

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C09D 4/00 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 03105044.1

[45] 授权公告日 2006年3月29日

[11] 授权公告号 CN 1247712C

[22] 申请日 2003.3.3 [21] 申请号 03105044.1

[71] 专利权人 珠海东诚化工有限公司

地址 519050 广东省珠海市南水化工专区

[72] 发明人 周立辉 李东民

审查员 张 丽

[74] 专利代理机构 上海智信专利代理有限公司

代理人 李 柏

权利要求书 3 页 说明书 13 页

[54] 发明名称

可见光固化金属涂料

[57] 摘要

本发明涉及金属用涂料，特别涉及用于各种金属表面保护和装饰的可见光固化金属涂料。所述的可见光固化金属涂料的组成和含量为：含有烯类不饱和基团的预聚物 0—20wt%，含有烯类不饱和基团的单体 20—80wt%，光引发剂 1—10wt%，助引发剂 0.5—30wt%，助剂 0—10wt%，填料或颜料 0—40wt%，溶剂 0—30wt%。该可见光固化涂料可广泛用于钢铁、铝、铜等各种金属及其合金表面的涂装。

1. 一种可见光固化金属涂料，其特征是：所述的可见光固化金属涂料的组成和含量为：

含有烯类不饱和基团的预聚物	0-20wt%
含有烯类不饱和基团的单体	20-80wt%
光引发剂	1-10wt%
助引发剂	0.5-30wt%
助剂	0-10wt%
填料和/或颜料	0-40wt%
溶剂	0-30wt% ；

所述的含有烯类不饱和基团的预聚物包括环氧（甲基）丙烯酸酯、聚氨酯（甲基）丙烯酸酯、聚酯（甲基）丙烯酸酯、聚醚（甲基）丙烯酸酯、丙烯酸共聚物或它们的任意混合物；

所述的含有烯类不饱和基团的单体包括苯乙烯类、（甲基）丙烯酸酯类、乙烯基醚类或它们的任意混合物；

所述的光引发剂包括苯偶姻醚类、苯偶酰缩酮类、苯乙酮类、蒽醌类、硫杂蒽酮类、二苯酮类、酰基磷氧化合物类、苯甲酸酯类或双环二酮类化合物；

所述的助引发剂包括烷基羟基胺类化合物、二甲氨基苯甲酸酯类化合物或胺改性的丙烯酸酯类单体或预聚物。

2. 如权利要求 1 所述的涂料，其特征是：所述的环氧（甲基）丙烯酸酯是环氧树脂与不饱和羧酸反应的加成产物，包括双酚 A 型环氧树脂的环氧（甲基）丙烯酸酯、苯酚或甲酚-线型酚醛环氧树脂的环氧（甲基）丙烯酸酯或二环氧甘油醚的（甲基）丙烯酸酯；

所述的聚氨酯（甲基）丙烯酸酯是通过含羟基的（甲基）丙烯酸酯与多元醇和有机多异氰酸酯的反应产物反应制得的反应产物；

所述的含羟基的（甲基）丙烯酸酯是（甲基）丙烯酸-2-羟乙基酯或（甲基）丙烯酸-2-羟丙基酯；所述的多元醇包括乙二醇、丙二醇或丁二醇；所

述的有机多异氰酸酯包括甲苯二异氰酸酯、4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯、4,4'-二环己基甲烷二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯或异佛尔酮二异氰酸酯；

所述的聚酯(甲基)丙烯酸酯是聚酯多元醇与(甲基)丙烯酸的脱水缩合产物；

所述的聚酯多元醇是多元醇与二元酸的反应产物,其中多元醇包括乙二醇、聚丙二醇、1,6-己二醇或三羟甲基丙烷;二元酸包括己二酸、琥珀酸、邻苯二甲酸、六氢化邻苯二甲酸或对苯二甲酸;

所述的聚醚(甲基)丙烯酸酯是聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯或聚丙二醇二(甲基)丙烯酸酯;

所述的丙烯酸共聚物是丙烯酸、丙烯酸酯或苯乙烯单体,在过氧苯甲酰作用下,通过自由基聚合反应所获得的一类化合物。

3. 如权利要求1所述的涂料,其特征是:所述的苯乙烯类单体包括苯乙烯或 α -甲基苯乙烯;

