



发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 91111406.8

[51] Int.Cl⁵

C09D 1/02

[43] 公开日 1992 年 6 月 24 日

[22] 申请日 91.12.5

[30] 优先权

[32] 90.12.5 [33] KP [31] 90-2879

[71] 申请人 兴盛会社

地址 朝鲜平壤市

[72] 发明人 金奎莹 崔在润

[74] 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

代理人 刘国平

C09D 5/08

说明书页数: 8

附图页数: 1

[54] 发明名称 具有永久防腐性的全无机的无害防污涂料

[57] 摘要

本发明涉及一种以变性硅酸盐作为载色剂以硅酸铝作为分散质的涂料。由于硅烷醇的自由基反应, 本发明涂料可形成一种特殊的、类似于高分子有机涂料的全无机的功能性膜, 所述的膜具有网状的化学结构形态。所述的膜阻止了铁离子的流失, 因此, 具有防腐蚀作用, 并且能分解海洋粘附性生物的分泌物氨基酸钙胶体而具有无害的防污效果。本发明涂料也可用作结构件的内外涂层和绘画作品色料, 具有永久性的无烟、湿度控制、抗菌和抗静电性质。

<23>

1、具有永久防腐性的全无机的无害防污涂料，其特征在于 M_2O/SiO_2 摩尔比为0.4—0.25的硅酸盐($M_2O \cdot nSiO_2$)溶液与氯化铵混合，得到 NH_4Cl/SiO_2 摩尔比为0.2—0.5的硅胶，其中M为K、Na、Li、Rb，所述的硅胶熟化一定时间并经洗涤得到一凝胶态混合物，该混合物吸收氨气，得到 NH_4OH/SiO_2 摩尔比为0.25—0.5的硅酸铵，($xH_2SiO_3 \cdot NH_4OH \cdot yH_2O$)，将其加入到 M_2O/SiO_2 摩尔比为0.25—0.5的硅酸盐($M_2O \cdot nSiO_2$)溶液中，所述的硅酸铵与所述的硅酸盐的比例在1~50:100的范围内，将MX分散到得到的变性硅酸盐胶体溶液中得到MX/ SiO_2 摩尔比为0.01—0.05的变性硅酸盐溶液(载色剂)，其中M为Li、Na、K、Ba、Ca、Al，X为F、Br、Cl，往所述的变性硅酸盐溶液中加入硅酸铝，一种或两种选自ZnO、 TiO_2 、 Fe_2O_3 、BaO、 Al_2O_3 中的金属氧化物，以及一种或两种金属粉末，得到具有永久防腐性的无害防污涂料。

2、如权利要求1所述的涂料，其特征在于， NH_4OH/SiO_2 摩尔比为0.25—0.5的硅酸铵以1~50:100的重量比例加到 M_2O/SiO_2 摩尔比为0.25—0.5的硅酸盐($M_2O \cdot nSiO_2$)溶液中，得到变性硅酸盐胶体溶液。

3、如权利要求1或2所述的涂料，其特征在于按权项2得到的变性硅酸盐胶体溶液中加入MX，使MX/ SiO_2 摩尔比达到0.01—0.05，得到变性高粘度硅酸盐溶液(载色剂)。

4、如权利要求1至3之一的涂料，其特征在于其分散质硅酸铝 $M(I)_2O \cdot M(II)O \cdot Al_2O_3 \cdot nSiO_2 \cdot mH_2O$ 中(其中M(I)或M(II)是单价或双价阳离子，n是 SiO_2/Al_2O_3 的摩尔比，m是水的摩尔数)， Na_2O/CaO 的摩尔比在1—

10的范围内， $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 的摩尔比在0.5—2.0的范围内，其离子交换量在5—40毫克当量/100克范围内。

5、如权利要求1至4之一的涂料，其特征在于所述的变性硅酸钠溶液与一种或两种选自 ZnO 、 TiO_2 、 Fe_2O_3 、 BaO 、 Al_2O_3 中的金属氧化物、硅酸铝粉末以及一种或两种选自 Zn 、 Fe 、 Al 、 Cu 中的金属粉末相混合，其用量分别为0~20、30~40、0~20%（重量）。

6、如权利要求1至5之一的涂料，其特征在于所述的涂料在被涂覆物体的表面形成三维的化学结构型态，因此能够分解船体粘附性生物分泌物分泌出的粘性分泌物氨基酸钙胶体，从而具有防污效果。

