



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102101960 B

(45) 授权公告日 2013.06.05

(21) 申请号 201010605837.0

C08F 212/08 (2006.01)

(22) 申请日 2010.12.24

(56) 对比文件

(73) 专利权人 大连工业大学

CN 1252423 A, 2000.05.10, 权利要求 1、6, 说明书第 2 页第 1 行至第 3 页实施例.

地址 116034 辽宁省大连市甘井子区轻工苑 1 号

CN 1903898 A, 2007.01.31, 参见说明书第 8 页实施例 2.

(72) 发明人 刘国军 贺琳 张桂霞 刘素花 刘俊龙

CN 1903898 A, 2007.01.31, 参见说明书第 8 页实施例 2.

(74) 专利代理机构 大连东方专利代理有限责任公司 21212

审查员 宣建

代理人 毕进

(51) Int. Cl.

C09D 133/12 (2006.01)

C09D 125/14 (2006.01)

C09D 7/12 (2006.01)

C03C 17/30 (2006.01)

C08F 220/14 (2006.01)

C08F 220/18 (2006.01)

C08F 220/28 (2006.01)

C08F 230/08 (2006.01)

C08F 2/24 (2006.01)

权利要求书 2 页 说明书 9 页

(54) 发明名称

高羟基含硅丙烯酸酯水性玻璃涂料乳液及其合成方法

(57) 摘要

高羟基含硅丙烯酸酯水性玻璃涂料乳液及合成方法。采用单体预乳化方法结合半连续种子乳液聚合工艺,在丙烯酸酯乳液聚合过程中引入含双键的羟基单体以及含双键的有机硅功能单体,制得高羟基含硅丙烯酸酯乳液,粒径为 100~180nm、固含量为 40~48%。本乳液凝胶率低、稳定性好,乳液贮存可达 1 年以上。乳液加入固化剂后涂于玻璃表面在 120℃条件下烘烤 2h 固化成膜,漆膜铅笔硬度 ≥ 2H,附着力 1 级,并具有良好的耐水性,且成本低、制备工艺简单。

1. 高羟基含硅丙烯酸酯水性玻璃涂料乳液,乳液由乳液总单体和辅助成分制备而成;按质量百分比,乳液总单体由下述成分组成:

甲基丙烯酸酯类或乙烯基单体	40~60%
丙烯酸酯类单体	25~40%
含双键的羟基类单体	5~20%
含双键的有机硅类单体	5~10%

辅助组分与乳液总单体的质量百分比为:

乳化剂	0.36~5.8%
引发剂	0.15~0.75%
电解质	0.1~0.5%
pH值调节剂	0.1~1%
去离子水	100~150%

所述含双键的羟基类单体为甲基丙烯酸羟乙酯、丙烯酸羟乙酯、甲基丙烯酸羟丙酯、丙烯酸羟丙酯、甲基丙烯酸羟丁酯、丙烯酸羟丁酯中的任意1种;

所述含双键的有机硅类单体为乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、甲基丙烯酰氧丙基二乙氧基甲基硅烷、 γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、 γ -甲基丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷中的任意1种。

2. 根据权利要求1所述高羟基含硅丙烯酸酯水性玻璃涂料乳液,其特征在于所述的甲基丙烯酸酯类是甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丙酯、甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸己酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯中的任意1种或2~3种的混合物;所述乙烯基单体是苯乙烯;丙烯酸酯类单体是丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸戊酯、丙烯酸2-乙基己酯、丙烯酸异辛酯中的任意1种或2~3种的混合物。

3. 根据权利要求1所述高羟基含硅丙烯酸酯水性玻璃涂料乳液,其特征在于所述的乳化剂是非离子表面活性剂壬基酚聚氧乙烯醚系列OP-10、OP-15、OP-20、OP-25、OP-30、OP-35,辛基酚聚氧乙烯醚系列NP-10、NP-15、NP-20、NP-25、NP-30、NP-35、NP-40,阴离子表面活性剂十二烷基苯磺酸钠、十二烷基苯磺酸铵、月桂酸钠、月桂酸铵、月桂基聚氧乙烯醚硫酸钠和壬基酚聚氧乙 烯(4)醚硫酸铵中的任意1种或2种的混合物;引发剂是过硫酸钠、过硫酸钾或过硫酸铵中的任意1种;电解质是碳酸氢钠;pH值调节剂是氨水。

4. 根据权利要求1、2或3所述的高羟基含硅丙烯酸酯水性玻璃涂料乳液,其特征在于:所述的甲基丙烯酸酯类是甲基丙烯酸甲酯;丙烯酸酯类单体是丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯和丙烯酸异辛酯中的任意1种或2种的混合物;含双键的羟基单体是甲基丙烯酸羟乙酯或丙烯酸羟乙酯;含双键的有机硅单体是乙烯基三乙氧基硅烷;乳化剂是非离子表面活性剂OP-10和阴离子表面活性剂壬基酚聚氧乙 烯(4)醚硫酸铵中的任意1种或2种的混合物;引发剂是过硫酸铵;电解质是碳酸氢钠;pH值调节剂是氨水。

