



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103937364 B

(45) 授权公告日 2016. 01. 20

(21) 申请号 201410182498. 8

C08F 220/06(2006. 01)

(22) 申请日 2014. 05. 04

C08F 210/02(2006. 01)

(73) 专利权人 佛山市顺德区合胜化工实业有限公司

C08F 214/26(2006. 01)

地址 528305 广东省佛山市顺德区容桂容边福源工业区

C08F 230/08(2006. 01)

C08J 3/24(2006. 01)

(72) 发明人 陆浩然 何锦华 钟标

(56) 对比文件

CN 103450416 A, 2013. 12. 18,

CN 102618142 A, 2012. 08. 01,

(74) 专利代理机构 北京科亿知识产权代理事务所(普通合伙) 11350

CN 102146247 A, 2011. 08. 10,

CN 1456577 A, 2003. 11. 19,

代理人 汤东风

JP 2011225857 A, 2011. 11. 10,

CN 102875723 A, 2013. 01. 16,

(51) Int. Cl.

审查员 郝洪波

C09D 151/00(2006. 01)

C09D 5/00(2006. 01)

C09D 7/12(2006. 01)

C08F 291/06(2006. 01)

C08F 220/14(2006. 01)

C08F 220/18(2006. 01)

C08F 212/08(2006. 01)

权利要求书1页 说明书4页

(54) 发明名称

一种耐光与防水性涂料的制备方法

(57) 摘要

本发明涉及一种耐光与防水性涂料的制备方法,加入水、乳化剂、丙烯酸,升温至 45℃,搅拌 45min,加入 A 单体,乳化 40~60min,升温到 75℃ 通回流水,升温到 80℃ 保温,滴加引发剂,反应 2h,得核层乳液;向所得核层乳液中同时滴加 B 单体和引发剂,滴加时间 1~3h,滴加完 75~85℃ 保温反应 2h,再加耐光材料 10~20 重量份,75~85℃ 保温反应 1~3h,再加入金属盐 0.5~1.0 重量份,调节 pH 到 4.0,75~85℃ 保温反应时间 1~2h,降温到 50℃,加入交联剂 0.2 重量份,反应时间 30min,加入有机硅 0.3 重量份和乙酰苯胺 0.1 重量份,反应时间 60min,加氨水调 pH 值至 5,得所述的耐光与防水性涂料,所得丙烯酸酯类树脂具有良好的耐光性和防水性,且生产工艺环保。

1. 一种耐光与防水性涂料的制备方法,其特征在于:

(1)向反应容器中加入以下配比的原料:水 45~65 重量份、乳化剂 0.5~1.8 重量份、丙烯酸 0.3~2.7 重量份,升温至 45℃,搅拌 45min,加入 A 单体,乳化 40~60min,升温到 75℃通回流水,升温到 80℃保温,滴加引发剂 0.3~0.6 重量份,滴加时间 0.5~2.5h,滴加完反应 2h,得核层乳液;

所述 A 单体是由:丙烯酸丁酯 5~7 重量份、甲基丙烯酸甲酯 3~5 重量份、丙烯酸乙酯 3.5~4.5 重量份、苯乙烯 0.2~0.6 重量份混合而成;

(2)向步骤(1)所得核层乳液中同时滴加 B 单体和 0.3~0.5 重量份的引发剂,滴加时间 1~3h,滴加完 75~85℃,保温反应 2h,再加耐光材料 1~2 重量份,75~85℃保温反应 1~3h,再加入金属盐 0.5~1.0 重量份,调节 pH 到 4.0,75~85℃保温反应时间 1~2h,降温到 50℃,加入交联剂 0.2 重量份,反应时间 30min,加入有机硅 0.3 重量份和乙酰苯胺 0.1 重量份,反应时间 60min,加氨水调 pH 值至 5,得所述的耐光与防水性涂料,所述耐光材料为槲皮素、没食子酸、芦丁、水飞蓟素、异水飞蓟素、异甘草素、补骨脂乙素中的任意一种,金属盐为硫酸铬、硫酸铝、硫酸锆中的任意一种;

所述 B 单体是由:丙烯酸丁酯 3~5 重量份、甲基丙烯酸甲酯 3.5~5.5 重量份、丙烯酸乙酯 3.5~6.5 重量份、苯乙烯 2~4.5 重量份、乙烯 0.2 重量份、四氟乙烯 0.4 重量份混合组成。

