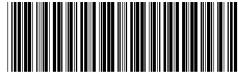


(19) 中华人民共和国国家知识产权局



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102341463 A

(43) 申请公布日 2012. 02. 01

(21) 申请号 201080010576. 6

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2010. 03. 10

C09C 1/30 (2006. 01)

(30) 优先权数据

C01B 33/148 (2006. 01)

09155124. 2 2009. 03. 13 EP

61/159, 947 2009. 03. 13 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2011. 09. 06

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2010/053001 2010. 03. 10

(87) PCT申请的公布数据

W02010/103020 EN 2010. 09. 16

(71) 申请人 阿克佐诺贝尔化学国际公司

地址 荷兰阿默斯福特

(72) 发明人 P · H · J · 格林伍德 H · 朗内莫

M · 朗内莫

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 唐秀玲 刘金辉

权利要求书 1 页 说明书 12 页

(54) 发明名称

硅烷化二氧化硅水分散体

(57) 摘要

本发明涉及一种制备硅烷化胶态二氧化硅颗粒的水分散体的方法，其包括在含水介质中将 a) 至少一种含有环氧官能的硅烷化合物，b) 至少一种能使胶态二氧化硅颗粒改性的不具有环氧官能的硅烷化合物；和 c) 胶态二氧化硅颗粒以任何顺序混合以形成含有源自 a) 和 b) 的硅烷化合物的硅烷化胶态二氧化硅颗粒的水分散体。它还涉及可通过所述方法得到的分散体及其在涂料应用中的用途。

1. 制备硅烷化胶态二氧化硅颗粒的水分散体的方法,其包括在含水介质中将 a) 至少一种含有环氧官能的硅烷化合物,b) 至少一种能使胶态二氧化硅颗粒改性的不具有环氧官能的硅烷化合物;和 c) 胶态二氧化硅颗粒以任何顺序混合以形成含有源自 a) 和 b) 的硅烷化合物的硅烷化胶态二氧化硅颗粒的水分散体。
2. 根据权利要求 1 的方法,由此硅烷化胶态颗粒能赋予漆硬度和 / 或防水性。
3. 根据权利要求 1 或 2 的方法,其中 b) 选自具有酰胺基官能、脲基官能、氨基官能、酯官能、巯基官能和 / 或异氰酸根合官能的硅烷。
4. 根据权利要求 1-3 中任一项的方法,其中 b) 选自酰胺基和 / 或脲基官能。
5. 根据权利要求 1-4 中任一项的方法,其中 b) 与 a) 的重量比为约 2 至约 0.1。
6. 根据权利要求 1-5 中任一项的方法,其中 a) 和 b) 两者与二氧化硅的重量比为约 0.01 至约 1.5。
7. 根据权利要求 1-6 中任一项的方法,其中将水分散体与漆混合。
8. 可通过根据权利要求 1-7 中任一项的方法得到的水分散体。
9. 包含硅烷化胶态二氧化硅颗粒的水分散体,其中硅烷化胶态二氧化硅颗粒包含源自 a) 至少一种含有环氧官能的硅烷化合物和 b) 至少一种不具有环氧官能的硅烷化合物的硅烷基团。
10. 根据权利要求 9 的水分散体,其中所述硅烷化胶态二氧化硅颗粒能赋予漆改善的硬度和 / 或防水性。
11. 根据权利要求 9 或 10 的水分散体,其中 b) 含有酰胺基官能、氨基官能、酯官能、巯基官能、异氰酸根合官能和 / 或脲基官能。
12. 根据权利要求 9-11 中任一项的水分散体,其中 b) 与 a) 的重量比为约 2- 约 0.1。
13. 根据权利要求 9-12 中任一项的水分散体,其中 a) 和 b) 两者与二氧化硅的重量比为约 0.01- 约 1.5。
14. 根据权利要求 9-13 中任一项的水分散体,其中所述分散体还包含漆。
15. 根据权利要求 8-14 中任一项的分散体在涂料应用中的用途。

## 硅烷化二氧化硅水分散体

[0001] 本发明涉及提供包含硅烷化胶态二氧化硅颗粒的水分散体的方法，其中硅烷基团源自 a) 至少一种含有环氧官能的硅烷化合物，b) 至少一种能使胶态二氧化硅颗粒改性的不具有环氧官能的硅烷化合物，其可通过将含有硅烷基团前体 a) 和 b) 的硅烷化合物与胶态二氧化硅颗粒以任何顺序混合以形成硅烷化胶态二氧化硅颗粒的分散体而得到。本发明还涉及硅烷化胶态二氧化硅分散体的用途。

[0002] 发明背景

[0003] 之前已经将胶态二氧化硅分散体尤其用作涂料以改善粘着性和提高各种材料的耐磨性和防水性。然而，这些组合物，尤其是高度浓缩的胶态二氧化硅组合物可能容易胶凝或沉淀，这大大缩短了贮存时间。

[0004] EP 1554221 公开了提供硅烷改性二氧化硅的分散体的方法。然而，这类分散体的稳定性不能总是提供足够的稳定性、硬度和 / 或防水性。

[0005] 理想的是提供相对于以上现有技术的不足，改善的硅烷化硅溶胶分散体。理想的还有提供尤其用于涂料应用的高度浓缩的胶态二氧化硅分散体，其可容易地贮存和运输而没有任何初始沉淀。另一目的是提供赋予漆配制剂高防水性和 / 或硬度，特别是早期硬度的分散体。理想的还有提供制备这种分散体的便利且便宜的方法。

