



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 113603833 B

(45) 授权公告日 2024.09.03

(21) 申请号 202110752677.0 *C08F 220/18* (2006.01)

(22) 申请日 2021.07.02 *C08F 212/08* (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号 *C08F 222/14* (2006.01)

申请公布号 CN 113603833 A *C08F 220/58* (2006.01)

(43) 申请公布日 2021.11.05 *C08F 230/08* (2006.01)

(73) 专利权人 珠海展辰新材料股份有限公司 *C08F 220/40* (2006.01)

地址 519000 广东省珠海市高栏港经济区 *C09D 151/08* (2006.01)

精细化工区南化三路28号 *C08G 63/49* (2006.01)

(72) 发明人 朱晓亮 刘志刚 陈寿生 (56) 对比文件
CN 108059695 A, 2018.05.22

(74) 专利代理机构 深圳中一联合知识产权代理 审查员 吴伟
有限公司 44414

专利代理师 黄志云

(51) Int. Cl.

C08F 283/01 (2006.01)

C08F 220/14 (2006.01)

权利要求书3页 说明书11页

(54) 发明名称

醇酸-丙烯酸杂化乳液及其制备方法

(57) 摘要

本申请涉及涂料技术领域,提供了一种醇酸-丙烯酸杂化乳液,包括如下重量份数的下列组分:300~350份丙烯酸类单体/乙烯类单体;10~50份交联单体;20~80份醇酸预聚体;150~180份稳定剂;360~400份水;10~20份助剂。提供的乳液混合物的丰满度、基材渗透性和颜料润湿性;并且,引入了稳定剂,稳定剂在聚合反应过程中形成胶束,使得体系中含有醇酸预聚体的聚合单体混合溶液在胶束的包围下共聚,从而获得既具有纳米级平均粒径又具有较窄的单峰形态的粒度分布的乳液颗粒,使得到的醇酸-丙烯酸杂化乳液具有零VOC、耐水性较好的特点。

1. 一种醇酸-丙烯酸杂化乳液,其特征在于,包括如下重量份数的下列组分:

丙烯酸类单体/乙烯类单体 300~350 份;

交联单体 10~50 份;

醇酸预聚体 20~80 份;

稳定剂 150~180 份;

水 360~400 份;

助剂 10~20 份;

所述醇酸-丙烯酸杂化乳液的制备方法包括如下步骤:

根据所述醇酸-丙烯酸杂化乳液确定原料的组分及份数;

将稳定剂与部分水进行第一混合加热处理,得到第一混合物;

将丙烯酸类单体/乙烯类单体、交联单体、醇酸预聚体、助剂及剩余的水进行第二混合处理,得到第二混合物;

将所述第一混合物与所述第二混合物进行第三混合加热处理,并进行过滤处理,得到醇酸-丙烯酸杂化乳液;

其中,所述醇酸预聚体的酸值低于10mgKOH/g;

所述稳定剂选自碱溶性树脂,且所述碱溶性树脂选自固体型碱溶性树脂或溶液型碱性树脂或乳液型碱性树脂,在 $\text{pH} \leq 7$ 的酸性或中性水性介质中不溶或以乳液或悬浮液存在,但水性介质为碱性时,则会溶解为均一的透明体系,此时分子结构中所包含的各种酸基被阳离子中和,用作高分子阴离子表面活性剂。

2. 根据权利要求1所述的醇酸-丙烯酸杂化乳液,其特征在于,所述醇酸预聚体包括如下重量份数的下列组分:

植物油脂肪酸 40~60 份;

二元酸 15~20 份;

多元醇 20~30 份;

顺丁烯二酸酐 3~10 份;

催化剂 0.05~0.5 份;

抗氧化剂 0.1~0.5 份;

阻聚剂 0.1~0.5 份。

3. 根据权利要求2所述的醇酸-丙烯酸杂化乳液,其特征在于,所述植物油脂肪酸选自精制亚麻油酸、高碘值大豆油酸、妥尔油酸、脱水蓖麻油酸、蓖麻油酸、桐油酸中的至少一

种;和/或,

所述二元酸选自邻苯二甲酸酐、间苯二甲酸、对苯二甲酸、己二酸、四氢苯酐、六氢苯酐、偏苯三酸酐、富马酸、癸二酸、均苯四酸酐中的至少一种;和/或,

所述多元醇选自乙二醇、1,2-和1,3-丙二醇、丁二醇、己二醇、新戊二醇、二缩二乙二醇、一缩二丙二醇、三羟甲基丙烷、甘油、季戊四醇、三羟甲基乙烷中的至少一种。

4. 根据权利要求2所述的醇酸-丙烯酸杂化乳液,其特征在于,所述催化剂选自单丁基氧化锡、二丁基氧化锡、二丁基氧化锡氯化物、二丁基二月桂酸锡、二丁基二乙酸锡、单丁基三氯化锡中的至少一种;和/或,

所述抗氧化剂选自2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚、四[β -(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸]季戊四醇酯、 β -(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸正十八碳醇酯和亚磷酸酯类抗氧剂中的至少一种;和/或,

所述阻聚剂选自对羟基苯甲醚、对苯二酚、对苯醌、甲基氢醌、2-叔丁基对苯二酚、2,5-二叔丁基对苯二酚、酚噻嗪、 β -苯基萘胺、对叔丁基邻苯二酚、1,1-二苯基-2-三硝基苯胍、2,2,6,6-四甲基哌啶氮氧自由基、阻聚剂-701和阻聚剂-705中的至少一种。

5. 根据权利要求1~4任一所述的醇酸-丙烯酸杂化乳液,其特征在于,所述丙烯酸类单体选自丙烯酸、甲基丙烯酸以及甲基丙烯酸C1~C20的烷基酯中的至少一种;和/或,

所述乙烯类单体选自苯乙烯、醋酸乙烯酯、丙烯腈、氯乙烯、Veova 9、Veova 10中的至少一种。

6. 根据权利要求5所述的醇酸-丙烯酸杂化乳液,其特征在于,所述甲基丙烯酸C1~C20的烷基酯选自丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸异辛酯、丙烯酸月桂酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸叔丁酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯、衣康酸、丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、甲基丙烯酸羟乙酯、甲基丙烯酸羟丙酯、丙烯酸羟乙酯、丙烯酸羟丙酯中的至少一种。

