



(10) 授权公告号 CN 112969552 B

(45) 授权公告日 2024.03.22

(21) 申请号 201980071736.9

B·帕瓦格奥 K·布尔吉斯

(22) 申请日 2019.10.25

(74) 专利代理机构 北京市金杜律师事务所

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 112969552 A

11256

专利代理师 邵红 徐一琨

(43) 申请公布日 2021.06.15

(51) Int.Cl.

(30) 优先权数据

18306434.4 2018.10.31 EP

B24B 37/00 (2012.01)

B24D 3/02 (2006.01)

C08G 18/79 (2006.01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2021.04.28

C08G 18/00 (2006.01)

G09K 3/14 (2006.01)

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2019/079305 2019.10.25

(56) 对比文件

CN 106398334 A, 2017.02.15

CN 101758463 A, 2010.06.30

(87) PCT国际申请的公布数据

W02020/089129 EN 2020.05.07

JP H11291769 A, 1999.10.26

JP 2006064059 A, 2006.03.09

(73) 专利权人 索尔维特殊聚合物意大利有限公司

地址 意大利米兰

CN 1429853 A, 2003.07.16

审查员 张铭倚

(72) 发明人 F·德坎普 M·范托尼

权利要求书3页 说明书9页

(54) 发明名称

自润滑涂料组合物

(57) 摘要

本发明涉及包含至少一种聚合物或其前体、至少一种液体介质和多个微胶囊的组合物,所述微胶囊具有交联的聚合物壳和包含至少一种(全)氟聚醚化合物的核,所述(全)氟聚醚化合物包含(全)氟聚氧亚烷基链,所述链是具有至少一个链状醚键和至少一个碳氟部分的重复单元的序列。

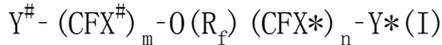
1. 一种涂料组合物(C), 其包含:

-至少一种聚合物(A)或所述聚合物(A)的前体(P), 其中所述聚合物(A)选自能够形成涂层的聚合物, 以及所述聚合物(A)的前体(P)选自在混合时和在合适的条件下原位反应以生成聚合物(A)本身的那些;

-液体介质(E)和

-多个微胶囊(M), 所述微胶囊(M)具有交联的聚合物壳和包含至少一种(全)氟聚醚化合物(PFPE)的核, 所述(全)氟聚醚化合物包含(全)氟聚氧亚烷基链(R_f), 所述链(R_f)是具有至少一个链状醚键和至少一个碳氟部分的重复单元的序列。

2. 根据权利要求1所述的组合物(C), 其中, 所述化合物(PFPE)符合式(I):



其中:

- $Y^{\#}$ 和 Y^* , 彼此相同或不同, 选自由以下各项组成的组:F、Cl、和 C_1-C_3 全氟烷基;

-m和n, 彼此相同或不同, 是等于或大于1的整数;

- $X^{\#}$ 和 X^* , 彼此相同或不同, 选自由以下各项组成的组:F和 C_1-C_3 全氟烷基; 以及

- R_f 是具有至少一个链状醚键和至少一个碳氟部分的重复单元的序列。

3. 根据权利要求2所述的组合物(C), 其中, 所述 C_1-C_3 全氟烷基是 $-CF_3$ 。

4. 根据权利要求1或2所述的组合物(C), 其中, 所述链(R_f)是重复单元的序列, 所述序列包含独立地选自由以下各项组成的组的重复单元:

(i) $-CFXO-$, 其中X是F或 CF_3 ;

(ii) $-CFXCFXO-$, 其中X在每次出现时相同或不同, 是F或 CF_3 , 其前提是X中的至少一个是-F;

(iii) $-CF_2CF_2CW_2O-$, 其中每个W, 彼此相同或不同, 是F、Cl、H;

(iv) $-CF_2CF_2CF_2CF_2O-$;

(v) $-(CF_2)_j-CFZ-O-$, 其中j是从0至3的整数并且Z是具有通式 $-O-R_{(f-a)}-T$ 的基团, 其中 $R_{(f-a)}$ 是包含从0至10个重复单元数目的氟聚氧亚烷基链, 所述重复单元在以下各项之中选择: $-CFXO-$ 、 $-CF_2CFXO-$ 、 $-CF_2CF_2CF_2O-$ 、 $-CF_2CF_2CF_2CF_2O-$, 其中每个X独立地是F或 CF_3 并且T是 C_1-C_3 全氟烷基。

5. 根据权利要求1或2所述的组合物(C), 其中, 所述链(R_f)是重复单元的序列, 所述序列由独立地选自由以下各项组成的组的重复单元组成:

(i) $-CFXO-$, 其中X是F或 CF_3 ;

(ii) $-CFXCFXO-$, 其中X在每次出现时相同或不同, 是F或 CF_3 , 其前提是X中的至少一个是-F;

(iii) $-CF_2CF_2CW_2O-$, 其中每个W, 彼此相同或不同, 是F、Cl、H;

(iv) $-CF_2CF_2CF_2CF_2O-$;

