



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 110372840 B

(45) 授权公告日 2021.12.31

(21) 申请号 201910637169.0

(22) 申请日 2019.07.15

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 110372840 A

(43) 申请公布日 2019.10.25

(73) 专利权人 陕西科技大学
地址 710021 陕西省西安市未央区大学园

(72) 发明人 李新平 周雷 薛白亮 王文亮
高晨

(74) 专利代理机构 西安通大专利代理有限责任
公司 61200

代理人 李红霖

(51) Int. Cl.

C08G 18/66 (2006.01)

C08G 18/42 (2006.01)

C08G 18/34 (2006.01)

C08G 18/54 (2006.01)

C08J 3/07 (2006.01)

C08L 75/06 (2006.01)

C08K 3/36 (2006.01)

C09D 175/06 (2006.01)

C09D 7/61 (2018.01)

(56) 对比文件

CN 101798454 A, 2010.08.11

KR 20150034894 A, 2015.04.06

CN 106674459 A, 2017.05.17

CN 103773307 A, 2014.05.07

CN 104387941 A, 2015.03.04

CN 110003434 A, 2019.07.12

CN 101855259 A, 2010.10.06

CN 102066447 A, 2011.05.18

CN 103649145 A, 2014.03.19

JP 2010209139 A, 2010.09.24

DE 19928927 B4, 2004.04.29

KR 20160065360 A, 2016.06.09

CN 101845217 A, 2010.09.29

管云林,等. 聚氨酯/呋喃树脂互穿聚合物网络性能的研究.《化学工业与工程》.1997,第14卷(第1期),

June Aizpurua,等.One pot stimuli-responsive linear waterborne polyurethanes via Diels-Alder reaction.《Progress in Organic Coatings》.2019,第130卷

审查员 江源源

权利要求书1页 说明书6页 附图2页

(54) 发明名称

一种无机-有机复合改性交联型水性聚氨酯乳液及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开一种无机-有机复合改性交联型水性聚氨酯乳液及其制备方法,包括以下步骤:步骤1,将聚酯多元醇、二异氰酸酯混合,再滴加催化剂二月桂酸二丁基锡,通入氮气,进行反应;步骤2,然后加入亲水扩链剂进行反应,再加入呋喃树脂反应;步骤3,加入中和剂反应后,加水分散,得到水性聚氨酯乳液;步骤4,向水性聚氨酯乳液中加入纳米SiO₂,并在超声波反应器中进行分散乳化,反应结束后除去溶剂,即得交联型水性聚氨酯。本发明将呋喃树脂链段引入聚氨酯链

段内,呋喃环上的双键之间进行Diels-Alder反应,使交联型水性聚氨酯机械性能提高;引入纳米SiO₂,聚合物涂膜的交联密度增大,使空间缩小水分子难以进入,耐水性提高。

CN 110372840 B

1. 一种无机-有机复合改性交联型水性聚氨酯乳液的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

步骤1,将聚酯多元醇和二异氰酸酯混合,再滴加二月桂酸二丁基锡,通入氮气,进行反应,得到体系1;

步骤2,向体系1中加入亲水扩链剂进行反应;然后再加入呋喃树脂,反应得到体系2;

步骤3,向体系2中加入中和剂,反应后加水分散,得到水性聚氨酯乳液;

步骤4,将纳米 SiO_2 加入到步骤3的水性聚氨酯乳液中,超声反应得无机-有机复合改性交联型水性聚氨酯乳液;

步骤1中,聚酯多元醇和二异氰酸酯的摩尔比为1:(2.7~3.3),二月桂酸二丁基锡的添加量为二异氰酸酯和聚酯多元醇总质量的0.05%~0.09%;

步骤2中,亲水扩链剂为2,2-二羟甲基丙酸或2,2-二羟甲基丁酸,亲水扩链剂的添加量为二异氰酸酯和聚酯多元醇总质量的4%~6%;

步骤2中,呋喃树脂的添加量为二异氰酸酯和聚酯多元醇总质量的5.5%~7.5%;

步骤3中,中和剂为三乙胺;中和剂与亲水扩链剂的摩尔比为(0.8~1.5):1;

