

新型紫外光固化树脂的开发与 应用

广州市博兴化工科技有限公司

庞来兴 广州 2012.09



专业辐射固化原材料供应商

常规UV树脂分类介绍

- ★ 双酚A型环氧/改性环氧丙烯酸酯
(B-100/102/151/153/155, EB3701/02/03/08等)
- ★ 脂肪族聚氨酯丙烯酸酯 (IPDI/HDI/H12MDI)
(二官、三官、六官、九官等)
- ★ 芳香族聚氨酯丙烯酸酯 (TDI/MDI)
- ★ 聚酯/不饱和聚酯丙烯酸酯
(EB436/CN2203/2204/704/736/790/UV8060)
- ★ 丙烯酸酯化丙烯酸树脂

新型UV树脂分类介绍

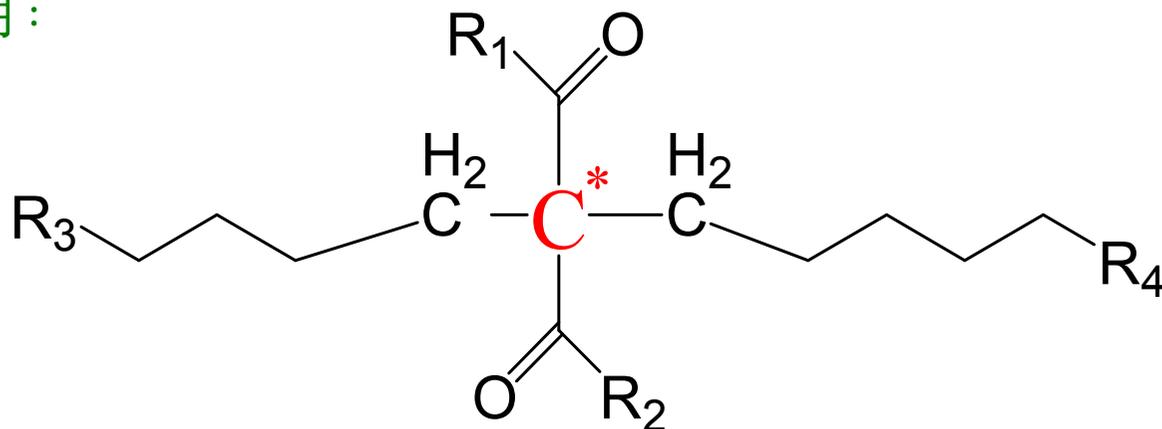
- ★ 自固化丙烯酸酯（环氧/聚酯/聚氨酯）
- ★ 水性光固化树脂（环氧 / 聚酯/聚氨酯）
- ★ 植物油基可降解光固化树脂
- ★ 有机-无机杂化光固化树脂
- ★ 耐钢丝绒超耐磨树脂
- ★ 玻璃表面高附着力树脂
- ★ **PET**基材高附着力树脂
- ★ 金属表面高附着力树脂

一、自引发UV固化树脂

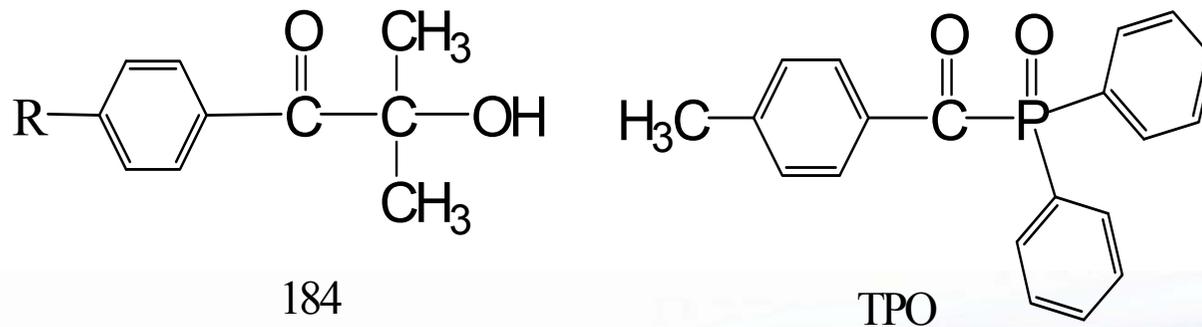
- 分子中接入了光敏基团，可以有效提高光固化速率；
- 可以降低光引发剂的用量，减少小分子碎片的表面迁移，降低涂料或油墨固化后的气味；
- 可以有效解决有色油墨、涂料体系的深层固化问题。

