

陈兴娟 张正晗 王正平 编著

环保型涂料生产 工艺及应用



Chemical Industry Press



化学工业出版社
化学与应用化学出版中心



环保型涂料生产工艺及应用

ISBN 7-5025-6042-4



9 787502 560423 >

ISBN 7-5025-6042-4/TQ·2064 定价：46.00元

销售分类建议：化工/精细化工/涂料
化工/材料/涂料

环保型涂料生产工艺及应用

陈兴娟 张正晗 王正平 编著



化学工业出版社
化学与应用化学出版中心

· 北京 ·

(京) 新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

环保型涂料生产工艺及应用/陈兴娟, 张正哈, 王正平编著. —北京: 化学工业出版社, 2004. 8
ISBN 7-5025-6042-4

I. 环… II. ①陈…②张…③王… III. 涂料-生产工艺-无污染技术 IV. TQ630.6

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2004) 第 097414 号

环保型涂料生产工艺及应用
陈兴娟 张正哈 王正平 编著
责任编辑: 路金辉
文字编辑: 操保龙
责任校对: 洪雅姝
封面设计: 郑小红

*

化学工业出版社 出版发行
化学与应用化学出版中心
(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)
发行电话: (010) 64982530
<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销
北京市昌平振南印刷厂印刷
三河市前程装订厂装订

开本 850mm×1168mm 1/32 印张 21 字数 572 千字
2004 年 9 月第 1 版 2004 年 9 月北京第 1 次印刷
ISBN 7-5025-6042-4/TQ·2064
定 价: 46.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

前 言

涂料可以称得上是“工业的外衣”，是人们美化环境及生活的重要产品，是国民经济和国防工业重要的配套工程材料，也是精细化工产品的重要组成部分，近几年销售额占化学工业总产值的5%左右，在国民经济中起着不可或缺的重要作用。进入21世纪，环境保护愈来愈受到世人的关注。溶剂型涂料含有大量的挥发性有机溶剂（VOC），在使用过程中排入大气，不仅破坏环境，危害人们健康，同时也造成资源和能源的浪费。传统涂料无论在制造过程或施工应用过程中均有大量的有毒有害气体、废水的排放，对环境、大气以及水资源造成污染，特别是溶剂型涂料，施工中有50%以上的挥发性有机化合物（VOC）排放到大气中，造成第二次污染。随着人们环保意识的增强，对涂料的环保要求越来越高，开发对环境友好的涂料品种进一步为世人所关注。在所有领域中尽可能地以无污染、低污染的材料代替有污染的材料是人类生存的需要。一般认为，不排放VOC或排放量严格限制在规定指标以下的涂料称为“环保涂料”，或称为“绿色涂料”。目前，一般将水性涂料、高固体分涂料、粉末涂料及辐射固化涂料称为“环保涂料”。本书对上述4种环保型涂料分别进行了详细的介绍。

水性涂料是以水为溶剂或分散介质的一类涂料，在建筑装修装潢领域已普遍使用。目前水性涂料的某些性能还不能完全满足工业涂装的需要，这也是广大科技工作者及工程技术人员面临的重要问题。

高固体分涂料即固体分含量特别高的溶剂型涂料，在涂装时溶剂的排放量大大减少，已成为涂料发展的重要方向。目前国外高固体分涂料的研究开发重点是低温或常温固化型和官能团反应型固化且耐酸碱、耐擦伤性好的高固体分涂料。

粉末涂料是100%固含量的涂料，具有一次成膜厚度大，少污染，环境友好等特点，主要用于门窗、围墙和电杆、护栏等以及建筑用管材的涂装。

光固化涂料在光照下几乎所有成分参与交联聚合，进入到膜层，成为交联网状结构的一部分，可视为100%固含量的涂料，光固化涂料具有固化速度快（因而生产效率高）、少污染、节能、固化产物性能优异等优点，是一种环境友好的绿色涂料。

