

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

C09D179/02

C09D 5/08

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 98116978.3

[43]公开日 2000年2月9日

[11]公开号 CN 1243852A

[22]申请日 1998.7.30 [21]申请号 98116978.3
[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 张金勇 李季 王献红
孙再成 景遐斌 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1页 说明书4页 附图页数0页

[54]发明名称 导电聚苯胺无溶剂防腐涂料的制备方法

[57]摘要

本发明属于导电聚苯胺防腐涂料的制备方法。该方法提供一种以本征态聚苯胺/脂肪族多元胺溶液作为环氧树脂混合固化剂,与稀释剂,消泡剂,增塑剂等共混,不加任何溶剂,获得一种新型无溶剂,无污染的防腐涂料。特别适用作船舶的防腐涂料。

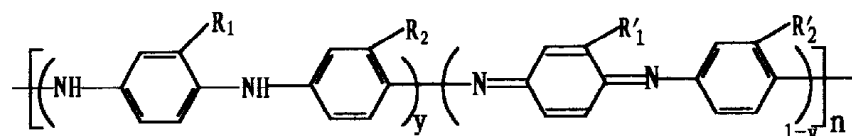
I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

专利文献出版社出版

权利要求书

1. 一种导电聚苯胺无溶剂防腐涂料的制备方法, 其特征在于采用的组分为:

(1) 聚苯胺, 结构如下:



y 在 0 与 1 之间, R_i 为 $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{O}$;

(2) 环氧树脂, 采用 E35、E42、E44 等不同分子量双酚 A 型环氧树脂;

(3) 固化剂: 采用脂肪族多元胺, 如: 二乙烯三胺, 三乙烯四胺, 四乙烯五胺, 多乙烯多胺等;

(4) 稀释剂: 采用丁醇, 异丙醇, 高级一元醇的缩水甘油醚, 脂肪族缩水甘油酯, 聚丙二醇和聚乙二醇的缩水甘油醚, 三羟甲基丙烷三缩水甘油醚, #501 活性稀释剂;

(5) 消泡剂: 主要采用脂肪酸 $\text{C}_3 - \text{C}_{10}$ 烷基酯, 氧化乙烯低聚物。甲基硅油;

(6) 增塑剂: 邻苯二甲酸二丁酯, 邻苯二甲酸二辛酯, 磷酸三甲酚酯等;

制备步骤如下:

1) 取本征态聚苯胺, 电磁搅拌下加入到脂肪族多元胺中溶解, 浓度控制在 0.1%~20%W 之间, 电磁搅拌 1~3 h, 经过滤, 制备出混合固化剂;

2) 称取环氧树脂 10~15g, 加入稀释剂 10~50%, 消泡剂 0.2~3.0%, 增塑剂 5~50%, 电磁搅拌, 混合均匀, 再加入 0.5~1% 混合固化剂, 搅拌 1~3 h, 静止 0.5~3 h;

3) 将以上配制好的涂料, 涂覆在经处理后的钢板上, 控制厚度 10~200 μm , 室温下 10~24 h 固化, 得到一层均匀透明的蓝色漆膜。

说明书

导电聚苯胺无溶剂防腐涂料的制备方法

本发明属于导电聚苯胺防腐涂料的制备方法。

金属腐蚀一直是材料工业所面临的一个重要难题。目前，我国每年金属腐蚀损失约占当年金属产量的 1/10，数字相当惊人。其中海洋环境引起的金属腐蚀占有很大的比例。而目前船舶常用防腐涂料大部分都含有大量的有机溶剂，在涂覆过程中必然对环境造成较大危害。另一方面，由于现行船舶防腐底漆涂料主要采用有机或无机富锌涂料，依靠大量消耗重金属锌来达到防腐目的，不仅受到锌的资源制约，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一个必然趋势。

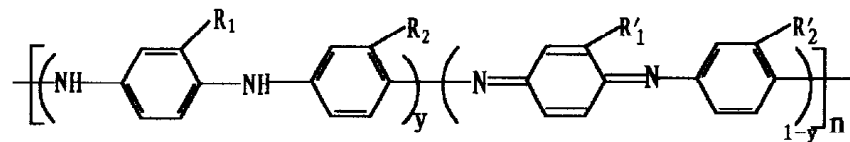
德国的 Wessling 研究小组在 1994 年报道了用聚苯胺 (PAn) / N-甲基吡咯烷酮 (NMP) 溶液涂覆在钢板上，再涂覆上一层环氧树脂，可作为金属防腐涂料。但必须在高沸点溶剂如 N-甲基吡咯烷酮 (pb.203 °C) 中方能制成涂料。美国 Wei Yen 等人报道了用胺封端苯胺低聚体溶解在 NMP 中，用其作为环氧树脂的固化剂，将其与环氧树脂共混，涂覆在冷轧钢棒上，发现其有较好的防腐性能。但仍离不开高沸点的 NMP。这对实际的涂料工业是不适合的。