所述的(甲基)丙烯酸酯类单体包括单官能团单体的丙烯酸丁酯、丙烯酸环己酯、丙烯酸异辛酯、(甲基)丙烯酸-2-羟乙酯或(甲基)丙烯酸-2-羟丙酯;

或双官能团单体的1,6-己二醇二丙烯酸酯、二缩三丙二醇二丙烯酸酯、二丙二醇二丙烯酸酯、新戊二醇二丙烯酸酯、丙氧基化新戊二醇二丙烯酸酯、双酚A二丙烯酸酯、三缩四乙二醇二丙烯酸酯或邻苯二甲酸二乙二醇二丙烯酸酯;

或三官能团单体的三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、乙氧基化三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、丙氧基化三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、季戊四醇三丙烯酸酯或三(2-羟乙基)异氰脲酸三丙烯酸酯;

或多官能团单体的季戊四醇四丙烯酸酯、二季戊四醇五丙烯酸酯或二季戊四醇六丙烯酸酯;

或上述(甲基)丙烯酸酯类单体的任意两种以上的混合物;

所述的乙烯基醚类单体包括环己烷二甲基醇二乙烯基醚、羟乙基乙烯基醚或三甘醇二乙烯基醚;

4. 如权利要求1所述的涂料,其特征是:所述的含有烯类不饱和基团的单体进一步包括N-乙烯基吡咯烷酮、N-乙烯基己内酰胺、丙烯酰吗啉、

N-乙烯基甲酰胺或N-乙烯基乙酰胺。

5. 如权利要求1所述的涂料,其特征是:所述的苯偶姻醚类光引发剂是苯偶姻甲基醚、苯偶姻乙基醚或苯偶姻异丙基醚;

所述的苯偶酰缩酮类光引发剂是苯偶酰二甲基缩酮;

所述的苯乙酮类光引发剂是苯乙酮、2,2-二甲氧基-2-苯基苯乙酮、2,2-二乙氧基-2-苯基苯乙酮、1,1-二氯苯乙酮、1-羟基苯乙酮、1-羟基环己基苯基甲酮、2-羟基-2-甲基-1-苯基-1-丙酮、1-(4-异丙基苯基)-2-羟基-2-甲基-1-丙酮、1-[4-(2-羟基乙氧基)苯基]-2-羟基-2-甲基-1-丙酮、2-甲基-1-[4-(甲基巯基)苯基]-2-吗啉基-1-丙酮或2-苄基-2-二甲基氨基-1-(4-吗啉基苯基)-1-丁酮;

所述的蒽醌类光引发剂是2-叔丁基蒽醌、1-氯蒽醌或2-戊基蒽醌;

所述的硫杂蒽酮类光引发剂是2,4-二甲基硫杂蒽酮、2,4-二乙基硫杂蒽酮、2-异丙基硫杂蒽酮、4-异丙基硫杂蒽酮、2-氯代硫杂蒽酮或2,4-二异丙基硫杂蒽酮;

所述的二苯酮类光引发剂是二苯甲酮、4-氯二苯甲酮、对甲基二苯甲酮或4-苯甲酰基-4'-甲基二苯基硫醚;

所述的酰基磷氧化合物类光引发剂是2,4,6-三甲基苯甲酰基二苯基氧化磷、双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-苯基氧化磷、二(2,6-二甲基苯甲酰基)-2,4,4-三甲基戊基氧化磷或2,4,6-三甲基苯甲酰基苯基乙氧基氧化磷;

所述的苯甲酸酯类光引发剂是苯甲酰苯甲酸甲酯或邻苯甲酰苯甲酸甲酯;

所述的双环二酮类化合物是樟脑醌或双咪唑。

6. 如权利要求1所述的涂料,其特征是:所述的助引发剂烷基羟基胺类是三乙醇胺、三异丙醇胺或甲基二乙醇胺;

所述的助引发剂二甲氨基苯甲酸酯类是4-二甲氨基-苯甲酸乙酯或4-二甲氨基苯甲酸异辛酯;

