

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl<sup>7</sup>

C09D163/00

C09D 5/08

## [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 00136187.2

[43]公开日 2001年8月1日

[11]公开号 CN 1306052A

[22]申请日 2000.12.27 [21]申请号 00136187.2

[71]申请人 中国科学院长春应用化学研究所  
地址 130022 吉林省长春市人民大街159号

[72]发明人 田禾 李荣先 张庆余  
李绍忠 凌伟

[74]专利代理机构 中国科学院长春专利事务所  
代理人 曹桂珍

权利要求书3页 说明书7页 附图页数0页

[54]发明名称 长效防腐涂料的制备方法

[57]摘要

本发明属于长效防腐涂料的制备方法。选择由聚环氧氯丙烷环氧树脂和双酚A环氧树脂组成的环氧合金为主要成膜物,添加具有耐水性、耐溶剂性和尺寸稳定性的填料,共同组成的基料为A组分。由多元胺和环氧丙基烷基醚类的加成物,并与液体聚酰胺、叔胺共同组成复合固化剂为B组分,使用时按一定比例混合后,可以刷涂、辊涂、高压喷涂和无空气喷涂等方法进行施工。使用有效期限可达十年以上。

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

知识产权出版社出版

## 权 利 要 求 书

---

1. 一种长效防腐涂料的制备方法，其特征在于采用聚环氧氯丙烷环氧树脂和双酚 A 环氧树脂组成的环氧合金为主要成膜物，成膜物的百分含量为 60%~80%；

### 一、聚环氧氯丙烷环氧树脂无溶剂法的合成

#### 1)、开环聚合反应

取 1.0 摩尔的二元醇，具体是：乙二醇、丙二醇、丁二醇、二乙二醇、二丙二醇、己二醇其中的一种，同时加入(重量百分比)0.5~5%的催化剂；催化剂有：六氟化磷三乙基氧盐、四氯化锡、三氟化硼乙醚络合物、三氟化硼四氢呋喃络合物；然后滴加 n 摩尔的环氧氯丙烷 n=10-25, 控制温度在 50-80 °C 通 N<sub>2</sub> 气、搅拌，保温 4-8 小时，测环氧值=0；

#### 2)、闭环反应

将 2.1~2.5 摩尔的 NaOH，配成 30-40%浓度的溶液，滴加到上述反应中，在 80-90°C 保温 4-6 小时；

#### 3)、洗涤

用 98-100°C 去离子水洗涤至中性，并测定无机氯的含量在 0.05%时停止洗涤；

#### 4)、脱水提纯

常压蒸馏脱掉水份，然后在 10-15mmHg 真空下继续脱水测定水含量 ≤ 0.5%时结束，测定环氧值、羟基值和粘度，即得到聚环氧氯丙烷环氧树脂；

二、双酚 A 环氧树脂的选择市售商品，选择范围：分子量为 380-1000，环氧值为 0.51-0.2；

三、填料的选择：二氧化钛、碳黑、氧化铁、高岭土、滑石粉、碳酸钙、重晶石、硅粉、金属粉及颜料；

#### 四、环氧丙基烷基醚胺的合成

取 1.05-1.2 摩尔的多元胺，具体是：二乙烯基丙胺、二乙烯三胺、三乙烯四胺其中的一种，升温 40-60℃，然后滴加 1.0 摩尔的环氧丙基烷基醚，具体是：正丁基缩水甘油醚、烯丙基缩水甘油醚、苯乙烯氧化物、苯基缩水甘油醚。60-80℃保温 4-8 小时；

