

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl<sup>7</sup>

C08F259/08

## [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 01131115.0

[43] 公开日 2002 年 2 月 27 日

[11] 公开号 CN 1337416A

[22] 申请日 2001.8.31 [21] 申请号 01131115.0

[71] 申请人 清华大学

地址 100084 北京市海淀区清华园

[72] 发明人 唐黎明 张侃 潘志存 刘德山

[74] 专利代理机构 北京清亦华专利事务所

代理人 罗文群

权利要求书 1 页 说明书 5 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 一种氟橡胶改性的聚丙烯酸酯乳液的制  
备方法

[57] 摘要

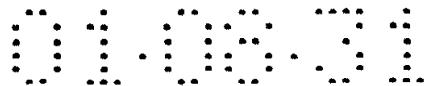
本发明涉及一种氟橡胶改性的聚丙烯酸酯乳液的制备方法,首先制备甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸丁酯和丙烯酸组成的单体混合物,将氟橡胶溶解在上述单体的混合物中,再将助乳化剂溶解于上述混合物中,组成油相备用;将非离子乳化剂和阴离子乳化剂溶解在水中,组成水相,将油相和水相混合,高速搅拌,成为细乳液;在细乳液中加入引发剂,在氮气保护下,再加入细乳液、去离子水和引发剂,再将加有引发剂的细乳液滴加到容器中,最后再加入引发剂,调 pH 值,即得氟橡胶改性的聚丙烯酸酯乳液。本发明由于和基材的粘结力好,成膜后漆膜的表面性能好,且无污染。因此可以在要求耐污染,耐热性,耐水性,耐药品和不粘性的领域用于基材的表面改性。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

## 权 利 要 求 书

1、一种氟橡胶改性的聚丙烯酸酯乳液的制备方法，其特征在于该方法包括以下各步骤：

- (1) 制备甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸丁酯和丙烯酸组成的单体混合物，其比例为 1:1:0.05~0.1，再按照重量比 1:5~50 的比例，将氟橡胶溶解在上述单体的混合物中，然后按照 1:200~250 的比例，将助乳化剂溶解于上述混合物中，组成油相备用；按照 1:50~70 的比例，将非离子乳化剂和阴离子乳化剂溶解在水中，组成水相，其中，非离子乳化剂和阴离子乳化剂的比例为 1:0.5~2，然后，将油相和水相混合，并在室温下搅拌 5~20 分钟；
- (2) 采用高速搅拌机将上述混合物高速搅拌，成为细乳液；
- (3) 在细乳液中加入引发剂，其中引发剂的加入量与总的氟橡胶的比例为 1:5~30；
- (4) 在氮气保护下，向容器中加入上述第二步的细乳液、去离子水和引发剂，其中，氟橡胶总量与细乳液的比为 1:4~60，氟橡胶总量与去离子水的比例为 1:4~40，氟橡胶总量与引发剂的比例为 4~40:1，搅拌并升温至 60~90℃，反应 1~3 小时后，在 1~3 个小时内，将上述第三步的细乳液由恒压漏斗匀速滴加到容器中，氟橡胶总量与细乳液的比为 1:4~60，滴加完毕后，再加入引发剂，其用量为氟橡胶总量的 1/5~1/30，保温 1~3 小时后，加入氨水调节 pH 值至 7.5~9.5，即为氟橡胶改性的聚丙烯酸酯乳液。



## 说 明 书

### 一种氟橡胶改性的聚丙烯酸酯乳液的制备方法

#### 技术领域:

本发明涉及一种氟橡胶（偏氟乙烯一六氟丙稀共聚物）改性的聚丙烯酸酯乳液的制备方法，具体地说提供了一种以氟橡胶为改性剂的改性聚丙烯酸酯乳液及其制备方法，同时又提供了利用这种改性乳液制备的漆膜的性能，属于高分子材料领域。

#### 背景技术:

聚丙烯酸酯类乳液以水为介质，具有成本低、使用安全、环境污染少等优点，其成膜物具有柔韧、耐候、粘性好等特点，因此作为建材已广泛应用在装饰和内、外墙涂料中。但是随着城市高层建筑的兴起，建筑物的防水、防污性及外观日益受到重视，对建筑物外墙涂料提出了更高的要求。

高性能的建筑物外墙涂料除了必须具有较高的强度、弹性和附着力之外，尚需具有较高的耐候性、耐水性、耐酸碱性、耐污染和较好的透气性，才能满足现代涂料的要求，而普通的聚丙烯酸酯类乳液涂料是远远不能满足这些要求的。要解决这些问题，就必须对该乳液进行改性，提高其性能。

