

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局



(43) 国际公布日
2018 年 11 月 22 日 (22.11.2018)

WIPO | PCT

(10) 国际公布号
WO 2018/210212 A1

(51) 国际专利分类号:

F16L 58/02 (2006.01) **B05D 7/22** (2006.01)

F16L 58/10 (2006.01)

北省武安市新兴铸管工业区研究院, Hebei 056300 (CN)。马宗勇(MA, Zongyong); 中国河北省武安市新兴铸管工业区研究院, Hebei 056300 (CN)。

(21) 国际申请号: PCT/CN2018/086787

(22) 国际申请日: 2018 年 5 月 15 日 (15.05.2018)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:

201710341373.9 2017年5月16日 (16.05.2017) CN

(71) 申请人: 新兴河北工程技术有限公司(XINXING HEBEI ENGINEERING & RESEARCH CO., LTD) [CN/CN]; 中国河北省邯郸市开发区和谐大街与邯临路交叉口南行 200 米路西, Hebei 056107 (CN)。

(72) 发明人: 李成章(LI, Chengzhang); 中国河北省武安市新兴铸管工业区研究院, Hebei 056300 (CN)。何奇书(HE, Qishu); 中国河北省武安市新兴铸管工业区研究院, Hebei 056300 (CN)。李军(LI, Jun); 中国河北省武安市新兴铸管工业区研究院, Hebei 056300 (CN)。李宁(LI, Ning); 中国河北省武安市新兴铸管工业区研究院, Hebei 056300 (CN)。申勇(SHEN, Yong); 中国河北省武安市新兴铸管工业区研究院, Hebei 056300 (CN)。岳江峰(YUE, Jiangfeng); 中国河北省武安市新兴铸管工业区研究院, Hebei 056300 (CN)。贾清波(JIA, Qingbo); 中国河北省武安市新兴铸管工业区研究院, Hebei 056300 (CN)。王颖(WANG, Ying); 中国河北省武安市新兴铸管工业区研究院, Hebei 056300 (CN)。王志强(WANG, Zhiqiang); 中国河北省武安市新兴铸管工业区研究院, Hebei 056300 (CN)。申艳英(SHEN, Yanying); 中国河

(74) 代理人: 北京双收知识产权代理有限公司 (BEIJING SHUANGSHOU INTELLECTUAL PROPERTY AGENT LTD.); 中国北京市朝阳区安贞西里五区 3 号楼 B 座 506-507 室, Beijing 100029 (CN)。

(81) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

(54) Title: DUCTILE IRON PIPE HAVING ANTI-CORROSION INNER COATING, AND PRODUCTION PROCESS THEREFOR

(54) 发明名称: 具有防腐内涂层的球墨铸铁管及其生产工艺

(57) Abstract: A ductile iron pipe having an anti-corrosion inner coating, and a production process therefor. An epoxy coating is applied on the inner wall of the ductile iron pipe and the paint of the epoxy coating is a solvent-free phenolic epoxy ceramic paint. The volume solid content of the solvent-free phenolic epoxy ceramic paint is greater than or equal to 98%, preferably greater than or equal to 99%. By applying the epoxy ceramic coating to the inner wall of the ductile iron pipe, the ductile iron pipe is endowed with excellent high temperature resistance, anti-corrosion performance, and abrasive resistance, the surface is smooth, frictional resistance between water and the pipe wall can be reduced, and thus a long service life of the pipe can be ensured.

(57) 摘要: 涉及一种具有防腐内涂层的球墨铸铁管及其生产工艺, 所述球墨铸铁管内壁涂覆环氧涂料层, 所述环氧涂料层所用涂料为无溶剂酚醛环氧陶瓷涂料。所述无溶剂酚醛环氧陶瓷涂料的体积固体份含量 $\geq 98\%$, 优选 $\geq 99\%$ 。通过在球墨铸铁管内壁涂覆所述的环氧陶瓷涂料层, 使其具有优异的抗高温性、防腐性、耐磨性, 表面光滑, 可减小水与管壁的摩擦阻力, 从而保证管线长久的使用寿命。



WO 2018/210212 A1

具有防腐内涂层的球墨铸铁管及其生产工艺

技术领域

本发明涉及球墨铸铁管技术领域，特别涉及一种应用于输水管道的高性能环氧陶瓷防腐内涂层的球墨铸铁管。

背景技术

球墨铸铁管具有力学性能好、接口可靠性高、耐腐蚀性能好、使用寿命长等优点，目前被广泛用于城建输水及输气等工业领域。现有的标准内防腐涂层为水泥砂浆内衬，此内衬具有经济性好、主动防腐的效果，但是由于水泥砂浆固有的碱性特征，在输水初期会引起水质的 pH 值升高，另外腐蚀性较大的软水也会对此种内涂层具有较强的腐蚀性。

基于此原因球墨铸铁管行业也开发了其它有机内防腐涂层，例如聚氨酯涂层以及环氧涂层。

对于聚氨酯涂层来说，存在的主要问题是基材的表面处理及环境湿度要求很高，否则容易引起涂层起泡等缺陷，对于离心铸造成型的球墨铸铁管尤其是热模法铸造大口径球墨铸铁管来说，固有的内表面渣坑、龟裂，要达到表面处理要求是非常困难的，因此特别容易引起聚氨酯内涂层的起泡、剥落等问题。

环氧涂料被广泛应用于钢铁的防护，但均按照其应用领域不同对其性能要求也不同。对于球墨铸铁管来说，其主要用于埋地管线，作为市政、水利、海水淡化等领域的给水排水，要求使用年限达100年之久，尤其是软水、市政污水等腐蚀性强的水，这就要求环氧防腐内衬具有优异的防腐性、耐磨性，一般的溶剂型环氧涂料和无溶剂型涂料很难达到这样的要求。尤其对于特殊地区（例如中东高温地区），对环氧防腐内衬耐高温性能提出了更高要求，以保证在类似中东的高温地区堆放过程中涂层的附着力和涂层性能。

但目前的环氧涂层还不能满足更高要求的防腐性和耐磨性的要求。因此研发一种耐高温性能，具有优异防腐性、耐磨性的高性能环氧陶瓷防腐涂层，是在高温环境下，输送腐蚀性水用球墨铸铁管内防腐涂层研究的重点和难点。

发明内容

本发明要解决的技术问题是提供具有防腐内涂层的球墨铸铁管及其生产工艺，通过在球墨铸铁管内壁涂覆本发明的环氧陶瓷涂料层，使其具有优异的抗高温性、防腐性、耐磨性，表面光滑，可减小水与管壁的摩擦阻力，从而保证管线长久的使用寿命。

