



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 116656201 B

(45) 授权公告日 2023. 11. 28

(21) 申请号 202310668329.4

C08F 220/14 (2006.01)

(22) 申请日 2023.06.07

C08F 220/18 (2006.01)

C08F 230/08 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 116656201 A

(56) 对比文件

(43) 申请公布日 2023.08.29

CN 108531066 A, 2018.09.14

CN 102127345 A, 2011.07.20

(73) 专利权人 苏州热工研究院有限公司

CN 103319953 A, 2013.09.25

地址 215004 江苏省苏州市西环路1688号

CN 106811070 A, 2017.06.09

专利权人 中国广核集团有限公司

CN 103694875 A, 2014.04.02

中国广核电力股份有限公司

CN 105820699 A, 2016.08.03

(72) 发明人 潘晨阳 陈国星 魏少翀 吴树辉

CN 106928835 A, 2017.07.07

陆海峰 邓春银 史一岭 刘成威

CN 1608216 A, 2005.04.20

陆壮 邹扬

JP 2002294137 A, 2002.10.09

(74) 专利代理机构 苏州创元专利商标事务所有

KR 100845403 B1, 2008.07.10

限公司 32103

WO 2021191141 A1, 2021.09.30

专利代理师 李莉

高传花. 水性有机硅—聚氨酯嵌段共聚物的合成及其作为织物整理剂的研究.《中国博士学位论文全文数据库 工程科技I辑》.2009, B024-1.

(51) Int. Cl.

C09D 133/12 (2006.01)

C09D 175/04 (2006.01)

C09D 5/18 (2006.01)

审查员 吴海燕

权利要求书1页 说明书6页

(54) 发明名称

一种核电厂用防沾污膜组合物及其制备方法和核电厂用防沾污膜

作业和吊装过程中的刮擦,具备阻燃效果,使用完不受明火影响可以剥离下来。

(57) 摘要

本发明公开了一种核电厂用防沾污膜组合物,包括如下重量份的组分:成膜物质30-40份,润湿剂5-7份,增稠剂0.5-1份,填料1-5份,异丙醇10-15份,分散剂0.5-3份,去离子水30-50份,阻燃剂5-10份,消泡剂0.2-1份;所述成膜物质包括改性丙烯酸树脂和聚氨酯乳液,所述改性丙烯酸树脂和聚氨酯乳液的质量比为2~3:1。本发明的核电厂用防沾污膜组合物,针对传统的丙烯酸酯防沾污性较差、低温易脆高温易发黏等缺点,硅烷改性后的丙烯酸树脂具有良好的耐沾污性,且其硬度等力学性能也得到提高,且涂覆在核电厂控制区关键动火作业设备部件表面,可以防止

1. 一种核电厂用防沾污膜组合物,其特征在于,包括如下重量份的组分:

成膜物质30-40份,润湿剂5-7份,填料1-5份,异丙醇10-15份,分散剂0.5-3份,去离子水30-50份,阻燃剂5-10份;所述成膜物质包括改性丙烯酸树脂和聚氨酯乳液,所述改性丙烯酸树脂和聚氨酯乳液的质量比为2~3:1;所述填料为硅灰石;

所述改性丙烯酸树脂通过如下步骤制备得到:将乙酸乙酯与部分单体、部分引发剂混合,升温反应,加入剩余单体和剩余引发剂,继续反应,得到所述改性丙烯酸树脂;所述单体包括甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸丁酯、乙烯基三乙氧基硅烷,所述甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸丁酯、乙烯基三乙氧基硅烷之间的质量比4-6:1.5-2.5:1。

