



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 122270511 A

(43) 申请公布日 2026. 06. 23

(21) 申请号 202480075127.1

(22) 申请日 2024.11.25

(30) 优先权数据

63/603,390 2023.11.28 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2026.05.27

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2024/057240 2024.11.25

(87) PCT国际申请的公布数据

W02025/117417 EN 2025.06.05

(71) 申请人 迈图高新材料公司

地址 美国纽约州

(72) 发明人 V·K·阿普库坦 D·迈提

Y·蒂瓦尔

(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

11105

专利代理师 宋莉

(51) Int.Cl.

C08G 77/445 (2006.01)

C08G 77/448 (2006.01)

C08G 77/46 (2006.01)

C08G 63/695 (2006.01)

C08G 64/18 (2006.01)

C08J 3/03 (2006.01)

权利要求书3页 说明书14页

(54) 发明名称

有机硅改性多元醇及其应用

(57) 摘要

本文示出并描述了有机硅改性的有机聚合物。有机硅改性的有机聚合物是包含有机多元醇、有机硅树脂和亲水性硅烷的组合物的反应产物。亲水性有机硅改性树脂可直接分散在水中。有机硅改性的有机聚合物的水分散体适合用作涂料组合物中的添加剂。

1. 有机硅改性有机聚合物, 包含以下的反应产物:

有机多元醇;

有机硅树脂; 和

亲水性硅烷或其低聚物;

其中所述有机硅树脂为下式的聚有机硅氧烷:

MDTQ

其中

M为 $R^1R^2R^3SiO^{1/2}$

D为 $R^4R^5SiO_{2/2}$

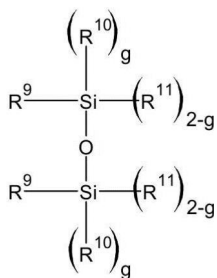
T为 $R^6SiO_{3/2}$;

Q为 $SiO_{4/2}$; 且

其中 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 和 R^6 独立地选自一价烃基、 OR^7 、或二价烃基、 OR^8O , 其中 R^7 独立地选自H或C1-C10烃基且 R^8 独立地选自C1-C10二价烃基。

2. 根据权利要求1所述的有机硅改性有机聚合物, 其中所述亲水性硅烷具有下式:

$R^9-Si(R^{10})_f(OR^{11})_{3-f}$;



或其混合物;

其中 R^9 为亲水性基团, 且 R^{10} 和 R^{11} 独立地选自C1-C10烃; f 为0、1、2或3; 且 g 为0、1或2。

3. 根据权利要求2所述的有机硅改性有机聚合物, 其中 R^9 选自聚亚烷基二醇基团、磺酸根基团、膦酸根基团、羧酸根基团、碳水化合物基团、糖基团和季胺基团。

4. 根据权利要求2或3所述的有机硅改性有机聚合物, 其中 R^9 为下式的聚亚烷基基团:

$-R^{12}-[O-R^{13}-]_gOR^{14}$

其中 R^{12} 为C2-C10烃;

R^{13} 为C2-C10烃;

R^{14} 为H或C1-C10烃; 且

g 为1-20。

5. 根据权利要求2或3所述的有机硅改性有机聚合物, 其中所述亲水性基团为下式的季胺基团:

$-N^+(R^{15})(R^{16})(R^{17})$

其中 R^{15} 、 R^{16} 和 R^{17} 各自独立地选自正烷基(n alkyl)(C_1-C_{22})、芳基、或形成环结构的化学基团的组合, 且 R^{15} 、 R^{16} 和 R^{17} 中的最多2个可为H。

6. 根据权利要求1至5中任一项所述的有机硅改性有机聚合物, 其中所述有机硅树脂包含以约0.1重量%至约50重量%的量的 OR^7 基团和/或 OR^8O , 基于所述聚有机硅氧烷的重量计。

7. 根据权利要求1至6中任一项所述的有机硅改性有机聚合物, 其中所述有机硅树脂为

DT型树脂,其包含约0.5重量%至约70重量%的D单元和约30重量%至约99.5重量%的T单元,基于所述有机硅树脂的总重量计。

8.根据权利要求1至7中任一项所述的有机硅改性有机聚合物,其中所述有机多元醇选自聚酯多元醇、聚醚多元醇、聚氨酯多元醇、聚(脲)氨酯多元醇、聚丙烯酸酯多元醇、聚碳酸酯多元醇和聚酰胺多元醇。

9.根据权利要求1至8中任一项所述的有机硅改性有机聚合物,其中所述有机多元醇为聚酯多元醇。

10.根据权利要求1至8中任一项所述的有机硅改性有机聚合物,其中所述有机多元醇为聚醚多元醇。

11.根据权利要求1至8中任一项所述的有机硅改性有机聚合物,其中所述有机多元醇为聚碳酸酯多元醇。

12.根据权利要求1至11中任一项所述的有机硅改性有机聚合物,其中所述有机多元醇具有约3至约400 KOH/g的OH值。

13.根据权利要求1至12中任一项所述的有机硅改性有机聚合物,其中所述有机多元醇以约3重量%至约95重量%的量存在于所述组合物中,基于所述组合物重量计。

14.根据权利要求1至13中任一项所述的有机硅改性有机聚合物,其中所述有机硅树脂以约3重量%至约95重量%的量存在于所述组合物中,基于所述组合物重量计。

15.根据权利要求1至14中任一项所述的有机硅改性有机聚合物,其中所述亲水性硅烷以约1重量%至约40重量%的量存在于所述组合物中,基于所述组合物重量计。

16.根据权利要求1至15中任一项所述的有机硅改性有机聚合物,其中所述有机硅改性有机聚合物为亲水性的。

17.水性分散体,包含根据权利要求1至16中任一项所述的有机硅改性有机聚合物和水。

18.根据权利要求17所述的水性分散体,其具有约0.1微米至约50微米的平均粒径。

19.根据权利要求17或18所述的水性分散体,包含表面活性剂。

20.根据权利要求19所述的水性分散体,还包含碱。

21.油漆、涂料、胶粘剂或密封剂组合物,包含根据权利要求17至20中任一项所述的水性分散体。

22.制品,使用根据权利要求21所述的组合物制成。

23.用于制备根据权利要求1至16中任一项所述的有机硅改性有机聚合物的工艺,其包括使有机多元醇、有机硅树脂和亲水性硅烷的混合物在催化剂的存在下反应。

24.根据权利要求23所述的工艺,其中所述反应在约40°C至约170°C的温度下进行。

25.用于形成水性分散体的工艺,其包括将根据权利要求1至16中任一项所述的有机硅改性有机聚合物混合在水中。

26.组合物,包含有机硅改性有机聚合物和水,所述有机硅改性有机聚合物包含以下的反应产物:

有机多元醇;

有机硅树脂;和

亲水性硅烷或其低聚物;

其中所述有机硅树脂为下式的聚有机硅氧烷：

MDTQ

其中

M为 $R^1R^2R^3SiO^{1/2}$

D为 $R^4R^5SiO_{2/2}$

T为 $R^6SiO_{3/2}$ ；

Q为 $SiO_{4/2}$ ；且

其中 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 和 R^6 独立地选自一价烃基、 OR^7 、或二价烃基、 OR^8O ，其中 R^7 独立地选自H或C1-C10烃基且 R^8 独立地选自C1-C10二价烃基。

