

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 97181958.0

[51] Int. Cl.

C08K 5/5415 (2006.01)

C08L 63/00 (2006.01)

C08L 83/04 (2006.01)

[45] 授权公告日 2009 年 6 月 17 日

[11] 授权公告号 CN 100500745C

[22] 申请日 1997.5.6 [21] 申请号 97181958.0

[30] 优先权

[32] 1997. 1. 27 [33] US [31] 08/790,730

[86] 国际申请 PCT/US1997/007594 1997. 5. 6

[87] 国际公布 WO1998/032792 英 1998. 7. 30

[85] 进入国家阶段日期 1999. 8. 27

[73] 专利权人 PPG 工业俄亥俄公司

地址 美国俄亥俄州

[72] 发明人 N·R·莫勒 R·E·福斯坎特

J·L·罗加斯

[56] 参考文献

US4851481A 1989. 7. 25

WO9616109A 1996. 5. 30

审查员 唐少华

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所

代理人 黄淑辉

权利要求书 3 页 说明书 17 页

[54] 发明名称

环氧-聚硅氧烷聚合物组合物

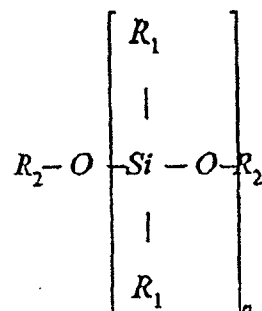
[57] 摘要

本发明的环氧-聚硅氧烷组合物通过树脂组分与硬化剂组分混合制备。所述树脂组分包括非芳族环氧树脂成分和聚硅氧烷成分。所述硬化剂组分包括胺和非必需的有机锡催化剂。该组合物根据其最终用途可还包括颜料聚集体、颜料、和其它添加剂。用足量的水制备该组合物以促进聚硅氧烷水解和水解产生的硅烷醇的缩聚。在其固化形式中，环氧-聚硅氧烷组合物以均匀分散排列的线性环氧链段形式存在，它与连续的聚硅氧烷聚合物链交联，而形成非互穿聚合物网化学结构，其明显优于传统的环氧体系。由这种组合物形成的保护涂料固化后表现出极好的在阳光中的耐气候性，优越的耐化学性和耐腐蚀性。

1. 一种通过混合以下物质制备交联的环氧-聚硅氧烷聚合物组合物的方法:

水;

基于组合物总重量的 15 - 60 % 重量的下式的聚硅氧烷



其中每个 R_1 选自羟基和最多 6 个碳原子的烷基、芳基和烷氧基; 每个 R_2 选自氢和最多 6 个碳原子的烷基和芳基, n 这样选择以使所述聚硅氧烷的分子量在 400 至 10 000 的范围内;

基于组合物总重量的 10 - 60 % 重量的每分子有多于一个 1, 2-环氧基并且环氧当量在 100 至 5000 范围内的非芳族环氧树脂;

基于组合物总重量的 5 - 40 % 重量的有两个胺上氢原子的氨基硅烷硬化剂,

基于组合物总重量的 0-50%重量的颜料或颜料聚集体材料;

基于组合物总重量的 0-10%重量的改性剂和试剂, 其选自流变改性剂、增塑剂、防沫剂、触变剂、颜料润湿剂、沥青和沥青充替剂、抗沉降剂、稀释剂、紫外线稳定剂、空气释放剂和分散助剂, 以及它们的混合物;

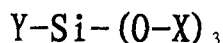
基于组合物总重量的 0-5%重量的金属催化剂;

其中在上述物质混合在一起时, 所述氨基硅烷与所述环氧树脂中的环氧基反应生成环氧链聚合物, 并且氨基硅烷的硅烷部分经历与所述聚硅氧烷的水解缩聚反应生成聚硅氧烷聚合物; 和其中所述环氧链聚合物和

聚硅氧烷聚合物共聚生成固化的交联环氧-聚硅氧烷聚合物组合物。

2. 权利要求1的方法，其中所述非芳族环氧树脂选自由氢化环己烷二甲醇和氢化双酚A的二缩水甘油醚环氧树脂组成的环脂族环氧树脂组。

3. 权利要求1的方法，其中所述氨基硅烷有以下通式：



其中Y为 $H(HNR)_a$ ，a为1，R为双官能有机基团，独立地选自芳基、烷基、二烷基芳基、烷氧基烷基和环烷基，和X限于含有少于6个碳原子的烷基、羟烷基、烷氧基烷基或羟基烷氧基烷基。

4. 权利要求1的方法，其中每当量重环氧化物有0.7至1.2当量重胺。

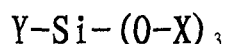
5. 权利要求1的方法，其中所述催化剂选自辛酸盐、新癸酸盐或环烷酸盐形式的锌、锰、镉、钛、钴、铁、铅和锡。

6. 一种通过环境温度下混合由以下物质组成的成分形成交联的环氧-聚硅氧烷聚合物组合物的方法：

基于组合物总重量的15-60%重量的聚硅氧烷，该聚硅氧烷选自分子量在400至10000范围内的烷氧基-和硅烷醇-官能的聚硅氧烷；

基于组合物总重量的10-60%重量的每分子有多于一个1,2-环氧基的非芳族环氧树脂；

基于组合物总重量的5-40%重量的有两个胺上氢原子的氨基硅烷硬化剂，其有以下通式：



其中Y为 $H(HNR)_a$ ，a为1，R为双官能有机基团，独立地选自芳基、烷基、二烷基芳基、烷氧基烷基和环烷基，X限于含有少于6个碳原子的烷基、羟烷基、烷氧基烷基或羟基烷氧基烷基；