本发明所采取的技术方案是：具有防腐涂层的球墨铸铁管，包括球墨铸铁管本体，其两端为承口和插口，球墨铸铁管内壁涂覆有本发明的环氧陶瓷涂料层。

通常使用的酚醛环氧涂料层有溶剂型和无溶剂型两种。由于酚醛型环氧树脂的环氧基团基本 ≥ 2 ，粘度相对较大，因此通常将其制作为溶剂型涂料，而溶剂型的酚醛环氧涂料有一般溶剂型涂料的共有缺点，就是不能厚涂，一次涂覆膜厚大约 $\leq 200\mu\text{m}$ ，并且在溶剂挥发的过程中，在涂层中会留下较多的通道，这两个缺点都会严重影响涂层的防腐性能，对于要求使用几十年甚至百年的球墨铸铁管，不能达到需求的长久防腐效果。如果要达到重防腐效果的厚涂，必须采用多遍涂覆，无法实现球墨铸铁管批量流水线生产。

目前也有被称为“无溶剂型”的酚醛环氧涂层。因为一般多官能度的酚醛环氧树脂，其粘度较大，通常这样的涂料中均会加入大量的苯甲醇（非反应型稀释剂，由于其沸点较高，会滞留在涂层中）。但这些被称为无溶剂型的酚醛环氧涂层不是真正意义的无溶剂。一些标准规定将能达到质量固含量 $\geq 95\%$ 的涂层定义为无溶剂涂层，即加入少量的苯甲醇或溶剂。通过实验发现即使加入少量苯甲醇，也就是相关标准规定的无溶剂环氧涂料（质量固含量 $\geq 95\%$ ），也会降低固化物的力学性能、耐溶剂和耐化学性能，尤其是耐高温性能。

本发明的无溶剂酚醛环氧陶瓷涂层达到真正的没有溶剂添加，从而达到质量固含量 $\geq 98\%$ ，甚至达到 $\geq 99\%$ 的水平。

本发明的无溶剂酚醛环氧陶瓷涂料为环氧树脂组分（A 组分）与胺固化剂组分（B 组分）的双组份环氧涂料时，其中环氧树脂组分中含有酚醛环氧树脂，所用酚醛环氧树脂的环氧当量为 160-190，并且酚醛环氧树脂在环氧树脂组分中的含量（重量份）在 20%-60%。实验发现，本发明的无溶剂酚醛环氧陶瓷涂层能显著提高涂层的交联密度，提高了涂层的 Tg，使涂层具有耐高温性能，且具有优异的耐腐蚀性，比以前的涂料层提高管道的耐腐蚀性和耐高温性。

通常为了提高管道涂层的耐磨性，会在涂层中添加一些陶瓷粉。目前通常的陶瓷粉为二氧化钛、滑石粉（主要成分为硅酸镁）、碳酸钙和二氧化硅中的一种或几种，这些是涂料所用的公知填料，其中二氧化钛一般作为颜料所用；滑石粉的作用主要是减少涂料的应力收缩；而碳酸钙作为填料具有较好的遮盖力，能很好的降低涂料的成本；二氧化硅可以降低涂层的内应力，防止开裂。现有技术采用陶瓷粉对材料的纯度没有要求，并且使用量在 0.2-30%总涂料重量的含量范围，使用量小。

本发明通过实验比较发现，虽然不添加陶瓷粉的酚醛环氧涂层已经大大提高了涂层的本身性能，但发现当使用的陶瓷粉为石英粉或和 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 时，特别是所述 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 纯度质量百分比 $\geq 98\%$ ，所述石英粉 SiO_2 纯度质量百分比 $\geq 99\%$ 时，尤其是高纯度的三氧化二铝（即刚玉），

涂层产生了极高的耐磨性。这些陶瓷粉末在涂料行业并不经常使用，尽管一些涂料行业使用含有三氧化二铝，但是都是使用纯度不高的铝矾土，其三氧化二铝含量很低，不具备刚玉一样的耐磨性。并且所用陶瓷粉体积为涂层体积的 20%-40%之间（占涂层重量的 40%-55%之间），涂层具有优异的耐磨性，也可显著减少无溶剂涂料固化过程的应力收缩。这是由于当陶瓷粉用量较小时（ $<20\%$ 涂层体积，即陶瓷粉重量约 $<40\%$ 涂料重量），涂层的耐磨性不能得到保证；当陶瓷粉用量大时，超过涂层体积的 40%，基料不能很好的包裹颜填料，涂层透气性增加，并且涂料粘度急剧上升。因此虽然本发明的无溶剂酚醛环氧涂层即使采用本发明的涂装工艺设备，也不能达到很好的效果。

因此通过实验比较发现，本发明使用的陶瓷粉与通常使用的管道涂层陶瓷粉不同的是：能够改善滑石粉的易粉化；避免碳酸钙易与其它物质反应（例如酸性物质），不耐强腐蚀介质的侵蚀，在涂料中会影响涂料的耐酸性和耐水性等。本发明的涂层可以增加使用量达到更好的耐磨性、减小涂层的内应力。

进一步发现当将本发明的涂层控制到一定厚度时，非常有益。通常，钢制管道涂层的厚度为 $400\mu\text{m}$ 左右，为了满足埋地钢制管道长久防腐效果，除了采用通常厚度的涂层外，还必须辅助采用阴极保护，才能达到需要的防腐年限，但仍希望防腐涂层能延长防腐时间。同时阴极保护的使用，增加了管线的运营成本。

对于常用的溶剂型和无溶剂型环氧涂料层，如果过厚会导致涂层的内应力大，易造成涂层的开裂剥离等问题。但本发明提供的涂层由于所用陶瓷粉体积为涂层体积的 20%—40%之间（占涂层重量的 40%-55%之间），涂层具有优异的耐磨性，同时可显著减少无溶剂涂料固化过程的应力收缩，以达到涂层厚度为 $\geq 500\mu\text{m}$ ，优选为 $500\mu\text{m}\sim 2000\mu\text{m}$ ，更优选为 $1000\mu\text{m}\sim 1500\mu\text{m}$ 。涂层厚度与涂层的防腐性能具有密切的相关性，涂层越厚，防腐性能越好，尤其对于球墨铸铁管来说，其离心铸造的固有缺点是内壁的渣坑、凸起、翘皮等，当内磨抛丸后，局部地区表面粗糙度相比钢管高很多，如果采用钢制管道的涂层厚度，在波峰位置，涂层的厚度相对很薄，这些会造成涂层的防腐性能下降；同时由于球墨铸铁管为承插式接口，不是一个大的导体，阴极保护存在很大难度，因此提高涂层的厚度，也是保证管线使用寿命达到 100 年的方案之一。根据所述的具有防腐涂层的球墨铸铁管，所述高性能环氧陶瓷涂料层所用涂料为无溶剂酚醛环氧陶瓷涂料。