有机硅改性多元醇及其应用

技术领域

[0001] 本发明涉及有机硅改性聚合物。具体而言,本发明涉及有机硅改性有机聚合物。有机硅改性有机聚合物是多元醇、有机硅树脂和亲水性硅烷的反应产物。有机硅改性有机聚合物可用于形成适用于涂料组合物的水性(water borne)分散体。

背景技术

[0002] 有机硅改性聚酯用于多种涂料应用,包括例如炊具、卷材涂料等。这些树脂往往具有相对较高的粘度,且采用溶剂稀释这些树脂以使其更有益于涂料工艺。通常用于稀释这些树脂的溶剂是挥发性有机化合物(VOCs)。许多行业的当前趋势是减少或消除用于生产产品的挥发性有机化合物。除去挥发性有机溶剂的一种方式是通过乳化。然而,对于这些类型的材料,乳化工艺可能复杂,增加了生产这些材料的时间和成本。

发明内容

[0003] 以下呈现本公开内容的概述,以提供对一些方面的基本理解。该概述既不旨在识别关键或重要元素,也不旨在限定实施方式或权利要求的任何限制。此外,该概述可提供一些方面的简要概况,这些方面可在本公开内容的其它部分中更详细地描述。

[0004] 提供有机硅改性有机聚合物。有机硅改性有机聚合物是有机多元醇、有机硅树脂和亲水性硅烷的反应产物。

[0005] 有机硅改性有机聚合物是水分散性的,且可直接分散到水中。这可在不需要乳化的情况下实现。任选地,有机硅改性有机聚合物的分散体可被乳化,这对于将有机硅改性有机聚合物用作涂料组合物中的添加剂的应用可能是有用的。

[0006] 还提供包含有机硅改性有机聚合物的分散体或乳液的涂料组合物。

[0007] 在一个方面,提供有机硅改性有机聚合物,其包含以下的反应产物:有机多元醇;有机硅树脂;和亲水性硅烷或其低聚物;其中所述有机硅树脂为下式的聚有机硅氧烷:

[0008] MDTQ

[0009] 其中

[0010] M为 $R^1R^2R^3SiO^{1/2}$

[0011] D为 $R^4R^5SiO_{2/2}$

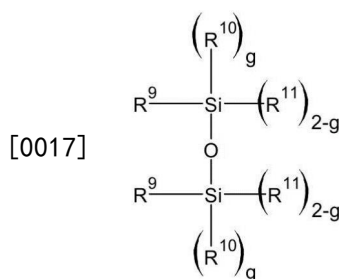
[0012] T为 $R^6SiO_{3/2}$;

[0013] Q为 $SiO_{4/2}$;且

[0014] 其中 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 和 R^6 独立地选自一价烷基、 OR^7 、或二价烷基、 OR^8O ,其中 R^7 独立地选自H或C1-C10烷基且 R^8 独立地选自C1-C10二价烷基。

[0015] 在一个实施方式中,亲水性硅烷具有下式:

[0016] $R^9-Si(R^{10})_f(OR^{11})_{3-f}$;



[0018] 或其混合物；

[0019] 其中 R^9 为亲水性基团，且 R^{10} 和 R^{11} 独立地选自C1-C10烃；f为0、1、2或3；且g为0、1或2。

[0020] 在一个实施方式中， R^9 选自聚亚烷基二醇基团、磺酸根基团、膦酸根基团、羧酸根基团、碳水化合物基团、糖基团和季胺基团。

[0021] 在一个实施方式中， R^9 为下式的聚亚烷基基团：

[0022] $-R^{12}-[O-R^{13}-]_gOR^{14}$

[0023] 其中 R^{12} 为C2-C10烃；

[0024] R^{13} 为C2-C10烃；

[0025] R^{14} 为H或C1-C10烃；且

[0026] g为1-20。

[0027] 亲水性基团为下式的季胺基团：

[0028] $-N^+(R^{15})(R^{16})(R^{17})$

[0029] 其中 R^{15} 、 R^{16} 和 R^{17} 各自独立地选自正烷基(C1-C22)、芳基、或形成环结构的化学基团的组合，且 R^{15} 、 R^{16} 和 R^{17} 中的最多2个可为H。

[0030] 在一个实施方式中，有机硅树脂包含以约0.1重量%至约50重量%的量的 OR^7 基团和/或 OR^8 ，基于聚有机硅氧烷的重量计。

[0031] 在一个实施方式中，有机硅树脂为DT型树脂，其包含约0.5重量%至约70重量%的D单元和约30重量%至约99.5重量%的T单元，基于有机硅树脂的总重量计。

[0032] 在一个实施方式中，有机多元醇选自聚酯多元醇、聚醚多元醇、聚氨酯多元醇、聚(脲)氨酯多元醇、聚丙烯酸酯多元醇、聚碳酸酯多元醇和聚酰胺多元醇。

[0033] 在一个实施方式中，有机多元醇为聚酯多元醇。

[0034] 在一个实施方式中，有机多元醇具有约3至约400 KOH/g的OH值。

[0035] 在一个实施方式中，有机多元醇以约3重量%至约95重量%的量存在于组合物中，基于组合物的重量计。

[0036] 在一个实施方式中，有机硅树脂以约3重量%至约60重量%的量存在于组合物中，基于组合物的重量计。

[0037] 在一个实施方式中，亲水性硅烷以约1重量%至约40重量%的量存在于组合物中，基于组合物的重量计。

[0038] 在一个实施方式中，有机硅改性有机聚合物为亲水性的。

[0039] 在另一个方面，提供水性分散体，其包含根据前述实施方式中任一项所述的有机硅改性有机聚合物。

[0040] 在一个实施方式中，水性分散体具有约0.1微米至约50微米的平均粒径。

- [0041] 在一个实施方式中,水性分散体包含表面活性剂。
- [0042] 在一个实施方式中,水性分散体包含碱。
- [0043] 在另一个方面,提供涂料组合物,其包含根据前述实施方式中任一项所述的水性分散体。
- [0044] 在又一个方面,提供油漆,其包含根据前述实施方式中任一项所述的涂料组合物。
- [0045] 在再一个方面,提供用于制备根据前述实施方式中任一项所述的有机硅改性有机聚合物的工艺,其包括使有机多元醇、有机硅树脂和亲水性硅烷的混合物在催化剂的存在下反应。
- [0046] 在一个实施方式中,反应在约40℃至约170℃的温度下进行。
- [0047] 在进一步的方面,提供用于形成水性分散体的工艺,其包括将根据前述实施方式中任一项所述的有机硅改性有机聚合物混合在水中。
- [0048] 以下描述公开了各种说明性方面。一些改进和新颖方面可被明确指出,而其它方面可从描述和附图中显而易见。

具体实施方式

[0049] 现在将参考示例性实施方式,其实例在各个方面、实施方式和实例中示出。应理解,可利用其它实施方式,且可进行结构和功能改变。此外,各种实施方式的特征可被组合或改变。因此,以下描述仅以说明的方式呈现,且不应以任何方式限制可对所示实施方式做出的各种替代和修改。在本公开内容中,众多具体细节提供了对本主题公开内容的透彻理解。应理解,本公开内容的方面可利用不一定包括本文所述的所有方面的其它实施方式来实践等。

