

(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101481451 B

(45) 授权公告日 2011.06.08

(21) 申请号 200910036941.X

(56) 对比文件

(22) 申请日 2009.01.23

US 5281655 A, 1994.01.25,

(73) 专利权人 华南理工大学

WO 2005007762 A1, 2005.01.27,

地址 510640 广东省广州市天河区五山路
381 号

CN 1556145 A, 2004.12.22,

(72) 发明人 瞿金清 黎永津 黄洪 陈焕钦

CN 1880374 A, 2006.12.20,

(74) 专利代理机构 广州粤高专利商标代理有限公司 44102

CN 1880374 A, 2006.12.20,

代理人 何淑珍

审查员 王东涛

(51) Int. Cl.

C08G 18/67(2006.01)

权利要求书 2 页 说明书 13 页

C08G 18/10(2006.01)

C08G 18/40(2006.01)

C08J 3/03(2006.01)

C09D 175/04(2006.01)

(54) 发明名称

高固体含量潜固化聚氨酯丙烯酸杂合乳液

(57) 摘要

本发明涉及高固体含量潜固化聚氨酯丙烯酸杂合乳液的制备方法及其应用；制备方法如下：采用聚多元醇、亲水扩链剂与二异氰酸酯单体进行预聚反应，得到含亲水基团（羧基或磺酸基）和端 NCO 基的聚氨酯预聚物，再将该聚合物中和成盐分散于水中制备聚氨酯水分散体，然后将该分散体作为大分子乳化剂和反应物，乳化分散丙烯酸酯类单体，热引发聚合，滴加引发剂进行乳液聚合，通过后添加潜固化剂，调节乳液的 pH 值得到高固体含量潜固化聚氨酯丙烯酸杂合乳液。其固体含量达 45% 以上，贮存稳定、室温下能形成高硬度涂膜，比丙烯酸乳液和聚氨酯乳液具有更优越的成膜性、耐水性、耐醇性、耐污染性、耐寒性、耐干 / 湿擦性、耐化学溶剂性和高硬度。

1. 一种高固体含量潜固化聚氨酯丙烯酸杂合乳液的制备方法,其特征在于它由以下原料组分制备得到:

——聚多元醇,数均相对分子质量为 30-10000,羟值为 15-500mgKOH/g,用量为总固体质量的 5-70%;

——二异氰酸酯单体,用量为总固体质量的 15-65%;

——亲水扩链剂,用量为总固体质量的 1-15%;

——小分子扩链剂,用量为总原料的 0.1%-20%;

——胺类扩链剂,用量为总固体质量的 0.1-15%;

——潜固化剂,用量为总固体质量的 0.1-15%。

——丙烯酸酯单体、苯乙烯或甲基苯乙烯中的一种或多种,用量为总固体质量的 5-60%。

——中和剂为碱性化合物,其用量总固体质量的 1-10%;

先制备含亲水基团羧基和磺酸基及端 NCO 基的聚氨酯预聚物,中和乳化制备水性聚氨酯乳液;然后通过乳液聚合制备高固体含量潜固化聚氨酯丙烯酸杂合乳液;其制备方法包括如下步骤:

1) 原材料的准备与处理:在反应釜中将聚多元醇在温度为 70-120℃、真空气度为 0.05-0.12Mpa 下真空脱水 1.0-4.0h,然后降温备用;溶剂和扩链剂通过脱水处理使其含水量小于 0.05% 质量;

2) 聚氨酯预聚体的制备:在装有温度计、搅拌器、冷凝器和氮气保护装置的反应釜中,加入聚多元醇、亲水扩链剂、小分子扩链剂和溶剂,升温至 60℃ 开搅拌使其成为均相体系;然后向反应体系缓慢加入二异氰酸酯单体和催化剂,升温至 60-120℃,保温 3.0-7.0 小时,降温得到含亲水基团和端基含 NCO 基的聚氨酯预聚物;

3) 将上述聚氨酯预聚物降温至 30-60℃,加入计量的中和剂搅拌中和 1-60 分钟后,将中和产物移入到乳化釜中,将去离子水加入到已中和好的聚氨酯预聚体中高速乳化,乳化完成后加入胺类扩链剂进行扩链 3-60 分钟,得到水性聚氨酯乳液;

4) 将上述水性聚氨酯乳液作为大分子乳化剂乳化丙烯酸酯单体、苯乙烯或甲基苯乙烯中的一种或多种,大分子乳化剂与丙烯酸酯单体、苯乙烯或甲基苯乙烯中的一种或多种的质量比为 1 : 0.1-5.0,乳化过程中添加水制备成聚氨酯 (PU) / 单体 (M) 乳液;

5) 将上述 PU/M 乳液在 40-90℃ 进行热聚合 1-4h;然后滴加丙烯酸酯单体、苯乙烯或甲基苯乙烯中的一种或多种质量分数的 0.5-3.0% 引发剂溶液,2-4h 滴完,滴加完毕,保温 0.5-3h,采用薄膜蒸发器或减压蒸馏脱除低沸点溶剂,降温至 30-50℃,添加潜固化剂,调节乳液的 pH 值在 6.5-11.5 间,然后过滤出料;

