



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101235148 B

(45) 授权公告日 2010.12.29

(21) 申请号 200710033011.X

(22) 申请日 2007.12.29

(73) 专利权人 华南理工大学

地址 510640 广东省广州市天河区五山路  
381 号

(72) 发明人 叶代勇 张心亚 夏正斌 沈慧芳  
陈焕钦

(74) 专利代理机构 广州粤高专利商标代理有限  
公司 44102

代理人 何淑珍

(56) 对比文件

CN 101003715 A, 2007.07.25,

CN 1869139 A, 2006.11.29,

邓朝霞等. 环氧改性水性聚氨酯的合成工艺  
及性能. 涂料工业. 2007, 37(4), 37-40.

申智慧等. 低 VOC 低成膜温度水性聚氨酯分  
散体的合成与表征. 广东化工. 2007, 34(4), 5-  
9, 36.

审查员 高晓薇

(51) Int. Cl.

C08J 3/03 (2006.01)

C08G 18/10 (2006.01)

C08G 18/63 (2006.01)

C08G 18/83 (2006.01)

C09D 175/14 (2006.01)

C09D 7/12 (2006.01)

权利要求书 2 页 说明书 12 页

(54) 发明名称

多重交联紫外光固化水性聚氨酯分散体及其  
制备方法与应用

(57) 摘要

本发明公开了多重交联紫外光固化水性聚氨  
酯分散体及其制备方法与应用。其制备方法包括  
聚氨酯初聚物 I 的合成、聚氨酯预聚物 II 的合成、  
聚氨酯预聚体 III 的合成、聚氨酯丙烯酸酯齐聚  
物的合成以及紫外光固化水性聚氨酯分散体的合  
成；主要用芳香族二异氰酸酯、二元醇预聚物、多  
羟基羧酸、环氧树脂和羟基丙烯酸酯等原料制成，  
具有极佳的水分散性、储存稳定性好等优点，通过  
加入光引发剂、流平剂、消泡剂、增稠剂等多种助  
剂，配制成紫外光固化水性木器涂料，其性能达到  
或者超过了溶剂型紫外光固化光敏树脂的性能，  
具有储存稳定、细度小、硬度高、光泽高、流平性  
好、耐水性好、耐溶剂性好、耐磨性优良、环保、容  
易施工而且不发生火灾等优点。

1. 一种多重交联紫外光固化水性聚氨酯分散体的制备方法,其特征在于包括如下步骤:

(1) 聚氨酯初聚物 I 的合成:将二元醇预聚物升温至  $70 \sim 90^{\circ}\text{C}$ ,加入芳香族二异氰酸酯,搅拌反应  $1 \sim 2$  小时,反应完毕得到反应初聚物 I;其中芳香族二异氰酸酯与二元醇预聚物的摩尔比为  $6 \sim 18 : 1$ ;

(2) 聚氨酯预聚物 II 的合成:在步骤(1)所得的初聚物 I 中滴加二元醇、多元醇、N-甲基吡咯烷酮和丙酮的混合物,滴加时间控制在  $0.5 \sim 2$  小时,在温度为  $70 \sim 80^{\circ}\text{C}$  条件下反应  $1 \sim 2$  小时,得聚氨酯预聚体 II;所述二元醇和多元醇与步骤(1)中芳香族二异氰酸酯的质量比分别为  $1 : 3 \sim 12$  和  $1 : 15 \sim 60$ ,所述 N-甲基吡咯烷酮和丙酮的用量分别为总反应物质量的  $0 \sim 10\%$  和  $5 \sim 10\%$ ;

(3) 聚氨酯预聚体 III 的合成:将多羟基羧酸和环氧树脂溶解在丙酮中,加入到聚氨酯预聚物 II 中,控制反应温度为  $70 \sim 80^{\circ}\text{C}$ ,反应  $1 \sim 4$  小时,反应过程中加入 N-甲基吡咯烷酮和丙酮降低体系的粘度,反应完毕得到含亲水基团的聚氨酯预聚体 III;所述多羟基羧酸和环氧树脂与芳香族二异氰酸酯的质量比分别为  $1 : 3 \sim 12$  和  $1 : 6 \sim 18$ ;所述 N-甲基吡咯烷酮和丙酮的用量为总反应物质量的  $0 \sim 10\%$  和  $0 \sim 30\%$ ;

(4) 聚氨酯丙烯酸酯齐聚物的合成:在聚氨酯预聚体 III 中加入羟基丙烯酸酯,保持反应温度在  $70 \sim 80^{\circ}\text{C}$ ,反应  $1 \sim 4$  小时,得到丙烯酸酯接枝聚氨酯光敏齐聚物;其中羟基丙烯酸酯与芳香族二异氰酸酯的质量比为  $1 : 0.2 \sim 4$ ;

(5) 紫外光固化水性聚氨酯分散体的合成:将丙烯酸酯接枝聚氨酯光敏齐聚物降温到  $40 \sim 50^{\circ}\text{C}$ ,在搅拌下加入三乙胺进行成盐反应  $5 \sim 10$  分钟,其中三乙胺与多羟基羧酸的摩尔配比为  $0.8 \sim 0.95 : 1$ ,得到亲水性丙烯酸酯接枝聚氨酯预聚物;再将亲水性丙烯酸酯接枝聚氨酯预聚物在  $500 \sim 6000$  转/分钟的转速下搅拌,将  $1.5 \sim 2.3$  倍亲水性丙烯酸酯接枝聚氨酯预聚物质量的水加入反应物中,搅拌  $2 \sim 10$  分钟,乳化;然后加入乙二胺,继续搅拌  $5 \sim 20$  分钟,蒸馏脱出  $90\text{wt}\%$  以上的溶剂,得紫外光固化水性聚氨酯分散体,其中乙二胺与三乙胺的质量比为  $0.05 \sim 0.5 : 1$ ;

