



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 107312455 B

(45)授权公告日 2019.10.18

(21)申请号 201710600694.6

C09D 183/06(2006.01)

(22)申请日 2017.07.21

C09D 175/14(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

C09D 7/62(2018.01)

申请公布号 CN 107312455 A

C09D 7/63(2018.01)

C09D 7/65(2018.01)

(43)申请公布日 2017.11.03

(56)对比文件

(73)专利权人 湖南宏泰新材料有限公司

CN 103232782 A,2013.08.07,

地址 410300 湖南省长沙市浏阳经济技术

CN 104559687 A,2015.04.29,

开发区康万路157号

CN 101250339 A,2008.08.27,

(72)发明人 陈朝岚 吴玉民 施扬 吴刚强

审查员 张金龙

彭叶 郭猛 刘晓明 卢礼灿

(74)专利代理机构 常州市权航专利代理有限公

司 32280

代理人 刘洋

(51)Int.Cl.

C09D 183/10(2006.01)

权利要求书2页 说明书7页

(54)发明名称

一种光固化环保型耐候性PVD面漆及其制备方法和应用

(57)摘要

本发明公开一种光固化环保型耐候性PVD面漆及其制备方法和应用,面漆包含如下组份及重量份数:有机硅树脂20-50%,聚氨酯丙烯酸酯10-35%,丙烯酸酯单体10-20%,无机-有机杂化粒子5-30%,光引发剂1-5%,光稳定剂0.6-3%,助剂0.5-3%。本发明通过多途径提高PVD面漆的耐候性。本发明采用UV光固化工艺,解决了水镀铬和传统溶剂型PVD面漆工艺造成的恶劣的污染问题。本发明所述PVD面漆可用于手机、汽车金属外饰、海洋装备等耐候性要求严格的领域。

1. 一种光固化环保型耐候性PVD面漆,其特征在于其包含如下重量份的组份:

| | |
|-----------|---------|
| 有机硅树脂 | 20-50份 |
| 聚氨酯丙烯酸酯 | 10-35份 |
| 丙烯酸酯单体 | 10-20份 |
| 无机-有机杂化粒子 | 5-30份 |
| 光引发剂 | 1-5份 |
| 光稳定剂 | 0.6-3份 |
| 助剂 | 0.5-3份; |

所述有机硅树脂为聚氨酯改性的有机硅树脂、丙烯酸酯改性的有机硅树脂中的组合;

所述聚氨酯丙烯酸酯为二、六和九官能度脂肪族丙烯酸酯中的混合物;

所述无机-有机杂化粒子中的无机粒子为纳米氧化铝、纳米二氧化硅、纳米氧化铜中的一种或几种的组合物,所述无机粒子和有机粒子通过硅烷偶联剂改性作用而杂化结合而成无机-有机杂化粒子;所述有机粒子为含羟基的有机化合物;

所述光稳定剂为核-壳结构的缓释型光稳定剂,其中核结构为含氨基受阻胺类光稳定剂、含醚基受阻胺类光稳定剂、三唑类紫外光吸收剂、苯酮类紫外光吸收剂、三嗪类紫外光吸收剂中的一种或几种,壳结构为空心或多孔结构的密胺树脂微球、空心或多孔结构的脲醛树脂微球、空心或多孔结构的酚醛树脂微球类有机物中的一种或几种组合。

2. 根据权利要求1所述的光固化环保型耐候性PVD面漆,其特征在于其包含如下重量份的组份:

| | |
|-----------|----------|
| 有机硅树脂 | 30-45份 |
| 聚氨酯丙烯酸酯 | 15-30份 |
| 丙烯酸酯单体 | 8-15份 |
| 无机-有机杂化粒子 | 5-20份 |
| 光引发剂 | 2-3份 |
| 光稳定剂 | 0.8-1.2份 |
| 助剂 | 1-2份。 |

3. 根据权利要求1或2所述的光固化环保型耐候性PVD面漆,其特征在于所述丙烯酸酯单体为单官能度至六官能度单体。

4. 根据权利要求1或2所述的光固化环保型耐候性PVD面漆,其特征在于所述丙烯酸酯单体为异癸基丙烯酸酯、丙烯酸异冰片酯、甲基丙烯酸羟乙酯、己二醇二丙烯酸酯、新戊二醇二丙烯酸酯、三环癸烷二甲醇二丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、三(2-羟乙基)异氰脲酸三丙烯酸酯、季戊四醇三丙烯酸酯、季戊四醇四丙烯酸酯、双-三羟甲基丙烷四丙烯酸酯、双-季戊四醇五/六丙烯酸酯中的一种或几种组合。

