



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101117390 B

(45) 授权公告日 2010.12.22

(21) 申请号 200710059669.8

CN 1621425 A, 2005.06.01, 权利要求 1、2.

(22) 申请日 2007.09.18

审查员 曹赞华

(73) 专利权人 天津大学

地址 300072 天津市南开区卫津路 92 号天津大学

(72) 发明人 刘晓非 包哈森 陈强 宋涛

(74) 专利代理机构 天津市北洋有限责任专利代理事务所 12201

代理人 王丽

(51) Int. Cl.

C08J 3/03 (2006.01)

C08L 63/02 (2006.01)

(56) 对比文件

US 6369139 B1, 2002.04.09, 说明书第 2—4 栏.

CN 1911920 A, 2007.02.14, 权利要求 1—9.

权利要求书 1 页 说明书 8 页

(54) 发明名称

水性环氧乳液的制备方法

(57) 摘要

本发明涉及一种水性环氧乳液的制备方法。具体技术如下：(1) 吐温系列乳化剂和双酚 A 型环氧树脂在催化剂作用下发生开环反应制备出反应乳化剂。(2) 将 (1) 中产物和阳离子表面活性剂均匀混合制备出复配乳化剂。(3) 采用稀释剂对环氧树脂进行稀释, 以降低其粘度, 将 (1) 步产物滴加到环氧树脂中, 利用相反转法制备水性环氧乳液。(4) 向 (3) 产物中滴加水, 继续搅拌一段时间制备出水性环氧乳液。所得水性环氧乳液的性能：(1) 离心稳定性：2000 转/分, 30 分钟不分层；(2) 储存稳定性：6 个月乳液不破乳分层；(3) 平均粒径： $< 1 \mu\text{m}$ ；(4) 可以加水稀释而不破乳。

1. 一种水性环氧乳液的制备方法,其特征是:

(1) 吐温乳化剂和双酚 A 型环氧树脂在催化剂三氟化硼乙醚作用下发生开环反应制备出反应乳化剂;吐温和环氧树脂的反应体系中羟基与环氧基的摩尔比为 1 : 0.5-0.6 : 1.1,三氟化硼乙醚用量为环氧树脂重量的 1 ~ 4%,反应温度为 80 ~ 110°C,反应时间为 6 ~ 7h;

(2) 将(1)中产物和十二烷基硫酸钠均匀混合制备出复配乳化剂;

(3) 采用稀释剂对环氧树脂进行稀释,将(1)步产物滴加到环氧树脂中,利用相反转法制备水性环氧乳液;

(4) 向(3)产物中滴加水,继续搅拌一段时间制备出水性环氧乳液。

2. 如权利要求 1 所述的水性环氧乳液的制备方法,其特征是所述的双酚 A 型环氧树脂,环氧值在 0.2 ~ 0.51mol/100g。

3. 如权利要求 1 所述的水性环氧乳液的制备方法,其特征是所述的吐温为吐温 80、吐温 60 或吐温 20。

4. 如权利要求 1 所述的水性环氧乳液的制备方法,其特征是所述的十二烷基硫酸钠,其用量为环氧树脂重量的 0.27 ~ 0.52%,反应乳化剂的用量为环氧树脂重量的 5-9%。

水性环氧乳液的制备方法

技术领域

[0001] 本发明属高分子技术领域,具体涉及一种水性环氧乳液的制备方法。

背景技术

[0002] 随着涂料科学和技术的发展以及人们新的理念和法规意识,对环保提出了愈来愈高的要求。由于传统的溶剂型涂料挥发出来的有机溶剂对大气污染和人体健康带来了严重的不良后果,因此向低 VOC,高效、节能、生态方向发展,研究和开发环保型高性能涂料已成为涂料界的共识,也是涂料工业发展的必然出路。环氧树脂由于其优异的性能,如附着性好、耐化学性好、耐溶剂性优异、硬度高、耐磨性好等特已在军用、民用、工业维护等方面得到了广泛的应用特别是在涂料应用方面,目前全世界范围内 40%的环氧树脂用于涂料。环氧树脂本身不溶于水,不能直接加水进行乳化,必须在分子链中引入亲水链段或者加入亲水组分制得,而将环氧树脂制成乳液是一条最具应用价值的技术路径。

