



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 115304995 A

(43) 申请公布日 2022. 11. 08

---

(21) 申请号 202111527907.X *C09D 5/22* (2006.01)  
(22) 申请日 2021.12.14 *C08G 18/66* (2006.01)  
(71) 申请人 中国电力科学研究院有限公司 *C08G 18/48* (2006.01)  
地址 100192 北京市海淀区清河小营东路 *C08G 18/67* (2006.01)  
15号 *C08G 18/32* (2006.01)  
(72) 发明人 王昱力 欧阳本红 夏荣 邓显波  
李文杰 王格 刘松华 赵鹏  
刘宗喜 黄凯文  
(74) 专利代理机构 北京工信联合知识产权代理  
有限公司 11266  
专利代理师 贾银秋  
(51) Int. Cl.  
*C09D 175/16* (2006.01)  
*C09D 7/63* (2018.01)  
*C09D 5/18* (2006.01)

权利要求书2页 说明书9页

---

(54) 发明名称

一种电缆用紫外光固化阻燃防水涂料及其制备方法

(57) 摘要

本申请公开了一种电缆用紫外光固化阻燃防水涂料及其制备方法,电缆用紫外光固化阻燃防水涂料包括以下质量份的原料:40-60份聚氨酯丙烯酸酯光敏树脂,0.1-0.5份荧光功能单体,30-50份活性稀释剂,1-3份光引发剂,4-8份含氮交联剂。本申请提供的电缆用紫外光固化阻燃防水涂料,在紫外灯下快速固化,固化后强度高,耐候性好,经过酸碱浸泡和高低温交变试验,涂层外观基本没有变化,没有脱落,起泡,开裂等现象,经过双85的老化试验后附着力基本没有下降。

1. 一种电缆用紫外光固化阻燃防水涂料,其特征在于,包括以下质量份的原料:40-60份聚氨酯丙烯酸酯光敏树脂,0.1-0.5份荧光功能单体,30-50份活性稀释剂,1-3份光引发剂,4-8份含氮交联剂。

2. 如权利要求1所述的电缆用紫外光固化阻燃防水涂料,其特征在于,

所述聚氨酯丙烯酸酯光敏树脂的制备原料包括多异氰酸酯、二元醇混合物和含羟基丙烯酸酯,其中,所述多异氰酸酯、所述二元醇混合物和所述含羟基丙烯酸酯的质量比为100:60-80:15-24。

3. 如权利要求2所述的电缆用紫外光固化阻燃防水涂料,其特征在于,

所述多异氰酸酯包括异佛尔酮二异氰酸酯、甲苯-2,4-二异氰酸酯、二苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯、二环己基甲烷二异氰酸酯中的至少一种。

4. 如权利要求2所述的电缆用紫外光固化阻燃防水涂料,其特征在于,

所述二元醇混合物包括大分子二元醇、含氟二元醇和DOPO改性二元醇;

所述大分子二元醇包括聚酯二元醇,聚醚二元醇中的至少一种;所述聚酯二元醇包括聚己二酸酯系二元醇、聚己内酰胺二元醇、聚氧化乙烯二元醇、聚氧化丙烯二元醇中的至少一种;所述聚醚二元醇包括聚四氢呋喃二元醇、聚乙二醇、聚丙二醇中的至少一种;

所述含氟二元醇包括碳原子数为5-10的氟取代的烷基二元醇;所述碳原子数为5-10的氟取代的烷基二元醇包括2,2,3,3,4,4-六氟-1,5-戊二醇、八氟-1,6-己二醇、1H,1H,8H,8H-十二氟-1,8-辛二醇中的至少一种;

所述DOPO改性二元醇包括10-(2,5-二羟基苯基)-10-氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物;

其中,所述大分子二元醇、所述含氟二元醇和所述DOPO改性二元醇的摩尔比为10-15:3-5:1-2。

5. 如权利要求2所述的电缆用紫外光固化阻燃防水涂料,其特征在于,

所述含羟基丙烯酸酯包括单羟基丙烯酸酯和/或双羟基丙烯酸酯;

所述单羟基丙烯酸酯包括(甲基)丙烯酸羟乙酯和/或(甲基)丙烯酸羟丙酯;

所述双羟基丙烯酸酯包括2-甲基-2-丙烯酸-2,3-二羟基丙酯。

6. 如权利要求5所述的电缆用紫外光固化阻燃防水涂料,其特征在于,

所述含羟基丙烯酸酯包括单羟基丙烯酸酯和双羟基丙烯酸酯的混合物,其中,所述单羟基丙烯酸酯和双羟基丙烯酸酯的质量比为5-10:1。

7. 如权利要求1所述的电缆用紫外光固化阻燃防水涂料,其特征在于,

所述荧光功能单体包括带有可聚合的碳碳不饱和双键和荧光基团的化合物;

所述带有可聚合的碳碳不饱和双键和荧光基团的化合物包括7-烯丙基-4-甲基香豆素和/或甲基丙烯酸-2-(N-呋唑基)烷基酯;

所述甲基丙烯酸-2-(N-呋唑基)烷基酯包括甲基丙烯酸-2-(N-呋唑基)乙酯、甲基丙烯酸-2-(N-呋唑基)丙酯、甲基丙烯酸-2-(N-呋唑基)己酯中的至少一种。

