



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106832174 A

(43)申请公布日 2017.06.13

(21)申请号 201710177670.4 *C08F 283/00*(2006.01)
(22)申请日 2017.03.23 *C08F 220/28*(2006.01)
(71)申请人 江苏耐斯数码科技股份有限公司 *C08F 212/34*(2006.01)
地址 214500 江苏省泰州市靖江市经济开 *C08F 2/26*(2006.01)
发区城南园区兴业路12号

(72)发明人 李冰洁 李剑平

(74)专利代理机构 靖江市靖泰专利事务所
32219

代理人 陆平

(51) Int. Cl.

C08G 18/42(2006.01)

C08G 18/66(2006.01)

C08G 18/75(2006.01)

C08G 18/10(2006.01)

C08G 18/34(2006.01)

权利要求书2页 说明书7页

(54)发明名称

一种自荧光增白丙烯酸改性聚氨酯乳液及其制备方法

(57)摘要

一种自荧光增白丙烯酸改性聚氨酯乳液,包括预聚体合成和乳液合成;所述的预聚体合成,由以下重量份组成:异佛尔酮二异氰酸酯:30-40份、聚己二酸1,4-丁二醇酯:25-35份、三乙胺:1-3份、二羟甲基丁酸:6-10份、二月桂酸二丁基锡:0.1-0.3份、丙酮:20-30份、偶氮二异丁腈:0.2-0.4份;所述的乳液合成,由以下重量份组成:十二烷基烯丙基琥珀酸烷基酯磺酸钠:2-4份、过硫酸钾:0.5-0.7份、甲基丙烯酸羟乙酯:6-10份、4-N,N-二甲氨基-4-乙烯基二苯乙烯:0.8-1.2份、去离子水:85-95份;一种自荧光增白丙烯酸改性聚氨酯乳液的制备方法,包括以下步骤:步骤①、原料预处理→步骤②、水性乳液的制备;具有增白、增亮、稳定性高、耐光、耐湿、耐有机溶剂、环保的效果。

1. 一种自荧光增白丙烯酸改性聚氨酯乳液,其特征在于:包括预聚体合成和乳液合成;所述的预聚体合成,由以下重量份组成:

异佛尔酮二异氰酸酯:30-40份、

聚己二酸1,4-丁二醇酯:25-35份、

三乙胺:1-3份、

二羟甲基丁酸:6-10份、

二月桂酸二丁基锡:0.1-0.3份、

丙酮:20-30份、

偶氮二异丁腈:0.2-0.4份;

所述的乳液合成,由以下重量份组成:

十二烷基烯丙基琥珀酸烷基酯磺酸钠:2-4份、

过硫酸钾:0.5-0.7份、

甲基丙烯酸羟乙酯:6-10份、

4-N,N-二甲氨基-4-乙基二苯乙烯:0.8-1.2份、

去离子水:85-95份。

2. 根据权利要求1所述的一种自荧光增白丙烯酸改性聚氨酯乳液,其特征在于:所述的预聚体合成,由以下重量份组成:

异佛尔酮二异氰酸酯:36份、

聚己二酸1,4-丁二醇酯:30份、

三乙胺:2份、

二羟甲基丁酸:8份、

二月桂酸二丁基锡:0.2份、

丙酮:25份、

偶氮二异丁腈:0.3份。

3. 根据权利要求1所述的一种自荧光增白丙烯酸改性聚氨酯乳液,其特征在于:所述的乳液合成,由以下重量份组成:

十二烷基烯丙基琥珀酸烷基酯磺酸钠:3份、

过硫酸钾:0.6份

甲基丙烯酸羟乙酯:8份、

4-N,N-二甲氨基-4-乙基二苯乙烯:1份、

去离子水:90份。

4. 根据权利要求2所述的一种自荧光增白丙烯酸改性聚氨酯乳液,其特征在于:所述的异佛尔酮二异氰酸酯为硬段单体;所述的聚己二酸1,4-丁二醇酯为软段单体;所述的三乙胺为中和剂;所述的二羟甲基丁酸为亲水性扩链剂;所述的二月桂酸二丁基锡为催化剂;所述的丙酮为稀释剂;所述的偶氮二异丁腈为预聚体引发剂;合成了聚氨酯段的预聚体。

