



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 112961574 A

(43) 申请公布日 2021.06.15

(21) 申请号 202110290125.2

(22) 申请日 2021.03.18

(71) 申请人 珠海展辰新材料股份有限公司

地址 519000 广东省珠海市高栏港经济区  
精细化工区南化三路28号

(72) 发明人 陈小龙 陈寿生 刘志刚

(74) 专利代理机构 深圳中一联合知识产权代理  
有限公司 44414

代理人 黄志云

(51) Int. Cl.

C09D 163/00 (2006.01)

C09D 151/08 (2006.01)

C09D 5/08 (2006.01)

权利要求书2页 说明书13页

(54) 发明名称

水性非离子含磷环氧防腐乳液及其制备方法

(57) 摘要

本申请涉及水性涂料技术领域,提供了一种水性非离子含磷环氧防腐乳液,所述水性非离子含磷环氧防腐乳液包括如下重量份数的组分:200~300份环氧树脂;20~100份含磷丙烯酸单体改性环氧树脂;5~20份环氧稀释剂;8~25份乳化剂;15~30份助溶剂;0.1~1份催化剂;120~350份水。该水性非离子含磷环氧防腐乳液固含量可以达到65%,极大地提高了水性非离子含磷环氧防腐乳液的湿附着力、耐水性、耐酸碱、耐盐水、耐盐雾性能及防腐性能,其性能不亚于油性环氧涂料,极大地推动了工业水性化的发展。

1. 一种水性非离子含磷环氧防腐乳液,其特征在于,所述水性非离子含磷环氧防腐乳液包括如下重量份数的组分:

环氧树脂	200~300 份;
含磷丙烯酸单体改性环氧树脂	20~100 份;
环氧稀释剂	5~20 份;
乳化剂	8~25 份;
助溶剂	15~30 份;
催化剂	0.1~1 份;
水	120~350 份。

2. 根据权利要求1所述的水性非离子含磷环氧防腐乳液,其特征在于,所述含磷丙烯酸单体改性环氧树脂由环氧树脂、催化剂、含磷丙烯酸单体、苯乙烯、丙烯酸丁酯、丙烯酸月桂酯、丙烯酸异冰片酯进行聚合反应得到;且,所述环氧树脂、所述催化剂、所述含磷丙烯酸单体、所述苯乙烯、所述丙烯酸丁酯、所述丙烯酸月桂酯、所述丙烯酸异冰片酯的质量比为:(4~4.5):(0.1~0.5):(0.5~1.0):(2~2.5):(1~1.5):(1~1.5):(1.4~2)

3. 根据权利要求2所述的水性非离子含磷环氧防腐乳液,其特征在于,所述含磷丙烯酸单体选自索尔维PAM-100、索尔维PAM-200、2-羟基乙基甲基丙烯酸酯磷酸酯、乙二醇甲基丙烯酸酯磷酸酯、10-(2-甲基丙烯酰氧基)磷酸单癸酯中的至少一种。

4. 根据权利要求1所述的水性非离子含磷环氧防腐乳液,其特征在于,所述乳化剂由聚乙二醇、聚丙二醇、聚醚胺、环氧树脂、催化剂混合得到;且,所述聚乙二醇、所述聚丙二醇、所述聚醚胺、所述环氧树脂、所述催化剂的质量比为(2~2.5):(2~2.5):(0.9~1.5):(5~5.5):(0.1~0.5)。

5. 根据权利要求4所述的水性非离子含磷环氧防腐乳液,其特征在于,所述聚乙二醇选自PEG-400、PEG-1000、PEG-2000、PEG-4000、PEG-6000中的至少一种;和/或,

所述聚丙二醇选自PPG-600、PPG-1000、PPG-2000、PPG-3000中的至少一种;和/或,

所述聚醚胺选自聚醚胺MA-240、聚醚胺MA-223、聚醚胺M-1000中的至少一种。

6. 根据权利要求1或2所述的水性非离子含磷环氧防腐乳液,其特征在于,所述环氧树脂采用E-51、E-44、E-20、E-12中的至少一种。

7. 根据权利要求1、2或4所述的水性非离子含磷环氧防腐乳液,其特征在于,所述催化剂选自三氟化硼、三苯基膦、氢氧化钠、卞胺、二特戊基过氧化物、二叔丁基过氧化物中的至少一种。

8. 根据权利要求1所述的水性非离子含磷环氧防腐乳液,其特征在于,所述环氧稀释剂采用乙二醇二缩水甘油醚、1,4环己烷二甲醇二缩水甘油醚、苄基缩水甘油醚、1,2-环氧-4-乙烯基环己烷、六氢邻苯二甲酸二缩水甘油酯中的至少一种;和/或,

所述助溶剂采用丙二醇甲醚、仲丁醇、正丁醇、乙二醇丁醚、乙二醇叔丁醚中的至少一种。

9. 一种水性非离子含磷环氧防腐乳液的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:  
根据权利要求1~8任一所述的水性非离子含磷环氧防腐乳液提供各组分;  
将含磷丙烯酸单体改性环氧树脂、助溶剂和催化剂进行第一混合处理,得到第一混合物;

将所述第一混合物和乳化剂进行第二混合处理,得到第二混合物;

将所述第二混合物和环氧树脂、环氧稀释剂进行第三混合处理,得到第三混合物;

