



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101899163 A

(43) 申请公布日 2010.12.01

(21) 申请号 201010253320.X

C08G 59/14 (2006.01)

(22) 申请日 2010.08.14

C09D 163/04 (2006.01)

(71) 申请人 武汉工程大学

地址 430074 湖北省武汉市洪山区雄楚大街
693 号

(72) 发明人 官仕龙 匡启荣 胡登华

(74) 专利代理机构 湖北武汉永嘉专利代理有限
公司 42102

代理人 唐万荣

(51) Int. Cl.

C08J 3/03 (2006.01)

C08G 81/00 (2006.01)

C08G 65/48 (2006.01)

权利要求书 1 页 说明书 8 页

(54) 发明名称

一种自乳化非离子型水性酚醛环氧树脂乳液
的制备方法

(57) 摘要

本发明涉及一种自乳化环氧树脂乳液的制备方法,该树脂可以作为制备水性环氧涂料的基础原料。一种自乳化非离子型水性酚醛环氧树脂乳液的制备方法,其特征在于它包括如下步骤:1) 有机二元羧酸酐与聚乙二醇单甲醚等摩尔反应,合成末端带羧基的聚乙二醇单甲醚单酯;2) 末端带羧基的聚乙二醇单甲醚单酯与酚醛环氧树脂反应,合成自乳化非离子型水性酚醛环氧树脂;3) 将合成的自乳化非离子型水性酚醛环氧树脂加热至 50~60℃,强烈搅拌下滴加一定量的蒸馏水,制成固含量为 20%~60% 的自乳化非离子型水性酚醛环氧树脂乳液。该方法得到的水性酚醛环氧树脂乳液稳定性良好,无毒,有机化合物含量为零;制成水性环氧涂料,具有柔韧性、耐水性好的特点。

1. 一种自乳化非离子型水性酚醛环氧树脂乳液的制备方法,其特征在于它包括如下步骤:

1) 按各原料所占质量百分数为:有机二元羧酸酐 2%~5.1%、聚乙二醇单甲醚 65%~75%、甲苯 20%~30%、催化剂 1%~4%,选取有机二元羧酸酐、聚乙二醇单甲醚、甲苯和催化剂,备用;

在氮气保护下,将有机二元羧酸酐、聚乙二醇单甲醚、甲苯和催化剂混合,磁力搅拌下升温,在温度为 90~130℃下反应,反应期间取样分析反应体系的酸值,计算酯化率,当酯化率达到 100%时,减压蒸馏,即得到末端带羧基的聚乙二醇单甲醚单酯;

2) 按各原料所占质量百分数为:末端带羧基的聚乙二醇单甲醚单酯 20%~40%、酚醛环氧树脂 38%~56%、甲苯 20%~30%、催化剂 0.3%~0.6%,选取末端带羧基的聚乙二醇单甲醚单酯、酚醛环氧树脂、甲苯和催化剂,备用;

将末端带羧基的聚乙二醇单甲醚单酯、酚醛环氧树脂、甲苯和催化剂混合,磁力搅拌下升温,在温度 80~130℃下反应,反应期间取样分析体系酸值,计算酚醛环氧树脂的转化率,当酯化率达到 98%~100%后,减压蒸除溶剂,得到自乳化非离子型水性酚醛环氧树脂;

3) 将自乳化非离子型水性酚醛环氧树脂加热至 50~60℃,搅拌下滴加蒸馏水,制成固含量为 20wt%~60wt%的自乳化非离子型水性酚醛环氧树脂乳液。

2. 根据权利要求 1 所述的一种自乳化非离子型水性酚醛环氧树脂乳液的制备方法,其特征在于:所述的有机二元羧酸酐为马来酸酐、邻苯二甲酸酐、琥珀酸酐、四氢邻苯二甲酸酐、六氢邻苯二甲酸酐中的任意一种。

