(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 113831813 A
(43)申请公布日 2021.12.24

(21)申请号 202111214496.9

(22)申请日 2021.10.19

(71)申请人 海南必凯水性新材料有限公司
地址 571152 海南省海口市国家高新技术产业开发区狮子岭工业园区光伏北路18号

(72)发明人 黄宏存 胡远南 朱清梅

(74)专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司 11227
代理人 赵青朵

(51)Int.Cl.
*C09D 151/08*(2006.01)
*C08F 283/00*(2006.01)
*C08F 220/20*(2006.01)
*C08F 212/08*(2006.01)
*C08F 220/06*(2006.01)
*A45B 25/18*(2006.01)

权利要求书1页 说明书6页

(54)发明名称

晴雨两用防晒伞的水性涂料、其制备方法与防晒伞

(57)摘要

本发明提供了一种晴雨两用防晒伞的水性涂料，其由羟基丙烯酸酯、异氰酸酯、苯乙烯、甲基丙烯酸、多元醇、乳化剂、引发剂、成膜助剂、消泡剂和去离子水制备得到；本申请还提供了水性涂料的制备方法，本申请还提供了一种晴雨两用防晒伞。本申请提供的水性涂料固化后能形成一层致密的薄膜，水分子无法透过，具有很好的防水性能；同时，其粘结力大，韧性好，不容易脆断，因此耐折性能优越，且可以很好的附着在防晒层上，可以大大延长防晒层的使用寿命。

CN 113831813 A

1.一种晴雨两用防晒伞的水性涂料,由以下原料制备得到:

| | |
|---|---|
| 羟基丙烯酸酯 | 20~30 重量份; |
| 异氰酸酯 | 5~10 重量份; |
| 苯乙烯 | 2~10 重量份; |
| 甲基丙烯酸 | 0.2~1.0 重量份; |
| 多元醇 | 1~5 重量份; |
| 乳化剂 | 0.2~1.0 重量份; |
| 引发剂 | 0.10~0.50 重量份; |
| 成膜助剂 | 0.10~0.50 重量份; |
| 消泡剂 | 0.01~0.1 重量份; |
| 去离子水 | 50~70 重量份。 |

2.根据权利要求1所述的水性涂料,其特征在于,所述多元醇选自乙二醇二甲基丙烯酸酯和丁二醇二甲基丙烯酸酯中的一种或两种。

3.根据权利要求1所述的水性涂料,其特征在于,所述乳化剂为阴离子乳化剂,选自硫酸化脂肪醇和芳族磺酸盐中的一种或多种。

4.根据权利要求1所述的水性涂料,其特征在于,所述引发剂为过硫酸盐,选自过硫酸钠和过硫酸镁中的一种或两种。

5.根据权利要求1所述的水性涂料,其特征在于,所述成膜助剂选自十二碳醇酯和乙二醇中的一种或两种,所述消泡剂选自有机硅类和聚醚类中的一种。

6.根据权利要求1所述的水性涂料,其特征在于,所述羟基丙烯酸酯的含量为25～28重量份,所述苯乙烯的含量为4～7重量份。

7.根据权利要求1所述的水性涂料,其特征在于,所述多元醇的含量为2～4重量份,所述异氰酸酯的含量为6～8重量份。

8.根据权利要求1所述的水性涂料,其特征在于,所述引发剂的含量为0.15～0.25重量份。

9.权利要求1～8任一项所述的水性涂料的制备方法,包括以下步骤:

按照重量比将羟基丙烯酸酯、苯乙烯、乳化剂和去离子水混合,加热后加入甲基丙烯酸、多元醇和异氰酸酯,保温后加入引发剂,反应,最后加入成膜助剂和消泡剂,得到水性涂料。

10.一种晴雨两用防晒伞,包括防晒伞的防晒层和防晒层表面的涂层,所述涂层由权利要求1～8任一项所述的水性涂料或权利要求9所述的制备方法所制备的水性涂料形成。

# 晴雨两用防晒伞的水性涂料、其制备方法与防晒伞

## 技术领域

[0001] 本发明涉及环保涂层技术领域，尤其涉及一种晴雨两用防晒伞的水性涂料、其制备方法与防晒伞。

## 背景技术

[0002] 城市化进程提高了人们的生活水平、改变了人们的生活方式，人们对于肌肤护理的要求也不断提升，从而带动了一些护肤产品品类的发展。近年来，防晒品类受到越来越多的关注，市场占比逐步提升。

