

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



# [12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200810051457. X

[51] Int. Cl.  
C09D 4/02 (2006.01)  
C09D 179/02 (2006.01)  
C09D 5/08 (2006.01)

[43] 公开日 2009年4月15日

[11] 公开号 CN 101407650A

[22] 申请日 2008.11.24

[21] 申请号 200810051457. X

[71] 申请人 中国科学院长春应用化学研究所

地址 130022 吉林省长春市人民大街5625号

[72] 发明人 李季 孙杨 王献红 王佛松

[74] 专利代理机构 长春科宇专利代理有限责任公司

代理人 马守忠

权利要求书2页 说明书7页

## [54] 发明名称

一种紫外光固化聚苯胺防腐涂料及其制备方法

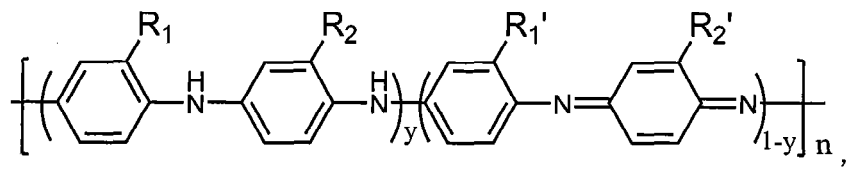
## [57] 摘要

本发明提供了一种紫外光固化聚苯胺防腐涂料及其制备方法。所述的涂料采用聚苯胺作为主体防腐材料，将低聚体、活性稀释剂、聚苯胺、填料、光引发剂、助剂按照配方比例进行共混，经搅拌、研磨、过滤等，获得本发明所述的紫外光固化聚苯胺防腐涂料。本发明制备出的防腐涂料对于不同金属如钢铁、铜、铝等均有很好的防腐效果。该涂料具有较强的耐酸、碱等介质腐蚀特性，适合在非常恶劣环境条件下使用，特别适用于海洋环境下的防腐。该涂料不含有Pb、Cr、Zn等重金属，同时在配方中不含有任何有机溶剂。因此这种涂料在生产和使用过程中均不存在环境污染问题，是一种完全绿色环保型的涂料。

1. 一种紫外光固化聚苯胺防腐涂料，其特征是，其组分及重量百分比为：

低聚体	40~60,
活性稀释剂	20~30,
聚苯胺	1~10,
填料	5~30,
光引发剂	3~5,
助剂	0.5~3 ;

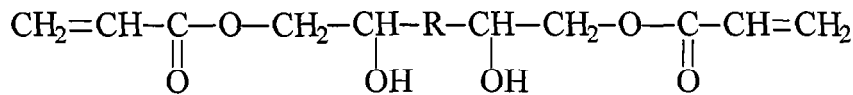
所述的聚苯胺的结构式为：



式中， $0 < y < 1$ ， $n = 1-500$ ， $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ 、 $\text{R}_1'$ 和 $\text{R}_2'$ 为 $\text{H}$ 、 $\text{C}_k\text{H}_{2k+1}$ 或 $\text{OC}_k\text{H}_{2k+1}$ ，其中 $k = 0-20$ ；

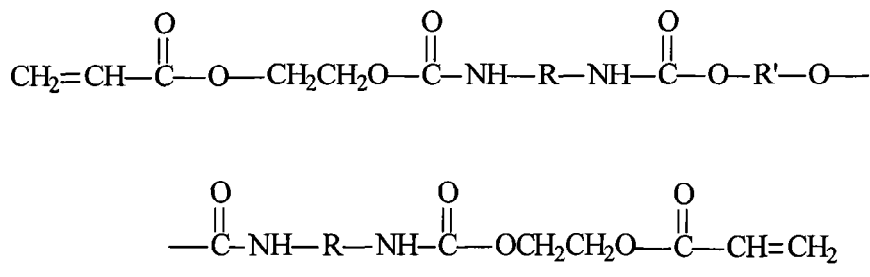
所述的低聚体为环氧丙烯酸酯或聚氨酯丙烯酸酯；

所述的环氧丙烯酸酯的结构式为：



式中， $\text{R}$ 为双酚A环氧或酚醛环氧；

所述的聚氨酯丙烯酸酯结构式为：



式中, R 为甲苯基、二苯基甲烷、苯二亚甲基、六亚甲基、异氟尔酮基或二环己基甲烷基;

R' 为  $\text{HO}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n-\text{H}$  或  $\text{HO}-(\text{CH}_2\underset{\text{CH}_3}{\text{CHO}})_m-\text{H}$ , 其中,  $n=1-50$ ,  
 $m=1-50$ ;

