(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109749004 A
(43)申请公布日 2019.05.14

(21)申请号 201811637747.2

(22)申请日 2018.12.29

(71)申请人 常州华科聚合物股份有限公司
地址 213000 江苏省常州市新北区玉龙北路602号

(72)发明人 张洋 蒋红娟 赵银 钱永嘉 王炳珅 陶威

(74)专利代理机构 常州唯思百得知识产权代理事务所(普通合伙) 32325
代理人 金辉

(51)Int.Cl.
C08F 220/18(2006.01)
C08F 220/14(2006.01)
C08F 220/32(2006.01)
C08F 220/06(2006.01)
C08F 220/20(2006.01)
C09D 133/10(2006.01)
C09D 133/08(2006.01)
C09D 7/61(2018.01)
C09D 7/63(2018.01)
C09D 7/65(2018.01)

权利要求书2页 说明书9页

(54)发明名称

一种光伏用丙烯酸树脂、丙烯酸涂料及其制备方法

(57)摘要

本发明涉及一种光伏用丙烯酸树脂、丙烯酸涂料及其制备方法，光伏用丙烯酸树脂按配比使用丙烯酸类单体、溶剂与引发剂合成，丙烯酸涂料用上述的丙烯酸树脂和分散剂、颜料、溶剂、消光粉、附着力助剂制成。本发明生产的丙烯酸树脂与涂料组分相容性好，各组分能够稳定均匀地存在于系统中，不易分层，且制备简单，所用试剂和原料均市售可得，成本低廉。本发明丙烯酸树脂制成的丙烯酸涂料主要通过分子结构设计来达到耐湿热抗老化的目的，无需添加大量的抗老化剂和稳定剂，且生产安全，可广泛应用于光伏、建筑、汽车等行业领域。

CN 109749004 A

1.一种光伏用丙烯酸树脂，其特征在于，包括以下重量份的原料：

丙烯酸类单体50-80份、溶剂20-50份、引发剂0.01-0.5份。

2.根据权利要求1所述的一种光伏用丙烯酸树脂，其特征在于：所述丙烯酸类单体为丙烯酸、丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸丁酯、丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、苯乙烯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸乙酯、丙烯酸羟乙酯、甲基丙烯酸羟乙酯、丙烯酸异辛酯、甲基丙烯酸、丙烯酸叔丁酯、丙烯酸环己酯、丙烯酸-2-乙基己酯、甲基丙烯酸-2-乙基己酯、甲基丙烯酸异冰片酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯、丙烯酸环己酯、甲基丙烯酸苄酯、丙烯酸苄酯、甲基丙烯酸羟丙酯、丙烯酸环戊酯、丙烯酸异癸酯、丙烯酸叔丁酯、甲基丙烯酸月桂酯及其衍生物中的一种或几种；

所述溶剂为乙酸乙酯、乙酸丙酯、乙酸丁酯、乙二醇丁醚、丙二醇甲醚、异丙醇、N-甲基吡络烷酮及其衍生物中的一种或几种。

3.根据权利要求1所述的一种光伏用丙烯酸树脂，其特征在于：所述引发剂为偶氮类引发剂和/或过氧化物引发剂；

所述偶氮引发剂为偶氮二异丁腈和/或偶氮二异庚腈；

所述过氧化物引发剂为过氧化苯甲酰、叔丁基过氧化氢、异丙苯过氧化氢、过氧化氢二异丙苯、二叔丁基过氧化物、过氧化苯甲酸叔丁酯、过氧化叔戊酸叔丁酯、二特戊基过氧化物、过氧化-2-乙基己酸叔丁酯和过氧化二异丙苯中的一种或多种。

