(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105802420 B
(45)授权公告日 2017.12.26

(21)申请号 201610131607.2

(22)申请日 2016.03.09

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 105802420 A

(43)申请公布日 2016.07.27

(73)专利权人 湖南工学院
地址 421002 湖南省衡阳市珠晖区衡花路18号

(72)发明人 罗建新 张春燕

(74)专利代理机构 深圳市兴科达知识产权代理有限公司 44260
代理人 王翀

(51)Int.Cl.
C09D 133/08(2006.01)
C09D 5/22(2006.01)
C08F 220/18(2006.01)
C08F 212/08(2006.01)
C08F 220/14(2006.01)
C08F 220/06(2006.01)
C08F 226/12(2006.01)
C08F 220/28(2006.01)
C08F 220/34(2006.01)
C08F 220/32(2006.01)
C09K 11/06(2006.01)

(56)对比文件
CN 1153800 A,1997.07.09,
周虹屏.N-乙基-3-咔唑丙烯酸的合成及性质研究.《化学世界》.2003,

审查员 常国勋

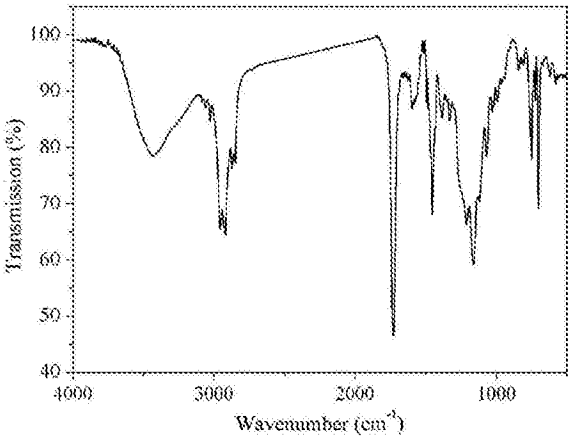
权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54)发明名称

一种基于咔唑发光苯丙乳液制备方法及其应用

(57)摘要

本发明公开了一种基于咔唑发光苯丙乳液制备方法及其应用，属于功能涂料技术领域。该制备方法将乙烯基咔唑功能单体与丙烯酸类、丙烯酸酯类、苯乙烯等聚合单体通过乳液共聚，制备得到了一种固含量高、凝胶率低、稳定性好的发光苯丙乳液。本发明中发光基团咔唑通过共价键连接在高分子链上。本发明制得的发光苯丙乳液可应用到发光涂料、荧光标记和生物检测等领域。



CN 105802420 B

1.一种基于咔唑发光苯丙乳液制备方法，其特征在于，包括以下操作步骤：

(1)将0.1～5重量份的咔唑类功能单体和30～40重量份丙烯酸类单体、丙烯酸酯类单体、苯乙烯单体混合，超声分散0.5～5h，得到混合单体溶液；

(2)将0.05～0.3重量份的引发剂溶于10重量份的蒸馏水中，配制引发剂溶液；引发剂为过硫酸钾、过硫酸铵、过氧化氢、异丙苯过氧化氢中的至少一种，或至少一种与亚硫酸钠、硫代硫酸钠、氯化亚铁中的一种复配；

(3)将40重量份的蒸馏水、1～5重量份的乳化剂和0.5～1重量份的碳酸氢钠加入反应器，高速搅拌溶解；然后，将上述(1)所得混合单体溶液加入到反应器中，继续高速搅拌乳化0.5～3h，得到单体预乳液；

(4)将上述(2)所得的引发剂溶液滴加到反应器中，经过熟化后；再冷却至18～26℃，得到产品基于咔唑发光苯丙乳液。

2.根据权利要求1所述的基于咔唑发光苯丙乳液制备方法，其特征在于，步骤(1)中所述咔唑类功能单体为N-乙烯基咔唑。

3.根据权利要求1所述的基于咔唑发光苯丙乳液制备方法，其特征在于，步骤(1)中所述丙烯酸类单体为甲基丙烯酸和/或丙烯酸；所述丙烯酸酯类单体为甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸甲酯、丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸羟乙酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯或丙烯酸羟丙酯中的至少一种。