5. 权利要求1所述高羟基含硅丙烯酸酯水性玻璃涂料乳液的合成方法,采用半连续乳液聚合方法结合预乳化工工艺和种子乳液聚合工艺制备水性丙烯酸酯乳液,其特征在于包括

以下步骤：

①将 30~95% 的乳化剂、25~50% 去离子水和全部乳液单体加入预乳化釜中，室温下、以 500rpm 的搅拌速率持续搅拌 15min 将其预乳化，制得预乳液；

②在反应釜中加入 5~70% 的乳化剂、全部电解质碳酸氢钠和 15~45% 去离子水，以 350rpm 的搅拌速率混合均匀并升温；

③反应温度升到 60℃时，搅拌速率降到 250rpm，将 2~20% 预乳液置于反应釜中；

④称取 30~70% 引发剂，溶于 2~5% 去离子水中，制成引发剂水溶液 I，并将引发剂水溶液 I 置于反应釜中；将剩余的引发剂溶于 20~45% 去离子水中，制得引发剂水溶液 II；

⑤反应温度升至 70℃时制得蓝光的种子乳液，保温 15 分钟后同时滴加剩余的预乳液和引发剂水溶液 II，3.5~4h 滴完，保温 1h 后，调节 pH 值为 7，降温至 40℃，得到高羟基含硅丙烯酸酯水性玻璃涂料乳液。

6. 权利要求 1 所述高羟基含硅丙烯酸酯水性玻璃涂料乳液的固化成膜方法，包括固化剂的使用，其特征在于固化剂是高度甲醚化的三聚氰胺甲醛树脂或水性端异氰酸酯基固化剂中的任意 1 种。

7. 根据权利要求 6 所述高羟基含硅丙烯酸酯水性玻璃涂料乳液的固化成膜方法，其具体步骤是：

①将质量比为 1 :1 的固化剂和无水乙醇混合，搅拌 5 ~ 10 分钟；

②在高羟基含硅丙烯酸酯水性玻璃涂料乳液中加入①中的产物，搅拌 15 ~ 30 分钟；

③将②中的产物涂于玻璃表面，于 120℃条件下烘烤 2h 固化成膜。

8. 根据权利要求 6 或 7 所述高羟基含硅丙烯酸酯水性玻璃涂料乳液的固化成膜方法，其特征在于乳液成膜的固化剂是高度甲醚化的三聚氰胺甲醛树脂。

高羟基含硅丙烯酸酯水性玻璃涂料乳液及其合成方法

技术领域

[0001] 本发明属于玻璃涂料工业领域,具体涉及一种高附着力高羟基有机硅改性丙烯酸酯水性玻璃涂料乳液及其合成方法。

背景技术

[0002] 我国经济快速增长,各项建设取得巨大成就,但也付出了资源和环境被破坏的巨大代价,经济发展与资源环境被破坏的矛盾日趋尖锐,群众对环境污染问题反应强烈。近年来,我国建筑装饰行业的总产值以 20% 左右的速度递增,随着国家全面建设小康社会的目标的落实,城乡住宅建设仍将成为我国经济的增长点和消费热点,城镇人均住房面积将从 2002 年的人均 22 平方米,提高到 2020 年的人均 30 平方米。这一项对建筑涂料需求量将十分可观,同时也意味着玻璃涂料有着广阔的发展天地。

[0003] 随着人们对环境污染和能源问题的日益关注,涂料工业发展的重心逐渐向着开发低 VOC、环保和节约能源的产品方向倾斜,传统的溶剂型涂料的使用受到了限制,各国政府纷纷根据本国当前技术水平制定限制 VOC 排放的法规政策。

[0004] 美国工业涂料 VOC 限量从 1990 年的 420g/L 降至 1993 年的 340g/L,2000 年则继续下降至 250g/L。2005 年 1 月 1 日起,针对建筑涂料和工业维护涂料,美国中大西洋地区 6 个州和哥伦比亚特区将启用更为严格的最新 VOC 法规。这些地区是美国人口最稠密和经济最发达的地区之一,同时也是涂料工业最大的市场之一。2003 年,由欧洲油漆油墨艺术颜料工业委员会 (CEPE) 推荐的关于在欧洲限制涂料中 VOC 含量的欧盟建议书最近出笼,建议书制定的目标是将建筑装饰漆和清漆的 VOC 挥发物削减大约 50%,计划分别在 2007 和 2010 年生效,建议书提出的目标包括:将 VOC 的含量限制在 50g/L(水性底漆)至 75g/L(特殊的溶剂底漆)的范围内。欧盟在《欧盟装饰涂料指导方针(2007-2010)》中提出,2007 年 1 月 1 日起,欧盟将实行新的 VOC 含量限制标准,进一步大幅度降低涂料中的 VOC 值,水性漆的 VOC 含量应低于 100 克/升,溶剂型漆的 VOC 含量应低于 400 克/升。