本书共分6章。第1章绪论，对环保型涂料的现状、发展趋势及其作用进行了论述；第2章至第5章分别全面详实地介绍了4种环保型涂料，即水性涂料、高固体分涂料、粉末涂料、辐射固化涂料的特点、选材、制备工艺及实施实例；第6章介绍了环保型涂料的涂装工艺及技术。

全书理论与生产实际相结合，广泛地探讨了各类环保型涂料的制备技术及在工业涂装领域中的应用，并提供了大量的实用配方及其相应的制备技术。

本书由哈尔滨工程大学陈兴娟、王正平，哈尔滨理工大学张正哈共同编写。其中，第1章由王正平编写，第2章和第3章由张正哈编写，第4章、第5章和第6章由陈兴娟、王正平合作编写。全书由陈兴娟统稿。全书在资料的整理过程中，得到了哈尔滨工程大学的董国君、矫彩山、王坚的大力支持，在此一并表示感谢。

由于作者的水平有限，本书难免有欠妥之处，敬请读者指正。

编者

2004年6月

内 容 提 要

本书全面系统地介绍了四类环保型涂料——水性涂料、高固体分涂料、粉末涂料和辐射固化涂料的特点、原理、材料选取、材料改性、配方设计、制备工艺及实施实例，并对环保型涂料的涂装工艺技术及涂装实施实例进行了详细介绍。全书理论与生产实际相结合，广泛地探讨了各类环保型涂料的制备技术及在工业涂装领域中的应用。提供了大量的实用配方及其相应的制备技术。

本书内容全面、精炼、翔实，实用性强。为帮助初、中级化工专业毕业的读者能理解上述内容，还针对性地介绍了与涂料有关的化学知识。

本书可供从事涂料、涂装及涂料助剂研究、开发、生产及销售和管理的专业技术人员学习参考，也适合作为企业进行涂料专业培训及学校涂料专业教学的教材。

目 录

第 1 章 绪论	1
1.1 涂料的组成及作用	4
1.1.1 涂料的组成	4
1.1.2 涂料的作用	6
1.2 涂料的分类	8
1.2.1 涂料的分类方法	8
1.2.2 建筑涂料	9
1.2.3 工业涂料	10
1.2.4 特种涂料	12
1.3 涂料工业的特点及发展趋势	12
1.3.1 涂料工业的特点	12
1.3.2 涂料工业的现状与发展趋势	13
第 2 章 水性涂料	22
2.1 水性涂料的类型	22
2.1.1 按树脂的类型分类	23
2.1.2 按干燥和固化方式分类	23
2.1.3 按涂料的应用领域和应用对象分类	24
2.2 水性涂料的树脂化学	25
2.2.1 水溶性树脂的制备	25
2.2.2 聚合物乳液的制备	65
2.2.3 胶乳互穿网络聚合物	125
2.3 水性涂料的成膜与固化	136
2.3.1 成膜机理	137
2.3.2 水性涂料用固化剂	142
2.4 水性涂料用颜料、填料及助剂	143

2.4.1	水性涂料用颜料	144
2.4.2	水性涂料用助剂	170
2.5	水性涂料的一般生产工艺	179
2.5.1	乳液涂料的生产方法	179
2.5.2	乳液涂料的生产工艺	181
2.6	水性涂料的应用	182
2.6.1	水性建筑涂料	182
2.6.2	水性汽车涂料	201
2.6.3	工业水性涂料	204
第3章	高固体分涂料	211
3.1	高固体分涂料的特点和制备途径	211
3.1.1	高固体分涂料的特点	212
3.1.2	高固体分涂料的一般制备途径	214
3.2	高固体分涂料的配方设计	218
3.2.1	成膜物对黏度的影响	218
3.2.2	交联剂结构和比例	221
3.2.3	溶剂的选择	223
3.2.4	色漆化问题	226
3.2.5	助剂的选择	227
3.3	高固体分醇酸树脂的制备	232
3.3.1	低黏度醇酸树脂的合成	232
3.3.2	添加活性稀释剂提高固体分	236
3.4	高固体分聚酯树脂的制备	244
3.4.1	低黏度聚酯树脂的合成	244
3.4.2	低黏度羟基化聚酯树脂的合成	246
3.4.3	色漆化问题	249
3.5	高固体分丙烯酸树脂的制备	249
3.5.1	高固体分丙烯酸树脂的制备工艺	250
3.5.2	高固体分丙烯酸树脂的制备工艺示例	255
3.5.3	高固体分、低VOC丙烯酸涂料进展情况	257
3.6	高固体分聚氨酯树脂的制备	259