因此，本发明提供了一种具有防腐内涂层以及涂覆该涂层的球墨铸铁管，所述球墨铸铁管内壁涂覆环氧涂料层，所用涂料为无溶剂酚醛环氧涂料，优选无溶剂酚醛环氧陶瓷涂料。

根据所述的具有防腐内涂层的球墨铸铁管，所述高性能环氧陶瓷涂料层的体积固体份含量 $\geq 98\%$ ，优选 $\geq 99\%$ 。

根据所述的具有防腐内涂层的球墨铸铁管，所述高性能环氧陶瓷涂料层所用涂料为无溶剂酚醛环氧陶瓷涂料，其中作为填料的陶瓷粉体积为涂层体积的 20%-40%，优选为 20%-30%。

根据所述的具有防腐内涂层的球墨铸铁管，所述高性能环氧陶瓷涂料层所用涂料为无溶剂酚醛环氧陶瓷涂料，其中作为填料的陶瓷粉为石英粉或/和 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ，所述 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 纯度质量百分比 $\geq 98\%$ ；所述石英粉 SiO_2 纯度质量百分比 $\geq 99\%$ 。

根据所述的具有防腐内涂层的球墨铸铁管，所述高性能环氧陶瓷涂料层所用无溶剂酚醛环氧陶瓷涂料为双组份涂料，其中一个组分为环氧树脂组分，一个组分为胺固化剂组分，并且环氧树脂组分（A 组分）与胺固化剂组分（B 组分）的比例为 1:1（重量比）。

根据所述的具有防腐内涂层的球墨铸铁管，所述高性能环氧陶瓷涂料层所用无溶剂酚醛环氧陶瓷涂料为双组份环氧涂料，其中环氧树脂组分中含有酚醛环氧树脂，所用酚醛环氧树脂的环氧当量为 160-190，并且酚醛环氧树脂在环氧树脂组分中的含量（重量份）在 20%-60%。

根据所述的具有防腐涂层的球墨铸铁管，所述高性能酚醛环氧陶瓷涂料的环氧树脂组分（A 组分），包括：

酚醛环氧树脂：20-60%；

液体双酚 A 环氧树脂：0-25%；

活性稀释剂：7-12%；

助剂：2-3%；

颜料：11-14%；

陶瓷粉：20-34%。

其中，所述助剂为润湿分散剂、防沉剂、消泡剂中的一种或几种的混合物。

其中的酚醛环氧树脂的环氧当量为 160-190 的酚醛环氧树脂。这种酚醛环氧树脂，官能度高，增加了涂层的交联密度，提高了涂层的 T_g ，使涂层具有耐高温性能，和优异的耐腐蚀性，尤其是耐酸性。

其中的双酚 A 环氧树脂的环氧当量为 190 液体环氧树脂，例如 DER 331。

其中的活性稀释剂为环氧当量为 175-330 的缩水甘油醚反应型活性稀释剂，该类活性稀释剂对无溶剂环氧树脂的稀释能力强，能够有效降低体系的粘度，并且可以增加体系的柔韧性，提高涂层的抗冲击能力，同时避免了由于使用非活性稀释剂带来的毒性。常用的市售产品有：聚丙二醇二缩水甘油醚，例如 DOW 的 DER 732，邻甲苯基缩水甘油醚，例如 HELOXY 62。

本发明根据具体用途加入适当的颜料。选择对人体无害的金红石钛白粉 R-930、炭黑，根据涂膜的颜色要求，它们可是一种单用或者两种并用。

所述的陶瓷粉为石英粉或/和 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。

根据所述的具有防腐涂层的球墨铸铁管，所述胺固化剂组分（B 组分），包括：

胺固化剂：22-30%；

催化剂：0-2%

陶瓷粉：65-75%；

助剂：3-4%；

所述的胺固化剂为特殊制备的改性胺固化剂，可为曼尼期碱或/和改性脂环胺，曼尼期碱具有低温固化性，以及对潮湿面具有优异的附着力、与树脂具有兼容性好的特点；脂环胺可提高涂层的 T_g ，从而提高涂层的耐热性能和高温附着力。

所述催化剂为叔胺催化剂，例如 Ancamine K54。

助剂为润湿分散剂、防沉剂、消泡剂中的一种或几种的混合物。

所述的陶瓷粉为石英粉或/和 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。

所述的无溶剂酚醛环氧陶瓷涂料配制成 A/B 两组分，在使用时按照重量比 A:B=1:1 的配比混合。

根据所述的具有防腐内涂层的球墨铸铁管的生产工艺，所述高性能环氧涂料层的涂覆程序如下：

- （1）球墨铸铁管内磨；
- （2）球墨铸铁管内壁进行喷砂或抛丸；
- （3）预热，使球墨铸铁管管温在 30°C - 70°C ；
- （4）内壁渣坑等缺陷的修补；
- （5）管子以一定速度进行旋转，转速为线速度 $\geq 250\text{m/min}$ ；
- （6）A、B 组分均需预热至 $45\text{-}55^{\circ}\text{C}$ ；

（7）采用双组份喷涂设备，将环氧树脂组分和固化剂组分分别输送至喷头，通过电机或空气马达带动喷杯高速旋转使涂料混合雾化，喷涂至管子上；

（8）喷涂后管子继续旋转 10-40min，使涂料充分流平；

（9）固化：涂覆后的球墨铸铁管需在烘房中提高温度加速固化，固化条件为：固化温度为 $50\text{-}90^{\circ}\text{C}$ ，固化 1h 以上；优选的固化条件为：温度为 $75\text{-}85^{\circ}\text{C}$ ，固化 2h；然后室温固化 7d，即可投入使用。

同现有技术相比，本发明的突出效果在于：

1) 本发明提供的防腐涂层,是在球铁管内壁喷涂高性能酚醛环氧陶瓷涂料层,此涂料对球墨铸铁管具有优异的附着力,采用 ASTM D4541 进行拉拔强度的测试,其常温拉拔附着力可达 15Mpa 以上,高温拉拔附着力(80℃)可达 4Mpa 以上。

2) 本发明提供的高性能酚醛环氧陶瓷涂料,由于不含溶剂,可使一次成膜厚度达到 2000 μm 。

3) 此涂层由于石英粉或/和 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 陶瓷粉填料的加入,并且其体积含量占涂层总体积高达 20%以上,赋予了涂层优异的耐磨性,根据 ASTM D4060 检测,采用 CS-17 轮,载荷 1kg, 1000 转,磨损量 $\leq 50\text{mg}$ 。

