



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 115894928 B

(45) 授权公告日 2024.03.12

(21) 申请号 202211454705.1

(22) 申请日 2022.11.21

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 115894928 A

(43) 申请公布日 2023.04.04

(73) 专利权人 东莞市雄驰电子有限公司
地址 523711 广东省东莞市塘厦镇林村新
亚洲工业区56号

(72) 发明人 黄灵智 张星 邓小文 安秋凤

(74) 专利代理机构 西安西达专利代理有限责任
公司 61202
专利代理师 刘华

(51) Int. Cl.

C08G 77/24 (2006.01)

C08G 77/06 (2006.01)

C08G 77/46 (2006.01)

C09D 183/08 (2006.01)

C09D 183/12 (2006.01)

C09D 163/00 (2006.01)

C09D 7/62 (2018.01)

C09D 7/63 (2018.01)

(56) 对比文件

CN 102702532 A, 2012.10.03

CN 105814156 A, 2016.07.27

CN 105814166 A, 2016.07.27

CN 112280005 A, 2021.01.29

JP 2002371234 A, 2002.12.26

JP 2011132429 A, 2011.07.07

JP 6276452 B1, 2018.02.07

KR 101705613 B1, 2017.02.22

KR 20150051166 A, 2015.05.11

US 2008097066 A1, 2008.04.24

李永杰,等.含苯基脂环型环氧有机硅预聚体的制备及其光固化.《辐射研究与辐射工艺学报》.2013,第31卷(第1期),第010302页.

Fengjiao Liu,等.The preparation of fluorine-containing polysiloxane low-melting glass and its effect on the tracking resistance and thermostability of addition-cure liquid silicone rubber.《RSC Advances》.2017,第7卷(第52期),第33020-33028页.

审查员 邓洁

权利要求书1页 说明书8页

(54) 发明名称

一种光固化环氧基氟苯硅树脂的制法及在涂料涂层中的应用

(57) 摘要

一种光固化环氧基氟苯硅树脂的制法,将环氧基硅烷与氟烷基硅烷、苯基硅烷或苯基硅氧烷低聚体等进行水解共缩聚,首先合成环氧基/氟烷基/苯基共改性的硅树脂EPFSi——即环氧基硅氧烷-co-氟烷基硅氧烷-co-苯基硅氧烷或环氧基硅氧烷-co-氟烷基硅氧烷-co-(苯基硅氧烷-co-烷基硅氧烷)低聚体的共聚物。然后,以EPFSi作拒水拒油组分,再将该树脂与硅烷氧基改性环氧树脂SiER、活性环氧稀释剂、阳离子光固化剂等组合制成光固化涂料(EPFSi/SiER),应用表明,在紫外光照作用下,该涂料不仅能快速

交联固化成坚硬的涂层(膜),且涂层还可拥有良好的防水、阻燃、耐盐雾、耐老化效果及理想的附着力。

1. 一种光固化环氧基氟苯硅树脂用于制备光固化涂料或者涂层的应用,其特征在于,所述的光固化环氧基氟苯硅树脂由包括如下步骤的方法得到:

令环氧基硅烷ESi、氟烷基硅烷FSi与苯基硅氧烷低聚体OSi进行水解缩聚反应,得到光固化环氧基氟苯硅树脂;

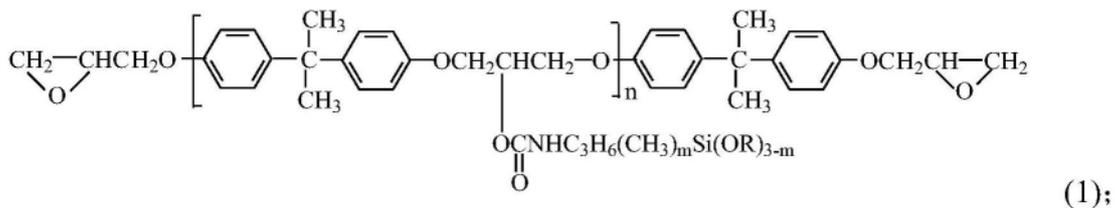
所述的环氧基硅烷ESi,为分子中含有1个环氧基和2-3个烷氧基的硅烷;

所述的氟烷基硅烷FSi,为分子中含有2-3个烷氧基和 C_{1-8} 全氟烷基、五氟苯基或全氟聚醚基的硅烷;

所述的苯基硅氧烷低聚体OSi为硅羟基或硅烷氧基封端的聚二苯基硅氧烷、硅羟基或硅烷氧基封端的苯基硅氧烷-co-二苯基硅氧烷、硅羟基或硅烷氧基封端的苯基硅氧烷-co-二烷基硅氧烷、硅羟基或硅烷氧基封端的二苯基硅氧烷-co-二烷基硅氧烷或半封闭笼状苯基七聚硅氧烷三硅醇;苯基硅氧烷低聚体OSi结构中含有硅羟基或硅烷氧基且含有D型硅氧烷链节和/或T型硅氧烷链节;所述的烷基为 $-CH_3 \sim -C_{18}H_{37}$;

所述的烷氧基为甲氧基或乙氧基;

所述的应用含有硅氧烷改性环氧树脂和光固化环氧基氟苯硅树脂,所述硅氧烷改性环氧树脂结构如式(1)所示:



