

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



# [12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200610037500.8

[51] Int. Cl.

*C08F 285/00 (2006.01)*

*C08K 5/54 (2006.01)*

*C09D 151/00 (2006.01)*

*C09D 5/08 (2006.01)*

[45] 授权公告日 2009年7月8日

[11] 授权公告号 CN 100509890C

[22] 申请日 2006.9.5

[21] 申请号 200610037500.8

[73] 专利权人 英志祥

地址 510075 广东省广州市广州大道南  
228号经典居商务大厦1509室

[72] 发明人 英志祥

[56] 参考文献

US6462127B1 2002.10.8

US20030203991A1 2003.10.30

CN1522853A 2004.8.25

审查员 曹赞华

[74] 专利代理机构 广州市华学知识产权代理有限公司

代理人 杨晓松

权利要求书2页 说明书7页

[54] 发明名称

有机硅丙烯酸环氧酯水分散体及其制备方法  
与应用

[57] 摘要

本发明提供一种有机硅丙烯酸环氧酯水分散体，由环氧树脂、脂肪酸、不饱和酸酐、丙烯酸类单体、硅烷偶联剂、中和剂、催化剂、引发剂、还原剂、去离子水等原料制备合成；本产品可作为室温干燥型涂料用树脂，也可作为烘烤型涂料用树脂，由其制备的涂料主要用于金属防锈。

1、一种有机硅丙烯酸环氧酯水分散体，其特征在于由如下配方合成：

原料	重量份
环氧树脂	30~50
脂肪酸	15~20
不饱和酸酐	5~10
丙烯酸类单体	30~40
硅烷偶联剂	3~8
中和剂	2~6
催化剂	0.02~0.06
引发剂	0.3~0.8
还原剂	0.2~0.5
去离子水	120~230

所述中和剂为三乙胺、N，N-二羟甲基乙醇胺、2-氨基-2-甲基-1-丙醇中的一种或几种；所述催化剂为氢氧化锂或氧化铅；所述引发剂为过氧化苯甲酰、偶氮二异丁腈、叔丁基过氧化氢中的一种或两种；所述还原剂为偏亚硫酸钠、甲醛合次硫酸氢钠中一种或两种。

2、根据权利要求1所述的有机硅丙烯酸环氧酯水分散体，其特征在于：所述环氧树脂为双酚A型环氧树脂，其用量范围为35~45重量份。

3、根据权利要求1所述的有机硅丙烯酸环氧酯水分散体，其特征在于：所述脂肪酸是脱水蓖麻油酸、桐油酸、亚麻油酸中的一种或两种或三种，其用量范围为16~18重量份。

4、根据权利要求1所述的有机硅丙烯酸环氧酯水分散体，其特征在于：所述不饱和酸酐是顺丁烯二酸酐、反丁烯二酸、四氢苯酐中的一种或两种或三种，其用量范围为6~9重量份。

5、根据权利要求1所述的有机硅丙烯酸环氧酯水分散体，其特征在于：所述丙烯酸类单体是丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸丁酯、丙烯酸异辛酯中的一种或多种的混合物，其用量范围为30~35重量份。

6、根据权利要求1所述的有机硅丙烯酸环氧酯水分散体，其特征在

于：所述硅烷偶联剂是乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、乙烯基三异丙氧基硅烷、乙烯基三硅烷、 $\gamma$ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷中的一种或几种，其用量范围为4~6重量份。

7、根据权利要求1所述的有机硅丙烯酸环氧酯水分散体，其特征在于：所述中和剂用量范围为3~5重量份。

8、根据权利要求1所述的有机硅丙烯酸环氧酯水分散体，其特征在于：所述催化剂用量为0.03~0.05重量份；所述引发剂用量范围为0.4~0.6重量份；所述还原剂用量范围为0.3~0.5重量份；所述去离子水的用量范围为150~200重量份，其电导率 $\leq 20\mu\text{s}/\text{cm}$ 。

