



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 109957322 B

(45) 授权公告日 2021.08.27

---

(21) 申请号 201910257362.1 *C09D 7/63* (2018.01)  
(22) 申请日 2019.04.01 *C08G 18/66* (2006.01)  
(65) 同一申请的已公布的文献号 *C08G 18/48* (2006.01)  
申请公布号 CN 109957322 A *C08G 18/34* (2006.01)  
*C08G 18/67* (2006.01)  
(43) 申请公布日 2019.07.02  
(73) 专利权人 江南大学  
地址 214122 江苏省无锡市蠡湖大道1800号  
(72) 发明人 李婷 东为富 刘晓锦 杨铄冰  
马丕明 陈明清  
(74) 专利代理机构 大连理工大学专利中心  
21200  
代理人 梅洪玉 刘秋彤  
(51) Int. Cl. *C09D 175/14* (2006.01)  
(56) 对比文件  
CN 103044651 A, 2013.04.17  
CN 104053731 A, 2014.09.17  
CN 1440988 A, 2003.09.10  
CN 104080861 A, 2014.10.01  
CN 101805511 A, 2010.08.18  
审查员 袁琳

---

权利要求书2页 说明书5页

(54) 发明名称  
一种双交联固化防雾薄膜及其制备方法

(57) 摘要

本发明提供了一种双交联固化防雾薄膜及其制备方法,属于高分子材料技术领域。所述防雾薄膜包括主体大分子链与固化组分,重量比为100:(5~30),优选100:(10~20);所述双交联固化包括主体大分子链中碳碳双键与羧基分别与固化组分形成交联固化。本发明防雾薄膜采用双交联固化,显著提高防雾薄膜的综合性能,包括薄膜表面的硬度、耐刮擦性、防雾的稳定性与持久性、与基材间的黏附力和耐水性;工艺简便,成本低廉,适用于大规模工业化生产。

1. 一种双交联固化防雾薄膜的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

(1) 将主体大分子链与固化组分中的三官能团氮丙啶交联剂、丙烯酸酯类表面活性剂按配比混合均匀;

(2) 固化成膜,具体有以下两种方式:

a. 在步骤(1)所得混合物中加入光引发剂,光固化交联后常温放置24h进一步固化成膜;

b. 在步骤(1)所得混合物中加入热引发剂,50-80℃固化交联成膜;所述主体大分子链的制备包括以下步骤:

a. 将异氰酸酯或异氰酸酯多聚体与聚氧乙烯醚按配比混合,加溶剂稀释,升温,加引发剂引发聚合;

b. 将二羟甲基脂肪酸按配比加入步骤a所得体系中,进一步升温聚合;

c. 再将含羟基的丙烯酸酯类化合物与含羟基的表面活性剂按配比加入到步骤c所得体系中进行封端,得到主体大分子链;

所述异氰酸酯或异氰酸酯多聚体为异佛尔酮二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯、赖氨酸二异氰酸酯、甲苯二异氰酸酯、二苯基甲烷二异氰酸酯、二环己基甲烷二异氰酸酯、萘二异氰酸酯、二苯甲烷二异氰酸酯、1,6-己二异氰酸酯、苯二亚甲基二异氰酸酯、1,4-环己烷二异氰酸酯、间苯二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯三聚体、六亚甲基二异氰酸酯三聚体中的一种或两种以上混合;所述聚氧乙烯醚为直聚氧乙烯醚或含双酚A聚氧乙烯醚;所述二羟甲基脂肪酸为二羟甲基丙酸或二羟甲基丁酸;所述含羟基的丙烯酸酯类化合物为丙烯酸羟乙酯、甲基丙烯酸羟乙酯、季戊四醇三丙烯酸酯、聚二季戊四醇五丙烯酸酯中的一种或两种以上混合;所述含羟基的表面活性剂为OP-4、OP-10、OP-20、OP-50、曲拉通X-100、曲拉通X-114、吐温20中的一种或两种以上混合;