7. 根据权利要求1~4任一所述的醇酸-丙烯酸杂化乳液,其特征在于,所述交联单体选自丙烯酰胺、羟甲基丙烯酰胺、二烯基苯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、乙烯基三甲氧基硅烷、双丙酮丙烯酰胺、己二酸二酰肼、甲基丙烯酸乙酰乙酸乙酯、己二胺中的至少一种。

8. 根据权利要求1~4任一所述的醇酸-丙烯酸杂化乳液,其特征在于,所述助剂包括如下重量份组分:

乳化剂	10~15 份;
缓冲剂	5~10 份;
链转移剂	1~8 份;
引发剂	1~5 份;
中和剂	1~4 份;
消泡剂	1~3 份;
防腐剂	0.5~2 份。

9. 一种醇酸-丙烯酸杂化乳液的制备方法,其特征在於,包括如下步骤:

根据权利要求1~8任一所述的醇酸-丙烯酸杂化乳液确定原料的组分及份数;

将稳定剂与部分水进行第一混合加热处理,得到第一混合物;

将丙烯酸类单体/乙烯类单体、交联单体、醇酸预聚体、助剂及剩余的水进行第二混合处理,得到第二混合物;

将所述第一混合物与所述第二混合物进行第三混合加热处理,并进行过滤处理,得到醇酸-丙烯酸杂化乳液;

其中,所述醇酸预聚体的酸值低于10mgKOH/g;

所述稳定剂选自碱溶性树脂,且所述碱溶性树脂选自固体型碱溶性树脂或溶液型碱性树脂或乳液型碱性树脂,在 $\text{pH} \leq 7$ 的酸性或中性水性介质中不溶或以乳液或悬浮液存在,但水性介质为碱性时,则会溶解为均一的透明体系,此时分子结构中所包含的各种酸基被阳离子中和,用作高分子阴离子表面活性剂。

10. 根据权利要求9所述的醇酸-丙烯酸杂化乳液的制备方法,其特征在於,所述醇酸预聚体的制备方法包括如下步骤:

提供醇酸预聚体的原材料植物油脂肪酸、二元酸、多元醇、顺丁烯二酸酐、催化剂、抗氧化剂、阻聚剂;

在保护气氛下,将所述植物油脂肪酸、所述二元酸、所述多元醇、所述催化剂、所述抗氧化剂于110~140°C进行加热搅拌处理,得到第一组分;

将所述第一组分于170~220°C进行脱水缩合处理,得到第二组分;

将所述第二组分与所述顺丁烯二酸酐、阻聚剂进行混合,于120~150°C反应3~5小时后降温至常温,得到醇酸预聚体。

醇酸-丙烯酸杂化乳液及其制备方法

技术领域

[0001] 本申请属于涂料技术领域,尤其涉及一种醇酸-丙烯酸杂化乳液及其制备方法。

背景技术

[0002] 随着政府对VOC(挥发性有害物质)排放量的限制,溶剂型树脂在涂料领域中的应用受到很大限制。现阶段提供了更多的是水性涂料,水性涂料是涂料市场上一种比较新型的涂料,水性涂料相对于溶剂性油漆涂料,具有以下特点:一、水性涂料以水作溶剂,节省大量资源;水性涂料消除了施工时火灾危险性;降低了对大气污染;水性涂料仅采用少量低毒性醇醚类有机溶剂,改善了作业环境条件。一般的水性涂料有机溶剂(占涂料)在10%~15%之间,而阴极电泳涂料已降至1.2%以下,对降低污染节省资源效果显著;二、水性涂料在湿表面和潮湿环境中可以直接涂覆施工;水性涂料对材质表面适应性好,涂层附着力强;三、水性涂料涂装工具可用水清洗,大大减少清洗溶剂的消耗;四、水性涂料电泳涂膜均匀、平整。展平性好;内腔、焊缝、棱角、棱边部位都能涂上一定厚度的涂膜,有很好的防护性;电泳涂膜有最好的耐腐蚀性,厚膜阴极电泳涂层的耐盐雾性最高可达1200h。

[0003] 水性醇酸-丙烯酸杂化乳液具有环保和优异的性价比等特点,目前被广泛应用于木器涂料和工业防腐等各个领域。但是,目前的水性醇酸-丙烯酸杂化树脂均是二级分散体,即通过溶液聚合方法进行酯化和共聚反应,中和成盐后再分散转水,所以不可避免含有较多VOC,且普遍存在耐水性差的缺点。

发明内容

[0004] 本申请的目的在于提供一种醇酸-丙烯酸杂化乳液及其制备方法,旨在解决现有技术中水性醇酸-丙烯酸杂化乳液含有大量VOC、耐水性较差、粒径较大的问题。

[0005] 为实现上述申请目的,本申请采用的技术方案如下:

[0006] 第一方面,本申请提供一种醇酸-丙烯酸杂化乳液,包括如下重量份数的下列组分:

丙烯酸类单体/乙烯类单体	300~350 份;
交联单体	10~50 份;
醇酸预聚体	20~80 份;
[0007] 稳定剂	150~180 份;
水	360~400 份;
助剂	10~20 份。

[0008] 第二方面,本申请提供一种醇酸-丙烯酸杂化乳液的制备方法,包括如下步骤:

[0009] 根据所述的醇酸-丙烯酸杂化乳液确定原料的组分及份数;

[0010] 将稳定剂与部分水进行第一混合加热处理,得到第一混合物;

[0011] 将丙烯酸类单体/乙烯类单体、交联单体、醇酸预聚体、助剂及剩余的水进行第二混合处理,得到第二混合物;

