



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110343458 A

(43)申请公布日 2019.10.18

(21)申请号 201910689154.9 *C08G 18/48(2006.01)*
(22)申请日 2019.07.29 *C08G 18/42(2006.01)*
(71)申请人 中国科学院长春应用化学研究所 *C08G 18/34(2006.01)*
地址 130022 吉林省长春市人民大街5625 *C08G 18/32(2006.01)*
号 *C08G 18/12(2006.01)*
(72)发明人 许东华 潘鸽 刘芳 石彤非
付志磊 李双双
(74)专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司 11227
代理人 付丽
(51)Int.Cl.
C09D 175/06(2006.01)
C09D 175/08(2006.01)
C09D 7/61(2018.01)
C08G 18/66(2006.01)

权利要求书2页 说明书9页 附图1页

(54)发明名称

一种水性聚氨酯低温阻尼涂料及其制备方法

(57)摘要

本发明提供一种水性聚氨酯低温阻尼涂料,由以下重量份数的组分制成:水性聚氨酯分散体80~95份;纳米粒子色浆1~20份;成膜助剂0.1~1份;消泡剂0.1~1份;润湿剂0.1~1份;增稠剂0.1~1份;所述纳米粒子色浆为纳米炭黑粒子黑色色浆、纳米四氧化三铁粒子黑色色浆、纳米二氧化钛粒子白色色浆、纳米碳酸钙粒子白色色浆、纳米氧化锌粒子白色色浆、纳米二氧化硅粒子白色色浆、纳米三氧化二铁粒子红色色浆和纳米水合三氧化二铁粒子黄色色浆中的一种或几种。本发明中涂料在-40℃至-0℃之间的低温环境下具有更好的阻尼性能。本发明还提供一种水性聚氨酯低温阻尼材料的制备方法。

1. 一种水性聚氨酯低温阻尼涂料,由以下重量份数的组分制成:

水性聚氨酯分散体80~95份;

纳米粒子色浆1~20份;

成膜助剂0.1~1份;

消泡剂0.1~1份;

润湿剂0.1~1份;

增稠剂0.1~1份;

所述纳米粒子色浆为纳米炭黑粒子黑色色浆、纳米四氧化三铁粒子黑色色浆、纳米二氧化钛粒子白色色浆、纳米碳酸钙粒子白色色浆、纳米氧化锌粒子白色色浆、纳米二氧化硅粒子白色色浆、纳米三氧化二铁粒子红色色浆、纳米水合三氧化二铁粒子黄色色浆中的一种或几种。

2. 根据权利要求1所述的水性聚氨酯低温阻尼涂料,其特征在于,所述水性聚氨酯分散体为水性阴离子型脂肪族聚氨酯分散体,所述水性聚氨酯分散体的固含量为40~50%。

3. 根据权利要求1所述的水性聚氨酯低温阻尼涂料,其特征在于,所述纳米粒子色浆的制备方法为:将35~60份无机颜料粒子、1~10份润湿分散剂、0.1~1份的增稠剂、余量为水,依次加入卧式砂磨机,研磨介质为直径0.1~0.65mm的纯氧化锆珠,在1500r/min转速下搅拌20~30min,得到纳米粒子色浆;

所述无机颜料粒子为炭黑粒子、纳米四氧化三铁粒子、纳米二氧化钛粒子、纳米碳酸钙粒子、纳米氧化锌粒子、纳米二氧化硅粒子、纳米三氧化二铁粒子、纳米水合三氧化二铁粒子中的一种或几种;

所述润湿分散剂为路博润公司的SOLSPERSE® 2700和/或COATECH™FS 380;

所述增稠剂优为法国高泰公司的COAPUAR® 817W和/或COAPUAR® 830W。

4. 根据权利要求3所述的水性聚氨酯低温阻尼材料,其特征在于,所述纳米粒子色浆中炭黑粒子的粒径为50~200nm、纳米四氧化三铁粒子的粒径为50~200nm、纳米二氧化钛粒子的粒径为40~350nm、纳米碳酸钙粒子的粒径为20~100nm、纳米氧化锌粒子的粒径为20~150nm、纳米二氧化硅的粒径为10~80nm、纳米三氧化二铁粒子的粒径为50~250nm、纳米水合三氧化二铁粒子的粒径为50~250nm。

5. 根据权利要求2所述的水性聚氨酯低温阻尼涂料,其特征在于,所述水性阴离子型脂肪族聚氨酯分散体按照以下步骤制备得到:

将聚合物二元醇、脂肪族异氰酸酯、小分子扩链剂、亲水扩链剂、催化剂在80~90℃条件下反应2~6h,得到预聚物;将体系降温至30~40℃,加入少量丙酮或N-甲基吡咯烷酮稀释后,加入成盐剂三乙胺反应15~20min,然后加入去离子水在1500~1800r/min转速下搅拌20~30min,然后向体系中加入计量的乙二胺的去离子水溶液进行扩链反应10~15min,最后减压出去少量溶剂丙酮或N-甲基吡咯烷酮,得到水性阴离子型脂肪族聚氨酯分散体;

所述小分子扩链剂为乙二醇和/或1,4-丁二醇;

所述亲水扩链剂为2,2-二羟甲基丙酸和/或二羟甲基丁酸;

所述的催化剂为辛酸亚锡、二月桂酸二丁基锡和异辛酸铋中的一种或几种。

6. 根据权利要求5所述的水性聚氨酯低温阻尼涂料,其特征在于,所述聚合物二元醇包

括聚酯二元醇和/或聚醚二元醇；

所述聚酯二元醇为聚己二酸乙二醇酯二元醇、聚己二酸丁二醇酯二元醇、聚己二酸二甘醇酯二元醇中的一种或几种；所述聚酯二元醇为德国科思创公司的脂肪族聚酯二元醇，包括 **Desmophen**[®] 1652、**Desmophen**[®] 1700、**Desmophen**[®] 1800、**Desmophen**[®] VPLS 2328中的一种或几种；