所述的活性稀释剂为丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯单体;

所述的光引发剂是 2-羟基-2-甲基-1-苯基丙酮或 1-羟基环己基苯甲酮;

所述的助剂为分散剂 BYK163 或流平剂 BYK371;

所述的填料为滑石粉、碳酸钙或沉淀硫酸钡。

2、如权利要求 1 所述的一种紫外光固化聚苯胺防腐涂料, 其特征是, 其制备方法的步骤和条件如下:

按配比称取低聚体、活性稀释剂放入砂磨机罐中, 搅拌下放入聚苯胺粉末, 搅拌 0.5-2 小时, 搅拌下再分别加入助剂、光引发剂和填料, 以 2500 转/min 的速度搅拌 0.5-3 小时, 砂磨 1-10 小时, 用 200 目滤布过滤, 得到一种紫外光固化聚苯胺防腐涂料。

## 一种紫外光固化聚苯胺防腐涂料及其制备方法

### 技术领域

本发明涉及一种紫外光固化聚苯胺防腐涂料及其制备方法。

### 背景技术

随着全球范围内对环境问题的日益重视,传统的涂料工业正面临巨大的挑战。环境友好涂料的清洁生产技术是目前世界各国努力发展的一个方向。紫外光(UV)固化涂料是20世纪60年代开发的一种全新的绿色环保型涂料,具有不含挥发性有机化合物(VOC),对环境污染小,固化速度快,节省能源、固化产物性能好、适合于高速自动化生产等突出优点。被广泛应用于家具、地板、电子等行业。虽然UV固化涂料在许多领域得到应用,但是作为金属防腐的应用研究和产品报道并不多。(参考文献:张强宇,肖新颜.国内紫外光固化涂料的发展及应用.合成材料老化与应用,2004,33(2):26~29)

### 发明内容

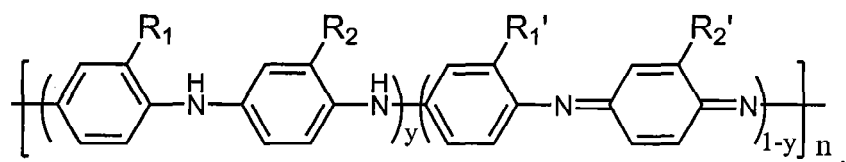
本发明利用紫外光固化涂料环保特性和聚苯胺的防腐特性,开发出一种紫外光固化聚苯胺防腐涂料及其制备方法。

紫外光固化聚苯胺防腐涂料不含有任何有机溶剂,不存在VOC排放问题;而聚苯胺是一种高分子材料,不含有Pb、Cr、Zn等元素。因此这种涂料在生产和使用过程中均不存在环境污染问题,是一种完全绿色环保型的涂料,相关的产品目前国内和国际上还未见报道。

1. 本发明提供一种紫外光固化聚苯胺防腐涂料,其组份及重量百分为:

低聚体	40~60,
活性稀释剂	20~30,
聚苯胺	1~10,
填料	5~30,
光引发剂	3~5,
助剂	0.5~3;

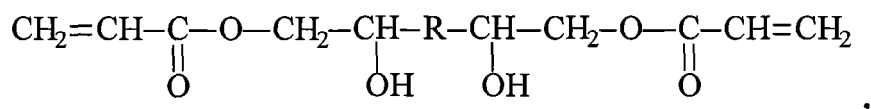
所述的聚苯胺的结构式为:



式中,  $0 < y < 1$ ,  $n = 1-500$ ,  $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ 、 $\text{R}_1'$ 和 $\text{R}_2'$ 为  $\text{H}$ ,  $\text{C}_k\text{H}_{2k+1}$  或  $\text{OC}_k\text{H}_{2k+1}$ , 其中  $k = 0-20$ ;

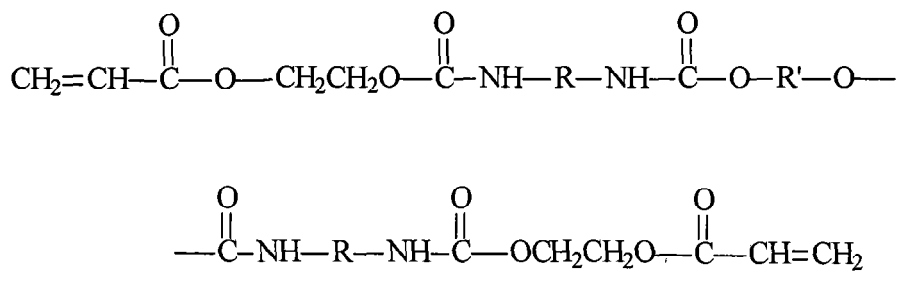
所述的低聚体为环氧丙烯酸酯或聚氨酯丙烯酸酯;

