



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103756601 B

(45) 授权公告日 2016. 01. 20

(21) 申请号 201410007569. 0

C08F 2/28(2006. 01)

(22) 申请日 2014. 01. 07

C08F 2/30(2006. 01)

C08F 2/26(2006. 01)

(73) 专利权人 佛山市三水灏诚合成树脂有限公司

地址 528000 广东省佛山市三水区大塘镇可
持续发展实验区

(56) 对比文件

CN 101928367 A, 2010. 12. 29, 全文 .

CN 102718921 A, 2012. 10. 10, 全文 .

CN 102229789 A, 2011. 11. 02, 实施例 2.

(72) 发明人 陆开全 刘华杰 谢丽群

审查员 刘枫

(74) 专利代理机构 广州三环专利代理有限公司
44202

代理人 温旭

(51) Int. Cl.

C09J 133/08(2006. 01)

C08F 220/18(2006. 01)

C08F 220/14(2006. 01)

C08F 220/28(2006. 01)

C08F 220/06(2006. 01)

C08F 220/58(2006. 01)

C08F 220/56(2006. 01)

C08F 222/14(2006. 01)

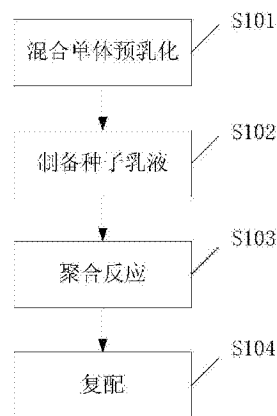
权利要求书3页 说明书12页 附图1页

(54) 发明名称

金银粉粘合剂及其制备方法和墙纸、纺织品

(57) 摘要

本发明公开了一种金银粉粘合剂,其为以硬单体、软单体、含羟基酯单体、(甲基)丙烯酸、多官能功能单体、功能性可聚合单体、乳化剂、引发剂和去离子水为主要原料,通过混合单官能单体预乳化、种子反应、单官能和多官能混合单体聚合反应及复配过程制成,其固含量为 30-50wt% 的水性丙烯酸酯乳液。相应地,本发明还公开了一种制备上述金银粉粘合剂的方法以及一种应用上述金银粉粘合剂制成的墙纸、纺织品。采用本发明,其附着力好,耐水及耐高温性能佳,遮盖能力强,光泽闪亮度高,具有长时间抗氧化不变色的特点。



1. 一种金银粉粘合剂,其特征在于,所述金银粉粘合剂为以硬单体、软单体、含羟基酯单体、(甲基)丙烯酸、多官能功能单体、功能性可聚合单体、乳化剂、引发剂和去离子水为主要原料,通过混合单官能单体预乳化、种子反应、单官能和多官能混合单体聚合反应及复配过程制成,其固含量为 30-50wt% 的水性丙烯酸酯乳液;

其中,所述金银粉粘合剂的主要原料配方如下:

硬单体	5-15wt%
软单体	15-25wt%
含羟基酯单体	0.5-4wt%
(甲基)丙烯酸	0.5-2wt%
多官能功能单体	0.5-4wt%
功能性可聚合单体	1-5wt%
引发剂	0.1-1%
乳化剂	0.1-5wt%
去离子水	40-65wt%;

所述单官能和多官能混合单体聚合反应中,其共聚物的玻璃化温度为 $-10 \sim 35^{\circ}\text{C}$ 。

2. 如权利要求 1 所述的金银粉粘合剂,其特征在于,所述硬单体为甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸环己酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丙酯、丙烯酸异冰片酯和甲基丙烯酸异冰片酯中的至少一种;

所述软单体为丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸戊酯、丙烯酸己酯和丙烯酸异辛酯中的至少一种;

所述含羟基酯单体为丙烯酸-2-羟基乙酯、丙烯酸-3-羟基丙酯、丙烯酸-2-羟基丁酯、丙烯酸-5-羟基戊酯、丙烯酸-6-羟基己酯、甲基丙烯酸-2-羟基乙酯和甲基丙烯酸-3-羟基丙酯中的至少一种;

所述多官能功能单体为 1,6-己二醇二丙烯酸酯、二缩三丙二醇二丙烯酸酯、1,3-丁二醇二甲基丙烯酸酯、二丙二醇二丙烯酸酯、聚乙二醇(400)二丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯和乙氧基三羟甲基丙烷三丙烯酸酯中的至少一种;

所述功能性可聚合单体为丙烯酰胺、N-羟甲基丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、丙烯醛、顺丁烯二酸酐、醋酸乙烯、叔碳酸乙烯酯、叔碳酸缩水甘油酯、丁二烯、偏氯乙烯、乙烯基苯、邻苯二甲酸二烯丙酯、三羟甲基丙烷二烯丙基醚、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、二丙烯酸三乙二醇酯、双丙酮丙烯酰胺和/或乙酰乙酸基甲基丙烯酸乙酯中的至少一种。

3. 如权利要求 1 所述的金银粉粘合剂,其特征在于,所述乳化剂由阴离子乳化剂、非离子乳化剂、反应型乳化剂中的一种或多种组成;其中,所述阴离子乳化剂为十二烷基硫酸钠、十二烷基苯磺酸钠、油酸钾、油酸钠或琥珀酸酯中的至少一种;所述非离子乳化剂为甘油硬脂酸酯、甘油油酸酯、月桂醇聚氧乙烯醚、月桂酸聚氧乙烯酯、油酸聚氧乙烯酯或吐温 T-60 中的至少一种;所述反应型乳化剂为 2-丙烯酰胺基-2-甲基-丙烷磺酸钠盐、3-烯丙氧基-2-羟基-1-丙烷磺酸钠盐、2-丙烯酸胺基-2-甲基-丙基磺酸铵盐、甲基丙烯酸羟丙

磺酸钠和烯丙氧基壬基酚醚及其磺化物中的至少一种；

所述引发剂为过硫酸钠、过硫酸钾或过硫酸铵中的一种或多种。

4. 如权利要求 1-3 任一项所述的金银粉粘合剂,其特征在於,所述原料还包括助剂,所述助剂由缓冲剂、pH 值调节剂、成膜助剂、消泡剂、增稠剂、抗冻剂和抗氧化剂中的一种或多种组成；

