# (19)中华人民共和国国家知识产权局



# (12)发明专利申请



(10)申请公布号 CN 109651559 A (43)申请公布日 2019.04.19

(21)申请号 201811511087.3

(22)申请日 2018.12.11

(71)申请人 上海绘兰材料科技有限公司 地址 201507 上海市金山区漕泾镇合展路 188号1幢

(72)发明人 史小丫 张宪锋 张启蒙

(74) **专利代理机构** 北京品源专利代理有限公司 11332

代理人 巩克栋

(51) Int.CI.

COSF 220/14(2006.01)

COSF 220/48(2006.01)

COSF 220/20(2006.01)

COSF 230/02(2006.01)

COSF 230/08(2006.01)

COSF 212/08(2006.01)

*CO8F 220/06*(2006.01)

CO9D 133/12(2006.01)

*CO9D* 133/10(2006.01)

CO9D 133/14(2006.01)

*CO9D* 101/18(2006.01)

CO9D 101/12(2006.01)

权利要求书2页 说明书10页

#### (54)发明名称

一种免离型烫布电化铝用丙烯酸树脂及其 制备方法和应用

#### (57)摘要

本发明涉及一种免离型烫布电化铝用丙烯酸树脂及其制备方法和应用,其特征在于,所述丙烯酸树脂的反应原料按质量百分含量计包括如下成分:丙烯酸酯类单体29%-61%、甲基丙烯酸5%-10%、苯乙烯8%-15%、硅烷偶联剂0.5%-2%、引发剂1%-3%和溶剂15%-50%,所述丙烯酸酯类单体包括占丙烯酸树脂反应原料2%-6%的甲基丙烯酸磷酸酯。该丙烯酸树脂对金属基材具有强附着力且对外界环境因素的变化具有高耐性,使利用该丙烯酸树脂制备得到的丙烯酸树脂涂料在电化铝材料的应用中具有优良的色铝牢度、分切性能和耐溶剂擦洗性能,且剩离性能好,使电化铝材料不添加离型层即可满足需要。

- 1.一种免离型烫布电化铝用丙烯酸树脂,其特征在于,所述丙烯酸树脂的反应原料按质量百分含量计包括如下成分:丙烯酸酯类单体29%-61%、甲基丙烯酸5%-10%、苯乙烯8%-15%、硅烷偶联剂0.5%-2%、引发剂1%-3%和溶剂15%-50%,所述丙烯酸酯类单体包括占丙烯酸树脂反应原料2%-6%的甲基丙烯酸磷酸酯。
- 2.如权利要求1所述的丙烯酸树脂,其特征在于,所述丙烯酸树脂的反应原料按质量百分含量计包括如下成分:甲基丙烯酸甲酯5%-20%、甲基丙烯酸正丁酯12%-20%、甲基丙烯酸羟乙酯10%-15%、甲基丙烯酸磷酸酯2%-6%、甲基丙烯酸5%-10%、苯乙烯8%-15%、硅烷偶联剂0.5%-2%、引发剂1%-3%和溶剂15%-50%。
- 3.如权利要求1或2所述的丙烯酸树脂,其特征在于,所述丙烯酸树脂还包括甲基丙烯酸异冰片酯;

优选地,所述甲基丙烯酸异冰片酯在丙烯酸树脂反应原料中的质量百分含量为3%-10%:

优选地,所述硅烷偶联剂为具有乙烯基的烷氧基硅烷;

优选地,所述引发剂包括偶氮类引发剂:

优选地,所述偶氮类引发剂包括偶氮二异丁腈和/或偶氮二异庚腈;

优选地,所述溶剂包括丁酮和/或乙酸乙酯;

优选地,所述丁酮在丙烯酸树脂反应原料中的质量百分含量为15%-30%;

优选地,所述乙酸乙酯在丙烯酸树脂反应原料中的质量百分含量为30%-50%。

4. 如权利要求1-3中任一项所述的丙烯酸树脂,其特征在于,所述丙烯酸树脂的数均分子量为30000-80000,优选30000-60000;

优选地,所述丙烯酸树脂的玻璃化温度为90-120℃。

- 5.如权利要求1-4中任一项所述的丙烯酸树脂的制备方法,其特征在于,所述制备方法包括如下步骤:
- (1) 将底料单体加入底料溶剂中,混合;所述底料单体包括丙烯酸酯类单体、甲基丙烯酸和苯乙烯;
- (2) 再向其中加入滴加料单体、滴加料溶剂、滴加料引发剂和偶联剂; 所述滴加料单体包括丙烯酸酯类单体、甲基丙烯酸和苯乙烯: 所述偶联剂为硅烷偶联剂:
  - (3) 最后加入补加料溶剂和补加料引发剂,得到所述丙烯酸树脂。
  - 6. 如权利要求5所述的制备方法,其特征在于,步骤(1)所述混合的方式为搅拌;

优选地,所述搅拌时的温度为78-85℃;

优选地,步骤(2)所述加入滴加料单体、滴加料溶剂、滴加料引发剂和偶联剂的方式为匀速滴加;

优选地,所述匀速滴加的时间为2-3h;

优选地,所述匀速滴加完成后在78-85℃下保温2-3h;

优选地,步骤(3)所述加入补加料溶剂和补加料引发剂的方式为匀速滴加;

优选地,所述匀速滴加的时间为1-2h;

优选地,所述匀速滴加完成后在78-85℃下保温1-2h;

优选地,所述底料单体与滴加料单体的质量比为1:(1.5-2.5);

优选地,所述底料溶剂、滴加料溶剂与补加料溶剂的质量比为(4-6):(2-4):1;

