



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104583296 A

(43) 申请公布日 2015. 04. 29

(21) 申请号 201380045516. 1

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2013. 07. 01

C08K 9/02(2006. 01)

(30) 优先权数据

61/667143 2012. 07. 02 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2015. 02. 28

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2013/048843 2013. 07. 01

(87) PCT国际申请的公布数据

W02014/008146 EN 2014. 01. 09

(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 J. M. 罗塞 C. S. 胡特钦斯

T. S. 怀延特 C. P. 卡瓦斯

(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

权利要求书2页 说明书21页 附图20页

(54) 发明名称

改性的填料颗粒

(57) 摘要

本发明涉及以高能量干共混方法通过碰撞用功能性颗粒改性的填料,所述碰撞的能量足以将颜料颗粒结合、粘附或以其它方式缔合到所述填料。



图1A



图1B



图1C



图1D

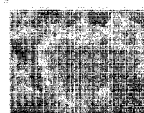


图1E

1. 一种改性的填料颗粒, 包含用离散的功能性颗粒改性的填料颗粒, 所述离散的功能性颗粒被充分结合、粘附、或以其它方式缔合到所述填料使得其能够在后续制造步骤中保持缔合。

2. 根据权利要求 1 所述的改性的填料颗粒, 其中所述离散的功能性颗粒为颜料颗粒。

3. 根据权利要求 2 所述的改性的填料颗粒, 其中所述填料的粒度分布在 0.1 微米至 100 微米的范围内。

4. 根据权利要求 2 所述的改性的填料颗粒, 其中所述颜料颗粒的粒度分布为 0.005 微米至 4 微米。

5. 根据权利要求 2 所述的改性的填料颗粒, 其中所述颜料颗粒的粒度分布为 0.1 至 3 微米。

6. 根据权利要求 2 所述的改性的填料颗粒, 其中所述填料的粒度分布在 10 至 50 微米的范围内, 并且所述颜料颗粒的粒度分布在 0.01 至 3 微米的范围内。

7. 根据权利要求 1 所述的改性的填料颗粒, 其中所述填料颗粒用赋予能量吸收功能的功能性颗粒改性, 所述离散的功能性颗粒选自:

- a) UV 吸收改性剂,
- b) IR 吸收改性剂,
- c) 射频波吸收改性剂,
- d) 荧光响应改性剂,
- e) 磷光响应改性剂,
- f) 热致变色改性剂,
- g) 相变改性剂, 或
- h) 它们的任何组合。

8. 根据权利要求 1 所述的改性的填料颗粒, 其中所述填料颗粒用赋予机械特性功能的功能性颗粒改性, 所述离散的功能性颗粒选自:

- a) 表面硬度改性剂,
- b) 润滑性改性剂,
- c) 强度改性剂,
- d) 韧性改性剂,
- e) 抗冲击性改性剂,
- f) 耐刮擦性改性剂,
- g) 耐擦伤性改性剂, 或
- h) 它们的任何组合。

9. 根据权利要求 1 所述的改性的填料颗粒, 其中所述填料颗粒用改性所述填料颗粒表面的离散的功能性颗粒改性, 所述离散的功能性颗粒选自:

- a) 耐污染性改性剂,
- b) 润滑性改性剂,
- c) 用于包围介质的填料的粘附改性剂,
- d) 可吸收性改性剂,
- e) 阻燃剂,

- f) 抗微生物剂,
- g) 具有自清洁能力的改性剂
- h) 包含所述改性的填料颗粒的聚合物基体的自修复改性剂,
- i) 酸性或碱性改性剂,
- j) 具有电特性的改性剂,
- k) 具有磁特性的改性剂,或
- l) 它们的任何组合。

10. 根据权利要求 1 所述的改性的填料颗粒,其中所述填料颗粒用离散的功能性颗粒改性,当将所述改性的填料颗粒加入所述介质中时所述离散的功能性颗粒赋予介质流体特性改变,所述离散的功能性颗粒选自:

- a) 表面张力改性剂,
- b) 流变特性改性剂,
- c) 所述改性的填料颗粒的附聚状态的改性剂,
- d) 所述改性的填料颗粒的充填效率的改性剂,
- e) 增容剂,
- f) 分散剂,或
- g) 它们的任何组合。

改性的填料颗粒

背景技术

[0001] 一般来讲,期望填充的聚合物材料用于各种应用领域,诸如消费品和聚合物复合建筑材料。填充的聚合物材料常常采用着色剂来改善其形成的物体的外观和美观特性。通常,在颜料或染料与填料共混之前,将其加入聚合物中。然而,已知着色的填充聚合物材料褪色且发生美学上令人不悦的颜色变化。美学上令人不悦的颜色变化的一种形式被称为“变白”。当由着色的填充聚合物材料形成的物体暴露于物理损坏诸如刮擦、冲击和弯曲时,已知其变成白色。所用的典型的矿物填料的颜色是白色的,并且一般理解变白是由于白色填料开始暴露在物体的表面上。

[0002] 在 Bianchi 等人的美国专利 7,863,369 中公开了由聚合物基体和颜料形成的着色的填充聚合物材料。所述颜料包括氧化铝水合物颗粒,其具有共价键合到所述氧化铝水合物颗粒的表面上的染料。然而,已知根据 Bianchi 的公开制成的材料形成斑点并在不可接受的程度上变白。

[0003] 因此,行业内持续需要提供着色的填充聚合物材料,其具有对由于物理损坏而变白的改善的抗性。

[0004] 此外,由聚合物材料分散传统的颜料是困难的。分散性差导致着色聚合物材料产生漩涡 (swirling) 和颜色可变性。另外,颜料在塑料制品中的较差分散可导致不可取的机械特性。因此,增溶剂通常被用于将颜料分散在聚合物材料内。此类增溶剂包括有助于分散颜料的多种有机化合物。然而,增溶剂通常是昂贵的并且还可不利地影响填充的聚合物材料的机械特性。此外,还使用高剪切机械工艺将颜料分散于液体预聚物混合物中,所述工艺不利地影响预聚物并需要预聚物混合物脱气。

[0005] 在日本专利申请公布号 1987030133(A) 中, Kaide 公开了由事先将着色剂和金属氧化物的水合物充分共混制成的着色橡胶复合材料,由此受损部分不经历变白现象。然而, Kaide 公开了金属氧化物的着色水合物,其与高分子量塑料或橡胶材料共混以产生复合材料。本发明是用颗粒改性的填料,其中缔合的强度足以承受后续加工,具体地在极性液体介质(例如,甲基丙烯酸甲酯)中悬浮和混合。极性液体介质提供比 Kaide 中所公开的环境更具侵蚀性的环境,因此对于保持改性的填料而言是更具挑战性的环境。

[0006] 因此,行业内持续需要着色剂和填料在填充的聚合物材料中的改善的分散,其中填料和改性的材料将耐受加工力。

技术领域

[0007] 本发明涉及用于聚合物复合材料的填料材料。

发明内容

[0008] 本发明的一个实施例是改性的填料颗粒,其包含用离散的功能性颗粒改性的填料颗粒,所述离散的功能性颗粒被充分结合、粘附、或以其它方式缔合到填料上使得其能够在后续制造步骤中保持缔合。

[0009] 本发明的另一个实施例是改性的填料颗粒,其包含用颜料颗粒改性的填料颗粒,所述颜料颗粒被充分结合、粘附、或以其它方式缔合到填料上使得其能够在后续制造步骤中保持缔合。

[0010] 本发明的另一个实施例是填充的聚合物材料,其包含至少部分地用填料颗粒填充的聚合物,所述填料颗粒通过在共混法中将其与功能性颗粒共混来用功能性颗粒改性,在所述共混法中,碰撞具有足够的能量以将功能性颗粒结合、粘附或以其它方式缔合到填料上。

附图说明

[0011] 图 1 示出将未改性 ATH 与由各种颜料改性的 ATH 进行比较的 SEM 显微照片。

[0012] 图 2 示出将未改性 ATH、氧化铁黑颜料、以及通过干共混用氧化铁黑颜料改性的 ATH 进行比较的 SEM 显微照片。

[0013] 图 3 示出将未改性 ATH、炭黑颜料、以及通过摇动用炭黑颜料改性的 ATH 进行比较的 SEM 显微照片。

[0014] 图 4 示出通过摇动用氧化铁黑改性石英的 SEM 显微照片。

[0015] 图 5 示出卜特兰水泥的 SEM 显微照片。

[0016] 图 6 示出通过摇动用氧化铁黑改性的卜特兰水泥的 SEM 显微照片。

[0017] 图 7 示出氧化铝的 SEM 显微照片。

[0018] 图 8 示出用炭黑改性的氧化铝的 SEM 显微照片。

[0019] 图 9 示出碳化硅的 SEM 显微照片。

[0020] 图 10 示出用炭黑改性的碳化硅的 SEM 显微照片。

[0021] 图 11 示出与颜料干共混的 ATH 填料和煅烧的 ATH 的 SEM 显微照片。

[0022] 图 12 是粘度对转速的曲线图,其将直接颜料添加与颜料的干共混添加进行比较。

[0023] 图 13 示出使用卧式犁搅拌器制成的用炭黑改性的 ATH 的粒度分布曲线图。

[0024] 图 14 示出 ATH(Alcan WH-311) 的粒度分布曲线图。

[0025] 图 15 示出轻轻地混合的炭黑与 ATH 的 1 : 1 (按重量计) 混合物的粒度分布曲线图。

[0026] 图 16 示出使用立式高强度搅拌器制成的用炭黑改性的 ATH 的粒度分布曲线图。

[0027] 图 17 示出使用 EIRICH 搅拌器制成的炭黑改性的 ATH 的粒度分布曲线图。

[0028] 图 18 示出通过摇动用炭黑、氧化铁红以及氧化铁黄同时改性的 ATH 的 SEM 显微照片。

[0029] 图 19 示出用 Graphtol 火红颜料改性的 ATH 的 SEM 显微照片。

[0030] 图 20 示出用二氧化钛改性的 ATH 的 SEM 显微照片。

[0031] 图 21 示出用 0.2-0.3 微米热解法二氧化硅改性的 ATH 的 SEM 显微照片。

[0032] 图 22 示出用 0.007 微米热解法二氧化硅改性的 ATH 的 SEM 显微照片。

[0033] 图 23 示出各种填充聚合物材料上的刮痕以及所述刮痕扫描的柱状图。

[0034] 图 24 是刮痕扫描的灰度值的曲线图。

[0035] 图 25 是热块测试之前和之后的测试块的照片。

[0036] 图 26 (现有技术) 示出各种比较填充聚合物材料上的刮痕,以及刮痕扫描的柱状

图。

[0037] 图 27(现有技术)是各种比较填充聚合物材料上的刮痕的灰度值的曲线图。

[0038] 定义

[0039] 如本文所用,术语“固体表面材料”以其正常含义使用并代表三维材料,诸如尤其可用于建筑行业中,用于功能性和吸引人的外观两者均是必要的厨房台面、水槽和壁面涂料的材料。一般来讲,固体表面材料为包含聚合物基体和矿物填料的复合材料。

[0040] 如本文所用,术语“染料”是指着色剂,一般来讲,所述着色剂可溶于其所用的介质中,因此不具有颗粒性质而是具有多个溶剂化分子。

[0041] 如本文所用,术语“颜料”是指着色剂,所述着色剂不溶于其所用的介质中,因此具有颗粒性质,包括其物理特性和化学特性(例如,表面电荷、表面化学和形貌)。

[0042] 如本文所用,术语“填料”是指在室温和大气压下是固体,单独或组合使用,并且甚至当将这些成分升温至高于室温的温度,具体地升温至其软化点或其熔点时,也不溶于组合物的各种成分中的任何材料。

[0043] 如本文所用,术语“煅烧的 ATH”是指通过热处理法从其表面除去水而制成的氧化铝三水合物(ATH)。

[0044] 如本文所用,术语“离散的功能性颗粒”是指以下材料:1)不溶于其所用的介质中,因此在所述介质中不作为多个单独的溶剂化分子存在,以及2)可改性另一种固体材料的固体材料。

[0045] 如本文所述,术语“改性的”是指具有缔合的一个或多个离散的功能性颗粒。

[0046] 如本文所用,术语“缔合”是指通过包括非键合相互作用以及另外键合相互作用两者在内的相互作用保持在表面附近,所述非键合相互作用诸如范得瓦耳(van der waals)力、离子-偶极相互作用、偶极-偶极相互作用、毛细管作用和静电相互作用,所述键合相互作用诸如共价键合、离子键合、氢键合、金属键合、酸-碱相互作用、Pearson 型酸-碱相互作用、以及配价(配位共价)键合。

具体实施方式

[0047] 本发明的第一实施例提供用于掺入填充的聚合物材料中的用离散的功能性颗粒改性的填料颗粒。在将所得的改性填料掺入液体预聚物混合物中之前,所述填料颗粒以高能混合法通过将离散的功能性颗粒和填料干共混,来用离散的功能性颗粒改性。发现在掺入液体预聚合混合物中之前将离散的功能性颗粒与填料干共混为改性的填料颗粒提供了改善的加工特性和性能特性。由共混法赋予的能量必须为足以将功能性颗粒粘结、粘附或以其它方式缔合到填料的能量。

[0048] 本发明的另一个实施例提供用于掺入填充聚合物颗粒中的用颜料颗粒改性的填料颗粒。在将所得的改性填料掺入液体预聚物混合物中之前,所述填料颗粒通过采用高能混合法将离散的颜料颗粒和填料干共混而用颜料来改性。由于共混方法提供的能量必须具有足够的能量来将所述颜料颗粒结合、粘附或以其它方式缔合到填料。发现与将填料染色,或通过将液体颜料分散体掺入预聚合混合物中进行比较时,在掺入液体预聚合混合物中之前将颜料颗粒与填料干共混为着色的填料颗粒提供了改善的加工特性和性能特性。还发现利用干共混颜料改性的填料的用填充的聚合物材料制成的物体具有对由于物理损伤而变

白的改善的抗性。还发现在掺入液体预聚合混合物中之前,将颜料与填料干共混提供着色剂在有色填充的聚合物材料中的改善的分散性,其中改性的填料将比染色的填料或液体颜料分散体更好地耐受加工力。还发现干共混的改性的填料颗粒提供用于引入高负载颜料至直接添加压料所不允许的含量的方法。发现经由干共混填料获得高颜料负载是经济且方便的,然而发现经由传统分散体添加高含量的颜料是昂贵的,并且由于可由本领域技术人员分散的颜料的相对低浓度所以是不可行的。

[0049] 本发明的另一个实施例提供包含至少部分地用填料颗粒填充的聚合物的填充聚合物材料,所述填料颗粒以干共混方法通过其共混而用功能性颗粒改性,在所述干共混方法中,碰撞具有足够的能量来将功能性颗粒结合、粘附或以其它方式缔合到填料。干共混方法在将所得的改性填料掺入液体预聚物基质之前进行。取决于用于改性填料的材料,各种功能特性被掺入填充的聚合物材料中。发现与染色的填料或以低能混合法与离散功能性颗粒混合的填料将具有的情况相比,在掺入液体预聚合混合物中之前,以高能混合法将离散颗粒和填料干共混提供了填料颗粒与离散的功能性颗粒的更强粘合。

[0050] 改性的填料颗粒包括粒状填料。一般来讲,相对于纯聚合物或纯聚合物的组合,该填料增大最终制品的硬度、刚度或强度。填料不溶于典型的液体预聚物的各种成分。一些代表性填料包括氧化铝、氧化铝三水合物 (ATH)、一水合氧化铝、氢氧化铝、氧化铝、硫酸铝、磷酸铝、硅酸铝、拜耳 (Bayer) 水合物、硼硅酸盐、硫酸钙、硅酸钙、磷酸钙、碳酸钙、氢氧化钙、氧化钙、磷灰石、石英、石英岩、二氧化硅 (SiO_2 , 包括砂)、玻璃泡、玻璃微球、玻璃纤维、玻璃珠、玻璃片、玻璃粉、玻璃球、碳纤维、陶瓷纤维、金属纤维、聚合物纤维、纳米木纤维、碳纳米管、石墨、粘土、碳酸钡、氢氧化钡、氧化钡、硫酸钡、磷酸钡、硅酸钡、硫酸镁、硅酸镁、磷酸镁、氢氧化镁、氧化镁、高岭土、蒙脱土、膨润土、叶蜡石、云母、石膏、陶瓷微球和陶瓷颗粒、滑石粉、二氧化钛、硅藻土、木粉、硼砂、碳化硅、卜特兰水泥、或它们的组合。填料以小颗粒的形式存在,其中平均粒度在约 0.1-500 微米的范围内。优选的填料为矿物颗粒。尤其优选的填料为氧化铝三水合物。另一种尤其优选的填料为石英。

[0051] 改性的填料颗粒包括离散的功能性颗粒。功能性颗粒可以为通常呈不溶性粉末形式的任何天然或合成的,有机或无机的物质。功能性颗粒可以为功能性颗粒的任何组合。

[0052] 优选的离散的功能性颗粒为颜料。当用颜料改性填料并且将后续改性的填料颗粒掺入聚合物材料中时,则发现赋予改善的着色剂特性。当用颜料改善填料时,优选的颜料为氧化铁和炭黑。

[0053] 其它可用的离散的功能性颗粒为能量吸收改性剂。能量吸收改性剂包括 UV 吸收改性剂、UV 稳定改性剂、IR 吸收改性剂、射频波吸收改性剂、荧光响应改性剂、磷光响应改性剂、热致变色改性剂、电导率改性剂、磁特性改性剂或它们的任何组合。

[0054] 其它可用的离散的功能性颗粒为机械特性改性剂。机械特性改性剂包括表面硬度改性剂、润滑性改性剂、强度改性剂、韧性改性剂、抗冲击性改性剂、耐刮擦性改性剂、耐擦伤性改性剂以及它们的任何组合。

