

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C09D 4/02 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200810051575.0

[43] 公开日 2009年4月29日

[11] 公开号 CN 101418145A

[22] 申请日 2008.12.11

[21] 申请号 200810051575.0

[71] 申请人 中国科学院长春应用化学研究所

地址 130022 吉林省长春市人民大街5625号

[72] 发明人 张红明 李季 王献红 王佛松

[74] 专利代理机构 长春科宇专利代理有限责任公司

代理人 马守忠

权利要求书3页 说明书9页

[54] 发明名称

一种阳离子水性紫外光固化树脂涂料及制法

[57] 摘要

本发明提供了一种新型阳离子水性光固化树脂涂料及其制备方法，该涂料组合物的重量百分含量为：阳离子水性紫外光固化低聚体95.6~97.8%，光引发剂0.8~2.1%，附着力促进剂1.0~1.8%，流平剂0.2~1.3%。本发明的方法制备的水性树脂涂料，制备方法简单、易于操作，没有任何有机溶剂，是一种真正的绿色环保光固化涂料。其耐酸性好，在酸性介质中稳定，特别是紫外光固化后得到的漆膜柔韧性好硬度高，耐丙酮擦拭性、附着力好和抗冲击性能也很好。

1、一种阳离子水性紫外光固化树脂涂料，该涂料的组成成分及重量百分比为：

该涂料的组成成分及重量百分比为：

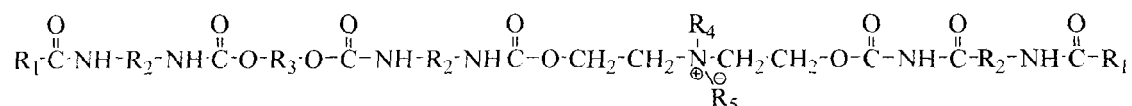
阳离子水性紫外光固化低聚体 95.6~97.8%，

光引发剂 0.8~2.1%，

附着力促进剂 1.0~1.8%，

流平剂 0.2~1.3%，

所述的阳离子水性紫外光固化低聚体的结构式 1 为：



式中， R_1 为丙烯酸羟乙酯、丙烯酸羟丙酯、甲基丙烯酸羟乙酯、季戊四醇三丙烯酸酯或双季戊四醇五丙烯酸酯； R_2 为二异氰酸酯的 2, 4-甲苯二异氰酸酯、4, 4'-二苯基甲烷二异氰酸酯、1, 6-己基二异氰酸酯、异佛二酮二异氰酸酯或二环己基甲烷-4, 4'-二异氰酸酯； R_3 为分子量为 1000 或 2000 的聚酯二元醇，分子量为 1000、1500 或 2000 的聚碳酸酯二元醇，分子量为 200、400、600、800、1000、1500、2000、3000、4000 或 8000 的聚丙二醇，分子量为 1000 或 2000 的聚四氢呋喃醚二醇，或蓖麻油类二元醇； R_4 为 N-甲基二乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、N-丙基二乙醇胺、N-苄基二乙醇胺、叔丁基二乙醇胺或双(2-羟乙基)苄基苯胺； R_5 为盐酸、硫酸、冰醋酸或羟基乙酸；

所述的光引发剂选用 Irgacure1173、Irgacure2959、Irgacure184 和 Irgacure500 中的一种或几种的混合物；

所述的附着力促进剂为磷酸酯甲基丙烯酸羟乙酯；

所述的流平剂为 BYK366、BYK333、BYK307、EFKA3883、EFKA3886 和 EFKA3600 中的一种或几种的混合物。

2、如权利要求 1 所述的一种紫外光固化阳离子水性树脂涂料的制备方法，其特征在于步骤如下：

1) 所述的阳离子水性紫外光固化低聚体制备

原料 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 和 R_5 ，催化剂和有机溶剂的用量均为占反应物总重量的重量百分比；阻聚剂的用量为占 R_1 重量的重量百分比；

将 21%~68%的结构式 1 中的二元醇 R_3 ，在 100~120°C 于 670Pa 减压脱水 1~2 小时，加入 10~30%的有机溶剂，然后升温到 30~90°C 搅拌下，加入 18%~40%的结构式 1 的二异氰酸酯 R_2 ，在 30~110°C 下反应 2~6 小时，得到聚氨酯预聚体；

