



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104927024 A

(43) 申请公布日 2015. 09. 23

(21) 申请号 201410105292. 5

(22) 申请日 2014. 03. 20

(71) 申请人 江南大学

地址 214122 江苏省无锡市蠡湖大道 1800
号江南大学化学与材料工程学院

(72) 发明人 刘晓亚 王宝清 袁妍

(51) Int. Cl.

C08G 18/81(2006. 01)

C08G 18/71(2006. 01)

C08G 18/44(2006. 01)

C09D 175/14(2006. 01)

C09D 7/12(2006. 01)

C07C 271/20(2006. 01)

C07C 269/02(2006. 01)

权利要求书1页 说明书7页 附图2页

(54) 发明名称

一种氟改性光固化聚氨酯丙烯酸酯树脂的制备方法及其作为光固化涂层疏水填料的应用

(57) 摘要

本发明涉及一种氟改性紫外光固化型聚氨酯丙烯酸酯树脂的合成方法以及其作为光固化涂层疏水填料的应用,属于紫外光固化技术及功能表面涂层领域。本发明首先是通过三步反应,以长链二元醇为软段,以含有两个异氰酸根的异氰酸酯类化合物为硬段,氟醇及含羟基与双键的化合物为封端剂合成一种氟改性的紫外光固化型聚氨酯丙烯酸酯树脂。合成的氟改性紫外光固化型聚氨酯丙烯酸酯作为填料加入紫外光固化涂层配方中,可在将涂层的水油接触角大幅度提高的同时,不对涂层的力学性能及耐化学试剂性造成不良影响。该发明可用于疏水、防污、防雾、抗指纹等功能涂层的应用中。

1. 一种氟改性紫外光固化型聚氨酯丙烯酸酯树脂的制备方法,其特征在于:采用三步反应法,以长链二元醇为软段,以含有两个异氰酸根的异氰酸酯类化合物为硬段,氟醇及含羟基与双键的化合物为封端剂,加入催化剂及溶剂,加热合成一种链端含光敏双键及疏水氟官能团的氟改性紫外光固化型聚氨酯丙烯酸酯树脂;三步反应分别为氟醇半封端二异氰酸酯、光敏单体半封端二异氰酸酯、半封端的二异氰酸酯反应接至长链二元醇两端。

2. 根据权利要求1所述的氟改性紫外光固化型聚氨酯丙烯酸酯树脂的制备方法,其特征在于:所述的长链多元醇选用聚碳酸酯二醇、聚醚二元醇(聚乙二醇、聚丙二醇等)、聚四氢呋喃二醇、聚己内酯二醇、聚氧乙烯-聚氧丙烯-聚氧乙烯二醇、聚己二酸乙二醇酯二醇、聚己二酸丁二醇酯二醇、聚对苯二甲酸乙二醇酯二醇、聚对苯二甲酸丁二醇酯二醇等其中一种,分子量范围为400-10000。

3. 根据权利要求1所述的氟改性紫外光固化型聚氨酯丙烯酸酯树脂的制备方法,其特征在于:所述的二异氰酸酯选用异佛尔酮二异氰酸酯、2,4-甲苯二异氰酸酯、2,6-甲苯二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯、二苯基甲烷4,4'-二异氰酸酯、己二撑二异氰酸酯、甲基环己基二异氰酸酯、2,2,4-三甲基己二异氰酸酯等二异氰酸酯中的一种。

4. 根据权利要求1所述的氟改性紫外光固化型聚氨酯丙烯酸酯树脂的制备方法,其特征在于:所述的氟醇选用含羟基的氟取代烷基链中氢的全氟醇或部分取代氟醇,可选用3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-十三氟-1-辛醇、2,2,3,3,4,4,5,5-八氟-1-戊醇、全氟癸醇、全氟丁基乙醇、全氟己基乙醇、四氟丙醇等氟醇中的一种。

5. 根据权利要求1所述的氟改性紫外光固化型聚氨酯丙烯酸酯树脂的制备方法,其特征在于:所述的光敏单体为含双键及醇羟基的化合物,可选用季戊四醇三丙烯酸酯、丙烯酸羟乙酯、甲基丙烯酸羟乙酯、聚二季戊四醇五丙烯酸酯、4-羟基丁基丙烯酸酯、丙烯酸羟丙酯、甲基丙烯酸羟丙酯、三羟甲基丙烷二丙烯酸酯、新戊二醇单丙烯酸酯中的一种。

