

水性UV光固化涂料的发展

报告人：邓建国

四川省新材料研究中心

二〇一三年六月

报告提纲

- UV/EB涂料的发展概况
- 水性UV涂料的发展概况

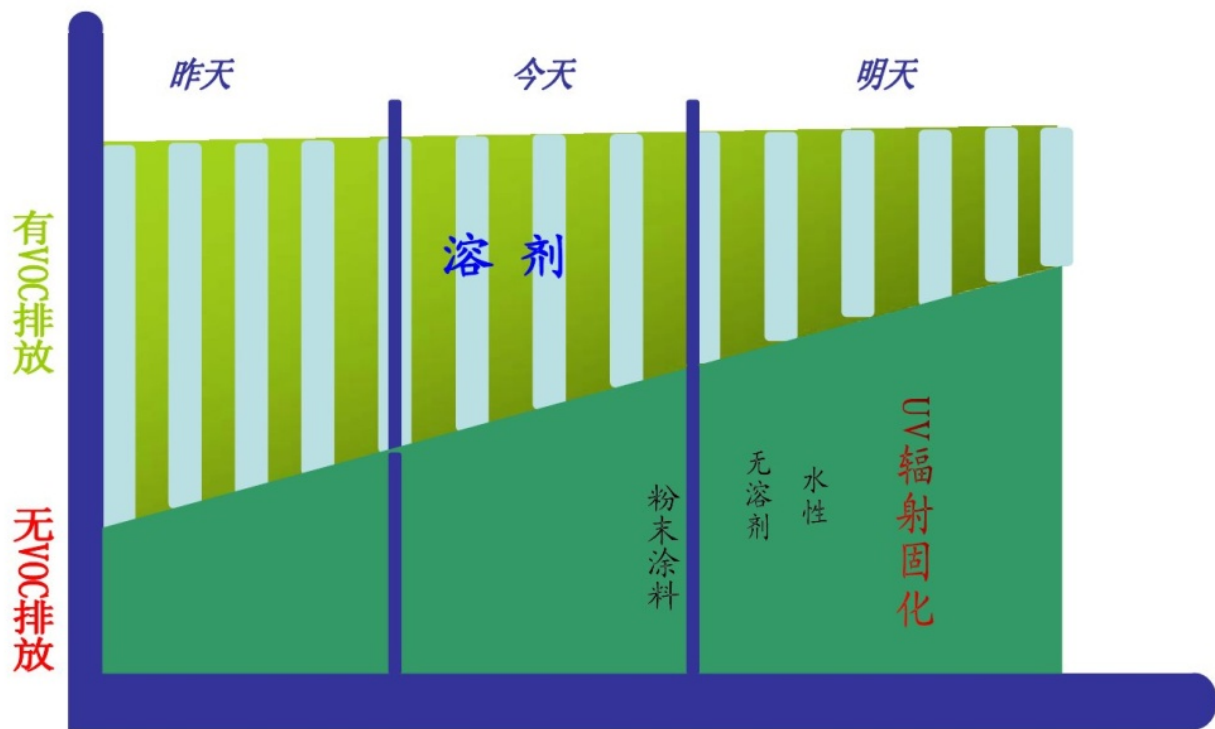
一、UV/EB涂料的发展概况



涂料的发展趋势

涂料 涂料

经济效益 生态环境



低溶剂含量



无溶剂化(粉末), UV光固化



水性化

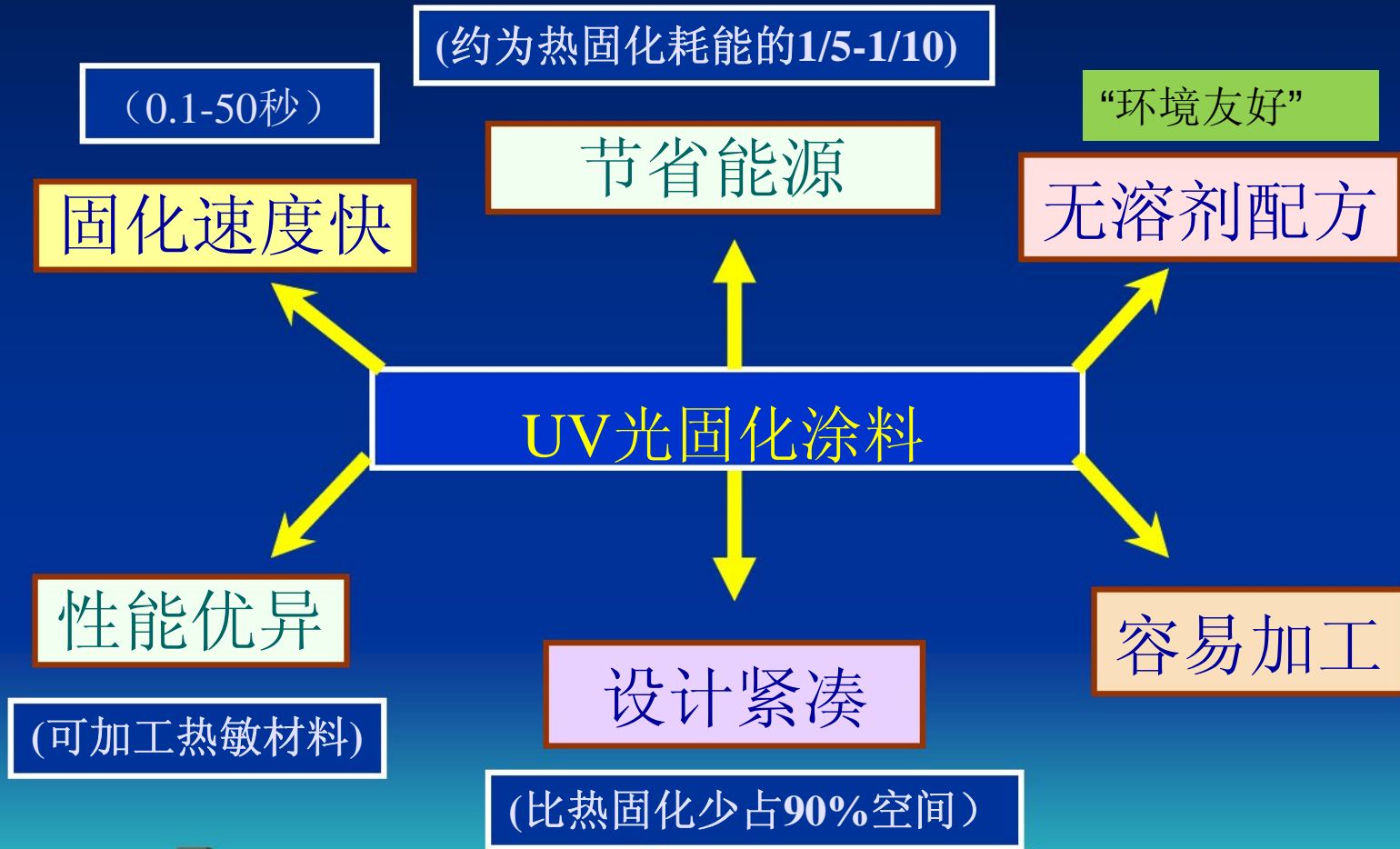


四大类油漆性能简比表

油漆种类	固含量	干燥时间	硬度
NC	25~40%	1小时	<1H
PU	40~60%	4~6小时	1H~2H
PE	80%以上	2~6小时	2H~3H
UV	98%以上	3~5秒	3H~5H

