



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 104087106 B

(45) 授权公告日 2016.05.04

(21) 申请号 201410383282.8

C08F 212/32(2006.01)

(22) 申请日 2014.08.06

审查员 赵欢

(73) 专利权人 段宝荣

地址 264005 山东省烟台市莱山区清泉路
30号

(72) 发明人 段宝荣

(51) Int. Cl.

C09D 133/08(2006.01)

C09D 7/12(2006.01)

C09J 133/08(2006.01)

C09J 11/06(2006.01)

C08F 220/18(2006.01)

C08F 220/14(2006.01)

C08F 220/28(2006.01)

C08F 212/08(2006.01)

权利要求书1页 说明书5页

(54) 发明名称

一种耐光性水性涂料和胶黏剂的制备方法

(57) 摘要

本发明涉及一种耐光性水性涂料和胶黏剂的制备方法,向反应容器中加入水、乳化剂、甲基丙烯酸,升温至40℃,搅拌30min,加入A单体,乳化30~60min,升温到70℃开始通回流水,升温到80℃滴加引发剂,滴加时间1~2h,滴加完反应1~2h,再加入6β-羟基-4-烯-3-豆甾酮和盐酸苯海索,搅拌反应2h,得核层乳液;向步骤(1)所得核层乳液中同时滴加B单体和引发剂,滴加时间1~2h,滴加完80℃搅拌反应2h,再加入交联剂,75~85℃反应时间1~3h,降温到50℃,加入乳化剂,反应时间60min,加入β-葡萄糖苷酶,70℃反应1h,加氨水调pH值至7~8,得所述的耐光性水性涂料和胶黏剂,该制备方法既可使丙烯酸酯类树脂耐光性大幅提高,又可改善丙烯酸酯类树脂乳液成膜发黄的缺陷。

1. 一种耐光性水性涂料的制备方法,其特征在于:

(1)向反应容器中加入以下重量配比的原料:水 55~75 重量份、乳化剂 0.6~2.0 重量份、甲基丙烯酸 0.2~3.0 重量份,升温至 40℃,搅拌 30min,加入 A 单体,乳化 30~60min,升温到 70℃开始通回流水,升温到 80℃滴加引发剂 0.2~0.6 重量份,滴加时间 1~2h,滴加完反应 1~2h,再加入 6 β -羟基-4-烯-3-豆甾酮 1~3 重量份和盐酸苯海索 0.2 重量份,搅拌反应 2h,得核层乳液;

所述 A 单体是由:丙烯酸丁酯 3~8 重量份、甲基丙烯酸甲酯 2~6 重量份、丙烯酸乙酯 2.0~4 重量份、2,3,5,4-四羟基二苯乙烯葡萄糖苷 3~6 重量份混合而成;

(2)向步骤(1)所得核层乳液中同时滴加 B 单体和 0.2~0.7 重量份的引发剂,滴加时间 1~2h,滴加完 80℃搅拌反应 2h,再加入交联剂 0.4~1.2 重量份,75~85℃反应时间 1~3h,降温到 50℃,加入乳化剂 0.5 重量份,反应时间 60min,加入 β -葡萄糖苷酶 0.01~0.3 重量份,70℃反应 1h,加氨水调 pH 值至 7~8,得所述的耐光性水性涂料;

所述 B 单体是由:丙烯酸丁酯 2~5 重量份、甲基丙烯酸甲酯 3.0~5.5 重量份、丙烯酸羟乙酯 3.0~6.5 重量份、苯乙烯 0.5~1.5 重量份、2,3,5,4-四羟基二苯乙烯葡萄糖苷 2~4 重量份混合组成。

2. 如权利要求 1 所述的一种耐光性水性涂料的制备方法,其特征在于,乳化剂为十二烷基苯磺酸钠与脂肪醇聚氧乙烯醚按重量比 3:1 混合的混合物。

3. 如权利要求 1 所述的一种耐光性水性涂料的制备方法,其特征在于,引发剂为过硫酸钾、过硫酸铵、单过硫酸氢钾中的任意一种。

4. 如权利要求 1 所述的一种耐光性水性涂料的制备方法,其特征在于,交联剂为山奈酚-7-0-葡萄糖苷、矢车菊素-3-0-葡萄糖苷、山奈酚、山奈酚葡萄糖醛酸苷、芹菜素中的任意一种。

一种耐光性水性涂料和胶黏剂的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种的水性涂料和胶黏剂的制备方法,特别涉及一种耐光性水性涂料和胶黏剂的制备方法。

