

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C09D 127/12 (2006.01)

C09D 7/12 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 99111835.9

[45] 授权公告日 2007 年 6 月 20 日

[11] 授权公告号 CN 1322077C

[22] 申请日 1999.7.30 [21] 申请号 99111835.9

[30] 优先权

[32] 1999. 2. 19 [33] US [31] 60/120853

[32] 1999. 5. 10 [33] US [31] 09/309229

[73] 专利权人 纳幕尔杜邦公司

地址 美国特拉华州

[72] 发明人 P·A·F·托马斯

W·A·J·斯托克斯 A·比格曼

[56] 参考文献

CN1200751A 1998.12.2

WO9306534A1 1993.4.1

US4197234A 1980.4.8

US5783308A 1998.7.21

US5411771A 1995.5.2

审查员 肖 威

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 卢新华 吴大建

权利要求书 2 页 说明书 23 页 附图 4 页

[54] 发明名称

耐磨涂层

[57] 摘要

本发明提供一种用具有耐摩擦力的防粘涂层涂敷的基材, 该涂层厚度与所说的陶瓷颗粒的最长直径之比为 0.8~2.0。 另一种用具有耐摩擦力的防粘涂层涂敷的基材, 该涂层包括底涂层与面涂层, 底涂层与面涂层的总厚度与陶瓷颗粒的最长直径之比为 0.8~2.0。 还包括一种能在平滑的基材上形成附着涂层并显示耐磨性的组合物, 其中陶瓷颗粒的量足以提供在由所说的组合物形成的涂层的每 1 厘米长的横截面上至少为 3 个这样的颗粒。

1. 一种用耐磨擦力的防粘涂层涂敷的基材，所说的涂层包括底涂层与面涂层，每一层含有氟树脂，所说的底涂层还含有从底涂层延伸的陶瓷颗粒，所说的面涂层显示出从底涂层穿过所说的面涂层厚度延伸的所说的陶瓷颗粒，以将磨擦力偏离开所说的防粘涂层。

2. 权利要求 1 的涂敷的基材，其中所说的底涂层的厚度与所说的面涂层的厚度之和与所说的陶瓷颗粒的最长直径之比为 0.8 ~ 2.0。

3. 权利要求 1 的涂敷的基材，其中所说的陶瓷颗粒具有至少为 1200 的努普硬度。

4. 权利要求 1 的涂敷的基材，其中所说的陶瓷颗粒具有不大于 2.5 的纵横比。

5. 权利要求 3 的涂敷的基材，其中所说的陶瓷颗粒选自无机的氮化物、碳化物、溴化物和氧化物。

6. 权利要求 1 的基材，其中在所说的底涂层平面上延伸的所说的陶瓷颗粒基本上被底涂层所包围。

7. 权利要求 1 的涂敷的基材，其中所说的面涂层包括中间涂层与顶涂层。

8. 权利要求 1 的涂敷的基材，其中所说的底涂层是在所说的基材上的底漆。

9. 权利要求 1 的涂敷的基材，其中所说的基材在涂敷前是平滑的。

10. 权利要求 1 的涂敷的基材，其中在所说的底涂层中的所说的颗粒数目为在所说的涂层的每 1 厘米长横截面上至少为 3 个。

11. 权利要求 1 的涂敷的基材，其中所说的底涂层含有至少一种耐热的聚合物粘合剂。

12. 一种能在平滑的基材上形成附着涂层并显示耐磨性的组合物，它包含氟聚合物、聚合物粘合剂和无机填料薄膜硬化剂，其中至少 30% 重量的所说的填料薄膜硬化剂包含具有平均粒径为至少 14 微米的大陶瓷颗粒和所说的大的陶瓷颗粒的量足以提供在由所说的组合物形成的所说的涂层的每 1 厘米长的横截面上至少为 3 个这样的颗粒。

13. 权利要求 12 的组合物，其中填料薄膜硬化剂包含具有平均粒径至少为 20 微米的大陶瓷颗粒。

14. 权利要求 12 的组合物,其中所说的陶瓷颗粒具有至少为 1200 的努普硬度。

15. 权利要求 12 的组合物,其中所说的陶瓷颗粒选自无机的氮化物、碳化物、溴化物和氧化物。

16. 权利要求 12 的组合物,它是水分散体。

17. 权利要求 12 的组合物,还包括有机液体。

18. 权利要求 16 的组合物,还包括有机液体。

19. 用权利要求 12 的组合物涂敷的基材。

20. 一种用具有耐磨擦力的防粘涂层涂敷的基材,所说的涂层包含能将所说的磨擦力偏离开所说的涂层的陶瓷颗粒,其中所说的涂层厚度与所说的陶瓷颗粒的最长直径之比为 0.8~2.0。

21. 权利要求 20 的涂敷的基材,其中所说的陶瓷颗粒具有至少为 1200 的努普硬度。

22. 一种涂敷权利要求 1 的基材的方法,其中在涂敷下一道涂层前未完全干燥前一道涂层的情况下将底涂层与面涂层涂敷到基材上,和通过加热到至少为 350℃ 的温度形成防粘涂层。

耐磨涂层

本发明涉及氟聚合物涂料组合物与用这些组合物涂敷的、具有改进的耐磨性的基材。

氟聚合物树脂、特别是全氟聚合物树脂以其低的表面能与防粘性以及耐热性与耐化学性而著称。长期来希望在金属基材上获得长磨耗期的防粘聚合物涂层。涂敷基材的耐磨能力与其抗划性对获得具有长的使用期的涂敷的基材是至关重要的。“擦划”涉及涂层的塑性变形例如刀或其他金属工具的擦刮。磨耗涉及当磨擦或砂磨时出现的被磨掉的涂料量，其中涂料形成原纤维并从表面断裂或去掉。在损坏涂敷基材时，擦刮可能伴之以磨擦，其中引起涂层塑性变形的刀口可能还会随后被磨掉的原纤维的变形。

防粘涂层的耐久性常常作为涂层对金属基材的附着问题来考虑。如果为了选择涂层最佳的脱开条件以便防止食物颗粒在蒸煮后与其相粘或在其他应用中以便促进低摩擦滑动接触，这在获得防粘涂层对基材的良好附着方面肯定是困难的。

通常在本技术领域，附着是通过在施加防粘涂料前糙化金属基材，以便使这种机械结合有助于促进附着的底涂层中的粘合剂的化学相互作用。通常的糙化包括酸蚀，砂磨，喷砂，刷毛和将玻璃、陶瓷、磁漆玻璃料的糙层烘烤到基材上。增加附着力并由此增加耐久性的其他方法包括喷涂金属材料的机械阻力层到糙化的金属基材上，如美国专利 54117 (Tsai) 与 5462769 (Tsai)。为了促进附着而糙化基材和施加机械阻力的金属层增加了额外的涂饰操作费用，而在化学浸蚀的情况下，需要沉积浸蚀材料的额外费用。

获得抗擦刮涂料方面的先前努力包括使用较硬的辅助耐热树脂与全氟碳化合物。有时填料例如云母与铝粉被用来改进抗擦刮性，如美国专利 4180609 (Vassiliou) 与 4123401 (Berghmans 等人) 中所述。对改进抗擦刮性有助的无机填料与耐热的聚合物材料被公开在美国专利 5106682 (Matsushita) 中。在美国专利 5250356 (Batzar) 中，公开一种多层体系，该体系使用小粒径的氧化铝增强的高膜厚的底涂层、氧化铝增强的中间层和提供释放与还降低的擦刮的常规面涂层。上述

参考文献均基于铝基材的喷砂或玻璃料涂层以获得合适的附着。

以上讨论的所有现有技术的解决办法，尽管它们可能努力于通过增加附着或减少擦刮以获得长使用期的涂层，但是不涉及磨耗的机理及如何使摩擦力偏离涂层表面问题。

本发明考虑到对具有优异的抗擦刮性的耐久的、防粘涂层的需求。具体说，本发明提供一种用具有抗擦刮力的防粘涂层涂敷的基材，所说的涂层包括含有穿过涂层厚度以使摩擦力偏离涂层的陶瓷颗粒的氟化合物树脂，其中涂层厚度与陶瓷颗粒的最大直径之比为 0.8~2.0。

此外，本发明提供一种用耐磨擦力的防粘涂层涂敷的基材，该涂层包括底涂层与面涂层，每一层含有氟树脂，底涂层还含有从底涂层延伸的陶瓷颗粒，面涂层显示出从底涂层延伸穿过面涂层厚度的颗粒以便使摩擦力偏离涂层。最好，底涂层与面涂层之总厚度对陶瓷颗粒的最大直径之比为 0.8~2.0。

