



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 105820657 A

(43)申请公布日 2016.08.03

(21)申请号 201610369871.X

(22)申请日 2016.05.27

(71)申请人 广州亦盛环保科技有限公司

地址 510633 广东省广州市经济技术开发区
科学城彩频路11号F栋

(72)发明人 敖玉银 包亚群 吴江洪

(74)专利代理机构 北京品源专利代理有限公司
11332

代理人 巩克栋 侯潇潇

(51) Int. Cl.

C09D 11/107(2014.01)

C09D 11/033(2014.01)

C09D 11/03(2014.01)

权利要求书2页 说明书8页

(54)发明名称

一种热塑型无色透明玻璃保护油墨及其制备方法

(57)摘要

一种热塑型无色透明玻璃保护油墨,按重量份包含以下组分:热塑型丙烯酸树脂30~60份,高沸点溶剂30~65份,消泡剂0.5~3份,流平剂0.2~1.5份,偶联剂0.2~1.5份,由热塑性丙烯酸树脂,高沸点环保溶剂,消泡剂,流平剂,偶联剂经过混合搅拌而制成。本发明的油墨是一种完全无色透明、可快速干燥、硬度高、耐CNC工艺好的油墨,适应于200~350网目的丝网印刷,主要应用于需透光率高的玻璃保护等领域。

1. 一种热塑型无色透明玻璃保护油墨,按重量份包含以下组分:热塑型丙烯酸树脂30~60份,高沸点溶剂30~65份,消泡剂0.5~3份,流平剂0.2~1.5份,偶联剂0.2~1.5份。

2. 根据权利要求1所述的玻璃保护油墨,其特征在于,按重量份包含以下组分:热塑型丙烯酸树脂40~55份,高沸点溶剂40~60份,消泡剂1~2份,流平剂0.3~1份,偶联剂0.3~1份。

3. 根据权利要求2所述的玻璃保护油墨,其特征在于,按重量份包含以下组分:热塑型丙烯酸树脂45~50份,高沸点溶剂45~55份,消泡剂1~1.5份,流平剂0.5份,偶联剂0.5份。

4. 根据权利要求1-3任一项所述的玻璃保护油墨,其特征在于,所述热塑型丙烯酸树脂为碱溶性苯乙烯-丙烯酸共聚物;

优选地,所述热塑型丙烯酸树脂的重均分子量为10000~30000,优选为15000~20000;

优选地,所述热塑型丙烯酸树脂的酸值为100~250mg·KOH/g,优选为150~210mg·KOH/g;

优选地,所述热塑型丙烯酸树脂的 t_g 点 $>50^{\circ}\text{C}$ 。

5. 根据权利要求1-4任一项所述的玻璃保护油墨,其特征在于,所述高沸点溶剂的沸点为170~300 $^{\circ}\text{C}$,优选为205~250 $^{\circ}\text{C}$;

优选地,所述高沸点溶剂为酯类高沸点溶剂,优选为酯类环保高沸点溶剂,进一步优选为丁基溶纤剂乙酸酯、二乙二醇单乙醚醋酸酯、二乙二醇单丁醚醋酸酯、丙二醇单甲醚乙酸酯、2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇单异丁酸酯、尼龙酸甲酯中的一种或者两种以上的组合。

6. 根据权利要求1-5任一项所述的玻璃保护油墨,其特征在于,所述消泡剂为无色透明非有机硅类消泡剂,优选为BYK-053或/和BYK-057。

7. 根据权利要求1-6任一项所述的玻璃保护油墨,其特征在于,所述流平剂为无色透明丙烯酸酯类流平剂,优选为BYK-354或/和BYK-355。

8. 根据权利要求1-7任一项所述的玻璃保护油墨,其特征在于,所述偶联剂为 γ -缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷、甲基三甲氧基硅烷、二甲基二乙氧基硅烷、苯基三乙氧基硅烷、六甲基二硅氮烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷中的一种或两种以上的组合。

9. 权利要求1-8任一项所述的玻璃保护油墨的制备方法,包括如下步骤:

(1)称取热塑型丙烯酸树脂以及高沸点溶剂,制成树脂半成品;

(2)称取树脂半成品后加入高沸点溶剂和消泡剂,流平剂,偶联剂后分散制得。

10. 根据权利要求9所述的制备方法,其特征在于,步骤(1)中所述树脂半成品通过分散制成,优选通过分散机分散;

优选地,当热塑型丙烯酸树脂的重均分子量 <15000 时,热塑型丙烯酸树脂与高沸点溶剂的质量比为1.5~3:1,优选为1.7~2:1;当热塑型丙烯酸树脂的重均分子量为15000~35000时,热塑型丙烯酸树脂与高沸点溶剂的质量比为0.7~1.5:1,优选为1:1;当热塑型丙烯酸树脂的重均分子量 >35000 时,热塑型丙烯酸树脂与高沸点溶剂的质量比为0.3~0.7:1,优选为0.45~0.68:1;

优选地,分散至热塑性丙烯酸树脂完全溶解;

优选地,分散后再使用树脂过滤器过滤得到树脂半成品;

优选地,步骤(2)中所述分散通过分散机进行;

优选地,所述分散的时间为10min以上,优选为15-30min。

一种热塑型无色透明玻璃保护油墨及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于玻璃保护油墨领域,尤其涉及一种热塑型无色透明玻璃保护油墨及其制备方法。

背景技术

[0002] 玻璃作为一种高强度、耐划伤玻璃,被广泛应用于高端智能手机、平板电脑、平板电视和工业商业触摸屏等领域。玻璃加工领域中进行开片、磨边、抛光等特殊加工工艺过程中,玻璃表面会被划伤,导致良品率甚至可高达99%。同时受损的玻璃还会增加后续抛光平磨工序,进而增加了生产成本。

[0003] 为解决上述技术难题,市场上研发出多种保护油墨,这些保护油墨主要通过丝印印刷在玻璃表面,形成一层保护膜,玻璃加工完毕后再脱去,从而保护玻璃在加工过程中不受损伤。

[0004] 如CN 103160169A公开了一种UV玻璃保护油墨及其制备方法,该油墨包括如下重量组分:聚氨酯丙烯酸树脂25-50,丙烯酸化丙烯酸树脂20-45,甲基丙烯酸羟乙酯1-10,1,6-乙二醇二丙烯酸酯1-10,二季戊四醇六丙烯酸酯1-8,光引发剂6-12,色粉3-8,气象二氧化硅1-4,消泡剂2-5,分散剂2-5,硅烷类附着促进剂1-3。通过将上述成分依次按份数加入,并足时定速搅拌,然后使用三辊机研磨,最后过滤溶液后即可得。

[0005] CN 102786839A公开了一种玻璃保护油墨及其制备方法,其按重量百分比包括以下组分:聚氨酯丙烯酸树脂10%~30%;环氧丙烯酸树脂5%~30%;酚醛树脂5%~40%;丙烯酸单体20%~50%;引发剂2%~10%;附着力促进剂1%~5%;触变剂1%~5%;分散剂0.5%~2%;表面活性剂0.2%~4%;颜料1%~5%以及填料10%~30%。本发明所公开的玻璃保护油墨对玻璃保护性能良好、脱膜容易而且操作方便。

[0006] 然而,随着客户工艺的不断改进,在保护油墨的另一面有时会有通过支架固定的UV胶。然而,在UV玻璃保护油墨中,因为光引发剂之类的在固化过程中易发生黄变等导致紫外线透光率降低。为了不影响UV胶的紫外光能透过保护油墨后引发UV胶固化,需要开发一款无色透明的保护油墨。

[0007] 以上两个发明不能制成无色透明油墨以及固化后容易产生黄变,影响透光率以及可能因为生产过程中UV机能量不足导致的硬度太低产生容易划伤和耐CNC工艺、耐水性降低使得保护性失效等情况的发生。

