



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103333581 B

(45) 授权公告日 2015. 11. 04

(21) 申请号 201310270838. 8

(22) 申请日 2013. 07. 01

(73) 专利权人 国家电网公司

地址 100761 北京市西城区西长安街 86 号

专利权人 江西省电力科学研究院  
中国科学院金属研究所

(72) 发明人 赵康文 刘福春 唐囡 赵书彦  
邓静伟 刘明明 涂湛 韩恩厚

(74) 专利代理机构 南昌市平凡知识产权代理事  
务所 36122

代理人 姚伯川

(51) Int. Cl.

C09D 163/00(2006. 01)

C09D 7/12(2006. 01)

C09D 5/08(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 101362868 A , 2009. 02. 11, 说明书第 1

页第 1 段 - 第 7 页第 2 段 .

EP 1832629 A1 , 2007. 09. 12, 全文 .

彭华湘等 . 纳米 CeO<sub>2</sub> 的表面改性及其在聚丙烯  
烯中的分散性研究 . 《中国稀土学报》. 2004, 第  
22 卷 (第 6 期), 第 791-794 页 .

谢修伟 . 纳米二氧化铈水性环氧涂料的电气  
学行为研究 . 《中国优秀硕士学位论文全文数据  
库》. 2010, (第 07 期), 第 21 页 - 第 43 页 .

审查员 李文倩

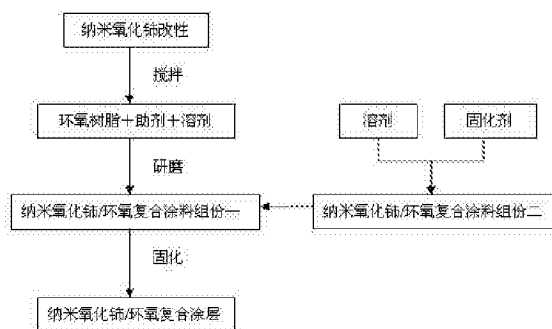
权利要求书 2 页 说明书 5 页 附图 1 页

(54) 发明名称

一种纳米氧化铈 / 环氧复合涂料及其制备方法

(57) 摘要

本发明提出一种纳米氧化铈 / 环氧复合涂料及其制备方法。纳米氧化铈 / 环氧复合涂料由环氧树脂、改性纳米氧化铈、助剂、溶剂和聚酰胺固化剂等组成。其制备方法：利用钛酸酯对纳米氧化铈改性处理；然后把改性处理的纳米氧化铈加入到环氧树脂和溶剂中，由此制备的纳米氧化铈 / 环氧复合涂料形成的涂层有较好的耐蚀性和抗渗透性。本发明方法适用于纳米氧化铈 / 环氧复合涂料的生产；本发明产品纳米氧化铈 / 环氧复合涂料可广泛应用于输电设备、桥梁、船舶、海上平台、水下涂层、港湾设施、汽车底盘表面防锈、油罐外壁防锈底漆，还可作化工防腐涂层、煤矿设施的防腐涂层等。



1. 一种纳米氧化铈 / 环氧复合涂料, 其特征在于所述的纳米氧化铈 / 环氧涂料由以下两组分构成;

按重量份数计, 组分一包括以下组分和含量:

环氧树脂	50~79;
助剂	0.5~5;
改性纳米氧化铈	0.5~10;
溶剂	20~50;

按重量份数计, 组分二包括以下组分和含量:

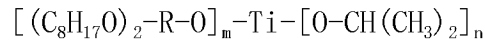
溶剂 0 ~ 75 ;

固化剂 25 ~ 100 ;

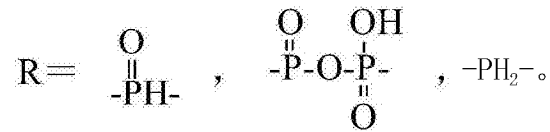
组分一与组分二的配比为 100 :1 ~ 100 :80 ;

