



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102924987 A

(43) 申请公布日 2013.02.13

(21) 申请号 201210391958.9

(22) 申请日 2012.10.16

(71) 申请人 广东工业大学

地址 510006 广东省广州市番禺区广州大学
城外环西路 100 号

(72) 发明人 梁亮 郭婧

(74) 专利代理机构 广州粤高专利商标代理有限
公司 44102

代理人 林丽明

(51) Int. Cl.

C09D 4/02 (2006.01)

C09D 4/06 (2006.01)

C09D 133/04 (2006.01)

C09D 163/10 (2006.01)

C09D 175/14 (2006.01)

C09D 167/06 (2006.01)

权利要求书 1 页 说明书 4 页

(54) 发明名称

一种热 - 紫外光双重固化水性有色涂层组合物

(57) 摘要

本发明公开了一种热 - 紫外光双重固化水性有色涂层组合物,其包含:(a) 含有至少一个乙酰乙酸基团的乳液聚合物,所述聚合物的玻璃化转变温度在 0~100°C 之间;(b) 水溶性多官能团丙烯酸酯单体或聚合物;(c) 光引发剂;以及 (d) 水性色浆;该组合物有效的克服了常规紫外光固化时颜色对紫外光固化的制约,大大提高了水性有色体系紫外光固化的效率和涂膜的性能。

1. 一种热 - 紫外光双重固化水性有色涂层组合物, 其特征在于其包含:
含有至少一个乙酰乙酸基团的乳液聚合物, 所述聚合物的玻璃化转变温度在 $0\sim 100^{\circ}\text{C}$ 之间;

水溶性多官能团丙烯酸酯单体或含有多官能团丙烯酸酯的水性 UV 固化树脂中的一种或两种;

光引发剂; 以及

水性色浆;

其中组分 (a) 与组分 (b) 的重量比为 (a)/(b) 为 $15\sim 1:1$; 组分 (c) 以组分 (a) 与组分 (b) 合计 100 重量份计, 其含量为 $0.6\sim 0.9$ 重量份; 组分 (d) 以组分 (a) 与组分 (b) 合计 100 重量份计, 其含量为 $20\sim 60$ 重量份; 该组合物中还含有足量的可挥发的碱, 使得 (a) 中的乙酰乙酸基团转化为烯胺, 在加热的条件下, 烯胺重新转化为乙酰乙酸基团, 与水溶性多官能团丙烯酸酯中的 C=C 双键发生迈克尔加成反应, 实现紫外光固化。

2. 根据权利要求 1 所述热 - 紫外光双重固化水性有色涂层组合物, 其特征在于: 所述组分 (a) 与组分 (b) 的重量比 (a)/(b) 为 $10\sim 2:1$ 。

3. 根据权利要求 1 所述热 - 紫外光双重固化水性有色涂层组合物, 其特征在于: 所述组分 (a) 中含有至少一个乙酰乙酸基团的丙烯酸酯乳液聚合物; 乙酰乙酸基团的丙烯酸酯为乙酰乙酸基甲基丙烯酸丙酯、乙酰乙酸基甲基丙烯酸乙酯、乙酰乙酸基烯丙酯、乙酰乙酸基甲基丙烯酸丁酯、2, 3- 二乙酰乙酸基甲基丙烯酸丙酯及其类似物。

4. 根据权利要求 1 所述热 - 紫外光双重固化水性有色涂层组合物, 其特征在于: 所述可挥发性的碱必须是足量的, 能够将聚合物 (a) 中含有的羧基中和, 并且使乙酰乙酸基团转化为烯胺; 所使用的碱是氨水、三乙胺或其它胺的类似物。

5. 根据权利要求 1 所述热 - 紫外光双重固化水性有色涂层组合物, 其特征在于: 所述组分 (b) 是能与组分 (a) 相溶的水溶性多官能团丙烯酸酯单体或含有多官能团丙烯酸酯的水性 UV 固化树脂。

6. 根据权利要求 5 所述热 - 紫外光双重固化水性有色涂层组合物, 其特征在于: 上述水溶性多官能团丙烯酸酯单体为乙氧基二丙烯酸酯、乙氧基三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、乙氧基新戊二醇二丙烯酸酯、丙氧基新戊二醇二丙烯酸酯及其类似物。

