

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C09D 183/06 (2006.01)



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200480011260.3

[43] 公开日 2006 年 5 月 31 日

[11] 公开号 CN 1780889A

[22] 申请日 2004.3.4

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商

[21] 申请号 200480011260.3

标事务所

[30] 优先权

代理人 刘明海

[32] 2003.3.7 [33] US [31] 60/453,023

[86] 国际申请 PCT/US2004/006669 2004.3.4

[87] 国际公布 WO2004/078866 英 2004.9.16

[85] 进入国家阶段日期 2005.10.26

[71] 申请人 亨凯尔公司

地址 美国康涅狄格州

[72] 发明人 陆征

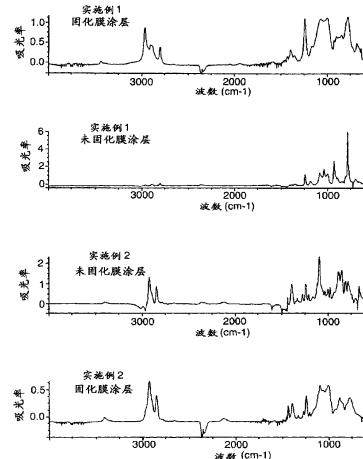
权利要求书 3 页 说明书 21 页 附图 1 页

[54] 发明名称

可固化涂料组合物

[57] 摘要

本发明涉及在固化时基本上透明的和具有对标记如涂鸦和划痕和颗粒聚集的耐性的可固化涂料组合物。尤其是，本发明组合物在固化时向表面提供保护涂层以防油墨组合物的吸收和/或润湿。本发明组合物也可用作脱模剂。



1. 一种其反应产物是基本上透明的可固化组合物，包含：
官能化硅氧烷；
选自多官能硅烷，氨基官能硅烷，烯氧基官能硅烷，硅氮烷，和其组合的交联剂；和
可有可无的载体，
其中当在大气条件下在不足 30 分钟内固化时所述反应产物是基本上透明的和在涂有所述组合物的表面上产生的标记可容易被去除。
2. 根据权利要求 1 的组合物，其中所述交联剂的存在量是所述组合物的约 0.1% 至约 50% 重量。
3. 根据权利要求 1 的组合物，其中所述组合物在施用到表面上时具有低于 2000 cps 的粘度。
4. 根据权利要求 1 的组合物，其中所述官能化硅氧烷是羟基封端的聚硅氧烷。
5. 根据权利要求 1 的组合物，其中所述交联剂是三环硅氮烷。
6. 根据权利要求 1 的组合物，其中所述交联剂是梯形结构硅氮烷。
7. 根据权利要求 1 的组合物，其中所述载体选自包含 8 至 12 个碳原子的脂族烃，包含 8 至 12 个碳原子的芳族烃，包含 2 至 6 个硅氧烷原子的硅氧烷，包含 3 至 5 个硅氧烷原子的环状硅氧烷，水，和其混合物。
8. 根据权利要求 1 的组合物，其中所述官能化硅氧烷的存在量是所述组合物的约 0.01% 至约 50% 重量。
9. 根据权利要求 1 的组合物，进一步包含选自烷氧基硅烷预聚物树脂，烷氧基官能预聚物树脂，和其组合的树脂，用于提高施用到表面上的所述抗涂鸦组合物的美学效果。
10. 根据权利要求 1 的组合物，进一步包含潮气固化催化剂。
11. 根据权利要求 1 的组合物，进一步包含光引发剂。
12. 一种耐标记性膜，包括包含官能化硅氧烷和至少一种选自氨基官能硅烷，烯氧基官能硅烷，硅氮烷和其组合的试剂的组合物的潮气固

化反应产物。

13. 一种颗粒聚集膜，包括包含官能化硅氧烷和至少一种选自氨基官能硅烷，烯氧基官能硅烷，硅氮烷和其组合的试剂的组合物的潮气固化反应产物。

14. 一种向表面赋予耐标记性性能的方法，包括步骤：

将组合物的膜涂层施用到表面上以抑制其上的标记；和

将该膜涂层暴露于适合固化该组合物的条件，

其中所述组合物包含官能化硅氧烷，至少一种选自氨基官能硅烷，烯氧基官能硅烷，硅氮烷，和其组合的交联剂，和可有可无的载体。

15. 权利要求 14 的方法，其中适合固化该组合物的条件是在环境温度下暴露于潮气。

16. 一种向表面赋予颗粒排斥性能的方法，包括步骤：

将组合物的膜涂层施用到表面上以抑制其上的颗粒聚集；和

将该膜涂层暴露于适合固化该组合物的条件，

其中所述组合物包含官能化硅氧烷，至少一种选自氨基官能硅烷，烯氧基官能硅烷，硅氮烷，和其组合的交联剂，和可有可无的载体。

17. 权利要求 16 的方法，其中适合固化该组合物的条件是在环境温度下暴露于潮气。

18. 一种将在涂有固化脱模组合物的模具中模型的部件的光泽值增加至至少 80 的方法，包括步骤：

将脱模组合物的膜涂层施用到模具中的表面上；和

将该膜涂层暴露于适合固化该组合物的条件，

其中所述组合物包含官能化硅氧烷，至少一种选自氨基官能硅烷，烯氧基官能硅烷，硅氮烷，和其组合的交联剂，和可有可无的载体。

19. 权利要求 18 的方法，其中适合固化该组合物的条件是在环境温度下暴露于潮气。

20. 一种脱模组合物，包含：

官能化硅氧烷；

至少一种选自多官能硅烷，氨基官能硅烷，烯氧基官能硅烷，硅氮

烷, 和其组合的交联剂; 和

可有可无的载体,

其中在固化时所述脱模组合物使得在模具中模塑的部件保持光泽值至少 80, 其中所述脱模组合物被施用到所述模具上。

可固化涂料组合物

发明背景

发明领域

本发明涉及在固化时基本上透明的和具有对标记如涂鸦和划痕和颗粒聚集的耐受性的可固化涂料组合物。尤其是，本发明组合物在固化时向表面提供保护涂层以防止油墨组合物的吸收和/或润湿。本发明组合物也可用作脱模剂。

