



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108017761 A

(43)申请公布日 2018.05.11

---

(21)申请号 201711419522.5 *C08G 18/66*(2006.01)  
(22)申请日 2017.12.25 *C08G 18/48*(2006.01)  
(71)申请人 优美特(北京)环境材料科技股份公 *C08G 18/42*(2006.01)  
司 *C08G 18/44*(2006.01)  
地址 101309 北京市顺义区杨镇工业区纵 *C08G 18/34*(2006.01)  
二路5-3号 *C08G 18/32*(2006.01)  
*C09D 151/08*(2006.01)  
(72)发明人 张建森 张玲 张冬海  
(74)专利代理机构 北京北翔知识产权代理有限 *C08F 283/00*(2006.01)  
公司 11285 *C08F 220/14*(2006.01)  
代理人 王媛 钟守期 *C08F 220/18*(2006.01)  
(51)Int.Cl. *C08G 18/67*(2006.01)

权利要求书2页 说明书11页

---

(54)发明名称

一种丙烯酸类单体改性的聚氨酯乳液、其制  
法及其用途

(57)摘要

本发明涉及丙烯酸类单体改性的聚氨酯乳  
液,其固含量为25-60重量%,其中丙烯酸类单  
体的量占聚氨酯重量的10-90%,乳液液滴的中  
位粒径 $D_{50}$ 为90-150nm,其中粒径分布指数Span  
值大于0.1,小于1.3。本发明还涉及一种制备上  
述聚氨酯乳液的方法及其用途。本发明的改性  
聚氨酯乳液具有较高的固含量且稳定性较好,  
且无需使用乳化剂来增加乳液的稳定性。

1. 丙烯酸类单体改性的聚氨酯乳液,其固含量为25-60重量%,其中丙烯酸类单体的量占聚氨酯重量的10-90%,乳液液滴的中位粒径 $D_{50}$ 为90-150nm。

2. 根据权利要求1所述的聚氨酯乳液,其中粒径分布指数Span值大于0.1,小于1.3。

3. 一种制备权利要求1和2所述聚氨酯乳液的方法,其包括以下步骤:

(1) 将多元醇和多异氰酸酯进行预聚反应,随后加入含有亲水基团的扩链剂,在反应结束后,再加入封端剂及催化剂进行封端反应;

(2) 向步骤(1)获得的反应物混合物中加入丙烯酸类单体和任选地功能单体并加入中和剂,然后加水进行乳化,得到含有丙烯酸类单体和任选地功能单体的聚氨酯预聚体乳液;

(3) 取出由步骤(2)获得的部分聚氨酯预聚体乳液并加入部分引发剂,进行聚合反应,将所得聚合反应的混合物作为种子溶液,然后向种子溶液滴加剩余的聚氨酯预聚体乳液和剩余的引发剂,进行种子乳液聚合反应。

4. 根据权利要求3所述的方法,其特征在于,所述多元醇为聚醚多元醇,其选自聚乙二醇、聚丙二醇、聚丁二醇、聚环氧乙烷多元醇、聚环氧丙烷多元醇、聚四氢呋喃醚多元醇;或聚酯多元醇,其选自基于1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、3-甲基戊烷-1,5-二醇或其混合物的聚碳酸酯二醇。

5. 根据权利要求3所述的方法,其特征在于,所述多异氰酸酯为脂族异氰酸酯,其选自1,6-六亚甲基二异氰酸酯、1,3-双(异氰酸酯基甲基)环己烷、异佛尔酮二异氰酸酯和4,4'-二-(异氰酸酯基环己基)甲烷和2,4'-二-(异氰酸酯基环己基)甲烷;或芳族异氰酸酯,其选自2,4-甲苯二异氰酸酯或2,6-甲苯二异氰酸酯及其异构体混合物,以及2,4'-二异氰酸酯基二苯甲烷或4,4'-二异氰酸酯基二苯甲烷及其异构体混合物,其中所述多异氰酸酯与多元醇的用量比 $n_{\text{NCO}}:n_{\text{OH}}$ 为1:0.10-0.8,其中 $n_{\text{NCO}}$ 表示多异氰酸酯中NCO基团的摩尔量, $n_{\text{OH}}$ 表示所用多元醇中OH基团的摩尔量。

6. 根据权利要求3所述的方法,其特征在于,所述含亲水性基团的扩链剂为具有至少两个对异氰酸酯呈反应性的官能团且含有亲水基团的低分子量化合物,其选自1,2-乙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇、二羟甲基丙酸(DMPA)或二羟甲基丁酸(DMBA),或乙二胺、乙二胺基乙磺酸钠,其中所述含亲水性基团的扩链剂的用量为4-25重量%,基于步骤(1)中多元醇的重量计。

7. 根据权利要求3所述的方法,其特征在于,所述封端剂为含有一个异氰酸酯反应性基团和至少一个不饱和双键的化合物,其选自(甲基)丙烯酸2-羟乙基酯、(甲基)丙烯酸2-羟丙基酯或(甲基)丙烯酸3-羟丙基酯、单(甲基)丙烯酸1,4-丁二醇酯、单(甲基)丙烯酸新戊二醇酯、单(甲基)丙烯酸1,5-戊二醇酯、单(甲基)丙烯酸1,6-己二醇酯、二(甲基)丙烯酸甘油基酯、二(甲基)丙烯酸三羟甲基丙烷酯、三(甲基)丙烯酸季戊四醇酯、2-羟乙基(甲基)丙烯酰胺、2-羟丙基(甲基)丙烯酰胺和3-羟丙基(甲基)丙烯酰胺或其混合物,其中所述封端剂的用量为过量NCO基团的1-1.5倍,所述过量NCO基团为多异氰酸酯与多元醇和扩链剂反应后所得聚氨酯预聚物中所含的NCO基团。

8. 根据权利要求3所述的方法,其特征在于,所述丙烯酸类单体可为丙烯酸酯类,其选自(甲基)丙烯酸 $C_1-C_{10}$ 酯,优选(甲基)丙烯酸 $C_1-C_8$ 酯,其选自(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸戊酯、(甲基)丙烯酸己酯、(甲基)丙烯酸庚酯,或其混合物;丙烯腈类,其选自丙烯腈和甲基丙烯腈;丙烯酰胺类,其选

自丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、N-羟甲基丙烯酸；丙烯醛类，其选自丙烯醛、甲基丙烯醛，或它们的混合物，其中所述丙烯酸类单体的用量为10-90重量%，基于聚氨酯的重量计。

