



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110078893 A

(43)申请公布日 2019.08.02

(21)申请号 201910443378.1

C08G 18/32(2006.01)

(22)申请日 2019.05.27

C09D 175/14(2006.01)

(71)申请人 南京工业大学

地址 210009 江苏省南京市鼓楼区新模范
马路5号

(72)发明人 谢晖 鲍俊翔 王亚鑫 杨远正
黄莉

(74)专利代理机构 南京天华专利代理有限责任
公司 32218

代理人 徐冬涛 袁正英

(51)Int.Cl.

C08G 18/83(2006.01)

C08G 18/10(2006.01)

C08G 18/42(2006.01)

C08G 18/66(2006.01)

权利要求书1页 说明书9页

(54)发明名称

一种紫外光固化超支化松香醇聚氨酯丙烯酸酯树脂的制备方法

(57)摘要

一种紫外光固化超支化松香醇聚氨酯丙烯酸酯树脂的制备方法,采用可再生的松香为原料合成的饱和松香三元醇,醇胺和二异氰酸酯为原料,合成含有12个端羟基的加核型超支化松香醇聚氨酯,再通过加入丙烯酰氯等原料引入双键制得超支化松香醇聚氨酯丙烯酸酯树脂。由于制得的树脂具有刚性稠环结构,所以树脂的硬度、强度。同时,超支化松香醇聚氨酯丙烯酸酯可提高涂膜的耐冲击性、耐候性,对基材也有着较高的耐水煮性和附着力。

1. 一种紫外光固化超支化松香醇聚氨酯丙烯酸酯树脂的制备方法,其具体步骤如下:

(1) 在脱水剂存在条件下,向带有搅拌和温控装置的反应釜中加入饱和松香三元醇和羧酸或其衍生物,其醇酸摩尔比为1:(3.5—4);加入催化剂,加热体系至160—200℃;恒温反应4—5h后,停止加热和搅拌,减压蒸馏,得到产物松香醇基端羟基聚酯;

(2) 在装搅拌器、温控、回流冷凝管的反应釜内通入干燥的N₂,然后加入二异氰酸酯,在搅拌下加入步骤(1)中制备的松香醇基端羟基聚酯及催化剂,其中二异氰酸酯与松香醇基端羟基聚酯摩尔比为1:(8—10),控制反应温度在60—70℃之间,反应2.5—3h后,继续加热,待温度75—85℃,保温反应1—1.5h,制得端异氰酸酯基预聚物;

(3) 冷却到40—45℃后在上述合成的端异氰酸酯基预聚物中继续加入醇类催化剂和醇胺,其中端异氰酸酯基预聚物和醇胺摩尔比为1:(7—9),在N₂保护下,保温反应4—5h制得松香醇聚氨酯;

(4) 在装搅拌器、温控、回流冷凝管的反应釜中依次加入步骤(3)制得的松香醇聚氨酯、溶剂、缚酸剂、阻聚剂,冰浴冷却,充分搅拌,并滴加酰氯;其中松香醇聚氨酯与酰氯的摩尔比为1:(16—24);滴加完成后,搅拌均匀;然后,升至20—25℃,继续反应5—6h;反应停止后,过滤,蒸发,洗涤,萃取,取上层清液得到棕色透明液体。

2. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤(1)中所述的脱水剂苯、甲苯或环己烷中的一种,用量为松香醇和羧酸总重量的20%—30%;所述羧酸及其衍生物为2,2-羟甲基丙酸或2,2-羟甲基丁酸;所述催化剂为对甲苯磺酸或一水合硫酸氢钠,用量为松香醇和羧酸总质量的0.08—2%。

3. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤(2)中所述的二异氰酸酯为异佛尔酮二异氰酸酯、二苯基甲烷二异氰酸酯、甲苯二异氰酸酯。

4. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤(2)中所述催化剂为二月桂酸二丁锡,用量为二异氰酸酯和松香醇基端羟基聚酯总质量的0.1—0.2%。

5. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤(3)中所述醇胺为二乙醇胺;所述醇类催化剂为甲醇或乙醇的一种两种,其中醇类催化剂为端异氰酸酯基预聚物和醇胺总质量的1—3倍。

6. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤(4)中酰氯为丙烯酰氯或甲基丙烯酰氯至少一种;控制滴加时间为0.75—1h。

7. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤(4)中所述缚酸剂为二乙胺、三乙胺或吡啶的一种;所述缚酸剂为酰氯总质量的50~150%。

8. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤(4)中所述溶剂为丙酮、二氯甲烷、甲苯或乙酸乙酯中的一种;所述溶剂为松香醇聚氨酯与酰氯总质量的4~10倍。

9. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤(4)中所述阻聚剂为对苯二酚、吩噻嗪或对羟基苯甲醚的一种或多种的组合,阻聚剂用量为松香醇聚氨酯与酰氯总质量的0.01~0.4%;所述冰水浴温度为0~5℃。

