



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103589320 A

(43) 申请公布日 2014. 02. 19

(21) 申请号 201210286580. 6

(22) 申请日 2012. 08. 13

(71) 申请人 深圳市微步电子有限责任公司

地址 518052 广东省深圳市南山区高新中一路长园新材料港 A 栋五层南侧

(72) 发明人 张开运

(74) 专利代理机构 深圳冠华专利事务所(普通合伙) 44267

代理人 诸兰芬

(51) Int. Cl.

C09D 175/14 (2006. 01)

C09D 133/00 (2006. 01)

C08G 18/68 (2006. 01)

C08G 18/42 (2006. 01)

权利要求书2页 说明书6页

(54) 发明名称

用于印刷线路板防护的三防漆及其制备和使用方法

(57) 摘要

本发明提供一种用于印刷线路板防护的三防漆及其制备方法和使用方法,其包括按质量百分比计的下述各组分:有机硅丙烯酸酯树脂 12-30%、聚氨酯丙烯酸酯树脂 10-30%、含氟活性稀释剂 20-40%、不含氟活性稀释剂 10-20%、光引发剂 4-7%、助剂 0.1-5.5%。本发明的三防漆所形成的漆膜具有良好的耐水性、耐油性、自清洁性和耐擦划性能,并具有较高的光泽度和较好的附着力。

1. 一种用于印刷线路板防护的三防漆,其包括按质量百分比计的下述各组分:

有机硅丙烯酸酯树脂	12-30%
聚氨酯丙烯酸酯树脂	10-30%
含氟活性稀释剂	20-40%
不含氟活性稀释剂	10-20%
光引发剂	4-7%
助剂	0.1-5.5%。

2. 权利要求 1 所述的三防漆,其特征在于:所述的有机硅丙烯酸酯树脂 25℃下的粘度为 2000-50000cP。

3. 权利要求 1-2 之一所述的三防漆,其特征在于:所述的有机硅丙烯酸酯树脂优选自有机硅丙烯酸酯树脂 EB350 和六官能度有机硅丙烯酸酯树脂 EB1360、聚硅氧烷化脂肪族聚氨酯丙烯酸酯树脂 CN990 以及有机硅聚醚丙烯酸酯树脂 6225。

4. 权利要求 1-3 之一所述的三防漆,其特征在于:所述的聚氨酯丙烯酸酯树脂采用下述方法制备而成,包括:在反应瓶中加入定量聚酯多元醇,经过加热 90-120℃抽真空 1 小时脱水后加入二异氰酸酯,溶解混合均匀进行反应 3-5 小时,聚酯多元醇中的羟基与二异氰酸酯中的异氰酸酯基团的摩尔比范围为 0.5 : 1 ~ 0.8 : 1;然后在产物中加入相对于聚酯多元醇和二异氰酸酯总质量的 5 ~ 10wt% 的甲基丙烯酸羟乙酯,降温至 75 ~ 85℃反应 1-2 小时,加入相对于甲基丙烯酸羟乙酯质量 5wt% 的引发剂偶氮二异丁腈,在 75 ~ 85℃下反应 6-10 小时,冷却,降温至 50-60℃后再加入相对于二异氰酸酯摩尔量 5% 的甲基丙烯酸羟乙酯,反应 0.5-2 小时后冷却,得到带有甲基丙烯酸酯基团的聚氨酯丙烯酸酯树脂。

5. 权利要求 1-4 之一所述的三防漆,其特征在于:所述含氟活性稀释剂选自丙烯酸六氟丁酯、甲基丙烯酸六氟丁酯、甲基丙烯酸 2,2,2-三氟乙酯、甲基丙烯酸十二氟庚酯、丙烯酸十二氟庚酯、甲基丙烯酸十三氟辛酯和丙烯酸十三氟辛酯。

