



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104178017 A

(43) 申请公布日 2014. 12. 03

---

(21) 申请号 201410420748. 7

(22) 申请日 2014. 08. 25

(71) 申请人 江苏海田技术有限公司

地址 212400 江苏省镇江市句容市黄梅工业  
园区海田路 8 号

(72) 发明人 刘丽 白永平 李宵 常红言

(74) 专利代理机构 南京汇盛专利商标事务所

(普通合伙) 32238

代理人 陈扬

(51) Int. Cl.

C09D 175/14 (2006. 01)

C09D 7/12 (2006. 01)

---

权利要求书1页 说明书5页

(54) 发明名称

一种用于马口铁的光热双重固化白可丁及其  
涂装方法

(57) 摘要

本发明公开了一种用于马口铁的光热双重固  
化白可丁及其涂装方法，白可丁按如下重量分  
数组成：聚氨酯丙烯酸酯树脂：20～30份；环氧丙  
烯酸酯树脂：5～8份；金红石型钛白粉：30～50  
份；活性单体：15～25份；光引发剂：3～6份；热  
引发剂：2～4份；颜料润湿剂：2～5份；附着力  
促进剂：0.5～1.5份；基材润湿剂：0.5～1份；  
流平剂：0.3～0.5份；消泡剂：0.3～0.5份；该  
方法利用光-热双重固化得到白可丁，涂料固化  
完全、固化效率高、节能环保、漆膜脆性好、耐冲击  
力好、附着力强、耐高温水煮，使产品在使用时更  
加可靠便捷，具有更好地生产应用前景。

1. 一种用于马口铁的光热双重固化白可丁,其特征在于:该白可丁按如下重量分数组成:

聚氨酯丙烯酸酯树脂:20~30份;环氧丙烯酸酯树脂:5~8份;金红石型钛白粉:30~50份;活性单体:15~25份;光引发剂:3~6份;热引发剂:2~4份;颜料润湿剂:2~5份;附着力促进剂:0.5~1.5份;基材润湿剂:0.5~1份;流平剂:0.3~0.5份;消泡剂:0.3~0.5份;

其中,活性单体的比例为:单官能活性单体与双官能活性单体的比例 HEMA:DPGDA 比例为 1:2,附着力促进剂为硅烷偶联剂,光引发剂的组成为:TP0:184:819=1:2:1,热引发剂为酰类过氧化物引发剂,基材润湿剂为聚醚硅氧烷类润湿剂,颜料润湿剂为含酸性基团的共聚物,流平剂为有机硅流平剂,消泡剂采用丙烯酸消泡剂。

2. 一种权利要求 1 所述用于马口铁的光热双重固化白可丁的涂装方法,其特征在于:该方法利用光-热双重固化得到白可丁,在光固化阶段,使白可丁漆膜在极短时间迅速由液态转变为固态,并形成表干,使漆膜具有可供印刷的物理强度;接下来的热固化阶段,激发潜伏在漆膜体系中的热引发剂,引发在初步光固化中未反应的树脂与单体,使漆膜完全固化形成完整的交联体系。

3. 根据权利要求 2 所述的用于马口铁的光热双重固化白可丁的涂装方法,其特征在于:光-热双重固化的具体途径如下:

- 1) 将聚氨酯丙烯酸树脂、钛白粉、颜料润湿剂混合后经三辊机研磨成为色浆;
- 2) 将色浆、环氧丙烯酸酯树脂、单体、光引发剂、热引发剂、附着力促进剂、基材润湿剂、流平剂、消泡剂混合并高速分散;
- 3) 将所得白可丁涂布于马口铁表面,通过紫外固化机初步固化;罩光后,将马口铁与涂层置于烘箱中高温烘烤进行深层热固化。

4. 根据权利要求 3 所述的用于马口铁的光热双重固化白可丁的涂装方法,其特征在于:选用与聚氨酯丙烯酸酯树脂体系配合较好的硅烷偶联剂作为附着力促进剂;选用酚醛环氧丙烯酸酯树脂作为促进附着力的辅助用树脂配合使用。