[0012] 将所述第一混合物与所述第二混合物进行第三混合加热处理,并进行过滤处理,得到醇酸-丙烯酸杂化乳液。

[0013] 本申请第一方面提供的醇酸-丙烯酸杂化乳液,该乳液混合物中,以丙烯酸类单体/乙烯类单体为主要组分,并且引入了含有不饱和双键的醇酸预聚体作为聚合单体之一,以形成醇酸-丙烯酸杂化乳液,有利于提高乳液的丰满度、基材渗透性和颜料润湿性;并且,引入了稳定剂,稳定剂在聚合反应过程中形成胶束,使得体系中含有醇酸预聚体的聚合单体混合溶液在胶束的包围下共聚,从而获得既具有纳米级平均粒径又具有较窄的单峰形态的粒度分布的乳液颗粒,明显改善了传统一级分散体乳液粒径较大的问题;同时通过各组分的协同作用,使得到的醇酸-丙烯酸杂化乳液具有零VOC、耐水性较好的特点,同时又具有丰满度好、基材渗透性和颜料润湿性好的优点,有利于广泛使用。

[0014] 本申请第二方面提供的醇酸-丙烯酸杂化乳液的制备方法,该制备方法工艺简单,通过将各组分物质进行混合处理即可得到醇酸-丙烯酸杂化乳液,在大规模制备过程中,提供多个反应釜进行作用,确保能够制备得到具有上述优异性质的醇酸-丙烯酸杂化乳液。

具体实施方式

[0015] 为了使本申请要解决的技术问题、技术方案及有益效果更加清楚明白,以下结合实施例,对本申请进行进一步详细说明。应当理解,此处所描述的具体实施例仅仅用以解释本申请,并不用于限定本申请。

[0016] 本申请中,术语“和/或”,描述关联对象的关联关系,表示可以存在三种关系,例如,A和/或B,可以表示:单独存在A,同时存在A和B,单独存在B的情况。其中A,B可以是单数或者复数。字符“/”一般表示前后关联对象是一种“或”的关系。

[0017] 本申请中,“至少一个”是指一个或者多个,“多个”是指两个或两个以上。“以下至少一项(个)”或其类似表达,是指的这些项中的任意组合,包括单项(个)或复数项(个)的任意组合。例如,“a,b,或c中的至少一项(个)”,或,“a,b,和c中的至少一项(个)”,均可以表示:a,b,c,a-b(即a和b),a-c,b-c,或a-b-c,其中a,b,c分别可以是单个,也可以是多个。

[0018] 应理解,在本申请的各种实施例中,上述各过程的序号的大小并不意味着执行顺序的先后,部分或全部步骤可以并行执行或先后执行,各过程的执行顺序应以其功能和内在逻辑确定,而不应对本申请实施例的实施过程构成任何限定。

[0019] 在本申请实施例中使用的术语是仅仅出于描述特定实施例的目的,而非旨在限制本申请。在本申请实施例和所附权利要求书中所使用的单数形式的“一种”、“所述”和“该”也旨在包括多数形式,除非上下文清楚地表示其他含义。

[0020] 本申请实施例说明书中所提到的相关成分的重量不仅仅可以指代各组分的具体含量,也可以表示各组分间重量的比例关系,因此,只要是按照本申请实施例说明书相关组分的含量按比例放大或缩小均在本申请实施例说明书公开的范围之内。具体地,本申请实施例说明书中所述的质量可以是 μg 、 mg 、 g 、 kg 等化工领域公知的质量单位。

[0021] 术语“第一”、“第二”仅用于描述目的,用来将目的如物质彼此区分开,而不能理解

为指示或暗示相对重要性或者隐含指明所指示的技术特征的数量。例如,在不脱离本申请实施例范围的情况下,第一XX也可以被称为第二XX,类似地,第二XX也可以被称为第一XX。由此,限定有“第一”、“第二”的特征可以明示或者隐含地包括一个或者更多个该特征。

[0022] 本申请实施例第一方面提供一种醇酸-丙烯酸杂化乳液,包括如下重量份数的下列组分:

	丙烯酸类单体/乙烯类单体	300~350 份;
	交联单体	10~50 份;
	醇酸预聚体	20~80 份;
[0023]	稳定剂	150~180 份;
	水	360~400 份;
	助剂	10~20 份。

[0024] 本申请第一方面提供的醇酸-丙烯酸杂化乳液,该乳液混合物中,以丙烯酸类单体/乙烯类单体为主要组分,并且引入了含有不饱和双键的醇酸预聚体作为聚合单体之一,以形成醇酸-丙烯酸杂化乳液,有利于提高乳液的丰满度、基材渗透性和颜料润湿性;并且,引入了稳定剂,稳定剂在聚合反应过程中形成胶束,使得体系中含有醇酸预聚体的聚合单体混合溶液在胶束的包围下共聚,从而获得既具有纳米级平均粒径又具有较窄的单峰形态的粒度分布的乳液颗粒,明显改善传统一级分散体乳液粒径较大的问题;同时通过各组分的协同作用,使得到的醇酸-丙烯酸杂化乳液具有零VOC、耐水性较好的特点,同时又具有丰满度好、基材渗透性和颜料润湿性好的优点,有利于广泛使用。

[0025] 具体的,提供的醇酸-丙烯酸杂化乳液包括300~350份丙烯酸类单体/乙烯类单体,在乳液中以丙烯酸类单体/乙烯类单体为主要组分。

[0026] 在一些实施例中,丙烯酸类单体选自丙烯酸、甲基丙烯酸以及甲基丙烯酸C1~C20的烷基酯中的至少一种。进一步,甲基丙烯酸C1~C20的烷基酯选自丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸异辛酯、丙烯酸月桂酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸叔丁酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯、衣康酸、丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、甲基丙烯酸羟乙酯、甲基丙烯酸羟丙酯、丙烯酸羟乙酯、丙烯酸羟丙酯中的至少一种。提供的丙烯酸类单体作为乳液的主要组分,能够确保得到的乳液具有水性乳液性质。

[0027] 在一些实施例中,乙烯类单体选自苯乙烯、醋酸乙烯酯、丙烯腈、氯乙烯、Veova 9、Veova 10中的至少一种。提供的乙烯类单体可作为乳液的主要组分,能够确保得到的乳液具有水性乳液性质。

[0028] 具体实施例中,丙烯酸类单体/乙烯类单体的添加份数选自300份、305份、310份、315份、320份、325份、330份、335份、340份、345份、350份。