6. 根据权利要求1所述的氟改性紫外光固化型聚氨酯丙烯酸酯树脂的制备方法,其特征在于:所述的催化剂为三乙胺、二乙胺二胺,N-甲基吗啡琳、二丁基二月桂酸锡和辛酸亚锡中的一种。

7. 根据权利要求1所述的氟改性紫外光固化型聚氨酯丙烯酸酯树脂的制备方法,其特征在于:所述的溶剂为醋酸丁醋、醋酸乙醋、丙二醇甲醚醋酸酯、乙二醇乙醚醋酸酯、丙二醇乙醚醋酸酯、二甲苯、丁酮、甲基异丁基酮中的一种或几种任意比例的混合溶液。

8. 根据权利要求1所述的氟改性紫外光固化型聚氨酯丙烯酸酯树脂的制备方法,其特征在于:所述的树脂合成方法为三步法合成,通过三步反应合成所述氟改性紫外光固化型聚氨酯丙烯酸酯树脂,三步反应分别为在40-60℃、以有机锡类催化剂催化的条件下,氟醇半封端二异氰酸酯;在40-60℃、以有机锡类催化剂催化的条件下,光敏单体半封端二异氰酸酯;在50-90℃、以催化剂催化的条件下,半封端的二异氰酸酯反应接至长链二元醇两端。

9. 根据权利要求1所述的氟改性紫外光固化型聚氨酯丙烯酸酯树脂作为疏水填料的疏水涂层的制备方法,其特征在于:以一定比例(含氟量控制在0.01%-7%)将所合成的氟改性紫外光固化型聚氨酯丙烯酸酯树脂添加至光固化疏水涂层配方中,搅拌分散均匀,进行涂膜、预烘、紫外光固化后,得到光固化疏水涂层。

一种氟改性光固化聚氨酯丙烯酸酯树脂的制备方法及其作为光固化涂层疏水填料的应用

技术领域

[0001] 本发明涉及辐射固化及涂料领域,具体涉及一种氟改性光固化高分子树脂材料的制备,以及它作为疏水填料在光固化疏水涂层中的应用。

背景技术

[0002] 社会生活质量的提高同样引发了涂料业的更新换代。传统涂料所肩负的单纯保护、美化的功能已不能满足现代人对涂层的需求,功能性涂层在现代生活中担负起越来越多的使命。

[0003] 光固化技术具有的“5E”(Efficient 高效、Enabling 多能、Economical 经济、Energy 节能、Ecology 生态)优点使其在涂料业中的应用越来越广。我国自 20 世纪 80 年代进入光固化涂料领域后,各类光固化涂料产量增长迅猛,在涂料业整体发展的同时,光固化涂料也不断的被引入新的功能,制备多功能性涂层。

[0004] 有机氟树脂是目前已知的表面能最低的树脂材料,全氟烷烃表面张力可降至 6mN/m 左右,但其在涂料应用中存在表面富集过于严重、需要高温固化,固化时间长等问题。

[0005] 申请号 200710151764.0,发明名称为“一种具有超低表面能的含氟丙烯酸树脂及其制备方法和在涂料中的应用”,该发明申请专利具体公开了含氟丙烯酸树脂的结构式及制备方法,以及在涂料中的应用。该发明通过共聚将含氟丙烯酸单体引入到丙烯酸树脂主链中,从而得到具有一定疏水性的丙烯酸树脂。该发明得到的疏水涂层接触角可达到 120°,但采用化学固化方式,需在使用过程中使用毒性较大的多异氰酸酯,不符合环保要求。申请号 201210101478.4、201210120286.8,发明名称分别为“一种水溶性含氟丙烯酸树脂的制备方法及应用”、“一种低表面能紫外光固化水性含氟涂料的制备方法”同样是通过引入含氟丙烯酸单体制备含氟疏水涂层,这两篇专利还分别采用了水性及光固化技术,同样能够得到疏水性良好的涂层,但这两种方法合成树脂过程中成分复杂,反应可控性较难。将氟元素接入到大分子链中,制备氟改性的光固化聚氨酯丙烯酸酯树脂并将其作为光固化涂层疏水填料却未见报道。

