



(12) 发明专利申请



(10) 申请公布号 CN 118679209 A

(43) 申请公布日 2024.09.20

(21) 申请号 202380021629.1

(22) 申请日 2023.02.10

(30) 优先权数据

63/309,693 2022.02.14 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.08.13

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2023/053317 2023.02.10

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/152299 EN 2023.08.17

(71) 申请人 迈图高新材料有限责任公司

地址 德国莱沃库森

(72) 发明人 D·切尔尼绍夫 P·江 L·马约

(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

11105

专利代理师 李玉钢

(51) Int.Cl.

C08G 77/26 (2006.01)

C08G 77/388 (2006.01)

C08K 5/11 (2006.01)

C08K 5/544 (2006.01)

C08L 83/08 (2006.01)

C09D 183/08 (2006.01)

权利要求书19页 说明书53页

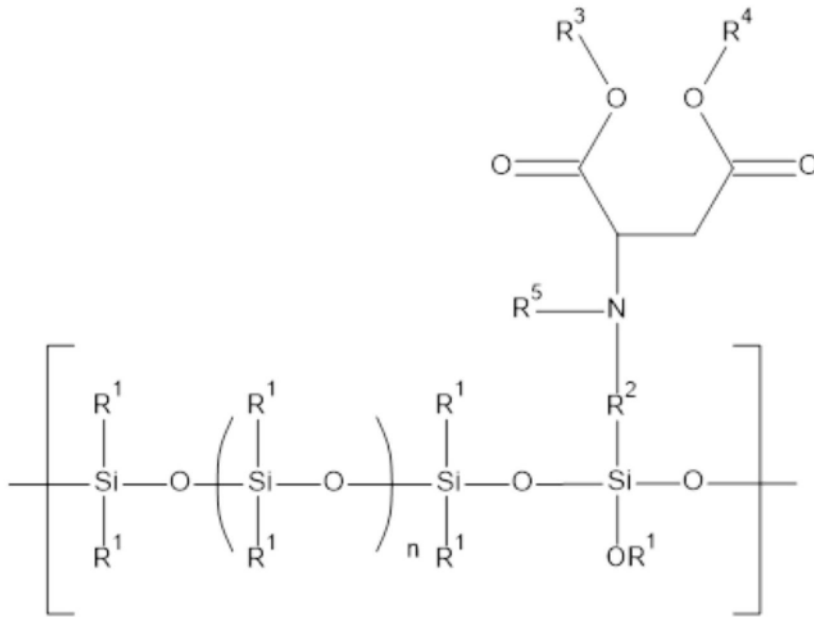
(54) 发明名称

天冬氨酸酯官能的聚硅氧烷、其制备及其用途

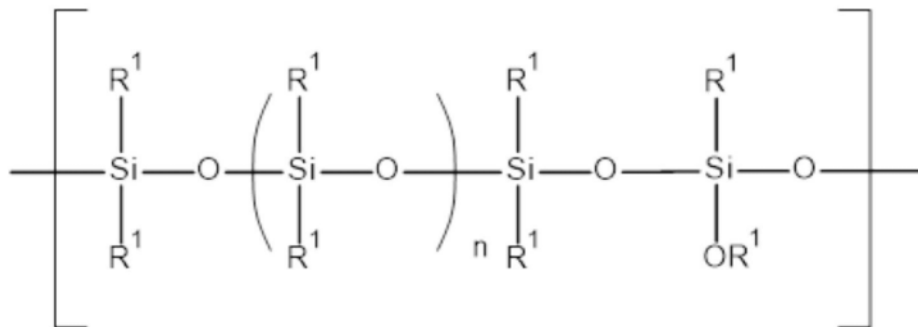
(57) 摘要

本发明涉及新的天冬氨酸酯官能的聚硅氧烷,它们在制造使用多异氰酸酯交联剂的固化性组合物中的用途,特别是在制造涂料组合物、由所述固化性组合物获得的经固化的组合物以及包含所述经固化的组合物的制品中的用途。

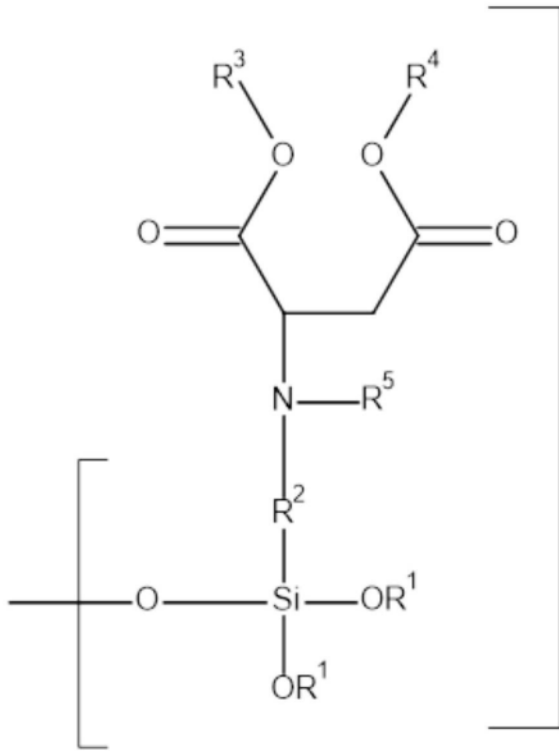
1. 聚有机硅氧烷(I), 包含:
至少一个式(A)的单元:
(A):



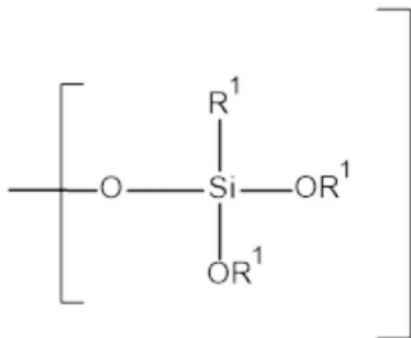
- 和至少一个式(B)的单元:
(B):



- 并且其中所述聚有机硅氧烷的末端单元选自式(C)和(D):
(C):



和
(D):



这些单元(A)至(D)以在它们之间形成Si-O-Si键的方式彼此连接,其中

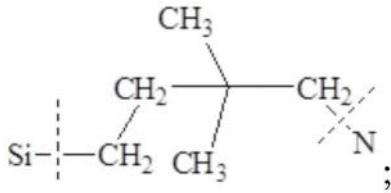
每个n为约1至250,优选地1至100、更优选地1至40、更优选地1至30、更优选地1至20、且最优选地2至10的平均数,

每个R¹独立地选自有机基团,优选地选自脂族或芳族基团,更优选地选自具有最高达30个碳原子的正烷基、异烷基、或叔烷基,具有最高达30个碳原子的烷氧基烷基,具有5至30个碳原子的环烷基,具有6至30个碳原子的芳基,具有7至30个碳原子的烷基芳基,其基团可另外含有一个或多个氧、氮、硫和/或氟原子,并且R¹任选地具有取代基基团,这样的官能团例如环氧基团,烯基基团例如乙烯基团,丙烯酸酯基团,巯基基团,或具有最高达500个亚烷基氧基单元的聚(C₂-C₄)-亚烷基醚,所述基团R¹优选地不含脂族不饱和性,且R¹可为包含至少一个选自如下的硅氧基单元的聚有机硅氧烷基残基:R₃SiO_{1/2}、R₂SiO_{2/2}、RSiO_{3/2}和SiO_{4/2},其中R可为有机基团,优选地R为甲基或苯基基团,优选地R¹为一价烃基团,包括烷基基团,例如CH₃-、CH₃CH₂-、CH₃CH₂CH₂-、(CH₃)₂CH-、C₈H₁₇-和C₁₀H₂₁-,脂环族基团,包括环己基乙基,芳基基团,包括苯基、甲苯基、二甲苯基,芳烷基基团,包括苄基和2-苯基乙基,一价卤代烃基

团具有式 $C_mF_{2m+1}CH_2CH_2-$,其中 m 具有1至10的值,包括 $CF_3CH_2CH_2-$ 、 $C_4F_9CH_2CH_2-$ 、 $C_6F_{13}CH_2CH_2-$,或者被氧取代的卤代烃基团,包括 $C_2F_5-O(CF_2-CF_2-O)_{1-10}CF_2-$ 、 $F[CF(CF_3)-CF_2-O]_{1-5}-(CF_2)_{0-2}-$ 、 $C_3F_7-OCF(CF_3)-$ 和 $C_3F_7-OCF(CF_3)-CF_2-OCF(CF_3)-$,

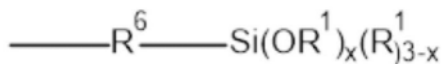
更优选地 R^1 为甲基或苯基,并且最优选地 R^1 为甲基,

每个 R^2 独立地选自:具有1至10个碳原子的直链亚烷基基团、具有3至10个碳原子的支链亚烷基基团、具有3至10个碳原子的亚环烷基基团、具有6至12个碳原子的亚芳基基团、具有7至10个碳原子的亚芳烷基基团和具有7至10个碳原子的亚芳烃基基团,优选地亚甲基、亚丙基、2-甲基亚丁基和2,2-二甲基亚丁基,并且更优选地具有3至10个碳原子的支链亚烷基基团,例如2,2-二甲基亚丁基,其特别地结合至Si和N原子,如以下示意性地所示:



每个 R^3 和 R^4 独立地选自:1至10个碳原子的直链烷基基团、具有3至10个碳原子的支链烷基基团和具有3至10个碳原子的环烷基基团,以及

R^5 选自氢和下式的基团:



其中:

x 为1至3、优选地3,

每个 R^1 独立地选自如以上所定义的有机基团,以及

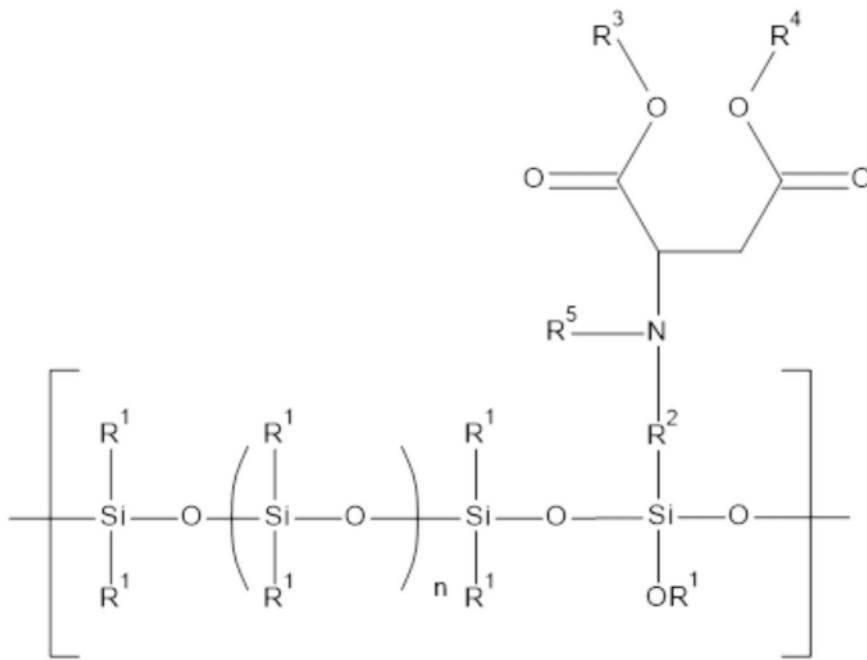
R^6 为亚烷基基团,其经由碳原子键合至硅原子和氮原子,并且其可被氧取代(以形成羰基基团)或者其中一个或多个碳原子可被如下一个或多个取代: $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NH-$ 和 $-NR^7-$,其中 R^7 表示烷基基团。

2. 根据前述权利要求所述的聚有机硅氧烷(I),其中 R^5 为氢。

3. 根据前述权利要求任一项所述的聚有机硅氧烷(I),包含:

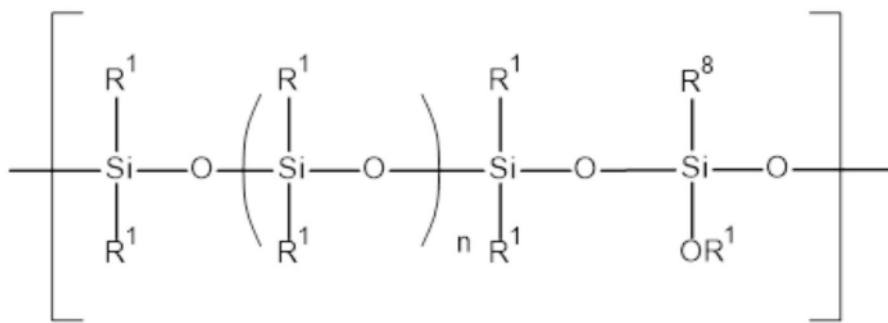
至少一个式(A)的单元:

(A):



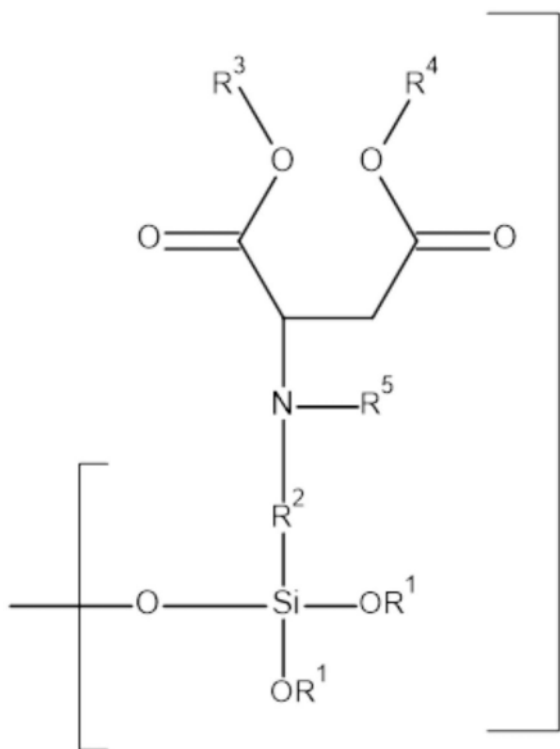
和至少一个式 (E) 的单元：

(E)：

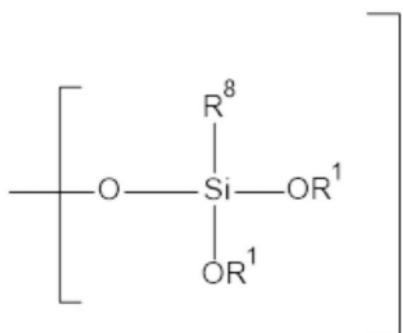


并且其中所述聚有机硅氧烷的末端单元选自式 (C) 和 (F)：

(C)：



和
(F) :



