



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 110105578 B

(45) 授权公告日 2021.12.21

(21) 申请号 201910343604.9

C08G 18/67 (2006.01)

(22) 申请日 2019.04.26

C08G 18/61 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

C08G 18/34 (2006.01)

申请公布号 CN 110105578 A

C09D 187/00 (2006.01)

(43) 申请公布日 2019.08.09

(56) 对比文件

(73) 专利权人 深圳职业技术学院

CN 103709365 A, 2014.04.09

地址 518000 广东省深圳市南山区西丽湖
镇西丽湖畔

CN 101230125 A, 2008.07.30

CN 1320669 A, 2001.11.07

CN 109337638 A, 2019.02.15

(72) 发明人 刘红波 隗晶晶 张霞 张武英
林峰

US 6207744 B1, 2001.03.27

US 2013041072 A1, 2013.02.14

CN 102344539 A, 2012.02.08

(74) 专利代理机构 北京律诚同业知识产权代理
有限公司 11006

李金艳. 环氧改性水性聚氨酯电泳树脂的制备与性能研究.《中国优秀硕士学位论文全文数据库 工程科技I辑》.2009, (第10期), 第B016-75页.

代理人 黄韧敏

审查员 李辉

(51) Int. Cl.

C08G 81/00 (2006.01)

C08G 59/17 (2006.01)

权利要求书2页 说明书9页

(54) 发明名称

一种具有含硅链段的高水溶性紫外光固化水性树脂及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种高水溶性紫外光固化水性树脂及其制备方法,所述制备方法是先合成环氧丙烯酸酯;用羟基硅油、二异氰酸酯和羟基丙烯酸酯反应制得一端带-NCO官能团的含硅聚氨酯丙烯酸酯,将两种树脂一起进行反应制备侧链含有机硅链段的环氧丙烯酸酯;再利用二异氰酸酯与二羟基羧酸反应形成聚氨酯预聚体,将其接枝到所述环氧丙烯酸酯主链上,将接枝后的树脂加入浓的碱性溶液中,制备具有高水溶性的紫外光固化水性树脂。本发明水性树脂具有良好的水溶性,树脂含水率可以达到50%以上;柔性有机硅链段的引入提高了其固化膜的柔韧性,同时降低了固化膜的表面能,表面水接触角大于85°。该改性树脂以水为稀释剂,极大的降低了体系由于有机溶剂引起的刺激性。

1. 一种具有含硅链段的高水溶性紫外光固化水性树脂的制备方法,包括如下步骤:

(1) 丙烯酸与环氧酯化的合成:反应容器中加入环氧树脂,70~120℃油浴;然后加入质量分数0.1~1.0%的催化剂和质量分数0.1~0.8%的对羟基苯甲醚;再加入丙烯酸,所述丙烯酸的加入量满足环氧基团与丙烯酸的摩尔比为1:1;通过碱滴定至体系的酸值 $\leq 3\text{mg KOH/g}$,得到环氧丙烯酸酯链段I,所述的环氧丙烯酸酯链段中含有不少于两个的丙烯酸酯双键;

(2) 含硅聚氨酯丙烯酸酯链段的合成:反应容器中加入二异氰酸酯,加热至50~90℃;将羟基硅油加入二异氰酸酯中,所述的羟基硅油加入量满足二异氰酸酯与羟基的摩尔比为1:1;所述的羟基硅油添加有占总质量0.1~0.8%的二丁基二月桂酸锡;在反应体系中加入羟基丙烯酸酯,所述的羟基丙烯酸酯的加入量满足羟基丙烯酸酯与二异氰酸酯的摩尔比为0.5~0.55:1,所述的羟基丙烯酸酯添加有质量分数0.1~0.8%的对羟基苯甲醚;将反应体系升温至70~110℃,反应2~4h,得到一端有一NCO基团的含硅聚氨酯丙烯酸酯链段II;

(3) 含硅聚氨酯丙烯酸酯改性环氧丙烯酸酯树脂的合成:反应容器中加入步骤(1)合成的环氧丙烯酸酯链段I以及步骤(2)合成的含硅聚氨酯丙烯酸酯链段II,所述环氧丙烯酸酯链段I和聚氨酯丙烯酸酯链段II的加入量满足丙烯酸环氧树脂与-NCO基团摩尔比为1:0.5~1,接枝改性率在50~100%;70~110℃下反应3~5h,得到含硅聚氨酯丙烯酸酯改性环氧丙烯酸酯树脂III;

(4) 能水性化的聚氨酯侧链的合成:反应容器中加入二异氰酸酯、溶剂,加热至50~90℃;将二羟基羧酸逐步加入二异氰酸酯中,所述的二羟基羧酸加入量满足二异氰酸酯与二羟基羧酸的摩尔比为2:1;所述的二羟基羧酸添加有占总质量0.1~0.8%的二丁基二月桂酸锡;反应1~5h后,得到能水性化的聚氨酯链段IV,该链段中含有能同时水性化的羧基和异氰酸酯基团;

(5) 能水性化的聚氨酯侧链接枝改性环氧丙烯酸酯树脂的合成:将第3步合成的含硅聚氨酯丙烯酸酯改性环氧丙烯酸酯树脂III缓慢加入第4步合成的能水性化的聚氨酯侧链IV体系中,所述的含硅聚氨酯丙烯酸酯改性环氧丙烯酸酯树脂III加入量满足其主链树脂与能水性化的聚氨酯侧链IV的摩尔比为1:1;加热至50~85℃,反应1~5h后,得到接枝改性树脂V;

