



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106916254 A

(43)申请公布日 2017.07.04

(21)申请号 201710173920.7

C08G 18/44(2006.01)

(22)申请日 2017.03.22

C08G 18/38(2006.01)

(71)申请人 中山市千佑化学材料有限公司

C08G 18/28(2006.01)

地址 528441 广东省中山市民众镇沙仔综合化工集聚区新展路8号

C08G 18/34(2006.01)

C09D 151/08(2006.01)

C09D 11/107(2014.01)

(72)发明人 苏敏超 刘涛 苏杰龙

(74)专利代理机构 广州华进联合专利商标代理有限公司 44224

代理人 郑彤 曾云腾

(51)Int.Cl.

C08F 283/00(2006.01)

C08F 220/14(2006.01)

C08F 220/18(2006.01)

C08G 18/66(2006.01)

C08G 18/42(2006.01)

权利要求书1页 说明书5页

(54)发明名称

丙烯酸酯改性聚氨酯乳液及其制备方法

(57)摘要

本发明涉及一种丙烯酸酯改性聚氨酯乳液及其制备方法,制备方法包括如下步骤:先将大分子多元醇、二异氰酸酯、2,2-二羟甲基丙酸以及硅烷偶联剂搅拌混合均匀后,加入催化剂反应得聚氨酯预聚体;再加入丙烯酸羟基酯反应得丙烯酸羟基酯封端的聚氨酯预聚体;再加入丙烯酸酯单体搅拌反应0.5-1h;然后加入中和剂和扩链剂得预乳液,最后加入K₂S₂O₃水溶液反应2-2.5h,即得所述丙烯酸酯改性聚氨酯乳液。上述制备方法得到的丙烯酸酯改性聚氨酯乳液具有良好的柔韧性,干燥性和不返粘性,并且具有良好的相溶性,可广泛应用于水性油墨,水性涂料中。

1. 一种丙烯酸酯改性聚氨酯乳液的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:

(1) 将大分子多元醇10-20质量份、二异氰酸酯8-16质量份、2,2-二羟甲基丙酸1-3质量份以及硅烷偶联剂0.1-0.5质量份搅拌混合均匀;

(2) 将步骤(1)得到的混合物升温至45-55℃,分批加入催化剂0.01-0.04质量份;

(3) 再升温至80-90℃,搅拌反应5-6h,得聚氨酯预聚体;

(4) 降温至75-80℃,加入丙烯酸羟基酯0.1-0.3质量份,反应1.5-2.5h,得丙烯酸羟基酯封端的聚氨酯预聚体;

(5) 降温至60-65℃,加入甲基丙烯酸甲酯1-2质量份、丙烯酸丁酯2-5质量份以及丙烯酸甲酯1-2质量份,搅拌反应0.5-1h;

(6) 降温至40-50℃,加入中和剂0.5-2质量份搅拌反应0.5-1h,然后降温至30℃以下,加入5-8℃的去离子水50-70质量份,高速乳化5-20min,乳化温度低于20℃;

(7) 将扩链剂0.2-0.6质量份用去离子水稀释后加入步骤(6)得到的产物,搅拌反应1-1.5h,得预乳液;

(8) 将所述预乳液升温至75-80℃,滴加0.1-0.2质量份的K₂S₂O₃水溶液,3-3.5h内滴完,再升温至83-85℃反应2-2.5h,即得所述丙烯酸酯改性聚氨酯乳液。

2. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述二异氰酸酯选自异佛尔酮二异氰酸、二苯甲烷二异氰酸酯、二环己基甲烷二异氰酸酯、甲苯二异氰酸酯或1,6-六亚甲基二异氰酸酯中的一种或几种。

3. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述大分子多元醇选自分子量大于1000的聚醚二元醇、聚酯二元醇或聚碳酸酯二元醇。

4. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述硅烷偶联剂选自γ-缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷,γ-(甲基丙烯酰氧)丙基三甲氧基硅烷或γ-氨丙基三乙氧基硅烷。

5. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤(2)中所述催化剂为二丁基锡,辛酸亚锡或三乙胺。

6. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤(3)中,所述聚氨酯预聚体中NCO的含量为4-5%。

7. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤(4)中,所述丙烯酸羟基酯封端的聚氨酯预聚体的NCO的含量为3-4%。

