

2014荣格中国涂料峰会

环保型防腐涂料的发展动态

桂泰江

海洋化工研究院有限公司

海洋涂料国家重点实验室

2014.5.8 上海

内容

涂料技术的驱动力及防腐涂料发展趋势

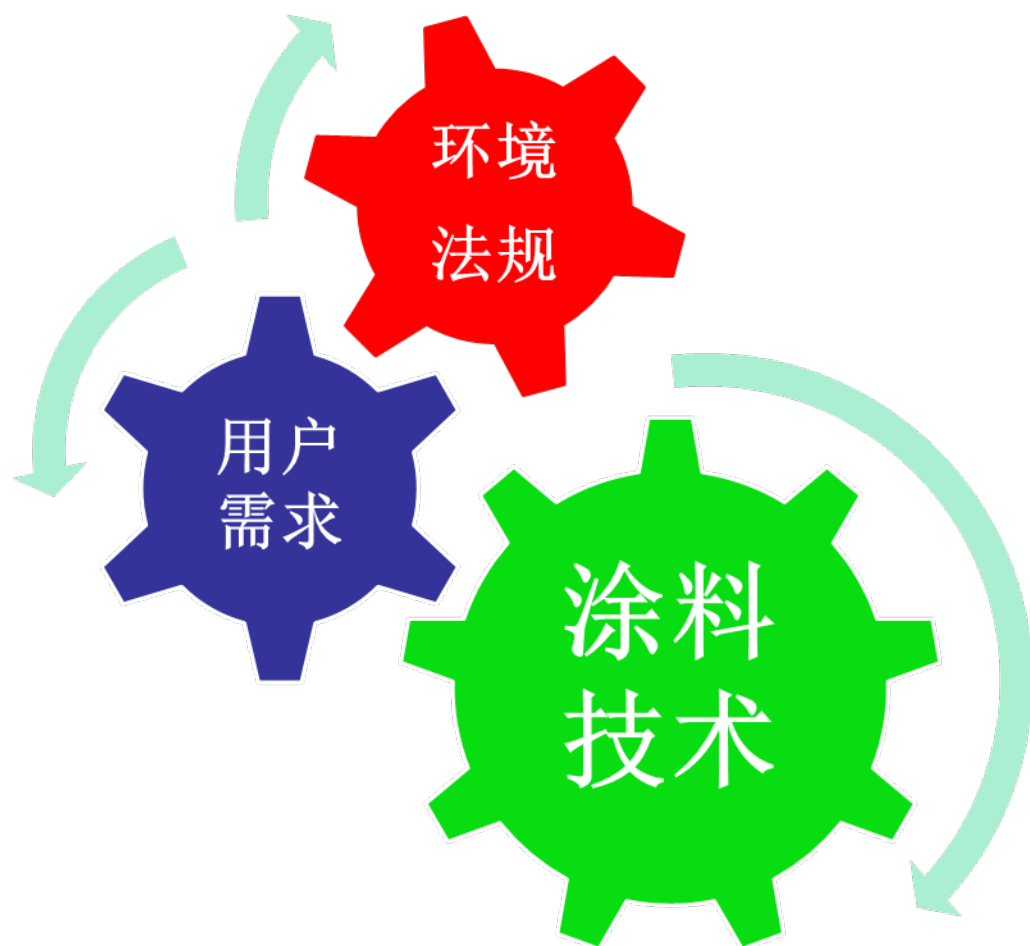
水性、高固体分、无溶剂涂料的研究

可再生涂料原材料的研究

非重金属防锈颜料、缓蚀剂的研究

前沿的防腐涂料的研究

涂料技术发展的驱动力



相关环保法规和公约

- VOC法规
- 欧盟《杀菌剂产品指南》（BPD、BPR）
- RoHS法规
- REACH法规
- 国际海事组织（IMO）PSPC、PSPC/COT



防腐涂料的发展趋势

- 环保化涂料
 - 低VOC--高固体份、无溶剂、水性
 - 无重金属防锈颜料
- 长效性、高性能涂料
- 智能化涂料
 - 自修复涂料、导电聚苯胺涂料
- 低表面处理涂料

水性防腐涂料

- 主要体系：醇酸、丙烯酸、环氧、聚氨酯等
- 应用：飞机、汽车、机车、船舶内舱、金属构件、卷材、工业防腐等
- 关键技术：水性基体树脂、助剂、配方和施工工艺



水性轨道交通车辆涂料

- 目前以水性环氧底漆和双组分水性聚氨酯面漆的配套体系最为普遍。
- 海洋化工研究院对Mäder、 Novatic 、Lankwitzer等公司的水性环氧底漆和双组分水性聚氨酯面漆的产品配套体系进行了性能检测。

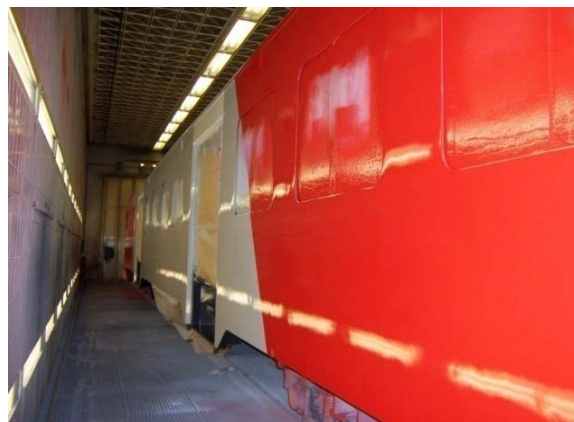
国外车辆用水性底、面漆主要检测性能

检验项目	水性环氧底漆	双组分水性聚氨酯面漆
弯曲, mm	2	无裂缝、片状可见
耐冲击, cm	50	50无可见失效
划格试验, 级	0	1
耐划痕	—	2.5kg负载无可见失效
耐磨, 500g/500r, mg	—	16-19
光泽 (60°)	—	80-97
耐盐雾, 1000h	无变色、无失光、无起泡或其它可见腐蚀	—
耐老化, 1000h	—	无变色 ($\Delta E=1.5$)、无失光 (失光率 2.8%)、无起泡, 无其它可见腐蚀

国外无溶剂、水性涂料在机车上的应用



货车内壁--无溶剂环氧涂料



客车--水性环氧涂料、聚氨酯涂料



罐车--水性环氧涂料、聚氨酯涂料



转向架等部件--水性环氧、丙烯酸涂料

国内水性涂料的应用

- 青岛四方首次在出口新加坡的地铁车箱采用水性涂料体系



水性飞机涂料

- AkzoNobel的Aerowave系列水性飞机涂料

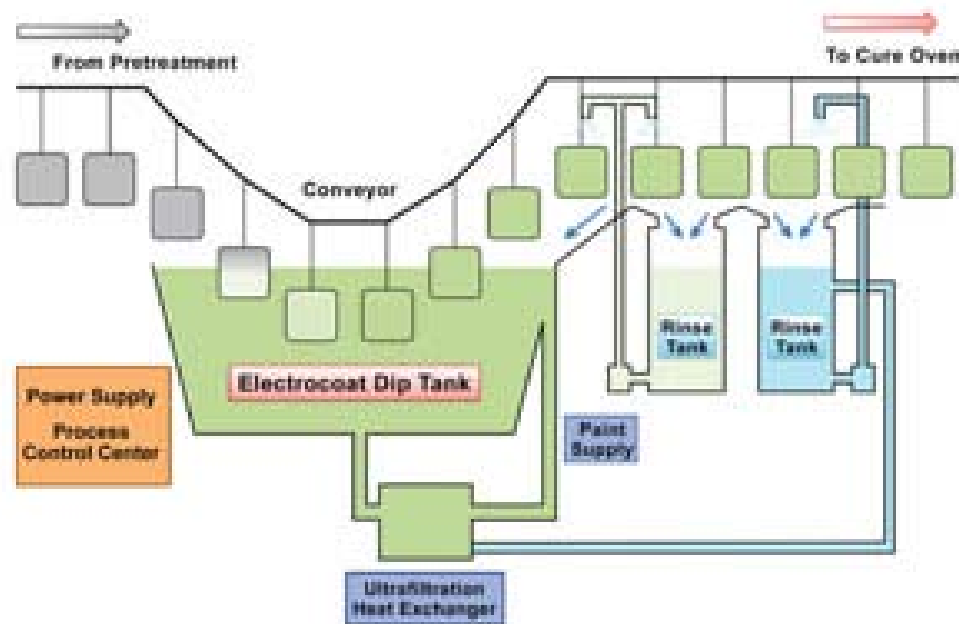


水性飞机涂料的特点

- 与基材更好的湿润性，适用各种预处理的基材
- 膜厚更易控制
- 更强的附着力和柔韧性
- 在适用期间涂层性能稳定
- 对基材表面沾污物不敏感
- 快干
 - 表干: 30-60 minutes (23° C)
 - 重涂: 60-120 minutes (23° C)
- 适用期长，常温6hr
- 适用各种涂装设备
- 对涂装环境要求低

PPG航空电泳底漆--AEROCRON

- 防腐性能优异
- 复杂形状的零部件涂装
- 涂层重量轻
- 涂料利用率高



水性集装箱涂料

中国集装箱行业协会标准要求

序号	项 目		要求或等级	
			外层体系	内层体系
1	耐盐雾性 (600h)	生 锈	10	10
		起 泡	10	10
		边界腐蚀	小于 1 mm	小于 1 mm
2	耐候性 (人工辐射暴露 600h)	颜色变化	ΔE 小于 5	
		粉化等级	不大于 1 级	
3	附着力 (人工辐射 600h 前/后)		1/1	1/1
4	耐冲击性 (人工辐射暴露 600h 前/后)(kg. cm)	正 面	50/50	50
		反 面	20/20	20
5	耐磨性 (CS10, 250g×2, 1000r/min)		---	小于 25mg
6	硬 度		大于 HB	大于 2H
7	耐盐水 168h (25℃, 5%NaCl)		无变化	无变化
8	抗弯曲开裂性 (暴露前/后) (mm)		12/14	12/14

集装箱涂料的国际认证

- 涂料配套体系性能满足国际集装箱出租者协会(IICL)的检测标准（第三方认证为KTA公司认证）
- 箱内面漆的FDA认证
- 水性集装箱涂料供应商
 - Valspar(Aquaguard),MEGA,Hempel(EcoBoxcoat),CMP(EKOMATE),关西，深圳维新，海化院
- 水性集装箱涂料使用厂商
 - 中集

水性集装箱涂料体系

- 水性环氧富锌底漆、水性环氧磷酸锌底漆
- 水性环氧中涂漆
- 水性丙烯酸面漆

涂料体系	标准膜厚 / μm
环氧富锌底漆	25~35
环氧磷酸锌中涂漆	50~70
丙烯酸面漆	105~135

KTA 检验报告



July 29, 2013
Via Email: houpaimin@yahoo.cn

Mr. Peimin Hou
Marine Chemicals Research Institute
4 Jinhu Road
Qingdao 266071
China

SUBJECT: Results of Testing in Accordance with IICL Specification;
KTA-Tator, Inc. Project No. 320360-R1

Dear Mr. Hou:

In accordance with KTA-Tator, Inc. (KTA) Proposal Numbers PN120464 and PN131180 and subsequent wire transfers of authorizing funds dated May 31, 2012, and February 26, 2013, KTA has tested two exterior coating systems and two interior coating systems in accordance with the general and detailed procedures of the Institute of International Container Lessors (IICL). This report contains details of the testing procedures and the results of the corrosive and mechanical evaluations conducted on the specimens.

