



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104910776 A

(43) 申请公布日 2015. 09. 16

(21) 申请号 201510280756. 0

C09D 163/00(2006. 01)

(22) 申请日 2015. 05. 27

C09D 167/08(2006. 01)

(71) 申请人 南京粒能新材料科技有限公司

C09D 7/12(2006. 01)

地址 210000 江苏省南京市建邺区嘉陵江东
街 18 号国家广告产业园 3 栋 1706

B05D 5/08(2006. 01)

B05D 3/02(2006. 01)

B05D 3/04(2006. 01)

(72) 发明人 王舒 王雯 王蝶儿

(74) 专利代理机构 南京经纬专利商标代理有限
公司 32200

代理人 李纪昌

(51) Int. Cl.

C09D 175/04(2006. 01)

C09D 123/08(2006. 01)

C09D 125/06(2006. 01)

C09D 127/12(2006. 01)

C09D 183/04(2006. 01)

C09D 161/06(2006. 01)

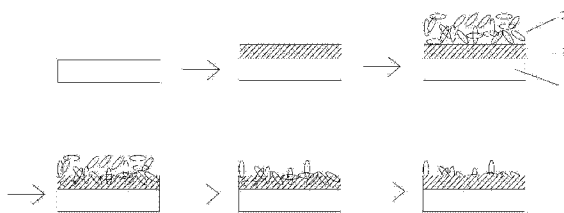
权利要求书2页 说明书5页 附图1页

(54) 发明名称

一种透明耐磨超疏水涂料及其制备方法和涂覆工艺

(57) 摘要

本发明涉及一种透明耐磨超疏水涂料及其制备方法和涂覆工艺。该透明耐磨超疏水涂料包括纳米材料分散液和粘结材料分散液。制备时,将纳米材料和挥发性溶剂混合分散制得纳米材料分散液;将粘结材料与其良溶剂混合分散制得粘结材料分散液。涂覆时,先将基材表面清洁干净,然后涂覆粘结材料分散液形成粘结层,干燥后涂覆纳米材料分散液,再通过加热、加压等方式使纳米材料部分嵌入粘结层,最后采用刮擦或胶带粘除结合不牢的纳米颗粒,获得超疏水涂层,该涂层透光性好、结合力强、耐磨。该超疏水涂料可用于金属、塑料、玻璃、水泥板等多种材料表面,获得防水、防污、防腐、自洁、防露、防冰等功能。



1. 一种透明耐磨超疏水涂料,其特征在于,包括纳米材料分散液和粘结材料分散液,其中纳米材料分散液为纳米材料和挥发性溶剂的混合溶液,粘结材料分散液为粘结材料和其良溶剂的混合溶液。

2. 根据权利要求1所述的一种透明耐磨超疏水涂料,其特征在于,所述纳米材料为疏水气相纳米二氧化硅或疏水纳米二氧化硅气溶胶粉体,颗粒尺寸为20-100nm,由颗粒构成的团簇尺寸在200-2000nm之间;所述挥发性溶剂为乙醇和异丙醇中的一种或两种,为两种溶剂混合时,则任意一种溶剂的体积百分含量为1-99%。

3. 根据权利要求1所述的一种透明耐磨超疏水涂料,其特征在于,所述粘结材料为聚氨酯胶粒、聚苯乙烯胶粒、氟碳树脂、有机硅树脂、酚醛树脂、环氧树脂或醇酸树脂;所述其良溶剂为丙酮、二甲苯、乙酸乙酯和DMF中的一种或多种,为多种溶剂混合时,则任意一种溶剂的体积百分含量为1-99%。

4. 根据权利要求1-3任一项所述的一种透明耐磨超疏水涂料的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

(1) 将纳米材料加入挥发性溶剂中,采用搅拌和超声分散方式处理10-90min,形成纳米材料分散液,其中纳米材料的质量分数为0.1-10%;

(2) 将粘结材料与其良溶剂混合,温度控制在20-50℃,机械搅拌30-90min,形成粘结材料分散液,其中粘结材料的质量分数为5-50%。

5. 根据权利要求4所述的一种透明耐磨超疏水涂料的制备方法,其特征在于,在步骤(1)中纳米材料和挥发性溶剂混合分散后,再加入占分散体系质量分数为0.1-10%的链状纳米二氧化硅、二氧化硅纳米线、碳纳米管、纳米二氧化硅纤维和氧化锌纳米线中的一种或多种,超声处理1h。