(v) $-(CF_2)_j-CFZ-O-$, 其中j是从0至3的整数并且Z是具有通式 $-O-R_{(f-a)}-T$ 的基团, 其中 $R_{(f-a)}$ 是包含从0至10个重复单元数目的氟聚氧亚烷基链, 所述重复单元在以下各项之中选择: $-CFXO-$ 、 $-CF_2CFXO-$ 、 $-CF_2CF_2CF_2O-$ 、 $-CF_2CF_2CF_2CF_2O-$, 其中每个X独立地是F或 CF_3 并且T是 C_1-C_3 全氟烷基。

6. 根据权利要求1或2所述的组合物(C), 其包含至少一种聚异氰酸酯和至少一种多元

醇作为聚氨酯的前体(P)。

7. 根据权利要求6所述的组合物(C), 其中, 所述至少一种聚异氰酸酯选自聚异氰脲酸酯、缩二脲和二异氰酸酯的加合物。

8. 根据权利要求7所述的组合物(C), 其中, 所述二异氰酸酯选自六亚甲基二异氰酸酯(HDI)、异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)、甲苯二异氰酸酯(TDI)、二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)和氢化二苯基甲烷二异氰酸酯(H12-MDI)。

9. 根据权利要求7所述的组合物, 其中, 所述至少一种聚异氰酸酯是六亚甲基二异氰酸酯(HDI)的三聚体或异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)的三聚体。

10. 根据权利要求6所述的组合物(C), 其中, 所述至少一种多元醇选自丙烯酸多元醇、聚酯多元醇、聚醚多元醇、聚醚酯多元醇和聚碳酸酯多元醇。

11. 根据权利要求10所述的组合物, 其中, 所述至少一种多元醇是溶剂型或水型的。

12. 根据权利要求10所述的组合物, 其中, 所述至少一种多元醇是丙烯酸多元醇在乙酸丁酯中的溶液。

13. 根据权利要求1或2所述的组合物, 其中, 所述介质(E)包含至少一种有机溶剂。

14. 根据权利要求13所述的组合物, 其中, 所述有机溶剂选自酯和酮。

15. 根据权利要求1或2所述的组合物, 其中, 所述介质(E)由至少一种有机溶剂组成。

16. 根据权利要求15所述的组合物, 其中, 所述有机溶剂选自酯和酮。

17. 根据权利要求1或2所述的组合物(C), 其中, 基于100重量份的所述聚合物(A), 所述介质(E)的量的范围为从5至50phr。

18. 根据权利要求1或2所述的组合物(C), 其中, 基于100重量份的所述聚合物(A), 所述介质(E)的量的范围为从5至30phr。

19. 根据权利要求1或2所述的组合物(C), 其中, 基于100重量份的所述聚合物(A), 所述介质(E)的量的范围为从5至15phr。

20. 根据权利要求1或2所述的组合物(C), 其中, 基于100重量份的所述聚合物(A), 所述微胶囊(M)的量的范围为从0.1至50phr。

21. 根据权利要求1或2所述的组合物(C), 其中, 基于100重量份的所述聚合物(A), 所述微胶囊(M)的量的范围为从0.5至15phr。

22. 根据权利要求1或2所述的组合物(C), 其中, 基于100重量份的所述聚合物(A), 所述微胶囊(M)的量的范围为从1至10phr。

23. 根据权利要求1或2所述的组合物(C), 其中, 所述微胶囊(M)的平均直径范围为从4 μ m至8 μ m。

24. 根据权利要求1或2所述的组合物(C), 其中, 所述微胶囊(M)的平均直径范围为从4 μ m至6 μ m。

25. 根据权利要求1或2所述的组合物(C), 其中, 所述微胶囊(M)的所述核与所述交联的聚合物壳之间的重量比的范围为从20/80至80/20。

26. 根据权利要求1或2所述的组合物(C), 其中, 所述微胶囊(M)的所述核与所述交联的聚合物壳之间的重量比的范围为从30/70至40/60。

27. 根据权利要求1或2所述的组合物(C), 其中, 所述微胶囊(M)的所述核与所述交联的聚合物壳之间的重量比为30/70。

28. 根据权利要求1或2所述的组合物(C), 其中, 所述微胶囊(M)的所述交联的聚合物壳的平均厚度范围为从0.1 μm 至1.5 μm 。

29. 根据权利要求1或2所述的组合物(C), 其中, 所述微胶囊(M)的所述交联的聚合物壳的平均厚度范围为从0.7 μm 至1.3 μm 。

30. 根据权利要求1或2所述的组合物(C), 其中, 所述微胶囊(M)的所述交联的聚合物壳的平均厚度范围为从0.7 μm 至1.0 μm 。

31. 根据权利要求1或2所述的组合物(C), 其中, 所述微胶囊(M)的所述交联的聚合物壳的平均厚度范围为从0.7 μm 至0.8 μm 。

32. 根据权利要求1或2所述的组合物(C), 其中, 所述交联的聚合物壳是通过在聚合时交联至少一种单体或聚合物、或单体或聚合物的混合物获得的,

所述一种或多种单体带有至少一个选自由以下各项组成的组的反应性官能团: 丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、乙烯基醚、N-乙烯基-醚、巯基酯、硫杂环、硅氧烷、环氧树脂、氧杂环丁烷、氨基甲酸酯、异氰酸酯和过氧化物,