所述聚醚二元醇为聚氧化丙烯醚二元醇和/或聚四氢呋喃二元醇。

7. 根据权利要求6所述的水性聚氨酯低温阻尼涂料，其特征在于，所述聚己二酸乙二醇酯二元醇的分子量为1500~2000g/mol；

所述聚己二酸丁二醇酯二元醇的分子量为1000~3000g/mol；

所述聚己二酸二甘醇酯二元醇的分子量为2000~3000g/mol；

所述聚氧化丙烯醚二元醇的分子量为2000~8000g/mol；

所述聚四氢呋喃二元醇的分子量为2000~4500g/mol。

8. 根据权利要求5所述的水性聚氨酯低温阻尼涂料，其特征在于，所述脂肪族异氰酸酯为异佛尔酮二异氰酸酯和/或环己烷二亚甲基二异氰酸酯。

9. 一种水性聚氨酯低温阻尼涂料的制备方法，包括以下步骤：

A) 以重量份数计，将80~95份的水性聚氨酯分散体、1~20份的纳米粒子色浆混合，搅拌分散至均匀；

B) 依次将0.1~1份的成膜助剂、0.1~1份的消泡剂、0.1~1份的润湿剂和0.1~1份的增稠剂加入步骤A)得到的分散液中，搅拌分散至均匀，得到水性聚氨酯低温阻尼涂料；

所述纳米粒子色浆为纳米炭黑粒子黑色色浆、纳米四氧化三铁粒子黑色色浆、纳米二氧化钛粒子白色色浆、纳米碳酸钙粒子白色色浆、纳米氧化锌粒子白色色浆、纳米二氧化硅粒子白色色浆、纳米三氧化二铁粒子红色色浆、纳米水合三氧化二铁粒子黄色色浆中的一种或几种。

10. 根据权利要求9所述的制备方法，其特征在于，所述步骤A)中搅拌的速率为600~900r/min；所述步骤A)中搅拌的时间为1~10min；

所述步骤B)具体为：

加入成膜助剂，转速调节至1300~1600r/min，搅拌1~10min，然后将搅拌速率调节至900~1200r/min，加入消泡剂，搅拌1~5min后加入润湿剂，搅拌1~10min，最后加入增稠剂，搅拌速率调节至1500~1800r/min，搅拌10~20min，得到水性聚氨酯低温阻尼涂料。

一种水性聚氨酯低温阻尼涂料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于涂料技术领域,尤其涉及一种低温阻尼涂料及其制备方法。

背景技术

[0002] 水性聚氨酯涂料是以水为分散介质,将聚氨酯树脂分散在水中形成的一种涂料,体系中没有或只有少量的有机溶剂,且气味小,环保无污染,同时具有节能、施工方便、附着力强、硬度高、耐溶剂性好、耐磨性好等优点。水性聚氨酯阻尼涂料,是一种具有高分子减振功能的材料环保型涂料。可广泛地用于飞机、船舶、车辆和各种机械的减振等应用。

[0003] 聚合物阻尼材料是一类具有广泛用途的环保型材料,目前对适用于低温环境下的高阻尼涂料的研究还存在一定的困难,为了提高阻尼效果,很多研究者利用加入小分子增塑剂的方法提高阻尼性,但同时降低了材料的机械性能,并且导致阻尼峰的半峰宽变窄;为了得到宽温域的聚合物基阻尼涂料,李玉玮通过互穿网络结构制备了聚氨酯/环氧树脂互穿网络聚合物阻尼涂料,但由于合成工艺复杂,成本较高,无法实现工业化生产。

[0004] 中国专利CN 108034344A公开了一种中温用宽温域聚氨酯阻尼涂料及其制备方法,其中使用甲乙双组分涂料,同时添加了大量阻尼填料及隔声填料,得到一种中温用宽温域聚氨酯阻尼涂料,其仅适用于30~50℃的中温环境,无法满足低温环境下的使用需求,使其应用受到限制。专利CN 107903375A公开了一种耐低温阻尼涂料的水性聚氨酯乳液及其制备方法,该专利通过控制聚醚和蓖麻油软段的比例也及软段和硬段的比例来调控阻尼效果,为了得到一种在某个温度下具有较好阻尼效果的聚氨酯涂层材料,需要合成不同的水性聚氨酯涂料,增加了生产成本。

发明内容

[0005] 本发明的目的在于提供一种水性聚氨酯低温阻尼涂料及其制备方法,本发明使用具有良好低温柔韧性能的水性阴离子型脂肪族聚氨酯分散体,通过添加纳米粒子色浆,以及和其它助剂采用合适的复配技术,可以得到在低温环境下,尤其是特定温度范围(-40~0℃)内,具有更好阻尼效果的水性聚氨酯涂料,该水性聚氨酯低温阻尼涂料制备简单,能更好的满足汽车、火车等在北方冬季环境下的减振等应用。

[0006] 本发明提供一种水性聚氨酯低温阻尼涂料,由以下重量份数的组分制成:

[0007] 水性聚氨酯分散体 80~95份;

[0008] 纳米粒子色浆 1~20份;

[0009] 成膜助剂 0.1~1份;

[0010] 消泡剂 0.1~1份;

[0011] 润湿剂 0.1~1份;

[0012] 增稠剂 0.1~1份;

[0013] 所述纳米粒子色浆为纳米炭黑粒子黑色色浆、纳米四氧化三铁粒子黑色色浆、纳米二氧化钛粒子白色色浆、纳米碳酸钙粒子白色色浆、纳米氧化锌粒子白色色浆、纳米二氧