(6) 高水溶性紫外光固化水性树脂的制备:将第5步合成的改性树脂V缓慢加入到1倍体积以上的浓碱溶液中,边加边搅拌,加完后静置24h以上,即可获得高水溶性紫外光固化水性树脂。

2. 如权利要求1所述的具有含硅链段的高水溶性紫外光固化水性树脂的制备方法,其特征是:步骤(1)所述的环氧树脂为双酚A环氧树脂、酚醛环氧树脂、双酚F环氧树脂、四溴双酚A环氧树脂、二环氧聚氧化丙烯树脂、萘系环氧树脂、脂肪族环氧树脂和脂环族环氧树脂中的一种。

3. 如权利要求1所述的具有含硅链段的高水溶性紫外光固化水性树脂的制备方法,其特征是:步骤(1)所述的催化剂为四丁基溴化胺,三乙基苄基氯化铵、三氯化铬、三苯基膦、N,N-二甲基苄胺、N,N-二乙基苄胺、三乙胺,三乙醇胺、三(乙酰丙酮)络铝(III)、三(乙酰丙酮)络镧(III)、三(乙酰丙酮)络铬(III)、四(乙酰丙酮)络钴、三(乙酰丙酮)络铁(III)、二(乙酰丙酮)络铜(II)、二(乙酰丙酮)络钴(II)、二氯化二(乙酰丙酮)络钛(IV)、三(乙酰丙酮)

络钴(Ⅲ)、三(乙酰丙酮)络锰(Ⅲ)、二(乙酰丙酮)络镍(Ⅱ)、三(乙酰丙酮)络钒(Ⅲ)、二(乙酰丙酮)络氧钒(Ⅳ)、二(乙酰丙酮)络铍(Ⅱ)、二(乙酰丙酮)络锌(Ⅱ)中的一种。

4. 如权利要求1所述的具有含硅链段的高水溶性紫外光固化水性树脂的制备方法,其特征是:步骤(2)和(4)所述的二异氰酸酯分别为甲苯二异氰酸酯、二苯基甲烷二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、二环己基甲烷二异氰酸酯、对苯二异氰酸酯中的一种。

5. 如权利要求1所述的具有含硅链段的高水溶性紫外光固化水性树脂的制备方法,其特征是:所述的步骤(2)羟基硅油为羟基含量为0.5~10%的任一种羟基硅油。

6. 如权利要求1所述的具有含硅链段的高水溶性紫外光固化水性树脂的制备方法,其特征是:步骤(2)所述的羟基丙烯酸酯为丙烯酸羟乙酯、丙烯酸羟丙酯、甲基丙烯酸羟乙酯、甲基丙烯酸羟丙酯、丙烯酸羟丁酯中的一种。

7. 如权利要求1所述的具有含硅链段的高水溶性紫外光固化水性树脂的制备方法,其特征是:步骤(4)所述的溶剂为丙二醇甲醚醋酸酯、丙二醇乙醚醋酸酯、丙二醇丁醚醋酸酯、乙二醇丁醚醋酸酯、乙二醇乙醚醋酸酯、乙二醇甲醚醋酸酯、二乙二醇乙醚醋酸酯、乙二醇二甲醚、二乙二醇二甲醚、二乙二醇二乙醚、三乙二醇二甲醚、四乙二醇二甲醚、二丙二醇二甲醚中的一种或者几种的混合物。

8. 权利要求1所述的具有含硅链段的高水溶性紫外光固化水性树脂的制备方法,其特征是:步骤(4)所述的二羟基羧酸为2,3-二羟基丙酸,2,2-二羟基甲基丙酸,2,3-二羟基苯甲酸,2,4-二羟基苯甲酸,2,5-二羟基苯甲酸,2,6-二羟基苯甲酸,3,5-二羟基苯甲酸,2,2-二羟基甲基丁酸,2,4-二羟基丁酸,2,3-二羟基丁酸中的一种。

9. 权利要求1所述的具有含硅链段的高水溶性紫外光固化水性树脂的制备方法,其特征是:步骤(6)所述的浓碱溶液为质量含量15%以上的氨水、二甲胺、二乙胺、二乙醇胺中的一种。

10. 一种由权利要求1所述的方法制备的高水溶性紫外光固化水性树脂,包括环氧丙烯酸酯主链、含硅聚氨酯丙烯酸酯侧链、同时含有羧基和异氰酸酯基团的能水性化的聚氨酯侧链;且一个树脂分子结构中含有大于两个的丙烯酸酯双键,能实现紫外光固化。

一种具有含硅链段的高水溶性紫外光固化水性树脂及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及有机高分子合成技术领域;尤其是涉及一种含有机硅聚氨酯柔性链段的高水溶性紫外光固化水性树脂及其制备方法。

背景技术

[0002] 紫外光(UV)固化技术因其具有快速、无溶剂、适合流水线生产等特点,而得到快速发展。它可作为塑料、金属、木材、纸张、光纤等的表面保护涂层,在工业上广泛应用。UV固化体系一般由光活性低聚物(树脂)、单官能团和多官能团稀释剂,光引发剂和助剂等组成。光活性低聚物在固化后形成聚合物的三维网络结构,对固化膜的理化性能起决定性的作用。