2. 如权利要求 1 所述的一种耐光与防水性涂料的制备方法,其特征在于,所述乳化剂为十二烷基苯磺酸钠与脂肪醇聚氧乙烯醚按重量比 2:1 混合的混合物。

3. 如权利要求 1 所述的一种耐光与防水性涂料的制备方法,其特征在于,所述引发剂为偶氮二异丁咪唑啉盐酸盐、叔丁基过氧化特戊酸酯中的任意一种。

4. 如权利要求 1 所述的一种耐光与防水性涂料的制备方法,其特征在于,所述交联剂为羟甲基丙烯酰胺、四羟甲基膦酸盐、N-羟乙基乙二胺、4-乙酰氨基水杨酸、去甲肾上腺素、酰氧基硅烷中的任意一种。

5. 如权利要求 1 所述的一种耐光与防水性涂料的制备方法,其特征在于,所述有机硅为乙烯基三(2-甲氧基乙氧基)硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷的任意一种。

一种耐光与防水性涂料的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种涂料的制备方法,特别涉及一种耐光与防水性涂料的制备方法。

背景技术

[0002] 丙烯酸酯系乳液涂料是应用最广泛的一类乳液涂料,它既可以应用在建筑工业中做内外墙涂料和屋面防水材料,又可以应用于纺织工业中做织物涂层剂,在皮革工业中做皮革涂饰剂,同时也可以应用于金属、木材涂料、道路标线涂料、纸张和纺织的粘合剂等。但由于使用的领域常接触太阳光,由于太阳光线中含有大量对有色物体有害的紫外光,其波长约 290~460nm,这些有害的紫外光通过化学上的氧化还原作用,使涂料发生颜色的变化,影响涂层表面外观。

[0003] 防水材料主要应用领域包括房屋建筑的屋面、地下、外墙和室内;城市道路桥梁和地下空间等市政工程;高速公路和高速铁路的桥梁、隧道;地下铁道等交通工程;引水渠、水库、坝体、水利发电站及水处理等水利工程,适用于屋面和卫浴间、地下室、蓄水池、墙面的防水,防渗、防潮。按照应用材料来分可用于造纸、纺织、皮革等领域。

[0004] 丙烯酸酯类树脂的耐光性常采用加入紫外线吸收剂和抗氧化剂提高耐光性,但传统的合成抗氧化剂有叔丁基羟基茴香醚、过氧化氢叔丁基、叔丁基对苯二酚等,具有较大的毒副作用和致癌性,而用传统的加入有机硅材料提高防水性的效果也不佳,因此需要寻找高效环保的防水、耐光技术。

发明内容

[0005] 本发明旨在提供一种耐光与防水性涂料的制备方法,采用核壳聚合的方式,在壳层中加入耐光性材料和金属盐,提高丙烯酸酯类树脂的耐光性,并采用有机硅、四氟乙烯、乙烯及乙酰苯胺提高了壳层的防水性,来提高丙烯酸酯类树脂的防水与耐光性,该工艺具有环保、性价比高的优点。

[0006] 本发明采用以下技术方案:

[0007] 一种耐光与防水性涂料的制备方法,其特征在于:

[0008] (1) 向反应容器中加入以配比的原料:水 45~65 重量份、乳化剂 0.5~1.8 重量份、丙烯酸 0.3~2.7 重量份,升温至 45℃,搅拌 45min,加入 A 单体,乳化 40~60min,升温到 75℃ 通回流水,升温到 80℃ 保温,滴加引发剂 0.3~0.6 重量份,滴加时间 0.5~2.5h,滴加完反应 2h,得核层乳液;

[0009] 所述 A 单体是由:丙烯酸丁酯 5~7 重量份、甲基丙烯酸甲酯 3~5 重量份、丙烯酸乙酯 3.5~4.5 重量份、苯乙烯 0.2~0.6 重量份混合而成;

[0010] (2) 向步骤(1)所得核层乳液中同时滴加 B 单体和 0.3~0.5 重量份的引发剂,滴加时间 1~3h,滴加完 75~85℃,保温反应 2h,再加耐光材料 1~2 重量份,75~85℃ 保温反应 1~3h,再加入金属盐 0.5~1.0 重量份,调节 pH 到 4.0,75~85℃ 保温反应时间 1~2h,降温到 50℃,加入交联剂 0.2 重量份,反应时间 30min,加入有机硅 0.3 重量份和乙酰苯胺 0.1 重量