[0029] 具体的,提供的醇酸-丙烯酸杂化乳液包括10~50份交联单体,提供的交联单体能够有利于单体之间进行交联反应,提高单体之间的相互作用。

[0030] 在一些实施例中,交联单体选自丙烯酰胺、羟甲基丙烯酰胺、二乙烯基苯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、乙烯基三甲氧基硅烷、双丙酮丙烯酰胺、己二酸二酰肼、甲基丙烯酸乙

酰乙酸乙酯、己二胺中的至少一种,提供的交联剂能够有利于进行单体之间进行交联作用。

[0031] 具体实施例中,交联单体的添加份数选自:10份、15份、20份、25份、30份、35份、40份、45份、50份。

[0032] 具体的,提供的醇酸-丙烯酸杂化乳液包括20~80份醇酸预聚体,提供的含有不饱和和双键的醇酸预聚体作为聚合单体之一,以形成醇酸-丙烯酸杂化乳液,有利于提高乳液的丰满度、基材渗透性和颜料润湿性。

[0033] 在一些实施例中,醇酸预聚体包括如下重量份数的下列组分:

植物油脂肪酸 40~60 份;

二元酸 15~20 份;

多元醇 20~30 份;

[0034] 顺丁烯二酸酐 3~10 份;

催化剂 0.05~0.5 份;

抗氧化剂 0.1~0.5 份;

阻聚剂 0.1~0.5 份。

[0035] 在一些实施例中,植物油脂肪酸选自精制亚麻油酸、高碘值大豆油酸、妥尔油酸、脱水蓖麻油酸、蓖麻油酸、桐油酸中的至少一种。

[0036] 在一些实施例中,二元酸选自邻苯二甲酸酐、间苯二甲酸、对苯二甲酸、己二酸、四氢苯酐、六氢苯酐、偏苯三酸酐、富马酸、癸二酸、均苯四酸酐中的至少一种。

[0037] 在一些实施例中,多元醇选自乙二醇、1,2-和1,3-丙二醇、丁二醇、己二醇、新戊二醇、二缩二乙二醇、一缩二丙二醇、三羟甲基丙烷、甘油、季戊四醇、三羟甲基乙烷中的至少一种。

[0038] 在一些实施例中,提供的催化剂选自酯化催化剂,酯化催化剂用于促进酯化反应,进而有利于提高反应效率。在一些实施例中,催化剂选自单丁基氧化锡、二丁基氧化锡、二丁基氧化锡氯化物、二丁基二月桂酸锡、二丁基二乙酸锡、单丁基三氯化锡中的至少一种。进一步在具体实施例中,催化剂选自单丁基氧化锡,提供的单丁基氧化锡能够有利于催化多元醇形成醚。

[0039] 在一些实施例中,提供的抗氧剂用于抑制体系的氧化反应,以避免合成的醇酸预聚体的颜色加深。

[0040] 在一些实施例中,抗氧化剂选自2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚、四[β -(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸]季戊四醇酯、 β -(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸正十八碳醇酯和亚磷酸酯类抗氧剂中的至少一种。进一步,亚磷酸酯类抗氧剂包括但不限于三(2,4-二叔丁基苯基)亚磷酸酯(又称为Irgafos 168)、双(2,4-二叔丁基苯基)季戊四醇二亚磷酸酯(又称为Irgafos 126)、次磷酸。进一步实施例中,抗氧剂选为BHT、次磷酸和抗氧剂1010中至少一种,其中次磷酸抗氧化能力最强,而BHT和抗氧剂1010成本更低,且除具有抗氧化黄变作用,还具有一定的阻聚效果。

[0041] 其中,为了避免顺丁烯二酸酐的双键在高温反应时发生聚合,提供阻聚剂能够有利于醇-酸预聚物的形成。在一些实施例中,阻聚剂选自对羟基苯甲醚、对苯二酚、对苯醌、甲基氢醌、2-叔丁基对苯二酚、2,5-二叔丁基对苯二酚、酚噻嗪、 β -苯基萘胺、对叔丁基邻苯二酚、1,1-二苯基-2-三硝基苯胍、2,2,6,6-四甲基哌啶氮氧自由基、阻聚剂-701和阻聚剂-705中的至少一种。

[0042] 具体的,提供的醇酸-丙烯酸杂化乳液包括150~180份稳定剂,提供的稳定剂为一种通过加入中和剂而由不具有保护性胶体的活性的水不溶性聚合物原位转化成具有保护性胶体的活性的水溶性或水溶胀聚合物。

[0043] 在一些实施例中,稳定剂选自碱溶性树脂,提供的碱溶性树脂为固体形态、溶于某醇醚类溶剂中的溶液形态或是水性乳液形态,在 $\text{pH} \leq 7$ 的酸性或中性水性介质中不溶或以乳液或悬浮液存在,但水性介质为碱性时,则会溶解为均一的透明体系。此时分子结构中所包含的各种酸基被阳离子中和,可以用作高分子阴离子表面活性剂。

[0044] 在一些实施例中,碱溶性树脂可以选用通过本体聚合或溶液聚合后脱溶的固体型碱溶性树脂,包括但不限于BASF的Joncryl 678、Joncryl 682、Joncryl 586、韩华的Soluryl 90、Soluryl 120中的至少一种。同时,也可选用以醇醚类溶剂为的溶液聚合法得到的溶液型碱溶性树脂,其中醇醚溶剂可作为乳液的成膜助剂;也可选用通过使用乳化剂或不使用乳化剂的乳液聚合法来制备的乳液型碱溶性树脂。

[0045] 进一步,碱溶性丙烯酸树脂的分子量越小、玻璃化转变温度(T_g)越低、酸值越高,所合成的聚丙烯酸酯乳液的粒径越小,聚合稳定性、成膜性、渗透性越好。

[0046] 具体实施例中,醇酸-丙烯酸杂化乳液的稳定剂的份数选自150份、155份、160份、165份、170份、175份、180份。

[0047] 具体的,提供的醇酸-丙烯酸杂化乳液包括10~20份助剂,其中,助剂包括如下重量份组分:

乳化剂 10~15 份;

缓冲剂 5~10 份;

链转移剂 1~8 份。

[0048] 引发剂 1~5 份;

中和剂 1~4 份;

消泡剂 1~3 份;

