



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101735541 A

(43) 申请公布日 2010.06.16

(21) 申请号 200910198608.9

C08F 2/30 (2006.01)

(22) 申请日 2009.11.10

C08F 2/26 (2006.01)

C09J 133/08 (2006.01)

(71) 申请人 上海漠王复合材料科技有限公司

地址 200231 上海市杨浦区龙吴路 2715 号
2A 楼 418 室

(72) 发明人 徐奇盛 毛爱芳 徐智中

(51) Int. Cl.

C08L 33/08 (2006.01)

C08K 3/26 (2006.01)

C08F 220/18 (2006.01)

C08F 212/08 (2006.01)

C08F 220/06 (2006.01)

C08F 220/14 (2006.01)

C08F 220/32 (2006.01)

C08F 230/08 (2006.01)

C08F 220/60 (2006.01)

权利要求书 2 页 说明书 4 页

(54) 发明名称

一种保温材料用环保型乳液及其制备方法

(57) 摘要

本发明提供一种保温材料用环保型乳液及其制备方法,属于水性粘合剂技术领域。其制备方法为:将复合乳化剂、碳酸氢钠溶于去离子水中,加入聚合单体搅拌使预乳化;在反应釜中加入预乳化液,升温并加入过硫酸盐溶液引发聚合,反应至没有单体回流为止;将剩余的预乳化液和引发剂溶液滴加至反应釜中,升温、保温、降温,加入氨水和防腐剂、消泡剂等,搅拌,即得环保型乳液。本方法制备的乳液的最大特点是不含甲醛和APEO等有害物质。用该乳液制得的粘合剂具有优良的抗老化、耐水性、耐碱性、机械稳定性、弹性以及抗拉粘结强度。

1. 一种保温材料用环保型乳液,其特征于是由以下物质按质量百分比配制成的乳液:

- 复合乳化剂 1%~4%
- 聚合单体 20%~50%
- 碳酸氢钠 0.5%~4%
- 去离子水 40%~80%
- 过硫酸盐引发剂 0.5%~3%

2. 根据权利要求 1 所述的保温材料用环保型乳液,其特征是:所述的复合乳化剂为阴离子乳化剂和非离子乳化剂的复配体系。

3. 根据权利要求 2 所述的保温材料用环保型乳液,其特征是:复合乳化剂中的阴离子乳化剂为烷基硫酸钠、烷基苯磺酸钠或烷基磺酸钠中的一种。

4. 根据权利要求 2 所述的保温材料用环保型乳液,其特征是:复合乳化剂中的非离子乳化剂为天然脂肪醇聚氧乙烯醚 (FAEO)、支链的脂肪醇聚氧乙烯醚 (AEO 系列)、烷基多糖苷 (APG) 或司盘 (SPAN) 中的一种。

5. 根据权利要求 1 所述的保温材料用环保型乳液,其特征是:所述的聚合单体包括主单体、辅助单体和功能单体。

6. 根据权利要求 5 所述的保温材料用环保型乳液,其特征是:所述的聚合单体中,主单体占总单体质量比例为 92%~99%,辅助单体占总单体质量比例为 0.5%~3%,功能单体占总单体质量比例为 0.5%~4%。

7. 根据权利要求 5 所述的保温材料用环保型乳液,其特征是:所述的聚合单体中的主单体为苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸丁酯或丙烯酸异辛酯中的四者至少其二。

8. 根据权利要求 5 所述的保温材料用环保型乳液,其特征是:所述的聚合单体中的辅助单体为甲基丙烯酸或丙烯酸中的一种。

9. 根据权利要求 5 所述的保温材料用环保型乳液,其特征是:所述的聚合单体中的功能性单体为甲基丙烯酸缩水甘油酯、3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷或甲基丙烯酰氨基乙基亚乙基脲中的一种。

10. 根据权利要求 1 所述的保温材料用环保型乳液,其特征是:所述的引发剂为过硫酸盐。

11. 根据权利要求 10 所述的保温材料用环保型乳液,其特征是:所述的引发剂为过硫酸盐中的过硫酸钾或过硫酸铵中的一种。

12. 一种保温材料用环保型乳液的制备方法,该乳液的制备步骤如下:

(1). 将复合乳化剂、碳酸氢钠溶于去离子水中,加入聚合单体搅拌 30min 预乳化,备用;

(2). 在反应釜中加入占反应釜容积 1/5~1/4 的预乳化液,升温至 75℃~85℃,加入过硫酸盐溶液引发聚合,反应 20min~50min 至没有单体回流为止;

