



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105694699 B

(45)授权公告日 2018.11.27

(21)申请号 201610055970.0 *C09D 175/08*(2006.01)

(22)申请日 2016.01.27 *C09D 7/62*(2018.01)

(65)同一申请的已公布的文献号 *C08G 18/32*(2006.01)

申请公布号 CN 105694699 A *C08G 18/42*(2006.01)

(43)申请公布日 2016.06.22 *C08G 18/44*(2006.01)

(73)专利权人 优美特(北京)环境材料科技股份 *C08G 18/48*(2006.01)

公司

地址 101309 北京市顺义区杨镇工业区纵

二路5-3号

(72)发明人 张建森 罗楠 张冬海

(74)专利代理机构 北京超凡志成知识产权代理

事务所(普通合伙) 11371

代理人 栾波

(51)Int.Cl.

C09D 175/06(2006.01)

(56)对比文件

CN 103180395 A,2013.06.26,

US 2003068452 A1,2003.04.10,

CN 103740250 A,2014.04.23,

CN 101506389 A,2009.08.12,

审查员 李文倩

权利要求书2页 说明书7页

(54)发明名称

一种消光型水性聚氨酯乳液及其制备方法

(57)摘要

本发明提供了一种消光型水性聚氨酯乳液及其制备方法。本发明主要是利用带有活性官能团的大粒径空心微球,将聚氨酯链段通过化学键包覆在空心微球上,从而形成一种大尺寸的乳胶粒。由于空心微球密度小且具有空心结构,可以改善大粒径聚氨酯胶粒的沉降问题。同时,在干燥成膜过程中,可以在膜表面聚集形成一定的粗糙度,进而达到消光的目的。通过空心微球空心结构及粒径大小的调整可对消光程度进行调控,可以制备满足不同消光要求且稳定的水性聚氨酯消光乳液。本发明消光型水性聚氨酯乳液,其消光程度具有可调节性,且固含量、耐水性、耐热性、力学性能均有提高,可以作为皮革、木器漆等的消光涂层使用。

1. 一种消光型水性聚氨酯乳液,其特征在于,包括A组分和B组分,所述A组分为将聚氨酯包覆到空心微球上形成的聚氨酯微球的水性乳液,所述B组分为水性聚氨酯乳液;

所述空心微球的粒径为700-2000nm;

所述的空心微球的壁厚为50-800nm;

所述聚氨酯微球的粒径为900-3000nm;

所述B组分中,水性聚氨酯乳液中颗粒的粒径为20-500nm;

所述消光型水性聚氨酯乳液中的聚氨酯分子量为20000-250000;