步骤4具体是:向步骤3得到的水性聚氨酯乳液中加入以水性聚氨酯乳液固含量计0.5%~2.5%的纳米 SiO_2 ,10℃~15℃下超声反应5min~13min,得到无机-有机复合改性交联型水性聚氨酯乳液。

2. 根据权利要求1所述的无机-有机复合改性交联型水性聚氨酯乳液的制备方法,其特征在于,步骤1中,反应温度为60℃~80℃,反应时间为1h~3h。

3. 根据权利要求1所述的无机-有机复合改性交联型水性聚氨酯乳液的制备方法,其特征在于,步骤2具体是:向体系1中加入亲水扩链剂,在60℃~80℃下反应2h~4h,再加入呋喃树脂,在30℃~40℃下反应1h~2h。

4. 根据权利要求1所述的无机-有机复合改性交联型水性聚氨酯乳液的制备方法,其特征在于,步骤3具体是:向体系2中加入中和剂反应15min~30min,调pH值至7~8,加水分散得到水性聚氨酯乳液。

5. 采用权利要求1-4任一项所述的制备方法得到的无机-有机复合改性交联型水性聚氨酯乳液。

一种无机-有机复合改性交联型水性聚氨酯乳液及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于高分子材料技术领域,具体涉及一种无机-有机复合改性交联型水性聚氨酯乳液及其制备方法

背景技术

[0002] 水性聚氨酯乳液因其以水为介质存在干燥迟缓的问题,还由于在合成时引入了羧基、磺酸基等亲水基团及缺乏化学交联的线性结构而表现出耐热性差、耐溶剂性差、拉伸强度低等缺点,这都严重制约了水性聚氨酯的大范围推广应用。所以,为提高水性聚氨酯的耐水性及力学性能需要对其进行更加深入的交联改性。

发明内容

[0003] 针对现有技术中存在的问题,本发明提供一种无机-有机复合改性交联型水性聚氨酯乳液的制备方法,所得交联型水性聚氨酯形成的胶膜耐水性和机械性能大大提高。

[0004] 本发明是通过以下技术方案来实现:

[0005] 一种无机-有机复合改性交联型水性聚氨酯乳液的制备方法,包括以下步骤:

[0006] 步骤1,将聚酯多元醇和二异氰酸酯混合,再滴加二月桂酸二丁基锡,通入氮气,进行反应,得到体系1;

[0007] 步骤2,向体系1中加入亲水扩链剂进行反应;然后再加入呋喃树脂,反应得到体系2;

[0008] 步骤3,向体系2中加入中和剂,反应后加水分散,得到水性聚氨酯乳液;

[0009] 步骤4,将纳米 SiO_2 加入到步骤3的水性聚氨酯乳液中,超声反应得无机-有机复合改性交联型水性聚氨酯乳液。

[0010] 优选的,步骤1中,反应温度为 $60^\circ\text{C}\sim 80^\circ\text{C}$,反应时间为 $1\text{h}\sim 3\text{h}$ 。

[0011] 优选的,步骤1中,聚酯多元醇和二异氰酸酯的摩尔比为 $1:(2.7\sim 3.3)$,二月桂酸二丁基锡的添加量为二异氰酸酯和聚酯多元醇总质量的 $0.05\%\sim 0.09\%$ 。

[0012] 优选的,步骤2具体是:向体系1中加入亲水扩链剂,在 $60^\circ\text{C}\sim 80^\circ\text{C}$ 下反应 $2\text{h}\sim 4\text{h}$,再加入呋喃树脂,在 $30^\circ\text{C}\sim 40^\circ\text{C}$ 下反应 $1\text{h}\sim 2\text{h}$ 。

[0013] 优选的,步骤2中,亲水扩链剂为2,2-二羟甲基丙酸或2,2-二羟甲基丁酸,亲水扩链剂的添加量为二异氰酸酯和聚酯多元醇总质量的 $4\%\sim 6\%$ 。

