

(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102108241 A

(43) 申请公布日 2011.06.29

(21) 申请号 201010526285.4

(22) 申请日 2010.11.01

(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 吕金龙 孙杨 刘年江 张红明
李季 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 22001

代理人 马守忠

(51) Int. Cl.

C09D 163/02 (2006.01)

C09D 179/02 (2006.01)

C09D 5/08 (2006.01)

权利要求书 4 页 说明书 5 页

(54) 发明名称

一种磷酸酯掺杂聚苯胺防腐涂料及其制备方法

(57) 摘要

本发明提供了一种磷酸酯掺杂聚苯胺防腐涂料及其制备方法。采用特殊的磷酸酯作为聚苯胺的掺杂剂,利用“反离子诱导加工性”,使聚苯胺在有机溶剂中得到很好的分散,从而使在防腐涂料配方中加入很少量的导电聚苯胺就获得很好的防腐效果,大大的降低了聚苯胺防腐涂料的成本。该防腐涂料具有较强的耐盐雾、酸、碱等介质和大气环境腐蚀;对于不同金属如钢铁、铜、铝等均有很好的防腐效果,扩大了其应用范围。本发明的合成工艺简单,制备成本也低。所述的防腐涂料可以达到耐划伤实验 1000h 锈蚀不扩展,板面不起泡,达到这样的技术指标是传统聚苯胺防腐涂料的 2 倍多,解决了传统聚苯胺防腐涂料耐划伤实验易起泡等缺陷。

1. 一种磷酸酯掺杂聚苯胺防腐涂料,其特征在於,其为双组分涂料,其配方的组份及重量份配比为:

A 组份:

环氧树脂为 120 ~ 200 ;

磷酸酯掺杂聚苯胺为 10 ~ 50 ;

颜料为 300 ~ 500 ;

填料为 50 ~ 160 ;

稀释剂为 200 ~ 300 ;

助剂为 10 ~ 30 ;

B 组份:固化剂为 60 ~ 150 ;

所述的环氧树脂为 E51、E44 或 E20 ;

所述的颜料为三聚磷酸二氢铝、磷酸锌和云母氧化铁;其中,三聚磷酸二氢铝:磷酸锌:云母氧化铁的重量比为 120 ~ 200 : 120 ~ 200 : 60 ~ 100 ;

所述的填料为氧化锌、滑石粉和沉淀硫酸钡;其中,滑石粉:氧化锌:沉淀硫酸钡的重量比为 20 ~ 60 : 20 ~ 50 : 10 ~ 50 ;

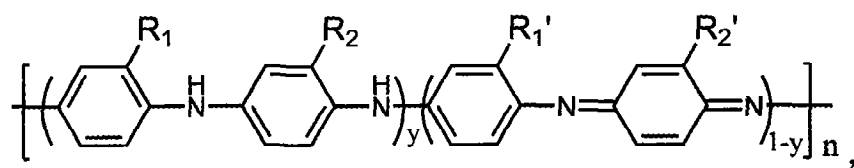
所述的稀释剂为二甲苯;

所述的助剂为分散剂 BYK163 和流平剂 BYK371 ;其中,分散剂 BYK163 :流平剂 BYK371 的重量份比为 5 ~ 15 : 5 ~ 15 ;

所述的固化剂为固化剂 NX-2015,固化剂 NX-2040,固化剂 NX-2041,固化剂 NX-2045,固化剂 ZY-650 或固化剂 ZY-3115 ;

