



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105461863 A

(43) 申请公布日 2016. 04. 06

(21) 申请号 201510973379. 9

C08G 18/66(2006. 01)

(22) 申请日 2015. 12. 23

C08G 18/42(2006. 01)

(71) 申请人 中山大学惠州研究院

C08G 18/44(2006. 01)

地址 516081 广东省惠州市大亚湾西区科技创新园科技路5号研发楼A栋205室

C08G 18/34(2006. 01)

C08G 18/12(2006. 01)

(72) 发明人 纪红兵 叶超 吴海波

(74) 专利代理机构 广州市深研专利事务所  
44229

代理人 姜若天

(51) Int. Cl.

C08F 283/00(2006. 01)

C08F 220/14(2006. 01)

C08F 220/18(2006. 01)

C08G 18/75(2006. 01)

C08G 18/73(2006. 01)

C08G 18/67(2006. 01)

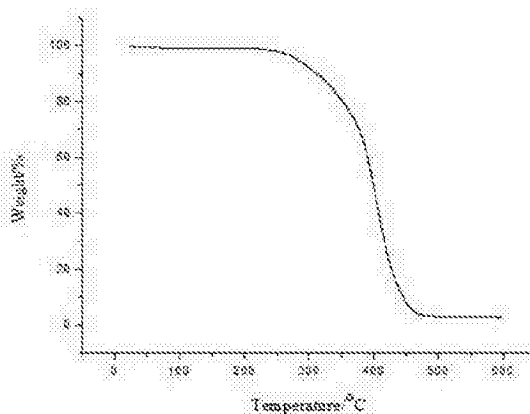
权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54) 发明名称

一种丙烯酸酯改性水性聚氨酯乳液及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种丙烯酸酯改性水性聚氨酯乳液及其制备方法。丙烯酸酯改性水性聚氨酯乳液,由如下重量份计的组分制成:多元醇 20~30份,二异氰酸酯 10~20份,亲水扩链剂 2~6份,有机碱 2~5份,交联剂 5~15份,丙烯酸酯单体 10~25份,去离子水 100~200份,二月桂酸二丁基锡 0.01~0.1份,引发剂 0.2~1份,丙酮 10~30份。本发明利用丙烯酸酯对水性聚氨酯进行改性,得到综合性能优异的聚氨酯材料,利用丙烯酸酯参与反应将双键引入到聚氨酯主链,随后引发丙烯酸单体的聚合,能够形成复杂的网状结构,相比较传统水性聚氨酯来说,耐水性、耐热性、力学性能有了明显的提高。



1. 一种丙烯酸酯改性水性聚氨酯乳液, 其特征在于由如下重量份计的组分制成: 多元醇20~30份, 二异氰酸酯10~20份, 亲水扩链剂2~6份, 有机碱2~5份, 交联剂5~15份, 丙烯酸酯单体10~25份, 去离子水100~200份, 二月桂酸基锡0.01~0.1份, 引发剂0.2~1份, 丙酮10~30份。

2. 根据权利要求1所述的丙烯酸酯改性水性聚氨酯乳液, 其特征在于, 所述多元醇为以下的一种或几种: 聚己二酸丁二醇酯二元醇、聚碳酸酯二元醇或聚己内酯二元醇, 分子量为1000~3000。

3. 根据权利要求1所述的丙烯酸酯改性水性聚氨酯乳液, 其特征在于, 所述的二异氰酸酯为以下的一种或几种: 异佛尔酮二异氰酸酯、甲苯二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯或二苯基甲烷二异氰酸酯。

4. 根据权利要求1所述的丙烯酸酯改性水性聚氨酯乳液, 其特征在于, 所述亲水扩链剂为二羟基丙酸或二羟基丁酸。

5. 根据权利要求1所述的丙烯酸酯改性水性聚氨酯乳液, 其特征在于, 所述交联剂为以下的一种: 丙烯酸羟丙酯、季戊四醇三丙烯酸酯或季戊四醇二丙烯酸酯。

6. 根据权利要求1所述的丙烯酸酯改性水性聚氨酯乳液, 其特征在于, 所述丙烯酸酯单体为以下一种或几种: 丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯或丙烯酸丁酯。