一种紫外光固化超支化松香醇聚氨酯丙烯酸酯树脂的制备方法

技术领域：

[0001] 本发明属于光固化树脂领域，具体涉及一种紫外光固化超支化松香醇聚氨酯丙烯酸酯树脂的制备方法。

背景技术：

[0002] 紫外光固化是一项完全符合“5E原则”的发展方向，即经济、效率、生态、能源、适用性。由于体系所用的主要成分即预聚物一般具有较高粘度，为便于施工、提高固化膜性能，使用前需加入活性稀释剂以调节粘度，改变流变性。虽然这些活性稀释剂的挥发性很低，但是对环境和人体健康仍然有一定的损害，而且在涂膜固化的过程中，很难100%转化为涂膜，残留活性稀释剂的可渗透性，有可能影响产品的卫生安全指标和长期使用性能。因此，在紫外光固化涂料配方中减少活性稀释剂的含量已经成为一大趋势。

[0003] 解决这个问题最有效的方法是使用分子量大、粘度低、官能团含量高的预聚物，而高度支化的聚合物满足这些要求，其分为两大类：树枝状大分子及超支化聚合物。虽然超支化聚合物的结构没有树枝状大分子规整，相对分子质量分布一般也比较宽，但是其制备方法比较简单，无需纯化或只需简单的纯化既可得到。同时，超支化聚合物具有与树枝状大分子类似的结构与性能，如良好的流体力学性能、易成膜、低黏度、多端基官能团和分子链无缠结等优点。UV固化超支化聚氨酯丙烯酸树脂结合了UV固化技术、超支化聚合物以及聚氨酯树脂等方面的优点，具有固化速度快、耐水性、热稳定性、易于其它材料混溶等优良性能。

[0004] 松香三元醇是松香的下游衍生物一种天然可再生的生物质资源，无毒无味，且价格低廉，它的结构中含有刚性六元稠环，应用于树脂中，能增强树脂的硬度，以它为主要原料合成超支化聚氨酯丙烯酸酯，既符合当前涂料行业发展趋势，也能够有效利用我国丰富的松香资源，拓宽其使用领域，对我国松香资源的深加工研究有着十分重要的意义。

发明内容：

[0005] 发明目的：针对目前现有技术的不足，提供一种紫外光固化超支化松香醇聚氨酯丙烯酸酯树脂的制备方法，采用可再生的饱和松香三元醇作为核，醇胺和二异氰酸为原料，合成含有12个端羟基的加核型超支化松香醇聚氨酯，再通过加入丙烯酰氯等原料引入聚氨酯基团和双键制得超支化松香醇聚氨酯丙烯酸酯树脂。该方法制得的超支化松香醇聚氨酯丙烯酸酯树脂可以提高涂膜的干燥速率、耐冲击性和耐候性。

[0006] 本发明的技术方案为：一种紫外光固化超支化松香醇聚氨酯丙烯酸酯树脂的制备方法，其具体步骤如下：

[0007] (1) 在脱水剂存在条件下，向带有搅拌和温控装置的反应釜中加入饱和松香三元醇和羧酸或其衍生物，其醇酸摩尔比为1：(3.5—4)；加入催化剂，加热体系至160—200℃；恒温反应4—5h后，停止加热和搅拌，减压蒸馏，得到产物松香醇基端羟基聚酯；

[0008] (2) 在装搅拌器、温控、回流冷凝管的反应釜内通入干燥的N₂，然后加入二异氰酸

酯,在搅拌下加入步骤(1)中制备的松香醇基端羟基聚酯及催化剂,其中二异氰酸酯与松香醇基端羟基聚酯摩尔比为1:(8—10),控制反应温度在60—70℃之间,反应2.5—3h后,继续加热,待温度75—85℃,保温反应1—1.5h,制得端异氰酸酯基预聚物;

[0009] (3)冷却到40—45℃后在上述合成的端异氰酸酯基预聚物中继续加入醇类催化剂和醇胺,其中端异氰酸酯基预聚物和醇胺摩尔比为1:(7—9),在N₂保护下,保温反应4—5h制得松香醇聚氨酯;

[0010] (4)在装搅拌器、温控、回流冷凝管的反应釜中依次加入步骤(3)制得的松香醇聚氨酯、溶剂、缚酸剂、阻聚剂,冰浴冷却,充分搅拌,并缓慢滴加一定量的酰氯;其中松香醇聚氨酯与酰氯的摩尔比为1:(16—24);滴加完成后,搅拌均匀;然后,升至20—25℃,继续反应5—6h;反应停止后,过滤,蒸发,洗涤,萃取,取上层清液得到棕色透明液体。

[0011] 优选步骤(1)中所述的脱水剂苯、甲苯或环己烷中的一种,用量为松香醇和羧酸总重量的20%—30%;所述羧酸及其衍生物为2,2-二羟甲基丙酸或2,2-二羟甲基丁酸;所述催化剂为对甲苯磺酸或一水合硫酸氢钠,用量为松香醇和羧酸总质量的0.08—2%。

[0012] 优选步骤(2)中所述的二异氰酸酯为异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)、二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)、甲苯二异氰酸酯(TDI)。