4.根据权利要求1所述的一种光伏用丙烯酸树脂，其特征在于：所述丙烯酸树脂的酸值为35-65mgKOH/g，所述丙烯酸树脂的羟值为35-85mgKOH/g。

5.一种如权利要求1-4任意一项所述的光伏用丙烯酸树脂的制备方法，其特征在于，包括以下步骤：

步骤1，按重量份要求称量丙烯酸类单体、溶剂和引发剂；

步骤2，在保温状态下，将丙烯酸类单体和引发剂缓慢滴加至溶剂中进行聚合反应；

步骤3，聚合反应中滴加结束后，继续保温一段时间。

6.根据权利要求5所述的一种光伏用丙烯酸树脂的制备方法，其特征在于：步骤2中，聚合反应在惰性气氛下进行；聚合反应的温度为60-140℃；丙烯酸类单体和引发剂滴加的时间为120-400min；步骤3中，聚合反应中滴加结束后，保温1-5小时。

7.一种光伏用丙烯酸涂料，其特征在于，包括组分A和组分B，

所述组分A包括如下组分：如权利要求1-4任意一项所述的丙烯酸树脂、颜料、溶剂、消光粉、附着力促进树脂、催化剂；

组分B为异氰酸酯。

8.根据权利要求7所述的一种光伏用丙烯酸涂料，其特征在于，所述组分A包括如下重量份的组分：如权利要求1-4任意一项所述的丙烯酸树脂40-50份，颜料30-40份，分散剂0.5-5份，溶剂5-15份，消光粉0.1-2份，附着力促进树脂1-5份，催化剂0.01-5份；将组分A和组分B按照一定比例混合，使组分B中异氰酸基团和组分A中羟基基团的摩尔比为1-2。

9.根据权利要求8所述的一种光伏用丙烯酸涂料，其特征在于：所述颜料为钛白粉，所述分散剂为YCK-2200，所述溶剂为乙酸丁酯，所述消光粉为OK412，所述附着力促进树脂为聚合物多元醇，所述催化剂为二月桂酸二丁基锡，组分B为N3390。

10.一种如权利要求7所述的光伏用丙烯酸涂料的制备方法，其特征在于，包括如下步

骤：

步骤1，将丙烯酸树脂、分散剂、颜料、溶剂加入砂磨罐中，使用分散盘1000-2000rpm分散60-120min；

步骤2，更换磨砂盘，使用0.6-0.8mm锆珠，4000-5000rpm砂磨60-120min；

步骤3，磨砂好后，加入消光粉、附着力促进树脂、催化剂，再使用分散盘1000-2000rpm分散60-120min得到组分A；

步骤4，将组分A和组分B按照一定比例混合均匀。

一种光伏用丙烯酸树脂、丙烯酸涂料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及涂料技术领域，尤其涉及一种光伏用丙烯酸树脂、丙烯酸涂料及其制备方法。

背景技术

[0002] 太阳能是人类取之不尽用之不竭的可再生能源，具有充分的清洁性、绝对的安全性、相对的广泛性、确实的长寿命和免维护性、资源的充足性及潜在的经济性等优点，在长期的能源战略中具有重要地位。目前，相对于传统能源发电造成日益突出的环保问题，太阳能光伏发电作为绿色、环保的新能源，必将拥有广阔的发展前景。太阳能光伏背板也随太阳能电池技术的不断突破而日趋成熟与普及。太阳能光伏背板位于太阳能电池板的背面，对电池片起保护和支撑作用，具有可靠的绝缘性、阻水性、耐老化性。现阶段，氟碳涂料背板使用较为广泛，氟碳涂料引入电负性很大的的氟元素，氟碳键能强，具有优异的耐候、耐热等性能。但是由于氟元素的存在也会使氟碳涂料对材料的附着力变差，且氟元素的含量越高氟碳材料的粘结性越差。由于太阳能光伏背板PET(聚对苯二甲酸乙二醇酯薄膜)表面能低，所以导致氟碳涂料在PET(聚对苯二甲酸乙二醇酯薄膜)上的附着更加困难，可能导致组件在使用过程中因背板起泡脱落而影响其寿命。另外氟碳涂料价格较贵，随着市场逐步成熟，加之国家三部委发布光伏发电电价下调通知，降低成本是行业趋势。丙烯酸涂料具有优异的耐候性和较佳的附着力，可以有效弥补氟碳涂料的缺陷；另外，以丙烯酸树脂为基体的涂料还具有价格低、成膜性好、试用基体广、合成工艺简单的突出优势。对比上述氟碳涂料的缺陷，发明一种制备简单，价格低廉、性能优良的光伏丙烯酸涂料，对于今后光伏背板的应用广度至关重要