[0006] 另一目的是提供不会使木材如橡木褪色的适用于木器漆的分散体。本发明的另一目的是提供木器漆配制剂的改善防水性。

[0007] 本发明

[0008] 本发明涉及制备硅烷化胶态二氧化硅颗粒的水分散体的方法，其包括在含水介质中将 a) 至少一种含有环氧官能的硅烷化合物，b) 至少一种能使胶态二氧化硅颗粒改性的不具有环氧官能的硅烷化合物；和 c) 胶态二氧化硅颗粒以任何顺序混合以形成含有源自 a) 和 b) 的硅烷基团的硅烷化胶态二氧化硅颗粒的水分散体。

[0009] 根据一个实施方案，硅烷化胶态二氧化硅颗粒能赋予漆硬度和 / 或防水性。

[0010] 根据一个实施方案，b) 选自具有酰胺基官能、脲基官能、氨基官能、酯官能、巯基官能和 / 或异氰酸根合官能的硅烷，例如选自具有酰胺基官能、脲基官能和 / 或氨基官能，例如酰胺和 / 或脲基官能的硅烷。

[0011] 根据一个实施方案，b) 与 a) 的重量比为约 2- 约 0.1，例如约 1.5- 约 0.2，或约 1.1- 约 0.4。

[0012] 根据一个实施方案，a) 和 b) 与二氧化硅的重量比为约 0.01- 约 3，例如约 0.01- 约 1.5，例如约 0.05- 约 1，或约 0.10- 约 0.5，或约 0.2- 约 0.5，或约 0.3- 约 0.5。

[0013] 根据一个实施方案，酰胺基官能包括（甲基）丙烯酰胺基团。根据一个实施方案，具有酰胺基官能的硅烷包括例如通式 (II)  $\text{CH}_2 = \text{CR}^5-\text{CO}-\text{NR}^6-\text{R}^7-\text{SiR}_{m-}^8-(\text{R}^9)_{3-m}$  的含硅烷基团的甲基（丙烯酰胺）的烯键式不饱和含硅烷单体，其中 m 为 0-2，R<sup>5</sup> 为 H 或甲基，R<sup>6</sup> 为 H 或具有 1-5 个碳原子的烷基；R<sup>7</sup> 为具有 1-5 个碳原子的亚烷基或其中碳链被 O 或 N 原子间隔的二价有机基团，R<sup>8</sup> 为具有 1-5 个碳原子的烷基，且 R<sup>9</sup> 为具有 1-40 个碳原子的烷氧基，其可被其它杂环取代。在其中存在两个或更多个基团 R<sup>5</sup> 或 R<sup>9</sup> 的单体中，这些基团可以相同或不

同。这类(甲基)丙烯酰胺基-烷基硅烷的实例为3-(甲基)丙烯酰胺基-丙基三甲氧基硅烷、3-(甲基)-丙烯酰胺基-丙基三乙氧基硅烷、3-(甲基)丙烯酰胺基-丙基三( $\beta$ -甲氧基乙氧基)硅烷、2-(甲基)丙烯酰胺基-2-甲基丙基三甲氧基硅烷、2-(甲基)丙烯酰胺基-2-甲基乙基三甲氧基硅烷、N-(2-(甲基)丙烯酰胺基-乙基)氨基丙基三甲氧基硅烷、3-(甲基)丙烯酰胺基-丙基三乙酰氧基硅烷、2-(甲基)丙烯酰胺基-乙基三-甲氧基硅烷、1-(甲基)丙烯酰胺基-甲基三甲氧基-硅烷、3-(甲基)丙烯酰胺基-丙基甲基二甲氧基-硅烷、3-(甲基)丙烯酰胺基-丙基二甲基甲氧基-硅烷、3-(N-甲基-(甲基)丙烯酰胺基)-丙基三甲氧基硅烷、3-((甲基)丙烯酰胺基-甲氧基)-3-羟基-丙基三甲氧基硅烷、3-((甲基)丙烯酰胺基-甲氧基)-丙基三甲氧基硅烷、N,N-二甲基-N-三甲氧基-甲硅烷基丙基-3-(甲基)丙烯酰胺基-丙基氯化铵和N,N-二甲基-N-三甲氧基甲硅烷基丙基-2-(甲基)丙烯酰胺基-2-甲基丙基氯化铵。

[0014] 根据一个实施方案，具有脲基官能的硅烷包括例如 $\beta$ -脲基乙基-三甲氧基硅烷、 $\beta$ -脲基乙基-三乙氧基硅烷、 $\gamma$ -脲基乙基三甲氧基硅烷，和/或 $\gamma$ -脲基丙基-三乙氧基硅烷。

[0015] 根据一个实施方案，具有脲基官能的硅烷可具有结构 $B_{(4-n)}-Si-(A-N(H)-C(O)-NH_2)_n$ ，其中A为含有1-约8个碳原子的亚烷基，B为羟基或含有1-约8个碳原子的烷氧基，且n为1-3的整数，条件是如果n为1或2，则各个B可以相同或不同。