[0005] 我国也于 2002 年在新室内装修装饰材料有害物质限量标准中对传统溶剂型涂料中的 VOC 限量做了规定。2008 年 10 月由我国国家质检总局和国家标准委联合发布的新《室内装饰装修材料内墙涂料中有害物质限量》强制性国家标准正式生效实施。新国标要求,水溶性内墙涂料中有害物质 VOC 含量由以前的必须小于 200 克/升,降低至现在的 120 克/升。这预示着在环保压力和市场需求的推动下,溶剂型涂料将逐渐退出人们的生活,而无毒无污染的水性涂料具有广阔的发展空间。

[0006] 最早在玻璃表面上涂膜是为了保护玻璃制品,使用有机高分子化合物的单体与玻璃表面接触并产生聚合,可以起到提高玻璃强度降低疲劳的作用。随着科技的不断进步,玻璃涂料也被广泛应用于玻璃及玻璃制品的涂装保护与装饰领域当中,比如说玻璃工艺品、玻璃仪器、玻璃灯具、建筑用玻璃的装饰与保护。此外,某些建筑用玻璃涂料还可具有优越的化学物理性质,使其具有双向阻隔性、可见光透过率高、耐老化、节能效率高、降低室温等功能。玻璃涂料不仅可以延长玻璃的使用寿命节约资源,而且可以降低建筑玻璃能耗节省

能源,与玻璃贴膜相比,玻璃涂料在施工上也简便易行,不会产生如贴膜常见的气泡增加拼缝等问题,并且还具备窗贴膜所不具有的防雾水功能,在造价上也比较实惠,可见玻璃涂料的发展有广阔的前景,会被广泛应用于人们的生活之中。

[0007] 目前,国内市场上性能优异的装饰性彩色溶剂型玻璃涂料较多,但是水性玻璃涂料较少。水性丙烯酸酯树脂涂料具有防腐、耐碱、耐水、成膜性好、保色性佳、无污染、施工性能良好、使用安全等特点。特别是丙烯酸酯价格比较便宜,而且能满足水性涂料的环保与性能要求,通过有机硅改性对其改性可成为水性玻璃涂料的理想原料。

[0008] 中国专利 CN1031386A 公开了一种用于装饰玻璃及玻璃制品,特别是代替有色无机玻璃和带色有机玻璃用在家具装饰方面的透明有色玻璃涂料。该涂料以三元共聚物苯乙烯-甲基丙烯酸甲酯-甲基丙烯酸为成膜物质,按所需浓度溶于有机混合溶剂中,加入适量的环氧树脂、固化剂和色料,混合搅拌均匀制得。

[0009] 中国专利 CN1144238A 公开了一种涂刷在各种玻璃上,起美化居室、美化环境作用的涂料。该涂料由甲苯加温到 100 ~ 135℃ 时加入苯乙烯、甲基丙烯酸、丙烯酸及引发剂反应 1-2 小时后再加入填料研磨而成。

[0010] 中国专利 CN1948199A 公开了一种用于装饰玻璃和玻璃制品表面的彩色透明玻璃涂料及其制备方法与应用。该涂料由硝化棉、聚酮树脂、蓖麻油改性醇酸树脂、热固性丙烯酸树脂、邻苯二甲酸二丁酯、磷酸三甲苯酯、溶剂型金属络合染料、挥发份混合溶剂组成。

[0011] 中国专利 CN1948200A 公开了一种用于装饰玻璃和玻璃制品表面的水性彩色透明玻璃涂料及其制备方法与应用。制备涂料时先将水性硅丙树脂、正丁醇、去离子水依次加入搅拌釜中,搅拌,再加入水性氨基树脂,然后加入水性金属络合染料,最后加入硅烷偶联剂、消泡剂或流平剂搅拌。

[0012] 上述中国专利 CN1031386A、CN1144238A、CN1948199A 公开的玻璃涂料虽然可用于装饰玻璃和玻璃制品表面,但是在涂料制备过程中加入了有机溶剂,会对环境造成污染,甚至会影响人们的身体健康。而中国专利 CN1948200A 是水性玻璃涂料,主要采用水性硅丙树脂和水性氨基树脂以及其他助剂制备,并没有提及到涂料乳液的合成,而且水性氨基树脂价格较高。

