



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102382234 A

(43) 申请公布日 2012.03.21

(21) 申请号 201110237666.5 *C09D 5/00* (2006.01)
(22) 申请日 2011.08.18 *C09D 7/12* (2006.01)
(71) 申请人 山东圣光化工集团有限公司 *C09K 5/06* (2006.01)
地址 257300 山东省东营市广饶县经济技术
开发区
(72) 发明人 崔志勇 魏志华 侣庆法
(74) 专利代理机构 东营双桥专利代理有限责任
公司 37107
代理人 侯华颂

(51) Int. Cl.

C08F 220/18 (2006.01)
C08F 220/14 (2006.01)
C08F 220/06 (2006.01)
C08F 220/56 (2006.01)
C08F 2/24 (2006.01)
C09D 133/08 (2006.01)
C09D 133/12 (2006.01)
C09D 5/18 (2006.01)

权利要求书 2 页 说明书 3 页

(54) 发明名称

丙烯酸相变储能乳液的制备方法及产品

(57) 摘要

本发明公开了一种具备储能特性的丙烯酸相变储能乳液制备方法及产品,采用核-壳乳液聚合等工艺制备而成。乳胶粒具备一个丙烯酸软壳和一个相变核的微胶囊的结构,乳液的成膜后的相变焓达到 120kJ/kg 以上。采用多种相变材料(PCM)、不饱和单体、乳化剂、引发剂制成,尤其是相变材料(PCM)含量占乳液总重量的 30% 以上。该产品具有非常好的耐候性、耐水性和抗污性能,不易渗漏、不破裂,可应用于建筑涂料、防火涂料、防水涂料、砂浆、保温涂层等领域,满足保温、节能、装饰等多种要求。

1. 丙烯酸相变储能乳液的制备方法,其特征是,包括如下步骤:

(1) 将 500~800 重量份相变材料 PCM 加热熔融后,加入 150~250 重量份不饱和单体,进行高速分散,制得相变材料 PCM 溶液;

(2) 将 250~350 重量份水、8~15 重量份乳化剂、2.0~3.5 重量份 Ph 调节剂混合高速分散乳化,然后加入制备好的 PCM 溶液,制得 PCM 预乳化液;

(3) 将 250~280 重量份水、25~40 重量份乳化剂、70~90 重量份不饱和单体混合乳化制得壳层预乳化液;

(4) 将 200~230 重量份水加热到 80~90℃,加入 PCM 预乳化液和引发剂,温度在 80~90℃,反应 1~3 个小时,制得 PCM 乳液;

(5) 向 PCM 乳液中加入壳层预乳化液,温度 80~90℃,反应 2~5 个小时;

(6) 温度降至 50~70℃,然后加入 1.0~2.5 重量份 H₂O₂ 和 0.8~1.8 重量份 FF₆,保温 20~60 分钟;

(7) 继续降温至 40℃以下,然后加 Ph 调节剂、消泡剂、杀菌剂,然后进行过滤,即得到丙烯酸相变储能乳液。

2. 根据权利要求 1 所述的丙烯酸相变储能乳液的制备方法,其特征在于,所述的相变材料为蜡质相变材料 PCM,所述的不饱和单体为丙烯酸、丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸甲酯丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酰胺、甲基丙烯酸中的一种或任意几种的混合。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的丙烯酸相变储能乳液的制备方法,其特征在于,所述的乳化剂为 C0-436、C0-897、A-103、AMPS-2405 中的一种或任意几种的混合。

4. 根据权利要求 3 所述的丙烯酸相变储能乳液的制备方法,其特征在于,所述引发剂为过硫酸钾溶液,所述消泡剂为 AT-2404 消泡剂,所述的杀菌剂为 RS 杀菌剂,步骤(7)所述的 Ph 调节剂为 AMP。

5. 根据权利要求 4 所述的丙烯酸相变储能乳液的制备方法,其特征在于:所述的相变材料 PCM 由液体石蜡与固体石蜡按按 1:3~2:3 比例制得。

6. 根据权利要求 5 所述的丙烯酸相变储能乳液的制备方法,其特征在于,所述步骤优选为:

(1) 将液体石蜡与固体石蜡按按 1:3~2:3 比例制得相变材料 PCM,取 650~680 重量份放入带加热装置的预乳化罐中,加热至 50℃后加入到装有高速分散装置的分散罐中,加入丙烯酸 38~42 重量份,丙烯酸丁酯 78~82 重量份和甲基丙烯酸甲酯 78~82 重量份进行高速分散,制得相变材料 PCM 的溶液;

