



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102604035 A

(43) 申请公布日 2012. 07. 25

(21) 申请号 201210064726. 2

(22) 申请日 2012. 03. 13

(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 刘晓暄 张永涛 黄鸿宏 黄剑彬
黄洪填 王兆勤

(74) 专利代理机构 北京金富邦专利事务有限
责任公司 11014

代理人 揭玉斌

(51) Int. Cl.

C08G 18/73 (2006. 01)

C08G 18/75 (2006. 01)

C08G 18/67 (2006. 01)

C09D 175/14 (2006. 01)

权利要求书 2 页 说明书 10 页

(54) 发明名称

紫外光固化二官能度聚氨酯丙烯酸酯真空镀膜底涂树脂

(57) 摘要

本发明涉及一种紫外光固化二官能度聚氨酯丙烯酸酯真空镀膜底漆涂料树脂及其制备方法, 其配方包括如下重量比原料: 脂肪族二异氰酸酯 10~30; (甲基) 丙烯酸羟基酯 5~25; 聚酯(醚) 二元醇 40~100; 无水乙醇 3~8; 阻聚剂、引发剂占上述原料总量的 0. 01-0. 05%; 经氨酯化等反应而成, 适用于汽车、家用电器、日用包装、工艺装饰等领域真空镀膜的底漆涂料。

1. 一种紫外光固化二官能度聚氨酯丙烯酸酯真空镀膜底涂树脂,其特征在于:以重量比计,包括如下原料:

脂肪族二异氰酸酯 10~30;

(甲基)丙烯酸羟基酯 5~25;

聚酯(醚)二元醇 40~100;

无水乙醇 3~8;

引发剂、阻聚剂占上述原料总量的 0.01~0.05%。

2. 根据权利要求1所述的紫外光固化二官能度聚氨酯丙烯酸酯真空镀膜底涂树脂,其特征在于,所述的脂肪族二异氰酸酯采用下列一种或几种:六亚甲基二异氰酸酯(HDI)、异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)、二环己基甲烷二异氰酸酯(HMDI)。

3. 根据权利要求1所述的紫外光固化二官能度聚氨酯丙烯酸酯真空镀膜底涂树脂,其特征在于,所述的(甲基)丙烯酸羟基酯采用下列一种或几种:丙烯酸羟乙酯(HEA)、甲基丙烯酸羟乙酯(HEMA)、丙烯酸羟丙酯(HPA)、甲基丙烯酸羟丙酯(HPMA)。

4. 根据权利要求1所述的紫外光固化二官能度聚氨酯丙烯酸酯真空镀膜底涂树脂,其特征在于,所述的聚酯(醚)二元醇采用下列一种或几种:聚酯(醚)二元醇(分子量1000)、聚酯(醚)二元醇(分子量1500)、聚酯(醚)二元醇(分子量2000)。

5. 根据权利要求1所述的紫外光固化二官能度聚氨酯丙烯酸酯真空镀膜底涂树脂,其特征在于,所述的引发剂采用下列一种或几种:二月桂酸二丁基锡、辛酸亚锡和环烷酸锌。

6. 根据权利要求1所述的紫外光固化二官能度聚氨酯丙烯酸酯真空镀膜底涂树脂,其特征在于,所述的阻聚剂采用下列一种或几种:叔丁基对苯二酚、对甲氧基苯酚、对甲氧基苯二酚和2,2,6,6-四甲基-哌啶氮氧自由基(TEMPO)。

7. 根据权利要求1所述的紫外光固化多官能度聚氨酯丙烯酸酯真空镀膜底涂树脂,其特征在于,按重量比计,原料配比如下:

脂肪族二异氰酸酯 20~30;

(甲基)丙烯酸羟基酯 10~25;

聚酯(醚)二元醇 50~70;

无水乙醇 3~8;

引发剂、阻聚剂占上述原料总量的 0.01~0.05%。

8. 根据权利要求1所述的紫外光固化二官能度聚氨酯丙烯酸酯真空镀膜底涂树脂的制备方法,其特征在于:

(1) 聚氨酯预聚体的合成:将(甲基)丙烯酸羟基酯和阻聚剂混合均匀后滴加到脂肪族二异氰酸酯的反应容器中,一边搅拌一边加料,加料完毕,保温反应,得到聚氨酯预聚体;

(2) 聚氨酯丙烯酸酯齐聚物的合成:将聚氨酯预聚体降温至50°C以下,然后缓慢滴加含有引发剂的聚酯(醚)二元醇,滴加完毕后,保温反应,得到聚氨酯丙烯酸酯齐聚物;

(3) 将称取的无水乙醇加入到聚氨酯丙烯酸酯齐聚物中,以终止体系中未反应的异氰酸根,在反应结束后,得到紫外光固化聚氨酯丙烯酸酯涂料树脂,其固含量(重量%) ≥ 90%。