含氟聚合物具有许多优异的性能，如杰出的耐候性、耐水性、耐油性、耐化学腐蚀性等，其漆膜具有良好的力学性能。但也存在三点不足：

1. 一般氟树脂都难溶解，选用有机溶剂造成环境污染问题。如 PVDF 树脂易结晶难溶解，其用作涂料时，是以强极性溶剂来溶解，聚三氟氯乙烯，聚四氟乙烯更是难溶解于一般溶剂。为遵守限制溶剂释放的新规定，要求进一步减少涂料中有机溶剂的使用，这促进了无溶剂涂料新产品的开发和应用，这也是为克服常规含氟聚合物涂料存在的不溶解性的缺点。

2. 高温烧结。含氟聚合物作为涂料时需高温烧结才能形成一层致密的膜。因此其用途受到很大限制，特别是在大型设备或者在进行户外施工时就不能使用。

3. 价格昂贵。含氟聚合物涂料，特别是常温干燥的含氟乳液涂料，性能优异，但价格昂贵，使用受到了限制。

目前所报道的氟聚合物涂料，主要是聚偏氟乙烯类：如美国专利 US 3,34, 222、3,324, 069、4, 383, 075、4, 557, 977 等，其是将聚偏氟乙烯溶解在有机溶剂中和聚丙烯酸酯树脂混合，并通过高温固化后成膜。因为应用大量的有机溶剂造成环境污染，而且需高温固化而不利于施工。

#### 发明内容:

本发明的目的是提出一种氟橡胶改性的聚丙烯酸酯乳液的制备方法，用氟橡胶改性聚丙烯酸酯类乳液，进一步提高聚丙烯酸酯涂料的性能，使其具有更高的耐候性、耐溶剂性以及防沾污性等，并可以防止溶剂对环境的影响，制得涂料的性能优异且价格比氟聚合物低得多。



本发明提出的氟橡胶改性的聚丙烯酸酯乳液的制备方法，包括以下各步骤：

1. 制备甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸丁酯和丙烯酸组成的单体混合物，其比例为 1:1:0.05~0.1，再按照重量比 1:5~50 的比例，将氟橡胶溶解在上述单体的混合物中，然后按照 1:200~250 的比例，将助乳化剂溶解于上述混合物中，组成油相备用；按照 1:50~70 的比例，将非离子乳化剂和阴离子乳化剂溶解在水中，组成水相，其中，非离子乳化剂和阴离子乳化剂的比例为 1:0.5~2，然后，将油相和水相混合，并在室温下搅拌 5~20 分钟；
2. 采用高速搅拌机将上述混合物高速搅拌，成为细乳液；
3. 在细乳液中加入引发剂，其中引发剂的加入量与总的氟橡胶的比例为 1:5~30；
- 4、在氮气保护下，向容器中加入上述第二步的细乳液、去离子水和引发剂，其中，氟橡胶总量与细乳液的比为 1:4~60，氟橡胶总量与去离子水的比例为 1:4~40，氟橡胶总量与引发剂的比例为 4~40:1，搅拌并升温至 60~90℃，反应 1~3 小时后，在 1~3 个小时内，将上述第三步的细乳液由恒压漏斗匀速滴加到容器中，氟橡胶总量与细乳液的比为 1:4~60，滴加完毕后，再加入引发剂，其用量为氟橡胶总量的 1/5~1/30，保温 1~3 小时后，加入氨水调节 pH 值至 7.5~9.5，即为氟橡胶改性的聚丙烯酸酯乳液。

本发明中，为了达到细乳化的目的，使用了助乳化剂；作为助乳化剂可以举出十六烷、十六醇等表面活性剂，但是并不限于这些。

本发明中，乳化剂使用了非离子型表面活性剂；作为非离子型表面活性剂可以举出聚氧乙烯烷基醚类、聚氧乙烯烷基苯基醚类等，但是并不限于这些。更具体的说，作为聚氧乙烯烷基醚类可列举出聚氧乙烯月桂基醚、聚氧乙烯鲸蜡基醚等；聚氧乙烯烷基苯基醚类可列举出聚氧乙烯壬基苯基醚、聚氧乙烯辛基苯基醚等。