式(1)中, $m=0,1$; $R=CH_3$ 或 C_2H_5 。

2. 根据权利要求1所述的应用,其特征在于,所述的环氧基为2,3-环氧丙氧丙基、3,4-环己基乙基或2,3-环氧丙氧基聚醚基,所述的聚醚基为聚氧乙烯聚氧丙烯醚丙基 $(C_2H_4O)_a(C_3H_6O)_bC_3H_6$,式中 $a=0-6$, $b=3-6$, $a+b=3-6$ 。

3. 根据权利要求1或2所述的应用,其特征在于,包括如下制备步骤:

按质量计,称取7.5-20份环氧基硅烷ESi、10-50份氟烷基硅烷FSi、30-82.5份苯基硅氧烷低聚体OSi,搅拌混匀,得混合物A;然后,加入A总质量的100-300wt%的有机溶剂、1-2wt%的水解催化剂和去离子水,使混合物A在40-80℃进行水解缩聚反应4-10h;然后经水洗、回收溶剂并脱低沸,得透明粘稠状液体,即为光固化环氧基氟苯硅树脂,记作EFPSi。

4. 根据权利要求1所述的应用,其特征在于,所述的氟烷基硅烷FSi为十七氟辛基乙基三烷氧基硅烷、十三氟己基乙基三烷氧基硅烷、九氟丁基乙基三烷氧基硅烷、3-七氟异丙氧基丙基三烷氧基硅烷、五氟苯基三烷氧基硅烷或者数均分子量为 $M_n=1000-3000$ 的全氟聚醚基三烷氧基硅烷。

5. 根据权利要求1所述的应用,其特征在于,所述的环氧基硅烷ESi为2,3-环氧丙氧丙基三烷氧基硅烷、2,3-环氧丙氧丙基甲基二烷氧基硅烷、3,4-环氧环己基乙基三烷氧基硅烷、2,3-环氧丙氧聚醚基甲基二烷氧基硅烷或2,3-环氧丙氧聚醚基三烷氧基硅烷。

一种光固化环氧基氟苯硅树脂的制法及在涂料涂层中的应用

技术领域

[0001] 本发明属于功能树脂、涂料与涂层领域,具体地说,涉及一种光可固化的结构中含环氧基、氟烃基及苯基共改性硅树脂(简称环氧基氟苯硅树脂)的制备方法及其在光固化涂料、涂层中的应用。

背景技术

[0002] 光固化树脂,亦即在光引发剂作用下能迅速引发单体或树脂之间的化学反应、并交联固化成固体或弹性体的一类物质。光固化树脂因固化速度快、清洁环保、少溶剂低污染,不仅成为树脂涂料的发展方向,且在3D打印、树脂快速固化成型、封装与灌封材料等方面有广泛应用。目前,国内关于光固化树脂的研究主要集中于基于烯基或丙烯酸酯基的光固化树脂所制备的光固化涂料与涂层(CN105778103A,CN111607321A,CN 104177991A等)方面,而关于阳离子光固化环氧基树脂及其构筑的涂料与涂层研究却相对较少。

[0003] 文献中,虽然关于含Si-OH、Si-OR的拒水油性氟硅树脂研究报道颇多(见CN101775144B、CN103408762B、CN104558458B),但却鲜有环氧基氟苯硅树脂以及基于该树脂所制备的光固化涂料与涂层的研究报道。

发明内容

[0004] 本发明目的在于公开一种光可固化的环氧基氟苯硅树脂的制备方法及其在光固化涂料、涂层中的应用。为此,本发明利用分子设计将含D、T型(即含2-3个烷氧基)的环氧基硅烷与氟烃基硅烷、苯基硅烷或苯基硅氧烷低聚体水解共缩聚,首先合成了一种未见报道的环氧基/氟烃基/苯基共改性的硅树脂(简称环氧基氟苯硅树脂,EPFSi);其次,为克服氟硅树脂拒水拒油性越强、附着力越低的缺陷,本发明又利用氟硅树脂表面能低、易趋表的特性,再将环氧基氟苯硅树脂与附着力强的硅烷氧基改性环氧树脂、阳离子光引发剂等复合,不仅获得了一种光可固化的环氧氟硅涂料,且该涂料还可有效改善现有氟硅树脂涂料涂层附着力低、与其他树脂互溶性差等缺陷。

[0005] 有机硅树脂,耐候、耐高低温性能与电绝缘性能好,且有一定阻燃功能,在硅树脂的结构中引入苯基基团,可提高树脂的折光指数、并赋予树脂高透光性与耐高温性能;而引入氟烃基,则能使目标树脂具有优异的拒水拒油性能,并进一步改善树脂的户外耐候性与耐老化性能,原因在于C-F键键能(485kJ/mol)大,在紫外光作用下不易断裂;另外,在硅树脂的结构中引入反应性官能团,则在树脂保持原有性能特点的基础上还能进一步赋予目标树脂以官能团所特有的反应性。基于此,本发明采取了如下技术方案:

[0006] 一种光固化环氧基氟苯硅树脂(EPFSi),为结构中含有D(二官能,RR'SiO_{2/2})和/或T型(三官能,RSiO_{3/2})环氧基硅氧烷、氟烃基硅氧烷、苯基硅氧烷或苯基硅氧烷低聚体等链节的共聚物,换言之即为环氧基硅氧烷-co-氟烃基硅氧烷-co-苯基硅氧烷、或环氧基硅氧烷-co-氟烃基硅氧烷-co-苯基硅氧烷低聚体的共聚物,系用环氧基硅烷与氟烃基硅烷、苯基硅烷或苯基硅氧烷低聚体的多元水解缩聚反应制得。

