

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C09D 5/44 (2006.01)

C25D 13/06 (2006.01)



# [12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200510051844.X

[45] 授权公告日 2008 年 12 月 10 日

[11] 授权公告号 CN 100441643C

[22] 申请日 2005.2.5

[21] 申请号 200510051844.X

[30] 优先权

[32] 2004. 2. 6 [33] US [31] 10/772313

[73] 专利权人 香港大学

地址 中国香港

[72] 发明人 冯应升 朱德荣 由天燕 李 壮

[56] 参考文献

CN1378567A 2002.11.6

US4608139A 1986.8.26

CN1176318A 1998.3.18

审查员 张 丽

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 张轶东 李炳爱

权利要求书 1 页 说明书 9 页

[54] 发明名称

电泳纳米涂层

[57] 摘要

将使用具有高覆盖能力的电泳工艺和利用聚合物纳米乳液微粒生产防腐聚合物涂层的粘附层的能力相结合，导致形成具有理想性能的涂层，如非常薄的、透明的、在角、边缘和小孔上均匀沉积、并显示出合适的硬度、良好的防腐保护和对下层基材的强粘附性的粘附层。因此，此工艺可应用于各行各业中电导性基材的装饰和防腐目的。

1. 一种电泳涂覆方法，其中电导性基材同电泳涂覆浴组合物接触，并在其上施加电流，其改进包括涂覆组合物为具有 7.8-9 的 pH 值、800-1500  $\mu$  S/cm 的传导率的离子聚合物微粒的平衡的水基乳液，且其中所述离子聚合物微粒的平均粒径为 10-100nm。

2. 根据权利要求 1 的方法，其中涂覆浴组合物具有 7.9-8.5 的 pH 值和 800-1300  $\mu$  S/cm 的电导率。

3. 根据权利要求 1 的方法，其中涂覆浴组合物不含有可电泳涂覆的颜料。

4. 根据权利要求 1 的方法，其中涂覆浴组合物含有可电泳涂覆的颜料。

5. 根据权利要求 1 的方法，其中涂覆浴组合物含有 1-30 重量百分比的固体。

6. 根据权利要求 1 的方法，其中涂覆是通过在室温下使用 10-30 伏的驱动电压进行 15-60 秒来实现的。

7. 根据权利要求 1 的方法，其中烘烤所形成的涂层。

8. 根据权利要求 7 的方法，其中烘烤在 100-180 $^{\circ}$ C 温度下进行 20-30 分钟。

9. 根据权利要求 7 的方法，其中涂覆浴组合物不含有可电泳涂覆的颜料。

10. 根据权利要求 7 的方法，其中涂覆浴组合物含有可电泳涂覆的颜料。

## 电泳纳米涂层

### 技术领域

本发明涉及在例如铁或其它金属及其合金如铝镁合金所制成的电导性基材上沉积聚合物涂层，形成用于玩具行业的装饰层、金属框架及家具的防腐保护和装饰，以及人造珠宝和金属镜框的保护。

### 发明背景

用于实现金属防腐保护的传统工艺经常采用有机聚合物涂层，如涂料和漆。电泳工艺已经能够生产具有理想操作性能的优秀有机涂层，并作为广泛使用的技术被各种行业采用了超过 30 年，例如用于农业设备、器具、汽车、汽车零件、船舶部件、金属办公设备、草坪及园林设备、家具和其它工业金属主体的涂覆。它已取得引人注目的发展，每年都开发出电泳涂漆的新用途。

由于近年有关环境保护及公共健康和安全意识的不断增加，在表面精加工行业中，已经发展了众多基于水的系统来取代基于有机溶剂的系统。然而，通常基于水的系统的涂层质量比基于有机溶剂的系统的涂层质量差。近年来开发的纳米聚合物乳液在此领域中取得突破，它改进了涂层质量并具有理想的性能，产生了有前途的市场潜力，特别是在强制执行有关有机溶剂降低标准的建筑涂料行业。例如，中国和香港已经制定了规划图来控制在工业生产过程中的有机物蒸气的散发。