2. 根据权利要求1所述的核电厂用防沾污膜组合物,其特征在于,所述单体与乙酸乙酯之间的质量比为1:2-4。

3. 根据权利要求1所述的核电厂用防沾污膜组合物,其特征在于,所述部分单体为总单体质量的20-30%;所述部分引发剂为总单体质量的0.5-1.5%。

4. 根据权利要求1所述的核电厂用防沾污膜组合物,其特征在于,加入剩余单体和剩余引发剂时,将剩余单体和剩余引发剂混合后加入,加入时间为3-5h。

5. 根据权利要求1所述的核电厂用防沾污膜组合物,其特征在于,包括增稠剂0.5-1份,消泡剂0.2-1份;所述增稠剂为聚乙烯醇或羟乙基纤维素;所述润湿剂为甘油;所述消泡剂为有机矿物油;所述阻燃剂为硼酸锌和/或改性氢氧化镁。

6. 一种如权利要求1-5任意一项所述的核电厂用防沾污膜组合物的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:

将改性丙烯酸树脂和聚氨酯乳液混合均匀后得到复合成膜液;

将去离子水、异丙醇、润湿剂、分散剂、阻燃剂、增稠剂、部分消泡剂混合均匀后,加入硅灰石,继续混合,加入所述复合成膜液,继续混合,加入剩余消泡剂,继续混合,得到所述核电厂用防沾污膜组合物。

7. 一种如权利要求1-5任意一项所述的核电厂用防沾污膜组合物形成的核电厂用防沾污膜。

一种核电厂用防沾污膜组合物及其制备方法和核电厂用防沾污膜

技术领域

[0001] 本发明涉及防护去污技术领域,具体涉及一种用于设备表面防护及防沾污的快干可剥离膜及其制备方法。

背景技术

[0002] 核电厂控制区如压力容器顶盖切割等吊装、作业过程中容易发生误碰或刮擦,传统的临时性保护方法一般为包裹塑料膜、不干胶贴膜等,但这些方法都有不同程度的缺陷,如包裹不严、防护效果欠佳、设备表面防护面积大贴膜效率低、不易剥离或剥离后外观受损等,尤其是对外形复杂的关键零部件表面起不到很好的防护作用;且由于环境剂量导致设备有表面沾污的风险。

[0003] 针对这些沾污的关键设备不适合用激光去污、超声波去污、常规的清洗液去污等方式。目前,较为合适的方法是使用可剥离涂料,二次废物量少且操作简单。与传统的物理化学去污方面相比,其在工期、经费、总剂量消耗、以及废物量的产生等指标上都具有明显的优势。在关键设备动火作业之前预先在其表面涂覆涂料,对表面进行有效防护,提高装备的防机械擦伤、阻燃性能。同时可防止设备表面沾污的风险,待设备作业结束后,将剥离膜完整剥离下来。

[0004] 但是目前的可剥离膜技术,从施工到固化以后完全使用时间较长,尤其在大修期间,占用大修工期。且使用以后不能完全剥离下来。为此,有必要研究一种可快速干燥且兼具一定的耐轻微划伤且防沾污阻燃的可剥离膜。

[0005] 现有专利CN108034324B公开了一种放射性去污高强度可剥离膜、其制备方法及应用,该可剥离膜在光滑平面易剥离,但在锈蚀金属等表面剥离性较差,难以完全剥离,其成膜性和强度还需改善。专利CN113480896A公开了一种聚乙烯醇可剥离膜放射性去污剂及其使用方法,将其涂覆在放射性污染器件表面,静置8~9h成膜,其成膜时间长。且上述文献中应用场景较为单一,为针对放射性污染物的去除。

发明内容

[0006] 有鉴于此,为了克服现有技术的缺陷,本发明的目的是提供一种改进的防沾污快干可剥离膜。

[0007] 为了达到上述目的,本发明采用以下的技术方案:

[0008] 一种核电厂用防沾污膜组合物,包括如下重量份的组分:

[0009] 成膜物质30-40份,润湿剂5-7份,增稠剂0.5-1份,填料1-5份,异丙醇10-15份,分散剂0.5-3份,去离子水30-50份,阻燃剂5-10份,消泡剂0.2-1份;所述成膜物质包括改性丙烯酸树脂和聚氨酯乳液,所述改性丙烯酸树脂和聚氨酯乳液的质量比为2~3:1。

