



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102827501 A

(43) 申请公布日 2012.12.19

(21) 申请号 201210274328.3

(22) 申请日 2012.08.02

(71) 申请人 中山大桥化工企业集团中山智亨实
业发展有限公司

地址 528437 广东省中山市中山火炬高技术
产业开发区宏业路

(72) 发明人 孙太荣 周贤辉 张玺

(74) 专利代理机构 北京市立方律师事务所
11330

代理人 刘延喜

(51) Int. Cl.

C09D 4/02 (2006.01)

C09D 4/06 (2006.01)

C09D 7/12 (2006.01)

权利要求书 1 页 说明书 5 页

(54) 发明名称

双重固化清漆涂料

(57) 摘要

本发明公开了一种双重固化清漆涂料,其由双重固化清漆、固化剂和稀释剂按照质量比 3~6 : 1 : 0.5~1 组成,其中,所述的双重固化清漆按质量百分比包括:羟基丙烯酸树脂 10%~60%、UV 树脂 10%~30%、活性稀释剂 1%~30%、光引发剂 0.5%~4%、抗老化剂 1%~3%、流平剂 1%~3%、催干剂 1%~3%、溶剂 10%~30%。本发明所述的双重固化清漆涂料应用了自由基聚合-缩聚固化体系,双重固化清漆中的 UV 树脂通过紫外光照射,在光引发剂的作用下形成自由基聚合,而双重固化清漆中的羟基丙烯酸树脂所含的 -OH 基团与固化剂中的异氰酸酯树脂所含的 -NCO 基团,在热能作用下发生加成聚合,两种聚合反应所形成的聚合物成为相互缠绕的内渗透网状构造,从而提高了漆膜的耐候性、耐化学品腐蚀性。

1. 一种双重固化清漆涂料,其特征在于:由双重固化清漆、固化剂和稀释剂按照质量比 $3\sim 6:1:0.5\sim 1$ 组成。

2. 根据权利要求 1 所述的双重固化清漆涂料,其特征在于,按质量百分比计算,所述的双重固化清漆包括以下组分:

羟基丙烯酸树脂	10%~60%;	UV 树脂	10%~30%;
活性稀释剂	1%~30%;	光引发剂	0.5%~4%;
抗老化剂	1%~3%;	流平剂	1%~3%;
催干剂	1%~3%;	溶剂	10%~30%。

3. 根据权利要求 2 所述的双重固化清漆涂料,其特征在于:所述的羟基丙烯酸树脂中的羟基含量为 $2\%\sim 5\%$ 。

4. 根据权利要求 2 所述的双重固化清漆涂料,其特征在于:所述的 UV 树脂为官能度在 $2\sim 6$ 的 UV 齐聚物,选自 UV 不饱和聚酯、UV 聚氨酯丙烯酸酯、UV 聚酯丙烯酸酯、UV 聚醚丙烯酸酯或 UV 丙烯酸树脂中的一种或两种以上的组合。

5. 根据权利要求 2 所述的双重固化清漆涂料,其特征在于:所述的活性稀释剂为 1,6-己二醇二丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯或二缩三丙二醇二丙烯酸酯中的一种或两种以上的组合。

6. 根据权利要求 2 所述的双重固化清漆涂料,其特征在于:所述的光引发剂为 1-羟基环己基苯基甲酮或 2,4,6-(三甲基苯甲酰基)二苯基氧化膦中的一种或两种的组合。

7. 根据权利要求 2 所述的双重固化清漆涂料,其特征在于:所述抗老化剂为苯并三唑、苯甲酮、受阻胺或受阻胺酯中的一种或两种以上的组合;所述流平剂为聚醚改性有机硅或丙烯酸酯类流平剂中的一种或两种以上的组合;所述催干剂为二月桂酸二丁基锡、辛酸亚锡、N,N-二甲基乙醇胺中的一种或两种以上的组合;所述溶剂为二甲苯、三甲苯、醋酸丁酯、丙二醇甲醚醋酸酯、甲基异丁基酮或 DBE 中的一种或两种以上的组合。

8. 根据权利要求 1 所述的双重固化清漆涂料,其特征在于,按质量百分比计算,所述的固化剂包括异氰酸酯树脂 $40\%\sim 80\%$ 以及溶剂 $20\%\sim 60\%$ 。

9. 根据权利要求 8 所述的双重固化清漆涂料,其特征在于:所述的异氰酸酯树脂中的异氰酸酯含量为 $10\%\sim 23\%$ 。

10. 根据权利要求 8 所述的双重固化清漆涂料,其特征在于:所述的溶剂为二甲苯、三甲苯、醋酸丁酯、丙二醇甲醚醋酸酯、甲基异丁基酮或者 DBE 中的一种或两种以上的组合。