所述一种或多种聚合物选自: 聚醚、聚酯、聚氨酯、聚脲、聚乙二醇、聚丙二醇、聚酰胺、聚缩醛、聚酰亚胺、聚烯烃、聚硫化物和聚二甲基硅氧烷, 所述聚合物带有至少一个选自由以下各项组成的组的反应性官能团: 丙烯酸酯; 甲基丙烯酸酯; 乙烯基醚; N-乙烯基醚; 巯基酯; 硫杂环; 硅氧烷; 环氧树脂; 氧杂环丁烷; 氨基甲酸酯; 异氰酸酯; 和过氧化物。

33. 根据权利要求32所述的组合物(C), 其中, 所述一种或多种单体还带有至少一个选自由以下各项组成的组的官能团: 伯烷基胺、仲烷基胺和叔烷基胺、季铵、硫酸酯、磺酸酯、磷酸酯、膦酸酯、羟基、羧酸酯和卤素。

34. 一种用于制备根据权利要求1至33中任一项所述的涂料组合物(C)的方法, 所述方法包括将所述至少一种聚合物(A)或其前体(P)和所述微胶囊(M)混合到所述至少一种介质(E)中。

35. 一种用于形成组件的方法, 所述组件包括基底(S)和粘附至所述基底(S)的至少一部分的涂层(L), 所述方法包括: 用根据权利要求1至33中任一项所述的组合物(C)涂覆所述基底(S)的至少一部分, 从而获得湿涂层(WL), 并且随后干燥所述湿涂层(WL), 从而获得所述层(L)。

36. 一种组件, 其包括基底(S)和粘附至所述基底(S)的至少一部分的涂层(L), 其中所述涂层(L)是由根据权利要求1至33中任一项所述的组合物(C)制成的。

自润滑涂料组合物

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求于2018年10月31日提交的欧洲专利申请号18306434.4的优先权,出于所有目的将所述申请的全部内容通过援引方式并入本申请。

技术领域

[0003] 本发明涉及自润滑涂料组合物及其制造方法。

背景技术

[0004] 涂料组合物被广泛用于涂覆不同材料的表面以及用于不同的应用。

[0005] 在一些应用中,如密封和汽车,需要涂料组合物覆盖易于磨损的接触表面。因此,必要的是,所述涂料组合物在接触表面之间提供有效和持久的润滑效果,避免接触表面因摩擦而损坏。

[0006] 自润滑涂料组合物在现有技术中是已知的,并且已经进行了多种尝试来解决提供摩擦控制的挑战。

[0007] 常见的方法包括向所述涂料组合物中添加低摩擦填料,如(全)氟聚醚(PFPE)。

[0008] 例如,JPH11291769披露了通过将基于聚四亚甲基二醇(PTMG)的聚氨酯预聚物与粉末状的氟树脂和PFPE混合而获得的涂料。然而,获得的摩擦系数值并不令人满意。

[0009] 此外还在该领域中,US 5,633,086描述了添加润滑剂(如PFPE)降低摩擦系数和磨损损坏。

[0010] 然而,仍然感觉到需要提供自润滑涂料组合物,其值得注意地在苛刻条件下提供摩擦降低和控制。

发明内容

[0011] 本发明的目的是提供一种涂料组合物,所述涂料组合物在宽范围的载荷下提供有效和持久的润滑效果,在苛刻的条件下提供摩擦降低和控制,并且适用于苛刻的机械应用。

[0012] 在第一方面,本发明涉及一种组合物,所述组合物包含:

[0013] -至少一种聚合物[聚合物(A)]或所述聚合物的前体[前体(P)];

[0014] -至少一种液体介质[介质(E)],和

[0015] -多个微胶囊[胶囊(M)],所述胶囊(M)具有交联的聚合物壳和包含至少一种(全)氟聚醚化合物[化合物(PFPE)]的核,所述(全)氟聚醚化合物包含(全)氟聚氧亚烷基链[链(R_f)],所述链(R_f)是具有至少一个链状醚键和至少一个碳氟部分的重复单元的序列。

[0016] 在第二方面,本发明涉及一种用于制备如上定义的涂料组合物(C)的方法,所述方法包括在所述至少一种介质(E)中混合所述至少一种聚合物(A)或其前体(P)和所述胶囊(M)。

[0017] 在第三方面,本发明涉及一种用于形成组件的方法,所述组件包括基底(S)和粘附至所述基底(S)的至少一部分的涂层[层(L)],所述方法包括:用上述确定的组合物(C)涂覆

所述基底(S)的至少一部分,从而获得湿涂层[湿层(WL)],并且随后干燥所述湿层(WL),从而获得层(L)。

[0018] 在第四方面,本发明涉及一种组件,所述组件包括基底(S)和粘附至所述基底(S)的至少一部分的涂层[层(L)],其中所述层(L)是由如上定义的组合物(C)制成的。