[0055] 其它可用的离散的功能性颗粒为改性填料颗粒的表面特性的材料。表面特性改性剂包括耐污染性改性剂、润滑性改性剂、粘附性改性剂、可吸收性改性剂、阻燃剂、抗微生物剂、具有自清洁能力的改性剂、包含改性的填料颗粒的聚合物基体的自修复改性剂、酸性或碱性改性剂、具有电特性的改性剂、具有磁特性的改性剂、或它们的任何组合。

[0056] 其它可用的离散的功能性颗粒为当将改性的填料颗粒加入介质中时改性填料颗粒与周围介质的相互作用的材料。可用的材料包括表面张力改性剂、流变特性改性剂、改性的填料颗粒的附聚状态的改性剂、改性的填料颗粒的填充效率的改性剂、增容剂、分散剂、或它们的任何组合。

[0057] 在本发明中,颗粒以两种不同的粒度分布存在。认为如果不存在粒度分布,则用功能性颗粒改性填料颗粒的有益效果不在期望的程度上进行。填料的粒度分布在 0.1 微米至 100 微米,更优选地 7 至 100,并且最优选地 10 至 50 微米的范围内。

[0058] 功能性颗粒的粒度分布为 0.005 微米至 4 微米,更优选地 0.01 至 3 微米。据信,大部分商业颜料在 0.2 至 3 微米范围内。

[0059] 填料与功能性颗粒的比率可基于重量计在 99.9 : 0.1 至最高 10 : 90 的范围内。

[0060] 干共混方法采用高能量混合方法。高能量混合方法在 60 分钟或更少时间内将功能性颗粒与填料混合成均匀的混合物。不受理论的约束,据信高能量混合方法产生比低能量混合方法更强的颜料与填料之间的化学键。合适的高剪切混合方法为具有高轴速的气动斜桨涡轮。合适的摇动方法采用在高速下运行的油漆摇动器。任选的混合方法包括微波共混、摇动、滚光、研磨(射流、球磨)、超临界流体、均化器、静电场、磁场;卧式犁搅拌器、立式高强度搅拌器、水平或竖直叶片式搅拌器、EIRICH 型搅拌器、针磨机、锤磨机、流化床、振动、超声处理、共混机(V形、双锥形)、或它们的组合。

[0061] 本发明的干共混改性填料优选用于固体表面材料中。固体表面材料为填充的聚合物材料并且用于其制造的各种方法是本领域已知的。优选的固体表面材料为含丙烯酸酯的组合物。基本上由溶于单体甲基丙烯酸甲酯中的含甲基丙烯酸甲酯聚合物的浆液(单体包聚合物浆液)、聚合引发剂以及优选氧化铝三水合物的无机填料组成的可聚合丙烯酸酯组合物的制备公开于授予 Ray B. Duggins 的美国专利 3,847,865 中。组合物可浇铸或模塑并固化以制备片结构,所述片结构具有包括半透明耐候性、抗家用材料染色性、阻燃性以及抗应力断裂性在内的特性的特性的重要组合。此外,经固化的制品可通过包括锯切和砂磨在内的常规技术容易地进行加工。该特性的特定组合使得此类结构尤其可用作厨房或浴室的台面、回溅板、模塑制品如毛巾架等。聚合物组分的含量为按所述填充制品的重量计,15 至 80%,优选地 20 至 45%,并且可包含甲基丙烯酸甲酯均聚物和甲基丙烯酸甲酯与其它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、多官能丙烯酸单体诸如二甲基丙烯酸亚烷基酯以及二丙烯酸亚烷基酯)的共聚物。此外,聚合物组分可包含少量其它聚合物,包括微量聚酯。固体表面材料还包含 20 至 85%,优选地约 55 至 80% 的填料。优选的填料为本发明的干共混填料。一般用作填料的任选的材料可连同干共混填料(例如,钛酸盐、硫酸钡、碳酸钙、锌钡白、陶土、菱镁矿、云母、氧化铁、二氧化硅、和各种赭石)一起混合于液体预聚物混合物中。任选地,固体表面材料可包含被业内称为“脆片”的宏观装饰性颗粒。脆片为各种填充和未填充的、着色或染色的、不溶或交联的聚合物碎片,诸如 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、聚丙烯酸类、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。其它可用的宏观半透明和透明的装饰性颗粒为天然或合成的矿物质或材料,诸如玛瑙、雪花石膏、钠长石、方解石、玉髓、燧石、长石、燧石石英、玻璃、孔雀石、大理石、云母、黑曜岩、蛋白石、石英、石英岩、岩石

膏、砂、二氧化硅、石灰华、钙硅石等；布料、天然和合成纤维；以及金属片。当将干共混改性的填料掺入液体预聚物混合物中时，可将用各种颜料材料改性的各种填料材料混合。任选使用的干共混填料包括电缆涂料、地毯背衬和混凝土。

[0062] 可使用不是液体预聚物的方法，诸如浇铸、熔融处理、粉末涂覆、溶液处理、注浆成型、流延成型、振动密实、压塑、烧结、挤出和注塑，将干共混的改性填料与聚合物基体混合。

[0063] 作为本发明实施例的代表，包括以下实例。

[0064] 实例

[0065] 实例 1

[0066] 通过摇动用颜料颗粒改性 ATH

[0067] 在八个独立的制备例中，在 0.9L (1-夸脱) 容器中装入 217.5g 的氧化铝三水合物 (Alcan WH-311)。在用四叶气动斜桨涡轮以 500RPM 的转速搅拌时，在 15 分钟时间内，加入 32.5g 的给定固体颜料。持续混合直至混合物看起来被均匀着色。对于改性填料的每个样品采集 SEM 显微照片：

[0068]

颜料	SEM 显微照片的图
无；未改性的 ATH	1A
BASF 磁黑 S 0045	1B
氧化铁黄 1888D	1C
Kroma 红 3097	1D
Irgazin 蓝 3367	1E
Monolite 绿 751	1F
Meteor 亮黄 8320	1G
喹吖啶酮红紫 19	1H
Arospere F138 炭黑	1I

[0069] 显微照片展示剪切过程在用颜料改性填料方面是有效的，并且干共混方法对有机颜料、无机颜料和炭黑颜料起作用。

[0070] 然后，使干共混颜料改性的填料的八个样品中的每一个在甲基丙烯酸甲酯中经受洗涤以确保制造过程中颜料改性的持久性。具体地，将测试设计成确定颜料是否与填料脱离，并造成由掺入改性填料的液体预聚物制成的物体形成色斑。在每一种情况下，将 10.0g 改性填料置于 40mL 玻璃小瓶中。向该玻璃小瓶中加入 30.0g 甲基丙烯酸甲酯。将所述小瓶封端并置于手动摇动器台上四小时。将完全悬浮的混合物浇铸到浅铝盘中。使大量甲基丙烯酸甲酯蒸发。此后，将样品置于 45℃ 下的干燥烘箱中一小时。烘箱温度每小时增加 ~10℃ 并持续四小时。总干燥时间为 6 小时。目视检查确认，对于全部的八个样品而言，颜料均保留在填料上。显微照片示出颜料由缔合保持，所述缔合足够强以耐受后续加工，尤其是在极性液体介质中悬浮和混合。采集三个干燥样品的 SEM 显微照片：

[0071]

样品	附图标号	
	初始样品	洗涤、浇铸并干燥的样品
用氧化铁黄 1888D 改性的 ATH	2A	2B
用 Arosperse F138 炭黑改性的 ATH	2C	2D
用喹吖啶酮紫红 19 改性的 ATH	2E	2F

[0072] 实例 2[0073] 经由摇动用氧化铁黑改性 ATH

[0074] 在一加仑油漆罐中装入 1,500g ATH 和 714.3g Bayferrox 318NM(氧化铁黑)。将容器密封,然后在 Red Devil 单臂油漆摇动器上摇动 30 分钟,此时组分看起来是均匀共混的。通过 SEM 分析样品(图 3C)。显微照片示出相对小的氧化铁黑颗粒存在于相对大的 ATH 颗粒的表面上。这展示摇动法在用功能性颗粒改性填料方面是有效的。

[0075] 实例 3[0076] 经由摇动用氧化铁黑改性石英

[0077] 在一加仑油漆罐中装入 217.5g 的 Blackburn 84 目石英和 32.5g 的 Bayferrox 318NM(氧化铁黑)。将容器密封,然后在 Red Devil 单臂油漆摇动器上摇动 30 分钟,此时组分看起来是均匀共混的。由 SEM 分析样品(图 4B)连同未改性的石英样品(图 4A)。显微照片示出存在均匀分布在大石英颗粒表面上的相对小的氧化铁黑颗粒,这表示均匀的共混物。

[0078] 使改性的样品经受实例 1 的甲基丙烯酸甲酯洗涤程序。采集经洗涤、浇铸和干燥的样品的 SEM 显微照片(图 4C)。显微照片示出颜料改性由缔合保持,所述缔合足够强以耐受后续加工,尤其是在极性液体介质中悬浮和混合。

[0079] 实例 4[0080] 经由摇动用氧化铁黑改性卜特兰水泥

[0081] 在一加仑油漆罐中装入 1,224g 卜特兰水泥(Quikrete)和 576g 氧化铁黑(Bayferrox 318)。将容器密封,然后在 Red Devil 单臂油漆摇动器上摇动 60 分钟。样品为细小的自由流动的均匀深黑色粉末。由 SEM 分析示出在水泥的表面上存在小氧化铁颗粒(参见图 5(未改性水泥)对图 6(用氧化铁黑改性的水泥))。

[0082] 这展示可使用本文所述的方法用功能性颗粒改性无机化合物的混合物,如卜特兰水泥。

[0083] 实例 5[0084] 经由摇动用炭黑改性氧化铝

[0085] 在一加仑油漆罐中装入 1,757.5g 氧化铝(C-1,87 微米, Rio Tinto Alcan)和 42.5g Arosperse F138 炭黑。将容器密封,然后在 Red Devil 单臂油漆摇动器上摇动 60 分钟。样品为细小的自由流动的均匀深黑色粉末。通过 SEM 分析示出在氧化铝的表面上存在小炭黑颗粒(参见图 7(未改性的氧化铝)对图 8(用炭黑改性的氧化铝))。

[0086] 这进一步展示可使用本文所述的方法用功能性颗粒改性金属氧化物填料。

[0087] 实例 6

[0088] 经由摇动用炭黑改性碳化硅

[0089] 在一加仑油漆罐中装入 1,757.5g 碳化硅（黑色碳化硅颗粒,80 微米,碳化硅制品）和 42.5g Arosperse F138 炭黑。将容器密封,然后在 Red Devil 单臂油漆摇动器上摇动 60 分钟。样品为细小的自由流动的均匀深黑色粉末。通过 SEM 分析示出在碳化硅的表面上存在小颗粒（参见图 9（未改性的碳化硅）对图 10（用炭黑改性的碳化硅））。

[0090] 这展示可使用本文所述的方法用功能性颗粒改性碳化物化合物。

[0091] 实例 7

[0092] 经由摇动和后续加工用炭黑改性 ATH

[0093] 在一加仑油漆罐中装入 1,500g ATH 和 36.3g Arosperse F138（炭黑）。将容器密封,然后在 Red Devil 单臂油漆摇动器上摇动 30 分钟以形成干共混改性填料。通过 SEM 分析改性填料的样品（图 11C）。显微照片示出存在均匀分布在相对大 ATH 颗粒的表面的上的相对小炭黑颗粒。

[0094] 第一测试样品通过在一夸脱容器中将上述混合物的第一 125g 样品与 125g 未改性的 ATH 混合,并将其在 Red Devil 单臂油漆摇动器中干共混 30 分钟以形成干共混改性填料来制备。第二样品通过在一夸脱容器中将上述混合物的第二 125g 样品与 125g 煅烧的 ATH 混合,并将其在 Red Devil 单臂油漆摇动器中干共混 30 分钟以形成干共混改性填料来制备。煅烧的 ATH 通过将 ATH 加热至 800℃并持续 24 小时以除去水合的全部三个水分子来制备。两个样品均通过 SEM 分析。包含与等重量未改性 ATH 干共混的炭黑改性 ATH 的第一样品的显微照片（图 11D）示出在所有 ATH 颗粒上的炭黑颗粒的均匀涂层,类似于图 11C 中所示。然而,包含与等重量煅烧的 ATHATH 干共混的炭黑改性 ATH 的第二样品的显微照片（图 11E）示出具有不同表面形貌的颗粒的混合物,一些表现出刚性几何形状和尖锐边缘（图 11F）,另一些表现出相对平滑的边缘（图 11G）。前者为煅烧的 ATH 的未改性颗粒,后者为完整的 ATH 的改性颗粒。这示出当经受干共混时,存在于干共混 ATH 表面上的炭黑颗粒可在未改性 ATH 颗粒之间再分配。然而,当炭黑着色的 ATH 颗粒与煅烧的 ATH 混合并干共混时,炭黑颗粒保留在干共混颜料改性 ATH 的表面上,并且不在煅烧的 ATH 之间再分配。因此,参与典型的聚合物加工的力具有的能量不足以使颜料在具有截然不同的表面化学的填料之间再分配。颜料在干共混期间将保留在被其改性的填料上。这展示干共混颜料改性的填料将耐受加工力。

[0095] 实例 8

[0096] 经由摇动用喹吡啶酮紫红改性 ATH,并且使用改性的填料形成填充的丙烯酸复合材料

[0097] 在一加仑油漆罐中装入 1,500g ATH(Alcan WH-311) 和 24.20g 喹吡啶酮紫红 19(Lansco Colors)。将容器密封,然后在 Red Devil 单臂油漆摇动器上摇动 30 分钟以形成第一批料。将该程序再次重复已形成第二批料。将第一批料和第二批料混合已形成干共混填料的测试批料。

[0098] 实验测试块（测试块 8A）由液体预聚物混合物在室温下共混制备,所述液体预聚物混合物由 87.0g 甲基丙烯酸甲酯 (MMA)、260.9g 24 重量%丙烯酸聚合物溶液（分子量约 30kg/mol 的聚甲基丙烯酸甲酯溶于 MMA 中的溶液）、4.3g 三羟甲基丙烷三（甲基丙烯酸酯）、10.0g 叔丁基过氧马来酸 (PMA-25,Arkema)、0.7g Zelec PH 不饱和磷酸酯 (Stepan

Co.) 以及 1.5g AOT-S(Cytec) 组成。在用气动斜桨涡轮以 300rrpm 的转速搅拌拌时,经过一分钟加入 630.0g 上述干共混喹吡啶酮紫红改性的 ATH 填料。混合持续另外的两分钟。将所得的混合物转移到封闭的容器中,其中经过两分钟时间段在真空 (24inHg) 中除去溶解的气体,同时以 1,000rpm 的转速搅拌。在真空下蒸馏时,经由注射器穿过橡胶隔膜加入 4.2g 氢氧化钙悬浮液 (在溶剂中 45 重量%)。此后,紧接着加入 1.6g 双巯基乙酸乙二醇酯 (GDMA)。在混合 30 秒之后,释放真空并将混合物倾注到带膜衬里的浇铸腔中,所述浇铸腔被预加热至 35℃。然后将膜置于浇铸物的背面上,将绝缘覆盖件置于顶部上。混合物在 15 分钟内固化。在使所得的块冷却至室温之后,将其在转筒磨砂机中粗加工,然后用逐步变细粒度的砂纸打磨,最后用 4000 粒度打磨,以形成测试块 8A。

[0099] 经液体分散着色的填充聚合物材料的对照测试块 (测试块 8B) 由以如上所述相同方式制备的液体预聚物混合物制备。在用气动斜桨涡轮以 300rrpm 的转速搅拌拌时,经过一分钟加入 620.0g 未改性的 ATH(Alcan WH-311)。混合持续另外的两分钟。此后,经过一分钟向搅拌的混合物中加入 10.0g 喹吡啶酮紫红 19(Lansco Color)。再次持续混合另外的两分钟。将所得的混合物转移到封闭的容器中,其中经过两分钟的时间段在真空 (24inHg) 中除去溶解的气体,同时以 1,000rpm 的转速搅拌。在真空下蒸馏时,经由注射器穿过橡胶隔膜加入 4.2g 氢氧化钙悬浮液 (在溶剂中 45 重量%)。此后,紧接着添加 1.6g 双巯基乙酸乙二醇酯 (GDMA)。在混合 30 秒之后,释放真空并将混合物倾注到带膜衬里的浇铸腔中,所述浇铸腔被预加热至 35℃。然后将膜置于浇铸物的背面上,将绝缘覆盖件置于顶部上。混合物在 15 分钟内固化。在使所得的块冷却至室温之后,将其在转筒磨砂机中粗加工,然后用逐步变细粒度的砂纸打磨,最后用 4000 粒度打磨,以形成测试块 8B。

[0100] 使用 Hunter Miniscan 分光光度计测量两个测试块的颜色。L,a,b 色彩空间用于描述颜色测量,其中“L”值是明度的量度 (低“L”为暗,高“L”为亮),“a”值表示红 / 绿轴 (负“a”为向绿色调,正“a”为向红色调),并且“b”值表示黄 / 蓝轴 (负“b”为向蓝色调,正“b”为向黄色调)。两个样品 (或单个样品在物理测试之前和之后) 之间的颜色差可表示为每个颜色轴的变化: ΔL 、 Δa 和 Δb 。另选地,可计算三个 Δ 值的均方根平均值以给出总颜色差 ΔE 。如表 1 中所示,虽然等量负载颜料,但复合材料的颜色具有显著的差异。具体地,测试块 8B 的复合材料的 L 值比测试块 8A 的 L 值高 (亮) 两个单元。这表示颜料的着色力的差异,从而表示 5B 中颜料颗粒的较差分散性。

