



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 112094561 B

(45) 授权公告日 2022.01.04

(21) 申请号 201910520499.1

C09D 5/25 (2006.01)

(22) 申请日 2019.06.17

(56) 对比文件

(65) 同一申请的已公布的文献号

CN 103725179 A, 2014.04.16

申请公布号 CN 112094561 A

CN 106752718 A, 2017.05.31

CN 107083152 A, 2017.08.22

(43) 申请公布日 2020.12.18

CN 106883751 A, 2017.06.23

(73) 专利权人 PPG工业俄亥俄公司

JP 2017078125 A, 2017.04.27

地址 美国俄亥俄州

EP 0994141 A2, 2000.04.19

(72) 发明人 朱罗毅

审查员 宋雪

(74) 专利代理机构 中国贸促会专利商标事务所

有限公司 11038

代理人 冯奕

(51) Int. Cl.

C09D 163/00 (2006.01)

C09D 7/61 (2018.01)

C09D 7/65 (2018.01)

权利要求书4页 说明书13页

(54) 发明名称

绝缘涂层组合物

(57) 摘要

本发明涉及一种绝缘涂层组合物,涂覆有这种绝缘涂层组合物的基材以及一种利用所述绝缘涂层组合物来保护基材的方法。所述绝缘涂层组合物包含至少以下组分:a)化学增韧的环氧树脂组分,其中增韧链段是弹性体链段,其通过化学反应链接于环氧树脂上,并且基于化学增韧的环氧树脂组分的总重量计,增韧链段的比例为20-49重量%;b)固化剂;c)增强纤维;和d)密度在0.05-0.7g/cm³、优选0.08-0.5g/cm³、更优选0.1-0.4g/cm³范围内的低密度填料。

1. 一种绝缘涂层组合物,其包含至少以下组分:

a) 化学增韧的环氧树脂组分,其中增韧链段是弹性体链段,其通过化学反应链接于环氧树脂上,并且基于化学增韧的环氧树脂组分的总重量计,增韧链段的比例为20-49重量%;

b) 固化剂;

c) 增强纤维;和

d) 密度在 $0.05-0.7\text{g}/\text{cm}^3$ 范围内的低密度填料;

其中所述化学增韧的环氧树脂组分选自聚酯改性环氧树脂、聚(甲基)丙烯酸改性环氧树脂、聚氨酯改性环氧树脂、聚醚改性环氧树脂、苯乙烯聚合物改性环氧树脂、聚烯烃改性环氧树脂和聚酰胺改性环氧树脂的至少一种。

2. 根据权利要求1所述的绝缘涂层组合物,其中所述低密度填料具有 $0.08-0.5\text{g}/\text{cm}^3$ 范围内的密度。

3. 根据权利要求1所述的绝缘涂层组合物,其中所述低密度填料具有 $0.1-0.4\text{g}/\text{cm}^3$ 范围内的密度。

4. 根据权利要求1所述的绝缘涂层组合物,其中所述增韧链段的比例为23-45重量%。

5. 根据权利要求4所述的绝缘涂层组合物,其中所述增韧链段的比例为32-42重量%。

6. 根据权利要求1所述的绝缘涂层组合物,其中所述化学增韧的环氧树脂组分选自聚酯改性环氧树脂和/或聚(甲基)丙烯酸改性环氧树脂。

7. 根据权利要求1所述的绝缘涂层组合物,其中所述化学增韧的环氧树脂组分选自聚酯改性环氧树脂。

8. 根据权利要求1至7任一项所述的绝缘涂层组合物,其中所述化学增韧的环氧树脂组分基于选自芳族环氧树脂、脂族和/或脂环族多环氧化物的环氧树脂。

9. 根据权利要求8所述的绝缘涂层组合物,其中所述化学增韧的环氧树脂组分基于双酚的环氧树脂。

10. 根据权利要求9所述的绝缘涂层组合物,其中所述化学增韧的环氧树脂组分基于双酚A、双酚F或双酚A/F以及它们的氢化产物。

11. 根据权利要求1至7任一项所述的绝缘涂层组合物,其中所述的绝缘涂层组合物包含热固性聚合物作为基料,且所述化学增韧的环氧树脂组分构成组合物中热固性聚合物基料总量的至少60重量%。

12. 根据权利要求1至7任一项所述的绝缘涂层组合物,其中所述的绝缘涂层组合物包含热固性聚合物作为基料,且所述化学增韧的环氧树脂组分构成组合物中热固性聚合物基料总量的超过75重量%。

13. 根据权利要求1至7任一项所述的绝缘涂层组合物,其中所述的绝缘涂层组合物包含热固性聚合物作为基料,且所述化学增韧的环氧树脂组分构成组合物中热固性聚合物基料总量的超过85重量%。

14. 根据权利要求1至7任一项所述的绝缘涂层组合物,其中所述的绝缘涂层组合物包含热固性聚合物作为基料,且所述化学增韧的环氧树脂组分构成组合物中热固性聚合物基料总量的超过95重量%。