这些单元 (A)、(C)、(E) 和 (F) 以在它们之间形成 Si-O-Si 键的方式彼此连接, 其中

n 为如权利要求 1 中所定义的,

x 为如权利要求 1 中所定义的,

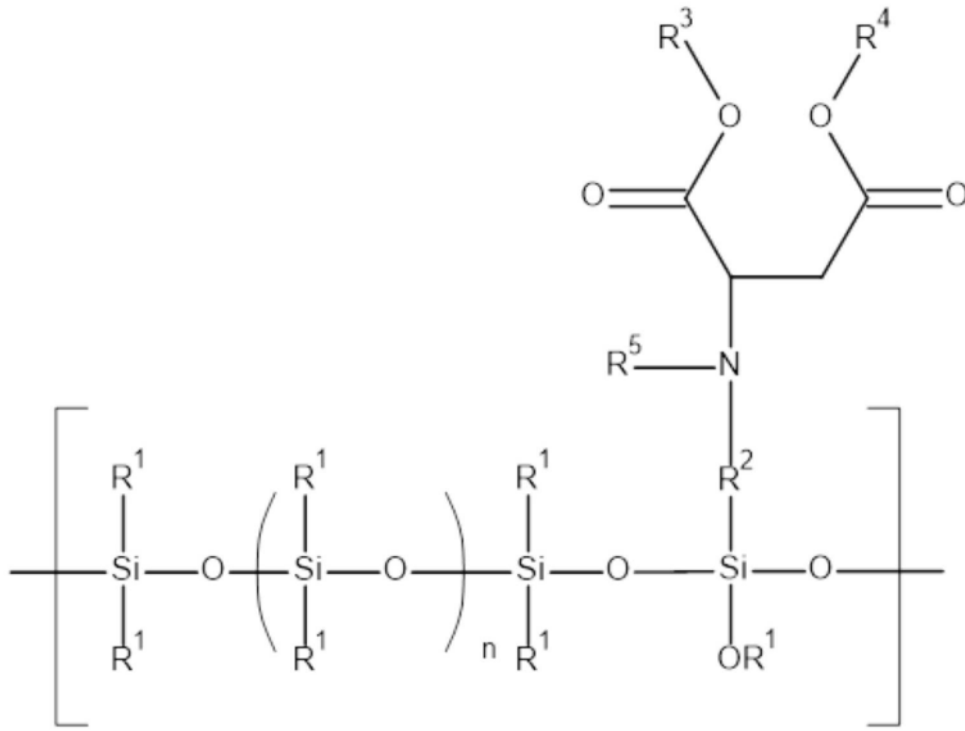
R^1 至 R^7 各自为如权利要求 1 中所定义的, 并且

R^8 选自基团 R^1 , 条件是至少一个 R^8 表示环氧官能团。

4. 根据前述权利要求所述的聚有机硅氧烷 (I), 包含:

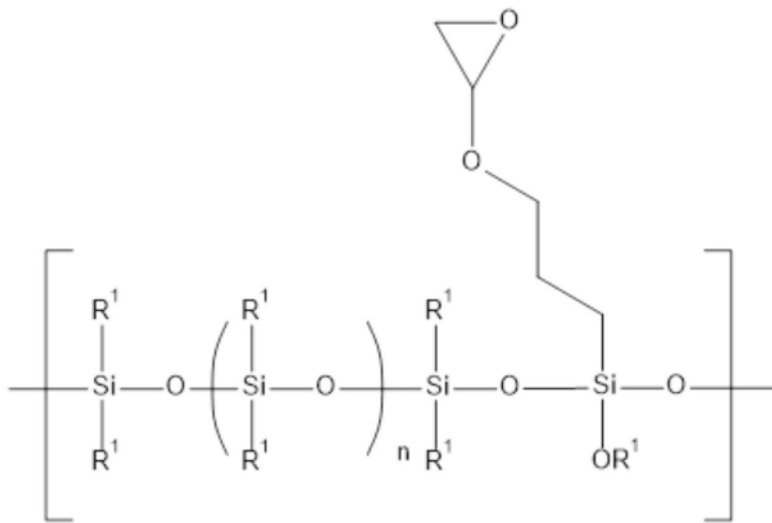
至少一个式 (A) 的单元:

(A) :

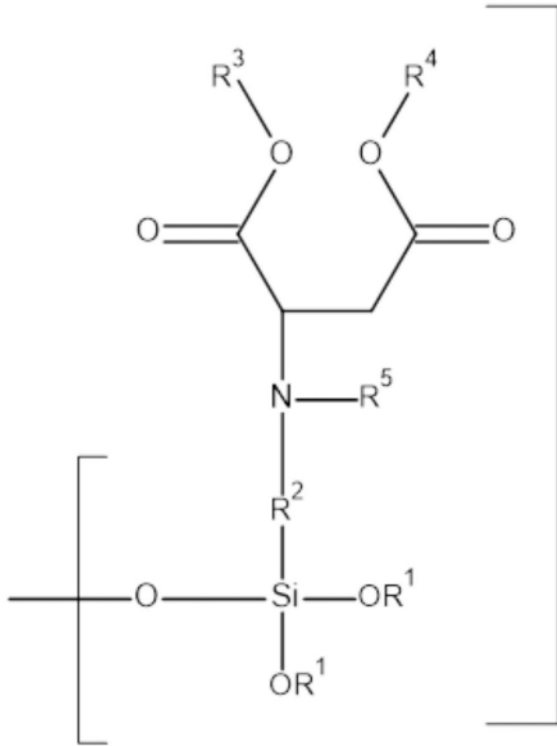


和至少一个式 (G) 的单元：

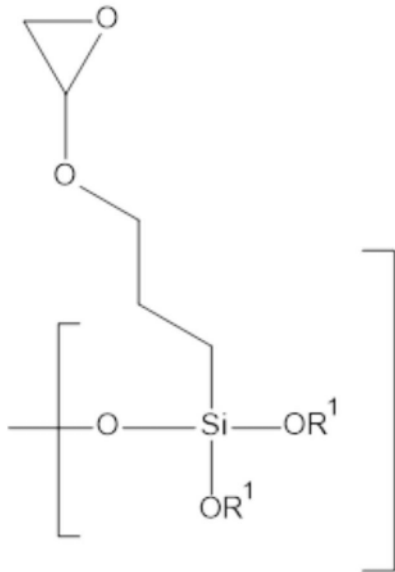
(G)：



并且其中所述聚有机硅氧烷的末端单元选自式 (C) 和 (H)：(C)：



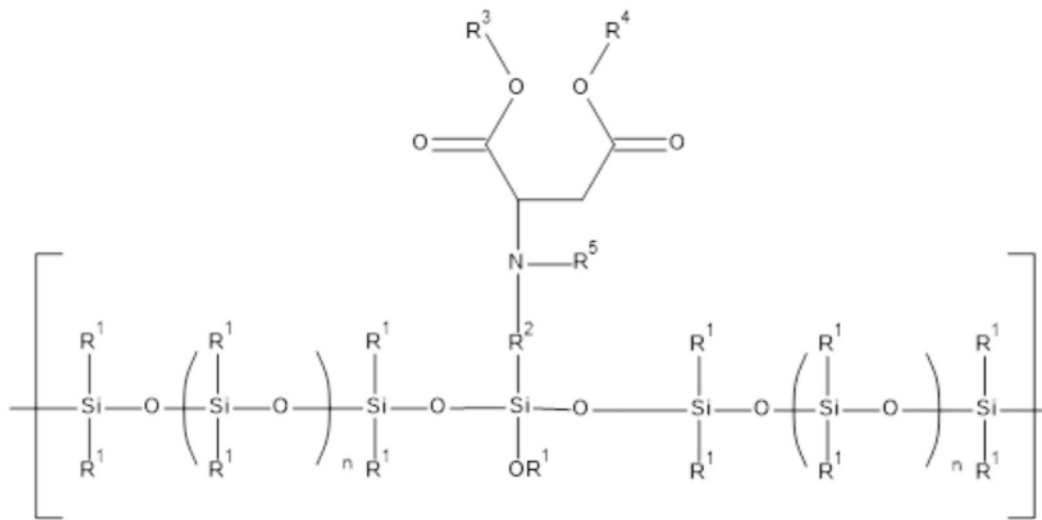
和
(H):



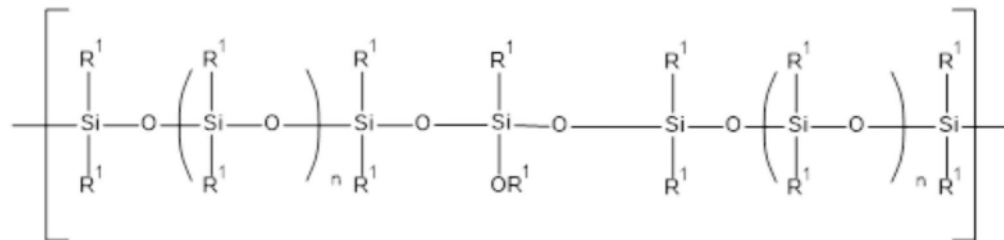
这些单元 (A)、(C)、(G) 和 (H) 以在它们之间形成 Si-O-Si 键的方式彼此连接, 其中
n 为如权利要求 1 中所定义的,
x 为如权利要求 1 中所定义的,
R¹ 至 R⁷ 各自为如权利要求 1 中所定义的。

5. 根据前述权利要求所述的聚有机硅氧烷 (I), 其中 R⁵ 为氢。

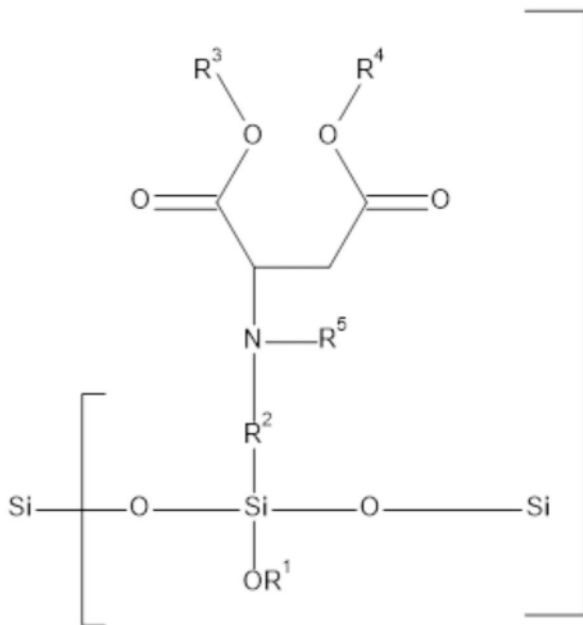
6. 根据前述权利要求任一项所述的聚有机硅氧烷 (I), 包含: 至少一个下式的基团:



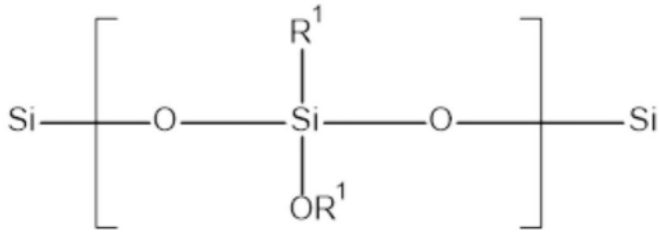
和



这意指有至少一个选自以下的内部基团：



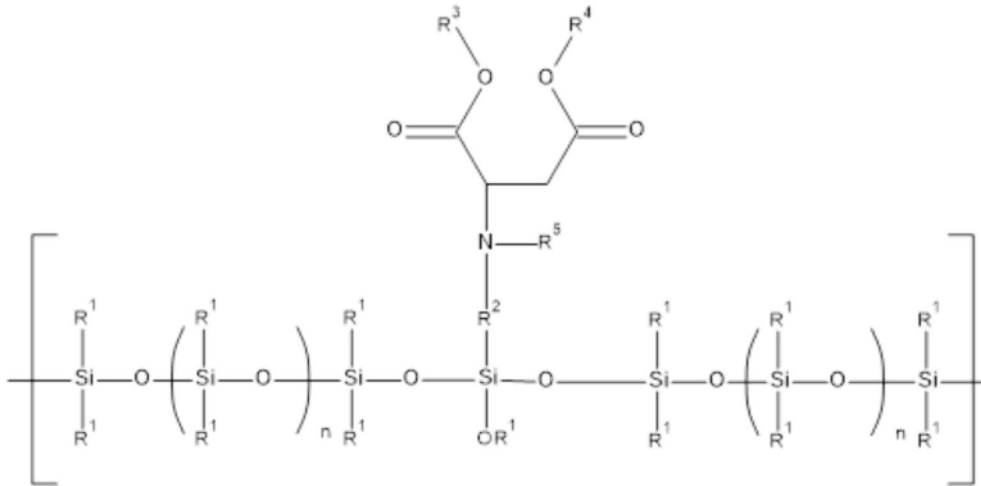
和至少一个下式的基团：



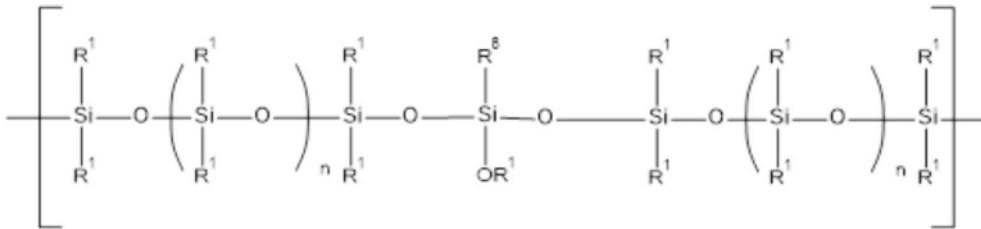
其中末端硅原子的键未显示，
并且其中R¹、R²、R³、R⁴、R⁵和n各自为如以上所定义的。

