



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102146226 A

(43) 申请公布日 2011.08.10

(21) 申请号 201010614251.0

(22) 申请日 2010.12.28

(71) 申请人 西安航天三沃化学有限公司

地址 710025 陕西省西安市阎良区国家航空
高技术产业基地蓝天路5号

(72) 发明人 王志锋 屈小红 薛晓春 洪海辛
薛文军

(74) 专利代理机构 陕西电子工业专利中心
61205

代理人 张问芬

(51) Int. Cl.

C09D 4/02 (2006.01)

权利要求书 1 页 说明书 4 页

(54) 发明名称

一种隔热膜用紫外光固化的高附着力耐刮剂

(57) 摘要

本发明涉及一种隔热膜用的紫外光固化高附着力耐刮剂,包含聚氨酯丙烯酸酯类低聚物、丙烯酸酯类活性稀释剂、溶剂、附着力促进剂、流平剂和光引发剂,各组分的质量配比:聚氨酯丙烯酸酯类低聚物 15~25 份,丙烯酸酯类活性稀释剂 10~17 份,溶剂 40~50 份,附着力促进剂 8~12 份,流平剂 0.5~1 份,光引发剂 5~10 份。本发明用聚氨酯丙烯酸酯树脂低聚物作为基体树脂,具有氨酯键,在高聚物分子链间形成多种氢键,使固化产品具有优异的耐磨和柔韧性,用溶剂加强各组分的溶解与分散,解决形成晶点问题。采用附着力促进剂与基材形成分子锚钉,与基材形成物理键合或牢固的化学键增强附着力。用紫外光固化速度快、设备费用低、污染小,是一项节能环保新技术。

1. 一种隔热膜用的紫外光固化高附着力耐刮剂,其特征在于:包含聚氨酯丙烯酸酯类低聚物、丙烯酸酯类活性稀释剂、溶剂、附着力促进剂、流平剂和光引发剂,各组分的质量配比如下:

聚氨酯丙烯酸酯类低聚物	15 ~ 25 份
丙烯酸酯类活性稀释剂	10 ~ 17 份
溶剂	40 ~ 50 份
附着力促进剂	8 ~ 12 份
流平剂	0.5 ~ 1 份
光引发剂	5 ~ 10 份。

2. 根据权利要求 1 所述的一种隔热膜用的紫外光固化高附着力耐刮剂,其特征在于:所采用的聚氨酯丙烯酸酯类低聚物为高官能度聚氨酯丙烯酸酯树脂中含有 6 个或 9 个碳碳双键。

3. 根据权利要求 1 所述的一种隔热膜用的紫外光固化高附着力耐刮剂,其特征在于:所用的活性稀释剂为单官能团活性稀释剂、三官能团活性稀释剂和多官能团活性稀释剂的混合,单官能团活性稀释剂包括:丙烯酸羟乙酯、乙酸乙烯酯;三官能团活性稀释剂包括:三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、乙氧基化三羟甲基丙烷三丙烯酸酯;多官能团活性稀释剂包括:双季戊四醇五丙烯酸酯、双季戊四醇六丙烯酸酯及其乙氧基化产物。

4. 根据权利要求 1 所述的一种隔热膜用的紫外光固化高附着力耐刮剂,其特征在于:所采用的溶剂为甲苯、乙酸乙酯、异丙醇或丁酮期中两种的混合物。

5. 根据权利要求 1 所述的隔热膜用的紫外光固化高附着力耐刮剂,其特征在于:所采用的附着力促进剂为聚丙烯酸酯类与聚丙烯酸三甲氧基硅酯类共聚物、氯化聚酯树脂、多官能基聚氨酯丙烯酸酯树脂、或两种的混合物。

6. 根据权利要求 1 所述的一种隔热膜用的紫外光固化高附着力耐刮剂,其特征在于:所采用的流平剂为改性聚硅氧烷。

7. 根据权利要求 1 所述的一种隔热膜用的紫外光固化高附着力耐刮剂,其特征在于:所采用的光引发剂为 2-甲基-4'-(甲硫基)-2-吗啉-苯丙酮,1-羟基环己基苯乙酮与二苯甲酮的 1:1 的混合物,1-羟基环己基苯甲酮, α , α -二甲基- α -羟基苯乙酮,或两种的混合物。

