

(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101974141 A

(43) 申请公布日 2011. 02. 16

(21) 申请号 201010288586. 8

(22) 申请日 2010. 09. 19

(71) 申请人 广州市香港科大霍英东研究院
地址 511548 广东省广州市南沙区南沙资讯
科技园软件楼 N301 室

(72) 发明人 袁才登 陈国华 张西祥 李宗津
刘治猛

(74) 专利代理机构 广州新诺专利商标事务所有
限公司 44100

代理人 刘菁菁

(51) Int. Cl.

C08G 18/62 (2006. 01)

C08G 18/10 (2006. 01)

C09D 175/04 (2006. 01)

C09J 175/04 (2006. 01)

C09D 11/10 (2006. 01)

权利要求书 2 页 说明书 21 页 附图 4 页

(54) 发明名称

水性聚丙烯酸酯改性聚氨酯分散体的制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种制备水性聚丙烯酸酯改性聚氨酯分散体的新型方法,该方法包括以下几个步骤:a) 制备一种丙烯酸酯聚合物或共聚物乳液;b) 制备一种带有羧基的聚氨酯预聚物,并对羧基进行中和处理;c) 在高速搅拌或其它机械混合条件下,将聚丙烯酸酯乳液加入到聚氨酯预聚物中进行分散和扩链。当在制备聚丙烯酸酯乳液时加入不饱和的乙酰乙酸酯基化合物,可以使制备得到的水性聚丙烯酸酯改性聚氨酯分散体具有自交联性。

1. 一种制备水性聚丙烯酸酯改性聚氨酯分散体的方法,其特征在于包括:

a) 制备一种聚丙烯酸酯乳液;

b) 制备一种带有羧基基团的聚氨酯预聚物,并对羧基进行中和处理;

c) 在所述的聚丙烯酸酯乳液中分散聚氨酯预聚体并对其进行扩链,所述的聚丙烯酸酯乳液在高速搅拌下一批次加入到聚氨酯预聚物中。

2. 按照权利要求 1 所述的方法,其特征在于:所述聚丙烯酸酯乳液含有一种丙烯酸酯单体的均聚物,或者多种丙烯酸酯单体的共聚物,或者丙烯酸酯单体与其它乙烯基单体的共聚物,或者上述均聚物或共聚物之混合物,所述的其它乙烯基单体包括苯乙烯及其衍生物、丙烯腈、丙烯酰胺及其衍生物、乙酸乙烯酯及其它羧酸乙烯酯,或上述各类单体的混合物;所述的丙烯酸酯单体选自以下的一种或一种以上:(甲基)丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸(乙基)己酯、以及其它丙烯酸酯类单体;所述的乙烯基单体可选自以下的一种或一种以上的以下单体中选择:苯乙烯及其衍生物、丙烯腈、丙烯酰胺及其衍生物、乙酸乙烯酯及其它羧酸乙烯酯,以及其它含有不饱和乙烯基的化合物,以及上述各类单体的混合物;所述聚丙烯酸酯乳液含有阴离子型表面活性剂,或者非离子型表面活性剂,或者该两类表面活性剂的混合物。

3. 按照权利要求 1 所述的方法,其特征在于:所述的聚氨酯预聚物是采用多异氰酸酯、多元醇、羟基羧酸和扩链剂合成;

所述的多元醇的分子量大约介于 400 至约 3000 之间;可选自以下的一种或一种以上:聚乙二醇、聚丙二醇、四氢呋喃聚醚多元醇;

所述的羟基羧酸可以包括二羟基羧酸、二羟甲基丁酸、马来酸、酒石酸以及它们的混合物;所述的二羟基羧酸为二羟甲基丙酸或二羟甲基丁酸;所述羟基羧酸为一次性投入反应器中;

所述扩链剂是一种分子量低于 400 的多羟基化合物,如二元醇或多元醇的同系物,可选自乙二醇、丙二醇、丁二醇、2-丁炔-1,4-二醇、三羟甲基丙烷、四羟甲基甲烷以及其它多元醇同系物,以及上述各多元醇的混合物,优选 2-丁炔-1,4-二醇。

4. 按照权利要求 1 所述的方法,其特征在于:所述的聚丙烯酸酯与聚氨酯的干重比例约介于 10:90~90:10 之间,所述的改性聚氨酯分散体的固体含量约介于 20%~50% 之间。

5. 一种采用以下步骤得到的水性聚丙烯酸酯改性聚氨酯分散体,分散体中的聚丙烯酸酯粒子被包敷于 PU 粒子内,或者粘附于 PU 粒子表面,或者分散于 PU 粒子之间:

a) 制备一种丙烯酸酯聚合物或共聚物乳液;

b) 制备一种带有羧基的聚氨酯预聚物并对羧基进行中和;以及

c) 在所述的聚丙烯酸酯乳液中分散聚氨酯预聚体并对其进行扩链。

6. 一种制备自交联型水性聚丙烯酸酯改性聚氨酯分散体的方法,其特征在于包括以下步骤:

a) 制备一种带功能基团的丙烯酸酯聚合物或共聚物乳液,所述功能基团为乙酰乙酸酯基;

b) 采用羧酸参与反应制备一种带聚氨酯预聚物;

c) 在所述的聚丙烯酸酯乳液中分散聚氨酯预聚体并对其进行扩链,所述的聚丙烯酸酯

乳液在高速搅拌下一批次加入到聚氨酯预聚物中。

7. 按照权利要求 6 所述的方法,其特征在于:所述的丙烯酸酯聚合物为不饱和乙酰乙酯化合物与(甲基)丙烯酸酯单体和/或其它乙烯基单体的共聚物,如不饱和乙酰乙酯化合物与(甲基)丙烯酸酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸(乙基)己酯、以及其它丙烯酸酯类单体、或者其混合物的共聚物;不饱和乙酰乙酯化合物优选甲基丙烯酸乙酰乙酯;

所述的其它乙烯基单体选自于:苯乙烯及其衍生物、丙烯腈、丙烯酰胺及其衍生物、乙酸乙烯酯及其它羧酸乙烯酯中的一种或一种以上的混合物;

所述的聚丙烯酸酯乳液包含有阴离子型表面活性剂,或者非离子型表面活性剂,或者二者的混合物;

所述的聚丙烯酸酯乳液应调节至碱性,优选挥发性氨来调节。

8. 按照权利要求 6 所述的方法,所述的聚氨酯预聚物是采用多异氰酸酯、多元醇、羟基羧酸和扩链剂合成,

所述的多元醇的分子量大约介于 400 至约 3000 之间,选自于聚乙二醇、聚丙二醇、四氢呋喃聚醚多元醇中的一种或一种以上的混合物;

所述的羟基羧酸选自于二羟基羧酸、二羟甲基丁酸、马来酸、酒石酸中的一种或一种以上的混合物;所述的二羟基羧酸优选二羟甲基丙酸或二羟甲基丁酸;所述羟基羧酸为一次性投入反应性容器中参加聚合反应;

所述的扩链剂是一种分子量低于 400 的多羟基化合物,如二元醇或多元醇的同系物。选自于乙二醇、丙二醇、丁二醇、2-丁炔-1,4-二醇、三羟甲基丙烷、四羟甲基甲烷以及其它多元醇同系物中的一种或一种以上的混合物。

9. 按照权利要求 6 所述的方法,其特征在于:在分散过程完成后应加入乙二胺至分散体中;所述的聚丙烯酸酯与聚氨酯的干重比例约介于 10 : 90 ~ 90 : 10 之间;所述的改性聚氨酯分散体的固体含量介于 20% ~ 50% 之间。

10. 一种室温自交联性水性聚丙烯酸酯改性聚氨酯分散体的制备方法,其特征在于包括以下步骤:

- a) 制备一种带有乙酰乙酯基的丙烯酸酯聚合物或共聚物乳液;
- b) 制备一种带有羧基的聚氨酯预聚体并对羧基进行中和处理;以及
- c) 在所述的聚丙烯酸酯乳液中分散聚氨酯预聚体并对其进行扩链。

11. 由权利要求 10 所述的方法制得的交联性水性聚丙烯酸酯改性聚氨酯分散体。

水性聚丙烯酸酯改性聚氨酯分散体的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种水性聚氨酯分散体的制备。特别地,本发明涉及到一种不使用挥发性溶剂制备水性聚丙烯酸酯改性聚氨酯分散体的方法,并进一步包括对采用该方法生产的产品进行了分析,所述的经改性的聚氨酯分散体可用于涂料,特别是木器涂料,胶粘剂及油墨等工业领域。

背景技术

[0002] 数十年以来,人们一直致力于减少由于油漆施工中挥发性溶剂所导致的大气污染。由于环境问题越来越受到关注,挥发性有机化合物(VOCs)正受到各国政府严格的法令控制。因此,油漆及涂料工业目前最主要的目标就是通过采用能够得到光滑、高光泽度,同时具有良好物理性能,如耐酸雨的水性涂料配方体系来代替油漆,以降低有机溶液的使用量。溶剂型涂料具有许多优点,例如干燥快,硬度高,耐磨性好,耐水及耐化学品性能优异,同时价格低廉。水性涂料的最大优点在于其不可燃性及无爆炸性,同时具有环境友好性。水性涂料使用水作为分散介质,不含有毒害性的化学品,其中通常不含或仅含有很少量的挥发性有机物。

[0003] 水性聚氨酯(PU)分散体或乳液正在取代涂料、胶粘剂及油墨领域内的溶剂型产品。尽管如此,纯的水性PU分散体具有某些内在的缺陷,为了得到稳定的水分散体,必须向水性PU链上引入亲水性基团,例如羧基、磺酸基、胺基或其它可离子化的基团,结果就会造成水性PU的耐水性较溶剂型产品的耐水性更差,因此就有必要采用一些其它更“硬”的聚合物,如聚丙烯酸酯,来对水性聚氨酯进行改性。

[0004] 聚丙烯酸酯(PAs)是一种重要的可用于PU改性的聚合物。聚氨酯的优点在于:耐低温、耐溶剂,具有良好的弹性和柔韧性,光泽度高,且其硬度几乎不随温度发生变化;而其缺点则包括:耐水性较差而且机械强度较低。与之相对应,聚丙烯酸酯的优点表现为:其机械强度高,且耐黄变,耐老化,耐水;其缺点则是耐溶剂性较差,而且聚丙烯酸酯膜对温度敏感,热粘冷脆。所以,PU与PA在许多方面都具有互补性,PA与PU的复合物在粘接性能、成膜性、抗粘连性、耐候性、膜的伸长率及强度等方面均优于单独的PA或PU组分。因而,自从PU一面世,采用PA对PU进行改性的研究就一直是该领域的研究热点。

[0005] 有两种PA改性PU的方法:物理法和化学法。物理法是通过机械混合的方式完成。采用物理法改性时,可以分别预先制备水性聚丙烯酸酯和聚氨酯分散体(或乳液),然后在机械搅拌的作用下将二者混合到一起,通常情况下需要高速的搅拌混合。物理法很容易操作,而且易于控制乳胶粒的尺寸及分散体的稳定性。但是共混体的性能通常不能令人十分满意,因为PA与PU粒子各自独立地存在于分散体中,在成膜时两种材料则会发生相分离,从而影响膜的性能。(D. Kukanja et al, J. Appl. Polym. Sci. 78,67,2000)

[0006] 正是因为上述原因,目前化学改性法成为目前最重要的改性方法。化学改性法是通过丙烯酸酯的后聚合来进行对PU的改性。首先制备水性PU分散体,然后丙烯酸酯和/或其它乙烯基单体就在水性PU分散体进行聚合。多数情况下,化学改性法都可视为核壳乳

液聚合过程,PU 粒子作为种子,而丙烯酸酯单体则因为其强疏水性扩散到 PU 粒子内部发生聚合,从而得到反相核 / 壳结构的乳胶粒。

[0007] 另外,活性自由基特别易于被 PU 链上的 N-H 基团所捕获,因此,PU 链也可以视作丙烯酸酯单体自由基聚合的链转移剂,从而导致 PA 链向 PU 链的接枝效果。而且,如果在乳液聚合中采用多官能度 (> 2) 单体,或者在 PU 制备中采用多官能度的多元醇或多异氰酸酯,这样就会在核壳结构的 PA/PU 之间形成交联和互穿网络,从而增强了 PA 与 PU 之间的相容性,大大降低了 PA 与 PU 的相分离程度,甚至完全消除相分离。这可能也是采用化学法制得的 PA-PU 复合物的性能远远优于二者共混物性能的原因。

