



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101864024 A

(43) 申请公布日 2010.10.20

(21) 申请号 201010202309.0

(22) 申请日 2010.06.13

(71) 申请人 浙江大学

地址 310027 浙江省杭州市西湖区浙大路  
38号

(72) 发明人 方仕江 张大华

(74) 专利代理机构 杭州天勤知识产权代理有限公司 33224

代理人 胡红娟

(51) Int. Cl.

C08F 220/18(2006.01)

C08F 220/58(2006.01)

D06M 15/263(2006.01)

权利要求书 2 页 说明书 5 页

(54) 发明名称

聚丙烯酸酯涂层胶乳液及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种聚丙烯酸酯涂层胶乳液,由如下重量百分比的原料制成:软单体 20~50%,硬单体 5~20%,含羧基单体 0.5~2.0%,交联单体 1~5%,乳化剂 1~5%,引发剂 0.2~0.7%,余量为去离子水;软单体为丙烯酸烷基酯;硬单体选自甲基丙烯酸烷基酯、苯乙烯中的一种或两种;羧基单体选自甲基丙烯酸、衣康酸、马来酸中的一种或多种;交联单体选自无醛交联单体、具有二个或多个双键的内交联单体中的一种或两种。该乳液安全性好,无毒,成本低,耐水压高,涂层甲醛含量符合欧盟出口标准,应用广泛。本发明还公开了该聚丙烯酸酯涂层胶乳液的制备方法,操作简便,适于工业化生产。

1. 一种聚丙烯酸酯涂层胶乳液,由如下重量百分比的原料制成:

软单体	20%~50%
硬单体	5%~20%
含羧基单体	0.5%~2.0%
交联单体	1%~5%
乳化剂	1%~5%
引发剂	0.2%~0.7%
去离子水	余量;

其中,所述的软单体为丙烯酸烷基酯;

所述的硬单体选自甲基丙烯酸烷基酯、苯乙烯中的一种或两种;

所述的含羧基单体选自甲基丙烯酸、衣康酸、马来酸中的一种或多种;

所述的交联单体选自无醛交联单体、具有二个或多个双键的内交联单体中的一种或两种。

2. 根据权利要求1所述的聚丙烯酸酯涂层胶乳液,其特征在于,由如下重量百分比的原料制成:

软单体	25%~35%
硬单体	5%~15%
含羧基单体	0.5%~1.5%
交联单体	1.5%~3.5%
乳化剂	1%~5%
引发剂	0.2%~0.7%
去离子水	余量。

3. 根据权利要求1所述的聚丙烯酸酯涂层胶乳液,其特征在于,所述的丙烯酸烷基酯选自丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸-2-乙基己酯中的一种或多种。

4. 根据权利要求1所述的聚丙烯酸酯涂层胶乳液,其特征在于,所述的甲基丙烯酸烷基酯选自甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸戊酯、甲基丙烯酸己酯中的一种或多种。

5. 根据权利要求1所述的聚丙烯酸酯涂层胶乳液,其特征在于,所述的无醛交联单体选自双丙酮丙烯酰胺、含双键的脲杂环类化合物、羟基-乙烯基树脂衍生物中的一种或多种;

其中,所述的含双键的脲杂环类化合物的分子式为: $(HC=C(OOCH_2CH_2-NCH_2CH_2-NHC=O))_2$ 。

6. 根据权利要求1所述的聚丙烯酸酯涂层胶乳液,其特征在于,所述的具有二个或多个双键的内交联单体选自邻苯二甲酸二烯丙酯、间苯二甲酸二烯丙酯、邻苯二甲酸乙二醇二烯丙酯中的一种或多种。

7. 根据权利要求1所述的聚丙烯酸酯涂层胶乳液,其特征在于,所述的引发剂选自过硫酸盐或过硫酸盐-亚硫酸氢盐氧化还原引发体系。

8. 根据权利要求1所述的聚丙烯酸酯涂层胶乳液,其特征在于,所述的乳化剂选自乙氧基化烷基醚硫酸铵、反应性乳化剂中的一种或多种;