所述的小分子扩链剂是 1,4-丁二醇,1,6-己二醇,1,4-环己二醇、乙二醇、丙二醇、二乙二醇、二甘醇中的一种或一种以上的混合物;

所述的亲水扩链剂为二羟基烷基酸 / 磺酸盐或二胺基羧酸 / 磺酸盐,即是二羟甲基乙酸、二羟甲基丙酸 (DMPA)、二羟甲基丁酸 (DMBA),二羟甲基戊酸 / 磺酸盐中的一种或一种以上混合物;

所述的胺类扩链剂为乙二胺;

所述丙烯酸酯单体是丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸羟丙酯、丙烯酸丙酯、丙烯酸丁

酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸羟乙酯、甲基丙烯酸丁酯、苯乙烯、甲基苯乙烯、丙烯酸异冰片酯、丙烯酸异新酯中的一种或一种以上混合物。

2. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于所述的聚多元醇是聚酯多元醇、聚醚多元醇、环氧树脂、环氧植物油、聚碳酸酯多元醇、聚氨酯多元醇、聚烯烃多元醇、聚端羟基二甲基硅烷中的一种或一种以上混合物。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法,其特征在于所述的二异氰酸酯是甲苯二异氰酸酯(TDI)、二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI) 固体或液体、己二异氰酸酯(HDI)、异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI) 和六环己基二异氰酸酯(H₆MDI)、苯二亚甲基二异氰酸酯中的一种或一种以上的混合物。

4. 根据权利要求 3 所述的方法,其特征在于所述的潜固化剂至少含有能与羧酸或胺基反应的基团,而且该反应能受 pH 值控制,在 pH < 7.0 时才发生反应,这类基团包括环氧基、氮丙啶和氮化亚胺及活泼酮阱基团的化合物,该类潜固化剂是 γ - 缩水甘油基烷基三烷氧基硅烷、γ - 缩水甘油基烷基二烷氧基烷基硅烷、β -(3,4- 环氧基环己基) 烷基三烷氧基硅烷、β -(3,4- 环氧基环己基) 烷基二烷氧基烷基硅烷、多氮丙啶、聚氮化二亚胺中的一种或一种以上混合物。

5. 根据权利要求 4 所述的方法,其特征在于所述引发剂油溶性引发剂偶氮二异丁腈、过氧化苯甲酰或叔丁基过氧化物,或者是水溶性引发剂过硫酸钾或过硫酸铵;或者是氧化还原体系。

6. 根据权利要求 5 所述的方法,其特征在于步骤(4) 所述乳化转速在 1000-10000 转 / 分钟 ; 乳化时间为 5-60 分钟 ; 步骤(5) 所述滴加引发剂是在 2-5 小时内连续滴加或是在 2-5 小时内间隔 50 分钟滴加 ; 得到的乳液中聚合物数均分子量为 10⁴-10⁷, 分子量分布为 1.0-200.0, 乳液粒径为 30-5000 纳米。

高固体含量潜固化聚氨酯丙烯酸杂合乳液

技术领域

[0001] 本发明涉及高固体含量潜固化聚氨酯丙烯酸杂合乳液。

[0002] 技术背景

[0003] 随着资源与能源危机的出现和人们环境与健康意识的不断增强,水性木器涂料日益受到重视。现有水性木器涂料包括聚丙烯酸酯 (PA) 乳液、聚氨酯 (PU) 水分散体及丙烯酸聚氨酯复合 (PUA) 乳液等木器涂料。PU 乳液涂膜具有优异的耐溶剂性、耐磨性、耐划伤性以及较好的柔韧性和弹性等,但在稳定性、自增稠性、固体含量、光泽、成本等方面不尽如人意;PA 乳液涂膜的优点是硬度大、耐候性和外观好以及相对低的成本,但柔韧性、耐磨性、耐化学品种性较差。PUA 乳液将两种乳液结合,使之优势互补。通过化学共聚所得聚丙烯酸酯 - 聚氨酯 (PUA) 复合乳液,其涂膜比物理共混物的性能优越。PUA 复合乳液的制备方法包括种子乳液聚合法、原位聚合法和溶液聚合相转化法。上述方法所得到的 PUA 乳液固体含量低 (30~35%),涂膜外观不好,光泽较低,而且由于制备方法的局限性使得涂膜交联密度低,耐水、耐醇、耐碱及耐污染性不好,硬度也不高,无法与溶剂型木器涂料相比。物理共混法虽可一定程度提高乳液的固体含量,会降低涂膜的物理机械性能。目前提高 PUA 乳液的固体份含量还没有较好的方法,也较少有相关文献报道。另一方面,采用交联改性可提高涂膜的耐化学品种性、硬度和交联密度。交联改性包括:基于 Michael 反应、氮丙啶或碳化亚胺 / 羧酸、硅氧烷水解缩合、乙酰乙酰基 / 多元胺、活泼羧基 / 酰肼 (酮肼) 及环状碳酸酯 / 胺基等交联体系,但对于 PUA 体系来说都会造成乳液的贮存稳定性下降,增加乳液成本,或会提高乳液的挥发性有机化合物含量,或者采用双组分包装给木器涂料的应用施工带来不便。美国专利 USP6063861 (2000. 5. 16) 以水性聚氨酯乳液为种子乳液,采用能自交联的单体如丙烯酰胺和丙烯酸乙酸乙酰乙酯反应制备能自交联的聚氨酯丙烯酸乳液,其室温下贮存不稳定;我们通过分析 PUA 乳液的结构,结合丙烯酸乳液的优点,采用自乳化水性聚氨酯乳液作为大分子乳化剂和反应物,先对丙烯酸酯单体进行乳化分散,提高乳液的固体含量,同时采用丙烯酸酯单体的热引发聚合和引发剂引发聚合相结合。该工艺能提高丙烯酸酯单体乳液聚合稳定性和固体含量;通过后添加潜固化剂消除 PUA 分子链上的亲水基团的影响,提高涂膜的交联密度和涂膜硬度。该乳液配制的涂膜具有优异的耐水性、耐溶剂性、高硬度和较好的涂膜外观。

