



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 113512355 B

(45) 授权公告日 2022.07.26

(21) 申请号 202110915181.0

(22) 申请日 2021.08.10

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 113512355 A

(43) 申请公布日 2021.10.19

(73) 专利权人 成都硅宝科技股份有限公司
地址 610041 四川省成都市高新区新园大道16号
专利权人 成都硅宝新材料有限公司

(72) 发明人 王有治 黄锦岳 唐攀 黄强
王天强

(74) 专利代理机构 重庆强大凯创专利代理事务所(普通合伙) 50217
专利代理师 冉剑侠

(51) Int.Cl.

C09D 183/04 (2006.01)

C09D 5/08 (2006.01)

C09D 7/61 (2018.01)

C09D 7/62 (2018.01)

(56) 对比文件

CN 108329831 A, 2018.07.27

CN 101440256 A, 2009.05.27

CN 108148501 A, 2018.06.12

US 2009286901 A1, 2009.11.19

审查员 孟渊

权利要求书1页 说明书6页

(54) 发明名称

一种耐候耐盐雾且施工方便的有机硅涂料

(57) 摘要

本发明涉及有机硅涂料领域,公开了一种耐候耐盐雾且施工方便的有机硅涂料,包括如下质量份的原料:基础有机硅聚合物100份、补强填料30~50份、功能填料40~80份、颜料0.1~5份、交联剂10~20份、催化剂0.1~2份、偶联剂0.1~5份、溶剂15~35份,补强填料使用前进行预处理,预处理方法为:基础有机硅聚合物与偶联剂搅拌后,加入预脱水烘干的补强填料混合。本发明的涂料对金属、水泥、玻璃等常见基材达到良好的粘接效果,并且具有良好的耐候性、耐盐雾性和耐紫外性,特别适合于海上设施及类似需要耐盐雾、高紫外的环境中使用。施工方式可直接喷涂,且抗流挂性能较好,单遍涂覆厚度可达200 μm,可有效减少涂覆次数,简化了工艺流程。

1. 一种耐候耐盐雾且施工方便的有机硅涂料,其特征在于,包括如下质量份的原料:基础有机硅聚合物100份、补强填料30~50份、功能填料40~80份和添加剂25.3~67份,所述补强填料使用前进行预处理,预处理方法为:基础有机硅聚合物与偶联剂常温搅拌30min后,加入预脱水烘干的补强填料混合,在60-70℃下反应1h;功能填料为硅灰石、氢氧化铝、氧化铝以3:3:2质量比复合而成的混合物;基础有机硅聚合物为 α, ω -二羟基聚二有机基硅氧烷与 α, ω -二烷氧基聚二有机基硅氧烷的混合物,其中有机基为甲基、乙基、丙基或苯基,所述添加剂包括颜料0.1~5份、交联剂10~20份、催化剂0.1~2份、偶联剂0.1~5份、溶剂15~35份。

2. 根据权利要求1所述的一种耐候耐盐雾且施工方便的有机硅涂料,其特征在于:所述硅灰石的粒径为2000~3000目。

3. 根据权利要求2所述的一种耐候耐盐雾且施工方便的有机硅涂料,其特征在于:所述补强填料为气相法白炭黑、沉淀法白炭黑、消光粉、硅微粉中的一种或多种。

4. 根据权利要求3所述的一种耐候耐盐雾且施工方便的有机硅涂料,其特征在于:所述交联剂为多官能反应性有机硅烷,包括甲基三丁酮肟基硅烷、乙烯基三丁酮肟基硅烷、二甲基二丁酮肟基硅烷、甲基三丙酮肟基硅烷、甲基三异丁酮肟基硅烷、甲基三乙酰氧基硅烷、聚甲基三丙酮肟基硅烷、聚甲基三异丁酮肟基硅烷、聚甲基三乙酰氧基硅烷中的一种或多种。

5. 根据权利要求4所述的一种耐候耐盐雾且施工方便的有机硅涂料,其特征在于:所述催化剂为辛酸亚锡、氧化二丁基锡、二醋酸二丁基锡、二月桂酸二丁基锡、钛酸异丙酯、钛酸丁酯、二异丙氧基二乙酰氧基钛、二异丙氧基双乙酰丙酮钛中的一种或多种。