将所述第三混合物在1~3小时内滴加水,再进行过滤处理,得到水性非离子含磷环氧防腐乳液。

10. 根据权利要求9所述的水性非离子含磷环氧防腐乳液的制备方法,其特征在于,所述水性非离子含磷环氧防腐乳液的固含量为55%~65%,pH为7~8,环氧值为0.1~0.25mol/100g,黏度为1000~6000mpa.s。

## 水性非离子含磷环氧防腐乳液及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本申请属于水性涂料技术领域,尤其涉及一种水性非离子含磷环氧防腐乳液及其制备方法。

### 背景技术

[0002] 工业防腐涂料作为涂料行业的一个重要部分,环保水性化是其发展的必然趋势。水性防腐涂料以水作为分散介质,价格低廉、无气味、不燃,储存、运输和使用过程中的安全性也大为提高,不含有机溶剂或挥发性有机化合物含量较低,不会造成空气污染,因而满足当前环境保护的要求。

[0003] 水性环氧树脂是指环氧树脂以微粒或液滴的形式分散在以水为连续相的分散介质中而配得的稳定分散体系。由于环氧树脂是线型结构的热固性树脂,所以施工前必须加入水性环氧固化剂,在室温环境下发生化学交联反应,环氧树脂固化后就改变了原来可溶可熔的性质而变成不溶不熔的空间网状结构,显示出优异的性能。

[0004] 目前市场上大部分环氧乳液固含量不高、湿附着力比较差、高湿环境下盐雾性能不佳,特别在夏天温度比较高的时候,水性环氧乳液与水性固化剂的活化期很短,容易导致性能严重下降,防腐效果大大影响。

### 发明内容

[0005] 本申请的目的在于提供一种水性非离子含磷环氧防腐乳液及其制备方法,旨在解决现有技术中大部分环氧乳液固含量不高、湿附着力比较差、高湿环境下盐雾性能不佳,防腐效果较差的问题。

[0006] 为实现上述申请目的,本申请采用的技术方案如下:

[0007] 第一方面,本申请提供一种水性非离子含磷环氧防腐乳液,所述水性非离子含磷环氧防腐乳液包括如下重量份数的组分:

环氧树脂	200~300 份;
含磷丙烯酸单体改性环氧树脂	20~100 份;
环氧稀释剂	5~20 份;
[0008] 乳化剂	8~25 份;
助溶剂	15~30 份;
催化剂	0.1~1 份;
水	120~350 份。

[0009] 第二方面,本申请提供一种水性非离子含磷环氧防腐乳液的制备方法,包括如下步骤:

- [0010] 根据所述的水性非离子含磷环氧防腐乳液提供各组分；
- [0011] 将含磷丙烯酸单体改性环氧树脂、助溶剂和催化剂进行第一混合处理，得到第一混合物；
- [0012] 将所述第一混合物和乳化剂进行第二混合处理，得到第二混合物；
- [0013] 将所述第二混合物和环氧树脂、环氧稀释剂进行第三混合处理，得到第三混合物；
- [0014] 将所述第三混合物在1~3小时内滴加水，再进行过滤处理，得到水性非离子含磷环氧防腐乳液。
- [0015] 本申请第一方面提供的水性非离子含磷环氧防腐乳液，该乳液以环氧树脂和含磷丙烯酸单体改性环氧树脂为主要组分，协同环氧稀释剂、乳化剂、助溶剂和催化剂进行复配作用，其中，引入含磷丙烯酸单体改性环氧树脂能够改善环氧树脂的湿附着力，与环氧树脂结合形成环氧-含磷丙烯酸多元接枝共聚物，其大分子两端保留环氧基团，以便于与后续的水性固化剂通过交联反应以形成更致密的膜，提高附着力；同时提供的乳化剂含有环氧基团，能够高乳化剂与环氧树脂的相容性，还含有亲油基团，可与环氧树脂和接枝单体基团形成稳定结构，具有良好的乳化能力；得到的水性非离子含磷环氧防腐乳液固含量可以达到65%，极大地提高了水性非离子含磷环氧防腐乳液的湿附着力、耐水性、耐酸碱、耐盐水、耐盐雾性能及防腐性能，其性能不亚于油性环氧涂料，极大地推动了工业水性化的发展。
- [0016] 本申请第二方面提供的水性非离子含磷环氧防腐乳液的制备方法，该制备方法简单方便，能够较好地提高乳液的稳定性，解决乳液涂膜耐水性差的缺陷，可实现大规模的工业生产。