[0003] 光活性低聚物(树脂)具有较高的粘度,在配制光固化产品(如涂料、胶黏剂、油墨等)时需要添加较多的活性稀释剂,这些稀释剂虽然最终会与树脂反应,但是这些低分子量的活性稀释剂有些有毒性,对人体有刺激性,并且在一些多孔基材,如木材、水泥、纸张上使用光固化涂料时,稀释剂容易扩散到孔隙中而不能固化,而使被涂物长期有异味,而且添加较多的活性稀释剂会影响固化膜性能。为了解决这些问题,一种方法是将树脂做成水溶性的,这样在配制紫外光固化产品时可以水为溶剂,可以解决气味等问题。

[0004] 目前,紫外光(UV)固化产品中常用的树脂多为油溶性,主要有环氧丙烯酸酯、聚氨酯丙烯酸酯、聚酯丙烯酸酯等,这些树脂能满足大多数应用的需要,但是为了使固化膜具有一些特殊的性能,以满足特殊的需要,可以在低聚物、单官能团或多官能团稀释剂中引入含有氟、磷、硅等元素的基团,含氟单体的引入主要是改善固化膜的表面性能,但其价格偏高,影响了其使用;含磷单体的合成与使用主要针对阻燃要求而设计的,目前从事这方面研究的单位不是很多;含硅化合物由于具有很低的粘温系数、较低的价格、优异的界面性能、较好的柔软性、良好的润滑性、化学稳定性以及突出的耐候性等性能,得到广泛关注与研究。

[0005] 水性紫外光固化树脂以水性聚氨酯丙烯酸酯研究较多,在聚氨酯丙烯酸酯中引入亲水基主要有三种:阳离子型、阴离子型和非离子型。阴离子型主要是在分子链中引入羧基,然后用胺类(如三乙胺)中和成盐,使之具有较大的亲水性。阳离子型丙烯酸聚氨酯一般在主链中引入叔胺基团,然后季铵盐化,使其具有水溶性,有以IPDI、PTMG、N-甲基二乙醇胺和HEMA为原料合成的阳离子型丙烯酸聚氨酯的报道。非离子型一般以PEG为亲水基团,有对聚乙二醇改性丙烯酸聚氨酯自乳化体系的研究报道。

[0006] 目前水乳型紫外光固化树脂由于需要额外加入乳化剂会影响固化膜性能,不是研究的主要种类。水溶型紫外光固化树脂研究种类较多,但由于光固化树脂自身分子量较大,要做到良好的水溶性,即实现较高含水率的水性树脂还有不小难度,目前常见的水性紫外光固化树脂一般含水量多在30%以下,含水量超过30%一般会形成浑浊的自乳化体系,且容易产生分层现象,储存不稳定。

[0007] 此外,在水性紫外光固化树脂中引入含硅链段的研究则很少,本发明区别于上述研究,目的是在刚性的环氧丙烯酸酯链段上接枝柔性的有机硅链段,并侧链接枝高水溶性

聚氨酯链段进行水性化,制备一种新型的侧链接枝含硅聚氨酯丙烯酸酯链段的高水溶性紫外光固化水性树脂。

[0008] 本发明的优点之一在于在侧链接枝了柔性的有机硅聚氨酯链段,柔性链段的引入,使树脂同时具有柔性链段和刚性的环氧丙烯酸酯链段,降低了固化膜脆性,提高固化的柔韧性、耐磨性等性能,而且有机硅链段具有低表面能性能,所得树脂固化后能得到憎水性表面,区别于传统紫外光树脂的亲水性表面,表面硅元素的存在也可提高固化膜表面的润滑性能,降低摩擦系数,也有助于提高固化膜的耐磨性等性能。

[0009] 本发明的优点之二在于在侧链接枝了具有高水溶性的聚氨酯侧链,该链段中具有能同时水溶性的羧酸和异氰酸酯官能团,将其溶于浓碱溶液中,可以获得高水溶性的紫外光固化水性树脂。

[0010] 本发明的优点之三在于区别与传统水性环氧丙烯酸树脂和水性聚氨酯丙烯酸树脂多为两官能度,该树脂分子中含有3个以上丙烯酸酯双键,树脂中双键密度更高,也有利于后续固化时获得较高的固化凝胶率和耐磨性,提高固化膜整体性能。

发明内容

[0011] 本发明的目的在于提供一种含有机硅聚氨酯链段的高水溶性紫外光固化水性树脂及其制备方法,该树脂分子中具有刚性结构的环氧丙烯酸酯链段和柔性的有机硅聚氨酯链段,并在侧链接枝具有高水溶性的聚氨酯链段,该链段中具有能同时水溶性的羧酸和异氰酸酯官能团,将其溶于浓碱溶液中,可以获得高水溶性的紫外光固化水性树脂。

[0012] 该水性树脂具有较好的水溶性,可以以水为溶剂配制紫外光固化产品,减少现有紫外光固化产品中低分子量活性稀释剂的使用,同时柔性有机硅链段的引入可以为树脂带来一些特殊性能,如降低固化膜脆性和硬度等,并能提供憎水性表面。

[0013] 本发明还提供制备所述高水溶性紫外光固化水性树脂的合成技术路线,如下所示:

[0014] (1) 丙烯酸与环氧酯化的合成:反应容器中加入环氧树脂,70~120℃油浴;然后加入质量分数0.1~1.0%的催化剂和质量分数0.1~0.8%的对羟基苯甲醚;再加入丙烯酸,所述丙烯酸的加入量满足环氧基团与丙烯酸的摩尔比为1:1;通过碱滴定至体系的酸值 \leq 3mgKOH/g,得到环氧丙烯酸酯链段,所述的环氧丙烯酸酯链段中含有两个以上的丙烯酸酯双键。