SUMMARY

Four Marine Chemicals Research Institute (Marine Chemical) coating systems, two exterior and two interior, were tested according to the regimes prescribed in the IICL specification (August 16, 1994). For exterior systems, IICL suggests a minimum of 55 points for the corrosive group (out of a possible 70), 15 points minimum for the mechanical group (out of a possible 25), and no minimum score for the cosmetic group. For interior systems, IICL suggests a minimum of 40 points for the corrosive group (out of a possible 55), and 30 points minimum for the mechanical group (out of a possible 45); there is no cosmetic testing for interior systems. The corrosive group tests include degree of blistering, degree of rusting, and undercutting. The mechanical group tests include adhesion, impact, and abrasion (abrasion for interior systems only). The cosmetic group tests include color and gloss. Individual data for each of the tests conducted is contained in Tables 2 through 7. The numerical scores for each system are contained in Table 1, "Tabulation of Test Scores for Coating Systems According to IICL Specification."

KTA-Tator, Inc. | 115 Technology Drive | 412.788.1300
Pittsburgh, PA 15275 | www.kta.com

Table 1 – Tabulation of Test Scores for Coating Systems According to IICL Specification

Panel ID	Coating System	Sample Code	Exterior or Interior	Corrosive Group Points	Mechanical Group Points	Cosmetic Group Points	Total Points
1 – 12	WEZ-801 WB Zinc Rich Primer (A/B) (30-40µm)	P,A,P,B	Exterior	61	20	3	84
	WEP-1211 WB Intermediate Coat (A/B) (30-40µm)	MA:MB					
	CPA-1203 WB Topcoat (A/B) (30-40µm)	T					
13 – 26	WEZ-801 WB Zinc Rich Primer (A/B) (30-40µm)	P,A,P,B	Interior	49	37.5	Not Applicable	86.5
	WEP-1211 WB Intermediate Coat (A/B) (30-40µm)	MA:MB					
	WEP-1211 WB Intermediate Coat (A/B) (30-40µm)	MA:MB					
27 – 38	WEP-1201 WB Epoxy Primer (A/B) (30-40µm)	P,A,P,B	Exterior	61	21	3	85
	WEP-1211 WB Intermediate Coat (A/B) (30-40µm)	MA:MB					
	CPA-1203 WB Topcoat (A/B) (30-40µm)	T					
39 – 52	WEP-1201 WB Epoxy Primer (A/B) (30-40µm)	P,A,P,B	Interior	49	37.5	Not Applicable	86.5
	WEP-1211 WB Intermediate Coat (A/B) (30-40µm)	MA:MB					
	WEP-1211 WB Intermediate Coat (A/B) (30-40µm)	MA:MB					

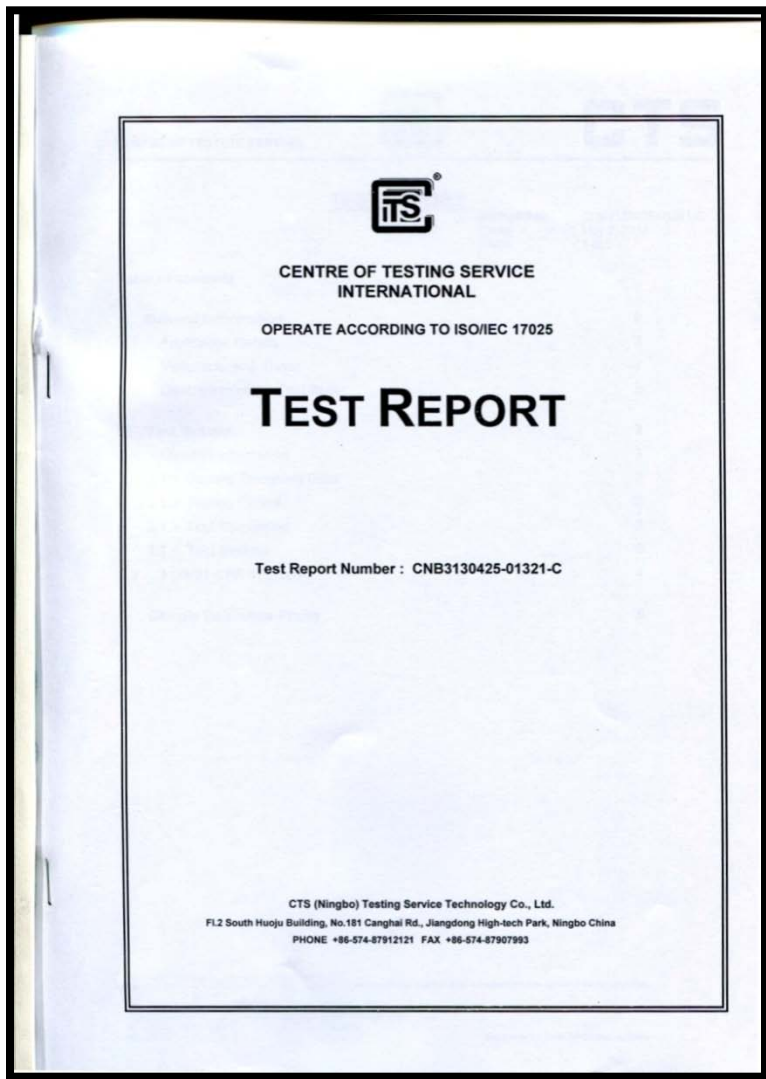
SAMPLES

The above named coating materials were received by KTA from Marine Chemical Research Institute on February 6, 2013 and on February 19, 2013. The coating system designations in Table 1 were provided by and included at the request of Marine Chemicals Research Institute. It should be noted that at no time did KTA witness the preparation or the acquisition of the coating materials.

Marine Chemicals Research Institute | 2 of 6
Results of IICL Exposure Testing

July 29, 2013
JN320360-R1

FDA检测报告



水性涂料环境标志技术要求



- 1994年首次制定水性涂料产品技术要求
 - 1998年第一次修订HJBZ 4-1999;
 - 2002年第二次修订HBC 12-2002;
 - 2005年第三次修订
- 2009年第四次修订
 - 与2005版相比,增加了汽车涂料、道路标线涂料、防腐涂料和集装箱涂料,可以覆盖中国涂料产品的81%,扩大范围37%
 - 增加了水性涂料清洁生产的要求
 - 增加了APEO的禁用要求和明确了邻苯二甲酸酯类的禁用种类

细化VOC的限制要求

表3 产品中有害物限量

产品种类	墙体涂料				集装箱涂料		道路 标线 涂料	防腐 涂料	汽车 涂料	木器 涂料	腻子 (粉状、 膏状)
	内墙涂料		外墙 涂料	底漆	底漆	中涂/ 面漆					
	光泽 (80°) ≥20	光泽 (80°) <20									
挥发性有机化合物 (VOC)	≤50 g/L	≤80 g/L	≤ 100 g/L	≤50 g/L	≤300 g/L	≤150 g/L	≤150 g/L	≤150 g/L	≤150 g/L	≤200 g/L	≤10 g/kg

高固体份、无溶剂防腐涂料--压载舱涂料

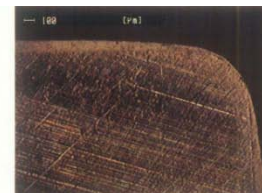
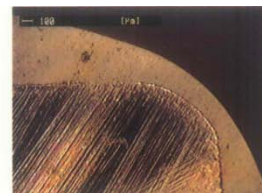
- 《船舶压载舱保护涂层性能标准》（PSPC）
- 要求涂料的使用寿命**15年**，平面钢板表面的锈蚀面积小于**3%**，焊缝和边角处小于**20%**。
- 浅色的环氧涂料体系，对表面处理、涂装质量、涂料的性能要求全面控制。
- 增加涂料的冷凝舱和摇摆舱模拟试验、耐阴极剥离试验、柔韧性试验。



压载舱涂料类型

- 压载舱涂料主要品种

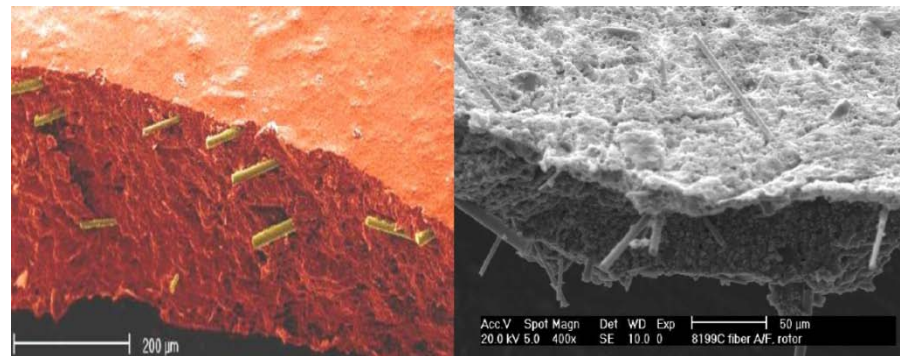
- 有溶剂型改性环氧涂料
- 溶剂型纯环氧涂料
- 无溶剂环氧涂料



- 前二类占90-95%，无溶剂环氧涂料占5-10%。
- 无溶剂环氧涂料具有内应力低、边角的涂装保留率好和防腐性能优的特点，
- 无溶剂环氧涂料不含溶剂，黏度高，涂料的基材的湿润性较差，要求较高的表面处理水平。主要在欧美船厂使用。