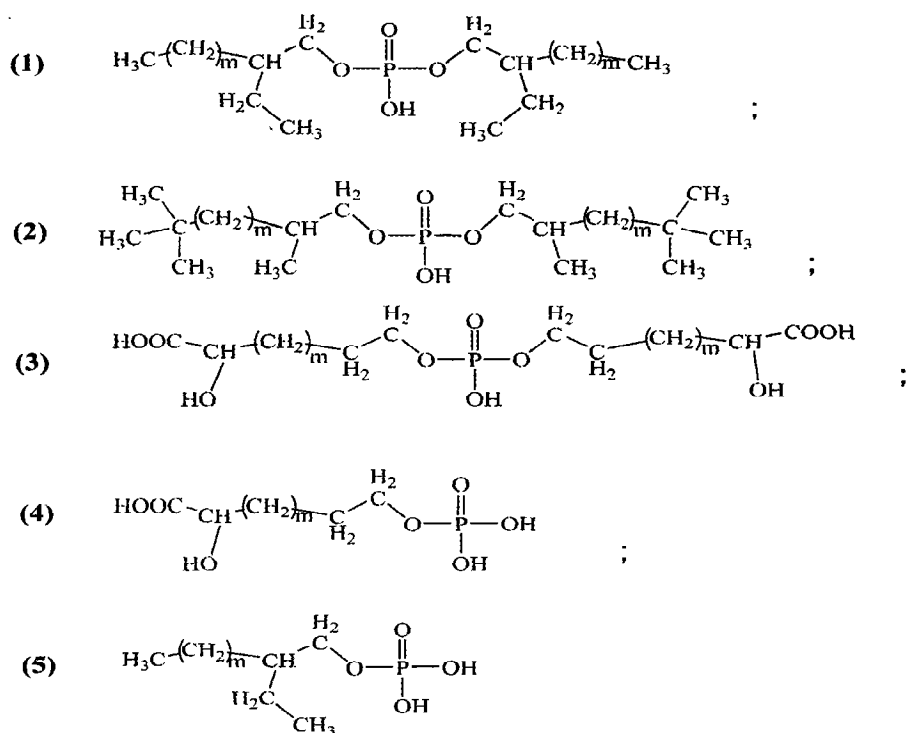
所述的磷酸酯掺杂聚苯胺是由如下方法制备的:按 mol 比,本征态聚苯胺:磷酸酯:水 = 1 : 0.1 ~ 0.5 : 40 ~ 50,将磷酸酯与本征态聚苯胺混合于水中混合 2 ~ 6 小时,过滤,用水洗涤至滤液中性,滤饼在烘箱烘干,得到磷酸酯掺杂聚苯胺;所述的本征态聚苯胺是未掺杂的中间氧化态聚苯胺;

所述的本征态聚苯胺的结构式为:



式中, $0 < y < 1$, $n = 1 \sim 500$, R_1 、 R_2 、 R_1' 和 R_2' 为 H, $\text{C}_k\text{H}_{2k+1}$ 或 $\text{OC}_k\text{H}_{2k+1}$, 其中 $k = 1 \sim 20$;

所述的磷酸酯为如下的结构式的任意一种:



式中, $m = 0 \sim 20$ 。

2. 如权利要求 1 所述的一种磷酸酯掺杂聚苯胺防腐涂料,其特征在于,其配方的组份及重量份配比为:

A 组份:

环氧树脂为 150 ;

磷酸酯掺杂聚苯胺 10 ;

颜料为 370,其中,三聚磷酸二氢铝;磷酸锌:云母氧化铁为 150 : 150 克:云母氧化铁 70 ;

填料为 150,其中,滑石粉:氧化锌:沉淀硫酸钡为 60 : 50 : 40 ;

稀释剂为 200 ;

助剂为 20 ;其中,分散剂 BYK163 :流平剂 BYK371 为 15 : 5 ;

B 组份:固化剂为 100。

3. 如权利要求 1 所述的一种磷酸酯掺杂聚苯胺防腐涂料,其特征在于,其配方的组份及重量份配比为:

A 组份:

环氧树脂为 120 ;

磷酸酯掺杂聚苯胺 20 ;

颜料为 500,其中,三聚磷酸二氢铝;磷酸锌:云母氧化铁为 200 : 200 : 100 ;

填料为 60,其中,滑石粉:氧化锌:沉淀硫酸钡为 30 : 20 : 10 ;

稀释剂为 220 ;

助剂为 20 其中,分散剂 BYK163 :流平剂 BYK371 为 10 :10 ;

B 组份:固化剂为 60。

4. 如权利要求 1 所述的一种磷酸酯掺杂聚苯胺防腐涂料,其特征在于,其配方的组份及重量份配比为:

A 组份：

环氧树脂为 200；

磷酸酯掺杂聚苯胺为 30；

颜料为 320,其中,三聚磷酸二氢铝;磷酸锌:云母氧化铁为 130 : 130 : 60；

填料为 50,其中,滑石粉:氧化锌:沉淀硫酸钡为 20 : 20 : 10；

稀释剂为 240；

助剂分散剂为 10,分散剂 BYK163 :流平剂 BYK371 为 5 : 5；

B 组份 :固化剂为 150。

5. 如权利要求 1 所述的一种磷酸酯掺杂聚苯胺防腐涂料,其特征在于,其配方的组份及重量份配比为：

A 组份：

环氧树脂为 200；

磷酸酯掺杂聚苯胺为 30；

颜料为 320,其中,三聚磷酸二氢铝;磷酸锌:云母氧化铁为 130 : 130 : 60；

填料为 50,其中,滑石粉:氧化锌:沉淀硫酸钡为 20 : 20 : 10；

稀释剂为 240；

助剂为 10,其中,分散剂 BYK163 :流平剂 BYK371 为 5 : 5；

B 组份 :固化剂为 150。

6. 如权利要求 1 所述的一种磷酸酯掺杂聚苯胺防腐涂料,其特征在于,其配方的组份及重量份配比为：

A 组份：

环氧树脂为 160；

磷酸酯掺杂聚苯胺为 40；

颜料为 320,其中,三聚磷酸二氢铝;磷酸锌:云母氧化铁为 120 : 120 : 80；

填料为 140,其中,滑石粉:氧化锌:沉淀硫酸钡为 50 : 40 : 50；

稀释剂为 260 ;助剂为 30,其中,分散剂 BYK163 :流平剂 BYK371 为 15 : 15；

B 组份 :固化剂为 72。

7. 如权利要求 1 所述的一种磷酸酯掺杂聚苯胺防腐涂料,其特征在于,其配方的组份及重量份配比为：

A 组份：

环氧树脂为 140；

磷酸酯掺杂聚苯胺为 50；

颜料为 350,其中,三聚磷酸二氢铝;磷酸锌:云母氧化铁为 150 : 130 : 70；

填料为 80,其中,滑石粉:氧化锌:沉淀硫酸钡为 20 : 30 : 30；

稀释剂为 300；

助剂为 20,其中,分散剂 BYK163 :流平剂 BYK371 为 10 : 10；

B 组份 :固化剂为 60。

8. 如权利要求 1 所述的一种磷酸酯掺杂聚苯胺防腐涂料的制法,其特征在于步骤如下：

按配比称取环氧树脂、稀释剂放入砂磨机罐中,搅拌下放入磷酸酯掺杂聚苯胺粉末,搅拌 0.5 ~ 2 小时,搅拌下再分别加入助剂、颜料和填料,以 2500 转 / 分的速度搅拌 0.5 ~ 3 小时,砂磨 1 ~ 5 小时,用 200 目滤布过滤,得到组份 A;

按配比将组份 B 与组份 A 在高搅机中以 1200 ~ 1500 转 / 分搅拌 3 ~ 5 分钟,得到磷酸酯掺杂聚苯胺防腐涂料。

一种磷酸酯掺杂聚苯胺防腐涂料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种磷酸酯掺杂聚苯胺防腐涂料及其制备方法。

背景技术

[0002] 金属腐蚀问题遍及国民经济各部门、各行业,对国民经济发展、人民生活和社会环境产生巨大危害。为了防止腐蚀,世界各国均投入大量的人力、财力,采用各种手段来进行腐蚀防护。

[0003] 聚苯胺是当今具有特殊功能的高科技新材料之一,大量试验结果证明,聚苯胺涂料对金属具有优异的防腐能力。目前开发聚苯胺防腐涂料成为涂料研究领域的一个新的热点。现有聚苯胺防腐涂料主要有以下两种类型:(1) 电化学聚合形成聚苯胺涂层,但该方法不适用于现场施工及大型金属部件的防腐处理,因此应用有限;(2) 采用化学方法合成聚苯胺作为防腐添加剂,与常用成膜树脂共混制备成复合涂料。该方法克服了电化学聚合方法的不足,为目前主要的研究领域。

