



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 116463023 B

(45) 授权公告日 2024.07.26

(21) 申请号 202310336118.0

C09D 5/08 (2006.01)

(22) 申请日 2023.03.31

C08F 220/06 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

C08F 220/14 (2006.01)

申请公布号 CN 116463023 A

C08F 220/24 (2006.01)

(43) 申请公布日 2023.07.21

C08F 230/08 (2006.01)

C08F 220/18 (2006.01)

(73) 专利权人 江阴恒兴涂料有限公司

(56) 对比文件

地址 214445 江苏省无锡市江阴市璜土镇

CN 101928498 A, 2010.12.29

石庄永兴路7号

CN 110591524 A, 2019.12.20

(72) 发明人 林乾隆 葛丽珠 林群超 赖志斌

CN 102765715 A, 2012.11.07

(74) 专利代理机构 江阴市扬子专利代理事务所

审查员 朱诗沁

(普通合伙) 32309

专利代理师 苏玲

(51) Int. Cl.

C09D 133/12 (2006.01)

C09D 133/02 (2006.01)

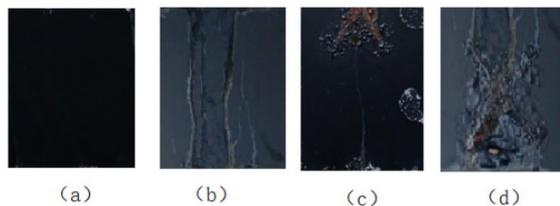
权利要求书2页 说明书6页 附图1页

(54) 发明名称

一种用于风力发电机塔筒的耐盐雾丙烯酸面漆及其制备方法

(57) 摘要

本发明涉及一种用于风力发电机塔筒的耐盐雾丙烯酸面漆及其制备方法,丙烯酸面漆包括如下重量份数的原料:氟硅改性丙烯酸树脂50~65份,钛白粉8~13份,石墨烯负载氧化铜5~10份,氟基聚醚改性聚硅氧烷2~5份,流平剂2~3份,增韧剂1~2份,固化剂8~11份,稀释剂8~11份,其他颜料0~5份。本发明的丙烯酸面漆通过加入氟硅改性丙烯酸树脂、石墨烯负载氧化铜使得面漆具有良好的耐盐雾、耐候性、抗冲击性。



1. 一种用于风力发电机塔筒的耐盐雾丙烯酸面漆,其特征在于:包括如下重量份数的原料:

氟硅改性丙烯酸树脂	50~65份
钛白粉	8~13份
石墨烯负载氧化铜	5~10份
氟基聚醚改性聚硅氧烷	2~5份
流平剂	2~3份
增韧剂	1~2份
固化剂	8~11份
稀释剂	8~11份
其他颜料	0~5份

所述氟硅改性丙烯酸树脂的原料包括丙烯酸单体、丙烯酸酯单体、含氟丙烯酸酯单体、含硅丙烯酸酯单体以及偶氮类引发剂;

所述石墨烯负载氧化铜由以下制备方法制备得到:醋酸铜加入去离子水中,后加入石墨烯,搅拌超声,再向其中滴加碳酸铵,恒温保持反应,离心,醇洗、水洗,最终得到石墨烯负载氧化铜。

2. 根据权利要求1所述的用于风力发电机塔筒的耐盐雾丙烯酸面漆,其特征在于:所述偶氮类引发剂为偶氮二异丁腈、偶氮二异庚腈或偶氮二异丁酸二甲酯中至少一种。

3. 根据权利要求1所述的用于风力发电机塔筒的耐盐雾丙烯酸面漆,其特征在于:所述丙烯酸单体为丙烯酸、甲基丙烯酸或衣康酸,所述丙烯酸酯单体为甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸叔丁酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸异丁酯、丙烯酸异丙酯中的一种或多种。

4. 根据权利要求1所述的用于风力发电机塔筒的耐盐雾丙烯酸面漆,其特征在于:所述含氟丙烯酸酯单体为甲基丙烯酸三氟乙酯、丙烯酸三氟乙酯、丙烯酸六氟丁酯中一种或多种。

5. 根据权利要求1所述的用于风力发电机塔筒的耐盐雾丙烯酸面漆,其特征在于:所述氟硅改性丙烯酸树脂由以下制备方法制备得到:将丙烯酸单体、丙烯酸酯单体、含氟丙烯酸酯单体以及含硅丙烯酸酯单体溶于溶剂中在惰性气体环境下搅拌均匀,升温至80~90℃,缓慢滴加偶氮类引发剂,反应3~4小时,得到氟硅改性丙烯酸树脂,其中,溶剂为乙酸乙酯、甲苯、正丁醇、丙酮、环己酮中的一种或几种。