15. 根据权利要求1至7任一项所述的绝缘涂层组合物,其中所述的绝缘涂层组合物包

含热固性聚合物作为基料,且所述化学增韧的环氧树脂组分构成组合中热固性聚合物基料总量的100重量%。

16.根据权利要求1至7任一项所述的绝缘涂层组合物,其中所述固化剂的含量为基于组合物总重计的10-30重量%。

17.根据权利要求1至7任一项所述的绝缘涂层组合物,其中所述增强纤维的含量为基于组合物总重计的2.1-6重量%。

18.根据权利要求1至7任一项所述的绝缘涂层组合物,其中所述增强纤维的含量为基于组合物总重计的2.5-5重量%。

19.根据权利要求1至7任一项所述的绝缘涂层组合物,其中所述增强纤维的含量为基于组合物总重计的3-4.5重量%。

20.根据权利要求1至7任一项所述的绝缘涂层组合物,其中所述低密度填料的含量在5-60重量%的范围内,基于组合物总重计。

21.根据权利要求1至7任一项所述的绝缘涂层组合物,其中所述低密度填料的含量在7-50重量%的范围内,基于组合物总重计。

22.根据权利要求1至7任一项所述的绝缘涂层组合物,其中所述低密度填料的含量在10-30重量%的范围内,基于组合物总重计。

23.根据权利要求1至7任一项所述的绝缘涂层组合物,其中所述低密度填料包含玻璃空心微球和有机聚合物微球的组合。

24.根据权利要求23所述的绝缘涂层组合物,其中所述低密度填料由玻璃空心微球和有机聚合物微球构成。

25.根据权利要求23所述的绝缘涂层组合物,其中所述组合物包含5-30重量%的玻璃空心微球和5-20重量%的有机聚合物微球,各自基于组合物的总重量计。

26.根据权利要求25所述的绝缘涂层组合物,其中所述组合物包含8-21重量%的玻璃空心微球。

27.根据权利要求25所述的绝缘涂层组合物,其中所述组合物包含8-15重量%的玻璃空心微球。

28.根据权利要求25所述的绝缘涂层组合物,其中所述组合物包含7-15重量%的有机聚合物微球。

29.根据权利要求25所述的绝缘涂层组合物,其中所述组合物包含8-12重量%的有机聚合物微球。

30.根据权利要求23所述的绝缘涂层组合物,其中玻璃空心微球与有机聚合物微球的质量比为0.6:1到2:1。

31.根据权利要求23所述的绝缘涂层组合物,其中玻璃空心微球与有机聚合物微球的质量比为1:1到1.6:1。

32.根据权利要求23所述的绝缘涂层组合物,其中所述有机聚合物微球是实心的。

33.根据权利要求32所述的绝缘涂层组合物,其中所述有机聚合物微球选自天然或合成的弹性或橡胶类聚合物材料。

34.根据权利要求33所述的绝缘涂层组合物,其中所述有机聚合物微球选自丙烯腈聚合物、聚苯乙烯、聚丙烯酸酯、聚烯烃、淀粉、聚乳酸、天然橡胶、丁苯橡胶、羧基丁苯橡胶、丁

腈橡胶、羧基丁腈橡胶、聚丁二烯橡胶、硅橡胶、氯丁橡胶、丙烯酸酯橡胶、丁苯吡橡胶、异戊橡胶、丁基橡胶、聚硫橡胶、丙烯酸酯-丁二烯橡胶、聚氨酯橡胶、氟橡胶和乙烯-乙酸乙烯酯聚合物中的至少一种；或者由前述聚合物和形成它们的单体之间形成的共聚物或具有核壳结构的共聚物或混合物。

35. 根据权利要求32所述的绝缘涂层组合物，其中所述聚合物微球包含丙烯腈聚合物、聚苯乙烯、聚丙烯酸酯、聚烯烃、聚丁二烯橡胶、乙烯-乙酸乙烯酯聚合物或由前述聚合物或形成它们的单体所形成的具有核壳结构的共聚物或混合物。

36. 根据权利要求35所述的绝缘涂层组合物，其中所述聚合物微球是具有丙烯腈聚合物壳的微球。

37. 根据权利要求32所述的绝缘涂层组合物，其中所述的聚合物微球被无机矿物粉末表面包覆，所述无机矿物粉末选自滑石、煅烧高岭土、石灰石、碳酸钙、硅灰石和/或气相二氧化硅。

38. 根据权利要求37所述的绝缘涂层组合物，其中所述无机矿物粉末选自碳酸钙。

39. 根据权利要求1至7任一项所述的绝缘涂层组合物，其中所述固化剂包括胺类中的一种或多种。

40. 根据权利要求1至7任一项所述的绝缘涂层组合物，其中所述固化剂包括胺加合物、聚酰胺和聚醚胺中的一种或多种。

41. 根据权利要求1至7任一项所述的绝缘涂层组合物，其中所述固化剂包括聚酰胺类固化剂。

42. 根据权利要求1至7任一项所述的绝缘涂层组合物，其中所述增强纤维包括聚酯纤维、矿物纤维、陶瓷纤维、玻璃纤维、碳纤维和玄武岩纤维中的至少一种。

43. 根据权利要求1至7任一项所述的绝缘涂层组合物，其中所述增强纤维包括选自玻璃纤维、碳纤维和/或陶瓷纤维的至少一种。

44. 根据权利要求1至7任一项所述的绝缘涂层组合物，其中所述组合物进一步包含基于组合物总重量计，5-15%的增塑剂和/或5-20%的稀释剂。

45. 基材，其上涂覆有根据权利要求1至44中任一项所述的绝缘涂层组合物。

46. 根据权利要求45的基材，其特征在于，所述基材为金属基材。

47. 根据权利要求45的基材，其特征在于，所述基材为钢。

48. 根据权利要求45的基材，其特征在于，所述基材为钢结构。

49. 根据权利要求45至48任一项的基材，其特征在于，所述基材上还涂覆有至少一个组成不同于前述权利要求1至44中任一项所述的绝缘涂层组合物的其他涂层。

50. 根据权利要求49所述的基材，其特征在于，所述其他涂层是具有防火功能的涂层。

51. 根据权利要求50的基材，其特征在于，所述具有防火功能的涂层是膨胀型防火涂层，其包含选自酸源、膨胀剂和碳源的组分。

52. 一种保护基材的方法，包括如下步骤：

(1) 提供任选地涂覆有第一涂层的基材；和

(2) 将如权利要求1至44任一项所述的绝缘涂层组合物涂覆于所述基材或基材上的第一涂层上。

53. 根据权利要求52的方法，其中所述第一涂层是具有防火功能的涂层。

54. 根据权利要求52的方法,其特征在于,所述基材为金属基材。
55. 根据权利要求52的方法,其特征在于,所述基材为钢。
56. 根据权利要求52的方法,其特征在于,所述基材为钢结构。
57. 根据权利要求53的方法,其特征在于,所述具有防火功能的涂层是膨胀型防火涂层,其包含选自酸源、膨胀剂和碳源的组分。

绝缘涂层组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及一种绝缘涂层组合物,涂覆有这种绝缘涂层组合物的基材以及一种利用所述绝缘涂层组合物来保护基材的方法。

背景技术

[0002] 在液化天然气开采、储存和运输过程中有可能会因为发生撞击、剧烈震动或长期腐蚀而产生液化天然气(Liquid Natural Gas-LNG,通常可能低至-162℃)泄露的风险。泄露出来的超低温液体将使周围钢结构在短时间内急剧降温,从而引发钢铁的冷脆现象,使钢铁发生开裂、断裂而导致结构的垮塌,从而引发进一步灾难。

[0003] 为延缓钢结构在遇到超冷液体时的急剧降温,会对相关钢结构进行隔热保护,例如采用聚氨酯泡沫塑料(PUR),聚异氰脲酸酯(PIR),泡沫玻璃,二氧化硅气凝胶毡等。传统的一些材料诸如岩棉和陶瓷纤维棉因为对人体有害,现在基本已经禁止使用;而隔热保护涂料,因其施工方便和持久耐用,越来越在工程上被考虑使用。

[0004] 现有技术中通常使用基于环氧树脂的隔热保护涂料来对钢结构进行抗腐蚀和隔热保护。例如,在CN105658748A中公开了一种包含至少一种增强纤维和粘附促进剂的基于环氧树脂的粉末涂料组合物。该组合物被涂覆在例如钢的基材上以提供抗腐蚀和片落性,但是没有提到可以提供在极低温条件下的隔热保护。

[0005] 但是,通常现有技术的这些环氧树脂基涂层在遭遇到超低温时会因涂层收缩产生的内应力大于涂层内聚力或者涂层和底材/底漆的附着力而发生开裂或者脱落,从而降低隔热性能,达不到预期的防护效果。严重的情况下,可能会带动基材上的防火涂层一起开裂甚至脱落,由此进一步影响防火性能。另外,这些普通的环氧树脂基的低温隔热涂料通常热传导系数较高,隔热效率低。