9、根据权利要求1~8任一项所述有机硅丙烯酸环氧酯水分散体的制备方法，其特征在于制备步骤如下：

(1) 在反应釜中，加入配方量的脂肪酸，搅拌并升温至110~130℃时，停止搅拌，加入配方量的环氧树脂和催化剂，开动搅拌，继续升温至200~240℃；保温进行酯化反应，直至酸值达到6~10mgKOH/g，黏度达到8~10s时，酯化反应完成；

(2) 降低反应温度至160~180℃时，停止搅拌，加入配方量的不饱和酸酐，开动搅拌，以2~4℃/min的速度升温至230~250℃，然后保温反应0.5~1小时；

(3) 降温至100~120℃，开始滴加配方量的预混合好的丙烯酸类单体、硅烷偶联剂和引发剂，滴加时间2~3小时，然后继续保温反应3~5小时，当体系黏度达到10~12s时，加入配方量的还原剂，继续反应0.5~1小时，当单体转化率 $\geq 95\%$ 时，将温度降低至80~80℃，接枝聚合反应完成；

(4) 在另一反应釜中，加入配方量的中和剂和去离子水，搅拌并升温至50~60℃，缓慢加入到上述制备的树脂中，搅拌0.5~1小时，即得固含量为35~50%的室温干燥型有机硅丙烯酸环氧酯水分散体。

10、根据权利要求1~8任一项所述有机硅丙烯酸环氧酯水分散体的应用，其特征在于：用作室温干燥型涂料用树脂，或用作烘烤型涂料用树脂。

## 有机硅丙烯酸环氧酯水分散体及其制备方法与应用

### 技术领域

本发明涉及环氧树脂的水性化技术，特别涉及一种有机硅丙烯酸环氧酯水分散体及其制备方法。

### 背景技术

环氧树脂具有防腐蚀性、耐化学品性及耐溶剂性，尤其耐碱性良好并且与金属附着力高等特点，已在军工、民用、工业维护等方面得到广泛的应用。但是，传统的环氧树脂只溶于芳烃类、酮类及醇类有机溶剂，不仅价格较贵而且具有挥发性，对人体和环境造成危害和污染，也浪费了资源。因此，环氧树脂的水性化研究成为了重要的研究方向之一。环氧树脂水性化的方法主要为包括：（1）直接乳化法：采用机械法等方法将环氧树脂磨碎，然后加入乳化剂溶液，再通过机械搅拌将粒子分散于水中。这种方法制备的产品稳定性较差。（2）转化法：在反应型水性环氧乳化剂与环氧树脂的混合物中加水，将聚合物包水状态转变成水包聚合物的状态；目前市场主要销售的是这种方法制备的产品，如美国 AirProduct and Chemicals 公司推出的 Anquamine 777 水性固化剂和 Rpp 公司的环氧乳液 EPI-REZ Resin 3520-W-55。这种方法生产的产品为双组分涂料，应用时环氧树脂和固化剂在溶解度参数上存在差异，会导致漆膜性能不良，同时存在施工适用期的限制问题。（3）自乳化法：将表面活性物质引入到环氧树脂分子中，使其具有亲水性，从而可在水中分散。这种方法制备的典型产品是环氧丙烯酸混合分散体，其既具有环氧树脂的优点，又具有丙烯酸树脂的优点；例如中国发明专利 CN1164706C 公开的一种水性环氧/丙烯酸氨基树脂乳液及其水性烘漆；日本日立公司也推出一种水性环氧/丙烯酸涂料，是以不饱和酸与环氧树脂一端加成，再与丙烯酸酯类混合单体共聚得到环氧/丙烯酸树脂，经中和、加水乳化得到环氧/丙烯酸乳液，用于制备水性烘漆。该乳液缺点是含有较多醇醚类助溶剂，VOC 偏高，乳胶膜在耐水性和耐腐蚀性方面仍有不足且产品制备的水性工业涂料固化时一般需要升温烘烤，难