11. 根据权利要求 1 所述的双重固化清漆涂料,其特征在于:所述的稀释剂为二甲苯、三甲苯、醋酸丁酯、丙二醇甲醚醋酸酯、甲基异丁基酮、DBE 或甲乙酮中的一种或两种以上的组合。

12. 权利要求 1 所述的双重固化清漆涂料的制备方法,包括以下步骤:

1) 按重量百分比称取所述双重固化清漆的各种组分,混合搅拌均匀;

2) 按重量百分比称取所述固化剂的各种组分,混合搅拌均匀;

3) 将双重固化清漆、固化剂以及稀释剂按照质量比 $3\sim 6:1:0.5\sim 1$ 的比例混合,搅拌均匀,得到所述的双重固化清漆涂料。

双重固化清漆涂料

技术领域

[0001] 本发明涉及一种双重固化清漆涂料,更具体地说,本发明涉及一种可通过紫外光固化和热固化的双组份清漆涂料。

技术背景

[0002] 紫外光固化涂料(UV 涂料)具有干燥迅速、硬度高、生产周期短等优点,近年来得到快速发展,但是,传统的紫外光固化涂料也存在一些缺陷,例如涂层硬度与韧性之间的矛盾。紫外光固化涂料的涂层是高度交联的,容易达到高硬度,但韧性却不能确保,因此无法满足对硬度有要求同时还要耐冲击的应用领域。另外,当紫外光直接照射到涂膜,使涂膜获得足够的辐照强度时,固化后的涂膜才能达到最佳的性能指标,对于不易被照射到的阴影部位,则无法获得足够的辐照强度。再者,紫外光固化涂膜的耐候性不足,由于紫外光照射时不能理想地消耗全部光引发剂,而残留的光引发剂受自然界紫外光的刺激产生基团,导致涂膜变黄和劣化。紫外光固化速度快(固化时间以秒计),可大幅度缩短固化时间,但其反作用是固化时产生的涂膜的残留应力要比热固化型涂料大数十倍,容易造成涂膜开裂。因此,紫外光固化涂料在某些领域的应用受到限制,特别是对漆膜性能要求较高的汽车和摩托车外表面涂料。

发明内容

[0003] 本发明的目的是提供一种双重固化清漆涂料,其采用自由基聚合-缩聚固化体系,能够形成同时具有优异的耐候性和柔韧性的漆膜,从而克服现有紫外光固化涂料的缺陷。

[0004] 本发明的目的是通过以下技术方案实现的:

[0005] 一种双重固化清漆涂料,由双重固化清漆、固化剂和稀释剂按照质量比 $3 \sim 6 : 1 : 0.5 \sim 1$ 组成。

[0006] 以质量百分比计算,所述的双重固化清漆包括以下组分:

[0007] 羟基丙烯酸树脂 10%~60%; UV 树脂 10%~30%;

[0008] 活性稀释剂 1%~30%; 光引发剂 0.5%~4%;

[0009] 抗老化剂 1%~3%; 流平剂 1%~3%;

[0010] 催干剂 1%~3%; 溶剂 10%~30%。

[0011] 以质量百分比计算,所述的固化剂包括异氰酸酯树脂 40%~80% 和溶剂 20%~60%。

[0012] 优选地,所述的羟基丙烯酸树脂的羟基含量为 2%~5%,所含羟基能够与固化剂含有的异氰酸酯基团交联反应成膜,交联后的漆膜具有良好的附着力和耐化学品腐蚀性能。

[0013] 优选地,所述的 UV 树脂为官能度在 2~6 的 UV 齐聚物,选自 UV 不饱和聚酯、UV 聚氨酯丙烯酸酯、UV 聚酯丙烯酸酯、UV 聚醚丙烯酸酯或 UV 丙烯酸树脂中的一种或两种以上的组合,其含有的 C=C 不饱和双键在光引发剂的作用下产生自由基聚合反应,赋予漆膜高丰满度、高光泽。

[0014] 优选地,所述的活性稀释剂为 1,6-己二醇二丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯或二缩三丙二醇二丙烯酸酯中的一种或两种以上的组合,活性稀释剂可降低清漆粘度、利于施工,同时,其含有的 C=C 不饱和双键在光引发剂的作用下也产生自由基聚合反应。