其中,所述的反应性乳化剂选用含烯丙基的烷基磺基琥珀酸双酯钠盐、甲基丙烯基磺酸钠、含烯丙基的醇醚硫酸盐或含双键的醇醚磺基琥珀酸酯钠盐中的一种或多种。

9. 根据权利要求 1~8 任一项所述的聚丙烯酸酯涂层胶乳液的制备方法,包括如下步骤:

(1) 将全部软单体、硬单体、含羧基单体、交联单体、乳化剂和用量为去离子水总重量 40%~45%的去离子水混合均匀,制得预乳液;

(2) 将用量为去离子水总重量 40%~45%的去离子水和用量为上述预乳液总重量 3%~10%的预乳液混合作为种子液,升温至 60℃~85℃后,加入用量为引发剂总重量 5%~25%的引发剂,反应 5 分钟~30 分钟后连续加入余下的预乳液以及由余下的引发剂和余下的去离子水制成的引发剂水溶液,控制在 2 小时~6 小时加完,加完后保温 1 小时~2 小时,冷却至 40℃以下,经过滤得到聚丙烯酸酯涂层胶乳液。

10. 根据权利要求 1~8 任一项所述的聚丙烯酸酯涂层胶乳液在制备纺织品涂层中的应用。

## 聚丙烯酸酯涂层胶乳液及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及纺织用精细化学品领域,具体涉及一种聚丙烯酸酯涂层胶乳液及其制备方法。

### 背景技术

[0002] 环保型高耐水压聚丙烯酸酯涂层胶乳液系以丙烯酸酯为主体的高分子共聚物,其可以广泛地应用于需要高耐水压且甲醛含量控制严格的纺织品涂层。早期的涂层胶为溶剂型丙烯酸酯共聚物,是以苯类化合物作为溶剂,毒性大、易燃且成本高,不环保。后来逐渐发展为水性丙烯酸酯共聚物乳液,但其交联剂多以 N-羟甲基丙烯酰胺为主,在交联过程中会产生甲醛物质,致使制得的丙烯酸酯共聚物乳液中甲醛的含量较高,对人体产生危害,因而该类涂层产品的出口受到很大的制约。近几年国内开发了一些水性丙烯酸酯涂层胶乳液,其组成主要以丙烯酸丁酯为主单体,普通的甲基丙烯酸类化合物为功能单体;虽然该类水性丙烯酸酯涂层胶乳液环保符合要求,但涂层附着力差,耐水压低。

[0003] 另外,现有的水性聚氨酯乳液主要是由聚醚多元醇(或聚酯多元醇)与异氰酸酯、扩链剂二羟甲基丙酸等原料反应而制成,虽然其涂层耐水压高,但原料成本较水性丙烯酸酯高很多,性价比差。因此,开发一种低成本又能耐高水压的聚丙烯酸酯涂层胶乳液必将有着广泛的市场前景。

### 发明内容

[0004] 本发明提供了一种环保型高耐水压聚丙烯酸酯涂层胶乳液,其安全性好,无毒,成本低,可以根据不同织物材质和处理要求选择共聚单体及比例,达到需要的手感和耐水压指标,性价比高。

[0005] 本发明还提供了一种聚丙烯酸酯涂层胶乳液的制备方法,该方法操作简便,适于工业化生产。

[0006] 一种聚丙烯酸酯涂层胶乳液,由如下重量百分比的原料制成:

[0007]	软单体	20%~50%
[0008]	硬单体	5%~20%
[0009]	含羧基单体	0.5%~2.0%
[0010]	交联单体	1%~5%
[0011]	乳化剂	1%~5%
[0012]	引发剂	0.2%~0.7%
[0013]	去离子水	余量。

[0014] 其中,所述的软单体为丙烯酸烷基酯;

[0015] 所述的硬单体选自甲基丙烯酸烷基酯、苯乙烯中的一种或两种;

[0016] 所述的含羧基单体选自甲基丙烯酸、衣康酸、马来酸中的一种或多种;

[0017] 所述的交联单体选自无醛交联单体、具有二个或多个双键的内交联单体中的一种

或两种。

[0018] 作为优选：

[0019] 所述的聚丙烯酸酯涂层胶乳液，由如下重量百分比的原料制成：

[0020]	软单体	25%~35%
[0021]	硬单体	5%~15%
[0022]	含羧基单体	0.5%~1.5%
[0023]	交联单体	1.5%~3.5%
[0024]	乳化剂	1%~5%
[0025]	引发剂	0.2%~0.7%
[0026]	去离子水	余量。

