



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103232786 B

(45) 授权公告日 2015. 12. 02

(21) 申请号 201310113682. 2

CN 102719174 A, 2012. 10. 10,

(22) 申请日 2013. 04. 02

CN 102898926 A, 2013. 01. 30,

(73) 专利权人 华南理工大学

CN 102796439 A, 2012. 11. 28,

地址 510640 广东省广州市天河区五山路
381 号

陈青等. 端羧基丁腈橡胶改性环氧树脂的研究. 《绝缘材料》. 2011, 第 44 卷 (第 2 期),
姚超等. 纳米 TiO₂ 有机表面改性的研究. 《无机化学学报》. 2005, 第 21 卷 (第 5 期), 第
638-642 页.

(72) 发明人 严宗诚 何小玉 陈砺

(74) 专利代理机构 广州市华学知识产权代理有
限公司 44245

审查员 赵文

代理人 蔡茂略

(51) Int. Cl.

C09D 163/00(2006. 01)

C09D 113/00(2006. 01)

C09D 5/08(2006. 01)

C09D 7/12(2006. 01)

(56) 对比文件

US 2007/087201 A1, 2007. 04. 19,

CN 101747820 A, 2010. 06. 23,

CN 101747825 A, 2010. 06. 23,

权利要求书1页 说明书14页

(54) 发明名称

一种无溶剂纳米环氧防腐涂料及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种无溶剂纳米环氧防腐涂料及其制备方法。该防腐涂料制备时将 A 组分和 B 组分按重量比为 2.5-1.5 : 1 混合均匀, 其中 B 组分为固化剂, 为腰果壳油改性酚醛胺环氧树脂固化剂 MD2008 ; 以质量份数计, A 组分是将改性环氧树脂, 纳米二氧化钛分散液, 活性稀释剂, 颜料, 填料, 润湿分散剂, 附着力促进剂, 消泡剂以及流平剂混合, 在温度 100-105℃ 下搅拌均匀制得 ; 本发明涂料可在金属表面形成一层致密涂层, 阻止氧气、水、其它离子等腐蚀介质透过, 所制得的无溶剂纳米环氧防腐涂料防腐性能好, 施涂性能好, 适用于石油储罐、钢铁等金属的防腐领域, 常温固化且符合重防腐环境及环保要求。

1. 一种无溶剂纳米环氧防腐涂料的制备方法,其特征在于包括如下步骤:

1) 纳米 TiO₂分散液制备:以质量份数计,用乙醇或异丙醇将 10 ~ 20 份纳米 TiO₂分散成悬浮液,将 15 ~ 30 份偶联剂用乙醇或异丙醇溶解后加入悬浮液中,超声场中分散、油浴恒温反应制得纳米 TiO₂分散液;偶联剂为 KH-550、KH-560、KH-570、KR-38S 或 KR-138S;

2) 环氧树脂改性:将液态环氧树脂 618 与端羧基丁腈液体橡胶按照质量比 10-7:1 混合,温度为 110-120℃条件下搅拌均匀,制得端羧基丁腈液体橡胶改性环氧树脂;所述端羧基丁腈液体橡胶为 CTBN1300X8、CTBN1300X13 或 CTBN1300X18;

3) A 组分配置:以质量份数计,将改性环氧树脂 45 ~ 60 份,纳米二氧化钛分散液 5.0 ~ 15 份,活性稀释剂 2.0 ~ 10 份,颜料 10 ~ 20 份,填料 20 ~ 30 份,润湿分散剂 1.0 ~ 3.0 份,附着力促进剂 1.0 ~ 2.0 份,消泡剂 0.2 ~ 0.8 份以及流平剂 0.2 ~ 1.0 份混合,在温度 100-105℃下搅拌均匀;其中,活性稀释剂为腰果壳油改性环氧树脂活性稀释剂 MD2013;填料包括高岭土和 / 或滑石粉;颜料包括氯化铁红和 / 或磷酸锌;润湿分散剂为 BYK-163、BYK-161 或 BYK-108;消泡剂为 BYK-066N、BYK-141 或 BYK-A530;流平剂为 BYK-323、BYK-361 或 HX-3270;附着力促进剂为 EL-9023、EL9040 或 LTW;

4) 涂层制备:将 A 组分和 B 组分按重量比为 2.5-1.5:1 混合均匀,其中 B 组分为固化剂;所述固化剂为腰果壳油改性酚醛胺环氧树脂固化剂 MD2008。

2. 根据权利要求 1 所述的无溶剂纳米环氧防腐涂料的制备方法,其特征在于:步骤 1) 所述搅拌均匀是通过转速为 800 ~ 1000r/min 条件下搅拌 1.5-2.5h 实现。

3. 根据权利要求 1 所述的无溶剂纳米环氧防腐涂料的制备方法,其特征在于:步骤 3) 所述搅拌均匀是通过转速为 800 ~ 900r/min 搅拌 1.5-2.5h 实现。

4. 根据权利要求 1 所述的无溶剂纳米环氧防腐涂料的制备方法,其特征在于:以质量份数计,步骤 1) 所述乙醇或异丙醇总用量为 50 ~ 65 份。

5. 一种无溶剂纳米环氧防腐涂料,其特征在于其由权利要求 1-4 任一项所述的制备方法制得。

一种无溶剂纳米环氧防腐涂料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及防腐涂敷材料技术领域,特别是涉及一种无溶剂纳米环氧防腐涂料及其制备方法,该涂料可以用于原油储罐用。