3.6.1	高固体分聚氨酯涂料的制备工艺	260
3.6.2	高固体分聚氨酯树脂的制备工艺示例	263
3.7	高固体分涂料的固化成膜	266
3.7.1	高固体分醇酸树脂涂料的固化成膜	266
3.7.2	高固体分聚酯树脂涂料的固化成膜	271
3.7.3	高固体分丙烯酸树脂涂料的固化成膜	275
3.7.4	高固体分聚氨酯涂料的固化成膜	276
3.8	高固体分涂料的生产工艺及应用	278
第4章	粉末涂料	282
4.1	热固型粉末涂料	289
4.1.1	热固性粉末涂料的分类及其特性	290
4.1.2	环氧粉末涂料	293
4.1.3	环氧聚酯粉末涂料	303
4.1.4	聚酯粉末涂料	309
4.1.5	聚氨酯粉末涂料	316
4.1.6	丙烯酸粉末涂料	324
4.1.7	功能性粉末涂料	333
4.1.8	UV 固化粉末涂料	351
4.2	热塑性粉末涂料	365
4.2.1	热塑性粉末涂料的制备工艺	367
4.2.2	原材料的选择	370
4.2.3	生产设备的选型	373
4.2.4	配方设计原理	374
4.2.5	热塑性粉末涂料的性能及配方实例	378
4.3	粉末涂料加工助剂	403
4.3.1	固化剂及固化促进剂	404
4.3.2	粉末涂料的流平及流平剂	416
4.3.3	粉末涂料的消光及消光剂	426
4.3.4	光稳定剂	436
4.3.5	粉末涂料美术型助剂	446
4.3.6	增塑剂	451

4.3.7	消泡剂	456
4.3.8	偶联剂	458
4.3.9	边缘覆盖剂	463
4.3.10	防结块剂	466
4.4	颜料	467
4.4.1	颜料的基本性质	468
4.4.2	常用颜料分类	473
第5章	辐射固化涂料	483
5.1	辐射固化反应基本原理	484
5.2	光固化涂料的组成及性能特点	485
5.3	光引发剂	491
5.3.1	自由基型光引发剂	493
5.3.2	阳离子型光引发剂	504
5.4	氧的抑制作用及其克服方法	509
5.4.1	氧抑制的原理	510
5.4.2	解决 UV 固化氧抑制的途径及发展趋势	511
5.5	预聚物	514
5.5.1	环氧丙烯酸酯	515
5.5.2	聚氨酯丙烯酸酯	519
5.5.3	聚酯丙烯酸酯	524
5.5.4	不饱和聚酯	526
5.6	活性单体	527
5.6.1	选择活性单体的基本原则	530
5.6.2	单官能活性单体	531
5.6.3	双官能活性单体	534
5.6.4	三官能活性单体	535
5.6.5	常用活性单体的性质及其性能比较	536
5.6.6	乙烯基醚类活性单体	538
5.7	UV 固化涂料配方及应用实例	540
5.7.1	木器用 UV 固化涂料	541
5.7.2	纸张上光 UV 固化涂料(油)	551