优选地,所述滴加料引发剂与补加料引发剂的质量比为1:(3-4)。

- 7. 如权利要求5或6所述的丙烯酸树脂的制备方法,其特征在于,所述制备方法具体包括如下步骤:
- (1) 将底料单体加入底料溶剂中,在78-85℃下搅拌混合;所述底料单体包括丙烯酸酯 类单体、甲基丙烯酸和苯乙烯;所述底料溶剂包括丁酮和/或乙酸乙酯;
- (2) 再向其中匀速滴加滴加料单体、滴加料溶剂、滴加料引发剂和偶联剂,滴加2-3h,滴加完成后在78-85℃下保温2-3h;所述滴加料单体包括丙烯酸酯类单体、甲基丙烯酸和苯乙烯;所述偶联剂为硅烷偶联剂;所述滴加料溶剂包括丁酮和/或乙酸乙酯;所述滴加料引发剂包括偶氮二异丁腈和/或偶氮二异庚腈;
- (3)最后匀速滴加补加料溶剂、补加料引发剂,滴加1-2h,滴加完成后在78-85℃下保温1-2h,得到所述丙烯酸树脂;所述补加料溶剂包括丁酮和/或乙酸乙酯;所述补加料引发剂包括偶氮二异丁腈和/或偶氮二异庚腈。
- 8.一种免离型烫布电化铝用丙烯酸树脂涂料,其特征在于,所述丙烯酸树脂涂料包括 权利要求1-4中任一项所述的丙烯酸树脂、硝化棉树脂、醋酸纤维素树脂、甲苯二异氰酸酯 三聚体和溶剂;

优选地,所述丙烯酸树脂涂料按质量份数计包括如下成分:丙烯酸树脂25-35份、硝化棉树脂溶液10-20份、醋酸纤维素树脂0-5份、甲苯二异氰酸酯三聚体2-5份和溶剂30-40份;

优选地,所述硝化棉树脂溶液的溶剂是醋酸乙酯:

优选地,所述硝化棉树脂溶液的浓度为20%;

优选地,所述甲苯二异氰酸酯三聚体为用乙醇或正丁醇封闭的浓度为40%的甲苯二异氰酸酯三聚体;

优选地,所述溶剂包括丁酮、醋酸乙酯和环己酮中的任意一种或至少两种的组合。

9.如权利要求8所述的丙烯酸树脂涂料的制备方法,其特征在于,所述制备方法为:将 丙烯酸树脂、硝化棉树脂、醋酸纤维素树脂、甲苯二异氰酸酯三聚体溶于溶剂,混合搅拌,制 得所述丙烯酸树脂涂料;

优选地,所述丙烯酸树脂涂料的浓度为18%-22%。

10.如权利要求8所述的丙烯酸树脂涂料在制备免离型电化铝中的应用。

# 一种免离型烫布电化铝用丙烯酸树脂及其制备方法和应用

#### 技术领域

[0001] 本发明属于丙烯酸树脂领域,具体涉及一种丙烯酸树脂及其制备方法和应用,尤其涉及一种免离型烫布电化铝用丙烯酸树脂及其制备方法和应用。

### 背景技术

[0002] 随着社会经济的快速发展和国民生活水平的提高,包装材料的美观性越来越受到消费者的重视,其中电化铝箔有着很广泛的应用。电化铝烫印箔,是一种在薄膜基片上经涂布和真空镀铝而制成的烫印材料,是一种常见的印刷耗材。烫金图文具有光彩夺目、富丽堂皇的视觉效果,现已广泛应用于服装、纸张、塑胶、玻璃、电子电器、玩具、礼品及工艺品等各种行业。

[0003] 其中用于服装装饰的电化铝膜目前的加工工艺一般是依次在基膜上加工离型层、着色层、镀铝层、保护层等工序才能完成,工艺复杂,效率较低。此外,用于服装装饰用的烫布电化铝要求着色层具有优良的耐溶剂擦洗性能和色铝牢度,但现有技术难以达到。

[0004] CN107418351A公开了一种电化铝涂料及其制备方法,它是一种单组份水溶性免离型电化铝涂料,包括单组份水溶性树脂、去离子水、助溶剂和水性消泡剂,所述单组份水溶性树脂按照重量份计,由如下组分通过反应制备得到:第一类单体、第二类单体、第三类单体、N-羟甲基丙烯酰胺、引发剂、有机溶剂、中和剂。该水溶性树脂与普通的水乳型涂料相比,不存在乳化剂残留问题,储存时间长,无沉淀等现象,且该水溶性树脂的操作工艺简单,性能稳定,可以达到快速固化的要求。但是该电化铝涂料仍不具备优良的耐溶剂擦洗性、分切性和较大的色铝牢度,限制了其广泛应用。

[0005] CN102643585A公开了一种镭射电化铝涂料组合物及其制备方法,该镭射电化铝涂料包括如下组分及其重量百分比含量:丙烯酸树脂13-28%,硝酸纤维素树脂2-7%,苯乙烯马来酸酐树脂0-5%,醛酮树脂0-4%,助剂0-1%,溶剂65-80%;其制备方法为:将溶剂投入反应釜中,边搅拌边加热至40-70℃;将硝酸纤维素树脂投入反应釜内,搅拌;将其余树脂依次投入反应釜内,继续搅拌;待投入的全部树脂完全溶解后,将助剂投入反应釜中,分散后,冷却,即得所述镭射电化铝涂料。该发明的镭射电化铝涂料环保、成本低、应用适应性好,且性能优异,但是不具备优良的耐溶剂擦洗性能和分切性能。

