



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 111548667 A

(43)申请公布日 2020.08.18

(21)申请号 202010290032.5 *C09D 183/04*(2006.01)
(22)申请日 2020.04.14 *C09D 4/06*(2006.01)
(71)申请人 宁波信泰机械有限公司 *C09D 4/02*(2006.01)
地址 315800 浙江省宁波市北仑区经济技术
开发区大港六路8号 *C09D 7/61*(2018.01)
申请人 嘉兴敏惠汽车零部件有限公司 *C09D 7/63*(2018.01)
C09D 5/08(2006.01)
(72)发明人 汪海风 李佳 叶四春 孔昌昌
刘伟
(74)专利代理机构 宁波市鄞州盛飞专利代理事
务所(特殊普通合伙) 33243
代理人 张向飞
(51)Int.Cl.
C09D 5/44(2006.01)
C09D 161/20(2006.01)
C09D 163/00(2006.01)

权利要求书2页 说明书7页

(54)发明名称

一种PVD用复合聚硅氧烷防护面漆及其制备方法

(57)摘要

本发明属于涂料及涂装防护技术领域,提供了一种PVD用复合聚硅氧烷防护面漆及其制备方法,由硅烷偶联剂、有机金属前驱体在酸催化剂作用下发生水解、缩聚反应后复合聚合物树脂、紫外线吸收剂等制备而成,具体配方如下(重量比%):硅烷偶联剂、有机金属前驱体、聚合物树脂、紫外线吸收剂、有机溶剂和水组成,本发明利用硅烷偶联剂反应生成聚硅氧烷作为PVD防护面漆,其无色透明,在金属镀层表面附着力好、硬度高、耐刮擦、防护作用强,能显著增强聚硅氧烷涂层耐老化性能,能提高涂层交联密度和降低涂层固化温度。

1. 一种PVD用复合聚硅氧烷防护面漆,其特征在于,由硅烷偶联剂、有机金属前驱体在酸催化剂作用下发生水解、缩聚反应后复合聚合物树脂、紫外线吸收剂等制备而成,具体配方如下(重量比%):

硅烷偶联剂	30~50
有机金属前驱体	3.5~6.0
聚合物树脂	3.0~15.0
紫外线吸收剂	3.0~10.0
有机溶剂	22.4~40.0
水	5.0~12.0
酸催化剂	0.1~1.0。

2. 根据权利要求1所述的一种PVD用复合聚硅氧烷防护面漆,其特征在于,所述硅烷偶联剂为正硅酸乙酯、正硅酸甲酯、甲基三甲氧基硅烷、甲基三乙氧基硅烷、二甲基二甲氧基硅烷、二甲基二乙氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、正丙基三甲氧基硅烷、正丙基三乙氧基硅烷、异丁基三甲氧基硅烷、异丁基三乙氧基硅烷、正己基三甲氧基硅烷、正己基三乙氧基硅烷、正辛基三甲氧基硅烷、正辛基三乙氧基硅烷、正癸基三甲氧基硅烷、正癸基三乙氧基硅烷、十二烷基三甲氧基硅烷、十二烷基三乙氧基硅烷、3-(2,3-环氧丙氧)丙基三甲氧基硅烷、3-(2,3-环氧丙氧)丙基三乙氧基硅烷、3-(甲基丙烯酰氧)丙基三甲氧基硅烷、3-(甲基丙烯酰氧)丙基三乙氧基硅烷、苯基三甲氧基硅烷、苯基三乙氧基硅烷、3-巯丙基三甲氧基硅烷、3-巯丙基三乙氧基硅烷、1,2-双(三甲氧基硅)乙烷、双-[3-(三乙氧基硅)丙基]-四硫化物中多种复配。

3. 根据权利要求2所述的一种PVD用复合聚硅氧烷防护面漆,其特征在于,所述硅烷偶联剂优选为正硅酸乙酯、甲基三甲氧基硅烷、二甲基二甲氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、正丙基三甲氧基硅烷、异丁基三甲氧基硅烷、正己基三甲氧基硅烷、正辛基三甲氧基硅烷、正癸基三甲氧基硅烷、3-(2,3-环氧丙氧)丙基三甲氧基硅烷、3-(甲基丙烯酰氧)丙基三甲氧基硅烷、苯基三甲氧基硅烷、3-巯丙基三甲氧基硅烷、1,2-双(三甲氧基硅)乙烷中多种复配。

