



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 114736552 B

(45) 授权公告日 2022. 11. 22

(21) 申请号 202210430588.9

CN 109929359 A, 2019.06.25

(22) 申请日 2022.04.22

CN 106715511 A, 2017.05.24

(65) 同一申请的已公布的文献号

JP H01149820 A, 1989.06.12

申请公布号 CN 114736552 A

JP 2005015523 A, 2005.01.20

(43) 申请公布日 2022.07.12

WO 2022054588 A1, 2022.03.17

(73) 专利权人 广东希贵光固化材料有限公司

CN 114773983 A, 2022.07.22

地址 528400 广东省中山市三角镇高平大道西1号之二1幢

US 2013186572 A1, 2013.07.25

WO 2010125190 A1, 2010.11.04

CN 111500235 A, 2020.08.07

(72) 发明人 邓书春 彭健华 吴勇

CN 1935914 A, 2007.03.28

CN 111757910 A, 2020.10.09

(74) 专利代理机构 常州市权航专利代理有限公司 32280

CN 111500235 A, 2020.08.07

专利代理师 张红艳

张丹丹等. UV固化环氧大豆油/纳米SiO₂复合涂层制备及性能研究.《南昌航空大学学报(自然科学版)》. 2015, (第01期),

张勇等. 关于橡胶用硅烷偶联剂.《世界橡胶工业》. 2011, (第02期),

(51) Int. Cl.

C09D 4/06 (2006.01)

C09D 4/02 (2006.01)

C09D 7/65 (2018.01)

审查员 雷冬

(56) 对比文件

CN 104629506 A, 2015.05.20

权利要求书1页 说明书9页

(54) 发明名称

一种UV固化返修水

(57) 摘要

本发明提供一种UV固化返修水,涉及涂料技术领域;所述UV固化返修水按照重量分数计,包括如下组分:丙烯酸树脂50~80份;活性单体5~20份;光引发剂3~5份;含长碳链纳米粒子5~20份;流平剂0.1~0.5份。本发明提供的UV固化返修水,通过引入含长碳链纳米粒子,有助于提高对涂层的铺展润湿性能,从而使得制备的UV固化返修水对含氟硅的面漆具有优异的附着能力,即使对含氟硅量较高的面漆,返工过程中,仅需对基材进行轻微抛光,涂布该UV固化返修水后,再对面漆进行二次涂布,即可通过该UV固化返修水改善层间附着力,得到附着力好的二次涂布面漆。

1. 一种UV固化返修水,其特征在于,按照重量分数计,包括如下组分:

丙烯酸树脂 50~80 份;

活性单体 5~20 份;

光引发剂 3~5 份;

含长碳链纳米粒子 5~20 份;

流平剂 0.1~0.5 份;

所述含长碳链纳米粒子的制备方法如下:

S1:将KH590、乙醇与水混合,并将pH值调节至3-6,在氮气保护下,于60℃搅拌1小时,除去溶剂,干燥,得固体产物A;

S2:将所述固体产物A和甲苯混合,滴加1173,温度升至50℃,在惰性气体保护下,滴加TMTPA,边搅拌边用波长365nm的LED灯照射,通过FTIR测量监测反应,反应物中-HS吸收峰消失,除去溶剂,得到固体产物B;

S3:将所述固体产物B与甲苯混合,滴加1173,温度升至50℃,在惰性气体保护下,滴加全二十二烷基硫醇,边搅拌边用波长365nm的LED灯照射,通过FTIR测量监测反应,反应物中双键吸收峰消失,除去溶剂,得到所述含长碳链纳米粒子;

步骤S1中KH590、乙醇与水的质量比为2:1:5;步骤S2中所述固体产物A和甲苯的质量比为1:4,1173的滴加量为所述固体产物A质量的2%;步骤S3中所述固体产物B与甲苯的质量比为1:6,1173的滴加量为所述固体产物B质量的2%,全二十二烷基硫醇的滴加量为所述固体产物B质量的4%;

所述丙烯酸树脂为含极性基团及脂环片段的丙烯酸树脂;

所述含极性基团及脂环片段的丙烯酸树脂的制备方法如下:

S101:将HEMA、HDCPMA、CTFA、SMA、AIBN和二氧六环混合,得到反应混合液;