4.根据权利要求1所述的基于咔唑发光苯丙乳液制备方法，其特征在于，步骤(3)中所述乳化剂为十二烷基硫酸钠、十二烷基苯磺酸钠中的至少一种，或至少一种与OP-10、聚乙烯醇中的一种复配。

5.根据权利要求1所述的基于咔唑发光苯丙乳液备方法，其特征在于，步骤(4)中所述引发剂溶液滴加时温度为50～80℃，滴加时间为0.5～5h；步骤(4)中所述熟化温度为80～95℃，熟化时间为0.5～5h。

6.根据权利要求1、2、3、4、5任一所述的基于咔唑发光苯丙乳液应用于乳胶涂料的制备。

一种基于咔唑发光苯丙乳液制备方法及其应用

技术领域

[0001] 本发明涉及一种基于咔唑发光苯丙乳液制备方法及其应用，属于功能涂料技术领域。

背景技术

[0002] 丙烯酸酯乳液因其优异的耐候性、成膜性、柔韧性及环保性等优点，近年来广泛用于水性涂料和胶黏剂的成膜基料。专利201310266640.2、201310318289.9、201510277861.9等以纯丙、苯丙等树脂乳液为基料，通过添加发光颜料及其他涂料助剂制备了发光涂料，装饰效果好，发光光度好，发光辉度大。然而，发光颜料粒子在聚合物乳液中掺杂浓度低、易于团聚。仅通过物理手段进行发光粒子掺杂，在聚合物中难以实现发光粒子均匀、稳定地掺杂，常常出现发光颜料粒子聚集、析出等现象，掺杂浓度低，制备的材料光学性质差，长期稳定性难以达到实用要求。

[0003] 咔唑具有杂环化合物的特殊结构，表现出不同于传统芳香化合物的化学特性，成为近年来国内外精细化工研究的热点，在医药、农药、材料助剂、染料等领域显示出良好的发展前景。此外，咔唑作为富电子给体和空穴传输材料，咔唑及其衍生物具有良好的光电导特性；特别地，咔唑也是一种蓝光发射材料；基于这些原因，咔唑类稠环芳烃被人们广泛关注。将咔唑等发光单元通过共价键连接到丙烯酸酯树脂上，可以得到稳定的发光丙烯酸酯乳液及其相关产品，具有较好的应用前景。

发明内容

[0004] 本发明的目的在于克服现有水性发光涂料主要通过在树脂乳液中添加发光颜料粒子，存在发光颜料粒子在聚合物乳液中分散不均、易于团聚、掺杂浓度低以及在涂膜中容易析出等不足，本发明的一个目的在于提供一种发光单元分散均匀、稳定、固含量高、环保的基于咔唑发光苯丙乳液制备方法；本发明的另一个目的在于提供所述基于咔唑发光苯丙乳液的应用，能够得到力学性能较好且发光强度较高的乳胶膜。

[0005] 为实现上述目的，本发明采用以下技术方案：

[0006] 一种基于咔唑发光苯丙乳液制备方法，包括以下操作步骤：

[0007] (1)将0.1～5重量份的咔唑类功能单体和30～40重量份丙烯酸类单体、丙烯酸酯类单体、苯乙烯单体混合，超声分散0.5～5h，得到混合单体溶液；

[0008] (2)将0.05～0.3重量份的引发剂溶于10重量份的蒸馏水中，配制引发剂溶液；

[0009] (3)将40重量份的蒸馏水、1～5重量份的乳化剂和0.5～1重量份的碳酸氢钠加入反应器，高速搅拌溶解；然后，将上述(1)所得混合单体溶液加入到反应器中，继续高速搅拌乳化0.5～3h，得到单体预乳液；

[0010] (4)将上述(2)所得的引发剂溶液滴加到反应器中，经过熟化后；再冷却至18～26℃，得到产品基于咔唑发光苯丙乳液。

[0011] 作为优选技术方案，步骤(1)中所述咔唑类功能单体为N-乙烯基咔唑、2-(9-咔唑

基)乙基甲基丙烯酸酯中的一种。

[0012] 作为优选技术方案，步骤(1)中所述丙烯酸类单体为甲基丙烯酸和/或丙烯酸；所述丙烯酸酯类单体为甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸甲酯、丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸羟乙酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯或丙烯酸羟丙酯中的至少一种。