然后在 25~40°C 温度下，往上述得到的聚氨酯预聚体中加入 3%~10%的结构式 1 的二乙醇胺 R_4 ，再加入 5~10%的有机溶剂，在此温度下反应 0.5~2 小时；往上述产物中加入 0.01-0.05%催化剂和 0.5~3%的阻聚剂，然后加入 10%~39%的结构式 1 的含有羟基的丙烯酸 R_1 化合物，于 70~110°C 反应 1.5~4 小时；反应结束后，以 900 转/分的转速下，于 30~65°C 条件下加入 4.2%~6.7%结构式 1 的质子酸 R_5 ，反应 2~5 分钟，再加入 150~350%的水，10~25 分钟后得到聚氨酯丙烯酸酯白色乳液；将该乳液在 50~70°C，0.09MPa 真空条件下，脱去有机溶剂，得到阳离子水性紫外光固化低聚体；

所述的有机溶剂为丙酮、丁酮、乙酸丁酯或二甲苯；

所述的阻聚剂为对苯二酚、2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚或对甲氧基苯酚；

所述的催化剂为二丁基二月桂酸锡、辛酸亚锡或四正丁基锡。

2) 一种紫外光固化阳离子水性树脂涂料的制备

按所述涂料的组成成分及重量百分比，

(1) 将阳离子水性紫外光固化低聚体加入到容器中，加入光引发剂，以 800~1000 转/分的转速搅拌 1.0~2.0 小时，得到混合物；

(2) 向步骤 (1) 所得混合物中加入附着力促进剂和流平剂，以 1200~1500 转/分的转速搅拌 0.5~3 小时； 得到一种紫外光固化阳离子水性树脂涂料。

一种阳离子水性紫外光固化树脂涂料及制法

技术领域

本发明涉及一种阳离子水性紫外光固化树脂涂料及制法。

背景技术

紫外光固化涂料具有高效、节能、生成效率高、涂层耐磨、硬度高、附着力强、耐腐蚀性能优良和生产成本低等优点，其市场潜力极大。由于紫外光固化涂料聚合物的粘度一般都比较大，难于施工和应用，必须加入大量的活性稀释剂来调节到合适的施工粘度，活性稀释剂大都为丙烯酸类功能单体，涂膜固化后体积收缩大、附着力变差。大多活性稀释剂的沸点较低，在光固化过程中难于反应完全，会导致涂层的易挥发有机组分(VOC)的含量升高，会污染环境；有毒、强烈刺激性气味的活性稀释单体，对人体有害；同时，活性稀释剂的使用也增加了涂料的成本。水性紫外光固化树脂涂料由于以水为稀释剂，无毒、无味、对皮肤没有刺激性，解决了VOC的排放问题，并且可以用水调节到合适的施工粘度，也降低了生产成本，同时避免了活性稀释剂所引起的光固化收缩。

中国专利200610035457.1和200610038981.4公开了阴离子水性紫外光固化聚氨酯丙烯酸酯涂料树脂，在聚氨酯丙烯酸酯主链中引入了羟基丙酸扩链剂，然后加入三乙胺成盐，由于是阴离子成盐得到的树脂，因而此树脂耐酸性差，在酸性介质中不稳定，而凝结成块。Kim (J. Appl. Polym. Sci, 1996, 62:1775~178, 1997, 64:2657~2664, Polym.

Bull, 1997, 38:287~294) 报道了将乙二醇亲水基团改性聚氨酯丙烯酸酯, 制备了非离子水性光固化树脂, 由于是通过烷氧基提供亲水性, 因而水分散稳定性较差。

针对水性光固化树脂存在耐酸性差的缺点, 阳离子水性光固化树脂涂料可以解决此问题。然而, 阳离子水性光固化树脂报道较少, 美国专利US6143363报道了一类阳离子水性光固化树脂, 通过二乙醇胺与环氧丙烯酸酯开环得到环氧丙烯酸低聚体, 然后通过酸来中和胺制备水性光固化树脂。但是, 这类水性环氧丙烯酸类阳离子光固化树脂得到的漆膜柔韧性差。

本发明提供了一种新型阳离子水性光固化低聚体为基体树脂的涂料, 其中基体树脂的制备原理是叔胺多元醇类扩链剂引入到聚氨酯丙烯酸酯主链结构中, 通过与加入的质子酸成阳离子季铵盐, 从而得到水性阳离子聚氨酯丙烯酸酯紫外光固化低聚体。由于是聚氨酯丙烯酸酯类结构, 因而光固化后可以得到较好柔韧性的漆膜。

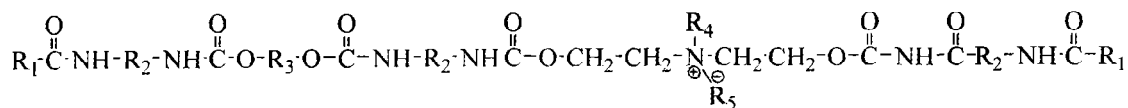
发明内容

本发明的目的在于提供一种紫外光固化阳离子水性树脂涂料及制法。

该涂料的组成成分及重量百分比为:

阳离子水性紫外光固化低聚体	95.6~97.8%,
光引发剂	0.8~2.1%,
附着力促进剂	1.0~1.8%,
流平剂	0.2~1.3%,

所述的阳离子水性紫外光固化低聚体的结构式 1 为：



式中， R_1 为丙烯酸羟乙酯、丙烯酸羟丙酯、甲基丙烯酸羟乙酯、季戊四醇三丙烯酸酯或双季戊四醇五丙烯酸酯； R_2 为二异氰酸酯的 2, 4-甲苯二异氰酸酯、4, 4'-二苯基甲烷二异氰酸酯、1, 6-己基二异氰酸酯、异佛二酮二异氰酸酯或二环己基甲烷-4, 4'-二异氰酸酯； R_3 为分子量为 1000 或 2000 的聚酯二元醇，分子量为 1000、1500 或 2000 的聚碳酸酯二元醇，分子量为 200、400、600、800、1000、1500、2000、3000、4000 或 8000 的聚丙二醇，分子量为 1000 或 2000 的聚四氢呋喃醚二元醇，或蓖麻油类二元醇； R_4 为 N-甲基二乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、N-丙基二乙醇胺、N-苄基二乙醇胺、叔丁基二乙醇胺或双(2-羟乙基)苄基苯胺； R_5 为盐酸、硫酸、冰醋酸或羟基乙酸；

所述的光引发剂选用 Irgacure1173、Irgacure2959、Irgacure184 和 Irgacure500 中的一种或几种的混合物；

所述的附着力促进剂为磷酸酯甲基丙烯酸羟乙酯；

所述的流平剂为 BYK366、BYK333、BYK307、EFKA3883、EFKA3886 和 EFKA3600 中的一种或几种的混合物。

本发明提供的一种紫外光固化阳离子水性树脂涂料的制备步骤如下：

1) 所述的阳离子水性紫外光固化低聚体制备

原料 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 和 R_5 ，催化剂和有机溶剂的用量均为占反应物总重量的重量百分比；阻聚剂的用量为占 R_1 重量的重量百分

比;

将 21%~68%的结构式 1 中的二元醇 R_3 , 在 100~120°C 于 670Pa 减压脱水 1~2 小时, 加入 10~30%的有机溶剂, 然后升温到 30~90°C 搅拌下, 加入 18%~40%的结构式 1 的二异氰酸酯 R_2 , 在 30~110°C 下反应 2~6 小时, 得到聚氨酯预聚体;

然后在 25~40°C 温度下, 往上述得到的聚氨酯预聚体中加入 3%~10%的结构式 1 的二乙醇胺 R_4 , 再加入 5~10%的有机溶剂, 在此温度下反应 0.5~2 小时; 往上述产物中加入 0.01-0.05%催化剂和 0.5~3%的阻聚剂, 然后加入 10%~39%的结构式 1 的含有羟基的丙烯酸 R_1 化合物, 于 70~110°C 反应 1.5~4 小时; 反应结束后, 以 900 转/分的转速下, 于 30~65°C 条件下加入 4.2%~6.7%结构式 1 的质子酸 R_5 , 反应 2~5 分钟, 再加入 150~350%的水, 10~25 分钟后得到聚氨酯丙烯酸酯白色乳液; 将该乳液在 50~70°C, 0.09MPa 真空条件下, 脱去有机溶剂, 得到阳离子水性紫外光固化低聚体;

所述的有机溶剂为丙酮、丁酮、乙酸丁酯或二甲苯;

所述的阻聚剂为对苯二酚、2, 6-二叔丁基-4-甲基苯酚或对甲氧基苯酚;

所述的催化剂为二丁基二月桂酸锡、辛酸亚锡或四正丁基锡。

2) 一种紫外光固化阳离子水性树脂涂料的制备

按如上所述涂料的组成成分及重量百分比,

(1) 将阳离子水性紫外光固化低聚体加入到容器中, 加入光引发剂, 以 800~1000 转/分的转速搅拌 1.0~2.0 小时, 得到混合物;

(2) 向步骤(1)所得混合物中加入附着力促进剂和流平剂, 以 1200~1500 转/分的转速搅拌 0.5~3 小时; 得到一种紫外光固化阳离子水性树脂涂料。

本发明实施例 6~8 中, 将制备好的树脂涂料喷涂在预先打磨好、除油、除锈的马口铁上, 再在 50°C 烘烤 30min 以除去残留在漆膜上的水分, 在功率为 3kw 紫外灯下进行光固化 10~20s。

