



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101932268 B

(45) 授权公告日 2013. 03. 27

(21) 申请号 200980104035. 7

C09D 127/18 (2006. 01)

(22) 申请日 2009. 02. 06

C08K 7/10 (2006. 01)

C08L 79/08 (2006. 01)

(30) 优先权数据

61/026, 811 2008. 02. 07 US

(56) 对比文件

US 2007231563 A1, 2007. 10. 04,

CN 87105414 A, 1988. 03. 02,

CN 1350568 A, 2002. 05. 22,

CN 1766015 A, 2006. 05. 03,

(85) PCT申请进入国家阶段日

2010. 08. 03

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2009/033292 2009. 02. 06

审查员 张焕勤

(87) PCT申请的公布数据

W02009/100266 EN 2009. 08. 13

(73) 专利权人 杜邦公司

地址 美国特拉华

(72) 发明人 N·L·G·卡多索 P·A·F·托马斯

(74) 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

72002

代理人 于辉

(51) Int. Cl.

A47J 36/02 (2006. 01)

B05D 5/08 (2006. 01)

权利要求书 1 页 说明书 14 页

(54) 发明名称

具有不粘的涂饰层和改善的抗划伤性的制品

(57) 摘要

制品包括粘附到基底上的抗划伤的不粘涂饰层。所述抗划伤的不粘涂饰层包括底漆层、中间涂层和表涂层。所述底漆层粘附到基底上并且包括第一聚合物粘合剂和大的陶瓷颗粒,所述中间涂层包含第一含氟聚合物组合物和无机晶须,并且所述表涂层包含第二含氟聚合物组合物。用于不粘涂饰层的液体涂料组合物包括含氟聚合物、聚合物粘合剂、和无机晶须。无机晶须的组合物按所述液体涂料组合物的重量计在约 1% 至 40% 的范围内。

1. 包含粘附到基底上的抗划伤的不粘涂饰层的制品,其中所述抗划伤的不粘涂饰层包括底漆层、中间涂层、和表涂层,其中:

所述底漆层粘附到所述基底上并且包含 (i) 第一聚合物粘合剂,所述第一聚合物粘合剂选自聚酰胺酸盐、聚酰胺酰亚胺 (PAI)、聚酰亚胺 (PI)、聚苯硫醚 (PPS)、聚醚砜 (PES)、聚亚芳基-醚酮、聚醚酰亚胺、以及聚苯醚 (PPO) 中的一种或多种,和 (ii) 大的陶瓷颗粒,所述大的陶瓷颗粒具有在 $10\text{ }\mu\text{m}$ 至 $50\text{ }\mu\text{m}$ 范围内的平均粒度和大于 1.5 但是不大于 2.5 的纵横比;

所述中间涂层包含第一含氟聚合物组合物和无机晶须,所述无机晶须具有至少 3.3 的纤维纵横比;

所述表涂层包含第二含氟聚合物组合物;并且

其中所述“纵横比”是指颗粒的最长尺寸对垂直于所述最长尺寸所测得的小尺寸的最大距离的比率。

2. 权利要求 1 的制品,其中所述无机晶须包含碳化硅。

3. 权利要求 1 的制品,其中所述无机晶须具有在 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 至 $3\text{ }\mu\text{m}$ 范围内的直径。

4. 权利要求 1 的制品,其中所述无机晶须具有在 $5\text{ }\mu\text{m}$ 至 $80\text{ }\mu\text{m}$ 范围内的长度。

5. 权利要求 1 的制品,其中所述中间涂层的组合物在干膜中包含按重量计在大于 0 至 55% 范围内的无机晶须。

6. 权利要求 1 的制品,其中所述大的陶瓷颗粒包含碳化硅。

7. 权利要求 1 的制品,其中所述中间涂层还包含第二聚合物粘合剂。

8. 权利要求 7 的制品,其中所述中间涂层的组合物在干膜中包含按重量计在 1% 至 20% 范围内的第二聚合物粘合剂。

9. 权利要求 7 的制品,其中所述第二聚合物粘合剂包含聚酰胺酰亚胺。

10. 权利要求 1 的制品,其中所述底漆层还包含第三含氟聚合物组合物。

具有不粘的涂饰层和改善的抗划伤性的制品

[0001] 背景信息

[0002] 公开领域

[0003] 本发明涉及具有不粘的含氟聚合物涂饰层的制品,该制品表现出改善的抗划伤性。

背景技术

[0004] 在基底如铝上形成不粘的含氟聚合物涂饰层以形成用于诸如炊具应用的剥离表面的技术已通常涉及基底上至少两种涂层的使用:通常称作底漆以粘附到基底上的内涂层、和提供不粘涂层(涂饰层)的罩面层。

[0005] 已知向底漆层中掺入较大颗粒的无机非金属颗粒来增加不粘涂饰层的耐磨性。授予 Bignami 的欧洲专利 0724915 公开了在底漆层中使用方石英,所述方石英是 SiO_2 矿石并具有 6.5 的莫氏硬度(相当于 820 的努普硬度)。授予 Thomas 等人的美国专利 6,291,054 和授予 Tannenbaum 的美国专利 6,761,964 公开了在底漆层中使用大陶瓷颗粒,所述陶瓷颗粒优选具有至少 1200 的努普硬度。

[0006] 除了耐磨性之外,还希望改善不粘涂饰层的抗划伤性。在授予 Buffard 等人的美国专利申请 2004/0261932 中,在改善抗划伤性和耐磨性两者的尝试中,将具有“准球体”形状的小于 $4\mu\text{m}$ 直径的小陶瓷颗粒用于不粘涂饰层的底漆中。

[0007] 其他人已建议包括其它类型的颗粒如晶须以改善不粘涂饰层的性能。例如,晶须材料已被用于不粘涂层体系的底漆中以改善后继的表涂层的粘附性。授予 Leech 的美国专利 5,560,978 描述了具有底涂层(即底漆)的双涂层体系,其包括高温粘合剂树脂和丝状粉末例如镍丝状粉末以形成具有粗糙表面和包含联锁通道的内部结构的海绵状材料。制造具有粗糙表面的这种海绵状材料的优点在于其能够使含氟聚合物表涂层固定于其上并因此改善表涂层对底涂层的粘附性。

