



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102838712 B

(45) 授权公告日 2015. 01. 28

(21) 申请号 201210350621. 3

(22) 申请日 2012. 09. 20

(73) 专利权人 江苏荣昌新材料科技有限公司
地址 212221 江苏省镇江市扬中市西来桥镇
港北东路 32 号

(72) 发明人 周铭 钟涛 王维 陈群

(51) Int. Cl.

C08F 283/00 (2006. 01)

C08F 230/02 (2006. 01)

C08F 2/24 (2006. 01)

C08G 18/67 (2006. 01)

C09D 151/08 (2006. 01)

C09D 5/08 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 101357978 B, 2011. 02. 09, 说明书第

【0005】—【0039】段。

审查员 杜田

权利要求书2页 说明书6页

(54) 发明名称

一种防腐涂料用端羟基水性核壳乳液的制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种防腐涂料用端羟基水性核壳乳液及其制备方法,其中端羟基水性防腐用丙烯酸酯乳液为核壳结构,壳层羟基磷酸酯型丙烯酸分子,核层为聚氨酯改性的丙烯酸酯,壳层为羟基磷酸酯作为功能单体合成的丙烯酸酯。所述端羟基防腐丙烯酸酯乳液的固含量为 40-50%;其制备方法是聚合物多元醇和异氰酸酯为聚合物单体,在乙烯基丙烯酸酯类单体存在条件下合成双键封端的聚氨酯分子,然后与苯乙烯,甲基丙烯酸甲酯等丙烯酸单体聚合作为核层,再将含有功能单体乙烯基羟基磷酸酯的丙烯酸单体混合物作为种子乳液,在 70°C-85°C 滴加到核层中。本发明可以用于钢材等金属表面的防腐涂层。

1. 一种防腐涂料用水性端羟基核壳乳液的制备方法,其特征在于按以下步骤操作:

(1) 双键封端直链型聚氨酯乳液的制备

将经过脱水处理的低聚物二元醇置于反应容器中,然后加入小分子扩链剂 A 和二异氰酸酯,于 70-85℃ 反应 3-4h;随后加入亲水扩链剂二羟甲基丙酸和助溶剂丙酮,70-80℃ 条件下反应 0.5-1h,加入催化剂二月桂酸二丁基锡和丙酮继续反应 1.5-2.5h,最后加入甲基丙烯酸-β-羟丙酯和丙酮,在 60-70℃ 条件下反应 1.5-2.5h;反应结束后降温至 40℃,加入降粘剂降粘和中和剂中和反应 2-5min,强烈搅拌下加入去离子水分散成乳液,7-15min 后加入小分子扩链剂 B 和余量去离子水的混合物,45-65℃ 下熟化 1-2h,得到双键封端的直链型聚氨酯乳液;

其中各原料按照质量份数构成如下:

低聚物二元醇 100-150 份;小分子扩链剂 A 3-6 份;二异氰酸酯 35-65 份;亲水扩链剂二羟甲基丙酸 6-12 份;溶剂丙酮 5-10 份;甲基丙烯酸-β-羟丙酯 4-12 份;催化剂二月桂酸二丁基锡 0.1-0.2 份;降粘剂 25-40 份;中和剂 4.5-8.5 份;小分子扩链剂 B 2-4 份;去离子水 330-390 份;

所述小分子扩链剂 A 为新戊二醇、1,4 丁二醇中的一种或几种;

所述小分子扩链剂 B 为水合肼、乙二胺、二乙烯三胺、乙醇胺中的一种或几种;

(2) 核层聚氨酯接枝改性丙烯酸酯聚合物的制备

将乳化剂、混合单体 A 和去离子水加入反应釜中,搅拌至乳化后加热升温至 65-75℃,滴加引发剂过硫酸铵,待反应液呈蓝色荧光时开始滴加端乙烯基直链型聚氨酯乳液,1.5-2.5h 内滴加完毕,保温 0.5-1h 得到聚氨酯接枝共聚改性的丙烯酸酯复合乳液;

其中各原料按照质量份数构成如下:

乳化剂 2-8 份,混合单体 A 100-250 份,去离子水 150-250 份,引发剂过硫酸铵 0.5-1.0 份,双键封端直链型聚氨酯乳液 1-10 份;

