



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 112961602 B

(45) 授权公告日 2022.09.23

(21) 申请号 202110239029.5 *C09D 177/00* (2006.01)
(22) 申请日 2021.03.04 *C09D 127/18* (2006.01)
(65) 同一申请的已公布的文献号 *C09D 183/08* (2006.01)
申请公布号 CN 112961602 A *C09D 7/62* (2018.01)
(43) 申请公布日 2021.06.15 *A47J 36/02* (2006.01)
(73) 专利权人 宁波市金象厨具有限公司 *A47J 27/00* (2006.01)
地址 315000 浙江省宁波市慈溪市龙山镇
农垦场 审查员 赵维静
(72) 发明人 王成
(74) 专利代理机构 宁波知坤专利代理事务所
(特殊普通合伙) 33312
专利代理师 李小伟
(51) Int. Cl.
C09D 181/02 (2006.01)
C09D 163/00 (2006.01)

权利要求书1页 说明书5页

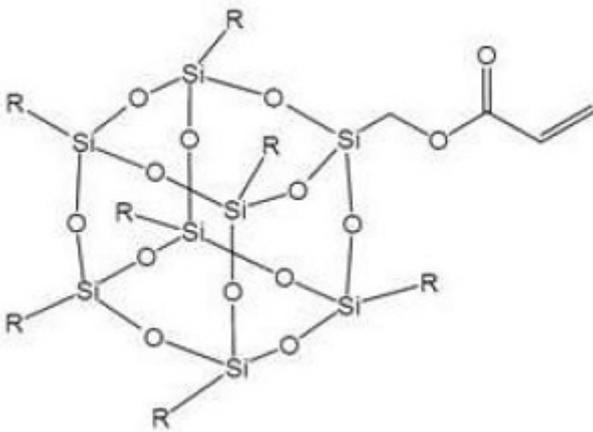
(54) 发明名称

一种基于互穿网络结构的不粘锅涂层及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种基于互穿网络结构的不粘锅涂层,所述不粘锅涂层由基层和面层组成,所述基层由以下重量份数的原料组成:30~50份环氧树脂改性聚酰胺树脂、36~58份聚苯硫醚、1~10份改性纳米晶须、3~10份润湿剂和0.5~5.5份防沉剂;所述面层为互穿网络结构的全氟聚合物。本发明的基于互穿网络结构的不粘锅涂层,不仅与不粘锅基体具有优异的结合力,而且涂层表面具有强热稳定性、强化学稳定性及高耐磨性等性能。本发明还公开了一种基于互穿网络结构的不粘锅涂层的制备方法。

1. 一种基于互穿网络结构的不粘锅涂层,其特征在于,所述不粘锅涂层由基底层和面层组成,所述基底层由以下重量份数的原料组成:30~50份环氧树脂改性聚酰胺树脂、36~58份聚苯硫醚、1~10份改性纳米晶须、3~10份润湿剂和0.5~5.5份防沉剂;所述面层为互穿网络结构的全氟聚合物;所述环氧树脂改性聚酰胺树脂由双酚A型环氧树脂和长链聚酰胺树脂组成的原料制得,所述长链聚酰胺树脂是由1,5-戊二胺、十二内酰胺和长碳链二元酸组成的原料聚合制得;所述改性纳米晶须为硅烷偶联剂改性的纳米晶须,所述纳米晶须为碳化硅晶须、六钛酸钾晶须、硼酸铝晶须、氧化锌晶须中的至少一种;所述互穿网络结构的全氟聚合物由包括四氟乙烯/全氟乙氧基醚共聚物和全氟改性笼型聚倍半硅氧烷聚合物的原料制得;全氟乙氧基醚为全氟正丙基乙氧基醚和/或全氟乙基乙氧基醚;所述全氟改性笼型聚倍半硅氧烷聚合物由结构式I所示的化合物与羟基丙烯酸酯和丙烯酸甲酯共聚得到,



结构式I 式中,R为3,3,3-三氟丙基。

2. 如权利要求1所述的基于互穿网络结构的不粘锅涂层,其特征在于,所述润湿剂为二异丙基二丙烯酸钛酸酯和/或双三乙醇胺二异丙基钛酸酯。

3. 如权利要求1所述的基于互穿网络结构的不粘锅涂层,其特征在于,羟基丙烯酸酯为2-羟甲基丙烯酸乙酯、6-羟基己基丙烯酸酯、2-羟基丁基甲基丙烯酸酯中的至少一种。