5. 根据权利要求3所述的一种自荧光增白丙烯酸改性聚氨酯乳液,其特征在于:所述的十二烷基烯丙基琥珀酸烷基酯磺酸钠为聚合型乳化剂;所述的过硫酸钾为水性引发剂;所述的甲基丙烯酸羟乙酯为接枝剂;所述的4-N,N-二甲氨基-4-乙基二苯乙烯为聚合荧光单体;合成了内交联型的改性水性乳液。

6. 根据权利要求1所述的一种自荧光增白丙烯酸改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、原料预处理

A) 将原料聚己二酸1,4-丁二醇酯在温度100℃下干燥脱水3h,冷却后密封备用;将二羟甲基丁酸在温度80℃下干燥2h,冷却后密封备用;

B) 配置含5%二月桂酸二丁基锡的丙酮溶液;

步骤②、水性乳液的制备

a) 在四颈烧瓶中加入脱水的聚己二酸1,4-丁二醇酯、异佛尔酮二异氰酸酯以及少量的引发剂偶氮二异丁腈和催化剂二月桂酸二丁基锡,控制反应温度在75℃反应约1小时,期间,适当添加少量稀释剂丙酮控制体系粘度;得到以异氰酸酯为端基的预聚体;

b) 将预聚体的体系温度降至70℃,滴加亲水性扩链剂二羟甲基丁酸,保温、反应4小时以上;得到端羟基的大分子聚氨酯;

c) 上述步骤完成后,冷却至40℃左右,加入甲基丙烯酸羟乙酯、中和剂三乙胺、4-N,N-二甲氨基-4-乙炔基二苯乙烯以及少量的丙酮,搅拌0.5小时;

d) 将反应混合物在高速分散下,加入去离子水和聚合型乳化剂十二烷基烯丙基琥珀酸烷基酯磺酸钠,以1500转/分的高速分散1小时,直至形成稳定乳液;

e) 在上述乳液中,加入水性引发剂过硫酸钾,升温至80℃左右,自由基反应5小时以上;

f) 在40℃下,低温减压蒸馏出残余丙酮,300目过滤,得到稳定的自荧光增白丙烯酸改性聚氨酯乳液。

一种自荧光增白丙烯酸改性聚氨酯乳液及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及打印技术领域,具体而言,涉及一种具有增白、增亮、稳定性高、耐光、耐湿、耐有机溶剂、环保的自荧光增白丙烯酸改性聚氨酯乳液及其制备方法。

背景技术

[0002] 高档的喷墨打印相纸,不仅要求能适应喷墨打印要求,还要求喷墨打印后印品色彩鲜艳,图像清晰、逼真,而且要价格适合,产品定位准确,性价比高;亚洲人对相纸纸张白度的要求比较高,因此对白度的研究很有必要;由于纸基往往带有一些纸纤维的原色,为此,我们需要提高涂层的白度以遮盖纸基原色;影响涂布纸白度及白度稳定性的因素很多,涂层是最重要的影响因素之一。

[0003] 为了解决上述问题,现有的增白方法多为物理性增白,即提高涂层的视觉白度;常用的手段有:

一、添加染料

加入少量靛蓝染料,虽然可以降低色度指数b值,使得表观变白;但是涂层总的反射光量减少,L值下降,涂层色泽变暗;并且染料添加量很少,往往难以精确定量,造成不同批次涂层制品的色泽有偏差。