发明内容

[0013] 本发明的目的在于提供一种可用于玻璃表面的高羟基含硅丙烯酸酯水性玻璃涂料乳液及其合成方法。成膜后漆膜铅笔硬度 $\geq 2H$,附着力 1 级,并具有良好的耐水性、光泽度高、透明性好。

[0014] 本发明提供的高羟基含硅丙烯酸酯水性玻璃涂料乳液,该乳液粒径为 100 ~ 180nm、固含量为 40 ~ 48%;乳液由乳液总单体和辅助成分组成;

[0015] 按质量百分比,乳液总单体由下述成分组成:

[0016] 甲基丙烯酸酯类或乙烯基单体 40 ~ 60%

[0017] 丙烯酸酯类单体 25 ~ 40%

[0018] 含双键的羟基类单体 5 ~ 20%

[0019] 含双键的有机硅类单体 5 ~ 10%

[0020] 辅助组分与乳液总单体的质量百分比为:

[0021]	乳化剂	0.36 ~ 5.8%
[0022]	引发剂	0.15 ~ 0.75%
[0023]	电解质	0.1 ~ 0.5%
[0024]	pH 值调节剂	0.1 ~ 1%
[0025]	去离子水	100 ~ 150%

[0026] 本发明所述含硅羟基丙烯酸酯水性玻璃涂料乳液中, 甲基丙烯酸酯类或乙烯基单体是甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丙酯、甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸己酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯和苯乙烯中的任意 1 种或 2 ~ 3 种的混合物, 优选甲基丙烯酸甲酯和苯乙烯中的任意 1 种或 2 种的混合物; 丙烯酸酯类单体是丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸戊酯、丙烯酸 2-乙基己酯和丙烯酸异辛酯中的任意 1 种或 2 ~ 3 种的混合物, 优选丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯和丙烯酸异辛酯中的任意 1 种或 2 种的混合物; 含双键的羟基单体为甲基丙烯酸羟乙酯、丙烯酸羟乙酯、甲基丙烯酸羟丙酯、丙烯酸羟丙酯、甲基丙烯酸羟丁酯和丙烯酸羟丁酯中的任意 1 种, 优选甲基丙烯酸羟乙酯或丙烯酸羟乙酯; 含双键的有机硅单体为乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、甲基丙烯酰氧丙基二乙氧基甲基硅烷、 γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、 γ -甲基丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷中的任意 1 种, 优选乙烯基三乙氧基硅烷。

[0027] 本发明所述含硅羟基丙烯酸酯水性玻璃涂料乳液中的乳化剂是非离子表面活性剂壬基酚聚氧乙烯醚系列 OP-10、OP-15、OP-20、OP-25、OP-30、OP-35, 辛基酚聚氧乙烯醚系列 NP-10、NP-15、NP-20、NP-25、NP-30、NP-35、NP-40, 阴离子表面活性剂十二烷基苯磺酸钠、十二烷基苯磺酸铵、月桂酸钠、月桂酸铵、月桂基聚氧乙烯醚硫酸钠和壬基酚聚氧乙烯(4)醚硫酸铵中的任意 1 种或 2 种的混合物, 优选非离子表面活性剂 OP-10 和阴离子表面活性剂壬基酚聚氧乙烯(4)醚硫酸铵中的任意 1 种或 2 种的混合物; 引发剂是过硫酸钠、过硫酸钾或过硫酸铵中的任意 1 种, 优选过硫酸铵; 电解质是碳酸氢钠; pH 值调节剂是氨水。

[0028] 本发明所述高羟基含硅丙烯酸酯水性玻璃涂料乳液的制备方法为:

[0029] ①将 30 ~ 95% 的乳化剂、25 ~ 50% 去离子水和全部乳液单体加入预乳化釜中, 室温下、以 500rpm 的搅拌速率持续搅拌 15min 将其预乳化, 制得预乳液;

[0030] ②在反应釜中加入 5 ~ 70% 的乳化剂、全部电解质碳酸氢钠和 15 ~ 45% 去离子水, 以 350rpm 的搅拌速率混合均匀并升温;

[0031] ③反应温度升到 60℃ 时, 搅拌速率降到 250rpm, 将 2 ~ 20% 预乳液置于反应釜中;

[0032] ④称取 30 ~ 70% 引发剂, 溶于 2 ~ 5% 去离子水中, 制成引发剂水溶液 I, 并将引发剂水溶液 I 置于反应釜中; 将剩余的引发剂溶于 20 ~ 45% 去离子水中, 制得引发剂水溶液 II;

[0033] ⑤反应温度升至 70℃ 时制得蓝光的种子乳液, 保温 15 分钟后同时滴加剩余的预乳液和引发剂水溶液 II, 3.5 ~ 4h 滴完, 保温 1h 后, 调节 pH 值为 7, 降温至 40℃, 得到高羟基含硅丙烯酸酯水性玻璃涂料乳液;