[0008] 作为另外一种选择,已将晶须材料用于不粘涂饰层的表涂层中以改善耐磨性。在授予 Maeda 等人的日本专利 3471562(B2) 中,将六钛酸钾晶须用于单涂层和双涂层体系的含氟聚合物表涂层中以改善不粘表面的耐磨性和抗划伤性。Maeda 的涂层还包括球形陶瓷颜料(即包含 SiO_2 和 Al_2O_3 的玻璃小珠)以改善耐磨性。

[0009] 发明概述

[0010] 在第一方面,制品包括粘附到基底上的抗划伤的不粘涂饰层。所述抗划伤的不粘涂饰层包括底漆层、中间涂层和表涂层。所述底漆层粘附到基底上并且包括第一聚合物粘合剂和大的陶瓷颗粒,所述中间涂层包含第一含氟聚合物组合物和无机晶须,并且所述表涂层包含第二含氟聚合物组合物。

[0011] 在第二方面,用于不粘涂饰层的液体涂料组合物包括含氟聚合物、聚合物粘合剂、和无机晶须。无机晶须的组合物按所述液体涂料组合物的重量计在约 1% 至 40% 的范围内。

[0012] 发明详述

[0013] 在第一方面,制品包括粘附到基底上的抗划伤的不粘涂饰层。所述抗划伤的不粘涂饰层包括底漆层、中间涂层和表涂层。所述底漆层粘附到基底上并且包括第一聚合物粘合剂和大的陶瓷颗粒,所述中间涂层包含第一含氟聚合物组合物和无机晶须,并且所述表涂层包含第二含氟聚合物组合物。

[0014] 在第一方面的一个实施方案中,所述无机晶须包括碳化硅。在第一方面的另一个实施方案中,所述无机晶须具有至少 3.3 的纤维纵横比。在第一方面的另一个实施方案中,所述无机晶须具有在约 0.45 μm 至 3 μm 范围内的直径。在第一方面的另一个实施方案中,所述无机晶须具有在约 5 μm 至 80 μm 范围内的长度。

[0015] 在第一方面的另一个实施方案中,中间涂层的组合物在干膜中包括按重量计在大于 0 至 55% 范围内的无机晶须。优选地,干膜中的无机晶须在大于 0 至 35 重量% 的范围内。更优选地,干膜中的无机晶须在总干膜重量的 2.2% 至小于 27.7 重量% 的范围内,还更优选在总干膜重量的 5.2% 至 19.3 重量% 的范围内,并且最优选在总干膜重量的 6.3% 至 14.0 重量% 的范围内。在第一方面的另一个实施方案中,大的陶瓷颗粒包括碳化硅。

[0016] 在第一方面的另一个实施方案中,所述中间涂层还包括第二聚合物粘合剂。在一个更具体的实施方案中,中间涂层的组合物在干膜中包括按重量计在约 1% 至 20% 范围内的第二聚合物粘合剂。在另一个更具体的实施方案中,所述第二聚合物粘合剂包括聚酰胺酰亚胺。

[0017] 在第一方面的另一个实施方案中,所述底漆层还包括第三含氟聚合物组合物。在第一方面的另一个实施方案中,所述大的陶瓷颗粒具有在约 10

[0018] μm 至 50 μm 范围内的平均粒度。

[0019] 在第二方面中,用于不粘涂饰层的液体涂料组合物包括含氟聚合物、聚合物粘合剂、和无机晶须。无机晶须组合物按所述液体涂料组合物的重量计在大于 0 至小于 40% 的范围内。

[0020] 已发现,在 3- 涂层不粘涂饰层体系中获得了意外的抗划伤性能的提高,所述不粘涂饰层体系具有底漆层中的大陶瓷颗粒与中间涂层中的无机晶须的组合。良好的耐磨性能与抗划伤性能的一起改善大于基于中间涂层中的无机晶须和底漆层中的大陶瓷颗粒的单独贡献的预期值。如本文所用,术语“耐磨性”是指不粘涂饰层体系耐磨损力的能力,所述磨损力导致接触磨损力的一定体积的涂层体系磨损。重复施加磨损力可导致涂层体系厚度的严重损失。如本文所用,术语“抗划伤性”是指不粘涂饰层体系抵抗接触刮擦力的涂层体系塑性变形的能力。刮擦力的塑性变形导致涂层体系的体积减少。

[0021] 关于中间涂层中的无机晶须,用于制备颗粒的材料为一种或多种陶瓷或金属纤维型材料,其对于不粘涂饰层体系的其它组分是惰性的,并且在熔合含氟聚合物的最后烘焙温度下是热稳定的。所述无机晶须是水不溶性的,使得它们通常可均匀地分散但不溶解于其中分散有含氟聚合物的含水介质或有机介质中。所述无机晶须优选具有在约 0.45 至 3 μm 范围内的平均粒径(标称)和在约 5 至 80 μm 范围内的平均长度(标称)。

[0022] 所述无机晶须通常具有大于 3.3 的纤维纵横比。“纤维纵横比”是指晶须的纤维长度或尺寸(长轴或长度)对小尺寸的直径(宽度)的比率。纤维纵横比是定量颗粒形状的一个手段,并且可用来将晶须的纤维形状与其它颗粒形态(例如球体、薄片、或下文所述的不规则形状的大陶瓷颗粒)区分开。

[0023] 无机晶须的特征可在于它们的以千兆帕斯卡 (GPa) 为量度的弹性模量。用于改善不粘涂饰层体系中的抗划伤性的具有高弹性模量的无机晶须的实例包括无机氧化物、碳化物、硼化物和氮化物、金属 (如不锈钢)、以及它们的组合。优选的是锆、钽、钛、钨、硼、铝和铍的无机氧化物、氮化物、硼化物和碳化物。优选组分的典型弹性模量值为:氮化硅 (310GPa);不锈钢 (180-200GPa);氧化铝 (428GPa);碳化硼 (483GPa);碳化硅 (480GPa)。所述无机晶须还可被视为金属元素的氧化物、氮化物、硼化物、或碳化物。所述无机晶须可为单一陶瓷或金属的颗粒,或可为不同陶瓷或金属的晶须的混合物。优选的无机晶须是 SiC。另一种优选的无机晶须是 Al_2O_3 。