所述混合单体 A 为丙烯酸乙酯、丙烯酸羟乙酯、苯乙烯、丙烯腈、丙烯酸、甲基丙烯酸中的一种或几种以及丙烯酸丁酯和甲基丙烯酸甲酯;

(3) 核壳聚氨酯-丙烯酸酯复合乳液胶黏剂的制备

将乳化剂、混合单体 B 和去离子水混合并搅拌均匀得到壳层预乳化单体,于 65-75℃ 将壳层预乳化单体和引发剂过硫酸铵双滴加到核层聚氨酯-丙烯酸酯复合乳液中,2-3h 内滴加完毕,升温至 80-85℃ 保温反应 2-3h,反应结束后降温至 60℃ 以下,加入己二酸二酰肼,调 pH 至 7-8 后过滤出料;

其中各原料按照质量份数构成如下:

乳化剂 3-9 份,混合单体 B 100-250 份,去离子水 150-300 份,引发剂过硫酸铵 0.7-1.2 份,核层聚氨酯-丙烯酸酯聚合物乳液 100-300 份,己二酸二酰肼 3-5 份;

所述混合单体 B 为丙烯酸乙酯、丙烯酸异辛酯、甲基丙烯酸-β-羟丙酯、丙烯酸羟乙酯、丙烯腈、苯乙烯、丙烯酸、甲基丙烯酸中的一种或几种以及乙烯基羟基磷酸酯、丙烯酸丁酯、双丙酮丙烯酰胺和甲基丙烯酸甲酯;

步骤 (1) 中,所述降粘剂为甲基丙烯酸甲酯;所述中和剂为三乙胺。

2. 如权利要求 1 所述的一种防腐涂料用水性端羟基核壳乳液的制备方法,其特征在于:步骤 (1) 中,所述聚合物二元醇为聚氧化丙烯二元醇、聚氧化乙烯二元醇、聚己内酯二

元醇或聚四氢呋喃醚二元醇,数均分子量为 400-8000。

3. 如权利要求 1 所述的一种防腐涂料用水性端羟基核壳乳液的制备方法,其特征在于:步骤(1)中,所述二异氰酸酯为甲苯二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯中的一种或几种。

4. 如权利要求 1 所述的一种防腐涂料用水性端羟基核壳乳液的制备方法,其特征在于:步骤(2)中,所述乳化剂为;烯丙氧基壬基酚丙醇聚氧乙烯(10)醚硫酸铵(DNS-86)、十二烷基硫酸钠、十二烷基苯磺酸钠、平平加、OP-10 中的一种或几种。

5. 如权利要求 1 所述的一种防腐涂料用水性端羟基核壳乳液的制备方法,其特征在于:步骤(3)中,所述乳化剂为;烯丙氧基壬基酚丙醇聚氧乙烯(10)醚硫酸铵(DNS-86)、十二烷基硫酸钠(SDS)、十二烷基苯磺酸钠(SDBS)、平平加、OP-10 中的一种或几种。

一种防腐涂料用端羟基水性核壳乳液的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种防腐涂料用端羟基水性核壳乳液的制备方法，具体的说是一种防腐涂料用端羟基水性核-壳型丙烯酸酯乳液的制备方法。

背景技术

[0002] 乳液聚合是在水中（也可以其他液体介质）按胶束机理或低聚物机理产生彼此孤立的乳胶粒，并在其中进行自由基加成聚合或离子加成聚合生产高聚物的一种聚合方法。聚丙烯酸酯，丁苯橡胶，聚氯乙烯等产品均以乳液聚合法大规模工业化生产。尽管乳液聚合技术得到了很大的发展，但乳液聚合产品的电性能、光学性能和耐溶剂性、耐水性能不能完全满足要求，限制了乳液聚合产品的大规模应用。研究表明乳化剂和引发剂的添加，分子支化等是造成产品性能下降的主要原因，因此国内外许多学者和专家就如何提高乳液产品的性能进行了研究，乳液聚合技术也在不断创新。有工业应用前景的乳液聚合新思路新技术有核壳结构粒子设计，辐射乳液聚合等。

