



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105131806 A

(43) 申请公布日 2015. 12. 09

(21) 申请号 201510669494. 7 *C08G 18/67*(2006. 01)

(22) 申请日 2015. 10. 13 *C08G 18/66*(2006. 01)

(71) 申请人 厦门大学 *C08G 18/48*(2006. 01)

地址 361005 福建省厦门市思明南路 422 号 *C08G 18/42*(2006. 01)

(72) 发明人 刘向阳 于芳芳 林乃波 *C08G 18/44*(2006. 01)

(74) 专利代理机构 厦门南强之路专利事务所
(普通合伙) 35200 *C08G 18/12*(2006. 01)

代理人 刘勇

(51) Int. Cl.

C09D 175/04(2006. 01)

C09D 175/08(2006. 01)

C09D 175/06(2006. 01)

C09D 175/14(2006. 01)

C09D 7/12(2006. 01)

C09D 5/22(2006. 01)

C08G 18/69(2006. 01)

权利要求书2页 说明书5页 附图3页

(54) 发明名称

水性荧光聚氨酯涂料及其预聚体混合法制备
方法

(57) 摘要

水性荧光聚氨酯涂料及其预聚体混合法制备
方法, 涉及荧光材料及其制备方法。水性荧光聚
氨酯涂料, 由聚氨酯树脂相和无机荧光量子点相
组成。采用预聚体混合的方法, 将聚氨酯预聚体
作为母液, 将 CdSe 预聚体注入, 直接加热, 分别完
成聚氨酯与 CdSe 的制备; 最后得到了紫外激发后
发黄白光的水性荧光型聚氨酯涂料。避免了现有
物理混合方法中存在的相分离的问题, 并且还可
以在较低温度下进行, 反应温和, 操作简单, 并且
得到的荧光涂料的发射波段在紫外激发下可以在
绿光到黄光之间变化; 最后得到了一系固化时间
短, 疏水性能优异, 硬度高, 荧光效应好的荧光涂
料。在水相的胶膜中依然具有较强的光致发光效
应。

1. 水性荧光聚氨酯涂料, 由聚氨酯树脂相和无机荧光量子点相组成, 其特征在于, 该体系的制备原料的组成及质量百分比含量为: 聚氨酯相: 二异氰酸酯 20%~25%、二元醇 50%~55%、有机锡类催化剂 0.05~0.08%、亲水扩链剂 5%~8%、封端剂 4%~5%、中和剂 5%~7%、自由基催化剂 0.3%~0.5%; 无机荧光 CdSe 量子点相: 硒粉 0.007%~0.009%、硼氢化钠 0.004%~0.006%、氯化铬 0.02%~0.03%、巯基丙酸 0.02%~0.04%; 余为水; 无机荧光量子点相量子点预聚体与聚氨酯树脂相预聚体的体积比为 (1~2): 1。

2. 如权利要求 1 所述水性荧光聚氨酯涂料, 其特征在于, 所述有机锡类催化剂为二月桂酸二丁基锡、辛酸亚锡中的至少一种。

3. 如权利要求 1 所述水性荧光聚氨酯涂料, 其特征在于, 所述二异氰酸酯为异佛尔酮二异氰酸酯、甲苯二异氰酸酯、4,4'-亚甲基-二苯基二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯、4,4'-亚甲基-二环己基二异氰酸酯中的至少一种。

4. 如权利要求 1 所述水性荧光聚氨酯涂料, 其特征在于, 所述二元醇为聚丙二醇、聚乙二醇、聚四氢呋喃二醇、聚己二酸 1,6-己二醇酯、聚碳酸酯、聚丁二烯二醇中的至少一种, 分子量为 1800~2200。

5. 如权利要求 1 所述水性荧光聚氨酯涂料, 其特征在于, 所述亲水扩链剂有磺酸型和羧酸型, 可为 1,2-二羟基-3-丙磺酸钠、二羟甲基丙酸、二羟甲基丁酸中的至少一种。

6. 如权利要求 1 所述水性荧光聚氨酯涂料, 其特征在于, 所述封端剂为丙烯酸羟乙酯、甲基丙烯酸羟乙酯、丙烯酸 N-丙基全氟辛基磺酰胺基乙醇中的至少一种。

7. 如权利要求 1 所述水性荧光聚氨酯涂料, 其特征在于, 所述中和剂为三乙胺、三乙醇胺、氢氧化钠、N-甲基二乙醇胺、甲基丙烯酸、氨水中的至少一种; 优选三乙胺, 加入量满足水性荧光聚氨酯涂料 $\text{PH} = 7$ 。