发明内容

[0008] 为解决上述问题,本发明的目的是提供一种热塑型无色透明玻璃保护油墨。本发明提供的油墨由热塑性丙烯酸树脂,高沸点环保溶剂,消泡剂,流平剂,偶联剂经过混合搅拌而制成。本发明制得的油墨是一种完全无色透明、可快速干燥、硬度高、耐CNC工艺好的油墨,可适应于200~350网目的丝网印刷,主要应用于需透光率高的玻璃保护等领域。

[0009] 为达上述目的,本发明采用如下技术方案:

[0010] 一种热塑型无色透明玻璃保护油墨,按重量份包含以下组分:热塑型丙烯酸树脂30~60份,例如为32份、36份、38份、41份、44份、48份、52份、56份、59份等,高沸点溶剂30~65份,例如为32份、36份、38份、41份、44份、48份、52份、56份、59份、63份等,消泡剂0.5~3份,例如为0.7份、0.9份、1.2份、1.6份、2.2份、2.5份、2.8份等,流平剂0.2~1.5份,例如为0.4份、0.7份、0.9份、1.2份、1.4份等,偶联剂0.2~1.5份,例如为0.4份、0.7份、0.9份、1.2份、1.4份等。

[0011] 因使用的树脂是热塑型的丙烯酸树脂,可防止黄变的发生而不影响透光率;选用高沸点环保酯类溶剂,则可以不因溶剂挥发而影响施工性,可在150°C×10min内快速干燥,且清洗不残留。

[0012] 作为优选,本发明的玻璃保护油墨按重量份包含以下组分:热塑型丙烯酸树脂40~55份,高沸点溶剂40~60份,消泡剂1~2份,流平剂0.3~1份,偶联剂0.3~1份。

[0013] 作为优选,本发明的玻璃保护油墨按重量份包含以下组分:热塑型丙烯酸树脂45~50份,高沸点溶剂45~55份,消泡剂1~1.5份,流平剂0.5份,偶联剂0.5份。

[0014] 作为优选,本发明的热塑型丙烯酸树脂为碱溶性苯乙烯-丙烯酸共聚物。

[0015] 优选地,所述热塑型丙烯酸树脂的重均分子量为10000~30000,例如为13000、16000、18500、22000、26000、29000等。分子量太低柔韧性太差,分子量太高,溶解粘度太高,不易施工,优选为15000~20000。

[0016] 优选地,所述热塑型丙烯酸树脂的酸值为100~250mg·KOH/g,例如为110mg·KOH/g、125mg·KOH/g、160mg·KOH/g、180mg·KOH/g、205mg·KOH/g、230mg·KOH/g等。酸值小于100mg·KOH/g碱溶性不好,大于250mg·KOH/g不耐CNC工艺,优选为150~210mg·KOH/g。

[0017] 优选地,所述热塑型丙烯酸树脂的 t_g 点 $>50^\circ\text{C}$,低于 50°C ,则容易发成膜后发粘或者硬度偏低的情况。

[0018] 作为优选,所述高沸点溶剂的沸点为170~300°C,例如为170°C、195°C、217°C、246°C、260°C、290°C等。沸点超过300°C对烘烤干燥性可能会有影响,低于170°C印刷过程中挥发性太快导致施工受阻,优选为205~250°C。

[0019] 优选地,所述高沸点溶剂为酯类高沸点溶剂,优选为酯类环保高沸点溶剂,进一步优选为丁基溶纤剂乙酸酯、二乙二醇单乙醚醋酸酯、二乙二醇单丁醚醋酸酯、丙二醇单甲醚乙酸酯、2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇单异丁酸酯、尼龙酸甲酯中的一种或者两种以上的组合。

[0020] 优选地,所述消泡剂为无色透明非有机硅类消泡剂,以在碱性条件下可随树脂一起褪去,具体可以为BYK-053或者BYK-057等之类中的一种或两种以上的组合。

[0021] 优选地,所述流平剂为无色透明丙烯酸酯类流平剂,以在碱性条件下可随树脂一起褪去,具体可以为BYK-354或者BYK-355等之类中的一种或两种以上的组合。