4. 根据权利要求3所述的一种PVD用复合聚硅氧烷防护面漆,其特征在于,所述硅烷偶联剂为正硅酸乙酯、甲基三甲氧基硅烷、二甲基二甲氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、异丁基三甲氧基硅烷、3-(2,3-环氧丙氧)丙基三甲氧基硅烷、3-(甲基丙烯酰氧)丙基三甲氧基硅烷、苯基三甲氧基硅烷中多种复配。

5. 根据权利要求1所述的一种PVD用复合聚硅氧烷防护面漆,其特征在于,所述有机金属前驱体为钛酸乙酯、钛酸异丙酯、钛酸正丁酯、锆酸正丁酯、异丙醇铝中一种,优选为钛酸异丙酯、钛酸正丁酯、异丙醇铝中一种。

6. 根据权利要求1所述的一种PVD用复合聚硅氧烷防护面漆,其特征在于,所述聚合物树脂为氨基树脂、超支化聚酯树脂、环氧树脂、聚碳酸酯二元醇中一种或多种,优选为氨基树脂、环氧树脂中一种或两种。

7. 根据权利要求1所述的一种PVD用复合聚硅氧烷防护面漆,其特征在于,所述紫外线吸收剂为纳米TiO₂、纳米ZnO、纳米CeO₂乙醇分散液,固含量15~40%,粒径10~100nm。

8. 根据权利要求1所述的一种PVD用复合聚硅氧烷防护面漆,其特征在于,所述有机溶剂为甲醇、乙醇、异丙醇、正丁醇、2-丁醇、丙二醇甲醚、乙二醇丁醚、二丙二醇甲醚中一种或多种,优选为乙醇、异丙醇、正丁醇中一种或多种,所述酸催化剂为盐酸、硝酸、醋酸、对甲苯磺酸中一种,优选为盐酸、醋酸中一种。

9. 一种PVD用复合聚硅氧烷防护面漆的制备方法,其特征在于:在室温下往反应瓶中加入硅烷偶联剂和有机溶剂,搅拌10min后,加入酸催化剂与水混合溶液,升温至30~60℃反应20~60min,加入有机金属前驱体,继续反应6~12h后将温度降至室温,加入聚合物树脂和紫外线吸收剂,继续搅拌2~5h,得PVD用复合聚硅氧烷防护面漆。

10. 根据权利要求9所述的一种PVD用复合聚硅氧烷防护面漆的制备方法,其特征在于,所述固化温度80~150℃,固化时间30~240min,优选为固化温度100~130℃,固化时间45~150min,固化后干膜厚度1~10μm,优选为3~8μm;所述基底PVD金属镀层为铝、铟、铬等,优选为铝,采用GMW16929标准测试其膜厚、附着力(划格)、耐碱(pH=13.5)、CASS、耐氙灯老化性能。

一种PVD用复合聚硅氧烷防护面漆及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种PVD用复合聚硅氧烷防护面漆及其制备方法,属于涂料及涂装防护技术领域。

背景技术

[0002] PVD是一种离子镀膜技术,具有沉积速度快、处理温度低、膜层致密均匀、附着力强、镀性好、可镀材料广泛等特点,在汽车零部件加工上不断得到广泛应用,与传统水电镀相比,其绿色环保,更符合智能制造与可持续发展需求。PVD对汽车零部件进行表面金属化加工,一般采用“基材+底漆+PVD金属镀层+面漆”结构,基材为PC、ABS或PC/ABS等,底漆用来降低基材表面粗糙度和提高PVD金属层附着力,PVD金属层为镀Al、In、Cr等,用来提供高光、镜面等装饰效果或透光、透波等功能,面漆为透明保护层,其对PVD防腐、耐候及硬度、耐磨等物理性能起到了决定性作用,当前PVD防护面漆制备方法主要有两种,一种是在PVD真空镀金属层时,原位沉积一层 SiO_x ($x=1,2$)膜层,该膜层具有很宽的可见区透明性,对可见光的反射率影响很小,且具有很强的机械性能和化学稳定性,但该方法对设备要求高,也容易导致金属靶“中毒”;另一种方法是在PVD金属镀层表面涂覆聚丙烯酸酯或聚氨酯防护涂料,该方法操作简单,对设备要求不高,但这两种涂料在汽车外饰件PVD上应用,综合性能不足,如附着力差,硬度低,耐候性能欠佳,对金属防腐保护作用弱等。

