



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 113045990 A

(43) 申请公布日 2021.06.29

(21) 申请号 202110340435.0

C09D 5/32 (2006.01)

(22) 申请日 2021.03.30

C08G 81/00 (2006.01)

(71) 申请人 苏州群鹰防腐材料有限公司

地址 215000 江苏省苏州市平江区宋仙洲
巷17,19号(门面西-11室)

(72) 发明人 张广群

(74) 专利代理机构 南京经纬专利商标代理有限公司 32200

代理人 尹红红

(51) Int. Cl.

C09D 201/00 (2006.01)

C09D 187/00 (2006.01)

C09D 7/62 (2018.01)

C09D 7/65 (2018.01)

C09D 5/08 (2006.01)

权利要求书1页 说明书6页

(54) 发明名称

一种无溶剂超耐磨弹性防腐涂料

(57) 摘要

本发明公开了一种无溶剂超耐磨弹性防腐涂料,所述涂料由以下重量份的原料制备而成:弹性乳液30-60份、木质素改性聚脲弹性体20-50份、热塑性树脂15-30份、羧基改性的功能填料10-20份、分散剂8-15份和羧基紫外线吸收剂5-10份。本发明制得的涂料具有较高的耐磨性和抗酸碱性能,同时,具有良好的抗紫外性能,能够适应较大的温度区间而使得涂料不变形不开裂。该涂料在制备过程中未添加溶剂,不会释放污染物质,安全环保无污染。因此,本发明制得的涂料适于涂料行业普遍推广与应用。

1. 一种无溶剂超耐磨弹性防腐涂料,其特征在于,所述涂料由以下重量份的原料制备而成:

弹性乳液30-60份、木质素改性聚脲弹性体20-50份、热塑性树脂15-30份、羧基改性的功能填料10-20份、分散剂8-15份和羧基紫外线吸收剂5-10份;

其中所述功能填料包括重晶石粉、高岭土、纳米二氧化钛、氧化锌、云母粉和羟基磷灰石,其质量比为(3-8):(2-5):(1-4):(1-3):(2-6):(2-4)。

2. 根据权利要求1所述的一种无溶剂超耐磨弹性防腐涂料,其特征在于,所述木质素改性聚脲弹性体的制备方法包括以下步骤:

(1) 使用90wt%的乙酸在硫酸为催化剂的条件下以1:(3-8)的料液比蒸煮桉木片2-5h,通过减压过滤分离粗浆和蒸煮液,将蒸煮液进行10倍浓缩后加入去离子水中进行沉淀,静置过夜后进行真空过滤并将滤饼用热水进行洗涤,将滤饼冷冻干燥即得乙酸木质素;

(2) 将端氨基聚醚D2000溶于溶剂N, N-二甲基乙酰胺中,缓慢滴入装有二苯基甲烷二异氰酸酯的三口烧瓶中,在室温下进行搅拌预聚30min后,再将溶有扩链剂二甲硫基甲苯二胺的溶剂加入烧瓶中,此时应使溶液中继续搅拌5-10min,即可得到所合成的聚脲弹性体;

(3) 称取乙酸木质素并溶于N,N-二甲基乙酰胺溶液中,使得乙酸木质素的质量分数为20-40%,然后再加入1/4-1/2于木质素溶液质量的聚脲弹性体,80℃温度下搅拌反应1-3h,得到木质素改性聚脲弹性体。

3. 根据权利要求1所述的一种无溶剂超耐磨弹性防腐涂料,其特征在于,所述的热塑性树脂包括聚四氟乙烯、聚苯乙烯或聚氯乙烯的一种或几种组合。

4. 根据权利要求1所述的一种无溶剂超耐磨弹性防腐涂料,其特征在于,所述羧基改性的功能填料为使用羧基改性的硅烷偶联剂改性的功能填料。

5. 根据权利要求1所述的一种无溶剂超耐磨弹性防腐涂料,其特征在于,所述羧基改性的硅烷偶联剂的制备方法,包括以下步骤:将15g γ -氨丙基三乙氧基硅烷、10g琥珀酸酐和5mL三乙胺用80mL乙酸乙酯溶解,于80℃条件下加热回流2-4h;然后通过减压蒸馏去除有机溶剂,得到羧基改性的硅烷偶联剂。