发明内容

[0006] 本发明目的在于提供了一种氟改性的光固化聚氨酯丙烯酸酯树脂的合成方法及以该氟改性的光固化聚氨酯丙烯酸酯树脂为疏水填料的疏水涂层的制备。针对现有技术固化慢、成分复杂、施工麻烦等缺陷,本发明通过引入光固化技术,合成了一种可紫外光固化的氟改性聚氨酯丙烯酸酯树脂,并以其为疏水填料制备出固化迅速、安全无毒、技术成熟、施工方便的疏水涂层,只需要很少的添加量,即能够大大提高涂层的水油接触角,降低涂层表面张力。该氟改性的光固化聚氨酯丙烯酸酯树脂同样具有良好的力学性能,在与基体树脂固化交联过程中,降低表面能的同时不会对涂层其他性能造成不良影响。

[0007] 为了达到上述目的,本发明选用分子量在 400-10000 的长链多元醇作为软段,选

用二异氰酸酯为硬段,分别选用氟醇及光敏单体为封端剂,加入催化剂及溶剂加热的条件下,合成了力学性能及热力学性能均良好的氟改性的光固化聚氨酯丙烯酸酯树脂。

[0008] 本发明的氟改性的光固化聚氨酯丙烯酸酯树脂的特征在于:

[0009] 长链多元醇为软段,选用聚碳酸酯二醇、聚醚二元醇(聚乙二醇、聚丙二醇等)、聚四氢呋喃二醇、聚己内酯二醇、聚氧乙烯-聚氧丙烯-聚氧乙烯二醇、聚己二酸乙二醇酯二醇、聚己二酸丁二醇酯二醇、聚对苯二甲酸乙二醇酯二醇、聚对苯二甲酸丁二醇酯二醇等其中一种或多种,分子量范围为400-10000。优选的是长链多元醇为聚碳酸酯二元醇,更为优选的是分子量范围为500-3000的聚碳酸酯二元醇。

[0010] 二异氰酸酯为硬段,可选用异佛尔酮二异氰酸酯、2,4-甲苯二异氰酸酯、2,6-甲苯二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯、二苯基甲烷4,4'-二异氰酸酯、己二撑二异氰酸酯、甲基环己基二异氰酸酯、2,2,4-三甲基己二异氰酸酯等二异氰酸酯中的一种或多种。优选的是两个异氰酸根基团活性相差10倍的六亚甲基二异氰酸酯。

[0011] 链端接以氟醇引入疏水含氟基团,可选用含羟基的氟取代烷基链中氢的全氟醇或部分取代氟醇,如3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-十三氟-1-辛醇、2,2,3,3,4,4,5,5-八氟-1-戊醇、全氟癸醇、全氟丁基乙醇、全氟己基乙醇、四氟丙醇等氟醇中的一种或多种。优选的是氟取代烷基链中氢的全氟醇。

[0012] 链端接光敏单体以引入光敏双键,可选含双键及醇羟基的化合物,如季戊四醇三丙烯酸酯、丙烯酸羟乙酯、甲基丙烯酸羟乙酯、聚二季戊四醇五丙烯酸酯、4-羟基丁基丙烯酸酯、丙烯酸羟丙酯、甲基丙烯酸羟丙酯、三羟甲基丙烷二丙烯酸酯、新戊二醇单丙烯酸酯中的一种或多种。

[0013] 羟基与异氰酸根的反应过程中需加催化剂,可选用三乙胺、二乙胺二胺,N-甲基吗啡琳、二丁基二月桂酸锡和辛酸亚锡中的一种或多种,优选的为有机锡类催化剂,更为优选的是二丁基二月桂酸锡。

[0014] 溶剂在体系中起分散稀释的作用,可选用醋酸丁酯、醋酸乙酯、丙二醇甲醚醋酸酯、乙二醇乙醚醋酸酯、丙二醇乙醚醋酸酯、二甲苯、丁酮、甲基异丁基酮中的一种或几种任意比例的混合溶液,优选的是毒性小、挥发速度适中的酯类或者醚酯类溶剂,如醋酸丁酯、醋酸乙酯、丙二醇甲醚醋酸酯、乙二醇乙醚醋酸酯等。

[0015] 氟改性的光固化聚氨酯丙烯酸酯树脂的合成步骤可分为三步,其中为提高效率,前两步可同步进行:

[0016] 第一步,氟醇半封端二异氰酸酯。向装有温度计、机械搅拌装置的三颈烧瓶中加入计量量的二异氰酸酯和催化剂,加入少量溶剂稀释后,在40-60℃下,滴加溶剂稀释过的氟醇,二异氰酸酯与氟醇二者摩尔比为1:1。反应中不断通过滴定监测-NCO基团的含量,待NCO含量降至一半时,停止反应,得到氟醇半封端的二异氰酸酯,密封置于避光干燥处待用。优选的反应温度为40℃,优选的催化剂含量为固含量的0.3wt%。