化硅粒子白色色浆、纳米三氧化二铁粒子红色色浆、纳米水合三氧化二铁粒子黄色色浆中的一种或几种。

[0014] 优选的,所述水性聚氨酯分散体为水性阴离子型脂肪族聚氨酯分散体,所述水性聚氨酯分散体的固含量为40~50%。

[0015] 优选的,所述纳米粒子色浆的制备方法为:将35~60份无机颜料粒子、1~10份润湿分散剂、0.1~1份的增稠剂、余量为水,依次加入卧式砂磨机,研磨介质为直径0.1~0.65mm的纯氧化锆珠,在1500r/min转速下搅拌20~30min,得到纳米粒子色浆;

[0016] 所述无机颜料粒子为炭黑粒子、纳米四氧化三铁粒子、纳米二氧化钛粒子、纳米碳酸钙粒子、纳米氧化锌粒子、纳米二氧化硅粒子、纳米三氧化二铁粒子、纳米水合三氧化二铁粒子中的一种或几种;

[0017] 所述润湿分散剂为路博润公司的SOLSPERSE®2700和/或COATECH™ FS 380;

[0018] 所述增稠剂优为法国高泰公司的COAPUAR®817W和/或COAPUAR®830W。

[0019] 优选的,所述纳米粒子色浆中炭黑粒子的粒径为50~200nm、纳米四氧化三铁粒子的粒径为50~200nm、纳米二氧化钛粒子的粒径为40~350nm、纳米碳酸钙粒子的粒径为20~100nm、纳米氧化锌粒子的粒径为20~150nm、纳米二氧化硅的粒径为10~80nm、纳米三氧化二铁粒子的粒径为50~250nm、纳米水合三氧化二铁粒子的粒径为50~250nm。

[0020] 优选的,所述水性阴离子型脂肪族聚氨酯分散体按照以下步骤制备得到:

[0021] 将聚合物二元醇、脂肪族异氰酸酯、小分子扩链剂、亲水扩链剂、催化剂在80~90℃条件下反应2~6h,得到预聚物;将体系降温至30~40℃,加入少量丙酮或N-甲基吡咯烷酮稀释后,加入成盐剂三乙胺反应15~20min,然后加入去离子水在1500~1800r/min转速下搅拌20~30min,然后向体系中加入计量的乙二胺的去离子水溶液进行扩链反应10~15min,最后减压出去少量溶剂丙酮或N-甲基吡咯烷酮,得到水性阴离子型脂肪族聚氨酯分散体。

[0022] 所述小分子扩链剂为乙二醇和/或1,4-丁二醇;

[0023] 所述亲水扩链剂为2,2-二羟甲基丙酸和/或二羟甲基丁酸;

[0024] 所述的催化剂为辛酸亚锡、二月桂酸二丁基锡和异辛酸铋中的一种或几种。

[0025] 优选的,所述聚合物二元醇包括聚酯二元醇和/或聚醚二元醇;

[0026] 所述聚酯二元醇为聚己二酸乙二醇酯二元醇、聚己二酸丁二醇酯二元醇、聚己二酸二甘醇酯二元醇中的一种或几种;所述聚酯二元醇为德国科思创公司的脂肪族聚酯二元醇,包括Desmophen®1652、Desmophen®1700、Desmophen®1800、Desmophen®VPLS 2328中的一种或几种;

[0027] 所述聚醚二元醇为聚氧化丙烯醚二元醇和/或聚四氢呋喃二元醇。

[0028] 优选的,所述聚己二酸乙二醇酯二元醇的分子量为1500~2000g/mol;

[0029] 所述聚己二酸丁二醇酯二元醇的分子量为1000~3000g/mol;

[0030] 所述聚己二酸二甘醇酯二元醇的分子量为2000~3000g/mol;

[0031] 所述聚氧化丙烯醚二元醇的分子量为2000~8000g/mol;

[0032] 所述聚四氢呋喃二元醇的分子量为2000~4500g/mol;

[0033] 优选的,所述脂肪族异氰酸酯为异佛尔酮二异氰酸酯和/或环己烷二亚甲基二异

氰酸酯。

[0034] 本发明提供一种水性聚氨酯低温阻尼涂料的制备方法,包括以下步骤:

[0035] A) 以重量份数计,将80~95份的水性聚氨酯分散体、1~20份的纳米粒子色浆混合,搅拌分散至均匀;

[0036] B) 依次将0.1~1份的成膜助剂、0.1~1份的消泡剂、0.1~1份的润湿剂和0.1~1份的增稠剂加入步骤A)得到的分散液中,搅拌分散至均匀,得到水性聚氨酯低温阻尼涂料;

[0037] 所述纳米粒子色浆为纳米炭黑粒子黑色色浆、纳米四氧化三铁粒子黑色色浆、纳米二氧化钛粒子白色色浆、纳米碳酸钙粒子白色色浆、纳米氧化锌粒子白色色浆、纳米二氧化硅粒子白色色浆、纳米三氧化二铁粒子红色色浆、纳米水合三氧化二铁粒子黄色色浆中的一种或几种。

[0038] 优选的,所述步骤A)中搅拌的速率为600~900r/min;所述步骤A)中搅拌的时间为1~10min;

[0039] 所述步骤B)具体为:

[0040] 加入成膜助剂,转速调节至1300~1600r/min,搅拌1~10min,然后将搅拌速率调节至900~1200r/min,加入消泡剂,搅拌1~5min后加入润湿剂,搅拌1~10min,最后加入增稠剂,搅拌速率调节至1500~1800r/min,搅拌10~20min,得到水性聚氨酯低温阻尼涂料。