[0003] 授权公告号为CN105585879B，一种可快速固化的丙烯酸树脂涂料中，采用改性羟基丙烯酸树脂和α-(甲基)氰基丙烯酸烷基酯做涂层，提高了固化速率和附着力，能够提高涂覆速率。但是其改性丙烯酸树脂采用采用丙烯腈、二甲苯等为原料，丙烯腈一种无色的有刺激性气味液体，易燃，其蒸气与空气可形成爆炸性混合物，遇明火、高热易引起燃烧，并放出有毒气体；二甲苯具有刺激性气味，世界卫生组织国际癌症研究机构将其公布在3类致癌物清单中，丙烯腈和二甲苯对操作人员带来很大安全风险。

[0004] 申请号为CN201810169700.1，名称为一种光伏发电太阳能板用涂料及其制备方法，该发明中将氨基树脂、环氧树脂、丙烯酸树脂混合用于太阳能背板涂料，但环氧树脂耐候性较差，添加了大量抗老化剂和稳定剂来提高其耐候性和耐老化能力。

[0005] 因此需要发明一种更为优秀的光伏用丙烯酸树脂的制备方法。

发明内容

[0006] 本发明的目的是克服现有技术的缺陷，提供一种生产安全，无需大量添加抗老化剂和稳定剂就能具备优良的抗湿热老化的光伏用丙烯酸树脂、丙烯酸涂料及其制作方法。

[0007] 实现本发明目的的技术方案是：

[0008] 一种光伏用丙烯酸树脂，包括以下重量份的原料：

[0009] 丙烯酸类单体50-80份、溶剂20-50份、引发剂0.01-0.5份。

[0010] 上述技术方案所述丙烯酸类单体为丙烯酸、丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸丁酯、丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、苯乙烯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸乙酯、丙烯酸羟乙酯、甲基丙烯酸羟乙酯、丙烯酸异辛酯、甲基丙烯酸、丙烯酸叔丁酯、丙烯酸环己酯、丙烯酸-2-乙基己酯、甲基丙烯酸-2-乙基己酯、甲基丙烯酸异冰片酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯、丙烯酸环己酯、甲基丙烯酸苄酯、丙烯酸苄酯、甲基丙烯酸羟丙酯、丙烯酸环戊酯、丙烯酸异癸酯、丙烯酸叔丁酯、甲基丙烯酸月桂酯及其衍生物中的一种或几种；

[0011] 上述技术方案所述溶剂为乙酸乙酯、乙酸丙酯、乙酸丁酯、乙二醇丁醚、丙二醇甲醚、异丙醇、N-甲基吡络烷酮及其衍生物中的一种或几种。

[0012] 上述技术方案所述引发剂为偶氮类引发剂和/或过氧化物引发剂；

[0013] 所述偶氮引发剂为偶氮二异丁腈和/或偶氮二异庚腈；

[0014] 所述过氧化物引发剂为过氧化苯甲酰、叔丁基过氧化氢、异丙苯过氧化氢、过氧化氢二异丙苯、二叔丁基过氧化物、过氧化苯甲酸叔丁酯、过氧化叔戊酸叔丁酯、二特戊基过氧化物、过氧化-2-乙基己酸叔丁酯和过氧化二异丙苯中的一种或多种。