7. 根据权利要求1所述的丙烯酸酯改性水性聚氨酯乳液, 其特征在于, 所述有机碱为以下一种或几种: 三乙胺、二乙胺、二异丙基胺、N,N-二异丙基乙胺。

8. 根据权利要求1所述的丙烯酸酯改性水性聚氨酯乳液, 其特征在于, 所述引发剂为偶氮二异丁氰或过硫酸钾。

9. 权利要求1所述丙烯酸酯改性水性聚氨酯乳液的制备方法, 其特征在于包括如下步骤:

(1) 将多元醇放入干燥的反应器中, 加热使反应器中的多元醇熔融, 在120°C下抽真空除水1h, 随后降温至70~80°C加入二异氰酸酯和二月桂酸二丁基锡, 氮气保护下反应2~3小时后, 再加入亲水扩链剂反应2~3小时得到预聚体;

(2) 随后在70~80°C下加入交联剂进行封端反应2~3小时, 得到主链上引入活性双键的聚氨酯预聚体;

(3) 反应结束后, 加入丙烯酸酯单体降低粘度并降温至30~50°C之后, 加入有机碱中和搅拌, 最后加入去离子水进行高速分散乳化, 得到主链上引入活性双键的水性聚氨酯乳液;

(4) 将引发剂溶解在丙酮中, 在70~90°C, 慢慢滴加至乳液中, 滴加完毕后在70~90°C下继续反应3~4小时; 真空脱除溶剂, 即得到丙烯酸酯改性水性聚氨酯乳液。

## 一种丙烯酸酯改性水性聚氨酯乳液及其制备方法

[0001]

### 技术领域

[0002] 本发明涉及高分子化学材料领域,尤其涉及一种丙烯酸酯改性水性聚氨酯乳液及其制备方法。

[0003]

### 背景技术

[0004] 聚氨酯是一种多功能高分子材料,其原料品种多样,分子结构可调节,在泡沫塑料、弹性体、胶黏剂、涂料等多个领域得到广泛的应用。目前聚氨酯材料有溶剂型和水溶型两类。一般来说,溶剂型聚氨酯是以丙酮、丁酮、甲苯等为主要溶剂通过溶液聚合而成,这些溶剂都是有毒溶剂,因此溶剂型聚氨酯在生产和使用过程中污染环境。安全系数低、对人的身体健康有很大的危害。随着社会进步和科学技术的发展,人们的环保意识不断的增强,研制高质量、无污染的环保型聚氨酯已成为发展趋势。

[0005] 水性聚氨酯是以水代替有机溶剂作为分散介质,具有无毒、环保、廉价等优点,越来越受到人们的重视。水性聚氨酯不仅具有溶剂型聚氨酯所具有的耐寒、弹性好、光泽高、软硬段温度可调等基本特性外,还具有不燃、无毒、无污染等优点,但是也存在固含量低、物理机械性能差、耐水性、耐热性差等缺点,这很大程度上影响了水性聚氨酯的应用。中国专利(CN101429417A)公开了一种采用脂肪族异氰酸酯合成的高粘接性的水性聚氨酯胶粘剂,虽然固含量有所提高,但是避免不了胶膜的力学性能差以及耐水性较低的特点;中国专利(CN101993677)公开了一种丁二醇为扩链剂的水性聚氨酯,但是其粘度较低需要加入增稠剂来调整,操作麻烦复杂。美国专利(US4870129)公开了一种固含量能够达到40%~50%的水性聚氨酯,亲水试剂使用了磺酸二胺型,制备过程中需要加入大量的溶剂,回收时耗能大同时会造成环境的污染。

[0006] 丙烯酸树脂具有机械强度高、耐老化、抗黄变、耐水性等优点,但又存在着耐有机溶剂性差、耐热性差、耐磨性差等缺点。如果能够通过合成具有活性双键封端的水性聚氨酯,将其作为种子乳液乳化丙烯酸单体,然后再通过引发剂引发丙烯酸酯单体,制备出改性产品。这样能够将聚氨酯和丙烯酸酯的性能得到很大的互补,将两者复合可以提高水性聚氨酯的耐水性、耐热性以及力学性能。