7. 根据前述权利要求所述的聚有机硅氧烷(I)，其中R⁵为氢。

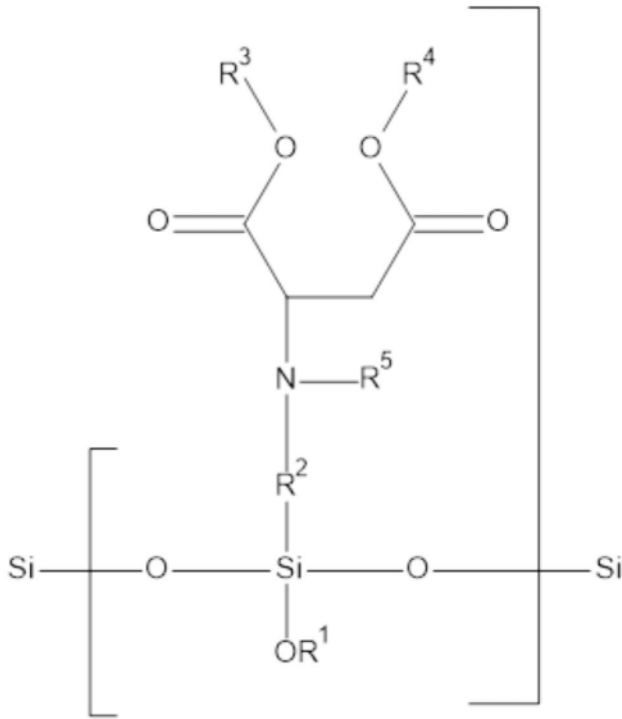
8. 根据前述权利要求任一项所述的聚有机硅氧烷(I)，包含：至少一个下式的基团：



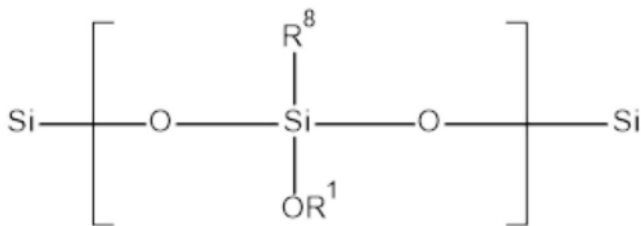
和



这意指有至少一个选自以下的内部基团：



和至少一个下式的基团：



其中末端硅原子的键未显示，

并且其中R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁸和n各自为如以上所定义的。

9. 根据前述权利要求所述的聚有机硅氧烷(I)，其中R⁵为氢。

10. 根据前述权利要求任一项所述的聚有机硅氧烷(I)，其中单元(A)、(B)、(E)和(G)为随机分布的。

11. 根据前述权利要求任一项所述的聚有机硅氧烷(I)，其中所述聚有机硅氧烷(I)中的单元(A)和(B)或者(A)和(E)或者(A)和(G)的总的平均数量为1至10。

12. 根据前述权利要求任一项所述的聚有机硅氧烷(I)，其中所述聚有机硅氧烷(I)中的单元(A)和(B)或者(A)和(E)或者(A)和(G)的摩尔比率为约1:20至约20:1、优选地约1:10至约10:1、更优选地约1:5至约5:1、更优选地约1:2至约2:1、最优选地约1:1。

13. 根据前述权利要求任一项所述的聚有机硅氧烷(I)，其中单元(A)的平均数量为约0至约10、优选地约0至约5并且单元(B)或(E)或(G)的平均数量为约0至约10、优选地约0至约5，优选地单元(A)的平均数量为约1至2并且单元(B)或(E)或(G)的平均数量为约1至约2。

14. 根据前述权利要求任一项所述的聚有机硅氧烷(I)，包含具有以下末端基团的组合的聚有机硅氧烷(I)的混合物：

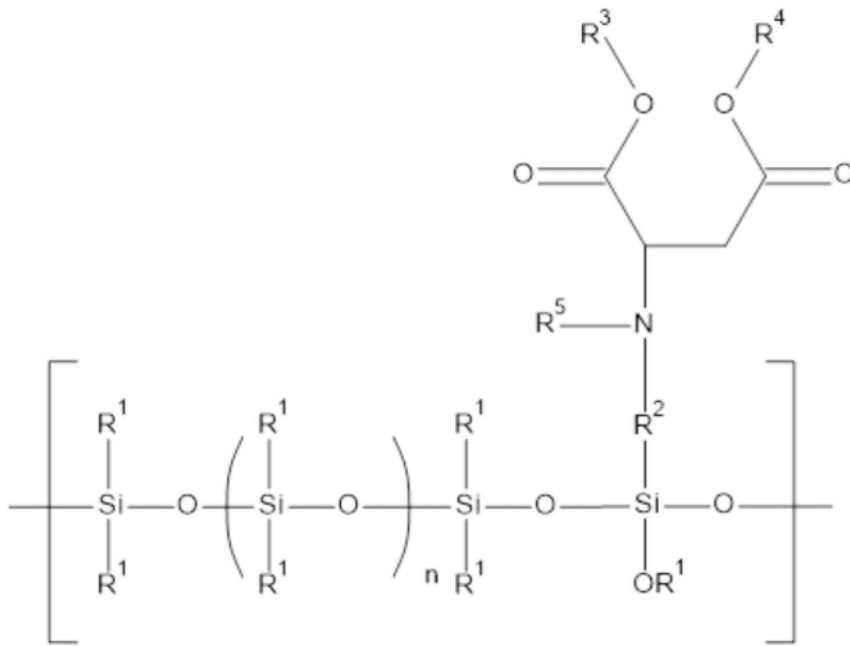
(C) (C)、

(C) (D) (= (D) (C))、和

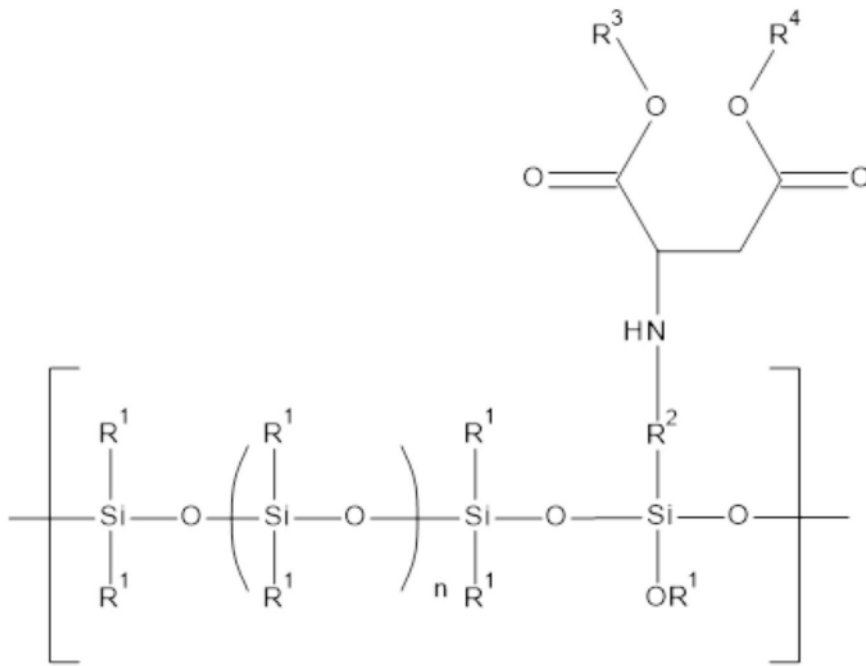
- (D) (D), 或者
- (C) (C)、
- (C) (F) (= (F) (C))、和
- (F) (F), 或者
- (C) (C)、
- (C) (H) (= (H) (C))、和
- (H) (H)。

15. 根据前述权利要求任一项所述的聚有机硅氧烷(I), 其中所述聚有机硅氧烷(I) 中的单元(A)至(H)、或者(A)至(D)的摩尔百分比为:

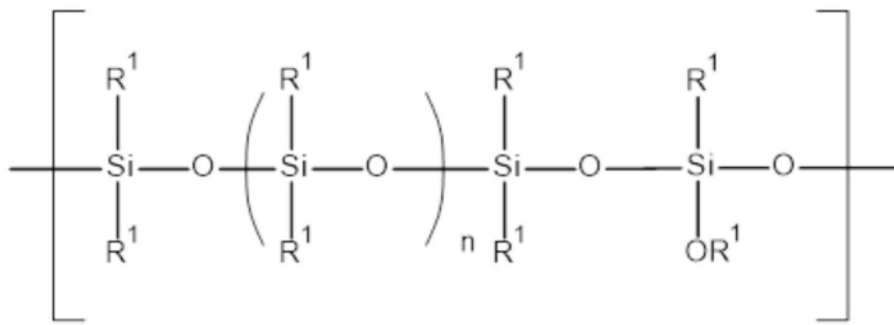
约25%至约45%的(A):



优选地

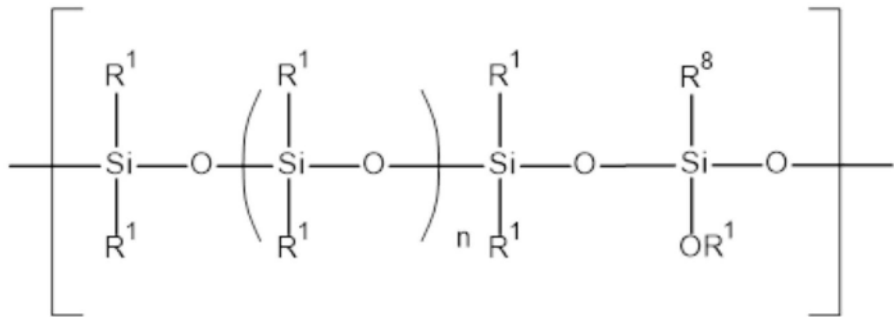


约8%至约28%的(B)：



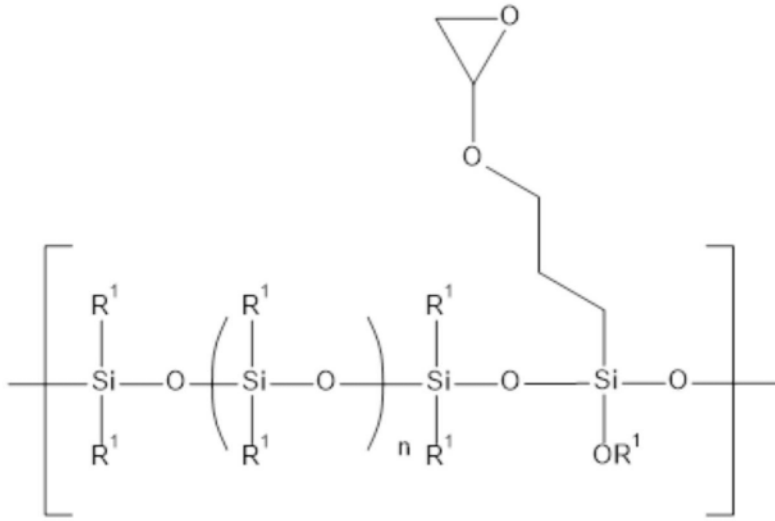
或约8%至约

28%的(E)：

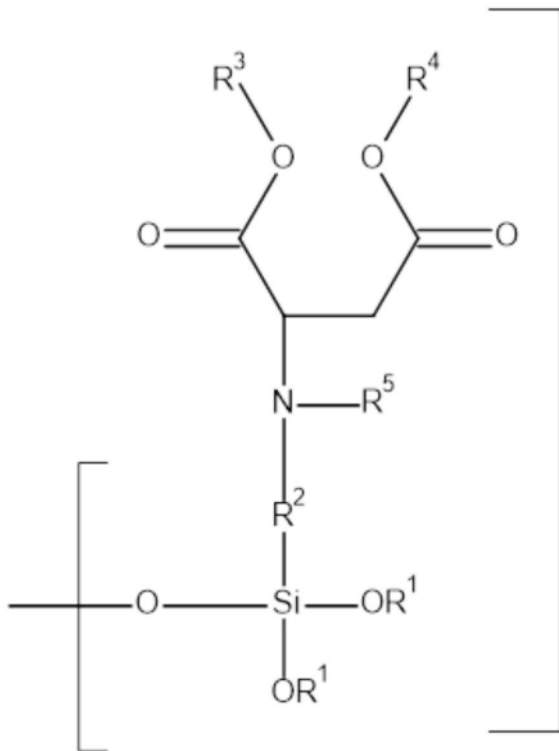


或约8%至约

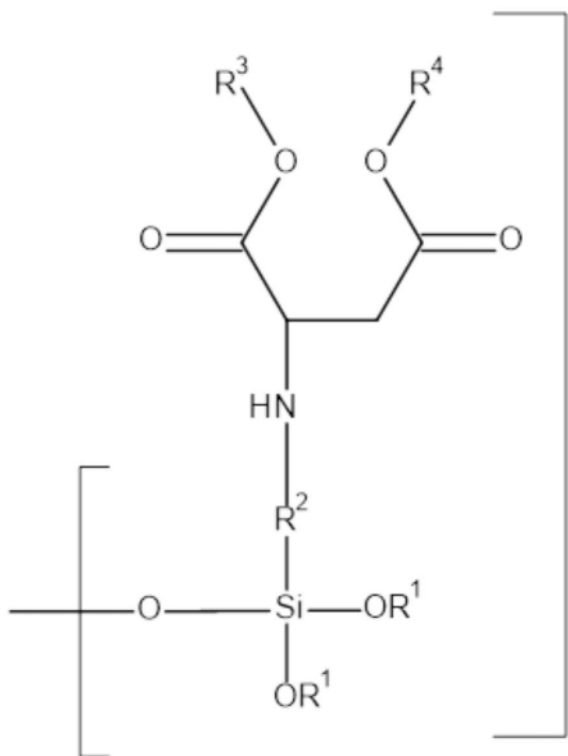
28%的(G)：



约3%至23%的(C)：

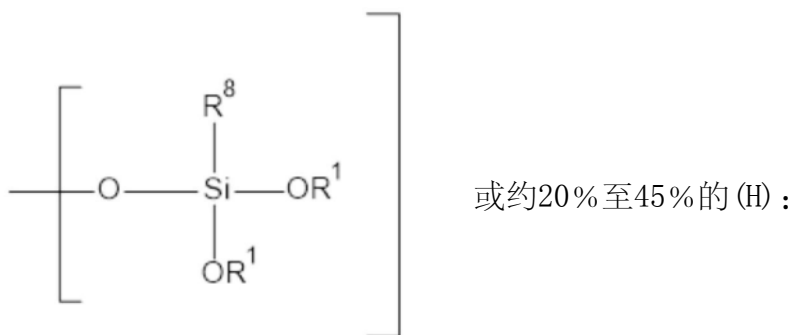
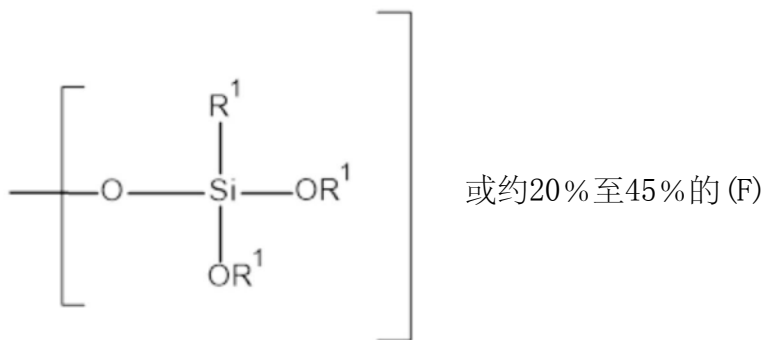