份,反应时间 60min,加氨水调 pH 值至 5,得所述的耐光与防水性涂料;

[0011] 所述 B 单体是由:丙烯酸丁酯 3~5 重量份、甲基丙烯酸甲酯 3.5~5.5 重量份、丙烯酸乙酯 3.5~6.5 重量份、苯乙烯 2~4.5 重量份、乙烯 0.2 重量份、四氟乙烯 0.4 重量份混合组成。

[0012] 乳化剂为十二烷基苯磺酸钠与脂肪醇聚氧乙烯醚按重量比 2:1 混合的混合物;引发剂为偶氮二异丁咪唑啉盐酸盐、叔丁基过氧化特戊酸酯中的任意一种;耐光材料为槲皮素、没食子酸、芦丁、水飞蓟素、异水飞蓟素、异甘草素、补骨脂乙素中的任意一种;金属盐为硫酸铬、硫酸铝、硫酸锆中的任意一种;交联剂为羟甲基丙烯酰胺、四羟甲基膦酸盐、N-羟乙基乙二胺、4-乙酰氨基水杨酸、去甲肾上腺素、酰氧基硅烷中的任意一种;有机硅为乙烯基三(2-甲氧基乙氧基)硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷的任意一种。

[0013] 本发明的有益效果在于:

[0014] (1) 所制备的耐光与防水性涂料,可明显改善传统丙烯酸酯类树脂“热粘冷脆”的缺陷;

[0015] (2) 耐光性材料相比传统的紫外线吸收剂和抗氧化剂具有无毒、价廉的优点;

[0016] (3) 在壳层用有机硅和四氟乙烯进行防水,防水效果好;

[0017] (4) 金属盐对耐光性材料进行固定,有利于提高耐光效果;乙酰苯胺提高了四氟乙烯和有机硅的防水性能。

具体实施方式

[0018] 为了更好地理解和实施本发明,下面结合具体实施例进一步说明本发明。

[0019] 实例一

[0020] (1) 向 500ml 的三口瓶中加入水 67.5g、十二烷基苯磺酸钠 0.5g 与脂肪醇聚氧乙烯醚 0.25g、丙烯酸 0.45g,升温至 45℃,搅拌 45min,加入 A 单体,乳化 40min,升温到 75℃ 通回流水,升温到 80℃ 保温,滴加用 5g 水溶解的偶氮二异丁咪唑啉盐酸盐溶液 5.5g,滴加时间 0.5h,滴加完反应 2h,得核层乳液;

[0021] 所述 A 单体是由:丙烯酸丁酯 7.5g、甲基丙烯酸甲酯 4.5g、丙烯酸乙酯 5.3g、苯乙烯 0.3g 混合而成;

[0022] (2) 向步骤(1)所得核层乳液中同时滴加 B 单体和用 4g 水溶解的偶氮二异丁咪唑啉盐酸盐溶液 4.5g,滴加时间 1h,75℃ 保温反应 2h,再加槲皮素 1.5g,75℃ 保温反应 1h,再加硫酸铬 0.75g,调节 pH 到 4.0,75℃ 保温反应时间 1h,降温到 50℃,加入羟甲基丙烯酰胺 0.3g,反应时间 30min,加入乙烯基三(2-甲氧基乙氧基)硅烷 0.45g 和乙酰苯胺 0.15g,反应时间 60min,加氨水调 pH 值至 5,得所述的耐光与防水性涂料;

[0023] 所述 B 单体是由:丙烯酸丁酯 4.5g、甲基丙烯酸甲酯 5.25g、丙烯酸乙酯 5.25g、苯乙烯 3g、乙烯 0.3g、四氟乙烯 0.6g 混合组成。

[0024] 实例二

[0025] (1) 向 500ml 的三口瓶中加入水 98g、十二烷基苯磺酸钠 1.8g 与脂肪醇聚氧乙烯醚 0.9g、丙烯酸 4.1g,升温至 45℃,搅拌 45min,加入 A 单体,乳化 60min,升温到 75℃ 通回流水,升温到 80℃,滴加用 5g 水溶解的叔丁基过氧化特戊酸酯溶液 5.9g,滴加时间 2.5h,滴加完反应 2h,得核层乳液;