8. 如权利要求1所述的电缆用紫外光固化阻燃防水涂料,其特征在于,

所述活性稀释剂包括单官能度丙烯酸酯、双官能度丙烯酸酯、官能度>2的多官能度丙烯酸酯中的至少一种;

所述单官能度丙烯酸酯包括(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丙

酯、(甲基)丙烯酸丁酯、丙烯酸异冰片酯、(甲基)丙烯酸异冰片酯,丙烯酸环己酯中的至少一种;

所述双官能度丙烯酸酯包括二缩丙二醇二丙烯酸酯、聚乙二醇二甲基丙烯酸酯、新戊二醇二丙烯酸酯、1,6-己二醇二丙烯酸酯中的至少一种;

所述多官能度丙烯酸酯包括三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、季戊四醇三丙烯酸酯、双季戊四醇五丙烯酸酯中的至少一种。

9. 如权利要求8所述的电缆用紫外光固化阻燃防水涂料,其特征在于,

所述活性稀释剂包括所述单官能度丙烯酸酯、所述双官能度丙烯酸酯和所述多官能度丙烯酸酯的混合物,其中,所述单官能度丙烯酸酯、所述双官能度丙烯酸酯和所述多官能度丙烯酸酯的摩尔比为5-10:20-30:2-3。

10. 如权利要求1所述的电缆用紫外光固化阻燃防水涂料,其特征在于,

所述光引发剂包括2,2-二甲基-2-羟基苯乙酮、二苯甲酮、安息香甲醚、氯代硫杂蒽酮、异丙基硫杂蒽酮、1-羟基环己基苯甲酮、2-苯基-2-N二甲氨基-1-(4-吗啉苯基)-丁酮、2,4,6-三甲基苯甲酰基-二苯基氧化磷中的至少一种。

11. 如权利要求1所述的电缆用紫外光固化阻燃防水涂料,其特征在于,

所述含氮交联剂包括三烯丙基异氰脲酸酯。

12. 一种权利要求1-11任一所述的电缆用紫外光固化阻燃防水涂料的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

在预热至50-60°C的反应釜中加入聚氨酯丙烯酸酯光敏树脂、荧光功能单体、活性稀释剂、光引发剂、含氮交联剂,混合均匀,即得电缆用紫外光固化阻燃防水涂料。

13. 如权利要求12所述的制备方法,其特征在于,

所述光引发剂在其余原料均加入完毕并混合均匀后加入。

14. 如权利要求12所述的制备方法,其特征在于,

所述聚氨酯丙烯酸酯光敏树脂的制备方法包括以下步骤:

向反应釜中加入二元醇混合物,减压脱水后加入多异氰酸酯和催化剂,升温至70-100°C反应3-5h,加入含羟基丙烯酸酯,保持恒温继续反应,NC0含量低于1wt%即可冷却放料,得到聚氨酯丙烯酸酯光敏树脂。

## 一种电缆用紫外光固化阻燃防水涂料及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本申请涉及光固化涂料技术领域,尤其涉及一种电缆用紫外光固化阻燃防水涂料及其制备方法。

### 背景技术

[0002] 电缆中间接头又称电缆头。电缆敷设完毕以后,为了使其成为一个连续的线路,各线段必须连接为一个整体,这些连接点称为电缆中间接头。电缆中间接头是电缆线路中绝缘结构相对薄弱、比较容易出现故障的部位。为了确保电缆长周期的运行安全,电缆中间接头必须具备高绝缘强度和足够大的机械强度,以抵御各种外力和短路电流的冲击,接头处长期受环境潮气影响,应具备高防水性、高耐磨性、高阻燃性、涂刷完整性,保证其密封性可靠。传统式电缆中间接头防火、防水主要是用绝缘胶带叠绕两层以上,并用铠甲带缠紧。但随着时间的推移,绝缘胶带的粘性会下降,进而脱落。此时,电缆中间接头就非常脆弱,一旦电缆接头不慎进水,轻则线路出现故障,整条线路跳闸;重则会爆炸,严重威胁设备及人员的安全。

[0003] 传统的防水涂料一般由聚氨酯、树脂等有机材料作为成膜树脂,但目前市面上很多产品添加了大量的溶剂油、甲苯、二甲苯等苯类芳香类化合物,导致涂料中含有大量易挥发性气体,存在毒性大、环境污染等诸多问题,尤其在电力系统中应用,多为封闭空间如隧道、管井、管廊,一旦有害气体浓度过大,将对人员及检修工作造成极大的影响,因而在一定程度上限制了其广泛应用。

[0004] 新型防水涂料是采用新能固化技术,如光固化、水汽固化等,具有固含量高(最高可达100%)、挥发量小对环境污染小、固化速度快、涂层固化后由于化学结构等自身特性带来化学性能、物理性能优异,近年在多个领域被广泛地采纳使用,目前电力系统上的应用尚待开发。总体来说,新型防水涂料相较传统涂料无论从哪个方面都表现出优异的性能,因此新型防水涂料替代传统涂料势在必行。

