



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105229111 B

(45)授权公告日 2018.03.09

(21)申请号 201480028230.7

(22)申请日 2014.04.22

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 105229111 A

(43)申请公布日 2016.01.06

(30)优先权数据
61/838,605 2013.06.24 US
14/058,470 2013.10.21 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2015.11.16

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/US2014/034889 2014.04.22

(87)PCT国际申请的公布数据
W02015/012910 EN 2015.01.29

(73)专利权人 波音公司
地址 美国伊利诺斯州

(72)发明人 A·P·诺瓦克 A·F·格罗斯
E·谢尔曼 J·E·赛贝尔格
G·R·多尔比 D·H·贝利

(74)专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司 11127

代理人 庞东成 龚泽亮

(51)Int.Cl.
C09K 3/18(2006.01)
B05D 5/08(2006.01)
C09D 7/61(2018.01)
C09D 7/65(2018.01)
C08K 3/36(2006.01)
C09D 175/04(2006.01)
C08K 13/00(2006.01)

(56)对比文件
CN 102239224 A,2011.11.09,说明书第
[0028]-[0168]段,图1.
CN 101830098 A,2010.09.15,全文.
US 2005257558 A1,2005.11.24,全文.
DE 19944169 A1,2001.03.29,说明书第3页
第9行至第4页第1行,权利要求8,权利要求10-
13.
WO 2009128046 A1,2009.10.22,全文.
WO 2012003004 A2,2012.01.05,全文.

审查员 胡新涛

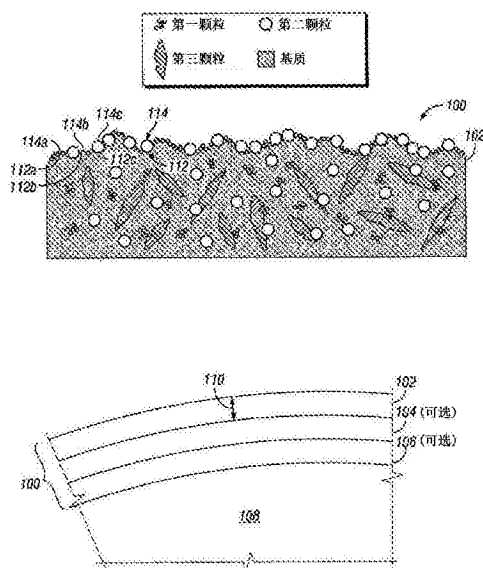
权利要求书2页 说明书16页 附图6页

(54)发明名称

延迟结冰的涂装、涂装组合物和方法

(57)摘要

一种涂装包含至少一个涂层,所述涂层含有遍及交联的连续聚合物基质分布的第一颗粒、第二颗粒和第三颗粒。所述涂层的外表面包含从所述聚合物基质的顶部边缘向外延伸的至少第一颗粒的表面。所述外表面与不具有所述第一颗粒的涂层相比表现出延迟结冰的性质。一种方法包括在一个涂覆步骤中涂覆涂装组合物。所述一步法涂装组合物含有处于含有聚合物的基体中的第一颗粒、第二颗粒和第三颗粒。一种涂装组合物包含在基质前体中分布的第一颗粒、第二颗粒和第三颗粒。



1. 一种涂装,其包含至少一个固化涂装层,所述固化涂装层具有表现出大于 90° 的水接触角的外表面,并且所述固化涂装层含有:

交联的连续聚合物基质,所述聚合物基质具有顶部边缘、底部边缘和从所述顶部边缘向内延伸至所述底部边缘的厚度,和

在整个所述厚度上各自基本上均匀分布的第一颗粒、第二颗粒和第三颗粒;

所述第二颗粒含有含氟聚合物,并且具有与所述第三颗粒和所述第一颗粒不同的组成;

其中,所述外表面包含从所述顶部边缘向外延伸的至少第一颗粒的第一表面,所述外表面表现出与不具有所述第一颗粒的固化涂装层相比延迟结冰的性质;

其中,所述至少一个固化涂装层表现出在整个所述厚度上基本上均匀分布的5体积%~25体积%的固化孔隙度,并且所述外表面表现出100nm~5,000nm的长度尺度上的表面粗糙度。

2. 如权利要求1所述的涂装,其中,所述聚合物基质基本上不含氟,并且所述第三颗粒的组成与所述第一颗粒不同,所述第一颗粒表现出小于100nm的粒径。

3. 如权利要求1所述的涂装,其中,所述第一颗粒包含 SiO_2 ,所述含氟聚合物包含聚四氟乙烯,并且所述第三颗粒包含 CaSiO_3 。

4. 如权利要求1所述的涂装,其中,所述第三颗粒表现出大于所述第二颗粒的粒径,所述第二颗粒表现出大于所述第一颗粒的粒径,所述固化涂装层表现出1st:2nd:3rd的质量比,其中,"1st"、"2nd"和"3rd"分别是第一颗粒、第二颗粒和第三颗粒的比例,2nd大于1st和3rd,并且所述第三颗粒表现出至少1.5:1的长径比。

5. 如权利要求4所述的涂装,其中,所述第三颗粒表现出在其最大维度上大于250nm的粒径范围,所述第二颗粒表现出100nm~10,000nm的粒径范围,并且所述第一颗粒表现出小于100nm的粒径范围。

6. 如前述权利要求中任一项所述的涂装,其中,所述外表面还包括:

从所述顶部边缘向外延伸的第二颗粒的第二表面,和

所述聚合物基质的表面,所述聚合物基质的表面表现出小于 90° 的水接触角。

7. 如权利要求1所述的涂装,其中,所述涂装包括多个所述固化涂装层,并且所述聚合物基质包含聚氨酯。

8. 如权利要求1所述的涂装,其中,与等质量的所述第一颗粒、第三颗粒或其组合相比,所述第二颗粒表现出减少水渗入的性质。

9. 如权利要求1所述的涂装,其中,所述第三颗粒表现出在其最大维度上大于500nm至20,000nm的粒径范围,所述第二颗粒表现出100nm~500nm的粒径范围,并且所述第一颗粒表现出5nm~50nm的粒径范围。

10. 如权利要求1所述的涂装,其中,所述聚合物基质表现出小于 90° 的水接触角,并且所述外表面还包括聚合物基质的表面,并且与等质量的所述第一颗粒、第三颗粒或其组合相比,所述第二颗粒表现出减少水渗入的性质。

11. 如权利要求1所述的涂装,其中,所述第二颗粒含有聚四氟乙烯,并表现出100nm~500nm的粒径范围;

所述第一颗粒为疏水性,含有选自由二氧化硅、碳、石墨、含氟聚合物、氧化铝、二氧化

铈、氧化锆、二氧化钛、氧化锌及其组合组成的组中的材料,表现出小于100nm的粒径范围,减少所述第二颗粒的絮凝,并使所述第二颗粒的分散稳定化;并且

所述第三颗粒含有选自硅酸钙、碳酸钙、铁氧化物、 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 、 FeOOH 及其组合组成的组中的材料,表现出在其最大维度上大于500nm的粒径范围,并且与不具有第三颗粒的涂装相比进一步使所述第二颗粒的分散稳定化。

12.如权利要求11所述的涂装,其中,所述聚合物基质基本上不含氟。

13.如权利要求11所述的涂装,其中,所述第一颗粒包含 SiO_2 并且表现出5nm~50nm的粒径范围,所述第三颗粒包含 CaSiO_3 ,表现出至少1.5:1的长径比,并且表现出在其最大维度上大于500nm至20,000nm的粒径范围。

14.如权利要求11所述的涂装,其中,所述涂装表现出B:1st:2nd:3rd的质量比,其中,B为所述聚合物基质的前体中的固体比例,"1st"、"2nd"和"3rd"分别是第一颗粒、第二颗粒和第三颗粒的比例,B小于1st、2nd和3rd的总和,并且2nd大于1st和3rd。

延迟结冰的涂装、涂装组合物和方法

[0001] 相关申请数据

[0002] 本申请根据35U.S.C.§119要求美国临时申请第61/838,605号(2013年6月24日提交,名称为“延迟结冰的涂装、涂装组合物和方法”)和U.S.S.N.14/058,470(2013年10月21日提交,名称为“延迟结冰的涂装、涂装组合物和方法”)的优先权权益。

技术领域

[0003] 本文的组合物和方法属于涂装、涂装组合物和方法,包括如在航天航空应用中的与延迟结冰有关的那些涂装、涂装组合物和方法。

背景技术

[0004] 霜、冰或雪在飞行器上的积累将改变飞行器机翼上的气流,减小升力并增大阻力。该积累还增加了总重量,增大起飞所需的升力。因此,在起飞前通常要除去霜、冰或雪。在飞行中,可以使用热引擎排气、电热覆盖层、机械防护罩或其组合来使飞行器外部表面保持无冰。由于飞行表面可能结冰,无人机(UAV)和旋翼飞机在一定高度下无法运行。所列出的措施会主动消耗能量、增加重量并降低燃油经济性。

[0005] 在地面上,应用了热乙二醇喷剂形式的防冰和除冰流体。尽管有效,但是此种流体产生增加的费用,并可能由于额外的施用时间而引起登机延时。乙二醇流体可以产生增加的补救费用。结果,希望有除去飞行器上的冰的不同选择。

发明内容

[0006] 在一个方面,提供了一种涂装,其包含至少一个涂层,该涂层含有在交联的连续聚合物基质的整个厚度上基本上均匀分布的第一颗粒。聚合物基质的厚度从该聚合物基质的顶部边缘向内延伸至该聚合物基质的底部边缘。涂层还含有在聚合物基质的整个厚度上基本上均匀分布的第二颗粒。涂层还含有在聚合物基质的整个厚度上基本上均匀分布的第三颗粒。第二颗粒的组成与第三颗粒和第一颗粒不同。该至少一个涂层的外表面包含从该聚合物基质的顶部边缘向外延伸的至少第一颗粒的表面。该外表面表现出大于90°的水接触角,并且与不具有第一颗粒的涂层相比表现出延迟结冰的性质。

