



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103755879 A

(43) 申请公布日 2014. 04. 30

(21) 申请号 201310685397. 8

C08F 226/02(2006. 01)

(22) 申请日 2013. 12. 16

C08F 212/08(2006. 01)

(71) 申请人 齐鲁工业大学

D21H 19/20(2006. 01)

地址 250353 山东省济南市长清区西部新城
大学科技园

C09D 151/00(2006. 01)

D06M 15/21(2006. 01)

C14C 11/00(2006. 01)

(72) 发明人 靳丽强 魏延伟 徐清华 王玉路

(74) 专利代理机构 济南泉城专利商标事务所

37218

代理人 张贵宾

(51) Int. Cl.

C08F 265/04(2006. 01)

权利要求书1页 说明书7页 附图1页

C08F 265/06(2006. 01)

C08F 271/00(2006. 01)

C08F 220/22(2006. 01)

C08F 220/14(2006. 01)

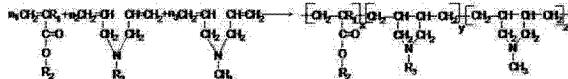
C08F 220/18(2006. 01)

(54) 发明名称

一种含氟聚丙烯酸酯无皂乳液的制备方法

(57) 摘要

本发明涉及一种阳离子含氟聚丙烯酸酯无皂乳液的制备方法。包括以下步骤：将丙烯酸十二氟庚酯或甲基丙烯酸十二氟庚酯、N-烷基二烯丙基胺、N-甲基二烯丙基胺混合制得混合单体A；加入油溶性引发剂偶氮二异丁腈，升高到一定温度引发聚合反应，制得三元共聚物。将有机氟单体，丙烯酸酯单体混合制得混合单体B；加入三元共聚物和水，制得单体预乳化液C；加入水溶性引发剂偶氮二异丁基脒盐酸盐，引发聚合反应制备产品。本发明制备的阳离子无皂含氟防水防油剂外观为白色乳液，pH为4.0～7.0，1:9水乳液24h不分层，产品具有较好的放置稳定性，在室温存放6个月不变质。使用该阳离子乳液，可以显著改善纸张或皮革的防水防油性能。



1. 一种含氟聚丙烯酸酯无皂乳液的制备方法,其特征在于:包括以下步骤:(1)含氟三元共聚物的制备:

a. 制备混合单体A:将丙烯酸十二氟庚酯或甲基丙烯酸十二氟庚酯、N-烷基二烯丙基胺、以及N-甲基二烯丙基胺按质量百分比(40-60):(10-20):(30-40)混合均匀制得混合单体A;

b. 聚合反应:在装有搅拌装置、回流装置以及温度计的四口瓶中加入混合单体A以及混合单体质量200%-400%的溶剂二氧六环,将混合单体A溶液升温至65℃~85℃,加入油溶性引发剂偶氮二异丁腈,引发剂的质量为混合单体A总质量的1%~5%,引发聚合反应,聚合时间为4~8小时,聚合物分子质量Mw为3000-15000g/mol;

c. 反应结束后,减压蒸馏除去溶剂,真空气度10mmHg~20mmHg,

(2)阳离子无皂含氟乳液的制备:

a. 制备混合单体B:将有机氟单体,丙烯酸酯单体按质量百分比(40-60):(40-60),混匀制得混合单体B;

b. 制备单体预乳化液C:在混合单体B中加入上述制备的三元共聚物和水,三元共聚物的用量为混合单体B的5%-20%,水的用量为混合单体B的200%-400%,搅拌均匀,用少量的酸将体系的pH调至4~7,然后在10℃~20℃用超声波处理10min-30min,超声处理,制得单体预乳化液C;

c. 聚合反应:在装有搅拌装置、回流装置以及温度计的四口瓶中加入单体预乳化液C,升温至55℃~75℃,加入水溶性引发剂,该水溶性引发剂的质量为混合单体B的0.5%~5%,引发聚合反应制备产品。

2. 根据权利要求1所述的含氟聚丙烯酸酯无皂乳液的制备方法,其特征在于:步骤(1)a中,丙烯酸十二氟庚酯和甲基丙烯酸十二氟庚酯的结构式为:



其中,R₁为H或CH₃;R₂为-(CF₃)CFCFHCF(CF₃)₂或-(CF₃CF₂)CFCH(CF₃)₂,

N-烷基二烯丙基胺单体为:N-丁基二烯丙基胺、N-十二烷基二烯丙基胺、N-十四烷基二烯丙基胺、N-十六烷基二烯丙基胺、N-十八烷基二烯丙基胺的一种。

3. 根据权利要求1所述的含氟聚丙烯酸酯无皂乳液的制备方法,其特征在于:步骤(2)a中,有机氟单体为:丙烯酸六氟丁酯、甲基丙烯酸六氟丁酯、丙烯酸十二氟庚酯、甲基丙烯酸十二氟庚酯、全氟辛基乙基丙烯酸酯;丙烯酸酯单体为:丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸丁酯、丙烯酸十二酯、丙烯酸十八酯、甲基丙烯酸十二酯、甲基丙烯酸十八酯、苯乙烯的一种或几种。

4. 根据权利要求1所述的含氟聚丙烯酸酯无皂乳液的制备方法,其特征在于:步骤(2)b中,所用到的酸为甲酸、硫酸、乙酸的一种。

5. 根据权利要求1所述的含氟聚丙烯酸酯无皂乳液的制备方法,其特征在于:步骤(2)c中,聚合时间为4h~8h,所用到的水溶性引发剂为偶氮二异丁基脒盐酸盐。

一种含氟聚丙烯酸酯无皂乳液的制备方法

[0001] (一) 技术领域

本发明涉及一种阳离子无皂含氟防水防油剂的制备技术,具体涉及一种含氟聚丙烯酸酯无皂乳液的制备方法,属于轻工技术领域。

[0002] (二) 背景技术

由于氟烷基侧链的 C-F 键键能大、极性强,且在成膜过程中取向向外,对 C-C 主链具有较强的屏蔽和保护作用。因此,氟代聚丙烯酸酯具有优异的疏水疏油性、耐热稳定性和耐化学腐蚀性。近年来,氟代聚丙烯酸酯已被广泛地用于皮革、造纸、纺织、古建筑物保护和药物控释等领域中。

[0003] 乳液聚合是常用的制备氟代丙烯酸酯乳液的方法。如林义等人以十二烷基硫酸钠和 OP-10 为复合乳化剂,甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸 1,1,5-三氢全氟戊酯为反应单体,过硫酸钾为引发剂通过乳液聚合技术制备了氟代丙烯酸树脂乳液 [林义,余自力,徐彬,高分子材料科学与工程,2005,21(5)]。由于含氟单体在水相中溶解度较低,通常在聚合过程中要加入大量的溶剂(如丙酮等),由此会带来生产成本的提高和环境污染。

[0004] 细乳液聚合是 20 世纪 70 年代发展起来的一种新型乳液聚合技术,细乳液聚合不依靠单体在连续相中的扩散,可以避免氟单体在水相中难溶以及迁移的问题,特别适合含氟单体的乳液聚合。张庆华等人以十八烷基三甲基溴化铵和 NP-40 为乳化剂,正十六烷为助溶剂,偶氮二异丁腈为引发剂采用细乳液聚合技术制备了氟代丙烯酸酯三元共聚物细乳液,当氟单体含量在 30%(wt%) 时,共聚物有较强的疏水疏油性能 [张庆华,詹晓力,陈丰秋,高等学校化学学报,2005,26(3)]。

[0005] 为避免小分子乳化剂对产品应用性能的影响,近年来利用两亲共聚物制备氟代丙烯酸树脂无皂乳液的研究日益受到重视。如李刚辉等人首先以甲基丙烯酸六氟丁酯、苯乙烯和丙烯酸为反应单体,通过溶液聚合制备了阴离子含氟无规两亲共聚物。然后以该两亲聚合物为稳定剂制备了含氟丙烯酸树脂无皂乳液。周建华等人以阴离子含氟两亲嵌段共聚物(聚丙烯酸 -b- 聚丙烯酸六氟丁酯)为稳定剂制备了一种含氟聚丙烯酸酯无皂乳液。倪沛红等人采用氧阴离子引发聚合的方法,以苄氧阴离子为引发剂,顺序加入单体甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸(烷基取代的氨基)乙酯和甲基丙烯酸含氟酯,经聚合反应,获得含氟两亲性聚合物 [倪沛红,孙桂香,张明祖,朱秀林 . CN101481438A]。专利 1896112A 公开了一种无规共聚阳离子大分子乳化剂的制备方法。其特征在于所述疏水性单体选自甲基丙烯酸十二烷基酯或甲基丙烯酸十八烷基酯,所述的亲水性单体选自甲基丙烯酸 -2-(二甲氨基)乙酯、(甲基)丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵 [倪沛红,毛江 . CN1896112A]。