所述的助引发剂胺改性的丙烯酸酯类单体或预聚物是胺类化合物与丙烯酸酯类单体或预聚物发生亲和取代反应所获得的反应产物,包括二乙胺改性三羟甲基丙烷三丙烯酸酯或二乙胺改性乙氧基化三羟甲基丙烷三丙烯酸酯。

可见光固化金属涂料

技术领域

本发明属于金属用涂料领域，特别涉及用于各种金属表面保护和装饰的可见光固化金属涂料。

背景技术

目前，金属表面处理采用的涂料主要有醇酸漆、丙烯酸烤漆、电泳漆和粉末涂料。醇酸漆 VOC 含量高，漆膜物理化学性能较差；丙烯酸烤漆、电泳漆和粉末涂料都存在设备投资成本高、干燥时间长、能耗高等缺点。

紫外光固化涂料是一种低气味、低毒性、低 VOC 和快速固化的涂料，已成功应用于木器、纸张、塑料和金属等基材表面的涂装。但紫外光固化技术仍有其不利之处：一是紫外光固化需要专门的设备，对一些形状不规整和面积（或体积）大的物件无法固化；二是紫外灯产生的短波射线对人体有伤害，不慎接触会灼伤皮肤和眼睛，同时，紫外线使空气中氧气产生的臭氧能引起人头痛、疲劳，对人的眼睛和肺有刺激性，对长期在此环境工作的操作者有一定危害。这些问题在一定程度上限制了紫外光固化技术在更广泛领域的应用和更大程度的发展。

可见光光源中不含短波紫外线，不产生臭氧，对皮肤无灼伤作用，无需固定设备，使用安全方便；同时，可见光波长长，穿透力强，与紫外光相比更有利于深层固化。因此，开发可见光固化涂料可以同时解决传统型金属涂料高毒性、高能耗、高投资、固化速度慢的问题和紫外光固化涂料施工应用不方便的问题。

自 1968 年德国 Bayer 公司开发了第一代紫外光固化木器涂料以来，人们一直在尝试研究开发由可见光引发聚合的光固化涂料。例如，US6106999 公开了一种可见光固化树脂组合物，其中采用有机硼化合物作为光引发剂，采用 Ar 或 YAG 激光振动光作为光源；JP10-17604A 公开了一

种可见光光敏树脂组合物，其中采用钛化合物和香豆素化合物作为光引发剂；US6110987 公开了可见光固化组合物，其中采用了季硼盐和自由基紫外光聚合引发剂；US5368990A 公开了可见光固化组合物，其中用含有二芳基碘的化合物作为聚合引发剂。这些可见光引发剂很贵，难以推广使用；另外，CN1215421A 公开了一种可见光可聚合的组合物，它含有多硫醇和酰基氧化膦类引发剂组合，但该组合物储存期只有一周左右，使用很不方便。

发明内容

本发明的目的是结合紫外光固化引发剂价格低、稳定性好、固化快等优点，和可见光的安全性、穿透性好、使用方便等优点，提供一种应用可见光光源照射引起固化的含有自由基型光引发剂的可见光固化金属涂料，以替代现有的传统型金属涂料和紫外光固化金属涂料。

本发明的可见光固化金属涂料组成和含量（按重量百分比计）为：

含有烯类不饱和基团的预聚物	0-20%
含有烯类不饱和基团的单体	20-80%
光引发剂	1-10%
助引发剂	0.5-30%
助剂	0-10%
填料和/或颜料	0-40%
溶剂	0-30%

将上述组份按照所述的比例混合，搅拌均匀，即制备出本发明的可见光固化金属涂料。

所述的含有烯类不饱和基团的预聚物包括环氧（甲基）丙烯酸酯、聚氨酯（甲基）丙烯酸酯、聚酯（甲基）丙烯酸酯、聚醚（甲基）丙烯酸酯、丙烯酸共聚物或它们的任意混合物。

所述的环氧（甲基）丙烯酸酯是环氧树脂与不饱和羧酸（例如，丙烯酸、甲基丙烯酸）反应的加成产物，包括双酚 A 型环氧树脂的环氧（甲基）丙烯酸酯、苯酚或甲酚-线型酚醛环氧树脂的环氧（甲基）丙烯酸酯或二环氧甘油醚的（甲基）丙烯酸酯。