[0101] 表 1: Lab 色值

[0102]

	L	a	b
测试块 8A (干共混)	31.15	28.02	8.23
测试块 8B (液体分散)	33.22	31.25	8.92

[0103] 实例 9

[0104] 通过摇动用炭黑改性 ATH, 并使用改性的填料形成填充的丙烯酸复合材料

[0105] 在一加仑油漆罐中装入 1,500g ATH(Alcan WH-311) 和 36.3g Arosperse F138 炭黑 (Evonik)。将容器密封,然后在 Red Devil 单臂油漆摇动器上摇动 30 分钟,以形成改性填料的第一批料。将该程序再次重复,将所得的改性填料的批料与第一批料混合以形成干共混填料的总批料。

[0106] 实验测试块（测试块 9A）由液体预聚物混合物在室温下共混制备，所述液体预聚物混合物由 85.8g 甲基丙烯酸甲酯（MMA）、257.3g 的 24 重量%丙烯酸聚合物溶液（分子量约 30kg/mol 的聚甲基丙烯酸甲酯溶于 MMA 中的溶液）、4.2g 三羟甲基丙烷三（甲基丙烯酸酯）、9.9g 叔丁基过氧马来酸（PMA-25, Arkema）、0.7g Zelec PH 不饱和磷酸酯（Stepan Co.）以及 1.5g AOT-S（Cytec）组成。在用气动斜桨涡轮以 300rrpm 的转速搅拌时，经过一分钟加入 635.0g 上述炭黑改性的 ATH。混合持续另外的两分钟。此时测量 Brookfield 粘度（RV-DV-II, S-72 叶片主轴，21-22℃）并示于图 12 中。然后将混合物转移到封闭的容器中，其中经过两分钟的时间段在真空（24inHg）中除去溶解的气体，同时以 1,000rpm 的转速搅拌。在真空下蒸馏时，经由注射器穿过橡胶隔膜加入 4.1g 氢氧化钙悬浮液（45 重量%溶剂）。此后，紧接着添加 1.6g 双巯基乙酸乙二醇酯（GDMA）。在混合 30 秒之后，释放真空并将混合物倾注到带膜衬里的浇铸腔中，所述浇铸腔被预加热至 35℃。然后将膜置于浇铸物的背面上，将绝缘覆盖件置于顶部上。混合物在 15 分钟内固化。在使所得的块冷却至室温之后，将其在转筒磨砂机中粗加工，然后用逐步变细粒度的砂纸打磨，最后用 240 粒度打磨，以形成测试块 9A，用于干共混填料着色的填充聚合物材料。

[0107] 对照测试块（测试块 9B）由以如上所述相同方式制备的液体预聚物混合物制备。在用气动斜桨涡轮以 300rrpm 的转速搅拌时，经过一分钟加入 620.0g 未改性的 ATH（Alcan WH-311）。混合持续另外的两分钟。此后，经过一分钟将 15.0g Arosperse F138 加入搅拌的混合物中。再次持续混合另外的两分钟。此时测量 Brookfield 粘度（RV-DV-II, S-72 叶片主轴，21-22℃）并示于图 12 中。然后将混合物转移到封闭的容器中，其中经过两分钟的时间段在真空（24inHg）中除去溶解的气体，同时以 1,000rpm 的转速搅拌。在真空下蒸馏时，经由注射器穿过橡胶隔膜加入 4.1g 氢氧化钙悬浮液（45 重量%溶剂）。此后，紧接着添加 1.6g 双巯基乙酸乙二醇酯（GDMA）。在混合 30 秒之后，释放真空并将混合物倾注到带膜衬里的浇铸腔中，所述浇铸腔被预加热至 35℃。然后将膜置于浇铸物的背面上，将绝缘覆盖件置于顶部上。混合物在 15 分钟内固化。在使所得的块冷却至室温之后，将其在转筒磨砂机中粗加工，然后用逐步变细粒度的砂纸打磨，最后用 240 粒度打磨，以形成测试块 9B，其中颜料直接加入液体预聚物混合物中的填充聚合物材料。

[0108] 对于两个测试块而言，液体预聚物混合物对气动斜桨涡轮转速的曲线图在图 12 中给出。与测试块 9A 的共混物相比，测试块 9B 的混合物（其中炭黑直接填入批料中）表现出在所有转速下的较高粘度，并且还表现出显著的剪切致稀性能。

[0109] 测试块 9A 具有高视觉质量，表现出均匀的黑色外观。测试块 9B 具有较差的视觉质量，表现出在块的所有表面上可见的黑点。根据目视检测，所述黑点被确定为附聚的颜料。

[0110] 使用 Hunter Miniscan 分光光度计测量两个测试块的颜色。如表 2 中所示，尽管颜料的加载相同，但存在显著的复合材料的 L 色差值。测试块 9B 的 L 值比测试块 9A 的 L 值亮 1.13 个单元，再次指示将颜料直接加入含 ATH- 混合物中导致颜料的较差分散性，从而导致较低的着色力。

[0111] 表 2 :Lab 色值

[0112]

	L	a	b
测试块 9A 的复合材料	24.90	-0.25	-1.63
测试块 9B 的复合材料	26.03	-0.37	-2.00

[0113] 这展示与传统的直接加入液体预聚物混合物中相比,干共混提供用于以实现增强的颜色特性的方式将功能性颗粒(诸如颜料)引入液体预聚物混合物中的方法。

[0114] 其还展示相比于通过在与液体预聚物混合之前,通过首先将其干共混而将颜料结合至填料从而将颜料加入填充的预聚物混合物中,将颜料直接加入液体预聚物中导致附聚物形成,并降低颜料的着色力。

[0115] 其还展示通过在与液体预聚物混合之前,首先通过将其干共混而将颜料结合到填料,从而将颜料加入填充的预聚物混合物中导致混合物粘度的显著减小。预聚物的粘度减小对于为了由所述预聚物形成物体所需的制造工艺具有有益效果。

[0116] 实例 10

[0117] 使用具有切碎机的商业规模卧式犁搅拌器用炭黑改性 ARH,并使用改性的填料形成填充的丙烯酸复合材料

[0118] 在配备有 4-叶倒圣诞树形切碎机(4 英寸、6 英寸、7 英寸、7 英寸)的 130-L Littleford Day 卧式犁搅拌器(型号 FM-130)中,装入 172.5lbs 的 ATH(Alcan WH-311)和 4.13lbs 的 Arosperse F-138 炭黑(Evonik)。搅拌器以 155rpm 的犁速度和 3,400rpm 的切碎机速度运行。5 分钟之后取出混合物的样品。样品为细小的自由流动的均匀黑色粉末。通过 SEM 分析示出在 ATH 的表面上存在炭黑,相当于对于使用小规模方法如摇动所生成的材料所描述的。

[0119] 使用 Malvern Mastersizer 2000,通过光散射使样品经受粒度分析。在偏磷酸钠作为分散剂的情况下,在水中测量样品。粒度分布(PSD)示于图 13 中。其几乎覆盖图 14 中所描绘的未改性 ATH 的 PSD。相比之下,通过将 ATH 和炭黑混合(按重量计,1:1),然后轻轻地手动混合而制成的样品产生具有双峰和宽 PSD 的样品(图 15)。可以预知,由本文所述的方法制成的功能性颗粒改性的填料产生单个单峰 PSD 曲线,然而相同两种组分的简单混合物产生宽的双峰 PSD 曲线。

[0120] 样品用于浇铸实验测试块(测试块 10-A)。这由液体预聚物混合物在室温下共混制备,所述液体预聚物混合物由 83.4g 甲基丙烯酸甲酯(MMA)、264.00g 24 重量%丙烯酸聚合物溶液(分子量约 30kg/mol 的聚甲基丙烯酸甲酯溶于 MMA 中的溶液)、4.26g 三羟甲基丙烷三(甲基丙烯酸)酯、7.10g 叔丁基过氧马来酸(PMA-25,Arkema)、0.68g Zelec PH 不饱和磷酸酯(Stepan Co.)以及 1.50g AOT-S(Cyttec)组成。在用气动斜桨涡轮以 300rrpm 的转速搅拌时,经过一分钟加入 635.0g 上述炭黑改性的 ATH。混合持续另外的两分钟。然后将混合物转移到封闭的容器中,其中经过两分钟的时间段在真空(24inHg)中除去溶解的气体,同时以 1,000rpm 的转速搅拌。在真空下蒸馏时,经由注射器穿过橡胶隔膜加入 2.98g 氢氧化钙悬浮液(在溶剂中 45 重量%)。此后,紧接着添加 1.11g 双巯基乙酸乙二醇酯(GDMA)。在混合 30 秒之后,释放真空并将混合物倾注到带膜衬里的浇铸腔中,所述浇铸腔被预加热至 35℃。然后将膜置于浇铸物的背面上,将绝缘覆盖件置于顶部上。混合物在 15 分钟内固化。在使所得的块冷却至室温之后,将其在转筒磨砂机中粗加工,然后用逐步变细粒度的砂纸打磨,最后用 500 粒度打磨,以形成测试块 10-A,用于干共混填料着色的填

充聚合物材料。测试块具有高质量,表现出均匀的着色并且没有可视缺陷。

[0121] 这展示卧式犁搅拌器是用功能性颗粒改性填料的有效机器。

[0122] 实例 11

[0123] 使用商业规模的立式高强度搅拌器用炭黑改性 ATH

[0124] 在 180-L Littleford Day 立式高强度搅拌器(型号 W-180)中装入 200lbs ATH(Alcan WH-311)和 4.92lbs Arosperse F-138 炭黑(Evonik)。搅拌器以 900rpm 的犁速度运行。5 分钟之后取出混合物的样品。样品为细小的自由流动的统一黑色粉末。

[0125] 使用与实例 10 中所述相同的技术对样品经受粒度分析。PSD 描绘于图 16 中。曲线相对窄并且是单峰的指示,通过用功能性颗粒(炭黑)改性填料(ATH)生成单一颗粒物质。

[0126] 样品用于浇铸实验测试块(测试块 11-A)。使用与实例 10 中所述相同的配方、浇铸程序、和块加工程序。测试块具有高质量,表现出均匀的着色并且没有可视缺陷。

[0127] 这展示立式高强度搅拌器是用功能性颗粒改性填料的有效机器。

[0128] 实例 12

[0129] 使用 EIRICH 搅拌器用炭黑改性 ATH

[0130] 在配备有星形转子的 EIRICH 搅拌器(RV02E)中装入用 52.7kg ATH(Alcan WH-311)和 1.3kg Arosperse F-138 炭黑(Evonik)。搅拌器在 30m/s 的搅拌器端速度和 37rpm 的盘转速下进行。5 分钟之后取出混合物的样品。样品为细小的自由流动的统一黑色粉末。

[0131] 使用与实例 10 中所述相同的技术使样品经受粒度分析。PSD 描绘于图 17 中。曲线相对窄并且是单峰的指示,通过用功能性颗粒(炭黑)改性填料(ATH)生成单一颗粒物质。

[0132] 样品用于浇铸实验测试块(测试块 12-A)。使用与实例 10 中所述相同的配方、浇铸程序、和块加工程序。测试块具有高质量,表现出均匀的着色并且没有可视缺陷。

[0133] 这展示 EIRICH 型搅拌器是用功能性颗粒改性填料的有效机器。

[0134] 实例 13

[0135] 通过摇动同时用炭黑、氧化铁红和氧化铁黄改性 ATH,并使用改性的填料形成填充的丙烯酸复合材料

[0136] 在一加仑油漆罐中装入 1,758.42g ATH(Alcan WH-311)和 9.54g Arosperse F138 炭黑(Evonik)、16.02g 氧化铁红(Rockwood, Kroma Red, R03097)和 16.02g 氧化铁黄(Rockwood, Ultra Yellow, YL01888D)。将容器密封,然后在 Red Devil 单臂油漆摇动器上摇动 60 分钟。样品为细小的自由流动的统一深棕色粉末。由 SEM 分析示出在 ATH 的表面上存在多个颗粒(参见图 1A(未改性的 ATH)对图 18(用炭黑、氧化铁红和氧化铁黄改性的 ATH))。

[0137] 实验测试块(测试块 13-A)由液体预聚物混合物在室温下共混制备,所述液体预聚物混合物由 83.4g 甲基丙烯酸甲酯(MMA)、264.00g 24 重量%丙烯酸聚合物溶液(分子量约 30kg/mol 的聚甲基丙烯酸甲酯溶于 MMA 中的溶液)、4.26g 三羟甲基丙烷三(甲基丙烯酸酯)、7.10g 叔丁基过氧马来酸(PMA-25, Arkema)、0.68g Zelec PH 不饱和磷酸酯(Stapan Co.)以及 1.50g AOT-S(Cytec)组成。在用气动斜桨涡轮以 300rpm 的转速搅拌时,经过一

分钟加入 635.0g 上述改性的 ATH。混合持续另外的两分钟。然后将混合物转移到封闭的容器中,其中经过两分钟的时间段在真空 (24inHg) 中除去溶解的气体,同时以 1,000rpm 的转速搅拌。在真空下蒸馏时,经由注射器穿过橡胶隔膜加入 2.98g 氢氧化钙悬浮液 (45 重量%溶剂)。此后,紧接着加入 1.11g 双巯基乙酸乙二醇酯 (GDMA)。在混合 30 秒之后,释放真空并将混合物倾注到带膜衬里的浇铸腔中,所述浇铸腔被预加热至 35℃。然后将膜置于浇铸物的背面上,将绝缘覆盖件置于顶部上。混合物在 15 分钟内固化。在使所得的块冷却至室温之后,将其在转筒磨砂机中粗加工,然后用逐步变细粒度的砂纸打磨,最后用 500 粒度打磨,以形成测试块 13-A,用干共混填料着色的填充聚合物材料。测试块具有高质量,表现出均匀的着色并且没有可视缺陷。

[0138] 这展示可使用本文所述的方法用多个功能性颗粒一步改性填料。

[0139] 实例 14

[0140] 经由摇动用偶氮 / 锆盐颜料改性 ATH, 并且使用改性的填料形成填充的丙烯酸复合材料

[0141] 在一加仑油漆罐中装入 1,746.00g ATH(Alcan WH-311) 和 54.00g Graphtol Fire Red 3RLP(Clariant)。将容器密封并且然后在 Red Devil 单臂油漆摇动器上摇动 60 分钟。样品为自由流动的均匀亮红 / 橙粉末。通过 SEM 分析示出在 ATH 的表面上存在小颜料颗粒 (参见图 1A(未改性 ATH) 对图 19(用 Graphtol Fire Red 改性的 ATH))。

[0142] 样品用于浇铸实验测试块 (测试块 14-A)。使用与实例 13 中所述相同的配方、浇铸程序和块加工程序,不同的是用在该实例中制备的改性 ATH 取代。测试块具有高质量,表现出均匀的着色并且没有可视缺陷。

[0143] 这展示可使用本文所述的方法,用描述成偶氮化合物的金属盐的颜料来改性填料。

[0144] 实例 15

[0145] 通过摇动用二氧化钛改性 ATH, 并使用改性的填料形成填充的丙烯酸复合材料

[0146] 在一加仑油漆罐中装入 1,746.00g ATH(Alcan WH-311) 和 54.00g 二氧化钛 (TiPure R960, DuPont)。将容器密封,然后在 Red Devil 单臂油漆摇动器上摇动 60 分钟。样品为细小的自由流动的均匀白色粉末。通过 SEM 分析示出在 ATH 的表面上存在小二氧化钛颗粒 (参见图 1A(未改性 ATH) 对图 20(用二氧化钛改性的 ATH))。

[0147] 样品用于浇铸实验测试块 (测试块 15-A)。使用与实例 13 中所述相同的配方、浇铸程序和块加工程序,不同的是用在该实例中制备的改性 ATH 取代。测试块具有高质量,表现出均匀的着色并且没有可视缺陷。

[0148] 这展示可使用本文所述的方法用二氧化钛改性填料。

[0149] 实例 16

[0150] 经由摇动用热解法二氧化硅 (0.2-0.3 微米) 改性 ATH, 并且使用改性的填料形成填充的丙烯酸复合材料

[0151] 在一加仑油漆罐中装入 1,757.5g ATH(Alcan WH-311) 和 42.5g 热解法二氧化硅 (0.2-0.3 微米,Aldrich)。将容器密封,然后在 Red Devil 单臂油漆摇动器上摇动 60 分钟。样品为细小的自由流动的均匀白色粉末。通过 SEM 分析示出在 ATH 的表面上存在小二氧化硅颗粒 (参见图 1A(未改性 ATH) 对图 21(用 0.2-0.3 微米热解法二氧化硅改性的 ATH))。

[0152] 样品用于浇铸实验测试块（测试块 16-A）。使用与实例 13 中所述相同的配方、浇铸程序和块加工程序，不同的是用在该实例中制备的改性 ATH 取代。测试块具有高质量，表现出均匀的着色并且没有可视缺陷。

[0153] 这展示可使用本文所述的方法，用无定形二氧化硅颗粒化合物改性填料。

[0154] 实例 17

[0155] 经由摇动用热解法二氧化硅（0.007 微米）改性 ATH，并且使用改性的填料形成填充的丙烯酸复合材料

[0156] 完全重复实例 16 中所述的用于填料改性和形成填充丙烯酸类复合材料的程序，不同的是将粒度 0.007 微米（Aldrich）的热解法二氧化硅用作功能性颗粒。通过 SEM 分析再次示出在 ATH 的表面上存在小二氧化硅颗粒（参见图 1A（未改性 ATH）对图 22（用 0.007 微米热解法二氧化硅改性的 ATH））。