漆膜性能测试标准如下:

硬度测试: 按 GB6739-86 方法测试; 附着力测试: 划格法按 GB9286-88 方法测试; 抗冲击强度: 按 GB1732-88 方法测试; 柔韧性: 按 GB1731-93 方法测试。

有益效果: 通过以上制作得到的紫外阳离子水性光固化涂料, 涂料制备方法简单, 不需要复杂设备; 该水性光固化树脂涂料可以在酸性介质中稳定存在, 将制备好的涂料放入 PH=1 的酸性溶液中, 放置了三个月未见有分层、颗粒变大、沉淀现象产生; 所有的有机溶剂完全被减压除去, 得到了真正的完全水分散的水性树脂环保涂料; 采用本发明方法制备的水性树脂涂料, 由于是聚氨酯丙烯酸酯类低聚体, 经紫外光固化后得到的涂膜柔韧性好, 另外, 硬度高、耐丙酮擦拭性好、附着力好、抗冲击性能好。

具体实施方式

实施例 1: 制备阳离子水性紫外光固化低聚体

将 42.0 克聚碳酸酯二醇 2000 加入到 500ml 的三口瓶中, 在 110°C 于 670Pa 减压脱水 2 小时后, 加入 30 克的丁酮, 然后, 在 30°C 下加

入 11.0 克的甲苯-2, 4-二异氰酸酯, 于 40°C 搅拌反应 3 小时。恢复到室温后, 加入 2.50 克的 N-甲基二乙醇胺, 反应 1.5 小时后, 升温到 90°C 后, 加入丁酮 10 克、对甲氧基酚 0.55 克、二月桂酸二丁基锡 0.025 克、丙烯酸羟乙酯 6.3 克, 在 110°C 搅拌反应 3 小时后, 将得到的产物转入高速剪切分散机, 在 900 转/分、60°C 条件下加入盐酸 2.6 克, 反应 5 分钟后, 加入水 125 克, 10 分钟后, 即可得到紫外光固化乳液; 转入旋转蒸发仪中, 0.09MPa 真空度下减压蒸去丁酮, 即可得到阳离子水性紫外光固化低聚体。

实施例 2: 制备阳离子水性紫外光固化低聚体

将 60.0 克聚丙二醇 2000 加入到 1000ml 的三口瓶中, 在 100°C 于 670Pa 减压脱水 2 小时后, 加入 20 克的丙酮, 然后, 在 90°C 下加入 20.2 克的 1, 6-己基二异氰酸酯, 于 100°C 搅拌反应 3 小时。恢复到 25°C 后, 加入 6.7 克的三乙醇胺, 反应 0.5 小时后, 升温到 80°C 后, 加入丙酮 30 克、对苯二酚 0.08 克、辛酸亚锡 0.03 克、甲基丙烯酸羟乙酯 15.7 克, 在 90°C 搅拌反应 4 小时后, 将得到的产物转入高速剪切分散机, 在 900 转/分、65°C 条件下加入硫酸 6.8 克, 反应 2 分钟后, 加入水 330 克, 25 分钟后, 即可得到紫外光固化乳液; 转入旋转蒸发仪中, 0.09MPa 真空度下减压蒸去丙酮, 即可得到阳离子水性紫外光固化低聚体。

实施例 3: 制备阳离子水性紫外光固化低聚体

将 120 克聚乙二醇 600 加入到 2000ml 的三口瓶中, 在 120°C 于 670Pa 减压脱水 1 小时后, 加入 50 克的乙酸丁酯, 然后, 在 90°C

下加入 170.1 克的异佛二酮二异氰酸酯，于 110°C 搅拌反应 6 小时。
恢复到 30°C 后，加入 44.1 克的 N-丙基二乙醇胺，反应 2 小时后，升温到 70°C 后，加入乙酸丁 50 克、对甲氧基苯酚 0.88 克、四正丁基锡 0.04 克、丙烯酸羟丙酯 70.1 克，在 100°C 搅拌反应 4 小时后，将得到的产物转入高速剪切分散机，在 900 转/分、30°C 条件下加入冰醋酸 25.2 克，反应 3 分钟后，加入水 650 克，18 分钟后，即可得到紫外光固化乳液；转入旋转蒸发仪中，0.09MPa 真空度下减压蒸去丙酮，即可得到阳离子水性紫外光固化低聚体。