所述的环氧丙烯酸酯的结构式为:



式中, R 为双酚 A 环氧或酚醛环氧;

所述的聚氨酯丙烯酸酯结构式为:



式中, R 为甲苯基、二苯基甲烷、苯二亚甲基、六亚甲基、异氟

尔酮基或二环己基甲基;

R:为  $\text{HO}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{-H}$  或  $\text{HO}-(\text{CH}_2\text{CHO})_m\text{-H}$ , 其中,  $n=1-50$ ,  
 $m=1-50$ ;

$$\begin{array}{c} | \\ \text{CH}_3 \end{array}$$

所述的活性稀释剂为丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯单体;

所述的光引发剂是 2-羟基-2-甲基-1-苯基丙酮或 1-羟基环己基苯甲酮;

所述的助剂为分散剂 BYK163 或流平剂 BYK371;

所述的填料为滑石粉、碳酸钙或沉淀硫酸钡。

本发明提供一种紫外光固化聚苯胺防腐涂料的制备方法的步骤和条件如下:

按配比称取低聚体、活性稀释剂放入砂磨机罐中, 搅拌下放入聚苯胺粉末, 搅拌 0.5-2 小时, 搅拌下再分别加入助剂、光引发剂和填料, 以 2500 转/min 的速度搅拌 0.5-3 小时, 砂磨 1-10 小时, 用 200 目滤布过滤, 得到一种紫外光固化聚苯胺防腐涂料。

将上述得到的涂料喷涂在经打磨、除油、除锈的金属钢板上,  $60^\circ\text{C}$  下流平 2 分钟, 以 3kw 紫外光照射, 固化时间 30 秒, 漆膜固化后测其性能。

本发明采用聚苯胺作为防腐添加剂, 其防腐机理为:

聚苯胺具有比一般金属较正的氧化还原电位 ( $0.2-0.3\text{V vs. SCE}$ ), 它使钢铁的表面发生氧化, 并达到铁的钝化电位, 使铁表面生成一层化学稳定的致密氧化层, 阻止了铁的进一步氧化。

本发明采用聚苯胺作为防腐添加剂, 加入到紫外光固化涂料中,

利用聚苯胺所特有的防腐性质，使到紫外光固化涂料的防腐性能提高3-5倍。

本发明制得的紫外光固化聚苯胺防腐涂料具有较强的耐盐雾、酸、碱等介质和大气环境腐蚀，

本发明制备出的防腐涂料对于不同金属如钢铁、铜、铝等均有很好的防腐效果。

本发明的防腐涂料具有以下技术特点：(1) 紫外光固化聚苯胺防腐涂料充分利用聚苯胺可逆的氧化还原性能，具有全新的钝化型防腐机理，理论上可以采用很少的聚苯胺，即可达到防腐效果。

(2) 紫外光固化聚苯胺防腐涂料具有较强的耐酸、碱等介质腐蚀特性，适合在非常恶劣环境条件下使用，特别适用于海洋环境下的防腐。

(3) 紫外光固化聚苯胺防腐涂料不含有 Pb、Cr、Zn 等重金属，同时在配方中不含有任何有机溶剂。因此这种涂料在生产和使用过程中均不存在环境污染问题，是一种完全绿色环保型的涂料

### 具体实施方式

对比例：

分别称取环氧丙烯酸酯 89 克，丙烯酸羟乙酯 60 克，放入到实验室用砂磨机罐中，搅拌下再分别加入分散剂 BYK163：0.5 克，滑石粉 10 克，碳酸钙 20 克，沉淀硫酸钡 10 克，流平剂 BYK371：0.5 克，2-羟基-2-甲基-1-苯基丙酮 10 克，以 2500 转/min 的速度搅拌 3 小时，砂磨 1 小时，用 200 目滤布过滤。

