



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101967341 A

(43) 申请公布日 2011. 02. 09

(21) 申请号 201010295066. X

(22) 申请日 2010. 09. 29

(71) 申请人 中国科学院长春应用化学研究所  
地址 130022 吉林省长春市人民大街 5625  
号

(72) 发明人 张红明 李季 王献红 王佛松

(74) 专利代理机构 长春科宇专利代理有限责任  
公司 22001

代理人 马守忠

(51) Int. Cl.

*C09D 175/14* (2006. 01)

*C09D 7/12* (2006. 01)

*C08G 18/67* (2006. 01)

*C08G 18/58* (2006. 01)

权利要求书 2 页 说明书 7 页

(54) 发明名称

一种水性耐磨紫外光固化的上光油及其制法

(57) 摘要

本发明提供一种水性耐磨紫外光固化的上光油及其制法。氨基硅氧烷偶联剂的氨基对环氧树脂进行开环,与二异氰酸酯、扩链剂、羟基丙烯酸酯聚合反应,制备改性聚氨酯丙烯酸酯水性光固化树脂,与多种助剂搅拌得到目标物。硅氧烷基团引入树脂主链结构,增加了上光油的耐磨性和耐水性,上光油干膜百圈磨耗小于 0. 1g,在水中浸泡 10 小时,未见起泡和脱落。环氧树脂结构的引入,增强了上光油对印刷品油墨的初粘性。通过小分子和内交联剂扩链剂,得到的柔性链结构树脂确保了上光油在油墨上的附着力以及柔韧性,上光油干膜对折次数 16 ~ 20 次,附着力为 0 ~ 1 级。未使用活性单体稀释剂,无甲苯、二甲苯有毒有害物质,漆膜无单体稀释剂残留,绿色环保。

1. 一种水性耐磨紫外光固化的上光油及其制法,其特征在于,其成分及重量百分比如下:

改性聚氨酯丙烯酸酯水性树脂	29 ~ 55%,
水性蜡助剂	2 ~ 6%,
去离子水	25 ~ 44%,
光引发剂	3 ~ 5%,
水性润湿剂	1.5 ~ 4%,
水性流平剂	3.5 ~ 5%,
水性消泡剂	2 ~ 4%,
水性助剂	6 ~ 9% ;

所述的改性聚氨酯丙烯酸酯水性树脂为改性聚氨酯丙烯酸酯阳离子水性树脂或改性聚氨酯丙烯酸酯阴离子水性树脂;

所述的水性蜡助剂为聚乙烯蜡;

所述的水性润湿剂为聚醚改性聚二甲基硅氧烷型润湿剂

所述的水性流平剂为离子型丙烯酸共聚体或聚醚改性聚二甲基硅氧烷型流平剂;

所述的水性消泡剂为有机硅型消泡剂;

所述的光引发剂为 1-羟基环己基苯基甲酮、2-羟基-2-甲基-1-苯基-1-丙酮、2-羟基-4-(2-羟基乙氧基)-2-甲基苯丙酮中的一种或两种以上混合物;

所述的水性助剂为异丙醇、乙二醇丁醚和二乙二醇丁醚中的一种或两种以上的混合物。

2. 如权利要求 1 所述的一种水性耐磨紫外光固化的上光油的制法,其特征在于,步骤和条件如下:

#### (1) 改性聚氨酯丙烯酸酯水性树脂的制备

在干燥氮气保护下,将氨基硅烷偶联剂和环氧树脂加入到四口容器中,氨基硅烷偶联剂和环氧树脂的 mol 比为 0.8 ~ 1.2 : 0.7 ~ 1.1,于 23 ~ 27℃ 反应 3 ~ 5 小时,然后,在氮气保护下,加二异氰酸酯、真空脱水的聚合物二元醇、亲水扩链剂、二月桂酸二丁基锡以及丁酮,聚合物二元醇、亲水扩链剂、二月桂酸二丁基锡以及丁酮的 mol 比为 4.5 ~ 5.5 : 10.35 ~ 0.5 : 1.8 ~ 2.2 : 0.0003 ~ 0.0005 : 3 ~ 6,反应 2 ~ 3 小时,升温到 75 ~ 80℃,加入小分子扩链剂以及内交联剂,小分子扩链剂以及内交联剂的 mol 比为 0.45 ~ 0.55 : 0.35 ~ 0.45,反应 1.5 ~ 2 小时,