电泳涂漆中的聚合物乳液已在商业上应用多年。现有的很多专利描述了在电泳涂漆过程中聚合物乳液的应用。然而，乳液的粒径常常是不公开的，即使被公开，也通常在纳米尺寸范围之外（最高 100nm）或包括了一个大部分超过纳米尺寸的较宽范围。例如，在 Graun 等人的美国专利 US 4,608,139（1986 年 8 月 26 日）中描述的乳液粒径为 40-1000nm，优选 150-600nm，因此平均粒径在纳米范围之外。在 Abbey 等人的美国专利 US 4,511,446（1985 年 4 月 16 日）中，当允许所述粒径低至 30nm 时，乳液的平均粒径不完全小于 100nm。不希望所使用的乳液具有的另一个特征是使用大量导致环境和安全问题的有机助溶剂。例如，1993 年 2 月 9 日公开的 Chung 等人的美国专利 US 5,185,065、1985

年4月16日公开的 Abbey 等人的美国专利 US 4,511,446、1979年1月23日公开的 Dudley 的美国专利 US 4,136,074、以及1976年8月31日公开的 Kolish 等人的美国专利 US 3,978,015 中的乳液总是含有酒精或其它有机助溶剂及表面活性剂。

### 发明内容

本发明的纳米乳液的纳米微粒具有在 10-100nm 之间的非常窄的粒径分布，并且有机助溶剂的使用极大降低，通常小于约 1%。这些纳米乳液除了对环境友好之外，由它们制造的涂层由于所沉积的纳米微粒间合适的相互作用也显示出改善的性能，以制备薄得多的、透明的及无细孔的、具有优秀防腐保护的涂层。当纳米乳液在电泳涂漆过程中作为粘结剂使用时，由于纳米微粒的粒度小，可以生产具有优秀稳定性、低渗透性、良好浸透性和流动性的涂层。这允许它们渗透进金属物体的表面超细的孔洞、缺口和毛管状区域中。这在涂覆非常复杂的形状以便提供高质量的均匀涂层时具有特别的优点。薄膜或具有几个纳米厚度（例如约 10-几微米）的超薄膜的形成产生一层不能通过接触或肉眼直观察觉到的高度透明层。因而，它们特别适合装饰人造珠宝。在同其它颜料微粒的共沉积过程中，纳米级微粒可以渗透进较大微粒的间隙中。因而，含有颜料的涂层的硬度、凝聚性、光滑度和亮度可极大提高。纳米乳液的使用可降低颜料电泳分离的发生，减少裂缝的形成，并可根据客户要求而生产具有适应未来市场发展的具有高潜力的特殊彩色涂料。

本发明所述的电泳纳米涂层技术是聚合物纳米乳液或含颜料的纳米乳液与电泳过程相结合。用于电泳涂漆的具有纳米级粒径范围的聚合物乳液的应用是新出现的。使用电泳过程的良好布散能力和沉积无细孔的、致密的聚合物纳米涂层的聚合物纳米乳液的结合能够生产最为理想的涂层。这扩大了聚合物纳米乳液在功能性和装饰性涂层上的应用。首先，它开辟了新的应用领域，如对于轻金属及其合金例如铝镁合金的保护性覆面涂层。其次，根据客户要求而形成的装饰层的沉积将延伸它在玩具产业中的应用，延伸对于金属框架和家具的防腐保护和装饰、以及对于保护人造珠宝和金属镜框的应用。

将导电性基材浸入基于水的电泳纳米乳液中，使电流经过金属基材和乳液。带电的纳米微粒连同其它存在的涂料微粒由于电场作用而向着基材移动，并粘附在基材表面而形成电绝缘涂层。这个涂层覆盖了整个金属基材，并可自

动调节形成的绝缘层以防止随后施加的电流经过系统，甚至在复杂形状产品的凹进区域也可形成非常均匀的涂层。在基材被涂覆后，可在烤炉中固化以使纳米聚合物微粒流动并相互交联。对于很多工业应用来说，这给形成的涂层提供了理想的优良保护及装饰性能。