6. 根据权利要求1所述的用于风力发电机塔筒的耐盐雾丙烯酸面漆,其特征在于:所述固化剂为聚酰胺固化剂、酚醛胺固化剂、脂环胺固化剂中的一种或几种。

7. 根据权利要求1所述的用于风力发电机塔筒的耐盐雾丙烯酸面漆,其特征在于:所述增韧剂为邻苯二甲酸二丁酯、邻苯二甲酸二辛酯、偏苯三酸三辛酯、三乙二醇二异辛酸酯中的一种。

8. 根据权利要求1所述的用于风力发电机塔筒的耐盐雾丙烯酸面漆,其特征在于:所述稀释剂为二甲苯、醋酸丁酯、丙二醇甲醚醋酸酯、甲苯、环己酮中至少一种。

9. 一种根据权利要求1~8任一所述的用于风力发电机塔筒的耐盐雾丙烯酸面漆的制备方法,其特征在于:包括以下步骤:

(1) 将钛白粉、石墨烯负载氧化铜共同加入到研磨机内,充分研磨混合后,将其他颜料加入到研磨机内,充分研磨混合,再将氟硅改性丙烯酸树脂、氟基聚醚改性聚硅氧烷、稀释剂共同加入到研磨机内,充分研磨混合后,再加入流平剂、增韧剂,充分混合,得到A组分;

(2) 将步骤(1)制备得到的A组分按800~1000转/分钟的速度搅拌10~15分钟,待搅拌均匀后加入固化剂,充分搅拌均匀后,即得耐盐雾丙烯酸面漆。

一种用于风力发电机塔筒的耐盐雾丙烯酸面漆及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于涂料技术领域,具体涉及一种用于风力发电机塔筒的耐盐雾丙烯酸面漆及其制备方法。

背景技术

[0002] 随着时代的不断发展,工业和家庭等对电力依靠越来越大,从而导致电力的需求也越来越大,其中风力发电的普及也越来越广泛,风力发电的过程较为环保,不会对环境造成污染,而海风具有丰富、稳定、发电效率高等优势,因此海上风电机已经成为发展趋势。

[0003] 海上风电机需要长时间处于海洋等潮湿的工作环境中,因此会受到高盐雾、高湿热、季候风、雨水和海浪冲刷等影响,但现有技术中常用的风力发电机塔筒的耐腐蚀和耐候性低以及拉伸强度差、耐水性不佳,导致在使用过程中降低涂料对风力发电机的保护作用,进而加大了风力发电机的维护成本,且降低了其使用寿命。

[0004] 本领域技术人员已知通过喷涂/刷涂防腐涂料来预防和/或减缓腐蚀的发生,由此降低设备维护成本并延长设备使用寿命。然而,现有的应用在其它技术领域的防腐涂料在应用于海上发电机,性能上存在明显不足,主要体现在现有涂料涂层的抗疲劳、耐腐蚀、耐候、耐冲击等性能不足,无法满足需要在恶劣工作环境下服役的设备的需求。

[0005] 因此,亟需研发一种用于海上发电机耐盐雾耐冲击防腐蚀丙烯酸面漆。

发明内容

[0006] 本发明的目的是提供一种用于风力发电机塔筒的耐盐雾丙烯酸面漆,具有优异的耐腐蚀性、耐候性、耐冲击性。

[0007] 本发明解决上述问题所采用的技术方案为:一种用于风力发电机塔筒的耐盐雾丙烯酸面漆,包括如下重量份数的原料:

[0008]	氟硅改性丙烯酸树脂	50~65份
[0009]	钛白粉	8~13份
[0010]	石墨烯负载氧化铜	5~10份
[0011]	氟基聚醚改性聚硅氧烷	2~5份
[0012]	流平剂	2~3份
[0013]	增韧剂	1~2份
[0014]	固化剂	8~11份
[0015]	稀释剂	8~11份
[0016]	其他颜料	0~5份

[0017] 所述氟硅改性丙烯酸树脂的原料包括丙烯酸单体、丙烯酸酯单体、含氟丙烯酸酯单体、含硅丙烯酸酯单体以及偶氮类引发剂。

[0018] 优选的,所述丙烯酸单体、丙烯酸酯单体、含氟丙烯酸酯单体、含硅丙烯酸酯单体的质量比为1~2:1~1.5:0.5~1:0.5~1,所述偶氮类引发剂的加入量为丙烯酸单体、丙烯酸酯