所述三官能团氮丙啶交联剂为季戊四醇三(3-氮丙啶基)丙酸酯、三羟甲基丙烷-三[3-(2-甲基吡丙啶基)丙酸酯、三羟甲基丙烷-三(3-吡丙啶基丙酸酯)中的一种或两种以上混合;所述丙烯酸酯类表面活性剂为乙氧基壬基酚丙烯酸酯、乙氧基乙氧基乙基丙烯酸酯、乙氧化2-苯氧基乙基丙烯酸酯、月桂酸丙烯酸酯、乙氧基丙氧基二甲基丙烯酸酯、乙氧化丙氧化双酚A二丙烯酸酯、乙氧化三羟甲基丙烷三丙烯酸酯中的一种或两种以上混合;所述引发剂包括光引发剂和热引发剂;

直聚氧乙烯醚的分子量在200g/mol至1000g/mol范围内,含双酚A聚氧乙烯醚的分子量在300g/mol至2600g/mol范围内;

所述主体大分子链与固化组分的重量比为100:(5~30);异氰酸酯或异氰酸酯多聚体、聚氧乙烯醚、二羟甲基脂肪酸、含羟基的丙烯酸酯类化合物、含羟基的表面活性剂的重量比为100:(10~40):(30~70):(20~50):(5~20);三官能团氮丙啶交联剂、丙烯酸酯类表面活性剂、引发剂的重量比为100:(30~60):(1~10)。

2. 根据权利要求1所述的一种双交联固化防雾薄膜的制备方法,其特征在于,所述主体大分子链与固化组分的重量比为100:(10~20);异氰酸酯或异氰酸酯多聚体、聚氧乙烯醚、二羟甲基脂肪酸、含羟基的丙烯酸酯类化合物、含羟基的表面活性剂的重量比为100:(20~30):(50~60):(20~30):(10~15);三官能团氮丙啶交联剂、丙烯酸酯类表面活性剂、引发剂的重量比为100:(40~55):(3~5)。

3. 根据权利要求1或2所述的一种双交联固化防雾薄膜的制备方法,其特征在于,所述光引发剂为二苯基乙酮、 $\alpha, \alpha$ -二甲氧基- $\alpha$ -苯基苯乙酮、芳酰基膦氧化物、双苯甲酰基苯基氧化膦、二苯甲酮或2,4-二羟基二苯甲酮;所述热引发剂为过硫酸钾、过硫酸铵、偶氮二异丁腈、过氧化甲苯酰、偶氮二异丁基脒盐酸盐、偶氮二异丁咪唑啉盐酸盐、偶氮二氰基戊酸或偶氮二异丙基咪唑啉。

4. 一种双交联固化防雾薄膜,其特征在于,所述的一种双交联固化防雾薄膜是由权利要求1-3任一所述的制备方法制得的。

## 一种双交联固化防雾薄膜及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于高分子材料技术领域,特别是涉及一种双交联固化防雾薄膜及其制备方法。

### 背景技术

[0002] 透明材料的生产与使用已渗透在人们生活的各个方面,但是透明材料(例如眼镜、面罩、浴室玻璃、汽车前挡玻璃、相机镜头、落地窗、展示柜)在一定环境下会结雾、干扰视线,这种现象给人们带来很多困扰,甚至造成安全隐患和重大的经济损失。

[0003] 国内市场防雾材料多为喷雾式,其主要成分为表面活性剂类,防雾持效性短,不耐擦拭;通过电加热玻璃升温除雾和除霜需要耗用大量的电和金属;其他防雾产品大多生产过程复杂,制作成本高昂且防雾效果稳定性和持久性差、耐水性差。

[0004] ACS Appl.Mater.Interfaces,2016,8:8737一文中制备了一种具有防雾功能的聚合物涂层,然而其耐水性与附着力差;ACS Appl.Mater.Interfaces,2015,7:1004一文中制备了一种疏水性防雾薄膜,但其成本高昂,且表面硬度不够,不耐磨,导致防雾持久性差。目前市场开发的防雾涂层材料存在附着力低、表面硬度不够,不耐刮擦,生产工艺复杂、防雾时间短、成本高等缺点。

