

(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101177479 B

(45) 授权公告日 2011.05.11

(21) 申请号 200610118142.3 2. 2004, 34(2), 27-63.

(22) 申请日 2006.11.09 审查员 梁爽

(73) 专利权人 上海涂料有限公司技术中心
地址 200062 上海市普陀区云岭东路 345 号

(72) 发明人 孙凌 姚唯亮

(74) 专利代理机构 上海华工专利事务所 31104
代理人 谢世杰 应云平

(51) Int. Cl.
C08G 59/14(2006.01)

(56) 对比文件

JP 2003292883 A, 2003.10.15, 全文.
JP 2005002251 A, 2005.01.06, 全文.
TW 502043 B, 2002.09.11, 全文.
周继亮, 涂伟萍. 非离子型自乳化水性环氧树脂固化剂的合成与性能. 高校化学工程学报 2011. 2006, 20(1), 94-99.

夏新年, 刘玉堂, 熊远钦, 徐伟箭. 水性环氧树脂的研制. 水性环氧乳液的研制 34

权利要求书 1 页 说明书 5 页

(54) 发明名称

一种自乳化水性环氧树脂乳液的制备方法

(57) 摘要

一种自乳化水性环氧树脂乳液的制备方法, 其特征是, 所述的乳液通过如下两步制成: (1) 借助扩链接枝反应在环氧树脂的主链两端和侧链上引入亲水性基团, 制成水性环氧树脂; (2) 在制成的水性环氧树脂中掺加水, 通过自乳化反应得到水性环氧树脂乳液。这种自乳化水性环氧乳液有着优异的水分散性和加工性, 经使用固化剂使之固化成膜后, 显示出良好的装饰效果并具有一定的柔韧性。

1. 一种自乳化水性环氧树脂乳液的制备方法,其特征是,所述的乳液通过如下步骤制成:

(1) 将液体环氧树脂 E-50 95g 干燥处理后和双酚 A 11.4g 加热到 90℃,搅拌均匀,然后加入 Vantico 公司出品的聚丙二醇缩水甘油醚 DY3601 7g 和三苯基磷 0.17g,缓慢加热到 150℃,待 160℃ 附近明显的发热现象结束后,用 1h 升温至 190℃,然后缓慢冷却至 150℃,加入丙二醇甲醚醋酸酯 12.8g,回流 1h,停止反应,待用;

(2) 将液体聚乙二醇单甲醚 230g 加入四口反应瓶中,加入催化剂二月桂酸二丁基锡 0.2g,滴加 HDI100g,反应不超过 70℃,反应 3h 后,停止反应,待用;

(3) 将上述 (1) 的反应产物 133.4g 加入四口反应瓶中,加入催化剂二月桂酸二丁基锡 0.15g,在反应瓶中滴加上述 (2) 的反应产物 35.9g,反应温度不超过 70℃,反应 3.5h 后,加入去离子水 30g,降温至 50℃,再补加去离子水 100g,得产物自乳化水性环氧树脂乳液;如此制备的乳化水性环氧树脂乳液的平均粒径为 0.319 μm,环氧值为 0.12。

一种自乳化水性环氧树脂乳液的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种高分子水乳液的制备方法,具体地说,涉及一种自乳化水性环氧树脂乳液的制备方法,该乳液可以作为制备水性涂料的基础原材料。

背景技术

[0002] 近年来,随着科学技术的发展和人们生活水平的不断提高,对于环保的要求越来越高,有关的法规日趋严格,与此相应,涂料体系正朝着高性能、低污染的方向发展,环境友好型的水性涂料在未来几年中必将逐步替代以往传统的溶剂型涂料。环氧树脂因为其优异的物理机械性能而在涉及军事、民用的国民经济各个部门得到了广泛的应用,特别是在涂料工业领域,应用尤为广泛。为了能够更有效地替代通常的溶剂型环氧树脂涂料,在涂料领域人们对水性环氧树脂的开发研究正在不断取得进展,目前最常见的水性环氧树脂是通过外乳化的方式来获得的,即在乳化剂的存在下,用外力使树脂分散在水相中,但是该方法有着本身固有的局限性:生产设备要求较高(需高速分散设备),而且粒径较大,储存稳定性及应用性能都不理想。