本发明还包括对平滑基材形成附着的涂层并显示耐擦耗性的组合物，它包括氟聚合物、聚合物粘合剂、与无机填料薄膜硬化剂，其中薄膜硬化剂的至少 30% 是由大的陶瓷颗粒组成的，该陶瓷颗粒具有至少为 14 微米的平均粒径，而陶瓷颗粒的量足以在所说的组合物形成的涂层的每 1 厘米长的横截面上提供至少 3 个这样的颗粒。

在另一种实施方案中，本发明包括能对平滑表面形成附着涂层并显示耐磨性的底涂层组合物，该底涂层组合物包括氟聚合物、聚合物粘合剂、与无机填料薄膜硬化剂，氟聚合物对聚合物硬化剂的重量比为 0.5~2.0 :1，薄膜硬化剂对氟聚合物的重量比至少为 1.4 : 1。最好，填料薄膜硬化剂包括具有平均粒径至少为 20 微米的大的陶瓷颗粒。更优选的是，大陶瓷颗粒的量应足以在所说的底涂料组合物形成的涂层的每 1 厘米长的横截面上提供至少 3 个这样的颗粒。

图 1 为用含陶瓷颗粒的氟聚合物的防粘涂料组合物涂敷的基材的横截面的示意图。

图 2 为该涂敷基材的 1000 倍的扫描电子显微镜的横截面，它显示出在底涂层中的 SiC 颗粒与涂层表面的偏移点。

图 3 为显示在恒定的装填量时 SiC 颗粒粒径与耐磨力关系的曲线。

图 4 为显示大颗粒 SiC 的浓度与耐磨力关系的曲线。

本发明通过将包括大陶瓷颗粒的无机填料薄膜硬化剂掺入到氟聚合

物树脂组合物中而获得具有优异耐磨性的防粘涂料组合物。大陶瓷颗粒被含在涂料组合物中，并且当被涂施到基材时，穿过涂层厚度延伸而显示出颗粒以致使磨擦力从涂层偏移。这样的偏移减少磨擦力撕裂涂层的情况（这种情况将引起涂层剥落）。本发明重视在由氟树脂所施加的涂层中使用偏移磨擦力的大而硬的颗粒与同时仍保持其足够防粘性之间的平衡。术语“大”指当与总的干膜厚度（dft）相比时颗粒是大的。（a）总干膜厚度与（b）陶瓷颗粒的最大直径之比处在 0.8~2.0 的范围内。图 1 为基材 10，防粘涂层 12，与填料颗粒 13、14、15、16 和 17 的横截面的示意图。该图以颗粒大小限定来说明。由“a”所示的箭头意指颗粒所处区域的涂层的总干膜厚度。由“b”所示的箭头意指颗粒的最大直径尺寸。在对如图 1 中所示的给定涂层厚度检查颗粒时，颗粒 13、14 和 16 具有本发明所规定的范围内的比，并穿过涂层厚度“显示”以在涂层表面产生偏移点 18、19、20。处于本发明范围内的颗粒在能经受磨擦力的涂层中促成偏移点。颗粒 15 “太小”以致它无助于耐磨性，并因此没有偏移点显示在涂层的表面。颗粒 17 “太大”并且在事实上突破涂层表面而减少了氟聚合物树脂涂层的防粘性与希望的低磨擦性。

平均 dft 为 45 微米的 a/b 比

颗粒 13，其中 b = 35 微米：a/b=1.3... 在要求的范围内

颗粒 14，其中 b = 56 微米：a/b=0.8... 最大

颗粒 15，其中 b = 16 微米：a/b=2.8... 太小

颗粒 16，其中 b = 23 微米：a/b=2.0... 最小

颗粒 17，其中 b = 64 微米：a/b=0.7... 太小

涂层的偏移点是由于正好在涂层下面的促进耐磨性的大颗粒存在而引起的。从理论上说，陶瓷颗粒的理想颗粒形状为 a/b 为 1.1 的球形。这意味处于基材上的颗粒从基材上穿过约 90% 的涂层厚度延伸，而仍在涂层表面之下 10%。然而，用于本发明的陶瓷颗粒通常并不是球形的，有大和小的直径。最好，颗粒基本上被防粘涂料所包围，并且未穿过涂层的表面突出。根据本发明，就耐磨涂层来说，处于 0.8~2.0 的颗粒的数目优选为每 1 厘米长的被涂敷基材的横截面至少为 3 个。

还被优选的是，陶瓷颗粒具有纵横比为不大于 2.5，优选不大于 1.5。术语纵横比意指颗粒的最长直径“b”与垂直于颗粒的最长直径

(主轴)测定的最大距离“s”之比(见图1)。纵横比是定量确定优选颗粒的形状与方向的手段。具有高纵横比的颗粒是扁平或细长的,不像本发明所优选的颗粒,后者最好为更接近球形并更接近为1的理想纵横比。如果在基材上的涂层中的颗粒是小的并具有高的纵横比的话,它们可能呈平行于基材方向取向,并且不能偏移施加在涂敷表面的磨擦力。如果颗粒是大的,并具有高的纵横比,它能呈垂直于基材方向取向,并会穿过涂层伸出。磨擦力可能推向这样颗粒的顶部使涂层变形,甚至从涂层中拉出颗粒而留下空洞,引起涂层被更快速地磨损。

b/s 比

现参看图1,处于本发明所要求的范围内的颗粒的纵横比为:

颗粒 13 $b/s=2.3$

颗粒 14 $b/s=2.3$

颗粒 16 $b/s=1.3$

然而,颗粒17被认为对图1中的涂层体系是“太大”了,并具有 b/s 比为2.6。颗粒15被认为对图1中的涂层体系是“太小”了,因此其纵横比被认为没有意义的。

在包括被底涂层与面涂层(每一层均含有氟聚合物树脂)涂敷的基材的多层涂层体系中,陶瓷颗粒优选被含在底涂层中,并从底涂层穿过面涂层的厚度延伸而显示出颗粒,以致使磨擦力从涂层偏移。术语“底涂层”意指任何在表面涂层下的涂层,它可以是含有本发明所规定的颗粒的底漆涂层或一层或多层的中间涂层。术语“面涂层”意指一层或多层的额外的中间涂层或面涂层,它们显示出从底涂层穿过该涂层延伸的颗粒。底涂层与面涂层相加的厚度对陶瓷颗粒的最长直径之比处于0.8~2.0的范围内。从底层延伸并穿过底涂层的厚度而显示颗粒以偏移摩擦力的在底层中的陶瓷颗粒的数目在1厘米长度上至少为3个、优选为10个、更优选为15个、和最优选为25个。从底涂层的全部平面上延伸的任何陶瓷颗粒仍基本上被底层涂料所包围或涂敷。

在包括以防粘涂层所涂敷的单一涂层体系中,所说的涂层包括含有从所说的涂层偏移磨擦力的陶瓷颗粒的氟聚合物,其中涂层厚度与所说的陶瓷颗粒的最长直径之比为0.8~2.0。在涂层中将磨擦力从涂层

偏移的陶瓷颗粒的数目为每厘米长度至少为 3 个、优选为至少 10 个、更优选为至少 15 个、和更优选为至少 25 个。

氟聚合物树脂

为了便于组合物的配制本发明的防粘涂料组合物的氟树脂组分优选为具有熔融粘度至少为 $1 \times 10^8 \text{Pa} \cdot \text{s}$ (300°C) 的聚四氟乙烯 (PTFE), 并且事实上 PTFE 在氟树脂中是具有最高热稳定性的。这样的 PTFE 还能够含有少量的在烘烤 (熔融) 期间提高成膜能力的共聚用单体改性剂, 诸如全氟烯烃, 特别是六氟丙烯 (HEP) 或全氟 (烷基乙烯基) 醚, 特别是其中烷基含有 1~5 个碳原子的全氟 (烷基乙烯基) 醚, 而全氟 (丙基乙烯基醚) (PPVE) 被优选。这样的改性剂量, 通常为不大于 0.5 摩尔%, 不足以给与 PTFE 以熔体-可加工性。为了简单起见, PTFE 还能具有单一的熔融粘度, 通常至少为 $1 \times 10^9 \text{Pa} \cdot \text{s}$, 但是能够使用具有不同熔融粘度的 PTFE 的混合物来形成氟聚合物组分。在组合物中使用单一的氟化合物为优选条件, 它意味着氟化合物具有单一的化学组成与熔融粘度。