[0024] 关于含氟聚合物,以下描述适用于含氟聚合物组合物,所述组合物可存在于底漆层、中间涂层和表涂层中。所述含氟聚合物为氟碳树脂。所述含氟聚合物可为不可熔融制造的含氟聚合物,所述含氟聚合物具有至少 1×10^7 Pa. s 的熔融蠕变粘度。一个实施方案是在 380°C 下具有至少为 1×10^7 Pa. s 的熔融蠕变粘度的聚四氟乙烯 (PTFE),所述聚四氟乙烯在含氟聚合物中具有最高的热稳定性。此类不可熔融制造的 PTFE 还可包含少量的在烘焙 (熔合) 期间改善成膜能力的共聚单体调节剂,例如全氟烯烃,值得注意的是六氟丙烯 (HFP) 或全氟 (烷基乙烯基醚),值得注意的是其中烷基包含 1 至 5 个碳原子,全氟 (丙基乙烯基醚) (PPVE) 是优选的。此类调节剂的量将不足以赋予 PTFE 熔融加工性,一般不超过 0.5% 摩尔。同样出于简化目的,PTFE 可具有单一的熔融蠕变粘度,通常至少为 1×10^8 Pa. s,但是具有不同熔融粘度的 PTFE 混合物能够用于形成不粘的组分。

[0025] 所述含氟聚合物也可以是可熔融制造的含氟聚合物,其可与 PTFE 混合 (共混) 或者替代 PTFE。此类可熔融制造的含氟聚合物的实例包括 TFE 与至少一种存在于聚合物中的氟化可共聚单体 (共聚单体) 的共聚物,该共聚单体的量足以将共聚物的熔点降至远低于 TFE 均聚物 - 聚四氟乙烯 (PTFE) 的熔点,例如降至不高于 315°C 的熔融温度。优选的与 TFE 聚合的共聚单体包括全氟化单体,例如具有 3-6 个碳原子的全氟烯烃和全氟 (烷基乙烯基醚) (PAVE),其中烷基包含 1-5 个碳原子,尤其是 1-3 个碳原子。尤其优选的共聚单体包括六氟丙烯 (HFP)、全氟 (乙基乙烯基醚) (PEVE)、全氟 (丙基乙烯基醚) (PPVE) 和全氟 (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 的烷基具有至少两个碳原子)。可熔融制造的四氟乙烯共聚物的分子量并不重要,只要它足以成膜并且能保持模制形状以便在内涂层应用中具有完整性。根据 ASTM D-1238 在 372°C 测定,熔融粘度通常将为至少 1×10^2 Pa. s,并且范围可最多为约 $60-100 \times 10^3$ Pa. s。

[0026] 优选的含氟聚合物组合物是具有例如在 1×10^7 至 1×10^{11} Pa. s 范围内的熔融蠕变粘度的不可熔融制造的含氟聚合物和具有例如在 1×10^3 至 1×10^5 Pa. s 范围内的粘度的可熔融制造的含氟聚合物的共混物。

[0027] 当含氟聚合物存在于相邻层中时,选择底漆层和罩面层 (即中间涂层和表涂层) 中的含氟聚合物组合物,使其互相之间足够相容以在烘焙后实现涂层间的粘附。每个单独层的含氟聚合物组合物可以是一种或多种含氟聚合物的共混物。在一些实施方案中,每个层 (即,底漆层、中间涂层和表涂层) 均包括含氟聚合物组合物,并且在其它实施方案中,这些层中仅一个层或两个层包括含氟聚合物组合物。在一些实施方案中,在两个层或甚至三个层中的含氟聚合物组合物是相同的,并且在其它实施方案中,具有含氟聚合物组合物的

每个层具有不同的含氟聚合物组合物。

[0028] 所述含氟聚合物组分一般可作为聚合物的水分散体商购获得。由于其易用性和环境可接受性,所述分散体是用于本发明中的底漆层、中间涂层和表涂层的优选形式。“分散体”是指含氟聚合物树脂颗粒是胶体大小的并且稳定地分散在含水介质中,使得在使用分散体时的时间内不发生颗粒沉降。这是通过小尺寸(通常接近小于 $0.5\mu\text{m}$)的含氟聚合物颗粒和分散体制造商在含水分散体中使用表面活性剂而实现的。此类分散体能够通过含水分散体聚合反应,随后任选地进行浓缩和/或进一步添加表面活性剂这一已知方法而直接获得。

[0029] 用于形成上述任何层的另一种液体形式的含氟聚合物为含氟聚合物的有机液体分散体。当含氟聚合物是 PTFE 超细粉(其是具有熔融流动性的低分子量 PTFE)时,这是尤其有用的。PTFE 超细粉也可以含水分散体的形式使用。上述含氟聚合物的含水分散体可包括可混溶的有机液体。

[0030] 关于大的陶瓷颗粒组分,用于制备颗粒的陶瓷为一种或多种无机的非金属填料型材料,其对于所述组合物的其它组分是惰性的,并且在熔合含氟聚合物的最后烘焙温度下是热稳定的。所述大的陶瓷颗粒是水不溶性的,使得它们通常可均匀地分散但不溶解于其中分散有含氟聚合物的含水介质或有机介质中。所述大的陶瓷颗粒优选具有至少约 $10\mu\text{m}$,但不大于约 $50\mu\text{m}$ 的平均粒度。

[0031] 所述大的陶瓷颗粒优选具有至少 1200 并且更优选至少 1500 的努普硬度。努普硬度是描述材料耐印压或刮擦的一种度量。所述大的陶瓷颗粒通过偏转施加到涂层表面上的摩擦力而赋予不粘涂层耐磨性。

[0032] 所述大的陶瓷颗粒通常具有大于 1.5 的纵横比,其表明形状有些不规则,但优选不大于约 2.5 以便不会呈板状。大的陶瓷颗粒的“纵横比”是指颗粒的最长直径或尺寸(长轴或长度)对垂直于颗粒的最长直径所测得的小尺寸的最大距离(高度)的比率,如美国专利 6,291,054 的图 1 中所示。纵横比是定量颗粒形状的手段。

[0033] 无机填料薄膜硬化剂的实例包括具有至少 1200 的努普硬度的无机氧化物、碳化物、硼化物和氮化物。优选的是锆、钽、钛、钨、硼、铝和铍的无机氧化物、氮化物、硼化物和碳化物。尤其优选的是碳化硅和氧化铝。优选的无机组合物的典型努普硬度值为:氧化锆(1200);氮化铝(1225);氧化铍(1300);氮化锆(1510);硼化锆(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);硼化铝(2500);硼化钛(2850)。所述陶瓷还可被视为金属元素的氧化物、氮化物、硼化物、或碳化物。所述大的陶瓷颗粒可以为单一陶瓷的颗粒或者不同陶瓷颗粒的混合物。优选的大陶瓷颗粒为 SiC。另一种优选的大陶瓷颗粒为 Al_2O_3 。