[0016] 根据一个实施方案，具有环氧官能的硅烷包括例如缩水甘油氧基和/或缩水甘油氧基丙基如 $\gamma$ -缩水甘油氧丙基三甲氧基硅烷、 $\gamma$ -缩水甘油氧丙基三乙氧基硅烷、甲基二乙氧基硅烷 $\gamma$ -缩水甘油氧丙基甲基二乙氧基硅烷、(3-缩水甘油氧丙基)三甲氧基硅烷、(3-缩水甘油氧丙基)己基三甲氧基硅烷、 $\beta$ -(3,4-环氧环己基)-乙基三乙氧基硅烷。

[0017] 根据一个实施方案，具有环氧官能的硅烷包含至少一个缩水甘油氧基或缩水甘油氧丙基，特别是 $\gamma$ -缩水甘油氧丙基三甲氧基硅烷和/或 $\gamma$ -缩水甘油氧丙基甲基二乙氧基硅烷。

[0018] 根据一个实施方案，具有巯基官能的硅烷包括3-巯基丙基三甲氧基硅烷、 $HS(CH_2)_3-Si(OCH_3)_3$ 、具有至少一个羟基烷氧基甲硅烷基和/或环状二烷氧基甲硅烷基的巯基硅烷、 $\gamma$ -巯基丙基三甲氧基硅烷、 $\gamma$ -巯基丙基三乙氧基硅烷。

[0019] 根据一个实施方案，具有氨基官能的硅烷选自氨基甲基三乙氧基硅烷、N-( $\beta$ -氨基乙基)氨基甲基三甲氧基硅烷、氨基甲基甲基二乙氧基硅烷、N-( $\beta$ -氨基乙基)甲基三乙氧基硅烷、 $\gamma$ -氨基丙基三乙氧基硅烷、 $\gamma$ -氨基丙基甲基二乙氧基硅烷、 $\gamma$ -氨基异丁基三甲氧基硅烷、N-( $\beta$ -氨基乙基)- $\gamma$ -氨基丙基三甲氧基硅烷和N-( $\beta$ -氨基乙基)- $\gamma$ -氨基丙基甲基二甲氧基硅烷。以上可使用的硅烷官能的其它具体实例包括US 5,928,790中提到的那些，通过引用将其并入本文中。

[0020] 根据一个实施方案，可将硅烷化合物与胶态二氧化硅颗粒以任何顺序混合。根据一个实施方案，将至少一种具有环氧官能的硅烷化合物在与至少一种硅烷化合物b)混合以前与胶态二氧化硅颗粒混合。

[0021] 根据一个实施方案，将具有环氧官能的硅烷化合物在已将二氧化硅用硅烷化合物b)如胺官能硅烷改性以后与胶态二氧化硅颗粒混合。

[0022] 根据一个实施方案,将硅烷化合物 a) 和 b) 在 12 以下,例如 11 以下,10 以下或 9.5 以下的 pH 下与胶态二氧化硅颗粒混合。根据一个实施方案,硅烷化合物,例如具有氨基官能的硅烷的混合在 10 以上,例如 11 以上的 pH 下进行。

[0023] 根据一个实施方案,硅烷化合物和胶态二氧化硅颗粒的混合可以在约 1- 约 13,例如约 6- 约 12,或约 7.5- 约 11,或约 9- 约 10.5 的 pH 下进行。

[0024] 硅烷和胶态二氧化硅颗粒的混合可例如在约 20- 约 95°C,例如约 50- 约 75°C,或约 60- 约 70°C 的温度下连续地进行。例如将硅烷在约 60°C 的温度和可控速率下在强力搅拌下缓慢加入二氧化硅颗粒中,所述速率适当地为约 0.01- 约 100,例如约 0.1- 约 10,约 0.5- 约 5,或约 1- 约 2 硅烷分子 /nm<sup>2</sup> 胶态二氧化硅表面积 (基于胶态二氧化硅颗粒) / 小时。取决于加入速率、要加入的硅烷的量和所需甲硅烷基化度,硅烷的加入可持续任何合适时间。然而,硅烷的加入可持续至多约 5 小时,或至多约 2 小时直至加入适量的硅烷化合物 a) 和 b)。加入胶态二氧化硅颗粒中的 a) 和 b) 的量适当地为约 0.1- 约 6,例如约 0.3- 约 3,或约 1- 约 2 硅烷分子 /nm<sup>2</sup> 胶态二氧化硅颗粒表面积。当制备二氧化硅含量为至多约 80 重量% 的高度浓缩硅烷化二氧化硅分散体时,硅烷持续加入胶粒中可能是特别重要的。然而,分散体中的二氧化硅含量适当地为约 20- 约 80 重量%,约 25- 约 70 重量%,或约 30- 约 60 重量%。

[0025] 根据一个实施方案,将硅烷化合物 a) 和 b) 中至少一种,例如 a) 在与胶态二氧化硅颗粒混合以前例如用水稀释以形成重量比适当地为约 1 : 8- 约 8 : 1,约 3 : 1- 约 1 : 3,或约 1.5 : 1- 约 1 : 1.5 的硅烷和水的预混合料。所得硅烷 - 水溶液是基本清澈和稳定的,且容易与胶态二氧化硅颗粒混合。在硅烷连续加入胶态二氧化硅颗粒中下,混合可在停止加入硅烷以后持续约 1 秒至约 30 分钟,例如约 1- 约 10 分钟。

