



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 111072520 B

(45) 授权公告日 2022.05.03

(21) 申请号 201911302841.7

C08F 2/30 (2006.01)

(22) 申请日 2019.12.17

(56) 对比文件

(65) 同一申请的已公布的文献号

CN 102408537 A, 2012.04.11

申请公布号 CN 111072520 A

CN 102757540 A, 2012.10.31

CN 103467667 A, 2013.12.25

(43) 申请公布日 2020.04.28

CN 102002169 A, 2011.04.06

(73) 专利权人 陕西科技大学

CN 104004142 A, 2014.08.27

地址 710021 陕西省西安市未央区大学园

CN 106832174 A, 2017.06.13

区陕西科技大学

CN 108559200 A, 2018.09.21

(72) 发明人 王学川 王园园 冯见艳 甘婷

CN 108926732 A, 2018.12.04

CN 110078868 A, 2019.08.02

(74) 专利代理机构 西安西达专利代理有限责任

KR 20130061608 A, 2013.06.11

公司 61202

CN 102093516 A, 2011.06.15

代理人 刘华

CN 102311522 A, 2012.01.11

CN 104861119 A, 2015.08.26

(51) Int. Cl.

C07C 273/18 (2006.01)

强涛涛等. 姜黄素基荧光水性聚氨酯的制备及性能研究. 《中国皮革》. 2019, 第48卷(第10期), 28-37.

C07C 275/50 (2006.01)

C08F 220/14 (2006.01)

C08F 220/18 (2006.01)

C08F 222/38 (2006.01)

C08F 2/26 (2006.01)

审查员 韩文

权利要求书2页 说明书6页 附图2页

(54) 发明名称

带来的诸多问题。

具有碳碳双键的改性姜黄素、制得的环保型
荧光水性丙烯酸树脂及制备方法

(57) 摘要

荧光小分子在使用过程中存在与基体相容性不好、易褪色、染色易迁移、色牢度不够、发色基团的分布不均匀、颜色不够鲜艳、易洗脱等缺陷。本发明以二异氰酸酯化合物为交联剂,依次加入姜黄素、丙烯酰胺反应,将姜黄素接枝于丙烯酰胺,制备荧光基丙烯酰胺小分子单体;加入丙烯酸酯类单体、乳化剂乳化,加入无机过氧化物引发剂引发自由基乳液聚合,降温后加入氨水中和,制得固含量为25~35%的环保型荧光水性丙烯酸树脂乳液。本发明将二异氰酸酯化合物作为交联剂,通过化学键合的方式将姜黄素引入水性丙烯酸树脂分子链,赋予水性丙烯酸树脂荧光效应、且解决了共混法制备荧光型水性丙烯酸树脂

1. 具有碳碳双键的改性姜黄素的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:

通过异氰酸酯基与姜黄素中的羟基以及异氰酸酯基与含活泼氢的丙烯酸酯单体中的活泼氢的反应,利用二异氰酸酯,在姜黄素结构中引入丙烯酸酯单体中的碳碳双键,得到具有碳碳双键的改性姜黄素;

所述二异氰酸酯为异佛尔酮二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯、甲苯二异氰酸酯、二苯甲烷二异氰酸酯中的一种或多种;

所述含活泼氢的丙烯酸酯单体为丙烯酸羟乙酯、丙烯酰胺、丙烯酸羟丙酯、N-羟甲基丙烯酰胺、甲基丙烯酸羟丙酯中的一种或多种。

2. 如权利要求1所述的方法,姜黄素中的羟基与异氰酸酯基的反应温度为70-80℃,时间为1-2h;异氰酸酯基与含活泼氢的丙烯酸酯单体的反应温度为90~110℃,时间为1-3h,反应时还加入溶剂。

3. 权利要求1或2所述方法制备的具有碳碳双键的改性姜黄素。

4. 环保型荧光水性丙烯酸树脂的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:

在不含活泼氢的丙烯酸酯单体中加入姜黄素与二异氰酸酯,令姜黄素中的羟基先与二异氰酸酯反应,接上异氰酸酯基;

加入含活泼氢的丙烯酸酯单体,令异氰酸酯基与含活泼氢的丙烯酸酯单体反应,接上碳碳双键;

加入乳化剂和水,令体系充分乳化,制备种子乳液;

采用种子乳液聚合法,向前述种子乳液同时缓慢滴加引发剂和PA乳液,充分反应,得到环保型荧光水性丙烯酸树脂;

所述不含活泼氢的丙烯酸酯单体为丙烯酸甲酯、丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸甲酯中的一种或多种;

所述含活泼氢的丙烯酸酯单体为丙烯酸羟乙酯、丙烯酰胺、丙烯酸羟丙酯、N-羟甲基丙烯酰胺、甲基丙烯酸羟丙酯中的一种或多种;