其中,缓冲剂 0.05-0.5wt%、pH 值调节剂 0.5-1wt%、成膜助剂 0.50-1.5wt%、消泡剂 0.20-0.50wt%、增稠剂 0.50-1.5wt%、抗冻剂 0.50-1.5wt%、抗氧化剂 0.05-1wt%。

5. 如权利要求 4 所述的金银粉粘合剂,其特征在於,所述金银粉粘合剂的原料配方如下：

丙烯酸乙酯 5wt%、丙烯酸丁酯 15wt%、甲基丙烯酸甲酯 8wt%、甲基丙烯酸-2-羟基乙酯 2wt%、丙烯酸 0.5wt%、双丙酮丙烯酰胺 1wt%、丙烯酰胺 1wt%、1,6-己二醇二丙烯酸酯 1wt%、2-丙烯酸胺基-2-甲基-丙基磺酸铵盐 1wt%、烯丙氧基壬基酚醚 0.5wt%、2-丙烯酰胺胺基-2-甲基-丙基磺酸钠盐 1wt%、过硫酸钾 0.2wt%、氨水 1.0wt%、乙酰苯肼 1wt%、碳酸氢钠 0.5wt%、十二醇酯 0.5wt%、乙二醇 1wt%、水性消泡剂 DC-650.2wt%、抗氧化剂 0.10wt%、增稠剂 1wt%和余量的去离子水。

6. 一种制备如权利要求 1-5 任一项所述的金银粉粘合剂的方法,其特征在於,包括：

A、混合单体预乳化:将 13/20 的乳化剂和 7/20 的去离子水直接加入在反应釜中,开动搅拌机,再加入硬单体、软单体、含羟基酯单体、(甲基)丙烯酸、功能性可聚合单体,常温乳化 0.1-1 小时,制得混合单体预乳液备用；

B、制备种子乳液:乳化完毕后,放出 3/4 混合单体预乳液,将剩余的 1/4 混合单体预乳液与全部的缓冲剂、剩下 7/20 的乳化剂、1/3 的引发剂和剩下 13/20 的去离子水作种子聚合,把反应温度控制在 80-95℃,反应时间为 10-40 分钟,直至出现蓝光并基本无回流；

C、聚合反应:在 70-98℃的条件下配合滴加剩余 3/4 混合单体预乳液、全部的多官能功能单体和 2/3 的引发剂,滴料时间为 60-240 分钟;滴加完毕后,在 90-95℃保温 40-80 分钟,降温至 50-70℃后过滤出料,制得水性丙烯酸酯乳液；

D、复配:聚合反应釜保温反应结束后,将聚合反应釜温度下降到 40-60℃,向聚合反应釜内的水性丙烯酸酯乳液中加入氨水、乙酰苯肼和增稠剂,将乳液的 pH 值调为 7.5-9.2 之间;在取样测试乳液粘度和固含量合格后,向乳液中加入抗冻剂、水性消泡剂和抗氧化剂,继续降温到 30-50℃以下,过滤出料,即得到成品金银粉粘合剂。

7. 如权利要求 6 所述的金银粉粘合剂的制备方法,其特征在於,所述混合单体预乳化步骤中,常温乳化的时间为 0.5 小时；

所述制备种子乳液步骤中,反应温度控制在 85-90℃,反应时间为 15-30 分钟；

所述聚合反应步骤中,在 86-90℃的条件下配合滴加剩余 3/4 混合单体预乳液、全部的多官能功能单体和 2/3 的引发剂,滴料时间为 120-180 分钟,滴加完毕后,在 92℃保温 60 分钟,降温至 60℃后过滤出料；

所述复配步骤中,聚合反应釜保温反应结束后,将聚合反应釜温度下降到 50℃,向聚合反应釜内的水性丙烯酸酯乳液中加入氨水、乙酰苯肼和增稠剂,将乳液的 pH 值调为 8.0-9.0 之间;在取样测试乳液粘度和固含量合格后,向乳液中加入抗冻剂、水性消泡剂和抗氧化剂,继续降温到 40℃以下,过滤出料。

8. 一种墙纸,所述墙纸包括基材和印刷在所述基材上的金银粉,其特征在于,所述基材和金银粉采用如权利要求 1-5 任一项所述的金银粉粘合剂进行粘结。

9. 一种纺织品,所述纺织品包括基材和印刷在所述基材上的金银粉,其特征在于,所述基材和金银粉采用如权利要求 1-5 任一项所述的金银粉粘合剂进行粘结。

金银粉粘合剂及其制备方法和墙纸、纺织品

技术领域

[0001] 本发明涉及装饰用胶粘剂领域,特别涉及一种纺织、墙纸产品和金银粉粘结用的粘合剂及其制备方法以及涉及一种采用上述粘合剂制成的墙纸、纺织品。

背景技术

[0002] 纺织和墙纸产品中特种印花的需求已越来越为人们所认可,而特种印花至今还没有确切的定义,只不过人们将最终成品有一些特殊的印花纺织和墙纸产品称为特种印花。例如在纺织和墙纸产品上而有凸出立体感效果称为发泡印花;产生变色效果称为变色印花;在承印材质上形成珠光效果,称为仿珍印花等等。自古以来黄金和白银一直被人们视为至高无上,它是尊贵的象征,它们不仅有豪华的独特光芒,显示华雍富贵,而且不受大气的侵袭,远在中世纪时代纺织和纸质品上就开始使用纯金粉或银粉印花,但是价格昂贵,目前普遍使用铜粉及其合金或铝粉作为替代材料,很受人们青睐。

[0003] 印花行业中习惯上所说的金粉,其组成是金属铜或铜锌合金,品名是金粉、铜粉、铜金粉、金粉颜料。由于金粉对化学药品和敏感,常常在金粉表面覆盖一层有机物质或无机物质的膜,以增加金粉耐酸、耐碱等性能。习惯上所说的银粉就是铝颜料,组成是金属铝。银粉是把铝研磨粉碎后经硬脂酸处理制得的。银粉的颗粒比颜料粗大,在链接料里以扁平的状态排列,所以如果在印刷膜层的形成过程中巧妙运用,就会出现金属光泽。这种现象称为金属粉末涂膜光泽现象。铝颜料有粉状和浆状两种,一般是以浆状的形式出售,浆状铝颜料一般约含 65% 的片状金属铝、35% 的挥发性烃类溶剂(脂肪族类、芳香族类或其混合形式)。铝粉的品名是银粉、铝粉、铝银粉、片状铝颜料、非片状铝颜料。