所述消光型水性聚氨酯乳液的固含量为10%-50%。

2. 根据权利要求1所述的一种消光型水性聚氨酯乳液,其特征在于,所述空心微球的粒径为700-1800nm。

3. 根据权利要求2所述的一种消光型水性聚氨酯乳液,其特征在于,所述空心微球的粒径为800-1500nm。

4. 根据权利要求1所述的一种消光型水性聚氨酯乳液,其特征在于,所述的空心微球的壁厚为50-700nm。

5. 根据权利要求4所述的一种消光型水性聚氨酯乳液,其特征在于,所述的空心微球的壁厚为50-600nm。

6. 根据权利要求1所述的一种消光型水性聚氨酯乳液,其特征在于,所述空心微球表面带有可与异氰酸酯反应的官能团。

7. 根据权利要求6所述的一种消光型水性聚氨酯乳液,其特征在于,所述空心微球表面带有羟基和氨基中的一种或两种。

8. 根据权利要求1所述的一种消光型水性聚氨酯乳液,其特征在于,所述空心微球为官能化的二氧化硅空心微球,聚苯乙烯空心微球中的一种或多种。

9. 根据权利要求1所述的一种消光型水性聚氨酯乳液,其特征在于,所述聚氨酯微球的粒径为900-2500nm。

10. 根据权利要求9所述的一种消光型水性聚氨酯乳液,其特征在于,所述聚氨酯微球的粒径为1000-2000nm。

11. 据权利要求1所述的一种消光型水性聚氨酯乳液,其特征在于,所述B组分中,水性聚氨酯乳液中颗粒的粒径为20-400nm。

12. 据权利要求11所述的一种消光型水性聚氨酯乳液,其特征在于,所述B组分中,水性聚氨酯乳液中颗粒的粒径为50-400nm。

13. 根据权利要求1所述的一种消光型水性聚氨酯乳液,其特征在于,所述A组分和B组分中的聚氨酯主要由多元醇,异氰酸酯,扩链剂,成盐剂,引发剂制备得到。

14. 根据权利要求13所述的一种消光型水性聚氨酯乳液,其特征在于,所述多元醇包括聚对苯二甲酸乙二醇酯多元醇、聚对苯二甲酸丁二醇酯多元醇、聚己二酸乙二醇酯多元醇、聚对苯二甲酸己二醇酯多元醇、聚环氧乙烷多元醇、聚四氢呋喃醚多元醇、聚环氧丙烷多元醇、聚碳酸酯多元醇、聚己内酯多元醇中的一种或多种。

15. 根据权利要求13所述的一种消光型水性聚氨酯乳液,其特征在于,所述多元醇的分子量为500-5000。

16. 根据权利要求13所述的一种消光型水性聚氨酯乳液,其特征在于,所述异氰酸酯包

括异佛尔酮二异氰酸酯、甲苯二异氰酸酯、二苯基甲烷二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯、4,4'-二环己基甲烷二异氰酸酯、四甲基苯二甲基二异氰酸酯中的一种或多种。

17. 根据权利要求13所述的一种消光型水性聚氨酯乳液,其特征在于,所述扩链剂包括二羟甲基丙酸、二羟甲基丁酸、非离子二元醇、乙二胺基乙磺酸钠、1,4-丁二醇-2-磺酸钠、三羟甲基丙烷、季戊四醇、丙三醇、乙二胺、氨水、异佛尔酮二胺、水合肼、二乙烯三胺、三乙烯四胺中的一种或多种。

18. 根据权利要求17所述的一种消光型水性聚氨酯乳液,其特征在于,所述非离子二元醇包括乙二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇、新戊二醇、二乙二醇、二丙二醇和三乙二醇中的一种或多种。

19. 根据权利要求13所述的一种消光型水性聚氨酯乳液,其特征在于,所述成盐剂包括三乙胺、氢氧化钠、氢氧化钾中的一种或多种。

20. 根据权利要求13所述的一种消光型水性聚氨酯乳液,其特征在于,所述引发剂包括二丁基二月桂酸锡、辛酸亚锡中的一种或多种。

21. 根据权利要求1所述的一种消光型水性聚氨酯乳液,其特征在于,所述消光型水性聚氨酯乳液中的聚氨酯分子量为50000-200000。

22. 根据权利要求21所述的一种消光型水性聚氨酯乳液,其特征在于,所述消光型水性聚氨酯乳液中的聚氨酯分子量为50000-150000。

23. 根据权利要求1所述的一种消光型水性聚氨酯乳液,其特征在于,所述消光型水性聚氨酯乳液的固含量为10%-45%。

24. 根据权利要求23所述的一种消光型水性聚氨酯乳液,其特征在于,所述消光型水性聚氨酯乳液的固含量为15%-40%。

25. 如权利要求1-24任一项所述的一种消光型水性聚氨酯乳液的制备方法,其特征在于,利用带有活性官能团的空心微球,将聚氨酯链段通过化学键包覆在空心微球上,形成聚氨酯微球的水性乳液,在水性聚氨酯乳液中形成分散乳胶粒。

26. 根据权利要求25所述的一种消光型水性聚氨酯乳液的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:

- (1) 异氰酸酯、多元醇、空心微球进行反应;
- (2) 加入扩链剂、引发剂及溶剂,反应得到预聚体;
- (3) 降温后加入成盐剂及溶剂,搅拌反应;
- (4) 降温后加入去离子水,搅拌分散;
- (5) 加入扩链剂,扩链得到聚氨酯微球的水性乳液。

27. 根据权利要求25所述的一种消光型水性聚氨酯乳液的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:

- (1) 异氰酸酯、多元醇进行反应;
- (2) 加入扩链剂、引发剂及溶剂,反应得到预聚体;
- (3) 降温后加入成盐剂及溶剂,搅拌反应;
- (4) 降温后加入去离子水,搅拌分散;
- (5) 加入扩链剂,扩链得到水性聚氨酯乳液。

一种消光型水性聚氨酯乳液及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及水性功能高分子乳液技术领域,具体而言,涉及一种消光型水性聚氨酯乳液及其制备方法。

背景技术

[0002] 随着各国环保法律的制定和实施,水性涂料由于具有不可燃烧性、无毒或低毒,对环境伤害小,而且具有节约能源和资源的优点,正逐渐取代溶剂型涂料,成为世界涂料发展的重要方向。而水性聚氨酯涂料由于其可以通过分子设计,在聚氨酯链上引入各种官能团进行交联和复合改性,也正逐渐成为水性涂料的发展重点。

[0003] 水性聚氨酯根据成膜后光泽度的不同,可以分为高光、平光、无光等。一般认为的低光泽度树脂其成膜后光泽度要 ≤ 40 。随着人们生活水平及审美观念的提高,对消光树脂的要求也逐渐提高。这些低光泽度的树脂被广泛应用于皮革涂饰,木器漆,塑料涂层,纸张涂饰等领域。

[0004] 而目前的消光技术主要依赖于外加消光粉的办法来降低光泽度。如专利CN201110404636.9及CN201310123871.8都是通过外加消光粉的方法来降低乳液成膜后的光泽度的。但是这种方法有一定的弊端,就是消光粉与乳液的相容性差,容易发生分层沉降;一般都需要另外加入其它助剂来调整,不但增加了生产成本,也是生产步骤更加繁琐。而且一般得到的乳液的通透性及消光性也比溶剂型乳液的差。而专利CN201310651725.2则是采用了两种不同尺寸的聚氨酯乳液进行混合复配,其中一种乳液组分含有具有交联结构且粒径较大的乳胶粒,而另一种乳液则是含有粒径较小的乳胶粒。这两种乳液进行混合涂饰后,在干燥过程中粒径较大的胶束粒子会使膜表面具有较大的粗糙度,从而达到消光的效果。而专利CN201410099458.7、CN201310292215.0和CN201510386759.2则是通过合成方法的调整,利用亲水性扩链剂磺酸盐和胍类扩链剂来直接制备了含有大粒径的水性聚氨酯乳液。在乳液涂膜干燥过程中,由于大粒径胶粒的存在使膜表面粗糙度增大,从而达到了消光的效果。但是,这些过大粒径的乳液会有明显的沉淀分层出现,虽然可以再分散,但对乳液长期存放的稳定性仍是有影响。进一步就有专利CN201410467681.2采用一种可吸收光线的丙烯酸接枝类物质对聚氨酯分子链进行封端,利用化学消光的方法制备皮革消光乳液。涂饰出的皮革具有自然的消光效果,并且涂层的耐水、耐溶剂性得到了提高。但是这种方法在封端制备过程中,需要反复加入丙酮来控制黏度,操作复杂,且乳液带有大量易燃易爆溶剂,蒸馏过程费时费力,也难以完全去除溶剂。专利CN201310616022.6是以阴离子型封闭聚氨酯和非离子型聚氨酯为种子乳液,再将丙烯酸混合物加入其中进行聚合而得到的一种具有相分离结构的消光树脂。且阴离子封闭聚氨酯与丙烯酸树脂中的羟基发生交联反应,增强了消光树脂的机械强度及耐擦性能。但是制备过程仍不能避免大量丙酮稀释剂的使用,而且生产步骤繁琐,难以工业化生产。CN201410583478.1则是采用添加2-羟基苯甲硫醚来改变折光指数以达到消光的目的。但是体系中仍是不可避免的使用了大量的有毒助剂及醇醚类溶剂,难以满足低VOC排放标准的要求。

[0005] 有鉴于此,特提出本发明。

发明内容

[0006] 本发明的第一目的在于提供一种消光型水性聚氨酯乳液的制备方法制备得到的消光型水性聚氨酯乳液,所述的消光型水性聚氨酯乳液,其消光程度具有可调节性,且固含量、耐水性、耐热性、力学性能均有提高,可以作为皮革、木器漆等的消光涂层使用。