加入丙烯酸羟乙酯、季戊四醇三丙烯酸酯和对羟基苯甲醚,丙烯酸羟乙酯、季戊四醇三丙烯酸酯和对羟基苯甲醚 mol 比为 0.7 ~ 1.1 : 0.4 ~ 0.5 : 0.002 ~ 0.005,反应 2 ~ 3 小时,降温到 40 ~ 45℃,pH 调节剂调节剂与氨基硅烷偶联剂 mol 比为 1.4 ~ 1.8 : 0.8 ~ 1.2;搅拌 20 ~ 30min,减压除去丁酮,出料,得到改性聚氨酯丙烯酸酯水性树脂;

所述的聚合物二元醇为聚己二酸丁二醇酯二醇、聚己二酸己二醇酯二醇、聚己二酸环己烷二甲醇酯二醇、聚己二酸乙二醇酯二醇、聚己内酯二醇、聚四氢呋喃二醇和聚丙二醇中的一种;

所述的氨基硅烷偶联剂为 KH-550、KH-602、KH-792、KH-902、KH-113 中的一种或两种以上混合物;

所述的环氧树脂为 E51 和 E44 中的一种；

所述的二异氰酸酯为 1,6-己二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、甲基环己基二异氰酸酯、二环己基甲烷二异氰酸酯和 2,4-二甲苯二异氰酸酯中的一种或两种混合物；

所述的亲水基扩链剂为二羟甲基丙酸、二羟甲基丁酸、二羟基新戊酸和 N-甲基二乙醇胺中的一种；

所述的小分子扩链剂为 1,2-丙二醇、一缩二乙二醇、二缩三乙二醇、二丙二醇、新戊二醇、己二醇和丁二醇中的一种或两种混合物；

所述的内交联剂为三羟甲基丙烷和季戊四醇中的一种；

所述的 pH 调节剂为三乙胺、二甲基乙醇胺、硫酸、乙酸和羟基乙酸中的一种；

(2) 水性耐磨紫外光固化的上光油的制备方法,步骤和条件为：

按配比称取材料；

a) 将改性聚氨酯丙烯酸酯水性树脂、去离子水、水性流平剂以及水性助剂放到高搅机中,1800 ~ 2200rpm 的转速搅拌 2 ~ 5 小时；

b) 将水性蜡助剂、水性润湿剂、水性消泡剂以及光引发剂加入高搅机中,以 1200 ~ 1800rpm 的转速进行搅拌 1.5 ~ 3 小时；

c) 将上述 a) 和 b) 得到的两组混合物放入调漆罐中,以 800 ~ 1100rpm 的转速搅拌 6 ~ 15 分钟,用 200 目的滤网过滤,得到一种水性耐磨紫外光固化的上光油。

3. 如权利要求 2 所述的一种水性耐磨紫外光固化的上光油的制法,其特征在于,步骤 (1) 中,所述的聚合物二元醇的数均分子量为 1000 ~ 2000 道尔顿。

## 一种水性耐磨紫外光固化的上光油及其制法

### 技术领域

[0001] 本发明属于水性耐磨紫外光固化的上光油及其制法,具体涉及一种用于印刷品油墨表面上光的一种水性耐磨紫外光固化的上光油,适用于食品、医药及烟草包装行业。

### 技术背景

[0002] 目前,印刷包装行业对印刷品油墨的表面大多要罩上一层上光油,增加其印刷品的美观性以及耐磨性。为了降低上光油粘度,便于操作,一般采用有机溶剂甲苯、二甲苯有毒有害物质作为稀释剂对上光油进行稀释,不仅对操作人员身体造成了巨大危害同时极大地污染了环境,不符合环保要求。为此,CN 101748657A、ZL 200410015113.5 以及 CN 101503580A 分别报道了无溶剂型紫外光固化上光油的制备方法,用活性稀释剂单体取代了有机溶剂,然而,残留的活性稀释剂仍会在一定的范围内对环境带来一定的污染。因而,水性上光油无疑逐渐成为一类理想的上光油,ZL 00117402.9 以及 ZL 200610035929.3 相继报道了苯丙乳液以及含有 N-羟乙基丙烯酰胺内交联结构的苯丙乳液的水性上光油,然而,由于漆膜采用室温干燥,干燥速度较慢,无法提高工作效率。CN 101348621A 报道了一种水性紫外线固化胶印光油,但是该体系中含有 5~20%的 2-羟丙基丙烯酸酯单体稀释剂,然而,残留的单体稀释剂仍旧会对环境仍会带来一定的污染。