[0010] 普通的丙烯酸树脂防沾污性较差,且热粘冷脆。硅烷改性后的丙烯酸树脂具有良好的耐沾污性,也能提高其硬度。聚氨酯具有良好的耐磨性,其稳定性较差。通过改性丙烯

酸酯与聚氨酯复配,加上其他增强助剂,可以快速在控制区动火作业关键设备部件表面成膜。

[0011] 根据本发明的一些优选实施方面,所述改性丙烯酸树脂通过如下步骤制备得到:将乙酸乙酯与部分单体、部分引发剂混合,升温反应,加入剩余单体和剩余引发剂,继续反应,得到所述改性丙烯酸树脂。

[0012] 根据本发明的一些优选实施方面,所述单体包括甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸丁酯、乙烯基三乙氧基硅烷中的一种或多种。

[0013] 根据本发明的一些优选实施方面,所述单体包括甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸丁酯、乙烯基三乙氧基硅烷,所述甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸丁酯、乙烯基三乙氧基硅烷之间的质量比4-6:1.5-2.5:1,优选为甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸丁酯、乙烯基三乙氧基硅烷之间的质量比5:2:1。

[0014] 根据本发明的一些优选实施方面,所述单体与乙酸乙酯之间的质量比为1:2-4,优选为1:3。

[0015] 根据本发明的一些优选实施方面,所述部分单体为总单体质量的20-30%;所述部分引发剂为总单体质量的0.5-1.5%;总引发剂质量为总单体质量的2.5-3.5%。在一些实施例中,优选所述部分单体为总单体质量的25%;所述部分引发剂为总单体质量的1%;总引发剂质量为总单体质量的3%。

[0016] 根据本发明的一些优选实施方面,加入剩余单体和剩余引发剂时,将剩余单体和剩余引发剂混合后加入,加入时间为3-5h。

[0017] 在本发明的一些实施例中,改性丙烯酸树脂制备方法如下:

[0018] 将甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸丁酯、乙烯基三乙氧基硅烷按照质量比5:2:1混合均匀,形成混合单体;

[0019] 将混合单体和乙酸乙酯按照质量比1:3,在装有冷凝管、搅拌器、温度计的500ml烧瓶中加入乙酸乙酯;

[0020] 通氮气并搅拌,加入25%质量的混合单体和总单体质量1%的BPO,升温至90℃;

[0021] 持续搅拌,将剩余单体和总单体质量2%的BPO同时缓慢滴加,4h滴加完毕,然后继续保温1h,反应结束出料。

[0022] 根据本发明的一些优选实施方面,所述增稠剂为聚乙烯醇或羟乙基纤维素;所述润湿剂为甘油;所述填料为硅灰石;所述消泡剂为有机矿物油;所述阻燃剂为硼酸锌和改性氢氧化镁。

[0023] 各成分的作用如下:聚乙烯醇或羟乙基纤维素,用于提高体系稳定性和触变性,防止成膜过程中流挂现象;硅灰石用于提高涂膜的拉伸强度和断裂伸长率等机械性能;分散剂,用于防止体系中颗粒聚集,增强体系稳定性;消泡剂,涂料中若有泡沫会造成成膜过程中表面缺陷,其防腐性和耐候性会受影响,本配方中含消泡剂为有机矿物油,可以降低体系表面张力,消除或抑制泡沫的产生;异丙醇,其挥发性强,作为优良的溶剂且与水互溶,有利于涂料体系的稳定性,且可加快成膜速度;硼酸锌和改性氢氧化镁协同阻燃,适用于对高剂量环境下切割等动火作业对设备表面的防沾污和阻燃防护。硅灰石的加入提高涂膜的拉伸强度等力学性能,但其含量超过一定量后,拉伸强度增大,断裂伸长率下降,涂膜附着力增加,剥离难度增大;消泡剂用量超过配方量,会影响硅灰石在涂膜体系分散效果,成膜效果