[0015] 上述技术方案所述丙烯酸树脂的酸值为35-65mgKOH/g，所述丙烯酸树脂的羟值为35-85mgKOH/g。

[0016] 一种上述技术方案所述光伏用丙烯酸树脂的制备方法，包括以下步骤：

[0017] 步骤1，按重量份要求称量丙烯酸类单体、溶剂和引发剂；

[0018] 步骤2，在保温状态下，将丙烯酸类单体和引发剂缓慢滴加至溶剂中进行聚合反应；

[0019] 步骤3，聚合反应中滴加结束后，继续保温一段时间。

[0020] 上述技术方案所述步骤2中，聚合反应在惰性气氛下进行；聚合反应的温度为60-140℃；丙烯酸类单体和引发剂滴加的时间为120-400min；步骤3中，聚合反应中滴加结束后，保温1-5小时。

[0021] 一种光伏用丙烯酸涂料，包括组分A和组分B，

[0022] 所述组分A包括如下组分：如权利要求1-4任意一项所述的丙烯酸树脂、颜料、溶剂、消光粉、附着力促进树脂、催化剂；

[0023] 组分B为异氰酸酯。

[0024] 上述技术方案所述组分A包括如下重量份的组分：如权利要求1-4任意一项所述的丙烯酸树脂40-50份，颜料30-40份，分散剂0.5-5份，溶剂5-15份，消光粉0.1-2份，附着力促进树脂1-5份，催化剂0.01-5份；将组分A和组分B按照一定比例混合，使组分B中异氰酸基团和组分A中羟基基团的摩尔比为1-2。

[0025] 上述技术方案所述颜料为钛白粉，所述分散剂为YCK-2200，所述溶剂为乙酸丁酯，所述消光粉为OK412，所述附着力促进树脂为聚合物多元醇，所述催化剂为二月桂酸二丁基锡，组分B为N3390。

[0026] 一种如上述方案所述的光伏用丙烯酸涂料的制备方法，包括如下步骤：

[0027] 步骤1，将丙烯酸树脂、分散剂、颜料、溶剂加入砂磨罐中，使用分散盘1000-2000rpm分散60-120min；

[0028] 步骤2,更换磨砂盘,使用0.6-0.8mm锆珠,4000-5000rpm砂磨60-120min;

[0029] 步骤3,磨砂好后,加入消光粉、附着力促进树脂、催化剂,再使用分散盘1000-2000rpm分散60-120min得到组分A;

[0030] 步骤4,将组分A和组分B按照一定比例混合均匀,组分B中异氰酸基团和组分A中羟基基团的摩尔比为1-2。

[0031] 采用上述技术方案后,本发明具有以下积极的效果:

[0032] (1)本发明生产的丙烯酸树脂与分散剂、颜料、溶剂、消光粉、附着力助剂相容性好,各组分能够稳定均匀地存在于系统中,不易分层,且制备简单,所用试剂和原料均市售可得,成本低廉。

[0033] (2)本发明丙烯酸树脂制成的丙烯酸涂料主要通过分子结构设计来达到耐湿热抗老化的目的,无需添加大量的抗老化剂和稳定剂,且生产安全,涂料产品耐湿热效果好,抗老化性能佳,具有良好的剥离强度,可广泛应用于光伏、建筑、汽车等行业领域。

具体实施方式

[0034] 为使本发明的目的、技术方案和优点更加清楚,下面将结合本发明实施例,对本发明的技术方案进行清楚、完整地描述。

[0035] (实施例1)

[0036] 按下述制备方法制备一种丙烯酸树脂。

[0037] 步骤1,称取如下表原料配方所示的各组分:

[0038]

原料名称	具体组分	重量/g
丙烯酸类单体	甲基丙烯酸丁酯	100
	丙烯酸异辛酯	100
	丙烯酸丁酯	150

[0039]

	甲基丙烯酸甲酯	140
	甲基丙烯酸异冰片酯	200
	甲基丙烯酸缩水甘油酯	100
	甲基丙烯酸	9
	甲基丙烯酸羟乙酯	51
溶剂	乙酸丁酯	565
引发剂	过氧化苯甲酸叔丁酯	9