注：以上数据为25℃环境下测试所得。

UV固化技术特点



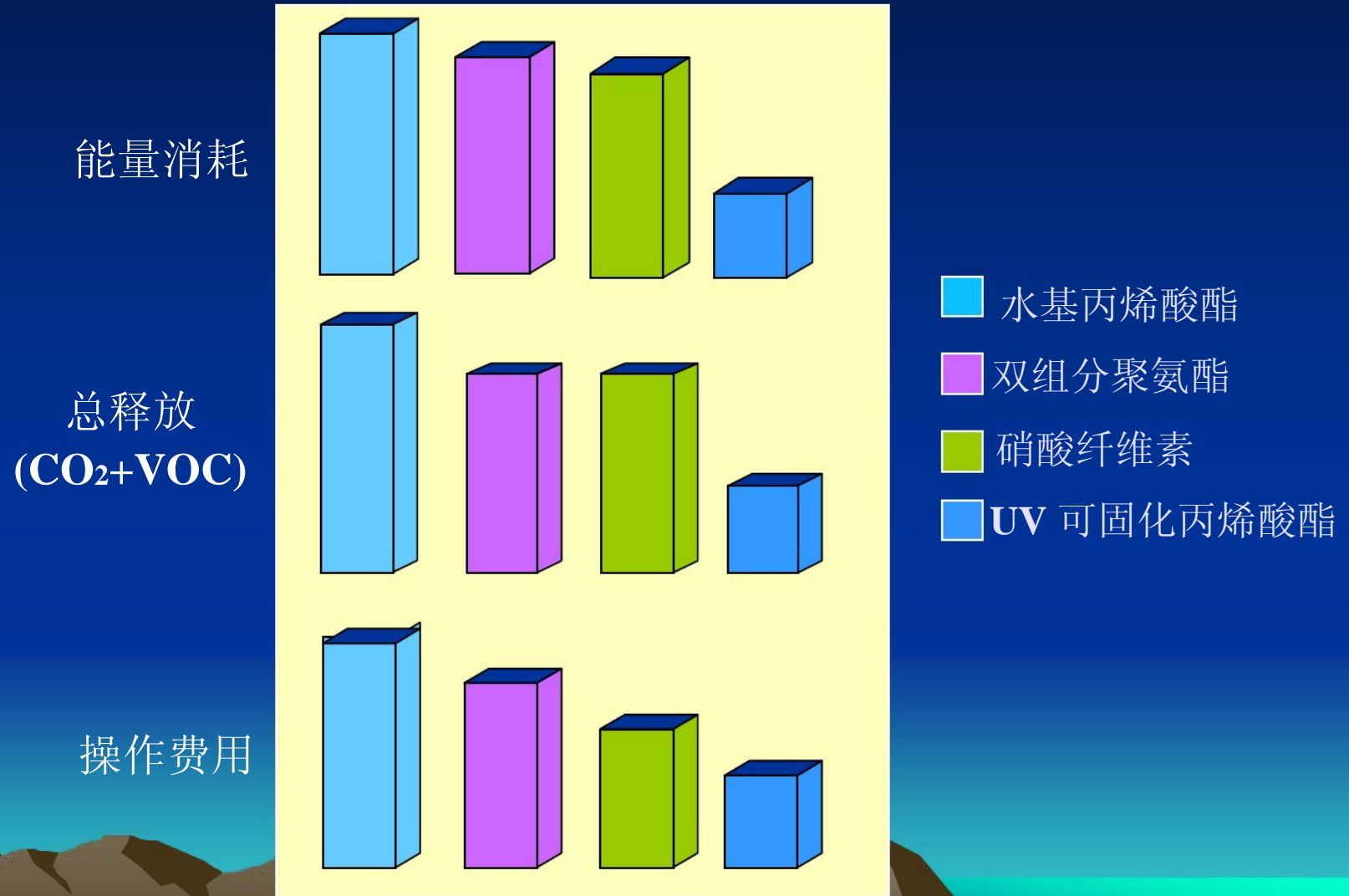


综合成本优势

- 目前UV漆的单价虽然比PU、PE漆的价格高，由于PU、PE固含低，施工方式为喷涂，油漆用量大；而UV漆固含量高，辊涂施工，油漆用量少，因此用UV漆的综合涂装成本一般比PU漆低50%以上，成本优势明显。

涂装效果	UV涂装		PU涂装	
	涂布量 (g/m ²)	涂装成本 (元/m ²)	涂布量 (g/m ²)	涂装成本 (元/m ²)
开放效果	40	1.6	330	7.8
封闭效果	150	5.7	660	11.8
实色涂装	100	6.8	660	13.2
贴纸工艺	60(UV)+220 (PU)	5.4	660	11.8

木材/家具处理费用比较





广泛的适用性



辐射固化技术在生活中无处不在



Printing Inks



Screen

Flexo

Offset



labels,
banners,
posters,
coding
and marking, etc.

DVD/CDs,
shirts,
hats,
glass,
flyers,
posters,
wood, etc.

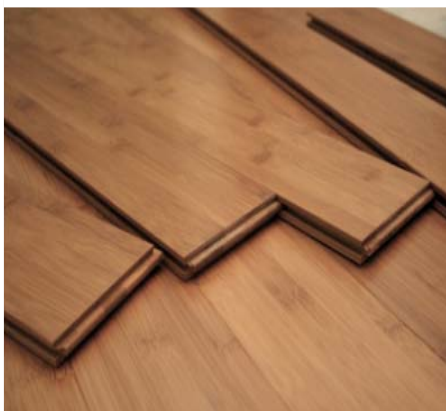
plastic,
paper,
or cardboard.

Cigarette package
Wine package
Labels
Magazines, etc



Coatings

Wood And Vinyl



Flooring,
Cabinets,
Doors,
Windows,
Mouldings
Furniture, etc.

Automotive



Refinish,
Lamps,
Glass,
Plastic parts,etc

Electronics



Laptops,
Cellphones,
LCD,
Touch panels,
Optical films,etc

Appliances



Fridge
TV,
Air-conditioner, etc



Adhesives

Labels



Labels on glass, plastic bottles, along with adhesive labels used for other food, beverage, pharmaceutical and other packaging materials.

Medical



medical applications such as: syringes, Intravenous delivery systems, endoscopes, hearing aids, Dental fillings, etc.

Industrial



Industrial grade bonding and fixing of glass, metal, electronics, and plastic devices. Ideal for industrial manufacturing processes.

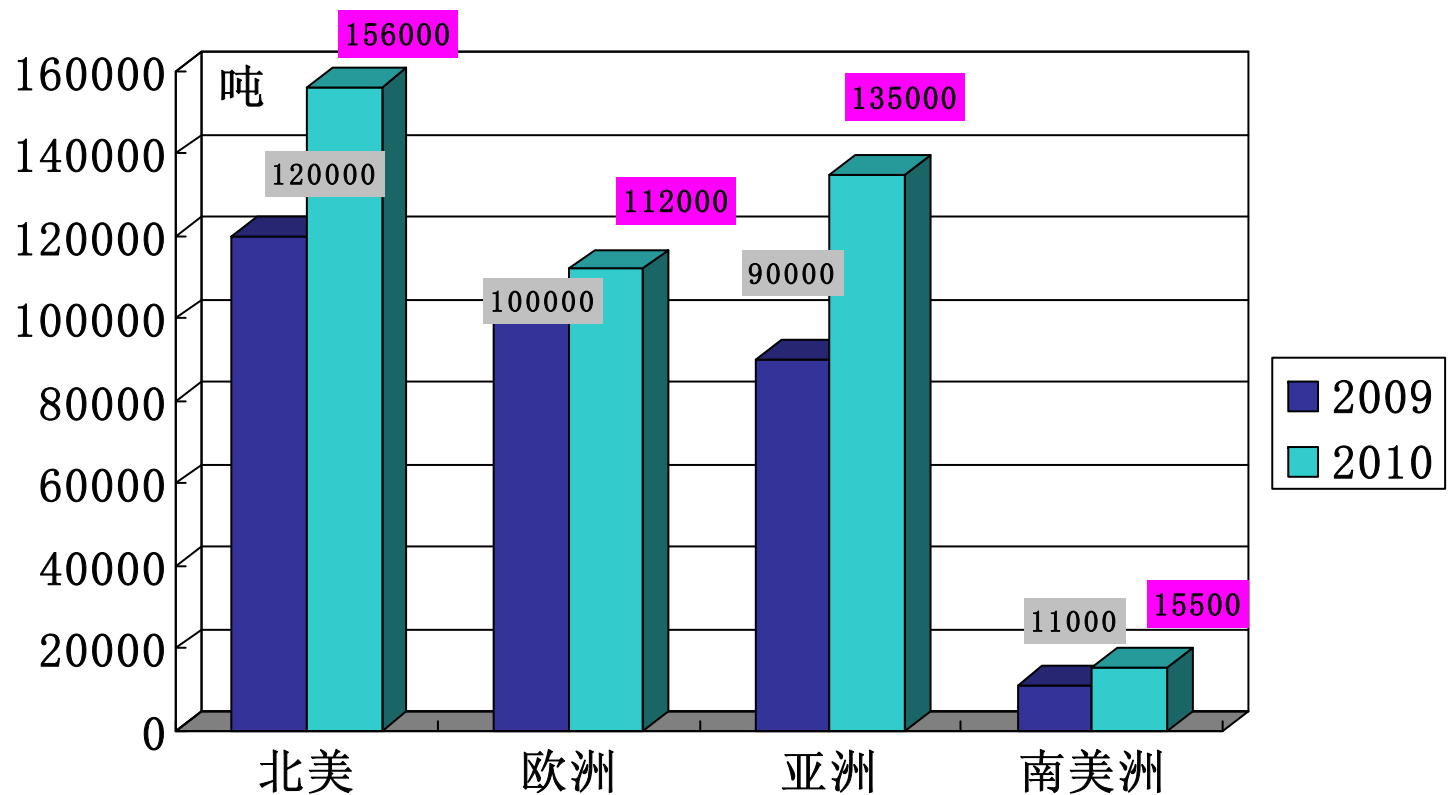


UV漆的局限性

- 1、设备投资高——一般的设备约50~100万元左右，进口UV线投资更高，这无疑限制了一些中小型家具厂的使用。
- 2、使用范围窄——某些效果与PU等漆有一定差距。UV漆通过机器涂装，只适用于平板家具，对于一些异形件则需要喷涂
- 3、耗能高——一条完整的UV线，全部设备达到额定功率要耗电很高，而且胶辊、UV灯都是易耗品，需定期保养更换。厂家只有充足的订单保证，才能发挥其作用，否则得不偿失
- 4、对施工人员的技术要求高——要求施工人员既要懂油漆、工艺，又要了解机器设备的操作、维护和保养，这样的人员目前还较为缺乏，结果有了UV线却不能很好的发挥作用。