[0007] 在另一方面,提供了一种方法,其包括在一个涂覆步骤中涂覆涂装组合物。该一步法涂装组合物含有处于含有聚合物的基体中的第一颗粒、第二颗粒和第三颗粒。第二颗粒的组成与第三颗粒和第一颗粒不同,而第三颗粒的组成与第一颗粒不同。该方法包括使涂覆的一步法涂装组合物固化,形成交联的连续聚合物基质,和形成固化涂装层。第一颗粒在交联的连续聚合物基质的整个厚度上基本上均匀分布,聚合物基质的厚度从该聚合物基质的顶部边缘向内延伸至该聚合物基质的底部边缘。第二颗粒在聚合物基质的整个厚度上基本上均匀分布。第三颗粒在聚合物基质的整个厚度上基本上均匀分布。而且,该方法包括形成固化层的外表面,该外表面包含从聚合物基质的顶部边缘向外延伸的至少第一颗粒。该外表面表现出大于90°的水接触角,并且与不具有第一颗粒的固化层相比表现出延迟结冰

的性质。

[0008] 在另一方面,提供了一种涂装组合物,其包含分布在基质前体中的第一颗粒、第二颗粒和第三颗粒。第二颗粒含有聚四氟乙烯,并表现出约100nm~约500nm的粒径范围。第一颗粒为疏水性,含有选自二氧化硅、碳、石墨、含氟聚合物、氧化铝、二氧化铈、氧化锆、二氧化钛、氧化锌及其组合组成的组中的材料,并表现出小于约100nm的粒径范围。第三颗粒含有选自硅酸钙、碳酸钙、铁氧化物、 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 、 FeOOH 及其组合组成的组中的材料。第三颗粒还表现出其最大维度为大于约250nm的粒径范围,并且与不具有第三颗粒的涂装组合物相比进一步使第二颗粒的分散稳定化。

[0009] 已经介绍的特征、功能和优势可以在各种实施方式中独立实现,或在另一些实施方式中进行组合,其进一步细节可以参照下述说明和附图而看出。

附图说明

[0010] 下面参照以下附图来描述一些方面。

[0011] 图1是具有在基质中基本上均匀分布的颗粒的疏冰性涂装的图示。

[0012] 图2和3是由扫描电子显微镜(SEM)拍摄的涂装显微照片。

[0013] 图4~7是各种评价的涂装样品的冻结延迟的图。

[0014] 图8是汇总了本文进一步详细描述的一些关系的功能框图。

具体实施方式

[0015] 本文公开的冰减少措施不会主动地消耗能量,并且不是每次应用也使用能量的材料的一次性应用。本文描述的材料在工作过程中不会使用外部能量,避免二醇醚的使用,并在多次冻结循环期间提供结冰延迟。因此,本文的方法和材料可以增大飞行器燃料效率,减少除冰液的使用及其环境影响,降低飞行中用于除冰的能量消耗等。尽管在航空应用的语境中讨论,不过,可以设想其他可能的应用,如在风轮机叶片上、非航天航空运输中和通讯中,包括在卫星天线上。该材料可以配制为涂料,例如油漆。

[0016] 本文描述的材料因此是被动式涂装,其不使用外部能量输入来延迟结冰并在多次冻结循环后保持其功效。一些已知的涂装声称具有类似的益处。即使如此,没有任何涂装提供了本文所述水平的除湿和冻结延迟作用与韧性和耐久性的组合。长时间与飞行器和其他交通运输应用(如汽车应用)有关的外部环境可能是苛刻的。本文的方法和材料提供了具有交联聚合物基质的涂装以实现韧性和耐久性(见图8,框格812和802)。而且,该涂装的多孔性空隙和表面粗糙度以数百纳米的长度尺度存在,以抑制水的润湿(见图8,框格826和806)。另外,涂装表面处的纳米颗粒层抑制了冰的成核(见图8,框格834和808)。此外,跨越涂层厚度基本上均匀分布的结构特征在初始和侵蚀(定义为除去涂装的一部分,包括磨损和其他形式的损耗)后呈现出相似的性能(见图8,框格820和804)。

[0017] 已知的涂装可包括通过提取胶体模板而生成的多孔性泡沫网络,从而产生上文所述的部分益处。如本文所用,“模板材料”或“模板”是指影响包围其的聚合物的形状的离散颗粒。模板材料(如固体颗粒)可以分散在连续基质中。基质获得围绕模板材料的结构,并且该结构在抽取模板材料后保持不变。先前,将模板的刻意去除视为产生足量的空气/水截面以实现高接触角和除湿的先决条件。本文的方法和材料并不一定包括模板材料的去除,但

仍可实现高除湿性能。本文的观察意外地表明,即使模板材料保持在基质中,也可以通过选择一定的模板形貌来代为生成驱动高接触角除湿行为的表面粗糙度和空隙(见图8,框格816、824、832和826)。因此,令人意外的是,围绕固体颗粒的聚合物基质形成空隙,而非完全包覆颗粒。

[0018] 涂装包含至少一个涂层,该涂层含有在交联的连续聚合物基质的整个厚度上基本上均匀分布的第一颗粒。聚合物基质的厚度从该聚合物基质的顶部边缘向内延伸至该聚合物基质的底部边缘。涂层还含有在聚合物基质的整个厚度上基本上均匀分布的第二颗粒。涂层还含有在聚合物基质的整个厚度上基本上均匀分布的第三颗粒。第二颗粒的组成与第三颗粒和第一颗粒不同。该至少一个涂层的外表面包含从该聚合物基质的顶部边缘向外延伸的至少第一颗粒的表面。该外表面表现出大于 90° 的水接触角,并且与不具有第一颗粒的涂层相比表现出延迟结冰的性质。

[0019] 作为实例,第二颗粒可以含有含氟聚合物。聚合物基质可以基本上不含氟。“基本上”不含氟的连续聚合物基质是指聚合物中可能存在的一些痕量的氟。例如,氟可能不是聚合物链本身的主要成分,不过可能是作为催化剂残渣、污物等的聚合物的一部分。另外,聚合物基质无需引入成本高昂且难以制造的外来氟聚合物,如氟化多面低聚倍半硅氧烷。已知的多面低聚倍半硅氧烷可从马里兰州Hattiesburg的Hybrid Plastics, Inc.以商品名POSS获得。基本上不含氟的连续聚合物基质还可以实现源于完全不含氟的基质的益处,其包括聚合物选择时的更多选项,无需聚合物氟化措施,并因而简化了涂装施用工序。第一颗粒也可以是基本上不含氟的,这指的是可能存在一些痕量的氟。基本上不含氟的第一颗粒还可以实现源于完全不含氟的第一颗粒的益处。

[0020] “基本上”均匀分布的颗粒是指可能出现与完美分布的一些偏差,并仍可提供水接触角和延迟结冰的性质。由于涂装可以在下方基材上形成,因而涂层的“外表面”是指涂层向外或远离基材的表面,而“内表面”是指涂层向内或朝向基材的表面。均匀分布是具有均一结构或组成的分布,例如,分布颗粒的均一图案。

[0021] 均一图案可以是等同地分开的单一颗粒、各组等同地分开的多组颗粒、或一些其他图案。第一颗粒、第二颗粒和第三颗粒各自的基本上均匀的分布示出于图1中。显然,并非所有第一颗粒都是等同地分开的,不过其以基本上均一的图案排列,因而是基本上均匀分布的。由于三种不同类型的颗粒“各自”基本上均匀分布,因而第一颗粒单独地基本上均匀分布,第二和第三颗粒也如此,各类型颗粒处于其自身的基本上均一的图案。考虑到不同的粒径尺度和其他因素(如下文所述),示出了第一颗粒和第二颗粒的一些共同移动,不过其并不扰乱三种类型的颗粒各自以其自身对应的基本上均一的图案单独分布。事实上,此种移动可以促进均匀性(见下文)。

[0022] 涂装可以由耐损伤层形成,该耐损伤层包含交联的聚合物基质和延迟冰成核的露出的纳米颗粒。涂装可以在侵蚀(如磨损或冲击)后保持其性质,并且可以足够强韧,而在来自雨滴撞击的雨水侵蚀中幸存。可以使用模板工艺形成涂装,其中,将基质前体或液体基体与模板胶体和纳米颗粒混合,将混合物涂覆至表面上,并使基质前体固化。

[0023] 可能的聚合物包括在基质中可以交联的聚氨酯、氟化聚氨酯、环氧化物、氨基甲酸酯和聚硅氧烷。涂装可以由航天航空用合格材料生成,该材料经过耐久性测试从而能够有效应用在飞行器上。基质前体的实例包括:可从加利福尼亚州Sylmar的PPG Aerospace获得

的DESOTHANE (R) HS CA8800/B900,和可从伊利诺斯州Waukegan的Akzo Nobel Aerospace Coatings获得的ECLIPSE (R) (ECL-G-7),这两种材料均为含溶剂光泽型聚氨酯透明涂料。基质前体可以包含聚合性物质和可选的溶剂。

[0024] 航天航空用合格材料通常耐受紫外 (UV) 辐射,正如脂肪族氨基甲酸酯,而非芳香族氨基甲酸酯(其不具有UV耐受性)。航天航空用合格材料可以对航天航空应用中遇到的常见材料(如液压流体)具有耐受性。尽管一些航天航空用合格材料在飞行器的外部应用中可能是有益的,不过另一些航天航空用合格材料可能仅对于飞行器的内部应用是合格的,如聚硅氧烷和氨基甲酸酯聚合物。内部聚合物可能不能暴露于UV辐射或液压流体,不过仍可以帮助延迟冰积累,例如以霜的形式在飞机结构体上的内部凝结。快速融化的霜可能在飞机座舱内产生令人不快的水气。本文的涂装中使用的至少部分该材料的一个益处包括其与一些已知的航天航空用合格基质前体的相容性,从而使重新配制变得不必要。

[0025] 前体溶液可以包含在交联网络的形成中不会不利地反应的溶剂,或不会使模板颗粒溶解/溶胀的溶剂。实例包括水、醇类(如甲醇、乙醇、异丙醇、叔丁醇)、丙酮、酮类(如甲基乙基酮、甲基异丁基酮和甲基戊基酮)、甲苯和乙酸叔丁基酯。前体溶液中可以包含着色剂和其他添加剂。

[0026] 模板材料在不除去该材料的情况下可以在聚合物基质中产生粗糙度(见图8,框格824/832和826)。模板材料可以具有无机组成,例如 CaSiO_3 (硅酸钙)、 CaCO_3 (碳酸钙)或铁氧化物(例如, Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 、 FeOOH)。另外,可以使用针状 CaCO_3 颗粒或针形钙硅石(CaSiO_3)颗粒。钙硅石是可能包含痕量的其他元素的硅酸钙矿物。铁氧化物 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 、 FeOOH 也可以是针状的。

