



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102618165 A

(43) 申请公布日 2012. 08. 01

(21) 申请号 201210074386. 1

(22) 申请日 2012. 03. 20

(71) 申请人 中国科学院金属研究所

地址 110016 辽宁省沈阳市沈河区文化路
72 号

申请人 大连裕祥科技集团有限公司

(72) 发明人 王震宇 刘福春 韩恩厚 张善志

(74) 专利代理机构 沈阳优普达知识产权代理事
务所(特殊普通合伙) 21234

代理人 张志伟

(51) Int. Cl.

C09D 183/04(2006. 01)

C09D 7/12(2006. 01)

C09D 5/16(2006. 01)

权利要求书 2 页 说明书 6 页

(54) 发明名称

纳米聚硅氧烷无毒低表面能船舶防污涂料及其制备方法

(57) 摘要

本发明涉及船舶防污涂料领域,具体为一种用于为海洋船舶的纳米改性聚硅氧烷无毒低表面能船舶防污涂料及其制备方法,解决船舶外底面的长效无毒防污防腐蚀难题。按重量份数计,聚硅氧烷树脂 50-55 份;纳米浆 1-5 份;二甲苯 5-8 份;丁酯 6-10 份;乙二醇乙醚醋酸酯 2.0-3.0 份;分散剂 0.3-0.5 份;消泡剂 0.3-0.5 份;流平剂 0.1-0.3 份;防沉剂 0.5-0.8 份;气相白炭黑 0.4-0.7 份;颜料 15-22 份;填料 3-6 份;将其按比例配好,分散、研磨至细度 30 微米以下,配制成甲组分;再将甲组分与乙组分混合固化,制备成无毒长效船舶海洋防污涂料,其是具有极低表面能的表面防护材料,使海生物难以粘附在上面,起到防污防垢作用。

1. 一种纳米聚硅氧烷无毒低表面能船舶防污涂料,其特征在于:该涂料为甲、乙两组分组成,甲组分以聚硅氧烷树脂、纳米浆、颜填料、助剂与溶剂组成,乙组分为固化剂;按重量份数计,具体配方如下:

(1) 甲组分

聚硅氧烷树脂:50-55份;

纳米浆:1-5份;其中,纳米浆为纳米二氧化钛、聚合物分散剂、丙二醇甲醚醋酸酯均匀混合而成,纳米二氧化钛、聚合物分散剂、丙二醇甲醚醋酸酯的重量比为1.0:(0.1-0.2):(0.7-1.0);

二甲苯:5-8份;

丁酯:6-10份;

乙二醇乙醚醋酸酯:2.0-3.0份;

分散剂:0.3-0.5份;

消泡剂:0.3-0.5份;

流平剂:0.1-0.3份;

防沉剂:0.5-0.8份;

气相白炭黑:0.4-0.7份;

颜料:15-22份;

填料:3-6份;

(2) 乙组分

固化剂:14-18份;

甲组分:乙组分重量比为100:(14-18)。

2. 按照权利要求1所述的纳米聚硅氧烷无毒低表面能船舶防污涂料,其特征在于:聚硅氧烷树脂为Silikopon EF聚硅氧烷树脂。

3. 按照权利要求1所述的纳米聚硅氧烷无毒低表面能船舶防污涂料,其特征在于:分散剂为BYK-104s或Solsperse-4000分散剂,流平剂为TEGO Flow 300或Bentone27流平剂,防沉剂为Anti-settling agent 202P防沉剂,气相白炭黑为Aerosil 200气相白炭黑,消泡剂为BYK-A 530消泡剂。

4. 按照权利要求1所述的纳米聚硅氧烷无毒低表面能船舶防污涂料,其特征在于:颜料为钛白粉,填料为云母粉。

5. 按照权利要求1所述的纳米聚硅氧烷无毒低表面能船舶防污涂料,其特征在于:固化剂为氨基硅烷偶联剂。

6. 按照权利要求1所述的纳米聚硅氧烷无毒低表面能船舶防污涂料,其特征在于:聚合物分散剂为聚羧酸盐聚合物分散剂或聚氨酯嵌段聚合物分散剂。

7. 一种权利要求1所述的纳米聚硅氧烷无毒低表面能船舶防污涂料的制备方法,其特征在于,具体步骤如下:

1) 纳米浆的制备

按纳米二氧化钛、聚合物分散剂、丙二醇甲醚醋酸酯的重量比为1.0:(0.1-0.2):(0.7-1.0)的配比混合后,进行纳米珠磨处理3-8遍,制得纳米二氧化钛浆;

2) 纳米聚硅氧烷无毒低表面能船舶防污涂料的制备

将聚硅氧烷树脂、纳米浆、二甲苯、丁酯、乙二醇乙醚醋酸、分散剂、消泡剂、流平剂、防沉剂、气相白炭黑、颜料、填料,经过高速搅拌分散、研磨到细度为 30 微米以下,制成甲组分;再加入乙组分固化剂,20-30℃下固化 20-30 小时制得纳米聚硅氧烷无毒低表面能船舶防污涂料。

8. 按照权利要求 7 所述的纳米聚硅氧烷无毒低表面能船舶防污涂料的制备方法,其特征在于,甲组分的制备过程为:将聚硅氧烷树脂、纳米浆、二甲苯、丁酯、乙二醇乙醚醋酸酯混合,搅拌均匀后,再加入以下物料:分散剂、消泡剂、流平剂、防沉剂、气相白炭黑、颜料、填料,用高速搅拌分散机在 800 ~ 1000rpm 高速分散 20 ~ 30 分钟,然后在球磨机中充分研磨 2-4 小时,细度达到 30 微米以下,制成甲组分。

纳米聚硅氧烷无毒低表面能船舶防污涂料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及船舶防污涂料领域,具体为一种用于为海洋船舶的纳米改性聚硅氧烷无毒低表面能船舶防污涂料及其制备方法。

背景技术

[0002] 传统的毒性防污涂料一般只对某些海生物有抑制作用,而且随着毒性物质的不断释放,其防污效果也逐步下降。低表面能防污涂料则能防止各种海生物的附着,更为重要的是,低表面能防污涂料是基于涂料表面的低表面能物理作用,起到长期防污的作用,不存在毒性物质的释放损耗问题。低表面能防污涂料环境友好、安全无毒,被公认是一种最理想的海洋防污涂料。

[0003] 制约低表面能海洋防污涂料发展的主要问题:一是难以获得具有更低表面能的表面材料,使其与水的接触角更大,使海生物更不容易粘附;二是其在海水中易发生重构,使其表面能随时间增大,与水接触角降低,海生物又容易附着。目前,改进低表面能防污涂料性能的主要途径如下:一是通过增加交联度,固定表面分子结构,保持稳定的低表面能状态;二是通过表面微细粗糙化,增加表面的疏水能力;三是表面防护材料纳米化,降低表面能。

[0004] 本发明主要研制一种纳米聚硅氧烷无毒低表面能船舶防污涂料的制备技术。

发明内容

[0005] 本发明的目的是提供一种耐腐蚀和防污的纳米改性聚硅氧烷无毒低表面能船舶防污涂料及其制备方法,解决船舶外底面的长效无毒防污防腐蚀难题。

[0006] 本发明的技术方案是:

[0007] 一种纳米聚硅氧烷无毒低表面能船舶防污涂料,该涂料为甲、乙两组分组成,甲组分以聚硅氧烷树脂、纳米浆、颜填料、助剂与溶剂组成,乙组分为固化剂;按重量份数计,具体配方如下:

[0008] (1) 甲组分

[0009] 聚硅氧烷树脂:50-55份;

[0010] 纳米浆:1-5份;其中,纳米浆为纳米二氧化钛、聚合物分散剂、丙二醇甲醚醋酸酯均匀混合而成,纳米二氧化钛、聚合物分散剂、丙二醇甲醚醋酸酯的重量比为1.0:(0.1-0.2):(0.7-1.0);

[0011] 二甲苯:5-8份;

[0012] 丁酯:6-10份;

[0013] 乙二醇乙醚醋酸酯:2.0-3.0份;

[0014] 分散剂:0.3-0.5份;

[0015] 消泡剂:0.3-0.5份;