8. 如权利要求 1 所述水性荧光聚氨酯涂料, 其特征在于, 所述自由基催化剂为过硫酸铵。

9. 水性荧光聚氨酯涂料的预聚体混合法制备方法, 其特征在于, 所述水性荧光聚氨酯涂料为权利要求 1 所述水性荧光聚氨酯涂料, 所述制备方法包括以下步骤:

1) 将二元醇、亲水扩链剂置于真空烘箱中干燥, 将其他的预聚单体加入分子筛进行干燥;

2) 将脱水处理的二元醇、二异氰酸酯按比例加入到四口烧瓶中, 在氮气保护下, 升温加入有机锡类催化剂, 继续反应, 再继续升温加入亲水扩链剂, 再继续反应;

3) 待反应体系降温后, 加入封端剂, 继续进行反应, 此过程用有机溶剂丙酮降粘;

4) 待预聚物降至 45℃ 以下, 加入中和剂进行搅拌;

5) 再进行剧烈搅拌, 并缓慢加入经冷藏处理的去离子水进行乳化, 最后加入自由基催化剂得到聚氨酯预聚体 A;

6) 隔绝空气的条件下, 将硒粉和硼氢化钠完全溶解在水中, 得到溶液 B;

7) 分别将氯化铬以及巯基丙酸溶解, 再将两者混合, 用碱调节混合液的 $\text{PH} = 10 \sim 11$, 得到溶液 C;

8) 将 C 注入到溶液 B 中混合, 得到了 CdSe 预聚体 D;

9) 最后将聚氨酯预聚体 A 以及 CdSe 预聚体 D 按照 (1~2)/1 的体积比混合, 升温反

应,得到最终的水性荧光聚氨酯涂料。

10. 如权利要求9所述预聚体法制备水性荧光聚氨酯涂料的方法,其特征在于,步骤1)中,所述真空烘箱的温度可为 $120 \sim 120^{\circ}\text{C}$;所述干燥的时间可为 $3 \sim 5\text{h}$;所述分子筛干燥的时间可为 24h 以上;步骤2)中,所述升温的温度可至 $70 \sim 80^{\circ}\text{C}$,所述继续反应的时间可为 $3 \sim 4\text{h}$;所述再继续升温的温度可至 $85 \sim 90^{\circ}\text{C}$,所述再继续反应的时间可为 $2 \sim 3\text{h}$;所述下降温度可至 $60 \sim 70^{\circ}\text{C}$,所述继续反应时间可为 $2 \sim 4$ 个 h ;步骤3)中,所述有机溶剂可为丙酮;步骤4)中,所述搅拌速度可为 $250\text{r}/\text{min} \sim 300\text{r}/\text{min}$,搅拌时间可为 30min 以上;步骤5)中,所述剧烈搅拌的搅拌速度可为 $1700 \sim 2000\text{r}/\text{min}$,所述乳化的时间可为 10min 以上;步骤8)中,所述混合时间可为 $1.5 \sim 3\text{h}$;步骤9)中,所述升温的温度可至 100°C ,反应的时间可为 $7 \sim 14\text{h}$ 。

水性荧光聚氨酯涂料及其预聚体混合法制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于化学合成技术领域,涉及一种荧光材料及其制备方法,尤其是涉及一种水性荧光聚氨酯涂料及其预聚体混合法制备方法。

背景技术

[0002] 水性聚氨酯(WPU)是以聚氨酯为基料、以水为分散介质的绿色环保型涂料。与传统的溶剂型聚氨酯相比,WPU不仅保留了传统溶剂型聚氨酯的优点,还具有无毒、不燃、环保等优异性能,已经广泛应用在涂料、胶黏剂、皮革整理剂、表面处理剂等领域。荧光型水性聚氨酯不仅具备了荧光颜料的荧光功能,还具备了水性聚氨酯涂料的无毒、环保高透明性等优异性能。由于制备的这种荧光型水性聚氨酯树脂具有高透明性、粘结能力强、无毒、无味等特点可广泛应用于安全领域、装饰服饰领域,防伪领域和生物探针等领域。

