



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 113817437 A

(43) 申请公布日 2021.12.21

(21) 申请号 202111121521.9

(22) 申请日 2021.09.24

(71) 申请人 遂宁立讯精密工业有限公司

地址 629000 四川省遂宁市经济技术开发区
兴宁路8号微电园2号楼1至3层、3号
楼1至3层

(72) 发明人 卿锐 胡辉 马寒冰

(74) 专利代理机构 成都华风专利事务所(普通
合伙) 51223

代理人 杜朗宇

(51) Int. Cl.

C09J 175/16 (2006.01)

C09J 11/04 (2006.01)

权利要求书1页 说明书7页

(54) 发明名称

一种增硬聚氨酯丙烯酸酯胶黏剂及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种增硬聚氨酯丙烯酸酯胶黏剂及其制备方法,利用纳米蒙脱土/UA支化物制备技术、结合超细研磨,开发新型硬化胶黏剂配方,解决了目前硬化涂料硬度和韧性此消彼长的技术难题,研制出了一种新型综合性能优异的柔性显示硬化涂层材料,本发明硬化涂层材料可用于柔性显示器盖板、液晶显示器背光模组和柔性保护等诸多领域。

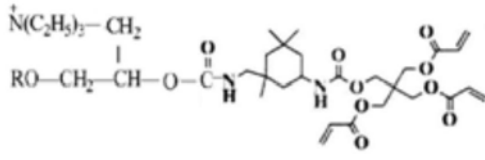
1. 一种纳米蒙脱土/氨酯丙烯酸酯支化物,其特征在於,其制备方法包括如下步骤:

(1) 用含羟基的季铵盐改性蒙脱土,制备得到含羟基的改性蒙脱土;

(2) 将异佛尔酮二异氰酸酯、季戊四醇三丙烯酸酯混合反应,得到含多乙烯基和异氰酸根的中间产物;

(3) 将(1)制备的改性蒙脱土与(2)中的中间产物混合反应,获得纳米蒙脱土/氨酯丙烯酸酯支化物。

2. 根据权利权利要求1所述纳米蒙脱土/氨酯丙烯酸酯支化物,其特征在於,所述纳米蒙脱土/氨酯丙烯酸酯支化物含有如下基团:



3. 据权利权利要求1所述纳米蒙脱土/氨酯丙烯酸酯支化物,其特征在於,所述(1)中含羟基的季铵盐用量为20~30wt%,蒙脱土用量为70~80wt%;

进一步地,所述蒙脱土为钠基蒙脱土或钙基蒙脱土;更进一步地,所述蒙脱土为为钠基蒙脱土,所述钠基蒙脱土的粒径D90小于100纳米;

进一步地,所述(1)中改性条件为55~65℃反应3~5h。

4. 据权利权利要求1所述纳米蒙脱土/氨酯丙烯酸酯支化物,其特征在於,所述(2)中异佛尔酮二异氰酸酯:季戊四醇三丙烯酸酯的质量比为1:1.3~1.4;

进一步地,所述(2)中反应条件为55~65℃反应3~5h,氮气保护。

5. 据权利权利要求1所述纳米蒙脱土/氨酯丙烯酸酯支化物,其特征在於,所述(3)中改性蒙脱土:中间产物的质量比为100:75~80;

进一步地,所述(3)中反应条件为氮气保护,-40~-30℃反应1.5~2.5h。

6. 据权利权利要求1所述纳米蒙脱土/氨酯丙烯酸酯支化物,其特征在於,步骤(1)的制备方法具体为:

S1、将钠基蒙脱土与水混合后,进行超细研磨,得到超细蒙脱土水浆液;

S2、将含羟基的季铵盐溶解后与(1)中的水浆液混合升温到50~65℃,保温3~4.5h,干燥,即得含羟基的改性蒙脱土;

进一步地,所述含羟基的季铵盐为氢氧化羟乙基三甲胺。

7. 一种增硬聚氨酯丙烯酸酯胶黏剂,其特征在於,包括如下重量份组分:纳米蒙脱土/氨酯丙烯酸酯支化物1~20份,氨酯丙烯酸酯75~98份。

8. 根据权利要求7所述胶黏剂,其特征在於,包括如下重量份组分:纳米蒙脱土/氨酯丙烯酸酯支化物1~10份,氨酯丙烯酸酯86~98份。

9. 根据权利要求1所述胶黏剂,其特征在於,其组分还包括光引发剂1~10份;进一步为1~6份;更进一步为1~4份;