[0034] 在用于本发明中的不粘涂饰层中可存在附加组分。例如,一个或多个层可包含小粒度的无机薄膜硬化剂,即具有小于 $5\mu\text{m}$,优选小于约 $3\mu\text{m}$,并且更优选小于约 1 微米的平均粒度的无机薄膜硬化剂。小粒度的无机薄膜硬化剂的同一性可与大的陶瓷颗粒相同,不同的是,大颗粒和小颗粒不必具有相同的颗粒同一性。小颗粒的无机薄膜硬化剂的存在趋于不增加得自用于本发明中的组合物的不粘涂层的耐磨性,但确实增加了涂层的硬度,并因此还能够改善其抗划伤性。

[0035] 所述不粘涂饰层还可包含粘附促进剂。粘附促进剂为通常存在于底漆层中以将底

漆层粘附到未涂覆的基底如金属、玻璃或陶瓷材料基底上的物质。由于其不粘的特性，底漆层中的含氟聚合物不会粘附到未涂覆的基底上，因此不发挥粘附促进剂的功能。存在于中间涂层和表涂层中的含氟聚合物也不是粘附促进剂，尽管在烘焙加工期间该含氟聚合物将使一个层粘附至包含含氟聚合物的邻近层上，即，提供涂层间的粘附性。当中间涂料组合物所涂覆的底漆层不含含氟聚合物时，少量的粘附促进剂可存在于用于本发明中的中间涂料组合物中以获得涂层间粘附性。由于由此类组合物形成的层中粘附促进剂的存在趋于 (a) 损坏此类层的裸露表面的不粘特性和 (b) 增加含水分散体形式的组合物的喷涂施用难度，因此粘附促进剂的量应尽可能地小。优选地，如果存在的话，存在于所述组合物中的粘附促进剂的量按中间涂层中含氟聚合物的重量计不大于约 8 重量%，更优选不大于约 5 重量%。所述组合物还可基本上不含粘附促进剂，即，包含小于 2 重量%，优选小于 1.5 重量%，并且更优选小于 1 重量%的粘附促进剂，这些重量均是按所述组合物中含氟聚合物的重量计的。

[0036] 所述粘附促进剂一般不含氟。典型的粘附促进剂是用于底漆层中的那些，如胶态二氧化硅和 / 或热稳定的聚合物，通常称作聚合物粘合剂。虽然所述聚合物粘合剂一般是不含氟的，但是其粘附到含氟聚合物以及底漆所涂覆的基底上。在这种情况下，粘附促进剂促进涂层间粘附，尤其是当底漆包含聚合物粘合剂但不含含氟聚合物时。优选的聚合物粘合剂是可溶解或者可溶液化于水或水与用于粘合剂的有机溶剂的混合物中的那些，其中溶剂是可与水混溶的。该溶解性有助于粘合剂与水分散体形式的含氟聚合物组分其混。

[0037] 粘合剂组分的实例是聚酰胺酸盐，其在组合物烘焙后转化为聚酰胺酰亚胺 (PAI)。该粘合剂是优选的，因为在由烘焙聚酰胺酸盐得到的完全亚胺化形式中，该粘合剂具有超过 250℃ 的连续工作温度。聚酰胺酸盐通常作为聚酰胺酸获得。当在 30℃ 下以 0.5 重量% 的 N,N- 二甲基乙酰胺溶液测量时，所述聚酰胺酸具有至少 0.1 的特性粘度。将其溶解在诸如 N- 甲基吡咯烷酮的聚结剂和诸如呋喃甲醇的降粘剂中，然后与叔胺（优选为三乙基胺）反应以形成可溶于水的盐，如美国专利 4, 014, 834 (Concannon) 中所详述。然后可将所得的含有聚酰胺酸盐的反应介质与含氟聚合物含水分散体共混，并且由于聚结剂和降粘剂可与水混溶，该共混步骤制备出了均匀的涂料组合物。通过将液体简单地混合在一起可完成共混，不需要使用过多的搅拌，以避免含氟聚合物含水分散体的凝结。适用于本发明的其它粘合剂的实例包括聚酰亚胺 (PI)、聚苯硫醚 (PPS)、聚醚砜 (PES)、聚亚芳基 - 醚酮、聚醚酰亚胺、以及聚 (1,4(2,6- 二甲基苯基) 氧化物) (通常称作聚苯醚 (PPO))。所有这些树脂在至少 140℃ 的温度下是热稳定的。聚醚砜是非晶态聚合物，其具有最高 190℃ 的持续使用温度（热稳定性）和 220℃ 的玻璃化转变温度。聚酰胺酰亚胺在至少 250℃ 的温度下是热稳定的，并且在至少 290℃ 的温度下熔融。聚苯硫醚在 285℃ 下熔融。聚亚芳基醚酮在至少 250℃ 的温度下是热稳定的，并且在至少 300℃ 的温度下熔融。

[0038] 为简单起见，仅一种聚合物粘合剂可用来形成中间涂层的粘附促进剂组分（如果存在的话）。然而，也可考虑将多种聚合物粘合剂用于本发明中。对于底漆层中聚合物粘合剂的使用尤其如此。优选的聚合物粘合剂为至少一种选自 PAI、PES 和 PPS 的聚合物。如果粘附促进剂存在于中间涂层中，那么该优选将适用于底漆和中间涂层中所使用的聚合物粘合剂。

[0039] 本发明的不粘涂层可在构成不粘涂层的一个或多个层中包含具有小于 1200 的努

普硬度值的其它填充材料。合适的附加填料包括玻璃片、玻璃小珠、玻璃纤维、硅酸铝或硅酸锆、云母、金属薄片、金属纤维、细陶瓷粉、二氧化硅、硫酸钡、滑石等，其可被用于底漆层、中间涂层和 / 或表涂层中。所述不粘涂层还可包含颜料，所述颜料的量将取决于所期望的颜色和要使用的具体颜料。

[0040] 可通过常规方法将本发明的不粘涂层的每个层按顺序涂覆到基底上，每个层优选为液体介质的形式，并且更优选其中所述液体介质包含水，并且要涂覆到基底上的组合物是含水分散体。所述底漆可为现有技术中所公开的底漆中的任何一种，通常包含如上所述的粘附促进剂和作为基本成分的含氟聚合物。可将多种聚合物粘合剂用于底漆中，尤其是当期望有某些最终使用性质，例如柔韧性、硬度、或防腐性时。一般的组合包括 PAI/PES、PAI/PPS、PAI/PPS/PES、PES/PPS。底漆中的粘附促进剂还可包括不同粘附促进剂的组合，例如胶态二氧化硅和聚合物粘合剂。

