



## (12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102672157 A

(43) 申请公布日 2012. 09. 19

(21) 申请号 201210121185. 2

*C09D 5/38* (2006. 01)

(22) 申请日 2012. 04. 23

(71) 申请人 广西民族大学

地址 530006 广西壮族自治区南宁市大学东  
路 188 号

(72) 发明人 袁爱群 杨博 王璟 马少妹

(74) 专利代理机构 广西南宁汇博专利代理有限  
公司 45114

代理人 邹超贤

(51) Int. Cl.

*B22F 1/00* (2006. 01)

*C09C 3/08* (2006. 01)

*C09C 1/62* (2006. 01)

*C09D 5/10* (2006. 01)

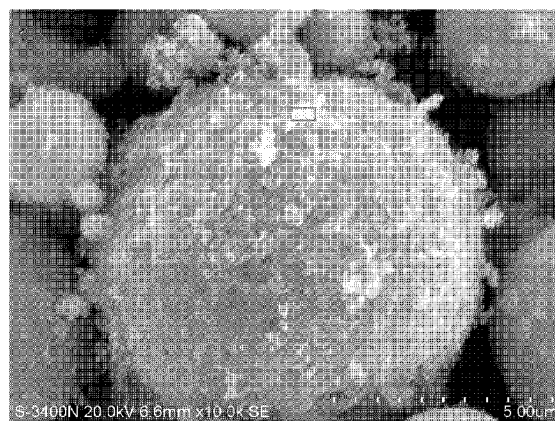
权利要求书 1 页 说明书 5 页 附图 3 页

(54) 发明名称

一种有机物键合型锌粉及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种有机物键合型锌粉及其制备方法,其原料组成和质量份数为:球形锌粉 10~12 份、有机胺 2~6 份、水 3~15 份。制备方法是将球型锌粉投入反应釜的有机胺水溶液中,在室温或 35~60℃低温加热条件下进行化学反应 20~40min,过滤,滤液回收使用,将锌粉洗涤接近中性,干燥,粉碎得到有机键合型锌粉产品。本发明的制备方法得到有机物化学键合型锌粉,增加了球形锌粉的物理屏蔽性能,改善球形锌粉涂料的早期防腐蚀性能,不改变原有锌粉的导电性能,提高其综合防锈性能;其反应条件要求不高,工艺简单,操作容易,易于工业化生产,且滤液回收使用,生产成本较低,经济效益和社会效益较好。



1. 一种有机物键合型锌粉,其特征在于:其原料组成和质量份数为:球形锌粉 10 ~ 12 份、有机胺 2 ~ 6 份、水 3 ~ 15 份。
2. 根据权利要求 1 所述的有机物键合型锌粉,其特征在于:所述的有机胺包括三乙醇胺、二乙醇胺和一乙醇胺中一种以上。
3. 根据权利要求 1 所述的一种有机物键合型锌粉的制备方法,其特征在于:包括反应、过滤、洗涤、干燥工序,工艺步骤如下:
  - (1) 溶解:将水和有机胺投入反应釜中,启动搅拌装置,在室温下制备有机胺水溶液;
  - (2) 反应:将球型锌粉投入反应釜的有机胺水溶液中,在室温或低温加热条件下对锌粉进行化学反应;
  - (3) 过滤:将第(2)步反应产物过滤,滤液回收使用,得到经有机化处理的锌粉待进一步处理;
  - (4) 洗涤:将有机化处理的锌粉洗涤接近中性;
  - (5) 干燥和粉碎:将洗涤的有机化处理锌粉进行干燥,并粉碎得到有机物键合型锌粉产品。
4. 根据权利要求 3 所述的制备方法,其特征在于:所述的室温为 20 ~ 35℃,低温加热为 35 ~ 60℃。
5. 根据权利要求 3 所述的制备方法,其特征在于:所述的化学反应控制反应时间为 20 ~ 40min。

