



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102924688 A

(43) 申请公布日 2013. 02. 13

(21) 申请号 201210474277. 9

(22) 申请日 2012. 11. 21

(71) 申请人 上海应用技术学院

地址 200235 上海市徐汇区漕宝路 120 号

(72) 发明人 张英强 李烨 吴蓁 徐耀民
纪开强 黄舒晗 郑星月 陈丽
罗远 母小刚

(74) 专利代理机构 上海申汇专利代理有限公司

31001

代理人 吴宝根

(51) Int. Cl.

C08G 18/78(2006. 01)

C08G 18/66(2006. 01)

C08G 18/48(2006. 01)

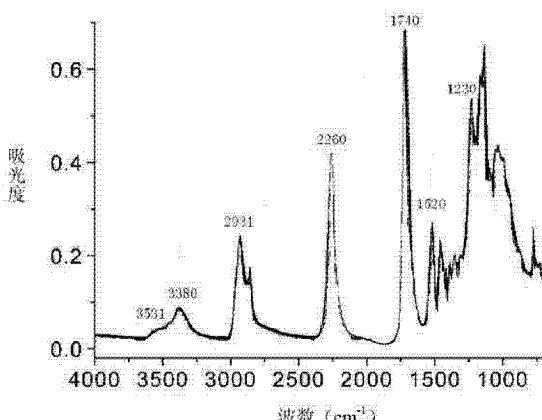
权利要求书 2 页 说明书 5 页 附图 1 页

(54) 发明名称

一种侧链含氟的二异氰酸酯及其制备方法和
应用

(57) 摘要

本发明公开一种侧链含氟的二异氰酸酯及制备方法和在水性含氟聚氨酯中的应用。所述的侧链含氟的二异氰酸酯由 6-10 份的三羟甲基丙烷、100-120 份的异佛尔酮二异氰酸酯、5-20 份的 2, 2, 2- 三氟乙醇和 0.06-1.8 份的催化剂组成。其制备方法即将三羟甲基丙烷在 100~120℃、真空下搅拌脱水，氮气保护下加入异佛尔酮二异氰酸酯和 0.03-0.9 份催化剂，80~85℃下反应 2~3h，加入 2, 2, 2- 三氟乙醇和剩余的催化剂，80~85℃下继续反应 2~3h 即得侧链含氟的二异氰酸酯。该侧链含氟的二异氰酸酯用于制备水性含氟聚氨酯，所得水性含氟聚氨酯柔韧、有弹性，具有较好的拉伸强度、断裂伸长率和对水的接触角。



1. 一种侧链含氟的二异氰酸酯, 其特征在于按重量份数计算, 其原料组成及含量如下:

三羟甲基丙烷	6-10 份
异佛尔酮二异氰酸酯	100-120 份
2, 2, 2- 三氟乙醇	5-20 份
催化剂	0. 06-1. 8 份

其中所述的催化剂为二月桂酸二丁基锡、辛酸亚锡、三苯基膦、三乙胺中的一种或两种以上组成的混合物。

2. 如权利要求 1 所述的侧链含氟的二异氰酸酯的制备方法, 其特征在于具体包括如下步骤:

将 6-10 份三羟甲基丙烷在 100~120℃、真空度 710~750mmHg 下搅拌脱水 0.5~1h, 氮气保护下加入 100-120 份异佛尔酮二异氰酸酯和 0.03-0.9 份催化剂, 80~85℃下反应 2~3h, 加入 5-20 份 2, 2, 2- 三氟乙醇和剩余的催化剂, 80~85℃下继续反应 2~3h, 即得侧链含氟的二异氰酸酯。

3. 含有如权利要求 1 所述的一种侧链含氟的二异氰酸酯的水性含氟聚氨酯, 其特征在于按重量份数计算, 其原料组成及含量如下:

聚醚 N210	40-60 份
聚醚 3050	1-3 份
侧链含氟的二异氰酸酯	10-40 份
扩链剂	0. 2-5. 0 份
催化剂	0. 02-1. 0 份
中和剂	0. 2-8. 0 份
稀释剂	30-50 份
水	150-300 份

其中所述的扩链剂为二羟甲基丙酸;

所述的催化剂为二月桂酸二丁基锡、辛酸亚锡或二月桂酸二丁基锡与辛酸亚锡组成的混合物;

所述的中和剂为三乙胺;

