



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102115523 A

(43) 申请公布日 2011. 07. 06

(21) 申请号 201010609037. 6

(22) 申请日 2010. 12. 27

(71) 申请人 广东嘉宝莉化工集团有限公司

地址 529085 广东省江门市蓬江区棠下镇金
溪工业区

(72) 发明人 朱建锋

(74) 专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限
公司 11227

代理人 朱建新 逯长明

(51) Int. Cl.

C08G 18/76 (2006. 01)

C08G 18/66 (2006. 01)

C08G 18/42 (2006. 01)

C09D 175/06 (2006. 01)

权利要求书 2 页 说明书 8 页

(54) 发明名称

高羟基醇酸树脂改性聚氨酯固化剂及其制备
方法

(57) 摘要

本发明公开了一种高羟基醇酸树脂改性聚氨酯固化剂,由包括以下重量份的原料制成:醇酸树脂 5~8、三羟甲基丙烷 5~8、甲苯二异氰酸酯 26~29;其中,所述醇酸树脂的羟基含量为 5.5%~6.4%。以及该固化剂的制备方法。本发明采用羟基含量在 5.5%~6.4%的醇酸树脂与三羟甲基丙烷与含 NCO 基的甲苯二异氰酸酯进行加成反应,制成的双组分改性聚氨酯固化剂,具有可交联的高反应活性的 NCO 基团,因而可以与含羟基的油漆组份常温共聚合,形成不同特性的涂膜,因而具有十分优异的使用特性,应用领域十分广泛。

1. 一种高羟基醇酸树脂改性聚氨酯固化剂,由包括以下重量份的原料制成:

醇酸树脂	5 ~ 8
三羟甲基丙烷	5 ~ 8
甲苯二异氰酸酯	26 ~ 29 ;

其中,所述醇酸树脂的羟基含量为 5.5%~6.4%。

2. 如权利要求 1 所述的固化剂,其特征在于:所述醇酸树脂采用下述制备方法得到:

①、称取重量份如下的材料:

月桂酸	9 ~ 15
苯甲酸	8 ~ 14
苯酐	16 ~ 22
季戊四醇	6 ~ 10
甘油	9 ~ 15
次磷酸	0.05 ~ 0.1
2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚	0.05 ~ 0.1
二甲苯	9 ~ 13
醋酸乙酯	22 ~ 28 ;

②、向反应釜中依次加入月桂酸、甘油、苯甲酸、苯酐、季戊四醇、次磷酸、2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚、二甲苯,升温至 120°C ±10°C,开始搅拌;

③、升温至 160°C ±10°C 保温 1 ~ 2 小时;再在 5 小时升至 210°C ±10°C,保温至酸值 ≤ 2mgKOH/g;

④、步骤③产物降温至 200°C 以下时,加入醋酸乙酯,搅拌,冷却至粘度为 200 ~ 400MPa. s/25°C。

3. 如权利要求 1 所述的聚氨酯固化剂,其特征在于:还包括以下重量份的原料:

2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚	0.1 ~ 0.2
醋酸丁酯	15 ~ 18
碳酸二甲酯	3 ~ 6
二月桂酸二丁基锡	0.01 ~ 0.02
二甲苯	16 ~ 19
醋酸乙酯	8 ~ 11
甲苯	7 ~ 9。

4. 一种高羟基醇酸树脂改性聚氨酯固化剂的制备方法,包括以下步骤:

(一)、称取重量份如下的原料:

醇酸树脂	5 ~ 8
三羟甲基丙烷	5 ~ 8
甲苯二异氰酸酯	26 ~ 29 ;
2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚	0.1 ~ 0.2
醋酸丁酯	15 ~ 18
碳酸二甲酯	3 ~ 6
二月桂酸二丁基锡	0.01 ~ 0.02

二甲苯	16 ~ 19
醋酸乙酯	8 ~ 11
甲苯	7 ~ 9

其中,所述醇酸树脂的羟基含量为 5.5%~6.4% ;

(二)、按上述重量比依次向反应器中投入醋酸丁酯、碳酸二甲酯、醇酸树脂、三羟甲基丙烷、2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚、甲苯二异氰酸酯,搅拌,加热升温至 $65^{\circ}\text{C} \pm 10^{\circ}\text{C}$,保温 1~2 小时 ;

(三)、加入二月桂酸二丁基锡,加热升温至 $90^{\circ}\text{C} \pm 10^{\circ}\text{C}$,保温 2~4 小时 ;

(四)、降温至 $60^{\circ}\text{C} \pm 10^{\circ}\text{C}$,加入醋酸乙酯、二甲苯和甲苯,继续降温至 $45^{\circ}\text{C} \pm 10^{\circ}\text{C}$,过滤取滤液。