[0006] CN108059858A公开了一种适用于银色电化铝烫印箔的着色层涂料及其制备方法,现有技术的银色电化铝烫印箔易使漆膜粉化,烫金时产生"飞金"、"脱粉"等缺陷,影响烫印质量和生产效率。本发明由下列重量份原料制备而成:热塑性甲基丙烯酸树脂15-25份,氯醋树脂1-5份,苯乙烯-马来酸酐共聚物1-8份,醋酸丁酸纤维素1-10份,甲基丙烯酸异冰片酯1-10份,抗冲改性剂1-5份,溶剂50-70份。含有该着色层涂料的电化铝,其着色层漆膜具备光泽度高、硬度大、坚韧、耐磨等特点。但该着色层涂料依然在耐溶剂擦洗性能、分切性能剂色铝牢度上存在缺陷。

[0007] 因此,开发出一种免离型的且具有优良的耐溶剂擦洗性能、分切性能及色铝牢度的电化铝用涂料是非常有必要的。

## 发明内容

[0008] 针对现有技术的不足,本发明的目的在于提供一种丙烯酸树脂及其制备方法和应用,尤其提供一种免离型烫布电化铝用丙烯酸树脂及其制备方法和应用。

[0009] 为达到此发明目的,本发明采用以下技术方案:

[0010] 第一方面,本发明提供一种免离型烫布电化铝用丙烯酸树脂,所述丙烯酸树脂的反应原料按质量百分含量计包括如下成分:丙烯酸酯类单体29%-61%、甲基丙烯酸5%-10%、苯乙烯8%-15%、硅烷偶联剂0.5%-2%、引发剂1%-3%和溶剂15%-50%,所述丙烯酸酯类单体包括占丙烯酸树脂反应原料2%-6%的甲基丙烯酸磷酸酯。

[0011] 通过在传统的丙烯酸树脂反应原料中添加特定含量的甲基丙烯酸磷酸酯和硅烷偶联剂,使本发明涉及的丙烯酸树脂对金属基材具有强附着力且对外界环境因素的变化具有高耐性,使利用该丙烯酸树脂制备得到的丙烯酸树脂涂料在电化铝材料的应用中具有优良的色铝牢度、分切性能和耐溶剂擦洗性能,且剥离性能好,使电化铝材料不添加离型层即可满足需要。

[0012] 丙烯酸酯类单体占丙烯酸树脂反应原料总质量的百分含量可以为29%、30%、35%、40%、45%、50%、55%或61%等,其中甲基丙烯酸磷酸酯占丙烯酸树脂反应原料总质量的百分含量可以为2%、3%、4%、5%或6%等。

[0013] 在丙烯酸树脂中添加甲基丙烯酸磷酸酯,由于磷原子与金属原子的特异性作用,可以显著地提高其对金属基材(包括铜、铁、铝、金属镀膜等)的附着力,使利用该丙烯酸树脂制得的涂料的色铝牢度得到显著提升,切边性能得到提高,也更易从基膜上剥离。且甲基丙烯酸磷酸酯在丙烯酸树脂反应原料中的添加比例应在2%-6%范围内,超过此比例会使聚合反应加剧,分子量过大,导致在合成过程中出现爬杆现象;而小于此比例会使合成出的丙烯酸酯树脂粘度过小,在后续的应用性能上与镀铝层结合牢度减弱,导致色铝牢度差。

[0014] 甲基丙烯酸占丙烯酸树脂反应原料总质量的百分含量可以为5%、6%、7%、8%、9%或10%等。

[0015] 苯乙烯占丙烯酸树脂反应原料总质量的百分含量可以为8%、9%、10%、11%、12%、13%、14%或15%等。

[0016] 硅烷偶联剂占丙烯酸树脂反应原料总质量的百分含量可以为0.5%、0.8%、1%、1.2%、1.4%、1.6%、1.8%或2%等。

[0017] 硅烷偶联剂的添加使得丙烯酸树脂的内部形成网状交联结构,对外界环境表现出显著的耐性,如耐溶剂擦洗性、耐高温性、耐磨性等等;另外,硅烷偶联剂的添加提高了用该丙烯酸树脂制得涂料的分散性和稳定性,能使涂料中的助剂(比如色浆、色素等等)充分分散,不会出现沉淀或者结块的现象。且硅烷偶联剂在丙烯酸树脂反应原料中的添加比例应在0.5%-2%范围内,超过此比例会使合成的丙烯酸酯树脂在后续复配过程中固化反应过快,涂膜时出现起雾、不光亮现象;而小于此比例会使合成的丙烯酸酯树脂在后续应用性能上的耐溶剂擦洗性能减弱。

[0018] 引发剂占丙烯酸树脂反应原料总质量的百分含量可以为1%、1.2%、1.5%、2%、2.2%、2.5%、2.7%或3%等。

[0019] 溶剂占丙烯酸树脂反应原料总质量的百分含量可以为15%、20%、25%、30%、35%、40%或50%等。

[0020] 优选地,所述丙烯酸树脂的反应原料按质量百分含量计包括如下成分:甲基丙烯酸甲酯5%-20%、甲基丙烯酸正丁酯12%-20%、甲基丙烯酸羟乙酯10%-15%、甲基丙烯酸磷酸酯2%-6%、甲基丙烯酸5%-10%、苯乙烯8%-15%、硅烷偶联剂0.5%-2%、引发剂1%-3%和溶剂15%-50%。

