

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200810014667.1

[51] Int. Cl.

C08G 18/78 (2006.01)

C08G 18/65 (2006.01)

C08G 18/10 (2006.01)

[43] 公开日 2008年8月6日

[11] 公开号 CN 101235130A

[22] 申请日 2008.2.27

[21] 申请号 200810014667.1

[71] 申请人 烟台万华聚氨酯股份有限公司

地址 264000 山东省烟台市芝罘区幸福南路7号

[72] 发明人 黄岐善 张红 张振威 隋东武
丁建生

权利要求书2页 说明书7页

[54] 发明名称

一种阳离子水性聚氨酯乳液及其制备方法

[57] 摘要

本发明涉及阳离子水性聚氨酯乳液及制备方法，属化工产品及其制备方法技术领域。原料：异氰酸酯混合物及多元醇、有机锡催化剂、扩链剂、中和剂。制备：多元醇加入反应器真空脱水，异氰酸酯混合物及有机锡催化剂加入，预聚反应，合成具有端异氰酸酯基的预聚体；冷却加入稀释剂稀释，冷凝回流，加入扩链剂扩链反应得混合物；冷却，中和剂加入，完成成盐反应，调节pH值，加入去离子水分散乳化，制得阳离子水性聚氨酯乳液。本发明引入微交联结构提高胶膜的耐溶剂性，耐水性和拉伸强度，引入碳化二亚胺结构提高胶膜的水解稳定性，引入2,4-MDI提高胶膜的断裂伸长率和弹性性能。

1. 一种阳离子水性聚氨酯乳液，其特征在于，其原料成分包括：
 - 1) 10~40 质量份的不同异构体含量的二苯基甲烷二异氰酸酯与碳化二亚胺改性二苯基甲烷二异氰酸酯的混合物；
 - 2) 26~82 质量份的多元醇；
 - 3) 0~1 质量份有机锡催化剂；
 - 4) 1~20 质量份小分子扩链剂组合物，其中至少包含 25%~100%的可以提供羟基并含有卤素元素、叔胺的扩链剂；
 - 5) 1~13 质量份的中和剂。
2. 根据权利要求 1 所述的一种阳离子水性聚氨酯乳液，其特征在于所述异氰酸酯混合物是 90~100%的至少含有 98% 4,4-二苯基甲烷二异氰酸酯的二苯基甲烷二异氰酸酯异构体混合物和 0~10%的碳化二亚胺改性二苯基甲烷二异氰酸酯。
3. 根据权利要求 1 所述的一种阳离子水性聚氨酯乳液，其特征在于所述二苯基甲烷二异氰酸酯混合物是 90~100%的 2,4-二苯基甲烷二异氰酸酯含量为 45~55%的二苯基甲烷二异氰酸酯异构体混合物和 0~10%的碳化二亚胺改性二苯基甲烷二异氰酸酯。
4. 根据权利要求 1 所述的一种阳离子水性聚氨酯乳液，其特征在于所述多元醇组合物是分子量在 800~3000 之间的聚氧化亚乙基多醇、聚氧化亚丙基多醇、聚氧化亚乙基亚丙基共聚醚多醇、聚四氢呋喃聚醚、聚酯多醇、聚己内酯多醇、聚碳酸酯多醇中的一种或一种以上。
5. 根据权利要求 1 所述的一种阳离子水性聚氨酯乳液，其特征在于所述小分子扩链剂组合物由 0~80%的二元醇与 20~100%的提供羟基并含有卤素元素、叔胺的扩链剂组成，所述二元醇是乙二醇、丙二醇、1,4-丁二醇、戊二醇、己二醇、一缩二乙二醇、新戊二醇中的一种或一种以上。
6. 根据权利要求 1 所述的一种阳离子水性聚氨酯乳液，其特征在于所述提供羟基的亲水扩链剂为含有卤素元素、叔胺的扩链剂，为 N-甲基二乙醇胺、N,N-二甲基乙醇胺、乙醇胺、二乙醇胺和三乙醇胺中的一种。
7. 根据权利要求 1 所述的一种阳离子水性聚氨酯乳液，其特征在于使扩链剂中叔胺季胺化的中和剂为无机酸类，如：盐酸、硝酸，和有机酸类，有乙酸、丙酸、氯醋酸、乙醇酸，甲基丙烯酸中的一种。