[0041] 本发明为保证其所述水性阴离子型脂肪族聚氨酯分散体能够满足低温环境下的使用要求,使其在低温环境下具有较大的阻尼因子,选用分子量较大的聚酯二元醇和聚醚二元醇以提高涂层材料在低温下的柔韧性。同时,为了制备低温下柔性好及阻尼性能好的涂层材料,采用低温柔性更好的脂肪族的聚合物二元醇和脂肪族异氰酸酯制备了脂肪族聚氨酯分散体而不是含苯环刚性结构单元的芳香族聚氨酯分散体。

[0042] 进一步的,本发明提供一种水性聚氨酯低温阻尼涂料,由以下重量份数的组分制成:水性聚氨酯分散体80~95份;纳米粒子色浆1~20份;成膜助剂0.1~1份;消泡剂0.1~1份;润湿剂0.1~1份;增稠剂0.1~1份。所述纳米粒子色浆为纳米炭黑粒子黑色色浆、纳米四氧化三铁粒子黑色色浆、纳米二氧化钛粒子白色色浆、纳米碳酸钙粒子白色色浆、纳米氧化锌粒子白色色浆、纳米二氧化硅粒子白色色浆、纳米三氧化二铁粒子红色色浆、纳米水合三氧化二铁粒子黄色色浆中的一种或几种。本发明中纳米粒子的填充导致涂层材料的玻璃化转变温度升高,同时纳米粒子与聚氨酯基体界面之间的摩擦损耗作用导致体系阻尼因子增大,从而使含有纳米粒子的涂层材料在我国北方冬季-40℃至-0℃之间的低温环境下具有更好的阻尼性能。实验结果表明,通过调控添加合适含量的纳米粒子的含量色浆,可有效地提高纯聚氨酯涂层材料的阻尼性能。

[0043] 本发明利用预聚物混合法制备聚氨酯分散体,即是先制备含亲水性基团的聚氨酯预聚体,再用二元胺扩链预聚体,高速搅拌下分散于水中,制得水性聚氨酯分散液。该法工艺简单,便于工业化连续生产。制备过程中所用的原料皆为符合低VOC排放标准:GB18581-2001的环保型原料,不含二甲苯、甲苯等有毒等有害物质,为绿色、健康、环保型水性涂料。

附图说明

[0044] 为了更清楚地说明本发明实施例或现有技术中的技术方案,下面将对实施例或现有技术描述中所需要使用的附图作简单地介绍,显而易见地,下面描述中的附图仅仅是本

发明的实施例,对于本领域普通技术人员来讲,在不付出创造性劳动的前提下,还可以根据提供的附图获得其他的附图。

[0045] 图1为本发明实施例1~3和对比例1~2的阻尼因子随温度的变化曲线。

具体实施方式

[0046] 本发明提供一种水性聚氨酯低温阻尼涂料,由以下重量份数的组分制成:

[0047] 水性聚氨酯分散体 80~95份;

[0048] 纳米粒子色浆 1~20份;

[0049] 成膜助剂 0.1~1份;

[0050] 消泡剂 0.1~1份;

[0051] 润湿剂 0.1~1份;

[0052] 增稠剂 0.1~1份;

[0053] 所述纳米粒子色浆为纳米炭黑粒子黑色色浆、纳米四氧化三铁粒子黑色色浆、纳米二氧化钛粒子白色色浆、纳米碳酸钙粒子白色色浆、纳米氧化锌粒子白色色浆、纳米二氧化硅粒子白色色浆、纳米三氧化二铁粒子红色色浆、纳米水合三氧化二铁粒子黄色色浆中的一种或几种。

[0054] 在本发明中,所述水性聚氨酯分散体优选为水性阴离子型脂肪族聚氨酯分散体,更优选为聚酯型聚氨酯或聚醚型聚氨酯,为了使水性聚氨酯分散体能够满足低温环境下的使用要求,并使其在低温环境下具有较大的阻尼因子,且具有优异的机械性能,本发明采用的水性聚氨酯分散体优选按照以下步骤制得:

[0055] 将聚合物二元醇、脂肪族异氰酸酯、小分子扩链剂、亲水扩链剂、催化剂在80~90℃条件下反应2~6h,得到预聚物;将体系降温至30~40℃,加入少量丙酮或N-甲基吡咯烷酮稀释后,加入成盐剂三乙胺反应15~20min,然后加入去离子水在1500~1800r/min转速下搅拌20~30min,然后向体系中加入计量的乙二胺的去离子水溶液进行扩链反应10~15min,最后减压出去少量溶剂丙酮或N-甲基吡咯烷酮,得到水性阴离子型脂肪族聚氨酯分散体。

[0056] 所述小分子扩链剂为乙二醇和/或1,4-丁二醇;

[0057] 所述亲水扩链剂为2,2-二羟甲基丙酸和/或二羟甲基丁酸中的一种或几种;

[0058] 所述的催化剂为辛酸亚锡、二月桂酸二丁基锡和异辛酸铋中的一种或几种。

[0059] 优选的,所述聚合物二元醇包括聚酯二元醇和/或聚醚二元醇;

[0060] 所述聚酯二元醇为聚己二酸乙二醇酯二元醇、聚己二酸丁二醇酯二元醇和聚己二酸二甘醇酯二元醇中的一种或几种;所述聚酯二元醇为德国科思创公司的脂肪族聚酯二元醇,优选包括 **Desmophen[®] 1652**、**Desmophen[®] 1700**、**Desmophen[®] 1800**、**Desmophen[®] VPLS 2328**中的一种或几种;