[0004] 二、添加无机颜料

添加白色无机颜料也是常用手段之一,即在涂层中添加碳酸钙、TiO₂、硫酸钡等白色颜料,涂层的白度、白度稳定性、油墨吸收性和表面强度均显著提高;但是,所表现的白度仅仅是无机颜料的色相,即使添加再多,色相难以继续提高;并且大量添加无机颜料会导致涂层的光泽度下降;因此,添加无机颜料以提高涂层白度,也仅能作为辅助手段。

[0005] 三、外加型荧光增白剂

在涂层的某道工序中添加适量的一定品种的荧光增白剂;荧光增白剂是一种色彩调理剂,具有亮白增艳的作用,广泛用于造纸、纺织、洗涤剂等多个领域中;荧光增白剂作用原理是吸收光线中不可见的紫外光,并发出可见的蓝光,与纸基发出的黄光进行叠加后,互补形成白光,使涂布纸发出的白光增加,肉眼可感觉到白色织物明显变得亮白,这就是亮白效果;荧光增白剂可以吸收不可见的紫外光,波长范围约为6-380 nm,转换为波长较长的蓝光或紫色的可见光,因而可以补偿基质中不想要的微黄色,同时反射出比原来入射的波长在400-600 nm范围的更多的可见光,从而使涂层制品显得更白、更亮、更鲜艳;不过传统外加型荧光增白剂的耐光性较差,因而增白效果不理想;如果外加型荧光增白剂只是混入普通的水性纯丙/聚氨酯乳液中时,其发色并不充分,为了改善荧光增白剂综合使用性能,还需引入带有助色基团的荧光增白剂载体,包括给电子基(如烷氧基、烷基、取代氨基等)和吸电子基(如磺酸基、氰基、羧基等),这些基团会有助于提高荧光的性质与强度;从成本考虑,水性乳液中使用最为普遍的荧光增白剂载体是PVA、CMC和PEG;它们均带有拉电子基羧基,能改善涂布纸的色相,降低色度指数b值,增加L值;但会增加色度指数a值,导致纸张颜色偏红;但需要指出的是,由于这三种荧光剂载体带有羧基,其亲水性都较好,易吸潮、吸湿,因

此会对涂层的耐水性造成一定的影响。

[0006] 传统荧光增白剂种类繁多,按母体结构可分为:三嗪-二苯乙烯类、苯并噁唑类、香豆素类、萘酰亚胺类等9种;传统荧光增白剂一般含有共轭双键,在共轭双键系统中,当所有价电子都存在于已占分子轨道上时,荧光增白剂分子处于单线基态 S_0 ;日光照射下,吸收340-400 nm的紫外光,发生电子跃迁,增白剂分子从跃迁到激发态 S ,分子能量增加,电子分布发生变化;分子 S 能级比 S_0 能级高,但不稳定,在很短时间内又消失,返回 S_0 ;处于高能态 S 的荧光增白剂分子可通过几个途径降低能态,当通过辐射光子跃迁回到基态 S_0 时,就会辐射出蓝紫色可见荧光,起到增白作用。

[0007] 近年来,荧光增白剂对环境 and 人体的危害众说纷纭,人们对荧光增白剂的使用更为谨慎,环保要求较高,因此需要一种新的涂层,来解决以上技术难题。

发明内容

[0008] 本发明目的是提供一种具有增白、增亮、稳定性高、耐光、耐湿、耐有机溶剂、环保的自荧光增白丙烯酸改性聚氨酯乳液及其制备方法,解决了以上技术问题。

[0009] 为了实现上述技术目的,达到上述的技术要求,本发明所采用的技术方案是:一种自荧光增白丙烯酸改性聚氨酯乳液,其特征在于:包括预聚体合成和乳液合成;

所述的预聚体合成,由以下重量份组成:

异佛尔酮二异氰酸酯:30-40份、

聚己二酸1,4-丁二醇酯:25-35份、

三乙胺:1-3份、

二羟甲基丁酸:6-10份、

二月桂酸二丁基锡:0.1-0.3份、

丙酮:20-30份、

偶氮二异丁腈:0.2-0.4份;

所述的乳液合成,由以下重量份组成:

十二烷基烯丙基琥珀酸烷基酯磺酸钠:2-4份、

过硫酸钾:0.5-0.7份、

甲基丙烯酸羟乙酯:6-10份、

4-N,N-二甲氨基-4-乙炔基二苯乙烯:0.8-1.2份、

去离子水:85-95份。

作为优选的技术方案:所述的预聚体合成,由以下重量份组成:

异佛尔酮二异氰酸酯:36份、

聚己二酸1,4-丁二醇酯:30份、

三乙胺:2份、

二羟甲基丁酸:8份、

二月桂酸二丁基锡:0.2份、

丙酮:25份、

偶氮二异丁腈:0.3份。

[0010] 作为优选的技术方案:所述的乳液合成,由以下重量份组成:

十二烷基烯丙基琥珀酸烷基酯磺酸钠:3份、
过硫酸钾:0.6份
甲基丙烯酸羟乙酯:8份、
4-N,N-二甲氨基-4-乙基二苯乙烯:1份、
去离子水:90份。

作为优选的技术方案:所述的异佛尔酮二异氰酸酯为硬段单体;所述的聚己二酸1,4-丁二醇酯为软段单体;所述的三乙胺为中和剂;所述的二羟甲基丁酸为亲水性扩链剂;所述的二月桂酸二丁基锡为催化剂;所述的丙酮为稀释剂;所述的偶氮二异丁腈为预聚体引发剂;合成了聚氨酯段的预聚体。

[0011] 作为优选的技术方案:所述的十二烷基烯丙基琥珀酸烷基酯磺酸钠为聚合型乳化剂;所述的过硫酸钾为水性引发剂;所述的甲基丙烯酸羟乙酯为接枝剂;所述的4-N,N-二甲氨基-4-乙基二苯乙烯为聚合荧光单体;合成了内交联型的改性水性乳液。

[0012] 作为优选的技术方案:所述的一种自荧光增白丙烯酸改性聚氨酯乳液的制备方法,包括以下步骤:

步骤①、原料预处理

A) 将原料聚己二酸1,4-丁二醇酯在温度100℃下干燥脱水3h,冷却后密封备用;将二羟甲基丁酸在温度80℃下干燥2h,冷却后密封备用;

B) 配置含5%二月桂酸二丁基锡的丙酮溶液;

步骤②、水性乳液的制备

a) 在四颈烧瓶中加入脱水的聚己二酸1,4-丁二醇酯、异佛尔酮二异氰酸酯以及少量的引发剂偶氮二异丁腈和催化剂二月桂酸二丁基锡,控制反应温度在75℃反应约1小时,期间,适当添加少量稀释剂丙酮控制体系粘度;得到以异氰酸酯为端基的预聚体;

b) 将预聚体的体系温度降至70℃,滴加亲水性扩链剂二羟甲基丁酸,保温、反应4小时以上;得到端羟基的大分子聚氨酯;

c) 上述步骤完成后,冷却至40℃左右,加入甲基丙烯酸羟乙酯、中和剂三乙胺、4-N,N-二甲氨基-4-乙基二苯乙烯以及少量的丙酮,搅拌0.5小时;

d) 将反应混合物在高速分散下,加入去离子水和聚合型乳化剂十二烷基烯丙基琥珀酸烷基酯磺酸钠,以1500转/分的高速分散1小时,直至形成稳定乳液;

e) 在上述乳液中,加入水性引发剂过硫酸钾,升温至80℃左右,自由基反应5小时以上;

