



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103881434 A

(43) 申请公布日 2014.06.25

(21) 申请号 201210558937.1

(22) 申请日 2012.12.21

(71) 申请人 江南大学

地址 214122 江苏省无锡市蠡湖大道 1800
号江南大学化学与材料工程学院

(72) 发明人 姚伯龙 李根龙 韩兵

(51) Int. Cl.

C09D 4/02 (2006.01)

C09D 7/12 (2006.01)

权利要求书2页 说明书4页

(54) 发明名称

一种水性 UV 固化防雾涂料的制备方法

(57) 摘要

一种水性 UV 固化防雾涂料的制备方法,属于防雾加工技术领域。本发明以光敏丙烯酸酯低聚物、纳米 SiO₂ 修饰改性丙烯酸羟乙酯、甲基丙烯酸丁酯 (MBA)、丙烯酰胺 (AM) 和甲基丙烯酸羟丙基磺酸钠 (HMPS) 为主体,然后加入少量活性稀释剂二缩三丙二醇丙烯酸酯 (TPGDA),光引发剂及各种助剂配制成涂料,最后经 UV 固化得到具有优良防雾性能和机械性能的防雾涂膜。该涂料符合节能环保理念,在汽车 / 建筑玻璃、镜片防雾领域有广泛的应用前景,适合推广应用,具有很好的环境效益和经济效益。

1. 一种水性 UV 固化防雾涂料的制备方法,其特征步骤为:

(1) 间苯二甲酸一缩二乙二醇酯-5-磺酸钠的制备,各组分的质量如下:

一缩二乙二醇	20-30g
间苯二甲酸-5-磺酸钠	40-60g
对甲苯磺酸	0.8-1.2g
甲苯	40-60g

取一缩二乙二醇和间苯二甲酸-5-磺酸钠置于带有搅拌、冷凝和加热装置的四口烧瓶中,搅拌溶解,再加入带水剂甲苯和催化剂对甲苯磺酸,继续搅拌,开始升温,待温度达到 110℃左右,甲苯开始回流并带出水,持续反应 5-6h,当出水量接近理论值时,温度开始上升,停止反应,降温,进行旋蒸除去甲苯,最后 40-50℃真空干燥 24h 得产物备用。

(2) 光敏丙烯酸酯低聚物的制备,各组分质量定性计算如下:

异佛尔酮二异氰酸酯 (IPDI)	c g
间苯二甲酸一缩二乙二醇酯-5-磺酸钠	a g
2,2-二羟甲基丁酸 (DMPA)	b g
四甲氧基酚	0.03-0.05d g
甲基丙烯酸羟乙酯 (HEMA)	d g
乙二胺	0.5d g
甲醇	0.05-0.1c g
N-甲基吡咯烷酮	0.05-0.1a g

已知:当光敏丙烯酸酯低聚物中羧基(-COOH)含量=0.35M(光敏丙烯酸酯低聚物预期理论分子量),达水性标准,则 $b = 46.9M/1000$

光敏丙烯酸酯低聚物 M 中:d = 260

再根据公式:a+b+c+d = M

$a/444+b/134+d/260 = c/222$ 可计算 a、c 的值

将 c g IPDI 置于三颈瓶中,取第一步合成的间苯二甲酸一缩二乙二醇酯-5-磺酸钠取 a g 置于三颈瓶上的滴液漏斗中,开始搅拌,升温,当温度达到 50℃时,开始滴加,约 2h 滴完,50℃保温反应 1.5h,当 NCO 值达到预期值时,再加入 b g DMPA,调温至 70℃,继续反应 6-7h;加入 0.03-0.05d g 阻聚剂 4-甲氧基酚再加入 d g HEMA 继续反应 2.5h,并测 NCO 含量;加甲醇除去游离的 NCO,调温至 50℃继续反应 3.5h,停止反应,用乙二胺调 pH 至 7-8,真空干燥 24h,得产物。

(3) 纳米 SiO₂ 修饰改性丙烯酸羟乙酯,各组分的质量为:

纳米 SiO ₂ 平均粒径 40nm	15-20g
对甲苯磺酸	0.6-0.8g
丙烯酸羟乙酯	30-35g
对苯二酚	0.1-0.2g
甲苯	100-120g

先将纳米 SiO₂ 于 110℃下真空干燥 8h 备用。将干燥得纳米 SiO₂ 加至带有温度计、搅

拌器和回流分水装置的 500mL 的四口烧瓶中,预分散在甲苯中,再加入对甲苯磺酸、对苯二酚和丙烯酸羟乙酯,回流反应至无水生成后,继续反应 3h,真空抽滤,用甲苯洗涤两次,干燥得白色粉末固体产物。

(4) 水性 UV 固化防雾涂料的制备,各组分的质量分数为:

光敏丙烯酸酯低聚物	45-50%
甲基丙烯酸丁酯 (MBA)	8-12%
丙烯酰胺(AM)	4-12%
甲基丙烯酸羟丙基磺酸钠(HMPS)	6-14%
纳米 SiO ₂ 修饰改性丙烯酸羟乙酯	4-12%
二缩三丙二醇丙烯酸酯(TPGDA)	1.5-2.5%
光引发剂 1173	4-5%
去离子水	8-10%
消泡剂	0.2-0.8%
流平剂	0.2-0.5%

按上述配比依次将光敏丙烯酸酯低聚物、甲基丙烯酸丁酯 (MBA)、丙烯酰胺 (AM)、甲基丙烯酸羟丙基磺酸钠 (HMPS)、纳米 SiO₂ 修饰改性丙烯酸羟乙酯、光引发剂 1173、消泡剂和流平剂加入 500ml 烧杯中,加去离子水,搅拌 2-3h,再超声分散 30min,静止 2h,得水性 UV 固化防雾涂料。

一种水性 UV 固化防雾涂料的制备方法

技术领域

[0001] 一种水性 UV 固化防雾涂料的制备方法,属于防雾加工技术领域。

背景技术

[0002] 目前对于防雾涂料及其制备工艺已有不少研究报道,却鲜有推广应用,原因主要在于防雾涂料的一些关键问题尚未完全解决,如防雾性能不理想,防雾膜强度低和耐久性差等,且大多是溶剂型防雾涂料存在着环保及能耗问题。

[0003] 采用本发明技术制备的水性 UV 固化防雾涂料具有许多传统涂料无法比拟的优点,其固化速度快、节能、涂层性能好、适用于热敏基材,因其是水性体系而环保无污染。光敏丙烯酸酯低聚物不仅具有参与 UV 固化的双键,同时带有大量的亲水基团,对提高防雾膜的防雾亲水性大有裨益。另外,通过纳米 SiO₂ 改性手段引入 Si-O 键修饰甲基丙烯酸羟乙酯,UV 固化后,能明显提高固化膜的硬度和耐擦性等性能。

[0004] 本发明研制的水性 UV 固化防雾涂料经 UV 固化得到具有优良防雾性能和机械性能的防雾涂膜,不但防雾持久,而且符合节能环保理念,在玻璃及镜片防雾领域有广泛的应用前景,适合推广应用,具有很好的环境效益和经济效益。

发明内容

[0005] 本发明的目的是通过合成兼有亲水防雾性和光敏性的丙烯酸酯低聚物,实现水性 UV 固化;通过纳米 SiO₂ 改性手段引入 Si-O 键修饰甲基丙烯酸羟乙酯进一步改善涂膜的机械性能。

[0006] 其设计思路是:(1) 通过酯化法合成间苯二甲酸-一缩二乙二醇酯-5-磺酸钠(2) 制备光敏丙烯酸酯低聚物(3) 通过纳米 SiO₂ 修饰改性丙烯酸羟乙酯引入 Si-O 键(4) 配制水性 UV 固化防雾涂料。其特征步骤为:

[0007] (1) 间苯二甲酸-一缩二乙二醇酯-5-磺酸钠的制备,各组分的质量如下:

[0008]