发明内容

[0003] 本发明提供了一种PVD用复合聚硅氧烷防护面漆及其制备方法,用于PVD金属镀层表面,附着力好,硬度高,防腐、耐老化性能优异。

[0004] 为实现该目标,本发明的技术方案是:一种PVD用复合聚硅氧烷防护面漆,其特征在于,由硅烷偶联剂、有机金属先驱体在酸催化剂作用下发生水解、缩聚反应后复合聚合物树脂、紫外线吸收剂等制备而成,具体配方如下(重量比%):

硅烷偶联剂	30~50
有机金属先驱体	3.5~6.0
聚合物树脂	3.0~15.0
[0005] 紫外线吸收剂	3.0~10.0
有机溶剂	22.4~40.0
水	5.0~12.0
酸催化剂	0.1~1.0。

[0006] 在上述的一种PVD用复合聚硅氧烷防护面漆中,所述硅烷偶联剂为正硅酸乙酯、正硅酸甲酯、甲基三甲氧基硅烷、甲基三乙氧基硅烷、二甲基二甲氧基硅烷、二甲基二乙氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、正丙基三甲氧基硅烷、正丙基三乙氧基

硅烷、异丁基三甲氧基硅烷、异丁基三乙氧基硅烷、正己基三甲氧基硅烷、正己基三乙氧基硅烷、正辛基三甲氧基硅烷、正辛基三乙氧基硅烷、正癸基三甲氧基硅烷、正癸基三乙氧基硅烷、十二烷基三甲氧基硅烷、十二烷基三乙氧基硅烷、3-(2,3-环氧丙氧)丙基三甲氧基硅烷、3-(2,3-环氧丙氧)丙基三乙氧基硅烷、3-(甲基丙烯酰氧)丙基三甲氧基硅烷、3-(甲基丙烯酰氧)丙基三乙氧基硅烷、苯基三甲氧基硅烷、苯基三乙氧基硅烷、3-巯丙基三甲氧基硅烷、3-巯丙基三乙氧基硅烷、1,2-双(三甲氧基硅)乙烷、双-[3-(三乙氧基硅)丙基]-四硫化物中多种复配。

[0007] 在上述的一种PVD用复合聚硅氧烷防护面漆中,所述硅烷偶联剂优选为正硅酸乙酯、甲基三甲氧基硅烷、二甲基二甲氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、正丙基三甲氧基硅烷、异丁基三甲氧基硅烷、正己基三甲氧基硅烷、正辛基三甲氧基硅烷、正癸基三甲氧基硅烷、3-(2,3-环氧丙氧)丙基三甲氧基硅烷、3-(甲基丙烯酰氧)丙基三甲氧基硅烷、苯基三甲氧基硅烷、3-巯丙基三甲氧基硅烷、1,2-双(三甲氧基硅)乙烷中多种复配。

[0008] 在上述的一种PVD用复合聚硅氧烷防护面漆中,所述硅烷偶联剂为正硅酸乙酯、甲基三甲氧基硅烷、二甲基二甲氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、异丁基三甲氧基硅烷、3-(2,3-环氧丙氧)丙基三甲氧基硅烷、3-(甲基丙烯酰氧)丙基三甲氧基硅烷、苯基三甲氧基硅烷中多种复配。

[0009] 在上述的一种PVD用复合聚硅氧烷防护面漆中,所述有机金属前驱体为钛酸乙酯、钛酸异丙酯、钛酸正丁酯、锆酸正丁酯、异丙醇铝中一种,优选为钛酸异丙酯、钛酸正丁酯、异丙醇铝中一种。