[0004] 目前市场上所使用的金银粉粘合剂在使用中存在一些缺陷,主要表现为,粘接力弱,耐水性差,易氧化变色,耐高温性能差,定向排列能力弱(少光泽),遮盖能力不强等,导致印花产品的性能不稳定,不良品过多,造成了大量的损失和浪费,产品竞争力下降。此外一部分溶剂型金银粉粘合剂产品在生产和使用的过程中产生大量溶剂挥发物,在污染环境的同时对人体健康或生态环境构成了潜在威胁。

[0005] 因此,研究一种高性能环保型的金银粉粘合剂已成为急需解决的问题。

发明内容

[0006] 本发明所要解决的技术问题在于,提供一种高性能且环保的金银粉粘合剂,其附着力好,耐水及耐高温性能佳,遮盖能力强,光泽闪亮度高,具有长时间抗氧化不变色的特点。

[0007] 本发明所要解决的技术问题还在于,提供一种制备上述金银粉粘合剂的方法。

[0008] 本发明所要解决的技术问题还在于,提供一种应用上述金银粉粘合剂制得的墙纸以及提供一种应用上述金银粉粘合剂制得的纺织品。

[0009] 为达到上述技术效果,本发明提供了一种金银粉粘合剂,所述金银粉粘合剂为以硬单体、软单体、含羟基酯单体、(甲基)丙烯酸、多官能功能单体、功能性可聚合单体、乳化

剂、引发剂和去离子水为主要原料,通过混合单官能单体预乳化、种子反应、单官能和多官能混合单体聚合反应及复配过程制成,其固含量为 30-50wt% 的水性丙烯酸酯乳液;

[0010] 其中,所述金银粉粘合剂的主要原料配方如下:

[0011]

硬单体	5-15wt%
软单体	15-25wt%
含羟基酯单体	0.5-4wt%

[0012]

(甲基)丙烯酸	0.5-2wt%
多官能功能单体	0.5-4wt%
功能性可聚合单体	1-5wt%
引发剂	0.1-1%
乳化剂	0.1-5wt%
去离子水	40-65wt%。

[0013] 作为上述方案的改进,所述硬单体为甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸环己酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丙酯、丙烯酸异冰片酯和甲基丙烯酸异冰片酯中的至少一种;

[0014] 所述软单体为丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸戊酯、丙烯酸己酯和丙烯酸异辛酯中的至少一种;

[0015] 所述含羟基酯单体为丙烯酸-2-羟基乙酯、丙烯酸-3-羟基丙酯、丙烯酸-2-羟基丁酯、丙烯酸-5-羟基戊酯、丙烯酸-6-羟基己酯、甲基丙烯酸-2-羟基乙酯和甲基丙烯酸-3-羟基丙酯中的至少一种;

[0016] 所述多官能功能单体为 1,6-己二醇二丙烯酸酯、二缩三丙二醇二丙烯酸酯、1,3-丁二醇二甲基丙烯酸酯、二丙二醇二丙烯酸酯、聚乙二醇(400)二丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯和乙氧化三羟甲基丙烷三丙烯酸酯中的至少一种;

[0017] 所述功能性可聚合单体为丙烯酰胺、N-羟甲基丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、丙烯醛、顺丁烯二酸酐、醋酸乙烯、叔碳酸乙烯酯、叔碳酸缩水甘油酯、丁二烯、偏氯乙烯、乙烯基苯、邻苯二甲酸二烯丙酯、三羟甲基丙烷二烯丙基醚、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯,季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、二丙烯酸三乙二醇酯、双丙酮丙烯酰胺和/或乙酰乙酸基甲基丙烯酸乙酯中的至少一种。

[0018] 作为上述方案的改进,所述乳化剂由阴离子乳化剂、非离子乳化剂、反应型乳化剂中的一种或多种组成;其中,所述阴离子乳化剂为十二烷基硫酸钠、十二烷基苯磺酸钠、油酸钾、油酸钠或琥珀酸酯中的至少一种;所述非离子乳化剂为甘油硬脂酸酯、甘油油酸酯、月桂醇聚氧乙烯醚、月桂酸聚氧乙烯酯、油酸聚氧乙烯酯或吐温 T-60 中的至少一种;所述反应型乳化剂为 2-丙烯酰胺基-2-甲基-丙烷磺酸钠盐、3-烯丙氧基-2-羟基-1-丙烷磺酸钠盐、2-丙烯酸胺基-2-甲基-丙基磺酸铵盐、甲基丙烯酸羟丙磺酸钠和烯丙氧基壬基酚

醚及其磺化物中的至少一种；

[0019] 所述引发剂为过硫酸钠、过硫酸钾或过硫酸铵中的一种或多种。

[0020] 作为上述方案的改进,所述单官能和多官能混合单体聚合反应中,其共聚物的玻璃化温度为 $-10 \sim 35^{\circ}\text{C}$ 。

[0021] 作为上述方案的改进,所述原料还包括助剂,所述助剂由缓冲剂、pH 值调节剂、成膜助剂、消泡剂、增稠剂、抗冻剂和抗氧化剂中的一种或多种组成；

[0022] 其中,缓冲剂 0.05-0.5wt%、pH 值调节剂 0.5-1wt%、成膜助剂 0.5-1.5wt%、消泡剂 0.20-0.50wt%、增稠剂 0.5-1.5wt%、抗冻剂 0.5-1.5wt%、抗氧化剂 0.05-1wt%。

