



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109439065 A

(43)申请公布日 2019.03.08

(21)申请号 201910015028.5

C09D 11/102(2014.01)

(22)申请日 2019.01.08

(71)申请人 德阳烯碳科技有限公司

地址 618000 四川省德阳市旌阳区石亭江
南路426号

(72)发明人 赵长增 高华 白书明 孙东旭

(74)专利代理机构 成都天嘉专利事务所(普通
合伙) 51211

代理人 向丹

(51) Int. Cl.

C09D 11/107(2014.01)

C09D 11/103(2014.01)

C09D 11/104(2014.01)

C09D 11/105(2014.01)

C09D 11/03(2014.01)

权利要求书1页 说明书5页

(54)发明名称

一种交联固化型静电除尘油墨及其制备方法

(57)摘要

本发明公开了一种交联固化型静电除尘油墨及其制备方法,以树脂单体为基体化合物,与氨基树脂、石墨烯、炭黑、硅烷偶联剂、分散剂、触变剂、溶剂反应制得静电除尘油墨,所述树脂单体选自含有羟基、羧基、酰胺基化合物中的至少一种,所述氨基树脂选自含有羟甲基、亚氨基、烷氧基甲基化合物中的至少一种。本发明采用特定基团的树脂单体为基体化合物,与氨基树脂进行交联反应可以形成网络结构的聚合物,达到不溶不熔的效果,其实际解决了油墨印刷固化后能在高电压运行环境下不发生性能变化的技术问题,大大改善了现有热塑性树脂制备油墨后涂膜的耐盐雾性能、复合牢度以及电阻稳定性。

1. 一种交联固化型静电除尘油墨,其特征在于:以树脂单体为基体化合物,与氨基树脂、石墨烯、炭黑、硅烷偶联剂、分散剂、触变剂、溶剂反应制得静电除尘油墨,所述树脂单体选自含有羟基、羧基、酰胺基化合物中的至少一种,所述氨基树脂选自含有羟甲基、亚氨基、烷氧基甲基化合物中的至少一种。

2. 根据权利要求1所述的一种交联固化型静电除尘油墨,其特征在于:按质量百分数计,树脂单体为30-60%、氨基树脂为1-40%、石墨烯0.05-0.25%、炭黑8-15%、硅烷偶联剂为0.2-0.9%、分散剂为0.1-1.0%、触变剂为0.01-0.3%、溶剂为20-40%。

3. 根据权利要求1所述的一种交联固化型静电除尘油墨,其特征在于:所述树脂单体选自热固性丙烯酸树脂、聚酯树脂、醇酸树脂中的至少一种。

4. 根据权利要求1所述的一种交联固化型静电除尘油墨,其特征在于:所述氨基树脂选自脲醛树脂、三聚氰胺甲醛树脂、聚酰胺多胺环氧氯丙烷中的至少一种。

5. 根据权利要求1所述的一种交联固化型静电除尘油墨,其特征在于:所述石墨烯满足:薄膜电导率大于700s/cm,平均层数小于6层,片径尺寸小于10 μ m;所述炭黑的粒径为15-80nm。

6. 根据权利要求1所述的一种交联固化型静电除尘油墨,其特征在于:所述硅烷偶联剂选自KH-550、KK-791、A-1100、KBM-903、Z-6011中的至少一种。

7. 根据权利要求1所述的一种交联固化型静电除尘油墨,其特征在于:所述分散剂选自2-甲氧基-1-甲基乙基醋酸酯、2-甲氧基-1-乙酸丙酯、丙烯酸嵌段共聚物、顺丁烯二酸化硬脂酸中的至少一种。