[0026] 根据一个实施方案,分散体在其制备以后两个月的相对粘度提高低于约 100%,例如低于约 50%,或低于约 20%。根据一个实施方案,分散体在其制备以后 4 个月的相对粘度提高低于约 200%,例如低于约 100%,或低于约 40%。

[0027] 胶态二氧化硅颗粒,在本文中也称作硅溶胶,可衍生自例如沉淀二氧化硅、硅微粉 (micro silica) (硅灰 (silica fume))、热解法二氧化硅 (火成二氧化硅) 或具有足够纯度的硅胶,及其混合物;它们可通过 WO2004/035474 中所述方法硅烷化。硅溶胶也可通常由例如 US, 5, 368, 833 所公开的水玻璃得到。

[0028] 本发明胶态二氧化硅颗粒和硅溶胶可被改性,可含有其它元素如胺、铝和 / 或硼,其可以存在于颗粒和 / 或连续相中。硼改性硅溶胶例如公开于 US 2,630,410 中。铝改性二氧化硅颗粒适当地具有约 0.05- 约 3 重量%,例如约 0.1- 约 2 重量% 的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量。制备铝改性硅溶胶的程序进一步描述于例如 “The Chemistry of Silica”, Iler, K. Ralph, 第 407-409 页, John Wiley & Sons (1979) 和 US 5368833 中。

[0029] 胶态二氧化硅颗粒的平均粒径适当地为约 2- 约 150nm,约 3- 约 50nm,约 5- 约 40nm,或约 7- 约 22nm。适当地,胶态二氧化硅颗粒的比表面积为约 20- 约 1500m<sup>2</sup>/g,例如约 50- 约 900m<sup>2</sup>/g,约 70- 约 600m<sup>2</sup>/g,或约 130- 约 360m<sup>2</sup>/g。

[0030] 根据一个实施方案,胶态二氧化硅颗粒可具有窄粒度分布,即低粒度相对标准偏差。

[0031] 根据一个实施方案,粒度分布的相对标准偏差为粒度分布的标准偏差与平均粒度

的数值 (number) 比。粒度分布的相对标准偏差低于约 60 数值 %, 例如低于约 30 数值 %, 或低于约 15 数值 %。

[0032] 胶态二氧化硅颗粒适当地在稳定阳离子如  $K^+$ 、 $Na^+$ 、 $Li^+$ 、 $NH_4^+$ 、有机阳离子、伯、仲、叔和季胺或其混合物的存在下适当地分散在含水介质中以形成含水硅溶胶。然而, 也可使用包含有机介质如低级醇、丙酮或其混合物的分散体, 其量适当地为总分散介质体积的约 1- 约 20 体积 %, 约 1- 约 10 体积 %, 或约 1- 约 5 体积 %。根据一个实施方案, 使用不具有任何其它有机介质的含水硅溶胶。根据一个实施方案, 胶态二氧化硅颗粒为带负电荷的。适当地, 溶胶中二氧化硅含量为约 20- 约 80 重量 %, 例如约 25- 约 70 重量 %, 约 30- 约 60 重量 %。二氧化硅含量越高, 所得硅烷化胶态二氧化硅分散体越浓。硅溶胶的 pH 适当地为约 1- 约 13, 约 3.5-12, 约 6- 约 12, 或约 7.5- 约 11。

[0033] 根据一个实施方案, 硅溶胶的 S 值为约 20- 约 100 %, 例如约 30- 约 90 %, 或约 60- 约 90 %。

[0034] 已发现 S 值在这些范围内的分散体可改善所得分散体的稳定性。S 值表征胶态二氧化硅颗粒的聚集程度, 即聚集体或微凝胶形成的程度。已测量 S 值并根据 J. Phys. Chem. 60 (1956), 955-957, Iler, R. K. & Dalton, R. L 给出的公式计算。

[0035] S 值取决于胶态二氧化硅颗粒的二氧化硅含量、粘度和密度。高 S 值表示低微凝胶含量。S 值表示存在于例如硅溶胶分散相中的以重量 % 表示的  $SiO_2$  量。可在制备方法期间控制微凝胶程度, 如在 US 5368833 中进一步描述的。

[0036] 硅烷化合物可在胶态二氧化硅颗粒表面上与硅烷醇基团形成稳定的共价硅氧烷键 ( $Si-O-Si$ ), 或例如通过氢键连接在硅烷醇基团上。

[0037] 根据一个实施方案, 将硅烷化胶态二氧化硅颗粒的水分散体与漆如基于树脂的水性 / 水基 (或水溶混) 漆如环氧树脂、聚氨酯树脂、丙烯酸树脂、聚酯类树脂、醇酸树脂的分散体或乳液混合以用于木器用涂料、金属被膜、塑料涂层、纸张涂层或者玻璃和陶瓷或矿物基质的涂层中。