发明内容

[0004] 本发明提供潜固化聚氨酯丙烯酸杂合乳液的制备方法

[0005] 本发明还有一个目的是将本发明的高固体含量潜固化聚氨酯丙烯酸杂合乳液作为木器涂料应用。

[0006] 本发明采用自乳化聚氨酯乳液作为大分子乳化剂和反应物,采用丙烯酸单体的热引发聚合和引发剂引发聚合相结合,添加潜固化剂制备性能优异的高固体含量潜固化聚氨酯丙烯酸杂合乳液。

[0007] 本发明的高固体含量潜固化聚氨酯丙烯酸杂合乳液,它由以下原料组分制备得

到：

[0008] ——聚多元醇，数均相对分子质量为 30-10000，羟值为 15-500mgKOH/g，用量为总固体质量的 5-70%；

[0009] ——二异氰酸酯单体，用量为总固体质量的 15-65%；

[0010] ——亲水扩链剂，用量为总固体质量的 1-15%；

[0011] ——小分子扩链剂，用量为总原料的 0.1% -20%；

[0012] ——胺类扩链剂，用量为总固体质量的 0.1-15%；

[0013] ——潜固化剂，用量为总固体质量的 0.1-15%。

[0014] ——丙烯酸酯单体，用量为总固体质量的 5-60%。

[0015] ——中和剂为碱性化合物，其用量总固体质量的 1-10%。

[0016] 本发明先制备含亲水基团（羧基和磺酸基）和端 NCO 基的聚氨酯预聚物，中和乳化制备水性聚氨酯乳液。然后通过乳液聚合制备高固体含量潜固化聚氨酯丙烯酸杂合乳液。其具体的步骤包括：

[0017] 1) 原材料的准备与处理：在反应釜中将聚多元醇在温度为 70-120℃、真空度为 0.05-0.12Mpa 下真空脱水 1.0-4.0h，然后降温备用；溶剂和扩链剂等通过脱水处理使其含水量小于 0.05%。

[0018] 2) 聚氨酯预聚体的制备：在装有温度计、搅拌器、冷凝器和氮气保护装置的反应釜中，加入聚多元醇、亲水扩链剂、小分子扩链剂和溶剂，升温至 60℃ 开搅拌使其成为均相体系。然后向反应体系缓慢加入二异氰酸酯单体和催化剂，升温至 60-120℃，保温 3.0-7.0 小时，分析反应物中 NCO 基团的含量，当达到规定值时，降温得到含亲水基团和端基含 NCO 基的聚氨酯预聚物。

[0019] 3) 将上述聚氨酯预聚物降温至 30-60℃ 左右，加入计量的中和剂搅拌中和 1-60 分钟后，将中和产物移入到乳化釜中，将定量的去离子水加入到已中和好的聚氨酯预聚体中高速乳化，乳化完成后加入胺类扩链剂进行扩链 3-60 分钟，得到水性聚氨酯乳液。

[0020] 4) 将上述水性聚氨酯乳液作为大分子乳化剂乳化丙烯酸酯单体，大分子乳化剂与丙烯酸酯单体的质量比为 1 : 0.1-5.0，乳化过程中据体系粘度添加适量的水制备成聚氨酯 (PU) / 单体 (M) 乳液。

[0021] 5) 将上述 PU/M 乳液在 40-90℃ 进行热聚合 1-4h。然后滴加丙烯酸酯单体质量分数的 0.5-3.0% 引发剂溶液，2-4h 滴完，滴加完毕，保温 0.5-3h，采用薄膜蒸发器或降压蒸馏脱除低沸点溶剂，降温至 30-50℃，添加潜固化剂，调整乳液的 pH 值在 6.5-11.5 间，然后过滤出料得到高固体含量潜固化聚氨酯丙烯酸杂合乳液。