[0034] 其中, 步骤①所述的乳化剂的用量为乳化剂总量的 30 ~ 95%, 去离子水的用量为去离子水总量的 25 ~ 50%; 步骤②所述的乳化剂的用量为乳化剂总量的 5 ~ 70%, 去离子水的用量为去离子水总量的 15 ~ 45%; 步骤③所述的预乳液的量为预乳液总量的 2 ~

20% ;步骤④所述的引发剂水溶液 I 中,引发剂的量为引发剂总量的 30 ~ 70%、去离子水的量为去离子水总量的 2 ~ 5%,步骤④所述引发剂水溶液 II 中去离子水的量为去离子水总量的 20 ~ 45%。

[0035] 本发明所述高羟基含硅丙烯酸酯水性玻璃涂料乳液的成膜方法是:

[0036] ①将质量比为 1 : 1 的固化剂和无水乙醇混合,搅拌 5 ~ 10 分钟;

[0037] ②在高羟基含硅丙烯酸酯水性玻璃涂料乳液中加入①中的产物,搅拌 15 ~ 30 分钟;

[0038] ③将②中的产物涂于玻璃表面,于 120℃条件下烘烤 2h 固化成膜。

[0039] 其中:乳液成膜采用的固化剂是高度甲醚化的三聚氰胺甲醛树脂(HMMM)、水性端异氰酸酯基固化剂中的任意 1 种,优选高度甲醚化的三聚氰胺甲醛树脂(HMMM)。

[0040] 本发明的原理:采用预乳化工工艺可在乳液聚合过程中使体系稳定,有效地控制乳胶粒尺寸,避免凝胶的产生,防止破乳,另外采用种子乳液聚合法可以有效的控制乳胶粒直径及其分布。清洁的玻璃表面处于电荷不平衡状态,是强极性物质,所以带有 -OH 的极性物质很容易附着在玻璃表面,聚合物链中 -OH 的引入也可以提高涂膜在玻璃表面的附着力。羟基单体带有亲水性基团,既能提高乳液聚合稳定性,增加漆膜对玻璃表面附着力,且成膜过程中羟基还可与交联剂和分子链上其他基团发生交联反应,提高漆膜的硬度和致密性。含双键的有机硅单体分子既带有可以和丙烯酸酯类单体共聚的不饱和 C = C 双键,又含有可水解的硅氧烷基基团, -Si-O-H 与玻璃表面接触时能产生连续结构,硅氧烷水解缩聚可在聚合物分子之间及聚合物与基材之间形成牢固的主体 Si-O-Si 结构,在一定程度上控制了有机硅分子链的表面迁移和有机硅的微观形态,因此在乳液制备过程中加入有机硅烷可以提高涂膜在玻璃表面的附着力。

[0041] 本发明高羟基含硅丙烯酸酯水性玻璃涂料的制备工艺简单,漆膜铅笔硬度 \geq 2H、附着力 1 级、并具有良好的耐水性。

具体实施方式

[0042] 以下用实施例对本发明作进一步说明。

[0043] 实施例 1

[0044] 高羟基含硅丙烯酸酯水性玻璃涂料乳液原料配方如表 1:

[0045] 表 1 高羟基含硅丙烯酸酯乳液配方

	组 分	用量/g	组 分	用量/g
[0046]	甲基丙烯酸甲酯	50.0	壬基酚聚氧乙烯 (4)	0.9
	丙烯酸丁酯	30.0	醚硫酸铵	
	丙烯酸羟乙酯	15.0	过硫酸铵	0.45
	乙烯基三乙氧基硅	5.0	碳酸氢钠	0.3
	烷		氨水	0.5
	去离子水	104.0		

[0047] 其合成方法为：

[0048] ①将乳化剂壬基酚聚氧乙烯 (4) 醚硫酸铵 0.6g、去离子水 34g 及丙烯酸羟乙酯 15g、甲基丙烯酸甲酯 50g、丙烯酸丁酯 30g、乙烯基三乙氧基硅烷 5g 依次加入预乳化釜中，在室温下、以 500rpm 的搅拌速率持续搅拌 15min 将其预乳化，制得预乳液；

[0049] ②在装有温度计、恒压滴液漏斗、回流冷凝管、搅拌器的反应釜中依次加入乳化剂壬基酚聚氧乙烯 (4) 醚硫酸铵 0.3g、碳酸氢钠 0.3g 以及去离子水 40g，放入水浴锅中以 350rpm 的搅拌速率混合均匀并升温；