f) 40℃下,低温减压蒸馏出残余丙酮,300目过滤,得到稳定的自荧光增白丙烯酸改性聚氨酯乳液。

[0013] 本发明的有益效果是:一种自荧光增白丙烯酸改性聚氨酯乳液及其制备方法,选用二苯乙烯类荧光单体—4-N,N-二甲氨基-4-乙基二苯乙烯,单体本身含有C=C双键,既可自聚,又可以与丙烯酸酯类单体共聚;将二苯乙烯类荧光单体引入到聚合物分子结构中去,利用了聚合反应的手段,使荧光单体与聚合单体反应,获得了一种自荧光增白丙烯酸改性聚氨酯乳液;聚合后,荧光单体发色团结构不变,仍保持其荧光增白性能;同时,发色团与高分子链间共价键的存在,使结构稳定性、耐光性得到明显改善,荧光量子产率显著提高;以甲基丙烯酸羟乙酯为接枝剂,合成了内交联型的丙烯酸改性水性聚氨酯乳液,提高涂层的耐湿处理及耐有机溶剂性能;以低沸点的丙酮作为稀释剂,该稀释剂易于蒸馏回收,并可

重复利用,能降低能耗,解决水性聚氨酯合成革过程中因为使用溶剂稀释而产生的污染问题,达到了环保要求。

具体实施方式

[0014] 下面对本发明进一步描述;

一种自荧光增白丙烯酸改性聚氨酯乳液,其特征在于:包括预聚体合成和乳液合成;

所述的预聚体合成,由以下重量份组成:

异佛尔酮二异氰酸酯:30-40份、

聚己二酸1,4-丁二醇酯:25-35份、

三乙胺:1-3份、

二羟甲基丁酸:6-10份、

二月桂酸二丁基锡:0.1-0.3份、

丙酮:20-30份、

偶氮二异丁腈:0.2-0.4份;

所述的异佛尔酮二异氰酸酯为硬段单体;所述的聚己二酸1,4-丁二醇酯为软段单体;所述的三乙胺为中和剂;所述的二羟甲基丁酸为亲水性扩链剂;所述的二月桂酸二丁基锡为催化剂;所述的丙酮为稀释剂;所述的偶氮二异丁腈为预聚体引发剂;合成了聚氨酯段的预聚体;

所述的乳液合成,由以下重量份组成:

十二烷基烯丙基琥珀酸烷基酯磺酸钠:2-4份、

过硫酸钾:0.5-0.7份、

甲基丙烯酸羟乙酯:6-10份、

4-N,N-二甲氨基-4-乙炔基二苯乙烯:0.8-1.2份、

去离子水:85-95份。

[0015] 所述的十二烷基烯丙基琥珀酸烷基酯磺酸钠为聚合型乳化剂;所述的过硫酸钾为水性引发剂;所述的甲基丙烯酸羟乙酯为接枝剂;所述的4-N,N-二甲氨基-4-乙炔基二苯乙烯为聚合荧光单体;合成了内交联型的改性水性乳液。

一种自荧光增白丙烯酸改性聚氨酯乳液:实施例1

所述的预聚体合成,由以下重量份组成:

异佛尔酮二异氰酸酯:30份、

聚己二酸1,4-丁二醇酯:25份、

三乙胺:1份、

二羟甲基丁酸:6份、

二月桂酸二丁基锡:0.1份、

丙酮:20份、

偶氮二异丁腈:0.2份;

所述的乳液合成,由以下重量份组成:

十二烷基烯丙基琥珀酸烷基酯磺酸钠:2份、

过硫酸钾:0.5份

甲基丙烯酸羟乙酯:6份、
4-N,N-二甲氨基-4-乙炔基二苯乙烯:0.8份、
去离子水:85份。

[0016] 一种自荧光增白丙烯酸改性聚氨酯乳液:实施例2,作为优选的实施例

所述的预聚体合成,由以下重量份组成:

异佛尔酮二异氰酸酯:36份、
聚己二酸1,4-丁二醇酯:30份、
三乙胺 :2份、
二羟甲基丁酸:8份、
二月桂酸二丁基锡:0.2份、
丙酮:25份、
偶氮二异丁腈:0.3份;

所述的乳液合成,由以下重量份组成:

十二烷基烯丙基琥珀酸烷基酯磺酸钠:3份、
过硫酸钾:0.6份
甲基丙烯酸羟乙酯:8份、
4-N,N-二甲氨基-4-乙炔基二苯乙烯:1份、
去离子水:90份。

一种自荧光增白丙烯酸改性聚氨酯乳液:实施例3

所述的预聚体合成,由以下重量份组成:

异佛尔酮二异氰酸酯:40份、
聚己二酸1,4-丁二醇酯:35份、
三乙胺:3份、
二羟甲基丁酸:10份、
二月桂酸二丁基锡:0.3份、
丙酮:30份、
偶氮二异丁腈:0.4份;

所述的乳液合成,由以下重量份组成:

十二烷基烯丙基琥珀酸烷基酯磺酸钠:4份、
过硫酸钾:0.7份、
甲基丙烯酸羟乙酯:10份、
4-N,N-二甲氨基-4-乙炔基二苯乙烯:1.2份、
去离子水:95份。

[0017] 一种自荧光增白丙烯酸改性聚氨酯乳液的制备方法,包括以下步骤:

步骤①、原料预处理

A) 将原料聚己二酸1,4-丁二醇酯在温度100℃下干燥脱水3h,冷却后密封备用;将二羟甲基丁酸在温度80℃下干燥2h,冷却后密封备用;

B) 配置含5%二月桂酸二丁基锡的丙酮溶液;

步骤②、水性乳液的制备

a) 在四颈烧瓶中加入脱水的聚己二酸1,4-丁二醇酯、异佛尔酮二异氰酸酯以及少量的引发剂偶氮二异丁腈和催化剂二月桂酸二丁基锡,控制反应温度在75℃反应约1小时,期间,适当添加少量稀释剂丙酮控制体系粘度;得到以异氰酸酯为端基的预聚体;

b) 将预聚体的体系温度降至70℃,滴加亲水性扩链剂二羟甲基丁酸,保温、反应4小时以上;得到端羟基的大分子聚氨酯;

c) 上述步骤完成后,冷却至40℃左右,加入甲基丙烯酸羟乙酯、中和剂三乙胺、4-N,N-二甲氨基-4-乙基二苯乙烯以及少量的丙酮,搅拌0.5小时;

d) 将反应混合物在高速分散下,加入去离子水和聚合型乳化剂十二烷基烯丙基琥珀酸烷基酯磺酸钠,以1500转/分的高速分散1小时,直至形成稳定乳液;

e) 在上述乳液中,加入水性引发剂过硫酸钾,升温至80℃左右,自由基反应5小时以上;

f) 40℃下,低温减压蒸馏出残余丙酮,300目过滤,得到稳定的自荧光增白丙烯酸改性聚氨酯乳液。

[0018] 本发明与现有技术荧光增白效果对比测试:

指标	淋膜原纸	外加荧光增白剂涂层	本发明乳液涂层
L值	83.64	85.43	85.26
a值	0.6	2.3	2.2
b值	-2.9	-8.6	-8.3
UV荧光度	95.23	103.4	103.0

可见,本发明获得的自荧光增白丙烯酸改性聚氨酯乳液,具有明显的荧光增白效果,可以与外加型荧光增白剂涂层相媲美。

[0019] 本发明所能达到的性能指标:

技术性能指标	测试值
乳液外观	淡蓝色荧光、半透明
粘度	80cps
电解质稳定性	好
粒径分布	250~350nm
PH值	7~8
机械稳定性	3000转/10分钟,无残渣
溶剂残余量	≤1%
涂层L值	85.26
涂层a值	2.2
涂层b值	-8.3
涂层UV荧光度	103.0
耐光性	日晒条件下,5-6级,较好
耐水性	≥72小时
吸水性	≤0.1%

上述实施例仅仅是为清楚地说明本发明所作的描述,而并非对实施方式的限定,对于所属领域的技术人员来说,在上述说明的基础上还可以做出其它不同形式的变化或变动,这里无需也无法对所有的实施方式予以穷举,而由此所引申出的显而易见的变化或变动仍

处于本发明的保护范围之内。