[0017] 第二步,光敏单体半封端二异氰酸酯。向装有温度计、机械搅拌装置的三颈烧瓶中加入计量量的二异氰酸酯和催化剂,加入少量溶剂稀释后,在40-60℃下,滴加溶剂稀释过的光敏单体,二异氰酸酯与光敏单体二者摩尔比为1:1。反应中不断通过滴定监测-NCO基团的含量,待NCO含量降至一半时,停止反应,得到氟醇半封端的二异氰酸酯,密封置于避光干燥处待用。优选的反应温度为40℃,优选的催化剂含量为固含量的0.3wt%。

[0018] 第三步,半封端的二异氰酸酯反应接至长链二元醇两端。将上述两步合成的一端含-NCO基团的前聚体,在50-90℃下,滴入溶剂稀释过的长链二元醇中,补加少量催化剂,反应中滴定监测-NCO含量,至-NCO基团含量为1%以下时,取样进行红外监测-NCO基团 2260cm^{-1} 附近的特征吸收峰,待其完全消失时,即可得到氟改性的光固化型聚氨酯丙烯酸酯。优选的反应温度为70℃。

[0019] 氟改性的光固化聚氨酯丙烯酸酯树脂作为疏水填料制备光固化疏水涂层制备方法,以一定比例(含氟量控制在0.01%-7%)将所合成的氟改性紫外光固化型聚氨酯丙烯酸酯树脂添加至光固化疏水涂层配方中,搅拌分散均匀,进行涂膜、预烘、紫外光固化后,得到光固化疏水涂层。该光固化疏水涂层应包含成膜树脂、活性稀释剂、光引发剂,还可包含颜填料、助剂等必要组分。

附图说明

[0020] 图1是根据本发明优选方案的以聚碳酸酯二元醇为软段、六亚甲基二异氰酸酯为硬段,十三氟辛醇及季戊四醇三丙烯酸酯为封端剂、二丁基二月桂酸锡为催化剂、醋酸丁酯为溶剂合成氟改性的光固化聚氨酯丙烯酸酯树脂的合成路线。

[0021] 图2是光固化聚氨酯丙烯酸酯涂层添加氟改性紫外光固化型聚氨酯丙烯酸酯树脂作为疏水填料前后的涂层表面水接触角数码照片,A为未添加氟改性紫外光固化型聚氨酯丙烯酸酯树脂作为疏水填料的涂层表面水接触角,B为添加氟改性紫外光固化型聚氨酯丙烯酸酯树脂作为疏水填料的涂层表面水接触角,氟含量为1.54wt%。

[0022] 图3是氟改性紫外光固化型聚氨酯丙烯酸酯树脂作为疏水填料时,不同含氟量涂层的表面接触角

具体实施方式

[0023] 为了更好的解释本发明,下面结合具体实施方式对本发明做进一步说明。应当指出,此处所描述的具体实施例仅用以解释本发明,并不用于限定本发明。

[0024] 本发明中的实施例所用长链二元醇选用日本旭化成株式会社生产的聚碳酸酯二元醇,二异氰酸酯选用异佛尔酮二异氰酸酯,氟醇选用哈尔滨雪佳氟硅有限公司提供的3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-十三氟-1-辛醇,光敏单体选用季戊四醇三丙烯酸酯,催化剂选用二丁基二月桂酸锡,溶剂选用醋酸丁酯。

[0025] 实施例1

[0026] 本实施例至实施例3为采用不同分子量的聚碳酸酯二元醇(PCDL)作为软段,异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)为硬段,以季戊四醇三丙烯酸酯(PET3A)为光敏单体封端引入光敏双键,以3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-十三氟-1-辛醇封端引入疏水功能团合成的聚氨酯丙烯酸酯作基体树脂制备的紫外光固化型聚氨酯丙烯酸酯弹性手感哑光漆。

[0027] 第一步向装有温度计、机械搅拌装置的三颈烧瓶中加入计量量的IPDI和0.3wt%固含量的DBTDL作为催化剂,加入少量醋酸丁酯稀释后,在40℃下,滴加混有适量阻聚剂BHT的PET3A,二者摩尔比1:1。反应中不断通过滴定监测NCO基团的含量,待达到理论值时,停止反应,得到PET3A半封端的IPDI,密封置于避光干燥处。第二步向装有温度计、机械搅拌装置的三颈烧瓶中加入计量量的IPDI和0.3wt%固含量的DBTDL作为催化剂,加