所述二异氰酸酯为自异佛尔酮二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯、甲苯二异氰酸酯、二苯甲烷二异氰酸酯中的一种或多种。

5. 如权利要求4所述的方法,其特征在于,加入含活泼氢的丙烯酸酯单体之前还加入了不含活泼氢的丙烯酸酯单体作为溶剂,并用于进一步制备种子乳液。

6. 如权利要求4所述的方法,其特征在于,所述姜黄素的用量为不超过体系所有丙烯酸酯类单体质量的0.20%。

7. 如权利要求4所述的方法,其特征在于,所述PA乳液由包括如下步骤的方法得到:将丙烯酸酯类单体10~30g,阴离子乳化剂0.1~0.5g、非离子乳化剂0.05~0.3g、水30~40g混合均匀,40~60℃搅拌乳化30~50min,得到PA乳液;所述丙烯酸酯类单体为不含活泼氢的丙烯酸酯单体或者含活泼氢的丙烯酸酯类单体。

8. 如权利要求4所述的方法,其特征在于,所述乳化剂包括阴离子乳化剂和非离子乳化剂;所述阴离子乳化剂为十二烷基磺酸钠、十二烷基苯磺酸钠、十二烷基硫酸钠、双十二烷基苯基醚二磺酸钠中的一种或多种;所述非离子乳化剂为脂肪醇聚氧乙烯醚、烷基酚聚氧乙烯醚、脂肪酸聚氧乙烯酯、聚氧乙烷羟基醇酰胺中的一种或多种;所述引发剂为过氧化氢、过硫酸铵、过硫酸钾中的一种或多种。

9. 如权利要求4所述的方法,其特征在于,包括如下步骤:

步骤一:将丙烯酸酯类单体10~30g,阴离子乳化剂0.1~0.5g、非离子乳化剂0.05~0.3g、水30~40g,加入到装有温度计、搅拌器、玻璃瓶塞的三口烧瓶中,混合均匀,调整磁力搅拌器温度为40~60℃,搅拌下充分乳化30~50min,得到PA乳液;

步骤二:在装有温度计、冷凝管、机械搅拌装置的四口烧瓶中加入不含活泼氢的丙烯酸酯单体5~10g、不超过体系所有丙烯酸酯类单体质量的0.20%的姜黄素、二异氰酸酯0.02~0.08g,升温至70~80℃反应1~2h;

步骤三:升温至90~110℃,加入含活泼氢的丙烯酸酯类单体1~3g、丙酮2~4mL,反应1~3h;

步骤四:降温到50~70℃,然后加入阴离子乳化剂0.1~0.3g、非离子乳化剂0.05~0.15g、水10~15g,增大搅拌速度,反应30~50min,充分乳化;降低搅拌速度,称取步骤二、步骤三中丙烯酸酯类单体总质量1~2%的无机过氧化物引发剂,以单体:水质量比1:100化开,加入四口瓶中,反应30~50min,制备种子乳液;

步骤五:称取步骤一中单体质量1~2%的无机过氧化物引发剂,以单体:水质量比1:100化开,分别用两个恒压分液漏斗在四口烧瓶上同时向步骤四得到的种子乳液中滴加无机过氧化物水溶液和PA乳液,控制滴加速度,2~4h滴完;塞紧瓶口,反应1~2h,用氨水调节pH为7~7.5,制得环保型荧光水性丙烯酸树脂乳液;

所述丙烯酸酯类单体为不含活泼氢的丙烯酸酯单体或者含活泼氢的丙烯酸酯单体;

所述阴离子乳化剂为十二烷基磺酸钠、十二烷基苯磺酸钠、十二烷基硫酸钠、双十二烷基苯基醚二磺酸钠中的一种或多种;

所述非离子乳化剂为脂肪醇聚氧乙烯醚、烷基酚聚氧乙烯醚、脂肪酸聚氧乙烯酯、聚氧乙烯烷基醇酰胺中的一种或多种;

所述无机过氧化物引发剂为过氧化氢、过硫酸铵、过硫酸钾中的一种或多种。

10. 权利要求4-9任一项所述方法得到的环保型荧光水性丙烯酸树脂。

具有碳碳双键的改性姜黄素、制得的环保型荧光水性丙烯酸树脂及制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及丙烯酸树脂技术领域,具体涉及一种环保型荧光水性丙烯酸树脂及其制备方法。

背景技术

[0002] 荧光小分子在使用过程中往往存在与基体相容性不好,易褪色,染料易迁移,色牢度不高,发色基团的分布不均匀、颜色不够鲜艳、易洗脱等缺陷,所以荧光高分子的研究逐渐成为热门领域。