压载舱涂料的改进

- 提高压载舱涂料的抗开裂性
- 添加特殊的纤维增强



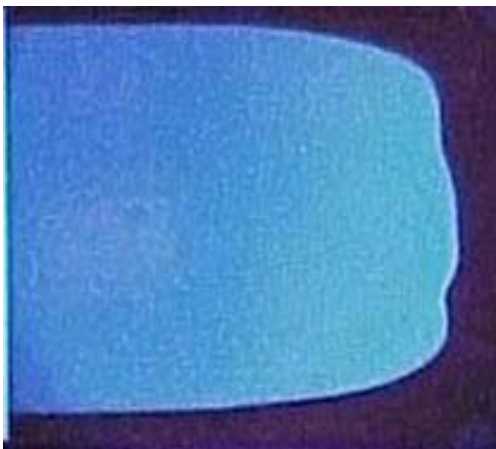
涂料品种	断裂伸长率%	附着力 MPa	耐磨性 g/600 转	收缩率%	内应力 MPa
A	0.57	18.3	0.123	2.62	16.1
B	0.60	21.3	0.123	1.57	11.1
C	0.48	18.0	0.172	0.48	9.7
D	0.63	12.0	0.155	1.71	6.7
加纤维	0.90	24.0	0.135	0.95	5.4