[0005] 为了达到可靠的防水密封保护效果,一般要求固化涂布厚度在1mm以上,通常紫外光固化深度在0.1-0.5mm左右,属于浅层固化,对于深层的固化需要引入深层固化体系,基于以上描述要求涂料体系尽量地提高透光性,避免添加过量的固体材料。而一般为了使紫外光(UV)固化涂料具有功能性,往往加入一些阻燃剂,填料等,这种物理共混的方式存在如下缺点:1),添加型辅料会影响固化速度;2),添加型的辅料通常与光固化树脂向同性不好,长时间使用可能会析出,迁移,导致功能性减弱或者丧失;3),添加型辅料会影响光固化涂料的透光性,而一般为了达到有效的保护,密封作用,用于电缆头的涂料厚度一般在1mm以上,而紫外光穿透性不好,如果涂料透光性不好,会影响涂料的深层固化不完全,不充分,导致电缆街头涂层存在薄弱点,存在严重的安全隐患;4),添加型的辅料还可能影响光固化后涂层的强度。

[0006] 此外,由于电缆头部分需要涂层保护的地方大多是不规则的形状,一般采用人工涂覆,难免可能出现漏涂,或者涂覆不均匀的地方,导致涂层存在缺陷或者薄弱点,电缆使

用过程中存在安全隐患。但是由于电力系统使用的PE,PVE或者PP电缆一般都是黑色的,对于透明的涂层固化后与电缆融为一体,肉眼难以观察到缺陷(漏涂、鱼眼、不润湿点等)。一旦形成的涂层固化后存在不连续相(漏涂、鱼眼、不润湿点等),会成为薄弱点,可能导致涂层与电缆界面进水降低附着力,导致涂层脱落电缆进水,甚至导致外界水汽直接入侵电缆造成危害。

## 发明内容

[0007] 本申请提供一种电缆用紫外光固化阻燃防水涂料及其制备方法,能够快速固化,固化后强度高,耐侯性好,其附着力经过高低温循环和模拟老化试验后,基本没有下降。通过化学改性的方法添加可聚合在分子主链上的阻燃功能性单体和荧光性单体,不会影响涂层强度和光学性能。

[0008] 本申请采用了下列技术方案:

[0009] 本申请提供了一种电缆用紫外光固化阻燃防水涂料,包括以下质量份的原料:40-60份聚氨酯丙烯酸酯光敏树脂,0.1-0.5份荧光功能单体,30-50份活性稀释剂,1-3份光引发剂,4-8份含氮交联剂。

[0010] 进一步地,聚氨酯丙烯酸酯光敏树脂的制备原料包括多异氰酸酯、二元醇混合物和含羟基丙烯酸酯,其中,多异氰酸酯、二元醇混合物和含羟基丙烯酸酯的质量比为100:60-80:15-24。

[0011] 进一步地,多异氰酸酯包括异佛尔酮二异氰酸酯、甲苯-2,4-二异氰酸酯、二苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯、二环己基甲烷二异氰酸酯中的至少一种。

[0012] 进一步地,二元醇混合物包括大分子二元醇、含氟二元醇和DOPO改性二元醇。

[0013] 大分子二元醇包括聚酯二元醇,聚醚二元醇中的至少一种。聚酯二元醇包括聚己二酸酯系二元醇、聚己内酰胺二元醇、聚氧化乙烯二元醇、聚氧化丙烯二元醇中的至少一种。聚醚二元醇包括聚四氢呋喃二元醇、聚乙二醇、聚丙二醇中的至少一种。

[0014] 含氟二元醇包括碳原子数为5-10的氟取代的烷基二元醇。碳原子数为5-10的氟取代的烷基二元醇包括2,2,3,3,4,4-六氟-1,5-戊二醇、八氟-1,6-己二醇、1H,1H,8H,8H-十二氟-1,8-辛二醇中的至少一种。

[0015] DOPO改性二元醇包括10-(2,5-二羟基苯基)-10-氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物。

[0016] 其中,大分子二元醇、含氟二元醇和DOPO改性二元醇的摩尔比为10-15:3-5:1-2。

[0017] 进一步地,含羟基丙烯酸酯包括单羟基丙烯酸酯和/或双羟基丙烯酸酯。

[0018] 单羟基丙烯酸酯包括(甲基)丙烯酸羟乙酯和/或(甲基)丙烯酸羟丙酯。

[0019] 双羟基丙烯酸酯包括2-甲基-2-丙烯酸-2,3-二羟基丙酯。

[0020] 进一步地,含羟基丙烯酸酯包括单羟基丙烯酸酯和双羟基丙烯酸酯的混合物,其中,单羟基丙烯酸酯和双羟基丙烯酸酯的质量比为5-10:1。

[0021] 进一步地,荧光功能单体包括带有可聚合的碳碳不饱和双键和荧光基团的化合物。

[0022] 带有可聚合的碳碳不饱和双键和荧光基团的化合物包括7-烯丙基-4-甲基香豆素和/或甲基丙烯酸-2-(N-咪唑基)烷基酯。

[0023] 甲基丙烯酸-2-(N-咪唑基)烷基酯包括甲基丙烯酸-2-(N-咪唑基)乙酯、甲基丙烯酸-2-(N-咪唑基)丙酯、甲基丙烯酸-2-(N-咪唑基)己酯中的至少一种。

