

# (12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织  
国际局

(43) 国际公布日  
2021年2月18日 (18.02.2021)



(10) 国际公布号  
**WO 2021/027370 A1**

(51) 国际专利分类号:

*C09D 175/02* (2006.01) *C09D 4/02* (2006.01)  
*C09D 5/08* (2006.01) *C09D 4/06* (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2020/093649

(22) 国际申请日: 2020年5月31日 (31.05.2020)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:  
201910739886.4 2019年8月12日 (12.08.2019) CN

(72) 发明人: 及

(71) 申请人: 王道前(WANG, Daoqian) [CN/CN]; 中国江苏省南通市崇川区观音山街道世濠花园17栋, Jiangsu 226000 (CN)。肖国亮(XIAO, Guoliang) [CN/CN]; 中国江苏省南通市崇川区观音山街道世濠花园17栋, Jiangsu 226000 (CN)。连联益(LIAN, Lianyi) [CN/CN]; 中国江苏省淮安市淮安区经济技术开发区广州路明发摩尔城7号楼, Jiangsu 223001 (CN)。

(74) 代理人: 上海点威知识产权代理有限公司 (SHANGHAI DIANWEI INTELLECTUAL PROPERTY AGENCY CO., LTD); 中国上海市徐汇区桂平路418号4层412-1室胡志强, Shanghai 200233 (CN)。

(81) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX,

MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

(54) **Title:** RIGID AND HIGH-TEMPERATURE-RESISTANT POLYUREA ANTI-CORROSION COATING AND PREPARATION METHOD THEREFOR

(54) 发明名称: 一种刚性耐高温聚脲防腐涂料及其制备方法

(57) **Abstract:** Disclosed is a rigid and high-temperature-resistant polyurea anti-corrosion coating. The polyurea anti-corrosion coating comprises a component A and a component B, wherein the component A comprises the following raw materials for preparation in parts by mass: 80-90 parts of a polyisocyanate and 10-20 parts of a polyester polyol; and the component B comprises the following raw materials for preparation in parts by mass: 10-30 parts of an amine-terminated polyether, 10-30 parts of an amino chain extender, and 40-70 parts of an ultra-tough polyether amine. The rigid and high-temperature-resistant polyurea anti-corrosion coating does comprise any added catalyst, has low requirements for the humidity of the construction environment and a good toughness, and can be used for a long time at temperatures of less than 160°C.

(57) **摘要:** 本发明公开一种刚性耐高温聚脲防腐涂料, 所述聚脲防腐涂料包括A组分和B组分, 其中, A组分包括以下质量份数的制备原料: 多异氰酸酯80-90份、聚酯多元醇10-20份; B组分包括以下质量份数的制备原料: 端氨基聚醚10-30份、氨基扩链剂10-30份、超韧性聚醚胺40-70份。所述刚性耐高温聚脲防腐涂料不添加任何催化剂, 对施工环境的湿度要求不高, 韧性好, 并且可在160°C温度下长期使用。



WO 2021/027370 A1

## 一种刚性耐高温聚脲防腐涂料及其制备方法

### 技术领域

本发明属于聚脲涂料技术领域，具体涉及一种刚性耐高温聚脲防腐涂料及其制备方法。

### 背景技术

聚脲防腐涂料是一种纯聚脲防腐涂料体系，具有优异的耐腐蚀性能和抗老化性能，尤其是在抗大气腐蚀和低酸碱性介质及无机盐溶液方面防腐性能优异，且现场施工方便，附着力高，涂层不易开裂，抗渗透能力强，是目前防腐领域的一种新型材料，具有长效和适用性广的特点。

聚脲通常是双组分反应成型，但由于反应速度极快，几秒钟内即固化，手工操作根本无法实现，因此聚脲一般都采用专门的机械喷涂成型。喷涂聚脲涂料的主要特点如下：（1）固化快，施工效率高，聚脲喷涂后的固化速度极快，一般在几秒钟内就凝胶不粘手，数小时后即达到步行强度，施工现场可进入下道工序。聚脲喷涂成型的厚度可任意设定，从不到 1 mm 至几毫米均可一次施工完成。在垂直面甚至是顶面上喷涂施工也能保证平整光滑，不会出现流淌现象，这些都赋予喷涂聚脲工艺极大的施工效率。（2）可带湿施工，由于聚脲在常温的反应速度极快，在这个体系中水分子来不及与异氰酸酯反应，因此，环境周围的湿气不会对涂层的质量和表面产生不良影响，大大方便了施工。（3）强度高，喷涂聚脲的模量类似于橡胶，即在具有较高的断裂伸长率的同时，仍能保持较高的强度，通过配方调节，喷涂聚脲的抗张强度可以在 10-22 MPa 内变化，这个范围基本上涵盖了塑料、橡胶和玻璃钢的性能，这对于用作防水材料非常有利。（4）耐老化性能优良，由于聚脲特定的分子结构以及配方中不含催化剂，喷涂聚脲的耐老化性能特别优良，虽然芳香族体系的材料在使用后不久会出现泛黄现象，但不会影响使用性能，然而脂肪族体系的聚脲涂料的耐老化性能更加优异。（5）耐盐腐蚀性好，喷涂聚脲涂料作为防腐涂料，可耐受稀酸和稀碱腐蚀，对于盐水或盐雾的腐蚀有突出的耐受性，这使它特别适合用于沿海地区。

普通的聚脲防腐涂料涂层要求在 80 °C 及以下使用，过高温度会使其力学性能及防腐

性能急剧下降，涂层发软，起泡等现象。为扩大聚脲防腐涂料的适用温度范围，本发明提供一种刚性耐高温聚脲防腐涂料。刚性耐高温聚脲防腐涂料涂层的优势在于机械性能、防腐性能、结合强度，涂层抗冲击性能好，并有一定的韧性、抗磨性好，对环境影响小，不足之处是，目前国内自主生产能力不足，产品价格较高。

70年代，100%固体刚性聚脲防腐涂层技术在北美开发成功，目前已经成为北美使用最广泛的防腐涂层技术之一，代表了二十一世纪涂料工业的发展方向，在世界各地已经有三十多年来的成功应用史，它的喷涂技术先进，质量稳定，涂层固化快，施工方便快捷，效率极高，可广泛应用于钢材、铸铁、水泥等多种基体的防腐蚀。