[0008] 在采用化学改性法制备水性 PU 分散体的时候,为了得到高分子量的 PU 分散体,需要克服预聚物熔体的粘度,以加强可操作性,因此,许多文献中都有报道制备 PU 预聚体时会加入挥发性溶剂,如丙酮、甲乙酮等。通过加入挥发性有机溶剂,反应体系可以维持较低的粘度,而在水性 PU 制备的后期,这些挥发性溶剂则通常会在减压的条件下脱除。

[0009] 例如,在美国专利 US5, 556, 912 中,公开了一种含有聚氨酯的水性粘接剂分散体和水性物理干燥的涂层材料的制备方法,该涂层材料特别适合用于汽车修补中基于平面金属色漆的表层清漆。在该专利中,化学反应在溶剂中,或者在所谓的反应性稀释剂中进行,这些溶剂或稀释剂包括:丙酮、甲乙酮、甲基异丁基酮、四氢呋喃、甲苯、二甲苯等,这些溶剂在反应后均通过蒸馏而脱除。

[0010] 在化学改性方法中,分子链中不含活泼氢的丙烯酸酯及其它乙烯基不饱和单体当然均可当作合成预聚物的溶剂,然后,在 PU 预聚物分散在水中形成分散体以后,这些不饱和单体再进行自由基聚合。例如,在美国专利 US 7, 001, 952 中,就公布了一种制备水性 PU- 丙烯酸酯粒子分散体的方法。

[0011] 例如,在制备 PU 预聚物的阶段,将甲基丙烯酸甲酯和丙烯酸丁酯混合物加入到反应器中,因此在预聚阶段体系的粘度都不会太高,当向反应器中加入水,PU 预聚物进行分散和扩链以后,向体系中加入自由基引发剂,引发甲基丙烯酸甲酯 / 丙烯酸丁酯的乳液共聚合。在所述的美国专利 US 7, 001, 952 中,为了强化预聚物的分散性,降低分散体系的粒径,在分散后让分散体通过微流化器。而在进行自由基聚合时,则采用了氧化还原引发体系,即叔丁基过氧化氢 / 硫酸铁铵 / 焦硫酸钠,或者抗坏血酸 / 过氧化氢体系。

[0012] 在另一个美国专利 6, 635, 706 中,在 PU 预聚物的制备中采用了多元醇、二羟甲基丙酸、氢化 MDI 为原料,以 N- 甲基吡咯烷酮为溶剂;当预聚物制备完成后,加入甲基丙烯酸甲酯和丙烯酸丁酯降低体系的粘度,然后将预聚物溶液分散到水中;最后在 75°C 下,以 Vazo-52(2, 2'- 偶氮二(2, 4- 二甲基戊腈)) 为引发剂引发聚合反应,并进一步采用过硫酸铵、叔丁基过氧化氢以及异丙苯基过氧化氢和亚硫酸氢盐加速聚合反应。

[0013] 另外,日本专利 JP 9 165 407 和美国专利 US 6, 635, 706 公布了采用一种活性氢丙烯酸酯,即带有羟基的丙烯酸酯,与 -NCO 封端的预聚物反应,这样就可以将乙烯基引入到聚合物链中,该工艺的优点在于:(i) 带有双键的预聚物可以进一步和丙烯酸酯单体发生反应并在 PA 与 PU 之间产生交联;(ii) 预聚物的分子链中的 NCO 基团被丙烯酸酯分子中的羟基所消耗;(iii) 因此预聚物在水中分散时与水的扩链反应就可以忽略,分散在水中的是低分子量聚合物,甚至是 PU 齐聚物,因而可以得到稳定均匀的聚合物乳液。

[0014] 还可以采用 PA 与其他树脂一起来改性 PU,在美国专利 US, 688, 859 中,首先制备带

有羧基和羟基的聚丙烯酸酯和醇酸树脂,然后异氰酸酯与这两种树脂混合物进行反应,最后进行中和并分散在水中。采用该工艺得到的 PA/PU 杂化乳液具有良好的外观,聚合物膜性能优异,但是,该工艺的缺点是,过程中所使用的有机溶剂超过产品的 5%。

[0015] 美国专利 US 6,166,150 也分开了醇酸树脂和聚丙烯酸酯改性 PU 的方法。醇酸树脂和 PU 均分别于有机介质中制得然后混合在一起,随后进行中和,并分散到水中,最后在醇酸树脂-聚氨酯分散体中进行丙烯酸酯单体的自由基聚合,但聚合反应需要持续 10h。

[0016] 还有许多专利和研究论文发布关于聚丙烯酸酯改性聚氨酯分散的制备方法,但是,最终聚合物的性能及工艺过程的复杂性之间的平衡始终是一个巨大的挑战。尽管丙烯酸酯单体的乳液聚合沉淀可以得到良好的性能,但操作中需要使用有机溶剂,或者其繁复的操作过程始终存在需要提高和改进的地方,否则其生产效率会大受限制。事实上,在 PU 工业中,多数多元醇中都会加入抗氧剂,这些抗氧剂沉淀会对乙烯基单体的自由基聚合发生阻聚作用。而且,如前所述,PU 分子链中的 N-H 基团易于导致 PA 与 PU 链之间的接枝,这种“副反应”常常会减慢自由基聚合的速率,因为活性自由基易于向 PU 链发生转移,导致丙烯酸单体的聚合转化率低下,在 PU 分散中,丙烯酸酯单体的转化率通常只能达到约 60~70%。为了提高单体转化率,在自由基聚合阶段就不得不采用强化措施,例如,延长反应时间,或者像美国专利 US 6,635,706 中那样采用复合引发剂。另外,一些 PA/PU 杂化乳液通常在外观上是泛黄或淡棕色的,这样的产品外观看起来不讨人喜欢。所以,采用方便、高效率的方法制备所需要的 PA/PU 杂化乳液是目前迫切需要解决的问题。

[0017] 中国专利 CN 1597739A 公开了一种预先制备 PA 乳液,随后直接将 PA 乳液加入到 PU 预聚物溶液中进行分散的技术,该方法易于操作,所得到的 PA/PU 杂货微球具有更优异的性能,但是,按照该方法,在 PU 聚合阶段必须使用大量的挥发性有机溶剂,而这些溶剂在最终阶段必须在减压条件下脱除。

[0018] 同时,为了让 PA/PU 复合物达到预期的性能,需要在 PA 与 PU 链之间引入交联结构。从交联的角度来考虑,一种行之有效的方法就是采用双组分 PA/PU 体系。有许多关于双组分 PA/PU 体系作为涂料产品的技术,例如美国专利 US 6,515,068, US 5,670,600 和 US5,876,802。

[0019] 其中,US 5,675,600 分开了一种 PA/PU 双组分体系,在该双组分体系中,首先在丙酸乙氧基乙酯中进行丙烯酸酯的溶液聚合,制备得到了一种可用水稀释的丙烯酸酯共聚物,并将该聚合物体系分散到水中;然后将有机溶剂通过共沸蒸馏除去。这种聚丙烯酸酯分散体可与市售的可水稀释的多异氰酸酯共混,得到一种透明的面涂。在该体系中,很显然,PU 组分是作为交联剂使用的,而 PA 则是主要的成膜树脂,因此聚合物膜的性能则主要有赖于聚丙烯酸酯组分。

[0020] US 5,876,802 是对 US 5,675,600 的更新,其基本方法并没有改变。

[0021] US 6,515,068 也同样采用了水可稀释的多聚氰酸酯作为交联剂用于对含羟基的聚丙烯酸酯进行交联。

[0022] 尽管双组分体系可以得到优异的涂膜性能,但这类涂料涂刷时很不方便,而且两种组分必须分开保存,而在使用时又必须按一定的比例进行混合,而两种组分的混合物其施用期则通常短于三个小时。所以,通常认为单组分涂料较双组分产品来说,其操作性更有优势。

[0023] 另外,如果能够在 PA 与 PU 分子链之间于环境温度下自然形成交联结构,将有利于提供涂膜的性能,对于室温自交联体系来说,有一些对应的基团可以在考虑的范围内,例如,环氧基 / 伯胺基体系和乙酰乙酸氧基体系。

[0024] 美国专利 US 6,063,861 分开了一种采用羟基羧酸制备纯水性聚氨酯分散体的方法,在该专利中,先采用胺对 PU 预聚物进行扩链,然后在 PU 分散体中进行丙烯酸酯单体和甲基丙烯酸乙酰乙酸乙酯 (AAEM) 的共聚物,结果表明,AAEM 在该体系中能对 PA/PU 杂化分散体起到自交联作用。

发明内容

[0025] 本发明的目的在于提供一种制备水性聚丙烯酸酯改性聚氨酯的方法,本方法不使用挥发性有机溶剂,但是具有高产率和高稳定性,操作方便;所制备的水性 PA 改性 PU 分散体可用于涂料、胶粘剂及油墨工业中。

[0026] 本发明的另一个目的在于提供一种水性 PA 改性 PU 分散体,其中 PA 粒子存在于分散过程中,并且最终为 PU 所包敷,或者粘附在 PU 粒子表面,或者分散于 PU 粒子之间。

[0027] 本发明还有一个目的在于提供一种水性 PA 改性 PU 分散体制成的涂层或涂膜,该涂膜稳定且具有耐磨性、耐化学品及耐污性。

[0028] 还有,本发明的目的在于提供一种制备可自交联的水性 PA 改性 PU 分散体的方法,同时该方法生产效率及稳定性高,操作方便;与前述工艺相同,该 PA 改性 PU 分散体可广泛应用于涂料、胶粘剂及油墨等工业领域。

[0029] 本发明的目的在于提供一种稳定的自交联性的水性 PA 改性 PU 分散体。

[0030] 本发明还有一个目的在于通过自交联性水性 PA 改性 PU 分散体得到的稳定、耐磨、耐化学品、耐污染的涂层或聚合物膜。

[0031] 因此,作为本发明的一个具体实现,制备水性聚丙烯酸酯改性聚氨酯分散体的方法包括:a) 制备一种聚丙烯酸酯乳液;b) 制备一种聚氨酯预聚物;以及 c) 将所述的聚氨酯预聚物分散到所述的聚丙烯酸酯乳液中,进行分散和扩链。按照所提供的方法,采用的是一种机械混合工艺,但得到的却是具有核-壳结构的聚物粒子,因此该方法可以兼具物理和化学方法的优点。

[0032] 按照本发明的另外一个实现,聚丙烯酸酯乳液包括丙烯酸酯聚合物,该聚合物可能是某种丙烯酸酯的均聚物,或者丙烯酸酯的共聚,或者是丙烯酸酯单体与乙烯基单体的共聚物,这些乙烯基单体最好是从以下单体中的一种或几种选择:苯乙烯及其衍生物、丙烯腈、丙烯酰胺及其衍生物、乙酸乙烯酯及其它羧酸乙烯酯(例如VeoVa®单体)以及其它含有不饱和和乙烯基的化合物。聚丙烯酸酯乳液还最好包含阴离子表面活性剂、非离子表面活性剂或该两类表面活性剂之混合物。聚丙烯酸酯和/或其聚物通常采用(甲基)丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸(乙基)己酯等其他丙烯酸酯单体合成得到。

[0033] 本发明的另外一个实现,聚氨酯预聚体带有羧基,而且是采用多异氰酯、多元醇、羧基羧酸和/或扩链剂聚合得到。多元醇包括聚乙二醇、聚丙二醇、四氢呋喃聚醚多元醇等,其分子量介于 400 ~ 3000。羟基羧酸则最好为二羟甲基丙酸、二羟甲基丁酸、马来酸及酒石酸等。扩链剂则为分子时低于 400 的多羟基化合物,最好从以下几种化合物中选取:乙

二醇、丙二醇、丁二醇、2-丁炔-1,4-二醇、三羟甲基丙烷、四羟甲基甲烷,以及其它二元醇或多元醇之同系物,或者以上各物质之混合物。2-丁炔-1,4-二醇为优先选择。在合成聚氨酯预聚物时,所有的羟基组份可以一次加入到反应器中,另外,合成PU预聚物时不加入挥发性有机溶剂,或仅使用少量的高沸点溶剂以溶解固体单体。所述的高沸点溶剂,最佳选择为N-甲基吡咯烷酮。