[0023] 作为上述方案的改进,所述金银粉粘合剂的原料配方如下：

[0024] 丙烯酸乙酯 5wt%、丙烯酸丁酯 15wt%、甲基丙烯酸甲酯 8wt%、甲基丙烯酸-2-羟基乙酯 2wt%、丙烯酸 0.5wt%、双丙酮丙烯酸酰胺 1wt%、丙烯酰胺 1wt%、1,6-己二醇二丙烯酸酯 1wt%、2-丙烯酸胺基-2-甲基-丙基磺酸铵盐 1wt%、烯丙氧基壬基酚醚 0.5wt%、2-丙烯酸胺基-2-甲基-丙基磺酸钠盐 1wt%、过硫酸钾 0.2wt%、氨水 1.0wt%、乙酰苯肼 1wt%、碳酸氢钠 0.5wt%、十二醇酯 0.5wt%、乙二醇 1wt%、水性消泡剂 DC-650.2wt%、抗氧化剂 0.10wt%、增稠剂 1wt% 和余量的去离子水。

[0025] 相应地,本发明提供了一种制备上述金银粉粘合剂的方法,包括：

[0026] A、混合单体预乳化:将 13/20 的乳化剂和 7/20 的去离子水直接加入在反应釜中,开动搅拌机,再加入硬单体、软单体、含羟基酯单体、(甲基)丙烯酸、功能性可聚合单体,常温乳化 0.1-1 小时,制得混合单体预乳液备用；

[0027] B、制备种子乳液:乳化完毕后,放出 3/4 混合单体预乳液,将剩余的 1/4 混合单体预乳液与全部的缓冲剂、剩下 7/20 的乳化剂、1/3 的引发剂和剩下 13/20 的去离子水作种子聚合,把反应温度控制在 $80-95^{\circ}\text{C}$,反应时间为 10-40 分钟,直至出现蓝光并基本无回流；

[0028] C、聚合反应:在 $70-98^{\circ}\text{C}$ 的条件下配合滴加剩余 3/4 混合单体预乳液、全部的多官能功能单体和 2/3 的引发剂,滴料时间为 60-240 分钟;滴加完毕后,在 $90-95^{\circ}\text{C}$ 保温 40-80 分钟,降温至 $50-70^{\circ}\text{C}$ 后过滤出料,制得水性丙烯酸酯乳液；

[0029] D、复配:聚合反应釜保温反应结束后,将聚合反应釜温度下降到 $40-60^{\circ}\text{C}$,向聚合反应釜内的水性丙烯酸酯乳液中加入氨水、乙酰苯肼和增稠剂,将乳液的 pH 值调为 7.5-9.2 之间;在取样测试乳液粘度和固含量合格后,向乳液中加入抗冻剂、水性消泡剂和抗氧化剂,继续降温到 $30-50^{\circ}\text{C}$ 以下,过滤出料,即得到成品金银粉粘合剂。

[0030] 作为上述方案的改进,所述混合单体预乳化步骤中,常温乳化的时间为 0.5 小时；

[0031] 所述制备种子乳液步骤中,反应温度控制在 $85-90^{\circ}\text{C}$,反应时间为 15-30 分钟；

[0032] 所述聚合反应步骤中,在 $86-90^{\circ}\text{C}$ 的条件下配合滴加剩余 3/4 混合单体预乳液、全部的多官能功能单体和 2/3 的引发剂,滴料时间为 120-180 分钟,滴加完毕后,在 92°C 保温 60 分钟,降温至 60°C 后过滤出料；

[0033] 所述复配步骤中,聚合反应釜保温反应结束后,将聚合反应釜温度下降到 50°C ,向聚合反应釜内的水性丙烯酸酯乳液中加入氨水、乙酰苯肼和增稠剂,将乳液的 pH 值调为 8.0-9.0 之间;在取样测试乳液粘度和固含量合格后,向乳液中加入抗冻剂、水性消泡剂和抗氧化剂,继续降温到 40°C 以下,过滤出料。

[0034] 相应地,本发明提供了一种墙纸,所述墙纸包括基材和印刷在所述基材上的金银

粉,所述基材和金银粉采用上述的金银粉粘合剂进行粘结。

[0035] 相应地,本发明提供了一种纺织品,所述纺织品包括基材和印刷在所述基材上的金银粉,所述基材和金银粉采用上述的金银粉粘合剂进行粘结。

[0036] 实施本发明具有如下有益效果:

[0037] (1) 本发明通过引入高致密交联单体和特殊功能单体解决了水性丙烯酸酯乳液耐水和湿擦洗差的问题,与金银粉的粘接效果好、耐水和耐高温性能优异,抗氧化不变色、光泽高,较目前行业中使用的水性或油性金银粉粘合剂性能有显著提高。

[0038] (2) 本发明的水性丙烯酸酯乳液粘合剂使用含特殊官能团的乳化剂复配制得粒径小、对金银粉的分散性能好,定向排列优异的金银粉粘合剂。使用本发明的产品制得的纺织或墙纸产品具有优异的闪亮度和遮盖力。

[0039] (3) 本发明的粘合剂具有优异的耐候性和抗氧化性,经过长期的耐高温、冷热交变测试和湿热测试固化膜性能无明显下降或变色。

[0040] (4) 此外本发明属于低气味、无毒的环保产品,对人体无害,易降解,不破坏环境。

附图说明

[0041] 图 1 是本发明一种金银粉粘合剂的制备方法的流程图。

具体实施方式

[0042] 为使本发明的目的、技术方案和优点更加清楚,下面将结合附图对本发明作进一步地详细描述。

[0043] 本发明提供了一种金银粉粘合剂,所述金银粉粘合剂为以硬单体、软单体、含羟基酯单体、(甲基)丙烯酸、多官能功能单体、功能性可聚合单体、乳化剂、引发剂和去离子水为主要原料,通过混合单官能单体预乳化、种子反应、单官能和多官能混合单体聚合反应及复配过程制成,其固含量为 30-50wt% 的水性丙烯酸酯乳液;

[0044]

硬单体	5-15wt%
软单体	15-25wt%
含羟基酯单体	0.5-4wt%

[0045]

(甲基)丙烯酸	0.5-2wt%
多官能功能单体	0.5-4wt%
功能性可聚合单体	1-5wt%
引发剂	0.1-1%
乳化剂	0.1-5wt%
去离子水	40-65wt%。

[0046] 优选的,所述金银粉粘合剂的主要原料配方如下:

[0047]