目前在国内，喷涂刚性聚脲防腐涂层由两个组份组成，一种是异氰酸酯半预聚物，一种是由聚醚多元醇、醇类扩链剂、吸水剂、催化剂等组成。由于聚醚活性低，需添加催化剂加速反应，但催化剂的加入，对水分非常敏感，施工过程中，体系容易与周围环境中的水分、湿气反应，产生二氧化碳，生成泡沫状弹性体，造成力学性能急剧下降，涂层容易发泡、起鼓，因此对施工环境的水分、湿度要求很高，限制其发展。

例如，专利文献 CN201711129146.6 公开了一种应用于混凝土表面的聚脲防水涂料的制备方法，在利用 TDI（甲苯-2,4-二异氰酸酯）、聚醚、DMPA 等材料制备改性聚氨酯时，加入有机锡催化剂，所述有机锡催化剂是指二丁基二月桂酸锡。二丁基二月桂酸锡作为催化剂对施工环境中的水异常敏感，要求施工需要干燥环境，对于湿度较高的南方地区并不适用所述的聚脲涂料，极大的缩小了聚脲涂料的使用范围。

再如，专利文献 CN200810031397.5 为与本发明最接近的现有技术，其公开了一种脱硫烟道内衬用喷涂耐高温耐酸聚脲防腐涂料，由 A 组分和 B 组分按照体积比为 1 : 0.5-2.0 混合而成。所述 A 组分是由重量份 100 份官能度为 2.0-2.9 的多异氰酸酯和重量份 35-50 份聚酯多元醇合成的半预聚物与重量份 2-10 份活性稀释剂的混合物；所述 B 组分是由 150-250 重量份的聚醚多元胺、1000-1200 重量份的聚酯多元胺、500-620 重量份的扩链剂、80-90 重量份的交联剂、130-160 重量份的稀释剂、3-15 重量份的催化剂、500-600 重量份的填料、以及 50-60 重量份的色浆混合脱水后制成的产品。同样的，所述聚脲涂料中使用

了叔胺类化合物或者有机锡作为催化剂，如若在湿度较高的环境中施工，涂层容易出现发泡、起鼓、脱落等现象。

专利文献 CN201811054697.5 公开了一种聚脲弹性防腐涂料及其制备方法，按重量份数计包括 A 组份及 B 组份，所述 A 组份包括：聚醚多元醇 N220，聚醚多元醇 N330，异氰酸酯 MDI-50；所述 B 组份包括：端氨基聚醚 D-2000，端氨基聚醚 T-5000，氨基扩链剂 E-100，氨基扩链剂 6200。所述聚脲防腐涂料的制备原料均为常规材料，虽然涂料涂层各项物理力学性能规范要求，但是其施用温度为常规温度，并没有耐高温效果，不适用与 100 °C 以上的高温环境。

### 发明内容

本发明的一个目的是提供一种刚性耐高温聚脲防腐涂料及其制备方法，本发明的另一个目的是提供一种刚性耐高温聚脲防腐涂料的用途。

为了克服现有技术的不足，本发明提供一种刚性耐高温聚脲防腐涂料，所述刚性聚脲防腐涂料施工时，由于制备中没有添加任何催化剂，对水分不敏感，施工环境的湿度要求不高，同时保持着“刚中带柔”的特性，不会由于交联密度过高而产生脆性，并且在温度 160 °C 环境下可长期使用，进一步增加了喷涂聚脲的温度使用范围。

本发明的目的是通过以下技术方案实现的：

本发明提供一种刚性耐高温聚脲防腐涂料，所述聚脲防腐涂料包括 A 组分和 B 组分，其中，A 组分包括以下质量份数的制备原料：多异氰酸酯 80-90 份、聚醚多元醇 10-20 份；B 组分包括以下质量份数的制备原料：端氨基聚醚 10-30 份、氨基扩链剂 10-30 份、超韧性聚醚胺 40-70 份。

其中，所述多异氰酸酯选自：多亚甲基多苯基多异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯、亚苯基二异氰酸酯、二环己基甲烷二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、甲苯二异氰酸酯、二苯基甲烷二异氰酸酯（MDI）中的一种或两种以上的组合。

优选的，所述多异氰酸酯选自：多亚甲基多苯基多异氰酸酯(PAPI)，所述 PAPI 包含 60-70% MDI 以及其他异构体及类似的更高级多异氰酸酯。

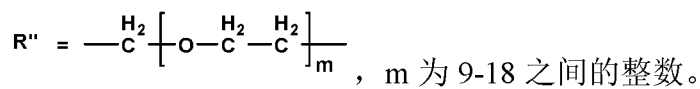
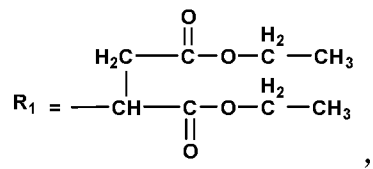
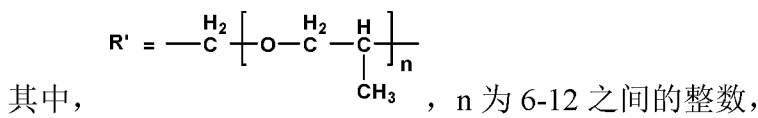
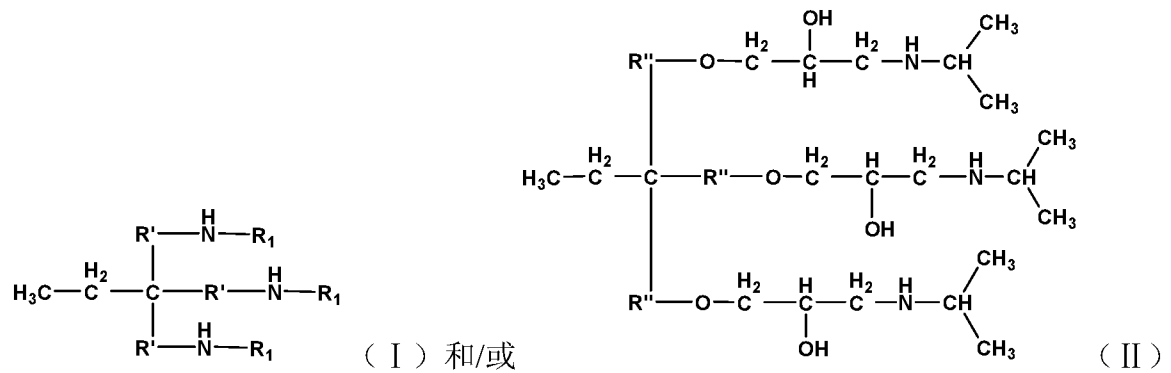
其中，所述聚酯多元醇分子量为 2000-3500，羟值为 360-400 mg KOH/g，酸值 ≤ 2.0 mg KOH/g，水分 ≤ 0.1%，粘度 ≤ 4000 mPa · s。