[0027] 可以包含TEFLON (R) 聚四氟乙烯 (PTFE) 作为其他模板材料,例如,100~500纳米 (nm) TEFLON颗粒与上文列出的模板材料的混合物。具有200nm~300nm直径的DUPONT (TM) TEFLON (R) ZONYL (R) MP 1000纳米颗粒是合适的。已使用TEFLON 200nm颗粒来产生粗糙度(见图8,框格816和826)。观察表明,与不具有TEFLON的涂装相比,TEFLON颗粒减少了涂装的水渗入(见图8,框格816和818)。与不具有TEFLON的涂装相比,水渗入的减少提高了耐久性并且增大了结冰的延迟(见图8,框格818和802)。不过,观察进一步表明,仅使用TEFLON而不使用其他所列出的模板材料并不能获得TEFLON的基本上均匀的分布(见图8,框格828和820)。 CaCO_3 或钙硅石带有使TEFLON在涂装组合物中(于是,在所得涂装中)基本上均匀分布的效果。当不使用 CaCO_3 或钙硅石时,TEFLON相在罐磨机中分离。

[0028] 模板材料可以进行表面处理以在并入涂装组合物之前增大疏水性。可能的表面处理包括烷基硅烷、氟烷基硅烷、膦酸和羧酸,包括脂肪酸。

[0029] 涂装组合物中可以有疏水性纳米颗粒形式的其他颗粒。可能的纳米颗粒包括二氧化硅、碳、石墨、含氟聚合物、氧化铝、二氧化铈、氧化锆、二氧化钛和氧化锌。像模板材料一样,纳米材料可以进行表面处理以在并入涂装组合物之前增大疏水性。可能的表面处理有烷基硅烷和氟烷基硅烷。已观察到尺寸为约20nm的疏水性二氧化硅纳米颗粒可抑制冰成核。

[0030] 可以领会的是,可设想多种实例来实施上文所介绍的涂装。第三颗粒的组成可以与第一颗粒不同。因此,第一颗粒可以含有 SiO_2 ,第三颗粒可以包含 CaSiO_3 。含氟聚合物可以含有聚四氟乙烯。第三颗粒可以表现出大于第二颗粒的粒径,第二颗粒可以表现出大于第

一颗粒的粒径。相关的粒径可以是根据用于测试和测量适合颗粒的粒径和组成的粒径的已知标准来确定的值。

[0031] 更详细而言,第三材料可以表现出其最大维度为大于约250nm的粒径范围,例如,大于约500nm,包括大于约500nm至约20,000nm。第三颗粒可以具有各向异性的粒径,从而使最大维度为约2,000nm~约10,000nm,例如,约3,000nm~约6,000nm。最小维度可以是约100nm~约2,000nm,例如,约400nm~约600nm。因此,第三颗粒可以表现出至少约1.5:1的长径比,例如,约1.5:1~约10:1。

[0032] 第二颗粒可以表现出约100nm~约10,000nm的粒径范围,例如,约100nm~约500nm,包括约200nm~约300nm。第一颗粒可以表现出小于约100nm的粒径范围,例如,小于约50nm,包括约5nm~约50nm,如约15nm~约30nm。在涂装中,涂层可以表现出1st:2nd:3rd的质量比,其中,"1st"、"2nd"和"3rd"是第一颗粒、第二颗粒和第三颗粒各自的比例,并且2nd大于1st和3rd。

[0033] 涂装中的聚合物对于使涂装表现出本文所述的有益性质无需是疏水性和/或疏冰性。结果,聚合物基质可以表现出小于90°的水接触角。不过,为了使涂装延迟结冰,涂层的外表面可以包括至少第一颗粒的表面以及聚合物基质的表面。该外表面可以还包括从聚合物基质的顶部边缘向外延伸的第二颗粒的表面,以及可能的甚至第三颗粒的表面。

[0034] 因此,颗粒在外表面处的露出可以提供所需的性质,而无需疏水性和/或疏冰性聚合物基质。对聚合物基质的性质的约束越少,使得配制的灵活性越大(见图8,框格836、812和810)。因此,涂装不依靠氟化聚合物基质来延迟结冰,并且基质可以基本上不含氟,从而提供上文所述的不含氟的基质的益处。因为第一颗粒、第二颗粒和第三颗粒各自基本上均匀地分布在聚合物基质中,因此外表面侵蚀(如磨损或其他损耗)形成另一外表面可以保持相似的性质。去除的聚合物基质和颗粒仅仅使起相似作用的下方颗粒外露。

[0035] 涂装可以包含多个这样的涂层,其各自具有自身的外表面。下方涂层的外表面不一定露出,因为其可以被上方涂层的内表面覆盖。聚合物基质可以包含聚氨酯,和/或聚合物基质可以满足航天航空规格的品质要求。聚合物基质可以满足其他应用(如风轮机叶片上的使用)的规格的品质要求。

[0036] 与等质量的第一颗粒、第三颗粒或其组合相比,第二颗粒可以表现出减少水渗入的性质。水渗入可以通过降低孔隙度来控制。涂层可以表现出至多70体积%(vol%)的固化孔隙度,如至多25体积%,包括约5体积%~25体积%。允许至少一些孔隙度可以提供散布的空隙界面,如空气-聚合物界面,并如下文所述可促进纳米颗粒分布。聚合物和颗粒之间的界面远大于纳米颗粒也可以促进纳米颗粒分布,如下文所述。尽管孔隙度值为至多25体积%,但是,外表面可以表现出由模板材料诱发的约100nm~约5,000nm(200微英寸)(如约100nm~约4,000nm)的长度尺度上的表面粗糙度。

[0037] 图1A是涂装100的层102的一部分的图示。尽管层102的外表面104清晰可见,不过图1并非意图描绘层102的内表面或其下方涂层。可选地,涂装100的下方层104和106如图1B所示形成在基材108上方并可以具有与层102相同的组成,并表现出与层102相同的结构特征。层102含有在基质的整个厚度110上基本上均匀分布的第一颗粒。基质如图1A所示为连续基质,其可以是基本上不含氟并且交联的。基质的厚度110从基质的顶部边缘112向内延伸至基质的底部边缘(图1A中未详细示出)。层102还含有在基质的整个厚度110上基本上均

匀分布的第二颗粒。层102还含有在基质的整个厚度110上基本上均匀分布的第三颗粒。

[0038] 将认识到的是,第一、第二和第三颗粒没有按比例绘出,不过其意图以图形描绘大致形状和第三颗粒表现出大于第二颗粒的粒径、而第二颗粒表现出大于第一颗粒的粒径的特征。第二颗粒可以含有含氟聚合物,并且其组成可以与第三颗粒和第一颗粒不同。另外,第三颗粒的组成可以与第一颗粒不同。对于基质和第一、第二和第三颗粒,组成上的不同在图1A中用不同的剖面图案表示。与已知的涂装中含氟聚合物的连续层(如现有技术中的)相反,本文的含氟聚合物可以遍布基质以离散的颗粒存在,从而提供含氟聚合物材料的疏水性以外的其他益处。

[0039] 层102包括外表面114,其具有从基质的顶部边缘112向外延伸的至少第一颗粒的表面。在图1A中,外表面包括第一颗粒114a、基质114b和第二颗粒114c的表面。外表面114中的第二颗粒114c的表面从基质的顶部边缘112c向外延伸。外表面114中的第一颗粒114a的表面从基质的顶部边缘112a向外延伸。外表面114的基质114b的表面与基质的顶部边缘112b重合。

[0040] 借助外表面114的粗糙度和疏水性第一颗粒和第二颗粒的存在,外表面114可以表面处大于 90° 的水接触角(见图8,框格828和806)。外表面114可以包括表现出小于约100nm、例如约5nm~约50nm的粒径范围的第一颗粒的表面。结果,与不具有第一颗粒的层102相比,外表面114可以表现出延迟结冰的性质。此种性质即使在基质表现出小于 90° 的水接触角(包括在外表面114的基质114b的表面)的情况下也可以提供。

[0041] 颗粒的极性(或疏水性)也可对延迟结冰做出贡献。极性较小(疏水性较大)的颗粒可以延迟结冰,因为冰是极性的并且在非极性或极性较小的表面上形成在能量上不太有利(见Conrad, P.; Ewing, G. E.; Karlinsey, R. L.; Sadtchenko, V. J. Chem. Phys. 2005, 122, 064709)。一种表面相对于另一表面更容易实现结冰的趋势在一些情况下已经归因于对于疏水性表面而言显著较大的接触角(见图8,框格806和808)。

[0042] 层102可以表现出至多70体积%、如至多25体积%的固化孔隙度。孔隙度可以作为基质中的空隙(未示出)存在。第一颗粒可以与空隙形成Pickering乳液。此种乳液可以包括其间具有界面(如气-液界面、亲水-疏水界面等)的两相。该相界面上吸附的固体颗粒可以使乳液稳定化。在混合油和水时,最初油的小液滴可以遍布水形成,不过稍后再结合以降低混合物的能量。不过,添加至混合物中的固体颗粒可以结合至液滴的油/水界面的表面,并通过使油液滴的结合在能量上不太有利而使乳液稳定化。粒径、形状和疏水性可以进一步影响稳定性。在这个意义上来说,颗粒充当“表面活性剂”。

[0043] 遍布层102的基质分散的空隙提供了第一颗粒可吸附的气-液界面。因此,均匀分布的空隙可有助于使第一颗粒均匀分布。尽管由基质中的空隙产生的孔隙度可有助于分布第一颗粒,但孔隙度过大将降低强度并增大涂装100的水渗透。出于此种原因,可能希望的是有一些孔隙度,如至少5体积%~至多25体积%。

[0044] 当基质的疏水性低于第三颗粒和/或第三颗粒,或可能具有水接触角低于 90° 的亲水性时,则层102中存在另一界面。第一颗粒可随后吸附至疏水性较小的基质和疏水性较大的颗粒(其大于第一颗粒)之间的界面上。由于本文描述的涂装包括使用亲水性聚合物基质,并且第二和第三颗粒可以进行处理以增大疏水性,因而可存在遍布基质分散的亲水-疏水界面。分散的界面进一步有助于使第一颗粒均匀分布。在TEFLON第二颗粒处于聚氨酯基

质的情况中,第二颗粒的表面极性与聚氨酯并不良好匹配,因而第一颗粒(如二氧化硅)可以作为表面活性剂涂布第二颗粒,从而减少第二颗粒的絮凝,如通过形成Pickering乳液(见图8,框格830、822和820)。