自固化树脂光引发原理

采用：



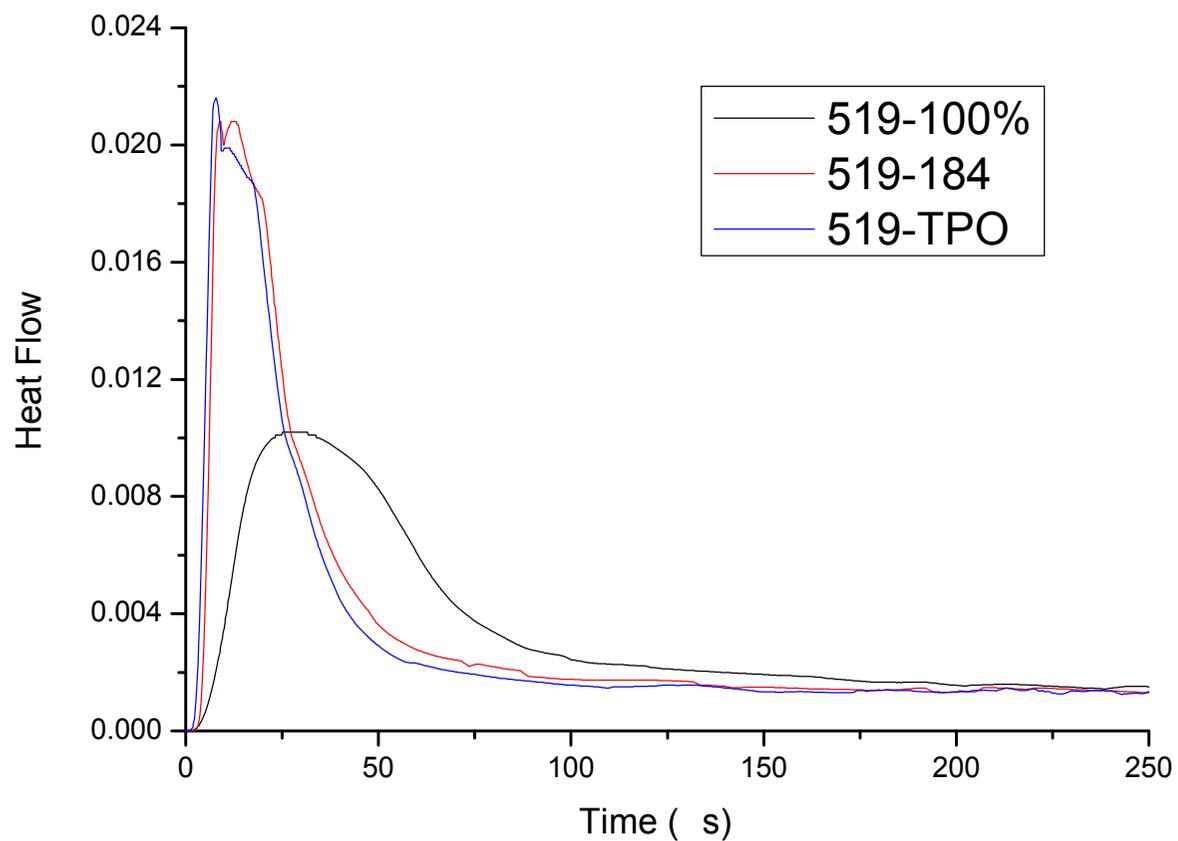
不用：



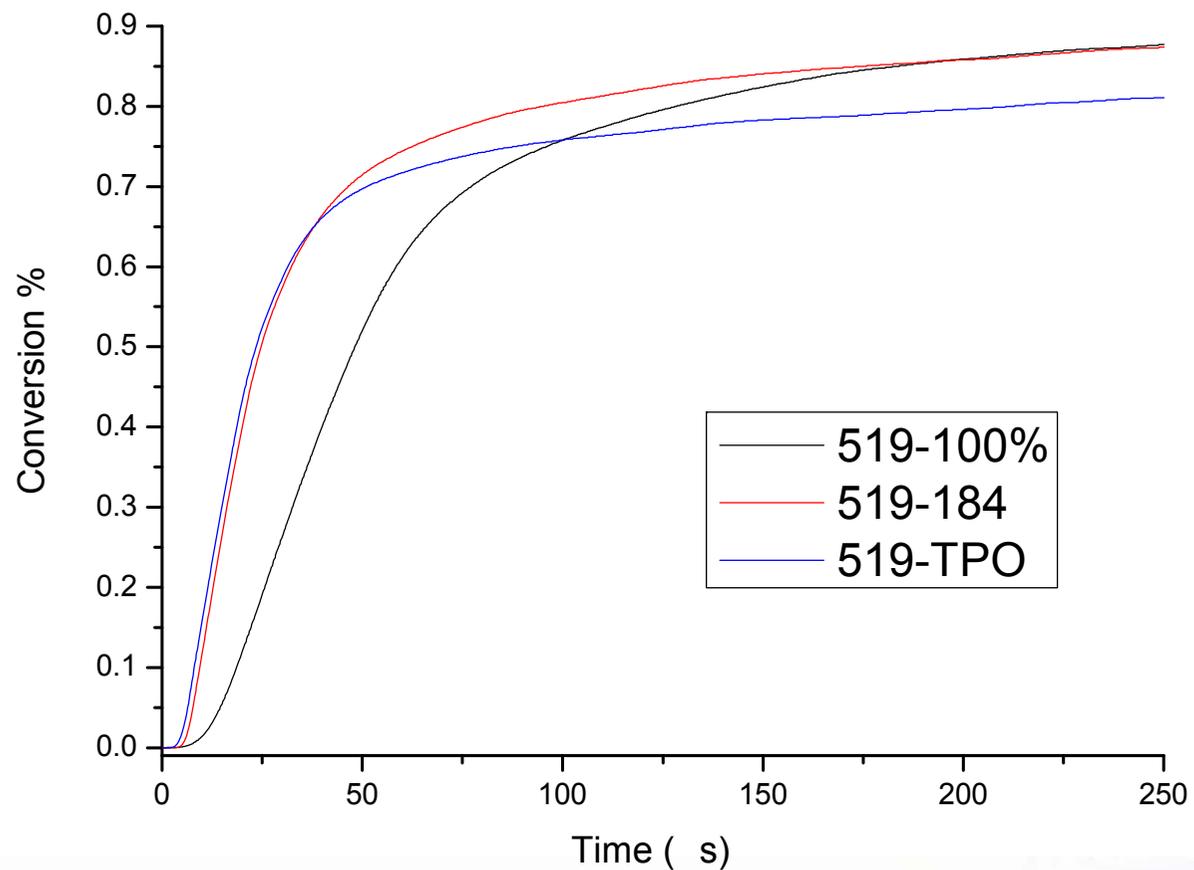
自固化树脂性能指标

编号	名称与组成	官能度	固含量 wt%	颜色 APHA	粘度 cps/30℃	酸值 mgKOH/ g
B-519	聚酯丙烯酸酯	3-4	≧98	150 Max	10000~15000	≤2.0
B-515	聚酯丙烯酸酯	2-3	≧98	200 Max	4000~6000	≤3.0