其中，所述端氨基聚醚为分子量为 2000-5000 的聚醚胺，本发明的优选实施方式中，所述端氨基聚醚为 Jaffamine D-2000 或 Jaffamine T-5000。

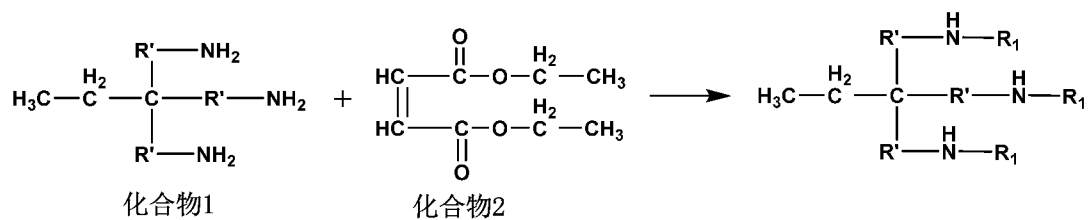
其中，所述氨基扩链剂选自二乙基甲苯二胺（DETDA）、Ethancure-100（E-100）、二甲硫基甲苯二胺（DMTDA）中的一种或两种以上的组合。在本发明的优选实施方式中，所述氨基扩链剂为 DETDA。

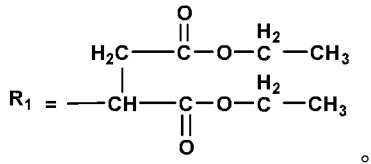
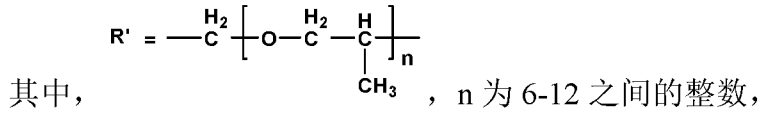
其中，所述超韧性聚醚胺选自具有 3 个仲胺封端的聚醚胺。

在本发明的优选实施方式中，所述超韧性聚醚胺结构通式如下所示：



在本发明中，通式 I 的超韧性聚醚胺制备流程如下：

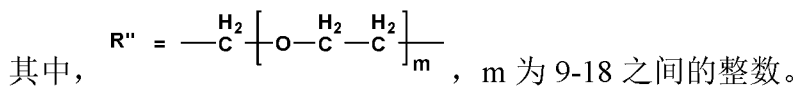
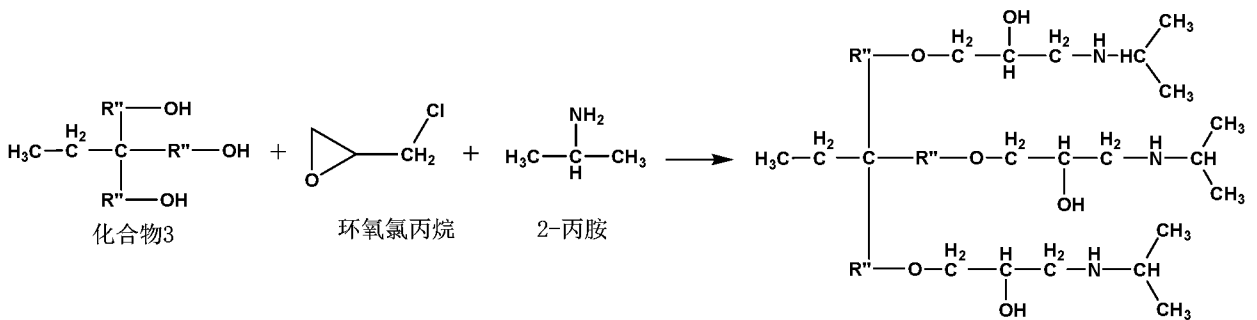




具体的，将化合物 1 加入到反应器中，通入氮气，搅拌下缓慢滴加化合物 2，加入催化剂，搅拌反应 12-24 小时，得到通式为 I 的超韧性聚醚胺。

其中，所述催化剂选自氯化锌、乙醇钠、氢化钠、氨基钠或有机碱中的一种或两种以上的组合。

在本发明中，通式 II 的超韧性聚醚胺制备流程如下：



具体的，向化合物 3 中加入 1-3 倍摩尔量的环氧氯丙烷，反应 6-12 小时，滴加碱溶液，完毕后保温反应 3-5 小时，减压蒸馏，向浓缩产物中加入 2-丙胺，温度 60-100 °C，反应 5-10 小时，得到通式 II 的超韧性聚醚胺。

在本发明的优选实施方式中，所述 A 组分中还包括三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯 (TMPTMA) 3-7 份，TMPTMA 通常用于改性环氧丙烯酸酯、聚氨酯、不饱和聚酯涂料，用于缩短固化时间，提高粘合强度。但是，在本发明中，发明人发现在 A 组分中加入 TMPTMA 能增加聚脲防腐涂料的基材附着力和耐磨性，增加涂层韧性。

优选的，所述 B 组分中还包括流平剂 1-2 份、抗紫外剂 0.1-1 份、抗氧化剂 0.01-1 份、颜填料 0.1-2 份中的一种或两种以上的组合。

其中,所述流平剂选自聚丙烯酸酯流平剂、聚酯改性聚硅氧烷流平剂中的一种或两种。

其中,所述抗紫外剂选自三嗪抗紫外剂、氧基二苯甲酮抗紫外剂、苯并三唑抗紫外剂、水杨酸酯抗紫外剂、二苯甲酮抗紫外剂、氰基丙烯酸酯抗紫外剂或镍络盐抗紫外剂。

其中,所述抗氧化剂选自 2,6-二叔丁基-对甲酚、季戊四醇-四(3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯)或三甘醇-双[3-(3-叔丁基-5-甲基-4-羟基苯基)丙酸酯]。

其中,所述颜填料选自氧化铁红、钛白粉、硫酸钡、滑石粉、云母粉中的一种或几种任意比例的混合物。

另一方面,本发明提供所述的刚性耐高温聚脲防腐涂料的制备方法,包括如下步骤:

(1) 聚酯多元醇脱水:将聚酯多元醇在 110-120 °C,真空度为-0.08 至-0.1 Mpa 下脱水 2-3 小时,降至室温备用;

(2) A 组分的制备:将多亚甲基多苯基多异氰酸酯投入反应釜中,升温至 45-50°C时,缓慢滴加步骤(1)制备的脱水聚酯多元醇,1-1.5 小时滴加完毕,升温至 80-90°C,保温 2-3 小时,取样测 NCO 含量,当 NCO 含量为 23.0-24.5%时降至室温,过滤,充氮气密封保存;

(3) B 组分的制备:将端氨基聚醚投入搅拌缸中,加入超韧性聚醚胺和氨基扩链剂,以 400-500 转/分钟搅拌 45-60 分钟,过滤,包装备用;

(4) 将 A 组分与 B 组分按照 1:2-3 混合,得到刚性耐高温聚脲防腐涂料。

优选的,所述步骤(2)中还包括在脱水聚酯多元醇滴加完毕后,加入三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯,搅拌均匀。

优选的,所述步骤(3)中还包括在过滤前加入流平剂、抗紫外剂、抗氧化剂、颜填料中的一种或两种以上的组合,搅拌均匀。

优选的,所述刚性耐高温聚脲防腐涂料施用方法为喷涂,所述 A 组分和 B 组分在高压下合并混合,优选的, A 组分和 B 组分在高压喷涂设备中直接进行冲击混合。具体的, A 组分和 B 组分分别在两个分开的腔室中加热,分别加压,并以高速彼此冲击或撞击,以实现两种组分间的紧密混合,再通过喷枪涂布到基材上。

在本发明中，所述刚性耐高温聚脲防腐涂料涂层可在 160 °C 及以下的温度使用。

本发明还提供所述的刚性耐高温聚脲防腐涂料在电力、石油、化工、制药、汽车制造、铁路领域中产生高温的金属或混凝土表面防腐中的应用，优选的，所述金属或混凝土表面温度为 $\leq 160$  °C。

本发明的有益效果如下：（1）所述刚性聚脲防腐涂料由于没有添加任何催化剂，对水分不敏感，因此对施工环境的湿度要求不高；（2）所述刚性聚脲防腐涂料中加入三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯和/或超韧性聚醚胺，为涂料提供足够的韧性和交联密度，使涂层具有“刚中带柔”的特性，不会由于交联密度过高而产生脆性；（3）本发明制备的聚脲防腐涂料可在温度 160 °C 下长期使用，与现有技术相比，在喷涂聚脲使用温度方面具有显著改进。

## 具体实施方式

下面将对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述，显然，所描述的实施例仅是本发明的部分实施例，而不是全部。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，都属于本发明保护的范围。

### 实施例 1

#### 通式为 I 的超韧性聚醚胺的制备

将 1.5mol 的三臂聚醚胺原料(本发明中所述的化合物 1，其中分子量 1600~2100)加入到带有搅拌器、温度计的四口烧瓶中，开动搅拌器，通入氮气，缓慢加入聚醚胺 3 倍摩尔量的马来酸二乙酯，加入催化剂氢氧化钠和氯化锌(等摩尔比例)至 0.05wt%，搅拌反应过夜，得到超韧性聚醚胺。

### 实施例 2

#### 通式为 II 的超韧性聚醚胺的制备

S1: 向 1.2mol 三臂聚醚多元醇原料(本发明中所述的化合物 3，其中分子量 1800~2400)中加入环氧氯丙烷，环氧氯丙烷摩尔量为聚醚多元醇中羟基摩尔数的 3 倍，反应 10 小时，缓慢加入 KOH 碱溶液，碱的量为环氧氯丙烷摩尔数的 1.3 倍，2 小时后加入完毕，在 75 °C



下保温反应 5 小时；

S2: 将步骤 S1 中的产物水洗，除去其中的盐和残留碱性物质，再减压蒸馏脱水，得到聚醚多元醇缩水甘油醚中间体；

S3: 向步骤 S2 得到的聚醚多元醇缩水甘油醚中间体中加入 3 倍摩尔量的 2-丙胺，在 100 °C 下缓慢搅拌反应 10 小时，得到通式为 II 的超韧性聚醚胺。

### 实施例 3

#### 刚性耐高温聚脲防腐涂料的制备

S1: 聚酯多元醇脱水: 将聚酯多元醇 12 份在 120 °C，真空度为-0.08 Mpa 下脱水 2 小时，降至室温备用；

S2: A 组分的制备: 将多亚甲基多苯基多异氰酸酯 88 份投入反应釜中，升温至 45 °C 时，缓慢滴加步骤 (1) 制备的脱水聚酯多元醇，1 小时滴加完毕，升温至 80 °C，保温 2 小时，取样测 NCO 含量，当 NCO 含量为 23.0%时降至室温，过滤，充氮气密封保存；

S3: B 组分的制备: 将端氨基聚醚 Jaffamine T-5000 15 份投入搅拌缸中，加入超韧性聚醚胺 I 60 份和氨基扩链剂二乙基甲苯二胺 25 份，以 500 转/分钟搅拌 45 分钟，过滤，包装备用；

S4: 将 A 组分与 B 组分按照 1:2.5 重量比混合，得到刚性耐高温聚脲防腐涂料。

### 实施例 4

#### 刚性耐高温聚脲防腐涂料的制备

S1: 步骤同实施例 3；

S2: 步骤同实施例 3；

S3: B 组分的制备: 将端氨基聚醚 Jaffamine T-5000 15 份投入搅拌缸中，加入超韧性聚醚胺 II 60 份和氨基扩链剂二乙基甲苯二胺 25 份，以 500 转/分钟搅拌 45 分钟，过滤，包装备用；

S4: 同实施例 3。

### 实施例 5

**刚性耐高温聚脲防腐涂料的制备**

S1: 同实施例 3;

S2: 同实施例 3;

S3: B 组分的制备: 将端氨基聚醚 Jaffamine T-5000 15 份投入搅拌缸中, 加入超韧性聚醚胺 I 30 份、超韧性聚醚胺 II 30 份和氨基扩链剂二乙基甲苯二胺 25 份, 以 500 转/分钟搅拌 45 分钟, 过滤, 包装备用;

S4: 同实施例 3。

**实施例 6****刚性耐高温聚脲防腐涂料的制备**

S1: 同实施例 5;