[0013] 优选步骤(2)中所述催化剂为二月桂酸二丁锡(DBTDL),用量为二异氰酸酯和松香醇基端羟基聚酯总质量的0.1—0.2%。

[0014] 优选步骤(3)中所述醇胺为二乙醇胺;所述醇类催化剂为甲醇或乙醇的一种两种,其中醇类催化剂为端异氰酸酯基预聚物和醇胺总质量的1—3倍。

[0015] 优选步骤(4)中酰氯为丙烯酰氯或甲基丙烯酰氯至少一种;控制滴加时间为0.75—1h。

[0016] 优选步骤(4)中所述缚酸剂为二乙胺、三乙胺或吡啶的一种;所述缚酸剂为酰氯总质量的50~150%。

[0017] 优选步骤(4)中所述溶剂为丙酮、二氯甲烷、甲苯或乙酸乙酯中的一种;所述溶剂为松香醇聚氨酯与酰氯总质量的4~10倍。

[0018] 优选步骤(4)中所述阻聚剂为对苯二酚、吩噻嗪或对羟基苯甲醚的一种或多种的组合,阻聚剂用量为松香醇聚氨酯与酰氯总质量的0.01~0.4%;所述冰水浴温度为0~5℃。

[0019] 有益效果:

[0020] 本发明通过引入可再生材料的饱和松香三元醇作为原料,降低成本、降低对石油产品的依赖,还具有生物可以降解性。同时由于制得的树脂具有刚性稠环结构,所以树脂的硬度、强度良好。同时,超支化松香醇聚氨酯丙烯酸酯可提高涂膜的耐冲击性、耐候性,对基材也有着较高的耐煮性和附着力。

具体实施方式:

[0021] 实例1:

[0022] (1)在脱水剂存在条件下,向带有搅拌和温控装置的反应釜中加入95.6g松香三元醇和53.6g 2,2-二羟甲基丙酸、29.84g环乙烷作为脱水剂(醇酸总质量的20%),其醇酸摩尔比为1:4,加热,待醇完全溶解后加入对甲苯磺酸2.984g,加热体系至160℃。恒温反应5h后,

停止加热和搅拌,自然冷却至室温。减压蒸馏并计算其酸值为26mg KOH/g;

[0023] (2) 在装搅拌器、温控、回流冷凝管的反应釜内通入干燥的 N_2 ,然后加入55.57g异佛尔酮二异氰酸酯,在搅拌下加入步骤(1)中制备的松香醇基端羟基聚酯32.6g及催化剂二月桂酸二丁锡(DBTDL),其中异佛尔酮二异氰酸酯与松香醇基端羟基聚酯摩尔比为10:1,二月桂酸二丁锡(DBTDL)为0.176g(异佛尔酮二异氰酸酯与松香醇基端羟基聚酯总质量的0.2%),控制反应温度在60°C之间,反应3h后,继续加热,待瓶内温度80°C,保温反应1.5h,取样测定—NCO含量,此时—NCO含量为15.5%,制得端异氰酸酯基预聚物;

[0024] (3) 冷却到40°C后在上述合成的端异氰酸酯基预聚物中继续加入醇类催化剂甲醇171.32g(端异氰酸酯基预聚物与二乙醇胺总质量的两倍),二乙醇胺19.7g,端异氰酸酯基预聚物与二乙醇胺摩尔比为1:7.5,在 N_2 保护下,保温反应4h,取样测定—NCO含量,此时—NCO含量为0.12%,终止反应,制得松香醇聚氨酯;

[0025] (4) 在装搅拌器、温控、回流冷凝管的反应釜中依次加入上述松香醇聚氨酯81.7g、二氯甲烷597.5g(松香醇聚氨酯与丙烯酰氯总质量的5倍)、三乙胺37.8g(丙烯酰氯质量的1倍)、对苯二酚0.478g(松香醇聚氨酯与丙烯酰氯总质量的0.4%),冰浴冷却,充分搅拌,并缓慢滴加37.8g丙烯酰氯1h,松香醇聚氨酯与丙烯酰氯的摩尔比为1:16.7。滴加完成后,继续搅拌0.5h。然后,升至20°C,继续反应6h。反应停止后,过滤,除去三乙胺盐酸盐,再蒸出二氯甲烷。然后,用浓度为10%碳酸氢钠水溶液进行洗涤,反复洗涤三次,再次加入蒸馏水进行洗涤,反复洗涤三次。最后,萃取取上层清液得到超支化松香醇聚氨酯丙烯酸酯。

[0026] 实例2:

[0027] (1) 在脱水剂存在条件下,向带有搅拌和温控装置的反应釜中加入95.6g松香三元醇和53.6g 2,2-二羟甲基丙酸、37.3g环乙烷作为脱水剂(醇酸总质量的25%),其醇酸摩尔比为1:4,加热,待醇完全溶解后加入对甲苯磺酸2.387g,加热体系至180°C。恒温反应4.7h后,停止加热和搅拌,自然冷却至室温。减压蒸馏并计算其酸值为16mg KOH/g;

[0028] (2) 在装搅拌器、温控、回流冷凝管的反应釜内通入干燥的 N_2 ,然后加入50.58g异佛尔酮二异氰酸酯,在搅拌下加入步骤(1)中制备的松香醇基端羟基聚酯32.6g及催化剂二月桂酸二丁锡(DBTDL),其中异佛尔酮二异氰酸酯与松香醇基端羟基聚酯摩尔比为9.1:1,二月桂酸二丁锡(DBTDL)为0.166g(异佛尔酮二异氰酸酯与松香醇基端羟基聚酯总质量的0.2%),控制反应温度在70°C之间,反应3h后,继续加热,待瓶内温度80°C,保温反应1.5h,取样测定—NCO含量,此时—NCO含量为15.5%,制得端异氰酸酯基预聚物;