于实现室温交联固化。目前，美国氰特（Cytec Industries）、日本 DIC 公司等已有用于综合性能较高的涂覆金属基材用水性树脂产品在我国销售，但该类树脂产品价格较为昂贵，推广应用受到一定的限制。

### 发明内容

本发明的目的在于克服现有技术中存在的缺点，提供一种有机硅丙烯酸环氧酯水分散体的制备方法。

本发明的另一个目的在于提供一种由上述方法制备得到的有机硅丙烯酸环氧酯水分散体；该水分散体可室温交联固化，也可通过烘烤进一步固化提高性能。

本发明的再一目的在于提供上述有机硅丙烯酸环氧酯水分散体的应用。

本发明提供的有机硅丙烯酸环氧酯水分散体的合成配方如下：

原料	重量份
环氧树脂	30~50
脂肪酸	15~20
不饱和酸酐	5~10
丙烯酸类单体	30~40
硅烷偶联剂	3~8
中和剂	2~6
催化剂	0.02~0.06
引发剂	0.3~0.8
还原剂	0.2~0.5
去离子水	120~230

所述环氧树脂为双酚 A 型环氧树脂，可以是常用牌号为 E44、E20 和 E12 中的一种或几种，最佳用量范围为 35~45 重量份。

所述脂肪酸可以是脱水蓖麻油酸、桐油酸、亚麻油酸，选取其中的一种或几种，最佳用量范围为 16~18 重量份。

所述不饱和酸酐可以是顺丁烯二酸酐、反丁烯二酸、四氢苯酐，选取其中的一种或几种，最佳用量范围为 6~9 重量份。

所述丙烯酸类单体可以是丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯酸丁酯、甲基丙

烯酸甲酯、甲基丙烯酸丁酯、丙烯酸异辛酯中的一种或一种以上的混合物，其最佳用量范围为 25~35 重量份。

所述硅烷偶联剂是官能团为乙烯基的硅氧烷，具体可以是乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、乙烯基三异丙氧基硅烷、乙烯基三(2-甲氧基乙氧基)硅烷、 $\gamma$ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷中的一种或几种，最佳用量范围为 4~6 重量份。

所述中和剂为三乙胺、N,N-二羟甲基乙醇胺、2-氨基-2-甲基-1-丙醇中的一种或几种，最佳用量范围为 3~5 重量份。

所述催化剂为氢氧化锂、氧化铅之一种，最佳用量为 0.03~0.05 重量份。

所述引发剂为过氧化苯甲酰、偶氮二异丁腈、叔丁基过氧化氢中的一种或两种，最佳用量范围为 0.4~0.6 重量份。

所述还原剂为偏亚硫酸钠、甲醛合次硫酸氢钠中一种或两种，最佳用量范围为 0.3~0.5 重量份。

所述去离子水最佳用量范围为 150~200 重量份，要求其电导率 $\leq 20\mu\text{s}/\text{cm}$ 。

上述有机硅丙烯酸环氧酯水分散体的制备方法具体步骤如下：

(1) 在反应釜中，加入配方量的脂肪酸，搅拌并升温至 110~130℃ 时，停止搅拌，加入配方量的环氧树脂和催化剂，开动搅拌，继续升温至 200~240℃；保温进行酯化反应，直至酸值达到 6~10mgKOH/g，黏度(格式管 25℃)达到 8~10s 时，酯化反应完成；

(2) 降低反应温度至 160~180℃ 时，停止搅拌，加入配方量的不饱和酸酐，开动搅拌，以 2~4℃/min 的速度升温至 230~250℃，然后保温反应 0.5~1 小时；