本发明的目的是提供一种导电聚苯胺无溶剂防腐涂料的制备方法，即由本征态聚苯胺、环氧树脂、固化剂、稀释剂，消泡剂，增塑剂等共混，不加任何溶剂，经搅拌、研磨、振荡，获得一种新型无溶剂防腐涂料的制备方法。

这种防腐涂料的防腐机理，一般认为聚苯胺具有一定的氧化还原电位，它使钢铁的表面发生氧化，并达到铁的钝化电位，使铁的表面生成一层致密的 Fe_3O_4 氧化层，阻止了铁的进一步氧化。

本发明的聚苯胺防腐涂料的组成和制备方法如下：

(1) 聚苯胺，结构如下：



y 在 0 与 1 之间， R_i 为 $C_nH_{2n+1}O$ ；

(2) 环氧树脂，采用 E35、E42、E44 等不同分子量双酚 A 型环氧树脂；

说明书

(3)固化剂：采用脂肪族多元胺，如：二乙烯三胺，三乙烯四胺，四乙烯五胺，多乙烯多胺等；

(4)稀释剂：采用丁醇，异丙醇，高级一元醇的缩水甘油醚，脂肪族缩水甘油酯，聚丙二醇和聚乙二醇的缩水甘油醚，三羟甲基丙烷三缩水甘油醚,#501 活性稀释剂；

(5)消泡剂：主要采用脂肪酸 C₃—C₁₀ 烷基酯，氧化乙烯低聚物。甲基硅油；

(6)增塑剂：邻苯二甲酸二丁酯，邻苯二甲酸二辛酯，磷酸三甲酚酯；

制备步骤如下：

1)取本征态聚苯胺，电磁搅拌下加入到脂肪族多元胺中溶解，浓度控制在 0.1%~20%W 之间，电磁搅拌 1~3 h，经过滤，制备出混合固化剂；

2)称取环氧树脂 10~15g，加入稀释剂 10~50%，消泡剂 0.2~3.0%，增塑剂 5~50%，电磁搅拌，混合均匀，再加入 0.5~1% 混合固化剂，搅拌 1~3 h，静止 0.5~3 h；

3)将以上配制好的涂料，涂覆在经处理后的钢板上，控制厚度 10~200 μm，室温下 10~24 h 固化，得到一层均匀透明的蓝色漆膜；

将涂好涂料的钢板浸在 3.5% NaCl 溶液中，室温、空气中放置 2 个月，将涂层从钢板上起下来，观察钢板表面腐蚀情况，发现钢板表面有一层致密黑色的物质，经 XPS 检测证明其为 Fe₃O₄ 和 Fe₂O₃，用刀片将这层氧化物刮掉，发现其底层仍为光亮的金属铁，说明涂层具有很好的防腐效果。利用电化学测塔菲尔曲线方法，测其腐蚀速度为 0.01-0.05 μA/cm²。

本发明可通过调节各组分的比例，在不需要添加任何溶剂，不需要复杂工艺和设备的前提下，制备出一种新型的防腐涂料。

本发明可通过喷涂，刷涂等方法，制备出具有不同厚度的防腐涂料。

本方明提供的实施例如下：

实施例 1：

将 1.0g 本征态聚苯胺，溶解在 30 ml 二乙烯三胺中，电磁搅拌 1 小时，用 G1 磨沙玻璃漏斗过滤。制备出混合固化剂。

称取环氧树脂 (E35) 10.0g，加入异丙醇 4.0g，甲基硅油 0.1g，邻苯二甲酸二丁酯 2.0g，电磁搅拌 2 小时，混合均匀。再加入混合固化剂 1.0g，电磁搅拌均匀。静止 0.5h。将以上涂料用刷子刷涂在经

