



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 111171309 A

(43)申请公布日 2020.05.19

(21)申请号 202010101602.1 *C09D 5/08*(2006.01)
(22)申请日 2020.02.19 *C09D 163/02*(2006.01)
(71)申请人 中科院广州化灌工程有限公司 *C09D 163/04*(2006.01)
地址 510650 广东省广州市天河区兴科路 *C09J 163/02*(2006.01)
368号实验楼壹楼133-136房 *C09J 163/04*(2006.01)
(72)发明人 曾娟娟 韦代东 古伟斌 庄园
(74)专利代理机构 广东广信君达律师事务所
44329
代理人 江间开
(51)Int.Cl.
C08G 65/333(2006.01)
C08G 59/62(2006.01)
C08J 3/03(2006.01)
C08L 63/04(2006.01)
C08L 63/02(2006.01)

权利要求书1页 说明书6页

(54)发明名称

一种反应型乳化剂、水性环氧树脂乳液及制备与应用

(57)摘要

本发明属于环氧树脂水性化技术领域,具体涉及一种反应型乳化剂、水性环氧树脂乳液及制备与应用。本发明以腰果酚、多聚甲醛、小分子多元胺缩合反应生成的酚醛胺与聚乙二醇二缩水甘油醚反应,得到腰果酚醛基封端、中间链段为亲水的“胺-聚氧乙烯醚-胺”结构的反应型乳化剂。然后将该反应型乳化剂和水混合形成纳米级乳液,再与环氧树脂高速混合制得水性环氧树脂乳液。本发明工艺流程简单,操作安全,反应温和,生产成本低。制得的反应型乳化剂乳化效果好,在引入亲水组分比较少的情况下就获得了稳定性很好的水性环氧树脂乳液,该水性环氧树脂乳液作为水性涂料时具有优良的力学性能、附着性能、耐水性能以及防腐蚀性能。

1. 一种反应型乳化剂的制备方法,其特征在于包含如下步骤:

(1) 将腰果酚和小分子多元胺混合;50~60℃油浴条件下,在上述混合反应物中分批缓慢加入多聚甲醛,加料完毕后,反应0.5~1h;然后升温至90~100℃,油浴条件下继续反应3~4h;反应完成后将反应体系冷却至50~60℃停止反应,得到中间产物酚醛胺;

(2) 向步骤(1)制得的中间产物酚醛胺中分批缓慢加入聚乙二醇二缩水甘油醚,加料完毕后,50~60℃反应2~4h,得到反应型乳化剂。

2. 根据权利要求1所述的反应型乳化剂的制备方法,其特征在于:

步骤(1)中所述的小分子多元胺为乙二胺、二乙烯三胺、三乙烯四胺和聚醚胺D-230中的至少一种。

3. 根据权利要求1所述的反应型乳化剂的制备方法,其特征在于:

步骤(1)中所述的小分子多元胺的用量为腰果酚摩尔质量的1.0~1.2倍;

步骤(1)中所述的多聚甲醛的用量为:以甲醛用量计算,用量为腰果酚摩尔质量的1.0~1.1倍。

4. 根据权利要求1所述的反应型乳化剂的制备方法,其特征在于:

步骤(2)中所述的聚乙二醇二缩水甘油醚的环氧值为0.29~0.4;

步骤(2)中所述的聚乙二醇二缩水甘油醚用量为步骤(1)中所述的小分子多元胺摩尔质量的0.4~0.6倍。

5. 一种反应型乳化剂,其特征在于通过权利要求1~4任一项所述的制备方法制备得到。

6. 一种水性环氧树脂乳液,其特征在于包含权利要求5所述的反应型乳化剂、环氧树脂、活性稀释剂和水。

7. 权利要求6所述的水性环氧树脂乳液的制备方法,其特征在于包含如下步骤:

(1) 向上述反应型乳化剂中缓慢加入水,50~60℃搅拌0.5~1h,得到乳液a;

(2) 采用活性稀释剂将环氧树脂稀释,然后预热到50~60℃,得到低粘度环氧树脂;

(3) 向步骤(2)制得的低粘度环氧树脂中边搅拌边缓慢加入步骤(1)制备的乳液a,加完后在1500~3000r/min的转速下搅拌15~30min,得到水性环氧树脂乳液。

8. 根据权利要求7所述的水性环氧树脂乳液的制备方法,其特征在于:

步骤(1)中所述的水的用量为反应型乳化剂质量的4~9倍。

9. 根据权利要求7所述的水性环氧树脂乳液的制备方法,其特征在于:

步骤(2)中所述的活性稀释剂的用量为环氧树脂质量的10~15%。

10. 根据权利要求7所述的水性环氧树脂乳液的制备方法,其特征在于:

步骤(2)中所述的低粘度环氧树脂的用量为反应型乳化剂质量的5~5.5倍。

一种反应型乳化剂、水性环氧树脂乳液及制备与应用

技术领域

[0001] 本发明属于环氧树脂水性化技术领域,具体涉及一种反应型乳化剂、水性环氧树脂乳液及制备与应用。

背景技术

[0002] 环氧树脂材料具有良好的粘结性、耐化学介质性、附着性、耐水性、稳定性及绝缘性等特性,因而被广泛地应用于涂料、复合材料及粘结剂等各个领域。但是,环氧树脂粘度很大,并且不溶于水而易溶于有机溶剂,因此,传统的环氧树脂涂料都是溶剂型,含有大量的挥发性和一定毒性的有机溶剂,对环境污染性大。随着人们环保意识的增强,对环保无污染涂料的需求也越来越多,制备环保无污染的水性环氧树脂越来越重要。

[0003] 环氧树脂的水性化技术有两种,一种是自乳化法也称为化学改性法,是在环氧树脂上接入一些亲水基团,另一种是外加乳化剂法。自乳化法制备的环氧树脂乳液粒径较小,但是制备方法较为复杂,可操控性差,原料成本高。外加乳化剂法是目前最常用的环氧树脂水性化技术,使用非反应型乳化剂制备的水性环氧树脂涂料,由于乳化剂不参与固化反应,会降低涂料的力学性能、附着性能、耐水性能以及防腐蚀性能,尤其是耐水性会大大下降,涂膜容易吸水发白。因此,开发反应型乳化剂制备水性环氧树脂涂料显得尤为重要。

发明内容

[0004] 为了克服现有技术的不足和缺点,本发明的首要目的在于提供一种反应型乳化剂的制备方法,该方法以腰果酚、多聚甲醛、小分子多元胺缩合反应生成的酚醛胺与聚乙二醇二缩水甘油醚反应,得到一种亲油的腰果酚醛基封端、中间链段为亲水的“胺-聚氧乙烯醚-胺”结构的反应型乳化剂。

[0005] 本发明的另一目的在于提供上述制备方法制备得到的反应型乳化剂。

[0006] 本发明的再一目的在于提供上述反应型乳化剂的应用。

[0007] 本发明的第四个目的在于提供一种水性环氧树脂乳液,所述的水性环氧树脂乳液包含上述反应型乳化剂。

[0008] 本发明的第五个目的在于提供上述水性环氧树脂乳液的制备方法。

[0009] 本发明的目的通过下述技术方案实现:

[0010] 一种反应型乳化剂的制备方法,包含如下步骤:

[0011] (1) 将腰果酚和小分子多元胺混合;50~60℃油浴条件下,在上述混合反应物中分批缓慢加入多聚甲醛,加料完毕后,反应0.5~1h;然后升温至90~100℃,油浴条件下继续反应3~4h;反应完成后将反应体系冷却至50~60℃停止反应,得到中间产物酚醛胺;

[0012] (2) 向步骤(1)制得的中间产物酚醛胺中分批缓慢加入聚乙二醇二缩水甘油醚,加料完毕后,50~60℃反应2~4h,得到反应型乳化剂;

[0013] 步骤(1)中所述的小分子多元胺优选为乙二胺、二乙烯三胺、三乙烯四胺和聚醚胺D-230中的至少一种;