### 具体实施方式

- [0017] 为了使本申请要解决的技术问题、技术方案及有益效果更加清楚明白，以下结合实施例，对本申请进行进一步详细说明。应当理解，此处所描述的具体实施例仅仅用以解释本申请，并不用于限定本申请。
- [0018] 本申请中，术语“和/或”，描述关联对象的关联关系，表示可以存在三种关系，例如，A和/或B，可以表示：单独存在A，同时存在A和B，单独存在B的情况。其中A，B可以是单数或者复数。字符“/”一般表示前后关联对象是一种“或”的关系。
- [0019] 本申请中，“至少一个”是指一个或者多个，“多个”是指两个或两个以上。“以下至少一项(个)”或其类似表达，是指的这些项中的任意组合，包括单项(个)或复数项(个)的任意组合。例如，“a，b，或c中的至少一项(个)”，或，“a，b，和c中的至少一项(个)”，均可以表示：a，b，c，a-b(即a和b)，a-c，b-c，或a-b-c，其中a，b，c分别可以是单个，也可以是多个。
- [0020] 应理解，在本申请的各种实施例中，上述各过程的序号的大小并不意味着执行顺序的先后，部分或全部步骤可以并行执行或先后执行，各过程的执行顺序应以其功能和内在逻辑确定，而不对本申请实施例的实施过程构成任何限定。
- [0021] 在本申请实施例中使用的术语是仅仅出于描述特定实施例的目的，而非旨在限制本申请。在本申请实施例和所附权利要求书中所使用的单数形式的“一种”、“所述”和“该”也旨在包括多数形式，除非上下文清楚地表示其他含义。
- [0022] 本申请实施例说明书中所提到的相关成分的重量不仅仅可以指代各组分的具体含量，也可以表示各组分间重量的比例关系，因此，只要是按照本申请实施例说明书相关组

分的含量按比例放大或缩小均在本申请实施例说明书公开的范围之内。具体地,本申请实施例说明书中所述的质量可以是 $\mu\text{g}$ 、 $\text{mg}$ 、 $\text{g}$ 、 $\text{kg}$ 等化工领域公知的质量单位。

[0023] 术语“第一”、“第二”仅用于描述目的,用来将目的如物质彼此区分开,而不能理解为指示或暗示相对重要性或者隐含指明所指示的技术特征的数量。例如,在不脱离本申请实施例范围的情况下,第一XX也可以被称为第二XX,类似地,第二XX也可以被称为第一XX。由此,限定有“第一”、“第二”的特征可以明示或者隐含地包括一个或者更多个该特征。

[0024] 本申请实施例第一方面提供一种水性非离子含磷环氧防腐乳液,水性非离子含磷环氧防腐乳液包括如下重量份数的组分:

环氧树脂	200~300 份;
含磷丙烯酸单体改性环氧树脂	20~100 份;
环氧稀释剂	5~20 份;
[0025] 乳化剂	8~25 份;
助溶剂	15~30 份;
催化剂	0.1~1 份;
水	120~350 份。

[0026] 本申请第一方面提供的水性非离子含磷环氧防腐乳液,该乳液以环氧树脂和含磷丙烯酸单体改性环氧树脂为主要组分,协同环氧稀释剂、乳化剂、助溶剂和催化剂进行复配作用,其中,引入含磷丙烯酸单体改性环氧树脂能够改善环氧树脂的湿附着力,与环氧树脂结合形成环氧-含磷丙烯酸多元接枝共聚物,其大分子两端保留环氧基团,以便于与后续的水性固化剂通过交联反应以形成更致密的膜,提高附着力;同时提供的乳化剂含有环氧基团,能够高乳化剂与环氧树脂的相容性,还含有亲油基团,可与环氧树脂和接枝单体基团形成稳定结构,具有良好的乳化能力;得到的水性非离子含磷环氧防腐乳液固含量可以达到65%,极大地提高了水性非离子含磷环氧防腐乳液的湿附着力、耐水性、耐酸碱、耐盐水、耐盐雾性能及防腐性能,其性能不亚于油性环氧涂料,极大地推动了工业水性化的发展。

[0027] 具体的,水性非离子含磷环氧防腐乳液包括200~300份环氧树脂,由于环氧树脂具有仲羟基和环氧基,具有较好的粘接强度和耐化学性能,以环氧树脂作为水性非离子含磷环氧防腐乳液的主要组分,一方面能够保证得到的乳液能够较好的形成交联网状结构,提高附着力,另一方面在环氧树脂的基础上,能够有利于与其他组分进行交联反应进行改性处理,使得到的水性非离子含磷环氧防腐乳液性能更优异。

[0028] 在一些实施例中,环氧树脂采用E-51、E-44、E-20、E-12中的至少一种。

[0029] 在具体实施例中,水性非离子含磷环氧防腐乳液中,环氧树脂的添加份数选自200份、210份、220份、230份、240份、250份、260份、270份、280份、290份、300份。

[0030] 具体的,水性非离子含磷环氧防腐乳液包括20~100份含磷丙烯酸单体改性环氧树脂;引入含磷丙烯酸单体改性环氧树脂能够改善环氧树脂的湿附着力,与环氧树脂结合形成环氧-含磷丙烯酸多元接枝共聚物,其大分子两端保留环氧基团,以便于与后续的水性固化剂通过交联反应以形成更致密的膜,提高附着力。

[0031] 在一些实施例中,含磷丙烯酸单体改性环氧树脂由环氧树脂、催化剂、含磷丙烯酸单体、苯乙烯、丙烯酸丁酯、丙烯酸月桂酯、丙烯酸异冰片酯进行聚合反应得到,通过各单体进行聚合反应得到含磷丙烯酸单体改性环氧树脂,含磷丙烯酸单体改性环氧树脂以环氧树脂为基础组分进行改性处理,通过在环氧树脂仲碳和叔碳上产生活性自由基,利用接枝共聚合的方法引入丙烯酸单体,主要是引入含磷的丙烯酸单体来改进环氧树脂的湿附着力,最后合成了环氧-含磷丙烯酸多元接枝共聚物,其大分子两端保留环氧集团,以便于与后续的水性固化剂通过交联反应以形成更致密的膜。