### 发明内容

[0005] 为解决现有技术所存在的问题,本发明提供了一种双交联固化防雾薄膜及其制备方法。这种防雾薄膜透光率高、使用双交联工艺,薄膜表面硬度高,耐磨耐刮擦,防雾效果稳定持久,且与基材黏附力高,耐水性优异,制备方法简单,适于生产。

[0006] 本发明的技术方案:

[0007] 一种双交联固化防雾薄膜,所述防雾薄膜是由主体大分子链中碳碳双键及羧基分别与固化组分进行交联固化所得;

[0008] 所述主体大分子链与固化组分的重量比为100:(5~30),优选100:(10~20)。

[0009] 所述主体大分子链主要由异氰酸酯或异氰酸酯多聚体、聚氧乙烯醚、二羟甲基脂肪酸、含羟基的丙烯酸酯类化合物、含羟基的表面活性剂为反应物聚合而成,重量比为100:(10~40):(30~70):(20~50):(5~20),优选100:(20~30):(50~60):(20~30):(10~15)。

[0010] 所述异氰酸酯或异氰酸酯多聚体为异佛尔酮二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯、赖氨酸二异氰酸酯、甲苯二异氰酸酯、二苯基甲烷二异氰酸酯、二环己基甲烷二异氰酸酯、萘二异氰酸酯、二苯甲烷二异氰酸酯、1,6-己二异氰酸酯、苯二亚甲基二异氰酸酯、1,4-环己烷二异氰酸酯、间苯二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯三聚体、六亚甲基二异氰酸酯三聚体中的一种或两种以上混合;

[0011] 所述聚氧乙烯醚为直聚氧乙烯醚或含双酚A聚氧乙烯醚,直聚氧乙烯醚的分子量在200g/mol至1000g/mol范围内,含双酚A聚氧乙烯醚的分子量在300g/mol至2600g/mol范

围内；

[0012] 所述二羟甲基脂肪酸为二羟甲基丙酸或二羟甲基丁酸；

[0013] 所述含羟基的丙烯酸酯类化合物为丙烯酸羟乙酯、甲基丙烯酸羟乙酯、季戊四醇三丙烯酸酯、聚二季戊四醇五丙烯酸酯中的一种或两种以上混合；

[0014] 所述含羟基的表面活性剂为OP-4、OP-10、OP-20、OP-50、曲拉通X-100、曲拉通X-114、吐温20中的一种或两种以上混合。

[0015] 所述固化组分主要由三官能团氮丙啶交联剂、丙烯酸酯类表面活性剂、引发剂组成，重量比为100：(30~60)：(1~10)，优选100：(40~55)：(3~5)。

[0016] 所述三官能团氮丙啶交联剂为季戊四醇三(3-氮丙啶基)丙酸酯、三羟甲基丙烷-三[3-(2-甲基吡丙啶基)丙酸酯、三羟甲基丙烷-三(3-吡丙啶基丙酸酯)中的一种或两种以上混合；

[0017] 所述丙烯酸酯类表面活性剂为乙氧基壬基酚丙烯酸酯、乙氧基乙氧基乙基丙烯酸酯、乙氧化2-苯氧基乙基丙烯酸酯、月桂酸丙烯酸酯、乙氧基丙氧基二甲基丙烯酸酯、乙氧化丙氧化双酚A二丙烯酸酯、乙氧化三羟甲基丙烷三丙烯酸酯中的一种或两种以上混合；

[0018] 所述引发剂包括光引发剂和热引发剂。

[0019] 所述光引发剂为二苯基乙酮、 $\alpha, \alpha$ -二甲氧基- $\alpha$ -苯基苯乙酮、芳酰基膦氧化物、双苯甲酰基苯基氧化膦、二苯甲酮或2,4-二羟基二苯甲酮等。