3. 根据权利要求 1 所述的一种自乳化非离子型水性酚醛环氧树脂乳液的制备方法,其特征在于:所述的聚乙二醇单甲醚的相对分子质量在 2000~5000 之间。

4. 根据权利要求 1 所述的一种自乳化非离子型水性酚醛环氧树脂乳液的制备方法,其特征在于:步骤 1) 所述的催化剂为对甲苯磺酸、有机锡、三乙胺中的任意一种。

5. 根据权利要求 1 所述的一种自乳化非离子型水性酚醛环氧树脂乳液的制备方法,其特征在于:所述的酚醛环氧树脂为 F-51 型、F-48 型、F-44 型、F_J-47 型或 F_J-43 型的酚醛环氧树脂。

6. 根据权利要求 1 所述的一种自乳化非离子型水性酚醛环氧树脂乳液的制备方法,其特征在于:步骤 2) 所述的催化剂为三乙胺或者季铵盐或者三苯基膦。

一种自乳化非离子型水性酚醛环氧树脂乳液的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种自乳化环氧树脂乳液的制备方法,该树脂可以作为制备水性环氧涂料的基础原料。

背景技术

[0002] 环氧涂料由于具有附着力强、耐化学腐蚀性优良、收缩率小、耐磨性和绝缘性好等优点而得到广泛使用,但是传统的环氧涂料是溶剂型的,含有大量的易燃有毒的挥发性有机溶剂,对人和环境造成很大危害,近年来,环境保护日益受到人们的重视,许多国家相继颁布了控制挥发性有机化合物(VOC)的法规,执行标准愈加严格。

[0003] 水性环氧树脂是指环氧树脂以微粒或者液滴形式分散在以水为连续相的分散相介质中而配制成的稳定的分散体系。与传统的环氧树脂相比,水性环氧树脂避免使用有机溶剂造成环境污染和资源浪费,可以在室温和潮湿环境下固化,施工和操作性能得到大大改善。根据制备的工艺不同,可以将环氧树脂水性化分三种方法:机械法、相反转法、自乳化法。机械法优点是工艺简单,成本低廉,所需乳化剂用量较少;缺点是分散相的尺寸较大,粒子形状不规则,粒度分布较宽,乳液稳定性差,成膜性能不太好,非离子表面活性剂的存在影响涂膜的外观和性能。相反转法优点是乳液平均粒径比机械法小,稳定性也比机械法好,但较多的表面活性剂存在影响涂膜的硬度、耐水性和耐溶剂性。化学改性法又称自乳化法,在环氧树脂分子骨架中引入一定量的强亲水性基团,如磺酸基、羧酸基等酸性基团;胺基等碱性基团,聚醚等非离子基团,这些亲水性基团能帮助环氧树脂在水中分散,使改性树脂具有亲水亲油的两亲性能,化学改性法制得的乳液粒子很小,通常为纳米级,因此化学改性法虽然制备的步骤多、成本高,但在某些方面有实际意义。

[0004] 文献《上海涂料》[2006,44(11):19-22]以聚乙二醇4000和环氧树脂E-44在过硫酸钾催化、180℃下等摩尔反应合成乳化剂,一定量的乳化剂加入环氧树脂,滴加蒸馏水,强烈搅拌,可以制成水性乳液,但是此法反应温度过高,能耗较大,搅拌速度偏高,对设备要求较高,且采用的是相反转法,乳液粒径较大。《J Appl Polym Sci》[2002,83(8):1736-1743]经丙烯酸接枝到环氧树脂分子中,然后用乙酸中和成盐制备自乳化环氧树脂,但是有机酸的存在会导致涂膜性能下降,用在金属上易产生闪锈,而且反应过程中要用到有机溶剂,反应结束后溶剂不除去,还是会有环境污染。美国专利6225376中公开了一种通过二甲基环己胺将聚氧烷烯引入到环氧树脂主链中,形成自乳化环氧树脂,其缺点是国内不容易获得合适的聚氧烷烯聚合物。美国专利6143809利用浓HNO₃将聚乙二醇单甲醚中的羟基氧化成羧基,再和双酚A环氧树脂部分酯化反应,形成自乳化水性环氧树脂,该发明的缺点是工艺复杂,需要浓HNO₃进行氧化,腐蚀性大。

发明内容

[0005] 本发明所要解决的技术问题是:提供一种自乳化非离子型水性酚醛环氧树脂乳液的制备方法,该方法得到的水性酚醛环氧树脂乳液稳定性良好,无毒,有机化合物(VOC)含