[0015] 所述的环氧树脂为双酚A环氧树脂及其同系物、酚醛环氧树脂、双酚F环氧树脂、四溴双酚A环氧树脂、二环氧聚氧化丙烯树脂、萘系环氧树脂、脂肪族环氧树脂和脂环族环氧树脂中的一种。

[0016] 所述的催化剂为四丁基溴化铵、三乙基苄基氯化铵、三氯化铬、三苯基膦、N,N-二甲基苄胺(BDMA)、N,N-二乙基苄胺、三乙胺、三乙醇胺、三(乙酰丙酮)络铝(III)、三(乙酰丙酮)络镧(III)、三(乙酰丙酮)络铬(III)、四(乙酰丙酮)络锆、三(乙酰丙酮)络铁(III)、二(乙酰丙酮)络铜(II)、二(乙酰丙酮)络钴(II)、二氯化二(乙酰丙酮)络钛(IV)、三(乙酰丙酮)络钴(III)、三(乙酰丙酮)络锰(III)、二(乙酰丙酮)络镍(II)、三(乙酰丙酮)络钒(III)、二(乙酰丙酮)络氧钒(IV)、二(乙酰丙酮)络铍(II)、二(乙酰丙酮)络锌(II)中的一种。

[0017] (2) 含硅聚氨酯丙烯酸酯链段的合成:反应容器中加入二异氰酸酯,加热至50~90

℃;将羟基硅油加入二异氰酸酯中,所述的羟基硅油加入量满足二异氰酸酯与羟基的摩尔比为1:1;所述的羟基硅油添加有占总质量0.1~0.8%的二丁基二月桂酸锡;在反应体系中加入羟基丙烯酸酯,所述的羟基丙烯酸酯的加入量满足羟基丙烯酸酯与二异氰酸酯的摩尔比为0.5~0.55:1,所述的羟基丙烯酸酯添加有0.1~0.8%的对羟基苯甲醚;将反应体系升温至70~110℃,反应2~4h,得到一端有—NCO基团的含硅聚氨酯丙烯酸酯链段。

[0018] 所述的二异氰酸酯为甲苯二异氰酸酯(TDI)、二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)、六亚甲基二异氰酸酯(HDI)、异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)、二环己基甲烷二异氰酸酯(HMDI)、对苯二异氰酸酯(PPDI)中的一种。

[0019] 所述的羟基硅油为羟基含量0.5-10%中的任一种羟基硅油。

[0020] 所述的羟基丙烯酸酯为丙烯酸羟乙酯、丙烯酸羟丙酯、甲基丙烯酸羟乙酯、甲基丙烯酸羟丙酯、丙烯酸羟丁酯中的一种。

[0021] (3) 含硅聚氨酯丙烯酸酯改性环氧丙烯酸酯树脂的合成:反应容器中加入步骤(1)合成的环氧丙烯酸酯链段以及步骤(2)合成的含硅聚氨酯丙烯酸酯链段,所述环氧丙烯酸酯链段和聚氨酯丙烯酸酯链段的加入量满足丙烯酸环氧树脂与—NCO基团摩尔比为1:0.5~1(接枝改性率在50~100%);70~110℃下反应3~5h,得到含硅聚氨酯丙烯酸酯改性环氧丙烯酸酯树脂。

[0022] (4) 能水性化的聚氨酯侧链的合成:反应容器中加入二异氰酸酯、溶剂,加热至50~90℃;将二羟基羧酸逐步加入二异氰酸酯中,所述的二羟基羧酸加入量满足二异氰酸酯与二羟基羧酸的摩尔比为2:1;所述的二羟基羧酸添加有占总质量0.1~0.8%的二丁基二月桂酸锡;反应1-5h后,得到能水性化的聚氨酯链段,该链段中含有能同时水性化的羧酸和异氰酸酯基团。

[0023] 所述的二异氰酸酯为甲苯二异氰酸酯(TDI)、二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)、六亚甲基二异氰酸酯(HDI)、异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)、二环己基甲烷二异氰酸酯(HMDI)、对苯二异氰酸酯(PPDI)中的一种。

[0024] 所述的溶剂为丙二醇甲醚醋酸酯、丙二醇乙醚醋酸酯、丙二醇丁醚醋酸酯、乙二醇丁醚醋酸酯、乙二醇乙醚醋酸酯、乙二醇甲醚醋酸酯、二乙二醇乙醚醋酸酯、乙二醇二甲醚、二乙二醇二甲醚、二乙二醇二乙醚、三乙二醇二甲醚、四乙二醇二甲醚、二丙二醇二甲醚中的一种或者几种的混合物。

[0025] 所述的二羟基羧酸为2,3-二羟基丙酸,2,2-二羟基甲基丙酸,2,3-二羟基苯甲酸,2,4-二羟基苯甲酸,2,5-二羟基苯甲酸,2,6-二羟基苯甲酸,3,5-二羟基苯甲酸,2,2-二羟基甲基丁酸,2,4-二羟基丁酸,2,3-二羟基丁酸中的一种。

[0026] (5) 能水性化的聚氨酯侧链接枝改性环氧丙烯酸酯树脂的合成:将第3步合成的含硅聚氨酯丙烯酸酯改性环氧丙烯酸酯树脂缓慢加入第4步合成的能水性化的聚氨酯侧链体系中,所述的含硅聚氨酯丙烯酸酯改性环氧丙烯酸酯树脂加入量满足主链树脂与能水性化的聚氨酯侧链的摩尔比为1:1;加热至50~85℃,反应1-5h后,得到接枝改性树脂。