- [0014] 步骤(1)中所述的小分子多元胺的用量优选为腰果酚摩尔质量的1.0~1.2倍;
- [0015] 步骤(1)中所述的多聚甲醛的用量优选为:以甲醛用量计算,用量为腰果酚摩尔质量的1.0~1.1倍;
- [0016] 步骤(2)中所述的聚乙二醇二缩水甘油醚的环氧值优选为0.29~0.4;
- [0017] 步骤(2)中所述的聚乙二醇二缩水甘油醚用量优选为步骤(1)中所述的小分子多元胺摩尔质量的0.4~0.6倍;
- [0018] 一种反应型乳化剂,通过上述制备方法制备得到;
- [0019] 所述的反应型乳化剂在涂料制备领域中的应用;
- [0020] 一种水性环氧树脂乳液,包含上述反应型乳化剂;
- [0021] 所述的水性环氧树脂乳液优选还包含环氧树脂、活性稀释剂和水;
- [0022] 所述的水性环氧树脂乳液的制备方法,包含如下步骤
- [0023] (1)向上述反应型乳化剂中缓慢加入水,50~60℃搅拌0.5~1h,得到乳液a;
- [0024] (2)采用活性稀释剂将环氧树脂稀释,然后预热到50~60℃,得到低粘度环氧树脂;
- [0025] (3)向步骤(2)制得的低粘度环氧树脂中边搅拌边缓慢加入步骤(1)制备的乳液a,加完后在1500~3000r/min的转速下搅拌15~30min,得到水性环氧树脂乳液;
- [0026] 步骤(1)中所述的水的用量优选为反应型乳化剂质量的4~9倍;
- [0027] 步骤(2)中所述的活性稀释剂的用量优选为环氧树脂质量的10~15%;
- [0028] 步骤(2)中所述的低粘度环氧树脂的用量(活性稀释剂和环氧树脂的总用量)优选为反应型乳化剂质量的5~5.5倍;
- [0029] 步骤(2)中所述的环氧树脂优选为E-44、E-51和F-51中的至少一种;
- [0030] 步骤(2)中所述的活性稀释剂优选为692、AGE和BGE中的至少一种;
- [0031] 步骤(3)中所述的水性环氧树脂乳液的固含量优选为40~60%;
- [0032] 步骤(3)中所述的水性环氧树脂乳液的固含量进一步优选为(50±2)%;
- [0033] 所述的水性环氧树脂乳液在防水防腐蚀涂料和胶黏剂领域中的应用;
- [0034] 所述的水性环氧树脂乳液优选在混凝土、金属、木器等的防水防腐蚀涂料以及胶黏剂领域中的应用;
- [0035] 本发明方法的反应原理如下:
- [0036] 首先,腰果酚、多聚甲醛、小分子多元胺发生缩合反应生成酚醛胺,其次,该酚醛胺与聚乙二醇二缩水甘油醚反应生成两端亲油、中间链段亲水的乳化剂,该乳化剂分子链上含有仲胺基,可以继续和环氧树脂反应,因此为反应型乳化剂。
- [0037] 本发明相对于现有技术,具有如下的优点及效果:
- [0038] (1)现有技术的反应性乳化剂大多采用小分子胺与水溶性聚醚反应,然后环氧树脂封端,再以酸中和成盐的方法制备而成,由于引入了酸,使得涂料对金属基材具有一定腐蚀性,并且涂膜本身的耐腐蚀性降低,而本发明的反应型乳化剂是以腰果酚封端,不需要再以酸中合,避免了上述缺陷。
- [0039] (2)本发明提供的反应型乳化剂的制备方法工艺流程简单,操作安全,并且由于采用了腰果酚和多聚甲醛等廉价的材料为主要原料,乳化剂的生产成本低。
- [0040] (3)环氧树脂乳液常用的制备方法为相反转法,即先将环氧树脂和乳化剂混合均

匀,然后边高速搅拌边缓慢加入水,实现相反转。由于本发明的反应型乳化剂可以与环氧树脂反应,采用上述常规的相反转法制备的环氧树脂乳液稳定性差。而本发明提供的环氧树脂乳液的制备方法,是先将反应型乳化剂和水混合均匀制备成均匀的乳液a后,再向环氧树脂中缓慢加入乳液a高速搅拌制备环氧树脂乳液。此制备方法先将反应型乳化剂在水中分散好,水的阻隔作用可以减少乳化剂和环氧树脂反应的几率,保持乳化剂的高效乳化效果,最终得到稳定性好的乳液。

[0041] (4) 本发明制备的反应型乳化剂亲水性很好,在水中容易实现纳米级分散,得到纳米级乳液a,该纳米级乳液a与环氧树脂高速搅拌制备的环氧树脂乳液,环氧树脂乳胶粒之间被大量纳米级乳化剂胶粒分隔开不易发生聚集,因此本发明制备的水性环氧树脂乳液的稳定性非常好。

[0042] (5) 本发明制备的反应型乳化剂能够与环氧树脂反应,并对环氧树脂起到增韧的作用,因此本发明制备的水性环氧树脂乳液与环氧树脂固化剂复配组成水性涂料后,涂料的力学性能、附着性能、耐水性能以及防腐蚀性能优良。