#### 五、涂料的制备工艺

##### A 组份的制备工艺

1)、取双酚 A 环氧树脂、聚环氧氯丙烷环氧树脂和活性稀释剂，加热 40-60℃并低速搅拌；

2)、将分散剂、消泡剂、抗氧剂、稳定剂，按使用说明投入，搅拌均匀；

3)、将固体填料和颜料依次加入容器中，充分润湿；

4)、用高速搅拌机进行分散，开始低速搅拌，待各相均匀后，进行高速分散；

5)、冷却至室温后用三辊研磨机研磨二遍，用刮板细度计检测达到 20-50um 根据具体要求而定，装桶，即为成品；

##### B 组份的制备工艺

1)、将环氧丙基烷基醚胺，低分子聚酰胺、三(二甲氨基甲基)苯酚、苯甲醇投入容器中；

2)、升温 30-40℃，搅拌使其充分混合均匀，降至室温，装桶即为成品；

A 组分：B 组分（重量比）=5.0：1.0-1.5。

2. 如权利要求 1 所述的长效防腐涂料的制备方法，其特征在于开环聚合

反应的二元醇，为乙二醇、丙二醇、丁二醇。

3. 如权利要求 1 所述的长效防腐涂料的制备方法，其特征在于催化剂为三氟化硼乙醚络合物、三氟化硼四氢呋喃络合物。

4. 如权利要求 1 所述的长效防腐涂料的制备方法，其特征在于填料为二氧化钛、碳黑、氧化铁、高岭土、滑石粉、碳酸钙、重晶石、及颜料。

5. 如权利要求 1 所述的长效防腐涂料的制备方法，其特征在于环氧丙基烷基醚胺的合成多元胺为二乙烯基丙胺、二乙烯三胺。

6. 如权利要求 1 所述的长效防腐涂料的制备方法，其特征在于环氧丙基烷基醚为正丁基缩水甘油醚、烯丙基缩水甘油醚。

7. 如权利要求 1 所述的长效防腐涂料的制备方法，其特征在于 A 组份的制备分散剂为 EFKA5065。

8. 如权利要求 1 所述的长效防腐涂料的制备方法，其特征在于 A 组份的制备消泡剂为 EFKA 2720、EFKA2722。

9. 如权利要求 1 所述的长效防腐涂料的制备方法，其特征在于 A 组份的制备抗氧化剂为 JH1010、900B。

10. 如权利要求 1 所述的长效防腐涂料的制备方法，其特征在于 A 组份的制备稳定剂为 Tinuvin292、UV-326。

# 说 明 书

---

## 长效防腐涂料的制备方法

本发明属于长效防腐涂料的制备方法。

由于舰船、潜艇长期浸泡在海水中，风吹日晒、盐雾浸蚀、海水冲刷、海浪拍击，不但温差变化大，而且还要经受航行时海水压力变化的影响，运营条件十分恶劣。特别是舰船自身加有阴极保护功能，因此对防腐材料的性能要求，关键指标有三项：一是耐阴极剥离性，二是涂料对基材的附着性，三是在不同介质中的使用期限性。在以往的产品中，虽然防腐涂料的品种很多，如氯化橡胶、环氧树脂、乙烯类树脂等，并各有其长，但综合性能仍不够理想。即使防腐性能可以满足使用要求，但在使用的有效期限上比较短。增加了舰艇上排检修次数，缩短了服务期。以船底防锈漆为例，附着力的性能指标为  $30\text{kg}/\text{cm}^2$ ，使用寿命为 12-30 个月。这样的性能指标对于大型舰船和潜艇来说是不够的。

本发明的目的是提供一种长效防腐涂料的制备方法，选择由聚环氧氯丙烷环氧树脂和双酚 A 环氧树脂组成的环氧合金为主要成膜物，添加一些具有耐水性、耐溶剂性和尺寸稳定性的填料，共同组成的基料为 A 组分。由多元胺和环氧丙基烷基醚类的加成物，并与液体聚酰胺、叔胺等共同组成复合固化剂为 B 组分，使用时按一定比例混合后，可以刷涂、辊涂、高压喷涂和无空气喷涂等方法进行施工。

在 A 组分中，双酚 A 环氧树脂的引入，使成膜物中含有足够的特性集团，赋予了材料优异的耐化学品性、附着性、强韧性和反应性。而聚环氧氯丙烷

环氧树脂具有橡胶的性质和较低的粘度，它的结构特征是分子结构中有环氧基、氯甲基和醚键，它的引入，赋予了材料很好的耐冲击性、粘接性、耐溶剂性和耐热老化性及优良、均衡的力学性能。在 B 组分中，环氧丙基烷基醚胺类固化剂，赋予了材料较快的固化速度、硬度和较低的粘度，以及很好的耐溶剂性。聚酰胺类固化剂，赋予了材料很好的附着性、耐水性和弹性。

本发明中采用聚环氧氯丙烷环氧树脂和双酚 A 环氧树脂组成的环氧合金为主要成膜物，成膜物的百分含量为 60%-80%。

### 一、聚环氧氯丙烷环氧树脂无溶剂法的合成

#### 1、开环聚合反应

取 1.0 摩尔的二元醇，具体是：乙二醇、丙二醇、丁二醇、二乙二醇、二丙二醇、己二醇其中的一种，同时加入(重量百分比)0.5~5%的催化剂；催化剂有：六氟化磷三乙基氧盐、四氯化锡、三氟化硼乙醚络合物、三氟化硼四氢呋喃络合物；然后滴加 n 摩尔的环氧氯丙烷， $n=10-25$ ；控制温度在 50-80℃通  $N_2$  气、搅拌，保温 4-8 小时，测环氧值=0；