4) 同样由于本发明提供的高性能酚醛环氧陶瓷内防腐涂层球墨铸铁管,内壁光滑,能有效降低水介质与管壁之间的摩擦阻力,节约输送能源。

5) 本发明提供的高性能酚醛环氧陶瓷内防腐涂层,以酚醛环氧为基础成膜物质,环氧基含量高,增加了涂层的交联密度,提高了涂层的 T_g ,使涂层具有耐高温性能,本发明提供的涂层,可用于长期输送 80℃的水介质。

6) 同样本发明提供的高性能酚醛环氧陶瓷内防腐涂层,以酚醛环氧为基础成膜物质,增加了涂层的交联密度,并且由于陶瓷粉的加入,可赋予该涂层优异的防腐蚀性,从而保证球墨铸铁管的 100 年寿命。

7) 本发明提供的高性能酚醛环氧陶瓷涂料,不含任何有机溶剂,安全、环保、卫生,经国内外权威机构检测,满足 GB 17219/T 生活饮用水输配水设备及防护材料安全性评价标准要求,可用于饮用水的输送。

下面结合具体实施例对本发明的具有防腐内涂层的球墨铸铁管及其生产工艺作进一步说明。

具体实施方式

应用于输水管道的环氧陶瓷涂料防腐内涂层的球墨铸铁管用如下方法制备。制备方法包括如下步骤:

- (1) 球墨铸铁管内磨;
- (2) 球墨铸铁管内壁进行喷砂或抛丸,使粗糙度 $R_z \geq 60\mu\text{m}$;
- (3) 预热,使球墨铸铁管管温在 30℃-70℃;
- (4) 内壁渣坑等缺陷的修补,采用所用高性能环氧陶瓷涂料,加入适量陶瓷粉,调整到适当的粘度对表面缺陷进行修补;
- (5) 管子以一定速度进行旋转,转速为线速度 $\geq 250\text{m/min}$;

(6) 高性能酚醛环氧陶瓷涂料在常温下粘度较大，必须进行预热：A、B 组分均需预热至 45-55℃，以降低粘度；

(7) 采用双组份喷涂设备，将 A 组分（环氧树脂组分）和 B 组分（固化剂组分）分别输送至喷头，通过电机或空气马达带动喷杯高速旋转使涂料混合雾化，喷涂至旋转的管子上；

(8) 喷涂后管子继续旋转 10-40min，使涂料充分流平，并且停止后不留挂，进入固化工序；

(9) 固化：喷涂后的球墨铸铁管需在烘房中提高温度加速固化，固化条件为：固化温度为 50-90℃，固化 1h 以上，然后室温固化 7d；优选的固化条件为：温度为 75-85℃，固化 2h，然后室温固化 7d，即可投入使用。

其中高性能酚醛环氧陶瓷涂料的制造过程如下：

A 组分：环氧树脂组分，包括酚醛环氧树脂、或酚醛环氧树脂与液体双酚 A 环氧树脂的混合物、活性稀释剂、助剂、颜料、陶瓷粉。将酚醛环氧树脂、或酚醛环氧树脂与液体双酚 A 环氧树脂加入分散缸中，中速搅拌均匀；在慢速搅拌下加入相关助剂（包括润湿分散剂、消泡剂），待搅拌均匀后，加入所需的颜料、填料，高速分散至所需细度，然后加入剩余的助剂等材料中速分散均匀，过滤包装即成 A 组分。

B 组分：胺固化剂组分，包括曼尼期碱胺固化剂、陶瓷粉、助剂；或包括改性脂环胺固化剂、陶瓷粉、助剂。

将曼尼期碱/或改性脂环胺固化剂放入分散缸中，中速搅拌均匀；在慢速搅拌下加入分散剂、消泡剂等助剂，待搅拌均匀后，加入所需的陶瓷粉，高速分散至所需细度，然后加入剩余的助剂等材料中速分散均匀，过滤包装。

采用上述方法进行优选高性能酚醛环氧陶瓷涂料实施例的生产，并按照上述方式进行涂覆获得本发明的防腐涂层球墨铸铁管及其性能。

实施例 1

按照制备实施例的方法制备以下所给出的涂层材料并进行涂覆，涂覆后进行效果比较。与本发明所给出涂层材料不同的涂层材料，根据本领域的常规技术，按照与本发明类似的方法制备。

表 1

组分 A					
序号	原料	原料名称	实施例 1	对比例 1	对比例 2
			Weight%	Weight%	Weight%
1	液体双酚 A	DER 331, 环氧当量 190	0.00	0.00	0.00

	环氧树脂				
2	酚醛环氧树脂	DER 354, 环氧当量 170	51.16	51.15	51.15
		NPPN 638S, 环氧当量为 178 ,	0.00	0.00	0.00
3	活性稀释剂	HELOXY 62, 环氧当量 190	7.81	7.81	7.81
		DER 732, 环氧当量 320	0.00	0.00	0.00
4	助剂	消泡剂, Defom 6800	0.81	0.81	0.81
		润湿分散剂, BYK Antitertra203	0.40	0.40	0.40
		防沉剂, Disparlon 6500	0.62	0.62	0.62
		消泡剂, BYK-054	0.81	0.81	0.81
5	颜料	金红石钛白	9.42	9.42	9.42
		炭黑	4.04	4.04	4.04
6	陶瓷粉	石英粉, 纯度 $\geq 99\%$	24.93	24.93	24.93
		α -Al ₂ O ₃ , 纯度 $\geq 98\%$	0.00	0.00	0.00
		碳酸钙	—	—	—
		滑石粉	—	—	—
7	溶剂	50%二甲苯+50%正丁醇	—	20	—
8	非活性稀释剂	苯甲醇	—	—	8.08
9	Sub Total		100.00	120	108.08
组分 B					
1	胺固化剂	曼尼期碱胺固化剂, Aradur 3440	26.68	26.68	26.68
		改性脂环胺固化剂, Ancamine 1618	0.00	0.00	0.00
2	催化剂	K54	0.20	0.20	0.20
3	助剂	防沉剂, Disparlon 6500	1.08	1.08	1.08
		润湿分散剂, Dispersant (203)	0.40	0.40	0.40
		消泡剂, BYK-054	0.81	0.81	0.81
		消泡剂, Defom 6800	0.83	0.83	0.83
4	陶瓷粉	石英粉, 纯度 $\geq 99\%$	43.08	43.08	43.08
		α -Al ₂ O ₃ , 纯度 $\geq 98\%$	26.92	26.92	26.92
		碳酸钙	—	—	—
		滑石粉	—	—	—
5	Sub Total		100.00	100.00	100.00
物理特性	混合比 (重量比)		1:1	1.2: 1	1.08:1
	混合密度		1.68	1.55	1.64
	质量固体份%		>99	90.10	95.34
	体积固体份%		>99	82.10	92.28
	陶瓷粉体积含量		28	28.00	28.00