[0026] 所述 A 单体是由：丙烯酸丁酯 10.5g、甲基丙烯酸甲酯 7.5g、丙烯酸乙酯 6.8g、苯乙烯 0.9g 混合而成；

[0027] (2) 向步骤(1)所得核层乳液中同时滴加 B 单体和用 4g 水溶解的叔丁基过氧化特戊酸酯溶液 4.8g, 滴加时间 3h, 85℃保温反应 2h, 再加没食子酸 3g, 85℃保温反应 3h, 再加硫酸铝 1.5g, 调节 pH 到 4.0, 85℃保温反应时间 2h, 降温到 50℃, 加入四羟甲基磷酸盐 0.3g, 反应时间 30min, 加入乙烯基三甲氧基硅烷 0.45g 和乙酰苯胺 0.15g, 反应时间 60min, 加氨水调 pH 值至 5, 得所述的耐光与防水性涂料；

[0028] 所述 B 单体是由：丙烯酸丁酯 7.5g、甲基丙烯酸甲酯 8.3g、丙烯酸乙酯 9.8g、苯乙烯 6.8g、乙烯 0.3g、四氟乙烯 0.6g 混合组成。

[0029] 实例三

[0030] (1) 向 500ml 的三口瓶中加入水 82.5g、十二烷基苯磺酸钠 1.2g 与脂肪醇聚氧乙烯醚 0.6g、丙烯酸 2.3g, 升温至 45℃, 搅拌 45min, 加入 A 单体, 乳化 50min, 升温到 75℃通回流水, 升温到 80℃滴加用 5g 水溶解的偶氮二异丁咪唑啉盐酸盐溶液 5.7g, 滴加时间 1.5h, 滴加完后反应 2h, 得核层乳液；

[0031] 所述 A 单体是由：丙烯酸丁酯 9g、甲基丙烯酸甲酯 6g、丙烯酸乙酯 6g、苯乙烯 0.6g 混合而成；

[0032] (2) 向步骤(1)所得核层乳液中同时滴加 B 单体和用 4g 水溶解的偶氮二异丁咪唑啉盐酸盐溶液 4.6g, 滴加时间 2h, 80℃保温反应 2h, 再加芦丁 2.3g, 80℃保温反应 2h, 再加硫酸钆 1.1g, 调节 pH 到 4.0, 80℃保温反应时间 1.5h, 降温到 50℃, 加入 N-羟乙基乙二胺 0.3g, 反应时间 30min, 加入乙烯基三乙氧基硅烷 0.45g 和乙酰苯胺 0.15g, 反应时间 60min, 加氨水调 pH 值至 5, 得所述的耐光与防水性涂料；

[0033] 所述 B 单体是由：丙烯酸丁酯 6g、甲基丙烯酸甲酯 6.8g、丙烯酸乙酯 7.5g、苯乙烯 4.9g、乙烯 0.3g、四氟乙烯 0.6 重量份混合组成。

[0034] 实例四

[0035] (1) 向 500ml 的三口瓶中加入水 67.5g、十二烷基苯磺酸钠 0.5g 与脂肪醇聚氧乙烯醚 0.25g、丙烯酸 0.45g, 升温至 45℃, 搅拌 45min, 加入 A 单体, 乳化 40min, 升温到 75℃通回流水, 升温到 80℃, 滴加用 5g 水溶解的偶氮二异丁咪唑啉盐酸盐溶液 5.5g, 滴加时间 0.5h, 滴加完反应 2h, 得核层乳液；

[0036] 所述 A 单体是由：丙烯酸丁酯 7.5g、甲基丙烯酸甲酯 4.5g、丙烯酸乙酯 5.3g、苯乙烯 0.3g 混合而成；

[0037] (2) 向步骤(1)所得核层乳液中同时滴加 B 单体和用 4g 水溶解的偶氮二异丁咪唑啉盐酸盐溶液 4.5g, 滴加时间 1h, 滴加完后 75℃, 保温反应 2h, 再加水飞蓟素 1.5g, 75℃保温反应 1h, 再加硫酸钆 0.75g, 调节 pH 到 4.0, 75℃保温反应时间 1h, 降温到 50℃, 加入 4-乙酰氨基水杨酸 0.3g, 反应时间 30min, 加入乙烯基三(2-甲氧基乙氧基)硅烷 0.45g 和乙酰苯胺 0.15g, 反应时间 60min, 加氨水调 pH 值至 5, 得所述的耐光与防水性涂料；