B-519的DPC测试谱图



B-519的DPC测试谱图



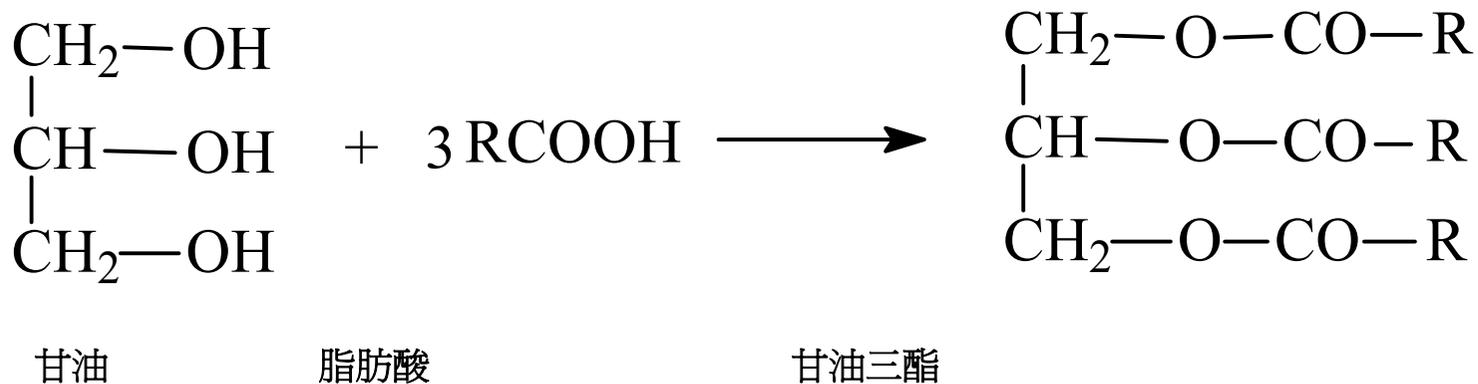
二、植物油基UV固化树脂

- * 人类目前正以一种比自然产出速率快**10**万倍的“非持续性”速率消耗石油资源，资源的压力越来越大；
- * 环保法规越来越严格；
- * 生物可再生、可降解绿色能源的开发越来越受到重视；
- * 植物油的来源和结构都是天然的、可再生、可生物降解、自身应用价值高，可进行功能化改性，并且价格上比石油高分子便宜，在合成新型聚合物方面具有很大的潜力。

植物油具有成本和性能比较优势

- 目前市场上量比较大的蓖麻油、环氧大豆油、桐油的价格在10~20元/kg，与环氧树脂128#（市价20~26元/kg,最高峰28元/kg)相比有成本优势；
- 通过酯交换、环加成、自由基接枝、马来酸酐接枝、开环酯化等方法改性得到的植物油丙烯酸酯聚合物，在耐水性、附着力、柔韧性方面性能优异。

植物油的结构和特性



植物油是一类可从植物中提取得到的甘油三酯油化合物，在室温下是液态，不溶于水。一分子甘油三酯油是1mol甘油和3mol脂肪酸酯化反应产物。脂肪酸约占一分子植物油总重的94-96%，所用的脂肪酸有饱和脂肪酸和不饱和脂肪酸。