7、如权利要求1至6之一的涂料，其特征在于所述的涂料不使用有毒的物质而具有无害防污效果。

8、如权利要求1至7之一的涂料，其特征在于所述的涂料通过防止铁离子的流失而具有防腐效果。

9、如权利要求1至8之一的涂料，其特征在于所述的涂料由于在海水中的离子吸附和离子交换是可逆过程，因此具有永久的防腐、防污效果直至船的使用期到期。

10、用作结构物的内外涂层和绘画作品色料的全无机涂料，其特征在于将聚乙二醇加到 $\text{M}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 摩尔比为0.4~0.25的硅酸盐溶液中，得到聚硅酸盐弹性体（PSE），将该弹性体加到一硅酸盐溶液中，使 PSE/SiO_2 摩尔比为0.1~10，往得到的溶液中加入铝盐溶液使 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 摩尔比为0.01~5.0，并将其加热至100℃，得到变性硅酸盐载色剂胶体溶液，往其中加入一种或两种选自硫酸钡、磷酸钙、

氧化铝、钛白、氧化锌和其他颜料中的颜料，得到膏状的、单一液体(mono-liquid)涂料，该涂料适合于作为构件的内外涂层以及绘画作品的色料等功能性材料。

11、如权利要求10的涂料，其特征在于将聚乙二醇($n=1\sim 2000$)加入到 M_2O/SiO_2 摩尔比为 $0.4\sim 0.25$ 的硅酸盐溶液中，得到聚硅酸盐弹性体(PSE)。

12、如权利要求10或11的涂料，其特征在于将PSE加入到权利要求11的硅酸盐中，使 PSE/SiO_2 摩尔比达到 $0.1\sim 10$ ，往得到的溶液中加入铝盐使 Al_2O_3/SiO_2 摩尔比达到 $0.01\sim 5.0$ 并在 $100^\circ C$ 加热，得到变性硅酸盐载色剂胶体溶液。

13、如权利要求10至12之一的涂料，其特征在于所述的变性硅酸盐载色剂胶体溶液中加入一种或两种选自 $BaSO_4$ 、 $CaCO_3$ 、 TiO_2 和其他颜料的颜料，加入的重量比例为 $5:1\sim 10$ 。

14、如权利要求1至13之一的涂料，其特征在于所述的涂料可应用于纤维、水泥板、玻璃、钢板、石板或石块，但不能用于树脂和适于油彩的底板。

具有永久防腐性的全无机的无害防污涂料

本发明涉及一种具有永久防腐性的全无机的无害防污涂料。

自从1937年开发出了一种名为DAYMETCOAT的热固化涂料(澳大利亚专利号1, 042, 317)以来, 采用化学固化方法(USP 246263, 1970)和自固化方法(USP 4, 086, 616, 磷酸法, USP 2, 536, 871, 氧化锌法),

现已研制出了水玻璃系列涂料。但是, 当其用作防腐涂料时, 无一例外地需要增加锌的浓度才能防止腐蚀。

热固化方法出现以后, 水玻璃系列涂料被认为对于重型设备、用于特殊目的的钢结构物, 特别是处于沙漠和海洋环境的那些, 具有防腐效果。但是, 有大多数情况下, 它被用作涂层的底漆或是与有机涂料结合使用。

磷酸和磷酸盐, 例如硅多磷酸盐、磷酸钛以及金属氧化物, 如氧化钙、氧化铝等是已知的水玻璃涂料的固化剂; 而玻璃纤维、碳纤维等则用作其增强剂。除此之外, 还有大量的涉及这一方面的专利。但是, 水玻璃系列涂料的主要缺点, 例如不防水、不可弯曲性以及无光泽等, 仍旧没有解决。因此, 通常使用有机-无机复合物涂料, 或是用烷基硅酸酯涂料代替。

另外, 还没有一份专利涉及到通过形成一种特殊的无机酸盐的功能膜来解决防腐和防污问题。

最近, 防止污染国际组织通过法律程序来禁止使用有害的防污涂料。但是, 到目前为止还没有一种有效的无害涂料出现。

本发明的目的是提供一种具有永久防腐性的全无机的无害防污涂料，所述的涂料是根据在海洋环境中，对铁的腐蚀机理以及海洋中的粘附性生物的粘附性的研究而研制出来的。

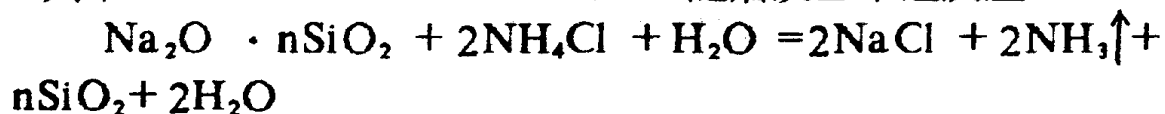
本发明的另一目的是提供一种用于涂敷结构物内外层的涂料以及用于绘画图案的色料，它们具有优异的粘着性、防水性、湿度控制、抗静电、抗细菌性能以及使颜色永不褪色的性能。

