

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.⁷
C09D 5/08



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 01129664. X

[43] 公开日 2003 年 1 月 29 日

[11] 公开号 CN 1393488A

[22] 申请日 2001.6.27 [21] 申请号 01129664. X
[71] 申请人 万平玉
地址 100029 北京市朝阳区北三环东路 15 号
北京化工大学理学院应用化学系
[72] 发明人 万平玉 高顺利 刘小光 陈咏梅
孙丽娜 刘福云 杨晓波

[74] 专利代理机构 北京万科园专利事务所有限责任
公司
代理人 张亚军 曹诗健

权利要求书 2 页 说明书 7 页

[54] 发明名称 一种含合金粉体的涂料

[57] 摘要

本发明是一种含合金粉体的涂料,其特点是由粒径小于 50 微米的 Al - Zn - Mg 合金粉体以及粘结剂、固化剂、溶剂或释剂组成的涂料。本发明的涂料屏蔽效果好,并具有抑菌性能、抗静电性能、阴极保护性能,可广泛应用于石油、化工、电子、纺织等工业部门。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 一种含合金粉体的涂料, 其特征在于组合物成分包括合金粉体、 粘结剂、 固化剂和溶剂或稀释剂, 其组成成分及含量 (以组合物成分重量之和为100计):

合金粉体25-40%、 粘结剂25-60%、 固化剂0-10%、 溶剂或稀释剂2-50%,

所述的合金粉体成分及含量 (按组成成分重量之和为100计): Al35-60%、 Zn+Mg40-65%、 其它元素0-1%、 所述的Mg和Zn重量比为0.5-2.5, 所述的其它元素选自Sn、 Si、 In中和一种、 两种或三种混合物。

所述的粘结剂包括环氧树脂、 酚醛树脂、 聚氨酯、 氯化橡胶、 聚丙烯、 硅酸钠或正硅酸乙酯缩聚物,

所述的固化剂包括胺类化合物、 多羟基化合物、 浓度5%的磷酸,

所述的溶剂或稀释剂包括溶剂油、 醇类、 酮类、 酯类中的一种、 两种或两种以上的混合物。

2. 按照权利要求1所述的涂料, 其特征在于组合物成分及含量 (以组合物成分重量之和为100计):

合金粉体	30-40%
环氧树脂	20-30%
聚酰胺	5-8%
二甲苯-丁醇	35-45%

3. 按照权利要求1 所述的涂料, 其特征在于组合物成分及含量 (以组合物成分重量之和为100计):

合金粉体	40-60%
氯化橡胶	15-18%
氯化石蜡	10-12%
芳烃溶剂	20-25%

4. 按照权利要求1 所述的涂料, 其特征在于组合物成分及含量 (以组合物成分重量之和为100计):

合金粉体	30-40%
醇溶性热固酚醛树脂	30-35%
醇类溶剂	30-35%

5. 按照权利要求1 所述的涂料, 其特征在于组合物成分及含量 (以组合物成分重量之和为100计):

合金粉体	30-40%
硅酸钠	50-60%

磷酸(浓度5%) 5-10%

6. 按照权利要求1所述的涂料, 其特征在于组合物成分及含量(以组合物成分重量之和为100计):

合金粉体 30-40%

硅酸乙酯初期水解物 50-60%

丙酮+乙醇 5-10%

7. 按照权利要求1所述的涂料, 其特征在于组合物成分及含量(以组合物成分重量之和为100计):

醇解蓖麻油预聚物(70%) 30-40%

合金粉体 30-40%

二甲苯 30-40%

8. 权利要求1所述的涂料用于防腐、抑菌、防静电涂层。

一种含合金粉体的涂料

本发明涉及涂料组合物,更具体地说是一种含铝镁锌合金粉体的抑菌抗静电的阳极型防腐蚀涂料。

阳极型防腐涂料中的活性金属颜料可以在腐蚀环境中先于被保护基体溶解,以使得基体金属获得阴极保护。已商品化或研究报道的阳极型防腐涂料有两种:一种是已商品化的富锌涂料,它是以纯锌微粒为颜料;另一种是北京化工大学提出的以铝锌合金为颜料的SA涂料(专利号为93105089)。