[0050] 本文中使用的“实施例(实例)”和“示例性”词意味着实例或图示。“实施例”或“示例性”等词并不指示关键或优选的方面或实施方式。除非上下文另有说明,否则词“或”旨在表示包括性的而非排他性的。例如,短语“A采用B或C”包括任何包括性的排列(例如,A采用B;A采用C;或A采用B和C二者)。此外,除非上下文另有说明,冠词“一个(一种, a, an)”通常意味“一个(种)或多个(种)”。

[0051] 提供有机硅改性有机聚合物。有机硅改性有机聚合物是多元醇、有机硅树脂和亲水性硅烷的反应产物。有机硅改性有机聚合物是水分散性的,且可直接分散在水中,以提供水性分散体。

[0052] 多元醇选自有机多元醇。有机多元醇没有特别限制,且可根据期望针对特定目的或预期应用来选择。有机多元醇可选自具有两个或更多个羟基的有机聚合物。合适的有机多元醇的实例包括但不限于聚酯多元醇、聚醚多元醇、聚氨酯多元醇、聚(脲)氨酯多元醇、聚丙烯酸酯多元醇、聚碳酸酯多元醇、聚酰胺多元醇等。

[0053] 聚酯多元醇的实例包括但不限于聚酯二醇、聚己内酯多元醇、聚碳酸酯多元醇、以及两种或更多种它们的混合物。聚酯二醇可包括一种或多种具有4至10个碳原子的二羧酸(例如但不限于己二酸、琥珀酸或癸二酸)与一种或多种具有2至10个碳原子的低分子量二醇(例如但不限于乙二醇、丙二醇、二乙二醇、1,4-丁二醇、新戊二醇、1,6-己二醇和1,10-癸二醇)的酯化产物。用于生产聚酯多元醇的酯化方法是本领域已知的。

[0054] 聚己内酯多元醇的实例包括但不限于通过在双官能活性氢材料(例如水或低分子

量二醇,例如乙二醇和丙二醇)的存在下缩合己内酯而制备的那些。合适的聚己内酯多元醇的非限制性实例可包括可商购获得的材料,商品名为来自德克萨斯州休斯顿的索尔维化学(Solvay Chemical)的CAPA®系列、来自密歇根州米德兰的陶氏化学(Dow Chemical)的TONE™系列(例如TONE 0201、0210、0230和0241)、来自KCC公司(KCC corporation)的聚酯、以及来自长兴材料(Eternal Materials)的Eterkyd聚酯等级(例如Eterkyd 5054-PR-40、Eterkyd 5055-R-55-2、Eterkyd 50552-R-70、Eterkyd 50682-R-60、Eterkyd 5055-R-65-3和Eterkyd 50558-R-70)。

[0055] 聚碳酸酯多元醇的实例包括但不限于脂族聚碳酸酯二醇,例如基于亚烷基二醇、醚二醇、脂环族二醇或其混合物的那些。在一些实施方式中,用于制备聚碳酸酯多元醇的亚烷基基团可包含5至10个碳原子,且可为直链、亚环烷基或其组合。此类亚烷基基团的非限制性实例包括亚己基、亚辛基、亚癸基、亚环己基、环己基二亚甲基等。在一个实施方式中,合适的聚碳酸酯多元醇可通过使羟基封端的亚烷基二醇与碳酸二烷基酯(例如碳酸甲酯、乙酯、正丙酯、正丁酯等)和/或碳酸二芳酯(例如碳酸二苯酯或碳酸二萘酯)反应、或通过使羟基封端的亚烷基二醇与光气或双氯甲酸酯反应来制备。此类聚碳酸酯多元醇的非限制性实例包括可商购获得的来自Caffaro Industrie SpA的Ravecarb™ 107、DESMOPHEN®(可商购获得的来自科思创(Covestro)的)、以及来自UBE公司(UBE Corporation)的ETERNACOLL®聚碳酸酯二醇(例如PH-50、Ph-100、PH-200、UH-50、UH-200、UH-300)。

[0056] 聚碳酸酯多元醇可通过使如本文所述的二醇与如美国专利号4,160,853中所述的碳酸二烷基酯反应来生产,本专利的公开内容以其整体并入本文。聚碳酸酯多元醇可包括聚六亚甲基碳酸酯,例如 $\text{HO}-(\text{CH}_2)_6-[0-\text{C}(\text{O})-\text{O}-(\text{CH}_2)_6]_n-\text{OH}$,其中n为4至24、或4至10、或5至7的整数。

[0057] 聚碳酸酯多元醇也可通过例如美国专利号5,143,997和美国专利号5,527,879中公开的方法形成,所述专利中的每一个均以其整体并入本文。例如,聚碳酸酯可从醇或酚与光气的反应、或从醇或酚与碳酸二烷基酯或碳酸二芳酯的酯交换获得。可使用已经通过使二醇(例如1,6-己二醇、C2(乙二醇)至C36二醇(例如新戊二醇、丁二醇、1,10-癸二醇、丁基乙基丙二醇、2-乙基-1,3-己二醇、环己烷二甲醇、2,2,4-三甲基戊烷-1,3-二醇、Esterdiol 204)和/或聚四氢呋喃)与光气或碳酸二甲酯反应而制备的聚碳酸酯官能多元醇。

[0058] 聚醚多元醇的实例包括但不限于聚(氧亚烷基)多元醇或聚烷氧基化多元醇。聚(氧亚烷基)多元醇可根据已知方法制备。在非限制性实施方式中,聚(氧亚烷基)多元醇可通过使用酸或碱催化的加成,使亚烷基氧化物(alkylene oxide)或亚烷基氧化物的混合物与多元醇引发剂或多元醇引发剂的混合物(例如乙二醇、丙二醇、甘油和山梨糖醇)缩合来制备。也可使用聚醚多元醇的相容混合物。如本文所用,“相容的”意指两种或更多种材料彼此互溶,从而基本上形成单一相。亚烷基氧化物的实例可包括但不限于环氧乙烷、环氧丙烷、环氧丁烷、环氧戊烷、芳亚烷基氧化物(例如氧化苯乙烯)、环氧乙烷和环氧丙烷的混合物等。在一些非限制性实施方式中,聚氧亚烷基多元醇可使用亚烷基氧化物的混合物通过无规或逐步烷氧基化(oxyalkylation)来制备。此类聚(氧亚烷基)多元醇的非限制性实例包括聚氧化乙烯多元醇(例如聚乙二醇)和聚氧化丙烯多元醇(例如聚丙二醇)。

[0059] 其它聚醚多元醇包括嵌段聚合物,例如具有环氧乙烷-环氧丙烷和/或环氧乙烷-环氧丁烷嵌段的那些。在一些非限制性实施方式中,聚醚多元醇包含下式的嵌段共聚物:

[0060] $\text{HO}-(\text{CHR}^{18}\text{CHR}^{19}-\text{O})_h-(\text{CHR}^{20}\text{CHR}^{21}-\text{O})_i-(\text{CHR}^{22}\text{CHR}^{23}-\text{O})_j-\text{H}$

[0061] 其中 R^{18} 至 R^{23} 可各自独立地表示氢或甲基;且 h 、 i 和 j 可各自独立地选自0至300的整数,其中 h 、 i 和 j 被选择为使得多元醇的数均分子量小于约32,000克/摩尔、或小于约10,000克/摩尔,如通过GPC测定的。在其它非限制性实施方式中, h 、 i 和 j 各自可独立地为1至300的整数。在其它非限制性实施方式中, R^{18} 、 R^{19} 、 R^{22} 和 R^{23} 可为氢,且 R^{20} 和 R^{21} 各自可独立地选自氢和甲基,条件是 R^{20} 和 R^{21} 彼此不同。在其它非限制性实施方式中, R^{20} 和 R^{21} 可为氢,且 R^{18} 和 R^{19} 各自可独立地选自氢和甲基,条件是 R^{18} 和 R^{19} 彼此不同,且 R^{22} 和 R^{23} 各自可独立地选自氢和甲基,条件是 R^{22} 和 R^{23} 彼此不同。