(3) 降温至 100~120℃，开始滴加配方量的预混合好的丙烯酸类单体、硅烷偶联剂和引发剂，滴加时间 2~3 小时，然后继续保温反应 3~5 小时，当体系黏度(格式管)达到 10~12s 时，加入配方量的还原剂，继续反应 0.5~1 小时，当单体转化率 $\geq 95\%$ 时，将温度降低至 80~80℃，接枝聚合反应完成；

(4) 在另一反应釜中，加入配方量的中和剂和去离子水，搅拌并升温至 50~60℃，缓慢加入到上述制备的树脂中，搅拌 0.5~1 小时，即得

固含量为 35~50% 的室温干燥型有机硅丙烯酸环氧酯水分散体。

本发明制得的有机硅丙烯酸环氧酯水分散体既可作为室温干燥型涂料用树脂，也可作为烘烤型涂料用树脂，由其制备的涂料主要用于金属防锈。

本发明的作用原理是：本有机硅丙烯酸环氧酯水分散体的合成技术路线如下——将环氧树脂与脂肪酸发生酯化反应制备得到环氧酯；然后加入不饱和酸酐与上述环氧酯上的脂肪酸双键进行加成反应，不饱和酸酐加成在环氧酯中脂肪酸链的不饱和双键的  $\alpha$  位上得到侧链含酸酐官能团的环氧酯；再将其与丙烯酸类混合单体、硅烷偶联剂进行自由基共聚反应；丙烯酸类混合单体和硅烷偶联剂中的不饱和双键在引发剂、催化剂的作用下，与含酸酐的环氧酯中脂肪酸的共轭双键进行 1,4 或 1,2 加成共聚，然后再加入还原剂进一步提高共聚反应转化率，得到有机硅丙烯酸环氧酯共聚物。用中和剂对共聚物进行中和并加入去离子水进行自乳化得到室温干燥型有机硅丙烯酸环氧酯水分散体。

本发明与现有技术相比具有如下优点和效果：（1）有机硅丙烯酸环氧酯水分散体的合成过程中乙烯基硅烷偶联剂接枝到丙烯酸环氧酯共聚物的支链上，含硅氧烷基团的丙烯酸环氧酯共聚物表面张力较低，为达体系表面能最低，低表面能组分就会逐渐迁移至高表面能组分外部，从而形成硅氧烷链段在水分散体胶膜表面富集，获得的胶膜具有更低的表面张力；

（2）聚合物中因水解产生活性  $-\text{Si}(\text{OH})$  基团，其会与聚合物内部或表面的活性基团缩合形成立体网络  $(-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-)$  交联结构，产生更多的交联点，有利于形成室温固化胶膜；此外，聚合物中的  $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$  键具有疏水性能，从而使聚合物分子链间难以被水分子渗透而产生溶胀；增强涂膜表层的致密度，有效地阻碍水分子进入聚合物膜；（3）制备得到的有机硅丙烯酸环氧酯水分散体具有环氧树脂机械强度高、防腐性能优良的特点，又具有丙烯酸树脂耐候性能好、装饰性高的特点，引入有机硅有助于实现自交联功能，并且吸收了有机硅的良好附着力、耐热性能和耐化学品性能等；（4）合成有机硅丙烯酸环氧酯水分散体的过程中，接枝共聚是在溶剂相中完成，聚合无需加入乳化剂，不会在胶膜中形成表面活性物质聚集而成的毛细孔，在耐腐蚀、抗粘连、流平、耐水等性能方面都有很大程度的提高。聚合反应后期，采用了氧化还原的追加引发剂，进一步提

高了单体的转化率，降低了游离单体的含量，有机挥发物含量（VOC）更低。

### 具体实施方式

下面结合实施例对本发明作进一步说明，但本发明要求保护的的范围并不局限于实施例表述的范围。

下述表1所列的是有机硅丙烯酸环氧酯水分散体的配方实施例和对比例，表2是对应表1的有机硅丙烯酸环氧酯水分散体的性能指标。

表1中有机硅丙烯酸环氧酯水分散体的制备方法为：

(1) 在反应釜中，加入配方量的脂肪酸，搅拌并升温至 110~130℃ 时，停止搅拌，加入配方量的环氧树脂和催化剂，开动搅拌，继续升温至 200~240℃；保温进行酯化反应，直至酸值达到 6~10mgKOH/g，黏度（格式管 25℃）达到 8~10s 时，酯化反应完成；