背景技术

[0002] 喷涂于内外墙体、家具、金属器具表面的涂料和油漆,每时每刻都在与人类直接或间接接触,有毒、有害涂料已也时刻威胁着人们的健康。由于使用的领域常接触太阳光,由于太阳光线中含有大量对有色物体有害的紫外光,其波长约 290 ~ 460nm,这些有害的紫外光通过化学上的氧化还原作用,使涂料发生颜色的变化。

[0003] 丙烯酸酯类树脂涂料最大的市场为轿车漆,此外在轻工、家用电器、金属家庭用具、铝制品、卷材工业、仪器仪表、修建、纺织品、塑料制品、木制品、造纸等工业均有广泛应用。丙烯酸酯类树脂涂料向水性化、多功能化和高机能的方向发展。

[0004] 胶接(粘合、粘接、胶结、胶粘)是指同质或异质物体表面用胶粘剂连接在一起的技术,具有应力分布连续,重量轻,或密封,多数工艺温度低等特点。胶接特别适用于不同材质、不同厚度、超薄规格和复杂构件的连接。胶接近代发展最快,应用行业极广,并对高新科学技术进步和人民日常生活改善有重大影响。因此,研究、开发和生产各类胶粘剂十分重要。

[0005] 但丙烯酸酯类树脂耐光性、抗磨损性能差、乳液成膜稍微发黄,因此需要对其进行改性,保护生命财产的安全。

发明内容

[0006] 本发明旨在提供一种耐光性水性涂料和胶黏剂的制备方法,用耐光性的 2,3,5,4-四羟基二苯乙炔葡萄糖苷聚合到丙烯酸酯类树脂的主链上,且 6 β -羟基-4-烯-3-豆甾酮能提高主链的耐光性,用盐酸苯海索增效 6 β -羟基-4-烯-3-豆甾酮耐光性,并提高胶黏剂的粘合性,选择耐光性材料进行交联,并选用 β -葡萄糖苷酶对残余的过硫酸盐进行处理,改善丙烯酸酯类树脂乳液成膜稍微发黄的缺陷。

[0007] 本发明采用以下技术方案:

[0008] 一种耐光性水性涂料和胶黏剂的制备方法,其特征在于:

[0009] (1)向反应容器中加入以下重量配比的原料:水 55~75 重量份、乳化剂 0.6~2.0 重量份、甲基丙烯酸 0.2~3.0 重量份,升温至 40 $^{\circ}$ C,搅拌 30min,加入 A 单体,乳化 30~60min,升温到 70 $^{\circ}$ C 开始通回流水,升温到 80 $^{\circ}$ C 滴加引发剂 0.2~0.6 重量份,滴加时间 1~2h,滴加完反应 1~2h,再加入 6 β -羟基-4-烯-3-豆甾酮 1~3 重量份和盐酸苯海索 0.2 重量份,搅拌反应 2h,得核层乳液;

[0010] 所述 A 单体是由:丙烯酸丁酯 3~8 重量份、甲基丙烯酸甲酯 2~6 重量份、丙烯酸乙酯 2.0~4 重量份、2,3,5,4-四羟基二苯乙炔葡萄糖苷 3~6 重量份混合而成;

[0011] (2)向步骤(1)所得核层乳液中同时滴加 B 单体和 0.2~0.7 重量份的引发剂,滴

加时间 1~2h,滴加完 80℃搅拌反应 2h,再加入交联剂 0.4~1.2 重量份,75~85℃反应时间 1~3h,降温到 50℃,加入乳化剂 0.5 重量份,反应时间 60min,加入 β -葡萄糖苷酶 0.01~0.3 重量份,70℃反应 1h,加氨水调 pH 值至 7~8,得所述的耐光性水性涂料和胶黏剂;

[0012] 所述 B 单体是由:丙烯酸丁酯 2~5 重量份、甲基丙烯酸甲酯 3.0~5.5 重量份、丙烯酸羟乙酯 3.0~6.5 重量份、苯乙烯 0.5~1.5 重量份、2,3,5,4-四羟基二苯乙烯葡萄糖苷 2~4 重量份混合组成。

[0013] 乳化剂为十二烷基苯磺酸钠与脂肪醇聚氧乙烯醚按重量比 3:1 混合的混合物;引发剂为过硫酸钾、过硫酸铵、单过硫酸氢钾中的任意一种;交联剂为山奈酚-7-0-葡萄糖苷、矢车菊素-3-0-葡萄糖苷、山奈酚、山奈酚葡萄糖醛酸苷、芹菜素中的任意一种。