9. 根据权利要求3所述的方法，其特征在于，所述功能单体包括交联剂，其选自双丙酮丙烯酰胺 (DAAM) 和己二酰肼 (ADH)、N-羟甲基丙烯酰胺 (N-MA)、丙烯酸缩水甘油酯 (GMA)、三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯 (TMPTMA)、丙烯酰胺 (N-AM)；含氟、溴、硅的功能单体，其选自乙烯基三(2-甲氧基乙氧基)硅烷 (A-172)、乙烯基三异丙氧基硅烷 (A-151)、甲基丙烯酸三氟乙酯、N-羟乙基全氟辛酰胺甲基丙烯酸酯、2-(溴甲基)丙烯酸甲酯、五溴苯基丙烯酸酯中的一种或几种混合物，其中所述功能单体的用量为1重量%-20重量%，基于所用丙烯酸类单体的重量计。

10. 根据权利要求1或2所述的聚氨酯乳液或根据权利要求3至9中任一项所述的方法制备的聚氨酯乳液作为涂料的用途。

## 一种丙烯酸类单体改性的聚氨酯乳液、其制法及其用途

### 技术领域

[0001] 本发明涉及高分子材料领域,具体而言,涉及一种丙烯酸类单体改性的聚氨酯乳液、其制法及其用途。

### 背景技术

[0002] 水性聚氨酯因其无污染、安全可靠、相容性好等优点而被广泛应用于涂料、胶粘剂、织物涂层与整理剂、皮革涂饰剂、纸张表面处理剂和纤维表面处理剂,使得水性聚氨酯成为聚氨酯工业发展的重要方向。然而,由于水性聚氨酯具有固含量低、物理机械性能差、耐水性差等缺点,这严重影响了水性聚氨酯的推广和应用。水性聚丙烯酸酯具有良好的耐候抗性、耐水抗粉化,不过其附着力差,涂膜易于脱落且机械性能不良。因此,将上述两种高分子材料通过一定的手段复合,使之优势得到互补,且消除了各自本身的缺点,这一直是本领域技术人员所期望的。鉴于此,人们开发了丙烯酸酯改性的水性聚氨酯,其兼具了聚丙烯酸酯和聚氨酯的优点,实现了各自优势的有机结合。

[0003] CN 102807664A公开了一种丙烯酸酯改性水性聚氨酯乳液的制备方法,其利用丁烯二醇作为扩链剂,在聚氨酯分子主链上引入活性双键,然后再用丙烯酸酯单体通过双键聚合将聚氨酯主链连接在一起,形成网状结构,从而合成出丙烯酸酯改性的水性聚氨酯产品。

[0004] CN 103360561A公开了一种聚氨酯改性丙烯酸乳液的制备方法,其方法为首先合成羟基丙烯酸酯乳液,再将合成好的聚氨酯预聚体分散于羟基丙烯酸酯乳液中,使得聚氨酯接枝在羟基丙烯酸酯乳液上,并形成核壳结构。其中羟基丙烯酸乳液是用丙烯酸(酯)类单体在乳化剂、引发剂存在下通过乳液聚合而得。

[0005] 根据现有技术制备的丙烯酸类单体改性水性聚氨酯乳液的固含量较高(通常高于30%)时,该乳液的稳定性变差,在放置一段时间后即发生凝胶化。然而,在制备聚氨酯乳液时,人们总是期望固含量相对较高,这主要是因为高固含乳液一方面易达到涂膜致密丰满的效果,另一方面还具有生产效率高、运输成本低、干燥快、能耗低等优点。为解决乳液稳定性问题,通常是在制备聚氨酯乳液时,通过加入乳化剂来稳定乳液,但乳化剂残留在乳液中,使胶膜出现空隙而不完整,造成耐水性、耐污性和光泽性变差,并且在施工过程中容易起泡。

### 发明内容

[0006] 为解决上述问题,一方面,本发明提供了一种丙烯酸类单体改性的聚氨酯乳液,其固含量为25-60重量%,其中丙烯酸类单体的量占聚氨酯重量的10-90%,乳液液滴的中位粒径 $D_{50}$ 为90-150nm,粒径分布指数Span值大于0.1,小于1.3。

[0007] 另一方面,本发明还提供一种制备上述聚氨酯乳液的方法,所述方法包括:

[0008] (1) 将多元醇和多异氰酸酯进行预聚反应,随后加入含有亲水基团的扩链剂,在反应结束后,再加入封端剂及催化剂进行封端反应;

[0009] (2) 向步骤(1)获得的反应物混合物中加入丙烯酸类单体和任选地功能单体并加入中和剂,然后加水进行乳化,得到含有丙烯酸类单体和任选地功能单体的聚氨酯预聚体乳液;

[0010] (3) 取出由步骤(2)获得的部分聚氨酯预聚体乳液并加入部分引发剂,进行聚合反应,将所得聚合反应的混合物作为种子溶液,然后向种子溶液滴加剩余的聚氨酯预聚体乳液和剩余的引发剂,进行种子乳液聚合反应。

[0011] 另一方面,本发明还提供上述丙烯酸类单体改性的聚氨酯乳液或由上述方法制备的丙烯酸类单体改性的聚氨酯乳液作为涂料的用途。

[0012] 通过本发明的方法制备的丙烯酸类单体改性水性聚氨酯乳液的固含量较高且稳定性较好,而且无需使用乳化剂来增加乳液的稳定性。

### 具体实施方式

[0013] 在本发明中,如无相反说明,则所有操作均在室温、常压下进行。

[0014] 一方面,本发明提供丙烯酸类单体改性的聚氨酯乳液,其固含量为25-60重量%,其中丙烯酸类单体的量占聚氨酯重量的10-90%,优选20-80重量%,更优选30-80重量%,甚至更优选40-70重量%,乳液液滴的中位粒径 $D_{50}$ 为90-150nm,优选100-140nm;其中粒径分布指数Span值小于1.3,优选小于1,大于0.1,优选大于0.3。上述粒径可通过本领域技术人员熟知的激光粒度法测定。

[0015] 在本发明中,丙烯酸类单体改性的聚氨酯乳液的固含量可为25-60重量%,优选30-50重量%,进一步优选32-45重量%。

[0016] 在本发明中,所述丙烯酸类单体改性的聚氨酯乳液的粘度可为100-500mPa·s,优选150-400mPa·s。

[0017] 在本发明中,所述丙烯酸类单体改性的聚氨酯乳液的吸水率可为2.0%-4.6%,优选2.5-4.6%。

[0018] 另一方面,本发明提供了一种制备上述丙烯酸类单体改性的聚氨酯乳液的方法,所述方法包含以下步骤:

[0019] (1) 将多元醇和多异氰酸酯进行预聚反应,随后加入含有亲水基团的扩链剂,在反应结束后,再加入封端剂及催化剂进行封端反应;

[0020] (2) 向步骤(1)获得的反应物混合物中加入丙烯酸类单体和任选地功能单体并加入中和剂,然后加水进行乳化,得到含有丙烯酸类单体和任选地功能单体的聚氨酯预聚体乳液;

[0021] (3) 取出由步骤(2)获得的部分聚氨酯预聚体乳液并加入部分引发剂,进行聚合反应,将所得聚合反应的混合物作为种子溶液,然后向种子溶液滴加剩余的聚氨酯预聚体乳液和剩余的引发剂,进行种子乳液聚合反应。

[0022] 其中在步骤(1)中,所述多元醇为包含两个以上OH的多元醇,例如聚醚多元醇、聚酯多元醇,在本发明中,所述聚醚多元醇由环氧化物(例如环氧丙烷和/或环氧乙烷)或由四氢呋喃通过使用含有活性氢的起始化合物(例如脂族醇、酚类、胺类、羧酸类、水)或基于天然物质的化合物(例如蔗糖、山梨糖醇或甘露糖醇)并使用催化剂而制备,例如聚乙二醇、聚丙二醇、聚丁二醇、聚环氧乙烷多元醇、聚环氧丙烷多元醇、聚四氢呋喃醚多元醇,优选聚环

氧乙烷多元醇、聚环氧丙烷多元醇中的一种或两种。

[0023] 合适的聚酯多元醇通常是由有机二元羧酸(包括其酸酐或酯)与多元醇缩合(或酯交换)或由内酯与多元醇聚合而成。二元酸为例如芳族二元酸,如苯二甲酸或其酸酐或其酯、卤代苯二甲酸或其酸酐或其酯;或脂族二元酸,如乙二酸、丙二酸、丁二酸、己二酸等;以及它们的混合物。所述多元醇为例如乙二醇、丙二醇、1,4-丁二醇、一缩二乙二醇、三羟甲基丙烷、季戊四醇等。其中聚酯多元醇选自聚己内酯多元醇、聚碳酸酯多元醇、聚丙烯酸酯多元醇、聚对苯二甲酸乙二醇酯多元醇、聚己二酸乙二醇酯多元醇或其混合物,优选聚己内酯多元醇、聚碳酸酯多元醇、聚己二酸乙二醇酯中的一种或两种。

[0024] 所述聚酯多元醇还包括聚碳酸酯多元醇,其实例为基于烷烃二醇的聚碳酸酯。合适的聚碳酸酯二醇严格地为双OH-官能团的聚碳酸酯二醇,优选严格双官能团OH-官能团脂族聚碳酸酯二醇。合适的聚碳酸酯二醇基于例如丁二醇、戊二醇或己二醇,特别是1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、3-甲基戊烷-1,5-二醇或其混合物,特别优选1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇或其混合物的聚碳酸酯二醇。对于本发明的目的而言,优选使用基于丁二醇和己二醇的聚碳酸酯二醇、基于己二醇的聚碳酸酯二醇或两种以上所述聚碳酸酯二醇的混合物。

[0025] 优选使用的多元醇通过凝胶渗透色谱(GPC)测定(根据GB/T21863-2008)的数均分子量Mn的范围为400至4 000,优选为450至3 500,特别优选通过GPC测定的数均分子量Mn为500至3 000。

[0026] 在本发明中,所用多元醇的水分含量通常不高于0.1%,优选不高于0.05%,水分含量可通过GB/T 11275—2007中的卡尔费休法进行测试,优选地,本发明所用多元醇的水含量不高于0.01%,也可使用水分含量高于0.1%的多元醇,在这种情况下可以通过干燥来降低水分含量,在本发明中,将多元醇在烘箱中进行干燥,干燥温度为80-150℃,优选100-140℃,所述温度也可在更宽的范围内变化,只要在所述温度下不损害多元醇;干燥时间不受限制(通常情况下干燥时间也取决于干燥温度),只要将多元醇的水分含量降低至所需水平,优选多元醇的水含量不高于0.01%,在本发明的一个优选实施方案中,干燥温度为80-150℃,干燥时间为1-24小时,优选5-15小时。

[0027] 在本发明的一个优选实施方案中,所述多元醇为二元醇,具体而言,二元醇为聚碳酸酯二元醇,例如购自美国Arch化学公司的聚碳酸酯二醇Poly-CD220、购自江苏省化工研究所有限公司的JSB20、JSH20;优选地,所述聚碳酸酯二元醇的羟值为30-250mgKOH/g,优选45-220mgKOH/g,更优选50~200mgKOH/g。

[0028] 在步骤(1)中,所述多异氰酸酯为至少一种、优选恰好一种具有至少2个异氰酸酯官能团、优选2至3个以及更优选恰好2个异氰酸酯官能团的异氰酸酯。使用的异氰酸酯可为聚异氰酸酯或优选单体二异氰酸酯,其可为芳族、脂族或脂环族,芳族异氰酸酯是包含至少一个芳族环体系的那些异氰酸酯,即纯芳族和芳脂族化合物两种。脂环族异氰酸酯是包含至少一个脂环族环体系的那些异氰酸酯。脂族异氰酸酯是仅包含直链或支链的那些异氰酸酯,换言之,为无环化合物。单体异氰酸酯优选为仅带有两个异氰酸酯基团的二异氰酸酯。

[0029] 通常,具有平均大于2个异氰酸酯基团的更高级异氰酸酯也是一个选择。其合适的实例包括三异氰酸酯如三异氰酸酯基壬烷、2,4,6-三异氰酸酯基甲苯、三苯甲烷三异氰酸酯或2,4,4'-三异氰酸酯基二苯醚或二异氰酸酯、三异氰酸酯和更高级多异氰酸酯的混合

