

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl<sup>6</sup>

C09D179/A02

C09D 5/24

## [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 97115977.7

[43]公开日 1999年5月5日

[11]公开号 CN 1215744A

[22]申请日 97.10.25 [21]申请号 97115977.7

[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159号

[72]发明人 王献红 孙祖信 耿延候

叶章基 于雷 李季

孙再成 景遯斌 王佛松

[74]专利代理机构 中国科学院长春专利事务所

代理人 曹桂珍

权利要求书2页 说明书6页 附图页数0页

[54]发明名称 导电聚苯胺防污防腐涂层的制备方法

[57]摘要

本发明属于导电聚苯胺防污防腐涂层的制备方法。

本发明以有机溶剂或水为介质,采用官能化的质子酸为掺杂剂制备了导电聚苯胺分散液,在与环氧树脂、聚氨酯、氯化橡胶等共聚物或水溶性硅酸盐、醇溶性部分水解正硅酸乙酯、氧化亚铜等共混后制备了固含量在5—85wt%的导电涂料。涂层电导率在 $10^{-6}$ — $10^0$ S/cm之间,在海洋环境下电导保持稳定超过1年。可用于船舶的防污涂料,并可兼作船舶防腐涂料。

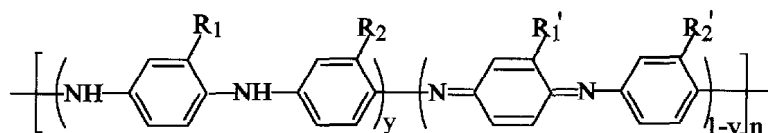
ISSN 1008-4274

专利文献出版社出版

## 权 利 要 求 书

1、一种导电聚苯胺防污防腐涂料的制备方法，其特征在于由以下组份组成：

1) 聚苯胺，结构如下：



其中  $\text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}'_1, \text{R}'_2 = \text{H}, \text{C}_k\text{H}_{2k+1} (k=0-18), \text{OC}_k\text{H}_{2k+1} (k=0-18)$  或  $-\text{SO}_3\text{H} (k=0-4)$ ,  $y$  在  $0-1$  之间,  $n$  为整数；

2) 分散介质：二甲苯，丁醇，乙醇或水；

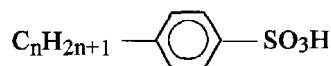
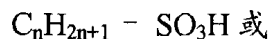
3) 基底材料：固含量在  $20 - 50\%$  的聚氨酯，环氧树脂，氯化橡胶，高氯化橡胶，硅酸钠，硅酸钾，部分水解醇溶性正硅酸乙酯；

4) 除泡剂：脂肪酸  $\text{C}_3 - \text{C}_{10}$  烷基酯，氧化乙烯低聚物；

5) 防污助剂：氧化亚铜；

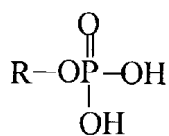
6) 掺杂剂主要分为两类，

有机系导电防污涂料用的掺杂剂具有如下的通式：

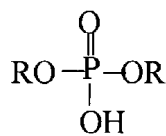


$n$  在  $1 - 18$  之间；

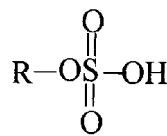
水系导电防污防腐涂料用的掺杂剂具有通式(1)——(3)的结构：



(1)



(2)



(3)

$\text{R}=\text{R}_1(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n$  或  $\text{R}_1(\text{OCH}_2)_n (n=1-100)$ , 其中  $\text{R}_1=\text{C}_m\text{H}_{2m+1} (m=0-12)$  或  $\text{C}_m\text{H}_{2m+1}\text{C}_6\text{H}_4 (m=0-12)$ ;

聚苯胺/掺杂剂的摩尔比 ( $\text{N}/\text{H}^+$ ) 在  $1:0.1-1.5$  之间, 除泡剂用量

占固含量 0.01-5wt%，总固含量 5 - 85wt %，各组份可根据需要进行调节；

制备方法可任选如下的一种或两种并用：

1) 电磁搅拌器搅拌 2-24 小时后用超声波处理 0.5 - 12 小时，在 40 - 95°C 下热处理 0.5 - 10 小时，在玻璃珠或瓷球的容器中，用振荡器振荡 2 - 24 小时；