[0003] 水性上光油因采用水作为溶剂,不会对印刷品表面的油墨进行溶胀,因而,存在着对印刷品表面的附着力差、耐磨性差、耐水性差的问题。这也是阻碍水性上光油发展的一个技术瓶颈。

### 发明内容

[0004] 针对目前水性上光油技术存在的问题,本发明提供了一种在印刷品表面有很好的附着力、好的耐磨性、耐水性并且无单体稀释剂、无任何有毒有害物质的一种水性耐磨紫外光固化的上光油及其制备方法。该水性上光油不会有任何的稀释剂残留物。

[0005] 一种水性耐磨紫外光固化的上光油的配方,其成分及重量百分比如下:

[0006] 改性聚氨酯丙烯酸酯水性树脂 29~55%,

[0007] 水性蜡助剂 2~6%,

[0008] 去离子水 25~44%,

[0009] 光引发剂 3~5%,

[0010] 水性润湿剂 1.5~4%,

[0011] 水性流平剂 3.5~5%,

[0012] 水性消泡剂 2~4%,

[0013] 水性助剂 6~9%;

[0014] 所述的改性聚氨酯丙烯酸酯水性树脂为改性聚氨酯丙烯酸酯阳离子水性树脂或改性聚氨酯丙烯酸酯阴离子水性树脂;

[0015] 所述的水性蜡助剂为聚乙烯蜡;

- [0016] 所述的水性润湿剂为聚醚改性聚二甲基硅氧烷型润湿剂
- [0017] 所述的水性流平剂为离子型丙烯酸共聚体或聚醚改性聚二甲基硅氧烷型流平剂；
- [0018] 所述的水性消泡剂为有机硅型消泡剂；
- [0019] 所述的光引发剂为 1-羟基环己基苯基甲酮、2-羟基-2-甲基-1-苯基-1-丙酮、2-羟基-4-(2-羟基乙氧基)-2-甲基苯丙酮中的一种或两种以上混合物；
- [0020] 所述的水性助剂为异丙醇、乙二醇丁醚和二乙二醇丁醚中的一种或两种以上的混合物。
- [0021] 一种水性耐磨紫外光固化的上光油的制备方法如下：
- [0022] (1) 改性聚氨酯丙烯酸酯水性树脂的制备
- [0023] 在干燥氮气保护下，将氨基硅烷偶联剂和环氧树脂加入到四口容器中，氨基硅烷偶联剂和环氧树脂的 mol 比为 0.8 ~ 1.2 : 0.7 ~ 1.1，于 23 ~ 27℃ 反应 3 ~ 5 小时，然后在氮气保护下，加二异氰酸酯、真空脱水的聚合物二元醇、亲水扩链剂、二月桂酸二丁基锡以及丁酮，聚合物二元醇、亲水扩链剂、二月桂酸二丁基锡以及丁酮的 mol 比为 4.5 ~ 5.5 : 10.35 ~ 0.5 : 1.8 ~ 2.2 : 0.0003 ~ 0.0005 : 3 ~ 6，反应 2 ~ 3 小时，升温到 75 ~ 80℃，加入小分子扩链剂以及内交联剂，小分子扩链剂以及内交联剂的 mol 比为 0.45 ~ 0.55 : 0.35 ~ 0.45，反应 1.5 ~ 2 小时，
- [0024] 加入丙烯酸羟乙酯、季戊四醇三丙烯酸酯和对羟基苯甲醚，丙烯酸羟乙酯、季戊四醇三丙烯酸酯和对羟基苯甲醚 mol 比为 0.7 ~ 1.1 : 0.4 ~ 0.5 : 0.002 ~ 0.005，反应 2 ~ 3 小时，降温到 40 ~ 45℃，pH 调节剂调节剂与氨基硅烷偶联剂 mol 比为 1.4 ~ 1.8 : 0.8 ~ 1.2；搅拌 20 ~ 30min，减压除去丁酮，出料，得到改性聚氨酯丙烯酸酯水性树脂；
- [0025] 所述的氨基硅烷偶联剂优选 KH-550、KH-602、KH-792、KH-902、KH-113 中的一种或两种以上混合物；
- [0026] 所述的环氧树脂优选 E51 和 E44 中的一种；
- [0027] 所述的二异氰酸酯优选 1,6-己二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、甲基环己基二异氰酸酯、二环己基甲烷二异氰酸酯和 2,4-二甲苯二异氰酸酯中的一种或两种混合物；
- [0028] 所述的聚合物二元醇优选聚己二酸丁二醇酯二醇、聚己二酸己二醇酯二醇、聚己二酸环己烷二甲醇酯二醇、聚己二酸乙二醇酯二醇、聚己内酯二醇、聚四氢呋喃二醇和聚丙二醇中的一种；所述的聚合物二元醇数均分子量为 1000 ~ 2000 道尔顿；
- [0029] 所述的亲水基扩链剂优选二羟甲基丙酸、二羟甲基丁酸、二羟基新戊酸和 N-甲基二乙醇胺中的一种；
- [0030] 所述的小分子扩链剂优选 1,2-丙二醇、一缩二乙二醇、二缩三乙二醇、二丙二醇、新戊二醇、己二醇和丁二醇中的一种或两种混合物；
- [0031] 所述的内交联剂优选三羟甲基丙烷和季戊四醇中的一种；
- [0032] 所述的 pH 调节剂优选三乙胺、二甲基乙醇胺、硫酸、乙酸和羟基乙酸中的一种。
- [0033] (2) 水性耐磨紫外光固化的上光油的制备方法，步骤和条件为：
- [0034] 按配比称取材料；
- [0035] a) 将改性聚氨酯丙烯酸酯水性树脂、去离子水、水性流平剂以及水性助剂放到高搅机中，1800 ~ 2200rpm 的转速搅拌 2 ~ 5 小时；