所述二元醇为 1,4-丁二醇、乙二醇和一缩二乙二醇中的一种或者多种;所述多元醇为季戊四醇、甘油和三羟甲基丙烷中的一种或多种。

2. 根据权利要求 1 所述一种多重交联紫外光固化水性聚氨酯分散体的制备方法,其特征在于所述芳香族二异氰酸酯选自 2,4-甲苯二异氰酸酯、2,6-甲苯二异氰酸酯中的一种或者两种的混合物。

3. 根据权利要求 2 所述一种多重交联紫外光固化水性聚氨酯分散体的制备方法,其特征在于所述芳香族二异氰酸酯为  $80\%$  重量份的 2,4-甲苯二异氰酸酯和  $20\%$  重量份的 2,6-甲苯二异氰酸酯。

4. 根据权利要求 1 所述一种多重交联紫外光固化水性聚氨酯分散体的制备方法,其特征在于所述二元醇预聚物为聚碳酸酯二醇、聚醚二元醇或聚酯二元醇中的一种或者多种;所述的聚醚二元醇的为平均分子量为 1000 的聚醚 N210、平均分子量为 2000 的聚醚 N220 和平均分子量为 3000 的聚醚 N230 中的一种或者多种。

5. 根据权利要求 1 所述一种多重交联紫外光固化水性聚氨酯分散体的制备方法,其特征在于所述多羟基羧酸为二羟甲基丙酸。

6. 根据权利要求 1 所述一种多重交联紫外光固化水性聚氨酯分散体的制备方法,其特征在于所述环氧树脂选自平均分子量为 1000 的环氧树脂 E-20、平均分子量为 450 的环氧树脂 E-44、平均分子量为 370 的环氧树脂 E-51 中的一种或多种。

7. 权利要求 1 ~ 6 任意一项所述方法制备的多重交联紫外光固化水性聚氨酯分散体,其中丙酮的质量百分含量低于 1%。

8. 应用权利要求 7 所述多重交联紫外光固化水性聚氨酯分散体制成的紫外光固化水性木器涂料,以质量百分含量计,所述涂料包括 80-98% 多重交联紫外光固化水性聚氨酯分散体、0.5 ~ 10% 光引发剂、0.1 ~ 5% 交联剂、0.1 ~ 2% 流平剂、0.1 ~ 2% 润湿分散剂、0.1 ~ 1% 消泡剂、1 ~ 5% 防冻剂和 0.1 ~ 5% 增稠剂。

9. 根据权利要求 8 所述的紫外光固化水性木器涂料,其特征在于:所述的防冻剂为 1,2-丙二醇、乙醇、乙二醇或丙三醇;所述的交联剂为氮丙啶或者碳化二亚胺。

## 多重交联紫外光固化水性聚氨酯分散体及其制备方法与应用

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种新型涂料：水性聚氨酯木器涂料，特别是涉及一种绿色环保型的多重交联紫外光固化水性聚氨酯分散体的制备方法，以及由这种分散体制备的紫外光固化水性聚氨酯木器涂料。

### 背景技术

[0002] 随着社会的进步和人类认识水平的提高，人们已逐渐认识到了溶剂型涂料的高危害性，即大量挥发性有机化合物的排放对地球生态环境的破坏和涂料中使用的重金属对人类的进一步发展所构成的威胁。

[0003] 溶剂型紫外光固化涂料的配方体系通常由光引发剂，反应性齐聚物和调节配方粘度的活性稀释单体、有机溶剂组成。活性稀释单体虽然用量少，挥发性很低，对环境污染小，固化后成为涂膜的一部分，但是它具有强烈的气味，对皮肤有一定的刺激性，紫外光固化过程很难使活性稀释剂全部固化，残留的活性稀释单体对产品的安全卫生和长期性能造成不良影响，而且活性稀释剂增大了涂膜的收缩率，使涂膜的物理性能下降。传统的溶剂型紫外光固化涂料由于在生产、施工和使用时要加入部分溶剂、活性单体或多官能团的丙烯酸酯等来调节涂料的粘度，因此导致了对环境和人体有害的有机挥发物。

[0004] 紫外光固化水性聚氨酯涂料以水代替溶剂和反应性稀释剂，消除了传统紫外光固化涂料因 VOC 而导致的污染和刺激性气味等问题，同时也为水性涂料提供了一种新的固化手段。因其具有环保和高效的特点，故近年来得到快速的发展。其中以紫外光固化水性聚氨酯涂料的性能最好。本项发明是绿色环保型紫外光固化水性聚氨酯分散体及其涂料的配方及工艺。

### 发明内容

[0005] 本发明的目的在于克服现有溶剂型紫外光固化木器涂料和水性自干型木器涂料的现有技术的缺点，提供一种多重交联改性方法制备的紫外光固化水性聚氨酯分散体，该分散体具备光固化速度快、储存稳定性好、细度小、流平性好，漆膜耐水性好、耐溶剂性好、硬度高、耐冲击耐磨性好、光泽度高的特点。

[0006] 本发明的另一目的在于提供上述紫外光固化水性聚氨酯分散体的制备方法。

[0007] 本发明还有一目的在于提供上述紫外光固化水性聚氨酯分散体的应用，具体是以水性聚氨酯分散体为主要原料，加入光引发剂、交联剂、流平剂、润湿分散剂、消泡剂、增稠剂和流变剂等助剂，配制成紫外光固化水性木器涂料。

