



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103881554 A

(43) 申请公布日 2014. 06. 25

(21) 申请号 201210556211. 4

(22) 申请日 2012. 12. 20

(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 韩兵 李根龙 倪才华

(51) Int. Cl.

C09D 175/14 (2006. 01)

C09D 165/00 (2006. 01)

C09D 5/24 (2006. 01)

C08G 18/75 (2006. 01)

C08G 18/67 (2006. 01)

C08G 61/12 (2006. 01)

权利要求书1页 说明书3页

(54) 发明名称

一种结构型光固化导电涂料的制备方法

(57) 摘要

一种结构型光固化导电涂料的制备方法,属于紫外光固化涂料技术领域。本发明先制备光固化水性聚氨酯丙烯酸酯预聚体,然后加入三乙胺中和,加水乳化得到光固化水性聚氨酯丙烯酸酯乳液,然后引入 3,4- 乙烯二氧噻吩合成导电高分子涂层材料。该结构型导电高分子涂膜在耐水性、耐候性、热稳定性、耐磨性、附着力等各个方面都有较好的性能,在导电方面可以解决传统掺杂型导电涂料掺杂量大、掺杂不均等方面的不足。本涂层技术在玻璃板、显示器等诸多导电领域都具有广泛应用。

1. 一种结构型光固化导电涂料的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:

(1) 间苯二甲酸丁二醇酯-5-磺酸钠的制备:以间苯二甲酸二甲酯-5-磺酸钠(SIPM)、1,4-丁二醇为原料,反应在装有搅拌器、温度计的干燥三口烧瓶中进行,烧瓶中加入一定量的SIPM和1,4-丁二醇,摩尔比为1:10,在130℃恒温0.5h除去原料中的水,然后升温至170℃,继续反应2~3h;将所得产物进行减压蒸馏,除去生成的甲醇和过量的1,4-丁二醇,所得产物记为A,留待下一步反应使用。

(2) 光固化水性聚氨酯丙烯酸酯预聚物的合成:在装有搅拌器、温度计的干燥三口烧瓶中加入一定量的异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI),在滴液漏斗中加入一定量的产物A和催化剂二月桂酸二正丁锡(DBTL)摇匀,滴加,升温至50℃,反应2h,再加入一定量的二羟甲基丙酸(DMPA),升温至70℃,反应2h;最后加入一定量的甲基丙烯酸羟乙酯(HEMA),继续反应4h;其中每一步反应都以二正丁胺法监测体系中NCO值的变化,当达到理论值时,加入下一种原料继续反应,所得产物记为B。

(3) 光固化水性聚氨酯丙烯酸酯乳液的制备:在装有搅拌器的干燥三口烧瓶中加入一定量预聚物B,计算预聚物中羧基含量,以1:1摩尔比计算三乙胺含量,将三乙胺加入滴液漏斗中,以2~3s/滴的速度滴加,在40℃下快速搅拌反应,滴加完毕,继续反应0.5h,使三乙胺与预聚物充分反应;反应结束后,将一定量的去离子水加入滴液漏斗中,以2~3s/滴的速度滴加,快速搅拌反应3h;反应结束后,将装置从油浴锅中取出,自然冷却至室温,所得产物记为C。

(4) 结构型光固化导电高分子的制备:称取一定量的3,4-乙烯二氧噻吩(EDOT)加入到制备的产物C中,摩尔比为1:1.8~2.0,再加入一定量的氧化剂过硫酸铵、催化剂硫酸铁、异丙醇,30℃下恒温快速搅拌反应24h,得到的深蓝色水分散体记为产物D。

(5) 结构型紫外光固化导电涂料的合成:在D中加入适量的光引发剂2-羟基-2-甲基-1-苯基-1-丙酮(1173),即制得结构型光固化导电涂料,可经紫外光辐射固化成膜。

一种结构型光固化导电涂料的制备方法

技术领域

[0001] 一种结构型光固化导电涂料的制备方法,属于紫外光固化树脂技术领域。

背景技术

[0002] 紫外光固化体系与其他固化体系相比具有固化速度快、节能、生产效率高、涂层性能好等优点,近 20 多年来得到了广泛应用。但它也存在着一些不足之处,主要是反应性稀释剂对人体的毒性和刺激性问题,而水性紫外光固化体系以水为稀释剂,能很好地解决上述问题。