基于组合物总重量的最多50%重量的颜料或颜料聚集体材料；

基于组合物总重量的最多10%重量的改性剂和试剂，其选自流变改性剂、增塑剂、防沫剂、触变剂、颜料润湿剂、沥青和沥青充替剂、抗沉降剂、稀释剂、紫外线稳定剂、空气释放剂和分散助剂，以及它们的混合物；

基于组合物总重量的最多 5% 重量的有机锡催化剂；和

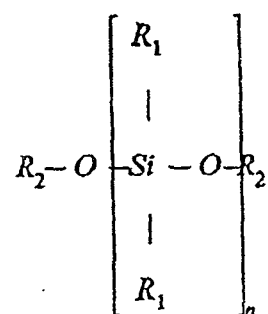
促进水解和缩聚反应的化学计量量的水；

其中所述氨基硅烷硬化剂与所述环氧树脂反应生成环氧链聚合物，并且氨基硅烷的硅烷部分经历与所述聚硅氧烷的水解缩聚反应生成聚硅氧烷聚合物，聚硅氧烷聚合物与环氧链聚合物共聚生成交联的环氧-聚硅氧烷聚合物组合物。

7. 权利要求 6 的方法，其中所述非芳族环氧树脂的环氧当量重在 100 至 5000 的范围内。

8. 权利要求 6 的方法，其中所述环氧树脂选自由氢化环己烷二甲醇和氢化双酚 A 的二缩水甘油醚环氧树脂组成的环脂族环氧树脂组。

9. 权利要求 6 的方法，其中所述聚硅氧烷有下式



其中每个 R_1 选自羟基和最多 6 个碳原子的烷基、芳基和烷氧基；每个 R_2 选自氢和最多 6 个碳原子的烷基和芳基， n 这样选择以使所述聚硅氧烷的分子量大于 400。

环氧-聚硅氧烷聚合物组合物

发明领域

本发明涉及适用于保护涂料等的环氧树脂基组合物，更具体地涉及有改善的柔韧性、耐气候性、抗压强度和化学耐性的环氧-聚硅氧烷聚合物组合物。

发明背景

环氧涂料是公知的，在维修、船舶、建造、建筑、航空和产品精加工领域作为钢材、铝材、镀锌板、木材和混凝土的保护和装饰涂料已得到认可。用于制备这些涂料的基本原材料一般包括(a)环氧树脂、(b)硬化剂和(c)颜料或颜料聚集体组分作为基本组分。

已知的环氧基涂料除环氧树脂、硬化剂和颜料/颜料聚集体之外通常还含有几种组分，如非反应性和反应性稀释剂包括单-和双-环氧化合物、增塑剂、沥青和沥青充替剂、粘结促进剂、悬浮剂和触变剂、表面活性剂、腐蚀抑制剂、紫外线稳定性、催化剂和流变改性剂。树脂和硬化剂组分也可含有挥发性有机溶剂，用于降低组合物粘性，使稠度适于用常规的空气喷涂、无空气喷涂和静电喷涂设备喷涂。

环氧基保护涂料有许多性能使之成为理想的涂料。它们易得且容易通过各种方法（包括喷涂、辊涂和刷涂）施涂。它们很好地粘于钢材、混凝土和其它基质，有很低的湿气透过率，对水、氯离子和硫酸根离子的进入起阻挡作用，在各种暴露气氛条件下提供极好的防腐性，且对许多化学物质和溶剂有很好的耐性。

环氧基涂料一般对阳光中的老化没有很好的耐性。虽然这种涂料保持其化学和腐蚀耐性，但暴露于阳光紫外线组分中出现表面降解现象称为起霜，其改变原涂料的光泽和颜色。在要求或需要保持颜色和光泽处，典型地用更耐气候的涂料例如醇酸树脂、乙烯基或脂肪族聚氨酯涂料面涂环氧基保护涂料。最终结果是两种（或有时三种）涂层体

系提供耐腐蚀性和耐气候性，但施涂该涂层体系也是劳动强度大且昂贵的。

因此，虽然环氧基涂料已得到广泛的认可，但仍需要颜色和光泽保持性改善、化学和腐蚀耐性更好、且耐机械磨损性改善的环氧基材料。新的环氧涂料需要符合新的政府环境和健康危害规定。需要有改善的颜色和光泽保持性的环氧涂料，无论何时均可暴露于阳光中。不起霜且不需耐气候面漆的环氧涂料是理想的。一次和二次化学密封结构均需要有改善的耐化学性、耐腐蚀性、耐冲击性和耐磨性的涂料，在化学、发电、机动有轨车、污水和废水处理、及纸和纸浆处理业用于保护钢和混凝土。

迄今，通过用丙烯酸树脂改性或通过固化固有耐候性环氧树脂已得到有改善耐候性的环氧涂料，例如山梨醇缩水甘油醚、双酚 A 和表氯醇、和更近的来自 Monsanto 的环氧官能的共醚化三聚氰胺树脂与聚酰胺、环脂族胺或羧基官能的丙烯酸或聚酯树脂的氢化反应产物。另一途径是用环氧化聚酯树脂与某些羧基官能的媒介物组合。虽然这些涂料表现出改善的耐气候性，但它们的耐化学性和耐腐蚀性一般比上述环氧树脂基涂料差。