单体、含氟丙烯酸酯单体、含硅丙烯酸酯单体总质量的0.1~0.5%。

[0019] 优选的,所述偶氮类引发剂为偶氮二异丁腈、偶氮二异庚腈或偶氮二异丁酸二甲酯中至少一种。

[0020] 优选的,所述丙烯酸单体为丙烯酸、甲基丙烯酸或衣康酸,所述丙烯酸酯单体为甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸叔丁酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸异丁酯、丙烯酸异丙酯中的一种或多种。

[0021] 优选的,所述含氟丙烯酸酯单体为甲基丙烯酸三氟乙酯、丙烯酸三氟乙酯、丙烯酸六氟丁酯中一种或多种。

[0022] 优选的,所述氟硅改性丙烯酸树脂由以下制备方法制备得到:将丙烯酸单体、丙烯酸酯单体、含氟丙烯酸酯单体以及含硅丙烯酸酯单体溶于溶剂中在惰性气体环境下搅拌均匀,升温至80 ~ 90℃,缓慢滴加引发剂,反应3~4小时,得到氟硅改性丙烯酸树脂,其中,溶剂为乙酸乙酯、甲苯、正丁醇、丙酮、环己酮中的一种或几种。

[0023] 优选的,所述固化剂为聚酰胺固化剂、酚醛胺固化剂、脂环胺固化剂中的一种或几种。

[0024] 优选的,所述石墨烯负载氧化铜由以下制备方法制备得到:醋酸铜加入去离子水中,后加入石墨烯,搅拌超声,再向其中滴加碳酸铵,恒温保持反应,离心,醇洗、水洗,最终得到石墨烯负载氧化铜。

[0025] 更优选的,所述石墨烯负载氧化铜由以下制备方法制备得到:醋酸铜加入去离子水中,后加入石墨烯,搅拌20~30min,超声0.5~1h,向其中滴加碳酸铵,110~125℃恒温保持5~6 h,离心,醇洗、水洗各3次,最终得到石墨烯负载氧化铜。

[0026] 优选的,所述增韧剂为邻苯二甲酸二丁酯、邻苯二甲酸二辛酯、偏苯三酸三辛酯、三乙二醇二异辛酸酯中的一种。

[0027] 优选的,所述稀释剂为二甲苯、醋酸丁酯、丙二醇甲醚醋酸酯、甲苯、环己酮中至少一种。

[0028] 优选的,所述其他颜料为红色颜料、黑色颜料、蓝色颜料、绿色颜料或灰色颜料。

[0029] 本发明的另一目的是提供一种用于风力发电机塔筒的耐盐雾丙烯酸面漆的制备方法,包括以下步骤:

[0030] (1) 将钛白粉、石墨烯负载氧化铜共同加入到研磨机内,充分研磨混合后,将其他颜料加入到研磨机内,充分研磨混合,再将氟硅改性丙烯酸树脂、氟基聚醚改性聚硅氧烷、稀释剂共同加入到研磨机内,充分研磨混合后,再加入流平剂、增韧剂,充分混合,得到A组分;

[0031] (2) 将步骤(1)制备得到的A组分按800~1000转/分钟的速度搅拌10~15分钟,待搅拌均匀后加入固化剂,充分搅拌均匀后,即得耐盐雾丙烯酸面漆。

[0032] 与现有技术相比,本发明的优点在于:

[0033] (1) 以丙烯酸单体、丙烯酸酯单体、含氟丙烯酸酯单体、含硅丙烯酸酯单体为原料制备得到氟硅改性丙烯酸树脂,将其加入到面漆中可以与其他组分充分化学交联,且其引入含氟官能团、含硅官能团,极大地提高了面漆的耐候性、耐腐蚀性。

[0034] (2) 本发明将石墨烯负载氧化铜加入面漆中,进一步改善了面漆的耐候性、耐腐蚀性。

附图说明

- [0035] 图1为本发明实施例1与对比例1-3面漆经CASS实验后漆膜的表面外观图；
[0036] 其中，(a)为实施例1面漆经CASS实验后漆膜的表面外观图；
[0037] (b)为对比例1面漆经CASS实验后漆膜的表面外观图；
[0038] (c)为对比例2面漆经CASS实验后漆膜的表面外观图；
[0039] (d)为对比例3面漆经CASS实验后漆膜的表面外观图。

