



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 113683939 B

(45) 授权公告日 2022.08.16

(21) 申请号 202111009304.0

C09D 7/20 (2018.01)

(22) 申请日 2021.08.31

(56) 对比文件

(65) 同一申请的已公布的文献号

CN 113072858 A, 2021.07.06

申请公布号 CN 113683939 A

CN 109593336 A, 2019.04.09

CN 105153564 A, 2015.12.16

(43) 申请公布日 2021.11.23

WO 2016118081 A1, 2016.07.28

WO 2015143434 A1, 2015.09.24

(73) 专利权人 湖南航天三丰科工有限公司

地址 410000 湖南省长沙市宁乡高新技术产业园区金沙西路258号

审查员 宋雪

(72) 发明人 贺绍辉 徐常利

(74) 专利代理机构 武汉智汇为专利代理事务所

(普通合伙) 42235

专利代理师 李恭渝

(51) Int. Cl.

C09D 163/00 (2006.01)

C09D 5/18 (2006.01)

权利要求书2页 说明书7页

(54) 发明名称

一种氧化石墨烯水性环氧涂料及其制备方法

(57) 摘要

本发明属于环氧树脂水性涂料领域,采用的技术方案如下:一种氧化石墨烯水性环氧涂料,包括A组分与B组分;所述A组分按占涂料总质量的重量百分比计包括如下组分:水性环氧固化剂:6%-10%;改性氧化石墨烯分散液:0.15%-1%;防锈颜料:10%-15%;着色颜料和填料:15%-30%;去离子水:10%-30%;助剂:1%-4%;所述B组分为非离子型水性环氧乳液,固含量为40-60%,B组分添加量为涂料总质量的35%-45%;所述改性氧化石墨烯为反应型无卤阻燃固化剂改性氧化石墨烯。其制备方法简单,工艺流程无有机溶剂,安全环保无毒;固化后漆膜综合性能优异,是一种兼顾阻燃、高性能、高环保要求的新型环氧树脂涂料,适用于海洋环境下船舶涂料的施工与应用。

1. 一种氧化石墨烯水性环氧涂料,其特征在于,包括A组分与B组分;  
所述A组分按占涂料总质量的重量百分比计包括如下组分:  
水性环氧固化剂:6%-10%  
改性氧化石墨烯分散液:0.15%-1%  
防锈颜料:10%-15%  
着色颜料和填料:15%-30%  
去离子水:10%-30%  
助剂:1%-4%;  
所述B组分为非离子型水性环氧乳液,固含量为40-60%,B组分添加量为涂料总质量的35%-45%;  
所述改性氧化石墨烯为反应型无卤阻燃固化剂改性氧化石墨烯;  
所述改性氧化石墨烯分散液浓度为0.5-2mg/mL,其制备方法如下:
  - a. 将氧化石墨烯加入水中,进行超声分散,得到氧化石墨烯分散液;
  - b. 将八氨苯基笼型聚倍半硅氧烷投入反应容器中,缓慢滴加腰果酚缩水甘油醚进行反应,得到中间体;
  - c. 向上述步骤b得到的中间体中加入无水乙醇,搅拌使之充分溶解后,再将该溶液加入到步骤a得到的氧化石墨烯分散液中;
  - d. 将上述步骤c得到的混合液在水浴加热条件下进行反应,反应后冷却至室温,经离心、洗涤后得到改性石墨烯,再将其分散到水中,得到改性氧化石墨烯分散液。
2. 根据权利要求1所述的氧化石墨烯水性环氧涂料,其特征在于,所述非离子型水性环氧乳液为E20乳液、E35乳液、E44乳液和E51乳液中的一种或多种。
3. 根据权利要求1所述的氧化石墨烯水性环氧涂料,其特征在于,所述防锈颜料为三聚磷酸铝、磷酸锌、磷酸铬、磷钼酸锌、磷钼酸钙锌和磷硼酸锌中的一种或多种。
4. 根据权利要求1所述的氧化石墨烯水性环氧涂料,其特征在于,所述着色颜料和填料中,着色颜料选自氧化铁红、氧化铁黑、氧化铁黄、金红石型钛白粉、锐钛型钛白粉和炭黑中的一种或多种;填料选自沉淀硫酸钡、云母粉、气相二氧化硅、膨润土、滑石粉、高岭土和轻质碳酸钙中的一种或多种。
5. 根据权利要求1所述的氧化石墨烯水性环氧涂料,其特征在于,所述助剂包括成膜助剂、防闪锈剂、消泡剂、流平剂、润湿剂、分散剂、增稠剂、防沉剂和防霉剂中的一种或多种。
6. 根据权利要求1所述的一种氧化石墨烯水性环氧涂料,其特征在于,所述改性氧化石墨烯分散液制备方法中,所述氧化石墨烯、八氨苯基笼型聚倍半硅氧烷和腰果酚缩水甘油醚的质量比为1:(5-10):(2-8)。
7. 根据权利要求1所述的一种氧化石墨烯水性环氧涂料,其特征在于,所述改性氧化石墨烯分散液制备方法中,所述步骤b中反应温度为50-70℃,反应时间为1-2小时;所述步骤d中水浴加热温度为50-70℃,反应时间为10-12小时。
8. 根据权利要求1-7任意一项所述的一种氧化石墨烯水性环氧涂料的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:
  - S1. 在分散罐中加入部分去离子水和部分助剂,搅拌混合均匀,加入颜填料和防锈颜料,搅拌混合均匀,进行研磨分散,待料浆细度 $\leq 20\mu\text{m}$ ,过滤出料,得到水性色浆;