[0040] 步骤2,将丙烯酸类单体和引发剂混合均匀,备用。

[0041] 步骤3,将溶剂加入到带有升温装置和搅拌装置的反应釜中,通入氮气,开动搅拌,

升温加热至125℃，向反应釜中缓慢滴加丙烯酸类单体和引发剂的混合溶液，滴加时间为250min，滴加结束后升温至130℃，保温3小时即可。

[0042] (实施例2)

[0043] 按下述制备方法制备一种丙烯酸树脂。

[0044] 步骤1，称取如下表原料配方所示的各组分：

[0045]

原料名称	具体组分	重量/g
丙烯酸类单体	甲基丙烯酸丁酯	120
	丙烯酸异辛酯	170
	丙烯酸环己酯	30
	甲基丙烯酸甲酯	95
	甲基丙烯酸苄酯	120
	丙烯酸	12
	甲基丙烯酸羟丙酯	30
	甲基丙烯酸羟乙酯	25
溶剂	乙酸丁酯	510
引发剂	过氧化苯甲酰	4

[0046] 步骤2，将丙烯酸类单体和引发剂混合均匀，备用。

[0047] 步骤3，将溶剂加入到带有升温装置和搅拌装置的反应釜中，通入氮气，开动搅拌，升温加热至105℃，向反应釜中缓慢滴加丙烯酸类单体和引发剂的混合溶液，滴加时间为340min，滴加结束后升温至110℃，保温3小时即可。

[0048] (实施例3)

[0049] 按下述制备方法制备一种丙烯酸树脂。

[0050] 步骤1，称取如下表原料配方所示的各组分：

[0051]

原料名称	具体组分	重量/g
丙烯酸类单体	甲基丙烯酸丁酯	120
	丙烯酸异辛酯	175
	丙烯酸苄酯	110
	甲基丙烯酸甲酯	68
	丙烯酸环戊酯	60
	丙烯酸异癸酯	100
	甲基丙烯酸	10
	甲基丙烯酸羟乙酯	50
溶剂	乙酸丙酯	465
引发剂	偶氮二异丁腈	0.3

[0052] 步骤2,将丙烯酸类单体和引发剂混合均匀,备用。

[0053] 步骤3,将溶剂加入到带有升温装置和搅拌装置的反应釜中,通入氮气,开动搅拌,升温加热至75℃,向反应釜中缓慢滴加丙烯酸类单体和引发剂的混合溶液,滴加时间为300min,滴加结束后升温至80℃,保温3小时即可。

[0054] (实施例4)

[0055] 按下述制备方法制备一种丙烯酸树脂。

[0056] 步骤1,称取如下表原料配方所示的各组分:

[0057]

原料名称	具体组分	重量/g
丙烯酸类单体	甲基丙烯酸丁酯	120
	丙烯酸异辛酯	170

[0058]

	丙烯酸叔丁酯	100
	甲基丙烯酸甲酯	130
	甲基丙烯酸月桂酯	210
	甲基丙烯酸	25
	甲基丙烯酸羟丙酯	30
	甲基丙烯酸羟乙酯	22
溶剂	乙酸丁酯	565
引发剂	过氧化苯甲酸叔丁酯	0.8

[0059] 步骤2,将丙烯酸类单体和引发剂混合均匀,备用。

[0060] 步骤3,将溶剂加入到带有升温装置和搅拌装置的反应釜中,通入氮气,开动搅拌,升温加热至130℃,向反应釜中缓慢滴加丙烯酸类单体和引发剂的混合溶液,滴加时间为340min,保温3小时即可。

[0061] (实施例5)

[0062] 按下述制备方法制备一种丙烯酸树脂。

[0063] 步骤1,称取如下表原料配方所示的各组分:

[0064]