## 一种有机物键合型锌粉及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于金属粉体制备技术领域,涉及锌粉制备的方法,特别涉及一种有机物键合型锌粉的制备方法。

### 背景技术

[0002] 富锌涂料中成膜物的导电性能差,必须增加锌粉含量以保证导电性。美国钢结构涂装协会 SSPCPaint-20 中规定:有机富锌涂料锌粉占干膜质量不少于 77%,无机富锌涂料锌粉占干膜质量不少于 74%,因此无论是有机型还是无机型涂料,最大的特点是配方中锌粉含量高,锌粉的用量占了很大的比例。

[0003] 腐蚀机理研究认为富锌底漆中的大量锌粉能够与钢板紧密接触而起到导电和牺牲阳极的作用,富锌涂层的保护作用包括前期阴极保护作用和后期由于锌粉腐蚀产生的致密产物堵塞涂层孔隙而导致的屏蔽作用。在腐蚀的前期,通过锌粉的溶解牺牲对钢铁起阴极保护作用;在后期,随着锌粉的腐蚀,在锌粉颗粒中间沉积了许多腐蚀产物,这些致密而微碱性腐蚀产物不导电,填满了颜料层,阻挡屏蔽腐蚀因子的透过,即后阶段是由屏蔽作用而起防腐效果的。当水分侵入到漆膜内,锌粉和钢基材之间即形成微电池,由于 Zn 的电化学电位比 Fe 负得多,所以锌粉优先被腐蚀,从而对钢铁起到阴极保护作用。在缺乏电解液的情况下(如干燥或偶尔润湿的大气环境)Zn 的腐蚀很慢,没有阴极保护作用,钢铁是被边缘屏蔽作用保护的,也有学者认为,富锌涂层屏蔽作用要远远大于电化学作用,尤其是在早期。

[0004] 目前,国内外工程中实际应用的富锌涂料均属球锌涂料,即均以球状锌粉为填料。在球锌涂料中为了追求高的干膜含锌量,以保证涂层的导通性和使用寿命,料浆中锌粉的加入量高达 80%以上。如此大量的添加锌粉已大大超过亚颜料的临界体积浓度(CPVC),这时涂层中粘结剂的量不足以填充球锌颗粒间的孔隙,这就注定涂层结构的多孔性,孔隙度大,屏蔽性差。同时,涂层中锌粉含量过高,涂层就易多孔,引起横向共聚破坏(分层)。所以富锌涂料作为底漆的时候,必须配合中途漆和面漆使用,而且在涂装底漆后要隔离水分,否则漆膜容易出现锈斑。富锌底漆上若再涂覆其它高固体组分面漆,便会使面漆生成起皮的倾向增加。另外若为了增强涂层的防蚀能力而加厚涂膜,会使涂层在干燥过程中产生收缩,从而易出现裂纹的倾向。在施工时也经常发生因球锌沉淀而造成的堵枪、堵管故障,从而影响了涂装质量和施工效率。同时,由于其干膜含锌量在 80%以上,从而使钢铁基材在焊接与切割时产生大量的锌蒸汽,可能会致使工作人员产生“锌热病”。但若干膜含锌量降至 50%以下或采用不含锌粉的防锈底漆会严重降低涂层的阴极保护性能和抗蚀性能。目前,国内市场上还没有一种既具有优良的抗蚀性能,同时又又不带来“锌热病”危害的可焊接底漆

[0005] 为了解决球形锌粉的这一问题,人们将球形锌粉通过机械加工等方法转变为片状锌粉,发现片状的锌粉与球状锌粉相比具有屏蔽作用强、抗沉降性好、锌粉用量少等优点,可以产生“迷宫”效应而具有物理防锈作用,从防锈效果来说,比球形锌粉略胜一筹,但球状