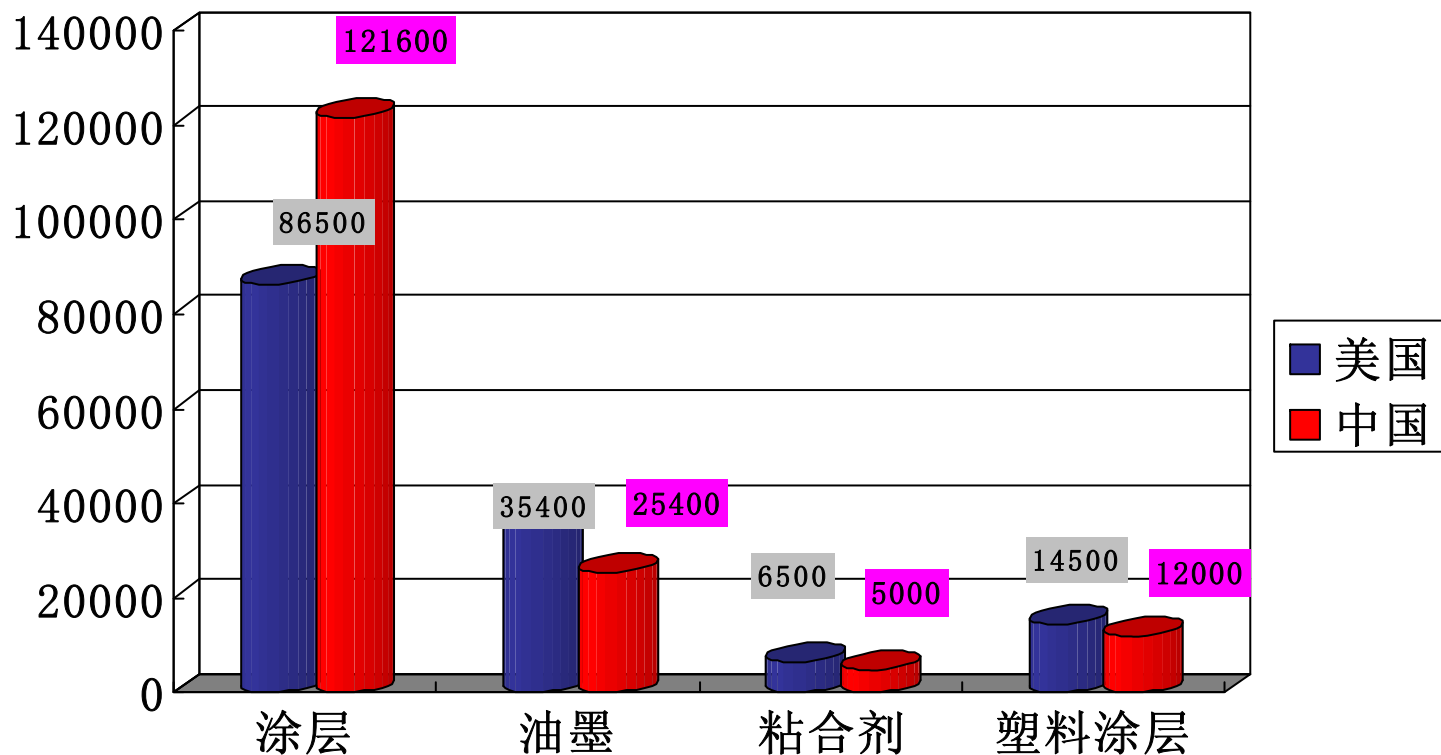


世界各地辐射固化产品消耗



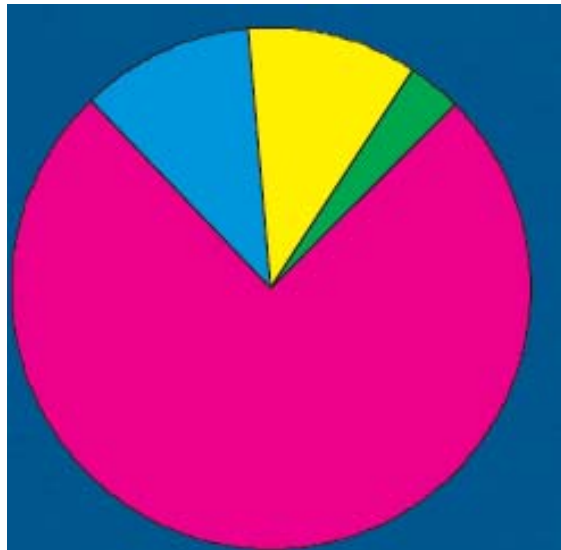


2010年中国与美国UV行业比较（吨）



中国2010年:
总产量: 164,000 吨

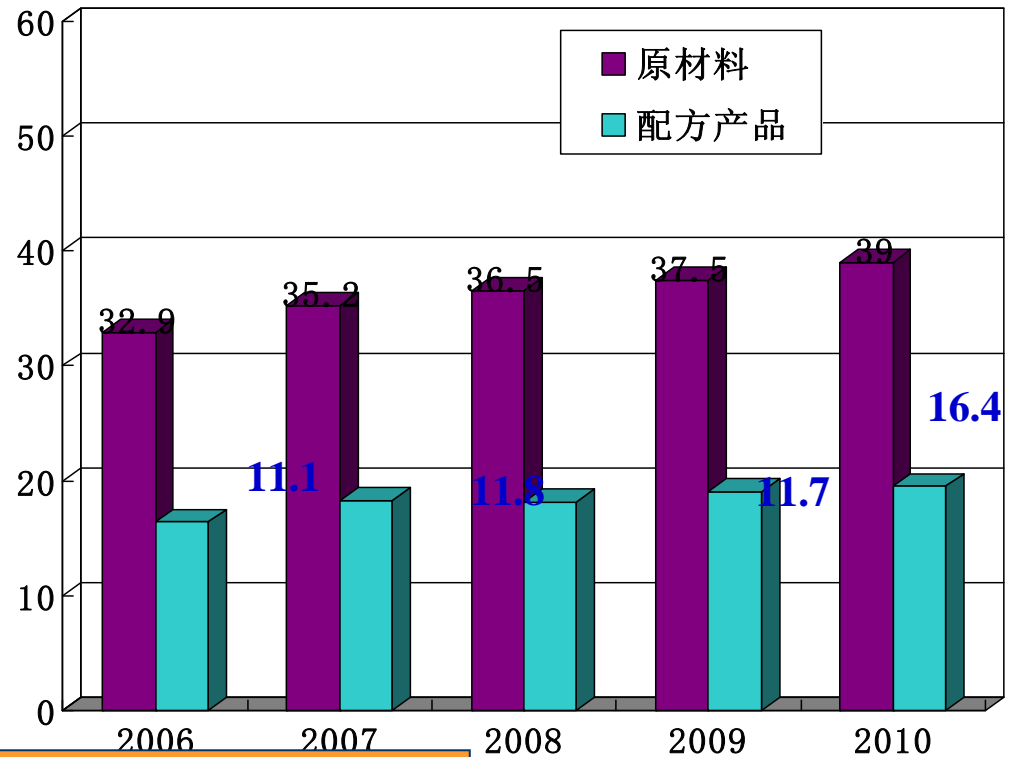
UV漆的现状



- 溶剂基涂料
- 水基涂料
- 粉末涂料
- UV/EB涂料

2006-2010年产量增长速度

平均增长率5.5%



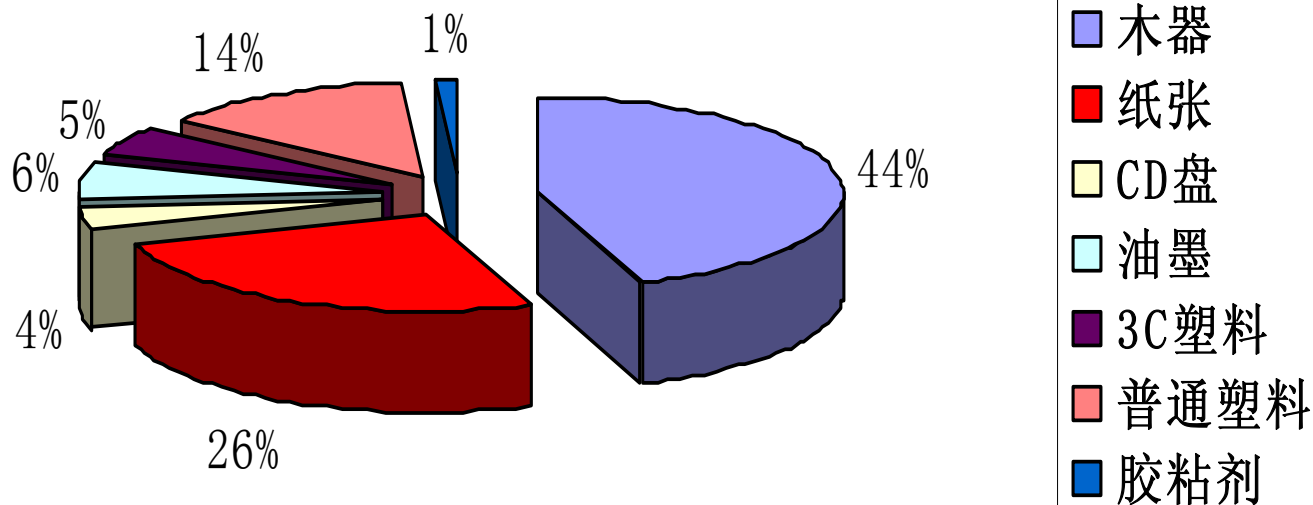
2010年我国UV涂料的产量接近16.4万吨，但我国UV涂料在国内整个涂料行业所占的份额比较低，约占国内总涂料产量的1%，欧美紫外光固化涂料产量在涂料行业所占的份额约为6%，所以说我国的辐射固化行业还有很大的发展空间。

保持增长
配方产品稳中有升



UV 涂层主要应用市场分析

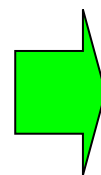
2010年UV涂料应用领域分析





一、项目简介-优势明显 (4/4)

低聚物SM6621	: 20 wt%
SM6501	: 7
单体 TMPTA	: 15
PET(3,4)A	: 5.5
1, 6-HDDA	: 1.0
附着力促进剂	: 0.5
光引发剂 Irgacure 184	: 1.5
溶剂 醋酸丁酯, 甲苯	: 52



↓ 用水取代
水性UV光固化涂料

竞争优势

- 无污染
- 低成本 (综合)
- 应用更广 (食品、玩具.....)

中国工程物理研究院化工材料研究所