[0015] 优选地,所述的光引发剂为 1-羟基环己基苯基甲酮或 2,4,6-(三甲基苯甲酰基)二苯基氧化膦中的一种或两种的组合。

[0016] 优选地,所述的抗老化剂为苯并三唑、苯甲酮、受阻胺或受阻胺酯中的一种或两种以上的组合。

[0017] 优选地,所述的流平剂为聚醚改性有机硅或丙烯酸酯类流平剂中的一种或两种以上的组合。

[0018] 优选地,所述的催干剂为二月桂酸二丁基锡、辛酸亚锡、N,N-二甲基乙醇胺中的一种或两种以上的组合。

[0019] 优选地,所述的异氰酸酯树脂中,异氰酸酯的含量为 10%~23%,所含的异氰酸酯基团可与清漆中的羟基基团发生交联固化反应。

[0020] 优选地,所述的溶剂为二甲苯、三甲苯、醋酸丁酯、丙二醇甲醚醋酸酯、甲基异丁基酮或 DBE (高沸点二元酸酯混合溶剂) 中的一种或两种以上的组合。

[0021] 优选地,所述的稀释剂为二甲苯、三甲苯、醋酸丁酯、丙二醇甲醚醋酸酯、甲基异丁基酮、DBE 或甲乙酮中的一种或两种以上的组合。

[0022] 本发明所述的双重固化清漆涂料的制备方法,包括以下步骤:

[0023] 1) 按上述重量百分比称取所述双重固化清漆的各种组分,混合搅拌均匀;

[0024] 2) 按上述重量百分比称取所述固化剂的各种组分,混合搅拌均匀;

[0025] 3) 将双重固化清漆、固化剂以及稀释剂按照质量比 3~6 : 1 : 0.5~1 的比例混合,搅拌均匀,得到所述的双重固化清漆涂料。

[0026] 本发明所述的双重固化清漆涂料应用了自由基聚合-缩聚固化体系,其中,双重固化清漆中的 UV 树脂通过紫外光照射,在光引发剂的作用下形成自由基聚合;而双重固化清漆中的羟基丙烯酸树脂所含的 -OH 基团与固化剂中的异氰酸酯树脂所含的 -NCO 基团,在热能作用下发生加成聚合。两种聚合反应所形成的聚合物成为相互缠绕的内渗透网状构造,从而提高了漆膜的耐化学品性能以及柔韧性。所加入的抗老化剂能改善清漆的保光保色性能,催干剂可调节清漆至合适的交联固化反应速度,而流平剂使漆膜表面具有良好的流平性,改善外观。

[0027] 本发明所述的双重固化清漆涂料具有两种固化方式:(1) 先进行紫外光固化后进行热固化;(2) 先进行热固化后进行紫外光固化。第(1)种固化方式为:第一阶段,湿膜在 90~110℃预热 2~4 分钟,使大部分溶剂挥发掉;第二阶段,以辐照能量为 800~1200mj/cm² 的紫外线照射在涂膜表面 2~5 分钟;第三阶段,涂膜在 120~140℃烘烤 3~6 分钟,使涂料固化成膜。第(1)种固化方式施工固化时间短,生产效率高。第(2)种固化方式为:第一阶段,湿膜在 60~80℃烘烤 20~30 分钟,第二阶段,以辐照能量为 800~1200mj/cm² 的紫外线照射在涂膜表面 2~4 分钟,使涂料固化成膜。第(2)种固化方式适用于某些不能在高于 80℃的温度下烘烤的情况,例如塑料部件的涂装。

[0028] 本发明所述的双重固化清漆涂料能够克服传统 UV 固化型涂料的阴影部位涂膜固化不足、涂膜易黄变以及耐候性差等缺陷。首先,外光照射能量不足的阴影部位,可由涂料

中的热固化组分的交联作用来弥补光固化组分的不足,从而使涂膜的性能达标。此外,由于同时利用了光固化和热固化作用,可减少光固化组分以及光引发剂的添加量,从而抑制了涂料在光固化时的变黄性,同时亦改善了因光引发剂残留所造成的漆膜耐候性不足的问题。再者,同时采用光固化和热固化作用,能够缓和紫外光固化时基团聚合所产生的涂膜中的残留应力,从而减少漆膜开裂的问题。

[0029] 采用本发明所述的双重固化清漆涂料所制备的清漆漆膜,具有硬度高、光泽高、丰满度好、保光保色性能好等特点,而且还具有优异的耐酸碱、耐水以及耐汽油性能,因其具有两种固化方式可选择,能有效节约能源,显著提高生产效率。

具体实施方式

[0030] 下面通过实施例对本发明的技术方案和效果作进一步的说明,但本发明并不限于以下实施例。

[0031] 按照表一所述的配方,配制本发明所述的双重固化清漆涂料。

[0032] 表一

[0033]

