



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 119775565 A

(43) 申请公布日 2025. 04. 08

(21) 申请号 202510258421.2

(22) 申请日 2025.03.06

(71) 申请人 宁波楚月新材料科技有限公司  
地址 315200 浙江省宁波市镇海区澥浦镇  
中浦路368号1幢

(72) 发明人 郭小平

(74) 专利代理机构 南京利丰知识产权代理事务  
所(特殊普通合伙) 32256  
专利代理师 陈佳

(51) Int. Cl.

C08G 77/388 (2006.01)

C08G 77/14 (2006.01)

C08G 83/00 (2006.01)

C09D 163/00 (2006.01)

C09D 5/08 (2006.01)

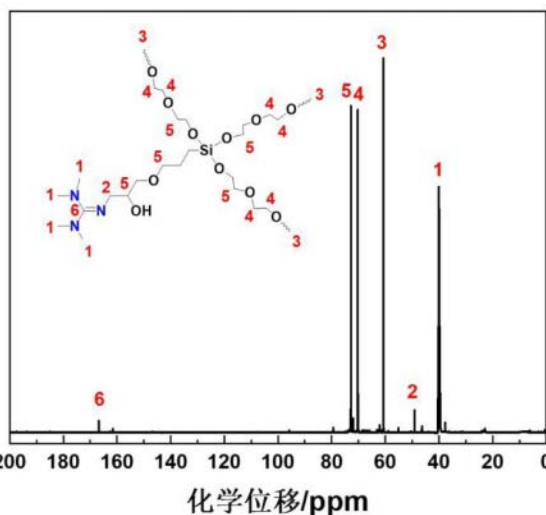
权利要求书2页 说明书8页 附图4页

(54) 发明名称

一种胍基超支化聚硅氧烷涂层缓蚀剂及其制备方法、水性环氧防腐涂料和应用

(57) 摘要

本发明提供了一种胍基超支化聚硅氧烷涂层缓蚀剂及其制备方法、水性环氧防腐涂料和应用,所述胍基超支化聚硅氧烷涂层缓蚀剂的制备方法包括:向  $\gamma$ -缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷和三乙二醇的混合溶液中加入催化剂,水解反应后升温,继续进行脱水反应,再加入1,1,3,3-四甲基胍,进行环氧开环反应,得到深黄色浓稠液体,即为胍基超支化聚硅氧烷涂层缓蚀剂。与现有技术相比,本发明利用胍基超支化聚硅氧烷中的Schiff碱(-C=N-键)与金属基底铁离子形成稳定配合物,吸附在金属表面形成钝化膜,不仅能抑制闪锈现象,还可以提高水性环氧涂层的附着力和耐盐水性能,同时制备得到的水性环氧涂料在施工和固化过程中无VOC排放。



1. 一种胍基超支化聚硅氧烷涂层缓蚀剂的制备方法,其特征在于,在环氧基超支化聚硅氧烷中加入1,1,3,3-四甲基胍进行环氧开环反应,即得到所述胍基超支化聚硅氧烷涂层缓蚀剂。

2. 根据权利要求1所述的胍基超支化聚硅氧烷涂层缓蚀剂的制备方法,其特征在于,所述环氧开环反应的反应条件包括在反应温度为50~70°C,反应时间为6~8h;

所述环氧基超支化聚硅氧烷与1,1,3,3-四甲基胍的摩尔比为1:(1~2)。

3. 根据权利要求1或2所述的胍基超支化聚硅氧烷涂层缓蚀剂的制备方法,其特征在于,具体步骤包括:

S1. 将 $\gamma$ -缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷和三乙二醇溶解于有机溶剂中形成混合溶液,在保护气氛下,逐滴加入催化剂,搅拌条件下进行水解反应得到水解反应体系;

S2. 将所述水解反应体系继续升温进行脱水反应,经后处理得到所述环氧基超支化聚硅氧烷;

S3. 在所述超支化聚硅氧烷中加入1,1,3,3-四甲基胍进行所述环氧开环反应,得到深黄色浓稠液体,即为所述胍基超支化聚硅氧烷涂层缓蚀剂。

4. 根据权利要求3所述的胍基超支化聚硅氧烷涂层缓蚀剂的制备方法,其特征在于,S1中,所述水解反应的反应条件包括反应温度为50~60°C,反应时间为4~6h;

$\gamma$ -缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷与三乙二醇的摩尔比为1:(3~5);

所述有机溶剂的添加量为 $\gamma$ -缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷与三乙二醇的总质量的1.0~1.5倍;

所述催化剂的添加量为 $\gamma$ -缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷的总质量的1/1000~3/1000;

所述催化剂为0.5wt%的HCl溶液和/或5wt%的HAC溶液;

所述保护气氛为氮气或惰性气体的至少一种;

所述有机溶剂为甲醇和/或乙醇;

和/或,S2中,所述脱水反应的反应条件包括在反应温度为100~110°C,反应时间为3~6h;

所述后处理包括真空抽滤,除去副产物和有机溶剂。

5. 一种胍基超支化聚硅氧烷涂层缓蚀剂,其特征在于,采用如权利要求1-4任一项所述的制备方法制备得到。

6. 一种水性环氧防腐涂料,包括如权利要求5所述的胍基超支化聚硅氧烷涂层缓蚀剂。

7. 根据权利要求6所述的水性环氧防腐涂料,其特征在于,以质量份计,所述水性环氧防腐涂料的组分包括:水性环氧树脂40~50份、所述胍基超支化聚硅氧烷涂层缓蚀剂10~15份、去离子水5~10份、环氧磷酸酯3~5份、填料25~40份、助剂1.5~2.5份、固化剂10~20份。