具体实施方式

[0019] 出于本发明的目的,表述“聚合物(A)”旨在指定均聚物和共聚物两者。

[0020] 出于本发明的目的,术语“弹性体”旨在指定用作用于获得真正的弹性体的基础组分的聚合物树脂。

[0021] 真正的弹性体被ASTM,特殊技术通报[Special Technical Bulletin],184号标准定义为能够在室温下被拉伸至它们固有长度的两倍,并且在拉力下保持它们5分钟之后,一旦它们被释放,则在同样的时间内恢复到它们初始长度10%以内的材料。

[0022] 表述“聚异氰酸酯”旨在表示包含至少两个异氰酸酯基团的聚合物。

[0023] 表述“芳香族聚异氰酸酯”旨在表示包含至少一个芳香族环系统的聚异氰酸酯,并且还包含芳脂族聚异氰酸酯。

[0024] 表述“脂环族聚异氰酸酯”旨在表示包含至少一个脂环族环系统的聚异氰酸酯。

[0025] 术语“脂肪族聚异氰酸酯”旨在表示仅包含直链或支链的聚异氰酸酯,即无环化合物。

[0026] 术语“(全)氟弹性体”旨在表示完全或部分氟化的弹性体,特别是包含超过10%(wt),优选超过30%(wt)的衍生自至少一种包含至少一个氟原子的烯键式不饱和单体的重复单元(在下文中,(全)氟化单体),以及任选地衍生自至少一种不含氟原子的烯键式不饱和单体的重复单元(在下文中,氢化单体)。

[0027] 以“phr”表示的任何量都是基于100重量份的聚合物(A)。

[0028] 出于本发明的目的,术语“颗粒”旨在表示,从几何学观点来看,具有明确的三维体积和形状的一块材料,其特征为三个维度,其中所述维度中没有一个是比其余的另外两个维度超出大于1000%。通常,颗粒不是等维的,即它们在一个方向上比在其他方向上更长,并且包括不同的形状,如球状、棒状、鹅卵石等。

[0029] 在本说明书中,在化合物、符号或数字的名称前后使用圆括号“(……)”来标识式或式的部分,例如像“组合物(C)”和“聚合物(A)”,具有仅仅是更好地将那些名称、符号或数字与其余文本区分开的目的;因此,所述圆括号还可以被省略。

[0030] 优选地,基于100重量份的聚合物(A),胶囊(M)的量的范围为从0.1至50phr、更优选从0.5至15phr、甚至更优选从1至10phr。

[0031] 优选地,基于100重量份的聚合物(A),介质(E)的量的范围为从5至50phr、更优选从5至30phr、甚至更优选从5至15phr。

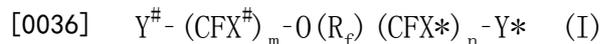
[0032] 化合物(PFPE)

[0033] 如所述,化合物(PFPE)包含(全)氟聚氧亚烷基链[链(R_f)],其是具有至少一个链状醚键和至少一个碳氟部分的重复单元的序列。

[0034] 化合物(PFPE)中的端基的性质没有特别限制;通常理解,包含不同于卤素的杂原子的官能团可以存在于(全)碳氟端基中;此类官能团可以值得注意地包括羟基、酰卤基团、

羧酸基团、酯基团、酰胺基团、烯键式不饱和基团、丙烯酸基团、(杂)芳香族基团等。

[0035] 然而,应当理解,根据某些优选的实施例,化合物(PFPE)具有不包含任何不同于卤素的杂原子的(全)碳氟端基。根据这些实施例,化合物(PFPE)符合式(I):



[0037] 其中:

[0038] $-Y^{\#}$ 和 Y^* ,彼此相同或不同,选自由以下各项组成的组:F、Cl、和 C_1-C_3 全氟烷基,所述全氟烷基优选为 $-CF_3$;

[0039] $-m$ 和 n ,彼此相同或不同,是等于或大于1的整数;

[0040] $-X^{\#}$ 和 X^* ,彼此相同或不同,选自由以下各项组成的组:F和 C_1-C_3 全氟烷基,所述全氟烷基优选为 $-CF_3$;

[0041] $-R_f$ 是如上详述的氟聚氧亚烷基链[链(R_f)]。

[0042] 链(R_f)优选地是一种序列,所述序列包含独立地选自由以下各项组成的组的重复单元、更优选地由其组成:

[0043] (i) $-CFXO-$,其中X是F或 CF_3 ;

[0044] (ii) $-CFXCFXO-$,其中X在每次出现时相同或不同,是F或 CF_3 ,其前提是X中的至少一个是-F;

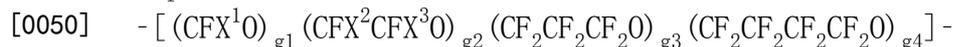
[0045] (iii) $-CF_2CF_2CW_2O-$,其中每个W,彼此相同或不同,是F、Cl、H;

[0046] (iv) $-CF_2CF_2CF_2CF_2O-$;