将此涂料喷涂在经打磨、除油、除锈的金属钢板上，60℃下流平2分钟，以3kw紫外光照射，固化时间30秒，漆膜固化后测其性能，所得结果见表1。

#### 实施例 1:

分别称取环氧丙烯酸酯 89 克，丙烯酸羟乙酯 40 克，放入到实验室用砂磨机罐中，搅拌下加入聚苯胺 2 克，搅拌 0.5 小时。搅拌下再分别加入分散剂 BYK163: 0.5 克，滑石粉 15 克，碳酸钙 30 克，沉淀硫酸钡 15 克，流平剂 BYK371: 0.5 克，2-羟基-2-甲基-1-苯基丙酮 8 克，以 2500 转/min 的速度搅拌 3 小时，砂磨 1 小时，用 200 目滤布过滤。

将此涂料喷涂在经打磨、除油、除锈的金属钢板上，60℃下流平2分钟，以3kw紫外光照射，固化时间30秒，漆膜固化后测其性能，所得结果见表1。

#### 实施例 2:

分别称取环氧丙烯酸酯 80 克，丙烯酸环己酯 42 克，放入到砂磨机罐中，搅拌下加入聚苯胺 10 克，搅拌 1 小时。搅拌下再分别加入分散剂 BYK163: 1 克，滑石粉 15 克，碳酸钙 30 克，沉淀硫酸钡 15 克，流平剂 BYK371: 1 克，2-羟基-2-甲基-1-苯基丙酮 6 克，以 2500 转/min 的速度搅拌 0.5 小时，砂磨 5 小时，用 200 目滤布过滤。

将此涂料喷涂在经打磨、除油、除锈的金属钢板上，60℃下流平2分钟，以3kw紫外光照射，固化时间30秒，漆膜固化后测其性能，所得结果见表1。



### 实施例 3:

分别称取环氧丙烯酸酯 106 克, 丙烯酸异冰片酯 50 克, 放入到砂磨机罐中, 搅拌下加入聚苯胺 20 克, 搅拌 2 小时。搅拌下再分别加入分散剂 BYK163: 3 克, 滑石粉 2 克, 碳酸钙 5 克, 沉淀硫酸钡 3 克, 流平剂 BYK371: 3 克, 1-羟基环己基苯甲酮 8 克, 以 2500 转/min 的速度搅拌 1 小时, 砂磨 10 小时, 用 200 目滤布过滤。

将此涂料喷涂在经打磨、除油、除锈的金属钢板上,, 60℃下流平 2 分钟, 以 3kw 紫外光照射, 固化时间 30 秒, 漆膜固化后测其性能, 所得结果见表 1。

### 实施例 4:

分别称取聚氨酯丙烯酸酯 120 克, 甲基丙烯酸-β-羟乙酯 42 克, 放入到砂磨机罐中, 搅拌下加入聚苯胺 6 克, 搅拌 1.5 小时。搅拌下再分别加入分散剂 BYK163: 2 克, 滑石粉 5 克, 碳酸钙 10 克, 沉淀硫酸钡 5 克, 流平剂 BYK371: 2 克, 2-羟基-2-甲基-1-苯基丙酮 8 克, 以 2500 转/min 的速度搅拌 2 小时, 砂磨 4 小时, 用 200 目滤布过滤。

将此涂料喷涂在经打磨、除油、除锈的金属钢板上, 60℃下流平 2 分钟, 以 3kw 紫外光照射, 固化时间 30 秒, 漆膜固化后测其性能, 所得结果见表 1。

### 实施例 5:

分别称取聚氨酯丙烯酸酯 100 克, 甲基丙烯酸-β-羟乙酯 50 克, 放入到砂磨机罐中, 搅拌下加入聚苯胺 16 克, 搅拌 1.5 小时。搅拌下再分别加入分散剂 BYK163: 3 克, 滑石粉 5 克, 碳酸钙 10 克, 沉

淀硫酸钡 5 克，流平剂 BYK371：3 克，1-羟基环己基苯甲酮 8 克，以 2500 转/min 的速度搅拌 2 小时，砂磨 6 小时，用 200 目滤布过滤。

将此涂料喷涂在经打磨、除油、除锈的金属钢板上，60℃下流平 2 分钟，以 3kw 紫外光照射，固化时间 30 秒，漆膜固化后测其性能，所得结果见表 1。

表 1.

项 目	对比例	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5
固化时间 (s)	30	30	30	30	30	30
冲击强度(cm) (GB1732/93)	50	50	50	50	50	50
硬度(H) (GB6739/86)	3	3	3	3	2	2
柔韧性 (mm) (GB1731/93)	2	2	2	2	1	1
盐雾(h) (GB1771/91) 漆膜不起泡、不锈蚀	200	620	700	580	530	580
10%盐水浸泡(h), 漆膜不起泡、不锈蚀	50	200	200	200	200	200