[0022] 优选地,所述偶联剂为 γ -缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷、甲基三甲氧基硅烷、二甲基二乙氧基硅烷、苯基三乙氧基硅烷、六甲基二硅氮烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷等中的一种或两种以上的组合。

[0023] 本发明的目的之一还在于提供本发明所述的热塑型无色透明玻璃保护油墨的制

备方法,包括如下步骤:

[0024] (1)称取热塑型丙烯酸树脂以及高沸点溶剂,制成树脂半成品;

[0025] (2)称取树脂半成品后加入高沸点溶剂和消泡剂,流平剂,偶联剂后分散制得。此步骤中加入高沸点溶剂是调节粘度使用,可根据实际情况调节时候加入,如果粘度合适则也可以不加入。

[0026] 作为优选,本发明的制备方法中,步骤(1)中所述树脂半成品通过分散制成,优选通过分散机分散。

[0027] 优选地,当热塑型丙烯酸树脂的重均分子量 <15000 时,热塑型丙烯酸树脂与高沸点溶剂的质量比为 $1.5\sim 3:1$,例如为 $1.7:1$ 、 $1.9:1$ 、 $2.1:1$ 、 $2.4:1$ 、 $2.6:1$ 、 $2.9:1$ 等,优选为 $1.7\sim 2:1$;当热塑型丙烯酸树脂的重均分子量为 $15000\sim 35000$ 时,热塑型丙烯酸树脂与高沸点溶剂的质量比为 $0.7\sim 1.5:1$,例如为 $0.8:1$ 、 $0.95:1$ 、 $1.1:1$ 、 $1.3:1$ 、 $1.45:1$ 等,优选为 $1:1$;当热塑型丙烯酸树脂的重均分子量 >35000 时,热塑型丙烯酸树脂与高沸点溶剂的质量比为 $0.3\sim 0.7:1$,例如为 $0.4:1$ 、 $0.5:1$ 、 $0.65:1$ 等,优选 $0.45\sim 0.68:1$ 。

[0028] 优选地,分散至热塑性丙烯酸树脂完全溶解为止。

[0029] 优选地,分散后使用树脂过滤器过滤得到树脂半成品。

[0030] 作为优选,本发明的制备方法中,步骤(2)中所述分散通过分散机进行。

[0031] 优选地,所述分散的时间为 10min 以上,例如为 12min 、 16min 、 20min 、 25min 、 35min 、 50min 等,优选为 $15\sim 30\text{min}$,待保护油墨分散均匀即可。

[0032] 本发明的油墨具有如下优点:

[0033] (1)完全无色透明,干燥后不发生黄变,不影响透光率;

[0034] (2)干燥速度快,干燥后硬度高,为 $4\text{H}\sim 7\text{H}$,耐划伤,保护好;

[0035] (3)耐切削液、抛光液好,耐水性好,长达 2h 以上,附着力、硬度等性能均不发生变化,以保护在加工过程中不受损伤;

[0036] (4)碱褪时间短,使用 $3\sim 5\%$ 氢氧化钠溶液浸淋或喷淋,可在 $25\sim 40^\circ\text{C}$ 下最快达到 30s 内完全碱褪,清洗后不残留。

具体实施方式

[0037] 为更好地说明本发明,便于理解本发明的技术方案,本发明的典型但非限制性的实施例如下:

[0038] 以下实施例中的份数均为重量份数。

[0039] 实施例1

[0040] (1)树脂半成品制备

[0041] 热塑性丙烯酸树脂 50份

[0042] 乙二醇单乙醚醋酸酯(沸点 217°C) 20份

[0043] 乙二醇单丁醚醋酸酯(沸点 246°C) 30份

[0044] 其中热塑性丙烯酸树脂为无色透明颗粒,重均分子量为 18500 ,酸值为 $205\text{mg}\cdot\text{KOH/g}$,固含 $>99.8\%$, tg 点 128°C ,软化点 172°C ;

[0045] 通过搅拌分散机分散溶解即可;