工艺性			一遍可达到膜厚 1500 μm	三遍达到膜厚 1000 μm	可一遍达到膜厚
			粘度相对较小	粘度低	粘度低
机械性能	附着力 ASTM D 4541	25°C	20Mpa	8Mpa	10Mpa
		85°C持续烘 2h, 并在此温度下检测附着力	$\geq 4\text{Mpa}$	$\leq 3\text{Mpa}$	涂层变软, $\leq 3\text{Mpa}$
	耐磨性 ASTM D 4060	1kg/1000r, CS-17 轮, 涂层损失	96.3mg	248mg	300mg
	抗冲击性	ASTM G14	8J	5J	5J
耐化 侵性	耐酸性	20% H ₂ SO ₄ 浸泡 2 年, 涂层无起泡、开裂、剥落	Yes	No	No
	耐碱性	25% NaOH 浸泡 2 年, 涂层无起泡、开裂、剥落	Yes	Yes	Yes
	耐蒸馏水性	50°C 蒸馏水浸泡 2 年, 涂层无起泡、开裂、剥落	Yes	No	No

对比例 1 是一种“溶剂型涂层”，对比例 2 是目前常规使用的无溶剂涂层。可以看出溶剂型涂层在涂装工艺上、耐酸、耐蒸馏水性方面以及耐磨性、耐高温性方面都比不含溶剂的涂层材料差。对比例 2 所代表的目前通常使用的“不含溶剂型涂层”虽然改善了溶剂型涂层的一些性能，但其一方面仍含有不希望存在的非活性稀释剂，但在耐酸性、耐水性方面以及耐磨性、耐高温性方面仍不令人满意。本发明的无溶剂涂层能克服现有涂层的不满意之处，在耐磨性、耐腐蚀性，尤其是耐高温性附着力方面有了极大提高。

实施例 2

表 2

组分 A					
序号	原料	原料名称	实施例 1	对比例 3	对比例 4
			Weight%	Weight%	Weight%
1	液体双酚 A 环氧树脂	DER 331, 环氧当量 190	0.00	0.00	0.00
2	酚醛环氧树脂	DER 354, 环氧当量 170	51.16	51.16	51.16
		NPPN 638S, 环氧当量为 178 ,	0.00	0.00	0.00
3	活性稀释剂	HELOXY 62, 环氧当量 190	7.81	7.81	7.81
		DER 732, 环氧当量 320	0.00	0.00	0.00
4	助剂	消泡剂, Defom 6800	0.81	0.81	0.81
		润湿分散剂, BYK Antiterterra203	0.40	0.40	0.40

		防沉剂, Disparlon 6500	0.62	0.62	0.62
		消泡剂, BYK-054	0.81	0.81	0.81
5	颜料	金红石钛白	9.42	9.42	9.42
		炭黑	4.04	4.04	4.04
6	陶瓷粉	石英粉, 纯度 $\geq 99\%$	24.93	—	—
		α -Al ₂ O ₃ , 纯度 $\geq 98\%$	0.00	—	—
		碳酸钙	—	24.93	12.47
		滑石粉	—	—	12.47
7	溶剂	50%二甲苯+50%正丁醇	—	—	—
8	非活性稀释剂	苯甲醇	—	—	—
9	Sub Total		100.00	100.00	100
组分 B					
1	胺固化剂	曼尼期碱胺固化剂, Aradur 3440	26.68	26.68	26.68
		改性脂环胺固化剂, Ancamine 1618	0.00	0.00	0.00
2	催化剂	K54	0.20	0.20	0.20
3	助剂	防沉剂, Disparlon 6500	1.08	1.08	1.08
		润湿分散剂, Dispersant (203)	0.40	0.40	0.40
		消泡剂, BYK-054	0.81	0.81	0.81
		消泡剂, Defom 6800	0.83	0.83	0.83
4	陶瓷粉	石英粉, 纯度 $\geq 99\%$	43.08	—	—
		α -Al ₂ O ₃ , 纯度 $\geq 98\%$	26.92	—	—
		碳酸钙	—	70.00	35.00
		滑石粉	—	—	35.00
5	Sub Total		100.00	100.00	100.00
物理特性	混合比 (重量比)		1:1		
	混合密度		1.68	1.69	1.68
	质量固体份%		>99	>99	>99
	体积固体份%		>99	>99	>99
	陶瓷粉体积含量		28	27.00	28
工艺性			一遍可达到膜厚 1500 μm	可一遍达到膜厚	可一遍达到膜厚
			粘度相对较小	陶瓷粉吸油量高, 涂料粘度太大	
机械性能	附着力	25°C	20Mpa	15Mpa	15Mpa
	ASTM D 4541	85°C持续烘 2h, 并在此温度下检	$\geq 4\text{Mpa}$	2Mpa	3Mpa

		测附着力			
	耐磨性 ASTM D 4060	1kg/1000r, CS-17 轮, 涂层损失	96.3mg	203mg	183mg
	抗冲击性	ASTM G14	8J	10J	10J
耐化侵性	耐酸性	20% H ₂ SO ₄ 浸泡 2 年, 涂层无起泡、开裂、剥落	Yes	No	Yes
	耐碱性	25% NaOH 浸泡 2 年, 涂层无起泡、开裂、剥落	Yes	Yes	Yes
	耐蒸馏水性	50℃ 蒸馏水浸泡 2 年, 涂层无起泡、开裂、剥落	Yes	No	No

对比例 3、4 使用的是目前现有技术常规使用陶瓷粉的涂层。但可以看出常规使用的陶瓷粉在制备时工艺存在较大的不便操作性, 并且现有陶瓷粉碳酸钙易与其它物质反应(例如酸性物质), 不耐强腐蚀介质的侵蚀, 在涂料中会影响涂料的耐酸性和耐水性; 滑石粉、碳酸钙相对本发明要求的高纯度的陶瓷粉材料硬度低, 因此在机械性能和耐化侵性方面明显弱于本发明采用的涂层。

实施例 3

表 3

组分 A						
序号	原料	原料名称	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4
			Weight%	Weight%	Weight%	Weight%
1	液体双酚 A 环氧树脂	DER 331, 环氧当量 190	0.00	21.24	0.00	0.00
2	酚醛环氧树脂	DER 354, 环氧当量 170	51.16	0.00	22.23	25.18
		NPPN 638S, 环氧当量为 178 ,	0.00	21.24	22.23	25.18
3	活性稀释剂	HELOXY 62, 环氧当量 190	7.81	0.00	0.00	0.00
		DER 732, 环氧当量 320	0.00	10.62	11.12	12.59
4	助剂	消泡剂, Defom 6800	0.81	0.67	0.70	0.80
		润湿分散剂, BYK Antitertra203	0.40	0.34	0.35	0.40
		防沉剂, Disparlon 6500	0.62	0.51	0.54	0.61
		消泡剂, BYK-054	0.81	0.67	0.70	0.80
5	颜料	金红石钛白	9.42	11.18	0.00	0.00
		炭黑	4.04	0.00	11.70	13.25
6	陶瓷粉	石英粉, 纯度 $\geq 99\%$	24.93	33.53	30.42	21.20
		α -Al ₂ O ₃ , 纯度 $\geq 98\%$	0.00	0.00	0.00	0.00
		碳酸钙	—	—	—	—
		滑石粉	—	—	—	—