本发明中，乳化剂使用了阴离子型表面活性剂，作为阴离子型表面活性剂可以举出烷基硫酸盐、烷基磺酸盐、聚氧乙烯烷基醚类硫酸盐、聚氧乙烯烷基苯基醚类硫酸盐等，但是并不限于这些。更具体的说，作为烷基硫酸盐可列举出十二烷基硫酸钠、十六烷基硫酸钠；作为烷基磺酸盐可列举出十二烷基磺酸钠、十六烷基磺酸钠；作为聚氧乙烯烷基醚类硫酸盐可列举出聚氧乙烯月桂基醚硫酸钠、聚氧乙烯鲸蜡基醚硫酸胺；作为聚氧乙烯烷基苯基醚类硫酸盐等可列举出聚氧乙烯壬基苯基醚硫酸钠、聚氧乙烯辛基苯基醚硫酸胺等。

本发明的组合物中，丙烯酸酯类单体包括甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸环丙酯、丙烯酸、苯乙烯等，但是并不限于这些。

本发明的组合物中，使用的氟聚合物在丙烯酸酯类单体中有较好溶解性。除了偏氟乙烯—六氟丙稀类弹性体外，例如还可以列举偏氟乙烯—四氟乙烯—六氟丙稀类等偏氟乙烯类弹性体、六氟丙稀—乙烯类弹性体、四氟乙烯—乙烯类弹性体等，但是并不限于这些。

在本发明的组合物中，引发剂包括过硫酸盐类、偶氮类和有机过氧类引发剂，但是并不限于这些。

本发明由于和基材的粘结力好，成膜后漆膜的表面性能好，且无污染。因此可以在

要求耐污染，耐热性，耐水性，耐药品和不粘性的领域用于基材的表面改性。如用于建筑外墙、纺织、皮革制品的耐水、耐油剂等领域。本发明的方法还具有合成成本低，对环境的污染性小，操作方便等特点，适合在工业化生产中采用。

#### 具体实施方式：

下面通过实施例对本发明的技术给予进一步地说明。

#### 实施例 1：改性乳液的制备 1

将 1.0 克氟橡胶溶解在由 20 克甲基丙烯酸甲酯、20 克丙烯酸丁酯和 1.5 克丙烯酸造成的单体混合物中，将 0.2 克油溶性助乳化剂十六烷溶解在上述混合物中，组成油相；将 0.5 克的辛基酚聚氧乙烯醚和 0.5 克的十二烷基硫酸钠溶于 60 克去离子水，组成水相；两相混合后在室温下搅拌 10 分钟，将搅拌好的乳液放入 IKA—T25B 型高速粉碎机，以 23,000 转/分钟的转速高速搅拌 1 分钟，然后以 16,000 转/分钟的转速高速搅拌 5 分钟，成为细乳液。

在氮气保护下，向玻璃反应器中加入 1/3 的细乳液、30 克去离子水和 0.2 克引发剂过硫酸铵。搅拌，升温至 74℃，反应 2 小时后，在 2 小时内，通过恒压漏斗将含有 0.2 克过硫酸铵的剩余细乳液匀速滴加到反应器中。滴加完毕后，补加 0.2 克过硫酸铵，保温两小时；降温至 50℃后，加入氨水调节 PH 值至 8~9，出料。

聚合后的乳液中无凝胶，将乳液涂在载玻片上，在 40℃ 的烘箱中干燥 24 小时后，目视观察发现所得漆膜透明性良好，用 OCA20 型表面接触角仪 (DataPhysics 公司产品) 测定漆膜对水的接触角，结果见表 1。

#### 实施例 2：改性乳液的制备 2

将 2.0 克氟橡胶溶解在由 20 克甲基丙烯酸甲酯、20 克丙烯酸丁酯和 1.5 克丙烯酸造成的单体混合物中，将 0.2 克油溶性助乳化剂十六烷溶解在上述混合物中，组成油相；将 0.4 克的辛基酚聚氧乙烯醚和 0.6 克的十二烷基硫酸钠溶于 60 克去离子水，组成水相；两相混合后在室温下搅拌 15 分钟，将搅拌好的乳液放入 IKA—T25B 型高速粉碎机，以 23,000 转/分钟的转速高速搅拌 1 分钟，然后以 16,000 转/分钟的转速高速搅拌 5 分钟，成为细乳液。

在氮气保护下，向玻璃反应器中加入 1/3 的细乳液、30 克去离子水和 0.2 克引发剂过硫酸铵。搅拌，升温至 76℃，反应 2 小时后，在 2 小时内，通过恒压漏斗将含有 0.2 克过硫酸铵的剩余细乳液匀速滴加到反应器中。滴加完毕后，补加 0.2 克过硫酸铵，保温两小时；降温至 50℃后，加入氨水调节 PH 值至 8~9，出料。