硬单体	8-15wt%
软单体	15-20wt%
含羟基酯单体	0.5-2wt%
(甲基)丙烯酸	0.5-1wt%
多官能功能单体	0.5-2wt%
功能性可聚合单体	1-3wt%
引发剂	0.25-0.5%
乳化剂	0.5-2.5wt%
去离子水	45-60wt%。

[0048] 本发明金银粉粘合剂的固含量优选为 35-45。

[0049] 需要说明的是,制备所述金银粉粘合剂的主要原料的用量范围可以在上述范围的基础上根据实际情况作出细微调整。

[0050] 其中,所述硬单体为甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸环己酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丙酯、丙烯酸异冰片酯和甲基丙烯酸异冰片酯中的至少一种;

[0051] 所述软单体为丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸戊酯、丙烯酸己酯和丙烯酸异辛酯中的至少一种;

[0052] 所述含羟基酯单体为丙烯酸-2-羟基乙酯、丙烯酸-3-羟基丙酯、丙烯酸-2-羟基丁酯、丙烯酸-5-羟基戊酯、丙烯酸-6-羟基己酯、甲基丙烯酸-2-羟基乙酯和甲基丙烯酸-3-羟基丙酯中的至少一种;

[0053] 所述多官能功能单体为 1,6-己二醇二丙烯酸酯、二缩三丙二醇二丙烯酸酯、1,3-丁二醇二甲基丙烯酸酯、二丙二醇二丙烯酸酯、聚乙二醇(400)二丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯和乙氧化三羟甲基丙烷三丙烯酸酯中的至少一种;

[0054] 所述功能性可聚合单体为丙烯酰胺、N-羟甲基丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、丙烯醛、顺丁烯二酸酐、醋酸乙烯、叔碳酸乙烯酯、叔碳酸缩水甘油酯、丁二烯、偏氯乙烯、乙烯基苯、邻苯二甲酸二烯丙酯、三羟甲基丙烷二烯丙基醚、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯,季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、二丙烯酸三乙二醇酯、双丙酮丙烯酰胺和/或乙酰乙酸基甲基丙烯酸乙酯中的至少一种。

[0055] 优选地,所述单官能和多官能混合单体聚合反应中,其共聚物的玻璃化温度为-10~35℃。

[0056] 本发明通过引入高致密交联单体和特殊功能单体解决了水性丙烯酸酯乳液耐水和湿擦洗差的问题,与金银粉的粘接效果好、耐水和耐高温性能优异,抗氧化不变色、光泽高,较目前行业中使用的水性或油性金银粉粘合剂性能有显著提高。而且,本发明的水性丙烯酸酯乳液粘合剂使用含特殊官能团的乳化剂复配制得粒径小、对金银粉的分散性能好,定向排列优异的金银粉粘合剂。使用本发明的产品制得的纺织或墙纸产品具有优异的闪亮度和遮盖力。

[0057] 进一步,所述乳化剂由阴离子乳化剂、非离子乳化剂、反应型乳化剂中的一种或多种组成;其中,所述阴离子乳化剂为十二烷基硫酸钠、十二烷基苯磺酸钠、油酸钾、油酸钠或琥珀酸酯中的至少一种;所述非离子乳化剂为甘油硬脂酸酯、甘油油酸酯、月桂醇聚氧乙烯醚、月桂酸聚氧乙烯酯、油酸聚氧乙烯酯或吐温 T-60 中的至少一种;所述反应型乳化剂为 2-丙烯酰胺基-2-甲基-丙烷磺酸钠盐、3-烯丙氧基-2-羟基-1-丙烷磺酸钠盐、2-丙烯酸胺基-2-甲基-丙基磺酸铵盐、甲基丙烯酸羟丙磺酸钠和烯丙氧基壬基酚醚及其磺化物中的至少一种;

[0058] 优选地,所述乳化剂选用 2-丙烯酸胺基-2-甲基-丙基磺酸铵盐、烯丙氧基壬基酚醚和 2-丙烯酰胺基-2-甲基-丙基磺酸钠盐。

[0059] 更佳地,所述乳化剂由 1wt% 的 2-丙烯酸胺基-2-甲基-丙基磺酸铵盐、0.5wt% 的烯丙氧基壬基酚醚、1wt% 的 2-丙烯酰胺基-2-甲基-丙基磺酸钠盐组成。

[0060] 所述引发剂选用过硫酸盐类引发剂。优选地,所述引发剂为过硫酸钠、过硫酸钾或过硫酸铵中的一种或多种。

[0061] 总之,本发明的粘合剂具有优异的耐候性和抗氧化性,经过长期的耐高温、冷热交变测试和湿热测试固化膜性能无明显下降或变色。此外,本发明属于低气味、无毒的环保产品,对人体无害,易降解,不破坏环境。

[0062] 作为本发明进一步的优选方案,所述原料还包括助剂,所述助剂由缓冲剂、pH 值调节剂、成膜助剂、消泡剂、增稠剂、抗冻剂和抗氧化剂中的一种或多种组成;

[0063] 即,所述金银粉粘合剂的主要原料配方如下:

[0064]

硬单体	5-15wt%
软单体	15-25wt%
含羟基酯单体	0.5-4wt%
(甲基)丙烯酸	0.5-2wt%
多官能功能单体	0.5-4wt%
功能性可聚合单体	1-5wt%
引发剂	0.1-1%
乳化剂	0.1-5wt%
去离子水	40-65wt%
缓冲剂	0.05-0.5wt%
pH 值调节剂	0.5-1wt%
成膜助剂	0.50-1.5wt%
消泡剂	0.20-0.50wt%
增稠剂	0.50-1.5wt%
抗冻剂	0.50-1.5wt%
抗氧化剂	0.05-1wt%。

[0065] 其中,缓冲剂选用碳酸氢钠,其用量优选为 0.5wt% ;

[0066] PH 值调节剂选用氨水,其用量优选为 1.0wt% ;

[0067] 成膜助剂选用十二醇酯和 / 或乙二醇,其用量优选为十二醇酯 0.5wt%、乙二醇 1wt% ;

[0068] 消泡剂选用水性消泡剂 DC-65 (道康宁公司),其用量优选为 0.2wt% ;

[0069] 增稠剂选用水性增稠剂 PUR62 (德国明凌公司),其用量优选为 1wt% ;