[0027] (6) 高水溶性紫外光固化水性树脂的制备:将第5步合成的改性树脂缓慢加入到1倍体积以上的浓碱溶液中,边加边搅拌,加完后静置24h以上,即可获得高水溶性紫外光固化水性树脂。

[0028] 所述的浓碱溶液为质量含量15%以上的氨水、二甲胺、二乙胺、二乙醇胺中的一

种。

具体实施方式

[0029] 以下所用试剂均为市售产品。

[0030] 实施例1:

[0031] 第一步,在1000mL三口烧瓶中加入500g双酚A环氧(环氧E44),油浴到115℃,搅拌,另往计量的丙烯酸(环氧基团与丙烯酸的摩尔比为1:1)中加入总质量0.6%催化剂三(乙酰丙酮)络铁(Ⅲ)和0.5%的对羟基苯甲醚,滴加入环氧树脂中,反应4h后体系酸值小于3mgKOH/g,即得环氧丙烯酸酯①;第二步,在三口烧瓶中加入2mol的二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI),加热到66℃,二丁基二月桂酸锡按总质量的0.5%加入到含2mol羟基的羟基硅油(羟基含量6%),滴加入二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)溶液中,滴完后继续反应2.5h,在1mol的甲基丙烯酸羟乙酯中加入0.3%的对羟基苯甲醚,加入上述反应体系,升温至90℃反应2.5h,即得到一端还有一NCO基团的含硅聚氨酯丙烯酸酯②;第三步,在三口烧瓶中加入一定量的环氧丙烯酸酯①,加入计量的含硅聚氨酯丙烯酸酯链段②(按环氧丙烯酸酯与-NCO基团摩尔比为1:0.8加入,接枝改性率80%),在80℃下反应3.5h即得到含硅聚氨酯丙烯酸酯改性环氧丙烯酸酯树脂③;第四步,在1000mL的三口烧瓶中加入2mol的二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI),35g溶剂丙二醇甲醚醋酸酯,加热到67℃,二丁基二月桂酸锡按总质量的0.5%加入到1mol的2,3-二羟基丙酸,逐步加入二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)溶液中,反应3.5h后即得到能水性化的聚氨酯链段④;第五步,将第三步合成的含硅聚氨酯丙烯酸酯改性环氧丙烯酸酯树脂③缓慢加入第四步合成的能水性化的聚氨酯④体系中,所述的含硅聚氨酯丙烯酸酯改性环氧丙烯酸酯树脂加入量满足主链树脂与能水性化的聚氨酯侧链的摩尔比为1:1;加热至71℃,反应3h后,得到接枝改性树脂⑤;第六步,将第五步合成的接枝改性树脂⑤缓慢加入到1.3倍体积的浓氨水溶液(质量分数25%)中,边加边搅拌,加完后静置24h以上,即可获得高水溶性紫外光固化水性树脂。

[0032] 所得树脂含水量为56.5%,黏度为2400mPa·s,将该树脂加入光引发剂后混合均匀,涂布后经过紫外光固化,测试固化膜的凝胶率96.5%,RCA耐磨测试(施加175g的载荷)大于1700次,断裂伸长率为21.5%,表面水接触角为89.2°,固化膜(铅笔)硬度3H。

[0033] 实施例2:

[0034] 第一步,在500mL三口烧瓶中加入220g双酚A环氧(环氧E51),油浴到105℃,搅拌,另往计量的丙烯酸(环氧基团与丙烯酸的摩尔比为1:1)中加入总质量0.7%催化剂三氯化铬和0.5%的对羟基苯甲醚,滴加入环氧树脂中,反应5h后体系酸值小于3mgKOH/g,即得环氧丙烯酸酯①;第二步,在三口烧瓶中加入2mol的甲苯二异氰酸酯(TDI),加热到63℃,二丁基二月桂酸锡按总质量的0.4%加入到含2mol羟基的羟基硅油(羟基含量9%),滴加入甲苯二异氰酸酯(TDI)溶液中,滴完后继续反应3h,在1mol的丙烯酸羟乙酯中加入0.3%的对羟基苯甲醚,加入上述反应体系,升温至90℃反应2.5h,即得到一端还有一NCO基团的含硅聚氨酯丙烯酸酯②;第三步,在三口烧瓶中加入一定量的环氧丙烯酸酯①,加入计量的含硅聚氨酯丙烯酸酯链段②(按环氧丙烯酸酯与-NCO基团摩尔比为1:0.9加入,接枝改性率90%),在85℃下反应4h即得到含硅聚氨酯丙烯酸酯改性环氧丙烯酸酯树脂③;第四步,在1000mL的三口烧瓶中加入2mol的甲苯二异氰酸酯(TDI),36g溶剂乙二醇乙醚醋酸酯,加热