物,所述更高级多异氰酸酯例如通过光气化相应苯胺/甲醛缩合物获得并且构成具有亚甲基桥的聚苯基多异氰酸酯。

[0030] 所述单体异氰酸酯基本上不包括异氰酸酯基团与其本身的反应产物。

[0031] 单体异氰酸酯优选为具有4至20个碳原子的异氰酸酯。

[0032] 常规的二异氰酸酯的实例为脂族二异氰酸酯如四亚甲基二异氰酸酯、五亚甲基1,5-二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯(1,6-二异氰酸酯基己烷)、八亚甲基二异氰酸酯、十亚甲基二异氰酸酯、十二亚甲基二异氰酸酯、十四亚甲基二异氰酸酯、赖氨酸二异氰酸酯的衍生物、三甲基己烷二异氰酸酯或四甲基己烷二异氰酸酯,脂环族二异氰酸酯,如1,4-二异氰酸酯基环己烷、1,3-二异氰酸酯基环己烷或1,2-二异氰酸酯基环己烷、4,4'-二(异氰酸酯基环己基)甲烷或2,4'-二(异氰酸酯基环己基)甲烷、1-异氰酸酯基-3,3,5-三甲基-5-(异氰酸酯基甲基)环己烷(异佛尔酮二异氰酸酯)、1,3-双(异氰酸酯基甲基)环己烷或1,4-双(异氰酸酯基甲基)环己烷或2,4--二异氰酸酯基-1-甲基环己烷或2,6-二异氰酸酯基-1-甲基环己烷,以及3(或4)-双(异氰酸酯基甲基)三环[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]癸烷异构体混合物、8(或9)-双(异氰酸酯基甲基)三环[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]癸烷异构体混合物,以及芳族二异氰酸酯如2,4-甲苯二异氰酸酯或2,6-甲苯二异氰酸酯及其异构体混合物、间二甲苯二异氰酸酯或对二甲苯二异氰酸酯、2,4'-二异氰酸酯基二苯甲烷或4,4'-二异氰酸酯基二苯甲烷及其异构体混合物、亚苯基1,3-二异氰酸酯或亚苯基1,4-二异氰酸酯、1-氯苯2,4-二异氰酸酯、亚萘基1,5-二异氰酸酯、二亚苯基4,4'-二异氰酸酯、4,4'-二异氰酸酯基-3,3'-二甲基联苯、3-甲基二苯甲烷4,4'-二异氰酸酯、四甲基亚二甲苯基二异氰酸酯、1,4-二异氰酸酯基苯或二苯醚4,4'二异氰酸酯。

[0033] 特别优选的(环)脂族异氰酸酯为1,6-六亚甲基二异氰酸酯、1,3-双(异氰酸酯基甲基)环己烷、异佛尔酮二异氰酸酯和4,4'-二-(异氰酸酯基环己基)甲烷或2,4'-二-(异氰酸酯基环己基)甲烷,非常特别优选异佛尔酮二异氰酸酯、4,4'-二-(异氰酸酯基环己基)甲烷,以及尤其优选4,4'-二-(异氰酸酯基环己基)甲烷。

[0034] 优选的芳族异氰酸酯为2,4-甲苯二异氰酸酯或2,6-甲苯二异氰酸酯及其异构体混合物,以及2,4'-二异氰酸酯基二苯甲烷或4,4'-二异氰酸酯基二苯甲烷及其异构体混合物,优选2,6-甲苯二异氰酸酯、4,4'-二异氰酸酯基二苯甲烷,特别优选4,4'-二异氰酸酯基二苯甲烷。

[0035] 还可以使用上述异氰酸酯的混合物。

[0036] 异佛尔酮二异氰酸酯一般为混合物的形式,尤其是通常比例为约60:40至80:20(w/w),优选比例为约70:30至75:25,以及更优选比例为约75:25的顺式和反式异构体的混合物。

[0037] 二环己基甲烷4,4'-二异氰酸酯也可不同的顺式和反式异构体的混合物形式。

[0038] 优选地,所述多异氰酸酯通常具有的NCO含量为5%至52%重量%,特别是30%至45%重量%,平均的NCO官能度为1至4,优选2至3。

[0039] 在步骤(1)中,所述多异氰酸酯与多元醇的用量比 $n_{\text{NCO}}:n_{\text{OH}}$ 为1:0.10-0.8,优选1:0.15~0.6,其中 $n_{\text{NCO}}$ 表示多异氰酸酯中NCO基团的摩尔量, $n_{\text{OH}}$ 表示所用多元醇中OH基团的摩尔量。

[0040] 在步骤(1)中,多元醇与多异氰酸酯的反应温度为50-100℃,优选60-90℃,反应时

间为1-6小时,优选1.5-4小时。优选地,反应在惰性气氛下进行,所述惰性气体为不参与多元醇和多异氰酸酯反应的气体,例如氮气、氩气等。

[0041] 在步骤(1)中,可在多元醇和多异氰酸酯的预聚反应后加入含亲水性基团的扩链剂。

[0042] 在本发明中,含亲水性基团的扩链剂为具有至少两个对异氰酸酯呈反应性的官能团且含有亲水基团的低分子量化合物,优选包括脂族、芳脂族、芳族和/或环脂族的化合物,例如亚烷基部分具有2至10个碳原子的二胺和/或烷二醇,具有3至8个碳原子的二乙二醇、三乙二醇、四乙二醇、五乙二醇、六乙二醇,特别是1,2-乙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇;或者为具有3至8个碳原子烷基酸的二醇,如二羟甲基丙酸(DMPA)或二羟甲基丁酸(DMBA);或乙二胺、乙二胺基乙磺酸钠等。所述扩链剂的摩尔质量小于400g/mol,优选小于300g/mol,更优选小于200g/mol。这里也可使用扩链剂的混合物。在本发明中,所述含亲水性基团的扩链剂为含羟基的扩链剂,优选地,所述羟基为伯羟基。其中,所述含亲水性基团的扩链剂的用量可为4-25重量%,优选6-20重量%,基于步骤(1)中多元醇的重量计。

[0043] 在本发明的一个优选实施方案中,在步骤(1)中,在加入含亲水性基团的扩链剂后,继续反应1-4小时,优选1-2小时,反应温度为50-100℃,优选60-90℃。同样优选地,反应在惰性气氛下进行。

[0044] 在步骤(1)中,所用多异氰酸酯的NCO基团的含量大于多元醇和扩链剂中OH基团的含量总和,优选地, $n_{\text{NCO}}:n_{\text{总OH}}$ 为1:0.2-0.95,优选1:0.3-0.90,其中 $n_{\text{NCO}}$ 表示多异氰酸酯中NCO基团的摩尔量, $n_{\text{总OH}}$ 表示多元醇和扩链剂中OH基团的摩尔量总和。

