



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102070760 A

(43) 申请公布日 2011. 05. 25

(21) 申请号 201010563605. 3

*C08G 59/50* (2006. 01)

(22) 申请日 2010. 11. 29

*C08L 63/00* (2006. 01)

*C08L 75/04* (2006. 01)

(71) 申请人 陕西科技大学

地址 710021 陕西省西安市未央区大学园 1 号

(72) 发明人 李刚辉 沈一丁 李新 赖小娟

(74) 专利代理机构 西安通大专利代理有限责任公司 61200

代理人 陆万寿

(51) Int. Cl.

*C08G 18/12* (2006. 01)

*C08G 18/66* (2006. 01)

*C08G 18/32* (2006. 01)

*C08G 59/40* (2006. 01)

权利要求书 1 页 说明书 3 页

(54) 发明名称

一种水性环氧树脂固化剂的制备方法

(57) 摘要

一种水性环氧树脂固化剂的制备方法, 首先将二异氰酸酯、二羟甲基丙酸、端羟基聚合物、双酚 A、有机溶剂和催化剂混合均匀并通过预聚反应制备出端异氰酸酯基聚氨酯预聚体, 并用咪唑及其衍生物或吡唑及其衍生物作为封端剂进行反应, 最后经咪唑及其衍生物或吡唑及其衍生物中和得到水性环氧树脂固化剂。本发明中, 由于封闭剂和中和剂均能与环氧树脂反应, 保证固化后不存在游离组分; 解封后释放的活性 -NCO 可与羧酸反应而降低体系的亲水性, 同时可与环氧树脂反应增大固化物的交联密度; 引入端羟基聚合物能够对环氧树脂起到增韧作用; 双酚 A 则可增加固化剂与环氧树脂的相容性, 提高固化物的综合性能。

1. 一种水性环氧树脂固化剂的制备方法,其特征在于:将 a 二异氰酸酯、b 二羟甲基丙酸、c 端羟基聚合物、d 双酚 A、e 有机溶剂、f 催化剂混合均匀并在 60℃ -100℃ 反应 3-8h 得到聚氨酯预聚体,然后在聚氨酯预聚体中加入 g 封闭剂在 60℃ -105℃ 反应 3-8h 后降温到 30℃ -50℃,最后将降温后的产物置于 h 中和剂和 i 去离子水的混合物中,经搅拌乳化、过滤得到水性环氧树脂固化剂;

其中 a、b、c、d 的物质的量比为 1.0 : (0.1-0.5) : (0.1-0.5) : (0.1-0.5);

e 和 f 分别占 a、b、c、d 总质量的 10% -300% 与 0.01% -0.1%;

g 的物质的量为聚氨酯预聚体中游离异氰酸酯基物质的量的 100% -120%;

h 的物质的量是 b 物质的量的 70% -120%;

i 占 a、b、c、d、g、h 总质量的 50% -500%。

2. 根据权利要求 1 所述的水性环氧树脂固化剂的制备方法,其特征在于:所述的二异氰酸酯为甲苯二异氰酸酯、二苯甲烷二异氰酸酯、异氟二酮二异氰酸酯、己二异氰酸酯中的一种或几种以任意比例的混合物。

3. 根据权利要求 1 所述的水性环氧树脂固化剂的制备方法,其特征在于:所说的端羟基聚合物是聚己内酯二醇、聚碳酸酯二醇、聚氧化丙烯醚二醇、聚乙二醇或聚四亚甲基醚二醇中的一种或两者以任意比例的混合物,平均相对分子质量为 400-6000。

4. 根据权利要求 1 所述的一种水性环氧树脂固化剂的制备方法,其特征在于:所说的有机溶剂是丙酮、N- 甲基吡咯烷酮或二甲基甲酰胺。

5. 根据权利要求 1 所述的一种水性环氧树脂固化剂的制备方法,其特征在于:所说的催化剂为二月桂酸二丁基锡。

6. 根据权利要求 1 所述的一种水性环氧树脂固化剂的制备方法,其特征在于:所说的封闭剂为咪唑及其衍生物 2- 甲基咪唑、4- 甲基咪唑或吡唑及其衍生物 1- 甲基吡唑、3- 甲基吡唑或 4- 甲基吡唑。