[0003] 如中国专利 CN 1044492766A 公布了一种硬度高附着力强的玻璃门用水性荧光涂料以及制备方法,制备了由硅醇树脂、水性氨基树脂、乙烯基异丁醚、炭黑、偶联剂、荧光色浆、消泡剂等按一定比例进行反应得到的改性水性玻璃门用荧光涂料。通过本发明中对产品的性能测试,可以发现产品的固化成膜性能优良,硬度高,耐磨性好,成本低。CN 103275334A 公布了一种含荧光染料的水性聚氨酯的制备方法,将含有活性官能团的荧光染料与异氰酸酯反应,再通过扩链、交联、侧挂活性基团、引入亲水基团等,待分子量足够大后,中和,乳化以制得水性聚氨酯荧光染料。经检测本发明制得的荧光水性聚氨酯在水相和胶膜中都具有较强的荧光效应。CN 103012174A 提供了一种水性荧光丙烯酸树脂涂料及其制备方法,将丙烯酸树脂用适量水和醇类溶剂调节粘度至一定数值,在高速搅拌下加入自制的荧光颜料乳剂,反应半小时后加入消泡剂、润湿分散剂、多功能助剂、填料等,充分搅拌,再加入分散剂、胶体改性剂、光稳定剂和增稠剂,研磨后制得荧光涂料。该发明具有工艺简单,产率高,原料易得,并且水为分散剂降低了生产成本,对环境友好,荧光强度高等优异性能。CN 103059689A 公开了一种荧光涂料的制备方法,将荧光粉、过氯化乙烯树脂、氨基环氧树脂、邻苯二甲酸二丁酯、固化剂、甲苯等一系列原料单体按照一定的比例混合制得了一种具有夜光效应的的荧光涂料。该发明施工方便,涂膜耐水性、耐油性、耐候性均较好。CN 103232773A 制备了一种具有释放负离子功能的水性荧光涂料,通过将乙二醇、丙烯酸树脂乳液、分散剂、增稠剂、消泡剂按一定比例搅拌均匀后再与加入了电气石粉、硅藻土、二氧化钛、夜光粉的混合粉末一起进行搅拌,最终得到了具有负离子功能的水性荧光涂料。该发明的负离子功能可以净化环境、杀菌、阻断甲醛等有害物质的挥发,并且该发明的荧光性,可有效的避免许多安全隐患。CN 103468072A 公布了一种丙烯酸树脂基的无机荧光涂料,该涂料由丙烯酸树脂、铝酸盐荧光粉、氧化钛、氧化锌、填料、成膜助剂、偶联剂、防沉淀剂和水按照一定的比例组成的。该发明制备的无机荧光涂料的荧光效果优良,且具有很好的涂料性能。

发明内容

[0004] 本发明的主要目的在于提供一种水性荧光聚氨酯涂料及其预聚体混合法制备方法,该化学制备方法可有效避免现有物理混合方法中存在的相分离问题,并且此方法可以在较低温度下进行,反应温和,操作简单,并且得到的荧光涂料的发射波段在紫外激发下可以在绿光到黄光之间变化,固化时间短,疏水性能优异,硬度高,荧光效应好的水性荧光聚氨酯涂料。

[0005] 为实现上述目的,本发明通过以下技术方案予以实现:

[0006] 水性荧光聚氨酯涂料,由聚氨酯树脂相和无机荧光量子点相组成,该体系的制备原料的组成及质量百分比含量为:聚氨酯相:二异氰酸酯 20%~25%、二元醇 50%~55%、有机锡类催化剂 0.05~0.08%、亲水扩链剂 5%~8%、封端剂 4%~5%、中和剂 5%~7%、自由基催化剂 0.3%~0.5%;无机荧光 CdSe 量子点相:硒粉 0.007%~0.009%、硼氢化钠 0.004%~0.006%、氯化铬 0.02%~0.03%、巯基丙酸 0.02%~0.04%;余为水;

[0007] 无机荧光量子点相量子点预聚体与聚氨酯树脂相预聚体的体积比为 (1~2)/1。

[0008] 所述有机锡类催化剂可为二月桂酸二丁基锡、辛酸亚锡中的至少一种。

[0009] 所述二异氰酸酯可为异佛尔酮二异氰酸酯 (IPDI)、甲苯二异氰酸酯 (TDI)、4,4'-亚甲基-二苯基二异氰酸酯 (MDI)、六亚甲基二异氰酸酯 (HDI)、4,4'-亚甲基-二环己基二异氰酸酯 (H_{12} MDI) 中的至少一种。