[0014] 优选的,步骤2中,呋喃树脂的添加量为二异氰酸酯和聚酯多元醇总质量的 $5.5\%\sim 7.5\%$ 。

[0015] 优选的,步骤3具体是:向体系2中加入中和剂反应 $15\text{min}\sim 30\text{min}$,调pH值至 $7\sim 8$,加水分散得到水性聚氨酯乳液。

[0016] 优选的,步骤3中,中和剂为三乙胺;中和剂与亲水扩链剂的摩尔比为 $(0.8\sim 1.5):1$ 。

[0017] 优选的,步骤4具体是:向步骤3得到的水性聚氨酯乳液中加入以水性聚氨酯乳液固含量计0.5%~2.5%的纳米SiO₂,10℃~15℃下超声反应5min~13min,得到无机-有机复合改性交联型水性聚氨酯乳液。

[0018] 采用所述的制备方法得到的无机-有机复合改性交联型水性聚氨酯乳液。

[0019] 与现有技术相比,本发明具有以下有益的技术效果:

[0020] 本发明交联型水性聚氨酯的制备方法,先通过聚酯多元醇、二异氰酸酯和亲水扩链剂制备含端异氰酸酯基的聚氨酯预聚体,再将含端羟基的呋喃树脂与其发生亲核加成反应,再乳化分散后加入纳米SiO₂超声分散,最终得到无机-有机复合的交联型改性水性聚氨酯。呋喃树脂被接入水性聚氨酯结构中能自身发生Diels-Alder反应形成了具有空间网络结构的交联型水性聚氨酯,体系交联程度增大,分子内及分子间氢键作用增强并形成致密的网络结构,从而使乳胶膜拉伸强度增大,并且聚氨酯分子和HK-6分子链段在一定程度上缠绕在一起,胶膜的形变能力受到很大限制,最终使其机械性能提高。而且由于纳米SiO₂的加入使聚氨酯乳液在形成胶膜时交联密度增大,聚合物内部的空间密度也增大了,使空间缩小水分子难以进入,耐水性提高。

[0021] 本发明所制备得到的交联型水性聚氨酯形成的胶膜耐水性和机械性能大大提高。随着HK-6含量的逐渐增大,体系中发生无规则共聚反应的程度增大,体系交联程度增大,分子内及分子间氢键作用增强,胶膜的内聚力增大从而使乳胶膜拉伸强度增大;体系交联程度变大,互穿交联形成体型结构,分子链的运动受阻,由于HK-6链段中的呋喃环链段被引入到预聚体链段的侧链中,由于其体积较大,内旋转位阻大,柔顺性差,可使体系链段的刚性增强,从而胶膜的断裂伸长率降低;另一方面,因为SiO₂纳米材料属于刚性物质,分子多呈网状、三维链状结构,这样的无机Si-O网络与改性WPU网络互相交叉、贯穿,增强了涂膜的交联密度,且纳米材料比表面积大,可填补涂膜在固化收缩过程中产生的孔隙。水分子难以在胶膜表面铺展开,无法渗透到胶膜内部,使得胶膜的耐水性大大增强。

附图说明

[0022] 图1为本发明交联型水性聚氨酯的红外谱图。

[0023] 图2为HK-6含量对乳胶膜的力学性能的影响。

[0024] 图3为HK-6含量对乳胶膜的吸水率的影响。

[0025] 图4为纳米SiO₂含量对乳胶膜的吸水率的影响。

具体实施方式

[0026] 下面结合具体的实施例对本发明做进一步的详细说明,所述是对本发明的解释而不是限定。

[0027] 一种无机-有机复合改性交联型水性聚氨酯乳液的制备方法,包括以下步骤:

[0028] 步骤一:将聚酯多元醇在120℃下减压除水2h备用;将摩尔量之比为1:(2.7~3.3)的聚酯多元醇、二异氰酸酯加入到反应容器中,滴加以二异氰酸酯和聚酯多元醇的总质量计0.05%~0.09%的催化剂二月桂酸二丁基锡(DBTDL),通入氮气升温到60℃~80℃保温1h~3h;