9. 根据权利要求8所述的紫外光固化二官能度聚氨酯丙烯酸酯真空镀膜底涂树脂的制备方法,其特征在于:

(1) 聚氨酯预聚体的合成:将(甲基)丙烯酸羟基酯和阻聚剂混合均匀后滴加到脂肪族二异氰酸酯的反应容器中,一边搅拌一边加料,加料完毕,保温反应 2~3 小时得到聚氨酯预聚体;

(2) 聚氨酯丙烯酸酯齐聚物的合成:将聚氨酯预聚体降温至 50° C 以下,然后缓慢滴加含有引发剂的聚酯(醚)二元醇,滴加完毕后,保温反应 2~3 小时,得到聚氨酯丙烯酸酯齐聚物;

(3) 将称取的无水乙醇加入到聚氨酯丙烯酸酯齐聚物中,以终止体系中未反应的异氰酸根,反应时间为 0.5~1 小时,反应结束得到紫外光固化聚氨酯丙烯酸酯涂料树脂,其固含量(重量%) $\geq 90\%$ 。

10. 一种真空镀膜底漆涂料,其包括如权利要求 1—7 任一项的紫外光固化多官能度聚氨酯丙烯酸酯真空镀膜底涂树脂,以及适量的稀释剂。

紫外光固化二官能度聚氨酯丙烯酸酯真空镀膜底涂树脂

技术领域

[0001] 本发明涉及一种紫外光固化二官能度聚氨酯丙烯酸酯真空镀膜涂料树脂,适用于汽车、家用电器、日用包装和工艺装饰等领域真空镀膜的底涂料。

背景技术

[0002] 近年来,随着经济的发展,塑料(ABS、GRP、RIM、EPPM、聚氨酯、尼龙)作为工程装饰性结构材料,普遍应用于汽车、家用电器、日用包装和工艺装饰等工业领域。为提高塑料制品的表面装饰性,做成有像金、银和铜等金属感的效果,工业上通常采用真空蒸发镀和真空溅射镀的方法,在塑料基材表面生成一层光亮的金属薄膜,即塑料表面金属化。然而,真空镀的金属薄膜必须用底涂料和面涂料进行保护,提高它的光泽度、附着力、耐磨性和耐候性等理化性能。真空镀膜的底、面涂料,传统工业上常使用溶剂型涂料进行装饰性保护,如硝基涂料、丙烯酸系树脂涂料、氨基油和乙烯基树脂涂料等。但是这些涂料存在着光泽低、丰满度差、干燥时间长、对塑料的附着力差,硬度低和耐磨性差等缺点。因此,塑料真空镀膜涂料的更新换代已经迫在眉睫,呈现了这一领域技术升级的工业难题。

[0003] 对大多数塑料尤其是块状工程塑料在真空镀膜之前基本采用底涂预处理工艺。底涂预处理是真空镀膜前处理的一种处理方法。紫外光固化涂料是近年来新兴起的一类涂料新品种,该涂料具有固含量高、干燥迅速和节省能源等优点,被广泛应用于竹木制品、印刷制品和塑料制品的加工等领域。紫外光固化涂料具有低 VOC 含量、低耗能、快速固化、漆膜性能好等优点,其组成包括:主体树脂、复配树脂、活性单体、光引发剂、助剂等。对于紫外光固化真空镀膜底漆,聚氨酯丙烯酸酯作为主体树脂赋予涂膜良好的柔韧性和粘附力;环氧丙烯酸酯提高了涂膜的硬度、固化速度并改善了附着性能。但涂膜的脆性过高限制了它在配方中的用量;由于单官能度单体的挥发性高、活性低,因此配方中单官能度活性稀释剂的用量不宜过多,这将导致涂料粘度过大,不适于涂装。因此,早期的光固化真空镀膜底漆配方中仍然使用了一定量的惰性溶剂,一方面降低粘度,另一方面改善涂膜的流平性,得到表面更加平整的涂膜。

[0004] 紫外光固化涂料反应活性高、品种多,常用的有聚酯丙烯酸酯、聚醚丙烯酸酯、环氧丙烯酸酯、聚氨酯丙烯酸酯和三聚氰胺丙烯酸酯等,目前主要有聚氨酯丙烯酸酯和环氧丙烯酸酯涂料用于真空镀膜技术中[参见文献 1]。在已经公开的发明专利及相关技术中,多以涂料配方的调制为特点,主体树脂的合成与制备技术仍然处于国外各大品牌公司(BAYER、SATORMER 和 UCB 等)的掌控之中[参见文献 2]。