[0007]

### 发明内容

[0008] 本发明的目的在于克服现有技术的不足,提供一种耐水性能、耐热性能以及力学性能良好的丙烯酸酯改性水性聚氨酯乳液。

[0009] 本发明的另一个目的是提供上述廉价、工艺简单的丙烯酸酯改性水性聚氨酯乳液的制备方法。

[0010] 本发明解决其技术问题所采用的技术方案是:

一种丙烯酸酯改性水性聚氨酯乳液,由如下重量份计的组分制成:多元醇20~30份,二异氰酸酯10~20份,亲水扩链剂2~6份,有机碱2~5份,交联剂5~15份,丙烯酸酯单体10~25份,去离子水100~200份,二月桂酸二丁基锡0.01~0.1份,引发剂0.2~1份,丙酮10~30份。

[0011] 作为优选,在上述丙烯酸酯改性水性聚氨酯乳液中,所述多元醇为以下的一种或几种:聚己二酸丁二醇酯二元醇、聚碳酸酯二元醇或聚己内酯二元醇,分子量为1000~3000。

[0012] 作为优选,在上述丙烯酸酯改性水性聚氨酯乳液中,所述的二异氰酸酯为以下的一种或几种:异佛尔酮二异氰酸酯、甲苯二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯或二苯基甲烷二异氰酸酯。

[0013] 作为优选,在上述丙烯酸酯改性水性聚氨酯乳液中,所述亲水扩链剂为二羟基丙酸或二羟基丁酸。

[0014] 作为优选,在上述丙烯酸酯改性水性聚氨酯乳液中,所述交联剂为以下的一种:丙烯酸羟丙酯、季戊四醇三丙烯酸酯或季戊四醇二丙烯酸酯。

[0015] 作为优选,在上述丙烯酸酯改性水性聚氨酯乳液中,所述丙烯酸酯单体为以下一种或几种:丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯或丙烯酸丁酯。

[0016] 作为优选,在上述丙烯酸酯改性水性聚氨酯乳液中,所述有机碱为以下一种或几种:三乙胺、二乙胺、二异丙基胺、N,N-二异丙基乙胺。

[0017] 作为优选,在上述丙烯酸酯改性水性聚氨酯乳液中,所述引发剂为偶氮二异丁氰或过硫酸钾。

[0018] 上述丙烯酸酯改性水性聚氨酯乳液的制备方法,包括如下步骤:

(1)将多元醇放入干燥的反应器中,加热使反应器中的多元醇熔融,在120°C下抽真空除水1h,随后降温至70~80°C加入二异氰酸酯和二月桂酸二丁基锡,氮气保护下反应2~3小时后,再加入亲水扩链剂反应2~3小时得到预聚体;

(2)随后在70~80°C下加入交联剂进行封端反应2~3小时,得到主链上引入活性双键的聚氨酯预聚体;

(3)反应结束后,加入丙烯酸酯单体降低粘度并降温至30~50°C之后,加入有机碱中和搅拌,最后加入去离子水进行高速分散乳化,得到主链上引入活性双键的水性聚氨酯乳液;

(4)将引发剂溶解在丙酮中,在70~90°C,慢慢滴加至乳液中,滴加完毕后在70~90°C下继续反应3~4小时;真空脱除溶剂,即得到高固含量、高粘度、耐热性高的丙烯酸酯改性水性聚氨酯乳液。

[0019] 与现有技术相比,本发明具有如下有益效果:

1.制备方法工艺简单,反应条件温和,且产物性质稳定,生产成本低,有利于大规模工业化生产应用,因而具有广阔的应用前景。

[0020] 2.本发明合成的丙烯酸酯改性水性聚氨酯具有简单经济、绿色环保等优点,因而具有绿色环保的社会价值理念。

[0021] 3.本发明利用丙烯酸酯对水性聚氨酯进行改性,得到综合性能优异的聚氨酯材料,利用丙烯酸酯参与反应将双键引入到聚氨酯主链,随后引发丙烯酸单体的聚合,能够形成复杂的网状结构,相比较传统水性聚氨酯来说,耐水性、耐热性、力学性能有了明显的提高。