[0010] 在上述的一种PVD用复合聚硅氧烷防护面漆中,所述聚合物树脂为氨基树脂、超支化聚酯树脂、环氧树脂、聚碳酸酯二元醇中一种或多种,优选为氨基树脂、环氧树脂中一种或两种。

[0011] 在上述的一种PVD用复合聚硅氧烷防护面漆中,所述紫外线吸收剂为纳米TiO₂、纳米ZnO、纳米CeO₂乙醇分散液,固含量15~40%,粒径10~100nm。

[0012] 在上述的一种PVD用复合聚硅氧烷防护面漆中,所述有机溶剂为甲醇、乙醇、异丙醇、正丁醇、2-丁醇、丙二醇甲醚、乙二醇丁醚、二丙二醇甲醚中一种或多种,优选为乙醇、异丙醇、正丁醇中一种或多种,所述酸催化剂为盐酸、硝酸、醋酸、对甲苯磺酸中一种,优选为盐酸、醋酸中一种。

[0013] 一种PVD用复合聚硅氧烷防护面漆的制备方法,其特征在于:在室温下往反应瓶中加入硅烷偶联剂和有机溶剂,搅拌10min后,加入酸催化剂与水混合溶液,升温至30~60℃反应20~60min,加入有机金属前驱体,继续反应6~12h后将温度降至室温,加入聚合物树脂和紫外线吸收剂,继续搅拌2~5h,得PVD用复合聚硅氧烷防护面漆。

[0014] 在上述的一种PVD用复合聚硅氧烷防护面漆中,所述固化温度80~150℃,固化时间30~240min,优选为固化温度100~130℃,固化时间45~150min,固化后干膜厚度1~10μm,优选为3~8μm。

[0015] 在上述的一种聚硅氧烷电泳涂料制备应用方法中,所述基底PVD金属镀层为铝、钢、铬等,优选为铝,采用GMW16929标准测试其膜厚、附着力(划格)、耐碱(pH=13.5)、CASS、耐氙灯老化等性能。

[0016] 与现有技术相比,本发明具有的有益效果包括:

[0017] 本发明利用硅烷偶联剂反应生成聚硅氧烷作为PVD防护面漆,其无色透明,在金属镀层表面附着力好、硬度高、耐刮擦、防护作用强,与现有技术相比,有益效果包括:

[0018] 1、以聚硅氧烷为成膜树脂,其“Si-O”键键能较“C-C”键高,因此,其较一般聚丙烯酸树脂,聚氨酯面漆等有更耐候、防腐性能;

[0019] 2、配方中引入了有机金属前驱体,其水解、缩聚后形成“M-O” (M金属) 键,与“Si-O”键交联后能显著提高聚硅氧烷柔韧性、防腐、耐老化等性能;

[0020] 3、配方中引入了聚合物树脂材料,树脂中含有羟基、氨基、羧基或环氧基等活性基团,其在热固化过程中会与聚硅氧烷中“Si-OH”发生反应,能提高涂层交联密度和降低涂层固化温度;

[0021] 4、配方中还引入了纳米粒子紫外线吸收剂,能显著增强聚硅氧烷涂层耐老化性能。

具体实施方式

[0022] 实施例1

[0023] 一种PVD用复合聚硅氧烷防护面漆,其配方如下(重量比%):

正硅酸乙酯	24.0
甲基三甲氧基硅烷	8.0
[0024] 3-(2,3-环氧丙氧)丙基三甲氧基硅烷	12.0
钛酸丁酯	4.5
氨基树脂	3.0
纳米 CeO ₂ 乙醇分散液	3.0
乙醇	20.0
[0025] 异丙醇	20.0
水	5.0
醋酸	0.5

[0026] 其制备及应用方法如下:

[0027] 室温下,往反应瓶中加入正硅酸乙酯、甲基三甲氧基硅烷、3-(2,3-环氧丙氧)丙基三甲氧基硅烷及乙醇、异丙醇,搅拌10min后,加入醋酸催化剂与水混合溶液,升温至30℃反应60min,加入钛酸丁酯,继续反应12h后将温度降至室温,加入氨基树脂和纳米CeO₂乙醇分散液(固含量20%,粒径20nm),继续搅拌2h,得PVD用复合聚硅氧烷防护面漆,涂布于PVD镀铝表面,100℃固化150min,膜层性能见表1。