[0157] 实例 18

[0158] 通过摇动用滑石粉改性 ATH，并使用改性的填料形成填充的丙烯酸复合材料

[0159] 在一加仑油漆罐中装入 1,757.5g ATH(Alcan WH-311) 和 42.5g 滑石粉（由光散射 (ReactAmine Technology) 测量的 $D_{50}=10$ 微米）。将容器密封，然后在 Red Devil 单臂油漆摇动器上摇动 60 分钟。样品为细小的自由流动的均匀白色粉末。

[0160] 样品用于浇铸实验测试块（测试块 18-A）。使用与实例 13 中所述相同的配方、浇铸程序和块加工程序，不同的是用在该实例中制备的改性 ATH 取代。测试块具有高质量，表现出均匀的着色并且没有可视缺陷。

[0161] 这展示可使用本文所述的方法用功能性片形颗粒改性填料。

[0162] 实例 19

[0163] 通过摇动用 Tinuvin 328 改性 ATH，并使用改性的填料形成填充的丙烯酸复合材料

[0164] 在一加仑油漆罐中装入 1,757.5g ATH(Alcan WH-311) 和 42.5g Tinuvin 328(BASF)。将容器密封，然后在 Red Devil 单臂油漆摇动器上摇动 60 分钟。样品为细小的自由流动的均匀白色粉末。

[0165] 样品用于浇铸实验测试块（测试块 19-A）。使用与实例 13 中所述相同的配方、浇铸程序和块加工程序，不同的是用在该实例中制备的 ATH 取代。测试块具有高质量，表现出均匀的着色并且没有可视缺陷。

[0166] 这展示可使用本文所述的方法，用结晶小有机分子改性填料。

[0167] 实例 20

[0168] 通过摇动用 FEP 粉末改性 ATH，并使用改性的填料形成填充的丙烯酸复合材料

[0169] 在一加仑油漆罐中装入 1,757.5g ATH(Alcan WH-311) 和 42.5g 氟化乙丙烯共聚物粉末 (FEP, DuPont)。将容器密封，然后在 Red Devil 单臂油漆摇动器上摇动 60 分钟。样品为细小的自由流动的均匀白色粉末。

[0170] 样品用于浇铸实验测试块（测试块 20-A）。使用与实例 13 中所述相同的配方、浇铸程序和块加工程序，不同的是用在该实例中制备的改性 ATH 取代。测试块具有高质量，表现出均匀的着色并且没有可视缺陷。

[0171] 这展示可使用本文所述的方法用半结晶聚合物颗粒改性填料。

[0172] 实例 21

[0173] 通过摇动用 PFA 粉末改性 ATH, 并使用改性的填料形成填充的丙烯酸复合材料

[0174] 在一加仑油漆罐中装入 1,757.5g ATH(Alcan WH-311) 和 42.5g 全氟烷氧基聚合物粉末 (PFA, DuPont)。将容器密封, 然后在 Red Devil 单臂油漆摇动器上摇动 60 分钟。样品为细小的自由流动的均匀白色粉末。

[0175] 样品用于浇铸实验测试块 (测试块 21-A)。使用与实例 13 中所述相同的配方、浇铸程序和块加工程序, 不同的是用在该实例中制备的改性 ATH 取代。测试块具有高质量, 表现出均匀的着色并且没有可视缺陷。

[0176] 这再次展示可使用本文所述的方法用半结晶聚合物颗粒改性填料。

[0177] 比较例 1

[0178] 针对下文所述的实例 22 和实例 23 制备的实验样品, 制备用于对比分析的对照样品。对照样品是商业上出售的 ATH- 填充的丙烯酸固体表面材料 (Corian[®], 购自 DuPont) 复合材料片, 其具有高度饱和的黑色。材料用含量为 0.058 重量% 的炭黑着色。经由本领域技术人员已知的一般组合物分散体, 将炭黑引入液体预聚物混合物中。对照样品与实验样品同样进行磨砂, 如下文实例 22 中所述。在测量对照样品的色值之后 (表 7), 将其锯成十个测试块, 对比测试块 1A、1B、1C、1D、1E、1F、1G、1H、1I 和 1J。对照样品提供由传统液体分散体着色的填充聚合物材料相对于通过在掺入液体预聚物混合物中之前将颜料和填料干共混来着色的填充聚合物材料的比较结果, 并且另外与掺入液体预聚物混合物之前染色的填料的比较结果。

[0179] 实例 22

[0180] 实验性规模浇铸包含用 0.094 重量% 炭黑改性的 ATH 的填充丙烯酸组合物

[0181] 经由如实例 3 所述的摇动通过干共混制成用低含量 (0.094 重量%) Arosperse F138 炭黑改性的 ATH 的批料, 以制备干共混炭黑改性的 ATH。

[0182] 使用船用螺旋桨 / 斜桨涡轮叶轮在带衬里的 10 加仑钢制容器中在室温下将液体预聚物混合物共混, 所述液体预聚物混合物由 2.5kg 甲基丙烯酸甲酯 (MMA)、10.1kg 的 24 重量% 丙烯酸聚合物溶液 (分子量约 30kg/mol 的聚甲基丙烯酸甲酯溶于 MMA 中的溶液)、152.8g 三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯、280.2g 叔丁基过氧马来酸 (PMA-25, Arkema)、23.8g Zelec PH 不饱和磷酸酯 (Stepan Co.) 以及 52.5g AOT-S (Cytec) 组成。在以 300rpm 的转速搅拌时, 经过一分钟加入 21.7kg 上述干共混炭黑改性的 ATH。共混持续另外的两分钟。然后将混合物转移到封闭的容器中, 其中经过两分钟的时间段在真空 (24inHg) 中除去溶解的气体, 同时以 500rpm 的转速搅拌。在真空下蒸馏时, 经由注射器穿过橡胶隔膜加入 117.7g 氢氧化钙悬浮液 (45 重量% 溶剂)。此后, 紧接着加入 44.0g 双巯基乙酸乙二醇酯 (GDMA)。在混合 30 秒之后, 释放真空并将液体预聚物混合物倾注到带膜衬里的浇铸腔中。然后将膜置于浇铸物的背面上, 将绝缘覆盖件置于顶部上。混合物在 15 分钟内固化。在使所得的片材冷却至室温之后, 将其在转筒磨砂机中粗加工, 然后依次用逐步变细粒度的砂纸打磨, 最后用 240 粒度打磨, 以形成低含量干共混实验样品。具有干共混在填料上的低含量颜料的实验样品具有高视觉质量, 表现出在整个样本上的均匀着色, 不具有瑕疵或其它缺陷。

[0183] 颜色测量使用 Hunter Miniscan 分光光度计由低含量实验样品进行 (表 3)。具有通过标准液体分散引入的炭黑的对照样品的颜色与使用干共混炭黑改性的 ATH 制成的低

含量实验样品的颜色大致相同。

[0184] 表 3:初始色值

[0185]

	L	a	b
对照样品	27.07	-0.53	-2.48
低含量实验样品	26.91	-0.61	-2.68

[0186] 然后,将低含量实验样品锯成三片以形成测试块 22A、22B 和 22C。

[0187] 通过浸入 72℃水中 16 小时,对测试块 22A 和使比测试块 1A 接受水冲测试。在测试之前和之后对每个样品进行颜色测量,并计算 ΔE 值(表 4)。数据示出比较测试块 1A 具有比对于测试块 22A 所观察到的显著更大的由于水冲而造成的变白。这展示干共混填料提供着色的填充聚合物材料,其具有对由于水冲而变白的改善的抗性。

[0188] 表 4:水冲测试后计算的颜色变化。

[0189]

	ΔE
对比测试块 1A	5.75
测试块 22A	1.18

[0190] 使对比测试块 1B 和测试块 22B 接受热弯曲测试。在双台板烘箱中将两个样品加热至 160℃。此后,将其置于具有 3 英寸半径的弯曲形状之上。使样品在真空压机中完全冷却。在测试之前和之后读取每个样品的中心区域的颜色。在下表 5 中提供的结果示出与比较测试块 1B 相比,测试块 22B 的显著更小的颜色变化。这展示干共混填料提供着色的填充聚合物材料,其具有对由于热弯曲而变白的改善的抗性。

[0191] 表 5:热弯曲后计算的颜色变化

[0192]

	ΔE
对比测试块 1B	2.70
测试块 22B	0.64

[0193] 实例 23

[0194] 实验性规模浇铸包含与 2.36 重量%炭黑干共混的 ATH 的填充丙烯酸组合物

[0195] 经由如实例 3 所述的摇动通过干共混制成用高含量(2.36 重量%)Arosperse F138 炭黑改性的 ATH 批料,以制备干共混炭黑改性的 ATH。

[0196] 使用船用螺旋桨/斜桨涡轮叶轮在带衬里的 10 加仑钢制容器中将液体预混物共混,所述液体预混物由 2.4kg 甲基丙烯酸甲酯(MMA)、9.7kg 24 重量%丙烯酸聚合物溶液(分子量约 30kg/mol 的聚甲基丙烯酸甲酯溶于 MMA 中的溶液)、147.0g 三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯、269.5g 叔丁基过氧马来酸(PMA-25,Arkema)、23.8g Zelec PH 不饱和磷酸酯(Stepan Co.)以及 52.5g AOT-S(Cytec)组成。在以 300rrpm 的转速搅拌时,经过一分钟加入 22.2kg 上述炭黑改性的 ATH。混合持续另外的两分钟。然后将混合物转移到封闭的容器中,其中经过两分钟的时间段在真空(24inHg)中除去溶解的气体,同时以 500rpm 的转速搅拌。在真空下蒸馏时,经由注射器穿过橡胶隔膜加入 113.2g 氢氧化钙悬浮液(在溶剂中 45 重量%)。此后,紧接着加入 42.3g 双巯基乙酸乙二醇酯(GDMA)。在混合 30 秒

之后,释放真空并将混合物倾注到带膜衬里的浇铸腔中。然后将膜置于浇铸物的背面上,将绝缘覆盖件置于顶部上。混合物在 15 分钟内固化。在使所得的片材冷却至室温之后,将其在转筒磨砂机中粗加工,然后用逐步变细粒度的砂纸打磨,最后用 240 粒度打磨,以形成高含量实验样品。具有干共混在填料上的高含量颜料的实验样品具有高视觉质量,表现出在整个样本上的均匀着色,不具有瑕疵或其它缺陷。

[0197] 使用 Hunter Miniscan 分光光度计进行颜色测量(表 6)。高含量实验样品的颜色显著深于比较例 I 中制成的对照样品的颜色。

[0198] 表 6:初始色值

[0199]

	L	a	b
对照样品	27.07	-0.53	-2.48
高含量实验样品	23.81	-0.39	-1.45

[0200] 在测量高含量实验样品的色值之后,将其锯成五片,以形成测试块 23A、23B、23C、23D 和 23E。

[0201] 通过浸入 72℃水中 16 小时,使测试块 23A 和对比测试块 1C 经受水冲测试。在测试之后进行颜色测量并且相比于初始值计算 ΔE 值(表 7)。相比于对比测试块 1C 的对照物,对于测试块 23A 观察到由于水冲而造成的变白显著降低。这展示与通过传统的液体分散掺入的颜料相比,干共混的颜料改性的填料在水冲变白方面的改善。

[0202] 表 7:水冲测试后计算的颜色变化。

[0203]

	ΔE
对比测试块 1C	5.75
测试块 23A	0.52

[0204] 使测试块 23B 和对比测试块 1D 经受热弯曲测试。在双台板烘箱中将两个测试块加热至 160℃。此后,将测试块置于具有 3 英寸半径的弯曲形状之上。使样品在真空压机中完全冷却。在测试之后读取每个测试块的中心区域的颜色,并与表 6 中所示的初始值进行比较。下表 8 中提供的结果示出相比于比较测试块 1D 的对照样品,测试块 23B 的显著减小的颜色变化。

[0205] 表 8:热弯曲后计算的颜色变化

[0206]

	ΔE
对比测试块 1D	2.70
测试块 23B	0.20

[0207]

[0208] 使对照样品(对比测试块 1E)、低含量实验样品(测试块 22C)和高含量实验块(测试块 23C)经受恒力刮擦测试。将配备有 1mm 钢球的 Micro-Scratch 测试机(CSM Instruments)用于刮擦每个样品,其使用 15N 的恒力在 20mm 路径长度的范围内进行。图 23 示出在每个测试块上的所得刮痕。对照样品刮痕显著变白。虽然低含量实验样品刮痕以与对照相似的方式变白,但是对于高含量实验样品而言,刮痕变白显著减小。使用 ImageJ 软

件 (版本 1.45s) (购自 National Institutes of Health 的图像处理程序) 来分析经刮擦样品的图像。生成在围绕每个刮痕内切的区域内所见的灰度值的柱状图 (图 23) 与刮痕的外观符合, 对照样品和低含量试样样品表现出一组明度值, 然而高含量实验样品则没有。柱状图数据概述于下表 9 中。相对于对照和低含量实验样品, 高含量实验样品表现出较低平均灰度值、较低最小和最大灰度值, 以及灰度值降低模式。此外, 三个样品的特征曲线图在图 24 中给出。该曲线图示出从左到右沿刮痕的灰度值, 如图 24 中所描绘的。高含量实验样品的特征曲线显著低于对照或低含量样品的特征曲线。

[0209] 表 9: 灰度值柱状图中的参数 (图 24)

[0210]

	对照	低 含量	高 含量
计数	1788	1800	1812
平均值	56.99	60.43	29.51
标准偏差	34.04	33.22	8.76
最小	30	33	16
最大	170	164	70
模式	39(225)	42(241)	25(179)

[0211] 使对照样品对比测试块 1E、实验样品测试块 22D 和测试块 23D 经受冲击变白测试。将配有 2-1b 柱塞头的落锤冲击测试仪用于用逐渐增大的力沿其长度连续撞击每个样品。关于引起变白缺陷所需的最小力进行视觉测定。虽然在对照样品中赋予变白缺陷所需的力在 2-4in-1b 范围内, 但在实验样品中赋予变白缺陷所需的力在 6-8in-1b 范围内, 这表示抗冲击变白性。这展示与通过传统液体分散掺入的颜料相比, 干共混的颜料改性的填料在冲击变白方面的改善。

[0212] 使对照样品对比测试块 1F 和实例样品测试块 23E 经受耐温性测试。将恒温控制在 250℃ 的加热块置于每个样品的表面上并持续 5 分钟。在此之前和之后读取样品的进行测试之处的颜色。下表 10 示出实例样品对对照物在由于发生高温而变白方面的显著的差异 (3.98 对 13.02AE 单元)。图 25 描绘了测试之前和之后每个样品的外观。下表 10 中提供的结果示出相比于比较测试块 1F 的对照样品, 测试块 23E 的颜色变化显著降低。这展示与通过传统液体分散掺入的颜料相比, 干共混的颜料改性的填料在高温变白方面的改善。

[0213] 表 10: 热块测试之后计算的颜色变化

[0214]

	ΔE
对比测试块 1F	13.02
测试块 23E	3.98

[0215] 比较例 2

[0216] 染色的三水合铝填料如美国专利 7,863,369 的实例 2 所述来合成。在四升反应釜中装入氧化铝三水合物 (ATH, Rio-Tinto-Alcan, WH311-540g) 在去离子水 (3,377g) 中的含水悬浮液。使用硝酸的稀水溶液 (~1mL 的 14% 溶液) 将含水悬浮液的 pH 调节成 ~3.5。向反应釜中加入活性红 198 粉末 (4.22g, 活性红 198 为具有硫酸根合乙基砷官能团的三嗪染料, 并购自 Organic Dyestuffs Corp, 1015 Highway 29N, Concord, NC 28025, 产品

号 161980R12)。在持续搅拌下,将所得的 ATH- 染料悬浮液加热至 65℃并持续一小时间隔。在持续搅拌下,将含水悬浮液维持在介于 60℃和 70℃之间的温度下两小时。在完成两小时加热间隔后,使悬浮液冷却并在不搅拌的情况下沉降过夜。多余液体从沉降的 ATH 中滗出,并且将获得的湿固体在 60℃至 70℃下首先在热空气箱中干燥,然后在真空 (> 740mm Hg) 下干燥。将在干燥步骤中形成的任何附聚体通过用陶瓷介质球磨粉碎。

[0217] 在 1500mL 树脂釜 (10.5×23cm) 中,合成包含丙烯酸基体和染色的三水合铝填料的填充聚合物材料的染色填料对照样品,所述树脂釜配有釜顶,所述釜顶具有温度探头、气动搅拌器、橡胶隔膜和 Allihn™ 型回流冷凝器的口。将以下成分依次称重到釜中:

[0218] PMA-25) 叔丁基过氧化马来酸糊剂, Arkema) 17.16g

[0219] 气溶胶 -OT 表面活性剂 (Cytec Industries) 2.74g

[0220] TRIM(三羟甲基丙烷三(甲基丙烯酸酯), Sartomer) 7.46g

[0221] MMA(甲基丙烯酸甲酯, Lucite® International) 56.07g

[0222] Zelec® PH(不饱和磷酸酯, Stepan Co) 1.23g

[0223] 聚合物浆液(溶于 MMA 中的 24% PMMA(~ 30,000 道尔顿)) 587.35g

[0224] 喹吖啶酮红颜料糊剂 (Penn Color, PC9S172) 6.84g

[0225] 在室温下使用高速分散器 (HSD) 刮刀 (60mm 直径 -INDCO Cowles 型) 以 500rpm 转速将这些成分混合一分钟之后,经过两分钟间隔分批添加 1116.0g 染色的 ATH(如上所述制备)。在分批添加染色的 ATH 期间, HSD 的转速逐步增加至约 1,500rpm。在染色的 ATH 添加完成之后,将 HSD 速度增加至 2,000rpm 并维持 10 分钟。然后,在 1,000rpm 搅拌下 (3' - 四片螺旋桨),将所得的混合物在 75 托 (约 27 英寸的 Hg) 下抽真空 (回流冷凝器冷却至 -10℃)。使用水浴将混合物加热至 45℃。将混合转速增加至 1,500rpm,随后经由注射器快速连续地注入以下成分:

[0226] 去离子水 0.25g

[0227] 氢氧化钙 (45% 悬浮液, DuPont) 7.21g

[0228] Thiocure® GDMA(双巯基乙酸乙二醇酯, Evans) 2.69g

[0229] 使所得的浆液在 45℃下混合 (1,500rpm) 约 10 秒。停止搅拌并用空气释放真空。在一分钟间隔内,将初始混合物倾注到 15mm 厚片材浇铸模具中。用于实现 138℃的峰值温度所需的时间为约 6 分钟。认为 GDMA 添加是“零时间”。在冷却时,在约一小时后从模具中取出硬化的聚合的复合材料块,在转筒磨砂机中粗加工,然后用逐步变细粒度的砂纸打磨,最后用 240 粒度打磨,以形成染色的填料对照样品。在测量染色的填料对照样品的色值之后将其锯成四个测试块,对比测试 2A、2B、2C 和 2D。

[0230] 由于热水浸渍的颜色变化 (水冲测试)

[0231] 通过浸入 72℃水 16 小时中,使作为对照样品的对比测试块 1G 和作为实验样品的对比测试块 2A 经受水冲测试。在浸渍之后对每个样品进行颜色测量,并计算 AE 值 (表 11)。与对照 (对比测试块 1G- 液体分散) 相比,对比测试块 2A (染色的 ATH) 表现出热水浸渍后的显著较大的颜色变化。

[0232] 表 11:热水浸渍之后计算的颜色变化

[0233]

	ΔE
对比测试块 1G	1.99
对比测试块 2A	9.56

[0234] 由于热弯曲的变白程度

[0235] 使作为对照样品的对比测试块 1H 和作为实验样品的对比测试块 2B 经受热弯曲测试。在双台板烘箱中将每个样本加热至 160℃。此后,将样本置于具有 3 英寸半径的弯曲形状之上。使测试块在真空压机中完全冷却。在测试之前和之后读取每个测试块的中心区域的颜色。下表 12 中提供的结果指示每个样品之间不具有由于热弯曲造成的颜色变化的显著差异。

[0236] 表 12 :热弯曲后计算的颜色变化

[0237]

	ΔE
对比测试块 1H	2.56
对比测试块 2B	3.10

[0238] 刮擦变白的程度

[0239] 使对比测试块 1I 和对比测试块 2B 经受恒力刮擦测试。配备有 1mm 钢球的 Micro-Scratch 测试机 (CSM Instruments) 用于刮擦每个样品,其使用 15N 的恒力在 20mm 路径长度的范围内进行。图 26 示出在每个样本上的所得刮痕。液体分散样品 (比较例 1I) 和使用染色的填料制成的样品 (比较例 2B) 显著地刮擦 - 变白。使用 ImageJ 软件 (版 1.45s) 分析刮擦测试块的图像。生成在围绕每个刮痕内切的区域内所见的灰度值的柱状图 (图 26) 符合刮痕的外观,两个测试块均表现出一大组明度值。柱状图数据概述于下表 13 中。虽然液体分散样品的平均灰度值一定程度地高于染色的 ATH 样品,但后者具有较高的最大灰度值。此外,两个样品的特征曲线图在图 27 中给出。该曲线图示出沿刮痕从左到右的灰度值,如图 26 中所描绘的。两个样品的刮痕的特征曲线非常相似。当将所有可视数据合在一起时,可得出以下结论:不存在刮擦变白的强度的明显差异。

[0240] 表 13 :灰度值柱状图中的参数 (图 26)

[0241]

	液体 分散体	染色 的 ATH
计数	1800	1800
平均值	122.167	104.873
标准偏差	32.353	42.232
最小	93	65
最大	232	242
模式	106(127)	80(128)

[0242] 由于高温变白的程度

[0243] 使对比测试块 1J 和对比测试块 2C 经受耐温性测试。将恒温控制在 250℃ 的加热块置于每个样品的表面上并持续 5 分钟。在除去热块之后,测量测试块的颜色。下表 14 中提供的结果指示每个样品之间不具有由于发生高温的颜色变化的显著差异。

[0244] 表 14 :热块测试之后计算的颜色变化

[0245]