[0062] 聚氨酯多元醇可通过使多异氰酸酯与过量的有机多元醇反应以形成羟基官能聚氨酯聚合物来制备。可用于制备聚氨酯多元醇的多异氰酸酯的实例包括但不限于甲苯-2,4-二异氰酸酯;甲苯-2,6-二异氰酸酯;二苯甲烷-4,4'-二异氰酸酯;二苯甲烷-2,4'-二异氰酸酯;对亚苯基二异氰酸酯;联苯二异氰酸酯;3,3'-二甲基-4,4'-二亚苯基二异氰酸酯;四亚甲基-1,4-二异氰酸酯;六亚甲基-1,6-二异氰酸酯;2,2,4-三甲基己烷-1,6-二异氰酸酯;赖氨酸甲酯二异氰酸酯;双(异氰酸根合乙基)富马酸酯;异佛尔酮二异氰酸酯;亚乙基二异氰酸酯;十二烷-1,12-二异氰酸酯;环丁烷-1,3-二异氰酸酯;环己烷-1,3-二异氰酸酯;环己烷-1,4-二异氰酸酯;甲基环己基二异氰酸酯;二环己基甲烷二异氰酸酯;1-甲基环己烷-2,4-二异氰酸酯;1-甲基环己烷-2,6-二异氰酸酯;亚环己基-1,3-二异氰酸酯;亚环己基-1,4-二异氰酸酯;多亚甲基多苯酚异氰酸酯、二环己基甲烷-2,4'-二异氰酸酯;二环己基甲烷-4,4'-二异氰酸酯及其混合物。可用于制备氨基甲酸酯多元醇的有机多元醇的实例包括本文所述的其它多元醇,例如聚酯多元醇、聚醚多元醇、聚碳酸酯多元醇、含酰胺的多元醇、聚丙烯酸多元醇、多羟基聚乙烯醇、以及两种或更多种它们的混合物。

[0063] 聚(脲)氨酯多元醇可通过使多异氰酸酯、多元醇和多胺反应以形成羟基官能聚(脲)氨酯聚合物来制备。合适的聚(脲)氨酯多元醇也可从异氰酸酯官能脲预聚物与有机多元醇制备,以形成羟基官能聚(脲)氨酯聚合物。异氰酸酯官能脲预聚物可从多异氰酸酯与水的反应形成。可用于制备聚(脲)氨酯多元醇的多异氰酸酯和有机多元醇的实例包括上述多异氰酸酯和多元醇。多胺可为具有至少两个独立地选自伯胺($-\text{NH}_2$)、仲胺($-\text{NH}-$)及其组合的官能团的多胺。合适的多胺的实例可包括但不限于脂族胺、脂环族胺、芳族胺及其混合物。

[0064] 多元醇的尺寸、OH值、酸值等可根据期望针对特定目的或预期应用来选择。在一个实施方式中,多元醇具有约400至约50000、约1000至约20000、或约1500至约15000的平均分子量(Da)。平均分子量可通过尺寸排阻色谱法使用可商购获得的来自德国安捷伦科技公司的Agilent 1100高效液相色谱仪(配备有多根柱(来自Polymer Laboratories的PLgel Mixed-E)以确保足够的分子量分辨率)来测量。用于将分析物输送通过柱的流动相可以是四氢呋喃,流速为1.0 ml/min。

[0065] 在一个实施方式中,多元醇可具有约3 KOH/g至约400 KOH/g、约5 KOH/g至约250 KOH/g、或约20 KOH/g至约160 KOH/g的OH值。OH值是聚合物中存在的羟基量的测量值,且表示为毫克KOH/克聚合物。

[0066] 在一个实施方式中,多元醇具有约0 mgKOH/g至约30 mgKOH/g、约1 mgKOH/g至约20 mgKOH/g、或约1 mgKOH/g至约15 mgKOH/g的酸值。酸值是中和一克化学物质所需的氢氧

化钾 (KOH) 的质量 (以毫克计), 因此, 酸值是化学化合物中羧酸基团量的量度。酸值可使用 ASTM D-1639 测试方法测定。

[0067] 有机多元醇可以约3重量%至约95重量%、约5重量%至约90重量%、约10重量%至约85重量%、约15重量%至约70重量%、约20重量%至约50重量%、或约30重量%至约40重量%的量存在, 基于用于形成有机硅改性有机聚合物的组合物的总重量计。

[0068] 组合物包含有机硅树脂。有机硅树脂包含聚有机硅氧烷树脂, 所述聚有机硅氧烷树脂可包括本领域已知和理解的M、D、T和Q单元。在一个实施方式中, 有机硅树脂具有下式:

[0069] MDTQ

[0070] 其中

[0071] M为 $R^1R^2R^3SiO^{1/2}$

[0072] D为 $R^4R^5SiO_{2/2}$

[0073] T为 $R^6SiO_{3/2}$;

[0074] Q为 $SiO_{4/2}$; 且

[0075] 其中 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 和 R^6 独立地选自一价烃基、 OR^7 、或二价烃基、 OR^8O , 其中 R^7 独立地选自H或C1-C10烷基且 R^8 独立地选自C1-C10二价烷基。烷基可为未取代的、取代的、直链的、支链的、环状的或无环的、饱和的或不饱和的。烷基可为脂族或芳族烷基。在一个实施方式中, R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 和 R^6 独立地选自C1-C30一价烷基。合适的烷基的实例包括但不限于甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基、异戊基、新戊基、正己基、正辛基、异辛基、正己烯基、乙烯基、烯丙基、丁烯基、丁二烯基、环丙基、环丁基、环戊基、环己基、环己烯基、苯基、烷基化苯基基团、羟基、甲氧基、乙氧基、异丙氧基、正丁氧基、叔丁氧基、异丁氧基、正戊氧基、新戊氧基、正己氧基、正庚氧基、正辛氧基、苯氧基、乙烯氧基、烯丙氧基、2-甲氧基乙氧基、2-乙氧基乙氧基、2-氨基乙氧基、甲氨基、二甲氨基、苄氨基、乙醇氨基和二乙醇氨基基团。在一个实施方式中, R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 和 R^6 为甲基。在一个实施方式中, R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 和 R^6 独立地选自甲基和苯基。在一个实施方式中, 有机硅树脂包括M、D和/或T单元, 其中 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 和 R^6 为甲基, 且在一些其它实施方式中, 有机硅树脂包括M、D和/或T单元, 其中 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 和 R^6 为苯基。