[0029] (3) 冷却到40°C后在上述合成的端异氰酸酯基预聚物中继续加入醇类催化剂甲醇86.99g(端异氰酸酯基预聚物与二乙醇胺总质量的1倍),二乙醇胺21.03g,端异氰酸酯基预聚物与二乙醇胺摩尔比为1:8,在 N_2 保护下,保温反应4h,取样测定—NCO含量,此时—NCO含量为0.1%,终止反应,制得松香醇聚氨酯;

[0030] (4) 在装搅拌器、温控、回流冷凝管的反应釜中依次加入上述松香醇聚氨酯81.7g、二氯甲烷507.9g(松香醇聚氨酯与丙烯酰氯总质量的4倍)、三乙胺45.25g(丙烯酰氯质量的1倍)、对苯二酚0.508g(松香醇聚氨酯与丙烯酰氯总质量的0.4%),冰浴冷却,充分搅拌,并缓慢滴加45.25g丙烯酰氯1h,松香醇聚氨酯与丙烯酰氯的摩尔比为1:20。滴加完成后,继续搅拌0.5h。然后,升至20°C,继续反应6h。反应停止后,过滤,除去三乙胺盐酸盐,再蒸出二氯甲烷。然后,用浓度为10%碳酸氢钠水溶液进行洗涤,反复洗涤三次,再次加入蒸馏水进行

洗涤,反复洗涤三次。最后,萃取取上层清液得到超支化松香醇聚氨酯丙烯酸酯。

[0031] 实例3:

[0032] (1) 在脱水剂存在条件下,向带有搅拌和温控装置的反应釜中加入95.6松香三元醇和53.6g 2,2-二羟甲基丙酸、44.76g环乙烷作为脱水剂(醇酸总质量的30%),其醇酸摩尔比为1:4,加热,待醇完全溶解后加入对甲苯磺酸2.686g,加热体系至200℃。恒温反应4h后,停止加热和搅拌,自然冷却至室温。减压蒸馏并计算其酸值为15mg KOH/g;

[0033] (2) 在装搅拌器、温控、回流冷凝管的反应釜内通入干燥的N₂,然后加入48.35g异氟尔酮二异氰酸酯,在搅拌下加入步骤(1)中制备的松香醇基端羟基聚酯32.6g及催化剂二月桂酸二丁锡(DBTDL),其中异佛尔酮二异氰酸酯与松香醇基端羟基聚酯摩尔比为8.7:1,二月桂酸二丁锡(DBTDL)为0.121g(异佛尔酮二异氰酸酯与松香醇基端羟基聚酯总质量的0.15%),控制反应温度在60℃之间,反应3h后,继续加热,待瓶内温度80℃,保温反应1.5h,取样测定—NCO含量,此时—NCO含量为13.9%,制得端异氰酸酯基预聚物;

[0034] (3) 冷却到40℃后在上述合成的端异氰酸酯基预聚物中继续加入醇类催化剂甲醇265.7g(端异氰酸酯基预聚物与二乙醇胺总质量的3倍),二乙醇胺22.6g,端异氰酸酯基预聚物与二乙醇胺摩尔比为1:8.6,在N₂保护下,保温反应5h,取样测定—NCO含量,此时—NCO含量为0.07%,终止反应,制得松香醇聚氨酯;

[0035] (4) 在装搅拌器、温控、回流冷凝管的反应釜中依次加入上述松香醇聚氨酯81.7g、二氯甲烷1195.3g(松香醇聚氨酯与丙烯酰氯总质量的10倍)、三乙胺37.8g(丙烯酰氯质量的1倍)、对苯二酚0.239g(松香醇聚氨酯与丙烯酰氯总质量的0.2%),冰浴冷却,充分搅拌,并缓慢滴加37.8g丙烯酰氯1h,松香醇聚氨酯与丙烯酰氯的摩尔比为1:16.7。滴加完成后,继续搅拌0.5h。然后,升至25℃,继续反应6h。反应停止后,过滤,除去三乙胺盐酸盐,再蒸出二氯甲烷。然后,用浓度为10%碳酸氢钠水溶液进行洗涤,反复洗涤三次,再次加入蒸馏水进行洗涤,反复洗涤三次。最后,萃取取上层清液得到超支化松香醇聚氨酯丙烯酸酯。

[0036] 实例4:

[0037] (1) 在脱水剂存在条件下,向带有搅拌和温控装置的反应釜中加入95.6松香三元醇和51.8g 2,2-二羟甲基丁酸、29.48g甲苯作为脱水剂(醇酸总质量的20%),其醇酸摩尔比为1:3.5,加热,待醇完全溶解后加入对甲苯磺酸2.387g,加热体系至180℃。恒温反应4.5h后,停止加热和搅拌,自然冷却至室温。减压蒸馏并计算其酸值为19mg KOH/g;

[0038] (2) 在装搅拌器、温控、回流冷凝管的反应釜内通入干燥的N₂,然后加入37.9g异氟尔酮二异氰酸酯,在搅拌下加入步骤(1)中制备的松香醇基端羟基聚酯35.018g及催化剂二月桂酸二丁锡(DBTDL),其中异佛尔酮二异氰酸酯与松香醇基端羟基聚酯摩尔比为8.7:1,二月桂酸二丁锡(DBTDL)为0.0729g(异佛尔酮二异氰酸酯与松香醇基端羟基聚酯总质量的0.1%),控制反应温度在65℃之间,反应3h后,继续加热,待瓶内温度80℃,保温反应1.5h,取样测定—NCO含量,此时—NCO含量为15.5%,制得端异氰酸酯基预聚物;