进一步地,所述光引发剂选自光引发剂184、光引发剂1173、光引发剂907、光引发剂2959、光引发剂TP0、光引发剂369中的一种。

10. 权利要求7~9任一项所述胶黏剂的制备方法,其特征在於,包括如下内容:将所有原料混合,室温下搅拌25~40min,即得。

一种增硬聚氨酯丙烯酸酯胶黏剂及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于高分子化合物材料领域,具体涉及一种增硬聚氨酯丙烯酸酯胶黏剂及其制备方法。

背景技术

[0002] 柔性显示技术逐步兴起,可折叠正在从概念转变为实际,三星和华为相继发布可折叠手机,在可折叠显示器件中,原来的传统材料已经不再适合。柔性显示具有可弯折、高清晰度、高色域饱和度的特点,然而,实际应用中,柔性屏的基板同时也存在着硬度低,耐外力破坏性差的缺点,因此稳定可靠的盖板材料决定了柔性屏使用的寿命与舒适度。高硬度高柔性高透明盖板材料是柔性显示器的关键材料,其硬度等性能需通过表面涂覆增硬涂料达到。

[0003] 目前国内外塑料加硬方法中,使用加硬涂料具有成本低、施工工艺简单、对基材性能影响小等优点,综合效果最好。而用于表面涂覆增硬的涂料中,聚氨酯丙烯酸酯(PUA)树脂固化速度快、柔韧性好、对基材的良好附着力和机械性能良好且易调节,是最佳UV硬化涂料种类。UV固化PUA是以聚氨酯为主体,然后将含双键的丙烯酸酯引入到聚氨酯分子链末端,最后在光引发剂的作用下引发双键的交联反应的一种树脂。按照其加硬机理,目前国内外提高涂层硬度的方法有五种。

[0004] 1) 提高体系交联密度

[0005] 有研究用季戊四醇四(3-巯基丙酸)(PETMP)为交联剂提高PUA的硬度,也有用三丙二醇二丙烯酸酯(TPGDA)、末端含多个双键的甲基丙烯酸酯大豆油(AESO)、端羟基聚二甲基硅氧烷(PDMS)、乙烯基三甲氧基硅烷(VTMS)、KH-570或八乙烯基POSS作为交联剂引入到PUA中,提高硬度;日本专利JP2007204567A、JP2006057025A、JP2007246805A等分别用环氧乙烷改性的二甲基聚硅氧烷、有机铋化合物、乙烯不饱和单体与树脂单体共聚,制备高硬度涂层材料。

[0006] 提高体系交联密度,可以使涂层的交联网络结构更为紧密,链运动的自由空间更为狭小,从而涂层的硬度得到提高,但韧性下降。

[0007] 2) 增强氢键作用

[0008] 现有技术有用植物油基多元醇改性PUA、聚碳酸酯二醇(PCD)和聚四氢呋喃二醇(PTMEG)或聚丙烯酸酯乳液提高分子间氢键作用,提高涂层硬度;中国专利CN104199128A、CN110358439A、CN109810555A、CN106896424A和日本专利JP2014080498A分别用含羟基官能团的聚醚表面活性剂、聚醚丙烯酸酯、丙烯酸酯预聚物、2(2-乙氧基)乙基丙烯酸酯、具有两个丙烯醇基的光硬化性弹性体组合物等与树脂单体共聚,制备高硬度涂层材料。

[0009] 增加氢键作用能促进聚合物分子链间的物理交联,从而提高硬度,但效果不明显且热稳定性较差。

[0010] 3) 引入刚性基团

[0011] 现有技术有用三聚氰胺引入到PUA的分子骨架中,提高PUA的硬度;或用二元酸改

性环氧多元醇、提高丙烯酸酯单体用量、降冰片烷二甲胺等提高PUA的硬度；日本专利JP2010007004A、JP2007046047A和中国专利CN101255289A用含茛骨架丙烯酸酯、含有芳香环的聚氨酯(甲基)丙烯酸酯、具有芳香环的单官能团(甲基)丙烯酸酯、环状单官能丙烯酸酯、苯乙烯共聚物等与树脂单体共聚,制备高硬度涂层材料。