[0047] (v) $-(CF_2)_j-CFZ-O-$,其中j是从0至3的整数并且Z是具有通式 $-O-R_{(f-a)}-T$ 的基团,其中 $R_{(f-a)}$ 是包含从0至10个重复单元数目的氟聚氧亚烷基链,所述重复单元在以下各项之中选择: $-CFXO-$ 、 $-CF_2CFXO-$ 、 $-CF_2CF_2CF_2O-$ 、 $-CF_2CF_2CF_2CF_2O-$,其中每个X独立地是F或 CF_3 并且T是 C_1-C_3 全氟烷基。

[0048] 优选地,链(R_f)符合下式:

[0049] (R_f-I)



[0051] 其中

[0052] $-X^1$ 独立地选自-F和 $-CF_3$,

[0053] $-X^2$ 、 X^3 ,彼此相同或不同并且在每次出现时,独立地是-F、 $-CF_3$,其前提是X中的至少一个是-F;

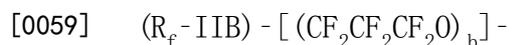
[0054] $-g_1$ 、 g_2 、 g_3 和 g_4 ,彼此相同或不同,独立地是 ≥ 0 的整数,使得 $g_1+g_2+g_3+g_4$ 是在从2至300、优选从2至100的范围内; g_1 、 g_2 、 g_3 和 g_4 中的至少两个应不为零。

[0055] 更优选地,链(R_f)选自具有下式的链:



[0057] 其中:

[0058] $-a_1$ 和 a_2 独立地是 ≥ 0 的整数,使得数均分子量是在400与10,000之间、优选地在1,000与8,000之间; a_1 和 a_2 二者都优选不为零,其中比率 a_1/a_2 优选地包括在0.1与10之间;



[0060] 其中:

[0061] $-b$ 是 > 0 的整数,使得数均分子量是在400与10,000之间、优选在1,000与8,000之

间;

[0062] $(R_f - IIC) - [(CF_2CF_2CF_2CF_2O)_c] -$

[0063] 其中:

[0064] -c是>0的整数,使得数均分子量是在400与10,000之间、优选在1,000与8,000之间;

[0065] $(R_f - IID) - [(CF_2CF_2O)_{d1} (CF_2O)_{d2} (CF(CF_3)O)_{d3} (CF_2CF(CF_3)O)_{d4}] -$

[0066] 其中:

[0067] d1、d2、d3、d4独立地是 ≥ 0 的整数,使得数均分子量是在400与10,000之间、优选在1,000与8,000之间;优选地d1是0,d2、d3、d4是>0,其中比率d4/(d2+d3)是 ≥ 1 ;

[0068] $(R_f - IIE) - [(CF_2CF_2O)_{e1} (CF_2O)_{e2} (CF_2(CF_2)_{ew}CF_2O)_{e3}] -$

[0069] 其中:

[0070] ew=1或2;

[0071] e1、e2、和e3独立地是 ≥ 0 的整数,被选择为使得数均分子量是在400与10,000之间、优选在1,000与8,000之间;优选地e1、e2和e3全部是>0,其中比率e3/(e1+e2)通常低于0.2;

[0072] $(R_f - IIF) - [(CF(CF_3)CF_2O)_f] -$

[0073] 其中:

[0074] f是>0的整数,使得数均分子量是在400与10,000之间、优选在1,000与8,000之间。

[0075] 特别优选链($R_f - IIA$)、($R_f - IIB$)、($R_f - IIC$)和($R_f - IIE$)。

[0076] 还更优选地,链(R_f)符合式($R_f - IIA$),其中:

[0077] -a1和a2是>0的整数,使得数均分子量是在400与10,000之间、优选在1,000与8,000之间,其中比率a1/a2通常包括在0.1与10之间、更优选在0.2与5之间。

[0078] 胶囊(M)

[0079] 如所述,组合物(C)包含多个胶囊(M),所述胶囊具有交联的聚合物壳和包含所述至少一种化合物(PFPE)的核,如上详述的。

[0080] 所述胶囊(M)的平均直径优选范围为从4 μm 至8 μm 、更优选范围为从4 μm 至6 μm 。

[0081] 所述胶囊(M)的核与交联聚合物壳之间的重量比优选范围为从20/80至80/20、优选从30/70至40/60、更优选是30/70。

[0082] 所述胶囊(M)的交联聚合物壳的平均厚度优选范围为从0.1 μm 至1.5 μm 、更优选范围为从0.7 μm 至1.3 μm 、甚至更优选范围为从0.7 μm 至1.0 μm 、最优选范围为从0.7 μm 至0.8 μm 。

[0083] 所述胶囊(M)的聚合物壳通常通过在聚合时交联至少一种单体或聚合物、或单体或聚合物的混合物获得。

[0084] “单体或聚合物”应理解为适合于通过聚合(单独地或与其他单体或聚合物组合)形成固体材料的任何结构单元。

[0085] 优选地,一种或多种单体选自带有至少一个反应性官能团的单体,所述反应性官能团选自自由以下各项组成的组:丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、乙烯基醚、N-乙烯基-醚、巯基酯、硫杂环、硅氧烷、环氧树脂、氧杂环丁烷、氨基甲酸酯、异氰酸酯和过氧化物。更优选地,一种或多种单体选自还带有至少一个官能团的单体,所述官能团选自自由以下各项组成的组:伯烷基胺、仲烷基胺和叔烷基胺、季铵、硫酸酯、磺酸酯、磷酸酯、膦酸酯、羟基、羧酸酯和卤素。