[0045] 在步骤(1)中,所述封端剂为含有一个异氰酸酯反应性基团和至少一个不饱和双键的化合物,所述封端剂可为含有羟基的丙烯酸酯类单体,其选自(甲基)丙烯酸2-羟乙基酯、(甲基)丙烯酸2-羟丙基酯或(甲基)丙烯酸3-羟丙基酯、单(甲基)丙烯酸1,4-丁二醇酯、单(甲基)丙烯酸新戊二醇酯、单(甲基)丙烯酸1,5-戊二醇酯、单(甲基)丙烯酸1,6-己二醇酯、二(甲基)丙烯酸甘油基酯、二(甲基)丙烯酸三羟甲基丙烷酯、三(甲基)丙烯酸季戊四醇酯;或2-羟乙基(甲基)丙烯酸酰胺、2-羟丙基(甲基)丙烯酸酰胺和3-羟丙基(甲基)丙烯酸酰胺或其混合物。特别优选丙烯酸2-羟乙基酯、甲基丙烯酸2-羟乙基酯、丙烯酸2-羟丙基酯或丙烯酸3-羟丙基酯、单丙烯酸1,4-丁二醇酯、(甲基)丙烯酸3-(丙烯酰氧基)-2-羟丙基酯,或它们的混合物,在本发明中,优选(甲基)丙烯酸2-羟乙基酯、(甲基)丙烯酸2-羟丙基酯或(甲基)丙烯酸3-羟丙基酯,特别优选(甲基)丙烯酸2-羟乙基酯、(甲基)丙烯酸2-羟丙基酯,非常特别优选(甲基)丙烯酸2-羟乙基酯。其中,所述封端剂的用量为过量NCO基团的1-1.5倍,优选1-1.3倍,所述过量NCO基团为多异氰酸酯与多元醇和扩链剂反应后,所得聚氨酯预聚物中所含的NCO基团,其可通过本领域技术人员熟知的方法测定,如丙酮-二正丁胺法,例如,参见熊军等人的《丙酮-二正丁胺滴定法测定聚氨酯中的异氰酸酯基》,分析实验室,2007年8月,第26卷第8期,第73-75页。

[0046] 在步骤(1)中,使用的催化剂——特别是促进异氰酸酯的NCO基团和封端剂的异氰酸酯反应性基团之间反应的催化剂——为叔胺,特别为三乙胺、二甲基环己胺、N-甲基吗啉、N,N'-二甲基哌嗪、2-(二甲基氨基乙氧基)乙醇、二氮杂双环[2.2.2]辛烷,且在另一个优选实施方案中,催化剂为有机金属化合物,例如钛酸酯;铁化合物,优选铁(III)的乙酰丙酮化合物;锡化合物,优选二乙酸锡、二辛酸锡、二月桂酸锡;或脂族羧酸的二烷基锡盐,优



选二乙酸二丁基锡和/或二月桂酸二丁基锡或铋盐,其中铋优选以氧化态2或3存在,特别为3。优选羧酸的盐。使用的羧酸优选包括具有6至14个碳原子的羧酸,特别优选具有8至12个碳原子的羧酸。合适的铋盐的实例为新癸酸铋(III)、2-乙基乙酸铋和辛酸铋。

[0047] 所用催化剂的优选用量为0.01至8重量%,优选0.05至5重量%,更优选0.1至3重量%,基于封端剂的重量计。优选使用锡催化剂,特别为二辛酸锡。

[0048] 在步骤(1)中,在加入封端剂之前,将反应体系温度降低10-20℃,优选所述反应体系温度为50-85℃,优选55-80℃。

[0049] 在步骤(2)中,所述丙烯酸类单体可为丙烯酸酯类单体,所述丙烯酸酯类单体选自(甲基)丙烯酸C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>酯,优选(甲基)丙烯酸C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>酯,如(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸戊酯、(甲基)丙烯酸己酯、(甲基)丙烯酸庚酯,或其混合物;或丙烯腈类,如丙烯腈和甲基丙烯腈;丙烯酰胺类,如丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、N-羟甲基丙烯酸等;丙烯醛类,如丙烯醛、甲基丙烯醛等,或它们的混合物。

[0050] 其中丙烯酸类单体的用量可为10-90重量%,优选20-80重量%,基于聚氨酯的重量计。在本发明中,聚氨酯的重量为合成聚氨酯的原料的重量之和。

[0051] 在本发明中,当所述封端剂为含有羟基的丙烯酸酯类单体时,所述丙烯酸酯类单体可与所述封端剂相同或不同,优选不同。

[0052] 在本发明中,通过在聚氨酯封端后加入丙烯酸类单体,不仅可以使得丙烯酸类单体溶胀到聚氨酯预聚体,而且还降低了预聚体的粘度。优选地,在加入丙烯酸酯类单体之前,将反应体系温度降低至35-55℃,优选降低至40-50℃。

[0053] 在本发明中,为丰富所合成PUA乳液的性能,也可在步骤(2)中加入功能单体,所述功能单体也可包括但不限于各种交联剂,如双丙酮丙烯酰胺(DAAM)和己二酰肼(ADH)、N-羟甲基丙烯酰胺(N-MA)、丙烯酸缩水甘油酯(GMA)、三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯(TMPTMA)、丙烯酰胺(N-AM);含氟、溴、硅的功能单体,如乙烯基三(2-甲氧基乙氧基)硅烷(A-172)、乙烯基三异丙氧基硅烷(A-151)、甲基丙烯酸三氟乙酯、N-羟乙基全氟辛酰胺甲基丙烯酸酯、2-(溴甲基)丙烯酸甲酯、五溴苯基丙烯酸酯等中的一种或几种混合物,其中所述功能单体的用量可为1重量%-20重量%,优选3-10重量%,基于所用丙烯酸类单体的重量计。

[0054] 在步骤(2)中,所述中和剂用于调节反应混合物的pH,所述中和剂可为无机碱或有机碱及其混合物,所述无机碱例如氨水、氢氧化钾、氢氧化钠、碳酸氢钠,所述有机碱例如二乙胺、三乙胺、N,N-二甲基乙醇胺、三乙烯二胺、四乙烯三胺。优选氢氧化钾、三乙胺、N,N-二甲基乙醇胺,特别优选氢氧化钾、三乙胺。在加入中和剂后,将乳液的pH调节至5-8,优选5.5-7.5,更优选6.5-7.5。