[0032] 进一步,含磷丙烯酸单体改性环氧树脂的聚合反应过程中,环氧树脂、催化剂、含磷丙烯酸单体、苯乙烯、丙烯酸丁酯、丙烯酸月桂酯、丙烯酸异冰片酯的质量比为:(4~4.5):(0.1~0.5):(0.5~1.0):(2~2.5):(1~1.5):(1~1.5):(1.4~2),控制各单体的质量比,使反应得到的含磷丙烯酸单体改性环氧树脂性能较佳,有利于与环氧树脂相互作用,合成环氧-含磷丙烯酸多元接枝共聚物。

[0033] 在本发明具体实施例中,含磷丙烯酸单体改性环氧树脂的聚合反应过程中,环氧树脂、催化剂、含磷丙烯酸单体、苯乙烯、丙烯酸丁酯、丙烯酸月桂酯、丙烯酸异冰片酯的质量比为:4:0.1:0.5:2:1:1:1.4,控制各单体的质量比,使得到的含磷丙烯酸单体改性环氧树脂性能优异。

[0034] 在一些实施例中,含磷丙烯酸单体选自索尔维PAM-100、索尔维PAM-200、2-羟基乙基甲基丙烯酸酯磷酸酯、乙二醇甲基丙烯酸酯磷酸酯、10-(2-甲基丙烯酰氧基)磷酸单癸酯中的至少一种。选择上述含磷丙烯酸单体中的至少一种进行反应,能够较好地环氧树脂进行改性,同时能够提高水性非离子含磷环氧防腐乳液的湿附着力。

[0035] 其中,含磷丙烯酸单体改性环氧树脂的环氧树脂和催化剂的种类与水性非离子含磷环氧防腐乳液中环氧树脂和催化剂的种类一致。

[0036] 在具体实施例中,水性非离子含磷环氧防腐乳液中,含磷丙烯酸单体改性环氧树脂的添加份数选自20份、30份、40份、50份、60份、70份、80份、90份、100份。

[0037] 在一些实施例中,含磷丙烯酸单体改性环氧树脂的制备方法包括如下步骤:

[0038] S01. 预乳化:在常温常压下,将催化剂、含磷丙烯酸单体、苯乙烯、丙烯酸丁酯、丙烯酸月桂酯、丙烯酸异冰片酯等单体搅拌均匀,得到预乳化液;

[0039] S02. 聚合:在反应釜的釜底加入环氧树脂和助溶剂,升温至75~85℃,搅拌溶解20~40分钟;再升温至120~160℃;

[0040] S03. 取质量百分含量为5%~10%的预乳化液放入反应釜釜底,反应并保温10~30分钟,滴加时间为120-240分钟,反应温度为120-160℃,得到聚合改性物;

[0041] S04. 后消除:将聚合改性物保温至130~170℃,加入催化剂,保温60~120分钟,保温结束后,降温至70~80℃,过滤,得到含磷丙烯酸单体改性环氧树脂。

[0042] 具体的,水性非离子含磷环氧防腐乳液,包括8~25份乳化剂,乳化剂中含有环氧基团和亲油基团,环氧基团可提高乳化剂与环氧树脂的相容性,亲油基团可以与环氧树脂和接枝单体基团形成稳定结构,具有良好的乳化能力。

[0043] 在一些实施例中,乳化剂由聚乙二醇、聚丙二醇、聚醚胺、环氧树脂、催化剂混合得到,采用多种物质进行混合得到的乳化剂,具有环氧基团和亲油基团,能够有利于与其他组分进行作用,形成性能稳定的水性非离子含磷环氧防腐乳液。

[0044] 进一步的,乳化剂中,聚乙二醇、聚丙二醇、聚醚胺、环氧树脂、催化剂的质量比为(2~2.5):(2~2.5):(0.9~1.5):(5~5.5):(0.1~0.5),控制各单体的质量比,使得到的乳化剂性能优异。在本发明具体实施例中,聚乙二醇、聚丙二醇、聚醚胺、环氧树脂、催化剂的质量比为2:2:0.9:5:0.1。

[0045] 在一些实施例中,乳化剂中,聚乙二醇选自PEG-400、PEG-1000、PEG-2000、PEG-4000、PEG-6000中的至少一种。

[0046] 在一些实施例中,乳化剂中,聚丙二醇选自PPG-600、PPG-1000、PPG-2000、PPG-3000中的至少一种。

[0047] 在一些实施例中,乳化剂中,聚醚胺选自聚醚胺MA-240、聚醚胺MA-223、聚醚胺M-1000中的至少一种。

[0048] 其中,乳化剂的催化剂的种类与水性非离子含磷环氧防腐乳液中催化剂的种类一致。

[0049] 在具体实施例中,水性非离子含磷环氧防腐乳液中,乳化剂的添加份数选自8份、10份、12份、14份、16份、18份、20份、22份、24份、25份。

[0050] 在一些实施例中,乳化剂的制备方法包括如下步骤:

[0051] 在干燥氮气保护下,在带有回流冷凝装置的反应釜中加入聚乙二醇、聚丙二醇、聚醚胺及环氧树脂,50~80℃搅拌溶解,待完全溶解后升温至100~180℃,缓慢加入催化剂,保温3~6小时,降温得到乳化剂。

[0052] 具体的,水性非离子含磷环氧防腐乳液,包括5~20份环氧稀释剂,环氧稀释剂可以直接参与环氧树脂的固化反应,成为环氧树脂固化物交联网络结构的一部分,对固化产物的性能几乎无影响,还能增加固化体系的韧性。

