



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101796151 B

(45) 授权公告日 2013. 08. 07

(21) 申请号 200880001260. 3

(74) 专利代理机构 北京市浩天知识产权代理事务所 11276

(22) 申请日 2008. 09. 03

代理人 刘云贵

(30) 优先权数据

PI20072081 2007. 11. 23 MY

(51) Int. Cl.

C09D 163/10 (2006. 01)

C09D 191/06 (2006. 01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

2009. 06. 02

审查员 杨伟超

(86) PCT申请的申请数据

PCT/MY2008/000094 2008. 09. 03

(87) PCT申请的公布数据

W02009/066976 EN 2009. 05. 28

(73) 专利权人 马来西亚博特拉大学

地址 马来西亚沙登

(72) 发明人 莫海德·巴斯亚鲁丁·阿布杜欧·拉曼

诺瑞尼·阿布杜欧·格汉尼

玛海兰·马斯瑞

阿布·巴卡·索尔莱

拉雅·诺·匝利哈·拉雅·阿布杜

欧·拉曼

权利要求书1页 说明书6页 附图3页

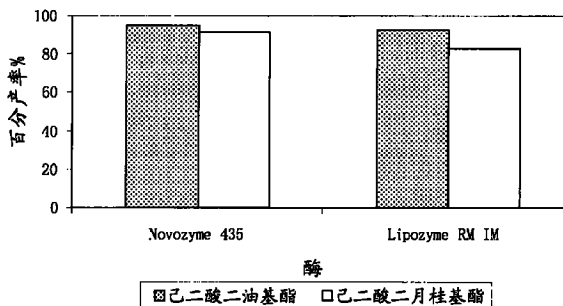
(54) 发明名称

涂料配方

(57) 摘要

本发明涉及一种作为防护剂的用作木材涂料的无溶剂涂料和处理剂。该木材涂料用于提供短时间紫外线 (UV) 辐射固化,此外,该涂料涉及一种防蚀配方以及一种用于形成带涂层面板的方法。本发明还提供了低挥发性和高抗划伤性的木材表面涂料。

己二酸二油基酯和己二酸二月桂基酯的酯化反应



1. 一种用于保护木材不受生物材料破坏的涂料配方,该配方包含:
 - a) 8% -12%的蜡酯;
 - b) 60% -80%的环氧丙烯酸酯;
 - c) 8% -9%的固化剂;
 - d) 2% -3%的光引发剂;和
 - e) 4% -5%的表面活性剂;其中各组分含量之和为 100%,所述蜡酯为己二酸酯或棕榈蜡酯。
2. 根据权利要求 1 所述的用于保护木材的涂料配方,其中该配方进一步包含:涂料配方抗紫外线剂、涂料配方抗老化剂、着色剂、装饰剂、促涂料或涂料配方支持物粘附剂、疏水相互作用试剂和水。
3. 根据权利要求 1 或 2 所述的配方在制造用于保护木材不受生物材料破坏的涂料中的应用。
4. 根据权利要求 2 所述的配方在制造用于保护木材不受生物材料破坏的涂料中的应用。
5. 一种制备用于保护木材不受生物材料破坏的涂料配方的方法,该配方包含 8% -12%的蜡酯,60% -80%的环氧丙烯酸酯,8% -9%的固化剂,2% -3%的光引发剂,和 4% -5%的表面活性剂该方法包括步骤:
 - (a) 将蜡酯与环氧丙烯酸酯混合以形成混合物;
 - (b) 添加表面活性剂到步骤 (a) 的混合物中;
 - (c) 添加固化剂到步骤 (b) 的混合物中;
 - (d) 搅拌步骤 (c) 的混合物至少 30 分钟以获得均匀混合物;和
 - (e) 将步骤 (d) 的均匀混合物与光引发剂混合,其中各组分含量之和为 100%,所述蜡酯为己二酸酯或棕榈蜡酯。
6. 根据权利要求 5 所述的方法,其中该配方进一步包含:涂料配方抗紫外线剂、涂料配方抗老化剂、着色剂、装饰剂、促涂料或涂料配方支持物粘附剂、疏水相互作用试剂和水。
7. 根据权利要求 6 所述的方法,其中己二酸酯包括己二酸二油基酯或己二酸二月桂基酯。
8. 根据权利要求 7 所述的方法,其中己二酸酯通过酶促合成方法制备。
9. 根据权利要求 6 所述的方法,其中棕榈蜡酯包括棕榈油酯、棕榈仁酯、棕榈油精酯。