5. 根据权利要求1或2所述的光固化环保型耐候性PVD面漆,特征在于所述光引发剂为1-羟基环己基苯基甲酮、2-羟基-2-甲基-1-苯基-1-丙酮、2,4,6-三甲基苯甲酰基-二苯基氧化膦、苯基双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)氧化膦、苯甲酰甲酸甲酯中的一种或几种组合。

6. 根据权利要求1或2所述的光固化环保型耐候性PVD面漆,其特征在于所述助剂为流平剂和附着力促进剂,所述流平剂为聚醚改性的聚二甲基硅氧烷、烷基改性有机硅氧烷、端基改性有机硅、丙烯酸酯类流平剂、氟类流平剂中的一种或几种,所述附着力促进剂为丙烯

酸酯化磷酸酯。

7. 一种权利要求1或2所述的光固化环保型耐候性PVD面漆的制备方法,其特征在于其包括如下步骤:

(1) 先将有机硅树脂、聚氨酯丙烯酸酯和丙烯酸酯单体混合,加热搅拌,形成均匀体系,最后加入无机-有机杂化粒子,进一步混合均匀;

(2) 将光稳定剂和助剂混合均匀;

(3) 将步骤(2)所得的混合物加入到步骤(1)所得混合均匀的体系中,再加入引发剂,混合均匀,即得。

8. 根据权利要求1或2所述的光固化环保型耐候性PVD面漆在手机、汽车金属外饰、海洋装备领域方面的应用。

一种光固化环保型耐候性PVD面漆及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明涉及涂料领域,具体涉及一种光固化环保型耐候性PVD面漆及其制备和应用。

背景技术

[0002] 物理气相沉积(Physical Vapor Deposition,PVD)技术,是指在真空条件下,采用低电压、大电流的电弧放电技术,利用气体放电使靶材蒸发并使被蒸发物质与气体都发生电离,利用电场的加速作用,使被蒸发物质及其反应产物沉积在工件上。利用PVD技术获得的真空镀膜材料既具有金属质感又具有塑料轻质的特性,近年来在3C产品(手机、电脑、电视)、汽车车灯反射罩与装饰件、化妆品包装等日用领域得到广泛应用。

[0003] 在PVD工艺得以应用的前提中,面漆是十分关键的一步。一方面,面漆对PVD镀膜起保护作用;另一方面,面漆需要提供优良的耐磨性、耐候性及耐黄变性。以前采用的PVD面漆多是采用溶剂型涂料,不仅污染环境,而且这种PVD面漆的耐候性不足,且提升空间有限,无法满足广泛的使用要求。也有通过水镀铬等工艺,而抛弃性能优越的PVD技术,从而换取能够保证耐候性等性能使用要求的面漆涂料,但是这种工艺的污染程度更甚,以环境作为牺牲,得不偿失。总之,PVD技术与UV固化工艺两种环保手段相结合,开发出能够保证有效的耐候性使用要求的面漆涂料意义重大。

[0004] UV光固化涂料不含溶剂,环保无毒,在常温下就可以固化,减少能耗的情况下还能提高固化效率,将其用于真空镀膜材料具有明显优势。遗憾的是,目前使用的UV光固化PVD面漆在耐候性等方面显得有些差强人意。随着应用的深入与产品要求的不断提高,UV光固化PVD面漆在与各种基材的附着力、与不同镀层的附着力等方面还存在问题,不能满足一些对耐候性、耐黄变性等要求高的场合,比如手机外壳、汽车车灯反射罩、以及海洋工程等特定领域。因此,耐候性问题是真空镀膜UV固化涂料必须解决的一个基本问题。

发明内容

[0005] 本发明的目的是为了解决以水镀铬为代表的镀层工艺和以传统溶剂型PVD面漆为主的PVD面漆制备工艺产生的严重的环境污染问题,以及目前的UV光固化PVD面漆的附着力、耐候性等综合性能不足的问题,提供一种环保型光固化耐候性PVD面漆,它能够应用在高耐候性要求的领域,可满足光固化PVD面漆在手机、汽车车灯反射罩、海洋工程等耐候性要求苛刻的高端领域的需求。

[0006] 本发明的另一目的是提供一种上述环保型光固化耐候性PVD面漆的制备方法。

[0007] 本发明的目的可以通过以下措施达到:

[0008] 一种光固化环保型耐候性PVD面漆,其包含如下重量份的组份:

| | | |
|--------|-------------------------------------|-----------|
| | 有机硅树脂 | 20-50 份 |
| | 聚氨酯丙烯酸酯 | 10-35 份 |
| | 丙烯酸酯单体 | 10-20 份 |
| [0009] | 无机-有机杂化粒子 | 5-30 份 |
| | 光引发剂 | 1-5 份 |
| | 光稳定剂 | 0.6-3 份 |
| | 助剂 | 0.5-3 份。 |
| [0010] | 在一种优选方案中,本光固化环保型耐候性PVD面漆包含如下重量份的组份: | |
| | 有机硅树脂 | 30-45 份 |
| | 有机硅树脂 | 30-45 份 |
| | 聚氨酯丙烯酸酯 | 15-30 份 |
| | 丙烯酸酯单体 | 8-15 份 |
| [0011] | 无机-有机杂化粒子 | 5-20 份 |
| | 光引发剂 | 2-3 份 |
| | 光稳定剂 | 0.8-1.2 份 |
| | 助剂 | 1-2 份。 |

[0012] 优选的,本发明中的有机硅树脂为聚氨酯改性的有机硅树脂、丙烯酸酯改性的有机硅树脂中的任意一种。

[0013] 优选的,本发明中的聚氨酯丙烯酸酯为二、三、六或九官能度脂肪族中的几种,优先选用或较多选用对金属镀层附着力好、固化速度快、硬度高的高能度脂肪族聚氨酯丙烯酸酯,如六、九官能度的氨酯丙烯酸酯,分子量为 $1000-5000\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

[0014] 优选的,本发明中的丙烯酸酯单体为异癸基丙烯酸酯、丙烯酸异冰片酯、甲基丙烯酸羟乙酯、己二醇二丙烯酸酯、新戊二醇二丙烯酸酯、三环癸烷二甲醇二丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、三(2-羟乙基)异氰脲酸三丙烯酸酯、季戊四醇三丙烯酸酯、季戊四醇四丙烯酸酯、双-三羟甲基丙烷四丙烯酸酯、双-季戊四醇五/六丙烯酸酯中的一种或几种。

[0015] 优选的,本发明中的无机-有机杂化粒子中的无机粒子为纳米氧化铝,纳米二氧化硅、纳米氧化铜等中的一种或几种的组合物,所述无机-有机杂化粒子中的有机粒子为含羟基的有机化合物,无机粒子和有机粒子通过硅烷偶联剂等有机硅树脂改性作用而杂化结合。

[0016] 优选的,本发明中的光引发剂为1-羟基环己基苯基甲酮(184)、2-羟基-2-甲基-1-苯基-1-丙酮(1173)、2,4,6-三甲基苯甲酰基-二苯基氧化膦(TPO)、苯基双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)氧化膦(819)、苯甲酰甲酸甲酯(MBF)中的一种或几种。

[0017] 优选的,本发明中的光稳定剂为核-壳(也称芯-壁,微胶囊等)结构的缓释型光稳定剂,其中核结构(芯材)为含氨基受阻胺类光稳定剂、含醚基受阻胺类光稳定剂、三唑类紫

外光吸收剂、苯酮类紫外光吸收剂、三嗪类紫外光吸收剂中的一种或几种,壳结构(壁材)为空心或多孔结构的密胺(三聚氰胺甲醛)树脂微球、空心或多孔结构的脲醛树脂微球、空心或多孔结构的酚醛树脂微球等有机物中的一种或几种。所述光稳定剂通过多孔结构的有机物包裹起光稳定作用的试剂,利用树脂微孔结构独特的形貌特征,以及与基体良好相容性能,使光稳定剂的有效成分达到缓慢释放的效果。一方面,可以在光引发阶段减少对UV光的吸收,避免影响光引发剂的效率,提高固化速度。另一方面,在光固化完成以后,通过缓慢释放,可以大幅度地延长光稳定剂的使用寿命,大幅度提高PVD面漆的耐候性,保证其在高端场合的使用周期。

[0018] 优选的,本发明中的助剂为流平剂和附着力促进剂。所述流平剂为聚醚改性的聚二甲基硅氧烷、烷基改性有机硅氧烷、丙烯酸酯类流平剂、氟类流平剂中的一种或几种。所述附着力促进剂为含羧基丙烯酸酯、丙烯酸酯化磷酸酯、硅氧烷偶联剂、钛酸酯偶联剂中的一种或几种。

[0019] 本发明的光固化环保型耐候性PVD面漆的一种制备方法,其包括如下步骤:

[0020] (1) 先将有机硅树脂、聚氨酯丙烯酸酯和丙烯酸酯单体按照比例混合,再加热搅拌,形成均匀体系,最后加入无机-有机杂化粒子,进一步混合均匀。

[0021] (2) 将光稳定剂和助剂混合均匀。

[0022] (3) 将步骤(2)所得的混合物加入到步骤(1)混合均匀的体系中,再加入引发剂,混合均匀,即得一种光固化环保型耐候性PVD面漆。

[0023] 本发明所制备的PVD面漆可以取代传统的高污染的水镀铬工艺,固化速度快,并且对金属镀层的附着力好,具有优异的耐候和耐磨性,可以用于手机外壳、汽车金属外饰,海洋装备等耐候性要求高的场合。

[0024] 本发明的有益效果:

[0025] (1) 本发明同时加入有机硅树脂和聚氨酯丙烯酸酯两种耐候性好的树脂,通过二者协同作用,保证PVD面漆具有基本的耐候性,并同时提高其耐水性等其他综合性能。

[0026] (2) 本发明的配方中加入无机-有机杂化粒子,有机粒子含有的羟基通过化学键作用与基体树脂结合,并进一步与树脂相协同,提高面漆与PVD镀膜的附着力,增强PVD面漆的耐磨性,同时对耐候性也有很大贡献。

[0027] (3) 本发明的配方中加入核-壳(也称芯-壁,微胶囊等)结构的缓释型光稳定剂,其一,可以避免影响光引发剂的效率,提高固化速度。其二,通过微胶囊结构的缓释作用,可以大幅度地延长光稳定剂的使用寿命,大幅度提高PVD面漆的耐候性,保证其在高端场合的使用周期。

[0028] (4) 本发明解决了水镀铬工艺和以传统溶剂型PVD面漆制备工艺产生的严重的环境污染问题,同时解决了目前UV光固化PVD面漆的附着力、耐候性等综合性能不足的问题,满足光固化PVD面漆在手机、汽车车灯反射罩、海洋装备等耐候性要求严格的高端领域的应用。

具体实施方式

[0029] 为了更好地说明本发明,附实施例如下。需要强调的是,实施例并不意味着本发明的范围限制在实施例叙述的条件内,实施例的目的是为进一步阐述本发明的内容及其可行

性。

[0030] 以下各实施例所得光固化环保型耐候性PVD面漆的制备方法包括以下3个步骤：

[0031] (1) 先将有机硅树脂、聚氨酯丙烯酸酯和丙烯酸酯单体按照一定的比例混合，再在适当温度下加热搅拌，形成均匀体系，最后加入一定质量分数的无机-有机杂化粒子，进一步混合均匀。

[0032] (2) 将光稳定剂和助剂按照一定的比例混合均匀。

[0033] (3) 将步骤(2)所得的混合物加入到步骤(1)混合均匀的体系中，再加入一定质量分数的引发剂，混合均匀，即得一种光固化环保型耐候性PVD面漆。

[0034] 实施例

[0035] 实施例1-4和对比例1-4的各组分及其重量份用量详见表1。

[0036] 表1

[0037]

| 组分 | 类别 | 实 施 例 1 | 实 施 例 2 | 实 施 例 3 | 实 施 例 4 | 对 比 例 1 | 对 比 例 2 | 对 比 例 3 | 对 比 例 4 |
|-----------|----------------------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| 有机硅树脂 | 聚氨酯改性 | 30 | 25 | 20 | 15 | / | / | / | / |
| | 丙烯酸酯改性 | 10 | 15 | 20 | 25 | / | / | / | / |
| 改性聚氨酯丙烯酸酯 | 沙多玛 CN8000 | / | / | / | / | 30 | 25 | 20 | 15 |
| | 长兴 6071 | / | / | / | / | 10 | 15 | 20 | 25 |
| 聚氨酯丙烯酸酯 | 二官能度沙多玛 CN9001) | 10 | / | 10 | / | 10 | / | 10 | / |
| | 三官能度(科宁 6008) | / | 10 | / | 10 | / | 10 | / | 10 |
| | 六官能度 (日本合成 UV-7605B) | 10 | 20 | 10 | 20 | 10 | 20 | 10 | 20 |
| | 九官能度(沙多 玛 CN-9013) | 10 | / | 10 | / | 10 | / | 10 | 20 |
| | 丙烯酸异冰片酯 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 |
| | 纳米氧化铝 | / | / | 10 | 5 | / | / | 10 | / |
| | 纳米二氧化硅 | 10 | / | / | 5 | 10 | / | / | / |
| | 纳米氧化铜 | | 10 | / | / | | 10 | / | / |
| 光引发剂及稳定剂 | 184 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 |
| | TPO | 0.6 | 0.6 | 0.6 | 0.6 | 0.6 | 0.6 | 0.6 | 0.6 |
| | 受阻胺 | 0.3 | / | 0.3 | / | 0.3 | 0.3 | 0.3 | / |
| | 三唑类 | / | 0.3 | / | / | / | / | / | / |
| | 三嗪类 | / | / | / | 0.3 | / | / | / | 0.3 |
| | 空心密胺树脂 | / | / | / | 0.6 | | / | / | 0.6 |
| | 多孔脲醛树脂 | 0.6 | 0.6 | / | / | 0.6 | 0.6 | / | / |
| | 多孔酚醛树脂 | / | / | 0.6 | / | / | / | 0.6 | / |