[0005] 真空镀层通常较薄(不超过 $0.2 \mu\text{m}$),耐磨性等力学性能较差。面漆不仅起到保护镀层的作用,还可赋予真空镀膜制品良好的硬度、耐磨性等力学性能。面漆的主要性能要求包括:对镀层有较高的附着力,这是涂层起保护作用的基础;应具有足够的耐磨性,以保护极薄的真空镀层免受机械擦伤;具有较高的阻隔性,即本身要具有较好的耐水、耐腐蚀性及耐候性,阻止氧气等对镀膜有腐蚀性的物质直接接触真空镀层,保护镀层免受腐蚀;面漆组成本身不能含有可能腐蚀镀层的组分或杂质;对于需要突出亮度的真空镀膜场合,面漆也

应保证有较高的透明性和表面光泽。某些真空镀膜工艺无需面漆,如镀膜材料为铬、不锈钢时,其镀层耐腐蚀性好、硬度高且耐划伤性强,因此对制品性能要求不高时,可不必涂装面漆。

[0006] 目前,紫外光固化真空镀膜涂料技术以多官能度聚氨酯丙烯酸酯作为面漆配方的主体树脂具有通用性,其作用主要是提供固化膜良好的柔顺性和一定的附着力;通常还加入环氧丙烯酸酯以提高硬度、快速固化性能和良好的附着性能,但其过高的脆性又限制了它在配方中的用量,所以其用量不宜过高;由于单官能度单体的真空挥发性,加之在体系中又不可能完全转化,因此配方中单官能度活性稀释剂的用量不能太高,这导致涂料粘度过大,使用不方便。

[0007] 早期的专利技术有胡辉等[参见文献3]的发明专利:“真空镀膜紫外线固化涂料”(专利申请号:99115485.1,2001),描述了一种紫外光固化真空镀膜底、面漆,底漆由丙烯酸改性双酚A环氧树脂、多元醇和丙烯酸羟乙酯与甲苯二异氰酸酯加成物、反应性稀释剂、光引发剂、助剂组成,面漆由聚酯丙烯酸酯、酚醛环氧丙烯酸酯、活性稀释剂、光引发剂、附着促进剂、助剂组成,上述组成均按一定的重量百分比配比后,混合搅拌均匀制得。但是获得的真空镀膜紫外线固化涂料总体来讲,具有耐热性不高,附着力不好,耐候性不好等缺点。

[0008] 而近期公开的发明专利有:

何吉刚[参见文献4]:“一种紫外光固化真空镀膜底漆、面漆”(专利公开号:CN101250339A,2008)。利用多官能脂肪族聚氨酯丙烯酸酯、环氧丙烯酸酯、多官能度活性单体,光引发剂等制备了紫外光固化底、面漆。面漆由高官能度脂肪族聚氨酯丙烯酸酯、大分子树脂、二官能度脂肪族聚氨酯丙烯酸酯、三多官能度脂肪族聚氨酯丙烯酸酯、附着力促进树脂、光引发剂、稀释剂、助剂任意配比组成。在真空镀膜之后,对真空镀膜层做紫外光固化真空镀膜面漆的表面涂装处理,防止金属膜层氧化,面漆赋予其优异表面耐磨性和极佳手感。

[0009] 李民等[参见文献5]:“紫外线固化真空镀膜涂料”(专利公开号:CN101280154A,2008)制备了紫外光固化聚氨酯丙烯酸酯真空镀膜底漆和面漆,其中在底漆配方中以酚醛改性丙烯酸酯为主体树脂,以醋酸丁酯为溶剂。提供了一种紫外线固化真空镀膜涂料,包括紫外光固化真空镀膜底涂料和面涂料,在面漆中加入了环氧丙烯酸酯树脂作为复配树脂。该涂料具有较高的耐热性高,良好的附着力和耐候性。所述紫外光固化真空镀膜面涂料包括0.5~50重量份的聚氨酯丙烯酸酯树脂,5~40重量份的环氧丙烯酸树脂,20~40重量份的醋酸丁酯,10~30重量份的环己酮,5~20重量份的乙醇,0.3~6重量份的附着力促进剂,0.5~15重量份的光引发剂。本发明的紫外光固化真空镀膜涂料,该涂料耐热性高,附着力好和耐候性好。

[0010] 朱恒国等[参见文献6]:“可重涂真空电镀单组份光固化涂料、制造工艺及作为真空电镀直接喷涂的应用”(专利公开号:CN101280154A,2009),此发明专利涉及可重涂真空电镀单组份光固化涂料、制造工艺及作为真空电镀直接喷涂的应用。原料:纯丙烯酸酯树脂20~80%;氯醋树脂1~20%;六官能度丙烯酸酯1~20%;醋酸丁酸纤维素1~20%;三官能度单体1~15%;单官能度单体1~25%;光引发剂1~15%;流平剂0.2~2%;消泡剂0.05~0.5%;附着力促进剂0.05~0.5%;溶剂1~30%。工艺:备料,用单官能度单体分别将光引发剂及醋酸丁酸纤维素溶解成液体;将纯丙烯酸酯树脂、氯醋树脂及六官能度丙烯酸酯、三官能度单体及光