[0003] “核壳粒子结构”属于近二十年发展的“粒子设计”（particle design）这一新概念。由于乳胶粒的结构形态与聚合物的性能也有对应关系。在不改变原料组成，不增加产品成本的前提下，仅仅利用高分子化学，高分子物理，分子设计的原理，改变合成工艺和聚合条件，有意识有目的地制备出有核壳结构形态的乳胶粒，来赋予乳液聚合物以优异的性能。

[0004] 随着涂料行业的不断发展，树脂的消费量也不断上升，涂料行业是树脂最大的消费市场之一。目前丙烯酸树脂以溶剂型为主，所用有机溶剂易燃、易爆、易挥发、气味大，有毒，使用时造成污染带来公害。很多国家、部门已颁布法令限制挥发性有机化合物（VOC）的使用，树脂从溶剂型到水基型的转变已成必然。普通水性丙烯酸（WPA）由于共聚合成，分子链较长，且支化交联度不够使得其高温发粘，低温变脆，且由于固含不高，所以干燥速度慢、耐水性和耐溶剂性、耐酸碱、耐盐雾性能能欠佳，并且价格不菲，故不能满足防腐涂料的使用要求，必须对其进行改性。聚氨酯乳液具有优异的机械性能和耐化学品，耐候性能，乙烯基羟基磷酸酯具有优异的耐酸碱，耐盐雾性能用聚氨酯和乙烯基羟基磷酸酯改性的丙烯酸酯乳液具有良好的附着力、耐候性，耐化学品，耐老化性，耐腐蚀性能而且低毒、低污染，成为防腐涂料工业中重要产品之一。

[0005] 传统的核-壳结构丙烯酸乳液是通过核与壳的亲水性与软硬度不同而设计的，成膜后软硬段相互分离。然而丙烯酸酯链段的软化点差异造成分离程度不足或机械性能与耐介质能力偏弱。本发明将在结构上采用不同官能团对微晶的影响出发，提高微相分离程度，进而提高树脂成膜后的耐介质与耐化学品性。

发明内容

[0006] 本发明旨在提供一种防腐涂料用端羟基水性核-壳型丙烯酸酯乳液的制备方法。所要解决的技术问题是提高防腐涂料的附着力、耐水性和耐盐雾性。

[0007] 本发明公开了一种防腐涂料用端羟基水性核壳乳液及其制备方法，其中端羟基水

性防腐用丙烯酸酯乳液为核壳结构,壳层羟基磷酸酯型丙烯酸分子,核层为聚氨酯改性的丙烯酸酯,壳层为羟基磷酸酯作为功能单体合成的丙烯酸酯。所述端羟基防腐丙烯酸酯乳液的固含量为 40-50%;其制备方法是以前体多元醇和异氰酸酯为聚合物单体,在乙烯基丙烯酸酯类单体存在条件下合成双键封端的聚氨酯分子,然后与苯乙烯,甲基丙烯酸甲酯等丙烯酸单体聚合作为核层,再将含有功能单体乙烯基羟基磷酸酯的丙烯酸单体混合物作为种子乳液,在 70°C -85°C 滴加到核层中。本发明可以用于钢材等金属表面的防腐涂层。

[0008] 本发明解决技术问题采用如下具体技术方案:

[0009] 本发明防腐涂料用核-壳型水性端羟基丙烯酸乳液的制备方法按以下步骤操作:

[0010] (1) 双键封端直链型聚氨酯乳液的制备

[0011] 将经过脱水处理的低聚物二元醇置于反应容器中,然后加入小分子扩链剂 A, 5-10min 后加入二异氰酸酯,于 70-85°C 反应 3-4h;随后加入亲水扩链剂二羟甲基丙酸和助溶剂丙酮,在 70-80°C 条件下反应 0.5-1h,加入催化剂二月桂酸二丁基锡和溶剂丙酮继续反应 1.5-2.5,最后加入甲基丙烯酸-β-羟丙酯和溶剂丙酮,在 60-70°C 条件下反应 1.5-2.5h;反应结束后降温至 40°C,加入甲基丙烯酸甲酯降低粘度和三乙胺中和反应 2-5min,强烈搅拌下加入去离子水分散成乳液,7-15min 后加入小分子扩链剂 B 和余量去离子水的混合物,45-65°C 下熟化 1-2h,得到双键封端的直链型聚氨酯乳液;

[0012] 其中各原料按照质量份数构成如下:

[0013] 低聚物二元醇 100-150 份;小分子扩链剂 A 3-6 份;二异氰酸酯 35-65 份;亲水扩链剂二羟甲基丙酸 6-12 份;溶剂丙酮 5-10 份;甲基丙烯酸-β-羟丙酯 4-12 份;催化剂二月桂酸二丁基锡 0.1-0.2 份;降粘剂甲基丙烯酸甲酯 25-40 份;中和剂三乙胺 4.5-8.5 份;小分子扩链剂 B 2-4 份;去离子水 330-390 份;

[0014] 所述聚合物二元醇为聚氧化丙烯二元醇、聚氧化乙烯二元醇、聚己内酯二元醇或聚四氢呋喃醚二元醇,数均分子量为 400-8000;

[0015] 所述小分子扩链剂 A 为新戊二醇、1,4 丁二醇中的一种或几种;

[0016] 所述二异氰酸酯为甲苯二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯中的一种或几种;

[0017] 所述小分子扩链剂 B 为水合肼、乙二胺、二乙烯三胺、乙醇胺中的一种或几种;

[0018] (2) 核层聚氨酯接枝改性丙烯酸酯聚合物的制备

[0019] 将乳化剂、混合单体 A 和去离子水加入反应釜中,搅拌至乳化后加热升温至 65-75°C,滴加引发剂过硫酸铵,待反应液呈蓝色荧光时开始滴加端乙烯基直链型聚氨酯乳液,1.5-2.5h 内滴加完毕,保温 0.5-1h 得到聚氨酯接枝共聚改性的丙烯酸酯复合乳液;

[0020] 其中各原料按照质量份数构成如下:

[0021] 乳化剂 2-8 份,乙烯基混合单体 A 100-250 份,去离子水 150-250 份,引发剂过硫酸铵 0.5-1.0 份,双键封端直链型聚氨酯乳液 10-50 份;所述乳化剂为:烯丙氧基壬基酚丙醇聚氧乙烯(10)醚硫酸铵(DNS-86)、十二烷基硫酸钠、十二烷基苯磺酸钠、平平加、OP-10 中的一种或几种;

[0022] 所述混合单体 A 为丙烯酸乙酯、丙烯酸羟乙酯、苯乙烯、丙烯腈、丙烯酸、甲基丙烯酸中的一种或几种以及丙烯酸丁酯和甲基丙烯酸甲酯;

[0023] (3) 核-壳型聚氨酯-丙烯酸酯复合乳液胶黏剂的制备

[0024] 将乳化剂、混合单体 B 和去离子水混合并搅拌均匀得到壳层预乳化单体,于

65-75℃将壳层预乳化单体和引发剂过硫酸铵双滴加到核层聚氨酯-丙烯酸酯复合乳液中,2-3h滴加完毕,升温至80-85℃保温反应2-3h,反应结束后降温至60℃以下,加入己二酸二酰肼,调pH至7-8后过滤出料;

[0025] 其中各原料按照质量份数构成如下:

[0026] 乳化剂3-9份,乙烯基混合单体B100-250份,去离子水150-300份,引发剂过硫酸铵0.7-1.2份,核层聚氨酯-丙烯酸酯聚合物乳液100-300份,己二酸二酰肼3-5份;

[0027] 所述乳化剂为:烯丙氧基壬基酚丙醇聚氧乙烯(10)醚硫酸铵(DNS-86)、十二烷基硫酸钠、十二烷基苯磺酸钠、平平加、OP-10中的一种或几种;

[0028] 所述混合单体B为丙烯酸乙酯、丙烯酸异辛酯、甲基丙烯酸-β-羟丙酯、丙烯酸羟乙酯、丙烯腈、苯乙烯、丙烯酸、甲基丙烯酸中的一种或几种以及端羟基磷酸酯丙烯酸丁酯、双丙酮丙烯酰胺和甲基丙烯酸甲酯。

[0029] 核-壳技术是在IPN的基础上进行化学接枝改性的新技术,其以一种或几种聚合物作为种子,进行接枝共聚,在聚合物核壳之间或者壳体之间引入化学键,在分子水平上的强迫互容和协同,使相组织微细化,更好的改善原来两种不相容的聚合物之间的相容性,充分发挥不同组分的性能或功能。从而使获得的材料的抗张强度、模量、耐久性及稳定性得到进一步提高。

