

## (12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102516859 A

(43) 申请公布日 2012.06.27

(21) 申请号 201110401629.3

(22) 申请日 2011.12.07

(71) 申请人 东南大学

地址 210096 江苏省南京市四牌楼2号

(72) 发明人 肖国民 刘虎 尚倩倩

(74) 专利代理机构 南京苏高专利商标事务所

(普通合伙) 32204

代理人 柏尚春

(51) Int. Cl.

C09D 175/04 (2006.01)

C09D 7/12 (2006.01)

C08G 77/385 (2006.01)

权利要求书 2 页 说明书 6 页

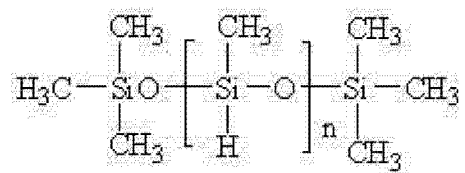
### (54) 发明名称

一种防涂鸦抗粘贴涂料及其制备方法

### (57) 摘要

本发明公开了一种防涂鸦抗粘贴涂料及其制备方法,该涂料由A、B两个组份组成,所述A组份是:氟烷基改性聚硅氧烷 4~20 份,羟基丙烯酸树脂 20~42 份,颜填料 10~35 份,助剂 1~8 份,有机溶剂 10~36 份,所述B组份为多异氰酸酯预聚物 12~30 份,所述A组份与B组份的质量比为 2~8:1;将羟基丙烯酸树脂与颜填料、助剂、有机溶剂加入到研磨机中,研磨均匀后制成浆料;将研磨好的浆料与氟烷基改性聚硅氧烷一起投入到高速分散机中,在 800~1500 转/分钟下分散 0.5~2 小时后,过滤包装,即得所需的A组份;使用时,将A、B两组份按 2~8:1 重量配比混合均匀即可。该涂料所形成的漆膜表面能低,摩擦系数小,具有优异的防涂鸦抗粘贴性,超强的耐擦洗性。

1. 一种防涂鸦抗粘贴涂料,其特征是在于:所述涂料由 A、B 两组份组成,按重量份计, A 组份是:  
氟烷基改性聚硅氧烷 4~20 份,  
羟基丙烯酸树脂 20~42 份,  
颜填料 10~35 份,  
助剂 1~8 份,  
有机溶剂 10~36 份,  
B 组份为多异氰酸酯预聚物 12~30 份;  
A 组份与 B 组份的重量比为 2~8: 1。
2. 根据权利要求 1 所述的防涂鸦抗粘贴涂料,其特征在于:所述羟基丙烯酸树脂的羟值为 5~200mg KOH/g,数均分子量为 4000~50000。
3. 根据权利要求 1 所述的防涂鸦抗粘贴涂料,其特征在于:所述颜填料为气相二氧化硅、金红石型钛白粉、锐钛型钛白粉、聚四氟乙烯微粉、滑石粉、硫酸钡、碳酸钙、云母粉、铝粉或空心玻璃微珠中的一种或多种。
4. 根据权利要求 1 所述的防涂鸦抗粘贴涂料,其特征在于:所述助剂为润湿分散剂、流平剂、消泡剂、催干剂、耐磨剂、抗划伤剂或附着力促进剂中的一种或多种。
5. 根据权利要求 1 所述的防涂鸦抗粘贴涂料,其特征在于:所述有机溶剂为醋酸甲酯、醋酸乙酯、醋酸丁酯、甲苯、对二甲苯、邻二甲苯、间二甲苯、丙二醇甲醚醋酸酯、乙二醇乙醚醋酸酯、碳酸二甲酯、丙酮、环己酮中三种或三种以上的组合。
6. 根据权利要求 1 所述的防涂鸦抗粘贴涂料,其特征在于:所述多异氰酸酯预聚物为 HDI 三聚体、MDI 三聚体、IPDI 三聚体或 TDI 三聚体中的一种。
7. 一种如权利要求 1-6 所述的防涂鸦抗粘贴涂料的制备方法,其特征在于:  
所述 A 组份的制备:  
将羟基丙烯酸树脂与颜填料、助剂、有机溶剂加入到研磨机中,研磨均匀后制成浆料;  
将研磨好的浆料与氟烷基改性聚硅氧烷一起投入到高速分散机中,在 800~1500 转/分钟下分散 0.5~2 小时后,过滤包装,即得所需的 A 组份;  
使用时,将 A、B 两组份按 2~8: 1 重量配比混合均匀即可。
8. 如权利要求 7 所述的防涂鸦抗粘贴涂料的制备方法,其特征在于:所述氟烷基改性聚硅氧烷由含氟丙烯酸酯单体与聚甲基氢硅氧烷在催化剂作用下合成得到,其合成方法是:室温下将含氟丙烯酸酯单体、溶剂、催化剂加入到反应器中,搅拌并在惰性气体保护下,升温至 80℃以上,滴加聚甲基氢硅氧烷,反应 2~30 小时,然后冷却至室温,经旋转蒸发除去溶剂,得到透明、粘稠的氟烷基改性聚硅氧烷。
9. 如权利要求 8 所述的防涂鸦抗粘贴涂料的制备方法,其特征在于:所述含氟丙烯酸酯单体为甲基丙烯酸三氟乙酯、丙烯酸四氟丙酯、甲基丙烯酸四氟丙酯、丙烯酸六氟丁酯、甲基丙烯酸六氟丁酯、丙烯酸八氟戊酯、甲基丙烯酸八氟戊酯、丙烯酸十二氟庚酯、甲基丙烯酸十二氟庚酯、丙烯酸十三氟辛酯或甲基丙烯酸十三氟辛酯中的一种。
10. 如权利要求 8 所述的防涂鸦抗粘贴涂料的制备方法,其特征在于:所述聚甲基氢硅氧烷的结构式为:



式中  $10 \leq n \leq 200$ 。

## 一种防涂鸦抗粘贴涂料及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及涂料及其制备方法,具体涉及一种防涂鸦抗粘贴涂料及其制备方法。

### 背景技术

[0002] 在城市中,无论是公共设施,如公交站牌、候车亭、电线杆、墙壁上,还是公共交通工具,如地铁、火车、轻轨列车、公交车上,都随处可见到各种乱涂乱画的涂鸦和随意张贴的小广告,俗称“城市牛皮癣”,不仅严重影响了市容市貌,而且为清除这些涂鸦要耗费大量的人力物力,迫切需要开发具有防涂鸦抗粘贴性能的涂料。已有的研究表明,低表面能的表面可有效防止涂鸦附着和污染,通过简单擦除即可轻松除去。聚硅氧烷具有优异的憎水憎油性及润滑性,将其应用于涂料中,可显著降低涂膜的表面能;通过改性,在聚硅氧烷主链上接枝氟烷基侧链,在成膜时,含氟基团由于其极大的表面活性而严格取向涂膜表面,使得涂膜获得更佳的低表面能效果。

[0003] 科研人员在防涂鸦抗粘贴涂料的研究和开发上也做了一些工作,专利 CN101585995B 报道了以羟基丙烯酸树脂、氟碳树脂、含羟基聚二甲基硅氧烷树脂、六甲基二异氰酸酯缩二脲为主要原料制备的油性防涂鸦抗粘贴涂料;专利 CN 101565579B 公开了以氟碳树脂和脂肪族聚异氰酸酯固化剂为组合物的防涂鸦抗粘贴涂料;专利 US 5387434 报道了以水溶性蜡、硅酸钠、松香及粘合剂为组合物的自损型防涂鸦涂料,使用高压热水清除涂鸦,清洗后,需再涂覆一层涂料。尽管有上述关于防涂鸦抗粘贴涂料及其制备方法的报道,但从公开的论文和专利来看,目前国内外尚未见将氟烷基改性聚硅氧烷应用于双组份聚氨酯体系中制备防涂鸦抗粘贴涂料的报道。

### 发明内容

[0004] 技术问题:本发明的目的是提供一种与现有成分不同具有优异的防涂鸦抗粘贴性,超强的耐擦洗性,耐液体介质性,漆膜表面能低,摩擦系数小,易于清洁,使用寿命长的防涂鸦抗粘贴涂料及其制备方法。

[0005] 技术方案:本发明所述的防涂鸦抗粘贴涂料由 A、B 两组份组成,按重量份计,

[0006] A 组份是:

[0007] 氟烷基改性聚硅氧烷 4 ~ 20 份,

[0008] 羟基丙烯酸树脂 20 ~ 42 份,

[0009] 颜填料 10 ~ 35 份,

[0010] 助剂 1 ~ 8 份,

[0011] 有机溶剂 10 ~ 36 份,

[0012] B 组份为多异氰酸酯预聚物 12 ~ 30 份;