7. 根据权利要求 5 所述热 - 紫外光双重固化水性有色涂层组合物, 其特征在于: 上述含有多官能团丙烯酸酯的水性 UV 固化树脂为环氧丙烯酸酯、聚氨酯丙烯酸酯、聚酯丙烯酸酯、氨 - 丙烯酸酯及其类似物。

8. 根据权利要求 1 所述热 - 紫外光双重固化水性有色涂层组合物, 其特征在于: 所述光引发剂是能与组分 (a) 和组分 (b) 相溶的光引发剂; 上述使用的光引发剂是 2- 羟基 -2, 2- 二甲基苯乙酮、1-[4-(2- 羟乙氧基) - 亚苯基] -2- 羟基 -2', 2' - 二甲基乙酮、苯基双(2, 4, 6- 三甲苯甲酰基) 氧化膦、2, 4, 6- 三甲苯甲酰基二苯基氧化膦及其类似物。

9. 根据权利要求 1 所述热 - 紫外光双重固化水性有色涂层组合物, 其特征在于: 所述水性色浆是能与组分 (a) 和组分 (b) 相溶的。

10. 根据权利要求 1 所述热 - 紫外光双重固化水性有色涂层组合物, 其特征在于: 所述组合物中不含任何有机溶剂, 为 100% 无溶剂涂料。

一种热 - 紫外光双重固化水性有色涂层组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及一种水性有色涂层组合物,特别涉及一种热 - 紫外光双重固化水性有色涂料组合物。

背景技术

[0002] 紫外光固化水性涂料不仅具有比其他水性涂料固化快的特点,而且其成膜物涂层的性能更加优秀,是环境友好涂料。然而有关水性紫外光固化有色涂层的研究鲜有报道。在紫外光固化涂层体系中对有色体系进行固化时,由于颜料对光的吸收、屏蔽和反射作用,影响了光引发剂对紫外光的吸收,降低光引发剂的引发效率,导致有色涂层体系很难固化完全,使其性能大大降低。目前人们解决这一问题的主要方法是从选用不同光裂解波长的光引发剂方面入手,利用光的窗口效应来改善有色涂层固化效果不佳的问题,已报道的文献大都是以溶剂体系为研究对象。而对于紫外光固化有色水性涂层体系,由于光引发剂在水性体系的不相溶性鲜有报道。例如王颖等报道的《新型 UV 有色涂料用引发剂体系的研究》对有色涂料光固化用引发剂的选择进行的研究;中国专利 CN101407651 报道了《一种紫外光固化彩色装饰涂料》;CN101870846 报道了《一种高性能的紫外光固化色漆及其制备方法》等。

发明内容

[0003] 本发明的主要目的为提供一种热 - 紫外光双重固化水性有色涂层组合物,其包含以下组分:

- (a) 含有至少一个乙酰乙酸基团的乳液聚合物,所述聚合物的玻璃化转变温度在 0°C ~ 100°C 之间;
- (b) 水溶性多官能团丙烯酸酯单体或含有多官能团丙烯酸酯的水性 UV 固化树脂中的一种或两种;
- (c) 光引发剂;以及
- (d) 水性色浆;

其中组分 (a) 与组分 (b) 的重量比为 (a)/(b) 为 15:1 至 1:1;组分 (c) 以组分 (a) 与组分 (b) 合计 100 重量份计,其含量为 0.6~0.9 重量份;组分 (d) 以组分 (a) 与组分 (b) 合计 100 重量份计,其含量为 20~60 重量份;该组合物中还含有足量的可挥发的碱,使得 (a) 中的乙酰乙酸基团转化为烯胺,在加热的条件下,烯胺重新转化为乙酰乙酸基团,与水溶性多官能团丙烯酸酯中的 C=C 双键发生迈克尔加成反应,实现紫外光固化。

[0004] 其中组分 (a) 与组分 (b) 进一步优选的重量比 (a)/(b) 为 10:1 至 2:1。

[0005] 其中组分 (a) 中含有至少一个乙酰乙酸基团的丙烯酸酯乳液聚合物;乙酰乙酸基团的丙烯酸酯为乙酰乙酸基甲基丙烯酸丙酯,乙酰乙酸基甲基丙烯酸乙酯,乙酰乙酸基烯丙酯,乙酰乙酸基甲基丙烯酸丁酯,2,3-二乙酰乙酸基甲基丙烯酸丙酯及其类似物。