聚合后的乳液中无凝胶，将乳液涂在载玻片上，在 40℃ 的烘箱中干燥 24 小时后，目视观察发现所得漆膜透明性良好，测定漆膜对水的接触角，结果见表 1。

#### 实施例 3：改性乳液的制备 3

将 3.0 克氟橡胶溶解在由 20 克甲基丙烯酸甲酯、20 克丙烯酸丁酯和 1.5 克丙烯酸造成的单体混合物中，将 0.2 克油溶性助乳化剂十六烷溶解在上述混合物中，组成油相；将 0.6 克的辛基酚聚氧乙烯醚和 0.4 克的十二烷基硫酸钠溶于 60 克去离子水，组成水相；两相混合后在室温下搅拌 20 分钟，将搅拌好的乳液放入 IKA—T25B 型高速粉碎机，

以 23,000 转/分钟的转速高速搅拌 1 分钟，然后以 16,000 转/分钟的转速高速搅拌 5 分钟，成为细乳液。

在氮气保护下，向玻璃反应器中加入 1/3 的细乳液、30 克去离子水和 0.2 克引发剂过硫酸铵。搅拌，升温至 80°C，反应 2 小时后，在 2 小时内，通过恒压漏斗将含有 0.2 克过硫酸铵的剩余细乳液匀速滴加到反应器中。滴加完毕后，补加 0.2 克过硫酸铵，保温 2.5 小时；降温至 45°C 后，加入氨水调节 PH 值至 8~9，出料。

聚合后的乳液中无凝胶，将乳液涂在载玻片上，在 40°C 的烘箱中干燥 24 小时后，目视观察发现所得漆膜透明性良好，测定漆膜对水的接触角，结果见表 1。

#### 实施例 4：改性乳液的制备 4

将 4.0 克氟橡胶溶解在由 20 克甲基丙烯酸甲酯、20 克丙烯酸丁酯和 1.5 克丙烯酸造成的单体混合物中，将 0.2 克油溶性助乳化剂十六烷溶解在上述混合物中，组成油相；将 0.5 克的辛基酚聚氧乙烯醚和 0.5 克的十二烷基硫酸钠溶于 60 克去离子水，组成水相；两相混合后在室温下搅拌 10 分钟，将搅拌好的乳液放入 IKA—T25B 型高速粉碎机，以 23,000 转/分钟的转速高速搅拌 1 分钟，然后以 16,000 转/分钟的转速高速搅拌 5 分钟，成为细乳液。

在氮气保护下，向玻璃反应器中加入 1/3 的细乳液、30 克去离子水和 0.2 克引发剂过硫酸铵。搅拌，升温至 78°C，反应 2 小时后，在 2.5 小时内，通过恒压漏斗将含有 0.2 克过硫酸铵的剩余细乳液匀速滴加到反应器中。滴加完毕后，补加 0.2 克过硫酸铵，保温两小时；降温至 50°C 后，加入氨水调节 PH 值至 8~9，出料。

聚合后的乳液中有 0.38% 的凝胶（重量，以乳液组合物的总重量为基准）。将乳液涂在载玻片上，在 40°C 的烘箱中干燥 24 小时后，目视观察发现所得漆膜透明性良好，测定漆膜对水的接触角，结果见表 1。

#### 实施例 5：改性乳液的制备 5

将 5.0 克氟橡胶溶解在由 20 克甲基丙烯酸甲酯、20 克丙烯酸丁酯和 1.5 克丙烯酸造成的单体混合物中，将 0.2 克油溶性助乳化剂十六烷溶解在上述混合物中，组成油相；将 0.5 克的辛基酚聚氧乙烯醚和 0.5 克的十二烷基硫酸钠溶于 60 克去离子水，组成水相；两相混合后在室温下搅拌 20 分钟，将搅拌好的乳液放入 IKA—T25B 型高速粉碎机，以 23,000 转/分钟的转速高速搅拌 1 分钟，然后以 16,000 转/分钟的转速高速搅拌 5 分钟，成为细乳液。

在氮气保护下，向玻璃反应器中加入 1/3 的细乳液、30 克去离子水和 0.2 克引发剂过硫酸铵。搅拌，升温至 72°C，反应 2 小时后，在 1.5 小时内，通过恒压漏斗将含有 0.2 克过硫酸铵的剩余细乳液匀速滴加到反应器中。滴加完毕后，补加 0.2 克过硫酸铵，保温两小时；降温至 50°C 后，加入氨水调节 PH 值至 8~9，出料。