8. 根据权利要求1所述的一种交联固化型静电除尘油墨,其特征在于:所述触变剂为纳米气相二氧化硅。

9. 根据权利要求1所述的一种交联固化型静电除尘油墨,其特征在于:所述溶剂选自异弗尔酮、PMA、DBE、CAC、醋酸正丁酯、二甲苯、环己酮中的至少一种。

10. 一种交联固化型静电除尘油墨的制备方法,其特征在于:将树脂单体、氨基树脂、溶剂、分散剂、硅烷偶联剂依次加入反应釜中,在温度0-60 $^{\circ}$ C、400-600r/min的转速下搅拌10-20min,搅拌过程中加入石墨烯和触变剂,然后在温度0-60 $^{\circ}$ C、800-1000r/min的转速下搅拌30-40min,搅拌过程中加入炭黑,最后控制转速1200-1500 r/min,温度<60 $^{\circ}$ C,搅拌25-30min后,再经砂磨机研磨至细度 \leq 10 μ m,制得静电除尘油墨,所述树脂单体选自含有羟基、羧基、酰胺基化合物中至少一种,所述氨基树脂选自含有羟甲基、亚氨基、烷氧基甲基化合物中的至少一种。

一种交联固化型静电除尘油墨及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明是一种交联固化型静电除尘油墨及其制备方法,属于空气净化器材料领域。

背景技术

[0002] 近年来,由于工业化和城市化的不断推进,空气污染和雾霾问题日益严重,随着人们生活水平的不断提高,对于清洁空气的需求越来越迫切,空气过滤系统要求越来越高。目前,一种新型的采用高压静电除尘的空气净化器正逐步受到市场的青睐,与传统过滤式空气净化器相比,这种设备的突出优点在于除尘效率更高,过滤器易拆洗,且可以反复使用。这种新型的空气净化装置由风轮、集尘模块、外壳、电机等部件组成,其中集尘模块的主要构成部件就是正负极静电除尘片。静电除尘片为“三明治”结构,具体采用高分子膜作为基材印刷导电油墨层,再覆盖一层带热熔胶的高分子膜形成。

[0003] 为保证这种新型除尘片的安全性、耐久性、功能性(和耐盐雾性),对印刷采用的导电油墨提出了新的要求。首先,油墨需满足除尘片生产工艺要求,即具备良好的丝网印刷适应性;其次,在高温(一般大于150℃)烘烤后具备良好的附着力和电阻稳定性;另外,在长时间高电压运行环境下,油墨性能不能发生变化。现有技术中公开有较多的采用石墨烯制成的导电油墨,但这类导电油墨仅能满足上述其中一种或两种性能,而不能满足全部性能,因而不能作为静电除尘油墨使用,而本发明则提供了一种石墨烯作为填料使用的交联固化型静电除尘油墨及其制备方法。

发明内容

[0004] 本发明的目的在于提供一种交联固化型静电除尘油墨,具体为采用特定基团的树脂单体为基体化合物,与氨基树脂进行交联反应后形成网络结构的聚合物,达到不溶不熔的效果,大大改善了现有热塑性树脂制备油墨后涂膜的耐盐雾性能、复合牢度以及电阻稳定性。

[0005] 本发明的另一目的在于提供一种交联固化型静电除尘油墨的制备方法,可制备得到技术指标为耐150℃高温、中性耐盐雾500h(测试方法GB/T1771)、附着力1级(测试方法GB/T9286)、复合牢度1.2N/15mm(GB/T8808)、电阻性能稳定 $\Delta R=4.5\%$ 的静电除尘油墨。

[0006] 本发明通过下述技术方案实现:一种交联固化型静电除尘油墨,以树脂单体为基体化合物,与氨基树脂、石墨烯、炭黑、硅烷偶联剂、分散剂、触变剂、溶剂反应制得静电除尘油墨,所述树脂单体选自含有羟基、羧基、酰胺基化合物中的至少一种,所述氨基树脂选自含有羟甲基、亚氨基、烷氧基甲基化合物中的至少一种。

[0007] 按质量百分数计,树脂单体为30-60%、氨基树脂为1-40%、石墨烯0.05-0.25%、炭黑8-15%、硅烷偶联剂为0.2-0.9%、分散剂为0.1-1.0%、触变剂为0.01-0.3%、溶剂为20-40%。3、根据权利要求1所述的一种交联固化型静电除尘油墨,其特征在于:所述树脂单体选自热固性丙烯酸树脂、聚酯树脂、醇酸树脂中的至少一种。