实施方式

[0040] 以下结合实施例对本发明作进一步详细描述。

实施例1

[0041] 一种用于风力发电机塔筒的耐盐雾丙烯酸面漆，包括如下重量份数的原料：

- | | | |
|--------|-------------|-----|
| [0042] | 氟硅改性丙烯酸树脂 | 50份 |
| [0043] | 钛白粉 | 10份 |
| [0044] | 石墨烯负载氧化铜 | 7份 |
| [0045] | 氟基聚醚改性聚硅氧烷 | 2份 |
| [0046] | BYK310流平剂 | 2份 |
| [0047] | 增韧剂邻苯二甲酸二丁酯 | 1份 |
| [0048] | 聚酰胺固化剂650 | 8份 |
| [0049] | 稀释剂丙二醇甲醚醋酸酯 | 8份 |
| [0050] | 德固赛FW-200炭黑 | 3份 |

[0051] 其中，石墨烯负载氧化铜由以下制备方法制备得到：1.0g醋酸铜加入100 mL去离子水中，向其中加入90 mg石墨烯，搅拌30min，超声0.5h，向其中滴加15 mL 0.3M的碳酸铵，120℃恒温保持5 h，离心，将下层物质用乙醇洗、水洗各3次，最终得到石墨烯负载氧化铜。

[0052] 氟硅改性丙烯酸树脂由以下制备方法制备得到：在装有搅拌器、温度计、冷凝器和滴液漏斗的四口烧瓶中加入40g丙烯酸、40g甲基丙烯酸甲酯、20g甲基丙烯酸三氟乙酯、20g含硅丙烯酸酯单体、300mL乙酸乙酯中，通入氮气，搅拌均匀，升温至85℃，缓慢滴加0.2g偶氮二异丁腈(30min滴完)，滴加完毕后保温反应4小时，降温至50℃出料，得到氟硅改性丙烯酸树脂。

[0053] 其中，含硅丙烯酸酯单体由如下方法制备得到：氮气保护条件下，将端羟丙基聚硅氧烷和三丙二醇二丙烯酸酯按摩尔比0.5:1加入到反应容器中，边搅拌边升高温度至85℃，加入反应物总质量的0.5%的二月桂酸二丁基锡和0.01%的对苯二酚，继续搅拌反应8h后停止即得含硅丙烯酸酯单体。

[0054] 一种用于风力发电机塔筒的耐盐雾丙烯酸面漆的制备方法，包括以下步骤：

[0055] (1) 将钛白粉、石墨烯负载氧化铜共同加入到研磨机内，充分研磨混合后，将德固赛FW-200炭黑加入到研磨机内，充分研磨混合，再将氟硅改性丙烯酸树脂、氟基聚醚改性聚硅氧烷、稀释剂共同加入到研磨机内，充分研磨混合，直至细度 $\leq 30\mu\text{m}$ ，再加入流平剂、增韧剂，充分混合，得到A组分；

[0056] (2) 将步骤(1)制备得到的A组分按1000转/分钟的速度搅拌15分钟，待搅拌均匀后加入固化剂，充分搅拌均匀后，即得耐盐雾丙烯酸面漆。

实施例2

[0057] 一种用于风力发电机塔筒的耐盐雾丙烯酸面漆,包括如下重量份数的原料:

[0058]	氟硅改性丙烯酸树脂	60份
[0059]	钛白粉	12份
[0060]	石墨烯负载氧化铜	10份
[0061]	氟基聚醚改性聚硅氧烷	3份
[0062]	EFKA3600流平剂	3份
[0063]	增韧剂邻苯二甲酸二辛酯	2份
[0064]	酚醛胺固化剂T31	10份
[0065]	稀释剂二甲苯	10份
[0066]	德固赛FW-200炭黑	2份

[0067] 其中,石墨烯负载氧化铜由以下制备方法制备得到:1.0g醋酸铜加入100 mL去离子水中,向其中加入90 mg石墨烯,搅拌30min,超声1h,向其中滴加15 ml 0.3M的碳酸铵,125℃恒温保持5 h,离心,将下层物质用乙醇洗、水洗各3次,最终得到石墨烯负载氧化铜。