5. 根据权利要求 3 所述的用于马口铁的光热双重固化白可丁的涂装方法,其特征在于:步骤 3) 中,将马口铁片材置于高温烘箱中 180°C 高温烘烤 15 分钟,除去马口铁表面的油膜以便白可丁的流平与接触;随后将白可丁均匀涂布在处理过的马口铁表面,膜厚控制在 10 μm, 流平后经紫外光固化机固化,再对初步固化后的表面涂布一层烤漆光油,将涂布有涂层的马口铁再次放置于高温烘箱中 100°C 烘烤 5 分钟,固化烤漆的同时,激发白可丁中的热引发剂引发漆膜的第二次深度固化,得到产品。

## 一种用于马口铁的光热双重固化白可丁及其涂装方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于涂料领域，涉及一种紫外光与热双重固化的用于马口铁的白色涂料，具体地说是一种用于马口铁的光热双重固化白可丁及其涂装方法。

### 背景技术

[0002] 马口铁是一种现代常用的包装用材料，主要用于食品包装铁盒、罐的生产，因为马口铁将钢的强度和成型性与锡的耐蚀性、锡焊性和美观的外表结合于一种材料之中，具有耐腐蚀、无毒、强度高、延展性好的特性。马口铁在作为包装材料使用前，一般先要对其进行印刷以满足具体使用需求，作为印刷前的必要准备，需对马口铁涂布一层白色涂料，以便后续印刷，这种涂料即被称为白可丁。

[0003] 传统的白可丁的固化方式主要有两种：热固化与紫外光固化。热固化作为最传统、目前使用最广泛的固化手段，具有固化程度高、固化层次深、实施条件简单等优点，但其在生产过程中也存在固化时间长、溶剂挥发严重、工作环境差、能耗高、环保指标不合格等缺点。而紫外光固化作为新兴的一种涂料固化方式，具有固化速度极快、工作环境好、操作便捷、能耗低、环保无溶剂挥发等优点，已在地板、家具、墙面涂料行业有一定应用，但紫外光固化涂料同样具有其局限性：固化程度低、色漆涂层固化困难、固化后漆膜物理强度较差等。

[0004] 对于马口铁用白可丁领域，国内目前在生产过程中应用的绝大多数均为传统的热固化涂料体系，少量的紫外光固化白可丁也因其存在一些不可避免的问题而对其大规模应用存在限制。热固化白可丁存在能耗高和工作环境差、固化效率低的缺点，但涂层性能良好；紫外光固化白可丁在能耗、环保与效率上不存在问题，但其涂层耐水煮、抗冲击、附着力一般较差，很难在一些具体领域得到好的应用。

### 发明内容

[0005] 为了克服现有技术存在的问题，本发明的目的是提供一种用于马口铁的光热双重固化白可丁及其涂装方法，本发明通过固化方式的调整与创新，配合以特殊的涂料体系来得到一种新型的可应用于马口铁的光-热双重固化白可丁，有效的解决了现存的涂料固化不完全、固化效率低、节能环保性能差、漆膜脆性强、耐冲击力差、附着力差、耐高温水煮性能差等问题，使产品在使用时更加可靠便捷，具有更好地生产应用前景。

[0006] 一种用于马口铁的光热双重固化白可丁，其特征在于：该白可丁按如下重量分数组成：

聚氨酯丙烯酸酯树脂：20～30份；环氧丙烯酸酯树脂：5～8份；金红石型钛白粉：30～50份；活性单体：15～25份；光引发剂：3～6份；热引发剂：2～4份；颜料润湿剂：2～5份；附着力促进剂：0.5～1.5份；基材润湿剂：0.5～1份；流平剂：0.3～0.5份；消泡剂：0.3～0.5份；

其中，活性单体的比例为：单官能活性单体与双官能活性单体的比例 HEMA:DPGDA 比例

为 1:2, 附着力促进剂为硅烷偶联剂, 光引发剂的组成为 :TPO:184:819=1:2:1, 热引发剂为酰类过氧化物引发剂, 基材润湿剂为聚醚硅氧烷类润湿剂, 颜料润湿剂为含酸性基团的共聚物, 流平剂为有机硅流平剂, 消泡剂采用丙烯酸消泡剂。

[0007] 一种用于马口铁的光热双重固化白可丁的涂装方法, 其特征在于: 该方法利用光 - 热双重固化得到白可丁, 在光固化阶段, 使白可丁漆膜在极短时间迅速由液态转变为固态, 并形成表干, 使漆膜具有可供印刷的物理强度; 接下来的热固化阶段, 激发潜伏在漆膜体系中的热引发剂, 引发在初步光固化中未反应的树脂与单体, 使漆膜完全固化形成完整的交联体系。

