



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105400410 B

(45)授权公告日 2017. 11. 07

(21)申请号 201510954031.5 *C08F 220/18*(2006.01)
(22)申请日 2015.12.18 *C08F 220/14*(2006.01)
(65)同一申请的已公布的文献号 *C08F 220/22*(2006.01)
申请公布号 CN 105400410 A *C08G 18/67*(2006.01)
(43)申请公布日 2016.03.16 *C08G 18/65*(2006.01)
(73)专利权人 佛山市高明绿色德化工有限公司 *C08G 18/62*(2006.01)
地址 528518 广东省佛山市高明区明城镇
高明大道西486号
(72)发明人 区锦泉
(74)专利代理机构 广州粤高专利商标代理有限公司
公司 44102
代理人 邓义华 陈卫
(51)Int.Cl.
C09D 175/04(2006.01)
C09D 175/14(2006.01)

审查员 王迪

权利要求书1页 说明书5页

(54)发明名称

一种应用于人造革的水性UV涂料及其制备方法

(57)摘要

本发明公开了一种应用于人造革的水性UV涂料,所述涂料的组分包括水性聚氨酯树脂、水性含氟聚氨酯-丙烯酸树脂、水、光敏引发剂、哑光粉、流平剂、消泡剂和分散剂。本发明中的水性UV涂料优选辊涂于人造革上,可作为汽车内外饰的涂装装饰用涂料,所形成的漆膜不仅交联密度高附着力好,而且环保节能、气味小、耐酸碱性能好。

1. 一种应用于人造革的水性UV涂料,其特征在于所述涂料的组分及质量百分含量如下:

水性聚氨酯树脂	40-60%
水性含氟聚氨酯-丙烯酸树脂	10-30%
水	10-20%
光敏引发剂	5-10%
哑光粉	3-5%
流平剂	1-2%
消泡剂	1-2%
分散剂	1-2%

所述光敏引发剂为聚乙烯氧肉桂酸乙酯或聚对亚苯基二丙烯酸酯;

所述水性含氟聚氨酯-丙烯酸树脂的制备方法为:

(1) 将甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸月桂酯、甲基丙烯酸六氟丁酯、甲基丙烯酸十二氟庚酯以质量比1:1:0.2:0.4混合,将上述混合单体溶解于质量为混合单体总质量5倍的醋酸丁酯中,然后将混合液置于反应釜中升温至120℃后滴加混合单体总质量6%的过氧化苯甲酰,反应过程中持续机械搅拌,反应3-5小时,即得含氟丙烯酸树脂;

(2) 将(1)中制得的含氟丙烯酸树脂、二月桂酸二丁基锡、无水乙醇以质量比50:2:8在反应容器中混合,搅拌均匀后将反应容器升温至80-85℃,然后加入含氟丙烯酸树脂质量5%的异佛尔酮二异氰酸酯,反应0.5-1小时后将温度降至55℃,加入含氟丙烯酸树脂质量10%的二羟甲基丁酸,反应1小时后升温至80℃,再加入含氟丙烯酸树脂质量20%的丙烯酸羟乙酯,保温4小时,即制得含有亲水基团-COOH的含氟聚氨酯-丙烯酸树脂;

(3) 向(2)中制得的含有亲水基的含氟丙烯酸树脂添加氨水至树脂体系pH值为7-7.5,然后加入树脂体系相同质量的去离子水混合后在高速分散机中以3500-4500r/min的分散速度分散1.5-2小时,即得水性含氟聚氨酯-丙烯酸树脂。

2. 如权利要求1所述应用于人造革的水性UV涂料,其特征在于:所述流平剂为水性流平剂。

3. 如权利要求1所述应用于人造革的水性UV涂料,其特征在于:所述消泡剂为吐温20、吐温40、吐温60、吐温80中的一种。

4. 如权利要求1所述应用于人造革的水性UV涂料,其特征在于:所述分散剂为三乙醇胺。

5. 如权利要求1所述应用于人造革的水性UV涂料,其特征在于:所述应用于人造革的水性UV涂料用辊涂的方法进行涂装。

6. 如权利要求1所述应用于人造革的水性UV涂料,其特征在于:所述应用于人造革的水性UV涂料用于汽车内外饰的制备。

7. 一种制备如权利要求1-4所述应用于人造革的水性UV涂料的方法,其特征在于:将所有原料按照配方混合在一起置于高速分散机内,以2000-3000r/min的分散速度分散1-2小时。