[0003] 美国专利 6225376 中公开了通过二甲基环己胺将聚氧烷烯引入环氧树脂主链中,形成自乳化水性环氧树脂的方法。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 5655605 介绍了将聚醚胺 Jeffamine 2000 接入以季戊四醇为中心的多环氧聚合物中,形成自乳化的水性环氧树脂的方法。其优点是该树脂交联密度较高,但缺点在于所述的环氧树脂不是双酚 A 型,故防腐能力不如双酚 A 型。美国专利 5750595 提出的方法是,利用聚乙二醇单甲醚与聚氨酯单体反应,通过盐酸处理,使残留的 NCO 基团还原成 NH_2 基团,再与双酚 A 型环氧树脂接枝,形成自乳化水性环氧树脂。该发明的缺点在于制备工艺复杂,需要 HCl 处理,不易大规模生产。美国专利 6143809 利用 HNO_3 将聚乙二醇单甲醚中的羟基氧化成羧基,再与双酚 A 型环氧树脂进行部分酯化反应,形成自乳化的水性环氧树脂。该发明的缺点同样是制备工艺复杂,需用浓 HNO_3 进行氧化,腐蚀性大。

发明内容

[0004] 本发明针对目前水性环氧树脂制备方法中存在的上述一些弊病,使用低分子量的液体环氧树脂通过化学改性的方法,经过两步反应将一定量的亲水基团引入到树脂的主链及侧链上,使树脂本身具有一定的亲水性,从而可以很好地分散在水中。通过这种方法制备的水性环氧树脂乳液粒径较小,储存稳定性较好,而且漆膜的柔韧性也同时得到了改善。

[0005] 本发明是这样实现的,即所述的自乳化水性环氧树脂乳液的制备方法的特征在于,该乳液通过如下两步制成:

[0006] (1) 借助扩链接枝反应在环氧树脂的主链两端和侧链上引入亲水性基团,制成水性环氧树脂;

[0007] (2) 在制成的水性环氧树脂中掺加水,通过自乳化反应得到水性环氧树脂乳液。

[0008] 按照本发明,涉及所述自乳化水性环氧树脂乳液制备需用的原材料组分包括:

[0009]	组分名称	用量,质量%
[0010]	液体双酚 A 环氧树脂	50 ~ 65
[0011]	催化剂 A	0.05 ~ 0.3
[0012]	双酚 A	3 ~ 11
[0013]	聚二元醇缩水甘油醚	4.1 ~ 4.5
[0014]	异氰酸酯	6.2 ~ 6.8
[0015]	聚乙二醇单醚	12.6 ~ 21.6
[0016]	催化剂 B	0.03 ~ 1.0
[0017]	丙二醇甲醚醋酸酯	7 ~ 7.6

[0018] 这儿所述的双酚 A 环氧树脂选自 E-50、E-51、E-44、E-42 中的一种或数种；聚乙二醇单醚是分子链的一端含有活泼氢基团，另一端不含有活泼氢基团的聚乙二醇衍生物，这里所指的含有活泼氢的基团选自羟基、羧基、氨基中的一种；不含有活泼氢的基团选自甲氧基、丁氧基、环氧基中的一种；所述的异氰酸酯选自 HDI、TDI、MDI、IPDI 中的一种或数种；所述的催化剂 A 为碱类催化剂，选自苄基二甲胺、三丁基胺、三苯基胺中的一种或数种；所述的催化剂 B 为有机锡类催化剂，选自二月桂酸二丁基锡、二醋酸二丁基锡、辛酸亚锡中的一种或数种。