涂料配方

技术领域

[0001] 本发明涉及用于保护木材不受生物材料破坏的涂料和处理配方。本发明还涉及一种制备涂料和处理配方的方法。

背景技术

[0002] 众所周知,市场上存在多种用于木材支架 (woody support) 外涂的涂料。特别是近年来,为了减少挥发性有机物质散发到环境中,已开发了一系列水基产品。这批用在木材上的水基涂料由外涂透明涂料组成。

[0003] 众所周知,由于大气因素例如太阳辐射,特别是太阳辐射中的紫外线;热;环境温度;液体湿气(雨水)或气体湿气(大气湿气),因此木材支架和涂料发生降解现象。此外,暴露于阳光的木材支架也发生降解过程。实际上,由于木质素降解导致暴露的表面呈现灰色,结果造成更高的木材多孔性、结构稳固性损失以及更多的环境湿气吸收。这种降解包含尺寸变化现象的增加,其可作为表面裂纹而被观察到。裂纹或裂缝使得更易吸水,最终产生茶褐色并逐渐降解木材内部结构。

[0004] 相对湿度增加利于形成霉菌或真菌菌落。木材支架和涂料(比如透明涂料)降解涉及涂覆制品外观腐烂。一旦涂层的防护作用不复存在,木材支架的降解速度就變得更快。该降解的实际结果是涂覆制品的外观让人不悦。

[0005] 此外,由于随后木材表面爆裂,因此木材出现结构上的分解。接着由于真菌和霉菌,木材腐朽,从而导致用于建造(例如外窗)的材料损失尺寸稳定性。

[0006] 对于出众的木材抛光工人而言,辐射固化是一种具吸引力的选择。该技术不但确保符合挥发性有机物(VOCs)和有害空气污染物(HAPS)环境政策,其还是用于产生优质涂层的最具成本效益的方法之一,会留给消费者以持久印象。利用各种保护性和装饰性涂层例如油漆、透明着色剂和形成透明清漆的渗透性涂层或涂膜,可保护木制材料不受有害因素例如可见光、紫外线、氧气、热、湿气和水、生物侵蚀以及空气污染物影响。使木材的自然特性(颜色和纹理)依然可见的透明方法很具吸引力,并且对其需求与日俱增。

[0007] 木材作为天然原材料广泛地用于建筑、家具工业以及镶木细工的最终应用。其物理性质及其暖人外观,使之在许多领域中有别于具竞争力的材料如混凝土、金属和塑料。涂料(油漆、清漆和生漆)是大多数基于木基材料的产品的基本部分。消费者和产业工人对更多对环境友好的涂料的渴望急速增长。对于木质表面,配方中常规使用的丙烯酸酯仅产生低抗划伤性。

[0008] 此外,丙烯酸酯被认为是一种眼睛和皮肤的强刺激剂。因此,产业上仍旧在寻找提供具有更好性能但在工作场所对环境友好的涂料组分的方法。

[0009] 目前,仅包含丙烯酸酯低聚物和单体的辐射涂料配方得到研究(Kumar等,2006; Bajpai等,2002)。但是,丙烯酸酯危险且有毒。因此,由于绿色工艺生产的需要,从己二酸酯研究新的辐射涂料配方的需求是非常重要的。

[0010] 本发明的目的是提供一种涂料配方,其中涂料包括具有最低污染性的作为用于木

材表面的涂料成分的蜡酯。本发明还提供了一种用于该新技术的综合处理方法,其被设计成能确保正确选择应用组分和涂层体系、以达到更高生产量、更短循环时间以及最高 UV 效率。用于木材表面上涂料的配方优选无溶剂配方,且由蜡酯(己二酸酯和棕榈蜡酯)、环氧丙烯酸酯、表面活性剂、固化剂和光引发剂组成。一般而言,对于木材涂料,蜡酯是具吸引力的原材料,因为它们更安全、更健康且容易使用。在工业木材涂料中测试了蜡酯,其可产生并改善表面抗水性、减少油脂污染、使木材的自然特性得以醒目、耐用且耐磨。