[0050] ③反应温度升到 60℃时，搅拌速率降到 250rpm 并称取预乳液 8g 置于反应釜中，再称取引发剂过硫酸铵 0.3g 溶于 5g 去离子水中，制得的过硫酸铵水溶液由恒压滴液漏斗滴入反应釜；

[0051] ④再称取引发剂过硫酸铵 0.15g 溶于 25g 去离子水中，制成过硫酸铵水溶液，加入到恒压滴液漏斗中，并将剩余的预乳液加入到另一恒压滴液漏斗中。反应温度升至 70℃时制得蓝光的种子乳液，保温 15 分钟后同时滴加预乳液和过硫酸铵水溶液，3.5h 左右滴完，保温 1h 后，加入氨水调节 pH 值为 7，降温至 40℃，得到高羟基含硅丙烯酸酯水性玻璃涂料乳液。

[0052] 乳液成膜时，将质量比为 1：1 的固化剂和无水乙醇混合，搅拌 5～10 分钟，在高羟基含硅丙烯酸酯水性玻璃涂料乳液中加入质量为单体总量 6% 的上述混合液，搅拌 3～5 分钟后涂于玻璃表面，于 120℃条件下烘烤 2h 固化成膜。

[0053] 上述乳液固含量为 48%，粘度为 12.18mPa·s (采用美国 BROOKFIE LD DV-C 型粘度计进行测试，选用 3 号转子，转速 60r/min)，附着力 1 级 (根据 GB 1720-79 测试方法)，硬度 2H (根据 GB/T 6739-1996 测试方法)，耐水性 24 小时无异常 (根据 GB/T 1733-93 测试方法)。

[0054] 实施例 2

[0055] 高羟基含硅丙烯酸酯水性玻璃涂料乳液原料配方如表 2：

[0056] 表 2 含硅羟基丙烯酸酯乳液配方

	组 分	用量/g	组 分	用量/g
[0057]	苯乙烯	57.0	壬基酚聚氧乙烯 (4)	0.9
	丙烯酸丁酯	23.0	醚硫酸铵	
	丙烯酸羟乙酯	15.0	过硫酸铵	0.6
	乙烯基三乙氧基硅		碳酸氢钠	0.4
	烷	5.0	氨水	0.7
	去离子水	104.0		

[0058] 其合成方法为：

[0059] ①将乳化剂壬基酚聚氧乙烯 (4) 醚硫酸铵 0.6g、去离子水 34g 及丙烯酸羟乙酯 15g、苯乙烯 57g、丙烯酸丁酯 23g、乙烯基三乙氧基硅烷 5g 依次加入预乳化釜中，在室温下、以 500rpm 的搅拌速率持续搅拌 15min 将其预乳化，制得预乳液；

[0060] ②在装有温度计、恒压滴液漏斗、回流冷凝管、搅拌器的反应釜中依次加入乳化剂壬基酚聚氧乙烯 (4) 醚硫酸铵 0.3g、碳酸氢钠 0.4g 以及去离子水 40g，放入水浴锅中以 350rpm 的搅拌速率混合均匀并升温；

[0061] ③反应温度升到 60℃时，搅拌速率降到 250rpm 并称取预乳液 8g 置于反应釜中，再称取引发剂过硫酸铵 0.4g 溶于 5g 去离子水中，将制得的过硫酸铵水溶液由恒压滴液漏斗滴入反应釜；

[0062] ④称取引发剂过硫酸铵 0.2g 溶于 25g 去离子水中，制成过硫酸铵水溶液，加入到恒压滴液漏斗中，并将剩余的预乳液加入到另一恒压滴液漏斗中。反应温度升至 75℃时制得蓝光的种子乳液，保温 15 分钟后同时滴加预乳液和过硫酸铵水溶液，3.5h 左右滴完，保温 1h 后，加入氨水调节 pH 值为 7，降温至 40℃，得到高羟基含硅丙烯酸酯水性玻璃涂料乳液。

[0063] 乳液成膜时，将质量比为 1 : 1 的固化剂和无水乙醇混合，搅拌 5 ~ 10 分钟，在高羟基含硅丙烯酸酯水性玻璃涂料乳液中加入质量为单体总量 6% 的上述混合液，搅拌 3 ~ 5 分钟后涂于玻璃表面，于 120℃条件下烘烤 2h 固化成膜。

[0064] 上述乳液固含量为 49%，粘度为 36.1mPa·s (采用美国 BROOKFIE LD DV-C 型粘度计进行测试，选用 3 号转子，转速 60r/min)，附着力 1 级 (根据 GB 1720-79 测试方法)，硬度 2H (根据 GB/T 6739-1996 测试方法)，耐水性 24 小时无异常 (根据 GB/T 1733-93 测试方法)。