[0036] b) 将水性蜡助剂、水性润湿剂、水性消泡剂以及光引发剂加入高搅机中,以 1200 ~ 1800rpm 的转速进行搅拌 1.5 ~ 3 小时;

[0037] c) 将上述 a) 和 b) 得到的两组混合物放入调漆罐中,以 800 ~ 1100rpm 的转速搅拌 6 ~ 15 分钟,用 200 目的滤网过滤,得到一种水性耐磨紫外光固化的上光油。

[0038] 有益效果:本发明提供了一种水性耐磨紫外光固化的上光油及其制法,通过氨基硅氧烷偶联剂的氨基对环氧树脂进行开环,然后,与二异氰酸酯、扩链剂、羟基丙烯酸酯进行聚合反应制备改性聚氨酯丙烯酸酯水性光固化树脂,作为水性上光油的主体树脂,与多种助剂搅拌得到了目标产物。将硅氧烷基团引入了树脂的主链结构中,增加了上光油的耐磨性以及耐水性,上光油干膜的百圈磨耗小于 0.1g,在水中浸泡 10 小时,未见起泡、无脱落现象。同时,环氧树脂结构的引入,增强了上光油对印刷品油墨的初粘性。通过小分子扩链剂和内交联剂,得到的柔性链结构树脂确保了上光油在油墨上的附着力以及柔韧性,上光油干膜对折次数为 16 ~ 20 次,附着力为 0 ~ 1 级。上光油的光固化速度较大,为 21 ~ 27M/min,满足了快速生产的要求,提高了工作效率。上光油中没有使用活性稀释剂以及甲苯、二甲苯有毒有害物质,漆膜不存在单体残留,为真正的绿色环保型紫外上光油。