引发剂液体、醋酸丁酸纤维素液体、流平剂、消泡剂、附着力促进剂、溶剂依次先后投入容器中,用分散机搅拌数分钟;用滤网过滤即得。

[0011] 吴玉民等[参见文献7]:“一种高性能汽车车灯反射镜专用紫外光固化真空镀膜底漆”(专利公开号:CN 101864204 A,2010)公开了一种高性能汽车车灯反射镜专用紫外光固化真空镀膜底漆,该底漆的组成和配比为:主体树脂 40~80%,辅助树脂 8~50%,活性稀释剂 10~40%,光引发剂 0.5~10%,助剂 0.05~8%,溶剂 0~50%。本发明还公开了一种新型的光固化共聚物,作为车灯镀膜前用 UV 底漆的主体树脂。用该树脂配制的 UV 涂料不需对 BMC 基材进行前处理、直接喷涂后光固化,所得涂膜附着力优异,耐高温性能良好,真空镀铝形成反射镜面后于 240℃ 下烘烤 2 小时不会出现发彩起泡等现象。

[0012] 王坚等[参见文献8]研究了在 PC 基板上,活性低聚物、活性稀释剂和光引发剂等对真空镀膜 UV 底漆性能的影响,探讨了设计底漆配方的一些基本原则。以脂肪族聚氨酯丙烯酸酯树脂为主体树脂,与环氧丙烯酸酯和氨基丙烯酸酯复配,选择性加入三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、丙烯酸丁酯、己二醇二丙烯酸、二缩三丙二醇二丙烯酸酯等活性稀释剂,配制出了性能优异的真空镀膜 UV 底漆。

[0013] 上述所列举的发明专利及相关技术均以原料配方的比例与调试为特点,其主体树脂均以外购为主,缺乏主体树脂的合成与制备的关键技术。

[0014] 以聚氨酯丙烯酸酯为主体树脂配制的真空镀膜涂料,除对多数塑料基材有良好附着力外,还具有耐化学腐蚀性、耐磨性以及弹性等优秀的综合力学性能,因此被广泛应用于紫外光固化真空镀膜涂料中,但因氢键作用使其具有较高粘度,涂料的制备需加入大量活性稀释剂。活性稀释剂大多为单官能度或多官能度丙烯酸酯,活性稀释剂的加入,一方面降低涂料的粘度以利于涂装;另一方面,可提高体系的固化速度,增加交联密度,控制涂层的柔软性,增强附着力,赋予涂层优良的力学性能。但应注意活性稀释剂的加入量,合适的加入量才能达到预期的效果。目前,真空镀膜面漆树脂的研发以聚氨酯丙烯酸酯和环氧丙烯酸酯为主,其代表性的研发体系主要为:

1、聚氨酯丙烯酸酯(PUA)涂料,主要在文献 9~15 中披露;

2、环氧丙烯酸酯涂料,主要在文献 16~22 中披露;

3、其它体系,在文献 23 中合成了丙烯酰氧基或甲基丙烯酰氧基封端的三臂星型聚异丁烯,加入多官能度丙烯酸酯、光引发剂,制备了性能优异的柔性 UV 涂料,漆膜对塑料等基材,尤其是铝基材具有非常好的附着力。Sepour 等[参见文献 24]用无机软铝石、甲基丙烯酰氧基硅烷、丙烯酸酯类低聚物制备了塑料用高耐磨 UV 涂料,固化后形成无机-有机网络结构,使漆膜具有较好的耐磨性。

[0015] 参考文献

1 付锴,周集义. 紫外光固化聚氨酯丙烯酸酯研究进展. 化学推进剂与高分子材料, 2009,7(2): 6-14

2 张永涛,刘晓暄. 真空镀膜涂料研究进展, 涂料工业, 2011,41(5): 64-68

3 胡辉等,紫外光固化真空镀膜底、面漆. 中国专利 CN 1281011 A, 2001

4 何吉刚,一种紫外光固化真空镀膜底、面漆. 中国专利 CN 200810027249, 2008.

5 李民等,紫外线固化真空镀膜涂料. 中国专利,CN200710039179.1, 2008

6 朱恒国等,可重涂真空电镀单组份光固化涂料、制造工艺及作为真空电镀直接喷涂的

应用. 中国专利, 公开号: CN 10128 0154 A, 2009

7 吴玉民等, 一种高性能汽车车灯反射镜专用紫外光固化真空镀膜底漆, 中国专利, 公开号: CN 101864204 A, 2010

8 王坚, 顾斌, 沈雪锋. 真空镀膜 UV 底漆的研制. 上海涂料, 2007, 46(9): 1-4.