光学活性颜料涂料（OAP涂料）

- 消除漏涂点、发现针孔、保证膜厚



无荧光涂料



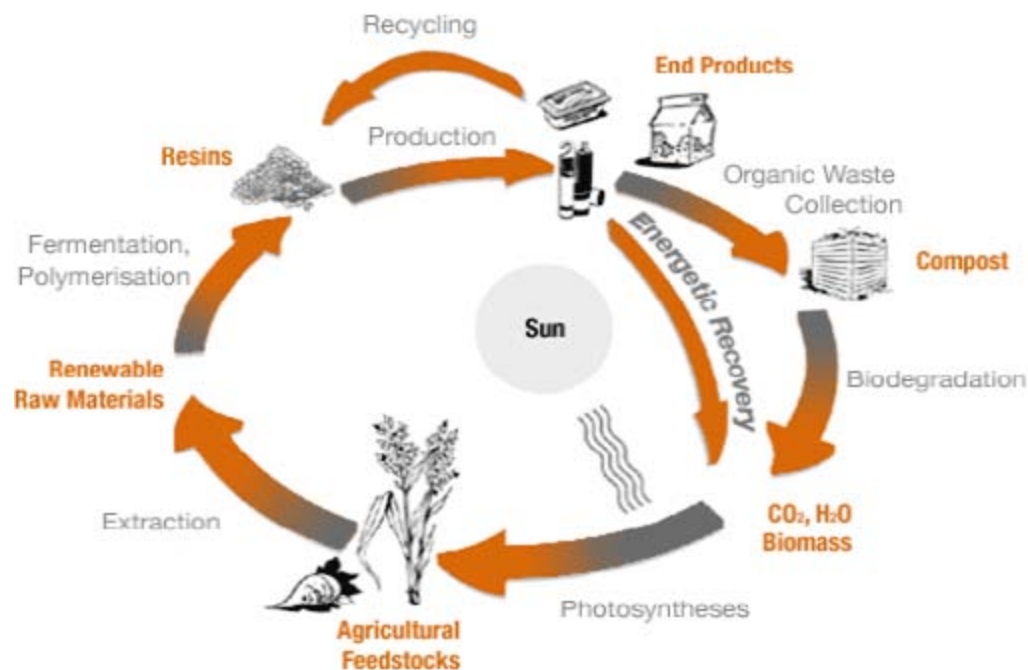
荧光涂料



涂层质量检查

可再生涂料原材料研究

Sustainable Coatings

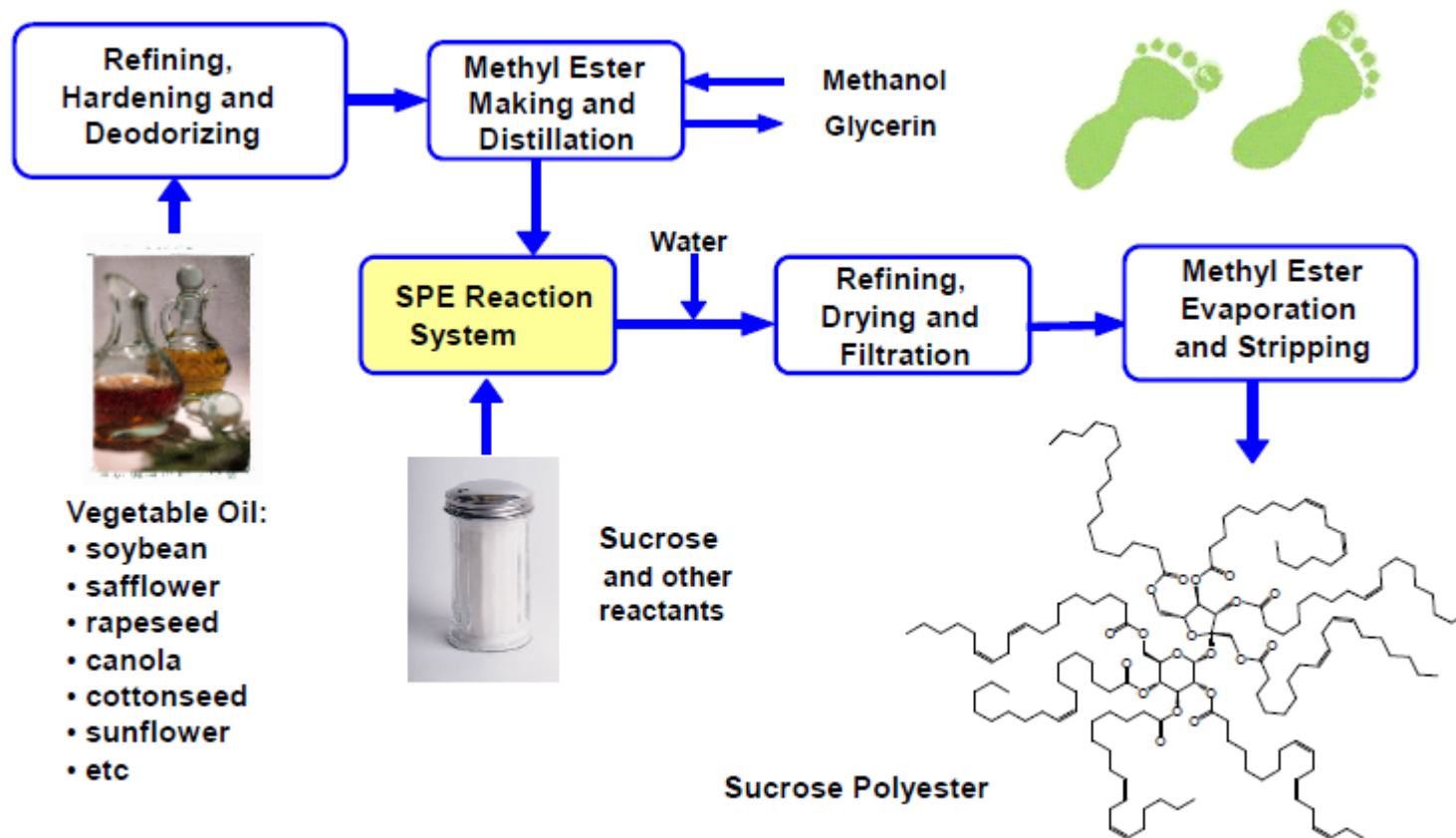


生物可降解验证

可再生成分验证

环境足迹核算（碳足迹、水足迹等）

蔗糖酯技术



11

P&G

CCP



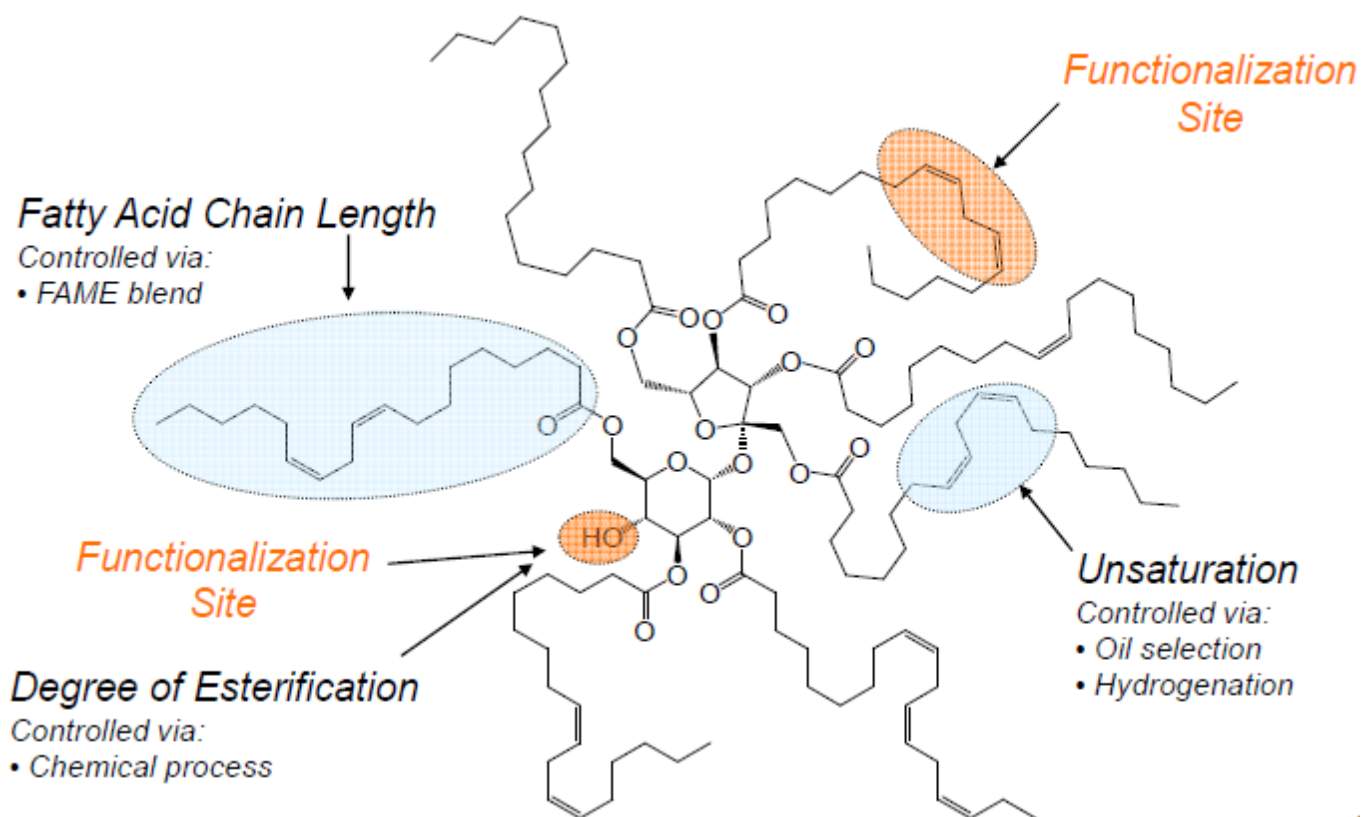
SKLM

海洋涂料国家重点实验室
STATE KEY LABORATORY OF MARINE COATINGS

MCRI

海洋化工研究院
MARINE CHEMICAL RESEARCH INSTITUTE

蔗糖酯的结构



蔗糖酯醇酸涂料性能

项目	CHEMPOL MPS 801-4460	CHEMPOL MPS 801-9000	普通醇酸涂料
体积固含量 %	76.6	78.6	50.6
可再生原料含量 %	41	45	24
粘度 KU	80	78	84.3
光泽 20° 60°	83, 93	84, 93	85, 92
干燥时间表干min	90	90	50
实干 hr	4	4	7
耐溶剂 MEK	145	160	55

- ✓ VOC低
- ✓ 可再生原料用量高
- ✓ 涂料性能和经济性与普通醇酸涂料相当
- ✓ 2009年美国EPA总统绿色化学挑战奖

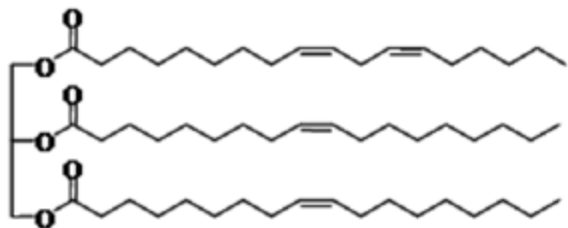
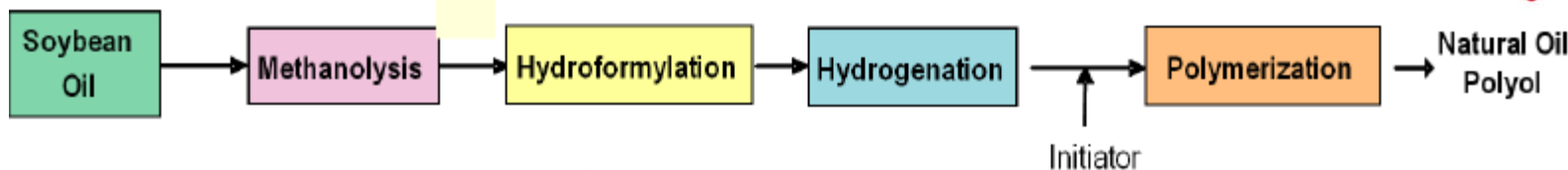


海洋涂料国家重点实验室
STATE KEY LABORATORY OF MARINE COATINGS



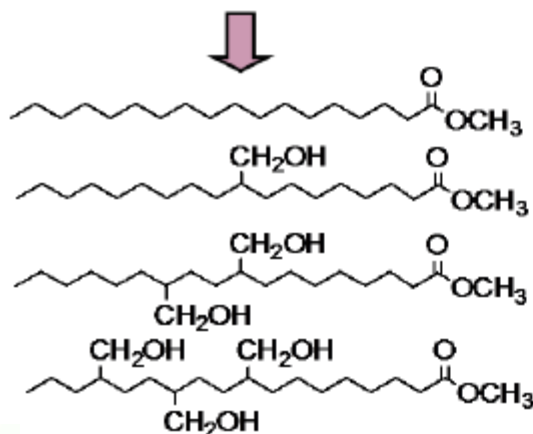
海洋化工研究院
MARINE CHEMICAL RESEARCH INSTITUTE

植物油多元醇技术



Fatty Acid Triglyceride

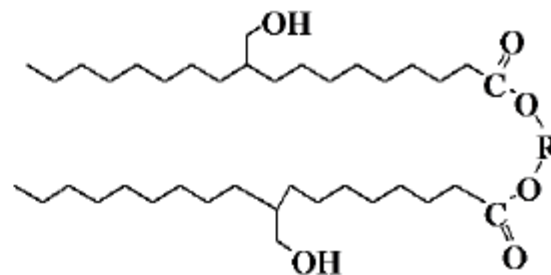
- Unique hydroformylation process
- Various functionality and molecular weight



Monomer



Initiator



NOP



RENUVA™
Renewable Resource Technology

植物油多元醇性能

Polyols	OH (mg/g)	EW (g/mol)	Functionality (Theory)	MW (g/mol) (Theory)
NOP 1 (DWD 2080.01)	130.6	429	1.9	748
NOP 2	159.8	350	2.4	773
NOP 3	171.9	326	2.7	784
NOP 4 (QRXP 1824)	170.7	328	3.0	798
NOP 5 (QRXP 1825)	209.7	267	3.8	820
Poly(caprolactone)	187	300	3	900
PARALOID™ acrylate polyol AU-750	187	400	12.5	5000

NOP grades	NOP Mn	Renewable C content
DWD 2080.01	800	80
DWD 2150.01	1500	87
DWD 2200.01	2000	89