### 具体实施方式

[0039] 实施例 1:改性聚氨酯丙烯酸酯阴离子水性树脂的制备

[0040] 干燥氮气保护下,将 0.8mol 的 KH-550 和 0.7mol 环氧树脂 E51 加入到四口瓶中,混合均匀后,于 25℃ 反应 3 小时。然后,氮气保护下,加入 4.5mol 异佛尔酮二异氰酸酯、真空脱水的 0.35mol 的聚己二酸丁二醇酯二醇(分子量为 1000)、1.8mol 的二羟甲基丙酸、0.0003mol 二月桂酸二丁基锡以及 3mol 丁酮,反应 2 小时,升温到 75℃,加入 0.45mol 的一缩二乙二醇以及 0.35mol 的三羟甲基丙烷,反应 1.5 小时,加入 0.7mol 的丙烯酸羟乙酯和 0.4mol 季戊四醇三丙烯酸酯以及 0.002mol 对羟基苯甲醚,反应 2 小时,降温到 45℃ 加入 1.4mol 的三乙胺,搅拌 20min,减压除去丁酮,出料。得到改性聚氨酯丙烯酸酯阴离子水性树脂。

[0041] 实施例 2:改性聚氨酯丙烯酸酯阴离子水性树脂的制备

[0042] 干燥氮气保护下,将 1.2mol 的 KH-602 和 1.1mol 环氧树脂 E44 加入到四口瓶中,混合均匀后,于 25℃ 反应 3 小时。然后,氮气保护下,加入 3.5mol 异佛尔酮二异氰酸酯、2mol 的 2,4-二甲苯二异氰酸酯、真空脱水的 0.5mol 的聚丙二醇(分子量为 2000)、2.2mol 的二羟甲基丁酸、0.0005mol 二月桂酸二丁基锡以及 5mol 丁酮,反应 2 小时,升温到 75℃,加入 0.5mol 的二缩三乙二醇以及 0.45mol 的季戊四醇,反应 1.5 小时,加入 1.1mol 的丙烯酸羟乙酯和 0.5mol 季戊四醇三丙烯酸酯以及 0.005mol 对羟基苯甲醚,反应 2 小时,降温到 45℃ 加入 1.8mol 的二甲基乙醇胺,搅拌 20min,减压除去丁酮,出料。得到改性聚氨酯丙烯酸酯阴离子水性树脂。

[0043] 实施例 3:改性聚氨酯丙烯酸酯阳离子水性树脂的制备干燥氮气保护下,将 0.3mol 的 KH-902、0.7mol 的 KH-113 和 0.9mol 环氧树脂 E51 加入到四口瓶中,混合均匀后,于 25℃ 反应 3 小时。然后,氮气保护下,加入 2mol 甲基环己基二异氰酸酯、3mol 异佛尔酮二异氰酸酯、真空脱水的 0.4mol 的聚己二酸乙二醇酯二醇(分子量为 1800)、2mol 的 N-甲基二乙醇胺、0.0003mol 二月桂酸二丁基锡以及 6mol 丁酮,反应 2 小时,升温到 75℃,加入

0.18mol 的 1,2-丙二醇、0.3mol 新戊二醇以及 0.4mol 的三羟基丙烷,反应 1.5 小时,加入 1.0mol 的丙烯酸羟乙酯和 0.45mol 季戊四醇三丙烯酸酯以及 0.004mol 对羟基苯甲醚,反应 2 小时,降温到 40℃加入 1.6mol 的羟基乙酸,搅拌 30min,减压除去丁酮,出料。得到改性聚氨酯丙烯酸酯阳离子水性树脂。

[0044] 实施例 4:改性聚氨酯丙烯酸酯阳离子水性树脂的制备

[0045] 干燥氮气保护下,将 1.1mol 的 KH-792 和 1.0mol 环氧树脂 E44 加入到四口瓶中,混合均匀后,于 25℃反应 3 小时。然后,氮气保护下,加入 3.2mol 二环己基甲烷二异氰酸酯、2mol 的 1,6-己二异氰酸酯、真空脱水的 0.47mol 的聚四氢呋喃二醇(分子量为 2000)、2.1mol 的 N-甲基二乙醇胺、0.0004mol 二月桂酸二丁基锡以及 6mol 丁酮,反应 2 小时,升温到 75℃,加入 0.45mol 的丁二醇以及 0.43mol 的三羟基丙烷,反应 1.5 小时,加入 0.9mol 的丙烯酸羟乙酯和 0.5mol 季戊四醇三丙烯酸酯以及 0.005mol 对羟基苯甲醚,反应 2 小时,降温到 40℃加入 1.7mol 的乙酸,搅拌 30min,减压除去丁酮,出料。得到改性聚氨酯丙烯酸酯阳离子水性树脂。