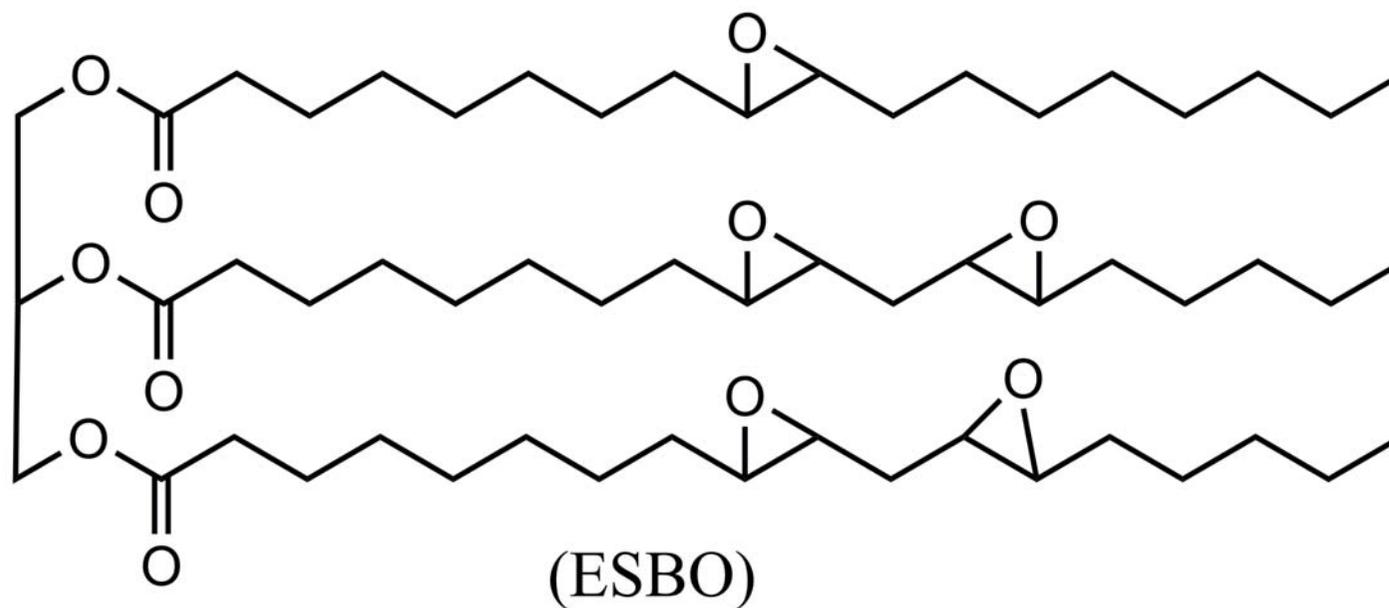
天然植物油中常见脂肪酸结构

油酸	$C_{18}H_{34}O_2$	$CH_3(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_7COOH$
亚油酸	$C_{18}H_{32}O_2$	$CH_3(CH_2)_4CH=CH-CH_2-CH=CH(CH_2)_7COOH$
亚麻酸	$C_{18}H_{30}O_2$	$CH_3-CH_2-CH=CH-CH_2-CH=CH-CH_2-CH=CH(CH_2)_7COOH$
α -桐酸	$C_{18}H_{30}O_2$	$CH_3-(CH_2)_3-CH=CH-CH=CH-CH=CH(CH_2)_7COOH$
蓖麻油酸	$C_{18}H_{33}O_3$	$3HC-(CH_2)_4-\overset{\overset{H}{ }}{C}-\overset{\overset{H_2}{ }}{C}-\overset{\overset{H_2}{ }}{C}-\overset{\overset{H}{ }}{C}=\overset{\overset{H}{ }}{C}-(CH_2)_7-COOH$
斑鸠菊酸	$C_{18}H_{32}O_3$	$3HC-(CH_2)_4-\overset{\overset{H}{ }}{C}-\overset{\overset{H}{ }}{C}-\overset{\overset{H_2}{ }}{C}-\overset{\overset{H}{ }}{C}=\overset{\overset{H}{ }}{C}-(CH_2)_7-COOH$
十八碳三烯-4-酮酸	$C_{18}H_{28}O_3$	$CH_3(CH_2)_3CH=CH-\overset{\overset{O}{ }}{C}-CH=CH-CH=CH(CH_2)_4CO-(CH_2)_2COOH$

桐油的光固化改性研究与应用

- 桐油是典型的快干性植物油；
- 具有干燥快、光泽度好、附着力强、高耐热性，低吸湿性，广泛的耐化学腐蚀性；
- 我国是桐油的生产大国，桐油在木器上的应用已经有很久远的历史；
- 桐油经改性引入丙烯酸酯基团后的光固化速率很快，成膜性能比普通聚酯丙烯酸酯要好，应用前景广阔；
- 国外对桐油的UV改性研究和应用较少。