[0007] 本发明的第二目的在于提供一种上述的消光型水性聚氨酯乳液的制备方法,所述的消光型水性聚氨酯乳液的制备方法工艺简单,能够根据所需消光程度进行调节,此外还能改善所得消光型水性聚氨酯乳液的固含量、耐水性、耐热性、力学性能,适于大规模生产推广。

[0008] 为了实现本发明的上述目的,特采用以下技术方案:

[0009] 一种消光型水性聚氨酯乳液,包括A组分和B组分,所述A组分为将聚氨酯包覆到空心微球上形成的聚氨酯微球的水性乳液,所述B组分为水性聚氨酯乳液。

[0010] 本发明消光型水性聚氨酯乳液,采用特定原料制备得到,其消光程度具有可调节性,且固含量、耐水性、耐热性、力学性能均有提高,可以作为皮革、木器漆等的消光涂层使用。

[0011] 优选地,所述空心微球的粒径为700-2000nm,优选为700-1800nm,进一步优选为800-1500nm。

[0012] 优选地,所述的空心微球的壁厚为50-800nm,优选为50-700nm,进一步优选为50-600nm;

[0013] 优选的,所述空心微球表面带有可与异氰酸酯反应的官能团,优选为羟基和氨基中的一种或两种;所述空心微球优选为官能化的二氧化硅空心微球,聚苯乙烯空心微球中的一种或多种。

[0014] 空心微球的空心结构可以调节,即其壁厚可以选择。根据其壁厚的不同,影响光线在其间的散射情况。再加上不同空心微球粒径的选择,可以对最终乳液成膜后的消光程度进行调节。就可以通过简单的原料选择来制备具有不同消光程度的水性聚氨酯涂饰剂。

[0015] 优选地,所述聚氨酯微球的粒径为900-3000nm,优选为900-2500nm,进一步优选为1000-2000nm。

[0016] 优选地,所述B组分中,水性聚氨酯乳液中颗粒的粒径为20-500nm,优选为20-400nm,进一步优选为50-400nm。

[0017] 本发明将聚氨酯分子链通过化学键合的方法包覆到空心微球上,得到一种大粒径的聚氨酯胶粒。由于空心微球的密度及空心结构,改善了大粒径聚氨酯胶粒的沉降情况,使其能稳定分散在乳液中。并且通过对A组分和B组分粒径的调整,来达到所需消光程度。此外,空心微球的加入等于加入了一种刚性填料,对最终涂饰剂的力学性能、耐水性、耐溶剂性都有提高。

[0018] 所述聚氨酯主要由多元醇,异氰酸酯,扩链剂,成盐剂,引发剂制备得到。

[0019] 优选地,所述多元醇的分子量为500-5000,优选为500-4000,进一步优选为500-3000;

[0020] 优选地,所述多元醇包括聚对苯二甲酸乙二醇酯多元醇、聚对苯二甲酸丁二醇酯

多元醇、聚己二酸乙二醇酯多元醇、聚对苯二甲酸己二醇酯多元醇、聚环氧乙烷多元醇、聚四氢呋喃醚多元醇、聚环氧丙烷多元醇、聚碳酸酯多元醇、聚己内酯多元醇中的一种或多种；

[0021] 所述异氰酸酯包括异佛尔酮二异氰酸酯、甲苯二异氰酸酯、二苯基甲烷二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯、4,4'-二环己基甲烷二异氰酸酯、四甲基苯二甲基二异氰酸酯中的一种或多种；

[0022] 所述扩链剂包括二羟甲基丙酸、二羟甲基丁酸、非离子二元醇、乙二胺基乙磺酸钠、1,4-丁二醇-2-磺酸钠、三羟甲基丙烷、季戊四醇、丙三醇、乙二醇、1,4丁二醇、1,6己二醇、新戊二醇、二乙二醇、二丙二醇、三乙二醇、乙二胺、氨水、异佛尔酮二胺、水合肼、二乙烯三胺、三乙烯四胺中的一种或多种；