[0011] 由于己二酸酯的相对低成本以及优良的均衡性能,因此得到广泛使用。简单己二酸二烷基酯是通过让己二酸或其二甲酯与一元醇反应制得的(Gryglewicz,2001)。用于制备脂肪酸酯的合适的脂肪酸是棕榈油、棕榈仁油、棕榈油精和棕榈硬脂。使用蜡酯具吸引力,因为它们是具有良好生物可降解性的无危险化合物。大多数今日之工业化酶促方法具有诸多正面特点,例如高生产率且不会产生不合需要的副产物。由于具有最少污染且使用可再生资源,人们对于开发蜡状物以用作木材表面涂料成分兴趣浓厚。从植物材料中常规萃取蜡酯以及通过发酵直接生物合成蜡酯是有机酯合成的两种方法。

[0012] 然而,这些方法处理成本高,所需酯产率低,因此,需要开发更好的方法并满足环境友好工艺的需要。化学合成必然伴随着诸如差的反应选择性以及极端反应条件导致不合需要的副反应、低产率、污染和高制造成本的问题。作为替代方案,使用脂肪酶催化这些合成反应最近已变成更有希望的方法(Rejassa,等,2003)。脂肪酶催化的反应由于温和的反应条件、高催化效率以及用于产生更纯产物的天然催化剂固有的选择性,因此优于常规化学方法。近年来,酶促催化反应已被广泛了解并能在适度的温度和大气压力下产生高纯产物(Abdul Rahman 等,2003)。

发明内容

[0013] 因此,本发明的目的涉及一种用于保护木材不受生物材料破坏的涂料配方。该配方包含 a) 蜡酯和 / 或, b) 环氧丙烯酸酯和 / 或, c) 表面活性剂和 / 或, d) 固化剂和 / 或, e) 光引发剂。该配方包含 (i) 60% -85% 的环氧丙烯酸酯, (ii) 7% -12% 的蜡酯, (iii) 8% -9% 的固化剂, (iv) 4% -5% 的表面活性剂和 (v) 2% -3% 的光引发剂。进一步地,在本发明中蜡酯包括己二酸酯或棕榈蜡酯。此外,用于保护木材的涂料配方进一步包含 a) 涂料配方抗紫外线剂, (b) 涂料配方抗老化剂, (c) 着色剂, (d) 装饰剂, (e) 促涂料或涂料配方支持物粘附剂, (f) 疏水相互作用试剂;和 (v) 水。

[0014] 此外,本发明进一步涉及一种制备涂料配方的方法,其中该方法描述如下:(a) 将蜡酯与环氧丙烯酸酯混合以形成混合物, (b) 添加表面活性剂[优选 Brij、Span 和 Tween]到步骤 (a) 的混合物中, (c) 添加固化剂到步骤 (a) 的混合物中, (d) 搅拌步骤 (c) 的混合物至少 30 分钟以获得均匀混合物, (f) 将步骤 (d) 的均匀混合物与光引发剂混合, (g) 由步骤 (a)-(f) 获得涂料或处理配方。用于本发明的己二酸酯包括己二酸二油基酯或己二酸二月桂基酯,以及棕榈蜡酯包括棕榈油酯、棕榈仁酯、棕榈油精酯。此外,蜡酯是通过酶促合成方法制备。

[0015] 因此,本发明还提供了所述配方在制造涂料中的应用,其中涂料包括下列特性 (a) 高凝胶含量, (b) 高抗划伤性和 (c) 高摆测硬度。本发明是一种涉及包含己二酸酯的无溶剂木材涂料配方的新产品,其能在紫外线(UV)辐射固化下于短时间内固化。更具体而言,

本发明涉及低挥发性和高抗划伤性木材表面涂料。之前的发明通常使用挥发且导致空气污染的木材溶剂涂料组分。此外,常规木材涂料配方表现低抗划伤性并对木材表面起良好保护作用。本发明适合于生产具有硬外涂层或硬封层的木材涂覆基底。该木材涂料配方提供了可展示木材美观性及其暖人外观的透明涂层,使之在许多地方有别于其他具竞争力的材料如混凝土、金属和塑料。