[0020] 所述热引发剂为过硫酸钾、过硫酸铵、偶氮二异丁腈、过氧化甲苯酰、偶氮二异丁基脒盐酸盐、偶氮二异丁咪唑啉盐酸盐、偶氮二氧基戊酸或偶氮二异丙基咪唑啉等。

[0021] 一种双交联固化防雾薄膜的制备方法，包括以下步骤：

[0022] (1) 将主体大分子链与固化组分中的三官能团氮丙啶交联剂、丙烯酸酯类表面活性剂按配比混合均匀；

[0023] (2) 固化成膜，具体有以下两种方式：

[0024] a. 在步骤(1)所得混合物中加入光引发剂，光固化交联后常温放置24h进一步固化成膜；

[0025] b. 在步骤(1)所得混合物中加入热引发剂，50-80℃固化交联成膜。

[0026] 所述溶剂为丙酮、DMF、二丙酮醇、丁酮或氯仿等。

[0027] 所述主体大分子链的制备包括以下步骤：

[0028] a. 将异氰酸酯或异氰酸酯多聚体与聚氧乙烯醚按配比混合，加溶剂稀释，升温，加引发剂引发聚合；

[0029] b. 将二羟甲基脂肪酸按配比加入步骤a所得体系中，进一步升温聚合；

[0030] c. 再将含羟基的丙烯酸酯类化合物与含羟基的表面活性剂按配比加入到步骤c所得体系中进行封端，得到主体大分子链。

[0031] 本发明的有益效果：

[0032] (1) 本发明所述的防雾薄膜采用双交联固化，显著提高防雾薄膜的综合性能，包括薄膜表面的硬度、耐刮擦性、防雾的稳定性与持久性、与基材间的黏附力和耐水性；

[0033] (2) 本发明所述的防雾薄膜配制工艺简便，使用方便，成本低廉，适用于大规模工业化生产。

## 具体实施方式

[0034] 下面结合实施例,进一步说明本发明。

[0035] 除特殊说明外,其他试剂均购置于国药集团化学试剂有限公司。

### [0036] 一、主体大分子链的制备

#### [0037] 实施例1

[0038] 将100份异佛尔酮二异氰酸酯置于三口烧瓶中,加入适量丙酮溶解,再加入20份聚氧乙烯醚(分子量约为600g/mol),在催化剂二月桂酸二丁基锡作用下,升温到50℃并搅拌,反应2h;再加入50份二羟甲基丙酸,60℃搅拌反应2h;接着加入20份季戊四醇三丙烯酸酯与10份OP-10,70℃搅拌2h后停止加热反应,得到主体大分子链1。

#### [0039] 实施例2

[0040] 将100份二环己基甲烷二异氰酸酯置于三口烧瓶中,加入适量氯仿溶解,再加入30份双酚A聚氧乙烯醚(分子量约为1548g/mol),在催化剂二月桂酸二丁基锡作用下,升温到50℃并搅拌,反应2h;再加入60份二羟甲基丁酸,60℃搅拌反应2h;接着加入30份聚二季戊四醇五丙烯酸酯与15份吐温20,70℃搅拌2h后停止加热反应,得到主体大分子链2。

#### [0041] 实施例3

[0042] 将100份六亚甲基二异氰酸酯置于三口烧瓶中,加入适量氯仿溶解,再加入40份双酚A聚氧乙烯醚(分子量约为316g/mol),在催化剂二月桂酸二丁基锡作用下,升温到50℃并搅拌,反应2h;再加入30份二羟甲基丁酸,60℃搅拌反应2h;接着加入50份甲基丙烯酸羟乙酯与5份OP-4,70℃搅拌2h后停止加热反应,得到主体大分子链3。

#### [0043] 实施例4

[0044] 将100份异佛尔酮二异氰酸酯三聚体置于三口烧瓶中,加入适量氯仿溶解,再加入10份聚氧乙烯醚(分子量约为1000g/mol),在催化剂二月桂酸二丁基锡作用下,升温到50℃并搅拌,反应2h;再加入70份二羟甲基丁酸,60℃搅拌反应2h;接着加入20份甲基丙烯酸羟乙酯与5份OP-4,70℃搅拌2h后停止加热反应,得到主体大分子链4。