[0024] 进一步地,活性稀释剂包括单官能度丙烯酸酯、双官能度丙烯酸酯、官能度>2的多官能度丙烯酸酯中的至少一种。

[0025] 单官能度丙烯酸酯包括(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、丙烯酸异冰片酯、(甲基)丙烯酸异冰片酯,丙烯酸环己酯中的至少一种。

[0026] 双官能度丙烯酸酯包括二缩丙二醇二丙烯酸酯、聚乙二醇二甲基丙烯酸酯、新戊二醇二丙烯酸酯、1,6-己二醇二丙烯酸酯中的至少一种。

[0027] 多官能度丙烯酸酯包括三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、季戊四醇三丙烯酸酯、双季戊四醇五丙烯酸酯中的至少一种。

[0028] 进一步地,活性稀释剂包括单官能度丙烯酸酯、双官能度丙烯酸酯和多官能度丙烯酸酯的混合物,其中,单官能度丙烯酸酯、双官能度丙烯酸酯和多官能度丙烯酸酯的摩尔比为5-10:20-30:2-3。

[0029] 进一步地,光引发剂包括2,2-二甲基-2-羟基苯乙酮、二苯甲酮、安息香甲醚、氯代硫杂蒽酮、异丙基硫杂蒽酮、1-羟基环己基苯甲酮、2-苯基-2-N二甲氨基-1-(4-吗啉苯基)-丁酮、2,4,6-三甲基苯甲酰基-二苯基氧化磷中的至少一种。

[0030] 进一步地,含氮交联剂包括三烯丙基异氰脲酸酯。

[0031] 本申请还提供了一种上述的电缆用紫外光固化阻燃防水涂料的制备方法,包括以下步骤:

[0032] 在预热至50-60℃的反应釜中加入聚氨酯丙烯酸酯光敏树脂、荧光功能单体、活性稀释剂、光引发剂、含氮交联剂,混合均匀,即得电缆用紫外光固化阻燃防水涂料。

[0033] 进一步地,光引发剂在其余原料均加入完毕并混合均匀后加入。

[0034] 进一步地,聚氨酯丙烯酸酯光敏树脂的制备方法包括以下步骤:

[0035] 向反应釜中加入二元醇混合物,减压脱水后加入多异氰酸酯和催化剂,升温至70-100℃反应3-5h,加入含羟基丙烯酸酯,保持恒温继续反应,NC0含量低于1wt%即可冷却放料,得到聚氨酯丙烯酸酯光敏树脂。

[0036] 与现有技术相比,本申请具有如下有益效果:

[0037] 1、本申请提供的电缆用紫外光固化阻燃防水涂料,在紫外灯下快速固化,固化后强度高,耐候性好,经过酸碱浸泡和高低温交变试验,涂层外观基本没有变化,没有脱落,起泡,开裂等现象,经过双85的老化试验后附着力基本没有下降。

[0038] 2、本申请涂料中阻燃活性成分(聚氨酯丙烯酸光敏树脂中的DOP0改性二元醇和含氮交联剂),疏水活性成分(聚氨酯丙烯酸光敏树脂中含氟二元醇)和荧光活性成分(荧光单体)都是通过化学改性的方法接在高分子的主链或侧链上,长时间放置,或者在高温高湿等条件下放置,不会发生活性成分的析出,迁移现象,能长久保持功能性。还避免了添加型功能性试剂添加量影响涂料的强度,光学性能的缺陷。

[0039] 3、本申请涂料中含有荧光基团,在紫外光等照射下可以方便、高效的用于发现电缆接头涂料涂覆过程中存在的涂层漏涂、鱼眼、不润湿点等缺陷,对涂布完成后的修补工作提供方便,最终使涂层能够达到连续相;而荧光强度和膜厚度有线性关系,可以方便观察膜

厚度是否均匀。

### 具体实施方式

[0040] 下面将对本申请实施例中的技术方法进行清晰、完整地描述。显然,所描述的实施例仅仅是本申请一部分实施例,而不是全部的实施例。基于本申请中的实施例,本领域普通技术人员在没有作出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例,都属于本申请保护的范畴。

[0041] 为了克服现有技术中紫外光固化涂料还不适用于电缆接头,其综合性能,包括固化速度,防水性,阻燃性,耐热性,透光性,强度等性能指标不能满足实际需要,本申请的实施例提供了一种电缆用紫外光固化阻燃防水涂料,也就是一种综合性能优异的,适用于电缆接头的紫外光固化涂料。

[0042] 涂料包括以下质量份的原料:40-60份聚氨酯丙烯酸酯光敏树脂(如40份,50份,60份),0.1-0.5份荧光功能单体(如0.1份,0.2份,0.5份),30-50份活性稀释剂(如30份,40份,50份),1-3份光引发剂(如1份,2份,3份),4-8份含氮交联剂(如4份,6份,8份)。