9 Xu Jianwen, Pang Wenmin, Shi Wenfang. Synthesis of UV-curable organic-inorganic hybrid urethane acrylates and properties of cured films, *Thin Solid Films*, 2006(514): 69-75.

10 Gianni A D, Bongiovanni R, *et al.*, UV-cured fluorinated comings for plastics: Effect of the photoinitiator and of the substrate filler on adhesion, *International Journal of Adhesion & Adhesive*, 2004(24): 513-518.

11 Srba T, Branislav B, Branko D. Synthesis of new hyperbranched urethane acrylates and their evaluation in UV-curable coatings, *Progress in Organic Coatings*, 2004(51): 321-328.

12 Moon, J H, *et al.*, A study on UV-curable coatings for HD-DVD: Primer and top coats, *Progress in Organic Coatings*, 2007, 59(2): 106-114

13 Welkard J, Fischer W, *et al.*, Elastic coating system comprising UV-curable urethane (meth) acrylates containing isocyanate groups and its use, *United States Patent US6,465,539 B1*, 2002.

14 王东, 唐浩, 唐洁, 申胜军, 刘进军. 超耐磨真空镀膜 UV 涂料. 国家科技成果.

15 Srivastava A, Agarwal D, Mistry S, Singh J. UV curable polyurethane acrylate coatings for metal surfaces, *Pigment and Resin Technology*, 2008, 37(4): 217-223.

16 张娟, 刘方方, 曹亚琼, 王超. 环氧丙烯酸酯预聚物的合成研究进展. 粘结, 2009, 5: 57-60.

17 王锋, 胡剑青, 涂伟萍. UV 固化低聚物及其涂料研究进展, 热固性树脂, 2007, 22(3): 41-45.

18 王锋, 涂伟萍. UV 固化环氧丙烯酸酯涂料研究进展, 热固性树脂, 2007, 22(4): 36-40.

19 Stefan O, Stelian V, *et al.*, Epoxy urethane acrylate. *European Polymer Journal*, 2000(36): 373-378.

20 李照磊, 高延敏, 张丽华. 混杂聚合有机硅改性环氧丙烯酸酯的研究, 电镀与涂装, 2009, 28(2): 50-52.

21 王晓丽, 刘俊龙, 孙祥山, 王伟, 有机二元酸改性环氧丙烯酸酯及其光固化膜性能的研究, 大连轻工业学院学报, 2007, 26(3): 237-240.

22 龚建钟. 紫外线固化真空镀膜涂料, 上海涂料, 2000, 1: 3-5.

23 Puskas, J E, Kaszas G, *et al.*, New polyisobutylene-based UV-curable flexible coatings, *Polymer Bulletin*, 1988, 20(3): 253-260.

24 Sepour S, Kunze N, *et al.*, UV curable hard coatings on plastics, *Thin Solid Films*, 1999, 351(1): 216-219.

发明内容

[0016] 针对塑料基材真空镀膜涂料的特殊技术要求,本专利发明了新型紫外光固化真空镀膜底涂树脂及其涂料的制备方法,使其具有良好的柔韧性、附着力和干燥快,对塑料结合力牢固,适用于塑料基材真空镀膜装饰产品的涂料品种。

[0017] 为了实现上述目的,本发明采用的技术方案是:一种紫外光固化真空镀膜底涂树脂,为紫外光固化真空镀膜底涂涂料的主体树脂,其特点是固含量高、光固化速率快、附着力好和所得漆膜柔韧性好与高光泽度。用该底涂树脂制备的紫外光固化真空镀膜底涂涂料,包括聚氨酯丙烯酸酯树脂,丙烯酸酯单体,光引发剂,流平剂等助剂的选择与优化。本发明针对现有溶剂型真空镀膜涂料干燥时间长、硬度低、耐磨性差等不足之处,制备了一种综合性能优异的紫外光固化底涂树脂,具有固含量高、干燥迅速、节省能源、硬度高、耐磨性好等优点,满足了镀膜界对高性能真空镀膜涂料的需求。

[0018] 本发明的紫外光固化二官能度聚氨酯丙烯酸酯真空镀膜底涂树脂,其主要由脂肪族二异氰酸酯、(甲基)丙烯酸羟基酯、聚酯(醚)二元醇、无水乙醇、引发剂、阻聚剂等制成,原料重量配比如下:

脂肪族二异氰酸酯	10~30;
(甲基)丙烯酸羟基酯	5~25;
聚酯(醚)二元醇	40~100;
无水乙醇	3~8;
引发剂、阻聚剂占原料总量的	0.01~0.05%。

[0019] 优选原料配比如下:

脂肪族二异氰酸酯	20~30;
(甲基)丙烯酸羟基酯	10~25;
聚酯(醚)二元醇	50~70;
无水乙醇	3~8;
引发剂、阻聚剂占上述原料总量的	0.01~0.05%。