(3). 将温度控制在 75℃~85℃之间,将剩余的预乳化液和引发剂溶液滴加至上述反应釜中,并控制滴加速度使其在 1h~3h 内滴完;

(4). 滴加完毕,升温至 84℃~89℃,保温反应 1h~2h,然后使其降温至 30℃~50℃,加入氨水调节 pH 至 8.5 左右,并加入防腐剂和消泡剂等,加料完毕,搅拌,形成所述的环保

型乳液。

一种保温材料用环保型乳液及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于水性粘合剂技术领域,涉及一种保温材料用环保型乳液及其制备方法,该乳液主要用于保温材料的粘接。

技术背景

[0002] 外墙保温分外墙外保温和外墙内保温两种,目前用外墙外保温有更大的优越性。外墙外保温材料是由粘结层、保温层、保护层及饰面层组成,其保温原理是将保温层聚苯板用粘合剂粘贴到基层上,外侧用阻燃玻璃纤维网及水泥粘结胶浆保护,形成外墙外保温体系。外墙保温可以大幅降低建筑的使用能耗和提高建筑居住舒适性。作为国家指定推广的建筑节能新技术之一,外墙保温技术在中国,特别是在北方地区得到大力地推广和应用。随着外墙保温技术在建筑业的广泛应用,对保温材料用粘合剂的需求呈快速增长趋势。

[0003] 目前生产的粘合剂大都含有甲醛和 APEO。APEO 对生态环境潜在的危害已被广泛地研究和论证,简单概括成以下四个方面:毒性、生物降解缓慢、具有雌性效应和畸变性、在生产过程中产生有害副产物。欧洲一些国家在 1976 年就制定法规限制生产和使用 APEO,欧盟早于 2003 年 6 月 18 日就颁布了 2003/53/EC 指令明确规定了出口纺织品中 APEO 的限量。2008 年涂料和无机颜料双高产品名录公示中,含 APEO 的建筑涂料列为 2008 年高污染、高环境风险产品,专家预测 2~3 年内将禁止在建筑涂料中使用含 APEO 的产品。因此,制备无甲醛、无 APEO 的环保型粘合剂是建筑保温领域面临的迫切课题,而制备上述粘合剂的关键是选用无甲醛、无 APEO 的环保型乳液。

[0004] 本发明提出了一种无甲醛、不含 APEO 的新型环保型乳液及其制备方法。该方法不仅解决了普通环保型乳液中甲醛、APEO 对环境污染的问题,同时该乳液具有与水泥优异的配伍性和分散性,用该乳液与水泥、重钙等配制成的粘合剂具有很好的耐冻融、耐水性、耐老化性、高弹性和优异的粘接强度,其主要用于保温材料的粘接。

发明内容

[0005] 本发明的目的之一在于提供了一种不含甲醛、APEO 的环保型乳液。

[0006] 本发明的目的之二在于提供了一种保温材料用环保型乳液的制备方法,该制备工艺简单,成本较低廉,极易进行工业化生产。

[0007] 一种保温材料用环保型乳液,其特征在于由以下物质按质量百分比制成:

[0008] 复合乳化剂 1%~4% 聚合单体 20%~50%

[0009] 碳酸氢钠 0.5%~4% 去离子水 40%~80%

[0010] 过硫酸盐引发剂 0.5%~3%

[0011] 进一步,本发明还具有如下的技术特征:

[0012] 所述的复合乳化剂为阴离子乳化剂和非离子乳化剂的复配体系。

[0013] 所述的复合乳化剂中的阴离子乳化剂为烷基硫酸钠、烷基苯磺酸钠或烷基磺酸钠中的一种。

[0014] 所述的复合乳化剂中的非离子乳化剂为天然脂肪醇聚氧乙烯醚 (FAEO)、支链的脂肪醇聚氧乙烯醚 (AEO 系列)、烷基多糖苷 (APG) 或司盘 (SPAN) 中的一种。

[0015] 所述的环保型乳液,其特征在於:所述的聚合单体包括主单体、辅助单体和功能单体。

[0016] 所述的聚合单体中,主单体占总单体质量比例为 92%~99%,辅助单体占总单体质量比例为 0.5%~3%,功能单体占总单体质量比例为 0.5%~4%。

[0017] 所述的聚合单体中的主单体为苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸丁酯或丙烯酸异辛酯中的四者至少其二。

[0018] 所述的聚合单体中的辅助单体为甲基丙烯酸或丙烯酸中的一种。

[0019] 所述的聚合单体中的功能性单体为甲基丙烯酸缩水甘油酯、3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷或甲基丙烯酰氨基乙基亚乙基脲中的一种。