[0045] 基质的顶部边缘112可以还存在气-液界面,第一颗粒可迁移至该气-液界面。当涂覆涂装组合物并在顶部边缘112处生成气-液界面时,第一颗粒可以起到表面活性剂的作用,从而吸附至界面上。此种行为提供了从基质的顶部边缘112向外延伸的第一颗粒。第一颗粒既吸附至固化基质又作为层102的外表面114的一部分露出(见图8,框格830和834)。表现出与基质的疏水性差异和约100nm~约500nm的粒径范围的第二颗粒也可以迁移到顶部边缘112。第二颗粒也可以吸附至固化基质上,并从顶部边缘112向外延伸从而作为外表面114的一部分露出(见图8,框格828和806)。

[0046] 除了第一颗粒使第二颗粒在作为乳液的基质中稳定化以外,观察表明,第三颗粒也对第二颗粒在基质中基本上均匀分布有贡献。第二颗粒可以过大以致于不能与大得多的第三颗粒形成Pickering乳液。而且,聚四氟乙烯第二颗粒可能不会优先进入水或油相中。也就是说,尽管它们是疏水性的,它们也可能是疏脂性的和/或疏油性的。在不存在第三颗粒时,观察到第二颗粒与基质液相在罐磨机混合的过程中分离。不受限于任何具体理论,合适的第三颗粒在涂装组合物中可以起到流动减速剂和增稠剂的作用。针形、针叶状、圆柱形或相似颗粒的高长径比可以导致粘度增大和颗粒在涂装组合物的液相中筛分迁移。因此,第三颗粒可以有助于减少第二颗粒的团聚,并保持其分散(见图8,框格814和820)。

[0047] 第一、第二和第三颗粒各自遍布基质的基本上均匀的分布可以提供保持外表面114的疏水和疏冰性质的益处。当第一和第二颗粒从外表面114除去时,该性质可以至少在一定程度上保留。层102的侵蚀可能除去外表面114的部分,包括第一颗粒和第二颗粒,露出下方的基质和其他第一颗粒和第二颗粒。颗粒和基质的除去易于在层102的最弱点处发生,即在基质-空隙界面和基质-颗粒界面处发生。结果,由于第一颗粒可以吸附在空隙界面上,侵蚀将易于使外表面114下方的迁移至空隙的气-液界面的颗粒露出。迁移至第二和/或第三颗粒周围的疏水-亲水界面的颗粒可能类似地由于侵蚀而露出。以此种方式,即使基质可能是亲水性的,也可以在侵蚀后形成另一疏水性外表面。这样的另一外表面也可以表现出延迟结冰的性质。

[0048] 方法包括在一个涂覆步骤中涂覆涂装组合物。该一步法涂装组合物含有处于含有聚合物的基体中的第一颗粒、第二颗粒和第三颗粒。第二颗粒的组成与第三颗粒和第一颗粒不同,而第三颗粒的组成与第一颗粒不同。该方法包括使涂覆的一步法涂装组合物固化,形成交联的连续聚合物基质,并形成固化涂装层。

[0049] 第一颗粒在交联的连续聚合物基质的整个厚度上基本上均匀分布,聚合物基质的厚度从该聚合物基质的顶部边缘向内延伸至该聚合物基质的底部边缘。第二颗粒在聚合物基质的整个厚度上基本上均匀分布。第三颗粒在聚合物基质的整个厚度上基本上均匀分布。而且,该方法包括形成固化层的外表面,该外表面包含从聚合物基质的顶部边缘向外延伸的至少第一颗粒。该外表面表现出大于90°的水接触角,并且与不具有第一颗粒的涂层相比表现出延迟结冰的性质。

[0050] 除了由本文所述的涂装组合物形成的固化层的外表面性质以外,一步法涂覆还有其他益处。一些现有技术形成不同组成的多层以完成涂装,或在涂覆后处理涂装以赋予特

定的性质。相反,本文的涂装组合物的材料固有地拥有其施用状态的希望性质,而不需要另外的层或处理等。固化仅仅使结构特征物固体化。

[0051] 作为实例,固化层可以表现出至多25体积%的孔隙度。固化层可以形成在飞行器的外部表面上。该方法还包括通过在外表面上重复涂覆所述涂装组合物并使该重复涂覆的一步法涂装组合物固化,从而形成多个固化涂装层。第二颗粒可以含有含氟聚合物,并且聚合物基质可以是基本上不含氟的。颗粒可以表现出本文其他部分所述的粒径范围。外表面可以表现出本文其他部分所述的表面粗糙度。

[0052] 涂覆涂装组合物的过程可以包括使用已知技术进行喷涂。可以使用已知的上漆方法或装饰技术代替,尽管其在与已知喷涂设备的相容性方面对于有效覆盖大区域存在益处。使涂装组合物固化的过程可以包括完成交联,或完成足以实现涂装的预定用途的交联。聚合物基质可以表现出小于 90° 的水接触角,并且固化层的外表面可以进一步包含聚合物基质。第二颗粒可以被选择为与等质量的第一颗粒、第三颗粒或其组合相比表现出减少水渗入的性质。侵蚀外表面将形成另一外表面,另一外表面表现出大于 90° 的水接触角,并与不具有第一颗粒的固化层相比表现出延迟结冰的性质。

[0053] 一种涂装组合物包含分布在含有聚合性物质和可选的溶剂的基质前体中的第一颗粒、第二颗粒和第三颗粒。第二颗粒含有聚四氟乙烯,并表现出约100nm~约500nm的粒径范围。第一颗粒为疏水性,含有选自二氧化硅、碳、石墨、含氟聚合物、氧化铝、二氧化铈、氧化锆、二氧化钛、氧化锌及其组合组成的组中的材料,并表现出小于约100nm的粒径范围。第三颗粒含有选自硅酸钙、碳酸钙、铁氧化物、 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 、 FeOOH 及其组合组成的组中的材料。第三材料还表现出其最大维度为大于约250nm的粒径范围,并且与不具有第三颗粒的涂装组合物相比进一步使第二颗粒的分散稳定化。

[0054] 作为实例,第一颗粒可以减小第二颗粒的絮凝并使第二颗粒的分散稳定化。作为一种可能,第一颗粒可以与第二颗粒形成Pickering乳液。基质前体可以是基本上不含氟的。第一颗粒可以含有 SiO_2 并表现出约5nm~约50nm的粒径范围。第三颗粒可以含有 CaSiO_3 并表现出其最大维度为大于约500nm~约20,000nm的粒径范围。基质前体可以满足航天航空规格的品质要求。更详细而言,涂装组合物可以表现出B:1st:2nd:3rd的质量比,其中,B为基质前体中的固体比例,"1st"、"2nd"和"3rd"是第一颗粒、第二颗粒和第三颗粒各自的比例,B小于1st、2nd和3rd的总和,且2nd大于1st和3rd。

[0055] 实施例

[0056] 实验

[0057] 制备了多种样品涂装并汇总于下表1中。B:1st:2nd:3rd的质量比是指B为基体,1st为二氧化硅,2nd为TEFLON且3rd为 CaCO_3 或 CaSiO_3 。对于具有1:1:4:2质量比的使用PPG DESOTHANE CA8800/B900的样品(如样品130),其制备如下:将二氧化硅(2克(2g))、TEFLON(8g)、 CaCO_3 或 CaSiO_3 (4g)和PPG CA8800F稀释剂(23g)添加到50毫升(mL)离心管中,然后进行短时间涡旋以使混合物均化。向填料(颗粒)的悬浮液中添加含有总计2g固体的DESOTHANE CA8800/B900基体(1.36g)和PPG CA8800Z活化剂(0.76g),并进行短时间涡旋。具有其他质量比和/或填料的样品,如样品162、163、167和168,相似地进行制备。

[0058] 另外,对于具有1:1:4:2质量比的使用Akzo Nobel ECL-G-7的样品(如样品126和137)而言,其制备如下:将二氧化硅(2g)、TEFLON(8g)、 CaCO_3 或 CaSiO_3 (4g)和Akzo Nobel

TR-109稀释剂(22g)添加到50mL离心管中,然后进行短时间涡旋以使混合物均化。向填料悬浮液中添加含有总计2g固体的ECL-G-7基体(1.92g)和Akzo Nobel PC-233活化剂(1.15g),并进行短时间涡旋。

[0059] 然后称量混合物并用可从加利福尼亚州Laguna Hills的THINKY USA, Inc.获得的行星式离心混合器混合15分钟。再次称量混合物,并添加溶剂以恢复原始质量。

[0060] 使用加利福尼亚州Morgan Hill的AndPak, Inc.制造的Sur-Prep AP-1粘合促进剂进行喷涂来制备作为对照样本的涂布有航天航空用白色面漆(PPG DESOTHANE CA8000BAC70846白色)的试片,并使其干燥30分钟。然后,将漆料混合物置于DeVilbiss (Glendale Heights, 伊利诺斯州)重力喷枪中,并使用10磅/平方英寸(psi)的气压在试片上进行涂覆。经涂布的试片在通风橱中放置至少10小时,然后在80℃烘箱中固化4小时,或在50℃烘箱中固化16小时。

[0061] 材料

[0062] 用来生成涂装的材料可进一步如下所述。PPG DESOTHANE CA8800/B900是两部分聚氨酯航天航空用透明涂料漆。Akzo Nobel ECLIPSE ECL-G-7是两部分聚氨酯航天航空用透明涂料漆。

[0063] 六甲基二硅氮烷(HMDZ)处理的二氧化硅纳米颗粒的直径为22nm,并用于抑制结冰。颗粒直径与冰核的尺寸相似,并且据认为可破坏冰核。约为该尺寸的颗粒理论上可基于其疏水特性和在颗粒表面上异质成核的过程中作用在冰核上的高曲率而降低冰的成核速率(见Conrad, P.; Ewing, G. E.; Karlinsey, R. L.; Sadtchenko, V. J. Chem. Phys. 2005, 122, 064709)。异质成核是指在冰以外的表面上成核,而同质成核是指在已经形成的冰上成核。HMDZ处理的二氧化硅纳米颗粒容易并入DESOTHANE透明涂料体系中。在实验中使用1:1、2:1和4:2的聚合物固体与二氧化硅的质量比,因为发现这些比例可增大对冰成核的抑制而在初步测试中不造成涂装脆裂。

[0064] BYK LP-X22325(原LP-X21261)是平均粒径为20nm的疏水性胶态二氧化硅。

[0065] 可从宾夕法尼亚州Bethlehem的Specialty Minerals获得的SUPER-PFLEX (R) 100 CaCO_3 是通过孔隙度产生表面粗糙度的星形的硬脂酸酯改性(1重量%(wt%))疏水性填料。基于该材料的涂装在初步测试中是有利的,不过被含有钙硅石的耐久性更好的涂装替代。SUPER-PFLEX材料使用在一种优选的涂装中。