[0010] 所述二元醇可为聚丙二醇 (PPG)、聚乙二醇 (PEG)、聚四氢呋喃二醇 (PTMG)、聚己二酸 1,6-己二醇酯、聚碳酸酯、聚丁二烯二醇中的至少一种,分子量为 1800~2200。

[0011] 所述亲水扩链剂可为磺酸型和羧酸型,可为 1,2-二羟基-3-丙磺酸钠、二羟甲基丙酸、二羟甲基丁酸中的至少一种。

[0012] 所述封端剂可为丙烯酸羟乙酯 (HEA)、甲基丙烯酸羟乙酯 (HEMA)、丙烯酸 N-丙基全氟辛基磺酰胺基乙醇中的至少一种。

[0013] 所述中和剂可为三乙胺、三乙醇胺、氢氧化钠、N-甲基二乙醇胺、甲基丙烯酸、氨水中的至少一种;这里优选三乙胺,加入量满足水性荧光聚氨酯涂料 $\text{PH} = 7$ 。

[0014] 所述自由基催化剂优选为过硫酸铵。

[0015] 本发明所述水性荧光聚氨酯涂料的预聚体混合法制备方法,所述水性荧光聚氨酯涂料为上述水性荧光聚氨酯涂料,所述制备方法包括以下步骤:

[0016] 1) 将二元醇、亲水扩链剂置于真空烘箱中干燥,将其他的预聚单体加入分子筛进行干燥;

[0017] 所述真空烘箱的温度可为 120~120°C;所述干燥的时间可为 3~5h;

[0018] 所述分子筛可为 4A 分子筛;所述分子筛干燥的时间可为 24h 以上。

[0019] 2) 将脱水处理的二元醇、二异氰酸酯按比例加入到四口烧瓶中,在氮气保护下,升温加入有机锡类催化剂,继续反应,再继续升温加入亲水扩链剂,再继续反应;

[0020] 所述升温的温度可至 70~80°C,所述继续反应的时间可为 3~4h;所述再继续升温的温度可至 85~90°C,所述再继续反应的时间可为 2~3h。

[0021] 3) 待反应体系降温后,加入封端剂,继续进行反应,此过程用有机溶剂丙酮降粘;

[0022] 所述下降温度可至 60~70°C,所述继续反应时间可为 2~4 个小时,所述有机溶剂可为丙酮。

- [0023] 4) 待预聚物降至 45℃ 以下, 加入中和剂进行搅拌;
- [0024] 搅拌速度可为 250 ~ 300r/min, 搅拌时间可为 30min 以上;
- [0025] 5) 再进行剧烈搅拌, 并缓慢加入经冷藏处理的去离子水进行乳化, 最后加入自由基催化剂得到聚氨酯预聚体 A。
- [0026] 所述剧烈搅拌的搅拌速度可为 1700 ~ 2000r/min, 所述乳化的时间可为 10min 以上。
- [0027] 6) 制备 NaHSe 溶液: 隔绝空气的条件下, 将硒粉和硼氢化钠完全溶解在水中, 得到溶液 B;
- [0028] 7) 分别将氯化铬以及巯基丙酸溶解在两个盛有去离子水的烧杯中, 再将两者混合, 用碱调节混合液的 PH = 10 ~ 11, 得到溶液 C;
- [0029] 8) 将 C 注入到溶液 B 中, 混合 1.5 ~ 3h, 得到了 CdSe 预聚体 D;
- [0030] 9) 最后将聚氨酯预聚体 A 以及 CdSe 预聚体 D 按照 (1 ~ 2)/1 的体积比混合, 升温至 100℃, 反应 7 ~ 14h, 得到最终的水性荧光聚氨酯涂料。
- [0031] 本发明突破性的采用预聚体混合的方法, 将聚氨酯预聚体作为母液, 将 CdSe 预聚体注入, 直接加热, 分别完成聚氨酯与 CdSe 的制备。最后得到了紫外激发后发黄白光的水性荧光型聚氨酯涂料。该方法避免了现有物理混合方法中存在的相分离的问题, 并且此方法还可以在较低温度下进行, 反应温和, 操作简单, 并且得到的荧光涂料的发射波段在紫外激发下可以在绿光到黄光之间变化。最后得到了一系固化时间短, 疏水性能优异, 硬度高, 荧光效应好的荧光涂料。
- [0032] 根据本发明制备的疏水的水性荧光型聚氨酯涂料在水相的胶膜中依然具有较强的光致发光效应, 因此该发明可以在防伪标识, 生物显影, 生物检测, 药物追踪, 化学检测, 荧光涂料等方面的应用。