[0012] 引入刚性基团,可提高分子刚性、增加涂层对外力的抵抗能力,提高硬度,但韧性下降。

[0013] 4) 加入无机纳米填料

[0014] 有研究表明, SiO_2 、 ZnO 、 CaCO_3 、 C_3N_4 可以提高PUA的硬度;中国专利CN111518467A、CN101665559A、CN110437730A和日本专利JP2011189322A、JP2015206992A及欧洲专利W02010110406A1等用 TiO_2 、 SiO_2 、蒙脱土等与树脂单体共混,制备高硬度涂层材料。

[0015] 无机纳米填料与聚合物界面之间存在强烈的相互作用,可形成“物理交联点”,从而提高PUA硬度,但需控制无机填料的含量和分散性。

[0016] 5) 支化改性

[0017] 有研究合成了不同种类的支化核及支化分子,发现随着支化度的增加,末端刚性基团的含量增多,显著改善了涂层的硬度;欧洲专利W02021103681A1、日本专利JP2016004251A、中国专利CN110734698A等用超支化结构预聚体、亚烷基乙二醇、端羟基超支化聚酯与树脂单体共聚,制备高硬度涂层材料。

[0018] 支化改性的聚氨酯丙烯酸酯(BPUA)提高了分子的官能度,降低了粘度,提高了涂层的交联密度,提高了硬度,但韧性低。

[0019] 综上所述,PUA的五种加硬改性机理各有优缺点,单一的改性方法不能解决硬度与韧性此消彼长的问题。

发明内容

[0020] 本发明的技术目的在于提供一种增硬聚氨酯丙烯酸酯胶黏剂及其制备方法,利用纳米蒙脱土/UA支化物制备技术、结合超细研磨,开发新型硬化胶黏剂配方,能够解决目前硬化涂料硬度和韧性此消彼长的技术难题,研制出一种综合性能优异的柔性显示硬化涂层材料,该硬化涂层材料可应用于柔性显示器盖板、液晶显示器背光模组和柔性保护等诸多领域。

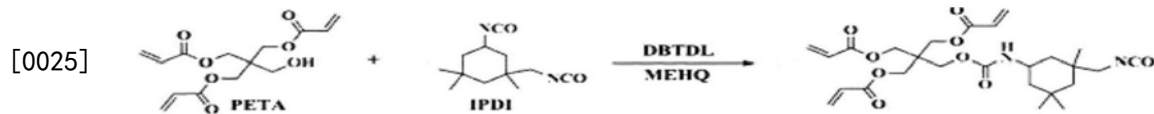
[0021] 蒙脱土又称微晶高岭土,是膨润土的主要成份。在电子显微镜下观察,晶体属单斜晶系,一般呈不规则片状。颜色为白色带浅灰,有时带浅蓝或浅红色,光泽暗淡,具有很强的吸附能力和离子交换能力,同时还具有高度的胶体性、可塑性和粘结力。因为蒙脱土层间有大量无机离子,所以对有机化合物呈疏性,利用蒙脱土层间金属离子的可交换性,以有机阳离子(插层剂)交换金属离子,可使蒙脱土有机化。蒙脱土中常用的有机插层剂为季铵盐类表面活性剂,但经其改性后蒙脱土的层间距增大程度有限,将得到的改性蒙脱土应用于胶黏剂产品中,对硬度、柔韧性等力学性能提高效果不显著。针对上述技术问题,本发明首先制备纳米蒙脱土/UA(氨酯丙烯酸酯)支化物,将其用作交联剂与PUA(聚氨酯丙烯酸酯)共聚,可实现硬度和韧性、阻隔性等诸多性能同步提高。为了实现上述技术目的,本发明采用如下技术方案:

[0022] 本发明提供一种纳米蒙脱土/氨酯丙烯酸酯支化物,所述纳米蒙脱土/氨酯丙烯酸

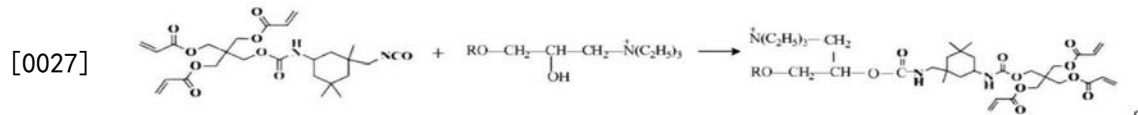
酯支化物的制备方法包括如下步骤：

[0023] (1) 用含羟基的季铵盐改性蒙脱土，制备得到含羟基的改性蒙脱土；

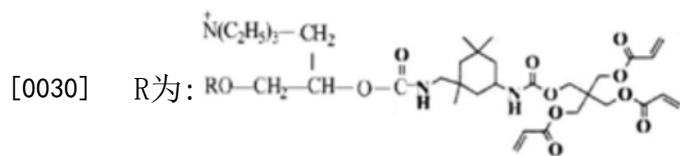
[0024] (2) 将异佛尔酮二异氰酸酯、季戊四醇三丙烯酸酯混合反应，得到含多乙烯基和异氰酸根的中间产物；



[0026] (3) 将(1)制备的改性蒙脱土与(2)中的中间产物混合反应，获得纳米蒙脱土/氨基酯丙烯酸酯支化物；



[0028] 本发明所述纳米蒙脱土/氨基酯丙烯酸酯支化物如下：



[0031] 本发明制备得到的纳米蒙脱土/UA支化物，反应官能团数量更多，交联程度更大，兼具支化改性剂粘度低、分子间作用力小的优点。

[0032] 所述(1)中含羟基的季铵盐用量为20~30wt%，蒙脱土用量为70~80wt%；

[0033] 进一步地，所述蒙脱土其为钠基蒙脱土；更进一步地，所述钠基蒙脱土的粒径D90小于100纳米；

[0034] 蒙脱土粒径过大，会降低透光率，本发明通过卧式砂磨机对钠基蒙脱土进行超细研磨，使粒径D90小于100纳米。

[0035] 进一步地，所述(1)中改性条件为55~65℃反应3~5h。

[0036] 所述(2)中异佛尔酮二异氰酸酯季戊四醇三丙烯酸酯的质量比为1:1.3~1.4；

[0037] 所述(2)中反应条件为55~65℃反应3~5h，氮气保护。

[0038] 如果反应物摩尔比例超过1:1，可能出现某种反应物反应不完全的问题，造成产物中低分子物质偏高，硬度降低，且水蒸气、氧气透过率均会提高。

[0039] 蒙脱土比例过低，则水氧气透过率值会增大；如蒙脱土比例过大，则蒙脱土表面的羟基又不能反应完全，造成蒙脱土表面与中间产物反应得到的乙烯基不足，产物交联密度不够，导致硬度不够；进一步地，本发明所述(3)中改性蒙脱土：中间产物的质量比为100:75~80；

[0040] 进一步地，所述(3)中反应条件为氮气保护，-40~-30℃反应1.5~2.5h。

[0041] 步骤(1)的制备方法具体为：

[0042] S1、将钠基蒙脱土与水混合后,进行超细研磨,得到超细蒙脱土水浆液;

[0043] S2、将含羟基的季铵盐溶解后与(1)中的水浆液混合升温到50~65℃,保温3~4.5h,干燥,即得含羟基的改性蒙脱土;

[0044] 进一步地,所述羟基季铵盐为二十二酰胺丙基二甲基,3-二羟丙基氯化铵。

[0045] 本发明采用超细研磨工艺与PUA共聚结合,将PUA中蒙脱土片层大小控制在可见光波半波长以下,一方面使入射光线能以衍射的方式绕过蒙脱土,减少蒙脱土自身对入射光线的折射和反射,提高透光率;另一方面,可将蒙脱土进一步剥离,增加片层数量,增加阻隔性和力学性能。