相关技术的简要描述

涂鸦被理解为是指在表面，如建筑结构上的任何非所需标记。通常，它是指非希望的绘画，词语，和图画。这些标记通常通过油漆，如喷雾油漆，魔术标记，或其它油墨施用上的。油漆是最常用的涂鸦来源，尤其油基油漆，如瓷漆，环氧，大漆，和聚氨酯。但非所需标记可通过各种其它来源，如油脂，蜡笔，和唇膏，以及其它而产生。

涂鸦持续成为今日社会的特别受关注的问题。不同于艺术形式，涂鸦被认为是破坏性质的并在公共和私人场所成为使人受刺激的眼中钉。涂鸦降低私有财产的价值并将顾客从生意场上驱走。它通常涂污公共建筑和设施，如学校，火车和公共汽车，以及其车站，公共休息室，公园结构，桥梁，和隧道，以及其它。

许多常规清洁技术已被用于解决涂鸦问题。这些技术通常包括，在表面已被涂鸦涂污之后加以清洁。这些清洁技术包括喷砂，砂磨，高压强力洗涤，和化学处理，以及其它类似步骤。开发用于去除涂鸦的清洁组合物的例子公开于 U. S. 专利 No. 5, 024, 780 (Leys)。

但这些清洁方法昂贵和费时。清洁或处理过的表面通常被粗糙清洁剂或化学品所破坏。结果，表面必须在高成本下加以恢复和重漆。另外，化学处理步骤通常涉及到粗糙的环境有害的化学品，这对人产生接触危害。

因此，最好开发保护表面不受非所需标记的组合物，它可在该表面上产生任何涂鸦之前施用。过去已被开发的保护涂层组合物包括作为表面油漆的一部分被施用的那些。但这些油漆涂料存在被涂鸦去除剂损害的问题。已被开发的其它保护涂料包括施用到油漆的上面或直接施用到表面上的组合物。这些涂料组合物的例子公开于 U.S. 专利 Nos. 5, 387, 434 (Black) 和 5, 773, 091 (Perlman)。

公开于 Black 中的保护涂层包括水基含蜡组合物，硅酸钠，松香，树胶，和/或其组合。强力洗涤可用于从表面上去除具有涂鸦的这些涂层。Perlman 公开的保护涂层是改进的蜡基组合物。Perlman 还公开了用于清洁该改进的蜡-基涂层的方法，如加热，加压水清洁，和有机溶剂基清洁。

本发明满足了对一种耐标记性组合物的需要，它在环境条件下在宽范围的表面上固化以提供其上不能渗透油墨组合物以及其它物质的膜涂层或形成连续膜和因此容易被擦掉。另外，本发明提供降低在涂有它的表面上的颗粒聚集倾向的这种组合物。

发明综述

本发明组合物是可固化组合物，它在固化时向表面赋予耐标记性性能，且与具有显著透明度的已知涂料相比使得涂鸦去除明显更容易。

本发明组合物还降低在涂有它的表面上的颗粒聚集的倾向。

在本发明的一个方面，本发明组合物是可固化的（如通过暴露于潮气）和包括官能化硅氧烷（如羟基封端的那种）；至少一种选自多官能硅烷，氨基官能硅烷，烯氧基（enoxy）官能硅烷，硅氮烷，和其组合；和视需要，载体。通过在环境温度下潮气固化，在涂有这种组合物的表面上产生的涂鸦标记可容易被去除。

本发明的另一方面涉及一种用于一旦固化向表面赋予耐标记性性能的方法。该方法包括将本发明组合物的膜涂层施用到表面上以抑制其上的涂鸦标记或其它划痕标记，并将该膜涂层在环境温度下暴露于潮气以固化该组合物的步骤。

本发明的另一方面涉及一种用于向表面赋予耐颗粒聚集性性能的

方法。该方法包括将本发明组合物的膜涂层施用到表面上以抑制一旦固化时其上的颗粒物质的聚集，并将该膜涂层在环境温度下暴露于潮气以固化该组合物的步骤。

本发明的另一方面涉及一种使用本发明组合物作为脱模剂的方法。该方法包括将本发明组合物的膜涂层施用到模具的表面上并将该膜涂层在环境温度下暴露于潮气以固化该组合物的步骤。

本发明的另一方面涉及一种用于制备本发明组合物的方法。该方法包括结合将官能化硅氧烷与交联剂，视需要在载体中混合的步骤，这样形成本发明组合物。

除了耐标记性和耐颗粒聚集性，高光泽保留性和在基材表面上透明或不可见(即，固化时的显著透明度)，本发明组合物在固化时产生一个或多个以下益处和优点。本发明组合物还适用于大多数光滑表面，在室温下快速固化(<30分钟)，半永久性，UV和气候稳定的，单组分(最终用户无需混合)和低表面张力[因此适用于各种各样的基材(甚至其上通常难以施用涂层的聚烯烃)]。

附图的简要描述

图1a是本发明固化膜涂料组合物的FTIR光谱。

图1b是图1a的涂料组合物在固化之前的FTIR光谱。

图2a是本发明的未固化膜涂料组合物的FTIR光谱。

图2b是图2a的膜涂层在固化之后的FTIR光谱。

发明的详细描述

本发明涉及可固化组合物，它在固化之后是基本上透明的和耐受标记，如涂鸦和划痕，并排斥尘和土的收集以防止它们在其上已施用该可固化组合物的基材表面上的聚集。在涂有这些组合物的表面上产生的涂鸦或划痕标记可通过擦拭或其它类似常规方式而去除。

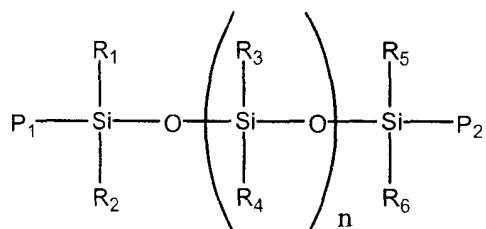
该组合物通过在环境温度下暴露于潮气而固化以形成膜涂层，向表面赋予耐标记性和/或耐颗粒聚集性性能。该组合物还可用作脱模剂。