[0043] 聚氨酯丙烯酸酯光敏树脂的制备原料包括多异氰酸酯、二元醇混合物和含羟基丙烯酸酯。聚氨酯丙烯酸酯光敏树脂的制备方法包括以下步骤:向反应釜中加入二元醇混合物,减压脱水后加入多异氰酸酯和催化剂,升温至70-100℃(如70℃,80℃,100℃)反应3-5h(如3h,4h,5h),加入含羟基丙烯酸酯,保持恒温继续反应,NC0含量低于1wt%即可冷却放料,得到聚氨酯丙烯酸酯光敏树脂。

[0044] 催化剂的种类没有特别的限定,比如有机锡,有机锌类。催化剂的用量可以为多异氰酸酯的质量的1-5wt%(如1wt%,3wt%,5wt%)。催化剂用量太少,反应效率过慢,催化剂用量不易过大,否则造成产物粘度较大,不利于涂料的涂覆施工。

[0045] 由于上述反应是在高温下进行,并且反应是放热反应,双键可能发生聚合,为了避免双键的提前聚合,在聚氨酯丙烯酸酯光敏树脂的制备过程中,可以加入含羟基丙烯酸酯的同时加入一定量的阻聚剂,加入阻聚剂可以避免双键聚合。阻聚剂的种类和数量没有特别的限定,可以采用酚类阻聚剂,比如对苯二酚。阻聚剂的用量可以是含羟基丙烯酸酯的质量的0.2-1wt%(如0.2wt%,0.5wt%,1wt%)。

[0046] 其中,多异氰酸酯、二元醇混合物和含羟基丙烯酸酯的质量比为100:60-80:15-24(如100:60:15,100:70:20,100:80:24)。

[0047] 多异氰酸酯包括异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)、甲苯-2,4-二异氰酸酯(TDI)、二苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯(MDI)、二环己基甲烷二异氰酸酯(HMDI)中的至少一种。如异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI),甲苯-2,4-二异氰酸酯(TDI)和二苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯(MDI)的混合物,异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)、甲苯-2,4-二异氰酸酯(TDI)、二苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯(MDI)和二环己基甲烷二异氰酸酯(HMDI)的混合物。

[0048] 二元醇混合物包括大分子二元醇、含氟二元醇和DOPO改性二元醇。

[0049] 大分子二元醇包括聚酯二元醇,聚醚二元醇中的至少一种。聚酯二元醇包括聚己二酸酯系二元醇、聚己内酰胺二元醇、聚氧化乙烯二元醇、聚氧化丙烯二元醇中的至少一种。聚醚二元醇包括聚四氢呋喃二元醇(PTMG)、聚乙二醇(PEG)、聚丙二醇(PPG)中的至少一种。如聚己二酸酯系二元醇,聚四氢呋喃二元醇(PTMG)和聚乙二醇(PEG)的混合物,聚己内

酰胺二元醇、聚氧化乙烯二元醇、聚氧化丙烯二元醇、聚丙二醇 (PPG) 的混合物。

[0050] 含氟二元醇包括碳原子数为5-10的氟取代的烷基二元醇。碳原子数为5-10的氟取代的烷基二元醇包括2,2,3,3,4,4-六氟-1,5-戊二醇、八氟-1,6-己二醇、1H,1H,8H,8H-十二氟-1,8-辛二醇中的至少一种。如2,2,3,3,4,4-六氟-1,5-戊二醇、八氟-1,6-己二醇和1H,1H,8H,8H-十二氟-1,8-辛二醇的混合物。

[0051] 本申请中,含氟二元醇即作为疏水功能单体,想聚氨酯丙烯酸酯高分子中引入长链含氟烷基的疏水链段,增强涂料的疏水性,成膜表面的疏水性大大提高,起到防水作用;同时还作为扩链剂。发明人之前以侧链为含羟基的氟代丙烯酸酯作为疏水功能单体,发现会影响UV固化速度。说明含氟链段在侧链会影响后续固化的速度,本申请中,发现加入含氟二元醇替代部分二元醇,含氟链段在聚氨酯丙烯酸酯的主链,不会影响固化速度。本申请得到的电缆用紫外光固化阻燃防水涂料固化速度快,固化后耐候性好,强度高,能够满足电缆接头防水,密封、保护的实际需求。

[0052] DOP0改性二元醇包括10-(2,5-二羟基苯基)-10-氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物(ODOPB,CAS登记号99208-50-1)。

[0053] 其中,大分子二元醇、含氟二元醇和DOP0改性二元醇的摩尔比为10-15:3-5:1-2(如10:3:1,12:4:1,15:5:2)。

[0054] 含羟基丙烯酸酯包括单羟基丙烯酸酯和/或双羟基丙烯酸酯。单羟基丙烯酸酯包括(甲基)丙烯酸羟乙酯和/或(甲基)丙烯酸羟丙酯。双羟基丙烯酸酯包括2-甲基-2-丙烯酸-2,3-二羟基丙酯。如(甲基)丙烯酸羟乙酯,(甲基)丙烯酸羟丙酯和2-甲基-2-丙烯酸-2,3-二羟基丙酯的混合物。