[0076] 聚硅氧烷主链结构的一些类别包括MM、MDM、TD、MT、MDT、MDTQ、MQ、MDQ和MTQ类别的聚硅氧烷、以及两种或更多种它们的组合。在一个实施方式中, 聚有机硅氧烷树脂可包含约0至约50重量%、约0至约40重量%、或约0至约25重量%的M单元; 约0至约90重量%、约0至约60重量%、或约0至约40重量%的D单元; 约0至100重量%、0至约90重量%、0至约75重量%、或0至约50重量%的T单元; 和约0至约60重量%、0至约50重量%、或0至约25重量%的Q单元, 基于聚有机硅氧烷的重量计。在一个实施方式中, 聚有机硅氧烷树脂可包含约0至约50重量%、约5至约40重量%、或约10至约25重量%的M单元; 约0至约90重量%、约5至约60重量%、或约10至约40重量%的D单元; 约0至100重量%、1至约90重量%、5至约75重量%、或10至约50重量%的T单元; 和约0至约60重量%、1至约50重量%、或5至约25重量%的Q单元, 基于聚有机硅氧烷的重量计。应理解, 聚有机硅氧烷中各个单元的总重量百分比将加起来为100重量%。

[0077] 在一个实施方式中, 聚有机硅氧烷树脂为DTQ型树脂, 其包含约0.5至约60重量%、约1至约50重量%、或约5至约30重量%的D单元、约40至约99.5重量%、约50至约95重量%、或约60至约80重量%的T单元、和约0.1至约30重量%、约1至约25重量%、或约5至约20重量%的Q单

元,基于聚有机硅氧烷的总重量计。

[0078] 在一个实施方式中,聚有机硅氧烷为DT型树脂。在一个实施方式中,DT型树脂具有约0.5至约60重量%、约1至约50重量%、或约5至约30重量%的D单元、和约40至约99.5重量%、约50至约95重量%、或约60至约80重量%的T单元,基于聚有机硅氧烷的总重量计。在一个实施方式中,聚有机硅氧烷为DT型树脂,其包含约5至约50重量%、约10至约45重量%、或约15至约40重量%的D单元、和约50至约95重量%、约55至约90重量%、或约60至约85重量%的T单元,基于聚有机硅氧烷的总重量计。在一个实施方式中,有机聚硅氧烷为DT型树脂,其包含5至40重量%的式 $\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2}$ 单元的T单元、0至35重量%的式 $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{2/2}$ 单元的D单元、15至65重量%的式 $(\text{C}_6\text{H}_5)\text{SiO}_{3/2}$ 的T单元、和0至50重量%的式 $(\text{C}_6\text{H}_5)\text{SiO}_{2/2}$ 单元的D单元,基于聚有机硅氧烷的总重量计,其中对于每个硅原子存在约1.0至1.8个有机基团。

[0079] 在一个实施方式中,有机硅树脂具有约0/100至约100/0、约15/85至约85/15、或约80/20至约20/80的苯基基团与甲基基团的比率(Ph/Me)。

[0080] 在实施方式中,聚有机硅氧烷单元任选地包含可缩合基团。可缩合基团可选自 OR^7 基团或 OR^8O 基团,且任选地 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 和 R^6 中的一个或多个选自 OR^7 或 OR^8O ,其中 R^7 和 R^8 如上所述。在一个实施方式中, R^7 为H。在一个实施方式中, R^7 为C1-C10一价烃。在一个实施方式中, R^7 为C1-C10二价烃。在一个实施方式中,聚有机硅氧烷包含约0.1重量%至约50重量%、约0.5重量%至约20重量%、或约1重量%至约7重量%的可缩合基团,基于聚有机硅氧烷的重量计。

[0081] 在一个实施方式中,有机硅树脂具有约100/0至约5/95、约90/10至约15/85、或约80/20至约30/70的T单元与D单元的比率(T/D)。

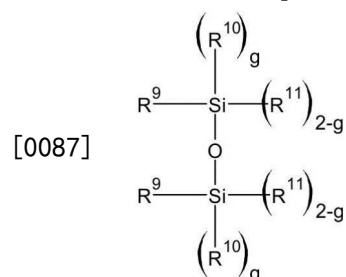
[0082] 有机硅树脂以约3重量%至约95重量%、约5重量%至约90重量%、约20重量%至约80重量%、或约30重量%至约60重量%、或约40重量%至约50重量%的量存在,基于组合物的总重量计。

[0083] 可用于组合物的合适有机硅树脂的一些实例包括但不限于可从迈图高新材料公司获得的有机硅树脂,例如但不限于以商品名SR882M、TSR1452、TSR117、TSR127B、TSR144、SR355、CoatOSilM120XB、TSR165、TSR160、XR31-B2230、XR31-B1410、XR31-B2733、XR31-B1763、XR31-B6667等出售的那些。

[0084] 亲水性硅烷为包含亲水性官能团的硅烷或亲水性硅烷低聚物。亲水性官能团没有特别限制,且可根据期望从将赋予聚合物亲水性的基团中选择。合适的亲水性基团的实例包括但不限于聚亚烷基二醇基团、磺酸根基团、膦酸根基团、羧酸根基团、碳水化合物基团、糖基团、季胺等。

[0085] 在一个实施方式中,硅烷为下式的化合物:

[0086] $\text{R}^9\text{-Si}(\text{R}^{10})_f(\text{OR}^{11})_{3-f}$;或



[0088] 其中 R^9 为亲水性基团,且 R^{10} 和 R^{11} 独立地选自C1-C10烃;f为0、1、2或3;且g为0、1或2。

[0089] 在一个实施方式中,亲水性基团为下式的聚亚烷基二醇:

[0090] $-R^{12}-[O-R^{13}-]_gOR^{14}$

[0091] 其中 R^{12} 为C2-C10烃;

[0092] R^{13} 为C2-C10烃;

[0093] R^{14} 为H或C1-C10烃;且

[0094] g为1-20。

[0095] 在一个实施方式中,亲水性基团为季胺基团。季胺基团可选自下式的基团:

[0096] $-N^+(R^{15})(R^{16})(R^{17})$

[0097] 其中 R^{15} 、 R^{16} 和 R^{17} 各自独立地选自正烷基(C1-C22)、芳基、或形成环结构的化学基团的组合,且 R^{15} 、 R^{16} 和 R^{17} 中的最多2个可为H。季胺基团可为与抗衡离子(X^-)形成的盐。抗衡离子没有特别限制,且可选自例如Cl、Br、 $N(SO_2CF_3)_2$ 、 BF_4 、 $OSO_2C_4F_9$ 、 OSO_2CF_3 、 OSO_3CH_3 等。

[0098] 在一个实施方式中,亲水性基团选自糖。糖可为C6或C5糖。糖基团的实例包括但不限于葡萄糖(例如D-葡萄糖)、甘露糖、核糖、果糖、半乳糖、N-甲基葡萄糖胺(例如(2R,3R,4R,5S)-6-(甲氨基)己烷-1,2,3,4,5-五醇)等。在一个实施方式中,糖基团为N-甲基葡萄糖胺。