(2) 在预乳化罐(A)中加入水 290~300 重量份、乳化剂 8~15 重量份、NaHCO₃ 3~3.5 重量份高速分散乳化,然后缓慢加入制备好的 PCM 溶液,制得 PCM 预乳化液;

(3) 在乳化罐(B)中加入水:250~280 重量份,乳化剂 C0-436:18~20 重量份,乳化剂 C0-897:15~20 重量份,丙烯酸丁酯:3~4 重量份,甲基丙烯酸甲酯:48~52 重量份,甲基丙烯酰胺:20~22 重量份,甲基丙烯酸:9.5~11 重量份制得壳层预乳化液;

(4) 在反应釜中加入去离子水 200~230 重量份,然后加热到 86~88℃,将准备好的 PCM 预乳化液和引发剂过硫酸钾溶液缓慢滴加到反应釜中,保持反应温度在 86~88℃,滴加过程控制在 2 个小时,制得 PCM 乳液;

(5) 滴加(3)中壳层预乳化液至反应釜中,继续保证反应釜的温度 86~88℃,滴加

控制在 2 个小时，滴加完成后，继续保温 1 小时；

(6) 将温度降至 60~65℃，然后加入 H₂O₂ :1.3~1.5 重量份和 FF₆ :1~1.2 重量份，保温 30 分钟，消除残除单体；

(7) 采用循环水将乳液温度降至 40℃ 以下，然后加 AMP Ph 调节剂 :1~1.2 重量份，AT-2404 消泡剂 :1~1.2 重量份，RS 杀菌剂 :3~4 重量份，然后进行过滤，即得到丙烯酸相变储能乳液。

7. 由权利要求 1 或 6 所述的丙烯酸相变储能乳液的制备方法获得的产品，其特征在于，产品中乳胶粒具备乳胶粒具备丙烯酸软壳和相变核的微胶囊的结构核壳结构，其中相变材料 PCM 含量占总重量的 30%~35%；软壳聚合物占总重量的 18~22%，玻璃化转变温度为 -20℃ ~-5℃。

丙烯酸相变储能乳液的制备方法及产品

技术领域

[0001] 本发明涉及一种聚合物乳液及其制备方法及产品领域,具体涉及一种应用于建筑涂料、防水涂料、防火涂料、保温涂料领域,具有良好保温性能、抗污性能和断裂伸长率的丙烯酸相变储能乳液的制备方法及产品。

技术背景

[0002] 目前制备相变储能建筑材料的方法主要有浸渍法、直接掺入法、微胶囊法三种,最初的研究主要为直接浸泡法,优点是工艺简单,易于对已有的建筑材料改进。在70年代国外很多专家采用无机相变材料制备相变储能混凝土,并对其耐久性能和不同建筑材料吸收相变材料的能力进行了大量研究。虽然这些相变储能复合材料在其储能性能方面有较大的提高,但是相变材料与基体材料的相容性问题始终难以得到有效解决,因而不能得到实际的推广应用。如将高密度交联聚乙烯颗粒在熔化的相变材料(PCM)中膨化,然后直接掺入建材原料中,这种方法由于相容性问题而对相变材料的要求较高。20世纪70年代,美国的研究人员首先将相变材料包敷在囊壁内,制成了适用范围更广泛的相变材料微胶囊,后来美国相变材料(PCM)公司将其用于建筑材料砖和地板中取得了良好的节能效果。而将相变材料包裹于丙烯酸酯组成的微胶囊,并且该胶囊不影响树脂自身的理化性能指标,从而大大扩展了相关材料在环保涂料领域的应用。

发明内容

[0003] 本发明的目的就是针对现有技术存在的缺陷,提供一种结构简单、成本低廉、具有优异的保温性能、断裂伸长率和耐污性能,不易渗漏、破裂,可应用于建筑涂料、防火涂料、防水涂料、砂浆、保温涂层等领域,满足保温、节能、装饰等多种要求的丙烯酸相变储能乳液的制备方法及产品。

[0004] 其技术方案是:包括如下步骤:

(1) 将600~700重量份相变材料PCM加热熔融后,加入180-220重量份不饱和单体,进行高速分散,制得相变材料PCM溶液。

[0005] (2) 将280-320重量份水、8~15重量份乳化剂、3~3.5重量份Ph调节剂混合高速分散乳化,然后加入制备好的PCM溶液,制得PCM预乳化液。

[0006] (3) 将250~280重量份水、25~40重量份乳化剂、80~90重量份不饱和单体混合乳化制得壳层预乳化液。

[0007] (4) 将200~230重量份水加热到80-90℃,加入PCM预乳化液和引发剂,温度在80~90℃,反应1~3个小时,制得PCM乳液。

[0008] (5) 向PCM乳液中加入壳层预乳化液,温度80-90℃,反应2~5个小时。

[0009] (6) 温度降至50-70℃,然后加入1.0-2.0重量份H₂O₂和0.8-1.8重量份FF₆,保温20-60分钟。

[0010] (7) 继续降温至40℃以下,然后加Ph调节剂、消泡剂、杀菌剂,然后进行过滤,即得

到丙烯酸相变储能乳液。

[0011] 上述方案进一步包括：所述相变材料为蜡质相变材料 PCM，所述的不饱和单体为丙烯酸、丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸甲酯丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酰胺、甲基丙烯酸中的一种或任意几种的混合。所述的乳化剂为 C0-436、C0-897、A-103、AMPS-2405 中的一种或任意几种的混合。所述引发剂为过硫酸钾溶液，所述消泡剂为 AT-2404 消泡剂，所述的杀菌剂为 RS 杀菌剂，步骤(7)所述的 Ph 调节剂为 AMP。所述的相变材料 PCM 由液体石蜡与固体石蜡按按 1:3~2:3 比例制得。

[0012] 上述方案进一步优选为：包括以下步骤：

(1) 将液体石蜡与固体石蜡按按 1:3~2:3 比例制得相变材料 PCM，取 650~680 重量份放入带加热装置的预乳化罐中，加热至 50℃后加入到装有高速分散装置的分散罐中，加入丙烯酸 38~42 重量份，丙烯酸丁酯 78~82 重量份和甲基丙烯酸甲酯 78~82 重量份进行高速分散，制得相变材料 PCM 的溶液。

[0013] (2) 在预乳化罐 (A) 中加入水 290~300 重量份、乳化剂 8~15 重量份、 NaHCO_3 3~3.5 重量份高速分散乳化，然后缓慢加入制备好的 PCM 溶液，制得 PCM 预乳化液。

[0014] (3) 在乳化罐 (B) 中加入水：250~280 重量份，乳化剂 C0-436：18~20 重量份，乳化剂 C0-897：10~20 重量份，丙烯酸丁酯：3~4 重量份，甲基丙烯酸甲酯：48~52 重量份，甲基丙烯酰胺：20~22 重量份，甲基丙烯酸：9.5~11 重量份制得壳层预乳化液。

[0015] (4) 在反应釜中加入去离子水 200~230 重量份，然后加热到 86~88℃，将准备好的 PCM 预乳化液和引发剂过硫酸钾溶液缓慢滴加到反应釜中，保持反应温度在 86~88℃，滴加过程控制在 2 个小时，制得 PCM 乳液。

[0016] (5) 滴加(3)中壳层预乳化液至反应釜中，继续保证反应釜的温度 86~88℃，滴加控制在 2 个小时，滴加完成后，继续保温 1 小时。

[0017] (6) 将温度降至 60~65℃，然后加入 H_2O_2 ：1.3~1.5 重量份和 FF_6 ：1~1.2 重量份，保温 30 分钟，消除残余单体。

[0018] (7) 采用循环水将乳液温度降至 40℃以下，然后加 AMP Ph 调节剂：1~1.2 重量份，AT-2404 消泡剂：1~1.2 重量份，RS 杀菌剂：3~4 重量份，然后进行过滤，即得到丙烯酸相变储能乳液。

[0019] 上述的丙烯酸相变储能乳液的制备方法获得的产品，乳胶粒具备乳胶粒具备丙烯酸软壳和相变核的微胶囊的结构核壳结构，其中相变材料 PCM 含量占总重量的 30%~35%；软壳聚合物占总重量的 18~22%，玻璃化转变温度为 -20℃~-5℃，硅烷偶联剂 A-174 占单体总重量的 2~2.5%。