防腐剂 0.5~2 份。

[0049] 在一些实施例中,乳化剂包括但不限于包括阴离子型乳化剂、非离子型乳化剂和反应型乳化剂中的至少一种。其中,阴离子型乳化剂包括但不限于碳原子个数为8~22的烷基硫酸的碱金属盐或铵盐、乙氧基化的链烷醇的硫酸单酯的碱金属盐和铵盐、乙氧基化的烷基酚的硫酸单酯的碱金属盐和铵盐、碳原子个数为12~18的烷基磺酸的碱金属盐和铵盐、碳原子个数为9~18的烷基芳基磺酸或烷基苄基磺酸的碱金属盐和铵盐、烷基苯磺酸的碱金属盐、磺化的脂肪酸、磺化的烯烃、磺化的二苯醚、黄基琥珀酸盐、脂肪醇硫酸盐、烷基

酚硫酸盐、烷基聚乙二醇醚硫酸盐、脂肪醇醚硫酸盐、脂肪醇磷酸盐、烷基酚硫酸盐、烷基聚乙二醇醚磷酸盐、烷基聚环氧烷磷酸盐和脂肪醇醚磷酸盐；非离子型乳化剂包括但不限于长链醇的乙氧基化物、聚环氧乙烷/聚环氧丙烷的均聚物和共聚物、乙氧基化的单烷基酚；反应型乳化剂包括至少一个乳化基团和至少一个可自由基聚合的基团（例如烯丙基、丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、乙烯基醚），包括但不限于ADEKA的SR10、SR1025、ER20等或SOLVAY的PAM 100、PAM200、PAM4000。

[0050] 在一些实施例中，缓冲剂用于稳定体系的pH环境，使得反应平缓的进行。缓冲剂包括但不限于碳酸氢钠、柠檬酸钠、磷酸二氢钠。

[0051] 在一些实施例中，链转移剂有助于调节聚丙烯酸酯的分子量，使其分子量分布范围缩小，改善乳液的粒径分布，从而更有利于提高漆膜的理化性能。其中，链转移剂包括但不限于正十二烷基硫醇、叔十二烷基硫醇、 α -甲基苯乙烯线性二聚体、叔丁基硫醇、巯基乙酸、巯基丙酸、巯基丙酸丁酯、巯基乙酸-2-乙基己酯、巯基丙酸-2-乙基己酯、巯基乙酸异十三烷基酯和巯基丙基三甲氧基硅烷等。

[0052] 具体实施例中，链转移剂选为 α -甲基苯乙烯线性二聚体（AMDS），该链转移剂气味小，可降低乳液气味。

[0053] 在一些实施例中，引发剂用于引发单体组合物中的各单体之间相互聚合，从而合成聚丙烯酸酯。一些实施例中，引发剂包括过氧化物引发剂和/或氧化-还原引发体系。其中，过氧化物引发剂包括但不限于过硫酸钠、过硫酸钾、过硫酸铵、叔丁基过氧化氢、异丙苯过氧化氢。

[0054] 在一些实施例中，中和剂选自氨水、三乙胺、二甲基乙醇胺、氢氧化钾、氢氧化钠的一种及任意组合。提供中和剂能够较好调节反应的体系。

[0055] 在一些实施例中，提供消泡剂有利于消除反应过程中的泡沫，确保得到的乳液不会出现泡沫。

[0056] 在一些实施例中，提供防腐剂有利于得到的确保得到的乳液具有一定的防腐效果，确保保质期较长。

[0057] 本申请实施例第二方面提供一种醇酸-丙烯酸杂化乳液的制备方法，包括如下步骤：

[0058] S01. 根据醇酸-丙烯酸杂化乳液确定原料的组分及份数；

[0059] S02. 将稳定剂与部分水进行第一混合加热处理，得到第一混合物；

[0060] S03. 将丙烯酸类单体/乙烯类单体、交联单体、醇酸预聚体、助剂及剩余的水进行第二混合处理，得到第二混合物；

[0061] S04. 将第一混合物与第二混合物进行第三混合加热处理，并进行过滤处理，得到醇酸-丙烯酸杂化乳液。

[0062] 本申请第二方面提供的醇酸-丙烯酸杂化乳液的制备方法，该制备方法工艺简单，通过将各组分物质进行混合处理即可得到醇酸-丙烯酸杂化乳液，在大规模制备过程中，提供多个反应釜进行作用，确保能够制备得到具有上述优异性质的醇酸-丙烯酸杂化乳液。

[0063] 步骤S01中，提供的醇酸-丙烯酸杂化乳液的原料组分与份数，与上文所论述的一致，为了节约篇幅，此处不再进行赘述。

[0064] 步骤S02中，将稳定剂与部分水进行第一混合加热处理，得到第一混合物。

[0065] 具体实施例中,在反应釜中将碱溶性丙烯酸树脂、碱和水进行第一混合加热处理,搅拌直至体系透明。

[0066] 在一些实施例中,碱溶性树脂可以选用通过本体聚合或溶液聚合后脱溶的固体型碱溶性树脂,包括但不限于BASF的Joncryl 678、Joncryl 682、Joncryl 586、韩华的Soluryl 90、Soluryl 120中的至少一种。同时,也可选用以醇醚类溶剂为的溶液聚合得到的溶液型碱溶性树脂,其中醇醚溶剂可作为乳液的成膜助剂;也可选用通过使用乳化剂或不使用乳化剂的乳液聚合法来制备的乳液型碱溶性树脂。

[0067] 步骤S03中,将丙烯酸类单体/乙烯类单体、交联单体、醇酸预聚体、助剂及剩余的水进行第二混合处理,得到第二混合物。

[0068] 具体实施例中,在乳化釜中准备单体混合物,包括至少一种丙烯酸类单体或/和乙烯类单体,交联单体,以及上述醇酸预聚体在内的混合单体,也可能还包括水、乳化剂、缓冲剂、链转移剂等组份;在滴加罐中准备引发剂溶液体系。