2) 电磁搅拌器或研钵搅拌或研磨 2-24 小时后，再在 40 - 95°C 下热处理 0.5 - 10 小时，在球磨机或胶体磨加工 0.5 - 12 小时。

## 说明书

---

### 导电聚苯胺防污防腐涂料的制备方法

本发明属于导电聚苯胺防污防腐涂料的制备方法

防止海生物污损和船舶腐蚀一直是船舶工业面临的一个重要难题之一。现行的船舶防污涂料主要由氧化亚铜或有机锡等毒性物质所组成，利用毒料的渗出抑制海生物的附着和生长来达到防污的目的。由于涂料释放出的毒料高度集中严重污染海洋环境，人们对这类防污涂料的前景十分关注。欧、美、日等发达国家已制订或正在制订相应法规限制毒性防污涂料的使用。因此无毒的防污涂料如生物防污涂料、低表面能防污涂料和导电防污涂料正日益受到重视。另一方面，由于现行的船舶防腐涂料主要为有机或无机富锌涂料，是依靠大量消耗重金属锌来达到防腐的目的，不仅受锌的资源制约，还对海洋环境造成严重污染。因此寻找新型无污染防腐涂料已是必然。

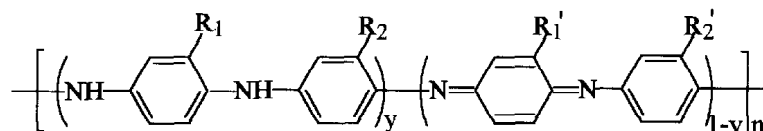
日本专利昭 58 - 11564 报导用混有金属粉末或导电碳黑的导电涂料在通弱电流下可用作导电防污涂料，但金属粉末密度大且不耐腐蚀，导电碳黑容易迁移到表面并逃逸到海水中而降低体积电导率，因此影响了长期使用效果。日本公开特许公报 JP62,249,906 采用氯化橡胶为基料，盐酸掺杂聚苯胺为防污剂制备了导电防污涂料，对海藻及一些水下微生物有一定的抵抗能力。但由于在海水中盐酸掺杂的聚苯胺的电导率随时间下降很快，限制了其长期使用效果。

International Patent WO92/22911 中公开了一种可溶于普通有机溶剂的导电聚苯胺的制备方法。其核心在于用特殊官能团有机酸作掺杂剂，但需使用过量的酸才能使导电聚苯胺在二甲苯、氯仿等有机溶剂可溶，而涂料中过量酸的存在会严重影响产品的最终性能。中国专利 96122196.8 公开了一种用带亲水官能团的质子酸直接掺杂聚苯胺制备导电聚苯胺的水溶液或水系分散液的方法，但其中未涉及水系船舶涂料的制备方法。

本发明是提供一种由导电聚苯胺、氧化亚铜、分散介质、基底材料、除泡剂各组份组成的、经搅拌、研磨、振荡、超声波处理获得具有长期电导稳定性、有防污或防腐性能的导电涂料的制备方法。

本发明的导电聚苯胺防污防腐涂料的组成和制备方法如下:

1) 聚苯胺, 结构如下:



其中  $\text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}'_1, \text{R}'_2 = \text{H}, \text{C}_k\text{H}_{2k+1} (k=0-18), \text{OC}_k\text{H}_{2k+1} (k=0-18)$  或  $-\text{SO}_3\text{H} (k=0-4)$ ,  $y$  在  $0-1$  之间,  $n$  为整数;

2) 分散介质: 二甲苯, 丁醇, 乙醇或水;

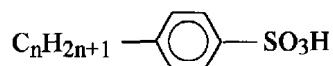
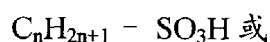
3) 基底材料: 固含量在  $20-50\%$  的聚氨酯, 环氧树脂, 氯化橡胶, 高氯化橡胶, 硅酸钠, 硅酸钾, 部分水解醇溶性正硅酸乙酯;