因此，本发明的目的是提供一种有改善的耐化学性、耐腐蚀性和耐气候性的环氧基涂料组合物。

发明概述

根据本发明，通过混合以下成分制备环氧-聚硅氧烷组合物：

(a) 基于有至少两个 1, 2-环氧基的非芳族环氧树脂与聚硅氧烷的共混物的树脂组分；

(b) 二官能胺硬化剂组分，可全部或部分被氨基硅烷取代；

(c) 非必需的催化剂；

(d) 颜料或颜料聚集体组分；和

(e) 水。

用约 10-60% (重) 的所述非芳族环氧树脂成分、15-60% (重) 的聚硅氧烷、5-40% (重) 的胺硬化剂、和最多约 5% (重) 的催化剂制

备所述环氧-聚硅氧烷组合物。

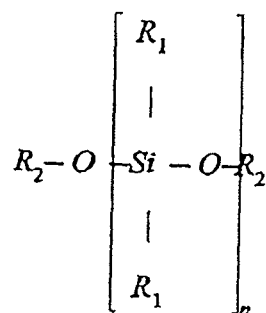
上述成分反应生成包括连续相环氧-聚硅氧烷共聚物的非互穿网络组合物。与传统的环氧树脂基涂料相比，本发明的环氧-聚硅氧烷组合物显示出改善的耐紫外线和在阳光中的耐气候性以及改善的耐化学性和耐腐蚀性。此外，本发明环氧-聚硅氧烷组合物显示出颜色和光泽保持性接近脂族聚氨酯的水平，根据应用，可不需面漆。

具体地，本发明提供了以下技术方案：

1. 一种通过混合以下物质制备交联的环氧-聚硅氧烷聚合物组合物的方法：

水；

基于组合物总重量的 15 - 60 % 重量的下式的聚硅氧烷



其中每个 R_1 选自羟基和最多 6 个碳原子的烷基、芳基和烷氧基；每个 R_2 选自氢和最多 6 个碳原子的烷基和芳基， n 这样选择以使所述聚硅氧烷的分子量在 400 至 10 000 的范围内；

基于组合物总重量的 10 - 60 % 重量的每分子有多于一个 1, 2-环氧基并且环氧当量在 100 至 5000 范围内的非芳族环氧树脂；

基于组合物总重量的 5 - 40 % 重量的有两个胺上氢原子的氨基硅烷硬化剂，

基于组合物总重量的 0-50%重量的颜料或颜料聚集体材料；

基于组合物总重量的 0-10%重量的改性剂和试剂，其选自流变改性剂、增塑剂、防沫剂、触变剂、颜料润湿剂、沥青和沥青充替剂、抗沉降剂、

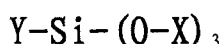
稀释剂、紫外线稳定剂、空气释放剂和分散助剂，以及它们的混合物；

基于组合物总重量的 0-5%重量的金属催化剂；

其中在上述物质混合在一起时，所述氨基硅烷与所述环氧树脂中的环氧基反应生成环氧链聚合物，并且氨基硅烷的硅烷部分经历与所述聚硅氧烷的水解缩聚反应生成聚硅氧烷聚合物；和其中所述环氧链聚合物和聚硅氧烷聚合物共聚生成固化的交联环氧-聚硅氧烷聚合物组合物。

2. 方案 1 的方法，其中所述非芳族环氧树脂选自由氢化环己烷二甲醇和氢化双酚 A 的二缩水甘油醚环氧树脂组成的环脂族环氧树脂组。

3. 方案 1 的方法，其中所述氨基硅烷有以下通式：



其中 Y 为 $H(HNR)_a$ ，a 为 1，R 为双官能有机基团，独立地选自芳基、烷基、二烷基芳基、烷氧基烷基和环烷基，和 X 限于含有少于 6 个碳原子的烷基、羟烷基、烷氧基烷基或羟基烷氧基烷基。

4. 方案 1 的方法，其中每当量重环氧化物有 0.7 至 1.2 当量重胺。

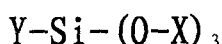
5. 方案 1 的方法，其中所述催化剂选自辛酸盐、新癸酸盐或环烷酸盐形式的锌、锰、锆、钛、钴、铁、铅和锡。

6. 一种通过在环境温度下混合由以下物质组成的成分形成交联的环氧-聚硅氧烷聚合物组合物的方法：

基于组合物总重量的 15 - 60 % 重量的聚硅氧烷，该聚硅氧烷选自分子量在 400 至 10000 范围内的烷氧基-和硅烷醇-官能的聚硅氧烷；

基于组合物总重量的 10 - 60 % 重量的每分子有多于一个 1,2-环氧基的非芳族环氧树脂；

基于组合物总重量的 5 - 40 % 重量的有两个胺上氢原子的氨基硅烷硬化剂，其有以下通式：



其中 Y 为 $H(HNR)_a$ ，a 为 1，R 为双官能有机基团，独立地选自芳基、烷基、二烷基芳基、烷氧基烷基和环烷基，X 限于含有少于 6 个碳原子的烷基、羟烷基、烷氧基烷基或羟基烷氧基烷基；

基于组合物总重量的最多 50%重量的颜料或颜料聚集体材料；

基于组合物总重量的最多 10%重量的改性剂和试剂，其选自流变改性剂、增塑剂、防沫剂、触变剂、颜料润湿剂、沥青和沥青充替剂、抗沉降剂、稀释剂、紫外线稳定剂、空气释放剂和分散助剂，以及它们的混合物；