[0022]

## 附图说明

[0023] 图1为丙烯酸酯改性水性聚氨酯的热重图;横坐标为温度 $T/^{\circ}\text{C}$ ,纵坐标为失重率TG/%。

[0024]

## 具体实施方式

[0025] 实施例1:

(1) 将25份分子量为2000的聚碳酸酯二元醇加入干燥的反应器中,加热使反应瓶中的聚碳酸酯二元醇熔融后,在 $120^{\circ}\text{C}$ 下抽真空除水1h,随后降温至 $80^{\circ}\text{C}$ ,将10份异佛尔酮二异氰酸酯、0.1%质量份的二月桂酸二丁基锡加入反应瓶中,在 $80^{\circ}\text{C}$ 氮气保护下反应2小时,接着再加入2份的二羟基丙酸反应2小时得到预聚体;

(2)将反应降到 $70^{\circ}\text{C}$ ,加入5份丙烯酸羟丙酯进行封端反应2小时,得到主链上引入活性双键的聚氨酯预聚体;

(3)反应结束后,温度降至 $40^{\circ}\text{C}$ 加入一共15份的丙烯酸甲酯和甲基丙烯酸甲酯降低预聚体的粘度,再加入2份的三乙胺中和反应半个小时。最后高速剪切下加入去离子水分散乳化,得到主链上引入活性双键的水性聚氨酯乳液;

(4)将偶氮二异丁氰溶解在10份的丙酮中,在 $80^{\circ}\text{C}$ 下慢慢滴加至乳液中,3小时滴完。滴加完毕后在 $80^{\circ}\text{C}$ 下继续反应3小时,真空脱除丙酮,即得到丙烯酸酯改性水性聚氨酯乳液。所得丙烯酸酯改性水性聚氨酯乳液的热重图如图1所示。

[0026] 实施例2:

(1) 将25份分子量为2000的聚己二酸丁二醇酯二元醇加入干燥的反应器中,加热使反应瓶中的聚碳酸酯二元醇熔融后,在 $120^{\circ}\text{C}$ 下抽真空除水1h,随后降温至 $80^{\circ}\text{C}$ ,将10份异佛尔酮二异氰酸酯、0.1%质量份的二月桂酸二丁基锡加入反应瓶中,在 $80^{\circ}\text{C}$ 氮气保护下反应2小时,接着再加入3份的二羟基丙酸反应2小时得到预聚体;

(2)在 $80^{\circ}\text{C}$ 氮气保护下加入6份丙烯酸羟丙酯进行封端反应2小时,得到主链上引入活性双键的聚氨酯预聚体;

(3)反应结束后,温度降至 $40^{\circ}\text{C}$ 加入一共15份的丙烯酸甲酯和甲基丙烯酸甲酯降低预聚体的粘度,再加入2份的三乙胺中和反应半个小时。最后高速剪切下加入去离子水分散乳化,得到主链上引入活性双键的水性聚氨酯乳液;

(4)将偶氮二异丁氰溶解在10份的丙酮中,在 $80^{\circ}\text{C}$ 下慢慢滴加至乳液中,3小时滴完。滴加完毕后在 $80^{\circ}\text{C}$ 下继续反应3小时,真空脱除丙酮。即得到丙烯酸酯改性水性聚氨酯乳液。

[0027] 实施例3:

(1) 将20份分子量为2000的聚碳酸酯二元醇加入干燥的反应器中,加热使反应瓶中的聚碳酸酯二元醇熔融后,在 $120^{\circ}\text{C}$ 下抽真空除水1h,随后降温至 $80^{\circ}\text{C}$ ,将10份六亚甲基二异氰酸酯、0.1%质量份的二月桂酸二丁基锡加入反应瓶中,在 $80^{\circ}\text{C}$ 氮气保护下反应2小时,接着再加入2份的二羟基丁酸反应2小时得到预聚体;