5. 如权利要求 4 所述的制备方法,其特征在于:步骤(一)中的醇酸树脂的制备方法包括以下步骤:

①、称取重量份如下的材料:

月桂酸	9 ~ 15
苯甲酸	8 ~ 14
苯酐	16 ~ 22
季戊四醇	6 ~ 10
甘油	9 ~ 15
次磷酸	0.05 ~ 0.1
2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚	0.05 ~ 0.1
二甲苯	9 ~ 13
醋酸乙酯	22 ~ 28 ;

②、向反应釜中依次加入月桂酸、甘油、苯甲酸、苯酐、季戊四醇、次磷酸、2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚、二甲苯,升温至 $120^{\circ}\text{C} \pm 10^{\circ}\text{C}$,开始搅拌 ;

③、升温至 $160^{\circ}\text{C} \pm 10^{\circ}\text{C}$ 保温 1~2 小时 ;再在 5 小时升至 $210^{\circ}\text{C} \pm 10^{\circ}\text{C}$,保温至酸值 $\leq 2\text{mgKOH/g}$;

④、步骤③产物降温至 200°C 以下时,加入醋酸乙酯,搅拌,冷却至粘度为 $200 \sim 400\text{MPa. s}/25^{\circ}\text{C}$ 。

6. 如权利要求 4 所述的制备方法,其特征在于:步骤(二)中加热升温在 30~45 分钟内完成。

7. 如权利要求 4 所述的制备方法,其特征在于:步骤(三)中加热升温在 20~30 分钟内完成。

高羟基醇酸树脂改性聚氨酯固化剂及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及固化剂技术领域,尤其是高羟基醇酸树脂改性聚氨酯固化剂,及其制备方法。

背景技术

[0002] 双组分聚氨酯固化剂含活性 NCO 基,可与含活性羟基的油漆组分交联反应,形成各种性能的漆膜。

[0003] 一般的双组分聚氨酯固化剂是采用三羟甲基丙烷 (TMP) 与甲苯二异氰酸酯 (TDI) 通过特定的配方及工艺反应合成的在我国生产量最大和使用最广泛的一类固化剂。由于三羟甲基丙烷原料的价格高,这类固化剂成本高,满足不了低端市场的特殊要求。

[0004] 而一些聚氨酯固化剂生产企业,采用一般的含羟基醇酸树脂和三羟甲基丙烷与含 NCO 基的甲苯二异氰酸酯 (TDI) 通过特定的配方及工艺反应合成改性聚氨酯固化剂,因目前一般使用的醇酸树脂的羟基含量低于 5.5%,且相对而言醇酸树脂配方中饱和脂肪酸含量较多,而含苯环结构的硬单体酸含量较少,醇酸树脂本身硬度较低,分子量小,且多元醇过量较少,在分子结构中有效羟基含量低,在用此醇酸树脂替代部分三羟甲基丙烷改性聚氨酯固化剂时,所制得的聚氨酯固化剂存在较多的缺点:有效 NCO 含量低、硬度低。聚氨酯固化剂在与含羟基的油漆组分交联反应成膜时,交联反应活性低、干速慢、交联密度差、漆膜硬度低,附着力差。

发明内容

[0005] 本发明针对不足,提出一种羟基含量高和硬度高的高羟基醇酸树脂改性聚氨酯固化剂。

[0006] 为了实现上述发明目的,本发明提供以下技术方案:一种高羟基醇酸树脂改性聚氨酯固化剂,由包括以下重量份的原料制成:

[0007] 醇酸树脂 5 ~ 8

[0008] 三羟甲基丙烷 5 ~ 8

[0009] 甲苯二异氰酸酯 26 ~ 29 ;

[0010] 其中,所述醇酸树脂的羟基含量为 5.5% ~ 6.4%。

[0011] 优选的,所述醇酸树脂采用下述制备方法得到:

[0012] ①、称取重量份如下的材料:

[0013] 月桂酸 9 ~ 15

[0014] 苯甲酸 8 ~ 14

[0015] 苯酐 16 ~ 22

[0016] 季戊四醇 6 ~ 10

[0017] 甘油 9 ~ 15

[0018] 次磷酸 0.05 ~ 0.1

- [0019] 2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚 0.05 ~ 0.1
- [0020] 二甲苯 9 ~ 13
- [0021] 醋酸乙酯 22 ~ 28 ;
- [0022] ②、向反应釜中依次加入月桂酸、甘油、苯甲酸、苯酐、季戊四醇、次磷酸、2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚、二甲苯,升温至 120°C ± 10°C,开始搅拌 ;
- [0023] ③、升温至 160°C ± 10°C 保温 1 ~ 2 小时 ;再在 5 小时升至 210°C ± 10°C,保温至酸值 ≤ 2mgKOH/g ;
- [0024] ④、步骤③产物降温至 200°C 以下时,加入醋酸乙酯,搅拌,冷却至粘度为 200 ~ 400MPa. s/25°C。