[0016] 流平剂:0.1-0.3份;

[0017] 防沉剂 :0.5-0.8 份 ;

[0018] 气相白碳黑 :0.4-0.7 份 ;

[0019] 颜料 :15-22 份 ;

[0020] 填料 :3-6 份 ;

[0021] (2) 乙组分

[0022] 固化剂 :14-18 份 ;

[0023] 甲组分 :乙组分重量比为 100 : (14-18)。

[0024] 所述的纳米聚硅氧烷无毒低表面能船舶防污涂料,聚硅氧烷树脂为 Silikopon EF 聚硅氧烷树脂。

[0025] 所述的纳米聚硅氧烷无毒低表面能船舶防污涂料,分散剂为 BYK-104s 或 Solspense-4000 分散剂,流平剂为 TEGO Flow 300 或 Bentone27 流平剂,防沉剂为 Anti-settling agent 202P 防沉剂,气相白碳黑为 Aerosil 200 气相白碳黑,消泡剂为 BYK-A 530 消泡剂。

[0026] 所述的纳米聚硅氧烷无毒低表面能船舶防污涂料,颜料为钛白粉,填料为云母粉。

[0027] 所述的纳米聚硅氧烷无毒低表面能船舶防污涂料,固化剂为氨基硅烷偶联剂。

[0028] 所述的纳米聚硅氧烷无毒低表面能船舶防污涂料,聚合物分散剂为聚羧酸盐聚合物分散剂或聚氨酯嵌段聚合物分散剂。

[0029] 所述的纳米聚硅氧烷无毒低表面能船舶防污涂料的制备方法,具体步骤如下 :

[0030] 1) 纳米浆的制备

[0031] 按纳米二氧化钛、聚合物分散剂、丙二醇甲醚醋酸酯的重量比为 1.0 : (0.1-0.2) : (0.7-1.0) 的配比混合后,进行纳米珠磨处理 3-8 遍,制得纳米二氧化钛浆 ;

[0032] 2) 纳米聚硅氧烷无毒低表面能船舶防污涂料的制备

[0033] 将聚硅氧烷树脂、纳米浆、二甲苯、丁酯、乙二醇乙醚醋酸酯、分散剂、消泡剂、流平剂、防沉剂、气相白碳黑、颜料、填料,经过高速搅拌分散、研磨到细度为 30 微米以下,制成甲组分 ;再加入乙组分固化剂,20-30℃ 下固化 20-30 小时制得纳米聚硅氧烷无毒低表面能船舶防污涂料。

[0034] 所述的纳米聚硅氧烷无毒低表面能船舶防污涂料的制备方法,甲组分的制备过程为 :将聚硅氧烷树脂、纳米浆、二甲苯、丁酯、乙二醇乙醚醋酸酯混合,搅拌均匀后,再加入以下物料 :分散剂、消泡剂、流平剂、防沉剂、气相白碳黑、颜料、填料,用高速搅拌分散机在 800 ~ 1000rpm 高速分散 20 ~ 30 分钟,然后在球磨机中充分研磨 2-4 小时,细度达到 30 微米以下,制成甲组分。

[0035] 本发明的优点如下 :

[0036] 1、本发明利用纳米粒子表面改性技术制备纳米二氧化钛浆,再将它们与聚硅氧烷树脂、颜填料、助剂等按比例配制备成纳米改性聚硅氧烷防污涂料。该涂料具有低表面能、防污防生物附着、耐腐蚀性强等优点,解决船舶外底面的长效无毒防污防腐蚀难题。

[0037] 2、本发明在 300 微米厚浆环氧底漆与 200 微米纳米改性聚硅氧烷船舶防污面漆(面漆即为本发明涂料)的保护下,防污面漆的抛光速率小于 40 微米 / 年,在海洋生物环境中有效使用寿命为 60 个月。

具体实施方式

[0038] 本发明纳米聚硅氧烷无毒低表面能船舶防污涂料,该涂料为甲、乙两组分组成,按重量份数计,具体配方如下:

[0039] 1、甲组分

[0040] 聚硅氧烷树脂:50-55份;

