



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104710557 A

(43) 申请公布日 2015. 06. 17

(21) 申请号 201410846634. 9

C08F 2/28(2006. 01)

(22) 申请日 2014. 12. 31

C09D 133/12(2006. 01)

(71) 申请人 佛山市顺德区巴德富实业有限公司

地址 528322 广东省佛山市顺德区勒流镇龙升南路

(72) 发明人 罗云

(74) 专利代理机构 佛山市中迪知识产权代理事

务所（普通合伙） 44283

代理人 薛家驹 白永才

(51) Int. Cl.

C08F 220/14(2006. 01)

C08F 220/18(2006. 01)

C08F 220/24(2006. 01)

C08F 2/30(2006. 01)

C08F 2/26(2006. 01)

权利要求书2页 说明书4页

(54) 发明名称

含氟丙烯酸酯乳液及其制备方法

(57) 摘要

本发明涉及一种含氟丙烯酸酯乳液及制备方法，各成份占乳液总量的重量百分比：丙烯酸丁酯 10-15 份、甲基丙烯酸甲酯 20-25 份、丙烯酸异辛酯 5-10 份、丙烯酸 1-3 份、丙烯酸羟乙酯 1-3 份、含氟单体 5-10 份、乳化剂 0.1-0.5 份、引发剂 0.1-0.5 份、水 40-45 份，有益效果是：利用合成核壳结构的阳离子含氟丙烯酸酯乳液，利用核壳中含氟丙烯酸酯比例的调整，降低了乳液的成本，在保证性能基本不变的情况下，降低了含氟丙烯酸酯的添加量，同时引入阳离子乳化剂使制备的乳液涂层具有低表面能，高耐候性，具有疏水疏油的效果。

1. 含氟丙烯酸酯乳液, 其特征在于: 各成份占乳液总量的重量百分比:

丙烯酸丁酯	10-15 份
甲基丙烯酸甲酯	20-25 份
丙烯酸异辛酯	5-10 份
丙烯酸	1-3 份
丙烯酸羟乙酯	1-3 份
含氟单体	5-10 份
乳化剂	0.1-0.5 份
引发剂	0.1-0.5 份
水	40-45 份。

2. 根据权利要求 1 所述的含氟丙烯酸酯乳液, 其特征在于: 所述乳化剂为烷基氯化铵、脂肪醇聚氧乙烯醚中的任意一种或几种混合而成。

3. 根据权利要求 1 所述的含氟丙烯酸酯乳液, 其特征在于: 所述引发剂为偶氮二异丁脒盐酸盐。

4. 根据权利要求 1 所述的含氟丙烯酸酯乳液, 其特征在于: 所述含氟单体为甲基丙烯酸三氟乙酯、丙烯酸四氟丙酯、丙烯酸六氟丁酯、甲基丙烯酸六氟丁酯、甲基丙烯酸八氟戊酯、全氟己基乙基丙烯酸酯、全氟烷基辛基乙基丙烯酸酯、全氟烷基乙基丙烯酸酯中的任意一种或几种混合而成。

5. 含氟丙烯酸酯乳液的制备方法, 其特征在于; 包括以下步骤:

步骤 1: 在反应釜中加入引发剂、含氟单体 B、复合乳化剂、蒸馏水做为底料加热至 80℃;

步骤 2: 将反应单体 A、复合乳化剂、引发剂和水进行预乳化, 制备核层预乳化液, 取部分预乳化液于反应釜中进行反应制备种子乳液;

步骤 3: 在 75℃至 90℃滴加核层预乳化液 1 h 至 1.5h, 滴加完后保温 0.5 h 至 1h;

步骤 4: 将反应单体 A、含氟单体 B、复合乳化剂、引发剂和水进行乳化, 制备壳层预乳化液, 待保温时间结束后滴加, 滴加反应后保温 1h;

步骤 5: 保温结束后降温进行后处理;

步骤 6: 后处理后降至室温, 这样即制得具有核壳结构的含氟丙烯酸酯乳液;

上述步骤中, 反应单体 A 是由软单体和硬单体组成, 软单体为丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸异辛酯中的任意一种或几种混合而成;

硬单体为甲基丙烯酸甲酯、苯乙烯、丙烯晴中的任意一种或几种混合而成;

含氟单体 B 为甲基丙烯酸三氟乙酯、丙烯酸四氟丙酯、丙烯酸六氟丁酯、甲基丙烯酸六氟丁酯、甲基丙烯酸八氟戊酯、全氟己基乙基丙烯酸酯、全氟烷基辛基乙基丙烯酸酯、全氟烷基乙基丙烯酸酯中的任意一种或几种混合而成;