[0086] 优选地,所述一种或多种聚合物选自:聚醚、聚酯、聚氨酯、聚脲、聚乙二醇、聚丙二醇、聚酰胺、聚缩醛、聚酰亚胺、聚烯烃、聚硫化物和聚二甲基硅氧烷,所述聚合物带有至少一个选自由以下各项组成的组的反应性官能团:丙烯酸酯;甲基丙烯酸酯;乙烯基醚;N-乙烯基醚;巯基酯;硫杂环;硅氧烷;环氧树脂;氧杂环丁烷;氨基甲酸酯;异氰酸酯;和过氧化物。WO2017/046360(凯莱锡公司(CALYXIA))中引用了此类聚合物的实例,其内容在此通过援引方式并入。

[0087] 在第一个实施例中,所述单体或聚合物中的至少一种带有pH敏感的基团、温度敏感的基团、UV敏感的基团或IR敏感的基团,当分别受到pH、温度、UV或IR外部触发的刺激时,所述单体或聚合物能够诱导胶囊(M)破裂并随后释放其内容物。其实例描述于WO 2017/046360(凯莱锡公司)中。

[0088] 在第二可替代的实施例中,所述聚合物壳包含在其表面上带有至少一个选自由以下各项组成的组的反应性官能团的纳米颗粒:丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、乙烯基醚、N-乙烯基醚、巯基酯、硫杂环、硅氧烷、环氧树脂、氧杂环丁烷、氨基甲酸酯、异氰酸酯和过氧化物。这些纳米颗粒在受到外部电磁场刺激时会产生热量,导致微胶囊破裂并且随后释放其内容物。合适的纳米颗粒可以选自金、银和二氧化钛纳米颗粒(其对IR场起反应)和氧化铁纳米颗粒(其对磁场起反应)。

[0089] 聚合物(A)及其前体(P)

[0090] 根据本发明的第一实施例,组合物(C)包含至少一种聚合物(A)。聚合物(A)选自能够形成涂层的聚合物,例如聚偏二氟乙烯(PVDF)、聚偏二氯乙烯(PVDC)、聚四氟乙烯(PTFE)、四氟乙烯(TFE)的共聚物、弹性体和芳香族聚合物。

[0091] 在弹性体之中,聚合物(A)可以选自:丙烯腈/丁二烯橡胶(NBR)、异丁烯/异戊二烯橡胶(IIR)、聚氯乙烯(CR)、聚丙烯酸橡胶(ACM)、EPDM橡胶、氯磺化聚乙烯(CSM)、聚氨酯(PU)、硅酮、(全)氟弹性体。聚合物(A)也可以选自热塑性弹性体(TPE)、热塑性硫化橡胶(TPV)和热塑性聚氨酯(TPU)。

[0092] 根据本发明的第二个实施例,组合物(C)包含如上定义的聚合物(A)的前体,其在混合时和在合适的条件下原位反应以生成聚合物(A)本身。

[0093] 在优选的实施例中,组合物(C)包含聚氨酯的前体(P),即至少一种聚异氰酸酯和至少一种多元醇。

[0094] 所述至少一种聚异氰酸酯可以选自脂肪族、脂环族和芳香族聚异氰酸酯。脂肪族聚异氰酸酯是优选的。优选地,所述至少一种聚异氰酸酯选自:聚异氰酸酯、缩二脲和二异氰酸酯的加合物。优选地,所述二异氰酸酯选自:六亚甲基二异氰酸酯(HDI)、异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)、甲苯二异氰酸酯(TDI)、二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)和氢化二苯基甲烷二异氰酸酯(H12-MDI)。

[0095] 在优选的实施例中,所述至少一种聚异氰酸酯是六亚甲基二异氰酸酯(HDI)的三聚体,也以商品名Tolonate®HDT-LV已知。

[0096] 在另一个优选的实施例中,所述至少一种聚异氰酸酯是异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)的三聚体,也以商品名Vestanat T1890®已知。

[0097] 优选地,所述至少一种多元醇选自丙烯酸多元醇、聚酯多元醇、聚醚多元醇、聚醚酯多元醇和聚碳酸酯多元醇。

[0098] 根据各种实施例,所述至少一种多元醇是溶剂型或水型的。因此,所述介质(E)分别是有机溶剂或水。溶剂型多元醇是多元醇在有机溶剂中的溶液,例如乙酸丁酯、二甲苯、乙酸甲氧基丙酯及其混合物。

[0099] 在优选的实施例中,所述至少一种多元醇是丙烯酸多元醇在乙酸丁酯中的溶液。

[0100] 介质(E)

