



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108129601 A

(43)申请公布日 2018.06.08

(21)申请号 201711397752.6

C08J 3/075(2006.01)

(22)申请日 2017.12.21

(71)申请人 苏州希尔盖森新材料有限公司

地址 215000 江苏省苏州市吴中区星湖街
833号荣域花园商业1幢861室

(72)发明人 胡伟 赵静

(74)专利代理机构 苏州中合知识产权代理事务
所(普通合伙) 32266

代理人 李中华

(51) Int. Cl.

C08F 220/14(2006.01)

C08F 212/08(2006.01)

C08F 220/06(2006.01)

C08F 220/18(2006.01)

C08F 222/14(2006.01)

权利要求书1页 说明书3页

(54)发明名称

一种微凝胶的合成方法

(57)摘要

本发明公开了一种微凝胶的合成方法,选择单乙烯基不饱和化合物为主体,搭配乙烯基芳香族单体、(甲基)丙烯酸甲酯、及(甲基)丙烯酸环烷酯三种不同的单体,可以达到软硬合适,微凝胶表面不会太硬或太软;添加多乙烯基不饱和化合物作为交联剂可让微凝胶内部形成网状结构,使整体结构更加稳定;添加水溶性乙烯基不饱和化合物可以使微凝胶具有一定亲水性,当微凝胶用在涂料行业中时,可提高与被涂覆基材的附着力。

1. 一种微凝胶的合成方法,其特征在于:所述的微凝胶由以下组分制备得到:
 - a. 单乙烯基类不饱和化合物,所占质量比例 $\geq 85\%$,玻璃化转变温度 $T_g \geq 100^\circ\text{C}$;
 - b. 多乙烯基不饱和化合物,所占质量比例 $\leq 7\%$;
 - c. 水溶性乙烯基不饱和化合物,所占质量比例 $\leq 3\%$;
 - d. 具有功能基团的乙烯基不饱和化合物,所占质量比例 $\leq 5\%$ 。
2. 根据权利要求1所述的微凝胶的合成方法,其特征在于,所述的单乙烯基类不饱和化合物由以下组分组成:
 - a. 乙烯基芳香族化合物,所占质量比例在 $10\% \sim 40\%$ 之间,玻璃化转变温度 $T_g \geq 100^\circ\text{C}$;
 - b. (甲基)丙烯酸烷基酯类,所占质量比例在 $50\% \sim 80\%$ 之间,玻璃化转变温度 $T_g \geq 100^\circ\text{C}$;
 - c. (甲基)丙烯酸环烷酯类,所占质量比例在 $1\% \sim 20\%$ 之间,玻璃化转变温度 $T_g \geq 95^\circ\text{C}$ 。
3. 根据权利要求1所述的微凝胶的合成方法,其特征在于:所述的多乙烯基不饱和化合物为二(甲基)丙烯酸酯类单体。
4. 根据权利要求1所述的微凝胶的合成方法,其特征在于:所述的水溶性乙烯基不饱和化合物指的是 25°C 下能溶解质量比 10% 及以上的单体。
5. 根据权利要求1所述的微凝胶的合成方法,其特征在于:所述的具有功能性基团的乙烯基不饱和化合物指的是含有环氧基团的乙烯基不饱和化合物。
6. 根据权利要求1所述的微凝胶的合成方法,其特征在于:微凝胶的直径在 $50 \sim 500\text{nm}$ 之间。
7. 根据权利要求1所述的微凝胶的合成方法,其特征在于:由种子乳液聚合得到。

一种微凝胶的合成方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种微凝胶的合成方法,属于功能高分子材料领域。

背景技术

[0002] 微凝胶属于功能性高分子材料,属于微米级的凝胶颗粒。在涂料行业中,在改善漆膜流挂性、耐久性、和机械性能方面有显著优势,具有优良的加工性能和施工性能。应在阴极电泳涂料底漆中时,对耐腐蚀性有极大提高;在建筑涂料领域,微凝胶与树脂在一起复配使用,可以形成致密的涂膜以防止水分的渗透,还可以使被覆盖的混凝土内的水分向外扩散;应用在例如手提电脑手机等经常与人体接触的电子产品上时,表面涂层可提供较好的耐酸耐油性,特别是耐酒精耐溶剂性,另外还有耐划伤及高光泽高流平性的外观。

[0003] 现今微凝胶的制备方法通常是:反相乳液聚合、和沉淀法,但是这两种方法都有一定缺陷,比如反相乳液聚合容易产生出性能不稳定的微凝胶,而沉淀法无法合成出特定尺寸的微凝胶。

发明内容

[0004] 本发明为了解决上述微凝胶制备容易产生性能不稳定的问题,提供了一种微凝胶的合成方法。

[0005] 为实现上述目的,本发明采用的技术方案为:一种微凝胶的合成方法,其由以下成分组成:

[0006] a. 单乙烯基类不饱和化合物,所占质量比例 $\geq 85\%$,玻璃化转变温度 $T_g \geq$

[0007] 100°C ;

[0008] b. 多乙烯基不饱和化合物,所占质量比例 $\leq 7\%$;

[0009] c. 水溶性乙烯基不饱和化合物,所占质量比例 $\leq 3\%$;