量为零；制成水性环氧涂料，具有柔韧性、耐水性好的特点。

[0006] 为解决上述技术问题，本发明所采取的技术方案是：一种自乳化非离子型水性酚醛环氧树脂乳液的制备方法，其特征在于它包括如下步骤：

[0007] 1) 按各原料所占质量百分数为：有机二元羧酸酐 2%~5.1%、聚乙二醇单甲醚 65%~75%、甲苯 20%~30%、催化剂 1%~4%，选取有机二元羧酸酐、聚乙二醇单甲醚、甲苯和催化剂，备用；

[0008] 在氮气保护下，将有机二元羧酸酐、聚乙二醇单甲醚、甲苯和催化剂混合，磁力搅拌下升温，在温度为 90~130℃ 下反应，反应期间取样分析反应体系的酸值，计算酯化率，当酯化率达到 100% 时，减压蒸馏（甲苯做溶剂，酸值合格反应达到终点后减压蒸馏除去甲苯），即得到末端带羧基的聚乙二醇单甲醚单酯；

[0009] 2) 按各原料所占质量百分数为：末端带羧基的聚乙二醇单甲醚单酯 20%~40%、酚醛环氧树脂 38%~56%、甲苯 20%~30%、催化剂 0.3%~0.6%，选取末端带羧基的聚乙二醇单甲醚单酯、酚醛环氧树脂、甲苯和催化剂，备用；

[0010] 将末端带羧基的聚乙二醇单甲醚单酯、酚醛环氧树脂、甲苯和催化剂混合，磁力搅拌下升温，在温度 80~130℃ 下反应，反应期间取样分析体系酸值，计算酚醛环氧树脂的转化率，当酯化率达到 98%~100% 后，减压蒸除溶剂（甲苯），得到红棕色粘稠液体，即得到自乳化非离子型水性酚醛环氧树脂；

[0011] 3) 将自乳化非离子型水性酚醛环氧树脂加热至 50~60℃，搅拌下滴加蒸馏水，制成固含量为 20wt%~60wt%（质量%）的自乳化非离子型水性酚醛环氧树脂乳液（不需另加乳化剂）。

[0012] 所述的有机二元羧酸酐为马来酸酐、邻苯二甲酸酐、琥珀酸酐、四氢邻苯二甲酸酐、六氢邻苯二甲酸酐中的任意一种。

[0013] 所述的聚乙二醇单甲醚的相对分子质量在 2000~5000 之间。

[0014] 步骤 1) 所述的催化剂为对甲苯磺酸、有机锡、三乙胺中的任意一种。

[0015] 所述的酚醛环氧树脂（酚醛型环氧树脂）为 F-51 型、F-48 型、F44 型、F_J-47 型或 F_J-43 型的酚醛环氧树脂。

[0016] 步骤 2) 所述的催化剂为三乙胺或者季铵盐或者三苯基膦。

[0017] 本发明所述的自乳化非离子型水性酚醛环氧树脂分子中，既含有亲水性的非离子链段，又含有亲油性基团，还含有两个或两个以上的环氧基。

[0018] 本发明的有益效果是：自乳化非离子型水性酚醛环氧树脂乳液具有良好的稳定性，无毒，有机化合物（VOC）含量为零，安全，保持了酚醛环氧树脂的优良耐化学品性能同时，由于非离子链段的引入增加了漆膜的柔韧性。本发明解决目前的有离子化改性技术制备的水性环氧树脂稳定性不高以及固化涂膜柔韧性和耐水性差的缺点。

[0019] 将本发明的自乳化非离子型水性酚醛环氧树脂乳液制备成水性环氧涂料，水性环氧涂料主要的性能如下：

[0020] 1. 稳定性：

[0021] (1) 离心稳定性：3000r/min, 30min 不分层、不破乳。

[0022] (2) 存储稳定性：6 个月不分层、不破乳。

[0023] (3) 平均粒径：< 0.3 μm。

- [0024] 2. 附着力 : ≤ I 级, GB/T 1725-89 《漆膜附着力测定法》。
- [0025] 3. 柔韧性 : ≥ 6 级, GB/T 1748-89 《漆膜柔韧性测定法》。
- [0026] 4. 耐水性 : 25℃, 48h, 不起泡, 不脱落, GB1733-79 (88) 《漆膜耐水性测定法》。
- [0027] 5. 耐碱性 : 10% NaOH, 10h, 不起泡, 不脱落。

