



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107446108 A

(43)申请公布日 2017.12.08

(21)申请号 201710625916.X

(22)申请日 2017.07.27

(71)申请人 滁州金桥德克新材料有限公司

地址 239500 安徽省滁州市全椒县十谭产业园

(72)发明人 王景泉

(51)Int. Cl.

C08G 18/67(2006.01)

C08G 18/66(2006.01)

C08G 18/42(2006.01)

C08G 18/32(2006.01)

C09D 175/14(2006.01)

C09D 5/08(2006.01)

权利要求书2页 说明书4页

(54)发明名称

一种水性聚氨酯丙烯酸酯乳液及其制备方法

(57)摘要

本发明公开了一种水性聚氨酯丙烯酸酯乳液及其制备方法,它由如下重量份的组分制成:聚酯二元醇25~45份,非离子亲水二元醇20~40份,异氰酸酯40~60份,扩链剂1~5份,交联剂1~5份,三官能团丙烯酸单体100~150份,阻聚剂0.01~0.5份,催化剂0.02~1份。本发明所得乳液具有很好的稳定性,漆膜光泽度、流平均较好,硬度较高,在PC/ABS等塑料上具有很好的附着力,可用于塑料上的底漆、面漆以及罩光漆的配置,可以很好的提高漆膜的流平、附着和各种耐化学品性能。

1. 一种水性聚氨酯丙烯酸酯乳液,其特征在於它由如下重量份的组分制成:聚酯二元醇25~45份,非离子亲水二元醇20~40份,异氰酸酯40~60份,扩链剂1~5份,交联剂1~5份,三官能团丙烯酸单体100~150份,阻聚剂0.01~0.5份,催化剂0.02~1份。

2. 根据权利要求1所述的水性聚氨酯丙烯酸酯乳液,其特征在於它由如下重量份的组分制成:聚酯二元醇30~40份,非离子亲水二元醇25~35份,异氰酸酯45~55份,扩链剂1~5份,交联剂1~4份,三官能团丙烯酸单体110~140份,阻聚剂0.01~0.5份,催化剂0.02~1份。

3. 根据权利要求1或2所述的水性聚氨酯丙烯酸酯乳液,其特征在於所述聚酯二元醇的数均分子量为1900~2200,所述非离子亲水二元醇的数均分子量为800~1200。

4. 根据权利要求1或2所述的水性聚氨酯丙烯酸酯乳液,其特征在於所述非离子亲水二元醇为瑞典柏斯托Ymer N120;所述异氰酸酯选自脂环族异氰酸酯或芳香族异氰酸酯中的一种或几种,所述脂环族异氰酸酯为异佛尔酮二异氰酸酯或4,4'-二环己基甲烷二异氰酸酯。

5. 根据权利要求1或2所述的水性聚氨酯丙烯酸酯乳液,其特征在於所述扩链剂为三羟甲基丙烷单烯丙基醚;所述交联剂为三羟甲基丙烷;所述三官能团丙烯酸单体为季戊四醇三丙烯酸酯;所述阻聚剂为对羟基苯甲醚;所述催化剂为二月桂酸二丁基锡。

6. 根据权利要求1或2所述的水性聚氨酯丙烯酸酯乳液,其特征在於它由包含如下步骤的方法制备而成:

(1) 将聚酯二元醇和非离子亲水二元醇在100~115℃、真空下进行脱水;

(2) 脱水结束后物料降温,加入异氰酸酯,于70~85℃下进行反应,当测定NCO值达到理论值,进行下一步;

(3) 加入扩链剂于70~85℃反应;

(4) 加入交联剂于70~85℃反应;

(5) 温度降低至65~75℃;将三官能团丙烯酸单体、阻聚剂和催化剂的混合物加入控制温度在75℃以下进行反应,反应到NCO降至0.1%以下停止反应,降温,将得到的树脂倒入到分散机中加入去离子水调节固含量,高速分散,得到聚氨酯丙烯酸酯乳液。

