



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 113402966 A

(43) 申请公布日 2021.09.17

(21) 申请号 202110514783.5

(22) 申请日 2021.05.12

(71) 申请人 广东深展实业有限公司

地址 522061 广东省揭阳市榕城区梅云镇  
镇中路

(72) 发明人 张永涛 陈锦珍 袁奕涛 郑浩强  
黄烁鑫 黄剑彬 黄鸿宏

(74) 专利代理机构 广州正明知识产权代理事务  
所(普通合伙) 44572

代理人 成姗

(51) Int. Cl.

C09D 175/14 (2006.01)

C09D 5/00 (2006.01)

权利要求书2页 说明书6页

(54) 发明名称

一种可静电喷涂的UV-LED固化真空镀膜底漆及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种可静电喷涂的UV-LED固化真空镀膜底漆及其制备方法,所述可静电喷涂的UV-LED固化真空镀膜底漆包括以下按重量份计算的组分:15~35份醇酸树脂改性聚氨酯丙烯酸酯、0~10份纯丙烯酸酯、25~40份三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、10~20份单官能度活性稀释单体、3~5份UV-LED光引发剂、0.03~0.2份流平剂、0~1份附着力促进剂、0.01~0.5份导电剂、3~5份静电稀释剂。本发明所述的真空镀膜底漆可以采用UV-LED光源固化和静电喷涂方式施工,节能环保,大大提高了涂料的利用率、产品的质量和生产的效率,降低了生产成本。该涂料上镀性好、附着力优、耐盐雾性强、涂料利用率高,具有广阔的市场前景。

1. 一种可静电喷涂的UV-LED固化真空镀膜底漆,其特征在于,包括以下按重量份计算的组分:

醇酸树脂改性聚氨酯丙烯酸酯 15~35份;

纯丙烯酸酯 0~10份;

三羟甲基丙烷三丙烯酸酯 25~40份;

单官能度活性稀释单体 10~20份;

UV-LED光引发剂 3~5份;

流平剂 0.03~0.2份;

附着力促进剂 0~1份;

导电剂 0.01~0.5份;

静电稀释剂 3~5份;

所述醇酸树脂改性聚氨酯丙烯酸酯的羟值为50~100。

所述UV-LED固化真空镀膜底漆涂4号杯的粘度为10~30s,电阻率为5~50MΩ·cm。

2. 根据权利要求1所述可静电喷涂的UV-LED固化真空镀膜底漆,其特征在于,所述UV-LED光引发剂为2,2',4,4'-四(2-氯苯基)-5,5'-二(3,4-二甲氧基苯基)二咪唑、2,2',5-三(2-氯苯基)-4-(3,4-二甲氧基苯基)-4',5'-二苯基二咪唑、4,4'-双(二甲氨基)二苯甲酮中的至少一种或异丙基硫杂蒽酮和2,4,6-三甲基苯甲酰基乙氧基苯基氧化膦的复合引发剂。

3. 根据权利要求1所述的可静电喷涂的UV-LED固化真空镀膜底漆,其特征在于,所述醇酸树脂改性聚氨酯丙烯酸酯的用量为25~30份。

4. 根据权利要求1所述的可静电喷涂的UV-LED固化真空镀膜底漆,其特征在于,所述纯丙烯酸酯的用量为5~10份。

5. 根据权利要求1所述可静电喷涂的UV-LED固化真空镀膜底漆,其特征在于,所述静电稀释剂为二丙酮醇、低碳醇类、酮类中的一种或多种。

6. 根据权利要求1所述可静电喷涂的UV-LED固化真空镀膜底漆,其特征在于,所述单官能度活性稀释单体为甲基丙烯酸羟乙酯、甲基丙烯酸羟丙酯、甲基丙烯酸异冰片酯中的至少一种。

7. 根据权利要求1所述可静电喷涂的UV-LED固化真空镀膜底漆,其特征在于,所述流平剂为聚醚改性有机硅氧烷溶液、烷基改性有机硅氧烷溶液、丙烯酸酯共聚物溶液、硅酮乙二醇共聚体溶液中的一种或多种。

8. 根据权利要求1所述可静电喷涂的UV-LED固化真空镀膜底漆,其特征在于,所述附着力促进剂为磷酸酯聚酯聚合物、磷酸酯丙烯酸酯聚合物中的一种或两种。

9. 根据权利要求1所述可静电喷涂的UV-LED固化真空镀膜底漆,其特征在于,所述导电剂为季铵盐化合物溶液、有机胺盐化合物溶液中的一种或两种。

10. 如权利要求1至9任意一项权利要求所述可静电喷涂的UV-LED固化真空镀膜底漆的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