S102:对所述反应混合液除氧后,于70℃条件下搅拌反应24h,反应结束后,正己烷洗涤沉淀产物,于45℃条件下真空干燥过夜,得到所述含极性基团及脂环片段的丙烯酸树脂;

步骤S101中HEMA、HDCPMA、CTFA、SMA的摩尔比为3:1:2:1,AIBN的添加量为单体总重量的0.5%,HEMA与二氧六环的质量比为1:9。

2. 如权利要求1所述的UV固化返修水,其特征在于,所述光引发剂为自由基光引发剂。

3. 如权利要求2所述的UV固化返修水,其特征在于,所述自由基光引发剂选自1-羟基环己基苯基甲酮、2,4,6-三甲基苯甲酰二苯氧磷、4-氯二苯甲酮中的至少一种。

4. 如权利要求2所述的UV固化返修水,其特征在于,所述活性单体选自HDDA、PET5E04A、TPGDA中的至少一种。

5. 如权利要求2所述的UV固化返修水,其特征在于,所述流平剂为大分子改性聚合物类流平剂。

一种UV固化返修水

技术领域

[0001] 本发明涉及涂料技术领域,尤其涉及一种UV固化返修水。

背景技术

[0002] 工件做好面漆后,若表面存在瑕疵,需要进行二次涂布;在二次涂布之前,需要在面漆层上涂布一层中间涂层来起连接作用,该中间涂层即为返修水。

[0003] 现有的返修水为大分子类物质,表面有很多极性键,通常利用相似相容原理与被处理物进行物理化学结合。

[0004] 为了追求手感、平整度或者抗污等功能性效果,面漆中通常含有大量的含氟含硅助剂,使得面漆的表面能较低,重涂性能较差,影响工件的返工效果;常规的返工操作是打磨基材,提高表面粗糙度,制造更多的物理结合界面,进而改善层间附着力,提高重涂性能;然而返工过程中,如果打磨过度会损坏工件表面的纹理效果;如果打磨不足,现有的返修水难以起到改善层间附着力的作用,导致二次涂布后的面漆附着力较差。

发明内容

[0005] 本发明要解决的技术问题是:为了解决现有技术中在打磨不足时返修水难以起到改善层间附着力作用的问题,本发明提供一种UV固化返修水,该UV固化返修水通过引入含长碳链纳米粒子来提高对涂层的湿润铺展性能,从而提高层间附着力,解决了现有技术中在打磨不足时返修水难以起到改善层间附着力作用的问题。

[0006] 本发明解决其技术问题所采用的技术方案是:

[0007] 一种UV固化返修水,按照重量分数计,包括如下组分:

丙烯酸树脂 50~80 份;

活性单体 5~20 份;

[0008] 光引发剂 3~5 份;

含长碳链纳米粒子 5~20 份;

流平剂 0.1~0.5 份。

[0009] 可选地,所述含长碳链纳米粒子的制备方法如下:

[0010] S1:将KH590、乙醇与水混合,并将pH值调节至3-6,在氮气保护下,于60℃搅拌1小时,除去溶剂,干燥,得固体产物A;

[0011] S2:将所述固体产物A和甲苯混合,滴加1173,温度升至50℃,在惰性气体保护下,滴加TMTPA,边搅拌边用波长365nm的LED灯照射,通过FTIR测量监测反应,反应物中-HS吸收峰消失,除去溶剂,得到固体产物B;

[0012] S3:将所述固体产物B与甲苯混合,滴加1173,温度升至50℃,在惰性气体保护下,

滴加全二十二烷基硫醇,边搅拌边用波长365nm的LED灯照射,通过FTIR测量监测反应,反应物中双键吸收峰消失,除去溶剂,得到所述含长碳链纳米粒子。

[0013] 可选地,步骤S1中KH590、乙醇与水的质量比为2:1:5;步骤S2中所述固体产物A和甲苯的质量比为1:4,1173的滴加量为所述固体产物A质量的2%;步骤S3中所述固体产物B与甲苯的质量比为1:6,1173的滴加量为所述固体产物B质量的2%,全二十二烷基硫醇的滴加量为所述固体产物B质量的4%。

[0014] 可选地,所述丙烯酸树脂为含极性基团及脂环片段的丙烯酸树脂。

[0015] 可选地,所述含极性基团及脂环片段的丙烯酸树脂的制备方法如下:

[0016] S101:将HEMA、HDCPMA、CTFA、SMA、AIBN和二氧六环混合,得到反应混合液;

[0017] S102:对所述反应混合液除氧后,于70℃条件下搅拌反应24h,反应结束后,正己烷洗涤沉淀产物,于45℃条件下真空干燥过夜,得到所述含极性基团及脂环片段的丙烯酸树脂。

[0018] 可选地,步骤S101中HEMA、HDCPMA、CTFA、SMA的摩尔比为3:1:2:1,AIBN的添加量为单体总重量的0.5%,HEMA与二氧六环的质量比为1:9。

[0019] 可选地,所述光引发剂为自由基光引发剂。

[0020] 可选地,所述自由基光引发剂选自1-羟基环己基苯基甲酮、2,4,6-三甲基苯甲酰二苯氧磷、4-氯二苯甲酮中的至少一种。

[0021] 可选地,所述活性单体选自HDDA、PET5E04A、TPGDA中的至少一种。

[0022] 可选地,所述流平剂为大分子改性聚合物类流平剂。

[0023] 本发明的有益效果是:

[0024] 本发明提供的UV固化返修水,通过引入含长碳链纳米粒子,有助于提高对涂层的铺展润湿性能,从而使得制备的UV固化返修水对含氟硅的面漆具有优异的附着能力,即使对含氟硅量较高的面漆,返工过程中,仅需对基材进行轻微抛光,涂布该UV固化返修水后,再对面漆进行二次涂布,即可通过该UV固化返修水改善层间附着力,得到附着力好的二次涂布面漆。

具体实施方式

[0025] 现在对本发明作进一步详细的说明。下面描述的实施例是示例性的,旨在用于解释本发明,而不能理解为对本发明的限制,基于本发明的实施例,本领域普通技术人员在没有作出创造性劳动的前提下所获得的所有其他实施例,都属于本发明保护的范围。

[0026] 为解决现有技术中在打磨不足时返修水难以起到改善层间附着力作用的问题,本发明提供一种UV固化返修水,按照重量分数计,该UV固化返修水包括如下组分:

丙烯酸树脂	50~80 份;
活性单体	5~20 份;
[0027] 光引发剂	3~5 份;
含长碳链纳米粒子	5~20 份;
流平剂	0.1~0.5 份。

[0028] 其中含长碳链纳米粒子是指,表面含有大量长碳链的纳米粒子;本发明通过引入含长碳链纳米粒子,有助于提高对涂层的铺展润湿性能,从而使得制备的UV固化返修水对含氟硅的面漆具有优异的附着能力,即使对含氟硅量较高的面漆,返工过程中,仅需对基材进行轻微抛光,涂布该UV固化返修水后,再对面漆进行二次涂布,即可通过该UV固化返修水提高流平性能,改善层间附着力,得到附着力好且流平性好的二次涂布面漆,提高返工效果。

[0029] 此外,现有的返修水往往含有溶剂,环保性差,且需要加温烘烤;而本发明提供的UV固化返修水,不含溶剂,环保性好,且通过UV固化,固化过程不需要加温烘烤。

[0030] 本发明中的含长碳链纳米粒子的制备方法如下:

[0031] S1:将KH590、乙醇与水混合,并将pH值调节至3-6,在氮气保护下,于60℃搅拌1小时,除去溶剂,干燥,得固体产物A;

[0032] S2:将固体产物A和甲苯混合,滴加1173,温度升至50℃,在惰性气体保护下,滴加TMTPA,边搅拌边用波长365nm的LED灯照射,通过FTIR测量监测反应,反应物中-HS吸收峰消失,除去溶剂,得到固体产物B;

[0033] S3:将固体产物B与甲苯混合,滴加1173,温度升至50℃,在惰性气体保护下,滴加全二十二烷基硫醇,边搅拌边用波长365nm的LED灯照射,通过FTIR测量监测反应,反应物中双键吸收峰消失,除去溶剂,得到含长碳链纳米粒子。