#### 发明详述

本发明的纳米乳液是含有最高为 100nm、优选在 10-100nm 之间的纳米粒径微粒的基于水的聚合物乳液。乳液一般含有可水分散的丙烯酸或改性丙烯酸的聚合物的乳化微粒，然而其它水分散的聚合物例如聚氨酯也可使用。现在，许多固体含量在约 40-60% 的聚合物乳液为市售的。可通过原子力显微镜或跃迁电子显微镜来证实所宣称的纳米尺寸范围的乳液是纳米乳液。

纳米乳液含有水以及离子聚合物的乳化纳米级粒径微粒，以及其它常用的电泳添加剂。这些添加剂包括乳化剂、消泡剂、均化剂、干燥剂、增稠剂、触变剂、填充剂、防腐剂及类似物。所有这些添加剂为市售的。例如，Rohm and Hass 公司提供的 T-731 分散剂和 TT-935 增稠剂、Henkel 公司的 5040 分散剂和 NXZ 消泡剂及 EFKA Additives 的 EFKA 3580 均化剂和消泡剂 2526。基本上应不含有有机溶剂（即小于约 1%）。

当需要透明涂层时，制备不含颜料的纳米乳液。首先，用水、优选蒸馏水来稀释市售的聚合物纳米乳液，调节乳液的固体含量至适当的沉积物浓度。这可以为约 10-20%，如果需要也可以使用其它浓度。为了在电泳过程中获得满意的涂层，水的电导率必须控制在低于  $5 \mu\text{S}/\text{cm}$ 。这可通过适当选择乳液的成分来实现。同样，将乳液的 pH 值调节至碱性以控制聚合物微粒的电荷并调节沉积过程。优选地，pH 值范围在 7.8-9.0，这可通过在乳液中加入合适的碱，例如 2-氨基-2-甲基-1-丙醇（AMP-95）、N,N-二甲基乙醇胺或三乙胺来实现。为了得到高质量的涂层，具有合适的固体浓度、电导率和 pH 的乳液必须在使用前通过例如延长时间的搅拌来陈化（达到平衡）。陈化时间、温度和搅拌速率相互影响，增加其中一个可允许其它参数更大的选择范围。合适的陈化程序可包括在环境条件下于 PP 板制成的槽中以每分钟 1500 转的速率搅拌至少 48 小时。

可在本发明中使用标准的电泳涂覆程序。典型地，于 30°C 恒温下在含有清洁剂的超声波浴中将预涂覆的导电性基材脱脂 20 分钟。然后在用合适的持具

浸入到陈化的纳米乳液之前，用自来水和纯水冲洗基材。通过室温下的搅拌，在导电性基材和与其相对的、例如铁的电极之间施加 15-30V 的驱动电压，并持续约 15-60 秒。从电泳槽中取出后，例如用自来水冲洗然后用纯水冲洗涂覆的基材分别至少两分钟以去除任何未涂覆的乳液。在放入烤炉中烘烤之前，将冲洗后的工件例如在空气中干燥至少 10 分钟，直到表面上没有明显的水。将工件在约 100-180℃ 恒温下加工处理约 20-30 分钟。得到光学透明的涂层。这样得到的膜由纯聚合物涂层组成并且不含颜料微粒。

或者，可采用从纳米乳液浴中电沉积得到含有颜料的纳米复合物涂层。在这种情况下，电沉积颜料微粒与纳米微粒一起在电泳过程中同时沉积。由于纳米尺寸的乳液微粒与颜料微粒的强结合，纳米复合物涂层拥有优良的防腐保护并显示出其它理想的性能。