[0066] SUPER-PFLEX 200 CaCO_3 是通过孔隙度产生表面粗糙度的星形的硬脂酸酯改性(2wt%)疏水性填料。该涂装的硬脂酸酯密度高达SUPER-PFLEX 100的两倍。基于该材料的涂装不如基于SUPER-PFLEX 100的涂装,因而不是优选的。

[0067] 钙硅石 CaSiO_3 是长度小于10微米(μm)的针形颗粒,可以具有相同的尺寸和长径比的三种变型从纽约州Willsboro的NYCO Minerals Inc.获得。 CaSiO_3 因为多种形貌、表面处理和对于接触酸、碱或溶剂所致的分解的坚韧性而是有吸引力的。钙硅石1250WC(NYCO Minerals M1250Wollastocoat 20804)用控制极性的疏水性表面基团和与聚氨酯中使用的异氰酸酯化学键合的胺基进行表面改性。1250WC材料处于性能最高的涂装中。钙硅石1250AS(NYCO Minerals M1250AS Wollastocoat)用与聚氨酯中使用的异氰酸酯化学键合的胺基进行表面改性。与含有1250WC的涂装相比,含有该填料的涂装具有稍短的冰成核延迟作用,这可能是由于其更亲水的特性。钙硅石1250是未进行任何表面改性的颗粒。这些颗

粒在多次冻结循环后并不抵抗水渗入,因而未用在优选的涂装中。

[0068] NYC Minerals Inc.的钙硅石Aspect 3000 WC20804是长径比高于钙硅石1250WC的 CaSiO_3 粒状填料。其平均粒径为7微米且表面积为 $2.2\text{m}^2/\text{g}$ 。该材料涂覆有胺和疏水性化学基团。

[0069] DUPONT (TM) TEFLON (R) ZONYL (R) MP 1000纳米颗粒的直径为200nm~300nm,将其添加到涂装中以保持表面粗糙度,同时减少水渗入。TEFLON在具有1:1:4:2、2:1:4:2或4:2:4:2(聚氨酯:二氧化硅:TEFLON:(钙硅石或 CaCO_3))固体质量比的优选的涂装中使用。

[0070] 结果

[0071] 对含有1:1:2:4的DESOTHANE聚氨酯:二氧化硅:TEFLON:SUPER-PFLEX 100 CaCO_3 (固体质量比)的涂装在 -5°C 首次观察到结冰的冰点延迟在磨损后从超过100秒下降至小于30秒。使用SEM检查该涂装(图2A和2B,顶部和切开)显示出富含TEFLON和二氧化硅的表面以及存在星形 CaCO_3 且表面下探测不到TEFLON。顶表面富含二氧化硅纳米颗粒和TEFLON,而内部显示出较少的这些填料和较多的 CaCO_3 。这种效应并不是 CaCO_3 类涂装所特有的,在使用钙硅石时也观察到这种效应。理论认为,磨损后劣化的耐润湿性是因为涂装本体中由于混合不充分而存在较低量的TEFLON和二氧化硅。

[0072] 为了增大磨损后的冻结延迟,增强制剂的混合以使影响结冰的填料分布在整个涂装中均匀化。将填料首先与溶剂组合,进行3~12小时的罐磨以使其分散在溶剂中,与聚氨酯涂料混合,并在Thinky离心式混合机中混合。最终结果是更为均匀的顶表面,如图3A和3B所示。得到了没有在罐磨机中预混合填料以及后续的制剂的Thinky混合的涂装的俯视SEM图像(图3A)和在罐磨机中预混合填料随后进行制剂的Thinky混合的涂装的俯视SEM图像(图3B)。增强的制剂混合可得到在表面更为均匀分布的TEFLON和二氧化硅,以及更长的冻结延时。

[0073] 1:1:2:4的DESOTHANE聚氨酯:二氧化硅:TEFLON:SUPER-PFLEX 100 CaCO_3 (固体质量比)涂装首次观察到结冰的 -5°C 冻结延迟由于更多的混合而从100秒增加至几乎300秒。不过,在磨损后,冻结延迟在三个冻结循环后下降至30秒。对于基于钙硅石填料的涂装,也观察到磨损后冻结延迟的减小。SEM显示,在涂装本体中仍存在显著减少数量的TEFLON和二氧化硅。

[0074] 然后以可从BYK和Nissan Chemical获得的预分散在溶剂中的胶态二氧化硅在已经悬浮的胶态二氧化硅将在制剂中分散得更好的假设下替换固体HMDZ气相法二氧化硅。观察到以下结果:无论二氧化硅种类如何,磨损后的冻结延迟极度减小。图4显示了,对于以1:1:2:4的DESOTHANE聚氨酯:二氧化硅:TEFLON:SUPER-PFLEX100 CaCO_3 固体质量比含有不同的二氧化硅纳米颗粒、TEFLON纳米颗粒和SUPER-PFLEX 100 CaCO_3 的涂装,多次冻结循环的首次观察到结冰的 -5°C 冻结延迟。图例中显示了二氧化硅的类型。涂装在磨损后显示出冻结延迟的显著降低。

[0075] 由于SEM显示在涂装内部有较低水平的TEFLON,因而将涂装中TEFLON的比例增大至1:1:4:2的聚氨酯:二氧化硅:TEFLON:(CaCO_3 或钙硅石)固体重量比。这产生磨损后冻结延迟增大的结果。较高TEFLON质量分数的制剂以及其性能结果(如接触角、接触角滞后、磨损前后的冻结延迟、多次循环后的冻结延迟变化和Gardco/Wolff Wilborn铅笔测试得到的涂装硬度)如表1所述。

[0076] 样品162、163、167和168使用较大质量分数的聚合物(4聚合物:2二氧化硅:4TEFLON:2 CaSiO₃质量比)制备并进行评价。表1中示出了性能结果,包括磨损前后的冻结延迟。图7显示了磨损前后的样品经过三次冻结循环的冰点延迟。

[0077] 使用水银孔隙度计测得的样品162孔体积为12.6体积%(使用小于9,000nm的孔)。使用小于32,000nm的孔得到的孔体积为20.3体积%,其可以被认为是最大可能的孔隙度。样品通过下述过程制得:将涂装喷涂至玻璃上,从玻璃上刮下涂装,然后对刮下的涂装进行分析。随着孔径截止值增大,刮下的涂装的部分之间的间隙可能包含在测量值中。因此,涂装本身的真实孔隙度可能更小。

[0078] 作为与样品162的对比,使用相同的组成制备样品212,不同之处在于,使用等质量的追加CaSiO₃代替TEFLON。也就是说,其包含固体质量比为4:2:0:6的DESOTHANE聚氨酯:六甲基二硅氮烷SiO₂:TEFLON:钙硅石1250WC。使用水银孔隙度计测得的样品212孔体积为7.7体积%(使用小于9,000nm的孔)。使用小于32,000nm的孔得到的孔体积为13.2体积%,其可以被认为是最大可能的孔隙度。孔隙度测定样品通过下述过程制备:将涂装喷涂至玻璃上,从玻璃上刮下涂装,然后对刮下的涂装进行分析。随着孔径截止值增大,刮下的涂装的部分之间的间隙可能包含在测量值中。因此,涂装本身的真实孔隙度可能更小。

[0079] 尽管孔隙度较低,对样品212进行的磨损前冻结延迟测试在第二和第三冻结循环中显示出短得多的结冰前延迟。该结果表明,水渗入至涂装中,改变了极性,并与起始的干燥涂装相比加速了冰成核。通过对比,包含TEFLON的样品162在三个循环中保持了冻结延迟。样品162在第一、第二、第三冻结循环的-5℃冻结延迟为401+/-46秒、427+/-28秒和383+/-39秒。样品212在第一、第二、第三冻结循环的-5℃冻结延迟为363+/-84秒、48+/-9秒和86+/-3秒。

[0080] 显然,与具有较低孔隙度的样品212相比,具有较高孔隙度的样品162无论如何都显示出减少的水渗入的证据。不受任何具体理论的限制,据认为TEFLON比二氧化硅和钙硅石更疏水是原因所在。如果TEFLON排列在样品162的孔处,毛细压力相对于渗入而言可能较大,与样品212相比更少的水可能渗入。即使存在更多的孔或更大的孔体积,水也可能要克服较大的毛细压力来进入排列有TEFLON的孔。毛细压力将水拉入排列有亲水性材料的孔并将水推出排列有疏水性材料的孔。因此,孔中露出的TEFLON颗粒可以减少水渗入孔中。

[0081] 在表1的配方列中,PPG是DESOTHANE HS CA8800/B900聚氨酯透明涂料,AN是Akzo Nobel ECLIPSE G-7聚氨酯透明涂料,S100是SUPER-PFLEX 100 CaCO₃(碳酸钙),S200是SUPER-PFLEX 200 CaCO₃,WC是钙硅石1250WC,AS是钙硅石1250AS,1250是钙硅石1250,A3000是钙硅石Aspect 3000 WC20804,HMDZ二氧化硅是六甲基二硅氮烷SiO₂,BYK是BYK LP-X21261疏水性胶态二氧化硅。出于比较的目的,面漆样品在磨损前的-5℃首次冻结延迟为约30秒,在磨损后为约10秒。“钉住”是指50μL水滴在表面倾斜至90°时不能滚动。一些涂装缺少部分测量结果,因为它们基于最初的结果而不适于进一步评价。

[0082] 表1

[0083]

配方和质量比	样品编号	接 触角(度)	接 触角 滞 后(度)	滚 动角 度(度)	-5℃ 冻 结延迟(s)	循环后保持的 延迟 % (循环次数)	磨损后 -5℃ 冻 结 延迟 (s)	磨损后的 循环后保持的延迟% (循环次数)	硬度
1:1:4:2 PPG:HMD Z SiO ₂ : TEFLON: S100	118	124		钉住	243±247	16% (2)			
1:1:4:2 PPG:HMD Z SiO ₂ : TEFLON: WC	119	120°	14°	钉住	396±105	43% (3)	80±49	61% (2)	5B
1:1:4:2 AN:HMD Z SiO ₂ : TEFLON: WC	123	145°	23°	15°	160±74	96% (3)	30±6	136% (3)	2B
1:1:4:2 AN:HMD Z SiO ₂ : TEFLON: S100	126	133°	10°	钉住	407±211	44% (3)	75±30	138% (3)	F
1:1:4:2 PPG:HMD Z SiO ₂ : TEFLON: 1250	129	133°	9°	40°	266±31	13% (3)			<9B
1:1:4:2 PPG:HMD Z SiO ₂ : TEFLON: AS	130	142°	13°	30°	171±113	40% (3)	92±104	100% (3)	F
1:1:4:2 AN:HMD Z SiO ₂ : TEFLON: 1250	134	150°	10°	5°	45±22	73% (2)			<9B
1:1:4:2 PPG:HMD Z SiO ₂ : TEFLON: S200	135	149°	5°	5°	283±133	17% (3)			2B
1:1:4:2 AN:HMD Z SiO ₂ : TEFLON: AS	137	140°	7°	30°	391±84	26% (3)	48±37	82% (3)	F