到65℃,二丁基二月桂酸锡按总质量的0.6%加入到1mol的2,2-二羟甲基丁酸,逐步加入甲苯二异氰酸酯(TDI)溶液中,反应3.5h后即得到能水性化的聚氨酯链段④;第五步,将第三步合成的含硅聚氨酯丙烯酸酯改性环氧丙烯酸酯树脂③缓慢加入第四步合成的能水性化的聚氨酯④体系中,所述的含硅聚氨酯丙烯酸酯改性环氧丙烯酸酯树脂加入量满足主链树脂与能水性化的聚氨酯侧链的摩尔比为1:1;加热至75℃,反应2.5h后,得到接枝改性树脂⑤;第六步,将第五步合成的接枝改性树脂⑤缓慢加入到1.5倍体积的浓二乙醇胺溶液(质量分数28%)中,边加边搅拌,加完后静置24h以上,即可获得高水溶性紫外光固化水性树脂。

[0035] 所得树脂含水量为59.8%,黏度为1800mPa.s,将该树脂加入光引发剂后混合均匀,涂布后经过紫外光固化,测试固化膜的凝胶率96.2%,RCA耐磨测试(施加175g的载荷)大于1600次,断裂伸长率为20.3%,表面水接触角为86.3°,固化膜(铅笔)硬度2H。

[0036] 实施例3:

[0037] 第一步,在1000mL三口烧瓶中加入500g四溴双酚A环氧树脂,油浴到100℃,搅拌,另往计量的丙烯酸(环氧基团与丙烯酸的摩尔比为1:1)中加入总质量0.5%催化剂三乙基苄基氯化铵和0.7%的对羟基苯甲醚,滴加入环氧树脂中,反应4h后体系酸值小于3mgKOH/g,即得环氧丙烯酸酯①;第二步,在1000mL的三口烧瓶中加入2mol的六亚甲基二异氰酸酯(HDI),加热到70℃,二丁基二月桂酸锡按总质量的0.2%加入到含2mol羟基的羟基硅油(羟基含量3.5%),滴加入六亚甲基二异氰酸酯(HDI)溶液中,滴完后继续反应3h,在1mol的丙烯酸羟丙酯中加入0.6%的对羟基苯甲醚,加入上述反应体系,升温至80℃反应3h,即得到一端还有一NCO基团的含硅聚氨酯丙烯酸酯②;第三步,在三口烧瓶中加入一定量的环氧丙烯酸酯①,加入计量的含硅聚氨酯丙烯酸酯链段②(按环氧丙烯酸酯与-NCO基团摩尔比为1:0.95加入,接枝改性率95%),在90℃下反应3.5h即得到含硅聚氨酯丙烯酸酯改性环氧丙烯酸酯树脂③;第四步,在1000mL的三口烧瓶中加入2mol的六亚甲基二异氰酸酯(HDI),40g溶剂二乙二醇乙醚醋酸酯,加热到70℃,二丁基二月桂酸锡按总质量的0.6%加入到1mol的2,2-二羟甲基丁酸,逐步加入六亚甲基二异氰酸酯(HDI)溶液中,反应3h后即得到能水性化的聚氨酯链段④;第五步,将第三步合成的含硅聚氨酯丙烯酸酯改性环氧丙烯酸酯树脂③缓慢加入第四步合成的能水性化的聚氨酯④体系中,所述的含硅聚氨酯丙烯酸酯改性环氧丙烯酸酯树脂加入量满足主链树脂与能水性化的聚氨酯侧链的摩尔比为1:1;加热至70℃,反应3h后,得到接枝改性树脂⑤;第六步,将第五步合成的接枝改性树脂⑤缓慢加入到1.1倍体积的浓氨水溶液(质量分数23%)中,边加边搅拌,加完后静置24h以上,即可获得高水溶性紫外光固化水性树脂。

[0038] 所得树脂含水量为52.4%,黏度为2700mPa.s,将该树脂加入光引发剂后混合均匀,涂布后经过紫外光固化,测试固化膜的凝胶率97.1%,RCA耐磨测试(施加175g的载荷)大于1900次,断裂伸长率为25.6%,表面水接触角为91.7°,固化膜(铅笔)硬度2H。

[0039] 实施例4:

[0040] 第一步,在500mL三口烧瓶中加入220g酚醛环氧树脂,油浴到100℃,搅拌,另往计量的丙烯酸(环氧基团与丙烯酸的摩尔比为1:1)中加入总质量0.8%催化剂N,N-二甲基苄胺(BDMA)和0.8%的对羟基苯甲醚,滴加入环氧树脂中,反应3h后体系酸值小于3mgKOH/g,即得环氧丙烯酸酯①;第二步,在1000mL的三口烧瓶中加入2mol的异佛尔酮二异氰酸酯

(IPDI), 加热到80℃, 二丁基二月桂酸锡按总质量的0.6%加入到含2mol羟基的羟基硅油(羟基含量5%), 滴加入异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)溶液中, 滴完后继续反应2h, 在1mol的甲基丙烯酸羟丙酯中加入0.8%的对羟基苯甲醚, 加入上述反应体系, 升温至100℃反应3h, 即得到一端还有一NCO基团的含硅聚氨酯丙烯酸酯②; 第三步, 在三口烧瓶中加入一定量的环氧丙烯酸酯①, 加入计量的含硅聚氨酯丙烯酸酯链段②(按环氧丙烯酸酯与—NCO基团摩尔比为1:0.70加入, 接枝改性率70%), 在75℃下反应4h即得到含硅聚氨酯丙烯酸酯改性环氧丙烯酸酯树脂③; 第四步, 在1000mL的三口烧瓶中加入2mol的异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI), 38g溶剂丙二醇乙醚醋酸酯, 加热到72℃, 二丁基二月桂酸锡按总质量的0.5%加入到1mol的2,4-二羟甲基丁酸, 逐步加入异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)溶液中, 反应3.2h后即得到能水性化的聚氨酯链段④; 第五步, 将第三步合成的含硅聚氨酯丙烯酸酯改性环氧丙烯酸酯树脂③缓慢加入第四步合成的能水性化的聚氨酯④体系中, 所述的含硅聚氨酯丙烯酸酯改性环氧丙烯酸酯树脂加入量满足主链树脂与能水性化的聚氨酯侧链的摩尔比为1:1; 加热至72℃, 反应3h后, 得到接枝改性树脂⑤; 第六步, 将第五步合成的接枝改性树脂⑤缓慢加入到1.2倍体积的浓氨水溶液(质量分数25%)中, 边加边搅拌, 加完后静置24h以上, 即可获得高水溶性紫外光固化水性树脂。