	ΔE
对比测试块 1J	1.99
对比测试块 2C	9.56

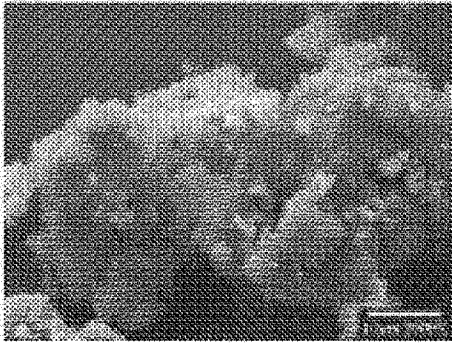


图 1A

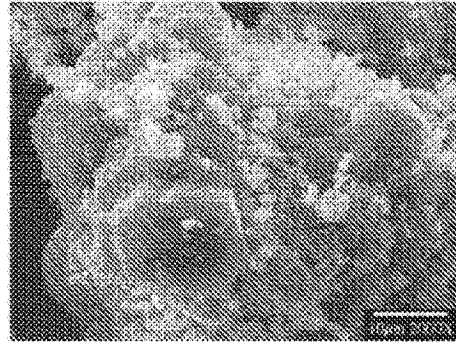


图 1B

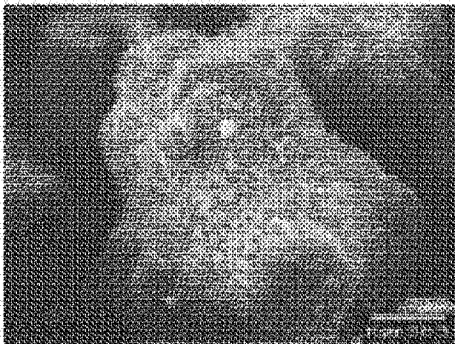


图 1C

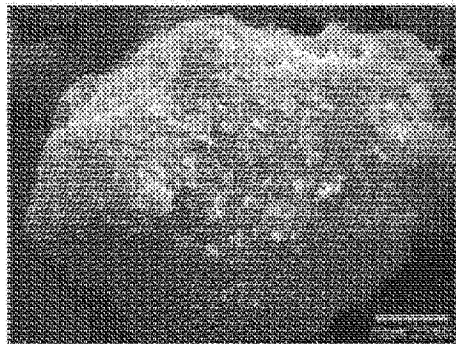


图 1D

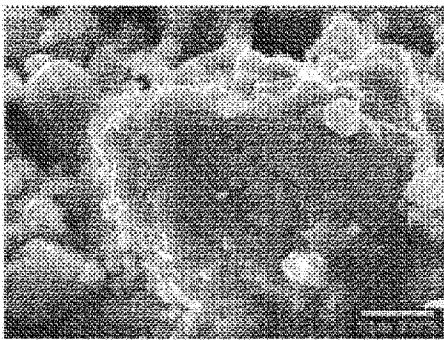


图 1E

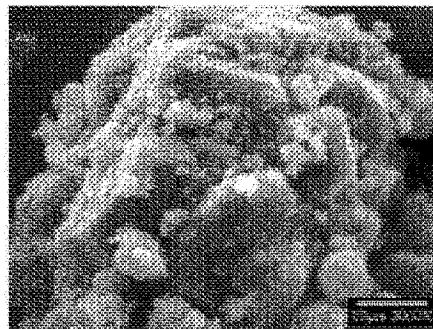


图 1F

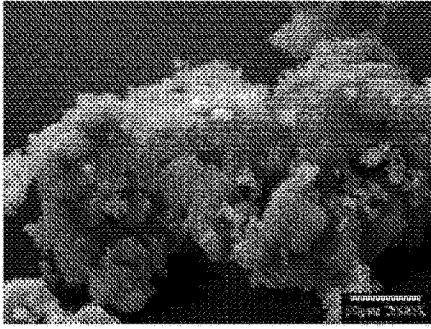


图 1G

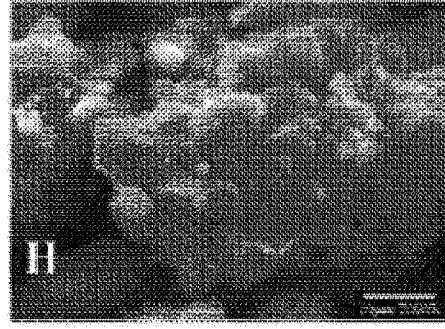


图 1H

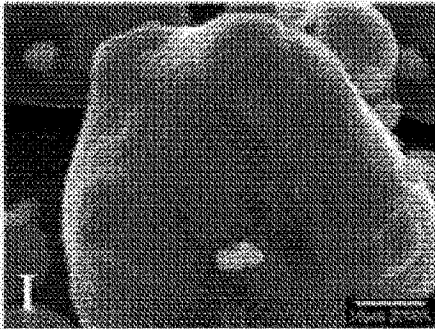


图 1I

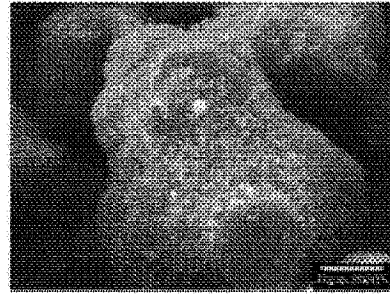


图 2A

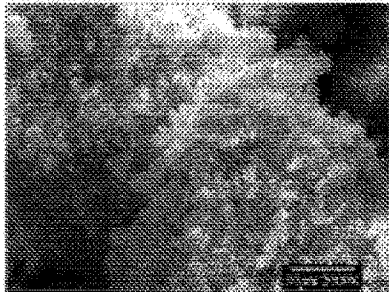


图 2B

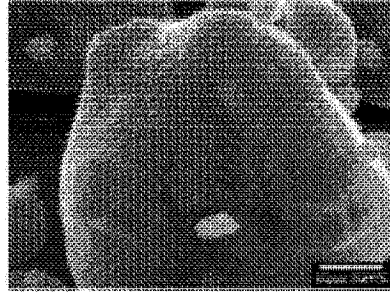


图 2C

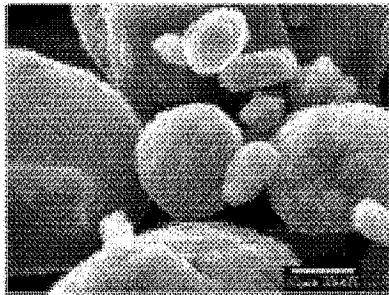


图 2D

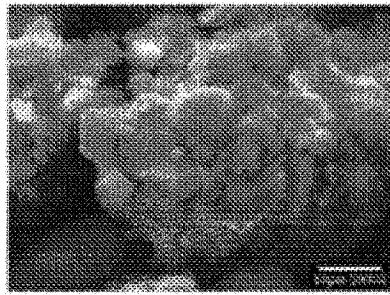


图 2E

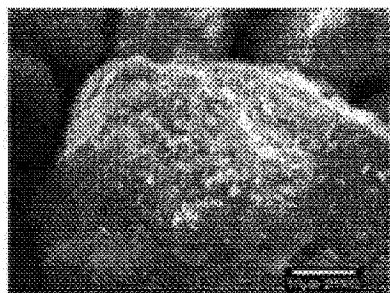


图 2F



图 3A

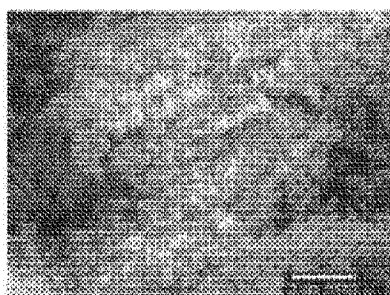


图 3B

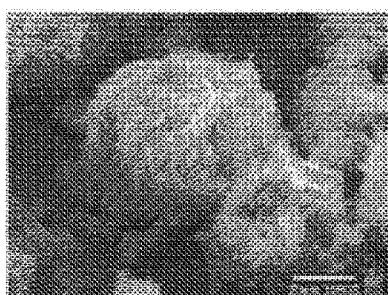


图 3C

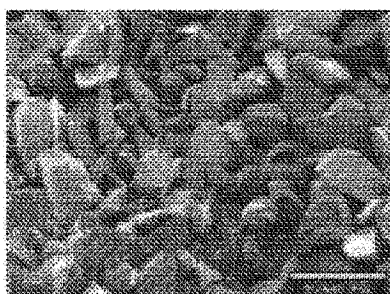


图 4A



图 4B



图 4C

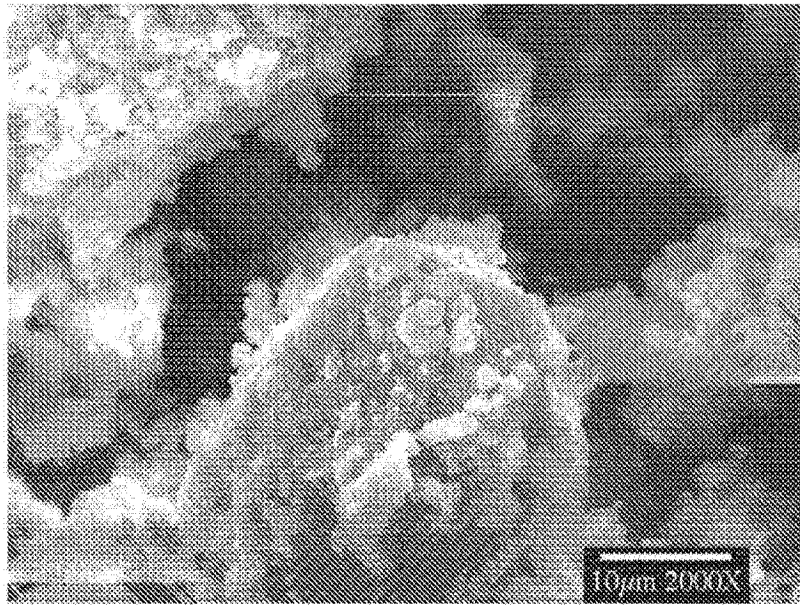


图 5

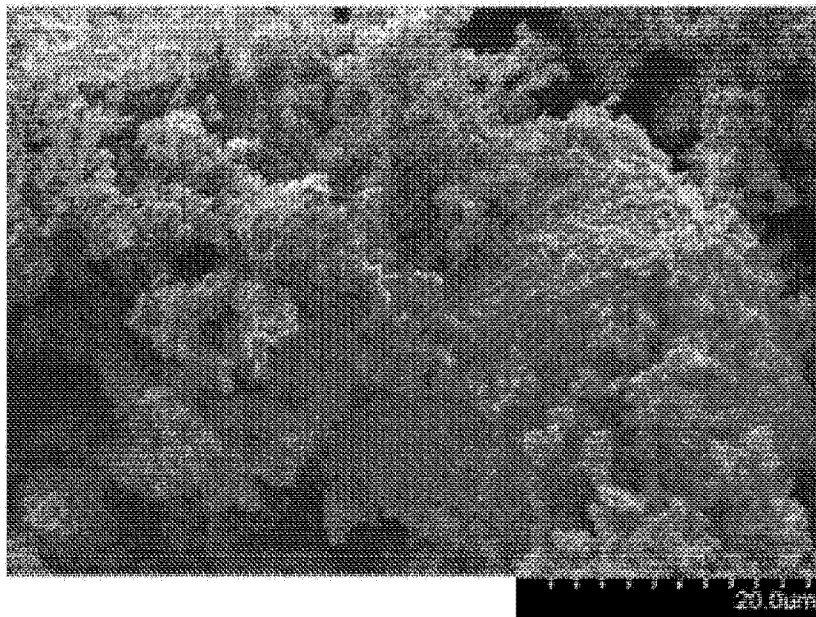


图 6

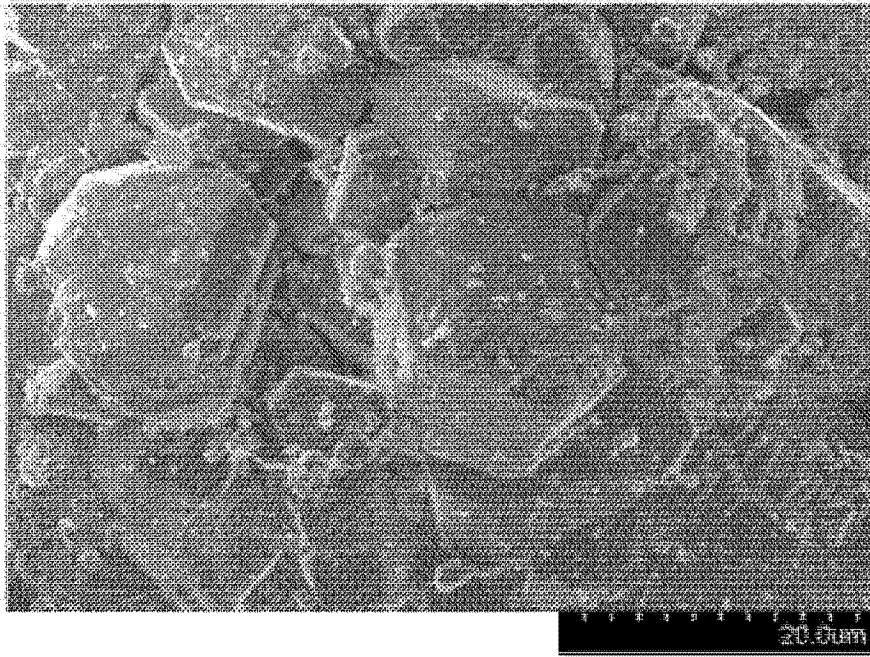


图 7

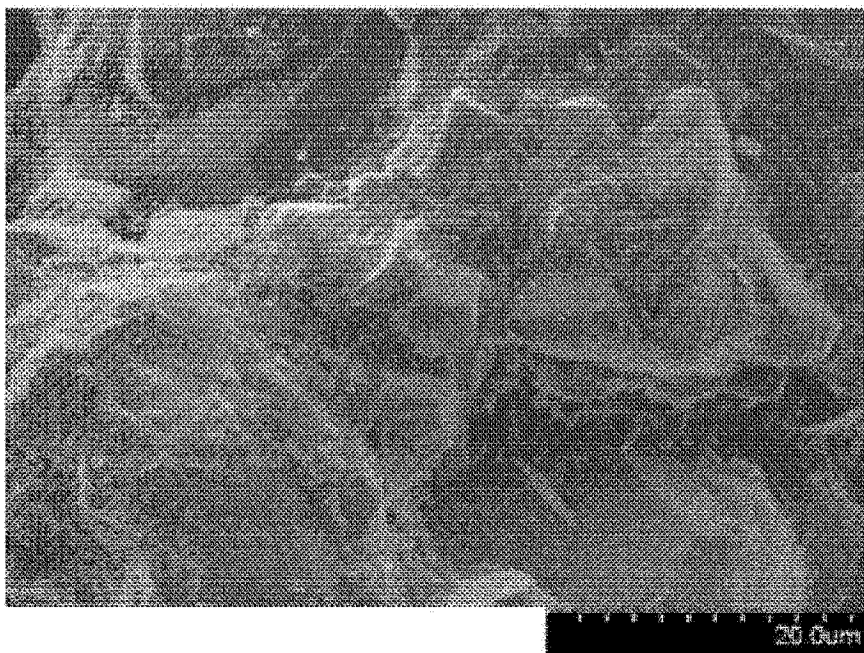