[0021] 甲基丙烯酸甲酯占丙烯酸树脂反应原料总质量的百分含量可以为5%、7%、10%、12%、14%、16%、18%或20%等。

[0022] 甲基丙烯酸正丁酯占丙烯酸树脂反应原料总质量的百分含量可以为12%、13%、14%、15%、16%、17%、18%、19%或20%等。

[0023] 甲基丙烯酸羟乙酯占丙烯酸树脂反应原料总质量的百分含量可以为10%、11%、12%、13%、14%或15%等。

[0024] 优选地,所述丙烯酸树脂还包括甲基丙烯酸异冰片酯。

[0025] 优选地,所述甲基丙烯酸异冰片酯在丙烯酸树脂反应原料中的质量百分含量为3%-10%,例如3%、4%、5%、6%、7%、8%、9%或10%等。

[0026] 甲基丙烯酸异冰片酯的添加能够提高丙烯酸树脂的高度,降低丙烯酸树脂的粘度,改善成膜性能。

[0027] 优选地,所述硅烷偶联剂为具有乙烯基的烷氧基硅烷。

[0028] 烷氧基硅烷上的乙烯基能与丙烯酸树脂中的丙烯酸类单体发生反应,从而达到将有机硅烷引入丙烯酸树脂内部结构的目的,同时使丙烯酸树脂的内部形成网状交联结构,对外界环境表现出显著的耐性。

[0029] 优选地,所述引发剂包括偶氮类引发剂。

[0030] 优选地,所述偶氮类引发剂包括偶氮二异丁腈和/或偶氮二异庚腈。

[0031] 优选地,所述溶剂包括丁酮和/或乙酸乙酯。

[0032] 优选地,所述丁酮在丙烯酸树脂反应原料中的质量百分含量为15%-30%,例如 15%、17%、20%、22%、24%、25%、28%或30%等。

[0033] 优选地,所述乙酸乙酯在丙烯酸树脂反应原料中的质量百分含量为30%-50%,例如30%、32%、35%、37%、40%、42%、45%、48%或50%等。

[0034] 在本发明中,所述丙烯酸树脂的数均分子量为30000-80000,例如30000、35000、40000、45000、50000、55000、60000、70000或80000等,优选30000-60000。

[0035] 丙烯酸树脂的分子量选择在30000-80000的范围内,是因为分子量大于80000时会使丙烯酸树脂粘度过大,复配后交联充分,成膜性太好,导致不易剥离,影响后续烫印性能;分子量小于30000时会使丙烯酸树脂粘度过小,复配后交联不充分,成膜性太差,导致分切性不好,影响后续烫印性能。

[0036] 优选地,所述丙烯酸树脂的玻璃化温度为90-120 $^{\circ}$ ,例如90 $^{\circ}$ 、95 $^{\circ}$ 、100 $^{\circ}$ 、105 $^{\circ}$ 、110 $^{\circ}$ 、115 $^{\circ}$ 、118 $^{\circ}$ 0或120 $^{\circ}$ 等。

[0037] 第二方面,本发明提供一种如上所述的丙烯酸树脂的制备方法,所述制备方法包括如下步骤:

[0038] (1) 将底料单体加入底料溶剂中,混合;所述底料单体包括丙烯酸酯类单体、甲基丙烯酸和苯乙烯;

[0039] (2) 再向其中加入滴加料单体、滴加料溶剂、滴加料引发剂和偶联剂: 所述滴加料

单体包括丙烯酸酯类单体、甲基丙烯酸和苯乙烯;所述偶联剂为硅烷偶联剂;

[0040] (3) 最后加入补加料溶剂和补加料引发剂,得到所述丙烯酸树脂。

[0041] 在以上制备方法中,所述丙烯酸酯类单体、甲基丙烯酸和苯乙烯共分为底料和滴加料两个部分,分别在步骤(1)和步骤(2)中添加;所述溶剂共分为底料、滴加料和补加料三个部分,分别在步骤(1)、步骤(2)和步骤(3)中添加;所述引发剂共分为滴加料和补加料两个部分,分别在步骤(2)和步骤(3)中添加。

[0042] 该丙烯酸树脂的制备方法易于操作,可行性强。

[0043] 优选地,步骤(1)所述混合的方式为搅拌。

[0044] 优选地,所述搅拌时的温度为78-85℃,例如78℃、79℃、80℃、81℃、82℃、83℃、84℃或85℃等。

[0045] 优选地,步骤(2)所述加入滴加料单体、滴加料溶剂、滴加料引发剂和偶联剂的方式为匀速滴加。

[0046] 优选地,所述匀速滴加的时间为2-3h,例如2h、2.1h、2.2h、2.3h、2.5h、2.7h、2.8h 或3h等。

[0047] 优选地,所述匀速滴加完成后在78-85℃(例如78℃、79℃、80℃、81℃、82℃、83℃、84℃或85℃等)下保温2-3h,例如2h、2.1h、2.2h、2.3h、2.5h、2.7h、2.8h或3h等。

[0048] 优选地,步骤(3)所述加入补加料溶剂和补加料引发剂的方式为匀速滴加。

[0049] 优选地,所述匀速滴加的时间为1-2h,例如1h、1.1h、1.2h、1.3h、1.5h、1.7h、1.8h 或2h等。

[0050] 优选地,所述匀速滴加完成后在78-85℃(例如78℃、79℃、80℃、81℃、82℃、83℃、84℃或85℃等)下保温1-2h,例如1h、1.1h、1.2h、1.3h、1.5h、1.7h、1.8h或2h等。

[0051] 优选地,所述底料单体与滴加料单体的质量比为1:(1.5-2.5),例如1:1.5、1:1.6、1:1.7、1:1.8、1:1.9、1:2.0、1:2.1、1:2.3或1:2.5等。

[0052] 优选地,所述底料溶剂、滴加料溶剂与补加料溶剂的质量比为(4-6):(2-4):1,例 如4:2:1、4:3:1、4:4:1、5:2:1、5:3:1、5:4:1、6:2:1或6:4:1等。