[0007] 优选的,环氧基为2,3-环氧丙氧丙基、3,4-环己基乙基或2,3-环氧丙氧基聚醚中的一种,所述的聚醚基为聚氧乙烯聚氧丙烯醚丙基- $(C_2H_4O)_a(C_3H_6O)_bC_3H_6-$,式中 $a=0-6$, $b=3-6$, $a+b=3-6$;氟烃基为 C_{1-8} 全氟烷基乙基、五氟苯基或全氟聚醚基中的一种;苯基硅氧烷低聚体为D、T型(二)苯基硅氧烷自身的低聚体或(二)苯基硅氧烷-co-(二)烷基硅氧烷经共聚形成的低聚体,选取硅羟基或硅氧烷基封端的聚二苯基硅氧烷(又名苯基硅氧烷低聚体)、苯基硅氧烷-co-二苯基硅氧烷、苯基硅氧烷-co-二烷基硅氧烷、二苯基硅氧烷-co-二烷基硅氧烷等低聚体中的一种,所述的烷基为 $-CH_3 \sim -C_{18}H_{37}$ 。

[0008] 所述的光固化环氧基氟苯硅树脂(EFPSi),固含量约为50-80%,环氧基含量(以100份树脂所含环氧基的摩尔数计)约为0.03-0.2,用下列步骤制得:

[0009] 按质量比,称取7.5-20份环氧基硅烷(ESi)、10-50份氟烃基硅烷FSi、30-82.5份苯基硅烷(PSi)或苯基硅氧烷低聚体(OSi),搅拌混匀,得混合物A;然后,按A的质量,再加入以A质量计约100-300wt%的有机溶剂、1-2wt%水解催化剂和理论量的去离子水,所述去离子水的理论量可基于硅氧烷的水解缩合反应确定,控温40-80℃进行水解缩聚反应4-10h;反应结束,经水洗除催化剂、回收溶剂并减压脱低沸,得透明-半透明粘稠状液体,即为环氧基/氟烃基/苯基共改性硅树脂,简称为环氧基氟苯硅树脂,记作EFPSi,用溶剂稀释至固含量约为50-80wt%,贮存。

[0010] 所述的环氧基硅烷,为分子中含有一个环氧基及2-3个烷氧基的硅烷,选取(2,3-环氧丙氧丙基)三甲氧基硅烷、(2,3-环氧丙氧丙基)三乙氧基硅烷、(2,3-环氧丙氧丙基)甲基二甲氧基硅烷、(2,3-环氧丙氧丙基)甲基二乙氧基硅烷、(3,4-环氧环己基)乙基三甲氧基硅烷、(3,4-环氧环己基)乙基三乙氧基硅烷、(2,3-环氧丙氧)聚醚基三甲氧基硅烷、(2,3-环氧丙氧)聚醚基甲基二甲氧基硅烷、(2,3-环氧丙氧)聚醚基三乙氧基硅烷、(2,3-环氧丙氧丙基)聚醚基甲基二乙氧基硅烷中的一种;所述的聚醚为聚氧乙烯聚氧丙烯醚丙基- $(C_2H_4O)_a(C_3H_6O)_bC_3H_6-$,式中a,b取值同前。

[0011] 所述的氟烃基硅烷,为分子中连有 C_{1-8} 全氟烷基乙基、全氟芳基或全氟聚醚基又连有2-3个烷氧基的硅烷,选取十七氟辛基乙基三甲氧基硅烷(又名1H,1H,2H,2H-全氟癸基三甲氧基硅烷)、十七氟辛基乙基三乙氧基硅烷(又名1H,1H,2H,2H-全氟癸基三乙氧基硅烷)、十三氟己基乙基三甲氧基硅烷(又名1H,1H,2H,2H-全氟辛基三甲氧基硅烷)、十三氟己基乙基三乙氧基硅烷(又名1H,1H,2H,2H-全氟辛基三乙氧基硅烷)、九氟丁基乙基三甲氧基硅烷(又名1H,1H,2H,2H-全氟己基三甲氧基硅烷)、九氟丁基乙基三乙氧基硅烷(又名1H,1H,2H,2H-全氟己基三乙氧基硅烷)、3-七氟异丙氧基丙基三甲氧基硅烷、3-七氟异丙氧基丙基三乙氧基硅烷、三氟丙基三甲氧基硅烷、三氟丙基甲基二甲氧基硅烷、三氟丙基三乙氧基硅烷、三氟丙基甲基二乙氧基硅烷、五氟苯基三甲氧基硅烷、五氟苯基三乙氧基硅烷、平均分子量 $M_n=1000-3000$ 全氟聚醚三甲氧基硅烷、 $M_n=1000-3000$ 全氟聚醚三乙氧基硅烷等中的一种或任意2-3种的混合物;所述的全氟聚醚基为 CF_3 或 C_3F_7 封端的聚氧化六氟丙烷或氧化六氟丙烷-co-氧化四氟乙烷的共聚物。