4) 除泡剂: 脂肪酸  $\text{C}_3 \sim \text{C}_{10}$  烷基酯, 氧化乙烯低聚物;

5) 防污助剂: 氧化亚铜;

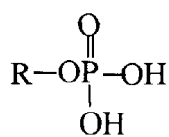
6) 掺杂剂主要分为两类,

有机系导电防污涂料用的掺杂剂具有如下的通式:

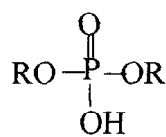


$n$  在  $1-18$  之间;

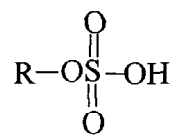
水系导电防污防腐涂料用的掺杂剂具有通式(1)——(3)的结构:



(1)



(2)



(3)

$\text{R}=\text{R}_1(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n$  或  $\text{R}_1(\text{OCH}_2)_n (n=1-100)$ , 其中  $\text{R}_1=\text{C}_m\text{H}_{2m+1} (m=0-12)$  或  $\text{C}_m\text{H}_{2m+1}\text{C}_6\text{H}_4 (m=0-12)$ ;

聚苯胺/掺杂剂的摩尔比 ( $\text{N}/\text{H}^+$ ) 在  $1:0.1-1.5$  之间, 除泡剂用量占固含量  $0.01-5\text{wt}\%$ , 总固含量  $5-85\text{wt}\%$ , 各组份可根据需要进行调节;

制备方法可任选如下的一种或两种并用:

1) 电磁搅拌器搅拌 2-24 小时后用超声波处理 0.5 - 12 小时, 在 40 - 95°C 下热处理 0.5 - 10 小时, 在玻璃珠或瓷球的容器中, 用振荡器振荡 2 - 24 小时;

2) 电磁搅拌器或研钵搅拌或研磨 2-24 小时后, 再在 40 - 95°C 下热处理 0.5 - 10 小时, 在球磨机或胶体磨加工 0.5 - 12 小时。

本发明可通过调节各组份比例, 在不需复杂工艺和设备的前提下制备出固含量 5 - 85wt%, 涂层电导率介于  $10^{-6}$  -  $10^0$ S/cm 的导电防腐涂料。

本发明的方法可经喷涂、刷涂等手段制备具有不同电导率的涂层。

本发明提供的实施例如下:

实施例 1:

将 8.0g 聚苯胺、14.46g 十二烷基苯磺酸(纯度 97%) ( $N/H^+$  比为 1: 0.5) 在 77.54g 二甲苯中混合, 超声波处理 2 小时, 制成导电聚苯胺分散液。取上述分散液 50g, 与 50g 685 型聚氨酯乙组份(固含量 45wt%), 0.1g 丁酸乙酯, 在超声波下处理 1 小时, 随后加入 50g 685 型聚氨酯甲组份(固化剂, 固含量 45wt%), 在胶体磨上研磨混合后制成导电涂料, 涂层电导率为 0.5S/cm。涂在 45#钢板上浸泡在海水中, 经过在海生物生长的旺季, 涂层电导率基本保持不变, 表面附着的海生物仅为未加导电组份的对照例的 20%, 钢板表面有一层致密的氧化层, 除去氧化层后, 钢板表面光亮如新, 表明涂层还有良好的防腐效果。

实施例 2

将 8.0g 聚苯胺、2.35g 丁基磺酸(纯度 97%) ( $N/H^+$  比为 1: 0.2) 在 40g 二甲苯中混合, 电磁搅拌 12 小时, 超声波处理 6 小时, 再在 85°C 下回流 1 小时, 制成导电聚苯胺分散液。取上述分散液 25g, 与 50g 聚氨酯乙组份(固含量 25wt%), 0.1g 辛酸乙酯, 在超声波下处理 1 小时, 随后加入 15g 685 型聚氨酯甲组份(固含量 25wt%), 在胶体磨上研磨混合后制成导电涂料, 涂层电导率为  $4.2 \times 10^{-4}$ S/cm。涂