[0061] 所述聚醚二元醇分子量为聚氧化丙烯醚二元醇和/或聚四氢呋喃二元醇中的一种或几种。

[0062] 优选的,所述聚己二酸乙二醇酯二元醇的分子量优选1500~2000g/mol;聚己二酸丁二醇酯二元醇的分子量优选1000~3000g/mol;聚己二酸二甘醇酯二元醇的分子量优选

2000~3000g/mol;聚氧化丙烯醚二元醇的分子量优选2000~8000g/mol;聚四氢呋喃二元醇的分子量优选2000~4500g/mol。

[0063] 优选的,所述脂肪族异氰酸酯为异佛尔酮二异氰酸酯和/或环己烷二亚甲基二异氰酸酯中的一种或几种。

[0064] 按照上述步骤制备得到的水性阴离子型脂肪族聚氨酯分散体的固含量为40~50%;具体的,所述水性阴离子型脂肪族聚氨酯分散体还可以采用上海思沃化学有限公司的PUE-1401型、佛山市翁开尔贸易有限公司的H-34A、安大华泰材料有限公司的AH-1605C水性聚氨酯分散体,上述水性阴离子型脂肪族聚氨酯分散体具有优异的低温耐弯折性能。

[0065] 在本发明中,所述水性阴离子型脂肪族聚氨酯分散体的重量份数优选为80~95份,具体的,在本发明的实施例中,可以是80份、85份、90份或95份。

[0066] 所述纳米粒子色浆为纳米炭黑粒子黑色色浆、纳米四氧化三铁粒子黑色色浆、纳米二氧化钛粒子白色色浆、纳米碳酸钙粒子白色色浆、纳米氧化锌粒子白色色浆、纳米二氧化硅粒子白色色浆、纳米三氧化二铁粒子红色色浆、纳米水合三氧化二铁粒子黄色色浆中的一种或几种;所述纳米粒子色浆的重量份数优选为1~20份,具体的,在本发明的实施例中,可以是5份、10份、15份或20份。

[0067] 本发明优选按照以下步骤制备得到纳米粒子色浆:

[0068] 将35~60份无机颜料粒子、1~10份润湿分散剂、0.1~1份的增稠剂、余量为水,依次加入卧式砂磨机,研磨介质为直径0.1mm~0.65mm的纯氧化锆珠,在1500r/min转速下搅拌20~30min,得到纳米粒子色浆;

[0069] 所述无机颜料粒子为炭黑粒子、纳米四氧化三铁粒子、纳米二氧化钛粒子、纳米碳酸钙粒子、纳米氧化锌粒子、纳米二氧化硅粒子、纳米三氧化二铁粒子、纳米水合三氧化二铁粒子中的一种或几种;

[0070] 所述纳米粒子色浆中炭黑粒子的粒径为50~200nm、纳米四氧化三铁粒子的粒径为50~200nm、纳米二氧化钛粒子的粒径为40~350nm、纳米碳酸钙粒子的粒径为20~100nm、纳米氧化锌粒子的粒径为20~150nm、纳米二氧化硅的粒径为10~80nm、纳米三氧化二铁粒子的粒径为50~250nm、纳米水合三氧化二铁粒子的粒径为50~250nm。在本发明中,所述炭黑粒子的原料的粒径优选为1~15 μ m,经研磨得到的纳米炭黑粒子黑色色浆中,炭黑粒子原料被研磨成50~200nm粒径范围内的纳米粒子。

[0071] 所述润湿分散剂为路博润公司的SOLSPERSE[®] 2700和/或COATECH[™] FS 380;

[0072] 所述增稠剂优为法国高泰公司的COAPUAR[®] 817W和/或COAPUAR[®] 830W。

[0073] 所述成膜助剂优选为十二醇酯或DPM二丙二醇甲醚;所述成膜助剂的重量份数优选为0.1~1份,更优选为0.2~0.8份,最优选为0.4~0.6份;所述消泡剂优选为巴斯夫消泡剂2410、道康宁消泡剂DC-65和广东中联邦消泡剂B-104中的一种或几种;所述消泡剂的重量份数优选为0.1~1份,更优选为0.2~0.8份,最优选为0.4~0.6份;所述润湿剂优选为美国陶氏润湿剂CF-10、广州雅创贸易润湿剂X-405和广州鑫日化工润湿剂X-407中的一种或几种,所述润湿剂的重量份数优选为0.1~1份,更优选为0.2~0.8份,最优选为0.4~0.6份;所述增稠剂优选为美国陶氏增稠剂AWLYN 46、上海航森化工增稠剂SN-612、RM-12W和上海鸿涂增稠剂HTK-2020中的一种或几种,所述增稠剂的重量份数优选为0.1~1份,更优选为0.2~0.8份,最优选为0.4~0.6份。

[0074] 本发明还提供了一种水性聚氨酯低温阻尼涂料的制备方法,包括以下步骤:

[0075] A) 以重量份数计,将80~95份的水性聚氨酯分散体、1~20份的纳米粒子色浆混合,搅拌分散至均匀;

[0076] B) 依次将0.1~1份的成膜助剂、0.1~1份的消泡剂、0.1~1份的润湿剂和0.1~1份的增稠剂加入步骤A)得到的分散液中,搅拌分散至均匀,得到水性聚氨酯低温阻尼涂料;

[0077] 所述纳米粒子色浆为纳米炭黑粒子黑色色浆、纳米四氧化三铁粒子黑色色浆、纳米二氧化钛粒子白色色浆、纳米碳酸钙粒子白色色浆、纳米氧化锌粒子白色色浆、纳米二氧化硅粒子白色色浆、纳米三氧化二铁粒子红色色浆、纳米水合三氧化二铁粒子黄色色浆中的一种或几种。