S2: A 组分的制备: 将多亚甲基多苯基多异氰酸酯 88 份投入反应釜中, 升温至 45 °C 时, 缓慢滴加步骤 (1) 制备的脱水聚酯多元醇, 1 小时滴加完毕, 加入三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯 5 份, 升温至 80 °C, 保温 2 小时, 取样测 NCO 含量, 当 NCO 含量为 23.0% 时降至室温, 过滤, 充氮气密封保存;

S3: 同实施例 5;

S4: 同实施例 5。

**实施例 7****刚性耐高温聚脲防腐涂料的制备**

S1: 同实施例 6;

S2: 同实施例 6;

S3: B 组分的制备: 将端氨基聚醚 Jaffamine T-5000 15 份投入搅拌缸中, 加入超韧性聚醚胺 I 30 份、超韧性聚醚胺 II 30 份和氨基扩链剂二乙基甲苯二胺 25 份, 以 500 转/分钟搅拌 45 分钟, 加入聚酯改性聚硅氧烷流平剂 1 份、三嗪抗紫外剂 0.4 份、抗氧化剂 2,6-二叔丁基-对甲酚 0.1 份、滑石粉 1 份, 搅拌均匀, 过滤, 包装备用;

S4: 同实施例 6。

## 对比实施例 1

### 不含超韧性聚醚胺的聚脲防腐涂层的制备

S1: 同实施例 3;

S2: 同实施例 3;

S3: B 组分的制备: 将端氨基聚醚 Jaffamine T-5000 15 份投入搅拌缸中, 氨基扩链剂二乙基甲苯二胺 25 份, 以 500 转/分钟搅拌 45 分钟, 加入聚酯改性聚硅氧烷流平剂 1 份、三嗪抗紫外剂 0.4 份、抗氧化剂 2,6-二叔丁基-对甲酚 0.1 份、滑石粉 1 份, 搅拌均匀, 过滤, 包装备用;

S4: 将 A 组分与 B 组分按照 1:2.5 混合, 得到刚性耐高温聚脲防腐涂料。

## 效果实施例 1

### 刚性耐高温聚脲防腐涂料常规性能比较

以实施例 3 制备的刚性耐高温聚脲防腐涂料为试验组, 市场普通含溶剂环氧防腐涂料和无溶剂环氧防腐涂料为对照组进行涂层性能测试。在温度为 25℃, 空气相对湿度为 55% 的条件下, 取 3 片 120×50×0.28 mm 马口铁板作为基材, 试验组将 A 组分与 B 组分按照 1:2.5 混合, 按 0.25 kg/m<sup>2</sup> 的用量, 采用固瑞克聚脲喷涂设备 HPX-3 喷涂, 对照组按照说明书进行喷涂, 养护 7 天后测试性能, 检测结果如下表所示。

表 1 刚性耐高温聚脲防腐涂料与普通环氧防腐涂料性能比较

性能指标		实施例 3 聚脲防腐涂料	含溶剂环氧防腐涂料	无溶剂环氧防腐涂料	质量标准
附着力		13.2Mpa	8.8Mpa	6.4Mpa	ASTM D4541
耐磨性		50mg	122mg	183mg	ASTM D4060
耐阴极剥离		8mm	15mm	15mm	ASTM G95
抗冲击强度		10J	5J	5J	ASTM D2794
弯曲性能		合格	不合格	不合格	ASTM D522
盐雾试验 1000 h		合格	合格	合格	ASTM B117
耐化学腐蚀 1000h	20% NaOH	合格	合格	合格	ASTM D714
	3% NaCl	合格	合格	合格	
	3% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	合格	合格	合格	

	汽油	合格	合格	合格	
耐人工老化 2000 h		合格	合格	合格	GB/T1766-2008
160℃下放置 7 天		涂层无发脆、 开裂、起鼓、 脱落现象	涂层出现开 裂、起鼓、 脱落现象	涂层出现开 裂、起鼓、 脱落现象	

根据上表对比结果可以发现，本发明实施例 3 制备的刚性耐高温聚脲防腐涂料与普通的环氧防腐涂料相比，对基材附着力更强，耐磨性及耐阴极剥离能力更好，抗冲击强度和弯曲性能更强，而在耐盐雾性、耐化学腐蚀性和耐老化性之间差异不显著。将上述 3 种防腐涂料涂层在 160 °C 下放置 7 天，本发明制备的聚脲防腐涂料涂层无发脆、开裂、起鼓、脱落现象，而对照组环氧防腐涂料涂层出现开裂、起鼓、脱落现象。说明本发明制备的聚脲防腐涂料涂层耐高温性能更强。

## 效果实施例 2

### 超韧性聚醚胺对聚脲防腐涂料性质的影响

在本发明中，在 B 组分中加入超韧性聚醚胺，为聚脲防腐涂料提供足够的交联密度和韧性，使防腐涂料在具有很好的抗冲击强度及耐磨性的同时又具有很好的韧性。本试验以实施例 3（仅含有超韧性聚醚胺 I）、实施例 4（仅含有超韧性聚醚胺 II）、实施例 5（同时含有超韧性聚醚胺 I 和 II）制备的聚脲防腐涂料为试验组，不含超韧性聚醚胺的聚脲防腐涂料为对照组，检测超韧性聚醚胺对聚脲防腐涂料性质的影响。在温度为 25℃，空气相对湿度为 55%的条件下，每组取 10 片 120×50×0.28 mm 马口铁板作为基材，将 A 组分与 B 组分按照 1:2.5 混合，按 0.25 kg/m<sup>2</sup>的用量，采用固瑞克聚脲喷涂设备 HPX-3 喷涂，养护 7 天后测试性能，弯曲性能测试取合格率，其余性能指标取最佳值，检测结果如下表所示。

弯曲性能测试采用 ASTM D522 作为检测标准，合格指标为：弯曲圆柱直径 13 mm，目视检查，试片涂层应无剥落或开裂现象。

表 2 超韧性聚醚胺对聚脲防腐涂料性质的影响结果

性能指标	实施例 3	实施例 4	实施例 5	对比实施例 1
附着力 Mpa	13.2	14.0	16.3	7.2

耐磨性 mg	50	59	47	121
耐阴极剥离 mm	8	9	7	15
抗冲击强度 J	10	12	19	6
弯曲性能	合格率 90%	合格率 90%	合格率 100%	合格率 50%
160℃下放置 7 天	涂层无发脆、 开裂、起鼓、 脱落现象	涂层无发脆、 开裂、起鼓、 脱落现象	涂层无发脆、 开裂、起鼓、 脱落现象	涂层出现开 裂、起鼓、脱 落现象