[0101] 根据涂覆技术的选择,介质(E)可以有效地悬浮和分散所述聚合物(A)或其前体(P)的颗粒,或者可以有效地溶解所述聚合物(A)或其前体(P)。

[0102] 能够溶解所述聚合物(A)或其前体(P)的介质(E)典型地是有机溶剂。

[0103] 可以在组合物(C)中单独或组合使用的有机溶剂的示例性实施例值得注意地包括:

[0104] -芳香族烃并且更具体地诸如,特别是苯、甲苯、二甲苯、枯烯、由烷基苯混合物构成的石油馏分等芳香族烃;

[0105] -脂肪族或芳香族卤代烃,包括更具体地全氯代烃,诸如特别是四氯乙烯、六氯乙烷;部分氯代烃如二氯甲烷、氯仿、1,2-二氯乙烷、1,1,2-三氯乙烷、1,1,2,2-四氯乙烷、五氯乙烷、三氯乙烯、1-氯丁烷、1,2-二氯丁烷;一氯苯、1,2-二氯苯、1,3-二氯苯、1,4-二氯苯、1,2,4-三氯苯或不同氯苯的混合物;

[0106] -脂肪族、脂环族或芳香族醚氧化物,更具体地,二乙基氧化物、二丙基氧化物、二异丙基氧化物、二丁基氧化物、甲基叔丁基醚(methyltertbutylether)、二戊基氧化物、二异戊基氧化物、乙二醇二甲醚、乙二醇二乙醚、乙二醇二丁醚、苄基氧化物;1,4-二噁烷、四氢呋喃(THF);

[0107] -芳香族胺,值得注意地包括吡啶和苯胺。

[0108] -酮,如甲基乙基酮、甲基异丁基酮、二异丁基酮、环己酮、异佛尔酮、2-庚酮;

[0109] -直链的或环状的酯,诸如:乙酸异丙酯、乙酸正丁酯、乙酰乙酸甲酯、邻苯二甲酸二甲酯、 γ -丁内酯,

[0110] -直链的或环状的甲酰胺,如N,N-二甲基乙酰胺(DMAc)、N,N-二乙基乙酰胺、二甲基甲酰胺(DMF)、二乙基甲酰胺或N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP);

[0111] -有机碳酸酯,例如碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸二丙酯、碳酸二丁酯、碳酸乙基甲基酯、碳酸乙烯酯、碳酸亚乙烯酯;

[0112] -磷酸酯,诸如磷酸三甲酯、磷酸三乙酯;

[0113] -二甲亚砜(DMSO);和

[0114] -具有式(I_{de})的二酯,具有式(I_{ea})的酯-酰胺,或具有式(I_{da})的二酰胺:

[0115] $R^1-OOC-A_{de}-COO-R^2(I_{de})$

[0116] $R^1-OOC-A_{ea}-CO-NR^3R^4(I_{ea})$

[0117] $R^5R^6N-OC-A_{da}-CO-NR^5R^6(I_{da})$

[0118] 其中:

[0119] -R¹和R²,彼此相同或不同,独立地选自由C₁-C₂₀烃基组成的组;

[0120] -R³、R⁴、R⁵和R⁶,彼此相同或不同并且在每次出现时,独立地选自由以下各项组成的组:氢、可能被取代的C₁-C₃₆烃基,应理解R³和R⁴可以是包括它们所结合的氮原子的环状部分的一部分,所述环状部分是可能被取代的和/或可能包含一个或多于一个额外的杂原子,

及其混合物;

[0121] $-A_{de}$ 、 A_{ea} 、和 A_{da} ,彼此相同或不同,独立地为直链或支链的二价亚烷基。

[0122] 根据实施例,介质(E)包括至少一种选自以上列出的那些的有机溶剂,或优选地由其组成,并且更优选地选自如上所定义的酯和酮。

[0123] 根据另一个实施例,介质(E)是水性介质,即包含水作为主要液体组分的液体介质,并且优选基本上由水组成(可能包含其他次要液体成分,而这些基本上不影响介质的水性)。

[0124] 根据后一个实施例,组合物(C)可以被限定为“水性分散体”,这意味着聚合物(A)或其前体(P)的颗粒稳定地分散在水性介质中,使得颗粒在使用分散体的时间内不会发生沉降。

[0125] 根据后一个实施例,组合物(C)有利地包含至少一种非离子非氟化表面活性剂。适用于组合物(C)的非离子非氟化表面活性剂[表面活性剂(NS)]是本领域已知的,并且其实例可以在非离子表面活性剂中值得注意地找到。由SCHICK, M. J. Marcel Dekker编著,1967, 76-85和103-141页。

[0126] 水性分散体中聚合物(A)或其前体(P)的颗粒优选具有至少20nm、优选至少30nm、更优选至少50nm、和/或至多450nm、优选至多400nm、最优选至多350nm的平均粒度。

[0127] 在实施例中,所述水性分散体通过被称为分散体(或乳液,包括微乳液)聚合的方法直接获得(即,作为粗聚合胶乳),或者可以通过后处理从所述粗聚合胶乳中获得,例如像提高浓度方法(混浊、超滤……)。