[0013] 作为优选技术方案，步骤(2)中所述引发剂为过硫酸钾、过硫酸铵、过氧化氢、异丙苯过氧化氢中的至少一种，或至少一种与亚硫酸钠、硫代硫酸钠、氯化亚铁中的一种复配。

[0014] 作为优选技术方案，步骤(3)中所述乳化剂为十二烷基硫酸钠、十二烷基苯磺酸钠中的至少一种，或至少一种与OP-10、聚乙烯醇中的一种复配。

[0015] 作为优选技术方案，步骤(4)中所述引发剂溶液滴加时温度为50～80℃，滴加时间为0.5～5h；步骤(4)中所述熟化温度为80～95℃，熟化时间为0.5～5h。

[0016] 作为优选技术方案，所述的基于咔唑发光苯丙乳液应用于乳胶涂料的制备，发光性能较好。

[0017] 本发明所采用的技术方案具有以下有益效果：(1)本发明通过共聚的方法制备基于共价键连接咔唑的发光苯丙乳液，克服了现有掺杂发光颜料在树脂乳液中相容性差、分散不均等问题；(2)本发明工艺简单，为工艺化生产提供了简便易行的条件。

附图说明

[0018] 图1为实施例1中基于咔唑发光苯丙乳液树脂的红外光谱；

[0019] 图2为实施例3中基于咔唑发光苯丙乳胶膜的紫外和荧光光谱。

具体实施方式

[0020] 下面结合实施例对本发明作进一步详细的描述，但本发明的实施方式不限于此。

[0021] 实施例1

[0022] (1)称量1.5g N-乙烯基咔唑、7mL甲基丙烯酸甲酯、8mL苯乙烯、15mL丙烯酸丁酯和1mL丙烯酸，超声分散0.5h，得到混合单体溶液；

[0023] (2)将0.2g过硫酸钾溶于10mL蒸馏水中，配制引发剂溶液；

[0024] (3)将40mL蒸馏水、1.7g十二烷基硫酸钠、1.7g OP-10和0.75g碳酸氢钠加入反应器，室温下高速搅拌溶解；然后，将上述(1)所得混合单体溶液加入到反应器中，继续高速搅拌乳化1h，得到单体预乳液；

[0025] (4)升温至80℃，将上述(2)所得的引发剂溶液滴加到反应器中，2.5h滴完；再升温至95℃熟化1h；冷却至18～26℃后，得到产品基于咔唑发光苯丙乳液。

[0026] 根据相关方法和标准，测试乳液的固含量为40.43％，凝胶率为0.031％，化学稳定性良好。将制备的基于咔唑发光苯丙乳液用于制备乳胶涂料，具体步骤如下：把20g去离子水、5g质量分数10％六偏磷酸钠水溶液以及2.5g丙二醇加入搪瓷杯中，开动高速搅拌机，逐渐加入18g钛白粉、8g滑石粉和6g碳酸钙，搅拌分散均匀后加入0.3g磷酸三丁酯，继续快速搅拌10分钟，然后在慢速搅拌下加入40g基于咔唑发光苯丙乳液，直至搅匀为止，即得发光苯丙乳胶涂料。根据相关方法和标准，测得乳胶涂料的吸水率为13.1％，附着力为3级。用紫外光照射，产生较强的蓝色荧光。

[0027] 实施例2

[0028] (1)称量0.2g N-乙烯基咔唑、9mL甲基丙烯酸羟乙酯、13mL苯乙烯、6mL丙烯酸丁酯和2mL甲基丙烯酸，超声分散0.5h，得到混合单体溶液；

[0029] (2)将0.05g过硫酸铵溶于10mL蒸馏水中，配制引发剂溶液；

[0030] (3)将40mL蒸馏水、1.5g十二烷基苯磺酸钠、0.5g聚乙烯醇和0.5g碳酸氢钠加入反应器，室温下高速搅拌溶解；然后，将上述(1)所得混合单体溶液加入到反应器中，继续高速搅拌乳化0.5h，得到单体预乳液；