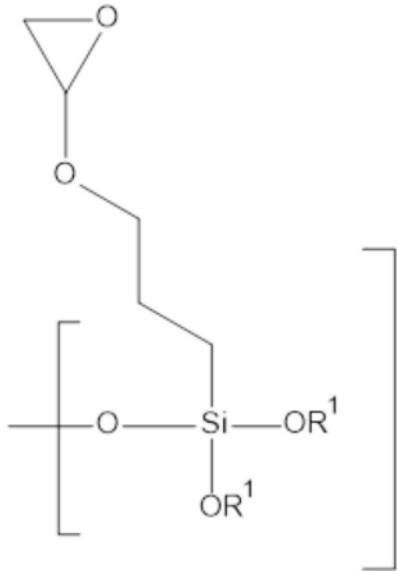
优选地



以及

约20%至45%的(D)：

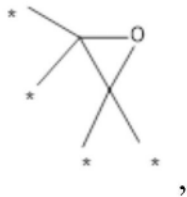




其中R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸、x和n各自为如以上所定义的,基于(A)至(H)或者(A)至(D)的摩尔百分比之和的100mol%。

16. 根据前述权利要求任一项所述的聚有机硅氧烷(I),其中R¹为甲基。

17. 根据前述权利要求任一项所述的聚有机硅氧烷(I),其中R⁸的环氧官能团为烷基基团,其任选地包含一个或多个、优选地一个-O- (氧)以及一个或多个、优选地一个下式的环氧基团:

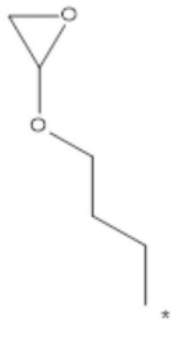


其中星号各自表示至氢或至烷基基团的单键,更优选地环氧基团为式



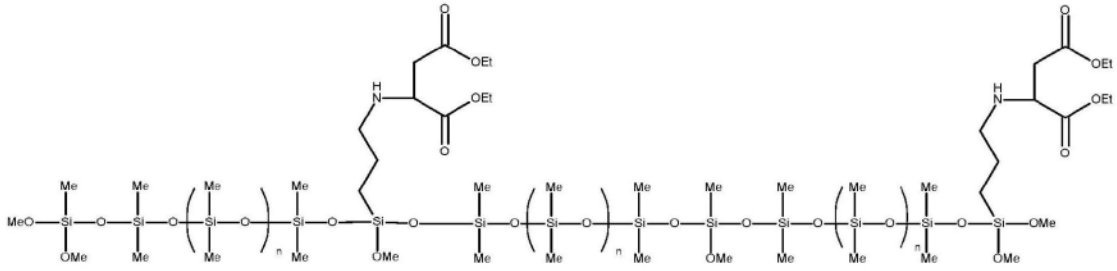
其中星号表示至烷基基团的单键,以及

最优选地,R⁸由下式表示



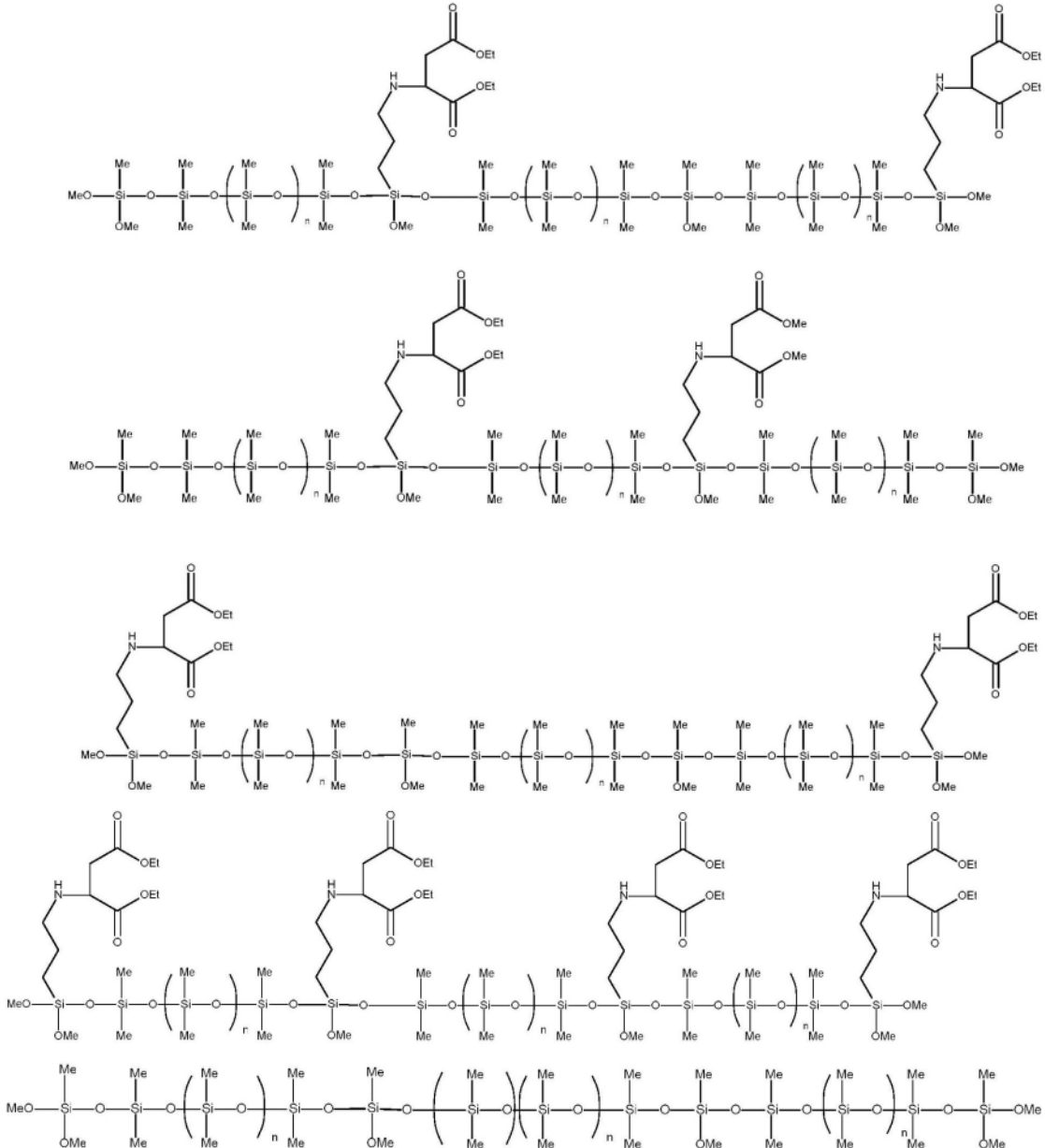
其中星号表示至硅原子的单键。

18. 根据前述权利要求任一项所述的聚有机硅氧烷(I),其具有平均式:



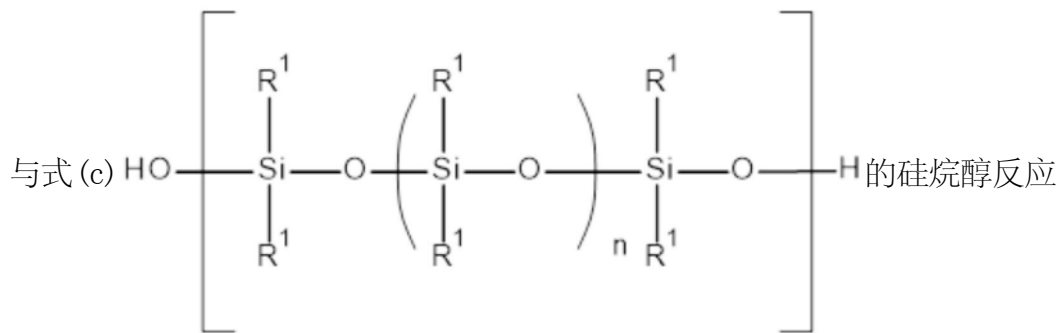
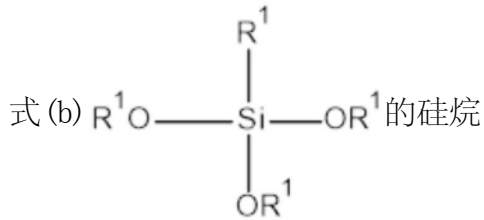
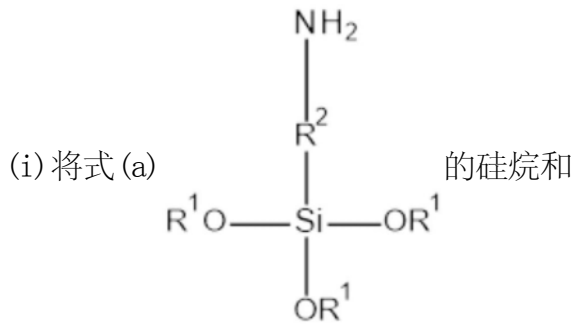
其中n为如以上所定义的。

19. 根据前述权利要求任一项所述的聚有机硅氧烷 (I), 其包含至少两种选自以下平均式的化合物:

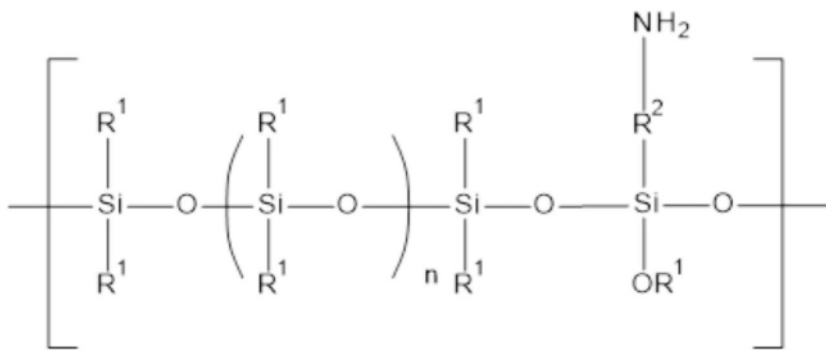


其中n为如以上所定义的。

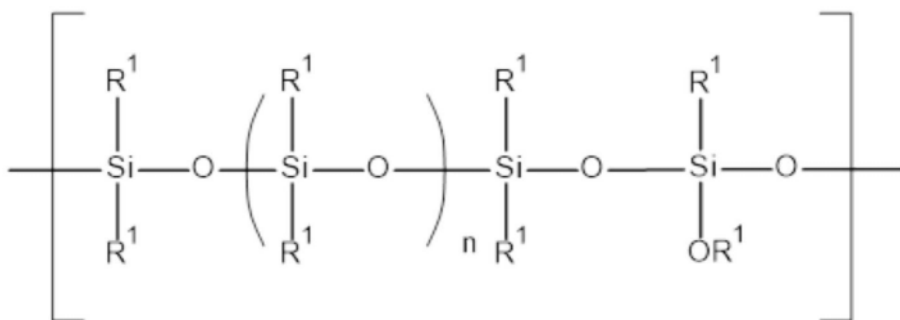
20. 用于制造根据前述权利要求任一项所述的聚有机硅氧烷 (I) 的工艺, 其包含以下步骤:



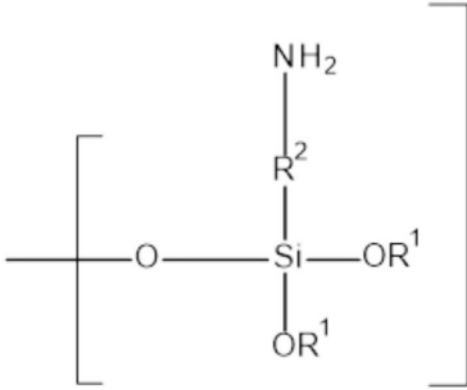
以形成聚有机硅氧烷 (II), 其包含至少一个式 (A¹) 的单元:
(A¹):



和至少一个式 (B) 的单元:
(B):

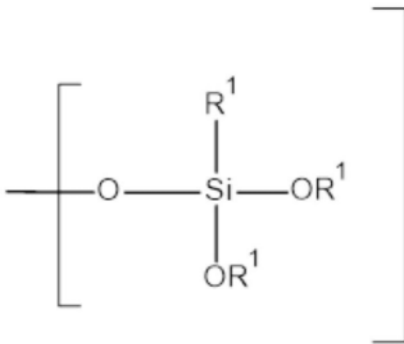


并且其中所述聚有机硅氧烷 (II) 的末端单元选自式 (C¹) 和 (D):

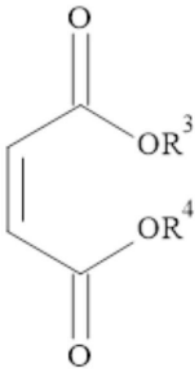
(C¹):

和

(D):

其中R¹、R²和n各自为如以上所定义的，

这些单元(A)至(D)以在它们之间形成Si-O-Si键的方式彼此连接，(ii)将步骤(i)中获得的聚有机硅氧烷(II)与下式的化合物反应：

其中R³和R⁴各自为如以上所定义的，

以获得如以上所定义的聚有机硅氧烷(I)。

21. 根据前述权利要求的工艺，其进一步包含与异氰酸酯官能的烷氧基硅烷，优选地下式的异氰酸酯官能的烷氧基硅烷反应的步骤：



其中x和R¹为如以上所定义的且R⁹表示优选地具有1至3个碳原子的亚烷基基团，并且最优选地R⁹表示-CH₂-CH₂-CH₂-基团，以引入不同于氢的基团R⁵。

22. 水包油乳液，包含至少一种根据前述权利要求任一项所述的聚有机硅氧烷(I)作为

油性组分。

23. 根据前述权利要求任一项所述的聚有机硅氧烷(I)在如下的制造中的用途:油漆,涂料,胶黏剂,泡沫体,封装剂,包括聚氨基甲酸酯真空浇注树脂,聚氨基甲酸酯快速浇注树脂,弹性体固化PU浇注树脂,电器灌封料,边缘浇注料;聚氨基甲酸酯制品,包括床垫,鞋底,垫圈,软管,地板,绝缘材料,油漆,胶黏剂,密封料,滑雪板,汽车座椅,体育馆跑道,仪表板,浇注料,无乳胶避孕套和浇注地板。

24. 根据前述权利要求任一项所述的聚有机硅氧烷(I)的用途,作为用于涂料组合物、优选地易于清洁的涂料组合物的添加剂,以及作为用于涂料组合物的剥离剂和抗涂鸦的添加剂。