尽管 PTFE 被优选, 但是氟聚合物组分还可以是熔体-可加工的氟聚合物, 它既可与 PTFE 相混合 (掺合) 也可取代 PTFE。这样的熔体-可加工的氟聚合物的例子包括 TFE 与至少一种的在聚合物中以能降低共聚物的熔点到大大地低于 TFE 均聚物熔点的足够量存在的氟化可共聚的单体 (共聚用单体) 的共聚物、聚四氟乙烯 (PTFE), 例如熔融温度不高于 315°C 的聚四氟乙烯。与 PTF 共聚的可共聚用单体包括全氟化单体例如具有 3~6 个碳原子的全氟化烯烃和其中的烷基含有 1~5 个碳原子、特别是 1~3 个碳原子的全氟 (烷基乙烯基醚) (PAVE)。特别被优选的共聚用单体包括六氟丙烯 (HEP)、全氟 (乙基乙烯基醚) (PEVE)、全氟 (丙基乙烯基醚) (PPVE) 与全氟 (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) 和 MFA (TFE/PMVE/PAVE 其中 PAVE 的烷基具有至少 2 个碳原子)。熔体-可加工的四氟乙烯共聚物的分子量并不是重要的, 只是它足以成膜并能保持成型的形状以便在底漆应用中具有整体性。通常, 熔融粘度至少为 $1 \times 10^2 \text{Pa} \cdot \text{s}$ 并可处于高达 $60 \sim 100 \times 10^3 \text{Pa} \cdot \text{s}$ 的范围 (根据 ASTM D-1238 在 372°C 下测定)。

氟聚合物组分通常作为聚合物在水中的分散体由市售购得，所说的分散体从便于使用与环境可接受性来看是本发明的优选组合物形式。术语“分散体”意指被稳定地分散于含水介质中的氟聚合物颗粒，以致在分散体被使用期间不会发生颗粒沉降；这可以通过使用小尺寸的氟聚合物颗粒（一般为 0.2 微米）和分散体制造商在水分散体中使用表面活性剂来获得。这样的分散体能通过分散聚合中已知的方法、接着还可浓缩和/或进一步添加表面活性剂而直接得到。在某些情况中，理想的是特别在水分散体中包括有机液体例如 N-甲基吡咯烷酮、丁内酰胺、高沸点芳族溶剂、醇、它们的混合物。

另外，氟聚合物组分可以是氟聚合物粉末诸如 PTFE 微粉。在此情况下，通常使用有机溶剂以获得氟聚合物和聚合物粘合剂的完全的混合物。或许需要选择有机液体因为粘合剂溶解在特定液体中。如果粘合剂不溶解在液体中的话，那么粘合剂能够被细分并与氟聚合物一起分散在液体中。得到的涂料组合物能包括被分散在有机液体中的氟聚合物和聚合物粘合剂，既可以分散在液体中也可以溶解在液体中以获得想望的完全混合物。有机液体的特性取决于聚合物粘合剂性质和是否其溶液和分散体是所需的。这样液体的例子包括，特别是 N-甲基吡咯烷酮、丁内酰胺、高沸点芳族溶剂、醇、它们的混合物。有机液体的量取决于特定涂料操作所想望的流动特性。

聚合物粘合剂

本发明的氟聚合物组合物优选包含耐热的聚合物粘合剂。所说的粘合剂组分由当加热熔化时成膜并且是热稳定的聚合物组成的。此组分在防粘涂饰、在基材上附着含氟聚合物的底漆层和在其中成膜并作为底漆层的一部分的底漆应用中是人们所熟知的。氟聚合物本身对平滑基材几乎没有或没有附着力。粘合剂一般是不含氟的并还能附着到氟聚合物上。优选的粘合剂是那些在水中或水与粘合剂的有机溶剂（它与水是可溶混的）的混合物中溶解的或加溶的粘合剂。在水分散体中此种可溶性有助于粘合剂与碳氟化合物组分的掺合。

粘合剂组分的例子是聚酰胺酸盐，它在烘烤组合物以形成底漆层时转化成聚酰胺酰亚胺（PAI）。此粘合剂被优选，因为通过烘烤聚酰胺酸盐而获得完全酰亚胺化形式，此粘合剂具有超过 250℃ 的连续工作温度。聚酰胺酸盐通常是作为具有至少为 0.1 的特性粘度（以 30℃ 的 0.5

重量%N,N-二甲基乙酰胺溶液测定)的聚酰胺酸而使用的。它被溶于聚结剂诸如N-甲基吡咯烷酮、减粘剂诸如糠醇中,并与叔胺、优选为三乙胺反应而形成盐,所形成的盐溶于水中,更详细的叙述参见美国专利4014834(Concannon)中。然后所获得的含聚酰胺盐的反应介质能与氟聚合物水分散体相掺合,因为聚结剂与减粘剂是水可溶混的,掺合产生均匀的涂料组合物。所说的掺合可以在不使用过度的搅拌以避免氟聚合物水分散体的凝聚的情况下通过将各种液体一起的简单混合来实现。可使用的其他粘合剂包括聚醚砜(PES)和聚苯硫(PPS)。

不管底漆组合物是否是作为水和/或有机溶剂的液体介质被涂敷,当干燥和烘烤底漆层与烘烤下道涂敷的氟聚合物层而形成表面的防粘涂层期间,它们本身的上述的附着性将明显地显示。

为了简明起见,可仅使用一种的粘合剂来形成本发明组合物的粘合剂组分。然而,在本发明中也考虑使用多重粘合剂,特别是当希望获得某些最终使用性诸如柔软性、硬度、或腐蚀保护性时。通常的结合包括PAI/PES、PAI/PPS和PES/PPS。

氟聚合物与粘合剂的比例,特别是如果组合物是被用作平滑表面上的底漆层的话,优选重量比为0.5~2.0:1。此处所公开的氟聚合物与粘合剂的重量比是以在通过在被涂敷到其基材后烘烤组合物而形成的涂敷层中各组分的重量为基准计的。烘烤除掉了存在于涂料组合物中的挥发性材料,包括在烘烤期间形成的作为酰亚胺键的聚酰胺盐的盐部分。为了方便起见,粘合剂的重量,当它是通过烘烤步骤而转化成聚酰胺酰亚胺的聚酰胺酸盐时,可以被视为是起始组合物中的聚酰胺酸的重量,由此氟聚合物与粘合剂的重量比能由起始组合物中的氟聚合物与粘合剂的重量来确定。当本发明的组合物为优选的水分散体形式时,这些组分构成总分散体的约5~50重量%。

无机薄膜硬化剂

无机填料薄膜硬化剂组分是一种或多种填料型材料,它们对组合物的其他组分是惰性的,并且在其熔化和氟聚合物与粘合剂的最后烘烤温度下是热稳定的。薄膜硬化剂是水不溶的,以使它一般能均匀地分散而不能溶解在水分散体形式的本发明组合物中。一般说,本发明的填料薄膜硬化剂优选包括具有平均粒径为至少14微米、优选为至少20微米、更优选为至少25微米的大陶瓷颗粒。

此外，无机填料硬化剂的陶瓷颗粒优选具有至少为 1200 和更优选为至少 1500 的努普硬度。努普硬度是说明材料耐印压或擦刮性的尺度。矿物与陶瓷的硬度值被列于化学手册（Handbook of Chemistry, 77th Edition, pp.12-186, 187 based on reference material from Shackelford and Alexander, CRC Materials Science and Engineering Handbook, CRC Press, Boca Raton FL, 1991）中。薄膜硬化剂组分赋予作为涂料被涂敷在基材上的防粘氟聚合物组分以偏移被施加在涂层表面的磨擦力的能力，以及耐已穿透氟聚合物面涂层的尖锐物体的贯穿性。

无机薄膜硬化剂的陶瓷颗粒具有（如上所定义的）纵横比为不大于 2.5、更优选为不大于 1.5。本发明的能偏移施加在含颗粒的涂层上的磨擦力的优选颗粒，其纵横比为不大于 2.5，其大小为其中颗粒的最大直径至少为涂层厚度的 50%并且不超过涂层薄膜厚度的 25%。

最好，涂料组合物包含至少为 30 重量%的和含大的陶瓷颗粒的填料薄膜硬化剂，而所说的大的陶瓷颗粒具有平均直径至少为 14 微米、优选至少为 20 微米、更优选至少为 25 微米。最好，大颗粒的量足以在 1 厘米长度的由该组合物形成的涂层的横截面上提供至少 3 个这样的颗粒。