图 8

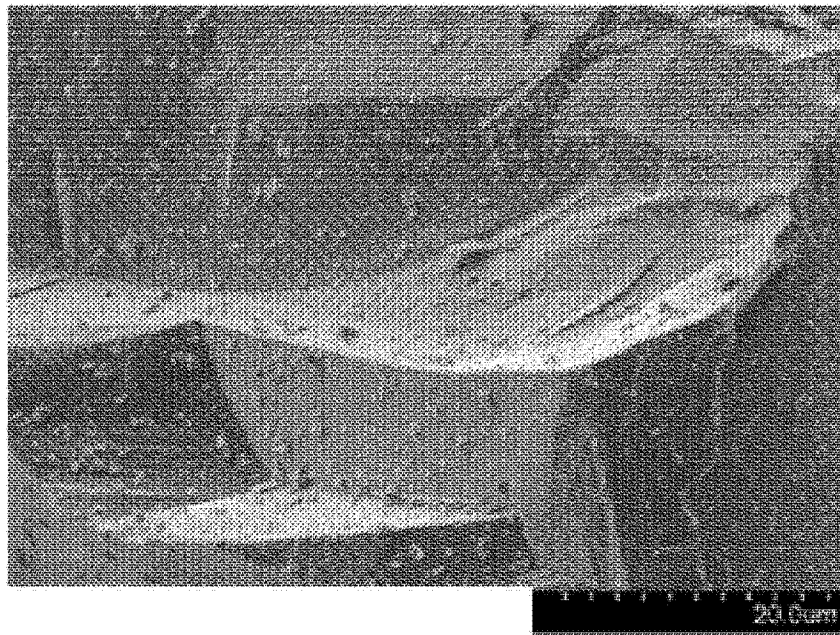


图 9

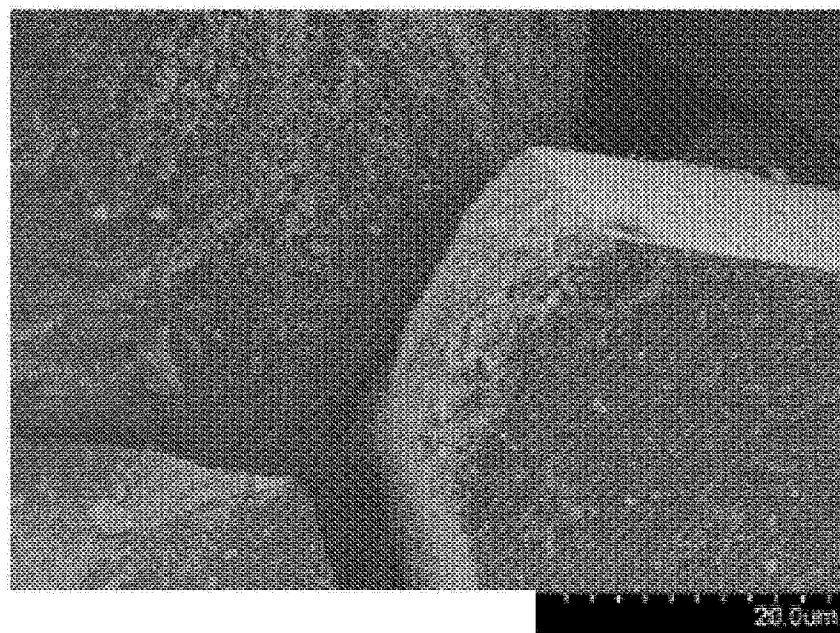


图 10

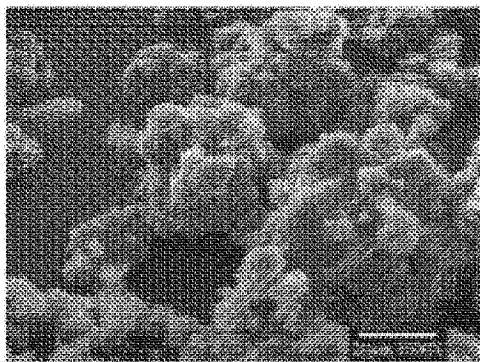


图 11A

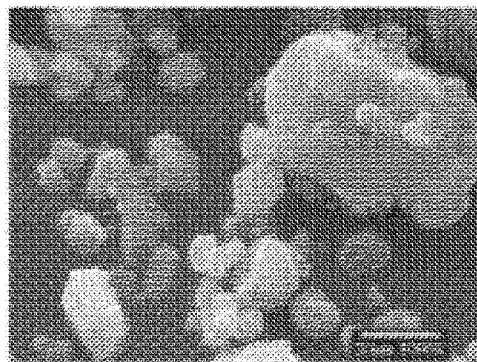


图 11B

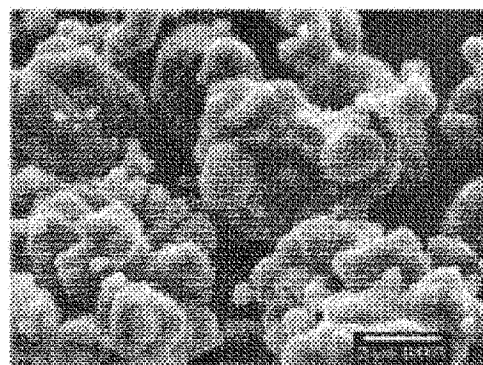


图 11C

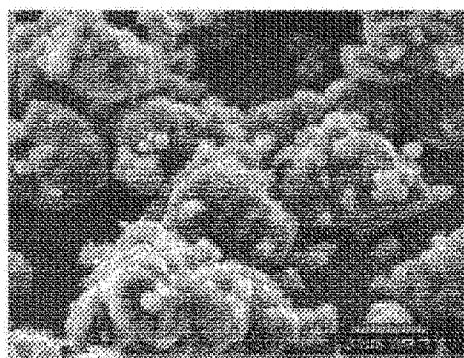


图 11D

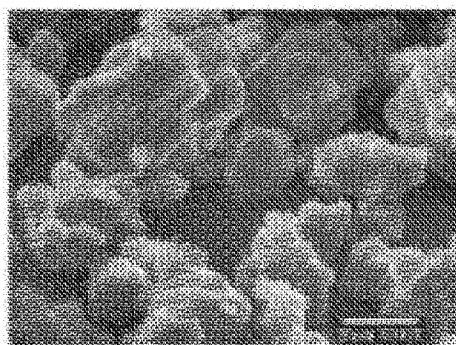


图 11E

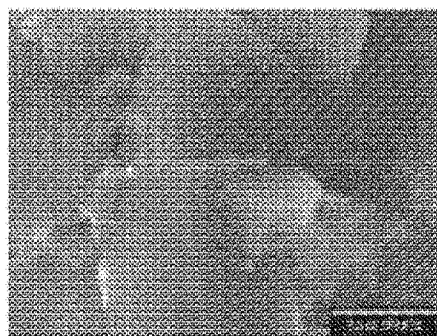


图 11F

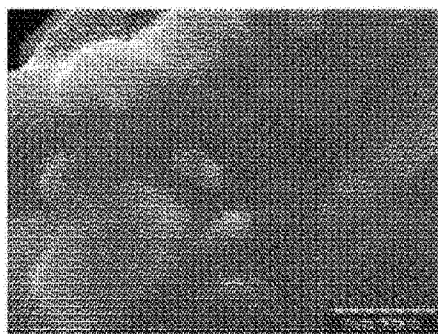


图 11G

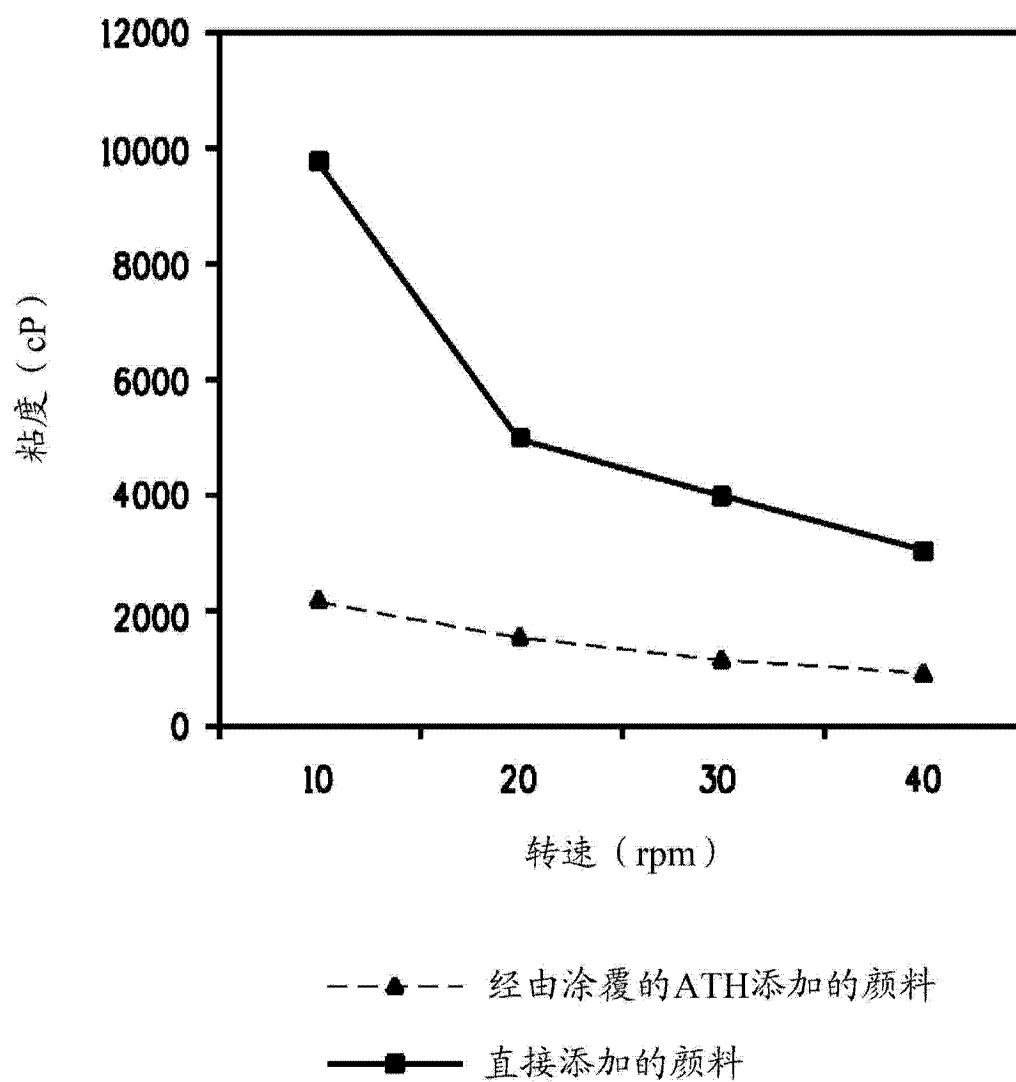


图 12

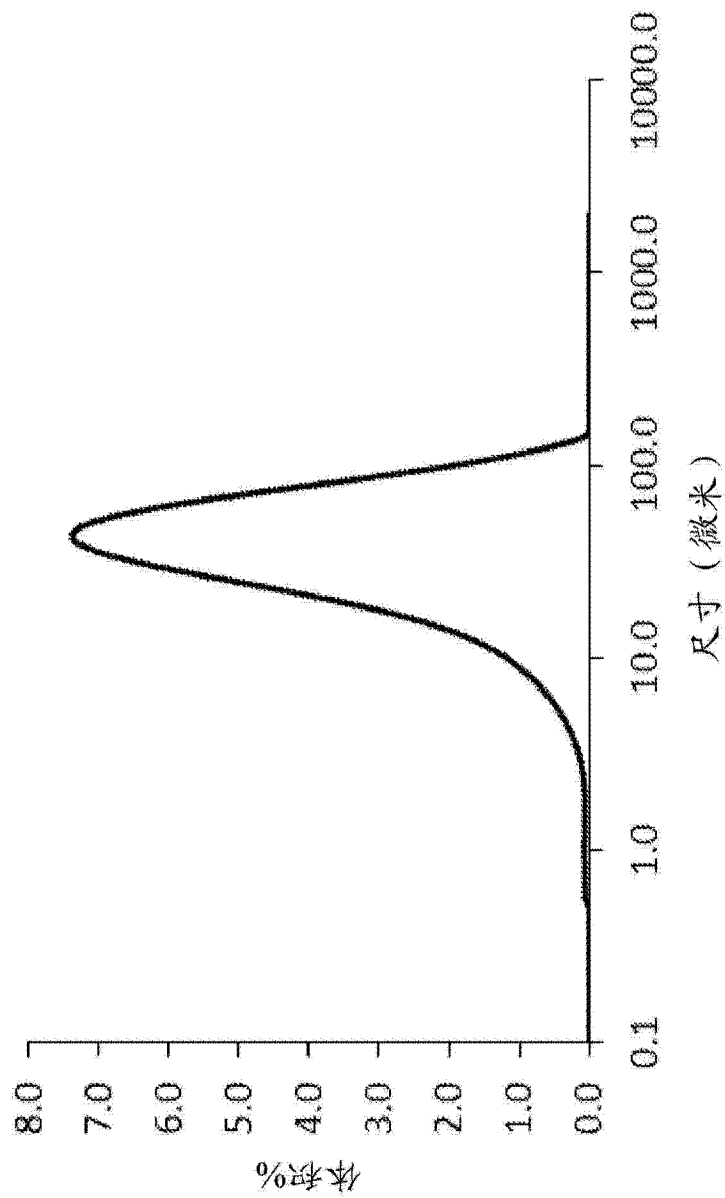


图 13

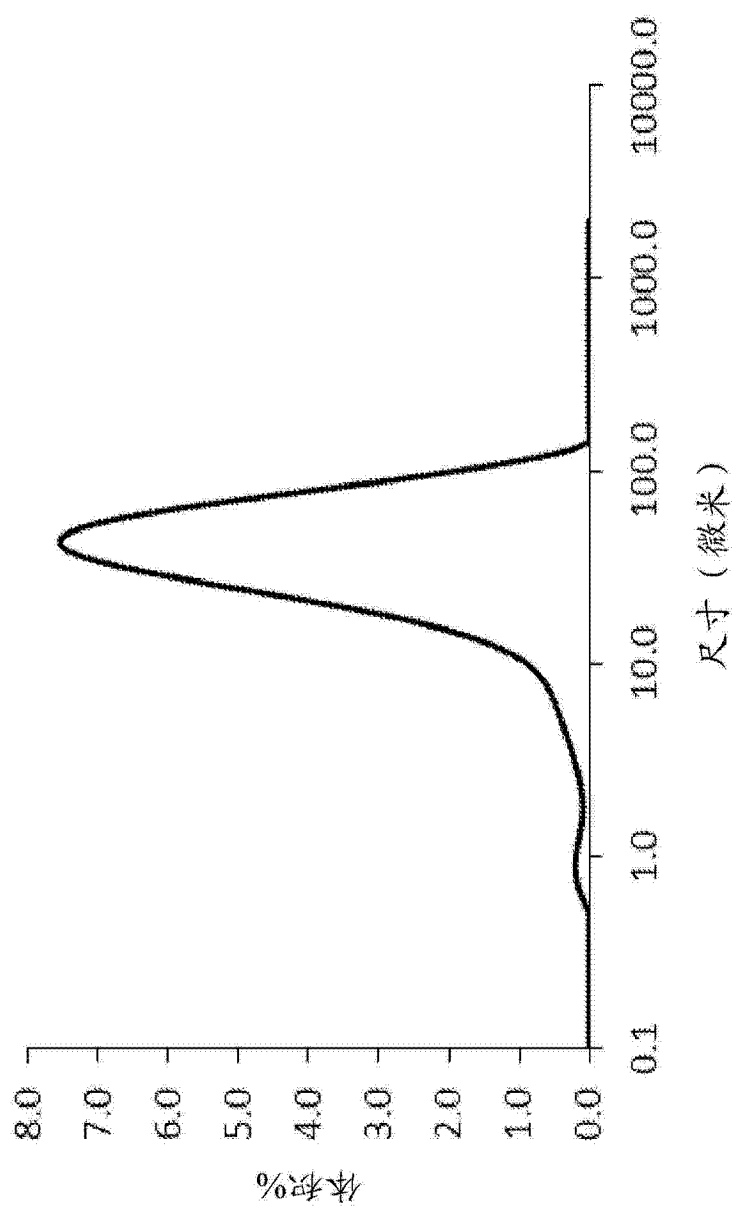


图 14

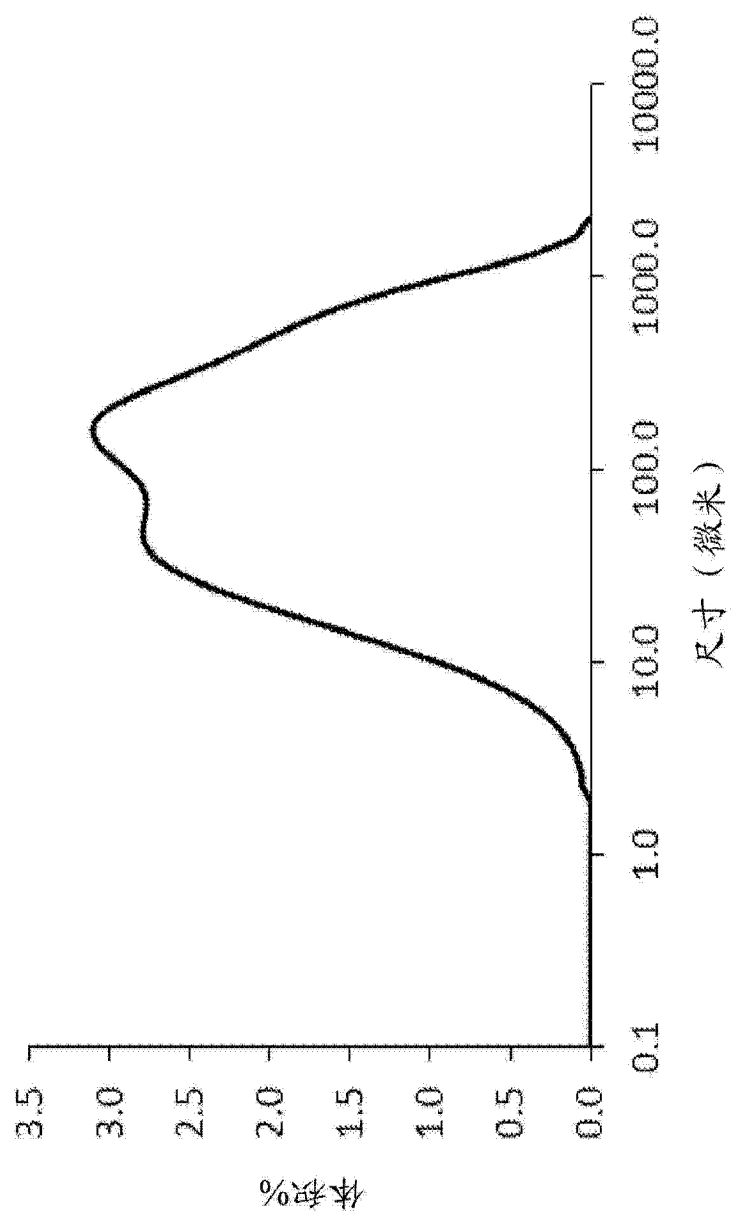


图 15

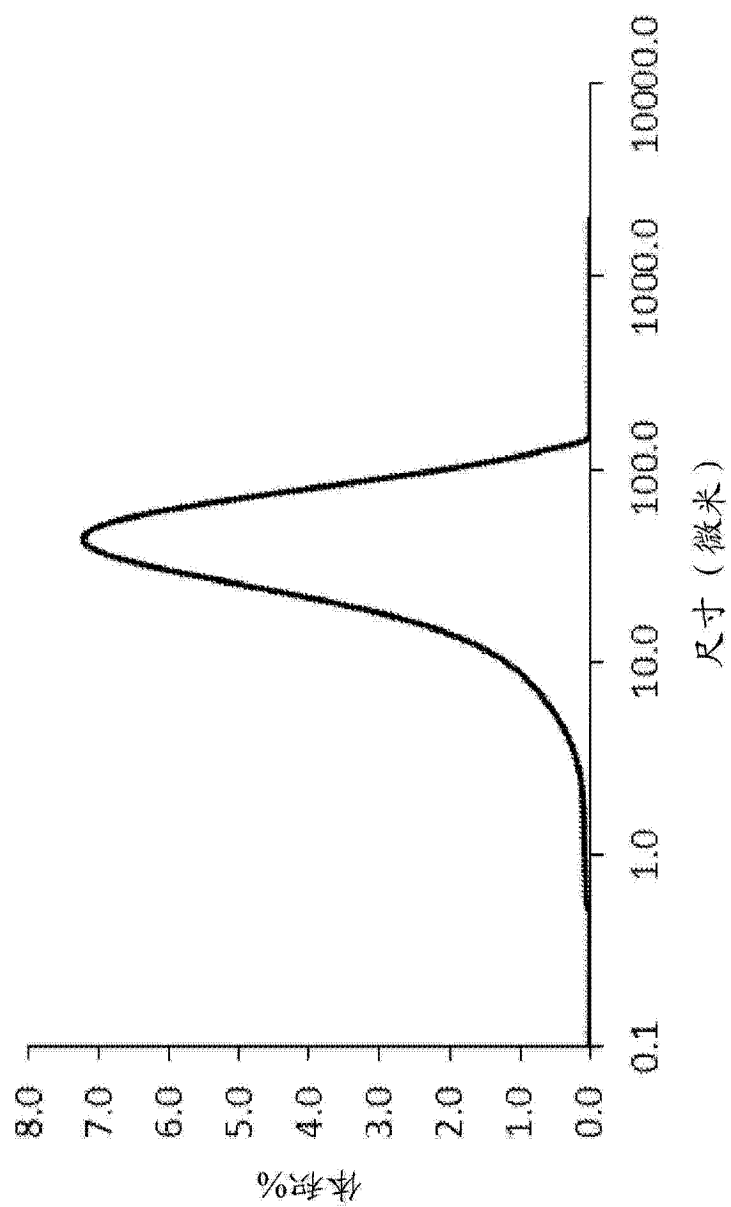


图 16

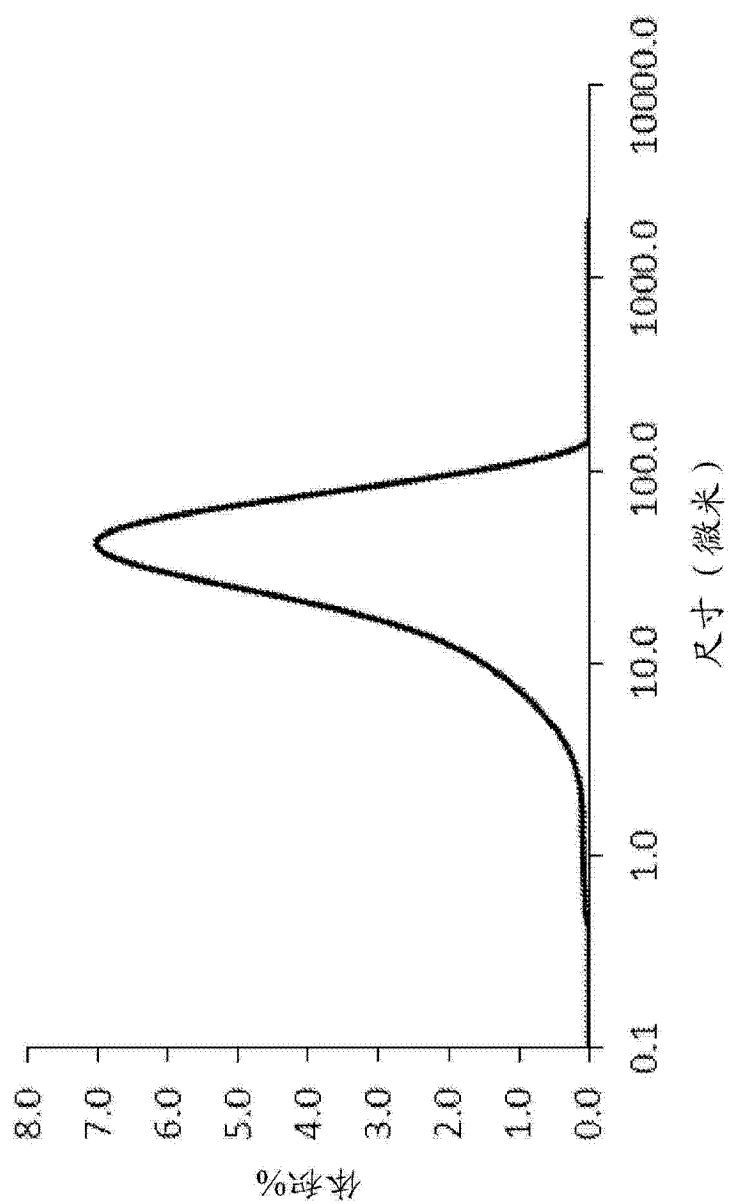


图 17

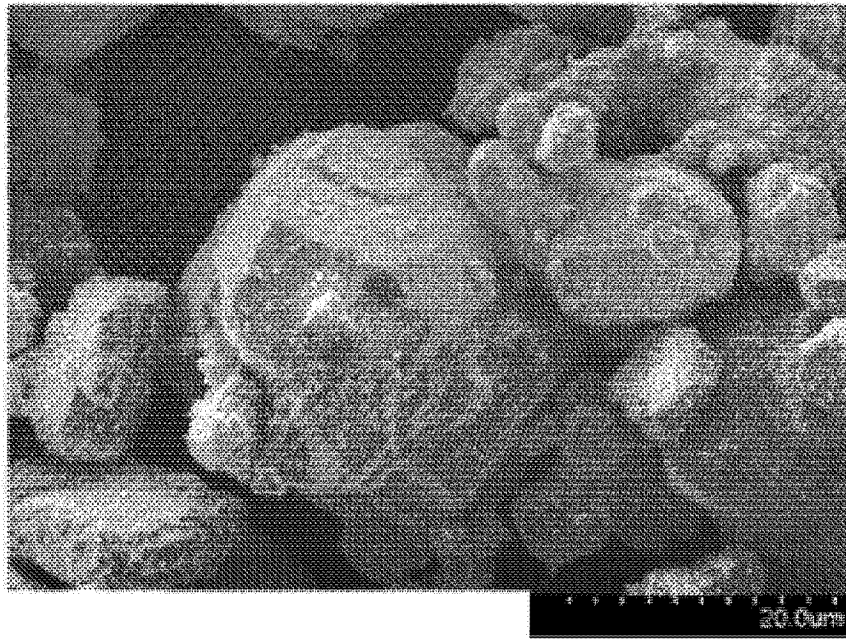


图 18

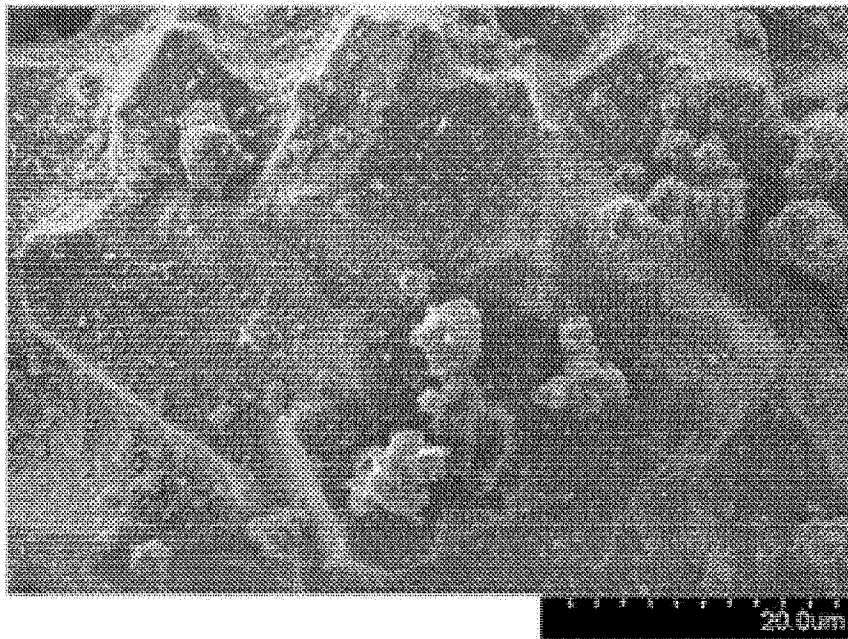


图 19

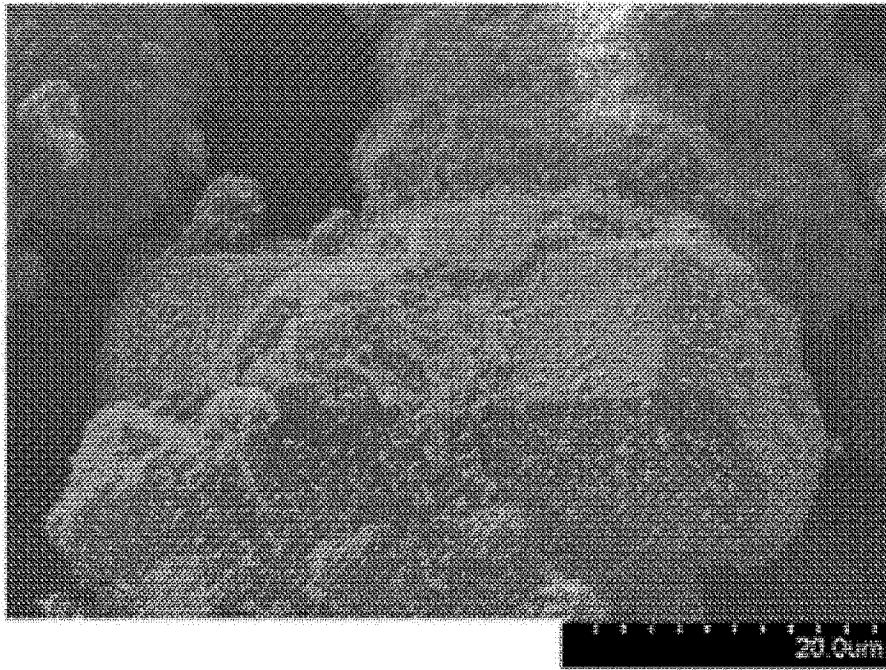


图 20

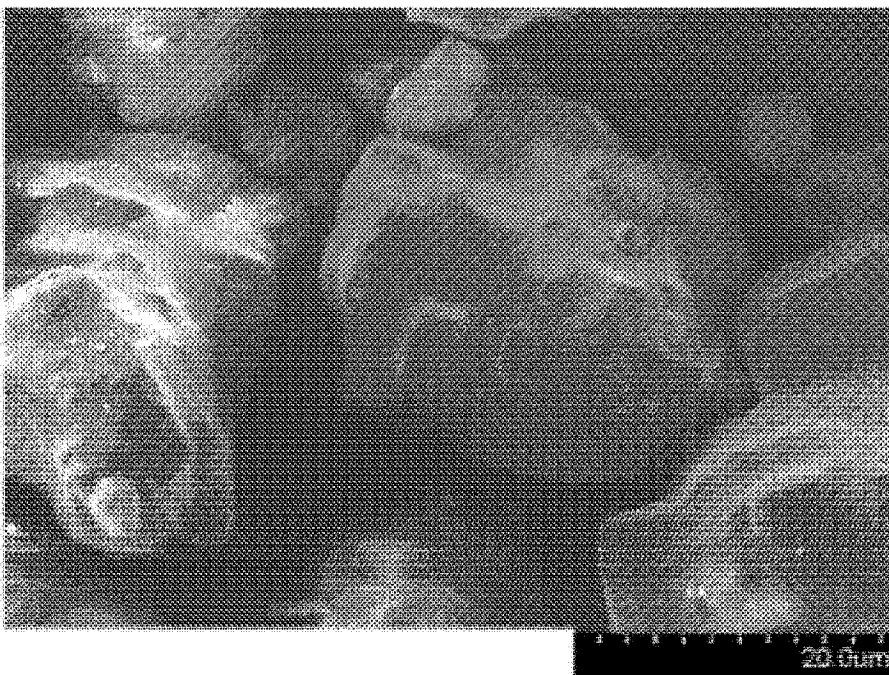


图 21

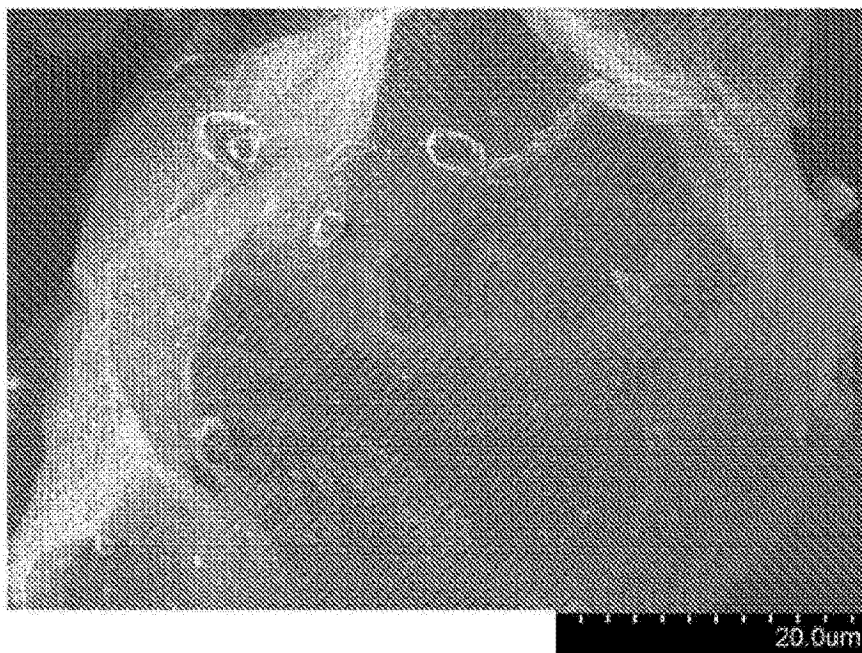


图 22

在15N下的20mm刮痕

灰度值柱状图

对照

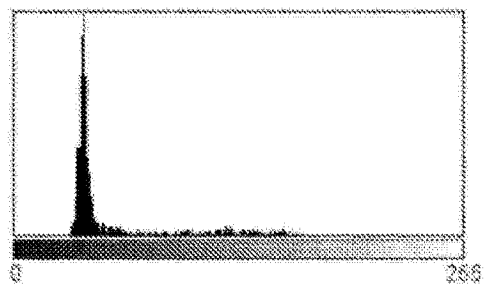
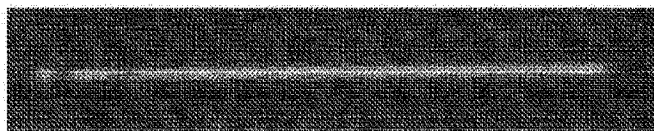