[0006] 因此,迫切需要改进基于纯环氧树脂的隔热保护涂料,以克服现有技术中的这些缺陷。

发明内容

[0007] 本发明的发明人经过广泛的实验和不断地努力,发现本发明的绝缘涂层组合物能够解决现有技术中的上述问题。特别的,根据本发明的绝缘涂层组合物能够获得更加柔韧且隔热效率更高的漆膜,提高基材的抗冷冻性能、特别是低温抗开裂性能(特别是在例如低至-120℃或-160℃甚或低至-180℃的超低温下),同时还能保护位于其下的基材上的已有涂层,例如具有防火功能的涂料(防火涂料),由此实现更好的防火性能。此外,根据本发明的组合物施工简便并持久耐用。特别适合本发明的基材是金属基材,尤其是钢,镀锌钢,铝,不锈钢或钢结构。

[0008] 因此,第一方面,本申请涉及一种绝缘涂层组合物,其包含至少以下组分:

[0009] a) 化学增韧的环氧树脂组分,其中增韧链段是弹性体链段,其通过化学反应键接于环氧树脂上并且基于化学增韧的环氧树脂组分的总重量计,增韧链段的比例为20-49重

量%，例如23-45重量%或32-42重量%；

[0010] b) 固化剂；

[0011] c) 增强纤维；和

[0012] d) 密度在 $0.05-0.7\text{g}/\text{cm}^3$ 、优选 $0.08-0.5\text{g}/\text{cm}^3$ 、更优选 $0.1-0.4\text{g}/\text{cm}^3$ 范围内的低密度填料。

[0013] 再一方面，本申请涉及一种基材，其上涂覆有如上所述的绝缘涂层组合物。

[0014] 另一方面，本申请涉及一种保护基材的方法，包括如下步骤：

[0015] (1) 提供任选地涂覆有第一涂层的基材；和

[0016] (2) 将如上所述的绝缘涂层组合物涂覆于所述基材或基材上的第一涂层上。

具体实施方式

[0017] 除了任何操作实施例或者另有指示之处外，表示说明书和权利要求中所用的成分、反应条件等的量的全部数字被理解为在全部的情况中是用术语“约”修饰。因此，除非有相反的指示，否则下面的说明书和附加的权利要求中阐明的数字参数是近似的，其可以根据本发明所寻求获得的期望的性能而变化。最起码，和并非打算限制等同原则对权利要求的范围的适用，每个数字参数应当至少按照所报告的有效数字的数值和通过使用通常的四舍五入技术来解释。

[0018] 虽然阐明本发明宽的范围的数字范围和参数是近似的，但是在具体实施例中所述数值是尽可能精确来报告的。但是任何数值本质上包含了由它们各自的测试测量中存在的标准偏差所必然形成的某些误差。

[0019] 同样，应当理解这里所述任何数字范围目的是包括处于其中的全部的子范围。例如范围“1-10”意图包括在所述最小值1和所述最大值10之间（并包括其）的全部子范围，即，具有最小值等于或者大于1和最大值等于或者小于10。

[0020] 作为在说明书和所附的权利要求中所用的，冠词“一个”、“一种”和“该（所述）”包括复数指代物，除非明确的和不含糊的限制于一个指代物。

[0021] 此外，在本说明书和所附的权利要求中，所用的术语“(甲基)丙烯酸”、“(甲基)丙烯酸系”或“聚(甲基)丙烯酸”或类似表达均指的是具有(甲基)丙烯酰基的基团的单体或化合物，并且包括丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯等以及它们的相应聚合物，优选丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯等。

[0022] 本文给出的本发明的各种实施方案和实施例均应理解为不对本发明的范围构成限制。

[0023] 根据本发明的组合物中包含热固性聚合物作为基料。基料一般理解为涂料中除了各种功能性添加剂如填料或增塑剂之外的不挥发物质，它们是成膜的基础组分如聚合物或树脂，并且例如在受热或与固化剂反应之后形成涂膜。根据本发明定义的化学增韧的环氧树脂组分构成该热固性聚合物的主要量，即优选占组合物中的热固性聚合物基料总量的至少60重量%、更优选至少75重量%、最优选至少85%、尤其至少95重量%或100重量%。化学增韧的环氧树脂组分对于由本发明组合物所形成的涂层的柔韧性改善而言是重要的。在一个有利的实施方式中，本发明的组合物中的热固性聚合物基料完全由根据本发明定义的化学增韧的环氧树脂组分构成。

[0024] 在本发明中，“化学增韧的环氧树脂组分”是指由环氧树脂通过有目的地使具有柔韧性的增韧链段经由接枝、缩合或加合等化学反应链接到环氧树脂上而直接得到的产物，或者将未经增韧的环氧树脂与前述直接得到的化学增韧产物相互混合而得到的产物。通过控制增韧链段的比例来调节环氧树脂的韧性。所述的增韧链段通常是弹性体链段。弹性体链段是来自于本领域技术人员熟知的弹性体(包括橡胶或聚合物)的链段，它们具有橡胶弹性，在一定的应力载荷下会发生形变而在除去应力之后又能回复弹性。化学增韧环氧树脂的方法非常多样，并且本身是本领域技术人员已知或容易获得的。

[0025] 在本发明中，适宜的化学改性可以是指直接通过化学反应在环氧树脂上通过环氧基团的开环而链接所述的增韧链段，特别是弹性体链段，由此赋予环氧树脂一定的柔韧性和弹性。

[0026] 在一个有利的实施方式中，这样的增韧链段尤其是具有超过6个碳原子、优选超过8个碳原子如6-100或8-50或30个碳原子的线性或支化的弹性体链段，其任选地具有酯基、丙烯酰基、氨基甲酸酯基和/或醚基。因此，这些链段相应地包括但不限于芳族或脂族的多元醇和多元酸反应后的聚酯链段，聚(甲基)丙烯酸链段，聚氨酯链段，聚醚链段。此外，在另一个有利的实施方式中，这样的链段还包括其他一些弹性体链段，尤其是苯乙烯类聚合物如苯乙烯/丁二烯弹性体、聚烯烃弹性体、氯丁橡胶、丁腈橡胶和聚酰胺类弹性体等的链段。

[0027] 相应地，在本发明的一个优选实施方式中，所述化学增韧的环氧树脂组分包含聚酯改性环氧树脂、聚(甲基)丙烯酸改性环氧树脂、聚氨酯改性环氧树脂、聚醚改性环氧树脂、苯乙烯类聚合物改性环氧树脂、聚烯烃改性环氧树脂和聚酰胺改性环氧树脂的至少一种，优选聚酯改性环氧树脂和/或聚(甲基)丙烯酸改性环氧树脂，更优选聚酯改性环氧树脂；或者优选由它们构成。

[0028] 此外，化学增韧的环氧树脂也可以通过将未经增韧的环氧树脂与已经如上所述进行化学增韧的环氧树脂相互混合而得到。因此，一个示例性的操作是将化学增韧的环氧树脂与未经增韧的环氧树脂按照指定的比例在有利的搅拌和需要时熔融的条件下充分混合从而形成化学增韧的环氧树脂组分。随后，将其用作组合物中的热固性聚合物基料或其主要部分。