如以上所述，平均粒径尺寸是本发明的颗粒的特征，但是适用的陶瓷颗粒的粒径是粒径与本发明的涂层的干膜总厚度之比的函数。（a）总干膜厚度与（b）陶瓷颗粒的最长直径之比处于 0.8~2.0 的范围。于是，对具有低薄膜厚度的单一的涂层体系来说本发明所需的平均粒径小于具有高薄膜厚度的多重-涂层体系所需的平均粒径。被含在涂料组合物中并被涂敷到基材的陶瓷颗粒穿过涂层厚度而显示出颗粒，以致使磨擦力从涂层被偏移。

无机填料薄膜硬化剂的例子包括具有努普硬度至少为 1200 的无机的氧化物、碳化物、溴化物和氮化物。被优选的是锆、钽、钛、钨、硼、铝和铍的无机的氧化物、氮化物、溴化物和碳化物。特别被优选的是碳化硅与氧化铝。就优选的无机组合物的努普硬度为氧化锆（1200）；氮化铝（1225）；氧化铍（1300）；氮化锆（1510）；溴化锆（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）；

溴化铝（2500）；溴化钛（2850）。

其他填料

除了大颗粒的无机填料硬化剂外，本发明的防粘涂料组合物可含有努普硬度值为小于 1200 的小颗粒的无机填料薄膜硬化剂与其他填料。最好，填料薄膜硬化剂对氟聚合物树脂的重量比为 1.4 : 1。更优选的是至少 30 重量%的填料薄膜硬化剂是具有平均粒径为至少 14 微米、优选为至少 20 微米、更优选为至少 25 微米的大陶瓷颗粒，大颗粒的量以每 1 厘米长度的由组合物形成的涂层的横截面为至少 3 个这样的颗粒。

合适的另外填料包括小颗粒的氧化铝、煅烧的氧化铝、碳化硅等等和玻璃粉、玻璃珠、玻璃纤维、硅酸铝或硅酸锆、云母、金属粉、金属纤维、细陶瓷粉、二氧化硅、硫酸钡、滑石、等等。

涂料涂敷

本发明的组合物可通过惯用的方法被涂敷到基材上。取决于被涂基材的不同，喷涂与辊涂是最方便的涂敷方法。其他公知的涂布方法包括浸涂与卷材涂是适用的。防粘涂料组合物可以是单一的涂料或包括面涂料与底涂料的多重的涂料体系。在干燥前能通过惯用的方法将一层或多层的含氟化合物的面涂料涂敷到底涂层上。当底涂料与面涂料层组合物是水分散体时，面涂料组合物能在底涂料组合物被干燥到可触摸的程度时涂敷到底涂料层上。当底涂料层是通过涂敷有机溶剂的组合物制成时，那么下一层（中间层或顶涂层）由水基介质来涂敷，在涂敷这样的下一层之前，底涂层应被干燥到所有的水不相容的溶剂被除去为止。

所制成的复合结构能被烘烤到所有的涂层熔化的程度，在此同时在基材上形成防粘涂层。当氟聚合物是 PTFE 时，快速的高烘烤温度被优选，例如，在 5 分钟内温度从 800°F（427℃）升高到 825°F（440℃）。当在底漆或面涂料中氟聚合物为 PTFE 与 FED 的掺合物，例如 50~70 重量% PTFE 与 50~30 重量% FEP 时，烘烤温度可以在 3 分钟（总烘烤时间）内降低到 780°F（415℃）升高到 800°F（427℃）。烘烤过的底涂层厚度用基于涡流原理（ASTM B244）或磁感应原理（ASTM B499）的薄膜厚度仪测定，并且一般为 5~20 微米。面涂层厚度通常为 10~25 微米（包括中间涂层与顶涂层）。

在所制得的复合结构中，基材可以是能经受烘烤温度的任何材料，例如金属和陶瓷，其例子包括铝、阳极氧化的铝、冷轧钢、不锈钢、搪瓷、玻璃、和高温陶瓷。基材可以是平滑的，即，具有小于 50 微英寸（1.25 微米）的表面外形（由意大利米兰 Alpa 公司制造的 RT60 型表面测定仪测定）并需要清洗。对高温陶瓷和某些玻璃来说，通过激活基材表面例如通过轻度化学侵蚀（它是肉眼看不见的，即，表面仍然是平滑的）获得改进的结果。基材还可以用粘附剂诸如聚酰胺酸盐的薄雾状涂层进行化学处理，参见例如美国专利 5079073 (Tannenbaum) 中所公开的内容。当底涂层是底漆时，它可认为是在基材上的第一含氟聚合物层，并优选将此底漆层直接粘合到基材。

由使用本发明的组合物制成的具有防粘涂饰的产品包括蒸煮锅、烤锅、煮饭锅和它们的嵌入物、水罐、铁底板、输送机、斜槽、辊表面、切刀、等等。

试验方法

泰伯尔 (Taber) 耐磨试验—一般根据 ASTM D4060 进行耐磨试验，其中薄膜表面受到二个已知负荷的磨擦轮的磨耗。重量损失与干膜厚度损失是薄膜耐磨性的尺度，并在规定的循环次数后测定重量损失与干膜厚度损失。所用的仪器是泰伯尔仪表公司提供的 503 型泰伯尔耐磨试验仪。所有的泰伯尔试验均用 CS17 磨擦轮/1 公斤负重/1000 次循环进行的，除了有不同的规定外。在 250 次循环后清洗磨擦轮使磨擦表面翻新。

砂纸耐磨试验 (SPAT)—将防粘涂敷的铝板试样（10 厘米 × 30 厘米）用正方形（5 厘米 × 5 厘米）的砂纸片磨擦。砂纸具有糙面与压力附着涂敷的软侧面。就该试验而言，软侧面被粘着到软海绵状物（7 × 7 × 2.5 厘米）留下被暴露的砂纸的糙面。将砂纸的糙面在恒定的规定负荷下紧贴防粘涂层。越过 16.4 厘米的总长度以每分钟 53 次来回摆动砂纸。在规定循环次数后，用新砂纸取代旧砂纸。在规定的循环次数前后测定涂层的薄膜厚度。测定在磨擦砂纸形成的径迹中央区，即，从二边算起约 8 厘米。耐磨值以作为循环次数函数的薄膜厚度损失来表示。

机械的 Tiger Paw 耐磨试验 (MIP) -涂敷的基材用三点笔尖连续地擦刮, 三点笔尖由加重的夹具(总重 400 克)夹持, 夹具将笔紧贴涂敷表面并在其周围旋转。为了加速整个涂层厚度的破坏, 即, 笔的旋转产生贯穿整个涂层达到基材的连续的圆形通道, 在此擦刮试验期间在 200℃ 下加热基材, 并记录达到这样破坏的时间。破坏的时间越长防粘涂层的耐久性就越好。

机械的 Utensil 刮痕试验 (MUST) -通过施加三角形金属车床钻头到涂敷表面试验防粘涂敷的铝基材的耐磨性与耐擦刮性。三角形车床钻是碳化钨车床刀具, TNMG322 (购自 MSC 工业供应公司, Plainview N. Y.)。涂敷基材被装在加热到 400°F (204℃) 的、模拟蒸煮条件的热板上。使涂敷的基材经受在 1.6 公斤负荷下的、装有三角形车床钻头的往复臂的来回移动。钻头越过防粘表面的往复频率为每秒 1 次, 产生 3 毫米×53 毫米的磨纹。让钻头往复移动直至观察在由钻划出的槽中首次见到裸露的金属为止。在进行此观察时终止试验并记录总的来回次数。此试验被重复三次记录破坏时的平均次数。

实施例

氟聚合物

PTFE 微粉: Zonyl® 氟添加剂级 MP1600, 购自杜邦公司, Wilmington, DE. .

PTFE-1 分散体: 具有根据 ASTM D4895 测定为 2.25 的标准比重 (SSG) 和粗分散体粒径 (RDPS) 为 0.25 ~ 0.28 微米的 TFE 氟聚合物树脂分散体。

PTFE-2 分散体: 杜邦 TFE 氟聚合物树脂分散体级 30, 购自杜邦公司, Wilmington, DE. .

FEP 分散体: 具有固体物含量为 54.5 ~ 56.5 重量%和 RDPS 为 150 ~ 210 毫微米的 TFE/HFP 氟聚合物树脂分散体, 该树脂具有 HFP 含量为 9.3 ~ 12.4 重量%和熔体流动速率为 11.8 ~ 21.3 (根据美国专利 4380618 中所述的 ASTM D-1238 的改进方法在 372℃ 下测定的)。

PFA 分散体: 杜邦 PFA 氟聚合物树脂分散体级 335, 购自杜邦公司, Wilmington, DE. .