本发明的后一个目的直接涉及到更好的继承和发扬我们的祖先的极具价值的文化遗产的崇高任务，这些遗产留存于坟墓的墙壁上以及我国Kongwryō朝留下的多姿多彩的绘画和图案(使其永不褪色)上。

本发明和涂料可按其用途用不同的方法来制备。

方法I

M_2O/SiO_2 摩尔比为0.4~0.25的硅酸盐($M_2O \cdot SiO_2$)溶液与氯化铵混合，使 NH_4Cl/SiO_2 摩尔比达到0.2~0.5(其中 $M=K, Na, Li, Rb$)。随后发生下述反应：



由上述反应得到的硅胶熟化一定时间并经洗涤得到吸附有氨气的变性凝胶态氨硅胶($xH_2SiO_3 \cdot NH_4OH \cdot yH_2O$)，其 NH_4OH/SiO_2 摩尔比优选是0.25~0.5，该混合物与 M_2O/SiO_2 摩尔比为0.25~0.5的硅酸盐溶液以1~50:100的重量比混合，将MX溶液分散到该得到的溶液中，使其 MX/SiO_2 摩尔比达到0.01~0.05，由此得到高粘度的变性硅酸盐溶液(载色剂)(其中的M为K、Na、Li、Rb、Ba、

Zn、Ca、Al、X为Cl、F、Br)。

如果在上述的变性硅酸盐溶液中加入填料、硅酸铝分散质、金属氧化物和金属粉末，则将得到一种涂料（此处所述的硅酸铝为 $M(I)_2O \cdot M(II)O \cdot Al_2O_3 \cdot nSiO_2 \cdot mH_2O$ ，其中 $M(I)$ 和 $M(II)$ 分别为单价和双价金属阳离子， n 为 SiO_2/Al_2O_3 摩尔比， m 为水的摩尔数）。 SiO_2/Al_2O_3 摩尔比优选是在0.5~20的范围内， Na_2O/CaO 摩尔比优选是在1~10的范围内，离子交换量为5~40毫克当量/100克。填料的颗粒大小优选是250~300目。载色剂优选是与硅酸铝一起加入，同时加入的还有一种或两种选自 ZnO 、 TiO_2 、 Fe_2O_3 、 BaO 、 Al_2O_3 中的金属氧化物以及一种或两种选自Zn、Fe、Al和Cu中的金属粉末，它们的加入量分别为30~40%（重量），0~20%（重量）和0~20%（重量）。

当这种涂料使用时，将得到一种具有离子吸附和离子交换能力的膜。

按照填料的摩尔比和其加入量，由涂料形成的膜的离子吸附能力在90~110毫克当量/100克的范围内变化，离子交换能力在10~30毫克当量/100克的范围内变化。

当按此方法制得的涂料应用于船底时，将形成一种无机膜，该膜对阳离子的吸附能力，以阳离子的吸附量计，比天然沸石高3倍，对 Ca^{2+} 离子的吸附尤甚（见表1）。

红外吸收光谱分析，X-射线衍射分析、X-射线光电分析以及差热分析结果表明，所述的膜具有一种三维网状结构，因而使得其具有离子交换和吸附功能。

吸附于船底的生物分泌出一种粘性物质，氨基酸钙胶

体，该粘性物质将转变成一种具有很强粘结力的高分子粘性物质，并牢固地粘附于船底表面。

由于所述的膜的表面含有具有很高活性的碱金属阳离子，它能非常容易地与其他金属阳离子发生离子交换作用。因此，所述的膜能从海洋粘附性生物分泌出的粘附性分泌产生—氨基酸钙胶体溶液中将 Ca^{2+} 离子吸附出来，从而减弱所述的粘附性生物的粘附强度并它们不能栖居于船底表面。

表2 膜对钙离子的吸附和交换能力

每100克的吸附能力	100毫克当量
每平方厘米的吸附能力	0.06毫克当量
每100克的交换能力	17毫克当量
每平方厘米的交换能力	0.01毫克当量
海洋粘附性生物的分泌液当量数 (每平方厘米)	2×10^{-5} 毫克当量

如表2所示，每平方厘米所述膜的离子交换能力是0.01毫克当量，而海洋粘附性生物分泌出的钙的量为 2×10^{-5} 毫克当量。当些数据表明所述的膜对钙的交换能力大大高于所述的海洋吸附性生物的钙的分泌量。