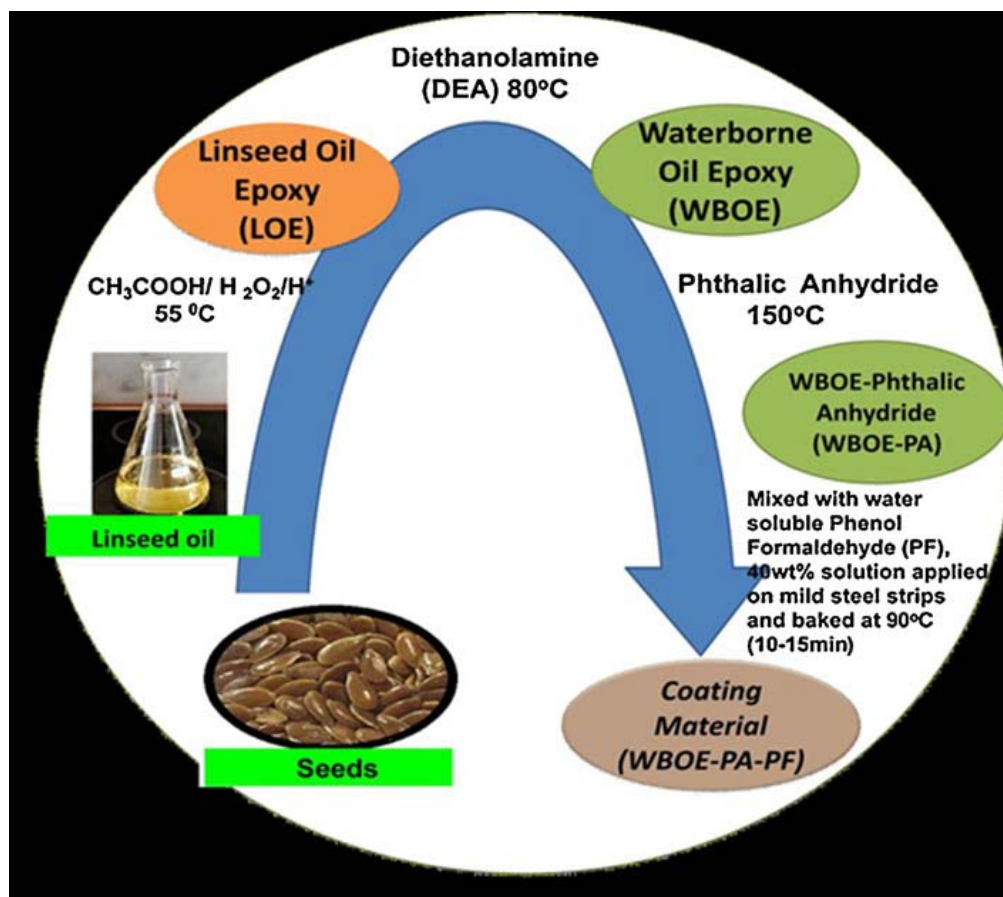
植物油多元醇



普通聚酯多元醇

高活性
羟基含量高
官能团分布可控
颜色浅
气味小

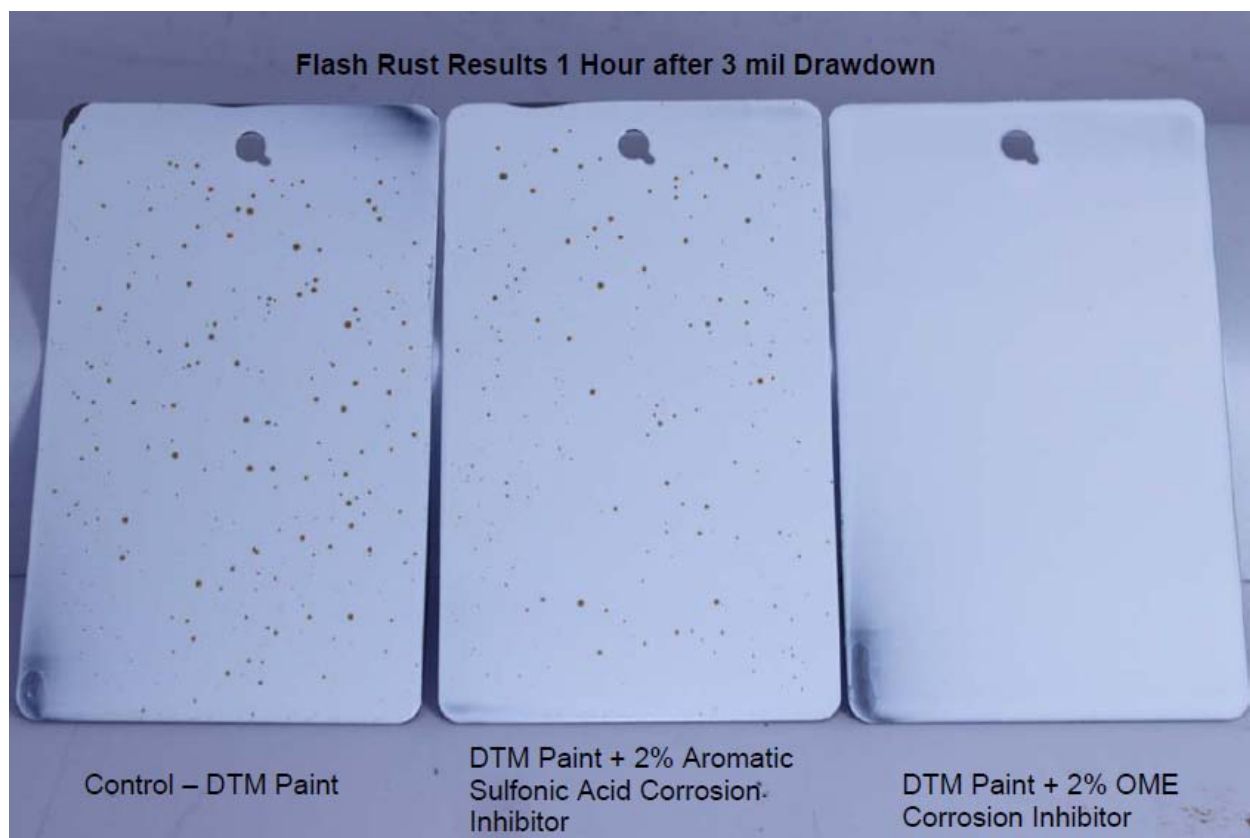
水性植物油环氧树脂



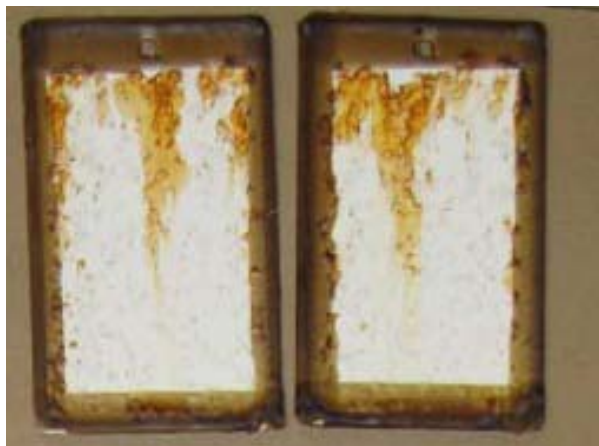
M.Y. Shah, S. Ahmad / Progress in Organic Coatings 75 (2012) 248–252

非重金属防锈颜料、缓蚀剂的研究

有机金属脂缓蚀剂



有机金属脂缓蚀剂



2% 有机缓蚀剂A
80 μ m



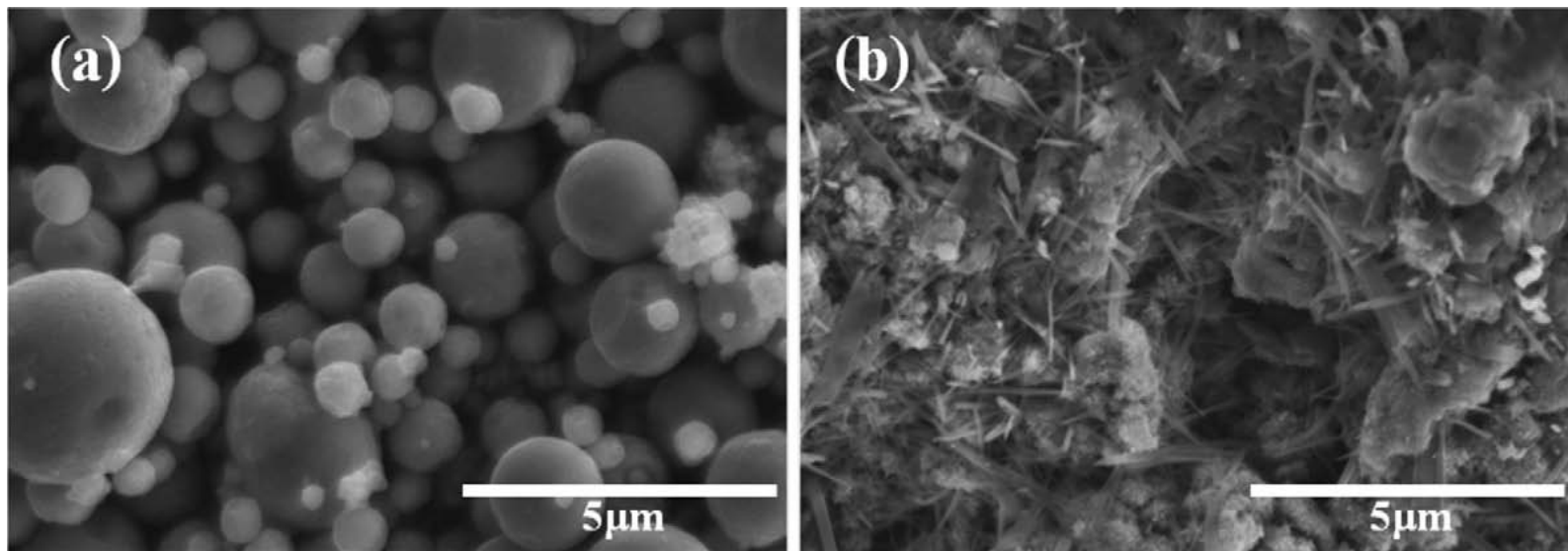
2% 有机缓蚀剂B
80 μ m



不含 有机缓蚀剂
125 μ m

370小时盐雾试验

锌粉腐蚀的微观形貌—SEM



(a) 试验前

(b) 试验后

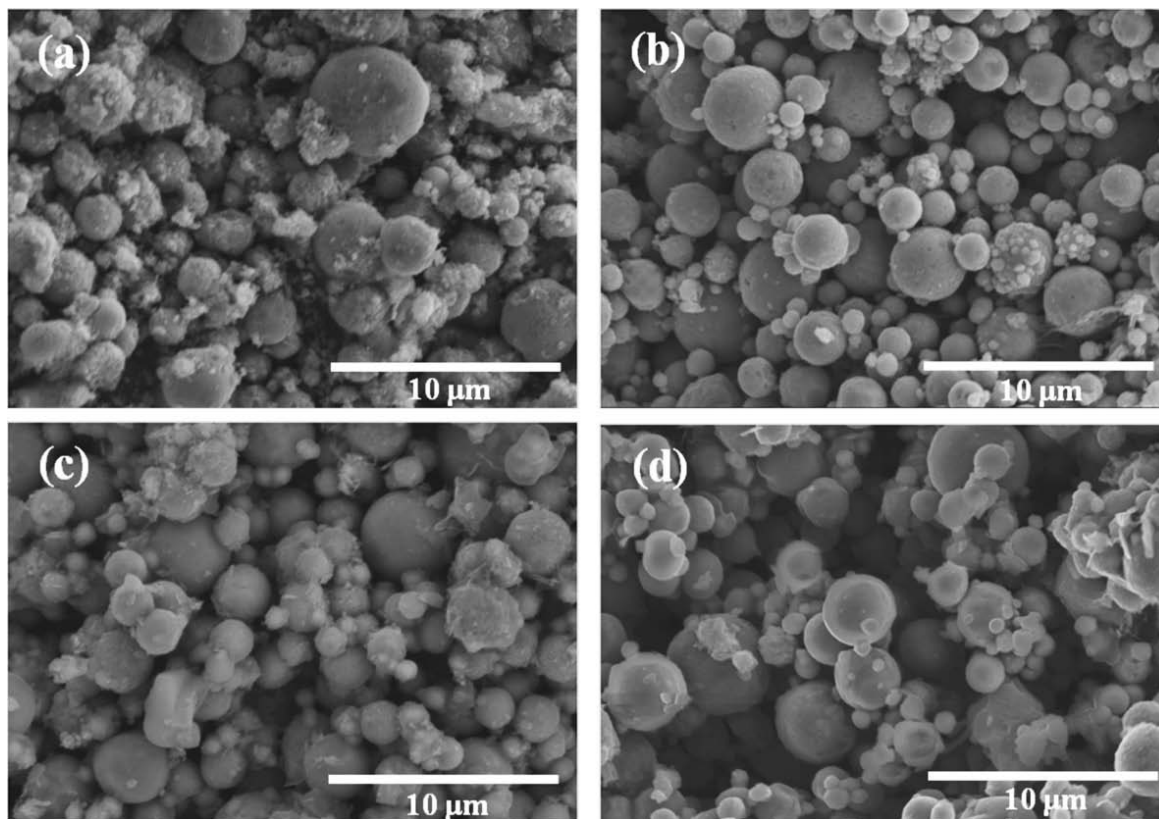
4 个腐蚀循环试验

(5% NaCl solution, 270 min. and drying (35% RH, 40 °C, 90 min).)

