

一种水性环保高性能低温电泳涂料的制备方法

胡浩东

浩力森化学科技(江苏)有限公司 江苏 南通 226010

摘要: 水性环保高性能低温电泳涂料不采用铬、铅、锡等重金属做催化剂,采用铋、镧等环保型元素,在交联过程提供可控催化的效果,进一步降低固化温度,改善漆膜的化学性能。低温固化不单单依靠固化剂解封交联实现,采用自交联和固化剂交联组合效果。结果表明:实现了电泳漆在 120 °C 烘烤下,交联程度更高,固化分率 > 95%, 锌系磷化 > 600 小时, 铁系磷化 > 300 小时,实现产品的低温高性能效果。

关键词: 低温固化、环保、自交联、高性能

引言

电泳涂料经过几十年的发展以其高效、节能等优点已经在汽车工业及家电、家具等其他金属涂装领域得到了广泛应用。传统的电泳涂料一般以封闭型异氰酸酯或者氨基树脂作为固化交联剂 [1], 并加入一定量的重金属盐作为催化剂, 因此存在固化温度高 [2] (一般固化温度在 160 °C 以上)。近年来, 随着国家对节能减排控制 VOC 含量的要求越来越严格, 人们环保节能意识的也在不断提高, 节能环保的阴极电泳涂料的使用量也逐年增高。目前市场上低温电泳涂料, 常规无锡固化温度在 150-160 °C, 达到 135 °C 的产品基本都含有锡类重金属, 由于低温解封交联程度的影响导致产品盐雾性能都不理想, 仍不能满足市场对于低温环保高性能的需求, 开发更加节能环保的阴极高性能电泳涂料品种的需求也越来越强烈。为了满足市场的需求, 基于现有技术手段引入新工艺、新原料制备环保高性能低温电泳涂料。该涂料采用双组份均不含重金属、具有配槽稳定性好、施工方便, 采用自交联和异氰酸酯交联组合使用 [3]-[4], 固化温度低, 120 °C /30min 烘烤, 固化分率 > 95%, 涂层外观平整光滑, 具有很好的装饰效果、耐黄变性、优异的机械性能和耐酸、耐碱性, 涂层还具有非常优异的耐盐雾性, 锌系磷化 600 小时的 NSS 盐雾试验, 盐雾划叉处单向腐蚀宽度 < 2mm, 划叉处和边缘均无起泡现象, 铁系磷化达到 300 小时以上。

1 实验部分

1.1 原材料

液体双酚 A 环氧树脂 (EP=186)、双酚 A, 南亚树脂; 甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯、苯乙烯, 日本油脂; N- 羟甲基丙烯酰胺 (N- MAM), 工业级, 中业化工; 酮亚胺, 江西百盛; 偶氮二异庚腈 (ABVN), 工业级 江格化工; 乳酸, 青岛华之元; 甲基异丁基酮、乙二醇乙醚, 天音化工; HDI 三聚体, 万华化学; 甲乙酮肟, 康迪斯化工; 3,5 二甲基吡唑, 广州远达新材料; MA-7 炭黑, 三菱化工; 高岭土, BaSF; 氧化铋、氧化镧, 登诺新材料。

1.2 实验仪器

ME4002E 电子天平, 梅特勒 - 托利多仪器 (上海) 有限公司; SFJ-400 砂磨分散多用机, 上海现代环境工程技术; QSD 型刮板细度计, 上海现代环境工程技术; BGZ-76 电热鼓风干燥箱, 上海博迅医疗生物仪器股份有限公司; DDBT-301 蠕动泵, 上海之信; KGY4-II 电泳电源, 温州市三瑞电源厂; 高低温交变湿热试验箱, 日晋检测设备有限公司; Q-FOG 盐雾试验机, Q-LAB(翁开尔) 等。

1.3 合成实验

1.3.1 制备含部分自交联改性的树脂

在带搅拌和冷凝管四口烧瓶中, 按配方量加入液体双酚 A 环氧树脂 (EP=186)、双酚 A、异辛酸、甲基异丁基酮, 升温至 100 °C 搅拌 10 分钟, 加入催化剂, 升温至 130 °C 保温 2 小时, 检测 EP=1150 ± 30, 然后降温至 110 °C 通过蠕动泵控制流速加入单体混合液 (甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯、苯乙烯、偶氮二异丁腈、N- 羟甲基丙烯酰胺), 2 小时滴加完成并继续保温 2 小时后加入丙二醇单丁醚, 同时加入酮亚胺后在 100 °C 温度下反应 3 小时制得含部分自交联改性的树脂, 降温至 70 °C 以下出料。

1.3.2 制备封闭型低温梯度解封固化剂

根据配方设定量将甲基异丁基酮和 3,5 二甲基吡唑加入带有搅拌器和冷凝管的四口烧瓶中, 通氮气升温到 75 °C, 搅拌溶解后, 采用滴定管开始滴加 HDI 三聚体, 1 小时滴完, 保温 1 小时后测试 NCO 值, 达到规定 NCO 值后, 继续滴加丙二酸二乙酯、乙二醇乙醚和甲乙酮肟混合液, 1 小时完成滴加, 滴加完成后 75 °C 保温 2 小时, 测试 NCO < 0.5, 降温到 45 °C 以下出料, 获得所述的全封闭低温梯度解封固化剂。

