

# 说明书摘要

---

5 本发明提供一种水性涂料，其能够通过涂布在基材上后形成与基材的密合性良好且具有良好耐候性和耐腐蚀性的更加环保的涂膜。该水性涂料是一种包含A组分和B组分的双组分水性氟碳涂料，所述A组分包含水性氟烯烃乙烯基醚共聚物树脂、水性羟基丙烯酸树脂等，所述B组分包含异氰酸酯。

# 说明书

---

## 水性涂料

### 5 技术领域

本发明涉及水性涂料、其制造方法以及施工方法。

### 背景技术

近年来,在涂装幕墙建材的领域中,铝单板是常用的金属板幕墙建材之一,表面一般经过铬化等前处理后,再采用喷涂处理,以取得良好的耐候性和耐腐  
10 蚀性。氟碳涂膜具有卓越的抗腐蚀性和耐候性,能抗酸雨、盐雾和各种空气污  
染物,耐冷热性能极好,能抵御强烈紫外线的照射,能长期保持不褪色、不粉  
化,使用寿命长。

目前,铝单板行业主要使用溶剂型氟碳涂料喷涂来进行铝单板的涂装。然  
15 而,传统溶剂型氟碳涂料中含有溶剂,而这些溶剂在干燥的过程中会全部挥发  
到空气中,给环境造成很大的危害。与此同时国家对油漆的使用厂家征收环境  
污染的排污费用。随着社会环保意识的不断提高,国家也出台了《VOCs含量  
限制技术政策》等相关政策,铝单板行业也有使用更环保的涂料来满足环保以  
及生产上的需求。

20

### 发明内容

发明所要解决的技术问题

为了解决目前溶剂型氟碳涂料存在的污染问题,铝单板行业需要更加环保  
的水性涂料来应对环保要求及政策要求。但该水性涂料需要同时能具有和溶剂  
25 型氟碳涂料同等的性能,需要有良好的硬度、耐冲击性、耐酸性、耐溶剂性、  
耐候性等。

本发明鉴于上述课题,所要解决的技术问题是提供一种具有和溶剂型氟碳  
涂料同等的性能,即具有良好的硬度、耐冲击性、耐溶剂性、耐候性的更加环  
保的水性氟碳涂料、其制造方法以及施工方法。

解决技术问题所采用的技术方案

5 本发明人对上述技术问题进行了深入研究,发现通过选择合适的耐候性氟碳树脂、丙烯酸树脂、固化剂以及成形工艺,可以使得涂料具有良好的耐候性,性能可达到标准要求;同时,因为涂料使用溶剂为水,整体涂料的VOC大幅降低,更加环保,从而可以获得能够达到铝单板GB标准性能的水性氟碳涂料。

本发明包括以下方面:

一种水性涂料,其为包含A组分和B组分的双组分水性氟碳涂料,所述A组分包含水性氟烯烃乙烯基醚共聚物(FEVE)树脂、水性羟基丙烯酸树脂,所述B组分为异氰酸酯。

10 所述水性涂料中,所述A组分还可以包含成膜助剂、消泡剂、颜料、水、紫外线吸收剂和稳光剂。

所述水性涂料中,所述A组分与所述B组分的比例可以为7~13.9。

15 所述水性涂料中,所述A组分可以包含:13.5~54.5份水性FEVE树脂、13.5~54.5份水性羟基丙烯酸树脂、5~5.5份成膜助剂、0.3份消泡剂、20~23.8份颜料、0~3.4份水、1.8~2份紫外线吸收剂和0.8~1份稳光剂。

所述水性涂料中,所述水性羟基丙烯酸树脂可以含有基于选自苯乙烯、甲基丙烯酸羟乙酯、丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸甲酯中的至少一种单体的单元。

所述水性涂料中,水性FEVE树脂的羟基值可以为0~150mg KOH/g,例如为50mg KOH/g。

20 所述水性涂料中,所述水性羟基丙烯酸树脂的羟基值可以为60~200mg KOH/g,例如为132mg KOH/g。

所述水性涂料中,所述异氰酸酯可以为六亚甲基二异氰酸酯(HDI),优选为磺酸盐改性HDI。

一种水性涂料的制造方法,其包括以下步骤:

25 (1)将水性FEVE树脂、水性羟基丙烯酸树脂和根据需要使用的成膜助剂、消泡剂、颜料、水、紫外线吸收剂、稳光剂依次加入,混合搅拌均匀,制得A组分;

(2)称取适量异氰酸酯;

(3) 将异氰酸酯按配方比例加入A组分，充分搅拌混合。

一种水性涂料的涂装方法，其包括以下步骤：

(4) 将所述水性涂料或由所述制造方法制得的水性涂料喷涂在基材上；

(5) 将喷涂好的基材静置；

5 (6) 放入烘箱烘烤；

(7) 从烘箱中取出基材，完成涂装工序。

发明效果

通过本发明，能够提供具有良好的硬度、耐冲击性、耐溶剂性、耐候性的更加环保的水性氟碳涂料、其制造方法以及施工方法。

10

### 具体实施方式

本发明中的术语的含义如下所述。

用“~”表示的数值范围是指包含以“~”前后记载的数值作为下限值和上限值的范围。

15 “单元”是由单体聚合直接形成的来源于单体1分子的原子团、和对上述原子团的一部分进行化学变换而得的原子团的总称。各单元相对于聚合物所含的全部单元的含量（%）通过核磁共振法分析求得。

酸值和羟值分别为按照JIS K 0070~3(1992)的方法测定的值。

20 本发明的水性涂料（以下也称为“本涂料”）为包含A组分和B组分的双组分水性氟碳涂料。

本涂料中，A组分包含水性氟烯烃乙烯基醚共聚物(FEVE)树脂、水性羟基丙烯酸树脂，还可以包含根据需要使用的成膜助剂、消泡剂、颜料、水、紫外线吸收剂和稳光剂等。

25 本涂料中，A组分中的水性FEVE树脂可具备基于四氟乙烯（TFE）的单元（TFE单元）和基于乙烯基醚（VE）的单元（VE单元）。

所述水性FEVE树脂可用公知的方法来制造。作为含氟树脂的制造方法，可例举在溶剂的存在下使TFE和VE共聚的方法，作为具体例，可例举溶液聚合、乳液聚合、悬浮聚合。制造中的反应温度、反应压力及反应时间可

适当调整。

所述水性FEVE树脂的羟基值可以为0~150mg KOH/g, 可以为10~100mg KOH/g, 可以为20~80mg KOH/g, 可以为30~70mg KOH/g, 可以为40~60mg KOH/g, 例如为50mg KOH/g。

5 作为水性FEVE树脂的具体例, 可例举AGC FE4400 (AGC株式会社制) 等。

本涂料中, A组分中的水性羟基丙烯酸树脂可以含有基于选自苯乙烯、甲基丙烯酸羟乙酯、丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸甲酯中的至少一种单体的单元。所述水性羟基丙烯酸树脂的羟基值可以为60~200mg KOH/g, 可以为70~180mg  
10 KOH/g, 可以为80~150mg KOH/g, 可以为100~140mg KOH/g, 例如为132mg KOH/g。作为水性羟基丙烯酸树脂的具体例, 可例举联固ZH140 (羟基值为132mg KOH/g, 联固公司制) 等。

本涂料中, A组分中的水性FEVE树脂的羟基值较低, 水性羟基丙烯酸树脂的羟基值较高。通过使用高羟基的水性羟基丙烯酸树脂来弥补水性FEVE树脂偏软、硬度不够的缺点, 并通过使用水性FEVE树脂来改善水性羟基丙烯酸树脂的脆性, 提高了涂膜的耐冲击性, 并利用水性FEVE树脂本身的高耐候性来提高配方整体的耐候性。其结果是, 本配方在不使用底漆和附着力促进剂的情况下, 也能在基材上取得良好的附着力。