[0020] 所述的紫外光固化二官能度聚氨酯丙烯酸酯真空镀膜底涂树脂,其特征在于,所述的脂肪族二异氰酸酯采用下列一种或几种:六亚甲基二异氰酸酯(HDI)、异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)、二环己基甲烷二异氰酸酯(HMDI)。

[0021] 所述的紫外光固化二官能度聚氨酯丙烯酸酯真空镀膜底涂树脂,其特征在于,所述的(甲基)丙烯酸羟基酯采用下列一种或几种:丙烯酸羟乙酯(HEA)、甲基丙烯酸羟乙酯(HEMA)、丙烯酸羟丙酯(HPA)、甲基丙烯酸羟丙酯(HPMA)。

[0022] 所述的紫外光固化二官能度聚氨酯丙烯酸酯真空镀膜底涂树脂,其特征在于,所述的聚酯(醚)二元醇采用下列一种或几种:聚酯(醚)二醇(分子量 1000)、聚酯(醚)二醇(分子量 1500)、聚酯(醚)二醇(分子量 2000)。

[0023] 所述的紫外光固化二官能度聚氨酯丙烯酸酯真空镀膜底涂树脂,其特征在于,引发剂可采用下列一种或几种:二月桂酸二丁基锡、辛酸亚锡、环烷酸锌;

所述的紫外光固化二官能度聚氨酯丙烯酸酯真空镀膜底涂树脂,其特征在于,所述的阻聚剂采用下列一种或几种:苯酚、对甲氧基苯酚、对甲氧基苯二酚、2,2,6,6-四甲基-哌啶氮氧自由基(TEMPO)。

[0024] 本发明还提供了一种真空镀膜底漆涂料,其包括如上述任一 的紫外光固化多官能度聚氨酯丙烯酸酯真空镀膜底涂树脂,以及适量的稀释剂。

[0025] 将上述紫外光固化真空镀膜底涂树脂应用于塑料基材(如 PP、PC、ABS 等)的真空镀膜涂装技术,即用真空镀膜 PVD 技术镀手机、MP3、数码相机等数码电子产品的按键、视窗、外壳之前,将基材表面做上述底漆的涂装处理,增加了真空镀膜层的平整度和附着牢度;在真空镀膜之后,对真空镀膜层做真空镀膜 UV 面漆的表面涂装处理,防止金属膜层氧化,赋予其优异表面耐磨性和极佳手感。将经过上述底漆处理的基材,具有金属特有的质感、光泽,并很大程度地提高了表面耐磨性和手感。

[0026] 使用上述紫外光固化真空镀膜底涂树脂及涂装产品具有以下优点:

1. 底涂树脂的外观为无色(或呈淡黄色)透明液体,便于配色与制备光油;
2. 底涂树脂固含量高,固含量 90% 以上;
3. 基材底涂层与金属膜层之间的附着力强,附着力 0 级(划格法);
4. 光固化速度约 50 m/min (1 kW,光源与涂层距离 10 cm);
5. 柔韧性好,通常正面 90° 摺合及背面 180° 摺合次数 10 次以上而不出现裂痕(检测方法 Q/STDN1-2005);
6. 底涂树脂稳定性好,储存时间六个月以上。

具体实施方式

[0027] 以下实施例中紫外光固化真空镀膜底涂树脂及讨论的优选配方是随机的,这些配方为非限定性实施方式,其只是用于具体说明本发明,本领域的技术人员完全可根据本发明的思路和选料配比筛选出的配方均为本发明的保护范围。

[0028] 本发明通过严格控制反应单体的种类,反应物料的配比、加料顺序、反应温度及反应时间的选择,使制得的紫外光固化聚氨酯丙烯酸酯底涂树脂具有极佳的附着力,良好的柔韧性以及较快的光固化速度。具体实施方式为:

(1)通过控制原料的加料顺序和加料方法(第一步引入光敏基团不饱和双键;第二步滴加聚酯(醚)二元醇引入柔性链段),得到分子结构控制较好,综合性能优异的产品,且合成工艺成熟稳定。

[0029] (2)通过选择合适的聚酯(醚)二元醇分子量(1000、1500、2000)来调节树脂光固化后的柔韧性和附着力;树脂光固化后两性能均较好。

[0030] (3)通过控制光敏基团双键的含量和双键在主链上的分布,使得树脂的光固化速度较佳。

[0031] (4)通过控制聚酯(醚)二元醇和脂肪族二异氰酸酯的配比,调节分子主链中软硬链段的比例,使合成的树脂既具有较佳的柔韧性,又具有一定的硬度。

[0032] (5)通过控制各个阶段的反应温度和反应时间,合成工艺稳定,合成的树脂附着力和柔韧性优异,光固化速度较快。

[0033] 实施例 1:本发明紫外光固化二官能度聚氨酯丙烯酸酯真空镀膜底涂树脂,由下述重量比原料制成:

异佛尔酮二异氰酸酯	26.20;
甲基丙烯酸羟丙酯	16.70;

聚酯二元醇(1000)	52.10 ;	
无水乙醇		5.00 ;
辛酸亚锡(引发剂)	0.02	
对甲氧基苯酚(阻聚剂)	0.02	

1、聚氨酯预聚体的合成:将甲基丙烯酸羟丙酯和阻聚剂混合均匀后滴加到异佛尔酮二异氰酸酯的反应容器中,一边搅拌一边加料,加料完毕,保温反应 2~3 小时得到聚氨酯预聚体。

[0034] 2、聚氨酯丙烯酸酯齐聚物的合成:将聚氨酯预聚体降温至 50° C 以下,然后缓慢滴加含有引发剂的聚酯二元醇(1000),滴加完毕后,保温反应 2~3 小时,得到聚氨酯丙烯酸酯齐聚物。

[0035] 3、将称取的无水乙醇加入到聚氨酯丙烯酸酯齐聚物中,以终止体系中未反应的异氰酸根,反应时间为 0.5~1 小时,反应结束得到紫外光固化聚氨酯丙烯酸酯涂料树脂,其固含量(重量%) ≥ 90%。

[0036] 实施例 2:本发明紫外光固化二官能度聚氨酯丙烯酸酯真空镀膜涂料树脂,由下述重量比原料制成:

异佛尔酮二异氰酸酯	19.1 ;	
丙烯酸羟乙酯		12.2 ;
聚酯二元醇(1500)	63.7 ;	
环烷酸锡(引发剂)	0.02 ;	
对甲氧基苯二酚(阻聚剂)	0.02 ;	
无水乙醇		3~8。

[0037] 1、聚氨酯预聚体的合成:将丙烯酸羟乙酯和阻聚剂混合均匀后滴加到异佛尔酮二异氰酸酯的反应容器中,一边搅拌一边加料,加料完毕,保温反应 2~3 小时得到聚氨酯预聚体;

2、聚氨酯丙烯酸酯齐聚物的合成:将聚氨酯预聚体降温至 50° C 以下,然后缓慢滴加含有引发剂的聚酯二元醇(1500),滴加完毕后,保温反应 2~3 小时,反应过程中用稀释剂得到聚氨酯丙烯酸酯齐聚物;

3、将称取的无水乙醇加入到聚氨酯丙烯酸酯齐聚物中,以终止体系中未反应的异氰酸根,反应时间为 0.5~1 小时,反应结束,得到紫外光固化聚氨酯丙烯酸酯涂料树脂,其固含量(重量%) ≥ 90%。

[0038] 实施例 3:本发明紫外光固化二官能度聚氨酯丙烯酸酯真空镀膜底涂树脂,由下述重量比原料制成:

异佛尔酮二异氰酸酯	28.50 ;	
甲基丙烯酸羟丙酯	17.30 ;	
聚醚二元醇(1000)	54.80 ;	
无水乙醇		5.00 ;
辛酸亚锡(引发剂)	0.02	
对甲氧基苯酚(阻聚剂)	0.02	

1、聚氨酯预聚体的合成:将甲基丙烯酸羟丙酯和阻聚剂混合均匀后滴加到异佛尔酮二

异氰酸酯的反应容器中,一边搅拌一边加料,加料完毕,保温反应 2~3 小时得到聚氨酯预聚体。

[0039] 2、聚氨酯丙烯酸酯齐聚物的合成:将聚氨酯预聚体降温至 50° C 以下,然后缓慢滴加含有引发剂的聚酯二元醇(1000),滴加完毕后,保温反应 2~3 小时,得到聚氨酯丙烯酸酯齐聚物。

[0040] 3、将称取的无水乙醇加入到聚氨酯丙烯酸酯齐聚物中,以终止体系中未反应的异氰酸根,反应时间为 0.5~1 小时,反应结束得到紫外光固化聚氨酯丙烯酸酯涂料树脂,其固含量(重量%) ≥ 90%。

[0041] 实施例 4:本发明紫外光固化二官能度聚氨酯丙烯酸酯真空镀膜涂料树脂,由下述重量比原料制成:

异佛尔酮二异氰酸酯	20.1 ;
丙烯酸羟乙酯	13.2 ;
聚酯二元醇(1500)	65.3 ;
环烷酸锡(引发剂)	0.02 ;
对甲氧基苯二酚(阻聚剂)	0.02 ;
无水乙醇	3~8。

[0042] 1、聚氨酯预聚体的合成:将丙烯酸羟乙酯和阻聚剂混合均匀后滴加到异佛尔酮二异氰酸酯的反应容器中,一边搅拌一边加料,加料完毕,保温反应 2~3 小时得到聚氨酯预聚体;