S1. 按配比将醇酸树脂改性聚氨酯丙烯酸酯、纯丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、单官能度活性稀释单体加入到搅拌釜内搅拌2~4小时,分散均匀;

S2. 加入UV-LED光引发剂、流平剂、附着力促进剂、导电剂、静电稀释剂,搅拌1~2小时,

得到可静电喷涂的UV-LED固化真空镀膜底漆。

## 一种可静电喷涂的UV-LED固化真空镀膜底漆及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于紫外光固化涂料技术领域,具体地,本发明涉及一种可静电喷涂的UV-LED固化真空镀膜底漆及其制备方法。

### 背景技术

[0002] 光固化涂料是近十年来发展迅猛的涂料品种,其具有高效、节能、经济、环保等特点。真空镀膜技术也是近十年发展起来的一项新技术,可在镀件表面镀上一层薄的金属层,赋予基材金属光泽。在真空镀膜的过程中,必须先基材表面涂上真空镀膜底漆,否则镀上的金属膜容易脱落,因此,镀膜质量的好坏很大程度取决于底漆的质量。光固化真空镀膜涂料可以赋予基材优异的金属光泽,提高制品品质,具有广泛的应用前景。目前已有少量技术可以做到静电喷涂紫外光固化真空镀膜涂料。然而,传统的紫外光固化真空镀膜涂料大都采用高压汞灯光源进行固化,其具有易损坏,能耗高,容易使工件热变形,且严重损伤操作者眼睛等缺陷。与高压汞灯光源相比,UV-LED固化光源具有巨大优势:①超长寿命,UV-LED固化光源使用时间可达20000h,是传统汞灯的十倍(2000h);②点亮时间短,UV-LED灯可瞬间开关,传统汞灯需预热15分钟;③能耗低,UV-LED灯耗电量仅为传统汞灯的10%;④照射光度高,无热辐射,提高生产效率;⑤不含汞,不产生臭氧,利于环保。然而,UV-LED固化的过程中表层涂层常常因为氧阻聚问题固化不完全,难以兼顾表层、深层均固化良好。也有部分技术公开了UV-LED固化真空镀膜底漆,但其无法做到静电喷涂,其主要采用空气喷涂等方法施工,涂料过喷现象严重,油漆消耗量大,涂料利用率低,制品边缘喷涂质量差,生产效率低,良品率低,静电喷涂可有效解决空气喷涂的问题和缺陷,利用率和效率提高一倍以上。因此需寻求一款同时适应静电喷涂和UV-LED固化的真空镀膜涂料。

### 发明内容

[0003] 本发明所要解决的技术问题是,提供一种可静电喷涂的UV-LED固化真空镀膜底漆,有效将UV-LED和静电喷涂的优势有机的结合起来,既保证了涂膜的优异性能,同时又改变了传统紫外光固化真空镀膜涂料采用空气喷涂的施工方式和高压汞灯固化的方式,大大提高了涂料的利用率、产品的质量和生产的效率,降低了生产成本。

[0004] 本发明的另一目的在于提供所述可静电喷涂的UV-LED固化真空镀膜底漆的制备方法。

[0005] 本发明的发明目的通过以下技术方案予以实现:

[0006] 一种可静电喷涂的UV-LED固化真空镀膜底漆,包括以下按重量份计算的组分:

[0007] 醇酸树脂改性聚氨酯丙烯酸酯15~35份;

[0008] 纯丙烯酸酯0~10份;

[0009] 三羟甲基丙烷三丙烯酸酯25~40份;

[0010] 单官能度活性稀释单体10~20份;

[0011] UV-LED光引发剂3~5份;

[0012] 流平剂0.03~0.2份；

[0013] 附着力促进剂0~1份；

[0014] 导电剂0.01~0.5份；

[0015] 静电稀释剂3~5份；

[0016] 所述UV-LED固化真空镀膜底漆涂4号杯的粘度为10~30s,电阻率为5~50MΩ·cm。所述醇酸树脂改性聚氨酯丙烯酸酯的羟值为50~100。

[0017] 本发明选用特定羟值的醇酸树脂改性聚氨酯丙烯酸酯与纯丙烯酸酯为主体树脂,其中醇酸树脂含有大量的羟基和羧基,对金属等底材附着力好,用醇酸树脂对聚氨酯丙烯酸酯改性,得到的醇酸树脂改性聚氨酯丙烯酸酯官能度高,固化快,交联密度大,硬度高;通过控制醇酸树脂改性聚氨酯丙烯酸酯的羟值,可以进一步控制好树脂对基材的附着力和上镀性;纯丙烯酸酯粘度低、柔韧性好,通过选定特定羟值的醇酸树脂改性聚氨酯丙烯酸酯和纯丙烯酸酯,不仅附着力优异,固化速度快,官能度高,同时具有较低的电阻率,能够满足静电喷涂对于电阻率的要求和UV-LED底层和深层均固化良好的要求,达到最佳的固化效果。