作为成膜助剂, 可以使用醇类、醇醚类、醇酯类、醇醚酯类等, 优选醇酯  
20 类。作为具体例, 可例举伊士曼 醇酯12 (伊士曼公司制) 等。

作为消泡剂, 可以使用有机硅类、聚醚类、聚醚改性聚硅氧烷类消泡剂。作为具体例, 可例举 ED2528 (巴斯夫公司制) 等。

作为颜料, 可以使用选自光亮颜料、防锈颜料、着色颜料和填充颜料中的至少1种。作为光亮颜料, 可例举铝粉、镍粉、不锈钢粉、铜粉、青铜  
25 粉、金粉、银粉、云母粉、石墨粉、玻璃片、鳞片状氧化铁粉等。作为防锈颜料, 优选对环境的负荷小的无铅防锈颜料, 可例举氰胺基锌、氧化锌、磷酸锌、磷酸钙镁、钼酸锌、硼酸钡、氰胺基锌钙等。着色颜料是使固化膜着色的颜料。作为着色颜料, 可例举氧化钛、炭黑、氧化铁、酞菁蓝、

酞菁绿、喹吡啶酮、异吡啶酮、苯并咪唑酮、二噁嗪等。作为填充颜料，可例举滑石、硫酸钡、云母、碳酸钙等。可以使用市售品也可以自制。

5 作为紫外线吸收剂，可以使用二苯甲酮系、苯并三唑系、三嗪系、氰基丙烯酸酯系紫外线吸收剂等。作为具体例，可例举Tinuvin400DW（巴斯夫公司制）等。

作为稳光剂，可以使用苯并三唑类、二苯酮类、水杨酸盐类等紫外线吸收剂或受阻胺等自由基捕获剂。作为具体例，可例举Tinuvin123DW（巴斯夫公司制）等。

10 在一个实施方式中，A组分可以包含：13.5~54.5份水性FEVE树脂、13.5~54.5份水性羟基丙烯酸树脂、5~5.5份成膜助剂、0~0.5份消泡剂、20~23.8份颜料、0~3.4份水、1.8~2份紫外线吸收剂和0.8~1份稳光剂。

在一个实施方式中，A组分可以包含：13.5~54.5份水性FEVE树脂、13.5~54.5份水性羟基丙烯酸树脂、5~5.5份成膜助剂、0.3份消泡剂、20~23.8份颜料、0~3.4份水、1.8~2份紫外线吸收剂和0.8~1份稳光剂。

15 本涂料中，B组分包含异氰酸酯。作为异氰酸酯，可例举：六亚甲基二异氰酸酯（HDI）、四亚甲基二异氰酸酯、二甲苯二异氰酸酯、甲苯二异氰酸酯、氯苯二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、二苯甲烷二异氰酸酯、氢化二苯甲烷二异氰酸酯等的异氰酸酯单体；使异氰酸酯单体与三羟甲基丙烷等的二元以上醇类进行加成反应而得到的异氰酸酯化合物；缩二脲型异  
20 氰酸酯化合物；使聚醚多元醇或聚酯多元醇、丙烯酸多元醇、聚丁二烯多元醇、聚异戊二烯多元醇等与异氰酸酯单体进行加成反应而得到的氨基甲酸酯预聚物型异氰酸酯；异氰脲酸酯化合物。B组分优选包含HDI，更优选包含磺酸盐改性HDI。作为异氰酸酯的具体例，可例举联固3596T（磺酸盐改  
25 性HDI异氰酸酯，联固公司制），WT31-100（HDI异氰酸酯，旭化成株式会社制）等。

本涂料中，A组分与B组分的比例可以为5~20，可以为6~15，可以为7~13.9。

本发明的水性涂料的制造方法（以下也称为“本制造方法”）包括以下步骤：

(1)将水性FEVE树脂、水性羟基丙烯酸树脂和根据需要使用的成膜助剂、消泡剂、颜料、水、紫外线吸收剂、稳光剂依次加入，混合搅拌均匀，制得A组分；

(2)称取适量异氰酸酯；

5 (3)将异氰酸酯按配方比例加入A组分，充分搅拌混合。

本发明的水性涂料的涂装方法(以下也称为“本涂装方法”)包括以下步骤：

(1)将所述水性涂料或由所述制造方法制得的涂料喷涂在基材上；

(2)将喷涂好的基材静置；

(3)放入烘箱烘烤；

10 (4)从烘箱中取出基材，完成涂装工序。

所述水性涂料的施工方法中，喷涂好的基材的静置时间可以为1~60min，可以为5~50min，可以为30~60min。所述水性涂料的施工方法中，喷涂好的基材在烘箱中的烘烤温度可以为80~250℃，烘烤时间可以为1~60min，可以为5~60min，可以为30~60min。