[0055] 在步骤(2)中,通过加入水将中和后的反应混合物进行乳化,其中在加水乳化时,优选地,控制温度在40℃以下,更优选30℃以下,为了乳化充分,优选地,例如在反应混合物为200-250g的重量的情况下,乳化时加水的速度控制在50mL/min,优选30mL/min,更优选10mL/min,搅拌速度可根据反应混合物的量进行调节,所述搅拌速度可为1000-2000r/min,优选1200-1800r/min,更优选1400-1600r/min。所述水可为去离子水,所述水的用量为100-300重量%,优选120-250重量%,基于所加反应物的总重量计。

[0056] 在步骤(3)中,取出由步骤(2)获得的5%-25%,优选7%-20%,更优选10%-15%的聚氨酯预聚体乳液并加入部分引发剂,进行聚合反应,然后将所得聚合反应的混合物作

为种子溶液,在50-85℃,优选60-80℃下滴加剩余的含有丙烯酸类单体和任选地功能单体的聚氨酯预聚体乳液和部分引发剂水溶液,滴加速度优选控制1-50mL/min,优选5-30mL/min,更优选10-20mL/min,并在该温度条件下保温1-5小时,优选2-4小时。其中所述引发剂可为过硫酸钾(KPS)、过硫酸铵(APS)、偶氮二异丁腈(AIBN)、过氧化二苯甲酰(BPO)等,优选过硫酸钾(KPS)、偶氮二异丁腈(AIBN),其用量可为丙烯酸类及功能单体总重量的1-10%,优选2-6%。

[0057] 所述引发剂为例如过硫酸钾、过硫酸铵、偶氮二异丁腈(AIBN)、过氧化二苯甲酰(BPO),优选过硫酸钾(KPS)、偶氮二异丁腈(AIBN),特别优选过硫酸钾(KPS)。在步骤(3)中,引发剂以水溶液的形式使用,其中引发剂水溶液的浓度为0.1-1重量%,优选0.5-0.8重量%,引发剂的用量为0.1~1重量%,优选0.2-0.6重量%,基于丙烯酸类单体和任选地功能单体的总重量计。

[0058] 在步骤(3)中,在制备种子溶液时,加入部分的引发剂,优选加入10%-50%,优选20%-40%的引发剂,基于步骤(3)中所用引发剂的总量计。其中,在制备种子溶液时,所用的引发剂的量占总引发剂量的比值为作为种子溶液的聚氨酯预聚体乳液体积占总聚氨酯预聚体乳液体积的比值的2-4倍,优选2.2-3.5倍。

[0059] 本发明还提供根据本发明制备的丙烯酸类改性水性聚氨酯作为涂料的用途,所述涂料兼有聚氨酯和丙烯酸酯两种树脂的优点,且无有机溶剂、高固含、高丙烯酸酯含量,可用于薄膜涂饰剂、皮革涂饰剂、木器漆、工业涂装等。任选地,所述涂料还可包含其他组分,例如消泡剂、流平剂、紫外线吸收剂、抗氧化剂等。

[0060] 所述涂料通过本领域技术人员已知的常规方法进行涂布:将涂料以所需厚度施用于待涂布的基材上并自然干燥。所述操作可重复一次或一次以上。可以已知的方式施用于基材,例如喷涂、涂抹、刮涂、刷涂、滚涂、辊涂或浇涂。涂层厚度通常为约3至1000g/m<sup>2</sup>以及10至200g/m<sup>2</sup>的范围。

[0061] 下面结合本发明实施例对本发明的方法作进一步的说明:

[0062] 实施例

[0063] 实施例1

[0064] 将200g PEG-1000 (Mn=1000,OH值=115.3mg KOH/g,购自济宁华凯树脂有限公司,下同)放在130℃的烘箱(型号DHG-9205A,厂家:上海和呈仪器制造有限公司)中干燥12小时以除去多元醇中的水分;使其水分含量降低至0.01重量%,其中水分的测定按GB/T 11275-2007中的卡尔费休法进行;

[0065] 将上述干燥后的80g PEG-1000加入1升的四口圆底烧瓶中,然后加入58g的4,4'-二-(异氰酸酯基环己基)甲烷,随后升温至75℃,反应2小时;接着加入12g的2,2-二羟甲基丙酸,在75℃下反应2小时;然后通过丙酮-二正丁胺法测定聚氨酯中未反应的NCO含量(其含量共0.040mol)并加入6g的甲基丙烯酸2-羟乙基酯和0.12g的二辛酸锡,在65℃的温度下反应4小时,得到封端的聚氨酯预聚体;

[0066] 将上述聚氨酯预聚体降温到45℃,加入85g的甲基丙烯酸甲酯,然后加入8g的三乙胺,将所得混合物的pH调节至7.5,然后在45℃的温度下反应1小时;

[0067] 将上述含有甲基丙烯酸甲酯且中和后的聚氨酯预聚体降至室温,并在室温条件下加入500mL水进行乳化,加水速度为15mL/min,搅拌速度为1500r/min,得到720mL含甲基丙

烯酸甲酯的聚氨酯预聚体乳液；

[0068] 将70mL的上述聚氨酯预聚体乳液加入到另一1升的反应瓶中，在70℃的温度下，滴加10mL的过硫酸钾水溶液（共配制40mL过硫酸钾水溶液，浓度为0.75g/100g水，过硫酸钾为0.3g，占总配制过硫酸钾水溶液的1/4），搅拌速度为200r/min，1小时内完成滴加，并在70℃条件下保温1.5小时，得到种子溶液；

[0069] 在70℃下，向上述种子溶液中同时滴加剩余的含有甲基丙烯酸甲酯的聚氨酯预聚体乳液和过硫酸钾水溶液，搅拌速度为280r/min，2小时内完成滴加，并在该温度条件下保温2小时，降温出料即可。

[0070] 实施例2

[0071] 将200g POL-3195 ( $M_n=600$ , OH值=195mgKOH/g, 购自济宁华凯树脂有限公司, 下同) 放在130℃的烘箱(型号DHG-9205A, 厂家上海和呈仪器制造有限公司) 中干燥12小时以除去多元醇中的水分; 使其水分含量降低至0.01重量%, 其中水分的测定按GB/T 11275—2007中的卡尔费休法进行;