[0034] 本发明中的含长碳链纳米粒子为通过KH590(γ -巯丙基三甲氧基硅烷)脱水缩聚得到的球形纳米粒子,并在制备过程中通过滴加全二十二烷基硫醇在该球形纳米粒子表面原位引入大量的长碳链,且引入的长碳链通过化学键连接于球形纳米粒子表面,从而通过该球形纳米粒子表面丰富的长碳链来提高对涂层的润湿铺展性能,进而通过含有该含长碳链纳米粒子的UV固化返修水来改善层间附着力。

[0035] 由于该含长碳链纳米粒子经KH590自身脱水缩聚得到,与常规的无机纳米粒子经硅烷偶联剂引入长碳链的纳米粒子相比,结构更加稳定,性能更加均一,从而更有助于提高对涂层的润湿铺展性能。

[0036] 为使得该UV固化返修水能够更好的改善层间附着力,本发明优选上述步骤S1中KH590、乙醇与水的质量比为2:1:5;步骤S2中固体产物A和甲苯的质量比为1:4,光引发剂1173(2-羟基-2-甲基-1-苯基-1-丙酮)的滴加量为固体产物A质量的2%;步骤S3中固体产物B与甲苯的质量比为1:6,1173的滴加量为固体产物B质量的2%,全二十二烷基硫醇的滴加量为固体产物B质量的4%。

[0037] 本发明中的丙烯酸树脂可以为现有的任意适于用于UV固化返修水的丙烯酸树脂;

为提高与待返工工件表面的结合力,本发明优选丙烯酸树脂为含极性基团及脂环片段的丙烯酸树脂,以便于通过极性基团以及脂环片段与经轻微抛光的待返工工件表面紧密结合,进而提高二次涂布的面漆的附着力,提高返工效果。

[0038] 本发明优选含极性基团及脂环片段的该丙烯酸树脂的制备方法如下:

[0039] S101:将甲基丙烯酸羟乙酯(HEMA)、甲基丙烯酸二环戊基酯(HDCPMA)、环三羟甲基丙烷甲缩醛丙烯酸酯(CTFA)、甲基丙烯酸十八酯(SMA)、偶氮二异丁腈(AIBN)和二氧六环混合,得到反应混合液;

[0040] S102:对反应混合液除氧后,于70℃条件下搅拌反应24h,反应结束后,正己烷洗涤沉淀产物,于45℃条件下真空干燥过夜,得到含极性基团及脂环片段的丙烯酸树脂。

[0041] 本发明以HEMA、HDCPMA、CTFA、SMA为单体来合成丙烯酸树脂,在该丙烯酸树脂中引入极性基团与脂环片段,通过引入的极性基团以及脂环片段,能够与轻微抛光的表面紧密结合,从而在降低返工难度的同时,提高附着力,提高返工效果。

[0042] 本发明优选步骤S101中HEMA、HDCPMA、CTFA、SMA的摩尔比为3:1:2:1,AIBN的添加量为单体总重量的0.5%,HEMA与二氧六环的质量比为1:9。

[0043] 进一步的,本发明优选该UV固化返修水中的引发剂为自由基光引发剂,以提高固化速度;本发明优选自由基光引发剂选自1-羟基环己基苯基甲酮、2,4,6-三甲基苯甲酰二苯氧磷、4-氯二苯甲酮中的至少一种。

[0044] 本发明优选活性单体选自1,6-己二醇二丙烯酸酯(HDDA)、PET5E04A、TPGDA中的至少一种;优选流平剂为大分子改性聚合物类流平剂;该大分子改性聚合物类流平剂相较于有机硅类流平剂,具有更好的铺展润湿性能,同时又有助于提高固化后漆膜的表面达英值,提高层间的附着作用;本发明进一步优选该大分子改性聚合物类流平剂为Sago-3640。

[0045] 为使本发明的上述目的、特征和优点能够更为明显易懂,下面对本发明的具体实施例做详细的说明。

[0046] 本发明各实施例中的含长碳链纳米粒子按照如下方法制备:

[0047] S1:将质量比为2:1:5的KH590、乙醇与水混合于三口烧瓶中,用冰醋酸调节pH值在3-6,氮气保护,60℃搅拌1个小时,然后真空旋蒸,干燥得固体产物A;