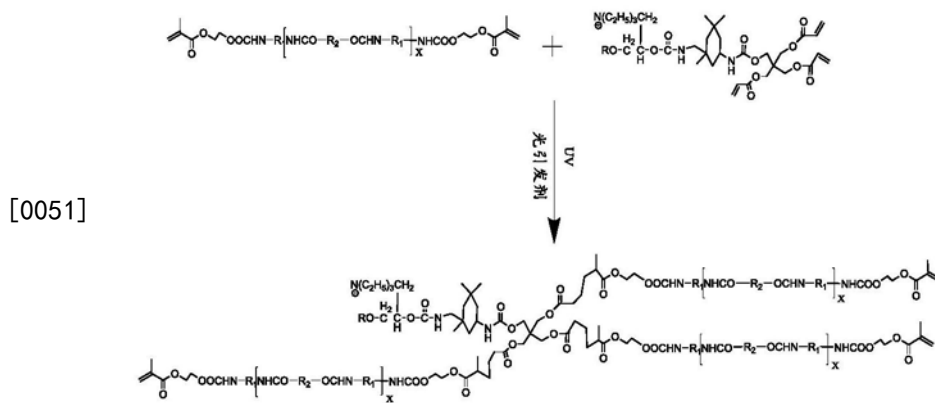
[0046] 本发明还提供了一种增硬聚氨酯丙烯酸酯胶黏剂,包括如下重量份组分:纳米蒙脱土/氨基丙烯酸酯支化物1~20份,氨基丙烯酸酯75~98份。

[0047] 进一步地,所述胶黏剂组分包括纳米蒙脱土/氨基丙烯酸酯支化物1~10份,氨基丙烯酸酯86~98份。

[0048] 进一步地,所述胶黏剂组分还包括光引发剂1~10份;进一步为1~6份;更进一步为1~4份;

[0049] 所述光引发剂选自光引发剂184、光引发剂1173、光引发剂907、光引发剂2959、光引发剂TPO、光引发剂369中的一种。

[0050] 本发明还提供了一种上述胶黏剂的制备方法,包括如下内容:将所有原料混合反应,即得;反应的化学方程式如下:



[0052] 纳米蒙脱土/氨基丙烯酸酯支化物与氨基丙烯酸酯树脂共混,纳米蒙脱土/氨基丙烯酸酯支化物比例低,则产物交联密度不足导致硬度值减小;蒙脱土比例过少还会导致柔性线值增大、水氧气透过率值增大。纳米蒙脱土/氨基丙烯酸酯支化物比例过高,则交联点过多,产物交联密度过大,会导致硬度略增,但是柔韧性和附着力性能降低,柔韧性值增大、附着力值增大。本发明采用特定用量的纳米蒙脱土/氨基丙烯酸酯支化物与氨基丙烯酸酯树脂共混,得到的产品性能优,同时解决了硬化涂料硬度和韧性此消彼长的技术难题。

[0053] 本发明具有如下有益效果:

[0054] (1) 本发明首次以无机片状蒙脱土纳米材料为“核”,多乙烯基丙烯酸酯为“壳”,制备新型的纳米蒙脱土/UA支化物,目前国内外尚无报道。

[0055] (2) 本发明无机纳米蒙脱土韧性高、耐磨性好、阻隔性好,用其改性的PUA材料具有硬度高、柔韧性好、附着力高、耐磨性好、对水氧阻隔性好、涂层平整度高、厚度均匀、透光率高等诸多优点。

具体实施方式

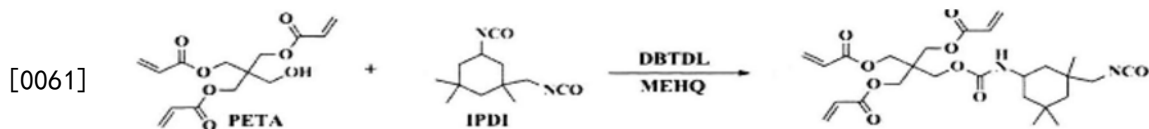
[0056] 下面对本发明技术方案进行清楚、完整地描述,显然,所描述的实施例是本发明一部分实施例,而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例,本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动的前提下所获得的所有其他实施例,都属于本发明保护的范围。