4. 如权利要求1~3任一项所述的基于互穿网络结构的不粘锅涂层的制备方法,其特征在于,所述制备方法包括以下步骤:

S1:将不粘锅基体内表面进行脱脂和喷砂预处理;

S2:按重量份计,称取30~50份环氧树脂改性聚酰胺树脂、36~58份聚苯硫醚、1~10份改性纳米晶须、3~10份润湿剂和0.5~5.5份防沉剂,搅拌混合均匀后喷涂在不粘锅基体内表面上,在150~190℃的温度下反应0.3h,得到含基底层的粘锅基体;

S3:向70~90份四氟乙烯/全氟乙氧基醚共聚物中加入1~10份羟基丙烯酸酯和5~15份丙烯酸甲酯,混合搅拌0.5~1.5h,再加入80~120份结构式I所示的化合物和0.1~0.5份引发剂,喷涂在步骤S2得到的含基底层的粘锅基体上,在170~220℃的温度下反应0.5h~1.5h,然后在380~420℃的温度下再烧结0.5h;得到含面层的所述基于互穿网络结构的不粘锅涂层。

一种基于互穿网络结构的不粘锅涂层及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及不粘锅的技术领域,尤其涉及一种基于互穿网络结构的不粘锅涂层及其制备方法。

背景技术

[0002] 随着人们生活水平的日益提高,对厨房用具的要求越来越高。抗粘涂层由于有良好的抗粘性能和易清洗的特点,广泛应用于电饭煲、不粘锅、油烟机和燃气灶等日常厨具,深受广大消费者的青睐。

[0003] 以PTFE为代表的全氟聚合物由于具有异乎寻常的低表面能和化学、热稳定性,用它们制成的抗粘涂层比其他材料更适合于厨具应用,因而成为厨具抗粘涂料的主流。现有不粘锅基底涂层主要采用基层和面层复合双层组成,以克服单层不粘涂层无法兼顾涂层与基体附着力强和涂层表面抗粘性强的问题。现有不粘锅双层涂层中,基层中也添加有改性的聚四氟乙烯树脂,例如中国专利CN202010690713.0,其公开了一种具有改性四氟乙烯涂层的不粘锅,该专利文献基层中添加有丙烯酸改性聚四氟乙烯树脂,降低了基层与不粘锅基体的附着力。

发明内容

[0004] 鉴于以上现有技术的不足之处,本发明的目的在于提供一种基于互穿网络结构的不粘锅涂层,以解决现有不粘锅涂层与基体结合力低,涂层表面热稳定性、化学稳定性及耐磨性等性能差的综合问题。

[0005] 为达到以上目的,本发明采用的技术方案为:

[0006] 一种基于互穿网络结构的不粘锅涂层,所述不粘锅涂层由基层和面层组成,所述基层由以下重量份数的原料组成:30~50份环氧树脂改性聚酰胺树脂、36~58份聚苯硫醚、1~10份改性纳米晶须、3~10份润湿剂和0.5~5.5份防沉剂;所述面层为互穿网络结构的全氟聚合物。所述基层为不含氟的粘结层,同时通过添加改性纳米填料,使不粘锅基底表面粗糙度得以增加,形成不同谷峰的基底表面,有助于面层全氟聚合物与基层进行牢固结合。

[0007] 优选地,所述环氧树脂改性聚酰胺树脂由双酚A型环氧树脂和长链聚酰胺树脂组成的原料制得,所述长链聚酰胺树脂是由1,5-戊二胺、十二内酰胺和长碳链二元酸组成的原料聚合制得。环氧树脂改性聚酰胺树脂促进不粘锅基层结合力的提高,而且长链聚酰胺树脂中长链结构,有利于为面层聚合物提供结合的位点,提高不粘锅涂层整体性能。

[0008] 优选地,所述改性纳米晶须为硅烷偶联剂改性的纳米晶须,所述纳米晶须为碳化硅晶须、六钛酸钾晶须、硼酸铝晶须、氧化锌晶须中的至少一种。硅烷偶联剂改性的纳米晶须添加,不仅提高了不粘锅涂层的耐磨性能,而且进一步提高了耐化学和耐热性能,另外,使纳米晶须更好地分散在不粘锅涂层中,有利于与不粘锅涂层的结合。