[0034] 本发明的另外一个实现,是将聚丙烯酸酯乳液在高速搅拌下一次性加入到PU预聚物中进行分散。

[0035] 本发明的另外一个实现,即水性聚丙烯酸酯改性聚氨酯分散体是通过以下方法得到:a)制备一种丙烯酸酯聚合物或共聚物乳液,b)制备带有羧基的聚氨酯预聚物,c)将所述的聚氨酯预聚物分散到所述的聚丙烯酸酯乳液中,并进行扩链。其中聚丙烯酸酯粒子可包敷于聚氨酯粒子内,或者粘附于其表面,或者分散于PU粒子之间。所得的分散体,其固体含量为20%~50%,而分散时所用聚丙烯酸酯和聚氨酯之干聚合物的重量比为10:90~90:10。

[0036] 本发明的另外一个实现,即通过水性聚丙烯酸酯改性聚氨酯分散体得到的涂料,以及适当的基材和得到的涂层。

[0037] 还有,本发明的另一个实现,就是自交联性水性聚丙烯酸酯改性聚氨酯分散体的制备方法,该方法包括:a)制备一种带有功能基团的丙烯酸酯聚合物或共聚物;b)制备一种带有羧基的聚氨酯预聚体;以及c)将所述的聚氨酯预聚体分散到所述的聚丙烯酸酯中。按照相关的方法,所述的功能基团最好是乙酰乙酸酯基,而所述的丙烯酸酯共聚物则是采用一种不饱和的乙酰乙酸酯基化合物与(甲基)丙烯酸酯和/或其它乙烯基单体的共聚物。其中,(甲基)丙烯酸酯单体最好是从以下单体中选择:(甲基)丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸(乙基)己酯及其它丙烯酸酯类单体,以及这些单体的复合物等。而且,采用所述的方法,不饱和的乙酰乙酸酯基单体最好是甲基丙烯酸乙酰乙酸乙酯。按照所述的方法,聚氨酯预聚物是一种带有羧基的,采用多异氰酸酯、多元醇、羟基羧酸和/或扩链剂制备的聚氨酯。多元醇最好是聚乙二醇、聚丙二醇、四氢呋喃聚醚多元醇,其分子量介于400~3000之间。羟基羧酸则最好是二羟甲基丙酸、二羧甲基丁酸、马来酸、酒石酸等,羟基羧酸是同时带有羟基和羧基的化合物,例如二甲基丙酸和二羟甲基丁酸。扩链剂则是低分子量的多羟基化合物,其分子量通常低于400。而这类低分子量多羟基化合物则最好从以下化合物中选择:乙二醇、丙二醇、丁二醇、2-丁炔-1,4-丁二醇、三羟甲基丙烷、四羟基甲烷,以及上述多元醇的同系物,以及这些多元醇及同系物的混合物。其中2-丁炔-1,4-丁二醇是较佳选择。合成聚氨酯预聚物时,可以将所有的羟基组分一次性投入到反应器中,而且,合成聚氨酯预聚物时不需要加入挥发性有机溶剂,或者加入少量的高沸点溶剂以溶解固体单体。所述的高沸点溶剂,如果使用,则N-甲基吡咯烷酮是较好的选择。

[0038] 还有,本发明的另一个实现,就是制备可于室温下自交联的水性聚丙烯酸酯改性聚氨酯分散体的方法,该方法包括:a)制备一种带有功能基团的丙烯酸酯聚合物或共聚物,b)制备一种带有羧基的聚氨酯预聚体;以及c)将所述的聚氨酯预聚体分散于所述的聚丙烯酸酯乳液中,并进行扩链。当这所制备的分散体作为涂料涂敷时,功能基团能够发生反应并交联。所述的分散体,其固含量介于20%~50%,而共混物中干燥聚丙烯酸酯与聚氨

酯的重量比最好介于 10 : 90 ~ 90 : 10。

附图说明

[0039] 图 1 所示为制备水性 PA/PU 分散体时以前普遍采用的工艺与本发明工艺的比较, 图 1(a) 所示为采用机械混合的物理法制备水性 PA/PU 分散体粒子的结构示意图, 图 1(b) 所示为采用丙烯酸酯后聚合的化学法制备水性 PA/PU 分散体的粒子结构, 而图 1(c) 所示则为本发明所制备的 PA/PU 分散体的粒子结构示意图。

[0040] 图 2 所示为本发明制备 PA/PU 分散体的工艺简图。

[0041] 图 3 所示为 PA 粒子与改性和 PU 粒子的扫描电子显微镜 (SEM) 照片, 图 3(a) 所示为按照本发明制备的典型的 PA 粒子的 SEM 照片, 图 3(b) 为按本发明制备的粒径较大的 PA/PU 分散体的粒子的 SEM 照片。

[0042] 图 4 所示为本发明所得到的 PA 乳液的粒径数据。其中, 横坐标表示直径 /nm, 纵坐标表示数量%, 图 4(a) 所录的为图 3 中样品的粒径数据; 图 4(b) 和 4(c) 所示为按照本发明在其他工艺条件下制备得到的样品的粒径数据。

[0043] 图 5 所示为本发明所得改性 PA/PU 分散体制得的涂膜与采用文献工艺制得的纯水性 PU 涂膜的耐水性的比较, 其中, 横坐标表示时间 / 分钟, 纵坐标表示水吸附率%, 图 5(a) 所示为采用本发明制备的 PA/PU 分散体涂膜的耐水性, 图 5(b) 所示为纯水性 PU 耐水性数据。

具体实施方式

[0044] 在本发明中, 术语“聚氨酯”或“PU”是一个通用术语, 指的是用以指含有多个氨基基 (即 $-O-C(=O)-NH-$) 的聚合物, 包括齐聚物 (如预聚物), 无论是采用体积方法制备得到。众所周知, 聚氨酯可能含有加聚性基团, 如脲基、脲基甲酸酯、缩二脲、碳二亚胺、噁唑烷基、异氰酸脲酸酯基、脲基二酮、醚基、酯基、碳酸酯基等, 这些基团与氨基甲酸酯基团相连接。特别地, 预聚物的数均分子量通常为高于 1,000 或 2,000 道尔顿, 如果扩链以后, 其分子量可以达到数百万道尔顿。

[0045] 此文中使用的术语“聚丙烯酸酯”或“PA”意指包括所有采用一种或多种丙烯酸酯单体, 如丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸-2-乙基己酯等, 以及甲基丙烯酸酯, 如甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸己酯等通过聚反应得到的聚合物或树脂。而且, 上述丙烯酸酯以及甲基丙烯酸酯的共聚物也包括在此处的“聚丙烯酸酯”的范围内。本发明所提及的聚丙烯酸乳液为丙烯酸酯类及甲基丙烯酸酯类单体通过任何可行的聚合方法制得。

[0046] 本专利申请中所使用的词语“不使用挥发性有机溶剂”指的是, 在本发明中没有必要使用挥发性有机溶剂, 如丙酮、甲乙酮等, 但同时也意味着可能需要使用少量高沸点的溶剂, 其主要作用是溶解固体单体, 其用量通常低于所有分散体重量的 5%。

[0047] 水性 PA 改性 PU 分散体的制备

[0048] 为了制备水性 PA/PU 杂化分散体, 一些必须考虑到的重要因素包括: (i) PU 预聚物的粘度很高; (ii) 在 PU 存在下的丙烯酸酯单体的自由基聚合较难进行; (iii) PA 与 PU 性能的相互促进作用; 以及 (iv) 操作的方便性和生产过程的高产率。

[0049] 为了提高可操作性,最好避免在 PU 存在下进行丙烯酸酯的聚合。众所周知,丙烯酸酯的乳液具有良好的设计性和控制性,包括聚合物乳液的粒径及其粒径分布、粒子结构形态等,丙烯酸酯聚合物乳液的工程友好性结构及性能正是众多研究者和技术人员从事其研究的推动力。通过丙烯酸酯的乳液聚合,很容易得到具有特定核/壳结构、或者具有特定互穿网络结构的乳胶粒,甚至将特定的基团定位于乳胶粒中的某个部位。因此,很容易通过控制乳合过程来控制所得聚丙烯酸酯的性能。但是,本发明的 PA 乳液是用于对 PU 进行改性,必须得到性能更优异的树脂,换句话说,就是不能采用将 PA 直接与 PU 混合的方法制备 PA/PU 杂化分散体,而且,还必须在 PA 与 PU 之间引入与直接物理混合相比更加强有力的联系。

[0050] 在本发明中,虽然也采用机械共混的方式,但却得到了具有核/壳结构的聚合物粒子,因此该方法可视为物理共混法与化学改性法的综合。图 1 所示为制备水性 PA/PU 分散体时以前普遍采用的工艺与本发明工艺的比较,图 1(a) 所示为采用机械混合的物理法制备水性 PA/PU 分散体粒子的结构示意图,图 1(b) 所示为采用丙烯酸酯后聚合的化学法制备水性 PA/PU 分散体的粒子结构,而图 1(c) 所示则为本发明所制备的 PA/PU 分散体的粒子结构示意图。图 2 所示为本发明制备 PA/PU 分散体的工艺简图。

[0051] 而且,为了进一步提高 PA/PU 分散体的性能,尤其是涂膜的硬度、耐磨性、耐水性以及耐溶剂性,本发明在 PA 与 PU 分子链间引入了交联结构。

[0052] 根据此观点,为了获得可交联的 PA/PU 分散体,可以向 PA 分子链上引入活性氢,或者向 PU 链上引入不饱和乙烯基,或者将上述两种方式复合起来使用。在本发明中,虽然将预聚体分散至水中以后,仅有很少量的异氰酸酯基团保留下来,但这些异氰酸酯基团也会与聚丙烯酸酯分子链上和活泼氢发生反应。不过,如果不采取特殊的聚合工艺,其交联程度是十分有限的,因此就有必要向体系中加入外加交联剂。而且,产品的室温自交联性是十分重要的。所以,应该向 PA 和 PU 分子链上分别引入可以发生反应的活性基团。

[0053] 乙酰乙酸基团是十分适合于这种室温固化目标的,因为乙酰乙酸基团十分活泼,它几乎可以与所有的带活泼氢的化合物,或者不饱和化合物于室温下发生反应。所以,本发明中,最好使用一种不饱和的乙酰乙酸基化合物以实现自交联性,即将乙酰乙酸基团引入到 PA 分子链上,于室温下 PA 与 PU 即可发生交联。同时,可将氨基引入 PU 分子链,以实现自交联。

[0054] 所以,在本发明中,一种水性聚丙烯酸酯改性聚氨酯分散体,具有自交联性,或者不具有自交联,其制备方法包括以下几个步骤:

[0055] a) 制备一种 PA 聚合物或共聚物乳液。采用阴离子表面活性剂、非离子表面活性剂或者二者的复合物。对于自交联型 PA/PU 分散体,在制备 PA 共聚物时就应采用不饱和的乙酰乙酸基化合物参与共聚。

[0056] b) 制备一种 PU 预聚物。将多异氰酸酯、多元醇、羟基羧酸和扩链剂如 BDO 加入到反应器中,当然,如果有必要,还可以向体系中加入适量的高沸点溶剂以加速溶解固体单体。多异氰酸酯可以立即加入到反应器中与羟基组分或其它必要的组分进行反应,反应温度可控制于约 70 至 120℃ 之间。当聚合反应完成以后,可在较低温度下进行中和处理;以及

[0057] c) 将所述的 PU 预聚物分散于所述的聚丙烯酸酯乳液中,并进行扩链。在较低温度

下,将在步骤(a)中所制备的PA乳液加入到(b)步骤中制备的PU预聚体中,并进行高速搅拌(转速>1000rpm)。当分散过程完成以后,仍宜保持对所得的杂化乳液的搅拌并加热保温一段时间,以强化残余异氰酸酯基团与PA分子链中的基团进行的反应。

[0058] 本发明提供的工艺具有多种优点,例如,(i)在制备PU预聚物时不需要加入有机溶剂,可以将反应温度提高以降低反应体系的粘度;(ii)PA乳液是预先制备的,并且是在不存在PU粒子的体系中的;(iii)将PA粒子与PU粒子混合在一起,而且PA粒子可能包敷于PU粒子中,或者粘附于PU粒子表面上,或者分散于PU粒子之间,这种粒子结构状态有利于强化聚合物复合物的性能;(iv)操作很容易控制,且产率很高。而且,当在制备PA乳液时加入乙酰乙酸基团化合物参与共聚,则可在PA与PU分子链之间导致交联,则可以进一步改善PA/PU复合粒子的性能。