一种隔热膜用紫外光固化的高附着力耐刮剂

技术领域

[0001] 本发明涉及化工材料和光学领域,是一种涂布于隔热膜表面的紫外光固化高附着力耐刮剂,用于汽车及建筑物改善玻璃的性能和强度。

背景技术

[0002] 隔热膜是一种多层多功能的聚酯复合材料的光学级特种膜制品,用于汽车及建筑领域,贴在玻璃表面上用于改善玻璃的性能和强度,使其具有保温、隔热、节能、防爆、防紫外线、遮蔽私密及安全防护等功能,近年来,隔热膜在国内得到了大量的应用。

[0003] 耐刮剂是一种涂在隔热膜表面用于防刮伤的材料,可以使隔热膜具有防刮伤、外观亮泽的功能,已经成为高档隔热膜的重要组成部分。高档隔热膜对于耐刮剂的要求是涂布后具有高的附着力、老化不黄变、外观亮泽及无晶点,无彩虹纹现象。目前大多数的耐刮剂来源于进口,成本较高,且附着力较差。

发明内容

[0004] 本发明要解决的技术问题在于针对隔热膜的要求,提供一种耐刮剂的配方,解决现有产品成本高,附着力差,存在晶点和彩虹纹的问题,所制得的耐刮剂具有较好的综合性能,尤其具有优异的耐磨性、高附着力和高透光性。

[0005] 本发明解决的技术问题的方案是:所涉及的耐刮剂配方包含、丙烯酸酯类活性稀释剂、溶剂、附着力促进剂、流平剂、光引发剂,其中采用聚氨酯丙烯酸酯树脂低聚物采作为基体树脂,具有氨基键,其特点是在高聚物分子链间能形成多种氢键,使得固化产品具有优异的耐磨和柔韧性,用溶剂加强各组分的溶解与分散,解决形成晶点的问题,采用特殊的附着力促进剂与基材形成分子锚钉,通过与基材形成物理键合或牢固的化学键作用,而且通过分子中某些基团的渗透作用深入到塑料基材的浅表层,增强附着力。具体各组分的质量配比如下:

[0006]	聚氨酯丙烯酸酯类低聚物	15 ~ 25 份
[0007]	丙烯酸酯类活性稀释剂	10 ~ 17 份
[0008]	溶剂	40 ~ 50 份
[0009]	附着力促进剂	8 ~ 12 份
[0010]	流平剂	0.5 ~ 1 份
[0011]	光引发剂	5 ~ 10 份。

[0012] 本发明所用的聚氨酯丙烯酸酯类低聚物为高官能度聚氨酯丙烯酸酯树脂中含有 6 个或 9 个碳碳双键,所述的高官能度聚氨酯丙烯酸酯树脂可以从市场上商购得到,例如 SARTOMER 公司的 PR030053(6 个碳碳双键)、CN9010(6 个碳碳双键)、CN9013(9 个碳碳双键),一种或两种的混合物。

[0013] 所用的活性稀释剂为单官能团活性稀释剂、三官能团活性稀释剂和多官能团活性稀释剂的混合,单官能团活性稀释剂包括:丙烯酸羟乙酯、乙酸乙烯酯;三官能团活性稀释

剂包括：三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、乙氧基化三羟甲基丙烷三丙烯酸酯；多官能团活性稀释剂包括：双季戊四醇五丙烯酸酯、双季戊四醇六丙烯酸酯及其乙氧基化产物。

[0014] 所采用的溶剂可以选自甲苯、乙酸乙酯、异丙醇、丁酮其中两种的混合物。

[0015] 所采用的附着力促进剂为聚丙烯酸酯类与聚丙烯酸三甲氧基硅酯类共聚物、氯化聚酯树脂、多官能基聚氨酯丙烯酸酯树脂，或两种的混合物，其中聚丙烯酸酯类与聚丙烯酸三甲氧基硅酯类共聚物属有机-无机杂化材料，以下配方中简称有机-无机杂化材料。