6. 根据权利要求1所述的一种无溶剂超耐磨弹性防腐涂料,其特征在于,所述分散剂包括乙烯基双硬脂酰胺、硬脂酸单甘油酯和三硬脂酸甘油酯的一种或几种组合。

7. 根据权利要求1所述的一种无溶剂超耐磨弹性防腐涂料,其特征在于,所述羧基紫外线吸收剂为羧基化聚醚有机硅紫外线吸收剂。

8. 权利要求1-7任一项所述的防腐涂料的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

(1) 按重量份称取各原料;

(2) 热塑性树脂加热软化后加入木质素改性聚脲弹性体、羧基改性的功能填料和羧基紫外线吸收剂于40-60℃温度下反应30-50min;

(3) 向步骤(2)反应后的溶液中加入弹性乳液搅拌反应20-40min后,再加入分散剂搅拌混合2-4h,即制得无溶剂超耐磨弹性防腐涂料。

一种无溶剂超耐磨弹性防腐涂料

技术领域

[0001] 本发明属于涂料技术领域,具体涉及一种无溶剂超耐磨弹性防腐涂料。

背景技术

[0002] 防腐涂料,一般分为常规防腐涂料和重防腐涂料,是油漆涂料中必不可少的一种涂料。常规防腐涂料是在一般条件下,对金属等起到防腐蚀的作用,保护有色金属使用的寿命;重防腐涂料是指相对常规防腐涂料而言,能在相对苛刻腐蚀环境里应用,并具有能达到比常规防腐涂料更长保护期的一类防腐涂料。

[0003] 对于防腐涂料来说,由于对产品性能要求的不断提高,对基体的腐蚀防护要求也越来越高,然而传统的防腐涂料,已经不能满足现在的使用需求。个别性能突出的成本又很高,降低了涂层的性价比,而且相当一部分涂层因含铅锌或铬酸盐等重金属或有毒物质,存在一定的环境污染风险,也消耗了大量的不可再生资源,不利于社会经济的可持续发展。因此,开发各类新型长效环保的防腐蚀涂料一直为研究的热点问题。

发明内容

[0004] 为了解决以上现有技术存在的问题,本发明的目的在于提供一种无溶剂超耐磨弹性防腐涂料。

[0005] 为了实现上述目的,本发明提供以下技术方案:

一种无溶剂超耐磨弹性防腐涂料,所述涂料由以下重量份的原料制备而成:

弹性乳液30-60份、木质素改性聚脲弹性体20-50份、热塑性树脂15-30份、羧基改性的功能填料10-20份、分散剂8-15份和羧基紫外线吸收剂5-10份;

其中所述功能填料包括重晶石粉、高岭土、纳米二氧化钛、氧化锌、云母粉和羟基磷灰石,其质量比为(3-8):(2-5):(1-4):(1-3):(2-6):(2-4)。

[0006] 进一步的,所述木质素改性聚脲弹性体的制备方法包括以下步骤:

(1)使用90wt%的乙酸在硫酸为催化剂的条件下以1:(3-8)的料液比蒸煮桉木片2-5h,通过减压过滤分离粗浆和蒸煮液,将蒸煮液进行10倍浓缩后加入去离子水中进行沉淀,静置过夜后进行真空过滤并将滤饼用热水进行洗涤,将滤饼冷冻干燥即得乙酸木质素;

(2)将端氨基聚醚D2000溶于溶剂N,N-二甲基乙酰胺中,缓慢滴入装有二苯基甲烷二异氰酸酯的三口烧瓶中,在室温下进行搅拌预聚30min后,再将溶有扩链剂二甲硫基甲苯二胺的溶剂加入烧瓶中,此时应使溶液中继续搅拌5-10min,即可得到所合成的聚脲弹性体;

(3)称取乙酸木质素并溶于N,N-二甲基乙酰胺溶液中,使得乙酸木质素的质量分数为20-40%,然后再加入1/4-1/2于木质素溶液质量的聚脲弹性体,80℃温度下搅拌反应1-3h,得到木质素改性聚脲弹性体。