[0059] 第1步:PA乳液的制备

[0060] 在本发明中,于PU分散和扩链之前预先制备一种PA乳液,有利于简化对PU的改性,所以采用本发明的工艺可以避免在PU存在下的丙烯酸酯的乳液聚合,从而提高操作的稳定性。由于PA乳液在粒子形态及性能方面良好的设计性和可控性,可以得到所期望的PA/PU分散体的性能。

[0061] PA乳液含有一种丙烯酸酯均聚物,或者一种丙烯酸酯共聚物,或者一种丙烯酸酯是与乙烯基化合物的共聚物,和/或上述各聚合物的混合物。考虑到所制备聚合物的性能与价格,所有传统的共聚单体均可用于所述聚合物或共聚物的制备。

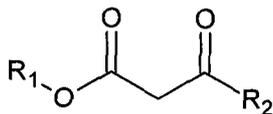
[0062] 适合于本发明的单体包括但并不局限于以下单体类别:苯乙烯;(甲基)丙烯酸的酯,其醇基可含有1~18个碳原子,如甲基丙烯酸甲酯,甲基丙烯酸丁酯,丙烯酸乙酯,丙烯酸丁酯,丙烯酸环己酯,丙烯酸-2-乙基己酯及丙烯酸十八烷基酯;二元醇的(甲基)丙烯酸双酯,例如乙二醇、1,4-丁二醇或1,6-己二醇的二元(甲基)丙烯酸酯;(甲基)丙烯酰胺或(甲基)丙烯腈;含有2~12个碳原子的脂肪酸的乙烯酯,如乙酸乙烯酯或叔碳酸乙烯酯。所述的单体最佳例子包括:(甲基)丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸己酯、丙烯酸-2-乙基己酯、丙烯酸、甲基丙烯酸、(甲基)丙烯酸羟乙酯、(甲基)丙烯酸羟丙酯以及甲基丙烯酸缩水甘油酯。

[0063] 可以应用于本发明中,与丙烯酸酯单体进行共聚的乙烯基单体还包括:苯乙烯及其衍生物、丙烯腈、丙烯酰胺及其衍生物、乙酸乙烯酯以及其它羧酸乙烯酯,如VeoVa®单体、以及其他带有乙烯基的单体,但本发明所涉及的技术并不仅局限于上述单体。

[0064] 而且,所述的PA乳液还可以包含一种带有功能基团的丙烯酸酯聚合物或共聚物,该基团可以导致PA与PU之间的交联结构。含有功能基团的化合物均是适合的选择,例如含有羟基、羰基或羧酸基的化合物,这样的单体典型如丙烯酸羟乙酯、甲基丙烯酸羟乙酯、甲基丙烯酸羟丙酯、甲基丙烯酸乙酰乙酸乙酯、丙烯酸及甲基丙烯酸等。

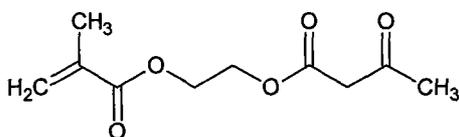
[0065] 乙酰乙酸基是最合适的体系,所以,作为本发明的一个具体实现,是采用一种不饱和的乙酰乙酸基化合物与丙烯酸酯,甲基丙烯酸酯,和/或其它乙烯基单体进行共聚。乙酰乙酸基化合物因为迈克尔加成反应而众所周知(Brian D.Mather et al. "Michael addition reactions in macromolecular design for emerging technologies",Progress in Polymer Science, Vol 31, pp 487-531,2006)。乙酰乙酸基化合物的结构如下所示:

[0066]



[0067] 因为其特殊的化学结构,乙酰乙酸基对许多化合物都特别活泼,这些化合物包括烯炔及炔炔、(甲基)丙烯酸酯及氰基丙烯酸酯、丙烯腈、丙烯酰胺及其衍生物、马来酰亚胺、乙烯磺酸酯、乙烯基酮、硝基乙烯、 α , β -不饱和醛、乙烯基磷酸酯、乙烯基吡啶、偶氮化合物,甚至包括 β -酮基乙炔、乙炔酯等。所有这些化合物均是典型的亲电试剂,可以作为迈克尔受体,能够与亲核性的迈克尔供体,即乙酰乙酸基团进行反应。在所有这些化合物中,乙酰乙酸基与(甲基)丙烯酸酯和胺类的反应对于涂料及胶粘剂行业有特别重大的意义。当然,为了方便地将乙酰乙酸基引入到聚合物链,最典型的化合物就是甲基丙烯酸乙酰乙酸乙酯(AAEM),其分子结构如下所示:

[0068]



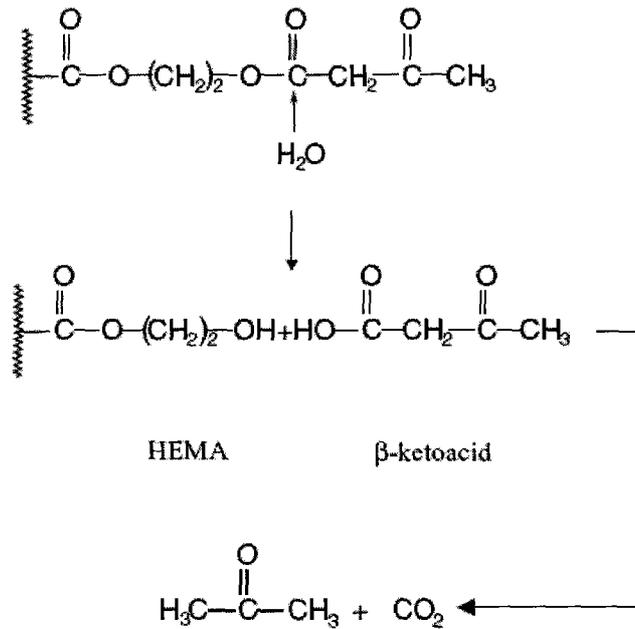
[0069] 甲基丙烯酸乙酰乙酸乙酯(AAEM)

[0070] 因此,AAEM在丙烯酸酯的聚合中可被用作共聚单体。

[0071] 乙酰乙酸基很容易与不饱和基团发生反应,因此,在乳液聚合过程中就有必要注意避免AAEM与丙烯酸酯的交联反应。幸运的是,乙酰乙酸基团与丙烯酸酯分子中的不饱和基团的迈克尔加成必须在碱性条件下才能引发。因此,可以在丙烯酸酯的乳液聚合过程中使用不饱和羧基作为共聚单体,这类不饱和单体的例子包括丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸、富马酸等等。

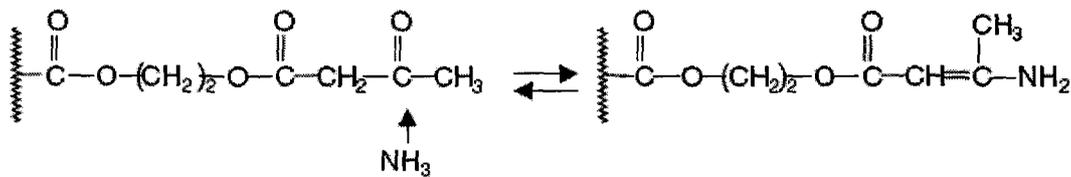
[0072] 另外,还必须认真考虑乙酰乙酸基的水解性。在水性体系中,乙酰乙酸基团可以与水反应,生成 β -酮酸并进一步降解为丙酮和二氧化碳。这个“副反应”会消耗乙酰乙酸基团并导致交联失败。而这个副反应则可以通过碱处理得以避免。乙酰乙酸基团可以与碱性化合物发生反应,如果用氨与其反应,则反应是可决逆的,该反应可以表示如下:

[0073]



[0074] 乙酰乙酸基团的水解

[0075]



[0076] 采用氨对乙酰乙酸的保护作用

[0077] 利用这个反应机理,本发明的一个具体实现就是采用一种挥发性碱性化合物,例如氨,在丙烯酸酯乳液聚合完成后,与乙酰乙酸基团反应,以将乙酰乙酸基团保护起来。换句话说,制备得到的聚丙烯酸酯乳液可以用氨调节至碱性,而此时不饱和乙烯基团已经在聚合阶段完全参与聚合,而采用氨与乙酰乙酸基团反应就不会导致乙酰乙酸基团与不饱和基团的反反而导致其被消耗,而且,碱性同样对阴离子乳液的稳定性有好处。

[0078] 本发明中的 PA 乳液中含有表面活性剂,而且最好是阴离子表面活性剂、非离子表面活性剂,或者为二者之复合物,因为 PU 分子链上的表面活性基团为羧基,可以离子化为阴离子,于是阴离子和 / 或非离子为最佳选择。

[0079] 用于 PA 乳液制备的非离子型表面活性剂包括,但并不局限于以下类型的表面活性剂:乙氧基化醇类、乙氧基化烷基酚类(如 OP 及 NP 系列的表面活性剂)、乙氧基化羧酸、乙氧基化酯类、环氧乙烷 / 环氧丙烷嵌段共聚物等等。

[0080] 用于 PA 乳液制备的离子型表面活性剂包括,但并不局限于以下类型的表面活性剂:烷基苯磺酸盐(如四亚丙基苯磺酸钠和 ABS);烷基磺酸盐(如 2-十六烷基磺酸钠);酯磺酸盐(α -磺酸钠基十八酸及 α -磺酸钠基十八酸甲酯);烷基硫酸盐(如十二烷基硫酸钠);醚硫酸盐(如辛基酚四乙氧基硫酸钠);磷酸盐(十二烷基四乙氧基磷酸钠);羧酸盐(如辛基酚五乙氧基羧酸钠)等等。

[0081] 对于所述单体的聚合,需要使用引发剂。合适的引发剂种类包括,但并不局限于以下类别:过氧化物(如过硫酸钾、过硫酸铵等);有机过氧化物、有机过氧化氢及过氧化氢。还可以使用氧化还原引发体系,例如水溶性的可产生自由基的非离子型过氧化物,如叔丁基

过氧化氢可作为氧化性组分,而像甲醛次硫酸钠或抗坏血酸等就可以作还原性组分。其中,过氧化二硫酸铵,或称为过硫酸铵,是最常用的引发剂。

[0082] 在本发明中可以采用任何有效地制备水性乳液的方法来制备聚合物乳液,采用非离子和 / 或阴离子乳化剂,当然也可以使用市售的商品液,只要配方或反应工艺之设计有利于得到一定的粒子结构形态和反应性,使得所制备的 PA 乳液与 PU 能够相匹配并起到改性的作用。当然,乳液聚合最好采用前述的各类单体,并在前述的引发剂引发下发生。作为本发明的一个具体实现,所用的各单体的混合物及引发剂溶液可分别在一定时间段内投入到反应器中,该时间范围大致为 0.8 ~ 6 小时,最好为 3.5 小时左右。引发剂溶液可以由引发剂、表面活性剂 / 乳化剂和水配制,而反应时间则有赖于具体的反应条件,例如反应温度、引发剂种类及用量、单体用量(即乳液的固含量)以及单体的反应活性等。

[0083] 乳液聚合通常在约 75°C 至 120°C 范围内进行,特别是在 80°C 至 100°C 内进行,而在 85°C 至 95°C 范围内进行为最佳。当聚合反应完成以后,聚合物乳液可降温至环境温度。

[0084] 本发明所制备的水性聚合物乳液,其粒径范围为 30nm 至 300nm,最好是 70 ~ 90nm,而在 80 ~ 85nm 则为最佳(以 Coulter LS 230 粒度分析仪所测的如同图 3 所示的 PA 粒子)。图 3(a) 所示为本发明所得到的 PA 粒子,而图 4 则为 PA 粒子的粒径及其分布。

[0085] 第 2 步:PU 预聚物的制备

[0086] 任何可制备可阴离子化的 PU 预聚物的工艺均适合本发明,聚合中通常包括多异氰酸酯、活泼氢组分如多元醇、可强化水分散的试剂如羟基羧酸以及扩链剂,另外,还可选择性地使用一些适当的催化剂和适量的高沸点溶剂。

[0087] 多元醇,包括聚醚二醇、聚酯二醇或多官能度多元醇,均可用于 PU 预聚物的制备。“多元醇”一词,意指在一个分子中带有两个或两个以羟基的化合物,在本发明中包括以下但并不局限于以下这些实例:聚醚多元醇、聚酯多元醇例如醇酸树脂、聚碳酸酯多元醇、多羟基聚酯酰胺、含有羟基的聚己内酯、含羟基的丙烯酸系共聚物、含有羟基的环氧化合物、多羟基聚碳酸酯、多羟基聚硫醚、聚硅氧烷多元醇、乙氧基化的聚硅氧烷多元醇、聚丁二烯多元醇及氢化聚丁二烯多元醇、聚异丁烯多元醇、聚丙烯酸酯多元醇、卤化聚酯及聚醚多元醇等,及其相似物,以及上述各物质的混合物。其中聚醚多元醇、聚醚多元醇和聚碳酸酯多元醇是最佳选择。