[0013] A 组份与 B 组份的重量比为 2 ~ 8 : 1。

[0014] 所述羟基丙烯酸树脂的羟值为 5 ~ 200mg KOH/g,数均分子量为 4000 ~ 50000。

[0015] 所述颜填料为气相二氧化硅、金红石型钛白粉、锐钛型钛白粉、聚四氟乙烯微粉、

滑石粉、硫酸钡、碳酸钙、云母粉、铝粉或空心玻璃微珠中的一种或多种。

[0016] 所述助剂为润湿分散剂、流平剂、消泡剂、催干剂、耐磨剂、抗划伤剂或附着力促进剂中的一种或多种。

[0017] 所述有机溶剂为醋酸甲酯、醋酸乙酯、醋酸丁酯、甲苯、对二甲苯、邻二甲苯、间二甲苯、丙二醇甲醚醋酸酯、乙二醇乙醚醋酸酯、碳酸二甲酯、丙酮、环己酮中三种或三种以上的组合。

[0018] 所述多异氰酸酯预聚物为 HDI 三聚体、MDI 三聚体、IPDI 三聚体或 TDI 三聚体中的一种。

[0019] 防涂鸦抗粘贴涂料的制备方法,其特征在于:

[0020] 所述 A 组份的制备:

[0021] 将羟基丙烯酸树脂与颜填料、助剂、有机溶剂加入到研磨机中,研磨均匀后制成浆料;将研磨好的浆料与氟烷基改性聚硅氧烷一起投入到高速分散机中,在 800 ~ 1500 转/分钟下分散 0.5 ~ 2 小时后,过滤包装,即得所需的 A 组份;

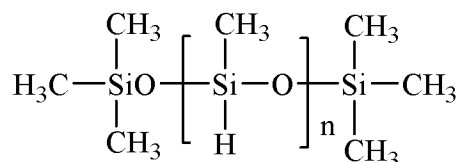
[0022] 使用时,将 A、B 两组份按 2 ~ 8 : 1 重量配比混合均匀即可。

[0023] 所述氟烷基改性聚硅氧烷由含氟丙烯酸酯单体与聚甲基氢硅氧烷在催化剂作用下合成得到,其合成方法是:室温下将含氟丙烯酸酯单体、溶剂、催化剂加入到反应器中,搅拌并在惰性气体保护下,升温至 80°C 以上,滴加聚甲基氢硅氧烷,反应 2 ~ 30 小时,然后冷却至室温,经旋转蒸发除去溶剂,得到透明、粘稠的氟烷基改性聚硅氧烷。

[0024] 所述含氟丙烯酸酯单体为甲基丙烯酸三氟乙酯、丙烯酸四氟丙酯、甲基丙烯酸四氟丙酯、丙烯酸六氟丁酯、甲基丙烯酸六氟丁酯、丙烯酸八氟戊酯、甲基丙烯酸八氟戊酯、丙烯酸十二氟庚酯、甲基丙烯酸十二氟庚酯、丙烯酸十三氟辛酯或甲基丙烯酸十三氟辛酯中的一种。

[0025] 所述聚甲基氢硅氧烷的结构式为:

[0026]



[0027] 式中  $10 \leq n \leq 200$ 。

[0028] 有益效果:本发明 A 组份中的羟基丙烯酸树脂能与 B 组份中的多异氰酸酯预聚物交联固化,生成具有三维立体网状结构的漆膜,这种双组份聚氨酯漆膜交联密度高、结构致密、硬度高、耐擦洗性和耐液体介质性优异;体系中加入憎水憎油能力极强的氟烷基改性聚硅氧烷,显著地降低了漆膜的表面能和摩擦系数,赋予漆膜以优异的防涂鸦抗粘贴性,能有效防止涂鸦在漆膜上的附着和向漆膜内的渗透,涂鸦经简单擦洗即可除去,各种不干胶、胶水亦难以粘附在漆膜表面,不干胶反复粘贴 500 次无任何胶残留物。

### 具体实施方式

[0029] 下面通过具体实施例,对本发明做进一步说明,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公开的范围内,可轻易想到的变化或替换,都应涵盖在本发明的保护范围内。因此,本发明的保护范围应该以权利要求保护的范围为准。

[0030] 实施例 1 :

[0031] 本实施例提供的防涂鸦抗粘贴涂料由 A、B 两组份组成,按重量份计包括以下原料:

[0032] A 组份:

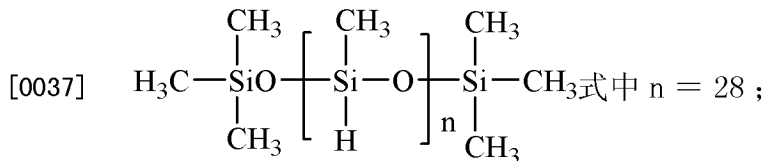
[0033]