所述的改性纳米氧化铈为钛酸酯偶联剂改性处理的纳米氧化铈, 其粒径为 1 ~ 100nm ;

所述钛酸酯偶联剂是含有下式结构的偶联剂:



其中 :m=1, 2, 3, 4 ; n=1, 2, 3, 4 ;



2. 根据权利要求 1 所述的纳米氧化铈 / 环氧复合涂料, 其特征在于, 所述环氧树脂为双酚 F 型环氧树脂、双酚 S 型环氧树脂、尼龙改性环氧树脂、线型苯酚甲醛环氧树脂、邻甲酚甲醛环氧树脂、脂肪族缩水甘油醚环氧树脂、缩水甘油酯型环氧树脂、缩水甘油胺型环氧树脂之一。

3. 根据权利要求 1 所述的纳米氧化铈 / 环氧复合涂料, 其特征在于, 所述固化剂为聚酰胺类。

4. 根据权利要求 1 所述的纳米氧化铈 / 环氧复合涂料, 其特征在于, 所述助剂为亲和基团高分子聚合物。

5. 一种纳米氧化铈 / 环氧复合涂料的制备方法, 其特征在于, 所述方法按下列顺序和步骤进行:

(1) 纳米氧化铈的改性处理

称取一定量的纳米氧化铈放入三口烧瓶中, 用 10 倍纳米氧化铈质量的混合溶剂进行稀释, 再向其加入 0.5 ~ 5% 纳米氧化铈质量的钛酸酯偶联剂, 充分搅拌 1.5 ~ 2h, 升温至 85℃, 混合搅拌回流 4 ~ 5h, 再将混合物抽滤、烘干、研磨、过筛, 得到纳米氧化铈改性后的颗粒;

(2) 上述改性处理的纳米氧化铈加入到环氧树脂、助剂和溶剂中, 搅拌 10 ~ 60 分钟;

(3) 再把(2)中的环氧树脂混合物进行研磨, 得到纳米氧化铈 / 环氧复合涂料组分一;

(4) 纳米氧化铈 / 环氧复合涂料的组分二只需把固化剂用溶剂溶解即可;

将组分二加入组分一中,室温下固化 30 分钟~ 7 天形成纳米氧化铈 / 环氧复合涂层。

6. 根据权利要求 5 所述的一种纳米氧化铈 / 环氧复合涂料的制备方法,其特征在于,所述混合溶剂为水和乙醇的混合物,其体积比为:水:乙醇= 1:9。

## 一种纳米氧化铈 / 环氧复合涂料及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种纳米氧化铈 / 环氧复合涂料的制备方法,属涂料技术领域。

### 背景技术

[0002] 涂料根据成膜物质不同可分为有机涂料和无机涂料。环氧涂料是有机涂料中最重要的一种。适用于钢铁表面、防锈底漆,也可作输电设备、桥梁、船舶、海上平台、水下涂层、港湾设施、汽车底盘表面防锈、油罐外壁防锈底漆,还可作化工防腐涂层、煤矿设施的防腐涂层等。

[0003] 一般来说,纳米粒子的表面改性方法有:表面覆盖改性、机械化学改性、外膜层改性、局部活性改性、高能量表面改性等,其中最简单常用的方法是添加界面改性剂,即分散剂、偶联剂等。

[0004] 将纳米材料应用于涂料中,可改善和提高传统涂料的性能,制备新的功能型涂料。涂层的防腐蚀作用是衡量涂层性能的一个重要参数,目前国内外关于纳米氧化物改性涂层的研究处于方兴未艾。氧化铈已被广泛用于发光材料、紫外吸收剂、汽车尾气净化催化剂和电子陶瓷等。纳米氧化铈具有晶型单一,电化学性能和光学性能良好等优点,被常用于光催化剂和防腐涂层等方面,因此纳米氧化铈将在高薪技术领域发挥更大的潜力。本发明纳米氧化铈经钛酸酯偶联剂改性后表面化学结构发生变化,由非极性向极性转变,活化指数和接触角均变大,表面能降低,粒子之间的聚集减弱,增加了其在环氧树脂中的稳定性和分散性。

