



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102190802 B

(45) 授权公告日 2013.06.26

(21) 申请号 201110069688.5

权利要求 1-5.

(22) 申请日 2011.03.23

李青山等. 聚乙烯微粉蜡研究. 《中国粉体

(73) 专利权人 南京天诗新材料科技有限公司

技术》. 2000, 第 6 卷 (第 5 期), 23-24.

地址 210047 江苏省南京市六合区长芦镇长
丰路南京天诗新材料科技有限公司

审查员 张晓默

(72) 发明人 于天诗

(51) Int. Cl.

C08J 3/24 (2006.01)

C08J 3/12 (2006.01)

C08F 255/02 (2006.01)

C08F 289/00 (2006.01)

C09D 151/06 (2006.01)

C09D 151/00 (2006.01)

C09D 11/00 (2006.01)

(56) 对比文件

EP 0813244 A2, 1997.12.17, 摘要.

CN 101531727 A, 2009.09.16, 实施例 1-6、

权利要求书1页 说明书2页

(54) 发明名称

交联聚合物蜡微粉的制备方法

(57) 摘要

本发明属于精细化工聚合物材料技术领域，
涉及一种交联聚合物蜡的制备方法。包括以下
连续步骤：a、聚合物蜡熔融并接枝硅烷；b、接枝
硅烷的聚合物蜡进行微粉化；c、得到平均粒径在
1-50μm 之间的聚合物蜡超细粉体。微粉化的接枝
聚合物蜡在水中完成交联。本发明方法生产的聚
合物蜡微粉在交联前亲水，容易添加到水性涂料
油墨中，交联以后有良好的拒水性，交联以后分子
量有较大提高，比目前的氧化聚乙烯蜡微粉相比，
疏水性增强、耐热和耐环境老化增强，耐磨、耐沾
污。

B

CN 102190802

1. 一种交联聚合物蜡微粉的制备方法,其特征在于包括以下连续步骤 :a、聚合物蜡熔融并接枝有机不饱和硅烷,所述有机不饱和硅烷选自乙烯基三甲氧基硅烷,乙烯基三乙氧基硅烷,乙烯基三丁氧基硅烷,烯丙基三甲氧基硅烷,烯丙基三乙氧基硅烷中的一种 ;b、接枝硅烷的聚合物蜡进行微粉化 ;c、得到平均粒径在 1~50 微米之间的聚合物蜡超细粉体。

2. 如权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于聚合物蜡为适用于水性涂料和油墨起抗划伤、耐摩擦、耐沾污作用的低分子量聚合物蜡,分子量 500 ~ 5000,粘度 500cps 以下,针入度 2dmm 以下的硬蜡。

3. 如权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于所述有机不饱和硅烷用量占聚合物蜡重量的 0.5 ~ 5%。

4. 如权利要求 1 所述的制备方法,其特征是聚合物蜡熔融接枝有机不饱和硅烷过程中使用脱水剂、引发剂和交联促进剂。

5. 如权利要求 5 所述的制备方法,其特征是脱水剂采用氧化钙,用量不超过聚合物蜡重量的 5% ;引发剂采用有机过氧化物和过酸酯,用量占聚合物蜡重量的 0.05 ~ 0.4% ;交联促进剂采用二月桂酸丁基锡或钛酸四异丁酯,用量为聚合物蜡总量的 0.05~0.3%。

6. 如权利要求 1 所述的制备方法,其特征是接枝有机不饱和硅烷的聚合物蜡进行微粉化步骤使用物理研磨方法生产聚合物蜡微粉,所述物理研磨方法包括气流磨,冷冻磨,湿法研磨。

7. 如权利要求 1 所述的制备方法,其特征是接枝有机不饱和硅烷的聚合物蜡进行微粉化步骤使用熔融喷雾法生产聚合物蜡微粉。

8. 如权利要求 1 所述的制备方法,其特征是接枝有机不饱和硅烷的聚合物蜡进行微粉化步骤使用溶解结晶法生产聚合物蜡微粉。

9. 如权利要求 1 所述的制备方法,其特征是微粉化的接枝聚合物蜡在水中完成交联,交联后产生不溶解于热的二甲苯的交联聚合物 ;所述水中完成交联包括添加到水性涂料油墨中,在涂料油墨中交联 ;或制备为水性蜡浆,在水性蜡浆中交联 ;或在低温水蒸气中交联。

交联聚合物蜡微粉的制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于精细化工聚合物材料技术领域，具体涉及一种交联聚合物蜡的制备方法。

背景技术

[0002] 聚乙烯蜡微粉由于其优异的耐磨性和抗沾污性而在涂料和油墨中获得广泛应用。用于水性涂料油墨时，由于聚乙烯蜡没有极性，难以与水混合均匀，使用受到限制。为了改善与水相的亲和性，能够比较容易添加到水性涂料油墨中，聚乙烯蜡通常被氧化制备成氧化聚乙烯蜡微粉，或者加入表面活性剂进行乳化制成聚乙烯蜡乳液。这些方法或多或少影响了它作为蜡的作用：聚乙烯蜡被氧化后制备的氧化聚乙烯蜡微粉硬度和耐磨度都比聚乙烯蜡微粉差，聚乙烯蜡乳液添加到水性涂料油墨中以后光泽较好，但用于乳液颗粒非常小，耐磨效果比较差。