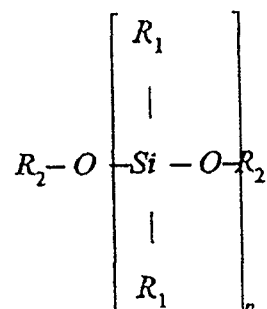
基于组合物总重量的最多 5%重量的有机锡催化剂；和
促进水解和缩聚反应的化学计量量的水；

其中所述氨基硅烷硬化剂与所述环氧树脂反应生成环氧链聚合物，并且氨基硅烷的硅烷部分经历与所述聚硅氧烷的水解缩聚反应生成聚硅氧烷聚合物，聚硅氧烷聚合物与环氧链聚合物共聚生成交联的环氧-聚硅氧烷聚合物组合物。

7. 方案 6 的方法，其中所述非芳族环氧树脂的环氧当量重在 100 至 5000 的范围内。

8. 方案 6 的方法，其中所述环氧树脂选自由氢化环己烷二甲醇和氢化双酚 A 的二缩水甘油醚环氧树脂组成的环脂族环氧树脂组。

9. 方案 6 的方法，其中所述聚硅氧烷有下式



其中每个 R_1 选自羟基和最多 6 个碳原子的烷基、芳基和烷氧基；每个 R_2 选自氢和最多 6 个碳原子的烷基和芳基， n 这样选择以使所述聚硅氧烷的分子量大于 400。

发明详述

根据本发明，在水存在下混合以下成分制备环氧-聚硅氧烷组合物：

- (a) 包括非芳族环氧树脂和聚硅氧烷的树脂组分；
- (b) 硬化剂组分；

(c) 非必需的有机锡催化剂；和

(d) 非必需的颜料和/或颜料聚集体组分。

本发明环氧-聚硅氧烷组合物可还含有其它组分，如流变改性剂、增塑剂、触变剂、防沫剂和溶剂等，以实现用户追求的理想性能。

所述树脂组分包括环氧树脂和聚硅氧烷的共混物。适用于形成所述环氧-聚硅氧烷组合物的环氧树脂是非芳族氢化环氧树脂，每分子含有多于一个1,2-环氧基。优选的非芳族环氧树脂每分子包括两个1,2-环氧基。所述环氧树脂优选为液相而非固体形式，环氧当量重在约100至5000的范围内，反应性为约2。

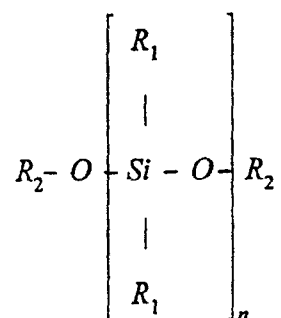
优选的环氧树脂包括非芳族氢化环己烷二甲醇和氢化双酚A的二缩水甘油醚型环氧树脂，如来自位于Houston, Texas的Shell Chemical的Epon DPL-862、Eponex 1510、Heloxy 107和Eponex 1513（氢化双酚A-表氯醇环氧树脂）；来自位于Springfield, Massachusetts的Monsanto的Santolink LSE-120；来自位于Allentown, Pennsylvania的Pacific Anchor的Epodil 757（环己烷二甲醇二缩水甘油醚）；来自位于Hawthorne, New York的Ciba Geigy的Araldite XUGY358和PY327；来自位于Louisville, Kentucky的Rhone-Poulenc的Epirez 505；来自位于Pensacola, Florida的

Reichold Chemicals 的 Aroflint 393 和 607; 和来自位于 Tarrytown, New York 的 Union Carbide 的 ERL4221。其它适用的非芳族环氧树脂包括 DER 732 和 DER 736; Heloxy 67、68、107、48、84、505 和 71 (均来自 Shell Chemical); PolyBD-605 (来自 Arco Chemical of Newtown Square, Pennsylvania); Erisys GE-60 (来自 CVC Specialty Chemicals, Cherry Hill, New Jersey); 和 Fineclad A241 (来自 Reichold Chemical)。

要求这种非芳族氢化环氧树脂的有限反应性为约 2, 这促进线性环氧聚合物的生成并抑制交联环氧聚合物的生成。相信环氧树脂中加入硬化剂所生成的线性环氧聚合物导致该组合物的耐气候性增强。以前由于非芳族环氧树脂的反应性有限, 而感觉该树脂不能固化形成保护涂料, 从未研究过用这种环氧树脂形成耐气候性保护涂料。

优选的环氧-聚硅氧烷组合物包括 10 至 60% (重) 的环氧树脂。如果该组合物包括少于约 10% (重) 的环氧树脂, 则将牺牲涂料的耐化学性。如果该组合物包括多于约 60% (重) 的环氧树脂, 则将牺牲涂料的耐气候性。特别优选的组合物包括约 25% (重) 的非芳族环氧树脂。

关于用于制备所述树脂组分的聚硅氧烷, 优选的聚硅氧烷包括但不限于有下式的那些:



其中每个 R_1 选自羟基和最多 6 个碳原子的烷基、芳基、和烷氧基; 每个 R_2 选自氢和最多 6 个碳原子的烷基和芳基。优选 R_1 和 R_2 包括有少于 6 个碳原子的基团以利于聚硅氧烷迅速水解, 该反应由水解的醇类似物产物的挥发性驱动。有多于 6 个碳原子的 R_1 和 R_2 基团因醇类似物