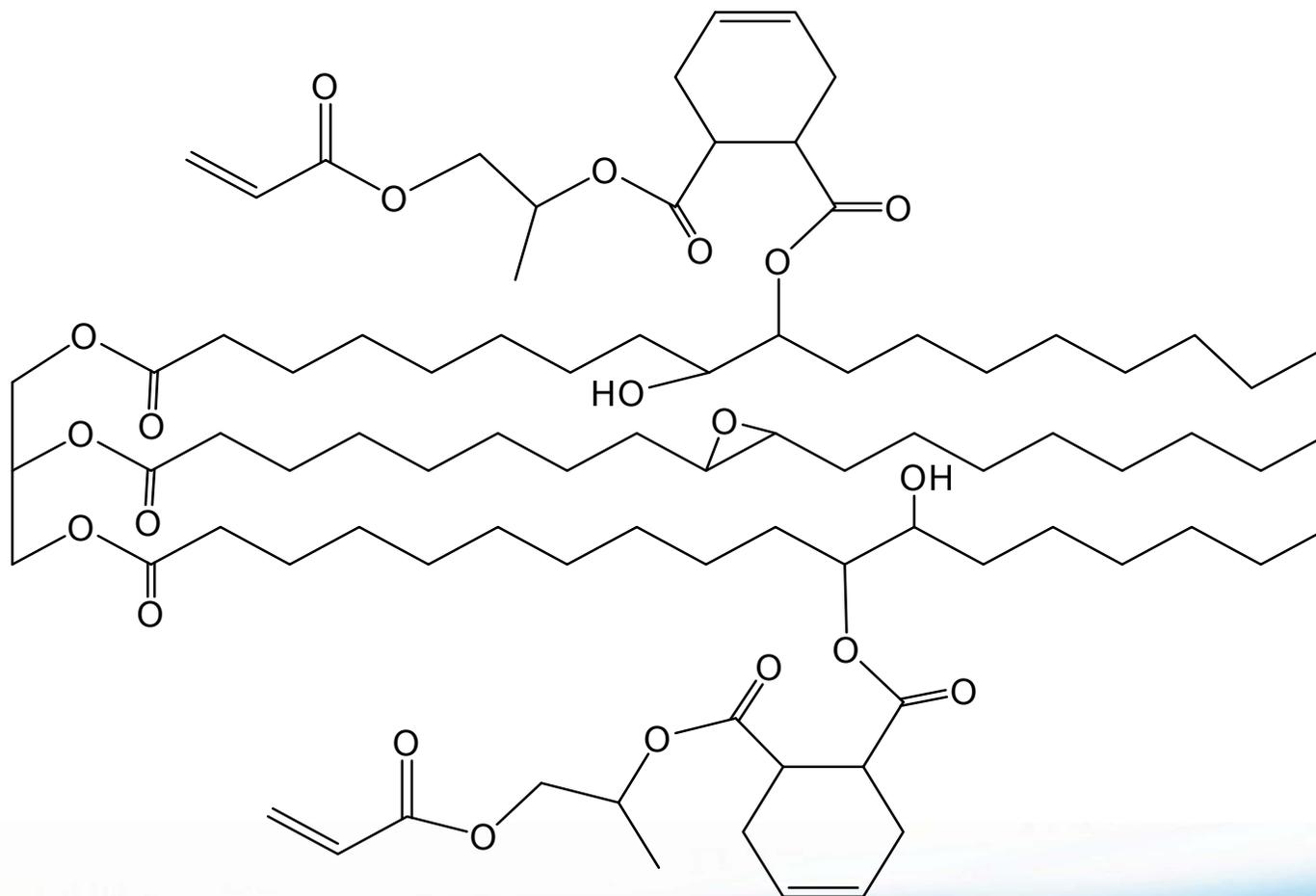
环氧大豆油结构示意图



环氧大豆油的光固化改性研究

- 环氧大豆油的直接丙烯酸酯化是最简单的合成路线，已有产品销售，但其成膜性能很差，在配方中只能少量添加，使用受到限制；
- 美国是环氧大豆油的主要供应国，国内主要依赖进口，国外的另外一个应用是把环氧大豆油用于阳离子光固化体系；
- 用长链端羟基丙烯酸酯单体先和酸酐反应，得到端羧基半成品，再和环氧大豆油反应，得到光固化树脂的成膜性能大大改善，路线和工艺比较可行。

环氧大豆油丙烯酸酯改性示例



三、高硬度耐钢丝绒UV树脂

现今，在光固化涂料配方中，高官能度PUA齐聚物是基本成分，特别是在性能要求较高的塑胶涂料行业，其用量可达30~60%。但业界对涂料性能要求不断提高的同时，逼于成本压力，急需寻找一支综合性价比更高的产品。既拥有高硬度、抗划伤性、不黄变、耐化学品性的同时，又具有更亲民的价格。博兴顺应市场需求，勇于创新，适时推出最新研发成果高硬度耐钢丝绒聚氨酯丙烯酸酯B-910A。

B-910A的特点

B-910A除了具有六官能PUA的高硬度、高耐磨、耐溶剂等性能外，还具有以下性能：

耐黄变性；

耐高温开裂性；

耐强碱性；

硬度和柔韧性更均衡；

耐钢丝绒划伤。

物理性能

指标	B-910A	B-619	树脂A	树脂B
有效成份 (%)	>97	>98	>98	>98
粘度 CPS/30℃	7800	35000	28000	27800
酸值 mg KOH /g	<3	<2	2-3	2-3
颜色 APHA	30—50	<30	<30	<30

*树脂A,树脂B为市场上高官能度PUA

*粘度测试仪器为NDJ-1型旋转粘度计，同等条件下平行测试。

测试方案

实验室手喷测试

测试配方:

树脂:IR184:稀释剂=35:2:63

测试素材:

ABS、PC/ABS

固化条件:

烘烤65℃*5分钟, 照射能量
600mj/cm²; 膜厚13-15μm.

测试项目:

硬度、耐水煮、耐化学品、
耐黄变性、耐高温性、耐钢
丝绒性等

自动线喷涂测试

测试配方:

树脂:IR184:BYK-306:稀释剂
=39:1:0.2:60

测试素材:

ABS、PC/ABS

固化条件:

IR烘烤50℃*8分钟, 照射能量
800mj/cm²; 膜厚16-18μm.

测试项目:

硬度、耐水煮、耐化学品、
耐黄变性、耐高温性、耐钢
丝绒性、振动耐磨等。

薄膜淋涂测试

测试配方:

树脂:稀释剂=1:2
稀释剂为客户自配

测试素材:

PMMA

固化条件:

室温干燥2分钟, 烘烤50℃*8分
钟, 照射能量1000mj/cm²; 干
膜厚度上端7 μm 下端12μm.

测试项目:

硬度、耐磨擦性、表面印刷
性、透光率、雾度、耐高温、
耐化学品性、断裂伸长率。

实验室手喷测试结果

项目	B-910A	B-618	树脂A	树脂B
铅笔硬度 (PC/ABS)	H	H	H	H
密着性				
ABS	100/100	100/100	100/100	100/100
PC/ABS	100/100	100/100	100/100	100/100
耐水性 (60°C*10H)	良好	良好	优秀	良好
耐黄变性 (800mj/cm ²)				
固化1次 Δb	3.15	4.09	3.72	3.93
固化10次 Δb	6.10	7.12	6.83	7.04
抗开裂性 (110°C/PC)	30min, 开裂	10min	10min	10min
耐化学品性				
5% HCl *24H	Pass	Pass	Pass	Pass
5% NaOH *24H	Pass	Pass	Pass	Pass
6mol/L NaOH *48H	优秀	良好	差	良好
耐MEK性 (滴5min)	Pass	Pass	Pass	Pass
耐钢丝绒 #0000/300g, 15 μm	100次	<10次	<10次	<10次

耐黄变性(一)

Δb值		B-910A	B-618	树脂A	树脂B
固化1次	初始	3.15	4.09	3.72	3.93
	3天后	3.63	5.29	4.11	4.23
固化10次	初始	6.10	7.12	6.83	7.04
	3天后	3.68	5.32	4.14	4.27

*测试素材：ABS/PC白色素材，膜厚13-15μm。

测试配方：树脂:IR184:稀释剂=35:2:63。

照射能量800mj/cm²,照射一次和十次对比。

耐强碱性测试(一)