UV 涂层主要应用市场分析

UV印刷品行业分析

中国烟草行业标准YC 263-2008

- 烟卷条与盒包装纸中挥发性有机物的限量（16种）：
 - 苯 0.01mg/m²
 - 甲苯 0.5mg/m²
 - 二甲苯 0.25mg/m²

二、水性UV涂料的发展概况



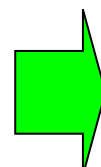
水性UV 涂料

在涂料行业，VOC(挥发性有机化合物)排量的限制越来越严格，同时客户和涂料生产工人的健康安全也成为了各个企业所要重点考虑的问题。因此，不但在涂料的使用终端，涂料的生产过程的环保性能也应纳入考虑之中。UV 固化涂料在性能方面可以达到极好的耐化学腐蚀性、满意的柔顺性等优异的性能，但其粘度过大和活性稀释剂的刺激性和毒性问题使得其在环保方面的优势有所削弱。现有的水性涂料虽然在环保方面比较出色，但是使用性能较差，特别是在外观和硬度等方面急需改进。因此结合二者长处的水性UV 涂料的研究成为目前涂料行业的热门研究领域。



一、项目简介-优势明显 (4/4)

低聚物 SM6621	: 20 wt%
SM6501	: 7
单体 TMPTA	: 15
PET(3,4)A	: 5.5
1, 6-HDDA	: 1.0
附着力促进剂	: 0.5
光引发剂 Irgacure 184	: 1.5
溶剂 醋酸丁酯, 甲苯	: 52



低聚物

单体

助剂

光引发剂

溶剂



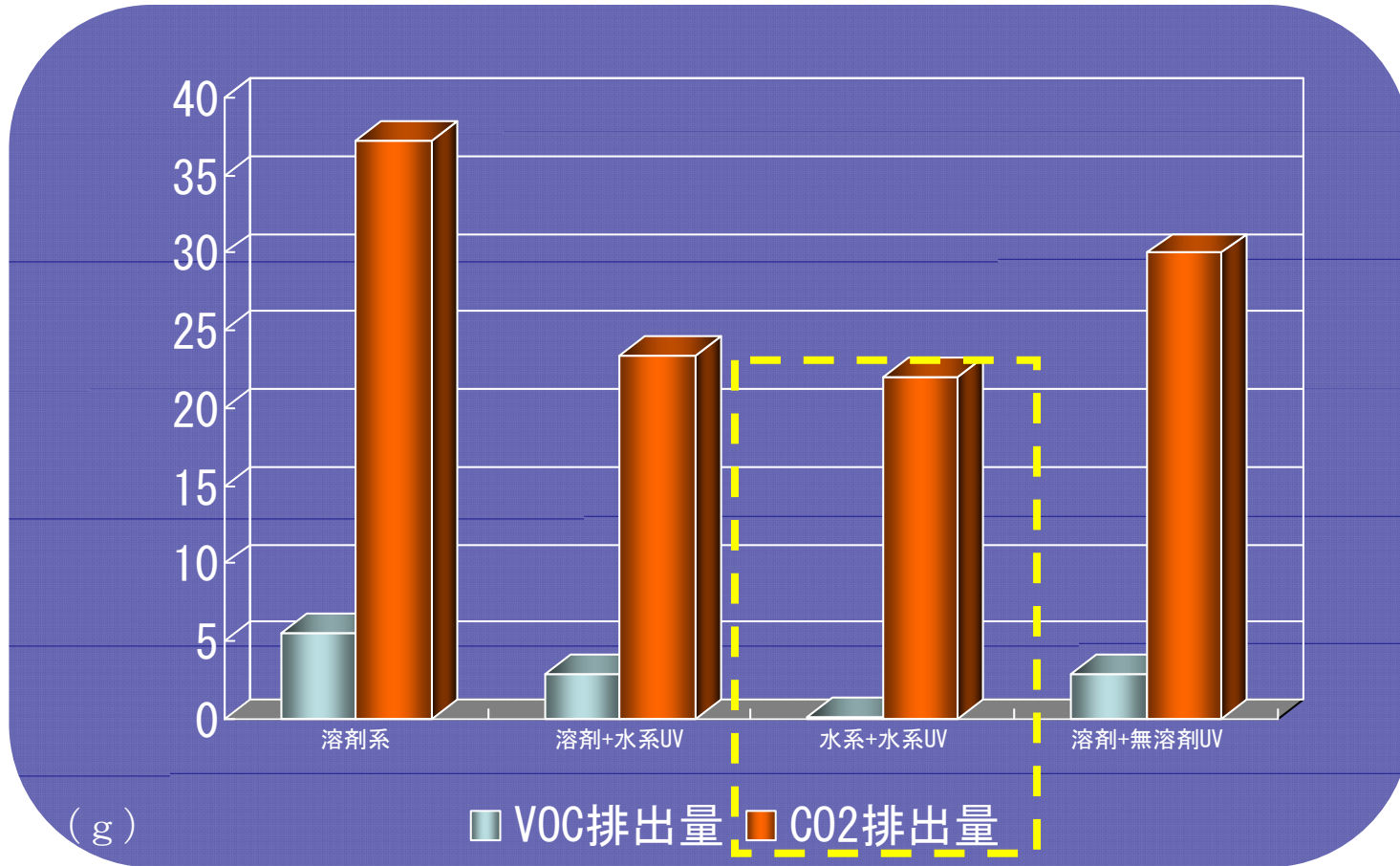
用水取代

水性UV光固化涂料

竞争优势

- 无污染
- 低成本 (综合)
- 应用更广 (食品、玩具.....)