[0055] 优选地,含羟基丙烯酸酯包括单羟基丙烯酸酯和双羟基丙烯酸酯的混合物,其中,单羟基丙烯酸酯和双羟基丙烯酸酯的质量比为5-10:1(如5:1,8:1,10:1)。也就是说,含羟基丙烯酸酯包括(甲基)丙烯酸羟乙酯和/或(甲基)丙烯酸羟丙酯,与2-甲基-2-丙烯酸-2,3-二羟基丙酯的混合物,其中,(甲基)丙烯酸羟乙酯和/或(甲基)丙烯酸羟丙酯,与2-甲基-2-丙烯酸-2,3-二羟基丙酯的质量比为5-10:1。

[0056] 本申请中,加入一定量二羟基的丙烯酸酯,可以得到官能度较大的聚氨酯丙烯酸酯预聚物,以获得更高的强度,抵抗电缆的蠕变;并且能够增强涂层和基层的结合能力,减少涂层的形变,更有利于电缆接头的保护。

[0057] 荧光功能单体包括带有可聚合的碳碳不饱和双键和荧光基团的化合物。带有可聚合的碳碳不饱和双键和荧光基团的化合物包括7-烯丙基-4-甲基香豆素和/或甲基丙烯酸-2-(N-咔唑基)烷基酯。甲基丙烯酸-2-(N-咔唑基)烷基酯包括甲基丙烯酸-2-(N-咔唑基)乙酯、甲基丙烯酸-2-(N-咔唑基)丙酯、甲基丙烯酸-2-(N-咔唑基)己酯中的至少一种。如7-烯丙基-4-甲基香豆素,甲基丙烯酸-2-(N-咔唑基)乙酯和甲基丙烯酸-2-(N-咔唑基)丙酯的混合物,7-烯丙基-4-甲基香豆素和甲基丙烯酸-2-(N-咔唑基)己酯的混合物。

[0058] 本申请涂料中加入少量的荧光单体,聚合后荧光基团进入高分子的侧链,在紫外光光下可以发出肉眼可见的蓝光或其他颜色光。可以方便、高效的用于发现电缆接头涂料涂覆过程中存在的涂层漏涂、鱼眼、不润湿点等缺陷,对涂布完成后的修补工作提供方便,最终使涂层能够达到连续相。并且涂层固化后的荧光强度和涂层厚度呈一定线性关系,也可以用于方便观察涂层厚度是否均匀。

[0059] 活性稀释剂包括单官能度丙烯酸酯、双官能度丙烯酸酯、官能度 $>2$ 的多官能度丙烯酸酯中的至少一种。单官能度丙烯酸酯包括(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、丙烯酸异冰片酯、(甲基)丙烯酸异冰片酯,丙烯酸环己酯中的至少一种。双官能度丙烯酸酯包括二缩丙二醇二丙烯酸酯、聚乙二醇二甲基丙烯酸酯、新戊二醇二丙烯酸酯、1,6-己二醇二丙烯酸酯中的至少一种。多官能度丙烯酸酯包括三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、季戊四醇三丙烯酸酯、双季戊四醇五丙烯酸酯中的至少一种。如(甲基)丙烯酸甲酯,二缩丙二醇二丙烯酸酯和聚乙二醇二甲基丙烯酸酯的混合物,丙烯酸异冰片酯、丙烯酸环己酯、新戊二醇二丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯和季戊四醇三丙烯酸酯的混合物。

[0060] 活性稀释剂包括单官能度丙烯酸酯、双官能度丙烯酸酯和多官能度丙烯酸酯的混合物,其中,单官能度丙烯酸酯、双官能度丙烯酸酯和多官能度丙烯酸酯的摩尔比为5-10:20-30:2-3(如5:20:2,8:25:2,10:30:3)。

[0061] 光引发剂包括2,2-二甲基-2-羟基苯乙酮(产品型号为1173)、二苯甲酮、安息香甲醚(产品型号为UV651)、氯代硫杂蒽酮(产品型号为2-CTX)、异丙基硫杂蒽酮(产品型号为1TX)、1-羟基环己基苯甲酮(产品型号为UV184)、2-苯基-2-N二甲氨基-1-(4-吗啉苯基)-丁酮(产品型号为369)、2,4,6-三甲基苯甲酰基-二苯基氧化磷(产品型号为TPO)中的至少一种。如2,2-二甲基-2-羟基苯乙酮(产品型号为1173),二苯甲酮和安息香甲醚(产品型号为UV651)的混合物,1-羟基环己基苯甲酮(产品型号为UV184)、2-苯基-2-N二甲氨基-1-(4-吗啉苯基)-丁酮(产品型号为369)和2,4,6-三甲基苯甲酰基-二苯基氧化磷(产品型号为TPO)的混合物。

[0062] 含氮交联剂包括三烯丙基异氰脲酸酯。

[0063] 本申请中,含氮交联剂含有N原子,和聚氨酯丙烯酸光敏树脂中的DOPO组分,一起配合发挥N-P的协同阻燃作用,使涂料固化后的极限氧指数和阻燃性能都得到了提升。本申请不需要外加阻燃剂,即可以达到V0阻燃级别,由于阻燃成分是通过化学改性的方法接枝在高分子主链上的,稳定性好,不会长时间放置后失去阻燃功能。并且由于不需要外加阻燃剂,对涂料的透光率也没有不利影响,涂料固化后的强度也基本没有损失。