[0041] 所述底漆包含粘附促进剂，并且可能用于中间涂层中的上述粘附促进剂可用于底漆中。用于底漆中的优选的粘附促进剂包括 PAI、PES 和 PPS 中的至少一种。用于底漆层中的大陶瓷颗粒（至少 $10\ \mu\text{m}$ 的平均尺寸）以有效量存在以增加不粘涂层的耐磨性。这在底漆层中将通常需要按所述底漆层（干固体基）的总重量计至少 3 重量%的大陶瓷颗粒的存在。所述底漆层也可包含按所述底漆层（干固体基）的重量计最多 60 重量%的大陶瓷颗粒。所述底漆层还可包含如上所述的具有小于 $5\ \mu\text{m}$ 的平均粒度的无机薄膜硬化剂。所述底漆层中含氟聚合物的使用是优选的，但对于本发明的应用不是必须的。因此，所述底漆可基本上不含含氟聚合物，即，将包含按底漆层组合物中固体的重量计小于 10 重量%的含氟聚合物，优选小于 5 重量%的含氟聚合物。本文对固体重量的提及涉及烘焙后的重量。

[0042] 一般来讲，所述含氟聚合物将占所述底漆层的 10% 至 45 重量%（当存在于底漆层中时），占所述中间涂层的至少 70 重量%，并且占所述表涂层的至少 90 重量%。这些重量百分比全部是按固体计的。

[0043] 在一个实施方案中，用于中间涂层的液体涂料组合物可包括含氟聚合物组合物、聚合物粘合剂、和无机晶须。可选择该涂料组合物中的无机晶须的量以优化不粘涂饰层的抗划伤性能。在一些实施方案中，少量的无机晶须对于赋予不粘涂饰层体系改善的抗划伤性可能是足够的，并且在其它实施方案中可使用更多的无机晶须。用于不粘涂饰层体系中的无机晶须的最佳量也可取决于晶须的物理尺寸。向液体涂料组合物中添加无机晶须可能达到一个极限，其可能会对液体涂料组合物的流变学特性产生不利的影响，并且在某些情况下可导致液体涂料组合物形成凝胶。在胶凝化的组合物的情况下，使用熟知的液体涂覆方法涂覆所述组合物以形成均匀的涂层可能证明是困难的。在一个实施方案中，所述液体涂料组合物包含约 0 至 40 重量%的无机晶须。

[0044] 根据要涂覆底漆的基底，应用喷雾器和滚筒刷以形成每个层是最方便的涂覆方法。其它熟知的涂覆方法（包括浸涂和卷材连续涂覆）是适合的。可通过常规方法在底漆层干燥之前将中间涂层涂覆到底漆层上。然而，当底漆和中间涂料组合物为含水分散体时，优选可在干燥之后将中间涂料组合物涂覆到底漆层上以相接触。对于表涂层对中间涂层的涂覆也一样。所述表涂料组合物可以是已公布的表涂层含氟聚合物组合物中的任何一种。当底漆层是通过涂覆得自有机溶剂的底漆组合物而制备的并且中间涂层是由含水介质涂覆时，应将底漆层干燥以便在中间涂层涂覆之前将所有水不相容的溶剂除去。底漆对基底

的粘附性和层间粘附性将在中间涂层的干燥和烘焙以及底漆和表涂层的干燥和烘焙以在基底上形成不粘涂饰层之后显示出来。

[0045] 可将所得的复合层状结构烘焙以同时熔合所有涂层,从而在基底上形成不粘涂饰层。当含氟聚合物为 PTFE 时,快速高温烘焙是优选的,例如烘焙 5 分钟,温度从初始的 800° F(427°C) 升至 815° F(435°C)。当底漆或中间涂层中的含氟聚合物为 PTFE 和 FEP 的共混物,例如 50% 至 70 重量%的 PTFE 和 50% 至 30 重量%的 FEP 时,烘焙温度可降至 780° F(415°C),3 分钟(总烘焙时间)内升至 800° F(427°C)。

[0046] 所得的涂覆基底优选具有不大于 0.8 密耳(20 μm) 厚,更优选 0.4 至 0.8 密耳(10-20 μm) 厚的底漆层。中间涂层优选比底漆层厚,并且更优选至少厚 50%。优选地,中间涂层为 0.6 至 1.2 密耳(15-30 μm),并且表涂层为 0.2 至 0.5 密耳(5-12 μm) 厚。包含大的陶瓷颗粒的层厚度在烘焙后通过涡流原理(ASTM B244)测定。涡流值反映跨越基底的平均值,包括大颗粒的高度和颗粒间凹处的深度。当应用于在不粘涂层的形成中在基底上构建涂层时,该方法在测试方法中进一步描述。还可通过剖切涂覆的基底例如煎锅并且由得自扫描电镜(SEM)的显微照片测量厚度而在烘焙过的不粘涂层上测量底漆层的厚度。通过使用 SEM,可在大颗粒的高度和颗粒间凹处的深度之间进行区别。用于报道颗粒间凹处的底漆厚度的 SEM 值为所报道的涡流值的约 50%。

[0047] 用于本发明中的基底可以是金属或陶瓷,其实例包括铝、经阳极电镀的铝、冷轧钢、不锈钢、釉质、玻璃、和耐高温陶瓷。这些材料可形成整个基底,或者在复合材料的情况下仅形成基底的表面。所述基底可以是光滑的,即具有小于 50 微英寸(1.25 μm)的表面轮廓(当通过 RT 60 型表面检查仪测量时,所述表面检查仪由 Alpa Co., Milan, Italy 制造),并且必须是干净的。对于耐高温陶瓷和某些玻璃,通过活化基底表面获得改善的结果,例如通过光化学腐蚀,其是肉眼不可见的,即表面仍然是光滑的。所述基底也可以是用粘着剂(如聚酰胺酸盐的流平罩光涂层)化学处理过的,如授予 Tannenbaum 的美国专利 5,079,073 中所公开的。

[0048] 具有本发明的不粘涂饰层的产品包括炊具、烘焙用具、电饭煲及其衬套、水壶、铁熨斗底板、传送带、滑槽、辊表面、切割刀片等。

[0049] 测试方法

[0050] 机械虎爪磨损试验(MTP 磨损试验)