所述的稀释剂为丙酮或丁酮。

4. 如权利要求 3 所述的含有侧链含氟的二异氰酸酯的水性含氟聚氨酯, 其特征在于按重量份数计算, 其原料组成及含量如下:

聚醚 N210	60 份
聚醚 3050	3 份
侧链含氟二异氰酸酯	40 份
扩链剂	5. 0 份
催化剂	1. 0 份
中和剂	8. 0 份
稀释剂	50 份
水	300 份

其中所述的扩链剂为二羟甲基丙酸；
所述的催化剂为二月桂酸二丁基锡；
所述的中和剂为三乙胺；
所述的稀释剂为丙酮。

5. 如权利要求 3 所述的含有侧链含氟的二异氰酸酯的水性含氟聚氨酯，其特征在于按重量份数计算，其原料组成及含量如下：

聚醚 N210	40 份
聚醚 3050	1 份
侧链含氟二异氰酸酯	10 份
扩链剂	0.2 份
催化剂	0.02 份
中和剂	0.2 份
稀释剂	30 份
水	150 份

其中所述的扩链剂为二羟甲基丙酸；
所述的催化剂为辛酸亚锡；
所述的中和剂为三乙胺；
所述的稀释剂为丁酮。

6. 如权利要求3、4或5所述的一种含有侧链含氟的二异氰酸酯的水性含氟聚氨酯的制备方法，其特征在于具体步骤如下：

将聚醚 N210、聚醚 3050 在 120℃, 700~760mmHg 真空度下搅拌脱水 1h, 然后通氮气下，降温至 50℃，加入扩链剂，侧链含氟的二异氰酸酯及催化剂，恒温 80℃ 反应 3h；

然后降温至 50℃ 加入稀释剂和中和剂，50~60℃ 下保温 40min，降温至 10℃ 以下后，将以上体系倒入冰水中高速分散乳化 30min，采用减压蒸馏法脱除稀释剂，即得含有侧链含氟的二异氰酸酯的水性含氟聚氨酯。

一种侧链含氟的二异氰酸酯及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明属于高分子材料技术领域，具体涉及一种侧链含氟的二异氰酸酯及其制备方法和在水性含氟聚氨酯中的应用。

背景技术

[0002] 含氟聚氨酯因具有低表面能、优良的化学稳定性、耐热性、抗污染性和耐大气老化等特性，成为优良的涂料成膜材料，在风电叶片、重防腐、海洋污损等高新技术涂料领域得到广泛应用。

[0003] 目前，含氟的二异氰酸酯主要为分子主链含氟结构，由于氟的吸电子作用，导致邻近的-NCO基团反应性差即活性低，因此，由其制备的水性聚氨酯分子量很低，柔性差、溶解性差、脆性大，因此大大限制了它们的实际应用。

[0004] 而且，目前制备含氟的二异氰酸酯的方法主要是含氟的二元胺同光气反应制备而得，该制备方法反应缓慢，同时存在不可克服的副反应而收率很低。

发明内容

[0005] 本发明目的之一为了解决上述的技术问题而提供一种活性高的侧链含氟的二异氰酸酯的方法。

[0006] 本发明目的之二是提供上述的一种侧链含氟的二异氰酸酯的制备方法。

[0007] 本发明的目的之三是提供一种含有上述的侧链含氟的二异氰酸酯的水性含氟聚氨酯。

[0008] 本发明的目的之四是提供一种含有上述的侧链含氟的二异氰酸酯的水性含氟聚氨酯的制备方法，最终所得的该水性含氟聚氨酯具有力学强度高、断裂伸长率好、对水的接触角较高等特点。

本发明的技术方案

一种侧链含氟的二异氰酸酯，按重量份数算，其原料组成及含量如下：

三羟甲基丙烷	6-10 份
异佛尔酮二异氰酸酯	100-120 份
2, 2, 2- 三氟乙醇	5-20 份
催化剂	0.06-1.8 份

其中所述的催化剂为二月桂酸二丁基锡、辛酸亚锡、三苯基膦、三乙胺中的一种或两种以上组成的混合物。

[0010] 上述的侧链含氟的二异氰酸酯的制备方法，步骤如下：

将 6-10 份三羟甲基丙烷在 100~120℃、真空度 710~750mmHg 下搅拌脱水 0.5~1h，氮气保护下加入 100-120 份异佛尔酮二异氰酸酯和 0.03-0.9 份催化剂，80~85℃下反应 2~3h，加入 5-20 份 2, 2, 2- 三氟乙醇和余量的催化剂，80~85℃下继续反应 2~3h，即得侧链含氟的二异氰酸酯。