[0006] (三) 发明内容

本发明为了弥补现有技术的不足,提供了一种含氟聚丙烯酸酯无皂乳液的制备方法。该制备方法工艺简单,产品具有优异的放置稳定性,稀释稳定性;可以赋予纸张、皮革等良好的防水防油性能。

[0007] 本发明是通过如下技术方案实现的:

一种含氟聚丙烯酸酯无皂乳液的制备方法,其特殊之处在于:包括以下步骤:

(1) 含氟三元共聚物的制备：

a. 制备混合单体A：将丙烯酸十二氟庚酯或甲基丙烯酸十二氟庚酯、N-烷基二烯丙基胺、以及N-甲基二烯丙基胺按质量百分比(40-60):(10-20):(30-40)混合均匀制得混合单体A；

b. 聚合反应：在装有搅拌装置、回流装置以及温度计的四口瓶中加入混合单体A以及混合单体质量200%-400%(wt%)的溶剂二氧六环，将混合单体A溶液升温至65°C~85°C，加入油溶性引发剂偶氮二异丁腈，引发剂的质量为混合单体A总质量的1%~5%(wt%)，引发聚合反应，聚合时间为4~8小时，聚合物分子质量Mw为3000-15000g/mol；

c. 反应结束后，减压蒸馏除去溶剂，真空度10mmHg~20mmHg。

[0008] 其反应原理示意式如图1所示：

R₁为H或CH₃；R₂为—(CF₃)CFCFHCF(CF₃)₂或—(CF₃CF₂)CFCH(CF₃)₂，

R₃为—C₄H₉，—C₁₂H₂₅，—C₁₄H₂₉，—C₁₆H₃₃或—C₁₈H₃₇，

(2) 阳离子无皂含氟乳液的制备：

a. 制备混合单体B：将有机氟单体，丙烯酸酯单体按质量百分比(40-60):(60-40)，混匀制得混合单体B；

b. 制备单体预乳化液C：在混合单体B中加入上述制备的三元共聚物和水，三元共聚物的用量为混合单体B的5%-20%(wt%)，水的用量为混合单体B的200%-400%(wt%)，搅拌均匀，用少量的酸将体系的pH调至4~7，然后在10°C~20°C用超声波处理10min-30min，超声处理，制得单体预乳化液C；

c. 聚合反应：在装有搅拌装置、回流装置以及温度计的四口瓶中加入单体预乳化液C，升温至55°C~75°C，加入水溶性引发剂，该水溶性引发剂的质量为混合单体B的0.5%~5%(wt%)，引发聚合反应制备产品。

[0009] 本发明的含氟聚丙烯酸酯无皂乳液的制备方法，其特征在于：步骤(1)a中，丙烯酸十二氟庚酯和甲基丙烯酸十二氟庚酯的结构式为：



其中，R₁为—H或—CH₃；R₂为—(CF₃)CFCFHCF(CF₃)₂或—(CF₃CF₂)CFCH(CF₃)₂，

N-烷基二烯丙基胺单体为N-丁基二烯丙基胺、N-十二烷基二烯丙基胺、N-十四烷基二烯丙基胺、N-十六烷基二烯丙基胺、N-十八烷基二烯丙基胺的一种。

[0010] 本发明的含氟聚丙烯酸酯无皂乳液的制备方法，步骤(2)a中，有机氟单体为：丙烯酸六氟丁酯、甲基丙烯酸六氟丁酯、丙烯酸十二氟庚酯、甲基丙烯酸十二氟庚酯，全氟辛基乙基丙烯酸酯；丙烯酸酯单体为：丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸丁酯、丙烯酸十二酯、丙烯酸十八酯、甲基丙烯酸十二酯、甲基丙烯酸十八酯、苯乙烯的一种或几种。