[0003] 海南省位于我国南部，地处热带，常年光照充足，紫外线强度大，对于人体表面皮肤伤害大，容易加快皮肤老化，所以防晒用具在当地几乎人手一份，一般防晒用具有防晒衣、雨伞等。同时海南省属于多雨地区，因而伞具几乎是出门必备。但是目前市面上的防晒伞由于伞表面起到防晒的黑胶、银胶等涂层不耐水，因而无法在雨天使用，且防晒伞的黑胶等涂层在使用一段时间后因其经常折叠，涂层易破损，防晒效果会大打折扣；雨伞对紫外线的抵抗几乎达不到防晒需求，所以也不能用雨伞代替防晒伞。如果可以在防晒伞表面增加一层保护涂层，在不影响使用性能的前提下增加防晒伞的防水性、耐折性，则防晒伞也可以长期晴雨两用，减少资源浪费，方便出行。

## 发明内容

[0004] 本发明解决的技术问题在于提供一种晴雨两用防晒伞的水性涂料，该涂料作为防晒伞的防晒层，能够很好的附着在防晒层上，且增加其防水性、耐折性，并且具有很好的耐候性。

[0005] 有鉴于此，本申请提供了一种晴雨两用防晒伞的水性涂料，由以下原料制备得到：

[0006]

| | |
|---|---|
| 羟基丙烯酸酯 | 20~30 重量份； |
| 异氰酸酯 | 5~10 重量份； |
| 苯乙烯 | 2~10 重量份； |
| 甲基丙烯酸 | 0.2~1.0 重量份； |
| 多元醇 | 1~5 重量份； |
| 乳化剂 | 0.2~1.0 重量份； |
| 引发剂 | 0.10~0.50 重量份； |
| 成膜助剂 | 0.10~0.50 重量份； |
| 消泡剂 | 0.01~0.1 重量份； |
| 去离子水 | 50~70 重量份。 |

[0008] 优选的，所述多元醇选自乙二醇二甲基丙烯酸酯和丁二醇二甲基丙烯酸酯中的一

种或两种。

[0009] 优选的，所述乳化剂为阴离子乳化剂，选自硫酸化脂肪醇和芳族磺酸盐中的一种或多种。

[0010] 优选的，所述引发剂为过硫酸盐，选自过硫酸钠和过硫酸镁中的一种或两种。

[0011] 优选的，所述成膜助剂选自十二碳醇酯和乙二醇中的一种或两种，所述消泡剂选自有机硅类和聚醚类中的一种。

[0012] 优选的，所述羟基丙烯酸酯的含量为25～28重量份，所述苯乙烯的含量为4～7重量份。

[0013] 优选的，所述多元醇的含量为2～4重量份，所述异氰酸酯的含量为6～8重量份。

[0014] 优选的，所述引发剂的含量为0.15～0.25重量份。

[0015] 本申请还提供了所述的水性涂料的制备方法，包括以下步骤：

[0016] 按照重量比将羟基丙烯酸酯、苯乙烯、乳化剂和去离子水混合，加热后加入甲基丙烯酸、多元醇和异氰酸酯，保温后加入引发剂，反应，最后加入成膜助剂和消泡剂，得到水性涂料。

[0017] 本申请还提供了一种晴雨两用防晒伞，包括防晒伞的防晒层和防晒层表面的涂层，所述涂层由所述的水性涂料或所述的制备方法所制备的水性涂料形成。

[0018] 本申请提供了一种晴雨两用防晒伞的水性涂料，其由羟基丙烯酸酯、异氰酸酯、苯乙烯、甲基丙烯酸、多元醇、乳化剂、引发剂、成膜助剂、消泡剂和去离子水制备得到；其中，羟基丙烯酸酯、苯乙烯先乳化分散成小液滴；多元醇与异氰酸酯反应可制成聚氨酯预聚物，再以含不饱和键的单体甲基丙烯酸断开不饱和键作为接枝桥梁，在引发剂的引发下丙烯酸酯大分子与聚氨酯大分子通过不饱和键进行接枝、交联形成聚氨酯-聚丙烯酸酯共聚物，具有强烈的分子间作用力和致密的大分子结构；因此，本申请提供的水性涂料固化后能形成一层致密的薄膜，水分子无法透过，有很好的防水性能；同时，其粘结力大，韧性好，不容易脆断，因此耐折性能优越，且可以很好的附着在防晒层上，可以大大延长防晒层的使用寿命。

## 具体实施方式

[0019] 为了进一步理解本发明，下面结合实施例对本发明优选实施方案进行描述，但是应当理解，这些描述只是为进一步说明本发明的特征和优点，而不是对本发明权利要求的限制。

[0020] 鉴于晴雨两用防晒伞的性能需求，本申请提供了一种晴雨两用防晒伞的水性涂料，该水性涂料形成于防晒伞的防晒层上，能够很好的附着其上，且增加了防晒层的防水性、耐折性，并且具有很好的耐候性，使其具有很好的使用效果。具体的，本发明实施例公开了一种晴雨两用防晒伞的水性涂料，由以下原料制备得到：