[0053] 在一些实施例中,环氧稀释剂采用乙二醇二缩水甘油醚、1,4环己烷二甲醇二缩水甘油醚、苜基缩水甘油醚、1,2-环氧-4-乙烯基环己烷、六氢邻苯二甲酸二缩水甘油酯中的至少一种。

[0054] 在具体实施例中,水性非离子含磷环氧防腐乳液中,环氧稀释剂的添加份数选自5份、8份、10份、12份、14份、16份、18份、20份。

[0055] 具体的,水性非离子含磷环氧防腐乳液,包括15~30份助溶剂;加入助溶剂是为了提高环氧树脂、含磷丙烯酸单体改性环氧树脂的溶解性,保证溶解效果较好。

[0056] 在一些实施例中,助溶剂采用丙二醇甲醚、仲丁醇、正丁醇、乙二醇丁醚、乙二醇叔丁醚中的至少一种。

[0057] 在具体实施例中,水性非离子含磷环氧防腐乳液中,助溶剂的添加份数选自15份、16份、18份、20份、22份、24份、26份、28份、30份。

[0058] 具体的,水性非离子含磷环氧防腐乳液,包括0.1~1份催化剂;加入催化剂有利于各组分相互作用,形成水性非离子含磷环氧防腐乳液。

[0059] 在一些实施例中,催化剂选自三氟化硼、三苯基磷、氢氧化钠、卞胺、二特戊基过氧化物、二叔丁基过氧化物中的至少一种。

[0060] 在具体实施例中,水性非离子含磷环氧防腐乳液中,催化剂的添加份数选自0.1份、0.2份、0.3份、0.4份、0.5份、0.6份、0.7份、0.8份、0.9份、1.0份。

[0061] 本申请实施例第二方面提供一种水性非离子含磷环氧防腐乳液的制备方法,包括

如下步骤:

[0062] G01.根据水性非离子含磷环氧防腐乳液提供各组分;

[0063] G02.将含磷丙烯酸单体改性环氧树脂、助溶剂和催化剂进行第一混合处理,得到第一混合物;

[0064] G03.将第一混合物和乳化剂进行第二混合处理,得到第二混合物;

[0065] G04.将第二混合物和环氧树脂、环氧稀释剂进行第三混合处理,得到第三混合物;

[0066] G05.将第三混合物在1~3小时内滴加水,再进行过滤处理,得到水性非离子含磷环氧防腐乳液。

[0067] 本申请第二方面提供的水性非离子含磷环氧防腐乳液的制备方法,该制备方法简单方便,能够较好地提高乳液的稳定性,解决乳液涂膜耐水性差的缺陷,可实现大规模的工业生产。

[0068] 步骤G01中,根据水性非离子含磷环氧防腐乳液提供各组分,各组分的种类及添加量如上文论述,为了节约篇幅,此处不再进行赘述。

[0069] 步骤G02中,将含磷丙烯酸单体改性环氧树脂、助溶剂和催化剂进行第一混合处理,得到第一混合物;其中,第一混合处理的温度为80~90℃,控制第一混合处理的温度较高,保证含磷丙烯酸单体改性环氧树脂能够完全溶解。

[0070] 步骤G03中,将第一混合物和乳化剂进行第二混合处理,得到第二混合物;第二混合处理的过程中,控制混合处理的温度为80~90℃,混合处理的时间为0.5~1小时。

[0071] 步骤G04中,将第二混合物和环氧树脂、环氧稀释剂进行第三混合处理,得到第三混合物;第三混合处理的过程中,混合处理的温度为80~90℃,混合处理的时间为0.5~1小时。

[0072] 步骤G05中,将第三混合物在1~3小时内滴加水,再进行过滤处理,得到水性非离子含磷环氧防腐乳液,保证滴加水的速度为匀速缓慢,在加水过程中应保证搅拌速度足够使环氧树脂充分分散均匀,待乳液完全转相后,可以适当降低搅拌速度,滴水时间约为1-3小时。

[0073] 在一些实施例中,制备得到的水性非离子含磷环氧防腐乳液的固含量为55%~65%,pH为7~8,环氧值为0.1~0.25mol/100g,黏度为1000~6000mpa.s。

[0074] 下面结合具体实施例进行说明。

[0075] 实施例1

[0076] 一种水性非离子含磷环氧防腐乳液及其制备方法

[0077] 水性非离子含磷环氧防腐乳液

[0078] 水性非离子含磷环氧防腐乳液包括如下重量份数的组分:

	环氧树脂	260 份；
	含磷丙烯酸单体改性环氧树脂	70 份；
	环氧稀释剂	5 份；
[0079]	乳化剂	18 份；
	助溶剂	16 份；
	催化剂	0.4 份；
	水	200 份。

[0080] 其中,环氧树脂为100份环氧树脂E-51和160份环氧树脂E-20的混合物;

[0081] 环氧稀释剂为六氢邻苯二甲酸二缩水甘油酯;

[0082] 助溶剂为丙二醇甲醚;

[0083] 催化剂为0.2份卞胺和0.2份催化剂二特戊基过氧化物的混合物;

[0084] 乳化剂由聚乙二醇PEG-1000、聚丙二醇PPG-600、聚醚胺MA-240、环氧树脂E-51、环氧树脂E20、催化剂卞胺按照3:5:8:10:16:0.2制成;