在富锌涂料中,颜料用量达到干膜重量的90%,这样,颜料体积浓度(颜料在涂料中所占的体积分数)远远大于颜料的临界体积浓度(颜料在涂层中相互接触的最小体积浓度),再加上锌粒表面与树脂结合不紧密,造成涂层屏蔽效果不好,且容易生产析氢、鼓泡等过保护现象。SA涂料使用Al-Zn合金粉体作为颜料,Al的存在改善了颜料与树脂的结合性能,提高了涂层的致密度;另外,SA涂料显著降低了颜料的用量,使颜料体积浓度低于临界体积浓度,这样就在保证阴极保护作用的同时,大大地增强了涂料涂层的屏蔽性能,然而,Al-Zn合金粉体在自来水中活性不足,使得SA涂料在自来水和土壤中的阴极保护功能不能充分体现出来。

人们已经越来越多地认识到抑菌涂层的重要性。为了获得持久有效的抑菌涂层,人们注意到那些具有抑菌活性的金属离子,包括银、金、铂、钯、铋、铜、锡、锑、铟和锌金属离子。虽然银的抗菌强度高于锌,但由于锌具有化学活性且价廉,人们对其也有所关注。如USP5415865是以ZnO为活性组份,同时加入脱氢松香酸或脱氢枞酸等酸性组份,以期在使用过程中持续有效地释放出锌离子,抗菌、治疗皮肤病。

为了消除静电对油品运输和贮存带来危害,我国有关部门规定在贮油罐和输油管线的内壁涂层应具有抗静电功能。目前,已有一些抗静电防腐涂料,其产品主要是在树脂中添加了化学惰性的导电材料或导电助剂,使得涂层中导电性增加,以导走因摩擦而产生的静电。然而,就其防腐蚀性能而言,仅仅是靠树脂的屏蔽性能,一旦损伤,涂层即失去防护功能。

从上面的描述可以看出,现有阳极型涂料、抑菌涂料和抗静电涂料不是存在着性能不够完善的问题,就是存在着功能单一的问题。

本发明的目的是克服已有技术的不足,提出一种可以海水、淡水、土壤等多种环境介质中发挥阴极保护和强屏蔽双重作用且同时具备抑菌和抗静电功能的涂料。

本发明的主要技术方案:将铝镁锌合金粉体、粘结剂、固化剂、溶剂

或稀释剂经混合制得。

本发明的涂料组合物的成分及其含量（以组分重量之和为100计）

合金粉体25-40%、粘结剂25-60%、固化剂0-10%、溶剂或稀释剂2-50%。

本发明所述的合金粉体的组分为Al、Mg、Zn和其它微量元素（该合金粉体已申请专利，专利申请号：01129664.8），其组成含量（以组分重量之和为100计）：Al35-60%、Zn+Mg40-65%、其它元素0-1%、所述的Mg和Zn重量比为0.5-2.5:1，所述的其它元素选自Sn、Si、In中和一种、两种或三种混合物合金粉体采用通用雾化工艺（《金属手册》第九版第七卷，第179页，机械工业出版社）制备，即将Al、Mg、Zn金属块材经过配料、熔融、骤冷等工序得到合金属块体，然后经球磨、碾压、筛分等机械方法制得50微米以下的合金粉体。另外还在金属原料中还加Sn、Si、In，因此涂料中具有Sn、Si、In的成分。合金粉可制成包括多面体、准球体、片状在内的多种形状。

本发明所述的粘结剂包括环氧树脂、酚醛树脂、聚氨酯、氯化橡胶、聚丙烯、硅酸钠或正硅酸乙酯缩聚物。

本发明所述的固化剂包括胺类化合物、多羟基化合物、浓度5%的磷酸，视成膜物的种类决定是否加入固化剂及加入固化剂的种类和数量。

本发明所述的溶剂或稀释剂是与所选用树脂相配伍的水溶性溶液或有机溶剂，包括溶剂油、醇类、酮类、酯类中的一种、两种或两种以上的混合物。

为改善涂料层的柔韧和耐腐蚀性，还可加入涂料行业中常用的助剂。

本发明的涂料优选下列组合物：

(1) 涂料组成及其重量百分比：

合金粉体	30-40%
环氧树脂	20-30%
聚酰胺	5-8%
二甲苯-丁醇	35-45%

(2) 涂料组成及其重量百分比：

合金粉体	40-50%
氯化橡胶	15-18%
氯化石蜡	10-12%
芳烃溶剂	20-25%

(3) 涂料组成及其重量百分比：

合金粉体	30-40%
醇溶性热固酚醛树脂	30-35%
醇类溶剂	30-35%

(4) 涂料组成及其重量百分比：

合金粉体	30-40%
硅酸钠	50-60%
磷酸(浓度5%)	5-10%

(5) 涂料组成及其重量百分比:

合金粉体	30-40%
硅酸乙酯初期水解物	50-60%
丙酮+乙醇	5-10%

(6) 涂料组成及重量百分比:

醇解蓖麻油预聚物(70%)	30-40%
合金粉体	30-40%
二甲苯	30-40%

本发明的涂料制备方法:将制备好的合金粉体、粘接剂、固化剂、溶剂或稀释剂混匀即可。

本发明的优点和效果:

1. 本发明涂料的屏蔽效果好,其原因有二:

- (1) 合金粉体中Al的存在,使颜料表面与树脂紧密结合;
- (2) 涂料中颜料体积浓度仅为临界体积浓度的1/3-2/3,涂料涂层的抗渗透性与富锌涂料相比大大提高了。

2. 本发明涂料可以在各种水质、大气和土壤中对钢铁材料实施阴极保护作用,其原因有二:

(1) 颜料中的Zn和Mg的电化学电位比铁负,可以在腐蚀环境中先于铁溶解,从而对其实现阴极保护功能,其中在盐水介质中Zn的活性较高,在土壤和淡水介质中Mg的活性较高,于是,Al-Mg-Zn-X合金粉体的电化学活性比纯锌或铝锌合金有所提高,使得本发明的涂料在各种腐蚀环境中都能被激活而具有阴极保护性能。另外,合金中加入一定量Mg使得合金块具有易粉碎加工的性能。

(2) 控制颜料体积浓度为临界体积浓度的1/3-2/3,即颜料占涂层总体积的22-44%之间,并控制涂层厚度为颜料粒径的2-3倍,这时,涂层中合金粉体呈现半连续状态,这样可保证涂层导电性,涂层与底材有效接触时能够形成畅通的腐蚀电池的回路。

3. 本发明涂料还具有抑菌性能,其原因在于:

在所有的具有抑菌活性的金属离子(银、金铂、钡、铍、铜、锡、锑、铋和锌)中,锌是唯一的具有足够化学活性能够用作阳极材料且其离子毒性与价格相对较低的金属。当锌作为涂料的颜料成分时,具有持久的阳极溶解活性,在对钢铁材料进行阴极保护的过程中不断地向环境介质释放出游离的锌离子,即同时起到防腐蚀和抗菌的作用。

4. 本发明涂料还具有抗静电性能,这是由于:

涂料层中合金粉体呈现半连续状态,这样,再加上合金粉体本身具有导电性,使得涂料层具有一定的导电性,例如涂层的体积电阻达到 10^6 - 10^7 $\Omega \cdot m$ 数量级,能够有效导走由于各种摩擦引起的静电,起到防静电作用。

综上所述,本发明的涂料比富锌涂料和铝锌涂料具有更优的屏蔽性能和阴极保护性能,本发明的涂料还适用于要求抑菌和抗静电的场合。

本发明的涂料对钢材的涂层防护可同时起到屏蔽隔离作用与阴极保护作用,可以有效地抑制局部缺陷处的腐蚀,适用于各种金属设备和金属构件在各种水体、大气、土壤等腐蚀环境中的重防腐涂层;

本发明涂料涂层在对底材实施阴极保护的同时可不断释放出具有抑菌活性的锌离子,适用于医院床等用具、家庭厨房暖气管道的表面涂层,可满足人们随着生活水平的提高和健康意识的增强,对公共场所的预防交叉感染的要求。

本发明涂料还具有抗静电功能。静电对工业生产所造成的危害是有目共睹的。例如,在易燃易爆品或粉尘、油雾的生产场所及原油、成品油、有机易燃液体的贮运过程,静电放电极易引起爆炸和火灾;在电子工业,静电引力导致吸附灰尘,造成集成电路和半导体元件的污染,大大降低成品率;在纺织工业静电引力还造成根丝飘动、缠花断头、纱线纠结等危害。本发明涂料适合涂敷于这些场合和生产设备或金属构件表面,即能起到装饰、防腐蚀作用,又能快速地导走因摩擦而产生的静电。