一缩二乙二醇	20-30g
间苯二甲酸-5-磺酸钠	40-60g
对甲苯磺酸	0.8-1.2g
甲苯	40-60g

[0009] 取一缩二乙二醇和间苯二甲酸-5-磺酸钠置于带有搅拌、冷凝和加热装置的四口烧瓶中,搅拌溶解,再加入带水剂甲苯和催化剂对甲苯磺酸,继续搅拌,开始升温,待温度达到 110℃左右,甲苯开始回流并带出水,持续反应 5-6h,当出水量接近理论值时,温度开始上升,停止反应,降温,进行旋蒸除去甲苯,最后 40-50℃真空干燥 24h 得产物备用。

[0010] (2) 光敏丙烯酸酯低聚物的制备,各组分质量定性计算如下:

[0011]

异佛尔酮二异氰酸酯 (IPDI)	c g
间苯二甲酸一缩二乙二醇酯-5-磺酸钠	a g
2,2-二羟甲基丁酸 (DMPA)	b g
四甲氧基酚	0.03-0.05d g
甲基丙烯酸羟乙酯 (HEMA)	d g
乙二胺	0.5d g
甲醇	0.05-0.1c g
N-甲基吡咯烷酮	0.05-0.1a g

[0012] 已知:当光敏丙烯酸酯低聚物中羧基(-COOH)含量=0.35M(光敏丙烯酸酯低聚物预期理论分子量),达水性标准,则 $b = 46.9M/1000$

[0013] 光敏丙烯酸酯低聚物 M 中:d = 260

[0014] 再根据公式:a+b+c+d = M

[0015] $a/444+b/134+d/260 = c/222$ 可计算 a、c 的值

[0016] 将 c g IPDI 置于三颈瓶中,将第一步合成的间苯二甲酸一缩二乙二醇酯-5-磺酸钠取 a g 置于三颈瓶上的滴液漏斗中,开始搅拌,升温,当温度达到 50℃ 时,开始滴加,约 2h 滴完,50℃ 保温反应 1.5h,当 NCO 值达到预期值时,再加入 b g DMPA,调温至 70℃,继续反应 6-7h;加入 0.03-0.05d g 阻聚剂 4-甲氧基酚再加入 d g HEMA 继续反应 2.5h,并测 NCO 含量;加甲醇除去游离的 NCO,调温至 50℃ 继续反应 3.5h,停止反应,用二乙胺调 pH 至 7-8,真空干燥 24h,得产物。

[0017] (3) 纳米 SiO₂ 修饰改性丙烯酸羟乙酯,各组分的质量为:

[0018]

纳米 SiO ₂ 平均粒径 40nm	15-20g
对甲苯磺酸	0.6-0.8g
丙烯酸羟乙酯	30-35g
对苯二酚	0.1-0.2g
甲苯	100-120g

[0019] 先将纳米 SiO₂ 于 110℃ 下真空干燥 8h 备用。将干燥得纳米 SiO₂ 加至带有温度计、搅拌器和回流分水装置的 500mL 的四口烧瓶中,预分散在甲苯中,再加入对甲苯磺酸、对苯二酚和丙烯酸羟乙酯,回流反应至无水生成后,继续反应 3h,真空抽滤,用甲苯洗涤两次,干燥得白色粉末固体产物。

[0020] (4) 水性 UV 固化防雾涂料的制备,各组分的质量分数为:

[0021]

光敏丙烯酸酯低聚物	45-50%
甲基丙烯酸丁酯 (MBA)	8-12%
丙烯酰胺(AM)	4-12%
甲基丙烯酸羟丙基磺酸钠(HMPS)	6-14%
纳米 SiO ₂ 修饰改性丙烯酸羟乙酯	4-12%

[0022]

二缩三丙二醇丙烯酸酯(TPGDA)	1.5-2.5%
光引发剂 1173	4-5%
去离子水	8-10%
消泡剂	0.2-0.8%
流平剂	0.2-0.5%

[0023] 按上述配比依次将光敏丙烯酸酯低聚物、甲基丙烯酸丁酯 (MBA)、丙烯酰胺 (AM)、甲基丙烯酸羟丙基磺酸钠 (HMPS)、纳米 SiO₂ 修饰改性丙烯酸羟乙酯、光引发剂 1173、消泡剂和流平剂加入 500ml 烧杯中,加去离子水,搅拌 2-3h,再超声分散 30min,静止 2h,得水性 UV 固化防雾涂料。