[0022] 所述的聚多元醇，可以是聚酯多元醇、聚醚多元醇、蓖麻油、环氧树脂、环氧植物油、聚碳酸酯多元醇、聚四氢呋喃多元醇、聚氨酯多元醇、聚丙烯酸酯多元醇、聚烯烃多元醇（聚丁二烯多元醇）、聚己内酯 (PCL) 多元醇和聚端羟基二甲基硅烷等其中一种或一种以上混合物。

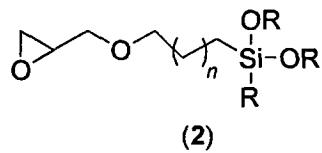
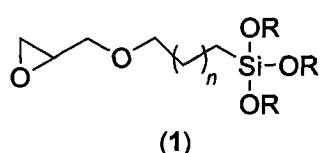
[0023] 所述的二异氰酸酯，可以是甲苯二异氰酸酯 (TDI) (2,4-TDI/2,6-TDI = 100/0, 80/20, 和 60/40)、二苯基甲烷二异氰酸酯 (MDI) (固体或液体)、己二异氰酸酯 (HDI)、异佛尔酮二异氰酸酯 (IPDI) 和六环己基二异氰酸酯 (H₆MDI)、苯二亚甲基二异氰酸酯等其中一种或一种以上的混合物。

[0024] 所述的小分子二醇扩链剂,可以是1,4-丁二醇,1,6-己二醇,1,4-环己二醇、乙二醇、丙二醇、二乙二醇、二甘醇等分子量小于500的二元醇等其中一种或一种以上的混合物。

[0025] 所述的亲水扩链剂为二羟基烷基酸 / 磷酸盐或二胺基羧酸 / 磷酸盐,可以是二羟甲基乙酸、二羟甲基丙酸(DMPA)、二羟甲基丁酸(DMBA),二羟甲基戊酸 / 磷酸盐等其中一种或一种以上混合物。

[0026] 所述的潜固化剂,其特征是该固化剂至少含有能与羧酸或氨基反应的基团,而且该反应能受pH值控制,在pH<7.0时才发生反应,这类基团包括环氧基、氮丙啶和氮化亚胺及活泼酮阱等基团的化合物,该类潜固化剂可以是含环氧基的硅氧烷(1-4)(结构如下式)、多氮丙啶、聚氮化二亚胺等其中一种或一种以上混合物。

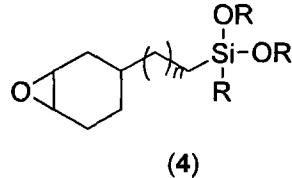
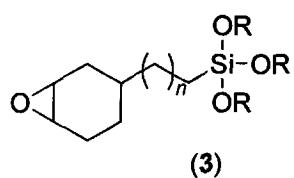
[0027]



[0028] γ -缩水甘油基烷基三烷氧基硅烷
基硅烷

[0029]

γ -缩水甘油基烷基二烷氧基硅烷



[0030] β -(3,4-环氧基环己基)烷基三烷氧基硅烷

β -(3,4-环氧基环己基)烷基

二烷氧基硅烷

[0031] $n = 0-10$

$R = -CH_3, -C_2H_5, -(n \text{ or } i)$

$C_3H_7, -(n \text{ or } i)C_4H_{10}$

[0032] 所述丙烯酸酯单体,可以是丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸羟丙酯、丙烯酸丙酯、丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸羟乙酯、甲基丙烯酸丁酯、苯乙烯、甲基苯乙烯、丙烯酸异冰片酯、丙烯酸异新酯等其中一种或一种以上混合物。

[0033] 所述引发剂可以是油溶性引发剂,可以是偶氮二异丁腈、过氧化苯甲酰,叔丁基过氧化物等,也可为水溶性引发剂如过硫酸钾、过硫酸铵;还可是氧化还原体系如亚硫酸氢钠-过硫酸钾、过氧化氢-氯化亚铁、过硫酸钾-氯化亚铁、异丙苯过氧化氢-氯化亚铁等。

[0034] 所述水性聚氨酯乳液作为大分子乳化剂,对丙烯酸酯单体进行乳化,其乳化转速在1000-10000转/分钟;乳化时间为5-60分钟;

[0035] 所述的乳液聚合工艺为分段乳液聚合工艺:即先在40-90℃有热引发聚合;然后是引发剂引发聚合。滴加引发剂工艺,可以是连续滴加即在2-5小时内连续滴加,也可以是间歇分段滴加即在2-5小时内只在每小时前10分钟滴加。