[0003] 传统型的导电高分子聚合物一般都是物理掺杂型,一般都是通过导电粉体与树脂混合,分散均匀,达到导电的功能。但是,物理掺杂型导电聚合物具有很多缺点,如要达到掺杂均匀的目的,则需填充大量导电粉体,造成产物密度过大,影响涂膜的性能;另外,有机相和无机相能否混合得十分均匀也是一个难题,混合不均会大大影响聚合物的导电性能。利用水性聚氨酯丙烯酸酯和功能性导电材料制备一种结构型导电高分子聚合物,可以充分发挥水性聚氨酯的优点,制得的产物在耐水性、耐候性、热稳定性、耐磨性、附着力、导电性等各个方面都有较好的性能。本涂层技术在玻璃板、显示器等诸多导电领域都具有广泛应用。

发明内容

[0004] 本发明的目的是设计出在热稳定性、耐候性、耐磨性、附着力,导电性等各个方面都有较好性能的光固化聚氨酯结构型导电高分子涂层材料,这种导电高分子涂料可以在电池、电容、电子、通讯等导电领域有广泛应用。

[0005] 它的设计思路是:设计在光固化聚氨酯预聚物的基础上,通过引进 3,4- 乙烯二氧噻吩,与树脂上的相应基团反应,制备得到结构型导电高分子聚合物。该技术的创新点在于采用光固化技术制得结构型导电高分子,而不是一般的物理掺杂,可以达到密度轻、导电均匀、环保、固化成膜速度快、适于自动化生产的目的。

[0006] 本发明的技术方案:一种结构型光固化导电涂料的制备方法,具体步骤为:

[0007] (1) 间苯二甲酸丁二醇酯-5- 磺酸钠的制备:以间苯二甲酸二甲酯-5- 磺酸钠(SIPM)、1,4- 丁二醇为原料,反应在装有搅拌器、温度计的干燥三口烧瓶中进行,烧瓶中加入一定量的 SIPM 和 1,4- 丁二醇,摩尔比为 1 : 10,在 130℃恒温 0.5h 除去原料中的水,然后升温至 170℃,继续反应 2 ~ 3h;将所得产物进行减压蒸馏,除去生成的甲醇和过量的 1,4- 丁二醇,所得产物记为 A,留待下一步反应使用。

[0008] (2) 光固化水性聚氨酯丙烯酸酯预聚物的合成:在装有搅拌器、温度计的干燥三口烧瓶中加入一定量的异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI),在滴液漏斗中加入一定量的产物 A 和催化剂二月桂酸二正丁锡(DBTL) 摇匀,滴加,升温至 50℃,反应 2h,再加入一定量的二羟甲基丙酸(DMPA),升温至 70℃,反应 2h;最后加入一定量的甲基丙烯酸羟乙酯(HEMA),继续反应 4h;其中每一步反应都以二正丁胺法监测体系中 NCO 值的变化,当达到理论值时,加入下一种原料继续反应,所得产物记为 B。

[0009] (3) 光固化水性聚氨酯丙烯酸酯乳液的制备:在装有搅拌器的干燥三口烧瓶中加入一定量预聚物B,计算预聚物中羧基含量,以1:1摩尔比计算三乙胺含量,将三乙胺加入滴液漏斗中,以2~3s/滴的速度滴加,在40℃下快速搅拌反应,滴加完毕,继续反应0.5h,使三乙胺与预聚物充分反应;反应结束后,将一定量的去离子水加入滴液漏斗中,以2~3s/滴的速度滴加,快速搅拌反应3h;反应结束后,将装置从油浴锅中取出,自然冷却至室温,所得产物记为C。

[0010] (4) 结构型光固化导电高分子的制备:称取一定量的3,4-乙烯二氧噻吩(EDOT)加入到制备的产物C中,摩尔比为1:1.8~2.0,再加入一定量的氧化剂过硫酸铵、催化剂硫酸铁、异丙醇,30℃下恒温快速搅拌反应24h,得到的深蓝色水分散体记为产物D。

[0011] (5) 结构型紫外光固化导电涂料的合成:在D中加入适量的光引发剂2-羟基-2-甲基-1-苯基-1-丙酮(1173),即制得结构型光固化导电涂料,可经紫外光辐射固化成膜。