[0041] 所得树脂含水量为54.5%, 黏度为2300mPa·s, 将该树脂加入光引发剂后混合均匀, 涂布后经过紫外光固化, 测试固化膜的凝胶率96.3%, RCA耐磨测试(施加175g的载荷)大于1800次, 断裂伸长率为23.4%, 表面水接触角为89.5°, 固化膜(铅笔)硬度2H。

[0042] 实施例5:

[0043] 第一步, 在1000mL三口烧瓶中加入500g脂肪族环氧树脂, 油浴到105℃, 搅拌, 另往计量的丙烯酸(环氧基团与丙烯酸的摩尔比为1:1)中加入总质量0.5%催化剂N,N-二甲苯胺(BDMA)和0.3%的对羟基苯甲醚, 滴加入环氧树脂中, 反应5h后体系酸值小于3mgKOH/g, 即得环氧丙烯酸酯①; 第二步, 在1000mL的三口烧瓶中加入2mol的二环己基甲烷二异氰酸酯(HMDI), 加热到50℃, 二丁基二月桂酸锡按总质量的0.3%加入到2mol羟基的羟基硅油(羟基含量8%), 滴加入二环己基甲烷二异氰酸酯(HMDI)溶液中, 滴完后继续反应3h, 在1mol的丙烯酸羟丙酯中加入0.5%的对羟基苯甲醚, 加入上述反应体系, 升温至115℃反应2h, 即得到一端还有一NCO基团的含硅聚氨酯丙烯酸酯②; 第三步, 在三口烧瓶中加入一定量的环氧丙烯酸酯①, 加入计量的含硅聚氨酯丙烯酸酯链段②(按环氧丙烯酸酯与—NCO基团摩尔比为1:0.6加入, 接枝改性率60%), 在100℃下反应3.5h即得到含硅聚氨酯丙烯酸酯改性环氧丙烯酸酯树脂③; 第四步, 在1000mL的三口烧瓶中加入2mol的二环己基甲烷二异氰酸酯(HMDI), 42g溶剂丙二醇丁醚醋酸酯, 加热到76℃, 二丁基二月桂酸锡按总质量的0.6%加入到1mol的2,2-二羟甲基丁酸, 逐步加入二环己基甲烷二异氰酸酯(HMDI)溶液中, 反应3h后即得到能水性化的聚氨酯链段④; 第五步, 将第三步合成的含硅聚氨酯丙烯酸酯改性环氧丙烯酸酯树脂③缓慢加入第四步合成的能水性化的聚氨酯④体系中, 所述的含硅聚氨酯丙烯酸酯改性环氧丙烯酸酯树脂加入量满足主链树脂与能水性化的聚氨酯侧链的摩尔比为1:1; 加热至75℃, 反应3.2h后, 得到接枝改性树脂⑤; 第六步, 将第五步合成的接枝改性树脂⑤缓慢加入到1.3倍体积的浓二乙醇胺溶液(质量分数26%)中, 边加边搅拌, 加完后静置24h以上, 即可获得高水溶性紫外光固化水性树脂。

[0044] 所得树脂含水量为56.4%, 黏度为2100mPa·s, 将该树脂加入光引发剂后混合均

匀,涂布后经过紫外光固化,测试固化膜的凝胶率96.6%,RCA耐磨测试(施加175g的载荷)大于1700次,断裂伸长率为21.7%,表面水接触角为87.8°,固化膜(铅笔)硬度3H。

[0045] 对比实施例1:

[0046] 以单一水性化官能团(羧酸基团)紫外光固化水性环氧丙烯酸树脂(自制,树脂合成过程如下)为对比实验。

[0047] 第一步,在500mL三口烧瓶中加入250g双酚A环氧(环氧E51),油浴到110°C,搅拌,另往计量的丙烯酸(环氧基团与丙烯酸的摩尔比为1:1)中加入总质量0.6%催化剂N,N-二乙基苄胺和0.7%的对羟基苯甲醚,滴加入环氧树脂中,反应4.5h后体系酸值小于3mg KOH/g,即的环氧丙烯酸酯①;第二步,在1000mL的三口烧瓶中加入2mol的甲苯二异氰酸酯(TDI),38g溶剂乙二醇乙醚醋酸酯,加热到66°C,二丁基二月桂酸锡按总质量的0.6%加入到1mol的2,2-二羟甲基丁酸,逐步加入甲苯二异氰酸酯(TDI)溶液中,反应3.5h后再加入1mol丙烯酸羟乙酯封端,升温至70°C继续反应2.5h,即得到一端带NCO基团聚氨酯链段②;第三步,将第一步合成的环氧丙烯酸酯①缓慢加入第二步合成的聚氨酯②体系中,所述的环氧丙烯酸酯树脂加入量满足主链树脂与能聚氨酯侧链的摩尔比为1:1;加热至72°C,反应2.5h后,得到接枝改性树脂③;第四步,将浓氨水溶液(质量分数20%)缓慢加入到第三步合成的接枝改性树脂③中,边加边搅拌,直到开始出现浑浊,加完后静置24h以上,即可获得水溶性改性环氧丙烯酸树脂。

