



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102391411 A

(43) 申请公布日 2012. 03. 28

(21) 申请号 201110250679. 6

C09J 133/08 (2006. 01)

(22) 申请日 2011. 08. 29

D06P 1/52 (2006. 01)

(71) 申请人 华南理工大学

地址 510640 广东省广州市天河区五山路
381 号

(72) 发明人 涂伟萍 卢杰宏 胡剑青 王锋

(51) Int. Cl.

C08F 220/18 (2006. 01)

C08F 220/14 (2006. 01)

C08F 220/46 (2006. 01)

C08F 212/08 (2006. 01)

C08F 218/08 (2006. 01)

C08F 218/00 (2006. 01)

C08F 2/24 (2006. 01)

权利要求书 1 页 说明书 5 页

(54) 发明名称

低温自交联聚丙烯酸酯涂料印花粘合剂及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开了低温自交联聚丙烯酸酯涂料印花粘合剂及其制备方法,包括:以质量份数计,将软单体 70~90 份、硬单体 10~30 份、交联单体 5~10 份、含酮羰基单体 2~5 份、乳化剂 0.6~3.0 份、去离子水 50~70 份,配制成预乳液;加入去离子水 25~33 份、乳化剂 0.2~1.0 份以及 pH 缓冲剂 0.2~0.6 份;加入预乳液 14~16 份及引发剂溶液 2~2.5 份,升温至 78~82℃,出现蓝光后,再滴加剩余的预乳液和引发剂溶液,升温到 85~90℃,保温 0.5~1h 后,再将温度降至 40℃ 以下后,调节 pH 值至 6.5~7.0,最后加入酰肼基单体 1~3 份溶解在 4~5 份去离子水中的溶液。本发明为无甲醛的环保产品。

1. 低温自交联聚丙烯酸酯涂料印花粘合剂的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:
 - (1) 以质量份数计,将软单体 70~90 份、硬单体 10~30 份、交联单体 5~10 份、含酮羰基单体 2~5 份,乳化剂 0.6~3.0 份,去离子水 50~70 份,均匀搅拌配制成预乳液;
 - (2) 将引发剂 0.2~0.6 份溶解在 8~10 份的去离子水中,配制成引发剂溶液;
 - (3) 在聚合反应釜中,加入去离子水 25~33 份、乳化剂 0.2~1.0 份以及 pH 缓冲剂 0.2~0.6 份,搅拌均匀;
 - (4) 向聚合反应釜中加入步骤 (1) 所制得的预乳液 14~16 份及步骤 (2) 制得的引发剂溶液 2~2.5 份,升温至 78~82℃,待聚合反应釜中乳液出现蓝光后,再向聚合反应釜中滴加剩余的预乳液和引发剂溶液 6~8 份,2~3h 连续滴加完后,再加入剩余的引发剂溶液,升温到 85~90℃,保温 0.5~1h 后,再将温度降至 40℃ 以下后,调节 pH 值至 6.5~7.0;
 - (5) 将酰肼基单体 1~3 份溶解在 4~5 份去离子水中,配成酰肼基单体溶液,并加入步骤 (4) 的聚合反应釜中,搅拌均匀,即可制得所需低温自交联聚丙烯酸酯涂料印花粘合剂。
2. 根据权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于,所述软单体为丙烯酸乙酯、丙烯酸异辛酯中的任一种或两种与丙烯酸丁酯的混合物,其中丙烯酸丁酯占软单体总质量的 60%~90%。
3. 根据权利要求 1 或 2 所述的制备方法,其特征在于,所述硬单体为丙烯腈、醋酸乙烯、叔碳酸乙烯酯、苯乙烯中的任一种或两种与甲基丙烯酸甲酯的混合物,其中甲基丙烯酸甲酯占硬单体总质量的 50%~70%。
4. 根据权利要求 3 所述的制备方法,其特征在于,所述乳化剂为阴离子乳化剂、非离子乳化剂和反应型乳化剂中任意两种或以上,其中阴离子乳化剂是十二烷基硫酸钠、丁二酸二己酯磺酸钠或磺基琥珀酸酯表面活性剂,非离子乳化剂是脂肪醇聚氧乙烯醚,反应型乳化剂是 3-烯丙氧基-2-羟基-1-丙烷磺酸钠盐或甲基丙烯酸羟丙磺酸钠。
5. 根据权利要求 4 所述的制备方法,其特征在于,所述交联单体为甲基丙烯酸和丙烯酸中任意一种和丙烯酸羟乙酯或丙烯酸羟丙酯的混合物。
6. 根据权利要求 5 所述的制备方法,其特征在于,所述含酮羰基单体为双丙酮丙烯酰胺或乙酰乙酸基甲基丙烯酸乙酯;所述的含酰肼基单体为己二酸二酰肼。
7. 根据权利要求 6 所述的制备方法,其特征在于,所述引发剂为过硫酸铵或过硫酸钾;所述 pH 缓冲剂为碳酸氢钠。
8. 低温自交联聚丙烯酸酯涂料印花粘合剂,其特征在于,由权利要求 1 至 7 任意一项所述方法制备而成的。