Ji Hoon Park Republic of Korea

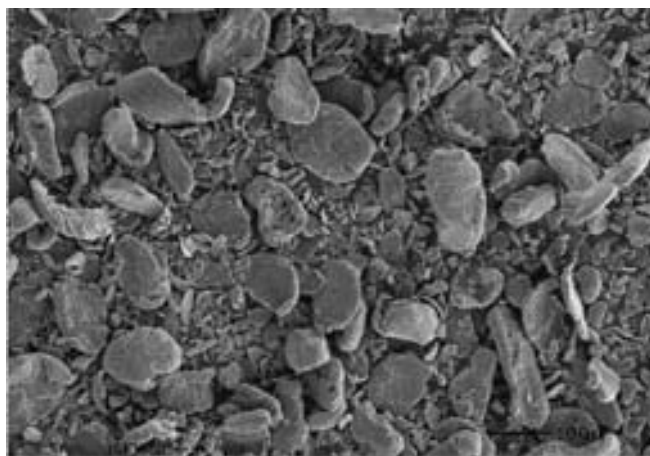
Progress in Organic Coatings 74 (2012) 25– 35

各种改性锌粉的微观形貌



ZP1 (a), ZP2 (b), ZP3 (c), ZP4 (d) after 4 cycles of corrosion test , salt spray (5% NaCl solution, 270 min.) and drying (35% RH, 40 °C, 90 min).

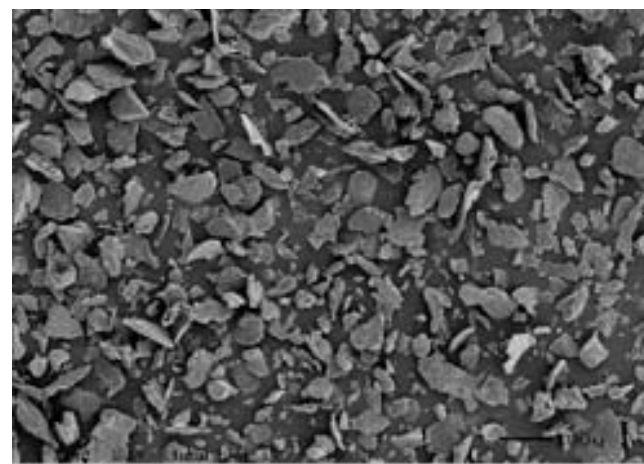
牺牲型防锈颜料--镁粉



Title: 250675
Comment: LNZ 60 HENK

Date: 06-28-2005 Time: 11:05
Filename: 20050510

Al 5%, Mg 95%



Title: 254017
Comment: A2313 POWDER

Date: 10-11-2005 Time: 11:05
Filename: HENK10

Al 9.5%, Mg 90.5%

盐雾试验2000hrs

Competitive
Fully
Chromated
System

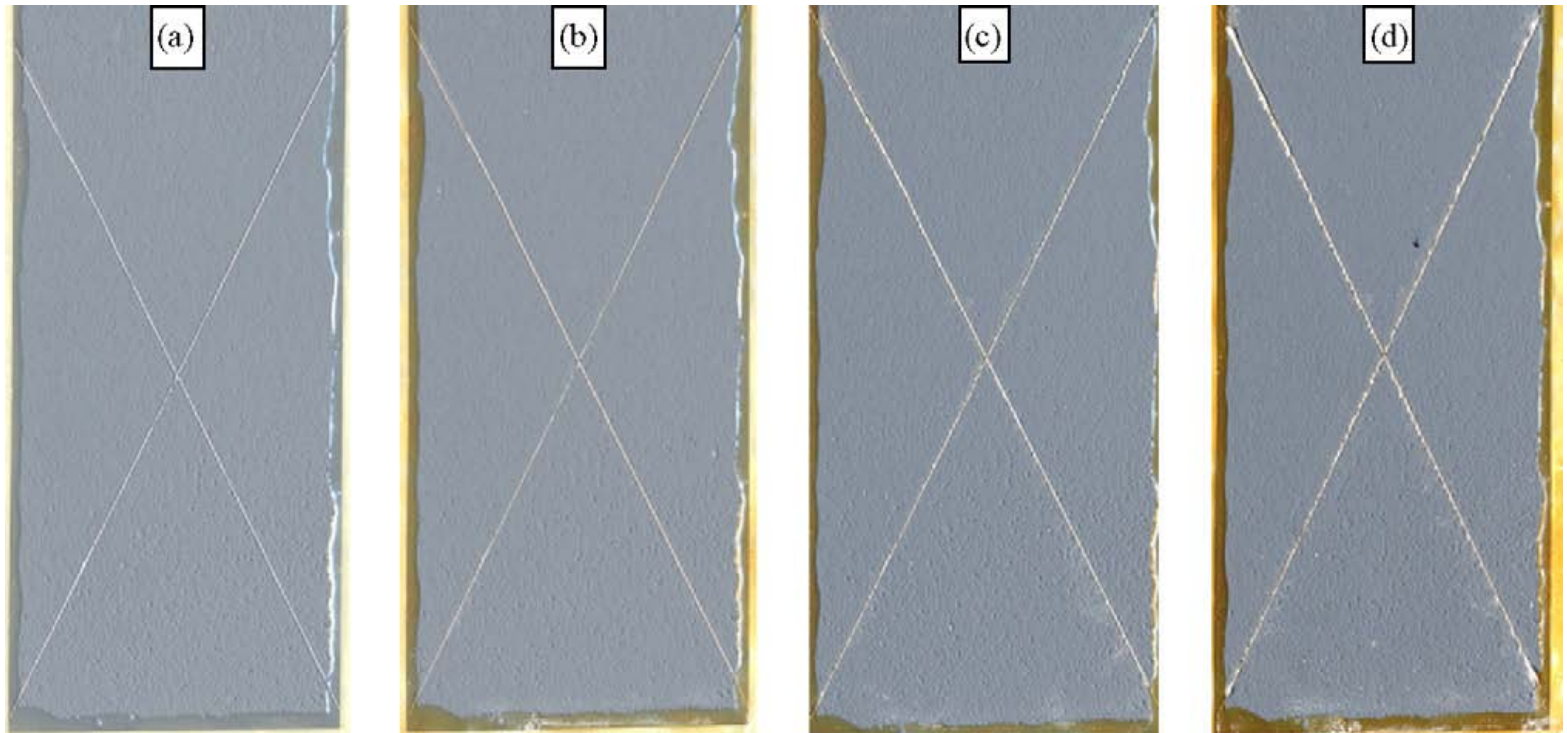
Competitive
Fully
Chromated
System

2100P003

2100P003

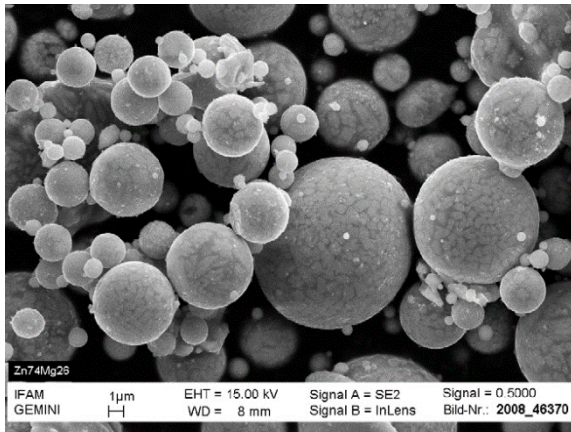


循环腐蚀试验- Prohesion™ (ASTM D5894-96)

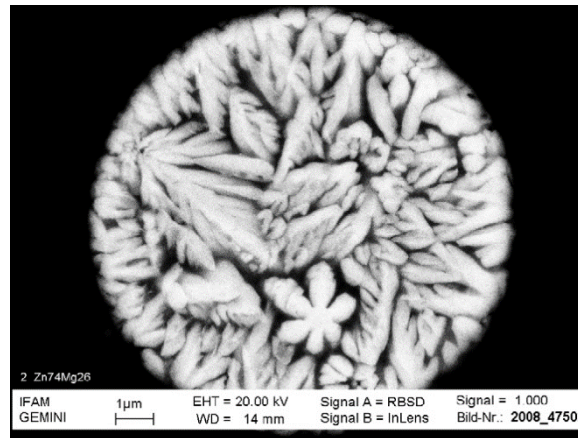


NDSU Mg-Rich primer Hybrid N3300 at 50% PVC with topcoat at
(a) 0-h, (b) 1200-h, (c) 3000-h, (d) 4800-h exposure.

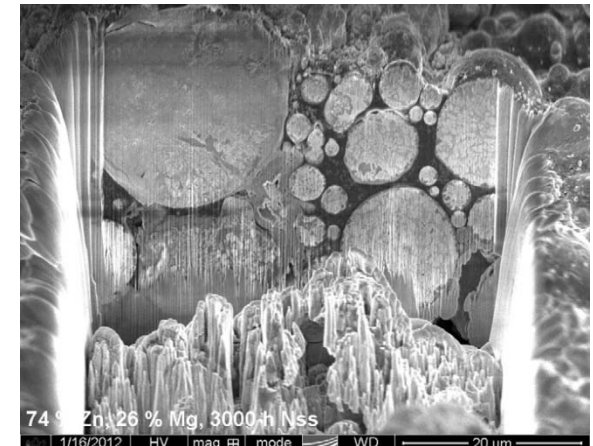
含镁锌粉



Particle shapes 74 wt% zinc.



Micro structure 74 wt% zinc.