8. 根据权利要求1-7任一项所述的制备方法,其特征在于,步骤(4)中所述丙烯酸羟基酯为甲基丙烯酸羟乙酯。

9. 根据权利要求1-7任一项所述的制备方法,其特征在于,所述中和剂选自三乙胺,二甲基乙醇胺或三乙醇胺;所述扩链剂选自乙二胺,丙二胺,丁二胺或己二胺。

10. 权利要求1-9任一项所述的制备方法制备得到丙烯酸酯改性聚氨酯乳液。

丙烯酸酯改性聚氨酯乳液及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及高分子材料技术领域,特别是涉及一种丙烯酸酯改性聚氨酯乳液及其制备方法。

背景技术

[0002] 聚氨酯是聚氨基甲酸酯的简称,主要由二官或多官异氰酸酯与含有两官或多官活泼氢化合物逐步聚合合成。聚氨酯具有强度大,拉伸性能优良,丰满度光泽度高等多种特点,被广泛应用于涂料,印刷,胶黏剂等领域。通过改变异氰酸酯和含有活泼氢化合物的种类和配比,还可以合成具有多种结构和功能的产品。

[0003] 聚氨酯通常要加入大量的溶剂来稀释降低粘度,从而改善其施工方便性。而溶剂具有易燃易爆毒性大等特点,施工时大量溶剂的挥发还会造成严重的环境污染,对于施工人员也有很大的健康危害。水性聚氨酯将分散介质由溶剂替换成水,解决了低VOC排放、低毒性等环保安全问题,大大降低了聚氨酯产品的易燃性,粘度的调节更为灵活,可以采用多种辊涂喷涂等多种施工方式。但水性聚氨酯材料在耐水性,耐溶剂性,力学强度等方面的性能还相对较差,为了提高水性聚氨酯的综合性能,人们对其进行了许多的改性工作。

[0004] 有将双酚A环氧树脂(E-44)引入聚氨酯的扩链反应中合成了环氧改性的水性聚氨酯,涂膜力学和耐水性能均得以提高,耐热性增强。

[0005] 有的先将IPDI,DMPA,聚酯二元醇,三羟甲基丙烷,1,4丁二醇和丙烯酸羟乙酯制得HEA封端的水性聚氨酯乳液,再加入丙烯酸酯单体进行自由基引发聚合制备出丙烯酸酯改性的水性聚氨酯乳液。丙烯酸单体用量的增加提高了聚氨酯胶黏剂的粘结强度,耐水和耐热性能。

[0006] 有的先合成HEA封端的水性聚氨酯,再加入溶剂和丙烯酸酯单体进行自由基引发聚合制备成丙烯酸酯改性聚氨酯乳液。

[0007] 上述技术中,环氧改性还存在环氧引入较多时预聚体增稠明显,稳定性也下降,而丙烯酸改水性聚氨酯由于合成工艺简单使用比较广泛,但是合成中还需要溶剂来降低体系粘度与环保初衷相悖。

发明内容

[0008] 基于此,本发明的目的是提供一种无溶剂合成丙烯酸酯改性聚氨酯乳液的方法,改性的聚氨酯乳液具有良好的柔韧性,干燥性和不返粘性,并且具有良好的相溶性,可广泛应用于水性油墨,水性涂料中。

[0009] 具体的技术方案如下:

[0010] 一种丙烯酸酯改性聚氨酯乳液的制备方法,包括如下步骤:

[0011] (1) 将大分子多元醇10-20质量份、二异氰酸酯8-16质量份、2,2-二羟甲基丙酸1-3质量份以及硅烷偶联剂0.1-0.5质量份搅拌混合均匀;

[0012] (2) 将步骤(1)得到的混合物升温至45-55℃,分批加入催化剂0.01-0.04质量份;

[0013] (3)再升温至80-90℃,搅拌反应5-6h,得聚氨酯预聚体;

[0014] (4)降温至75-80℃,加入丙烯酸羟基酯0.1-0.3质量份,反应1.5-2.5h,得丙烯酸羟基酯封端的聚氨酯预聚体;

[0015] (5)降温至60-65℃,加入甲基丙烯酸甲酯1-2质量份、丙烯酸丁酯2-5质量份以及丙烯酸甲酯1-2质量份,搅拌反应0.5-1h;