[0020] 采用上述核-壳乳液聚合等工艺制备而成的丙烯酸相变储能乳液，其乳胶粒具备一个丙烯酸软壳和一个相变核的微胶囊的结构，乳液的成膜后的相变焓达到 120 kJ/kg 以上。采用多种相变材料 (PCM)、不饱和单体、乳化剂、引发剂制成，尤其是相变材料 (PCM) 含量占乳液总重量的 30% 以上。该产品而将相变材料包裹于丙烯酸酯组成的微胶囊，并且该胶囊不影响树脂自身的理化性能指标，从而大大扩展了相关材料在环保涂料领域的应用，具有非常好的耐候性、耐水性和抗污性能，不易渗漏、不破裂，可应用于建筑涂料、防火涂料、防水涂料、砂浆、保温涂层等领域，满足保温、节能、装饰等多种要求。

具体实施方式

[0021] 实施例 1

下面结合实施例进一步说明丙烯酸相变储能乳液的制备方法：

(1) 在带加热装置的预乳化罐中加入液体石蜡 :243kg 和固体石蜡 :429kg, 加热至 50℃, 然后加入到装有高速分散装置的分散罐中, 加入丙烯酸(AA) 40kg、丙烯酸丁酯(BA) 80kg、甲基丙烯酸甲酯(MMA) 80kg 进行高速分散, 制得相变材料(PCM) 的溶液。

[0022] (2) 在预乳化罐中加入水 :290kg, CO-436 :6.63kg, CO-897 :5.31kg, NaHCO₃ :3.2kg 高速分散乳化, 然后缓慢加入制备好的相变材料(PCM) 溶液, 制得种子预乳化液。

[0023] (3) 在乳化罐(B) 中加入水 :264kg, CO-436 :18.59kg, CO-897 :15.94kg, 丙烯酸丁酯(BA) :3.45kg, 甲基丙烯酰胺(MAM) :22kg、甲基丙烯酸甲酯(MMA) :50kg, 甲基丙烯酸(MAA) :10kg 等制得壳层预乳化液。

[0024] (4) 在反应釜中加入去离子水 210kg, 然后加热到 86~88℃, 将准备好的 PCM 预乳化液和引发剂 6.64kg, 过硫酸钾(KPS) 180kg 去离子水溶液缓慢滴加到反应釜中, 保持反应温度在 86~88℃, 滴加过程控制在 2 个小时, 制得相变材料(PCM) 乳液。

[0025] (5) 滴加壳层预乳化液至反应釜中, 继续保证反应釜的温度 86~88℃, 滴加控制在 2 个小时, 滴加完成后, 继续保温 1 小时。

[0026] (6) 将温度降至 60~65℃, 然后加入 H₂O₂ :1.33kg 和 FF₆ :1.06kg, 保温 30 分钟, 消除残除单体。

[0027] (7) 采用循环水降温至 40℃ 以下, 然后加入 PH 调节剂(AMP) 1.2kg, AT-2404 消泡剂 1kg, RS 杀菌剂 4kg, 然后进行过滤包装, 获得的产品产品中乳胶粒具备乳胶粒具备丙烯酸软壳和相变核的微胶囊的结构核壳结构, 其中相变材料 PCM 含量占总重量的 30%~35%; 软壳聚合物占总重量的 18~22%, 玻璃化转变温度为 -20℃~-5℃, 硅烷偶联剂 A-174 占单体总重量的 2~2.5%。

[0028] 实施例 1 为本发明的优选实施例, 实施例 1 中的不饱和单体, 可以仅仅选取其中一种或者多种重新组合, 也可以选择其他的丙烯酸不饱和单体, 或者与实施例 1 中所述的不饱和单体重新组合; 实施例 1 中的乳化剂可以仅仅选取其中一种或者多种重新组合, 也可以选择 A-103、AMPS-2405 或者其他的乳化剂, 再或者与实施例 1 中所述的乳化剂重新组合, 均能够得到本发明所制得的丙烯酸相变储能乳液, 在此就不一一列举。

[0029] 相变材料 PCM 的可以根据需要选择其他的正构烷烃组成的蜡质 PCM, 或者选择其他的无机、有机以及复合 PCM 都能够得到本发明所制得的丙烯酸相变储能乳液。

[0030] 引发剂、消泡剂、杀菌剂、Ph 调节剂等均为本领域的常用原料, 其具体选择哪一类以及用量可根据实际需要适当调整。