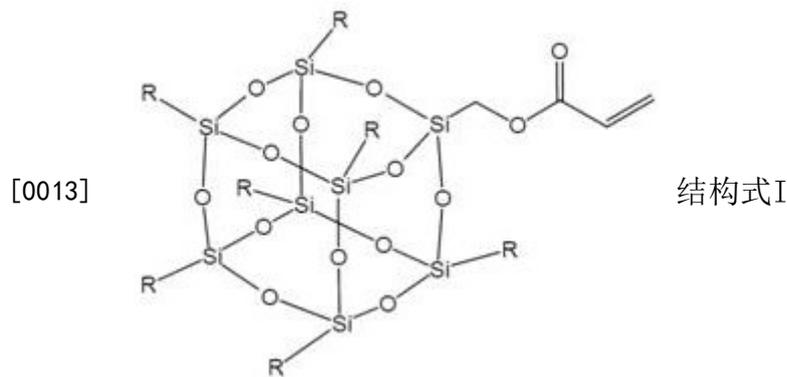
[0009] 优选地,所述润湿剂为二异丙基二丙烯酰钛酸酯和/或双三乙醇胺二异丙基钛酸

酯。

[0010] 优选地,所述互穿网络结构的全氟聚合物由包括四氟乙烯/全氟乙烯基醚共聚物和全氟改性笼型聚倍半硅氧烷聚合物的原料制得。所述四氟乙烯/全氟乙烯基醚共聚物由质量比为5~8:1~10的四氟乙烯和全氟乙烯基醚通过共聚的方式制备得到。具有互穿网络结构的全氟聚合物是由两种不同熔融温度的聚合物制备得到,不仅有利于高温烧结过程中使得面层更加致密,而且互穿网络结构的特性,使得不粘锅涂层具有优异耐热、耐化学和耐磨性能。

[0011] 优选地,全氟乙烯基醚为全氟正丙基乙烯基醚和/或全氟乙基乙烯基醚。

[0012] 优选地,所述全氟改性笼型聚倍半硅氧烷聚合物由结构式I所示的化合物与羟基丙烯酸酯和丙烯酸甲酯共聚得到,所述结构式I所示的化合物与羟基丙烯酸酯和丙烯酸甲酯的质量比为80~120:1~10:5~15,



[0014] 式中,R为3,3,3-三氟丙基。

[0015] 所述全氟改性笼型聚倍半硅氧烷聚合物含有丰富的全氟官能团,抗粘性能优异,同时由于结构式I所示的化合物所带的少量活性官能团羟基,使得面层聚合物更加牢固结合在基底层上。所述结构式I所示的化合物以3,3,3-三氟丙基三甲氧基硅烷与丙烯酰氧基甲基三甲氧基硅烷为原料,通过两步水解反应得到。

[0016] 优选地,羟基丙烯酸酯为2-羟甲基丙烯酸乙酯、6-羟基己基丙烯酸酯、2-羟基丁基甲基丙烯酸酯中的至少一种。

[0017] 本发明的另外一个方面是提供一种如上述的基于互穿网络结构的不粘锅涂层的制备方法,所述制备方法包括以下步骤:

[0018] S1:将不粘锅基体内表面进行脱脂和喷砂预处理;

[0019] S2:按重量份计,称取30~50份环氧树脂改性聚酰胺树脂、36~58份聚苯硫醚、1~10份改性纳米晶须、3~10份润湿剂和0.5~5.5份防沉剂,搅拌混合均匀后喷涂在不粘锅基体内表面上,在150~190℃的温度下反应0.3h,得到含基底层的的不粘锅基体;

[0020] S3:向70~90份四氟乙烯/全氟乙烯基醚共聚物中加入1~10份羟基丙烯酸酯和5~15份丙烯酸甲酯,混合搅拌0.5~1.5h,再加入80~120份结构式I所示的化合物和0.1~0.5份引发剂,喷涂在步骤S2得到的含基底层的的不粘锅基体上,在170~220℃的温度下反应0.5h~1.5h,然后在380~420℃的温度下再烧结0.5h;得到含面层的所述基于互穿网络结构的不粘锅涂层。

[0021] 进一步地,所述引发剂为偶氮二异丁脒盐酸盐、偶氮二异丁咪唑啉盐酸盐、偶氮异丁氰基甲酰胺中的至少一种。

[0022] 本发明的有益效果:

[0023] 本发明基于互穿网络结构的不粘锅涂层,以环氧树脂改性聚酰胺树脂和聚苯硫醚为基底层主体成分,不含抗粘性强的含氟官能团,提高了基底层与不粘锅基体的结合力,硅烷偶联剂改性的纳米晶须提高了不粘锅涂层的耐磨性、耐热性和耐化学性,而互穿网络结构的全氟聚合物则进一步提高了不粘锅涂层的耐磨性、耐热性和耐化学性等力学性能和化学性能,并使得不粘锅涂层具有致密性好,表面光泽等突出优势。