[0007] 进一步的,所述的热塑性树脂包括聚四氟乙烯、聚苯乙烯或聚氯乙烯的一种或几种组合。

[0008] 进一步的,所述羧基改性的功能填料为使用羧基改性的硅烷偶联剂改性的功能填料。

[0009] 进一步的,所述羧基改性的硅烷偶联剂的制备方法,包括以下步骤:将15g γ -氨丙基三乙氧基硅烷、10g琥珀酸酐和5mL三乙胺用80mL乙酸乙酯溶解,于80°C条件下加热回流2-4h;然后通过减压蒸馏去除有机溶剂,得到羧基改性的硅烷偶联剂。

[0010] 进一步的,所述分散剂包括乙烯基双硬脂酰胺、硬脂酸单甘油酯和三硬脂酸甘油酯的一种或几种组合。

[0011] 进一步的,所述羧基紫外线吸收剂为羧基化聚醚有机硅紫外线吸收剂。

[0012] 本发明所述的防腐涂料的制备方法,包括以下步骤:

(1)按重量份称取各原料;

(2)热塑性树脂加热软化后加入木质素改性聚脲弹性体、羧基改性的功能填料和羧基紫外线吸收剂于40-60°C温度下反应30-50min;

(3)向步骤(2)反应后的溶液中加入弹性乳液搅拌反应20-40min后,再加入分散剂搅拌混合2-4h,即制得无溶剂超耐磨弹性防腐涂料。

[0013] 有益效果:本发明提供了一种无溶剂超耐磨弹性防腐涂料,本发明制得的涂料具有较高的耐磨性和抗酸碱性能,同时,具有良好的抗紫外性能,能够适应较大的温度区间而使得涂料不变形不开裂。经过木质素改性处理的聚脲弹性体,能够进一步提高聚脲弹性体的耐磨性和机械强度,并且由于木质素表面含有大量的羟基基团,其能够与羧基改性的功能填料进行化学交联,从而保证功能填料与基体原料长期的交联状态而不析出,从而确保了涂料性能的进一步提高。该涂料在制备过程中未添加溶剂,不会释放污染物质,安全环保无污染。因此,本发明制得的涂料适于涂料行业普遍推广与应用。

具体实施方式

[0014] 下面结合具体实施例来进一步描述本发明,但实施例仅是范例性的,并不对本发明的范围构成任何限制。本领域技术人员应该理解的是,在不偏离本发明的精神和范围下可以对本发明技术方案的细节和形式进行修改或替换,但这些修改和替换均落入本发明的保护范围内。

[0015] 实施例1

一种无溶剂超耐磨弹性防腐涂料,所述涂料由以下重量份的原料制备而成:

弹性乳液30份、木质素改性聚脲弹性体20份、热塑性树脂15份、羧基改性的功能填料10份、分散剂8份和羧基紫外线吸收剂5份;

其中所述功能填料包括重晶石粉、高岭土、纳米二氧化钛、氧化锌、云母粉和羟基磷灰石,其质量比为3:2:1:1: 1: 2。

[0016] 所述木质素改性聚脲弹性体的制备方法包括以下步骤:

(1)使用90wt%的乙酸在硫酸为催化剂的条件下以1:3的料液比蒸煮桉木片2h,通过减压过滤分离粗浆和蒸煮液,将蒸煮液进行10倍浓缩后加入去离子水中进行沉淀,静置过夜后进行真空过滤并将滤饼用热水进行洗涤,将滤饼冷冻干燥即得乙酸木质素;

(2)将端氨基聚醚D2000溶于溶剂N, N-二甲基乙酰胺中,缓慢滴入装有二苯基甲烷二异氰酸酯的三口烧瓶中,在室温下进行搅拌预聚30min后,再将溶有扩链剂二甲硫基甲

苯二胺的溶剂加入烧瓶中,此时应使溶液中继续搅拌5min,即可得到所合成的聚脲弹性体;