制备含颜料的纳米乳液浴的典型方法如下：

(1) 根据要求的配方将例如以重量份计适量的纯水、分散剂、消泡剂、防腐剂和均化剂以及一些 pH 调节剂加入容器中，并使用分散机在高搅拌速度下充分混合。

(2) 将含有所要求的纳米微粒的一半含量的市售纳米乳液加入到容器中并充分混合。

(3) 将选定量的颜料和填充剂加入到容器中并充分混合。

(4) 将这样得到的混合物转移到研磨机中研磨。

(5) 将通过研磨得到的浆料转移到容器中，继而加入剩余量的纳米乳液。

(6) 将干燥剂、增稠剂和 pH 调节剂加入容器中同上述浆料充分混合。

(7) 最后，通过向浆料中加入纯水和 pH 调节剂调节固体含量和 pH 值分别至 10-20% 和 7.8-9.0，得到含有颜料的纳米乳液浴。

此纳米乳液浴含有颜料和添加剂。此纳米乳液中的颜料可以是一般在涂层工业中用于电泳的任何有色化合物，例如那些市售的用于涂层的铁黑和碳黑。乳液中颜料的优选范围为约 1-30wt%。pH 调节剂优选 2-氨基-2-甲基-1-丙醇 (AMP-95)。纯水的电导率优选控制在低于 5  $\mu$  S/cm。下面给出纳米乳液浴的典型配方：

成分	重量百分比，%
纳米乳液	50-80

颜料和填充剂	1-30
分散剂	0.1-0.5
增稠剂	0.2-5
干燥剂	1-4
pH 调节剂	0.1-0.5
消泡剂	0.01-0.05
纯水	5-10

将工件在含有清洁剂的超声波浴中于 30℃ 的恒温下除脂 20 分钟后，典型地在含颜料的纳米乳液浴中将涂层施加到导电性基材上。为了利用电泳过程生产复合涂层，在使用驱动电压下，将导电性基材浸入到电泳槽中，例如聚丙烯的含水纳米乳液中。在基材被涂覆后，从 PP 槽中取出，通过自来水然后通过纯水分别冲洗至少两分钟。在放入烤炉中烘烤之前，将冲洗后的工件在空气中干燥至少 10 分钟，直至工件的表面上没有明显的水。得到的纳米复合涂层可以作为底涂层或覆面涂层。电泳和烘烤过程的工作参数的典型操作范围汇于表 1。

表 1

工作参数	操作范围
电压/V	15-30
电泳时间/秒	15-60
浴温度/℃	20-30
烘烤温度/℃	100-180
烘烤时间/分钟	20-30

为了进一步阐明本发明，下面列出各种非限制的实施例。

#### 实施例 1—透明的聚合物纳米涂层

从 Tsingdao Ocean Chemical Institute 得到商标为 ZBE 612 的丙烯酸聚合物纳米乳液。这种纳米乳液的平均聚合物粒径为约 50nm。如其所提供的，固体含量和 pH 值分别为 40.2% 和 7.8。将两份纯水和一份纳米乳液在 PP 板制成的电泳槽中混合。通过加入碱将纳米乳液的 pH 值调节为  $8.2 \pm 0.3$ 。通过在环境条件下搅拌所得到的乳液 48 小时而熟化。然后在多种导电性工件（钢、铁、铜及其铝镁合金）上进行电泳过程。最后，在烘烤工件后获得透明的聚合物纳

米涂层。使用此乳液生产透明的纳米涂层的优化的工作参数及所得到的涂层的性能列于表 2 中。

表 2. 工作参数及性能

工作参数	操作范围
pH	8.2±0.3
电导率/ $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$	800-1200
固体含量/%	10-18
电压/V	15-30
电泳时间/秒	15-60
浴温度/ $^{\circ}\text{C}$	22-25
烘烤温度/ $^{\circ}\text{C}$	120
烘烤时间/分钟	30
涂层的外观	光学透明的, 光滑的薄膜
涂层的厚度/ $\mu\text{m}$	5-20
硬度(BS3900-E1:2002)	2-3H
粘附度	1
在 3%NaCl 溶液中的耐性	>240 小时 ( $25^{\circ}\text{C}$ )
弯曲试验 (圆柱芯棒)	5mm 直径杆, 弯曲 $180^{\circ}$ (通过)
耐酸性	1% $\text{H}_2\text{SO}_4$ 280 小时 (通过)
耐候性	暴露于室外 30 天 (没有变黄)