[0046] 实施例 5:水性耐磨紫外光固化的上光油的制法

[0047] a) 将实施例 1 中的改性聚氨酯丙烯酸酯阴离子水性树脂 29g、去离子水 25g、BYK-381 水性流平剂 3.5g 以及 6g 乙二醇丁醚放到高搅机中,1800rpm 的转速搅拌 5 小时;

[0048] b) 将 2g 水性蜡助剂 Ultralube E-8046S、1.5g 水性润湿剂 BYK-307、2g 水性消泡剂 BYK-019 以及 3g 光引发剂 Darocure184 加入高搅机中,以 1200rpm 的转速进行搅拌 3 小时;

[0049] c) 将上述 a) 和 b) 得到的两组混合物放入调漆罐中,以 800rpm 的转速搅拌 15 分钟,用 200 目的滤网过滤,得到一种固含量为 40%的水性紫外光固化上光油。样品用 10 μm 的辊子在印刷品上进行辊涂,在 3KW 的紫外灯下进行光固化,漆膜性能测试见表 1。

[0050] 实施例 6:水性耐磨紫外光固化的上光油的制法

[0051] a) 将实施例 2 中的改性聚氨酯丙烯酸酯阴离子水性树脂 55g、去离子水 44g、BYK-345 水性流平剂 5g 以及 3g 异丙醇和 6g 乙二醇丁醚放到高搅机中,2200rpm 的转速搅拌 2 小时;

[0052] b) 将 6g 水性蜡助剂 Ultralube E-810、1g 水性润湿剂 BYK-333 和 3g 的 BYK-307、1.5g 水性消泡剂 BYK-020 和 2.5g 的 BYK-1730 水性消泡剂以及 2g 光引发剂 Darocure184 以及 3g Darocure 1173 加入高搅机中,以 1800rpm 的转速进行搅拌 1.5 小时;

[0053] c) 将上述 a) 和 b) 得到的两组混合物放入调漆罐中,以 1100rpm 的转速搅拌 6 分钟,用 200 目的滤网过滤,得到一种固含量为 41%水性紫外光固化上光油。样品用 10 μm 的辊子在印刷品上进行辊涂,在 3KW 的紫外灯下进行光固化,漆膜性能测试见表 1。

[0054] 实施例 7:水性耐磨紫外光固化的上光油的制法

[0055] a) 将实施例 3 中的改性聚氨酯丙烯酸酯阳离子水性树脂 40g、去离子水 31.5g、BYK-381 水性流平剂 4g 以及 8g 乙二醇丁醚放到高搅机中,2000rpm 的转速搅拌 3 小时;

[0056] b) 将 1g 水性蜡助剂 Ultralube MD-2030 和 2g 水性蜡助剂 UltralubeMD-2000、3g 水性润湿剂 BYK-UV3530、3.5g 水性消泡剂 BYK-020 以及 2.5g 光引发剂 Darocure 819 加入高搅机中,以 1600rpm 的转速进行搅拌 2 小时;

[0057] c) 将上述 a) 和 b) 得到的两组混合物放入调漆罐中,以 1000rpm 的转速搅拌 8 分

钟,用 200 目的滤网过滤,得到一种固含量为 39%水性紫外光固化上光油。样品用 10 μm 的辊子在印刷品上进行辊涂,在 3KW 的紫外灯下进行光固化,漆膜性能测试见表 1。

[0058] 实施例 8 :水性耐磨紫外光固化的上光油的制法

[0059] a) 将实施例 4 中的改性聚氨酯丙烯酸酯阳离子水性树脂 35g、去离子水 32g、BYK-345 水性流平剂 4.5g 以及 2g 丙二醇以及 5g 二乙二醇丁醚放到高搅机中,2100rpm 的转速搅拌 3.5 小时;