7. 根据权利要求6所述的水性聚氨酯丙烯酸酯乳液,其特征在於在步骤(1)中,聚酯二元醇和非离子亲水二元醇在110℃、真空度0.9MPa下进行脱水0.8~1.2h;在步骤(2)中,反应温度为80℃,反应时间为1.5~2h;在步骤(3)或(4)中,反应温度为80℃,反应时间为0.5h;在步骤(5)中,停止反应后降温至50℃,将得到的树脂倒入到分散机中加入去离子水调节固含量至30~60%,在1800~2200r/min下分散8~12min,得到聚氨酯丙烯酸酯乳液。

8. 一种权利要求1或2所述的水性聚氨酯丙烯酸酯乳液的制备方法,其特征在於它包含如下步骤:

(1) 将聚酯二元醇和非离子亲水二元醇在100~115℃、真空下进行脱水;

(2) 脱水结束后物料降温,加入异氰酸酯,于70~85℃下进行反应,当测定NCO值达到理论值,进行下一步;

(3) 加入扩链剂于70~85℃反应;

(4) 加入交联剂于70~85℃反应;

(5) 温度降低至65~75℃;将三官能团丙烯酸单体、阻聚剂和催化剂的混合物加入控制

温度在75℃以下进行反应,反应到NCO降至0.1%以下停止反应,降温,将得到的树脂倒入到分散机中加入去离子水调节固含量,高速分散,得到聚氨酯丙烯酸酯乳液。

9.根据权利要求8所述的水性聚氨酯丙烯酸酯乳液的制备方法,其特征在于在步骤(1)中,聚酯二元醇和非离子亲水二元醇在110℃、真空度0.9MPa下进行脱水0.8~1.2h;在步骤(2)中,反应温度为80℃,反应时间为1.5~2h;在步骤(3)或(4)中,反应温度为80℃,反应时间为0.5h;在步骤(5)中,停止反应后降温至50℃,将得到的树脂倒入到分散机中加入去离子水调节固含量至30~60%,在1800~2200r/min下分散8~12min,得到聚氨酯丙烯酸酯乳液。

一种水性聚氨酯丙烯酸酯乳液及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于高分子材料领域,具体涉及一种水性聚氨酯丙烯酸酯乳液及其制备方法。

背景技术

[0002] 水性聚氨酯和水性聚丙烯酸酯是以水为介质的环境友好材料,在涂料、胶粘剂、油墨、皮革织物涂层剂等方面有广泛的应用。聚氨酯具有优良的力学性能,优异的耐寒性、耐磨性和弹性,但其耐高温性、耐候性、耐水解性能较差,聚丙烯酸酯具有较好的光泽、耐水性和耐户外老化性的特性,但硬度大、附着性、柔韧性差。利用聚氨酯(PU)和聚丙烯酸酯(PA)性能上的互补,通过丙烯酸酯对聚氨酯树脂进行改性,可获得性能优异的聚氨酯-丙烯酸酯复合材料。水性聚氨酯-丙烯酸酯主要以共混法、互穿聚合物网络法(IPN)、乳液及微乳液聚合法制备,通常先采用逐步聚合法制备聚氨酯(PU)乳液,再引发丙烯酸酯(PA)自由基聚合,但通过现有的PU和PA共混法、互穿网络等技术,要么PU和PA简单混合二类材料的相容性、互穿程度较差,不能充分发挥PU与PA树脂的优点,或是在PU分子链上的双键有大部分因概率及活性因素没有参与自由基聚合,致使PU和PA共聚物性能也难以达到设计目标。

另外水性聚氨酯以引入羧酸基团的自乳化阴离子型最为常用,但阴离子型水性聚氨酯只可以在 $\text{pH} \geq 7$ 下使用,而且需要用胺类中和剂进行中和,从而存在乳液气味较大,对人体产生危害,这就限制了使用范围。

发明内容

[0003] 本发明的目的是在现有技术的基础上,提供一种水性聚氨酯丙烯酸酯乳液。

[0004] 本发明的另一目的是提供一种上述水性聚氨酯丙烯酸酯乳液的制备方法。

[0005] 本发明的目的可以通过以下措施达到:

一种水性聚氨酯丙烯酸酯乳液,它由如下重量份的组分制成:聚酯二元醇25~45份,非离子亲水二元醇20~40份,异氰酸酯40~60份,扩链剂1~5份,交联剂1~5份,三官能团丙烯酸单体100~150份,阻聚剂0.01~0.5份,催化剂0.02~1份。