[0024] 本发明基于互穿网络结构的不粘锅涂层的制备方法,其生产成本低,灵活可控,可实现规模化生产。

具体实施方式

[0025] 以下描述用于揭露本发明以使本领域技术人员能够实现本发明。以下描述中的优选实施例只作为举例,本领域技术人员可以想到其他显而易见的变型。

[0026] 实施例1

[0027] 本实施例的基于互穿网络结构的不粘锅涂层,所述不粘锅涂层由基底层和面层组成,所述基底层由以下重量份数的原料组成:30份环氧树脂改性聚酰胺树脂、36份聚苯硫醚、1份改性纳米晶须、3份二异丙基二丙烯酸钛酸酯和0.5份防沉剂;所述面层为互穿网络结构的全氟聚合物。

[0028] 所述环氧树脂改性聚酰胺树脂的制备方法为:将80份1,5-戊二胺、20份十二内酰胺、5份去离子水、2份长碳链二元酸作为羧酸封端剂,升温到250℃进行聚合反应,得到端羧基长链聚酰胺树脂;将得到的端羧基长链聚酰胺树脂与双酚A型环氧树脂进行粉碎,其中双酚A型环氧树脂的加入质量为端羧基长链聚酰胺树脂的6.6%;然后,将其在高混机内混合,混合的转速为1500r/min,混合时间为0.5小时,得到混合物;最后将混合物在双螺杆挤出机中熔融共混后挤出并造粒,熔融共混的温度为170℃,得到环氧树脂改性聚酰胺树脂。所述长碳链二元酸为癸二酸、十一碳二元酸、十二碳二元酸中的任意一种或几种。

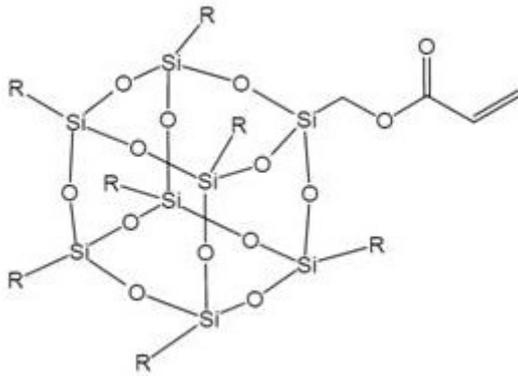
[0029] 所述改性纳米晶须为硅烷偶联剂改性的纳米晶须,所述纳米晶须为碳化硅晶须。改性方法主要通过将质量比为3:10的硅烷偶联剂和纳米晶须进行混合球磨,球磨时间为10h。

[0030] 上述的基于互穿网络结构的不粘锅涂层的制备方法,包括以下步骤:

[0031] S1:将不粘锅基体内表面进行脱脂和喷砂预处理;

[0032] S2:按重量份计,称取30份环氧树脂改性聚酰胺树脂、36份聚苯硫醚、1份改性纳米晶须、3份二异丙基二丙烯酸钛酸酯和0.5份防沉剂,搅拌混合均匀后喷涂在不粘锅基体内表面上,在170℃的温度下反应0.3h,得到含基底层的所述不粘锅基体;

[0033] S3:向70份四氟乙烯/全氟乙氧基醚共聚物中加入3份2-羟甲基丙烯酸乙酯和7份丙烯酸甲酯,混合搅拌0.5h,再加入80份结构式I所示的化合物和0.1份偶氮二异丁脒盐酸盐作为引发剂,喷涂在步骤S2得到的含基底层的所述不粘锅基体上,在170℃的温度下反应1h,然后在400℃的温度下再烧结0.5h;得到含面层的所述基于互穿网络结构的不粘锅涂层,



[0034]

结构式I

[0035] 式中,R为3,3,3-三氟丙基。

[0036] 所述四氟乙烯/全氟乙氧基醚共聚物由质量比为5:8的四氟乙烯和全氟正丙基乙氧基醚通过共聚的方式制备得到。

[0037] 实施例2

[0038] 本实施例的基于互穿网络结构的不粘锅涂层,所述不粘锅涂层由基层和面层组成,所述基层由以下重量份数的原料组成:40份环氧树脂改性聚酰胺树脂、45份聚苯硫醚、5份改性纳米晶须、6份双三乙醇胺二异丙基钛酸酯和2.5份防沉剂;所述面层为互穿网络结构的全氟聚合物。