S2. 在分散罐中加入步骤S1中制得的水性色浆、水性环氧固化剂、改性氧化石墨烯分散液、剩余助剂和剩余去离子水,搅拌混合均匀得到A组分;

S3. 将A组分和B组分混合,加水稀释,搅拌混合均匀,即得到氧化石墨烯水性环氧船舶涂料。

9. 一种船舶,包含如权利要求1-7任意一项所述的氧化石墨烯水性环氧涂料制成的封闭底漆、中涂层或面漆。

## 一种氧化石墨烯水性环氧涂料及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于环氧树脂水性涂料领域,具体涉及一种氧化石墨烯水性环氧船舶涂料及其制备方法。

### 背景技术

[0002] 环氧树脂具有许多优异的性能特点,如优异的附着力、力学性能、化学稳定性等,在生活中的各个方面应用广泛,可以说环氧树脂材料是与国民经济的发展密切相关。环氧树脂涂料是涂料中最重要也是用量最大的产品,然而传统环氧树脂涂料多以溶剂型为主,有机溶剂添加量较多,甚至达到了80%(体积分数)。挥发性的有机溶剂(VOC)不参与成膜,在涂层干燥后会从漆膜中逸出,不仅对大气造成污染也会对人体产生严重危害。而且,环氧树脂属于易燃材料,遇火发生熔融、流淌,火焰蔓延很快,危害人们的生命财产安全。目前我国环氧树脂船舶涂料多为溶剂型涂料,不仅污染大,而且较易发生火灾、中毒事故。因此在船舶涂料上能兼顾阻燃、高性能、高环保要求的新型环氧树脂涂料的开发与应用,越来越受到国内外相关科研技术人员的关注与研究。

[0003] 近年来,低VOC的水性环氧涂料和环保无卤阻燃环氧树脂材料已有许多研究成果,但阻燃效果大部分都是通过物理共混方式将阻燃剂加入环氧涂料中实现的。添加型阻燃环氧树脂阻燃效率较低,且在长期使用过程中阻燃剂会从涂层中析出,使涂层的防护性能大大降低;反应型阻燃环氧树脂阻燃效率高,是通过共价键的方式将阻燃元素氮、硅、磷、硼等引入聚合物分子链中,这种方法对环氧树脂本身的固有性能影响较小,且较为稳定。但总体上来讲,我国对反应型阻燃环氧树脂的研究并不多见,因此,开发新型环保阻燃的环氧树脂涂料具有重要意义。

### 发明内容

[0004] 本发明目的是提供一种以水为分散介质、安全无毒环保、性能优异且阻燃性能好的氧化石墨烯水性环氧涂料及其制备方法。

[0005] 为实现上述目的,本发明采用的技术方案如下:

[0006] 一种氧化石墨烯水性环氧涂料,其特征在于,包括A组分与B组分;

[0007] 所述A组分按占涂料总质量的重量百分比计包括如下组分:

[0008] 水性环氧固化剂:6%-10%

[0009] 改性氧化石墨烯分散液:0.15%-1%

[0010] 防锈颜料:10%-15%

[0011] 着色颜料和填料:15%-30%

[0012] 去离子水:10%-30%

[0013] 助剂:1%-4%;

[0014] 所述B组分为非离子型水性环氧乳液,固含量为40-60%,B组分添加量为涂料总质量的35%-45%;

[0015] 所述改性氧化石墨烯为反应型无卤阻燃固化剂改性氧化石墨烯。

[0016] 进一步地,所述非离子型水性环氧乳液包括E20乳液、E35乳液、E44乳液和E51乳液中的一种或多种。

[0017] 进一步地,所述防锈颜料包括三聚磷酸铝、磷酸锌、磷酸铬、磷钼酸锌、磷钼酸钙锌和磷硼酸锌中的一种或多种。

[0018] 进一步地,所述着色颜料和填料中,着色颜料包括自氧化铁红、氧化铁黑、氧化铁黄、金红石型钛白粉、锐钛型钛白粉和炭黑中的一种或多种;填料包括沉淀硫酸钡、云母粉、气相二氧化硅、膨润土、滑石粉、高岭土和轻质碳酸钙中的一种或多种。

[0019] 进一步地,所述助剂包括成膜助剂、防闪锈剂、消泡剂、流平剂、润湿剂、分散剂、增稠剂、防沉剂和防霉剂中的一种或多种。

[0020] 进一步地,所述改性氧化石墨烯分散液浓度为0.5-2mg/mL,其制备方法如下:

[0021] a.将氧化石墨烯加入水中,进行超声分散,得到氧化石墨烯分散液;

[0022] b.将八氨苯基笼型聚倍半硅氧烷投入反应容器中,缓慢滴加腰果酚缩水甘油醚进行反应,得到中间体;

[0023] c.向上述步骤b得到的中间体中加入无水乙醇,搅拌使之充分溶解后,再将该溶液加入到步骤a得到的氧化石墨烯分散液中;

[0024] d.将上述步骤c得到的混合液在水浴加热条件下进行反应,反应后冷却至室温,经离心、洗涤后得到改性石墨烯,再将其分散到水中,得到改性氧化石墨烯分散液。

[0025] 进一步地,所述改性氧化石墨烯分散液制备方法中,所述氧化石墨烯、八氨苯基笼型聚倍半硅氧烷和腰果酚缩水甘油醚的质量比为1:(5-10):(2-8)。

[0026] 进一步地,所述改性氧化石墨烯分散液制备方法中,所述步骤b中反应温度为50-70℃,反应时间为1-2小时;所述步骤d中水浴加热温度为50-70℃,反应时间为10-12小时。

[0027] 进一步地,所述改性氧化石墨烯分散液制备方法中,步骤a中超声分散的时间大约为30min,具体时间以能将所用的氧化石墨烯分散完为准。

[0028] 本发明还提供上述的一种氧化石墨烯水性环氧涂料的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

[0029] S1.在分散罐中加入部分去离子水和部分助剂,搅拌混合均匀,加入颜填料和防锈颜料,搅拌混合均匀,进行研磨分散,待料浆细度 $\leq 20\mu\text{m}$ ,过滤出料,得到水性色浆;

[0030] S2.在分散罐中加入步骤S1中制得的水性色浆、水性环氧固化剂、改性氧化石墨烯分散液、剩余助剂和剩余去离子水,搅拌混合均匀得到A组分;