[0029] 在本发明中，无论采用直接化学改性得到的环氧树脂还是其与未经改性的环氧树脂的混合物作为化学增韧的环氧树脂，增韧链段在改性环氧树脂组分中的比例是重要的。为了能在兼顾低温抗开裂性的情况下达到更好的柔韧效果，基于化学增韧的环氧树脂组分的总重量计，增韧链段的比例为20-49重量%，例如23-45重量%或32-42重量%。在一个示例性的计算方式中，可以通过(增韧弹性体的重量)/(增韧弹性体的重量+未经增韧改性或改性前的环氧树脂基体的重量总和)得到所述的增韧链段的比例。

[0030] 一种尤其优选的化学增韧环氧树脂是具有聚酯链段的环氧树脂，即聚酯改性的环氧树脂。其优选是一种由柔性的酸官能聚酯和多环氧化物制备的环氧官能的加合物。直链的聚酯通常更优于支化的聚酯。酸官能聚酯可以通过有机多羧酸或其酸酐与有机多元醇的聚酯化反应得到。通常，所述多羧酸和多元醇是脂族或芳族的二元酸和二醇。在一个优选的实施方式中，可以采用例如C4-10的长链脂族二元酸如壬二酸、癸二酸和C3-6的二元醇或三元醇如丁二醇和丙三醇进行反应得到线性或支化的柔性聚酯。与此相应的，也可以采用商购可得的经聚酯化学改性的环氧树脂与未经改性的环氧树脂按合适的比例充分混合之后

得到的符合本发明的聚酯改性的化学增韧的环氧树脂。有关聚酯改性的环氧树脂的内容还可以参考US5070119,在此通过引用将其全部内容并入本说明书中。这样的聚酯改性的环氧树脂可例如以商品名JH0711 intermedia商购获得。

[0031] 另一种特别优选的增韧环氧树脂是聚(甲基)丙烯酸改性的环氧树脂。通过以化学反应引入带有柔韧性长链的聚(甲基)丙烯酸链段赋予环氧树脂足够的柔韧性。这样的聚(甲基)丙烯酸改性的环氧树脂同样是已知的,本领域技术人员可以市购获得或根据现有技术的方法容易地制备获得。例如,可以在丙烯酸酯共聚物上引入活性基团,利用活性基团与环氧基团或羟基反应而形成接枝共聚物。或者,还可以将这样的已经聚(甲基)丙烯酸化学改性的环氧树脂作为改性剂按合适比例引入未经改性的环氧树脂基体中,得到本发明的化学增韧的环氧树脂组分。

[0032] 聚氨酯改性的环氧树脂同样是合适的。通过引入相应的聚氨酯而赋予环氧树脂柔韧性。这样的聚氨酯改性的环氧树脂同样是已知的并可以由本领域技术人员市购获得或根据现有技术的方法容易地制备获得。例如,可以通过将以异氰酸基封端的聚氨酯预聚体与环氧树脂在熔融条件下混合反应而得到PU/EP的改性体系。或者也可以例如使双酚A类环氧树脂与异氰酸酯基团封端的聚醚聚氨酯低聚物进行接枝。

[0033] 此外,适用的化学增韧环氧树脂还包括包含氧亚烷基的聚醚改性的环氧树脂。这样的基团可以位于环氧树脂骨架的侧向或者它们可以作为骨架的一部分包括在内。这些聚醚改性的环氧树脂的制备同样是已知的。

[0034] 此外,还可以使用其他一些弹性体改性的环氧树脂,特别是苯乙烯聚合物、聚烯烃和聚酰胺改性的环氧树脂,它们的制备和种类同样是技术人员所熟知的。在一个示例性的实施方案中,可以采用例如市购可得的产品EPON™ Resin 58034,其是一种弹性体改性的环氧官能加合物,由新戊二醇的二缩水甘油醚与羧基封端的聚丁二烯-丙烯腈聚合物弹性体反应得到。

[0035] 适合作为本发明组合物中的未经增韧的环氧树脂以及作为化学增韧环氧树脂基体的环氧树脂可以是相同或不同的并且通常能够以已知方式获得。它们例如由相应的烯烃氧化或由表氯醇与相应的多元醇、多酚或胺的反应,特别是多酚、多元醇或胺通过与表氯醇反应的缩水甘油基化而获得。环氧树脂通常包括单环氧化物或多环氧化物,尤其是具有大于1或通常为约2的1,2-环氧基团的多环氧化物。通常环氧树脂的环氧当量重量的范围可以为例如约100-约2000,典型地约180-500。环氧树脂可以是饱和或不饱和、环状或无环、脂族、脂环族、芳族或杂环的。它们可含有取代基,例如卤素、羟基、和醚基。

[0036] 合适的环氧树脂为芳族环氧树脂,例如,多元酚的多缩水甘油醚,所述多元酚例如2,2-双-(4-羟基苯基)丙烷(双酚A)、4,4'-二羟基二苯基甲烷(双酚F)、二(4-羟基苯基)-1,1-异丁烷、二(4-羟基叔丁基苯基)-2,2-丙烷、二(2-羟基萘基)甲烷、4,4'-二羟基二苯甲酮、间苯二酚、对苯二酚、苯二甲醇、间苯三酚、和邻苯二酚及其混合物;和/或在酸性条件下获得的苯酚与甲醛的缩合产物等。

[0037] 其它合适的环氧树脂还有脂族或脂族的多环氧化物,尤其是

[0038] -饱和或不饱和的、支链或无支链的、环状或开链的二-、三-或四官能的C₂至C₃₀醇,尤其是乙二醇、丙二醇、丁二醇、己二醇、辛二醇、聚丙二醇、二羟甲基环己烷、新戊二醇、二溴新戊二醇、蓖麻油、三羟甲基丙烷、三羟甲基乙烷、季戊四醇、山梨糖醇或甘油,或烷氧基

化甘油,或烷氧基化三羟甲基丙烷的缩水甘油醚;

[0039] -氢化的双酚A、F或A/F液体树脂,或氢化双酚A、F或A/F的缩水甘油化产品;

[0040] -酰胺或杂环氮碱的N-缩水甘油基衍生物,例如三缩水甘油基氰脲酸酯或三缩水甘油基异氰脲酸酯,或表氯醇与乙内酰脲的反应产物。

[0041] -来自烯烃氧化的环氧树脂,例如特别是乙烯基环己烯、二环戊二烯、环己二烯、环十二碳二烯、环十二碳三烯、异戊二烯、1,5-己二烯、丁二烯、聚丁二烯或二乙烯基苯。

[0042] 优选作为环氧树脂的是选自芳族环氧树脂、脂族和/或脂环族环氧树脂的环氧树脂,更优选基于双酚(如双酚A、双酚F或双酚A/F)的环氧树脂,尤其是基于双酚A、双酚F或双酚A/F的(如它们的二缩水甘油基醚)以及它们的氢化产物。