[0038] 所述 B 单体是由：丙烯酸丁酯 4.5g、甲基丙烯酸甲酯 5.25g、丙烯酸乙酯 5.25g、苯乙烯 3g、乙烯 0.3g、四氟乙烯 0.6g 混合组成。

[0039] 实例五

[0040] (1) 向 500ml 的三口瓶中加入水 98g、十二烷基苯磺酸钠 1.8g 与脂肪醇聚氧乙烯

醚 0.9g、丙烯酸 4.1g,升温至 45℃,搅拌 45min,加入 A 单体,乳化 60min,升温到 75℃通回流水,升温到 80℃,滴加用 5g 水溶解的叔丁基过氧化特戊酸酯溶液 5.9g,滴加时间 2.5h,滴加完后反应 2h,得核层乳液;

[0041] 所述 A 单体是由:丙烯酸丁酯 10.5g、甲基丙烯酸甲酯 7.5g、丙烯酸乙酯 6.8g、苯乙烯 0.9g 混合而成;

[0042] (2) 向步骤(1)所得核层乳液中同时滴加 B 单体和用 4g 水溶解的叔丁基过氧化特戊酸酯溶液 4.8g,滴加时间 3h,85℃保温反应 2h,再加异水飞蓟素 3g,85℃保温反应 3h,再加硫酸铝 1.5g,调节 pH 到 4.0,85℃保温反应时间 2h,降温到 50℃,加入去甲肾上腺素 0.3g,反应时间 30min,加入乙烯基三甲氧基硅烷 0.45g 和乙酰苯胺 0.15g,反应时间 60min,加氨水调 pH 值至 5,得所述的耐光与防水性涂料;

[0043] 所述 B 单体是由:丙烯酸丁酯 7.5g、甲基丙烯酸甲酯 8.3g、丙烯酸乙酯 9.8g、苯乙烯 6.8g、乙烯 0.3、四氟乙烯 0.6g 混合组成。

[0044] 下面通过相关实验数据进一步说明本发明的有益效果:

[0045] 耐水性采用取适量乳液均匀涂覆于玻璃板上,一定温度下干燥成膜后将玻璃板放入去离子水中浸泡,观察涂膜变蓝、发白、起泡、发皱、脱落的情况。

[0046] 为了定量描述丙烯酸酯类树脂涂料的耐光性能,采用分光光度仪进行检测,以得到反色差值 ΔE ,来描述丙烯酸酯类树脂的耐光性。 ΔE 代表了颜色变化程度, ΔE 越大,颜色改变越明显。一般来说, ΔE 值为 0~1.5 属轻微变化; ΔE 值为 1.5~3.0 属可感变化; ΔE 值为 3.0~6.0 属明显变化(参见王芳,党高潮,王丽琴,几种有机文物保护聚合物涂料的光降解 [J]. 西北大学学报,2005,35(5):56~58)。

[0047] 表 1 一种耐光与防水性涂料的膜性能

实验组	市场涂料 TP61	实例一	实例二	实例三	实例四	实例五
膜外观(耐水性 48h)	微白	透明	透明	透明	透明	透明
硬度	B	B	B	B	B	B
附着力/级	1	2	2	2	3	3
柔韧性/mm	1	2	2	2	2	2

[0048] 从表 1 可以发现,从膜外观、硬度、附着力、柔韧性方面与超过市场的丙烯酸酯类树脂性能。

[0049] 表 2 不同紫外光照射时间下耐光与防水性涂料膜的色差值 ΔE 变化

时间/min	市场涂料 TP61	实例一	实例二	实例三	实例四	实例五
90	1.0	0.2	0.7	0.4	0.2	0.2
150	1.2	0.6	0.8	0.4	0.3	0.3
270	1.4	0.9	0.9	0.5	0.3	0.3
330	1.4	0.9	0.9	0.6	0.5	0.5
390	1.5	1.1	1.2	0.8	0.7	0.7
450	1.8	1.1	1.2	0.8	0.8	0.8
510	2.1	1.1	1.3	1.0	1.0	1.2
540	2.2	1.1	1.3	1.0	1.1	1.2
600	2.3	1.1	1.3	1.2	1.2	1.3

[0050] 从表 2 可以发现,实例一到实例五所制备的丙烯酸酯类树脂膜耐光性均在轻微变化范围内,显示很好的耐光性,而市场上的耐光性丙烯酸酯类树脂涂料在 450min 以上,属于可感变化。