6. 根据权利要求4所述的一种透明耐磨超疏水涂料的制备方法,其特征在于,在步骤(2)中粘结材料与其良溶剂混合分散后,再加入占分散体系质量分数为0.1-10%的聚丙烯、聚乙烯、聚偏氟乙烯、二氧化硅和氧化铝中的一种或多种,尺寸在50-100 μm之间,继续搅拌0.5h。

7. 根据权利要求5所述的一种透明耐磨超疏水涂料的制备方法,其特征在于,在步骤(2)中粘结材料与其良溶剂混合分散后,再加入占分散体系质量分数为0.1-10%的聚丙烯、聚乙烯、聚偏氟乙烯、二氧化硅和氧化铝中的一种或多种,尺寸在50-100 μm之间,继续搅拌0.5h。

8. 根据权利要求1-3任一项所述的一种透明耐磨超疏水涂料的涂覆工艺,其特征在于,包括以下步骤:

将待涂覆基体表面进行去尘、去油污处理直至干净;接着将粘结材料分散液喷涂或涂刷在基体表面上形成粘结层,其厚度控制在0.5-20 μm,涂覆后放置干燥;然后涂覆纳米材料分散液;干燥后,采用加压、加热或两者结合的方式使纳米材料部分嵌入粘结层;最后利用塑料板、橡胶薄膜、多孔聚合物泡沫或纸巾刮擦涂层,或用胶带粘除,以去除结合不牢的涂料颗粒。

9. 根据权利要求8所述的一种透明耐磨超疏水涂料的涂覆工艺,其特征在于,所述涂覆后放置干燥的条件为空旷环境、通风空间中、辅助吹风装置旁或30-50℃温度下,干燥5-120min;

所述纳米材料分散液的涂覆方法为：距离基体 15cm，用压力为 60psi 的空气枪，将纳米材料分散液横竖交替，均匀喷涂于干燥好的粘结层上；

所述刮擦的方式为来回往复式或单向刮擦，刮擦次数为 1-10 次；

所述胶带为压敏胶、透明胶带或美纹纸胶带。

10. 根据权利要求 8 所述的一种透明耐磨超疏水涂料的涂覆工艺，其特征在于，所述加压、加热方式为：使用红外灯功率 100-1000W 或热风枪功率 100-5000W 对涂层整体进行加热 1-30min；或

将基体放置于热台或烘箱中，温度 40-90℃，加热 1-30min；或

在涂层表面利用高压气枪、加压金属板或加压玻璃板施加机械压力，压力为 0.1-10MPa。

一种透明耐磨超疏水涂料及其制备方法和涂覆工艺

技术领域

[0001] 本发明属于超疏水表面的制备及应用技术领域,具体涉及一种透明耐磨超疏水涂料及其制备方法和涂覆工艺。

背景技术

[0002] 超疏水现象在自然界中广泛存在,如荷叶、蝴蝶翅膀、水黾腿等均显示出优异超疏水性能。超疏水涂层由微纳米尺度的结构和具有低表面能的表面共同构成,具有水的静态接触角大于 150° 和滚动角小于 10° 的特性。超疏水表面的相关研究是近二十年来国际科学研究的前沿及热点之一,具有自洁、耐蚀、减阻、防水、疏油、防雾、抗冰等功能的表面设计及界面特性已取得了突破性进展。常见的超疏水结构如有序微米柱、多孔结构、纳米线、微纳米粒子团簇等对可见光均具有散色、衍射等现象,因此制备的涂层成乳白色,透明度较差。除具有普通超疏水表面的所有优异特性外,透明超疏水表面还可保证光线的透过性,从而显著提升相关设备和产品的使用性能,在光伏设备、建筑、汽车、电子制造以及纺织品等多个领域显示出广泛的应用前景。研究表明,超疏水结构的结构单元小于 200nm ,将有效的降低光学散色,由此可以提高涂层的透明度。但由此带来的问题是结构单元与基底的接触面积变小,两者间的结合力降低,导致疏水结构易脱落。对此常用提高疏水结构与基底的结合力的方法是采用气相沉积、高温热处理和溶胶-凝胶等方法将粘结材料包覆在结构上。目前,透明超疏水表面仍然未能实现大规模制备和商业应用,主要是在低成本、简便快捷的制备技术、涂层耐磨性、耐久性等方面存在诸多难题。