低温自交联聚丙烯酸酯涂料印花粘合剂及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及涂料印花用聚丙烯酸酯粘合剂乳液领域,具体是一种低温自交联聚丙烯酸酯涂料印花粘合剂及其制备方法。

背景技术

[0002] 涂料印花是借助粘合剂的作用将细分散的颜料颗粒粘在织物上的印花方法。涂料印花具有工艺简单、节约能源且环境污染小的优点,目前全球涂料印花织物占印花布总产量的70%以上。近年来,我国涂料印花也有了很大的发展,但产品结构尚不尽合理,中、低档产品居多,利润微薄。而涂料印花产品的质量和档次很大程度上取决于涂料印花粘合剂的性能,因此制备高性能的粘合剂是提高涂料印花技术和质量的最重要措施。

[0003] 乳液聚合中使用的乳化剂大多含有烷基酚聚氧乙烯醚(APEO),它是一类非离子表面活性剂,广泛应用于纺织印染加工、塑料与涂料等行业。该类物质对环境造成的潜在危害已经被广泛研究和论证,欧洲一些国家自1976年起已制定了相应的法规限制生产和使用APEO,出口纺织品和服装上的APEO限量也有明确界定($\leq 30\text{mg/kg}$)。我国每年出口的纺织品和服装总价值超过100亿美元,如果不严格按照国际标准进行生产,将会直接影响纺织品和服装的出口贸易。因此,寻求新型、高效、稳定和安全的表面活性剂以替代APEO类表面活性剂,确保产品安全环保,是制备高性能涂料印花粘合剂首要解决的问题。

[0004] 此外,印花行业粘合剂大多为水性聚丙烯酸酯PA类粘合剂,但纯丙乳液粘合剂普遍存在热粘冷脆、湿磨擦牢度和手感较差等缺点,国内为了改善这类涂料印花粘合剂的应用性能,尤其是干湿摩擦牢度,普遍使用的方法就是在PA粘合剂的合成过程中以交联单体N-羟甲基丙烯酰胺参与共聚反应,但其需要高温焙烘,且经焙烘的印花粘合剂容易释放出对环境和人体有害的游离甲醛。国际纺织品生态研究协会Oko-Tex标准100规定:装饰用布的甲醛释放量低于 300×10^{-6} ,而婴儿用服装的甲醛释放量低于 20×10^{-6} 。随着人们环保意识和对产品要求的不断提高,世界各国颁布了许多环保法规,促使环保达标成为高档涂料印花粘合剂的首要前提。因此,以N-羟甲基丙烯酰胺作为交联单体制得的涂料印花粘合剂,不符合环保要求,难以用于高档印花产品。

[0005] 从提高牢度、改善手感和降低能耗等方向发展,国外粘合剂主要经历四个阶段。第四代印花粘合剂为低温交联型粘合剂。其交联剂分子结构中一般具有较强的活性基团,可在低于 100°C 与羟基、氨基或其它基团进行交联反应,既可提高成膜的耐摩牢度,又可节省能耗。我国生产粘合剂与国外同类产品相比,在手感、环保、牢度和稳定性等方面尚有差距。解决这些问题的关键是在保证产品符合环保要求的前提下,寻找合适的交联体系,合成出高性能的低温交联的印花粘合剂。