[0008] 本发明的目的通过如下技术方案实现：

[0009] 一种多重交联紫外光固化水性聚氨酯分散体的制备方法，包括如下步骤：

[0010] (1) 聚氨酯初聚物 I 的合成：将二元醇预聚物升温至 70 ~ 90℃，加入芳香族二异氰酸酯，搅拌反应 1 ~ 2 小时，反应完毕得到反应初聚物 I；其中芳香族二异氰酸酯与二元

醇预聚物的摩尔比为 6 ~ 18 : 1 ;

[0011] (2) 聚氨酯预聚物 II 的合成 : 在步骤 (1) 所得的初聚物 I 中滴加二元醇、多元醇、N- 甲基吡咯烷酮和丙酮的混合物, 滴加时间控制在 0.5 ~ 2 小时, 在温度为 70 ~ 80°C 条件下反应 1 ~ 2 小时, 得聚氨酯预聚体 II ; 所述二元醇和多元醇与步骤 (1) 中芳香族二异氰酸酯的质量比分别为 1 : 3 ~ 12 和 1 : 15 ~ 60, 所述 N- 甲基吡咯烷酮和丙酮的用量分别为总反应物质量的 0 ~ 10% 和 5 ~ 10% ;

[0012] (3) 聚氨酯预聚体 III 的合成 : 将多羟基羧酸和环氧树脂溶解在丙酮中, 加入到聚氨酯预聚物 II 中, 控制反应温度为 70 ~ 80°C, 反应 1 ~ 4 小时, 反应过程中加入 N- 甲基吡咯烷酮和丙酮降低体系的粘度, 反应完毕得到含亲水基团的聚氨酯预聚体 III ; 所述多羟基羧酸和环氧树脂与芳香族二异氰酸酯的质量比分别为 1 : 3 ~ 12 和 1 : 6 ~ 18 ; 所述 N- 甲基吡咯烷酮和丙酮的用量为总反应物质量的 0 ~ 10% 和 0 ~ 30% ;

[0013] (4) 聚氨酯丙烯酸酯齐聚物的合成 : 在聚氨酯预聚体 III 中加入羟基丙烯酸酯, 保持反应温度在 70 ~ 80°C, 反应 1 ~ 4 小时, 得到丙烯酸酯接枝聚氨酯光敏齐聚物 ; 其中羟基丙烯酸酯与芳香族二异氰酸酯的质量比为 1 : 0.2 ~ 4 ;

[0014] (5) 紫外光固化水性聚氨酯分散体的合成 : 将丙烯酸酯接枝聚氨酯光敏齐聚物降温到 40 ~ 50°C, 在搅拌下加入三乙胺进行成盐反应 5 ~ 10 分钟, 其中三乙胺与多羟基羧酸的摩尔配比为 0.8 ~ 0.95 : 1, 得到亲水性丙烯酸酯接枝聚氨酯预聚物 ; 再将亲水性丙烯酸酯接枝聚氨酯预聚物在 500 ~ 6000 转 / 分钟的转速下搅拌, 将 1.5 ~ 2.3 倍亲水性丙烯酸酯接枝聚氨酯预聚物质量的水加入反应物中, 搅拌 2 ~ 10 分钟, 乳化 ; 然后加入乙二胺, 继续搅拌 5 ~ 20 分钟, 蒸馏脱出 90wt% 以上的溶剂, 得紫外光固化水性聚氨酯分散体, 其中乙二胺与三乙胺的质量比为 0.05 ~ 0.5 : 1。

[0015] 为进一步实现本发明的目的, 所述芳香族二异氰酸酯选自 2,4- 甲苯二异氰酸酯、2,6- 甲苯二异氰酸酯中的一种或者两种的混合物。

[0016] 所述芳香族二异氰酸酯为 80% 重量份的 2,4- 甲苯二异氰酸酯和 20% 重量份的 2,6- 甲苯二异氰酸酯。

[0017] 所述二元醇预聚物为聚碳酸酯二醇、聚醚二元醇或聚酯二元醇中的一种或者多种 ; 所述的聚醚二元醇的为平均分子量为 1000 的聚醚 N210、平均分子量为 2000 的聚醚 N220 和平均分子量为 3000 的聚醚 N230 中的一种或者多种。

[0018] 所述多羟基羧酸为二羟甲基丙酸 ; 所述二元醇为 1,4- 丁二醇、乙二醇、一缩二乙二醇中的一种或者多种 ; 所述多元醇为季戊四醇、甘油、三羟甲基丙烷中的一种或多种。

[0019] 所述环氧树脂选自平均分子量为 1000 的环氧树脂 E-20、平均分子量为 450 的环氧树脂 E-44、平均分子量为 370 的环氧树脂 E-51 中的一种或多种。

[0020] 上述方法制备的多重交联紫外光固化水性聚氨酯分散体, 其中丙酮的质量百分含量低于 1%。

[0021] 应用所述多重交联紫外光固化水性聚氨酯分散体制成的紫外光固化水性木器涂料, 以质量百分含量计, 所述涂料包括 80-98% 多重交联紫外光固化水性聚氨酯分散体、0.5 ~ 10% 光引发剂、0.1 ~ 5% 交联剂、0.1 ~ 2% 流平剂、0.1 ~ 2% 润湿分散剂、0.1 ~ 1% 消泡剂、1 ~ 5% 防冻剂和 0.1 ~ 5% 增稠剂。