[0014] 本发明的有益效果在于:

[0015] (1) 所制备的耐光性水性涂料和胶黏剂,具有较强的耐光性和粘合性,所得乳液的成膜透明,改善了传统过硫酸盐做引发剂制备的丙烯酸酯类树脂乳液成膜发黄的缺陷;

[0016] (2) 选择 2,3,5,4-四羟基二苯乙烯葡萄糖苷、6 β -羟基-4-烯-3-豆甾酮和交联剂提高丙烯酸酯类树脂的耐光性;

[0017] (3) 在核层和壳层共同作用下提高丙烯酸酯类树脂的耐光性;

[0018] (4) 盐酸苯海索既可增效 6 β -羟基-4-烯-3-豆甾酮的耐光性,并可提高丙烯酸酯类树脂的粘合性;

[0019] (5) β -葡萄糖苷酶对残余的过硫酸盐进行处理,改善丙烯酸酯类树脂乳液成膜稍微发黄的缺陷。

具体实施方式

[0020] 为了更好地理解和实施本发明,下面结合具体实施例进一步说明本发明。

[0021] 实例 1

[0022] (1) 向带有搅拌器、温度计和冷凝管的 250ml 三口烧瓶中加入水 55g、十二烷基苯磺酸钠 0.45g、脂肪醇聚氧乙烯醚 0.15g、甲基丙烯酸 0.2g,升温至 40℃,搅拌 30min,加入 A 单体,乳化 30min,升温到 70℃开始通回流水,升温到 80℃滴加用 7g 水溶解的过硫酸钾溶液 7.2g,滴加时间 1h,滴加完反应 1h,再加入 6 β -羟基-4-烯-3-豆甾酮 1g 和盐酸苯海索 0.2g,搅拌反应 2h,得核层乳液;

[0023] 所述 A 单体是由:丙烯酸丁酯 3g、甲基丙烯酸甲酯 2g、丙烯酸乙酯 2.0g、2,3,5,4-四羟基二苯乙烯葡萄糖苷 3g 混合而成;

[0024] (2) 向步骤(1)所得核层乳液中同时滴加 B 单体和用 7g 水溶解的过硫酸钾溶液 7.2g,滴加时间 1h,滴加完 80℃搅拌反应 2h,再加入山奈酚-7-0-葡萄糖苷 0.4g,75℃反应 1h,降温到 50℃,加入十二烷基苯磺酸钠 0.375g 和脂肪醇聚氧乙烯醚 0.125g,反应时间 60min,加入 β -葡萄糖苷酶 0.01g,70℃反应 1h,加氨水调 pH 值至 7~8,得所述的耐光性水性涂料和胶黏剂;

[0025] 所述 B 单体是由:丙烯酸丁酯 2g、甲基丙烯酸甲酯 3.0g、丙烯酸羟乙酯 3.0g、苯乙烯 0.5g、2,3,5,4-四羟基二苯乙烯葡萄糖苷 2g 混合组成。

[0026] 实例 2

[0027] (1) 向带有搅拌器、温度计和冷凝管的 250ml 三口烧瓶中加入水 75g、十二烷基苯

磺酸钠 1.5g、脂肪醇聚氧乙烯醚 0.5g、甲基丙烯酸 3.0g,升温至 40℃,搅拌 30min,加入 A 单体,乳化 60min,升温到 70℃开始通回流水,升温到 80℃,滴加用 8g 水溶解的过硫酸铵溶液 8.6g,滴加时间 2h,滴加完反应 2h,再加入 6 β -羟基-4-烯-3-豆甾酮 3g 和盐酸苯海索 0.2g,搅拌反应 2h,得核层乳液;

[0028] 所述 A 单体是由:丙烯酸丁酯 8g、甲基丙烯酸甲酯 6g、丙烯酸乙酯 4g、2,3,5,4-四羟基二苯乙烯葡萄糖苷 6g 混合而成;

[0029] (2) 向步骤(1)所得核层乳液中同时滴加 B 单体和用 8g 水溶解的过硫酸铵溶液 8.7g,滴加时间 2h,滴加完保温 80℃搅拌反应 2h,再加入矢车菊素-3-0-葡萄糖苷 1.2g,85℃反应时间 3h,降温到 50℃,加入十二烷基苯磺酸钠 0.375g 和脂肪醇聚氧乙烯醚 0.125g,反应时间 60min,加入 β -葡萄糖苷酶 0.3g,70℃反应 1h,加氨水调 pH 值至 7~8,得所述的耐光性水性涂料和胶黏剂;