[0039] (3) 冷却到45℃后在上述合成的端异氰酸酯基预聚物中继续加入醇类催化剂乙醇176.122g(端异氰酸酯基预聚物与二乙醇胺总质量的2倍),二乙醇胺19.7g,端异氰酸酯基预聚物与二乙醇胺摩尔比为1:7.5,在N₂保护下,保温反应4h,取样测定—NCO含量,此时—NCO含量为0.1%,终止反应,制得松香醇聚氨酯;

[0040] (4) 在装搅拌器、温控、回流冷凝管的反应釜中依次加入上述松香醇聚氨酯

84.1321g、甲苯692.16g(松香醇聚氨酯与丙烯酰氯总质量的5倍)、三乙胺81.45g(丙烯酰氯质量的1.5倍)、对羟基苯甲醚0.0138g(松香醇聚氨酯与丙烯酰氯总质量的0.01%)，冰浴冷却，充分搅拌，并缓慢滴加54.3g丙烯酰氯1h，松香醇聚氨酯与丙烯酰氯的摩尔比为1:24。滴加完成后，继续搅拌0.5h。然后，升至25℃，继续反应6h。反应停止后，过滤，除去三乙胺盐酸盐，再蒸出甲苯。然后，用浓度为10%碳酸氢钠水溶液进行洗涤，反复洗涤三次，再次加入蒸馏水进行洗涤，反复洗涤三次。最后，萃取取上层清液得到超支化松香醇聚氨酯丙烯酸酯。

[0041] 实例5:

[0042] (1) 在脱水剂存在条件下，向带有搅拌和温控装置的反应釜中加入95.6g松香三元醇和54.8g 2,2-二羟甲基丁酸、37.6g甲苯作为脱水剂(醇酸总质量的25%)，其醇酸摩尔比为1:3.7，加热，待醇完全溶解后加入对甲苯磺酸2.256g，加热体系至180℃。恒温反应4.5h后，停止加热和搅拌，自然冷却至室温。减压蒸馏并计算其酸值为13mg KOH/g；

[0043] (2) 在装搅拌器、温控、回流冷凝管的反应釜内通入干燥的N₂，然后加入43.5g甲苯二异氰酸酯，在搅拌下加入步骤(1)中制备的松香醇基端羟基聚酯35.018g及催化剂二月桂酸二丁锡(DBTDL)，其中甲苯二异氰酸酯与松香醇基端羟基聚酯摩尔比为10:1，二月桂酸二丁锡(DBTDL)为0.157g(异佛尔酮二异氰酸酯与松香醇基端羟基聚酯总质量的0.2%)，控制反应温度在70℃之间，反应3h后，继续加热，待瓶内温度80℃，保温反应1.5h，取样测定—NCO含量，此时—NCO含量为14.2%，，制得端异氰酸酯基预聚物；

[0044] (3) 冷却到45℃后在上述合成的端异氰酸酯基预聚物中继续加入醇类催化剂甲醇161.68g(端异氰酸酯基预聚物与二乙醇胺总质量的两倍)，二乙醇胺19.7g，端异氰酸酯基预聚物与二乙醇胺摩尔比为1:7.5，在N₂保护下，保温反应4h，取样测定—NCO含量，此时—NCO含量为0.08%，终止反应，制得松香醇聚氨酯；

[0045] (4) 在装搅拌器、温控、回流冷凝管的反应釜中依次加入上述松香醇聚氨酯76.91g、乙酸乙酯610.805g(松香醇聚氨酯与丙烯酰氯总质量的5倍)、二乙胺22.65g(丙烯酰氯质量的0.5倍)、对羟基苯甲醚0.4886g(松香醇聚氨酯与丙烯酰氯总质量的0.4%)，冰浴冷却，充分搅拌，并缓慢滴加45.25g丙烯酰氯1h，松香醇聚氨酯与丙烯酰氯的摩尔比为1:20。滴加完成后，继续搅拌0.5h。然后，升至23℃，继续反应5h。反应停止后，过滤，除去二乙胺盐酸盐，再蒸出乙酸乙酯。然后，用浓度为10%碳酸氢钠水溶液进行洗涤，反复洗涤三次，再次加入蒸馏水进行洗涤，反复洗涤三次。最后，萃取取上层清液得到超支化松香醇聚氨酯丙烯酸酯。

[0046] 实例6:

[0047] (1) 在脱水剂存在条件下，向带有搅拌和温控装置的反应釜中加入95.6g松香三元醇和59.3g 2,2-二羟甲基丁酸、30.98g甲苯作为脱水剂(醇酸总质量的20%)，其醇酸摩尔比为1:4，加热，一水合硫酸氢钠0.124g，加热体系至160℃。恒温反应5h后，停止加热和搅拌，自然冷却至室温。减压蒸馏并计算其酸值为25mg KOH/g；