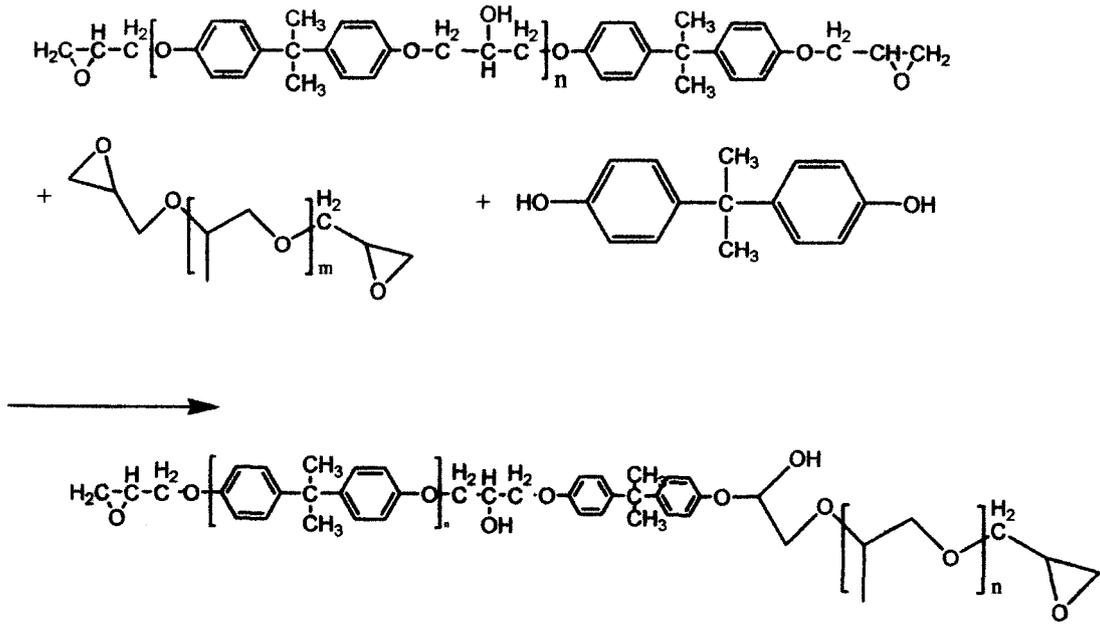
[0019] 按照本发明方法，水性环氧树脂乳液的具体制备步骤如下：

[0020] 第一步，借助扩链接枝反应在环氧树脂中引入亲水基团，制成水性环氧树脂，包括如下三个反应过程：(1) 在催化剂 A 的作用下使双酚 A 环氧树脂、双酚 A 和聚二元醇缩水甘油醚进行加成反应，反应温度为 140 ~ 200℃，反应时间为 3 ~ 7h；(2) 在催化剂 B 作用下使异氰酸酯和聚乙二醇单醚进行加成反应，反应温度为 30 ~ 80℃，反应时间为 2 ~ 8h；(3) 在催化剂 B 作用下，控制反应温度为 40 ~ 90℃，反应时间为 2 ~ 8h，使 (1) 反应产物和 (2) 反应产物相互作用，制得水性环氧树脂；

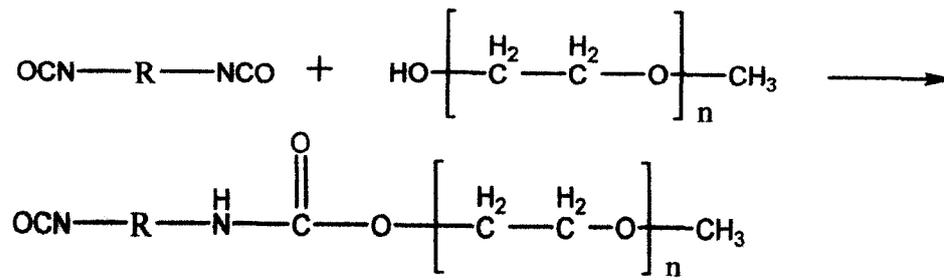
[0021] 上述 (1) ~ (3) 反应过程用化学通式示意如下：

[0022]

(1)