8. 根据权利要求7所述的水性环氧防腐涂料,其特征在于,

所述水性环氧树脂选自环氧E20、环氧E44或环氧E51中的一种或多种的组合;

所述填料选自氮化硼、硫酸钡、铜铬黑、滑石粉中的一种或多种的组合;

和/或,所述助剂为防沉剂和/或消泡剂;

和/或,所述防沉剂为膨润土;

和/或,所述消泡剂为道康宁DC-65;

和/或,所述固化剂为聚酰胺、脂环胺和芳香胺中的一种或多种的组合。

9.一种如权利要求6-8任一项所述的水性环氧防腐涂料的制备方法,其特征在于,包括:向胍基超支化聚硅氧烷涂层缓蚀剂中加入水性环氧树脂和去离子水,搅拌分散,然后加入填料和助剂,搅拌,研磨,最后加入固化剂,搅拌均匀,即得胍基超支化聚硅氧烷水性环氧防腐涂料。

10.一种如权利要求6-8任一项所述的水性环氧防腐涂料在金属钢结构、船舶和集装箱防腐领域中的应用。

## 一种胍基超支化聚硅氧烷涂层缓蚀剂及其制备方法、水性环氧防腐涂料和应用

### 技术领域

[0001] 本发明属于涂料技术领域,具体地,涉及一种胍基超支化聚硅氧烷涂层缓蚀剂及其制备方法、水性环氧防腐涂料和应用。

### 背景技术

[0002] 涂装防腐涂料是减缓金属腐蚀的重要途径。在涂料中加入涂层缓蚀剂,可提升涂层的综合防护效果。目前常用的涂层缓蚀剂主要包括无机缓蚀剂、有机含磷缓蚀剂和有机硅缓蚀剂三类,其中,有机含磷缓蚀剂会导致水体富营养化,促进藻类生长,引起水质恶化并危害水生生态系统;无机缓蚀剂一般含有重金属铅,对环境有害,在高温、高压或特定pH值下,其缓蚀效果会显著降低,并且易形成沉淀或结垢,增加维护成本;有机硅缓蚀剂不含重金属,更容易生物降解、减少环境污染、具有很高的化学稳定性,即使在高温( $\leq 300^{\circ}\text{C}$ )或极端pH值下也能保持良好的缓蚀效果。

[0003] 超支化聚硅氧烷在涂料领域的应用主要是作为涂层缓蚀剂,毒性低,对环境友好,添加到环氧涂层中,可以有效抑制闪锈,提高漆膜的附着力和耐盐水性能等。中国发明专利CN19119495A公开了一种超支化聚硅氧烷环氧防腐涂料及其制备方法和应用,主要通过对二甲氨基苯甲醛和小分子硅烷在醇溶液下催化反应制得端基为环氧基的超支化聚硅氧烷涂层缓蚀剂;采用该环氧基超支化聚硅氧烷涂层缓蚀剂制备的溶剂型环氧涂层体系,能够保持耐盐雾和耐盐水5000h以上漆膜不起泡;但是,该环氧涂层中,一方面,环氧基超支化聚硅氧烷涂层缓蚀剂与环氧树脂的质量比为0.4~1.1:1,其超支化聚硅氧烷涂层缓蚀剂的添加量较高;另一方面,涂层体系中还需要添加活性稀释剂来降低漆膜固化过程中VOC排放量,但是作为溶剂型的环氧树脂涂层体系,无法避免在固化过程中释放VOC,对环境造成了污染,尤其是将其应用于海洋环境中,对海水及海洋生物造成不可逆转的破坏。

[0004] 因此,亟需提供一种高耐盐雾和盐水腐蚀的环保型水性环氧防腐涂料。

### 发明内容

[0005] 本发明的目的在于提供一种胍基超支化聚硅氧烷涂层缓蚀剂及其制备方法和水性环氧防腐涂料。

[0006] 作为发明目的之一,本发明提供了一种胍基超支化聚硅氧烷涂层缓蚀剂的制备方法,在环氧基超支化聚硅氧烷中加入1,1,3,3-四甲基胍进行环氧开环反应,即得到所述胍基超支化聚硅氧烷涂层缓蚀剂。

[0007] 作为一种优选的实施方式,所述环氧开环反应的反应条件包括反应温度为50~70 $^{\circ}\text{C}$ ,反应时间为6~8h。

[0008] 作为一种优选的实施方式,所述环氧基超支化聚硅氧烷与1,1,3,3-四甲基胍的摩尔比为1:(1~2)。

[0009] 作为一种优选的实施方式,所述胍基超支化聚硅氧烷涂层缓蚀剂的制备方法,包

括以下具体步骤:

S1. 将  $\gamma$ -缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷和三乙二醇溶解于有机溶剂中形成混合溶液,在保护气氛下,逐滴加入催化剂,搅拌条件下进行水解反应得到第一反应体系;

S2. 将所述第一反应体系升温继续进行脱水反应,经后处理得到第二反应体系;

S3. 在所述第二反应体系中加入1,1,3,3-四甲基胍,进行环氧开环反应,得到深黄色浓稠液体,即为胍基超支化聚硅氧烷涂层缓蚀剂。

[0010] 作为一种优选的实施方式,S1中,所述水解反应的反应条件反应温度为50~60°C,反应时间为4~6h。

[0011] 作为一种优选的实施方式,S2中,所述脱水反应的反应条件反应温度为100~110°C,反应时间为3~6h。

[0012] 作为一种优选的实施方式,所述后处理包括真空抽滤,除去副产物和有机溶剂。

[0013] 作为一种优选的实施方式,所述  $\gamma$ -缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷与三乙二醇的摩尔比为1:(3~5)。