[0029] 步骤二:然后加入以二异氰酸酯和聚酯多元醇的总质量计4%~6%的2,2-二羟甲

基丙酸 (DMPA), 在60℃~80℃下反应2h~4h;降低温度至25℃~35℃, 加入以二异氰酸酯和聚酯多元醇的总质量计5.5%~7.5%的呋喃树脂 (HK-6) 保温1h~2h, 反应过程中加入计量丙酮或丁酮来降低体系粘度;

[0030] 步骤三: 加入计量的中和剂反应15min~30min, 得到聚氨酯 (PU) 乳液, 调pH值至7~8, 加入蒸馏水高速分散即得到水性聚氨酯 (WPU) 乳液;

[0031] 步骤四: 向步骤三得到的水性聚氨酯乳液中加入以乳液固含量计0.5%~2.5%的纳米SiO₂, 在超声波反应器中反应5min~13min, 反应温度控制在10℃~15℃, 使其溶解至乳液外观稳定透明, 减压蒸馏除去溶剂丙酮或丁酮, 即得无机-有机复合改性交联型水性聚氨酯乳液。

[0032] 步骤一中, 二异氰酸酯为异佛尔酮二异氰酸酯、甲苯二异氰酸酯、二苯基甲烷二异氰酸酯或六亚甲基二异氰酸酯 (HDI); 聚酯多元醇为聚己内酯多元醇、聚碳酸酯二醇或聚己二酸乙二醇酯, 平均分子量1200。

[0033] 步骤二中, 2,2-二羟甲基丙酸 (DMPA) 作为亲水扩链剂也可用2,2-二羟甲基丁酸 (DHPA) 代替。

[0034] 步骤三, 中和剂为三乙胺 (TEA), 与DMPA摩尔比为(0.8~1.5):1。

[0035] 以下为具体实施例。

[0036] 实施例一

[0037] 步骤一: 将聚酯多元醇PE-3020在120℃下减压除水2h备用; 将摩尔比为1:2.7的聚酯多元醇PE-3020和六亚甲基二异氰酸酯 (HDI) 加入三口烧瓶中, 并滴加入以HDI和PE-3020的总质量计0.05%催化剂二月桂酸二丁基锡 (DBTDL), 通入氮气升温到60℃保温3h;

[0038] 步骤二: 加入以HDI和聚酯多元醇的总质量计4%的2,2-二羟甲基丙酸DMPA, 60℃保温4h; 降低温度至30℃时再加入以二异氰酸酯和聚酯多元醇的总质量计5.5%的呋喃树脂 (HK-6) 保温2h, 反应过程中加入计量丙酮或丁酮来降低体系粘度;

[0039] 步骤三: 升高温度至40℃, 加入与亲水扩链剂DMPA摩尔比为0.8:1的三乙胺 (TEA) 并快速搅拌15min后, 调pH值至7, 加入蒸馏水高速分散即得到水性聚氨酯乳液 (记为HK-6-WPU);

[0040] 步骤四: 向步骤三得到的WPU乳液中加入以乳液固含量计0.5%的纳米SiO₂, 在超声波反应器中反应5min, 反应温度控制在15℃; 减压蒸馏除去溶剂, 即得无机-有机复合改性交联型水性聚氨酯乳液 (记为SiO₂/HK-WPU)。

[0041] 实施例二

[0042] 步骤一: 将聚酯多元醇PE-3020在120℃下减压除水2h备用; 将摩尔比为1:2.9的聚酯多元醇PE-3020和六亚甲基二异氰酸酯 (HDI) 加入三口烧瓶中, 并滴加入以HDI和PE-3020的总质量计0.06%催化剂二月桂酸二丁基锡 (DBTDL), 通入氮气升温到65℃保温2h;

[0043] 步骤二: 加入以HDI和聚酯多元醇的总质量计4.5%的2,2-二羟甲基丙酸DMPA, 65℃保温3.5h; 降低温度至35℃时再加入以二异氰酸酯和聚酯多元醇的总质量计6.5%的呋喃树脂 (HK-6) 保温1.7h, 反应过程中加入计量丙酮或丁酮来降低体系粘度;