具体实施方式

[0024] 实施例 1 :

[0025] (1) 间苯二甲酸一缩二乙二醇酯 -5- 磺酸钠的制备,各组分的质量如下 :

[0026]

一缩二乙二醇	30g
间苯二甲酸-5-磺酸钠	60g
对甲苯磺酸	1.2g
甲苯	60g

[0027] 取 30g 一缩二乙二醇和 60g 间苯二甲酸 -5- 磺酸钠置于带有搅拌、冷凝和加热装置的四口烧瓶中,搅拌溶解,再加入 60g 带水剂甲苯和 1.2g 催化剂对甲苯磺酸,继续搅拌,开始升温,待温度达到 110℃左右,甲苯开始回流并带出水,持续反应 5-6h,当出水量接近理论值时,温度开始上升,停止反应,降温,进行旋蒸除去甲苯,最后 40-50℃真空干燥 24h 得产物备用。

[0028] (2) 光敏丙烯酸酯低聚物的制备,各组分质量定性计算如下 :

[0029]

异佛尔酮二异氰酸酯 (IPDI)	33.6 g
间苯二甲酸一缩二乙二醇酯-5-磺酸钠	46.5 g
2,2-二羟甲基丁酸 (DMPA)	3.75g
四甲氧基酚	0.26 g
甲基丙烯酸羟乙酯 (HEMA)	3.46 g
乙二胺	1.8 g
甲醇	3 g
N-甲基吡咯烷酮	4 g

[0030] 将 33.6g IPDI 置于三颈瓶中,将第一步合成的间苯二甲酸一缩二乙二醇酯 -5- 磺酸钠取 a46.5g 置于三颈瓶上的滴液漏斗中,开始搅拌,升温,当温度达到 50℃时,开始滴加,约 2h 滴完,50℃保温反应 1.5h,当 NCO 值达到预期值时,再加入 3.75g DMPA,调温至 70℃,继续反应 7h ;加入 0.26g 阻聚剂 4- 甲氧基酚再加入 3.46g HEMA 继续反应 2.5h,并测

NCO 含量;加 3 甲醇除去游离的 NCO,调温至 50℃继续反应 3.5h,停止反应,用二乙胺调 pH 至 7-8,真空干燥 24h,得产物。

[0031] (3) 纳米 SiO₂ 修饰改性丙烯酸羟乙酯,各组分的质量为:

[0032]

纳米 SiO ₂ 平均粒径 40nm	15g
对甲苯磺酸	0.6g
丙烯酸羟乙酯	30g
对苯二酚	0.1g
甲苯	100g

[0033] 先将纳米 SiO₂ 于 110℃下真空干燥 8h 备用。将干燥的 15g 纳米 SiO₂ 加至带有温度计、搅拌器和回流分水装置的 500mL 的四口烧瓶中,预分散在 100g 甲苯中,再加入对 0.6g 甲苯磺酸、0.1g 对苯二酚和 30g 丙烯酸羟乙酯,回流反应至无水生成后,继续反应 3h,真空抽滤,用甲苯洗涤两次,干燥得白色粉末固体产物。

[0034] (4) 水性 UV 固化防雾涂料的制备,各组分的质量分数为:

[0035]

光敏丙烯酸酯低聚物	45g
甲基丙烯酸丁酯 (MBA)	8g
丙烯酰胺(AM)	6g
甲基丙烯酸羟丙基磺酸钠(HMPS)	12g
纳米 SiO ₂ 修饰改性丙烯酸羟乙酯	5g
二缩三丙二醇丙烯酸酯(TPGDA)	12g
光引发剂 1173	3.5g
去离子水	8g
消泡剂	0.3g
流平剂	0.2g

[0036] 按上述配比依次将光敏丙烯酸酯低聚物、甲基丙烯酸丁酯 (MBA)、丙烯酰胺 (AM)、甲基丙烯酸羟丙基磺酸钠 (HMPS)、纳米 SiO₂ 修饰改性丙烯酸羟乙酯、光引发剂 1173、消泡剂和流平剂加入 500ml 烧杯中,加去离子水,搅拌 2-3h,再超声分散 30min,静置 2h,得水性 UV 固化防雾涂料。