根据表 2 数据可以看出，同时含有超韧性聚醚胺 I 和 II 的聚脲防腐涂层的附着力、耐磨性、耐阴极剥离、抗冲击强度均优于只含超韧性聚醚胺 I 或 II 的聚脲防腐涂料，更优于不含超韧性聚醚胺的聚脲防腐涂料。同时含有超韧性聚醚胺 I 和 II 的聚脲防腐涂层的弯曲性能最佳，检测合格率为 100%，而不含超韧性聚醚胺的聚脲防腐涂料合格率仅为 50%。超韧性聚醚胺的加入还能增加涂层耐高温性能，使涂层在 160 °C 高温下不易出现起鼓脱落现象。由此说明，超韧性聚醚胺的加入能够增加防腐涂层的交联密度，提高涂料刚性，同时还能提高韧性，达到“刚中带柔”的特性，并且超韧性聚醚胺 I 和 II 同时搭配添加效果更好。

### 效果实施例 3

#### 三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯对聚脲防腐涂料性质的影响

本试验以实施例 5、实施例 6（在实施例 5 基础上加入三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯）制备的聚脲防腐涂料为试验组，检测三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯对聚脲防腐涂料性质的影响。在温度为 25℃，空气相对湿度为 55%的条件下，每组取 10 片 120×50×0.28 mm 马口铁板作为基材，将 A 组分与 B 组分按照 1:2.5 混合，按 0.25 kg/m<sup>2</sup>的用量，采用固瑞克聚脲喷涂设备 HPX-3 喷涂，养护 7 天后测试性能，弯曲性能测试取合格率，其余性能指标取最佳值，检测结果如下表所示。

表 3 三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯对聚脲防腐涂料性质的影响结果

性能指标	实施例 5	实施例 6
附着力 Mpa	16.3	17.0
耐磨性 mg	47	40

耐阴极剥离 mm	7	9
抗冲击强度 J	19	20
弯曲性能	合格率 100%	合格率 100%
160°C下放置 7 天	涂层无发脆、开裂、起鼓、脱落现象	涂层无发脆、开裂、起鼓、脱落现象

根据表 3 比较结果发现,在实施例 5 的基础上在 A 组分制备过程中加入三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯后,使聚脲防腐涂料附着力更强,耐磨性能更好,弯曲性能测试合格率保持 100%,抗冲击强度基本无变化。三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯的加入,作为小分子羟基化合物增加了 A 组分预聚体的韧性和弹性,减轻交联密度过高而产生的脆性程度,最终增强了聚脲防腐涂料的韧性,使涂层对于基材附着力增加,耐磨性更好。

最后应说明的是:以上各实施例仅用以说明本发明的技术方案,而非对其限制;尽管参照前述各实施例对本发明进行了详细的说明,本领域的普通技术人员应当理解:其依然可以对前述各实施例所记载的技术方案进行修改,或者对其中部分或者全部技术特征进行等同替换;而这些修改或者替换,并不使相应技术方案的本质脱离本发明各实施例技术方案的范围。

# 权利要求书

1. 一种刚性耐高温聚脲防腐涂料，其特征在于，所述聚脲防腐涂料包括 A 组分和 B 组分，其中，A 组分包括以下质量份数的制备原料：多异氰酸酯 80-90 份、聚酯多元醇 10-20 份；B 组分包括以下质量份数的制备原料：端氨基聚醚 10-30 份、氨基扩链剂 10-30 份、超韧性聚醚胺 40-70 份；

所述多异氰酸酯选自：多亚甲基多苯基多异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯、亚苯基二异氰酸酯、二环己基甲烷二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、甲苯二异氰酸酯、二苯基甲烷二异氰酸酯中的一种或两种以上的组合；

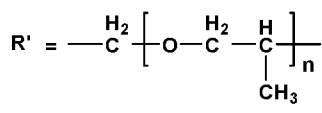
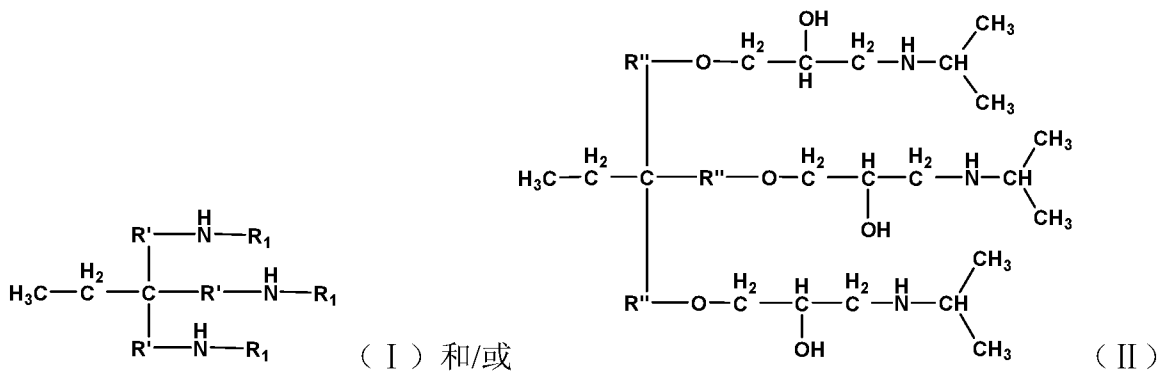
所述聚酯多元醇分子量为 2000-3500，羟值为 360-400mg KOH/g，酸值 ≤ 2.0 mgKOH/g，水分 ≤ 0.1%，粘度 ≤ 4000 mPa · s；

所述端氨基聚醚为分子量为 2000-5000 的聚醚胺；

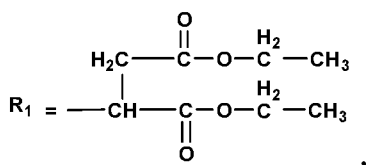
所述氨基扩链剂选自二乙基甲苯二胺、Ethancure-100、二甲硫基甲苯二胺中的一种或两种以上的组合；