[0022] 所述的防冻剂为 1,2- 丙二醇、乙醇、乙二醇或丙三醇。

[0023] 本发明中流平剂、光引发剂、润湿分散剂、消泡剂、防冻剂、防冻剂和增稠剂为涂料中常用助剂,可以优选下述产品:

[0024] 流平剂可以是科宁公司的 Perenol S5、DEUCHEM 公司的 W461, 455 或者他们的混合物,也可以是 BYK 公司生产的 331、333。

[0025] 润湿分散剂可以是 TEGO 公司的 TEGO-245 或 TEGO500;或者是 BYK 公司的 BYK-346;也可是 DEUCHEM 公司的 W-518, W-920, DP19。

[0026] 消泡剂可以是 TEGO 公司的 TEGO-800, TEGO-805, TEGO-815, 或 DECHEM 公司的 0506 水性消泡剂,或深圳海川化工的 Foamaster8034, Dehydran1620;或者是上述产品的混合物。

[0027] 增稠剂可以是羟乙基纤维素、甲基羟乙基纤维素、乙基羟乙基纤维素、甲基羟丙基纤维素;也可是罗门哈斯生产的 TT-935 或者 RM-895、毕克公司生产的的 BYK-425、迪高公司的 Tego ViscoPlus3010 和 3030 及 3060。

[0028] 流变剂可以是罗门哈斯生产的 TT-935 或者 RM-895, 或者 DECHEM 生产的 Rheo WT-201, Rheo WT-202, 或者是毕克公司生产的 BYK-425 和 420, 或者科宁公司 DSX1550、DSX3000、DSX3256、DSX3290。

[0029] 光引发剂可以是 BP、TPO、Irgacure184、Irgacure651、Irgacure907、Irgacure1173、Irgacure369、Darocur907、BAPO 或者它们的混合物。

[0030] 本发明得到的多重交联紫外光固化水性聚氨酯分散体中羧基占参与反应单体总质量的 1~10%;双键占参与反应单体总质量的 1~10%,固含量在 30~40%。

[0031] 本发明原理:本发明是以甲苯二异氰酸酯、聚醚二元醇、环氧树脂和丙烯酸酯为主要原料,合成了紫外光光固化水性聚氨酯分散体,并以水性聚氨酯分散体为主要原料,加入光引发剂、交联剂、流平剂、消泡剂、增稠剂、防冻剂、润湿分散剂和流变剂等助剂,配制成紫外光固化水性木器涂料。其中紫外光光固化水性聚氨酯分散体的制备是通过加入含羟基多官能团的醇类内交联改性,制备树枝状的高分子链,增强分子链之间的网状结构;通过加入环氧树脂,制备环氧树脂接枝的水性聚氨酯光敏树脂;通过加入可与水性聚氨酯分子链上的羧基反应的低分子交联改性剂,如氮丙啶和碳化二亚胺等;在水性聚氨酯分子链上接枝含有双键的丙烯酸单体或者丙烯酸低聚物;从而合成四重交联的紫外光固化水性聚氨酯分散体,主要性能达到了或者超过了溶剂型紫外光固化光敏树脂的性能,即达到或者超过了 HG/T3655-1999 紫外光(UV)固化木器涂料的要求。具体来说包括如下过程:

[0032] (1) 通过控制主要原料的加料顺序和加料方法(第一步控制异氰酸酯和聚二元醇的比例,设计 -NCO/-OH 比;第二步加入二元醇和多元醇的混合物进行扩链,进行内交联改性,增强分子链之间的网状结构,提高固化后漆膜的耐冲击性和附着力;第三步引入环氧树脂改性;第四步引入光敏基团不饱和双键,得到分子结构较好、综合性能优异的产品,且生产工艺成熟稳定。

[0033] (2) 通过选择合适的聚醚二元醇的分子量(1000、2000、3000),来调节树脂光固化后的柔韧性和硬度,光固化后的树脂具有良好的柔韧性;

[0034] (3) 通过控制羧基的含量以及羧基在分子主链上的分布使合成的树脂具有极佳的水分散性,可与水任意比例混合后均匀分布,分散体呈现白色带蓝相,乳液平均粒径 50~200nm 左右;用水稀释后的乳液储存稳定性很好,即常温储存稳定期达到一年以上;

[0035] (4) 通过引入环氧树脂改性光敏树脂,制备环氧树脂交联的水性聚氨酯光敏树脂,提高漆膜的硬度;

[0036] (5) 通过控制光敏基团双键的含量和双键在主链上的分布,使树脂的光固化速度较佳,提高漆膜的交联程度,从而提高漆膜的硬度和耐溶剂性能;

[0037] (6) 通过控制加入二元醇及其混合多元醇单体的量,在其他主原料配比不变的情况下,调节分散体树脂的分子量和分子量的分布,从而控制整个体系的在合成过程中的黏度,稳定合成工艺,并调节乳化的难易程度;

[0038] (7) 通过控制聚乙二醇和芳香族二异氰酸酯的配比,调节分子链中软链段和硬链段的配比,使合成的树脂即具有较佳的柔韧性又具有一定的强度和硬度;

[0039] (8) 通过加入适量的乙二胺,对聚氨酯丙烯酸酯预聚体进行后扩链,赋予分散液良好的外观和储存稳定性,还能够提高漆膜的机械性能和耐水性;

[0040] (9) 通过严格控制各个阶段的物料配比、反应温度和时间,从而得到工艺稳定,合成水性分散体的水溶性、流平性、消泡性能优异,外观好,细度小,储存稳定性好。