[0051] 通过在基底被加热并在振动台上来回振荡时在涂覆基底表面上连续旋转三个受力的圆珠笔尖来评价涂覆基底的耐磨性。示出了用于进行 MTP 磨损试验的测试装置,并且描述于美国专利 6,761,964 的图 1、2 和 3 中。

[0052] 在操作中,在温和的去污剂中洗涤带有涂覆的铝基底的测试盘以去除任何污垢或油渍。借助临时安装在中央传动轴上的可移除的对中杆,将测试盘置于热板上。对中杆作为铅垂线用于将盘子置于热板表面上,其后移除对中杆。测试盘经受虎爪头部的作用。虎爪头部为具有用于容纳三个圆珠笔替换芯的槽的圆盘,所述替换笔芯在使用之前无损伤。就每次测试而言,将三个新的圆珠笔替换芯装在虎爪头部的槽中,以便每个替换笔芯由旋转盘的底部向下延伸 3/4 英寸(1.9cm)。将虎爪头部连接到浮动轴上,所述浮动轴从连接到传动轴上的传动盘向下延伸。调节虎爪头部和浮动轴的重量。在美国专利 6,761,964 中所示的设备中,所述重量大约为 400g。浮动轴和垫圈(全部大约为 115g)、虎爪头部(大约为

279g)、和圆珠笔尖(大约为 10g)的合并重量总计为 404g。平衡块也总计为大约 400g。

[0053] 开启热板并且将测试基底(测试盘)加热至 $400^{\circ}\text{F} \pm 10^{\circ}\text{F}$ ($204^{\circ}\text{C} \pm 6^{\circ}\text{C}$) 的温度。当盘达到测试温度(其在基底表面上由红外测温测定)时,将替换笔芯降低至盘子上并启动装置以开始振动台的摆动和虎爪头部的旋转。测试装置以这种方式抵靠并围绕涂覆的基底的表面旋转圆珠笔。将虎爪头部的旋转速度控制在 30 转/分钟。将振动台的速度控制在每分钟来回摆动 30 次。计数器记录所完成的循环数。定时器倒计时每次 15 分钟的按特定方向的虎爪旋转。以 15 分钟的间隔记录数据。每 15 分钟之后,使虎爪头部反向旋转。定期检查圆珠笔替换芯尖部的涂层积聚。必要时除去积聚的涂层。

[0054] 基底(测试盘)上涂层的破坏通过观察椭圆形轨迹监测,所述轨迹是由于圆珠笔替换芯的尖部穿过涂层到达裸露的金属基底而形成的。通过加热基底,可加速失效时间。因此,失效所需的时间越长,则不粘涂层的耐久性就越好。

[0055] 在每 15 分钟循环结束时,根据以下 MTP 数字等级来评价所述盘:

[0056] 10—新盘

[0057] 9—涂层内有凹槽

[0058] 8—金属上的第一个切口(就光滑基底而言)表面的粗糙化(就喷砂处

[0059] 理的基底而言)

[0060] 7—金属上有细纹(外部和/或内部)

[0061] 6—部开始有椭圆

[0062] 5—椭圆完成

[0063] 机械器具刮擦测试(MUST)

[0064] MUST 的目的是定量所述增强的 PTFE 涂层的抗切割性和抗划伤性。在该测试中,将涂层涂覆在由不锈钢或铝制成的容器、盘、壶、烘焙板等上面。用尖笔(例如圆珠笔替换芯)以直线轨迹对涂层的表面重复刮擦直至触及基底,表明测试的终点。记下至终点的循环数并且用于评价抗划伤性。因此,涂层越硬并且越抗刮擦,循环数将越高。

[0065] 通过用持有尖笔的刮擦头替换研磨元件,使用改进的 SBAR 机进行 MUST 测试。该刮擦头可以是具有 1.0mm 碳化钨球的圆珠笔替换芯 PaperMate 91534;如 British Standard Specification for Cookware BS7069:1988 所推荐的。所述棒具有 630g 的重量,并且可进一步加载以增加测试的激烈性或者卸载以降低激烈性(如果测试太激烈)。通过调节用来加热容器的热板的功率来将容器的温度设置在 200°C 。在这些实例中,在无额外载荷下使用所述棒。在每个测试盘上进行五次 MUST,并且对于每次刮擦测试,均使用新的圆珠笔替换芯。在每次测试之间,以 1cm 间隔在盘的中间进行刮擦。因此,对于 24cm 的盘,四次测试可在距离盘边缘的一侧 10.0cm、11.0cm、12.0cm、13.0cm 和 14.0cm 处。

[0066] 干膜厚度(DFT)

[0067] 基于涡流原理(ASTM B244),用薄膜厚度仪(例如 Fisherscope)测量烘焙过的涂层厚度。由于涂层中大颗粒的存在,因此对置于测试盘中的试块进行厚度测试。为了准备试块,将一个试块连接到测试盘上,并且在任何的涂层涂覆之前,将两个邻近的斑点用胶带贴起来。涂覆底漆并且移除一条胶带以暴露测试盘裸露的金属基底,将第二个试块置于其上。随后涂覆中间涂层并且移除第二条胶带以再次暴露裸露的金属基底,将第三个试块置于其上。第一个试块的测量提供全部三个涂层,即底漆层、中间涂层和表涂层的总厚度。第

二个试块的测量提供中间涂层和表涂层的厚度。第三个试块的测量提供表涂层的厚度。通过三个试块厚度的差值,计算底漆厚度和中间涂层厚度的各自值。通过由第一试块的厚度值减去第二试块的厚度值确定底漆厚度。通过由第二试块的厚度减去第三试块的厚度确定中间涂层厚度。

[0068] 含氟聚合物

[0069] PTFE 分散体:具有 59%至 61 重量%的固体含量和 200 至 240 纳米的 RDPS 的 DuPont PTFE 含氟聚合物分散体。等级为 30 的 PTFE 含氟聚合物分散体得自 the DuPont Company(Wilmington, DE)。

[0070] FEP 分散体:具有 54.5%至 56.5 重量%的固体含量和 160 至 220 纳米的 RDPS 的 TFE/HFP 含氟聚合物分散体,具有 9.3%至 12.4 重量%的 HFP 含量和 11.8-21.3g/10min 的熔体流动速率(通过如美国专利 4,380,618 中所述的改进的 ASTM D-1238 方法在 372°C 下测得)的树脂。