(3)称取乙酸木质素并溶于N,N-二甲基乙酰胺溶液中,使得乙酸木质素的质量分数为20%,然后再加入1/4于木质素溶液质量的聚脲弹性体,80℃温度下搅拌反应1h,得到木质素改性聚脲弹性体。

[0017] 所述的热塑性树脂为聚四氟乙烯。

[0018] 所述羧基改性的功能填料为使用羧基改性的硅烷偶联剂改性的功能填料。

[0019] 所述羧基改性的硅烷偶联剂的制备方法,包括以下步骤:将15g γ -氨丙基三乙氧基硅烷、10g琥珀酸酐和5mL三乙胺用80mL乙酸乙酯溶解,于80℃条件下加热回流2h;然后通过减压蒸馏去除有机溶剂,得到羧基改性的硅烷偶联剂。

[0020] 所述分散剂为乙烯基双硬脂酰胺。

[0021] 所述羧基紫外线吸收剂为羧基化聚醚有机硅紫外线吸收剂(本发明所述该化合物的制备方法详见:羧基化聚醚有机硅紫外线吸收剂 CPE-MUVS 的合成、表征及应用,精细化工,第28卷第12期)。

[0022] 本发明所述的防腐涂料的制备方法,包括以下步骤:

(1)按重量份称取各原料;

(2)热塑性树脂加热软化后加入木质素改性聚脲弹性体、羧基改性的功能填料和羧基紫外线吸收剂于40℃温度下反应30min;

(3)向步骤(2)反应后的溶液中加入弹性乳液搅拌反应20min后,再加入分散剂搅拌混合2h,即制得无溶剂超耐磨弹性防腐涂料。

[0023] 实施例2

一种无溶剂超耐磨弹性防腐涂料,所述涂料由以下重量份的原料制备而成:

弹性乳液45份、木质素改性聚脲弹性体35份、热塑性树脂22份、羧基改性的功能填料15份、分散剂12份和羧基紫外线吸收剂7份;

其中所述功能填料包括重晶石粉、高岭土、纳米二氧化钛、氧化锌、云母粉和羟基磷灰石,其质量比为5:3:3:2:4:3。

[0024] 所述木质素改性聚脲弹性体的制备方法包括以下步骤:

(1)使用90wt%的乙酸在硫酸为催化剂的条件下以1:5的料液比蒸煮桉木片4h,通过减压过滤分离粗浆和蒸煮液,将蒸煮液进行10倍浓缩后加入去离子水中进行沉淀,静置过夜后进行真空过滤并将滤饼用热水进行洗涤,将滤饼冷冻干燥即得乙酸木质素;

(2)将端氨基聚醚D2000溶于溶剂N, N-二甲基乙酰胺中,缓慢滴入装有二苯基甲烷二异氰酸酯的三口烧瓶中,在室温下进行搅拌预聚30min后,再将溶有扩链剂二甲硫基甲苯二胺的溶剂加入烧瓶中,此时应使溶液中继续搅拌6min,即可得到所合成的聚脲弹性体;

(3)称取乙酸木质素并溶于N,N-二甲基乙酰胺溶液中,使得乙酸木质素的质量分数为30%,然后再加入1/3于木质素溶液质量的聚脲弹性体,80℃温度下搅拌反应2h,得到木质素改性聚脲弹性体。

[0025] 所述的热塑性树脂为质量比为1:1的聚四氟乙烯和聚苯乙烯。

[0026] 所述羧基改性的功能填料为使用羧基改性的硅烷偶联剂改性的功能填料。

[0027] 所述羧基改性的硅烷偶联剂的制备方法,包括以下步骤:将15g γ -氨丙基三乙氧基硅烷、10g琥珀酸酐和5mL三乙胺用80mL乙酸乙酯溶解,于80℃条件下加热回流3h;然后通

过减压蒸馏去除有机溶剂,得到羧基改性的硅烷偶联剂。

[0028] 所述分散剂为质量比为1:1:1的乙烯基双硬脂酰胺、硬脂酸单甘油酯和三硬脂酸甘油酯。

[0029] 进一步的,所述羧基紫外线吸收剂为羧基化聚醚有机硅紫外线吸收剂。

[0030] 本发明所述的防腐涂料的制备方法,包括以下步骤:

(1)按重量份称取各原料;

(2)热塑性树脂加热软化后加入木质素改性聚脲弹性体、羧基改性的功能填料和羧基紫外线吸收剂于50℃温度下反应40min;

(3)向步骤(2)反应后的溶液中加入弹性乳液搅拌反应30min后,再加入分散剂搅拌混合3h,即制得无溶剂超耐磨弹性防腐涂料。

[0031] 实施例3

一种无溶剂超耐磨弹性防腐涂料,所述涂料由以下重量份的原料制备而成:

弹性乳液50份、木质素改性聚脲弹性体40份、热塑性树脂250份、羧基改性的功能填料18份、分散剂13份和羧基紫外线吸收剂8份;

其中所述功能填料包括重晶石粉、高岭土、纳米二氧化钛、氧化锌、云母粉和羟基磷灰石,其质量比为6:4:3:2:5:3。

[0032] 所述木质素改性聚脲弹性体的制备方法包括以下步骤:

(1)使用90wt%的乙酸在硫酸为催化剂的条件下以1:6的料液比蒸煮桉木片4h,通过减压过滤分离粗浆和蒸煮液,将蒸煮液进行10倍浓缩后加入去离子水中进行沉淀,静置过夜后进行真空过滤并将滤饼用热水进行洗涤,将滤饼冷冻干燥即得乙酸木质素;

(2)将端氨基聚醚D2000溶于溶剂N,N-二甲基乙酰胺中,缓慢滴入装有二苯基甲烷二异氰酸酯的三口烧瓶中,在室温下进行搅拌预聚30min后,再将溶有扩链剂二甲硫基甲苯二胺的溶剂加入烧瓶中,此时应使溶液中继续搅拌8min,即可得到所合成的聚脲弹性体;

(3)称取乙酸木质素并溶于N,N-二甲基乙酰胺溶液中,使得乙酸木质素的质量分数为20-40%,然后再加入1/3于木质素溶液质量的聚脲弹性体,80℃温度下搅拌反应2.5h,得到木质素改性聚脲弹性体。

[0033] 所述的热塑性树脂为聚苯乙烯。

[0034] 所述羧基改性的功能填料为使用羧基改性的硅烷偶联剂改性的功能填料。

[0035] 所述羧基改性的硅烷偶联剂的制备方法,包括以下步骤:将15g γ -氨丙基三乙氧基硅烷、10g琥珀酸酐和5mL三乙胺用80mL乙酸乙酯溶解,于80℃条件下加热回流3.5h;然后通过减压蒸馏去除有机溶剂,得到羧基改性的硅烷偶联剂。

[0036] 所述分散剂为硬脂酸单甘油酯。

[0037] 所述羧基紫外线吸收剂为羧基化聚醚有机硅紫外线吸收剂。

[0038] 本发明所述的防腐涂料的制备方法,包括以下步骤:

(1)按重量份称取各原料;

(2)热塑性树脂加热软化后加入木质素改性聚脲弹性体、羧基改性的功能填料和羧基紫外线吸收剂于55℃温度下反应45min;

(3)向步骤(2)反应后的溶液中加入弹性乳液搅拌反应35min后,再加入分散剂搅拌混合3.5h,即制得无溶剂超耐磨弹性防腐涂料。

[0039] 实施例4

一种无溶剂超耐磨弹性防腐涂料,所述涂料由以下重量份的原料制备而成:

弹性乳液60份、木质素改性聚脲弹性体50份、热塑性树脂30份、羧基改性的功能填料20份、分散剂15份和羧基紫外线吸收剂10份;

其中所述功能填料包括重晶石粉、高岭土、纳米二氧化钛、氧化锌、云母粉和羟基磷灰石,其质量比为8: 5:4: 3: 6: 4。

[0040] 所述木质素改性聚脲弹性体的制备方法包括以下步骤:

(1)使用90wt%的乙酸在硫酸为催化剂的条件下以1:8的料液比蒸煮桉木片5h,通过减压过滤分离粗浆和蒸煮液,将蒸煮液进行10倍浓缩后加入去离子水中进行沉淀,静置过夜后进行真空过滤并将滤饼用热水进行洗涤,将滤饼冷冻干燥即得乙酸木质素;