[0068] 氟硅改性丙烯酸树脂由以下制备方法制备得到:在装有搅拌器、温度计、冷凝器和滴液漏斗的四口烧瓶中加入40g甲基丙烯酸、40g甲基丙烯酸乙酯、20g丙烯酸三氟乙酯、20g含硅丙烯酸酯单体、300mL乙酸乙酯中,通入氮气,搅拌均匀,升温至90℃,缓慢滴加0.3g偶氮二异丁腈(30min滴完),滴加完毕后保温反应4小时,降温至50℃出料,得到氟硅改性丙烯酸树脂。

[0069] 其中,含硅丙烯酸酯单体由如下方法制备得到:氮气保护条件下,将端羟丙基聚硅氧烷和三丙二醇二丙烯酸酯按摩尔比0.5:1加入到反应容器中,边搅拌边升高温度至85℃,加入反应物总质量的0.5%的二月桂酸二丁基锡和0.01%的对苯二酚,继续搅拌反应8h后停止即得含硅丙烯酸酯单体。

[0070] 一种用于风力发电机塔筒的耐盐雾丙烯酸面漆的制备方法,包括以下步骤:

[0071] (1) 将钛白粉、石墨烯负载氧化铜共同加入到研磨机内,充分研磨混合后,将德固赛FW-200炭黑加入到研磨机内,充分研磨混合,再加入将氟硅改性丙烯酸树脂、氟基聚醚改性聚硅氧烷、稀释剂共同加入到研磨机内,充分研磨混合,直至细度 $\leq 30\mu\text{m}$,再加入流平剂、增韧剂,充分混合,得到A组分;

[0072] (2) 将步骤(1)制备得到的A组分按1000转/分钟的速度搅拌15分钟,待搅拌均匀后加入固化剂,充分搅拌均匀后,即得耐盐雾丙烯酸面漆。

实施例3

[0073] 一种用于风力发电机塔筒的耐盐雾丙烯酸面漆,包括如下重量份数的原料:

[0074]	氟硅改性丙烯酸树脂	65份
[0075]	钛白粉	11份
[0076]	石墨烯负载氧化铜	5份
[0077]	氟基聚醚改性聚硅氧烷	3份
[0078]	BYK310流平剂	3份
[0079]	增韧剂邻苯二甲酸二丁酯	2份
[0080]	聚酰胺固化剂651	11份

[0081] 稀释剂甲苯 11份

[0082] 德固赛FW-200炭黑 2份

[0083] 其中,石墨烯负载氧化铜由以下制备方法制备得到:1.1g醋酸铜加入100 mL去离子水中,向其中加入100 mg石墨烯,搅拌30min,超声0.5h,向其中滴加15ml 0.3M的碳酸铵,120℃恒温保持6 h,离心,将下层物质用乙醇洗、水洗各3次,最终得到石墨烯负载氧化铜。

[0084] 氟硅改性丙烯酸树脂由以下制备方法制备得到:在装有搅拌器、温度计、冷凝器和滴液漏斗的四口烧瓶中加入40g丙烯酸、30g甲基丙烯酸甲酯、20g甲基丙烯酸三氟乙酯、20g含硅丙烯酸酯单体、300mL乙酸乙酯中,通入氮气,搅拌均匀,升温至90℃,缓慢滴加0.2g偶氮二异丁腈(30min滴完),滴加完毕后保温反应4小时,降温至50℃出料,得到氟硅改性丙烯酸树脂。

[0085] 其中,含硅丙烯酸酯单体由如下方法制备得到:氮气保护条件下,将端羟丙基聚硅氧烷和三丙二醇二丙烯酸酯按摩尔比0.5:1加入到反应容器中,边搅拌边升高温度至85℃,加入反应物总质量的0.5%的二月桂酸二丁基锡和0.01%的对苯二酚,继续搅拌反应8h后停止即得含硅丙烯酸酯单体。

[0086] 一种用于风力发电机塔筒的耐盐雾丙烯酸面漆的制备方法,包括以下步骤:

[0087] (1)将钛白粉、石墨烯负载氧化铜共同加入到研磨机内,充分研磨混合后,将德固赛FW-200炭黑加入到研磨机内,充分研磨混合,后将氟硅改性丙烯酸树脂、氟基聚醚改性聚硅氧烷、稀释剂共同加入到研磨机内,充分研磨混合,直至细度 $\leq 30\mu\text{m}$,再加入流平剂、增韧剂,充分混合,得到A组分;