本文所用的术语"固化"是指材料的状态，条件，和/或结构的改变，

它通常,但不必然地,由这些材料中固化催化剂或促进剂,或类似物的至少一个变量,如时间,温度,潮气,辐射,存在和量所导致。该术语包括部分以及完全固化。本发明组合物可固化的机理在硅氧烷化学中包括加成固化(如利用氢硅烷化反应),缩合固化(其中发生甲硅烷醇,硅氮烷,烯氧基,烷氧基,乙酰氧基,和类似基团的交联),开环固化,UV 固化(如利用亚甲硅基反应),和当然其组合。

本发明组合物广义上包括官能化硅氧烷和交联剂,以及一种或多种以下可有可无的组分:催化剂,载体,填料,增塑剂,颜色指示剂,和表面活性剂。

无论固化机理是利用缩合固化,加成固化或 UV 固化,基本聚合物可以是具有以下结构的支链或线性硅氧烷和/或官能化硅氧烷:



其中重复单元数 "n" 在确定组合物的分子量和粘度时起着作用。R¹, R², R³, R⁴, R⁵, 和 R⁶ 可以是相同或不同和可以是硅氧烷, 烷基, 烯丙基, 芳基, 烷氧基, 氨基, 羟基, 氢, 硫基, 卤素, 和氟基, 和 n 是 0 至约 100,000。P₁ 和 P₂ 可以是相同或不同和可以是烷基, 烯丙基, 羟基, 氢, 氨基, 乙酰氧基, 烷氧基, 烯氧基, 和肟。在本发明范围内也可用杂原子中断聚合物链。

用于缩合固化反应的交联剂包括具有至少两个反应性官能度的官能化硅烷,如环状/线性/支链硅氧烷低聚物。反应性官能度包括硅氮烷, 甲硅烷醇, 烷氧基, 乙酰氧基, 氨基, 肄基, 酰氨基, 和烯氧基基团或其组合。对于加成固化反应,官能度包括烯丙基,烷基,氢化物基团或其组合。对于 UV 固化反应,官能度包括烯丙基,烷基,硫基,和(甲基)丙烯酰氧基基团或其组合。

本发明组合物也可包括用于加速或以其它方式促进固化过程,如使用缩合反应的催化剂。在这些情况下,催化剂可选自有机锡,钛化合物,和强 Lewis 碱。一般,催化剂的存在量是约 0% 至约 0.5% (w/w)。但该浓度可根据所选的具体组分,所需固化机理和所需固化速率而变化。

可根据需要包括用于组合物的载体。在这些情况下,载体可选自有机溶剂(如包含 8 至 12 个碳原子的脂族烃和包含 8 至 12 个碳原子的芳族烃),低分子量硅氧烷(如包含 2 至 6 个硅氧烷原子的硅氧烷和包含 3 至 5 个硅氧烷原子的环状硅氧烷),水,气溶胶推进剂(无论氯化氟碳或不是,如丙烷),和超临界 CO₂ 流体。另外,低 VOC 溶剂可用于制备本发明组合物;低 VOC 配方具有<600 g/L 挥发性有机溶剂。载体可在本发明组合物,例如,以约 10% 至约 90% (w/w) 的量存在。理想地,载体的存在量是约 60% 至约 85% (w/w)。

可包括填料,如为了增加涂层的耐久性。合适的填料包括硅石,如处理过的硅石,粘土,MQ 树脂(这是本领域已知的),和氧化钛。

也可根据需要包括增塑剂以赋予一定程度的模量。合适的增塑剂包括惰性低聚或聚合化合物,最好这些化合物与上述的可交联基本聚合物可相容。优选这些增塑剂与交联的基本聚合物不太相容;因此,一部分增塑剂能够迁移至固化涂层的表面。这些增塑剂包括例如聚二烷基硅氧烷,支化聚二烷基硅氧烷,聚氟化二烷基硅氧烷,和有机官能聚烷基硅氧烷。

如果颜色对于该组合物是理想的,可加入颜色指示剂如颜料,染料,和痕量 UV 染料。

如果表面润湿和成膜性质应该加以改变的话,那么表面活性剂也可是理想的。表面活性剂可选自离子和非离子表面活性剂,这当然取决于特定场合中所寻求的具体物理性能组合。

电荷分配剂在某些情况下可用于消除处理表面上的静电荷,这样较少颗粒物质,如尘或未所需物体被吸引到该表面。

对于加成固化反应性组合物(如潮气可固化组合物),可包括以上

可有可无的组分,但催化剂将会是铂,钛,锡,锆和当然其组合的有机化合物。四异丙氧基钛酸盐和四丁氧基钛酸盐是尤其理想的。另外参见U.S.专利No.4,111,890,其公开内容特意在此作为参考并入本发明。这些有机铂催化剂的例子包括铂二乙烯基配合物(可购自UCT,Pennsylvania and Gelest,Pennsylvania)。

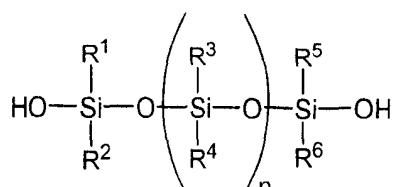
对于UV固化反应性组合物,可包括以上可有可无的组分,但催化剂将会是UV引发剂。这些UV引发剂的例子包括可以"IRGACURE"和"DAROCUR"商品名购自Ciba Specialty Chemicals的光引发剂,具体地"IRGACURE"184(1-羟基环己基苯基酮),907(2-甲基-1-[4-(甲基硫代)苯基]-2-吗啉代丙烷-1-酮),369(2-苄基-2-N,N-二甲基氨基-1-(4-吗啉代苯基)-1-丁酮),500(1-羟基环己基苯基酮和二苯酮的组合),651(2,2-二甲氧基-2-苯基苯乙酮),1700(二(2,6-二甲氧基苯甲酰基-2,4,4-三甲基戊基)氧化膦和2-羟基-2-甲基-1-苯基-丙烷-1-酮的组合),和819[二(2,4,6-三甲基苯甲酰基)苯基氧化膦]和"DAROCUR"1173(2-羟基-2-甲基-1-苯基-1-丙烷)和4265(2,4,6-三甲基苯甲酰基二苯基-氧化膦和2-羟基-2-甲基-1-苯基-丙烷-1-酮的组合);和可见光[蓝色]光引发剂,d1-樟脑醌和"IRGACURE"784DC。当然,这些材料的组合也可在此使用。