7. 根据权利要求 1 所述的一种水性环氧树脂固化剂的制备方法,其特征在于:所说的中和剂为咪唑及其衍生物 2- 甲基咪唑、4- 甲基咪唑、吡唑及其衍生物 1- 甲基吡唑、3- 甲基吡唑或 4- 甲基吡唑。

## 一种水性环氧树脂固化剂的制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于精细化学品领域,具体涉及一种水性环氧树脂固化剂的制备方法。

### 背景技术

[0002] 水性环氧体系因具有低的 VOC、较小的气味、较佳的物理化学性能等诸多优点而得到广泛应用。第 1 代和第 2 代水性环氧体系均是将油性环氧树脂与水性环氧固化剂混合,两者相容性差,不但出现夹心式固化,而且体系中的游离组分极大影响固化物的最终性能。第 3 代水性环氧体系中的环氧树脂和固化剂都是水分散体,提高了两者的相容性,显著降低了夹心式固化程度;另外,固化剂属于自乳化型,亲水性表面活性剂连接到树脂和固化剂的分子中,可有效地降低表面活性剂的用量,并且体系中不存在游离的表面活性剂,提高了固化物的耐水性。

[0003] 但是,现有水性环氧体系、尤其是第 3 代水性环氧体系,由于引入亲水表面活性剂和(或)水溶性高分子(作为胶体保护剂),其固化物耐水性与溶剂型环氧体系存在一定差距,还有待进一步提高。

### 发明内容

[0004] 本发明的目的在于克服上述现有技术的缺点,提供一种固化后不产生游离组分、可挥发组分少、与环氧树脂相容性强、增韧性佳的水性环氧树脂固化剂的制备方法。

[0005] 为达到上述目的,本发明采用的技术方案是:将 a 二异氰酸酯、b 二羟甲基丙酸、c 端羟基聚合物、d 双酚 A、e 有机溶剂、f 催化剂混合均匀并在 60℃ -100℃ 反应 3-8h 得到聚氨酯预聚体,然后在聚氨酯预聚体中加入 g 封闭剂在 60℃ -105℃ 反应 3-8h 后降温到 30℃ -50℃,最后将降温后的产物置于 h 中和剂和 i 去离子水的混合物中,经搅拌乳化、过滤得到水性环氧树脂固化剂;

[0006] 其中 a、b、c、d 的物质的量比为 1.0 : (0.1-0.5) : (0.1-0.5) : (0.1-0.5);

[0007] e 和 f 分别占 a、b、c、d 总质量的 10% -300% 与 0.01% -0.1%;

[0008] g 的物质的量为聚氨酯预聚体中游离异氰酸酯基物质的量的 100% -120%;

[0009] h 的物质的量是 b 物质的量的 70% -120%;

[0010] i 占 a、b、c、d、g、h 总质量的 50% -500%。

[0011] 所述的二异氰酸酯为甲苯二异氰酸酯(TDI)、二苯甲烷二异氰酸酯(MDI)、异氟二酮二异氰酸酯(IPDI)、己二异氰酸酯(HDI)中的一种或几种以任意比例的混合物。

[0012] 所说的端羟基聚合物是聚己内酯二醇、聚碳酸酯二醇、聚氧化丙烯醚二醇、聚乙二醇或聚四亚甲基醚二醇中的一种或两者以任意比例的混合物,平均相对分子质量为 400-6000。