B-910A

树脂A

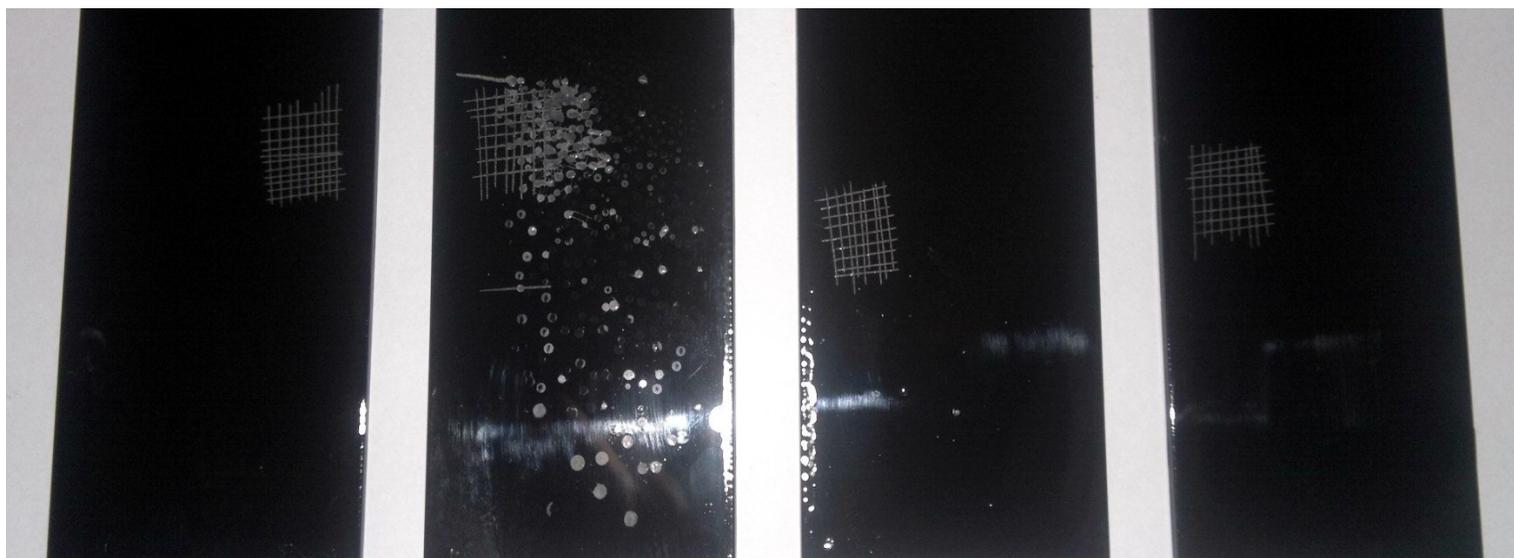
树脂B

B-618

测试条件：6mol/L NaOH水溶液,浸泡48小时。

测试结果：B-910A涂膜表面无变化；B-618和树脂B涂膜表面出现小水泡；树脂A涂膜表面出现发雾失光现象。

耐水性测试(一)