背景技术

[0002] 环氧树脂是含有环氧基团的高分子物质,主要是由环氧氯丙烷和双酚 A 合成的,环氧树脂的分子结构决定了环氧系涂料具有优异的耐化学性、很强的黏结力,在防腐蚀涂料中占有重要的地位。目前市场上采用的环氧防腐蚀涂料主要有:溶剂型环氧涂料、高固体分涂料、水性环氧涂料、无溶剂液态环氧树脂。但是还是主要以传统溶剂型防腐蚀涂料为主。

[0003] 有机涂料中有机挥发物的含量和有害空气中的污染物问题使溶剂型涂料的生产受到限制。涂料的挥发性有机物大都易燃易爆,其生产、施工、运输和存放过程中都潜藏着安全隐患。因此,开展低 VOC 防腐蚀涂料的研究很有必要。高固体分(一般认为固体含量在 70% 以上的涂料)环氧防腐蚀涂料以其优异的物理机械性能和抗化学介质侵蚀性能以及方便的施工性能,虽然已在防腐蚀领域占着重要的地位,但是仍存在一些问题。主要如下:1) 高固体分涂料中仍含有一定量的挥发性有机溶剂,对环境和人体有一定的危害性,不符合环保要求。2) 高固体分涂料中溶剂含量虽较低,但不能排除其易燃易爆性,生产、施工、运输以及存放仍然存在安全隐患。3) 高固体分涂料一次成膜时,由于溶剂的存在容易出现针孔、流平差、表干里不干等涂层弊端。水性环氧涂料的低 VOC、利于人体健康和节能减排,优点是显而易见的,但常温固化施工型水性环氧涂料在防腐蚀领域的应用一直未得到广泛推广,主要原因是:1) 水性环氧树脂固化不充分影响其防腐蚀性能。2) 水性涂料在低温高湿等环境下干燥固化速度非常慢。3) 防腐施工现场条件复杂,在低于 0℃ 的情况下可能会造成涂料的变质。4) 闪蚀和润湿较差问题。在钢铁表面施工时,由于水的电导率高,易使钢铁发生腐蚀,即涂膜干燥过程中的闪蚀问题。水的表面张力较高,这对基材和颜填料的润湿造成困难,尤其除油不干净的底材更难润湿。5) 颜填料在水性环氧涂料中的分散稳定性较溶剂型涂料差,易于聚集沉淀。而防锈颜料常常是靠微弱的水溶作用来发挥其功能的,因此,水性环氧涂料可用的防锈颜料受到一定的限制。6) 价格问题,由于水性环氧涂料需要经过一定的方法处理使本不水溶的树脂体系变成水溶的以利于施工,当涂料涂刷后随着水分的挥发逐渐固化成膜。因此,相比较而言达到同等厚度的涂层水性环氧涂料的价格要比溶剂型和无溶剂型环氧涂料要高一些。

[0004] 无溶剂液态环氧树脂涂料是一种不含挥发性有机溶剂的涂料,不仅环保价格合适而且成膜后的性能优异,因此相对于溶剂型环氧涂料、高固体分涂料和水性环氧涂料,无溶剂型环氧涂料无疑最具有开发价值。实现液态无溶剂环氧防腐蚀的途径是采用反应性活性稀释剂代替挥发性有机溶剂。由于活性稀释剂参与反应而避免了溶剂的挥发实现涂料的无溶剂化,避免了因溶剂挥发而造成的火灾危险、溶剂中毒以及污染环境大气的危害,同时也避免了因溶剂挥发而造成的漆膜弊端。施工时可采用喷涂、刷涂或辊涂。但是无溶剂液态

环氧树脂涂料依然存在着组分间的相容性问题,以及各组分对相关性能的影响也不是很明确,故无溶剂环氧防腐涂料的研究还应侧重纳米微粒以及偶联剂或改性环氧树脂方面,本发明正是顺应了该学科领域的发展趋势而在这几方面做的改进。

发明内容

[0005] 本发明的目的在于克服现有技术的缺点,提供一种常温下具有显著的重防腐性能,涂膜耐酸、耐碱、耐油、耐候、耐烟雾、耐化学药品并且抗紫外线性能优异,无毒无害无溶剂挥发,常温即可固化的无溶剂纳米环氧防腐涂料及其制备方法。

[0006] 本发明研究针对沿海原油储罐腐蚀现象,结合无溶剂环氧涂料的优点和金红石型纳米 TiO_2 不仅具有的较高紫外屏蔽性和耐候性,而且纳米微粒还可以填充金属基体和涂层固化时的结构微孔、堵塞树脂与填料间的渗透通道而起到迷宫效应的特点,从整体上提高涂层的致密性。针对未改性的环氧树脂质脆、耐冲击性差的缺点,本发明利用端羧基丁腈液体橡胶改性环氧树脂为主要成膜物;其次本发明使用的活性稀释剂具有环氧基,不仅能参与环氧树脂的固化反应,同时还起着降低涂料黏度、增加涂料的韧性的作用;再次为解决纳米 TiO_2 在涂料因体积效应和表面效应而不易分散及分散稳定性差、易发生二次团聚的问题,本发明制备的纳米二氧化钛分散液使纳米颗粒达到较理想的分散效果,再配以相关的辅料,制成原油储罐防腐涂料。相比现有的无溶剂防腐涂料漆膜出现针孔、质脆、易开裂、耐候性差、易粉化、承受强腐蚀介质(强酸、碱和溶剂)能力差等弊病,本发明技术可以极大的改善上述存在的问题。