[0018] 优选地,所述UV-LED光引发剂为2,2',4,4'-四(2-氯苯基)-5,5'-二(3,4-二甲氧基苯基)二咪唑(TCTM)、2,2',5-三(2-氯苯基)-4-(3,4-二甲氧基苯基)-4',5'-二苯基二咪唑(TCDM)、4,4'-双(二甲氨基)二苯甲酮(MK)中的至少一种或异丙基硫杂蒽酮(ITX)和2,4,6-三甲基苯甲酰基乙氧基苯基氧化膦(TEPO)的复合引发剂。选用上述UV-LED光引发与树脂及UV-LED光源匹配效果较好。

[0019] 优选地,所述醇酸树脂改性聚氨酯丙烯酸酯的用量为25~30份。

[0020] 优选地,所述纯丙烯酸酯的用量为5~10份。

[0021] 优选地,所述静电稀释剂为二丙酮醇、低碳醇类、酮类中的一种或多种。

[0022] 优选地,所述单官能度活性稀释剂为甲基丙烯酸羟乙酯、甲基丙烯酸羟丙酯、甲基丙烯酸异冰片酯中的至少一种。

[0023] 优选地,所述流平剂为聚醚改性有机硅氧烷溶液、烷基改性有机硅氧烷溶液、丙烯酸酯共聚物溶液、硅酮乙二醇共聚体溶液中的一种或多种。

[0024] 优选地,所述附着力促进剂为磷酸酯聚酯聚合物、磷酸酯丙烯酸酯聚合物中的一种或两种。

[0025] 优选地,所述导电剂为季铵盐化合物溶液、有机胺盐化合物溶液中的一种或两种。

[0026] 所述可静电喷涂的UV-LED固化真空镀膜底漆的制备方法,包括以下步骤:

[0027] S1.按配比将醇酸树脂改性聚氨酯丙烯酸酯、纯丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、单官能度活性稀释单体加入到搅拌釜内搅拌2~4小时,分散均匀;

[0028] S2.加入UV-LED光引发剂、流平剂、附着力促进剂、导电剂、静电稀释剂,搅拌1~2小时,得到可静电喷涂的UV-LED固化真空镀膜底漆。

[0029] 与现有技术相比,本发明具有如下有益效果:本发明解决了光固化真空镀膜涂料不能同时满足静电喷涂和UV-LED固化的问题,提高了涂料的利用率、生产效率和产品质量,并降低了能耗和生产成本;本发明使用极少量的静电稀释剂就使涂料配方导电率满足了静电喷涂的要求,体系的VOC含量低,十分环保;所制备的底漆上镀性优,耐盐雾性、耐水煮性好,附着力强,硬度高、价格低廉,涂料利用率高、节能环保,具有广阔的市场前景。

## 具体实施方式

[0030] 下面结合具体实施例对本发明进行进一步说明,但实施例并不对本发明做任何形式的限定,但凡采用等同替换或等效变换的形式所获得的技术方案,均应包括在本发明权利要求要求的保护范围之内。除非另有说明,本发明实施例采用的原料试剂为常规市购的原料试剂。

[0031] 以下实施例所述的份数均为质量份。

[0032] 以下实施例所用的醇酸树脂改性聚氨酯丙烯酸酯为广东深展实业有限公司自制的羟值为50~100的醇酸树脂改性聚氨酯丙烯酸酯,其制备过程如下:

[0033] 将10~15份异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)和0.02份催化剂置于装有机械搅拌器、滴液漏斗和回流冷凝管的四口烧瓶中,升温至60℃缓慢加入20~30份季戊四醇三丙烯酸酯,滴加完毕后保温3小时,然而开始-NCO值,监测-NCO值达到5~15%时停止反应,得到端基含有-NCO的聚氨酯丙烯酸酯预聚体,然后加入20~40份羟值120~400的醇酸树脂,反应3h后开始监测羟值,当羟值在50~100时停止反应,得到50~100的醇酸树脂改性聚氨酯丙烯酸酯。