因此，所述的膜不仅具有吸附海洋粘附性生物包括真菌分泌出的所有的钙的能力，同时还由于在海水中，钙和钠的吸附—解吸过程是恒定的可逆反应。因此，只要所述的膜存在，它对海洋粘附性生物，包括真菌的防污能力将是永久性的。

所述的膜对铁的防腐蚀能力也可以从离子的吸附和固定机理来得到解释，所述的膜防止了由于离子的吸附而产生的铁离子的流失。

附图简要说明：

图1为本发明的膜的X-射线光电子分析图。

实施例

按方法1制得载色剂。该载色剂按照所述组成比例与填料混合，得到的涂料应用于船底，固化一周，随后进行暴露试验和实际使用试验。

组成(重量百分比)

载色剂 40~60

硅酸铝 20~30

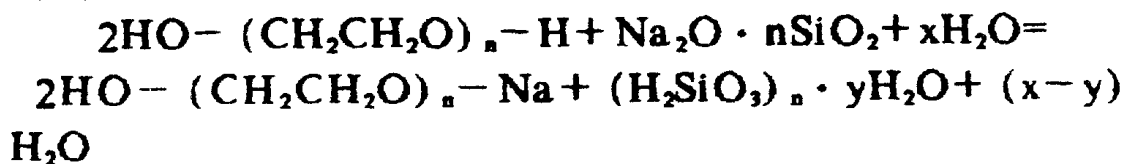
金属氧化物 5~20

锌粉 5~16

结果表明，实际使用15年后，所形成的膜的防污和防腐蚀功能仍然保持良好。

方法II

聚乙二醇($n=1\sim 2000$)加入到 M_2O/SiO_2 摩尔比为0.4~0.25的硅酸盐溶液中。聚乙二醇与硅酸盐发生中和反应，得到聚硅酸盐弹性体(PSE)。



沉淀的PSE分散于硅酸盐溶液中，使PSE/SiO₂摩尔比达到0.1~10.0，然后往其中加入铝盐溶液，使Al₂O₃/SiO₂摩尔比达到0.01~5.0，并在100℃加热得到载色剂。

该载色剂与硫酸钡、磷酸钙、1~2种金属氧化物，例如氧化铝、钛白、氧化锌等，以5:1~10的重量比例混合。将其制成膏状，得到用作结构物的内外涂层的涂料或绘画作品色料，它们具有优异的无烟性，湿度控制性、抗细菌和抗静电性。

由此制得的涂料可用于纤维、混凝土板、玻璃、铁、石板和石块等，但不能用于树脂和适于油彩的底涂层的材料上。

实施例

按方法Ⅱ得到的载色剂按照下列组成比例与分散质混合，然后应用于水泥板上，并固化一周。

组成(重量百分比)

载色剂	40~60
氧化钛	5~10
氧化锌	5~10
硫酸钡	10~25

表3 膜的主要性质

湿度控制性能	5~7g/m ² .h.atm
抗菌性能	JIS试验通过

	暴露8年试验通过
抗静电性能	10^9 欧姆
防火性能	1000℃下无变化

如表3所示，本发明的涂料用作建筑物和结构件的内外装饰涂层时，具有优异的湿度控制，抗菌和抗静电性能，并且防火、无烟。因此，其使用寿命非常长，并提供一良好的卫生环境。进一步地，由于它是全无机组成的，因此它也同时具有抗老化性能。

实际使用试验

当有机涂料用作建筑物的内外装饰涂层材料时，在潮湿生长环境中（湿度在90%左右，温度在20~30℃），一个月之内就会发霉，一年之内就会被污染，因此不可避免地需要重新涂覆。

而当本发明的涂料用作结构物的内外涂层以及绘画作品的色料时，使用8年后仍未发现有霉生长，甚至在霉菌生长环境中，物体表面也没有被污染。

表 1. 沸石和无机膜的离子吸附性能的比较

吸附能力(毫克当量 / 100 克)									
天然沸石						本发明无机膜			
样 品						样 品			
1	2	3	4	5	6	1	2	交换成分	
40.35	41.45	40.50	60.55	61.35	59.35	47	48	Na^+	$NH_4^+ \rightarrow Na^+$
21.74	21.74	20.74	25.74	27.94	17	17	17	Na^+	$Na^+ \rightarrow NH_4^+$
40.83	40.84	41.74	41.41	40.83	40.56	119.38	109.38	Ca^{2+}	$NH_4^+ \rightarrow Ca^{2+}$



1
图