[0064] 电缆用紫外光固化阻燃防水涂料还包括以下质量份的原料:0-30份助剂(如0份、15份、30份)。

[0065] 助剂为一些辅料,包括溶剂、光稳定剂,阻聚剂,流平剂,消泡剂等。

[0066] 溶剂包括甲苯,二甲苯,醋酸乙酯,醋酸丁酯,丙酮,丁酮中的至少一种。如甲苯,二甲苯和醋酸乙酯的混合物,醋酸丁酯、丙酮和丁酮的混合物。

[0067] 光稳定剂,阻聚剂,流平剂,消泡剂等的用量和种类没有特别的限定。如0.5份光稳定剂,1份流平剂,0.3份消泡剂。光稳定剂包括双-(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)-癸二酸酯和/或双-(1-辛氧基-2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)-癸二酸酯。流平剂包括参与固化反应的辅料,如BYK-371。消泡剂可以为BYK-055。

[0068] 本申请的实施例还提供了一种上述的电缆用紫外光固化阻燃防水涂料的制备方法,包括以下步骤:

[0069] 在预热至50-60℃的反应釜中加入聚氨酯丙烯酸酯光敏树脂、荧光功能单体、活性稀释剂、光引发剂、含氮交联剂,混合均匀,即得电缆用紫外光固化阻燃防水涂料。

[0070] 混合方式可以为搅拌混合。

[0071] 光引发剂在其余原料均加入完毕并混合均匀后加入,避免可能引起的不必要的加成反应。

[0072] 本申请的实施例还提供了电缆用紫外光固化阻燃防水涂料的使用方法,包括以下步骤:将电缆用紫外光固化阻燃防水涂料均匀涂覆在电缆表面,通过紫外灯照射使涂料固化,得到涂层。涂料的涂覆厚度为1-5mm。紫外灯照射没有特别的限定,能使涂料充分固化即可,比如紫外灯功率是90-150W/cm<sup>2</sup>,照射时间20-30s。

[0073] 下面结合实施例对本申请的技术方案进行详细说明:

[0074] 光敏树脂制备实施例1

[0075] 按照每质量份1000g,向反应釜中加入60份二元醇混合物(二元醇混合物为分子量为500的聚四氢呋喃二元醇、八氟-1,6-己二醇和10-(2,5-二羟基苯基)-10-氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物按照摩尔比10:3:1复配的混合物),100℃下减压脱水1h后加入100份异佛尔酮二异氰酸酯和2份二月桂酸二丁基锡,升温至80℃反应4h,加入12份丙烯酸羟乙酯、3份2-甲基-2-丙烯酸-2,3-二羟基丙酯和0.1份对苯二酚,保持80℃恒温继续反应,NCO含量低于1wt%即可冷却放料,得到聚氨酯丙烯酸酯光敏树脂,记为光敏树脂1。

[0076] 光敏树脂制备实施例2

[0077] 其他条件和操作和光敏树脂制备实施例1相同,区别在于二元醇混合物替换为分子量为600的聚丙二醇、1H,1H,8H,8H-十二氟-1,8-辛二醇和10-(2,5-二羟基苯基)-10-氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物按照摩尔比15:5:2的混合物,得到的聚氨酯丙烯酸酯光敏树脂记为光敏树脂2。

[0078] 光敏树脂制备实施例3

[0079] 其他条件和操作和光敏树脂制备实施例1相同,区别在于涉及的含羟基丙烯酸酯替换为21份丙烯酸羟乙酯、3份2-甲基-2-丙烯酸-2,3-二羟基丙酯,得到的聚氨酯丙烯酸酯光敏树脂记为光敏树脂3。

[0080] 光敏树脂制备实施例4

[0081] 其他条件和操作和光敏树脂制备实施例1相同,区别在于涉及的含羟基丙烯酸酯替换为7.5份丙烯酸羟乙酯、7.5份3份2-甲基-2-丙烯酸-2,3-二羟基丙酯,得到的聚氨酯丙烯酸酯光敏树脂记为光敏树脂4。

[0082] 光敏树脂制备实施例5

[0083] 其他条件和操作和光敏树脂制备实施例1相同,区别在于涉及的含羟基丙烯酸酯替换为15份丙烯酸羟乙酯,得到的聚氨酯丙烯酸酯光敏树脂记为光敏树脂5。

[0084] 涂料实施例1

[0085] 将反应釜预热至50℃,保持恒温,将40份光敏树脂制备实施例1制得的光敏树脂1,0.2份甲基丙烯酸-2-(N-咔唑基)己酯,40份活性稀释剂(活性稀释剂为丙烯酸丁酯、二缩丙二醇二丙烯酸酯和三羟甲基丙烷三丙烯酸酯按照摩尔比5:20:2复配的混合物),4份三烯丙基异氰脲酸酯,7份丙酮,0.5份光稳定剂GW-508,1份流平剂BYK371,0.3份消泡剂BYK-055加入到预热的反应釜中,搅拌条件下混合均匀后,加入1.5份光引发剂1173,搅拌均匀,即得电缆用紫外光固化阻燃防水涂料。