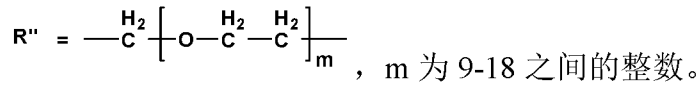
所述超韧性聚醚胺选自具有 3 个仲胺封端的聚醚胺。

2. 根据权利要求 1 所述的刚性耐高温聚脲防腐涂料，其特征在于，所述超韧性聚醚胺结构如下所示：

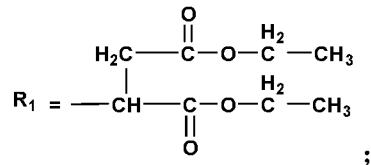
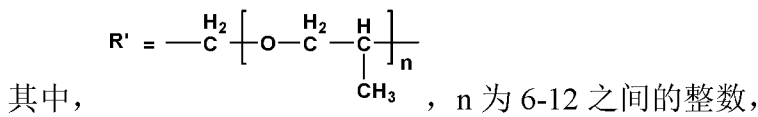
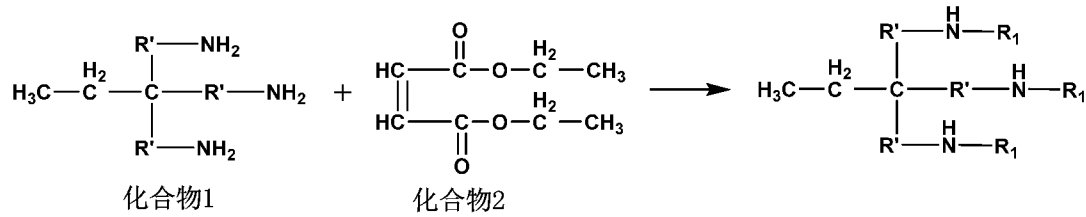


其中， $n$  为 6-12 之间的整数，





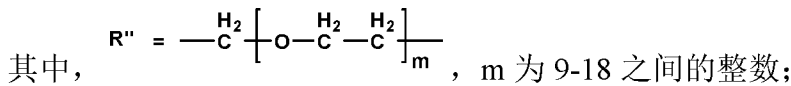
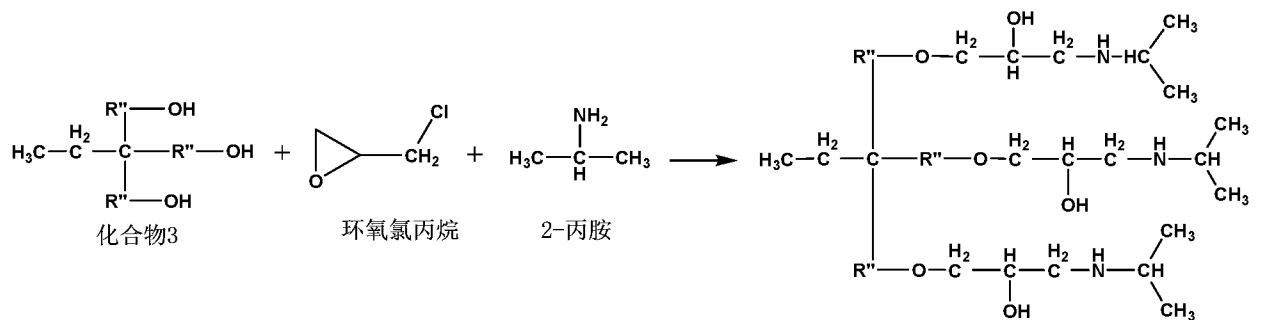
3. 根据权利要求 2 所述的刚性耐高温聚脲防腐涂料, 其特征在于, 通式 I 的超韧性聚醚胺制备流程如下:



具体的, 将化合物 1 加入到反应器中, 通入氮气, 搅拌下缓慢滴加化合物 2, 加入催化剂, 搅拌反应 12-24 小时, 得到通式为 I 的超韧性聚醚胺;

所述催化剂选自氯化锌、乙醇钠、氢化钠、氨基钠、有机碱中的一种或两种以上的组合;

通式 II 的超韧性聚醚胺制备流程如下:



具体的, 向化合物 3 中加入 1-3 倍摩尔量的环氧氯丙烷, 反应 6-12 小时, 滴加碱溶液, 完毕后保温反应 3-5 小时, 减压蒸馏, 向浓缩产物中加入 2-丙胺, 温度 60-100 °C, 反应



5-10 小时，得到通式为 II 的超韧性聚醚胺。

4. 根据权利要求 1-3 任一所述的刚性耐高温聚脲防腐涂料，其特征在于，所述 A 组分中还包括三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯 3-7 份。

5. 根据权利要求 1-3 任一所述的刚性耐高温聚脲防腐涂料，其特征在于，所述 B 组分中还包括流平剂 1-2 份、抗紫外剂 0.1-1 份、抗氧化剂 0.01-1 份、颜填料 0.1-2 份中的一种或两种以上的组合。

6. 一种权利要求 1 所述的刚性耐高温聚脲防腐涂料的制备方法，其特征在于，包括如下步骤：

(1) 聚酯多元醇脱水：将聚酯多元醇在 110-120 °C，真空度为 -0.08 至 -0.1 Mpa 下脱水 2-3 小时，降至室温备用；

(2) A 组分的制备：将多亚甲基多苯基多异氰酸酯投入反应釜中，升温至 45-50 °C 时，缓慢加入步骤 (1) 制备的脱水聚酯多元醇，1-1.5 小时滴加完毕，升温至 80-90 °C，保温 2-3 小时，取样测 NCO 含量，当 NCO 含量为 23.0-24.5% 时降至室温，过滤，充氮气密封保存；

(3) B 组分的制备：将端氨基聚醚投入搅拌缸中，加入超韧性聚醚胺和氨基扩链剂，以 400-500 转/分钟搅拌 45-60 分钟，过滤，包装备用；

(4) 将 A 组分与 B 组分按照 1:2-3 重量比混合，得到刚性耐高温聚脲防腐涂料。

7. 根据权利要求 6 所述的制备方法，其特征在于，所述步骤 (2) 中还包括在脱水聚酯多元醇滴加完毕后，加入三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯，搅拌均匀。

8. 根据权利要求 6 所述的制备方法，其特征在于，优选的，所述步骤 (3) 中还包括在过滤前加入流平剂、抗紫外剂、抗氧化剂、颜填料中的一种或两种以上的组合，搅拌均匀。

9. 一种权利要求 1 所述的刚性耐高温聚脲防腐涂料在产生高温的金属或混凝土表面防腐中的应用。

10. 根据权利要求 9 所述的应用，其特征在于，所述金属或混凝土表面温度为  $\leq 160$  °C。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2020/093649