2、聚氨酯丙烯酸酯齐聚物的合成:将聚氨酯预聚体降温至 50° C 以下,然后缓慢滴加含有引发剂的聚酯二元醇(1500),滴加完毕后,保温反应 2~3 小时,反应过程中用稀释剂得到聚氨酯丙烯酸酯齐聚物;

3、将称取的无水乙醇加入到聚氨酯丙烯酸酯齐聚物中,以终止体系中未反应的异氰酸根,反应时间为 0.5~1 小时,反应结束,得到紫外光固化聚氨酯丙烯酸酯涂料树脂,其固含量(重量%) ≥ 90%。

[0043] 实施例 5:本发明紫外光固化二官能度聚氨酯丙烯酸酯真空镀膜底涂树脂,由下述重量比原料制成:

异佛尔酮二异氰酸酯	30.00 ;
甲基丙烯酸羟丙酯	18.70 ;
聚酯二元醇(1000)	60.00 ;
无水乙醇	5.00 ;
环烷酸锡(引发剂)	0.02
TEMPO(阻聚剂)	0.02% (双键含量)

1、聚氨酯预聚体的合成:将甲基丙烯酸羟丙酯和阻聚剂混合均匀后滴加到异佛尔酮二异氰酸酯的反应容器中,一边搅拌一边加料,加料完毕,保温反应 2~3 小时得到聚氨酯预聚体。

[0044] 2、聚氨酯丙烯酸酯齐聚物的合成:将聚氨酯预聚体降温至 50° C 以下,然后缓慢滴加含有引发剂的聚酯二元醇(1000),滴加完毕后,保温反应 2~3 小时,得到聚氨酯丙烯酸酯齐聚物。

[0045] 3、将称取的无水乙醇加入到聚氨酯丙烯酸酯齐聚物中，以终止体系中未反应的异氰酸根，反应时间为 0.5~1 小时，反应结束得到紫外光固化聚氨酯丙烯酸酯涂料树脂，其固含量(重量%) $\geq 90\%$ 。

[0046] 实施例 6：本发明紫外光固化二官能度聚氨酯丙烯酸酯真空镀膜涂料树脂，由下述重量比原料制成：

异佛尔酮二异氰酸酯	24.1；
丙烯酸羟乙酯	15.2；
聚醚二元醇(1500)	68.1；
辛酸亚锡(引发剂)	0.02；
TEMPO(阻聚剂)	0.02；
无水乙醇	5.00。

[0047] 1、聚氨酯预聚体的合成：将丙烯酸羟乙酯和阻聚剂混合均匀后滴加到异佛尔酮二异氰酸酯的反应容器中，一边搅拌一边加料，加料完毕，保温反应 2~3 小时得到聚氨酯预聚体；

2、聚氨酯丙烯酸酯齐聚物的合成：将聚氨酯预聚体降温至 50° C 以下，然后缓慢滴加含有引发剂的聚醚二元醇(1500)，滴加完毕后，保温反应 2~3 小时，反应过程中用稀释剂得到聚氨酯丙烯酸酯齐聚物；

3、将称取的无水乙醇加入到聚氨酯丙烯酸酯齐聚物中，以终止体系中未反应的异氰酸根，反应时间为 0.5~1 小时，反应结束，得到紫外光固化聚氨酯丙烯酸酯涂料树脂，其固含量(重量%) $\geq 90\%$ 。

[0048] 实施例 7：喷涂真空镀膜底涂料配方及工艺

用实施例 1 的方法制备的底涂树脂与复配稀释剂复配成底涂料，按照如下配比和工艺条件进行光固化。

[0049] 配比：底涂树脂	100 份
复配稀释剂	100 份
施工粘度：(25° C 涂 4#)	13~14 s
施工温度、湿度：	10~30° C、60~80%
UV 主波长：	365 nm
光固化功率：	80 W/cm
光照距离：	15 cm

实施工艺：将底漆涂料喷涂在塑料树脂片材(预先清洁过的)上，于 40±5 °C 流平 2~5 min，在 1000 W 汞灯辐照下固化后真空镀铝。

[0050] 所用复配稀释剂的制备方法：选择一种活性稀释剂(如 TPGDA、TMPTA 或 HDDA 中的任一种)，再配以 2-3 种(如正丁醇和异丙醇、丁酮与环己酮、醋酸乙酯和醋酸丁酯、苯和甲苯)有机试剂配制成复配稀释剂(配方一例：醋酸乙酯 / 异丙醇 / 正丁醇 = 2:1:1)，调节底涂料体系的粘度至施工粘度亦可。

[0051] 涂料(底漆)性能检测：

粘度(25° C、涂 4# 杯)：	13~16 s
铅笔硬度：	2H

60° 光泽度： > 90
柔韧性(mm)： < 2 mm
附着力(百格法)： < 1 级
耐酒精试验： 合格