[0023] 所述成盐剂包括三乙胺、氢氧化钠、氢氧化钾中的一种或多种；

[0024] 所述引发剂包括二丁基二月桂酸锡、辛酸亚锡中的一种或多种。

[0025] 采用不同的原料将制备得到的不同的聚氨酯，再与空心微球进行包覆，能够得到不同的消光效果，实际消光效果可通过采用特定的聚氨酯与特定粒径的空心微球进行包覆来调节。

[0026] 优选地，所述消光型水性聚氨酯乳液中的聚氨酯分子量为20000-250000，优选为50000-200000，进一步优选为50000-150000。

[0027] 优选地，所述消光型水性聚氨酯乳液的固含量为10%-50%，优选为10%-45%，进一步优选为15%-40%。

[0028] 采用特定的聚氨酯分子量以及水性聚氨酯乳液的固含量，有助于将所述消光型水性聚氨酯乳液调节至所需消光程度。

[0029] 上述的一种消光型水性聚氨酯乳液的制备方法，利用带有活性官能团的空心微球，将聚氨酯链段通过化学键包覆在空心微球上，形成聚氨酯微球的水性乳液，在水性聚氨酯乳液中形成分散乳胶粒。

[0030] 本发明主要是利用带有活性官能团的大粒径空心微球，将聚氨酯链段通过化学键包覆在空心微球上，从而形成一种大尺寸的乳胶粒。由于空心微球密度小且具有空心结构，可以改善大粒径聚氨酯胶粒的沉降问题。同时，在干燥成膜过程中，可以在膜表面聚集形成一定的粗糙度，进而达到消光的目的。通过空心微球空心结构及粒径大小的调整可对消光程度进行调控，可以制备满足不同消光要求且稳定的水性聚氨酯消光乳液。

[0031] 上述的一种消光型水性聚氨酯乳液的制备方法，包括如下步骤：

[0032] (1) 异氰酸酯、多元醇、空心微球进行反应；

[0033] (2) 加入扩链剂、引发剂及溶剂，反应得到预聚体；

[0034] (3) 降温后加入成盐剂及溶剂，搅拌反应；

[0035] (4) 降温后加入去离子水，搅拌分散；

[0036] (5) 加入扩链剂，扩链得到聚氨酯微球的水性乳液。

[0037] 优选地，所述溶剂为N,N-二甲基乙酰胺。

[0038] 上述的一种消光型水性聚氨酯乳液的制备方法，包括如下步骤：

[0039] (1) 异氰酸酯、多元醇进行反应；

[0040] (2) 加入扩链剂、引发剂及溶剂，反应得到预聚体；

- [0041] (3) 降温后加入成盐剂及溶剂,搅拌反应;
- [0042] (4) 降温后加入去离子水,搅拌分散;
- [0043] (5) 加入扩链剂,扩链得到水性聚氨酯乳液。
- [0044] 优选地,所述溶剂为N,N-二甲基乙酰胺。
- [0045] 聚氨酯微球的水性乳液与水性聚氨酯乳液均匀混合分散得到一种消光型水性聚氨酯乳液。
- [0046] 优选地,所述消光型水性聚氨酯乳液中的聚氨酯微球的水性乳液和水性聚氨酯乳液优选采用相同的聚氨酯,有助于后续混合时充分互溶分散。
- [0047] 所述消光型水性聚氨酯乳液中的聚氨酯微球的水性乳液和水性聚氨酯乳液可以任意体积比相混合,以便调节至所需的消光程度;所述消光型水性聚氨酯乳液中的聚氨酯微球的水性乳液和水性聚氨酯乳液的体积比优选为1-3:1-3,进一步优选为1:1。
- [0048] 与现有技术相比,本发明的有益效果为:
- [0049] 1. 将聚氨酯分子链通过化学键合的方法包覆到空心微球上,得到一种大粒径的聚氨酯胶粒。由于空心微球的密度及空心结构,改善了大粒径聚氨酯胶粒的沉降情况,使其能稳定分散在乳液中。
- [0050] 2. 空心微球的空心结构可以调节,即其壁厚可以选择。根据其壁厚的不同,影响光线在其间的散射情况。再加上不同空心微球粒径的选择,可以对最终乳液成膜后的消光程度进行调节。就可以通过简单的原料选择来制备具有不同消光程度的水性聚氨酯涂饰剂。
- [0051] 3. 空心微球的加入等于加入了一种刚性填料,对最终涂饰剂的力学性能,耐水性,耐溶剂性都有提高。