发明内容

[0003] 解决的技术问题:本发明的目的是克服现有技术的不足而提供一种透明耐磨超疏水涂料及其制备方法和涂覆工艺,以实现涂层超疏水、透光性好、耐磨性好以及结合力强。

[0004] 技术方案:

[0005] 一种透明耐磨超疏水涂料,包括纳米材料分散液和粘结材料分散液,其中纳米材料分散液为纳米材料和挥发性溶剂的混合溶液,粘结材料分散液为粘结材料和其良溶剂的混合溶液。

[0006] 所述纳米材料为疏水气相纳米二氧化硅或疏水纳米二氧化硅气溶胶粉体,颗粒尺寸为 $20\text{--}100\text{nm}$,由颗粒构成的团簇尺寸在 $200\text{--}2000\text{nm}$ 之间;所述挥发性溶剂为乙醇和异丙醇中的一种或两种,为两种溶剂混合时,则任意一种溶剂的体积百分含量为 $1\text{--}99\%$ 。

[0007] 所述粘结材料为聚氨酯胶粒、聚苯乙烯胶粒、氟碳树脂、有机硅树脂、酚醛树脂、环氧树脂或醇酸树脂的一种或多种;所述其良溶剂为丙酮、二甲苯、乙酸乙酯和 DMF 中的一种或多种,为多种溶剂混合时,则任意一种溶剂的体积百分含量为 $1\text{--}99\%$ 。

[0008] 以上所述的一种透明耐磨超疏水涂料的制备方法,包括以下步骤:

[0009] (1) 将纳米材料加入挥发性溶剂中,采用搅拌和超声分散方式处理 $10\text{--}90\text{min}$,形成纳米材料分散液,其中纳米材料的质量分数为 $0.1\text{--}10\%$;

[0010] (2) 将粘结材料与其良溶剂混合,温度控制在 20-50℃,机械搅拌 30-90min,形成粘结材料分散液,其中粘结材料的质量分数为 5-50%。

[0011] 以上所述的制备方法中,在步骤(1)中纳米材料和挥发性溶剂混合分散后,可直接使用或再加入占分散体系质量分数为 0.1-10%的链状纳米二氧化硅、二氧化硅纳米线、碳纳米管、纳米二氧化硅纤维和氧化锌纳米线中的一种或多种,超声处理 1h;

[0012] 在步骤(2)中粘结材料与其良溶剂混合分散后,可直接使用或再加入占分散体系质量分数为 0.1-10%的聚丙烯、聚乙烯、聚偏氟乙烯、二氧化硅和氧化铝中的一种或多种,尺寸在 50-100 μm 之间,继续搅拌 0.5h。

[0013] 以上所述的一种透明耐磨超疏水涂料的涂覆工艺,包括以下步骤:

[0014] 如图 1 所示,将待涂覆基体表面进行去尘、去油污处理直至干净;接着将粘结材料分散液喷涂或刷涂在基体表面上形成粘结层,其厚度控制在 0.5-20 μm,涂覆后放置干燥;然后涂覆纳米材料分散液;干燥后,采用加压、加热或两者结合的方式使纳米材料部分嵌入粘结层;最后利用塑料板、橡胶薄膜、多孔聚合物泡沫或纸巾刮擦涂层,或用胶带粘除,以去除结合不牢的涂料颗粒。

[0015] 所述涂覆后放置干燥的条件为空旷环境、通风空间中、辅助吹风装置旁或 30-50℃ 温度下,干燥 5-120min;

[0016] 所述纳米材料分散液的涂覆方法为:距离基体 15cm,用压力为 60psi 的空气枪,将纳米材料分散液横竖交替,均匀喷涂于干燥好的粘结层上。

[0017] 所述加压、加热方式为:使用红外灯功率 100-1000W 或热风枪功率 100-5000W 对涂层整体进行加热 1-30min;或

[0018] 将基体放置于热台或烘箱中,温度 40-90℃,加热 1-30min;或

[0019] 在涂层表面利用高压气枪、加压金属板或加压玻璃板施加机械压力,压力为 0.1-10MPa。

[0020] 所述刮擦的方式为来回往复或单向刮擦,刮擦次数为 1-10 次;