[0004] 专利 ZL 03121402.9、200810051457.X、200810051576.5 报道了通过聚苯胺与环氧树脂、聚氨酯树脂、固化剂以及各种添加剂制备聚苯胺防腐涂料。然而,聚苯胺因其分子链具有很强的共轭性,一直被认为是一种不溶不熔的聚合物,和一般聚合物相容性较差;而且与传统的防腐添加剂比,聚苯胺在价格成本上还不具有优势。因此将导电聚苯胺在通用树脂及有机溶剂中分散或溶解,使其加入较少量聚苯胺即可达到理想的防腐效果一直是科学家努力的方向。虽然目前已经发现采用一些特殊的强极性溶剂,如 N-甲基吡咯烷酮、间甲酚等可使聚苯胺溶解,但这些溶剂一般存在沸点较高,并有毒性,因此很难在防腐涂料中得到应用。

发明内容

[0005] 为了解决已有技术存在的问题,本发明采用一种特殊的磷酸酯作为聚苯胺的掺杂剂,利用“反离子诱导加工性”,使聚苯胺在有机溶剂中得到很好的分散,从而使在防腐涂料配方中加入很少量的导电聚苯胺就获得很好的防腐效果,大大的降低了聚苯胺防腐涂料的成本。采用环氧树脂与聚苯胺防腐涂料体系,涂层耐划伤实验 1000h 锈蚀不扩展,板面不起泡。使其在实际工程中有广应用。

[0006] 本发明提供的一种磷酸酯掺杂聚苯胺防腐涂料,其为双组分涂料,其配方的组份及重量份配比为:

[0007] A 组份:

[0008] 环氧树脂 120 ~ 200 ;

[0009] 磷酸酯掺杂聚苯胺 10 ~ 50 ;

[0010] 颜料 300 ~ 500 ;

[0011] 填料 50 ~ 160 ;

[0012] 稀释剂 200 ~ 300 ;

[0013] 助剂 10 ~ 30 ;

[0014] B 组份 :

[0015] 固化剂 60 ~ 150 ;

[0016] 所述的环氧树脂为 E51、E44 或 E20 ;

[0017] 所述的颜料为三聚磷酸二氢铝、磷酸锌和云母氧化铁 ;三聚磷酸二氢铝 : 磷酸锌 : 云母氧化铁的重量比为 120 ~ 200 : 120 ~ 200 : 60 ~ 100 ;

[0018] 所述的填料为氧化锌、滑石粉和沉淀硫酸钡 ;滑石粉 : 氧化锌 : 沉淀硫酸钡的重量比为 20 ~ 60 : 20 ~ 50 : 10 ~ 50 ;

[0019] 所述的稀释剂为二甲苯 ;

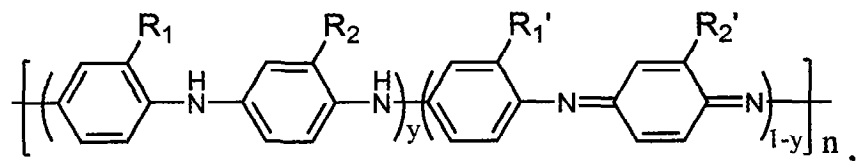
[0020] 所述的助剂为分散剂 BYK163 和流平剂 BYK371 ;分散剂 BYK163 :流平剂 BYK371 的重量份比为 5 ~ 15 : 5 ~ 15 ;

[0021] 所述的固化剂为固化剂 NX-2015, 固化剂 NX-2040, 固化剂 NX-2041, 固化剂 NX-2045, 固化剂 ZY-650 或固化剂 ZY-3115 ;

[0022] 所述的磷酸酯掺杂聚苯胺是由如下方法制备的 :按 mol 比, 本征态聚苯胺 : 磷酸酯 : 水 = 1 : 0.1 ~ 0.5 : 40 ~ 50, 将磷酸酯与本征态聚苯胺混合于水中混合 2 ~ 6 小时, 过滤, 用水洗涤至滤液中性, 滤饼在烘箱烘干, 得到磷酸酯掺杂聚苯胺 ;本征态聚苯胺是未掺杂的中间氧化态聚苯胺。