[0027] 其中，所述的软单体为丙烯酸烷基酯；所述的丙烯酸烷基酯选自丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸-2-乙基己酯中的一种或多种，进一步优选丙烯酸丁酯。

[0028] 所述的硬单体选自甲基丙烯酸烷基酯、苯乙烯中的一种或两种；所述的甲基丙烯酸烷基酯选自甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸戊酯、甲基丙烯酸己酯中的一种或多种，进一步优选甲基丙烯酸甲酯。

[0029] 所述的含羧基单体选自甲基丙烯酸、衣康酸、马来酸中的一种或多种。

[0030] 所述的交联单体选自无醛交联单体、具有二个或多个双键的内交联单体中的一种或两种；所述的无醛交联单体选自双丙酮丙烯酰胺、含双键的脲杂环类化合物、羟基-乙烯基树脂衍生物等产品中的一种或多种；该类无醛交联单体无游离甲醛，能够制成符合国际环保标准，且涂层附着力好、耐水压高的聚丙烯酸酯涂层胶乳液；其中，所述的含双键的脲杂环类化合物的分子式为： $(\text{HC}=\text{C}(\text{OOCCH}_2\text{CH}_2-\text{NCH}_2\text{CH}_2-\text{NHC}=\text{O}))_2$ ，可选用市售产品，如上海忠诚化工公司生产的V-100M等；所述的具有二个或多个双键的内交联单体选自邻苯二甲酸二烯丙酯、间苯二甲酸二烯丙酯、邻苯二甲酸乙二醇二烯丙酯等中的一种或多种；引入具有二个或多个双键的内交联单体有利于提高聚合物的分子量。

[0031] 所述的引发剂选自过硫酸盐或过硫酸盐-亚硫酸氢盐氧化还原引发体系，可选用过硫酸铵、过硫酸钾、过硫酸钠或过硫酸铵-亚硫酸氢钠氧化还原引发体系中的一种或多种；进一步优选过硫酸铵-亚硫酸氢钠氧化还原引发体系。采用该类引发剂，聚合反应温和，得到的聚合物分子量分布均匀。

[0032] 所述的乳化剂选自乙氧基化烷基醚硫酸铵（如C0-436，上海忠诚化工公司）、反应性乳化剂中的一种或多种，进一步优选乙氧基化烷基醚硫酸铵与反应性乳化剂两者的混合物；其中，所述的反应性乳化剂选用含烯丙基的烷基磺基琥珀酸双酯钠盐（如M-10S，上海忠诚化工公司）、甲基丙烯基磺酸钠、含双键的醇醚磺基琥珀酸酯钠盐（如NRS-138，上海忠诚化工公司）中的一种或多种，该类乳化剂可提高涂层的耐水性。

[0033] 本发明所述的原料均可选用市售产品。

[0034] 所述的聚丙烯酸酯涂层胶乳液的制备方法，包括如下步骤：

[0035] (1) 将全部软单体、硬单体、含羧基单体、交联单体、乳化剂和用量为去离子水总重量40%~45%的去离子水混合均匀，制得预乳液；

[0036] (2) 将用量为去离子水总重量40%~45%的去离子水和用量为上述预乳液总重量3%~10%的预乳液混合作为种子液，升温至60℃~85℃后，加入用量为引发剂总重量

5%~25%的引发剂,反应5分钟~30分钟后连续加入余下的预乳液以及由余下的引发剂和余下的去离子水制成的引发剂水溶液,控制在2小时~6小时加完,加完后保温1小时~2小时,冷却至40℃以下,经过滤得到聚丙烯酸酯涂层胶乳液。

[0037] 所述的环保型高耐水压聚丙烯酸酯涂层胶乳液可以广泛地应用于需要高耐水压且甲醛含量控制严格的纺织品涂层。

[0038] 本发明具有如下优点:

[0039] 本发明的环保型高耐水压聚丙烯酸酯涂层胶乳液,安全性好,无毒,成本低,可以根据不同织物材质和处理要求选择共聚单体及比例,达到需要的耐水压指标及织物手感,可广泛应用于雨伞布、帐篷、衣服外套面料涂层涂装,涂层甲醛含量极低,且涂层一道耐水压可达1000mmH<sub>2</sub>O以上。