附图说明

- [0016] 图 1 显示了通过酯化反应生产的蜡酯的百分产率。
- [0017] 图 2 显示了辐射剂量对通过紫外线固化的涂层硬度的影响。
- [0018] 图 3 显示了辐射前后涂料组分的傅里叶变换红外 (FT-IR) 光谱。
- [0019] 图 4 显示了辐射剂量对通过紫外线固化的涂料凝胶含量的影响。
- [0020] 图 5 显示了通过划痕仪使用 5 倍放大率所产生的玻璃瓦板表面上清晰可见的环线。
- [0021] 图 6 显示了通过划痕仪使用 10 倍放大率所产生的玻璃瓦板表面上“鱼骨形”。

具体实施方式

[0022] 本发明现将通过引用下列附图和实施例得以更详细地描述。以下实施例仅提供作为解释用途,而不意在限制本发明。

[0023] 在本发明中,发明人确定了用于制造木材或木材表面涂料的处理配方或涂料配方。该配方提高了抗划伤性和摆测硬度。

[0024] 本发明的配方可用于习惯上定义为清漆、生漆和油漆的产品被通常使用的应用中。在本发明中,处理配方或涂料优选在光引发剂存在下固化木材表面,以启动交联聚合反应。本发明的配方快速固化并形成具有包括优良的抗划伤性和高光泽度的改良的物理性质的膜层。

[0025] 如所提及的,本发明的配方主要由诸如蜡酯(己二酸酯和棕榈蜡酯)、环氧丙烯酸酯、表面活性剂、固化剂和光引发剂等原料组成。所使用的原料在混合原料时协同反应形成涂料。配方中的第一组分包括来源于己二酸或棕榈的蜡酯,其通过己二酸或脂肪酸与脂肪醇的酶促酯化反应而制得。在最佳条件下进行己二酸与脂肪醇的反应,所述最佳条件为 50°C 和 150rpm 摇床转速、温育 30 分钟并通过脂肪酶 Novozyme 435 进行催化。其间,在根据美国专利 192452 的批式反应器规模中进行脂肪酸和脂肪醇的酯化。

[0026] 此外,通过紫外线辐射技术固化所获得的配方。该技术基于通过入射的紫外线辐射诱发多官能团体系聚合作用以获得三维网络。该反应使得液相体系得以在室温下转变成具有橡胶状或玻璃状特性的非粘性固体基质。除紫外线辐射技术之外,还通过不同的技术——EB 固化技术固化配方。该技术主要用于丙烯酸酯配方。在光引发下,丙烯酸酯的电子引发的聚合反应通过自由基进行。在电子辐射液体丙烯酸酯后,产生自由基,其引发聚合并形成交联反应活性部位。需要 10-50kGy 的典型辐射剂量来将液体丙烯酸酯转变为稠密的聚合物网络。图 1 所示为己二酸酯(己二酸二油基酯和己二酸二月桂基酯)的选择酯化反应的百分产率。使用 Novozyme 435 作为生物催化剂,油醇和己二酸的酯化产生了 95.0091% 的己二酸二油基酯,而月桂醇和己二酸的酯化反应则产生 91.5824% 的己二酸二

月桂基酯。己二酸和不同醇使用最佳条件的酯化产生更高的百分产率（大于 90%）。根据结果，我们知道在蜡酯合成中固定化酶 Novozyme 435 是最好的酶，胜于使用 Lipozyme RM 1M。本发明在用于木材涂覆的配方中使用了蜡酯。

[0027] 使用另外添加表面活性剂的 10 : 90 比例的蜡酯：环氧丙烯酸酯混合物进行实验。所使用的表面活性剂是 Brij(30 和 93)、Span(20 和 40) 以及 Tween(20、40、60、80 和 85) 系列表面活性剂。优选的表面活性剂是 Brij 30, 其可产生均匀混合物。使用搅拌器 Ika Werke RW16 将添加有 Brij 30 的环氧丙烯酸酯和己二酸酯混合 30 分钟。表 1 所示为审慎挑选的配方原料。因此，本发明的性能会进一步得以提高。使用刮条涂布机将涂料组分配方施加于具有特定厚度 (150 μm) 的玻璃瓦板上。稍后，通过 IST 1-UV 干燥机辐射带涂层的玻璃瓦板。每道次 (passes) 产生 0.95J/cm² 能量。由于要进行凝胶含量、摆测硬度和抗划伤性的进一步测试，因此使用玻璃瓦板代替木材。摆测硬度测试用于测量涂层硬度。相对于标准玻璃板的硬度，比较带涂层样品的硬度。