[0084]

2:1:4:2 PPG:HMD Z SiO ₂ : TEFLON: WC	139	150°	7°	10°	229±79	56% (3)	78±37	73% (3)	1H
2:1:4:2 AN:HMD Z SiO ₂ : TEFLON: WC	140	110°	5°	钉住	304±228	25% (3)	195±89	55% (3)	1H
4:2:4:2 PPG:HMD Z SiO ₂ : TEFLON: WC	162	104°	4	钉住	410±46	94% (3)	246±10 2	50% (3)	4H
4:2:4:2 PPG:BYK SiO ₂ : TEFLON: WC	163	95°	10	钉住	>500	100% (3)	249±10 1	45% (3)	4H
4:2:4:2 PPG:HMD Z SiO ₂ : TEFLON: A3000	167	140°	5°	5°	>500	100% (3)	74±56	174% (3)	4H
4:2:4:2 PPG:BYK SiO ₂ : TEFLON: A3000	168	100°	4°	60°	>500	63% (3)	197±12 7	188% (3)	4H

[0085] 结论

[0086] 水在由与CaCO₃混合的DESOTHANE制得的涂装上的冻结延迟在多次循环中明显劣化。

[0087] 含有钙硅石1250的涂装在多次冻结循环后对于水不能保持足够的冻结延迟。这可能是由于亲水性表面。

[0088] 与具有相同的质量比和二氧化硅类型的包含钙硅石1250WC的涂装相比,与HMDZ二氧化硅、TEFLON和SUPER-PFLEX CaCO₃混合的ECLIPSE聚氨酯显示出适当增大的接触角,提高的磨损前后冻结延迟的保持性,以及增大的硬度。样品126相比于样品135具有更高的硬度等级,并用于图5所示的测试中。

[0089] 与具有较少聚合物的涂装(即1:1:4:2重量比的涂装)相比,含有2:1:4:2的聚氨酯:二氧化硅:TEFLON:钙硅石1250WC固体质量比的样品具有增大的硬度和在多次循环后的磨损前后的冰成核抑制性。样品139具有增大的接触角。样品139和140都用于图5所示的测试中。

[0090] 含有1:1:4:2的聚氨酯:二氧化硅:TEFLON:钙硅石1250WC固体质量比的样品具有不足的硬度等级。样品139和140中的额外聚合物可能增大了涂装的内聚力,并得到较高的硬度。

[0091] 与具有较少聚合物的涂装(即1:1:4:2或2:1:4:2)相比,含有4:2:4:2的聚氨酯:二氧化硅:TEFLON:钙硅石1250WC或A3000的样品增大了涂装中的聚合物的质量分数。较多量

的聚合物显示可增大耐损伤性。而且,在多次循环后的磨损前后的冰成核抑制性提高。

[0092] 与具有相同的质量比和二氧化硅类型的包含钙硅石1250WC的涂装相比,基于钙硅石1250AS的样品具有增大的硬度、接触角和冻结延迟。样品130用于图5所示的测试,因为其是基于DESOTHANE的两种较好样品之一。

[0093] 图5示出了样品126、130、137、139和140在三个冻结循环中首次观察到3~5滴冰时的磨损前后的-5℃冻结延迟。样品的性能优于磨损前后的飞行器白色面漆 (PPG DESOTHANE HS CA8000BAC 70846白色)。

[0094] 图6示出了样品126、130、137、139和140在-10℃测得的首次观察到结冰的时间。如该图的图例所示,样品经过三次冻结循环。样品的性能优于涂有飞行器白色面漆 (PPG DESOTHANE HS CA8000BAC 70846白色)的相同的铝板。

[0095] 图7显示了表1中聚合物质量百分比较高的样品在-5℃首次观察到结冰前的时间。如该图的图例所示,样品经过三次冻结循环。具有4:2:4:2固体质量比的制备原样和磨损后样品的冻结前时间显著长于图5中聚合物含量较低的样品的时间。另外,聚合物质量百分比较高的样品的硬度大于聚合物质量百分比较低的样品,这可以得到更耐久的涂装。

[0096] 条款1.一种涂装,其包含:至少一个涂层,所述涂层含有在交联的连续聚合物基质的整个厚度上基本上均匀分布的第一颗粒,所述聚合物基质的厚度从所述聚合物基质的顶部边缘向内延伸至所述聚合物基质的底部边缘;所述涂层含有在所述聚合物基质的整个厚度上基本上均匀分布的第二颗粒;所述涂层含有在所述聚合物基质的整个厚度上基本上均匀分布的第三颗粒;所述第二颗粒含有含氟聚合物,并且具有与所述第三颗粒和所述第一颗粒不同的组成;并且所述至少一个涂层的外表面包含从所述聚合物基质的顶部边缘向外延伸的至少第一颗粒的表面,所述外表面表现出大于90°的水接触角,并且与不具有所述第一颗粒的涂层相比表现出延迟结冰的性质。

[0097] 条款2.如条款1所述的涂装,其中,所述聚合物基质基本上不含氟,并且所述第三颗粒的组成与所述第一颗粒不同。

[0098] 条款3.如条款1所述的涂装,其中,所述第一颗粒包含 SiO_2 ,所述含氟聚合物包含聚四氟乙烯,并且所述第三颗粒包含 CaSiO_3 。

[0099] 条款4.如条款1所述的涂装,其中,所述第三颗粒表现出大于所述第二颗粒的粒径,所述第二颗粒表现出大于所述第一颗粒的粒径,所述涂层表现出1st:2nd:3rd的质量比,其中,"1st"、"2nd"和"3rd"是第一颗粒、第二颗粒和第三颗粒各自的比例,且2nd大于1st和3rd,并且所述第三颗粒表现出至少约1.5:1的长径比。

[0100] 条款5.如条款1或4所述的涂装,其中,所述第三颗粒表现出其最大维度为大于约250nm的粒径范围,所述第二颗粒表现出约100nm~约10,000nm的粒径范围,并且所述第一颗粒表现出小于约100nm的粒径范围。

[0101] 条款6.如前述任一条款中所述的涂装,其中,所述外表面还包括从所述聚合物基质的所述顶部边缘向外延伸的第二颗粒的表面,所述聚合物基质表现出小于90°的水接触角,并且所述外表面还包括聚合物基质。

[0102] 条款7.如条款1所述的涂装,其中,所述涂装包括多个所述涂层,并且所述聚合物基质包含聚氨酯。

[0103] 条款8.如条款1所述的涂装,其中,与等质量的所述第一颗粒、第三颗粒或其组合

相比,所述第二颗粒表现出减少水渗入的性质。

[0104] 条款9.如条款1所述的涂装,其中,所述涂层表现出至多25体积%的固化孔隙度,并且所述外表面表现出约100nm~约5,000nm的长度尺度上的表面粗糙度。

[0105] 条款10.一种方法,其包括:在一个涂覆步骤中涂覆涂装组合物,该一步法涂装组合物含有处于含有聚合物的基体中的第一颗粒、第二颗粒和第三颗粒,所述第二颗粒的组成与所述第三颗粒和第一颗粒不同,并且所述第三颗粒的组成与所述第一颗粒不同;使涂覆的一步法涂装组合物固化,形成交联的连续聚合物基质,并形成固化涂装层,所述固化层表现出至多25体积%的孔隙度;使第一颗粒在所述交联的连续聚合物基质的整个厚度上基本上均匀分布,所述聚合物基质的厚度从所述聚合物基质的顶部边缘向内延伸至所述聚合物基质的底部边缘;使第二颗粒在所述聚合物基质的整个厚度上基本上均匀分布;使第三颗粒在所述聚合物基质的整个厚度上基本上均匀分布;以及形成所述固化层的外表面,所述外表面包含从所述聚合物基质的顶部边缘向外延伸的至少第一颗粒的表面,所述外表面表现出大于90°的水接触角,并且与不具有所述第一颗粒的固化层相比表现出延迟结冰的性质。

[0106] 条款11.如条款10所述的方法,其中,所述固化层形成在飞行器的外部表面上。

[0107] 条款12.如条款10所述的方法,其中,所述第二颗粒包含含氟聚合物,所述聚合物基质基本上不含氟,并且所述方法还包括:通过在所述外表面上重复涂覆所述涂装组合物并使重复涂覆的一步法涂装组合物固化来形成多个所述固化涂装层。

[0108] 条款13.如条款10所述的方法,其中,所述第三颗粒表现出其最大维度为大于约500nm至约20,000nm的粒径范围,所述第二颗粒表现出约100nm~约500nm的粒径范围,所述第一颗粒表现出约5nm~约50nm的粒径范围,并且所述外表面表现出约100nm~约5,000nm的长度尺度上的表面粗糙度。

[0109] 条款14.如条款10所述的方法,其中,所述涂覆包括喷涂。

[0110] 条款15.如条款10所述的方法,其中,所述聚合物基质表现出小于90°的水接触角,所述外表面还包括聚合物基质的表面,并且与等质量的所述第一颗粒、第三颗粒或其组合相比,所述第二颗粒表现出减少水渗入的性质。

[0111] 条款16.如条款10~15中任一项所述的方法,所述方法还包括侵蚀所述外表面并形成另一外表面,所述另一外表面表现出大于90°的水接触角,以及与不具有所述第一颗粒的固化层相比延迟结冰的性质。

[0112] 条款17.一种涂装组合物,其包含:分布在基质前体中的第一颗粒、第二颗粒和第三颗粒,所述基质前体含有聚合性物质和可选的溶剂;所述第二颗粒含有聚四氟乙烯,并表现出约100nm~约500nm的粒径范围;所述第一颗粒为疏水性,含有选自由二氧化硅、碳、石墨、含氟聚合物、氧化铝、二氧化铈、氧化锆、二氧化钛、氧化锌及其组合组成的组中的材料,并表现出小于约100nm的粒径范围,减少所述第二颗粒的絮凝,并使所述第二颗粒的分散稳定化;并且所述第三颗粒含有选自由硅酸钙、碳酸钙、铁氧化物、Fe₂O₃、Fe₃O₄、FeOOH及其组合组成的组中的材料,表现出其最大维度为大于约500nm的粒径范围,并且与不具有第三颗粒的涂装组合物相比进一步使所述第二颗粒的分散稳定化。