[0005] 环氧涂料中加入改性后的纳米氧化铈,制得的纳米氧化铈 / 环氧复合涂层阻碍了腐蚀介质的渗透,使得涂层有非常好的防腐蚀性能。

### 发明内容

[0006] 本发明针对现有环氧涂料不能满足特殊腐蚀环境的要求,提出一种纳米氧化铈 / 环氧复合涂料及其制备方法,目的是制备一种纳米复合涂层,将本涂层用于金属基体表面,可以提高基体的使用寿命。

[0007] 实现本发明的技术方案是,本发明纳米氧化铈 / 环氧复合涂料由以下两组分构成:

[0008] 组分一包括以下组分和含量(按重量份计):

[0009] 环氧树脂 50 ~ 79 ;

[0010] 助剂 0.5 ~ 5 ;

[0011] 改性纳米氧化铈 0.5 ~ 10 ;

[0012] 溶剂 20 ~ 50 ;

[0013] 组分二包括以下组分和含量(按重量份计):

[0014] 溶剂 0 ~ 75 ;

[0015] 固化剂 25 ~ 100 ;

[0016] 组分一与组分二的配比为 100 :1 ~ 100 :80 ;

[0017] 所述的改性纳米氧化铈为钛酸酯偶联剂改性处理的纳米氧化铈,其粒径为 1 ~ 100nm。

[0018] 环氧树脂为双酚 F 型环氧树脂、双酚 S 型环氧树脂、羟甲基双酚 F 型环氧树脂、氢化双酚 F 型环氧树脂、尼龙改性环氧树脂、线型苯酚甲醛环氧树脂、邻甲酚甲醛环氧树脂、脂肪族缩水甘油醚环氧树脂、缩水甘油酯型环氧树脂、缩水甘油胺型环氧树脂之一。

[0019] 固化剂是聚酰胺,该固化剂分子中含有较长的脂肪碳链和极性酰胺基团,能使环氧树脂在室温或加热的条件下固化,配比操作方便,使用范围大,与环氧树脂配合不产生副产物,收缩率小,固化后无毒。目前市售的固化剂如 8115、650、651、203、600 等均属于聚酰胺类。

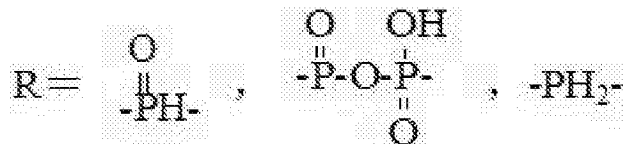
[0020] 溶剂是制备环氧涂料中常用的溶剂,如二甲苯、正丁醇。

[0021] 钛酸酯偶联剂是指含有下式结构的偶联剂:

[0022]  $[(C_8H_{17}O)_2-R-O]_m-Ti-[O-CH(CH_3)_2]_n$

[0023] 其中 :m=1,2,3,4 ;n=1,2,3,4 ;

[0024]



[0025] 具体的产品可以选自 NZ -102、NDZ- 201、NDZ-401。

[0026] 所述助剂是涂料常用的分散剂、消泡剂、流平剂、防沉剂。分散剂如 BYK 公司的 Anti-Terra-P、Anti-Terra-204、Disperbyk-163。消泡剂如 Henkel 公司的 Perenol S4、Perenol S400、Perenol S43。流平剂如 BYK 公司的 BYK-VP-354、3609、3529。防沉剂如有机改性膨润土类,如美国 NL 公司的 BENTONE 27、BENTONE 34。

[0027] 本发明纳米氧化铈 / 环氧复合材料的制备方法,其过程如下:

[0028] (1) 纳米氧化铈的改性

[0029] 称取一定量的纳米氧化铈放入三口烧瓶中,用 10 倍纳米氧化铈质量的水和乙醇的混合溶剂(水 :乙醇 = 1 :9)进行稀释,再向其加入 0.5 ~ 5% 纳米氧化铈质量的钛酸酯偶联剂,充分搅拌 1.5 ~ 2h,升温至 85℃,混合搅拌回流 4 ~ 5h,再将混合物抽滤、烘干、研磨、过筛,得到纳米氧化铈改性后的颗粒;

[0030] (2) 上述改性处理的纳米氧化铈加入到环氧树脂、助剂和溶剂中,搅拌 10 ~ 60 分钟;

[0031] (3) 再把(2)中的环氧树脂混合物进行研磨,得到纳米氧化铈 / 环氧复合涂料组分一;

[0032] (4) 纳米氧化铈 / 环氧复合涂料的组分二只需把固化剂用溶剂溶解即可;将组分二加入组分一中,常温下固化 30 分钟 ~ 7 天形成纳米氧化铈 / 环氧复合涂层。

[0033] 以上搅拌、高速分散、研磨可以使用通用的混合分散和球磨设备,如高速分散机、砂磨机、球磨机等。

[0034] 本发明的有益效果是,采用本发明,可得到一种改性的纳米氧化铈粉体;纳米氧化铈在环氧涂料中有很好的分散性和相容性;纳米氧化铈改性的环氧涂料具有贮存稳定性

好,不易沉底的优点;纳米氧化铈/环氧复合涂层有较好的耐蚀性和抗渗透性。

[0035] 本发明方法适用于纳米氧化铈/环氧复合涂料的生产;本发明产品纳米氧化铈/环氧复合涂料可广泛应用于输电设备、桥梁、船舶、海上平台、水下涂层、港湾设施、汽车底盘表面防锈、油罐外壁防锈底漆,还可作化工防腐涂层、煤矿设施的防腐涂层等。

#### 附图说明

[0036] 图1为本发明纳米氧化铈/环氧复合材料的制备方法示意图。

#### 具体实施方式

[0037] 改性纳米氧化铈的制备:

[0038] 比较例1:称取10g的纳米氧化铈放入三口烧瓶中,用100g混合溶剂(水:乙醇=1:9)进行稀释,再向其加入粉体质量的0.1% NDZ-201 钛酸酯偶联剂,充分搅拌1.5h,升温至85℃,混合搅拌回流4h,再将混合物抽滤、烘干、研磨、过筛,得到纳米氧化铈改性后的颗粒。

[0039] 比较例2:称取10g的纳米氧化铈放入三口烧瓶中,用100g混合溶剂(水:乙醇=1:9)进行稀释,再向其加入粉体质量的10% NDZ-201 钛酸酯偶联剂,充分搅拌2h,升温至85℃,混合搅拌回流4h,再将混合物抽滤、烘干、研磨、过筛,得到纳米氧化铈改性后的颗粒。

[0040] 实施例1:称取10g的纳米氧化铈放入三口烧瓶中,用100g混合溶剂(水:乙醇=1:9)进行稀释,再向其加入粉体质量的1% NDZ-201 钛酸酯偶联剂,充分搅拌2h,升温至85℃,混合搅拌回流5h,再将混合物抽滤、烘干、研磨、过筛,得到纳米氧化铈改性后的颗粒。

[0041] 实施例2:称取10g的纳米氧化铈放入三口烧瓶中,用100g混合溶剂(水:乙醇=1:9)进行稀释,再向其加入粉体质量的4% NDZ-401 钛酸酯偶联剂,充分搅拌2h,升温至85℃,混合搅拌回流5h,再将混合物抽滤、烘干、研磨、过筛,得到纳米氧化铈改性后的颗粒。

[0042] 纳米氧化铈/环氧复合涂料的制备:

[0043] 比较例3:

[0044] 在容器中将没有改性处理的5g纳米氧化铈加入到69g E51 环氧树脂、0.5g Anti-Terra-204 分散剂、0.5g BENTONE27 防沉剂和25g 二甲苯中,搅拌40分钟;再把这些环氧树脂混合物进行研磨,得到纳米氧化铈/环氧复合涂料的组分一;在另外的容器中把50g 聚酰胺固化剂溶解在50g 甲苯中,制成纳米氧化铈/环氧复合涂料的组分二;按组分一:组分二=100:80的比例把组分二加入到组分一中,常温下固化30分钟~7天形成纳米氧化铈/环氧复合涂层。

[0045] 比较例4

[0046] 在容器中将按比较例1改性处理的5g纳米氧化铈加入到69g E51 环氧树脂、0.5g Anti-Terra-204 分散剂、0.5g BENTONE27 防沉剂和25g 二甲苯中,搅拌40分钟;再把这些环氧树脂混合物进行研磨,得到纳米氧化铈/环氧复合涂料的组分一;在另外的容器中把50g 聚酰胺固化剂溶解在50g 甲苯中,制成纳米氧化铈/环氧复合涂料的组分二;按组分一:组分二=100:80的比例把组分二加入到组分一中,常温下固化30分钟~7天形成纳米氧化铈/环氧复合涂层。

[0047] 比较例5

[0048] 在容器中将按比较例 2 改性处理的 5g 纳米氧化铈加入到 69g E51 环氧树脂、0.5g Anti-Terra-204 分散剂、0.5g BENTONE27 防沉剂和 25g 二甲苯中, 搅拌 40 分钟; 再把这些环氧树脂混合物进行研磨, 得到纳米氧化铈 / 环氧复合涂料的组分一; 在另外的容器中把 50g 聚酰胺固化剂溶解在 50g 甲苯中, 制成纳米氧化铈 / 环氧复合涂料的组分二; 按组分一 : 组分二 = 100 : 80 的比例把组分二加入到组分一中, 常温下固化 30 分钟 ~ 7 天形成纳米氧化铈 / 环氧复合涂层。

[0049] 实施例 4 :

[0050] 在容器中将按实施例 1 改性处理的 5g 纳米氧化铈加入到 69g E51 环氧树脂、0.5g Anti-Terra-204 分散剂、0.5g BENTONE27 防沉剂和 25g 二甲苯中, 搅拌 40 分钟; 再把这些环氧树脂混合物进行研磨, 得到纳米氧化铈 / 环氧复合涂料的组分一; 在另外的容器中把 50g 聚酰胺固化剂溶解在 50g 甲苯中, 制成纳米氧化铈 / 环氧复合涂料的组分二; 按组分一 : 组分二 = 100 : 80 的比例把组分二加入到组分一中, 常温下固化 30 分钟 ~ 7 天形成纳米氧化铈 / 环氧复合涂层。

[0051] 实施例 5 :

[0052] 在容器中将按实施例 2 改性处理的 1g 纳米氧化铈加入到 69g E51 环氧树脂、0.5g Anti-Terra-204 分散剂、0.5g BENTONE27 防沉剂和 29g 二甲苯中, 搅拌 40 分钟; 再把这些环氧树脂混合物进行研磨, 得到纳米氧化铈 / 环氧复合涂料的组分一; 在另外的容器中把 50g 聚酰胺固化剂溶解在 50g 甲苯中, 制成纳米氧化铈 / 环氧复合涂料的组分二; 按组分一 : 组分二 = 100 : 80 的比例把组分二加入到组分一中, 常温下固化 30 分钟 ~ 7 天形成纳米氧化铈 / 环氧复合涂层。

[0053] 实施例 6 :