[0025] 优选的,还包括以下重量份的原料 :

- [0026] 2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚 0.1 ~ 0.2
- [0027] 醋酸丁酯 15 ~ 18
- [0028] 碳酸二甲酯 3 ~ 6
- [0029] 二月桂酸二丁基锡 0.01 ~ 0.02
- [0030] 二甲苯 16 ~ 19
- [0031] 醋酸乙酯 8 ~ 11
- [0032] 甲苯 7 ~ 9。

[0033] 与现有技术相比,本发明采用羟基含量在 5.5% ~ 6.4% 的醇酸树脂,与三羟甲基丙烷与含 NCO 基的甲苯二异氰酸酯进行加成反应,制成的改性聚氨酯固化剂,具有可交联的高反应活性 NCO 基团,因而可以配合含羟基的油漆组份常温共聚合,形成不同特性的涂膜,且成本较低,因而具有十分优异的使用特性,应用领域十分广泛。

[0034] 本发明采用的是含 5.5% ~ 6.4% 羟基的醇酸树脂,因醇酸树脂的原料中含有含苯环结构的硬单体酸以及过量的多元醇,使得到的醇酸树脂同时具备高硬度和高反应活性的羟基,所以在和三羟甲基丙烷与甲苯二异氰酸酯单体直接反应合成改性聚氨酯固化剂时,使得到的改性聚氨酯固化剂存在较多的优点 :NCO 含量高、硬度高、成本低。

[0035] 本发明还提供了高羟基醇酸树脂改性聚氨酯固化剂的制备方法,包括以下步骤 :

[0036] (一)、称取重量份如下的原料 :

- [0037] 醇酸树脂 5 ~ 8
- [0038] 三羟甲基丙烷 5 ~ 8
- [0039] 甲苯二异氰酸酯 26 ~ 29 ;
- [0040] 2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚 0.1 ~ 0.2
- [0041] 醋酸丁酯 15 ~ 18
- [0042] 碳酸二甲酯 3 ~ 6
- [0043] 二月桂酸二丁基锡 0.01 ~ 0.02
- [0044] 二甲苯 16 ~ 19
- [0045] 醋酸乙酯 8 ~ 11
- [0046] 甲苯 7 ~ 9

[0047] 其中,所述醇酸树脂的羟基含量为 5.5% ~ 6.4% ;

[0048] (二)、按上述重量比依次向反应器中投入醋酸丁酯、碳酸二甲酯、醇酸树脂、三羟

甲基丙烷、2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚、甲苯二异氰酸酯,搅拌,加热升温至 $65^{\circ}\text{C} \pm 10^{\circ}\text{C}$,保温1~2小时;

[0049] (三)、加入二月桂酸二丁基锡,加热升温至 $90^{\circ}\text{C} \pm 10^{\circ}\text{C}$,保温2~4小时;

[0050] (四)、降温至 $60^{\circ}\text{C} \pm 10^{\circ}\text{C}$,加入醋酸乙酯、二甲苯和甲苯,继续降温至 $45^{\circ}\text{C} \pm 10^{\circ}\text{C}$,过滤取滤液。

[0051] 优选的,步骤(一)中的醇酸树脂的制备方法包括以下步骤:

[0052] ①、称取重量份如下的材料:

[0053]	月桂酸	9 ~ 15
[0054]	苯甲酸	8 ~ 14
[0055]	苯酐	16 ~ 22
[0056]	季戊四醇	6 ~ 10
[0057]	甘油	9 ~ 15
[0058]	次磷酸	0.05 ~ 0.1
[0059]	2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚	0.05 ~ 0.1
[0060]	二甲苯	9 ~ 13
[0061]	醋酸乙酯	22 ~ 28;

[0062] ②、向反应釜中依次加入月桂酸、甘油、苯甲酸、苯酐、季戊四醇、次磷酸、2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚、二甲苯,升温至 $120^{\circ}\text{C} \pm 10^{\circ}\text{C}$,开始搅拌;

[0063] ③、升温至 $160^{\circ}\text{C} \pm 10^{\circ}\text{C}$ 保温1~2小时;再在5小时升至 $210^{\circ}\text{C} \pm 10^{\circ}\text{C}$,保温至酸值 $\leq 2\text{mgKOH/g}$;