水性UV光固化涂料环保无污染



有机溶剂、CO₂
排出量对比

水性UV 光固化涂料的优点

- 1) 水是最廉价安全的稀释剂，可用水和增稠剂方便地调节和控制流变性，使得涂料可用于各种涂装方式，如辊涂、淋涂和喷涂等；设备易清洗；
- 2) 避免了有机活性稀释剂的使用，解决VOC排放及施工毒性的问题，保护了工程人员；
- 3) 避免因活性稀释剂引起的固化收缩，可用于非吸收性表面，如塑料的涂布；应用更加广泛包括玩具、食品包装等；
- 4) 不燃烧，易于储存，降低火灾危害；

光固化水性涂料的缺点主要有：

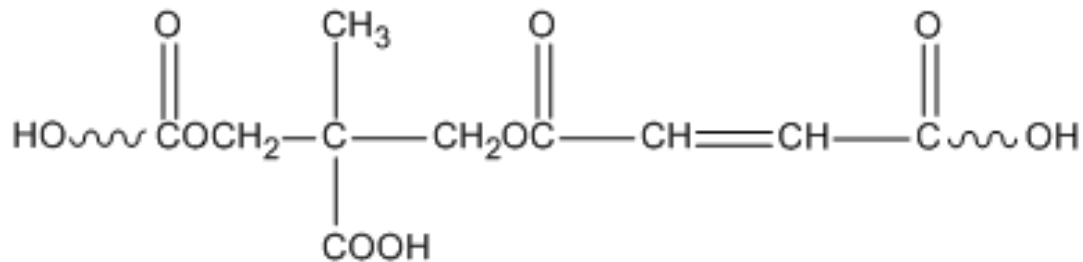
- 体系中存在水，光固化前，大多需进行干燥除水，而水的高蒸发(40.6kJ/mol)导致能耗增加，也使生产时间延长，生产效率下降；
- 水的高表面张力(72.8mN/m)，不易浸润基材，易引起涂布不均；对颜料润湿性差，影响分散；
- 固化膜的光泽度较低，耐水性和耐洗涤性较差；
- 体系的稳定性较差，对pH较为敏感；
- 水的凝固点0℃较高，在运输和储存过程中需添力Ⅱ防冻剂；水性体系容易滋生霉菌，需用防霉剂，使配方复杂化。

光固化水性涂料的主要技术难点有：

- 1) 水性UV树脂合成中粘度与分子量的平衡问题；亲水性基团形成时，中和剂胺盐带来的树脂黄变问题；
- 2) 仅通过水性UV树脂本身出发很难得到高硬度性能的涂层问题
- 3) 高分子量的水性UV树脂难于乳化，并且难以保证乳液稳定性

不饱和聚酯类:

一般是由油性不饱和聚酯改性而来，采用新戊二醇、环己烷二甲醇、马来酸酐或六氢邻苯二甲酸酐及二羟甲基丙酸反应

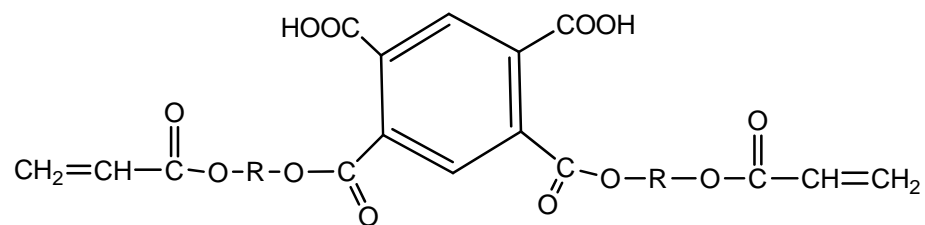


不饱和聚酯类水性光固化树脂具有优异的耐老化性能

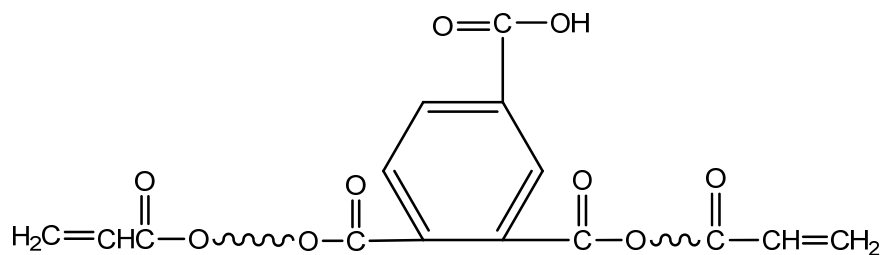


聚酯丙烯酸树脂类

它主要使用偏苯三甲酸酐或均苯四甲酸酐与二元醇反应，制得带有羟基的端羟基聚酯，再与丙烯酸反应，得到带羧基的聚酯丙烯酸树脂，经氨或有机胺中和成羧酸铵盐，成为水性聚酯丙烯酸低聚物



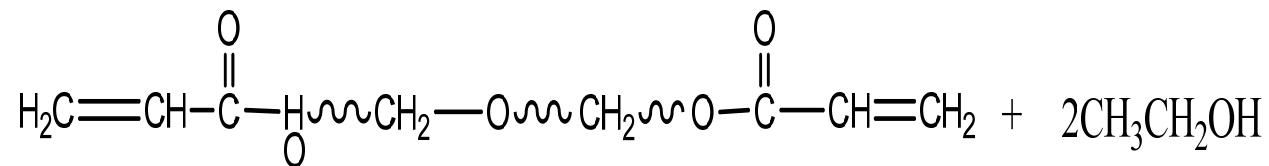
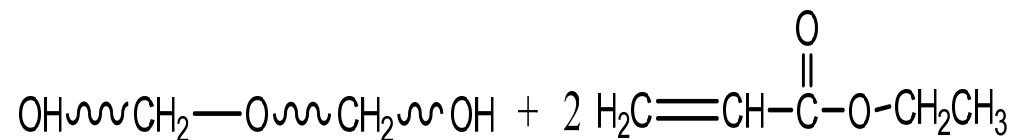
或



水性聚酯丙烯酸酯价廉、易制备、涂膜丰满、光泽度好。



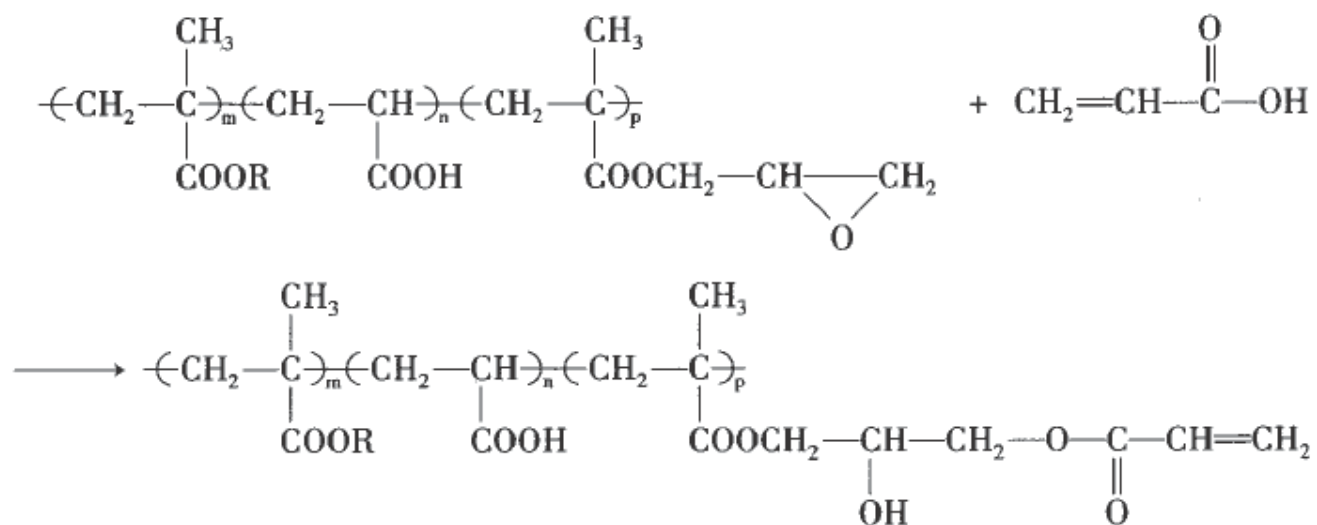
聚醚不饱和树脂





丙烯酸酯化丙烯酸树脂类:

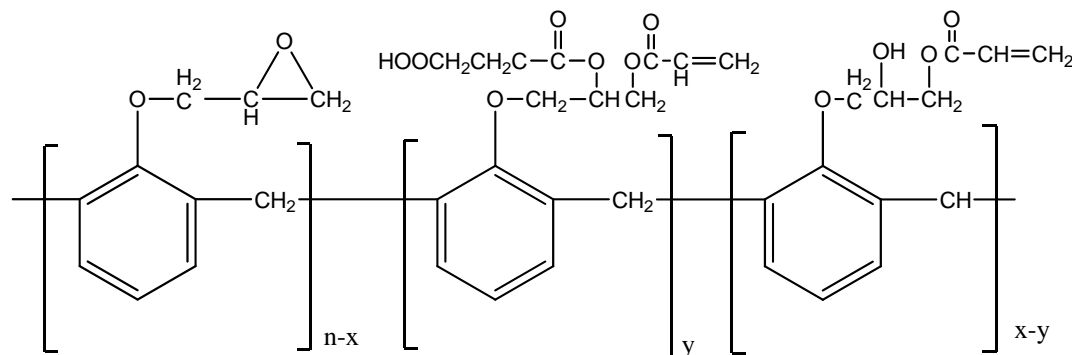
多数用丙烯酸共聚引入亲水性的羧基，用（甲基）丙烯酸羟乙酯或（甲基）丙烯酸缩水甘油酯共聚引入羟基或环氧基以便进一步引入丙烯酰基团。



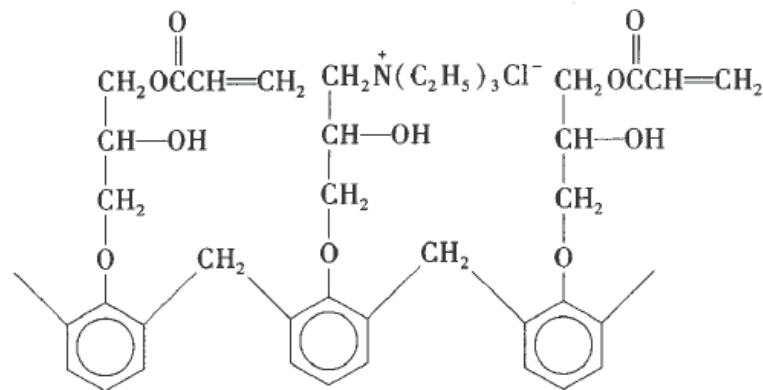


环氧丙烯酸树脂类：

水性环氧光固化涂料既具有溶剂型环氧涂料良好的耐化学品行、附着性、物理机械性能、电器绝缘性、又具有低污染、施工简单价格低廉等特点。



或



季铵盐改性酚醛环氧丙烯酸树脂



水性聚氨酯丙烯酸酯

水性聚氨酯丙烯酸酯大分子主链室友玻璃化温度低于室温的柔性链段（软段）和玻璃化温度高于室温的刚性链段（硬段）嵌段而成，是目前研究最多的体系。



H_2O

水性聚氨酯

IPDI: 异佛尔酮二异氰酸酯

DIOL: 二元醇

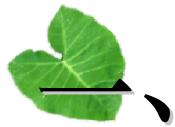
HEMA: 二羟乙级甲基丙烯酸酯

DMPA: 二羟甲基丙酸

PUA中引入DMPA，经有机胺中和成盐，变成水性PUA。

水性UV光固化涂料的开发现状:

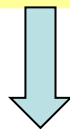
国内从事水性UV树脂研究的单位也不少，如北京化工大学，南京理工大学，中山大学等院校在21世纪初开始从事这方面的研究工作，主要集中在水性UV树脂的合成上，大多还处于实验室功能分子的设计，合成方法的探索方面，鲜有水性UV涂料的报道。国内仅有湖州嘉孚高分子材料有限公司和中山市中侨涂料粘胶有限公司报道有自产的水性UV树脂产品出售，其主要业务仍然是代理国外公司的产品。



项目简介

中国工程物理研究院化工材料研究所

低聚物 SM6621	: 20 wt%
SM6501	: 7
单体 TMPTA	: 15
PET(3,4)A	: 5.5
1, 6-HDDA	: 1.0
附着力促进剂	: 0.5
光引发剂 Irgacure 184	: 1.5
溶剂 醋酸丁酯, 甲苯	: 52



用水取代

水性UV光固化涂料

竞争优势



环保无污染

低成本

应用更广 (食品、玩具.....)



关键技术

水溶性树脂

低附着力

低硬度

三 本课题组的情况

本团队对水性**UV** 光固化涂料项目的开发工作情况：

- 水性UV树脂的开发
- 特种助剂的合成
- 水性UV清漆的调试
- 水性UV色漆的调试
- 中试及小批量产品应用
- 年产300吨的生产线建立



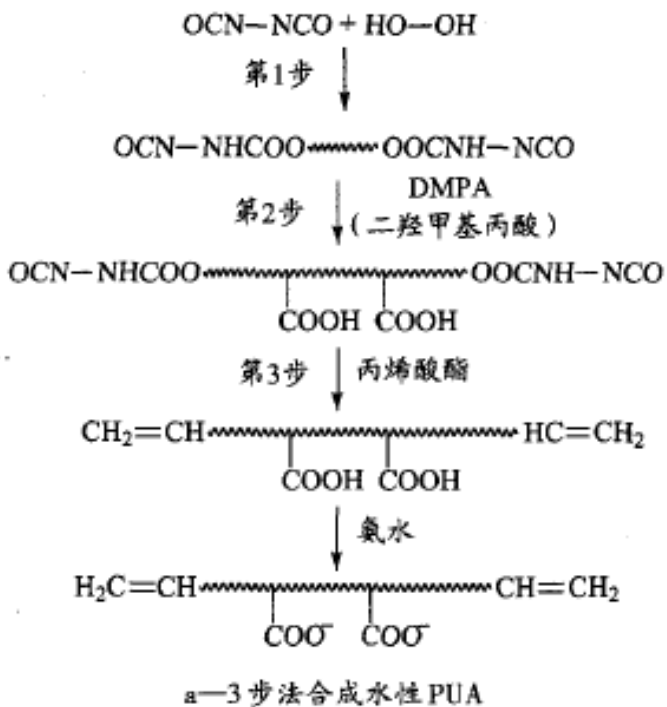
水性UV树脂的合成

异氰酸酯与二元醇反应

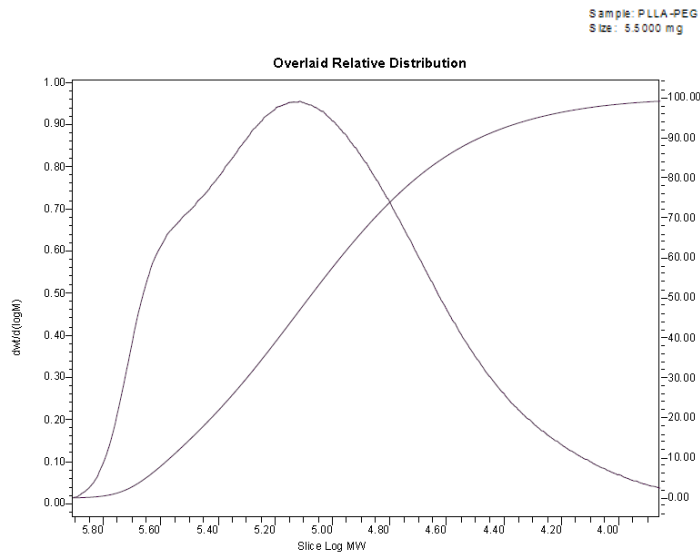
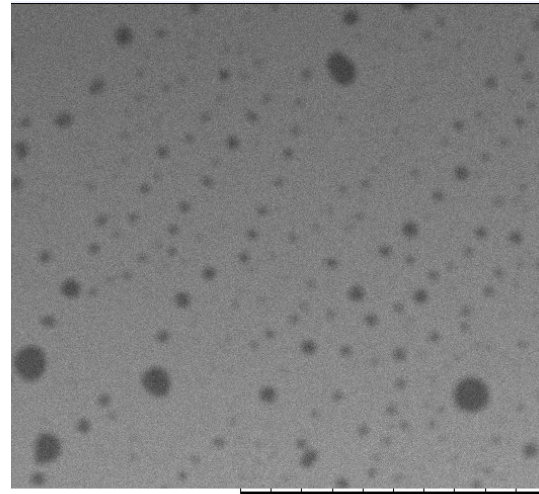
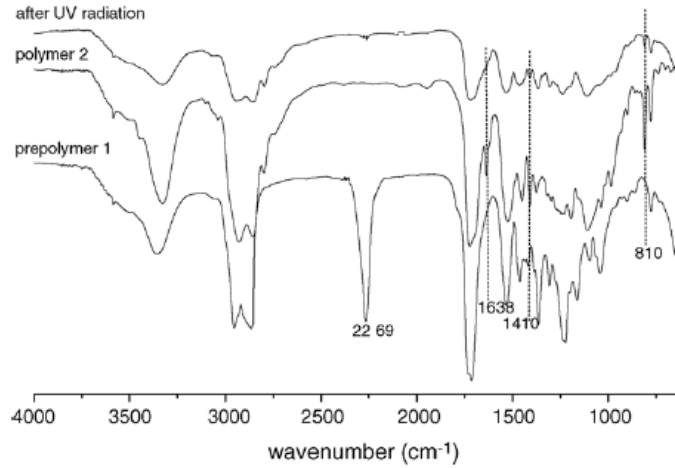
引入亲水基团