15 所述水性涂料的施工方法中，也可以包含预热工序，预热工序的温度可以为室温~100℃，预热时间可以为1~60min。预热工序可以在静置之前进行，可以在静置的同时进行，也可以在静置之后烘烤之前进行。

作为基材，可列举：金属基材（铜、镍、铝、钛、这些金属的合金等的金属箔等）、耐热性树脂膜（包含聚酰亚胺、聚芳酯、聚砜、聚烯丙基砜、聚酰胺、聚醚酰胺、聚苯硫醚、聚烯丙基醚酮、聚酰胺酰亚胺、液晶性聚酯、液晶性聚酯酰胺、四氟乙烯系聚合物等的1种以上耐热性树脂的膜，可以是单层膜也可以是多层膜）、预浸料（纤维增强树脂基板的前体）、陶瓷、玻璃。其中，优选金属基材，更优选铝基材，进一步优选经过铬化处理的铝基材（铬化铝板）。

25 作为基材形状的具体例，可列举平板状、球状、棒状等。

在基材上涂布本涂料的方法无特别限定，可列举静电涂装法、静电喷涂法、静电浸渍法、流动浸渍法、喷涂法等等的涂装法等。

本发明的水性涂料能够在上述各种基材上形成具有良好的耐候性和耐腐

蚀性的涂层。因此，在一些实施方式中，本发明还提供本发明的水性涂料用于在基材上形成耐候性耐腐蚀性涂层的应用。

## 实施例

5 下面结合实施例对本发明作进一步说明，本实施例以本发明技术方案为前提进行实施，给出了详细的实施方式和具体操作过程，但本发明的保护范围并不限于下述的实施例。

<实施例1~4及比较例1~8>

10 按照下表1和2所示的涂料配方和固化条件，分别配制实施例1~4及比较例1~8的水性涂料，并涂装在铬化铝板上使其固化。具体而言，通过以下步骤完成实施例1~4及比较例1~8的水性涂料的配制、涂装和固化。

[水性涂料的制造]

15 (1) 按照下表1和2所示的涂料配方，将水性FEVE树脂（表中记作“FEVE”）、水性羟基丙烯酸树脂（表中记作“丙烯酸”）、成膜助剂、消泡剂、颜料、水、紫外线吸收剂、稳光剂依次加入，混合搅拌均匀，制得A组分；

(2) 按照下表1和2所示的涂料配方，称取适量异氰酸酯；

(3) 将异氰酸酯按照下表1和2所示的涂料配方比例加入A组分，充分搅拌混合，得到实施例1~4及比较例1~8的各水性涂料。

20 [水性涂料的涂装]