[0043] 此外,特别合适的一种多环氧化物具有少于200克/当量的环氧当量重量。例子包括商购自Dow Chemical Corporation的D.E.R.331 EPOXY RESIN,南亚塑胶公司(Nan Ya Plastic Corporation)的NPEL-128E或Kukdo Chemical的YD-128等。此外,作为适合的改性的环氧树脂也可以提及市购可得的产品JH0711 intermedia,它是基于双酚A型环氧树脂的聚酯改性环氧树脂。

[0044] 本发明中使用的固化剂没有特别限制,只要其与本发明中使用的热固性聚合物,特别是环氧树脂和/或改性的环氧树脂反应并使其固化即可。优选的固化剂包括胺类、胺加合物、聚酰胺和聚醚胺等,尤其优选聚酰胺类固化剂。

[0045] 胺类固化剂是广泛用于环氧树脂的有机多胺类化合物。具体的胺类固化剂包括多胺,其实例包括,但不限于,二亚乙基三胺、三亚乙基四胺、四亚乙基五胺、异佛尔酮二胺、间亚二甲苯基二胺、间亚苯基二胺、1,3-双(氨基乙基)环己烷、双(4-氨基环己基)甲烷、N-氨基乙基哌嗪、4,4'-二氨基二苯基甲烷、4,4'-二氨基-3,3'-二乙基二苯基甲烷和二氨基二苯基砜。可以使用这些多胺固化剂的商业级别的产品。

[0046] 另外,还可以使用任何上述多胺的加合物。多胺的加合物是通过使多胺与合适的反应性化合物、例如环氧树脂反应来形成的。这样的反应会降低固化剂中的游离胺含量,使其更适于在低温和/或高湿度的环境下使用。

[0047] 作为固化剂,还可以使用各种聚醚胺,例如可购自Huntsman公司的各种Jeffamine,包括但不限于,Jeffamine D230、Jeffamine 600、Jeffamine 1000、Jeffamine 2005和Jeffamine 2070等。

[0048] 作为固化剂,还可以使用各种聚酰胺。一般来说,聚酰胺中含有二聚脂肪酸与聚乙烯胺的反应产物,以及少量的单体脂肪酸。二聚脂肪酸由单体脂肪酸的低聚来制备。聚乙烯胺可以为任何高级聚乙烯胺,例如二亚乙基三胺、三亚乙基四胺、四亚乙基五胺等,其中最常用的为二亚乙基三胺。聚酰胺作为固化剂时,其可以使涂料具有耐腐蚀性与防水性的良好平衡。此外,聚酰胺还可使涂料具有良好的挠性、适当的固化速率等有利因素。适于本发明的市购可得的一种固化剂实例是Polyamide Versamid 150。

[0049] 尽管固化剂的含量并非重要且可以由本领域技术人员简单地确定,但在一个示例性有利的实施方案中,所述固化剂的含量为基于组合物总重计的10-30%,例如为15-20重量%、16-19重量%、17-19重量%。或者,固化剂在本发明的绝缘涂层组合物中的含量可以为10、11、12、13、14或15重量%至18、19、20、21、22、23、24或25重量%。上述范围的高端点值可以任意组合来限定各种固化剂在本发明的绝缘涂层组合物中的含量。

[0050] 此外,本发明的组合物中还可包含固化促进剂。固化促进剂是一类能加速树脂固化,降低固化温度,缩短固化时间的物质。典型的固化促进剂包括脂肪胺促进剂,例如三乙醇胺、三亚乙基二胺等;酸酐促进剂,例如BDMA、DBU等;聚醚胺催化剂;锡类促进剂,例如二月桂酸二丁基锡、辛酸亚锡等。在本发明的一种实施方案中,固化促进剂为ANCAMINE K54,可购自Air Products (Evonik)。

[0051] 在一个有利的实施方案中,固化促进剂的量为2-5重量%,例如2-3重量%,基于绝缘涂层组合物的总重量计。

[0052] 本发明绝缘涂层组合物还应当包含一种或多种增强纤维。发明人发现,特别是本发明中所优选的那些增强纤维可以改善低温或超低温下的基材的抗开裂性。

[0053] 适用于本发明的纤维原则上没有特别限制,包括但不限于无机纤维和有机纤维。典型的无机纤维包括:碳化物纤维,例如碳化硼纤维、碳化硅纤维、碳化铌纤维等;氮化物纤维,例如氮化硅纤维;含硼纤维,例如硼纤维、硼化物纤维;含硅的纤维,例如硅纤维、氧化铝-硼-二氧化硅纤维、E-玻璃(无碱铝硼酸盐)纤维、C-玻璃(无碱或低碱性碱石灰-铝硼酸盐)纤维、A-玻璃(碱性-碱石灰-硅酸盐)纤维、S-玻璃纤维、无机玻璃纤维、石英纤维等。在本发明的各种实施方式中,优选的玻璃纤维包括E-玻璃纤维、C-玻璃纤维、A-玻璃纤维、S-玻璃纤维等。典型的有机纤维包括例如聚酯纤维。

[0054] 在本发明的各种实施方式中,可使用的无机纤维还包括陶瓷纤维。陶瓷纤维又称硅酸铝纤维,因其主要成分之一是氧化铝,而氧化铝又是瓷器的主要成分,所以被叫做陶瓷纤维。添加氧化锆或氧化铬,可以使陶瓷纤维的使用温度进一步提高。陶瓷纤维的重量轻,耐高温,热稳定性好,导热率低,可用于各种高温、高压和/或易磨损的环境中。

[0055] 在本发明的各种实施方式中,可使用的无机纤维还包括玄武岩纤维。玄武岩纤维是玄武岩石料在1450°C-1500°C熔融后,通过铂铑合金拉丝漏板高速拉制而成的连续纤维,强度与高强度S-玻璃纤维相当。

[0056] 在本发明的绝缘涂层组合物中,增强纤维的量为2.1-6%,基于绝缘涂层组合物的总重量计,例如为至多5重量%、至多4重量%、优选2.5-5重量%,例如3-4.5重量%。过量的增强纤维会导致组合物粘度升高从而影响加工性能。

[0057] 优选的,所述增强纤维包括聚酯纤维、矿物纤维、陶瓷纤维、玻璃纤维、碳纤维和玄武岩纤维中的至少一种,更优选选自玻璃纤维、碳纤维和陶瓷纤维的至少一种。

[0058] 在另一个优选的实施方式中,所述增强纤维的长度在1mm到10mm之间。根据本发明,如果长度过长则加工性会受到影响,而长度过短则会影响低温抗开裂性。

[0059] 在根据本发明的组合物中,还包括密度在0.05-0.7g/cm³、优选0.08-0.5g/cm³、更优选0.1-0.4g/cm³范围内的低密度填料。在本发明中,确保填料的低密度是重要的。本发明的发明人意外地发现,如果在本发明的绝缘涂层组合物中包含低密度的填料,特别是玻璃空心微球和有机聚合物微球的组合,则能够获得非常出色的低温抗开裂性,同时不会损害甚至可能改善组合物的柔韧性。