[0071] PFA 分散体:具有 58%至 62 重量%的固体含量和 180 至 220 纳米的 RDPS 的 DuPont PFA 含氟聚合物分散体,具有 2.9%至 3.6 重量%的 PPVE 含量和 1-3g/10min 的熔体流动速率(通过如美国专利 4,380,618 中所述的改进的 ASTM D-1238 方法在 372°C 下测得)的树脂。等级为 335 的 PFA 含氟聚合物分散体得自 the DuPont Company, Wilmington, DE。

[0072] 聚合物粘合剂

[0073] PAI 为 Torlon® AI-10 聚(酰胺-亚胺)(Solvay Advanced polymers),一种包含 3-5%的残余 NMP 的固体树脂(其可被回复到聚酰胺酸盐)。

[0074] 聚酰胺酸盐通常作为聚酰胺酸获得。当在 30°C 下以 0.5 重量%的 N,N-二甲基乙酰胺溶液测量时,所述聚酰胺酸具有至少 0.1 的特性粘度。将其溶解在诸如 N-甲基吡咯烷酮的聚结剂和诸如呋喃甲醇的降粘剂中,然后与叔胺(优选为三乙基胺)反应以形成可溶于水的盐,如美国专利 4,014,834 (Concannon) 中更详细地描述。

[0075] 碳化硅(大的陶瓷颗粒)

[0076] 碳化硅颗粒由 Elektros chmelzwerk Kempten GmbH (ESK), Munich Germany 提供。

[0077] $P_{600} = 21.6 \pm 1.5 \mu m$ 的平均粒度 d_{s50}

[0078] $P_{400} = 31.4 \pm 1.5 \mu m$ 的平均粒度 d_{s50}

[0079] $P_{320} = 43.1 \pm 1.5 \mu m$ 的平均粒度 d_{s50}

[0080] 所述平均粒度根据供应商提供的信息使用 FEPA-Standard-43-GB1984R 1993 resp. ISO 6344 通过沉淀测量。

[0081] 碳化硅(无机晶须)

[0082] β 相(立方体)碳化硅晶须(99%,基于金属)由 Alfa Aesar (aJohnson Matthey Co., Ward Hill, MA) 提供。

[0083] 直径-一般为 1-3 μm (标称)

[0084] 长度-一般为 5-60 μm (标称)。

[0085] 氧化铝

[0086] 氧化铝(小颗粒)由 Aluminum Corporation of America 提供-等级为 SG A-16, 具有 0.35-0.50 μm 的平均粒度。

实施例

[0087] 实施例 1

[0088] 实施例 1 说明了在 3- 涂层不粘涂饰层体系中获得了意外的抗划伤性的提高, 所述不粘涂饰层体系具有底漆层中的大陶瓷颗粒与中间涂层中的无机晶须的组合。改善的抗划伤性和良好的耐磨性能的组合大于基于每种组分单独贡献的预期值。

[0089] 将代表本发明的 3- 涂层不粘体系喷涂在光滑的铝质测试盘上, 所述铝质测试盘已通过洗涤处理以除去油脂, 但还未机械打毛。底漆层、中间涂层和表涂层的含水分散体组合物分别列于表 1、2 和 3 中。喷涂并干燥底漆层。在干燥的底漆上喷涂中间涂层, 并且将表涂层湿涂在湿的中间涂层上。通过在 430℃ 下烘焙固化 3- 涂层体系。底漆层典型的干膜厚度 (DFT) 在约 10 至 20 μm 的范围内, 中间涂层的 DFT 为约 20 μm , 并且表涂层的厚度在约 5 至 12 μm 的范围内。

[0090] 表 1

[0091]

底漆液体组合物		
成分	P-I (g)	P-II (g)
水	39.53	39.53
呋喃甲醇	2.63	2.63
烷基乙氧基非离子表面活性剂	0.14	0.14
氧化铝 (40% 的固体分散体)	16.79	16.79
炭黑颜料 (27.0% 的固体分散体)	0.73	0.73
群青蓝颜料 (52.3% 的固体分散体)	1.41	1.41
PAI (28.2% 的固体分散体)	17.35	17.35
PTFE (60.0% 的固体分散体)	4.88	4.88
FEP (55% 固体的含水分散体)	3.56	3.56
Ludox AM 聚硅酸盐 (30% 的固体分散体)	2.63	2.63
SiC P600	6.80	0
SiC P320	3.40	0
Surfynol 440 表面活性剂	0.15	0.15

[0092] 表 2

[0093]

中间涂层液体组合物		
成分	M-I (g)	M-II (g)
PTFE (60.0% 的固体分散体)	51.80	51.80
水	7.6	7.6
Mica Iriodin 153, 得自 MERCK	0.63	0.63

[0094]

氧化铝 (40% 的固体分散体)	5.19	5.19
群青蓝颜料 (52.3% 的固体分散体)	0.44	0.44
炭黑颜料 (27.0% 的固体分散体)	4.71	4.71
丙烯酸类树脂 (40% 的固体分散体)	13.49	13.49
三乙醇胺	5.63	5.63
辛酸铈	0.55	0.55
油酸	1.15	1.15
丁基卡必醇	1.46	1.46
Solvesso 100 烃	1.82	1.82
SiC 晶须	2.12	0
PAI (28.2% 的固体分散体)	3.41	3.41

[0095] 表 3

[0096]

表涂层液体组合物	
成分	(g)
PTFE (60.0% 的固体分散体)	63.51
水	8.93
PFA (60.0% 的固体分散体)	3.34
Mica Iriodin 153, 得自 MERCK	0.40
辛酸铈	0.59
油酸	1.25
丁基卡必醇	1.57
三乙醇胺	6.04
Solvesso 100 烃	1.97
丙烯酸类树脂 (40% 的固体分散体)	12.40

[0097] 使用具有 (P-I) 但不具有 (P-II) 大的陶瓷颗粒的底漆与具有 (M-I) 但不具有 (M-II) 无机晶须的中间涂层的组合来制备四种不同的 3- 涂层不粘涂饰层体系。在所有情况下, 表涂层是相同的。在 MUST 中测试所有项目。包含碳化硅晶须的中间涂层 MI 的干膜组合物列于表 4 中。

[0098] 表 4

[0099]

中间涂层 M-I 干燥组合物	
成分	重量百分比
PTFE	81.43
Mica Iriodin 153, 得自 MERCK	1.57
氧化铝	5.15

[0100]

