



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104293065 A

(43) 申请公布日 2015. 01. 21

(21) 申请号 201410502113. 1

(22) 申请日 2014. 09. 26

(71) 申请人 无锡七点建材有限公司

地址 214000 江苏省无锡市锡山区东港镇东  
青河村

(72) 发明人 封海

(74) 专利代理机构 无锡大扬专利事务所(普通  
合伙) 32248

代理人 杨青

(51) Int. Cl.

*C09D 133/16* (2006. 01)

*C09D 183/04* (2006. 01)

*C09D 7/12* (2006. 01)

*C09D 5/16* (2006. 01)

*C08F 220/24* (2006. 01)

*C08F 220/18* (2006. 01)

*C08F 220/14* (2006. 01)

权利要求书1页 说明书4页

(54) 发明名称

纳米自清洁涂料及其制备方法

(57) 摘要

本发明涉及一种涂料,具体为纳米自清洁涂料,由二氧化硅溶胶、聚有机硅氧烷、全氟烷基乙基丙烯酸酯三元聚合物加热混合所得。本发明提供的纳米自清洁涂料具有很好的稳定性和表面特性,尤其是疏油性能进一步得到增强,提高了纳米自清洁涂料抗油去污的功能。另外该涂料具有极低的表面张力,减少涂料形成漆膜的缺陷。

1. 纳米自清洁涂料,其特征在于,由以下方法制备所得:

(1) 按照重量份数配比以下原料,1~1.4 份纳米二氧化钛、0.3~0.5 份纳米二氧化铈、95~100 份无水乙醇、15~20 份氨水和 50~55 份水,混合搅拌,加热到 60℃保温 1 小时;

(2) 再加入 10~14 份正硅酸乙酯,搅拌混合,微波加热 80℃,微波频率为 2450MHz、微波功率 800W,加热时间 1~1.5 小时,在得到二氧化硅溶胶;

(3) 将二氧化硅溶胶、聚有机硅氧烷、全氟烷基乙基丙烯酸酯三元聚合物按照重量份数 50~55 份、10~14 份、17~22 份混合,在 50℃条件下搅拌 30~60 分钟,得到纳米自清洁涂料。

2. 根据权利要求 1 所述的纳米自清洁涂料,其特征在于,所述的全氟烷基乙基丙烯酸酯三元聚合物,由以下过程制的:

(1) 十八烷基三甲基溴化铵、聚丙烯酰胺、水按照重量份数 2~2.5 份,1~1.3 份、10~15 份混合,加热 60℃,搅拌 10~15 分钟形成乳化液;

(2) 全氟烷基乙基丙烯酸酯、甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸甲酯、偶氮二异丁腈按照重量份数比 7~9 份、4~6 份、5~7 份、0.03~0.05 份搅拌混合形成混合液;

(3) 将混合液滴加到乳化液中,滴加完成后搅拌 30 分钟,在冰水浴中用超声分散机处理 2 分钟;

(4) 然后搅拌、通氮保护,加热至 70 °C 进行反应,保温 5~6 小时;

(5) 反应结束后,自然降温,加入 0.2 份重量的季戊四醇,既得到全氟烷基乙基丙烯酸酯三元聚合物。

## 纳米自清洁涂料及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种涂料,具体为纳米自清洁涂料及其制备方法。

### 背景技术

[0002] 自清洁涂料是指可以用在基材表面,依靠涂料本身所具有的疏水和亲水物理特性,能够起到防污和易洁作用的涂料。

[0003] 随着纳米技术发展,出现了纳米自清洁涂料,纳米二氧化钛型超亲水自洁涂料,其特点是超亲水、防霉抗菌,但是也存在一个非常明显的缺点,就是抗油污能力较弱。

### 发明内容

[0004] 针对上述技术问题,本发明提供一种可以具有较好的去油功能的纳米自清洁涂料,具体技术方案为:

纳米自清洁涂料,由以下方法制备所得:

(1) 按照重量份数配比以下原料,1~1.4 份纳米二氧化钛、0.3~0.5 份纳米二氧化铈、95~100 份无水乙醇、15~20 份氨水和 50~55 份水,混合搅拌,加热到 60℃保温 1 小时;

(2) 再加入 10~14 份正硅酸乙酯,搅拌混合,微波加热 80℃,微波频率为 2450MHz、微波功率 800W,加热时间 1~1.5 小时,在得到二氧化硅溶胶;

(3) 将二氧化硅溶胶、聚有机硅氧烷、全氟烷基乙基丙烯酸酯三元聚合物按照重量份数 50~55 份、10~14 份、17~22 份混合,在 50℃条件下搅拌 30~60 分钟,得到纳米自清洁涂料。