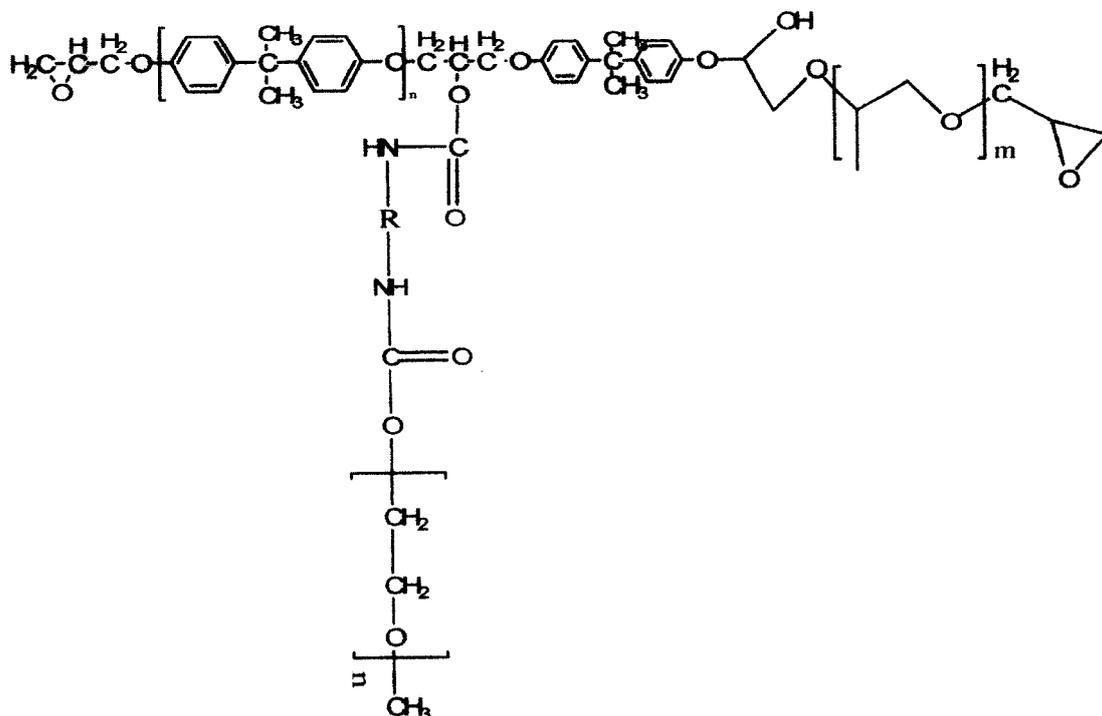


(2)



[0023]

(3)

(1)产物+(2)产物 \longrightarrow 

[0024] 第二步,自乳化反应,即将去离子水加入到由上述(3)反应生成的水性环氧树脂中,通过自乳化反应,得到水性环氧树脂乳液。

[0025] 这种自乳化水性环氧树脂乳液有着优异的水分散性和加工性,在与固化剂反应固化成膜后显示出良好的装饰效果并具有一定的柔韧性,是一种极佳的制备水性涂料用基材。

具体实施方式

[0026] 下面用实施例来对本发明作进一步具体说明,但本发明决不局限于这些实施例。

[0027] 实施例 1

[0028] (1) 将液体环氧树脂 E-50 95g 干燥处理后和双酚 A 11.4g 加热到 90℃,搅拌均匀,然后加入聚丙二醇缩水甘油醚 DY3601(Vantico 公司出品)7g 和三苯基磷 0.17g,缓慢加热到 150℃,待 160℃附近明显的发热现象结束后,用 1h 升温至 190℃。然后缓慢冷却至 150℃,加入丙二醇甲醚醋酸酯 12.8g,回流 1h,停止反应,待用。

[0029] (2) 将液体聚乙二醇单甲醚 230g 加入四口反应瓶中,加入催化剂二月桂酸二丁基锡 0.2g,滴加 HDI100g,反应不超过 70℃。反应 3h 后,停止反应,待用。

[0030] (3) 将上述(1)的反应产物 133.4g 加入四口反应瓶中,加入催化剂二月桂酸二丁基锡 0.15g,在反应瓶中滴加上述(2)的反应产物 35.9g,反应温度不超过 70℃,反应 3.5h 后,加入去离子水 30g,降温至 50℃,再补加去离子水 100g。

[0031] 如此制备的水性环氧树脂乳液的平均粒径为 0.319 μm,环氧值为 0.12。

[0032] 实施例 2

[0033] (1) 将液体环氧树脂 E-44 600g 干燥处理后和双酚 A61.5g 加热到 90℃, 搅拌均匀, 然后加入聚丙二醇缩水甘油醚 DY3601 (Vantico 公司出品) 37.8g 和三苯基磷 1.5g, 缓慢加热到 150℃, 待 160℃ 附近明显的发热现象结束后, 用 1h 升温至 190℃。然后缓慢冷却至 150℃, 加入丙二醇甲醚醋酸酯 123.7g, 回流 1h, 停止反应, 待用。

[0034] (2) 将液体聚乙二醇单缩水甘油醚 500g 加入四口反应瓶中, 加入催化剂二月桂酸二丁基锡 0.36g, 滴加 134.4g, 反应不超过 70℃。反应 3h 后, 停止反应, 待用。

[0035] (3) 将 (1) 的反应产物 321.6g 加入四口反应瓶中, 加入催化剂二月桂酸二丁基锡 0.3g, 在反应瓶中滴加 (2) 的反应产物 110g, 反应温度不超过 70℃, 反应 3.5h 后, 加入去离子水 110.5g, 降温至 50℃, 再补加去离子水 156.3g, 即得到本发明所述的水性环氧树脂乳液, 平均粒径为 0.1-0.3 μm, 环氧值为 0.32。

[0036] 另外, 若用环氧树脂 E-44 代替环氧树脂 E-50, 聚乙二醇单缩水甘油醚代替聚乙二醇单甲醚可提高水性环氧树脂乳液的干性和交联密度。