[0069] 步骤S04中,将第一混合物与第二混合物进行第三混合加热处理,并进行过滤处理,得到醇酸-丙烯酸杂化乳液。

[0070] 在一些实施例中,丙烯酸混合单体的加入方式包含如下多种形式,且不限于所枚举范围,都属于本发明保护范围。

[0071] 形式一:丙烯酸混合单体设计为一个组份,先向反应釜中加入一定比例进行种子聚合,再滴加剩余部分;

[0072] 形式二:丙烯酸混合单体设计为不同单体种类和比例的至少两个以上组份,先向反应釜中加入一定比例的第一组份进行种子聚合,再依次滴加剩余部分及剩余组份,从而形成特殊的多层核壳结构;

[0073] 形式三:丙烯酸混合单体设计为不同单体种类和比例的至少两个以上组份,先向反应釜中加入一定比例的第一组份进行种子聚合,再滴加剩余部分,与此同时另一组份混合单体滴加进该组份中混合均匀,从而形成特殊的渐进式结构;

[0074] 以上形式中,对于某一组份混合单体可以是滴加方式进反应釜,也可以是一次性加入或分多次加入进反应釜。

[0075] 具体实施例中,将反应釜釜底料加热到一定温度后,将单体混合物和引发剂体系以一定的方式加入到反应釜,进行聚合反应。进一步,经过可能需要的后消除残单阶段,并加入助剂,经过滤出料,得到最终的醇酸-丙烯酸杂化乳液。

[0076] 在一些实施例中,醇酸预聚体的制备方法包括如下步骤:

[0077] G01.提供醇酸预聚体的原材料植物油脂肪酸、二元酸、多元醇、顺丁烯二酸酐、催化剂、抗氧化剂、阻聚剂;

[0078] G02.在保护气氛下,将植物油脂肪酸、二元酸、多元醇、催化剂、抗氧剂于110~140℃进行加热搅拌处理,得到第一组分;

[0079] G03.将第一组分于170~220℃进行脱水缩合处理,得到第二组分;

[0080] G04.将第二组分与顺丁烯二酸酐、阻聚剂进行混合,于120~150℃反应3~5小时后降温至常温,得到醇酸预聚体。

[0081] 其中,确保得到的组分酸值较低,低于10mgKOH/g即可。

[0082] 下面结合具体实施例进行说明。

[0083] 实施例1

[0084] (1) 醇酸预聚体的制备

[0085] 在反应釜中,加入75g高碘值大豆油脂肪酸、25g苯酐、32g新戊二醇和12g三羟甲基丙烷,通入 N_2 ,再加入0.35g次磷酸,升温至150°C开动搅拌,缓慢升温(5°C/min以下)至220°C保温反应,当酸值小于10mgKOH/g时,停止加热;当温度降低至150°C时加入10g顺丁烯二酸酐,持续搅拌,并150°C保温反应,当酸值为10mgKOH/g时,降温至70°C后出料备用。

[0086] (2) 醇酸-丙烯酸杂化乳液的制备

[0087] 将360g纯水和180g固体碱溶性丙烯酸树脂Joncryl 678投入反应釜,启动搅拌,加热至80°C;然后分三次加入60g氨水(浓度25~28%)溶液,搅拌1h制成碱溶性水溶液。

[0088] 在乳化釜中准备预乳化液A:加入160g纯水、10g ADEKA的反应性乳化剂SR1025、4g DOW的乳化剂2A1、220g甲基丙烯酸甲酯、20g丙烯酸丁酯、60g苯乙烯、80g上述醇酸预聚体、1.2g三羟甲基丙烷三丙烯酸酯,高速搅拌乳化30min。取5wt%的预乳化液A加入反应釜,然后加入由10g纯水溶解的1g引发剂过硫酸钠溶液,进行种子聚合。15min后,滴加剩余的预乳化液A,同时滴加由80g纯水溶解的0.72g引发剂过硫酸钠溶液,90min滴加完,之后保温0.5h。在乳化釜中准备预乳化液B:加入60g纯水、5g ADEKA的反应性乳化剂SR1025、2g DOW的乳化剂2A1、20g甲基丙烯酸甲酯、60g苯乙烯、120g上述醇酸预聚体、10g甲基丙烯酸以及用30g纯水溶解好的20g双丙酮丙烯酰胺溶液,高速搅拌乳化30min。保温结束后,滴加预乳化液B,同时滴加由60g纯水溶解的0.5g引发剂过硫酸钠溶液,60min滴加完,之后保温1h。保温结束后,降温至70°C,加入由10g纯水溶解的0.5g氧化剂叔丁基过氧化氢溶液;然后滴加由10g纯水溶解的0.4g焦亚硫酸钠还原剂溶液,15min滴加完,之后保温15min。降温至65°C,加入由10g纯水溶解的0.5g氧化剂叔丁基过氧化氢溶液;然后滴加由10g纯水溶解的0.3g焦亚硫酸钠还原剂溶液,15min滴加完,之后保温30min。

[0089] 降温至45°C以下,加入由100g纯水溶解的9.2g交联剂己二酸二酰肼溶液,搅拌均匀。加入防腐剂、消泡剂,并用纯水调整固含后过滤出料,制得醇酸-丙烯酸杂化乳液。

[0090] 实施例2

[0091] (1) 醇酸预聚体的制备

[0092] 在反应釜中,加入70g妥尔油酸、5g苯酐、20g间苯二甲酸、5g二乙二醇、26g新戊二醇和10g三羟甲基丙烷、0.18g单丁基氧化锡,通入 N_2 ,再加入0.3g次磷酸,升温至150°C开动搅拌,缓慢升温(5°C/min以下)至220°C保温反应,当酸值小于10mgKOH/g时,停止加热;当温度降低至150°C时加入12g顺丁烯二酸酐,持续搅拌,并150°C保温反应,当酸值为10mgKOH/g时,降温至70°C后出料备用。

[0093] (2) 醇酸-丙烯酸杂化乳液的制备

[0094] 将300g纯水和100g固体碱溶性丙烯酸树脂Joncryl 586和37g Joncryl 671投入反应釜,启动搅拌,加热至80°C;然后分三次加入由120g纯水稀释的45g氨水(浓度25~28%)溶液,搅拌1h制成碱溶性半透明水溶液。