[0053] 优选地,所述滴加料引发剂与补加料引发剂的质量比为1:(3-4),例如1:3、1:3.2、1:3.3、1:3.4、1:3.5、1:3.6、1:3.8或1:4等。

[0054] 作为本发明的优选技术方案,所述制备方法具体包括如下步骤:

[0055] (1) 将底料单体加入底料溶剂中,在78-85℃下搅拌混合;所述底料单体包括丙烯酸酯类单体、甲基丙烯酸和苯乙烯;所述底料溶剂包括丁酮和/或乙酸乙酯;

[0056] (2) 再向其中匀速滴加滴加料单体、滴加料溶剂、滴加料引发剂和偶联剂,滴加2-3h,滴加完成后在78-85℃下保温2-3h;所述滴加料单体包括丙烯酸酯类单体、甲基丙烯酸和苯乙烯;所述偶联剂为硅烷偶联剂;所述滴加料溶剂包括丁酮和/或乙酸乙酯;所述滴加料引发剂包括偶氮二异丁腈和/或偶氮二异庚腈;

[0057] (3)最后匀速滴加补加料溶剂、补加料引发剂,滴加1-2h,滴加完成后在78-85℃下保温1-2h,得到所述丙烯酸树脂;所述补加料溶剂包括丁酮和/或乙酸乙酯;所述补加料引发剂包括偶氮二异丁腈和/或偶氮二异庚腈。

[0058] 第三方面,本发明提供一种免离型烫布电化铝用丙烯酸树脂涂料,所述丙烯酸树脂涂料包括权利要求1-4中任一项所述的丙烯酸树脂、硝化棉树脂、醋酸纤维素树脂、甲苯

二异氰酸酯三聚体和溶剂。

[0059] 优选地,所述丙烯酸树脂涂料按质量份数计包括如下成分:丙烯酸树脂25-35份、硝化棉树脂溶液10-20份、醋酸纤维素树脂0-5份、甲苯二异氰酸酯三聚体2-5份和溶剂30-40份。

[0060] 所述30-40份的溶剂不包括硝化棉树脂溶液中的溶剂成分。

[0061] 丙烯酸树脂占丙烯酸树脂涂料的质量份数可以为25份、26份、27份、28份、29份、30份、31份、32份、33份或35份等。

[0062] 硝化棉树脂溶液占丙烯酸树脂涂料的质量份数可以为10份、11份、12份、14份、15份、16份、17份、18份或20份等。

[0063] 醋酸纤维素树脂占丙烯酸树脂涂料的质量份数可以为0份、1份、2份、3份、4份或5份等。

[0064] 甲苯二异氰酸酯三聚体占丙烯酸树脂涂料的质量份数可以为2份、2.5份、3份、4份或5份等。

[0065] 溶剂占丙烯酸树脂涂料的质量份数可以为30份、32份、33份、34份、35份、36份、38份或40份等。

[0066] 优选地,所述硝化棉树脂溶液的溶剂是醋酸乙酯。

[0067] 优选地,所述硝化棉树脂溶液的浓度为20%。

[0068] 优选地,所述甲苯二异氰酸酯三聚体为用乙醇或正丁醇封闭的浓度为40%的甲苯二异氰酸酯三聚体。

[0069] 优选地,所述溶剂包括丁酮、醋酸乙酯和环己酮中的任意一种或至少两种的组合, 所述两种的组合例如丁酮和醋酸乙酯、醋酸乙酯和环己酮、丁酮和环己酮。

[0070] 第四方面,本发明提供一种如上所述的丙烯酸树脂涂料的制备方法,所述制备方法为:将丙烯酸树脂、硝化棉树脂、醋酸纤维素树脂、甲苯二异氰酸酯三聚体溶于溶剂,混合搅拌,制得所述丙烯酸树脂涂料。

[0071] 优选地,所述丙烯酸树脂涂料的浓度为18%-22%,例如18%、19%、20%、21%或22%等。

[0072] 第五方面,本发明提供一种如上所述的丙烯酸树脂涂料在制备免离型电化铝中的应用。

[0073] 与现有技术相比,本发明具有如下优点:

[0074] 通过在传统的丙烯酸树脂反应原料中添加特定含量的甲基丙烯酸磷酸酯和硅烷偶联剂,使本发明涉及的丙烯酸树脂对金属基材具有强附着力且对外界环境因素的变化具有高耐性,使利用该丙烯酸树脂制备得到的丙烯酸树脂涂料在电化铝材料的应用中具有优良的色铝牢度、分切性能和耐溶剂擦洗性能,且剥离性能好,使电化铝材料不添加离型层即可满足需要。

#### 具体实施方式

[0075] 为更进一步阐述本发明所采取的技术手段及其效果,以下结合本发明的优选实施例来进一步说明本发明的技术方案,但本发明并非局限在实施例范围内。

[0076] 实施例1

[0077] 本实施例提供一种免离型烫布电化铝用丙烯酸树脂及包含有该丙烯酸树脂的涂料,所述丙烯酸树脂的反应原料按质量百分含量计包括如下成分:丙烯酸酯类单体47%、甲基丙烯酸8%、苯乙烯12%、硅烷偶联剂1%、引发剂2%和溶剂30%,所述丙烯酸酯类单体包括占丙烯酸树脂反应原料4%的甲基丙烯酸磷酸酯。其制备方法包括以下步骤:

[0078] (1) 将丙烯酸酯类单体、甲基丙烯酸和苯乙烯加入丁酮和乙酸乙酯的混合溶剂中,在80℃下搅拌混合:

[0079] (2) 再向其中匀速滴加丙烯酸酯类单体、甲基丙烯酸、苯乙烯、丁酮、乙酸乙酯、偶氮二异丁腈和硅烷偶联剂,滴加2h,滴加完成后在80℃下保温2h:

[0080] (3)最后匀速滴加丁酮、乙酸乙酯和偶氮二异丁腈,滴加1h,滴加完成后在80℃下保温1h,得到所述丙烯酸树脂。

[0081] 其中步骤(1)与步骤(2)加入的丙烯酸酯类单体质量比为1:2,步骤(1)与步骤(2)加入的甲基丙烯酸质量比为1:2,步骤(1)与步骤(2)加入的苯乙烯质量比为1:2,步骤(1)、步骤(2)和步骤(3)加入的丁酮质量比为5:3:1,步骤(1)、步骤(2)和步骤(3)加入的乙酸乙酯质量比为5:3:1,步骤(2)与步骤(3)加入的偶氮二异丁腈质量比为1:3.5。

[0082] 将制备得到的丙烯酸树脂、硝化棉树脂溶液、醋酸纤维素树脂、甲苯二异氰酸酯三聚体溶于丁酮和醋酸乙酯复合溶剂,混合搅拌,制得浓度为20%的丙烯酸树脂涂料。

[0083] 实施例2

[0084] 本实施例提供一种免离型烫布电化铝用丙烯酸树脂及包含有该丙烯酸树脂的涂料,所述丙烯酸树脂的反应原料按质量百分含量计包括如下成分:丙烯酸酯类单体29%、甲基丙烯酸5%、苯乙烯15%、硅烷偶联剂2%、引发剂1%和溶剂48%,所述丙烯酸酯类单体包括占丙烯酸树脂反应原料2%的甲基丙烯酸磷酸酯。其制备方法包括以下步骤:

[0085] (1) 将丙烯酸酯类单体、甲基丙烯酸和苯乙烯加入丁酮和乙酸乙酯的混合溶剂中,在78℃下搅拌混合;

[0086] (2) 再向其中匀速滴加丙烯酸酯类单体、甲基丙烯酸、苯乙烯、丁酮、乙酸乙酯、偶氮二异丁腈和硅烷偶联剂,滴加2h,滴加完成后在78℃下保温2h;

[0087] (3) 最后匀速滴加丁酮、乙酸乙酯和偶氮二异丁腈,滴加1h,滴加完成后在78℃下保温1h,得到所述丙烯酸树脂。

[0088] 其中步骤(1)与步骤(2)加入的丙烯酸酯类单体质量比为1:1.5,步骤(1)与步骤(2)加入的甲基丙烯酸质量比为1:1.5,步骤(1)与步骤(2)加入的苯乙烯质量比为1:1.5,步骤(1)、步骤(2)和步骤(3)加入的丁酮质量比为6:4:1,步骤(1)、步骤(2)和步骤(3)加入的乙酸乙酯质量比为6:4:1,步骤(2)与步骤(3)加入的偶氮二异丁腈质量比为1:3。

[0089] 将制备得到的丙烯酸树脂、硝化棉树脂溶液、醋酸纤维素树脂、甲苯二异氰酸酯三聚体溶于丁酮和醋酸乙酯复合溶剂,混合搅拌,制得浓度为18%的丙烯酸树脂涂料。

[0090] 实施例3

[0091] 本实施例提供一种免离型烫布电化铝用丙烯酸树脂及包含有该丙烯酸树脂的涂料,所述丙烯酸树脂的反应原料按质量百分含量计包括如下成分:丙烯酸酯类单体61%、甲基丙烯酸10%、苯乙烯8%、硅烷偶联剂0.5%、引发剂3%和溶剂17.5%,所述丙烯酸酯类单体包括占丙烯酸树脂反应原料6%的甲基丙烯酸磷酸酯。其制备方法包括以下步骤:

[0092] (1)将丙烯酸酯类单体、甲基丙烯酸和苯乙烯加入丁酮和乙酸乙酯的混合溶剂中,

在85℃下搅拌混合;

[0093] (2) 再向其中匀速滴加丙烯酸酯类单体、甲基丙烯酸、苯乙烯、丁酮、乙酸乙酯、偶氮二异丁腈和硅烷偶联剂,滴加3h,滴加完成后在85℃下保温3h;

[0094] (3) 最后匀速滴加丁酮、乙酸乙酯和偶氮二异丁腈,滴加2h,滴加完成后在85℃下保温2h,得到所述丙烯酸树脂。

[0095] 其中步骤(1)与步骤(2)加入的丙烯酸酯类单体质量比为1:2.5,步骤(1)与步骤(2)加入的甲基丙烯酸质量比为1:2.5,步骤(1)与步骤(2)加入的苯乙烯质量比为1:2.5,步骤(1)、步骤(2)和步骤(3)加入的丁酮质量比为4:2:1,步骤(1)、步骤(2)和步骤(3)加入的乙酸乙酯质量比为4:2:1,步骤(2)与步骤(3)加入的偶氮二异丁腈质量比为1:4。

[0096] 将制备得到的丙烯酸树脂、硝化棉树脂溶液、醋酸纤维素树脂、甲苯二异氰酸酯三聚体溶于丁酮和醋酸乙酯复合溶剂,混合搅拌,制得浓度为22%的丙烯酸树脂涂料。

[0097] 实施例4

[0098] 本实施例提供一种免离型烫布电化铝用丙烯酸树脂及包含有该丙烯酸树脂的涂料,所述丙烯酸树脂的反应原料按质量百分含量计包括如下成分:丙烯酸酯类单体56%、甲基丙烯酸10%、苯乙烯15%、硅烷偶联剂1%、引发剂3%和溶剂15%,所述丙烯酸酯类单体包括占丙烯酸树脂反应原料2%的甲基丙烯酸磷酸酯。其制备方法包括以下步骤:

[0099] (1) 将丙烯酸酯类单体、甲基丙烯酸和苯乙烯加入丁酮和乙酸乙酯的混合溶剂中,在80℃下搅拌混合:

[0100] (2) 再向其中匀速滴加丙烯酸酯类单体、甲基丙烯酸、苯乙烯、丁酮、乙酸乙酯、偶氮二异丁腈和硅烷偶联剂,滴加3h,滴加完成后在80℃下保温3h;

[0101] (3) 最后匀速滴加丁酮、乙酸乙酯和偶氮二异丁腈,滴加2h,滴加完成后在80℃下保温2h,得到所述丙烯酸树脂。

[0102] 其中步骤(1)与步骤(2)加入的丙烯酸酯类单体质量比为1:2,步骤(1)与步骤(2)加入的甲基丙烯酸质量比为1:2,步骤(1)与步骤(2)加入的苯乙烯质量比为1:2,步骤(1)、步骤(2)和步骤(3)加入的丁酮质量比为5:3:1,步骤(1)、步骤(2)和步骤(3)加入的乙酸乙酯质量比为5:3:1,步骤(2)与步骤(3)加入的偶氮二异丁腈质量比为1:3.5。

[0103] 将制备得到的丙烯酸树脂、硝化棉树脂溶液、醋酸纤维素树脂、甲苯二异氰酸酯三聚体溶于丁酮和醋酸乙酯复合溶剂,混合搅拌,制得浓度为22%的丙烯酸树脂涂料。

[0104] 实施例5

[0105] 本实施例提供一种免离型烫布电化铝用丙烯酸树脂及包含有该丙烯酸树脂的涂料,所述丙烯酸树脂的反应原料按质量百分含量计包括如下成分:丙烯酸酯类单体29%、甲基丙烯酸10%、苯乙烯8%、硅烷偶联剂2%、引发剂1%和溶剂50%,所述丙烯酸酯类单体包括占丙烯酸树脂反应原料2%的甲基丙烯酸磷酸酯。其制备方法包括以下步骤:

[0106] (1)将丙烯酸酯类单体、甲基丙烯酸和苯乙烯加入丁酮和乙酸乙酯的混合溶剂中,在80℃下搅拌混合;

[0107] (2) 再向其中匀速滴加丙烯酸酯类单体、甲基丙烯酸、苯乙烯、丁酮、乙酸乙酯、偶氮二异丁腈和硅烷偶联剂,滴加3h,滴加完成后在80℃下保温3h:

[0108] (3) 最后匀速滴加丁酮、乙酸乙酯和偶氮二异丁腈,滴加2h,滴加完成后在80℃下保温2h,得到所述丙烯酸树脂。

[0109] 其中步骤(1)与步骤(2)加入的丙烯酸酯类单体质量比为1:2,步骤(1)与步骤(2)加入的甲基丙烯酸质量比为1:2,步骤(1)与步骤(2)加入的苯乙烯质量比为1:2,步骤(1)、步骤(2)和步骤(3)加入的丁酮质量比为5:3:1,步骤(1)、步骤(2)和步骤(3)加入的乙酸乙酯质量比为5:3:1,步骤(2)与步骤(3)加入的偶氮二异丁腈质量比为1:3.5。

[0110] 将制备得到的丙烯酸树脂、硝化棉树脂溶液、醋酸纤维素树脂、甲苯二异氰酸酯三聚体溶于丁酮和醋酸乙酯复合溶剂,混合搅拌,制得浓度为22%的丙烯酸树脂涂料。

[0111] 对比例1

[0112] 本对比例提供一种免离型烫布电化铝用丙烯酸树脂及包含有该丙烯酸树脂的涂料,所述丙烯酸树脂的反应原料按质量百分含量计包括如下成分:丙烯酸酯类单体47%、甲基丙烯酸8%、苯乙烯12%、硅烷偶联剂1%、引发剂2%和溶剂30%,所述丙烯酸酯类单体包括占丙烯酸树脂反应原料1%的甲基丙烯酸磷酸酯。该丙烯酸树脂及包含有该丙烯酸树脂的涂料的制备方法与实施例1相同。

[0113] 对比例2

[0114] 本实施例提供一种免离型烫布电化铝用丙烯酸树脂及包含有该丙烯酸树脂的涂料,所述丙烯酸树脂的反应原料按质量百分含量计包括如下成分:丙烯酸酯类单体47%、甲基丙烯酸8%、苯乙烯12%、硅烷偶联剂0.1%、引发剂2%和溶剂30.9%,所述丙烯酸酯类单体包括占丙烯酸树脂反应原料4%的甲基丙烯酸磷酸酯。该丙烯酸树脂及包含有该丙烯酸树脂的涂料的制备方法与实施例1相同。

[0115] 对比例3

[0116] 本实施例提供一种免离型烫布电化铝用丙烯酸树脂及包含有该丙烯酸树脂的涂料,所述丙烯酸树脂的反应原料按质量百分含量计包括如下成分:丙烯酸酯类单体47%、甲基丙烯酸8%、苯乙烯12%、硅烷偶联剂3%、引发剂2%和溶剂28%,所述丙烯酸酯类单体包括占丙烯酸树脂反应原料4%的甲基丙烯酸磷酸酯。该丙烯酸树脂及包含有该丙烯酸树脂的涂料的制备方法与实施例1相同。