[0036] 所述的高固体含量潜固化聚氨酯丙烯酸杂合乳液作为水性木器涂料的应用。

[0037] 本发明的基本原理:本发明选用水性聚氨酯乳液作为大分子乳化剂和反应物,用

它来乳化丙烯酸酯类单体,提高最终聚合物乳液的固体含量;同时 PU 还可与丙烯酸酯类单体进行接枝聚合反应,改善 PUA 乳液和涂膜的性能。在乳液聚合过程中采用热引发聚合和引发剂引发聚合相结合,保证乳液聚合稳定性和贮存稳定性。另一方面,PUA 分子链上含有亲水基团如胺基和羧基,残留在聚合物膜上的亲水基团会降低聚合物乳液耐水性、耐醇性等耐化学介质性及耐污染性,通过添加潜固化剂,在乳液储存过程中由于 pH 值较高(大于 7.0) 潜固化剂不能与亲水基团发生反应,保证乳液的贮存稳定;聚合物乳液成膜过程中由于中和剂的挥发,成膜体系的 pH 值降低,致使潜固化剂发生交联反应,包括 PUA 分子链上的羧基与潜固化剂上的环氧基反应,将潜固化剂引入到 PUA 分子链上,消除亲水基团的影响;同时潜固化剂的硅氧烷在低 pH 值下会发生水解缩合反应,提高 PUA 的相对分子质量和交联密度,从而提高涂膜的物理化学性能。因此本发明制备的高固体含量潜固化聚氨酯丙烯酸杂合乳液,是具有高固体含量,不含外添加的乳化剂,在室温下能自交联成膜,具有优良的成膜性、优异的耐水性、耐擦洗性、耐化学溶剂性、耐沾污性和抗黏着力、涂膜交联密度高,附着力好,可广泛用于高档水性木器涂料、防水涂料和水性金属涂料以及水性胶粘剂和油墨等基料树脂。

[0038] 本发明的高固体含量潜固化聚氨酯丙烯酸杂合乳液与现有技术相比,具有以下优点:

[0039] 1. 乳液的固体含量高,本发明所得到的 PUA 乳液固体含量达 45% (质量分数) 以上,大大超过常规 PUA 乳液的固体含量(30~35%)。采用本发明的乳液配制的木器涂料易于制备高光泽的涂膜,涂膜丰满度高,外观好;同时采用本发明的乳液配制的高固体份涂料,可以减少施工次数,节约施工成本。

[0040] 2. 聚合物乳液无毒,不易燃。没有人为的添加卤代烃、苯、甲苯、二甲苯、甲醛及其聚合物以及重金属铅、镉铬、汞的化合物。产品中总挥发性有机化合物的含量(TVOC) 小于 50g/L。完全满足环境标志产品认证技术要求水性涂料 HJ/T201-2005 标准,属于绿色环保产品。

[0041] 3. 采用自乳化聚氨酯乳液为大分子乳化剂和反应物,在整个乳液制备过程中没有添加包括 OP-10 类低分子的表面活性剂,避免使用有害的任基酚聚氧乙烯醚类产品,而是通过大分子乳化剂乳化丙烯酸酯类单体,提高 PUA 乳液的最终固体含量。

[0042] 4. 聚合过程中采用热引发聚合和引发剂引发聚合相结合的聚合工艺,采用引发剂灵活的滴加工艺,提高单体的转化率,保证 PUA 乳液的聚合稳定性和贮存稳定性。

[0043] 5. 通过后添加潜固化剂使乳液在成膜过程中发生交联反应,消除 PUA 涂膜中的亲水基团,提高成膜聚合物的相对分子质量和涂膜交联密度,进一步提高涂膜的耐水性、耐醇性及耐其它化学介质性能。

[0044] 6. 本工艺合成的是以聚氨酯为壳,聚丙烯酸酯为核的核壳型 PUA 乳液。结合了聚氨酯乳液的优异成膜性及丙烯酸酯乳液的优良物理机械性能,这种核壳结构可以提高乳液的成膜性,降低成膜助剂的使用量和水性木器涂料的挥发性有机化合物含量,同时提高了涂膜的力学性能特别是提高了涂膜硬度,增加了涂膜的耐沾污性。

[0045] 7. 本发明的高固体含量潜固化聚氨酯丙烯酸杂合乳液比同样条件下的聚氨酯乳液具有更优越的耐水性、耐擦洗性、耐化学溶剂性、耐候性、耐沾污性、抗粘着力、交联度、附着力、硬度和拉伸强度,广泛用于高档水性木器涂料、防水涂料和金属合金板材装潢涂以及

水性胶粘剂等。本发明的丙烯酸聚氨酯接枝共聚物乳液木器涂料的涂膜性能指标如表 1。

[0046] 表 1. 水性木器涂料性能指标

[0047]

项目	技术指标	水性 哑光 清面 漆	水性 莹亮 清面 漆	水性哑 光白面 漆
在容器中状态	搅拌后均匀无硬块	符合	符合	符合
细度 / μm	≤ 50	35	35	40
不挥发物 / %	≥ 30	40	41	58
表干时间 / min	≤ 30	符合	符合	符合
实干时间 / h	≤ 6	符合	符合	符合
贮存稳定性 ((50±2) °C / 7d)	无异常	符合	符合	符合
耐冻融性 ^a	不变质	符合	符合	符合
涂膜外观	正常	符合	符合	符合
光泽 (60°)		28.4	98	21.0
打磨性		好	好	好
硬度 (擦伤)	$\geq B$	H	H	2H
附着力 (划格间距 2mm) / 级	≤ 1	0	0	0
耐冲击性	涂膜无脱落、无开裂	符合	符合	符合
抗粘连性 (500g, (50±2) °C / 4h)	MM : A-0 MB : A-0	MM : A -0	MM : A -0	MM : A-0 MB : A-0
		MB : A -0	MB : A -0	