聚合物粘合剂

使用二种聚酰胺酰亚胺树脂:

PAI-1 (在实施例 1 中) 是一种在含石脑油与丁醇的 NMP-基溶剂中的 36 重量%PAI 树脂溶液(级别为 PD-10629, Phelps-Dodge Magnet Wire Co.), NMP/石脑油/醇之比为 40.5/21.5/2.0。

PAI-2(在实施例 3 中)为 Torlon® AI-10 聚(酰胺-酰亚胺)(Amock Chemicals Corp.), 一种 6~8%残余的 NMP 的固体树脂(它能转化成聚酰胺酸盐)。

聚酰胺酸盐通常作为具有特性粘度至少为 0.1 (在 30℃下作为在 N,N-二甲基乙酰胺中的 0.5 重量%溶液测定)的聚酰胺酸得到。它被溶于聚结剂诸如 N-甲基吡咯烷酮和减粘剂诸如糠醇中, 并与叔胺盐、优选为三乙胺反应而形成溶于水的盐, 在美国专利 4014834 (Concannon) 中有更详细的介绍。

PPS 聚苯硫树脂 Ryton V1, 得自 Phillips 石油公司。

无机薄膜硬化剂

由 Elektroschmelzwerk Kempten GmbH (ESK), Munich Germany 供应的碳化硅

P 1200 = 15.3 ± 1 微米平均粒径

P 600 = 25.8 ± 1 微米平均粒径

P 400 = 35.0 ± 1.5 微米平均粒径

P320 = 46.2 ± 1.5 微米平均粒径

平均粒径是根据由供应商提供的资料使用 FEPA-标准-43-GB 1984R 1993 ISO6344 通过沉积而测定的。

由 Universal Abrasives, Stafford, English 供应的氧化铝。

F 1200 = 3 微米平均粒径

F500 = 12.8 微米平均粒径

F360 = 22.8 微米平均粒径

F240 = 44.5 微米平均粒径

平均粒径是根据由供应商提供的资料使用 FEPA-标准-42-GB 1984 通过沉积而测定的。

实施例 1-单一的涂层体系，碳化硅

根据表 1 中的组成制备包括 PTFE 树脂、聚酰胺酰亚胺粘合剂和溶剂的防粘涂料组合物，并向 100 克的此种组合物中按表 2 中所示添加不同量的具有不同的平均粒径和努普硬度为 2500~2900 的三种级别的碳化硅。

表 1-单一涂层

成份	重量百分比
PTFE 微粉	11.050
PAI-1	12.056
蜜胺/甲醛树脂	1.839
碳黑颜料	1.660
N-丁醇	2.058
甲基·异丁基酮	17.530
N-甲基-2-吡咯烷酮	46.607
石脑油	7.200
合计	100.00

向平滑的、已仅被洗涤而除去油脂但未经机械糙化的冷轧钢基材涂施单一层的涂料组合物。所说的涂料是通过喷涂涂敷的。除非另有指出者外，在 350℃ 烘烤涂层。测定涂层的干膜厚度并被列于表 2 中。该涂敷的基材经受如上所述的泰伯尔耐磨试验，% 磨耗（即，损失的干膜厚度除以初速的总干膜厚度 × 100）被列于表 2 中。除了有不同的指出者外，所有的泰伯尔试验是用 CS17/1 公斤/1000 次进行的。实施例 1-3、1-4、1-6、1-7 的涂敷基材被剖切并用扫描电子显微镜（SEM）进行观察。

表 2-耐磨性，单一涂层

试样	SiC*	级别	烘烤温度	起始干膜厚
	(g)	ESK	℃	度，μm
1-1	0		350	24.6
1-2	3.0	P1200	350	26.8
1-3	4.5	P1200	300	38.9

1-4	3.0	P600	350	19.5
1-5	3.0	P600	350	29.2
1-6	3.0	P600	350	36.1
1-7	5.0	P600	350	59.7
1-8	5.0	P600	350	26.8
1-9	5.0	P400	350	31.6
1-10	5.0	P400	350	47.1

*SiC (g) = 加入表 1 中 100 克氟聚合物组合物中的克数
(含固体 25 重量% - 配方见上述)

表 2-耐磨性, 单一涂层 (续表)

试样	dft, 微米	泰伯尔数据, 重量 (克)	磨耗, %**	a/b
1-1	24.6	0.088	100	
1-2	6.0	0.016	22	
1-3	7.0	0.016	18	1.8
1-4	0.7	0.047	4	1.0, 1.0
1-5	9.7	0.015	33	
1-6	6.7	0.009	19	1.4, 1.7
1-7	13.3	0.02	22	1.7, 1.5
1-8	11.1	0.028	41	
1-9	19.4	0.072	61	
1-10	8	0.02	17	

**薄膜厚度损失除以初始的 dft × 100

如实施例 1-1 所示, 就未添加 SiC 而言, 所有的涂层被磨穿和磨耗量为 100%。如实施例 1-2 ~ 1-10 中所示, 添加 3 ~ 5% SiC 大大地减少了磨耗, 百分磨耗从 4%到 61%变化。被示于实施例 1-9 中的较低的耐磨性 (61%) 启示, a/b 比小于 0.8, 因为 P-400 级具有约 3%的处于 48.2 ~ 77 微米 (供应商资料) 的颗粒, 而这样的颗粒对 31.6 微米的平均薄膜厚度来说是太大了。此种尺寸的颗粒穿过涂层表面而突出, 并损伤组合物的理想的防粘性。

最佳的耐磨结果是通过添加 3%的具有平均粒径为 25.8 ± 1 微米和 a/b 比为 1.0 或以下（即，SiC 颗粒的尺寸约等于或大于平均薄膜厚度）的 P600 型 SiC 而得到的。尽管这样薄膜的耐磨性是优异的，但是薄膜质地有点粗糙并且还可能影响其他性质诸如释放性与光泽度。如先前所述，就令人满意的体系来说，必须达到耐磨性与释放性之间的平衡。

实施例 1-3、1-4、1-6、1-7 显示 a/b 比处于 0.8~2.0 限定的“大”颗粒的存在。列出几种颗粒截面的 a/b 比。在涂层表面上的偏移点数目还高于每厘米横截面 3 个点。对试样 1-3 来说，每厘米长度的涂层的横截面有约 65 个颗粒（即，有 65 个其 a/b 比为 0.8~2.0 的颗粒）。

实施例 1 显示“大”SiC 颗粒的存在改进了单一涂层体系的耐磨性。然而，具有 a/b 比大于 2 的较小颗粒对于在单一的涂层体系中的耐磨性也是有好处的，因为某些较小的颗粒处于更接近涂层的表面而不是接近基材，从而在涂层表面形成更多的偏移点。

实施例 2-多重涂层体系，在底漆中的氧化铝

通过辊涂，即，通过一系列辊按顺序将底漆/中间涂料/顶涂料的 3-涂层体系涂敷到铝基材上。该基材是平滑的，经洗涤而脱脂但未经机械糙化。

如表 3 中所述的底漆组合物促进对金属基材的附着，并被涂敷到平均薄膜厚度为 3 微米。

表 3-底漆组合物

<u>成份</u>	<u>重量百分比</u>
碳黑颜料	1.83
硅酸铝增量剂	0.92
杜邦公司的“Ludox™”钠稳定化的胶态二氧化硅	2.13
PTFE-1 ($MV\ 2 \sim 4 \times 10^{10} Pa \cdot S$)	8.61
FEP ($MV\ 2 \sim 4 \times 10^3 Pa \cdot S$)	5.74
PAI-2	4.79
聚萘磺酸钠，阴离子表面活性剂	0.26
Surfynol 440 非离子表面活性剂，Air 产品	0.26
去离子水	65.74
辛基酚聚乙氧基非离子表面活性剂	0.31
二乙醇胺	0.68