FIB-SEM 74 wt% after 3000 h salt spray test

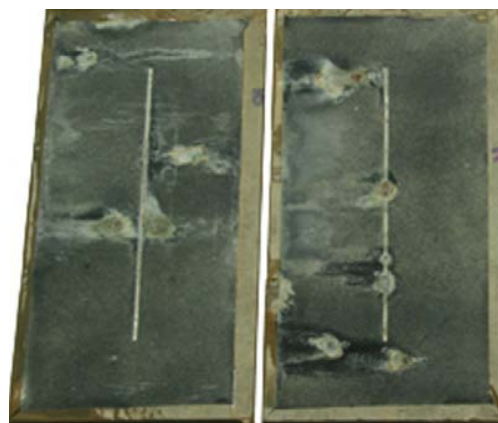
P. Plagemann et al. / Progress in Organic Coatings 76 (2013) 616– 625

3000小时盐雾试验



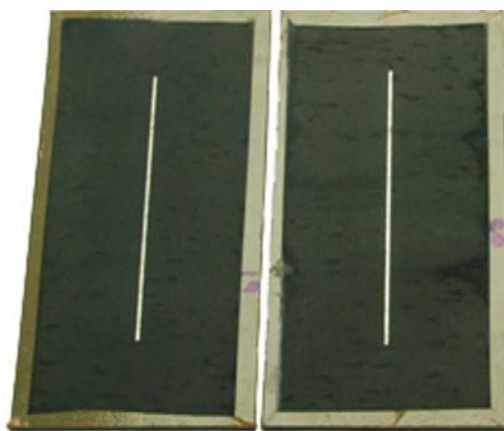
Zinc

20 mm



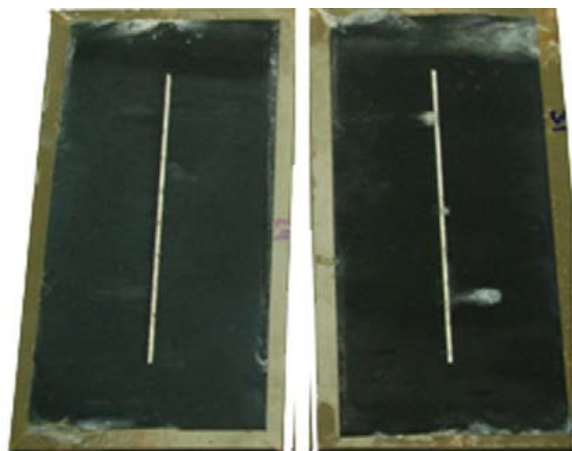
Magnesium

20 mm



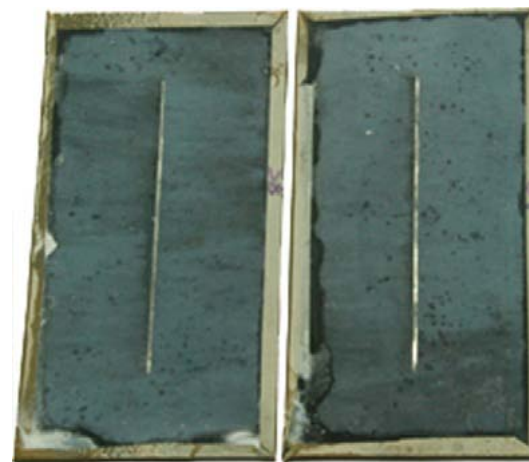
74% Zinc

20 mm



80% Zinc

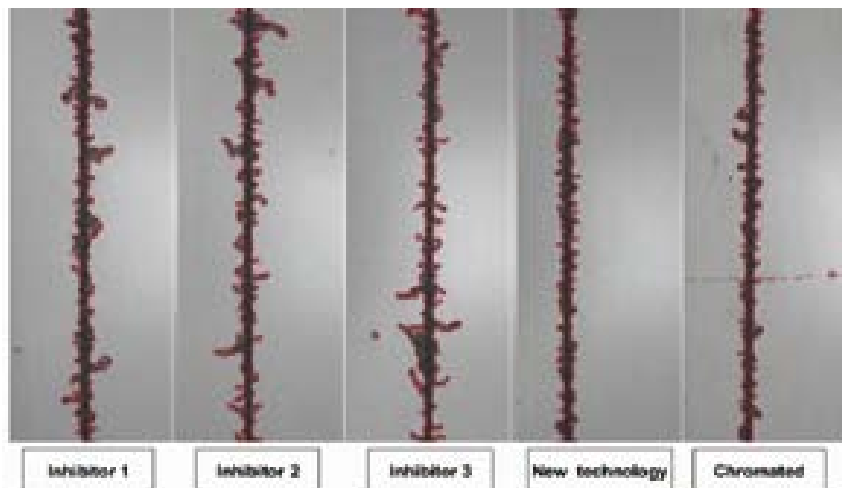
20 mm



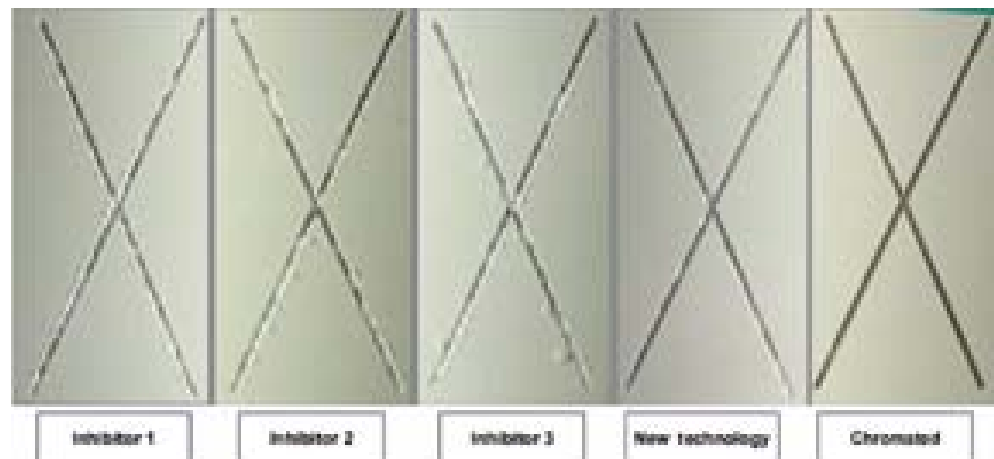
84% Zinc

20 mm

无铬铝材防腐涂料



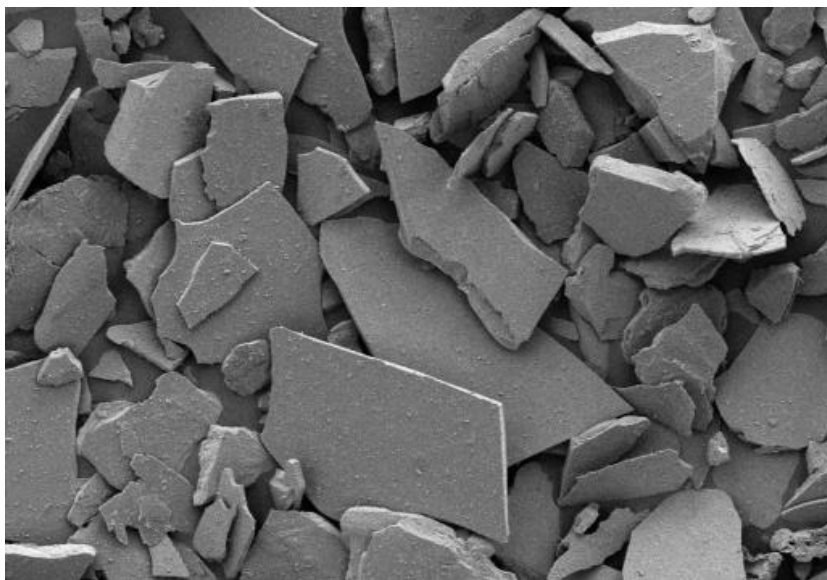
2000 hours filiform corrosion (EN 3665) test



2.000 hours neutral salt spray (ASTM B-117)

Peter Visser European Coatings JOURNAL 12 2010

普通云母氧化铁和微粉化云母氧化铁



IMO的SEM图
100 % 小于100 μm ,
63 μm 的筛余率5 - 35 %

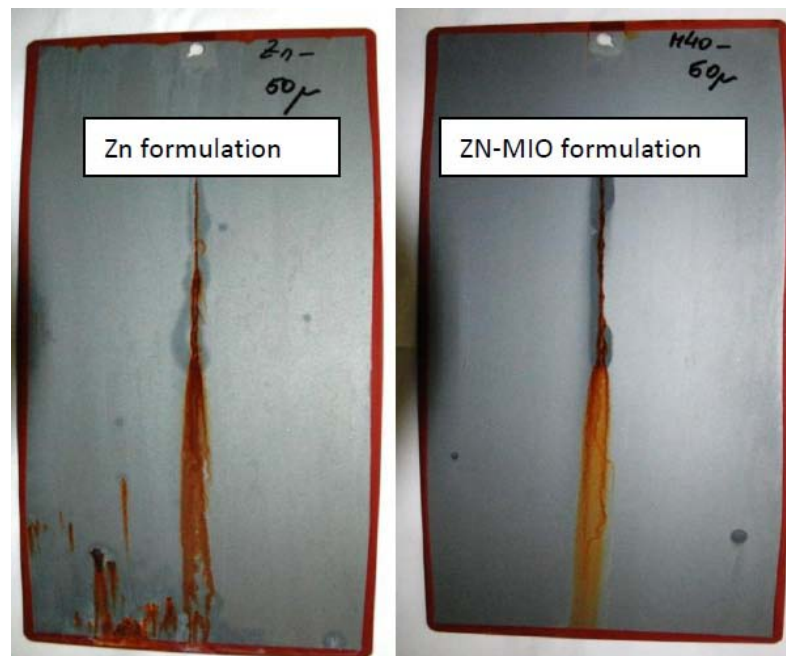


KMI公司IMO的光学显微镜图
98%小于40 μm

微粉化云母氧化铁的应用



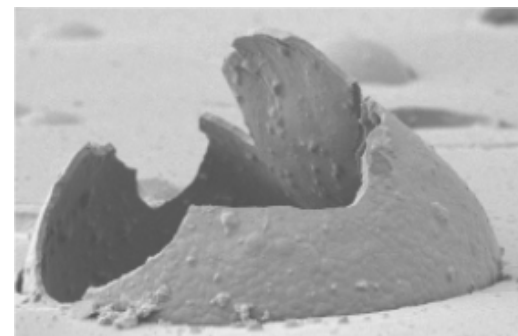
ISO 20340循环腐蚀试验.