入少量醋酸丁酯稀释后,在 40℃下,滴加醋酸丁酯稀释过的十三氟辛醇,二者摩尔比同样为 1 : 1。反应中不断通过滴定监测 -NCO 基团的含量,待达到理论值时,停止反应,得到氟醇半封端的 IPDI,密封置于避光干燥处待用。第三步将上述两种一端含 -NCO 基团的前聚体,在 70℃下,分别滴入醋酸丁酯稀释过的 T5650E(分子量为 500,分子结构中 C5、C6 比为 1 : 1) 中,补加少量催化剂 DBTDL,至 -NCO 基团含量为 1% 以下时,取样进行红外监测 -NCO 基团 2260cm^{-1} 附近的特征吸收峰,待其完全消失时,即可得到氟改性的光固化型 PCDL 基聚氨酯丙烯酸酯 F-500-PCUA。

[0028] 实施例 2

[0029] 第一步向装有温度计、机械搅拌装置的三颈烧瓶中加入计量量的 IPDI 和 0.3wt% 固含量的 DBTDL 作为催化剂,加入少量醋酸丁酯稀释后,在 40℃下,滴加混有适量阻聚剂 BHT 的 PET3A,二者摩尔比 1 : 1。反应中不断通过滴定监测 -NCO 基团的含量,待达到理论值时,停止反应,得到 PET3A 半封端的 IPDI,密封置于避光干燥处。第二步向装有温度计、机械搅拌装置的三颈烧瓶中加入计量量的 IPDI 和 0.3wt% 固含量的 DBTDL 作为催化剂,加入少量醋酸丁酯稀释后,在 40℃下,滴加醋酸丁酯稀释过的十三氟辛醇,二者摩尔比同样为 1 : 1。反应中不断通过滴定监测 NCO 基团的含量,待达到理论值时,停止反应,得到氟醇半封端的 IPDI,密封置于避光干燥处待用。第三步将上述两种一端含 -NCO 基团的前聚体,在 70℃下,分别滴入醋酸丁酯稀释过的 T5651(分子量为 1000,分子结构中 C5、C6 比为 1 : 1) 中,补加少量催化剂 DBTDL,至 -NCO 基团含量为 1% 以下时,取样进行红外监测 -NCO 基团 2260cm^{-1} 附近的特征吸收峰,待其完全消失时,即可得到氟改性的光固化型 PCDL 基聚氨酯丙烯酸酯 F-1000-PCUA。

[0030] 实施例 3

[0031] 第一步向装有温度计、机械搅拌装置的三颈烧瓶中加入计量量的 IPDI 和 0.3wt% 固含量的 DBTDL 作为催化剂,加入少量醋酸丁酯稀释后,在 40℃下,滴加混有适量阻聚剂 BHT 的 PET3A,二者摩尔比 1 : 1。反应中不断通过滴定监测 -NCO 基团的含量,待达到理论值时,停止反应,得到 PET3A 半封端的 IPDI,密封置于避光干燥处。第二步向装有温度计、机械搅拌装置的三颈烧瓶中加入计量量的 IPDI 和 0.3wt% 固含量的 DBTDL 作为催化剂,加入少量醋酸丁酯稀释后,在 40℃下,滴加醋酸丁酯稀释过的十三氟辛醇,二者摩尔比同样为 1 : 1。反应中不断通过滴定监测 -NCO 基团的含量,待达到理论值时,停止反应,得到氟醇半封端的 IPDI,密封置于避光干燥处待用。第三步将上述两种一端含 -NCO 基团的前聚体,在 70℃下,分别滴入醋酸丁酯稀释过的 T5652(分子量为 2000,分子结构中 C5、C6 比为 1 : 1) 中,补加少量催化剂 DBTDL,至 -NCO 基团含量为 1% 以下时,取样进行红外监测 NCO 基团 2260cm^{-1} 附近的特征吸收峰,待其完全消失时,即可得到氟改性的光固化型 PCDL 基聚氨酯丙烯酸酯 F-2000-PCUA。

[0032] 实施例 1 至实施例 3 均得到无色透明的氟改性的光固化型 PCDL 基聚氨酯丙烯酸酯,其力学性能及热力学性能见表 1 及表 2。

[0033] 表 1 不同软段分子量的氟改性的光固化型 PCDL 基聚氨酯丙烯酸酯固化膜力学性能

	断裂伸长率 (%)	拉伸强度 (MPa)	杨氏模量 (MPa)
[0034] 实施例 1	过脆	过脆	过脆
实施例 2	21.74	14.15	112.87
实施例 3	101.71	4.76	8.18