[0016] 所采用的流平剂为能够改善耐刮剂固化后涂层的流平性能，增加涂层的手滑度和手感的物质，流平剂为改性聚硅氧烷，所用的此类流平剂可以从市场上购得，例如 BYK 公司的 BYK306、BYK332、BYK323、BYK333。

[0017] 所采用的光引发剂为 2-甲基-4'-(甲硫基)-2-吗啉-苯丙酮 (Irgacure 907)、1-羟基环己基苯乙酮与二苯甲酮的 1:1 的混合物 (Irgacure 500)、1-羟基环己基苯甲酮 (Irgacure 184)、 α, α -二甲基- α -羟基苯乙酮 (Darocur 1173)、一种或两种的混合物。

[0018] 本发明与现有技术对比所具有的特点：

[0019] 所提供的一种汽车及建筑隔热膜领域用的紫外光固化的高附着力耐刮剂，解决了现有市场同类产品存在的附着力差、晶点和彩虹纹问题。其中市场上现有耐刮剂的附着力为 60%，而本发明提供的耐刮剂附着力为 95% 以上，附着力明显提高。本发明的配方具有与 PET 基材匹配的折射率，其中 PET 基材的折射率为 1.575，本配方经光固化后的折射率为 1.570 ~ 1.579，基本与基材保持一致，因而有效解决了彩虹纹的问题。从价格上来说，比从国外进口的耐刮剂要便宜 50% 以上，从而为国内使用耐刮剂的厂家提供了性价比高的优异产品，节省了大量成本。

具体实施方式

[0020] 下面结合优选实施例进一步对本发明的技术方案作详细说明。

[0021] 实施例一：

[0022] 设定丙烯酸酯类耐刮剂各组份的质量份数为：

[0023]	聚氨酯丙烯酸酯低聚物 PRO30053	15.5 份
[0024]	丙烯酸羟乙酯	5 份
[0025]	双季戊四醇六丙烯酸酯	4 份
[0026]	三羟甲基丙烷三丙烯酸酯	8 份
[0027]	异丙醇	35 份
[0028]	甲苯	15 份
[0029]	脂肪族聚氨酯丙烯酸酯附着力促进剂	12 份
[0030]	流平剂 BYK-332	0.5 份
[0031]	Irgacure 184	5.5 份。