[0099] 有机硅改性有机聚合物可通过使多元醇、有机硅树脂和亲水性硅烷在催化剂的存在下反应来形成。催化剂可选自Ti、Zn、Ge、Ga、Sn、Ca、Li和Sb的金属盐和螯合物。其它已知的催化剂也可用于该逐步增长聚合。可用于上述工艺的催化剂的一些实例包括但不限于钛酸烷基酯,例如钛酸四甲酯、四乙酯、四(正丙酯)、四异丙酯和四丁酯;二烷基锡化合物,例如二(正丁基)锡二月桂酸酯、二(正丁基)氧化锡和二(正丁基)锡二乙酸酯;金属的乙酸盐和硫酸盐,例如镁、钙、锆、锌、铈等。在一个实施方式中,催化剂为钛酸烷基酯。有机锡催化剂的实例包括但不限于二烷基锡二羧酸酯,例如二丁基锡二月桂酸酯和二丁基锡乙酸酯、叔胺、羧酸的亚锡盐,例如辛酸亚锡和乙酸亚锡等。在一个实施方式中,催化剂选自钛酸烷基酯。其它合适的催化剂包括胺催化剂。胺催化剂的实例包括但不限于双(2,2'-二甲氨基)乙基醚、三甲胺、三亚乙基二胺、1,8-二氮杂双环[5.4.0]十一碳-7-烯、三乙胺、N-甲基吗啉、N,N-乙基吗啉、N,N-二甲基苄胺、N,N-二甲基乙醇胺、N,N,N',N'-四甲基-1,3-丁二胺、五甲基二亚丙基三胺、三乙醇胺、三亚乙基二胺、2-{[2-(2-二甲氨基乙氧基)乙基]甲氨基}乙醇、氧化吡啶等。催化剂的用量为能够实现共聚物形成的有效量,且不是关键的,取决于所用的催化剂。通常,催化剂以约5至约5000ppm的浓度范围使用,优选小于约1000ppm,且最优选约20至约1000ppm。反应可在约40°C至约170°C、约50°C至约150°C、或约75°C至约125°C的温度下进行。

[0100] 不受任何特定理论的束缚,有机硅树脂通常将结合到有机主链上。亲水性基团可结合到有机主链和有机硅树脂链段或部分上。在实施方式中,亲水性基团结合到有机硅树脂部分的T单元上。

[0101] 有机硅改性有机聚合物可分散在水中。在实施方式中,有机硅改性有机聚合物可直接分散在水中。

[0102] 有机硅改性有机聚合物可任选地被乳化以提供水性树脂。乳化可包括将有机硅改性有机聚合物与表面活性剂、增稠剂和水混合。如果需要,通过根据需要加入碱将混合物的

pH维持或调节至约中性。

[0103] 用于乳化的表面活性剂可根据期望针对特定目的或预期应用来选择。合适的表面活性剂包括但不限于有机硅聚醚、十二烷基硫酸钠、十二烷基聚氧乙烯醚硫酸钠、十二烷基硫酸铵、十二烷基聚氧乙烯醚硫酸铵、十二烷基硫酸钾、十二烷基聚氧乙烯醚硫酸钾、十二烷基硫酸三乙胺、十二烷基聚氧乙烯醚硫酸三乙胺、十二烷基硫酸三乙醇胺、十二烷基聚氧乙烯醚硫酸三乙醇胺、十二烷基硫酸单乙醇胺、十二烷基聚氧乙烯醚硫酸单乙醇胺、十二烷基硫酸二乙醇胺、十二烷基聚氧乙烯醚硫酸二乙醇胺、月桂酸单甘油酯、月桂酰肌氨酸、椰油酰肌氨酸、椰油基硫酸铵、椰油基硫酸钠、椰油基硫酸钾、椰油基硫酸三乙醇胺、椰油基硫酸单乙醇胺、十三烷基苯磺酸钠和十二烷基苯磺酸钠。

[0104] 用于形成乳液的合适增稠剂包括但不限于疏水改性碱溶胀乳液、疏水乙氧基化氨基甲酸酯、疏水改性聚醚、有机粘土、氢化蓖麻油、气相二氧化硅、聚酰胺、多糖增稠剂、淀粉、改性淀粉、黄原胶、结冷胶、角叉菜胶、普鲁兰多糖、纤维素、纤维素衍生物、聚丙烯酸、聚丙烯酸酯共聚物、聚丙烯酰胺、果胶、粘土等。示例性的增稠剂是Carbopol材料。

[0105] 乳液可具有约0.1微米至约50微米、约0.5微米至约30微米、约0.75微米至约20微米、约1微米至约15微米、约2微米至约10微米、或约4微米至约8微米的平均粒径。平均粒径可通过动态光散射(DLS)测量。可使用Malvern Mastersizer 2000 (www.malvern.com) 在25°C下进行测量。

[0106] 有机硅改性有机聚合物的水性分散体或其乳液可加入到油漆或涂料组合物中。出于本发明的目的,油漆和涂料意指任何液体、可液化或胶泥状的组合物,其在施加至基材后转化为固体膜。油漆和涂料可为溶剂型或水性的。油漆和涂料体系的实例包括但不限于醇酸基;乳液/乳胶漆或丙烯酸漆;聚氨酯乳液;聚氨酯分散体;聚酯乳液;环氧乳液;聚酯乳液;具有低挥发性有机化合物含量的高固体分油漆;粉末涂料;或辐射固化涂料。

[0107] 有机硅改性有机聚合物的水性分散体或其乳液可以约0.5重量%至约70重量%、约15重量%至约55重量%、或约20重量%至约45重量%的量存在于涂料组合物中,基于涂料组合物的重量计。

[0108] 颜料可用于提供颜色或不透明度、保护基材免受紫外线照射、增加硬度、降低延展性和/或调节光泽度。颜料可为合成的或天然的。可使用无机或有机颜料。颜料的实例可包括粘土、碳酸钙、云母、金属粉末、二氧化硅、滑石、煅烧粘土、钡白、沉淀碳酸钙、合成热解二氧化硅等、或其组合。

[0109] 无机颜料的实例可包括但不限于铝颜料,例如含硫的硅铝酸钠(群青紫)和含硫的硅铝酸钠($\text{Na}_{8-10}\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{S}_{2-4}$)的复杂天然存在的颜料(群青);钡铜颜料,例如中国紫($\text{BaCuSi}_2\text{O}_6$)和深蓝($\text{BaCu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$);铜颜料,例如硅酸钙铜($\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$)的合成颜料、乙酰亚砷酸铜($\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{AsO}_2)_2$);钡颜料,例如硫酸钡(BaSO_4);锰颜料,例如焦磷酸锰铵($\text{NH}_4\text{MnP}_2\text{O}_7$);钴颜料,例如锡酸钴(CoO_3Sn)、钴亚硝酸钠($\text{Na}_3\text{Co}(\text{NO}_2)_6$)、亚铬酸钴(CoCr_2O_4)、钛酸钴(Co_2TiO_4);铁颜料,例如六氰合铁酸铁($\text{Fe}_7(\text{CN})_{18}$)的合成颜料、一水合三氧化二铁($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)的天然存在的粘土、无水 Fe_2O_3 ;镉颜料,例如硫化镉(CdS)、硒硫化镉(Cd_2SSe)、硒化镉(CdSe);铬颜料,例如三氧化二铬(Cr_2O_3)、水合三氧化二铬($\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)的颜料、铬酸铅(II) (PbCrO_4)的天然存在的颜料、由铬酸铅(II)和氧化铅(II) ($\text{PbCrO}_4 + \text{PbO}$)组成的天然存在的颜料混合物;砷颜料,例如单斜晶系硫化砷(As_2S_3);铅颜料,例如锑酸铅(Pb

(SbO_3)₂、碱式碳酸铅($(\text{PbCO}_3)_2 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$)；汞颜料，例如硫化汞(HgS)；碳颜料，例如炭黑；锑颜料，例如三氧化二锑(Sb_2O_3)；锌颜料，例如氧化锌(ZnO)或铬酸锌(ZnCrO_4)；钛颜料，例如镍锑钛黄金红石($\text{NiO} \cdot \text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot 20\text{TiO}_2$)或二氧化钛(TiO_2)；被称为群青蓝的含青金石石的复杂含硫硅铝酸钠($\text{Na}_{5-10}\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{S}_{2-4}$)等。