[0040] 本发明聚丙烯酸酯涂层胶乳液的制备方法操作简单,无需特殊的设备,且反应易于控制,适用于工业化生产。

### 具体实施方式

[0041] 实施例1

[0042] 在带有搅拌器、回流冷凝器和温度计的反应釜中,先加入15.0千克去离子水,再加入0.3千克乙氧基化烷基醚硫酸铵(CO-436,上海忠诚化工公司生产)、甲基丙烯基磺酸钠1.3千克、甲基丙烯酸0.83千克、含双键的脲杂环类化合物(V-100M,上海忠诚化工公司生产)1.31千克和内交联单体邻苯二甲酸二烯丙酯0.2千克,搅拌混合均匀后加入丙烯酸丁酯20.0千克、甲基丙烯酸甲酯3.5千克和苯乙烯3.5千克,乳化1小时后出料作为预乳液。

[0043] 在空釜中加入15.0千克去离子水和1.6千克上述预乳液作为种子液,升温至80℃,加入32克过硫酸铵和28克亚硫酸氢钠,反应15分钟,无回流为止,再慢慢滴加剩余上述预乳液,控制在3小时滴完,同时分别滴加:由128克过硫酸铵加2.5千克去离子水以及由112克亚硫酸氢钠加2.5千克去离子水组成的引发剂水溶液,控制在3小时滴完,滴加完后保温2小时,冷却至40℃以下,过滤出料,得到固含量为42.5%(重量百分比),粒径约为180nm,带蓝光的环保型高耐水压聚丙烯酸酯涂层胶乳液。

[0044] 该聚丙烯酸酯涂层胶乳液一道涂层耐水压达1050mmH<sub>2</sub>O,甲醛含量小于10ppm。

[0045] 实施例2

[0046] 在带有搅拌器、回流冷凝器和温度计的反应釜中,先加入15.0千克去离子水,再加入0.3千克乙氧基化烷基醚硫酸铵(CO-436,上海忠诚化工公司生产)、甲基丙烯基磺酸钠1.3千克、甲基丙烯酸0.83千克、含双键的脲杂环类化合物(V-100M,上海忠诚化工公司生产)1.5千克和内交联单体邻苯二甲酸二烯丙酯0.3千克,搅拌混合均匀后加入丙烯酸丁酯20.0千克、甲基丙烯酸甲酯3.5千克和苯乙烯3.5千克,乳化1小时后出料作为预乳液。

[0047] 在空釜中加入15.0千克去离子水和1.6千克上述预乳液作为种子液,升温至80℃,加入32克过硫酸铵和28克亚硫酸氢钠,反应15分钟,无回流为止,再慢慢滴加剩余上述预乳液,控制在3小时滴完,同时分别同时滴加:由128克过硫酸铵加2.5千克去离子水以及由112克亚硫酸氢钠加2.5千克去离子水组成的引发剂水溶液,控制在3小时滴完,滴加完后保温2小时,冷却至40℃以下,过滤出料,得到固含量为42.0%(重量百分比),粒

径约为 180nm,带蓝光的环保型高耐水压聚丙烯酸酯涂层胶乳液。

[0048] 该聚丙烯酸酯涂层胶乳液一道涂层耐水压达 1250mmH<sub>2</sub>O,甲醛含量小于 10ppm。

[0049] 实施例 3

[0050] 在带有搅拌器、回流冷凝器和温度计的反应釜中,先加入 15.0 千克去离子水,再加入 0.3 千克乙氧基化烷基醚硫酸铵(CO-436,上海忠诚化工公司生产)、含烯丙基的烷基磺基琥珀酸双酯钠盐(M-10S,上海忠诚化工公司生产)1.3 千克、甲基丙烯酸 0.83 千克、双丙酮丙烯酰胺 1.5 千克和内交联单体邻苯二甲酸二烯丙酯 0.2 千克,搅拌混合均匀后加入丙烯酸丁酯 20.0 千克、甲基丙烯酸甲酯 3.5 千克和苯乙烯 3.5 千克,乳化 1 小时后出料作为预乳液。