[0003] 水性丙烯酸树脂优点诸多,其乳液呈半透明,性价比高,有良好的黏着性、成膜坚韧、涂层耐光耐老化、薄膜平整光亮、透明、柔韧有弹性、卫生性能及耐干湿擦性能良好、配伍性好、使用方便。近年来,在涂料、织物涂饰剂等方面得到广泛的应用。将荧光小分子以化学键合的方式引入到水性丙烯酸树脂中,可以制备出性能优良的环保型荧光水性丙烯酸树脂材料。

发明内容

[0004] 本发明的目的是提供一种环保型荧光水性丙烯酸树脂及其制备方法。

[0005] 本发明所采用的技术方案为:

[0006] 环保型荧光水性丙烯酸树脂的制备方法,其特征在于:

[0007] 包括以下步骤:

[0008] 步骤一:将不含活泼氢的丙烯酸酯类单体10~30g,阴离子乳化剂0.1~0.5g、非离子乳化剂0.05~0.3g、水30~40g,加入到装有温度计、搅拌器、玻璃瓶塞的三口烧瓶中,混合均匀,调整磁力搅拌器温度为40~60℃,搅拌下充分乳化30~50min,得到PA乳液。

[0009] 步骤二:在装有标准合成反应设备(温度计、冷凝管、机械搅拌装置)的四口烧瓶中加入不含活泼氢的丙烯酸酯类单体5~10g、体系所有丙烯酸酯类单体质量0~0.20%的姜黄素、二异氰酸酯化合物0.02~0.08g,升温至70~80℃反应1~2h。

[0010] 步骤三:升温至90~110℃,加入含活泼氢的丙烯酸酯类单体1~3g、丙酮2~4mL,反应1~3h。

[0011] 步骤四:降温到50~70℃,然后加入阴离子乳化剂0.1~0.3g、非离子乳化剂0.05~0.15g、水10~15g,增大搅拌速度,反应30~50min,充分乳化。降低搅拌速度,称取步骤二、三中丙烯酸酯类单体总质量1~2%的无机过氧化物引发剂以单体:水质量比(1:100)化开,加入四口瓶中,反应30~50min,制备种子乳液;

[0012] 步骤五:称取步骤一中单体质量1~2%的无机过氧化物引发剂,以单体:水质量比(1:100)化开,分别用两个恒压分液漏斗在四口烧瓶上同时滴加无机过氧化物水溶液和种子乳液PA,控制滴加速度,2~4h滴完。塞紧瓶口,反应1~2h,用氨水调节pH为7~7.5,制得环保型荧光水性丙烯酸树脂乳液。

[0013] 步骤一、二中,不含活泼氢丙烯酸酯类单体选自丙烯酸甲酯、丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸甲酯。

[0014] 本发明采用外乳化法,通过乳化剂的选择,可以形成水包油型乳液,具体如下:

[0015] 步骤一、四中,阴离子乳化剂选自十二烷基磺酸、十二烷基苯磺酸钠、十二烷基硫酸钠、双十二烷基苯基醚二磺酸钠。

[0016] 步骤一、四中,非离子乳化剂选自脂肪醇聚氧乙烯醚、烷基酚聚氧乙烯醚、脂肪酸聚氧乙烯酯、聚氧乙烯烷基醇酰胺。

[0017] 步骤二中,二异氰酸酯化合物选自异佛尔酮二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯、甲苯二异氰酸酯、二苯甲烷二异氰酸酯。

[0018] 步骤三中,含活泼氢丙烯酸酯类单体是指具有氨基、羟基等与异氰酸酯基具有较高反应活性的基团的丙烯酸酯类单体,如丙烯酸羟乙酯、丙烯酰胺、丙烯酸羟丙酯、N-羟甲基丙烯酰胺、甲基丙烯酸羟丙酯,优选丙烯酸羟乙酯、丙烯酰胺。

[0019] 步骤四中,无机过氧化物引发剂选自过氧化氢、过硫酸铵、过硫酸钾。

[0020] 如所述的环保型荧光水性丙烯酸树脂的制备方法制得的环保型荧光水性丙烯酸树脂乳液。

[0021] 本发明具有以下优点:

[0022] 1. 本发明以异佛尔酮二异氰酸酯为交联剂,将荧光小分子通过化学键合的方式引入到水性丙烯酸树脂分子链中,解决了小分子易脱落、分布不均匀及稳定性差等问题,另外水性丙烯酸树脂以水作为溶剂,安全环保,具有广阔的应用前景。

[0023] 2. 水性丙烯酸树脂可以作为载体树脂,载体树脂就是荧光染料的附着物,主要作用有帮助荧光染料展色、提高荧光染料与下游树脂的相容性、保护荧光染料的性能。通常载体树脂是强极性树脂,分子中含有胺基、羟基、醚键、酰胺基等强极性基团,一方面有助色作用,增大荧光效率;另一方面与荧光染料有很好的相容性,有助于染料的均匀分散。