[0012] 所述的苯基硅烷,为结构中含有1-2个苯基且含2-3个烷氧基的硅烷,选取苯基三甲氧基硅烷、苯基三乙氧基硅烷、二苯基二甲氧基硅烷、二苯基二乙氧基硅烷中的一种或苯基三烷氧基硅烷与二苯基二烷氧基硅烷的任意比例的混合物。

[0013] 所述的苯基硅氧烷低聚体,为分子中含有硅羟基或硅烷氧基、且含D、T型苯基硅氧

链节而结构呈线性、环状、树枝状或半封闭笼状的硅氧烷低聚体,选取半封闭笼状苯基七聚硅氧烷三硅醇、环状1,3,5,7-四甲基-1,3,5,7-四苯基环四硅氧烷、环状八苯基环四硅氧烷、羟基封端的聚二苯基硅氧烷 $[HO(ph_2SiO)_nH]$ 或二苯基硅氧烷-co-苯基硅氧烷 $[HO(ph_2SiO)_n(phSiO_{3/2})_{n_1}H]$ 、或二苯基硅氧烷-co-二烷基硅氧烷 $[HO(ph_2SiO)_n(R_2SiO)_{m_1}H]$ 、或二苯基硅氧烷-co-烷基硅氧烷 $[HO(ph_2SiO)_n(RSiO_{3/2})_{m_2}H]$ 、或苯基硅氧烷-co-二烷基硅氧烷 $[HO(phSiO_{3/2})_{n_1}(R_2SiO)_{m_1}H]$ 等低聚体中的一种,所述的烷基为 $-CH_3 \sim -C_{18}H_{37}$, $n, n_1 = 2-20, m_1, m_2 = 0-18, n+m_1, n+m_2, n_1+m_1, n_1+m_2 = 2-20$ 。

[0014] 所述的有机溶剂,为对氟烷基硅烷、苯基硅烷、环氧基硅烷等有良好互溶性的氟醇、醇醚、酮、醇醚酯、芳烃或氟代芳烃等溶剂,可单一组分或多种混合使用,选取甲苯(MB)、三氟甲苯、二甲苯、(六氟)丙酮、丁酮、环己酮、甲基异丁基酮(MIBK)、乙酸乙酯、醋酸丁酯(BA)、乙二醇甲醚、丙二醇甲醚、丙二醇甲醚醋酸酯(PMA)等中的一种或多种混合物。优先选取(含氟)芳烃-醇、(含氟)芳烃-酯、(含氟)芳烃-醚酯、酯-酮等组成的混合溶剂,如(三氟)甲苯-乙醇、三氟甲苯-乙醇-醋酸丁酯、醋酸丁酯-五氟戊醇、PMA-丙二醇甲醚等。

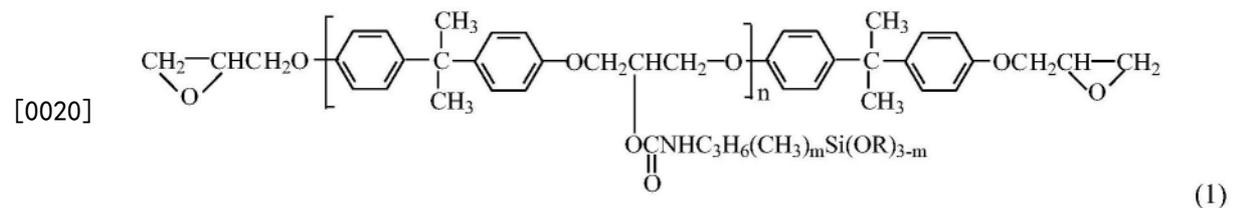
[0015] 所述的水解催化剂为无机酸或有机酸,选取浓盐酸、柠檬酸、醋酸等中的一种。

[0016] 所述的一种光固化环氧基氟苯硅树脂在涂料与涂层的应用,包括涂料配制和涂层固化两步骤:

[0017] (1) 涂料配制:按质量份,称取35-74份环氧基氟苯硅树脂EFPSi、20-50份硅烷氧基改性环氧树脂SiER、5-10份活性环氧稀释剂ED、1-5份环氧基附着力促进剂AP及以上物质(EFPSi+SiER+ED+AP)总质量计0-50wt%改性纳米硅溶胶、1-6wt%的阳离子光引发剂,搅拌分散20-30min,得均匀混合物,即为基于光固化环氧基氟苯硅树脂所配制的涂料,记作EFPSi/SiER。

[0018] (2) 涂层固化:取EFPSi/SiER涂料用溶剂调稀至固含量约30-40wt%,再用喷枪将涂料均匀涂覆于基材表面,先室温流平20-30min,再在100-120℃预烘除溶剂3-10min,然后再置于紫外光固化机中光固化2-4min,所得涂层,即为EFPSi/SiER试样。

[0019] 所述的硅烷氧基改性环氧树脂SiER,结构如式(1)所示,为环氧树脂结构中部分羟基被三烷氧基硅丙基氨基甲酸酯基取代所生成的产物,式中 $m=0, 1; R=CH_3$ 或 C_2H_5 。