[0044] 步骤三: 升高温度至37℃, 加入与亲水扩链剂DMPA摩尔比为1:1的三乙胺 (TEA) 并快速搅拌20min后, 调pH值至7, 加入蒸馏水高速分散即得到WPU乳液;

[0045] 步骤四: 向步骤三得到的WPU乳液中加入以乳液固含量计1.0%的纳米SiO₂, 在超

声波反应器中反应8min,反应温度控制在13℃;减压蒸馏除去溶剂,即得无机-有机复合改性交联型水性聚氨酯乳液。

[0046] 实施例三

[0047] 步骤一:将聚酯多元醇PE-3020在120℃下减压除水2h备用;将摩尔比为1:3的聚酯多元醇PE-3020和六亚甲基二异氰酸酯(HDI)加入三口烧瓶中,并滴加入以HDI和PE-3020的总质量计0.07%催化剂二月桂酸二丁基锡(DBTDL),通入氮气升温到70℃保温1.5h;

[0048] 步骤二:加入以HDI和聚酯多元醇的总质量计5%的2,2-二羟甲基丙酸DMPA,70℃保温3h;降低温度至38℃时再加入以二异氰酸酯和聚酯多元醇的总质量计7%的呋喃树脂(HK-6)保温1.4h,反应过程中加入计量丙酮或丁酮来降低体系粘度;

[0049] 步骤三:加入与亲水扩链剂DMPA摩尔比为1.2:1的三乙胺(TEA)并快速搅拌25min后,调pH值至7,加入蒸馏水高速分散即得到WPU乳液;

[0050] 步骤四:向步骤三得到的WPU乳液中加入以乳液固含量计2.0%的纳米SiO₂,在超声波反应器中反应10min,反应温度控制在12℃;减压蒸馏除去溶剂,即得无机-有机复合改性交联型水性聚氨酯乳液。

[0051] 实施例四

[0052] 步骤一:将聚酯多元醇PE-3020在120℃下减压除水2h备用;将摩尔比为1:3.3的聚酯多元醇PE-3020和六亚甲基二异氰酸酯(HDI)加入三口烧瓶中,并滴加入以HDI和PE-3020的总质量计0.08%催化剂二月桂酸二丁基锡(DBTDL),通入氮气升温到80℃保温1.2h;

[0053] 步骤二:加入以HDI和聚酯多元醇的总质量计6%的2,2-二羟甲基丙酸DMPA,80℃保温2.5h;降低温度至40℃时再加入以二异氰酸酯和聚酯多元醇的总质量计7.5%的呋喃树脂(HK-6)保温1h,反应过程中加入计量丙酮或丁酮来降低体系粘度;

[0054] 步骤三:加入与亲水扩链剂DMPA摩尔比为1.5:1的三乙胺(TEA)并快速搅拌30min后,调pH值至7,加入蒸馏水高速分散即得到WPU乳液;

[0055] 步骤四:向步骤三得到的WPU乳液中加入以乳液固含量计2.5%的纳米SiO₂,在超声波反应器中反应13min,反应温度控制在10℃;减压蒸馏除去溶剂,即得无机-有机复合改性交联型水性聚氨酯乳液。

[0056] 实施例五

[0057] 步骤一:将聚酯多元醇PE-3020在120℃下减压除水2h备用;将摩尔比为1:2.8的聚酯多元醇PE-3020和六亚甲基二异氰酸酯(HDI)加入三口烧瓶中,并滴加入以HDI和PE-3020的总质量计0.09%催化剂二月桂酸二丁基锡(DBTDL),通入氮气升温到70℃保温1h;

[0058] 步骤二:加入以HDI和聚酯多元醇的总质量计6%的2,2-二羟甲基丙酸DMPA,75℃保温2h;降低温度至40℃时再加入以二异氰酸酯和聚酯多元醇的总质量计7.2%的呋喃树脂(HK-6)保温1h,反应过程中加入计量丙酮或丁酮来降低体系粘度;

[0059] 步骤三:加入与亲水扩链剂DMPA摩尔比为1.3:1的三乙胺(TEA)并快速搅拌30min后,调pH值至8,加入蒸馏水高速分散即得到WPU乳液;