[0024] 3. 赋予水性丙烯酸树脂涂料以荧光效应,将其应用于皮革、织物涂饰可提高色泽光感度,时尚度及美观度,满足人们对功能化、差异化产品的需求。

附图说明

[0025] 图1为本发明环保型荧光水性丙烯酸树脂的合成过程示意图。

[0026] 图2为不同姜黄素含量的环保型荧光水性丙烯酸树脂的荧光发射图谱。

[0027] 随着姜黄素(CUR)含量的增大,荧光丙烯酸树脂(CUR-PR)分散液的荧光强度也随之增大,并且在含量为0.18%时达到最大,之后当含量增大到0.20%时,CUR-PR的荧光强度呈现明显的下降趋势。即CUR-PR分散液中存在浓度自猝灭效应,这是由于较大浓度时,CUR-PR分子间相互作用增强,从而导致CUR激发态分子及基态分子二聚物的出现,单体的第一电子激发单重态的能量高于二聚物的第一电子激发单重态能量,故二聚物可能会以共振能量转移或辐射的方式猝灭荧光,从而导致荧光强度的下降。

[0028] 图3为不同姜黄素含量的环保型荧光水性丙烯酸树脂的超景深显微镜观测图。

具体实施方式

[0029] 下面结合具体实施方式对本发明进行详细的说明。

[0030] 本发明涉及的环保型荧光水性丙烯酸树脂的制备方法,包括以下步骤:

[0031] 步骤一:将不含活泼氢的丙烯酸酯类单体10~30g,阴离子乳化剂0.1~0.5g、非离子乳化剂0.05~0.3g、水30~40g,加入到装有温度计、搅拌器、玻璃瓶塞的三口烧瓶中,混合均匀,调整磁力搅拌器温度为40~60℃,搅拌下充分乳化30~50min,得到PA乳液。

[0032] 步骤二:在装有标准合成反应设备(温度计、冷凝管、机械搅拌装置)的四口烧瓶中加入不含活泼氢的丙烯酸酯类单体5~10g、体系所有丙烯酸酯类单体质量0~0.20%的姜黄素、二异氰酸酯化合物0.02~0.08g,升温至70~80℃反应1~2h。

[0033] 步骤三:升温至90~110℃,加入含活泼氢的丙烯酸酯类单体1~3g、丙酮2~4mL,反应1~3h。

[0034] 步骤四:降温到50~70℃,然后加入阴离子乳化剂0.1~0.3g、非离子乳化剂0.05~0.15g、水10~15g,增大搅拌速度,反应30~50min,充分乳化。降低搅拌速度,称取步骤二、三中丙烯酸酯类单体总质量1~2%的无机过氧化物引发剂,以单体:水质量比(1:100)化开,加入四口瓶中,反应30~50min,制备种子乳液;

[0035] 步骤五:称取步骤一中单体质量1~2%的无机过氧化物引发剂,以单体:水质量比(1:100)化开,分别用两个恒压分液漏斗在四口烧瓶上同时滴加无机过氧化物水溶液和乳液PA,控制滴加速度,2~4h滴完。塞紧瓶口,反应1~2h,用氨水调节pH为7~7.5,制得环保型荧光水性丙烯酸树脂乳液。

[0036] 步骤一、二中,不含活泼氢丙烯酸酯类单体选自丙烯酸甲酯、丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸甲酯。

[0037] 步骤一、四中,阴离子乳化剂选自十二烷基磺酸、十二烷基苯磺酸钠、十二烷基硫酸钠、双十二烷基苯基醚二磺酸钠。

[0038] 步骤一、四中,非离子乳化剂选自脂肪醇聚氧乙烯醚、烷基酚聚氧乙烯醚、脂肪酸聚氧乙烯酯、聚氧乙烯烷基醇酰胺。

[0039] 步骤二中,二异氰酸酯化合物选自异佛尔酮二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯、甲苯二异氰酸酯、二苯甲烷二异氰酸酯。

[0040] 步骤三中,含活泼氢丙烯酸酯类单体选自丙烯酸羟乙酯、丙烯酰胺。

[0041] 步骤四中,无机过氧化物引发剂选自过氧化氢、过硫酸铵、过硫酸钾。

[0042] 实施例1:

[0043] 步骤一:将丙烯酸甲酯10.5g、丙烯酸丁酯7g、丙烯酰胺3.5g,十二烷基苯磺酸钠0.42g、脂肪醇聚氧乙烯醚0.21g、水35g加入到装有温度计、搅拌器、玻璃瓶塞的三口烧瓶中,混合均匀,调整磁力搅拌器温度为50℃,搅拌下充分乳化40min,得到PA乳液。