三乙胺	1.35
糠醇	3.72
N-甲基吡咯烷酮	3.14
壬基酚聚乙氧基非离子表面活性剂	<u>0.52</u>
合 计	100

在下表 4 中列出含 PTFE、聚合物粘合剂和约 15 重量%的具有为努普硬度为 ~ 2100 例如 2-2 到 2-4 的熔融氧化铝的作为中间涂层的组合物。就比较起见,例 2-1 的中间涂层组合物不含有氧化铝。在实施例 2-2 到 2-4 中的中间涂层组合物所添加的氧化铝级别有变化,每一级别的平均粒径变化如表 6 中所示。在实施例 2-2 中, F-1200 颗粒(3 微米平均粒径)被添加到中间涂层组合物。在实施例 2-3 中添加二种不同粒径的氧化铝掺合物(比例为 33/66 的 F500 与 F360)。在实施例 4 中,添加 F-240 颗粒(44.5 微米平均粒径)。中间涂层的作用是促进涂层的附着与柔软性,其被涂敷的平均薄膜厚度为 5~8 微米。中间层起底涂层一样的作用。

表 4-中间层组合物

种 类	重量百分比
二氧化钛	6.21
碳 黑	2.26
硅 酸 铝	1.13
硫 酸 钡	3.66
熔融的氧化铝	14.69
PTFE-1	24.02
丙烯酸聚合物	1.74
聚 苯 硫	3.66
Surfynol 440 表面活性剂	0.29
聚萘磺酸钠表面活性剂	0.37
辛基酚聚乙氧基非离子表面活性剂	0.73
壬基酚聚乙氧基非离子表面活性剂	1.44
丁 二 醇	0.73
水	37.09

三 乙 醇 胺	<u>1.98</u>
合 计	100
重量%固体含量 = 56%	
P/B = 99.6 (底涂层颜料 = 30.2; 增量剂 = 36.21)	
粘合剂 = 3.66	
氟聚合物 = 24.02	
F/B = 6.6	

在下表 5 中所述配方的顶涂层组合物提供防粘(释放)性,并以 15 微米厚度被涂敷。顶涂层起面涂层的作用。

表 5-顶涂层

<u>成 份</u>	<u>重量百分比</u>
得自 Merck 的“Afflair” 153 二氧化钛	4.92
涂敷的云母片	
碳黑颜料	0.26
硅酸铝增量剂	0.13
PTFE-1	40.65
聚萘磺酸钠表面活性剂	0.04
得自 BELALOID 的 Bevaloid 680 消泡剂	0.35
水	41.64
三乙醇胺	6.99
得自 Rohm and Haas 的 Acrysol RM5 增稠剂	2.51
壬基苯酚聚乙氧基非离子表面活性剂	<u>2.51</u>
合 计	100

卷涂敷工艺的特征在于形成网状漆痕(薄膜的不规则流动)。作为网状漆痕的结果薄膜的厚度能在 7~70 微米(在极端的情况下)变化,而平均薄膜厚度为 20~30 毫米。

在最低干燥情况下以湿碰湿和涂层间未经固化的顺序地涂敷多层的涂层体系,然后在例如约 400℃ 下涂层体系被固化最小时间为 3 分钟。

多层-涂层体系具有干膜厚度平均为 25 微米。基材经受上述的 SPAT 耐磨试验。SPAT 耐磨试验是按如上述的试验方法进行的。砂纸为 3M 公司的氧化铝 P-220, STIKIT™255RD800B, 其铝颗粒尺寸为 55 微米 (平均值)。具体的负荷是 1.250 公斤。该试验进行 400 次循环, 每 100 次循环更换砂纸。

此耐磨试验的结果被示于表 6 中。涂敷基材被剖切, 并用扫描电子显微镜 (SEM) 进行观察, 以确定 a/b 比 (即, 涂层厚度与颗粒的最长尺寸之比) 和每 1 厘米长度的涂层的横截面的具有 a/b 比为 0.8~2.0 的颗粒的数目。

表 6-耐磨性, 多重-涂层

实施例	氧化铝级别*	磨擦 400 次循环 (穿透)	偏移点/厘米	a/b 比
2-1	无	严重磨耗	无	
2-2	F1200	中度磨耗	无	3.5, 5.9
2-3	F500 与 F360 (33/66)	轻度磨耗	10	1.3, 1.7, 2.9
2-4	F240	未	7	1.5

*得自 Universal Abrasives 的熔融氧化铝

表 6 中的结果显示, 随着氧化铝颗粒尺寸的增加, 耐磨性提高。如实施例 2-1 中所示, 就没添加氧化铝的情况来说, 基材被严重地磨损而显露出裸金属。对实施例 2-2 来说, 可见的中等程度的磨耗表明 F1200 颗粒 (平均粒径 3 微米) 对此多重-涂层体系来说是太小了。使用大的 F500/F600 氧化铝的实施例 2-3 经受了 SPAT 耐磨试验而只有小量的磨耗, 而在添加大的 F240 氧化铝颗粒的实施例 2-4 中没有显著可见的磨耗。

就实施例 2-3 来说, SEM 显示在涂层的每 1 厘米的横截面长度上有 10 个颗粒 (10 个颗粒均处在 a/b 比为 0.8~2.0 内) 导致在涂层表面形成 10 个偏移点。就实施例 2-4 来说, SEM 显示在涂层的每 1 厘米的横截面长度上有 7 个颗粒 (7 个颗粒均处在 a/b 比为 0.8~2.0 内) 导致在涂层表面形成 7 个偏移点。就没有氧化铝的实施例 2-1 和具有小平均粒径与小于 2 的 a/b 比的颗粒的实施例 2-2 来说, 在涂层的表面没有

偏移点，这与其在耐磨试验中的不良性能是相一致的。

就诸如实施例 2 中所述的多重涂层体系而言，仅将大颗粒添加到底涂层。这些颗粒应足够大到从底层延伸并穿过面层厚度而显示，从而在涂层表面产生偏移点。因此，在多重-涂层体系中，在中间涂层中的小颗粒不可能产生任何额外的耐磨性的改进，这正如在实施例 1 的单一的涂层体系中所见的那样。

实施例 3—多重-涂层体系，在底漆层中的碳化硅

将在底漆层中含有 SiC 颗粒的底漆/中间涂层/顶涂层的 3-涂层防粘体系喷涂到平滑的铝基材上，铝基材已仅经受洗涤脱脂而未被机械糙化的处理。该 SiC 粉末是重量比为 20/40/40 的 P320/P400/P600 三种级别的掺合物。平均粒径如以上规定。底漆的组合物被列于表 7 中。底漆的作用如底涂层并被涂敷在铝基材表面和干燥。表面质地类似于砂纸。

然后中间涂层被喷涂于干燥的底漆上。以湿碰湿将顶涂层涂敷到中间涂层上。中间涂层与顶涂层的组合物分别被列于表 8 与 9 中。中间涂层与顶涂层起面涂层的作用。通过在 430℃ 温度下的烘烤使涂层固化。

以控制的薄膜厚度分别为 15~20/15/5~10 微米涂敷底漆/中间涂层/顶涂层是重要的，因为底漆的表面是非常粗糙的面凹陷处是通过中间涂层和顶涂层来充填的。大的 SiC 颗粒从底漆（底涂层）穿过正处于顶面下的面涂层的厚度而延伸，以便在涂层的表面产生偏移点。大的颗粒促进耐磨所必须的偏移点的形成。

对涂敷的基材进行如上所述的 MTP 耐磨试验、SPAT 耐磨试验和 MUST 耐擦刮与耗磨试验。涂敷基材被剖切并用扫描电子显微镜（SEM）进行观察。

在 SPAT 试验中，规定的负荷为 4.211 公斤和砂纸是 3M 公司的 RDB808 型氧化铝 P320（45 微米平均粒径）。每 50 次循环更换一次砂纸。在开始与每 50 次循环后测定薄膜厚度。

表 7—底漆组合物

<u>成 份</u>	<u>重量百分比</u>
PAI-1	4.28
水	59.35

糠 醇	3.30
二乙醇胺	0.60
三 乙 胺	1.21
三乙醇胺	0.20
N-甲基吡咯烷酮	2.81
糠 醇	1.49
Surfynol440 表面活性剂	0.22
SiC P400	3.30
SiC P600	3.30
SiC P320	1.66
PTFE-2 (在水分散体中的固体)	3.86
烷基苯基乙氧基表面活性剂	1.59
FEP (在水分散体中的固体)	2.65
Ludox AM 聚硅酸盐	0.87
Ultramarine 蓝颜料	1.63
碳黑颜料	0.28
氧化铝, 0.35 ~ 0.50 微米	<u>7.40</u>
合 计	100
百分固体含量 = 30.4	
P/B = 142%	
密度 = 1.21	
体积溶解度 = 15.16%	

表 8—中间涂层

<u>成份</u>	<u>重量百分比</u>
PTFE-2 (在水分散体中的固体)	33.80
壬基苯酚聚乙氧基非离子表面活性剂	3.38
水	34.82
PEA (在水分散体中的固体)	6.10
辛基苯酚聚乙氧基非离子表面活性剂	2.03
得自 MERCK 的云母 Iriodiun 153	1.00
Ultramarine 蓝颜料	0.52