具体实施方式

[0043] 下面结合实施例对本发明作进一步详细的描述,但本发明的实施方式不限于此。

[0044] 实施例中所述原料均为市购。

[0045] 实施例1

[0046] (1) 将30g腰果酚(0.1mol)和10g二乙烯三胺(0.1mol)加入到带有机械搅拌桨、冷凝管的三口烧瓶中,恒温油浴锅加热至50℃,在上述混合反应物中分批缓慢加入3g多聚甲醛(以甲醛用量计算,用量为0.1mol),加料完毕后反应1h;然后升温至90℃,油浴条件下继续反应3h;反应完成后将反应体系冷却至50℃停止反应,得到中间产物酚醛胺;

[0047] (2) 向步骤(1)制得的中间产物酚醛胺中分批缓慢加入37.5g聚乙二醇二缩水甘油醚(环氧值0.32,用量0.06mol),加料完毕后,50℃反应2h,得到80.5g反应型乳化剂;

[0048] (3) 向步骤(2)制备的反应型乳化剂中缓慢加入水(用量为反应型乳化剂质量的4倍,即322g),50℃搅拌1h,得到402.5g乳液a;

[0049] (4) 采用52.5g活性稀释剂692将350g环氧树脂E-44稀释,然后预热至60℃,得到402.5g低粘度环氧树脂;

[0050] (5) 向步骤(4)制得的低粘度环氧树脂中边搅拌边缓慢加入步骤(3)制备的乳液a,加完后在1500r/min的转速下搅拌30min,得到水性环氧树脂乳液,乳液固含量60%。

[0051] 实施例2

[0052] (1) 将30g腰果酚(0.1mol)和16g三乙烯四胺(0.11mol)加入到带有机械搅拌桨、冷凝管的三口烧瓶中,恒温油浴锅加热至55℃,在上述混合反应物中分批缓慢加入3.3g多聚甲醛(以甲醛用量计算,用量为0.11mol),加料完毕后反应0.5h;然后升温至95℃,油浴条件下继续反应4h;反应完成后将反应体系冷却至55℃停止反应,得到中间产物酚醛胺;

[0053] (2) 向步骤(1)制得的中间产物酚醛胺中分批缓慢加入33.5g聚乙二醇二缩水甘油醚(环氧值0.3,用量0.05mol),加料完毕后,55℃反应3h,得到82.8g反应型乳化剂;

[0054] (3) 向步骤(2)制备的反应型乳化剂中缓慢加入水(用量为反应型乳化剂质量的6倍,即496.8g),55℃搅拌0.5h,得到579.6g乳液a;

[0055] (4) 采用46g活性稀释剂AGE将368g环氧树脂E-51稀释,然后预热至55℃,得到414g低粘度环氧树脂;

[0056] (5) 向步骤(4)制得的低粘度环氧树脂中边搅拌边缓慢加入步骤(3)制备的乳液a,加完后在2000r/min的转速下搅拌20min,得到水性环氧树脂乳液,乳液固含量50%。

[0057] 实施例3

[0058] (1) 将30g腰果酚(0.1mol)和27.6g聚醚胺D-230(0.12mol)加入到带有机械搅拌桨、冷凝管的三口烧瓶中,恒温油浴锅加热至60℃,在上述混合反应物中分批缓慢加入3g多聚甲醛(以甲醛用量计算,用量为0.1mol),加料完毕后反应0.5h;然后升温至100℃,油浴条件下继续反应3.5h;反应完成后将反应体系冷却至60℃停止反应,得到中间产物酚醛胺;

[0059] (2) 向步骤(1)制得的中间产物酚醛胺中分批缓慢加入25g聚乙二醇二缩水甘油醚(环氧值0.4,用量0.05mol),加料完毕后,60℃反应4h,得到85.6g反应型乳化剂;

[0060] (3) 向步骤(2)制备的反应型乳化剂中缓慢加入水(用量为反应型乳化剂质量的9倍,即770.4g),60℃搅拌0.5h,得到856g乳液a;

[0061] (4) 采用39g活性稀释剂BGE将389g环氧树脂F-51稀释,然后预热至50℃,得到428g低粘度环氧树脂;

[0062] (5) 向步骤(4)制得的低粘度环氧树脂中边搅拌边缓慢加入步骤(3)制备的乳液a,加完后在3000r/min的转速下搅拌15min,制得水性环氧树脂乳液,乳液固含量40%。