[0057] 实施例1

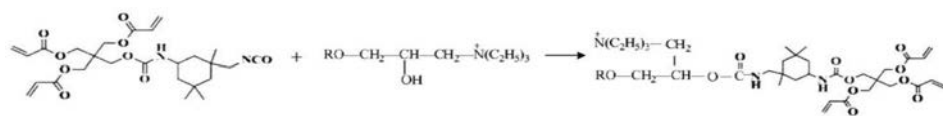
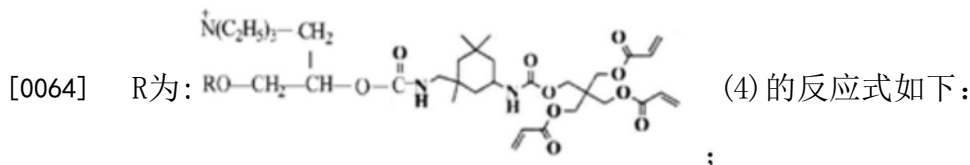
[0058] (1) 将钠基蒙脱土45g与800ml水混合后,通过卧式砂磨机对进行超细研磨,用激光粒度仪测试到粒径D90小于100纳米,得到超细蒙脱土水浆液。

[0059] (2) 将含羟基的季铵盐氢氧化羟乙基三甲胺20~30wt%用水溶解后,加入到步骤(1)得到70~80wt%超细蒙脱土水浆液中,升温到60℃,保温4h,表面改性反应结束后用喷雾干燥机干燥,制备得到含羟基的改性蒙脱土;

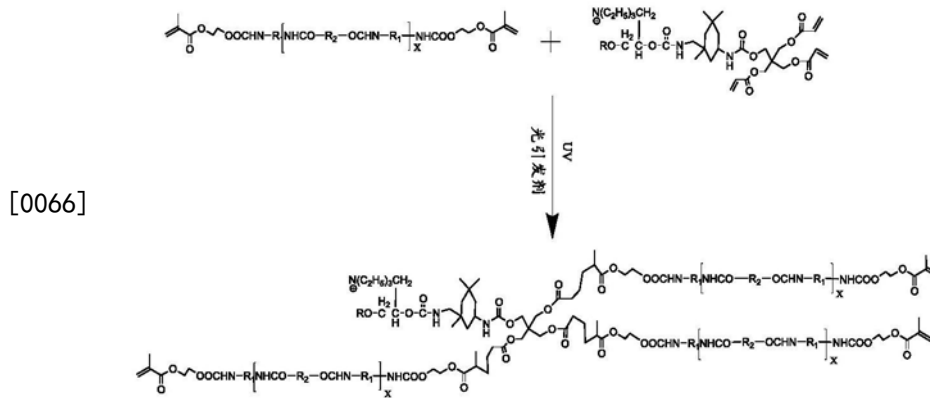
[0060] (3) 将42.7wt%的异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)与57.3wt%季戊四醇三丙烯酸酯(PETA)混合,在氮气保护下,60℃反应4h,得到含多乙烯基和异氰酸根的中间产物。反应式如下:



[0062] (4) 将步骤(3)制备的75~80g中间产物与步骤(2)100g制备的含羟基的改性蒙脱土在氮气保护下室温-40℃反应2h,获得纳米蒙脱土/氨酯丙烯酸酯支化物:



[0065] (5) 将(4)制备的纳米蒙脱土/氨酯丙烯酸酯支化物1~10wt%与氨酯丙烯酸酯树脂86~98wt%在常温下共混,加入光引发剂184 1~4wt%,制备得到增硬聚氨酯丙烯酸酯胶黏剂。



[0067] 实施例2

[0068] (1) 将钠基蒙脱土45g与800ml水混合后,通过卧式砂磨机对进行超细研磨,用激光粒度仪测试到粒径D90小于100纳米,得到超细蒙脱土水浆液。

[0069] (2) 将羟基季铵盐氢氧化羟乙基三甲胺20~30wt%用水溶解后,加入到步骤(1)得到70~80wt%超细蒙脱土水浆液中,升温到60℃,保温4h,表面改性反应结束后用喷雾干燥机干燥,制备得到含羟基的改性蒙脱土;

[0070] (3) 将42.7wt%的异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)与57.3wt%季戊四醇三丙烯酸酯(PETA)混合,在氮气保护下,60℃反应4h,得到含多乙烯基和异氰酸根的中间产物。

[0071] (4) 将步骤(3)制备的75~80g中间产物与步骤(2)100g制备的含羟基的改性蒙脱土在氮气保护下室温-40℃反应2h,获得纳米蒙脱土/氨基丙烯酸酯支化物。

[0072] (5) 将(4)制备的纳米蒙脱土/氨基丙烯酸酯支化物10~20wt%与氨基丙烯酸酯树脂75~86wt%在常温下共混,加入光引发剂184 1~4wt%,制备得到增硬聚氨酯丙烯酸酯胶黏剂。