[0007] 本发明是通过以下技术途径来实现的:

[0008] 一种无溶剂纳米环氧防腐涂料的制备方法,包括如下步骤:

[0009] 1) 纳米 TiO_2 分散液制备:以质量份数计,用乙醇或异丙醇将 10~20 份纳米 TiO_2 分散成悬浮液,将 15~30 份偶联剂用乙醇或异丙醇溶解后加入悬浮液中,超声场中分散、油浴恒温反应制得纳米 TiO_2 分散液;偶联剂为 KH-550、KH-560、KH-570、KR-38S 或 KR-138S;

[0010] 2) 环氧树脂改性:将液态环氧树脂 618 与端羧基丁腈液体橡胶按照质量比 10-7:1 混合,温度为 110-120 $^{\circ}\text{C}$ 条件下搅拌均匀,制得端羧基丁腈液体橡胶改性环氧树脂;所述端羧基丁腈液体橡胶为 CTBN1300X8、CTBN1300X13 或 CTBN1300X18;

[0011] 3) A 组分配置:以质量份数计,将改性环氧树脂 45~60 份,纳米二氧化钛分散液 5.0~15 份,活性稀释剂 2.0~10 份,颜料 10~20 份,填料 20~30 份,润湿分散剂 1.0~3.0 份,附着力促进剂 1.0~2.0 份,消泡剂 0.2~0.8 份以及流平剂 0.2~1.0 份混合,在温度 100-105 $^{\circ}\text{C}$ 下搅拌均匀;其中,活性稀释剂为腰果壳油改性环氧树脂活性稀释剂 MD2013;填料包括高岭土和/或滑石粉;颜料包括氯化铁红和/或磷酸锌;润湿分散剂为 BYK-163、BYK-161 或 BYK-108;消泡剂为 BYK-066N、BYK-141 或 BYK-A530;流平剂为 BYK-323、BYK-361 或 HX-3270;附着力促进剂为 EL-9023、EL9040 或 LTW;

[0012] 4) 涂层制备:将 A 组分和 B 组分按重量比为 2.5-1.5:1 混合均匀,其中 B 组分为固化剂;所述固化剂为腰果壳油改性酚醛胺环氧树脂固化剂 MD2008。

[0013] 为进一步实现本发明目的,步骤 1) 所述搅拌均匀是通过转速为 800~1000r/min 条件下搅拌 1.5-2.5h 实现。步骤 3) 所述搅拌均匀是通过转速为 800~900r/min 搅拌

1.5-2.5h 实现。以质量份数计,步骤 1) 所述乙醇或异丙醇总用量为 50 ~ 65 份。

[0014] 一种无溶剂纳米环氧防腐涂料,由上述制备方法制得。

[0015] 本发明原料选择:液体环氧树脂 618(广州市榕晟化工有限公司)、端羧基丁腈液体橡胶 CTBN1300X8、CTBN1300X13、CTBN1300X18(上海弘盛化工贸易有限公司);偶联剂为 KH-550、KH-560、KH570(广州市欧颖化工有限公司)或 KR-38S(国内牌号 NXT-201)、KR-138S(国内牌号 NXT-311)(广州市宝鑫化工材料公司);活性稀释剂为腰果壳油改性环氧树脂活性稀释剂 MD2013(上海美东生物材料有限公司);颜料包括氯化铁红(广州文龙化工)、磷酸锌(天津市科密欧化学试剂有限公司);填料为高岭土(广州亿峰化工科技有限公司)、滑石粉(清新县骏马粉体化有限公司);润湿分散剂为 BYK-163 或 BYK-161、BYK-108(广州市尚国化工原料有限公司);消泡剂为 BYK-066N 或 BYK-141、BYK-A530(广州锦鸿化工有限公司);流平剂为 BYK-323 或 BYK-361N(广州市尚国化工原料有限公司)、HX-3270(广州华夏奔腾);附着力促进剂为聚酯化合物 EL-9023 或 EL-9040(东莞市易立安化工科技有限公司)、LTW(广州市高弘化工有限公司)等;固化剂为腰果壳油改性酚醛胺环氧树脂固化剂 MD2008(上海美东生物材料有限公司)。

[0016] 相对于现有技术,本发明具有以下主要优点:

[0017] 1) 常规的防腐涂料涂层针孔,难以阻止氧气、水、其它离子等腐蚀介质透过,本发明涂料可在金属表面形成一层致密涂层,阻止氧气、水、其它离子等腐蚀介质透过;

[0018] 2) 常规涂料不能填充涂层结构微孔,本发明涂料能填充涂层中的结构微孔、渗透通道,阻止应力传递,提高涂层寿命;

[0019] 3) 本发明涂料经改性后的环氧树脂柔韧性得到极大的改善,固化涂层中含有稳定的环氧苯环、醚键等,漆膜对金属附着力好,结构气孔小,结构致密,具有优良的耐腐蚀性;

[0020] 4) 本发明涂料常温下具有显著的重防腐性能,涂膜耐酸、耐碱、耐油、耐候、耐烟雾、耐化学药品并且抗紫外线性能优异,无毒无害无溶剂挥发,施涂性能好,常温即可固化。