5.7.3	金属基 UV 固化涂料	555
5.7.4	光纤 UV 固化涂料	557
5.7.5	塑料基 UV 固化涂料	558
5.7.6	皮革 UV 固化涂料	561
5.7.7	阳离子 UV 固化涂料体系	564
5.7.8	水性 UV 固化涂料	568
第 6 章	环保型涂料的涂装	572
6.1	被涂物表面前处理	572
6.1.1	钢铁表面前处理	572
6.1.2	木材及木制品的表面处理	575
6.1.3	水泥面涂乳酸涂料前的处理	576
6.2	环保型涂料涂装工艺的特点和分类	577
6.3	环保型建筑涂料的涂装	580
6.3.1	内墙乳胶漆涂料的施工	581
6.3.2	外墙乳胶漆涂料的施工	587
6.4	粉末涂料的涂装与施工	593
6.4.1	粉末涂料的涂装前表面处理	594
6.4.2	粉末涂料的流化床涂装工艺	609
6.4.3	粉末涂料的静电涂装工艺	621
附录 1	重要的光引发剂	642
附录 2	汽巴公司 UV 引发剂	647
参考文献	650

第 1 章 绪 论

涂料属于近代工业的产物，但涂料本身却有着悠久的历史。高分子材料的出现和高分子化学的发展，对工业、农业和人们日常生活产生了极其深刻的影响，为精细化学品重要组成部分之一的传统“油漆”带来了一次质的飞跃——“油漆”扩展为涂料，使其在产品品种、数量和应用范围等方面均有了较大的发展。涂料素有“美丽的外衣”之称，被广泛应用在工业、农业和人们日常生活等各个方面，已成为人们美化环境及生活的重要产品，是国民经济和国防工业不可或缺的重要配套工程材料。作为精细化学品重要组成部分之一的涂料，近几年销售额已占化学工业总产值的 5%，可见涂料工业在国民经济中的重要作用。化学工业是高技术密集工业，精细化工又是化学工业中的高技术密集工业。日本曾做过分析，以机械制造工业的技术密集指数为 100，则化学工业为 248，精细化工中的涂料指数高达 279。

从某种意义上来说，对涂料的消费反映出一个国家的经济发展水平。建筑涂料历来占涂料总量的大份额，2000 年世界涂料总产量约 2Mt，其中建筑涂料占 0.95Mt，而环保型水性涂料在其中占绝对优势。一些工业发达的国家，其涂料的年人均消耗量在 4kg 左右，而目前我国的涂料年人均消耗量还不足 1kg。这一方面说明我国的经济水平还不高，但另一方面也说明我国的涂料工业还有很广阔的发展前景。建筑涂料是涂料中比例最大的品种，我国的建筑涂料消耗量已占涂料总量的 24% 左右，而在发达国家中的比例要大得多。20 世纪 70 年代以来，由于环境保护法的强化、限制有机溶剂及有害物质的排放，而使涂料的使用受到种种限制。制造涂料的原料 75% 来自石油化工，由于西方工业国家的经济危机和第三世界国家石油价格的调整，因而在世界范

国内，普遍要求节约能源和节约资源。基于上述原因，环保性的水性涂料，特别是乳胶漆，作为代油产品越来越引起人们的重视。环保型涂料在德国占涂料总产量的40%以上，美国占35%。近十多年来，作为环保型的乳胶漆年消费量仍以8%~9%的速度增长。我国低污染涂料发展较快。粉末涂料已占世界第二，亚洲第一位；水性涂料在建筑涂料中占50%左右，高固体分涂料、辐射固化涂料也有明显发展。