[0044] 步骤二:在装有标准合成反应设备(温度计、冷凝管、机械搅拌装置)的四口烧瓶中加入丙烯酸甲酯4.5g、丙烯酸丁酯3g、体系中丙烯酸酯类总单体质量0.08%的姜黄素、异佛尔酮二异氰酸酯0.029g,升温至75℃反应1h。

[0045] 步骤三:升温至100℃,加入丙烯酰胺1.5g、丙酮2mL,反应1h。

[0046] 步骤四:降温到60℃,然后加入十二烷基苯磺酸钠0.18g、脂肪醇聚氧乙烯醚0.09g、水15g,增大搅拌速度,反应30min,充分乳化。降低搅拌速度,称取过硫酸铵0.18g、水18g配制过硫酸铵水溶液,加入四口瓶中,反应30min;

[0047] 步骤五:称取过硫酸铵0.42g、水42g配制过硫酸铵水溶液,分别用两个恒压分液漏

斗在四口烧瓶上同时滴加过硫酸铵水溶液和乳液PA,控制滴加速度,3h滴完。塞紧瓶口,反应1h,用氨水调节pH为7.5,制得固含量25%的环保型荧光水性丙烯酸树脂乳液。

[0048] 实施例2:

[0049] 步骤一:将丙烯酸甲酯10.5g、丙烯酸丁酯7g、丙烯酰胺3.5g,十二烷基苯磺酸钠0.28g、脂肪醇聚氧乙烯醚0.14g、水35g加入到装有温度计、搅拌器、玻璃瓶塞的三口烧瓶中,混合均匀,调整磁力搅拌器温度为50℃,搅拌下充分乳化30min,得到PA乳液。

[0050] 步骤二:在装有标准合成反应设备(温度计、冷凝管、机械搅拌装置)的四口烧瓶中加入丙烯酸甲酯4.5g、丙烯酸丁酯3g、体系中丙烯酸酯类总单体质量0.10%的姜黄素、异佛尔酮二异氰酸酯0.036g,升温至75℃反应1h。

[0051] 步骤三:升温至90℃,加入丙烯酰胺1.5g、丙酮2mL,反应1h。

[0052] 步骤四:降温到70℃,然后加入十二烷基苯磺酸钠0.12g、脂肪醇聚氧乙烯醚0.06g、水15g,增大搅拌速度,反应40min,充分乳化。降低搅拌速度,称取过硫酸铵0.09g、水9g配制过硫酸铵水溶液,加入四口瓶中反应40min;

[0053] 步骤五:称取过硫酸铵0.21g、水21g配制过硫酸铵水溶液,分别用两个恒压分液漏斗在四口烧瓶上同时滴加过硫酸铵水溶液和乳液PA,控制滴加速度,2h滴完。塞紧瓶口,反应1h,用氨水调节pH为7.5,制得固含量29%的环保型荧光水性丙烯酸树脂乳液。

[0054] 实施例3:

[0055] 步骤一:将丙烯酸甲酯10.5g、丙烯酸丁酯7g、丙烯酰胺3.5g,十二烷基苯磺酸钠0.56g、脂肪醇聚氧乙烯醚0.28g、水35g加入到装有温度计、搅拌器、玻璃瓶塞的三口烧瓶中,混合均匀,调整磁力搅拌器温度为50℃,搅拌下充分乳化40min,得到PA乳液。

[0056] 步骤二:在装有标准合成反应设备(温度计、冷凝管、机械搅拌装置)的四口烧瓶中加入丙烯酸甲酯4.5g、丙烯酸丁酯3g、体系中丙烯酸酯类总单体质量0.12%的姜黄素、异佛尔酮二异氰酸酯0.044g,升温至75℃反应1h。

[0057] 步骤三:升温至90℃,加入丙烯酰胺1.5g、丙酮3mL,反应1h。

[0058] 步骤四:降温到65℃,然后加入十二烷基苯磺酸钠0.24g、脂肪醇聚氧乙烯醚0.12g、水15g,增大搅拌速度,反应40min,充分乳化。降低搅拌速度,称取过硫酸铵0.135g、水13.5g配制过硫酸铵水溶液,加入四口瓶中,反应40min;

[0059] 步骤五:称取过硫酸铵0.315g、水31.5g配制过硫酸铵水溶液,分别用两个恒压分液漏斗在四口烧瓶上同时滴加过硫酸铵水溶液和乳液PA,控制滴加速度,2.5h滴完。塞紧瓶口,反应2h,用氨水调节pH为7.5,制得固含量为27%的环保型荧光水性丙烯酸树脂乳液。

[0060] 实施例4:

[0061] 步骤一:将丙烯酸甲酯10.5g、丙烯酸丁酯7g、丙烯酰胺3.5g,十二烷基苯磺酸钠0.56g、脂肪醇聚氧乙烯醚0.28g、水35g加入到装有温度计、搅拌器、玻璃瓶塞的三口烧瓶中,混合均匀,调整磁力搅拌器温度为50℃,搅拌下充分乳化40min,得到PA乳液。

[0062] 步骤二:在装有标准合成反应设备(温度计、冷凝管、机械搅拌装置)的四口烧瓶中加入丙烯酸甲酯4.5g、丙烯酸丁酯3g、体系中丙烯酸酯类总单体质量0.15%的姜黄素、异佛尔酮二异氰酸酯0.054g,升温至75℃反应1h。

[0063] 步骤三:升温至100℃,加入丙烯酰胺1.5g、丙酮4mL,反应1h。

[0064] 步骤四:降温到70℃,然后加入十二烷基苯磺酸钠0.24g、脂肪醇聚氧乙烯醚

0.12g、水15g,增大搅拌速度,反应40min,充分乳化。降低搅拌速度,称取过硫酸铵0.09g、水9g配制过硫酸铵水溶液,加入四口瓶中,反应40min;

[0065] 步骤五:称取过硫酸铵0.21g、水21g配制过硫酸铵水溶液,分别用两个恒压分液漏斗在四口烧瓶上同时滴加过硫酸铵水溶液和乳液PA,控制滴加速度,3h滴完。塞紧瓶口,反应1h,用氨水调节pH为7.5,制得固含量为31%的环保型荧光水性丙烯酸树脂乳液。

[0066] 实施例5:

[0067] 步骤一:将丙烯酸甲酯10.5g、丙烯酸丁酯7g、丙烯酰胺3.5g,十二烷基苯磺酸钠0.42g、脂肪醇聚氧乙烯醚0.21g、水35g加入到装有温度计、搅拌器、玻璃瓶塞的三口烧瓶中,混合均匀,调整磁力搅拌器温度为55℃,搅拌下充分乳化40min,得到PA乳液。

[0068] 步骤二:在装有标准合成反应设备(温度计、冷凝管、机械搅拌装置)的四口烧瓶中加入丙烯酸甲酯4.5g、丙烯酸丁酯3g、体系中丙烯酸酯类总单体质量0.18%的姜黄素、异佛尔酮二异氰酸酯0.065g,升温至75℃反应1h。

[0069] 步骤三:升温至100℃,加入丙烯酰胺1.5g、丙酮3mL,反应1h。

[0070] 步骤四:降温到60℃,然后加入十二烷基苯磺酸钠0.18g、脂肪醇聚氧乙烯醚0.09g、水15g,增大搅拌速度,反应50min,充分乳化。降低搅拌速度,称取过硫酸铵0.09g、水9g配制过硫酸铵水溶液,加入四口瓶中,反应50min;

[0071] 步骤五:称取过硫酸铵0.21g、水21g配制过硫酸铵水溶液,分别用两个恒压分液漏斗在四口烧瓶上同时滴加过硫酸铵水溶液和乳液PA,控制滴加速度,2.5h滴完。塞紧瓶口,反应1.5h,用氨水调节pH为7.5,制得固含量为30%的环保型荧光水性丙烯酸树脂乳液。

[0072] 实施例6:

[0073] 步骤一:将丙烯酸甲酯20g、丙烯酸丁酯7g、甲基丙烯酸甲酯3g,十二烷基磺酸钠0.5g、聚氧乙烯烷基醇酰胺0.05g、水30g加入到装有温度计、搅拌器、玻璃瓶塞的三口烧瓶中,混合均匀,调整磁力搅拌器温度为40℃,搅拌下充分乳化50min,得到PA乳液。

[0074] 步骤二:在装有标准合成反应设备(温度计、冷凝管、机械搅拌装置)的四口烧瓶中加入丙烯酸甲酯10g、体系中丙烯酸酯类总单体质量0.02%的姜黄素、六亚甲基二异氰酸酯0.02g,升温至70℃反应1h。

[0075] 步骤三:升温至90℃,加入N-羟甲基丙烯酰胺1g、丙酮2mL,反应2h。

[0076] 步骤四:降温到50℃,然后加入十二烷基苯磺酸钠0.1g、脂肪醇聚氧乙烯醚0.15g、水13g,增大搅拌速度,反应40min,充分乳化。降低搅拌速度,称取过硫酸铵0.1g、水10g配制过硫酸铵水溶液,加入四口瓶中,反应50min;

[0077] 步骤五:称取过硫酸铵0.3g、水30g配制过硫酸铵水溶液,分别用两个恒压分液漏斗在四口烧瓶上同时滴加过硫酸铵水溶液和乳液PA,控制滴加速度,2h滴完。塞紧瓶口,反应1h,用氨水调节pH为7,制得环保型荧光水性丙烯酸树脂乳液。