[0034] 实施例1~7

[0035] S1.按表1所示配比依次将醇酸树脂改性聚氨酯丙烯酸酯、纯丙烯酸酯、活性稀释剂加入到搅拌釜内搅拌2~4小时,分散均匀;

[0036] S2.加入UV-LED光引发剂、流平剂、附着力促进剂、导电剂、静电稀释剂,搅拌1~2小时,得到可静电喷涂的UV-LED固化真空镀膜底漆。

[0037] 实施例8

[0038] S1.按表1所示配比依次将醇酸树脂改性聚氨酯丙烯酸酯、活性稀释剂加入到搅拌釜内搅拌2~4小时,分散均匀;

[0039] S2.加入UV-LED光引发剂、流平剂、附着力促进剂、导电剂、静电稀释剂,搅拌1~2小时,得到可静电喷涂的UV-LED固化真空镀膜底漆。

[0040] 对比例1

[0041] 一种光固化真空镀膜底漆,其组成和配比与实施例1基本相同,区别在于,本对比例1用同等质量份数的聚氨酯丙烯酸酯替代权利要求1中的醇酸树脂改性聚氨酯丙烯酸酯。

[0042] 对比例2

[0043] 一种光固化真空镀膜底漆,其组成和配比与实施例1基本相同,区别在于,本对比例2用同等质量份数的羟值为120~150的醇酸树脂改性聚氨酯丙烯酸酯替代实施例1中的羟值为50~100的醇酸树脂改性聚氨酯丙烯酸酯。所述羟值为120~150的醇酸树脂改性聚氨酯丙烯酸酯制备过程如下:将10~15份异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)和0.02份催化剂置于装有机械搅拌器、滴液漏斗和回流冷凝管的四口烧瓶中,升温至60℃缓慢加入20~30份季戊四醇三丙烯酸酯,滴加完毕后保温3小时,然而开始-NCO值,监测-NCO值达到5~15%时停止反应,得到端基含有-NCO的聚氨酯丙烯酸酯预聚体,然后加入30~50份羟值120~400的醇酸树脂,反应2h后开始监测羟值,当羟值在120~150时停止反应,得到120~150的醇酸树脂改性聚氨酯丙烯酸酯。

[0044] 对比例3

[0045] 一种光固化真空镀膜底漆,其组成和配比与实施例1基本相同,区别在于,本对比

例3用同等质量份数的1-羟基环己基苯基甲酮替换实施例1中的UV-LED光引发剂MK。

[0046] 对比例4

[0047] 一种可静电喷涂的紫外光固化真空镀膜底漆,该底漆为广东深展实业有限公司生产的可静电喷涂的紫外光固化真空镀膜底漆,其配方及制备过程详见专利CN105670463B《一种可静电喷涂的紫外光固化真空镀膜金属漆》实施例4。

[0048] 表1实施例1~8配方

组分	原料名称或型号	配方(重量份)							
		实施 例 1	实施 例 2	实施 例 3	实施 例 4	实施 例 5	实施 例 6	实施 例 7	实施 例 8
UV-LED 固化真 空镀膜树脂	醇酸树脂改性聚氨 酯丙烯酸酯	30	30	30	25	25	25	15	35
	纯丙烯酸酯	5	5	5	10	10	10	8	—
活性稀释剂	甲基丙烯酸羟乙酯	10	10	10	10	20	20	—	15
	甲基丙烯酸羟丙酯	—	—	—	—	—	—	17	—
	三羟甲基丙烷三丙 烯酸酯	30	30	30	30	30	30	40	25
UV-LED 光引发 剂	MK	5	—	—	5	—	—	4	3
	TCTM	—	—	5	—	—	5	—	—
	ITX	—	2	—	—	2	—	—	—
	TEPO	—	3	—	—	3	—	—	—
流平剂	BYK306	—	—	0.1	—	0.05	0.2	—	0.05
	TEGO2100	0.03	0.05	—	0.1	—	—	0.1	—
附着力促进剂	PM-2	0.2	—	0.2	—	0.05	—	—	1
	CD9051	—	0.1	—	0.2	—	0.5	—	—
导电剂	BNK-ES81	0.05	—	0.05	—	0.01	—	0.05	—
	BYK-ES80	—	0.1	—	0.1	—	0.5	—	0.1
静电稀释剂	二丙酮醇	5	—	3	—	3	—	3	2
	异丙醇	—	5	—	3	1	5	2	2

[0051] 对实施例和对比例所制备的底漆进行综合性能检测,其检测方法及检测结果分别见表2、表3。

[0052] 表2实施例检测结果

[0053]