对于开环固化反应性组合物,可包括以上可有可无的组分,但催化剂将会是酸或碱。这些酸或碱催化剂的例子分别包括硫酸和氢氧化钾。

碱可固化聚合物可通过与化学品如硅杂环丙烷[R¹R²Si(CH₂CH₂)]或硅杂环丁烷R¹R²Si(CH₂CH₂CH₂)的开环反应而形成,其中R¹和R²可以是相同或不同和可选自H,和烷基和烯丙基基团。

用于开环固化的交联剂上的反应性官能度包括卤化物(如氯化物),烷氧基(如甲氧基),氨基,甲硅烷醇或其组合。

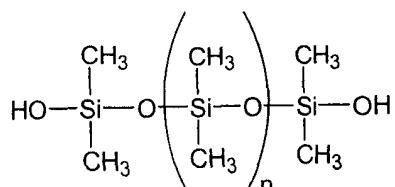
用于碱可固化组分的尤其理想的官能化硅氧烷包括任何常规羟基封端的硅氧烷,或能够在与合适交联剂组合时形成膜涂层的聚硅氧烷。这些羟基封端的聚硅氧烷表示为以下通式:



I

其中 $\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^4, \text{R}^5$, 和 R^6 可以是相同或不同和可理想地是 C_{1-6} 烷基和 n 是 1 至约 30,000 amu。在本发明范围内, 也可用非氧的杂原子中断聚合物链。

可用于形成结构 I 的特定羟基封端的聚硅氧烷的一个例子是羟基封端的聚二甲基硅氧烷 ("PDMS"), 如表示为结构式 II:



II

重复单元数 " n " 在确定组合物的分子量和粘度时起着作用。因此, n 是约 1 至约 30,000 amu 的整数。理想地, 被引入本发明组合物中的 PDMS 具有分子量 4,000 amu 或更高。但 PDMS 的分子量可根据施用到表面上的膜涂层的所需厚度和/或粘度而变化。本发明组合物的粘度一般来说通常低于 2000 cps, 和理想地低于 500 cps。

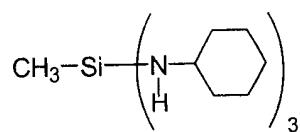
官能化硅氧烷, 如 PDMS, 可在本发明组合物中, 例如, 以最终组合物中的约 0.001% 至约 50% 重量 (w/w) 的量存在。理想地, PDMS 的存在量是约 0.01% 至约 3% (w/w)。

本发明组合物还如上所述包括交联剂以与聚硅氧烷和/或与自身, 以及与表面材料相互作用的组合物产生交联。交联通过, 例如, 包含元素, 基团, 或化合物的桥和交叉桥而连接两或多条聚合物链。交联剂用作可与官能硅氧烷以及表面上的残基官能团化学相互作用的化学基

团。交联基团的相互作用促进抗涂鸦涂层与表面的化学键接，这样涂层可在给定环境中持续更长时间。一旦本发明组合物暴露于潮气，交联反应就开始。某些交联剂意外地已被发现所提供的固化性能在与羟基封端的聚硅氧烷相结合时，得到当在环境条件下在不足 30 分钟固化时具有抗涂鸦或抗划痕和/或抗颗粒聚集性能，同时保持显著透明度以产生高光泽的组合物。

在与硅氧烷相结合时已被发现得到在固化时基本上透明的耐标记性和/或耐颗粒聚集性涂层的合适交联剂包括某些多官能硅烷，如氨基官能硅烷，氢化物官能硅烷和烯氧基官能硅烷，硅氮烷，和其组合。当与合适的聚硅氧烷混合时，这些试剂提供固化性能和得到抑制标记和颗粒聚集，以及提供显著透明度以产生优异的光泽保留的组合物。

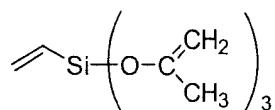
在硅氢化物化合物的种类内，有机官能硅烷已知能够有助于有机聚合物与无机基材材料的键接。本发明组合物可包括氨基和/或烯氧基官能硅烷。按照本发明可使用的氨基官能硅烷的一个例子表示为结构式 III：



III

其它合适的氨基官能硅烷包括二-或三-氨基官能硅烷，如 $\text{CH}_3\text{Si}(\text{NHCH}_3)_3$ 。

可用于本发明组合物的烯氧基官能硅烷的一个例子表示为结构式 IV：

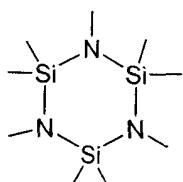


IV

氨基和/或烯氧基官能硅烷在本发明组合物中的引入已被发现在

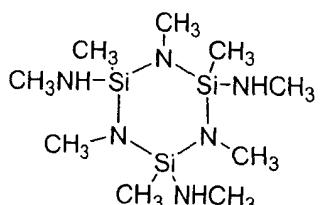
与羟基封端的聚硅氧烷结合时提供优异的抗涂鸦，抗划痕和抗颗粒聚集性能。某些其它官能硅烷，尤其乙氧基官能硅烷和环氧官能硅烷在单独用于本发明组合物时不表现出有用的抗涂鸦和/或脱模性能。但乙氧基和环氧官能硅烷在结合到其它结构中时可以是有用的，例如，作为梯形结构硅氮烷中的官能团。

用于引入本发明组合物中的理想硅氮烷包括环状硅氮烷和梯形结构硅氮烷。硅氮化合物包含交替的硅和氮原子。环状硅氮烷包含一个或多个闭环。环状硅氮烷的一个例子表示为以下通式 V：