[0031] S3.将A组分和B组分混合,加水稀释,搅拌混合均匀,即可得到氧化石墨烯水性环氧涂料。

[0032] 进一步地,所述步骤S1中,进行研磨分散时加入研磨介质,如锆珠,对材料起到研磨的作用。

[0033] 进一步地,所述去离子水和助剂分别在步骤S1和S2中分两次添加,是为了使原料混合更为均匀,每次添加量无严格要求。

[0034] 进一步地,所述步骤S3中,A组分和B组分为现配现用,两者混合后加水稀释,其加水量根据现场施工具体情况而定。

[0035] 本发明还包括一种船舶,作为上述氧化石墨烯水性环氧涂料的一种应用,该船舶

包含如权利要求1-8任意一项所述的氧化石墨烯水性环氧涂料制成的封闭底漆、中涂层或面漆。

[0036] 与现有技术相比,本发明具有如下有益效果:

[0037] (1) 本发明制备的涂料具有优异的防腐性能,本方案所用的改性石墨烯纳米材料能填充环氧树脂固化过程中因体积收缩产生的空隙,有效屏蔽海洋环境中腐蚀介质的渗透,提高涂料耐腐蚀性能。

[0038] (2) 本发明制备的涂料具有优异的阻燃性能,以共价键的方式将阻燃剂引入树脂骨架中,大大提高了阻燃效率。引入的八氨苯基笼型聚倍半硅氧烷在热分解过程中形成二氧化硅的致密层,能阻隔能量和物质的传递,起到阻燃、抑烟作用。并且八氨苯基笼型聚倍半硅氧烷与氧化石墨发挥协同阻燃的作用,改性后的氧化石墨含有活泼官能团,与环氧树脂发生固化反应,从而牢牢固化在漆膜中,避免了阻燃剂从漆膜中迁移,多官能团还能提高固化产物的交联密度,比现有技术常用的氮、磷类阻燃剂阻燃效果更好,在恶劣的环境中也能保持很好的阻燃效果。

[0039] (3) 本发明方法制备的涂料,与现有技术相比,在生产和施工过程中无任何有机溶剂,安全环保无毒,减少使用中的安全隐患,制备工艺简单、易于控制。

### 具体实施方式

[0040] 为了使本领域的技术人员可以更好地理解本发明,下面结合实施例对本发明技术方案进一步说明。

[0041] 实施例1

[0042] 一种氧化石墨烯水性环氧涂料,各组分用量百分比如表1所示:

[0043] 表1

组分	名称	用量百分比
[0044] A	水性环氧固化剂	7
	改性氧化石墨烯分散液	0.15
	气相二氧化硅	0.15
	滑石粉	15
	三聚磷酸铝	7.5
	磷酸锌	7.5
	钛白粉	4.85

[0045]		氧化铁黄	2
		沉淀硫酸钡	8
		BYK190 分散剂	0.9
		BYK016 消泡剂	0.25
		BYK3441 润湿流平剂	0.1
		BR125P 增稠剂	0.4
		丙二醇甲醚（成膜助剂）	1.2
		去离子水	10
B		E51 乳液	15
		E44 乳液	20

[0046] 本实施例的氧化石墨烯水性环氧涂料的制备方法如下：

[0047] (1) 在分散罐中加入去离子水、BYK190分散剂、BYK016消泡剂，以300转/min的速度搅拌20min混合均匀，在搅拌下投入气相二氧化硅，以500转/min的速度搅拌30min，待完全混合均匀后，加入滑石粉、三聚磷酸铝、磷酸锌、钛白粉、氧化铁黄、沉淀硫酸钡，添加完后再搅拌混合均匀，加入锆珠进行研磨分散2.5h，待料浆细度 $\leq 20\mu\text{m}$ ，过滤出料，得到水性色浆；

[0048] (2) 在分散罐中按加入上述步骤制得的水性色浆、水性环氧固化剂、改性氧化石墨烯分散液、剩余助剂和剩余去离子水，以700转/min的速度搅拌30min，混合均匀得到A组分；

[0049] (3) 将A组分和B组分混合稀释，搅拌混合均匀，即得到氧化石墨烯水性环氧涂料。

[0050] 实施例2

[0051] 一种氧化石墨烯水性环氧涂料，各组分用量百分比如表2所示：

[0052] 表2

组分	名称	用量百分比
[0053] A	水性环氧固化剂	6
	改性氧化石墨烯分散液	0.8
	膨润土	0.2
	云母粉	4

[0054]	三聚磷酸铝	5
	磷钼酸锌	5
	钛白粉	7.7
	炭黑	0.3
	高岭土	3
	BYK192 分散剂	0.9
	BYK024 消泡剂	0.2
	明凌 388 润湿流平剂	0.1
	PUR65 增稠剂	0.3
	二丙二醇单甲醚（成膜助剂）	1.5
	去离子水	28
B	E35 乳液	37