[0005] 所述的全氟烷基乙基丙烯酸酯三元聚合物,由以下过程制的:

(1) 十八烷基三甲基溴化铵、聚丙烯酰胺、水按照重量份数 2~2.5 份,1~1.3 份、10~15 份混合,加热 60℃,搅拌 10~15 分钟形成乳化液;

(2) 全氟烷基乙基丙烯酸酯、甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸甲酯、偶氮二异丁腈按照重量份数比 7~9 份、4~6 份、5~7 份、0.03~0.05 份搅拌混合形成混合液;

(3) 将混合液滴加到乳化液中,滴加完成后搅拌 30 分钟,在冰水浴中用超声分散机处理 2 分钟;

(4) 然后搅拌、通氮保护,加热至 70℃进行反应,保温 5~6 小时;

(5) 反应结束后,自然降温,加入 0.2 份重量的季戊四醇,既得到全氟烷基乙基丙烯酸酯三元聚合物。

[0006] 本发明提供的纳米自清洁涂料,除了传统使用的二氧化钛等材料外,还添加了全氟烷基乙基丙烯酸酯三元聚合物。全氟烷基乙基丙烯酸酯具有极低的临界表面,传统上是作为纺织品的后整理助剂,因其具有防水防油性能,而且还具有防污、去污功能,整理后的织物仍保持原来的色泽、手感、透气性、穿着舒适性,并显示出一般烃类或硅酮类憎水剂所不具备的憎油性,因此得到了迅速普及推广,成为当今防水防油剂;本发明利用全氟烷基乙基丙烯酸酯与甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸甲酯混合,利用引发剂偶氮二异丁腈聚合形成了含氟乳液聚合物,保留了全氟烷基乙基丙烯酸酯原有的特性外,该含氟乳液聚合物还具

有很好的稳定性和表面特性,尤其是疏油性能进一步得到增强,提高了纳米自清洁涂料抗油去污的功能。另外聚有机硅氧烷是由沿无机硅氧烷主链悬挂侧有机基团构成的杂化材料,被称为半无机聚合物,聚有机硅氧烷和全氟烷基乙基丙烯酸酯三元聚合物都具有极低的表面张力,减少纳米自清洁涂料形成漆膜的缺陷。

### 具体实施方式

[0007] 结合实施例说明本发明具体实施方式。

#### [0008] 实施例 1

纳米自清洁涂料,由以下方法制备所得:

(1)按照重量份数配比以下原料,1.2 份纳米二氧化钛、0.3 份纳米二氧化铈、98 份无水乙醇、15 份氨水和 53 份水,混合搅拌,加热到 60℃保温 1 小时;

(2)再加入 12 份正硅酸乙酯,搅拌混合,微波加热 80℃,微波频率为 2450MHz、微波功率 800W,加热时间 1 小时,在得到二氧化硅溶胶;

(3)将二氧化硅溶胶、聚有机硅氧烷、全氟烷基乙基丙烯酸酯三元聚合物按照重量份数 50 份、12 份、20 份混合,在 50℃条件下搅拌 40 分钟,得到纳米自清洁涂料。

[0009] 所述的全氟烷基乙基丙烯酸酯三元聚合物,由以下过程制的:

(1)十八烷基三甲基溴化铵、聚丙烯酰胺、水按照重量份数 2.5 份, 1.2 份、10 份混合,加热 60℃,搅拌 10 分钟形成乳化液;

(2)全氟烷基乙基丙烯酸酯、甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸甲酯、偶氮二异丁腈按照重量份数比 7 份、5 份、6 份、0.03 份搅拌混合形成混合液;

(3)将混合液滴加到乳化液中,滴加完成后搅拌 30 分钟,在冰水浴中用超声分散机处理 2 分钟;

(4)然后搅拌、通氮保护,加热至 70℃进行反应,保温 5~6 小时;

(5)反应结束后,自然降温,加入 0.2 份重量的季戊四醇,既得到全氟烷基乙基丙烯酸酯三元聚合物。

#### [0010] 实施例 2

纳米自清洁涂料,由以下方法制备所得:

(1)按照重量份数配比以下原料,1 份纳米二氧化钛、0.4 份纳米二氧化铈、100 份无水乙醇、18 份氨水和 55 份水,混合搅拌,加热到 60℃保温 1 小时;

(2)再加入 10 份正硅酸乙酯,搅拌混合,微波加热 80℃,微波频率为 2450MHz、微波功率 800W,加热时间 1.5 小时,在得到二氧化硅溶胶;

(3)将二氧化硅溶胶、聚有机硅氧烷、全氟烷基乙基丙烯酸酯三元聚合物按照重量份数 53 份、10 份、22 份混合,在 50℃条件下搅拌 30 分钟,得到纳米自清洁涂料。