具体实施方式

[0052] 下面将结合实施例对本发明的实施方案进行详细描述,但是本领域技术人员将会理解,下列实施例仅用于说明本发明,而不应视为限制本发明的范围。实施例中未注明具体条件者,按照常规条件或制造商建议的条件进行。所用试剂或仪器未注明生产厂商者,均为可以通过市售购买获得的常规产品。

[0053] 本发明提供了一种消光型水性聚氨酯乳液的制备方法,所述消光型水性聚氨酯乳液主要由A组分和B组分制备得到;

[0054] 所述A组分的制备方法,包括如下步骤:

- [0055] (1) 将异氰酸酯,多元醇,空心微球在60-100℃下反应2-4小时;
- [0056] (2) 加入扩链剂,引发剂及溶剂,在50-90℃下反应3-5小时,得到预聚体;
- [0057] (3) 降温30-50℃加入成盐剂及溶剂,搅拌30分钟至1小时;
- [0058] (4) 降温10-30℃,加入适量去离子水,同时高速搅拌分散30-60分钟。
- [0059] (5) 加入胺类扩链剂,进一步扩链,得到A组分;

[0060] 所述消光型水性聚氨酯乳液主要由A组分和B组分制备得到;

[0061] 所述B组分的制备方法,包括如下步骤:

- [0062] (1) 将异氰酸酯,多元醇在60-100℃下反应2-4小时;
- [0063] (2) 加入扩链剂,引发剂及溶剂,在50-90℃下反应3-5小时,得到预聚体;
- [0064] (3) 降温30-50℃加入成盐剂及溶剂,搅拌30分钟至1小时;

[0065] (4) 降温10-30℃,加入适量去离子水,同时高速搅拌分散30-60分钟。

[0066] (5) 加入胺类扩链剂,进一步扩链,得到B组分。

[0067] 实施例1

[0068] 一种消光型水性聚氨酯乳液的制备方法,包括如下步骤:

[0069] (1) 将20g分子量为1000的聚对苯二甲酸乙二醇酯多元醇与10g异佛尔酮二异氰酸酯,1g二氧化硅空心微球(粒径1000nm,壁厚100nm)加入三口瓶中,90℃下反应3小时;

[0070] (2) 将1.5g二羟甲基丙酸,0.8g三羟甲基丙烷,4g N,N-二甲基乙酰胺及少量二月桂酸二丁基锡加入反应体系,90℃下反应4小时;

[0071] (3) 降温至50℃,加入1g三乙胺及4g丙酮溶液进行中和,反应1小时;

[0072] (4) 降温至30℃以下,加入60g水进行乳化30分钟;

[0073] (5) 再加入0.7g乙二胺水溶液再次进行扩链1小时,过滤出料,得到水性聚氨酯乳液组分A。

[0074] (6) 按照同样条件制备不添加空心微球的水性聚氨酯乳液得到组分B。

[0075] 将组分A与组分B按1:1的配比混合均匀后,在玻璃板上涂膜,120℃鼓风烘箱干燥两小时,膜呈现哑光效果,用光泽度仪测试其60度角光泽度20。用粒度仪测试组分A的平均粒径为1245nm,组分B平均粒径为342nm。取适量混合乳液用离心机在3000rpm下离心15分钟,乳液正常,无明显沉淀。

[0076] 实施例2

[0077] 一种消光型水性聚氨酯乳液的制备方法,包括如下步骤:

[0078] (1) 将15g分子量为1500的聚四氢呋喃醚多元醇与12g二苯基甲烷二异氰酸酯,4g二氧化硅空心微球(粒径1500nm,壁厚80nm)加入三口瓶中,80℃下反应4小时;