具体实施方式

[0028] 为了更好的理解本发明, 下面结合实施例对本发明做进一步的详细说明, 但是本发明要求保护的范围并不局限于实施表示的范围。

[0029] 实施例 1

[0030] 一种自乳化非离子型水性酚醛环氧树脂乳液的制备方法, 它包括如下步骤:

[0031] 1) 单酯的合成

[0032] 在干燥氮气保护下, 在带有回流冷凝管的三口瓶中, 加入 9.8g 马来酸酐、200g 聚乙二醇单甲醚 (相对分子质量 2000)、80g 甲苯、7g 对甲苯磺酸, 磁力搅拌下升温, 在温度为 90℃ 下反应, 反应其间每隔 0.5h 取样分析反应体系的酸值, 计算酯化率, 马来酸酐酯化率由下式计算:

$$[0033] \quad X = \frac{2(N_t - N_0)}{N_0} \times 100\%$$

[0034] 其中 : X——马来酸酐酯化率 ;

[0035] N_0 ——初始时反应混合物的酸值, mol/g ;

[0036] N_t ——t 时刻反应混合物酸值, mol/g。

[0037] 当酯化率达到 100% 时, 减压蒸馏得到无色粘稠液体, 此粘稠液体即马来酸聚乙二醇单甲醚单酯。

[0038] 2) 自乳化非离子型水性酚醛环氧树脂的合成

[0039] 在带有冷凝回流的三口瓶中, 加入 100g F-44 型酚醛环氧树脂、50g 甲苯、40g MPEGMA (马来酸聚乙二醇单甲醚单酯)、1g 三乙胺, 磁力搅拌下升温, 在温度 80℃ 下反应, 反应期间每隔 1h 取样分析体系酸值 (知道酸值可计算转化率), 计算 MPEGMA 转化率, 当转化率达到 98% 后, 减压蒸除溶剂, 得到红棕色粘稠液体, 得到自乳化非离子型水性酚醛环氧树脂。MPEGMA 转化率计算式如下:

$$[0040] \quad \eta = \frac{N_0 - N_t}{N_0} \times 100\%$$

[0041] 其中 : η ——MPEGMA 转化率, % ;

[0042] N_0 ——零时刻时反应物的酸值, mol/g ;

[0043] N_t ——t 时刻反应混合物酸值, mol/g。

[0044] 3) 将自乳化非离子型水性酚醛环氧树脂加热至 50℃, 强烈搅拌下滴加蒸馏水, 制成固含量为 50% 的自乳化非离子型水性酚醛环氧树脂乳液 (不需另加乳化剂)。

[0045] 将本实施例的自乳化非离子型水性酚醛环氧树脂乳液加入水性环氧固化剂, 即配制成水性环氧涂料。水性环氧涂料主要的性能如下:

[0046] 1、稳定性:

[0047] (1) 离心稳定性 : 3000r/min, 30min 不分层、不破乳。

[0048] (2) 存储稳定性 :6 个月不分层、不破乳。

[0049] (3) 平均粒径 : $< 0.3 \mu\text{m}$ 。

[0050] 2、附着力 : \leq I 级, GB/T 1725-89 《漆膜附着力测定法》。

[0051] 3、柔韧性 : \geq 6 级, GB/T 1748-89 《漆膜柔韧性测定法》。

[0052] 4、耐水性 :25℃, 48h, 不起泡, 不脱落, GB1733-79(88) 《漆膜耐水性测定法》。

[0053] 5、耐碱性 :10% NaOH, 10h, 不起泡, 不脱落。

[0054] 实施例 2

[0055] 一种自乳化非离子型水性酚醛环氧树脂乳液的制备方法, 它包括如下步骤 :

[0056] 1) 单酯的合成

[0057] 干燥氮气保护下, 在带有回流冷凝管的三口瓶中, 加入 10g 琥珀酸酐、200g 聚乙二醇单甲醚 (相对分子质量 2000)、80g 甲苯、7g 有机锡, 磁力搅拌下升温, 在温度为 100℃ 下反应, 反应其间每隔 0.5h 取样分析反应体系的酸值, 计算酯化率, 当酯化率达到 100% 时, 减压蒸馏, 得到无色的粘稠液体, 即得到琥珀酸聚乙二醇单甲醚单酯。