[0011] 本发明的含氟聚丙烯酸酯无皂乳液的制备方法，步骤(2)b中，所用到的酸为甲酸、硫酸、乙酸的一种。

[0012] 本发明的含氟聚丙烯酸酯无皂乳液的制备方法，步骤(2)c中，聚合时间为4h~8h，所用到的水溶性引发剂为偶氮二异丁基脒盐酸盐。

[0013] 本发明的有益效果是：本发明制备的阳离子无皂含氟防水防油剂外观为白色乳液，pH为4.0~7.0，有效物含量为20%~35%(wt%)，乳液粒子粒径为50nm~150nm，乳液粒

子动电电位为 :20 mV ~ 60mV 。1:9 水乳液 24 h 不分层,产品具有较好的放置稳定性,在室温存放 6 个月不变质。使用该阳离子乳液,可以显著改善纸张或皮革的防水防油性能。本发明制备的阳离子无皂含氟防水防油剂不含欧盟限制的 APEO(壬基酚聚氧乙烯醚或辛基酚聚氧乙烯醚),属于环保型产品。

[0014] (四) 附图说明

下面结合附图对本发明作进一步的说明。

附图 1 为本发明的反应原理示意式。

(五) 具体实施方式

实施例 1

一、含氟三元共聚物的制备。

[0015] ①首先将丙烯酸十二氟庚酯 40g 、N- 丁基二烯丙基胺 20g 、以及 N- 甲基二烯丙基胺 40g 混合均匀制得混合单体 A。

[0016] ②在装有搅拌装置、回流装置以及温度计的四口瓶中加入混合单体 A 以及 200g 二氧六环。将溶液升温至 65℃,加入偶氮二异丁腈 1g,引发聚合反应,聚合时间为 8 小时。

[0017] ③聚合反应结束后,减压蒸馏除去溶剂,得到三元共聚物,真空度 10mmHg~20 mmHg。

[0018] 二、阳离子无皂含氟乳液的制备。

[0019] ①将甲基丙烯酸十二氟庚酯 50g 与丙烯酸甲酯 50g 混匀制得混合单体 B。

[0020] ②在混合单体 B 中加入上述制备的三元共聚物和水。三元共聚物的用量为 5g,水的用量为 200g,搅拌均匀,用少量的甲酸将体系的 pH 调至 4。然后在 10℃~20℃ 条件下用超声波处理 10 min,制得单体预乳化液 C。其中超声波功率为 500 W。

[0021] ③在装有搅拌装置、回流装置以及温度计的四口瓶中加入单体预乳化液 C,升温至 55℃,加入偶氮二异丁基脒盐酸盐 0.5g ,引发聚合反应,聚合时间为 8 h,制得无皂有机氟乳液。

[0022] 实施例 2

一、含氟三元共聚物的制备。

[0023] ①首先将甲基丙烯酸十二氟庚酯 60g 、N- 丁基二烯丙基胺 10g 、以及 N- 甲基二烯丙基胺 30g 混合均匀制得混合单体 A。

[0024] ②在装有搅拌装置、回流装置以及温度计的四口瓶中加入混合单体 A 以及 300g 二氧六环。将溶液升温至 65℃,加入偶氮二异丁腈 3g, 引发聚合反应,聚合时间为 6 小时。

[0025] ③聚合反应结束后,减压蒸馏除去溶剂,得到三元共聚物,真空度 10mmHg~20

mmHg。

[0026] 二、阳离子无皂含氟乳液的制备。

[0027] ①将丙烯酸十二氟庚酯 50g 与丙烯酸丁酯 50g 混匀制得混合单体 B。

[0028] ②在混合单体 B 中加入上述制备的三元共聚物和水。三元共聚物的用量为 10g, 水的用量为 250g, 搅拌均匀, 用少量的乙酸将体系的 pH 调至 4.5。然后在 10°C -20°C 条件下用超声波处理 10 min, 制得单体预乳化液 C。其中超声波功率为 500 W。

[0029] ③在装有搅拌装置、回流装置以及温度计的四口瓶中加入单体预乳化液 C, 升温至 60°C, 加入偶氮二异丁基脒盐酸盐 1.5g, 引发聚合反应, 聚合时间为 8 h, 制得无皂有机氟乳液。