[0079] (2) 将2.0g二羟甲基丁酸,0.5g三羟甲基丙烷,4g N,N-二甲基乙酰胺及少量二月桂酸二丁基锡加入反应体系,80℃下反应4小时;

[0080] (3) 降温至50℃,加入1.2g三乙胺及4g丙酮溶液进行中和,反应1小时;

[0081] (4) 降温至30℃以下,加入55g水进行乳化30分钟;

[0082] (5) 再加入0.8g乙二胺水溶液再次进行扩链1小时,过滤出料,得到水性聚氨酯乳液组分A。

[0083] (6) 按照同样条件制备不添加空心微球的水性聚氨酯乳液得到组分B。

[0084] 将组分A与组分B按2:1的配比混合均匀后,在玻璃板上涂膜,120℃鼓风烘箱干燥两小时,膜面略呈白色,不透光。用光泽度仪测试其60度角光泽度小于10。用粒度仪测试组分A的平均粒径为1785nm,组分B平均粒径为220nm。取适量混合乳液用离心机在3000rpm下离心15分钟,乳液正常,无明显沉淀。

[0085] 实施例3

[0086] 一种消光型水性聚氨酯乳液的制备方法,包括如下步骤:

[0087] (1) 将22g分子量为800的聚碳酸酯多元醇与15g六亚甲基二异氰酸酯,6g聚苯乙烯空心微球(粒径1200nm,壁厚120nm)加入三口瓶中,95℃下反应3小时;

[0088] (2) 将1.0g二羟甲基丁酸,0.5g 1,4-丁二醇-2-磺酸钠,0.6g三羟甲基丙烷,4g N,N-二甲基乙酰胺及少量二月桂酸二丁基锡加入反应体系,82℃下反应3小时;

[0089] (3) 降温至50℃,加入0.8g三乙胺及4g丙酮溶液进行中和,反应1小时;

- [0090] (4) 降温至30℃以下,加入70g水进行乳化30分钟;
- [0091] (5) 再加入0.6g乙二胺水溶液再次进行扩链1小时,过滤出料,得到水性聚氨酯乳液组分A。
- [0092] (6) 按照同样条件制备不添加空心微球的水性聚氨酯乳液得到组分B。
- [0093] 将组分A与组分B按3:1的配比混合均匀后,在玻璃板上涂膜,120℃鼓风烘箱干燥两小时,膜面不透光,呈白色。用光泽度仪测试其60度角光泽度小于10。用粒度仪测试组分A的平均粒径为1406nm,组分B平均粒径为258nm。取适量混合乳液用离心机在3000rpm下离心15分钟,乳液正常,无明显沉淀。
- [0094] 实施例4
- [0095] 一种消光型水性聚氨酯乳液的制备方法,包括如下步骤:
- [0096] (1) 将10g分子量为2000的聚对苯二甲酸己二醇酯多元醇与20g 4,4'-二环己基甲烷二异氰酸酯,6g二氧化硅空心微球(粒径2000nm,壁厚300nm)加入三口瓶中,95℃下反应3小时;
- [0097] (2) 将2.0g二羟甲基丁酸,0.9g三羟甲基丙烷,4g N,N-二甲基乙酰胺及少量二月桂酸二丁基锡加入反应体系,95℃下反应3小时;
- [0098] (3) 降温至50℃,加入1.5g三乙胺及4g丙酮溶液进行中和,反应1小时;
- [0099] (4) 降温至30℃以下,加入65g水进行乳化30分钟;
- [0100] (5) 再加入1.2g乙二胺水溶液再次进行扩链1小时,过滤出料,得到水性聚氨酯乳液组分A。
- [0101] (6) 按照同样条件制备不添加空心微球的水性聚氨酯乳液得到组分B。
- [0102] 将组分A与组分B按1:3的配比混合均匀后,在玻璃板上涂膜,120℃鼓风烘箱干燥两小时,膜面成哑光效果,略发白。用光泽度仪测试其60度角光泽度15。用粒度仪测试组分A的平均粒径为2275nm,组分B平均粒径为289nm。取适量混合乳液用离心机在3000rpm下离心15分钟,乳液正常,无明显沉淀。
- [0103] 实施例5
- [0104] 一种消光型水性聚氨酯乳液的制备方法,包括如下步骤:
- [0105] (1) 将15g分子量为1500的聚环氧乙烷多元醇与22g异佛尔酮二异氰酸酯,5g二氧化硅空心微球(粒径1500nm,壁厚150nm)加入三口瓶中,95℃下反应3小时;
- [0106] (2) 将1.0g二羟甲基丁酸,1.0g非离子二元醇,0.5g三羟甲基丙烷,4g N,N-二甲基乙酰胺及少量二月桂酸二丁基锡加入反应体系,95℃下反应3小时;
- [0107] (3) 降温至50℃,加入0.7g三乙胺及4g丙酮溶液进行中和,反应1小时;
- [0108] (4) 降温至30℃以下,加入50g水进行乳化30分钟;
- [0109] (5) 再加入1.0g乙二胺水溶液再次进行扩链1小时,过滤出料,得到水性聚氨酯乳液组分A。
- [0110] (6) 按照同样条件制备不添加空心微球的水性聚氨酯乳液得到组分B。
- [0111] 将组分A与组分B按1:5的配比混合均匀后,在玻璃板上涂膜,120℃鼓风烘箱干燥两小时,膜面成哑光效果。用光泽度仪测试其60度角光泽度25。用粒度仪测试组分A的平均粒径为1807nm,组分B平均粒径为242nm。取适量混合乳液用离心机在3000rpm下离心15分钟,乳液正常,无明显沉淀。