[0014] 作为一种优选的实施方式,所述有机溶剂的添加量为  $\gamma$ -缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷与三乙二醇的总质量的1.0~1.5倍。

[0015] 作为一种优选的实施方式,所述催化剂的添加量为  $\gamma$ -缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷的总质量的1/1000~3/1000。

[0016] 作为一种优选的实施方式,所述有机为甲醇和/或乙醇。

[0017] 作为一种优选的实施方式,所述催化剂为0.5wt%的HCl溶液和/或5wt%的HAC溶液。

[0018] 作为一种优选的实施方式,所述保护气氛为氮气或惰性气体的至少一种。

[0019] 优选地,所述惰性气体为氩气。

[0020] 作为发明目的之一,本发明还提供了采用前述的制备方法制备得到的胍基超支化聚硅氧烷涂层缓蚀剂。

[0021] 作为发明目的之一,本发明还提供了一种水性环氧防腐涂料,包括前述的胍基超支化聚硅氧烷涂层缓蚀剂。

[0022] 作为一种优选的实施方式,以质量份计,所述水性环氧防腐涂料的组分包括:水性环氧树脂40~50份、胍基超支化聚硅氧烷涂层缓蚀剂10~15份、去离子水5~10份、环氧磷酸酯3~5份、填料25~40份、助剂1.5~2.5份、固化剂10~20份。

[0023] 作为一种优选的实施方式,所述水性环氧树脂选自环氧E20、环氧E44或环氧E51中的一种或多种的组合。

[0024] 作为一种优选的实施方式,所述填料选自氮化硼、硫酸钡、铜铬黑、滑石粉的一种或多种的组合。

[0025] 作为一种优选的实施方式,所述助剂选自防沉剂和/或消泡剂。

[0026] 作为一种优选的实施方式,所述防沉剂选自膨润土。

[0027] 作为一种优选的实施方式,所述消泡剂选自道康宁DC-65。

[0028] 作为一种优选的实施方式,所述固化剂为聚酰胺、脂环胺和芳香胺的一种或多种的组合。

[0029] 作为发明目的之一,本发明还提供了前述的水性环氧防腐涂料的制备方法,具体步骤包括:向胍基超支化聚硅氧烷涂层缓蚀剂中加入水性环氧树脂和去离子水,搅拌分散,

然后加入填料和助剂,搅拌,研磨,最后加入固化剂,搅拌均匀,即得胍基超支化聚硅氧烷水性环氧防腐涂料。

[0030] 优选地,所述搅拌分散是指在500~800r/min条件下分散10~15min。

[0031] 优选地,所述搅拌包括搅拌速度为1500~2000r/min,搅拌时间为20~40min。

[0032] 优选地,所述研磨包括将涂料细度为40 $\mu\text{m}$ 。

[0033] 本发明所获得的有益技术效果:

1. 本发明提供的胍基超支化聚硅氧烷中含有大量的Schiff碱(-C=N-键),能够与金属基底(例如铁离子)形成稳定配合物,吸附在金属表面形成钝化膜,不仅能抑制闪锈现象,还可以提高水性环氧涂层的附着力和耐盐水、耐盐雾性能,且,本发明制备水性环氧涂料是一种环保型环氧涂料,无需添加活性稀释剂,在施工和固化过程中也无VOC排放,具有环保无污染的特点,将其应用于海洋中使用的船舶表面,避免了对海洋环境和海洋生物的污染和破坏。

[0034] 2. 通过采用本发明的技术方案制备得到的基于胍基超支化聚硅氧烷水性环氧防腐涂料在金属表面形成的涂层,由于Schiff碱与金属基底形成的钝化膜赋予了金属表面更强的耐腐蚀和耐盐雾性能,其耐盐雾性能 $\geq 2000\text{h}$ ,耐盐水 $\geq 2000\text{h}$ ,抗冲击 $\leq 50\text{kg}\cdot\text{cm}$ ,百格附着力为0级,因此相较于现有水性防腐涂层具有更优异的腐蚀防护功能。

[0035] 3. 与现有技术相比,本发明制备的涂层缓蚀剂胍基超支化聚硅氧烷中含有Schiff碱(-C=N-键)结构,该基团结构可与金属表面形成稳定的配合物,吸附在金属表面形成保护膜,有效抑制水性涂料涂装过程中闪锈的发生,同时搭配环氧磷酸酯,可提高涂层的综合防护性能;与传统含重金属的缓蚀剂相比,胍基超支化聚硅氧烷的毒性低,对环境和人体的危害较小;且,胍基超支化聚硅氧烷合成过程中反应条件温和,易于实现大规模的工业化生产。

[0036] 4. 本发明提供的四甲基胍是一种含有亚胺基(-C=N-)的有机化合物,它具有良好的热稳定性和反应活性,与环氧树脂中的环氧基团发生开环化学反应,在超支化聚硅氧烷的端基引入具有更高活性且能够与金属更容易配位的胍基,将其涂覆在金属基底表面,键合强度更强,粘附性能也更强,且,开环后端基还含有大量的羟基,能够辅助地与金属基底表面发生氢键键合作用,辅助涂层与金属基底的结合力,从而提高涂层的粘附性能,漆膜不易脱落和起泡。

[0037] 5. 与现有技术中提供的端基为环氧基的超支化聚硅氧烷涂层缓蚀剂相比,将本发明提供的端基为胍基的超支化聚硅氧烷涂层缓蚀剂应用于水性环氧树脂体系中,涂层的耐盐雾和耐盐水性能显著地提高。