[0041] 纳米浆:1-5份;其中,纳米浆为纳米二氧化钛、聚合物分散剂、丙二醇甲醚醋酸酯均匀混合而成,纳米二氧化钛、聚合物分散剂、丙二醇甲醚醋酸酯的重量比为1.0:(0.1-0.2):(0.7-1.0);聚合物分散剂为聚羧酸盐聚合物分散剂或聚氨酯嵌段聚合物分散剂,如:英国ICI公司的Solsperse-2000或Solsperse-4000,德国毕克化学公司的Disperbyk180等;

[0042] 二甲苯:5-8份;

[0043] 丁酯:6-10份;

[0044] 乙二醇乙醚醋酸酯:2.0-3.0份;

[0045] 分散剂:0.3-0.5份;

[0046] 消泡剂:0.3-0.5份;

[0047] 流平剂:0.1-0.3份;

[0048] 防沉剂:0.5-0.8份;

[0049] 气相白炭黑:0.4-0.7份;

[0050] 颜料:15-22份;

[0051] 填料:3-6份;

[0052] 2、乙组分

[0053] 固化剂:14-18份;

[0054] 甲组分:乙组分重量比为100:(14-18)。

[0055] 本发明中,聚硅氧烷树脂可以为德国德固萨的Silikopon EF聚硅氧烷树脂。

[0056] 本发明中,纳米二氧化钛(粒度为 $20 \pm 5\text{nm}$)选自舟山纳米材料公司;

[0057] 本发明中,助剂是涂料领域常用的助剂,如:分散剂、流平剂、防沉剂、消泡剂、气相白炭黑(气相二氧化硅)等。其中:

[0058] 分散剂可以为德国BYK-104s或英国ICI的Solsperse-4000分散剂,流平剂可以为德国迪高TEGO Flow 300或美国海名斯Bentone27流平剂,防沉剂可以为台湾德谦Anti-settling agent 202P防沉剂,气相白炭黑可以为德国德固萨Aerosil 200气相白炭黑,消泡剂可以为德国BYK-A 530消泡剂。

[0059] 本发明中,颜料为钛白粉,如:美国杜邦R-960钛白粉。

[0060] 本发明中,填料为325目云母粉。云母粉具有良好的韧性,绝缘性、耐高温、耐酸碱、耐腐蚀等特性。绢云母粉特别适合作油漆涂料的添加剂,某些独特涂料的填料,可大大提高涂料的力学性能,增强涂层的抗力学破坏性,防止龟裂,变色,延迟粉化等特点。

[0061] 本发明中,固化剂为德国德固萨Dynasylan AMEO氨基硅烷偶联剂。

[0062] 上述纳米聚硅氧烷无毒低表面能船舶防污涂料的制备方法,包括如下步骤:

[0063] 1) 纳米浆的制备

[0064] 按纳米二氧化钛、聚合物分散剂、丙二醇甲醚醋酸酯的重量比为 1.0 : (0.1-0.2) : (0.7-1.0) 的配比混合后,进行纳米珠磨处理 3-8 遍,制得纳米二氧化钛浆;

[0065] 2) 纳米聚硅氧烷无毒低表面能船舶防污涂料的制备

[0066] 按比例将聚硅氧烷树脂、纳米浆、二甲苯、丁酯、乙二醇乙醚醋酸酯混合,搅拌均匀后,再加入以下物料:分散剂、消泡剂、流平剂、防沉剂、气相白炭黑、颜料、填料,用高速搅拌分散机在 800 ~ 1000rpm 高速分散 20 ~ 30 分钟,然后在球磨机中充分研磨 2-4 小时,细度达到 30 微米以下,制成甲组分;再加入乙组分固化剂,20-30℃ 下固化 20-30 小时制得纳米聚硅氧烷无毒低表面能船舶防污涂料。

[0067] 实施例 1

[0068] 1、纳米浆的制备

[0069] 按纳米二氧化钛、Solsperser-4000 聚合物分散剂、丙二醇甲醚醋酸酯按重量比 1 : 0.1 : 0.8 的配比混合后,进行纳米珠磨处理 5 遍,制得纳米二氧化钛浆。