[0048] S2:将固体产物A和甲苯以质量比为1:4的比例于烧瓶中混合,滴加相对固体产物A质量2%的1173,温度升至50℃,在氮气保护下,将TMTPA滴加到烧瓶中,边搅拌边用波长365nm的LED灯照射,通过FTIR测量监测反应,反应物中-HS吸收峰消失,旋蒸除去溶剂,得到固体产物B;

[0049] S3:将固体产物B和甲苯以质量比为1:6的比例于烧瓶中混合,滴加相对固体产物B质量2%的1173,温度升至50℃,在氮气保护下,将相对于固体产物B质量4%的全二十二烷基硫醇(CAS号:7773-83-3)滴加到烧瓶中,边搅拌边用波长365nm的LED灯照射,通过FTIR测量监测反应,反应物中双键吸收峰消失,旋蒸除去溶剂,得到球形含长碳链纳米粒子(约40nm)。

[0050] 本发明各实施例中含极性基团及脂环片段的丙烯酸树脂,即自制丙烯酸树脂按照如下方法制备:

[0051] S101:称取HEMA、HDCPMA、CTFA、SMA、AIBN和二氧六环于圆底烧瓶中,得到反应混合液;HEMA与HDCPMA、CTFA、SMA的摩尔比为3:1:2:1,AIBN的添加量为单体总重量的0.5%,

HEMA在二氧六环中的质量百分含量为10%；

[0052] S102:对反应混合液通45min氮气除氧,将烧瓶置于70℃油浴锅下搅拌反应24h,反应结束后,正己烷洗涤沉淀产物,45℃下真空干燥过夜,得到含极性基团及脂环片段的丙烯酸树脂。

[0053] 实施例1

[0054] 本实施例提供一种UV固化返修水,按照重量份数计,该UV固化返修水包括如下组分:

自制丙烯酸树脂 50

HDDA 20

[0055] 1-羟基环己基苯基甲酮 3

含长碳链纳米粒子 10

Sago-3640 0.4。

[0056] 实施例2

[0057] 本实施例提供一种UV固化返修水,按照重量份数计,该UV固化返修水包括如下组分:

自制丙烯酸树脂 60

PET5EO4A 20

[0058] 2,4,6-三甲基苯甲酰二苯氧磷 3

含长碳链纳米粒子 10

Sago-3640 0.4。

[0059] 实施例3

[0060] 本实施例提供一种UV固化返修水,按照重量份数计,该UV固化返修水包括如下组分:

自制丙烯酸树脂 60

TPGDA 5

[0061] 4-氯二苯甲酮 3

含长碳链纳米粒子 15

Sago-3640 0.4。

[0062] 实施例4

[0063] 本实施例提供一种UV固化返修水,按照重量份数计,该UV固化返修水包括如下组分:

自制丙烯酸树脂 55

TPGDA 10

[0064] 4-氯二苯甲酮 3

含长碳链纳米粒子 20

Sago-3640 0.4。

[0065] 实施例5

[0066] 本实施例提供一种UV固化返修水,按照重量份数计,该UV固化返修水包括如下组分:

自制丙烯酸树脂 80

TPGDA 10

[0067] 4-氯二苯甲酮 5

含长碳链纳米粒子 5

Sago-3640 0.4。

[0068] 实施例6

[0069] 本实施例提供一种UV固化返修水,按照重量份数计,该UV固化返修水包括如下组分:

自制丙烯酸树脂 75

TPGDA 5

[0070] 4-氯二苯甲酮 3

含长碳链纳米粒子 5

[0071] Sago-3640 0.4。

[0072] 对比例1

[0073] 本对比例提供一种UV固化返修水,按照重量份数计,该UV固化返修水包括如下组分:

	自制丙烯酸树脂	75
	TPGDA	5
[0074]	4-氯二苯甲酮	3
	Sago-3640	0.4。
[0075]	对比例2	
[0076]	本对比例提供一种UV固化返修水,按照重量份数计,该UV固化返修水包括如下组分:	
	市售丙烯酸树脂	75
	TPGDA	5
[0077]	4-氯二苯甲酮	3
	Sago-3640	0.4。
[0078]	对比例3	
[0079]	本对比例提供一种UV固化返修水,按照重量份数计,该UV固化返修水包括如下组分:	
	市售丙烯酸树脂	50
	HDDA	20
[0080]	1-羟基环己基苯基甲酮	3
	含长碳链纳米粒子	10
	Sago-3640	0.4。
[0081]	对比例2以及对比例3中的市售丙烯酸树脂均为长兴6127、6153-3。	
[0082]	上述各实施例以及对比例中各组分参见下表1所示。	
[0083]	表1	