[0020] 所述的引发剂为过硫酸盐,为过硫酸盐中的过硫酸钾或过硫酸铵中的一种。

[0021] 所述的环保型乳液,其特征在於其中聚合物树脂含量 40%~60%,乳化剂含量 1%~5%,总固含量 41%~65%。

[0022] 一种保温材料用环保型乳液的制备方法,它可以通过如下步骤来实现:

[0023] (1). 将复合乳化剂,碳酸氢钠溶于去离子水中,加入聚合单体搅拌 30min 预乳化,备用;(2). 在反应釜中加入占反应釜容积 1/5~1/4 的预乳化液,升温至 75℃~85℃,加入过硫酸盐溶液引发聚合,反应 20min~50min 至没有单体回流为止;(3). 将温度控制在 75℃~85℃之间,将剩余的预乳化液和引发剂溶液滴加至上述反应釜中,并控制滴加速度使其在 1h~3h 内滴完;(4). 滴加完毕,升温至 84℃~89℃,保温反应 1h~2h,然后使其降温至 30℃~50℃,加入氨水调节 pH 至 8.5 左右,并加入防腐剂和消泡剂等,加料完毕,搅拌,形成所述的环保型乳液。

[0024] 本发明制备的乳液理化参数如下:

[0025]	(1) 成分 高分子共聚物
[0026]	(2) 外观 乳白色液体
[0027]	(3) 固体含量 41%~65%
[0028]	(4) 粘度 (4 号转子,60rpm,25℃) 200~2,000 厘泊
[0029]	(5) pH 值 (25℃) 7.5~8.5
[0030]	(6) 粒子直径 0.2~0.4 μm
[0031]	(7) 玻璃转化温度 约 -15℃
[0032]	(8) 最低成膜温度 <1℃

[0033] 本发明的优点:

[0034] (1). 产品具有环保性:本产品采用环保乳化剂,制得的产品对环境没有污染。

[0035] (2). 产品具有很高的粘结强度:本产品采用先进的高分子聚合工艺技术,通过在配方中加入了交联单体,增强了产品的自交联作用,在胶粘剂浸入基材时能与基材产生交联形成网状结构从而大大增强了粘结强度。

[0036] (3). 具有较好的伸缩性:在配方设计中,合理的调节软、硬单体的比例,使产品既有较高的粘结强度又有很好的弹性及柔韧性。

[0037] (4). 具有较高的耐水性:选择合适的疏水性单体及交联单体,在成膜过程中使活性基团之间进行交联,提高成膜物质的耐水性。

[0038] (5). 具有较强的耐候性:选择国内先进的乳液聚合工艺路线,通过调整工艺配方,以降低玻璃化温度,使最低成膜温度降至 $-8^{\circ}\text{C} \sim -20^{\circ}\text{C}$ 之间,以适应寒冷地区的气候特点。

[0039] (6). 本乳液是专为外墙保温系统而设计的,是为水泥改性而研制的聚合物水泥添加剂,它具有与水泥优异的配伍性和分散性。

[0040] (7). 本发明所述的保温材料用环保型保温材料用乳液的制备工艺简单,成本较低廉,极易进行工业化生产。

[0041] 具体实施方法

[0042] 下面通过具体实施例对本发明的合成方法做进一步的阐述。

[0043] 实施例一

[0044] 聚合配方为:

[0045] 苯乙烯 10.8g、丙烯酸丁酯 63.5g、丙烯酸 0.9g、甲基丙烯酸甲酯 27.2g、甲基丙烯酸缩水甘油酯 0.6g、支链的脂肪醇聚氧乙烯醚 (AEO-25) 3.3g、十二烷基硫酸钠 (SDS) 2.9g、过硫酸钾 3.5g、碳酸氢钠 4g、去离子水 180g。

[0046] 聚合工艺为:

[0047] (1). 将复合乳化剂,碳酸氢钠溶于去离子水中,加入聚合单体搅拌 30min 预乳化,备用;

[0048] (2). 在反应釜中加入占反应釜容积 $1/5$ 的预乳化液,升温至 75°C ,加入过硫酸钾溶液引发聚合,反应 40min 至没有单体回流为止;

[0049] (3). 将温度控制在 75°C ,将剩余的预乳化液和引发剂溶液滴加至上述反应釜中,并控制滴加速度使其在 3h 内滴完;

[0050] (4). 滴加完毕,升温至 85°C ,保温反应 1h,然后使其降温至 30°C ,加入氨水调节 pH 至 8.0 左右,并加入防腐剂和消泡剂等,加料完毕,搅拌,形成所述的环保型乳液。