[0021] 所述的硅烷氧基改性环氧树脂SiER,环氧值(100g树脂中所含环氧基的摩尔数)约为0.2-0.55,黏度约为1000-25000mPa.s,用结构中含C-羟基的环氧树脂与3-异氰酸酯基硅烷在70-80℃反应1-3h制得;优选的,结构中含C-羟基的环氧树脂(ER)为双酚A型环氧树脂、双酚F型环氧树脂、氢化双酚A型环氧树脂等中的一种;所述的3-异氰酸酯基硅烷(SiNCO)为3-异氰酸酯基丙基三甲氧基硅烷、3-异氰酸酯基丙基三乙氧基硅烷、(3-异氰酸酯基丙基)甲基二甲氧基硅烷、(3-异氰酸酯基丙基)甲基二乙氧基硅烷中的一种;所述的结构中含有C-羟基的环氧树脂与3-异氰酸酯基硅烷的量比(摩尔比)控制为 $n(C-OH):n(SiNCO) = 1:1-$

0.25;反应时若体系黏度太大,可加入适量溶剂适当调稀后再进行反应。

[0022] 所述的活性环氧稀释剂,为分子中含有1-2个环氧基、既可参与环氧基特有的化学反应同时又有类似溶剂稀释作用的化合物或低聚物,选取丁基缩水甘油醚、 C_{12-14} 脂肪族烷基缩水甘油醚、苯基缩水甘油醚、苄基缩水甘油醚、邻甲苯基缩水甘油醚、1,6-己二醇二缩水甘油醚、新戊二醇二缩水甘油醚、聚丙二醇二缩水甘油醚等中的一种。

[0023] 所述的环氧基附着力促进剂,为本身含有环氧基及硅烷氧基、既能参与树脂或涂料的光固化反应、又能增加基材与有机涂层之间粘结性的物质,选取(2,3-环氧丙氧丙基)甲基二甲氧基硅烷、(2,3-环氧丙氧丙基)甲基二乙氧基硅烷、(2,3-环氧丙氧丙基)三甲氧基硅烷(KH-560)、(2,3-环氧丙氧丙基)三乙氧基硅烷、(2,3-环氧丙氧)聚醚基三甲氧基硅烷、(2,3-环氧丙氧)聚醚基甲基二甲氧基硅烷等中的一种;所述的聚醚基为聚氧乙烯聚氧丙烯醚基- $(C_2H_4O)_{a_1}(C_3H_6O)_{b_1}$,可同前或不同,式中 $a_1=0-6$, $b_1=3-6$, $a_1+b_1=3-6$ 。

[0024] 所述的改性纳米硅溶胶,为苯基或氟烷基改性后的纳米硅溶胶,固含量约为20-35%(分散介质为醇醚或醇醚酯溶剂),平均粒径约为20-30nm,pH约为6-7,从青岛基亿达硅胶试剂有限公司等订购。

[0025] 所述的阳离子光引发剂,为在紫外光照条件下能引发环氧基阳离子开环反应的物质,选取阳离子二苯基-(4-苯基硫)苯基铈六氟铋酸盐(阳离子光引发剂6976)、(4-苯基硫)苯基二苯基铈六氟磷酸盐(阳离子光引发剂6992)、双(4-叔丁基苯)碘铈六氟磷酸盐(阳离子光引发剂PI9388)、4-异丁基苯基-4'-甲基苯基碘六氟磷酸盐(阳离子光引发剂250)、三芳基六氟磷酸铈盐(阳离子光引发剂1176)、 $\eta 6$ -异丙苯茂铁(II)六氟磷酸盐(阳离子光引发剂261)等中的一种。

[0026] 所述的光固化涂层的基材为打毛处理后的洁净马口铁、铝合金、钢板、覆铜线路板、玻璃、陶瓷、PC线路板等中的一种;所述的涂覆方式包括喷涂、刷涂、滚涂、丝棒涂布(棒涂)、旋涂、浸渍提拉法成膜等多种。

[0027] 所述的光固化环氧基氟苯硅树脂涂层的应用性能,按下列方法进行评价:

[0028] 透光率(T),以玻璃做涂层基材,用Cary 5000型紫外-可见分光光度计测定;耐老化性能(1000h \times 85 $^{\circ}$ C \times RH85%):参照GB/T2423.24-1995标准用KK-SN-150氙灯耐老化试验箱测定;涂层表面防水性,以水滴在涂层表面的静态接触角(θ_{H_2O})表示,用JC-2000C1型静态接触角测量仪,水滴大小约为5 μ L;耐盐雾性能:以5wt%NaCl水溶液作测试液,参照GB/T10125-1997标准测定;附着力:参照HGT3792-2014标准,用电动附着力试验机测定;耐冲击性:参照GB/T1732-1993,用耐冲击器测定;柔韧性:参照GB/T1731-1993方法用漆膜弹性试验器测定;硬度:参照GB/T6739-1996方法用铅笔硬度进行评价;防污性能:用GB/T9780-1988规定的粉煤灰方法测定,分为0,1,2,3,4五个等级,0级为最好。

[0029] 本发明的有益效果:基于分子设计和相似相溶原理,本发明将环氧基硅烷与氟烷基硅烷、苯基硅烷或苯基硅烷低聚体进行水解共缩聚,首先设计合成了一类结构中同时键合有环氧基、氟烷基与苯基等官能团的反应性环氧基氟苯硅树脂,该树脂可明显改善现有(含氟烃/甲基等基团)氟硅树脂与(改性)环氧树脂互溶性差等缺陷;其次,以新制的环氧基氟苯硅树脂作低表面能拒水拒油组分,再将该树脂与强粘附性硅烷氧基改性环氧树脂、附着力促进剂、纳米增硬组分(如苯基改性纳米硅溶胶)及阳离子光引发剂等复合制成阳离子光固化涂料,在紫外光作用下不仅能实现氟硅涂料涂层的快速固化,且利用氟硅树脂与改