所述的聚氨酯（甲基）丙烯酸酯是通过含羟基的（甲基）丙烯酸酯与多元醇和有机多异氰酸酯的反应产物反应制得的反应产物。所述的含羟基

的(甲基)丙烯酸酯是(甲基)丙烯酸羟烷基酯,例如(甲基)丙烯酸-2-羟乙基酯或(甲基)丙烯酸-2-羟丙基酯。所述的多元醇包括乙二醇、丙二醇或丁二醇等。所述的有机多异氰酸酯包括甲苯二异氰酸酯、4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯、4,4'-二环己基甲烷二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯或异佛尔酮二异氰酸酯。

所述的聚酯(甲基)丙烯酸酯是聚酯多元醇与(甲基)丙烯酸的脱水缩合产物。所述的聚酯多元醇是多元醇与二元酸的反应产物,其中多元醇包括乙二醇、聚丙二醇、1,6-己二醇或三羟甲基丙烷等,二元酸包括己二酸、琥珀酸、邻苯二甲酸、六氢化邻苯二甲酸或对苯二甲酸等。

所述的聚醚(甲基)丙烯酸酯是聚烷基二醇二(甲基)丙烯酸酯,例如聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯或聚丙二醇二(甲基)丙烯酸酯。

所述的丙烯酸共聚物是丙烯酸、丙烯酸酯或苯乙烯等单体,在过氧化物类引发剂(例如,过氧苯甲酰)作用下,通过自由基聚合反应所获得的一类化合物。

所述的含有烯类不饱和基团的单体包括苯乙烯类、(甲基)丙烯酸酯类、乙烯基醚类或它们的任意混合物等。

所述的苯乙烯类单体包括苯乙烯或 α -甲基苯乙烯等。

所述的(甲基)丙烯酸酯类单体包括单官能团单体,例如丙烯酸丁酯、丙烯酸环己酯、丙烯酸异辛酯、(甲基)丙烯酸-2-羟乙酯或(甲基)丙烯酸-2-羟丙酯等;双官能团单体,例如1,6-己二醇二丙烯酸酯(HDDA)、二缩三丙二醇二丙烯酸酯(TPGDA)、二丙二醇二丙烯酸酯(DPGDA)、新戊二醇二丙烯酸酯(NPGDA)、丙氧基化新戊二醇二丙烯酸酯(PO-NPGDA)、双酚A二丙烯酸酯(DDA)、三缩四乙二醇二丙烯酸酯(TEGDA)或邻苯二甲酸二乙二醇二丙烯酸酯(PDDA)等;三官能团单体,例如三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(TMPTA)、乙氧基化三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(EO-TMPTA)、丙氧基化三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(PO-TMPTA)、季戊四醇三丙烯酸酯(PETA)或三(2-羟乙基)异氰脲酸三丙烯酸酯等;多官能团单体,例如季戊四醇四丙烯酸酯、二季戊四醇五丙烯酸酯或二季戊四醇六丙烯酸酯等。通常以上述(甲基)丙烯酸酯类单体中的一种或几种的混合物作为应用。

所述的乙烯基醚类单体包括环己烷二甲基醇二乙烯基醚、羟乙基乙烯基醚或三甘醇二乙烯基醚等。

所述的含有烯类不饱和基团的单体进一步包括 N-乙烯基吡咯烷酮、N-乙烯基己内酰胺、丙烯酰吗啉、N-乙烯基甲酰胺或 N-乙烯基乙酰胺。

所述的含有烯类不饱和基团的单体优选使用多元醇多(甲基)丙烯酸酯,如二官能度 1,6-己二醇二丙烯酸酯或三官能度三羟甲基丙烷三丙烯酸酯。1,6-己二醇二丙烯酸酯是一种直链结构,赋予涂膜良好的柔韧性,三羟甲基丙烷三丙烯酸酯中含有 3 个双键,可以提高涂膜的固化速度、硬度和电性能。