[0028] 图 2 是一幅显示聚合的硬度百分数的曲线图。在紫外线下的每一道次都给涂层带来化学和物理变化。根据辐射类型，每道次都增加它们的摆测硬度值以及随后的凝胶含量。这些值会达到最大值直至降解发生。进行该实验是为了发现固化配方的最佳剂量。根据结果，与配方 2 相比，配方 1 具有更高的硬度。

[0029] 图 3 是一幅典型的辐射前后涂料组分傅里叶变换红外 (FT-IR) 光谱图。对涂层进行该分析以证实影响硬度的聚合或降解的发生。光谱在 1634cm⁻¹ 处缺失证实了完成聚合。

[0030] 索氏抽提器用于除去涂层内未反应的原料，留下固化的聚合膜。剩余物为涂层的凝胶物质。凝胶含量越高就意味着发生更多的交联。使用索氏抽提器在丙酮中对已知重量的固化涂层萃取 10 小时。

[0031] 真空干燥萃取后的涂层并称重以评估凝胶组成。凝胶含量评估是任何涂层的一个重要的特性，因为需要直接测量交联度，其将会决定最终的涂层特性。交联的物质不会为溶剂萃取所除去。多道次紫外线会产生更多的交联，从而得到更高的凝胶含量。

[0032] 图 4 是一幅显示涂料配方凝胶含量百分数的曲线图。根据结果，对于所有道次数的凝胶含量百分数均大于 90%。因此，FT-IR 分析用于支持该固化评估。尽管如此，仍然选择 6 道次作为最佳的道次，因为其产生了最高的凝胶含量百分数。道次数影响紫外线强度，因而高强度会增加过度固化并因此降解所固化的涂层的危险 (Mahmood 等, 2001)。通过埃氏划痕仪 (Erichsen ScratchTester) 测量涂层的抗划伤性以确定涂层将被穿透的最大负载。涂层在玻璃瓦板上进行固化。90° 顶锥角的金刚石用作针尖。负载将在 0.5N-10N 之间变化。针尖将被用于接触玻璃瓦板上固化涂层的表面。

[0033] 图 5 和 6 是划痕仪所产生的环线的图像。必须增加负载，划痕才会产生清晰的环线 (图 5)。产生不连续线条 (图 6) 的最后的负载是最大负载的极限。划痕也被称为“鱼骨形”。因此，在“鱼骨形”图案出现之前的负载被记录为抗划伤性最大值。Olympus BH2-UMA 显微镜用于分析划痕仪在涂层上所产生的划痕。使用显微镜，我们将能检测到涂层上“鱼骨形”的形成。在所需用以实现其保护作用的机械性质之中，涂层的抗划伤性是最重要的之一。刮擦对固化表面所造成的损伤可以是导致涂层光滑外观改变的普通损伤，也可以是导致涂层变形并最终诱发裂纹的严重损伤 (Kumar 等, 2006)。

[0034] 表 2 表示了涂料组分的抗划伤性。与配方 2 相比，配方 1 产生了更高的抗划伤性。

在8道次下,配方1的最大负载为4.5N。之前,Salleh及其同事(2002)通过辐射涂层,在硬质材料的开发中研究了聚合的复合材料的抗划伤性。可是,所能对抗的最大负荷仅达3.0N,与本发明相比较低。

[0035] 表1:用于涂料配方的优选的原料

[0036]

原料	百分数(%)	
	配方1	配方2
环氧丙烯酸酯 (EB 600)	76.3	76.3
己二酸二油基酯	8.5	-
己二酸二月桂基酯	-	8.5
PETIA	8.5	8.5
Brij 30	4.2	4.2
Darocur 1173	2.5	2.5

[0037] 表2:具有150 μ m膜厚度的表面涂层的抗划伤性

[0038]

道次数	金刚石针尖, 90°	
	配方1	配方2
4x	3.5N	2.5N
6x	4.0N	3.0N
8x	4.5N	3.0N
10x	4.5N	3.0N
12x	4.5N	3.5N
14x	4.0N	3.5N