[0041] (10) 引入特殊制备的外加交联剂,外加交联剂能使水性分散体高分子在成膜过程中聚合,从而有效提高羧基型阴离子水性聚氨酯的硬度、耐水性和耐溶剂性。

[0042] (11) 通过按照一定的程序加入光引发剂、防冻剂、流平剂、润湿分散剂、消泡剂、防冻剂、增稠剂、交联剂和流变剂等助剂,配制成储存稳定性好,冻融稳定性好,施工性能好而且漆膜性能优异的紫外光固化水性聚氨酯木器涂料。

[0043] 相对于现有技术,本发明具有如下优点和有益效果:

[0044] (1) 水性紫外光固化技术结合了紫外光固化技术和水性涂料技术,是紫外光固化材料新的发展方向。水不但可以作为树脂的稀释剂,还可以作为分散介质,可以消除活性稀释剂的使用,在此基础上发展起来的水性紫外光固化涂料具有许多优点:齐聚物的高分子量和适度的交联密度,可避免由于活性稀释剂所引起的固化收缩,涂膜最终附着力好,同时可解决传统溶剂型涂料不能同时具有的高硬度和高韧性的矛盾;水性体系可以更方便的调节流变性;通过调节配方的固含量可得到极薄的涂层;适用于喷涂,辊涂、刷涂能通用的涂布方式且设备易于清洗。水是安全廉价的介质,不易燃烧。

[0045] (2) 本发明通过严格控制反应物料的配比、反应时间、反应温度、加料顺序及反应单体的选择,使制备的紫外光固化水性聚氨酯分散体涂料具有极佳的水分散性,且光固化速度快、储存稳定性好、细度小、流平性好,漆膜耐水性好、耐溶剂型好、硬度高、耐冲击耐磨性好、光泽度高。其制备的分散体的主要性能参数如下:外观为白色带透明的微蓝色;固含量在 30~40%左右;光固化速度约 3~10 秒;水分散性和稀释性很好,可以与水按任意比例混合;硬度高,通常 $\geq 0.80$ (检测方法:摆杆阻尼硬度,按照 GB/T1730-93 中方法 4 测定);光泽度高,通常为在 95~100 左右(检测方法:GB1743-79,60° 光泽度仪);附着力好,通常为 1 级(检测方法:划格实验,GB/T 9286-1998);耐冲击性好,通常为 50cm,涂膜无脱落无开裂(检测方法:GB/T 1732-93);耐水性、耐碱性、耐醇性和耐磨性优异;储存时间在 1 年以上。

[0046] (3) 本发明制备的涂料中有机溶剂非常少,从而大大消除了对环境的污染,消除了对环境及人体健康有害的丙烯酸酯类活性稀释剂或交联剂,因为它们对眼睛和粘膜有较强的刺激作用,皮肤接触也易导致过敏;即使无害的稀释剂在喷涂过程中形成的雾滴也会污

染环境，刺激人的皮肤。此外，许多反应性稀释单体在紫外光固化过程中难以完全反应，特别是在一些多孔性基材，如木材、水泥、纸张上，稀释剂容易扩散到孔隙中而不能固化，使被涂物长期有异味，从而带来安全隐患并影响涂膜的性能。本专利开发的紫外光固化水性木器涂料没有使用活性稀释剂，消除了溶剂型紫外光固化涂料使用稀释剂的这个弊病。

[0047] (4) 水性涂料已成为涂料发展的主要方向之一，其极易调节的低粘度使之适合于喷涂、辊涂、无空气高压喷涂等。水为稀释剂，容易清洗，不污染环境。经过紫外光交联成膜以后，紫外光固化水性木器涂料的漆膜性能大大超过一般的溶剂型和水性自干涂料，而且其综合性能不逊于溶剂型紫外光固化木器涂料。

[0048] (5) 固化速度快，特别适合工业化大规模生产环保型的家具和工艺品。水性木器涂料的干燥受周围施工环境的影响非常大，在气温低、湿度大的环境下，水性木器涂料的漆膜外观发白，硬度低，保护作用差。而且水性木器涂料的干燥时间长：漆膜完全干燥需要7天，而且因为漆膜上有大量的亲水性基团，容易吸水。为了解决水性木器涂料的这两个主要缺点，本专利使用多重交联的技术，在漆膜的制备和干燥的过程中大幅度提高漆膜的交联度和分子量，而且使用紫外光瞬时固化技术，使得紫外光固化水性木器涂料的总涂装时间在10到15分钟左右，大大提高了生产效率，减少了涂料对环境天气的依赖。

### 具体实施方式

[0049] 为了更好地理解本发明，下面结合实施例对本发明作进一步地描述，但本发明要求保护的范围并不局限于实施例表述的范围。

[0050] 实施例 1

[0051] 按以下步骤制备多重交联紫外光固化水性聚氨酯木器涂料。

[0052] 配备原料：按照表 1 的配方备料。

[0053] 表 1

[0054]

种类	原料	用量 (%重量)
水性聚氨酯分散体	甲苯二异氰酸酯	30.0
	聚醚 N210	35.9
	1, 4-丁二醇	5.0
	三羟甲基丙烷	1.0
	甘油	0.5
	N-甲基吡咯烷酮	5.0
	丙酮	35.0

[0055]

[0056]



	环氧树脂 E-51	3.4
	2, 2-二羟甲基丙酸	7.0
	甲基丙烯酸羟乙酯	11.6
	三乙胺	5.0
	乙二胺	0.6
	水	150.0
涂料	Irgacure369	5.5
	W461	4
	TEGO-245	0.5
	TEGO-800	1
	1, 2-丙二醇	12
	Rheo WT-202	1
	TT-935	4
	氮丙啶	2