引入反应性双键

中和乳化



水性UV树脂的相关表征

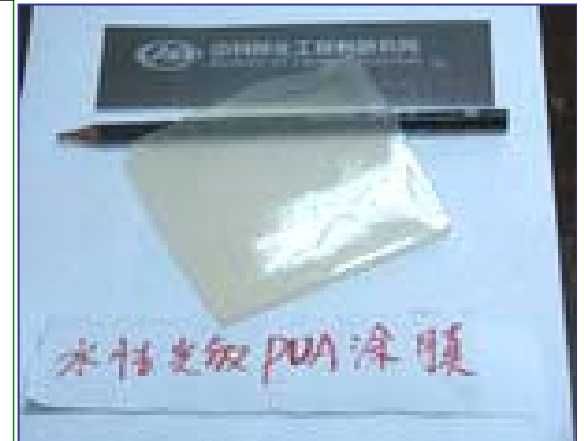
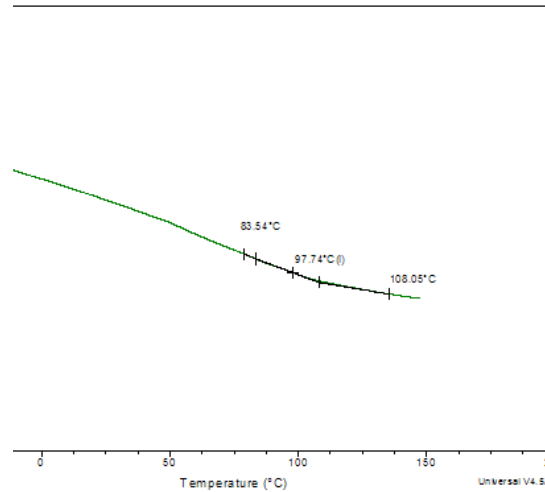


Group Unknown Relative Results

	Mz/Mw	Mz +1/Mw	Area (%sec)	% Area	Height ()	% Height	Integration Type	Peak Codes
1	1.678631	2.235961	1466255	100.00	2942	100.00	BB	

DSC

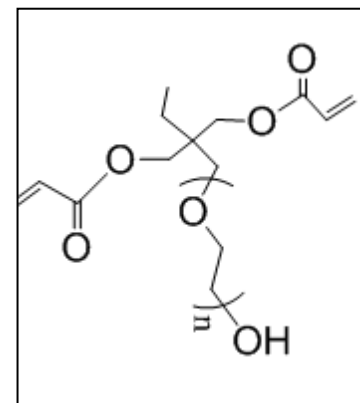
Operator: 1633-zhty
Run Date: 25-Apr-2013 16:27
Instrument: DSC Q20 V24.2 Build 107



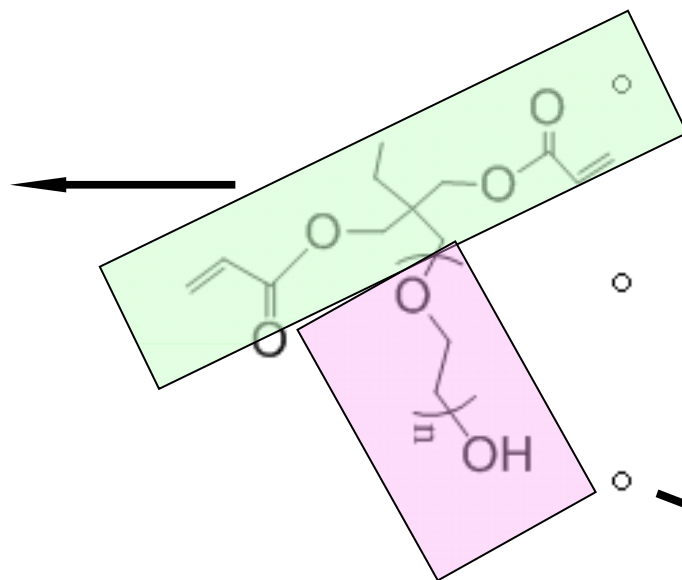


特种助剂的合成

特种助剂不仅能够利于水性树脂的乳化，促进乳液稳定，同时能够参与成膜反应，提了漆膜的硬度，防止了因乳化剂外渗而导致的漆膜发乌问题，



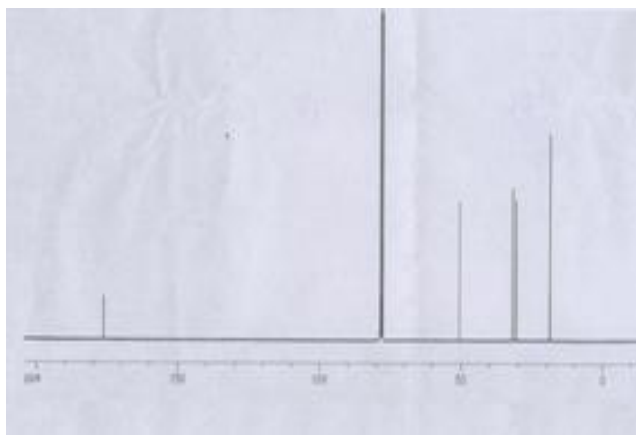
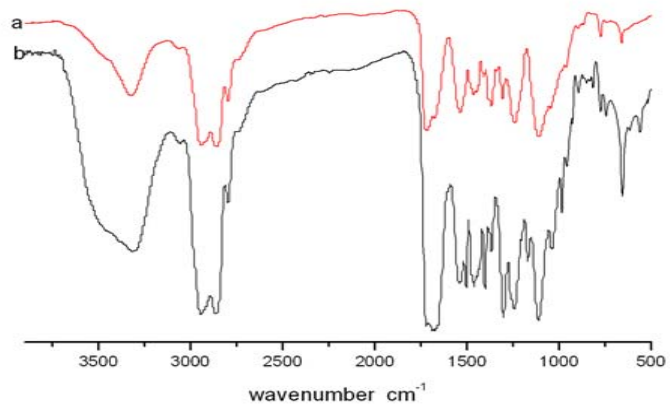
疏水、反应基团