[0085] 含磷丙烯酸单体改性环氧树脂由环氧树脂E51、催化剂二特戊基过氧化物、含磷丙烯酸单体PAM-100、苯乙烯、丙烯酸丁酯、丙烯酸月桂酯、丙烯酸异冰片酯按照100:0.2:50:20:30:10:2制成。

[0086] 水性非离子含磷环氧防腐乳液的制备方法

[0087] (1) 根据实施例1提供的水性非离子含磷环氧防腐乳液提供各组分;

[0088] (2) 乳化剂的制备:在干燥氮气保护下,在带有回流冷凝装置的反应釜中加入配方量的聚乙二醇、聚丙二醇、聚醚胺及环氧树脂,60℃搅拌溶解,待完全溶解后升温至120℃,缓慢加入催化剂,保温3小时,降温得到乳化剂,备用;

[0089] (3) 含磷丙烯酸单体改性环氧树脂的制备:

[0090] a) 预乳化:常温常压下,将配方量的催化剂、含磷丙烯酸单体、苯乙烯、丙烯酸丁酯、丙烯酸月桂酯、丙烯酸异冰片酯等单体搅拌均匀,备用;

[0091] b) 聚合:在反应釜的釜底加入配方量的环氧树脂和助溶剂,升温至85℃,搅拌溶解20分钟,然后升温至140℃;取5%步骤a)所得预乳化液作为种子,一次性投入反应釜釜底,反应并保温30分钟,滴加时间为200分钟,反应温度为140℃;

[0092] c) 后消除:把步骤b)所得聚合改性物保温至140℃,一次性投入配方量催化剂,保温60分钟,保温结束后,降温至80℃,过滤后出料作为备用;

[0093] (4) 水性非离子含磷环氧防腐乳液的乳化:将含磷丙烯酸单体改性环氧树脂、助溶剂和催化剂于90℃进行第一混合处理,得到第一混合物;

[0094] 将第一混合物和乳化剂于90℃进行第二混合处理0.5小时,得到第二混合物;

[0095] 将第二混合物和环氧树脂、环氧稀释剂于90℃进行第三混合处理,得到第三混合物;

[0096] 将第三混合物在3小时内滴加水,降温至45℃,再进行过滤处理,得到水性非离子含磷环氧防腐乳液。

[0097] 制得水性非离子含磷环氧防腐乳液的固含量为57%；制得水性非离子含磷环氧防腐乳液的pH为7；制得水性非离子含磷环氧防腐乳液的环氧值为0.15mol/100克。

[0098] 实施例2

[0099] 一种水性非离子含磷环氧防腐乳液及其制备方法

[0100] 水性非离子含磷环氧防腐乳液

[0101] 水性非离子含磷环氧防腐乳液包括如下重量份数的组分：

环氧树脂 250 份；

含磷丙烯酸单体改性环氧树脂 90 份；

环氧稀释剂 6 份；

[0102] 乳化剂 15 份；

助溶剂 16 份；

催化剂 0.4 份；

水 220 份。

[0103] 其中，环氧树脂为70份环氧树脂E-51和180份环氧树脂E-20的混合物；

[0104] 环氧稀释剂为1,4环己烷二甲醇二缩水甘油醚；

[0105] 助溶剂为乙二醇丁醚；

[0106] 催化剂为0.2份氢氧化钠和0.2份催化剂二特戊基过氧化物的混合物；

[0107] 乳化剂由聚乙二醇PEG-600、聚丙二醇PPG-2000、聚醚胺MA-2200、环氧树脂E-51、环氧树脂E20、催化剂卞胺按照6:10:2:7:7:0.2制成；

[0108] 含磷丙烯酸单体改性环氧树脂由环氧树脂E51、催化剂二特戊基过氧化物、含磷丙烯酸单体PAM-100、苯乙烯、丙烯酸丁酯、丙烯酸月桂酯、丙烯酸异冰片酯按照100:0.2:30:50:20:18:7制成。

[0109] 水性非离子含磷环氧防腐乳液的制备方法

[0110] (1) 根据实施例2提供的水性非离子含磷环氧防腐乳液提供各组分；

[0111] (2) 乳化剂的制备：在干燥氮气保护下，在带有回流冷凝装置的反应釜中加入配方量的聚乙二醇、聚丙二醇、聚醚胺及环氧树脂，65℃搅拌溶解，待完全溶解后升温至130℃，缓慢加入催化剂，保温3小时，降温得到乳化剂，备用；

[0112] (3) 含磷丙烯酸单体改性环氧树脂的制备：

[0113] a) 预乳化：常温常压下，将配方量的催化剂、含磷丙烯酸单体、苯乙烯、丙烯酸丁酯、丙烯酸月桂酯、丙烯酸异冰片酯等单体搅拌均匀，备用；

[0114] b) 聚合：在反应釜的釜底加入配方量的环氧树脂和助溶剂，升温至85℃，搅拌溶解20分钟，然后升温至140℃；取8%步骤a) 所得预乳化液作为种子，一次性投入反应釜釜底，反应并保温30分钟，滴加时间为180分钟，反应温度为140℃；