聚合后的乳液中有 0.76% 的凝胶（重量，以乳液组合物的总重量为基准），表明随着氟橡胶加入量的增加，体系开始出现不稳定。将乳液涂在载玻片上，在 40°C 的烘箱中干燥 24 小时后，目视观察发现所得漆膜透明性良好，测定漆膜对水的接触角，结果见表 1。

### 实施例 6：改性乳液的制备 6

将氟橡胶 6.0 克溶解在由 20 克甲基丙烯酸甲酯、20 克丙烯酸丁酯和 1.5 克丙烯酸组成的单体混合物中，将 0.2 克油溶性助乳化剂十六烷溶解在上述混合物中，组成油相；将 0.5 克的辛基酚聚氧乙烯醚和 0.5 克的十二烷基硫酸钠溶于 60 克去离子水，组成水相；两相混合后在室温下搅拌 20 分钟，将搅拌好的乳液放入 IKA—T25B 型高速粉碎机，以 23,000 转/分钟的转速高速搅拌 1 分钟，然后以 16,000 转/分钟的转速高速搅拌 5 分钟，成为细乳液。

在氮气保护下，向玻璃反应器中加入 1/3 的细乳液、30 克去离子水和 0.2 克引发剂过硫酸铵。搅拌，升温至 72℃，反应 2 小时后，在 1.5 小时内，通过恒压漏斗将含有 0.2 克过硫酸铵的剩余细乳液匀速滴加到反应器中。滴加完毕后，补加 0.2 克过硫酸铵，保温两小时；降温至 50℃ 后，加入氨水调节 PH 值至 8~9，出料。

聚合后的乳液中有 0.69% 的凝胶（重量，以乳液组合物的总重量为基准），表明随着氟橡胶加入量的进一步增加，体系进一步不稳定。将乳液涂在载玻片上，在 40℃ 的烘箱中干燥 24 小时后，目视观察发现所得漆膜透明性良好，测定漆膜对水的接触角，结果见表 1。

### 对比实施例：未改性乳液的制备

将 0.5 克的辛基酚聚氧乙烯醚和 0.5 克的十二烷基硫酸钠溶于 60 克去离子水，将 0.2 克油溶性助乳化剂十六烷溶解在由 20 克甲基丙烯酸甲酯、20 克丙烯酸丁酯和 1.5 克丙烯酸组成的单体混合物中。两相混合后在室温下搅拌 10 分钟，将搅拌好的乳液放入 IKA—T25B 型高速粉碎机，以 23,000 转/分钟的转速高速搅拌 1 分钟，然后以 16,000 转/分钟的转速高速搅拌 5 分钟，此时体系即为细乳液。

在氮气保护下，向玻璃反应器中加入 1/3 的细乳液、30 克去离子水和 0.2 克引发剂过硫酸铵。搅拌转速为 270 转/分钟，升温至 74℃，反应 2 小时后，将剩余细乳液（含有 0.2 克引发剂过硫酸铵），在 2 小时内，由恒压漏斗匀速滴加到反应器中。滴加完毕后，补加 0.2 克引发剂过硫酸铵，保温两小时；降温至 50℃ 后，加入氨水调节 PH 值至碱性，出料。将乳液涂在载玻片上，在 40℃ 的烘箱中干燥 24 小时后，目视观察发现所得漆膜透明性良好，测定漆膜对水的接触角，结果见表 1。

由以上实施例可见，当氟橡胶的加入量为 3.0 克以下时，乳液中无凝胶，体系稳定性好。

表 1 不同乳液漆膜对水的接触角

| 项目     | 对比实施例 | 实施例   |       |       |       |       |       |
|--------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
|        |       | 1     | 2     | 3     | 4     | 5     | 6     |
| 接触角 /° | 59.85 | 73.86 | 77.23 | 81.59 | 76.44 | 75.76 | 73.91 |

由表 1 可以清楚地看出，氟橡胶改性聚丙烯酸酯乳液漆膜的接触角大大高于未改性乳液漆膜的接触角，表明涂膜表面的疏水性能得到很大的提高。另外，所制备的乳液稳定性好，可以长期保存。本发明的氟橡胶改性聚丙烯酸酯乳液可适用于建筑材料、织物等的涂饰。