[0057] 聚氨酯初聚物 I 的合成：首先在反应容器中加入聚醚 N210，升温至 70℃，然后加入甲苯二异氰酸酯，搅拌反应 2 小时，得到反应初聚物 I；

[0058] 聚氨酯预聚物 II 的合成：在所得的初聚物 I 中滴加计量的 1,4-丁二醇、三羟甲基丙烷、甘油、N-甲基吡咯烷酮和丙酮的混合物，控制滴加时间控制在 2 小时；滴加完毕，在 80℃ 温度范围内，反应 1 小时，反应完毕得到聚氨酯预聚体 II；

[0059] 聚氨酯预聚体 III 的合成：把干燥好的 2,2-二羟甲基丙酸和环氧树脂 E-51 溶解在丙酮中，加入到放有聚氨酯预聚物 II 中反应容器中，控制反应温度为 80℃，反应 1 小时，反应过程中适当加入丙酮和 N-甲基吡咯烷酮降低体系的粘度，反应完毕得到含亲水基团的聚氨酯预聚体 III；

[0060] 聚氨酯丙烯酸酯齐聚物的合成：在放有聚氨酯预聚体 III 的反应容器中加入甲基丙烯酸羟乙酯，保持反应温度在 70℃，反应 4 小时，反应完毕，得到丙烯酸酯接枝聚氨酯齐聚物；

[0061] 亲水性丙烯酸酯接枝聚氨酯预聚物的合成：将丙烯酸酯接枝聚氨酯齐聚物降温到 40℃，在搅拌下加入计量的三乙胺进行成盐反应，快速搅拌，中和反应 10 分钟，得到亲水性丙烯酸酯接枝聚氨酯预聚物；

[0062] 乳化和扩链：将亲水性丙烯酸酯接枝聚氨酯预聚物出料于分散桶中，置于高速分散机下，在 500 转/分钟的转速下搅拌，同时将 1.5 倍亲水性丙烯酸酯接枝聚氨酯预聚物质量的水加入体系中，搅拌 5 分钟，乳化；然后加入计量的乙二胺水溶液，继续搅拌 10 分钟，蒸馏脱出 90wt% 的丙酮，得到紫外光固化丙烯酸酯接枝聚氨酯分散体。

[0063] 紫外光固化水性聚氨酯木器涂料配制过程：称取规定量的分散体，将表 1 中规定

量的光引发剂、润湿剂、流平剂、消泡剂、防冻剂和流变改性剂等加入到树脂中,分散机转速控制在 600 转 / 分钟,搅拌 15 分钟后,加入增稠剂以调整到合适粘度,调整转速以完全分散。最后,调节转速至 100 转 / 分钟,缓慢加入规定量的交联剂氮丙啶,混合均匀。

[0064] 这种紫外光固化水性聚氨酯木器涂料树脂性能优异,其外观为白色带透明微蓝相;固含量在 40%左右;光固化速度约 5 秒;水分散性和稀释性很好,可以与水按任意比例混合;硬度为 0.8(检测方法:摆杆阻尼硬度,按照 GB/T 1730-93 中方法 4 测定);光泽度高,为 95(检测方法:GB 1743-79,60° 光泽度仪);附着力好,为 0 级(检测方法:划格实验,GB/T9286-1998);耐冲击性好,涂膜无脱落无开裂(检测方法:GB/T 1732-93);耐水性、耐碱性、耐醇性和耐磨性良好;储存时间在 1 年以上。

[0065] 实施例 2

[0066] 按以下表 2 配比配备原料,然后按照与实施例 1 相同的步骤制备多重交联紫外光固化水性聚氨酯木器涂料。

[0067] 表 2

[0068]

种类	原料	用量 (%重量)
水性聚 氨酯分 散体	甲苯二异氰酸酯	30.3
	聚醚 N220	35.6
	1, 4-丁二醇	5.2
	季戊四醇	1.3
	N-甲基吡咯烷酮	10.0
	丙酮	35.0
	环氧树脂 E-20	3.4
	2, 2-二羟甲基丙酸	7.0
	丙烯酸羟乙酯	11.5
	三乙胺	5.0

[0069]

[0070]

涂料	乙二胺	0.7
	水	230.0
	Irgacure651	10
	BYK333	2
	TEGO500	2
	TEGO-815	1.5
	乙醇	9
	Rheo WT-201	2
	RM-895	2
	碳化二亚胺	1.5

[0071] 聚氨酯初聚物 I 的合成：首先在反应容器中加入聚醚 N220，升温至 90℃，然后加入甲苯二异氰酸酯，搅拌反应 1 小时，得到反应初聚物 I；

[0072] 聚氨酯预聚物 II 的合成：在所得的初聚物 I 中滴加计量的 1,4-丁二醇、季戊四醇、N-甲基吡咯烷酮和丙酮的混合物，控制滴加时间控制在 1.5 小时；滴加完毕，在 70℃ 温度范围内，反应 2 小时，反应完毕得到聚氨酯预聚体 II；

[0073] 聚氨酯预聚体 III 的合成：把干燥好的 2,2-二羟甲基丙酸和环氧树脂 E-20 混合物溶解在丙酮中，加入到放有聚氨酯预聚物 II 中反应容器中，控制反应温度为 70℃，反应 4 小时，反应过程中适当加入丙酮和 N-甲基吡咯烷酮降低体系的粘度，反应完毕得到含亲水基团的聚氨酯预聚体 III；

[0074] 聚氨酯丙烯酸酯齐聚物的合成：在放有聚氨酯预聚体 III 的反应容器中加入丙烯酸羟乙酯，保持反应温度在 80℃，反应 1 小时，反应完毕，得到丙烯酸酯接枝聚氨酯齐聚物；