[0028] 实施例2

[0029] 一种PVD用复合聚硅氧烷防护面漆,其配方如下(重量比%):

	正硅酸乙酯	20.0
	异丁基三甲氧基硅烷	18.0
	3-(2,3-环氧丙氧)丙基三甲氧基硅烷	12.0
	钛酸异丙醇酯	3.5
	环氧树脂	6.0
[0030]	纳米 TiO ₂ 乙醇分散液	10.0
	乙醇	10.0
	异丙醇	10.0
	正丁醇	2.4
	水	8.0
	盐酸 0.1	

[0031] 其制备及应用方法如下:

[0032] 室温下,往反应瓶中加入正硅酸乙酯、异丁基三甲氧基硅烷、3-(2,3-环氧丙氧)丙基三甲氧基硅烷及乙醇、异丙醇、正丁醇,搅拌10min后,加入盐酸催化剂与水混合溶液,升温至60℃反应20min,加入钛酸异丙醇酯,继续反应6h后将温度降至室温,加入环氧树脂和纳米TiO₂乙醇分散液(固含量15%,粒径100nm),继续搅拌5h,得PVD用复合聚硅氧烷防护面漆,涂布于PVD镀铝表面,130℃固化45min,膜层性能见表1。

[0033] 实施例3

[0034] 一种PVD用复合聚硅氧烷防护面漆,其配方如下(重量比%):

	正硅酸乙酯	10.0
	甲基三甲氧基硅烷	10.0
	异丁基三甲氧基硅烷	5.0
	苯基三甲氧基硅烷	22.0
	钛酸正丁酯	6.0
[0035]	氨基树脂	4.0
	纳米 ZnO 分散液	5.0
	乙醇	18.0
	正丁醇	7.0
	水	12.0
	醋酸	1.0

[0036] 其制备及应用方法如下:

[0037] 室温下,往反应瓶中加入正硅酸乙酯、甲基三甲氧基硅烷、异丁基三甲氧基硅烷、

苯基三甲氧基硅烷和乙醇、正丁醇溶剂,搅拌10min后,加入醋酸催化剂与水混合溶液,升温至35℃反应30min,加入钛酸正丁酯,继续反应8h后将温度降至室温,加入氨基树脂和纳米ZnO乙醇分散液(固含量40%,粒径40nm),继续搅拌3h,得PVD用复合聚硅氧烷防护面漆,涂布于PVD镀铝表面,125℃固化90min,膜层性能见表1。

[0038] 实施例4

[0039] 一种PVD用复合聚硅氧烷防护面漆,其配方如下(重量比%):

正硅酸乙酯	18.0
乙烯基三甲氧基硅烷	5.0
二甲基二甲氧基硅烷	5.0
3-(2,3-环氧丙氧)丙基三甲氧基硅烷	12.0
[0040] 钛酸丁酯	5.0
氨基树脂	4.0
环氧树脂	6.0
纳米 TiO ₂ 分散液	8.0
乙醇	18.0
异丙醇	6.0
正丁醇	2.6
[0041] 水	10
醋酸	0.4

[0042] 其制备及应用方法如下:

[0043] 室温下,往反应瓶中加入正硅酸乙酯、乙烯基三甲氧基硅烷、二甲基二甲氧基硅烷、3-(2,3-环氧丙氧)丙基三甲氧基硅烷和乙醇、异丙醇、正丁醇溶剂,搅拌10min后,加入醋酸催化剂与水混合溶液,升温至40℃反应30min,加入钛酸正丁酯,继续反应7h后将温度降至室温,加入氨基树脂、环氧树脂和纳米TiO₂乙醇分散液(固含量25%,粒径30nm),继续搅拌4h,得PVD用复合聚硅氧烷防护面漆,涂布于PVD镀铝表面,120℃固化100min,膜层性能见表1。

[0044] 实施例5

[0045] 一种PVD用复合聚硅氧烷防护面漆,其配方如下(重量比%):