具体实施方式

[0012] 实施例1:

[0013] 在装有搅拌器、温度计的干燥三口烧瓶中加入29.6g间苯二甲酸二甲酯-5-磺酸钠(SIPM)和90g1,4-丁二醇,130℃恒温搅拌0.5h除去原料中的水,然后升温至170℃,继续反应2~3h;将所得产物进行减压蒸馏,除去生成的甲醇和过量的1,4-丁二醇,所得产物记为A。在装有搅拌器、温度计的干燥三口烧瓶中加入35.2g异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI),在滴液漏斗中加入41.3g产物A和0.5g二月桂酸二正丁锡(DBTL),摇匀,滴加,升温至50℃,反应2h;再加入3.76g二羟甲基丙酸(DMPA),升温至70℃,反应2h;最后加入3.47g甲基丙烯酸羟乙酯(HEMA),继续反应4h;其中每一步反应都以二正丁胺法监测体系中NCO值的变化,当达到理论值时,加入下一种原料继续反应,所得产物记为B。在装有搅拌器的干燥三口烧瓶中加入预聚物B,以预聚物中羧基含量1:1摩尔比计算三乙胺含量,将三乙胺加入滴液漏斗中,以2~3s/滴的速度滴加,在40℃下快速搅拌反应,滴加完毕,继续反应0.5h,使三乙胺与预聚物充分反应;反应结束后,将一定量的去离子水加入滴液漏斗中,以2~3s/滴的速度滴加,快速搅拌反应3h;反应结束后,将装置从油浴锅中取出,自然冷却至室温,所得产物记为C。称取2g3,4-乙烯二氧噻吩(EDOT)加入到制备的产物C中,再加入2.4g过硫酸铵、0.01g硫酸铁、2g异丙醇,30℃下恒温快速搅拌反应24h,得到的深蓝色水分散体记为产物D。称取50g产物D,在D中加入2.5g光引发剂2-羟基-2-甲基-1-苯基-1-丙酮(1173),即制得结构型光固化导电涂料,可经紫外光辐射固化成膜。

[0014] 实施例2:

[0015] 在装有搅拌器、温度计的干燥三口烧瓶中加入23.7g间苯二甲酸二甲酯-5-磺酸钠(SIPM)和72g1,4-丁二醇,130℃恒温搅拌0.5h除去原料中的水,然后升温至170℃,继续反应2~3h;将所得产物进行减压蒸馏,除去生成的甲醇和过量的1,4-丁二醇,所得产物记为A。在装有搅拌器、温度计的干燥三口烧瓶中加入25.3g异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI),在滴液漏斗中加入23.5g产物A和0.6g二月桂酸二正丁锡(DBTL),摇匀,滴加,升温至50℃,反应2h;再加入3.65g二羟甲基丙酸(DMPA),升温至70℃,反应2h;最后加入3.35g甲基丙烯酸羟乙酯(HEMA),继续反应4h;其中每一步反应都以二正丁胺法监测体系

中 NCO 值的变化,当达到理论值时,加入下一种原料继续反应,所得产物记为 B。在装有搅拌器的干燥三口烧瓶中加入预聚物 B,以预聚物中羧基含量 1 : 1 摩尔比计算三乙胺含量,将三乙胺加入滴液漏斗中,以 2 ~ 3s/ 滴的速度滴加,在 40℃ 下快速搅拌反应,滴加完毕,继续反应 0.5h,使三乙胺与预聚物充分反应;反应结束后,将一定量的去离子水加入滴液漏斗中,以 2 ~ 3s/ 滴的速度滴加,快速搅拌反应 3h;反应结束后,将装置从油浴锅中取出,自然冷却至室温,所得产物记为 C。称取 1g 3,4- 乙烯二氧噻吩 (EDOT) 加入到制备的产物 C 中,再加入 1.8g 过硫酸铵、0.006g 硫酸铁、1g 异丙醇,30℃ 下恒温快速搅拌反应 24h,得到的深蓝色水分散体记为产物 D。称取 80g 产物 D,在 D 中加入 4g 光引发剂 2- 羟基 -2- 甲基 -1- 苯基 -1- 丙酮 (1173),即制得结构型光固化导电涂料,可经紫外光辐射固化成膜。