[0039] 实施例1

[0040] 在实验室规模上进行涂料配方。使用 Ika Werke RW16 混合搅拌环氧丙烯酸酯 (45.0g)、己二酸二油基酯 (5.0g)、表面活性剂 (5.0g) 和固化剂 (6.111g) 30 分钟以得到均匀混合物。之后,将该配方与光引发剂 (1.5g) 混合。使用刮条涂布机将完整的配方施加到玻璃瓦板上,厚度 150 μ m。稍后,使用 IST 1-UV 干燥机辐射带涂层的玻璃瓦板。每道次产生 0.95J/cm² 能量。

[0041] 使用 FT-IR 分析辐射前后产物。辐射后光谱在 1634cm⁻¹ 处缺失证实了完成聚合。使用 Byk 摆测硬度测试仪和埃氏划痕仪分析带涂层玻璃的物理性质——硬度和抗划伤性。稍后,除去涂层并进行索克利特萃取以测定凝胶含量。凝胶含量显示大于 90% 聚合,而摆测硬度测出 55.25% 的硬度。

[0042] 对于确定辐射道次的影响,这些分析都很重要。在划痕试验中蜡酯配方可抵抗的最高重量负载为 4.5N。

[0043] 定义

[0044] 配方是设计产品方案的过程,其决定了应当依次添加的基质的量,以及应当采纳以制备最终产品的处理步骤。用于本发明的下一组分是作为乳化剂以得到均匀混合物的表面活性剂。