[0008] 光—热双重固化的具体途径如下:

- 1) 将聚氨酯丙烯酸树脂、钛白粉、颜料润湿剂混合后经三辊机研磨成为色浆;
- 2) 将色浆、环氧丙烯酸酯树脂、单体、光引发剂、热引发剂、附着力促进剂、基材润湿剂、流平剂、消泡剂混合并高速分散;
- 3) 将所得白可丁涂布于马口铁表面, 通过紫外固化机初步固化; 罩光后, 将马口铁与涂层置于烘箱中高温烘烤进行深层热固化。

[0009] 本发明步骤 3) 中, 将马口铁片材置于高温烘箱中 180℃ 高温烘烤 15 分钟, 除去马口铁表面的油膜以便白可丁的流平与接触; 随后将白可丁均匀涂布在处理过的马口铁表面, 膜厚控制在 10 μm, 流平后经紫外光固化机固化, 再对初步固化后的表面涂布一层烤漆光油, 将涂布有涂层的马口铁再次放置于高温烘箱中 100℃ 烘烤 5 分钟, 固化烤漆的同时, 激发白可丁中的热引发剂引发漆膜的第二次深度固化, 得到产品。

[0010] 本发明在选用齐聚物树脂时, 选用柔性最佳的聚氨酯丙烯酸酯树脂, 因为聚氨酯丙烯酸酯有最好的柔性, 对于解决比较难克服的抗冲击性能和紫外光固化的收缩应力都是最佳的选择。

[0011] 但是聚氨酯丙烯酸酯树脂同样具有附着力低的缺点, 因此选用与聚氨酯丙烯酸酯树脂体系配合较好的硅烷偶联剂作为附着力促进剂, 选用酚醛环氧丙烯酸酯树脂作为促进附着力的辅助用树脂进行少量配合使用。

[0012] 活性单体方面选择 HEMA:DPGDA 比例为 1:2 的体系, 此种体系双官能单体较单官能单体含量更多, 使得涂层在保证粘度与交联密度适中的情况下, 可以具备一定的耐水煮能力。

[0013] 选用金红石型钛白粉, 可与 TPO、819、184 所组成的引发剂体系配合, 避开钛白粉对紫外光的吸收波段, 从而达到提高初期固化程度的目的。

[0014] 颜料润湿剂的加入, 解决了钛白粉润湿程度不好, 遮盖力不强的问题, 并且使钛白粉与主体树脂更容易混合, 使得体系粘度与色度都满足生产需求; 基材润湿剂与流平剂的加入, 改善了涂料体系的表面张力, 使得白可丁可更好地与马口铁基材润湿流平, 提高涂层的附着性能; 消泡剂则可以保证涂料在分散、运输和使用中不会有气泡的产生而影响涂料性能。

[0015] 本发明所具有的优点是:

①光 - 热双重固化, 满足了前期快速固化的同时, 保证了白可丁漆膜的固化程度与物理强度, 紧密贴合生产应用过程中的每一个步骤, 使产品的应用更加可靠, 具有环保、节能、所得漆膜性能优秀、生产效率高特点。