[0088] 含有 -C-O-C- 基团的聚醚多元醇中用于发明中作为活泼氢组分,它们可以通过以下通用途径得到:以一种含有活泼氢的物质如水或二元醇为起始剂与氧化烃如环氧乙烷、环氧丙烷、环氧丁烷、苯乙烯氧化物、四氢呋喃、环氧氯丙烷等及其混合物反应,即可得到聚醚多元醇。较适合的多元醇包括分子量介于 400 至 3000 的聚丙二醇、聚四氢呋喃、以及聚丙二醇 / 聚乙二醇的共聚物。制备聚醚多元醇的二元醇包括亚烷基二醇,最好是乙二醇、二乙二醇和丁二醇等。

[0089] 聚酯多元醇通常采用有机多元羧酸或其酸酐与超过其当量的二醇或多元醇进行酯反应得到,本发明中的多元醇包括但并不局限于以下这些类别:聚己二酸乙二醇酯、聚邻苯二甲酸乙二醇酯、聚己内酯多元醇、醇酸树脂多元醇、间苯二甲酸多元醇、磺酸或磷酸多元醇等,以及这些化合物的混合物。而用于制备多元醇的二元醇则与前面所列的制备聚醚多元醇的二元醇相类似。用于制备聚醚多元醇的羧基包括,但并不局限于以下例子:二元羧酸、三元羧酸及其酸酐,如马来酸、马来酸酐、琥珀酸、戊二酸;戊二酸、己二酸、辛二酸、庚二

酸、杜鹃花酸（壬二酸）、皮脂酸（癸二酸）、氯菌酸、1,2,4-丁烷三羧酸、邻苯二甲酸及其同分异构体、邻苯二甲酸酐、富马酸、脂肪酸二聚体如油酸二聚体、以及上述各物质的相似物，以及它们的混合物。最佳的多元羧酸包括邻苯二甲酸和 / 或其它芳香二元酸。

[0090] 所有这些适用的聚酯二醇均含有 $-C(=O)-O-$ 基团，本发明包括但并不局限于以下聚酯二醇：聚己二酸丁二醇酯、聚己内酯、含有羧基的多元醇、采用己二醇、己二酸和邻苯二甲酸制备的聚酯二醇，还包括丙二醇马来酸酐酯、己二酸聚酯二醇，以及己二醇新戊基二醇富马酸酯等。

[0091] 多异氰酯通常平均每个分子含有二个或多个异氰酸酯基团，但最好是含有 2 ~ 4 个异氰酯基。而典型的多异氰酸酯单体通常每个分子含有 5 ~ 20 个碳原子，包括脂肪族、脂环族、芳香 - 脂肪族以及芳香多异酸酯，以及这些单体的低聚物，可单体或复合使用，而二异氰酸酯是最常用的。本发明最常用的是甲苯二异酸酯和 / 或异佛尔酮二异氰酸酯。

[0092] 常用的脂肪族多异氰酸酯包括但并不局限以下例子：带有 5 ~ 20 个碳原子的 α ， ω -亚烷基二异氰酸酯如 1,6-六亚甲基二异氰酸酯、1,12-十二亚甲基二异氰酸酯、2,2,4-三甲基六亚甲基二异氰酸酯、2,4,4-三甲基六亚甲基二异氰酸酯、2-甲基-1,5-五亚甲基二异氰酸酯，以及相类似结构的物质。最常用的脂肪族二异氰酸酯包括 1,6-六亚甲基二异氰酸酯、2,2,4-三甲基六亚甲基二异氰酸酯、2,4,4-三甲基六亚甲基二异氰酸酯。

[0093] 适用的脂环族多异氰酸酯包括但并不局限于以下例子：二环己基亚甲基二异氰酸酯（市售产品有拜尔公司的 Desmodur™ W），异佛尔酮二异氰酸酯，1,4-环己烷二异氰酸酯、1,3-二（异氰酸酯甲基）环己烷，以及类似结构的化合物。最常用的脂环族多异氰酸酯包括二环己基亚甲基二异氰酸酯和异佛尔酮二异氰酸酯。

[0094] 常用的芳脂族多异氰酸酯包括但并不局限于以下实例：间四亚甲基亚二甲苯基二异氰酸酯、对四亚甲基亚二甲苯基二异氰酸酯、1,4-亚二甲苯基二异氰酸酯、1,3-亚二甲苯基二异氰酸酯以及类似的物质。最常用的芳脂族多异氰酸酯是四亚甲基亚二甲苯基二异氰酸酯。

[0095] 适用的芳香族多异氰酸酯包括但并不局限于以下实例：4,4'-二苯亚甲基二异氰酸酯、甲苯二异氰酸酯以及其异构体，萘二异氰酸酯、以及它们的低聚物和相似物。最常用的芳香族多异氰酸酯为甲苯二异氰酸酯。

[0096] 按照本发明，采用羟基羧酸作为水分散强化试剂。在 PU 预聚物的制备中，羟基会与异氰酸酯基发生反应而其羧基则会残留下来，以便为 PU 分子链提供亲水性。聚氨酯则通常是疏水性且不易分散于水中，因而，本发明的一个具体实现，可选择至少一种强化水分散试剂，如至少含有一个亲水基团（如聚乙二醇基、离子化或可离子化基团）的羧酸单体，一起参与预聚体的合成，以增强聚合物在水中的分散和在水中的扩链，从而使得 PU 分散体的分散性和稳定性得以提高。典型地，就是向聚合物链中引入一种亲水基团或可亲水化的基团（例如通过中和的化学方法使之具有亲水性），这种化合物本身可以是非离子型的、阴离子型的或者阳离子型的，或者两性的。特别地，羧基基团可以直接引入到聚合物链中但通过成盐的方式就可以使现出亲水性，例如，某些叔胺就可以制备一个预聚物，其酸值大约为 1 ~ 60，最典型的范围为 1 ~ 40，甚至可以控制在 10 ~ 35 或者 12 ~ 30，甚至在 14 ~ 25 之间。

[0097] 本发明的一个实现就是制备的 PU 预聚物带有羧基，而这些羧基可以转化为羧酸

根负离子,可以增强预聚物的水分散性。适用于此过程的中和剂包括叔胺盐、金属氢氧化物、氢氧化铵、磷腈以及可用于类似工艺的其它试剂。叔胺及氢氧化铵是最佳选择,如三乙胺 (TEA)、二甲基乙醇胺 (DEMA)、N- 甲基吗啉,以及其它类似物质,以及它们的混合物。也可以采用伯胺或仲胺来代替叔胺,只要其已经被钝化而不至于导致扩链作用。

[0098] 其它水分散强化试剂还可通过与预聚物主链上的氨基键或脲键而引入,包括乙氧基或脲基侧链或端基。

[0099] 特别有吸引力的水分散强化试剂是可以直接将羧基引入到预聚物的化合物,通常而言,这类化合物是羟基羧酸及其衍生物,其通式为 $(HO)_xQ(COOH)_y$, 其中 Q 是含有 1 ~ 12 个碳原子的直链或支链的烃基, x 和 y 是 1 ~ 3 的整数。此类羟基羧酸包括但并不局限于以下例子:二羟甲基丙酸 (DMPA)、二羟甲基丁酸 (DMBA)、柠檬酸、酒石酸、乙醇酸、乳酸、苹果酸、二羟基苹果酸、二羟基酒石酸、类似的物质,以及它们的混合物,而二羟甲基羧是最佳选择,其中二羟甲基丙酸和二羟甲基丁酸则最为常用。

[0100] 其它的适用水分散试剂还包括,但并不局限于以下实例:巯基乙酸、2,6- 二羟基苯甲酸、磺化异苯二甲酸(该组分最好与部分酯化产物混用),聚乙二醇及相似物,以及它们的混合物。

[0101] 扩链剂也是制备 PU 预聚物的重要试剂之一,本发明主要使用分子量低于 400 的多羟基化合物。这类低分子量羟基化合物包括但并不局限于以下实例:乙二醇、丙二醇、丁二醇、2, - 丁炔 -1,4- 二醇、三羟甲基丙烷、四羟甲基甲烷、以及这些二醇或多元醇的同系物,以及它们的混合物。其中 2- 丁炔 -1,4- 二醇是最常用的。将所有羟基组分一起加入到反应器,制备聚氨酯预聚物,而且,该预聚物制备过程中不加入有机溶剂,或者仅加入少量的高沸点溶剂,以便溶解固体单体。如果使用高沸点溶剂,最好使用 N- 甲基 -2- 吡咯烷酮。

[0102] 在本发明中 2- 丁炔 -1,4- 二醇 (BDO) 是最常用的扩链剂,在许多实际应用中,PU 膜的硬度是需要进一步强化的,与其它线性的饱和扩链剂如 1,4- 丁二醇相比,BDO 因为其不可旋转的三键而有利提高聚合物的硬度。

[0103] 本发明中,制备 PU 预聚物可以不使用催化剂,在必要时也可以采用催化剂,适用的催化剂包括但并不局限于以下例子:辛酸亚锡、二丁基二月桂酸锡、叔胺化合物如三乙胺或二(二甲胺乙基)醚,吗啉化合物、碳酸铋、碳酸锌铋以及二氮杂双环 [2.2.2] 辛烷,有机锡是最佳选择。

[0104] 在本发明中,还有一个重要的简化工艺就是将所有的羟基化合物一次性加入到反应器中制备 PU 预聚物,包括多元醇、羟基羧酸和扩链剂如 BDO 等,在许多现存的工艺中,通常都是让多元醇与异氰酸酯先反应,然后加入羟基羧酸和扩链剂,但这样制备的预聚物通常粘度很高,在反应过程中需要加入有机溶剂以降低粘度。

[0105] 在本发明中,最好不使用有机溶剂,尤其是那些低沸点的有机溶剂,因此就不需要脱除溶剂过程。但是,本发明中可能需要加入适量的高沸点溶剂以便溶解羧酸单体 (DMBA or DMPA)。而且,由于 DMBA 的溶解性远高于 DMPA,因此 DMBA 更适用于本发明。使用 DMBA 时,可以只加入很少量的高沸点溶剂,如 N- 甲基 -2- 吡咯烷酮 (NMP, 沸点 202 ~ 204°C) 即可对 DMBA 进行溶解。其用量可仅为分散体重量的 1.0% (wt) 或者为干聚合物的 3.5% (wt)。而且在某些情况下,在较高反应温度下,甚至不需要加入溶剂,因为 DMBA (熔点 109 ~ 112°C) 可以直接在较高温度下溶解于液态多元醇中。

[0106] 第3步:PU预聚物在水乳液中的分散与扩链

[0107] 本发明的一个具体实现就是阴离子PU分散体的制备,首先制备一种带有羧基的聚氨酯预聚物,然后对该预聚物进行中和处理以形成亲水性基团(-COO-),最后,在强烈搅拌下向体系中加入水。在高速搅拌下,分散体中形成PU粒子。在加入水以前,预聚物处于溶液状态或熔体状态,是一个均相体系,但加入水以后会形成分散体,是因为PU分子链上亲水基团与疏水基团相互平衡的结果。搅拌速度对PU粒子的形成至关重要,搅拌的剪切力或剪切强度决定了粒子的尺寸。如果在PU预聚体的分散阶段,直接向预聚体中加入微粒子,部分微粒子就会被包裹或包埋在PU粒子内,因为PU粒子在这种情况下是在有微粒子存在下原位形成的。

[0108] 因此,本发明的一个具体实现就是,当完成PU预聚物的合成并进行中和处理以后,则可以在强烈搅拌下向预的尝试中熔体中加入预先制备的PA乳液。在这种情况下,于PU粒子形成之前,向反应器中加入PA粒子,则分散和扩链过程同时进行。在强烈的搅拌下,PU粒子形成,则纳米级的PA粒子就会被分散于PU粒之间,或者被包埋于PU粒子之内,或者粘附于PU粒子表面。