发明内容

[0006] 本发明的目的在于针对现有技术的不足,提供一种低温自交联聚丙烯酸酯涂料印花粘合剂及其制备方法。本发明方法工艺简单、不使用含APEO基团的乳化剂,所制得粘合

剂各项性能优异且烘烤过程中不释放甲醛,属于一类高档印花产品。

[0007] 本发明的目的通过如下技术方案实现:

低温自交联聚丙烯酸酯涂料印花粘合剂的制备方法,包括如下步骤:

(1) 以质量份数计,将软单体 70~90 份、硬单体 10~30 份、交联单体 5~10 份、含酮羰基单体 2~5 份,乳化剂 0.6~3.0 份,去离子水 50~70 份,均匀搅拌配制成预乳液;

(2) 将引发剂 0.2~0.6 份溶解在 8~10 份的去离子水中,配制成引发剂溶液;

(3) 在聚合反应釜中,加入去离子水 25~33 份、乳化剂 0.2~1.0 份以及 pH 缓冲剂 0.2~0.6 份,搅拌均匀;

(4) 向聚合反应釜中加入步骤 (1) 所制得的预乳液 14~16 份及步骤 (2) 制得的引发剂溶液 2~2.5 份,升温至 78~82°C,待聚合反应釜中乳液出现蓝光后,再向聚合反应釜中滴加剩余的预乳液和引发剂溶液 6~8 份,2~3h 连续滴加完后,再加入剩余的引发剂溶液,升温到 85~90°C,保温 0.5~1h 后,再将温度降至 40°C 以下后,调节 pH 值至 6.5~7.0;

(5) 将酰肼基单体 1~3 份溶解在 4~5 份去离子水中,配成酰肼基单体溶液,并加入步骤 (4) 的聚合反应釜中,搅拌均匀,即可制得所需低温自交联聚丙烯酸酯涂料印花粘合剂。

[0008] 所述软单体为丙烯酸乙酯、丙烯酸异辛酯中的任一种或两种与丙烯酸丁酯的混合物,其中丙烯酸丁酯占软单体总质量的 60%~90%。

[0009] 所述硬单体为丙烯腈、醋酸乙烯、叔碳酸乙烯酯、苯乙烯中的任一种或两种与甲基丙烯酸甲酯的混合物,其中甲基丙烯酸甲酯占硬单体总质量的 50%~70%。

[0010] 所述乳化剂为阴离子乳化剂、非离子乳化剂和反应型乳化剂中任意两种或以上,其中阴离子乳化剂是十二烷基硫酸钠、丁二酸二己酯磺酸钠或磺基琥珀酸酯表面活性剂,非离子乳化剂是脂肪醇聚氧乙烯醚,反应型乳化剂是 3-烯丙氧基-2-羟基-1-丙烷磺酸钠盐或甲基丙烯酸羟丙磺酸钠。

[0011] 所述交联单体为甲基丙烯酸和丙烯酸中任意一种和丙烯酸羟乙酯或丙烯酸羟丙酯的混合物。

[0012] 所述含酮羰基单体为双丙酮丙烯酰胺或乙酰乙酸基甲基丙烯酸乙酯;所述的含酰肼基单体为己二酸二酰肼。

[0013] 所述引发剂为过硫酸铵或过硫酸钾;所述 pH 缓冲剂为碳酸氢钠。

[0014] 与现有技术相比,本发明具有如下优点和有益效果:

(1) 本发明采用乳液聚合方法,同其他聚合方法相比,不仅具有粘度低、易散热的优势,而且具有较高的聚合反应速率,所得的聚合物分子量高,另外,以水为介质,生产安全,环境污染小,成本低廉。

[0015] (2) 本发明制得的聚丙烯酸酯印花粘合剂并未使用含烷基酚聚氧乙烯醚类(APEO)乳化剂,产品经烘烤无甲醛释放,且不含有机溶剂,属于环保型产品。

[0016] (3) 本发明的聚合工艺简单、聚合过程稳定,可操作性强,设备投资小,有利于大规模的工业生产。

[0017] (4) 本发明无需外加交联剂,调制好的色浆储存稳定性好,且低温固色无需高温焙烘,从而大幅度节约能源。制得的印花产品手感柔软,与织物的附着力强,具有优秀的干、湿擦牢度和水洗牢度,且花形轮廓清晰、色泽鲜艳。

