



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 110437739 B

(45) 授权公告日 2021.02.19

(21) 申请号 201910635276.X

C09D 7/20 (2018.01)

(22) 申请日 2019.07.15

C09D 7/61 (2018.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 110437739 A

(56) 对比文件

(43) 申请公布日 2019.11.12

WO 2018230725 A1, 2018.12.20

(73) 专利权人 淮阴工学院
地址 223005 江苏省淮安市经济技术开发区
枚乘东路1号

CN 108373856 A, 2018.08.07

CN 1425049 A, 2003.06.18

US 2018346759 A1, 2018.12.06

WO 2018022952 A1, 2018.02.01

CN 109073817 A, 2018.12.21

CN 1834179 A, 2006.09.20

(72) 发明人 倪伶俐 刘永涛 杨昌祐 张钰
张世忠 蔡鹏

M. Sangermano, et al. UV-activated

frontal polymerization of glass fibre reinforced epoxy composites.《Composites Part B》.2018,168-171.

(74) 专利代理机构 淮安市科文知识产权事务所
32223

刘娟等. 几种硫鎓盐类光产酸剂的合成与性质.《影像技术》.2011,13-16.

代理人 廖娜

审查员 任静

(51) Int. Cl.

C09D 183/06 (2006.01)

C09D 171/02 (2006.01)

C09D 163/00 (2006.01)

权利要求书1页 说明书3页

(54) 发明名称

环氧复合涂料及其制备方法

(57) 摘要

本发明涉及涂料技术领域,公开一种环氧复合涂料及其制备方法,将有机金属醇盐和少量有机小分子络合物混合均匀后,加入到环氧基团功能化的有机硅烷中,搅拌均匀后,再加入一定量的环氧树脂和光产酸剂,搅拌均匀后制得环氧复合涂料。本发明的涂料制备工艺简单易行,配方只含有极少量的有机小分子络合物,较为绿色环保,同时实现了过渡金属氧化物在聚合物基体中的原位掺杂和良好分散,该复合涂料的附着力好,防腐蚀性能强,有着广泛的工业应用前景。

1. 一种环氧复合涂料,其特征在于,由以下重量百分比的组分组成:环氧基团功能化的有机硅烷35~60 wt%,环氧树脂30~45 wt%,有机金属醇盐1~10 wt%,有机小分子络合物0.5~2 wt%,光产酸剂5~10 wt%;所述的环氧基团功能化的有机硅烷为以下任意一种:

2-(3,4-环氧环己烷基)乙基三甲氧基硅烷、2-(3,4-环氧环己烷基)乙基三乙氧基硅烷、 γ -(2,3环氧丙氧)丙基三甲氧基硅烷或 γ -(2,3环氧丙氧)丙基三乙氧基硅烷;

所述的有机金属醇盐为以下任意一种:

钛酸正丁酯、钛酸异丙酯、钛酸正丙酯、钛酸乙酯、锆酸正丁酯或锆酸正丙酯。

2. 根据权利要求1所述的环氧复合涂料,其特征是:所述的环氧树脂为以下任意一种或其组合:

1,2,5,6-二环氧树脂环辛烷、双酚A型环氧树脂、3,4-环氧环己基甲基-3,4-环氧环己基甲酸酯、1,4-丁二醇二缩水甘油醚。

3. 根据权利要求1所述的环氧复合涂料,其特征是:所述有机小分子络合物为以下任意一种:

乙酸乙酯、乙酰乙酸乙酯、4-乙酰基丁酸乙酯、乙酰乙酸叔丁酯或乙酰乙酸正丁酯。

4. 根据权利要求1所述的环氧复合涂料,其特征是:所述光产酸剂为以下任意一种:

双(十二烷基苯)碘六氟锑酸盐、双(十二烷基苯)碘六氟磷酸盐、4,4'-二甲基二苯基碘鎓盐六氟磷酸盐、二苯基碘鎓六氟磷酸盐或二苯基-(4-苯基硫)苯基硫六氟磷酸盐。

5. 一种如权利要求1至4中任一项所述的环氧复合涂料的制备方法,其特征在于:将有机金属醇盐和有机小分子络合物混合均匀后,加入到环氧基团功能化的有机硅烷中,搅拌均匀后,再加入环氧树脂和光产酸剂,搅拌均匀后制得环氧复合涂料。

环氧复合涂料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及涂料技术领域,特别涉及一种以原位光引发产生的过渡金属氧化物为添加组分的环氧复合涂料及其制备方法。

背景技术

[0002] 金属与其周围环境中的空气、水等介质发生化学反应或电化学反应所导致的损坏或变质成为金属的腐蚀。金属腐蚀对人类社会的发展造成巨大的经济损失和危害。因此,金属的防腐蚀处理在国民经济中扮演着及其重要的角色。在现有的众多防腐蚀技术中,涂料防腐蚀技术通过简单的涂层隔绝腐蚀介质与金属基体的接触,是最经济、应用最广泛的保护方法。