8. 根据权利要求1所述的一种阳离子水性聚氨酯乳液，其特征在于所述有机锡催化剂为二月桂酸二丁基锡、辛酸亚锡、三乙胺、二亚乙烯三胺中的一种。

9. 权利1-8中任一权利要求所述的一种阳离子水性聚氨酯乳液的制备方法，其特征在于包括如下步骤：

首先按照需要的配比将多元醇组合物加入反应器在110-120℃抽真空一小时以上，然后将不同异构体含量的二苯基甲烷二异氰酸酯与碳化二亚胺改性二苯基甲烷二异氰酸酯的混合物以及有机锡催化剂加入反应器中，在60~90℃氮气保护下预聚反应1~2.5小时，合成具有端异氰酸酯基的预聚体；

上述反应产物冷却至40~55℃，分步加入稀释剂稀释至固含量为50~80%，冷凝回流，加入小分子扩链剂及亲水扩链剂，在60~90℃氮气保护下扩链反应，提高反应温度为55~70℃，反应时间0.5~1.5小时；

反应产物冷却到45℃以下，将中和剂加入反应器中，完成成盐反应，同时调节PH值为5~7后，在搅拌速率为500~10000r/m的搅拌机下匀速加入去离子水，最后除去稀释剂，制得阳离子水性聚氨酯乳液。

10. 根据权利要求9所述的一种阳离子水性聚氨酯乳液的制备方法，其特征在于所述分步加入稀释剂是分两步加入，第一步是取40~80%的稀释剂与小分子扩链剂混合后分两次加入反应体系，第二步是在小分子扩链剂与异氰酸酯反应结束时加入剩余稀释剂；加入中和剂中和后，混合物的pH值范围为5~5.6。

一种阳离子水性聚氨酯乳液及其制备方法

技术领域

本发明涉及一种阳离子水性聚氨酯乳液及其制备方法,属于化工产品及其制备方法技术领域。

背景技术

水性聚氨酯是相对于溶剂型聚氨酯而言的,它是聚氨酯粒子分散在连续相(水)中的二元胶体体系。水性聚氨酯以水为介质,施工条件好,生产与应用安全,具有明显的环保价值,同时,水便宜易得,故能明显降低产品成本,因而已越来越引起人们的重视。

阳离子型水性聚氨酯所含的亲水基团是阳离子,根据其结构可以分为胺盐型和季铵盐型。与阴离子型水性聚氨酯有所不同的是,阳离子型水性聚氨酯在预聚体的制备过程中引入叔胺基团,再用酸中和,也可以用卤代烷将大分子链上的叔胺基转化为季铵盐,在均化器中搅拌分散乳化成阳离子型水性聚氨酯。阳离子水性聚氨酯分散液对含阴离子的基质如玻璃、皮革等有很好的粘附性,对水的硬度不敏感,可以在酸性条件下使用,阳离子体系同时具有防污功效。

用于制备水性聚氨酯的异氰酸酯有脂肪族异氰酸酯与芳香族异氰酸酯,由于脂肪族异氰酸酯的价格较高,提高了水性聚氨酯的成本,从而限制了水性聚氨酯的应用。芳香族异氰酸酯如亚甲基二苯基二异氰酸酯(MDI)和甲苯二异氰酸酯(TDI)产量较大,可用于对黄变要求不高的水性聚氨酯应用领域,MDI各异构体蒸汽压较低,常温挥发性远小于TDI,可以取代TDI,可以发展成为生产水性聚氨酯的主要原料。

根据取代基NCO的位置,MDI有三种异构体,分别是2,4-MDI,4,4-MDI,和2,2-MDI,常见的MDI-100为4,4-MDI含量为98~100%的MDI,MDI-50为2,4-MDI/4,4-MDI含量比例约在40/60~60/40并含有少量2,2-MDI的MDI异构体混合物。液化MDI为碳化二亚胺改性的二苯基甲烷二异氰酸酯,其组成为4,4-MDI、2,4-MDI、碳二亚胺、脲酮亚胺、多聚体,其中要求NCO含量为28.13%-29.35%之间,二环总量为66.4%-70.5%之间,2,4-MDI含量为0.68%-3.21%之间,官能度2.05~2.15。碳化二亚胺改性MDI结晶析出点一般