6. 根据权利要求5所述的一种耐候耐盐雾且施工方便的有机硅涂料,其特征在于:所述偶联剂为 γ -氨丙基三甲氧基硅烷、 γ -氨丙基三乙氧基硅烷、N- β -氨乙基- γ -氨丙基三甲氧基硅烷、N- β -氨乙基- γ -氨丙基三乙氧基硅烷、N- β -氨乙基- γ -氨丙基二甲氧基硅烷、 γ -(2,3-环氧丙氧)丙基三甲氧基硅烷、 γ -(2,3-环氧丙氧)丙基三乙氧基硅烷、 γ -巯丙基三甲氧基硅烷、 γ -巯丙基三乙氧基硅烷、异氰酸丙基三甲氧基硅烷、异氰酸丙基三乙氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷中的一种或多种。

7. 根据权利要求6所述的一种耐候耐盐雾且施工方便的有机硅涂料,其特征在于:所述溶剂是乙醇、乙酸乙酯、150#溶剂油、200#溶剂油等有机溶剂中的一种或多种。

8. 根据权利要求7所述的一种耐候耐盐雾且施工方便的有机硅涂料,其特征在于:所述基础有机硅聚合物为多粘度复配的混合物,包括粘度1500mPa·s的基础有机硅聚合物30份、粘度10000mPa·s的基础有机硅聚合物20份、粘度20000mPa·s的基础有机硅聚合物20份、粘度80000mPa·s的基础有机硅聚合物15份。

一种耐候耐盐雾且施工方便的有机硅涂料

技术领域

[0001] 本发明涉及有机硅涂料领域,具体涉及一种耐候耐盐雾且施工方便的有机硅涂料。

背景技术

[0002] 有机硅,即有机硅化合物,是指含有Si-O键、且至少有一个有机基是直接和硅原子相连的化合物。由于有机硅独特的结构,兼备了无机材料与有机材料的性能,具有表面张力低、粘温系数小、压缩性高、气体渗透性高等基本性质,并具有耐高低温、电气绝缘、抗氧化稳定性、耐候性、难燃、憎水、耐腐蚀、无毒无味以及生理惰性等优异特性,广泛应用于航空航天、电子电气、建筑、运输、化工、纺织、食品、轻工、医疗等行业,其中有机硅主要应用于密封、粘合、润滑、涂料、表面活性、脱模、防水、惰性填充等,近年来,有机硅在涂料中的应用也日益广泛。

[0003] 应用于海上设施的涂料对涂料本身的性能以及喷涂厚度要求非常高,原因在于海上设施所处的环境非常恶劣,通常喷涂厚度要求在100 μm 以上。海水中含盐量很高,海上设施涂料需要较好的耐盐雾性能,加之太阳直射,紫外线强,一般的涂料很容易老化。而有机硅材料是现有材料中耐候性、耐盐雾性都表现优越,因此,有机硅涂料在海上设施的应用非常具有前景。

[0004] 在对海上设施进行喷涂时,普通的涂料出于喷涂方便的考虑,通常具有较低的粘性(一般比较稀的涂料粘度小于5000 $\text{mPa}\cdot\text{s}$),若在垂直面喷涂,单次涂覆厚度大约在20-100 μm ,若喷涂厚度超过100 μm ,在重力影响下,会出现流挂现象,导致涂层表面出现褶皱。而粘度大的涂料(粘度在10000-20000 $\text{mPa}\cdot\text{s}$),因自身粘度大无法采用喷涂的方式施工,虽然通过多次涂覆的手段也能够使得厚度超过100 μm ,但采用涂覆方式容易出现涂刷不均匀的情况且施工相较于喷涂而言更为繁杂和耗时。

[0005] 因此,出于实际施工的可行性考虑,大多采用低粘性涂料多次喷涂的方式进行涂料施工,以使涂料的施工厚度达到100 μm 以上。这种多次喷涂的方式不仅操作繁琐、耗时长,而且不同喷涂层之间若出现水膜或杂质,还会极大的影响喷涂效果。