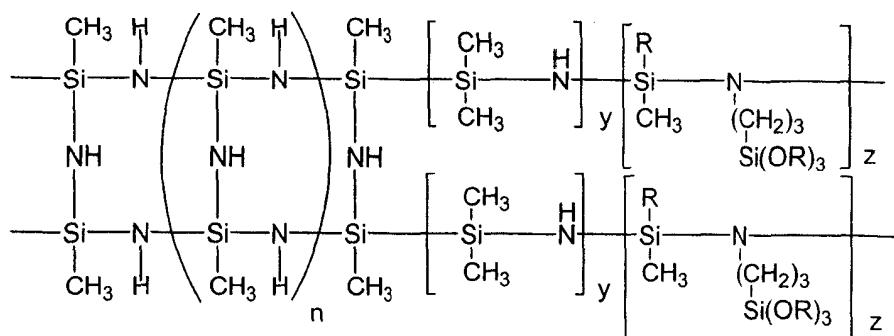
V

一种尤其理想的环状硅氮烷是三环硅氮烷，表示为结构式 VI：



VI

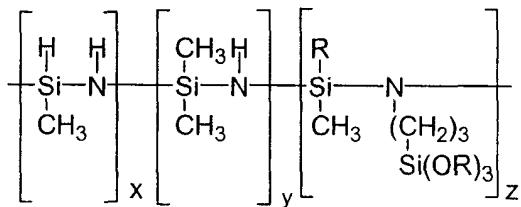
按照本发明，还理想的硅氮烷是梯形结构硅氮烷。梯形结构硅氮烷包含交联成梯形结构的直链。结构式 VII 表示适用于本发明组合物的梯形结构硅氮烷。但其它类似的梯形结构硅氮烷也可适用于这些组合物。结构式 VII 表示为：



VII

其中 R 分别独立地是甲基或乙基, y 是该化合物的约 20% 至约 80%, z 是该化合物的约 0% 至约 40%, 和 n 是 1 至约 500。

具有结构式 VII 的梯形结构硅氮烷是衍生自表示为结构式 VIII 的直链硅氮烷化合物:



VIII

其中 R 分别独立地是甲基或乙基, x 是该化合物的约 20% 至约 50%, y 是该化合物的约 20% 至约 80%, 和 z 是该化合物的约 0% 至约 40%。

当氨加成, 形成具有结构式 VII 的梯型结构。尤其是, 氯化铵作为该反应的副产物而产生, 造成现场形成梯形结构。具有结构式 VIII 的结构的 "x" 部分交联, 而 "y" 和 "z" 部分保留在直链中。由于其现场形成, 用于本发明组合物的梯形结构硅氮烷是具有结构式 VII 和 VIII 的化合物的混合物。

理想的交联剂可在本发明组合物中, 例如, 以约 0.1% 至约 50% (w/w) 的量存在。理想地, 交联剂的存在量是约 1% 至约 15% (w/w)。

可使用任何常规催化剂, 只要本发明组合物的所需性能不受损害。

可使用的合适的催化剂包括常规有机金属催化剂,如有机钛衍生物,有机锡。

合并这些组分的尤其理想的本发明组合物包括:约 0.01% 至约 5% 三环硅氮烷;约 0.005% 至约 1% 羟基封端的聚硅氧烷;和余量的最高约 99% 的载体,是溶剂。

另一理想的本发明组合物包括:约 0.5% 至约 5% 梯形结构硅氮烷;约 5% 至约 30% 氨基官能硅烷;约 0.01% 至约 5% 羟基封端的聚硅氧烷;和余量是载体,包括溶剂。其它理想的组合物在表 3 中给出。

当施用到表面上时,本发明组合物潮气固化(理想地在环境温度下在不足 30 分钟内)以形成耐受标记,如涂鸦或划痕,以及颗粒聚集,和基本上透明的和保持其光泽的膜涂层。加热对于进行固化不是必需的。

这些膜涂层在被施用到表面上时理想地具有低于 2.5 微米的厚度。为了增加施用到表面上的组合物的美学效果,该组合物可进一步包括烷氧基硅烷预聚物树脂和/或烷氧基官能预聚物树脂,还称作 MQ 树脂(这些树脂是本领域已知的)。这些树脂提高施用易性和/或膜涂层的表面整饰,提供光泽外观。较光泽的整饰对于各种场合,如为了涂覆公共汽车和火车的侧板可以是理想的。一般,约 0% 至约 5% (w/w) 的浓度是足够的。

本发明还涉及向表面赋予耐标记性和耐颗粒聚集性性能的方法。根据这些方法,本发明组合物的膜涂层被施用到表面上以抑制其上的涂鸦标记或其它划痕标记,或颗粒聚集。

本发明组合物可通过擦拭或将它喷到所需表面上,或通过任何其它合适的方式而施用,以在表面上形成膜涂层。单涂层通常足够,但可根据需要施用附加的涂层。例如,可最好将本发明组合物的几个涂层施用到较粗糙的表面上。如果施用多涂层,可理想地在每次施用之间进行固化。

用于本发明组合物的其它施用方法包括喷雾(如通过气溶胶或泵驱动),擦拭,刷涂,浸渍,和辊涂。

在施用到表面上之后,将膜形式的本发明组合物在环境温度下暴

露于潮气以固化该组合物。固化通常在不足 30 分钟内进行,且最好如此。尽管可以加热,但有时在短至约 5 至约 20 分钟内对于固化不是必需的。但固化时间可通过如上所述加入某些合适的催化剂而甚至更短。一旦固化,在表面上产生的任何涂鸦或其它划痕标记可容易通过擦拭或其它常规方式而去除,且随着时间的颗粒聚集似乎明显减少。

本发明组合物在用作脱模剂时理想地固化成允许多次脱模而不因为将脱模组合物从模具转移至部件而污染脱模部件的高耐久性整饰。另外,在一些实施方案中,涂层可理想地固化成允许多次脱模而起始光泽值没有可测损失的高光泽整饰。例如,本发明组合物可固化成具有例如通过 60 度光泽计测定的光泽值至少 80 的整饰。在多次脱模,如,例如至少五次脱模之后,该光泽值几乎保持不变。另外,整饰在至少五次脱模之后保持足够耐久使得该脱模组合物不被转移至部件上。

因此,本发明提供了一种向表面赋予耐标记性性能的方法。该方法的步骤包括:将本发明组合物的膜涂层施用到表面上以抑制其上的标记;并将该膜涂层暴露于适合固化该组合物的条件。