[0038] 6. 本发明提供的胍基超支化聚硅氧烷涂层缓蚀剂的端基含有大量活性的胍基以及羟基,从而能够降低其在水性环氧树脂中的添加量,胍基超支化聚硅氧烷涂层缓蚀剂与水性环氧树脂的质量比仅为0.2~0.375:1,远远低于溶剂型环氧树脂体系中环氧基超支化聚硅氧烷的添加量(0.4~1.1:1)。

## 附图说明

[0039] 图1a-图1c为本发明实施例1提供的胍基超支化聚硅氧烷合成示意图。

[0040] 图2为本发明实施例1制备的胍基超支化聚硅氧烷的红外光谱谱图。

[0041] 图3为本发明实施例1制备的胍基超支化聚硅氧烷的核磁碳谱图。

### 具体实施方式

[0042] 为使本发明实施例的目的、技术方案和优点更加清楚,下面将结合本发明实施例,对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述,显然,所描述的实施例是本发明一部分实施例,而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例,本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例,都属于本发明保护的范围。

[0043] 一种胍基超支化聚硅氧烷涂层缓蚀剂的制备方法,具体步骤包括:将 $\gamma$ -缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷(简称KH560)和三乙二醇(简称TEG)溶解到醇溶剂中,保护气氛下,逐滴加入催化剂,随后升温至100~110°C反应3~6 h,真空抽滤,除去副产物水和乙醇,然后加入1,1,3,3-四甲基胍(简称TMG),在50~70°C继续反应6~8 h,得到深黄色浓稠液体,即为胍基超支化聚硅氧烷涂层缓蚀剂。

[0044] 在一些具体的实施例中,所述KH560与TEG的摩尔比为1:(3~5)。

[0045] 在一些具体的实施例中,所述醇溶剂的添加量为KH560和TEG总质量的1.0~1.5倍。

[0046] 在一些具体的实施例中,所述醇溶剂为甲醇或乙醇的一种或几种组合。

[0047] 在一些具体的实施例中,所述催化剂的添加量为KH560和TEG总质量的1/1000~3/1000。

[0048] 在一些具体的实施例中,所述催化剂为0.5wt%的HCl溶液或5wt%的HAC溶液的一种或几种组合。

[0049] 在一些具体的实施例中,所述保护气氛为氮气或氩气的一种或几种组合。

[0050] 在一些具体的实施例中,所述KH560与TMG的摩尔比为1:(1~2)。

[0051] 在一些具体的实施例中,所述真空抽滤是指真空旋蒸除去副产物水和乙醇,得到深黄色浓稠液体即为胍基超支化聚硅氧烷。

[0052] 本发明提供的一种胍基超支化聚硅氧烷涂层缓蚀剂,采用上述方法制备得到。

[0053] 本发明提供的一种胍基超支化聚硅氧烷水性环氧防腐涂料,其原料包括上述胍基超支化聚硅氧烷涂层缓蚀剂。

[0054] 在一些具体的实施例中,所述胍基超支化聚硅氧烷水性环氧防腐涂料,包括以下质量份原料:水性环氧树脂40~50份、胍基超支化聚硅氧烷涂层缓蚀剂10~15份、去离子水5~10份、环氧磷酸酯3~5份、填料20~40份、助剂1.5~2.5份、固化剂10~20份。

[0055] 在一些具体的实施例中,所述水性环氧树脂选自水性环氧E20,水性环氧E44的一种或多种的组合。

[0056] 在一些具体的实施例中,所述填料选自氮化硼、硫酸钡、铜铬黑、滑石粉的一种或多种的组合。

[0057] 在一些具体的实施例中,所述助剂选自防沉剂或消泡剂中的一种或几种组合。

[0058] 在一些具体的实施例中,所述防沉剂选自膨润土。

[0059] 在一些具体的实施例中,所述消泡剂选自道康宁DC-65。

[0060] 在一些具体的实施例中,所述固化剂包括聚酰胺、脂环胺和芳香胺的一种或多种的组合。

[0061] 本发明提供的一种胍基超支化聚硅氧烷水性环氧防腐涂料的制备方法,具体为:

向胍基超支化聚硅氧烷涂层缓蚀剂中加入水性环氧树脂和去离子水,搅拌分散,然后加入填料和助剂,搅拌,研磨,最后加入固化剂,搅拌均匀,即得胍基超支化聚硅水性氧烷环氧防腐涂料。

[0062] 在一些具体的实施例中,所述搅拌分散是指在500~800r/min条件下分散10~15min。

[0063] 在一些具体的实施例中,所述搅拌包括搅拌速度为1500~2000r/min,搅拌时间为20~40min。

[0064] 在一些具体的实施例中,所述研磨包括将涂料细度为30~50 $\mu\text{m}$ 。

[0065] 本发明提供一种胍基超支化聚硅氧烷涂层缓蚀剂,通过对 $\gamma$ -缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷(简称KH560)和三乙二醇(简称TEG)在醇溶液下催化反应制得超支化聚硅氧烷,然后与1,1,3,3-四甲基胍(简称TMG)环氧开环反应制得胍基超支化聚硅氧烷涂层缓蚀剂,可作为胍基超支化聚硅氧烷涂层缓蚀剂。

[0066] 该胍基超支化聚硅氧烷中含Schiff碱(-C=N-键)结构,可与金属基底铁离子形成稳定配合物,吸附在金属表面形成钝化膜,不仅可以防止闪锈出现,还可以提高水性环氧涂层的附着力和耐盐水性,同时制备水性环氧涂料,在施工和固化过程中,无VOC排放。