[0045] 表面活性剂是降低液体表面张力、使之更容易铺展并且降低两种液体之间界面张力的湿润剂。其通常是两亲的有机化合物,即它们同时包含疏水基和亲水基。

己二酸二油基酯和己二酸二月桂基酯的酯化反应

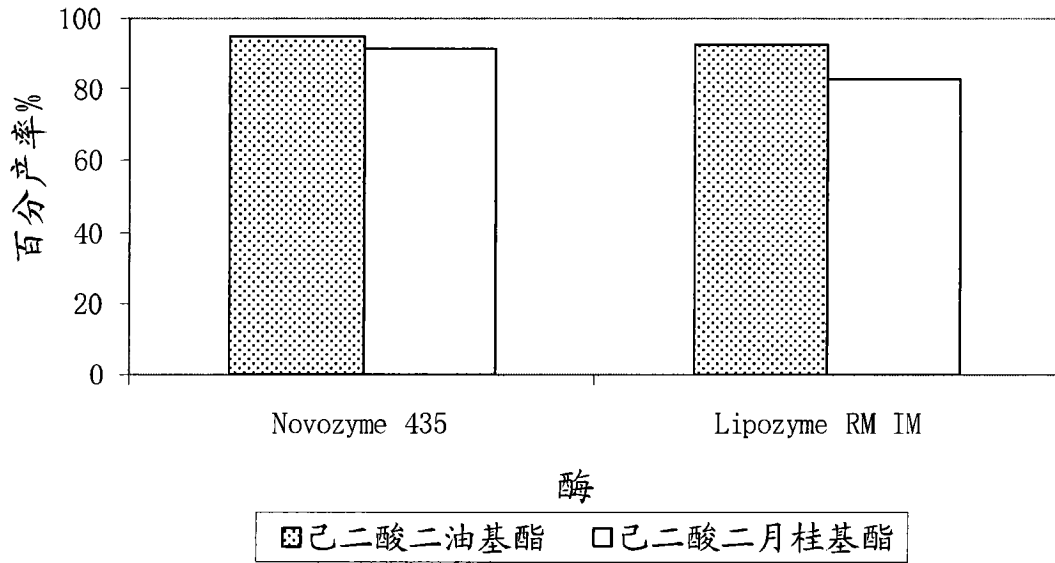


图 1

辐射对摆测硬度的影响

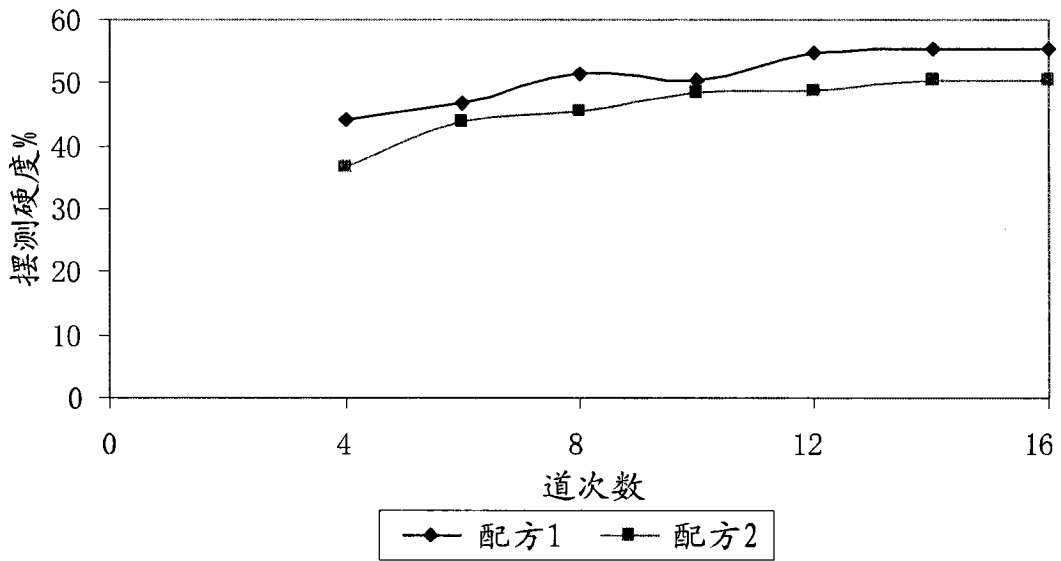


图 2

