

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 99112057.4

[45]授权公告日 2001 年 12 月 19 日

[11]授权公告号 CN 1076376C

[22]申请日 1999. 1. 29

[21]申请号 99112057.4

[73]专利权人 山东东明石化集团合成树脂厂

地址 274500 山东省东明县站前路

[72]发明人 陈新建 穆合山 李艳华 任海生

[56]参考文献

CN1060662	1992. 4. 29	C08L23/26
CN10645664	1992. 10. 28	C08F291/02
CN1133316	1996. 10. 15	E01F9/08
CN85105447	1987. 1. 14	C08F291/02

审查员 李 旭

[74]专利代理机构 山东省专利事务所

代理人 李振勤

权利要求书 1 页 说明书 4 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 一种改性的丙烯酸树脂及其制备方法

[57]摘要

一种用于道路漆的改性丙烯酸树脂及其制备方法,将 SBS 丁苯橡胶、共聚乙烯基 单体、有或无链转移剂的混合物,在溶剂的存在下,通过自由基引发剂聚合制成,其特征在于对 SBS 丁苯橡胶进行自由基接枝,得到具有更好耐磨性的热塑性 丙烯酸树脂,可用于配制道路标线漆。该树脂的附着力为 2 级、耐磨性 < 45mg、粘度(秒)为 W - Y、固体份 > 50%。

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

权 利 要 求 书

1、一种用于道路漆的改性丙烯酸树脂，其特征在于在合成丙烯酸树脂的共聚乙烯基单体中加入 S B S 丁苯橡胶，对 S B S 丁苯橡胶进行自由基接枝，S B S 丁苯橡胶的用量占单体总量的 0.2—5%。

2、根据权利要求 1 所述的丙烯酸树脂，其特征在于所说的共聚乙烯基单体包括(甲基)丙烯酸烷基酯、不饱和羧酸，以及其他乙烯基单体。

3、根据权利要求 1 或 2 所述的丙烯酸树脂，其特征在于所说的共聚乙烯基单体组份的用量是：

(甲基)丙烯酸烷基酯	45—98%
不饱和羧酸	0.5—4%
其他乙烯基单体	0—50%。

4、一种根据权利要求 1 所述的丙烯酸树脂的制备方法，其特征在于在反应器中，加入溶剂和占单体总量 0.2—5%的 S B S 橡胶，边导入氮气边升温至回流，回流时间为 20 分钟至 1 小时，将共聚乙烯基单体、自由基引发剂和链转移剂的混合物，在 4 小时内以等速度用滴液漏斗缓慢加完；滴完后保温 1 小时，然后补加适量引发剂，半小时滴加完，保温 0.5—1.5 小时后，再补加一定量的自由基引发剂，用半小时滴完，之后在回流温度下保温 1—3 小时，再加入适量溶剂。

5、根据权利要求 4 所述的丙烯酸树脂的制备方法，其特征在于所说的引发剂通常用量为 1—5% (占共聚乙烯基单体计)。

6、根据权利要求 5 所述的丙烯酸树脂的制备方法，其特征在于所说优选的引发剂用量是 2—3%。

7、根据权利要求 4 或 5 或 6 所述的丙烯酸树脂的制备方法，其特征在于引发剂是分三批加入，第一批为引发剂总加入量的 30—70%，第二批为 20—40%，第三批为 10—30%。

8、根据权利要求 4 或 5 或 6 所述的丙烯酸树脂的制备方法，其特征在于所说的链转移剂的用量为引发剂用量的 0—40%。

说明书

一种改性的丙烯酸树脂及其制备方法

本发明属于涂料领域，特别是涉及制备涂料或漆用的热塑性丙烯酸树脂。

现在市场的丙烯酸树脂因其色浅、干燥速度快，价格适中，适用于制备道路标线漆。近年来在道路标线漆中的用量越来越大。但由于丙烯酸树脂配方和生产工艺存在的一些缺陷和不足，用其为主制得的涂料耐磨性差，制成的道路标线漆使用寿命短，无形中增加了道路标线的成本。

本发明的目的在于提供一种用于制作道路漆的改性丙烯酸树脂。它由于对树脂进行了橡胶改性，具有更好耐磨性的热塑性丙烯酸树脂，可用于配制道路标线漆。

本发明的另一个目的在于提供该丙烯酸树脂的制备方法。

本发明是采用以下技术方案实现的：该树脂之特点为对S B S丁苯橡胶进行自由基接枝聚合，制备出用橡胶接枝的热塑性丙烯酸树脂。即本丙烯酸树脂是将S B S丁苯橡胶、共聚乙烯基单体、有或无链转移剂的混合物，在溶剂的存在下，通过自由基引发剂聚合制成。其特征是在合成丙烯酸树脂的共聚乙烯基单体中加入S B S丁苯橡胶。

本发明树脂的共聚乙烯基单体包括（甲基）丙烯酸烷基酯、不饱和羧酸，以及其他乙烯基单体。

在本树脂中各单体组份的配比为：

S B S丁苯橡胶	0.2 - 5%
（甲基）丙烯酸烷基酯	45 - 98%
不饱和羧酸	0.5 - 4%
其他乙烯基单体	0 - 50%。

本发明所用的S B S丁苯橡胶用量为占单体总量的0.2 - 5%，低于0.2%时，制备的树脂显示不出耐磨性的提高，高于5%时，树脂合成时难以控制，易发生胶凝。

其中所用的(甲基)丙烯酸烷基酯是指(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸异丁酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯等。