在 45#钢板上浸泡在海水中，经过在海生物生长的旺季，涂层电导率基本保持不变，但表面附着的海生物为未加导电组份的对照例的 50%，钢板表面有氧化层，除去氧化层后，仍可看出钢板部分被腐蚀。

#### 实施例 3：

将 8.0g 聚苯胺、34.26g 十二烷基苯磺酸（纯度 97%）（ $N/H^+$  比为 1：1.5）在 77.54g 二甲苯中混合，超声波处理 6 小时，再在 40°C 下回流 10 小时，制成导电聚苯胺分散液。取上述分散液 50g，与 50g 环氧树脂 E6101，50g 二甲苯，50g 丁醇，0.5g 己酸乙酯，在超声波下处理 1 小时，在胶体磨上研磨混合后，加入桐油酸酐为固化剂，制成导电涂料，涂层电导率为 0.5S/cm。涂在 45#钢板上浸泡在海水中，经过在海生物生长的旺季，涂层电导率基本保持不变，表面附着的海生物仅为未加导电组份的对照例的 15%，钢板表面有氧化层，除去氧化层后，仍可看出钢板深层也已部分被腐蚀。

#### 实施例 4

将 8.0g 聚苯胺、14.46g 十二烷基苯磺酸（纯度 97%）（ $N/H^+$  比为 1：0.5）在研钵中混合，60°C 下热处理 5 小时，制成导电聚苯胺。将此导电聚苯胺 11.23g 加入到 50g 685 型聚氨酯乙组份（固含量 50wt%），0.1g 丁酸乙酯中，在超声波下处理 1 小时，随后加入 50g 685 型聚氨酯甲组份（固化剂，固含量 50wt%），在胶体磨上研磨混合后制成导电涂料，涂层电导率为 0.5S/cm。涂在 45#钢板上浸泡在海水中，经过在海生物生长的旺季（每年的 3 月至 9 月），涂层电导率基本保持不变，表面附着的海生物仅为未加导电组份的对照例的 20%，钢板表面有一层致密的氧化层，除去氧化层后，钢板表面光亮如新，表明涂层还有良好的防腐效果。

#### 实施例 5：

将 4g 聚苯胺、19.35g  $(CH_3(OCH_2CH_2)_7O)_2PO(OH)$  和 0.5 g 甘油脂肪酸酯在研钵中研匀，将此混合物加入 100 ml 三口瓶中，用 50ml 乙醇分三次洗涤研钵，并加入三口瓶中混合均匀。取该混合液 18.6g，在混合液中加入 50g 部分水解正硅酸乙酯乙醇溶液（浓度为 30%），加入玻璃珠后振荡 2 小时，得到粘稠的分散液，滴加入盐酸溶液（用量为部分水解正硅酸乙酯的摩尔数的 0.2%），涂层固化后电导率为  $1.2 \times 10^{-1}$  S/cm。在海生物生长的旺季在海水中浸泡，涂层表面所附着的海生物仅为参考例（未加导电聚苯胺的部分水解正硅酸乙酯固化涂

层)的30%左右。涂层在6个月内电导率基本保持不变,除去涂层发现在钢板表面有一层较致密的氧化层,除去氧化层浮锈后,钢板表面光亮如新,表明涂层仍有良好的防腐效果。

#### 实施例6:

将4g聚苯胺、6.88g  $(\text{CH}_3(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2\text{O})_2\text{PO}(\text{OH})$ 和0.5g甘油酯肪酸酯在研钵中研匀,将此混合物加入100ml三口瓶中,用30ml水分三次洗涤研钵,并加入三口瓶中混合均匀。取该混合液20g,与45g硅酸钠溶液(固含量30%)混合,加入玻璃珠后振荡24小时。以一定量盐酸溶液酸化并作为涂料固化剂。涂层电导率为  $4.0 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ ,涂层在海生物生长旺季在海水中浸泡6个月电导率基本保持不变,并具有一定的防污和防腐效果。