6. 权利要求 1-5 之一所述的三防漆,其特征在于:所述不含氟活性稀释剂选自三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、1,6-己二醇双丙烯酸酯、三缩丙二醇双丙烯酸酯、季戊四醇三丙烯酸酯、二季戊四醇五丙烯酸酯。

7. 权利要求 1-6 之一所述的三防漆,其特征在于:所述光引发剂选自 2-羟基-2-甲基-1-苯基-1-丙酮或 1-羟基-环己基苯甲酮。

8. 权利要求 1-7 之一所述的三防漆,其特征在于:所述助剂包括:选自流平剂、催干剂、荧光剂的助剂。

9. 一种权利要求 1-8 之一所述三防漆的制备方法,包括:

首先,根据上述三防漆的配方称取原料;

然后,将所述有机硅丙烯酸酯树脂和聚氨酯丙烯酸酯树脂依次加入反应釜中,再加入所述含氟活性稀释剂和不含氟活性稀释剂,采用 1000-2000 转/分的低速转速搅拌 30 分钟,而后再以 4000 ~ 8000 转/分的高速转速搅拌 10 ~ 15 分钟;向上述步骤得到的搅拌混合物中加入所述光引发剂和助剂,以 3000 ~ 3500 转/分的中速转速搅拌 5 ~ 10 分钟,混

合均匀后,即得到三防漆。

10. 一种权利要求 1-8 之一所述三防漆的涂覆固化方法,包括:

首先,采用上述三防漆对基体进行涂敷;

然后,将涂敷后的涂层在 60-80℃ 的温度下烘烤 10-30 分钟,再在 100 ~ 800mW/cm² 紫外光强度下固化 20-60 秒,即完成固化过程;

优选地,在紫外光固化后再在室温条件下避光处放置 1 ~ 2 天。

用于印刷线路板防护的三防漆及其制备和使用方法

技术领域

[0001] 本发明涉及印刷线路板防护材料领域,特别是涉及一种用于印刷线路板防护的三防漆及其制备方法和使用方法。

背景技术

[0002] 三防漆也叫印刷线路板(PCB板)保护油、三防涂料、三防胶等,涂覆三防漆的PCB线路板具有防水、防潮、防尘“三防”性能和耐冷热冲击、耐老化、耐辐射、耐盐雾、耐臭氧腐蚀、耐振动、柔韧性好、附着力强等性能,从而提高并延长它们的使用寿命,确保使用的安全性和可靠性。在现实条件下,如化学环境(燃料、冷却剂等)、震动、高尘、盐雾、潮湿与高温等,线路板可能产生腐蚀、软化、变形、霉变等问题,我们常常看到PCB电路板金属部分起了铜绿就是由于没有涂覆三防漆金属造成铜与水蒸气、氧气共同起化学反应引起的,这都可能导致PCB线路板电路出现故障。三防漆涂覆于线路板的外表,形成一层轻且柔韧,厚度约为10~50微米厚的薄膜,可在上述恶劣条件下保护电路免受损害。从某种程度上来说,三防漆在PCB板的应用会直接影响到PCB板的品质以及优劣。

[0003] 然而,目前的三防漆在涂敷时形成的薄膜表面能较高,导致涂膜的耐水、耐油和自清洁性能较差。

发明内容

[0004] 为克服三防漆所存在的上述不足,本发明提供一种新型三防漆,其是通过下述技术方案实现的:

[0005] 本发明实施方式提供一种用于印刷线路板防护的三防漆,其包括按质量百分比计的下述各组分:

[0006]

有机硅丙烯酸酯树脂 12-30%

聚氨酯丙烯酸酯树脂 10-30%

[0007]