### [0045] 二、防雾薄膜的制备

#### [0046] 实施例5

[0047] 将100份季戊四醇三(3-氮丙啶基)丙酸酯与55份乙氧基壬基酚丙烯酸酯混合并加入5份光引发剂二苯基乙酮形成固化组分1。

[0048] 将100份实施例1中制备得到的主体大分子链1与20份上述固化组分1混合均匀,涂膜光固化后置于常温下进一步交联固化形成防雾薄膜。

#### [0049] 实施例6

[0050] 将100份三羟甲基丙烷-三[3-(2-甲基吡丙啶基)丙酸酯]与40份乙氧基丙氧基二甲基丙烯酸酯混合并加入3份热引发剂偶氮二异丁腈形成固化组分2。

[0051] 将100份实施例2中制备得到的主体大分子链2与10份上述固化组分2混合均匀涂膜后60℃进行热固化成膜。

#### [0052] 实施例7

[0053] 将100份三羟甲基丙烷-三(3-吡丙啶基丙酸酯)与60份乙氧化三羟甲基丙烷三丙烯酸酯混合并加入10份光引发剂二苯甲酮形成固化组分3。

[0054] 将100份实施例3中制备得到的主体大分子链3与30份上述固化组分3混合均匀,涂

膜光固化后置于常温下进一步交联固化形成防雾薄膜。

[0055] 实施例8

[0056] 将100份三羟甲基丙烷-三(3-吡丙啶基丙酸酯)与50份乙氧基乙氧基乙基丙烯酸酯混合并加入1份热引发剂过氧化甲苯酰形成固化组分4。

[0057] 将100份实施例4中制备得到的主体大分子链4与5份上述固化组分4混合均匀涂膜后60℃进行热固化成膜。

[0058] 对比例1

[0059] 将100份实施例1中制备得到的主体大分子链1与20份季戊四醇三(3-氮丙啶基)丙酸酯混合均匀,涂膜后置于常温下进一步交联固化形成防雾薄膜。

[0060] 对比例2

[0061] 将100份实施例2中制备得到的主体大分子链2与40份乙氧基丙氧基二甲基丙烯酸酯、3份热引发剂偶氮二异丁腈混合均匀,涂膜后60℃进行热固化成膜。

[0062] 将制备的防雾薄膜在70-100℃的蒸汽中放置,并保证温度持续,观察表面是否有起雾现象,放置时间>2min,结果列于表1。

[0063] 参照GB/T 6739-2006,使用QHQA型铅笔硬度计测定涂膜的铅笔硬度,结果列于表1。

[0064] 参照GB/T 1733-1993,将防雾产品浸泡于去离子水中,观察是否出现起泡、泛白、脱落现象,结果列于表1。

[0065] 参照GB/T 9286-1998,使用HGQ型漆膜划格器通过划格实验的方法测定涂膜的附着力,结果列于表1。

[0066] 结果如表1:

[0067] 表1

样品	表面雾化	硬度	耐水性	粘附力
对比例 1	否	3B	部分泛白、部分起泡、部分脱落	2B
对比例 2	否	4B	泛白、起泡、脱落	1B
[0068] 实施例 5	否	2H	不泛白、不起泡、无脱落	5B
实施例 6	否	H	不泛白、不起泡、无脱落	5B
实施例 7	否	3H	不泛白、不起泡、无脱落	5B
实施例 8	否	HB	不泛白、不起泡、无脱落	5B

[0069] 从表中可看出,对比例中单组份交联的薄膜存在表面硬度低、耐水性差等缺点;本发明双交联固化的防雾薄膜由于双重化学交联进一步加强交联固化程度,在确保薄膜防雾性与防雾持久性的前提下,极大的提高材料的耐水性与表面硬度,从表中可以看出,本发明制备的防雾薄膜具有优异的防雾性能,表面硬度高,耐水性好且与基材附着力高。

[0070] 通过本发明获得的防雾薄膜采用双交联固化,显著提高防雾薄膜的综合性能,包括薄膜表面的硬度、耐刮擦性、防雾的稳定性与持久性、与基材间的黏附力和耐水性;本发明所述的防雾薄膜配制工艺简便,使用方便,成本低廉,适用于大规模工业化生产。

[0071] 所属领域的普通技术人员应当理解:以上所述仅为本发明的具体实施例而已,并不用于限制本发明,凡在本发明的精神和原则之内,所做的任何修改、等同替换、改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。