一种应用于人造革的水性UV涂料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种水性UV涂料,具体涉及一种应用于人造革的水性UV涂料及其制备方法。

背景技术

[0002] UV涂料即紫外光固化涂料,最早应用于家具、地板行业,具有固化速度快、低能耗、低污染等优点。随着涂料科技日益发展,UV涂料渐渐应用于塑料、纸张、木材、金属、皮革等材料上,成为许多行业中装饰涂料的重要选择。随着节能减排和环保安全的理念逐渐深入人心,水性UV涂料和高固份的UV涂料逐渐呈现出取代有机溶剂类的油性UV涂料的趋势。

[0003] 在汽车内外饰上,许多厂家已经不再使用真皮装饰,而是采用更为环保价廉的人造革,如PVC人造革。在人造革上使用UV涂料进行装饰并不少见,利用现有技术中的有机类UV涂料往往存在以下几个关键问题:一、气味问题,大部分的油性涂料由于溶剂残留或反应不完全往往具有刺激性气味;二、环保问题,油性涂料的制备过程和使用过程都存在VOC的排放,固化加热时更是会使溶剂散发出来;三、交联密度,油性涂料的交联密度略低。相比较之下,水性UV涂料无气味问题、无环保风险,只要提升其交联密度,水性UV涂料就能达到传统油性涂料的效果与性能。

发明内容

[0004] 针对现有技术中存在的不足之处,本发明提供了一种交联密度高、环保节能、气味小、耐酸碱性能好的应用于人造革的水性UV涂料。

[0005] 本发明所要解决的技术问题通过以下技术方案予以实现:

[0006] 本发明中所述应用于人造革的水性UV涂料的组分及质量百分含量如下:

[0007]	水性聚氨酯树脂	40-60%
[0008]	水性含氟聚氨酯-丙烯酸树脂	10-30%
[0009]	水	10-20%
[0010]	光敏引发剂	5-10%
[0011]	哑光粉	3-5%
[0012]	流平剂	1-2%
[0013]	消泡剂	1-2%
[0014]	分散剂	1-2%

[0015] 所述光敏引发剂为聚乙烯氧肉桂酸乙酯或聚对亚苯基二丙烯酸酯。

[0016] 所述流平剂为常用市售水性流平剂。所述消泡剂为吐温20、吐温40、吐温60、吐温80中的一种。所述分散剂为三乙醇胺。

[0017] 所述哑光粉使用市售哑光粉即可,不仅可以调节本发明中的UV涂料的黏度和颜色,同时还可起到支撑作用。

[0018] 本发明中的水性聚氨酯树脂采用市售成熟产品作为本发明中水性UV涂料配方的

基本树脂,构成固化产品的基本骨架。同时为了进一步提升固化后产品膜层的基本性能,如硬度、柔韧性、附着力、耐光性能、耐酸碱性能等,本发明中添加一种自制的水性含氟聚氨酯-丙烯酸树脂,该水性树脂具有亲水基团故而水溶性好,既含有聚氨酯树脂的高强度、耐磨、抗撕裂性能,又具备丙烯酸树脂的柔韧性、优良的抗老化性。同时,水性含氟聚氨酯-丙烯酸树脂中的含氟基团会富集在聚合物与空气的界面上,对主链及内部分子形成保护作用,使该树脂形成的乳液更加稳定,同时还进一步增强了漆膜的柔韧性和附着力。

[0019] 所述水性含氟聚氨酯-丙烯酸树脂的制备方法为:

[0020] (1)将甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸月桂酯、甲基丙烯酸六氟丁酯、甲基丙烯酸十二氟庚酯以质量比1:1:0.2:0.4混合,将上述混合单体溶解于质量为混合单体总质量5倍的醋酸丁酯中,然后将混合液置于反应釜中升温至120℃后滴加混合单体总质量6%的过氧化苯甲酰,反应过程中持续机械搅拌,反应3-5小时,即得含氟丙烯酸树脂。

[0021] (2)将(1)中制得的含氟丙烯酸树脂、二月桂酸二丁基锡、无水乙醇以质量比50:2:8在反应容器中混合,搅拌均匀后将反应容器升温至80-85℃,然后加入含氟丙烯酸树脂质量5%的异佛尔酮二异氰酸酯,反应0.5-1小时后将温度降至55℃,加入含氟丙烯酸树脂质量10%的二羟甲基丁酸,反应1小时后升温至80