[0060] 适用于本发明的玻璃空心微球是一种由玻璃材质构成的具有空心结构的泡状微球体,其是填料领域内已知的一种材料并通常具有高抗压强度。这样的玻璃空心微球可以例如作为3M™玻璃微球K、S和iM系列产品而市购获得,例如3M Glass bubble VS5500。

[0061] 有机聚合物微球通常是指具有圆形或近似圆形且粒径在数十纳米到数百微米尺

度范围内的聚合物粒子,其生产和制备是已知的并且可以在市场上广泛地商购获得。

[0062] 在本发明范畴内,所述有机聚合物微球优选是实心的,即非中空型聚合物微球。相比于中空或空心结构的聚合物微球,发现实心的有机聚合物微球在低温下更有利于组合物的韧性和低温开裂性。此外,所述有机聚合物微球还可以包括核壳结构的聚合物。

[0063] 作为合适的聚合物微球,可以选择具有一定抗压强度的天然或合成的弹性或橡胶类聚合物材料,例如包括丙烯腈聚合物、聚苯乙烯、聚丙烯酸酯、聚烯烃、淀粉、聚乳酸、天然橡胶、丁苯橡胶、羧基丁苯橡胶、丁腈橡胶、羧基丁腈橡胶、聚丁二烯橡胶、硅橡胶、氯丁橡胶、丙烯酸酯橡胶、丁苯吡橡胶、异戊橡胶、丁基橡胶、聚硫橡胶、丙烯酸酯-丁二烯橡胶、聚氨酯橡胶、氟橡胶和乙烯-乙酸乙烯酯聚合物中的至少一种;或者还可以是由前述聚合物和形成它们的单体之间形成的共聚物或具有核壳结构的共聚物或混合物。在一个优选的实施方式中,所述聚合物微球包含丙烯腈聚合物、聚苯乙烯、聚丙烯酸酯、聚烯烃、聚丁二烯橡胶、乙烯-乙酸乙烯酯聚合物或由前述聚合物或形成它们的单体所形成的具有核壳结构的共聚物或混合物。特别优选的,所述聚合物微球是具有丙烯腈聚合物壳的微球。

[0064] 此外,还可以对所述的聚合物微球进行表面包覆,例如采用无机矿物粉末进行包覆。合适的无机矿物粉末包括但不限于例如滑石、煅烧高岭土、石灰石、碳酸钙、硅灰石、气相二氧化硅等,优选碳酸钙。这样的有机聚合物微球例如可以作为DUALITE E 130-095D产品市购获得。

[0065] 此外,发明人也发现,为了获得最佳的发明效果,应当有利地控制低密度的填料含量在5-60重量%、优选7-50重量%、更优选10-30重量%的范围内,基于涂层组合物的总重计。优选地,低密度的填料由玻璃空心微球和有机聚合物微球构成,并且组合物包含5-30重量%、例如优选8-21重量%或8-15%的玻璃空心微球和5-20重量%、例如优选7-15重量%或8-12%的有机聚合物微球。在一个优选的实施方式中,玻璃空心微球与有机聚合物微球的质量比为0.6:1到2:1、例如1:1到1.6:1。

[0066] 在本发明的绝缘涂层组合物中,优选地,各种无机添加剂的量为15重量%-45重量%,基于绝缘涂层组合物的总重量计,例如为15重量%-35重量%、15重量%-30重量%、15重量%-25重量%。或者,无机添加剂在本发明的绝缘涂层组合物中的含量可以为15、16、17、18、19、20、21、22、23或24重量%至31、32、33、34、35、36、37、38、39或40重量%。上述范围的高端点值可以任意组合来限定各种无机添加剂在本发明的绝缘涂层组合物中的含量。

[0067] 本发明的绝缘涂层组合物还可进一步包含另一种或多种任选的成分和/或添加剂,例如溶剂、其它固化催化剂、颜料或其它着色剂、增强剂、触变剂、加速剂、表面活性剂、增塑剂、增量剂、稳定剂、腐蚀抑制剂、稀释剂、位阻胺光稳定剂、UV光吸收剂、粘合促进剂和抗氧化剂。备选地,上述成分和/或添加剂也可以用于与本发明的绝缘涂层组合物中的其它组分一起形成本发明的绝缘涂层组合物所包含的混合物。

[0068] 在一个有利的实施方案中,根据本发明的绝缘涂层组合物进一步包含适用于本发明的环氧树脂用增塑剂,包括但不限于:羧酸酯例如邻苯二甲酸酯,尤其是二异壬基邻苯二甲酸酯(DINP)、二异癸基邻苯二甲酸酯(DIDP)或二(2-丙基庚基)邻苯二甲酸酯(DPHP)、氢化邻苯二甲酸酯,尤其是氢化二异壬基邻苯二甲酸酯(DINCH)、对苯二甲酸酯,尤其是对苯二甲酸二辛酯、偏苯三酸酯、己二酸酯,尤其是己二酸二辛酯、壬二酸酯、癸二酸酯、多元醇,尤其是聚氧化亚烷基多元醇或聚酯多元醇、苯甲酸酯、二醇醚、二醇酯、有机磷酸酯、磷酸酯

或磺酸酯、聚丁烯、聚异丁烯,或源自天然脂肪或油的增塑剂,尤其是环氧化大豆油或亚麻籽油。增塑剂的含量优选为基于组合物总重量计的5-15%,例如6-10%。

[0069] 在一个有利的实施方案中,根据本发明的绝缘涂层组合物包含至少一种低粘度稀释剂,其含量优选为基于组合物总重计的5-20%,例如6-15%。这样的稀释剂用于降低环氧树脂的粘度,并且是本领域技术人员公知的环氧树脂稀释剂,包括单官能团环氧类稀释剂、长链腰果壳油改性稀释剂和其他低粘度不反应性稀释剂等,它们例如可以NX4708、Epotuf 37-058和grilonit RV1812市购获得。

[0070] 本发明的绝缘涂层组合物可以通过本领域技术人员熟知的任何方法制备。在制备本发明的绝缘涂层组合物的方法中,可以将上述各组分按期望的比例混合。在一种实施方式中,将上述各组分依次加入容器中,然后进行搅拌,直到均匀。对于各组分的加料顺序没有特别限制。

[0071] 本发明进一步涉及涂覆的基材,其上涂覆有至少一层根据本发明的绝缘涂层组合物。经过如此涂覆之后的基材的抗低温开裂性可以得到很大的改善。

[0072] 合适的基材包括刚性金属基材,例如黑色金属、铝、铝合金、铜和其它金属和合金基材。用于实施本发明的黑色金属基材可包括铁、钢和其合金。有用的钢材料的非限制性实例包括冷轧钢、镀锌(锌涂覆的)钢、电镀锌钢、不锈钢、酸浸钢,锌-铁合金例如GALVANNEAL,以及它们的组合。还可使用黑色与有色金属的组合或复合材料。在本发明的某些实施方案中,基材包括复合材料,例如塑料或玻璃纤维复合材料。尤其适用的基材是钢,特别是钢结构。所述的钢结构包括例如海上挖油平台,液化天然气储罐,运输管道,运输工具比如船、车辆和火车,尤其是以液化天然气为能源的那些。

[0073] 在基材的表面上沉积任何绝缘涂层组合物之前,虽不是必须,但一般实践来说,要通过彻底清洁表面和表面去油脂来从表面去除外来物质。这样的清洁典型地在将基材形成(冲压、焊接等)最终使用形状之后进行。基材的表面可以通过物理或化学方式清洁,例如以机械方式打磨表面或用市售的碱性或酸性清洁剂清洁/去油脂,所述碱性或酸性清洁剂是本领域技术人员熟知的,例如偏硅酸钠和氢氧化钠。清洁剂的非限制性实例为CHEMKLEEN 163,一种基于碱的清洁剂,可购自PPG Industries, Inc.