[0030] 实施例 3

一、含氟三元共聚物的制备。

[0031] ①首先将丙烯酸十二氟庚酯 60g、N-十二烷基二烯丙基胺 10g、以及 N-甲基二烯丙基胺 30g 混合均匀制得混合单体 A。

[0032] ②在装有搅拌装置、回流装置以及温度计的四口瓶中加入混合单体 A 以及 400g 二氧六环。将溶液升温至 85°C, 加入偶氮二异丁腈 5g, 引发聚合反应, 聚合时间为 4 小时。

[0033] ③聚合反应结束后, 减压蒸馏除去溶剂, 得到三元共聚物, 真空度 10mmHg-20 mmHg。

[0034] 二、阳离子无皂含氟乳液的制备。

[0035] ①将丙烯酸六氟丁酯 50g 与丙烯酸甲酯 40g、丙烯酸十二酯 10g 混匀制得混合单体 B。

[0036] ②在混合单体 B 中加入上述制备的三元共聚物和水。三元共聚物的用量为 15g, 水的用量为 300g, 搅拌均匀, 用少量的乙酸将体系的 pH 调至 5。然后在 10°C -20°C 条件下用超声波处理 30 min, 制得单体预乳化液 C。其中超声波功率为 500 W。

[0037] ③在装有搅拌装置、回流装置以及温度计的四口瓶中加入单体预乳化液 C, 升温至 65°C, 加入偶氮二异丁基脒盐酸盐 2.0g, 引发聚合反应, 聚合时间为 6 h, 制得无皂有机氟乳液。

[0038] 实施例 4

一、含氟三元共聚物的制备。

[0039] ①首先将甲基丙烯酸十二氟庚酯 50g、N-十六烷基二烯丙基胺 15g、以及 N-甲基二烯丙基胺 35g 混合均匀制得混合单体 A。

[0040] ②在装有搅拌装置、回流装置以及温度计的四口瓶中加入混合单体 A 以及 350g 二氧六环。将溶液升温至 70℃，加入偶氮二异丁腈 2.5g，引发聚合反应，聚合时间为 5 小时。

[0041] ③聚合反应结束后，减压蒸馏除去溶剂，得到三元共聚物，真空度 10mmHg-20 mmHg。

[0042] 二、阳离子无皂含氟乳液的制备。

[0043] ①将丙烯酸六氟丁酯 50g 与甲基丙烯酸甲酯 40g、丙烯酸十八酯 10g 混匀制得混合单体 B。

[0044] ②在混合单体 B 中加入上述制备的三元共聚物和水。三元共聚物的用量为 20g，水的用量为 350g，搅拌均匀，用少量的硫酸将体系的 pH 调至 5。然后在 10℃ -20℃ 条件下用超声波处理 20 min，制得单体预乳化液 C。其中超声波功率为 500 W。

[0045] ③在装有搅拌装置、回流装置以及温度计的四口瓶中加入单体预乳化液 C，升温至 75℃，加入偶氮二异丁基脒盐酸盐 3.0g，引发聚合反应，聚合时间为 4 h，制得无皂有机氟乳液。

[0046] 实施例 5

一、含氟三元共聚物的制备。

[0047] ①首先将丙烯酸十二氟庚酯 45g、N-十四烷基二烯丙基胺 15g、以及 N-甲基二烯丙基胺 40g 混合均匀制得混合单体 A。

[0048] ②在装有搅拌装置、回流装置以及温度计的四口瓶中加入混合单体 A 以及 250g 二氧六环。将溶液升温至 75℃，加入偶氮二异丁腈 4g，引发聚合反应，聚合时间为 6 h。

[0049] ③聚合反应结束后，减压蒸馏除去溶剂，得到三元共聚物，真空度 10mmHg-20 mmHg。

[0050] 二、阳离子无皂含氟乳液的制备。

[0051] ①将甲基丙烯酸十二氟庚酯 40g 与甲基丙烯酸丁酯 55g、甲基丙烯酸十二酯 5g 混匀制得混合单体 B。

[0052] ② 在混合单体 B 中加入上述制备的三元共聚物和水。三元共聚物的用量为 20g, 水的用量为 400g, 搅拌均匀, 用少量的甲酸将体系的 pH 调至 5。然后在 10℃ -20℃ 条件下用超声波处理 15 min, 制得单体预乳化液 C。其中超声波功率为 500 W。