(4) 将实施例1~4及比较例1~8的各水性涂料分别喷涂在铬化铝板上；

(5) 将喷涂好的各铬化铝板静置30min；

25 (6) 按照下表1和2所示的固化条件，将喷涂好且经过静置的各铬化铝板放入烘箱烘烤；

(7) 从烘箱中取出各铬化铝板，完成涂装工序，然后将其供于下述实施例一和二所示的项目评价和加速老化测试。

表1 实施例的涂料配方

组分	实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	
A 组分	FEVE	AGC FE4400	AGC FE4400	AGC FE4400	AGC FE4400
		13.5	41	54.5	13.5
	丙烯酸	联固 ZH140	联固 ZH140	联固 ZH140	联固 ZH140
		54.5	27	13.5	54.5
	成膜 助剂	伊士曼 醇酯12	伊士曼 醇酯12	伊士曼 醇酯12	伊士曼 醇酯12
		5.1	5.5	5.1	5
	消泡剂	巴斯夫 ED2528	巴斯夫 ED2528	巴斯夫 ED2528	巴斯夫 ED2528
		0.3	0.3	0.3	0.3
	颜料	自制	自制	自制	自制
		23.6	20	23.5	23.8
	水	自制	自制	自制	自制
		0	3.4	0.1	0.1
	紫外线 吸收剂	巴斯夫 Tinuvin400DW	巴斯夫 Tinuvin400DW	巴斯夫 Tinuvin400DW	巴斯夫 Tinuvin400DW
		2	1.8	2	2
	稳光剂	巴斯夫 Tinuvin123DW	巴斯夫 Tinuvin123DW	巴斯夫 Tinuvin123DW	巴斯夫 Tinuvin123DW
		1	1	1	0.8
合计	100	100	100	100	
B 组分	固化剂	联固 3596T	联固 3596T	联固 3596T	旭化成 WT31-100
		11.2	8.5	7.2	14.1
固化		80℃ 30min	80℃ 30min	80℃ 30min	80℃ 30min

注1：表1中各组分的用量单位均为重量份。

注2：表1中的中丙烯酸ZH140（联固）的羟基值为132mg KOH/g。

注3：表1中的固化剂3596T（联固）为磺酸盐改性HDI异氰酸酯，

5 WT31-100为HDI异氰酸酯。

表2 比较例的涂料配方

组分	比较例1	比较例2	比较例3	比较例4	比较例5	比较例6	比较例7	比较例8		
A 组分	FEVE	AGC FE4400	AGC FE4400							
		13.5	0	68.1	13.5	13.5	13.5	13.5	13.5	
	丙烯酸	联固 ZH140	联固 ZH140	联固 ZH140	联固 4523	联固 4522	湖北双键 DB3618	昱邦 SY-RA1121	联固 ZH140	
		54.5	68.1	0	54.5	54.5	54.5	54.5	54.5	
	成膜助剂	伊士曼 醇酯12	伊士曼 醇酯12							
		5.1	5.1	5.1	5.1	5.1	5.1	5.1	5.1	
	消泡剂	巴斯夫 ED2528	巴斯夫 ED2528							
		0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	
	颜料	自制	自制							
		23.6	23.6	23.6	23.6	23.6	23.6	23.6	23.6	
	紫外线 吸收剂	巴斯夫 Tinuvin400 DW	巴斯夫 Tinuvin400 DW	巴斯夫 Tinuvin400 DW	巴斯夫 Tinuvin400 DW	巴斯夫 Tinuvin400 DW	巴斯夫 Tinuvin400 DW	巴斯夫 Tinuvin400D W	巴斯夫 Tinuvin400DW	
		2	1.9	1.9	2	2	2	2	2	
	稳光剂	巴斯夫 Tinuvin123 DW	巴斯夫 Tinuvin123 DW	巴斯夫 Tinuvin123 DW	巴斯夫 Tinuvin123 DW	巴斯夫 Tinuvin123 DW	巴斯夫 Tinuvin123 DW	巴斯夫 Tinuvin123D W	巴斯夫 Tinuvin123DW	
		1	1	1	1	1	1	1	1	
	合计	100	100	100	100	100	100	100	100	
	B 组分	固化剂	旭化成 WT31-100	联固 3596T	联固 3596T	旭化成 WT31-100	旭化成 WT31-100	旭化成 WT31-100	旭化成 WT31-100	CYMEL 303LF
			14.1	12.5	5.9	11.9	8.4	7.4	8.0	6.78
	固化		常温 14天	80℃ 30min	80℃ 30min	常温 14天	常温 14天	常温 14天	180℃ 30min	

注1：表2中各组分的用量单位均为重量份。

注2：表2中的丙烯酸4523（联固）的羟基值为99mg KOH/g，4522（联固）的羟基值为66mg KOH/g，DB3618（湖北双键）羟基值为60mg KOH/g，SY-RA1121（昱邦）的羟基值为80mg KOH/g。