[0021] 5) 本发明的涂料对金属基体起到很好的保护作用,特别适用于沿海大气环境的原油储罐的防护,能够满足常温苛刻环境下重防腐施工要求和环境及环保要求。

具体实施方式

[0022] 为更好地理解本发明,下面结合实施例对本发明作进一步的说明,但是本发明要求保护的并不局限于实施例表述的范围。

[0023] 实施例 1

[0024] (1) 制备纳米二氧化钛分散液,所用的原料份数如下:

[0025] 纳米二氧化钛 2 克;

[0026] 偶联剂 KH-550 3 克;

[0027] 异丙醇 10 克;

[0028] 制备工艺:称取 2g 已干燥的纳米 TiO_2 粉体,用 5g 的异丙醇溶液将其配制成悬浮液,先高速(800r/min)分散 30min,再在超声场中分散 30min,移入三口烧瓶中。同时将 3g 偶联剂 KH-550 与剩余的异丙醇溶液混合,室温下磁力搅拌器搅拌(600r/min)15min。混合上述两种溶液,超声场中分散 30min 后在 80℃ 恒温水浴锅中搅拌(600r/min) 偶联反应 2h,制得纳米 TiO_2 分散液。

[0029] (2) 制备组分 A :制备组分 A 所用的原料份数如下 :

[0030]

液态环氧树脂 618	81 克;
端羧基丁腈液体橡胶 CTBN300X8	9 克;
腰果壳油改性环氧树脂活性稀释剂 MD2013	16 克;
纳米 TiO ₂ 分散液	10 克;
氯化铁红	10 克;
磷酸锌	10 克;
滑石粉	20 克;

[0031]

高岭土	20 克;
润湿分散剂 BYK-163	1.0 克;
消泡剂 BYK-066N	0.8 克;
流平剂 BYK-323	1.0 克;
附着力促进剂 LTW	2.0 克;
组分 B 为腰果壳油改性酚醛胺环氧树脂固化剂 MD2008	2 克。

[0032] 制备工艺 :向 250ml 三口烧瓶中依次加入 81g 液态环氧树脂、液体 9g 端羧基丁腈液体橡胶,120℃下高速 (1000r/min) 搅拌 2h,制备改性环氧树脂 ;加入 16g 腰果壳油改性环氧树脂活性稀释剂 ;随后加入纳米 TiO₂分散液 10g,高速 (900r/min) 搅拌 2h ;加入颜料 :氯化铁红 10g 和磷酸锌 10g ;填料 :滑石粉 20g 和高岭土 12g ;最后加入 1g 润湿分散剂 BYK-163,0.8g 消泡剂 BYK-066,1g 流平剂 BYK-323,2g 附着力促进剂 LTW ;在 105℃下继续搅拌至均匀,制得无溶剂环氧纳米涂料,即组分 A。

[0033] (3) 应用 :将上述制备好的组分 A3g 和 2g 组分 B 腰果壳油改性酚醛胺环氧树脂固化剂 MD2008 混合,机械搅拌 (500r/min) 20min 至均匀,用毛刷刷涂到经打磨、除锈、除油处理过的镀锡铁马口铁上,干膜厚度控制在 150 ~ 200um 左右。

[0034] 端羧基丁腈液体橡胶 CTBN300X8 与环氧树脂有很好的相容性,能显著增加环氧树脂的韧性、提高其剥离强度,故经改性后的环氧树脂韧性提高,拉伸剪切强度上升 ;且本例使用的活性稀释剂是一种独特的活性环氧增韧剂和稀释剂,其每个分子上具有一个活性的环氧官能团,能与环氧树脂达到最低粘度,高填料比例和较高的渗透性和相容性。其次纳米 TiO₂粒子的体积效应能使纳米颗粒填充结构微孔以到几乎无孔的致密涂层,其还可以堵塞树脂与填料间的渗透通道,微小的纳米粒子填充到分子空穴中,使水、氧和其它离子不能子透过纳米颗粒本身,只能绕道渗透,延长了渗透路线,起到迷宫效应 ;纳米粒子的表面效应使涂层 - 基体金属表面形成的结合力远远大于腐蚀介质对涂层与金属表面的扩张应力,阻止腐蚀介质向基体金属扩散。纳米颗粒上述特效经本发明合理配比、分散和加工揉合,使得原料充分显示其优越性,涂料经测试附着力强,柔韧性好,耐酸、耐碱、耐油、耐候、耐烟雾、

耐化学药品并且抗紫外线性能优异（见表 1），无毒无害无溶剂挥发，能够满足常温苛刻环境下重防腐施工要求和环境及环保要求。

[0035] 表 1 所制备的涂层经检测各项指标测试结果

[0036]

检验项目		检验值	参考标准
颜色及外观		深红色，平整光滑，色泽饱满	GB/T 9282-88
干燥	表干/h	4	GB/T 1728-79（89）

[0037]

时间	实干/h	12	
固体分/%		≥99	GB/T 1725-1979
干膜厚度/ μm		160	GB/T 13452.2-92
附着力（划格法）/级		1	GB/T 9286-1988
冲击强度/cm		50	GB/T 1732-93
柔韧性/mm		1	GB/T 11185-89
耐酸性（10% H_2SO_4 ，720h）		漆膜无起泡、剥落、裂纹	GB/T 1763-79（89）
耐碱性（10% NaOH ，720h）		漆膜无起泡、剥落、裂纹	
耐盐性（3.0% NaCl ，720h）		漆膜无起泡、剥落、裂纹	
耐油性（720h）		漆膜无异常	GB/T 1734-93
耐湿热（720h）		漆膜轻微失光<1级	GB/T 1740-79
划痕耐盐雾（720h）		漆膜无变化，划格处单面腐蚀 <2mm	GB/T 1771-91