[0053] ③ 在装有搅拌装置、回流装置以及温度计的四口瓶中加入单体预乳化液 C, 升温至 75℃, 加入偶氮二异丁基脒盐酸盐 3.5g, 引发聚合反应, 聚合时间为 6 h, 制得无皂有机氟乳液。

[0054] 实施例 6

一、含氟三元共聚物的制备。

[0055] ① 首先将甲基丙烯酸十二氟庚酯 40g、N-十八烷基二烯丙基胺 20g、以及 N- 甲基二烯丙基胺 40g 混合均匀制得混合单体 A。

[0056] ② 在装有搅拌装置、回流装置以及温度计的四口瓶中加入混合单体 A 以及 375 g 二氧六环。将溶液升温至 70℃, 加入偶氮二异丁腈 1.5g, 聚合时间为 8 小时。

[0057] ③ 聚合反应结束后, 减压蒸馏除去溶剂, 得到三元共聚物, 真空度 10mmHg-20 mmHg。

二、阳离子无皂含氟乳液的制备。

[0059] ① 将甲基丙烯酸十二氟庚酯 60g 与丙烯酸甲酯 35g、苯乙烯 5g 混匀制得混合单体 B。

[0060] ② 在混合单体 B 中加入上述制备的三元共聚物和水。三元共聚物的用量为 15g, 水的用量为 350g, 搅拌均匀, 用少量的甲酸将体系的 pH 调至 5。然后在 10℃ -20℃ 条件下用超声波处理 15 min, 制得单体预乳化液 C。其中超声波功率为 500 W。

[0061] ③ 在装有搅拌装置、回流装置以及温度计的四口瓶中加入单体预乳化液 C, 升温至 75℃, 加入偶氮二异丁基脒盐酸盐 4.5g, 引发聚合反应, 聚合时间为 6 h, 制得无皂有机氟乳液。

[0062] 实施例 7

将混合单体 B 改为丙烯酸十二氟庚酯 40g, 丙烯酸甲酯 40g, 甲基丙烯酸甲酯 10g, 丙烯酸十八酯 10g。

[0063] 其余与实施例 1 相同。

[0064] 实施例 8

将混合单体 B 改为全氟辛基乙基丙烯酸酯 60g, 丙烯酸甲酯 30g, 甲基丙烯酸丁酯 5g, 苯乙烯 5g。

[0065] 其余与实施例 1 相同。

[0066] 实施例 9：

将本发明制备的阳离子含氟乳液对纸张和皮革进行防水防油实验。

[0067] 应用工艺一：将纸张浸入浓度为 0.5% (wt%) 的阳离子含氟乳液 3 min 后，取出轻轧 1 次。然后在 105℃ 烘 10 min, 120℃ 烘 3 min, 分别测定水和液体石蜡在纸张表面的接触角，用来表征阳离子含氟乳液防水防油性能。结果表明，用阳离子含氟乳液整理过的纸张对水的接触角可以达到 132°，对液体石蜡的接触角可以达到 93.5°。

[0068] 应用工艺二：将阳离子含氟乳液与水按质量比 6:4 混合，涂于经过底涂的皮坯上，涂饰量为皮重的 1% (wt%)，晾干，然后在 105℃ 烘 5 min，熨平。然后分别测定水和液体石蜡在皮革表面的接触角。结果表明，经阳离子含氟乳液涂饰过的坯革对水的接触角可以达到 115°，对液体石蜡的接触角可以达到 87.5°。

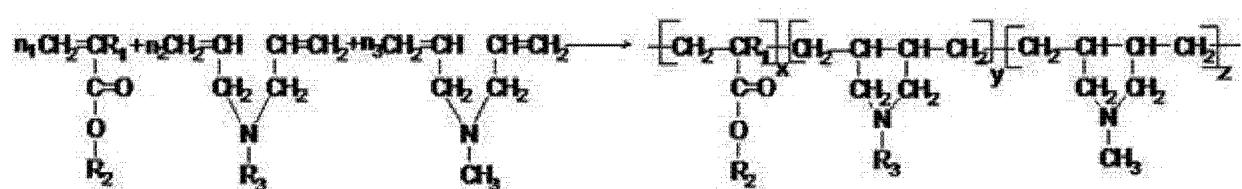


图 1