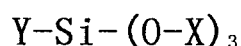
的挥发性较低，而趋于削弱聚硅氧烷的水解。

优选这样选择“n”使聚硅氧烷成分的分子量在约 400 至约 10 000 的范围内。分子量低于约 400 的聚硅氧烷成分可能产生脆性组合物。分子量大于约 10 000 的聚硅氧烷成分可产生粘度超出在 20℃ 下约 3 000 至 15 000 厘泊 (cP) 的理想范围的组合物，使该组合物太粘而不得不加入超过目前的挥发性有机含量 (VOC) 要求的溶剂。

优选的聚硅氧烷成分是烷氧基-和硅烷醇-官能的聚硅氧烷。特别优选的烷氧基官能的聚硅氧烷是甲氧基-官能的聚硅氧烷，包括但不限于：来自 Dow Corning 的 DC-3074 和 DC-3037；来自位于 Adrian, Michigan 的 Wacker 的 GE SR191、SY-550、和 SY-231。优选的硅烷醇官能的聚硅氧烷包括但不限于 Dow Corning's DC840、Z6018、Q1-2530 和 6-2230 中间体。

优选的环氧-聚硅氧烷组合物包括在 15 至 60% (重) 范围内的聚硅氧烷。聚硅氧烷成分的用量超出此范围可产生耐气候性和耐化学性较差的组合物。特别优选的环氧-聚硅氧烷组合物包括约 30% (重) 的聚硅氧烷。

硬化剂组分包括选自脂族胺、脂族胺加合物、聚酰氨基胺、环脂族胺和环脂族胺加合物、芳族胺、曼尼期碱和酮亚胺类的胺。优选的硬化剂组分包括双官能胺，即有两个活性氢的胺，所述活性氢可全部或部分地被有以下通式的氨基硅烷取代：



其中 Y 为 H(HNR)_a，“a”等于 1，每个 R 为双官能有机基团，独立地选自芳基、烷基、二烷基芳基、烷氧基烷基、和环烷基，R 在每个 Y 分子内可改变。每个 X 可相同或不同，限于含有少于约 6 个碳原子的烷基、羟烷基、烷氧基烷基和羟基烷氧基烷基。硬化剂组分中可存在每当量环氧至少 0.7 当量的胺或 0.2 摩尔氨基硅烷。

优选的氨基硅烷包括但不限于：氨乙基氨丙基三乙氧基硅烷、N-苯基氨丙基三甲氧基硅烷、三甲氧基甲硅烷基丙基二亚乙基三胺、3-(3-氨基苯氧基)丙基三甲氧基硅烷、氨乙基氨甲基苯基三甲氧基硅烷、

2-氨基乙基-3-氨基丙基、三-2-乙基己氧基硅烷、N-氨基己基氨基丙基三甲氧基硅烷和三氨基丙基三甲氧基乙氧基硅烷。

适用于本发明的一些氨基硅烷的生产者和商名列于表 1 中。

表 1-氨基硅烷

<u>生产者</u>	<u>产品名称</u>
Dow Corning	Z6020、XI-6100、XI6150
Union Carbide	A1100、A1101、A1102、A1108、A1110、 A1120、A1126、A1130、A1387、Y9632
Wacker	ED117
Huls	A0696、A0698、A0699、A0700、A0710、 A0720、A0733、A0733、A0742、A0750、A0800
PCR	12328-1

优选的氨基硅烷是双官能硅烷，包括氨基丙基三甲氧基硅烷和氨基丙基三乙氧基硅烷。特别优选的氨基硅烷是 Union Carbide A1100。要求双官能氨基硅烷是因为已发现反应性为 2 即仅有两个胺氢的氨基硅烷与反应性也为 2 的非芳族环氧反应生成线性非交联的环氧聚合物，显示出改善的耐气候性。

这种优选的胺和氨基硅烷产生环氧-聚硅氧烷组合物，用作基质涂料时，在颜色和光泽保持性方面表现出优越的耐气候性。优选的环氧-聚硅氧烷组合物包括在 5 至 40%（重）范围内的胺和/或氨基硅烷。胺和/或氨基硅烷成分的用量超出此范围可产生耐气候性和耐化学性较差的组合物。特别优选的环氧-聚硅氧烷组合物包括约 15%（重）的胺和/或氨基硅烷。因此，根据本发明优选的涂料组合物可包括聚硅氧烷与胺和/或氨基硅烷之重量比为约 2: 1。

制备本发明环氧-聚硅氧烷组合物中，硬化剂组分与树脂组分之比可在宽范围内改变，不管硬化剂选自胺类、前面通式的氨基硅烷、或其任意组合。一般地，用足量的硬化剂使环氧树脂组分固化提供每当量重环氧化物约 0.7 至约 1.2 当量重的胺或每当量重环氧化物至少 0.2 摩尔的氨基硅烷。如果硬化剂的加入量使每当量重环氧化物少于

0.7 当量重的胺，则产生的涂料和地板漆组合物将表现出较慢的固化时间且耐气候性和耐化学性较差。如果硬化剂的加入量使每当量重环氧化物多于 1.2 当量重的胺，则产生的涂料和地板漆组合物将出现表面发白或油脂性。