[0060] b) 将 1.5g 水性蜡助剂 Ultralube MD-2030 和 2.5g 水性蜡助剂 Ultralube E-8046S、4g 水性润湿剂 BYK-377、3g 水性消泡剂 BYK-1730 以及 4.5g 光引发剂 Darocure2959 加入高搅机中,以 1500rpm 的转速进行搅拌 2.5 小时;

[0061] c) 将上述 a) 和 b) 得到的两组混合物放入调漆罐中,以 900rpm 的转速搅拌 12 分钟,用 200 目的滤网过滤,得到一种固含量为 33%水性紫外光固化上光油。样品用 10 μm 的辊子在印刷品上进行辊涂,在 3KW 的紫外灯下进行光固化,漆膜性能测试见表 1。

[0062] 实施例 9 :水性耐磨紫外光固化的上光油的制法

[0063] a) 将实施例 1 中的改性聚氨酯丙烯酸酯阴离子水性树脂 15g、实施例 2 中的改性聚氨酯丙烯酸酯阴离子水性树脂 20g、去离子水 35g、3g 水性流平剂 BYK-381、2g 的 BYK-345 以及 9g 丙二醇放到高搅机中,1400rpm 的转速搅拌 3 小时;

[0064] b) 将 3g 水性蜡助剂 Ultralube MD-2030、1.8g 水性润湿剂 BYK-333、1g 的 BYK-377、3.5g 水性消泡剂 BYK-019 以及 5g 光引发剂 Darocure184 加入高搅机中,以 1700rpm 的转速进行搅拌 2 小时;

[0065] c) 将上述 a) 和 b) 得到的两组混合物放入调漆罐中,以 1000rpm 的转速搅拌 10 分钟,用 200 目的滤网过滤,得到一种固含量为 32%水性紫外光固化上光油。样品用 10 μm 的辊子在印刷品上进行辊涂,在 3KW 的紫外灯下进行光固化,漆膜性能测试见表 1。

[0066] 实施例 10 :水性耐磨紫外光固化的上光油的制法

[0067] a) 将实施例 3 中的改性聚氨酯丙烯酸酯阳离子水性树脂 15g、实施例 4 中的改性聚氨酯丙烯酸酯阳离子水性树脂 25g、去离子水 30g、1.5g 水性流平剂 BYK-381、2g 的 BYK-345 以及 7g 丙二醇、1g 的二乙二醇二丁醚放到高搅机中,2000rpm 的转速搅拌 3.5 小时;

[0068] b) 将 5g 水性蜡助剂 Ultralube E-810、3g 水性润湿剂 BYK-377、4g 水性消泡剂 BYK-1730 以及 2.5g 光引发剂 Darocure184、2g 的 Darocure2959 加入高搅机中,以 1800rpm 的转速进行搅拌 2 小时;

[0069] c) 将上述 a) 和 b) 得到的两组混合物放入调漆罐中,以 1100rpm 的转速搅拌 15 分钟,用 200 目的滤网过滤,得到一种固含量为 36.7%水性紫外光固化上光油。样品用 10 μm 的辊子在印刷品上进行辊涂,在 3KW 的紫外灯下进行光固化,漆膜性能测试见表 1。

[0070] 对比实施例 1 :

[0071] 按照实施例 1 的方法制备聚氨酯丙烯酸酯阴离子水性树脂,不同的是去除 KH-550、环氧树脂 E51、一缩二乙二醇以及三羟甲基丙烷原料。将 4.5mol 异佛尔酮二异氰酸酯改为 2.3mol 异佛尔酮二异氰酸酯,其它组份和含量均相同。

[0072] 将得到的树脂,按照实施例 5 的方法和原料制备水性紫外上光油。

[0073] 对比实施例 2 :



[0074] 按照实施例 3 的方法制备聚氨酯丙烯酸酯阳离子水性树脂,不同的去除了 KH-902、KH-113、环氧树脂 E51、1,2-丙二醇、新戊二醇以及三羟基丙烷原料,将 2mol 甲基环己基二异氰酸酯、3mol 异佛尔酮二异氰酸酯改为 1mol 甲基环己基二异氰酸酯、1.2mol 异佛尔酮二异氰酸酯,其它组分和含量均相同。