[0021] 所述胶带为压敏胶、透明胶带或美纹纸胶带。

[0022] 有益效果:

[0023] 第一,本发明的涂料涂覆后,能构建合适的表面粗糙度和低表面能,因此制得的涂层有超疏水性,涂层表面的水静态接触角大于 160°,滚动角小于等于 5°,部分甚至可以达到接触角 175°,滚动角 1°;

[0024] 第二,由于本发明中选用了粒径小于 200nm 的纳米材料,因此有效的降低光学散色,从而提高涂层的透明度,透光性好,在可见光波长范围内涂层透过率大于 85%,在红外线波段,透光率为 105%,具有增透效果;

[0025] 第三,本发明中将结合不牢的涂料颗粒去除掉,增强了涂层的耐磨性;

[0026] 第四,本发明中将纳米材料部分嵌入到粘结层中,在保证透明度的前提下,增强了超疏水结构与基底的结合力,从而提高了涂层的耐久性。

附图说明

[0027] 图 1 是本发明的超疏水涂料的涂覆步骤示意图,图中,1、基体;2、粘结层;3、纳米颗粒或团簇;

- [0028] 图 2 是水滴在应用本发明的超疏水涂料制得的超疏水涂层表面的微观示意图；
- [0029] 图 3 是在可见光波长范围内,应用本发明的超疏水涂料制得的超疏水涂层的透过率谱图；
- [0030] 图 4 是应用本发明的超疏水涂料制得的超疏水涂层用纸巾擦拭 100 次后的表面形貌。

具体实施方式

[0031] 以下实施例进一步说明本发明的内容,但不应理解为对本发明的限制。在不背离本发明精神和实质的情况下,对本发明方法、步骤或条件所作的修改和替换,均属于本发明的范围。若未特别指明,实施例中所用的技术手段为本领域技术人员所熟知的常规手段。

[0032] 实施例 1：

[0033] 涂料制备：

[0034] 向 500mL 乙醇溶液中加入 0.5g 德固赛 Aerosil-R972 疏水气相二氧化硅（颗粒尺寸为 20-100nm），搅拌均匀，放入超声波清洗器（功率 600W）中超声处理 10min，即得纳米材料分散液；

[0035] 在机械搅拌（转速 300 转/分）下，将 50g 弹性聚氨酯胶粒（Estane®5715）和 300mL 丙酮与 200mL 二甲苯的混合溶液混合搅拌 30min，即得粘结材料分散液。

[0036] 该透明耐磨超疏水涂料包括纳米材料分散液和粘结材料分散液。

[0037] 涂覆工艺：

[0038] 纯净水清洁玻璃板，将制得的粘结材料分散液用压力为 40psi 的空气枪通过喷雾将其喷于玻璃板（15*15cm²，厚度 15mm）上，厚度控制在 0.5 μm，然后将其放置于通风厨中干燥 30min，干燥完成后，距离玻璃板 15cm，用压力为 60psi 的空气枪将配制好的纳米材料分散液横竖交替，均匀喷涂于干燥好的玻璃板上，放置于 50℃ 的烘箱中加热 15min，最后用美纹胶带粘除结合不牢的涂料颗粒。

[0039] 测试涂覆后玻璃板的超疏水性和耐磨性能，测试结果为，涂层的静态接触角为 169°，滚动角为 3°，经打磨实验（负重 10N/100mm²，打磨 200 次，转速 100r/min）后，静态接触角为 155°，滚动角为 5°，图 3 为该涂层的透过率谱图。

[0040] 实施例 2：

[0041] 涂料制备：

[0042] 向 500mL 异丙醇溶液中加入 50g 吉必盛 HL-150 疏水气相二氧化硅（颗粒尺寸为 20-100nm），搅拌均匀，放入超声波清洗器（功率 600W）中超声处理 90min，即得纳米材料分散液；

[0043] 在机械搅拌（转速 300 转/分）下，将 50g 弹性聚氨酯（Estane®5715）和 500mL 丙酮溶液搅拌 30min 后，向其中加入 5g 聚丙烯（粒径为 100 μm），继续搅拌 0.5h，即得粘结材料分散液。