#### 2、闭环反应

将 2.1~2.5 摩尔的  $N_3OH$ ，配成 30-40%浓度的溶液，滴加到上述反应中，在 80-90℃保温 4-6 小时；

#### 3、洗涤

用 98-100℃去离子水洗涤至中性，并测定无机氯的含量在 0.05%时停止洗涤；

#### 4、脱水提纯

常压蒸馏脱掉水份，然后在 10-15mmHg 真空下继续脱水测定水含量 $\leq$ 0.5%时结束，测定环氧值、羟基值和粘度，即得到聚环氧氯丙烷环氧树脂；

二、双酚 A 环氧树脂的选择市售商品，选择范围：分子量为 380-1000，环氧值为 0.51-0.2；

三、填料的选择：二氧化钛、碳黑、氧化铁、高岭土、滑石粉、碳酸钙、重晶石、硅粉、金属粉及颜料；

#### 四、环氧丙基烷基醚胺的合成

取 1.05-1.2 摩尔的多元胺，具体是：二乙烯基丙胺、二乙烯三胺、三乙烯四胺其中的一种，升温 40-60℃，然后滴加 1.0 摩尔的环氧丙基烷基醚，具体是：正丁基缩水甘油醚、烯丙基缩水甘油醚、苯乙烯氧化物、苯基缩水甘油醚。60-80℃保温 4-8 小时；

#### 五、涂料的制备工艺

##### A 组份的制备工艺

1、取双酚 A 环氧树脂、聚环氧氯丙烷环氧树脂、活性稀释剂，加热 40-60℃并低速搅拌；

2、将分散剂、消泡剂、抗氧剂、稳定剂，按使用说明投入，搅拌均匀；

3、将固体填料和颜料依次加入容器中，充分润湿；

4、用高速搅拌机进行分散，开始低速搅拌，待各相均匀后，进行高速分散；

5、冷却至室温后用三辊研磨机研磨二遍。用刮板细度计检测达到 20-50um 根据具体要求而定，装桶，即为成品；

##### B 组份的制备工艺

1、将环氧丙基烷基醚胺，低分子聚酰胺、三(二甲氨基甲基)苯酚、苯甲醇投入容器中；

2、升温 30-40℃，搅拌使其充分混合均匀，降至室温，装桶即为成品；

A组分：B组分（重量比）=5.0：1.0-1.5。

交联固化后的漆膜，形成了互穿网络的交联状态，使其成为不溶不熔的物质，表现了很强的附着性、耐化学品性和抗冲击性，无毒无害并具有阻燃性。不仅适用于舰船、潜艇，还可以广泛的用于海上平台、跨海大桥、海港码头的金属结构物，也可用于地面桥梁、铁路车辆、货舱、集装箱、输油、输气、输水管道的内外壁，特别是可以应用在加有阴极保护或者能自然形成电化学腐蚀的地方。使用有效期限可达十年以上。

本发明提供的实施例如下：

#### 实施例 1：聚环氧氯丙烷环氧树脂的合成

在一个 500mL 反应瓶上，装有搅拌、冷凝器、温度计加料口和通气管。投入乙二醇 12.4g，催化剂三氟化硼乙醚络合物(重量百分比)3%，通 N<sub>2</sub>，搅拌，滴加环氧氯丙烷 187.6g。温度控制在 50℃，保温 8 小时，测环氧值=0。将 19.2gN<sub>a</sub>OH，配成 40%浓度的溶液，滴加上述反应中，并在 80℃保温 6 小时。用 99±1℃去离子水洗涤到中性，PH=7，测定无机氯含量=0.043%时停止洗涤。将上述产物过滤后投入 500ml 蒸馏瓶中，先常压脱水液温达 100℃（或开始用水环真空泵脱水、液温 90℃），后改为减压脱水，液温在 90℃直至无液体馏出时，测定水含量=0.5%结束。降温后出料即可。

#### 实施例 2：

在同例 1 的装置中，投入丁二醇 18.42g，催化剂三氟化硼四氢呋喃络合物(重量百分比)0.5%，通 N<sub>2</sub>，搅拌。滴加环氧氯丙烷 282g，加料温度控制在 50℃，然后升温 80℃，保温 4 小时，测环氧值=0。

将 20gN<sub>a</sub>OH，配成 30%浓度的溶液，滴加在上述反应中，并在 90℃保温 4 小时。用 99±1℃去离子水洗涤至中性，PH=7，测定无机氯含量=0.05%时



停止洗涤。然后进行脱水提纯，方法同实施例 1。

#### 实施例 3:

在同例 1 的装置中，投入丙二醇 15.2g，催化剂三氟化硼四氢呋喃络合物(重量百分比)5%，通  $N_2$ ，搅拌。滴加环氧氯丙烷 384.8g，加料温度控制在 50℃，保温 5 小时，测环氧值=0。将 16.8g $N_aOH$ ，配成 40%浓度的溶液，滴加在上述反应中，并在 80℃保温 6 小时。用 99±1℃去离子水洗涤至中性，PH=7，测定无机氯含量=0.048%时停止洗涤。然后进行脱水提纯，方法同实施例 1。