[0110] 有机颜料的实例可包括但不限于二芳基苯胺黄染料；苯并咪唑酮黄染料；杂环黄染料；双偶氮缩合黄染料，例如芳基化物黄、异吲哚啉黄、甲烷黄、四氯异吲哚啉酮黄、偶氮甲碱黄、喹酞酮黄或三嗪基黄；萘酚橙、清澈红(calrion red)、苯并咪唑酮橙；化学式范围从 $\text{C}_{32}\text{H}_3\text{Cl}_{13}\text{CuN}_8$ 至 $\text{C}_{32}\text{HCl}_{15}\text{CuN}_8$ 的酞菁绿染料、铜酞菁；被称为二噁嗪紫的8,18-二氯-5,15-二乙基-5,15-二氢二吲哚并(3,2-b:3',2'-m)三吩二噁嗪等。

[0111] 在一个实施方式中，颜料可以约0重量%至约20重量%、约0.1重量%至约10重量%、或约0.5重量%至约5重量%的量存在，基于涂料组合物的总重量计。

[0112] 填料可用于增厚(thickening)膜、增强粘合剂、赋予油漆质地和/或增加油漆体积。填料可包括硅藻土、滑石、石灰、重晶石(例如硫酸钡)、粘土、高岭土、沉淀或研磨碳酸钙、白垩、石灰石、大理石、碳酸镁、白云石、细石英、硅酸盐、金属粉末等、或其组合。

[0113] 在一个实施方式中，填料可以约0重量%至约90重量%、约0.1重量%至约60重量%、或约0.1重量%至约30重量%、或约0.5重量%至约10重量%的量存在，基于涂料组合物的总重量计。

[0114] 添加剂可起到多种功能，例如调节表面张力、流动和流平性能、外观、光泽、纹理化、增加湿边和/或防冻性能、改善颜料稳定性、控制起泡和/或结皮、调节流变性、改善耐擦伤性(mar resistance)、用作催化剂、催干剂、增稠剂、稳定剂、乳化剂、纹理剂、胶粘促进剂、紫外线稳定剂、缓蚀剂、纹理剂、消光剂、杀菌剂、杀真菌剂、杀虫剂、除藻剂等、或其组合。

[0115] 添加剂的实例可为有机硅聚醚共聚物、高分子量聚硅氧烷或聚二甲基硅氧烷的分散体和有机硅表面活性剂(作为增加耐擦伤性和提供或改善滑爽性的添加剂)；环氧乙烷表面活性剂；有机硅乳液、氟代有机硅、有机改性有机硅共聚物(作为提供泡沫控制的添加剂)；氨基丙基三乙氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、阳离子乙烯基苄基和氨基官能甲氧基硅烷、缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷、硅烷醇官能添加剂、氨基官能有机硅聚合物的水溶液(作为胶粘促进剂和颜料处理添加剂)；硅烷/硅氧烷共混物(作为促进耐水性的添加剂)；芳烷基改性有机硅、有机硅聚醚共聚物(作为改善流平和光泽的添加剂)；具有环氧官能度的有机硅弹性体颗粒(改善耐磨性并赋予光滑、哑光的外观)；有机硅聚醚共聚物(作为增强基材润湿性的添加剂)；2,2'-(2,5-噻吩二基)双(5-叔丁基苯并噁唑)(作为荧光增白剂)；2-[2-羟基-3,5-二(1,1-二甲基苄基)]-2H-苯并三唑、2-(2H-苯并三唑-2-基)-4-甲基苯基(作为紫外线吸收剂)；三(2,4-二叔丁基苯基)亚磷酸酯、硬脂基-3-(3',5'-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯、2,2'-亚甲基双(4-甲基-6-叔丁基苯酚)(作为稳定剂)；四氯间苯二甲腈、3-碘-2-丙炔基丁基氨基甲酸酯、2-正辛基-4-异噻唑啉-3-酮、二碘甲基对甲苯砜、N-(三甲基硫代)邻苯二甲酰亚胺、1,2-苯并异噻唑啉-3-酮(作为杀菌剂)；2-(4-噻唑基)苯并咪唑、二氯辛基异噻唑啉酮(作为杀真菌剂/除藻剂)；磷酸钾钠(作为缓冲剂)；疏水共聚物聚电解质(作为颜料分散剂)；改性羟乙基甲基纤维素(作为增稠剂)；改性多元醇(作为抑泡剂)；酯醇(作为成膜助剂)；碳酸钙(作为增量剂)；滑石(作为提供颜料间距、坚

固性、抗开裂性和阻隔性能的添加剂) ;水性丙烯酸丁酯-苯乙烯共聚物(用于分散体) ;以及(N-(2-氨基乙基)-3-氨基丙基三甲氧基硅烷和水性乙酸(作为催化剂)。还考虑了用于室内和室外油漆的任何其它添加剂。

[0116] 油漆或涂料可根据期望针对特定目的或预期应用施加至任何表面。油漆和涂料可为适用于室内和/或室外使用的任何油漆或涂料,例如砖石、灰泥、纤维素等上的涂料。油漆或涂料可施加至表面,例如但不限于金属(例如铝)、木材、水泥、砖、塑料、复合材料,其具有或不具有预先用胶粘底漆(adhesion primer)涂覆。油漆或涂料可通过任何合适的方式例如刷涂、喷涂等施加至表面。

[0117] 以下实施例说明根据所公开技术的材料的实施方式。这些实施例旨在说明所公开技术的方面和实施方式,且不在将权利要求或公开内容限制于此类具体实施方式。

[0118] 实施例

[0119] 使用HAAKE RheoStress 600旋转流变仪在受控条件下在25°C的温度和10秒⁻¹的剪切速率下测量粘度。使用Kegel C20/1° Tiil板作为测量系统(geometry),以准确测定剪切应力和粘度。使用Malvern Mastersizer测量实施例12至16中材料的粒径。首先将材料在Milli-Q(MQ)水中稀释100倍,以达到适合测量的浓度。粒径分布通过激光衍射分析测定。

[0120] 合成实施例

[0121] 通过聚酯多元醇、有机硅树脂和亲水性硅烷的反应制备亲水性有机硅改性聚合物。聚酯多元醇描述于表1中,且有机硅树脂描述于表2中:

[0122] 表1 多元醇的列表

多元醇	类型	%固体	溶剂	粘度 (Pas)	OH 值 (mg KOH/g)	酸值 (mg KOH/g)	M _w (Da)
P1	聚酯	60	二甲苯 / Solvesso 150	1.2 – 2.5	55	2-10	4500
P2	聚酯	70	Solvesso 100	2.7 – 2.9	60-70	1-12	2600
P3	聚酯	70	二甲苯 / Solvesso 150	3.1 – 3.2	110-120	6-8	2000
P4	聚酯	79	Solvesso 100 / 丙酮	5.4-5.5	130-150	1-5	2000
P5	聚丙二醇	100	无(Nil)	0.4 -0.5	40 -60	≤ 0.08	1500
P6	聚碳酸酯	100	无	0.065 – 0.12 [#]	204-244	-	500

[0124] 表2 有机硅树脂的列表

有机硅树脂	T/D 比率	Ph/Me 比率	OR (重量 %)	%固体
S1 ¹	33/67	67/33	15	100
S2 ¹	72/22	22/78	39	100
S3 ²	72/28	66/34	4.5	100