随着现代科学技术及现代工业的发展，环境污染给人们赖以生存的地球以及人类本身造成了极大的威胁。传统涂料无论在制造过程或施工应用过程中均有大量的有毒有害废气、废水的排放，对环境、大气以及水资源造成污染，特别是溶剂型涂料，施工中有50%以上的有机挥发物（VOC）排放到大气中，造成第二次污染。许多工业国家十分重视这一问题。全面保护环境正进一步为世人所关注，因而在所有领域中尽可能地以无污染、低污染的材料代替有污染的材料是人类生存的需要。进入21世纪，环境保护愈来愈受到世人的关注。国外对减少大气污染十分重视，公布了一系列的环保法规，以法规的形式限制VOC的排放，对涂料主要限制其VOC和重金属的排放量。美国著名的“66法规”规定涂料中溶剂含量小于17%（体积），该法规对当时美国涂料行业产生了极大的影响和冲击。1990年美国环境保护署颁布了空气净化法修正案（CAAA90）和有害空气污染物（HAP）法规，对189种溶剂增加了排放标准，涂料用的溶剂几乎都包括在内。1113法规对涂料中VOC进一步作了规定：建筑平光涂料，其VOC在2001年降至100g/L，2008年将降至50g/L；工业涂料VOC已从1990年420g/L降至340g/L，2000年继续降至250g/L以下。日本也于1997年由日本涂料工业协会首次出台了室内建筑涂料标准。欧洲是工业化程度相对较高的地区，环境污染问题影响到整个欧洲，欧盟相继制定了严格的环保法规，比较具有代表性的法规是德国的AT-Luft（空气净化法）法规，已于1992年1月实施，其将排放的有机物质分为3类，限制其排放量和浓度，涂料中使用的有

机溶剂被列为第Ⅱ、第Ⅲ类。对汽车生产线中有机溶剂挥发量做了严格规定，统一规定为 $35\text{g}/\text{m}^2$ 。我国政府于1989年12月颁布了环境保护法以及最近我国的“绿色”标志颁发规定等，这些都是对VOC排放进行的限制。不排放VOC或排放量严格限制在规定以下的涂料可称为“环保涂料”，也称为“绿色涂料”。为此，通常将水性涂料、粉末涂料、高固体分涂料及辐射固化涂料称为环保涂料。

随着国际范围内的能源紧张和环境保护法进一步苛刻，VOC排放将进一步受到限制。例如，北美实施了VOC排放总量的限制，并制订了对待特定溶剂（如二甲苯、甲苯、甲基异丁基酮、甲乙酮）停止使用的削减计划。欧洲环境标志（Ecolabel）被视为依赖市场机制的自愿监测尺度。仅就内用建筑涂料来说，已通过了技术委员会的尺度认证。Ecolabel尺度草案根据涂料反光的光泽，以45个单位为分界点，把涂料分成两级，Ⅰ级涂料（墙壁涂料）限制VOC含量少于 $30\text{g}/\text{L}$ ，Ⅱ级涂料（门窗涂料）限制VOC含量少于 $200\text{g}/\text{L}$ ，高遮盖涂料则允许VOC达到 $250\text{g}/\text{L}$ 。我国针对涂料的环保法规虽未正式颁布，但我国政府对保护环境一直是十分重视的。1973年，国务院制定了《关于保护和改善环境的若干规定》，1979年颁布了《中华人民共和国环境保护法（试行）》，为保护环境提供了法律依据。为了控制污染，从1973年开始，我国先后颁布了“工业三废排放试行标准”（GBJ 4—1973）、“大气环境质量标准”（GB 3095—1982）、“地面水环境质量标准”（GB 2828—1988），以控制污染源和加强大气监测。对于涂料生产线和涂装生产线的建设与生产也制定了一系列的标准。近年来国家环境保护局规定VOC排放量小于 $250\text{g}/\text{L}$ ，1999年国家环境保护局又颁布了经过修订的水性涂料标准。上海和北京相继规定了室内健康型涂料使用标准。在这样一个特定的历史条件下，环保涂料要在制造过程中不使用或尽可能少地使用有机溶剂，施工过程中不排放或排放VOC量严格限制在规定以下，以符合国际流行的“四E”（经济、环保、高效、性能卓越）原则。目前，环保涂料呈现了极为良