[0048] (2) 在装搅拌器、温控、回流冷凝管的反应釜内通入干燥的N₂，然后加入55.57g异佛尔酮二异氰酸酯，在搅拌下加入步骤(1)中制备的松香醇基端羟基聚酯35.01g及催化剂二月桂酸二丁锡(DBTDL)，其中异佛尔酮二异氰酸酯与松香醇基端羟基聚酯摩尔比为10:1，二月桂酸二丁锡(DBTDL)为0.181g异佛尔酮二异氰酸酯与松香醇基端羟基聚酯总质量的0.2%)，控制反应温度在60℃之间，反应3h后，继续加热，待瓶内温度80℃，保温反应1.5h，

取样测定—NCO含量,此时—NCO含量为15.2%,制得端异氰酸酯基预聚物;

[0049] (3) 冷却到45℃后在上述合成的端异氰酸酯基预聚物中继续加入醇类催化剂甲醇182.44g(端异氰酸酯基预聚物与二乙醇胺总质量的两倍),二乙醇胺22.86g,端异氰酸酯基预聚物与二乙醇胺摩尔比为1:8.7,在N₂保护下,保温反应5h,取样测定—NCO含量,此时—NCO含量为0.02%,终止反应,制得松香醇聚氨酯;

[0050] (4) 在装搅拌器、温控、回流冷凝管的反应釜中依次加入上述松香醇聚氨酯84.13g、乙酸乙酯638.9g(松香醇聚氨酯与甲基丙烯酰氯总质量的5倍)、吡啶43.7g(甲基丙烯酰氯总质量的1倍)、对苯二酚0.5g(松香醇聚氨酯与甲基丙烯酰氯总质量的0.4%),冰浴冷却,充分搅拌,并缓慢滴加43.64g甲基丙烯酰氯1h,松香醇聚氨酯与甲基丙烯酰氯的摩尔比为1:16.7。滴加完成后,继续搅拌0.5h。然后,升至25℃,继续反应6h。反应停止后,过滤,除去吡啶盐酸盐,再蒸出乙酸乙酯。用浓度为10%碳酸氢钠水溶液进行洗涤,反复洗涤三次,再次加入蒸馏水进行洗涤,反复洗涤三次。最后,萃取取上层清液得到超支化松香醇聚氨酯丙烯酸酯。

[0051] 实例7:

[0052] (1) 在脱水剂存在条件下,向带有搅拌和温控装置的反应釜中加入95.6g松香三元醇和59.3g 2,2-二羟甲基丁酸、30.98g二甲苯作为脱水剂(醇酸总质量的20%),其醇酸摩尔比为1:4,加热,一水合硫酸氢钠0.124g,加热体系至180℃。恒温反应4h后,停止加热和搅拌,自然冷却至室温。减压蒸馏并计算其酸值为22mg KOH/g;

[0053] (2) 在装搅拌器、温控、回流冷凝管的反应釜内通入干燥的N₂,然后加入50.6g异佛尔酮二异氰酸酯,在搅拌下加入步骤(1)中制备的松香醇基端羟基聚酯35.01g及催化剂二月桂酸二丁锡(DBTDL),其中异佛尔酮二异氰酸酯与松香醇基端羟基聚酯摩尔比为10:1,二月桂酸二丁锡(DBTDL)为0.0856g异佛尔酮二异氰酸酯与松香醇基端羟基聚酯总质量的0.1%),控制反应温度在60℃之间,反应3h后,继续加热,待瓶内温度80℃,保温反应1.5h,取样测定—NCO含量,此时—NCO含量为14.4%,制得端异氰酸酯基预聚物;

[0054] (3) 冷却到40℃后在上述合成的端异氰酸酯基预聚物中继续加入醇类催化剂甲醇175.722g(端异氰酸酯基预聚物与二乙醇胺总质量的两倍),二乙醇胺19.5g,端异氰酸酯基预聚物与二乙醇胺摩尔比为1:7.4,在N₂保护下,保温反应4h,取样测定—NCO含量,此时—NCO含量为0.05%,终止反应,制得松香醇聚氨酯;

[0055] (4) 在装搅拌器、温控、回流冷凝管的反应釜中依次加入上述松香醇聚氨酯84.13g、丙酮653.15g(松香醇聚氨酯与甲基丙烯酰氯总质量的5倍)、吡啶46.5g(甲基丙烯酰氯总质量的1倍)、吩噻嗪0.523g(松香醇聚氨酯与甲基丙烯酰氯总质量的0.4%),冰浴冷却,充分搅拌,并缓慢滴加46.5g甲基丙烯酰氯1h,松香醇聚氨酯与甲基丙烯酰氯的摩尔比为1:17.8。滴加完成后,继续搅拌0.5h。然后,升至20℃,继续反应6h。反应停止后,过滤,除去吡啶盐酸盐,再蒸出丙酮。用浓度为10%碳酸氢钠水溶液进行洗涤,反复洗涤三次,再次加入蒸馏水进行洗涤,反复洗涤三次。最后,萃取取上层清液得到超支化松香醇聚氨酯丙烯酸酯。

[0056] 实例8:

[0057] (1) 在脱水剂存在条件下,向带有搅拌和温控装置的反应釜中加入95.6g松香三元醇和59.3g 2,2-二羟甲基丁酸、38.725g二甲苯作为脱水剂(醇酸总质量的25%),其醇酸摩