耐磨性 (750g/500r)/g	≤ 0.030	0.006	0.006	0.006
耐划伤性 (100g)	未划伤	符合	符合	符合
耐水性 (96h)	无异常	符合	符合	符合
耐沸水性 (15min)	无异常	符合	符合	符合
耐碱性 (50g/L NaHCO ₃ , 1h)	无异常	符合	符合	符合
耐醇性 (50%, 1h)	无异常	符合	符合	符合
耐醋	无异常	符合	符合	符合
耐绿茶	无异常	符合	符合	符合
耐干热性 / 级 [(70±2) °C, 15min, 级]	≤ 2	1	1	1
耐黄变性 ^b (168h) Δ E*	≤ 3.0	--	--	2.4
苯、甲苯、二甲苯、乙苯总和, mg/kg	≤ 500	5.0	3.8	2.7
卤代烃, mg/kg	≤ 500	8.5	8.5	8.5
甲醛及甲醛聚合物, mg/kg	≤ 100	40	40	40
总挥发性有机化合物 (TVOC)/(g/L)	≤ 300	62	56	74
重金属 /(mg/kg) (清漆除外)				
可溶性铅	≤ 90	未检出	未检出	未检出
可溶性镉	≤ 75	未检出	未检出	未检出
可溶性铬	≤ 60	未检出	未检出	未检出
可溶性汞	≤ 60	未检出	未检出	未检出

[0048] 对本发明制备的PUA乳液性能可用如下方法表征：乳液粒径和分布采用

Autosizer Lo-c 自动粒径仪测定；涂膜力学性能用 Instron 电子拉力试验机测试；聚合物结构用傅立叶红外光谱仪 (FTIR) 测定；乳液玻璃化温度用差示扫描量热仪 (DSC)、最低成膜温度用最低成膜温度仪测定；乳胶粒子形态（核壳结构）用扫描电镜 (TEM) 测定；涂膜交联密度通过索氏抽提器（甲基乙基酮为溶剂）的方法测定；涂膜的铅笔硬度按 ASTM-3364 测定；附着力按 GB/T9286-88 十字划格法测定；耐化学溶剂性 (MEK) 的测试是用被 MEK 饱和的无纺纸往返擦洗涂膜表面，记录涂膜刚被擦破的擦洗次数。

具体实施方式

- [0049] 以下是本发明的具体实施例，但不限于所述实施例。
- [0050] 实施例 1
- [0051] 采用高固体含量潜固化聚氨酯丙烯酸杂合乳液，其配方组分列于表 2。
- [0052] 表 2 高固体含量潜固化聚氨酯丙烯酸杂合乳液
- [0053]

组 分	质量
1 1, 4-丁二醇 (BDO)	7.0
2 二羟甲基丙酸 (DMPA)	7.5
3 三羟甲基丙烷 (TMP)	1.0
4 聚醚多元醇 (N210)	12
5 聚醚多元醇 (N220)	28
6 甲苯二异氰酸酯 (TDI) 80/20 型	44
7 三乙胺 (TEA)	4.0
8 乙二胺 (EDA)	0.8
9 甲基丙烯酸甲酯 (MMA)	70
10 引发剂 (偶氮二异丁腈, AIBN)	0.10
11 环氧硅氧烷 (1) n = 1, R = -CH ₃	0.20
12 去离子水	150.0

[0054] 在干燥氮气保护下，将脱水过的聚醚二醇 N210、N220、BDO 和 DMPA 加入到装有温度计、搅拌装置和回流冷凝器的 1000ml 四口烧瓶中，添加少量的 N- 甲基吡咯烷酮，升温至 60℃ 开搅拌，当反应体系变为透明时开始滴加 TDI，1 小时滴完。在 70℃ ~80℃ 反应 3~5 小时。

时,用正丁胺滴定法判断反应终点。达到终点后降温至40℃,加入三乙胺中和,添加丙酮稀释,在常温水中乳化,用乙二胺扩链,得到水性聚氨酯分散体(PUD)。

[0055] 在高速搅拌下向装有上述聚氨酯乳液的分散桶中缓慢加入丙烯酸酯类单体,然后高速分散20分钟,将该乳液加入到装有温度计、搅拌装置和回流冷凝器的1000ml四口烧瓶中,在70~75℃保温1.0~2.0h,分步滴加引发剂乳液,分三次滴加,每1h滴加1次,滴加完毕保温1h,待丙烯酸酯单体转化率达到98%以上时,降温到50℃,添加含环氧硅氧烷(1),调节乳液的pH值到7.0以上。出料、过滤、包装备用。该乳液固体含量45%,具有极好的水解稳定性和贮存稳定性。涂膜硬度较高、耐水性好、耐溶剂性好,可作为各种水性木器涂料。

[0056] 实施例2

[0057] 使用实施例1中制备的高固体含量潜固化聚氨酯丙烯酸杂合乳液,制备木器涂料配方如下表3。

[0058] 表3 水性木器涂料配方

[0059]