1.3.3 制备环保低温乳液

为了提高乳液稳定性, 水包油工艺制备环保低温乳液。在带搅拌的四口烧瓶中根据配方量依次加入改性的部分自交联树脂、全封闭低温梯度解封固化剂、表面助剂, 加完后在 50-60 °C 搅拌 1 小时混合均匀, 准备另一个四口烧瓶, 加入中和剂乳酸和纯水进行预混合, 混合均匀后, 在高速搅拌下将预混合的树脂快速加入酸水中, 加入后高速搅拌 1 小时,

然后采用脱溶蒸发器，脱出低沸点溶剂，降低原漆的 VOC 含量及气味，获得所述的环保低温乳液。

1.3.4 制备环保低温色浆

按配方量将含硫梳状结构的 HLS 研磨树脂加入分散杯中，搅拌状态下依次加入炭黑、无机填料（高岭土、滑石粉）、氧化铋、氧化镧、去离子水，分散 30 分钟后，进行砂磨，研磨至细度 15 μm，出料待用。

1.4 结果讨论

将上述制得环保低温乳液搭配制备的环保低温色浆按照一定的使用比例，配成固体份为 14% 的电泳槽液，为了使用小分子溶剂挥发、色浆和乳液更好的混合均匀，获得良好的成膜性，电泳槽在熟化 24h 后，进行电泳制板验证，在电泳电压 150V，槽液温度 30℃，电泳时间为 60s 的条件下制备样板（冷轧板做底材，控制膜厚在 20-25μm 之间）。

固化温度为 120℃/30min，漆膜平整光滑，光泽 92°，丙酮擦拭测试干燥性，漆膜无明显掉色，测试固化分率 95.6%，通过此方案制备的环保低温电泳涂料达到了低温烘烤，环保无重金属的效果，继续测试盐雾性能，锌系磷化 600 小时的 NSS 盐雾试验，盐雾划叉处单向腐蚀宽度 1.8mm，划叉处和边缘均无起泡现象，铁系磷化达到 320 小时以上，

盐雾划叉处单向腐蚀宽度 1.6mm，划叉处和边缘均无起泡现象，超越现有低温产品的盐雾性能。

3 结论

本方法制得的环保低温高性能电泳涂料，通过自交联和异氰酸酯组合交联的方式，并引入环保型金属催化体系，实现了电泳漆在 120℃ 烘烤下。涂装过程中不含重金属环保、加热减量低 VOC 挥发少，对环境污染小，涂层外观平整光滑、耐盐雾性能优异，槽液循环稳定性好，产品储存稳定性优异。能够快速的推进电泳涂料在压缩机、橡胶件等低温行业的应用，并加速现有高温烘烤电泳涂料的替换以降低能耗，减少对大气的污染。

参考文献：

- [1] 刘宪文. 电泳涂料与涂装 [M]. 北京：化学工业出版社，2007.
- [2] 苏桂明，王宇非，马丽. 新型环保型阴极电泳漆的研制 [J]. 现代涂料与涂装，2007，10(7)：19-21.
- [3] 周子鹤，涂伟萍，陈焕钦. 高装饰性自交联丙烯酸阴极电泳涂料的合成 [J]. 材料保护，2001，34(1)：26-27.
- [4] 农云军，周子鹤，涂伟萍，等. 丙烯酸环氧自交联阴极电泳涂料的研制 [J]. 涂料工业，2001(6)：4-6.

样品测评记录表							
配槽方案		1.3.3 : 1.3.4	1.3.3 : 1.3.4 (无环保金属氧化物)	1.3.3 (无自交联丙烯酸) : 1.3.4	常规低温产品	测评标准	
		1:6					
施工条件	1	电泳条件	150V/60S/30				
	2	固化条件	120℃/30min	130℃/30min	135℃/30min	145℃/30min	
漆膜性能	3	膜厚 (μm)	24	25	22	23	GB/T 13452.2-2008
	4	光泽 (°) 60°	92	94	83	85	GB/T 9754-2007
	5	外观	平整光滑	平整光滑	微橘	微橘	目测
	6	铅笔硬度 (H)	2H	2H	2H	2H	GB/T 6739-2006
	7	附着力 (级)	0	0	0	0	GB/T 9286-1998
	8	冲击 (kg · cm)	50	50	50	50	GB/T 1732-93
	9	柔韧性	1mm	1mm	1mm	1mm	GB/T 1731-1993
	10	固化分率	95.6%	93.5%	91.8%	93.7%	HG/T 3334-2012
	11	丙酮擦拭	无明显掉色	无明显掉色	轻微掉色	轻微掉色	GB/T 1763-79
		加热减量	6.5%	6.5%	7.2%	8.4%	HG/T 3334-2012
	12	耐盐雾性 (锌系 600H NSS)	划叉处单边腐蚀 1.8mm，；划叉处无明显起泡	划叉处单边腐蚀 2.2mm，；划叉处少量起泡	划叉处单边腐蚀 2.0mm，；划叉处个别起泡	划叉处单边腐蚀 2.8mm，；划叉处有明显起泡	GB/T1771
13	耐盐雾性 (铁系 300H NSS)	划叉处二次附着力后单边 1.6mm	划叉处二次附着力后单边 2.5mm	划叉处二次附着力后单边 2.2mm	划叉处二次附着力后单边 > 3mm	GB/T1771	