附图说明

- [0033] 图 1 为实施例 1 中制备的疏水的水性荧光聚氨酯涂料的荧光光谱。在图 1 中, 横坐标为发射光的波长 (单位: nm); 纵坐标为发射光的强度 (单位: CPS)。
- [0034] 图 2 为实施例 2 中制备的疏水的水性荧光聚氨酯涂料的紫外 - 可见吸收光谱。在图 2 中, 横坐标为紫外 - 可见光的波长 (单位: nm); 纵坐标为吸光度。
- [0035] 图 3 为实施例 2 中制备的疏水的水性荧光聚氨酯涂料的 SEM 图。在图 3 中, 图的刻度尺为 5 μm。
- [0036] 图 4 为实施例 3 中制备的疏水的水性荧光聚氨酯涂料的 TEM 图。在图 4 中, 图的刻度尺为 200nm。
- [0037] 图 5 为实施例 4 中制备的疏水的水性荧光聚氨酯涂料的荧光显微镜图。在图 5 中, 图的刻度尺为 100 μm。
- [0038] 图 6 为实施例 4 中制备的疏水的水性荧光聚氨酯涂料固化后与水的接触角;

具体实施方式

- [0039] 下面通过具体实施例对本发明作进一步解释说明:
- [0040] 实施例 1

[0041] 本发明所述疏水的水性荧光聚氨酯涂料,由以下原料按以下重量配比配制而成:异佛尔酮二异氰酸酯 30%、聚丙二醇 50%、二月桂酸二丁基锡 0.08%、亲水扩链剂 8%、封端剂 5%、三乙胺 7%、过硫酸铵 0.6%、硒粉 0.008%、硼氢化钠 0.005%、氯化铬 0.028%、巯基丙酸 0.03%,剩余为水。

[0042] 具体制备过程如下:(1)将异佛尔酮二异氰酸酯、聚丙二醇($M_n = 2000$)以及二月桂酸二丁基锡按照上述重量值加入到反应釜中,用机械搅拌器搅拌均匀,再升温至 80°C 反应4h,再将二羟甲基丙酸加入到混合体系中,加热到 85°C 反应2h;降温至 60°C ,加入甲基丙烯酸羟乙酯,恒温反应4h。

[0043] (2)继续降至室温后,加入三乙胺,快速搅拌30min,然后将转速调至2000r/min,缓慢加入经过冷藏处理的去离子水(固含量约为30%),搅拌15min,加入过硫酸铵,得到聚氨酯预聚体A。

[0044] (3)将0.008%硒粉和0.005%硼氢化钠在非空气环境下溶于少量的水中,得到NaHSe溶液。

[0045] (4)将0.028%的 CdCl_2 固体和0.03%的巯基丙酸分别溶于等量的去离子水中,再将两者的溶液混合后搅拌均匀,用1mol/L的NaOH调节 $\text{PH} = 10.6$;最后将得到的混合溶液快速注入到NaHSe溶液中,然后进行搅拌1~2h,得到预聚体B;

[0046] (5)抽取预聚体A和预聚体B按照体积比为1/1进行混合;最后将混合均匀的混合液升温至 100°C ,反应7h,得到法制备的水性荧光聚氨酯涂料。

[0047] 参见图1可知,预聚体法制备的疏水的水性荧光聚氨酯涂料的发射光的波长为550nm左右,属于黄光的范围,并且可以看出,涂料具有比较大的荧光强度。

[0048] 实施例2

[0049] 本实施例所述疏水的水性荧光聚氨酯涂料的制备过程与实施例1相似,区别是:(1)本实施例中的原料配比为:异佛尔酮二异氰酸酯33%、聚丙二醇52%、二月桂酸二丁基锡0.06%、亲水扩链剂6%、封端剂4%、三乙胺5%、过硫酸铵0.5%、硒粉0.009%、硼氢化钠0.004%、氯化铬0.03%、巯基丙酸0.02%,剩余为水。(2)CdSe量子点预聚体与得到的水性聚氨酯预聚体按照2:1的体积比进行混合加热,加热时间为9h。