发明内容

[0006] 本发明意在提供一种耐候耐盐雾且施工方便的有机硅涂料,以解决现有的用于海上设施的涂料需多次喷涂才能达到100 μm 以上的厚度,操作繁琐的问题。

[0007] 为达到上述目的,本发明采用如下技术方案:一种耐候耐盐雾且施工方便的有机硅涂料,包括如下质量份的原料:基础有机硅聚合物100份、补强填料30~50份、功能填料40~80份和添加剂25.3~67份,补强填料使用前进行预处理,预处理方法为:基础有机硅聚合物与偶联剂搅拌后,加入预脱水烘干的补强填料混合。

[0008] 本方案的原理及优点是:实际应用时,本技术方案中,在制备有机硅涂料的过程中,在原料中添加了补强填料;基础有机硅聚合物与偶联剂搅拌后,加入预脱水的补强填

料,使得补强填料与基础有机硅聚合物之间形成氢键,能够引起轻微结构化现象,这种氢键在动态时容易被打破,所以不会让涂料粘稠,而在涂覆在表面上之后,这种氢键会有助于涂料的抗流挂性能,从而使涂料厚度更大,达到了低粘度的同时兼具抗流挂的效果,避免了因流挂而导致的不均匀和褶皱的问题。补强填料添加过量会导致基础混合物结块,本技术方案中,通过添加功能填料,其具有增加涂料流动性和辅助补强的作用,一方面可以减少补强填料的用量,避免结块的产生,另一方面还能够使涂料更加丝滑,流动性更好,粘度较低,便于施工喷涂。通过实验验证,本技术方案制备而成的有机硅涂料粘度较低(约为6000mPa·s),且单次喷涂厚度可达200 μ m,不仅施工方便,而且还避免了现有技术中多次喷涂时,不同涂层之间粘合度差的问题。

[0009] 优选的,作为一种改进,功能填料为硅灰石、氢氧化铝、氧化铝中的一种或多种,硅灰石的粒径为2000~3000目。

[0010] 本技术方案中,氢氧化铝与氧化铝为市售的成品,其粒径和形态能够满足涂料加工需求,而硅灰石需要将其粒径限定在2000-3000目,才能够避免涂料中出现颗粒感的问题。在实际使用时,我司针对涂料的流动性(粘度)、强度以及喷涂厚度多方面维度考量,对功能填料进行筛选优化。硅灰石价廉易得,但是本身不具明显功能性,通常主要起到降低成本的填料使用,且并不常用;而氢氧化铝和氧化铝通常作为阻燃材料中的阻燃成分。本技术方案在筛选优化功能填料的过程中,意外的发现,三种材料能够满足涂料的流动性(粘度)、强度等要求,通过后期研究表明,当功能填料为硅灰石、氢氧化铝、氧化铝中混合使用时,降低有机硅涂料的整体粘度效果最佳,若将其替换成其他原料,则增加流动性效果不理想,且容易出现颗粒感强、质地不丝滑的问题。

[0011] 优选的,作为一种改进,基础有机硅聚合物为 α , ω -二羟基聚二有机基硅氧烷与 α , ω -二烷氧基聚二有机基硅氧烷的混合物,其中有机基为甲基、乙基、丙基或苯基,添加剂包括颜料0.1~5份、交联剂10~20份、催化剂0.1~2份、偶联剂0.1~5份、溶剂15~35份。

[0012] 本技术方案中,基础有机硅聚合物能够赋予涂料耐化学腐蚀、耐热、耐寒和防水的性能,其通过 α , ω -二羟基聚二有机基硅氧烷与 α , ω -二烷氧基聚二有机基硅氧烷的复配使用,能够使其基础性能更加优越;上述的添加剂组成以及配比为经过试验验证的优选组合。