[0067] 作为发明的目的之一,本发明提供了一种基于胍基超支化聚硅氧烷的水性环氧防腐涂料,通过在水性环氧树脂中添加胍基超支化聚硅氧烷涂层缓蚀剂,从而提高水性环氧涂层的抗闪锈性能;并复配环氧磷酸酯,可以协同提高水性环氧涂层的综合防护性能。

[0068] 本发明还有一个目的在于提供一种胍基超支化聚硅氧烷水性环氧防腐涂料的应用,用于金属防护,包括金属钢结构、船舶和集装箱上的防护。

[0069] 本发明提供的一种胍基超支化聚硅氧烷环氧防腐涂料的应用,用于金属防护,尤其用于金属钢结构、船舶和集装箱上的防护领域中。

[0070] 下述实施例中所用的试验材料和试剂等,如无特殊说明,均可从商业途径获得。

[0071] 实施例中未注明具体技术或条件者,均可以按照本领域内的文献所描述的技术或条件或者按照产品说明书进行。

[0072] 实施例1

本实施例提供一种胍基超支化聚硅氧烷水性环氧防腐涂料的制备方法,具体制备步骤包括:

1) 胍基超支化聚硅氧烷涂层缓蚀剂的制备:

参见图1a-图1c,为本实施例制备超支化聚硅氧烷的原理示意图,

具体地,超支化聚硅氧烷的制备步骤包括:

在三颈烧瓶中将1 mol  $\gamma$ -缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷(KH560)和4mol 三乙二醇(简称TEG)溶解到380g乙醇溶剂中,在通氩气氛围下,逐滴加入0.4g0.5wt%的HCl溶液作为催化剂,50 $^{\circ}\text{C}$ 水浴锅中250r/min搅拌5h,使KH560水解,参见图1a所示的反应式;随后升温至100 $^{\circ}\text{C}$ 反应4 h,让KH560的水解产物与TEG脱水反应,参见图1b中所示的反应式,真空抽滤,除去副产物水、乙醇和HCl;最后再加入2mol 1,1,3,3-四甲基胍(简称TMG),在60 $^{\circ}\text{C}$ 水浴锅中环氧开环反应6 h,得到深黄色浓稠液体,即为胍基超支化聚硅氧烷,参见图1c中所示的反应式。

[0073] 参阅图2,反应物KH560、TEG、TMG和产物胍基超支化聚硅氧烷的红外光谱,由图可

见,在红外光谱图中,1100 $\text{cm}^{-1}$ 、810 $\text{cm}^{-1}$ 、585 $\text{cm}^{-1}$ 处吸收峰分别对应于Si-O-Si键的反对称伸缩振动、对称伸缩振动和弯曲振动;1657 $\text{cm}^{-1}$ 处生成-C=N-的特征收缩振动吸收峰;2800~1900 $\text{cm}^{-1}$ 处吸收峰对应于C-H键的伸缩振动吸收峰;红外光谱的结果表明乙氧基硅烷已经水解形成超支化聚硅氧烷,TMG和超支化聚硅氧烷中的环氧基团已经发生开环反应。

[0074] 参见图3,为胍基超支化聚硅氧烷的核磁碳谱;由图可见,在39.98ppm处对应于 $\text{C}_1$  (- $\text{CH}_3$ ) 信号峰,49.04处对应于 $\text{C}_2$  (C-N) 信号峰,在60.67、70.26、72.82 和166.80ppm处分别对应于 $\text{C}_3$  (- $\text{CH}_2$ )、 $\text{C}_4$  (- $\text{CH}_2$ )、 $\text{C}_5$  (- $\text{CH}_2$ ) 和 $\text{C}_6$  (C=N) 的信号峰。

[0075] 2) 水性环氧防腐涂料的制备:

向步骤1) 制备的10g超支化聚硅氧烷涂层缓蚀剂中加入40g水性环氧树脂E20(购自深圳市吉田化工有限公司,牌号为F0704)和5g去离子水,800r/min分散15min,然后加入5g环氧磷酸酯和25g铜铬黑,0.5g道康宁DC-65作为消泡剂和1.5g膨润土作为防沉剂,2000r/min搅拌30min,研磨至涂料细度为40 $\mu\text{m}$ ,最后再加入13g聚酰胺作为固化剂(购自深圳市吉田化工有限公司,牌号为F0705),搅拌均匀,即得基于胍基超支化聚硅氧烷的水性环氧防腐涂料。

[0076] 采用压缩空气将实施例1制备的基于胍基超支化聚硅氧烷的水性环氧防腐涂料喷涂到碳钢钢板(基材喷砂Sa2.5级)上,室温25 $^{\circ}\text{C}$ 固化24h,控制漆膜厚度为100 $\pm$ 5 $\mu\text{m}$ ,即得基于胍基超支化聚硅氧烷水性环氧防腐涂层。

[0077] 该涂层的附着力、硬度、耐冲击、耐盐水及盐雾性能参见表1。

[0078] 实施例2

本实施例提供一种胍基超支化聚硅氧烷水性环氧防腐涂料,其制备方法与实施例1基本相同,不同之处仅在于:在水性环氧树脂中添加15g超支化聚硅氧烷和20g铜铬黑,其他均相同。

[0079] 本实施例制备涂层的附着力、硬度、耐冲击、耐盐水及盐雾性能见表1。

[0080] 将实施例制备涂层喷涂在碳钢表面,进行百格附着力测试和抗冲击性能测试。

[0081] 将本实施例制备的涂料喷涂到碳钢板上形成的涂层进行百格附着力测试,划线处漆膜未崩边,未脱落,测试百格附着力为0级,说明涂层在碳钢钢板上的结合性能良好。