原料名称	具体组分	重量/g
丙烯酸类单体	甲基丙烯酸丁酯	150
	丙烯酸异辛酯	135
	丙烯酸苄酯	110
	甲基丙烯酸异冰片酯	150
	丙烯酸环己酯	80
	丙烯酸异癸酯	110
	甲基丙烯酸	12
	甲基丙烯酸羟乙酯	35
	甲基丙烯酸羟丙酯	15
溶剂	乙酸乙酯	445
引发剂	偶氮二异庚腈	3

[0065] 步骤2,将丙烯酸类单体和引发剂混合均匀,备用。

[0066] 步骤3,将溶剂加入到带有升温装置和搅拌装置的反应釜中,通入氮气,开动搅拌,升温加热至60℃,向反应釜中缓慢滴加丙烯酸类单体和引发剂的混合溶液,滴加时间为340min,滴加结束后升温至70℃,保温3小时即可

[0067] (效果实施例1)

[0068] 对本发明实施例1-5制得的丙烯酸树脂进行悟性测试,具体测试效果如下表所示:

[0069]

	外观 GB/T8237.4.1.1	羟值（mgKOH/g） GB/T7383	酸值 (mgKOH/g) GB/T2895	固含量(%) GB/T7193.3
实施例 1	浅黄色 透明液体	15.2	6.2	59.8
实施例 2	浅黄色 透明液体	15.5	5.9	59.7
实施例 3	浅黄色 透明液体	16.1	5.71	59.1
实施例 4	浅黄色 透明液体	14.82	5.6	59.2
实施例 5	浅黄色 透明液体	15.65	5.65	59.6

[0070] (效果实施例2)

[0071] 将本发明实施例1-5制备的丙烯酸树脂,配以附着力促进树脂,制备丙烯酸涂料,配方如下:

[0072]

原料名称	重量/g

[0073]

丙烯酸树脂	48.5
钛白粉	36.5
YCK-2200	1.4
乙酸丁酯	11.5
OK412	0.2
聚合物多元醇	3.8
二月桂酸二丁基锡	0.1
N3390	2.6

[0074] 制备步骤如下：

[0075] 一、涂料的制备

[0076] 步骤1，将丙烯酸树脂、钛白粉、YCK-2200、乙酸丁酯加入砂磨罐中，使用分散盘1000rpm分散80min；

[0077] 步骤2，更换砂磨盘，使用0.6-0.8mm锆珠，4000rpm砂磨60min；

[0078] 步骤3，砂磨好后加入OK412、聚合物多元醇、二月桂酸二丁基锡，再使用分散盘1000rpm分散20min。

[0079] 二、涂布层压

[0080] 步骤1，加入N3390，使用RSD8号线棒刮涂在PET膜材上；

[0081] 步骤2，刮涂后150℃下烘干2min，再在55℃下进行2天的熟化；

[0082] 步骤3，将熟化后的涂层进行电晕处理，与EVA(塑料发泡材料)、光伏玻璃板在145℃下进行层压15min。

[0083] 三、测试

[0084] 步骤1，层压好的层压件，进行180℃剥离测试，测试初始剥离强度；

[0085] 步骤2，放入PCT高压老化试验箱，121℃进行老化，测试24h、48h的剥离强度；

[0086] 采用实施例1-5制得的丙烯酸涂料性能指标如下所示：

[0087]

	初始 剥离强度 N/cm,100mm/min	PCT24h 剥离强度 N/cm,100mm/min	PCT48h 剥离强度 N/cm,100mm/min
实施例 1	79	72	50
实施例 2	82	69	65
实施例 3	64	45	42
实施例 4	95	50	42
实施例 5	70	53	50

[0088] 由上表可知,采用实施例1-5制得的丙烯酸涂料具有良好的初始剥离强度、PCT24h剥离强度以及PCT48h剥离强度。

[0089] 以上所述的具体实施例,对本发明的目的、技术方案和有益效果进行了进一步详细说明,所应理解的是,以上所述仅为本发明的具体实施例而已,并不用于限制本发明,凡在本发明的精神和原则之内,所做的任何修改、等同替换、改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。