[0018] (5) 本发明制备的粘合剂适用于滚筒,圆网、平网、手工印花等多种印花工艺,对全

棉、涤棉、晴纶、针织品等都有良好的适应性。

具体实施方式

[0019] 下面结合具体实施例对本发明作进一步具体详细描述,但本发明的实施方式不限于此,对于未特别注明的工艺参数,可参经常规技术进行。

[0020] 实施例 1

将丙烯酸丁酯 50.0g、丙烯酸异辛酯 25.0 g、甲基丙烯酸甲酯 13.0 g、丙烯腈 4.0 g、甲基丙烯酸 2.0 g、丙烯酸羟丙酯 3.0 g、双丙酮丙烯酰胺 2.0 g,乳化剂 1.7 g,去离子水 60g,均匀搅拌制成预乳液;将 0.4g 过硫酸钾在 8.0g 去离子水中溶解,配制成引发剂溶液;在聚合反应釜中,加入去离子水 25.0g、乳化剂 0.8g 以及碳酸氢钠 0.3g,搅拌均匀;向聚合反应釜中加入上述的预乳液 14g 及上述的引发剂溶液 2g,升温至 78℃,待聚合反应釜中乳液出现蓝光后,再向聚合反应釜中连续滴加剩余的预乳液和引发剂溶液 6g,2h 连续滴加完后,再加入剩余的引发剂溶液,升温到 85℃,保温 1h 后,再将温度降至 40℃以下后,调节 pH 值至 6.5;将己二酸二酰肼 1.2g 溶解在 4g 去离子水中配成溶液,并加入到聚合反应釜中,搅拌均匀,即可制得所需低温自交联聚丙烯酸酯涂料印花粘合剂。

[0021] 其中,双丙酮丙烯酰胺由日本协和发酵化学株式会社提供,该物质含有 4 个功能性的基团,包括不饱和双键、酰氨基、羰基及端氢基。在聚合过程中不饱和双键参与加成反应,聚合后加入己二酸二酰肼,在 pH=6.5~7 条件下可发生后交联反应从而提高聚合物的耐水洗性及机械性能。乳化剂由乳化剂由丁二酸二己酯磺酸钠表面活性剂 MA-80,脂肪醇聚氧乙烯醚 AFX-3070 组成,其中 MA-80 与 AFX-3070 的重量比为 1.5:1。

[0022] 所得粘合剂乳液性能见表 1 所示。

[0023] 实施例 2

将丙烯酸丁酯 60.0g、丙烯酸异辛酯 16.0 g、甲基丙烯酸甲酯 10.0 g、丙烯腈 4.0 g、甲基丙烯酸 2.0 g、丙烯酸羟丙酯 4.0 g、双丙酮丙烯酰胺 2.5 g,乳化剂 2.0g,去离子水 60g,均匀搅拌制成预乳液;将 0.35g 过硫酸钾在 7.0g 去离子水中溶解,配制成引发剂溶液;在聚合反应釜中,加入去离子水 25.0g、乳化剂 1.0g 以及碳酸氢钠 0.2g,搅拌均匀;向聚合反应釜中加入上述的预乳液 15g 及上述的引发剂溶液 2.5g,升温至 80℃,待聚合反应釜中乳液出现蓝光后,再向聚合反应釜中连续滴加剩余的预乳液和引发剂溶液 7g,3h 连续滴加完后,再加入剩余的引发剂溶液,升温到 90℃,保温 0.5h 后,再将温度降至 40℃以下后,调节 pH 值至 7;将己二酸二酰肼 1.5g 溶解在 4.5g 去离子水中配成溶液,并加入到聚合反应釜中,搅拌均匀,即可制得所需低温自交联聚丙烯酸酯涂料印花粘合剂。

[0024] 其中双丙酮丙烯酰胺由日本协和发酵化学株式会社提供,该物质含有 4 个功能性的基团,包括不饱和双键、酰氨基、羰基及端氢基。在聚合过程中不饱和双键参与加成反应,聚合后加入己二酸二酰肼,在 pH=6.5~7 条件下可发生后交联反应从而提高聚合物的耐水洗性及机械性能。乳化剂由乳化剂由十二烷基硫酸钠表面活性剂 SDS,脂肪醇聚氧乙烯醚 AFX-3070 组成,其中 SDS 与 AFX-3070 的重量比为 2:1。