7	溶剂	50%二甲苯+50%正丁醇	——	——	——	——
8	非活性稀释剂	苯甲醇	——	——	——	——
9	Sub Total		100.00	100.00	100.00	100.00
组分 B						
1	胺固化剂	曼尼期碱胺固化剂, Aradur 3440	26.68	0.00	22.65	36.00
		改性脂环胺固化剂, Ancamine 1618	0.00	29.87	0.00	0.00
2	催化剂	K54	0.20	1.49	0.00	0.00
3	助剂	防沉剂, Disparlon 6500	1.08	0.89	0.94	1.49
		润湿分散剂, Dispersant (203)	0.40	0.34	0.00	0.00
		消泡剂, BYK-054	0.81	0.67	0.70	1.12
		消泡剂, Defom 6800	0.83	1.36	1.43	2.27
4	陶瓷粉	石英粉, 纯度 $\geq 99\%$	43.08	65.38	42.12	33.47
		α -Al ₂ O ₃ , 纯度 $\geq 98\%$	26.92	0.00	32.17	25.66
		碳酸钙	——	——	——	——
		滑石粉	——	——	——	——
5	Sub Total		100.00	100.00	100.00	100
物理特性	混合比(重量比)		1:1	1:1	1:1	
	混合密度		1.68	1.62	1.68	1.48
	质量固体份%		>99	>99	>99	>99
	体积固体份%		>99	>99	>99	>99
	陶瓷粉体积含量		28	30	30	19.00
工艺性			一遍可达到膜厚 1500 μm	一遍可达到膜厚 1500 μm	一遍可达到膜厚 1500 μm	可一遍达到膜厚 1500 μm
			粘度相对较小	粘度适中	粘度适中	粘度相对小
机械性能	附着力 ASTM D 4541	25℃	20Mpa	20Mpa	20Mpa	20Mpa
		85℃持续烘 2h, 并在此温度下检测附着力	$\geq 4\text{Mpa}$	$\geq 4\text{Mpa}$	$\geq 4\text{Mpa}$	$\geq 3\text{Mpa}$
	耐磨性 ASTM D 4060	1kg/1000r, CS-17 轮, 涂层损失	96.3mg	30 mg	40.2 mg	150mg
	抗冲击性	ASTM G14	8J	12J	10J	7J
耐化 侵性	耐酸性	20% H ₂ SO ₄ 浸泡 2 年, 涂层无起泡、开裂、剥落	Yes	Yes	Yes	Yes
	耐碱性	25% NaOH 浸泡 2 年, 涂层无起泡、开裂、剥落	Yes	Yes	Yes	Yes

	耐蒸馏水性	50℃蒸馏水浸泡 2 年，涂层无起 泡、开裂、剥落	Yes	Yes	Yes	yes
--	-------	------------------------------	-----	-----	-----	-----

小结：通过实验可以看出本发明的涂层材料能够满足目前的使用需要，具有优异的耐腐蚀性、耐磨性能以及耐高温性。

以上所述的实施例仅仅是对本发明的优选实施方式进行描述，并非对本发明的范围进行限定，在不脱离本发明设计精神的前提下，本领域普通技术人员对本发明的技术方案作出的各种变形和改进，均应落入本发明权利要求书确定的保护范围内。

工业实用性

本发明具有防腐内涂层的球墨铸铁管及其生产工艺在输水输气领域具有重大影响。本发明提供的防腐涂层，是在球铁管内壁喷涂高性能酚醛环氧陶瓷涂料层，此涂料对球墨铸铁管具有优异的附着力，采用 ASTM D4541 进行拉拔强度的测试，其常温拉拔附着力可达 15Mpa 以上，高温拉拔附着力（80℃）可达 4Mpa 以上。本发明具有防腐内涂层的球墨铸铁管及其生产工艺具有很强的工业实用性和可操作性，对管线运输意义重大。

权 利 要 求

1. 一种具有防腐内涂层的球墨铸铁管，其特征在于：所述球墨铸铁管内壁涂覆环氧涂料层，所述环氧涂料层所用涂料为无溶剂酚醛环氧涂料，优选为无溶剂酚醛环氧陶瓷涂料。

2. 根据权利要求1所述的具有防腐内涂层的球墨铸铁管，其特征在于：所述无溶剂酚醛环氧陶瓷涂料的体积固体份含量 $\geq 98\%$ ，优选 $\geq 99\%$ 。

3. 根据权利要求1或2所述的具有防腐内涂层的球墨铸铁管，其特征在于：所述无溶剂酚醛环氧陶瓷涂料为环氧树脂组分A与胺固化剂组分B的双组份环氧涂料，其中环氧树脂组分中含有酚醛环氧树脂，所用酚醛环氧树脂的环氧当量为160-190，且酚醛环氧树脂在环氧树脂组分中的重量份含量为20%-60%。

4. 根据权利要求1-3任意一项所述的具有防腐内涂层的球墨铸铁管，其特征在于：所述无溶剂酚醛环氧陶瓷涂料中作为填料的陶瓷粉体积为涂层体积的20%-40%，优选为20%-30%。

5. 根据权利要求1-4任意一项所述的具有防腐内涂层的球墨铸铁管，其特征在于：所述无溶剂酚醛环氧陶瓷涂料中作为填料的陶瓷粉为石英粉或/和 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ，所述 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 纯度质量百分比 $\geq 98\%$ ；所述石英粉 SiO_2 纯度质量百分比 $\geq 99\%$ 。

6. 根据权利要求3所述的具有防腐内涂层的球墨铸铁管，其特征在于：所述环氧树脂组分A与胺固化剂组分B的重量比为1:1。

7. 根据权利要求5所述的具有防腐内涂层的球墨铸铁管，其特征在于：所述的无溶剂酚醛环氧陶瓷涂料的环氧树脂组分A，包括：

酚醛环氧树脂：20-60%；

液体双酚A环氧树脂：0-25%；

活性稀释剂：7-12%；

助剂：2-3%；

颜料：11-14%；

陶瓷粉：20-34%。

8. 根据权利要求7所述的具有防腐内涂层的球墨铸铁管，其特征在于：所述的无溶剂酚醛环氧陶瓷涂料的环氧树脂组分A，其中，所述助剂为润湿分散剂、防沉剂、消泡剂中的一种或几种的混合物；