[0070] 2、纳米聚硅氧烷无毒低表面能船舶防污涂料的制备

[0071] 本发明纳米聚硅氧烷无毒低表面能船舶防污涂料为甲、乙两组分组成,按重量份数计,具体配方如下:

[0072] (1) 甲组分

[0073] Silikopon EF 聚硅氧烷树脂 :55 份;

[0074] 纳米二氧化钛浆 :1.2 份;

[0075] 二甲苯 :7 份;

[0076] 丁酯 :8 份;

[0077] 乙二醇乙醚醋酸酯 :2.5 份;

[0078] BYK-104s 分散剂 :0.4 份;

[0079] BYK-A 530 消泡剂 :0.4 份;

[0080] Bentone27 流平剂 :0.3 份;

[0081] Anti-settling agent 202P 防沉剂 :0.5 份;

[0082] Aerosil 200 气相白炭黑 :0.4 份;

[0083] 钛白粉 R-960 :19.3 份;

[0084] 325 目云母粉 :5 份;

[0085] (2) 乙组分

[0086] Dynasylan AMEO 固化剂 :16.5 份;

[0087] 甲组分:乙组分重量比为 100 : 16.5。

[0088] 按比例将聚硅氧烷树脂、纳米浆、二甲苯、丁酯、乙二醇乙醚醋酸酯混合,搅拌均匀后,再加入以下物料:分散剂、消泡剂、流平剂、防沉剂、气相白炭黑、颜料、填料,用高速搅拌分散机在 900rpm 高速分散 25 分钟,然后在球磨机中充分研磨 3 小时,细度达到 30 微米以下,制成甲组分;再加入乙组分固化剂,25℃ 下固化 24 小时制得纳米聚硅氧烷无毒低表面能船舶防污涂料。

[0089] 本实施例可采用喷涂或刷涂施工,与金属基材表面具有很强的结合力,具有很好的耐腐蚀性,本实施例的实验数据如下:在 300 微米厚浆环氧底漆与 200 微米本发明纳米改

性聚硅氧烷船舶防污面漆的保护下,防污面漆的抛光速率小于 40 微米 / 年,在海洋生物环境中有效使用寿命为 60 个月。

[0090] 该涂料作为无毒长效船舶海洋防污涂料,其是具有极低表面能的表面防护材料,使海生物难以粘附在上面,起到防污防垢作用。

[0091] 实施例 2

[0092] 1、纳米浆的制备

[0093] 按纳米二氧化钛、Solsperser-4000 聚合物分散剂、丙二醇甲醚醋酸酯按重量比 1 : 0.15 : 0.85 的配比混合后,进行纳米珠磨处理 3 遍,制得纳米二氧化钛浆;

[0094] 2、纳米聚硅氧烷无毒低表面能船舶防污涂料制备

[0095] 本发明纳米聚硅氧烷无毒低表面能船舶防污涂料为甲、乙两组分组成,按重量份数计,具体配方如下:

[0096] (1) 甲组分

[0097] Silikopon EF 聚硅氧烷树脂 :53 份;

[0098] 纳米二氧化钛浆 :1.5 份;

[0099] 二甲苯 :6 份;

[0100] 丁酯 :10 份;

[0101] 乙二醇乙醚醋酸酯 :3 份;

[0102] BYK-104s 分散剂 :0.5 份;

[0103] BYK-A 530 消泡剂 :0.5 份;

[0104] Bentone27 流平剂 :0.3 份;

[0105] Anti-settling agent 202P 防沉剂 :0.7 份;

[0106] Aerosil 200 气相白碳黑 :0.5 份;

[0107] 钛白粉 R-960 :20 份;

[0108] 325 目云母粉 :4 份;

[0109] (2) 乙组分

[0110] Dynasylan AMEO 固化剂 :16 份;

[0111] 甲组分 : 乙组分重量比为 100 : 16。

[0112] 将以上物料研磨到细度为 25 微米以下。本实施例可采用喷涂和刷涂施工,将甲组分和乙组分混合物在 25℃ 下固化 24 小时制备成纳米聚硅氧烷无毒低表面能船舶防污涂料。