[0044] 该透明耐磨超疏水涂料包括纳米材料分散液和粘结材料分散液。

[0045] 涂覆工艺：

[0046] 纯净水清洁玻璃板，将制得的粘结材料分散液用压力为 40psi 的空气枪通过喷雾将其喷于玻璃板（15*15cm²，厚度 15mm）上，厚度控制在 5 μm，然后将其放置于通风厨中干

干燥 60min,干燥完成后,距离玻璃板 15cm,用压力为 60psi 的空气枪将配制好的纳米材料分散液横竖交替,均匀喷涂于干燥好的玻璃板上,待干燥完成后,用加压金属板施加 1MPa 的压力 2h,最后用透明胶带去除结合不牢的涂料颗粒。

[0047] 测试涂覆后玻璃板的超疏水性和耐磨性能,测试结果为,涂层的静态接触角为 169° ,滚动角为 3° ,经打磨实验(负重 $10\text{N}/100\text{mm}^2$,打磨 200 次,转速 $100\text{r}/\text{min}$)后,静态接触角为 157° ,滚动角为 4° ,图 4 为该涂层用纸巾擦拭 100 次后的表面形貌。

[0048] 实施例 3:

[0049] 涂料制备:

[0050] 向 500mL 乙醇溶液中加入 20g 疏水纳米二氧化硅气溶胶粉体(颗粒尺寸为 20-100nm),搅拌均匀,放入超声波清洗器(功率 600W)中超声处理 60min,然后加入 5g 链状纳米二氧化硅,放入超声波清洗器(功率 600W)中超声处理 1h,即得纳米材料分散液;

[0051] 在机械搅拌(转速 300 转/分)和 50°C 恒温水浴下,将 25g 法国阿科玛 28-800EVA 和 500mL 二甲苯溶液搅拌 90min,即得粘结材料分散液。

[0052] 该透明耐磨超疏水涂料包括纳米材料分散液和粘结材料分散液。

[0053] 涂覆工艺:

[0054] 水泥板碱液清洁,将制得的粘结材料分散液刷涂于水泥板($24*12\text{cm}^2$,厚度 25mm)上,厚度控制在 $10\mu\text{m}$,然后将其放置于通风厨中干燥 1h,干燥完成后,用压力为 60psi 的空气枪,距离水泥板 15cm,将配制好的纳米材料分散液横竖交替,均匀喷涂于干燥好的水泥板上,然后用功率为 500W 的热风枪对涂层整体加热 20min,最后用美纹胶带去除结合不牢的涂料颗粒。

[0055] 测试涂覆后水泥板的超疏水性和耐磨性能,测试结果为,涂层的静态接触角为 170° ,滚动角为 3° ,经打磨实验(负重 $10\text{N}/100\text{mm}^2$,打磨 200 次,转速 $100\text{r}/\text{min}$)后,静态接触角为 159° ,滚动角为 5° 。

[0056] 实施例 4:

[0057] 涂料制备:

[0058] 向 500mL 乙醇溶液中加入 5g 德固赛 Aerosil-R972 疏水气相二氧化硅(颗粒尺寸为 20-100nm),搅拌均匀,放入超声波清洗器(功率 600W)中超声处理 60min,然后加入 50g 碳纳米管,放入超声波清洗器(功率 600W)中超声处理 1h,即得纳米材料分散液;

[0059] 在机械搅拌(转速 300 转/分)和 50°C 恒温水浴下,将 25g 法国阿科玛 28-800EVA 和 500mL 二甲苯溶液搅拌 90min,再加入 5g 氧化铝(粒径为 $50\mu\text{m}$),搅拌 0.5h,即得粘结材料分散液。

[0060] 该透明耐磨超疏水涂料包括纳米材料分散液和粘结材料分散液。

[0061] 涂覆工艺:

[0062] 水泥板碱液清洁,将制得的粘结材料分散液刷涂于水泥板($24*12\text{cm}^2$,厚度 25mm)上,厚度控制在 $20\mu\text{m}$,然后将其放置于通风厨中干燥 1h,干燥完成后,用压力为 60psi 的空气枪,距离水泥板 15cm,将配制好的纳米材料分散液横竖交替,均匀喷涂于干燥好的水泥板上,放置于 60°C 的烘箱中干燥 15min,最后用美纹胶带去除结合不牢的涂料颗粒。