[0006] 在一种优选方案中,本水性聚氨酯丙烯酸酯乳液由如下重量份的组分制成:聚酯二元醇30~40份,非离子亲水二元醇25~35份,异氰酸酯45~55份,扩链剂1~5份,交联剂1~4份,三官能团丙烯酸单体110~140份,阻聚剂0.01~0.5份,催化剂0.02~1份。

[0007] 本发明中所指的聚酯二元醇的数均分子量为1900~2200,优选为数均分子量为2000。

[0008] 本发明中所指的非离子亲水二元醇的数均分子量为800~1200,优选为数均分子量为1000。非离子亲水二元醇具体可采用瑞典柏斯托Ymer N120。实验发现,本方案中采用的非离子型聚氨酯通过亲水基团与水分子的“缔合”以及位阻效应形成平衡的斥力,使得聚合物分子稳定分散在水相中,在外加酸、碱、盐等离子化合物时,仍然使膜具有极佳的稳定性,并且没有胺类物质的难闻气味。

[0009] 本发明中所指的异氰酸酯选自脂环族异氰酸酯或芳香族异氰酸酯中的一种或几种,所述脂环族异氰酸酯为异佛尔酮二异氰酸酯或4,4-二环己基甲烷二异氰酸酯。可根据实际情况进行调整,例如在黄变要求不严格的情况下,可以选用价格更便宜硬度更高的芳香族异氰酸酯。

[0010] 本发明中所指的扩链剂为三羟甲基丙烷单烯丙基醚。

[0011] 本发明中所指的交联剂为三羟甲基丙烷。

[0012] 本发明中所指的三官能团丙烯酸单体为季戊四醇三丙烯酸酯,进一步的,可以通过改变丙烯酸单体的种类来改变最终聚氨酯丙烯酸树脂的官能度。

[0013] 本发明中所指的阻聚剂为对羟基苯甲醚。

[0014] 本发明中所指的催化剂为二月桂酸二丁基锡。

[0015] 本发明的水性聚氨酯丙烯酸酯乳液的制备方法包含如下步骤:

(1)将聚酯二元醇和非离子亲水二元醇在100~115℃、真空下进行脱水;

(2)脱水结束后物料降温,加入异氰酸酯,于70~85℃下进行反应,当测定NCO值达到理论值,进行下一步。

[0016] (3)加入扩链剂于70~85℃反应;

(4)加入交联剂于70~85℃反应;

(5)温度降低至65~75℃;将三官能团丙烯酸单体、阻聚剂和催化剂的混合物加入控制温度在75℃以下进行反应,反应到NCO降至0.1%以下停止反应,降温,将得到的树脂倒入到分散机中加入去离子水调节固含量,高速分散,得到聚氨酯丙烯酸酯乳液。

[0017] 在步骤(1)中,优选的,聚酯二元醇和非离子亲水二元醇在110℃、真空度0.9MPa下进行脱水0.8~1.2h。

[0018] 在步骤(2)中,优选的,反应温度为80℃,反应时间为1.5~2h。

[0019] 在步骤(3)或(4)中,优选的,反应温度为80℃,反应时间为0.5h。

[0020] 在步骤(5)中,优选的,停止反应后降温至50℃,将得到的树脂倒入到分散机中加入去离子水调节固含量至30~60%,在1800~2200r/min下分散8~12min,得到聚氨酯丙烯酸酯乳液。

[0021] 本发明采用预聚体分散法制备非离子型聚氨酯乳液,通过化学法将亲水性单体接枝到预聚物中,解决了化学稳定性差的难题。本发明所采用的水性UV聚氨酯乳液为非离子型,所得乳液具有很好的稳定性,漆膜光泽度、流平均较好,硬度较高,在PC/ABS等塑料上具有很好的附着力,可用于塑料上的底漆、面漆以及罩光漆的配置,可以很好的提高漆膜的流平、附着和各种耐化学品性能。

具体实施方式

[0022] 以下结合实施例对本发明的内容做进一步说明,但本发明的保护范围并不局限于以下各实施例。

[0023] 实施例1

水性聚氨酯丙烯酸酯乳液的重量份组分组成为:

2000分子量聚酯二元醇 35g,

1000分子量非离子亲水二元醇 30g,

异佛尔酮二异氰酸酯	50g,
扩链剂三羟甲基丙烷单烯丙基醚	2.5g,
交联剂三羟甲基丙烷	1.5g,
丙烯酸单体季戊四醇三丙烯酸酯	130g,
阻聚剂对羟基苯甲醚	0.1g,
催化剂二月桂酸二丁基锡	0.06g。

[0024] 制备过程如下:

(1) 将二元醇(包括聚酯二元醇和非离子亲水二元醇)加入到装有机械搅拌、温度计及真空装置的四口烧瓶中,在110℃、真空度为0.9MPa下脱水1h。

[0025] (2) 脱水结束后物料降温至80℃,将异氰酸酯分次加到四口烧瓶中,80℃反应,反应时间为1.5~2h,当测定NCO值达到理论值,进行下一步。

[0026] (3) 加入扩链剂80℃反应0.5h。

[0027] (4) 加入交联剂80℃反应0.5h

(5) 温度降低至70℃;将丙烯酸单体、阻聚剂和催化剂的混合物加入到四口烧瓶中,此反应为放热反应,控制温度在75℃以下,反应到NCO降至0.1%以下停止反应,降温至50℃,将树脂倒入到分散机中加入去离子水使固含量为50%,在2000r/min下分散10min,得到乳白泛蓝的聚氨酯丙烯酸酯乳液。

[0028] 实施例2

水性聚氨酯丙烯酸酯乳液的重量份组组成为:

2000分子量聚酯二元醇	39g,
1000分子量非离子亲水二元醇	29g,
4,4-二环己基甲烷二异氰酸酯	52g,
扩链剂三羟甲基丙烷单烯丙基醚	2.9g,
交联剂三羟甲基丙烷	1.2g,
丙烯酸单体季戊四醇三丙烯酸酯	134g,
阻聚剂对羟基苯甲醚	0.1g,
催化剂二月桂酸二丁基锡	0.06g。

[0029] 制备过程同实施例1。

[0030] 实施例3

水性聚氨酯丙烯酸酯乳液的重量份组组成为:

2000分子量聚酯二元醇	31g,
1000分子量非离子亲水二元醇	28g,
4,4-二环己基甲烷二异氰酸酯	48g,
扩链剂三羟甲基丙烷单烯丙基醚	2.1g,
交联剂三羟甲基丙烷	1.2g,
丙烯酸单体季戊四醇三丙烯酸酯	125g,
阻聚剂对羟基苯甲醚	0.1g,
催化剂二月桂酸二丁基锡	0.06g。

[0031] 制备过程同实施例1。

[0032] 实施例4

对以上各例所得的水性聚氨酯丙烯酸酯乳液在使用前后进行性能测试。

[0033] 在基材表面制备单层涂膜,将水性聚氨酯丙烯酸酯乳液喷涂涂覆于尺寸为 6.8cm × 3.7cm² 的 PC/ABS 塑料基材表面,在 50℃ 下红外烘烤 8min,然后在能量为 1300mJ/cm² 的条件下进行紫外光固化,得到涂覆有单层白色涂膜的装饰件,对其韧性、硬度、稳定性和耐化学品性能进行测试。结果见表1。

[0034] 表1 本发明水性聚氨酯丙烯酸酯乳液性能检测结果

检测项目	技术指标	检测结果	结论
乳液外观	半透明乳液	符合要求	合格
乳液粒径	10~100nm	符合要求	合格
NCO含量	<0.1%	符合要求	合格
韧性	1mm	符合要求	合格
硬度	2H	符合要求	合格
稳定性	常温1年	无异常	合格
耐碱性(浸碱 4h)	无异常	无异常	合格
耐酸性(浸酸 10h)	无异常	无异常	合格

对比例1

将实施例1中的非离子亲水二元醇去除,将聚酯二元醇的用量改为75g,其他同实施例1。所得聚氨酯丙烯酸酯乳液性能测试中,韧性、硬度、稳定性和耐化学品性能均不合格。