[0064] ④、步骤③产物降温至 200°C 以下时,加入醋酸乙酯,搅拌,冷却至粘度为 $200 \sim 400\text{MPa} \cdot \text{s}/25^{\circ}\text{C}$ 。

[0065] 优选的,步骤(二)中加热升温在30~45分钟内完成。

[0066] 优选的,步骤(三)中加热升温在20~30分钟内完成。

[0067] 本发明使用含5.5%~6.4%羟基的醇酸树脂、三羟甲基丙烷与含异氰酸酯基的甲苯二异氰酸酯进行加成反应,以及添加抗氧剂2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚(BHT)和催化剂二月桂酸二丁基锡,并在醋酸丁酯和碳酸二甲酯混合溶剂作用下,合成改性双组份聚氨酯固化剂,并利用醋酸乙酯、二甲苯和甲苯组成的混合液来兑稀固化剂,形成为38%固含的改性聚氨酯固化剂;过程简便,易操作。

具体实施方式

[0068] 下面结合具体实施例对本发明进行详细描述,本部分的描述仅是示范性和解释性,不应对本发明的保护范围有任何的限制作用。

[0069] 需要说明的是:下述实施例所使用的甲苯二异氰酸酯,BHT,二月桂酸二丁基锡,二甲苯,醋酸丁酯,醋酸乙酯,碳酸二甲酯,甲苯均为国产工业级原料,醇酸树脂为广东嘉宝莉化工集团有限公司自产工业级60%固含半成品原料。

[0070] 下述实施例制备高羟基醇酸树脂改性聚氨酯固化剂的方法,均是采用包括如下步骤的相同过程,只是各实施例的原料配比不同:

[0071] 1、准备装有温度计、冷凝管、搅拌桨的四口烧瓶;

[0072] 2、按上述百分比的量依次投入醋酸丁酯、碳酸二甲酯、醇酸树脂、三羟甲基丙烷、BHT、甲苯二异氰酸酯,后开动搅拌,加热升温;

[0073] 3、利用 30 ~ 45 分钟升温至 $65^{\circ}\text{C} \pm 10^{\circ}\text{C}$ 保温 1 ~ 2 小时;

[0074] 4、保温完后,加入二月桂酸二丁基锡,加热升温;

[0075] 5、利用 20 ~ 30 分钟升温至 $90^{\circ}\text{C} \pm 10^{\circ}\text{C}$ 保温 2 ~ 4 小时;

[0076] 6、保温完后降温至 $60^{\circ}\text{C} \pm 10^{\circ}\text{C}$,用醋酸乙酯、二甲苯、甲苯溶剂兑稀,继续降温至 $45^{\circ}\text{C} \pm 10^{\circ}\text{C}$ 以下,过滤出料取滤液。

[0077] 其中醇酸树脂是由下述制备方法得到:

[0078] ①、称取重量份如下的材料:

[0079] 月桂酸 9 ~ 15

[0080] 苯甲酸 8 ~ 14

[0081] 苯酐 16 ~ 22

[0082] 季戊四醇 6 ~ 10

[0083] 甘油 9 ~ 15

[0084] 次磷酸 0.05 ~ 0.1

[0085] 2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚 0.05 ~ 0.1

[0086] 二甲苯 9 ~ 13

[0087] 醋酸乙酯 22 ~ 28;

[0088] ②、向反应釜中依次加入月桂酸、甘油、苯甲酸、苯酐、季戊四醇、次磷酸、2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚、二甲苯,升温至 $120^{\circ}\text{C} \pm 10^{\circ}\text{C}$,开始搅拌;

[0089] ③、升温至 $160^{\circ}\text{C} \pm 10^{\circ}\text{C}$ 保温 1 ~ 2 小时;再在 5 小时升至 $210^{\circ}\text{C} \pm 10^{\circ}\text{C}$,保温至酸值 $\leq 2\text{mgKOH/g}$;

[0090] ④、步骤③产物降温至 200°C 以下时,加入醋酸乙酯,搅拌,冷却至粘度为 200 ~ 400MPa. s/ 25°C 。

[0091] 各个实施例的原料配方如下表 1

[0092] 表 1 原料配方

[0093]

原料名称	投料量 (g)				
	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5
醋酸丁酯	173	168	151	162	178
碳酸二甲酯	55	60	32	45	38
醇酸树脂	64.3	65.3	78.6	72.3	69.4
三羟甲基丙烷	66.6	65.6	53.2	78.1	70.5
抗氧化剂	1.1	1.1	1.8	1.5	1.4
甲苯二异氰酸酯	274.5	274.5	281.5	262.4	288.1
二月桂酸二丁基锡	0.2	0.2	0.12	0.15	0.18
醋酸乙酯	100.5	90.5	88.2	105.2	82.6
二甲苯	179.9	184.8	162.3	161.7	180.7
甲苯	84.9	90	71.3	78.3	82.7