[0054] 在容器中将按实施例 2 改性处理的 8g 纳米氧化铈加入到 69g E51 环氧树脂、0.5g Anti-Terra-204 分散剂、0.5g BENTONE27 防沉剂和 22g 二甲苯中, 搅拌 40 分钟; 再把这些环氧树脂混合物进行研磨, 得到纳米氧化铈 / 环氧复合涂料的组分一; 在另外的容器中把 50g 聚酰胺固化剂溶解在 50g 甲苯中, 制成纳米氧化铈 / 环氧复合涂料的组分二; 按组分一 : 组分二 = 100 : 80 的比例把组分二加入到组分一中, 常温下固化 30 分钟 ~ 7 天形成纳米氧化铈 / 环氧复合涂层。

[0055] 涂层耐盐雾试验 :

[0056] 本发明利用盐雾试验来评价纳米氧化铈 / 环氧复合涂层的防腐蚀性能。盐雾试验依据国家标准 GB/T 1771-2007 进行, 采用连续喷雾方式。溶液为 5%NaCl (质量百分比) 溶液, 试验温度为  $35 \pm 2^{\circ}\text{C}$ 。涂层制备利用空气喷涂方法把纳米氧化铈 / 环氧复合涂料喷涂到  $150\text{mm} \times 75\text{mm} \times 3\text{mm}$  的 Q235 钢板上, 常温干燥 7 天后进行封边, 然后进行十字划痕, 再进行 288 小时盐雾试验。涂层厚度为  $80 \pm 5\ \mu\text{m}$ 。

[0057] 表 1 为涂层盐雾试验结果, 涂层划痕处锈蚀扩展情况表明在涂层中加入本发明适量的钛酸酯偶联剂改性的纳米氧化铈比加入没有改性的纳米氧化铈, 以及用量过少或过多的改性纳米氧化铈更能提高涂层的耐腐蚀性能。

[0058] 表 1 涂层耐盐雾试验结果

[0059]

	比较例 3	比较例 4	比较例 5	实施例 3	实施例 4	实施例 5
涂层划痕处锈蚀 扩展宽度 (mm)	4.2	3.6	3.8	2.0	1.8	1.7



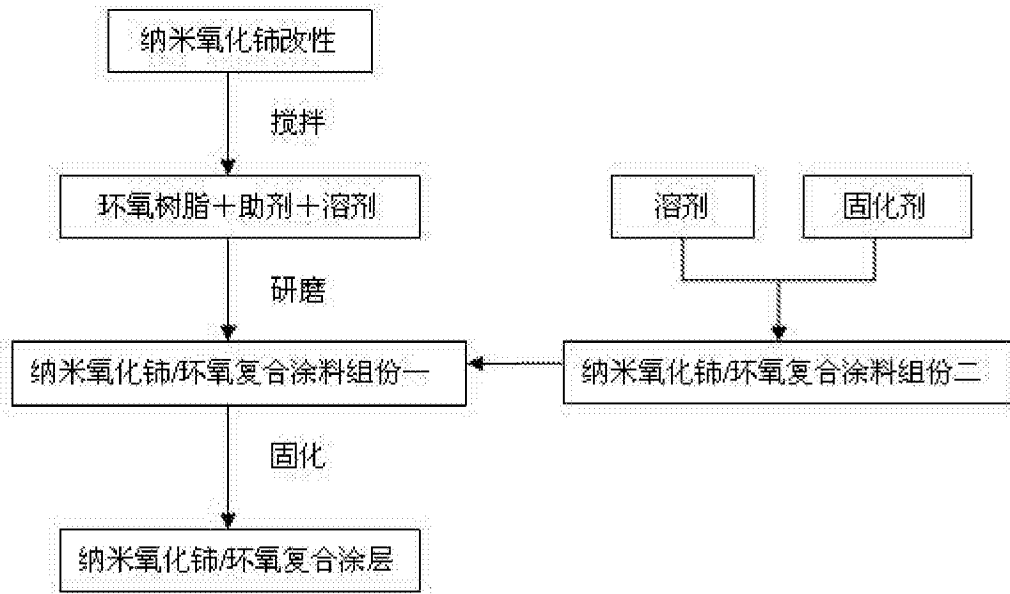


图 1