[0003] 环氧树脂对金属具有优异的附着力,固化后具有交联密度高,耐化学药品性好且价格适中而被广泛应用于防腐蚀涂料领域。但由于环氧树脂固化后的聚合物呈三维交联网络结构,导致其易老化、耐热性差等缺陷,其防腐蚀性能满足不了人们对高性能涂料的要求。目前,人们尝试用环氧树脂与不同的氧化物复合作为金属防腐涂料的成膜物质。如中国专利CN108359347A报道了环氧树脂/二氧化铈复合涂层,对金属附着力好,腐蚀保护能力强。但是其存在制备过程复杂,而且二氧化铈等纳米粒子添加剂难以分散均匀等问题。

发明内容

[0004] 发明目的:针对现有技术中存在的问题,本发明提供一种环氧复合涂料及其制备方法,该复合涂料的附着力好,防腐蚀性能强,有着广泛的工业应用前景;其制备工艺简单易行,较为绿色环保,能够实现过渡金属氧化物在聚合物基体中的原位掺杂和良好分散的复合涂料配方及制备工艺。

[0005] 技术方案:本发明提供了一种环氧复合涂料,由以下重量百分比的组分组成:环氧基团功能化的有机硅烷35~60 wt%,环氧树脂30~45 wt%,有机金属醇盐1~10 wt%,有机小分子络合物0.5~2 wt%,光产酸剂5~10 wt%。

[0006] 其中,所述的环氧基团功能化的有机硅烷为以下任意一种:2-(3,4-环氧环己烷基)乙基三甲氧基硅烷、2-(3,4-环氧环己烷基)乙基三乙氧基硅烷、 γ -(2,3环氧丙氧)丙基三甲氧基硅烷或 γ -(2,3环氧丙氧)丙基三乙氧基硅烷。

[0007] 其中,所述的环氧树脂为以下任意一种或其组合:1,2,5,6-二环氧树脂环辛烷、双酚A型环氧树脂、3,4-环氧环己基甲基-3,4-环氧环己基甲酸酯、1,4-丁二醇二缩水甘油醚。

[0008] 其中,所述的有机金属醇盐为以下任意一种:钛酸正丁酯、钛酸异丙酯、钛酸正丙酯、钛酸乙酯、锆酸正丁酯或锆酸正丙酯。

[0009] 其中,所述有机小分子络合物为以下任意一种:乙酸乙酯、乙酰乙酸乙酯、4-乙酰基丁酸乙酯、乙酰乙酸叔丁酯或乙酰乙酸正丁酯。

[0010] 其中,所述光产酸剂为以下任意一种:双(十二烷基苯)碘六氟铋酸盐、双(十二烷基苯)碘六氟磷酸盐、4,4'-二甲基二苯基碘鎓盐六氟磷酸盐、二苯基碘鎓六氟磷酸盐或二

苯基-(4-苯基硫)苯基铈六氟磷酸盐。

[0011] 本发明还提供了一种环氧复合涂料的制备方法,将有机金属醇盐和有机小分子络合物混合均匀后,加入到环氧基团功能化的有机硅烷中,搅拌均匀后,再加入环氧树脂和光产酸剂,搅拌均匀后制得环氧复合涂料。

[0012] 有益效果:1、本发明选取了环氧基团功能化的有机硅烷作为涂料的主体原料,通过光产酸剂原位光解产生的超强酸即可以引发环氧基团的阳离子聚合,形成聚氧乙烯聚合物,又可以催化硅氧烷基团的水解缩合,生成聚硅氧烷高分子链,一步得到高度交联的聚合物涂层,生产时间短、能耗低,降低了涂料成本,同时使得该涂料具有较高的性能。

[0013] 2、通过光产酸剂光解产生的超强酸催化过渡金属络合物的水解缩合,原位生成金属氧化物纳米粒子,提高了其在涂料中的分散性,使得涂层的机械强度、热稳定性大大增加。

[0014] 3、本发明避免了使用具有挥发性及一定毒性的光固化活性稀释剂,而且只使用了极少量基本无毒的有机小分子络合物(0.5~2 wt%),使得涂料很好的体现了环保特性。

具体实施方式

[0015] 下面结合具体实施例对本发明进行详细的介绍。

[0016] 实施方式1:

[0017] 本实施方式提供了一种环氧复合涂料,由以下重量百分比的组分组成:2-(3,4-环氧环己烷基)乙基三甲氧基硅烷55 wt%,1,4-丁二醇二缩水甘油醚35.5 wt%,钛酸正丁酯4wt%,乙酰乙酸乙酯0.5wt%,4,4'-二甲基二苯基碘鎓盐六氟磷酸盐5 wt%。

[0018] 上述环氧复合涂料的制备方法如下:

[0019] 称取0.5克乙酰乙酸乙酯加入到4克钛酸正丁酯中,搅拌均匀后加入到55克的2-(3,4-环氧环己烷基)乙基三甲氧基硅烷中,搅拌均匀后,再加入35.5克的1,4-丁二醇二缩水甘油醚和5克4,4'-二甲基二苯基碘鎓盐六氟磷酸盐,搅拌20分钟,得到环氧复合涂料。