[0063] 测试涂覆后水泥板的超疏水性和耐磨性能,测试结果为,涂层的静态接触角为 169° ,滚动角为 3° ,经打磨实验(负重 $10\text{N}/100\text{mm}^2$,打磨 200 次,转速 $100\text{r}/\text{min}$)后,静态

接触角为 158° , 滚动角为 5° , 其微观示意图如图 2 所示。

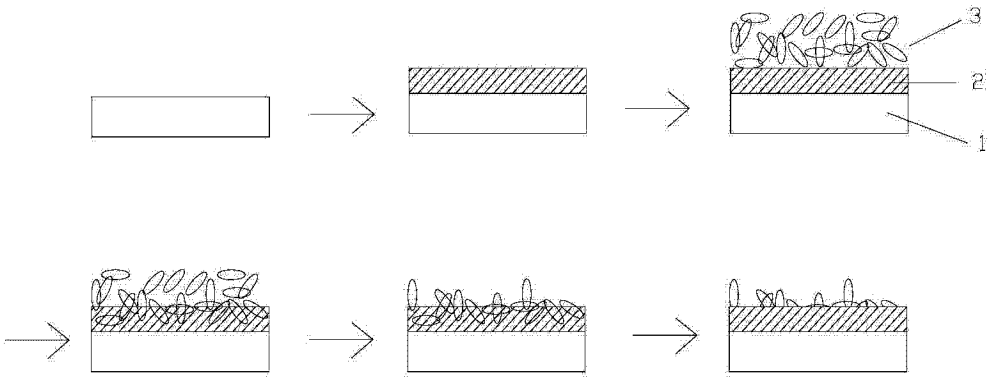


图 1

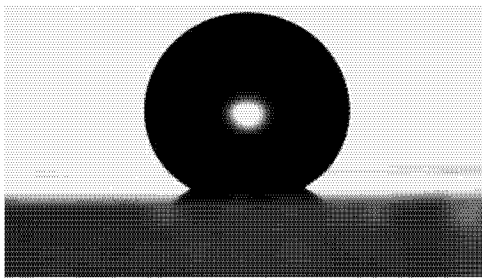


图 2

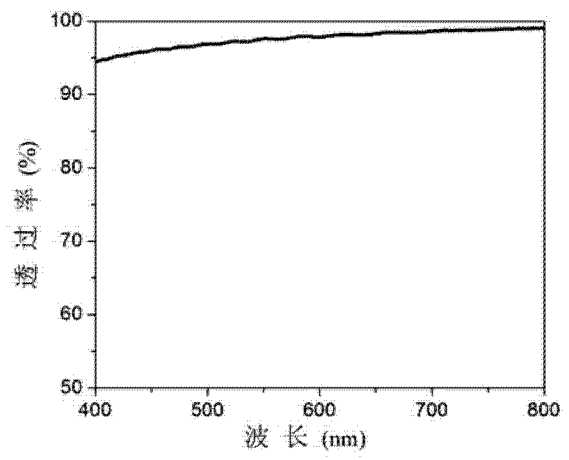


图 3

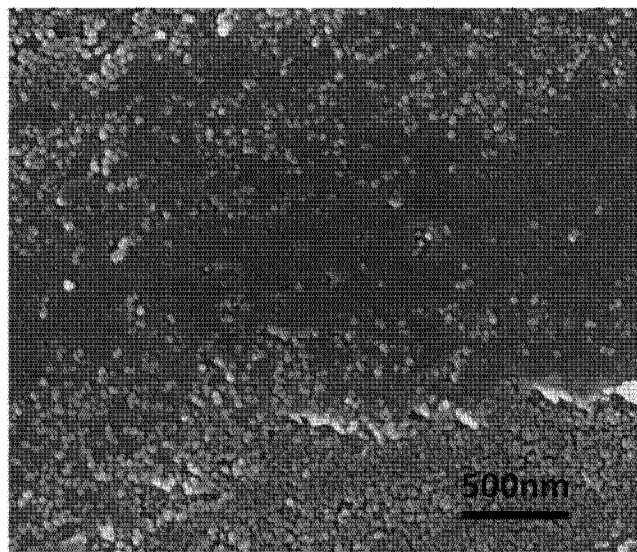


图 4