在 10~15℃间, 常温下为液态, 可在常温下贮存和应用。加入少量的液化 MDI, 其中引入的微量交联结构可使制得的乳液具有更好的稳定性, 提高成膜物质的耐溶剂性和耐水性, 引入碳化二亚胺结构提高了胶膜的水解稳定性, 而 2,4-MDI 的存在也增加制品的柔韧性, 提高断裂伸长率, 使样品具有良好的弹性性能。

发明内容

本发明的目的在于提供一种采用亚甲基二苯基二异氰酸酯和碳化二亚胺改性二苯基甲烷二异氰酸酯的混合异氰酸酯组分制造的阳离子水性聚氨酯乳液, 且提供一种提高乳液粒子稳定性、胶膜耐水性、耐溶剂性和低污染环保的阳离子水性聚氨酯乳液的制备方法。

本发明的目的是通过如下措施来实现的:

本发明提供的一种阳离子水性聚氨酯乳液, 其特殊之处在于, 其原料成分包括:

- 1) 10~40 质量份的不同异构体含量的二苯基甲烷二异氰酸酯与碳化二亚胺改性二苯基甲烷二异氰酸酯的混合物;
- 2) 26~82 质量份的多元醇;
- 3) 0~1 质量份有机锡催化剂;
- 4) 1~20 质量份小分子扩链剂组合物, 其中至少包含 25%~100%的可以提供羟基并含有卤素元素、叔胺的扩链剂;
- 5) 1~13 质量份的中和剂;

为了进一步实现本发明的目的, 所述的异氰酸酯混合物为 90~100%的至少含有 98% 4,4-二苯基甲烷二异氰酸酯的二苯基甲烷二异氰酸酯异构体混合物和 0~10%的碳化二亚胺改性二苯基甲烷二异氰酸酯的组合物。也可以是 90~100%的 2,4-二苯基甲烷二异氰酸酯含量 45~55%的二苯基甲烷二异氰酸酯异构体混合物和 0~10%的碳化二亚胺改性二苯基甲烷二异氰酸酯的组合物。

为了进一步实现本发明的目的, 所述多元醇为分子量在 800~3000 之间的聚氧化亚乙基多醇、聚氧化亚丙基多醇、聚氧化亚乙基亚丙基共聚醚多醇、聚四氢呋喃聚醚、聚酯多醇、聚己内酯多醇、聚碳酸酯多醇。所述小分子扩链剂组合物由 0~80%的二元醇与 20~100%的提供羟基并含有卤素元素、叔胺的扩链剂组成。所述小分子扩链剂中的二元醇可以是乙二醇、丙二醇、1,4-丁二醇、戊二醇、己二醇、一缩二乙二醇、新戊二醇。

为了进一步实现本发明的目的，所述可提供羟基的亲水扩链剂为含有卤素元素、叔胺的扩链剂，常用的有 N-甲基二乙醇胺、N,N-二甲基乙醇胺、乙醇胺、二乙醇胺和三乙醇胺。优选 N-甲基二乙醇胺。

为了进一步实现本发明的目的，所述使扩链剂中叔胺季胺化的中和剂为无机酸类，如：盐酸、硝酸，和有机酸类，有乙酸、丙酸、氯醋酸、乙醇酸、丙烯酸、甲基丙烯酸。优选乙酸。

适合本发明的有机锡催化剂为二月桂酸二丁基锡、辛酸亚锡、三乙胺、二亚乙烯三胺。优选二月桂酸二丁基锡。

上述阳离子水性聚氨酯乳液的制备方法，包括如下步骤：

首先按照需要的配比将多元醇组合物加入反应器在 110-120℃抽真空一小时以上，然后将不同异构体含量的二苯基甲烷二异氰酸酯与碳化二亚胺改性二苯基甲烷二异氰酸酯的混合物以及有机锡催化剂加入反应器中，在 60~90℃（优选 75~80℃）氮气保护下预聚反应 1~2.5 小时（优选 1.5~2 小时），合成具有端异氰酸酯基的预聚体；