[0022] ℃,再加入含氟丙烯酸树脂质量20%的丙烯酸羟乙酯,保温4小时,即制得含有亲水基团-COOH的含氟聚氨酯-丙烯酸树脂。

[0023] (3)向(2)中制得的有亲水基的含氟丙烯酸树脂添加氨水至树脂体系pH值为7-7.5,然后加入树脂体系相同质量的去离子水混合后在高速分散机中以3500-4500r/min的分散速度分散1.5-2小时,即得水性含氟聚氨酯-丙烯酸树脂乳液。

[0024] 本发明中采用甲基丙烯酸甲酯和甲基丙烯酸月桂酯这两种不同的单体和甲基丙烯酸六氟丁酯、甲基丙烯酸十二氟庚酯这两种含氟单体在引发剂过氧化苯甲酰作用下反应生成含氟丙烯酸树脂。然后在含氟丙烯酸树脂的基础上,首先通过异氰酸酯和二羟甲基丁酸接枝,制备出中间体,然后通过丙烯酸羟乙酯进行封端制备出水性的含氟聚氨酯-丙烯酸树脂,最后通过氨水调节pH值,再通过分散步骤将所得树脂制成乳液。

[0025] 本发明中的应用于人造革的水性UV涂料的制备方法如下:

[0026] 将所有原料按照配方混合在一起置于高速分散机内,以2000-3000r/min的分散速度分散1-2小时。

[0027] 发明中的应用于人造革的水性UV涂料优选使用辊涂的方法进行涂装。

[0028] 本发明具有如下有益效果:

[0029] 1、本发明中的水性UV涂料可应用于人造革表面涂装装饰,该涂料交联密度高、附着力强、环保节能、气味小、耐酸碱性能好。

[0030] 2、本发明中的水性UV涂料制备工艺和涂装工艺简单,适合工业化生产。

具体实施方式

[0031] 下面通过实施例对本发明的内容进行进一步的描述。

[0032] 1、水性含氟聚氨酯-丙烯酸树脂的制备

[0033] 步骤1:将甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸月桂酯、甲基丙烯酸六氟丁酯、甲基丙烯酸十二氟庚酯以质量比1:1:0.2:0.4混合,将上述混合单体溶解于质量为混合单体总质量5倍

的醋酸丁酯中,然后将混合液置于反应釜中升温至120℃后滴加混合单体总质量6%的过氧化苯甲酰,反应过程中持续机械搅拌,反应4小时,即得含氟丙烯酸树脂。

[0034] 步骤2:将步骤1中制得的含氟丙烯酸树脂、二月桂酸二丁基锡、无水乙醇以质量比50:2:8在反应容器中混合,搅拌均匀后将反应容器升温至80℃,然后加入含氟丙烯酸树脂质量5%的异佛尔酮二异氰酸酯,反应0.5小时后将温度降至55℃,加入含氟丙烯酸树脂质量10%的二羟甲基丁酸,反应1小时后升温至80

[0035] ℃,再加入含氟丙烯酸树脂质量20%的丙烯酸羟乙酯,保温4小时,即制得含有亲水基团-COOH的含氟聚氨酯-丙烯酸树脂。

[0036] 步骤3:向步骤2中制得的有亲水基的含氟丙烯酸树脂添加氨水至树脂体系pH值为7-7.5,然后加入树脂体系相同质量的去离子水混合后在高速分散机中以4500r/min的分散速度分散2小时,即得水性含氟聚氨酯-丙烯酸树脂乳液。

[0037] 2、水性UV涂料的制备

[0038] 实施例中涂料的组分及质量百分含量如下表所示,对应数值为对应组分的质量百分含量。

[0039] 实施例中使用的光敏引发剂为聚乙烯氧肉桂酸乙酯,流平剂为水性流平剂BYK333,消泡剂为吐温40,分散剂为三乙醇胺。所采用的哑光粉使用市售产品,粉末粒度选用较为细腻的产品,固体颗粒粒度小于5 μ m。

[0040]