原料 (克)		实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6
双重 固化 清漆 组分	羟基丙烯酸树脂(迪 爱生化工 A-859)	25	35	0	0	0	0
	羟基丙烯酸树脂(同 德化工 AC1019B)	0	0	30	40	0	0
	羟基丙烯酸树脂(同 德化工 AC1170)	0	0	0	0	25	30
	UV 树脂(迪爱生化工 ZHU-1006)	25	15	20	10	25	20
	活性稀释剂(1,6-己二 醇二丙烯酸酯)	5	10	15	0	15	0
	活性稀释剂(三羟甲 基丙烷三丙烯酸酯)	10	5	0	15	0	15
	流平剂(BYK 公司 BYK-333)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	催干剂(1%二月桂酸 二有机锡)	1	1	1	1	1	1
	光引发剂(1-羟基环 己基苯基甲酮)	2	2	2	2	2	2
	抗老化剂(苯并三唑)	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	溶剂(二甲苯)	30	30	30	30	30	30
	合计	100	100	100	100	100	100
固 化 剂 组 分	异氰酸酯树脂 (拜尔 N-75)	15	17.5	0	0	15	0
	异氰酸酯树脂 (拜尔 N3390)	0	0	17.5	20	0	17.5
	溶剂(醋酸丁酯)	10	7.5	7.5	5	10	7.5
	合计	25	25	25	25	25	25
稀 释 剂 组 分	二甲苯	2.5	5	0	5	5	0
	醋酸丁酯	2.5	5	5	2.5	0	5
	丙二醇甲醚醋酸酯	2.5	0	2.5	0	5	5
	甲基异丁基酮	2.5	0	5	5	0	0
	DBE	2.5	2.5	0	2.5	2.5	2.5
	合计	12.5	12.5	12.5	12.5	12.5	12.5

[0034] 按照表一所述的配方,分别配制所述的双重固化清漆、固化剂和稀释剂,具体制备工艺如下:首先将双重固化清漆组分混合搅拌均匀,采用 5~10 微米的过滤布过滤;将固

化剂组分混合搅拌均匀,采用 5~10 微米的过滤布过滤;将稀释剂组分混合搅拌均匀,采用 5~10 微米的过滤布过滤。然后,将双重固化清漆、固化剂和稀释剂按照质量比 4:1:0.5 的比例混合搅拌均匀,在施工粘度为 14~25s/20℃、湿度为 40~80% 的条件下,使用空气喷枪或者静电旋杯进行喷涂。湿膜在 90~10℃ 预热 3 分钟,以辐照能量为 800~1200mj/cm² 的紫外线照射在涂膜表面 2 分钟,再在 120~140℃ 烘烤 5 分钟,使涂料固化成膜。所制得的清漆干膜厚度为 40 μm,随后进行性能检测,性能检测结果如表二所示。

[0035] 表二

[0036]

项目	指标	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6
硬度	≥F (划伤)	F	F	F	F	F	F
附着力	≤1 级	0 级	0 级	0 级	0 级	0 级	0 级
重涂附着力	≤1 级	0 级	0 级	0 级	0 级	0 级	0 级
抗冲击性	≥50kg.cm	50	50	50	50	50	50
耐酸性 (0.1N 硫酸)	24h 无变化	合格	合格	合格	合格	合格	合格
耐碱性 (0.1N 氢氧化钠)	24h 无变化	合格	合格	合格	合格	合格	合格
耐水性	240h 无变化	合格	合格	合格	合格	合格	合格
耐汽油	48h 无变化	合格	合格	合格	合格	合格	合格
耐二甲苯擦拭	8 次来回擦拭无变化	合格	合格	合格	合格	合格	合格
耐乙醇汽油	8h 无变化	合格	合格	合格	合格	合格	合格
耐候性 (Q-SUN, 2000h)	失光率≤10%, 变色≤1 级, 无起泡、开裂等不良现象	合格	合格	合格	合格	合格	合格
耐候性 (QUV-B, 2000h)	失光率≤20%, 变色≤1 级, 无起泡、开裂等不良现象	合格	合格	合格	合格	合格	合格
自然曝晒 (3 年)	失光率≤20%, 变色≤1 级, 无起泡、开裂等不良现象	合格	合格	合格	合格	合格	合格
耐湿热	240h 无变化	合格	合格	合格	合格	合格	合格

[0037] 由表二的测试结果可以看出,本发明所述的双重固化清漆涂料具有优异的附着力,无需打磨重涂,柔韧性和耐候性佳,耐乙醇汽油等化学品性能优异,克服了传统紫外光固化清漆的耐候性差等缺点。本发明所述的双重固化清漆涂料能适用于汽车、摩托车等对耐候性、耐化学品性能要求较高的领域。