[0011] 一种含有侧链含氟的二异氰酸酯的水性含氟聚氨酯,按重量份数计算,其原料组成及含量如下:

聚醚 N210	40-60 份
聚醚 3050	1-3 份
侧链含氟二异氰酸酯	10-40 份
扩链剂	0.2-5.0 份
催化剂	0.02-1.0 份
中和剂	0.2-8.0 份
稀释剂	30-50 份
水	150-300 份

其中所述的扩链剂为二羟甲基丙酸;

所述的催化剂为二月桂酸二丁基锡、辛酸亚锡或二月桂酸二丁基锡与辛酸亚锡组成的混合物;

所述的中和剂为三乙胺;

所述的稀释剂为丙酮或丁酮。

[0012] 上述的一种含有侧链含氟的二异氰酸酯的水性含氟聚氨酯的制备方法,具体包括步骤如下:

将聚醚 N210、聚醚 3050 在 120℃,700-760mmHg 真空度下搅拌脱水 1h,然后通氮气下,降温至 50℃,加入扩链剂,侧链含氟的二异氰酸酯及催化剂,恒温 80℃反应 3h;

然后降温至 50℃加入稀释剂和中和剂,50-60℃下保温 40min,降温至 10℃以下后,将以上体系倒入冰水中高速分散乳化 30min,采用减压蒸馏法脱除稀释剂,即得含有侧链含氟的二异氰酸酯的水性含氟聚氨酯。

[0013] 本发明的有益成果

本发明的一种侧链含氟的二异氰酸酯,由于结构中氟基团位于侧链,距离主链的 -NCO 基团较远,吸电子作用大大减弱,对原本高活性 -NCO 的活性没有减弱作用,使之仍保持高活性。

[0014] 进一步,含有侧链含氟的二异氰酸酯的水性含氟聚氨酯,由于侧链含氟的二异氰酸酯的结构为支化结构,因此增加了水性含氟聚氨酯的柔性和溶解性。经按 GB/T1040-1992 塑料拉伸性能试验方法检测,其拉伸强度达 10.7~11.5MPa,断裂伸长率为 470~560%,较长的断裂伸长率说明其不再为脆性材料,进一步表明了其具有较好的柔韧性。

[0015] 进一步,含有侧链含氟的二异氰酸酯的水性含氟聚氨酯固化时,处于含氟二异氰酸酯侧链的 C-F 键在固化过程中迁移至材料表面,增加了水性含氟聚氨酯的力学强度和赋予水性含氟聚氨酯较高的对水接触角,并赋予其低表面能特性,悬滴法接触角测定法检测其对水的接触角达 99-105°,说明具有较好的疏水性。

[0016] 进一步,本发明的侧链含氟的二异氰酸酯经一步反应制备,反应条件温和,适合工业化生产。

具体实施方式

[0017] 下面通过实施例对本发明进一步详细描述,但并不限制本发明。

[0018] 本发明各实施例所用的原料均为市售，规格均为化学纯。

[0019] 实施例 1

一种侧链含氟的二异氰酸酯，按重量份数算，其原料组成及含量如下：

三羟甲基丙烷	6 份
异佛尔酮二异氰酸酯	100 份
2, 2, 2- 三氟乙醇	5 份
催化剂	0.06 份

其中所述的催化剂为辛酸亚锡。

[0020] 上述的侧链含氟的二异氰酸酯的制备方法，步骤如下：

将 6 份三羟甲基丙烷在 110℃、真空度 750mmHg 下搅拌脱水 0.5h，氮气保护下加入 100 份异佛尔酮二异氰酸酯和 0.03 份辛酸亚锡，80℃下反应 2h，加入 5 份 2, 2, 2- 三氟乙醇和剩余的辛酸亚锡，80℃下继续反应 3h，即得淡黄色粘稠的侧链含氟的二异氰酸酯。

[0021] 上述所得的侧链含氟的二异氰酸酯通过红外色谱仪(美国 Nicolet 公司 380 型)进行红外光谱分析，所得的红外光谱图如图 1 所示，从图 1 中可以看出，