[0038] 实施例 2

[0039] 制备一种无剂纳米环氧防腐涂料，步骤如下：

[0040] （1）制备纳米二氧化钛分散液，所用的原料份数如下：

[0041] 纳米二氧化钛 2 克；

[0042] 偶联剂 KH-560 3 克；

[0043] 乙醇 10 克；

[0044] 制备工艺：称取 2g 已干燥的纳米 TiO_2 粉体，用 5g 的乙醇溶液将其配制成悬浮液，先高速（780r/min）分散 30min，再在超声场中分散 30min，移入三口烧瓶中。同时将 3g 偶联剂 KH-560 与剩余的乙醇溶液混合，室温下磁力搅拌器搅拌（580r/min）15min。混合上述两种溶液，超声场中分散 30min 后在 80℃ 恒温水浴锅中搅拌（580r/min）偶联反应 2h，制得纳米 TiO_2 分散液。

[0045] （2）制备组分 A：制备组分 A 所用的原料份数如下：

[0046]

液态环氧树脂618	70克;
端羧基丁腈液体橡胶CTBN300X13	8克;
腰果壳油改性环氧树脂活性稀释剂MD2013	7克;
自制的纳米二氧化钛分散液	10克;
氯化铁红	10克;
磷酸锌	10克;
滑石粉	15克;
高岭土	15克;
润湿分散剂BYK-161	1.0克;

[0047]

消泡剂BYK-141	0.8克;
流平剂BYK-361	1.0克;
附着力促进剂EL-9023	1.8克

组分 B 为腰果壳油改性酚醛胺环氧树脂固化剂 MD2008 2 克。

[0048] 制备工艺:向 250ml 三口烧瓶中依次加入 70g 液态环氧树脂、8g 端羧基丁腈液体橡胶,120℃下高速 (980r/min) 搅拌 2h,制备改性环氧树脂;加入 7g 腰果壳油改性环氧树脂活性稀释剂;随后加入纳米 TiO₂分散液 10g,高速 (880r/min) 搅拌 2h;加入颜料:氯化铁红 10g 和磷酸锌 10g;填料:滑石粉 15g 和高岭土 15g;最后加入 1g 润湿分散剂 BYK-161, 0.8g 消泡剂 BYK-361, 1g 流平剂 BYK-361, 1.8g 附着力促进剂 EL-9023;在 100℃下继续搅拌至均匀,制得无溶剂环氧纳米涂料,即组分 A。

[0049] (3) 应用:将上述制备好的组分 A3.6g 和组分 B2g 混合,机械搅拌 (480r/min) 20min 至均匀,用毛刷刷涂到经打磨、除锈、除油处理过的镀锡铁马口铁上,干膜厚度控制在 150-200um 左右。

[0050] 经检测本实施例涂料颜色为深红色,漆膜干燥时间快 (表干 4h,实干 12h);附着力强,柔韧性好,耐酸、耐碱、耐油、耐候、耐烟雾、耐化学药品并且抗紫外线性优异 (见表 2),无毒无害无溶剂挥发,能够满足常温苛刻环境下重防腐施工要求和环境及环保要求。

[0051] 表 2 所制备的涂层经检测各项指标测试结果

[0052]

检验项目		检验值	参考标准
颜色及外观		深红色, 平整光滑, 色泽饱满	GB/T 9282-88
干燥 时间	表干/h	4	GB/T 1728-79 (89)
	实干/h	12	
固体分/%		≥99	GB/T 1725-1979
干膜厚度/ μm		170	GB/T 13452.2-92
附着力(划格法)/级		1	GB/T 9286-1988
冲击强度/cm		50	GB/T 1732-93
柔韧性/mm		1	GB/T 11185-89
耐酸性(10% H_2SO_4 , 720h)		漆膜无起泡、剥落、裂纹	GB/T 1763-79 (89)
耐碱性(10% NaOH , 720h)		漆膜无起泡、剥落、裂纹	
耐盐性(3.0% NaCl , 720h)		漆膜无起泡、剥落、裂纹	
耐油性(720h)		漆膜无异常	GB/T 1734-93
耐湿热(720h)		漆膜轻微失光<1级	GB/T 1740-79
划痕耐盐雾(720h)		漆膜无变化, 划格处单面腐蚀 <2mm	GB/T 1771-91

[0053] 实施例 3

[0054] 制备一种无剂纳米环氧防腐涂料, 步骤如下:

[0055] (1) 制备纳米二氧化钛分散液, 所用的原料份数如下:

[0056] 纳米二氧化钛 2 克;

[0057] 偶联剂 KH-570 3 克;

[0058] 乙醇 10 克;

[0059] 制备工艺: 称取 2g 已干燥的纳米 TiO_2 粉体, 用 5g 的乙醇溶液将其配制成悬浮液, 先高速 (760r/min) 分散 30min, 再在超声场中分散 30min, 移入三口烧瓶中。同时将 3g 偶联剂 KH-570 与剩余的乙醇溶液混合, 室温下磁力搅拌器搅拌 (500r/min) 15min。混合上述两种溶液, 超声场中分散 30min 后在 80 $^{\circ}\text{C}$ 恒温水浴锅中搅拌 (500r/min) 偶联反应 2h, 制得纳米 TiO_2 分散液。

[0060] (2) 制备组分 A: 制备组分 A 所用的原料份数如下:

[0061]

液态环氧树脂618	72克;
端羧基丁腈液体橡胶CTBN300X18	7.5克;
腰果壳油改性环氧树脂活性稀释剂MD2013	5克;
自制的纳米二氧化钛分散液	10克;
氯化铁红	10克;
磷酸锌	10克;
滑石粉	16克;
高岭土	16克;
分散剂BYK-108	1.0克;
消泡剂BYK-A530	0.8克;
流平剂HX-3270	1.0克;
附着力促进剂EL-9040	1.8克。

组分 B 为腰果壳油改性酚醛胺环氧树脂固化剂 MD2008 2 克。

[0062] 制备工艺 :向 250ml 三口烧瓶中依次加入 72g 液态环氧树脂、7.5g 端羧基丁腈液体橡胶,115℃下高速 (950r/min) 搅拌 2h,制备改性环氧树脂 ;加入 5g 腰果壳油改性环氧树脂活性稀释剂 ;随后加入纳米 TiO₂分散液 10g,高速 (850r/min) 搅拌 2h ;加入颜料 :氯化铁红 10g 和磷酸锌 10g ;填料 :滑石粉 16g 和高岭土 16g ;最后加入 1g 润湿分散剂 BYK-108, 0.8g 消泡剂 BYK-A530, 1g 流平剂 HX-3270, 1.8g 附着力促进剂 EL-9040 ;在 100℃下继续搅拌至均匀,制得无溶剂环氧纳米涂料,即组分 A。

[0063] (3) 应用 :将上述制备好的组分 A4g 和组分 B2g 混合,机械搅拌 (450r/min)20min 至均匀,用毛刷刷涂到经打磨、除锈、除油处理过的镀锡铁马口铁上,干膜厚度控制在 150-200um 左右。

[0064] 经检测本实施例涂料颜色为深红色,漆膜干燥时间快 (表干 4h,实干 12h) ;附着力强,柔韧性好,耐酸、耐碱、耐油、耐候、耐烟雾、耐化学药品并且抗紫外线性能优异 (见表 3,无毒无害无溶剂挥发,能够满足常温苛刻环境下重防腐施工要求和环境及环保要求。

[0065] 表 3 所制备的涂层经检测各项指标测试结果

[0066]

检验项目		检验值	参考标准
颜色及外观		深红色, 平整光滑, 色泽饱满	GB/T 9282-88
干燥 时间	表干/h	4	GB/T 1728-79 (89)
	实干/h	12	
固体分/%		≥99	GB/T 1725-1979
干膜厚度/ μm		160	GB/T 13452.2-92
附着力(划格法)/级		1	GB/T 9286-1988
冲击强度/cm		50	GB/T 1732-93
柔韧性/mm		1	GB/T 11185-89
耐酸性(10% H_2SO_4 , 720h)		漆膜无起泡、剥落、裂纹	GB/T 1763-79 (89)
耐碱性(10% NaOH , 720h)		漆膜无起泡、剥落、裂纹	
耐盐性(3.0% NaCl , 720h)		漆膜无起泡、剥落、裂纹	
耐油性(720h)		漆膜无异常	GB/T 1734-93
耐湿热(720h)		漆膜轻微失光<1级	GB/T 1740-79
划痕耐盐雾(720h)		漆膜无变化, 划格处单面腐蚀 <2mm	GB/T 1771-91

[0067] 实施例 4

[0068] 制备一种无剂纳米环氧防腐涂料, 步骤如下:

[0069] (1) 制备纳米二氧化钛分散液, 所用的原料份数如下:

[0070] 纳米二氧化钛 2 克;

[0071] 偶联剂 KR-38S 3 克;

[0072] 异丙醇 10 克;

[0073] 制备工艺: 称取 2g 已干燥的纳米 TiO_2 粉体, 用 5g 的异丙醇溶液将其配制成悬浮液, 先高速 (710r/min) 分散 30min, 再在超声场中分散 30min, 移入三口烧瓶中。同时将 3g 偶联剂 KR-38S 与剩余的异丙醇溶液混合, 室温下磁力搅拌器搅拌 (520r/min) 15min。混合上述两种溶液, 超声场中分散 30min 后在 80 $^{\circ}\text{C}$ 恒温水浴锅中搅拌 (520r/min) 偶联反应 2h, 制得纳米 TiO_2 分散液。

[0074] (2) 制备组分 A: 制备组分 A 所用的原料份数如下:

[0075]

液态环氧树脂 618

78 克;

[0076]

端羧基丁腈液体橡胶CTBN300X8	9.5克;
腰果壳油改性环氧树脂活性稀释剂MD2013	5克;
自制的纳米二氧化钛分散液	10克;
氯化铁红	10克;
磷酸锌	10克;
滑石粉	15克;
高岭土	15克;
分散剂BYK-163	1.0克;
消泡剂BYK-141	0.8克;
流平剂HX-3270	1.0克;
附着力促进剂LTW	1.5克。

组分 B 为腰果壳油改性酚醛胺环氧树脂固化剂 MD2008 2 克。

[0077] 制备工艺:向 250ml 三口烧瓶中依次加入 78g 液态环氧树脂、9.5g 端羧基丁腈液体橡胶,120℃下高速 (930r/min) 搅拌 2h,制备改性环氧树脂;加入 5g 腰果壳油改性环氧树脂活性稀释剂;随后加入纳米 TiO₂分散液 10g,高速 (850r/min) 搅拌 2h;加入颜料:氯化铁红 10g 和磷酸锌 10g;填料:滑石粉 15g 和高岭土 15g;最后加入 1g 润湿分散剂 BYK-163, 0.8g 消泡剂 BYK-141, 1g 流平剂 HX-3270, 1.8g 附着力促进剂 LTW;在 105℃下继续搅拌至均匀,制得无溶剂环氧纳米涂料,即组分 A。