[0095] 在滴加釜中准备单体混合液:加入158g甲基丙烯酸甲酯、45g苯乙烯、78.5g丙烯酸丁酯、150g上述醇酸预聚体、32.6g双丙酮丙烯酰胺,搅拌直至完全溶解均匀。开始滴加混合单体到反应釜中:其中前10%用30min滴加完,同时滴加由45g纯水溶解的0.45g引发剂过硫酸铵溶液;后90%用60min滴加完,同时滴加由120g纯水溶解的1.8g引发剂过硫酸铵溶液,

引发剂溶液滴加90min。之后保温30min,保温结束后,降温至70°C,加入由7.5g纯水溶解的0.38g氧化剂叔丁基过氧化氢溶液;然后滴加由7.5g纯水溶解的0.23g还原剂德国布吕格曼Bruggolite FF6M溶液,15min滴加完,之后保温15min。降温至65°C,加入由7.5g纯水溶解的0.38g氧化剂叔丁基过氧化氢溶液;然后滴加由7.5g纯水溶解的0.23g还原剂德国布吕格曼Bruggolite FF6M溶液,15min滴加完,之后保温30min。

[0096] 降温至45°C以下,加入由135g纯水溶解的13.5g交联剂己二酸二酰肼溶液,搅拌均匀。加入防腐剂、消泡剂,并用纯水调整固含后过滤出料,制得水性醇酸-丙烯酸杂化细粒径乳液。

[0097] 实施例3

[0098] (1) 醇酸预聚体的制备

[0099] 同实施例2

[0100] (2) 醇酸-丙烯酸杂化乳液的制备

[0101] 在高压反应釜中,加入90g二丙二醇甲醚和20g乙醇,关闭放空阀形成封闭系统,升温至130°C。在滴加釜中准备单体混合液:加入196g甲基丙烯酸甲酯、30g丙烯酸丁酯、33.6g甲基丙烯酸、40g上述醇酸预聚体、24g双丙酮丙烯酰胺、3.2g α -甲基苯乙烯线性二聚体以及由16g乙醇溶解的6g引发剂偶氮二异丁腈溶液,搅拌30min。完全溶解均匀后,开始用隔膜泵滴加混合单体到反应釜中,用120mn滴加完。保温30min,之后再使用隔膜泵滴加由10g乙醇溶解的0.8g引发剂过氧化-2-乙基己酸叔丁酯溶液到反应釜中,滴加15min。保温2h,然后降温至50°C。在持续搅拌下,滴加由60g纯水稀释的40g氨水(浓度25~28%)溶液,滴加30min;之后,30min内滴加800g纯水,高速搅拌1h制成碱溶性半透明水溶液。

[0102] 在滴加釜中准备单体混合液:加入196g甲基丙烯酸甲酯、104g丙烯酸丁酯、172g上述醇酸预聚体、36.6g双丙酮丙烯酰胺,搅拌直至完全溶解均匀。反应釜加热至50°C,向反应釜中加入一半的单体混合液,搅拌30min后,加入由10g纯水溶解的0.6g过硫酸铵、由10g纯水溶解的1g七水合硫酸亚铁、由10g纯水溶解的6g十二水合焦磷酸钠,反应剧烈放热,控制反应温度为 $65\pm 5^\circ\text{C}$,保温30min。之后,降温至50°C,将10g乙烯基三乙氧基硅烷混合在剩余的单体混合液中,搅拌均匀后加入到反应釜中,搅拌30min后,加入由10g纯水溶解的0.6g过硫酸铵、由10g纯水溶解的1g七水合硫酸亚铁、由10g纯水溶解的6g十二水合焦磷酸钠,反应剧烈放热,控制反应温度为 $65\pm 5^\circ\text{C}$,保温1h。

[0103] 降温至45°C以下,加入27g交联剂己二酸二酰肼,搅拌均匀。加入防腐剂、消泡剂,并用纯水调整固含后过滤出料,制得醇酸-丙烯酸杂化乳液。

[0104] 实施例4

[0105] (1) 醇酸预聚体的制备

[0106] 同实施例1

[0107] (2) 醇酸-丙烯酸杂化乳液的制备

[0108] 将280g纯水2.8g忠诚化工阴离子乳化剂A6828、0.5g碳酸氢钠投入反应釜,启动搅拌,加热至85°C。在乳化釜中准备预乳化液A:加入65g纯水、4.5g忠诚化工反应型乳化剂A2405、2g阴离子乳化剂A-6828、92g甲基丙烯酸甲酯、28g丙烯酸丁酯、16.8g甲基丙烯酸、15g上述醇酸预聚体、12g双丙酮丙烯酰胺、1.8g巯基丙酸丁酯,高速搅拌乳化30min。

[0109] 取8wt%的预乳化液A加入反应釜,然后加入由6g纯水溶解的0.26g引发剂过硫酸

铵溶液,进行种子聚合。15min后,滴加剩余的预乳化液A,同时滴加由45g纯水溶解的0.45g引发剂过硫酸铵溶液,90min滴加完,之后保温0.5h。在持续高速搅拌下,滴加由35g纯水稀释的20g氨水(浓度25~28%)溶液,滴加30min,之后保温1h制成碱溶性半透明水溶液。

[0110] 在乳化釜I中准备预乳化液B:加入40g纯水、1.8g阴离子乳化剂A-6828、67.5g甲基丙烯酸甲酯、15g苯乙烯、3g甲基丙烯酸烯丙酯、28g上述醇酸预聚体,高速搅拌乳化30min。在乳化釜II中准备预乳化液C:加入55g纯水、2.6g反应型乳化剂A-2405、56g甲基丙烯酸甲酯、18g丙烯酸丁酯、60g上述醇酸预聚体、6g甲基丙烯酸以及15g双丙酮丙烯酰胺、0.28g正十二烷基硫醇,高速搅拌乳化30min。反应釜加热至60°C,向反应釜中滴加预乳化液B,同时分别滴加由40g纯水溶解的0.5g叔丁基过氧化氢溶液和40g纯水溶解的0.45g氯化亚铁溶液;与此同时,将乳化釜II中预乳化液C滴加进乳化釜I中,且持续搅拌混合均匀。乳化釜I和乳化釜II中物料在120min内滴加完成,叔丁基过氧化氢溶液和氯化亚铁溶液在150min内滴加完成,之后在60