[0035] 随着 PCDL 分子量增大,相应的合成的氟改性光固化型聚氨酯丙烯酸酯分子量增大,双键密度减小,形成固化膜时,交联密度低,导致固化膜柔软,断裂伸长率大,但拉伸强度要小。

[0036] 表 2 不同软段分子量的氟改性的光固化型 PCDL 基聚氨酯丙烯酸酯固化膜热分解性能

	样品	T _{1max}	T _{2max}	T _{3max}	wt% at 500°C
[0037] 实施例 1		236	359	431	1.81
实施例 2		239	362	440	1.02
实施例 3		241	371	447	0.22

[0038] 随着 PCDL 分子量增大,相应的合成的氟改性光固化型聚氨酯丙烯酸酯三个阶段热分解温度均有所提高,但升至 500°C 时残留量减小。

[0039] 实施例 4

[0040] 本实施例至实施例 10 采用实施例 3 中合成的氟改性的光固化型 PCDL 基聚氨酯丙烯酸酯 F-2000-PCUA 作为光固化型疏水填料,加入未进行氟改性的光固化型 PCDL (T5652 为软段) 基聚氨酯丙烯酸酯为基体树脂 (两端皆用甲基丙烯酸羟乙酯封端) 的光固化涂层中,通过调节二者质量比,调整涂层中氟含量,得到光固化疏水涂层。

[0041] 2 份基体树脂及 0.06 份光引发剂 184 加入容器中,加入适量醋酸丁酯稀释,搅拌均匀后,刮涂于 PC 板上,50°C 烘 20min,然后在紫外灯下进行固化,得到光固化疏水涂层。该涂层为空白对照,含氟量为 0。

[0042] 实施例 5

[0043] 将 0.04 份 F-2000-PCUA, 1.96 份基体树脂, 0.06 份光引发剂 184 加入容器中,加入适量醋酸丁酯稀释,搅拌均匀后,刮涂于 PC 板上,50°C 烘 20min,然后在紫外灯下进行固化,得到光固化疏水涂层。涂层中氟含量为 0.15%。

[0044] 实施例 6

[0045] 将 0.08 份 F-2000-PCUA, 1.92 份基体树脂, 0.06 份光引发剂 184 加入容器中,加入适量醋酸丁酯稀释,搅拌均匀后,刮涂于 PC 板上,50°C 烘 20min,然后在紫外灯下进行固化,得到光固化疏水涂层。涂层中氟含量为 0.31%。

[0046] 实施例 7

[0047] 将 0.12 份 F-2000-PCUA, 1.88 份基体树脂, 0.06 份光引发剂 184 加入容器中,加入适量醋酸丁酯稀释,搅拌均匀后,刮涂于 PC 板上,50°C 烘 20min,然后在紫外灯下进行固化,得到光固化疏水涂层。涂层中氟含量为 0.46%。

[0048] 实施例 8

[0049] 将 0.16 份 F-2000-PCUA, 1.84 份基体树脂, 0.06 份光引发剂 184 加入容器中,加入

适量醋酸丁酯稀释,搅拌均匀后,刮涂于 PC 板上,50℃烘 20min,然后在紫外灯下进行固化,得到光固化疏水涂层。涂层中氟含量为 0.62%。

[0050] 实施例 9

[0051] 将 0.2 份 F-2000-PCUA, 1.8 份基体树脂, 0.06 份光引发剂 184 加入容器中, 加入适量醋酸丁酯稀释, 搅拌均匀后, 刮涂于 PC 板上, 50℃烘 20min, 然后在紫外灯下进行固化, 得到光固化疏水涂层。涂层中氟含量为 0.77%。

[0052] 实施例 10

[0053] 将 0.4 份 F-2000-PCUA, 1.6 份基体树脂, 0.06 份光引发剂 184 加入容器中, 加入适量醋酸丁酯稀释, 搅拌均匀后, 刮涂于 PC 板上, 50℃烘 20min, 然后在紫外灯下进行固化, 得到光固化疏水涂层。涂层中氟含量为 1.54%。

[0054] 实施例 4 至实施例 10 所得光固化疏水涂层接触角见图 3, 表面张力见表 3。

[0055] 表 3F-PCDL-PUA 作为疏水填料的疏水固化膜的表面张力

[0056]