[0072] 将上述干燥后的60g POL-3195加入1升的四口圆底烧瓶中, 然后加入78g的4,4'-二异氰酸酯基二苯甲烷, 在75℃下反应2小时; 接着加入5g的1,3-丙二醇和8g 2,2-二羟甲基丁酸, 在80℃下反应2小时; 然后通过丙酮-二正丁胺法测定聚氨酯中未反应的NCO含量(其含量共0.034mol) 并加入4.5g的甲基丙烯酸2-羟乙基酯和0.12g的二辛酸锡, 在70℃的温度下反应4小时, 得到封端的聚氨酯预聚体;

[0073] 将上述聚氨酯预聚体降温到45℃, 加入65g的丙烯酸丁酯和5g甲基丙烯酸三氟乙酯, 然后加入6.3g的三乙胺, 将所得混合物的pH调节至6.8, 然后在45℃的温度下反应1小时;

[0074] 将上述含有丙烯酸丁酯和甲基丙烯酸三氟乙酯且中和后的聚氨酯预聚体降至室温, 并在室温下加入450mL水进行乳化, 加水速度为20mL/min, 搅拌速度为1500r/min, 得到675mL含丙烯酸丁酯的聚氨酯预聚体乳液;

[0075] 将100mL的上述聚氨酯预聚体乳液加入到另一1升的反应瓶中, 在70℃的温度下, 滴加20mL的过硫酸钾水溶液(共配制40mL过硫酸钾水溶液, 浓度为0.75g/100g水, 过硫酸钾为0.3g, 占总配制过硫酸钾水溶液的1/2) 搅拌速度为200r/min, 1小时内完成滴加, 并在70℃条件下保温1.5小时, 得到种子溶液;

[0076] 在70℃下, 向上述种子溶液中同时滴加剩余的含有丙烯酸丁酯和甲基丙烯酸三氟乙酯的聚氨酯预聚体乳液和过硫酸钾水溶液, 搅拌速度为280r/min, 1.5小时内完成滴加, 并在该温度条件下保温2小时, 降温出料即可。

[0077] 实施例3

[0078] 将200g的Poly-CD220 ( $M_n=2000$ , OH值=53.2mgKOH/g, 购自美国Arch化学公司) 放在130℃的烘箱(型号DHG-9205A, 厂家上海和呈仪器制造有限公司) 中干燥12小时以除去多元醇中的水分; 使其水分含量降低至0.01重量%, 其中水分的测定按GB/T 11275—2007中的卡尔费休法进行;

[0079] 将上述干燥后的100g的Poly-CD220加入1升的四口圆底烧瓶中, 然后加入77g的异佛尔酮二异氰酸酯, 随后升温至75℃, 反应2小时; 接着加入3.5g的1,6-己二醇和6g 2,2-二羟甲基丙酸, 75℃条件下反应2小时; 然后通过丙酮-二正丁胺法测定聚氨酯中未反应的NCO

含量(其含量共0.043mol)并加入6g的丙烯酸3-羟丙基酯及0.12g的二辛酸锡,在65℃的温度下反应4小时,得到封端的聚氨酯预聚体;

[0080] 将上述聚氨酯预聚体降温到45℃,加入105g的丙烯酸乙酯,然后加入5g的N,N-二甲基乙醇胺,将所得混合物的pH调节至7.2,然后在45℃的温度下反应1小时;

[0081] 将上述含有丙烯酸乙酯且中和后的聚氨酯预聚体降至室温,并在室温条件下加入350mL水进行乳化,加水速度为30mL/min,搅拌速度为1500r/min,得到580mL含丙烯酸丁酯的聚氨酯预聚体乳液;

[0082] 将80mL的上述聚氨酯预聚体乳液加入到另一1升的反应瓶中,在70℃的温度下,滴加20mL的过硫酸钾水溶液(共配制60mL过硫酸钾水溶液,浓度为0.75g/100g水,过硫酸钾为0.45g,占总配制过硫酸钾水溶液的1/3),搅拌速度为200r/min,1小时内完成滴加,并在70℃条件下保温1.5小时,得到种子溶液;

[0083] 在70℃下,向上述种子溶液中同时滴加剩余的含有丙烯酸乙酯的聚氨酯乳液和过硫酸钾水溶液,搅拌速度为280r/min,1小时内完成滴加,并在该温度条件下保温2小时,降温出料即可。

[0084] 对比实施例1

[0085] 将200g POL-3195 (Mn=600,OH值=195mgKOH/g,购自济宁华凯树脂有限公司,下同)放在130℃的烘箱(型号DHG-9205A,厂家上海和呈仪器制造有限公司)中干燥12小时以除去多元醇中的水分;使其水分含量降低至0.01重量%,其中水分的测定按GB/T 11275—2007中的卡尔费休法进行;

[0086] 将上述干燥后的60g POL-3195加入1升的四口圆底烧瓶中,然后加入78g的4,4'-二异氰酸酯基二苯甲烷,在75℃下反应2小时;接着加入10.5g 2,2-二羟甲基丙酸,在75℃下反应2小时;然后通过丙酮-二正丁胺法测定聚氨酯中未反应的NCO含量(其含量共0.032mol)并加入4.5g的甲基丙烯酸2-羟乙基酯和0.12g的二辛酸锡,在65℃的温度下反应4小时,得到封端的聚氨酯预聚体;

[0087] 将上述聚氨酯预聚体降温到45℃,加入65g的丙烯酸丁酯,然后加入6.3g的三乙胺,将所得混合物的pH调节至7.2,然后在45℃的温度下反应1小时;

[0088] 将上述含有丙烯酸丁酯且中和后的聚氨酯预聚体降至室温,并在室温下加入450mL水进行乳化,加水速度为30mL/min,搅拌速度为1500r/min,得到675mL含丙烯酸丁酯的聚氨酯预聚体乳液;

[0089] 然后将40mL过硫酸钾水溶液(浓度为0.75g/100mL水)滴加至所得聚氨酯预聚体乳液中,搅拌速度为280r/min,2小时内完成滴加,并在70℃条件下保温1.5小时,降温出料即可。

[0090] 对比实施例2

[0091] 将200g PEG-1000 (Mn=1000,OH值=115.3mgKOH/g,购自济宁华凯树脂有限公司,下同)放在130℃的烘箱(型号DHG-9205A,厂家:上海和呈仪器制造有限公司)中干燥12小时以除去多元醇中的水分;使其水分含量降低至0.01重量%,其中水分的测定按GB/T 11275—2007中的卡尔费休法进行;