配制本发明的环氧-聚硅氧烷组合物用于常规的有空气、无空气、空气辅助的无空气和静电喷涂设备、刷或辊涂布。该组合物打算用作钢、镀锌、铝、混凝土和其它基质的保护涂料，干膜厚度在 25 微米至约 2 毫米的范围内。因此，适用于形成该组合物的颜料或颜料聚集体成分选自细粒度的材料，优选有至少 90%（重）大于 325 目（US 筛尺寸）。

适合的颜料可选自有机和无机颜料，可包括二氧化钛、炭黑、灯黑、氧化锌、天然和合成的红、黄、棕和黑色氧化铁、甲苯胺和联苯胺黄、酞菁蓝和绿、和吡啶紫，和体质颜料包括研磨和结晶氧化硅、硫酸钡、硅酸镁、硅酸钙、云母、云母铁矿、碳酸钙、锌粉、铝和硅酸铝、石膏、长石等。可理解用于形成该组合物的颜料量随组合物的应用而改变，要求透明组合物时颜料量可为零。优选的环氧-聚硅氧烷组合物可包括最多约 50%（重）的细粒度颜料和/或颜料聚集体。使用多于 50%（重）的细粒度颜料和/或颜料聚集体成分可产生太粘而无法涂布的组合物。根据最终用途，优选的涂料组合物可包括约 20%（重）的细粒度颜料聚集体和/或颜料。

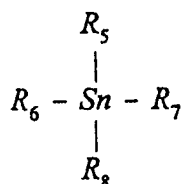
颜料和/或颜料聚集体成分典型地在加入聚硅氧烷成分之前加入树脂组分的环氧树脂部分中，用 Cowles 混合器分散至研磨细度至少 3 赫格曼，或者球磨或砂磨至相同的研磨细度。选择细粒度的颜料或颜料聚集体和分散或研磨至约 3 赫格曼可使混合树脂和固化组分用常规的空气、空气辅助的无空气、无空气和静电喷涂设备雾化，在涂布后提供光滑均匀的表面外观。

水是本发明的重要成分，应存在足量的水致使聚硅氧烷水解并随后使硅烷醇缩合。水源主要是大气湿度和颜料或颜料聚集体上吸附的水分。根据周围条件如在干燥环境中使用涂料和地板漆组合物可加入附

加水加速固化。优选的环氧-聚硅氧烷组合物包括最多至化学计量的水以利于水解。不加水制备的组合物可能不含水解和缩合反应所需水量，因而产生耐紫外线性、耐腐蚀性和耐化学性不足的组合物产品。用多于约 2%（重）的水制备的组合物趋于水解和聚合在应用前形成不希望的凝胶。特别优选的环氧-聚硅氧烷组合用约 1%（重）的水制备。

如需要，水可加入环氧树脂或多胺硬化剂中。其它水源可包括环氧树脂、多胺硬化剂、稀释溶剂、或其它成分中存在的痕量水。水也可用酮亚胺或醇-溶剂-水混合物掺入，如 US4 250 274 中所述，该文献引入本文供参考。不管其来源如何，水的总用量应为促进水解反应所需的化学计量。水超过化学计量是不希望的，因为过量的水起降低最终固化组合物产品表面光泽的作用。

最多约 5%（重）的催化剂可加入树脂组分中，或者可作为完全不同的组分加入以加速本发明改性环氧涂料和地板漆的干燥和固化。适用的催化剂包括涂料工业公知的金属干燥剂，如辛酸盐、新癸酸盐和环烷酸盐（naphthanates）形式的锌、锰、镉、钛、钴、铁、铅和锡。适合的催化剂包括有以下通式的有机锡催化剂：



其中 R_5 和 R_6 均选自最多 11 个碳原子的烷基、芳基和烷氧基， R_7 和 R_8 均选自与 R_5 和 R_6 相同的组或选自无机原子如卤素、硫或氧。二月桂酸二丁基锡、二乙酸二丁基锡、有机钛酸盐、乙酸钠、和脂族仲或叔多胺，包括丙胺、乙氨基乙醇、三乙醇胺、三乙胺、和甲基二乙醇胺可单独或组合使用以加速聚硅氧烷和硅烷的水解缩聚。优选的催化剂是二月桂酸二丁基锡。

本发明环氧-聚硅氧烷组合物一般粘度较低，可在不加溶剂的情况下喷涂。然而，可加入有机溶剂，用静电喷涂设备涂布时改善雾化和涂布，或用刷、辊、或标准的空气和无空气喷涂设备涂布时改善流动

和均涂性和外观。适用于此用途的溶剂的例子包括酯类、醚类、醇类、酮类、二醇类等。加入本发明组合物的溶剂最大量由政府法规 Clean Air Act 限制为约 420 克溶剂/升组合物。

本发明环氧-聚硅氧烷组合物可还含有流变改性剂、增塑剂、防沫剂、触变剂、颜料湿润剂、沥青和沥青充替剂、抗沉降剂、稀释剂、紫外线稳定剂、空气稀放剂和分散助剂。优选的环氧-聚硅氧烷组合物可包括最多约 10% (重) 的这些改性剂和试剂。

本发明环氧-聚硅氧烷组合物在防湿容器中以双包装体系提供。一包含有环氧树脂、聚硅氧烷、任何颜料和/或颜料聚集体成分、添加剂和溶剂(如需要)。第二包含有多胺和/或氨基硅烷和非必需的催化剂或促进剂。

本发明环氧-聚硅氧烷组合物可在约-6 至 50℃ 范围内的环境温度条件下涂布并完全固化。在低于-18℃ 的温度下固化严重减慢。然而, 本发明组合物可在高达 150 至 200℃ 的烘烤或固化温度下涂布。