[0088] (2)将步骤(1)制备得到的A组分按1000转/分钟的速度搅拌15分钟,待搅拌均匀后加入固化剂,充分搅拌均匀后,即得耐盐雾丙烯酸面漆。

[0089] 对比例1

[0090] 与实施例1的区别仅在于:不加入石墨烯负载氧化铜。

[0091] 对比例2

[0092] 与实施例1的区别仅在于:不加入丙烯酸单体和丙烯酸酯单体。

[0093] 对比例3

[0094] 与实施例1的区别仅在于:不加入含氟丙烯酸酯单体和含硅丙烯酸酯单体。

[0095] 性能测试:

[0096] 将实施例1-3以及对比例1-3所得面漆涂刷在打磨处理的标准马口铁片表面,厚度控制在 $20\mu\text{m}$,完全干燥后进行耐盐雾、耐候、耐冲击实验,具体结果参见表1。

[0097] 表1 实施例1-3以及对比例1-2所得的丙烯酸面漆性能测试表

[0098]

	实施例 1	实施例 2	实施例 3	对比例 1	对比例 2	对比例 3	测试标准
冲击/cm	50	50	50	40	20	20	GB/T1732-1993
耐水性(常温 1000h)	合格	合格	合格	漆膜有小泡、斑点	漆膜有小泡、斑点、脱落	漆膜有小泡、斑点、脱落	GB/T1733-1993
耐中性盐雾, h	1050	1063	1054	782	478	405	GB/T1771-2007
耐 3%NaCl (常温 200h)	合格	合格	合格	漆膜有小泡	漆膜有小泡、脱落	漆膜有小泡、脱落	GB/T1763-1979
耐 5%硫酸 (常温 200h)	合格	合格	合格	漆膜有小泡	漆膜有小泡、脱落	漆膜有小泡、脱落	GB/T1763-1979
耐人工老化(4000hr)	色差△ E=0.1	色差△ E=0.1	色差△ E=0.1	色差△ E=0.68	色差△ E=0.84	色差△ E=0.90	GB/T 23443-2009

[0099] 将实施例1以及对比例1-3所制得面漆采用刷涂的方法涂覆在打磨处理的标准马口铁片表面,涂膜的厚度为 $30 \pm 3\mu\text{m}$,完全固化后,按照《GB/T 10125 人造气氛腐蚀试验》进行CASS试验(铜盐加速醋酸盐雾实验),在 $50^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ 进行72h,观察漆膜表面是否有缺损,其实施例1试样表面外观无明显变化,对比例1-3的漆膜表面有小泡、斑点、脱落等情况,具体参见图1。

[0100] 除上述实施例外,本发明还包括有其他实施方式,凡采用等同变换或者等效替换方式形成的技术方案,均应落入本发明权利要求的保护范围之内。

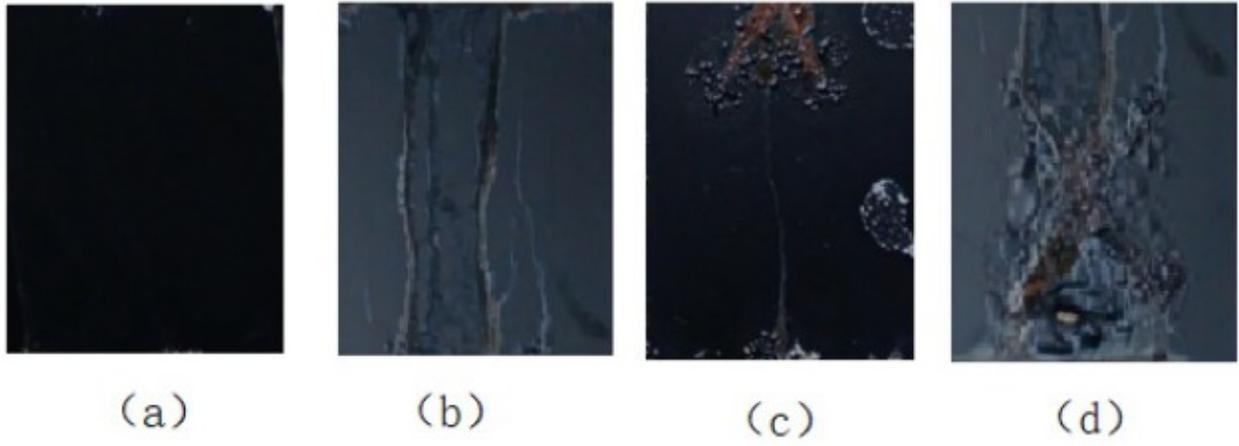


图 1