[0013] 所说的有机溶剂是丙酮、N-甲基吡咯烷酮或二甲基甲酰胺。

[0014] 所说的催化剂为二月桂酸二丁基锡。

[0015] 所说的封闭剂为咪唑及其衍生物 2-甲基咪唑、4-甲基咪唑或吡唑及其衍生物

1- 甲基吡唑、3- 甲基吡唑或 4- 甲基吡唑。

[0016] 所说的中和剂为咪唑及其衍生物 2- 甲基咪唑、4- 甲基咪唑、吡唑及其衍生物 1- 甲基吡唑、3- 甲基吡唑或 4- 甲基吡唑。

[0017] 本发明水性环氧树脂固化剂中, 封闭剂和中和剂均能与环氧树脂反应, 保证固化后不存在游离组分; 解封后释放的活性  $-NCO$  可与羧酸反应而降低体系的亲水性, 亦可与环氧树脂反应增大固化物的交联密度; 引入端羟基聚合物能够对环氧树脂起到增韧作用; 双酚 A 则可增加固化剂与环氧树脂的相容性, 提高固化物的综合性能。本发明水性环氧树脂固化剂还可与其他环氧树脂固化剂混合使用, 亦可作为环氧树脂固化促进剂使用。

### 具体实施方式

[0018] 实施例 1: 将 a 异氰二酮二异氰酸酯 (IPDI)、b 二羟甲基丙酸、c 聚己内酯二醇、d 双酚 A、e 有机溶剂 N- 甲基吡咯烷酮、f 催化剂二月桂酸二丁基锡混合均匀并在  $80^{\circ}\text{C}$  反应 3h 得到聚氨酯预聚体, 然后在聚氨酯预聚体中加入 g 封闭剂咪唑在  $90^{\circ}\text{C}$  反应 4h 后降温到  $40^{\circ}\text{C}$ , 最后将降温后的产物置于 h 中和剂咪唑和 i 去离子水的混合物中, 经搅拌乳化、过滤得到水性环氧树脂固化剂;

[0019] 其中 a、b、c、d 的物质的量比为 1.0 : 0.3 : 0.3 : 0.2;

[0020] e 和 f 分别占 a、b、c、d 总质量的 10% 与 0.05%;

[0021] g 的物质的量为聚氨酯预聚体中游离异氰酸酯基物质的量的 100%;

[0022] h 的物质的量是 b 物质的量的 70%;

[0023] i 占 a、b、c、d、g、h 总质量的 50%。

[0024] 其与水性环氧树脂乳液固化物拉伸强度达 45.0MPa、断裂伸长率达 10.5% 以上。

[0025] 实施例 2: 将 a 甲苯二异氰酸酯 (TDI)、b 二羟甲基丙酸、c 聚碳酸酯二醇、d 双酚 A、e 有机溶剂丙酮、f 催化剂二月桂酸二丁基锡混合均匀并在  $100^{\circ}\text{C}$  反应 4h 得到聚氨酯预聚体, 然后在聚氨酯预聚体中加入 g 封闭剂 2- 甲基咪唑在  $80^{\circ}\text{C}$  反应 5h 后降温到  $46^{\circ}\text{C}$ , 最后将降温后的产物置于 h 中和剂 1- 甲基吡唑和 i 去离子水的混合物中, 经搅拌乳化、过滤得到水性环氧树脂固化剂;

[0026] 其中 a、b、c、d 的物质的量比为 1.0 : 0.1 : 0.1 : 0.5;

[0027] e 和 f 分别占 a、b、c、d 总质量的 80% 与 0.01%;

[0028] g 的物质的量为聚氨酯预聚体中游离异氰酸酯基物质的量的 103%;

[0029] h 的物质的量是 b 物质的量的 90%;

[0030] i 占 a、b、c、d、g、h 总质量的 300%。

[0031] 实施例 3: 将 a 二苯甲烷二异氰酸酯 (MDI)、b 二羟甲基丙酸、c 聚氧化丙烯醚二醇、d 双酚 A、e 有机溶剂二甲基甲酰胺、f 催化剂二月桂酸二丁基锡混合均匀并在  $90^{\circ}\text{C}$  反应 5h 得到聚氨酯预聚体, 然后在聚氨酯预聚体中加入 g 封闭剂 4- 甲基咪唑在  $105^{\circ}\text{C}$  反应 3h 后降温到  $37^{\circ}\text{C}$ , 最后将降温后的产物置于 h 中和剂 3- 甲基吡唑和 i 去离子水的混合物中, 经搅拌乳化、过滤得到水性环氧树脂固化剂;