[0084]

	实施 例 1	实施 例 2	实施 例 3	实施 例 4	实施 例 5	实施 例 6	对比 例 1	对比 例 2	对比 例 3
自制丙烯酸树脂	50	60	60	55	80	75	75		
市售丙烯酸树脂								75	50
HDDA	20								20
PET5E04A		20							
TPGDA			5	10	10	5	5	5	
1-羟基环己基苯基甲酮	3								3
2,4,6-三甲基苯甲酰二苯氧磷		3							
4-氯二苯甲酮			3	3	5	3	3	3	
含长碳链纳米粒子	10	10	15	20	5	5			10
大分子改性聚合物类流平剂	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4

[0085] 对上述各实施例以及对比例提供的UV固化返修水按照如下方法进行制版:将需返工的板材用1000目砂纸轻微抛光,然后辊涂返修水,涂布厚度约15-20 μm ,固化能量约300mj/cm²;最后再辊涂面漆(广东希贵光固化材料有限公司M-2A001-JW(C)),得到返工件。

[0086] 对制备的返工件按照如下方法进行性能测试:

[0087] (1) 性能1:按照GB/T9286-1998进行百格附着力测试;

[0088] (2) 性能2:表面流平性,目测;

[0089] (3) 性能3:水煮性能,100 $^{\circ}\text{C}$ 水煮1小时不鼓泡脱层;

[0090] (4) 性能4:耐黄性,将涂层通过UV固化机10次,固化能量300mj/cm²,观察漆膜黄变情况。

[0091] 性能测试结果详见表2所示。

[0092] 表2

[0093]

	性能1	性能2	性能3	性能4
实施例1	0级	流平好,无针孔油窝	通过	不黄变
实施例2	0级	流平好,无针孔油窝	通过	不黄变
实施例3	0级	流平好,无针孔油窝	通过	不黄变
实施例4	0级	流平好,无针孔油窝	通过	不黄变
实施例5	0级	流平好,无针孔油窝	通过	不黄变
实施例6	0级	流平好,无针孔油窝	通过	不黄变
对比例1	2级	轻微针孔	不通过	不黄变

对比例2	5级	针孔油窝	不通过	黄变
对比例3	3级	流平好,无针孔油窝	不通过	不黄变

[0094] 从上述表格中数据看出,使用本发明提供的UV固化返修水,返工过程中仅需对基材表面进行轻微抛光,即可使得二次涂布的面漆具有较好的附着力,并且具有较好的平整度,重涂性能优异;具体的,对比例3提供的UV固化返修水,采用市售普通丙烯酸树脂,通过加入含长碳链纳米粒子,使得返工后的涂层具有较好的流平性,有助于提高返工效果,但是二次涂布面漆后涂层的附着力较差,不能满足一般涂层对附着力的需求;将实施例1与对比例3的性能测试数据进行比对,将市售丙烯酸树脂更换为本发明提供的含极性基团及脂环片段的丙烯酸树脂后,二次涂布面漆后涂层的附着力可达0级,附着能力进一步提高,从而有助于进一步提高返工效果;将对比例1与实施例6性能测试的数据进行比对可以看出,对比例1未加入本发明提供的含长碳链纳米粒子时,二次涂布后不仅流平性明显变差,出现轻微针孔,且耐蒸煮性能降低,不能通过性能测试,同时涂层的附着力也下降,从而证明本发明提供的UV固化返修水是通过自制丙烯酸树脂与含长碳链纳米粒子协同作用来同时提高二次涂布后面漆的流平性能以及附着力;对比例2在对比例1的基础上,用市售丙烯酸树脂替换本发明提供的含极性基团及脂环片段的丙烯酸树脂,二次涂布后涂层的附着力以及流平性能均明显降低,难以通过测试。

[0095] 以上述依据本发明的理想实施例为启示,通过上述的说明内容,相关工作人员完全可以在不偏离本项发明技术思想的范围内,进行多样的变更以及修改。本项发明的技术性范围并不局限于说明书上的内容,必须要根据权利要求范围来确定其技术性范围。