[0060] 步骤四:向步骤三得到的WPU乳液中加入以乳液固含量计1.5%的纳米SiO₂,在超声波反应器中反应13min,反应温度控制在8℃;减压蒸馏除去溶剂,即得无机-有机复合改性交联型水性聚氨酯乳液。

[0061] 如图1所示,为实施例一制备得到的交联型水性聚氨酯的红外谱图,图中3316cm⁻¹

处为—NHCO—中的N—H键伸缩振动峰,1710 cm^{-1} 处为—NHCO—中的C=O伸缩振动峰,2268 cm^{-1} 处没有出现—NCO的特征吸收峰,说明体系中—NCO已完全参与了反应。1537 cm^{-1} 和1450 cm^{-1} 处的吸收峰为羧基的伸缩振动峰,2942 cm^{-1} 处为饱和碳的C—H伸缩振动吸收峰,776 cm^{-1} 处为呋喃环结构中C—H键的平面外弯曲振动吸收峰,这说明呋喃树脂已被成功引入聚氨酯链段中,不同之处在于 $\text{SiO}_2/\text{HK-WPU}$ 红外谱图中,1247 cm^{-1} 与1161 cm^{-1} 是 SiO_2 的Si—O不对称和对称伸缩振动峰,表明纳米 SiO_2 分子分散于聚氨酯链段中。

[0062] 对得到的交联型水性聚氨酯进行测试:在聚四氟乙烯板上倒入一定量的乳液,室温下放置使其自然干燥成厚度约1mm的胶膜。

[0063] 以台湾高铁科技股份有限公司GTS-2000-S型伺服系统拉力机,并参照GB/T528-2009测定胶膜的物理机械性能。

[0064] 结果如图2所示,图中列出了不同HK-6添加量对WPU乳胶膜力学性能的影响。从图2可以看出,HK-6的增加使乳胶膜拉伸强度呈先增后减的变化趋势,乳胶膜断裂伸长率不断降低,随着HK-6含量的逐渐增大,体系中发生无规则共聚反应的程度增大,体系交联程度增大,分子内及分子间氢键作用增强,胶膜的内聚力增大从而使乳胶膜拉伸强度增大;体系交联程度变大,互穿交联形成体型结构,分子链的运动受阻,由于HK-6链段中的呋喃环链段被引入到预聚体链段的侧链中,由于其体积较大,内旋转位阻大,柔顺性差,可使体系链段的刚性增强,从而胶膜的断裂伸长率降低。当w(HK-6)由4%增至6%时,体系内的交联密度逐渐增大,分子间的有效缠结增多,胶膜的拉伸强度逐渐增多;当w(HK-6)超过6%时,体系中引入的HK-6含量过多,参加亲核加成反应的活性位点增多,使得部分分子链间交联过度,聚合物网状链受力不均,致使改性聚氨酯胶膜的强度大大降低。

[0065] 将胶膜制备成3mm×3mm的正方形胶片,真空干燥直到恒重,在分析天平称其质量 m_1 ,将胶片在蒸馏水放置24h,取出胶片除掉表面水分,称其质量为 m_2 ,胶膜吸水率计算公式如下:

[0066] 吸水率(%) = $(m_2 - m_1) / m_1 \times 100\%$ 。

[0067] 结果如图3所示,可以看出,随HK-6添加量的增加,耐水性增强。这是因为呋喃树脂是由次甲基和饱和碳碳键将呋喃环连接起来的链状结构,没有活泼官能团,具有耐水、耐腐蚀性。呋喃树脂链段与聚氨酯预聚体链段相互贯穿形成IPN结构,使聚合物内部的空间密度增大,空间缩小水分子难以进入,吸水率降低。

[0068] 结果如图4所示,可以看出,随纳米 SiO_2 添加量的增加,耐水性增强。这是因为 SiO_2 纳米材料属于刚性物质,分子多呈网状、三维链状结构,这样的无机Si-O网络与改性WPU网络互相交叉、贯穿,增强了涂膜的交联密度,且纳米材料比表面积大,可填补涂膜在固化收缩过程中产生的孔隙。水分子难以在胶膜表面铺展开,无法渗透到胶膜内部,使得胶膜的耐水性大大增强。