B-910A

树脂A

树脂B

B-618

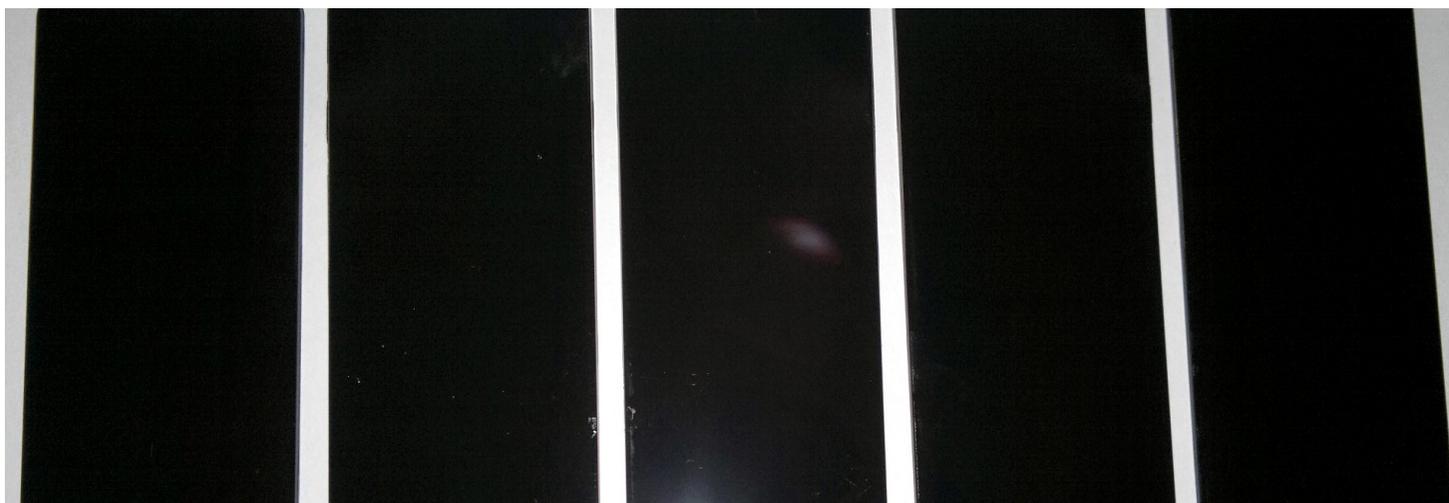
测试条件：常温浸泡清水48小时。

测试结果：树脂A涂膜表面出现气泡，密着性下降；B-910A、B-618、树脂B涂膜外观相当，轻微起泡，密着性无异常。

自动线喷涂测试结果

项目	B-910A	B-619	树脂A	树脂B	树脂C
钢针硬度 (PC/ABS)	1N	1N	2N	1N-2N	1N
光泽 60°	95	93	92	92	92
密着性 ABS	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100
PC/ABS	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100
抗开裂性 (110°C, ABS/PC)	60min	40min	20min	20min	20min
耐水性 (60°C*48Hrs)	Pass	Pass	Pass	Pass	Pass
耐黄变性 (800mj/cm ²)					
10次 Δb - 1次 Δb	1.7	3.4	3.3	3.5	3.4
振动耐磨 2hrs	Pass	Pass	Pass	Pass	Pass
耐化学品性					
5% HCl *24H	Pass	Pass	Pass	Pass	Pass
5% NaOH *24H	Pass	Pass	Pass	Pass	Pass
6mol/L NaOH *48H	Pass	Pass	Pass	Pass	Pass
耐MEK性 (滴5min)	Pass	Pass	Pass	Pass	Pass
耐钢丝绒 #0000/300g, 18 μ m	优秀	良好	差	差	一般

耐强碱性测试(二)



B-619

树脂B

树脂A

树脂C

B-910A

测试条件：6mol/L NaOH水溶液,浸泡48小时。

测试结果：全部涂膜表面没有出现发雾失光现象。

耐高温测试(二)



B-619

树脂B

树脂A

树脂C

B-910A

*测试素材：黑色ABS/PC，膜厚16-18 μ m。

测试配方：树脂：184：BYK306：溶剂= 39：1：0.2：60。

耐高温测试温度110 $^{\circ}$ C，结果B-910A在60分钟出现轻微裂痕，
B-619在40分钟出现轻微裂痕，其它在20分钟出现裂痕。

耐黄变性测试(二)

Δb值	空白	B-910A	B-619	树脂A	树脂B	树脂C
固化1次Δb(1)	1.3	2.5	1.6	1.9	1.5	1.6
固化10次Δb(10)	5.5	4.2	5.0	5.2	5.0	5.0
Δb(10)-Δb(1)	4.2	1.7	3.4	3.3	3.5	3.4

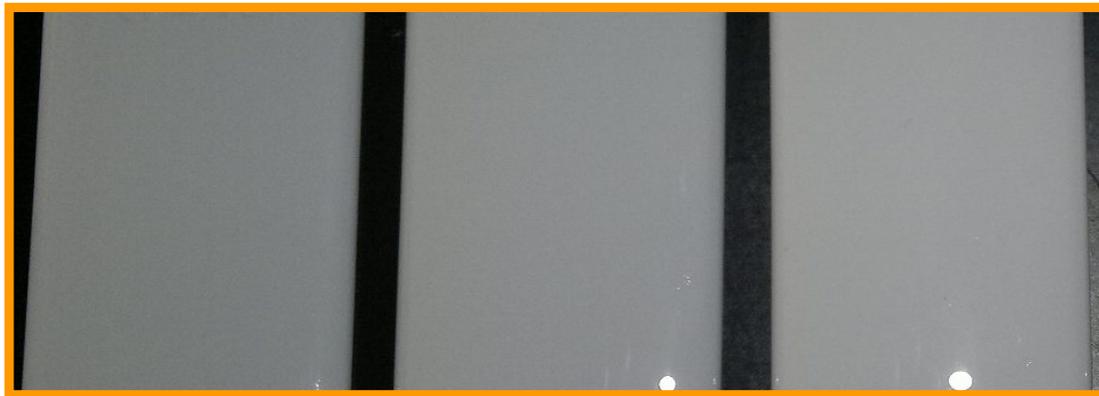
*测试素材：纯白色ABS/PC，膜厚16-18μm。

测试配方：树脂：184：BYK306：溶剂= 39：1：0.2：60。

照射能量800mJ/cm²,照射一次和十次对比，测量Δb(1)和Δb(10)。

Δb(10)-Δb(1)值越小说明耐黄变性越好；本实验ABS/PC素材的黄变性较高，所以树脂黄变性Δb值是相对平行测试结果，以供参考。

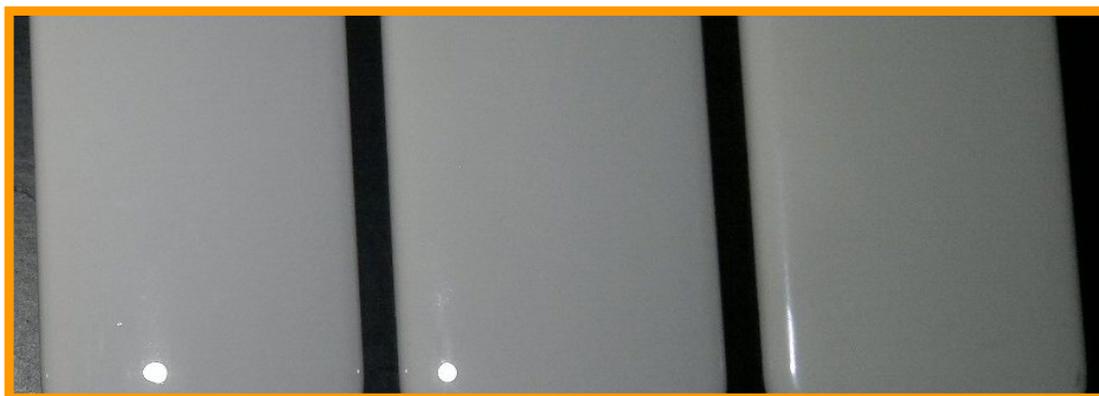
耐黄变性照片



B-619

树脂B

树脂A



树脂C

B-910A

BLANK

耐钢丝绒测试(二)