[0003] 乳化剂是一种表面活性剂,它的结构及亲水亲油平衡值是决定其乳化性能的主要因素,必须选择合适的乳化剂才能得到稳定性优良的乳液。因此,乳化剂是配制环氧树脂水乳液的关键组分。对环氧树脂而言,可用的乳化剂有多种,根据其结构和性能的不同又可分为非反应型乳化剂、反应型环氧树脂乳化剂两大类。非反应性环氧树脂乳化剂一般为一些通用的表面活性剂,这类乳化剂通常不含有环氧基和易与环氧基反应的基团,不参与最后的固化反应,主要起着乳化作用。这种方法获得的乳液颗粒粗大,形状不规则,粒径分布较宽。反应型乳化剂是一种具有乳化功能,同时具有反应性官能团的表面活性剂。采用环氧树脂合成反应型乳化剂,使环氧树脂作为乳化剂的疏水部分,可以满足乳化剂的疏水部分和油相的结构和性质尽可能相似这一原则,从而获得较好的乳化效果。同时在固化反应中,它还能和胺类固化反应参与成膜,形成交联网络结构,牢牢的将表面活性剂固定在涂膜中,这样就有效的克服了表面活性剂的渗析、这游离问题。目前所报道的文献中反应型乳化剂的用量一般在 13%左右,乳化剂用量过大必然对乳液的固化性能产生影响,因此如何减少乳化剂的含量有待进一步研究。

发明内容

[0004] 本发明提出的水性环氧乳液的制备方法,是利用相反转法采用反应型乳化剂的水性环氧乳液的制备方法,具体技术如下:

[0005] (1) 吐温系列乳化剂和双酚 A 型环氧树脂在催化剂作用下发生开环反应制备出反应乳化剂。

[0006] (2) 将 (1) 中产物和阳离子表面活性剂均匀混合制备出复配乳化剂。

[0007] (3) 采用稀释剂对环氧树脂进行稀释,以降低其粘度,将 (1) 步产物滴加到环氧树脂中,利用相反转法制备水性环氧乳液。

[0008] (4) 向 (3) 产物中滴加水,继续搅拌一段时间制备出水性环氧乳液。

[0009] 所述步骤 (1) 中,改性环氧树脂的合成所用的催化剂是三氟化硼乙醚,其用量为

环氧树脂重量的 1 ~ 4% 左右。

[0010] 所述步骤 (1) 中, 采用双酚 A 型环氧树脂, 环氧值在 0.2-0.51mol/100g, 采用吐温 -80, 60, 20 与环氧树脂反应制备新型乳化剂。

[0011] 所述步骤 (1) 中, 在吐温和环氧树脂的反应体系中羟基与环氧基的摩尔比为 1 : 0.5-0.6 : 1.1, 反应温度为 80 ~ 110°C, 反应时间为 6 ~ 7h。

[0012] 所述步骤 (2) 中, 采用的阳离子表面活性剂为十二烷基硫酸钠, 其用量为环氧树脂重量的 0.27-0.52%。

[0013] 所述步骤 (2) 中, 新型乳化剂的用量为环氧树脂重量的 5-9%。

[0014] 所述步骤 (3) 中, 对高分子量环氧树脂, 加入其 10-18% 重量的单环氧稀释剂, 对低分子量环氧树脂, 加入其 3-7% 重量的单环氧稀释剂。

[0015] 所述步骤 (3) 中采用单环氧丁基环氧丙基醚对环氧树脂进行稀释。

[0016] 本发明提出的水性环氧树脂乳液由环氧树脂经反应型乳化剂和阳离子表面活性剂乳化, 通过相反转技术制备获得, 该反应乳化剂是由环氧树脂与其有亲水性的吐温系列乳化剂在催化剂存在下反应生成的、端基分别为环氧基和羟基的新型乳化剂。采用环氧树脂合成反应型乳化剂, 可以满足乳化剂的疏水部分和油相的结构和性质尽可能相似这一原则, 从而获得较好的乳化效果。同时由于反应型乳化剂的特殊结构, 在固化反应中它还能和胺类固化反应参与成膜, 形成交联网络结构, 牢牢的将表面活性剂固定在涂膜中, 这样就有效的克服了表面活性剂的渗析、这游离问题; 另外将阳离子表面活性剂和反应型乳化剂按一定比例混合成复配乳化剂可以有效的降低乳化剂的总体含量, 同时还可以得到性能优良的水性环氧乳液。

[0017] 所得水性环氧乳液的性能:

[0018] (1) 离心稳定性: 2000 转 / 分, 30 分钟不分层

[0019] (2) 储存稳定性: 6 个月乳液不破乳分层

[0020] (3) 平均粒径: $< 1 \mu\text{m}$

[0021] (4) 可以加水稀释而不破乳

具体实施方式

[0022] 下面通过实施例进一步描述本发明。

[0023] 实施例 1

[0024] (1) 新型乳化剂的制备

[0025] 在四颈烧瓶上配备搅拌装置、温度计和冲氮气导管, 烧瓶在水浴中加热, 将 120g 吐温 -80 和 51g (0.102mol 环氧基) 环氧树脂 E-20 (环氧值为 0.2mol/100g,) 加入烧瓶, 通入氮气排除空气, 然后加热至 70°C, 再加入 0.51g 三氟化硼乙醚, 反应体系温度上升。控制反应温度为 110°C, 持续反应 6 小时制得新型乳化剂。