[0070] 抗冻剂选用苯并三氮唑,其用量优选为 0.10wt% ;

[0071] 抗氧化剂选用乙酰苯肼,其用量优选为 0.5-1wt%。

[0072] 需要说明的是,硬单体、软单体、含羟基酯单体、(甲基)丙烯酸、多官能功能单体、功能性可聚合单体、乳化剂、引发剂和去离子水的优选配比和具体物质选择与上述相同,在此不再赘述。

[0073] 结合上述各物质原料及其配比,得知制备本发明金银粉粘合剂原料的最佳配方,具体如下:

[0074] 丙烯酸乙酯 5wt%、丙烯酸丁酯 15wt%、甲基丙烯酸甲酯 8wt%、甲基丙烯酸-2-羟基乙酯 2wt%、丙烯酸 0.5wt%、双丙酮丙烯酰胺 1wt%、丙烯酰胺 1wt%、1,6-己二醇二丙烯酸酯 1wt%、2-丙烯酸胺基-2-甲基-丙基磺酸铵盐 1wt%、烯丙氧基壬基酚醚 0.5wt%、2-丙烯酸胺基-2-甲基-丙基磺酸钠盐 1wt%、过硫酸钾 0.2wt%、氨水 1.0wt%、乙酰苯肼 1wt%、碳酸氢钠 0.5wt%、十二醇酯 0.5wt%、乙二醇 1wt%、水性消泡剂 DC-650.2wt%、抗氧化剂 0.10wt%、增

稠剂 1wt% 和余量的去离子水。

[0075] 相应地,本发明提供了一种制备上述金银粉粘合剂的方法,包括:

[0076] S101、混合单体预乳化:将 13/20 的乳化剂和 7/20 的去离子水直接加入在反应釜中,开动搅拌机,再加入硬单体、软单体、含羟基酯单体、(甲基)丙烯酸、功能性可聚合单体,常温乳化 0.1-1 小时,制得混合单体预乳液备用。

[0077] 优选地,所述混合单体预乳化步骤中,常温乳化的时间为 0.5 小时。

[0078] S102、制备种子乳液:乳化完毕后,放出 3/4 混合单体预乳液,将剩余的 1/4 混合单体预乳液与全部的缓冲剂、剩下 7/20 的乳化剂、1/3 的引发剂和剩下 13/20 的去离子水作种子聚合,把反应温度控制在 80-95℃,反应时间为 10-40 分钟,直至出现蓝光并基本无回流;

[0079] 优选地,所述制备种子乳液步骤中,反应温度控制在 85-90℃,反应时间为 15-30 分钟。

[0080] S103、聚合反应:在 70-98℃的条件下配合滴加剩余 3/4 混合单体预乳液、全部的多官能功能单体和 2/3 的引发剂,滴料时间为 60-240 分钟;滴加完毕后,在 90-95℃保温 40-80 分钟,降温至 50-70℃后过滤出料,制得水性丙烯酸酯乳液;

[0081] 优选地,所述聚合反应步骤中,在 86-90℃的条件下配合滴加剩余 3/4 混合单体预乳液、全部的多官能功能单体和 2/3 的引发剂,滴料时间为 120-180 分钟,滴加完毕后,在 92℃保温 60 分钟,降温至 60℃后过滤出料。

[0082] S104、复配:聚合反应釜保温反应结束后,将聚合反应釜温度下降到 40-60℃,向聚合反应釜内的水性丙烯酸酯乳液中加入氨水、乙酰苯肼和增稠剂,将乳液的 pH 值调为 7.5-9.2 之间;在取样测试乳液粘度和固含量合格后,向乳液中加入抗冻剂、水性消泡剂和抗氧化剂,继续降温到 30-50℃以下,过滤出料,即得到成品金银粉粘合剂。

[0083] 优选地,所述复配步骤中,聚合反应釜保温反应结束后,将聚合反应釜温度下降到 50℃,向聚合反应釜内的水性丙烯酸酯乳液中加入氨水、乙酰苯肼和增稠剂,将乳液的 pH 值调为 8.0-9.0 之间;在取样测试乳液粘度和固含量合格后,向乳液中加入抗冻剂、水性消泡剂和抗氧化剂,继续降温到 40℃以下,过滤出料。

[0084] 相应地,本发明提供了一种墙纸,所述墙纸包括基材和印刷在所述基材上的金银粉,所述基材和金银粉采用上述的金银粉粘合剂进行粘结。

[0085] 相应地,本发明提供了一种纺织品,所述纺织品包括基材和印刷在所述基材上的金银粉,所述基材和金银粉采用上述的金银粉粘合剂进行粘结。

[0086] 其中,所述墙纸和纺织品采用的金银粉粘合剂是采用上述配方和制备方法得到的,配方和制备方法的具体细节如上,在此不再赘述。

[0087] 需要说明的是,所述墙纸、纺织品的其他工艺可以参照现有技术进行设计。

[0088] 由于本发明金银粉粘合剂附着力好,耐水及耐高温性能佳,遮盖能力强,光泽闪亮度高,具有长时间抗氧化不变色的特点,因此,采用其制得的墙纸或纺织品的印花产品的性能稳定,良品率高,提升产品竞争力。

[0089] 下面以具体实施例进一步阐述本发明

[0090] 实施例 1

[0091] (1) 配方:丙烯酸乙酯:5wt%、丙烯酸丁酯:15wt%、甲基丙烯酸甲酯:8wt%、甲基丙烯酸-2-羟基乙酯:2wt%、丙烯酸:0.5wt%、双丙酮丙烯酰胺:1wt%、丙烯酰胺:1wt%、多官能

功能单体(1,6-己二醇二丙烯酸酯):0.8wt%、乳化剂(由2-丙烯酸胺基-2-甲基-丙基磺酸铵盐:1wt%、烯丙氧基壬基酚醚:0.5wt%、2-丙烯酰胺基-2-甲基-丙基磺酸钠盐:1wt%组成)、引发剂(过硫酸钾):0.2wt%、PH值调节剂(氨水):1.0wt%、抗氧化剂(乙酰苯肼):0.5wt%、缓冲剂(碳酸氢钠):0.5wt%、成膜助剂(由十二醇酯:0.5wt%、乙二醇:1wt%组成)、水性消泡剂(DC-65,道康宁公司):0.2wt%、抗冻剂(苯并三氮唑):0.10wt%、水性增稠剂(PUR62,德国明凌公司):1wt%和余量的水。