[0092] 将上述干燥后的80g PEG-1000加入1升的四口圆底烧瓶中,然后加入58g的4,4'-二-(异氰酸酯基环己基)甲烷,随后升温至75℃,反应2小时;接着加入12g的2,2-二羟甲基

丙酸,在75℃下反应2小时;然后通过丙酮-二正丁胺法测定聚氨酯中未反应的NCO含量(其含量共0.040mol)并加入6g的甲基丙烯酸2-羟乙基酯和0.12g的二辛酸锡,在65℃的温度下反应4小时,得到封端的聚氨酯预聚体;

[0093] 将上述聚氨酯预聚体降温到45℃,加入85g的甲基丙烯酸甲酯,然后加入8g的三乙胺,将所得混合物的pH调节至7.5,然后在45℃的温度下反应1小时;

[0094] 将上述含有甲基丙烯酸甲酯且中和后的聚氨酯预聚体降至室温,并在室温条件下加入500mL水行乳化,加水速度为15mL/min,搅拌速度为1500r/min,得到720mL含甲基丙烯酸甲酯的聚氨酯预聚体乳液;

[0095] 将200mL的上述聚氨酯预聚体乳液加入到另一1升的反应瓶中,在70℃的温度下,滴加15mL的过硫酸钾水溶液(共配制45mL过硫酸钾水溶液,浓度为0.75g/100g水,过硫酸钾为0.3g,占总配制过硫酸钾水溶液的1/3),搅拌速度为200r/min,1小时内完成滴加,并在70℃条件下保温1.5小时,得到种子溶液;

[0096] 在70℃下,向上述种子溶液中同时滴加剩余的含有甲基丙烯酸甲酯的聚氨酯预聚体乳液和过硫酸钾水溶液,搅拌速度为280r/min,2小时内完成滴加,并在该温度条件下保温2小时,降温出料即可。

[0097] 对比实施例3

[0098] 将200g PEG-1000 ( $M_n=1000$ ,OH值=115.3mgKOH/g,购自济宁华凯树脂有限公司,下同)放在130℃的烘箱(型号DHG-9205A,厂家:上海和呈仪器制造有限公司)中干燥12小时以除去多元醇中的水分;使其水分含量降低至0.01重量%,其中水分的测定按GB/T 11275—2007中的卡尔费休法进行;

[0099] 将上述干燥后的80g PEG-1000加入1升的四口圆底烧瓶中,然后加入58g的4,4'-二-(异氰酸酯基环己基)甲烷,随后升温至75℃,反应2小时;接着加入12g的2,2-二羟甲基丙酸,在75℃下反应2小时;然后通过丙酮-二正丁胺法测定聚氨酯中未反应的NCO含量(其含量共0.040mol)并加入6g的甲基丙烯酸2-羟乙基酯和0.12g的二辛酸锡,在65℃的温度下反应4小时,得到封端的聚氨酯预聚体;

[0100] 将上述聚氨酯预聚体降温到45℃,加入85g的甲基丙烯酸甲酯,然后加入8g的三乙胺,将所得混合物的pH调节至7.5,然后在45℃的温度下反应1小时;

[0101] 将上述含有甲基丙烯酸甲酯且中和后的聚氨酯预聚体降至室温,并在室温条件下加入500mL水进行乳化,加水速度为15mL/min,搅拌速度为1500r/min,得到720mL含甲基丙烯酸甲酯的聚氨酯预聚体乳液;

[0102] 将20mL的上述聚氨酯预聚体乳液加入到另一1升的反应瓶中,在70℃的温度下,滴加10mL的过硫酸钾水溶液(共配制40mL过硫酸钾水溶液,浓度为0.75g/100g水,过硫酸钾为0.3g,占总配制过硫酸钾水溶液的1/4),搅拌速度为200r/min,1小时内完成滴加,并在70℃条件下保温1.5小时,得到种子溶液;

[0103] 在70℃下,向上述种子溶液中同时滴加剩余的含有甲基丙烯酸甲酯的聚氨酯预聚体乳液和过硫酸钾水溶液,搅拌速度为280r/min,2小时内完成滴加,并在该温度条件下保温2小时,降温出料即可。

[0104] 测试

[0105] 固含量:固含量根据按照GB/T 7193-2008进行测定。

[0106] 粘度:粘度根据GB/T 2794-2013使用Brookfield粘度计(转子3)进行测定。

[0107] 吸水率:吸水率根据GB/T 1738-1979进行测定。

[0108] 乳液粒径:乳液粒径通过激光粒度法使用激光粒度分布仪(型号:欧美克LS900)测定,其中粒径分布指数Span值 =  $(D_{90}-D_{10})/D_{50}$ 。

[0109] 分别对由本发明的实施例和对比实施例所制备的乳液进行测试,结果示于下表1中。

[0110] 表1

	固含量 (重量%)	吸水率 (%)	粘度 (mPa·s)	乳液中位粒径 (nm)	Span 值
实施例 1	35	4.5	230	95	0.5
实施例 2	33	2.8	195	112	0.7
实施例 3	42	3.9	350	115	0.9
对比实施例 1	34	5.1	245	193	3.0
对比实施例 2	35	4.8	360	195	2.8
对比实施例 3	34	4.7	290	175	1.5

[0112] 储存稳定性:将所制备的乳液在常温常压下放置一定时间,观察乳液状态,若发生凝胶化,则表明其储存稳定性差;如不发生凝胶化,则表明其储存稳定性良好。分别对由本发明的实施例和对比实施例所制备的乳液进行储存稳定性测试,结果示于下表2中。

[0113] 表2

[0114]

	1个月	2个月	4个月	6个月	8个月	10个月
实施例1	稳定	稳定	稳定	稳定	稳定	稳定
实施例2	稳定	稳定	稳定	稳定	稳定	稳定
实施例3	稳定	稳定	稳定	稳定	稳定	稳定
对比实施例1	稳定	凝胶化	凝胶化	凝胶化	凝胶化	凝胶化
对比实施例2	稳定	稳定	凝胶化	凝胶化	凝胶化	凝胶化
对比实施例3	稳定	稳定	稳定	凝胶化	凝胶化	凝胶化

[0115] 根据表1和2可知,由本发明实施例制备的乳液具有较高的固含量,且在不使用乳化剂的情况下也具有较高的稳定性,并且,通过本发明制备的乳液具有较小的中位粒径。