[0046] (2)保护油墨的制备

- | | | |
|--------|--|--------|
| | 树脂半成品 | 93 份 |
| | 二乙二醇单乙醚醋酸酯 | 2.5 份 |
| | 二乙二醇单丁醚醋酸酯 | 2 份 |
| [0047] | 偶联剂(γ -缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷) | 0.5 份 |
| | 消泡剂 (BYK-053) | 1.5 份 |
| | 流平剂 (BYK-354) | 0.5 份 |
| [0048] | 通过搅拌分散机搅拌分散20min左右,待油墨分散均匀即可; | |
| [0049] | 本实施例制得油墨的性能测试结果如下: | |
| [0050] | 粘度:200~250dpa · s 25°C | |
| [0051] | 附着力 5B | |
| [0052] | 硬度 4H~7H | |
| [0053] | 耐切削液抛光液>2h | |
| [0054] | 耐水性>2h | |
| [0055] | 碱褪时间<30s 40°C。 | |
| [0056] | 实施例2 | |
| [0057] | (1)树脂半成品制备 | |
| [0058] | 热塑性丙烯酸树脂 | 70份 |
| [0059] | 尼龙酸甲酯(沸点195°C) | 30份 |
| [0060] | 其中热塑性丙烯酸树脂为无色透明颗粒,重均分子量为10500,酸值为100mg · KOH/g,固含>99.8%,tg点117°C,软化点160°C; | |
| [0061] | 通过搅拌分散机分散溶解即可; | |
| [0062] | (2)保护油墨的制备 | |
| | 树脂半成品 | 85 份 |
| | 尼龙酸甲酯 | 11.6 份 |
| [0063] | γ -缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷 | 1.2 份 |
| | BYK-053 | 2 份 |
| | BYK-355 | 0.2 份 |
| [0064] | 通过搅拌分散机搅拌分散20min左右,待油墨分散均匀即可; | |
| [0065] | 本实施例制得油墨的性能测试结果如下: | |
| [0066] | 粘度:200~250dpa · s 25°C | |
| [0067] | 附着力 5B | |
| [0068] | 硬度 4H~7H | |

- [0069] 耐切削液抛光液 > 2h
- [0070] 耐水性 > 2h
- [0071] 碱褪时间 < 60s 40°C。
- [0072] 实施例3
- [0073] (1)树脂半成品制备
- [0074] 热塑性丙烯酸树脂 50份
- [0075] 二乙二醇单乙醚醋酸酯 20份
- [0076] 二乙二醇单丁醚醋酸酯 30份
- [0077] 其中,热塑性丙烯酸树脂为无色透明颗粒,重均分子量为30000,酸值为185mg • KOH/g,固含 > 99.8%,tg点78°C,软化点140°C;
- [0078] 通过搅拌分散机分散溶解即可;
- [0079] (2)保护油墨的制备
- | | |
|------------|--------|
| 树脂半成品 | 70 |
| 二乙二醇单乙醚醋酸酯 | 10 份 |
| 二乙二醇单丁醚醋酸酯 | 17.8 份 |
- [0080] 3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷 0.2 份
- | | |
|---------|-------|
| BYK-057 | 0.5 份 |
| BYK-354 | 1.5 份 |
- [0081] 通过搅拌分散机搅拌分散30min左右,待油墨分散均匀即可;
- [0082] 本实施例制得油墨的性能测试结果如下:
- [0083] 粘度:200~250dpa • s 25°C
- [0084] 附着力 5B
- [0085] 硬度 4H~7H
- [0086] 耐切削液抛光液 > 2h
- [0087] 耐水性 > 2h
- [0088] 碱褪时间 < 30s 40°C。
- [0089] 实施例4
- [0090] (1)树脂半成品制备
- [0091] 热塑性丙烯酸树脂 50份
- [0092] 2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇单异丁酸酯(沸点244°C) 20份
- [0093] 二乙二醇单丁醚醋酸酯 30份
- [0094] 其中,热塑性丙烯酸树脂为无色透明颗粒,重均分子量为20000,酸值为210mg • KOH/g,固含 > 99.8%,tg点105°C,软化点155°C;
- [0095] 通过搅拌分散机分散溶解即可;
- [0096] (2)保护油墨的制备