性环氧树脂等组分表面能的明显差异,通过预烘、溶剂挥发等手段驱使氟硅链段向涂层表面趋表迁移,而同时粘附性强的硅烷氧基改性环氧树脂则趋底、在基材与氟硅涂层之间分布富集,这样使得光固化后的涂层既能最大程度发挥拒水拒油防尘与抗老化作用,又不影响涂层与基材的附着力,显然这为解决拒水拒油性氟硅涂层的附着力提供了一条可借鉴的思路。

具体实施方式

[0030] 下面结合实施例对本发明做进一步说明,但是本发明不局限于以下实施例。

[0031] 实施例1

[0032] 在装有温度计、回流冷凝管、搅拌器的三颈瓶中,依次加入20.0g 2,3-环氧丙氧丙基甲基二甲氧基硅烷KH781、10.0g十七氟辛基乙基三甲氧基硅烷、70.0g由35.0g苯基三甲氧基硅烷与35.0g二苯基二甲氧基硅烷组成的苯基硅烷混合物,搅拌混匀,得总计约100.0g混合物A;然后,按A的质量,再加入以A质量份计100wt%的甲苯-乙醇(1:1,wt/wt)溶剂、1wt%浓盐酸水解催化剂和理论量的去离子水在40℃进行水解缩聚反应10h。反应结束,加热至85℃先蒸除醇溶剂,再用等体积去离子水洗涤2次除催化剂,然后在 $P_{表}$ 约0.8MPa条件下减压脱低沸,得约75.83g透明粘稠状液体,即为环氧基氟苯硅树脂——2,3-环氧丙氧丙基甲基硅氧烷-co-十七氟辛基乙基硅氧烷-co-苯基硅氧烷-co-二苯基硅氧烷,记作EFPSi-1,环氧基含量(以100g树脂中所含环氧基的摩尔数表示,mol%,下同)约为0.1197,用三氟甲苯-醋酸乙酯溶剂(1:1,wt/wt,下同)稀释至固含量约为60%,备用。

[0033] 实施例2

[0034] 在装有温度计、回流冷凝管、搅拌器的三颈瓶中,依次加入20.0g 3,4-环己基乙基三甲氧基硅烷KH560、50.0g五氟苯基三乙氧基硅烷、30.0g二苯基二甲氧基硅烷,搅拌混匀,得总计约100.0g混合物A;然后,按A的质量,再加入以A质量份计约300wt%的三氟甲苯-乙醇(质量比1:1)溶剂、1%浓盐酸催化剂和理论量去离子水在80℃进行水解缩聚反应4h。反应结束,加热至85℃先蒸除醇溶剂,再用等体积去离子水洗涤2次除催化剂,然后在 $P_{表}$ 约0.9MPa条件下减压脱低沸,得约72.91g透明-半透明粘稠状液体,即为环氧基氟苯硅树脂——3,4-环己基乙基硅氧烷-co-五氟苯基硅氧烷-co-二苯基硅氧烷,记作EFPSi-2,环氧基含量约为0.1114,用三氟甲苯-醋酸乙酯(1:1,wt/wt)稀释至固含量约为80%,备用。

[0035] 实施例3

[0036] 在装有温度计、回流冷凝管、搅拌器的三颈瓶中,依次加入10.0g 2,3-环氧丙氧丙基三甲氧基硅烷KH560、20.0g(0.0427mol)十三氟己基乙基三甲氧基硅烷与20.0g三氟丙基甲基二甲氧基硅烷、50.0g苯基硅氧烷-co-二甲基硅氧烷低聚体(链节比1:1,mol/mol),搅拌混匀,得总计约100.0g混合物A;然后,按A的质量,再加入以A质量份计约200wt%的三氟甲苯-乙醇(1:1,wt/wt)溶剂、1wt%浓盐酸催化剂和理论量去离子水在60℃进行水解缩聚反应6h。反应结束,加热至85℃先蒸除醇溶剂,再用等体积去离子水洗涤2次除催化剂,然后在 $P_{表}$ 约0.85MPa条件下减压脱低沸,得约89.58g透明-半透明粘稠状液体,即为环氧基氟苯硅树脂——2,3-环氧丙氧丙基硅氧烷-co-十三氟己基乙基硅氧烷-co-三氟丙基甲基硅氧烷-co-(苯基硅氧烷-co-二甲基硅氧烷)低聚体,记作EFPSi-3,环氧基含量约为0.0473,用三氟甲苯-丙二醇甲醚(1:1,wt/wt)稀释至固含量约为70wt%,备用。