[0006] 其中可挥发性的碱必须是足量的,能够将聚合物 (a) 中含有的羧基中和,并且使

乙酰乙酸基团转化为烯胺,所使用的碱是氨水、三乙胺或其它胺的类似物。

[0007] 本发明的进一步阐述:

所述组分(a)可以是由含乙酰乙酸基团的功能单体和其他丙烯酸酯类单体聚合而成的。

[0008] 本发明所包括的含乙酰乙酸基团的功能单体可以选用含乙酰乙酸基的丙烯酸酯,如乙酰乙酸基甲基丙烯酸丙酯,乙酰乙酸基烯丙酯,乙酰乙酸基甲基丙烯酸丁酯,2,3-二乙酰乙酸基甲基丙烯酸丙酯及其类似物,总体说来,只要是能使羟基与双烯酮或其他乙酰化试剂反应生成乙酰乙酸基的单体均可。

[0009] 本发明所包括组分(a)的其他丙烯酸酯类单体可以选用 $C_1\sim C_{20}$ 的(甲基)烷基丙烯酸酯, $C_2\sim C_{20}$ 的羧酸乙烯基酯, $C_3\sim C_6$ 的含乙烯基的不饱和亚硝酸盐,大于 C_{20} 的芳乙烯单体,乙烯基卤化物, $C_2\sim C_5$ 的且带有一个双键的脂肪族碳氢化合物。优选的丙烯酸酯类单体可以是 $C_1\sim C_8$ 的烷基(甲基)丙烯酸酯,如(甲基)丙烯酸甲酯,(甲基)丙烯酸乙酯,(甲基)丙烯酸正丙酯或(甲基)丙烯酸异丙酯,(甲基)丙烯酸正丁酯,2-乙基(甲基)丙烯酸己酯,乙烯酯如醋酸乙烯酯,丙酸乙烯酯,芳乙烯单体如苯乙烯, α -甲基苯乙烯,乙烯卤化物如氯乙烯,偏二氯乙烯,二烯类单体如丁二烯,异戊二烯。进一步优选的丙烯酸酯类单体可以是 $C_1\sim C_8$ 的烷基(甲基)丙烯酸酯和苯乙烯。

[0010] 所述组分(a)中亦可包含一定量的含 α - β 乙烯基的不饱和羧酸或酸酐,可以选用(甲基)丙烯酸,马来酸或马来酸酐,衣康酸。优选为丙烯酸,甲基丙烯酸。

[0011] 所述组分(a)的玻璃化转变温度在 $0\sim 100^\circ\text{C}$ 之间,优选为 $5\sim 90^\circ\text{C}$,进一步优选为 $20\sim 90^\circ\text{C}$ 。

[0012] 所述组分(b)必须是能与组分(a)相容性好的水性多官能团丙烯酸酯。水性多官能团丙烯酸酯单体可以从含有双羟基、三羟基或更多羟基的丙烯酸醇酯中选择。优选为乙氧基二丙烯酸酯、乙氧基三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、乙氧基新戊二醇二丙烯酸酯或丙氧基新戊二醇二丙烯酸酯,进一步优选为乙氧基三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(EOTMPTA, Sartomer[®] 454)。含多官能团丙烯酸酯的水性UV树脂可以从环氧丙烯酸酯,聚氨酯丙烯酸酯,聚酯丙烯酸酯,氨-丙烯酸酯中选择,只要能与(a)组分在加热条件下发生迈克尔加成反应的水性UV树脂都可以选择。

[0013] 所述组分(c)可以是能溶于水性体系的光引发剂或微溶于水光引发剂,可以选用2-羟基-2,2-二甲基苯乙酮(Darocur[®] 1173),1-[4-(2-羟乙氧基)-亚苯基]-2-羟基-2',2'-二甲基乙酮(Irgacure[®] 2959),苯基双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)氧化膦(Irgacure[®] 819DW),2,4,6-三甲苯甲酰基二苯基氧化膦及其类似物。由于不同的光引发剂对不同波段的光具有不同程度的吸收,两种或两种以上的光引发剂配合使用有明显的协同作用,提高光引发效率。