[0032] 其中 a、b、c、d 的物质的量比为 1.0 : 0.5 : 0.2 : 0.1;

[0033] e 和 f 分别占 a、b、c、d 总质量的 200% 与 0.08%;

[0034] g 的物质的量为聚氨酯预聚体中游离异氰酸酯基物质的量的 108%;

[0035] h 的物质的量是 b 物质的量的 110% ；

[0036] i 占 a、b、c、d、g、h 总质量的 100% 。

[0037] 实施例 4 :将 a 己二异氰酸酯 (HDI)、b 二羟甲基丙酸、c 聚乙二醇、d 双酚 A、e 有机溶剂丙酮、f 催化剂二月桂酸二丁基锡混合均匀并在 60℃ 反应 8h 得到聚氨酯预聚体,然后在聚氨酯预聚体中加入 g 封闭剂吡唑在 60℃ 反应 8h 后降温到 30℃,最后将降温后的产物置于 h 中和剂 2- 甲基咪唑和 i 去离子水的混合物中,经搅拌乳化、过滤得到水性环氧树脂固化剂 ；

[0038] 其中 a、b、c、d 的物质的量比为 1.0 : 0.2 : 0.35 : 0.4 ；

[0039] e 和 f 分别占 a、b、c、d 总质量的 100% 与 0.03% ；

[0040] g 的物质的量为聚氨酯预聚体中游离异氰酸酯基物质的量的 115% ；

[0041] h 的物质的量是 b 物质的量的 80% ；

[0042] i 占 a、b、c、d、g、h 总质量的 50% 。

[0043] 实施例 5 :将 a( 甲苯二异氰酸酯 (TDI)、二苯甲烷二异氰酸酯 (MDI)、b 二羟甲基丙酸、c 聚四亚甲基醚二醇、d 双酚 A、e 有机溶剂 N- 甲基吡咯烷酮、f 催化剂二月桂酸二丁基锡混合均匀并在 70℃ 反应 7h 得到聚氨酯预聚体,然后在聚氨酯预聚体中加入 g 封闭剂 1- 甲基吡唑在 100℃ 反应 6h 后降温到 50℃,最后将降温后的产物置于 h 中和剂 4- 甲基咪唑和 i 去离子水的混合物中,经搅拌乳化、过滤得到水性环氧树脂固化剂 ；

[0044] 其中 a、b、c、d 的物质的量比为 (0.4 : 0.6) : 0.4 : 0.5 : 0.3 ；

[0045] e 和 f 分别占 a、b、c、d 总质量的 300% 与 0.1% ；

[0046] g 的物质的量为聚氨酯预聚体中游离异氰酸酯基物质的量的 120% ；

[0047] h 的物质的量是 b 物质的量的 100% ；

[0048] i 占 a、b、c、d、g、h 总质量的 200% 。

[0049] 实施例 6 :将 a( 二苯甲烷二异氰酸酯 (MDI)、异氟二酮二异氰酸酯 (IPDI)、己二异氰酸酯 (HDI)、b 二羟甲基丙酸、c( 聚己内酯二醇、聚碳酸酯二醇 )、d 双酚 A、e 有机溶剂二甲基甲酰胺、f 催化剂二月桂酸二丁基锡混合均匀并在 85℃ 反应 6h 得到聚氨酯预聚体,然后在聚氨酯预聚体中加入 g 封闭剂 4- 甲基吡唑在 70℃ 反应 7h 后降温到 42℃,最后将降温后的产物置于 h 中和剂 4- 甲基咪唑和 i 去离子水的混合物中,经搅拌乳化、过滤得到水性环氧树脂固化剂 ；

[0050] 其中 a、b、c、d 的物质的量比为 (0.3 : 0.3 : 0.4) : 0.35 : (0.15 : 0.25) : 0.25 ；

[0051] e 和 f 分别占 a、b、c、d 总质量的 240% 与 0.06% ；

[0052] g 的物质的量为聚氨酯预聚体中游离异氰酸酯基物质的量的 110% ；

[0053] h 的物质的量是 b 物质的量的 120% ；

[0054] i 占 a、b、c、d、g、h 总质量的 400% 。