



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103601858 A

(43) 申请公布日 2014. 02. 26

(21) 申请号 201310624761. X

(22) 申请日 2013. 11. 22

(71) 申请人 苏州博纳化学科技有限公司

地址 215433 江苏省苏州市太仓市港口开发
区协鑫中路 10-1 号

(72) 发明人 李维格 刘钊 张春福

(51) Int. Cl.

C08F 283/00 (2006. 01)

C08F 220/18 (2006. 01)

C08F 220/14 (2006. 01)

C08F 220/06 (2006. 01)

C08F 2/24 (2006. 01)

权利要求书2页 说明书4页

(54) 发明名称

一种乳液型增稠剂的制备方法

(57) 摘要

本发明涉及一种乳液型增稠剂的制备方法, 包括如下步骤: 原料的预处理; 配制引发剂溶液; 配制后处理液; 聚合反应; 以及其他后续处理步骤。与现有技术相比, 本发明的乳液型增稠剂的制备方法制备的增稠剂采用饥饿聚合工艺, 解决了共聚物结构的均一性; 由于氨酯键比酯键具有更好的耐水解性能, 且通过选择合适的温度与引发剂, 所以得到的增稠剂产品具有良好的增稠及稳定性; 本发明制备的增稠剂为新型水性增稠剂, 具有环保、安全、性能优异等特点, 本发明的制造工艺简单, 易于实现。

1. 一种乳液型增稠剂的制备方法,其特征在于:包括如下步骤:

(1) 原料的预处理:将甲基丙烯酸、丙烯酸酯和交联剂加入容器A中混合均匀得到混合原料备用,将乳化剂A、缔合单体和去离子水加入容器B中溶解均匀,边搅拌边加入容器A中备用的混合原料,加入完毕后以80~120rpm的速度搅拌0.5~1小时,制得乳化混合原料后分批加入恒压滴液漏斗中备用;

(2) 配制引发剂溶液:将引发剂溶于一定量的去离子水中,然后在磁力搅拌器上以250~300rpm的速度搅拌0.5~1小时,然后分批加入恒压滴液漏斗中备用;

(3) 配制后处理液:将引发剂溶于一定量去离子水中在磁力搅拌器上以250~300rpm的速度搅拌0.5~1小时,然后加入恒压滴液漏斗中备用;

(4) 聚合反应:向反应容器中加入一定量的去离子水,边搅拌边依次加入乳化剂B和引发剂,并升温至80~90℃,5~10分钟后向反应容器中同时匀速滴加步骤(1)中恒压滴液漏斗中备用的乳化混合原料及步骤(2)中的引发剂溶液,且在2.5-3小时内滴加完毕;

(5) 滴加完毕后,保温30-60分钟;

(6) 滴加步骤(3)中备用的后处理液,加入完毕后降温至40℃以下;

(7) 检测,合格后出料即可;

其中,所述的甲基丙烯酸、丙烯酸酯和缔合单体之间的质量份数比为:30~45:50~65:1~8。

2. 根据权利要求1所述的乳液型增稠剂的制备方法,其特征在于,所述的缔合单体为BE-20(丙烯酸羟乙酯-IPDI-三苯乙烯苯酚聚环氧乙烷(E0=20)的聚氨酯大单体)、BE-25(丙烯酸羟乙酯-IPDI-三苯乙烯苯酚聚环氧乙烷(E0=25)的聚氨酯大单体)、BE-40(丙烯酸羟乙酯-IPDI-三苯乙烯苯酚聚环氧乙烷(E0=40)的聚氨酯大单体))等中的一种或几种的混合物;

所述的丙烯酸酯为丙烯酸乙酯和丙烯酸甲酯、丙烯酸丁酯和丙烯酸异辛酯中的一种或几种。

3. 根据权利要求1所述的乳液型增稠剂的制备方法,其特征在于,所述的交联剂为二乙烯基苯、乙二醇双(甲基)丙烯酸酯、一缩二乙二醇双(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯中的一种或几种。