[0126] ¹ OR= 甲醇;² OR= 羟基封端

[0127] 所用的亲水性有机硅为2-[甲氧基(聚亚乙基氧基)丙基]三甲氧基硅烷(H1)其中聚亚乙基氧基单元的平均链长为6-8)和二甲基十八烷基[3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基]氯化铵(H2)。

[0128] 亲水性有机硅改性聚合物 (SMP) 的合成实施例

[0129] 实施例1:亲水性有机硅改性聚酯如下制备:向两升三颈烧瓶配备以下装置:(1)温度计、(2)回流冷凝器、(3)正氮气压力系统和(4)磁力搅拌器。将800克聚酯多元醇(P1)、112.5克有机硅树脂(S1)和37.5克亲水性硅烷(H1)加入到烧瓶中,使用油浴将烧瓶维持在120℃,并在氮气保护下搅拌混合物直至混合物达到120℃。向该混合物中加入0.5 mL路易斯催化剂(钛酸异丙酯)。将温度升至135℃,并在类似条件下再搅拌5小时,以形成黄褐色透明液体产物。根据合成方法,液体产物可分散在水中。液体产物具有7.5 Pas的粘度。通过将1份亲水性SMP和2份水混合来测试水分散性。在没有观察到分层且获得均匀混合物的情况下,认为聚合物是水分散性的。

[0130] 上述用于实施例1的工艺用于使用表3中所述的材料制备实施例2至9和11的具有亲水性硅烷的有机硅改性聚合物。比较例1(CE-1)描述于表3中,且不使用亲水性硅烷作为反应物。

[0131] 实施例10:亲水性有机硅改性聚氨酯(P7)如下制备:向两升三颈烧瓶配备以下装置:(1)温度计、(2)回流冷凝器、(3)正氮气压力系统和(4)磁力搅拌器。将23克1,6-二异氰酸根合己烷、400克PPG2000和0.1克1,1,1-三(羟甲基)丙烷加入到烧瓶中,使用油浴将烧瓶维持在70℃。继续反应4小时直至异氰酸酯完全消耗。通过2250 cm^{-1} 处的IR峰监测异氰酸酯。当2250 cm^{-1} 处的峰消失时,确认反应完成。

[0132] 使用与实施例1中所述相同的方法在同一反应器中使用表3中所列的成分制备相应的SMP。

[0133] 表3 SMP的合成

[0134]

成分		E1 ⁴	E2	E3	E4	E5	E6	E7	E8	E9	E10	E11	CE-1 ⁵
聚合物名称		SMP-1	SMP-2	SMP-3	SMP-4	SMP-5	SMP-6	SMP-7	SMP-8	SMP-9	SMP-10	SMP-11	SMP-CE
多元醇 ³	P1	80											80
	P2		80					45					
	P3			80			65						
	P4				80	62.5						70	
	P5								80				
	P6									80			
	P7										80		
有机硅树脂*	S1	15		15		30				15	15	22.5	15
	S2		15		15		30		15				
	S3							50					
亲水性硅烷*	H1	5	5	5	5	7.5	5	5		5	5		0
	H2								5			7.5	
粘度(Pas)		2.8	2.1	2.6	23.9	3.5	3.3	2.1	22.6	2.2	1.1	59.6	1.0
可水分散的		是	是	是	是	是	是	是	是	是	是	是	否

[0135] ³ 含量-重量%, ⁴ E-实施例; ⁵ CE-比较例

[0136] 从这些实施例可以清楚地看出,通过亲水性硅烷对有机硅改性聚合物进行官能化使其具有亲水性且可直接水分散。

[0137] 水性SMP树脂的实施例

[0138] 评估实施例1至11和CE-1的聚合物在水中分散以提供水性树脂的能力,表4中描述了实施例12-22和比较例2(CE-2)。使用Dispermat®分散机(来自VMA-Getzmann)在室温下以500 rpm将50份合成的SMP、0.5份十二烷基硫酸钠(SDS)、0.5份Carbopol增稠剂(ET2050)和49份水混合10分钟。在混合下通过加入碱(二乙醇胺)将pH调节至中性。使混合物在室温下以4000 RPM分散30分钟。混合后,通过加入水将固体含量调节至约50%,以获得白色液体产物。表4显示,根据本技术的具有亲水性硅烷的聚合物在水中是可分散的且稳定的。通过将样品在50℃的烘箱中放置4周并定期监测粘度、粒径分布和视觉变化来评估水性聚合物分散体的稳定性。该方法允许评估材料在加速条件下随时间的降解或性能变化。

[0139] 表4 水性SMP-性能

[0140]

	E-12	E-13	E-14	E-15	E-16	E-17	E-18	E-19	E-20	E-21	E-22	CE-2
聚合物	SMP-1	SMP-2	SMP-3	SMP-4	SMP-5	SMP-6	SMP-7	SMP-8	SMP-9	SMP-10	SMP-11	SMP-6
粒径 (μm)	2.3	2.3	1.4	2.2	1.08	3.3	5.5	6.3	12.3	26.3	6.3	无分散体/乳液
粘度 (Pas)	0.95 – 1.15	1.5 – 1.6	2.0 – 2.1	2.3 – 2.4	0.95 – 1.2	3.3 – 3.6						NA
50°C 下稳定性	是	是	是	是	是	是						NA

[0141] SMP的亲水性硅烷改性使得能够使用简单的工艺制备水性分散体/乳液,而无需使用复杂的表面活性剂乳化工工艺。此外,本文报道的新型聚合物的亲水性性质可使其能够作为粘合剂直接加入到水性配制剂中,以制备水性油漆组合物。

[0142] 性能测试

[0143] 公开了用于评估水性树脂的涂料性能的方法。使用BYK涂膜器将涂料材料施加至铝板(自Q-lab的A-36),以获得60 μm的膜厚度。然后将涂覆的板在280°C下固化20分钟。随后测试涂覆膜的铅笔硬度和使用划格法(crosscut)的附着力(adhesion,胶粘性)。该方法允许评估水性树脂涂料的机械性能和耐久性。

[0144] 结果记录在表5中。

[0145] 表5 性能测试

[0146]

材料	铅笔硬度	附着力(划格法)
E-12	F-H	良好
E-13	F-H	良好
E-16	H	良好
E-17	2H	良好
E-18	3H	良好

[0147] 如表5中总结的,用这些实施例制备的涂料显示出良好的硬度值和非常好的附着力值。

[0148] 以上描述包括本说明书的实施例。当然,不可能为了描述本说明书而描述组件或方法的每一种可想到的组合,但是本领域普通技术人员可认识到,本说明书的许多进一步的组合和排列是可能的。因此,本说明书旨在涵盖落入所附权利要求的精神和范围内的所有此类改变、修改和变化。此外,就在详细的描述内容或权利要求中使用术语“包括”而言,这样的术语旨在是包括性的,使用方式与术语“包含”相似,因为“包含”在权利要求中被采用作过渡词时会被解释为包含性的。

[0149] 前述描述标识了有机硅改性有机聚合物、包含其的分散体和乳液、以及包含其的涂料组合物的各种非限制性实施方式。本领域技术人员以及可制造和使用本发明的人员可进行修改。公开的实施方式仅用于说明性的目的,并非旨在限制本发明的范围或权利要求中阐述的主题。