[0038]

| | | | | | | | | | |
|--------|----------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| | FC-4430 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 |
| 附着力促进剂 | 丙烯酸酯化磷酸酯 | 1.2 | 1.2 | 1.2 | 1.2 | 1.2 | 1.2 | 1.2 | 1.2 |

[0039] 无机有机杂化粒子可以通过溶胶-凝胶法、在位分散聚合法、插层法、共混法等方法得到。

[0040] 以上各实施例和对比例的详细测试结果如下表所示。

[0041] 通过目测观察光固化PVD面漆的外观；

[0042] 根据GB/T 1725-1979测定树脂的固含量；

[0043] 通过UV固化机(上海易帕机电有限公司)测定面漆的固化能量；

[0044] 根据GB/T 9286-1998,通过百格实验测定面漆与PVD镀膜之间的附着力；

[0045] 根据GB/T 6739-1996,沿45°方向以1cm/s匀速向前推进2cm,测定面漆的铅笔硬度；

[0046] 利用RCA纸带耐磨机在荷重175g,500次试验条件下测定面漆的RCA耐磨性,实验结果以不露底为测试通过；

[0047] 根据GB/T 1733-1993,在40℃条件下浸泡10天,测试面漆的耐水性；

[0048] 根据GB/T 1735-2009,在81℃条件下保持15Hrs,测试PVD面漆的耐热性；

[0049] 根据GB/T 1771-2007测试PVD面漆的耐盐雾性,测试240Hrs及以上,PVD面漆外观无开裂、龟裂、分层等不良现象。

[0050] 根据GMW14797测试PVD面漆的耐候性,测试1000Hrs及以上,PVD面漆外观无开裂、龟裂、分层等不良现象, $\Delta E < 3.0$ 。

[0051]

| 项目 | 实施 例 1 | 实施 例 2 | 实施 例 3 | 实施 例 4 | 对比 例 1 | 对比 例 2 | 对比 例 3 | 对比 例 4 |
|--------------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| 外观(透明性) | 微白 | 微白 | 微白 | 微白 | 微白 | 微白 | 微白 | 微白 |
| 固含量% | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| 固化能量/mj·cm ⁻² | 900- 1000 | 900- 1000 | 900- 1000 | 900- 1000 | 900- 1000 | 900- 1000 | 900- 1000 | 900- 1000 |
| 固化速度 | 快 | 快 | 快 | 快 | 慢 | 慢 | 慢 | 中 |
| 流平性 | 佳 | 佳 | 佳 | 佳 | 一般 | 一般 | 一般 | 一般 |
| 附着力/B | 5 | 5 | 5 | 5 | 3 | 3 | 3 | 3 |

[0052]

| | | | | | | | | |
|-----------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|----------|
| 硬度/H | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 |
| RCA 耐磨性 | 通过 | 通过 | 通过 | 通过 | 通过 | 通过 | 通过 | 通过 |
| 耐水性/级 | 0 | 0 | 0 | 0 | 2 | 2 | 1 | 1 |
| 耐热性/级 | 0 | 0 | 0 | 0 | 2 | 2 | 2 | 1 |
| 中性盐雾/h | 通过 | 通过 | 通过 | 通过 | 起泡 | 起泡 | 起泡 | 发皱 |
| 耐候性/ ΔE | 2.0 | 2.2 | 2.5 | 2.8 | 3.5 | 3.6 | 4.0 | 粉化 脱落 |

[0053] 对比以上实施例和对比例可以发现,本发明一种光固化环保型耐候性PVD面漆及其应用,所制备的光固化PVD面漆具有优异的耐候性,可以满足在手机、汽车车灯反射罩、海洋装备等耐候性要求严格的高端领域的应用。