4. 根据权利要求1所述的乳液型增稠剂的制备方法,其特征在于,所述的乳化剂A为EP-100、AES、CO-436、CO-897中的两种或几种。

5. 根据权利要求1所述的乳液型增稠剂的制备方法,其特征在于,所述的乳化剂B为AES、K-12、EP-100、CO-897中的两种或几种。

6. 根据权利要求1所述的乳液型增稠剂的制备方法,其特征在于,所述的引发剂为过硫酸铵、过硫酸钠、过硫酸钾等过硫酸盐类。

7. 根据权利要求1至6任意一项所述的乳液型增稠剂的制备方法,其特征在于,步骤(1)中,容器A中所述混合原料的添加速度为10~30g/min。

8. 根据权利要求1至6任意一项所述的乳液型增稠剂的制备方法,其特征在于,步骤(2)中,引发剂溶液中所述引发剂的质量百分含量为0.2%;

步骤(3)中,后处理液中所述引发剂的质量百分含量为0.2%。

9. 根据权利要求1至6任意一项所述的乳液型增稠剂的制备方法,其特征在于,步骤

(4) 中,所述乳化剂 B 和所述引发剂的质量份数比为 $6 \sim 12 : 0.05 \sim 0.1$ 。

10. 根据权利要求 1 所述的乳液型增稠剂的制备方法,其特征在于,步骤 (4) 中,乳化混合原料的滴加速度为 $3.0 \sim 4.0 \text{g/min}$,引发剂溶液的滴加速度为 $0.25 \sim 0.35 \text{ml/min}$ 。

一种乳液型增稠剂的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及精细化工领域,特别涉及一种主要利用聚氨酯缔合单体改性的乳液型增稠剂的制备方法。

背景技术

[0002] 由于环保问题的日益加剧,人们的环保意识也日益增强,纺织、皮革、包装、涂料、油墨等行业所需要的助剂越来越去离子水性化。而在水性体系中大都需要水性增稠剂来增稠,目前市场上增稠剂的品种较多,有无机增稠剂如膨润土、凹凸棒土等、天然有机增稠剂如改性淀粉、改性纤维素等、有机合成增稠剂如乳液型增稠剂、聚氨酯增稠剂等,其中,乳液型增稠剂因其使用简单、增稠效果较好、性能稳定、价格经济,在水性体系的增稠中应用非常广泛。

发明内容

[0003] 针对现有研究,本发明的目的是提供一种聚氨酯缔合单体改性的乳液型增稠剂的制备方法。该方法得到的增稠剂增稠效果优良、存储稳定。

[0004] 本发明中的聚合反应为一无规共聚合反应,由于增稠剂是一种助剂产品,在应用配方中的用量很小,因此增稠剂的聚合过程必须具有很好的均一性;由于不同单体的反应活性不同、特别是缔合大单体的聚合活性较差、因此存在竞聚率的问题,为了保证产品的高分子结构具有较好的均一性,因此采取饥饿反应,即控制单体的滴加速度 $\leq$ 单体的聚合速度,保证加入的单体都能够在瞬间参与聚合反应,这样就不会造成活性差的产品在聚合体系中的残存率越来越高。

[0005] 本发明的目的是通过以下技术方案实现的:

[0006] 一种乳液型增稠剂的制备方法,包括如下步骤:

[0007] (1) 原料的预处理:将甲基丙烯酸、丙烯酸酯和交联剂加入容器A中混合均匀得到混合原料备用,将乳化剂A、缔合单体和去离子水加入容器B中溶解均匀,边搅拌边加入容器A中备用的混合原料,加入完毕后以80~120rpm的速度搅拌0.5~1小时,制得乳化混合原料后分批加入恒压滴液漏斗中备用;对于增稠剂来说,分子量越大其增稠效果越好,交联剂的作用就是把2个或多个大分子连接在一起从而增大分子量。

[0008] (2) 配制引发剂溶液:将引发剂溶于一定量的去离子水中,然后在磁力搅拌器上以250~300rpm的速度搅拌0.5~1小时,然后分批加入恒压滴液漏斗中备用;

[0009] (3) 配制后处理液:将引发剂溶于一定量去离子水中在磁力搅拌器上以250~300rpm的速度搅拌0.5~1小时,然后加入恒压滴液漏斗中备用;

[0010] (4) 聚合反应:向反应容器中加入一定量的去离子水,边搅拌边依次加入乳化剂B和引发剂,并升温至80~90℃,5~10分钟后向反应容器中同时匀速滴加步骤(1)中恒压滴液漏斗中备用的乳化混合原料及步骤(2)中的引发剂溶液,且在2.5-3小时内滴加完毕;