[0030] 本发明利用核-壳聚合技术成了一种内硬外软型端羟基丙烯酸酯乳液树脂。其中核层为聚氨酯接枝改性丙烯酸酯复合乳液聚合物,这种结构可以赋予聚合物以优异的内聚强度和致密性。壳层为玻璃化温度较低的丙烯酸酯,是产品具有较强的初粘力,并加入丙烯酸羟基磷酸酯作为功能单体,赋予聚合物在钢材上具有优异的附着力和钝化作用。这种聚合工艺制备的涂料产品既具有较高的内聚力和交联度,又具有很强的粘附力,因此涂料的剥离强度极高;且相比纯丙烯酸固含更高,耐水更好,防护周期更长。

[0031] 与已有技术相比,本发明的有益效果体现在:

[0032] 1、本发明在操作过程中引入羟基乙烯基单体,如丙烯酸羟乙酯、甲基丙烯酸-β-羟丙酯、甲基丙烯酸-β-羟丙酯等。这一步的优点是在聚氨酯与丙烯酸酯之间能发生自由基共聚,从而将聚氨酯分子引入丙烯酸分子结构中,使得各组分之间在分子水平上的强迫互容和协同,充分发挥不同组分的性能或功能。

[0033] 2、本发明在操作过程中以丙烯酸酯单体为溶剂,降低了丙酮、丁酮、N-甲基吡咯烷酮等有机溶剂的使用,减少VOC含量,且丙烯酸酯单体也将参与自由基聚合,也减少了脱除溶剂的步骤,简化了工艺,降低能耗,还能提高复合乳液的固含量。

[0034] 3、本发明在操作过程中将聚氨酯分子设计成直链型,这一设计提高聚氨酯乳液的乳化能力,减少在与丙烯酸酯聚合外加乳化剂的用量,且聚氨酯的分子量不是很高,能够与丙烯酸酯很好的接枝,使复合乳液粒径更加均匀,结渣量大大减少。

[0035] 4、本发明在核层中采用种子乳液聚合工艺,在实现了聚氨酯与丙烯酸酯的交联接枝共聚。并以此聚合物作为核部分。由于核内多为较硬的丙烯酸酯及含有强极性氨基甲酸酯键及脲键的聚氨酯,从而提高了聚合物的内聚能和致密性。

[0036] 5、本发明是以以玻璃化温度较低丙烯酸酯作为壳部分。玻璃化温度低的丙烯酸酯赋予乳液较强的初粘力。且在壳层中加入双丙酮丙烯酰胺,其与核内的聚氨酯上的肼基可以在室温产生酮肼交联,可以极大的提高聚合物内部的交联密度,弥补了直链型聚氨酯交

联度低的不足之处,同时提高聚合物的耐水性及内聚力。

[0037] 6、本发明制备的壳层结构中使用了丙烯酸羟基磷酸酯,这也减少乳化剂的使用量,并且由于丙烯酸羟基磷酸酯的特殊分子结构,大大提高了涂料对钢材的防护。

具体实施方式

[0038] 实施例所用主要原料如下:

[0039] 聚合物二元醇:聚氧化丙烯二元醇 (PPG),聚氧化乙烯二元醇 (PEG),聚四氢呋喃醚二元醇 (PTMG),数均分子量 400-8000,工业品,江苏钟山石化厂生产;聚己内酯二元醇 (PCL),数均分子量 400-8000,工业品,辽宁聚酯材料有限公司生产。

[0040] 二异氰酸酯:甲苯二异氰酸酯 (TDI),异佛尔酮二异氰酸酯 (IPDI),工业品,德国拜耳公司生产。

[0041] 亲水扩链剂:二羟甲基丙酸 (DMPA),工业品,瑞典 Perstorp 生产;

[0042] 扩链剂:新戊二醇 (NPG),1,4 丁二醇 (BDO)、水合肼,二乙烯三胺 (DETA),己二酸二酰肼 (ADH),化学纯,北京益利精细化学品公司生产;

[0043] 溶剂:丙酮 (ACE),化学纯,国药集团化学试剂有限公司;

[0044] 催化剂:二月桂酸二丁基锡 (DBTDL),化学纯,国药集团化学试剂有限公司;