[0016] (6)降温至40-50℃,加入中和剂0.5-2质量份搅拌反应0.5-1h,然后降温至30℃以下,加入5-8℃的去离子水50-70质量份,高速乳化5-20min,乳化温度低于20℃;

[0017] (7)将扩链剂0.2-0.6质量份用去离子水稀释后加入步骤(6)得到的产物,搅拌反应1-1.5h,得预乳液;

[0018] (8)将所述预乳液升温至75-80℃,滴加0.1-0.2质量份的 $K_2S_2O_8$ 水溶液,3-3.5h内滴完,再升温至83-85℃反应2-2.5h,即得所述丙烯酸酯改性聚氨酯乳液。

[0019] 在其中一些实施例中,所述二异氰酸酯选自异佛尔酮二异氰酸、二苯甲烷二异氰酸酯、二环己基甲烷二异氰酸酯、甲苯二异氰酸酯或1,6-六亚甲基二异氰酸酯中的一种或几种。

[0020] 在其中一些实施例中,所述大分子多元醇选自分子量大于1000的聚醚二元醇、聚酯二元醇或聚碳酸酯二元醇。

[0021] 在其中一些实施例中,所述硅烷偶联剂选自 γ -缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷, γ -(甲基丙烯酰氧)丙基三甲氧基硅烷或 γ -氨丙基三乙氧基硅烷。

[0022] 在其中一些实施例中,步骤(2)中所述催化剂为二丁基锡,辛酸亚锡或三乙胺。

[0023] 在其中一些实施例中,步骤(3)中,所述聚氨酯预聚体中NCO的含量为4-5%。

[0024] 在其中一些实施例中,步骤(4)中,所述丙烯酸羟基酯封端的聚氨酯预聚体的NCO的含量为3-4%。

[0025] 在其中一些实施例中,步骤(4)中所述丙烯酸羟基酯为甲基丙烯酸羟乙酯。

[0026] 在其中一些实施例中,所述中和剂选自三乙胺,二甲基乙醇胺或三乙醇胺;所述扩链剂选自乙二胺,丙二胺,丁二胺或己二胺。

[0027] 本发明的另一目的是提供一种丙烯酸酯改性聚氨酯乳液。

[0028] 上述制备方法制备得到丙烯酸酯改性聚氨酯乳液。

[0029] 上述制备方法得到的丙烯酸酯改性聚氨酯乳液具有如下有益效果:

[0030] 1、上述丙烯酸酯改性聚氨酯乳液合成过程中不需要加入丙酮或其他溶剂来稀释。通过前期合成HEMA封端的聚氨酯预聚体再加入丙烯酸酯单体稀释并加入胺中和剂预乳化,再加入过氧化物进行自由基聚合反应生成丙烯酸酯改性的聚氨酯乳液。

[0031] 2、耐水性大大提高。通过在合成聚氨酯预聚体阶段将硅烷偶联剂引入树脂链中,以及丙烯酸单体的引入提高了树脂的耐水耐湿性。

[0032] 3、提高了干燥速度,并且不返粘和耐醇溶剂效果优异。通过硬单体丙烯酸酯改性聚氨酯乳液提高了树脂的干燥型以及不返粘性,并且通过聚氨酯乳液特有的自乳化性,提高其耐醇溶剂性具有良好的乳液稳定性和相溶性。可以广泛应用于水性油墨涂料中。

[0033] 4、漆膜表现优异。丙烯酸酯改性的聚氨酯乳液具有良好的光泽度达到80~85°。硬度高,附着力优异,还具有良好的耐水耐化性。

具体实施方式

[0034] 为了便于理解本发明,下面将对本发明进行更全面的描述。但是,本发明可以以许多不同的形式来实现,并不限于本文所描述的实施例。相反地,提供这些实施例的目的是使对本发明的公开内容的理解更加透彻全面。

[0035] 除非另有定义,本文所使用的所有的技术和科学术语与属于本发明的技术领域的技术人员通常理解的含义相同。本文中在本发明的说明书中所使用的术语只是为了描述具体的实施例的目的,不是旨在于限制本发明。本文所使用的术语“和/或”包括一个或多个相关的所列项目的任意的和所有的组合。

[0036] 实施例1

[0037] 本实施例一种丙烯酸酯改性聚氨酯乳液的制备方法包括如下步骤:

[0038] 1) 将7份异佛尔酮二异氰酸酯,1份DMPA (2,2-二羟甲基丙酸),0.5份 γ -(2,3-环氧丙氧)丙基三甲氧基硅烷 (KH560),15份1000分子量聚酯二元醇置于装有机械搅拌器、滴液漏斗和回流冷凝管的四口烧瓶中,搅拌1小时,将DMPA充分分散均匀;

[0039] 2) 50℃加入0.02份辛酸亚锡(分三次加入,每次间隔0.5h)并保持温度不超过55℃,升温到80℃,搅拌反应6小时,转速400~600rpm;

[0040] 3) 降温到75℃,加入HEMA (甲基丙烯酸羟乙酯),75℃搅拌反应2小时;

[0041] 4) 降温到60℃,加入MMA (甲基丙烯酸甲酯),BA (丙烯酸丁酯),MA (丙烯酸甲酯),搅拌0.5小时使丙烯酸酯单体与聚氨酯预聚物充分混合;

[0042] 5) 再降温到40~50℃,加入三乙胺1份进行中和成盐反应,搅拌0.5小时;

[0043] 6) 中和结束降温到30℃以下,加入去离子水50份(水温5~8℃),在乳化罐中进行高速乳化转速在1800~2300转,乳化时间在5~10分钟;

[0044] 7) 滴加0.5份的EDA滴入乳化罐中,30℃反应1小时;

[0045] 8) 反应结束后将预乳液倒入反应罐中,滴加 $K_2S_2O_8$ 份数为0.1,逐步升温到80℃,3小时滴完 $K_2S_2O_8$,再升温到85℃,搅拌反应2小时,过滤出料,即得。

[0046] 实施例2

[0047] 本实施例一种丙烯酸酯改性聚氨酯乳液的制备方法,包括如下步骤:

[0048] 1) 将7份异佛尔酮二异氰酸酯,1份DMPA,0.5份 γ -(2,3-环氧丙氧)丙基三甲氧基硅烷 (KH560),15份1000分子量聚碳酸酯二元醇置于装有机械搅拌器、滴液漏斗和回流冷凝管的四口烧瓶中,搅拌1小时,将DMPA充分分散均匀;

[0049] 2) 50℃加入0.02份辛酸亚锡(分三次加入,每次间隔0.5h)并保持温度不超过55℃,升温到80℃,搅拌反应6小时,转速400~600rpm;

[0050] 3) 降温到75℃,加入HEMA,75℃搅拌反应2小时;

[0051] 4) 降温到60℃,加入MMA,BA,MA,搅拌0.5小时使丙烯酸酯单体与聚氨酯预聚物充分混合;

[0052] 5) 再降温到40~50℃,加入二甲基乙醇胺1.5份进行中和成盐反应,搅拌0.5小时;

[0053] 6) 中和结束降温到30℃以下,加入去离子水70份(水温5~8℃),在乳化罐中进行高速乳化转速在1800~2300转,乳化时间在5~10分钟;

[0054] 7) 滴加0.5份的EDA滴入乳化罐中,30℃反应1小时;

[0055] 8) 反应结束后将预乳液倒入反应罐中,滴加 $K_2S_2O_8$ 份数为0.1,逐步升温到80℃,3小时滴完 $K_2S_2O_8$,再升温到85℃,搅拌反应2小时,过滤出料,即得。

[0056] 实施例3

[0057] 本实施例一种丙烯酸酯改性聚氨酯乳液的制备方法,包括如下步骤:

[0058] 1) 将7份异佛尔酮二异氰酸酯,1份DMPA,0.5份 γ -(2,3-环氧丙氧)丙基三甲氧基硅烷(KH560),15份1000分子量聚己内酯二元醇置于装有机机械搅拌器、滴液漏斗和回流冷凝管的四口烧瓶中,搅拌1小时,将DMPA充分分散均匀;

[0059] 2) 50℃加入0.02份辛酸亚锡(分三次加入,每次间隔0.5h)并保持温度不超过55℃,升温到80℃,搅拌反应6小时,转速400~600rpm;

[0060] 3) 降温到75℃,加入HEMA,75℃搅拌反应2小时;

[0061] 4) 降温到60℃,加入MMA,BA,MA,搅拌0.5小时使丙烯酸酯单体与聚氨酯预聚物充分混合;