[0038] 通常, 术语漆包括通过溶剂蒸发以及通常固化方法干燥并产生超无光泽至高光泽的任何光泽水平并可根据需要进一步抛光的硬耐久涂层的任何清澈或着色清漆。

[0039] 根据一个实施方案, 将有机基料加入硅烷化胶态二氧化硅颗粒的分散体中。术语“有机基料”包括胶乳、水溶性树脂和聚合物及其混合物。水溶性树脂和聚合物可以为各种类型的, 例如聚 (乙烯醇)、改性聚 (乙烯醇)、聚羧酸酯、聚 (乙二醇)、聚 (丙二醇)、聚乙烯吡咯烷酮、聚丙丙胺、聚 (丙烯酸)、聚酰胺胺、聚丙烯酰胺、聚吡咯, 蛋白质如酪蛋白、大豆蛋白质、合成蛋白质, 多糖如纤维素衍生物, 包括甲基纤维素、乙基纤维素、羟乙基纤维素、甲基羟乙基纤维素、乙基羟乙基纤维素或羧甲基纤维素, 和淀粉或改性淀粉 ; 脱乙酰壳多糖, 多糖胶如瓜尔胶、阿拉伯胶、黄原胶和玛王帝脂及其混合物或混杂物。术语“胶乳”包括基于树脂的乳液和 / 或各类聚合物的合成和 / 或天然胶乳, 例如苯乙烯 - 丁二烯聚合物、丁二烯聚合物、聚异戊二烯聚合物、丁基聚合物、腈聚合物、乙酸乙烯酯均聚物、丙烯酸聚合物如乙烯丙烯酸共聚物或苯乙烯 - 丙烯酸聚合物、聚氨酯、环氧聚合物、纤维素聚合物; 例如微纤维素、三聚氰胺树脂、氯丁橡胶聚合物、苯酚基聚合物、聚酰胺聚合物、聚酯聚合物、聚醚聚合物、聚烯烃聚合物、聚乙烯醇缩丁醛聚合物、有机硅 (silicone) 如硅氧橡胶和硅氧烷聚合物 (例如硅油)、脲 - 甲醛聚合物、乙烯基聚合物或其混合物或混杂物。

[0040] 根据一个实施方案，将硅烷化胶态二氧化硅颗粒的分散体与漆如水性漆如木器漆或环氧树脂漆以基于干重量为约 0.01- 约 4, 例如约 0.1- 约 2, 或约 0.2- 约 1, 或约 0.2- 约 0.5 的二氧化硅 / 漆重量比混合。以类似方式，可将硅烷化颗粒与有机基料以相同比例混合。根据一个实施方案，将硅烷化胶态二氧化硅颗粒与其它组分如有机基料或漆在中等温度，适当地约 15- 约 35°C, 或约 20- 约 30°C 下混合。根据一个实施方案，将各组分混合约 10 秒至约 1 小时，或约 1- 约 10 分钟。

[0041] 本发明进一步涉及可通过本文所述方法得到的水分散体。特别地，本发明涉及包含硅烷化胶态二氧化硅颗粒的水分散体，其中硅烷化胶态二氧化硅颗粒包含 a) 至少一种含有环氧官能的硅烷化合物和 b) 至少一种不具有环氧官能的硅烷化合物的硅烷基团。

[0042] 根据一个实施方案，所述硅烷能使胶态二氧化硅颗粒改性。硅烷基团可源自如本文所公开的任何硅烷化合物。

[0043] 分散体的各组分适当地具有如本文在方法部分所公开的技术特征。

[0044] 水分散体能在各种基质上形成涂层。

[0045] 根据一个实施方案，水分散体还包含漆如水性漆。水分散体能赋予漆配制剂改善的硬度，尤其是早期硬度和 / 或防水性。

[0046] 根据一个实施方案，分散体的二氧化硅含量基于分散体中的干材料为约 1- 约 80 重量%，例如约 10- 约 70 重量%，约 20- 约 50 重量%。除在稳定性方面更有效外，分散体在应用于待涂覆材料上以后具有更短的干燥时间。

[0047] 干燥所用的能量可因此大大降低。分散体中的高二氧化硅含量是优选的，只要硅烷化胶态二氧化硅颗粒保持稳定分散，而没有任何实际的聚集、沉淀和 / 或胶凝。从降低其运输费用来看，这也是有利的。

[0048] 根据一个实施方案，a) 和 b) 与二氧化硅在分散体中的重量比为约 0.01- 约 3, 例如约 0.01- 约 1.5, 例如约 0.05- 约 1, 或约 0.1- 约 0.5, 或约 0.2- 约 0.5, 或约 0.3- 约 0.5。根据一个实施方案，b) 与 a) 的重量比为约 2- 约 0.1, 例如约 1.5- 约 0.2, 或约 1.1- 约 0.4。

[0049] 二氧化硅的内容包括改性硅烷化二氧化硅颗粒形式的二氧化硅，未改性二氧化硅颗粒也可能存在于所制备的分散体中二氧化硅。总硅烷含量基于所有自由分散的硅烷和所有连接或结合的硅烷基团。