[0008] 所述氨基树脂选自脲醛树脂、三聚氰胺甲醛树脂、聚酰胺多胺环氧氯丙烷中的至少一种。

[0009] 所述石墨烯满足：薄膜电导率大于700s/cm，平均层数小于6层，片径尺寸小于10 μ m，该石墨烯可参见专利号为ZL201110282370.5，专利名称为“一种制备高质量石墨烯的方法”的发明专利所记载的方法而获得；所述炭黑的粒径为15-80nm。

[0010] 所述硅烷偶联剂选自KH-550(γ -氨丙基三乙氧基硅烷)、KK-791(N-(β -氨乙基)- γ -氨丙基三乙氧基硅烷)、A-1100(氨丙基三乙氧基硅烷)、KBM-903(乙烯基三(2-甲氧基乙氧基)硅烷)、Z-6011(3缩水甘油基丙基三甲氧基硅烷)中的至少一种。

[0011] 所述分散剂选自2-甲氧基-1-甲基乙基醋酸酯、2-甲氧基-1-乙酸丙酯、丙烯酸嵌段共聚物、顺丁烯二酸化硬脂酸中的至少一种。

[0012] 所述触变剂为纳米气相二氧化硅，例如：瓦克WACKER气相二氧化硅HDK[®] H15、瓦克WACKER气相二氧化硅HDK[®] N20、瓦克HDK HDK[®] H18、德固赛气相二氧化硅AEROSIL[®] R202，其具体参数满足：纳米气相二氧化硅含量 \geq 99.8%，原生粒子平均粒径5-50nm。

[0013] 所述溶剂选自异弗尔酮、PMA(丙二醇甲醚醋酸酯)、DBE(二价酸酯)、CAC(乙二醇乙醚醋酸酯)、醋酸正丁酯、二甲苯、环己酮中的至少一种。

[0014] 一种交联固化型静电除尘油墨的制备方法，将树脂单体、氨基树脂、溶剂、分散剂、硅烷偶联剂依次加入反应釜中，在温度0-60 $^{\circ}$ C、400-600r/min的转速下搅拌10-20min，搅拌过程中加入石墨烯和触变剂，然后在温度0-60 $^{\circ}$ C、800-1000r/min的转速下搅拌30-40min，搅拌过程中加入炭黑，最后控制转速1200-1500 r/min，温度 $<$ 60 $^{\circ}$ C，搅拌25-30min后，再经砂磨机研磨至细度 \leq 10 μ m，制得静电除尘油墨，所述树脂单体选自含有羟基、羧基、酰胺基化合物中的至少一种，所述氨基树脂选自含有羟甲基、亚氨基、烷氧基甲基化合物中的至少一种。

[0015] 本发明与现有技术相比，具有以下优点及有益效果：

(1) 本发明利用含有羟基、羧基、酰胺基的树脂单体为基体化合物，与含有羟甲基、亚氨基、烷氧基甲基的氨基树脂进行反应，在高温下交联形成网络结构的不溶、不熔的聚合物，在树脂单体为30-60%、氨基树脂为1-40%的质量百分比下，使其制备得到的油墨较热塑性树脂制备油墨而言，具有更好的耐盐雾性能、复合牢度以及电阻稳定性，更解决了油墨印刷固化后能在高电压运行环境下不发生性能变化的技术问题。

[0016] (2) 本发明方法中，选用粒径为15-80nm的小粒径高级色素炭黑与和石墨烯，按炭黑为8-15%、石墨烯为0.05-0.25%的质量百分比进行搭配，小粒径高级色素炭黑具有更佳的防紫外线作用，着色力强；石墨烯为自主生产，物理性能优异，薄膜电导率大于700s/cm，平均层数小于6层，片径尺寸小于10 μ m。本发明方法利用石墨烯片状纳米二维材料的特性，均匀分散在油墨中，提高了油墨耐盐雾性能和电阻稳定性，采用小粒径高级色素炭黑与石墨烯作为静电除尘的油墨的导电填料，二者能够形成导电网络，使静电油墨成膜后具备优异的电阻稳定性。