差;阻燃剂添加量太少,阻燃效果不佳,添加量太大,涂膜的力学性能降低,稳定性变差。

[0024] 本发明还提供了一种如上所述的核电厂用防护膜组合物的制备方法,包括如下步骤:

[0025] 将改性丙烯酸树脂和聚氨酯乳液混合均匀后得到复合成膜液;

[0026] 将去离子水、异丙醇、润湿剂、分散剂、阻燃剂、增稠剂、部分消泡剂混合均匀后,加入硅灰石,继续混合,加入所述复合成膜液,继续混合,加入剩余消泡剂,继续混合,得到所述核电厂用防护膜。

[0027] 在本发明的一些实施例中,核电厂用防沾污膜组合物的制备方法具体包括如下步骤:将改性丙烯酸树脂和聚氨酯乳液在300-600r/min搅拌速度下搅拌20-30min,制得复合成膜液;

[0028] 将配方量的去离子水、异丙醇、润湿剂、分散剂、阻燃剂、增稠剂、一部分消泡剂加到容器中,在搅拌速度300-600r/min下搅拌10-15min。缓慢加入硅灰石,加快搅拌速度至1000-1500r/min,约20-30min。然后调低转速到700-1000r/min左右,加入上述的复合成膜液,继续搅拌20min。调整搅拌速度至300-600r/min,加入剩余消泡剂,继续搅拌15-20min,制得可剥离膜。

[0029] 其中,硅灰石并不是在一开始就同时加入,确保助剂混合均匀,硅灰石在高速下搅拌分散程度高,不易团聚。一次性加入过多的消泡剂会出现缩孔,乳化等现象。过少会导致效果不佳,有小气泡残留。分成两次加是为了消除一些前期抑制不了的泡沫,可以预防再次起泡的问题,而且分两次加入的话,每次搅拌会更容易搅拌均匀。按照上述涂料组分添加顺序、转速、搅拌时间等参数设置得到的核电厂用防沾污膜组合物,后续形成的膜稳定性和成膜效果效果。

[0030] 本发明还提供了一种如上所述的核电厂用防护膜组合物形成的核电厂用防护膜。具体的,将上述的核电厂用防护膜组合物涂覆在预定的物体表面,室温(20-30℃)自然固化成膜,根据涂覆量设定膜厚,一般为50 μ m-1mm。

[0031] 由于采用了以上的技术方案,相较于现有技术,本发明的有益之处在于:本发明的核电厂用防沾污膜组合物,针对传统的丙烯酸酯防沾污性较差、低温易脆高温易发黏等缺点,硅烷改性后的丙烯酸树脂具有良好的耐沾污性,且其硬度等力学性能也得到提高。加上其他助剂,防护膜具有成膜时间短,成膜效果好,膜的力学强度进一步提高,且涂覆在核电厂控制区关键动火作业设备部件表面,可以防止作业和吊装过程中的刮擦,具备阻燃效果,使用完不受明火影响可以剥离下来。

具体实施方式

[0032] 为了使本技术领域的人员更好地理解本发明的技术方案,下面将结合本发明的实施例,对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述,显然,所描述的实施例仅仅是本发明一部分的实施例,而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例,本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例,都应当属于本发明保护的范畴。

[0033] 下面实施例中除特别说明外,均为本领域可以通过市售获得的常规试剂和材料,部分材料生产厂家如下:改性氢氧化镁是无锡泽镁科技生产,BYK191是毕克化学,甘油

(99.7%)是常州蓝亚新材料科技,硅灰石是江西奥特科技有限公司,有机矿物油是上海桑井化工有限公司,甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸丁酯、乙酸乙酯是苏州嘉鼎化学生产,乙烯基三乙氧基硅烷是九鼎化学生产,聚氨酯乳液是安徽远辰新材料科技有限公司生产。