[0058] 2) 自乳化非离子型水性酚醛环氧树脂的合成

[0059] 在带有冷凝回流的三口瓶中, 加入 100g F-44 型酚醛环氧树脂、50g 甲苯、40g 琥珀酸聚乙二醇单甲醚单酯、1g 季铵盐, 磁力搅拌下升温, 在温度 100℃ 下反应, 反应期间每隔 1h 取样分析体系酸值, 计算琥珀酸聚乙二醇单甲醚单酯转化率, 当酯化率达到 100% 后, 减压蒸除溶剂, 得到红棕色粘稠液体, 得到自乳化非离子型水性酚醛环氧树脂 ;

[0060] 3) 将自乳化非离子型水性酚醛环氧树脂加热至 55℃, 强烈搅拌下滴加蒸馏水, 制成固含量为 50% 的自乳化非离子型水性酚醛环氧树脂乳液 (不需另加乳化剂)。

[0061] 将实施例的自乳化非离子型水性酚醛环氧树脂乳液加入水性环氧固化剂, 即配制成水性环氧涂料。水性环氧涂料主要的性能如下 :

[0062] 1、稳定性 :

[0063] (1) 离心稳定性 :3000r/min, 30min 不分层、不破乳。

[0064] (2) 存储稳定性 :6 个月不分层、不破乳。

[0065] (3) 平均粒径 : $< 0.3 \mu\text{m}$ 。

[0066] 2、附着力 : \leq I 级, GB/T 1725-89 《漆膜附着力测定法》。

[0067] 3、柔韧性 : \geq 6 级, GB/T 1748-89 《漆膜柔韧性测定法》。

[0068] 4、耐水性 :25℃, 48h, 不起泡, 不脱落, GB1733-79(88) 《漆膜耐水性测定法》。

[0069] 5、耐碱性 :10% NaOH, 10h, 不起泡, 不脱落。

[0070] 说明该乳液具有良好的稳定性、零 VOC、无毒, 与水性环氧固化剂复配使用, 涂膜具有良好的机械性能、耐水性能和耐溶剂性能, 并且柔韧性优良, 硬度高, 附着力好。

[0071] 实施例 3

[0072] 一种自乳化非离子型水性酚醛环氧树脂乳液的制备方法, 它包括如下步骤 :

[0073] 1) 单酯的合成

[0074] 干燥氮气保护下, 在带有回流冷凝管的三口瓶中, 加入 14.8g 邻苯二甲酸酐、500g 聚乙二醇单甲醚 (相对分子质量 5000)、160g 甲苯、7g 催化剂 (三乙胺), 磁力搅拌下升温, 在温度为 130℃ 下反应, 反应其间每隔 0.5h 取样分析反应体系的酸值, 计算酯化率, 当酯化率达到 100% 时, 减压蒸馏得到淡黄色或者红棕色的粘稠液体, 此粘稠液体就是邻苯二甲酸

酞酸聚乙二单甲醚单酯。

[0075] 2) 自乳化非离子型水性酚醛环氧树脂的合成

[0076] 在带有冷凝回流的三口瓶中,按一定配比加入 100g F-44 型酚醛环氧树脂、60g 甲苯、100g 邻苯二甲酸聚乙二单甲醚单酯、1g 三苯基膦,磁力搅拌下升温到 110℃反应,反应期间每隔 1h 取样分析体系酸值,计算邻苯二甲酸聚乙二单甲醚单酯转化率,当酯化率达到 98%后,减压蒸除溶剂,得到红棕色粘稠液体,得到自乳化非离子型水性酚醛环氧树脂;

[0077] 3) 将自乳化非离子型水性酚醛环氧树脂加热至 60℃,强烈搅拌下滴加蒸馏水,制成固含量为 50%的自乳化非离子型水性酚醛环氧树脂乳液(不需另加乳化剂)。

[0078] 将实施例的自乳化非离子型水性酚醛环氧树脂乳液加入水性环氧固化剂,即配制成水性环氧涂料。水性环氧涂料主要的性能如下:

[0079] 1、稳定性:

[0080] (1) 离心稳定性:3000r/min,30min 不分层、不破乳。

[0081] (2) 存储稳定性:6 个月不分层、不破乳。

[0082] (3) 平均粒径: $< 0.3 \mu\text{m}$ 。

[0083] 2、附着力: \leq I 级,GB/T 1725-89《漆膜附着力测定法》。

[0084] 3、柔韧性: \geq 6 级,GB/T 1748-89《漆膜柔韧性测定法》。

[0085] 4、耐水性:25℃,48h,不起泡,不脱落,GB1733-79(88)《漆膜耐水性测定法》。

[0086] 5、耐碱性:10% NaOH,10h,不起泡,不脱落。

[0087] 实施例 4

[0088] 一种自乳化非离子型水性酚醛环氧树脂乳液的制备方法,它包括如下步骤:

[0089] 1) 单酯的合成

[0090] 干燥氮气保护下,在带有回流冷凝管的三口瓶中,加入 15.2g 四氢邻苯二甲酸酐、500g 聚乙二醇单甲醚(相对分子质量 5000)、160g 甲苯、7g 三乙胺,磁力搅拌下升温,在温度为 130℃下反应,反应其间每隔 0.5h 取样分析反应体系的酸值,计算酯化率,当酯化率达到 100%时,减压蒸馏得到淡黄色或者红棕色的粘稠液体,此粘稠液体就是邻苯二甲酸酐聚乙二单甲醚单酯。

[0091] 2) 自乳化非离子型水性酚醛环氧树脂的合成

[0092] 在带有冷凝回流的三口瓶中,按一定配比加入 100g F-51 型酚醛环氧树脂、60g 甲苯、100g 邻苯二甲酸聚乙二单甲醚单酯、1g 三苯基膦,磁力搅拌下升温到 110℃反应,反应期间每隔 1h 取样分析体系酸值,计算邻苯二甲酸聚乙二单甲醚单酯转化率,当酯化率达到 98%后,减压蒸除溶剂,得到红棕色粘稠液体,得到自乳化非离子型水性酚醛环氧树脂;

[0093] 3) 将自乳化非离子型水性酚醛环氧树脂加热至 56℃,强烈搅拌下滴加蒸馏水,制成固含量为 50%的自乳化非离子型水性酚醛环氧树脂乳液(不需不另加乳化剂)。

[0094] 将本实施例的自乳化非离子型水性酚醛环氧树脂乳液加入水性环氧固化剂,即配制成水性环氧涂料。水性环氧涂料主要的性能如下:

[0095] 1、稳定性:

[0096] (1) 离心稳定性:3000r/min,30min 不分层、不破乳。

[0097] (2) 存储稳定性:6 个月不分层、不破乳。

[0098] (3) 平均粒径: $< 0.3 \mu\text{m}$ 。

- [0099] 2、附着力： \leq I 级，GB/T 1725-89《漆膜附着力测定法》。
- [0100] 3、柔韧性： \geq 6 级，GB/T 1748-89《漆膜柔韧性测定法》。
- [0101] 4、耐水性：25℃，48h，不起泡，不脱落，GB1733-79(88)《漆膜耐水性测定法》。
- [0102] 5、耐碱性：10% NaOH，10h，不起泡，不脱落。
- [0103] 实施例 5
- [0104] 一种自乳化非离子型水性酚醛环氧树脂乳液的制备方法，它包括如下步骤：
- [0105] 1) 单酯的合成
- [0106] 干燥氮气保护下，在带有回流冷凝管的三口瓶中，加入 15.4g 六氢邻苯二甲酸酐、200g 聚乙二醇单甲醚（相对分子质量 2000）、80g 甲苯、7g 催化剂（三乙胺），磁力搅拌下升温，在温度为 130℃ 下反应，反应其间每隔 0.5h 取样分析反应体系的酸值，计算酯化率，当酯化率达到 100% 时，减压蒸馏得到淡黄色或者红棕色的粘稠液体，此粘稠液体就是邻苯二甲酸酐酸聚乙二醇单甲醚单酯。
- [0107] 2) 自乳化非离子型水性酚醛环氧树脂的合成
- [0108] 在带有冷凝回流的三口瓶中，按一定配比加入 100g F-48 型酚醛环氧树脂、40g 甲苯、40g 邻苯二甲酸聚乙二醇单甲醚单酯、1g 催化剂（三苯基膦），磁力搅拌下升温到 110℃ 反应，反应期间每隔 1h 取样分析体系酸值，计算邻苯二甲酸聚乙二醇单甲醚单酯转化率，当酯化率达到 98% 后，减压蒸除溶剂，得到红棕色粘稠液体，得到自乳化非离子型水性酚醛环氧树脂；
- [0109] 3) 将自乳化非离子型水性酚醛环氧树脂加热至 55℃，强烈搅拌下滴加蒸馏水，制成固含量为 50% 的自乳化非离子型水性酚醛环氧树脂乳液（不需另加乳化剂）。
- [0110] 将本实施例的自乳化非离子型水性酚醛环氧树脂乳液加入水性环氧固化剂，即配制成水性环氧涂料。水性环氧涂料主要的性能如下：
- [0111] 1、稳定性：
- [0112] (1) 离心稳定性：3000r/min，30min 不分层、不破乳。
- [0113] (2) 存储稳定性：6 个月不分层、不破乳。
- [0114] (3) 平均粒径： $< 0.3 \mu\text{m}$ 。
- [0115] 2、附着力： \leq I 级，GB/T 1725-89《漆膜附着力测定法》。
- [0116] 3、柔韧性： \geq 6 级，GB/T 1748-89《漆膜柔韧性测定法》。
- [0117] 4、耐水性：25℃，48h，不起泡，不脱落，GB1733-79(88)《漆膜耐水性测定法》。
- [0118] 5、耐碱性：10% NaOH，10h，不起泡，不脱落。
- [0119] 实施例 6
- [0120] 一种自乳化非离子型水性酚醛环氧树脂乳液的制备方法，它包括如下步骤：
- [0121] 1) 按各原料所占质量百分数为：有机二元羧酸酐 2%、聚乙二醇单甲醚 75%、甲苯 22%、催化剂 1%，选取有机二元羧酸酐、聚乙二醇单甲醚、甲苯和催化剂，备用；
- [0122] 所述的有机二元羧酸酐为四氢邻苯二甲酸酐；
- [0123] 所述的聚乙二醇单甲醚的相对分子质量为 3000；
- [0124] 所述的催化剂为对甲苯磺酸；
- [0125] 在氮气保护下，将有机二元羧酸酐、聚乙二醇单甲醚、甲苯和催化剂混合，磁力搅拌下升温，在温度为 90℃ 下反应，反应期间取样分析反应体系的酸值，计算酯化率，当酯化

率达到 100% 时,减压蒸馏(甲苯做溶剂,酸值合格反应达到终点后减压蒸馏除去甲苯),即得到末端带羧基的聚乙二醇单甲醚单酯;

[0126] 2) 按各原料所占质量百分数为:末端带羧基的聚乙二醇单甲醚单酯 31.4%、酚醛环氧树脂 38%、甲苯 30%、催化剂 0.6%,选取末端带羧基的聚乙二醇单甲醚单酯、酚醛环氧树脂、甲苯和催化剂,备用;

[0127] 所述的酚醛环氧树脂为 F_J-47 型的酚醛环氧树脂;所述的催化剂为三乙胺;

[0128] 将末端带羧基的聚乙二醇单甲醚单酯、酚醛环氧树脂、甲苯和催化剂混合,磁力搅拌下升温,在温度 80℃ 下反应,反应期间取样分析体系酸值,计算酚醛环氧树脂的转化率,当酯化率达到 98% 后,减压蒸除溶剂(甲苯),得到红棕色粘稠液体,即得到自乳化非离子型水性酚醛环氧树脂;

[0129] 3) 将自乳化非离子型水性酚醛环氧树脂加热至 50℃,搅拌下滴加蒸馏水,制成固含量为 20wt%(质量%)的自乳化非离子型水性酚醛环氧树脂乳液(不需另加乳化剂)。