[0023] 所述的本征态聚苯胺的结构式为 :

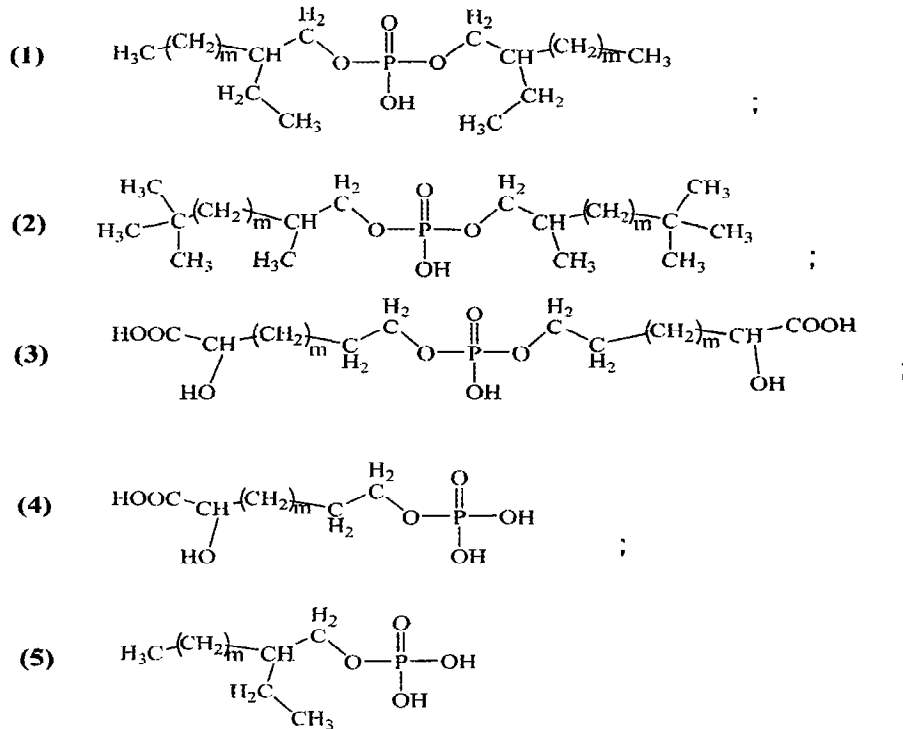
[0024]



[0025] 式中, $0 < y < 1$, $n = 1 \sim 500$, R_1 、 R_2 、 R_1' 和 R_2' 为 H, C_kH_{2k+1} 或 OC_kH_{2k+1} , 其中 $k = 1 \sim 20$;

[0026] 所述的磷酸酯为如下的结构式的任意一种 :

[0027]



[0028] 式中, $m = 0 \sim 20$ 。

[0029] 本发明提供了一种磷酸酯掺杂聚苯胺防腐涂料的制备方法的步骤和条件如下:

[0030] 按配比称取环氧树脂、稀释剂放入砂磨机罐中,搅拌下放入磷酸酯掺杂聚苯胺粉末,搅拌 0.5 ~ 2 小时,搅拌下再分别加入助剂、颜料和填料,以 2500 转/分的速度搅拌 0.5 ~ 3 小时,砂磨 1 ~ 5 小时,用 200 目滤布过滤,得到 A 组份;

[0031] 按配比将组份 B 与组份 A 在高搅机中以 1200 ~ 1500 转/分搅拌 3 ~ 5 分钟,得到磷酸酯掺杂聚苯胺防腐涂料。

[0032] 一种磷酸酯掺杂聚苯胺防腐涂料的用法如下:将磷酸酯掺杂聚苯胺防腐涂料喷涂在经打磨、除油、除锈处理的金属材料的表面上,室温固化即可。

[0033] 有益效果:本发明制得的磷酸酯掺杂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。

[0034] 本发明制备出的磷酸酯掺杂聚苯胺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。

[0035] 本发明的磷酸酯掺杂聚苯胺合成工艺简单,制备成本低。

[0036] 本发明的磷酸酯掺杂聚苯胺防腐涂料与传统聚苯胺防腐涂料相比降低了聚苯胺的添加量,降低了使用成本,扩大了其应用范围。

[0037] 本发明的磷酸酯掺杂聚苯胺防腐涂料可以达到耐划伤实验 1000h 锈蚀不扩展,板面不起泡,达到这样的技术指标是传统聚苯胺防腐涂料的 2 倍多,解决了传统聚苯胺防腐涂料耐划伤实验易起泡等缺陷。