[0050] 根据一个实施方案，分散体还含有如本文所进一步描述的有机基料如胶乳。包含有机基料和硅烷化胶态二氧化硅颗粒的分散体的总固体含量适当地为约 15- 约 80 重量%，例如约 25- 约 65 重量%，或约 30- 约 50 重量%。二氧化硅与有机基料基于干重的重量比适当地为约 0.01- 约 4, 例如约 0.1- 约 2, 或约 0.2- 约 1。

[0051] 根据一个实施方案，硅烷化胶态二氧化硅颗粒和有机基料作为离散颗粒存在于分散体中。

[0052] 分散体的稳定性有利于其在任何使用中的处理和应用，因为它便于储存且不需要在即用前就地制备。已制备的分散体因此可容易地直接使用。分散体也是有利的，因为它不包含危险量的毒性组分。水分散体可含有水溶混性有机介质。例如合适的与水溶混的有机介质可以以水和有机介质总体积的约 1- 约 20 体积% 的量，例如约 1- 约 10 体积%，或约 1- 约 5 体积% 的量包含在水分散体中。

[0053] 取决于二氧化硅颗粒的大小、硅烷与二氧化硅的重量比、硅烷化合物的类型、反应

条件等,除硅烷化胶态二氧化硅颗粒外,分散体还可包含至少一定程度的非硅烷化胶态二氧化硅颗粒。适当地,至少约 40 重量% 的胶态二氧化硅颗粒被硅烷化(硅烷改性),例如至少约 65 重量%,或至少约 90 重量% 或至少约 99 重量%。除结合或连接在二氧化硅颗粒表面上的硅烷基团或硅烷衍生物形式的硅烷外,分散体还可包含至少一定程度的自由分散的未结合硅烷化合物。适当地,至少约 40 重量%,例如至少约 60 重量%,至少约 75 重量%,至少约 90 重量%,或至少约 95 重量% 的硅烷化合物结合或连接在二氧化硅颗粒表面上。

[0054] 本发明进一步涉及包含如本文所述的硅烷化二氧化硅胶粒的漆配制剂。

[0055] 本发明还涉及硅烷化胶态二氧化硅分散体在涂料应用如漆配制剂如木器漆或环氧漆中作为添加剂以改善防水性、硬度,特别是早期硬度和稳定性的用途。本发明分散体还可赋予改善的粘着性和耐磨性。本发明分散体还可提供改善的可砂磨性(可抛光性)和流动性能。这类分散体还可在着色体系如油漆中提供更好的膜性能。

[0056] 分散体还适于涂覆和浸渍机织物和非织造织品、砖、相纸、木材、金属表面如钢或铝、塑料膜如聚酯、PET、聚烯烃、聚酰胺、聚碳酸酯或聚苯乙烯;织物、皮革、纸和纸状材料、陶瓷、石、水泥材料、地沥青、硬纤维、禾草、玻璃、瓷器、各种不同类型的塑料、玻璃纤维如抗静电和抗油脂修饰用玻璃纤维;无纺布基料、粘合剂、增粘剂、层压剂、密封剂、疏水剂,作为基料如用于软木粉或锯屑、石棉和橡胶废料;作为织物印花和造纸工业中的助剂;作为聚合物的添加剂,例如用于玻璃纤维的施胶剂;和用于修饰皮革。

[0057] 因此描述本发明,明显这可以以许多方式改变。认为这些变化方案是不偏离本发明的要旨和范围的,对本领域技术人员而言明显的所有这些改进意欲包括在权利要求的范围内。当这里以下实施例提供反应的更具体详情时,这里可公开以下一般原则。以下实施例进一步阐述所述发明可如何进行而不限制它的范围。

[0058] 如果不另外说明,所有份和百分数指的是重量份和重量百分数。

## 实施例

[0059] 以下所用硅烷 A-E 可从瑞士的 Momentive 得到。

[0060] A :Silquest A-187(含缩水甘油氧基的环氧基硅烷)

[0061] B :Silquest A-1524(含脲基的硅烷)

[0062] C :Silquest A-1100(含氨基的硅烷)

[0063] D :Silquest A-1130(含氨基的硅烷)

[0064] E :Silquest A-178(含丙烯酰胺基的硅烷)

[0065] 硅烷的水解

[0066] 在室温下在温和搅拌下将硅烷化合物 A-E 加入 pH 调节的水中,由此,在 60-120 分钟以后得到清澈溶液。

[0067] 表 1 所用硅烷

[0068]

硅烷编号	硅烷含量(重量%)	水量(g)	硅烷量(g)	用于水解的水的 pH	预水解硅烷的 pH
A	50	100	100	7	7

B	50	100	100	2.6	4
C	50	100	100	7	11
D	50	100	100	7	11
E	50	100	100	3	4

[0069] 可从 Eka Chemicals AB, 瑞典得到的所用硅溶胶 Bindzil 30/360 显示于下表 2 中：

[0070] 表 2 所用硅溶胶 - 未表面改性

[0071]

溶胶编号	硅溶胶	硅溶胶量(g)	二氧化硅含量(重量%)	粒度(nm)	表面改性	pH
A1	Bindzil® 30/360	5000	30	7	无	9-10

[0072] 表 3 所用水性漆

[0073]

商品名	漆类型	漆中的原材料/基料
Sadolin® Golvlack Stark(对照)	双组分环氧漆	环氧树脂, 聚醚二胺
Sadolin® Parkettlack Helblank	单组分木器漆	水性 丙烯酸/聚氨酯分散体