[0055] 本实施例的氧化石墨烯水性环氧涂料的制备方法如下：

[0056] (1) 在分散罐中加入去离子水、BYK192分散剂、BYK024消泡剂，以300转/min的速度搅拌20min混合均匀，在搅拌下投入膨润土，以500转/min的速度搅拌30min，待完全混合均匀后，加入云母粉、三聚磷酸铝、磷钼酸锌、钛白粉、炭黑、高岭土，添加完毕后搅拌混合均匀，加入锆珠进行研磨分散2h，待料浆细度 $\leq 20\mu\text{m}$ ，过滤出料，得到水性色浆；

[0057] (2) 在分散罐中上述步骤制得的加入水性色浆、水性环氧固化剂、改性氧化石墨烯分散液、剩余助剂和剩余去离子水，以700转/min的速度搅拌30min，混合均匀得到A组分；

[0058] (3) 将A组分和B组分混合稀释，搅拌混合均匀，即得到氧化石墨烯水性环氧涂料。

[0059] 实施例3

[0060] 一种氧化石墨烯水性环氧涂料，各组分用量百分比如表3所示：

[0061] 表3

组分	名称	用量百分比
[0062] A	水性环氧固化剂	6
	改性氧化石墨烯分散液	1



[0063]	气相二氧化硅	0.3
	轻质碳酸钙	7
	磷钼酸钙锌	6
	磷硼酸锌	4
	钛白粉	5.5
	炭黑	0.2
	高岭土	2
	BYK180 分散剂	0.5
	TEG0901 消泡剂	0.2
	BYK346 润湿流平剂	0.1
	RM2020 增稠剂	0.2
	乙二醇叔丁基醚 (成膜助剂)	2
	去离子水	20
B	E20 乳液	45

[0064] 本实施例的氧化石墨烯水性环氧涂料的制备方法如下：

[0065] (1) 在分散罐中加入部分去离子水、BYK180分散剂、TEG0901消泡剂，以300转/min的速度搅拌20min混合均匀，在搅拌下投入气相二氧化硅，以500转/min的速度搅拌30min，待完全混合均匀后，加入轻质碳酸钙、磷钼酸钙锌、磷硼酸锌、钛白粉、炭黑、高岭土，添加完毕后搅拌混合均匀，加入锆珠进行研磨分散3h，待料浆细度 $\leq 20\mu\text{m}$ ，过滤出料，得到水性色浆；

[0066] (2) 在分散罐中加入上述步骤制得的水性色浆、水性环氧固化剂、改性氧化石墨烯分散液、剩余助剂和剩余去离子水，以700转/min的速度搅拌30min，混合均匀得到A组分；

[0067] (3) 将A组分和B组分混合稀释，搅拌混合均匀，即得到氧化石墨烯水性环氧涂料。

[0068] 将实施例1-3制备的涂料进行性能测试，测试结果如表4所示：

[0069] 表4

[0070]	性能指标	实施例 1	实施例 2	实施例 3	检测方法
--------	------	-------	-------	-------	------

[0071]

固化时间 (25℃)	12h	12h	12h	GB/T6753.2
耐冲击性 (500g/100cm )	≥50kg. cm	≥50kg. cm	≥50kg. cm	GB/T17321
硬度	3H	3H	3H	GB/T6739
附着力	≥6MPa	≥6MPa	≥6MPa	GB/T5210
耐水性	>30d	>30d	>30d	GB/T10834
耐盐雾	>800h	>800h	>800h	GB/T1771
低播焰性、烟 气及毒性	通过	通过	通过	IMP. FTPC

[0072] 以上对本发明提供的水性环氧涂料及其制备方法进行了详细说明并引证了实施例,但对于本技术领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明原理的前提下,还可以对本发明进行若干改进和修饰,这些改进和修饰都应包括在本发明权利要求的保护范围之内。