- 3531 cm⁻¹ 是 O-H 键的伸缩振动吸收峰；
- 3380 cm⁻¹ 是 -NH-COO- 结构中 N-H 键的伸缩振动吸收峰；
- 2931 cm⁻¹ 是 -CH₂ 结构中 C-H 键的伸缩振动吸收峰；
- 2260 cm⁻¹ 是 -NCO 特征振动吸收峰；
- 1740 cm⁻¹ 是 -NH-COO- 结构中 C=O 键的伸缩振动吸收峰；
- 1520 cm⁻¹ 是 -NH-COO- 结构中 N-H 键的弯曲振动吸收峰；
- 1230 cm⁻¹ 是 C-F 键伸缩振动吸收峰；

以上表明，2, 2, 2- 三氟乙醇与异佛尔酮二异氰酸酯和三羟甲基丙烷加成物结构中的 -NCO 发生了反应，说明 2, 2, 2- 三氟乙醇成功引入了异佛尔酮二异氰酸酯和三羟甲基丙烷加成物的侧链，即最终形成的是侧链含氟的二异氰酸酯。

[0022] 一种含有实施例 1 的侧链含氟的二异氰酸酯的水性含氟聚氨酯，按重量份数计算，其原料组成及含量如下：

聚醚 N210	60 份
聚醚 3050	3 份
侧链含氟二异氰酸酯	40 份
扩链剂	5.0 份
催化剂	1.0 份
中和剂	8.0 份
稀释剂	50 份
水	300 份

其中所述的扩链剂为二羟甲基丙酸；

所述的催化剂为二月桂酸二丁基锡；

所述的中和剂为三乙胺；

所述的稀释剂为丙酮。

[0023] 上述的含有侧链含氟的二异氰酸酯的水性含氟聚氨酯的制备方法，具体步骤如

下：

将 60 份聚醚 N210、3 份聚醚 3050 在 120℃, 700mmHg 真空度下搅拌脱水 1h, 然后通氮气下, 降温至 50℃, 加入 5.0 份二羟甲基丙酸, 40 份侧链含氟二异氰酸酯及 1.0 份二月桂酸二丁基锡, 恒温 80℃ 反应 3h；

然后降温至 50℃ 加入 50 份丙酮和 8.0 份三乙胺, 60℃ 下保温 40min, 降温至 10℃ 以下, 将以上体系倒入 300 份冰水中高速分散乳化 30min, 采用减压蒸馏法脱除稀释剂, 即得含有侧链含氟的二异氰酸酯的水性含氟聚氨酯。

[0024] 上述所得到的含有侧链含氟的二异氰酸酯的水性含氟聚氨酯固化膜经按 GB/T 1040-1992 塑料拉伸性能试验方法检测, 其拉伸强度达 11.5MPa, 断裂伸长率为 470%, 悬滴法接触角测定法检测对水的接触角达 105°。

[0025] 实施例 2

一种侧链含氟的二异氰酸酯, 按重量份数算, 其原料组成及含量如下:

三羟甲基丙烷	10 份
异佛尔酮二异氰酸酯	120 份
2, 2, 2- 三氟乙醇	10 份
催化剂	1.8 份

其中所述的催化剂为二月桂酸二丁基锡与三乙胺按质量比计算为 1:1 组成的混合物。

[0026] 上述的侧链含氟的二异氰酸酯的制备方法, 步骤如下:

将 10 份三羟甲基丙烷在 110℃、真空度 720mmHg 下搅拌脱水 1h, 氮气保护下加入 120 份异佛尔酮二异氰酸酯和 0.9 份催化剂, 85℃ 下反应 2.5h, 加入 10 份 2, 2, 2- 三氟乙醇和剩余的催化剂, 85℃ 下继续反应 2h, 即得水白色粘稠的侧链含氟的二异氰酸酯。

[0027] 一种含有实施例 2 的侧链含氟的二异氰酸酯的水性含氟聚氨酯, 按重量份数计算, 其原料组成及含量如下:

聚醚 N210	40 份
聚醚 3050	1 份
侧链含氟二异氰酸酯	10 份
扩链剂	0.2 份
催化剂	0.02 份
中和剂	0.2 份
稀释剂	30 份
水	150 份

其中所述的扩链剂为二羟甲基丙酸;

所述的催化剂为辛酸亚锡;

所述的中和剂为三乙胺;

所述的稀释剂为丁酮。

[0028] 上述的一种含有侧链含氟的二异氰酸酯的水性含氟聚氨酯的制备方法, 具体包括步骤如下:

将 40 份聚醚 N210、1 份聚醚 3050 在 120℃, 760mmHg 真空度下搅拌脱水 1h, 然后通氮气下, 降温至 50℃, 加入 0.2 份二羟甲基丙酸, 10 份侧链含氟二异氰酸酯及 0.02 份辛酸亚锡,

恒温 80℃反应 3h；

然后降温至 50℃加入 30 份丁酮和 0.2 份三乙胺，50℃下保温 40min，降温至 10℃以下，将以上体系倒入 150ml 冰水中高速分散乳化 30min，采用减压蒸馏法脱除丁酮，即得含有侧链含氟的二异氰酸酯的水性含氟聚氨酯。

[0029] 上述所得到的含有侧链含氟的二异氰酸酯的水性含氟聚氨酯固化膜经按 GB/T 1040-1992 塑料拉伸性能试验方法检测，其拉伸强度达 10.7MPa，断裂伸长率为 560%，悬滴法接触角测定法检测对水的接触角达 99°。

[0030] 所述内容仅为本发明构思下的基本说明，而依据本发明的技术方案所作的任何等效变换，均应属于本发明的保护范围。

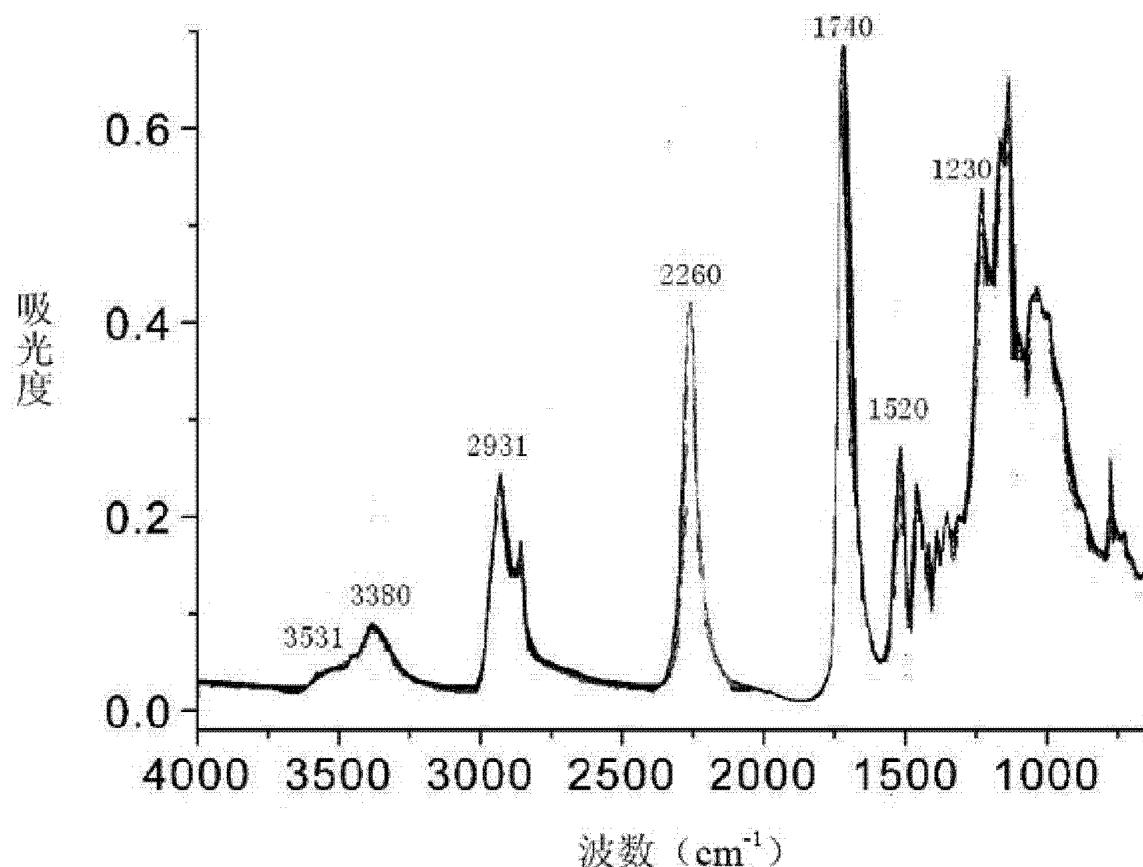


图 1