[0113] 条款18.如条款17所述的涂装组合物,其中,所述基质前体基本上不含氟。

[0114] 条款19.如条款17所述的涂装组合物,其中,所述第一颗粒包含SiO₂且表现出约

5nm~约50nm的粒径范围,所述第三颗粒包含 CaSiO_3 ,表现出至少约1.5:1的长径比,并且表现出其最大维度为大于约500nm至约20,000nm的粒径范围。

[0115] 条款20.如条款17所述的涂装组合物,所述涂装组合物表现出B:1st:2nd:3rd的质量比,其中,B为所述基质前体中固体的比例,"1st"、"2nd"和"3rd"是第一颗粒、第二颗粒和第三颗粒各自的比例,B小于1st、2nd和3rd的总和,并且2nd大于1st和3rd。

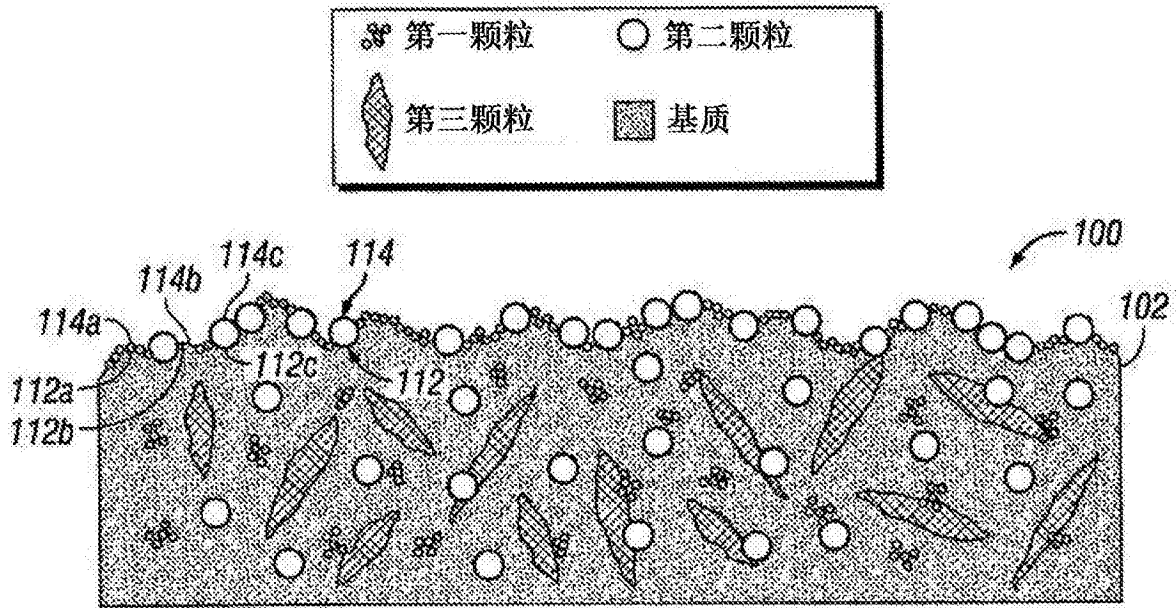


图1A

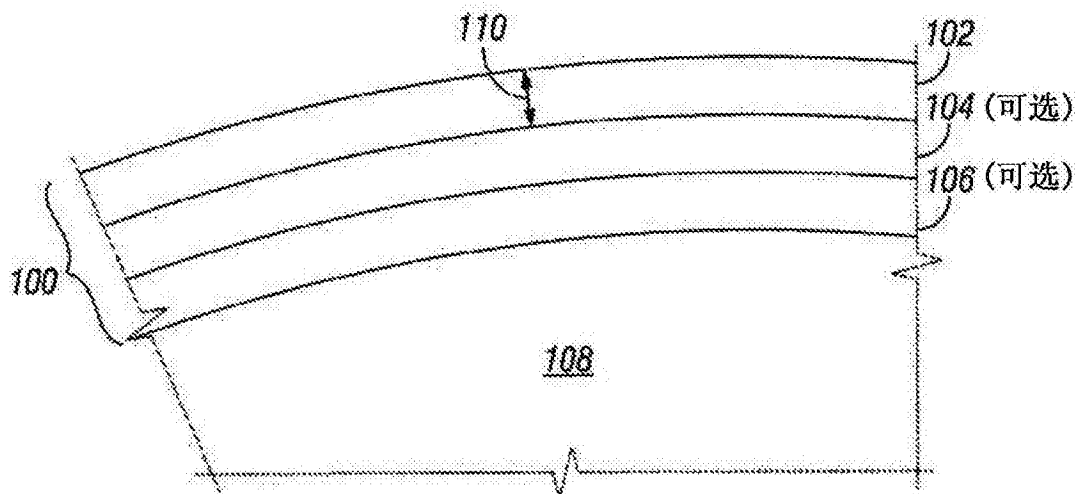


图1B