序号	组成	质量百分比, %
1	实例1中的PUA乳液	88
2	去离子水	8.1
3	成膜助剂(二丙二醇丁醚)	3.0
4	润湿剂(TEGO-245)	0.2
5	消泡剂(TEGO-805)	0.05
6	流平剂(BYK-330)	0.1
7	增稠剂(RM2020)	0.15
8	pH值调节剂(AMP-95)	0.20
9	防霉剂	0.20
	共计	100

[0060] 制备方法如下:先将2~9号原料加入到搅拌釜中,用高速分散机分散10~30分钟,然后将PUA乳液缓慢加入到搅拌釜中,中速搅拌30~60分钟,用AMP-95调节涂料的pH值,当pH>7.0时过滤、出料、包装。制备出的木器涂料性能:外观:乳白微透明液体,无机械杂质;PH=7~9;固体含量35~42%;粘度30~200cps。木器涂膜性能:涂膜铅笔硬度:H;耐水性:浸水96h无明显变化;附着力:1级;耐冲击强度:50kg·cm;柔韧性:1级;

[0061] 实例3

[0062] 应用聚酯二元醇和脂肪族二异氰酸酯反应制备高固体含量潜固化聚氨酯丙烯酸杂合乳液,所用原材料列于表4。

[0063] 表 4 高固体含量潜固化聚氨酯丙烯酸杂合乳液

[0064]

组 分	质量
1 丁二醇 (BDO)	5.0
2 二羟甲基丙酸 (DMPA)	5.3

[0065]

3 聚醚多元醇 (N210)	7.0
4 聚酯多元醇 (T1136)	35.2
5 异佛耳酮二异氰酸酯 (IPDI)	40.8
6 N-甲基吡咯烷酮	10.0
7 三乙胺 (TEA)	4.0
8 乙二胺 (EDA)	1.8
9 苯乙烯 (ST)	56
10 甲基丙烯酸甲酯 (MMA)	56
11 引发剂 (AIBN)	1.0
12 环氧硅氧烷 (3) n=0, R= -C ₂ H ₅	0.50
13 去离子水	170.0

[0066] 在干燥氮气保护下, 将脱水过的聚醚二醇 N210、T1136、BDO 和 DMPA 加入到装有温度计、搅拌装置和回流冷凝器的 1000ml 四口烧瓶中, 添加少量的 N- 甲基吡咯烷酮, 升温至 60℃ 开搅拌, 当反应体系变为透明时开始滴加 IPDI, 1 小时滴完, 然后添加催化剂, 在 70℃ -80℃ 反应 3-5 小时, 用正丁胺滴定法判断反应终点。达到终点后降温至 40℃, 加入三乙胺中和, 添加丙酮稀释, 在常温水中乳化, 用乙二胺扩链, 得到水性聚氨酯分散体 (PUD)。

[0067] 在高速搅拌下向装有上述聚氨酯乳液的分散桶中缓慢加入丙烯酸酯类单体, 然后高速分散 20 分钟, 将该乳液加入到装有温度计、搅拌装置和回流冷凝器的 1000ml 四口烧瓶中, 在 70-75℃ 保温 1.0-2.0h, 三小时内连续滴加引发剂溶液, 滴加完毕保温 1h, 待丙烯酸酯单体转化率达到 98% 以上时, 降温到 50℃, 添加环氧硅氧烷 (3), 调节乳液的 pH 值到 7.0

以上。出料、过滤、包装备用。该乳液固体含量 45%，配制成水性木器涂料，具有手感自然、耐寒性好、耐水和耐干 / 湿擦性好等优点。

[0068] 实施例 2

[0069] 使用实施例 3 中制备的乳液，制备木器涂料配方如下表 5。

[0070] 表 5 水性木器涂料配方

[0071]

序号	组成	质量百分比, %
1	实例 1 中的高固体含量潜固化聚氨酯丙烯酸杂合乳液	85
2	二丙二醇丁醚	4
3	润湿剂 (BYK-346)	0.25
4	消泡剂 (TEGO-805)	0.25
5	流平剂 (BYK-330)	0.15
6	增稠剂 (SN-612)	0.15
7	滑爽剂 (TEGO-440)	0.20
8	去离子水	9.8
9	防霉剂	0.2
	共计	100

[0072] 制备方法如下：先将 2-8 号原料加入到搅拌釜中，用高速分散机分散 10-30 分钟，然后将高固体含量潜固化聚氨酯丙烯酸杂合乳液缓慢加入到搅拌釜中，中速搅拌 30-60 分钟，用氨水调节涂料的 pH 值，当 pH 值合格后过滤、出料、包装。制备出的木器涂料性能：外观：乳白微透明液体，无机械杂质；pH = 7-9；固体含量 38-42%，粘度 30-200cps。木器涂膜性能：涂膜铅笔硬度：H；耐水性：浸水 96 无明显变化；附着力：1 级；耐冲击强度：50kg·cm；柔韧性：1 级；