实施例 4：制备阳离子水性紫外光固化低聚体

将 80 克聚酯多元醇 1000 加入到 2000ml 的三口瓶中，在 100°C 于 670Pa 减压脱水 2 小时后，加入 60 克的二甲苯，然后，在 80°C 下加入 106.0 克的 4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯，于 90°C 搅拌反应 3 小时。恢复到 25°C 后，加入 38.6 克的叔丁基二乙醇胺，反应 1.5 小时后，升温到 100°C 后，加入二甲苯 100 克、对苯二酚 1.95 克、二月桂酸二丁基锡 0.075 克、双季戊四醇五丙烯酸酯 150.5 克，在 110°C 搅拌反应 3.5 小时后，将得到的产物转入高速剪切分散机，在 900 转/分、50°C 条件下加入羟基乙酸 28.0 克，反应 4 分钟后，加入水 1310 克，20 分钟后，即可得到紫外光固化乳液；转入旋转蒸发仪中，0.09MPa 真空度下减压蒸去二甲苯，即可得到阳离子水性紫外光固化低聚体。

实施例 5：制备阳离子水性紫外光固化低聚体

将 200 克聚聚四氢呋喃醚多元醇 2000 加入到 2000ml 的三口瓶

中，在 110°C 于 670Pa 减压脱水脱水 1.5 小时后，加入 100 克的丁酮，然后，在 70°C 下加入 118 克的二环己基甲烷-4, 4'-二异氰酸酯，于 90°C 搅拌反应 3 小时。恢复到 40°C 后，加入 15.8 克的二乙醇胺，反应 1.5 小时后，升温到 90°C 后，加入丁酮 80 克、对 2, 6-二叔丁基-4-甲基苯酚 5.72 克、二月桂酸二丁基锡 0.13 克、季戊四醇三丙烯酸酯 190.7 克，在 100°C 搅拌反应 4 小时后，将得到的产物转入高速剪切分散机，在 900 转/分、40°C 条件下加入羟基乙酸 27.4 克，反应 3 分钟后，加入水 1170 克，10 分钟后，即可得到紫外光固化乳液；转入旋转蒸发仪中，，0.09MPa 真空度下减压蒸去丁酮，即可得到阳离子水性紫外光固化低聚体。

实施例 6：制备阳离子水性光固化树脂涂料

取 150 克上述实施例 1 中的水性紫外光固化低聚体放入到 1000ml 烧杯中，然后加入 2.4 克光引发剂 Irgancure1173，800 转/分的转速搅拌 2 小时；然后加入 1.3 克附着力促进剂和 1.5 克流平剂 BYK366，1200 转/分的转速搅拌 0.5 小时；得到阳离子水性光固化树脂涂料。

将制备好的涂料喷涂在预先打磨好、除油、除锈的马口铁上，再在 50°C 烘烤 30min 以除去残留在漆膜上的水分，在功率为 3kw 紫外灯下进行光固化 10s。测得的漆膜表面硬度为 1H，附着力为 1 级，抗冲击性为 50cm，柔韧性为 1mm。

实施例 7：制备阳离子水性光固化树脂涂料

取 200 克上述实施例 2 中的水性紫外光固化低聚体放入 1000ml 烧杯中，然后加入 1.6 克光引发剂 Irgancure500，以 1000 转/分的转速

搅拌 1 小时；然后加入 2.3 克附着力促进剂和 0.5 克流平剂 BYK307，1500 转/分的转速搅拌 3 小时；得到阳离子水性光固化树脂涂料。

将制备好的涂料喷涂在预先打磨好、除油、除锈的马口铁上，再在 50°C 烘烤 30min 以除去残留在漆膜上的水分，在功率为 3kw 紫外灯下进行光固化 20s。测得的漆膜表面硬度为 2H，附着力为 1 级，抗冲击性为 50 cm，柔韧性为 1mm。

实施例 8：制备阳离子水性光固化树脂涂料

取 180 克上述实施例 5 中的水性紫外光固化低聚体放入 1000ml 烧杯中，然后加入 3.8 克光引发剂 Irgancure184，以 900 转/分的转速搅拌 1.5 小时；然后加入 1.9 克附着力促进剂和 2.5 克流平剂 EFKA3886，1300 转/分的转速搅拌 2 小时；得到阳离子水性光固化树脂涂料。

将制备好的涂料喷涂在预先打磨好、除油、除锈的马口铁上，再在 50°C 烘烤 30min 以除去残留在漆膜上的水分，在功率为 3kw 紫外灯下进行光固化 15s。测得的漆膜表面硬度为 4H，附着力为 1 级，抗冲击性为 50 cm，柔韧性为 2mm。