下面通过具体实例进一步说明本发明的特点。

实例1~4

按本实例是通用雾化工艺制备合金粉体,其组成成分及含量见表1。

实例5~9

本实例是制备本发明的涂料,其中实例5的合金粉体是实例2的合金粉体,实例6~8中的合金粉体为实例1的合金粉体,实例9中合金粉体为实例3的合金粉体,涂料组成及含量见表2。

实例10

本实例是对实例1的合金粉体通过抑菌圈试验法测试其抗菌能力。

具体试验方法和结果:

将西化一号滤纸(5*5mm)高温灭菌干燥后,用肉汤浸湿,粘满待测合金粉未备用。将金黄色葡萄球菌(ATCC25953)、大肠杆菌(ATCC25922)、绿脓杆菌(ATCC27853)菌株分别接种肉汤培养基35℃、18-14小时增菌,制成麦氏0.5号浊度单位(金黄色葡萄球菌1号浊度单位),用棉拭子粘取,在MH培养基上密集划线接种,三次划线,每次旋转60°,贴上待检物,35℃孵育18-24小时,判定结果,再孵育24小时,第二次判定结果。同样方法检测Al-Mg合金微粒(记作AM)、Al-Zn合金微粒(记作AZ)的抑菌性,结果如表1所示。

实例11

本实例对实例5涂料进行防腐蚀性能试验。

试验方法和结果：试验方法按GB1763- 79 (漆膜耐化学试剂性测定法)方法测定, 具体测定过程方法:

在20号碳钢板上涂刷一道涂层, 控制厚度在50-70 μm , 固化7天后, 作盐水浸泡试验。

用硅橡胶粘合剂把内径为5cm、高为6cm的透明有机玻璃管粘在表面已涂刷好涂层的碳钢试板上, 放置固化1天后加入3%NaCl水溶液进行浸泡, 观测碳钢试板开始出现生锈鼓泡等损坏现象的时间 (即一道涂层有效保护寿命)。

用饱和甘汞电极作为参比电极, 盐水介质为3%NaCl。由于浸泡30 天后交流阻抗谱中仍然只有一个时间常数, 因此可用稳 态线性极化法测得的极化电阻粗略代表涂层电阻。

结果表明, 涂有该阳极型涂料涂层的碳钢试板在0. 3%NaCl 水溶液中浸泡的30天内, 涂层电阻在500k $\Omega \cdot \text{cm}^2$ 以上、电极电位在-0. 85V (SCE) 以下, 一道涂层有效保护寿命大于1年。显然, 以本发明所述的合金微粒为颜料的涂料涂层的屏蔽性能和防腐蚀性性能优良。

实例12

本实例对实例5涂料通过抑菌圈试验法测试其抗菌能力。

试验方法和结果:

在预先打磨好的马口铁试片上涂刷, 控制厚度为80-100微米; 室温下自然干燥; 用抑菌圈试验法测试其抗菌能力: 将马口铁连同其上的涂层剪成5mm×5mm大小的方块, 作为等测物; 其他步骤同实施例1。对金黄色葡萄菌 (ATCC25953)、大肠杆菌 (ATCC25922)、绿脓杆菌 (ATCC27853) 的抑菌实验结果分别为18mm、20mm和16mm。

表1 合金粉体成分

实例	合金粉体成分, %					
	Al	Mg	Zn	Sn	Si	In
实例1	40	37	23	0	0	0
实例2	39.45	30	30	0.5	0.03	0.02
实例3	39.5	20	39	0.5	1	0
实例4	49.1	17	33	0.8	0.05	0.05

表2 涂料组成成份

实例	合金粉体	粘结剂	固化剂	溶剂或稀释剂
5	37.5%	环氧树脂 (E-44) 25%	聚酰胺 (T81) 6.2%	溶剂(二甲苯:丁醇=4:1) 31.3%
6	31.6%	醇溶性热固 酚醛树脂 34.2%		二甲苯49.8% 乙醇34.2%
7	25.2%	醇解蓖麻油 预聚物25.2%		二甲苯49.8% 二甲苯49.8%
8	35%	氯化橡胶和 氯化石蜡 (7:3) 25.5%		混合芳烃 39.5%
9	40%	硅酸乙酯初 期水解物 56.8%		乙醇 3.2%

表3 合金粉体的抑菌圈试验结果

样 品	金黄色葡萄球菌	大肠杆菌	绿脓杆菌
实例1	16mm	14mm	20mm
AM	0	0	10mm
AZ	10mm	8mm	15mm