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
C09D 175/02(2006.01)i; C09D 5/08(2006.01)i; C09D 4/02(2006.01)i; C09D 4/06(2006.01)i		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)		
C09D		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
CNABS; VEN; CNKI; CNTXT; USTXT; WOTXT; EPTXT: 王道前, 肖国亮, 连联益, 多异氰酸酯, 聚酯多元醇, 刚度, 高温, 金属, 防腐, 防锈, 涂料, 韧性, 聚醚胺, 聚脲, 端氨基聚醚, 氨基扩链剂, 三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯, 混凝土, rigid, high-temperature, resistant, polyurea, anticorrosive, coating, polyisocyanate, polyester polyol, amino-terminated polyether, amino chain extender		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 110499092 A (WANG, Daoqian et al.) 26 November 2019 (2019-11-26) claims 1-10	1-10
PX	CN 110157307 A (WANG, Daoqian et al.) 23 August 2019 (2019-08-23) description, paragraphs 0011-0051	1-10
X	CN 101368062 A (MARINE CHEMICAL RESEARCH INSTITUTE) 18 February 2009 (2009-02-18) description, page 2, line 8 to page 5, line 4	1-10
A	CN 109251645 A (CRRC YANGTZE CO., LTD.) 22 January 2019 (2019-01-22) entire document	1-10
A	CN 102993929 A (BEIJING ORIENTAL YUHONG WATERPROOF TECHNOLOGY CO., LTD.) 27 March 2013 (2013-03-27) entire document	1-10
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
02 July 2020		21 August 2020
Name and mailing address of the ISA/CN		Authorized officer
China National Intellectual Property Administration (ISA/CN) No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088 China		
Facsimile No. (86-10)62019451		Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
**Information on patent family members**

International application No. <b>PCT/CN2020/093649</b>
---

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
CN	110499092	A	26 November 2019	None	
CN	110157307	A	23 August 2019	None	
CN	101368062	A	18 February 2009	None	
CN	109251645	A	22 January 2019	None	
CN	102993929	A	27 March 2013	CN 102993929	B 02 September 2015

<p><b>A. 主题的分类</b></p> <p>C09D 175/02(2006.01)i; C09D 5/08(2006.01)i; C09D 4/02(2006.01)i; C09D 4/06(2006.01)i</p> <p>按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类</p>																				
<p><b>B. 检索领域</b></p> <p>检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)</p> <p>C09D</p> <p>包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献</p> <p>在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))</p> <p>CNABS;VEN;CNKI;CNTXT;USTXT;WOTXT;EPTXT; 王道前, 肖国亮, 连联益, 多异氰酸酯, 聚酯多元醇, 刚度, 高温, 金属, 防腐, 防锈, 涂料, 韧性, 聚醚胺, 聚脲, 端氨基聚醚, 氨基扩链剂, 三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯, 混凝土, rigid, high-temperature, resistant, polyurea, anticorrosive, coating, polyisocyanate, polyester polyol, amino-terminated polyether, amino chain extender</p>																				
<p><b>C. 相关文件</b></p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>类型*</th> <th>引用文件, 必要时, 指明相关段落</th> <th>相关的权利要求</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>PX</td> <td>CN 110499092 A (王道前 等) 2019年 11月 26日 (2019 - 11 - 26) 权利要求1-10</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>PX</td> <td>CN 110157307 A (王道前 等) 2019年 8月 23日 (2019 - 08 - 23) 说明书第0011-0051段</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>CN 101368062 A (海洋化工研究院) 2009年 2月 18日 (2009 - 02 - 18) 说明书第2页第8行-第5页第4行</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 109251645 A (中车长江车辆有限公司) 2019年 1月 22日 (2019 - 01 - 22) 全文</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 102993929 A (北京东方雨虹防水技术股份有限公司) 2013年 3月 27日 (2013 - 03 - 27) 全文</td> <td>1-10</td> </tr> </tbody> </table>			类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求	PX	CN 110499092 A (王道前 等) 2019年 11月 26日 (2019 - 11 - 26) 权利要求1-10	1-10	PX	CN 110157307 A (王道前 等) 2019年 8月 23日 (2019 - 08 - 23) 说明书第0011-0051段	1-10	X	CN 101368062 A (海洋化工研究院) 2009年 2月 18日 (2009 - 02 - 18) 说明书第2页第8行-第5页第4行	1-10	A	CN 109251645 A (中车长江车辆有限公司) 2019年 1月 22日 (2019 - 01 - 22) 全文	1-10	A	CN 102993929 A (北京东方雨虹防水技术股份有限公司) 2013年 3月 27日 (2013 - 03 - 27) 全文	1-10
类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求																		
PX	CN 110499092 A (王道前 等) 2019年 11月 26日 (2019 - 11 - 26) 权利要求1-10	1-10																		
PX	CN 110157307 A (王道前 等) 2019年 8月 23日 (2019 - 08 - 23) 说明书第0011-0051段	1-10																		
X	CN 101368062 A (海洋化工研究院) 2009年 2月 18日 (2009 - 02 - 18) 说明书第2页第8行-第5页第4行	1-10																		
A	CN 109251645 A (中车长江车辆有限公司) 2019年 1月 22日 (2019 - 01 - 22) 全文	1-10																		
A	CN 102993929 A (北京东方雨虹防水技术股份有限公司) 2013年 3月 27日 (2013 - 03 - 27) 全文	1-10																		
<p><input type="checkbox"/> 其余文件在C栏的续页中列出。</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> 见同族专利附件。</p>																				
<p>* 引用文件的具体类型:</p> <p>“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件</p> <p>“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利</p> <p>“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的)</p> <p>“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件</p> <p>“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件</p> <p>“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件</p> <p>“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性</p> <p>“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性</p> <p>“&amp;” 同族专利的文件</p>																				
<p>国际检索实际完成的日期</p> <p>2020年 7月 2日</p>		<p>国际检索报告邮寄日期</p> <p>2020年 8月 21日</p>																		
<p>ISA/CN的名称和邮寄地址</p> <p>中国国家知识产权局(ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088</p> <p>传真号 (86-10)62019451</p>		<p>授权官员</p> <p>刘璇</p> <p>电话号码 86-(0512)-88997614</p>																		

国际检索报告  
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2020/093649

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利	公布日 (年/月/日)
CN	110499092	A	2019年 11月 26日	无	
CN	110157307	A	2019年 8月 23日	无	
CN	101368062	A	2009年 2月 18日	无	
CN	109251645	A	2019年 1月 22日	无	
CN	102993929	A	2013年 3月 27日	CN 102993929	B 2015年 9月 2日