#### 实施例 4: 环氧丙基烷基醚胺的合成

在一个 500ml 反应瓶上，装有搅拌、冷凝器、温度计和加料口，投入二乙烯三胺 108.2g，升温至 40℃，开始滴加烯丙基缩水甘油醚 114g，加料完了后升温 60℃保温 8 小时。降至室温后出料。

#### 实施例 5:

在同例 3 的装置中，投入二乙烯基丙胺 109.2g，升温 60℃，开始滴加正丁基缩水甘油醚 91g，加料完了后升温 80℃，保温 4 小时。降至室温后出料。

#### 实施例 6: 涂料的制备

将双酚 A 环氧树脂  $E_{44}$ 560g，聚环氧氯丙烷环氧树脂 140g 正丁基缩水甘油醚 100g 投入容器中，升温到 40℃，搅拌 10 分钟。将 2.5g 消泡剂 EFKA2720，2.0g 抗氧剂 JH1010，加 9g 甲苯溶抗氧剂，6.5g 稳定剂 Tinuvin292 加入上述容器中，并搅拌均匀，约 10 分钟。停止搅拌，将 20g 碳黑、80g 高岭土、50g 重晶石、30g 滑石粉加入容器中，使其充分润湿。低速搅拌，使各相均匀，30 分钟后进行高速搅拌，分散 30 分钟。降至室温后，用三辊研磨机研

磨两遍，检测细度到 20um 时即可。

#### 实施例 7:

将双酚 A 环氧树脂 E<sub>20</sub>165g，烯丙基缩水甘油醚 50g，苯甲醇 45g，投入容器中，升温 60℃搅拌 30 分钟。然后再投入 E<sub>44</sub>236.5g 聚环氧氯丙烷环氧树脂 148.5g，搅拌均匀。将 2.5g 消泡剂 EFKA2720，1.5g 抗氧剂 JH1010，用 7g 甲苯溶抗氧剂，6g 稳定剂 Tinuvin292，6 g 分散剂加 EFKA5065，加入上述容器中搅拌 10 分钟。停止搅拌，将 120g 二氧化钛、12g 碳黑、100g 高岭土、50g 重晶石、50g 碳酸钙加入容器中，使其充分润湿。低速搅拌，使各相均匀，30 分钟后进行高速搅拌，分散 30 分钟。降至室温后，用三辊研磨机研磨两遍，检测细度=30um 时即可。

#### 实施例 8:

将双酚 A 环氧树脂 E<sub>51</sub>504g，聚环氧氯丙烷环氧树脂 126g，正丁基缩水甘油醚 30g，投入容器中，升温 40℃，搅拌 10 分钟。将 2.5g 消泡剂 EFKA2720，3g 抗氧剂 900B，8g 甲苯溶抗氧剂；6.5g 稳定剂 Tinuvin292，6g 分散剂 EFKA5065 加入上述容器中，搅拌 10 分钟。停止搅拌，将 150g 氧化铁红，94g 高岭土，50g 重晶石，20g 碳酸钙加入容器中，使其充分润湿。低速搅拌，使各相均匀，30 分钟后进行高速搅拌，分散 30 分钟。降至室温后，用三辊研磨机研磨两遍，检测细度=50um 时即可。

#### 实施例 9:

将双酚 A 环氧树脂 E<sub>20</sub>420g，正丁基缩水甘油醚 95g 投入容器中，升温 60℃搅拌 40 分钟。然后将聚环氧氯丙烷环氧树脂 180g 投入容器中，搅拌均匀。将 2.5g 消泡剂 EFKA2722，2.0g 抗氧剂 900B，用 9g 甲苯溶抗氧剂；6.5g 稳定剂 UV-326 加入上述容器中，搅拌 10 分钟。停止搅拌，将 200g 氧化铁

红, 50g 高岭土, 30g 滑石粉, 5g 碳酸钙加入容器中, 使其充分润湿。低速搅拌, 使各相均匀, 30 分钟后进行高速搅拌, 分散 30 分钟降至室温, 用三辊研磨机研磨两遍, 检测细度=50um 时即可。

#### 实施例 10: 固化剂的制备

将 80g 低分子聚酰胺(胺值=400), 70g 环氧丙基烷基醚胺, 10g 三(二甲氨基甲基)苯酚, 40g 苯甲醇, 投入 500mL 容器中, 升温 40℃搅拌 30 分钟。降至室温即可。

#### 实施例 11:

将 120g 低分子聚酰胺(胺值=400), 52g 环氧丙基烷基醚胺, 8.0g 三(二甲氨基甲基)苯酚, 20g 苯甲醇, 投入 500ml 容器中, 升温 40℃, 搅拌 30 分钟降至室温即可。