[0075] 将得到的树脂,按照实施例 7 的方法和原料制备水性紫外上光油。

[0076] 表 1 为本发明的实施例所得的一种水性耐磨紫外光固化的上光油的性能测试结果。

[0077] 1、固化速度 :3KW 一盏紫外灯。

[0078] 2、光泽度 :按 GB/T9754 的规定方法进行测定,入射角为 60°。

[0079] 3、附着力 :按 GB/T 9286-1998 的规定方法进行测定在光油干膜上划格间距为 2mm,3M 胶带。

[0080] 4、耐磨性 :按 GB 1768-79 的规定方法进行测定,损失重量(百圈磨耗)计算。

[0081] 5、耐水性 :按 GB/T 1733-93 的规定的浸水实验法(甲法)进行测定,浸泡 10 小时。

[0082] 6、柔韧性 :将油墨上光油干膜对折,按对折次数计算,直到漆膜破坏为止。

[0083] 表 1

[0084]

测试项目	固化速度	附着力	柔韧性	光泽度	耐磨性	耐水性
实施例 5	25M/min	0 级	19 次	90 GU	0.0679g	无起泡、无脱落
实施例 6	21M/min	1 级	18 次	91 GU	0.0717g	无起泡、无脱落
实施例 7	23M/min	1 级	18 次	93 GU	0.0609g	无起泡、无脱落
实施例 8	22M/min	1 级	16 次	85 GU	0.0802g	无起泡、无脱落
实施例 9	27M/min	1 级	20 次	83 GU	0.0778g	无起泡、无脱落
实施例 10	26M/min	0 级	17 次	84 GU	0.0901g	无起泡、无脱落
对比实施例 1	19M/min	3 级	10 次	75 GU	0.2239g	起皱、有起泡
对比实施例 2	17M/min	4 级	8 次	78 GU	0.3608g	起皱、有起泡

[0085]

[0086] 注 :对比实施例 1 ~ 2 为普通的水性聚氨酯丙烯酸酯水性树脂作为主体树脂得到

的水性紫外上光油,该树脂合成中没有使用氨基硅氧烷偶联剂、环氧树脂、小分子以及内交联剂扩链。

[0087] 从表 1 结果可以看出,本发明的实施例 5 ~ 10 的水性耐磨紫外光固化的上光油的百圈磨耗均小于 0.1g,在水中浸泡 10 小时均无起泡、无脱落显现;而对比实施例 1 ~ 2 则百圈磨耗均大于 0.2g,在水中浸泡有起泡、起皱现象。可以看出,与对比实施例相比,本发明提供的水性耐磨紫外光固化的上光油的耐磨性以及耐水性能均大有提高。另外,本发明水性耐磨紫外光固化的上光油的附着力为 0 ~ 1 级,柔韧性为大于 16 ~ 20 次,而对比实施例的附着力为 3 ~ 4 级,柔韧性为 8 ~ 10 次,表明了本发明的水性耐磨紫外光固化的上光油附着力以及柔韧性也有所改善。本发明提供的水性上光油的光固化速度为 21 ~ 27M/min,表明了固化速度快,能满足生产的高效率的需求。

[0088] 上述实施例 5 ~ 10 中的水性蜡助剂为聚乙烯蜡,Ultralube E-810、Ultralube E-8046S、Ultralube MD-2000 和 Ultralube MD-2030 为德国 Keim-Additec 公司水性蜡助剂;水性润湿剂为聚醚改性聚二甲基硅氧烷型润湿剂,BYK-307、BYK-333、BYK-377、BYK-UV3530 为 BYK 公司产品;水性消泡剂选自有机硅型消泡剂,BYK-019、BYK-020 和 BYK-1730 为 BYK 公司的水性消泡剂产品;水性流平剂选自离子型丙烯酸共聚体和聚醚改性聚二甲基硅氧烷型流平剂,BYK-381 和 BYK-345 为 BYK 公司产品;光引发剂选自  $\alpha$ -羟基酮类或酰基磷氧化物自由基型光引发剂,Darocure184、Darocure 1173、Darocure2959 和 Darocure819 为汽巴公司产品。

[0089] 综上所述,但本发明并不局限于上述实施方式,本领域一般技术人员在本发明所揭露的技术范围内,可轻易想到的变化,均在本发明的保护范围之内。