[0013] 优选的,作为一种改进,补强填料为气相法白炭黑、沉淀法白炭黑、消光粉、硅微粉中的一种或几种。

[0014] 本技术方案中,气相法/沉淀法白炭黑,分子式: SiO_2 ,白色蓬松粉末,多孔性,粒径小且比表面积大,无毒无味无污染,耐高温,具有优越的稳定性、补强性、增稠性和触变性;消光粉是由聚丙烯酰胺,成膜物原料制成的新型皮革补伤消光剂,应用涂料、油漆中,能均衡的控制涂膜表面光泽,增加涂膜的耐磨性和抗划痕性,去湿、除臭、净化空气,隔音、防水和隔热、通透性;硅微粉是一种无毒、无味、无污染的无机非金属材料,具有耐温性好、耐酸碱腐蚀、导热系数高、高绝缘、低膨胀、化学性能稳定、硬度大等优良的性能。上述的原料作为补强材料,均可与基础有机硅聚合物之间形成氢键,一方面能避免涂料过度粘稠,另一方面在涂料涂覆后,提高其抗流挂性能。

[0015] 优选的,作为一种改进,交联剂为多官能反应性有机硅烷,包括甲基三丁酮肟基硅烷、乙烯基三丁酮肟基硅烷、二甲基二丁酮肟基硅烷、甲基三丙酮肟基硅烷、甲基三异丁酮肟基硅烷、甲基三乙酰氧基硅烷、聚甲基三丙酮肟基硅烷、聚甲基三异丁酮肟基硅烷、聚甲

基三乙酰氧基硅烷中的一种或多种。

[0016] 本技术方案中,上述交联剂的具体选择,均能够稳定的发挥交联作用,在线性分子之间形成化学键,进而形成具有一定弹性的网状结构,同时还可提高涂料的耐温、耐盐性能。

[0017] 优选的,作为一种改进,催化剂为辛酸亚锡、氧化二丁基锡、二醋酸二丁基锡、二月桂酸二丁基锡、钛酸异丙酯、钛酸丁酯、二异丙氧基二乙酰氧基钛、二异丙氧基双乙酰丙酮钛中的一种或多种。

[0018] 本技术方案中,上述的催化剂聚能稳定的发挥催化作用,且应用技术成熟。

[0019] 优选的,作为一种改进,偶联剂为 γ -氨丙基三甲氧基硅烷、 γ -氨丙基三乙氧基硅烷、N- β -氨乙基- γ -氨丙基三甲氧基硅烷、N- β -氨乙基- γ -氨丙基三乙氧基硅烷、N- β -氨乙基- γ -氨丙基甲基二甲氧基硅烷、 γ -(2,3-环氧丙氧)丙基三甲氧基硅烷、 γ -(2,3-环氧丙氧)丙基三乙氧基硅烷、 γ -巯丙基三甲氧基硅烷、 γ -巯丙基三乙氧基硅烷、异氰酸丙基三甲氧基硅烷、异氰酸丙基三乙氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷中的一种或多种。

[0020] 本技术方案中,偶联剂的亲无机基团可与补强填料结合;其亲有机基团可与基础有机硅聚合物结合,从而使补强填料与基础有机硅聚合物之间形成目的氢键,上述的偶联剂经过试验验证均可发挥有效的偶联作用。

[0021] 优选的,作为一种改进,溶剂是乙醇、乙酸乙酯、150#溶剂油、200#溶剂油等有机溶剂中的一种或多种。

[0022] 本技术方案中,所使用的溶剂对基础聚合物的相容性更好,流动性、稳定性更好,溶剂的具体选择可为乙醇、乙酸乙酯、150#溶剂油、200#溶剂油等有机溶剂中的一种或多种。

[0023] 优选的,作为一种改进,补强填料的预处理方法为:基础有机硅聚合物与偶联剂常温搅拌30min后,加入预脱水烘干的补强填料混合,在60-70℃下反应1h。

[0024] 本技术方案中,上述的补强填料的预处理工艺为经过若干次实践验证的最优的处理工艺,搅拌时间过短、温度过低、反应时间短都会使预处理效果不佳,跟未处理效果差不多;搅拌过长、温度过高、反应时间过长都可能会使基础聚合物提前反应,出现干胶或者结皮现象。