氟烷基改性聚硅氧烷	12 份
羟基丙烯酸树脂	28 份
颜填料	20 份
助剂	4 份
有机溶剂	18 份

[0034] B 组份:

[0035] HDI 三聚体 18 份

[0036] 其中,氟烷基改性聚硅氧烷的合成方法是:室温下将 60g 丙烯酸六氟丁酯、溶剂、催化剂加入到反应器中,搅拌并在高纯氮气保护下,升温至 90℃,然后滴加 16.8g 聚甲基氢硅氧烷,反应 28 小时,然后冷却至室温,经旋转蒸发除去溶剂,得到透明、粘稠的氟烷基改性聚硅氧烷;其中聚甲基氢硅氧烷的结构式为:



[0038] 制备防涂鸦抗粘贴涂料的方法是:将羟基丙烯酸树脂与颜填料、助剂、有机溶剂加入到研磨机中,在 2500 转/分钟的转速下研磨 3 小时,研磨均匀制成浆料;然后将研磨好的浆料与氟烷基改性聚硅氧烷一起投入到高速分散机中,在 1000 转/分钟的转速下分散 1 小时后,过滤包装,即得所需的 A 组份;

[0039] 使用时,将 A、B 两组份混合均匀,调整到合适的粘度即可施工。

[0040] 实施例 2 :

[0041] 本实施例提供的防涂鸦抗粘贴涂料由 A、B 两组份组成,按重量份计包括以下原料:

[0042] A 组份:

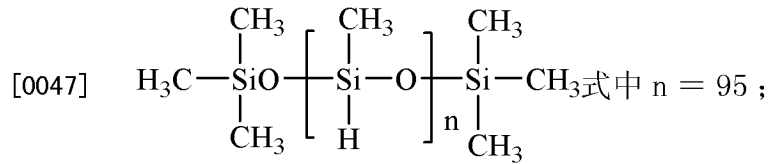
[0043]

氟烷基改性聚硅氧烷	8 份
羟基丙烯酸树脂	33 份
颜填料	23 份
助剂	4 份
有机溶剂	16 份

[0044] B 组份:

[0045] MDI 三聚体 16 份

[0046] 其中,氟烷基改性聚硅氧烷的合成方法是:室温下将 80g 甲基丙烯酸十二氟庚酯、溶剂、催化剂加入到反应器中,搅拌并在高纯氮气保护下,升温至 110℃,然后滴加 13.2g 聚甲基氢硅氧烷,反应 16 小时,然后冷却至室温,经旋转蒸发除去溶剂,得到透明、粘稠的氟烷基改性聚硅氧烷;其中聚甲基氢硅氧烷的结构式为:



[0048] 制备防涂鸦抗粘贴涂料的方法是:将羟基丙烯酸树脂与颜填料、助剂、有机溶剂加入到研磨机中,在 2500 转/分钟的转速下研磨 3h,研磨均匀制成浆料;然后将研磨好的浆料与氟烷基改性聚硅氧烷一起投入到高速分散机中,在 1000 转/分钟的转速下分散 1.5 小时后,过滤包装,即得所需的 A 组份;

[0049] 使用时,将 A、B 两组份混合均匀,调整到合适的粘度即可施工。

[0050] 实施例 3:

[0051] 本实施例提供的防涂鸦抗粘贴涂料由 A、B 两组份组成,按重量份计包括以下原料:

[0052] A 组份:

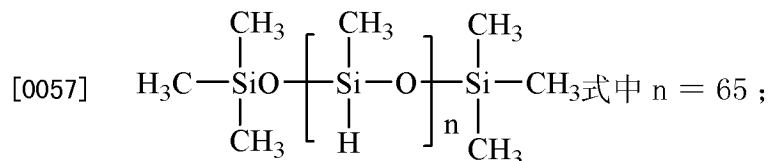
[0053]

氟烷基改性聚硅氧烷	6 份
羟基丙烯酸树脂	35 份
颜填料	19 份
助剂	3 份
有机溶剂	19 份

[0054] B 组份:

[0055] TDI 三聚体 18 份

[0056] 其中,氟烷基改性聚硅氧烷的合成方法是:室温下将 100g 丙烯酸十三氟辛酯、溶剂、催化剂加入到反应器中,搅拌并在高纯氮气保护下,升温至 135℃,然后滴加 15.6g 聚甲基氢硅氧烷,反应 8 小时,然后冷却至室温,经旋转蒸发除去溶剂,得到透明、粘稠的氟烷基改性聚硅氧烷;其中聚甲基氢硅氧烷的结构式为:



[0058] 制备防涂鸦抗粘贴涂料的方法是:将羟基丙烯酸树脂与颜填料、助剂、有机溶剂加入到研磨机中,在 2500 转/分钟的转速下研磨 4h,研磨均匀制成浆料;然后将研磨好的浆料与氟烷基改性聚硅氧烷一起投入到高速分散机中,在 1000 转/分钟的转速下分散 1.5 小时后,过滤包装,即得所需的 A 组份;

[0059] 使用时,将 A、B 两组份混合均匀,调整到合适的粘度即可施工。

[0060] 实施例 4:

[0061] 本实施例提供的防涂鸦抗粘贴涂料由 A、B 两组份组成,按重量份计包括以下原料:

[0062] A 组份:

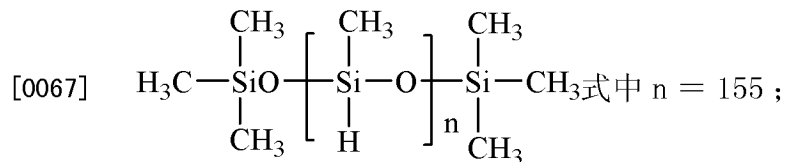
[0063]

氟烷基改性聚硅氧烷	16 份
羟基丙烯酸树脂	28 份
颜填料	13 份
助剂	4 份
有机溶剂	20 份

[0064] B 组份:

[0065] IPDI 三聚体 19 份

[0066] 其中,氟烷基改性聚硅氧烷的合成方法是:室温下将 85g 甲基丙烯酸三氟乙酯、溶剂、催化剂加入到反应器中,搅拌并在高纯氮气保护下,升温至 160℃,然后滴加 30.8g 聚甲基氢硅氧烷,反应 4 小时,然后冷却至室温,经旋转蒸发除去溶剂,得到透明、粘稠的氟烷基改性聚硅氧烷;其中聚甲基氢硅氧烷的结构式为:



[0068] 制备防涂鸦抗粘贴涂料的方法是:将羟基丙烯酸树脂与颜填料、助剂、有机溶剂加入到研磨机中,在 3000 转/分钟的转速下研磨 4h,研磨均匀制成浆料;然后将研磨好的浆料与氟烷基改性聚硅氧烷一起投入到高速分散机中,在 1000 转/分钟的转速下分散 2 小时后,过滤包装,即得所需的 A 组份;

[0069] 使用时,将 A、B 两组份混合均匀,调整到合适的粘度即可施工。

[0070] 将上述实施例 1~实施例 4 的涂料喷涂在规定的基材上,固化成膜后,对所形成的漆膜进行如下技术性能测试:外观、硬度、附着力、耐磨性、耐中性盐雾性、耐人工老化、耐液体介质性、耐溶剂擦拭性、防涂鸦性、抗粘贴性。各项性能测试结果见下表:

[0071]



项目	技术指标	检测结果				检验方法	
		实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4		
漆膜外观	平整、光滑	合格	合格	合格	合格	目测	
铅笔硬度	≥H	2H	3H	3H	2H	GB/T 6739-2006	
附着力 (划格法)/级	≤1	0	0	0	0	GB/T 9286-1998	
耐磨性 (1000g/1000r)/m g	≤25	9.8	13.5	17.1	8.3	GB/T 1768-2006	
耐中性盐雾性 (1000h)/级	1	1	1	1	1	GB/T 1771-2007	
人工老化试验 (2000h)/级	≤1	0	1	0	0	GB/T 1865-2009	
耐液体介质性	耐酸性 10% $H_2SO_4$ , 168h	无异常	合格	合格	合格	合格	GB/T 9274-1988
	耐碱性 10%NaOH, 168h	无异常	合格	合格	合格	合格	GB/T 9274-1988
	耐水性 (浸入沸水 168h)	无异常	合格	合格	合格	合格	GB/T 1733-1993
耐溶剂擦拭性	丙酮	1000 次 不露底	合格	合格	合格	合格	HG/T 3792-2005
	乙醇	1000 次 不露底	合格	合格	合格	合格	
防涂 鸦性	油性笔	不易涂 写、易清 除、清除 后不留明 显痕迹	合格	合格	合格	合格	
	水性笔		合格	合格	合格	合格	
	墨水		合格	合格	合格	合格	
	喷漆		合格	合格	合格	合格	
抗粘 贴性	反复粘贴 500 次	无胶残留 物	合格	合格	合格	合格	
	180°剥离 强度	≤0.1N/m m	合格	合格	合格	合格	