样品	含氟量 (wt%)	γ (mN/m)	γ^d (mN/m)	γ^p (mN/m)
实施例 4	0	44.0	33.4	10.6
实施例 5	0.15	26.3	23.0	3.3
实施例 6	0.31	23.3	21.2	2.1
实施例 7	0.46	20.8	19.1	1.7
实施例 8	0.62	20.3	19.7	0.6
实施例 9	0.77	20.0	19.5	0.5
实施例 10	1.54	19.8	19.5	0.3

[0057] 从表中可以看出, 随着氟含量的增加, 固化膜的表面张力呈现减小的趋势, 即使很少量的氟的引入 (0.15%), 即可导致固化膜的表面张力从 44.0 锐减到 26.3mN/m, 氟元素的引入对固化膜的表面张力的影响是很显著的。

[0058] 实施例 4 至实施例 10 所得光固化疏水涂层性能见表 4

[0059] 表 4F-PCDL-PUA 为疏水填料的光固化疏水涂层性能

[0060]

样品	PC 板上附着力	铅笔硬度	耐酸性	耐碱性	耐乙醇性	耐油性
实施例 4	0	H	√ ^a	√	√	√
实施例 5	0	H	√	√	√	√
实施例 6	0	H	√	√	√	√
实施例 7	0	H	√	√	√	√
实施例 8	0	H	√	√	√	√
实施例 9	0	H	√	√	√	√
实施例 10	0	H	√	√	√	√

[0061] ^a: 涂层浸泡过后没有发白、起泡、起皱、脱落的现象。

[0062] 疏水涂层在 PC 板上的附着力以及铅笔硬度, 都按照常规方法进行测试。耐溶剂性是分别将涂布在 PC 板上的疏水涂层浸泡在 1N 的硫酸溶液、1N 的 NaOH 溶液, 50% 乙醇水溶液及油酸当中, 室温 (25℃) 下浸泡 4h, 观察涂层过后是否有发白, 起皱, 起泡、脱落的现象发生。由表 3-7 可以看出, 添加 F-PCDL-PUA 作为疏水填料, 对涂层的理化性质没有不良影

响,涂层仍然在 PC 板上有良好的附着力,仍然具有优异的耐化学试剂性能,漆膜硬度也未受影响。

[0063] 以上所述的仅是本发明的优选实施方式,本发明不限于以上实施例。可以理解,本领域技术人员在不脱离本发明的精神和构思的前提下直接导出或联想到的其他改进和变化,均应认为包含在本发明的保护范围之内。