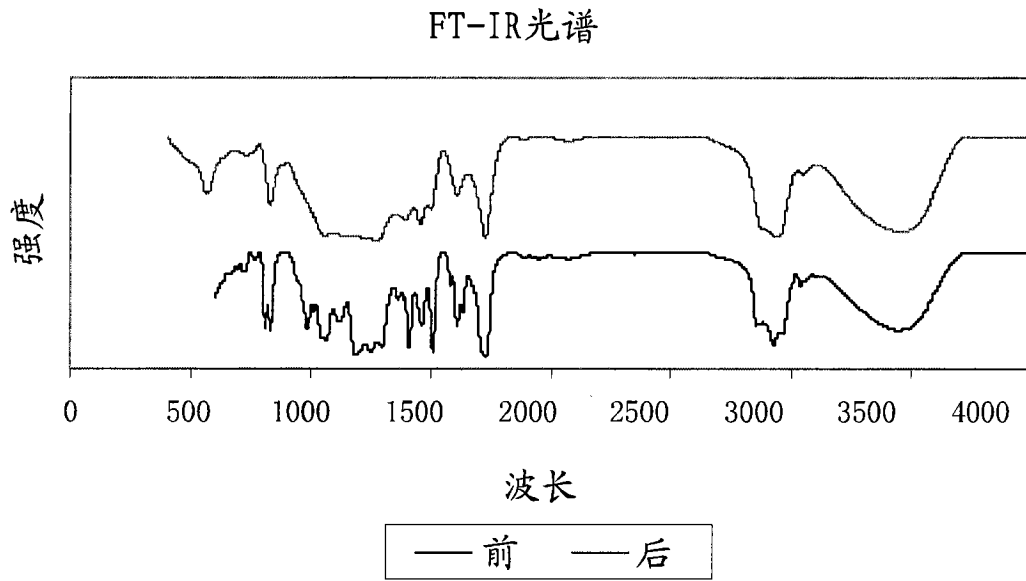


图 3

辐射剂量对通过紫外线固化的涂料凝胶含量的影响

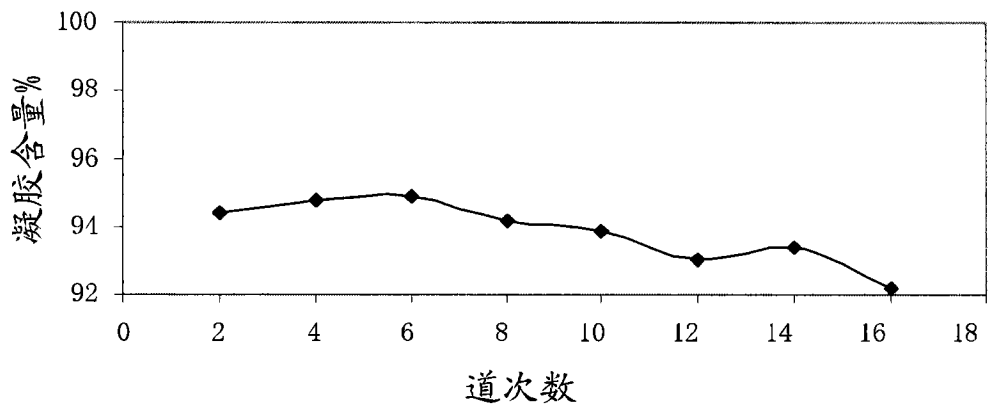


图 4

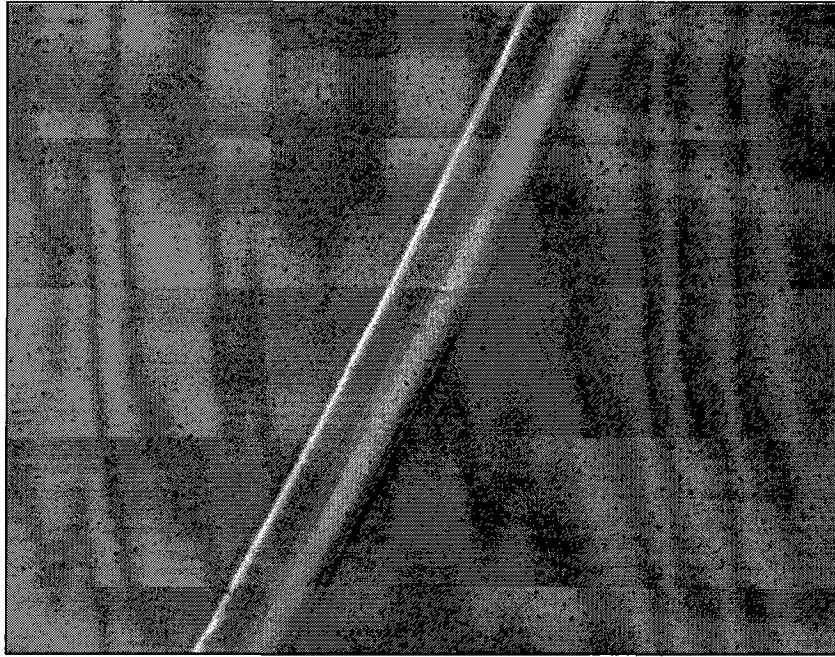


图 5

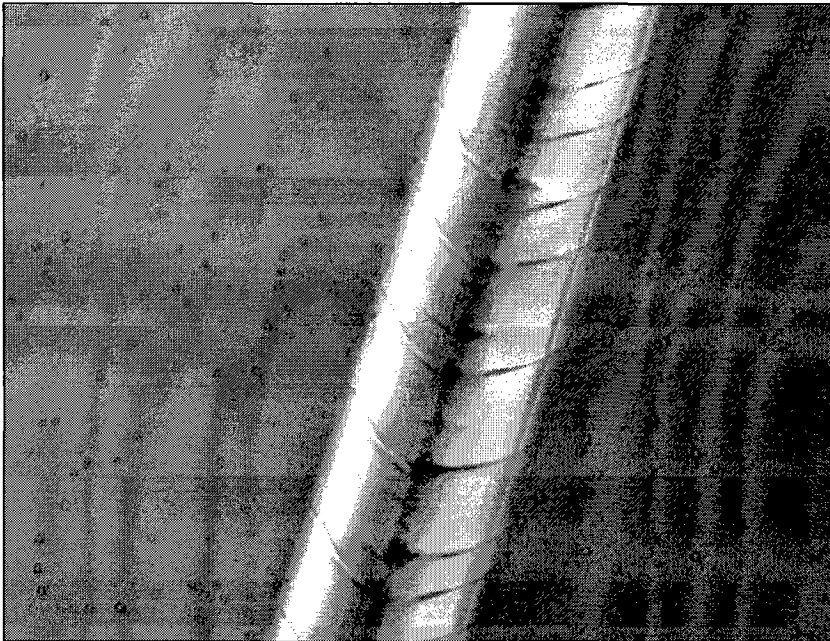


图 6