[0073] 实施例3

[0074] (1) 将钠基蒙脱土45g与800ml水混合后,通过卧式砂磨机对进行超细研磨,用激光粒度仪测试到粒径D90小于100纳米,得到超细蒙脱土水浆液。

[0075] (2) 将羟基季铵盐氢氧化羟乙基三甲胺20~30wt%用水溶解后,加入到步骤(1)得到70~80wt%超细蒙脱土水浆液中,升温到60℃,保温4h,表面改性反应结束后用喷雾干燥机干燥,制备得到含羟基的改性蒙脱土;

[0076] (3) 将45wt%的异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)与58.5wt%季戊四醇三丙烯酸酯(PETA)混合,在氮气保护下,60℃反应4h,得到含多乙烯基和异氰酸根的中间产物。

[0077] (4) 将步骤(3)制备的75~80g中间产物与步骤(2)100g制备的含羟基的改性蒙脱土在氮气保护下室温-40℃反应2h,获得纳米蒙脱土/氨基丙烯酸酯支化物。

[0078] (5) 将(4)制备的纳米蒙脱土/氨基丙烯酸酯支化物1~10wt%与氨基丙烯酸酯树脂86~98wt%在常温下共混,加入光引发剂184 1~4wt%,制备得到增硬聚氨酯丙烯酸酯胶黏剂。

[0079] 实施例4

[0080] (1) 将钠基蒙脱土45g与800ml水混合后,通过卧式砂磨机对进行超细研磨,用激光粒度仪测试到粒径D90小于100纳米,得到超细蒙脱土水浆液。

[0081] (2) 将羟基季铵盐氢氧化羟乙基三甲胺20~30wt%用水溶解后,加入到步骤(1)得

到70~80wt%超细蒙脱土水浆液中,升温到60℃,保温4h,表面改性反应结束后用喷雾干燥机干燥,制备得到含羟基的改性蒙脱土;

[0082] (3) 将42wt%的异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)与58.8wt%季戊四醇三丙烯酸酯(PETA)混合,在氮气保护下,60℃反应4h,得到含多乙烯基和异氰酸根的中间产物。

[0083] (4) 将步骤(3)制备的75~80g中间产物与步骤(2)100g制备的含羟基的改性蒙脱土在氮气保护下室温-40℃反应2h,获得纳米蒙脱土/氨基丙烯酸酯支化物。

[0084] (5) 将(4)制备的纳米蒙脱土/氨基丙烯酸酯支化物1~10wt%与氨基丙烯酸酯树脂86~98wt%在常温下共混,加入光引发剂184 1~4wt%,制备得到增硬聚氨酯丙烯酸酯胶黏剂。

[0085] 测定实施例1中的产品及现有产品主要性能,现有产品为UV固化聚氨酯丙烯酸酯加硬涂层,来源于文献“UV固化聚氨酯丙烯酸酯加硬涂层的制备及其性能研究[D].(傅俊超.浙江大学.)”。结果表明,本发明产品可满足我国柔性显示器的发展要求:

性能参数	现有指标	本发明产品指标	技术指标测试方法
硬度	≤5H	≥6H	GBT 6739-2006
柔韧性	≥3mm	≤2mm	GB/T 6742-2007
附着力	≥1级	0级	GB/T 9286-1998
[0086] 透光率	<90%	≥91%	GB/T 2410-2008
水蒸气透过率	≥1.6 g/(m ² ·24h)	≤1.4g/(m ² ·24h)	GB/T 21529-2008
氧气透过率	≥6 cm ³ /(m ² ·24h)	≤5cm ³ /(m ² ·24h)	GB/T 19789-2005
膜厚公差	1-9um	≤2um	GB/T 13452.2-2008

[0087] 本发明产品的硬度值、透光率值优于现有产品,柔性性值、附着力值、水氧气透过率值、膜厚公差低于现有产品,可见,本发明产品性能更好。

[0088] 尽管已经示出和描述了本发明的实施例,对于本领域的普通技术人员而言,可以理解为在不脱离本发明的原理和精神的情况下可以对这些实施例进行多种变化、修改、替换和变型,本发明的范围由所附权利要求及其等同物限定。