本发明还提供了一种向表面赋予颗粒排斥性能的方法。该方法的步骤包括:将本发明组合物的膜涂层施用到表面上以抑制其上的颗粒聚集;并将该膜涂层暴露于适合固化该组合物的条件。

当然,本发明还提供了包含本发明组合物的反应产物的耐标记性膜和其中所述组合物包含本发明组合物的反应产物的颗粒聚集膜。

而且本发明提供了一种将在涂有固化脱模组合物的模具中模型的部件的光泽值增加至至少 80 的方法。该方法的步骤包括:将脱模组合物的膜涂层施用到模具中的表面上;并将该膜涂层暴露于适合固化该组合物的条件。

除了脱模剂,本发明组合物的最终使用市场机会包括基本设施(如施用到路标,学校班车,邮箱,桥梁,和隧道的表面上);汽车后继市场型市场场合(如轮和轮穴,汽车前饰板和边饰,挡风玻璃和侧窗和起落架);建筑物(如住所内部如浴室,抽屉和窗,和住所外部以保持住所的外观);机舱;保养,维修和操作("MRO")型市场场合(如油漆间和选择

遮盖); 车辆组件(如用于全面清洁激发器/调色剂/ABS 环的机舱中的所有暴露部件), 传感器, 和用于清洁和热控制的散热器和相关设备(如公共汽车(如学校或换向器), 火车/地铁客车, 卡车和拖车, 和船); 与聚酯和环氧部件和其它复合体一起使用的脱模剂; 和用于油漆配方的添加剂。

其它的最终用户汽车后继市场机会包括擦拭, 如用于涂覆轮缘以保护它们没有闸灰尘或用于涂覆挡风玻璃。

实施例

实施例 1

该实施例描述了一种用于制备本发明组合物的组分的配方。表 1 描述了该组合物中的以下每种组分的 % 重量: 三环硅氮烷; 羟基封端的聚二甲基硅氧烷; 和作为溶剂的包含 8 至 12 个碳原子的芳族和脂族烃的混合物。

表 1

组分	wt %
三环硅氮烷	3.65
PDMS	0.06
C ₈ 至 C ₁₂ 芳族和脂族烃的混合物	96.29

将组分在烃溶剂中在氮条件下充分混合以防将潮气引入该组合物。将所得组合物(样品 No. 1)通过擦拭或喷雾而施用到表面上以形成膜涂层。将该涂层在环境温度下暴露于大气潮气约 5 至 20 分钟以进行固化。

固化和未固化组合物的 FTIR 光谱相应描述于图 1a 和 1b。图 1b 中的约 950cm⁻¹ 处的峰显示硅氮烷官能团的存在。固化膜的 FTIR(图 1a, 在约 800cm⁻¹, 1020cm⁻¹, 1100cm⁻¹, 和 1260cm⁻¹ 处的峰)显示, 所有的硅氮烷官能团被消耗。固化涂层的性质是交联聚硅氧烷。

BYK Gardner 60 度微光泽计用于测定部件光泽。由聚酯凝胶涂层表面构成的清洁基材具有平均光泽值 91.8。样品 No. 1 显示平均光泽值 85.0 的在涂覆表面上的光泽整饰, 这仅是光泽值下降 6.8 个单位或

7.4%。

称作刮擦和胶带的试验被用来评估机械去除的涂鸦可清洁性。

刮擦和胶带试验通过将本发明组合物涂覆光滑表面而进行。

我们用于试验的两个表面是灰色或橙色凝胶涂层板和 Imron 涂漆钢板。每种组合物的一个涂层被喷雾或擦拭施用到光滑表面上并进行固化。喷雾油漆被施用到该涂层上并干燥超过 12 小时。

在刮擦试验中，木制涂覆器用于刮擦油漆表面并通过视觉检查进行对涂鸦去除的评估。

在胶带试验中，scotch 牌胶带在油漆表面上使用。这两种方法的可清洗性按照等级 1-6 定级。在该等级中，1=0% 油漆被清洁，2= $\leq 5\%$ 被清洁，3=6-49% 被清洁，4=50-94% 被清洁，5= $\geq 95\%$ 被清洁和 6=100% 被清洁。

抗涂鸦等级被测定为 5，与使用何种试验无关。

实施例 2

该实施例描述用于制备本发明组合物的组分的另一配方。表 2 描述了该组合物中的以下每种组分的 % 重量：梯形结构硅氮烷；氨基官能硅烷；羟基封端的聚二甲基硅氧烷；和包含 8 和 12 个碳原子的芳族烃的混合物。

表 2

组分	wt %
梯形结构硅氮烷	1.05
氨基官能硅烷	10.01
PDMS	0.55
C ₈ 和 C ₁₁ 芳族烃的混合物	88.39

将组分在溶剂中在氮条件下充分混合以防将潮气引入该组合物。所得组合物（样品 No. 2）描述了用于制备本发明组合物的组分的另一配方。将组合物通过擦拭或喷雾施用到表面上以形成膜涂层。将该涂层在环境温度下暴露于潮气约 5 至 20 分钟以进行固化。

固化和未固化组合物的 FTIR 光谱相应描述于图 2a 和 2b。膜形式的未固化组合物的 FTIR 光谱(图 2a)提供有关存在 Si-N 氨基官能团(在约 1109cm^{-1} 处)和在约 810 和 840cm^{-1} 处的多个硅氮烷基团的信息。图 2b 提供有关存在聚硅氧烷的信息。

样品 No. 2 显示光泽整饰。而且根据特殊官能 PDMS 和所选的溶剂, 可以改变所观察到的表面光泽保留。例如, 具有较低 amu 的 PDMS 导致在表面上的较高光泽保留。涂有潮气固化的本发明组合物的部件的平均光泽值是 82.3 和 86.0, 这仅是平均光泽值相应降低 9.5 和 5.8 个单位, 或相应 10.3% 和 6.3%。

抗涂鸦等级被测定为 5, 与使用何种试验无关。可通过使用具有较高 amu 的 PDMS 或具有不同 amu 的 PDMS 的共混物实现较大抗涂鸦等级。

实施例 3

合成:

A. 1, 2, 3, 4, 5, 6-六甲基-2, 4, 6-三(甲基氨基)-环三硅氮烷("三环硅氮烷"):

甲基三氯硅烷与甲基胺在混合烃溶剂中在氮环境下在压力反应器中反应。首先将 0.81 摩尔甲基三氯硅烷与 920 ml 芳族溶剂的混合物在反应器中共混。随后向该批料慢慢加入 4.5 摩尔甲基胺。反应温度在胺加入过程中升高。胺的加入在 12 小时内完成。慢慢将过量胺用干氮清洗。然后将水加入反应, 并将所得悬浮液搅拌过夜。将悬浮液在氮下过滤, 并将溶液作为产物(在溶液中)收集而没有进一步纯化。该硅氮烷溶液用于样品 No. 3。最终产物的浓度是 8-10% (w/w), 以被水完全水解的产物的百分数度量。

B. 三(甲基氨基)甲基硅烷:

甲基三氯硅烷与甲基胺在混合烃溶剂中在氮环境下在压力反应器中反应。首先将 0.44 摩尔甲基三氯硅烷与 1000 ml 溶剂共混。随后将混合物冷却至温度低于 15°C。将甲基胺(2.90 摩尔)加入该批料, 并将反应温度控制低于 20°C 直至反应完成, 这表现为反应器内部的压力增加。将所得悬浮液在氮下过滤, 并将溶液作为产物(在溶液中)收集而没

有进一步纯化。该硅烷溶液用于样品 No. 6。最终产物的浓度是 4-6% (w/w), 以被水完全水解的产物的百分数度量。

配方：

样品 Nos. 3-10 使用范围在表 3a 中给出的各种组分，并使用表 3b 和 3c 中规定量的那些组分配制。

表 3a

组分		样品 NO. /wt %							
类型	标识	3	4	5	6	7	8	9	10
硅 氮 烷	三环三硅氮烷	.01-5	--	--	--	--	--	--	--
	硅氮烷/烷氨基 共-官能低聚物	--	1-20	.05-5	--	.2-15	--	--	--
硅 氧 烷	PDMS	.005-1	.01-10	.01-5	.01-5	.01-5	.01-5	--	--
	四乙烯基环硅 氧烷(ViD4)	--	--	--	--	--	--	.1-10	--
	巯基官能硅氧 烷	--	--	--	--	--	--	.2-50	
	乙烯基官能硅 氧烷	--	--	--	--	--	--	0-50	.1-50
硅 烷	三(甲基氨基) 甲基硅烷	--	--	--	.01-3	--	--	--	--
	三(己基氨基) 甲基硅烷	--	5-50	1-50	.01-3	--	--	--	--
	氢化物官能硅 烷	--	--	.01-10	--	--	--	--	.1-10
	预缩合烷氨基 硅烷	--	--	.01-10	--	--	--	--	--
	三烯氧基甲基 硅烷	--	--	.01-10	--	--	2-25	--	--
催化 剂	锡	--	--	.01-1	--	--	0.001-1	--	--
	铂	--	--	--	--	--	--	--	.001-1
	抑制剂	--	--	--	--	--	--	--	.01-1
	樟脑醌	--	--	--	--	--	--	0.01-2	--
	DM-p-T	--	--	--	--	--	--	0.01	
增 塑 剂	硅氧烷	--	--	--	--	--	--	--	0-50
溶 剂	C ₈ 和 C ₁₂ 芳族/脂 族烃	余量	余量	余量	余量	--	余量	余量	余量
推 进 剂	丙烷	--	--	--	--	10-50	--	--	--

表 3b

组分		样品 NO. /wt %							
类型	标识	3	4	5	6	7	8	9	10
硅 氮 烷	三环三硅氮烷	3.65	--	--	--	--	--	--	--
	硅氮烷/烷氧基 共-官能低聚物	--	1.05	.02	--	6.1	--	--	--
硅 氧 烷	PDMS	.06	.55	.01	.62	.6	.35	--	--
	四乙烯基环硅 氧烷(ViD4)	--	--	--	--	--	--	.54	--
	巯基官能硅氧 烷	--	--	--	--	--	--	32.26	--
	乙烯基官能硅 氧烷	--	--	--	--	--	--	--	39.99
硅 烷	三(甲基氨基) 甲基硅烷	--	--	--	.13	--	--	--	--
	三(己基氨基) 甲基硅烷	--	10.1	1.8	--	--	--	--	--
	氢化物官能硅 烷	--	--	--	--	--	--	--	1.33
	预缩合烷氧基 硅烷	--	--	--	--	--	3.54	--	--
	三烯氧基甲基 硅烷	--	--	1	--	--	--	--	--
催化 剂	锡	--	--	.01	--	--	.05	--	--
	铂	--	--	--	--	--	--	--	.05
	抑制剂	--	--	--	--	--	--	--	.3
	樟脑酇	--	--	--	--	--	--	.54	
	DM-p-T	--	--	--	--	--	--	.54	
增 塑 剂	硅氧烷	--	--	--	--	--	--	--	41.67
溶 剂	C ₈ 和 C ₁₂ 芳族/脂 族烃	余量	余量	余量	余量	余量	余量	余量	余量
推 进 剂	丙烷	--	--	--	--	40	--	--	--

表 3c

组分		样品 NO. /wt %					
类型	标识	11	12	13	14	15	16
硅氮烷	三环三硅氮烷	5.5	--	--	--	--	--
	硅氮烷/烷氧基 共-官能低聚物	--	--	2.8	--	4.0	3.1
硅氧烷	PDMS	.5	.84	.7	.05	1.0	.75
	四乙烯基环硅 氧烷(ViD4)	--	--	--	--	--	--
	巯基官能硅氧 烷	--	--	--	--	--	--
	乙烯基官能硅 氧烷	--	--	--	--	--	--
硅烷	三(甲基氨基) 甲基硅烷	--	.21	--	--	--	--
	三(己基氨基) 甲基硅烷	--	--	--	--	--	--
	氢化物官能硅 烷	--	--	--	--	--	--
	预缩合烷氧基 硅烷	--	--	--	5.0	--	--
	三烯氧基甲基 硅烷	--	--	--	--	--	--
催化剂	锡	--	--	--	--	--	--
	铂	--	--	--	--	--	--
	抑制剂	--	--	--	--	--	--
	樟脑醌	--	--	--	--	--	--
	DM-p-T	--	--	--	--	--	--
增塑剂	硅氧烷	--	--	--	--	--	--
溶剂	C ₈ 和 C ₁₂ 芳族/脂 族烃	余量	余量	余量	余量	余量	余量
推进剂	丙烷	--	--	40	--	30	30