实施例编号	水性聚氨酯树脂	水性含氟聚氨酯-丙烯酸树脂	去离子水	光敏引发剂	哑光粉	流平剂	消泡剂	分散剂
1	40	30	14	5	5	2	2	2
2	51	28	10	5	3	1	1	1
3	49	25	15	5	3	1	1	1
4	45	22	20	6	3	1	2	1
5	46	25	16	6	3	1	2	1
6	48	26	12	6	3	1	2	2
7	50	26	10	6	3	1	2	2
8	53	20	11	8	3	1	2	2
9	55	18	10	8	4	1	2	2
10	55	17	10	8	4	2	2	2
11	55	22	10	5	3	1	2	2
12	55	17	10	8	4	2	2	2
13	55	15	12	8	4	2	2	2
14	60	11	10	9	4	2	2	2
15	50	13	20	7	4	2	2	2
16	58	15	10	7	4	2	2	2
17	58	12	10	9	5	2	2	2
18	59	10	14	6	5	2	2	2
19	52	20	12	5	5	2	2	2
20	57	12	10	10	5	2	2	2

[0041] 实施例中水性UV涂料的制备方法如下:

[0042] 将所有原料按照配方混合在一起置于高速分散机内,以2500r/min的分散速度分散2小时,冷却后即得所需涂料。

[0043] 采用市售可用于PVC人造革的油性UV涂料与本实施例中的涂料进行测试对比。将所测涂料辊涂于PVC人造革试样上,待涂料在紫外灯作用5-10min光固化后进行RCA纸带耐磨性测试、耐酸性测试和气味测试。

[0044] 耐酸性测试的方法为将涂布并固化后的人造革试样分别浸泡于浓度为2.5wt%的盐酸和氢氧化钠水溶液中24小时,观察漆膜状态。

[0045] 气味测试的方法参照大众汽车的《汽车室内构件气味检验》的测试方法:将3×3mm的人造革试样置于1升的烧杯中,放入200g去离子水将其浸没,然后将烧杯中的水加热至80℃保温4小时,保温过程中将烧杯口封闭。选5人进行闻烧杯内的气味,气味等级分为有味和无味,其中有味又细分为:B级指有令人愉快的气味,C级为难闻气味,D级为难受气味,E级恶心气味。无味:A级。实验结果评断标准:结果获得4个A以上则符合汽车内饰对气味的要求。进行气味测试的5人需在测试前经过气味测试的培训,能够客观有效对气味等级进行判断。

[0046] 测试结果如下:

实施例编号	RCA纸带耐磨性(300g力)	耐酸测试	耐碱测试	气味测试
1	300次漆膜表面无变化	漆膜无变化	漆膜无变化	5A
2	300次漆膜表面无变化	漆膜无变化	漆膜无变化	5A
3	300次漆膜表面无变化	漆膜无变化	漆膜无变化	5A
4	300次漆膜表面无变化	漆膜无变化	漆膜无变化	5A
5	300次漆膜表面无变化	漆膜无变化	漆膜无变化	5A
6	300次漆膜表面无变化	漆膜无变化	漆膜无变化	5A
7	300次漆膜表面无变化	漆膜无变化	漆膜无变化	5A
8	300次漆膜表面无变化	漆膜无变化	漆膜无变化	5A
9	300次漆膜表面无变化	漆膜无变化	漆膜无变化	5A
10	300次漆膜表面无变化	漆膜无变化	漆膜无变化	5A
11	300次漆膜表面无变化	漆膜无变化	漆膜无变化	5A
12	300次漆膜表面无变化	漆膜无变化	漆膜无变化	5A
13	300次漆膜表面无变化	漆膜无变化	漆膜无变化	5A
14	300次漆膜表面无变化	漆膜无变化	漆膜无变化	5A
15	300次漆膜表面无变化	漆膜无变化	漆膜无变化	5A
16	300次漆膜表面无变化	漆膜无变化	漆膜无变化	5A
17	300次漆膜表面无变化	漆膜无变化	漆膜无变化	5A
18	300次漆膜表面无变化	漆膜无变化	漆膜无变化	5A
19	300次漆膜表面无变化	漆膜无变化	漆膜无变化	5A
20	300次漆膜表面无变化	漆膜无变化	漆膜无变化	5A
市售产品	100次,漆膜脱落	漆膜无变化	漆膜脱落	3B、1C、1D

[0047]

[0048] 由实施例的测试结果可见,本发明中的水性UV涂料应用于人造革的装饰上时,不仅没有气味,而且耐酸性、耐磨性良好。

[0049] 最后需要说明的是,以上实施例仅用以说明本发明实施例的技术方案而非对其进

行限制,尽管参照较佳实施例对本发明实施例进行了详细的说明,本领域的普通技术人员应当理解依然可以对本发明实施例的技术方案进行修改或者等同替换,而这些修改或者等同替换亦不能使修改后的技术方案脱离本发明实施例技术方案的范围。