[0045] 中和剂:三乙胺 (TEA),化学纯,国药集团化学试剂有限公司;

[0046] 甲基丙烯酸甲酯 (MMA),丙烯酸丁酯 (BA),丙烯酸乙酯 (EA),苯乙烯 (St),甲基丙烯酸- β -羟丙酯 (HPMA),甲基丙烯酸- β -羟乙酯 (HEMA),丙烯酸羟乙酯 (HEA),双丙酮丙烯酰胺 (DAAM),丙烯酸 (AA),甲基丙烯酸 (MAA) 均为工业品,北京东方化工生产;

[0047] 乳化剂:十二烷基硫酸钠 (SDS),十二烷基苯磺酸钠 (SDBS),平平加;

[0048] 引发剂:过硫酸铵 (APS);

[0049] 以下结合实施例对本发明做进一步说明,实施例中的各物质份数为质量份。

[0050] 实施例 1:

[0051] 1) 双键封端直链型聚氨酯乳液的制备

[0052] 在三口烧瓶中投入 PPG(分子量 2000)100 份,在 100℃真空脱水 2h;降温至 78℃加入 NPG4.7 份和 IPDI 59.3 份,80℃保温反应 3h;待反应液降温至 75℃后加入 DMPA 9.86 份及助溶剂丙酮 10 份,78℃保温反应 0.5-1h,加 DBTDL 0.1 份,继续反应 1.5-2h;降温至 60℃后加入 HPMA 12.14 份,保温反应 1.5h;反应结束后降温至 40℃加入 MMA 25 份降粘,再加入 TEA7.4 份搅拌 5min,随后在高速搅拌下加入去离子水 370 份分散成乳液,10-15min 后缓慢加入水合肼 1.74 份、乙二胺 0.87 份和去离子水 10 份混合物扩链,50℃熟化 1h,即得到双键封端直链型聚氨酯乳液;

[0053] 2) 核层聚氨酯改性丙烯酸酯复合乳液的制备

[0054] 将 SDS 3 份、平平加 4 份、BA25 份、MMA66 份、HEA2.5 份、MAA3.5 份和去离子水 104 份加入反应釜中,快速搅拌乳化后升温至 75℃,滴加 APS1.04 份和去离子水 24 份的混合液,待乳液呈蓝色荧光时开始滴加双键封端直链型聚氨酯乳液 55 份,滴加时间为 0.5h,滴加完毕后保温反应 1h 得到核层聚氨酯改性丙烯酸酯聚合物的复合乳液;

[0055] 3) 端羟基核-壳型丙烯酸酯乳液的制备

[0056] 将 BA80 份、MMA53 份、MAA3.5 份、HPMA2.5 份、DAAM6 份、乙烯基羟基磷酸酯 6 份、

去离子水 128 份、SDS 3 份和平平加 4 份混合并搅拌至乳化得到壳层预乳化单体,向步骤 2) 制备的聚氨酯改性丙烯酸酯复合乳液中双滴加壳层预乳化单体以及过硫酸铵 0.6 份和 16 份去离子水的混合溶液,滴加 1-2h,滴加完毕后升温至 80℃,保温反应 2h,反应结束后降温至 60℃,加入 ADH 3 份,加入 20%氨水调 pH 为 7-8 后过滤出料。

[0057] 实施例 2:

[0058] 1) 双键封端直链型聚氨酯的制备

[0059] 在三口烧瓶中投入 PTMG(分子量 2000)100 份,在 100℃真空脱水 2h;降温至 75℃加入 NPG 4.7 份和 TDI 46.3 份,80℃保温反应 3h;待反应液降温至 75℃后加入 DMPA 9.86 份及助溶剂丙酮 10 份,78℃保温反应 0.5-1h,加 DBTDL 0.1 份,继续反应 1.5-2h;降温至 60℃后加入 HPMA 12.14 份,保温反应 1.5h;反应结束后降温至 40℃加入 MMA 25 份降粘,再加入 TEA7.4 份搅拌 5min,随后在高速搅拌下加入去离子水 370 份分散成乳液,10-15min 后缓慢加入 ADH 4 份、乙二胺 0.87 份和去离子水 10 份混合物扩链,50℃熟化 1h,即得到双键封端直链型聚氨酯乳液;