上述反应产物冷却至 40~55℃，分两步加入稀释剂丁酮，此稀释剂只起到稀释体系黏度的作用并不参加反应，并且在聚合反应结束后会脱除掉，第一步是取 40~80%的稀释剂与小分子扩链剂混合后分两次加入反应体系，第二步是在小分子扩链剂与异氰酸酯反应结束时加入剩余稀释剂，稀释至固含量为 50~80%（优选 60%），冷凝回流，加入小分子扩链剂及亲水扩链剂，在 60~90℃氮气保护下扩链反应，提高反应温度为 55~70℃（优选 60~65℃），反应时间 0.5~1.5 小时（优选 1 小时）；

反应产物冷却到 45℃以下，将中和剂乙酸加入反应器中，完成成盐反应，同时调节 PH 值为 5~7（优选 5~5.6）后，在搅拌速率为 500~10000r/m（优选 ≥2000r/m）的搅拌机下匀速加入去离子水，最后除去稀释剂，制得阳离子水性聚氨酯乳液。

本发明的优点是采用不同异构体含量的二苯基甲烷二异氰酸酯和碳化二亚胺改性二苯基甲烷二异氰酸酯的混合物，在聚氨酯分子结构中引入轻微交联结构，提高了胶膜的耐溶剂性、耐水性和拉伸强度，引入碳化二亚胺结构提高了胶膜的水解稳定性，同时引入 2,4-MDI 提高了胶膜的断裂伸长率和弹性性能。

本发明的阳离子水性乳液可作为涂层剂、粘合剂等应用于纺织、皮革、涂料、胶粘剂、木材加工、建筑、印染等行业。

本发明突出的实质特点和进步可以从下述的实施例中得以进一步体现。应指出它们并不对本发明作任何限制。

具体实施方式

以下给出本发明的具体实施方式，用来对本发明做进一步说明。

阳离子水性聚氨酯乳液的制备方法，包括如下步骤：

首先将 26~82 质量份的多元醇组合物真空脱水，再加入 10~40 质量份的异氰酸酯组合物与 0~1 质量份有机锡催化剂，在 60~90℃氮气保护下预聚反应 1~2.5 小时合成具有端异氰酸酯基的预聚体，将反应产物冷却到 40℃以下，随后加入 1~20 质量份溶解在稀释剂中分子量在 62~400 间的小分子扩链剂组合物，在 60~90℃氮气保护下扩链反应 0.5~1.5 小时得到产物，随后加入 1~13 质量份的中和剂中和混合物并调节混合物 pH 值在一个范围，将上述混合物在水中分散乳化，最后除去稀释剂，得到稳定的阳离子水性聚氨酯乳液。

实施例 1

将 42.50g 聚四氢呋喃多元醇 (PTMEG) ($M_n=2000$) 在 110~120℃真空度为 0.09MPa 脱水 1h，然后加入配有温度计、搅拌棒、回流冷凝管的三口烧瓶中，通 N_2 保护，恒温至 70℃，加入 10.50g 固体 MDI (4,4-MDI 含量为 98%) 及 1.12g 碳化二亚胺改性的二苯基甲烷二异氰酸酯，半个小时后加入 0.10g 二丁基锡二月桂酸酯，80℃反应 2h，冷却至 55℃，分步加入适量丁酮稀释至固含量为 60%，冷凝回流，加入 2.38gN-甲基二乙醇胺 (N-MDEA) (用少量丁酮溶解)，反应 1h。将反应器的温度降至 45℃以下，加入 2.00ml 乙酸，反应 0.5h，同时加入 5% 的稀盐酸调节 PH=5~6。将该预聚物冷却至室温，匀速加入去离子水 300g，在搅拌速率为 2000r/m 下制得固含量大约为 20% 的水性聚氨酯乳液。

实施例 2

将 23.33g 聚四氢呋喃多元醇 (PTMEG) ($M_n=1000$) 在 110~120℃真空度为 0.09MPa 脱水 1h，然后加入配有温度计、搅拌棒、回流冷凝管的三口烧瓶中，通 N_2 保护，恒温至 70℃，加入 11.2g 固体 MDI (2,4-MDI 含量为 47%) 及 1.50g 碳化二亚胺改性的二苯基甲烷二异氰酸酯，半个小时后加入 0.12g 二丁基锡二月桂酸酯，80℃反应 2h，冷却至 55℃，分步加入适量丁酮稀释至固含量为 70%，冷凝回流，加入 2.38gN-甲基二乙醇胺 (N-MDEA) (用少量丁酮溶解)，反应 1h。将反应器的温度降至 45℃以下，加入 2.15ml 乙酸，反应