[0030] 所述 B 单体是由:丙烯酸丁酯 5g、甲基丙烯酸甲酯 5.5g、丙烯酸羟乙酯 6.5g、苯乙烯 1.5g、2,3,5,4-四羟基二苯乙烯葡萄糖苷 4g 混合组成。

[0031] 实例 3

[0032] (1) 向带有搅拌器、温度计和冷凝管的 250ml 三口烧瓶中加入水 65g、十二烷基苯磺酸钠 0.98、脂肪醇聚氧乙烯醚 0.32g 和甲基丙烯酸 1.6g,升温至 40℃,搅拌 30min,加入 A 单体,乳化 45min,升温到 70℃开始通回流水,升温到 80℃,滴加用 6g 水溶解的单过硫酸氢钾溶液 6.4g,滴加时间 1.5h,滴加完反应 1.5h,再加入 6 β -羟基-4-烯-3-豆甾酮 2g 和盐酸苯海索 0.2g,搅拌反应 2h,得核层乳液;

[0033] 所述 A 单体是由:丙烯酸丁酯 5.5g、甲基丙烯酸甲酯 4g、丙烯酸乙酯 3g、2,3,5,4-四羟基二苯乙烯葡萄糖苷 4.5g 混合而成;

[0034] (2) 向步骤(1)所得核层乳液中同时滴加 B 单体和用 6g 水溶解的单过硫酸氢钾溶液 6.45g,滴加时间 1.5h,滴加完 80℃搅拌反应 2h,再加入山奈酚 0.8g,80℃反应时间 1~3h,降温到 50℃,加入十二烷基苯磺酸钠 0.375g 和脂肪醇聚氧乙烯醚 0.125g,反应时间 60min,加入 β -葡萄糖苷酶 0.15g,70℃反应 1h,加氨水调 pH 值至 7~8,得所述的耐光性水性涂料和胶黏剂;

[0035] 所述 B 单体是由:丙烯酸丁酯 3.5g、甲基丙烯酸甲酯 4.3g、丙烯酸羟乙酯 4.8g、苯乙烯 1g、2,3,5,4-四羟基二苯乙烯葡萄糖苷 3g 混合组成。

[0036] 实例 4

[0037] (1) 向带有搅拌器、温度计和冷凝管的 250ml 三口烧瓶中加入水 55g、十二烷基苯磺酸钠 0.45g、脂肪醇聚氧乙烯醚 0.15g 和甲基丙烯酸 0.2g,升温至 40℃,搅拌 30min,加入 A 单体,乳化 30min,升温到 70℃开始通回流水,升温到 80℃,滴加用 7g 水溶解的过硫酸钾溶液 7.2g,滴加时间 1h,滴加完反应 1h,再加入 6 β -羟基-4-烯-3-豆甾酮 1g、盐酸苯海索 0.2g 和吉法酯 0.3g,滴加完搅拌反应 2h,得核层乳液;

[0038] 所述 A 单体是由:丙烯酸丁酯 3g、甲基丙烯酸甲酯 2g、丙烯酸乙酯 2.0g、2,3,5,4-四羟基二苯乙烯葡萄糖苷 3g 混合而成;

[0039] (2) 向步骤(1)所得核层乳液中同时滴加 B 单体和用 7g 水溶解的过硫酸铵溶液 7.2g,滴加时间 1h,滴加完保温 80℃搅拌反应 2h,再加入山奈酚葡萄糖醛酸苷 0.4g,75℃反应时间 1h,降温到 50℃,加入十二烷基苯磺酸钠 0.375g 和脂肪醇聚氧乙烯醚 0.125g,反应

时间 60min, 加入 β -葡萄糖苷酶 0.01g 和 L-半胱氨酸 0.25g, 70°C 反应 1h, 加氨水调 pH 值至 7~8, 得所述的耐光性水性涂料和胶黏剂;

[0040] 所述 B 单体是由: 丙烯酸丁酯 2g、甲基丙烯酸甲酯 3.0g、丙烯酸羟乙酯 3.0g、苯乙烯 0.5g、2, 3, 5, 4-四羟基二苯乙烯葡萄糖苷 2g 混合组成。