(2)将反应降到 $70^{\circ}\text{C}$ ,加入5份季戊四醇二丙烯酸酯进行封端反应2小时,得到主链上引入活性双键的聚氨酯预聚体;

(3)反应结束后,温度降至40℃加入一共20份的丙烯酸乙酯和甲基丙烯酸甲酯降低预聚体的粘度,再加入2份的三乙胺中和反应半个小时。最后高速剪切下加入去离子水分散乳化,得到主链上引入活性双键的水性聚氨酯乳液;

(4)将偶氮过硫酸钾溶解在10份的去离子水中,在80℃下慢慢滴加至乳液中,3小时滴完。滴加完毕后在80℃下继续反应3小时,真空脱除丙酮。即得到丙烯酸酯改性水性聚氨酯乳液。

[0028] 实施例4:

(1) 将30份分子量为2000的聚己内酯二元醇加入干燥的反应器中,加热使反应瓶中的聚己内酯二元醇熔融后,在120℃下抽真空除水1h,随后降温至80℃,将一共10份的异佛尔酮二异氰酸酯和六亚甲基二异氰酸酯,其中IPDI和HDI的物质量之比为2:1,0.1%质量份的二月桂酸二丁基锡加入反应瓶中,在80℃氮气保护下反应2小时,接着再加入2份的二羟基丙酸反应2小时得到预聚体;

(2)将反应降到70℃,加入5份季戊四醇二丙烯酸酯进行封端反应2小时,得到主链上引入活性双键的聚氨酯预聚体;

(3)反应结束后,温度降至30℃加入一共15份的丙烯酸丁酯和甲基丙烯酸甲酯降低预聚体的粘度,再加入2份的二异丙基胺中和反应半个小时。最后高速剪切下加入去离子水分散乳化,得到主链上引入活性双键的水性聚氨酯乳液;

(4)将偶氮二异丁氰溶解在10份的丙酮中,在80℃下慢慢滴加至乳液中,2小时滴完。滴加完毕后在80℃下继续反应4小时,真空脱除丙酮。即得到丙烯酸酯改性水性聚氨酯乳液。

[0029] 实施例5:

(1) 将25份分子量为2000的聚己二酸丁二醇酯二元醇加入干燥的反应器中,加热使反应瓶中的聚己二酸丁二醇酯二元醇熔融后,在120℃下抽真空除水1h,随后降温至80℃,将10份异佛尔酮二异氰酸酯、0.1%质量份的二月桂酸二丁基锡加入反应瓶中,在80℃氮气保护下反应2小时,接着再加入2份的二羟基丙酸反应2小时得到预聚体;

(2)反应在80℃氮气保护下,加入5份季戊四醇三丙烯酸酯进行封端反应2小时,得到主链上引入活性双键的聚氨酯预聚体;

(3)反应结束后,温度降至30℃加入一共15份的丙烯酸丁酯和甲基丙烯酸甲酯降低预聚体的粘度,再加入2份的三乙胺中和反应半个小时。最后高速剪切下加入去离子水分散乳化,得到主链上引入活性双键的水性聚氨酯乳液;

(4)将偶氮二异丁氰溶解在10份的丙酮中,在80℃下慢慢滴加至乳液中,3小时滴完。滴加完毕后在80℃下继续反应3小时,真空脱除丙酮。即得到丙烯酸酯改性水性聚氨酯乳液。其红外检测、热重测试见附图。

[0030] 实施例6:

(1) 将25份分子量为2000的聚己二酸丁二醇酯二元醇加入干燥的反应器中,加热使反应瓶中的聚己二酸丁二醇酯二元醇熔融后,在120℃下抽真空除水1h,随后降温至80℃,将10份甲苯二异氰酸酯、0.1%质量份的二月桂酸二丁基锡加入反应瓶中,在80℃氮气保护下反应2小时,接着再加入2份的二羟基丙酸反应2小时得到预聚体;

(2)将反应降到70℃,加入5份季戊四醇三丙烯酸酯进行封端反应2小时,得到主链上引入活性双键的聚氨酯预聚体;