氧化铝, 0.35 ~ 0.50 微米	2.39
三乙醇胺	5.87
辛酸铈	0.57
油 酸	1.21
丁基卡必醇	1.52
Solvesso 100 烃	1.90
丙烯酸树脂	<u>4.89</u>
合 计	100

表 9—顶涂层

<u>成份</u>	<u>重量百分比</u>
PTFE-2 (在水分散体中的固体)	40.05
壬基苯酚聚乙氧基非离子表面 活性剂	4.00
水	35.56
PEA (在水分散体中的固体)	2.11
辛基苯酚聚乙氧基非离子表面 活性剂	1.36
得自 MERCK 的云母 Iridium 153	0.43
辛酸铈	0.59
油 酸	1.23
丁基卡必醇	1.55
三乙醇胺	5.96
Solvesso 100 烃	1.94
丙烯酸树脂	<u>5.22</u>
合 计	100

多重-涂层横截面的 SEM 显微照片被示于图 2 中。由于在涂层中大颗粒的存在、在 a/b 为 0.8 ~ 2.0 的每个颗粒区存在偏移点。颗粒 21 具有纵横比 (b/s) 为 1.4。颗粒 21 具有 a/b 比为 1.0, 在涂层表面的偏移点以 22 表示。

此实施例 3 的涂层具有每 1 厘米横截面为约 80 个的偏移点。涂层

耐至少为 3 小时的上述的 MTP 耐磨试验。与之相比, 类似于美国专利 5160791 表 1 中所介绍的商业上可购到的多重-涂料体系(其中没有碳化硅)仅在 90~120 分钟后得到磨纹。

使用 P1200 氧化铝砂纸的 SPAT 试验得到类似的结果。在 3000 次循环后, 用 SiC 增强的涂层显示非常少的可见的磨纹与仅有几微米的薄膜厚度损失。与之相比, 类似于美国专利 5160791 表 1 中所介绍的多重-涂料体系(其中没有碳化硅)在同样数目的循环后出现磨穿而达到金属完全磨耗。

每一实施例中制备的基材还经受上述的 MUST 试验。该试验表征基材试样经耐磨与耐擦刮组合试验。使用加重的往复的三角形金属车床钻头, 对基材试样的防粘表面进行一系列的三种试验以测定直到裸金属被显露时的循环次数。就此试样而言, 试验结果显示, 在分别为 303、334、265 次循环而平均为 301 次循环后暴露出裸金属。与之相比, 类似于美国专利 5160791 表 1 中所介绍的多重-涂料体系(其中没有碳化硅), 在分别为 135、135、135 次循环而平均为 135 次循环后暴露出裸金属。

实施例 4

类似于实施例 3, 用底漆/中间涂层/顶涂层的 3-涂层防粘体系涂敷一系列的平滑的铝试板。在一块板上的底漆组合物中不含 SiC 颗粒。其他的试板的每一种底漆具有 8.3 重量%的不同粒径(分别为平均 3 微米、平均 15 微米、平均大于 25 微米)的 SiC 颗粒(表 7 中所示的掺合物)。所有的板用如实施例 3 中所述的中间涂料与顶涂料进行面涂。使用在 4.211 公斤负荷下的 P320 氧化铝砂纸进行涂层耐磨性的 SPAT 试验。在每 50 次循环后更换砂纸并测定薄膜的厚度。结果被示于图 3 中。图 3 为显示在底漆中以恒定的 8.3%重量的量充填的 SiC 颗粒的粒径与耐磨性关系的曲线。根据磨擦的循环次数画出干膜厚度(dft)以确定薄膜损失量。就在底漆中具有较小颗粒(3 微米)的多重-涂层体系来说, 薄膜厚度损失几乎与没有任何 SiC 的底漆相同。底漆中有大 SiC 颗粒(>25 微米), 耐磨性获得大大的改进。15 微米 SiC 粒径获得中间的结果。

实施例 5

类似于实施例 3，用底漆/中间涂层/顶涂层的 3-涂层防粘体系涂敷一系列的平滑的铝试板。在板上改变底漆组合物的 SiC 粉末颗粒的量。在所有的底漆中 SiC 粉末是以重量比为 20/40/40 的三种级别的 P320/P400/P600 的掺合物。所有的板用如实施例 3 中所述的中间涂料与顶涂料进行面涂。

使用在 4.211 公斤负荷下的 P320 氧化铝砂纸进行涂层耐磨性的 SPAT 试验。在每 50 次循环后更换砂纸并测定薄膜的厚度。结果被示于图 4 中。图 4 为显示%重量的 SiC 与耐磨性（以薄膜厚度损失表示）关系的曲线。根据磨擦的循环次数画出干膜厚度（dft）以确定薄膜损失量。就较大量的大颗粒 SiC 而言，在耐磨试验中的薄膜损失较小。