[0075] 亲水性丙烯酸酯接枝聚氨酯预聚物的合成：将丙烯酸酯接枝聚氨酯齐聚物降温到 45℃，在搅拌下加入计量的三乙胺进行成盐反应，快速搅拌，中和反应 5 分钟，得到亲水性丙烯酸酯接枝聚氨酯预聚物；

[0076] 乳化和扩链：将亲水性丙烯酸酯接枝聚氨酯预聚物出料于分散桶中，置于高速分散机下，在 6000 转 / 分钟的转速下搅拌，同时 2.3 倍亲水性丙烯酸酯接枝聚氨酯预聚物质量的水加入体系中，搅拌 2 分钟，乳化；然后加入计量的乙二胺水溶液，继续搅拌 5 分钟，蒸馏脱出 90wt% 的溶剂，得到紫外光固化丙烯酸酯接枝聚氨酯分散体。

[0077] 紫外光固化水性聚氨酯木器涂料配制过程：称取规定量的分散体，将表 2 中规定量的光引发剂、润湿剂、流平剂、消泡剂、防冻剂和流变改性剂等加入到树脂中，分散机转速控制在 600 转 / 分钟，搅拌 15 分钟后，加入增稠剂以调整到合适粘度，调整转速以完全分散。最后，调节转速至 100 转 / 分钟，缓慢加入规定量的交联剂碳化二亚胺，混合均匀。

[0078] 这种涂料树脂性能优异，其外观为微蓝透明；固含量在 30% 左右；光固化速度约 5 秒；水分散性和稀释性很好，可以与水按任意比例混合；硬度为 0.85（检测方法：摆杆阻尼硬度，按照 GB/T 1730-93 中方法 4 测定）；光泽度高，为 96（检测方法：GB 1743-79, 60° 光泽度仪）；附着力好，为 0 级（检测方法：划格实验，GB/T 9286-1998）；耐冲击性好，涂膜无

脱落无开裂（检测方法：GB/T 1732-93）；耐水性、耐碱性、耐醇性和耐磨性良好；储存时间在1年以上。

[0079] 实施例 3

[0080] 按以下表 3 配比配备原料，然后按照与实施例 1 相同的步骤制备多重交联紫外光固化水性聚氨酯木器涂料。

[0081] 表 3

[0082]

种类	原料	用量（%重量）
水性聚 氨酯分 散体	甲苯二异氰酸酯	29.3
	聚醚 N230	36.6
	1, 4-丁二醇	5.0
	甘油	1.5
	N-甲基吡咯烷酮	15.0
	丙酮	25.0
	环氧树脂 E-44	3.4
	2, 2-二羟甲基丙酸	7.0
	甲基丙烯酸羟丙酯	11.4
	三乙胺	5.0
	乙二胺	0.8
	水	200.0
	涂料	Darocur907
W461		1
W-518		1
0506		2
乙二醇		6
	<b>DEX3256</b>	<b>4</b>
	<b>BYK-425</b>	<b>1</b>
	<b>佩阿吨</b>	<b>1</b>

[0083] 聚氨酯初聚物 I 的合成：首先在反应容器中加入聚醚 N230，升温至 80℃，然后加入甲苯二异氰酸酯，搅拌反应 1.5 小时，得到反应初聚物 I；

[0084] 聚氨酯预聚物 II 的合成：在所得的初聚物 I 中滴加计量的 1,4-丁二醇、甘油、N-甲基吡咯烷酮和丙酮的混合物，控制滴加时间控制在 1 小时；滴加完毕，在 80℃ 温度范围

内,反应 1 小时,反应完毕得到聚氨酯预聚体 II;

[0085] 聚氨酯预聚体 III 的合成:把干燥好的 2,2-二羟甲基丙酸和环氧树脂 E-44 混合物溶解在丙酮中,加入到放有聚氨酯预聚物 II 的反应容器中,控制反应温度为 75℃,反应 2.5 小时,反应过程中适当加入丙酮和 N-甲基吡咯烷酮降低体系的粘度,反应完毕得到含亲水基团的聚氨酯预聚体 III;

[0086] 聚氨酯丙烯酸酯齐聚物的合成:在放有聚氨酯预聚体 III 的反应容器中加入甲基丙烯酸羟丙酯,保持反应温度在 75℃,反应 2.5 小时,反应完毕,得到丙烯酸酯接枝聚氨酯齐聚物;

[0087] 亲水性丙烯酸酯接枝聚氨酯预聚物的合成:将丙烯酸酯接枝聚氨酯齐聚物降温到 50℃,在搅拌下加入计量的三乙胺进行成盐反应,快速搅拌,中和反应 10 分钟,得到亲水性丙烯酸酯接枝聚氨酯预聚物;

[0088] 乳化和扩链:将亲水性丙烯酸酯接枝聚氨酯预聚物出料于分散桶中,置于高速分散机下,在 2000 转/分钟的转速下搅拌,同时 2 倍亲水性丙烯酸酯接枝聚氨酯预聚物质量的水加入体系中,搅拌 10 分钟,乳化;然后加入计量的乙二胺水溶液,继续搅拌 20 分钟,蒸馏脱出 95wt% 的溶剂,得到紫外光固化丙烯酸酯接枝聚氨酯分散体。