[0074] 制备硅烷化胶态二氧化硅分散体

[0075] 将预水解硅烷溶液 A-E (参见表 1) 在良好搅拌下以 600g 溶液 / 小时的速率逐滴加入硅溶胶 A1 中。在加入硅烷以后连续搅拌约 30 分钟。

[0076] 加工温度为 60-70°C。通过将水和硅烷以等量混合而制备水稀释的硅烷化合物的预混合试样。将混合物缓慢搅拌直至得到清澈溶液。除非另有说明, 然后将硅烷稀释物与硅溶胶在温和搅拌下混合。约 300ppm 游离环氧基硅烷不与二氧化硅颗粒反应。

[0077] 表 4 用环氧基硅烷改性的硅溶胶

[0078]

改性溶胶编号	硅溶胶	硅溶胶量 (g)	预水解硅烷的量,	二氧化硅含量	粒度	pH
			溶液 A, 表 1, (g)	(重量%)	(nm)	
B1	A1	5000	600	30	7	7*
B2	A1	5000	600	27	7	10
B3	A1	5000	300	28	7	10

[0079]

[0080] \*pH 通过甲硅烷化二氧化硅阳离子交换由 pH 10 降至 7。

[0081] 表 5 用硅烷化胶态二氧化硅分散体处理的非环氧基硅烷

[0082]

硅烷化硅溶胶编号	硅溶胶	硅溶胶(g)	表1的预水解硅烷溶液	硅烷溶液重量(g)	稳定的硅烷化硅溶胶
1	A1	5000	B	600	是
2	A1	5000	B	300	是
3	A1	5000	C	600	否
4	A1	5000	C	300	否
5	A1	5000	D	600	否
6	A1	5000	D	300	否
7	A1	5000	E	400	是

[0083] 表 6 环氧处理的硅烷化胶态二氧化硅分散体

[0084]

硅烷化硅溶胶编号	硅溶胶	硅溶胶 (g)	硅烷	预水解硅烷的量 (g)	稳定的硅烷化硅溶胶
8	B1	5000	—	—	是
9	B2	5000	—	—	是
10	B1	5000	B	600	是
11	B1	5000	B	300	是
12	B2	5000	C	600	是
13	B2	5000	D	600	是
14	B3	5000	D	300	是
15*	B2	5000	E	360	是
16*	B2	5000	E	400	是

[0085] \*pH 通过甲硅烷化二氧化硅阳离子交换由 pH 10.5 降至 7.5。

[0086] 表 7 硅烷改性溶胶 (表 5 的编号 1-7) 在一个月以后的稳定性数据

[0087]

硅烷化硅溶胶编号	pH	粘度 (cP)	注释
1	11.0	4.6	仅在 pH11 下稳定, 胶凝 **
2	10.7	6.5	仅在 pH11 下稳定, 胶凝 **
3	—	—	不稳定, 胶凝
4	—	—	不稳定, 胶凝

5	-	-	不稳定, 胶凝
6	-	-	不稳定, 胶凝
7	10.9	5.2	在低 / 中 pH 下不稳定 **

[0088] \*\* 如果通过阳离子交换或通过加入酸使 pH 降至 pH9 或更低的话发生胶凝。

[0089] 表 8 溶胶编号 8-16(表 6 中) 在一个月以后的稳定性数据

[0090]

硅烷化硅溶胶编号	pH	粘度 (cP)	注释
8	7.0	6.8	稳定的硅溶胶
9	10.9	6.7	稳定的硅溶胶
10	8.1	11.7	稳定的硅溶胶
11	8.1	5.1	稳定的硅溶胶
12	11.5	4.5	稳定的硅溶胶
13	11.4	3.8	稳定的硅溶胶
14	11.4	4.3	稳定的硅溶胶
15*	8.3	4.0	稳定的硅溶胶
16*	8.1	3.5	稳定的硅溶胶

[0091] \*pH 通过甲硅烷化二氧化硅阳离子交换由 pH 10.5 降至 7.5。

[0092] 在 1、7、14 和 30 天以后分别进行木器漆和环氧漆制剂 1-6 和 7-11 的 **König** 硬度试验。

[0093] 木器漆制剂 (编号 1-6) :

[0094] 在良好搅拌下将 20g 硅烷改性胶态二氧化硅加入 80g 单组分水基漆中。

[0095] 由于如果 pH 超过 8.5 的话会发生橡木脱色, 所以木器用涂料要求具有中性 pH 的制剂。因此需要具有在中性 pH 下稳定且不在涂料制剂中具有 pH 冲击 (pH chock) 的硅烷改性硅溶胶。

[0096] 环氧漆制剂 (编号 7-11) :

[0097] 首先将 5g 硅烷改性硅溶胶加入 10g 双组分环氧漆中, 其后在良好搅拌下加入 10g 环氧硬化剂。

[0098] 将膜通过制膜机浇注在玻璃板上。湿膜厚度为 200 μm, 在 1、7、14 和 30 天以后测量硬度 (干燥和贮存在室温下进行)。

[0099] 试验根据 ISO 1522 (前 ASTM D-4366) 标准用 **König** 摆式硬度试验机测量设备进行。

[0100] 表 9 :加入 / 不加入硅烷改性溶胶的木器漆配制剂

[0101]