[0078] 在本发明中,所述水性聚氨酯分散体的种类、用量和来源于上文所述的水性一致,在此不再赘述。

[0079] 所述纳米粒子色浆、成膜助剂、消泡剂、润湿剂、增稠剂的种类、用量和来源与上文所述的纳米粒子色浆、成膜助剂、消泡剂、润湿剂、增稠剂的种类、用量和来源一致,在此不再赘述。

[0080] 本发明将水性聚氨酯分散体和纳米粒子色浆加入原料桶中,在600~900r/min的转速下进行搅拌,优选为700~800r/min,搅拌1~10min至分散均匀,优选为5~8min。

[0081] 然后加入成膜助剂,转速调节至1300~1600r/min,优选为1400~1500r/min,搅拌1~10min,优选为5~7min,然后将搅拌速率调节至900~1200r/min,优选为1000~1100r/min,加入消泡剂,搅拌1~5min,优选为3~4min,加入润湿剂,搅拌1~10min,优选为5~7min,最后加入增稠剂,搅拌速率调节至1500~1800r/min,优选为1600~1700r/min,搅拌10~20min,优选为15min,得到水性聚氨酯低温阻尼涂料。

[0082] 本发明为保证其所述水性阴离子型脂肪族聚氨酯分散体能够满足低温环境下的使用要求,使其在低温环境下具有较大的阻尼因子,选用分子量较大的聚酯二元醇和聚醚二元醇以提高涂层材料在低温下的柔韧性。同时,为了制备低温下柔性好及阻尼性能好的涂层材料,采用低温柔性更好的脂肪族的聚合物二元醇和脂肪族异氰酸酯制备了脂肪族聚氨酯分散体而不是含苯环刚性结构单元的芳香族聚氨酯分散体。

[0083] 进一步的,本发明提供一种水性聚氨酯低温阻尼涂料,由以下重量份数的组分制成:水性聚氨酯分散体80~95份;纳米粒子色浆1~20份;成膜助剂0.1~1份;消泡剂0.1~1份;润湿剂0.1~1份;增稠剂0.1~1份。所述纳米粒子色浆为纳米炭黑粒子黑色色浆、纳米四氧化三铁粒子黑色色浆、纳米二氧化钛粒子白色色浆、纳米碳酸钙粒子白色色浆、纳米氧化锌粒子白色色浆、纳米二氧化硅粒子白色色浆、纳米三氧化二铁粒子红色色浆、纳米水合三氧化二铁粒子黄色色浆中的一种或几种。本发明中纳米粒子的填充导致涂层材料的玻璃化转变温度升高,同时纳米粒子与聚氨酯基体界面之间的摩擦损耗作用导致体系阻尼因子增大,从而使含有纳米粒子的涂层材料在我国北方冬季-40℃至-0℃之间的低温环境下具有更好的阻尼性能。实验结果表明,通过调控添加合适含量的纳米粒子的含量色浆,可有效地提高纯聚氨酯涂层材料的阻尼性能。

[0084] 本发明利用预聚物混合法制备聚氨酯分散体,即是先制备含亲水性基团的聚氨酯预聚体,再用二元胺扩链预聚体,高速搅拌下分散于水中,制得水性聚氨酯分散液。该法工艺简单,便于工业化连续生产。制备过程中所用的原料皆为符合低VOC排放标准:GB18581-

2001的环保型原料,不含二甲苯、甲苯等有毒等有害物质,为绿色、健康、环保型水性涂料。

[0085] 为了进一步说明本发明,以下结合实施例对本发明提供的一种水性聚氨酯低温阻尼涂料及其制备方法进行详细描述,但不能将其理解为对本发明保护范围的限定。

[0086] 实施例1

[0087] 步骤一、合成聚酯阴离子型水性聚氨酯分散体:以异佛尔酮二异氰酸酯,聚己二酸丁二醇酯二元醇,二羟甲基丙酸、己二醇、辛酸亚锡为主要原料,通过二元胺扩链法制得。

[0088] 首先将聚己二酸丁二醇酯二元醇(CMA-3044,分子量3000g/mol,烟台华大化学工业有限公司)加入装有温度计、回流管和搅拌器的四口烧瓶中,在80℃下真空干燥2h,通入氮气,加入计量的异佛尔酮二异氰酸酯(**Vestanat**® IPDI,德国EvonikDegussa公司)、己二醇(分析纯,天津石化公司)、二羟甲基丙酸(Bis-MPA,瑞典Perstorp特殊化学品公司)和辛酸亚锡(Dabco T-9,美国空气化工产品公司),80℃反应4h,用二正丁胺滴定法判断异氰酸酯含量,降温至30℃,加入一定量的丙酮(分析纯,天津石化公司)稀释,加入三乙胺(分析纯,国药集团化学试剂有限公司)中和成盐15min,并向体系中加入计量乙二胺(分析纯,国药集团化学试剂有限公司)的去离子水溶液进行扩链10min,最后减压出去少量溶剂丙酮,即制得聚酯型聚氨酯分散体。

[0089] 步骤二、纳米炭黑粒子黑色色浆的制备:将50份炭黑粒子(N330,粒径分布1~15μm,苏州百色得化工有限公司)、5份路博润公司的**SOLSPERSE**® 2700润湿分散剂、0.1份的法国高泰公司的**COAPUAR**® 817W增稠剂、余量为水,依次加入卧式砂磨机(SYWS-5.0,合肥市晟圆机电设备有限公司),研磨介质为直径0.1mm的纯氧化锆珠(日本Nikkato公司),在1500r/min转速下搅拌30min,得到纳米炭黑粒子黑色色浆。

[0090] 步骤三、将85g步骤一制得的水性聚氨酯分散体、10g纳米炭黑粒子黑色色浆加入原料桶800r/min转速下,搅拌5min高速分散至均匀。然后加入0.4g成膜助剂,转速调至1400r/min,搅拌5min;接下来将转速调至1000r/min,加入0.4g消泡剂,搅拌3min后加入0.4g润湿剂搅拌5min;最后加入0.4g增稠剂,转速调至1700r/min,搅拌15min,即得本发明。