25. 根据前述权利要求所述的聚有机硅氧烷(I)的用途,作为用于基于聚氨基甲酸酯树脂或丙烯酸类树脂的涂料组合物的添加剂。

26. 根据前述权利要求任一项所述的聚有机硅氧烷(I)的用途,作为用于固化性组合物、优选地包含多异氰酸酯的固化性组合物的添加剂。

27. 涂料组合物,包含至少一种如前述权利要求任一项中所定义的聚有机硅氧烷(I)。

28. 经固化的组合物,通过固化包含权利要求1所述的聚硅氧烷(I)的固化性组合物而获得。

29. 制品,包含在基材上的权利要求28所述的经固化的组合物。

天冬氨酸酯官能的聚硅氧烷、其制备及其用途

技术领域

[0001] 本发明涉及新的天冬氨酸酯官能的聚硅氧烷,其在制造使用多异氰酸酯交联剂的固化性组合物中的用途,特别是在制造涂料组合物、由所述固化性组合物获得的经固化的组合物和包含所述经固化的组合物的制品中的用途。特别地,本发明公开了所述新的有机硅(silicone,聚硅氧烷)天冬氨酸酯官能的聚硅氧烷作为用于基于溶剂的和基于水的有机涂料体系的剥离涂料添加剂的用途。本发明可特别地可用于配制用于户外使用的耐久性抗涂层的和易于清洁的涂料体系。

背景技术

[0002] 有机硅油和改性的聚硅氧烷在涂料工业中找到大量应用。例如,这类产品作为流动和流平添加剂、消泡剂、润滑添加剂(slip additive)、抗阻塞、润湿和剥离剂的用途在“BASF Handbook on Basics of Coating Technology”,Artur Goldschmidt,Hans-Joachim Streitberger;Vincentz Network,Primedia,Hannover,Germany,ISBN:87870-798-3中描述。从本领域已知基于有机硅的材料可用于配制抗涂层的涂料体系和具有易于清洁效果的涂料体系的添加剂。EP1193303、EP3023467、US2020283558描述了有机硅结构,其可用作官能改性剂以增强有机涂料的剥离和抗沾污性质。传统上,这类应用中使用的有机硅材料为含有侧链或主链有机骨架的聚硅氧烷嵌段共聚物。将有机聚合物骨架并入到聚硅氧烷结构中有助于提高基础有机硅材料与有机涂料基体的相容性。这种杂化聚合物的实例包括但不限于聚硅氧烷-聚醚、聚硅氧烷-聚丙烯酸酯、聚硅氧烷-聚环氧化物、聚硅氧烷-聚丙烯酸酯等。所述聚硅氧烷嵌段共聚物的缺点之一为有机聚合物骨架在户外暴露下会经历逐渐劣化,这可不利地影响所述有机硅材料的剥离性质。

[0003] 用天冬氨酸酯基团改性的聚硅氧烷骨架是在本领域中已知的。例如,US2016/0009971、CN104312398和CN112250868A公开了通过将含有末端氨基基团的 α, ω -双(3-氨基丙基硅氧烷)与马来酸二乙酯反应而制备的天冬氨酸聚硅氧烷结构。US 6,664,342 B1公开了通过将马来酸二乙酯与用氨基硅烷平衡的长链PDMS反应而制备的产物。WO2020079097公开了具有通过Si-OH官能的流体与相应氨基硅烷的酯化反应而合成的具有烷氧基硅烷(-OMe)_x和(-OEt)_x官能度的天冬氨酸聚硅氧烷结构。根据WO2020079097所述的天冬氨酸酯官能的聚硅氧烷在基于多异氰酸酯的固化组合物中具有足够的反应性和适用期,并且能与聚脲和/或聚氨基甲酸酯涂料组合物相容,并且允许改善的弯曲柔韧性、抗冲击性、伸长率和耐化学性,以及对金属基材的耐腐蚀性。然而WO2020079097没有提及天冬氨酸酯官能的聚硅氧烷作为剥离剂和抗涂层添加剂特别是用于基于水的有机涂料体系的用途。

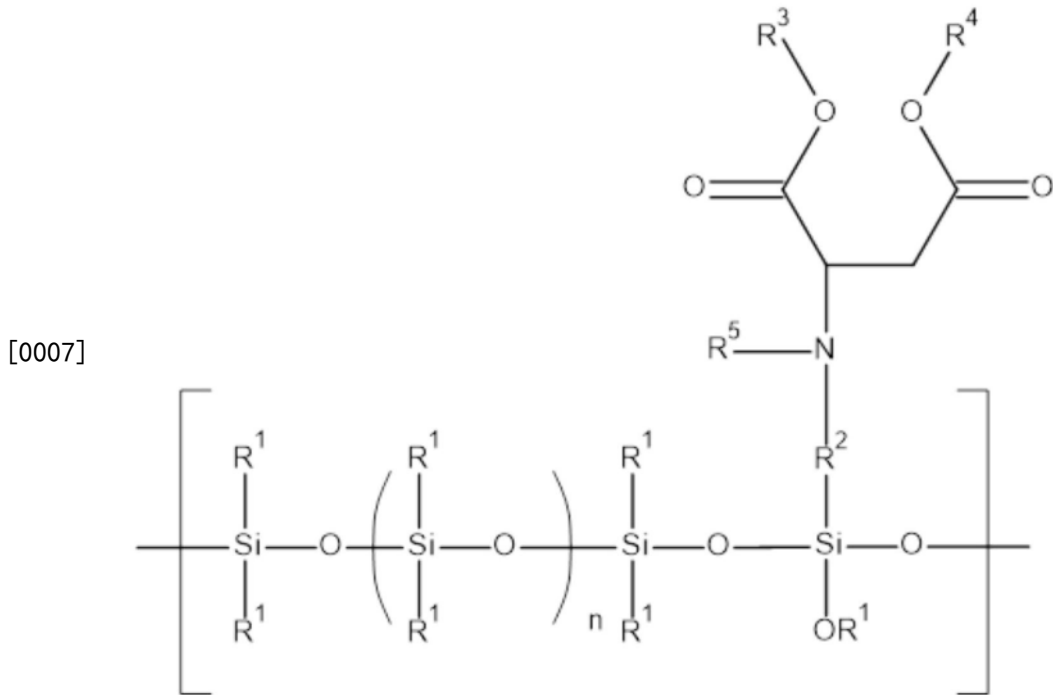
发明内容

[0004] 因此,本发明的目的是有机硅改性的天冬氨酸酯,其能提供与有机涂料基体良好的相容性并同时提供更持久的剥离、抗涂层效果。更具体地,本发明的目的是提供如以下所描述的有机硅-天冬氨酸共聚物以及其特别是作为用于基于水或基于溶剂的有机涂料体系

的剥离剂和抗涂鸦涂料添加剂的应用。本发明进一步的目的是提供所述有机硅-天冬氨酸共聚物的水包油乳液,以及这种乳液如何被用于基于溶剂或基于水的有机涂料体系、优选地基于水的有机涂料体系的剥离剂和抗涂鸦添加剂。所述天冬氨酸酯官能的聚硅氧烷还可将例如耐UV、耐水、耐化学、和耐热性以及柔韧性、和胶黏性质赋予聚合物组合物,例如有机涂料体系。

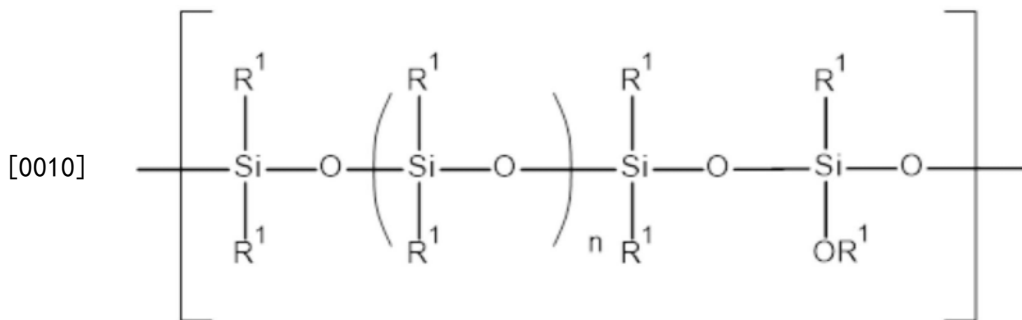
[0005] 根据本发明,提供了聚有机硅氧烷(I),其包含至少一个式(A)的单元:

[0006] (A)



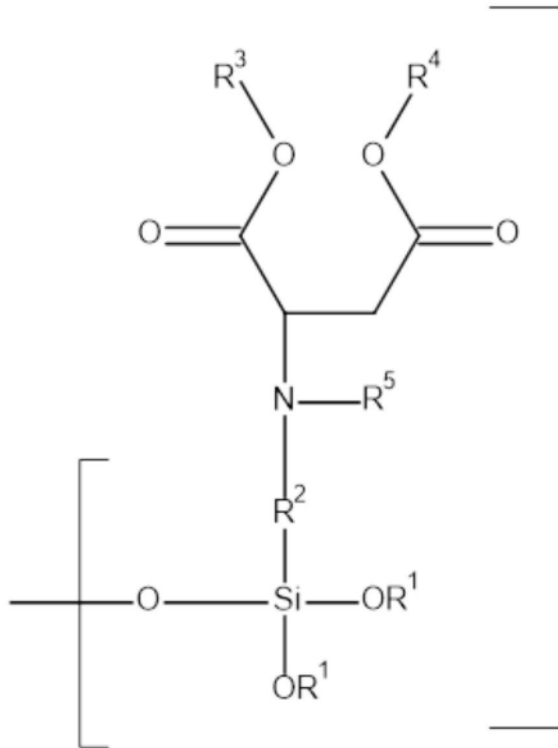
[0008] 和至少一个式(B)的单元:

[0009] (B):



[0011] 并且其中所述聚有机硅氧烷的末端单元选自式(C)和(D): (C):

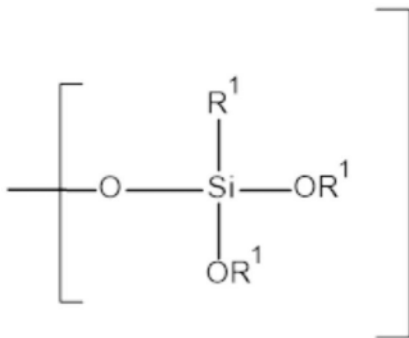
[0012]



[0013] 和

[0014] (D):

[0015]



[0016] 这些单元(A)至(D)以在它们之间形成Si-O-Si键的方式彼此连接,其中

[0017] 每个n为约1至250、优选地1至100、更优选地1至40、更优选地1至30、更优选地1至20、且最优选地2至10的平均数,

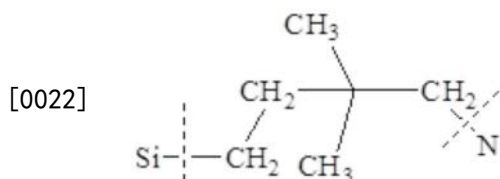
[0018] 或者

[0019] 每个n为约1至40、优选地1至30、更优选地1至20、还要更优选地2至10、还要更优选地3至9、还要更优选地3至8、最优选地4至7的平均数,

[0020] 每个R¹独立地选自有机基团,优选地选自脂族或芳族基团,更优选地选自:具有最高达30个碳原子的正烷基、异烷基、或叔烷基,具有最高达30个碳原子的烷氧基烷基,具有5至30个碳原子的环烷基,具有6至30个碳原子的芳基,具有7至30个碳原子的烷基芳基,这些基团还可另外被如下取代:一个或多个氧、氮、硫和/或氟原子,或者具有最高达500个亚烷基单元的聚(C₂-C₄)-亚烷基醚,所述基团R¹不含脂族不饱和性,优选地R¹为一价烃基团,包括烷基基团,例如CH₃-、CH₃CH₂-、CH₃CH₂CH₂-、(CH₃)₂CH-、C₈H₁₇-和C₁₀H₂₁-、脂环族基团,包括环己乙基,芳基基团,包括苯基、甲苯基、二甲苯基,芳烷基基团,包括苄基和2-苯基乙基,一

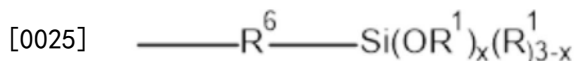
价卤代烃基团具有式 $C_mF_{2m+1}CH_2CH_2-$,其中 m 具有1至10的值,包括 $CF_3CH_2CH_2-$ 、 $C_4F_9CH_2CH_2-$ 、 $C_6F_{13}CH_2CH_2-$,或者被氧取代的卤代烃基团,包括 $C_2F_5-O(CF_2-CF_2-O)_{1-10}CF_2-$ 、 $F[CF(CF_3)-CF_2-O]_{1-5}-CF_2-$ 、 $(CF_2)_{0-2}-$ 、 $C_3F_7-OCF(CF_3)-$ 和 $C_3F_7-OCF(CF_3)-CF_2-OCF(CF_3)-$,更优选地, R^1 为甲基或苯基,并且最优选地 R^1 为甲基,

[0021] 每个 R^2 独立地选自:具有1至10个碳原子的直链亚烷基基团、具有3至10个碳原子的支链亚烷基基团、具有3至10个碳原子的亚环烷基基团、具有6至12个碳原子的亚芳基基团、具有7至10个碳原子的亚芳烷基基团和具有7至10个碳原子的亚芳烃基(arenylene)基团,优选地亚甲基、亚丙基、2-甲基亚丁基和2,2-二甲基亚丁基,并且更优选地具有3至10个碳原子的支链亚烷基基团,例如2,2-二甲基亚丁基,其特别地结合至Si和N原子,如以下示意性地所示:



[0023] 每个 R^3 和 R^4 独立地选自:1至10个碳原子的直链烷基基团、具有3至10个碳原子的支链烷基基团和具有3至10个碳原子的环烷基基团,以及

[0024] R^5 选自氢和下式的基团:



[0026] 其中:

[0027] x 为1至3、优选地3,

[0028] 每个 R^1 独立地选自如以上所定义的有机基团,以及

[0029] R^6 为亚烷基基团,其经由碳原子键合至硅原子和氮原子,并且其可被氧取代(以形成羰基基团)或者其中一个或多个碳原子可被如下一个或多个替代: $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NH-$ 和 $-NR^7-$,其中 R^7 表示烷基基团。