[0082] 将实施例制备的涂料喷涂到碳钢板上进行的涂层抗冲击性能测试,冲击处采用4倍放大镜观察,漆膜完整,无破损,无裂纹,说明在碳钢钢板上的抗冲击性能良好。

[0083] 实施例3

本实施例提供一种胍基超支化聚硅氧烷水性环氧防腐涂料,其制备方法与实施例1基本相同,不同之处仅在于步骤2)中,胍基超支化聚硅氧烷涂层缓蚀剂的添加量为15g。

[0084] 对比例1

本对比例提供一种水性环氧防腐涂料,其制备方法与实施例1基本相同,不同之处仅在于:不添加胍基超支化聚硅氧烷,添加35g铜铬黑;其他步骤均相同。

[0085] 本对比例制备涂层的附着力、硬度、耐冲击、耐盐水及盐雾性能见表1。

[0086] 对比例2

本对比例提供一种胍基超支化聚硅氧烷水性环氧防腐涂料,其制备方法与实施例1基本相同,不同之处仅在于:不添加环氧磷酸酯,添加30g铜铬黑;其他步骤均相同。

[0087] 对比例3

本对比例提供一种胍基超支化聚硅氧烷水性环氧防腐涂料,其制备方法与实施例1基本相同,不同之处仅在于:步骤1)中,不加入1,1,3,3-四甲基胍。其他步骤均相同。

[0088] 对比例4

本对比例提供一种胍基超支化聚硅氧烷水性环氧防腐涂料,其制备方法与实施例1基本相同,不同之处仅在于:在环氧基超支化聚硅氧烷中加入1,1,3,3-四甲基胍,环氧开环反应温度为室温。

[0089] 本对比例制备涂层的附着力、硬度、耐冲击、耐盐水及盐雾性能见表1。

[0090] 对比例5

本对比例提供一种胍基超支化聚硅氧烷水性环氧防腐涂料,其制备方法与实施例1基本相同,不同之处仅在于:步骤2)中,胍基超支化聚硅氧烷涂层缓蚀剂的添加量为5g。

[0091] 本对比例制备涂层的附着力、硬度、耐冲击、耐盐水及盐雾性能见表1。

[0092] 表1 实施例和对比例的性能测试结果

物理性能	检测标准	实施例1	实施例2	实施例3	对比例1	对比例2	对比例3	对比例4	对比例5
外观	目测	平整	平整	平整	平整	平整	平整	平整	平整
碳钢表面涂层是否有闪锈	目测	无闪锈	无闪锈	无闪锈	有闪锈	无闪锈	无闪锈	无闪锈	无闪锈
百格附着力	GB/T 9286	0级	0级	0级	0级	1级	0级	0级	0级
拉拔附着力	GB/T 5210	8.4MPa	9.6MPa	10.5MPa	4.5MPa	4.2MPa	6.8MPa	6.5MPa	7.4MPa
耐冲击	GB/T 1732	50kg·cm	50kg·cm	50kg·cm	50kg·cm	50kg·cm	50kg·cm	50kg·cm	50kg·cm
耐盐水性	ISO 4682	≥200h	≥200h	≥2000h	800h 后漆膜起 泡	700h 后漆膜起 泡	800h 后漆膜起 泡	700h 后漆膜起 泡	≥2000h
耐盐雾性能	GB/T 1771	≥200h	≥200h	≥2000h	600h 后漆膜起 泡	500h 后漆膜起 泡	600h 后漆膜起 泡	700h 后漆膜起 泡	1500h 后漆膜起 泡

需要特别说明的是,表1中,碳钢表面是否出现闪锈,是指通过观察碳钢表面涂料

固化后,涂层表面是否出现黄色锈迹。

[0093] 由表1可见,实施例1~实施例3的耐盐水性能和耐盐雾性能均 $\geq 2000\text{h}$ ,是指测到2000h后,漆膜没有破坏。因此实施例的耐盐水性能和耐盐雾性能均 $\geq 2000\text{h}$ 。

[0094] 通过比较实施例1和对比例1测试结果,在环氧树脂添加胍基超支化聚硅氧烷,可以抑制碳钢基材表面产生闪锈,明显提高漆膜的拉拔附着力,同时漆膜的耐盐水性能和耐盐雾性能明显提高。

[0095] 通过比较实施例1和对比例2测试结果,涂层中添加环氧磷酸酯,可以提高漆膜的拉拔附着力、耐盐水性能和耐盐雾性能。主要原因是环氧磷酸酯具有一定的铁锈转化功能,磷酸根可与基材铁发生化学反应生成磷酸铁,该磷酸铁是化学键结合,可以提高漆膜的拉拔附着力。同时,磷酸铁比较稳定,当腐蚀介质渗透涂层后,依然可以对碳钢基材产生一定的防护效果,抑制涂层起泡,并提高水性环氧的耐盐雾性能。

[0096] 通过比较实施例1、对比例1和对比例2测试结果,发现水性环氧涂料中,添加的胍基超支化聚硅氧烷与环氧磷酸酯具有协同作用。一方面胍基超支化聚硅氧烷中的Schiff碱(-C=N-键)与碳钢基底铁离子形成稳定配合物,另一方面,环氧磷酸酯与碳钢基底形成磷酸铁,二者可以协同提升水性环氧涂层对碳钢的综合防护效果。