[0011] 所述的全氟烷基乙基丙烯酸酯三元聚合物,由以下过程制的:

(1)十八烷基三甲基溴化铵、聚丙烯酰胺、水按照重量份数 2.2 份,1 份、15 份混合,加热 60℃,搅拌 12 分钟形成乳化液;

(2)全氟烷基乙基丙烯酸酯、甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸甲酯、偶氮二异丁腈按照重量份数比 8 份、6 份、5 份、0.05 份搅拌混合形成混合液;

(3)将混合液滴加到乳化液中,滴加完成后搅拌 30 分钟,在冰水浴中用超声分散机处

理 2 分钟；

(4) 然后搅拌、通氮保护,加热至 70 °C 进行反应,保温 5~6 小时；

(5) 反应结束后,自然降温,加入 0.2 份重量的季戊四醇,既得到全氟烷基乙基丙烯酸酯三元聚合物。

#### [0012] 实施例 3

纳米自清洁涂料,由以下方法制备所得：

(1) 按照重量份数配比以下原料,1.4 份纳米二氧化钛、0.5 份纳米二氧化铈、95 份无水乙醇、20 份氨水和 50 份水,混合搅拌,加热到 60°C 保温 1 小时；

(2) 再加入 14 份正硅酸乙酯,搅拌混合,微波加热 80°C,微波频率为 2450MHz、微波功率 800W,加热时间 1.2 小时,在得到二氧化硅溶胶；

(3) 将二氧化硅溶胶、聚有机硅氧烷、全氟烷基乙基丙烯酸酯三元聚合物按照重量份数 55 份、14 份、17 份混合,在 50°C 条件下搅拌 60 分钟,得到纳米自清洁涂料。

#### [0013] 所述的全氟烷基乙基丙烯酸酯三元聚合物,由以下过程制的：

(1) 十八烷基三甲基溴化铵、聚丙烯酰胺、水按照重量份数 2 份,1.3 份、12 份混合,加热 60°C,搅拌 15 分钟形成乳化液；

(2) 全氟烷基乙基丙烯酸酯、甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸甲酯、偶氮二异丁腈按照重量份数比 9 份、4 份、7 份、0.04 份搅拌混合形成混合液；

(3) 将混合液滴加到乳化液中,滴加完成后搅拌 30 分钟,在冰水浴中用超声分散机处理 2 分钟；

(4) 然后搅拌、通氮保护,加热至 70 °C 进行反应,保温 5~6 小时；

(5) 反应结束后,自然降温,加入 0.2 份重量的季戊四醇,既得到全氟烷基乙基丙烯酸酯三元聚合物。

#### [0014] 对比例

对比纳米自清洁涂料,由以下方法制备所得：

(1) 按照重量份数配比以下原料,1.2 份纳米二氧化钛、0.3 份纳米二氧化铈、98 份无水乙醇、15 份氨水和 53 份水,混合搅拌,加热到 60°C 保温 1 小时；

(2) 再加入 12 份正硅酸乙酯,搅拌混合,微波加热 80°C,微波频率为 2450MHz、微波功率 800W,加热时间 1 小时,在得到二氧化硅溶胶；

(3) 将二氧化硅溶胶、聚有机硅氧烷、全氟烷基乙基丙烯酸酯按照重量份数 50 份、12 份、20 份混合,在 50°C 条件下搅拌 40 分钟,得到对比纳米自清洁涂料。

#### [0015] 对上述实施例和对比例形成的涂层表面进行性能测试,测试如下表：

表 1 各涂料涂层性能测试对比表

检测内容	检测标准	实施例1	实施例2	实施例3	对比例
耐溶剂性	二甲苯擦拭次数	>150	>150	>150	86
	乙醇擦拭次数	>180	>180	>180	123
分解温度	TG/TDA	256.8	257.3	255.8	193.5
抗油性 污 染	油性口红擦拭残留	没有	没有	没有	有很挤
	红色记号笔擦拭残留	没有	没有	没有	有
	绿色记号笔擦拭残留	没有	没有	没有	有
	黑色记号笔擦拭残留	没有	没有	没有	有
耐腐蚀性	10%硫酸溶液室温涂覆5天	无变化	无变化	无变化	无变化
	10%烧碱溶液室温涂覆5天	无变化	无变化	无变化	微黄
耐水性	50℃水浸泡5日	无变化	无变化	无变化	起泡
湿附着力	50℃水浸泡5日	未脱离	未脱离	未脱离	脱落

通过上表对比结果可以看出,本实施例提供的涂料涂层具有良好的抗油污性能,并且耐水性也得到有效提高。