0.5h, 同时加入 5% 的稀盐酸调节 $\text{PH}=5\sim 6$ 。将该预聚物冷却至室温, 匀速加入去离子水 210g, 在搅拌速率为 2000r/m 下制得固含量大约为 20% 的水性聚氨酯乳液。

实施例 3

将 80.00g 聚丙二醇 (PPG) ($M_n=4000$) 在 $110\sim 120^\circ\text{C}$ 真空度为 0.09MPa 脱水 1h, 然后加入配有温度计、搅拌棒、回流冷凝管的三口烧瓶中, 通 N_2 保护, 恒温至 70°C , 加入 12.53g 固体 MDI (2,4-MDI 含量为 47%) 及 1.05g 碳化二亚胺改性的二苯基甲烷二异氰酸酯, 80°C 反应 2h, 冷却至 55°C , 分步加入适量丁酮稀释至固含量为 60%, 冷凝回流, 加入 2.58g N-甲基二乙醇胺 (用少量丁酮溶解), 反应 1h。将反应器的温度降至 45°C 以下, 加入 3.00ml 乙酸, 反应 0.5h, 同时加入 5% 的稀盐酸调节 $\text{PH}=5.5$ 。将该预聚物冷却至室温, 匀速加入去离子水 500g, 在搅拌速率为 2000r/m 下制得固含量大约为 20% 的水性聚氨酯乳液。

实施例 4

将 82.20g 聚己内酯多元醇 ($M_n=2000$) 在 $110\sim 120^\circ\text{C}$ 真空度为 0.09MPa 脱水 1h, 然后加入配有温度计、搅拌棒、回流冷凝管的三口烧瓶中, 通 N_2 保护, 恒温至 70°C , 加入 15.24g 固体 MDI (2,4-MDI 含量为 47%) 及 1.52g 碳化二亚胺改性的二苯基甲烷二异氰酸酯, 80°C 反应 2h, 冷却至 55°C , 加入适量丁酮稀释至固含量为 60%, 冷凝回流, 加入 2.38g N-甲基二乙醇胺 (N-MDEA) (用少量丁酮溶解) 及 0.90g 1,4-丁二醇, 反应 1h。将反应器的温度降至 45°C 以下, 加入 2.34ml 乙酸, 反应 0.5h, 同时加入 5% 的稀盐酸调节 $\text{PH}=5.5$ 。将该预聚物冷却至室温, 匀速加入去离子水 500g, 在搅拌速率为 2000r/m 下制得固含量大约为 20% 的水性聚氨酯乳液。

实施例 5

将 20.00g 聚氧化亚丙基二元醇 ($M_n=2000$) 及 40.00g 聚四氢呋喃 ($M_n=2000$) 在 $110\sim 120^\circ\text{C}$ 真空度为 0.09MPa 脱水 1h, 然后加入配有温度计、搅拌棒、回流冷凝管的三口烧瓶中, 通 N_2 保护, 恒温至 70°C , 加入 15.53g 固体 MDI (4,4-MDI 含量为 98%) 及 1.08g 碳化二亚胺改性的二苯基甲烷二异氰酸酯, 80°C 反应 2h, 冷却至 55°C , 加入适量丁酮稀释至固含量为 65%, 冷凝回流, 加入 3.59g N-甲基二乙醇胺 (N-MDEA) (用少量丁酮溶解), 反应 1h。将反应器的温度降至 45°C 以下, 加入 1.85g 乙酸, 反应 0.5h, 同时加入 5% 的稀盐酸调节 $\text{PH}=5\sim 6$ 。将该预聚物冷却至室温, 匀速加入去离子水 450g, 在