尔比为1:4,加热,一水合硫酸氢钠0.124g,加热体系至160℃。恒温反应5h后,停止加热和搅拌,自然冷却至室温。减压蒸馏并计算其酸值为25mg KOH/g;

[0058] (2) 在装搅拌器、温控、回流冷凝管的反应釜内通入干燥的N₂, ,然后加入55.57g异佛尔酮二异氰酸酯,在搅拌下加入步骤(1)中制备的松香醇基端羟基聚酯35.017g及催化剂二月桂酸二丁锡(DBTDL),其中异佛尔酮二异氰酸酯与松香醇基端羟基聚酯摩尔比为10:1,二月桂酸二丁锡(DBTDL)为0.1359g异佛尔酮二异氰酸酯与松香醇基端羟基聚酯总质量的0.15%),控制反应温度在70℃之间,反应3h后,继续加热,待瓶内温度80℃,保温反应1.5h,取样测定—NCO含量,此时—NCO含量为14.2%,制得端异氰酸酯基预聚物;

[0059] (3) 冷却到45℃后在上述合成的端异氰酸酯基预聚物中继续加入醇类催化剂乙醇268.95g(端异氰酸酯基预聚物与二乙醇胺总质量的3倍),二乙醇胺21.29g,端异氰酸酯基预聚物与二乙醇胺摩尔比为1:8.7,在N₂保护下,保温反应4h,取样测定—NCO含量,此时—NCO含量为0.07%,终止反应,制得松香醇聚氨酯;

[0060] (4) 在装搅拌器、温控、回流冷凝管的反应釜中依次加入上述松香醇聚氨酯84.13g、乙酸乙酯894.39g(松香醇聚氨酯与甲基丙烯酰氯总质量的7倍)、吡啶65.4g(甲基丙烯酰氯总质量的1倍)、对苯二酚0.5g(松香醇聚氨酯与甲基丙烯酰氯总质量的0.4%),冰浴冷却,充分搅拌,并缓慢滴加43.64g甲基丙烯酰氯1h,松香醇聚氨酯与甲基丙烯酰氯的摩尔比为1:16.7。滴加完成后,继续搅拌0.5h。然后,升至25℃,继续反应6h。反应停止后,过滤,除去吡啶盐酸盐,再蒸出乙酸乙酯。用浓度为10%碳酸氢钠水溶液进行洗涤,反复洗涤三次,再次加入蒸馏水进行洗涤,反复洗涤三次。最后,萃取取上层清液得到超支化松香醇聚氨酯丙烯酸酯。

[0061] 实例9:

[0062] (1) 在脱水剂存在条件下,向带有搅拌和温控装置的反应釜中加入95.6g松香三元醇和59.3g 2,2-二羟甲基丁酸、46.47g甲苯作为脱水剂(醇酸总质量的30%),其醇酸摩尔比为1:4,加热,一水合硫酸氢钠0.18g,加热体系至200℃。恒温反应4h后,停止加热和搅拌,自然冷却至室温。减压蒸馏并计算其酸值为17mg KOH/g;

[0063] (2) 在装搅拌器、温控、回流冷凝管的反应釜内通入干燥的N₂, ,然后加入43.54g甲苯二异氰酸酯,在搅拌下加入步骤(1)中制备的松香醇基端羟基聚酯35g及催化剂二月桂酸二丁锡(DBTDL),其中异佛尔酮二异氰酸酯与松香醇基端羟基聚酯摩尔比为10:1,二月桂酸二丁锡(DBTDL)为0.0786g异佛尔酮二异氰酸酯与松香醇基端羟基聚酯总质量的0.1%),控制反应温度在70℃之间,反应3h后,继续加热,待瓶内温度85℃,保温反应1h,取样测定—NCO含量,此时—NCO含量为13.9%,制得端异氰酸酯基预聚物;

[0064] (3) 冷却到45℃后在上述合成的端异氰酸酯基预聚物中继续加入醇类催化剂乙醇98.21g(端异氰酸酯基预聚物与二乙醇胺总质量的1倍),二乙醇胺21.3g,端异氰酸酯基预聚物与二乙醇胺摩尔比为1:8.1,在N₂保护下,保温反应4h,取样测定—NCO含量,此时—NCO含量为0.02%,终止反应,制得松香醇聚氨酯;

[0065] (4) 在装搅拌器、温控、回流冷凝管的反应釜中依次加入上述松香醇聚氨酯76.9g、丙酮723.31g(松香醇聚氨酯与甲基丙烯酰氯总质量的6倍)、三乙胺43.7g(甲基丙烯酰氯总质量的1倍)、对苯二酚0.4822g(松香醇聚氨酯与甲基丙烯酰氯总质量的0.4%),冰浴冷却,充分搅拌,并缓慢滴加43.64g甲基丙烯酰氯1h,松香醇聚氨酯与甲基丙烯酰氯的摩尔比为

1:16.7。滴加完成后,继续搅拌0.5h。然后,升至20℃,继续反应6h。反应停止后,过滤,除去三乙胺盐酸盐,再蒸出丙酮。用浓度为10%碳酸氢钠水溶液进行洗涤,反复洗涤三次,再次加入蒸馏水进行洗涤,反复洗涤三次。最后,萃取取上层清液得到超支化松香醇聚氨酯丙烯酸酯。