[0113] 按比例将聚硅氧烷树脂、纳米浆、二甲苯、丁酯、乙二醇乙醚醋酸酯混合,搅拌均匀后,再加入以下物料 :分散剂、消泡剂、流平剂、防沉剂、气相白碳黑、颜料、填料,用高速搅拌分散机在 1000rpm 高速分散 20 分钟,然后在球磨机中充分研磨 4 小时,细度达到 30 微米以下,制成甲组分 ;再加入乙组分固化剂,20℃ 下固化 30 小时制得纳米聚硅氧烷无毒低表面能船舶防污涂料。

[0114] 本实施例可采用喷涂或刷涂施工,与金属基材表面具有很强的结合力,与中间漆配套使用,具有很好的耐腐蚀性,本实施例的实验数据如下 :在 300 微米厚浆环氧底漆与 200 微米本发明纳米改性聚硅氧烷船舶防污面漆的保护下,防污面漆的抛光速率小于 40 微米 / 年,在海洋生物环境中有效使用寿命为 60 个月。

[0115] 该涂料作为无毒长效船舶海洋防污涂料,其是具有极低表面能的表面防护材料,使海生物难以粘附在上面,起到防污防垢作用。

[0116] 实施例 3

[0117] 1、纳米浆的制备

[0118] 按纳米二氧化钛、Solsperser-4000 聚合物分散剂、丙二醇甲醚醋酸酯按重量比 1 : 0.2 : 1 的配比混合后,进行纳米珠磨处理 8 遍,制得纳米二氧化钛浆;

[0119] 2、纳米聚硅氧烷无毒低表面能船舶防污涂料制备

[0120] 本发明纳米聚硅氧烷无毒低表面能船舶防污涂料为甲、乙两组分组成,按重量份数计,具体配方如下:

[0121] (1) 甲组分

[0122] Silikopon EF 聚硅氧烷树脂 :50 份;

[0123] 纳米二氧化钛浆 :3 份;

[0124] 二甲苯 :7 份;

[0125] 丁酯 :9 份;

[0126] 乙二醇乙醚醋酸酯 :2 份;

[0127] BYK-104s 分散剂 :0.4 份;

[0128] BYK-A 530 消泡剂 :0.4 份;

[0129] Bentone27 流平剂 :0.2 份;

[0130] Anti-settling agent 202P 防沉剂 :0.5 份;

[0131] Aerosil 200 气相白炭黑 :0.5 份;

[0132] 钛白粉 R-960 :22 份;

[0133] 325 目云母粉 :5 份;

[0134] (2) 乙组分

[0135] Dynasylan AMEO 固化剂 :15 份

[0136] 甲组分 :乙组分重量比为 100 : 15。

[0137] 将以上物料研磨到细度为 30 微米以下。本实施例可采用喷涂和刷涂施工,将甲组分和乙组分混合物在 25℃ 下固化 24 小时制备成纳米聚硅氧烷无毒低表面能船舶防污涂料。

[0138] 按比例将聚硅氧烷树脂、纳米浆、二甲苯、丁酯、乙二醇乙醚醋酸酯混合,搅拌均匀后,再加入以下物料 :分散剂、消泡剂、流平剂、防沉剂、气相白炭黑、颜料、填料,用高速搅拌分散机在 800rpm 高速分散 30 分钟,然后在球磨机中充分研磨 2 小时,细度达到 30 微米以下,制成甲组分 ;再加入乙组分固化剂,30℃ 下固化 20 小时制得纳米聚硅氧烷无毒低表面能船舶防污涂料。

[0139] 本实施例可采用喷涂或刷涂施工,与金属基材表面具有很强的结合力,与中间漆配套使用,具有很好的耐腐蚀性。本实施例的实验数据如下 :在 300 微米厚浆环氧底漆与 200 微米本发明纳米改性聚硅氧烷船舶防污面漆的保护下,防污面漆的抛光速率小于 40 微米 / 年,在海洋生物环境中有效使用寿命为 60 个月。

[0140] 该涂料作为无毒长效船舶海洋防污涂料,其是具有极低表面能的表面防护材料,使海生物难以粘附在上面,起到防污防垢作用。