[0041] 实例 5

[0042] (1) 向带有搅拌器、温度计和冷凝管的 250ml 三口烧瓶中加入水 75g、十二烷基苯磺酸钠 1.5g、脂肪醇聚氧乙烯醚 0.5g 和甲基丙烯酸 3.0g, 升温至 40°C, 搅拌 30min, 加入 A 单体, 乳化 60min, 升温到 70°C 开始通回流水, 升温到 80°C, 滴加用 8g 水溶解的过硫酸铵溶液 8.6g, 滴加时间 2h, 滴加完反应 2h, 再加入 6 β -羟基-4-烯-3-豆甾酮 3g、盐酸苯海索 0.2g 和盐酸毛果芸香碱 0.43g, 滴加完搅拌反应 2h, 得核层乳液;

[0043] 所述 A 单体是由: 丙烯酸丁酯 8g、甲基丙烯酸甲酯 6g、丙烯酸乙酯 4g、2, 3, 5, 4-四羟基二苯乙烯葡萄糖苷 6g 混合而成;

[0044] (2) 向步骤(1)所得核层乳液中同时滴加 B 单体和用 8g 水溶解的单过硫酸氢钾溶液 8.7g, 滴加时间 2h, 滴加完 80°C 搅拌反应 2h, 再加入芹菜素 1.2g, 85°C 反应时间 3h, 降温到 50°C, 加入十二烷基苯磺酸钠 0.375g 和脂肪醇聚氧乙烯醚 0.125g, 反应时间 60min, 加入 β -葡萄糖苷酶 0.3g 和胱胺二盐酸盐 0.19g, 70°C 反应 1h, 加氨水调 pH 值至 7~8, 得所述的耐光性水性涂料和胶黏剂;

[0045] 所述 B 单体是由: 丙烯酸丁酯 5g、甲基丙烯酸甲酯 5.5g、丙烯酸羟乙酯 6.5g、苯乙烯 1.5g、2, 3, 5, 4-四羟基二苯乙烯葡萄糖苷 4g 混合组成。

[0046] 下面通过相关实验数据进一步说明本发明的有益效果:

[0047] 为了定量描述耐光性水性涂料和胶黏剂的膜耐光性能, 采用分光光度仪进行检测, 以得到反色差值 ΔE , 来描述涂料的耐光性。 ΔE 代表了颜色变化程度, ΔE 越大, 颜色改变越明显。一般来说, ΔE 值为 0~1.5 属轻微变化, ΔE 值为 1.5~3.0 属可感变化, ΔE 值为 3.0~6.0 属明显变化(参见王芳, 党高潮, 王丽琴, 几种有机文物保护聚合物涂料的光降解 [J]. 西北大学学报, 2005, 35(5): 56~58)。

[0048] 表 1 不同紫外光照射时间下耐光性水性涂料和胶黏剂膜的色差值 ΔE 变化

[0049]

时间 /min	市场涂料 ART	实例 1	实例 2	实例 3	实例 4	实例 5
90	1.1	0.1	0.6	0.3	0.3	0.1
150	1.4	0.4	0.8	0.4	0.4	0.2
270	1.7	0.8	0.8	0.4	0.4	0.4
330	1.8	0.9	0.9	0.5	0.4	0.5
390	1.9	1.2	1.3	0.6	0.6	0.7
450	2.0	1.2	1.3	0.7	0.6	0.7
510	2.1	1.2	1.4	0.9	0.7	0.7
540	2.2	1.2	1.4	0.9	0.8	0.7
600	2.5	1.2	1.4	1.0	0.8	0.7

[0050] 从表 1 可以发现, 实例一到实例五所制备的耐光性水性涂料和胶黏剂膜耐光性均在轻微变化范围内, 显示很好的耐光性, 而市场上的耐光性水性涂料在 450min 以上, 属于可感变化。

[0051] 表 2 耐光性水性涂料和胶黏剂所成膜断裂伸长率和外观

[0052]

实验组	市场涂料 ART	实例 1	实例 2	实例 3	实例 4	实例 5
断裂伸长率 /%	89.07	139.77	122.53	116.69	167.38	189.25
膜外观	浅黄色	无色透明	无色透明	无色透明	无色透明	无色透明

[0053] 表 2 中指标的检测方法参考:蒋维祺. 皮革成品理化检验 [M]. 中国轻工业出版社, 1999, 82-96。使用了本发明耐光性涂料膜, 断裂伸长率得到明显改善。

[0054] 表 3 耐光性水性涂料和胶黏剂的耐磨耗性

[0055]

实验组	市场涂料 ART	实例 1	实例 2	实例 3	实例 4	实例 5
磨耗损失 /mg	33	27	25	20	18	14

[0056] 注: 使用 120# 砂轮

[0057] 表 3 的数据是在 GB1768-89 漆膜耐磨耗性测定方法下进行, 耐磨最少者为最好, 实例的磨耗性都较好。