(2)将端氨基聚醚D2000溶于溶剂N,N-二甲基乙酰胺中,缓慢滴入装有二苯基甲烷二异氰酸酯的三口烧瓶中,在室温下进行搅拌预聚30min后,再将溶有扩链剂二甲硫基甲苯二胺的溶剂加入烧瓶中,此时应使溶液中继续搅拌10min,即可得到所合成的聚脲弹性体;

(3)称取乙酸木质素并溶于N,N-二甲基乙酰胺溶液中,使得乙酸木质素的质量分数为40%,然后再加入1/2于木质素溶液质量的聚脲弹性体,80℃温度下搅拌反应3h,得到木质素改性聚脲弹性体。

[0041] 所述的热塑性树脂为聚氯乙烯。

[0042] 所述羧基改性的功能填料为使用羧基改性的硅烷偶联剂改性的功能填料。

[0043] 所述羧基改性的硅烷偶联剂的制备方法,包括以下步骤:将15g γ -氨丙基三乙氧基硅烷、10g琥珀酸酐和5mL三乙胺用80mL乙酸乙酯溶解,于80℃条件下加热回流4h;然后通过减压蒸馏去除有机溶剂,得到羧基改性的硅烷偶联剂。

[0044] 所述分散剂为三硬脂酸甘油酯。

[0045] 所述羧基紫外线吸收剂为羧基化聚醚有机硅紫外线吸收剂。

[0046] 本发明所述的防腐涂料的制备方法,包括以下步骤:

(1)按重量份称取各原料;

(2)热塑性树脂加热软化后加入木质素改性聚脲弹性体、羧基改性的功能填料和羧基紫外线吸收剂于60℃温度下反应50min;

(3)向步骤(2)反应后的溶液中加入弹性乳液搅拌反应40min后,再加入分散剂搅拌混合4h,即制得无溶剂超耐磨弹性防腐涂料。

[0047] 对比例1

对比例1与实施例2的区别在于,聚脲弹性体没有经过木质素改性处理。

[0048] 对比例2

对比例2与实施例2的区别在于,功能填料未经羧基改性。

[0049] 将实施例1-4和对比例1-2制得的涂料进行以下性能测试,测定结果如表1所示。从表1中得出,本发明制得的涂料具有较高的耐磨性和抗酸碱性能,同时,具有良好的抗紫外性能,能够适应较大的温度区间而使得涂料不变形不开裂。而对比例1和对比例2制得的涂料性能较差,其主要是由于,经过木质素改性处理的聚脲弹性体,能够进一步提高聚脲弹性体的耐磨性和机械强度,并且由于木质素表面含有大量的羟基基团,其能够与羧基改性的

功能填料进行化学交联,从而保证功能填料与基体原料长期的交联状态而不析出,从而确保了涂料性能的进一步提高。

[0050] 表1

样本	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	对比例 1	对比例 2	检测方法
磨损量 (g)	0.25	0.09	0.15	0.18	0.45	0.39	GB/T1768-79 (89)
耐 20%NaOH, 5d	极少起 泡	极少起 泡	极少起 泡	极少起 泡	起泡明 显	起泡明 显	GB/T9274-1988
耐 40%H ₂ SO ₄ , 5d	极少起 泡	极少起 泡	极少起 泡	极少起 泡	起泡明 显	起泡明 显	GB/T9274-1988
紫外线加速耐老 化时间	>2 年 不变色	>2 年 不变色	>2 年 不变色	>2 年 不变色	>2 年 不变色	2 个月 变黄	GB/T23987-2009
-20°C放置 1 个月	不 变 形, 不 开裂	不 变 形, 不 开裂	不 变 形, 不 开裂	不 变 形, 不 开裂	变形, 开裂	变形, 开裂	涂料刷涂于固相 载体表面
200°C放置 1 个月	不 变 形, 不 开裂	不 变 形, 不 开裂	不 变 形, 不 开裂	不 变 形, 不 开裂	变形, 开裂	变形, 开裂	涂料刷涂于固相 载体表面