说 明 书

除油、除锈处理过的 45#钢板上，干膜厚度控制在 100 μm 左右。室温固化 5h。

实施例 2：

将 3.0g 本征态聚苯胺，溶解在 40ml 四乙烯基五胺中，电磁搅拌 2 小时，用 G1 磨沙漏斗过滤。制备出混合固化剂。

称取环氧树脂（E42）10.0g，加入#501 活性稀释剂 2.0g，甲基硅油 0.1g，邻苯二甲酸二丁酯 2.0g，电磁搅拌 2 小时，混合均匀。再加入混合固化剂 1.0g，电磁搅拌均匀。静置 1h。将以上涂料用刷子刷涂在经处理过的 45#钢板上，干膜厚度控制在 100 μm 左右。室温固化 5h。

实施例 3：

将 3.0g 本征态聚苯胺，溶解在 40ml 三乙烯四胺中，电磁搅拌 2 小时，用 G1 磨沙漏斗过滤。制备出混合固化剂。

称取环氧树脂（E44）12.0g，加入丁醇 2.0g，甲基硅油 0.1g，邻苯二甲酸二丁酯 2.0g，电磁搅拌 2 小时，混合均匀。再加入混合固化剂 1.0g，超声波处理 2 小时。静置 1h。将以上涂料用刷子刷涂在经处理过的钢板上，干膜厚度控制在 100 μm 左右。室温固化 5h。

实施例 4：

将 3.0g 本征态聚苯胺，溶解在 40ml 二甲撑三胺中，电磁搅拌 2.5 小时，用 G1 磨沙漏斗过滤。制备出混合固化剂。

称取环氧树脂（E42）11.0g，加入二丙酮醇 2.0g，甲基硅油 0.1g，邻苯二甲酸二辛酯 2.0g，将混合物加入到三角瓶中，加入玻璃珠后振荡 2 小时，混合均匀。再加入混合固化剂 1.0g，超声波处理 1 小时。静置 1h。将以上涂料用刷子刷涂在经处理过的钢板上，干膜厚度控制在 90 μm 左右。室温固化 5h。

实施例 5：

将 3.0g 本征态聚苯胺，溶解在 40ml 二乙叉三胺中，电磁搅拌 5 小时，用 G1 磨沙漏斗过滤。制备出混合固化剂。

称取环氧树脂（E44）10.0g，加入异丙醇 2.0g，甲基硅油 0.1g，磷酸三甲酚酯 2.0g，将混合物加入到三角瓶中，超声波处理 2 小时，混合均匀。再加入混合固化剂 1.0g，电磁搅拌 1 小时。静置 1h。将以上涂料用刷子刷涂在经处理过的钢板上，干膜厚度控制在 100 μm 左右。室温固化 5h。

实施例 6：

将 2.0g 本征态聚苯胺，溶解在 30 ml 二乙基氨基丙撑胺中，超声波处理 1 小时，电磁搅拌 2 小时，用 G1 磨沙漏斗过滤。制备出混合

说 明 书

固化剂。

称取环氧树脂（E44）15.0g，加入异丙醇 2.0g，甲基硅油 0.1g，邻苯二甲酸二丁酯 2.0g，电磁搅拌 5 小时，混合均匀。再加入混合固化剂 1.0g，电磁搅拌均匀。静置 0.5 小时。将以上涂料用刷子刷涂在经除油、除锈处理过的 45#钢板上，干膜厚度控制在 100 μm 左右。室温固化 10 小时。

实施例 7：

将 3.0g 本征态聚苯胺，溶解在 20 ml 己二胺中，超声波处理 1 小时，电磁搅拌 2 小时，用 G1 磨沙漏斗过滤。制备出混合固化剂。

称取环氧树脂（E42）13.0g，加入异丙醇 2.0g，甲基硅油 0.1g，邻苯二甲酸二丁酯 2.0g，电磁搅拌 5 小时，混合均匀。再加入混合固化剂 1.0g，电磁搅拌均匀。静置 0.5 小时。将以上涂料刷涂在经处理过的 45#钢板上，干膜厚度控制在 100 μm 左右。室温固化 24 小时。

实施例 8：

将 3.0g 本征态聚苯胺，溶解在 20 ml 间二乙烯三胺中，超声波处理 2 小时，电磁搅拌 1 小时，用 G1 磨沙漏斗过滤。制备出混合固化剂。

称取环氧树脂（E35）10.0g，加入异丙醇 2.0g，甲基硅油 0.1g，邻苯二甲酸二丁酯 2.0g，电磁搅拌 5 小时，混合均匀。再加入混合固化剂 1.0g，电磁搅拌均匀。静置 0.5 小时。将以上涂料刷涂在经处理过的 45#钢板上，干膜厚度控制在 100 μm 左右。室温固化 24 小时。