[0117] 对比例4

[0118] 本实施例提供一种免离型烫布电化铝用丙烯酸树脂及包含有该丙烯酸树脂的涂料,所述丙烯酸树脂的反应原料按质量百分含量计包括如下成分:丙烯酸酯类单体47%、甲基丙烯酸8%、苯乙烯12%、引发剂2%和溶剂31%,所述丙烯酸酯类单体包括占丙烯酸树脂反应原料4%的甲基丙烯酸磷酸酯。该丙烯酸树脂及包含有该丙烯酸树脂的涂料的制备方法与实施例1相同。

[0119] 对比例5

[0120] 本实施例提供一种免离型烫布电化铝用丙烯酸树脂及包含有该丙烯酸树脂的涂料,所述丙烯酸树脂的反应原料按质量百分含量计包括如下成分:丙烯酸酯类单体47%、甲基丙烯酸8%、苯乙烯12%、硅烷偶联剂3%、引发剂2%和溶剂28%,所述丙烯酸酯类单体中不包括甲基丙烯酸磷酸酯。该丙烯酸树脂及包含有该丙烯酸树脂的涂料的制备方法与实施例1相同。

[0121] 实施例6

[0122] 将实施例1-5和对比例1-5制备得到的丙烯酸树脂涂料网纹辊涂布机涂布到表面 没有经过电晕处理的PET基膜上,在160℃下进行干燥后,观察涂层是否光亮透明并进行如 下剥离力测试、分切性能测试、耐溶剂擦拭测试和色牢度测试,具体测试方法如下:

[0123] (1) 剥离力测试:

[0124] 按照国标GBT25256-2010中的方法进行剥离力测试。若测量数在18-22g之间,则表示剥离性"很好";若测量数在16-17g或23-24g,则表示剥离性"好";若测量数在24g以上或16g以下,则表示剥离性"差"。

[0125] (2) 分切性能测试:

[0126] 将干燥好的涂层用3M测试胶带进行粘贴,再将胶带撕下来,观察被粘贴的区域是否能和胶带完全重合,若被粘贴区域周围不存在任何缺口,则表示分切性"很好";若被粘贴区域周围的10%-50%存在缺口,则表示分切性"适中";否则则表示"差"。

[0127] (3) 耐溶剂擦拭测试:

[0128] 将干燥好的涂层用蘸取少量丁酮溶液的抹布轻轻反复擦拭,直到色层被擦完出现 无色的基膜为止,若能擦拭8次及以上,则表示耐溶剂性能"好";若能擦拭7次,则表示耐溶 剂性能"适中";若能擦拭6次及以下,则表示耐溶剂性能"差"。

[0129] (4) 色牢度测试:

[0130] 将干燥好的涂层用3M测试宽胶带粘贴,贴好后再撕下,将撕下的带有部分被剥离色层的3M胶带进行对粘,将对粘的3M测试胶带再撕开,看色铝分离情况,若对粘后胶带上无任何残留的痕迹,则表示色铝牢度"很好";若对粘后胶带上有占被剥离色层10%-50%面积以下残留的痕迹,则表示色铝牢度"好";若对粘后胶带上有占被剥离色层10%-50%面积以下残留的痕迹,则表示色铝牢度"适中";否则则表示"差"。

[0131] 测试结果如表1所示,由表中数据可知:

[0132] 表1

[0133]

	透明性	剥离性	分切性	耐溶剂性	色牢度
实施例1	光亮透明	很好, 22g	很好	好,8次	很好

#### [0134]

实施例 2	轻微起雾	好,24g	好	适中,7次	好
实施例3	光亮透明	很好,18g	适中	适中,7次	很好
实施例 4	光亮透明	好, 23g	好	适中,7次	好
实施例 5	轻微起雾	好,24g	好	适中,7次	好
对比例1	光亮透明	好, 23g	适中	适中,7次	适中
对比例 2	光亮透明	好,24g	好	差,3次	适中
对比例 3	严重起雾	好, 23g	好	好,8次	适中
对比例 4	光亮透明	很好, 20g	好	差,2次	适中
对比例 5	光亮透明	好,17g	适中	适中,7次	差

[0135] 对比实施例1-5和对比例1-5的测试数据,实施例1-5制备的丙烯酸树脂对金属基材具有更强的附着力且对外界环境因素的变化具有更高的耐性,使利用该丙烯酸树脂制备得到的丙烯酸树脂涂料在电化铝材料的应用中具有更加优良的色铝牢度、分切性能和耐溶剂擦洗性能,且剥离性能更好;对比实施例1和对比例1、5,当甲基丙烯酸磷酸酯在反应原料中的占比小于2%-6%范围或缺少该组分,会使色铝牢度降低;对比实施例1和对比例2、4,当硅烷偶联剂在反应原料中的占比小于0.5%-2%范围或缺少该组分,会使耐溶剂性能减弱;对比实施例1和对比例3,当硅烷偶联剂在反应原料中的占比大于0.5%-2%范围,会使涂膜出现起雾、不光亮现象。

[0136] 申请人声明,本发明通过上述实施例来说明本发明的丙烯酸树脂及其制备方法和应用,但本发明并不局限于上述实施例,即不意味着本发明必须依赖上述实施例才能实施。所属技术领域的技术人员应该明了,对本发明的任何改进,对本发明产品各原料的等效替换及辅助成分的添加、具体方式的选择等,均落在本发明的保护范围和公开范围之内。

[0137] 以上详细描述了本发明的优选实施方式,但是,本发明并不限于上述实施方式中的具体细节,在本发明的技术构思范围内,可以对本发明的技术方案进行多种简单变型,这些简单变型均属于本发明的保护范围。

[0138] 另外需要说明的是,在上述具体实施方式中所描述的各个具体技术特征,在不矛盾的情况下,可以通过任何合适的方式进行组合,为了避免不必要的重复,本发明对各种可能的组合方式不再另行说明。