[0092] (2) 制备方法:

[0093] A、混合单体预乳化:把乳化剂总量65%的乳化剂(即13/20的乳化剂)和去离子总量35%的去离子水(即7/20的去离子水)加入在反应釜中,开动搅拌机,再加入5wt%的丙烯酸乙酯、15wt%的丙烯酸丁酯、2wt%的甲基丙烯酸-2-羟基乙酯、8wt%的甲基丙烯酸甲酯、0.5wt%丙烯酸、1wt%丙烯酰胺以及1wt%的双丙酮丙烯酰胺,常温乳化0.5小时,制得混合单体预乳液备用;

[0094] B、制备种子乳液:乳化完毕后,放出3/4混合单体预乳液,将剩余的1/4混合单体预乳液与全部的缓冲剂、剩下的乳化剂、1/3的引发剂和剩下的去离子水作种子聚合,把反应温度控制在85-90℃左右,反应时间为15-30分钟,直至出现蓝光并基本无回流;

[0095] C、聚合反应:在86-90℃左右配合滴加剩余3/4混合单体预乳液、全部的多官能功能单体和2/3的引发剂,滴料时间约120-180分钟;滴加完毕后,在92℃左右保温60分钟,降温至60℃后过滤出料,即制得水性丙烯酸酯乳液;

[0096] D、复配:聚合反应釜保温反应结束后,将聚合反应釜温度下降到50℃,向聚合反应釜内的乳液中加入氨水、乙酰苯肼和水性增稠剂,将乳液的pH值调为8.0-9.0之间;在取样测试乳液粘度和固含量合格后,向乳液中加入抗冻剂、水性消泡剂和抗氧化剂,继续降温到40℃以下,过滤出料,即得到本发明金银粉粘合剂。

[0097] 实施例2

[0098] (1) 配方:丙烯酸乙酯:8wt%、丙烯酸丁酯:12wt%、甲基丙烯酸甲酯:6wt%、甲基丙烯酸丁酯:2wt%、甲基丙烯酸-2-羟基乙酯:2wt%、丙烯酸:0.5wt%、双丙酮丙烯酰胺:1wt%、丙烯酰胺:1wt%、多官能功能单体(1,6-己二醇二丙烯酸酯):1wt%、乳化剂(由2-丙烯酸胺基-2-甲基-丙基磺酸铵盐:1wt%、烯丙氧基壬基酚醚:0.5wt%、2-丙烯酰胺基-2-甲基-丙基磺酸钠盐:1wt%组成)、引发剂(过硫酸钾):0.2wt%、PH值调节剂(氨水):1.0wt%、抗氧化剂(乙酰苯肼):1wt%、缓冲剂(碳酸氢钠):0.5wt%、成膜助剂(由十二醇酯:0.5wt%、乙二醇:1wt%组成)、水性消泡剂(DC-65,道康宁公司):0.2wt%、抗冻剂(苯并三氮唑):0.10wt%、水性增稠剂(PUR62,德国明凌公司):1wt%和余量的水。

[0099] (2) 制备方法:

[0100] A、混合单体预乳化:把乳化剂总量65%的乳化剂(即13/20的乳化剂)和去离子总量35%的去离子水(即7/20的去离子水)加入在反应釜中,开动搅拌机,再加入8wt%的丙烯酸乙酯、12wt%的丙烯酸丁酯、2wt%的甲基丙烯酸-2-羟基乙酯、6wt%的甲基丙烯酸甲酯、2wt%的甲基丙烯酸丁酯、0.5wt%的丙烯酸、1wt%的丙烯酰胺以及1wt%的双丙酮丙烯酰胺,常温乳化0.5小时,制得混合单体预乳液备用;

[0101] B、制备种子乳液:乳化完毕后,放出3/4混合单体预乳液,将剩余的1/4混合单体预乳液与全部的缓冲剂、剩下的乳化剂、1/3的引发剂和剩下的去离子水作种子聚合,把反

应温度控制在 85-90℃左右,反应时间为 15-30 分钟,直至出现蓝光并基本无回流;

[0102] C、聚合反应:在 86-90℃左右配合滴加剩余 3/4 混合单体预乳液、全部的多官能功能单体和 2/3 的引发剂,滴料时间约 120-180 分钟;滴加完毕后,在 92℃左右保温 60 分钟,降温至 60℃后过滤出料,即制得水性丙烯酸酯乳液;

[0103] D、复配:聚合反应釜保温反应结束后,将聚合反应釜温度下降到 50℃,向聚合反应釜内的乳液中加入氨水、乙酰苯肼和水性增稠剂,将乳液的 pH 值调为 8.0-9.0 之间;在取样测试乳液粘度和固含量合格后,向乳液中加入抗冻剂、水性消泡剂和抗氧化剂,继续降温到 40℃以下,过滤出料,即得到本发明金银粉粘合剂。

[0104] 实施例 3

[0105] (1) 配方:丙烯酸乙酯 8wt%、丙烯酸丁酯 12wt%、甲基丙烯酸甲酯:6wt%、甲基丙烯酸丁酯:2wt%、甲基丙烯酸-2-羟基乙酯:5wt%、丙烯酸:0.5wt%、双丙酮丙烯酰胺:1wt%、丙烯酰胺:1wt%、多官能功能单体(1,6-己二醇二丙烯酸酯):1wt%、乳化剂(由 2-丙烯酸胺基-2-甲基-丙基磺酸铵盐:1wt%、烯丙氧基壬基酚醚:0.5wt%、2-丙烯酰胺基-2-甲基-丙基磺酸钠盐:1wt%组成)、引发剂(过硫酸钾)0.2wt%、PH 值调节剂(氨水):1.0wt%、抗氧化剂(乙酰苯肼):1wt%、缓冲剂(碳酸氢钠):0.5wt%、成膜助剂(由十二醇酯:0.5wt%、乙二醇:1wt%组成)、水性消泡剂(DC-65,道康宁公司):0.2wt%、抗冻剂(苯并三氮唑):0.10wt%、水性增稠剂(PUR62,德国明凌公司):1wt%和余量的水。