各配方是通过合并与混合每一样品中的各种组分而制备的。

实施例 4

在实施例 4 中, 试验方法 ASTM D 6578-00 用于评估组合物的性能。在该方法中, 评估位于本发明组合物固化涂层上的涂鸦的可清洗性。在此, 耐涂鸦性根据确定组的标记如何被确定组的清洁剂所去除而度量。

作为对比, 使用竞争性产品 TK 1495(可购自 Sierra)。TK 1495 据制造商说尤其包含在溶剂中的羟基二异氰酸酯和六亚甲基二异氰酸酯的均聚物。

对该方法的一般说明如下。以下材料用于测试：铝板，纤维素海绵，棉布，溶剂-基油墨标记（如 Sharpie 或 Marks-A-Lots 牌），溶剂基喷雾油漆（如 Krylon 牌），温和洗涤剂，柑橘基清洁剂，异丙醇（"IPA"）和甲基乙基酮（"MEK"）。将每种样品的一个涂层施用到铝 Q-板上，并在室温（约 72° F）下固化 10-20 分钟，精确的时间取决于湿度条件。将涂鸦标记材料施用到涂覆板上并在室温下干燥超过 12 小时。

一个板用于每种水平的可清洁性测试。每个板用被确定的清洁剂润湿的棉布包裹的纤维素海绵摩擦 25 个来回周期。对涂鸦去除的评估通过视觉检查而进行。如果涂鸦材料在 25 个周期之前被完全去除，该测试被确定为完全的且该涂层根据所用的清洁剂进行定级。

可清洁性水平等级如下：1=使用清洁的干棉布完全去除的标记。2=用温和洗涤剂的 1% 水溶液清洁。3=用柑橘清洁剂（D-柠檬烯，来自 Florida Chemical Co）清洁。4=用 IPA 清洁。5=用 MEK 清洁。不可清洁=MEK 从涂覆板上不完全去除涂鸦材料。每个样品 3-8 的可清洁性数据的结果是 3。

该方法因此不能区别如上样品和 TK 1495 之间的抗涂鸦性能，尽管观察到显著的抗涂鸦性能差异，如前段所表明。

另外，样品在首次施用时不能使涂鸦标记材料均匀湿透；ASTM 将这称作“排斥性”。相反，TK 1495 在首次施用时使涂鸦材料在板上湿透；因此，它不被认为用作涂鸦排斥剂。因此，使用以上在实施例 1 中描述的方法。

实施例 5

在该实施例中，使用丙烷作为推进剂将组合物（样品 No. 7）包装在气溶胶罐中。

将组合物以气溶胶形式施用到由砖，玻璃，塑料和各种金属构造的基材上进行表面外观观察。

在大多数这些材料上观察到可接受的表面整饰。更具体地，气溶胶外观在下表 5 中列出，其中与本体喷雾和擦拭的施用方法进行比较。

表 5

基材	气溶胶	本体喷雾	擦拭
砖	不可见	不可见	不可见
玻璃	弄污	几乎不可见, 模糊	非常浅的条纹
Plexi-玻璃	弄污	浅, 模糊	浅的条纹
塑料	非常浅的斑点	不可见	非常浅的条纹
Imron 油漆	模糊的浅斑点	非常浅, 模糊	浅的条纹
铝 Q-板	不可见	不可见	不可见
铬盘	不可见	非常浅, 模糊	不可见
抛光铬	弄污	几乎不可见, 模糊	浅的条纹
刷制钢板	不可见	不可见	几乎不可见条纹
研磨的钢试样	模糊的浅斑点	非常浅, 模糊	不可见
原钢试样	不可见	不可见	不可见

将样品 No. 7 的十个涂层气溶胶喷雾施用到铝 Q-板上, 在每次涂覆之后干燥 10 分钟并进行 10 分钟的最终固化。涂层厚度测定为 32 个读数的平均值并除以已被施用到 Q-板上的涂层的数目。厚度读数使用 Elcometer 355 数字涂层厚度计读取, 和记录在表 6 中。

表 6

板位置	涂层厚度*(微米)
Q1 上	0.8
Q1 中	0.6
Q1 下	0.3
Q1 角	0.5
Q2 上	0.6
Q2 中	0.7
Q2 下	0.8
Q2 角	0.6

*每个项目的平均厚度, 平均值取为从涂覆板的 4 个位置, 即板的上部, 中部, 下部, 和每个角收集的 4 个读数的平均值, 且总体厚度计算为 0.061, 基于所施用的十个涂层

实施例 6

在该实施例中, 样品 Nos. 3, 6-10 和 11-16 作为脱模组合物进行评估。除了样品 No. 12, 这些样品分别表现出在模塑部件上至少 80 的光泽值保留。

更具体地, 例如样品 No. 6 表现出在模塑部件上的光泽值保留 86.3。而且, 样品 No. 3 表现出在模塑部件上的光泽值保留 85.0; 样品 Nos. 8 和 14 相应表现出在模塑部件上的光泽值保留 91.1 和 87.0; 样品 Nos. 7, 13, 15 和 16 相应表现出在模塑部件上的光泽值保留 85.9, 90.7, 83.2 和 83.0。针对模塑部件的可脱模性测量通过将每种样品作为约 3 英寸直径的自由支撑胶泥倾倒并在 12 小时固化, 然后测试脱模性能而进行。可脱模性利用定性尺度 (1-6) 而度量, 其中 1=不脱模, 2=在强制脱模时部件被破坏, 3=板的弯曲或脱模所需的重压力, 4=脱模所需的中度压力, 5=脱模所需的轻微压力, 和 6=部件从板上落下 (作为预脱模)。样品 Nos. 3 表现出脱模值 3; 样品 Nos. 8 和 14 相应表现出脱模值 5 和 4; 样品 Nos. 7, 13, 15 和 16 分别表现出脱模值 5。