[0109] 在本发明的一个具体实现中,在上述的分散过程,常需要加入一种扩链剂。而常用的扩链剂包括但并不局限于以下这些实例:平均带有两个或多个伯胺基和/或仲胺基的无机或有机的多元胺、带有胺基的多元醇、脲、或者以上各类化合物的复合物。常用的适用的有机胺扩链剂包括但并不局限于以下这些例子:二亚乙基三胺(DETA)、乙二胺(EDA)、间亚二苯甲基二胺(MXDA)、氨乙基乙醇胺(AEEA)、2-甲基-戊二胺,以及上述物质的相似物,及上述各物质的混合物。适用于本发明的扩链剂还包括丙二胺、丁二胺、六亚甲基二胺、亚环己基二胺、苯二胺、甲苯二胺、3,3-二氯苯二胺、4,4'-亚甲基-双-(2-氯苯胺)、3,3-二氯-4,4'-二胺基二苯甲烷、磺化伯二胺和/或仲二胺,以及上述各物质的相似物,以及上述各物质的混合物。合适的无机胺类包括胍、取代胍、以及其它胍类反应产物,及其它相似物,以及上述各物质的混合物。还包括合适的脲类:脲及其衍生物,其相似物,以及其混合物。乙二胺是最常用。扩链剂可于分散前或分散后加入,其典型用量为预聚物中异氰酸酯基团当量的0.05~1.1倍。

[0110] 胺基还可以用于在PA与PU链之间形成交联。如前所述,为了在PA与PU链之间形成交联,应向PU链中引入活性基团。按照本发明的一个具体实现,胺基是最佳的活性基团。因此,胺即是扩链剂,也是交联剂,因而,可以使用过量的胺对PU预聚物进行扩链,例如,采用乙二胺进行扩链,于是部分胺基在预聚物扩链以后还会被剩余下来。当PA/PU分散体被涂敷于基材上,被保护的乙酰乙酸基团就会在成膜过程中在挥发性氨挥发后而再生,胺基即可与乙酰乙酸基团发生反应而交联。

[0111] 对于本发明中如前所述的PA乳液、PU预聚物以及PU分散体,可以在制备过程中加入各类合适的外加组分,或采用已知的PU制备技术。所谓的外加试剂包括,但并不局限于稳定剂、着色剂、颜料、分散剂、表面活性剂、石蜡、UV光稳定剂、流变改性剂、防霉剂、杀菌剂、杀真菌剂以及其它各类常规的添加剂。其中当需要使用着色剂和颜料分散体时,其用量可为涂料分散体体积总量的15%。

[0112] 水性PA改性PU分散体

[0113] 如前所述制备的水性PA改性PU分散体最佳重量固体含量为20%~50%,而且其

中干燥的 PA 与 PU 重量之比最好介于约 10 : 90 ~ 90 : 10。

[0114] 改性 PU 粒子的结构示于图 3(b)。图 3(b) 所示为大粒径的 PA/PU 粒子的 SEM 照片, 选择较大的粒子进行拍照, 以便能够清楚看到 PA/PU 粒子的结构状态。图 4 所示为改性 PU 粒子的粒径及其分布图, 图 4(a) 所示为图 3 中的粒子的粒径及分布情况, 图 4(b) 及 (c) 所示为在其它不同条件下制备的粒子的粒径数据。采用不同的 PA 乳液, 在不同聚合条件下, 可以得到不同的 PA/PU 粒子状态。这也说明了本发明的工艺可以方便地控制 PA/PU 粒子的结构形态。

[0115] 在铅笔硬度测试中, 使用的是 3M 标准铅笔, 采用本发明技术所制备的水性 PU 分散体的膜或涂层的铅笔, 硬度通常为 HB, 甚至高于 H。

[0116] 在耐磨性测试中, 按本发明技术所制备的膜或涂层通常不会被完全磨损, 多数样品的标准磨耗量低于 20mg, 较好的样品则低于 10mg。

[0117] 因此, 本发明所制备的水性 PA 改性 PU 分散体可用于涂料、胶粘剂, 以及用于多孔或无孔基材的涂敷, 这些基材包括纸张、无纺布材料、纺织品、皮革、木材、混凝土、石材、带有底漆或无底漆的金属基材、塑料 (如聚丙烯、聚酯、聚氨酯)、房毡及其它建筑材料、玻璃纤维、聚合物制品、个人护理设备 (例如毒害防护性材料, 包括面具、医用帘子或衣物以及消防员的消防服等), 以及其它相似的基材。其应用领域还包括纸品及无纺基材、纤维性材料、膜材、片材、复合体以及其他制品; 还包括油墨及印刷品的装订、粘接及其它类别的胶粘剂; 还包括个人护理产品如皮肤护理、头发护理、指甲护理产品; 还包括牲畜及种子领域的应用; 以及相似的应用。最佳应用为抗刮擦的内涂层或表面涂层, 如交通工具和 / 或电子消耗品和 / 或木材涂层。最佳应用为木器涂料。欲使用该涂料复合物, 普通消费者或专业人员, 可采用任何传统的涂敷方法如刷涂、浸涂、流涂、喷涂及其它类似涂敷工艺进行施工。

[0118] 另外, 本发明所制备的水性 PA 改性 PU 分散体也可作为胶粘剂使用, 或作为各类现存胶粘剂的改性剂、性能促进剂使用, 例如, 通过改变异氰酸酯的种类或用量, 或者多元醇的种类、分子量、用量, 以及聚氧化侧基的用量等因素, 则可以得到不同性能的胶粘剂。

[0119] 实施例

[0120] 本发明可以通过以下实例进一步说明技术的细节, 但是, 必须说明的是, 本发明并不局限于以下实例所涉及的范围。在以下实例和详细说明中, 所有以“份”或百分数计量的量, 除非特别申明, 均为重量份比或重量比。

[0121] 实例 1 ~ 4 : PA 乳液的制备

[0122] 实例 1 ~ 4 所述为采用不同配方制备的 PA 乳液, 其具体的配方参见表 1, 所有的样品在制备过程中均采用相同的加料工艺。

[0123] 在一个装有搅拌器、温度计、加料漏斗的干净圆底烧瓶中加入 130 份水, 并加入乳化剂总量的 80% 及引发剂总量的 30%, 该反应器安装于油浴中, 并将内温控制在 75°C 左右。分别在 3.5 小时内向反应器连续加入单体混合物及引发剂溶液, 其中引发剂溶液包括引发剂总量的 70%、乳化剂总量的 20% 以及 60 份的去离子水。然后, 将反应体系于 85 ~ 90°C 范围内保温 2 小时, 以促使反应完全。最后, 撤去加热的油浴, 使制备的聚合物乳液冷却至环境温度。

[0124] 表 1 : 制备 PA 乳液的配方

[0125]

实例编号	1	2	3	4
MMA	90	97.5	95	60
BA	0	0	0	34
HEMA	10	0	5	5
TMPTA	0	0	0	1
AA	0	2.5	0	0
SDS	1.0	1.0	2.0	1.2
APS	0.6	0.6	0.6	0.6
DDI	190	190	190	190
TSC	34.2	35.4	34.9	35.3

[0126] 注 1:

[0127] MMA:甲基丙烯酸甲酯;BA:丙烯酸丁酯;HEMA:甲基丙烯酸-2-乙基己酯;AA:丙烯酸;TMPTA:三羟甲基丙烷三丙烯酸酯;SDS:十二烷基硫酸钠;APS:过硫酸铵;DDI:去郭子水;TSC:总固含量。

[0128] 注 2:

[0129] 在表 1 中,所有化学品用量以重量份计算,其中单体包括 MMA、BA、HEMA、AA 和 TMPTA 的总量为 100 份,其它化学品如 SDS、APS、DDI 等均以此单体总量为基础,按相应的比例进行计量。而 TSC 为重量比。

[0130] 实例 5 ~ 9:水性 PA/PU 分散体的制备

[0131] 实例 5 ~ 9 所示为水性 PA/PU 杂化分散体的制备方法,表 2 列出了具体的配方。

[0132] 向一个装有搅拌器、温度计、氮气出入口的干净四品圆底烧瓶中加入 PPG、DMBA、BDO 和 NMP,反应器内的混合原料在氮气氛围内用油浴加热至 80℃,然后即一批次加入所有的异氰酸酯(TDI 或者 IPDI)组分,然后升高反应器内的温度,如果采用 TDI 为单体则可升温到 90℃,如果以 IPDI 为单体,则升温至 100℃。而且,当以 IPDI 为单体时,可适量加入有机锡催化剂,异氰酸酯单体与多元醇的缩聚反应共持续 5 小时;然后将反应体系降温至 75 ~ 80℃,加入 TEA 中和羧基,当中和反应时行 20 ~ 30 分钟后,将反应物进一步降温,在粘度允许的情况下,尽可能降温至接近环境温度;调节搅拌转速至 1500rpm,计量定量的 PA 乳液并在强烈搅拌下加入至反应器中,保持该强烈搅拌分散状态半小时。在最后的分散过程中,可以加入适量的 EDA,进一步消耗异氰酸酯基团,并引入胺基。分散过程以后,降低搅拌速度至 800rpm,并于 60℃下保温一小时。最后,将分散体降温至环境温度。按照香港标准 HKEPL-004-2002,所有的 PA 改性 PU 杂化分散体不含 VOC。

[0133] 表 2:制备水性 PA/PU 杂化分散体的配方

[0134]

实例编号	5	6	7	8	9
PPG-1000	20.0	20.0	20.0	20.0	0
PPG-2000	0	0	0	0	40
DMBA	2.4076	2.4076	2.4076	2.4076	2.4076
BDO	0.4305	0.4305	0.4305	0.4305	0.4305
TDI	14.368	14.368	14.368	0	0
IPDI	0	0	0	16.505	16.505
TEA	与 DMBA 等当量。				
EDA	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35
PA emulsion	56.4/No.1	56.0/No.2	56.0/No.3	56.0/No.3	170/No.4
DDI	93.6	95.0	94.0	94.0	140
NMP	2mL	2mL	2mL	2mL	3.75mL
TSC (wt. %)	30.0	30.0	30.0	30.0	31.0

[0135] 注 1:

[0136] PPG:聚丙二醇;PPG-1000:分子量为 1000 的聚丙二醇;PPG-2000:分子量为 2000 的聚丙二醇;DMBA:二羟基丁酸;BDO:2-丁炔-1,4-二醇;TDI:甲苯二异氰酸酯;IPDI:异佛尔酮二异氰酸酯;TEA:三乙胺;EDA:乙二胺;NMP:N-甲基-2-吡咯烷酮;TSC:总固含量。

[0137] 注 2:

[0138] 表 2 中,每一种原料及 PA 乳液的计量单体为“重量分”。

[0139] 实例 10 ~ 14:PA 乳液的制备

[0140] 实例 10 ~ 14 所示为在不同配方条件下制备的 PA 乳液,各试验的具体配方列于表 3 中,所有样品均采用相同的加料工艺制备得到。

[0141] 向一个装有搅拌器、温度计、加料漏斗的干净圆底烧瓶中加入“进料 1”,反应器内温度由油浴控制在 75℃左右。然后将混合单体“进料 2”及一半的引发剂溶液“进料 3”分别在 2 小时内均匀加入至反应器内,随后将“进料 4”及另一半引发剂“进料 3”分别于 2 小时内加入到反应器。随后将反应体系升温至 85 ~ 90℃并在此温度下保温 2 小时,以完成聚合反应。最后,撤去加热的油浴,使制备的聚合物乳液冷却至环境温度,并以 28%的氨水调节乳液的 pH 值至 9 左右。

[0142] 表 3:制备 PA 乳液的配方

实例编号	进料1	进料2	进料3	进料4
10	SDS 1.6 APS 0.2 DDI 120	SDS 0.4 APS 0.4 DDI 70	MMA 42.5 AA 2.5 EA 5	MMA 40 HEMA 5 EA 5
11	SDS 1.6 APS 0.2 DDI 120	SDS 0.4 APS 0.4 DDI 70	MMA 42.5 AA 2.5 EA 5	MMA 37.5 HEMA 5 AAEM 2.5 EA 5
12	SDS 1.6 APS 0.2 DDI 120	SDS 0.4 APS 0.4 DDI 70	MMA 42.5 AA 2.5 EA 5	MMA 30 HEMA 5 AAEM 7.5 EA 5
13	SDS 1.6 APS 0.2 DDI 120	SDS 0.4 APS 0.4 DDI 70	MMA 42.5 AA 2.5 BA 5	MMA 30 HEMA 5 AAEM 7.5 BA 5

[0144] 注 1 :