[0094] 其中,上述实施例中醇酸树脂的原料配比和相应指标如下表 2 所示:

[0095] 表 2 实施例 1 ~ 5 中醇酸树脂原料配比和技术指标

[0096]

	投料量 (kg)				
	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5
月桂酸	90	120	150	100	120
甘油	98	120	128	120	90
苯甲酸	132	180	182	180	200

[0097]

苯酚	90	65	70	90	70
季戊四醇	100	120	90	100	130
次磷酸	0.5	0.9	0.5	0.9	0.6
BHT	0.5	0.8	1	0.7	0.8
二甲苯	114	124	94	120	120
醋酸乙酯	275	225	280	240	260
外观	微黄透明液	微黄透明液	微黄透明液	微黄透明液	微黄透明液
色泽 (Fe-Go)	≤1#	≤1#	≤1#	≤1#	≤1#
粘度 MPa. s/25℃	395	360	350	385	370
酸值 mgKOH/g	1.59	1.55	1.57	1.54	1.56
固含%	60.5	60.3	60.8	60.4	60.5
羟值 mgKOH/g	210	193	200	209	195

[0098] 上述实施例制得的固化剂的检测指标如下表 3 所示：

[0099] 表 3 固化剂的性能指标

[0100]

性能指标	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5
外观	微黄透 明液	微黄透 明液	微黄透 明液	微黄透 明液	微黄透 明液
色泽 (Fe-Go)	≤1#	≤1#	≤1#	≤1#	≤1#
粘度 (MPa. s/25℃)	12.2	12.0	12.1	12.2	12.4
NCO 含量 (%)	6.7	6.7	6.6	6.8	6.7

[0101]

容忍度/二甲苯(%)	1.7	1.6	1.5	1.7	1.6
固含(%)	38.8	38.5	38.6	38.7	38.5
游离 TDI (%)	1.5	1.4	1.3	1.6	1.5

[0102] 而市售采用羟基含量低于 5.5%的醇酸树脂制成的现有固化剂性能如下表 4 ;同时采用上述实施例 1 产品与现有固化剂进行施工试验对比,结果见下表 4,其中施工条件:温度 26℃ ;相对湿度 :75%。

[0103] 表 4 为实施例 1 产品与现有固化剂性能和施工结果对比表 :

[0104]

	实施例 1 的固化剂	现有固化剂
外观	微黄透明液	微黄透明液
色泽 (Fe-Go)	≤ 1#	≤ 1#
粘度 (MPa. s/25℃)	12.2	12.5
NCO 含量 (%)	6.7	5.2
容忍度/二甲苯 (%)	1.7	2.0
固含	38.8	38.8
游离 TDI	1.5	2.6
施工配比	漆: 固化剂: 稀释剂=1: 0.6: 0.8	
施工粘度/秒	14.2 秒	14.9 秒
活化期/3h	25.3 秒	23.5 秒
表干	12min	12 min
实干 h	4h	4h50min
光泽	80°	75°
附着力	1 级	3 级
柔韧性	10mm	10mm

[0105]

打磨性/4h	5	3
板面效果	5	4
硬度 H	H	HB
透明度	5	5
耐黄变性	5	5
漆膜冷热循环	5	4

[0106] 注:1、其中施工配比,所使用的漆为广东嘉宝莉化工集团有限公司生产的嘉宝莉 TD1200 底漆;稀释剂为广东嘉宝莉化工集团有限公司生产的嘉宝莉 S-11 稀释剂;底材采用贴纸和水曲柳板。

[0107] 2、表格中“5”代表正常,小于 5 代表较差,大于 5 代表较好。

[0108] 从表 4 可看出,本发明产品在 NCO 含量上远大于现有固化剂的,且产品中的游离 TDI 的含量较低,因此本发明产品与含羟基的油漆组份交联反应成膜时,交联反应活性高(活化期短)、干速快(实干时间较短)、交联密度高、漆膜硬度高,附着力好(级别为 1 级,高于现有产品的 3 级)、柔韧性好。采用实施例 2 至 5 的产品进行上述施工,可得到同样的技术性能。

[0109] 以上仅是本发明的优选实施方式,应当指出,对于本技术领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明原理的前提下,还可以做出若干改进和润饰,这些改进和润饰也应视为本发明的保护范围。