[0014] 所述组分(d)在水中有良好分散性,它们可以是有机或无机的色浆,如汽巴的艳佳丽和艳佳鲜系列颜料,海川化工的X Fast速溶颜料,科迪的U/S系列,佳景的水性超分散水性色浆,但是并不局限于此,一切与水性体系有良好的相容性的颜料都可在选取范围内。

[0015] 本发明的有益效果:

本发明将双重固化手段运用于水性有色涂层体系中,试图通过改变紫外光单一固化的方式来达到改善紫外光水性有色涂层固化性能的目的。热-紫外光双重固化包含有热与紫

外光两个固化过程,热固化过程不受颜料体系的影响,能够弥补紫外光固化在有色体系中的不足;紫外光固化过程在热固化的基础上,使涂层完全交联固化,最终得到高性能的水性有色涂层。

[0016] 该组合物有效的克服了常规紫外光固化时颜色对紫外光固化的制约,大大提高了水性有色体系紫外光固化的效率和涂膜的性能。

[0017] 以下具体实施方式用于对本发明做进一步说明,无论如何不用以来限制本发明的范围。本领域的技术人员应该理解,在不偏离本发明的技术构思及权利要求书所记载范围的情况下,可以对本发明进行各种修改或变更。

具体实施方式

[0018] 实施例一

成分	质量分数
丙烯酸酯乳液(T _g =35℃)	60
EOTMPTA	11.5
光引发剂(2959:819DW=1:1)	0.5
水性色浆(科迪,艳红 4032-S)	28

具体实施步骤如下:

(1) 采用乳液聚合法制得具有核-壳结构的丙烯酸酯乳液,最终得到的乳白色带蓝光的乳液,pH值为8,固含量为47±2%。

[0019] (2) 按照配方称取丙烯酸酯乳液、水性多官能团丙烯酸酯、光引发剂、颜料,充分搅拌,混合均匀之后涂膜,然后放入电热恒温鼓风干燥箱中于60℃下干燥10 min,再将其置于2×5.6 kw的紫外光固化机下照射10秒。

[0020] (3) 涂层硬度按国标GB/T6739-1996“涂膜硬度铅笔测定法”进行测定。

[0021] (4) 涂层附着力按GB/T9286-98,采用划格法进行测定。

[0022] (5) 将涂层浸泡于25℃的水中,记录下涂层泛白、起泡或脱落的时间,以测定涂层的耐水性能。

[0023] (6) 将浸透乙醇的棉球在涂层表面来回擦拭,一个来回记为一次,记录涂层破损时擦拭的次数,以测定涂层的耐乙醇擦拭性能。

[0024] 涂层性能测试结果如下:

硬度:4H

附着力:0级

耐水性:>48h无泛白起皱现象

耐乙醇擦拭性:93次

外观:光滑平整。

[0025] 实施例二

成分	质量分数
丙烯酸酯乳液(T _g =45℃)	40
水性UV固化树脂	19.5
光引发剂(1173:819DW=1:1)	0.5
水性色浆(科迪,黄 2014-S)	40

具体实施方法同实施例一。

[0026] 涂层性能测试结果如下:

硬度 :3H

附着力 :1 级

耐水性 :>48h 无泛白起皱现象

耐乙醇擦拭性 :72 次

外观 :光滑平整。

[0027] 实施例三

成分	质量分数
丙烯酸酯乳液 (T _g =35℃)	50
EOTMPTA	14.5
光引发剂 (819DW)	0.5
水性色浆 (科迪, 青蓝 6153-SA)	35

具体实施方法同实施例一。

[0028] 涂层性能测试结果如下 :

硬度 :2H

附着力 :1 级

耐水性 :>48h 无泛白起皱现象

耐乙醇擦拭性 :50 次

外观 :光滑平整。

[0029] 实施例四

成分	质量分数
丙烯酸酯乳液 (T _g =35℃)	45
水性 UV 固化树脂	23
EOTMPTA	8.5
光引发剂 (2959 ;819DW=1:1)	0.5
水性色浆 (科迪, 碳黑 9007-SB)	23

具体实施方法同实施例一。

[0030] 涂层性能测试结果如下 :

硬度 :4H

附着力 :0 级

耐水性 :>48h 无泛白起皱现象

耐乙醇擦拭性 :80 次

外观 :光滑平整。