含氟活性稀释剂 20-40%

不含氟活性稀释剂 10-20%

光引发剂 4-7%

助剂 0.1-5.5%。

[0008] 优选地,所述的有机硅丙烯酸酯树脂25℃下的粘度为2000-50000cP。更优选自比利时优西比(UCB)公司的有机硅丙烯酸酯树脂EB350和六官能度有机硅丙烯酸酯树脂EB1360、美国沙多玛公司的聚硅氧烷化脂肪族聚氨酯丙烯酸酯树脂CN990以及台湾长兴公司的有机硅聚醚丙烯酸酯树脂6225。进一步优选其中的一种或两种。

[0009] 优选地,聚氨酯丙烯酸酯树脂,采用下述方法制备而成,包括:在反应瓶中加入定量聚酯多元醇,经过加热 90-120℃抽真空 1 小时脱水后加入二异氰酸酯,溶解混合均匀进行反应 3-5 小时,聚酯多元醇中的羟基与二异氰酸酯中的异氰酸酯基团的摩尔比范围为 0.5 : 1 ~ 0.8 : 1;然后在产物中加入相对于聚酯多元醇和二异氰酸酯总质量的 5 ~ 10wt%的甲基丙烯酸羟乙酯 (HEMA),降温至 75 ~ 85℃反应 1-2 小时,加入相对于甲基丙烯酸羟乙酯质量 5wt%的引发剂偶氮二异丁腈,在 75 ~ 85℃下反应 6-10 小时,冷却,降温至 50-60℃后再加入相对于二异氰酸酯摩尔量 5%的甲基丙烯酸羟乙酯 (HEMA),反应 0.5-2 小时后冷却,得到带有甲基丙烯酸酯基团的聚氨酯丙烯酸酯树脂。优选地,聚酯多元醇可选自 XH-6480、XH-6180、XH-6230、XH-6280、XH-8350 等(南阳市先河新型材料有限公司)。优选地,二异氰酸酯选自甲苯二异氰酸酯 TDI、二苯甲烷二异氰酸酯 MDI、氢化二苯甲烷二异氰酸酯 HMDI 等。

[0010] 优选地,含氟活性稀释剂选自丙烯酸六氟丁酯、甲基丙烯酸六氟丁酯、甲基丙烯酸 2,2,2-三氟乙酯、甲基丙烯酸十二氟庚酯、丙烯酸十二氟庚酯、甲基丙烯酸十三氟辛酯和丙烯酸十三氟辛酯。进一步优选其中的一种或两种。

[0011] 优选地,不含氟活性稀释剂选自三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、1,6-己二醇双丙烯酸酯、三缩丙二醇双丙烯酸酯、季戊四醇三丙烯酸酯、二季戊四醇五 丙烯酸酯。进一步优选其中的一种或两种。

[0012] 优选地,光引发剂选自 2-羟基-2-甲基-1-苯基-1-丙酮或 1-羟基-环己基苯甲酮。

[0013] 优选地,助剂包括:流平剂、催干剂和荧光剂;更优选,流平剂的用量占三防漆总质量百分比为 0.1 ~ 0.6wt%;催干剂的用量占三防漆总质量百分比为 0.2-0.6wt%;荧光剂的用量占三防漆总质量百分比为 0.05 ~ 0.8wt%。进一步优选,流平剂采用聚醚改性聚二甲基硅氧烷,如 BYK-333 (如德国毕克公司出品),Levaslip 836, Levaslip 810 (如德谦海明斯公司出品);催干剂采用有机锡类催干剂,如 Dabco T12 (如美国气体化学公司出品);荧光剂采用 Tinopal 0B (如瑞士汽巴精化生产出品)。

[0014] 本发明实施方式还提供一种用于印刷线路板防护的三防漆的制备方法,包括:

[0015] 根据上述三防漆的配方称取有机硅丙烯酸酯树脂 12-30%、聚氨酯丙烯酸酯树脂 10-30%、含氟活性稀释剂 20 ~ 40%、不含氟活性稀释剂 10-20%、光引发剂 4 ~ 7%、助剂 0.1 ~ 5.5%。将所述有机硅丙烯酸酯树脂和聚氨酯丙烯酸酯树脂依次加入反应釜中,再加入所述含氟活性稀释剂和不含氟活性稀释剂,采用 1000-2000 转/分的低速转速搅拌 30 分钟,而后再以 4000 ~ 8000 转/分的高速转速搅拌 10 ~ 15 分钟;向上述步骤得到的搅拌混合物中加入所述光引发剂和助剂,以 3000 ~ 3500 转/分的中速转速搅拌 5 ~ 10 分钟,混合均匀后,即得到三防漆。

[0016] 本发明实施方式又提供一种用于印刷线路板防护的三防漆的涂覆固化方法,包括:

[0017] 首先,采用上述三防漆对基体进行涂敷;

[0018] 然后,将涂敷后的涂层在 60-80℃的温度下烘烤 10-30 分钟,再在 100 ~ 800mW/cm² 紫外光强度下固化 20-60 秒,即完成固化过程。

[0019] 优选地,在紫外光固化后再在室温条件下避光处放置 1 ~ 2 天。

[0020] 本发明制备获得的应用于印刷线路板保护的三防漆,具有以下有益的效果包括如下:

[0021] 1、本发明的三防漆所形成的漆膜的耐水性、耐油性和自清洁性较好,可以达到较好的防污效果;

[0022] 2、其漆膜的硬度较高,使漆膜具有耐擦划性能,并具有较高的光泽度和较好的附着力;

[0023] 3、该涂料为无溶剂涂料,固化过程中无溶剂挥发,符合当今的印刷线路板市场上环境友好的要求。

具体实施方式

[0024] 下面结合具体实施例对本发明作进一步说明。

[0025] 实施例 1

[0026] 本实施例提供一种用于印刷线路板防护的三防漆,该三防漆包括按质量百分比计的下述各组分:

[0027]

原料	质量百分比(%)
有机硅丙烯酸酯树脂 EB350	20
聚氨酯丙烯酸酯树脂	30
丙烯酸六氟丁酯(含氟活性稀释剂)	30
1, 6-己二醇双丙烯酸酯(不含氟活性稀释剂)	5
三缩丙二醇双丙烯酸酯(不含氟活性稀释剂)	8
2-羟基-2-甲基-1-苯基-1-丙酮(光引发剂)	6
德国毕克公司出品的 BYK-333(助剂的流平剂)	0.25
美国气体化学公司出品的 Dabco T12 (助剂的催干剂)	0.50
瑞士汽巴精化生产出品的 Tinopal OB(助剂中的荧光剂)	0.25;

[0028] 上述聚氨酯丙烯酸酯树脂可采用下述方法制备得到:

[0029] 在反应瓶中加入 700g 聚酯多元醇 XH-6480 (南阳市先河新型材料有限公司),经过加热 100℃抽真空 1 小时脱水后加入二异氰酸酯 TDI,溶解混合均匀进行反应 3 小时,聚酯多元醇中的羟基与二异氰酸酯中的异氰酸酯基团的摩尔比范围为 0.5 : 1;然后在产物中加入相对于聚酯多元醇和二异氰酸酯总质量的 5wt% 的甲基丙烯酸羟乙酯 (HEMA),降温至 75℃反应 1 小时,加入相对于甲基丙烯酸羟乙酯质量 5wt% 的引发剂偶氮二异丁腈,在 75℃下反应 6 小时,冷却,降温至 50℃后再加入相对于二异氰酸酯摩尔量 5% 的甲基丙烯酸羟乙酯 (HEMA),反应 0.5 小时后冷却,得到带有甲基丙烯酸酯基团的聚氨酯丙烯酸酯树脂。

[0030] 上述三防漆的制备方法,具体包括下述步骤:

[0031] 首先,按上述配方称取原料。然后,将有机硅丙烯酸酯树脂 EB350 和聚氨酯丙烯酸酯树脂依次加入反应釜中,再加入丙烯酸六氟丁酯、1,6-己二醇双丙烯酸酯、三缩丙二醇双丙烯酸酯,采用 1000 转 / 分的低速转速搅拌 30 分钟,而后再以 4000 转 / 分的高速转速搅拌 10 分钟;向上述步骤得到的搅拌混合物中加入 2-羟基-2-甲基-1-苯基-1-丙酮、德国毕克公司出品的 BYK-333、美国气体化学公司出品的 Dabco T12 和瑞士汽巴精化生产出品的 Tinopal OB,以 3000 转 / 分的中速转速搅拌 5 分钟,混合均匀后,即得到三防漆。

[0032] 实施例 2

[0033] 本实施例提供一种用于印刷线路板防护的三防漆,其包括按质量百分比计的下述各组分:

[0034]

原料	质量百分比(%)
有机硅丙烯酸酯树脂 CN990	20
聚氨酯丙烯酸酯树脂	25
甲基丙烯酸十二氟庚酯(含氟活性稀释剂)	35
1,6-己二醇双丙烯酸酯(不含氟活性稀释剂)	9
三缩丙二醇双丙烯酸酯(不含氟活性稀释剂)	5
1-羟基-环己基苯甲酮(光引发剂)	5
德国毕克公司出品的 BYK-333(助剂的流平剂)	0.25

[0035]

美国气体化学公司出品的 Dabco T12 (助剂的催干剂) 0.50

瑞士汽巴精化生产出品的 Tinopal OB(助剂中的荧光剂) 0.25;

[0036] 上述聚氨酯丙烯酸酯树脂可采用下述方法制备得到:

[0037] 在反应瓶中加入 500g 聚酯多元醇 XH-8350 (南阳市先河新型材料有限公司),经过加热 120℃抽真空 1 小时脱水后加入二异氰酸酯 MDI,溶解混合均匀进行反应 5 小时,聚酯多元醇中的羟基与二异氰酸酯中的异氰酸酯基团的摩尔比范围为 0.8 : 1;然后在产物中加入相对于聚酯多元醇和二异氰酸酯总质量的 10wt% 的甲基丙烯酸羟乙酯 (HEMA),降温至 85℃反应 2 小时,加入相对于甲基丙烯酸羟乙酯质量 5wt% 的引发剂偶氮二异丁腈,在 85℃下反应 10 小时,冷却,降温至 60℃后再加入相对于二异氰酸酯摩尔量 5% 的甲基丙烯酸羟乙酯 (HEMA),反应 2 小时后冷却,得到带有甲基丙烯酸酯基团的聚氨酯丙烯酸酯树脂。

[0038] 上述三防漆的制备方法,具体包括下述步骤:

[0039] 首先,按上述配方称取原料。然后,将有机硅丙烯酸酯树脂 CN990 和聚氨酯丙烯酸酯树脂依次加入反应釜中,再加入甲基丙烯酸十二氟庚酯、1,6-己二醇双丙烯酸酯、三缩丙二醇双丙烯酸酯,采用 2000 转 / 分的低速转速搅拌 30 分钟,而后再以 8000 转 / 分的高速转速搅拌 15 分钟;向上述步骤得到的搅拌混合物中加入 1-羟基-环己基苯甲酮、德国毕克公司出品的 BYK-333、美国气体化学公司出品的 Dabco T12 和瑞士汽巴精化生产出品的

Tinopal OB,以 3500 转 / 分的中速转速搅拌 10 分钟,混合均匀后,即得到三防漆。

[0040] 对比例 1

[0041] 本对比例提供一种用于印刷线路板防护的三防漆,该三防漆包括按质量百分比计的下述各组分:

[0042]