[0026] (2) 环氧树脂乳液的制备

[0027] 在 800ml 烧杯内加入 180gE-20 环氧树脂, 开动分散机慢速搅拌, 加入 32g 丁基环氧丙基醚。在环氧树脂完全溶解后, 再加入 9g 新型乳化剂、0.486g 十二烷基硫酸钠和 0.6g 消泡剂, 充分搅拌分散。

[0028] 在高速搅拌下逐步加入 222g 蒸馏水, 直到体系的粘度突然下降, 此时体系从油包

水系统转变为水包油系统,发生了相反转,继续高速搅拌制得到乳白色稳定的环氧树脂乳液。

[0029] 固含量 :50%

[0030] 粘度 :约 417mPa · s

[0031] 环氧当量 :501

[0032] 环氧树脂乳液的稳定性 :离心稳定性 :2000 转 / 分,30 分钟不分层。

[0033] (3) 双组分水性环氧树脂漆膜的制备

[0034] 甲组分 :751 固化剂 乙组分 :水性环氧树脂乳液

[0035] 甲组分 :乙组分 = 1 : 3.5 (重量比) 的比例混合,手工搅拌均匀,用刷子涂在铁片上。水分挥发之后形成透明膜,涂膜的性能为 :

[0036]

项目	性能
干燥时间 表干 /h	1.5
实干 /h	17
铅笔硬度	1H
耐磨性 (750g/300r)/g	< 0.02
抗压强度 / (N · mm ⁻²)	50
耐水性 (48h)	无变化
耐碱性 (10% NaOH, 48h)	无变化
耐酸性 (10% HCl, 48h)	无变化
耐油性 (机油, 30d)	无变化

[0037] 实施例 2

[0038] (1) 新型乳化剂的制备

[0039] 在四颈烧瓶上配备搅拌装置、温度计和冲氮气导管,烧瓶在水浴中加热,将 110g 吐温 -60 和 34.7g (0.177mol 环氧基) 环氧树脂 E-51 (环氧值为 0.51mol/100g) 加入烧瓶,通入氮气排除空气,然后加热至 70℃,再加入 0.87g 三氟化硼乙醚,反应体系温度上升。控制反应温度为 95℃,持续反应 6.5 小时制得新型乳化剂。

[0040] (2) 环氧树脂乳液的制备

[0041] 在 800ml 烧杯内加入 115gE-51 环氧树脂,开动分散机慢速搅拌,加入 11.5g 丁基环氧丙基醚。在环氧树脂完全溶解后,再加入 8.05g 制备的新型乳化剂、0.44g 十二烷基硫酸钠和 0.5g 消泡剂,充分搅拌分散。

[0042] 在高速搅拌下逐步加入 90g 蒸馏水,直到体系的粘度突然下降,此时体系从油包水系统转变为水包油系统,发生了相反转,继续高速搅拌 10 分钟左右,制得到乳白色稳定的环氧树脂乳液。

[0043] 固含量 :60%

[0044] 粘度 :约 532mPa · s

[0045] 环氧当量 :523

[0046] 环氧树脂乳液的稳定性：离心稳定性：2000 转 / 分，30 分钟不分层。

[0047] 本环氧乳液的使用：

[0048] 双组分水性环氧树脂漆膜的制备

[0049] 甲组分：751 固化剂 乙组分：水性环氧树脂乳液

[0050] 甲组分：乙组分 = 1 : 3.5 (重量比) 的比例混合，手工搅拌均匀，用刷子涂在铁片上。水分挥发之后形成透明膜，涂膜的性能为：

[0051]

项目	性能
干燥时间 表干 /h	1.5
实干 /h	17
铅笔硬度	1H
耐磨性 (750g/300r)/g	< 0.02
抗压强度 / (N · mm ⁻²)	50
耐水性 (48h)	无变化
耐碱性 (10% NaOH, 48h)	无变化
耐酸性 (10% HCl, 48h)	无变化
耐油性 (机油, 30d)	无变化