[0073] 实例 5

[0074] 采用蓖麻油与 MDI 反应制备丙烯酸聚氨酯接枝共聚物乳液。所用原料及组分列于表 6。

[0075] 表 6 丙烯酸聚氨酯接枝共聚物乳液

[0076]

组分	质量分数
1 己二醇 (HDO)	8.0
2 聚酯多元醇 (T1136)	10
3 二羟甲基丙酸 (DMPA)	6.5
4 蓖麻油	30.0
5 二苯基甲烷二异氰酸酯 (MDI)	60.0
6 三乙胺 (TEA)	4.0
7 乙二胺 (EDA)	0.8
8 甲基丙烯酸甲酯 (MMA)	40.0
9 苯乙烯 (ST)	30.0
10 丙烯酸丁酯	25.0
11 引发剂 (AIBN)	0.10
12 环氧硅氧烷 (4) $n = 2, R = -iC_3H_7$	2.0
13 去离子水	200.0

[0077] 在干燥氮气保护下,将脱水过的蓖麻油、T1136、BDO 和 DMPA 加入到装有温度计、搅拌装置和回流冷凝器的 1000ml 四口烧瓶中,添加少量的 N- 甲基吡咯烷酮,升温至 60℃ 开搅拌,当反应体系变为透明时开始滴加液化 MDI,1 小时滴完,然后添加催化剂,在 70℃ –80℃ 反应 3–5 小时,用正丁胺滴定法判断反应终点。达到终点后降温至 40℃,加入三乙胺中和,添加丙酮稀释,在常温水中乳化,用乙二胺扩链,得到水性聚氨酯分散体 (PUD)。

[0078] 在高速搅拌下向装有上述聚氨酯乳液的分散桶中缓慢加入丙烯酸酯类单体,然后高速分散 20 分钟,将该乳液加入到装有温度计、搅拌装置和回流冷凝器的 1000ml 四口烧瓶中,在 70–75℃ 保温 1.0–2.0h,分步滴加引发剂乳液,分三次滴加,每 1h 滴加 1 次,滴加完毕保温 1h,待丙烯酸酯单体转化率达到 98% 以上时,降温到 50℃,添加含环氧硅氧烷 (4),调节乳液的 pH 值到 7.0 以上。出料、过滤、包装备用。乳液固体含量 45%,具有极好的水解稳定性和贮存稳定性。涂膜硬度较高、耐水性好、耐溶剂性好,可作为水性木器涂料。

[0079] 实施例 6

[0080] 使用实施例 5 中制备的微乳液,制备木器涂料配方如下表 7。

[0081] 表 7 水性木器涂料配方

[0082]

序号	组成	质量百分比, %
1	实例 5 中的 PUA 乳液	88.5
2	二丙二醇甲醚	4.5
3	润湿剂 (TEGO-245)	0.2
4	消泡剂 (TEGO-805)	0.05
5	流平剂 (BYK-330)	0.1
6	增稠剂 (RM2020)	0.15
7	增稠剂 (RM8W)	0.10
8	打磨助剂	0.15
9	去离子水	6.25
	共计	100

[0083] 制备方法如下:先将 2-9 号原料加入到搅拌釜中,用高速分散机分散 10-30 分钟,然后将丙烯酸微乳液缓慢加入到搅拌釜中,中速搅拌 30-60 分钟,用氨水调节涂料的 pH 值,当 pH 值合格后过滤、出料、包装。制备出的木器涂料性能:外观:乳白微透明液体,无机械杂质;pH = 7-9;固体含量 35-45%,粘度 30-200cps。木器涂膜性能:涂膜铅笔硬度:H;耐水性:浸水 96h 无明显变化;附着力:1 级;耐冲击强度:50kg. cm;柔韧性:1 级;

[0084] 性能比较

[0085] 将实施例 2、实施例 4 和实施例 6 的水性木器涂料的性能与 HG/T3608-1999 溶剂型聚酯聚氨酯木器漆标准相比,试验数据列于表 8。

[0086] 表 8 水性木器涂料的性能比较

[0087]

检测项目	HG/T3608 — 实施例 2 1999	实施例 4	实施例 6
外观	均匀液体, 无凝聚物	均匀液体, 无凝聚物	均匀液体, 无凝聚物
固含量, % (不小于)	45.0	38.5	40.5
105℃±2℃, 4h			42.0

[0088]

划格试验, 级, (不 大于)	1	1	1
60°光泽, %,	95	96	95
柔韧性, mm	2	1	1
铅笔硬度	H	H	2H
耐醇性 (体积分数 50%乙醇)	擦拭失光	擦拭不失 光	擦拭不失 光
耐干热 (90 °C,15min),级	1	1	1
游离 TDI 含量, %	2.0	0.0	0.0

[0089] 表 7 说明本发明制备的高固体含量潜固化丙烯酸微乳液木器涂料与溶剂型聚酯聚氨酯木器涂料 (HG/T3608-1999) 相比, 涂膜的硬度、耐水性、涂膜外观与溶剂型聚酯聚氨酯涂料相当, 完全可取代溶剂性聚酯聚氨酯涂料, 具有较大的工业应用前景。