[0065] 实施例 3

[0066] 高羟基含硅丙烯酸酯水性玻璃涂料乳液原料配方如表 3：

[0067] 表 3 含硅羟基丙烯酸酯乳液配方

组分	用量/g	组分	用量/g
甲基丙烯酸甲酯	50.0	壬基酚聚氧乙烯(4) 醚硫酸铵	0.72
丙烯酸丁酯	30.0	OP-10	0.2
[0068] 丙烯酸异辛酯	5.0	过硫酸铵	0.45
丙烯酸羟乙酯	10.0	碳酸氢钠	0.3
乙烯基三甲氧基硅 烷	5.0	氨水	0.5
去离子水	104.0		

[0069] 其合成方法为：

[0070] ①将乳化剂壬基酚聚氧乙烯(4)醚硫酸铵0.48g、OP-100.1g、去离子水34g及丙烯酸羟乙酯10g、甲基丙烯酸甲酯50g、丙烯酸丁酯30g、丙烯酸异辛酯5g、乙烯基三甲氧基硅烷5g依次加入预乳化釜中，在室温下、以500rpm的搅拌速率持续搅拌15min将其预乳化，制得预乳液；

[0071] ②在装有温度计、恒压滴液漏斗、回流冷凝管、搅拌器的反应釜中依次加入乳化剂壬基酚聚氧乙烯(4)醚硫酸铵0.24g、OP-100.1g、碳酸氢钠0.3g以及去离子水40g，放入水浴锅中以350rpm的搅拌速率混合均匀并升温；

[0072] ③反应温度升到60℃时，搅拌速率降到250rpm并称取预乳液8g置于反应釜中，再称取引发剂过硫酸铵0.3g溶于5g去离子水中，将制得的过硫酸铵水溶液由恒压滴液漏斗滴入反应釜；

[0073] ④称取引发剂过硫酸铵0.15g溶于25g去离子水中，制成过硫酸铵水溶液，加入到恒压滴液漏斗中，并将剩余的预乳液加入到另一恒压滴液漏斗中。反应温度升至70℃时制得蓝光的种子乳液，保温15分钟后同时滴加预乳液和过硫酸铵水溶液，3.5h左右滴完，保温1h后，加入氨水调节pH值为7，降温至40℃，得到高羟基含硅丙烯酸酯水性玻璃涂料乳液。

[0074] 乳液成膜时，将质量比为1：1的固化剂和无水乙醇混合，搅拌5～10分钟，在高羟基含硅丙烯酸酯水性玻璃涂料乳液中加入质量为单体总量6%的上述混合液，搅拌3～5分钟后涂于玻璃表面，于120℃条件下烘烤2h固化成膜。

[0075] 上述乳液固含量为48%，粘度为12.34mPa·s(采用美国BROOKFIELD DV-C型粘度计进行测试，选用3号转子，转速60r/min)，附着力1级(根据GB 1720-79测试方法)，硬度2H(根据GB/T 6739-1996测试方法)，耐水性12小时无异常(根据GB/T 1733-93测试方法)。

[0076] 实施例4

[0077] 高羟基含硅丙烯酸酯水性玻璃涂料乳液原料配方如表4：

[0078] 表4含硅羟基丙烯酸酯乳液配方

	组 分	用量/g	组 分	用量/g
	甲基丙烯酸甲酯	30.0	壬基酚聚氧乙烯 (4)	0.9
	苯乙烯	18.0	醚硫酸铵	
[0079]	丙烯酸乙酯	10.0	OP-10	0.3
	丙烯酸丁酯	17.0	过硫酸铵	0.45
	甲基丙烯酸羟乙酯	15.0	碳酸氢钠	0.3
	乙烯基三乙氧基硅	10.0	氨水	0.5
	烷		去离子水	140.0

[0080] 其合成方法为：

[0081] ①将乳化剂壬基酚聚氧乙烯 (4) 醚硫酸铵 0.6g、OP-100. 15g 去离子水 34g 及甲基丙烯酸羟乙酯 15g、甲基丙烯酸甲酯 30g、苯乙烯 18g、丙烯酸丁酯 27g、乙烯基三乙氧基硅烷 10g 依次加入预乳化釜中，在室温下、以 500rpm 的搅拌速率持续搅拌 15min 将其预乳化，制得预乳液；

[0082] ②在装有温度计、恒压滴液漏斗、回流冷凝管、搅拌器的反应釜中依次加入乳化剂壬基酚聚氧乙烯 (4) 醚硫酸铵 0.3g、OP-100. 15g 碳酸氢钠 0.3g 以及去离子水 40g，放入水浴锅中以 350rpm 的搅拌速率混合均匀并升温；

[0083] ③反应温度升到 60℃时，搅拌速率降到 250rpm 并称取预乳液 8g 置于反应釜中，再称取引发剂过硫酸铵 0.3g 溶于 5g 去离子水中，将制得的过硫酸铵水溶液由恒压滴液漏斗滴入反应釜；