(3)反应结束后,温度降至40℃加入一共15份的丙烯酸丁酯和甲基丙烯酸甲酯降低预聚体的粘度,再加入2份的三乙胺中和反应半个小时。最后高速剪切下加入去离子水分散乳化,得到主链上引入活性双键的水性聚氨酯乳液;

(4)将偶氮二异丁腈溶解在10份的丙酮中,在80℃下慢慢滴加至乳液中,2小时滴完。滴加完毕后在80℃下继续反应3小时,真空脱除丙酮。即得到丙烯酸酯改性水性聚氨酯乳液。

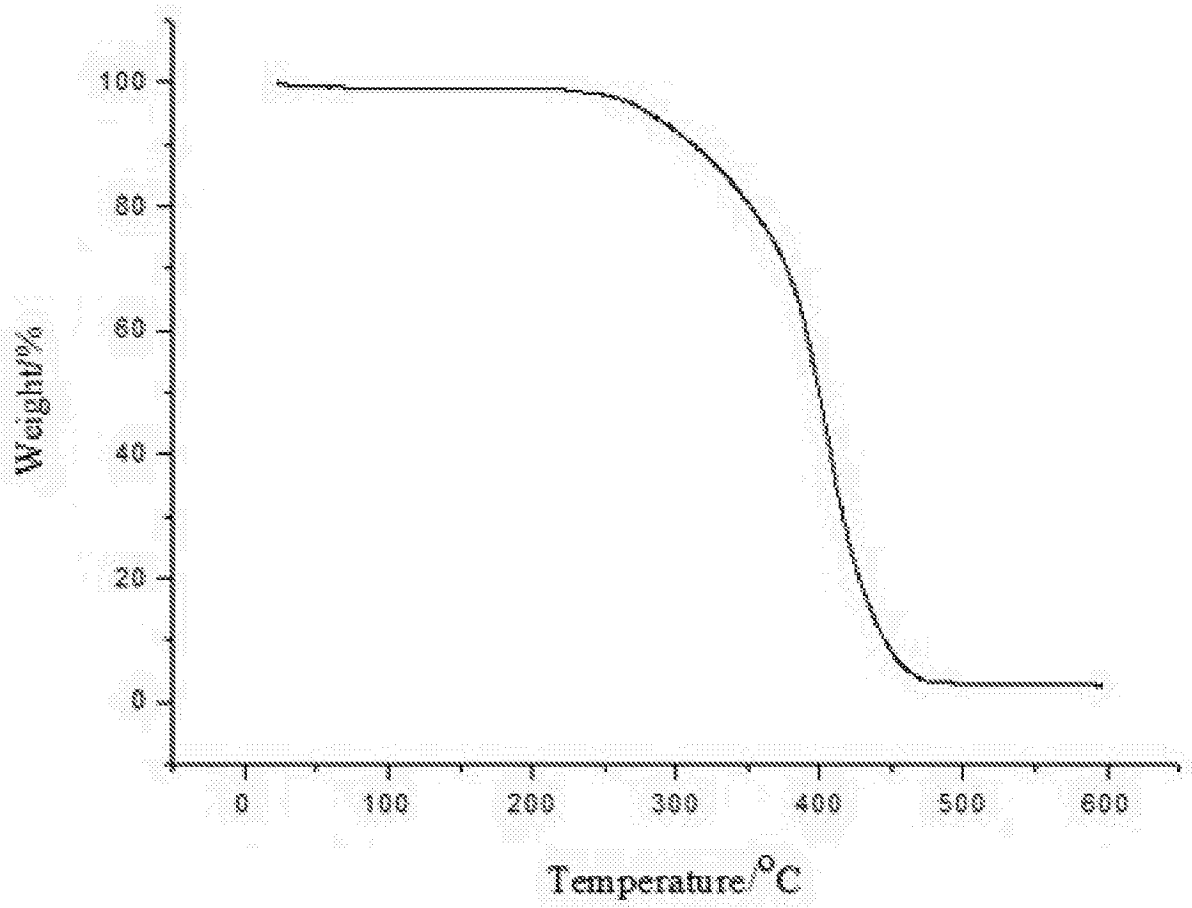


图1