[0052] 实施例 3

[0053] (1) 新型乳化剂的制备

[0054] 在四颈烧瓶上配备搅拌装置、温度计和冲氮气导管，烧瓶在水浴中加热，将 100g 吐温 -20 和 63g (0.2772mol 环氧基) 环氧树脂 E-44 (环氧值为 0.44mol/100g) 加入烧瓶，通入氮气排除空气，然后加热至 70℃，再加入 2.5g 三氟化硼乙醚，反应体系温度上升。控制反应温度为 80℃，持续反应 7 小时制得新型乳化剂。

[0055] (2) 环氧树脂乳液的制备

[0056] 在 800ml 烧杯内加入 115gE-44 环氧树脂，开动分散机慢速搅拌，加入 8.05g 丁基环氧丙基醚。在环氧树脂完全溶解后，再加入 10.35g 制备的新型乳化剂、0.6g 十二烷基硫酸钠和 0.5g 消泡剂，充分搅拌分散。

[0057] 在高速搅拌下逐步加入 202g 蒸馏水，直到体系的粘度突然下降，此时体系从油包水系统转变为水包油系统，发生了相反转，继续高速搅拌制得到乳白色稳定的环氧树脂乳液。

[0058] 固含量：40%

[0059] 粘度：约 510mPa · s

[0060] 环氧当量：482

[0061] 环氧树脂乳液的稳定性：离心稳定性：2000 转 / 分，30 分钟不分层。

[0062] 本环氧乳液的使用：

[0063] 双组分水性环氧树脂漆膜的制备

[0064] 甲组分：751 固化剂 乙组分：水性环氧树脂乳液

[0065] 甲组分：乙组分 = 1 : 3.5 (重量比) 的比例混合, 手工搅拌均匀, 用刷子涂在铁片上。水分挥发之后形成透明膜, 涂膜的性能为:

[0066]

项目	性能
干燥时间 表干 /h	1.5
实干 /h	17
铅笔硬度	1H
耐磨性 (750g/300r) /g	< 0.02
抗压强度 / (N · mm ⁻²)	50
耐水性 (48h)	无变化
耐碱性 (10% NaOH, 48h)	无变化
耐酸性 (10% HCl, 48h)	无变化
耐油性 (机油, 30d)	无变化

[0067] 实施例 4

[0068] (1) 新型乳化剂的制备

[0069] 在四颈烧瓶上配备搅拌装置、温度计和冲氮气导管, 烧瓶在水浴中加热, 将 120g 吐温 -80 和 51g (0.102mol 环氧基) 环氧树脂 E-20 (环氧值为 0.2mol/100g,) 加入烧瓶, 通入氮气排除空气, 然后加热至 70°C, 再加入 0.51g 三氟化硼乙醚, 反应体系温度上升。控制反应温度为 110°C, 持续反应 6 小时制得新型乳化剂。

[0070] (2) 环氧树脂乳液的制备

[0071] 在 800ml 烧杯内加入 180gE-20 环氧树脂, 开动分散机慢速搅拌, 加入 25.2g 丁基环氧丙基醚。在环氧树脂完全溶解后, 再加入 9g 新型乳化剂、0.486g 十二烷基硫酸钠和 0.6g 消泡剂, 充分搅拌分散。

[0072] 在高速搅拌下逐步加入 200g 蒸馏水, 直到体系的粘度突然下降, 此时体系从油包水系统转变为水包油系统, 发生了相反转, 继续高速搅拌 15 分钟左右, 制得到乳白色稳定的环氧树脂乳液。

[0073] 固含量 :52%

[0074] 粘度 :约 417mPa · s

[0075] 环氧当量 :501

[0076] 环氧树脂乳液的稳定性 :离心稳定性 :2000 转 / 分, 30 分钟不分层。

[0077] (3) 双组分水性环氧树脂漆膜的制备

[0078] 甲组分 :751 固化剂 乙组分 :水性环氧树脂乳液

[0079] 甲组分：乙组分 = 1 : 3.5 (重量比) 的比例混合, 手工搅拌均匀, 用刷子涂在铁片上。水分挥发之后形成透明膜, 涂膜的性能为:

[0080]

项目	性能

干燥时间 表干 /h	1.5
实干 /h	17
铅笔硬度	1H
耐磨性 (750g/300r) /g	< 0.02
抗压强度 / (N · mm ⁻²)	50
耐水性 (48h)	无变化
耐碱性 (10% NaOH, 48h)	无变化
耐酸性 (10% HCl, 48h)	无变化
耐油性 (机油, 30d)	无变化

[0081] 实施例 5

[0082] (1) 新型乳化剂的制备

[0083] 在四颈烧瓶上配备搅拌装置、温度计和冲氮气导管,烧瓶在水浴中加热,将 100g 吐温 -20 和 63g(0.2772mol 环氧基)环氧树脂 E-44(环氧值为 0.44mol/100g) 加入烧瓶,通入氮气排除空气,然后加热至 70℃,再加入 2.5g 三氟化硼乙醚,反应体系温度上升。控制反应温度为 80℃,持续反应 7 小时制得新型乳化剂。