[0020] 涂层性能测试方法:室温下将上述涂料均匀的涂覆在经乙醇和丙酮洗涤并烘干后的马口铁基材上,经UV固化机固化(10米/分钟,制得涂层厚度~30微米的漆膜,放置2小时后进行腐蚀保护性能检测(5%氯化钠溶液的盐喷雾测试,ISO 9227)。

[0021] 性能:48小时的盐喷雾试验后未见腐蚀斑和涂层变化。

[0022] 实施方式2:

[0023] 本实施方式提供了一种环氧复合涂料,由以下重量百分比的组分组成:2-(3,4-环氧环己烷基)乙基三甲氧基硅烷60 wt%,3,4-环氧环己基甲基-3,4-环氧环己基甲酸酯30 wt%,锆酸正丁酯4wt%,乙酰乙酸叔丁酯1 wt%,双(十二烷基苯)碘六氟磷酸盐5 wt%。

[0024] 上述环氧复合涂料的制备方法如下:

[0025] 称取1克乙酰乙酸叔丁酯加入到4克锆酸正丁酯中,搅拌均匀后加入到60克的2-(3,4-环氧环己烷基)乙基三甲氧基硅烷中,搅拌均匀后,再加入30克的3,4-环氧环己基甲基-3,4-环氧环己基甲酸酯和5克双(十二烷基苯)碘六氟磷酸盐,搅拌20分钟,得到环氧复合涂料。

[0026] 涂层性能测试方法:室温下将上述涂料均匀的涂覆在经乙醇和丙酮洗涤并烘干后的马口铁基材上,经UV固化机固化(10米/分钟,制得涂层厚度~30微米的漆膜,放置2小时

后进行腐蚀保护性能检测(5%氯化钠溶液的盐喷雾测试,ISO 9227)。

[0027] 性能:48小时的盐喷雾试验后未见腐蚀斑和涂层变化。

[0028] 实施方式3:

[0029] 本实施方式提供了一种环氧复合涂料,由以下重量百分比的组分组成: γ -(2,3环氧丙氧)丙基三甲氧基硅烷35wt%,双酚A型环氧树脂45 wt%,钛酸正丁酯10 wt%,乙酸乙酯2 wt%,4,4'-二甲基二苯基碘鎓盐六氟磷酸盐剂8 wt%。

[0030] 上述环氧复合涂料的制备方法如下:

[0031] 称取2克乙酸乙酯加入到10克钛酸正丁酯中,搅拌均匀后加入到35克的 γ -(2,3环氧丙氧)丙基三甲氧基硅烷中,搅拌均匀后,再加入45克的双酚A型环氧树脂和8克4,4'-二甲基二苯基碘鎓盐六氟磷酸盐,搅拌20分钟,得到环氧复合涂料。

[0032] 涂层性能测试方法:室温下将上述涂料均匀的涂覆在经乙醇和丙酮洗涤并烘干后的马口铁基材上,经UV固化机固化(10米/分钟,制得涂层厚度~30微米的漆膜,放置2小时后进行腐蚀保护性能检测(5%氯化钠溶液的盐喷雾测试,ISO 9227)。

[0033] 性能:48小时的盐喷雾试验后有少量腐蚀斑,但未见涂层变化。

[0034] 实施方式4:

[0035] 本实施方式提供了一种环氧复合涂料,由以下重量百分比的组分组成:2-(3,4-环氧环己烷基)乙基三乙氧基硅烷50wt%,1,2,5,6-二环氧树脂环辛烷10wt%,3,4-环氧环己基甲基-3,4-环氧环己基甲酸酯20.5 wt%,钛酸正丁酯8wt%,乙酰乙酸乙酯1.5 wt%,二苯基-(4-苯基硫)苯基铈六氟磷酸盐10wt%。

[0036] 上述环氧复合涂料的制备方法如下:

[0037] 称取1.5克乙酰乙酸乙酯加入到8克钛酸正丁酯中,搅拌均匀后加入到50克的2-(3,4-环氧环己烷基)乙基三乙氧基硅烷中,搅拌均匀后,再加入10克的1,2,5,6-二环氧树脂环辛烷,20.5克的3,4-环氧环己基甲基-3,4-环氧环己基甲酸酯和10克二苯基-(4-苯基硫)苯基铈六氟磷酸盐,搅拌20分钟,得到环氧复合涂料。

[0038] 涂层性能测试方法:室温下将上述涂料均匀的涂覆在经乙醇和丙酮洗涤并烘干后的马口铁基材上,经UV固化机固化(10米/分钟,制得涂层厚度~30微米的漆膜,放置2小时后进行腐蚀保护性能检测(5%氯化钠溶液的盐喷雾测试,ISO 9227)。

[0039] 性能:48小时的盐喷雾试验后未见腐蚀斑和涂层变化。

[0040] 上述实施方式只为说明本发明的技术构思及特点,其目的在于让熟悉此项技术的人能够了解本发明的内容并据以实施,并不能以此限制本发明的保护范围。凡根据本发明精神实质所做的等效变换或修饰,都应涵盖在本发明的保护范围之内。