[0021]

| | |
|---|---|
| 羟基丙烯酸酯 | 20~30 重量份； |
| 异氰酸酯 | 5~10 重量份； |
| 苯乙烯 | 2~10 重量份； |
| 甲基丙烯酸 | 0.2~1.0 重量份； |
| 多元醇 | 1~5 重量份； |
| 乳化剂 | 0.2~1.0 重量份； |
| 引发剂 | 0.10~0.50 重量份； |
| 成膜助剂 | 0.10~0.50 重量份； |
| 消泡剂 | 0.01~0.1 重量份； |
| 去离子水 | 50~70 重量份。 |

[0022] 在所述水性涂料中，所述羟基丙烯酸酯和所述苯乙烯是形成丙烯酸酯大分子的主要原料，所述羟基丙烯酸酯的含量为20～30重量份，更具体地，所述羟基丙烯酸酯的含量为25～28重量份，所述苯乙烯的含量为2～10重量份，更具体地，所述苯乙烯的含量为4～7重量份；所述羟基丙烯酸酯和所述苯乙烯的含量高则溶解难度大，易使乳液出现大量凝胶，所述羟基丙烯酸酯和所述苯乙烯的含量低则没有足够的丙烯酸酯分子参与反应，无法形成致密涂层，影响使用效果。

[0023] 所述异氰酸酯和所述多元醇反应为体系提供聚氨酯分子；所述异氰酸酯的含量为5～10重量份，更具体地，所述异氰酸酯的含量6～8重量份；所述多元醇选自乙二醇二甲基丙烯酸酯和丁二醇二甲基丙烯酸酯中的一种或两种，所述多元醇的含量为1～5重量份，更具体地，所述多元醇的含量为2～4重量份；所述异氰酸酯或所述多元醇的含量高则体系粘度变大，甚至出现大量凝胶，含量低无法提供足够的聚氨酯分子与丙烯酸酯分子聚合，无法达到预期使用效果。

[0024] 所述甲基丙烯酸作为接枝桥梁，其含量为0.2～1.0重量份，更具体地，所述甲基丙烯酸的含量为0.2～0.6重量份，其含量高则影响其力学性能，含量低则接枝共聚密度小，影响乳液性能。

[0025] 所述乳化剂以将羟基丙烯酸酯、苯乙烯很好地分散在水中形成乳化液，在本申请中，所述乳化剂选自阴离子乳化剂，具体选自硫酸化脂肪醇和芳族磺酸盐中的一种或多种。所述乳化剂的含量为0.2～1.0重量份，更具体地，所述乳化剂的含量为0.2～0.4重量份；所述乳化剂的含量过高可能会引起泡沫增多、造成乳液过于粘稠，影响乳液质量，含量过低则导致乳化效果不好，可能产生暴聚、大量凝胶，反应极难控制，无法得到稳定的乳液。

[0026] 所述引发剂分解出自由基物质，引发分子间的交联、聚合反应；所述引发剂为过硫酸盐，具体选自过硫酸钠和过硫酸镁中的一种或两种。在本申请中，所述引发剂的含量为0.10～0.50重量份，更具体地，所述引发剂的含量为0.15～0.25重量份；所述引发剂含量过高则活性过高，易导致乳胶粒间的剧烈碰撞，使乳液变成凝胶，所述引发剂含量过低则导致自由基生成的数量不够，影响聚合反应。

[0027] 所述成膜助剂可以降低乳液原本的最低成膜温度，使乳液粒子间的界面消失，形

成连续均匀的膜;在本申请中,所述成膜助剂选自十二碳醇酯和乙二醇中的一种或两种。所述成膜助剂的含量为0.10～0.50重量份,更具体地,所述成膜助剂的含量为0.15～0.25重量份;所述成膜助剂的含量过低,则乳液无法达到预期最低成膜温度。

[0028] 所述消泡剂能够消除乳液的泡沫,使乳液少泡甚至无泡,有利于形成均匀的涂层没有气孔;在本申请中,所述消泡剂选自有机硅类和聚醚类中的一种。所述消泡剂的含量为0.01～0.1重量份,更具体地,所述消泡剂的含量为0.02～0.08重量份;所述消泡剂含量低消泡效果不好。

[0029] 本申请还提供了水性涂料的制备方法,包括以下步骤:

[0030] 按照重量比将羟基丙烯酸酯、苯乙烯、乳化剂和去离子水混合,加热后加入甲基丙烯酸、多元醇和异氰酸酯,保温后加入引发剂,反应,最后加入成膜助剂和消泡剂,得到水性涂料。

[0031] 在本申请中,所述水性涂料的制备方法具体为:

[0032] 按重量比将羟基丙烯酸酯、苯乙烯、乳化剂、去离子水投入到反应釜中,全程开启搅拌桨,转速控制在500～600转/分钟,乳化20～30分钟,开启加热,待温度升至88～93℃时,保持恒温同时滴加甲基丙烯酸、多元醇和异氰酸酯,控制滴加时间在1.5～2小时,保温15分钟后滴加引发剂,控制时间在1.5小时内滴加完成,然后保温30分钟充分反应,最后降温40℃以下加入成膜助剂、消泡剂即制得该水性乳液。