	3-(甲基丙烯酰氧)丙基三甲氧基硅烷	10.0
	苯基三甲氧基硅烷	6.0
	二甲基二甲氧基硅烷	2.0
	3-(2,3-环氧丙氧)丙基三甲氧基硅烷	12.0
	异丙醇铝	5.5
[0046]	氨基树脂	7.0
	环氧树脂	8.0
	纳米TiO ₂ 分散液	6.0
	乙醇	14.0
	异丙醇	20.0
	水	8.8
	醋酸	0.7

[0047] 其制备及应用方法如下:

[0048] 室温下,往反应瓶中加入3-(甲基丙烯酰氧)丙基三甲氧基硅烷、苯基三甲氧基硅烷、二甲基二甲氧基硅烷、3-(2,3-环氧丙氧)丙基三甲氧基硅烷和乙醇、异丙醇溶剂,搅拌10min后,加入醋酸催化剂与水混合溶液,升温至45℃反应25min,加入异丙醇铝,继续反应8h后将温度降至室温,加入氨基树脂、环氧树脂和纳米TiO₂乙醇分散液(固含量30%,粒径10nm),继续搅拌4h,得PVD用复合聚硅氧烷防护面漆,涂布于PVD镀铝表面,110℃固化120min,膜层性能见表1。

[0049] 对比实施方式

[0050] 以下对比例,均以上述案例中实施例4作为基础进行设置。

[0051] 对比例1

[0052] 将实施4配方中“钛酸丁酯5.0,乙醇18.0”更换为“钛酸丁酯0,乙醇23.0”,其它同于实施例4,膜层性能见表1。

[0053] 对比例2

[0054] 将实施4配方中“氨基树脂4.0,乙醇18.0”更换为“氨基树脂0,乙醇22.0”,其它同于实施例4,膜层性能见表1。

[0055] 对比例3

[0056] 将实施4配方中“环氧树脂6.0,乙醇18.0”更换为“环氧树脂0,乙醇24.0”,其它同于实施例4,膜层性能见表1。

[0057] 对比例4

[0058] 将实施4配方中“氨基树脂4.0,环氧树脂6.0,乙醇18.0”更换为“氨基树脂0,环氧树脂0,乙醇28.0”,其它同于实施例4,膜层性能见表1。

[0059] 对比例5

[0060] 将实施4配方中“纳米TiO₂分散液8.0,乙醇18.0”更换为“纳米TiO₂分散液0,乙醇

26.0”，其它同于实施例4，膜层性能见表1。

[0061] 表1.PVD用复合聚硅氧烷防护面漆性能

性能	膜厚 / μm	附着力 /级	耐碱(pH=13.5) /min, 膜面无起泡	CASS /h, 膜面无腐蚀	氙灯老化(2500 kJ/m^2), 膜 面无开裂、粉化, $\Delta E < 3.0$
实施例 1	3	0	>20	>24	OK
实施例 2	8	0	>20	>24	OK
实施例 3	5	0	>20	>24	OK
[0062] 实施例 4	6	0	>20	>24	OK
实施例 5	7	0	>20	>24	OK
对比例 1	6	0	15	18	OK
对比例 2	6	0	10	20	OK
对比例 3	6	0	15	15	OK
[0063] 对比例 4	3	0	6	8	OK
对比例 5	6	0	>20	>24	$\Delta E = 3.5$

[0064] 从对比例1~4可知，配方中若不采用钛酸丁酯、氨基树脂、环氧树脂等组份，聚硅氧烷耐碱、CASS等性能会降低，从对比例5可知，配方中若不采用纳米 TiO_2 分散液，涂层耐氙灯老化性能也会下降。最后还需要注意的是，以上列举的仅是本发明的若干个具体实施例。显然，本发明不限于以上实施例，还可以有许多变形。

[0065] 最后，还需要注意的是，以上列举的仅是本发明的若干个具体实施例。显然，本发明不限于以上实施例，还可以有许多变形。本领域的普通技术人员能从本发明公开的内容直接导出或联想到的所有变形，均应认为是本发明的保护范围。