亲水基团

n值大小调节助剂的HLB值

特种助剂的相关表征

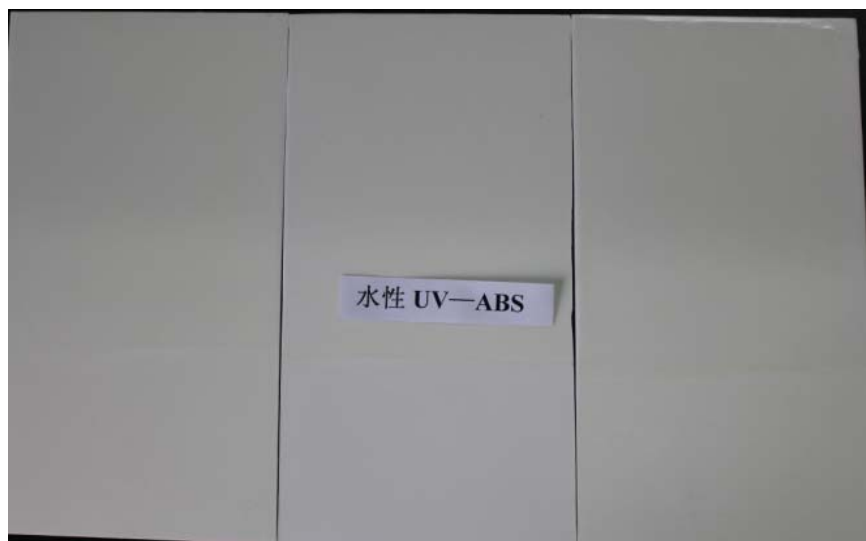


水性光固化助剂的NMR、FTIR谱图

水性UV清漆

水性UV清漆是经水性UV光固化树脂，特种乳化剂以及各种助剂调配而成的一款环保型UV光固化涂料。

此款涂料可在ABS、木器等基材上均有较好的表现，使用效果良好。

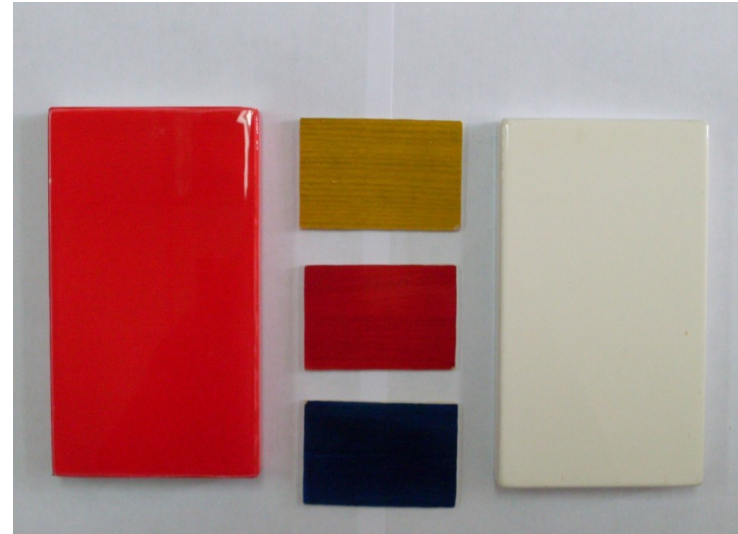


水性UV色漆

水性UV色漆是我单位开发的又一新型环保产品，该产品具有干燥快，固化时间短，着色力好，附着力好，颜色鲜艳的特点。



项目核心技术已突破



申请了4个中国专利、发表了7篇研究论文

各类UV光固化产品的主要性能比较

类别	溶剂型UV	国外水性UV	国内水性UV样品	我们研发UV样品
附着力（级）	≥ 3	≥2	≤ 1	≥2
硬度（H）	≥ 2	≥2	≥1	≥2
价格（元/kg）	60-80	120-140	80-90	40-60
环保性	差，有溶剂	好，水	好，水	好，水
稳定性(月)	≥ 12	≥ 6	≤ 4	≥6

获奖情况



国际发明展览会

International Exhibition of Inventions

获奖证书

AWARD CERTIFICATE

项目编号: E487

证书编号: 2102313

发明者: 邓建国 赵秀丽 罗雪方 马春彦
白小峰

完成单位: 中国工程物理研究院化工材料研究所

项目名称: 水性UV固化树脂及涂料

该项目在第七届国际发明展览会暨
国际教学新仪器和新设备展览会上荣获
银奖, 特颁此证予以表彰。

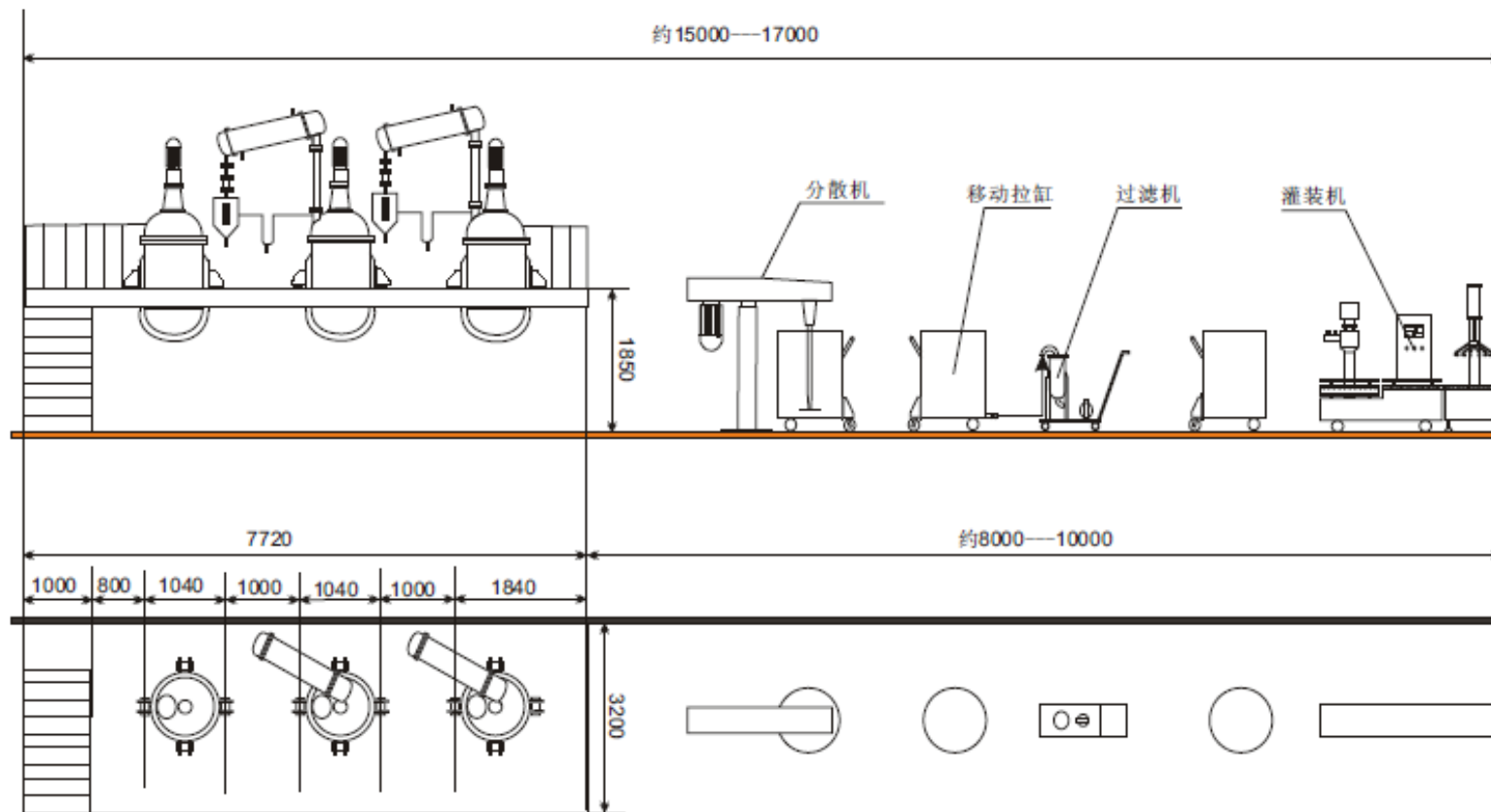




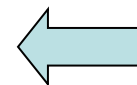
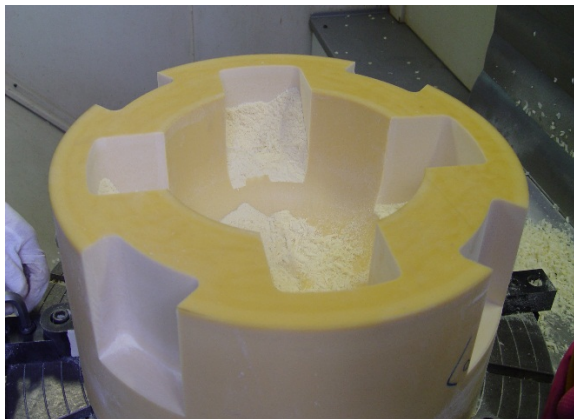
三、技术状态（3/5）

- 项目产品性能比较表

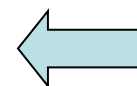
类别	溶剂型UV	国外水性UV样品	国内水性UV样品	本项目样品
附着力（级）	≥ 3	≥ 2	≥ 1	≥ 2
硬度（H）	≥ 2	≥ 2	≥ 1	≥ 2
环保性	差，有溶剂	好，水	好，水	好，水
稳定性（月）	≥ 12	≥ 6	≤ 4	≥ 6
售价（元/kg）	60~80	120~140	80~90	80~140



树脂反应釜与分散过滤灌装设备平面布置图



塑料件的隔湿、
阻气功能涂层



金属组件的抗划
伤、抗腐蚀涂层



结语

水性UV漆由于其生态和毒性原因（喷涂漆无溶剂，没有皮肤和眼睛刺激性）在涂料工业领域有很好的应用前景。从技术角度来看，通过与水性丙烯酸酯、聚氨酯或醇酸树脂的结合可以得到与基材良好的粘接性、易消光、柔顺性等优点。就应用来说，UV固化水性涂料可用作家具木器漆、塑料清漆、罩印清漆、光聚合物印刷版、丝网印刷油墨、凹版及平板印刷油墨等。从社会效益和经济效益上看，随着今后人们环保意识的增强和国家对环境的重视，绿色环保将成为将来化工行业的主要发展方向之一，而水性涂料等一些列环保型产品将逐渐被人们所接受，而水性UV涂料在这一方面具有无与伦比的优势。因此，水性UV涂料的研究发展，将是未来涂料发展的重要方向之一，具有广阔的前景。

谢 谢