好的发展前景。

1.1 涂料的组成及作用

20 世纪 50 年代，高分子材料的出现，为传统的“油漆”带来了一次质的飞跃，“油漆”扩展为涂料，使其在产品品种、数量和应用范围等方面均有了较大的发展，被广泛应用于工业、农业和人们日常生活等各个方面，已成为人们美化环境及生活的重要产品，是国民经济和国防工业不可或缺的重要配套工程材料。

涂料是一种涂覆于物体（被保护和被装饰对象）表面并能形成牢固附着的连续薄膜材料。涂料作为一种高分子溶液、分散体或粉末，经添加或不加颜填料调制而成。涂料涂覆于物体表面后通过不同方式固化形成“连续的薄膜”，起到预期保护和装饰的作用。

1.1.1 涂料的组成

涂料通常由成膜材料、分散稀释剂（有机溶剂或水）、颜料、填料和助剂等组成。成膜材料通常包括油脂、高分子材料（树脂）或活性稀释剂。粉末涂料是一种不含溶剂和水的固体涂料。

(1) 成膜物

成膜物主要由油脂和高分子材料（树脂）组成，不挥发的活性稀释剂也属于成膜物，它是使涂料牢固附着于被涂物表面上形成连续薄膜的主要物质，是构成涂料的基础，对涂膜的物理化学性能起着决定作用。底漆要求附着好、防锈力强、与面漆结合牢；面漆则要求装饰性好、耐酸、耐碱、耐磨、耐高温、绝缘性好等。根据不同要求 and 经济因素，首先要选择好成膜物，然后再考虑其他组分。

油脂主要指植物油，如桐油、亚麻油、梓油、豆油、蓖麻油、椰子油等。

涂料中的高分子成膜材料可分为天然高分子材料和合成高分子材料，其组成见表 1-1。

表 1-1 涂料中的高分子成膜材料组成

高分子成膜材料	举 例
天然高分子材料	有机高分子材料:纤维素、天然橡胶、天然树脂等 无机高分子材料:石墨、云母、石棉等
合成高分子材料	有机高分子材料:醇酸树脂、环氧树脂、丙烯酸树脂、聚氨酯树脂等 无机高分子材料:硅酸盐类、硅溶胶、缩合磷酸类等

(2) 分散稀释剂

成膜物质一般为高分子聚合物，黏度大，流动性差。有机溶剂和水是分散介质，主要作用是使成膜物分散而形成黏稠液体，调整体系黏度，使涂料黏度适合贮存和施工应用，在涂料施工和成膜后，有机溶剂或水挥发至大气中，使成膜物在物体表面成膜。

不同的成膜物对溶剂的溶解力有不同要求，有的需用极性小的烃类溶剂，如油基与醇酸涂料主要用 200 号溶剂汽油；有的需用极性溶剂，如氨基涂料需用苯类和醇类，又如环氧、聚氨酯等涂料需用酯类与酮类等。根据成膜物的极性大小选用合适的溶剂和混合溶剂，可通过试验选择，也可采用树脂和溶剂的溶解度参数的匹配性来选择溶剂。溶剂体系选择得当，涂料的黏度（在要求的固含量下）小，贮存稳定。

有机溶剂是涂料中有机挥发物（VOC）的主要成分，由于有机溶剂在涂料成膜时挥发到大气中造成污染，其用量是需要限制的，工业先进国家先后制定有关限制 VOC 的环保法规，我国有关法规也已提到日程上考虑。

(3) 颜料和填料

颜料和填料本身不能单独成膜，借助各种手段将其分散于成膜物中，涂料固化成膜后，颜料与填料留在涂膜中，是一种辅助成膜物质。

颜料赋予涂料各种颜色，使涂膜五彩纷呈，对物体起装饰作用，美化环境。颜料对涂料膜的防锈、耐晒、耐水、耐化学药品性能起重要作用。颜料对涂料的装饰与防护作用有较大贡献。

填料又称体质颜料，对涂料的着色不起作用，但可改善涂料某些性能，还可降低涂料成本。