具体实施方式

[0038] 对比例 1:分别称取 100 克环氧树脂 E51、二甲苯 240 克放入砂磨机罐中,搅拌下分别加入 5 克分散剂 BYK163,三聚磷酸二氢铝 150 克,磷酸锌 150 克,云母氧化铁 100 克,滑石

粉 80 克,氧化锌 70 克,沉淀硫酸钡 50 克,流平剂 BYK371 :5 克,以 2500 转 / 分的速度搅拌 2 小时,砂磨 3 小时,用 200 目滤布过滤,得到 A 组份。

[0039] B 组份为 :50 克固化剂 NX-2015 ;

[0040] 将组份 A 与组份 B 在高搅机中以 1200 转 / 分搅拌 5 分钟,得到磷酸酯掺杂聚苯胺防腐涂料。将其喷涂在经打磨、除油、除锈处理的钢材料的表面,室温固化即可。待漆膜完全固化后测试其盐雾实验耐划伤性能。

[0041] 所得结果见表 1

[0042] 实施例 1 :分别称取 150 克环氧树脂 E51、二甲苯 200 克放入砂磨机罐中,搅拌下,放入由结构式为 (1) 的磷酸酯制备的磷酸酯掺杂聚苯胺粉末 10 克,搅拌 2 小时,搅拌下,再分别加入 15 克分散剂 BYK163,三聚磷酸二氢铝 150 克,磷酸锌 150 克,云母氧化铁 70 克,滑石粉 60 克,氧化锌 50 克,沉淀硫酸钡 40 克,5 克流平剂 BYK371,以 2500 转 / 分的速度搅拌 1 小时,砂磨 2 小时,用 200 目滤布过滤,得到 A 组份。

[0043] B 组份为 :100 克固化剂 NX-2040 ;

[0044] 将组份 A 与组份 B 在高搅机中以 1200 转 / 分搅拌 5 分钟,得到磷酸酯掺杂聚苯胺防腐涂料。

[0045] 将其喷涂在经打磨、除油、除锈处理的钢材料的表面,室温固化即可。待漆膜完全固化后测试其盐雾实验耐划伤性能。所得结果见表 1。

[0046] 实施例 2 :分别称取 120 克环氧树脂 E44、二甲苯 220 克放入砂磨机罐中,搅拌下,放入由磷酸酯结构式为 (3) 的磷酸酯制备的磷酸酯掺杂聚苯胺粉末 20 克,搅拌 1 小时,搅拌下再分别加入 10 克分散剂 BYK163,三聚磷酸二氢铝 200 克,磷酸锌 200 克,云母氧化铁 100 克,滑石粉 30 克,氧化锌 20 克,沉淀硫酸钡 10 克,10 克流平剂 BYK371,以 2500 转 / 分的速度搅拌 0.5 小时,砂磨 3 小时,用 200 目滤布过滤,得到得到 A 组份。

[0047] B 组份为 :60 克固化剂 NX-2041 ;

[0048] 将组份 A 与组份 B 在高搅机中以 1500 转 / 分搅拌 3 分钟,得到磷酸酯掺杂聚苯胺防腐涂料。

[0049] 将其喷涂在经打磨、除油、除锈处理的钢材料的表面,室温固化即可。待漆膜完全固化后测试其盐雾实验耐划伤性能。所得结果见表 1。

[0050] 实施例 3 :分别称取 200 克环氧树脂 E44、二甲苯 240 克放入砂磨机罐中,搅拌下,放入由磷酸酯结构式为 (2) 的磷酸酯制备的磷酸酯掺杂聚苯胺粉末 30 克,搅拌 0.5 小时,搅拌下再分别加入 5 克分散剂 BYK163,三聚磷酸二氢铝 130 克,磷酸锌 130 克,云母氧化铁 60 克,滑石粉 20 克,氧化锌 20 克,沉淀硫酸钡 10 克,5 克流平剂 BYK371,以 2500 转 / 分的速度搅拌 3 小时,砂磨 1 小时,用 200 目滤布过滤,得到 A 组份。