[0050] 参见图2可知,预聚体法制备的疏水的水性荧光聚氨酯涂料的紫外吸收光的波长大约为300nm;参见图3可知,聚氨酯树脂本身形成了具有微纳结构的沟壑状粗糙表面,并且在微纳结构上布满了形成的CdSe量子点。

[0051] 实施例3

[0052] 本实施例所述疏水的水性荧光聚氨酯涂料的制备过程与实施例1相似,区别是:(1)本实施例中的原料配比为:异佛尔酮二异氰酸酯31%、聚丙二醇55%、二月桂酸二丁基锡0.05%、亲水扩链剂5%、封端剂4%、三乙胺5%、过硫酸铵0.7%、硒粉0.007%、硼氢化钠0.006%、氯化铬0.02%、巯基丙酸0.04%,剩余为水。(2)CdSe量子点预聚体与得到的水性聚氨酯预聚体按照1.6:1的体积比进行混合加热,加热时间为11h。

[0053] 参见图4可知,预聚体法制备的疏水的水性荧光聚氨酯涂料由聚氨酯树脂相的乳液微球与无机的量子点组成,并且从图中可以看出量子点的粒径范围 $<10\text{nm}$,乳液粒子的粒径在 $100 \sim 200\text{nm}$ 。

[0054] 实施例4

[0055] 本实施例所述疏水的水性荧光聚氨酯涂料的制备过程与实施例 1 相似,区别是:
(1) 本实施例中的原料配比为:异佛尔酮二异氰酸酯 35%、聚丙二醇 50%、二月桂酸二丁基锡 0.04%、亲水扩链剂 5.5%、封端剂 4.5%、三乙胺 5%、过硫酸铵 0.8%、硒粉 0.008%、硼氢化钠 0.005%、氯化铬 0.026%、巯基丙酸 0.04%,剩余为水。(2) CdSe 量子点预聚体与得到的水性聚氨酯预聚体按照 1.4:1 的体积比进行混合加热,加热时间为 14h。

[0056] 参见图 5 可知,预聚体法制备的疏水的水性荧光聚氨酯涂料有着较高的荧光效应,预聚体混合法不仅简单,还避免了物理混合引起的相分离问题的产生。参见图 6 可知,预聚体法制备的疏水的水性荧光聚氨酯涂料与水的接触角为 106 左右,有着较好的疏水性。