[0106] (2) 制备方法:

[0107] A、混合单体预乳化:把乳化剂总量 65% 的乳化剂(即 13/20 的乳化剂)和去离子总量 35% 的去离子水(即 7/20 的去离子水)加入在反应釜中,开动搅拌机,再加入 8wt% 的丙烯酸乙酯、12wt% 的丙烯酸丁酯、5wt% 的甲基丙烯酸-2-羟基乙酯、6wt% 的甲基丙烯酸甲酯、2wt% 的甲基丙烯酸丁酯、0.5wt% 丙烯酸、1wt% 丙烯酰胺以及 1wt% 的双丙酮丙烯酰胺,常温乳化 0.5 小时,制得混合单体预乳液备用;

[0108] B、制备种子乳液:乳化完毕后,放出 3/4 混合单体预乳液,将剩余的 1/4 混合单体预乳液与全部的缓冲剂、剩下的乳化剂、1/3 的引发剂和剩下的去离子水作种子聚合,把反应温度控制在 85-90℃左右,反应时间为 15-30 分钟,直至出现蓝光并基本无回流;

[0109] C、聚合反应:在 86-90℃左右配合滴加剩余 3/4 混合单体预乳液、全部的多官能功能单体和 2/3 的引发剂,滴料时间约 120-180 分钟;滴加完毕后,在 92℃左右保温 60 分钟,降温至 60℃后过滤出料,即制得水性丙烯酸酯乳液;

[0110] D、复配:聚合反应釜保温反应结束后,将聚合反应釜温度下降到 50℃,向聚合反应釜内的乳液中加入氨水、乙酰苯肼和水性增稠剂,将乳液的 pH 值调为 8.0-9.0 之间;在取样测试乳液粘度和固含量合格后,向乳液中加入抗冻剂、水性消泡剂和抗氧化剂,继续降温到 40℃以下,过滤出料,即得到本发明金银粉粘合剂。

[0111] 将本发明实施例 1~3 与其他公司粘合剂的样品 1 和样品 2 进行技术参数检测对比,结果如下表所示:

[0112]

项目	实施例 1	实施例 2	实施例 3	样品 1	样品 2
流动性	很好,用玻璃棒蘸去,提取乳液表面,看其流下的线条的连贯性及粗细	很好,用玻璃棒蘸去,提取乳液表面,看其流下的线条的连贯性及粗细	很好,用玻璃棒蘸去,提取乳液表面,看其流下的线条的连贯性及粗细	很好,用玻璃棒蘸去,提取乳液表面,看其流下的线条的连贯性及粗细	一般,用玻璃棒蘸去,提取乳液表面,看其流下的线条的连贯性及粗细

[0113]

耐水 擦洗 性能	轻微擦花, 4磅力擦洗 50次基本 通过	轻微擦花, 4磅力擦洗 50次基本 通过	轻微擦花, 4磅力擦洗 50次基本 通过	擦花严重, 4磅力擦洗 50次基本 通过	擦花严重, 4磅力擦洗 50次基本 通过
附着 力	较好, 3M 胶带测试 基本通过	较好, 3M 胶带测试 基本通过	好, 3M 胶 带测试通 过	较好, 3M 胶带测试 基本通过	较好, 3M 胶带测试 基本通过
耐高 温	150℃、 2Mpa 压强 不粘花	150℃、 2Mpa 压强 不粘花	150℃、 2Mpa 压强 不粘花	150℃、 2Mpa 压强 不粘花	150℃、 2Mpa 压强 不粘花
耐氧 化	150℃烘烤 120秒不变 色	150℃烘烤 120秒不变 色	150℃烘烤 120秒不变 色	150℃烘烤 120秒轻微 变色	150℃烘烤 120秒轻微 变色
闪亮 度	较好, 在天 然散射线 下, 用肉眼 观察	好, 在天 然散射线 下, 用肉眼 观察	好, 在天 然散射线 下, 用肉眼 观察	一般, 在天 然散射线 下, 用肉眼 观察	一般, 在天 然散射线 下, 用肉眼 观察
抗粘 连	不粘花, 恒 温 70℃压 力 2kg 的 条件下烘 2 小时	不粘花, 恒 温 70℃压 力 2kg 的 条件下烘 2 小时	不粘花, 恒 温 70℃压 力 2kg 的 条件下烘 2 小时	轻微粘花, 恒温 70℃ 压力 2kg 的条件下 烘 2 小时	不粘花, 恒 温 70℃压 力 2kg 的 条件下烘 2 小时

[0114] 由上表可知, 本发明金银粉粘合剂的流动性好、耐水擦洗性能好、附着力强、且耐高温、耐氧化, 光泽闪亮度高, 抗粘连效果好。

[0115] 以上所述是本发明的优选实施方式, 应当指出, 对于本技术领域的普通技术人员来说, 在不脱离本发明原理的前提下, 还可以做出若干改进和润饰, 这些改进和润饰也视为本发明的保护范围。

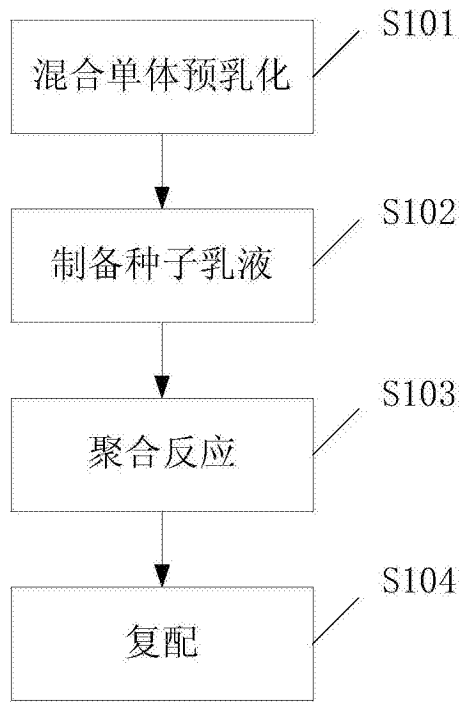


图 1