[0031] (4)升温至70℃，将上述(2)所得的引发剂溶液滴加到反应器中，3h滴完；再升温至90℃熟化2h；冷却至18～26℃后，得到产品基于咔唑发光苯丙乳液。

[0032] 根据相关方法和标准，测试乳液的固含量为36.89％，凝胶率为0.107％，化学稳定性良好。将制备的基于咔唑发光苯丙乳液用于制备乳胶涂料，具体步骤如下：把20g去离子水、5g质量分数10％六偏磷酸钠水溶液以及2.5g丙二醇加入搪瓷杯中，开动高速搅拌机，逐渐加入18g钛白粉、8g滑石粉和6g碳酸钙，搅拌分散均匀后加入0.3g磷酸三丁酯，继续快速搅拌10分钟，然后在慢速搅拌下加入40g基于咔唑发光苯丙乳液，直至搅匀为止，即得发光苯丙乳胶涂料。根据相关方法和标准，测得乳胶涂料的吸水率为9.5％，附着力为3级。用紫外光照射，产生较强的蓝色荧光。

[0033] 实施例3

[0034] (1)称量3g N-乙烯基咔唑、15mL苯乙烯、9mL丙烯酸羟丙酯、9mL丙烯酸丁酯和0.5mL甲基丙烯酸，超声分散2h，得到混合单体溶液；

[0035] (2)将0.1g过硫酸铵和0.02g亚硫酸钠溶于10mL蒸馏水中，配制引发剂溶液；

[0036] (3)将40mL蒸馏水、2g十二烷基硫酸钠、2g OP-10和1g碳酸氢钠加入反应器，室温下高速搅拌溶解；然后，将上述(1)所得混合单体溶液加入到反应器中，继续高速搅拌乳化1.5h，得到单体预乳液；

[0037] (4)升温至50℃，将上述(2)所得的引发剂溶液滴加到反应器中，4h滴完；再升温至85℃熟化0.5h；冷却至18～26℃后，得到产品基于咔唑发光苯丙乳液。

[0038] 根据相关方法和标准，测试乳液的固含量为43.26％，凝胶率为0.049％，化学稳定性良好。将制备的基于咔唑发光苯丙乳液用于制备乳胶涂料，具体步骤如下：把20g去离子水、5g质量分数10％六偏磷酸钠水溶液以及2.5g丙二醇加入搪瓷杯中，开动高速搅拌机，逐渐加入18g钛白粉、8g滑石粉和6g碳酸钙，搅拌分散均匀后加入0.3g磷酸三丁酯，继续快速搅拌10分钟，然后在慢速搅拌下加入40g基于咔唑发光苯丙乳液，直至搅匀为止，即得发光苯丙乳胶涂料。根据相关方法和标准，测得乳胶涂料的吸水率为13.7％，附着力为3级。用紫外光照射，产生较强的蓝色荧光。

[0039] 实施例4

[0040] (1)称量5g 2-(9-咔唑基)乙基甲基丙烯酸酯、8mL丙烯酸甲酯、12mL苯乙烯、9mL丙烯酸丁酯和1mL甲基丙烯酸，超声分散5h，得到混合单体溶液；

[0041] (2)将0.05g过氧化氢和0.1g氯化亚铁溶于10mL蒸馏水中，配制引发剂溶液；

[0042] (3)将40mL蒸馏水、1.7g十二烷基硫酸钠、1.8g OP-10和0.8g碳酸氢钠加入反应器，室温下高速搅拌溶解；然后，将上述(1)所得混合单体溶液加入到反应器中，继续高速搅拌乳化2.5h，得到单体预乳液；