锌粉比片状锌粉更容易分散。重要的是,无论是机械加工还是电化学法制备片状锌粉,其工艺复杂,产品价格昂贵,应用推广有一定的难度。有的研究考虑到两者的优缺点,将球状锌粉和片状锌粉进行复配使用,防锈性能有一定改善,但要求两种锌粉的颗粒大小相匹配、片状锌粉的含量占50%左右,实际上,分散和成本问题没有得到很好的解决。有的研究则利用一些表面活性剂吸附在锌粉表面来改善片状锌粉的分散性,但是还未见实际使用报道。由于在涂层中的球状锌粉球锌之间是以点接触的形式行在于涂层,而锌粉的体积浓度远远超过了CPVC,粘结剂不足以填补涂层间的孔隙,从而形成了如图6所示的多孔隙的涂层结构。这样,腐蚀性介质很容易沿孔隙渗入,从而导致涂层的过早腐蚀破坏,涂层早期防锈不好。目前,正如以上所述“人们将球形锌粉通过机械加工等方法转变为片状锌粉,发现片状的锌粉与球状锌粉相比具有屏蔽作用强、抗沉降性好、锌粉用量少等优点”。为了开发不影响锌粉的导电作用,在其原有电化学防锈性能的基础上增加物理屏蔽性能以强化其综合防腐性能,可以利用金属锌或氧化锌具有两性的特性,使有机胺与锌粉发生反应。对锌粉表面进行有机化处理,使锌粉表面长出片状颗粒物。

### 发明内容

[0006] 本发明的目的是为了克服球形锌粉和片状锌粉存在的缺陷及不足,使锌粉与有机物产生化学键合作用,具备优良物理屏蔽性能和电化学防锈性能为一体的锌粉,而提供一种有机物键合型锌粉的制备方法。

[0007] 本发明是这样实现的:

[0008] 一种有机物键合型锌粉,其原料组成和质量份数为:球形锌粉10~12份、有机胺2~6份、水3~15份。

[0009] 以上所述的有机胺包括三乙醇胺、二乙醇胺和一乙醇胺中一种以上。

[0010] 一种有机物键合型锌粉的制备方法,包括反应、过滤、洗涤、干燥工序,以锌粉和有机胺为原料,在一定条件下进行化学反应,使锌粉与有机胺产生化学键合作用在锌粉表面生长毛片状颗粒,制备有机物键合型锌粉,工艺步骤如下:

[0011] (1) 溶解:将水和有机胺投入反应釜中,启动搅拌装置,在室温下制备有机胺水溶液;

[0012] (2) 反应:将球型锌粉投入反应釜的有机胺水溶液中,在室温或低温加热条件下进行化学反应。

[0013] (3) 过滤:将第(2)步反应产物过滤,滤液回收使用,得到经有机化处理的锌粉待进一步处理。

[0014] (4) 洗涤:将有机化处理的锌粉洗涤接近中性。

[0015] (5) 干燥和粉碎:将洗涤的有机化处理锌粉进行干燥,并粉碎得到有机键合型锌粉产品。

[0016] 以上所述的室温为20~35℃,低温加热为:35~60℃。

[0017] 以上所述的化学反应控制反应时间为20~40min。

[0018] 本发明的优点和积极效果:

[0019] 1. 本发明有机物键合型锌粉,对锌粉的表面进行有机化处理,得到有机物键合型锌粉,增加了锌粉的物理屏蔽性能,提高球型锌粉的早期化学防锈性能和在涂料中的综合

防腐性能。

[0020] 2. 本发明提供的有机物键合型锌粉的制备方法,得到的有机键合型锌粉,不改变原有锌粉的导电性能,可以按照原来的配方添加到涂料中使用。

[0021] 3. 本发明的有机物键合型锌粉的制备方法,其反应条件要求不高,工艺简单,操作容易,易于工业化生产,且滤液回收使用,生产成本较低,经济效益和社会效益较好。

#### 附图说明

[0022] 图 1:为实施例 1 原料球形锌粉的 SEM 图;

[0023] 图 2:为实施例 1 有机物键合型锌粉产物的 SEM 图;