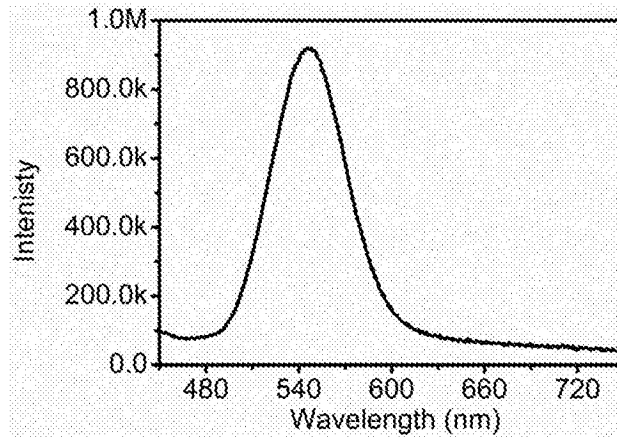


图 1

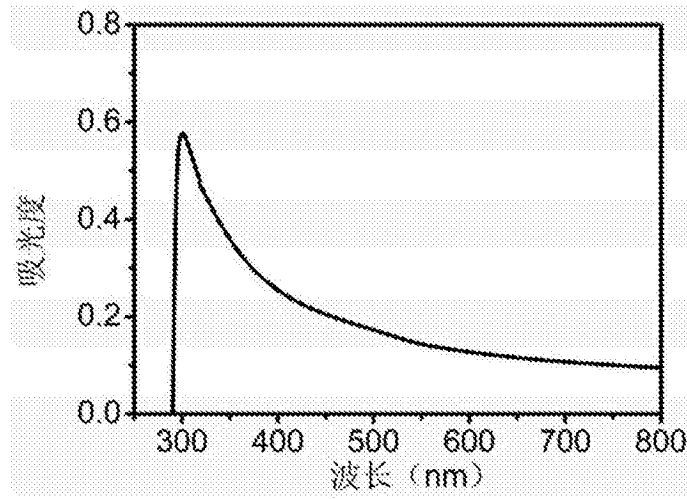


图 2

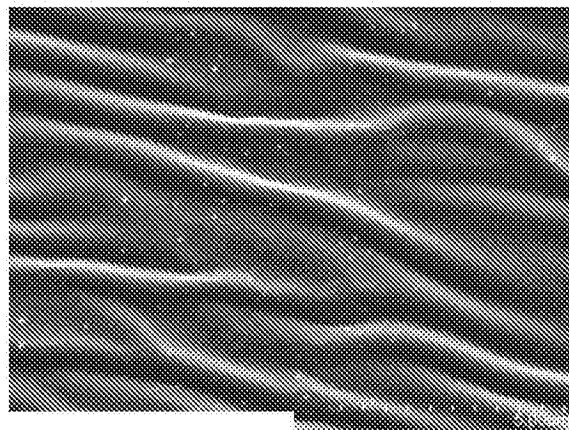


图 3

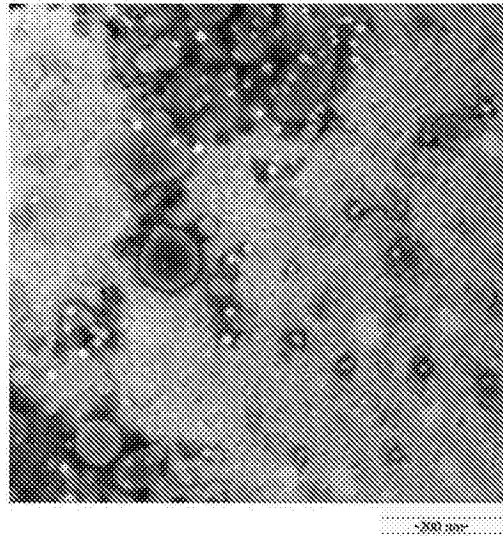


图 4

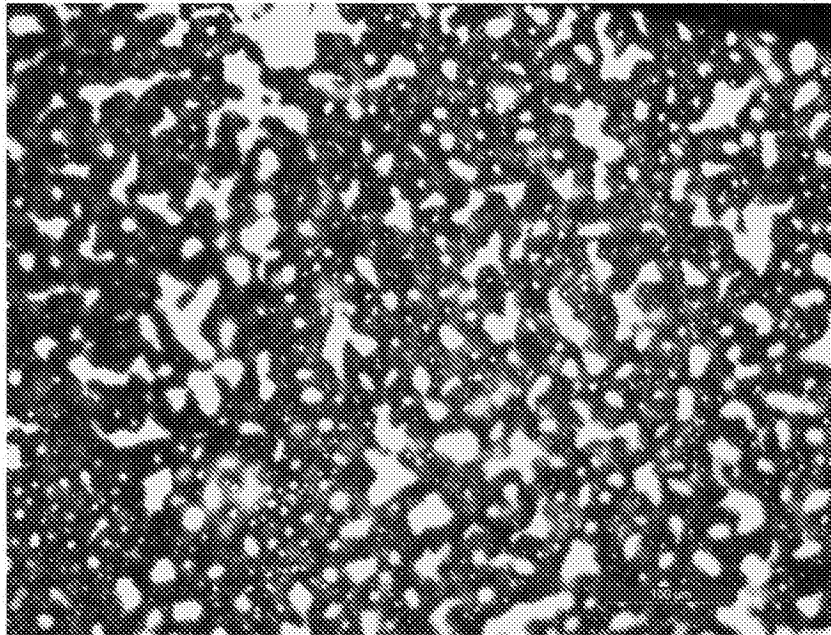


图 5

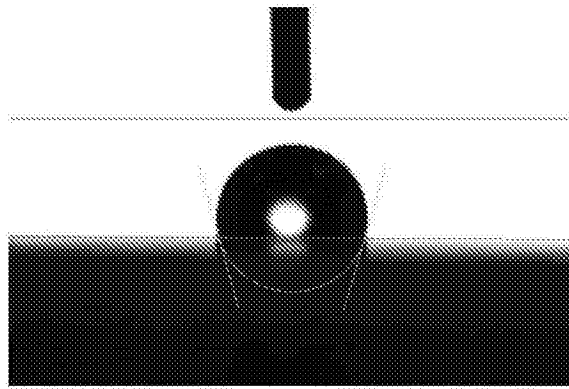


图 6