[0043] (4)升温至60℃，将上述(2)所得的引发剂溶液滴加到反应器中，3h滴完；再升温至

80℃熟化0.5h;冷却至18～26℃后,得到产品基于咔唑发光苯丙乳液。

[0044] 根据相关方法和标准,测试乳液的固含量为42.39%,凝胶率为0.036%,化学稳定性良好。将制备的基于咔唑发光苯丙乳液用于制备乳胶涂料,具体步骤如下:把20g去离子水、5g质量分数10%六偏磷酸钠水溶液以及2.5g丙二醇加入搪瓷杯中,开动高速搅拌机,逐渐加入18g钛白粉、8g滑石粉和6g碳酸钙,搅拌分散均匀后加入0.3g磷酸三丁酯,继续快速搅拌10分钟,然后在慢速搅拌下加入40g基于咔唑发光苯丙乳液,直至搅匀为止,即得发光苯丙乳胶涂料。根据相关方法和标准,测得乳胶涂料的吸水率为12.4%,附着力为3级。用紫外光照射,产生较强的蓝色荧光。

[0045] 实施例5

[0046] (1)称量2g 2-(9-咔唑基)乙基甲基丙烯酸酯、1.5mL甲基丙烯酸、4mL甲基丙烯酸缩水甘油酯、9mL丙烯酸丁酯、15mL苯乙烯和10mL甲基丙烯酸甲酯,超声分散3h,得到混合单体溶液;

[0047] (2)将0.1g异丙苯过氧化氢和0.08g氯化亚铁溶于10mL蒸馏水中,配制引发剂溶液;

[0048] (3)将40mL蒸馏水、2g十二烷基硫酸钠、2g OP-10和0.8g碳酸氢钠加入反应器,室温下高速搅拌溶解;然后,将上述(1)所得混合单体溶液加入到反应器中,继续高速搅拌乳化3h,得到单体预乳液;

[0049] (4)升温至60℃,将上述(2)所得的引发剂溶液滴加到反应器中,3h滴完;再升温至80℃熟化0.5h;冷却至18～26℃后,得到产品基于咔唑发光苯丙乳液。

[0050] 根据相关方法和标准,测试乳液的固含量为46.75%,凝胶率为0.113%,化学稳定性良好。将制备的基于咔唑发光苯丙乳液用于制备乳胶涂料,具体步骤如下:把20g去离子水、5g质量分数10%六偏磷酸钠水溶液以及2.5g丙二醇加入搪瓷杯中,开动高速搅拌机,逐渐加入18g钛白粉、8g滑石粉和6g碳酸钙,搅拌分散均匀后加入0.3g磷酸三丁酯,继续快速搅拌10分钟,然后在慢速搅拌下加入40g基于咔唑发光苯丙乳液,直至搅匀为止,即得发光苯丙乳胶涂料。根据相关方法和标准,测得乳胶涂料的吸水率为12.1%,附着力为3级。用紫外光照射,产生较强的蓝色荧光。

[0051] 以上显示和描述了本发明的基本原理和主要特征。本行业的技术人员应该了解,本发明不受上述实施例的限制,上述实施例和说明书中描述的只是说明本发明的原理,在不脱离本发明精神和范围的前提下,本发明还会有各种变化和改进,这些变化和改进都落入要求保护的本发明范围内。本发明要求保护范围由所附的权利要求书及其等效物界定。