[0066] 实例10:

[0067] (1) 在脱水剂存在条件下,向带有搅拌和温控装置的反应釜中加入95.6g松香三元醇和50.3g 2,2-二羟甲基丁酸、43.77g甲苯作为脱水剂(醇酸总质量的30%),其醇酸摩尔比为1:3.75,加热,一水合硫酸氢钠0.13g,加热体系至180℃。恒温反应4.5h后,停止加热和搅拌,自然冷却至室温。减压蒸馏并计算其酸值为19mg KOH/g;

[0068] (2) 在装搅拌器、温控、回流冷凝管的反应釜内通入干燥的N₂,然后加入50.7g异氰脲酮二异氰酸酯,在搅拌下加入步骤(1)中制备的松香醇基端羟基聚酯35.017g及催化剂二月桂酸二丁锡(DBTDL),其中异佛尔酮二异氰酸酯与松香醇基端羟基聚酯摩尔比为8.7:1,二月桂酸二丁锡(DBTDL)为0.171g异佛尔酮二异氰酸酯与松香醇基端羟基聚酯总质量的0.2%),控制反应温度在70℃之间,反应2.5h后,继续加热,待瓶内温度75℃,保温反应1.5h,取样测定—NCO含量,此时—NCO含量为13.7%,制得端异氰酸酯基预聚物;

[0069] (3) 冷却到45℃后在上述合成的端异氰酸酯基预聚物中继续加入醇类催化剂甲醇182.442g(端异氰酸酯基预聚物与二乙醇胺总质量的两倍),二乙醇胺22.86g,端异氰酸酯基预聚物与二乙醇胺摩尔比为1:8.7,在N₂保护下,保温反应4h,取样测定—NCO含量,此时—NCO含量为0.02%,终止反应,制得松香醇聚氨酯;

[0070] (4) 在装搅拌器、温控、回流冷凝管的反应釜中依次加入上述松香醇聚氨酯84.13g、二氯甲烷700.16g(松香醇聚氨酯与甲基丙烯酸酐氯总质量的5倍)、吡啶55.9g(甲基丙烯酸酐氯总质量的1倍)、对羟基苯甲醚0.28g(松香醇聚氨酯与甲基丙烯酸酐氯总质量的0.2%),冰浴冷却,充分搅拌,并缓慢滴加55.9g甲基丙烯酸酐氯0.75h,松香醇聚氨酯与甲基丙烯酸酐氯的摩尔比为1:21.4。滴加完成后,继续搅拌0.5h。然后,升至25℃,继续反应6h。反应停止后,过滤,除去吡啶盐酸盐,再蒸出二氯甲烷。用浓度为10%碳酸氢钠水溶液进行洗涤,反复洗涤三次,再次加入蒸馏水进行洗涤,反复洗涤三次。最后,萃取取上层清液得到超支化松香醇聚氨酯丙烯酸酯。

[0071] 紫外光固化涂膜的制备

[0072] 实例11

[0073] 将60质量份的实例1~10制备的树脂、4质量份光引发剂(1-羟基环己基苯甲酮和2,4,6-三甲基苯甲酰基二苯基氧化膦以质量比1:1进行复配而得)、35质量份活性稀释单体(三羟甲基丙烷三丙烯酸酯和二缩三丙二醇二丙烯酸酯以质量比7:3进行复配而得)和流平剂(德谦810)0.7质量份和消泡剂(BYK-011)0.3质量份混合均匀而得实例1~10的涂料。

[0074] 对比例1

[0075] 将实例1~10制备的树脂变更为市售的同类型的树脂,除此以外,以与实例11相同的方式进行操作,制得对比例1的涂料。

[0076] 固化时间按照GB/T 1728—1979进行,铅笔硬度按照GB/T 6739—2006进行,附着力按照GB/T 9286—1998进行,柔韧性按照标准GB/T1731—1993进行,耐冲击性按照标准GB/T 1732-93,耐酸碱性照标准GB/T 9274—1988测定。

[0077] 表1涂膜性能测试结果表

[0078]

预聚物	指标					
	固化时间	铅笔硬度	附着力/级	柔韧性/mm	冲击强度 /kg. cm	耐酸碱性
实例 1	38	4H	1	5	48	良好
实例 2	35	5H	1	4	50	良好
实例 3	34	3H	1	4	48	良好
实例 4	32	5H	1	5	49	良好
实例 5	36	6H	1	4	51	良好
实例 6	35	3H	1	3	52	良好
实例 7	37	4H	2	4	52	良好
实例 8	32	4H	1	2	49	良好
实例 9	34	3H	1	3	50	良好
实例 10	35	5H	1	2	52	良好
对比例 1	39	2H	1	3	45	良好

[0079] 由表1可以看出,与对比例1的涂料涂膜相比,本发明实例1~实例10所制得的超支化松香醇聚氨酯丙烯酸酯所制得的光固化涂料的涂膜,在硬度与柔韧性的平衡、抗冲击、对基材的附着上,具有优越的性能。

[0080] 如上所述,尽管参照特定的优选实例已经表示和表述了本发明,但其不得解释为对本发明自身的限制。在不脱离所附权利要求定义的本发明的精神和范围前提下,可对其在形式上和细节上作出各种变化。