[0051] 该乳液与水泥砂浆相容性好,固化后的胶层耐水性好,具有较好的弹性,较低的粘度。

[0052] 实施例二

[0053] 聚合配方为:

[0054] 丙烯酸丁酯 63.5g、甲基丙烯酸 0.9g、甲基丙烯酸甲酯 36.2g、3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷 1.8g、支链的脂肪醇聚氧乙烯醚 (AEO-25) 3.0g、十二烷基硫酸钠 (SDS) 2.9g、过硫酸铵 3.5g、碳酸氢钠 4g、去离子水 180g。

[0055] 聚合工艺为:

[0056] (1). 将复合乳化剂,碳酸氢钠溶于去离子水中,加入聚合单体搅拌 30min 预乳化,备用;

[0057] (2). 在反应釜中加入占反应釜容积 $1/4$ 的预乳化液,升温至 80°C ,加入过硫酸氨溶液引发聚合,反应 30min 至没有单体回流为止;

[0058] (3). 将温度控制在 80°C ,将剩余的预乳化液和引发剂溶液滴加至上述反应釜中,并控制滴加速度使其在 2.5h 内滴完;

[0059] (4). 滴加完毕,升温至 80℃,保温反应 1.5h,然后使其降温至 40℃,加入氨水调节 pH 至 8.3,并加入防腐剂和消泡剂等,加料完毕,搅拌,形成所述的环保型乳液。

[0060] 该配方制备得到的乳液的与水泥砂浆相容性好,固化后涂层硬度较高,耐候性较好。

[0061] 实施例三

[0062] 聚合配方为:

[0063] 苯乙烯 12.8g、丙烯酸丁酯 70.5g、丙烯酸 1.8g、甲基丙烯酸甲酯 20.2g、丙烯酸异辛酯 3.5g、3-甲基丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷 2.7g、支链的脂肪醇聚氧乙烯醚(AEO-25)3.0g、十二烷基硫酸钠(SDS)2.9g、过硫酸氨 3.5g、碳酸氢钠 4g、去离子水 180g。

[0064] 聚合工艺为:

[0065] (1). 将复合乳化剂,碳酸氢钠溶于去离子水中,加入聚合单体搅拌 30min 预乳化,备用;

[0066] (2). 在反应釜中加入占反应釜容积 1/5 的预乳化液,升温至 85℃加入过硫酸氨溶液引发聚合,反应 20min 至没有单体回流为止;

[0067] (3). 将温度控制在 80℃,将剩余的预乳化液和引发剂溶液滴加至上述反应釜中,并控制滴加速度使其在 2h 内滴完;

[0068] (4). 滴加完毕,升温至 87℃,保温反应 2h,然后使其降温至 50℃,加入氨水调节 pH 至 8.5,并加入防腐剂和消泡剂等,加料完毕,搅拌,形成所述的环保型乳液。

[0069] 该配方制备得到的乳液与水泥砂浆相容性好,固化后涂层弹性好,延伸率高。

[0070] 实施例四

[0071] 聚合配方为:

[0072] 苯乙烯 2.0g、丙烯酸丁酯 63.5g、丙烯酸 3.0g、甲基丙烯酸甲酯 27.2g、丙烯酸异辛酯 3.5g、甲基丙烯酰氨基乙基亚乙基脲 4.1g、支链的脂肪醇聚氧乙烯醚(AEO-25)3.0g、十二烷基硫酸钠(SDS)2.9g、过硫酸铵 3.5g、碳酸氢钠 4g、去离子水 180g。

[0073] 聚合工艺为:

[0074] (1). 将复合乳化剂,碳酸氢钠溶于去离子水中,加入聚合单体搅拌 30min 预乳化,备用;

[0075] (2). 在反应釜中加入占反应釜容积 1/4 的预乳化液,升温至 80℃加入过硫酸氨溶液引发聚合,反应 50min 至没有单体回流为止;

[0076] (3). 将温度控制在 85℃,将剩余的预乳化液和引发剂溶液滴加至上述反应釜中,并控制滴加速度使其在 1.5h 内滴完;

[0077] (4). 滴加完毕,升温至 89℃,保温反应 1h,然后使其降温至 45℃,加入氨水调节 pH 至 8.4,并加入防腐剂和消泡剂等,加料完毕,搅拌,形成所述的环保型乳液。

[0078] 该配方制备得到的乳液与水泥砂浆相容性好,固化后涂层具有较好的耐候性和优异的附着力。

[0079] 以上是对本发明的描述而非限定,基于本发明思想的其它实施方式,均在本发明的保护范围之内。