[0010] d. 具有功能基团的乙烯基不饱和化合物,所占质量比例 $\leq 5\%$ 。

[0011] 本发明选择种子乳液聚合制备,需要添加表面活性剂,表面活性剂占整个乳液重量的 $0.001\% \sim 10\%$,表面活性剂可以是阳离子、阴离子或非离子型的,表面活性剂可以是不参与反应型的,也可以是参与反应型的。例如阴离子型表面活性剂可以是月桂醇硫酸酯钠盐、异丙基苯磺酸钾,参与反应型的例如丙烯酸-2-磺乙基酯钠盐。

[0012] 本发明选择种子乳液聚合中所用的引发剂为偶氮类、过氧化物类、或者过硫化物类引发剂。

[0013] 本发明选择微凝胶直径在 $50 \sim 500\text{nm}$ 之间,优选 $80 \sim 300\text{nm}$ 。

[0014] 本发明选择的乙烯基芳香族化合物优选苯乙烯类单体。

[0015] 本发明选择的(甲基)丙烯酸烷基酯类,是类似(甲基)丙烯酸甲酯的化合物。

[0016] 本发明选择的(甲基)丙烯酸环烷酯类,是类似(甲基)丙烯酸异冰片酯的化合物。

[0017] 本发明选择的多乙烯基不饱和化合物,优选二(甲基)丙烯酸酯类单体。

[0018] 本发明选择的水溶性乙烯基不饱和化合物,指的是 25°C 下在水中能溶解质量比例

7%，例如甲基丙烯酸。

[0019] 本发明选择的具有功能基团的乙烯基不饱和化合物，指的是能与外加交联剂反应的基团，例如异氰酸酯-羟基、乙酰乙酸-胺、胺-异氰酸酯、胺-环氧、羧酸-环氧等。

[0020] 本发明的优点：选择单乙烯基不饱和化合物为主体，搭配乙烯基芳香族单体、(甲基)丙烯酸甲酯、及(甲基)丙烯酸环烷酯三种不同的单体，可以达到软硬合适，微凝胶表面不会太硬或太软；添加多乙烯基不饱和化合物作为交联剂可让微凝胶内部形成网状结构，使整体结构更加稳定；添加水溶性乙烯基不饱和化合物可以使微凝胶具有一定亲水性，当微凝胶用在涂料行业中时，可提高与被涂覆基材的附着力。

具体实施方式

[0021] 实施例1

[0022] 将装有搅拌的反应瓶中，加入20g十二烷基磺酸钠，加入400mL的去离子水溶解。升温到50℃，加入各个组分的乙烯基化合物、乳化剂混合物(300mL去离子水、19g十二烷基磺酸钠、130g苯乙烯、350g甲基丙烯酸甲酯、57g甲基丙烯酸异冰片酯、9.5g甲基丙烯酸、100g乙二醇甲醚)，滴加完毕后乳化15分钟，滴加过硫酸钾水溶液(1.8g过硫酸钾溶在8mL去离子水中)，引发聚合时间为3小时，温度恒定80℃，搅拌速度恒定300r/min。反应结束后降温过滤水洗，得到微凝胶。

[0023] 实施例2

[0024] 将装有搅拌的反应瓶中，加入20g十二烷基硫酸钠，加入400mL的去离子水溶解。升温到50℃，加入各个组分的乙烯基化合物、乳化剂混合物(300mL去离子水、15g十二烷基硫酸钠、125g苯乙烯、393g甲基丙烯酸甲酯、11g乙二醇二甲基丙烯酸酯、9.4g甲基丙烯酸、100g乙二醇甲醚)，滴加完毕后乳化15分钟，滴加过硫酸钾水溶液(1.5g过硫酸钾溶在5mL去离子水中)，引发聚合时间为2小时，温度恒定80℃，搅拌速度恒定300r/min。反应结束后降温过滤水洗，得到微凝胶。

[0025] 实施例3

[0026] 将装有搅拌的反应瓶中，加入13g月桂酸单甘油酯，加入400mL的去离子水溶解。升温到50℃，加入各个组分的乙烯基化合物、乳化剂混合物(300mL去离子水、25g月桂酸单甘油酯、130g苯乙烯、320g甲基丙烯酸甲酯、12g丙烯酸2-乙基己酯、55g甲基丙烯酸异冰片酯、10g甲基丙烯酸、100g乙二醇甲醚)，滴加完毕后乳化15分钟，滴加过偶氮二异丁氰水溶液(2g过偶氮二异丁氰在10mL去离子水中)，引发聚合时间为2小时，温度恒定80℃，搅拌速度恒定300r/min。反应结束后降温过滤水洗，得到微凝胶。

[0027] 实施例4

[0028] 将装有搅拌的反应瓶中，加入30g丙二醇脂肪酸酯，加入400mL的去离子水溶解。升温到50℃，加入各个组分的乙烯基化合物、乳化剂混合物(300mL去离子水、10g丙二醇脂肪酸酯、130g苯乙烯、302g甲基丙烯酸甲酯、55g甲基丙烯酸异冰片酯、9.5g甲基丙烯酸、11g乙二醇二甲基丙烯酸酯、100g乙二醇甲醚)，滴加完毕后乳化15分钟，滴加过氧化二苯甲酰溶液(2g过氧化二苯甲酰溶在10mL去离子水中)，引发聚合时间为5小时，温度恒定90℃，搅拌速度恒定350r/min。反应结束后降温过滤水洗，得到微凝胶。

[0029] 虽然说明书中对本发明的实施方式进行了说明，但这些实施方式只是作为提示，

不应限定本发明的保护范围。在不脱离本发明宗旨的范围内进行各种省略、置换和变更均应包含在本发明的保护范围内。