[0078] 实施例7:

[0079] 步骤一:将丙烯酸羟乙酯10g,十二烷基磺酸钠0.1g、烷基酚聚氧乙烯醚0.3g、水40g加入到装有温度计、搅拌器、玻璃瓶塞的三口烧瓶中,混合均匀,调整磁力搅拌器温度为60℃,搅拌下充分乳化30min,得到PA乳液。

[0080] 步骤二:在装有标准合成反应设备(温度计、冷凝管、机械搅拌装置)的四口烧瓶中加入丙烯酸甲酯5g、体系中丙烯酸酯类总单体质量0.20%的姜黄素、甲苯二异氰酸酯0.06g、

二苯甲烷二异氰酸酯0.02g,升温至80℃反应2h。

[0081] 步骤三:升温至110℃,加入丙烯酸羟丙酯1g、丙烯酸羟乙酯2g、丙酮4mL,反应3h。

[0082] 步骤四:降温到70℃,然后加入双十二烷基苯基醚二磺酸钠0.3g、脂肪醇聚氧乙烯醚0.05g、水10g,增大搅拌速度,反应30min,充分乳化。降低搅拌速度,称取过硫酸铵0.1g、水10g配制过硫酸铵水溶液,加入四口瓶中,,反应30min;

[0083] 步骤五:称取过硫酸铵0.2g、水20g配制过硫酸铵水溶液,分别用两个恒压分液漏斗在四口烧瓶上同时滴加过硫酸铵水溶液和乳液PA,控制滴加速度,4h滴完。塞紧瓶口,反应2h,用氨水调节pH为7.5,制得环保型荧光水性丙烯酸树脂乳液。