所述的光引发剂是指在接受特殊波长光照射时能够发生光化学反应产生自由基或氢离子的一类化合物。自由基型光引发剂所产生的自由基可以引起体系的自由基聚合反应从而使涂料固化。不同结构的光引发剂有着不同的吸收光谱和自由基活性,选择与光源光谱能量分布较为匹配的光引发剂将大大提高固化速度。在设计一个确定用途和使用方法的产品配方时,从所用光源、固化时间、漆膜性能和经济性等多方面筛选光引发剂及不同光引发剂组合可能会产生增效作用。

所述的光引发剂包括苯偶姻醚类、苯偶酰缩酮类、苯乙酮类、蒽醌类、硫杂蒽酮类、二苯酮类、酰基磷氧化合物类、苯甲酸酯类或双环二酮类化合物。

所述的苯偶姻醚类光引发剂是苯偶姻甲基醚、苯偶姻乙基醚或苯偶姻异丙基醚等。

所述的苯偶酰缩酮类光引发剂是苯偶酰二甲基缩酮等。

所述的苯乙酮类光引发剂是苯乙酮、2,2-二甲氧基-2-苯基苯乙酮、2,2-二乙氧基-2-苯基苯乙酮、1,1-二氯苯乙酮、1-羟基苯乙酮、1-羟基环己基苯基甲酮、2-羟基-2-甲基-1-苯基-1-丙酮、1-(4-异丙基苯基)-2-羟基-2-甲基-1-丙酮、1-[4-(2-羟基乙氧基)苯基]-2-羟基-2-甲基-1-丙酮、2-甲基-1-[4-(甲基巯基)苯基]-2-吗啉基-1-丙酮或 2-苄基-2-二甲氨基-1-(4-吗啉基苯基)-1-丁酮等。

所述的蒽醌类光引发剂是 2-叔丁基蒽醌、1-氯蒽醌或 2-戊基蒽醌等。

所述的硫杂蒽酮类光引发剂是 2,4-二甲基硫杂蒽酮、2,4-二乙基硫杂蒽酮、2(或 4)-异丙基硫杂蒽酮、2-氯代硫杂蒽酮或 2,4-二异丙基硫杂蒽酮等。

所述的二苯酮类光引发剂是二苯甲酮、4-氯二苯甲酮、对甲基二苯甲

酮或 4-苯甲酰基-4'-甲基二苯基硫醚等。

所述的酰基磷氧化合物类光引发剂是 2,4,6-三甲基苯甲酰基二苯基氧化磷、双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-苯基氧化磷、二(2,6-二甲基苯甲酰基)-2,4,4-三甲基戊基氧化磷或 2,4,6-三甲基苯甲酰基苯基乙氧基氧化磷等。

所述的苯甲酸酯类光引发剂是苯甲酰苯甲酸甲酯或邻苯甲酰苯甲酸甲酯等。

所述的双环二酮类化合物是樟脑醌或双咪唑等，其中樟脑醌已成功应用于可见光固化齿科材料。

当本发明的金属涂料为清漆体系时，所述光引发剂占金属涂料总重量的 1-5wt%，优选 2-3wt%。

当本发明的金属涂料为有色体系时，所述光引发剂占金属涂料总重量的 1-10wt%，优选 2-5wt%。

所述的助引发剂包括烷基羟基胺类化合物、二甲氨基苯甲酸酯类化合物或胺改性的丙烯酸酯类单体或预聚物。

所述的烷基羟基胺类助引发剂是三乙醇胺、三异丙醇胺或甲基二乙醇胺。

所述的二甲氨基苯甲酸酯类助引发剂是 4-二甲氨基-苯甲酸乙酯或 4-二甲氨基苯甲酸异辛酯。

所述的胺改性的丙烯酸酯类单体或预聚物是胺类化合物（例如，二乙胺）与丙烯酸酯类单体或预聚物（例如，三羟甲基丙烷三丙烯酸酯）发生亲和取代反应所获得的反应产物，包括二乙胺改性三羟甲基丙烷三丙烯酸酯或二乙胺改性乙氧基化三羟甲基丙烷三丙烯酸酯等。