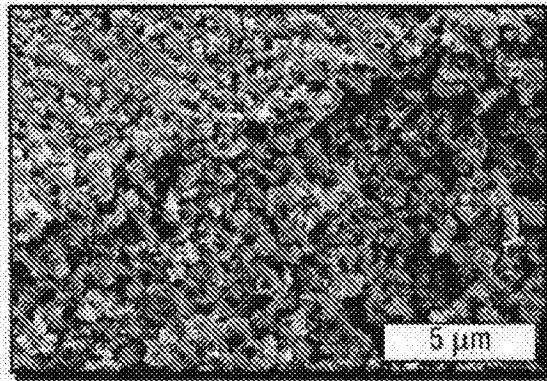


图2A

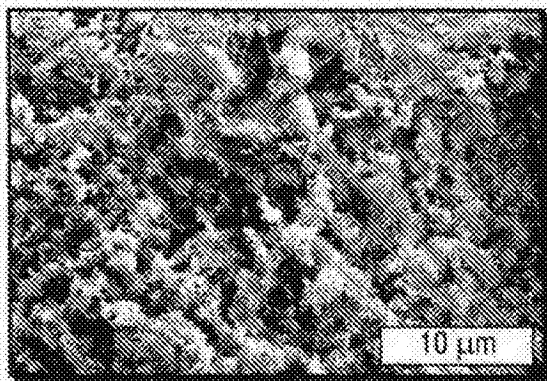


图2B

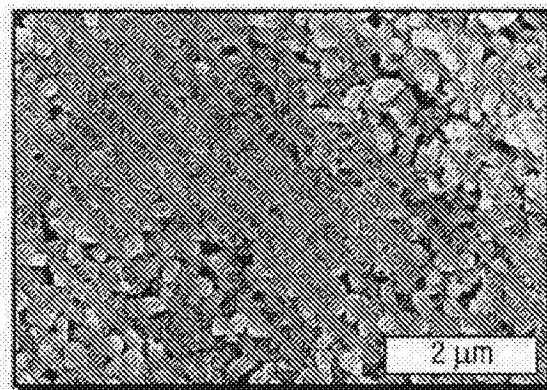


图3A

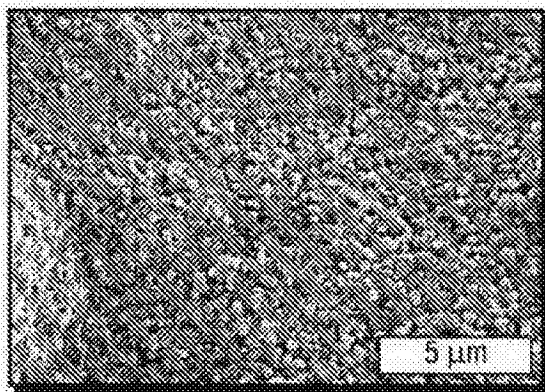


图3B

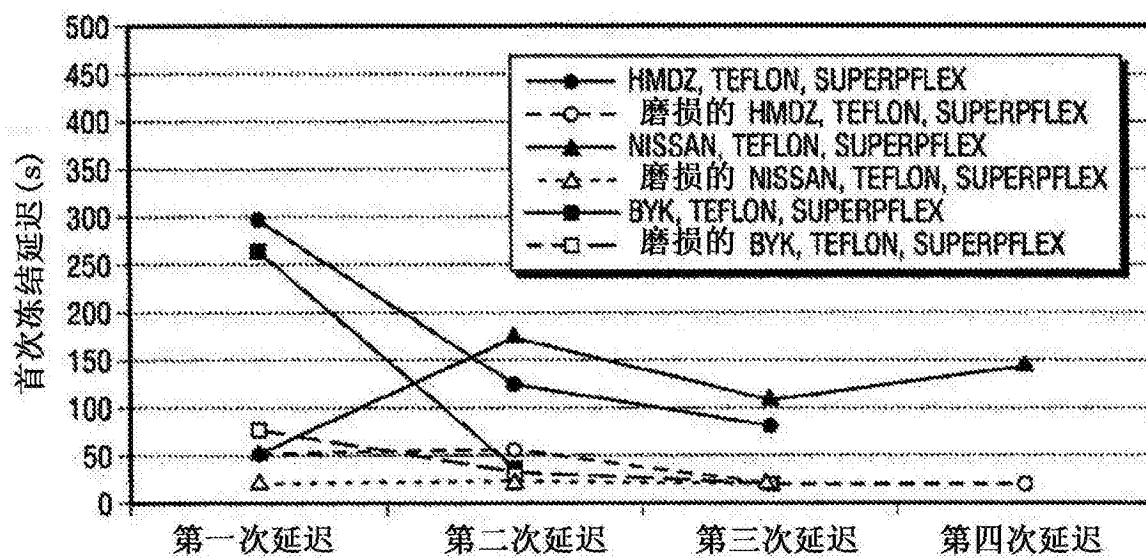


图4

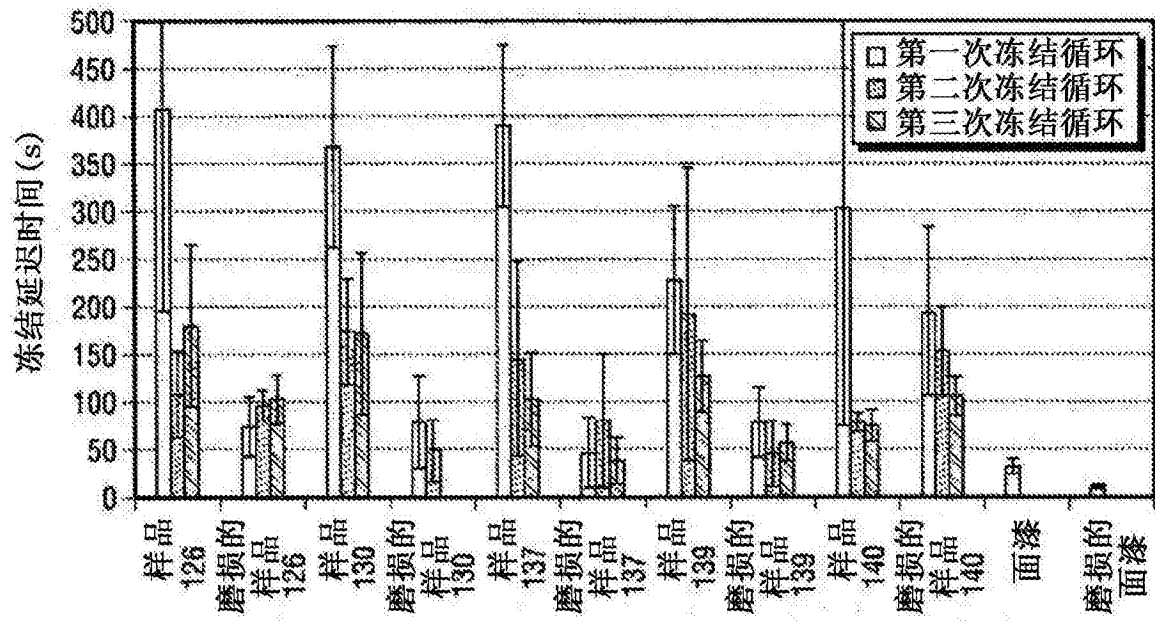


图5

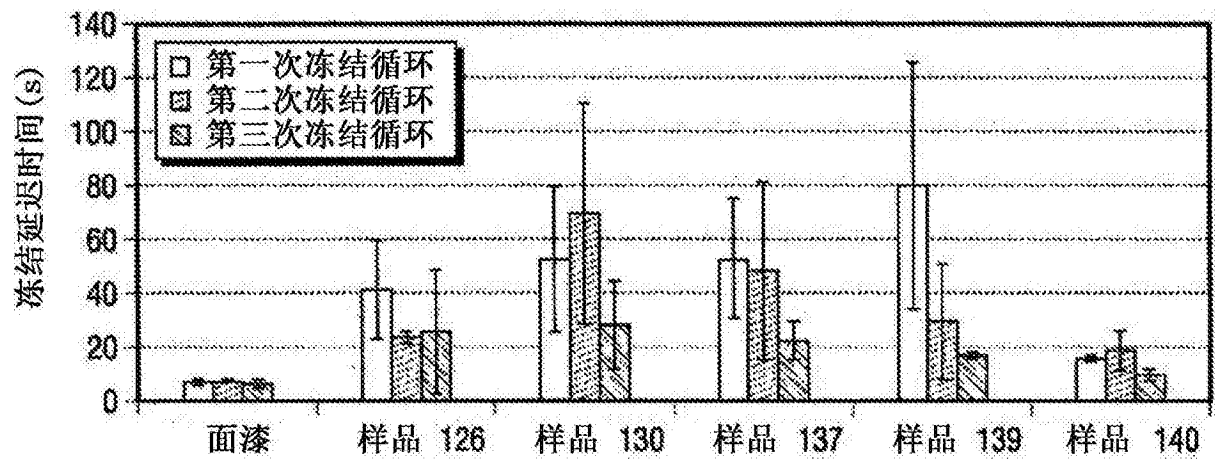


图6

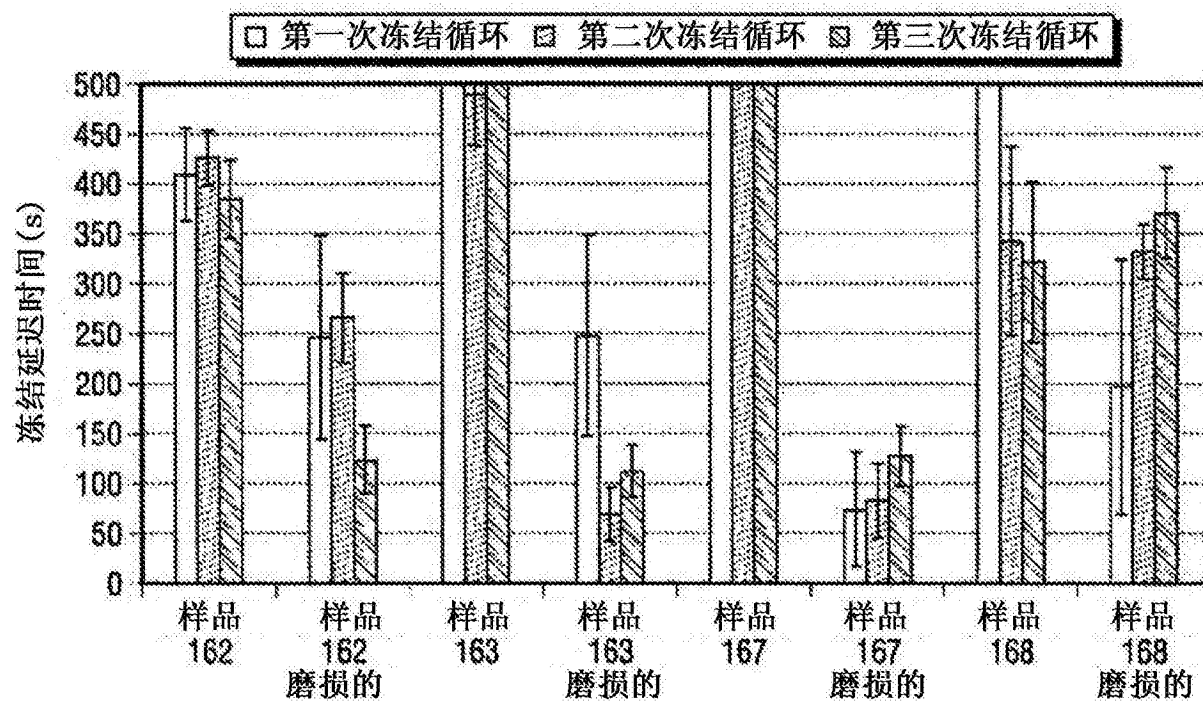


图7

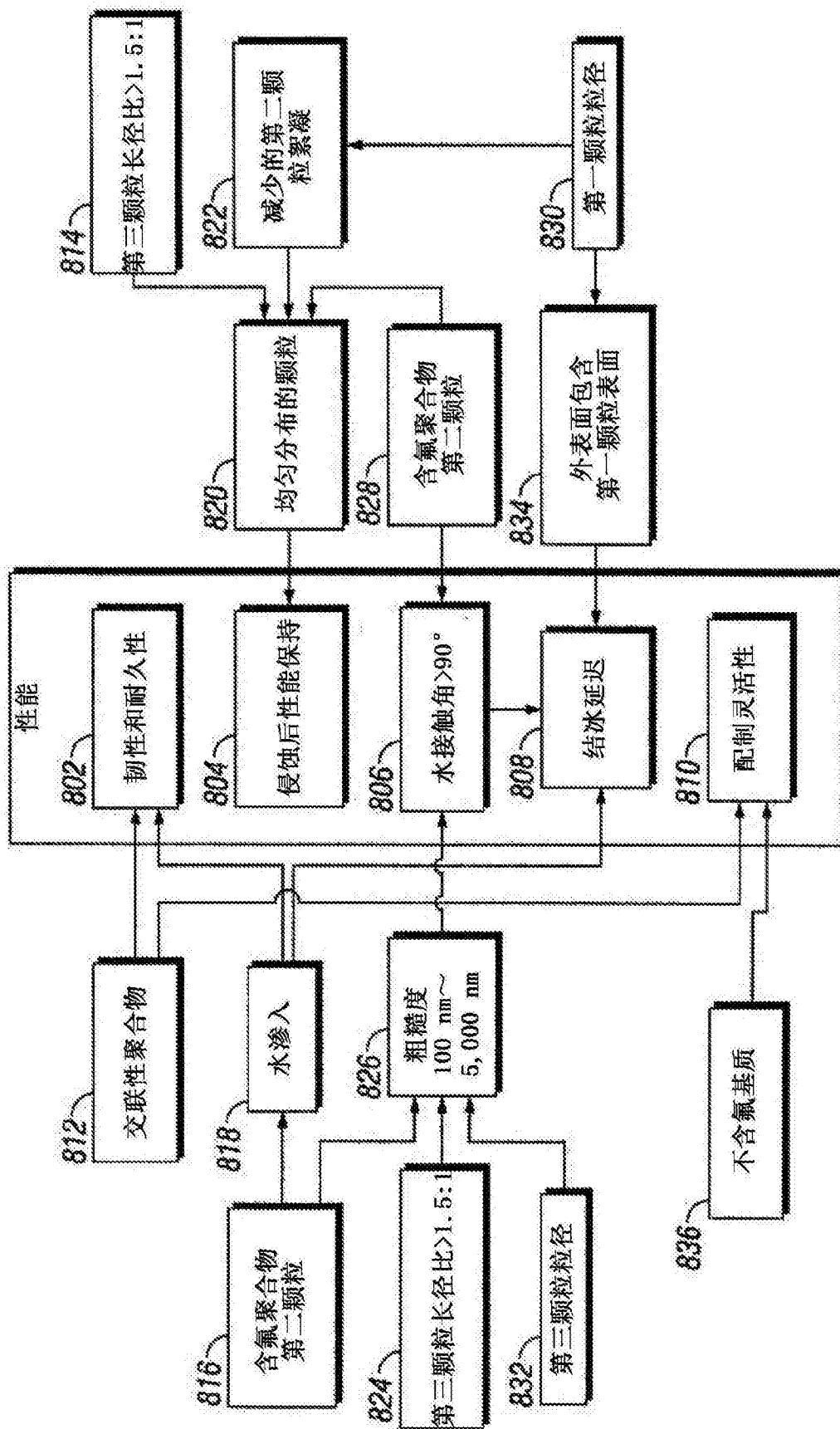


图8