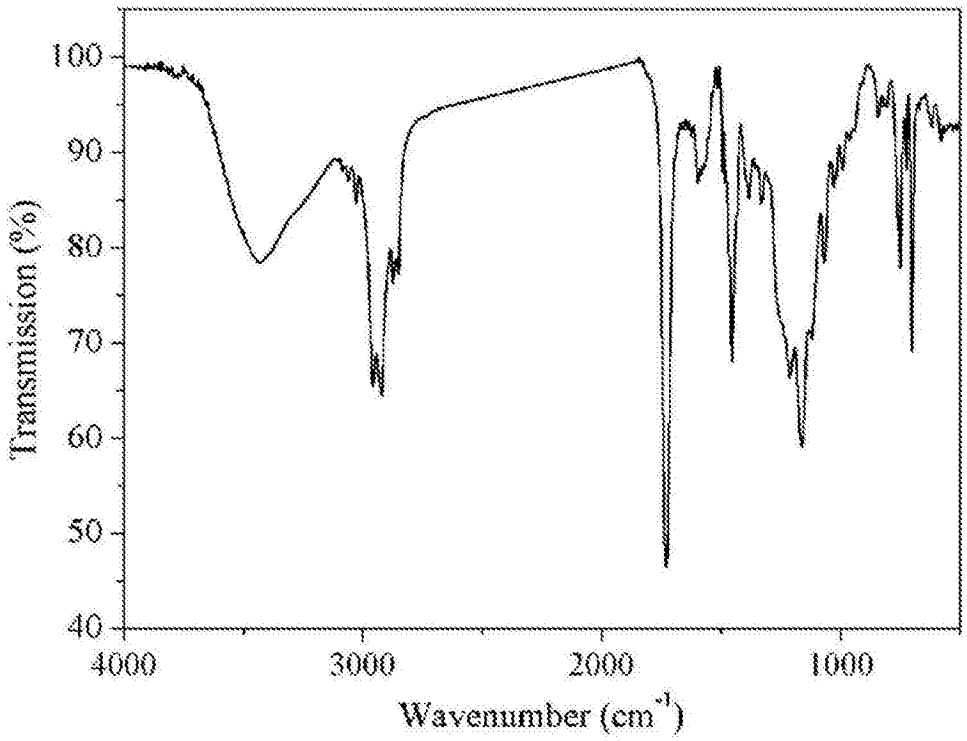

Transmission (%)
100
90
80
70
60
50
40
4000
3000
2000
1000
Wavenumber (cm-1)

图1

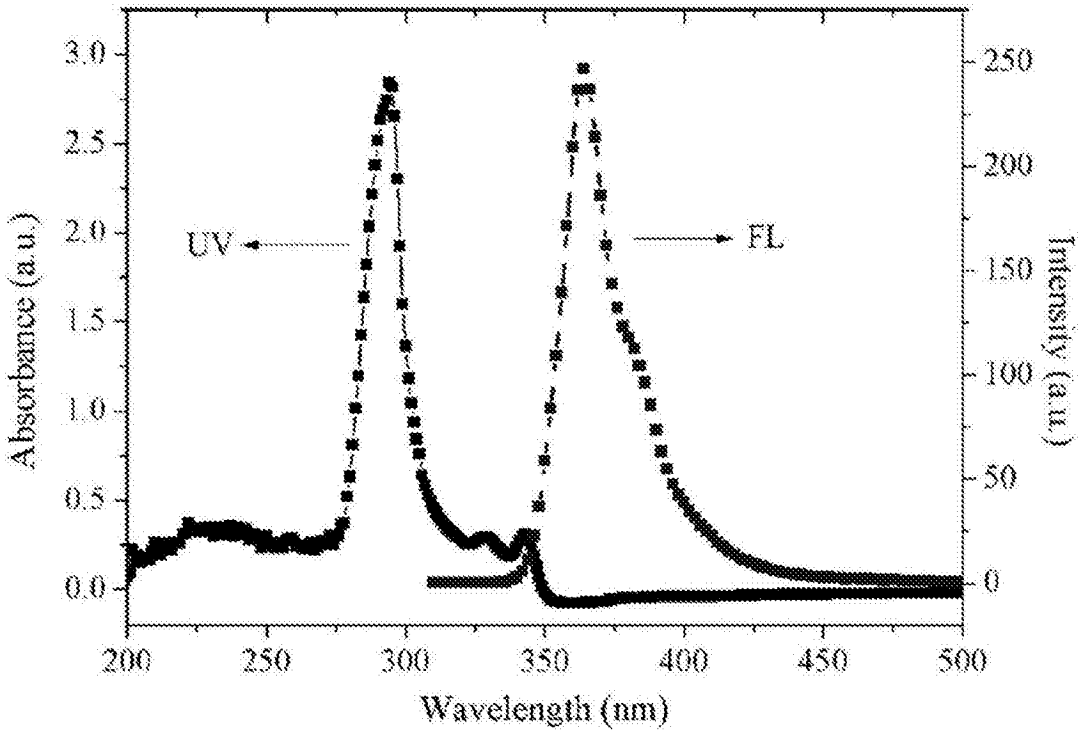

Absorbance (a.u.)
3.0
2.5
2.0
1.5
1.0
0.5
0.0
UV
FL
Intensity (a.u.)
250
200
150
100
50
0
200
250
300
350
400
450
500
Wavelength (nm)

图2