[0097] 进一步分析对比例3,该对比例中不添加1,1,3,3-四甲基胍,也即对比例3中得到的涂层缓蚀剂为环氧基超支化聚硅氧烷,通过对比分析实施例1和对比例3可见,实施例1的涂层缓蚀剂为胍基环氧基超支化聚硅氧烷,但是实施例1的漆膜的拉拔附着力、耐盐水性能和耐盐雾性能显著地优于对比例3;说明端基的Schiff碱结构与环氧基结构相比,对碳钢基底具有更佳的防护作用。

[0098] 而对比例4中通过在室温条件下加入1,1,3,3-四甲基胍进行环氧开环反应,通过测试结果表明,在低温条件下环氧基无法开环,并没有生成胍基环氧基超支化聚硅氧烷,与对比例3的结果相比,耐盐水性能和耐盐雾性能相当。

[0099] 实施例1、实施例3和对比例5为不同的胍基环氧基超支化聚硅氧烷的添加量的对比,可见,当胍基超支化聚硅氧烷涂层缓蚀与水性环氧树脂的添加比例为0.2~0.375:1能够获得优异的防护效果;同时,与现有技术相比,添加量显著降低。

[0100] 以上实施例的描述是为了便于该技术领域的普通技术人员能够理解和使用发明。熟悉本领域技术的人员显然可以容易地对这些实施例做出各种修改,并把在此说明的一般原理应用到其他实施例中而不必经过创造性的劳动。因此,本发明不限于上述实施例,本领域技术人员根据本发明的揭示,不脱离本发明范畴所做出的改进和修改都应该在本发明的保护范围之内。