[0069] 呋喃树脂,主要由糠醇或糠醛在强酸作用下经缩聚而制得的,其化学结构是由次甲基和饱和碳碳键将呋喃环连接起来的链状结构,在酸性条件下呋喃环中的双键与其他链上三键共轭的呋喃环发生Diels-Alder反应,生成没有活泼官能团、耐溶剂、耐化学品、耐热聚合物。其合成原料之一糠醛来源于稻壳、玉米杆等农副产品,是节能环保、价格低廉的原料。呋喃树脂链段的引入使聚氨酯聚合物中的交联程度增大,所制胶膜的机械性能会大大提升。

[0070] 纳米SiO₂材料属于刚性物质,分子多呈网状结构,与聚合物网络互相交叉、贯穿,增强了涂膜的交联密度,纳米材料比表面积大、质量轻,与聚氨酯聚合物之间相容性不佳,本发明采用超声融合法,将两体系混合均匀。为改性聚氨酯乳液中引入纳米SiO₂这种无机材料,可大大增加聚氨酯胶膜的表面疏水性,从而降低胶膜的吸水率,使耐水性得到提高。

[0071] 本发明的内容不限于实施例所列举,本领域普通技术人员通过阅读本发明说明书发明技术方案采取的任何等效的变换,均为本发明的权利要求所涵盖。

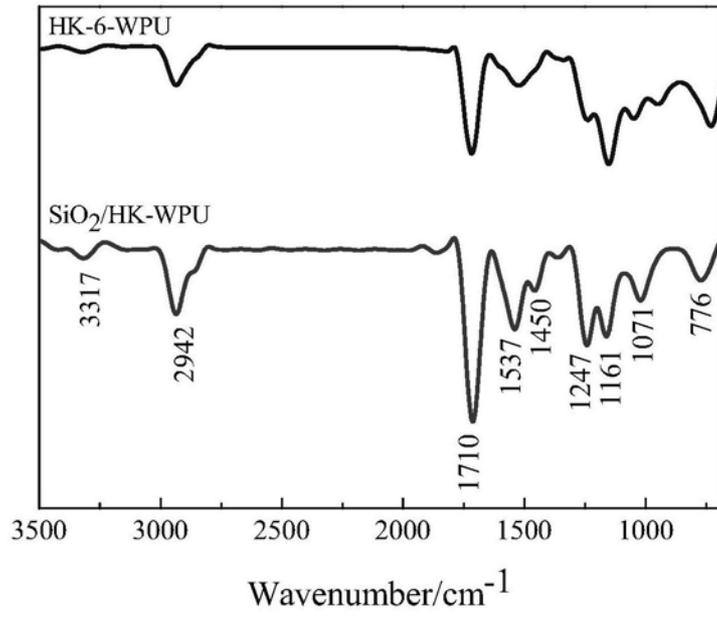


图1

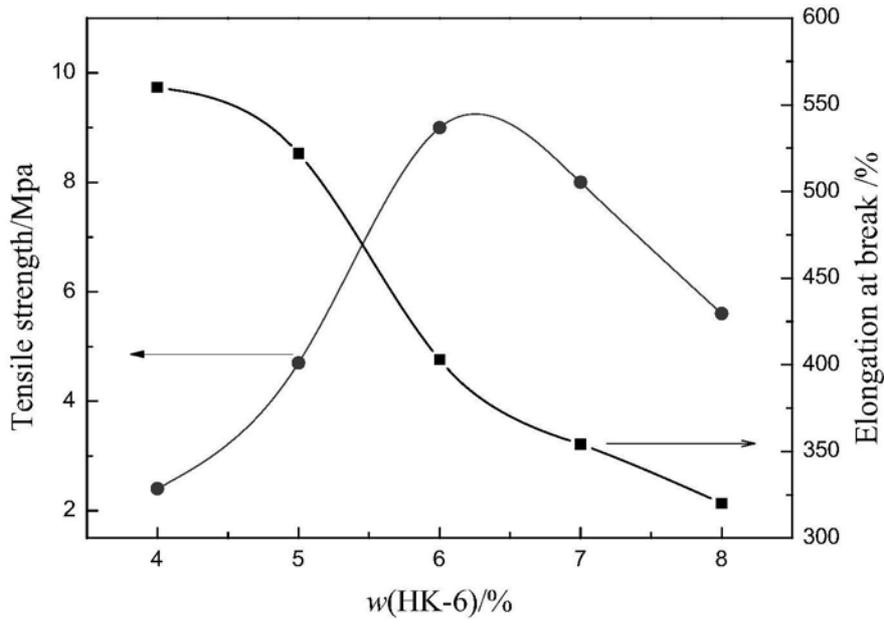


图2

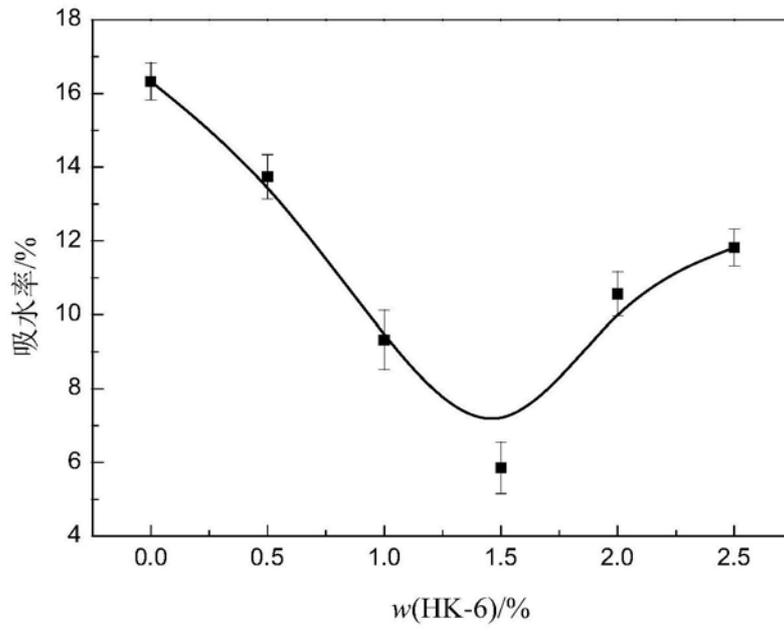


图3

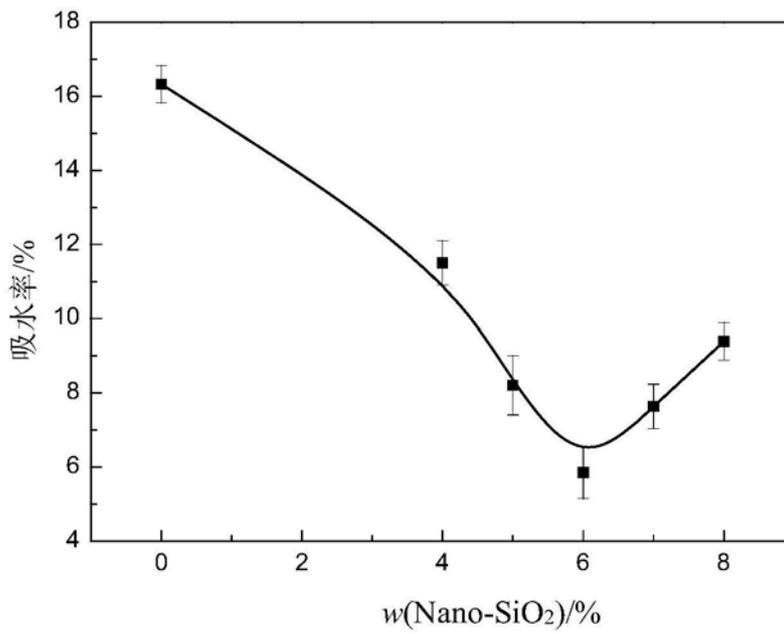


图4