[0091] 步骤四、将步骤三所得样品喷涂在PET薄膜上,干燥后得到涂层样品,进行动态热机械分析仪(DMA)测试。DMA实验的温度扫描范围是-80℃至20℃,升温速率为4℃/min,频率为100Hz,所用力的上限为10N,压缩量的上限为40μm(线性应变区)。结果显示:实施例1样品在-40℃至0℃温度区间的阻尼因子(tanδ)值为0.23~0.29,其中-30℃时的tanδ值为0.28。

[0092] 实施例2

[0093] 步骤一、合成聚醚型阴离子水性聚氨酯分散体:以环己烷二亚甲基二异氰酸酯,聚氧化丙烯醚二元醇,二羟甲基丙酸、1,4-丁二醇、异辛酸铋为主要原料,通过二元胺扩链法制得脂肪族阴离子型聚氨酯水乳液。

[0094] 首先将一定量的聚氧化丙烯醚二元醇(**Acclaim**® POLYOL 4200,分子量4000g/mol,德国Convestro公司)在80℃下真空干燥2h,通入氮气,加入计量的环己烷二亚甲基二异氰酸酯(TAKENATE™ 600,日本三井化学株式会社)、1,4-丁二醇(上海吴淞化工总厂)、二羟甲基丙酸(Bis-MPA,瑞典Perstorp特殊化学品公司)和异辛酸铋(沈阳市迈达斯化工有限公司),80℃反应5h,用二正丁胺滴定法测量设计的异氰酸酯含量,降温至30℃,加入一定量的N-甲基吡咯烷酮(分析纯,国药集团化学试剂有限公司)稀释,加入三乙胺(分析

纯,国药集团化学试剂有限公司)中和成盐20min,并向体系中加入乙二胺(分析纯,国药集团化学试剂有限公司)的去离子水溶液进行扩链15min,最后减压出去少量溶剂N-甲基吡咯烷酮,制得聚醚型阴离子水性聚氨酯分散体。

[0095] 步骤二、纳米二氧化钛粒子白色色浆的制备:将40份纳米二氧化钛粒子(Ti-pure™ R960,粒径中值500nm,美国杜邦公司)、1份路博润公司的 SOLSPERSE® 2700润湿分散剂、0.5份的法国高泰公司的 COAPUAR® 817W增稠剂、余量为水,依次加入卧式砂磨机(SYWS-5.0,合肥市晟圆机电设备有限公司),研磨介质为直径0.2mm的纯氧化锆珠(日本Nikkato公司),在1500r/min转速下搅拌30min,纳米二氧化钛粒子白色色浆。

[0096] 步骤三、将85g步骤一制得的水性聚氨酯分散体、10g纳米二氧化钛粒子白色色浆加入原料桶800r/min转速下,搅拌5min高速分散至均匀。然后加入0.4g成膜助剂,转速调至1400r/min,搅拌5min;接下来将转速调至1000r/min,加入0.4g消泡剂,搅拌3min后加入0.4g润湿剂搅拌5min;最后加入0.4g增稠剂,转速调至1700r/min,搅拌15min,即得本发明。

[0097] 步骤四、将步骤三所得样品喷涂在PET薄膜上,干燥后得到涂层样品,进行跟实施例1条件一样的动态热机械分析仪(DMA)测试。结果显示:实施例2样品在-40℃至0℃温度区间的阻尼因子(tanδ)值为0.20~0.34,其中-30℃时的tanδ值为0.33。

[0098] 实施例3

[0099] 步骤一、合成聚酯阴离子型水性聚氨酯分散体:以异佛尔酮二异氰酸酯,醇、德国科思创公司的脂肪族聚酯二元醇 Desmophen® 1652,二羟甲基丙酸、己二醇、辛酸亚锡为主要原料,通过二元胺扩链法制得。

[0100] 首先将 Desmophen® 1652加入装有温度计、回流管和搅拌器的四口烧瓶中,在80℃下真空干燥2h,通入氮气,加入计量的异佛尔酮二异氰酸酯(Vestanat® IPDI,德国Evonik Degussa公司)、己二醇(分析纯,天津石化公司)、二羟甲基丁酸(优级品,深圳市金腾龙实业有限公司)和辛酸亚锡(Dabco T-9,美国空气化工产品公司),80℃反应3h,用二正丁胺滴定法判断异氰酸酯含量,降温至30℃,加入一定量的丙酮(分析纯,天津石化公司),加入三乙胺(分析纯,国药集团化学试剂有限公司)中和成盐20min,并向体系中加入计量乙二胺(分析纯,国药集团化学试剂有限公司)的去离子水溶液进行扩链15min,最后减压出去少量溶剂丙酮,即制得聚酯型聚氨酯分散体。

[0101] 步骤二、纳米二氧化硅粒子白色色浆的制备:将35份纳米二氧化硅粒子(CAB-O-SIL M5,原生粒径12nm,美国卡博特公司)、8份COATECH™ FS 380润湿分散剂、0.5份的法国高泰公司的 COAPUAR® 830W增稠剂、余量为水,依次加入卧式砂磨机(SYWS-5.0,合肥市晟圆机电设备有限公司),研磨介质为直径0.65mm的纯氧化锆珠(日本Nikkato公司),在1500r/min转速下搅拌30min,得到纳米二氧化硅粒子白色色浆。