[0145] MMA : 甲基丙烯酸甲酯 ; EA : 丙烯酸乙酯 ; BA : 丙烯酸丁酯 ; HEMA : 甲基丙烯酸-2-乙基己酯 ; AA : 丙烯酸 ; SDS : 十二烷基硫酸钠 ; APS : 过硫酸铵 ; DDI : 去离子水 ; AAEM : 甲基丙烯酸乙酸乙酯。

[0146] 注 2 :

[0147] 表 3 中, 每一种原料的计量单体为“重量分”。

[0148] 实例 14 ~ 18 : 水性 PA/PU 杂化分散体的制备

[0149] 实例 14 ~ 18 所示为水性 PA/PU 杂化分散体的制备方法, 表 4 列出了具体的配方。

[0150] 向一个装有搅拌器、温度计、氮气出入口的干净四品圆底烧瓶中加入 PPG、DMBA、BDO 和 NMP, 反应器内的混合原料在氮气氛围内用油浴加热至 80℃, 然后即一批次加入所有的异氰酸酯 (TDI 或者 IPDI) 组分, 然后升高反应器内的温度, 如果采用 TDI 为单体则将则可升温到 90℃, 如果以 IPDI 为单体, 则升温至 100℃。而且, 当以 IPDI 为单体时, 可适量加入有机锡催化剂, 异氰酸酯单体与多元醇的缩聚反应共持续 5 小时; 然后将反应体系降温至 75 ~ 80℃, 加入 TEA 中和羧基, 当中和反应时行 20 ~ 30 分钟后, 将反应物进一步降温, 在粘度允许的情况下, 尽可能降温至接近环境温度; 调节搅拌转速至 1000rpm, 计量定量的 PA 乳液并在强烈搅拌下加入至反应器中, 保持该强烈搅拌分散状态半小时。在最后的分散过程中, 可以加入适量的 EDA, 进一步消耗异氰酸酯基团, 并引入胺基以便将来与 PA 分子链中的乙酰乙酸基团反应。分散过程以后, 降低搅拌速度至 800rpm, 并于 60℃ 下保温一小时。最后, 将分散体降温至环境温度。按照香港标准 HKEPL-004-2002, 所有的 PA 改性 PU 杂化分散体不含 VOC。

[0151] 表 4 : 制备水性 PA/PU 杂化分散体的配方

[0152]

Example Nos.	14	15	16	17	18
PPG-1000	20.0	20.0	20.0	20.0	0
PPG-2000	0	0	0	0	40
DMBA	2.4076	2.4076	2.4076	2.4076	2.4076
BDO	0.4305	0.4305	0.4305	0.4305	0.4305
TDI	14.368	14.368	14.368	0	0
IPDI	0	0	0	16.505	16.505
TEA	与DMBA等当量。				
EDA	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35
PA emulsion	53.65/No.1	53.65/No.2	53.65/No.3	56.70/No.3	56.70/No.4
DDI	94.60	94.60	94.60	100.00	100.0
NMP	2mL	2mL	2mL	2mL	/
TSC (wt. %)	30.0	30.0	30.0	30.0	30.2

[0153] 注 1:

[0154] PPG:聚丙二醇;PPG-1000:分子量为 1000 的聚丙二醇;PPG-2000:分子量为 2000 的聚丙二醇;DMBA:二羟基丁酸;BDO:2-丁炔-1,4-二醇;TDI:甲苯二异氰酸酯;IPDI:异佛尔酮二异氰酸酯;TEA:三乙胺;EDA:乙二胺;NMP:N-甲基-2-吡咯烷酮。

[0155] 注 2:

[0156] 表 4 中,每一种原料及 PA 乳液的计量单体为“重量分”。

[0157] PA 乳液及改性 PU 分散体测试

[0158] 粒径及粒径分布

[0159] 实例 1~9 中样品的粒径及其分布采用“Coulter LS230”粒度分析仪进行测定,所得粒径为水力尺寸,结果列于表 5 中。

[0160] 表 5:

[0161] PA 乳液与 PU 分散体的粒径比较

[0162]

实例编号	1	2	3	4	5	6	7	8	9
粒径 (nm)	83.5	82.4	84.5	80.3	173	89.9	118	115	600

[0163] 实例 10~18 中样品的粒径及其分布采用 Brookhevan ZetaPlus 粒度分析仪进行测定,所得粒径为水力尺寸,结果列于表 6 中。

[0164] 表 6:

[0165] PA 乳液与 PU 分散体的粒径比较

[0166]

实例编号	10	11	12	13	14	15	16	17	18
粒径 (nm)	52.2	68.8	72.5	75.5	86.7	125.4	141.9	79.6	81.2

[0167] 图 3 所示为 PA 粒子及改性 PU 粒子的 SEM 照片,图 3(b) 所示为大粒径的 PA/PU 粒子的 SEM 照片,选择较大的粒子进行拍照,以便能够清楚看到 PA/PU 粒子的结构状态。另外,图 4 所示为改性 PU 粒子的粒径及其分布图,图 4(a) 所示为图 3 中的粒子的粒径及分布情况,图 4(b) 及 (c) 所示为在其它不同条件下制备的粒子的粒径数据。采用不同的 PA 乳液,在不同聚合条件下,可以得到不同的 PA/PU 粒子状态。这也说明了本发明的工艺可以方便地控制 PA/PU 粒子的结构形态。

[0168] 硬度及耐磨性

[0169] 改性 PU 分散体涂敷于白铁板或玻璃片上于室温下燥成膜,膜表面在 1.5 小时内完全干燥,然后将膜于 120℃ 下焙烘 5 分钟以加速膜的干燥。膜的铅笔硬度及耐磨性分别按中国标准 GB/T1768 和 GB/T6739 进行测试。铅笔硬度采用 3M 标准铅笔,耐磨性则在上海普申化工机械厂制造的 JM-1V 型漆膜耐磨仪上进行测试。结果列于表 7 中。

[0170] 表 7 :改性 PU 膜的硬度及耐磨性

[0171]

样品编号	5	6	7	8	9	纯 PU
铅笔硬度	> H	~ 2H	2H	HB ~ H	HB ~ H	5B ~ 2B
耐磨性 /mg	15	18	9.0	8.8	5.0	露底

[0172] 对于与 PA 改性 PU 分散体中 PU 相同配方的纯 PU,根据配方的不同,如采用 TDI 或 IPDI,纯 PU 膜的硬度为 5B ~ 2B。但通过 PA 改性以后,涂膜的硬度均高于 HB,多数涂膜的硬度高于 H。

[0173] 改性 PU 分散体涂敷于白铁板或玻璃片上于室温下燥成膜,膜表面在 1.5 小时内完全干燥,然后将膜于 120℃ 下焙烘 5 分钟以加速膜的干燥。膜的铅笔硬度及耐磨性分别按中国标准 GB/T1768 和 GB/T6739 进行测试。铅笔硬度采用 3M 标准铅笔,摆杆硬度在天津永利达材料试验机有限公司制造的 QBY-II 型摆杆硬度上测试,耐磨性则在上海普申化工机械厂制造的 JM-1V 型漆膜耐磨仪上进行测试。结果列于表 8 中。

[0174] 表 8 :改性 PU 膜的硬度及耐磨性

[0175]

实例样品编号	14	15	16	17	18	Pure PU
铅笔硬度 (7d)	HB	H	2H	H	H ~ 2H	5B ~ 2B
摆杆硬度 (12h)	0.40	0.40	0.40	~ 0.40	0.32	/
摆杆硬度 (48h)	0.55	0.60	> 0.60	0.57	0.60	/
耐磨性 (7d)/mg	< 30	< 20	< 30	< 30	< 30	露底

[0176] 对于与 PA 改性 PU 分散体中 PU 相同配方的纯 PU, 根据配方的不同, 如采用 TDI 或 IPDI, 纯 PU 膜的硬度为 5B ~ 2B。但通过 PA 改性以后, 涂膜的硬度均高于 HB, 多数涂膜的硬度高于 H。

[0177] 从耐磨性测试看出, 纯 PU 膜在测试中完全被磨损, 出现露底; 而改性 PU 膜均未被完全磨损, 且多数样品的磨耗小于 20mg, 某些样品甚至低于 10mg。

[0178] 本发明所制备的涂膜还与其它香港市售涂料产品进行了比较, 包括与产品 A(中华制漆(深圳)产(清怡)TM水性漆)以及产品 B(ICI 中国产 DuLuxTM水性 PA 改性 PU 木器漆), 比较结果列于表 9 中。

[0179] Table 9: 改性 PU 膜的硬度及耐磨性比较

[0180]

	耐 磨 性 / mg	耐醇性	耐干热性	铅笔硬度	分散体状态
试样5-9	6 ~ 20	通过	1	HB ~ 2H	稳定, 淡蓝至乳白色
产品A	10.0	通过	1	~ H	浅黄色粘性乳液, 有可再分散沉降
产品B	8.0	通过	1	HB ~ H	稳定, 乳白色乳液

[0181] 从测试结果看, 本发明制备的水性 PA/PU 分散体与市售涂料商品具有相同的性能。

[0182] 耐水性

[0183] 对改性 PU 所成的膜的耐水性进行了测试, 并与纯 PU 膜的耐水性进行了测试。将聚合物分散体浇铸于一个聚四氟乙烯模具中制成膜, 所有的膜样品均具有相同的尺寸, 当膜完全干燥以后, 从聚合物膜上裁切一定大小和重量的聚合物片浸于去离子水中, 然后定时记录浸于水中的膜的重量增加, 结果示于图 5 中。聚合物膜的耐水性用膜的吸水量来表示。图 5(a) 中所示为纯 PU 的耐水性, 可以看出, 当浸于水中 60h 后, 部分样品的吸水量超过 15%。相反地, 对于改性 PU, 当浸于水中 200h 以后, 改性 PU 膜样品的最大吸水量仅 7%, 该结果表明, PA 改性 PU 对提高 PU 的耐水性有效果。

[0184] 发明人也十分鼓励熟练掌握该技术, 并在基本概念上没有重大区别, 但有别于上述所列各实例的技术细节的改进, 因此, 也必须谨记, 本发明并不局限于上述公开的各特例, 而是会涉及及覆盖在本发明宗旨的下进行的各种改进。