[0030] 在本发明的一个实施方式中 R^5 为氢。

具体实施方式

[0031] 在本文中的说明书和权利要求书中,以下术语和表述应如所指示的那样理解。

[0032] 单数形式“一个/种(a, an)”和“所述/该(the)”包括复数,并且对具体数值的提及至少包括该具体值,除非上下文清楚地另有说明。

[0033] 除了工作实施例中或者其它地方另有指示外,说明书和权利要求书中叙述的表示材料的量、反应条件、持续时间、量化的材料性质等的所有数字应被理解为在所有情况下均由术语“约”修饰。

[0034] 本文中所描述的所有方法可以任意合适的次序进行,除非本文中另有指示或者与上下文另有明显矛盾。本文中提供的任意和所有实例、或者示例性语言(例如“例如”)的使用仅旨在更好地阐明本发明并且不对本发明的范围加以限制,除非另有声明。

[0035] 说明书中的语言均不应被解释为将任意未声明的要素指示为对于本发明的实践而言是必要的。

[0036] 术语“包含”、“包括”、“含有”、“特征在于”、及其语法等同物是包括性的或开放式的术语,其不排除另外的、未列举的要素或方法步骤,但是也将理解为包括更严格的术语“由……组成”和“基本上由……组成”。

[0037] 将理解,本文中列举的任意数值范围包括在该范围内的所有子范围以及这些范围或子范围的各种端点的任意组合。

[0038] 如本文中所使用的,化学计量下标的整数值指的是分子物种并且化学计量下标的非整数值指的是以分子量平均值计、数量平均值计或者摩尔分数计的分子物种的混合物。

[0039] 在以下描述中,所有重量百分比基于有机材料的总重量百分比,除非另有说明,并且本文中给出的所有范围包含在其间的所有子范围以及范围和/或在其间的子范围的任意组合。

[0040] 将进一步理解,明确或者隐含地在说明书中公开和/或在权利要求中列举为属于一组在结构上、组成上和/或功能上相关的化合物、材料或物质的任意化合物、材料或物质包括该组的单独代表及其所有组合。

[0041] 表述“烃基团”或“烃基”意指已经从其去除一个或多个氢原子的由氢和碳原子组成的任意烃并包括烷基、烯基、炔基、环烷基、环烯基、环炔基、芳基、芳烷基和芳烃基(arenyl)基团。

[0042] 基团可由如下组成:含有至少一个杂原子的烃基团,并且更特别地,含有至少一个如下杂原子的烃基团:氧、氮或硫。

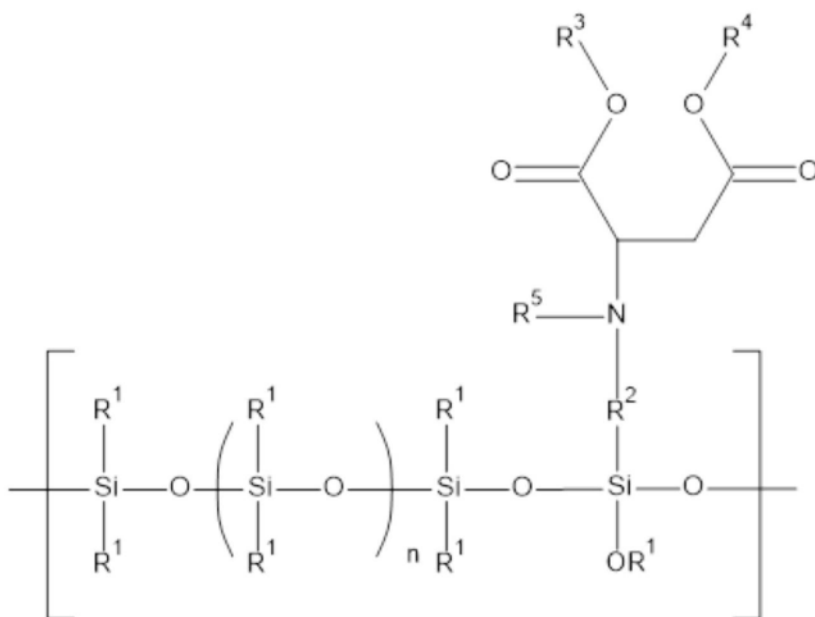
[0043] 术语“烷基”意指任意单价、饱和直链或支链烃基团;术语“烯基”意指含有一个或多个碳-碳双键的任意单价直链或支链烃基团,其中该基团的连接位点可在碳-碳双键或者其中的其它地方;以及术语“炔基”意指含有一个或多个碳-碳三键并且任选地一个或多个碳-碳双键的任意单价直链或支链烃基团,其中该基团的连接位点可在碳-碳三键、碳-碳双键或者其中的其它地方。烷基的实例包括甲基、乙基、丙基和异丁基。烯基的实例包括乙烯基、丙烯基、烯丙基、甲基烯丙基、乙叉基降莰烷、乙叉降莰烷基、乙叉基降冰片烯和乙叉降冰片烯基。炔基的实例包括乙炔基、炔丙基和甲基乙炔基。

[0044] 如本文中所使用的,为方便起见,甲硅烷氧基单元可使用简写符号。简写符号为:M,其表示 $R_3SiO_{1/2}$,单官能单元;D,其表示 $R_2SiO_{2/2}$,二官能单元;T,其表示 $RSiO_{3/2}$,其中R为除聚有机硅氧烷残基外具有与 R^1 相同示例的有机基团,三官能单元;和Q,其表示 $SiO_{4/2}$,四官能(或4官能)单元。所述符号遵循一般应用的聚有机基硅氧烷命名法(参见例如,Walter Noll,Chemistry and Technology of Silicones,第3页,Elsevier,2012)。

[0045] 在一个实施方式中,根据本发明的聚有机硅氧烷(I)包含至少一个式(A)的单元:

[0046] (A):

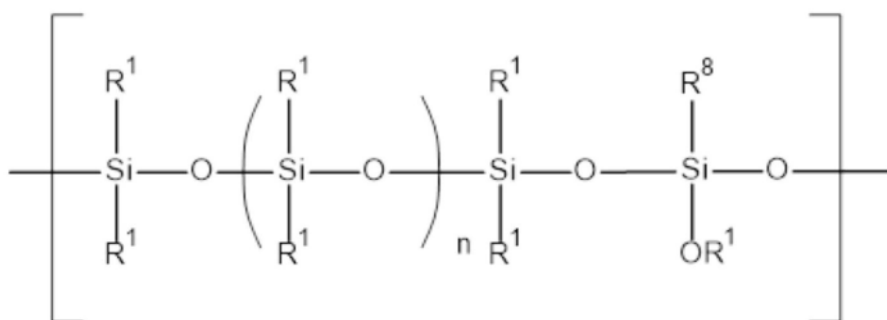
[0047]



[0048] 和至少一个式 (E) 的单元:

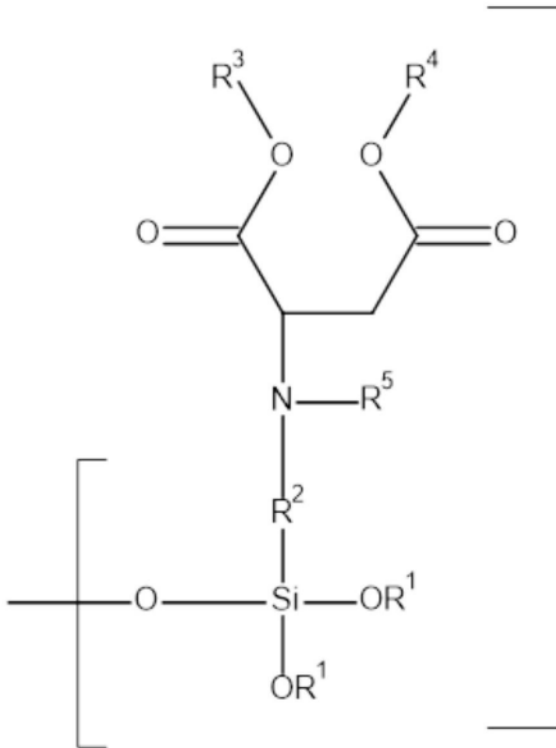
[0049] (E):

[0050]



[0051] 并且其中所述聚有机硅氧烷的末端单元选自式 (C) 和 (F): (C):

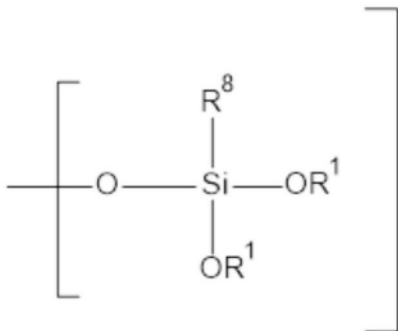
[0052]



[0053] 和

[0054] (F) :

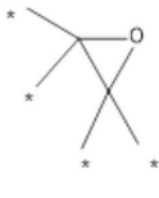
[0055]



[0056] 这些单元(A)、(C)、(E)和(F)以在它们之间形成Si-O-Si键的方式彼此连接,其中n为如以上所定义的,x为如以上所定义的,R¹至R⁷各自为如以上所定义的,以及R⁸选自基团R¹,条件是有至少一个R⁸表示环氧官能团。任选地所有基团R⁸表示环氧官能团。

[0057] 优选地R⁸为烷基基团,其包含一个或多个、优选地一个-O- (氧) 以及一个或多个、优选地一个如下式的环氧基团:

[0058]



其中星号各自表示至氢或至烷基基团的单键,更优选地环氧基团为

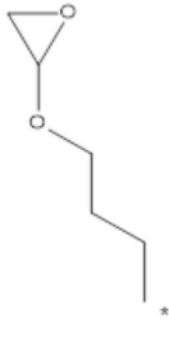
式

[0059]



其中星号表示至烷基的单键,以及

[0060] 最优选地, R⁸由下式表示:



[0061] 其中星号表示至硅原子的单键。

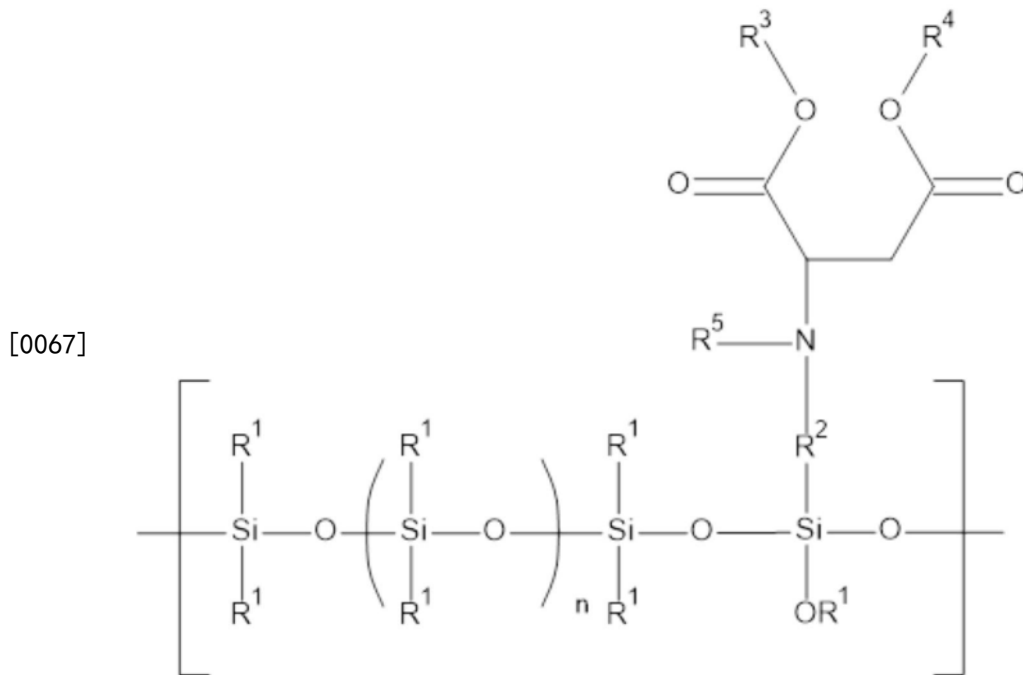
[0062] 其它基团R⁸包括例如2-(3,4-环氧环己基)乙基或丙基:



[0064] 其中星号表示至硅原子的单键,而相应的环氧官能的三烷氧基硅烷作为起始材料可商购获得。

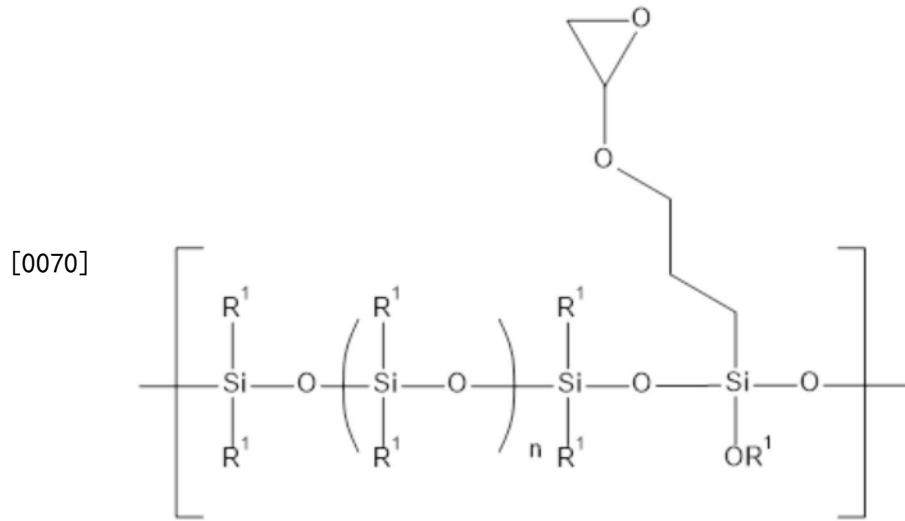
[0065] 在一个实施方式中,根据本发明的所述聚有机硅氧烷(I)包含至少一个式(A)的单元:

[0066] (A):

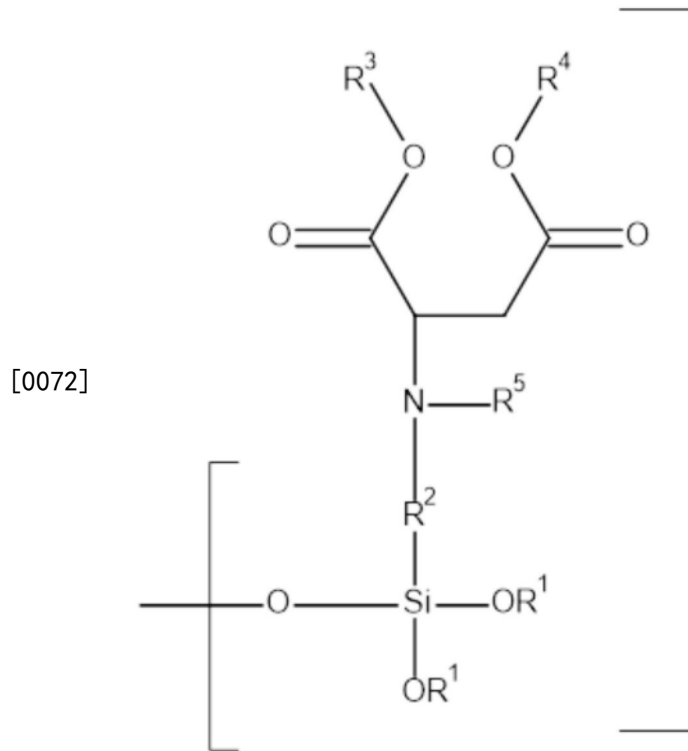


[0068] 和至少一个式(G)的单元:

[0069] (G):

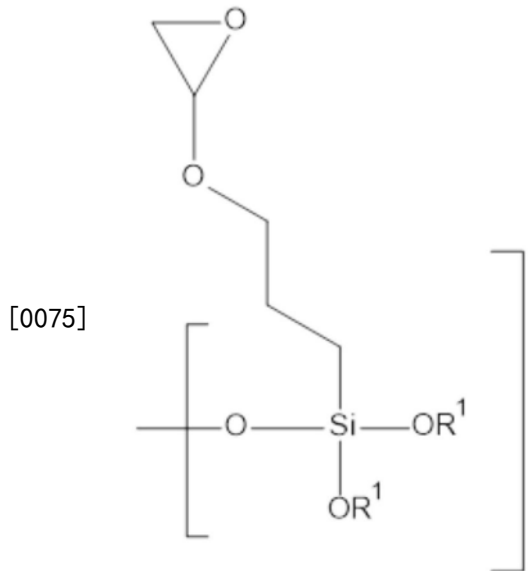


[0071] 并且其中所述聚有机硅氧烷的末端单元选自式 (C) 和 (H) : (C) :



[0073] 和

[0074] (H) :



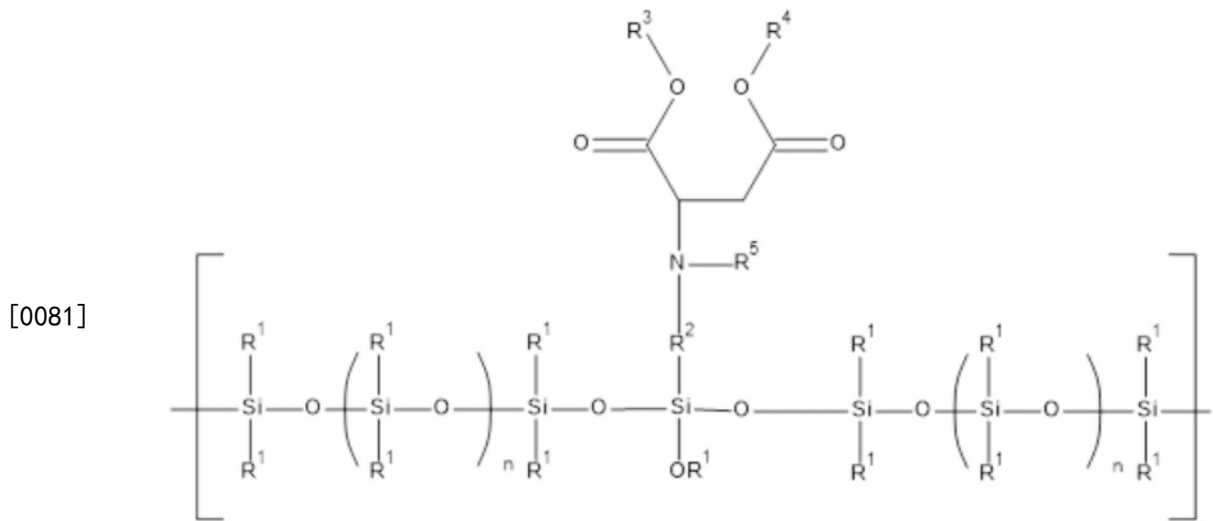
[0076] 这些单元 (A)、(C)、(G) 和 (H) 以在它们之间形成Si-O-Si键的方式彼此连接,其中

[0077] n为如以上所定义的,

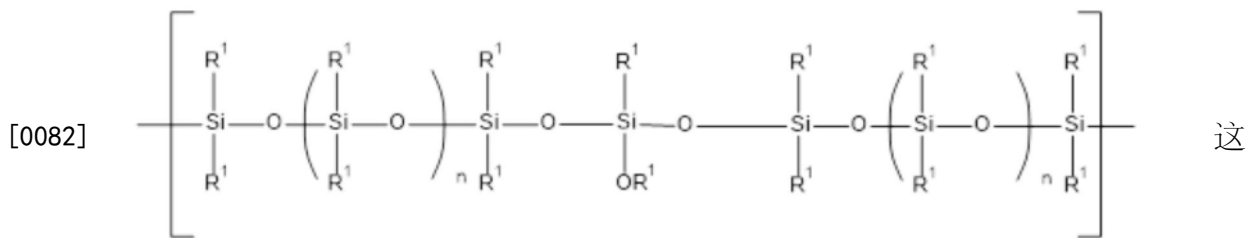
[0078] x为如以上所定义的,并且

[0079] R¹至R⁷各自为如以上所定义的。

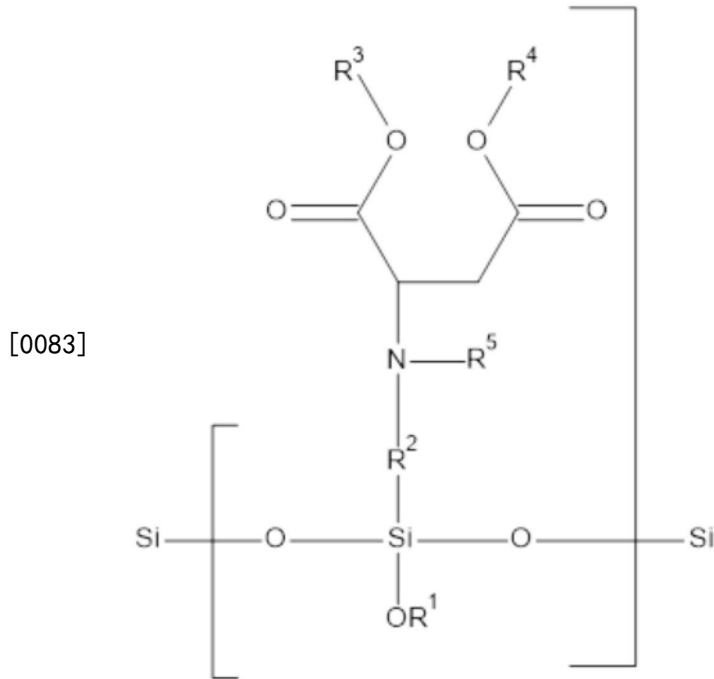
[0080] 在优选的实施方式中,根据本发明所述的聚有机硅氧烷 (I) 包含至少一个选自下式的基团:



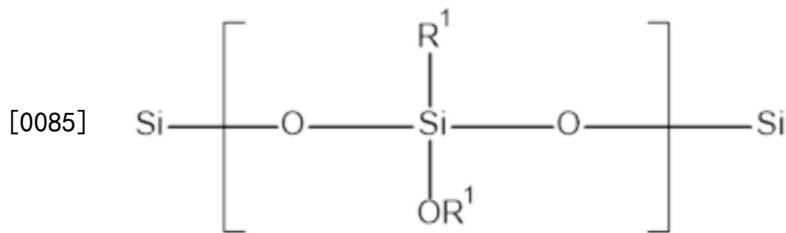
和



意指有至少一个选自以下的内部基团：



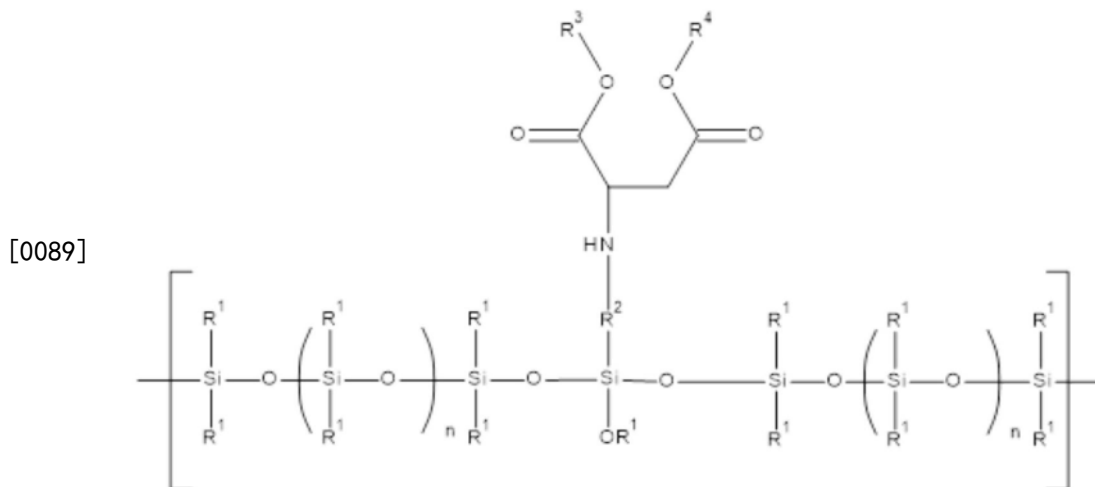
[0084] 和至少一个下式的基团



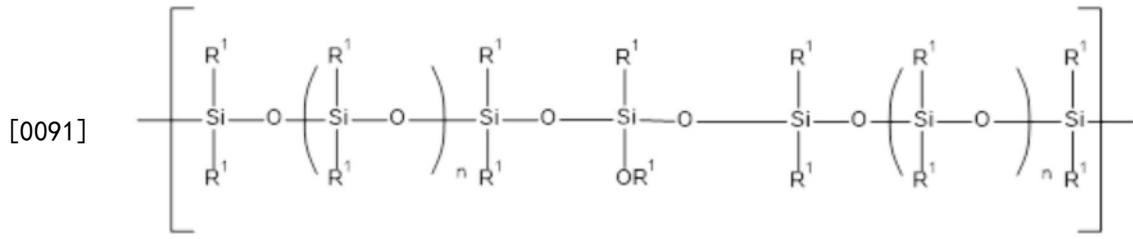
[0086] 其中末端硅原子的键未显示，

[0087] 并且其中R¹、R²、R³、R⁴、R⁵和n各自为如以上所定义的。优选地，在这样的实施方式中，R⁵为氢。

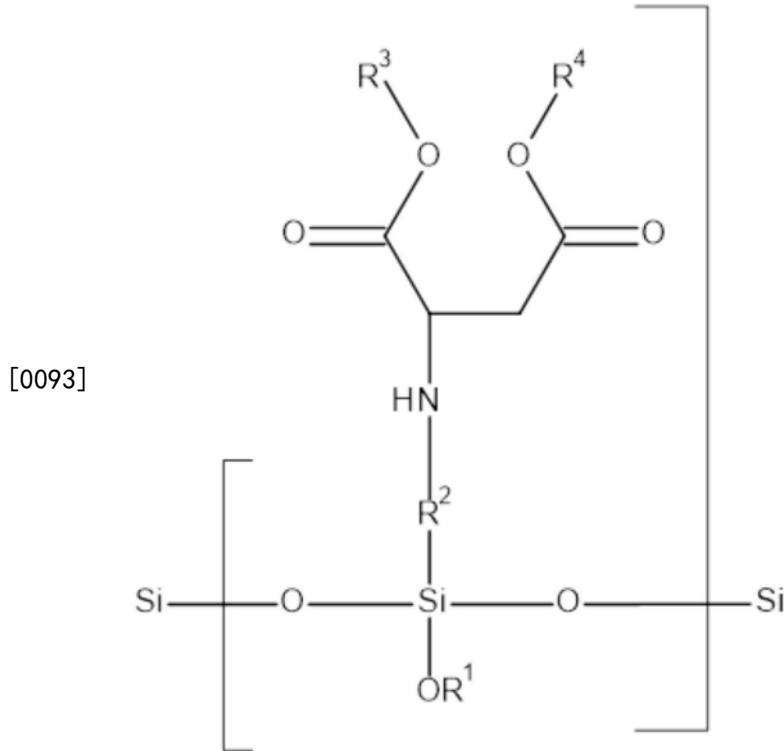
[0088] 在优选的实施方式中，根据本发明所述的聚有机硅氧烷(I)包含至少一个选自下式的基团：



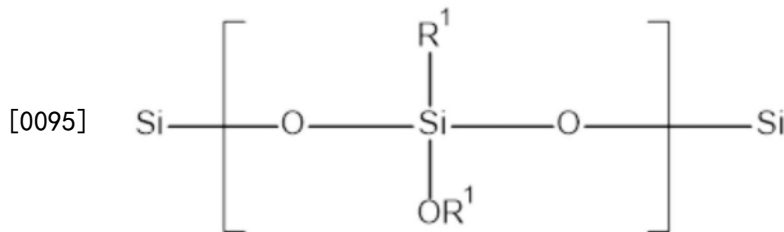
[0090] 和至少一个选自下式的基团：



[0092] 这意味着有至少一个选自以下的内部基团：

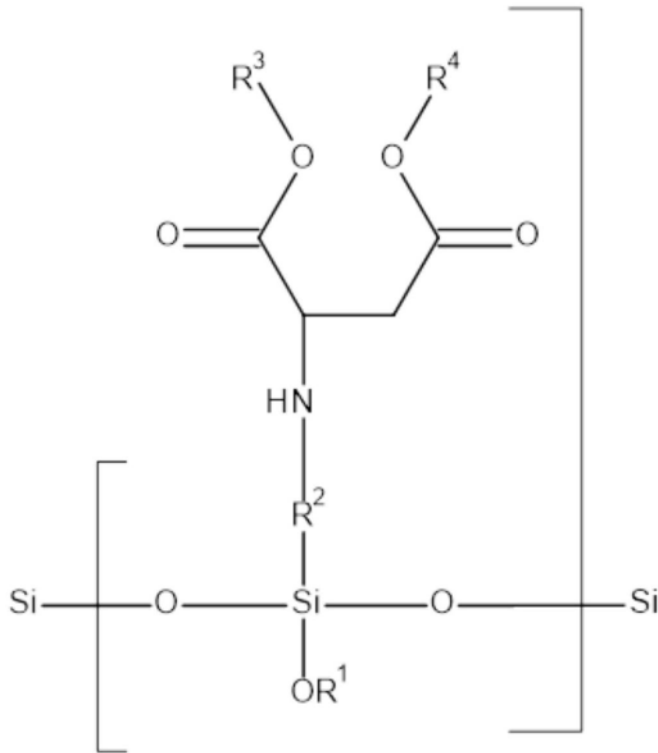


[0094] 和至少一个下式的内部基团：



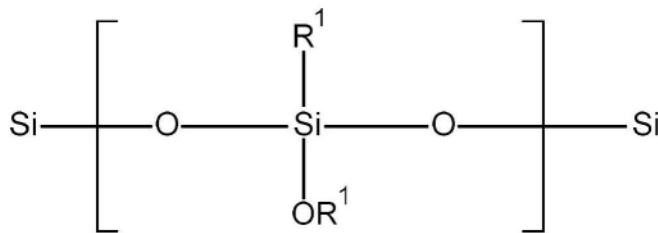
[0096] 其中末端硅原子的键未显示,并且其中R¹、R²、R³、R⁴和n各自为如以上所定义的。根据本发明其结果是,特别是同时存在内部天冬氨酸基团(T_{天冬氨酸})