测试条件：膜厚16~18 μ ； SW #0000/300gf， 擦拭200次； 放大20倍拍摄。



B-910A



树脂A



树脂B



树脂C



B-619

PMMA加硬淋涂测试

· 固化涂层外观检验

序号	检验项目	检验方法	技术要求	检验结果	判定
1	外观	1. 目视涂层无少油、露底、积油、流平不良（桔皮）。 2. 目视表面颗粒、毛屑、划痕、油污、凹点等均在允许限度内	参照《产品外观喷涂件质量检验标准》3.3	无流挂，流痕，表面平整，无晶点	Pass
2	颜色	1. 目视无明显色差 2. 必要时色差仪实测	对照色板无明显色差	n. d.	pass
3	光泽度	1. 目视无明显光泽偏差 2. 必要时光泽仪实测	对色板无明显光泽偏差	n. d.	pass

*测试素材：PMMA。

测试配方：B-910A:稀释剂= 1:2，淋涂。

固化条件：室温干燥2分钟，烘烤50℃*8分钟，照射能量1000mj/cm²；干膜厚度上端7 μm 下端12μm。

淋涂干膜物性检测

项 目	测试方法	结 果
流平性	目测	平整光滑
附着	GB/T 9286-1998	0级
硬度	JIS K 5600 5-4/ ISO/DIS 15184	4H
耐刮擦性	Sw0000#钢丝绒，2000g/cm ² ，往复20次	无擦伤
耐磨擦性	JIS K 7204 500g加重500来回后测试雾度上升的幅度	15%
表面印刷性	达因笔	38dyn
透光率	GB/T 2410-2008	≧92%
雾度	GB/T 2410-2008	≦0.08%
耐温湿性	60℃，湿度95%，72h	硬化层无脱落

淋涂干膜物性检测

项目	测试方法	结果
耐高温性	120℃，20min	硬化层无脱落
电褪镀性	5% KMnO ₄ 浸泡1h	硬化层无脱落
耐水性	90℃浸泡1h	硬化层无脱落
耐酸性	5%H ₂ SO ₄ 溶液 25℃ 24h	硬化层无脱落
耐碱性	5%NaOH溶液 25℃ 24h	硬化层无脱落
柔韧性	JIS K 5600 5-1	2mm
破断点伸长率	JIK K5600 迁移速度20mm/min	5%

淋涂测试结论

- 1、B-910A具有柔韧和硬度均衡的特性，跟6官聚氨酯产品树脂B相比，具有相同的硬度和同样的固化速率，但柔韧性优越，体现在5%的破点伸长率（同等条件下树脂B的破点伸长率为3%）同等条件下B-910A柔韧性为2mm，树脂B为6mm。
- 2、在膜厚7-8微米的同等条件下，B-910A体现相对弱的耐擦伤性，反复20次没有痕迹，小于树脂B反复50次没有痕迹；在膜厚10微米以上时B-910A耐刮性提高，反复50次没有痕迹。
- 3、B-910A的黏度相对树脂B较低，流动性好，但对基材润湿性方面两者差异不明显。

助剂配套性测试

型号	0.3%	0.6%	1.0%
BYK-306	透明	透明	透明
BYK-333	透明	透明	透明
BYK-9076	透明	透明	透明
EFKA-3777	透明	透明	透明
Tego 2200N	微浊	浑浊	白浊
Tego 432	透明	透明	透明
Tego 270	透明	透明	透明

型号	0.3%	0.6%	1.0%
Tego 300	微浊	浑浊	白浊
Tego 2100	透明	透明	透明
Tego 2300	浑浊	白浊	白浊
SF-337	透明	透明	透明
SF-331B	透明	透明	透明
SF-722	透明	透明	透明
K-363B	透明	透明	透明

*相容性测试配方：树脂/稀释剂=60/40 wt%，助剂对全量添加。

B-910A相对传统六官PUA的极性较高，助剂使用需重新评估测试。

保质期：常温密封避光保存，保存期六个月。



四、金属表面高附着力树脂

性能要求：

中高官能度、高反应活性、大分子量、聚氨酯丙烯酸酯、低收缩率，其主要特点是提高单、双液型底漆、金属及真空电镀表面的附着力，改善流平状态，消除涂层的麻点、针孔、桔皮等表面缺陷，提高涂层表面清洁度和其他综合性能。

典型用途：

UV喷漆面漆，真空镀膜UV中涂、面漆，不锈钢、锌合金、铝合金、金属阳极电泳罩光面漆。

树脂性能列表

项目	B-6371	B-6350	单位	检测方法
外观	澄清透明	澄清透明	—	目测
色度	≤ 50	≤ 50	APHA	铂-钴比色法)
固含量	65±2	68±2	wt %	110℃烘烤2h
粘度	800~1800	800~1600	cps/	GB/T 2794-1995
酸值	4~6	3~6	mgKOH/g	GB/T 6743-1986
比重	1.06-1.08	1.06-1.08	g/cm ³	GB/T 6750-1986
残留NCO	< 0.1%	< 0.1%	%	HG/T 2814-1996

五、玻璃表面高附着力树脂

- 1、苹果手机玻璃面板的流行，带动手机触摸屏的划时代革新，玻璃表面加硬涂料，玻璃加工过程保护油墨、背面挡光油墨、IR油墨等。
- 2、玻璃家具、装饰等表面需要



谢谢！

庞来兴 13826173126

您的宝贵意见是我们提高的原动力！