[0074] 清洁步骤后,基材可用去离子水、溶剂或漂洗剂的水溶液漂洗,从而去除任何残余物。基材可以空干,例如,通过使用气刀,通过将基材简短暴露于高温而闪蒸掉水,或通过使基材通过挤干辊之间。

[0075] 基材可为裸露的、经清洁的表面;它可能是带油的,用一种或多种预处理组合物预处理的和/或用一种或多种涂料组合物、底漆、面漆等预刷涂的,预刷涂可通过任何方法,包括但不限于电沉积、喷涂、浸涂、辊涂、幕涂等。因此,所述的基材上可以已经涂覆有至少一层功能性的涂层,随后将如上所述的绝缘涂层组合物涂覆于所述涂层上。在一个有利的实施方案中,可以将本发明的绝缘涂层组合物不使用任何中介层地直接涂覆于基材或所述功能性的涂层上。

[0076] 在一个有利的实施方案中,为了防护基材上的防火涂层从而提高防火涂层的烧火性能,可以将根据本发明的绝缘涂层组合物施加在基材上已有的具有防火功能的涂层(即防火涂层)上方。在此,可以直接将本发明的能够起隔热保护作用的绝缘涂层组合物施加在防火涂层之上,也可以间接地经由中介层施加在防火涂层之上,还可以在根据本发明的隔

热保护涂层与防火涂层之间具有至少一个其他功能涂层。因此,本发明也涉及一种基材,所述基材上还涂覆有至少一个组成不同于根据本发明的绝缘涂层组合物的其他涂层,优选该涂层是具有防火功能的涂层。

[0077] 所述防火涂层,优选膨胀型防火涂层,通常包含选自酸源、膨胀剂(发泡剂)和碳源的组分。

[0078] 所述酸源在防火涂层暴露于火焰或热时产生酸。合适的酸源包括但不限于含磷的酸源和含硫的酸源。所述含磷的酸源包括磷酸盐,比如磷酸钠、磷酸钾或磷酸铵,多磷酸铵(APP),磷酸单铵,磷酸氢二铵,磷酸三氯乙酯(TCEP),磷酸三氯丙酯(TCPP),焦磷酸铵,磷酸三苯酯等。含硫的酸源包括磺酸盐,比如磺酸钠、磺酸钾或磺酸铵,对甲苯磺酸,硫酸盐,比如硫酸钠、硫酸钾或硫酸铵。

[0079] 所述膨胀剂则在遇到火焰或热时产生不可燃的气体,通常为氨气。产生的气体使得衍生自碳源的焦炭膨胀,从而形成类似泡沫的保护层。膨胀剂通常可以包括但不限于三聚氰胺类和含硼化合物,例如三聚氰胺的盐,比如三聚氰胺氰尿酸盐,三聚氰胺甲醛,羟甲基化的三聚氰胺,六甲氧基甲基三聚氰胺,三聚氰胺单磷酸盐,二(三聚氰胺磷酸盐),三聚氰胺磷酸二氢盐等;或者还有硼酸,以及硼酸盐,例如五硼酸铵、硼酸锌、硼酸钠、硼酸锂、硼酸铝、硼酸镁和硼硅酸盐。

[0080] 所述碳源在暴露于火或热的情况下转化成焦炭,从而在基材上形成防火保护层。这样的碳源例如芳香族化合物(如带有长链烃取代基的)或妥尔油脂肪酸(TOFA)等。

[0081] 但是优选的,本发明的绝缘涂层组合物区别于防火涂层组合物,因此在本发明的组合物中不包含选自酸源、膨胀剂(发泡剂)和碳源的组分。

[0082] 本发明的绝缘涂层组合物可通过许多方法中的一种或多种施涂到基材,所述方法包括喷涂、浸涂/浸渍、刷涂或流动涂,但其最经常通过喷涂来施涂。例如,可以使用可加热的双管进料无气喷涂设备如WIWA Duomix 333PFP或类似设备,也可用有线加热普通双管进料喷涂设备如Graco XM70系列,甚至还可以在预混后由单脚泵如WIWA HERKULES 35075PFP来施涂。涂层具有的干膜厚度典型地为0.1-40mm,例如0.5-20mm、0.5-18mm、0.8-16mm。备选地,本发明的绝缘涂层组合物的涂层厚度可为0.1、0.2、0.3、0.4、0.5、0.6、0.7、0.8或mm至10、11、12、13、14、15、16、17、18、19或20mm。备选地,本发明的绝缘涂层组合物的涂层厚度可为1、2、3、4、5或6mm至30、31、32、33、34、35、36、37、38、39或40mm。

[0083] 最后,相应的,本发明涉及一种保护基材的方法,包括如下步骤:

[0084] (1) 提供任选地涂覆有第一涂层的基材;和

[0085] (2) 将如上所述的绝缘涂层组合物涂覆于所述基材或基材上的第一涂层上。

[0086] 其中,有利的,所述第一涂层与根据本发明的绝缘涂层具有不同的组成和功能。优选的,所述第一涂层是如上所述的功能性的涂层,更优选是如上所述的防火涂层。

[0087] 以下实施例意图展示本发明的各种实施方案,但不应解释为以任何方式限制本发明。

[0088] 实施例

[0089] 1、所用主要原料的列表

名称	说明
Epoxy 828	双酚 A 型环氧树脂
JH0711 intermedia	基于 Epoxy 828 的聚酯改性环氧树脂 (其中基于该改性环氧树脂总重计聚酯链段为 50%)
[0090] Polyamide Versamid 150	低粘度的反应性聚酰胺树脂
Jeffamine D230	聚酰胺 D230
切碎的玻璃纤维	3-4.5mm 玻璃纤维
3M Glass bubble VS5500	玻璃空心微球, 密度约 0.38g/cm ³
Dualite E30-095D	碳酸钙涂层包覆的具有丙烯腈聚合物壳的微球, 密度约 0.13g/cm ³