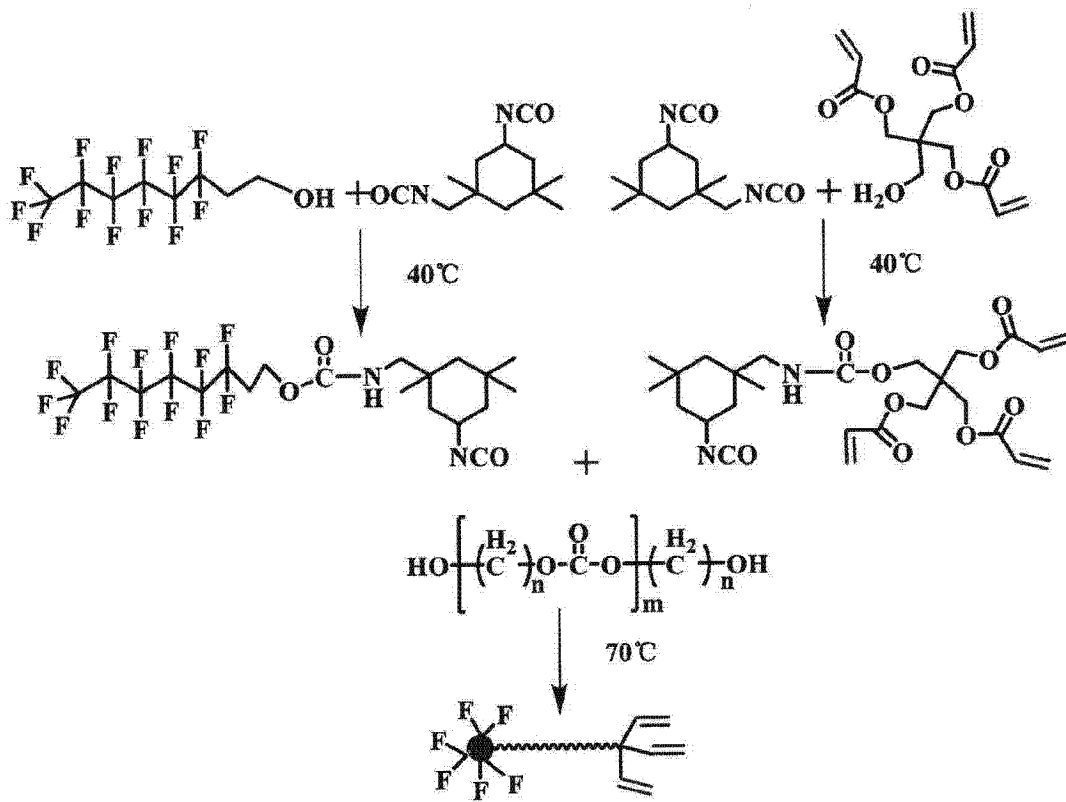


图 1

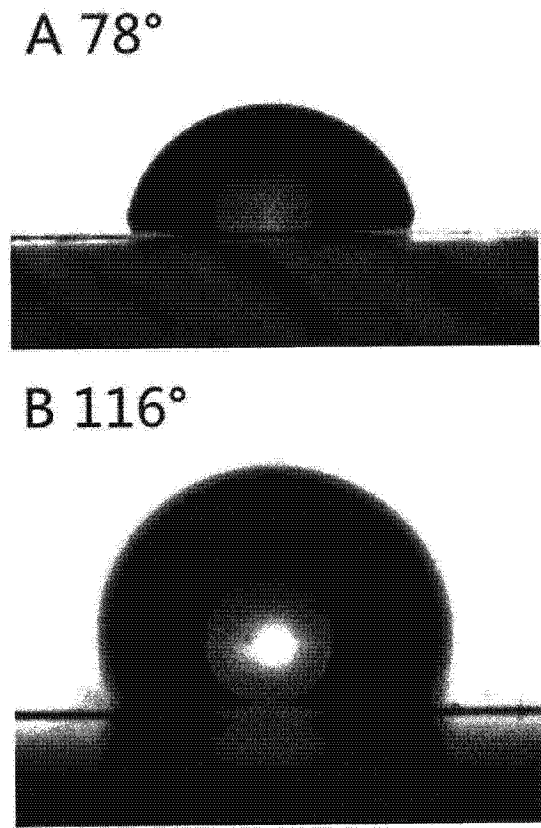


图 2

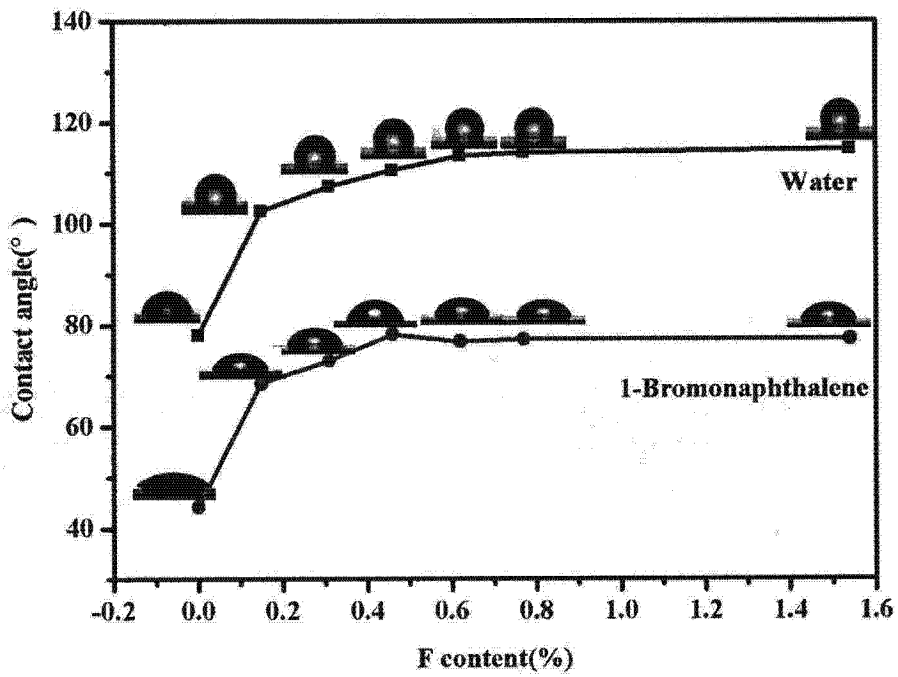


图 3