[0037] 实施例4

[0038] 在装有温度计、回流冷凝管、搅拌器的三颈瓶中,依次加入7.50g 2,3-环氧丙氧丙基三甲氧基硅烷KH560、10.0g十三氟己基乙基三甲氧基硅烷、82.5g二苯基硅氧烷-co-十六烷基硅氧烷低聚体(链节比2:1,mol/mol),搅拌混匀,得总计约100.0g混合物A;然后,按A的质量,再加入以A质量份计约150wt%的三氟甲苯-乙醇(1:1,wt/wt)溶剂、1%浓盐酸催化剂和理论量去离子水在70℃进行水解缩聚反应5h。反应结束,加热至80℃先蒸除醇溶剂,再用等体积去离子水洗涤2次除催化剂,然后在 $P_{表}=0.87\text{MPa}$ 条件下减压脱低沸,得约96.34g透明粘稠状液体,即为环氧基氟苯硅树脂——2,3-环氧丙氧丙基硅氧烷-co-十三氟己基乙基硅氧烷-co-(二苯基硅氧烷-co-十六基硅氧烷)低聚体,记作EFPSi-4,环氧基含量约为0.0330,用三氟甲苯-丙二醇甲醚(1:1,wt/wt)稀释至固含量约为50%,备用。

[0039] 实施例5

[0040] 在装有温度计、回流冷凝管、搅拌器的三颈瓶中,依次加入19.5g、 $a=0$ 、 $b=3$ 的2,3-环氧丙氧丙基聚氧丙烯醚基甲基二甲氧基硅烷、15.0g $Mn=1000$ 的全氟聚醚三甲氧基硅烷、20.0g九氟己基三甲氧基硅烷(又名九氟丁基乙基三甲氧基硅烷),47.0g羟基封端的苯基硅氧烷-co-二乙基硅氧烷低聚体(链节比1:2,mol/mol),搅拌混匀,得总计约100.0g混合物A;然后,按A的质量,再加入以A质量份计约230wt%的三氟甲苯-乙醇(1:1,wt/wt)溶剂、1%浓盐酸催化剂和理论量去离子水在60℃进行水解缩聚反应6h。反应结束,加热至80℃先蒸除醇溶剂,再用等体积去离子水洗涤2次除催化剂,然后在 $P_{表}$ 约0.89MPa条件下减压脱低沸,得约94.45g半透明-透明状粘稠状液体,即为环氧基氟苯硅树脂——2,3-环氧丙氧丙基聚氧丙烯醚基甲基硅氧烷-co-全氟聚醚硅氧烷-co-九氟己基硅氧烷-co-(苯基硅氧烷-co-二乙基硅氧烷)低聚体,记作EFPSi-5,环氧基含量约为0.0523,用三氟甲苯-丙二醇甲醚(1:1,wt/wt)稀释至固含量约为70%,备用。

[0041] 实施例6

[0042] 在装有温度计、回流冷凝管、搅拌器的三颈瓶中,依次加入15.0g 3,4-环己基乙基三甲氧基硅烷A186、36.0g十三氟己基乙基三甲氧基硅烷、5.0g苯基七聚硅氧烷三硅醇、44.0g羟基封端的二苯基硅氧烷-co-二甲基硅氧烷低聚体(链节比1:1,mol/mol),搅拌混匀,得总计约100.0g混合物A;然后,按A的质量,再加入以A质量份计约180wt%的三氟甲苯-乙醇(1:1,wt/wt)溶剂、1%浓盐酸催化剂和理论量去离子水在55℃进行水解缩聚反应7h。反应结束,加热至85℃先蒸除醇溶剂,再用等体积去离子水洗涤2次除催化剂,然后在 $P_{表}$ 约0.83MPa条件下减压脱低沸,得约90.49g半透明-透明状粘稠状液体,即为3,4-环己基乙基硅氧烷-co-十三氟己基乙基硅氧烷-co-苯基七聚硅氧烷三硅醇-co-(二苯基硅氧烷-co-二甲基硅氧烷)低聚体,记作EFPSi-6,环氧基含量约为0.0673,用三氟甲苯-醋酸乙酯(1:1,wt/wt)稀释至固含量约为60%,备用。

[0043] 取实施例1-6所制备的光固化环氧基氟苯硅树脂EFPSi-1~6,用溶剂调至固含量约为50wt%,按下列方法配制光固化涂料并制备光固化涂层:

[0044] 其中涂料所用的硅烷氧基改性环氧树脂SiER,以3-异氰酸酯基丙基三甲氧基硅烷改性双酚A环氧树脂E44为例,用下列方法进行制备:

[0045] (1)原料硅烷氧基改性环氧树脂——三甲氧基硅丙基氨基甲酸酯-g-E44的制备

[0046] 在装有温度计、回流冷凝管、搅拌器的干燥三颈瓶中,依次加入结构中含C-羟基的

双酚A环氧树脂E44(环氧基含量约0.44,黏度约为18000mPa.s,羟基值以100g树脂所含羟基的摩尔数计约为0.0887) 100.0g,然后按E44中所含C-OH:SiNC0摩尔比约为1:0.3,再加入0.0266mol、约5.46g的3-异氰酸酯基丙基三甲氧基硅烷(SiNC0-1),控温80℃搅拌反应3h,得透明液体,即为3-异氰酸酯基丙基三甲氧基硅烷改性后的E44——三甲氧基硅丙基氨基甲酸酯-g-E44,简称为三甲氧基硅基改性环氧树脂E44,记作SiER-44。