### 实施例 2—黑色复合纳米底涂层

从 Tsingdao Ocean Chemical Institute 得到平均粒径为 50nm、标号为 ZBE611 的纳米乳液。根据表 3 中给出的配方制备两种含颜料的复合纳米乳液 A 和 B。分别利用 A 和 B 复合纳米乳液实现多种导电性工件 (钢、铁、铜及其铝镁合金) 的电泳涂层。在烘烤工件后得到黑色的复合纳米涂层。在表 4 中列出了涂覆程序的优化的操作范围和性能评估。



表 3. A 和 B 的复合纳米乳液的成份

成分	重量百分比(%), A	重量百分比(%), B
ZBE611 纳米乳液	83	79
分散剂	2	2
AMP-95	0.3	0.3
消泡剂	0.3	0.3
碳黑	3	3
气体沉积的 SiO <sub>2</sub>	1	1
717 树脂	-	9
干燥剂	5	0
均化剂	0.2	0.2
增稠剂	2.0	2.0
纯水	3.2	3.2

表 4. 黑色复合纳米涂层的优化的操作范围及其性能

工作参数	操作范围, A	操作范围, B
pH	7.8-8.2	7.8-8.2
电导率/ $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$	800-1300	800-1300
固体含量/%	10-18	10-18
电压/V	15-30	15-30
电泳时间/秒	15-60	15-60
浴温度/ $^{\circ}\text{C}$	22-25	22-25
烘烤温度/ $^{\circ}\text{C}$	120	120
烘烤时间/分钟	30	30
涂层外观	黑色, 致密的	黑色, 致密的
涂层厚度, $\mu\text{m}$	10-80	10-80
硬度	2H	3H
粘附度	1	1
3%NaCl 溶液(25 $^{\circ}\text{C}$ ), 小时	>240	>480
弯曲试验 (圆柱芯棒)	5mm 直径杆, 弯曲 180 $^{\circ}$ (通过)	5mm 直径杆, 弯曲 180 $^{\circ}$ (通过)
耐酸性	1% $\text{H}_2\text{SO}_4$ 240 小时 (通过)	1% $\text{H}_2\text{SO}_4$ 480 小时 (通过)

### 实施例 3—金色的装饰性纳米涂层

将标号为 ZBE 612 的丙烯酸聚合物纳米乳液和浓度为 55-65ml/L 的金色糊料在 PP 板制成的槽中混合。通过搅拌将金色浆料充分分散后得到金色的纳米乳液。ZBE 612 纳米乳液中的平均聚合物粒径为约 50nm。如其所提供的，纳米乳液的固体含量和 pH 值分别为 40.2%和 7.8。将两份纯水和一份金色的纳米乳液在电泳槽中混合。将纳米乳液的 pH 值调节到  $8.2 \pm 0.3$ 。通过在环境条件下将稀释的金色纳米乳液搅拌 48 小时而陈化。然后用多种导电性工件（钢、铁、铜及其铝镁合金）进行电泳过程。最后，在烘烤工件后获得金色的聚合物纳米涂层。在表 5 中列出了此乳液优化的工作参数及金色的纳米涂层的生产操作范围。

表 5. 金色纳米涂层生产的优化的工作参数及其性能

工作参数	操作范围
pH	$8.2 \pm 0.3$
传导率/ $\mu S \cdot cm^{-1}$	800-1200
固体含量/%	10-18
电压/V	15-30
电泳时间/秒	15-60
浴温度/ $^{\circ}C$	22-25
烘烤温度/ $^{\circ}C$	120
烘烤时间/分钟	30
涂层外观	光滑的、金色的致密薄膜
涂层厚度/ $\mu m$	5-30
硬度	2-3H
粘附度	1
在 3%NaCl 溶液中的耐性( $25^{\circ}C$ )	>360 小时
弯曲试验 (圆柱芯棒)	5mm 直径杆, 弯曲弯曲 $180^{\circ}$ (通过)
耐酸性	1% $H_2SO_4$ 480 小时(通过)
耐气候性	暴露于室外 30 天 (没有变黄)

---

在不脱离本发明实质及范围的前提下，可以对本发明方法及产品作出各种改变和修正。这里描述的各种具体实施方案旨在进一步阐明本发明，而非对其进行限制。