[0025] 所得粘合剂乳液性能见表 1 所示。

[0026] 实施例 3

将丙烯酸丁酯 68.0g、丙烯酸乙酯 8.0g、甲基丙烯酸甲酯 7.0g、苯乙烯 7.0 g、甲基丙烯

酸 2.5g、丙烯酸羟丙酯 3.0g、双丙酮丙烯酰胺 3.0 g, 乳化剂 2.0g, 去离子水 60g, 均匀搅拌制成预乳液; 将 0.35g 过硫酸钾在 7.0g 去离子水中溶解, 配制成引发剂溶液; 在聚合反应釜中, 加入去离子水 25.0g、乳化剂 1.0g 以及碳酸氢钠 0.2g, 搅拌均匀; 向聚合反应釜中加入上述的预乳液 16g 及上述的引发剂溶液 2.3g, 升温至 82°C, 待聚合反应釜中乳液出现蓝光后, 再向聚合反应釜中连续滴加剩余的预乳液和引发剂溶液 8g, 2.5h 连续滴加完后, 再加入剩余的引发剂溶液, 升温到 88°C, 保温 1h 后, 再将温度降至 40°C 以下后, 调节 pH 值至 6.5; 将己二酸二酰肼 1.8g 溶解在 5g 去离子水中配成溶液, 并加入到聚合反应釜中, 搅拌均匀, 即可制得所需低温自交联聚丙烯酸酯涂料印花粘合剂。

[0027] 其中, 双丙酮丙烯酰胺由日本协和发酵化学株式会社提供, 该物质含有 4 个功能性的基团, 包括不饱和双键、酰氨基、羰基及端氢基。在聚合过程中不饱和双键参与加成反应, 聚合后加入己二酸二酰肼, 在 pH=6.5~7 条件下可发生后交联反应从而提高聚合物的耐水洗性及机械性能。

[0028] 乳化剂由乳化剂由磺基琥珀酸酯表面活性剂 EF-810, 脂肪醇聚氧乙烯醚 AFX-3070 和 3-烯丙氧基-2-羟基-1-丙烷磺酸钠盐 HAPS 组成, 其中 EF-810、AFX-3070 和 HAPS 的重量比为 1.6:0.8:0.6。

[0029] 所得粘合剂乳液性能见表 1 所示。

[0030] 实施例 4

将丙烯酸丁酯 67.0g、丙烯酸乙酯 9.0g、甲基丙烯酸甲酯 9.0g、醋酸乙烯 5.0g、丙烯酸 2.5g、丙烯酸羟丙酯 3.0g、乙酰乙酸基甲基丙烯酸乙酯 3.0 g, 乳化剂 2.0g, 去离子水 60g, 均匀搅拌制成预乳液; 将 0.35g 过硫酸钾在 7.0g 去离子水中溶解, 配制成引发剂溶液; 在聚合反应釜中, 加入去离子水 25.0g、乳化剂 1.0g 以及碳酸氢钠 0.2g, 搅拌均匀; 向聚合反应釜中加入上述的预乳液 14g 及上述的引发剂溶液 2 g, 升温至 80°C, 待聚合反应釜中乳液出现蓝光后, 再向聚合反应釜中连续滴加剩余的预乳液和引发剂溶液 7g, 2.5h 连续滴加完后, 再加入剩余的引发剂溶液, 升温到 85°C, 保温 1h 后, 再将温度降至 40°C 以下后, 调节 pH 值至 7; 将己二酸二酰肼 2.5g 溶解在 5g 去离子水中配成溶液, 并加入到聚合反应釜中, 搅拌均匀, 即可制得所需低温自交联聚丙烯酸酯涂料印花粘合剂。

[0031] 其中, 乙酰乙酸基甲基丙烯酸乙酯(简称 AAEM) 是由伊斯曼公司提供, 该物质是一种甲基丙烯酸单体, 可与胺和肼反应的, 是自交联、室温固化丙烯酸乳液的理想单体。