[0048] 所得树脂含水量为23.7%,黏度为3900mPa.s,将自制水性紫外光固化水性环氧丙烯酸树脂与光引发剂后混合均匀,涂布后经过紫外光固化,测试固化膜的凝胶率95.2%,RCA耐磨测试(施加175g的载荷)大于1200次,断裂伸长率为7.3%,表面水接触角为41.8°,固化膜(铅笔)硬度4H。

[0049] 由于其水性化过程中只有一个羧酸根与碱反应成盐,故树脂水性化程度较低,所得树脂粘度较大,对后期的施工应用有较大影响。

[0050] 对比实施例2:

[0051] 以目前市面上常见的单一树脂油性紫外光固化体系做对比试验,配方:

[0052] 环氧丙烯酸酯 65%

[0053] 稀释剂含量32%(二丙二醇二丙烯酸酯12%,1,6-己二醇二丙烯酸酯10%,丙烯酸羟乙酯10%)

[0054] 光引发剂(2-羟基-2-甲基-1-苯基-1-丙酮)3%

[0055] 配制后体系黏度9100mPa.s,进行光固化后测试固化膜性能,凝胶率95.3%,RCA耐磨测试(施加175g的载荷)大于800次,断裂伸长率为4.1%,表面水接触角为42.2°,固化膜硬度5H。

[0056] 对比实施例3:

[0057] 以目前市面上常见的复配树脂油性紫外光固化体系做对比试验,配方:

[0058] 环氧丙烯酸酯 35%

[0059] 聚氨酯丙烯酸酯 35%

[0060] 稀释剂含量27%(二丙二醇二丙烯酸酯8%,1,6-己二醇二丙烯酸酯8%,丙烯酸羟乙酯11%)

[0061] 光引发剂(2-羟基-2-甲基-1-苯基-1-丙酮) 3%

[0062] 配制后体系黏度9800mPa.s,进行光固化后测试固化膜性能,凝胶率95.3%,RCA耐磨测试(施加175g的载荷)大于1100次,断裂伸长率为14.2%,表面水接触角为41.5°固化膜硬度2H。

[0063] 对比实施例4:

[0064] 以两种水性树脂复配的紫外光固化体系做对比试验,配方:

[0065] 水性环氧树脂丙烯酸酯 48%

[0066] 水性聚氨酯丙烯酸酯 48%

[0067] 光引发剂(2-羟基-2-甲基-1-苯基-1-丙酮) 4%

[0068] 其含水率在31.2%以下,配制后体系黏度2600mPa.s,进行紫外光固化后测试固化膜性能,凝胶率96.1%,RCA耐磨测试(施加175g的载荷)大于1400次,断裂伸长率为16.8%,表面水接触角为42.3°,固化膜硬度2H。

[0069] 与对比实施例相比(见表1),本发明树脂具有以下突出的优势:(1)水性混杂树脂本身黏度低,且具有高水溶性,本发明树脂含水量在50%以上可以形成稳定的水溶液。配制本发明的紫外光固化体系时不需要额外添加单官能团或者多官能团活性稀释剂,避免了活性稀释剂带来的固化膜理化性能下降或者有残留气味等问题。(2)树脂具有两个以上的丙烯酸酯双键,且侧链接枝有含硅聚氨酯丙烯酸酯链段,降低了固化膜脆性,固化膜交联度较高,具有较好的硬度、柔韧性和高的表面水接触角。根据实施例,其固化膜硬度可以达到2H以上,固化膜的断裂伸长率大于20%,表面水接触角大于86°。具有良好水溶性基础上,固化膜断裂伸长率和表面水接触角均明显高于对比实施例(油溶性单一紫外光固化体系)的性能。

[0070] 表1实施例1-4及对比实施例1-4的树脂的性能比较

[0071]

	含水率 (%)	体系黏度 (mPa. s)	凝胶率 (%)	RCV 耐磨测试(施加 175g 载荷) (次)	断裂伸长率 (%)	表面水接触角	固化膜硬度 (铅笔)
实施例 1	56.5	2400	96.5	>1700	21.5	89.2°	3H ₁₀
实施例 2	59.8	1800	96.2	>1600	20.3	86.3°	2H
实施例 3	52.4	2700	97.1	>1900	25.6	91.7°	2H
实施例 4	54.5	2300	96.3	>1800	23.4	89.5°	2H
实施例 5	56.4	2100	96.6	>1700	21.7	87.8°	3H
对比实施例 1	23.7	3900	95.2	>1200	7.3	41.8°	4H ₁₅
对比实施例 2	/	9100	95.3	>800	4.1	42.2°	5H
对比实施例 3	/	9800	95.3	>1100	14.2	41.5	2H
对比实施例 4	31.2	2600	96.1	>1400	16.8	42.3	2H

[0072] 以上内容是结合具体的优选实施方式对本发明所作的进一步详细说明,不能认定本发明的具体实施只局限于这些说明。对于本发明所属技术领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明构思的前提下,还可以做出若干简单推演或替换,都应当视为属于本发明的保护范围。