虽然不希望受限于任何理论, 但相信本发明环氧-聚硅氧烷组合物这样固化: (1) 环氧树脂与胺和/或氨基硅烷硬化剂反应生成环氧聚合物链; (2) 聚硅氧烷成分的水解缩聚产生醇和聚硅氧烷聚合物; 和 (3) 环氧聚合物链与聚硅氧烷聚合物共聚生成完全固化的环氧-聚硅氧烷聚合物组合物。用氨基硅烷形成硬化剂组分时, 氨基硅烷的胺部分经历环氧-胺加成反应, 氨基硅烷的硅烷部分经历与聚硅氧烷的水解缩聚。在其固化形式中, 环氧-聚硅氧烷组合物以均匀分散排列的线性环氧链段形式存在, 它与连续的聚硅氧烷聚合物链交联, 而形成非互穿聚合物网 (IPN) 化学结构, 其明显优于传统的环氧体系。

这些成分混合时, 相信氨基硅烷成分的硅烷部分与聚硅氧烷成分缩合, 环氧树脂通过与来自聚硅氧烷的侧氨基反应而经历链伸长, 形成完全固化的环氧-聚硅氧烷聚合物组合物。相信此反应中环氧树脂起交联促进剂的作用, 在不减少聚硅氧烷的有益特征的情况下增加组合物的交联密度。

隔离中, 环氧树脂与氨基硅烷反应生成环氧聚合物链段, 聚硅氧烷

和氨基硅烷经水解缩聚生成聚硅氧烷聚合物。每种聚合的反应动力学明显不同，从而防止 IPN 的形成。例如，环氧树脂的聚合时间为聚硅氧烷聚合物的聚合时间的约 6 倍。相信聚合非芳族环氧树脂所需时间较长是因为与高反应性的芳族或不饱和环氧树脂相比非芳族环氧树脂具有内在的不反应性。

最后，明智的选择环氧树脂、聚硅氧烷、胺和/或氨基硅烷硬化剂和颜料或颜料聚集体组分影响本发明环氧-聚硅氧烷组合物的化学和物理性质。通过双官能氨基硅烷与非芳族环氧树脂化合制备的环氧-聚硅氧烷组合物显示出改善的耐腐蚀性，是耐气候性的，可无限地再涂，耐磨性好于聚氨酯，这是完全不能预见的，因为已知硅氧烷聚合物和环氧聚合物的耐磨性很差。本发明环氧-聚硅氧烷组合物在耐化学腐蚀性和耐气候性方面表现出预料不到的意外改善，而且表现出很高的抗拉和抗压强度和极好的抗冲击性和耐磨性。

结合以下实施例本发明的这些和其它特征将更显而易见。实施例 1 至 4 中所用成分的描述参见表 2。在这些实施例中，所用成分以重量克描述的比例混合。

表 2

<u>成分</u>	<u>描述</u>
Eponex 1513	Shell 环氧树脂 当量重=230
Epodil 757	Pacific Anchor 环己烷二甲醇二缩水甘油醚
Aroflint 607	Reichold 环氧树脂
DC-3074	Dow Corning 甲氧基官能聚硅氧烷
A-1100	Carbide 氨丙基三甲氧基硅烷
Y-9632	Carbide 专利氨基硅烷
Z6020	Dow Corning 氨乙基氨丙基三甲氧基硅烷
ED-117	Wacker 专利氨基硅烷
Euredur 3265	Schering Berlin 多胺 当量重=400
Ancamine 1942	Pacific Anchor 多胺 当量重=70

DCH-99%	Dupont 二氨基环己烷
Araldite R972	Ciba Geigy 二苯氨基甲烷 当量重=48
Nuosperse 657	颜料湿润剂
Tioxide RTC 60	二氧化钛
F-75	40 目硅石砂
Crystal Silica	70 目硅石砂
#70	
Silcosil 325	美国硅石粉
Dislon 6500	King Industries 触变剂
BYK 080	BYK-Chemie 消泡剂

实施例:

实施例 1 至 4 描述组合物的树脂组分的制备, 和用于涂料应用时本发明颜料或颜料聚集体的组合。在每个实施例中, 用于制备树脂和颜料共混物的成分类型和比例稍有改变。然后使每个实施例中制备的一部分树脂和颜料共混物以表 3 所示不同比例与各种硬化剂组分和溶剂混合。试验所得环氧-聚硅氧烷组合物的固化时间、耐气候性、耐腐蚀性和耐化学性, 示于表 3 中。

实施例 1

使 385 g Eponex 1513 (环氧树脂)、5 g Nuosperse 657 (颜料湿润剂)、5 g BYK 080 (消泡剂)、10 g Dislon 6500 (触变剂) 和 338 g Tioxide RTC60 (二氧化钛) 混合制备树脂和颜料共混物。将这些成分加入一夸脱罐中, 用空气发动机驱动的 Cowles 溶解器分散至研磨细度为 5 赫格曼。这需要约 20 分钟, 然后加入 432 g DC-3074 (聚硅氧烷), 再搅拌该混合物至均匀。该树脂共混物的 Brookfield 粘度在 70°F (20°C) 下为约 10,000cP, 计算当量重为 315 克每当量。

实施例 2

使 390 g Epodil 757 (环氧树脂)、5 g Nuosperse 657 (颜料湿润剂)、5 g BYK 080 (消泡剂)、10 g Dislon 6500 (触变剂) 和 338 g Tioxide RTC60 (二氧化钛) 混合制备树脂和颜料共混物。