[0062] 5) 再降温到40~50℃,加入二甲基乙醇胺1.5份进行中和成盐反应,搅拌0.5小时;

[0063] 6) 中和结束降温到30℃以下,加入去离子水70份(水温5~8℃),在乳化罐中进行高速乳化转速在1800~2300转,乳化时间在5~10分钟;

[0064] 7) 滴加0.5份的己二胺滴入乳化罐中,30℃反应1小时;

[0065] 8) 反应结束后将预乳液倒入反应罐中,滴加 $K_2S_2O_8$ 份数为0.1,逐步升温到80℃,3小时滴完 $K_2S_2O_8$,再升温到85℃,搅拌反应2小时,过滤出料。

[0066] 对比例

[0067] 本实施例一种丙烯酸酯改性聚氨酯乳液的制备方法,包括如下步骤:

[0068] 1) 将7份异佛尔酮二异氰酸酯,1份DMPA,0.5份 γ -(2,3-环氧丙氧)丙基三甲氧基硅烷(KH560),15份2000分子量聚酯二元醇适量丙酮置于装有机机械搅拌器、滴液漏斗和回流冷凝管的四口烧瓶中,搅拌1小时,将DMPA充分分散均匀;

[0069] 2) 50℃加入0.02份辛酸亚锡(分三次加入,每次间隔0.5h)并保持温度不超过55℃,升温到80℃,搅拌反应6小时,转速400~600rpm;反应中不断加入丙酮用来降低粘度

[0070] 3) 降温到75℃,加入HEMA,75℃搅拌反应2小时;

[0071] 4) 降温到40~50℃,加入三乙醇胺3份进行中和成盐反应,加入去离子水进行高速搅拌乳化,乳化转速2500转,乳化时间10分钟,滴加0.5份的己二胺滴入乳化罐中,30℃反应1小时;

[0072] 5) 减压蒸馏,除去预乳液中的丙酮;

[0073] 6) 升温到60℃,加入MMA,BA,MA,搅拌0.5小时使丙烯酸酯单体与聚氨酯乳液充分混合;

[0074] 7) 将预乳液倒入反应罐中,滴加 $K_2S_2O_8$ 份数为0.1,逐步升温到80℃,3小时滴完 $K_2S_2O_8$,再升温到85℃,搅拌反应2小时,过滤出料。

[0075] 测试结果

[0076] 将各实施例中合成的丙烯酸酯改性聚氨酯乳液,加入一定量的流平剂,消泡剂,水,具体涂料配方如表1:

[0077] 表1可UV光固化水性聚氨酯涂料配方

[0078]

	实施例 1	实施例 2	实施例 3	对比例
丙烯酸酯改性聚氨酯乳液	90	90	90	90
流平剂	0.2	0.2	0.2	0.2
消泡剂	0.1	0.1	0.1	0.1
水	适量	适量	适量	适量

[0079] 将配置好的涂料涂在玻璃上,再放在60℃的烘箱烘5min,可得到固化漆膜,漆膜性能如表2所示:

[0080] 表2各实施例的测试结果

[0081]

检测项目	测试方法	实施例 1	实施例 2	实施例 3	对比例
光泽度/%	GB/T 9754-2007	85	85	85	70
附着力/级	GB/T 9286-98	5B	5B	5B	5B
硬度/H	GB/T 6739-96	1	2	2	1

[0082]

耐水性/h	GB/T1733-1993	80	120	90	40
-------	---------------	----	-----	----	----

[0083] 采用无溶剂法合成的丙烯酸酯改性聚氨酯乳液,具有光泽度高,耐水性强的优势,并且工艺简便,不需要减压脱除丙酮,也避免了乳液中丙酮残留的问题,更符合VOC排放标准。

[0084] 以上所述实施例的各技术特征可以进行任意的组合,为使描述简洁,未对上述实施例中的各个技术特征所有可能的组合都进行描述,然而,只要这些技术特征的组合不存在矛盾,都应当认为是本说明书记载的范围。

[0085] 以上所述实施例仅表达了本发明的几种实施方式,其描述较为具体和详细,但并不能因此而理解为对发明专利范围的限制。应当指出的是,对于本领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明构思的前提下,还可以做出若干变形和改进,这些都属于本发明的保护范围。因此,本发明专利的保护范围应以所附权利要求为准。