[0102] 步骤三、将85g步骤一制得的水性聚氨酯分散体,5g纳米二氧化硅粒子白色色浆加入原料桶800r/min转速下,搅拌5min高速分散至均匀。然后加入0.4g成膜助剂,转速调至1400r/min,搅拌5min;接下来将转速调至1000r/min,加入0.4g消泡剂,搅拌3min后加入0.4g润湿剂搅拌5min;最后加入0.4g增稠剂,转速调至1700r/min,搅拌15min,即得本发明。

[0103] 步骤四、将步骤三所得样品喷涂在PET薄膜上,干燥后得到涂层样品,进行跟实施例1条件一样的动态热机械分析仪(DMA)测试。结果显示:实施例3样品在-40℃至0℃温度区

间的阻尼因子 ($\tan\delta$) 值为0.20~0.37,其中-30℃时的 $\tan\delta$ 值为0.36。

[0104] 对比例1:纯水性阴离子型脂肪族聚氨酯分散体的制备及阻尼性能

[0105] 步骤一、按照实施例1中步骤一的配方,制备一种聚酯型阴离子水性聚氨酯分散体。将其喷涂到PET薄膜上,干燥后得到涂层样品。

[0106] 步骤二、进行跟实施例1条件一样的动态热机械分析仪 (DMA) 测试。结果显示:对比例1样品在-40℃至0℃温度区间的阻尼因子 ($\tan\delta$) 值为0.11~0.24,其中-30℃时的 $\tan\delta$ 值为0.19,其阻尼性能没有实施例1-3的阻尼效果好。

[0107] 对比例2:不含纳米粒子色浆的水性聚氨酯涂层的制备及阻尼性能

[0108] 步骤一、按照实施例2中步骤一的配方,制备聚醚型阴离子水性聚氨酯分散体。

[0109] 步骤二、将85g自制的聚醚型阴离子水性聚氨酯分散体加入原料桶800r/min转速下,搅拌5min,然后加入0.4g成膜助剂,转速调至1400r/min,搅拌5min;接下来将转速调至1000r/min,加入0.4g消泡剂,搅拌3min后加入0.4g润湿剂搅拌5min;最后加入0.4g增稠剂,转速调至1700r/min,搅拌15min。

[0110] 步骤三、将步骤二所得样品喷涂在PET薄膜上,干燥后得到涂层样品,进行跟实施例1条件一样的动态热机械分析仪 (DMA) 测试。结果显示:对比例2样品在-40℃至0℃温度区间的阻尼因子 ($\tan\delta$) 值为0.15~0.25,其中-30℃时的 $\tan\delta$ 值为0.25,其阻尼性能没有实施例1~3的阻尼效果好。

[0111] 以上所述仅是本发明的优选实施方式,应当指出,对于本技术领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明原理的前提下,还可以做出若干改进和润饰,这些改进和润饰也应视为本发明的保护范围。

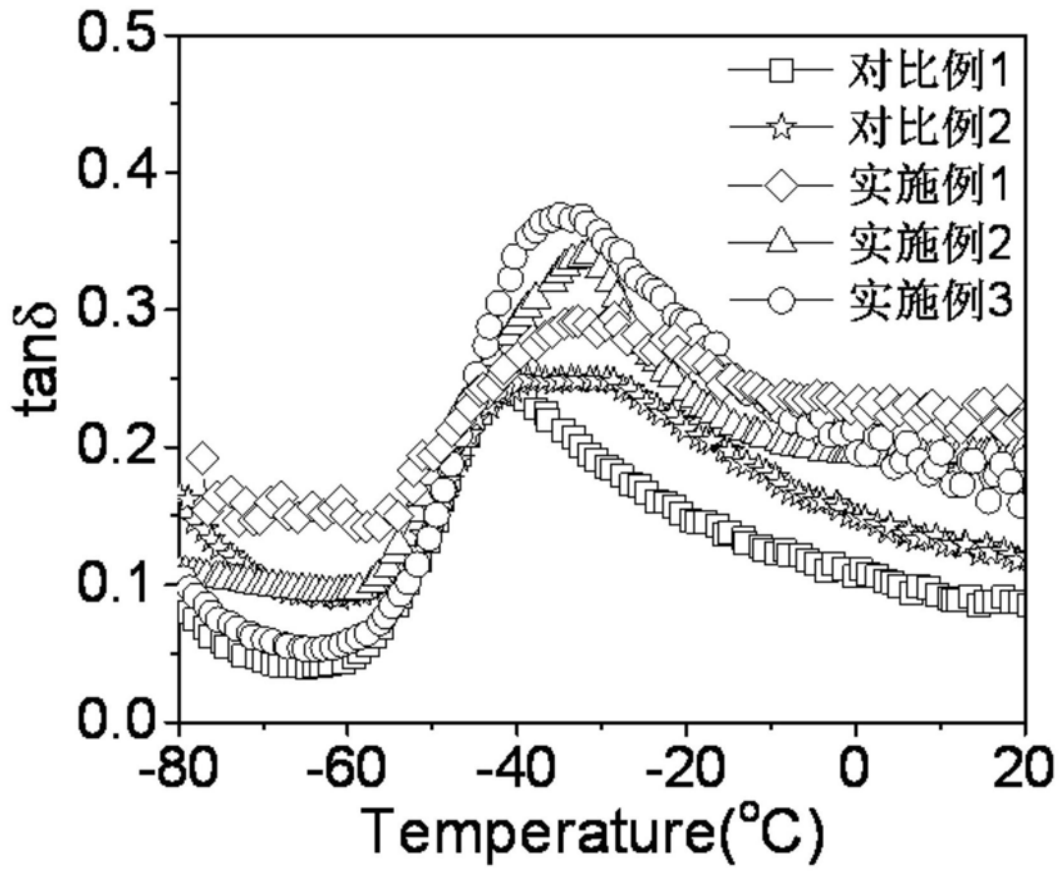


图1