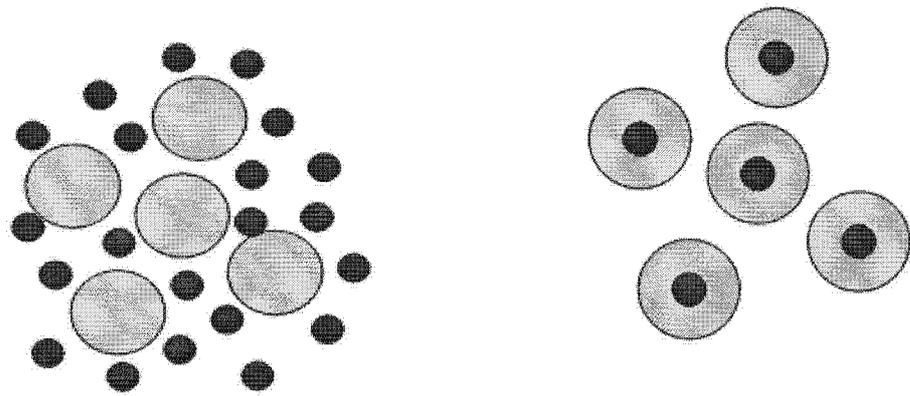


图 1a

图 1b

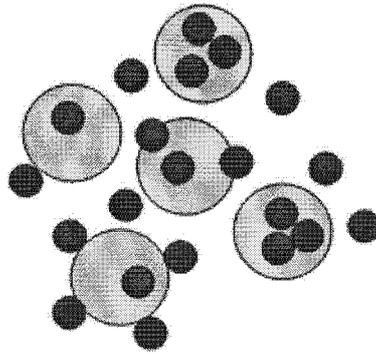


图 1c

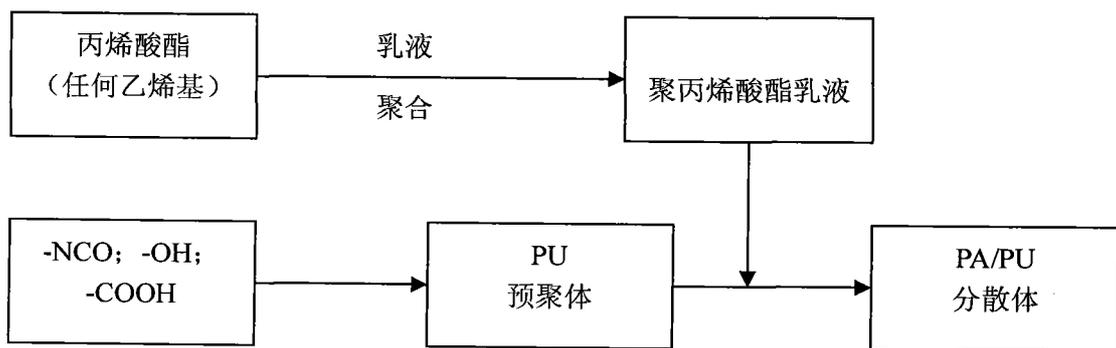


图 2

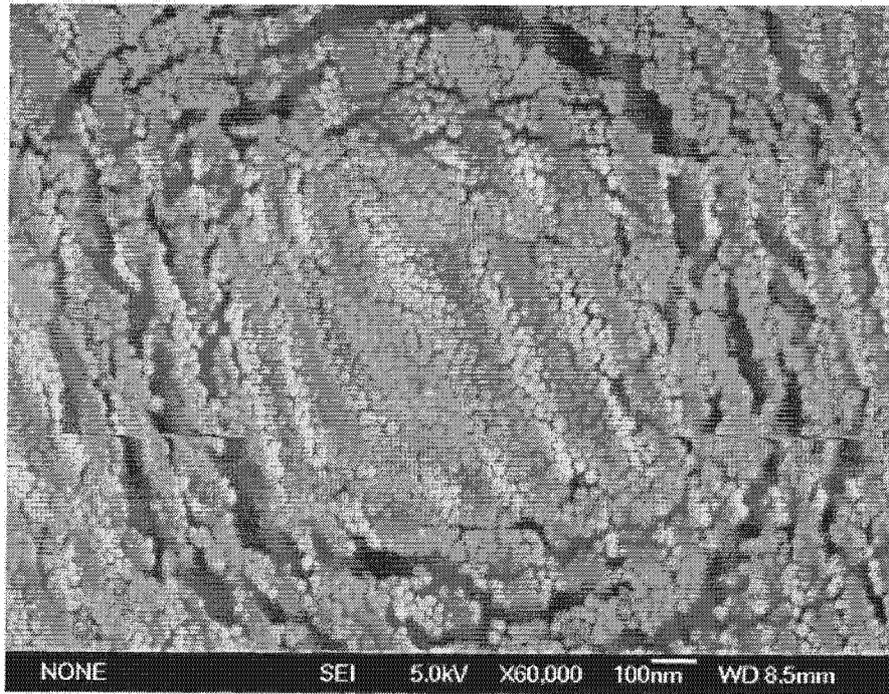


图 3a

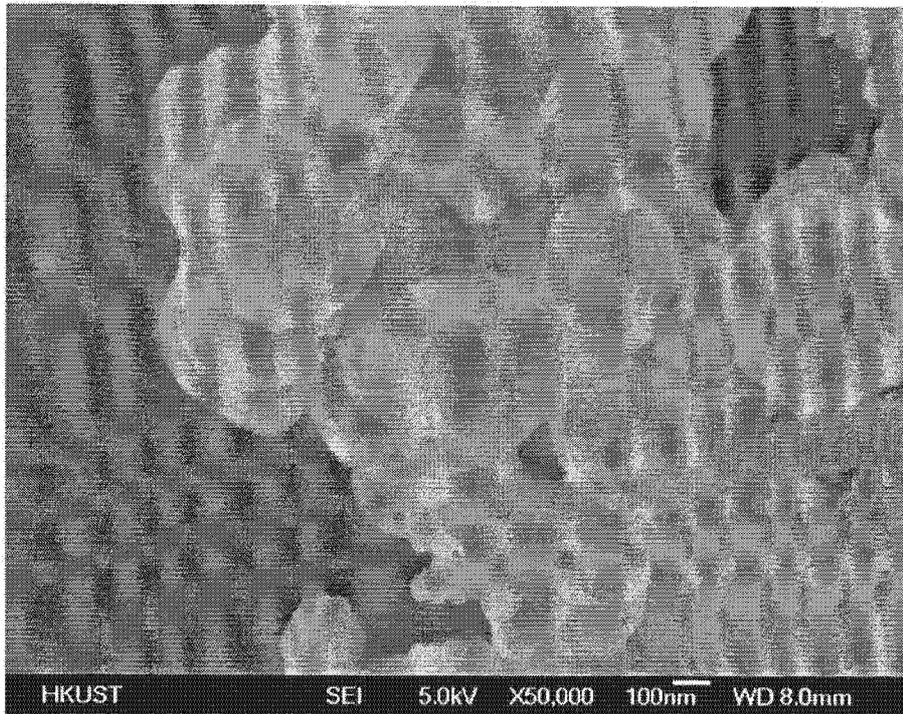


图 3b

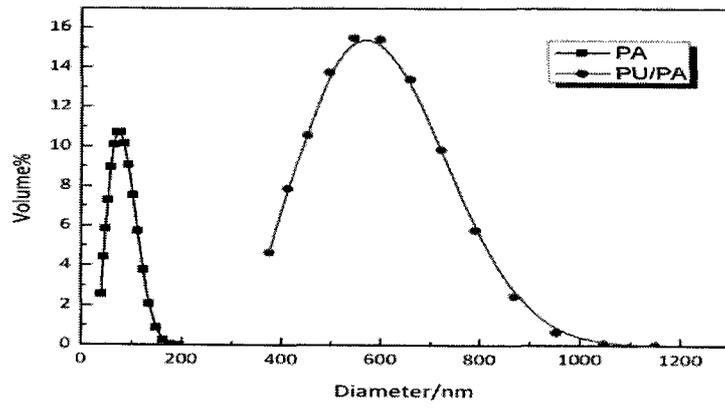


图 4a

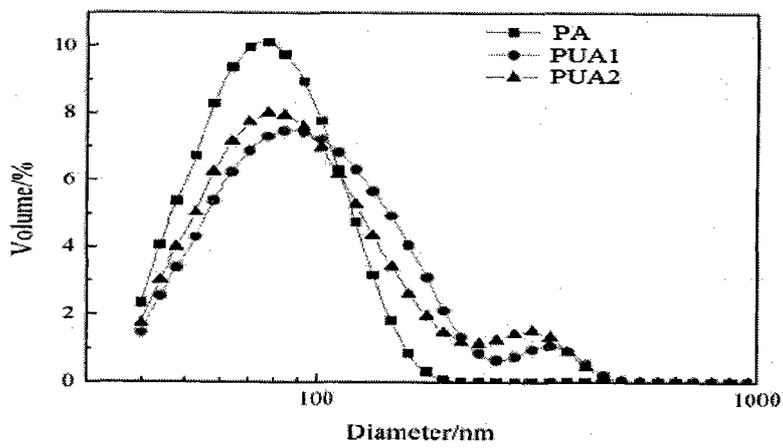


图 4b

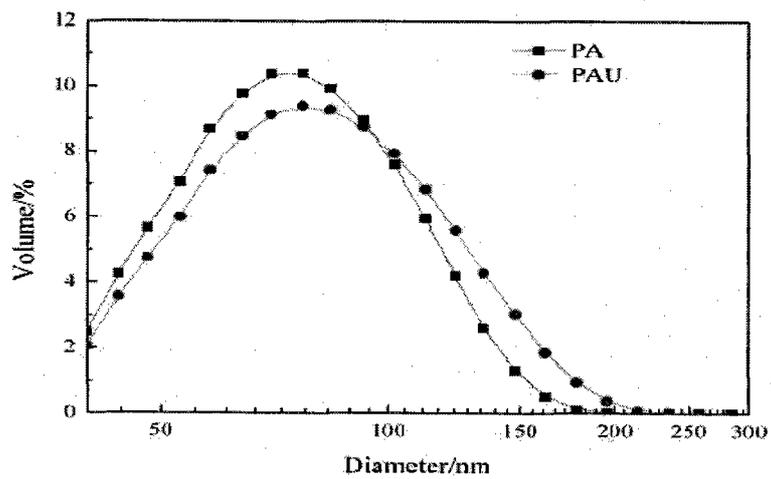


图 4c

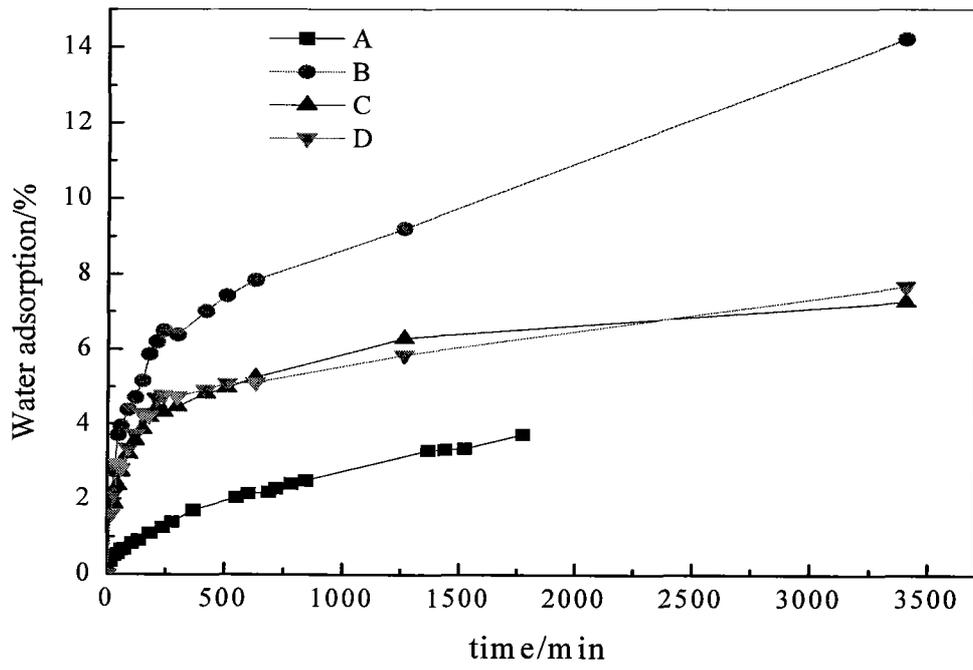


图 5a

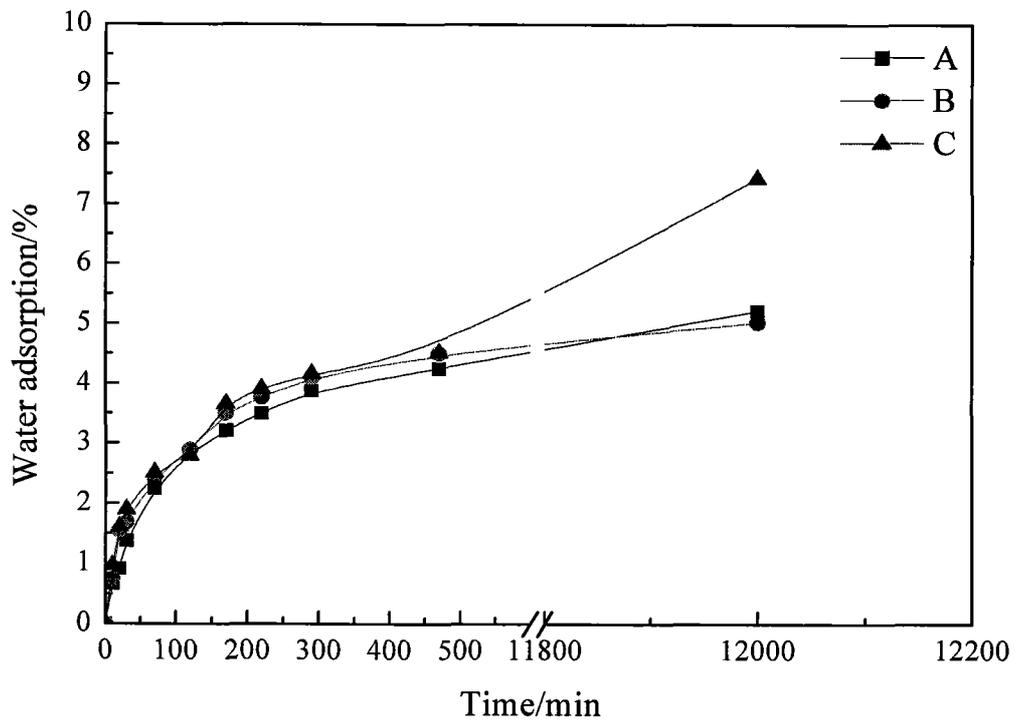


图 5b