[0084] ④称取引发剂过硫酸铵 0.15g 溶于 60g 去离子水中，制成过硫酸铵水溶液，加入到恒压滴液漏斗中，并将剩余的预乳液加入到另一恒压滴液漏斗中。反应温度升至 73℃时制得蓝光的种子乳液，保温 15 分钟后同时滴加预乳液和过硫酸铵水溶液，3.5h 左右滴完，保温 1h 后，加入氨水调节 pH 值为 7，降温至 40℃，得到高羟基含硅丙烯酸酯水性玻璃涂料乳液。

[0085] 乳液成膜时，将质量比为 1 : 1 的固化剂和无水乙醇混合，搅拌 5 ~ 10 分钟，在高羟基含硅丙烯酸酯水性玻璃涂料乳液中加入质量为单体总量 6% 的上述混合液，搅拌 3 ~ 5 分钟后涂于玻璃表面，于 120℃条件下烘烤 2h 固化成膜。

[0086] 上述乳液固含量为 42%，粘度为 3.5mPa·s (采用美国 BROOKFIE LD DV-C 型粘度计进行测试，选用 3 号转子，转速 60r/min)，附着力 1 级 (根据 GB 1720-79 测试方法)，硬度 2H (根据 GB/T 6739-1996 测试方法)，耐水性 24 小时无异常 (根据 GB/T 1733-93 测试方法)。

[0087] 实施例 5

[0088] 高羟基含硅丙烯酸酯水性玻璃涂料乳液原料配方如表 5：

[0089] 表 5 含硅羟基丙烯酸酯乳液配方

	组 分	用量/g	组 分	用量/g
[0090]	甲基丙烯酸甲酯	30.0	壬基酚聚氧乙烯 (4) 醚硫酸铵	0.9
	苯乙烯	18.0	OP-10	0.3
	丙烯酸丁酯	27.0	过硫酸铵	0.45
	丙烯酸羟丙酯	15.0	碳酸氢钠	0.3
	乙烯基三乙氧基硅 烷	5.0	氨水	0.5
[0091]	去离子水	140.0		

[0092] 其合成方法为：

[0093] ①将乳化剂壬基酚聚氧乙烯 (4) 醚硫酸铵 0.6g、OP-100.15g、去离子水 34g 及丙烯酸羟丙酯 20g、甲基丙烯酸甲酯 30g、苯乙烯 18g、丙烯酸丁酯 27g、乙烯基三乙氧基硅烷 5g 依次加入预乳化釜中，在室温下、以 500rpm 的搅拌速率持续搅拌 15min 将其预乳化，制得预乳液；

[0094] ②在装有温度计、恒压滴液漏斗、回流冷凝管、搅拌器的反应釜中依次加入乳化剂壬基酚聚氧乙烯 (4) 醚硫酸铵 0.3g、OP-100.15g、碳酸氢钠 0.3g 以及去离子水 40g，放入水浴锅中以 350rpm 的搅拌速率混合均匀并升温；

[0095] ③反应温度升到 60℃时，搅拌速率降到 250rpm 并称取预乳液 8g 置于反应釜中，再称取引发剂过硫酸铵 0.3g 溶于 5g 去离子水中，将制得的过硫酸铵水溶液由恒压滴液漏斗滴入反应釜；

[0096] ④称取引发剂过硫酸铵 0.15g 溶于 60g 去离子水中，将制成的过硫酸铵水溶液加入到恒压滴液漏斗中，并将剩余的预乳液加入到另一恒压滴液漏斗中；反应温度升至 72℃时制得蓝光的种子乳液，保温 15 分钟后同时滴加预乳液和过硫酸铵水溶液，3.5h 左右滴完，保温 1h 后，加入氨水调节 pH 值为 7，降温至 40℃，得到高羟基含硅丙烯酸酯水性玻璃涂料乳液。

[0097] 乳液成膜时，将质量比为 1 : 1 的固化剂和无水乙醇混合，搅拌 5 ~ 10 分钟，在高羟基含硅丙烯酸酯水性玻璃涂料乳液中加入质量为单体总量 6% 的上述混合液，搅拌 3 ~ 5 分钟后涂于玻璃表面，于 120℃条件下烘烤 2h 固化成膜。

[0098] 上述乳液固含量为 43%，粘度为 7.9mPa·s (采用美国 BROOKFIELD DV-C 型粘度计进行测试，选用 3 号转子，转速 60r/min)，附着力 1 级 (根据 GB 1720-79 测试方法)，硬度 3H (根据 GB/T 6739-1996 测试方法)，耐水性 48 小时无异常 (根据 GB/T 1733-93 测试方法)。