上述步骤中, 所述乳化剂为阴离子乳化剂、非离子乳化剂、反应型乳化剂其中的任意一种或几种混合而成;

阴离子乳化剂为脂肪醇聚氧乙烯醚类的磺酸盐、羧酸盐、磷酸盐;

非离子乳化剂为脂肪醇聚氧乙烯醚, 碳数为 8 至 14, EO 数为 3 个至 8 个, 反应型乳化剂为具有乙烯基磺酸盐类乳化剂;

引发剂为过硫酸钠、过硫酸铵、过硫酸钾、偶氮二异丁氰、过氧化苯甲酰中的任意一种或几种混合而成。

6. 根据权利要求 1 所述的含氟丙烯酸酯乳液的制备方法, 其特征在于: 所述引发剂的用量在操作步骤 1 中为总单体质量的 0.1% 至 0.3%, 引发剂的用量在操作步骤 2 中为总单体等 0.1% 至 0.2%, 引发剂的用量在操作步骤 3 中为总单体等 0.1% 至 0.2%。

7. 根据权利要求 1 所述的含氟丙烯酸酯乳液的制备方法, 其特征在于: 上述步骤中反应单体 A 加入含氟单体 B: 蒸馏水的质量比为 40 至 55:45 至 60。

8. 根据权利要求 1 所述的含氟丙烯酸酯乳液的制备方法, 其特征在于: 上述步骤中含氟单体 B 的总单体质量比为 2% 至 10%。

9. 根据权利要求 1 所述的含氟丙烯酸酯乳液的制备方法, 其特征在于: 上述步骤中乳化剂含量占总单体量的 0.8% 至 2%。

含氟丙烯酸酯乳液及其制备方法

[0001]

技术领域

[0002] 本发明涉及一种乳液涂层制品技术领域,具体是一种含氟丙烯酸酯乳液及其制备方法。

[0003]

背景技术

[0004] 由于F原子在分子链段中的引入使得聚合物分子链上具有C-F键,氟碳键键能高于紫外线的破坏能量,因而氟碳树脂具有极强的抗紫外线老化性能。并且氟碳树脂之所以能够表现出疏水疏油的性能,主要是由于F原子的电负性极强,对其核外电子及成键电子云束缚较强,含有C-F键的聚合物分子间的作用力较低,使得含氟聚合物具有较低的表面自由能。在成膜过程中,含氟链段向外迁移,整齐的排列在涂膜表面,使得涂膜呈现出疏水疏油的效果。因此,含氟丙烯酸酯乳液越来越受到人们的关注,成为人们研究的热点。并且,含氟丙烯酸酯聚合物乳液因无环境污染、安全无毒,且符合环保要求,在人们的日常生活和工业中有着广泛的应用前景。

[0005] 阳离子乳液以其特殊的电荷结构,对大气中的粉尘、水中的污渍都有强烈的排斥作用,起到超强的耐污渍和耐沾污作用。

[0006]

发明内容

[0007] 本发明旨在至少解决现有技术中存在的技术问题之一。

[0008] 为此,本发明的一个目的在于提出一种含氟丙烯酸酯乳液及其制备方法,在保证涂层的疏水疏油性基本不变的情况下降低乳液中含氟丙烯酸酯的含量,同时解决外墙耐候、耐酸雨等性能。

[0009] 根据本发明的一种含氟丙烯酸酯乳液,其特征在于:各成份占乳液总量的重量百分比:

丙烯酸丁酯	10-15 份
甲基丙烯酸甲酯	20-25 份
丙烯酸异辛酯	5-10 份
丙烯酸	1-3 份
丙烯酸羟乙酯	1-3 份
含氟单体	5-10 份
乳化剂	0.1-0.5 份
引发剂	0.1-0.5 份
水	40-45 份

具体进一步，所述乳化剂为烷基氯化铵、脂肪醇聚氧乙烯醚中的任意一种或几种混合而成。

[0010] 具体进一步，所述引发剂为偶氮二异丁脒盐酸盐。

[0011] 具体进一步，所述含氟单体为甲基丙烯酸三氟乙酯、丙烯酸四氟丙酯、丙烯酸六氟丁酯、甲基丙烯酸六氟丁酯、甲基丙烯酸八氟戊酯、全氟己基乙基丙烯酸酯、全氟烷基辛基乙基丙烯酸酯、全氟烷基乙基丙烯酸酯中的任意一种或几种混合而成。