原料	质量百分比(%)
聚氨酯丙烯酸酯树脂	50
1, 6-己二醇双丙烯酸酯(不含氟活性稀释剂)	35
[0043] 三缩丙二醇双丙烯酸酯(不含氟活性稀释剂)	8
2-羟基-2-甲基-1-苯基-1-丙酮(光引发剂)	6
德国毕克公司出品的 BYK-333(助剂的流平剂)	0.25
美国气体化学公司出品的 Dabco T12 (助剂的催干剂)	0.50
瑞士汽巴精化生产出品的 Tinopal OB(助剂中的荧光剂)	0.25;

[0044] 上述聚氨酯丙烯酸酯树脂与实施例 1 相同

[0045] 上述三防漆的制备方法,具体包括下述步骤:

[0046] 首先,按上述配方称取原料。然后,将聚氨酯丙烯酸酯树脂加入反应釜中,再加入 1,6-己二醇双丙烯酸酯、三缩丙二醇双丙烯酸酯,采用 1000 转 / 分的低速转速搅拌 30 分钟,而后再以 4000 转 / 分的高速转速搅拌 10 分钟;向上述步骤得到的搅拌混合物中加入 2-羟基-2-甲基-1-苯基-1-丙酮、德国毕克公司出品的 BYK-333、美国气体化学公司出品的 Dabco T12 和瑞士汽巴精化生产出品的 Tinopal OB,以 3000 转 / 分的中速转速搅拌 5 分钟,混合均匀后,即得到三防漆。

[0047] 性能测试

[0048] 将实施例 1-2 和对比例 1 中制备得到的涂料分别喷涂在塑料外壳(60mm×100mm 黑色 PC 色板)上,在 60℃ 的温度下烘烤 10 分钟,然后经过强度为 600mW/cm² 的紫外光照射 25 秒,得到厚度为 10 微米的漆膜。将所得到的漆膜进行如下的性能测试,结果如表 1 所示。

[0049] 1、测试附着力

[0050] 用划格器在漆膜表面上划 100 个 1 毫米 × 1 毫米的正方形格。用美国 3M 公司生产的型号为 600 的透明胶带平整粘结在方格上,不留一丝空隙,然后以 60 度角迅速揭起胶带,观察漆膜的划痕边缘处是否有脱漆。

[0051] 如没有任何脱漆为 5B,脱漆量在 0-5 面积%之间为 4B,脱漆量在 5-15 面积%之间为 3B,脱漆量在 15-35 面积%之间为 2B,脱漆量在 35-65 面积%之间为 1B,脱漆量在 65 面积%以上为 0B。

[0052] 2、硬度测试

[0053] 按照 GB/6739T 中第四章的规定执行。

[0054] 3、光泽度测试

[0055] 采用微型光泽度仪 (BYK) 在 60° 角下测试得到光泽度数据。

[0056] 4、表面能测试

[0057] 使用 Data physics 公司的 OCA 系列接触角测量仪测量漆膜与水和二碘甲烷的接触角,然后由该测量仪得出涂层的表面能。

[0058] 表 1

[0059]

	硬度	附着力	光泽度 (60° 角下)	表面能 (mJ/m ²)
实施例 1	3H	4B	94.3	15.90
实施例 2	4H	4B	94.7	15.22
对比例 1	6H	3B	90.1	31.51

[0060] 由表 1 所示的结果可以看出,鉴于有机硅丙烯酸酯树脂和聚氨酯丙烯酸树脂地协同作用,并加入了含氟活性稀释剂,本发明所提供的三防漆固化后的漆膜表面能较低,硬度较高,同时有较高的光泽度和优良的附着力。由于所得到的漆膜具有较低的表面能和较高的硬度,因此,具有较好的防污效果和耐擦划性能。

[0061] 以上所述,仅为本发明较佳的具体实施方式,但本发明的保护范围并不局限于此,任何熟悉本技术领域的技术人员在本发明揭露的技术范围内,可轻易想到的变化或替换,都应涵盖在本发明的保护范围之内。因此,本发明的保护范围应该以权利要求书的保护范围为准。