#### 实施例7:

将4g聚苯胺、8.1g  $(\text{CH}_3(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{16}\text{O})\text{PO}(\text{OH})_2$ 和0.5g分子量为500的氧化乙烯低聚体,在研钵中研匀,将此混合物加入100ml三口瓶中,用30ml水分三次洗涤研钵,并加入三口瓶中混合均匀。取该混合液20g,与45g硅酸钾溶液(固含量30%)混合,加入玻璃珠后振荡24小时。加入一定量的盐酸溶液酸化并作为涂料固化剂。涂层电导率约为  $4.0 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ ,涂层在海生物生长旺季在海水中浸泡6个月电导率基本保持不变,并具有一定的防污和防腐效果。

#### 实施例8:

将8.0g聚苯胺、4.38g对甲苯磺酸在38.62g二甲苯中混合,超声波处理2小时,再在  $60^\circ\text{C}$  下回流5小时,制成导电聚苯胺分散液。取上述分散液25g,与25g 685型聚氨酯乙组份(固含量50wt%),0.1g甘油酸乙酯,在超声波下处理6小时,随后加入25g 685型聚氨酯甲组份(固含量50wt%),在胶体磨上研磨混合后制成导电涂料,涂层电导率为  $0.02 \text{ S/cm}$ 。涂在45#钢板上浸泡在海水中,经过在海生物生长的旺季,涂层电导率基本保持不变,表面附着的海生物为未加导电组份的对照例的40%,钢板表面有一氧化层,除去氧化层后,钢板表面有部分被腐蚀。

#### 实施例9:

将磺化聚苯胺6g,氯化橡胶12g,氧化亚铜0.6g,在50g二甲苯中超声波混合,在  $95^\circ\text{C}$  下回流1小时。涂层电导率为  $3.2 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$ ,在海生物生长旺季涂层在海水中浸泡6个月电导率仍在  $10^{-2} \text{ S/cm}$  左



右，表面基本无海生物附着，除去表面浮锈，钢板表面光亮如新，防腐效果较好。

#### 实施例 10：

将 6g 聚苯胺，3.1g 甲基磺酸，0.1g 氧化亚铜，41.8g 二甲苯在超声波下处理 2 小时，加入 12g 高氯化橡胶后，在胶体磨中混合 10 小时，所得涂层电导率为  $3.0 \times 10^{-2} \text{S/cm}$ 。在海生物生长旺季涂层在海水中浸泡 6 个月电导率仍在  $10^{-2} \text{S/cm}$  左右，涂层表面基本无海生物附着，防污效果良好。除去表面浮锈，钢板表面光亮如新，防腐效果较好。

#### 实施例 11：

将 4g 聚邻甲基苯胺、20g  $\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{20}\text{SO}_3\text{H}$  和 0.5 g 甘油脂肪酸酯在研钵中研匀，将此混合物加入 100 ml 三口瓶中，用 50ml 水分三次洗涤研钵，并加入三口瓶中混合均匀。取该混合液 25g，与 45g 硅酸钠溶液（固含量 30%）混合，加入玻璃珠后振荡 24 小时。加入一定量的盐酸溶液酸化并作为涂料固化剂。涂层电导率约为  $4.0 \times 10^{-3} \text{S/cm}$ ，涂层在海生物生长旺季在海水中浸泡 6 个月电导率基本保持不变，并具有一定的防污和防腐效果。

#### 实施例 12

将 8g 聚邻乙基苯胺、21.26g  $\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{O})_{10}\text{SO}_3\text{H}$ 、1.2g 癸酸酸乙酯和 50ml 水在超声波下处理 4 小时。取该混合液 25g，加入 30g 硅酸钠，60ml 水在  $65^\circ\text{C}$  下热处理 6 小时，随后加入玻璃珠，振荡 24 小时。加入一定量的盐酸溶液酸化并作为涂料固化剂。涂层电导率约为  $4.0 \times 10^{-4} \text{S/cm}$ ，涂层在海生物生长旺季在海水中浸泡 6 个月电导率基本保持不变，并具有一定的防污和防腐效果。