将这些成分加入一夸脱罐中,用空气发动机驱动 Cowles 溶解器分散至研磨细度为 5 赫格曼。这需要约 20 分钟,然后加入 432 g DC-3074 (聚硅氧烷),再搅拌该混合物至均匀。该树脂共混物的 Brookfield 粘度在 70°F (20°C) 下为约 3,800cP,计算当量重为 265 克每当量。

实施例 3

用与实施例 1 相同的成分和方法制备树脂和颜料共混物,但用 356 g Aroflint 607 (环氧树脂)代替 385 g Eponex 1513 (环氧树脂)。该树脂共混物的 Brookfield 粘度在 70°F (20°C) 下为约 6,800cP,计算当量重为 338 克每当量。

对比例 4

使 711 g Epon 828 (环氧树脂)、5 g Nuosperse 657 (颜料湿润剂)、5 g BYK 080 (消泡剂)、10 g Dislon 6500 (触变剂)和 338 g Tioxide RTC60 (二氧化钛)混合制备树脂和颜料共混物。该对比例不包括聚硅氧烷成分。将这些成分加入一夸脱罐中,用空气发动机驱动 Cowles 溶解器分散至研磨细度为 5 赫格曼。用 100g 二甲苯稀释混合物降低粘度,然后混合至均。该树脂共混物的 Brookfield 粘度在 70°F (20°C) 下为约 12,000cP,计算当量重为 313 克每当量。

使 300g 实施例 1 的树脂共混物与 48g Union Carbide A-1100 (氨基三甲氧基硅烷)和 20g 乙酸丁酯 (有机溶剂)混合。然后用 DeVilbiss 气雾喷枪将混合物喷涂于喷砂钢测试板上。在少于 1 小时内涂料指触干燥,在约 8 小时内干透。该涂料组合物显示出初始 60° 光泽为 90。

实施例 1、2 和 3 和对比例 4 的树脂共混物与表 3 中所示硬化剂和溶剂混合,以类似方式涂于测试板上。

按以下 ASTM 和工业试验方法测试根据表 3 制备的组合物的固化时间、耐气候性、耐腐蚀性、和耐化学性:

1. ASTM G53, 有时称为 QUV 加速的耐气候性,为模拟阳光和水如雨水和露水所至涂料退化的加速试验。使测试板暴露于交替的紫外光和冷凝湿度循环中。通过涂料的光泽损失或生锈和起泡测量降解。

2. ASTM B117 测量在规定条件下涂布板暴露于喷盐水（雾）时的耐腐蚀性。周期性地检查测试板并按 ASTM D1654 评定起泡和生锈等级。评定方法使用 1 至 10 个等级，10 表示无变化。

3. 耐化学性 Union Carbide Method C117 测量涂料对 10 种不同试剂的耐性。将 1 毫升每种试剂放在测试涂料上，用表面玻璃覆盖。24 小时后，除去试剂，以 1 至 10 的分数评定变化，10 表示无变化，8 表示有些变化，6 表示较大变化，4 表示部分破裂，2 表示完全破裂。

表 3

环氧-聚硅氧烷组合物（涂料）

	重量 (g)						
实施例 1	300	300	300	300	—	—	—
实施例 2	—	—	—	—	300	—	—
实施例 3	—	—	—	—	—	300	—
对比例 4	—	—	—	—	—	—	300
乙酸丁酯	20	20	20	20	15	20	25
A1100	48.3	—	—	—	57.9	—	—
ED-117	—	54.9	—	—	—	—	—
Y-9632	—	—	48.0	—	—	45.0	—
DCH-99%	—	—	—	15.0	—	—	—
Versamid 125	—	—	—	—	—	—	86.3

试验结果

干膜厚度 (mm)	6	6	6	6	6	6	6
指触干燥 (hr.)	1	1	1.2	1.5	1.5	1	1.5
干透 (hr.)	8	6	10	16	16	12	20
QUV 加速耐气候性试验							
60° 光泽-初始	90	91	90	86	75	22	65
-1 天	—	91	91	65	—	—	3
-7 天	52	90	66	48	58	13	1
-21 天	—	75	36	—	—	—	—

表 3 (续)

盐雾试验-(1000 hr.)

-起泡	10	10	-	-	-	-	10
-生锈	10	10	-	-	-	-	8
耐化学性							
-NaOH (50%)	10	10	-	-	-	-	10
-HCl (浓)	10	10	-	-	-	-	8
-H ₂ SO ₄ (浓)	10	10	-	-	-	-	4
-苯酚	8	8	-	-	-	-	4
-H ₃ PO ₄ (浓)	10	10	-	-	-	-	6
-NH ₄ OH	10	10	-	-	-	-	10
-乙醇	10	10	-	-	-	-	10
-乙酸 (浓)	8	8	-	-	-	-	4
-枯烯	10	10	-	-	-	-	10
-丙酮	10	10	-	-	-	-	10

QUV 加速耐气候性试验、盐雾试验和化学点样试验中的光泽保持性表明由本发明环氧-聚硅氧烷组合物形成的涂料与传统的环氧基涂料组合物相比有改善的耐化学性、耐腐蚀性和耐气候性。

虽然已结合一些优选的样例详细地描述了本发明的环氧-聚硅氧烷组合物，但其它变化是可能的。因此，所附权利要求的精神和范围不应限于本文所述优选样例。