- [0011] (5) 滴加完毕后,保温 30-60 分钟;
- [0012] (6) 滴加步骤 (3) 中备用的后处理液,加入完毕后降温至 40℃ 以下;
- [0013] (7) 检测,合格后出料即可;
- [0014] 其中,所述的甲基丙烯酸、丙烯酸酯和缔合单体之间的质量份数比为 :30 ~ 45 : 50 ~ 65 :1 ~ 8。
- [0015] 较优的,所述的缔合单体为 BE-20(丙烯酸羟乙酯-IPDI-三苯乙烯苯酚聚环氧乙烷(E0=20)的聚氨酯大单体)、BE-25(丙烯酸羟乙酯-IPDI-三苯乙烯苯酚聚环氧乙烷(E0=25)的聚氨酯大单体)、BE-40(丙烯酸羟乙酯-IPDI-三苯乙烯苯酚聚环氧乙烷(E0=40)的聚氨酯大单体))等中的一种或几种的混合物;
- [0016] 所述的丙烯酸酯为丙烯酸乙酯和丙烯酸甲酯、丙烯酸丁酯和丙烯酸异辛酯中的一种或几种。
- [0017] 较优的,所述的交联剂为二乙烯基苯、乙二醇双(甲基)丙烯酸酯、一缩二乙二醇双(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯中的一种或几种。。
- [0018] 较优的,所述的乳化剂 A 为 EP-100、AES、C0-436、C0-897 中的两种或几种。
- [0019] 较优的,所述的乳化剂 B 为 AES、K-12、EP-100、C0-897 中的两种或几种。
- [0020] 较优的,所述的引发剂为过硫酸铵、过硫酸钠、过硫酸钾等过硫酸盐类。
- [0021] 较优的,步骤 (1) 中,容器 A 中所述混合原料的添加速度为 10 ~ 30g/min。
- [0022] 较优的,步骤 (2) 中,引发剂溶液中所述引发剂的质量百分含量为 0.2%;
- [0023] 步骤 (3) 中,后处理液中所述引发剂的质量百分含量为 0.2%。
- [0024] 较优的,步骤 (4) 中,所述乳化剂 B 和所述引发剂的质量份数比为 6 ~ 12 :0.05 ~ 0.1。
- [0025] 较优的,步骤 (4) 中,乳化混合原料的滴加速度为 3.0 ~ 4.0g/min,引发剂溶液的滴加速度为 0.25 ~ 0.35ml/min。
- [0026] 与现有技术相比,本发明的乳液型增稠剂的制备方法制备的增稠剂采用饥饿聚合工艺,解决了共聚物结构的均一性;由于氨酯键比酯键具有更好的耐水解性能,且通过选择合适的温度与引发剂,所以得到的增稠剂产品具有良好的增稠及稳定性;本发明制备的增稠剂为新型水性增稠剂,具有环保、安全、性能优异等特点,其完善了国内增稠剂产品的种类;本发明的制造工艺简单,易于实现。

具体实施方式

[0027] 实施例 1:

[0028] 原料配方:甲基丙烯酸:100g、丙烯酸乙酯:140g、丙烯酸丁酯:25g、一缩二乙二醇二甲基丙烯酸酯:2g、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯:2g、去离子水:250g+50g+25g+300g、过硫酸铵:0.1g+0.1g+0.05g、乳化剂 A(EP-110:4g、C0-436:6g、C0-897:3g)、BE-15:5g、BE-40:15g、乳化剂 B(AES:6g、EP-110:4g、C0-897:2g)。本发明中的所有原料均为市售。

[0029] 制备步骤如下:

[0030] 1、原料的预处理:将 100g 甲基丙烯酸、140g 丙烯酸乙酯、20g 丙烯酸丁酯、25g 丙烯酸丁酯、2g 一缩二乙二醇二甲基丙烯酸酯、2g 三羟甲基丙烷三丙烯酸酯加入 500ml 容量瓶中混合均匀备用;将 4g EP-100、6g C0-436、3g C0-897、5g BE-15、15g BE-40 和 250g 去