[0051] B 组份为 :150 克固化剂 ZY-650 ;

[0052] 将组份 A 与组份 B 在高搅机中以 1300 转 / 分搅拌 4 分钟,得到磷酸酯掺杂聚苯胺防腐涂料。

[0053] 将其喷涂在经打磨、除油、除锈处理的钢材料的表面,室温固化即可。待漆膜完全固化后测试其盐雾实验耐划伤性能。所得结果见表 1。

[0054] 实施例 4 :分别称取 160 克环氧树脂 E20、二甲苯 260 克放入砂磨机罐中,搅拌下,放入由磷酸酯结构式为 (4) 的磷酸酯制备的磷酸酯掺杂聚苯胺粉末 40 克,搅拌 1 小时,搅

拌下再分别加入 15 克分散剂 BYK163, 三聚磷酸二氢铝 120 克, 磷酸锌 120 克, 云母氧化铁 80 克, 滑石粉 50 克, 氧化锌 40 克, 沉淀硫酸钡 50 克, 15 克流平剂 BYK371, 以 2500 转 / 分的速度搅拌 2 小时, 砂磨 5 小时, 用 200 目滤布过滤, 得到 A 组份。

[0055] B 组份为 :72 克固化剂 NX-2045 ;

[0056] 将组份 A 与组份 B 在高搅机中以 1200 转 / 分搅拌 4 分钟, 得到磷酸酯掺杂聚苯胺防腐涂料。

[0057] 将其喷涂在经打磨、除油、除锈处理的钢材料的表面, 室温固化即可。待漆膜完全固化后测试其盐雾实验耐划伤性能。所得结果见表 1。

[0058] 实施例 5 : 分别称取 140 克环氧树脂 E20、二甲苯 300 克放入砂磨机罐中, 搅拌下, 放入由磷酸酯结构式为 (5) 的磷酸酯制备的磷酸酯掺杂聚苯胺粉末 50 克, 搅拌 2 小时, 搅拌下再分别加入 10 克分散剂 BYK163, 三聚磷酸二氢铝 150 克, 磷酸锌 130 克, 云母氧化铁 70 克, 滑石粉 20 克, 氧化锌 30 克, 沉淀硫酸钡 30 克, 10 克流平剂 BYK371, 以 2500 转 / 分的速度搅拌 1 小时, 砂磨 2 小时, 用 200 目滤布过滤, 得到 A 组份。

[0059] B 组份为 :60 克固化剂 ZY-3115 ;

[0060] 将组份 A 与组份 B 在高搅机中以 1400 转 / 分搅拌 5 分钟, 得到磷酸酯掺杂聚苯胺防腐涂料。

[0061] 将其喷涂在经打磨、除油、除锈处理的钢材料的表面, 室温固化即可。待漆膜完全固化后测试其盐雾实验耐划伤性能。所得结果见表 1。

[0062] 表 1.

[0063]

项 目	对比例 1	实施例 1	实施例 2	实施 例 3	实施例 4	实施例 5
涂膜厚度 (μm)	150	145	160	155	150	145
冲击强度(cm), 按 GB1732/93	50	50	50	50	50	50
硬度(H), 按 GB6739/86	1	1	1	1	1	1
柔韧性 (mm) 按 GB1731/93	2	2	2	2	2	2
盐雾(h), 按 GB1771/91, 漆膜不起泡、划痕 处锈蚀宽度小于 2mm	500	1000	1100	1100	1000	1000

[0064] 注 : 对比例、实施例 1-5 所用的固化剂 NX-2015, NX-2040, NX-2041, NX-2045 均为卡德莱的酚醛胺类固化剂 ; ZY-650, ZY-3115 为中研科技的聚酰胺类固化剂。