配制剂编号	木器漆	硅溶胶	硅溶胶 (来自表 5 和 6)
1	100g	-	(参比)
2	80g	20g	编号 8(参比)
3	80g	20g	编号 10
4	80g	20g	编号 11
5	80g	20g	编号 15
6	80g	20g	编号 16

[0102] 表 10 :漆配制剂的 pH 和粘度 (表 9 中编号 1-6)

[0103]

配制剂编号	pH	粘度 (cP, 20°C )
1	7.8	46
2	7.8	26
3	7.9	31
4	7.9	26
5	7.9	26
6	8.1	28

[0104] 表 11 加入 / 不加入硅烷改性硅溶胶的环氧漆配制剂

[0105]

编号	环氧漆	硬化剂	硅溶胶	硅溶胶 (来自表 5 和 6)
7	10g	10g	-	(参比)
8	10g	10g	5g	(参比)
9	10g	10g	5g	编号 12
10	10g	10g	5g	编号 13
11	10g	10g	5g	编号 14

[0106] 表 11 中所有漆配制剂在环氧漆中稳定大于 2 个月。

[0107] 表 12 根据表 9 的配制剂的**König**硬度

[0108]

编号	24 小时	7 天	30 天	注释
1	31s	71s	85s	参比试样
2	52s	98s	110s	仅用环氧基硅烷改性的硅溶胶, 参比
3	61s	118s	120s	用环氧基硅烷和脲基硅烷改性的硅溶胶
4	60s	118s	119s	用环氧基硅烷和脲基硅烷改性的硅溶胶
5	56s	104s	110s	用环氧基硅烷和丙烯酰胺基硅烷改性的硅溶胶
6	63s	115s	123s	用环氧基硅烷和丙烯酰胺基硅烷改性的硅溶胶

[0109] 如表 12 中所指出的, 根据编号 3-6 的基于双硅烷化胶态二氧化硅分散体的配制剂显示出与对照试样 (编号 1) 和单 - 硅烷化胶态二氧化硅分散体 (编号 2) 相比改善的早期硬度。相当重要的是硬度的发展快, 因为使用者要求几乎立即用于应用, 如置换其中已使用木器漆配制剂的新提供的地板上的家具等。

[0110] 表 13 根据表 11 的配制剂的**König**硬度 (秒)

[0111]

编号	24 小时	30 天	注释
7	27s	180s	参比试样
8	26s	178s	仅用环氧基硅烷改性的硅溶胶 (参比)
9	32s	180s	用环氧基硅烷和氨基硅烷 (Silquest A-1100) 改性的硅溶
10	36s	191s	用环氧基硅烷和氨基硅烷 (Silquest A-1130) 改性的硅溶
11	38s	204s	用环氧基硅烷和氨基硅烷 (Silquest A-1130) 改性的硅溶

[0112] 注意到基于双硅烷化胶态二氧化硅分散体的配制剂 9-11 显示出与对照试样 (编号 7) 和单 - 硅烷化胶态二氧化硅分散体 (编号 8) 相比改善的早期硬度。

[0113] 防水性 (24 小时) 试验

[0114] 将 10 滴水放在作为基质具有透明胶态二氧化硅膜的 24 小时 (20°C) 旧膜上。将 50ml 杯放在水滴上以防止它们蒸发。在 24 小时以后以 1-5 的标度分析各板。

[0115] 标度为 :1 : 膜 “溶解”

[0116] 2 : 部分溶解

[0117] 3 : 对膜有冲击

[0118] 4 : 对膜有一些冲击

[0119] 5 :无冲击

[0120] 表 14 表 9 的木器漆配制剂的防水性 (24 小时 )

[0121]

编号	防水性	注释
1	5	参比试样
2	1	仅用环氧基硅烷改性的硅溶胶, 参比
3	5	用环氧基硅烷和脲基硅烷改性的硅溶胶
4	5	用环氧基硅烷和脲基硅烷改性的硅溶胶
5	4	用环氧基硅烷和丙烯酰胺基硅烷改性的硅溶胶
6	4	用环氧基硅烷和丙烯酰胺基硅烷改性的硅溶胶

[0122] 表 15 表 11 的环氧漆配制剂的防水性 (24 小时 )

[0123]

编号	防水性	注释
7	4	参比试样
8	4	仅用环氧基硅烷改性的硅溶胶, 参比
9	4	用环氧基硅烷和氨基硅烷 (Silquest A-1100) 改性的硅溶
10	4	用环氧基硅烷和氨基硅烷 (Silquest A-1130) 改性的硅溶
11	4	用环氧基硅烷和氨基硅烷 (Silquest A-1130) 改性的硅溶

[0124] 木器漆配制剂 ( 编号 1-6) :

[0125] 从木器漆配制剂可以看出与环氧漆相比, 就通过脲基或丙烯酰胺基官能化硅烷改性的硅烷化二氧化硅颗粒 ; 和环氧基硅烷而言得到显著更好的防水性。

[0126] 环氧漆配制剂 (7-11) :

[0127] 对于任何试样, 防水性未受负面影响。