[0034] 按重量份计,本实施例中的所述核电厂用防沾污膜组合物包括如下成分:成膜物质30-40份,润湿剂5-7份,增稠剂0.5-1份,硅灰石1-5份,异丙醇10-15份,分散剂0.5-3份,去离子水30-50份,阻燃剂5-10份,消泡剂0.2-1份。其中,成膜物质包括改性丙烯酸树脂和聚氨酯乳液,改性丙烯酸树脂和聚氨酯乳液的质量比为2~3:1。增稠剂为聚乙烯醇或羟乙基纤维素;润湿剂为甘油;硅灰石为填料,用于提高涂膜的机械性能;分散剂为BYK191,防止体系中颗粒聚集,增强体系稳定性;消泡剂为有机矿物油;阻燃剂为硼酸锌和改性氢氧化镁。

[0035] 改性丙烯酸树脂制备方法如下:

[0036] 将甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸丁酯、乙烯基三乙氧基硅烷按照质量比5:2:1混合均匀,形成混合单体;将混合单体和乙酸乙酯按照质量比1:3,在装有冷凝管、搅拌器、温度计的500ml烧瓶中加入乙酸乙酯;通氮气并搅拌,加入25%质量的混合单体和总单体质量1%的BPO,升温至90℃;持续搅拌,将剩余单体和总单体质量2%的BPO同时缓慢滴加,4h滴加完毕,然后继续保温1h,反应结束出料。

[0037] 本实施例中核电厂用防沾污膜组合物的制备方法具体包括如下步骤:将改性丙烯酸树脂和聚氨酯乳液在300-600r/min搅拌速度下搅拌20-30min,制得复合成膜液;

[0038] 将配方量的去离子水、异丙醇、润湿剂、分散剂、阻燃剂、增稠剂、一部分消泡剂加到容器中,在搅拌速度300-600r/min下搅拌10-15min。缓慢加入硅灰石,加快搅拌速度至1000-1500r/min,约20-30min。然后调低转速到700-1000r/min左右,加入上述的复合成膜液,继续搅拌20min。调整搅拌速度至300-600r/min,加入剩余消泡剂,继续搅拌15-20min,制得可剥离膜组合物。

[0039] 将上述的核电厂用防护膜组合物涂覆在预定的物体表面,室温(20-30℃)自然固化成膜,根据涂覆量设定膜厚,一般为50 μ m-1mm。可在涂覆3h内使用,且拉伸强度>20MPa。制得的可剥离膜可同时防轻微刮擦和沾污,且涂覆于粗糙的基材或设备表面,依然可完整剥离。

[0040] 实施例1

[0041] 本实施例的核电厂用防沾污膜组合物,按重量份计,其原料组成及含量如下:成膜物质36份(改性丙烯酸树脂和聚氨酯乳液的质量比为2:1),润湿剂5份,增稠剂0.5份,硅灰石2份,异丙醇10份,分散剂1份,去离子水35份,阻燃剂6份,消泡剂0.2份。改性丙烯酸树脂为按照上述步骤制备得到。

[0042] 本实施例的可剥离膜组合物的制备方法,其步骤为:

[0043] 步骤一、按照配方选取24份的改性丙烯酸树脂,12份聚氨酯乳液,在搅拌速度600r/min下搅拌30min,制得复合成膜液;

[0044] 步骤二、依次将35份去离子水、10份异丙醇、5份润湿剂、1份分散剂、6份阻燃剂、0.5份增稠剂、0.08份消泡剂加到容器中,在搅拌速度600r/min下搅拌15min;

[0045] 步骤三、缓慢加入2份硅灰石,加快搅拌速度至1500r/min,约30min。然后调低转速到900r/min左右,加入上述的复合成膜液,继续搅拌20min;

[0046] 步骤四、调整搅拌速度至600r/min,加入0.12消泡剂,继续搅拌20min,制得可剥离膜组合物。

[0047] 将上述可剥离膜组合物按100 μ m的厚度涂布在金属表面,固化后形成可剥离膜。

[0048] 实施例2

[0049] 本实施例的核电厂用防沾污膜组合物,按重量份计,其原料组成及含量如下:成膜物质40份(改性丙烯酸树脂和聚氨酯乳液的质量比为3:1),润湿剂7份,增稠剂1份,硅灰石4份,异丙醇15份,分散剂2份,去离子水45份,阻燃剂8份,消泡剂1份。改性丙烯酸树脂为按照上述步骤制备得到。