[0051] 在空釜中加入 15.0 千克去离子水和 1.6 千克上述预乳液作为种子液,升温至 80℃,加入 32 克过硫酸铵和 28 克亚硫酸氢钠,反应 15 分钟,无回流为止,再慢慢滴加剩余上述预乳液,控制在 3 小时滴完,同时分别同时滴加:由 128 克过硫酸铵加 2.5 千克去离子水以及由 112 克亚硫酸氢钠加 2.5 千克去离子水组成的引发剂水溶液,控制在 3 小时滴完,滴加完后保温 2 小时,冷却至 40℃以下,过滤出料,得到固含量为 42.5% (重量百分比),粒径约为 180nm,带蓝光的环保型高耐水压聚丙烯酸酯涂层胶乳液。

[0052] 该聚丙烯酸酯涂层胶乳液一道涂层耐水压达 1010mmH<sub>2</sub>O,甲醛含量小于 10ppm。

[0053] 实施例 4

[0054] 在带有搅拌器、回流冷凝器和温度计的反应釜中,先加入 15.0 千克去离子水,再加入 0.5 千克乙氧基化烷基醚硫酸铵(CO-436,上海忠诚化工公司生产)、甲基丙烯基磺酸钠 1.0 千克、甲基丙烯酸 0.83 千克、含双键的脲杂环类化合物(V-100M,上海忠诚化工公司生产)1.31 千克和内交联单体邻苯二甲酸二烯丙酯 0.2 千克,搅拌混合均匀后加入丙烯酸丁酯 18.0 千克、甲基丙烯酸甲酯 4.5 千克和苯乙烯 4.5 千克,乳化 1 小时后出料作为预乳液。

[0055] 在空釜中加入 15.0 千克去离子水和 1.6 千克上述预乳液作为种子液,升温至 80℃,加入 32 克过硫酸铵和 28 克亚硫酸氢钠,反应 15 分钟,无回流为止,再慢慢滴加剩余上述预乳液,控制在 3 小时滴完,同时分别滴加:由 128 克过硫酸铵加 2.5 千克去离子水以及由 112 克亚硫酸氢钠加 2.5 千克去离子水组成的引发剂水溶液,控制在 3 小时滴完,滴加完后保温 2 小时,冷却至 40℃以下,过滤出料,得到固含量为 42.5% (重量百分比),粒径约为 150nm,带蓝光的环保型高耐水压聚丙烯酸酯涂层胶乳液。

[0056] 该聚丙烯酸酯涂层胶乳液一道涂层耐水压达 1150mmH<sub>2</sub>O,甲醛含量小于 10ppm。

[0057] 实施例 5

[0058] 在带有搅拌器、回流冷凝器和温度计的反应釜中,先加入 15.0 千克去离子水,再加入 0.5 千克乙氧基化烷基醚硫酸铵(CO-436,上海忠诚化工公司生产)、含烯丙基的烷基磺基琥珀酸双酯钠盐(M-10S,上海忠诚化工公司生产)1.3 千克、衣康酸 0.6 千克、含双键的脲杂环类化合物(V-100M,上海忠诚化工公司生产)1.31 千克和内交联单体邻苯二甲酸二烯丙酯 0.2 千克,搅拌混合均匀后加入丙烯酸丁酯 18.0 千克、甲基丙烯酸甲酯 4.5 千克和苯乙烯 4.5 千克,乳化 1 小时后出料作为预乳液。

[0059] 在空釜中加入 15.0 千克去离子水和 1.6 千克上述预乳液作为种子液,升温至 80℃,加入 32 克过硫酸铵和 28 克亚硫酸氢钠,反应 15 分钟,无回流为止,再慢慢滴加剩余

上述预乳液,控制在 3 小时滴完,同时分别滴加:由 128 克过硫酸铵加 2.5 千克去离子水以及由 112 克亚硫酸氢钠加 2.5 千克去离子水组成的引发剂水溶液,控制在 3 小时滴完,滴加完后保温 2 小时,冷却至 40℃ 以下,过滤出料,得到固含量为 42.5% (重量百分比),粒径约为 150nm,带蓝光的环保型高耐水压聚丙烯酸酯涂层胶乳液。

[0060] 该聚丙烯酸酯涂层胶乳液一道涂层耐水压达 1150mmH<sub>2</sub>O,甲醛含量小于 10ppm。