[0012] 根据本发明的含氟丙烯酸酯乳液的制备方法，其特征在于：包括以下步骤：

步骤1：在反应釜中加入引发剂、含氟单体B、复合乳化剂、蒸馏水做为底料加热至80℃；

步骤2：将反应单体A、复合乳化剂、引发剂和水进行预乳化，制备核层预乳化液，取部分预乳化液于反应釜中进行反应制备种子乳液；

步骤3：在75℃至90℃滴加核层预乳化液1h至1.5h，滴加完后保温0.5h至1h；

步骤4：将反应单体A、含氟单体B、复合乳化剂、引发剂和水进行乳化，制备壳层预乳化液，待保温时间结束后滴加。滴加反应后保温1h；

步骤5：保温结束后降温进行后处理；

步骤6：后处理后降至室温，这样即制得具有核壳结构的含氟丙烯酸酯乳液；

上述步骤中，反应单体A是由软单体和硬单体组成，软单体为丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸异辛酯中的任意一种或几种混合而成；

硬单体为甲基丙烯酸甲酯、苯乙烯、丙烯晴中的任意一种或几种混合而成；

含氟单体B为甲基丙烯酸三氟乙酯、丙烯酸四氟丙酯、丙烯酸六氟丁酯、甲基丙烯酸六氟丁酯、甲基丙烯酸八氟戊酯、全氟己基乙基丙烯酸酯、全氟烷基辛基乙基丙烯酸酯、全氟烷基乙基丙烯酸酯中的任意一种或几种混合而成；

上述步骤中，所述乳化剂为阴离子乳化剂、非离子乳化剂、反应型乳化剂其中的任意一种或几种混合而成；

阴离子乳化剂为脂肪醇聚氧乙烯醚类的磺酸盐、羧酸盐、磷酸盐；

非离子乳化剂为脂肪醇聚氧乙烯醚，碳数为8至14，EO数为3个至8个，反应型乳化剂为具有乙烯基磺酸盐类乳化剂；

引发剂为过硫酸钠、过硫酸铵、过硫酸钾、偶氮二异丁氰、过氧化苯甲酰中的任意一种或几种混合而成。

[0013] 具体进一步，所述引发剂的用量在操作步骤1中为总单体质量的0.1%至0.3%，引发剂的用量在操作步骤2中为总单体等0.1%至0.2%，引发剂的用量在操作步骤3中为总单体等0.1%至0.2%。

[0014] 具体进一步，上述步骤中反应单体A加入含氟单体B：蒸馏水的质量比为40至55:45至60。

[0015] 具体进一步，上述步骤中含氟单体B的总单体质量比为2%至10%。

[0016] 具体进一步，上述步骤中乳化剂含量占总单体量的0.8%至2%。

[0017] 本发明的有益效果是：利用合成核壳结构的阳离子含氟丙烯酸酯乳液，利用核壳中含氟丙烯酸酯比例的调整，降低了乳液的成本，在保证性能基本不变的情况下，降低了含氟丙烯酸酯的添加量，同时引入阳离子乳化剂使制备的乳液涂层具有低表面能，高耐候性，

具有疏水疏油的效果。

[0018]

具体实施方式

[0019] 下面结合实例对本发明进行详细说明,以使本领域技术人员更好地理解本发明,但本发明并不局限于以下实例。

[0020] 下面描述根据本发明实施例的含氟丙烯酸酯乳液及其制备方法。

[0021] 根据本发明的一种含氟丙烯酸酯乳液,其特征在于:各成份占乳液总量的重量百分比:

丙烯酸丁酯	10-15 份
甲基丙烯酸甲酯	20-25 份
丙烯酸异辛酯	5-10 份
丙烯酸	1-3 份
丙烯酸羟乙酯	1-3 份
含氟单体	5-10 份
乳化剂	0.1-0.5 份
引发剂	0.1-0.5 份
水	40-45 份

具体进一步,所述乳化剂为烷基氯化铵、脂肪醇聚氧乙烯醚中的任意一种或几种混合而成。

[0022] 具体进一步,所述引发剂为偶氮二异丁脒盐酸盐。

[0023] 具体进一步,所述含氟单体为甲基丙烯酸三氟乙酯、丙烯酸四氟丙酯、丙烯酸六氟丁酯、甲基丙烯酸六氟丁酯、甲基丙烯酸八氟戊酯、全氟己基乙基丙烯酸酯、全氟烷基辛基乙基丙烯酸酯、全氟烷基乙基丙烯酸酯中的任意一种或几种混合而成。

[0024] 根据本发明的含氟丙烯酸酯乳液的制备方法,其特征在于:包括以下步骤:

步骤 1:在反应釜中加入引发剂、含氟单体 B、复合乳化剂、蒸馏水做为底料加热至 80℃;

步骤 2:将反应单体 A、复合乳化剂、引发剂和水进行预乳化,制备核层预乳化液,取部分预乳化液于反应釜中进行反应制备种子乳液;

步骤 3:在 75℃至 90℃滴加核层预乳化液 1 h 至 1.5h,滴加完后保温 0.5 h 至 1h;