[0084] (2) 环氧树脂乳液的制备

[0085] 在 800ml 烧杯内加入 115gE-44 环氧树脂,开动分散机慢速搅拌,加入 5.75g 丁基环氧丙基醚。在环氧树脂完全溶解后,再加入 10.35g 制备的新型乳化剂、0.6g 十二烷基硫酸钠和 0.5g 消泡剂,充分搅拌分散。

[0086] 在高速搅拌下逐步加入 202g 蒸馏水,直到体系的粘度突然下降,此时体系从油包水系统转变为水包油系统,发生了相反转,继续高速搅拌制得到乳白色稳定的环氧树脂乳液。

[0087] 固含量 :40%

[0088] 粘度 :约 510mPa · s

[0089] 环氧当量 :496

[0090] 环氧树脂乳液的稳定性 :离心稳定性 :2000 转 / 分,30 分钟不分层。

[0091] 本环氧乳液的使用 :

[0092] 双组分水性环氧树脂漆膜的制备

[0093] 甲组分 :751 固化剂 乙组分 :水性环氧树脂乳液

[0094] 甲组分 : 乙组分 = 1 : 3.5(重量比) 的比例混合,手工搅拌均匀,用刷子涂在铁片上。水分挥

[0095] 发之后形成透明膜,涂膜的性能为 :

[0096]

项目	性能

干燥时间 表干 /h	1.5
实干 /h	17
铅笔硬度	1H
耐磨性 (750g/300r)/g	< 0.02
抗压强度 / (N · mm ⁻²)	50
耐水性 (48h)	无变化
耐碱性 (10% NaOH, 48h)	无变化
耐酸性 (10% HCl, 48h)	无变化
耐油性 (机油, 30d)	无变化

[0097] 实施例 6

[0098] (1) 新型乳化剂的制备

[0099] 在四颈烧瓶上配备搅拌装置、温度计和冲氮气导管, 烧瓶在水浴中加热, 将 120g 吐温 -80 和 51g (0.102mol 环氧基) 环氧树脂 E-20 (环氧值为 0.2mol/100g,) 加入烧瓶, 通入氮气排除空气, 然后加热至 70°C, 再加入 0.51g 三氟化硼乙醚, 反应体系温度上升。控制反应温度为 110°C, 持续反应 6 小时制得新型乳化剂。

[0100] (2) 环氧树脂乳液的制备

[0101] 在 800ml 烧杯内加入 180gE-20 环氧树脂, 开动分散机慢速搅拌, 加入 18g 丁基环氧丙基醚。在环氧树脂完全溶解后, 再加入 9g 新型乳化剂、0.486g 十二烷基硫酸钠和 0.6g 消泡剂, 充分搅拌分散。

[0102] 在高速搅拌下逐步加入 300g 蒸馏水, 直到体系的粘度突然下降, 此时体系从油包水系统转变为水包油系统, 发生了相反转, 继续高速搅拌 10 分钟左右, 制得到乳白色稳定的环氧树脂乳液。

[0103] 固含量 :41%

[0104] 粘度 :约 417mPa · s

[0105] 环氧当量 :497

[0106] 环氧树脂乳液的稳定性 :离心稳定性 :2000 转 / 分, 30 分钟不分层。

[0107] (3) 双组分水性环氧树脂漆膜的制备

[0108] 甲组分 :751 固化剂 乙组分 :水性环氧树脂乳液

[0109] 甲组分 : 乙组分 = 1 : 3.5 (重量比) 的比例混合, 手工搅拌均匀, 用刷子涂在铁片上。水分挥发之后形成透明膜, 涂膜的性能为 :

[0110]

项目	性能
干燥时间 表干 /h	1.5

[0111]

实干 /h	17
铅笔硬度	1H
耐磨性 (750g/300r)/g	< 0.02
抗压强度 /($\text{N} \cdot \text{mm}^{-2}$)	50
耐水性 (48h)	无变化
耐碱性 (10% NaOH, 48h)	无变化
耐酸性 (10% HCl, 48h)	无变化
耐油性 (机油, 30d)	无变化

[0112] 本发明并不局限于实施例中所描述的技术, 它的描述是说明性的, 并非限制性的, 本发明的权限由权利要求所限定, 基于本技术领域人员依据本发明所能够变化、重组等方法得到的与本发明相关的技术, 都在本发明的保护范围之内。