图 23A

图 23B

在15N下的20mm刮痕

灰度值柱状图

实例6的复合材料

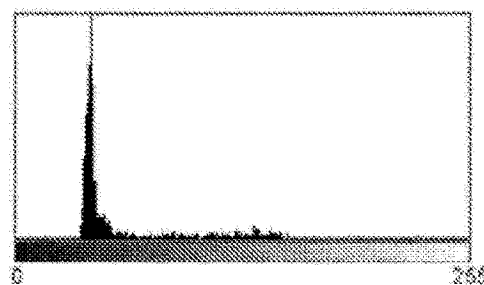
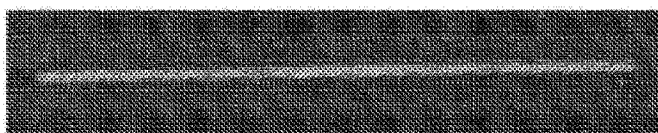


图 23C

图 23D

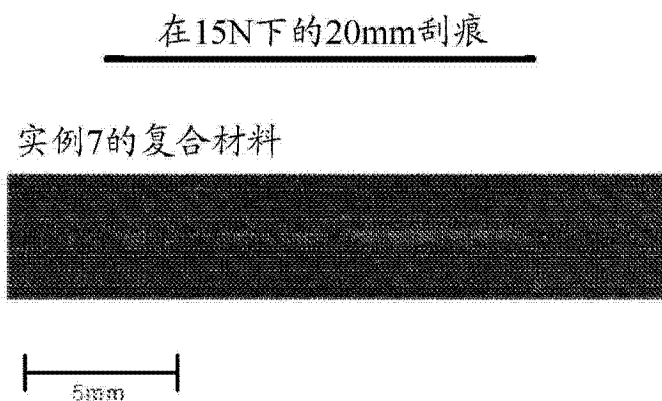


图 23E

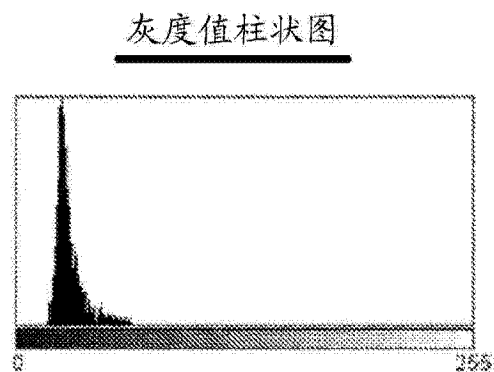


图 23F

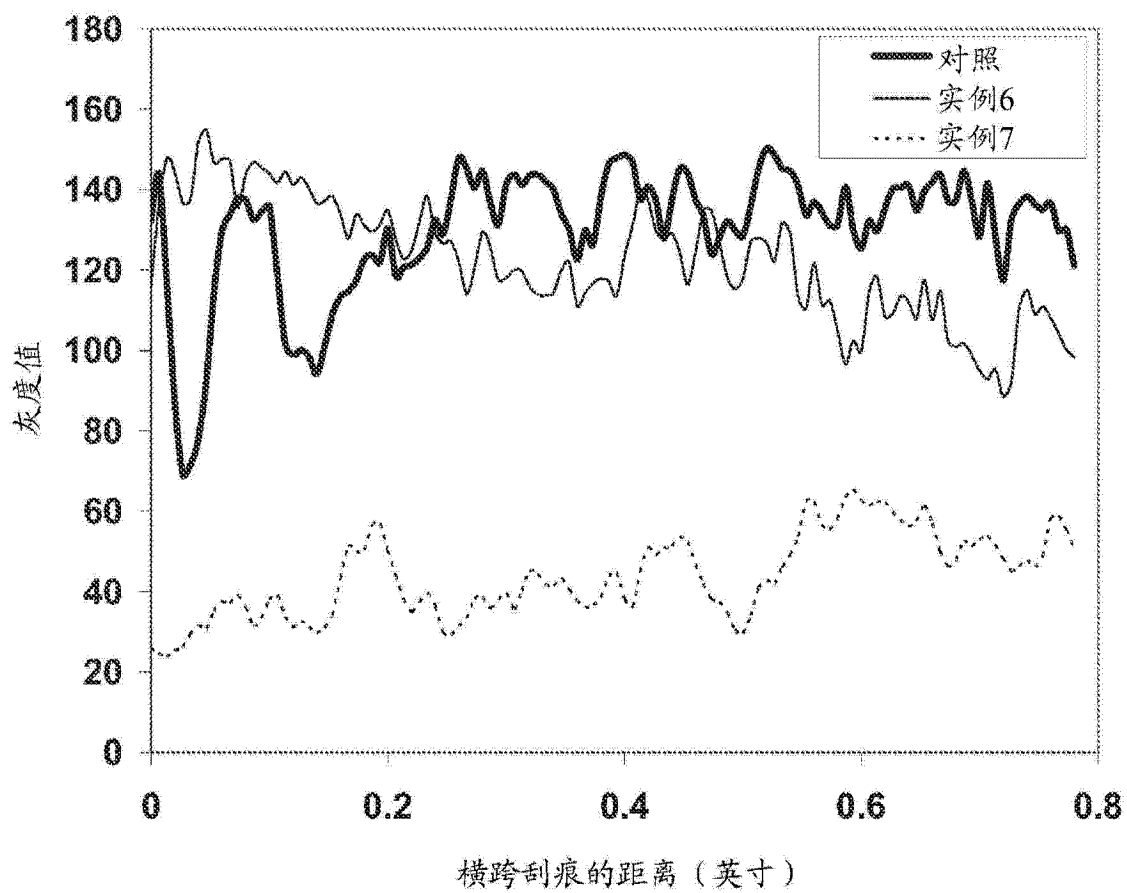


图 24

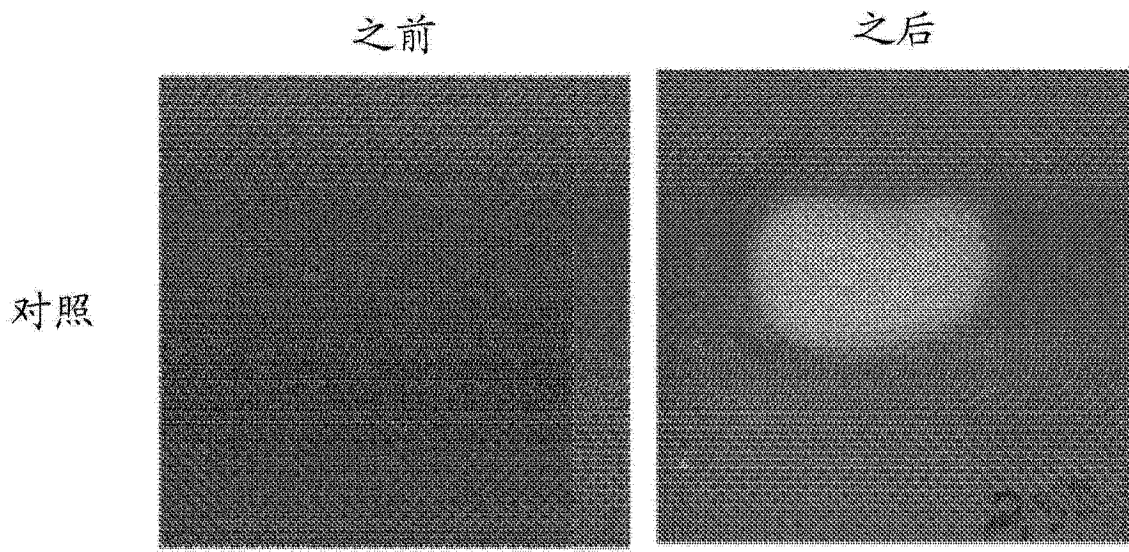


图25A

图25B

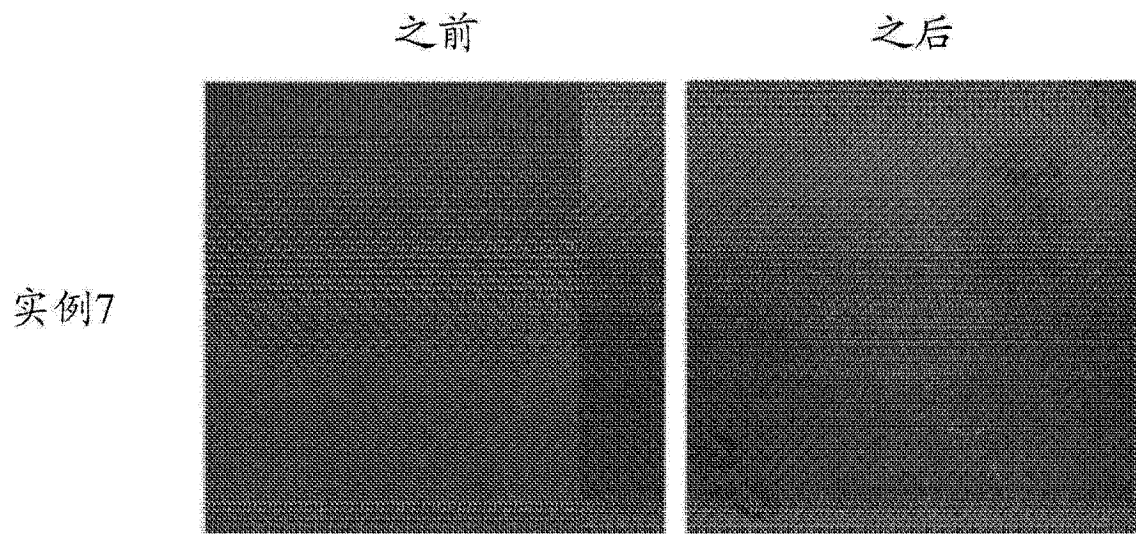
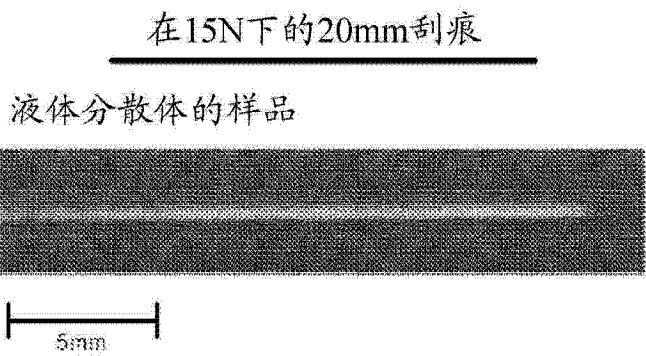


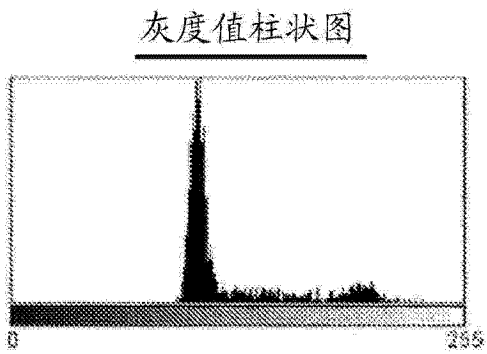
图25C

图25D



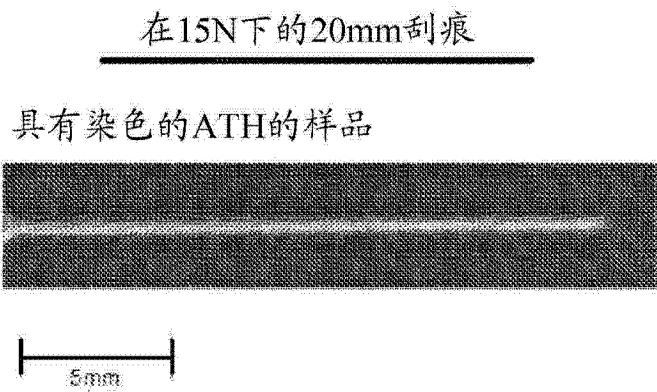
(现有技术)

图 26A



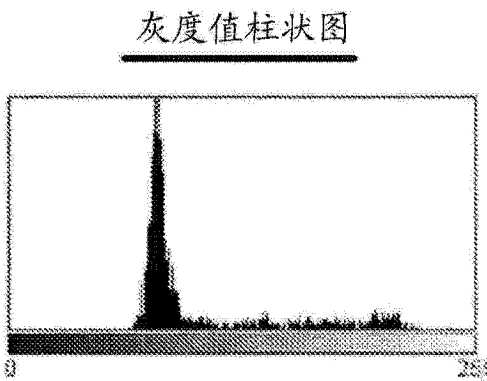
(现有技术)

图 26B



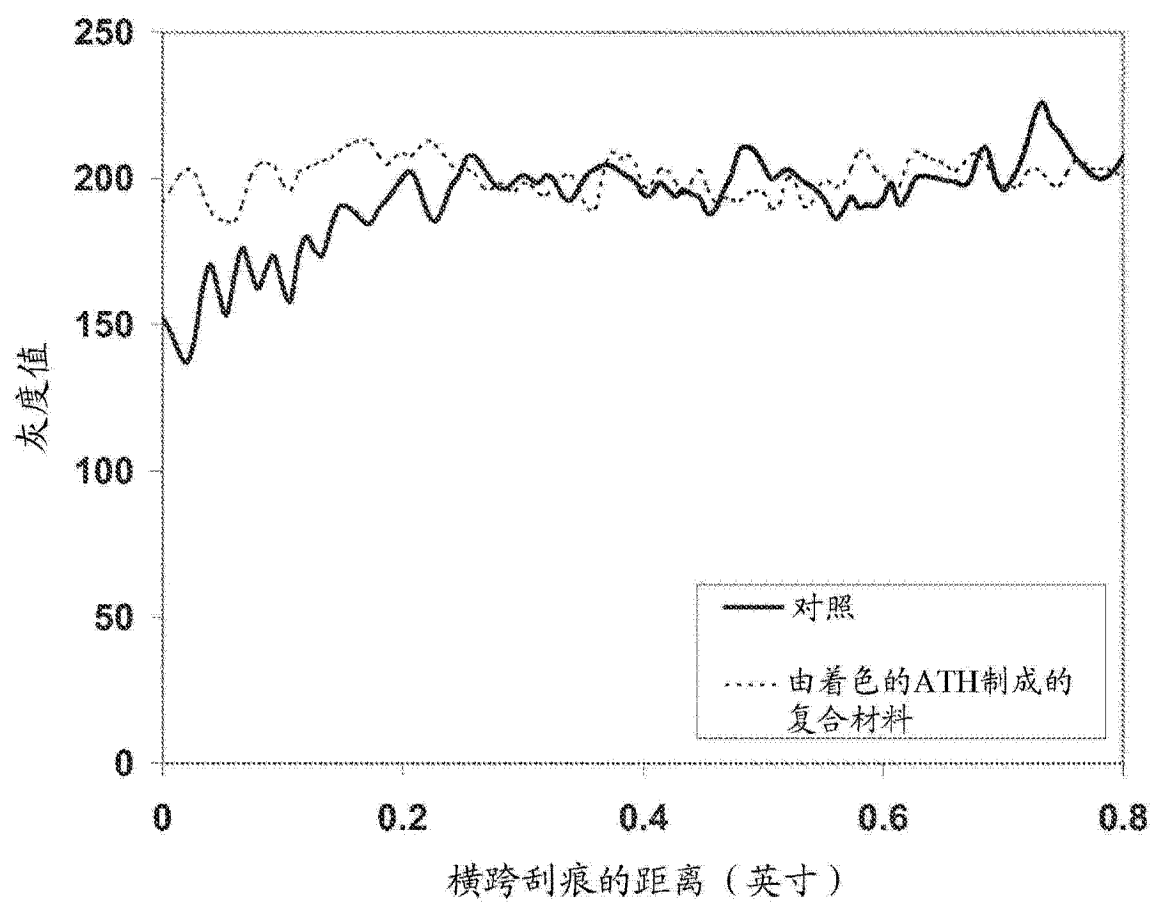
(现有技术)

图 26C



(现有技术)

图 26D



(现有技术)

图 27