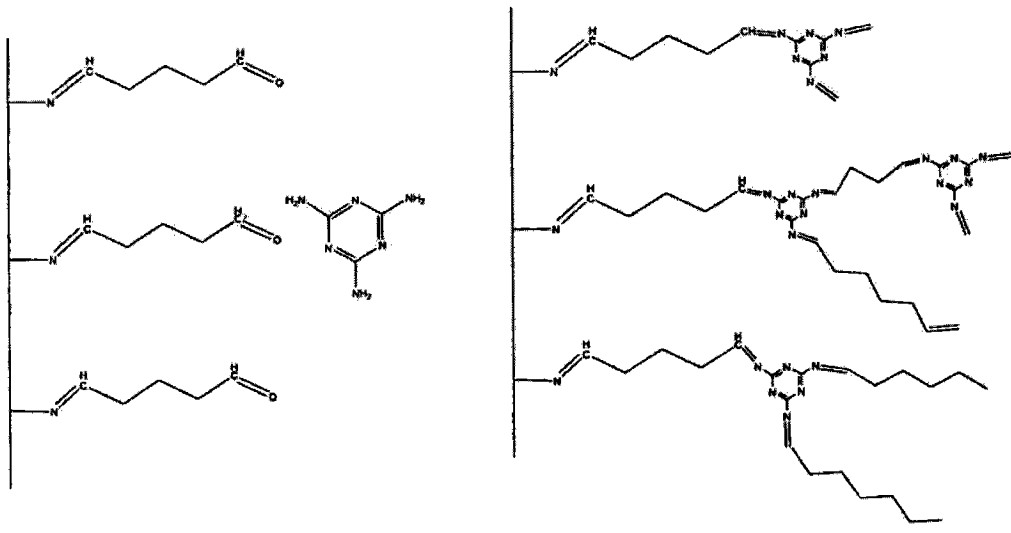


图5

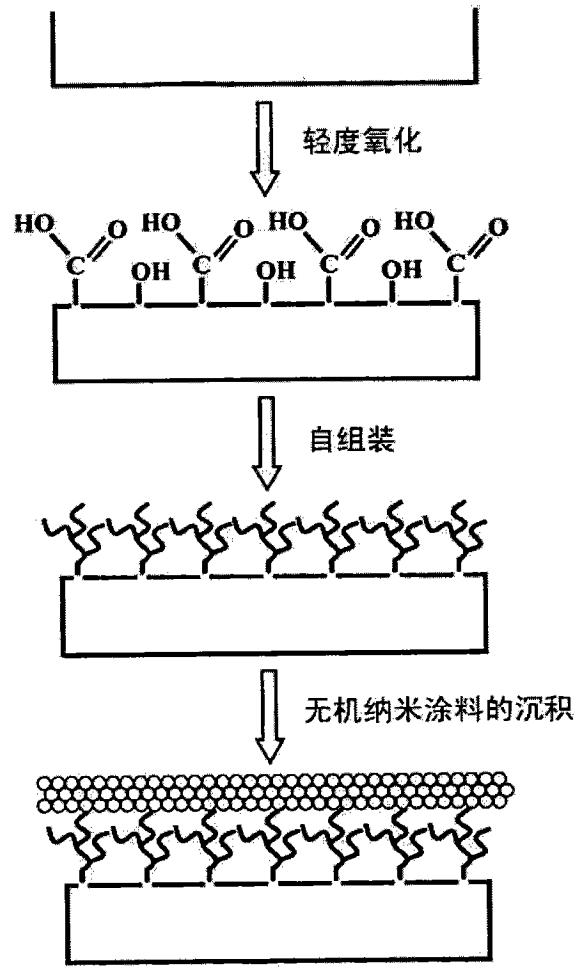


图6

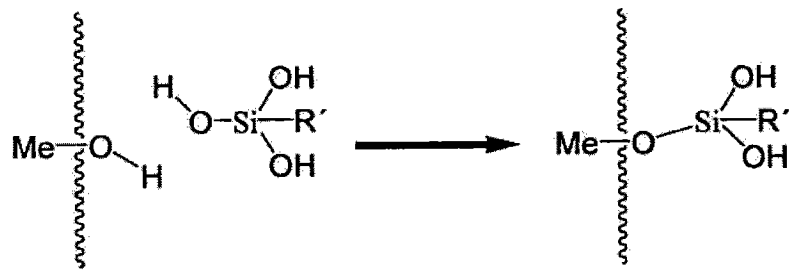


图7

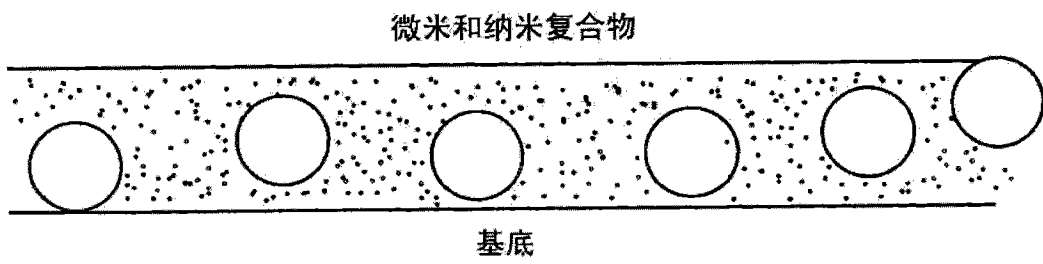
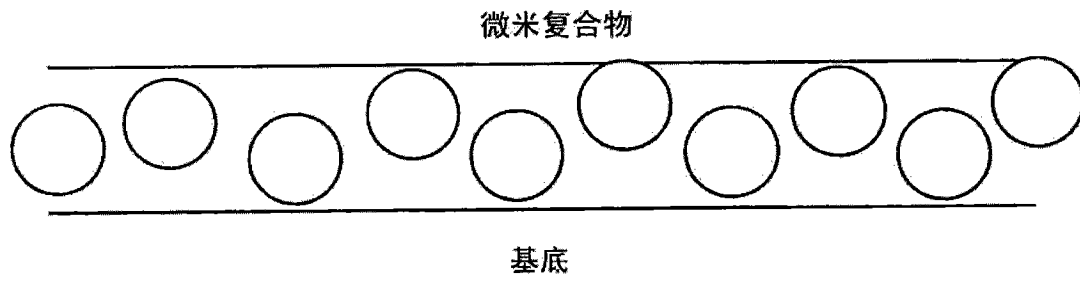


图8