[0115] c) 后消除：把步骤b) 所得聚合改性物保温至140℃，一次性投入配方量催化剂，保温60分钟，保温结束后，降温至80℃，过滤后出料作为备用；

[0116] (4) 水性非离子含磷环氧防腐乳液的乳化：将含磷丙烯酸单体改性环氧树脂、助溶

剂和催化剂进行于90℃进行第一混合处理,得到第一混合物;

[0117] 将第一混合物和乳化剂于90℃进行第二混合处理0.5小时,得到第二混合物;

[0118] 将第二混合物和环氧树脂、环氧稀释剂于90℃进行第三混合处理,得到第三混合物;

[0119] 将第三混合物在2小时内滴加水,降温至40℃,再进行过滤处理,得到水性非离子含磷环氧防腐乳液。

[0120] 制得水性非离子含磷环氧防腐乳液的固含量为65%;制得水性非离子含磷环氧防腐乳液的pH为7;制得水性非离子含磷环氧防腐乳液的环氧值为0.22mol/100克。

[0121] 实施例3

[0122] 一种水性非离子含磷环氧防腐乳液及其制备方法

[0123] 水性非离子含磷环氧防腐乳液

[0124] 水性非离子含磷环氧防腐乳液包括如下重量份数的组分:

[0125] 环氧树脂 250 份;

含磷丙烯酸单体改性环氧树脂 70 份;

环氧稀释剂 10 份;

乳化剂 15 份;

[0126] 助溶剂 10 份;

催化剂 0.4 份;

水 220 份。

[0127] 其中,环氧树脂为50份环氧树脂E-51和200份环氧树脂E-20的混合物;

[0128] 环氧稀释剂为乙二醇二缩水甘油醚;

[0129] 助溶剂为丙二醇甲醚;

[0130] 催化剂为0.2份三苯基磷和0.2份催化剂二叔丁基过氧化物的混合物;

[0131] 乳化剂由聚乙二醇PEG-2000、聚丙二醇PPG-100、聚醚胺MA-223、环氧树脂E-51、环氧树脂E20、催化剂三苯基磷按照6:2:10:5:20:0.2制成;

[0132] 含磷丙烯酸单体改性环氧树脂由环氧树脂E51、催化剂二特戊基过氧化物、含磷丙烯酸单体PAM-100、苯乙烯、丙烯酸丁酯、丙烯酸月桂酯、丙烯酸异冰片酯按照100:0.2:20:40:25:18:15制成。

[0133] 水性非离子含磷环氧防腐乳液的制备方法

[0134] (1) 根据实施例3提供的水性非离子含磷环氧防腐乳液提供各组分;

[0135] (2) 乳化剂的制备:在干燥氮气保护下,在带有回流冷凝装置的反应釜中加入配方量的聚乙二醇、聚丙二醇、聚醚胺及环氧树脂,60℃搅拌溶解,待完全溶解后升温至150℃,缓慢加入催化剂,保温4小时,降温得到乳化剂,备用;

[0136] (3) 含磷丙烯酸单体改性环氧树脂的制备:

[0137] a) 预乳化:常温常压下,将配方量的催化剂、含磷丙烯酸单体、苯乙烯、丙烯酸丁酯、丙烯酸月桂酯、丙烯酸异冰片酯等单体搅拌均匀,备用;

[0138] b) 聚合:在反应釜的釜底加入配方量的环氧树脂和助溶剂,升温至85℃,搅拌溶解20分钟,然后升温至140℃;取10%步骤a)所得预乳化液作为种子,一次性投入反应釜釜底,反应并保温30分钟,滴加时间为240分钟,反应温度为140℃;

[0139] c) 后消除:把步骤b)所得聚合改性物保温至140℃,一次性投入配方量催化剂,保温120分钟,保温结束后,降温至70℃,过滤后出料作为备用;

[0140] (4) 水性非离子含磷环氧防腐乳液的乳化:将含磷丙烯酸单体改性环氧树脂、助溶剂和催化剂于90℃进行第一混合处理,得到第一混合物;

[0141] 将第一混合物和乳化剂于90℃进行第二混合处理0.5小时,得到第二混合物;

[0142] 将第二混合物和环氧树脂、环氧稀释剂于90℃进行第三混合处理,得到第三混合物;

[0143] 将第三混合物在2小时内滴加水,降温至45℃,再进行过滤处理,得到水性非离子含磷环氧防腐乳液。

[0144] 制得水性非离子含磷环氧防腐乳液的固含量为60%;制得水性非离子含磷环氧防腐乳液的pH为7;制得水性非离子含磷环氧防腐乳液的环氧值为0.18mol/100克。

[0145] 性能测试:

[0146] 对上述实施例1~3制得水性非离子含磷环氧防腐乳液进行性能测试,将实施例1~3制得水性非离子含磷环氧防腐乳液分别制备成环氧磷酸锌底漆和环氧富锌底漆,再分别测定环氧磷酸锌底漆和环氧富锌底漆的以下性能:

[0147] 耐盐水测试:参照GB/T 9274-1988测试方法测试。

[0148] 耐盐雾性能测试:参照GB/T 1771-2007测试方法测试。

[0149] 耐水测试:参照GB/T 1733-1993测试方法测试。

[0150] 耐湿热测试:参照GB/T 1740-2007测试方法测试。

[0151] 其中,环氧磷酸锌底漆的配方如下表1所示,制备方法为:按序号依次往搅拌缸中加入序号1-7的原料,在1200r/min搅拌10分钟,然后研磨细度至30um以下,依次加入序号8-13的原料,在2000r/min搅拌45分钟,取少量在玻璃板上刮膜无缩孔,用250目过滤布过滤出料。静置消泡之后加入序号14搅拌均匀,喷板测试。