[0089] 紫外光固化水性聚氨酯木器涂料配制过程:称取规定量的分散体,将表 3 中规定量的光引发剂、润湿剂、流平剂、消泡剂、防冻剂和流变改性剂等加入到树脂中,分散机转速控制在 500 转/分钟,搅拌 25 分钟后,加入增稠剂以调整到合适粘度,调整转速以完全分散。最后,调节转速至 150 转/分钟,缓慢加入规定量的交联剂,混合均匀。

[0090] 这种涂料树脂性能优异,其外观为微蓝透明;固含量在 33% 左右;光固化速度约 5 秒;水分散性和稀释性很好,可以与水按任意比例混合;硬度为 0.75(检测方法:摆杆阻尼硬度,按照 GB/T 1730-93 中方法 4 测定);光泽度高,为 98(检测方法:GB 1743-79,60° 光泽度仪);附着力好,为 0 级(检测方法:划格实验,GB/T 9286-1998);耐冲击性好,涂膜无脱落无开裂(检测方法:GB/T 1732-93);耐水性、耐碱性、耐醇性和耐磨性良好;储存时间在 1 年以上。

[0091] 实施例 4

[0092] 按以下表 4 配比配备原料,然后按照与实施例 1 相同的步骤制备多重交联紫外光固化水性聚氨酯木器涂料。

[0093] 表 4 多重交联紫外光固化水性聚氨酯木器涂料实施实例 4

[0094]

种类	原料	用量 (%重量)
水性聚 氨酯分 散体	甲苯二异氰酸酯	27.3
	聚醚 N230	36.9
	1, 4-丁二醇	5.6
	三羟甲基丙烷	1.3
	季戊四醇	1.3
	N-甲基吡咯烷酮	20.0
	丙酮	30.0
	环氧树脂 E-51	3.4
	2, 2-二羟甲基丙酸	7.0
	丙烯酸羟丙酯	11.6
	三乙胺	5.0
	乙二胺	0.6
	水	200.0
涂料	BAPO	20.5
	W461	0.5
	Perenol S5	4
	BYK-346	0.5
	丙三醇	3
	DSX3000	0.5
	ViscoPlus 3010	0.5
	碳化二亚胺	0.5

[0095] 聚氨酯初聚物 I 的合成:首先在反应容器中加入聚醚 N230,升温至 80℃,然后加入甲苯二异氰酸酯,搅拌反应 1.5 小时,得到反应初聚物 I;

[0096] 聚氨酯预聚物 II 的合成:在所得的初聚物 I 中滴加计量的 1,4-丁二醇、三羟甲基丙烷、季戊四醇、N-甲基吡咯烷酮和丙酮的混合物,控制滴加时间控制在 0.5 小时;滴加完毕,在 70℃温度范围内,反应 2 小时,反应完毕得到聚氨酯预聚体 II;

[0097] 聚氨酯预聚体 III 的合成:把干燥好的 2,2-二羟甲基丙酸和环氧树脂 E-51 混合物溶解在丙酮中,加入到放有聚氨酯预聚物 II 中反应容器中,控制反应温度为 75℃,反应 2.5 小时,反应过程中适当加入丙酮和 N-甲基吡咯烷酮降低体系的粘度,反应完毕得到含亲水基团的聚氨酯预聚体 III;

[0098] 聚氨酯丙烯酸酯齐聚物的合成：在放有聚氨酯预聚体 III 的反应容器中加入丙烯酸羟丙酯，保持反应温度在 75℃，反应 2 小时，反应完毕，得到丙烯酸酯接枝聚氨酯齐聚物；

[0099] 亲水性丙烯酸酯接枝聚氨酯预聚物的合成：将丙烯酸酯接枝聚氨酯齐聚物降温到 40℃，在搅拌下加入计量的三乙胺进行成盐反应，快速搅拌，中和反应 5 分钟，得到亲水性丙烯酸酯接枝聚氨酯预聚物；

[0100] 乳化和扩链：将亲水性丙烯酸酯接枝聚氨酯预聚物出料于分散桶中，置于高速分散机下，在 4000 转 / 分钟的转速下搅拌，同时 2 倍亲水性丙烯酸酯接枝聚氨酯预聚物质量的水加入体系中，搅拌 6 分钟，乳化；然后加入计量的乙二胺水溶液，继续搅拌 10 分钟，蒸馏脱出 90wt% 的溶剂，得到紫外光固化丙烯酸酯接枝聚氨酯分散体。

[0101] 紫外光固化水性聚氨酯木器涂料配制过程：称取规定量的分散体，将表 4 中规定量的光引发剂、润湿剂、流平剂、消泡剂、防冻剂和流变改性剂等加入到树脂中，分散机转速控制在 400 转 / 分钟，搅拌 20 分钟后，加入增稠剂以调整到合适粘度，调整转速以完全分散。最后，调节转速至 100 转 / 分钟，缓慢加入规定量的交联剂，混合均匀。

[0102] 这种涂料树脂性能优异，其外观为微蓝透明；固含量在 33% 左右；光固化速度约 5 秒；水分散性和稀释性很好，可以与水按任意比例混合；硬度为 0.75（检测方法：摆杆阻尼硬度，按照 GB/T 1730-93 中方法 4 测定）；光泽度高，为 97（检测方法：GB 1743-79, 60° 光泽度仪）；附着力好，为 0 级（检测方法：划格实验，GB/T 9286-1998）；耐冲击性好，涂膜无脱落无开裂（检测方法：GB/T 1732-93）；耐水性、耐碱性、耐醇性和耐磨性好；储存时间在 1 年以上。

[0103] 以上所述仅为本发明较佳的可行实施例，并非因此限定本发明的保护范围，故凡应用本发明说明书或附图内容所进行的等效结构变化，均包含于本发明保护范围内。