[0032] 实施例二：

[0033] 设定丙烯酸酯类耐刮剂各组份的质量份数为：

[0034]	聚氨酯类丙烯酸酯低聚物 CN9010	22 份
[0035]	乙酸乙烯酯	3.1 份
[0036]	乙氧基化双季戊四醇六丙烯酸酯	3 份

- | | | |
|--------|---|--------|
| [0037] | 乙氧基化三羟甲基丙烷三丙烯酸酯 | 8 份 |
| [0038] | 乙酸乙酯 | 30 份 |
| [0039] | 甲苯 | 20 份 |
| [0040] | 氯化聚酯树脂附着力促进剂 | 8 份 |
| [0041] | 流平剂 BYK-333 | 0.6 份 |
| [0042] | Irgacure 907 | 0.3 份 |
| [0043] | Darocur 1173 | 5 份。 |
| [0044] | 实施例三： | |
| [0045] | 设定丙烯酸酯类耐刮剂各组份的质量份数为： | |
| [0046] | 聚氨酯类丙烯酸酯低聚物 PRO30053 | 12 份 |
| [0047] | 聚氨酯类丙烯酸酯低聚物 CN9010 | 13 份 |
| [0048] | 乙酸乙烯酯 | 4 份 |
| [0049] | 乙氧基化双季戊四醇五丙烯酸酯 | 4 份 |
| [0050] | 乙氧基化三羟甲基丙烷三丙烯酸酯 | 7.5 份 |
| [0051] | 丁酮 | 32 份 |
| [0052] | 甲苯 | 10 份 |
| [0053] | 有机 - 无机杂化材料促进剂 | 3.5 份 |
| [0054] | 脂肪族聚氨酯丙烯酸酯促进剂 | 8 份 |
| [0055] | 流平剂 BYK-323 | 0.5 份 |
| [0056] | Irgacure 500 | 1 份 |
| [0057] | Irgacure 184 | 4.5 份。 |
| [0058] | 实施例四： | |
| [0059] | 设定丙烯酸酯类耐刮剂各组份的质量份数为： | |
| [0060] | 聚氨酯类丙烯酸酯低聚物 CN9010 | 16 份 |
| [0061] | 聚氨酯类丙烯酸酯低聚物 CN9013 | 3 份 |
| [0062] | 丙烯酸羟乙酯 | 3.25 份 |
| [0063] | 双季戊四醇六丙烯酸酯 | 4 份 |
| [0064] | 乙氧基化三羟甲基丙烷三丙烯酸酯 | 7 份 |
| [0065] | 异丙醇 | 15 份 |
| [0066] | 乙酸乙酯 | 35 份 |
| [0067] | 脂肪族聚氨酯丙烯酸酯促进剂 | 7 份 |
| [0068] | 氯化聚酯树脂促进剂 | 2 份 |
| [0069] | 流平剂 BYK306 | 0.5 份 |
| [0070] | Irgacure 907 | 0.25 份 |
| [0071] | Irgacure 184 | 7 份。 |
| [0072] | 耐刮剂的配制：按质量配比称量各组分，将聚氨酯丙烯酸酯类低聚物、丙烯酸酯类活性稀释剂、附着力促进剂、流平剂和光引发剂溶解在溶剂中，搅拌均匀，即配制成耐刮剂。 | |
| [0073] | 性能测试 | |
| [0074] | 将实施例制备的耐刮剂用线棒涂布于经电晕处理后的 PET 基材上，在 120℃ 下 | |

烘烤 1 分钟,然后经过紫外光照射 2-3s,在 PET 基材上得到厚度为 $2\mu\text{m}$ 的涂层。对所得的涂层进行如下性能测试,结果如下表所示。

[0075] 1、测试附着力

[0076] 用标准划格器在涂层表面划出 100 个 $1\text{mm}\times 1\text{mm}$ 的正方形格。用美国 3M 公司生产的粘着力为 $(10\pm 1)\text{N}/25\text{mm}$ 的胶带贴于划好的网格表面,胶带平整粘在方格上,不留一丝空隙,5min 内进行测试,测试时拿住胶粘带悬空一端以接近 60° 的角度在 $0.5\sim 1.0\text{s}$ 内平稳的撕离胶带,观察网格内涂层掉下情况。

[0077] 2、硬度测试

[0078] 依次用三菱 (UNI) 硬度为 2H、3H、4H 的铅笔,试验时铅笔固定,在 750g 的负载下以 45° 角向下压在涂层表面上,以 $0.5\sim 1\text{mm}/\text{s}$ 的速度朝离开操作者的方向推动至少 7mm 的距离,每个硬度的铅笔在不同位置划 3 道,观察样品外观是否有明显划痕,记录划痕的最低铅笔硬度。

[0079] 3、折射率测试

[0080] 折射率采用阿贝折射仪对耐刮剂试样进行测试。造成彩虹纹的原因是耐刮剂涂层和 PET 基材在经高温固化处理时分子结构不均匀而发生散射现象。散射率和两相的折射率之差有关,折射率差愈大时,散射率愈大,出现彩虹纹的现象也越明显。当耐刮剂涂层与基材的折射率相同时,散射率为 0,则不会出现彩虹纹。其中所选用的基材折射率在 1.5750。

[0081] 根据实施例中列出的优选配方,测试性能如下表所示:

[0082]

	实施一	实施二	实施三	实施四	测试方法
附着力	$\geq 95\%$	$\geq 95\%$	$\geq 95\%$	$\geq 95\%$	参照 GB/T9286
硬度	3	3	3	3	参照 GB/T6739
折射率	1.571	1.570	1.574	1.579	采用阿贝折射仪