离子水加入 1000ml 四口烧瓶中溶解均匀,边搅拌边加入 500ml 容量瓶中备用的混合原料,且在 10 分钟内加完,加入完毕后以 80rpm 的速度搅拌 1 小时,制得乳化混合原料后分批加入恒压滴液漏斗中备用;本实施例中容器 A(即 500ml 容量瓶)中所述混合原料的添加速度为 28.9g/min;

[0031] 2、配制引发剂溶液:将 0.1g 过硫酸铵溶于 50g 去离子水中在磁力搅拌器上以 250rpm 的速度搅拌 0.5 小时,然后分批加入恒压滴液漏斗中备用;

[0032] 3、配制后处理液:将 0.05g 过硫酸铵溶于 25g 去离子水中在磁力搅拌器上以 250rpm 的速度搅拌 0.5 小时,然后加入恒压滴液漏斗中备用;

[0033] 4、聚合反应:向 1000ml 四口烧瓶中加入 300g 去离子水,边搅拌边依次加入 6gAES、4g EP-110、2g CO-897 和 0.1g 过硫酸铵,并升温至 85℃,11 分钟后向反应容器(即四口烧瓶)中同时匀速滴加步骤(1)中恒压滴液漏斗中备用的乳化混合原料及步骤(2)中的引发剂溶液,且在 2.8 小时滴加完毕;本步骤中所述乳化剂 B 和所述引发剂的质量份数比为 12:0.05;乳化混合原料的滴加速度为 3.40g/min,引发剂溶液的滴加速度为 0.30ml/min;

[0034] 5、滴加完毕后,保温 50 分钟;

[0035] 6、滴加步骤(3)中备用的后处理液,加入完毕后降温至 40℃以下;

[0036] 7、检测,外观为白色乳液,固含量为 30.2%,pH=3.7;合格,出料即得所述的增稠剂。

[0037] 本实施例中,成品转化率为 99.2%、水相增稠效果 6200mPa·s(其中水相增稠效果测定条件为 25℃,方法为在 190g 水中加入 10g 本实施例中的增稠剂样品,然后用 AMP-95 调节 pH=8~9 之后测定粘度)。

[0038] 实施例 2:

[0039] 原料配方:甲基丙烯酸:110g、丙烯酸乙酯:140g、丙烯酸异辛酯:15g、二乙烯基苯:3g、去离子水:250g+50g+25g+300g、过硫酸铵:0.1g+0.1g+0.1g、乳化剂 A(EP-110:4g、CO-436:5g、CO-897:1g)、BE-25:15g、乳化剂 B(K-12:6g、EP-110:4g);

[0040] 制备步骤如下:

[0041] 1、原料的预处理:将 110g 甲基丙烯酸、140g 丙烯酸乙酯、15g 丙烯酸异辛酯、3g 二乙烯基苯加入 500ml 容量瓶中混合均匀备用;将 4g EP-100、5g CO-436、1gCO-897、15g BE-25 和 250g 去离子水加 1000ml 四口烧瓶中溶解均匀,边搅拌边加入 500ml 容量瓶中备用的混合原料,且在 12 分钟内加完,加入完毕后以 100rpm 的速度搅拌 0.5 小时,制得乳化混合原料后分批加入恒压滴液漏斗中备用;本实施例中容器 A 中所述混合原料的添加速度为 22.3g/min;

[0042] 2、配制引发剂溶液:将 0.1g 过硫酸铵溶于 50g 去离子水中在磁力搅拌器上以 250rpm 的速度搅拌 0.5 小时,然后分批加入恒压滴液漏斗中备用;

[0043] 3、配制后处理液:将 0.1g 过硫酸铵溶于 25g 去离子水中在磁力搅拌器上以 300rpm 的速度搅拌 0.75 小时,然后加入恒压滴液漏斗中备用;

[0044] 4、聚合反应:向 1000ml 四口烧瓶中加入 300g 去离子水,边搅拌边依次加入 6g K-12、4g EP-110 和 0.1g 过硫酸铵,并升温至 85℃,10 分钟后向反应容器中同时匀速滴加步骤(1)中恒压滴液漏斗中备用的乳化混合原料及步骤(2)中的引发剂溶液,且在 3 小时滴