[0130] 将本实施例的自乳化非离子型水性酚醛环氧树脂乳液加入水性环氧固化剂,即配制成水性环氧涂料。水性环氧涂料主要的性能如下:

[0131] 1、稳定性:

[0132] (1) 离心稳定性:3000r/min,30min 不分层、不破乳。

[0133] (2) 存储稳定性:6 个月不分层、不破乳。

[0134] (3) 平均粒径:< 0.3 μm。

[0135] 2、附着力:≤ I 级,GB/T 1725-89《漆膜附着力测定法》。

[0136] 3、柔韧性:≥ 6 级,GB/T 1748-89《漆膜柔韧性测定法》。

[0137] 4、耐水性:25℃,48h,不起泡,不脱落,GB1733-79(88)《漆膜耐水性测定法》。

[0138] 5、耐碱性:10% NaOH,10h,不起泡,不脱落。

[0139] 实施例 7

[0140] 一种自乳化非离子型水性酚醛环氧树脂乳液的制备方法,它包括如下步骤:

[0141] 1) 按各原料所占质量百分数为:有机二元羧酸酐 5.1%、聚乙二醇单甲醚 65%、甲苯 25.9%、催化剂 4%,选取有机二元羧酸酐、聚乙二醇单甲醚、甲苯和催化剂,备用;

[0142] 所述的机二元羧酸酐为六氢邻苯二甲酸酐;

[0143] 所述的聚乙二醇单甲醚的相对分子质量为 4000;

[0144] 所述的催化剂为对三乙胺;

[0145] 在氮气保护下,将有机二元羧酸酐、聚乙二醇单甲醚、甲苯和催化剂混合,磁力搅拌下升温,在温度为 130℃ 下反应,反应期间取样分析反应体系的酸值,计算酯化率,当酯化率达到 100% 时,减压蒸馏(甲苯做溶剂,酸值合格反应达到终点后减压蒸馏除去甲苯),即得到末端带羧基的聚乙二醇单甲醚单酯;

[0146] 2) 按各原料所占质量百分数为:末端带羧基的聚乙二醇单甲醚单酯 23.7%、酚醛环氧树脂 56%、甲苯 20%、催化剂 0.3%,选取末端带羧基的聚乙二醇单甲醚单酯、酚醛环氧树脂、甲苯和催化剂,备用;

[0147] 所述的酚醛环氧树脂为 F_J-43 型的酚醛环氧树脂;所述的催化剂为三乙胺;

[0148] 将末端带羧基的聚乙二醇单甲醚单酯、酚醛环氧树脂、甲苯和催化剂混合,磁力搅拌下升温,在温度 130℃ 下反应,反应期间取样分析体系酸值,计算酚醛环氧树脂的转化率,

当酯化率达到 100% 后,减压蒸除溶剂(甲苯),得到红棕色粘稠液体,即得到自乳化非离子型水性酚醛环氧树脂;

[0149] 3) 将自乳化非离子型水性酚醛环氧树脂加热至 60°C,搅拌下滴加蒸馏水,制成固含量为 60wt% (质量%) 的自乳化非离子型水性酚醛环氧树脂乳液(不需另加乳化剂)。

[0150] 将本实施例的自乳化非离子型水性酚醛环氧树脂乳液加入水性环氧固化剂,即配制成水性环氧涂料。水性环氧涂料主要的性能如下:

[0151] 1、稳定性:

[0152] (1) 离心稳定性:3000r/min,30min 不分层、不破乳。

[0153] (2) 存储稳定性:6 个月不分层、不破乳。

[0154] (3) 平均粒径: $< 0.3 \mu\text{m}$ 。

[0155] 2、附着力: \leq I 级,GB/T 1725-89《漆膜附着力测定法》。

[0156] 3、柔韧性: \geq 6 级,GB/T 1748-89《漆膜柔韧性测定法》。

[0157] 4、耐水性:25°C,48h,不起泡,不脱落,GB1733-79(88)《漆膜耐水性测定法》。

[0158] 5、耐碱性:10% NaOH,10h,不起泡,不脱落。

[0159] 本发明所列举的各原料,以及本发明各原料的上下限、区间取值,以及工艺参数(如温度、时间等)的上下限、区间取值都能实现本发明(达到所举实施例同样的效果),在此不一一列举实施例。