[0111] ±1°C保温30min。

[0112] 降温至45°C以下,加入13.5g交联剂己二酸二酰肼,搅拌均匀。加入杀菌剂、消泡剂,并用纯水调整固含后过滤出料,制得醇酸-丙烯酸杂化乳液。

[0113] 对比例1

[0114] 普通核壳结构丙烯酸酯乳液的制备

[0115] 将260g纯水6g BASF阴离子乳化剂LDBS、0.6g碳酸氢钠投入反应釜,启动搅拌,加热至80°C。在乳化釜中准备预乳化液A:加入80g纯水、5g ADEKA的反应性乳化剂SR1025、2g BASF阴离子乳化剂LDBS、143g甲基丙烯酸甲酯、21g丙烯酸丁酯、30g苯乙烯、5g甲基丙烯酸、0.6g三羟甲基丙烷三丙烯酸酯,高速搅拌乳化30min。取5wt%的预乳化液A加入反应釜,然后加入由5g纯水溶解的0.5g引发剂过硫酸铵溶液,进行种子聚合。15min后,滴加剩余的预乳化液A,同时滴加由40g纯水溶解的0.36g引发剂过硫酸铵溶液,90min滴加完,之后保温0.5h。在乳化釜中准备预乳化液B:加入65g纯水、5g ADEKA的反应性乳化剂SR1025、2g BASF阴离子乳化剂LDBS、63g甲基丙烯酸甲酯、80g丙烯酸丁酯、26.8g丙烯酸异辛酯、13g甲基丙烯酸以及用15g纯水溶解好的15g双丙酮丙烯酰胺溶液,高速搅拌乳化30min。保温结束后,滴加预乳化液B,同时滴加由30g纯水溶解的0.25g引发剂过硫酸铵溶液,60min滴加完,之后保温1h。保温结束后,降温至70°C,加入由5g纯水溶解的0.25g氧化剂叔丁基过氧化氢溶液;然后滴加由5g纯水溶解的0.2g雕白粉还原剂溶液,15min滴加完,之后保温15min。降温至65°C,加入由5g纯水溶解的0.25g氧化剂叔丁基过氧化氢溶液;然后滴加由5g纯水溶解的0.15g雕白粉还原剂溶液,15min滴加完,之后保温30min。

[0116] 降温至45°C以下,加入由50g纯水溶解的7g交联剂己二酸二酰肼溶液,搅拌均匀。加入杀菌剂、消泡剂,并用纯水调整固含后过滤出料,制得制得常规丙烯酸酯乳液。

[0117] 对比例2

[0118] 传统水性醇酸-丙烯酸杂化树脂的制备

[0119] (1) 醇酸预聚体的制备

[0120] 同实施例2

[0121] (2) 二级分散体水性醇酸-丙烯酸杂化树脂的制备

[0122] 在反应釜中加入350g上述醇酸预聚体、162g乙二醇丁醚,启动搅拌,升温至138°C。

在滴加釜中准备单体混合液:加入16g甲基丙烯酸甲酯、143g苯乙烯、21.6g丙烯酸,以及由10g乙二醇丁醚溶解的6g引发剂过氧化苯甲酸叔丁酯溶液,搅拌30min。完全溶解均匀后,开始滴加混合单体到反应釜中,用180min滴加完。保温30min,之后再滴加由5g乙二醇丁醚溶解的0.8g引发剂过氧化苯甲酸叔丁酯溶液到反应釜中,滴加15min。保温2h,然后降温至50°C。之后滴加23g N,N-二甲基乙醇胺,滴加30min;在持续高速搅拌下,30min内滴加460g纯水,制成二级分散体水性醇酸-丙烯酸杂化树脂。

[0123] 性质测试及结果分析

[0124] 取实施例1~4和对比例1、2的乳液样品,观察其外观、气味,并测试固含和粘度。用该乳液样品配哑光清面漆,喷涂在樱桃木板上,对比丰满度、入孔性和耐水性。

[0125] 表1

测试项目	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	对比例 1	对比例 2
外观	乳白偏红相 半透明	乳白偏红相 半透明	乳白偏兰至灰绿 半透明	乳白偏兰至灰绿 半透明	乳白稍蓝 不透明	乳白微黄 半透明
气味	稍有氨水 气味	稍有氨水 气味	稍有溶剂 气味	稍有氨水 气味	无特殊气味	较大的溶剂 气味
固含量 / %	40.6	40.6	40.3	40.3	40.1	43.6
pH 值	7.8	8.1	7.6	7.8	7.3	6.8
粘度/cps (3#, 60rpm, 25°C)	96	120	247	330	48	623
入孔性 ^①	2+级	1-级	1 级	1 级	4 级	1+级
丰满度 ^①	2 级	2+级	1 级	1 级	4 级	1 级
耐水性 ^① (常温干燥 6h 后)	1 级	1 级	1 级	1 级	2+级	3-级

[0128] 注:①等级评定1~5,1代表最好,5代表最差,+表示略好,-表示略差。

[0129] 由上述实施例和对比例配方及上表1可知,实施例1、2和4制得的样品,不含有机溶剂,VOC为零;实施例3在合成碱溶性树脂过程中引入了少量较高沸点的醇醚类溶剂二丙二醇甲醚,其实水性涂料常用的成膜助剂,有助于水性醇酸-丙烯酸杂化细粒径乳液形成连续漆膜;而在对照例B,不可避免需要加入较多的醇醚溶剂,如乙二醇丁醚,VOC含量达到150g/L。

[0130] 实施例1-4和对比例1、2制得的水性树脂样品,制漆喷涂后测试表明,本发明中阐述的一级分散体水性醇酸-丙烯酸杂化细粒径乳液比普通丙烯酸乳液的丰满度更好、基材渗透性和颜料润湿性更优异;比传统二级分散体水性醇酸-丙烯酸杂化树脂的VOC含量更低、耐水性更好。

[0131] 以上所述仅为本申请的较佳实施例而已,并不用以限制本申请,凡在本申请的精神和原则之内所作的任何修改、等同替换和改进等,均应包含在本申请的保护范围之内。