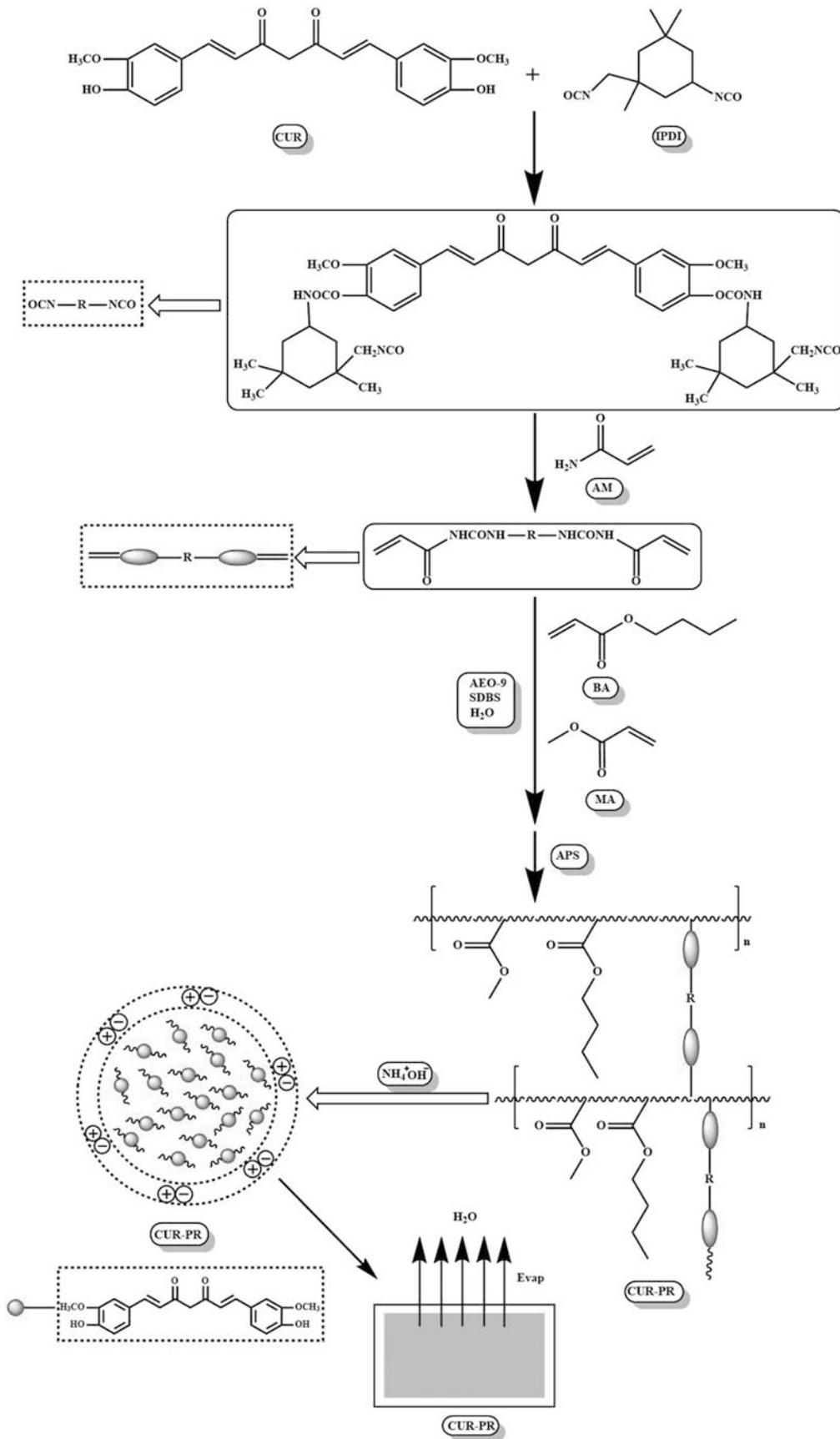


图1

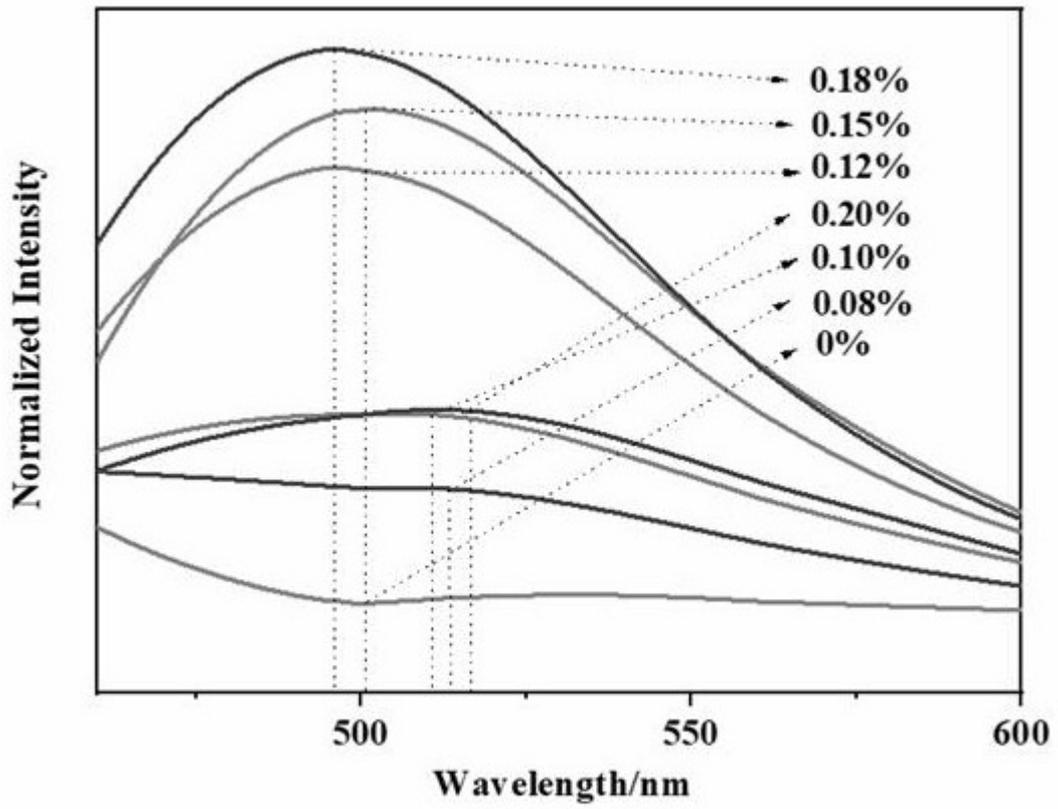


图2

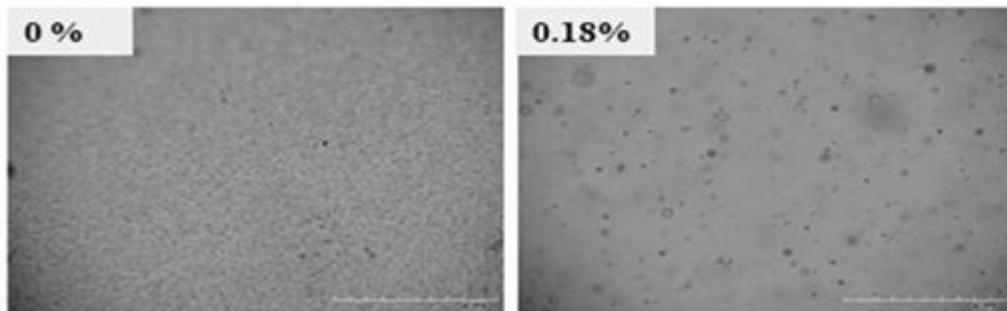


图3