检测项目		检测方法	实施 例 1	实施 例 2	实施 例 3	实施 例 4	实施 例 5	实施 例 6	实施 例 7	实施 例 8
外观		目测	透明	透明	透明	透明	透明	透明	透明	透明
UV-LED 波长*(nm)		—	365	385	405	365	385	405	365	365
固化能量/( $\text{mJ}/\text{cm}^2$ )		UV 能量计	800	800	800	1200	1200	1200	800	800
附着 力/ 级	基材铁	GB/T 9286-98	0	0	0	0	0	0	0	0
	基材铝		0	0	0	0	0	0	0	0
	基材锌铝合 金		0	0	0	0	0	0	0	0
上镀性*		真空镀膜机电 镀	优	优	优	优	优	优	优	优
耐盐雾 (5%NaCl) /h		GB/T 10125-1997	$\geq 24$	$\geq 24$	$\geq 24$	$\geq 24$	$\geq 24$	$\geq 24$	$\geq 24$	$\geq 24$
耐水煮/h		GB-T1733-1993	1.5	2	2	1.5	2	2	1.5	2
硬度		GB/T 6739-2006	H	H	H	HB	HB	HB	HB	2H
涂料配方电阻率 $/\text{M}\Omega \cdot \text{cm}$		电阻率测试仪	28	27	27	30	29	29	35	24
涂料配方粘度/s		涂 4 杯	18	18	18	25	25	25	15	27

[0054] UV-LED波长\*:UV-LED固化机的紫外光波长。

[0055] 上镀性\*:外观平整、肥厚、光亮,且按百格法测试镀层不脱落为上镀性优,反之则为上镀性一般。

[0056] 表3对比例检测结果



检测项目		检测方法	对比例 1	对比例 2	对比例 3	对比例 4
外观		目测	透明	透明	透明	透明
UV-LED 波长* (nm)		—	365	365	365	365
固化能量/mJ/cm <sup>2</sup>		UV 能量计	800	800	800	800
[0057] 附着力/级	基材铁	GB/T 9286-98	2	0	5	4
	基材铝		2	0	5	4
	基材锌铝合金		2	0	5	4
上镀性*		真空镀膜机电镀	一般	优	一般	一般
耐盐雾 (5%NaCl) /h		GB/T 10125-1997	15	20	<1	<1
耐水煮/h		GB-T1733-1993	0.5	1	<0.1	<0.1
硬度		GB/T 6739-2006	H	B	5B	3B
涂料配方电阻率/MΩ·cm		电阻率测试仪	40	25	28	20
涂料配方粘度/s		涂 4 杯	21	20	18	20

[0058] UV-LED波长\*:UV-LED固化机的紫外光波长。

[0059] 上镀性\*:外观平整、肥厚、光亮,且按百格法测试镀层不脱落为上镀性优,反之则为上镀性一般。

[0060] 根据表2实施例的测试结果可知,本发明所述的可静电喷涂的UV-LED固化真空镀膜底漆能够采用波长为365nm、385nm和405nm的UV-LED进行固化,且涂膜具有上镀性优,耐盐雾性、耐水煮性好,硬度高、附着力强等优点。根据对比例1与实施例1的对比可知,聚氨酯丙烯酸酯经过醇酸树脂改性后,羟基和羧基等活性基团增多,极性增强,有效的降低了涂料的电阻率,同时附着力更好,固化速率更快。根据对比例2和实施例1的对比可知,醇酸改性聚氨酯丙烯酸酯树脂的羟值太大,底漆的电阻率会降低,对底漆的附着力和上镀性也没有影响,但是醇酸改性聚氨酯丙烯酸酯树脂的羟值变大是由于树脂合成过程中增加了醇酸树脂的用量,聚氨酯预聚体的用量相对而言是减少了,这直接导致树脂的官能度和固化基团的含量减少,使得底漆的固化效率和交联密度降低,硬度和耐水煮等性能变差。根据对比例3和实施例1的对比可知,常规光引发剂1-羟基环己基苯基甲酮的最大吸收峰是246nm、280nm和333nm,与UV LED光源不匹配,导致底漆固化严重不完全,漆膜的性能极差,因此底漆需要选择与UV LED光源波长匹配的光引发剂。根据对比例4和实施例1的对比可知,常规的紫外光固化真空镀膜涂料是不适用于UV LED固化,一方面是树脂的引发效率低,另一方面涂料中的引发剂与UV LED光源波长不匹配,导致漆膜固化不完全,性能较差。