注3：表2中的固化剂CYMEL 303LF为氨基树脂。

实验例一：项目评价

对于涂装有实施例1~4及比较例1~8的各水性涂料的各铬化铝板，按GB/T 23443进行以下项目评价，所得结果汇总示于下表3。

表3 项目评价结果

项目		实施例				比较例							
		1	2	3	4	1	2	3	4	5	6	7	8
铅笔硬度	等级	H	H	H	H	H	3H	3B	H	B	3B	HB	2H
	合格	○	○	○	○	○	○	×	○	×	×	×	○
附着力	等级	0级	0级	0级	0级	0级	0级						
	合格	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
耐沸水附着力	等级	0级	0级	0级	0级	0级	1级	0级	0级	0级	0级	0级	0级
	合格	○	○	○	○	○	×	○	○	○	○	○	○
耐冲击	50kg·cm	○	○	○	○	○	×	○	○	○	○	○	×
耐丁酮	次数	150	150	150	150	40	150	150	30	30	40	30	100
	合格	○	○	○	○	×	○	○	×	×	×	×	○
耐盐酸	5%	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×
耐硝酸	68%	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×

由以上试验结果可知：

(1) 水性涂料固化涂膜的铅笔硬度由丙烯酸树脂的羟基值决定。高羟基值的丙烯酸树脂使得水性涂料配方具有良好的铅笔硬度。

(2) 水性涂料固化涂膜的附着力在即使是在没有底漆或附着力促进剂的情况下都没有问题。在沸水处理后纯丙烯酸配方则因涂膜脆化而性能下降。

(3) 水性涂料固化涂膜的耐冲击力需要有低羟基值的树脂存在，保证涂膜不过于脆。而氨基树脂固化的涂膜硬而脆。

(4) 水性涂料固化涂膜的耐丁酮试验结果体现出烘烤处理的重要性。规定条件下的烘烤能有效显著提高交联效果，提高涂膜的耐丁酮擦拭能力。

(5) 水性涂料固化涂膜的耐盐酸耐硝酸性能方面，所有异氰酸酯固化的配方都有良好的耐酸性，而氨基树脂固化配方的耐酸性不佳，这可能是由于固化体系的原因。异氰酸酯固化后产生的氨酯键比氨基树脂固化后产生的醚键的耐酸性强。

#### 实验例二：加速老化测试

对于涂装有实施例1~4及比较例1~8的各水性涂料的各铬化铝板，按ISO 16474-3的QUVB 313测试方法进行加速老化测试，所得结果汇总示于下

表4。

表4 加速老化测试结果

时间（小时）		实施例				比较例							
		1	2	3	4	1	2	3	4	5	6	7	8
0	光泽	39.0	38.6	38.2	88.5	87.0	45.0	38.0	82.8	88.4	90.2	94.2	91.1
500	光泽	41.5	40.8	40.3	88.8	83.9	43.7	38.1	81.4	82.7	90.2	91.2	91.9
	保持率	107%	106%	105%	100%	96%	97%	100%	98%	93%	100%	97%	101%
1000	光泽	42.9	41.3	40.8	89.1	80.5	43.5	38.0	38.4	79.6	90.0	90.5	84.4
	保持率	110%	107%	107%	101%	92%	97%	100%	46%	90%	100%	96%	93%
1500	光泽	43.9	41.5	41.0	87.4	77.9	42.0	37.4	8.3	19.1	88.0	86.5	32.2
	保持率	113%	108%	107%	99%	90%	93%	99%	10%	22%	98%	92%	35%
2000	光泽	45.5	41.6	41.2	80.4	65.4	32.1	37.2	6.0	10.6	88.1	73.3	15.5
	保持率	117%	108%	108%	91%	75%	71%	98%	7%	12%	98%	78%	17%

5 由以上QUVB试验结果可知，各实施例1~4的水性涂料固化涂膜的耐候性在2000小时以内都有着良好的耐候性，都有着90%以上的光泽保持率。

同时现在常用的溶剂型PVDF，其涂装后光泽约为30-40，使用磺酸盐改性固化剂时配方的光泽度恰好与其接近。