[0017] (3) 本发明方法中，通过添加质量百分数为0.2-0.9%的硅烷偶联剂，通过其含有的活泼化学官能团，可与PET膜表面的硅醇基团作用形成共价键。硅烷偶联剂如KH-550、KK-791、A-1100、KBM-903、Z-6011中的至少一种，其含有的活泼基团经水解后，利用羟基与本发明选用的石墨烯进行反应，经硅烷偶联剂处理的石墨烯进行填充制备交联固化油墨时，

硅烷偶联剂中的Y基团将与有机高聚物(即具有网络结构的不溶、不熔的聚合物)相互作用,最终搭起无机填料与有机物之间的桥梁,提高了印刷油墨与PET膜复合牢度,增加了油墨膜的电阻稳定性和耐PET膜EVA胶性能,同时还能提高耐盐雾性能。

[0018] (4)本发明方法中选用纳米气相二氧化硅作为触变剂,具体参数满足:纳米气相二氧化硅含量 $\geq 99.8\%$,原生粒子平均粒径5-50nm,使用时,由于其颗粒比普通二氧化硅小100-1000倍,将其添加到石墨烯油墨中,由于表面严重的配位不足、庞大的比表面积以及表面欠氧等特点,使其表现出极强的活性,很容易和树脂单体以及石墨烯的氧起键合作用,提高了分子间的键力,并表现出很高的流延性,因此,本发明通过添加纳米气相二氧化硅,可提了高石墨烯油墨中的材料强度、韧性以及延展性。

具体实施方式

[0019] 下面结合实施例对本发明作进一步地详细说明,但本发明的实施方式不限于此。

[0020] 实施例1:

本实施例提出了一种交联固化型静电除尘油墨。

[0021] 该静电除尘油墨采用以下方法制备得到:

以热固性丙烯酸树脂为基体化合物,按质量百分数计,将30%的热固性丙烯酸树脂、12.84%的脲醛树脂、40%的异弗尔酮、0.5%的2-甲氧基-1-甲基乙基醋酸酯、0.5%的2-甲氧基-1-乙酸丙酯、0.9%的KH-550依次加入反应釜中,在温度0℃、400r/min的转速下搅拌20min,搅拌过程中加入0.25%的石墨烯(薄膜电导率大于700s/cm,平均层数小于6层,片径尺寸大于1 μm)和0.01%的瓦克WACKER气相二氧化硅HDK® H15(含量 $\geq 99.8\%$,平均粒径50nm),然后在温度0℃、800r/min的转速下搅拌40min,搅拌过程中加入15%粒径为80nm的炭黑,最后控制转速1500 r/min,温度 $< 60^\circ\text{C}$,搅拌25min后,再经砂磨机研磨至细度 $\leq 10\mu\text{m}$,制得静电除尘油墨。

[0022] 实施例2:

本实施例提出了一种交联固化型静电除尘油墨。

[0023] 该静电除尘油墨采用以下方法制备得到:

以聚酯树脂为基体化合物,按质量百分数计,将60%的聚酯树脂、10%的聚酰胺多胺环氧氯丙烷、11.2%的PMA、10%的DBE、0.1%的丙烯酸嵌段共聚物、0.2%的KBM-903依次加入反应釜中,在温度20℃、600r/min的转速下搅拌20min,搅拌过程中加入0.20%的石墨烯(薄膜电导率大于700s/cm,平均层数小于6层,片径尺寸小于10 μm)和0.3%的瓦克WACKER气相二氧化硅HDK® N20(含量 $\geq 99.8\%$,平均粒径5nm),然后在温度40℃、1000r/min的转速下搅拌40min,搅拌过程中加入8%粒径为15nm的炭黑,最后控制转速1200 r/min,温度 $< 60^\circ\text{C}$,搅拌30min后,再经砂磨机研磨至细度 $\leq 10\mu\text{m}$,制得静电除尘油墨。

[0024] 实施例3:

本实施例提出了一种交联固化型静电除尘油墨。

[0025] 该静电除尘油墨采用以下方法制备得到:

以醇酸树脂为基体化合物,按质量百分数计,将50%的醇酸树脂、1%的三聚氰胺甲醛树脂、12%的异弗尔酮、12%的PMA和16%的DBE、0.28%的顺丁烯二酸化硬脂酸、0.25%的KH-550、0.25%的KK-791依次加入反应釜中,在温度10℃、500r/min的转速下搅拌15min,搅拌过程中

加入0.07%的石墨烯(薄膜电导率大于700s/cm,平均层数小于6层,片径尺寸小于10 μ m)和0.15%的瓦克HDK HDK® H18(含量 \geq 99.8%,平均粒径10nm),然后在温度30 $^{\circ}$ C、900r/min的转速下搅拌35min,搅拌过程中加入8%粒径为22nm的炭黑,最后控制转速1400 r/min,温度 $<$ 60 $^{\circ}$ C,搅拌30min后,再经砂磨机研磨至细度 \leq 10 μ m,制得静电除尘油墨。

[0026] 实施例4:

本实施例提出了一种交联固化型静电除尘油墨。

[0027] 该静电除尘油墨采用以下方法制备得到:

以热固性丙烯酸树脂、聚酯树脂和醇酸树脂为基体化合物,按质量百分数计,将22.5%的热固性丙烯酸树脂、22.5%的聚酯树脂和醇酸树脂、5.15%的脲醛树脂和3%的三聚氰胺甲醛树脂、10%的异弗尔酮、10%的醋酸正丁酯、5%的二甲苯、0.6%的2-甲氧基-1-甲基乙基醋酸酯、0.4%的A-1100、0.4%的KBM-903依次加入反应釜中,在温度25 $^{\circ}$ C、500r/min的转速下搅拌12min,搅拌过程中加入0.25%的石墨烯(薄膜电导率大于700s/cm,平均层数小于6层,片径尺寸小于10 μ m)和0.20%的德固赛气相二氧化硅AEROSIL® R202(含量 \geq 99.8%,平均粒径40nm),然后在温度35 $^{\circ}$ C、850r/min的转速下搅拌40min,搅拌过程中加入10%粒径为55nm的炭黑,最后控制转速1200 r/min,温度 $<$ 60 $^{\circ}$ C,搅拌30min后,再经砂磨机研磨至细度 \leq 10 μ m,制得静电除尘油墨。

[0028] 实施例5:

本实施例提出了一种交联固化型静电除尘油墨。

[0029] 该静电除尘油墨采用以下方法制备得到:

以热固性丙烯酸树脂基体化合物,按质量百分数计,将40%的热固性丙烯酸树脂、10%的脲醛树脂、4.69%的三聚氰胺甲醛树脂、4%的聚酰胺多胺环氧氯丙烷、10%的异弗尔酮、10%的CAC、5%的醋酸正丁酯、0.8%的2-甲氧基-1-甲基乙基醋酸酯、0.1%的KK-791、0.1%的A-1100依次加入反应釜中,在温度50 $^{\circ}$ C、450r/min的转速下搅拌15min,搅拌过程中加入0.15%的石墨烯(薄膜电导率大于700s/cm,平均层数小于6层,片径尺寸小于10 μ m)和0.16%的瓦克WACKER气相二氧化硅HDK® H15(含量 \geq 99.8%,平均粒径30nm),然后在温度50 $^{\circ}$ C、900r/min的转速下搅拌40min,搅拌过程中加入15%粒径为50nm的炭黑,最后控制转速1500 r/min,温度 $<$ 60 $^{\circ}$ C,搅拌25min后,再经砂磨机研磨至细度 \leq 10 μ m,制得静电除尘油墨。

[0030] 实施例6:

本实施例提出了一种交联固化型静电除尘油墨。

[0031] 该静电除尘油墨采用以下方法制备得到:

以聚酯树脂、醇酸树脂为基体化合物,按质量百分数计,将24%的聚酯树脂、24%的醇酸树脂、10.1%的三聚氰胺甲醛树脂、8.05%的聚酰胺多胺环氧氯丙烷、8%的异弗尔酮、8%的PMA、4%的DBE、0.4%的2-甲氧基-1-乙酸丙酯、0.6%的丙烯酸嵌段共聚物、0.25%的KH-550、0.25%的KK-791依次加入反应釜中,在温度30 $^{\circ}$ C、550r/min的转速下搅拌15min,搅拌过程中加入0.25%的石墨烯(薄膜电导率大于700s/cm,平均层数小于6层,片径尺寸小于10 μ m)和0.10%的瓦克WACKER气相二氧化硅HDK® N20(含量 \geq 99.8%,原生粒子平均粒径20nm),然后在温度60 $^{\circ}$ C、800r/min的转速下搅拌35min,搅拌过程中加入12%粒径为35nm的炭黑,最后控制转速1300 r/min,温度 $<$ 60 $^{\circ}$ C,搅拌30min后,再经砂磨机研磨至细度 \leq 10 μ m,制得静电除尘油墨。

[0032] 实施例7:

本实施例提出了一种交联固化型静电除尘油墨。

[0033] 该静电除尘油墨采用以下方法制备得到:

以热固性丙烯酸树脂、聚酯树脂为基体化合物,按质量百分数计,将15%的热固性丙烯酸树脂、15%的聚酯树脂、15%的脲醛树脂、15%的三聚氰胺甲醛树脂、10%的聚酰胺多胺环氧氯丙烷、10%的醋酸正丁酯、10%的环己酮、0.1%的2-甲氧基-1-乙酸丙酯、0.4%的KH-550依次加入反应釜中,在温度60℃、600r/min的转速下搅拌15min,搅拌过程中加入0.20%的石墨烯(薄膜电导率大于700s/cm,平均层数小于6层,片径尺寸小于10μm)和0.3%的瓦克HDK HDK® H18(含量≥99.8%,平均粒径10nm),然后在温度25℃、1000r/min的转速下搅拌35min,搅拌过程中加入9%粒径为25nm的炭黑,最后控制转速1400 r/min,温度<60℃,搅拌30min后,再经砂磨机研磨至细度≤10μm,制得静电除尘油墨。

[0034] 实施例8:

本实施例提出了一种交联固化型静电除尘油墨。

[0035] 该静电除尘油墨采用以下方法制备得到:

以热固性丙烯酸树脂为基体化合物,按质量百分数计,将32%的热固性丙烯酸树脂、8%的脲醛树脂、10%的三聚氰胺甲醛树脂、10%的聚酰胺多胺环氧氯丙烷、10%的异弗尔酮、10%的环己酮、0.6%的2-甲氧基-1-甲基乙基醋酸酯、0.1%的KH-550、0.2%的KK-791、0.2%的KBM-903依次加入反应釜中,在温度40℃、500r/min的转速下搅拌15min,搅拌过程中加入0.25%的石墨烯(薄膜电导率大于700s/cm,平均层数小于6层,片径尺寸小于10μm)和0.2%的瓦克WACKER气相二氧化硅HDK® H15(含量≥99.8%,平均粒径30nm),然后在温度50℃、900r/min的转速下搅拌30min,搅拌过程中加入8.45%粒径为40nm的炭黑,最后控制转速1200 r/min,温度<60℃,搅拌30min后,再经砂磨机研磨至细度≤10μm,制得静电除尘油墨。

[0036] 将上述实施例1-8制备得到的静电除尘油墨分别涂布在PET(或PP)基材上,经150℃高温覆膜制得静电除尘PET膜,经高电压电场静电除尘后对其进行测试,按标准GB/T1771耐中性盐雾500h后,划格法附着力一级,印刷部分复合牢度1.2N/15mm,电阻性能稳定 $\Delta R=4.5\%$ 。

[0037] 以上所述,仅是本发明的较佳实施例,并非对本发明做任何形式上的限制,凡是依据本发明的技术实质对以上实施例所作的任何简单修改、等同变化,均落入本发明的保护范围之内。