[0086] 涂料实施例2

[0087] 其他条件和操作和涂料实施例1相同,区别在于光敏树脂1替换为等质量的光敏树脂制备实施例2制得的光敏树脂2。

[0088] 涂料实施例3

[0089] 其他条件和操作和涂料实施例1相同,区别在于光敏树脂1替换为等质量的光敏树脂制备实施例3制得的光敏树脂3。

[0090] 涂料实施例4

[0091] 其他条件和操作和涂料实施例1相同,区别在于光敏树脂1替换为等质量的光敏树脂制备实施例4制得的光敏树脂4。

[0092] 涂料实施例5

[0093] 其他条件和操作和涂料实施例1相同,区别在于光敏树脂1替换为等质量的光敏树脂制备实施例5制得的光敏树脂5。

[0094] 涂料实施例6

[0095] 其他条件和操作和涂料实施例1相同,区别在于活性稀释剂替换为等质量的丙烯酸乙酯、二缩丙二醇二丙烯酸酯和三羟甲基丙烷三丙烯酸酯按照摩尔比10:20:3复配的混合物。

[0096] 涂料实施例7

[0097] 其他条件和操作和涂料实施例1相同,区别在于三烯丙基异氰脲酸酯的用量为3份。

[0098] 应用例1

[0099] 将上述涂料实施例制得的电缆用紫外光固化阻燃防水涂料均匀涂覆在PVC基板上,涂覆厚度3mm,以1000W/cm<sup>2</sup>紫外灯照射20s,使涂层固化。对涂料和涂层进行如下性能测试,测试结果如下表1所示:

[0100] 涂料的透光率参照GB/T 2680测试。

[0101] 涂料的固化速度采用指干法,参照GB/T16995-1197进行测试,具体是将胶液涂覆在玻璃片上,在紫外灯下固化,秒表计时,并以指接触,以不粘手是为表干时间。

[0102] 固化后测试固化涂层的各项性能,具体如下:

[0103] 附着力:百格法,参照GB/T9286-88;用刻度尺用力均匀在涂层样板的纵横方向切割间距1mm的切痕,纵横切割相交为100个正方形,3M胶带剥离,涂层太厚或硬度太大,不能穿透至底材,该实验数据无效,最后以100个方块脱落的数量表示附着力,脱落数量越小,说明附着力越好。

[0104] 耐酸碱性:将固化膜分别投入5wt%H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>和10wt%NaOH溶液中,浸泡24h,观察涂层状态。分别三个级别,A级别:涂层无脱落,变形,开裂,褶皱现象,基本保持完整;B级别:涂层有大于5%,小于10%面积发生脱落,变形,开裂,褶皱现象;C级别:涂层有大于10%面积发生脱落,剥离,开裂,褶皱现象。

[0105] 高低温交变试验:将涂层在-20℃放置3h,再在80℃放置3h,循环50次,观察涂层状态,分别三个级别,A级别:涂层无脱落,变形,开裂,褶皱,起泡现象,基本保持完整;B级别:涂层有大于5%,小于10%面积发生脱落,变形,开裂,褶皱,起泡现象;C级别:涂层有大于10%面积发生脱落,剥离,开裂,褶皱,起泡现象。

[0106] 柔韧性:采用漆膜援助弯曲试验法,参照GB/T 9754-2007标准进行测试。

[0107] 防水性:用水接触角进行表示,采用水滴低落法。接触角 $>90^{\circ}$ 为合格,接触角越大,说明防水性越好。

[0108] 双85老化试验:将涂层在 $85^{\circ}\text{C}$ ,85RH%下保存100h,之后按照相同的百格法测试附着力变化情况。

[0109] 阻燃性:按照防火等级UL-94进行燃烧试验,阻燃性按照V0,V1,V2,HB四个级别依次减弱。

[0110] 表1

[0111]

涂料	固化速度 (s)	附着力	耐酸碱性		高低温 交变试验	柔韧性 (mm)	接触角 ( $^{\circ}$ )	双85老化 试验附着力	阻燃性
			酸	碱					
涂料实施例 1	17	0/100	A	A	A	6	133	0/100	V0
涂料实施例 2	22	0/100	A	A	A	5	127	0/100	V0
涂料实施例 3	20	0/100	A	A	A	5	130	0/100	V0
涂料实施例 4	19	0/100	A	A	A	6	131	0/100	V0
涂料实施例 5	21	0/100	A	A	A	7	125	0/100	V0
涂料实施例 6	19	0/100	A	A	A	5	121	0/100	V0
涂料实施例 7	20	0/100	A	A	A	5	122	0/100	V0

[0112] 以上显示和描述了本申请的基本原理、主要特征和本申请的优点。本行业的技术人员应该了解,本申请不受上述实施例的限制,上述实施例和说明书中描述的只是说明本申请的原理,在不脱离本申请精神和范围的前提下,本申请还会有各种变化和改进,本申请要求保护范围由所附的权利要求书、说明书及其等效物界定。

[0113] 最后所应当说明的是,以上实施例仅用以说明本申请的技术方案而非对本申请保护范围的限制,尽管参照较佳实施例对本申请作了详细说明,本领域的普通技术人员应当理解,可以对本申请的技术方案进行修改或者等同替换,而不脱离本申请技术方案的实质和范围。