[0128] 在另一个实施例中,所述水性分散体通过本领域技术人员已知的任何方式制备,优选通过尺寸减小设备制备,如高压均质机、胶体磨、快速泵、振动搅拌器或超声设备。

[0129] 组合物(C)可以额外地包含其他常规添加剂,如填料、增稠剂、颜料、抗氧化剂、稳定剂、加工助剂/增塑剂等。

[0130] 如所述,本发明还涉及一种用于形成组件的方法,所述组件包括基底(S)和粘附至所述基底(S)的至少一部分的层(L),所述方法包括:用组合物(C)涂覆所述基底(S)的至少一部分,从而获得湿层(WL),并且随后干燥所述湿层(WL)以获得层(L)。

[0131] 基底(S)通常是金属基底,值得注意地包括铝、铜、锡、锌、铁及其合金(包括钢和不锈钢)的基底。

[0132] 在基底(S)上施加组合物(C)的涂层之前,通常对基底进行适当的脱脂和清洁。

[0133] 可以应用粗糙化步骤以增加粘附力,尽管这不是特别需要的。

[0134] 组合物(C)在至少一部分基底(S)上的涂覆可以通过任何涂覆方法实现,值得注意地包括喷涂、旋涂、刷涂、浸涂、刮涂等。

[0135] 本发明的方法包括干燥所述湿层(WL)以在基底(S)上形成层(L)的后续步骤。干燥可以在范围为从室温至介质(E)的沸点以上的温度下进行,并且旨在有利地除去组合物(C)中包含的所有挥发性物质。

[0136] 若通过援引方式并入本申请的任何专利、专利申请以及公开物的披露内容与本说明相冲突到了可能导致术语不清楚的程度,则本说明应该优先。

[0137] 如果通过援引方式并入本申请的任何专利、专利申请、和公开物的披露内容与本申请的说明相冲突到了可能导致术语不清楚的程度,则本说明应该优先。

[0138] 现在将参照以下实例更详细地描述本发明,这些实例的目的仅是说明性的并且不限制本发明的范围。

[0139] 实验部分

[0140] 材料

[0141] Tolonate™ HDT-LV是基于六甲基二异氰酸酯三聚体的无溶剂脂肪族聚异氰酸酯,并且从康睿公司(Vencorex)可商购。

[0142] Setalux 1907 BA-75是乙酸丁酯中的丙烯酸多元醇,从纽佩斯公司(Nuplex)可商购。

[0143] **Fomblin®** YR 1800是全氟聚醚,从意大利索尔维特种聚合物公司(Solvay Specialty Polymers)可商购。

[0144] 乙酸丁酯从西格玛奥德里奇公司(Sigma-Aldrich)获得。

[0145] 2-庚酮从西格玛奥德里奇公司获得。

[0146] 已经使用W0 2017/046360和FR 3059666中描述的方法生产了胶囊,所述胶囊具有聚环氧化物壳、含有**Fomblin®** YR 1800 PFPE的核,核/壳重量比为30/70,平均直径为4 μm ,并且平均壳厚度为0.7 μm 。

[0147] 方法

[0148] 接触角

[0149] 接触角根据ASTM D7334在溶剂完全蒸发后的原始样品上和50次磨损循环后的相同样品上测量。所述测量在23 $^{\circ}\text{C}$ 的温度下进行。

[0150] 磨损测试

[0151] 使用砂纸P1000手动进行软磨。

[0152] 样品的制备

[0153] 实例1 (实例1)

[0154] 在450rpm的磁力搅拌和室温下,将具有含Fomblin YR 1800 PFPE的核的胶囊与Tolonate™ (24phr) 和Setalux (76phr) 在乙酸丁酯 (8phr) 和2-庚酮 (7phr) 中混合30分钟。使用Bird film applicators®将如此获得的配制品刮涂在基底上 (70至200 μm)。通过溶剂浇铸形成均匀的膜。

[0155] 制备具有不同胶囊量的五个样品 (实例1A至1E)。

[0156] 对比实例2 (实例2)

[0157] 在450rpm的磁力搅拌和室温下,将Tolonate™ (24phr) 和Setalux (76phr) 在乙酸丁酯 (8phr) 和2-庚酮 (7phr) 中混合10分钟。使用Bird film applicators®将如此获得的配制品刮涂在基底上 (70至200 μm)。通过溶剂浇铸形成均匀的膜。

[0158] 实验结果

[0159] 表1示出了实例1A至1E和对比实例2的样品在磨损前后的接触角。

[0160] 表1

	胶囊含量[phr]	平均接触角 (°)	
		原始样品	磨损后
[0161] 实例 1A	1	83	141
实例 1B	3	82	138
实例 1C	5	78	145
实例 1D	7	83	142
实例 1E	9	81	138
实例 2 (对比)	-	81	105

[0162] 上述结果表明,与对比实例2的样品相比,实例1A至1E的样品在磨损后具有高得多的疏水性(即,更大的接触角)。因此,实例1A至1E的样品在磨损后具有低得多的表面能,并且因此从长远来看,具有较低的摩擦系数和较大的自润滑效果。