- 树脂半成品 90 份
- 2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇单异丁酸酯 3.5 份
- 二乙二醇单丁醚醋酸酯 2.5 份
- [0097] 六甲基二硅氮烷 1 份
- BYK-053 2 份
- BYK-354 1 份
- [0098] 通过搅拌分散机搅拌分散15min左右,待油墨分散均匀即可;
- [0099] 本实施例制得油墨的性能测试结果如下:
- [0100] 粘度:200~250dpa · s 25℃
- [0101] 附着力 5B
- [0102] 硬度 4H~7H
- [0103] 耐切削液抛光液 > 2h
- [0104] 耐水性 > 2h
- [0105] 碱褪时间 < 30s 40℃。
- [0106] 对比例1
- [0107] (1)树脂半成品制备
- [0108] 热塑性丙烯酸树脂 70份
- [0109] 二乙二醇单乙醚醋酸酯 10份
- [0110] 二乙二醇单丁醚醋酸酯 20份
- [0111] 其中,热塑性丙烯酸树脂为无色透明颗粒,重均分子量为5000,酸值为320mg · KOH/g,固含>99.8%,tg点98℃,软化点154℃;
- [0112] 通过搅拌分散机分散溶解即可;
- [0113] (2)保护油墨的制备
- 树脂半成品 85 份
- 二乙二醇单乙醚醋酸酯 3.6 份
- 二乙二醇单丁醚醋酸酯 8 份
- [0114] 二甲基二乙氧基硅烷 1.2 份
- BYK-057 1.5 份
- BYK-354 0.7 份
- [0115] 通过搅拌分散机搅拌分散20min左右,待油墨分散均匀即可;
- [0116] 本对比例制得油墨的性能测试结果如下:

[0117] 粘度:130~150dpa·s 25°C

[0118] 附着力 5B

[0119] 硬度 4~7H

[0120] 耐切削液抛光液<20min

[0121] 耐水性>2h

[0122] 碱褪时间<30s 40°C。

[0123] 此对比例中,由于使用的热塑性丙烯酸树脂酸值过高,耐弱碱性的切削液时间过短,在CNC加工过程中易导致保护性失效;同时由于树脂分子量偏低,使得制得油墨的柔韧性差,粘度低。

[0124] 对比例2

[0125] (1)树脂半成品制备

[0126] 热塑性丙烯酸树脂 40份

[0127] 乙二醇乙醚醋酸酯(沸点156°C) 60份

[0128] 其中,热塑性丙烯酸树脂为无色透明颗粒,重均分子量为50000,酸值为45,固含>99.8%,tg点79°C,软化点145°C;

[0129] 通过搅拌分散机分散溶解即可;

[0130] (2)保护油墨的制备

树脂半成品 93 份

乙二醇乙醚醋酸酯 (沸点 156°C) 5 份

[0131] γ -缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷 0.5 份

BYK-053 1 份

BYK-354 0.5 份

[0132] 通过搅拌分散机搅拌分散20min左右,待油墨分散均匀即可。

[0133] 本对比例制得油墨的性能测试结果如下:

[0134] 粘度:500~550dpa·s 25°C

[0135] 附着力 5B

[0136] 硬度 4~7H

[0137] 耐切削液抛光液>2h

[0138] 耐水性>2h

[0139] 碱褪时间为>20min

[0140] 此对比例中,由于使用的热塑性丙烯酸树脂分子量高,使溶解的树脂内分子链缠绕,导致粘度偏高,且易造成长时间放置后分子链严重缠绕,粘度过高,不易于施工;同时由于酸值低,不利于褪膜,从而不利于生产操作,效率低;此外,由于溶剂沸点低,使得丝印过程中粘度上升过快。

[0141] 申请人声明,本发明通过上述实施例来说明本发明的详细方法,但本发明并不局限于上述详细方法,即不意味着本发明必须依赖上述详细方法才能实施。所属技术领域的

技术人员应该明了,对本发明的任何改进,对本发明产品各原料的等效替换及辅助成分的添加、具体方式的选择等,均落在本发明的保护范围和公开范围之内。