[0152] 表1

序号	原料	用量 (份)
1	水	15
2	BYK-190	1
3	TEGO 902W	0.3
4	1250 目沉淀硫酸钡	12.3
5	800 目磷酸锌	10
6	R-996	14
[0153] 7	水	1
8	环氧乳液	42
9	TEGO 270	0.3
10	PPH	0.4
11	BYK-028	0.1
12	ASCOTRAN H16	0.2
13	RHEOLATE 299	0.4
14	固化剂	3

[0154] 环氧富锌底漆的配方如下表2所示,制备方法为:按序号依次往搅拌缸中加入序号1-6的原料,在800r/min搅拌10分钟,然后升到2000r/min搅拌45分钟,取少量在玻璃板上刮膜无缩孔,用250目过滤布过滤出料。静置消泡之后加入序号7-8搅拌均匀,喷板测试。

[0155] 表2

序号	原料	用量 (份)
[0156]		

	1	固化剂	10
	2	BYK-190	1
	3	TEGO 902W	0.3
	4	膨润土	1
[0157]	5	锌粉	81
	6	气相二氧化硅	0.5
	7	水	0.2
	8	环氧乳液	4

[0158] 结果分析：

[0159] 实施例1~3分别制备得到的环氧磷酸锌底漆，性能分析如表3所示，耐水性能中，实施例1得到的环氧磷酸锌底漆600小时不起泡，实施例2得到的环氧磷酸锌底漆720小时不起泡，实施例3得到的环氧磷酸锌底漆800小时不起泡，耐盐水性能中，实施例1得到的环氧磷酸锌底漆650小时不起泡，实施例2得到的环氧磷酸锌底漆700小时不起泡，实施例3得到的环氧磷酸锌底漆650小时不起泡，耐盐雾性能中，实施例1得到的环氧磷酸锌底漆500小时不起泡，实施例2得到的环氧磷酸锌底漆550小时不起泡，实施例3得到的环氧磷酸锌底漆530小时不起泡，耐湿热性能中，实施例1得到的环氧磷酸锌底漆700小时不起泡，实施例2得到的环氧磷酸锌底漆640小时不起泡，实施例3得到的环氧磷酸锌底漆600小时不起泡。

[0160] 实施例1~3分别制备得到的环氧富锌底漆，性能分析如表3所示，耐水性能中，实施例1得到的环氧富锌底漆780小时不起泡，实施例2得到的环氧富锌底漆820小时不起泡，实施例3得到的环氧富锌底漆840小时不起泡，耐盐水性能中，实施例1得到的环氧富锌底漆650小时不起泡，实施例2得到的环氧富锌底漆680小时不起泡，实施例3得到的环氧富锌底漆600小时不起泡，耐盐雾性能中，实施例1得到的环氧富锌底漆900小时不起泡，实施例2得到的环氧富锌底漆1200小时不起泡，实施例3得到的环氧富锌底漆1250小时不起泡，耐湿热性能中，实施例1得到的环氧富锌底漆600小时不起泡，实施例2得到的环氧富锌底漆720小时不起泡，实施例3得到的环氧富锌底漆650小时不起泡。

[0161] 本发明提供的水性非离子含磷环氧防腐乳液，即使湿度环境达80%，搭配环氧固化剂制备的富锌底漆具有较好的硬度、湿附着力性能，40℃耐湿热可以达到500小时不起泡不脱落，70um耐盐雾达到1200小时不起泡，搭配双组份聚氨酯面漆可以耐盐雾2000小时不起泡。该环氧乳液搭配磷酸锌防锈颜料制成的底漆，再加上环氧固化剂，常温自干7天，耐湿热400小时不起泡，耐水720小时不起泡脱落，耐盐水720小时不起泡，耐盐雾500小时不起泡脱落。

[0162] 综上，本申请实施例得到的水性非离子含磷环氧防腐乳液固含量可以达到65%，极大地提高了水性非离子含磷环氧防腐乳液的湿附着力、耐水性、耐酸碱、耐盐水、耐盐雾性能及防腐性能，其性能不亚于油性环氧涂料，极大地推动了工业水性化的发展。

[0163] 表3

		耐水性能	耐盐水性能	耐盐雾性能	耐湿热性能	
[0164]	环氧磷	实施例 1	600 小时不起泡	650 小时不起泡	500 小时不起泡	700 小时不起泡
	酸锌底	实施例 2	720 小时不起泡	700 小时不起泡	550 小时不起泡	640 小时不起泡
	漆	实施例 3	800 小时不起泡	650 小时不起泡	530 小时不起泡	600 小时不起泡
	环氧富 锌底漆	实施例 1	780 小时不起泡	650 小时不起泡	900 小时不起泡	600 小时不起泡
		实施例 2	820 小时不起泡	680 小时不起泡	1200 小时不起泡	720 小时不起泡
		实施例 3	840 小时不起泡	600 小时不起泡	1250 小时不起泡	650 小时不起泡

[0165] 以上所述仅为本申请的较佳实施例而已,并不用以限制本申请,凡在本申请的精神和原则之内所作的任何修改、等同替换和改进等,均应包含在本申请的保护范围之内。