[0033] 本申请还提供了一种晴雨两用防晒伞,其包括防晒伞的防晒层和防晒层表面的涂层,所述涂层有上述水性涂料形成。

[0034] 在本申请中,所述涂层的厚度为1～2μm。

[0035] 本申请提供的水性涂料的粘度低、少泡或无泡、成膜效果好,使用时喷涂在伞的防晒层上,能够很好的附着在防晒层上,形成一层韧性好、成膜效果好的致密薄膜,涂层只需1-2μm,就可以具有很好的保护效果,使防晒层具有很好的耐折、耐水效果,大大延长了伞的防晒层的有效使用期限;且乳液为非溶剂型,安全环保,VOC含量低,对人体友好,对环境友好。

[0036] 为了进一步理解本发明,下面结合实施例对本发明提供的晴雨两用防晒伞的水性涂料以及形成的涂层进行详细说明,本发明的保护范围不受以下实施例的限制。

[0037] 按表1的重量比将羟基丙烯酸酯、苯乙烯、乳化剂、去离子水投入到反应釜中,全程开启搅拌桨,转速控制在500～600转每分钟,乳化20分钟,开启加热,待温度升至88～93℃时,保持恒温同时滴加甲基丙烯酸、多元醇和异氰酸酯,控制滴加时间在1.5h,保温15min后滴加引发剂,控制时间在1.5h内滴加完成,然后保温30min充分反应,最后降温40℃以下加入成膜助剂、消泡剂即制得该水性乳液。

[0038] 上述原料的含量具体如表1所示;

[0039] 表1实施例和对比例实验方案数据表

[0040]

| 添加物及添加量（%） | 实施例1 | 实施例2 | 实施例3 | 对比例1 | 对比例2 |
|---|---|---|---|---|---|
| 羟基丙烯酸酯 | 20 | 25 | 28 | 25 | 25 |
| 苯乙烯 | 4 | 6 | 7 | 6 | 6 |
| 异氰酸酯 | 5 | 7 | 8 | 7 | 7 |
| 多元醇 | 2 | 4 | 5 | 4 | 4 |
| 甲基丙烯酸 | 0.2 | 0.4 | 0.6 | 0 | 0.4 |
| 硫酸化脂肪醇 | 0.2 | 0.3 | 0.4 | 0.3 | 0.3 |
| 过硫酸钠 | 0.15 | 0.2 | 0.25 | 0.2 | 0 |
| 十二碳醇酯 | 0.15 | 0.2 | 0.25 | 0.2 | 0.2 |
| 有机硅消泡剂 | 0.02 | 0.05 | 0.1 | 0.05 | 0.05 |
| 去离子水 | 68.28 | 56.85 | 50.40 | 57.25 | 57.05 |

[0041] 检测上述方案制备的水性涂料形成的涂层的性能，检测结果如表2所示；

[0042] 表2实施例和对比例制备得到的涂层的数据表

[0043]

| 测试项目及结果 | 实施例1 | 实施例2 | 实施例3 | 对比例1 | 对比例2 |
|---|---|---|---|---|---|
| 乳液稳定性 | 均一稳定 | 均一稳定 | 均一稳定 | 均一稳定 | 大量凝胶 |
| VOC含量（g/L） | 0.55 | 0.60 | 0.61 | 0.58 | 0.60 |
| 防水性能（级别） | 5 | 5 | 5 | 3 | / |
| 耐折性能（级别） | 0 | 0 | 0 | 1 | / |

[0044] 注：1)VOC含量测试：按照标准方法GB/T37884-2019进行测试；

[0045] 2)防水性能测试：将乳液涂布于伞布，烘干固化后按照标准方法ISO 4920:2012(E)进行测试；

[0046] 3)耐折性能测试：将乳液涂布于伞布，烘干固化后按照标准方法FZ/T01052-1998进行测试。

[0047] 以上实施例的说明只是用于帮助理解本发明的方法及其核心思想。应当指出，对于本技术领域的普通技术人员来说，在不脱离本发明原理的前提下，还可以对本发明进行若干改进和修饰，这些改进和修饰也落入本发明权利要求的保护范围内。

[0048] 对所公开的实施例的上述说明，使本领域专业技术人员能够实现或使用本发明。对这些实施例的多种修改对本领域的专业技术人员来说将是显而易见的，本文中所定义的一般原理可以在不脱离本发明的精神或范围的情况下，在其它实施例中实现。因此，本发明将不会被限制于本文所示的这些实施例，而是要符合与本文所公开的原理和新颖特点相一

致的最宽的范围。