步骤 4:将反应单体 A、含氟单体 B、复合乳化剂、引发剂和水进行乳化,制备壳层预乳化液,待保温时间结束后滴加。滴加反应后保温 1h;

步骤 5:保温结束后降温进行后处理;

步骤 6:后处理后降至室温,这样即制得具有核壳结构的含氟丙烯酸酯乳液;

上述步骤中,反应单体 A 是由软单体和硬单体组成,软单体为丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸异辛酯中的任意一种或几种混合而成;

硬单体为甲基丙烯酸甲酯、苯乙烯、丙烯晴中的任意一种或几种混合而成;

含氟单体 B 为甲基丙烯酸三氟乙酯、丙烯酸四氟丙酯、丙烯酸六氟丁酯、甲基丙烯酸六氟丁酯、甲基丙烯酸八氟戊酯、全氟己基乙基丙烯酸酯、全氟烷基辛基乙基丙烯酸酯、全氟

烷基乙基丙烯酸酯中的任意一种或几种混合而成；

上述步骤中，所述乳化剂为阴离子乳化剂、非离子乳化剂、反应型乳化剂其中的任意一种或几种混合而成；

阴离子乳化剂为脂肪醇聚氧乙烯醚类的磺酸盐、羧酸盐、磷酸盐；

非离子乳化剂为脂肪醇聚氧乙烯醚，碳数为8至14，EO数为3个至8个，反应型乳化剂为具有乙烯基磺酸盐类乳化剂；

引发剂为过硫酸钠、过硫酸铵、过硫酸钾、偶氮二异丁氰、过氧化苯甲酰中的任意一种或几种混合而成。

[0025] 具体进一步，所述引发剂的用量在操作步骤1中为总单体质量的0.1%至0.3%，引发剂的用量在操作步骤2中为总单体等0.1%至0.2%，引发剂的用量在操作步骤3中为总单体等0.1%至0.2%。

[0026] 具体进一步，上述步骤中反应单体A加入含氟单体B：蒸馏水的质量比为40至55:45至60。

[0027] 具体进一步，上述步骤中含氟单体B的总单体质量比为2%至10%。

[0028] 具体进一步，上述步骤中乳化剂含量占总单体量的0.8%至2%。

[0029] 以下通过以下实施例

实施例1

将丙烯酸丁酯220g、甲基丙烯酸甲酯130g与非离子乳化剂脂肪醇聚氧乙烯醚4g、阴离子乳化剂烷基聚氧乙烯醚琥珀酸单酯磺酸二钠2g、过硫酸钾1g、水150g进行预乳化制备核层预乳化液。再将丙烯酸丁酯250g、甲基丙烯酸甲酯400g、全氟烷基乙基丙烯酸酯30g与脂肪醇聚氧乙烯醚3g、烷基氯化铵3g、V50引发剂2g、水450g进行预乳化制备壳层预乳化液。

[0030] 取5%的核层预乳化液于装有脂肪醇聚氧乙烯醚4g、烷基聚氧乙烯醚琥珀酸单酯磺酸二钠2g、过硫酸钾2g的5L四口烧瓶中，85℃反应0.5h制备种子乳液。再滴加核层预乳化液2h，保温1h，再滴加壳层预乳化液3h，保温1h之后降温至40以下。即制得具有核壳结构的含氟丙烯酸酯(FPA-1)乳液。

实施例2

将丙烯酸丁酯200g、甲基丙烯酸甲酯150g、全氟烷基乙基丙烯酸酯10g与非离子乳化剂脂肪醇聚氧乙烯醚3g、阴离子乳化剂烷基聚氧乙烯醚琥珀酸单酯磺酸二钠3g、过硫酸钾1g、水150g进行预乳化制备核层预乳化液。再将丙烯酸丁酯270g、甲基丙烯酸甲酯380g、全氟烷基乙基丙烯酸酯20g与脂肪醇聚氧乙烯醚4g、烷基氯化铵3g、V50引发剂2g、水450g进行预乳化制备壳层预乳化液。

[0032] 取5%的核层预乳化液于装有脂肪醇聚氧乙烯醚4g、烷基氯化铵3g、V50引发剂2g的5L四口烧瓶中，85℃反应0.5h制备种子乳液。再于85℃条件下滴加核层预乳化液2h，保温1h，再滴加壳层预乳化液3h，保温1h之后降温至40以下。即制得具有核壳结构的含氟丙烯酸酯(FPA-2)乳液。

[0033] 尽管已经示出和描述了本发明的实施例，本领域的普通技术人员可以理解：在不脱离本发明的原理和宗旨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，本发明的范围由权利要求及其等同物限定。