搅拌速率为 2000r/m 下制得固含量大约为 20% 的水性聚氨酯乳液。

实施例 6

将 63.5g 聚己内酯多元醇 ($M_n=2000$) 在 110~120℃ 真空度为 0.09MPa 脱水 1h, 然后加入配有温度计、搅拌棒、回流冷凝管的三口烧瓶中, 通 N_2 保护, 恒温至 70℃, 加入 12.4g 固体 MDI (4, 4-含量为 98%) 及 1.00g 碳化二亚胺改性的二苯基甲烷二异氰酸酯, 80℃ 反应 2h, 冷却至 55℃, 加入适量丁酮稀释至固含量为 60%, 冷凝回流, 加入 1.19g N-甲基二乙醇胺 (N-MDEA) (用少量丁酮溶解) 及 0.58g 1,4-丁二醇, 反应 1h。将反应器的温度降至 45℃ 以下, 加入 2ml 乙酸, 反应 0.5h, 同时加入 5% 的稀盐酸调节 $PH=5\sim6$ 。将该预聚物冷却至室温, 匀速加入去离子水 400g, 在搅拌速率为 2000r/m 下制得固含量大约为 20% 的水性聚氨酯乳液。

实施例 7

将 21.26g 聚乙二醇酯 ($M_n=2000$) 及 20.00g 聚四氢呋喃 ($M_n=2000$) 在 110~120℃ 真空度为 0.09MPa 脱水 1h, 然后加入配有温度计、搅拌棒、回流冷凝管的三口烧瓶中, 通 N_2 保护, 恒温至 70℃, 加入 13.21g 固体 MDI (4, 4-含量为 98%) 及 1.54g 碳化二亚胺改性的二苯基甲烷二异氰酸酯, 80℃ 反应 2h, 冷却至 55℃, 加入适量丁酮稀释至固含量为 60%, 冷凝回流, 加入 2.84g N-甲基二乙醇胺 (N-MDEA) (用少量丁酮溶解), 反应 1h。将反应器的温度降至 45℃ 以下, 加入 2.82ml 乙酸, 反应 0.5h, 同时加入 5% 的稀盐酸调节 $PH=5\sim6$ 。将该预聚物冷却至室温, 匀速加入去离子水 300g, 在搅拌速率为 2000r/m 下制得固含量大约为 20% 的水性聚氨酯乳液。

实施例 8

将 50.34g 聚丙烯酸酯多元醇 ($M_n=2000$) 在 110~120℃ 真空度为 0.09MPa 脱水 1h, 然后加入配有温度计、搅拌棒、回流冷凝管的三口烧瓶中, 通 N_2 保护, 恒温至 70℃, 加入 18.32g 固体 MDI (4, 4-MDI 含量为 98%) 及 1.22g 碳化二亚胺改性的二苯基甲烷二异氰酸酯, 80℃ 反应 2h, 冷却至 55℃, 加入适量丁酮稀释至固含量为 60%, 冷凝回流, 加入 4.12g N-甲基二乙醇胺 (N-MDEA) (用少量丁酮溶解) 及 2.17g 丙二醇, 反应 1h。将反应器的温度降至 45℃ 以下, 加入 3.69g 乙酸, 反应 0.5h, 同时加入 5% 的稀盐酸调节 $PH=5\sim6$ 。将该预聚物冷却至室温, 匀速加入去离子水 350g, 在搅拌速率为 2000r/m 下制得固含量大约为 20% 的水性聚氨酯乳液。

实施例 9

将 42.94g 聚碳酸酯多元醇 ($M_n=2000$) 在 $110\sim 120^\circ\text{C}$ 真空度为 0.09MPa 脱水 1h, 然后加入配有温度计、搅拌棒、回流冷凝管的三口烧瓶中, 通 N_2 保护, 恒温至 70°C , 加入 13.98g 固体 MDI (2,4-MDI 含量为 47%) 及 1.50g 碳化二亚胺改性的二苯基甲烷二异氰酸酯, 80°C 反应 2h, 冷却至 55°C , 加入适量丁酮稀释至固含量为 70%, 冷凝回流, 加入 4.76g N-甲基二乙醇胺 (N-MDEA) (用少量丁酮溶解), 反应 1h。将反应器的温度降至 45°C 以下, 加入 4ml 乙酸, 反应 0.5h, 同时加入 5% 的稀盐酸调节 $\text{PH}=5\sim 6$ 。将该预聚物冷却至室温, 匀速加入去离子水 300g, 在搅拌速率为 2000r/m 下制得固含量大约为 20% 的水性聚氨酯乳液。