[0024] 图 3:为实施例 1 有机物键合型锌粉产物的局部放大 EDS 分析图;

[0025] 图 4:为实施例 1 有机物键合型锌粉表面毛刺物组成 EDS 分析结果;

[0026] 图 5:为涂层中有机物键合型锌粉屏蔽示意图;

[0027] 图 6:为原涂层中球形锌粉孔隙示意图。

#### 具体实施方式

[0028] 以下结合附图和实施例对本发明作进一步描述,实施例的描述仅为便于理解本发明,而非对本发明保护的限制。

[0029] 实施例 1

[0030] 原料组成和质量数:

[0031] 球形锌粉 12 公斤,三乙醇胺 5 公斤,水 20 公斤。

[0032] 制备方法:

[0033] 将水加入不锈钢反应釜中,启动搅拌装置,再加入三乙醇胺,在室温下充分溶解,得到三乙醇胺水溶液。然后将球形锌粉加入不锈钢反应釜中,与三乙醇胺水溶液混合均匀,在 45℃下反应 30min,然后过滤,并将经有机化反应的锌粉洗涤至中性,烘干,粉碎过 80 目筛,得到有机物键合型锌粉。

[0034] 实施例 2

[0035] 原料组成和质量数:

[0036] 球形锌粉 10 公斤,三乙醇胺 3 公斤,水 10 公斤。

[0037] 制备方法:

[0038] 将水加入不锈钢反应釜中,启动搅拌装置,再加入三乙醇胺,在 25℃室温下充分溶解,得到三乙醇胺水溶液。然后将球形锌粉加入不锈钢反应釜中,与三乙醇胺水溶液混合均匀,在 25℃室温下反应 40min,然后过滤,并将经有机化反应的锌粉洗涤至中性,烘干,粉碎过 80 目筛,得到有机物键合型改性锌粉。

[0039] 实施例 3

[0040] 原料组成和质量数:

[0041] 球形锌粉 11 公斤,二乙醇胺 4 公斤,水 12 公斤。

[0042] 制备方法:

[0043] 将水加入不锈钢反应釜中,启动搅拌装置,再加入二乙醇胺,在 30℃室温下充分溶解,得到二乙醇胺水溶液。然后将球形锌粉加入不锈钢反应釜中,与二乙醇胺水溶液混合均

匀,在 30℃室温下反应 30min,然后过滤,并将经有机化反应的锌粉洗涤至中性,烘干,粉碎过 80 目筛,得到有机物键合型锌粉。

[0044] 产品结果

[0045] 表面处理锌粉的 SEM 图见图 2,可以看到在原来球形颗粒上面长出了毛片状颗粒物。取毛片状颗粒物部分进行能谱 (EDS) 观测结果见图 3,为含氮化合物,由于其含量相对锌粉少,XRD 结果不明显故略。涂层中有机物键合型锌粉屏蔽示意图见图 5;涂层中未经有机化处理的球型锌粉孔隙示意图见图 6。

[0046] 应用实施例

[0047] 将实施例有机物键合型锌粉产品用于环氧树脂中,与原球形锌粉对比,漆膜的制备按照国标 GB 1765-79 进行。选用 50\*120cm 钢板,经除油打磨处理后,涂刷上 80±10um 涂料,用石蜡封边,室温干燥 7 天后,放入 3.5% NaCl 溶液 pH = 7 中,间隔一定时间取出观察表面起泡和锈蚀情况,与球形锌粉对比,防锈性能优异。表 1 为产品应用对比结果表。表 2 为环氧锌粉底漆测试结果。结果表明添加实施例有机物键合型锌粉的涂层耐盐水等性能超过普通球型锌粉,表明实施例有机物键合型锌粉不但没有改变锌粉原来优异的电化学防锈性能,而且还增加早期防锈性能,从而使得整体防锈性能增加。