所述的助引发剂对光引发剂有很好的促进作用，同时它对自由基聚合有克服氧阻聚的作用。由于低分子量的助引发剂烷基羟基胺类化合物在光固化材料固化后很容易从其内部迁移到表面，从而引起“出汗”或“发霜”现象，因此，本发明中优选二甲氨基苯甲酸酯类或胺改性的丙烯酸酯类单体或预聚物。二甲氨基苯甲酸酯类助引发剂的添加量优选为 0.5-10wt%，更优选 1-5wt%（占金属涂料总重量）；胺改性的丙烯酸酯类单体或预聚物的添加量优选为 5-30wt%（占金属涂料总重量），更优选 10-20wt%。

所述的助剂包括流平剂、消泡剂、润湿分散剂和阻聚剂。其中流平剂

加入量为配方总重量的 0-5wt%，消泡剂为配方总重量的 0-2wt%，润湿分散剂为配方总重量的 0-2wt%，阻聚剂为配方总重量的 0-1wt%。

所述流平剂包括有机硅氧烷型流平剂，例如 BYK-306、EFKA-3031、DEUCHEM-432 或 HX-3010 等；活性有机硅氧烷型流平剂，例如 BYK-373 或 EFKA-3883 等；高分子型流平剂，例如 BYK-358 或 EFKA-3277 等；溶剂型流平剂，例如 HX-3060 等。可选择其中一种或几种的混合物。

所述消泡剂包括不含有机硅氧烷型消泡剂，例如 BYK-055、EFKA-2721、DEUCHEM-2700 或 HX-2100 等；含有机硅氧烷型消泡剂，例如 EFKA-2022、DEUCHEM-5600 或 HX-2000 等。可选择其中一种或几种的混合物。

所述润湿分散剂包括高分子量聚丙烯酸酯，例如 Disperbyk-161 或 EFKA-4800 等；高分子聚氨酯，例如 EFKA-4010 等；高分子羧酸，例如 DEUCHEM-904 等；低分子量不饱和、饱和羧酸胺盐，例如 HX-4010 等。可选择其中一种或几种的混合物。

所述阻聚剂包括氢醌、氢醌单甲基醚、吩噻嗪、N-硝基苯基羟基胺铝盐、对苯二酚或对羟基苯甲醚等。可选择其中一种或几种的混合物。

所述的填料主要包括二氧化硅、滑石粉、硫酸钡、硬脂酸锌、粘土或碳酸钙，以及纳米二氧化硅或纳米二氧化钛等纳米材料，它们可以在很大程度上改善漆膜的物理化学性能，例如提高漆膜硬度、韧性、耐磨性和耐候性等；所述的颜料包括无机颜料（例如钛白粉、碳黑、铜粉、铝粉或珠光粉等）或有机颜料（例如酞菁蓝、酞菁绿、棕铬黄或大红等）。

所述的溶剂包括醋酸丁酯、醋酸乙酯、甲苯、二甲苯、丁酮、环己酮或它们的任意混合物。

本发明的涂料组合物用可见光光源进行固化，如果本发明的涂料组合物用于户外使用，则可以利用太阳光来固化。本发明的涂料按组合物中填料或颜料的不同，分为高光清漆、哑光清漆、色漆、珠光漆和金属闪光漆等。可用于各种金属表面的涂装，主要包括钢铁、铝、铝合金、铜等金属及其合金材料。

本发明优选使用光谱范围在 360-780nm 的可见光光源，包括太阳光、荧光灯、金属卤化物灯和氙灯等。更优选使用金属卤化物灯，尤其是铟灯，它的光谱范围在 360-750nm，其主峰在 410nm 和 450nm，最有效的光谱范围是 400-460nm。

本发明涂料组合物可以在包装容器中稳定储存六个月以上。

本发明涂料组合物可以用通常所知的方法涂布或印刷在基材上。

具体实施方式

下述实施例和对照例可以更进一步说明本发明的特点，但并不受这些例子的限制。

实施例使用 400W 钨灯作为可见光光源，试片与灯管距离为 10cm，涂膜厚度为 40um，但本发明并不局限于此。对照例使用 400W 高压汞灯作为紫外光(UV)光源，试片与灯管距离为 10cm，涂膜厚度为 40um。