[0060] 2) 核层聚氨酯-丙烯酸酯互传网络聚合物制备

[0061] 将 DBS 4 份、平平加 4 份、BA28 份、MMA61 份、HEA2.5 份、MAA5 份和去离子水 104 份加入反应釜中,快速搅拌乳化后升温至 70℃,滴加 APS1.04 份和去离子水 24 份的混合液,待乳液呈蓝色荧光时开始滴加双键封端直链型聚氨酯乳液 55 份,滴加时间为 0.5h,滴加完毕后保温反应 1h 得到核层聚氨酯改性丙烯酸酯复合乳液;

[0062] 3) 端羟基核-壳型丙烯酸酯乳液的制备

[0063] 将 BA80 份、MMA53 份、MAA 3 份、HPMAA2.5 份、DAAM 6 份、乙烯基羟基磷酸酯 6 份、去离子水 128 份、DBS 3 份和平平加 4 份混合搅拌至乳化得到壳层预乳化单体,向步骤 2) 制备的核层聚氨酯改性丙烯酸酯复合乳液中双滴加壳层预乳化单体以及过硫酸铵 0.6 份和 16 份去离子水的混合溶液,滴加 1-2h,滴加完毕后升温至 80℃,保温反应 2h,反应结束后降温至 60℃,加入 ADH 3 份,调 pH 为 7-8 后过滤出料。

[0064] 实施例 3:

[0065] 1) 双键封端直链型聚氨酯的制备

[0066] 在三口烧瓶中投入 PCL(分子量 2000)100 份,在 100℃真空脱水 2h;降温至 80℃加入 NPG 4.7 份和 IPDI 59.1 份,80℃保温反应 3h;降温至 75℃后加入 DMPA 9.86 份及助溶剂丙酮 10 份,78℃保温反应 0.5-1h 滴加 DBTDL 0.15 份继续反应 1.5-2h;降温至 60℃后加入 HPMA 12 份,保温反应 1.5h;反应结束后降温至 40℃加入 MMA 25 份降粘,再加入 TEA7.4 份搅拌 5min,随后在高速搅拌下加入去离子水 370 份分散成乳液,10-15min 后缓慢加入水合肼 1.74 份、乙二胺 0.87 份和去离子水 20 份混合物扩链,50℃熟化 1h,即得到双键封端直链型聚氨酯乳液。

[0067] 2) 核层聚氨酯改性丙烯酸酯复合乳液的制备

[0068] 将 SDS 4 份、平平加 4 份、BA35 份、St 68 份、HEA2.5 份、MAA 3.5 份和去离子水 104 份加入反应釜中,快速搅拌乳化后升温至 70℃,滴加 APS1.04 份和去离子水 24 份的混合液,待乳液呈蓝色荧光时开始滴加双键封端直链型聚氨酯乳液 55 份,滴加时间为 0.5h,滴加完毕后保温反应 1h 得到核层聚氨酯改性丙烯酸酯复合乳液;

[0069] 3) 端羟基核-壳型丙烯酸酯乳液的制备

[0070] 将 BA80 份、MMA53 份、AA 3.5 份、HEA2.5 份、DAAM 6 份、去离子水 128 份、SDS 3 份和平平加 6 份混合搅拌至乳化得到壳层预乳化单体,向步骤 2) 制备的核层聚氨酯改性丙烯酸酯复合乳液中双滴加壳层预乳化单体以及过硫酸铵 0.6 份和 16 份去离子水的混合溶液,滴加 1-2h,滴加完毕后升温至 80℃,保温反应 2h,反应结束后降温至 60℃,加入 ADH 3 份,调 pH 为 7-8 后过滤出料。

[0071] 产品性能测试结果:

[0072] 将本发明制备的树脂与市售的水性防腐树脂产品进行对比,结果见下表:

[0073]

样品名称	生产厂家及牌号	固含量/%	附着力/级 (画圈法)	盐雾/h	耐酸性/h (0.05mol/LH ₂ SO ₄)	耐碱性/h (0.1mol/LNaCl)
端羟基核壳型水性丙烯酸酯树脂	本专利产品	48	0	360	240	240
水性丙烯酸酯树脂	福建兴盛化工 XS-158	42	0-1	240	180	180