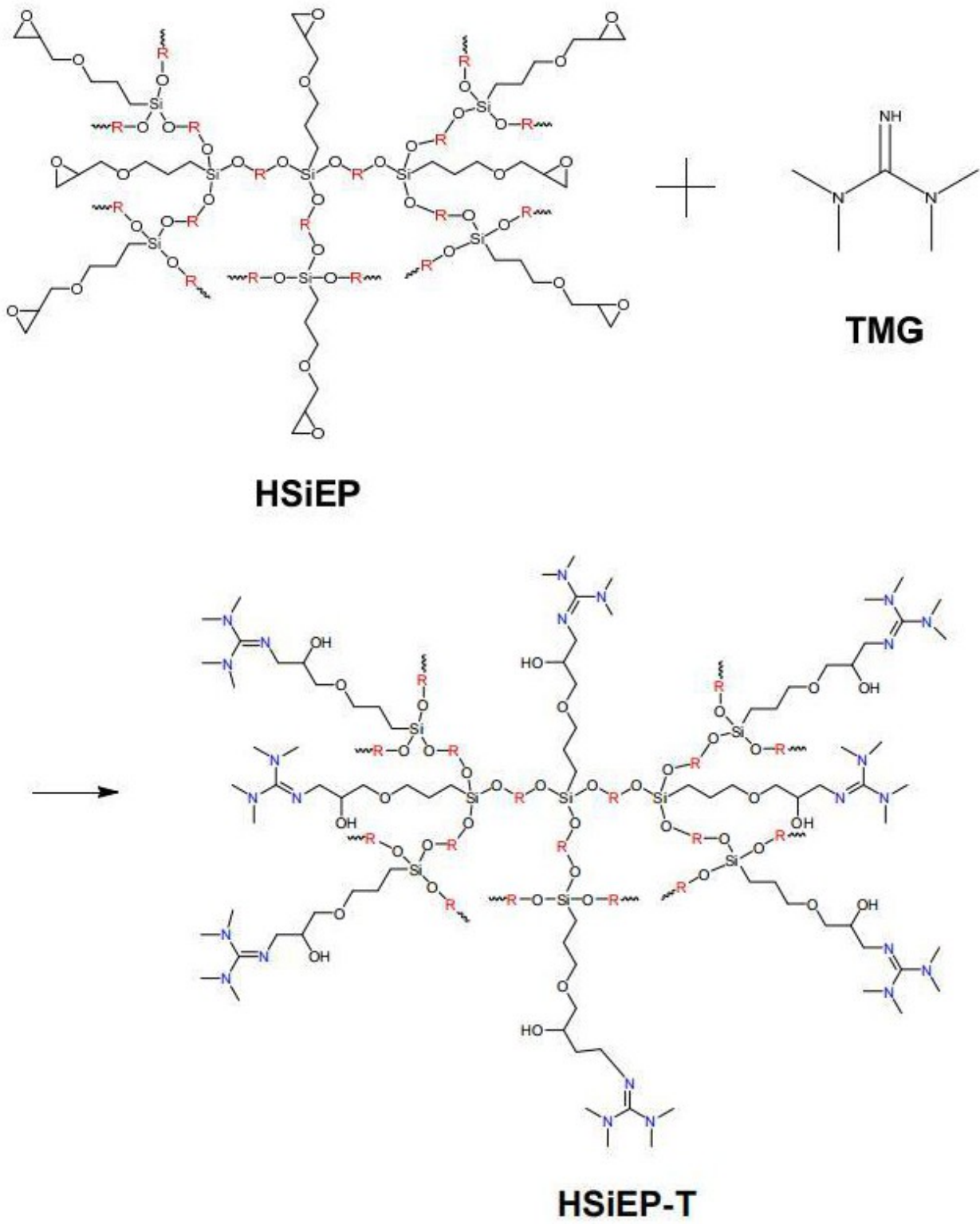


图 1c

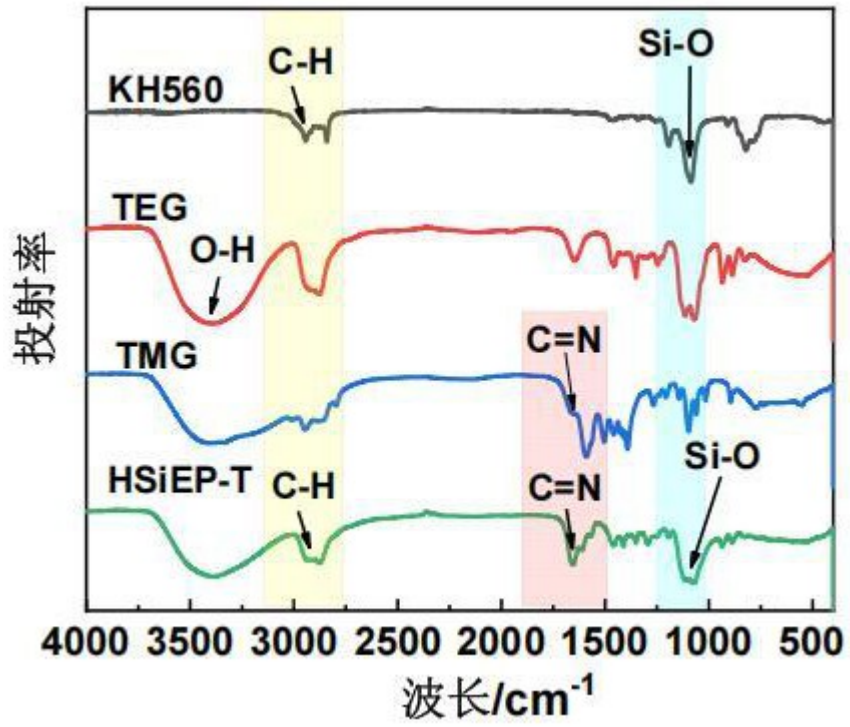


图 2

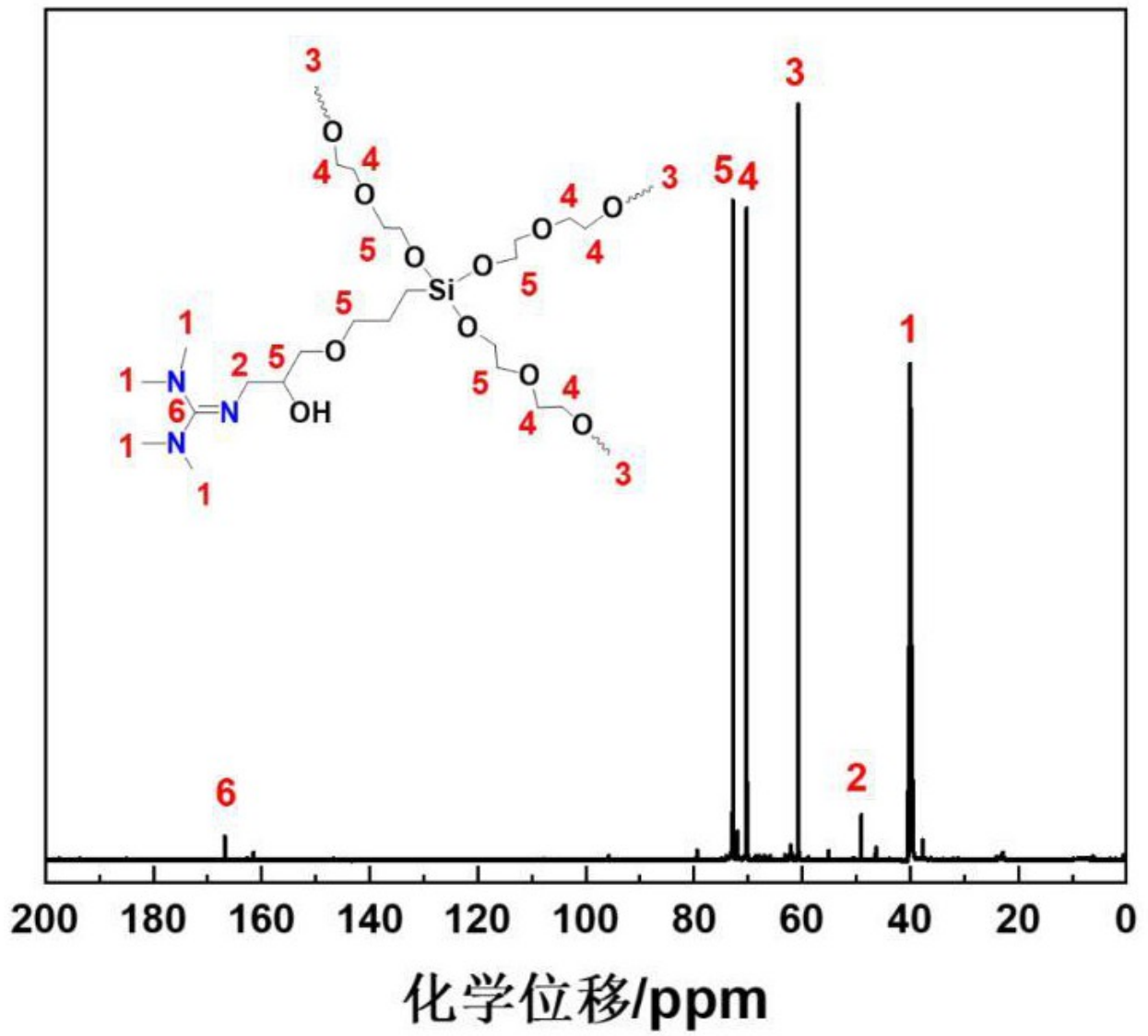


图 3