实施例中的缩写具有下列含意：

HEA：丙烯酸羟乙酯

MHEA：甲基丙烯酸羟乙酯

EHA：丙烯酸异辛酯

HDDA：1,6 己二醇二丙烯酸酯

PDDA：邻苯二甲酸二乙二醇二丙烯酸酯

TPGDA：二缩三丙二醇二丙烯酸酯

PO-NPGDA：丙氧基化新戊二醇二丙烯酸酯

TMPTA：三羟甲基丙烷三丙烯酸酯

EO-TMPTA：乙氧基化三羟甲基丙烷三丙烯酸酯

PO-TMPTA：丙氧基化三羟甲基丙烷三丙烯酸酯

DEA-TMPTA：二乙胺改性三羟甲基丙烷三丙烯酸酯

184：1-羟基环己基苯基甲酮

1173：2-羟基-2-甲基-1-苯基-1-丙酮

BP：二苯甲酮

ITX：异丙基硫杂蒽酮

CTX：2-氯代硫杂蒽酮

TPO：2,4,6-三甲基苯甲酰基二苯基氧化膦

819：双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-苯基氧化膦

BMS：4-苯甲酰基-4'-甲基二苯基硫醚

EDAB：4-二甲氨基-苯甲酸乙酯

OK-500：二氧化硅，用作削光剂，德国 Degussa 公司产品

实施例 1

双酚 A 环氧丙烯酸酯	20wt%
TPGDA	25wt%
TMPTA	37wt%
DEA-TMPTA	15wt%
ITX	3wt%

将上述组份按照所述的比例混合，搅拌均匀，即制备出可见光固化金属涂料。

用途：高光清漆

实施例 1 的配方样品在钨灯下的固化时间为 5 秒。

对照例 1

实施例 1 的配方样品在 UV 灯下的固化时间为 6 秒。

实施例 2

双酚 A 环氧丙烯酸酯	15wt%
聚氨酯丙烯酸酯	5wt%
HDDA	37wt%
TMPTA	25wt%
DEA-TMPTA	16wt%
819	2wt%

将上述组份按照所述的比例混合，搅拌均匀，即制备出可见光固化金属涂料。

用途：高光清漆

实施例 2 的配方样品在钨灯下的固化时间为 5 秒。

对照例 2

实施例 2 的配方样品在 UV 灯下的固化时间为 6 秒。

实施例 3

双酚 A 环氧丙烯酸酯	5wt%
丙烯酸共聚物	10wt%
PO-NPGDA	20wt%

EO-TMPTA	25wt%
EHA	15wt%
DEA-TMPTA	18wt%
TPO	2wt%
OK-500	5wt%

将上述组份按照所述的比例混合，搅拌均匀，即制备出可见光固化金属涂料。

用途：半哑光清漆

实施例 3 的配方样品在镭灯下的固化时间为 6 秒。

对照例 3

实施例 3 的配方样品在 UV 灯下的固化时间为 8 秒。

实施例 4

双酚 A 环氧丙烯酸酯	10wt%
TPGDA	22wt%
TMPTA	40wt%
DEA-TMPTA	20wt%
ITX	2wt%
184	2wt%
OK-500	4wt%

将上述组份按照所述的比例混合，搅拌均匀，即制备出可见光固化金属涂料。

用途：半哑光清漆

实施例 4 的配方样品在镭灯下的固化时间为 6 秒。

对照例 4

实施例 4 的配方样品在 UV 灯下的固化时间为 7 秒。

实施例 5

双酚 A 环氧丙烯酸酯	15wt%
聚酯丙烯酸酯	5wt%
EO-TMPTA	30wt%

DEA-TMPTA	36wt%
819	2wt%
1173	2wt%
OK-500	10wt%

将上述组份按照所述的比例混合，搅拌均匀，即制备出可见光固化金属涂料。

用途：全哑光清漆

实施例 5 的配方样品在钨灯下的固化时间为 3 秒。

对照例 5

实施例 5 的配方样品在 UV 灯下的固化时间为 4 秒。

实施例 6

丙烯酸共聚物	15wt%
HDDA	25wt%
EO-TMPTA	15wt%
DEA-TMPTA	25wt%
TPO	7wt%
184	3wt%
钛白粉	10wt%