[0003] 聚乙烯蜡氧化制备氧化聚乙烯蜡，国内外有较多专利技术以及文献报道，生产的产品主要应用于PVC润滑等领域。氧化聚乙烯蜡的硬度较低，熔点较低，分子量分布宽，传统技术不容易制备氧化聚乙烯蜡微粉，制备成微粉后耐磨性也比较差。

发明内容

[0004] 本发明的目的是提出一种应用于水性涂料油墨体系的聚乙烯蜡微粉的制备方法，可以生产出容易在水性涂料油墨体系中分散而且耐磨性好的聚合物蜡微粉。

[0005] 本发明的主要技术方案是：包括以下连续步骤：a、聚合物蜡熔融并接枝硅烷；b、接枝硅烷的聚合物蜡进行微粉化；c、得到平均粒径在1~50μm之间的聚合物蜡超细粉体。

[0006] 一般地，本发明方法所述的聚合物蜡是适宜接枝的适合用于水性涂料和油墨起抗划伤、耐摩擦、耐沾污作用的低分子量聚合物蜡，分子量以500~5000为宜，优选1000~2000，粘度500cps以下，针入度2dmm以下之硬蜡，包括裂解聚乙烯蜡，合成聚乙烯蜡，石蜡，微晶蜡和费托蜡等。

[0007] 本发明方法所述的硅烷，一般采用通式 $RsiY_3$ （其中R为一价烯属不饱和烃基，Y为可水解的有机基团）代表的有机不饱和硅烷，如乙烯基三甲氧基硅烷，乙烯基三乙氧基硅烷，乙烯基三丁氧基硅烷，烯丙基三甲氧基硅烷，烯丙基三乙氧基硅烷等。硅烷用量占聚合物蜡重量的0.5~5%，优选1~3%。

[0008] 本发明的一种方法是在裂解法生产聚乙烯蜡同时接枝硅烷，不使用引发剂。即完成裂解的精制聚乙烯蜡熔体本身含有大量的不饱和价，在150~250℃温度下，在不用引发剂的条件下，直接于含硅烷组分之EEA，EVA，EMMA或氧化聚乙烯蜡组分的蜡熔体共混，充分混匀，获得硅烷接枝之聚乙烯蜡，将该聚乙烯蜡微粉化，获得硅烷接枝聚乙烯蜡微粉。

[0009] 当然，本发明方法也可以用成品聚合物蜡直接接枝硅烷，接枝硅烷过程中使用脱水剂、引发剂和交联促进剂。

[0010] 脱水剂可以采用氧化钙，一般用量不超过聚合物蜡重量的5%；引发剂可以采用自

由基引发剂，通常用有机过氧化物和过酸酯，如过氧化二异丙苯 (Dcp)，用量占聚合物蜡重量的 0.05 ~ 0.4%，优选 0.1 ~ 0.2%。固体形态的过氧化物可以用丙酮溶解，拌入载体树脂，液态过氧化物亦可稀释后拌入载体树脂；交联促进剂，优先采用二月桂酸丁基锡或钛酸四异丁酯，淡黄色透明液体，溶于丙酮。可用丙酮稀释，均匀拌于载体树脂，其用量为聚合物蜡总量的 0.05~0.3%，优选 0.1~0.15%。

[0011] 接枝硅烷的聚合物蜡进行微粉化步骤可以使用物理研磨方法生产聚合物蜡微粉，包括气流磨，冷冻磨，湿法研磨等。

[0012] 接枝硅烷的聚合物蜡进行微粉化步骤也可以使用熔融喷雾法生产聚合物蜡微粉；或使用溶解结晶法生产聚合物蜡微粉。

[0013] 所述微粉化的接枝聚合物蜡在水中完成交联，交联后产生不溶解于热的二甲苯的交联聚合物；可以是添加到水性涂料油墨中，涂料油墨中交联；或制备为水性蜡浆，在水性蜡浆中交联；或在低温水蒸气中交联。

[0014] 本发明方法生产的聚合物蜡微粉在交联前亲水，容易添加到水性涂料油墨中，交联以后有良好的拒水性，交联以后分子量有较大提高，比目前的氧化聚乙烯蜡微粉相比，疏水性增强、耐热和耐环境老化增强，耐磨、耐沾污。

具体实施方式

[0015] 下面结合实施例对本发明方法加以详细描述。

[0016] 实施例 100KG 新裂解之聚乙烯蜡熔体在 225℃温度下，在线均匀加入 5KG 含 1.5KG A-151 硅烷之被浸渍的氧化聚乙烯蜡，搅拌混合持续 6min 完成接枝，微粉化至 Dv50 不大于 6um。

[0017] 该微粉在含 0.1KG 二月桂酸丁基锡的去离子水中，于 50℃温度下，搅拌 2 小时，干燥后检查交联度，凝胶率大于 50%。