[0025] 优选的,作为一种改进,基础有机硅聚合物为多粘度复配的混合物,包括粘度1500mPa·s的基础有机硅聚合物30份、粘度10000mPa·s的基础有机硅聚合物20份、粘度20000mPa·s的基础有机硅聚合物20份、粘度80000mPa·s的基础有机硅聚合物15份。

[0026] 本技术方案中,使用多粘度配比能够让基础聚合物交联时产生阶梯性交联,使得漆膜韧性及强度更佳。

具体实施方式

[0027] 实施例1-实施例3为本发明的实施例,对比例1-对比例5为本发明的对比例,各实施例以及对比例的原料组成如表1所示,单位:g。其中,是否采用特殊工艺预处理中,“是”表示补强填料添加时采用“基础有机硅聚合物与偶联剂搅拌后,加入预脱水烘干的补强填料混合”,否表示补强填料直接添加,不作预处理。

[0028] 表1

组分	实验组别	实施 例 1	实施 例 2	实施 例 3	对比 例 1	对比 例 2	对比 例 3	对比 例 4	对比 例 5
基础有机 硅聚合物	α, ω -二羟基聚二有机硅氧烷	85	85	85	85	85	75	85	85
	α, ω -二烷氧基聚二有机硅氧烷	15	15	15	15	15	25	15	15
补强填料	气相白炭黑	20	30	20	20	20	20	0	20
	沉淀白炭黑	10	20	10	10	10	10	0	10
	消光粉	0	0	0	0	0	20	0	0
是否采用特殊工艺预处理		是	是	是	否	是	否	否	是
功能填料	硅灰石	30	30	20	30	0	20	30	0
	氢氧化铝	30	30	10	30	40	30	30	0
	氧化铝	20	20	10	20	40	30	20	0
交联剂	甲基三丁酮肟基硅烷	10	10	10	10	10	10	10	10
	乙烯基三丁酮肟基硅烷	2	2	2	2	2	2	2	2
	二甲基二丁酮肟基硅烷	4	4	4	4	4	4	4	4
偶联剂	偶联剂	4	4	4	4	4	4	4	4
催化剂	催化剂	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
溶剂	溶剂	25	25	25	25	25	10	25	25

[0029] 现以实施例一为例详细叙述：

[0030] 一种耐候耐盐雾且施工方便的有机硅涂料，包括如下质量份的原料： α, ω -二羟基聚二有机硅氧烷85份、 α, ω -二烷氧基聚二有机硅氧烷15份、气相白炭黑20份、沉淀白炭黑10份、硅灰石30份、氢氧化铝30份、氧化铝20份、颜料1份、甲基三丁酮肟基硅烷10份、乙烯基三丁酮肟基硅烷2份、二甲基二丁酮肟基硅烷4份、偶联剂4份、催化剂0.2份、溶剂25份，其中偶联剂为 γ -氨丙基三甲氧基硅烷，催化剂为辛酸亚锡、溶剂为150#溶剂油。

[0031] 一种耐候耐盐雾且施工方便的有机硅涂料的制备方法，包括如下步骤：

[0032] 步骤I：首先取 α, ω -二羟基聚二有机硅氧烷85份、 α, ω -二烷氧基聚二有机硅氧烷15份、 γ -氨丙基三甲氧基硅烷4份常温搅拌混匀30min，得体系I；

[0033] 步骤II：向体系I中加入脱水烘干后的补强填料，补强填料为气相白炭黑20份、沉淀白炭黑10份，在60℃下反应1h，得体系II；

[0034] 步骤III：向体系II中加入硅灰石30份、氢氧化铝30份、氧化铝20份、颜料1份，搅拌均匀，得体系III，其中硅灰石为粒状，且粒径为2500目；

[0035] 步骤IV：向体系III中加入甲基三丁酮肟基硅烷10份、乙烯基三丁酮肟基硅烷2份、

二甲基二丁酮肟基硅烷4份,搅拌混匀得体系IV;