[0016] ②聚氨酯丙烯酸酯树脂与酚醛环氧丙烯酸酯树脂配合使用，使得漆膜体系既具有可抗外力的柔性，又有十分好的附着力。

[0017] ③通过单体、树脂的选择与助剂的搭配，解决了漆膜各性能之间的平衡问题，漆膜的性能得以完善。

[0018] 具体实施方式：

下面结合具体实施例对本发明做进一步说明。

[0019] 实施例 1：

本实施例的光-热双重固化白可丁，其原料配方由如下所示重量份数的各组分组成：

聚氨酯丙烯酸酯树脂：22 份；

环氧丙烯酸酯树脂：5 份

金红石型钛白粉：45 份；

活性单体：15 份；

光引发剂：4 份；

热引发剂：2 份；

颜料润湿剂：4 份；

附着力促进剂：1 份；

基材润湿剂：1 份；

流平剂：0.5 份；

消泡剂：0.5 份；

先将聚氨酯丙烯酸酯 22 份、金红石型钛白粉 45 份、颜料润湿剂 4 份初步混合，将预混合物经三辊研磨机研磨混合三遍制成色浆；随后向体系中依次加入酚醛环氧丙烯酸酯 5 份、光引发剂 184、819、TPO 各 2 份、1 份、1 份，再加入活性单体 HEMA 与 HPGDA 共 15 份、硅烷类附着力促进剂 1 份、基材润湿剂 1 份、流平剂 1 份、消泡剂 1 份；最后在混合前加入酰类过氧化物热引发剂 2 份；最后将混合物在分散机下充分搅拌混合 30 分钟。

[0020] 将马口铁剪裁成 7cm×15cm 的长方形片材，将此片材置于高温烘箱中 180℃ 高温烘烤 15 分钟，除去马口铁表面的油膜以便白可丁的流平与接触，随后将上述制得的白可丁均匀涂布在处理过的马口铁表面，膜厚控制在 10 μm，流平后经紫外光固化机快速固化，再对初步固化后的表面涂布一层烤漆光油，将涂布有涂层的马口铁再次放置于高温烘箱中 100℃ 烘烤 5 分钟，固化烤漆的同时，激发白可丁中的热引发剂引发漆膜的第二次深度固化，得到完整样品。最后，对样品进行进一步剪裁并测试附着力、抗冲击强度、耐水煮能力等。

[0021] 本实施例工艺与传统热固化工艺及单纯光固化工艺的性能对比如表 1 所示。

[0022] 表 1 三种工艺性能对比

比较项目	本实施例工艺	传统热固化工艺	单纯光固化工艺
涂层附着力	高	一般	差
涂层耐冲击力	I 级	III 级以下	I ~ II 级
固化速度	快	很慢	快
固化程度	高	高	低
耐水煮能力	优	一般	差

### 实施例 2：

本实施例的光 - 热双重固化白可丁，其原料配方由如下所示重量份数的各组分组成：

聚氨酯丙烯酸酯树脂	: 20 份；
环氧丙烯酸酯树脂	: 10 份
金红石型钛白粉	: 45 份；
活性单体	: 12 份；
光引发剂	: 4 份；
热引发剂	: 2 份；
颜料润湿剂	: 4 份；
附着力促进剂	: 1 份；
基材润湿剂	: 1 份；
流平剂	: 0.5 份；
消泡剂	: 0.5 份；

先将聚氨酯丙烯酸酯 20 份、金红石型钛白粉 45 份、颜料润湿剂 4 份初步混合，将预混合物经三辊研磨机研磨混合三遍制成色浆；随后向体系中依次加入酚醛环氧丙烯酸酯 10 份、光引发剂 184、819、TPO 各 2 份、1 份、1 份，再加入活性单体 HEMA 与 HPGDA 共 12 份、硅烷类附着力促进剂 1 份、基材润湿剂 1 份、流平剂 1 份、消泡剂 1 份；最后在混合前加入酰类过氧化物热引发剂 2 份；最后将混合物在分散机下充分搅拌混合 30 分钟。

[0023] 将马口铁剪裁成 7cm×15cm 的长方形片材，将此片材置于高温烘箱中 180℃ 高温烘烤 15 分钟，除去马口铁表面的油膜以便白可丁的流平与接触，随后将上述制得的白可丁均匀涂布在处理过的马口铁表面，膜厚控制在 10 μm，流平后经紫外光固化机快速固化，再对初步固化后的表面涂布一层烤漆光油，将涂布有涂层的马口铁再次放置于高温烘箱中 100℃ 烘烤 5 分钟，固化烤漆的同时，激发白可丁中的热引发剂引发漆膜的第二次深度固化，得到完整样品。最后，对样品进行进一步剪裁并测试附着力、抗冲击强度、耐水煮能力等。

[0024] 本实施例工艺与传统热固化工艺及单纯光固化工艺的性能对比如表 2 所示。

[0025] 表 2 三种工艺性能对比

比较项目	本实施例工艺	传统热固化工艺	单纯光固化工艺
涂层附着力	优	一般	差
涂层耐冲击力	I ~ II 级	III 级以下	I ~ II 级
固化速度	快	很慢	快
固化程度	高	高	低
耐水煮能力	优	一般	差