和/或，所述的双酚A环氧树脂的环氧当量为190液体环氧树脂；

和/或，所述的活性稀释剂为环氧当量为175-330的缩水甘油醚反应型活性稀释剂；

和/或,所述的颜料为金红石钛白粉和/或炭黑;

和/或,所述的陶瓷粉为石英粉或/和 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。

9. 根据权利要求3所述的具有防腐内涂层的球墨铸铁管,其特征在于:所述的无溶剂酚醛环氧陶瓷涂料的胺固化剂组分B,包括:

胺固化剂: 22-30%;

催化剂: 0-2%;

陶瓷粉: 65-75%;

助剂: 3-4%。

10. 根据权利要求9所述的具有防腐内涂层的球墨铸铁管,其特征在于:所述的无溶剂酚醛环氧陶瓷涂料的胺固化剂组分B,其中:

所述催化剂为叔胺催化剂;

和/或,所述助剂为润湿分散剂、防沉剂、消泡剂中的一种或几种的混合物。

和/或,所述陶瓷粉为石英粉或/和 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。

11. 根据权利要求1所述的具有防腐内涂层的球墨铸铁管,其特征在于:所述环氧涂料层厚度为 $\geq 500\mu\text{m}$,优选为 $500\mu\text{m}\sim 2000\mu\text{m}$,更优选为 $1000\mu\text{m}\sim 1500\mu\text{m}$ 。

12. 权利要求1-11任意一项所述的具有防腐内涂层的球墨铸铁管的生产工艺,其特征在于,包括如下步骤:

(1) 球墨铸铁管内磨;

(2) 球墨铸铁管内壁进行喷砂或抛丸;

(3) 预热,使球墨铸铁管管温在 $30^\circ\text{C}\sim 70^\circ\text{C}$;

(4) 内壁渣坑等缺陷的修补;

(5) 管子以一定速度进行旋转,转速为线速度 $\geq 250\text{m/min}$;

(6) A、B组分均需预热至 $45\sim 55^\circ\text{C}$;

(7) 采用双组份喷涂设备,将环氧树脂组分和固化剂组分分别输送至喷头,通过电机或空气马达带动喷杯高速旋转使涂料混合雾化,喷涂至管子上;

(8) 喷涂后管子继续旋转 $10\sim 40\text{min}$,使涂料充分流平;

(9) 固化:涂覆后的球墨铸铁管需在烘房中提高温度加速固化,固化条件为:固化温度为 $50\sim 90^\circ\text{C}$,固化 1h 以上;优选的固化条件为:温度为 $75\sim 85^\circ\text{C}$,固化 2h ;然后室温固化 7d ,即可投入使用。

13. 一种环氧涂料层,其特征在于:所述环氧涂料层所用涂料为无溶剂酚醛环氧涂料,优选为无溶剂酚醛环氧陶瓷涂料。

14. 根据权利要求 13 所述的环氧涂料层，其特征在于：所述无溶剂酚醛环氧陶瓷涂料的体积固体份含量 $\geq 98\%$ ，优选 $\geq 99\%$ 。

15. 根据权利要求 13 或 14 所述的环氧涂料层，其特征在于：所述无溶剂酚醛环氧陶瓷涂料为环氧树脂组分 A 与胺固化剂组分 B 的双组份环氧涂料，其中环氧树脂组分中含有酚醛环氧树脂，所用酚醛环氧树脂的环氧当量为 160-190，并且酚醛环氧树脂在环氧树脂组分中的重量份含量为 20%-60%。

16. 根据权利要求 13-15 任意一项所述的环氧涂料层，其特征在于：所述无溶剂酚醛环氧陶瓷涂料中作为填料的陶瓷粉体积为涂层体积的 20%-40%，优选为 20%-30%。

17. 根据权利要求 13-16 任意一项所述的环氧涂料层，其特征在于：所述无溶剂酚醛环氧陶瓷涂料中作为填料的陶瓷粉为石英粉或/和 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ，所述 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 纯度质量百分比 $\geq 98\%$ ；所述石英粉 SiO_2 纯度质量百分比 $\geq 99\%$ 。

18. 根据权利要求 13-16 任意一项所述的环氧涂料层，其特征在于：所述环氧树脂组分 A 与胺固化剂组分 B 的重量比为 1:1。

19. 根据权利要求 18 所述的环氧涂料层，其特征在于：环氧树脂组分 A，包括：

酚醛环氧树脂：20-60%；

液体双酚 A 环氧树脂：0-25%；

活性稀释剂：7-12%；

助剂：2-3%；

颜料：11-14%；

陶瓷粉：20-34%。

20. 根据权利要求 19 所述的环氧涂料层，其特征在于：所述助剂为润湿分散剂、防沉剂、消泡剂中的一种或几种的混合物；

和/或，所述的双酚 A 环氧树脂的环氧当量为 190 液体环氧树脂；

和/或，所述的活性稀释剂为环氧当量为 175-330 的缩水甘油醚反应型活性稀释剂；

和/或，所述的颜料为金红石钛白粉和/或炭黑；

和/或，所述的陶瓷粉为石英粉或/和 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。

21. 根据权利要求 20 所述的环氧涂料层，其特征在于：胺固化剂组分 B 包括：

胺固化剂：22-30%；

催化剂：0-2%

陶瓷粉：65-75%；

助剂：3-4%。

22. 根据权利要求 21 所述的环氧涂料层，其特征在于：

所述催化剂为叔胺催化剂；

和/或，助剂为润湿分散剂、防沉剂、消泡剂中的一种或几种的混合物。

和/或，所述的陶瓷粉为石英粉或/和 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。

23. 根据权利要求 13 所述的环氧涂料层，其特征在于：所述环氧陶瓷涂料层厚度为 $\geq 500\mu\text{m}$ ，优选为 $500\mu\text{m}\sim 2000\mu\text{m}$ ，更优选为 $1000\mu\text{m}\sim 1500\mu\text{m}$ 。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2018/086787

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

F16L 58/02 (2006.01) i; F16L 58/10 (2006.01) i; B05D 7/22 (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

F16L 58/-; B05D 7/-

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPODOC, WPI, CNKI, CNPAT: 球墨铸铁管, 酚醛环氧, 防腐, 陶瓷, 无溶剂, 活性稀释剂, 双酚 A 环氧, 涂料, phenolic epoxy, anticorrosion, coating