富锌涂料

用MIOX Micro 40,
代替50% Zn

自修复防腐涂料

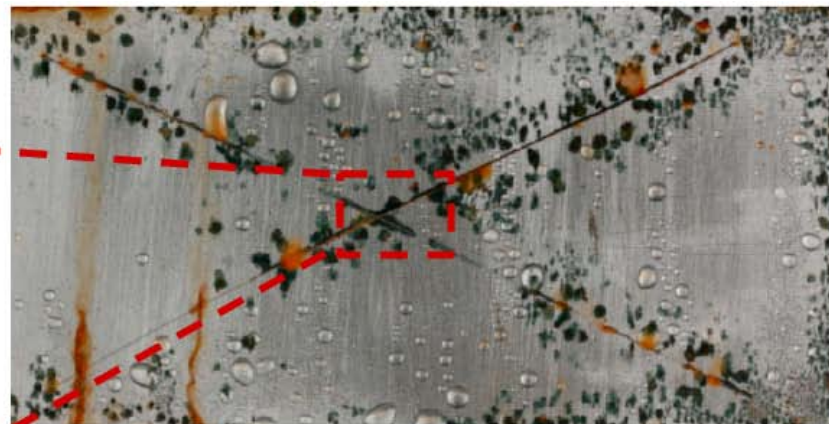


- 自修复涂料是一种新型智能涂料；
- 通过修复剂的释放，在开裂和破损处修复涂层，保持涂层的完整性，涂层继续具有保护性和功能性。将在防腐涂料中很好的应用。

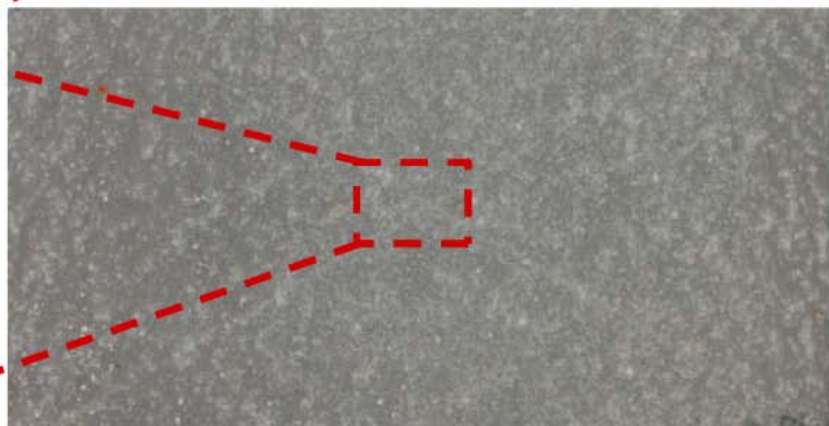


自修复防腐涂料的性能

普通涂料



自修复涂料



聚苯胺防腐涂料

■ 机理

- 聚苯胺使金属表面钝化
- 聚苯胺与金属形成化合物,使电位上升
- 阳极保护作用
- 屏蔽作用

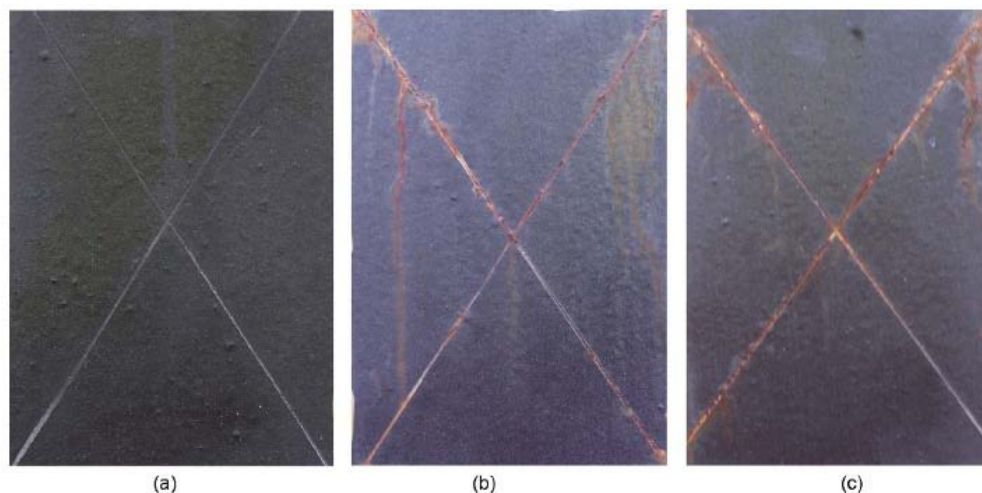
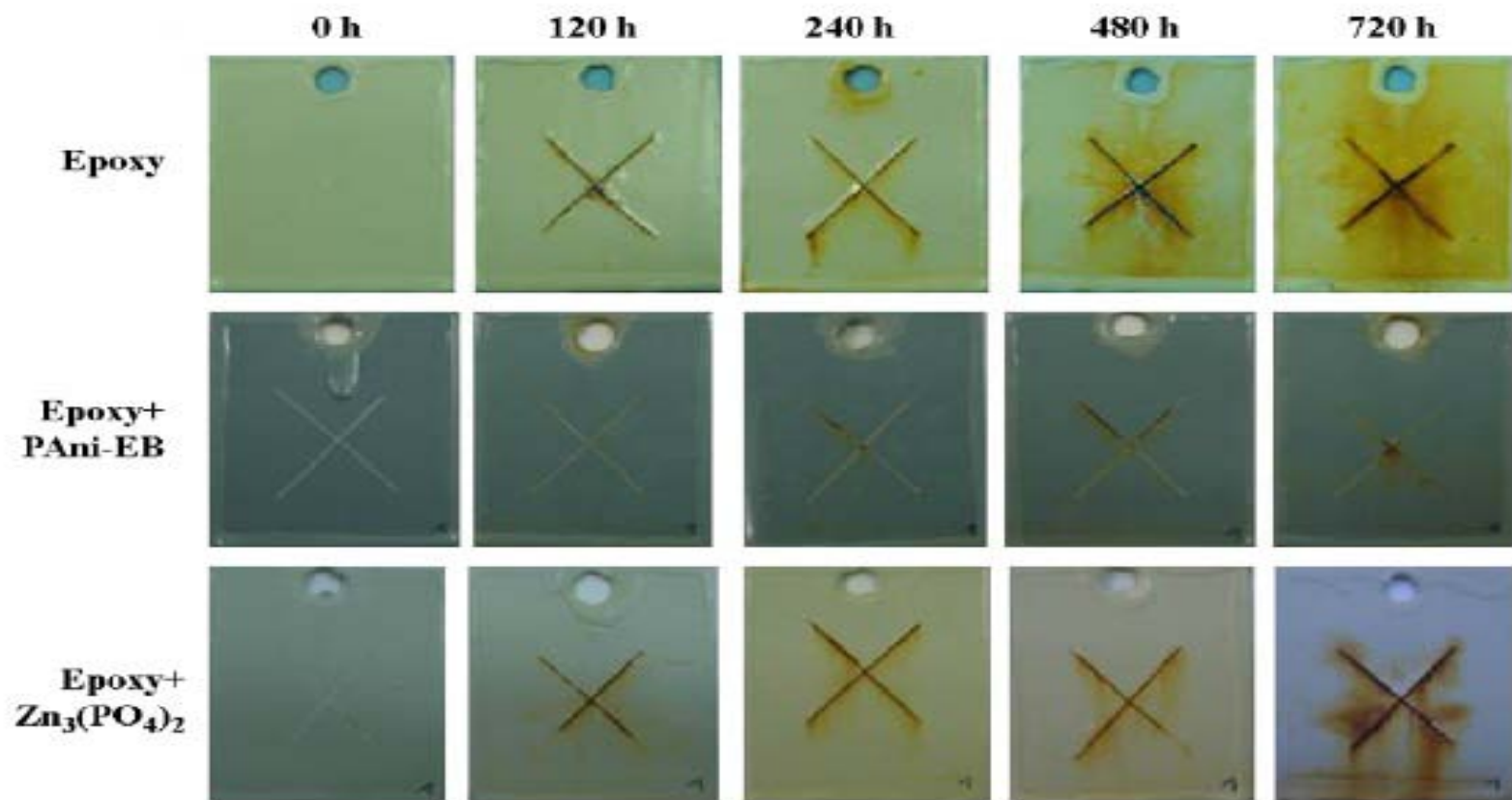


Fig. 8. Photograph of salt spray exposed panels (a) 20% PVC, (b) 25% PVC, and (c) 30% PVC.

聚苯胺防腐涂料的性能

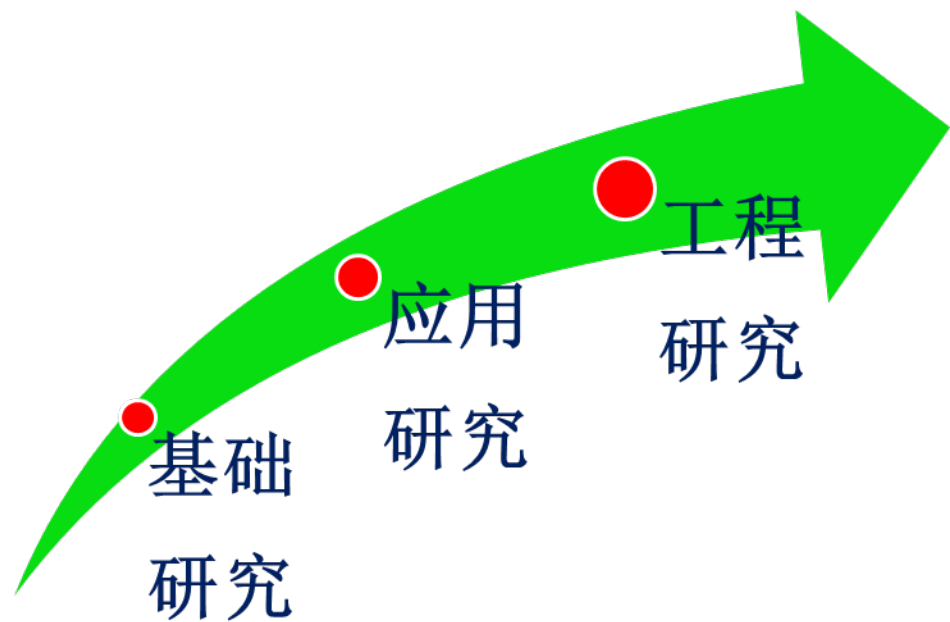


epoxy + PAni-EB and epoxy + $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ before and after 120, 240, 480 and 720 corrosion cycles.



学术界

工业界



未来的涂料会更环保，更可持续！



谢谢
Q&A?

tjgui@163.com