[0048] 表 1:产品用于环氧树脂中的对比结果

天数	实施例 1 产品	实施例 2 产品	实施例 3 产品	原球形锌粉
1	涂层完好	涂层完好	涂层完好	涂层完好
[0049] 3	涂层完好	涂层完好	涂层完好	涂层完好
7	涂层完好	涂层完好	涂层完好	个别小泡
14	涂层完好	涂层完好	涂层完好	个别小泡
28	个别小泡	个别小泡	个别小泡	1/3 板小泡
42	1/2 板小泡	1/4 板小泡	1/3 板小泡	整板小泡

[0050] 表 2 环氧锌粉底漆测试结果

[0051]

指标	标准	实施例 1 产品	实施例 2 产品	实施例 3 产品
金属含锌量%≥	80	80	80	80
不挥发物%≥	70	70	70	70
表干 h	1	1	1	1
实干 h	24	24	24	24

耐冲击性	3	3	3	3
附着力 MPa >	6	6	6	6
耐盐雾性 h	600	664	688	676

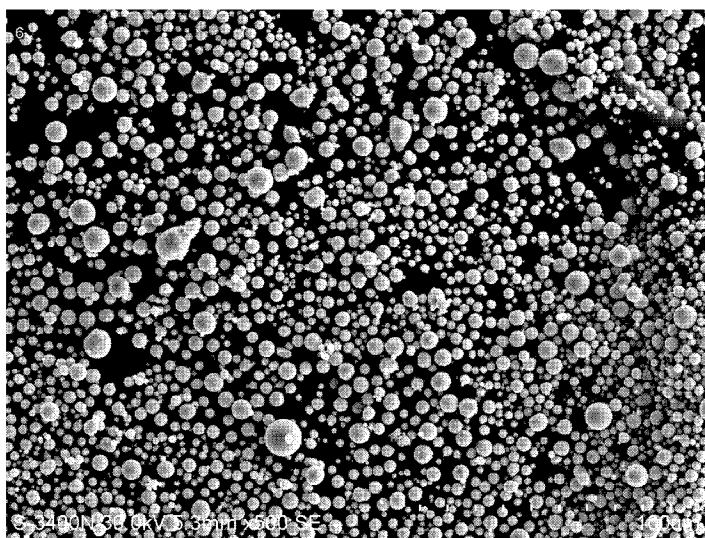


图 1

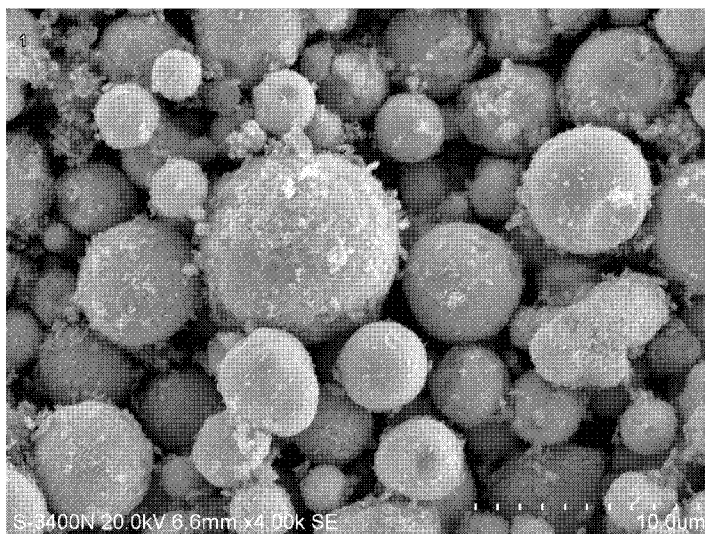


图 2



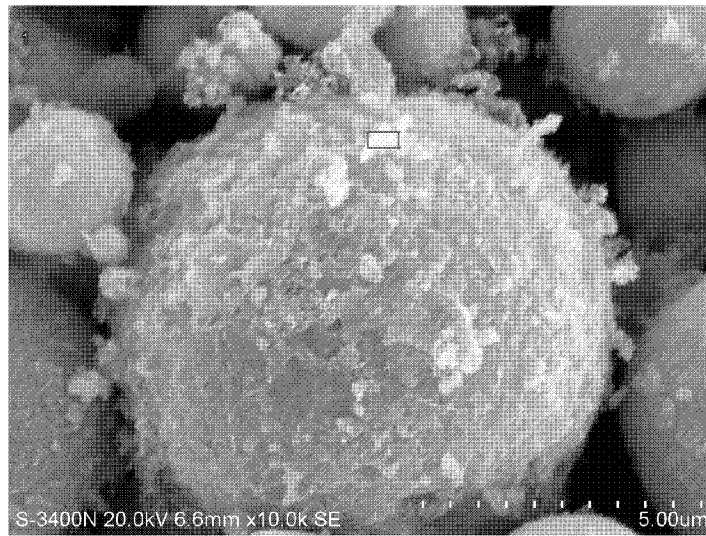
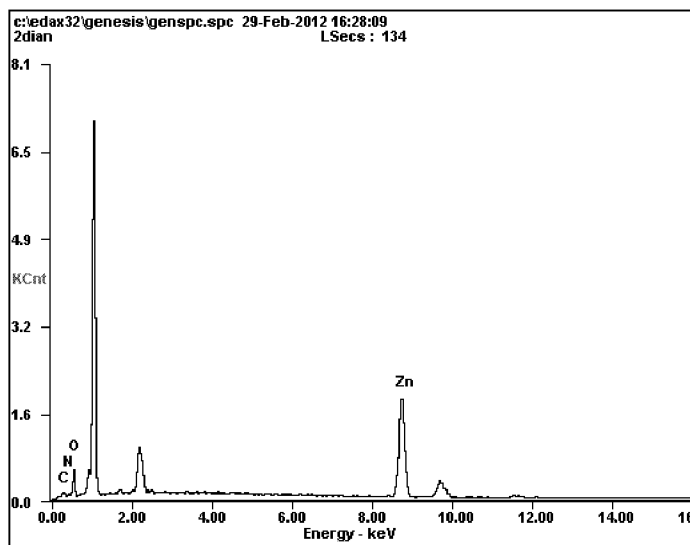


图 3



<i>Element</i>	<i>Wt %</i>	<i>At %</i>
<i>CK</i>	03.15	12.76
<i>NK</i>	01.11	03.86
<i>OK</i>	05.28	16.06
<i>ZnK</i>	90.45	67.32

图 4

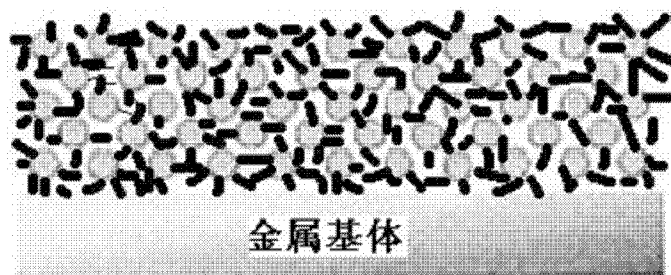


图 5

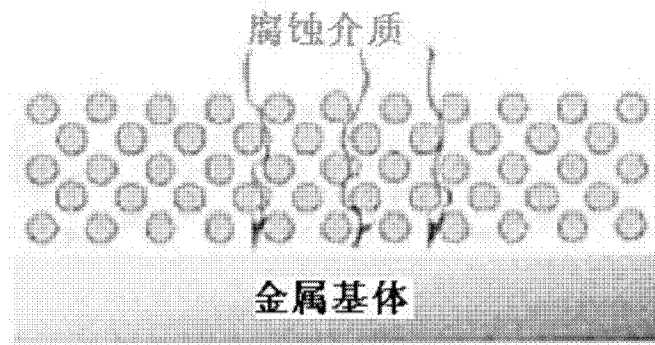


图 6