就每一试样的磨耗而言，还通过 SEM 检查薄膜横截面以测定偏移点的数目。高浓度的陶瓷导致在涂层表面有较高数目的偏移点。结果被示于下表 10 中。

表 10- SiC 浓度

在底漆中%重量的 SiC	每厘米的偏移点的数目
0	0
1	3
3	10
6	19
8.3	28

结果明白地显示，随着填料浓度的增加偏移点数目增加和促成更好的耐磨性。每厘米的涂层横截面具有至少 3 个偏移点可实现耐磨性。

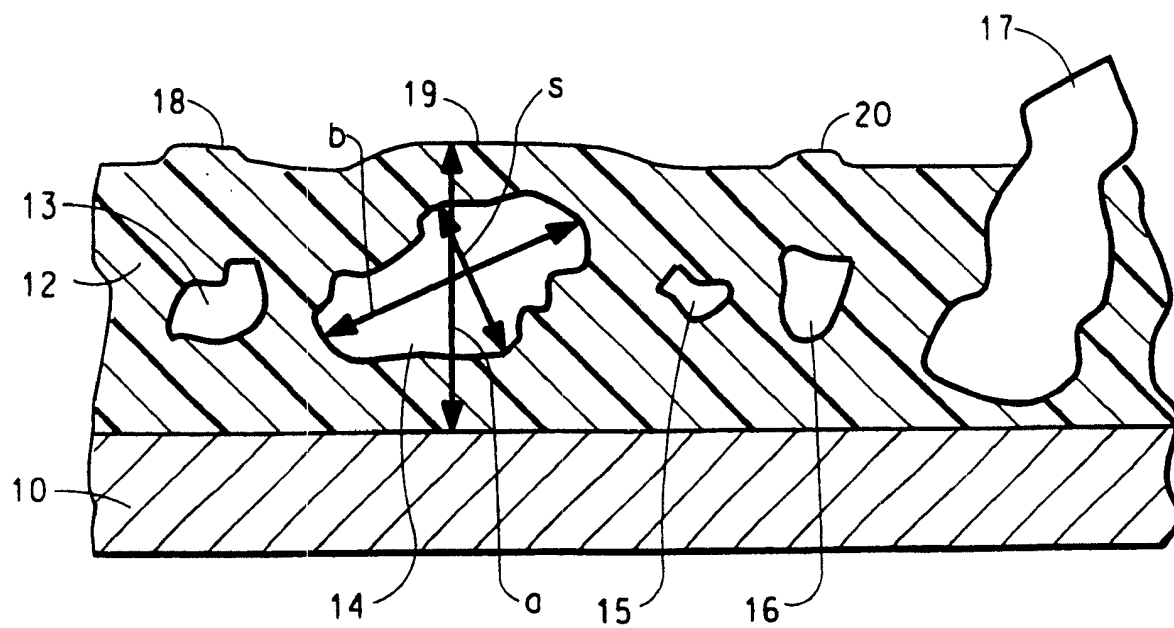


图 1

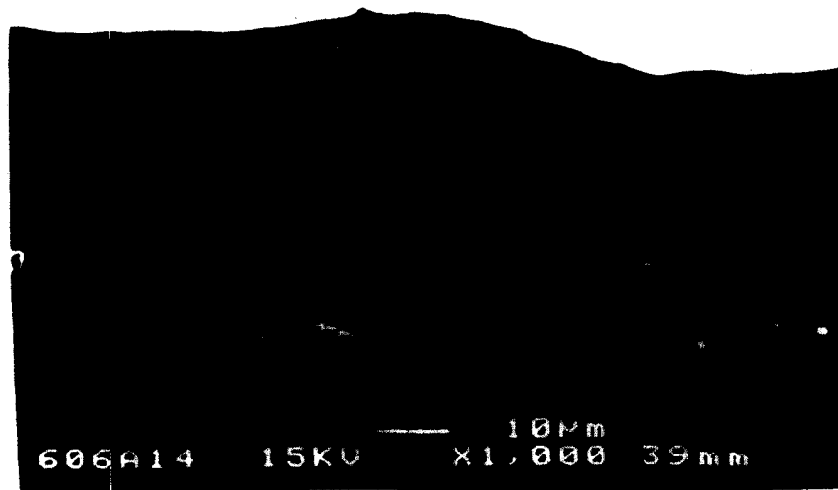


图 2

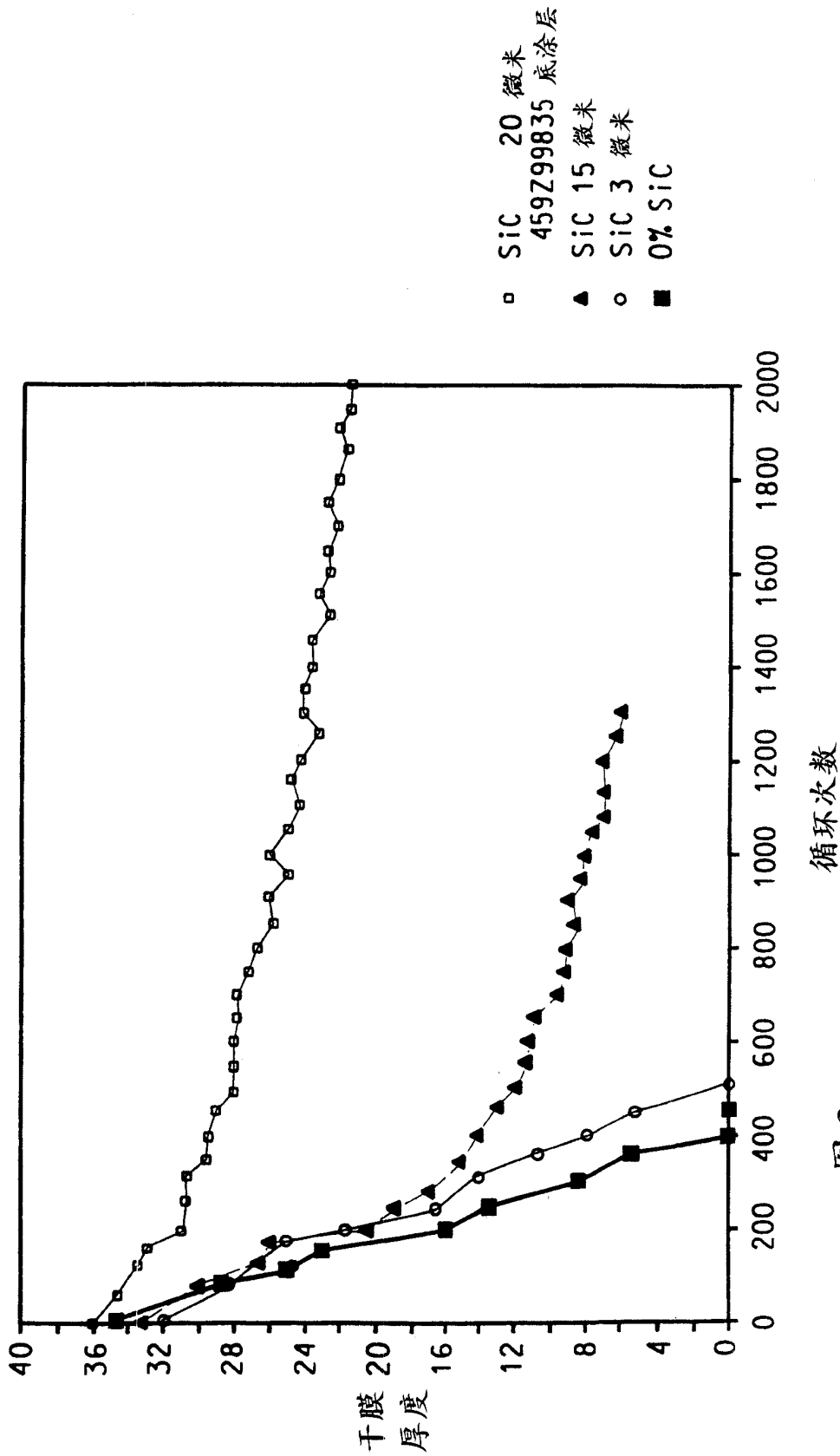


图 3

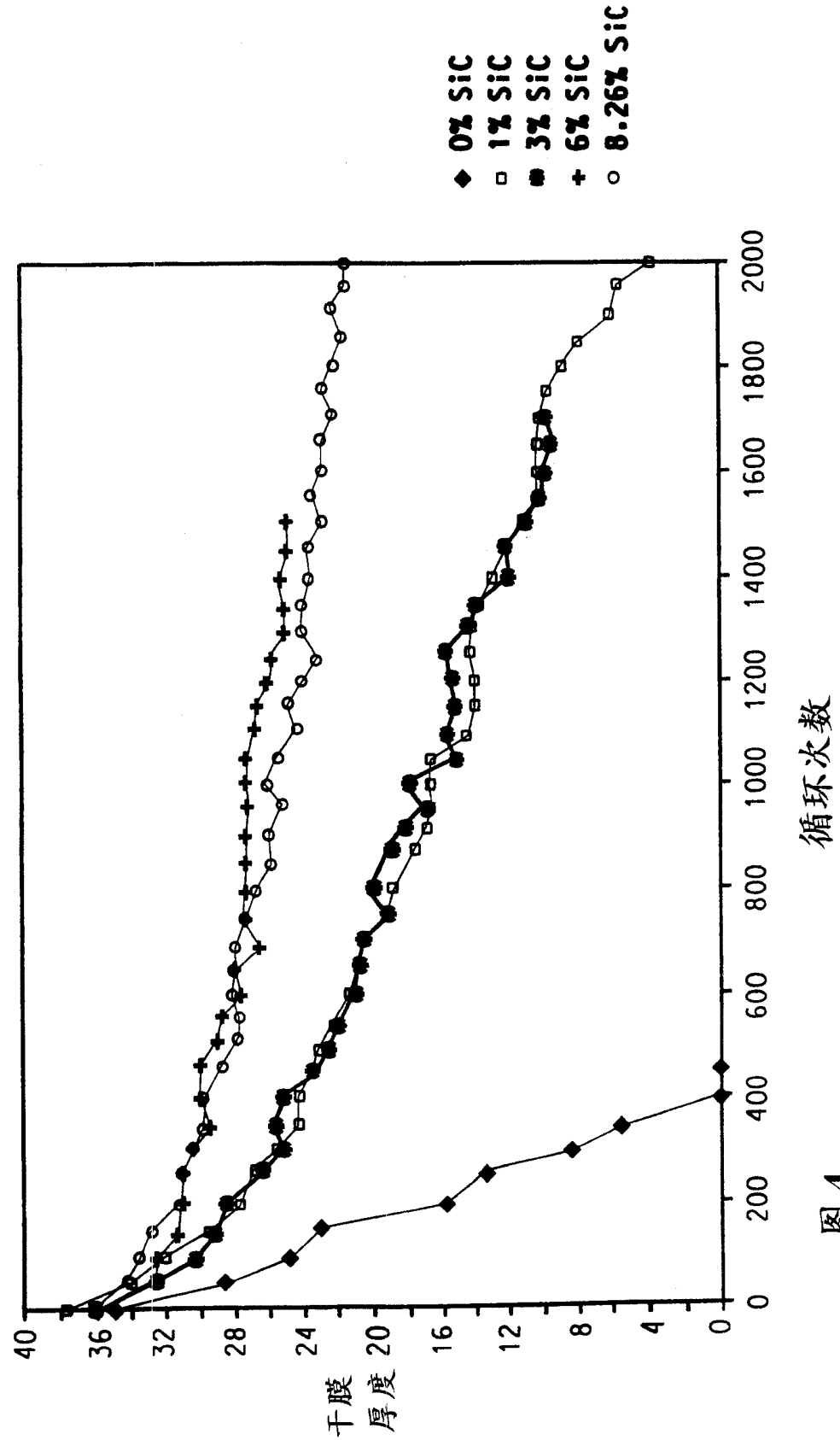


图 4