[0037] 步骤V:向体系IV中加入催化剂,并搅拌混匀,最后加入溶剂,搅拌混匀即得成品有机硅涂料。

[0038] 对上述各实施例以及对比例制备而成的有机硅涂料进行性能检测,每组进行三次重复实验,结果取平均数。检测指标、检测标准以及检测结果如下表所示:其中粘度指标参照《GB/T2794-2013胶黏剂黏度的测定单圆筒旋转黏度计法》测定、单次涂覆厚度用电子测厚仪测定、耐候性以及耐紫外性参照《GB/T 3987-2009色漆和清漆涂层的人工气候老化曝露曝露于荧光紫外线和水》测定、耐盐雾性参照《GB/T 1771-2007色漆和清漆耐中性盐雾性能的测定》测定。

[0039] 表2

检测指标	检测方法	实施 例 1	实施 例 2	实施 例 3	对比 例 1	对比 例 2	对比 例 3	对比 例 4	对比 例 5
[0040] 粘度 (mPa·s)	《GB/T2794-2013 胶黏剂黏度的测定单圆筒旋转黏度计法》	6221	7721	7421	6054	8203	12696	3050	7062
单次涂覆 厚度(μm)	电子测厚仪	208	213	183	75	198	112	31	179
耐候性	《GB/T 3987-2009 色漆和清漆 涂层的人工气候老	氙灯老化600h 无异常	氙灯老化600h 无异常	氙灯老化600h 无异常	氙灯老化600h 无异常	氙灯老化600h 无异常	氙灯老化600h 无异常	氙灯老化600h 无异常	氙灯老化600h 无异常
[0041] 耐紫外性	化曝露 曝露于 荧光紫外线和 水》	水-紫 外老 化 600h 无异常	水-紫 外老 化 600h 无异常	水-紫 外老 化 600h 无异常	水-紫 外老 化 600h部 分区域 有起泡 现象	水-紫 外老 化 600h 无异常	水-紫 外老 化 600h 无异常	水-紫 外老 化 600h 部分 区域 有泡 象	水-紫 外老 化 600h 无异常
耐盐雾性	《GB/T 1771-2007 色漆和清漆 耐中性盐雾性能的测定》	5%Nacl 2000h 无异常	5%Nacl 2000h 无异常	5%Nacl 2000h 无异常	5%Nacl 2000h 部分区域出现起泡,有锈迹	5%Nacl 2000h 无异常	5%Nacl 2000h 部分区域出现起泡,有锈迹	5%Nacl 2000h 严重破坏	5%Nacl 2000h 无异常

[0042] 由上述结果可知:实施例1为最优配比,粘度6000+mPa·s,单次涂覆厚度可达208μm;对比例1不同点为补强材料没有经过预处理,其单次涂覆厚度不足100μm,使用时仍需要多此喷涂,而且其耐紫外性以及耐盐雾性均下降;对比例2不同点为更改了功能填料的配比,没有添加粒状硅灰石,导致涂料粘度有所增长;对比例3用基础聚合物代替一部分溶剂,并增加了填料的量,使粘度增大,该粘度勉强可以使用无气喷涂的方式施工,但单次涂覆厚

度也仅有110 μm 左右。对比例4未添加补强填料,其粘度降低,单次喷涂厚度仅为30 μm 左右,而且耐紫外性以及耐盐雾性下降明显。对比例5未添加功能填料,使得其粘度有所升高,且单次喷涂厚度有所下降。且通过试验验证,功能填料复合使用优于单独使用,且当功能填料为硅灰石、氢氧化铝、氧化铝以3:3:2质量比复合使用时,涂料的粘度最低,涂料流动性最佳。

[0043] 以上所述的仅是本发明的实施例,方案中公知的具体技术方案和/或特性等常识在此未作过多描述。应当指出,对于本领域的技术人员来说,在不脱离本发明技术方案的前提下,还可以作出若干变形和改进,这些也应该视为本发明的保护范围,这些都不会影响本发明实施的效果和专利的实用性。本申请要求的保护范围应当以其权利要求的内容为准,说明书中的具体实施方式等记载可以用于解释权利要求的内容。