将上述组份按照所述的比例混合，搅拌均匀，即制备出可见光固化金属涂料。

用途：白色漆

实施例 6 的配方样品在钨灯下的固化时间为 10 秒。

对照例 6

实施例 6 的配方样品在 UV 灯下的固化时间为 12 秒。

实施例 7

PDDA	40wt%
HDDA	10wt%
TMPTA	20wt%

DEA-TMPTA	18wt%
CTX	3wt%
钛白粉	7wt%
酞菁蓝	2wt%

将上述组份按照所述的比例混合，搅拌均匀，即制备出可见光固化金属涂料。

用途：蓝色漆

实施例 7 的配方样品在钨灯下的固化时间为 8 秒。

对照例 7

实施例 7 的配方样品在 UV 灯下的固化时间为 10 秒。

实施例 8

双酚 A 环氧丙烯酸酯	3wt%
丙烯酸共聚物	7wt%
TPGDA	25wt%
EO-TMPTA	45wt%
DEA-TMPTA	15wt%
BMS	2wt%
EDAB	1wt%
珠光粉	2wt%

将上述组份按照所述的比例混合，搅拌均匀，即制备出可见光固化金属涂料。

用途：珠光漆

实施例 8 的配方样品在钨灯下的固化时间为 5 秒。

对照例 8

实施例 8 的配方样品在 UV 灯下的固化时间为 7 秒。

实施例 9

双酚 A 环氧丙烯酸酯	15wt%
聚氨酯丙烯酸酯	5wt%
TPGDA	15wt%

TMPTA	30wt%
DEA-TMPTA	20wt%
ITX	2.5wt%
BP	2wt%
铝粉	0.5wt%
醋酸丁酯	10wt%

将上述组份按照所述的比例混合，搅拌均匀，即制备出可见光固化金属涂料。

用途：闪光银粉漆

实施例 9 的配方样品在钨灯下的固化时间为 7 秒。

对照例 9

实施例 9 的配方样品在 UV 灯下的固化时间为 9 秒。

本发明的实施例 1—9 的引发剂含量及测试结果见表 1。

表 1 实施例 1—9 的引发剂组合及测试结果

实施例	用途	引发剂组合	固化时间	附着力	60 度光泽	铅笔硬度
实施例 1	高光清漆	ITX + DEA-TMPTA	5s	0 级	110	3H
实施例 2	高光清漆	819 + DEA-TMPTA	5s	0 级	105	3H
实施例 3	半哑光清漆	TPO + DEA-TMPTA	6s	0 级	55	2H
实施例 4	半哑光清漆	ITX + 184 + DEA-TMPTA	6s	0 级	60	3H
实施例 5	全哑光清漆	819 + 1173 + DEA-TMPTA	3s	1 级	25	2H
实施例 6	白色漆	TPO + 184 + DEA-TMPTA	10s	1 级	45	2H
实施例 7	蓝色漆	CTX + DEA-TMPTA	8s	1 级	50	2H
实施例 8	珠光漆	BMS + EDAB + DEA-TMPTA	5s	1 级	75	2H
实施例 9	闪光银粉漆	ITX + BP + DEA-TMPTA	7s	1 级	80	2H
测试方法	——	——	——	GB/T9286	GB/T9754	GB/T 6739

从上述实施例与对照例可以看出，本发明中所述的光引发剂与助引发剂进行适当的组合，用可见光（钨灯）固化比用紫外光（高压汞灯）固化需要更短的时间，且具有很好的涂膜性能。表明组合光引发剂的特

征吸收峰可以从紫外光谱区域向长波方向移动到可见光谱区域，从而实现可见光固化。与紫外光固化技术相比，可见光固化更加安全方便，这将在一定程度上推动光固化技术更进一步向前发展。