[0091] 2、制备绝缘涂层组合物

[0092] 按照表1中所列的成分及其重量比例配制各个绝缘涂层组合物样品：

[0093] 将环氧树脂Epoxy 828和JH0711 intermedia按比例倒入带分散设备的容器内，在缓慢搅拌10分钟的情况下加入环氧树脂稀释剂至均匀。边分散边倒入玻璃纤维，在高速搅拌1-2小时后，将并在一起的纤维丝打散。其后缓慢在开冷却水的情况下加入玻璃空心微球和聚合物改性填料，整个过程控制温度不超过70度。最后加入稠变助剂，混合均匀，得到基料。

[0094] 将Versamid 150和Jeffamine D 230倒入带分散设备的容器内，加入催化剂，缓慢搅拌至均匀。边分散边加入玻璃纤维，在高速分散1-2小时后，将并在一起的纤维丝打散。加入稠变助剂，充分分散10分钟。在开冷却水的情况下，缓慢加入3M Glass bubble VS5500和Dualite E30-095D，混合均匀，整个过程控制温度不超过70度，得到固化剂。

[0095] 表1各样品组合物的组成

[0096]

	样品1	样品2	样品3	样品4	样品5
Epoxy 828	7	40	7	7	7
JH0711 intermedia	33	0	33	33	33
Polyamide Versamid 150	13	13	13	13	13
Jeffamine D230	6	6	6	6	6
切碎的玻璃纤维	3.3	3.3	0	3.3	3.3
3M Glass bubble VS5500	12	12	12	0	24
Dualite E30-095D	7	7	7	11	0
稀释剂和增塑剂	14.7	14.7	14.7	14.7	14.7
包括稠变助剂的其他助剂	3.1	3.1	3.1	3.1	3.1

[0097] 3、性能测试

[0098] 柔韧性及低温抗开裂性

[0099] 液氮浸泡实验方法:

[0100] 取一块长500mm、宽500mm和厚10mm的平板钢,将其表面打砂处理并涂上环氧底漆(PPG Industries生产的环氧底漆,Sigmacover 280)。然后再将所要测试的绝缘涂层组合物样品涂在平板表面,膜厚为12mm。将准备好的测试件放置于室温下固化24小时,然后60℃下再固化4小时。接着将试验件表面装上框架,用密封胶将框架与平板间隙填满,将准备好的-196℃的液氮以一定量一次性倒入框架内,检测平板背面的温度。观测涂层有否开裂以及达到极限温度时的持续时间。实验结果如下表2所示。

[0101] 表2

	样品1	样品2	样品3	样品4	样品5	市购的基于双酚A的绝缘涂料
测试膜厚	12mm	12mm	12mm	12mm	12mm	12mm
硬度shore D (168hr)	28	>80	28	47	16	>80
温度从23℃到-29℃的时间	30mins	8mins	15mins	25mins	24mins	12mins
开裂性	没有开裂	裂缝从涂层表面贯穿到底漆层,液氮直接接触底材	表面出现一道长15cm,宽1mm的大裂缝	表面有四道小于3cm的裂缝,没有到达底漆或底材,硬度偏高	没有开裂,硬度偏低	裂缝从涂层表面贯穿到底漆层,液氮直接接触底材

[0102] 4、对比试验

[0104] (1) 改性环氧树脂组分的研究

[0105] 按照下表3所示的组成,如上所述制备样品1-1、1-2、1-3和2,其中主要改变了改性环氧树脂组分的组成。在不加入玻璃纤维和低密度填料的情况下考察树脂体系的干燥情况。

[0106] 表3

	样品1-1	样品1	样品1-2	样品1-3	样品2
Epoxy 828	0	7	13	20	40
JH0711 intermedia	40	33	27	20	0
Polyamide Versamid 150	13	13	13	13	13
Jeffamine D230	6	6	6	6	6
稀释剂和增塑剂	14.7	14.7	14.7	14.7	14.7
其他助剂	2	2	2	2	2
树脂硬度shore D(48hr)	2	11	13	17	60
树脂硬度shore D(168hr)	12	28	30	40	>80

[0108] 如表3所示,在仅使用含50%聚酯链段改性的环氧树脂的情况下(样品1-1),干燥速率下降,树脂体系在7天后手触摸仍然发粘;而在只有未改性环氧树脂的情况下(样品2),树脂体系则干燥得过快过硬。

[0109] (2) 玻璃纤维量的研究

[0110] 按照下表4所示的组成,如上所述制备样品1-4、1-5、1-6、1-7和2,其中主要改变了玻璃纤维的含量。

[0111] 表4

	样品1	样品1-4	样品1-5	样品1-6	样品1-7	样品1-8
Epoxy 828	7	7	7	7	7	7
JH0711 intermedia	33	33	33	33	33	33
Polyamide Versamid 150	13	13	13	13	13	13
Jeffamine D230	6	6	6	6	6	6
切碎的玻璃纤维	3.3	1.5	2.0	4.8	5.4	6.5
[0112] 3M Glass bubble VS5500	12	12	12	12	12	12
Dualite E30-095D	7	7	7	7	7	7
稀释剂和增塑剂	14.7	14.7	14.7	14.7	14.7	14.7
其他助剂	3.1	3.1	3.1	3.1	3.1	3.1
开裂性	没有开裂	很多大条的开裂	几条大的开裂	没有开裂	没有开裂	没有开裂,粘度过高

[0113] 如表4所示,在玻璃纤维的比例达到3%以上后,基本观察不到开裂或者只有表面细小的开裂,但是过多量的玻璃纤维(如样品1-8)则导致体系粘度过高而无法施工。

[0114] (3) 低密度填料的研究

[0115] 按照下表5所示的组成,如上所述制备样品1-9、1-10和1-11,其中主要改变了低密度填料的含量。

[0116] 表5

	样品1	样品1-9	样品1-10	样品1-11
Epoxy 828	7	7	7	7
JH0711 intermedia	33	33	33	33
Polyamide Versamid 150	13	13	13	13
Jeffamine D230	6	6	6	6
切碎的玻璃纤维	3.3	3.3	3.3	3.3
[0117] 3M Glass bubble VS5500	12	6.4	27.3	0
Dualite E30-095D	7	8	0	10.8
稀释剂和增塑剂	14.7	14.7	7	7
其他助剂	3.1	3.1	33	33
密度	0.533	0.5	0.6	0.45
硬度shore D (168hr)	28	25	47	16
温度从 23 °C 到 -29 °C 的时	28.5	26	25.5	24
间, 12mm				
[0118] 开裂情况	没有开裂	表面细小裂纹	表面细小裂纹	没有裂纹

[0119] 如表5所示,虽然空心玻璃微球和有机聚合物微球都能提高抗开裂性能,但是使用空心玻璃微球的样品密度更高且硬度更高,而开裂性略差;使用有机聚合物微球的样品则更轻,但干燥更慢。

[0120] 虽然以上已为了说明的目的描述了本发明特定的实施方案,但对本领域技术人员明显的是,可作出本发明细节的多种变体,但不会背离所附权利要求中限定的本发明的范围。