可采用的不饱和羧酸是指丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸等。

可使用的其他乙烯基单体包括苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、丙烯腈、(甲基)丙烯酰胺、N-羟甲基丙烯酰胺、N,N-二甲基胺基丙烯酰胺等。在本发明树脂中其他乙烯基单体为可加入,其主要为了降低本树脂的原料成本。

作为本发明的丙烯酸树脂的生成自由基的引发剂的例子包括过氧化苯甲酰、过氧化异丙苯、叔丁基过氧化氢、偶氮二异丁腈等。引发剂的通常用量为1-5% (占共聚乙烯基单体计),优选的是2-3%。

能生成自由基引发剂可一批加入,也可分批在反应过程中的不同阶段加入。本发明树脂的引发剂通常分三批加入,第一批为引发剂总加入量的30-70%,第二批为20-40%,第三批为10-30%。

制备该树脂时也可以使用链转移剂,如十二烷基硫醇、丁基硫醇、巯基乙醇、巯基丙酸等。链转移剂为可用可不用。链转移剂的用量为引发剂用量的0-40%。

本发明的方法是在溶剂的存在下进行,制备本树脂所用的溶剂有烃类、酯类和酮类溶剂,特别是烃类溶剂如甲苯、苯,酯类溶剂如醋酸丁酯、醋酸乙酯,酮类溶剂如甲基异丁基酮、甲乙酮、丙酮。

本发明树脂的聚合反应温度是与溶剂的沸点有关,即在溶剂的沸点下进行。如甲苯和苯的比在1:4时,其回流温度为82-87℃。

本发明的改性丙烯酸树脂的制备方法如下:

在装有温度计、搅拌机、回流冷凝器、分水器、滴液漏斗及氮气导管的反应器中,加入溶剂和SBS橡胶,边导入氮气边升温至回流(如甲苯和苯的比在1:4时,其回流温度为82-87℃),回流时间为20分钟至1小时,将共聚乙烯基单体((甲基)丙烯酸烷基酯、不饱和羧酸、其他乙烯基单体)、自由基引发剂和链转移剂的混合物,通过在4小时内以等速度用滴液漏斗缓慢加完。滴完后保温1小时,然后补加自由基引发剂适量,半小时滴加完。保温0.5-1.5小时后,再补加一定量的自

由基引发剂，用半小时滴完。之后在回流温度下保温 1 - 3 小时，再加入适量溶剂搅拌均匀，降温、过滤即得该树脂。

用以下实施例可以帮助进一步理解本发明。

实施例 1

在装有温度计、搅拌机、回流冷凝器、分水器、滴液漏斗及氮气导管的反应器中，加入甲苯 56 份、苯 219 份、SBS 橡胶 5 份，边导入氮气边升温至回流温度 85℃，回流半小时，将甲基丙烯酸甲酯 260 份，丙烯酸丁酯 180 份，丙烯酸 10 份，苯乙烯 50 份，过氧化苯甲酰 5 份的混合物于 4 小时内以等速度用滴液漏斗加完。滴完后保温 1 小时，然后补加过氧化苯甲酰 3.6 份，半小时滴加完。保温 1 小时后，再补加过氧化苯甲酰 2.6 份、半小时滴完。之后在回流下保温 2 小时，再加入甲苯 112.5 份、苯 112.5 份，降温过滤即得该树脂。

其主要技术指标如下：

- 1、附着力 2 级
- 2、耐磨性 (mg / 1000g, 200 转) 43.3
- 3、粘度 (秒) W - Y
- 4、固体份 52%

而同等条件下不加 SBS 橡胶的丙烯酸树脂，其耐磨性为 53.8 mg。

实施例 2

在与实施例 1 相同的反应器中，加入甲苯 80 克、醋酸乙酯 220 克、SBS 橡胶 10 克，边导入氮气边升温至 80℃，将甲基丙烯酸甲酯 230 克、丙烯酸丁酯 90 克、丙烯酸 2-乙基己酯 50 克、丙烯酸 10 克、苯乙烯 120 克、过氧化苯甲酰 6 克和十二烷基硫醇 0.6 克的混合物于 4 小时内以均匀速度加完。滴完后保温 1 小时，然后补加过氧化苯甲酰 3 克，半小补加完。保温 2 小时后，再补加过氧化苯甲酰 2 克、半小时滴完。之后在回流下保温 2 小时，再加入甲苯 200 克，降温过滤即得该树脂。其附着力为 2 级、粘度 (按加纳氏-霍尔德气泡粘度表示法) 为 W - Y 秒、固体份 50%，其耐磨性由不加 SBS 橡胶的 54.1 mg 提高为 40.4 mg。

制漆例：

用该树脂 40 份，钛白粉 12 份，滑石粉 10 份，轻质碳酸钙 7 份、石英粉 9 份、有机膨润土 0.5 份、邻苯二甲酸二丁酯 2 份、甲苯 16 份、醋酸丁酯 2 份、丁醇 1.5 份、甲醇 1.5 份混合制漆，研磨至细度 60 μm 以下，得到道路标线漆的指标：固含量 62%，粘度 100 秒，耐磨性 42 mg。其它指标均符合 J L / T 280 - 1995 要求。