群青蓝颜料	0.56
炭黑颜料	3.66
SiC 晶须	5.24
PAI	2.39
总计	100

[0101] 表 5 示出了四种不同体系 (A 至 D) 的结果的总结。所有样本在相似条件下喷涂并且显示出相似的 DFT 值。对于 3- 涂层体系, 将结果归一化成 40 微米的总 DFT。

[0102] 表 5

[0103]

涂层体系	底漆	中间涂层	MUST 循环	MTP 等级 (180 分钟)
A	P-II	M-II	59	5
B	P-II	M-I	56	5
C	P-I	M-II	66	9
D	P-I	M-I	79	9

[0104] 涂层体系 A 在底漆中不具有碳化硅颗粒, 并且在中间涂层中也不具有碳化硅晶须。在 MUST 抗划伤性测试下, 其持续 59 个循环, 并且在 180 分钟的测试之后 MTP 耐磨性为 5。将碳化硅晶须单独添加到中间涂层 (体系 B) 中并不能显著地赋予抗划伤性能或耐磨性能。另一方面, 在底漆中添加碳化硅颗粒同时改善了抗划伤性能和耐磨性能 (体系 C), 其中所述涂层体系在刮擦测试中显示有些改善, 在 MUST 下能经受 66 个循环, 并且在磨耗试验中显示出显著的改善, 具有 9 的 MTP 等级。

[0105] 体系 D 在底漆中包含碳化硅颗粒, 并且在中间涂层中包含碳化硅晶须。这两种因素的组合导致抗划伤性能显著提升至 MUST 下的 79 个循环, 除此以外还有耐磨性的强力提升 (9 的 MTP 等级)。该抗划伤性的改善将无法从中间涂层中的无机晶须 (体系 B) 和底漆中的大陶瓷颗粒 (体系 C) 的单独贡献预测。不受理论的束缚, 本发明人相信, 在底漆中的颗粒和中间涂层中的晶须之间有一种相互作用, 所述相互作用导致涂层抗划伤性的增强。这种改善可通过所获得的涂层结构来解释。底漆中的大颗粒通过底漆层被牢牢地固定到基底上, 并且中间涂层中的晶须围绕大颗粒形成网络。当对 3- 涂层的涂饰层体系的涂层表面使用刮擦工具时, 刮擦力被晶须分散成多个较小的力分量, 其然后被传递到大颗粒上并由此传递到基底上。因此, 所述涂层结构能够有效地分散涂层基质中的力, 从而减少如果力未被分散则会发生的表面损坏。

[0106] 实施例 2

[0107] 实施例 2 说明了当包括在中间涂层中的无机晶须的量变化时 3- 涂层的不粘涂饰层体系的抗划伤性的改变。

[0108] 将代表本发明的 3- 涂层不粘体系喷涂在光滑的铝质测试盘上, 所述铝质测试盘已通过洗涤处理以除去油脂, 但还未机械打毛。底漆的含水分散体组合物 (P-III) 列于表 6 中。在这种情况下, 使用三种不同粒度的碳化硅。基于表 2 中所列的配方并且在湿制剂总重量的 0 至 20 重量% 的范围内改变碳化硅晶须的含量来制备五种不同的中间涂层。喷

涂并干燥底漆层。在干燥的底漆上喷涂中间涂层,并且以湿对湿的方式将表涂层涂覆在中间涂层上。通过在 430℃ 下烘焙固化 3- 涂层体系。底漆层典型的干膜厚度 (DFT) 在约 10 至 20 μm 的范围内,中间涂层的 DFT 为约 20 μm ,并且表涂层的厚度在约 5 至 12 μm 的范围内。

[0109] 表 6

[0110]

底漆 P-III 组合物	
成分	重量百分比
水	39.53
呋喃甲醇	2.63
烷基乙氧基非离子表面活性剂	0.14
氧化铝 (40% 的固体分散体)	16.79
炭黑颜料 (27.0% 的固体分散体)	0.73
群青蓝颜料 (52.3% 的固体分散体)	1.41
PAI (28.2% 的固体分散体)	17.35
PTFE (60.0% 的固体分散体)	4.88
FEP (55%固体的含水分散体)	3.56
Ludox AM 聚硅酸盐 (30% 的固体分散体)	2.63
SiC P600	3.40
SiC P400	3.40
SiC P320	3.40
Surfynol 440 表面活性剂	0.15
总计	100

[0111] 将 MUST 测试 (例如显示抗划伤性) 应用于以相似条件喷涂的涂覆过的测试盘样本上并且显示出相似的 DFT 值。对于具有大于 0 至小于 40 重量%的 SiC 晶须 (以中间涂层的总液体组合物重量计) 的涂层体系, MUST 循环特性表明了抗划伤性的改善。为了改善的 MUST 循环性能, 所述涂层体系优选具有大于 0 至小于 20 重量%的 SiC 晶须, 更优选 1% 至小于 15 重量%的 SiC 晶须, 还更优选 2.5% 至 10 重量%的 SiC 晶须。为了最大改善的 MUST 循环性能 (即最佳的抗划伤性), 所述涂层体系最好具有 3% 至 7 重量%的 SiC 晶须。

[0112] 因此, 例如 3- 涂层的不粘涂饰层体系, 据信当中间涂层在液体组合物中包含约 3% 至 7 重量%范围的 SiC 晶须时, 将获得最佳的抗划伤性。可预期的是, 对于具体的不粘涂饰层体系, 可通过基于底漆中大陶瓷颗粒的尺寸和负载量调节中间涂层中无机晶须的含量来使抗划伤性最优化。因此据信, 中间涂层中无机晶须的最佳范围将根据底漆的组成以及无机晶须和大陶瓷颗粒的形态而变化。

[0113] 因此, 说明书和数字被认为是例证性的而非限制性的, 并且所有此类修改和其他变化均旨在被包括在本发明的范围内。

[0114] 上文已结合一个或多个具体实施方案描述了任何一种或多种有益效果、一种或多种其他优点、一种或多种问题的一种或多种解决方案或它们的任何组合。然而, 有益效果、优点、问题的解决方案、以及可致使任何有益效果、优点或解决方案产生或变得更显著的任何因素不可解释为是任何或所有权利要求的关键、必需或基本的特征或因素。

[0115] 应当理解,为清楚起见在参照不同实施方案的上文和下文中所描述的本发明的某些特点可在单个实施方案中以组合方式给出。反之,为简化起见而参照单个实施方案中描述的本发明的多个特点也可分别给出,或以任何子组合给出。此外,范围内描述的相关数值包括所述范围内的每个值。