[0032] 乳化剂由乳化剂由磺基琥珀酸酯表面活性剂 EF-810, 脂肪醇聚氧乙烯醚 AFX-3070 和 3-烯丙氧基-2-羟基-1-丙烷磺酸钠盐 HAPS 组成, 其中 EF-810、AFX-3070 和 HAPS 的重量比为 1.2:1.0:0.8。

[0033] 所得粘合剂乳液性能见表 1 所示。

[0034] 实施例 5

将丙烯酸丁酯 65.0g、丙烯酸乙酯 11.0g、甲基丙烯酸甲酯 10.0g、叔碳酸乙烯酯 4.0g、丙烯酸 3.0g、丙烯酸羟丙酯 2.5g、乙酰乙酸基甲基丙烯酸乙酯 2.5g, 乳化剂 2.0g, 去离子水 60g, 均匀搅拌制成预乳液; 将 0.35g 过硫酸铵在 7.0g 去离子水中溶解, 配制成引发剂溶液; 在聚合反应釜中, 加入去离子水 25.0g、乳化剂 1.0g 以及碳酸氢钠 0.2g, 搅拌均匀; 向聚合反应釜中加入上述的预乳液 15g 及上述的引发剂溶液 2.5 g, 升温至 78°C, 待聚合反应釜中乳液出现蓝光后, 再向聚合反应釜中连续滴加剩余的预乳液和引发剂溶液 8g, 3h 连续滴加

完后,再加入剩余的引发剂溶液,升温到 85℃,保温 1h 后,再将温度降至 40℃以下后,调节 pH 值至 7;将己二酸二酰肼 2.0g 溶解在 5g 去离子水中配成溶液,并加入到聚合反应釜中,搅拌均匀,即可制得所需低温自交联聚丙烯酸酯涂料印花粘合剂。

[0035] 其中,乙酰乙酸基甲基丙烯酸乙酯(简称 AAEM)是由伊斯曼公司提供,该物质是一种甲基丙烯酸单体,可与胺和肼反应的,是自交联、室温固化丙烯酸乳液的理想单体。

[0036] 乳化剂由乳化剂由丁二酸二己酯磺酸钠表面活性剂 MA-80,脂肪醇聚氧乙烯醚 AFX-3070 组成,其中 MA-80 与 AFX-3070 的重量比为 1.7 :0.8。

[0037] 所得粘合剂乳液性能见表 1 所示。

[0038] 对比实验

采用本发明的系列印花粘合剂配制成涂料印花并对其进行测试,印花色浆配方如下(质量百分比):

本发明的粘合剂(固含量约为 50%)	30%
色浆	2.5%
增稠剂	2.5%
水	65%

采用一般的印花工艺对所述的粘合剂进行测试,结果如下表 1 所示。

[0039] 表 1

粘合剂	手感(1 最差,5 最好)	干摩擦牢度(级)	湿摩擦牢度(级)	耐洗牢度(级)	甲醛(ppm)
实施例 1	5	3~4	3	3~4	0
实施例 2	4~5	4	3~4	3~4	0
实施例 3	4	4	4	4	0
实施例 4	3~4	4	3~4	3~4	0
实施例 5	4	4	3~4	3~4	0

表 1 中各项性能检测方法如下:

(1) 甲醛测试按照 GB/T2912.1-1998 测试。

[0040] (2) 手感测试通过主观触摸,1 表示为手感差,2 表示为手感一般,3 表示为手感良好,4 表示手感柔软舒服,5 表示手感极优。

[0041] (3) 摩擦牢度按照 GB/T3920-19970 测试,耐洗牢度按照 GB/T420-1990 测试。

[0042] 从上述测试可看出,本发明实施例均检测无甲醛释放,且能在较低温条件下自交联成膜,属于环保节能型产品。关键在于引入新型有效的交联体系,使本发明所制得的涂料印花有效解决手感和摩擦牢度、耐水洗牢度之间矛盾的问题,是市场上少有的高性能涂料印花粘合剂。

[0043] 上述实施例为本发明较佳的实施方式,但本发明的实施方式并不受上述实施例的限制,其他的任何未背离本发明的精神实质与原理下所作的改变、修饰、替代、组合、简化,均应为等效的置换方式,都包含在本发明的保护范围之内。