(2) 降低反应温度至 160~180℃ 时，停止搅拌，加入配方量的不饱和酸酐，开动搅拌，以 2℃/min 的速度升温至 230~250℃，然后保温反应 0.5~1 小时；

(3) 降温至 100~120℃，开始滴加配方量的预混合好的丙烯酸类单体、硅烷偶联剂和引发剂，滴加时间 2~3 小时，然后继续保温反应 3~5 小时，当体系黏度（格式管）达到 10~12s 时，加入配方量的还原剂，继续反应 0.5~1 小时，当单体转化率≥95%时，将温度降低至 80~80℃，接枝聚合反应完成；

(4) 在另一反应釜中，加入配方量的中和剂和去离子水，搅拌并升温至 50~60℃，缓慢加入到上述制备的树脂中，搅拌 0.5~1 小时，即得固含量为 35~50%的有机硅丙烯酸环氧酯水分散体。

表1 有机硅丙烯酸环氧酯水分散体合成配方

反应原料 (g)	实施例						对比例			
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
环氧树脂 E-20	30	40	50	40	40		30	40	50	
环氧树脂 E-12						30				40
脱水蓖麻油酸	20	18	15	18		18	15	18		20



亚麻油酸					15				18	
顺酐	5	7	10	8	7		10		8	5
四氢苯酐						8		7		
丙烯酸	3	3	3	4	4	4	2	3	4	3
甲基丙烯酸甲酯	18	18	15	15	16	14	18	16	17	15
丙烯酸丁酯	11	10	12	10	12	13	11	10	9	12
丙烯酸异辛酯	3	4	5	6	3	4	4	6	5	5
$\gamma$ -甲基丙烯酰 氧基丙基三异 丙氧基硅烷	3		8		5		5		8	
乙烯基三异丙 氧基硅烷		5		3		8		3		5
三乙胺	4			6	2		4		2	
二羟甲基乙醇 胺		6	2			4		6		4
氢氧化锂	0.02	0.06	0.04	0.04	0.02	0.06	0.04	0.06	0.04	0.02
过氧化苯甲酰	0.2	0.4	0.6	0.4	0.6	0.2	0.4	0.3	0.6	0.4
叔丁基过氧化 氢	0.1	0.2	0.15	0.1	0.2	0.2	0.1	0.15	0.1	0.2
甲醛合次硫酸 氢钠	0.2		0.5	0.2	0.4				0.4	0.3
偏亚硫酸钠		0.4				0.5	0.2	0.3		
去离子水	140	165	180	165	155	150	145	160	180	160

表2 有机硅丙烯酸环氧酯水分散体及其胶膜性能指标

项目	实施例						对比例			
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
固体份, ~wt%	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
pH 值~	8.5	8.5	9	9	9	8.5	8.5	8.5	9	8.5
耐冲击性 kg·cm	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
附着力 级	1	1	1	1	1	1	1	1	1	2
柔韧性 mm	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
最低成膜 温度 °C	-4	-5	-5.6	-4.3	-3.8	-5	-3.1	-4.4	-4	-5
胶膜吸水 率(24h) %	1.0	1.5	1.2	1.2	1.5	1.2	1.0	1.8	1.6	1.5
铅笔硬度	2H	2H	2H	2H	2H	2H	H	H	3H	2H

上述实施例为本发明较佳的实施方式，但本发明的实施方式并不受上述实施例的限制，其他的任何未背离本发明的精神实质与原理下所作的改变、修饰、替代、组合、简化，均应为等效的置换方式，都包含在本发明的保护范围之内。