加完毕；本步骤中所述乳化剂 B 和所述引发剂的质量份数比为 10 : 0.1 ; 乳化混合原料的滴加速度为 3.01g/min, 引发剂溶液的滴加速度为 0.27ml/min ;

[0045] 5、滴加完毕后, 保温 30 分钟 ;

[0046] 6、滴加步骤 (3) 中备用的后处理液, 加入完毕后降温至 40℃ 以下 ;

[0047] 7、检测, 外观为白色乳液, 固含量为 30.2%, pH=3.4 ; 合格, 出料即得所述的增稠剂。

[0048] 本实施例中, 成品转化率为 98.8%、水相增稠效果 4700mPa · s (其中水相增稠效果测定条件为 25℃, 方法为在 190g 水中加入 10g 本实施例中的增稠剂样品, 然后用 AMP-95 调节 pH=8 ~ 9 之后测定粘度)。

[0049] 实施例 3 :

[0050] 原料配方 : 甲基丙烯酸 : 100g、丙烯酸乙酯 : 150g、丙烯酸丁酯 : 15g、一缩二乙二醇二甲基丙烯酸酯 : 4g、去离子水 : 250g+50g+25g+300g、过硫酸铵 : 0.1g+0.1g+0.1g、乳化剂 A (EP-110 : 4g、C0-436 : 6g、C0-897 : 3g)、BE-25 : 10g、BE-40 : 5g、乳化剂 B (K-12 : 6g、EP-110 : 6g) ;

[0051] 工艺步骤 :

[0052] 1、原料的预处理 : 将 100g 甲基丙烯酸、150g 丙烯酸乙酯、15g 丙烯酸丁酯、4g 一缩二乙二醇二甲基丙烯酸酯加入 500ml 容量瓶中混合均匀备用 ; 将 4g EP-100、6g C0-436、3g C0-897、10g BE-25、5g BE-40 和 250g 去离子水加 1000ml 四口烧瓶中溶解均匀, 边搅拌边加入 500ml 容量瓶中备用的混合原料, 且在 10 分钟内加完, 加入完毕后以 80rpm 的速度搅拌 1 小时, 制得乳化混合原料后分批加入恒压滴液漏斗中备用 ; 本实施例中容器 A 中所述混合原料的添加速度为 26.9g/min ;

[0053] 2、配制引发剂溶液 : 将 0.1g 过硫酸铵溶于 50g 去离子水中在磁力搅拌器上以 250rpm 的速度搅拌 0.84、时, 然后分批加入恒压滴液漏斗中备用 ;

[0054] 3、配制后处理液 : 将 0.05g 过硫酸铵溶于 25g 去离子水中在磁力搅拌器上以 250rpm 的速度搅拌 0.5 小时, 然后加入恒压滴液漏斗中备用 ;

[0055] 4、聚合反应 : 向 1000ml 四口烧瓶中加入 300g 去离子水, 边搅拌边依次加入 6g K-12、6g EP-110 和 0.1g 过硫酸铵, 并升温至 85℃, 10 分钟后向反应容器中同时匀速滴加步骤 (1) 中恒压滴液漏斗中备用的乳化混合原料及步骤 (2) 中的引发剂溶液, 且在 2.75 小时滴加完毕 ; 本步骤中所述乳化剂 B 和所述引发剂的质量份数比为 12 : 0.1 ; 乳化混合原料的滴加速度为 3.31g/min, 引发剂溶液的滴加速度为 0.30ml/min ;

[0056] 5、滴加完毕后, 保温 45 分钟 ;

[0057] 6、滴加步骤 (3) 中备用的后处理液, 加入完毕后降温至 40℃ 以下 ;

[0058] 7、检测, 外观为白色乳液, 固含量为 30.7%, pH=3.7 ; 合格, 出料即得所述的增稠剂。

[0059] 本实施例中, 成品转化率为 98.3%、水相增稠效果 5600mPa. s (其中水相增稠效果测定条件为 25℃, 方法为在 190g 水中加入 10g 本实施例中的增稠剂样品, 然后用 AMP-95 调节 pH=8 ~ 9 之后测定粘度)。

[0060] 上述的实施例只是为了更好的解释本发明, 其不应该理解为对本发明的限制。本领域的技术人员根据本发明所采用的等同变换或等同替换而形成的技术方案, 均落在本发明权利保护范围之内。