[0063] 实施例4

[0064] (1) 将30g腰果酚(0.1mol)和6g乙二胺(0.1mol)加入到带有机械搅拌桨、冷凝管的三口烧瓶中,恒温油浴锅加热至50℃,在上述混合反应物中分批缓慢加入3g多聚甲醛(以甲醛用量计算,用量为0.1mol),加料完毕后反应0.5h;然后升温至90℃,油浴条件下继续反应3h;反应完成后将反应体系冷却至50℃停止反应,得到中间产物酚醛胺;

[0065] (2) 向步骤(1)制得的中间产物酚醛胺中分批缓慢加入41g聚乙二醇二缩水甘油醚(环氧值0.29,用量0.06mol),加料完毕后,60℃反应3h,得到80g反应型乳化剂;

[0066] (3) 向步骤(2)制备的反应型乳化剂中缓慢加入水(用量为反应型乳化剂质量的7倍,即560g),60℃搅拌0.5h,得到640g乳液a;

[0067] (4) 采用47g活性稀释剂BGE将390g环氧树脂E-44稀释,然后预热至60℃,得到437g低粘度环氧树脂;

[0068] (5) 向步骤(4)得到的低粘度环氧树脂中边搅拌边缓慢加入步骤(3)制备的乳液a,加完后在2500r/min的转速下搅拌20min,制得水性环氧树脂乳液,乳液固含量52%。

[0069] 效果实施例

[0070] 实施例1~4制得的水性环氧树脂乳液的稳定性测试结果如表1,乳液都未出现分层现象,说明本发明制备的环氧树脂乳液的稳定性很好,可以存储半年以上。

[0071] 表1水性环氧树脂乳液的稳定性测试

样品编号	稳定性（高速离心机 3000r/min, 15min）
[0072] 实施例 1	不分层
实施例 2	不分层
实施例 3	不分层
实施例 4	不分层

[0073] 将实施例1~4制得的水性环氧树脂乳液分别与固化剂(中科院广州化灌公司生产的XT101-B,为一种酚醛胺固化剂)混合均匀,形成水性环氧树脂涂料。其中,乳液与固化剂的配比如表2,对形成的水性环氧树脂涂料进行性能测试,测试结果如表3,其中附着力测试方法按照ASTM D3359;柔韧性测试方法按照JC/T 2217-2014;耐水性测试方法参照GB/T 1733-93;耐盐性、耐酸性,耐碱性参照JC/T 2217-2014;表干时间和实干时间按照JC/T 2217-2014。

[0074] 表2水性环氧树脂乳液与固化剂的配比

样品编号	m(乳液): m(固化剂)
[0075] 实施例 1	100:7
实施例 2	100:6
[0076] 实施例 3	100:5
实施例 4	100:7

[0077] 由表3可知,由本发明制得的水性环氧树脂涂料附着力好,柔韧性好,耐水性和防腐性能优良,表干时间8~9h,实干时间15~16h;并且整个体系为无溶剂体系,仅以水为分散介质,非常的绿色环保。

[0078] 表3水性环氧树脂涂料的性能

[0079]

样品编号	附着力	柔韧性	耐水性(自来水, 25℃, 30d)	耐盐性 (3wt%NaCl, 25℃, 30d)	耐酸性 (10wt%H ₂ SO ₄ , 25℃, 30d)	耐碱性 (10wt%NaOH, 25℃, 30d)	表干时间	实干时间
实施例 1	1 级	涂层无开裂	涂层无变色、起 泡、起皱、脱落	涂层无开 裂、起皮、 剥落	涂层无开裂、 起皮、剥落	涂层无开裂、 起皮、剥落	8h	15h
实施例 2	1 级	涂层无 开裂	涂层无变色、起 泡、起皱、脱落	涂层无开 裂、起皮、 剥落	涂层无开裂、 起皮、剥落	涂层无开裂、 起皮、剥落	8.5h	16h
实施例 3	1 级	涂层无 开裂	涂层无变色、起 泡、起皱、脱落	涂层无开 裂、起皮、 剥落	涂层无开裂、 起皮、剥落	涂层无开裂、 起皮、剥落	9h	16h
实施例 4	1 级	涂层无 开裂	涂层无变色、起 泡、起皱、脱落	涂层无开 裂、起皮、 剥落	涂层无开裂、 起皮、剥落	涂层无开裂、 起皮、剥落	8h	15h

[0080] 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。