[0039] 所述环氧树脂改性聚酰胺树脂同实施例1所制备得到的。

[0040] 所述改性纳米晶须为硅烷偶联剂改性的纳米晶须,所述纳米晶须为六钛酸钾晶须。改性方法主要通过将质量比为3:10的硅烷偶联剂和纳米晶须进行混合球磨,球磨时间为10h。

[0041] 上述的基于互穿网络结构的不粘锅涂层的制备方法,包括以下步骤:

[0042] S1:将不粘锅基体内表面进行脱脂和喷砂预处理;

[0043] S2:按重量份计,称取40份环氧树脂改性聚酰胺树脂、45份聚苯硫醚、5份改性纳米晶须、6份双三乙醇胺二异丙基钛酸酯和2.5份防沉剂,搅拌混合均匀后喷涂在不粘锅基体内表面上,在180℃的温度下反应0.3h,得到含基层的不粘锅基体;

[0044] S3:向80份四氟乙烯/全氟乙氧基醚共聚物(同实施例1)中加入5份6-羟基己基丙烯酸酯和10份丙烯酸甲酯,混合搅拌1.5h,再加入100份结构式I所示的化合物(结构式同实施例1)和0.3份偶氮二异丁咪唑啉盐酸盐作为引发剂,喷涂在步骤S2得到的含基层的不粘锅基体上,在200℃的温度下反应1.5h,然后在410℃的温度下再烧结0.5h;得到含面层的所述基于互穿网络结构的不粘锅涂层。

[0045] 实施例3

[0046] 本实施例的基于互穿网络结构的不粘锅涂层,所述不粘锅涂层由基层和面层组成,所述基层由以下重量份数的原料组成:50份环氧树脂改性聚酰胺树脂、58份聚苯硫醚、10份改性纳米晶须、10份二异丙基二丙烯酸钛酸酯和5.5份防沉剂;所述面层为互穿网络结构的全氟聚合物。

[0047] 所述环氧树脂改性聚酰胺树脂同实施例1所制备得到的。

[0048] 所述改性纳米晶须为硅烷偶联剂改性的纳米晶须,所述纳米晶须为硼酸铝晶须。改性方法主要通过将质量比为3:10的硅烷偶联剂和纳米晶须进行混合球磨,球磨时间为10h。

[0049] 上述的基于互穿网络结构的不粘锅涂层的制备方法,包括以下步骤:

[0050] S1:将不粘锅基体内表面进行脱脂和喷砂预处理;

[0051] S2:按重量份计,称取50份环氧树脂改性聚酰胺树脂、58份聚苯硫醚、10份改性纳米晶须、10份二异丙基二丙烯酸钛酸酯和5.5份防沉剂,搅拌混合均匀后喷涂在不粘锅基体内表面上,在190℃的温度下反应0.3h,得到含基底层的不粘锅基体;

[0052] S3:向90份四氟乙烯/全氟乙烷基醚共聚物(同实施例1)中加入10份2-羟基丁基甲基丙烯酸酯和15份丙烯酸甲酯,混合搅拌1.5h,再加入120份结构式I所示的化合物(同实施例1)和0.5份偶氮异丁氰基甲酰胺作为引发剂,喷涂在步骤S2得到的含基底层的不粘锅基体上,在220℃的温度下反应1.5h,然后在420℃的温度下再烧结0.5h;得到含面层的所述基于互穿网络结构的不粘锅涂层。

[0053] 将实施例1~3制备得到的基于互穿网络结构的不粘锅涂层进行性能测试,其性能结果如表1所示:

[0054] 表1

[0055]

	实施例1	实施例2	实施例3	测试方法
附着力	0级	0级	0级	GB9286-1998
硬度	5H	6H	6H	GB/T6739-1996
耐冲击性(Kg.cm)	≥245	≥245	≥245	GB1732-93
耐磨性(250g砝码下砂轮打磨200圈后失重)	0.0022g	0.0018g	0.0017g	GB/T1768-1979
热稳定性(℃)	≥650	≥650	≥650	GB/T1735-2009
耐盐雾	220h无锈迹和附着力损失	220h无锈迹和附着力损失	220h无锈迹和附着力损失	ASTMB-177
水接触角,°	≥105	≥105	≥105	

[0056] 以上显示和描述了本发明的基本原理、主要特征和本发明的优点。本行业的技术人员应该了解,本发明不受上述实施例的限制,上述实施例和说明书中描述的只是本发明的原理,在不脱离本发明精神和范围的前提下本发明还会有各种变化和改进,这些变化和进步都落入要求保护的本发明的范围内。