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	CN 104728557 A (BENGANG STEEL PLATES CO., LTD. et al.), 24 June 2015 (24.06.2015), embodiment 1	1-12
A	CN 104728557 A (BENGANG STEEL PLATES CO., LTD. et al.), 24 June 2015 (24.06.2015), embodiment 1	13-23
X	CN 102838921 A (BEIJING HYSTIC NEW MATERIALS CO., LTD.), 26 December 2012 (26.12.2012), embodiment 4, and description, paragraph 3	13-23
Y	CN 102838921 A (BEIJING HYSTIC NEW MATERIALS CO., LTD.), 26 December 2012 (26.12.2012), embodiment 4, and description, paragraph 3	1-12
X	CN 105111894 A (JIANGSU UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY), 02 December 2015 (02.12.2015), embodiment 1	13-14
Y	CN 105111894 A (JIANGSU UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY), 02 December 2015 (02.12.2015), embodiment 1	1-12
Y	CN 103450776 A (XINHE NEW MATERIAL CO., LTD.), 18 December 2013 (18.12.2013), particular embodiments	1-12

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date	“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	“&” document member of the same patent family
“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 20 July 2018	Date of mailing of the international search report 13 August 2018
Name and mailing address of the ISA State Intellectual Property Office of the P. R. China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088, China Facsimile No. (86-10) 62019451	Authorized officer PANG, Mingjuan Telephone No. 86-(10)-53962183

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2018/086787

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 103450776 A (Xinhe New Material Co., Ltd.), 18 December 2013 (18.12.2013), particular embodiments	13-23
A	CN 105733413 A (MARINE CHEMICAL RESEARCH INSTITUTE), 06 July 2016 (06.07.2016), embodiment 1	1-23

International application No.
PCT/CN2018/086787

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (January 2015)

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2018/086787

A. 主题的分类 F16L 58/02(2006.01)i; F16L 58/10(2006.01)i; B05D 7/22(2006.01)i 按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类																										
B. 检索领域 检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号) F16L58/-; B05D7/- 包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献 在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用)) EPODOC, WPI, CNKI, CNPAT: 球墨铸铁管, 酚醛环氧, 防腐, 陶瓷, 无溶剂, 活性稀释剂, 双酚A环氧, 涂料, phenolic epoxy, anticorrosion, coating																										
C. 相关文件 <table border="1"> <thead> <tr> <th>类 型*</th> <th>引用文件, 必要时, 指明相关段落</th> <th>相关的权利要求</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Y</td> <td>CN 104728557 A (本钢板材股份有限公司等) 2015年 6月 24日 (2015 - 06 - 24) 实施例1</td> <td>1-12</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 104728557 A (本钢板材股份有限公司等) 2015年 6月 24日 (2015 - 06 - 24) 实施例1</td> <td>13-23</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>CN 102838921 A (北京天山新材料技术股份有限公司) 2012年 12月 26日 (2012 - 12 - 26) 实施例4, 说明书第3段</td> <td>13-23</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 102838921 A (北京天山新材料技术股份有限公司) 2012年 12月 26日 (2012 - 12 - 26) 实施例4, 说明书第3段</td> <td>1-12</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>CN 105111894 A (江苏科技大学) 2015年 12月 2日 (2015 - 12 - 02) 实施例1</td> <td>13-14</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 105111894 A (江苏科技大学) 2015年 12月 2日 (2015 - 12 - 02) 实施例1</td> <td>1-12</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 103450776 A (信和新材料股份有限公司) 2013年 12月 18日 (2013 - 12 - 18) 具体实施方式</td> <td>1-12</td> </tr> </tbody> </table>			类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求	Y	CN 104728557 A (本钢板材股份有限公司等) 2015年 6月 24日 (2015 - 06 - 24) 实施例1	1-12	A	CN 104728557 A (本钢板材股份有限公司等) 2015年 6月 24日 (2015 - 06 - 24) 实施例1	13-23	X	CN 102838921 A (北京天山新材料技术股份有限公司) 2012年 12月 26日 (2012 - 12 - 26) 实施例4, 说明书第3段	13-23	Y	CN 102838921 A (北京天山新材料技术股份有限公司) 2012年 12月 26日 (2012 - 12 - 26) 实施例4, 说明书第3段	1-12	X	CN 105111894 A (江苏科技大学) 2015年 12月 2日 (2015 - 12 - 02) 实施例1	13-14	Y	CN 105111894 A (江苏科技大学) 2015年 12月 2日 (2015 - 12 - 02) 实施例1	1-12	Y	CN 103450776 A (信和新材料股份有限公司) 2013年 12月 18日 (2013 - 12 - 18) 具体实施方式	1-12
类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求																								
Y	CN 104728557 A (本钢板材股份有限公司等) 2015年 6月 24日 (2015 - 06 - 24) 实施例1	1-12																								
A	CN 104728557 A (本钢板材股份有限公司等) 2015年 6月 24日 (2015 - 06 - 24) 实施例1	13-23																								
X	CN 102838921 A (北京天山新材料技术股份有限公司) 2012年 12月 26日 (2012 - 12 - 26) 实施例4, 说明书第3段	13-23																								
Y	CN 102838921 A (北京天山新材料技术股份有限公司) 2012年 12月 26日 (2012 - 12 - 26) 实施例4, 说明书第3段	1-12																								
X	CN 105111894 A (江苏科技大学) 2015年 12月 2日 (2015 - 12 - 02) 实施例1	13-14																								
Y	CN 105111894 A (江苏科技大学) 2015年 12月 2日 (2015 - 12 - 02) 实施例1	1-12																								
Y	CN 103450776 A (信和新材料股份有限公司) 2013年 12月 18日 (2013 - 12 - 18) 具体实施方式	1-12																								
☒ 其余文件在C栏的续页中列出。 ☒ 见同族专利附件。																										
* 引用文件的具体类型: “A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件 “E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利 “L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的) “O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件 “P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件 “T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件 “X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性 “Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性 “&” 同族专利的文件																										
国际检索实际完成的日期 2018年 7月 20日		国际检索报告邮寄日期 2018年 8月 13日																								
ISA/CN的名称和邮寄地址 中华人民共和国国家知识产权局(ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088 传真号 (86-10)62019451		受权官员 庞明娟 电话号码 86-(10)-53962183																								

C. 相关文件		
类 型*	引用文件，必要时，指明相关段落	相关的权利要求
A	CN 103450776 A（信和新材料股份有限公司）2013年 12月 18日（2013 - 12 - 18） 具体实施方式	13-23
A	CN 105733413 A（海洋化工研究院有限公司）2016年 7月 6日（2016 - 07 - 06） 实施例1	1-23

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2018/086787

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利	公布日 (年/月/日)
CN	104728557	A	2015年 6月 24日	无	
CN	102838921	A	2012年 12月 26日	CN 102838921	B 2014年 11月 5日
CN	105111894	A	2015年 12月 2日	CN 105111894	B 2018年 5月 11日
CN	103450776	A	2013年 12月 18日	无	
CN	105733413	A	2016年 7月 6日	CN 105733413	B 2018年 5月 4日