[0078] (3) 应用:将上述制备好的组分 A5g 和组分 B2g 混合,机械搅拌 (450r/min) 20min 至均匀,用毛刷刷涂到经打磨、除锈、除油处理过的镀锡铁马口铁上,干膜厚度控制在 150-200um 左右。

[0079] 经检测本实施例涂料颜色为深红色,漆膜干燥时间快(表干 4h,实干 12h);附着力强,柔韧性好,耐酸、耐碱、耐油、耐候、耐烟雾、耐化学药品并且抗紫外线性能优异(见表 4),无毒无害无溶剂挥发,能够满足常温苛刻环境下重防腐施工要求和环境及环保要求。

[0080] 表 4 所制备的涂层经检测各项指标测试结果

[0081]

检验项目		检验值	参考标准
颜色及外观		深红色,平整光滑,色泽饱满	GB/T 9282-88
干燥时间	表干/h	4	GB/T 1728-79 (89)
	实干/h	12	
固体分/%		≥99	GB/T 1725-1979
干膜厚度/um		180	GB/T 13452.2-92
附着力(划格法)/级		1	GB/T 9286-1988

[0082]

冲击强度/cm	50	GB/T 1732-93
柔韧性/mm	1	GB/T 11185-89
耐酸性 (10% H_2SO_4 , 720h)	漆膜无起泡、剥落、裂纹	GB/T 1763-79 (89)
耐碱性 (10% $NaOH$, 720h)	漆膜无起泡、剥落、裂纹	
耐盐性 (3.0% $NaCl$, 720h)	漆膜无起泡、剥落、裂纹	
耐油性 (720h)	漆膜无异常	GB/T 1734-93
耐湿热 (720h)	漆膜轻微失光<1级	GB/T 1740-79
划痕耐盐雾 (720h)	漆膜无变化, 划格处单面腐蚀 <2mm	GB/T 1771-91

[0083] 实施例 5

[0084] 制备一种无剂纳米环氧防腐涂料, 步骤如下:

[0085] (1) 制备纳米二氧化钛分散液, 所用的原料份数如下:

[0086] 纳米二氧化钛 3 克;

[0087] 偶联剂 KR-138S 4.5 克;

[0088] 异丙醇 12 克;

[0089] 制备工艺: 称取 3g 已干燥的纳米 TiO_2 粉体, 用 6g 的异丙醇溶液将其配制成悬浮液, 先高速 (720r/min) 分散 30min, 再在超声场中分散 30min, 移入三口烧瓶中。同时将 4.5g 偶联剂 KR-138S 与剩余的异丙醇溶液混合, 室温下磁力搅拌器搅拌 (500r/min) 15min。混合上述两种溶液, 超声场中分散 30min 后在 80℃ 恒温水浴锅中搅拌 (500r/min) 偶联反应 2h, 制得纳米 TiO_2 分散液。

[0090] (2) 制备组分 A: 制备组分 A 所用的原料份数如下:

[0091]

液态环氧树脂618	65克;
端羧基丁腈液体橡胶CTBN300X13	8.5克;
腰果壳油改性环氧树脂活性稀释剂MD2013	4.0克;
自制的纳米二氧化钛分散液	8克;
氯化铁红	8克;
磷酸锌	8克;
滑石粉	12克;
高岭土	12克;
分散剂BYK-161	1.0克;
消泡剂BYK-066N	0.8克;
流平剂BYK-361	1.0克;

[0092]

附着力促进剂EL-9030 1.2克。

组分 B 为腰果壳油改性酚醛胺环氧树脂固化剂 MD2008 2 克。

[0093] 制备工艺:向 250ml 三口烧瓶中依次加入 65g 液态环氧树脂、8.5g 端羧基丁腈液体橡胶,120℃下高速 (920r/min) 搅拌 2h,制备改性环氧树脂;加入 4g 腰果壳油改性环氧树脂活性稀释剂;随后加入纳米 TiO₂分散液 10g,高速 (820r/min) 搅拌 2h;加入颜料:氯化铁红 8g 和磷酸锌 8g;填料:滑石粉 12g 和高岭土 12g;最后加入 1g 润湿分散剂 BYK-161, 0.8g 消泡剂 BYK-066N, 1g 流平剂 BYK-361, 1.8g 附着力促进剂 EL-9030;在 105℃下继续搅拌至均匀,制得无溶剂环氧纳米涂料,即组分 A。

[0094] (3) 应用:将上述制备好的组分 A4g 和组分 B2g 混合,机械搅拌 (430r/min) 20min 至均匀,用毛刷刷涂到经打磨、除锈、除油处理过的镀锡铁马口铁上,干膜厚度控制在 150-200um 左右。

[0095] 经检测本实施例涂料颜色为深红色,漆膜干燥时间快(表干 4h,实干 12h);附着力强,柔韧性好,耐酸、耐碱、耐油、耐候、耐烟雾、耐化学药品并且抗紫外线性能优异(见表 5),无毒无害无溶剂挥发,能够满足常温苛刻环境下重防腐施工要求和环境及环保要求。