[0047] (2) 光固化涂料配制:按质量份,称取60.0g固含量约50%的环氧基氟苯硅树脂EFPSi-1~6、30.0g三甲氧基硅基改性环氧树脂SiER-44、8.0g活性环氧稀释剂新戊二醇二缩水甘油醚、2.0g环氧基附着力促进剂KH-560及以上物质总质量计25wt%(约25.0g)固含量为30%、平均粒径为20-30nm的苯基改性纳米硅溶胶、3.5wt%(约3.50g)阳离子光引发剂6976,搅拌分散30min,得均匀混合物,即为基于环氧基氟苯硅树脂EFPSi-1~6和SiER-44等所配制的光固化涂料,记作EFPSi/SiER-1-6。

[0048] (3) 光固化涂层制备:取EFPSi/SiER-1~6涂料,用三氟甲苯-醋酸乙酯(1:1,wt/wt)调稀至30%,然后再用口径约0.8mm的喷枪将涂料用均匀喷涂于洁净马口铁及玻璃表面,先室温流平30min,再在100℃烘5min,然后再置于功率为1000W的紫外光固化机中光固化2min,所得涂层,即为EFPSi/SiER-1~6涂层试样。

[0049] (4) 性能测试:取实施例1-6所制备的光固化涂层EFPSi/SiER-1~6,室温放置24h后,按下列方法进行性能测试。透光率,以玻璃基材制备的涂层做测试样,用Cary 5000型紫外-可见分光光度计测定,空白玻璃做参比;涂层表面防水性能,以水滴在涂层表面的静态接触角(θ_{H_2O})表示,用JC-2000C1型静态接触角测量仪,水滴大小为5 μ L。耐老化性能(1000h \times 85℃ \times /RH85%):参照GB/T2423.24-1995标准用KK-SN-150氙灯耐老化试验箱测定;耐盐雾性:以5wt%NaCl水溶液作测试液,参照GB/T 10125-1997标准测定;附着力:参照HGT3792-2014标准,用电动附着力试验机测定;耐冲击性:参照GB/T1732-1993,用耐冲击器测定;柔韧性:参照GB/T1731-1993方法,用漆膜弹性试验器测定;硬度:参照GB/T6739-1996方法,用铅笔硬度进行评价。涂层表面的防污性能:用GB/T9780-1988规定的粉煤灰试验方法测定,共分为0、1、2、3、4五个等级,0级为最好;耐冷热循环性能:取涂层试样置于-40℃冷冻环境30min、取出后再置于70℃烘箱中30min,如此交替操作直至测试时间约为7天(168h),观察经此冷热循环后涂层表面的变化或有无开裂、皲裂等现象发生;余焰燃烧时间:参照GB 11020-2005,采用垂直燃烧仪进行垂直燃烧实验,制得130mm \times 13mm \times 2mm的试样,调节气流量及空气进入量,产生高度为20mm的火焰,将试样置于火焰中使喷灯顶点比试样端点低10mm,保持3s后将喷灯撤离并开始测定余焰燃烧时间。

[0050] 另外,以等质量环氧树脂E51、环氧树脂E44分别代替上述步骤(2)光固化涂料配制中的EFPSi-1~6和三甲氧基硅基改性环氧树脂SiER-44,同法制备光固化涂层用作本发明参比。所有涂层的性能测定结果见表1。

[0051] 表1光固化涂层EFPSi/SiER-1~6的性能及与参比的比较

[0052]

测试项目	实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	实施例5	实施例6	参比
透光率T/%	98	98	95	92	88	96	95
硬度	4H	4H	2H	1H	2H	3H	2H
附着力/级	0	1	1	0	1	1	1
柔韧性/cm	1.5	2	1	1	0.5	1	2

$\theta_{\text{H}_2\text{O}}/^\circ$	112.3	127.8	106.1	110.7	118.4	121.5	73.6
防污等级	1	0	0	1	0	0	3
耐盐雾性能/h	≥ 1000	≥ 1300	≥ 1200	≥ 1000	≥ 1200	≥ 1200	≥ 1000
耐老化性能	★	★	★	★	★	★	表面色黄
耐冷热循环	无异常	无异常	无异常	无异常	无异常	无异常	局部脱落
余焰燃烧时间/s	19	16	18	22	18	15	>30

[0053] ★——表示涂层表面无变化。参比——光固化环氧树脂涂层

[0054] 从表1可见,用本发明光固化环氧基苯基氟硅树脂所制备的涂层EFPSi/ER-1~6,与参比阳离子光固化环氧树脂涂层相比,涂层表面的 $\theta_{\text{H}_2\text{O}}$ 明显增大、耐老化1000h涂层表面无变化、耐盐雾达到了1000-1300h、防污等级普遍达到了0-1级、柔韧性最小达到0.5mm、附着力0-1级、且涂层耐-40℃和70℃冷热循环7天无异常、而余焰燃烧时间(阻燃性)普遍为15-22s,表明,EFPSi/ER涂层表面的防水防污、耐紫外老化与耐盐雾性能增强,而涂层附着力、耐冷热温性能好且有一定阻燃作用。显然,将光固化环氧基苯基氟硅树脂与附着力强的硅烷氧基改性环氧树脂结合所制备的光固化氟硅涂料组合物与涂层,不仅能实现快速光固化,且涂层内硅烷氧基的粘附及在湿气作用对固化促进作用使得本发明制成的涂层性能上既可达防水、防污、耐盐雾、耐老化、耐冷热变化及阻燃性兼顾之效果而不影响涂层的附着力和柔韧性。