[0050] 本实施例的制备可剥离膜组合物的方法,其步骤为:

[0051] 步骤一、按照配方选取30份的改性丙烯酸树脂,10份聚氨酯乳液,在搅拌速度600r/min下搅拌30min,制得复合成膜液;

[0052] 步骤二、依次将配方量的去离子水、异丙醇、润湿剂、分散剂、阻燃剂、增稠剂、0.4份消泡剂加到容器中,在搅拌速度600r/min下搅拌15min;

[0053] 步骤三、缓慢加入硅灰石,加快搅拌速度至1500r/min,约30min。然后调低转速到900r/min左右,加入上述的复合成膜液,继续搅拌20min;

[0054] 步骤四、调整搅拌速度至600r/min,加入0.6份消泡剂,继续搅拌20min,制得可剥离膜组合物。

[0055] 对比例1

[0056] 本对比例的核电厂用防沾污膜,其与实施例1的区别在于,本对比例中的成膜物质均为改性丙烯酸树脂,其他成分和步骤与实施例1相同。

[0057] 对比例2

[0058] 本对比例的核电厂用防沾污膜,其与实施例1的区别在于,本对比例中的成膜物质均为聚氨酯乳液,其他与实施例1相同。

[0059] 对比例3

[0060] 本对比例的核电厂用防沾污膜,其与实施例1的区别在于,本对比例中的成膜物质为未改性丙烯酸树脂和聚氨酯乳液,其他与实施例1相同。

[0061] 测试与结果:

[0062] 1) 将上述实施例和对比例的膜组合物按100 μ m的厚度涂布在光滑金属表面,固化后形成可剥离膜。将该可剥离膜从金属上剥离后,进行力学性能和耐沾污性的测试。实验结果见表1;

[0063] 2) 在上述实施例和对比例的膜组合物中加入少量水性高亮荧光粉,按100 μ m的厚度涂布在粗糙金属(表面粗糙度为7000nm-8000nm)表面,固化后形成可剥离膜。对该可剥离膜依次进行耐沾污性和可剥离性的测试。实验结果见表1。其中,耐沾污性的测试参考国标:建筑涂料涂层耐沾污性测试方法/GB/T9780-2013;可剥离性的测试为肉眼观察,若肉眼观察不出,需揭膜后在紫外灯下照射,可以直观观察剥离膜剥离效果,显示粗糙金属表面是否有膜体残留。

[0064] 表1测试结果

[0065]

	拉伸强度 (MPa)	断裂伸长率 (%)	可剥离性	耐沾污性
实施例 1	20.2	215	可剥离性好, 可一次揭膜, 无残留	表面光滑, 不易沾污
实施例 2	25.8	230	可剥离性好, 可一次揭膜, 无残留	表面光滑, 不易沾污
对比例 1	18	190	可剥离性差, 有残留	表面光滑, 不易沾污
对比例 2	19	205	不能一次性完整剥离, 有残留	耐沾污性差
对比例 3	16	160	可剥离性较差, 有少量残留	耐沾污性差

[0066] 上表结果表明,按照实施例的配方和方法制备得到的组合物形成的膜层,其具有更好的力学性能以及可剥离性和耐沾污性,适用于核电相关设备部件表面。

[0067] 在核电厂作业关键设备使用之前预先在其表面涂覆涂料,对表面进行有效防护,提高装备的防机械擦伤、防腐蚀性能,该膜可在基体表面完整剥离,没有残留。尤其在大修期间,其快速干燥成膜能有效提高作业效率。可剥离膜可常温干燥约3h内即可使用,防沾污可阻燃耐轻微机械划伤,使用完可以从设备表面完全剥离下来。

[0068] 上述实施例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士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作的等效变化或修饰,都应涵盖在本发明的保护范围之内。