[0096] 表 5 所制备的涂层经检测各项指标测试结果

[0097]

检验项目		检验值	参考标准
颜色及外观		深红色,平整光滑,色泽饱满	GB/T 9282-88
干燥时间	表干/h	4	GB/T 1728-79 (89)
	实干/h	12	
固体分/%		≥99	GB/T 1725-1979
干膜厚度/um		200	GB/T 13452.2-92
附着力(划格法)/级		1	GB/T 9286-1988
冲击强度/cm		50	GB/T 1732-93
柔韧性/mm		1	GB/T 11185-89
耐酸性(10%H ₂ SO ₄ , 720h)		漆膜无起泡、剥落、裂纹	GB/T 1763-79 (89)
耐碱性(10%NaOH, 720h)		漆膜无起泡、剥落、裂纹	
耐盐性(3.0%NaCl, 720h)		漆膜无起泡、剥落、裂纹	
耐油性(720h)		漆膜无异常	GB/T 1734-93
耐湿热(720h)		漆膜轻微失光<1级	GB/T 1740-79
划痕耐盐雾(720h)		漆膜无变化,划格处单面腐蚀<2mm	GB/T 1771-91

[0098] 实施例 6

[0099] 制备一种无剂纳米环氧防腐涂料,步骤如下:

[0100] (1) 制备纳米二氧化钛分散液,所用的原料份数如下:

[0101] 纳米二氧化钛 2.0 克;

[0102] 偶联剂 KH-550 3.5 克;

[0103] 乙醇 6.5 克;

[0104] 制备工艺:称取 2g 已干燥的纳米 TiO₂粉体,用 3g 的乙醇溶液将其配制成悬浮液,先高速 (700r/min) 分散 30min,再在超声场中分散 30min,移入三口烧瓶中。同时将 3.5g 偶联剂 KH-550 与剩余的乙醇溶液混合,室温下磁力搅拌器搅拌 (500r/min) 15min。混合上述两种溶液,超声场中分散 30min 后在 80℃恒温水浴锅中搅拌 (500r/min) 偶联反应 2h,制

得纳米 TiO₂分散液。

[0105] (2) 制备组分 A:制备组分 A 所用的原料份数如下:

[0106]

液态环氧树脂618	32克;
端羧基丁腈液体橡胶CTBN300X18	3.5克;
腰果壳油改性环氧树脂活性稀释剂MD2013	1.0克;
自制的纳米二氧化钛分散液	8.0克;
氯化铁红	5克;
磷酸锌	5克;
滑石粉	6克;
高岭土	6克;
分散剂BYK-161	1.0克;
消泡剂BYK-A530	0.5克;
流平剂BYK-361	0.6克;
附着力促进剂EL-9040	1.0克。

组分 B 为腰果壳油改性酚醛胺环氧树脂固化剂 MD2008 2.0 克。

[0107] 制备工艺:向 250ml 三口烧瓶中依次加入 32g 液态环氧树脂、3.5g 端羧基丁腈液体橡胶,115℃下高速(900r/min)搅拌 2h,制备改性环氧树脂;加入 1g 腰果壳油改性环氧树脂活性稀释剂;随后加入纳米 TiO₂分散液 8g,高速(800r/min)搅拌 2h;加入颜料:氯化铁红 5g 和磷酸锌 5g;填料:滑石粉 6g 和高岭土 6g;最后加入 1.0g 润湿分散剂 BYK-161,0.5g 消泡剂 BYK-A530,0.6g 流平剂 BYK-361,1.0g 附着力促进剂 EL-9040;在 100℃下继续搅拌至均匀,制得无溶剂环氧纳米涂料,即组分 A。

[0108] (3) 应用:将上述制备好的组分 A4g 和组分 B2g 混合,机械搅拌(400r/min)20min 至均匀,用毛刷刷涂到经打磨、除锈、除油处理过的镀锡铁马口铁上,干膜厚度控制在 150-200um 左右。

[0109] 经检测本实施例涂料颜色为深红色,漆膜干燥时间快(表干 4h,实干 12h);附着力强,柔韧性好,耐酸、耐碱、耐油、耐候、耐烟雾、耐化学药品并且抗紫外线性优异(见表 6),无毒无害无溶剂挥发,能够满足常温苛刻环境下重防腐施工要求和环境及环保要求。

[0110] 表 6 所制备的涂层经检测各项指标测试结果

[0111]

检验项目		检验值	参考标准
颜色及外观		深红色, 平整光滑, 色泽饱满	GB/T 9282-88
干燥 时间	表干/h	4	GB/T 1728-79 (89)
	实干/h	12	
固体分/%		≥99	GB/T 1725-1979
干膜厚度/um		150	GB/T 13452.2-92
附着力(划格法)/级		1	GB/T 9286-1988
冲击强度/cm		50	GB/T 1732-93
柔韧性/mm		1	GB/T 11185-89
耐酸性(10% H_2SO_4 , 720h)		漆膜无起泡、剥落、裂纹	GB/T 1763-79 (89)
耐碱性(10% $NaOH$, 720h)		漆膜无起泡、剥落、裂纹	
耐盐性(3.0% $NaCl$, 720h)		漆膜无起泡、剥落、裂纹	
耐油性(720h)		漆膜无异常	GB/T 1734-93
耐湿热(720h)		漆膜轻微失光<1级	GB/T 1740-79
划痕耐盐雾(720h)		漆膜无变化, 划格处单面腐蚀 <2mm	GB/T 1771-91