[0112] 实施例6

[0113] 一种消光型水性聚氨酯乳液的制备方法,包括如下步骤:

[0114] (1) 将20g分子量为2000的聚碳酸酯多元醇与25g二苯基甲烷二异氰酸酯,7g二氧化硅空心微球(粒径1200nm,壁厚100nm)加入三口瓶中,60℃下反应4小时;

[0115] (2) 将1.5g二羟甲基丙酸,1.0g非离子二元醇0.6g三羟甲基丙烷,4g N,N-二甲基乙酰胺及少量二月桂酸二丁基锡加入反应体系,60℃下反应4小时;

[0116] (3) 降温至50℃,加入0.8g三乙胺及4g丙酮溶液进行中和,反应1小时;

[0117] (4) 降温至30℃以下,加入50g水进行乳化30分钟;

[0118] (5) 再加入0.5g乙二醇水溶液再次进行扩链1小时,过滤出料,得到水性聚氨酯乳液组分A。

[0119] (6) 按照同样条件制备不添加空心微球的水性聚氨酯乳液得到组分B。

[0120] 将组分A与组分B按2:3的配比混合均匀后,在玻璃板上涂膜,120℃鼓风烘箱干燥两小时,膜面成哑光效果。用光泽度仪测试其60度角光泽度30。用粒度仪测试组分A的平均粒径为1407nm,组分B平均粒径为189nm。取适量混合乳液用离心机在3000rpm下离心15分钟,乳液正常,无明显沉淀。

[0121] 通过上述实施例可以看出,本发明消光型水性聚氨酯乳液能够根据需要,调节消光程度,并且分散效果高,便于实际推广使用。

[0122] 本发明将聚氨酯分子链通过化学键合的方法包覆到空心微球上,得到一种大粒径的聚氨酯胶粒。由于空心微球的密度及空心结构,改善了大粒径聚氨酯胶粒的沉降情况,使其能稳定分散在乳液中。空心微球的空心结构可以调节,即其壁厚可以选择。根据其壁厚的不同,影响光线在其间的散射情况。再加上不同空心微球粒径的选择,可以对最终乳液成膜后的消光程度进行调节。就可以通过简单的原料选择来制备具有不同消光程度的水性聚氨酯涂饰剂。空心微球的加入等于加入了一种刚性填料,对最终涂饰剂的力学性能,耐水性,耐溶剂性都有提高。

[0123] 尽管已用具体实施例来说明和描述了本发明,然而应意识到,在不背离本发明的精神和范围的情况下可以作出许多其它的更改和修改。因此,这意味着在所附权利要求中包括属于本发明范围内的所有这些变化和修改。