[0097]



[0098] 和内部硅氧烷氧基 (T_{烷氧基})

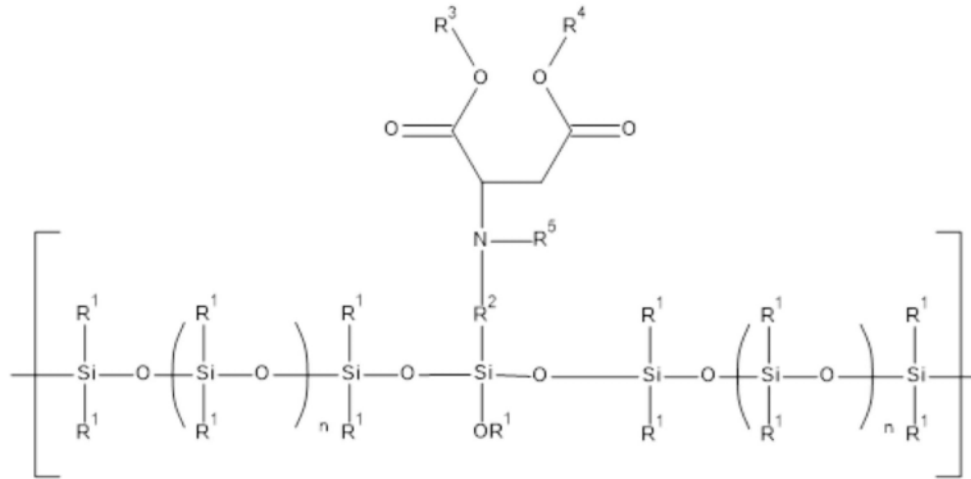
[0099]



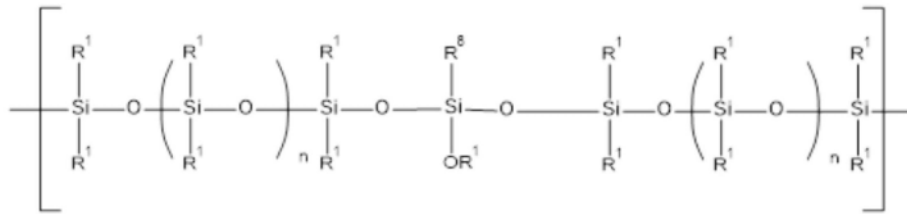
[0100] 为特别地有益的并提供独特的性能性质组 (即在应用期间支化或交联), 而仅有末端天冬氨酸酯基团的线型有机硅结构可能具有更差的性能。

[0101] 在优选的实施方式中, 根据本发明所述的聚有机硅氧烷 (I) 包含至少一个选自下式的基团:

[0102]

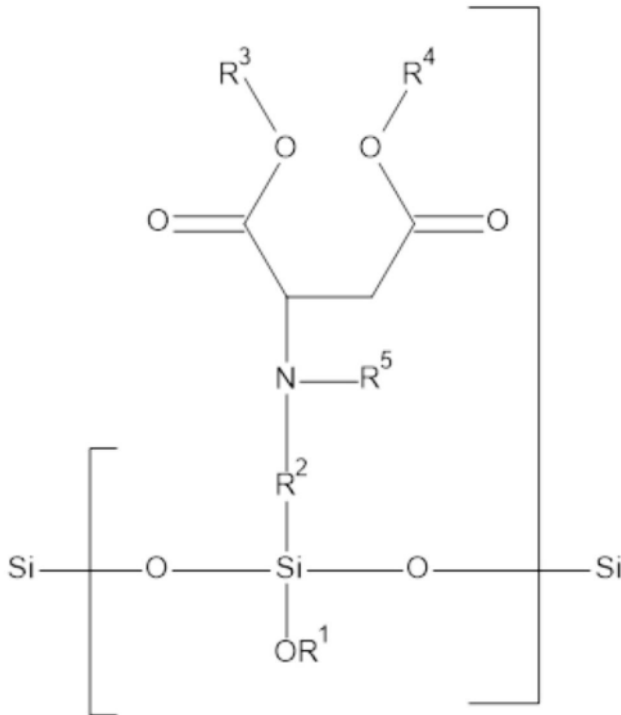


和

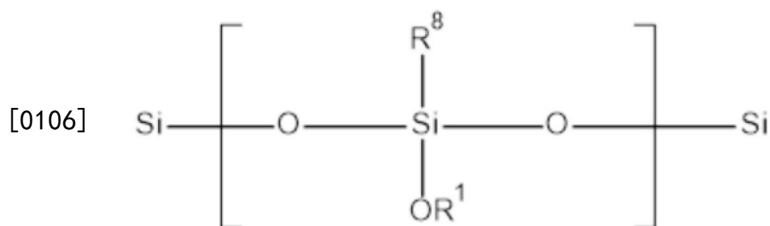


[0103] 这意指有至少一个选自以下的内部基团：

[0104]



[0105] 和至少一个下式的基团：



[0107] 其中末端硅原子的键未显示，

[0108] 并且其中 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^8 和 n 各自为如以上所定义的。在这样的实施方式中 R^5 优选地为氢。

[0109] 本发明所述的聚有机硅氧烷(I)基本上为线型，因为在其制备中没有观察到支化。

[0110] 在进一步优选的实施方式中，在根据本发明所述的聚有机硅氧烷(I)中，所述单元(A)、(B)、(E)和(G)为随机分布的。

[0111] 在进一步优选的实施方式中，在根据本发明所述的聚有机硅氧烷(II)中，其中所述聚有机硅氧烷(I)中的单元(A)和(B)或者(A)和(E)或者(A)和(G)的总的平均数量为1至10、优选地2至5。在优选的实施方式中，平均有约一个单元(A)和约一个单元(B)、或者一个单元(A)和约一个单元(E)、或者一个单元(A)和约一个单元(G)。

[0112] 在进一步优选的实施方式中，在根据本发明所述的聚有机硅氧烷(I)中，单元(A)和(B)或者(A)和(E)或者(A)和(G)的摩尔比率为约1:20至约20:1、优选地约1:10至约10:1、更优选地约1:5至约5:1，更优选地约1:2至约2:1、最优选地约1:1。

[0113] 在进一步优选的实施方式中，在根据本发明所述的聚有机硅氧烷(I)中，单元(A)的平均数量为约0至约10、优选地约0至约5并且单元(B)或(E)或(G)的平均数量为约0至约10、优选地约0至约5，优选地单元(A)的平均数量为约1至2并且单元(B)或(E)或(G)的平均数量为约1至约2。

[0114] 在进一步优选的实施方式中，在根据本发明所述的聚有机硅氧烷(I)中，根据本发明的聚有机硅氧烷(I)包含选自以下末端基团的组合的多于一种的聚有机硅氧烷(I)的混合物：

[0115] (C) (C)、

[0116] (C) (D) (= (D) (C))、和

[0117] (D) (D))，或者

[0118] (C) (C)、

[0119] (C) (F) (= (F) (C))、和

[0120] (F) (F)，或者

[0121] (C) (C)、

[0122] (C) (H) (= (H) (C))、和

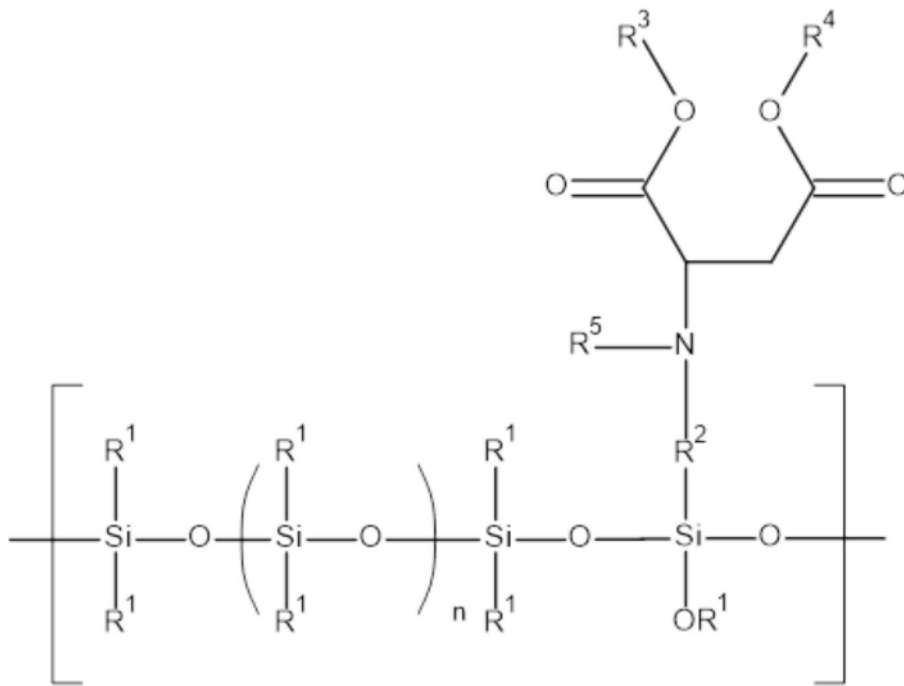
[0123] (H) (H)。

[0124] 其中所述基团(C)和(D)为如以上所定义的。

[0125] 在特别优选的实施方式中，根据本发明所述的聚有机硅氧烷(I)中的单元(A)至(H)或者(A)至(D)的摩尔百分比为：

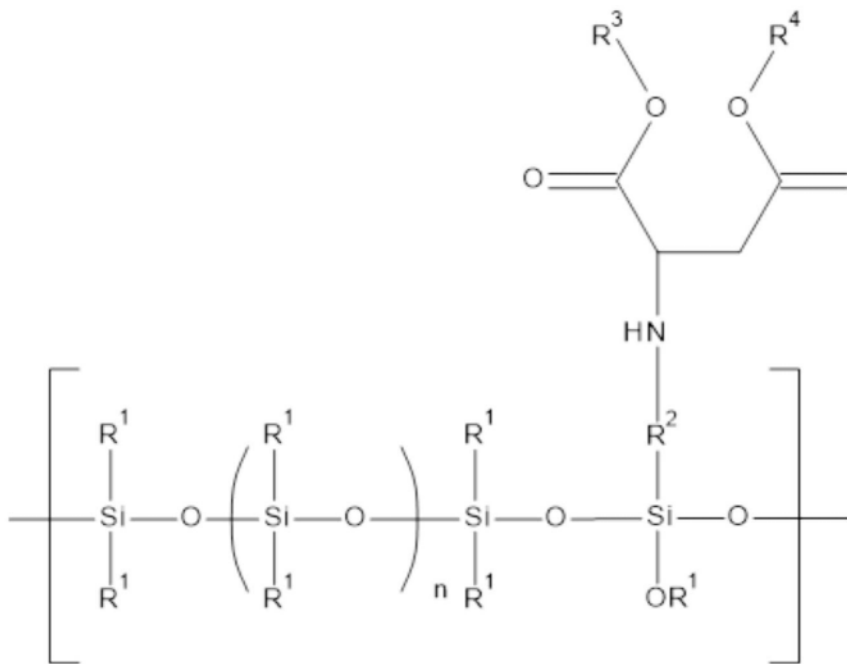
[0126] 约25%至约45%的(A)：

[0127]



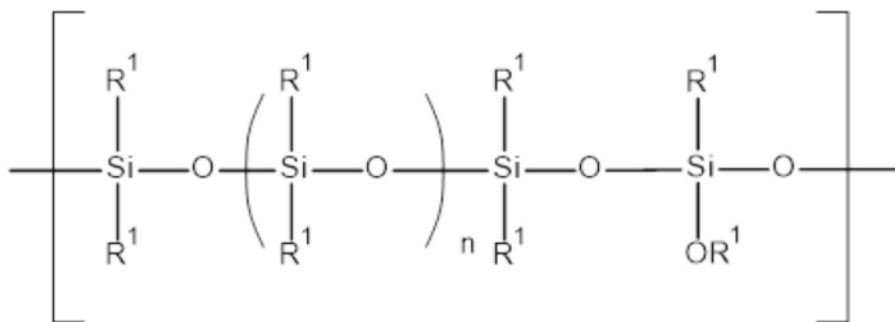
[0128] 优选地

[0129]



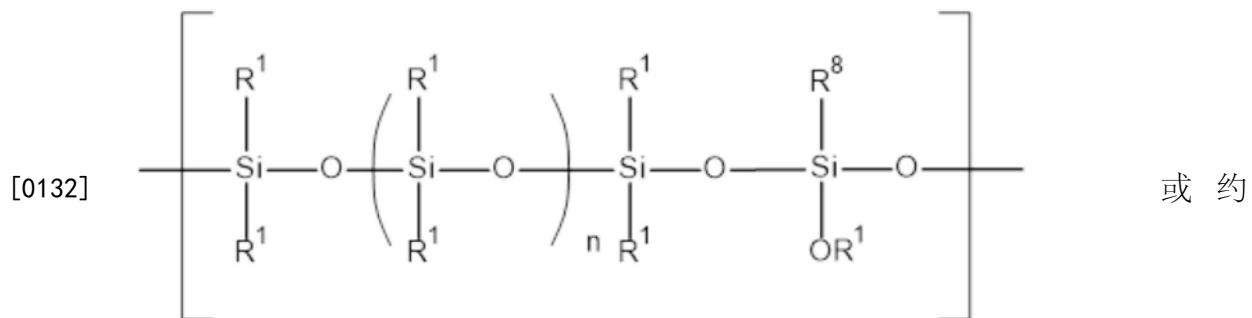
[0130] 约8%至约28%的(B) :

[0131]

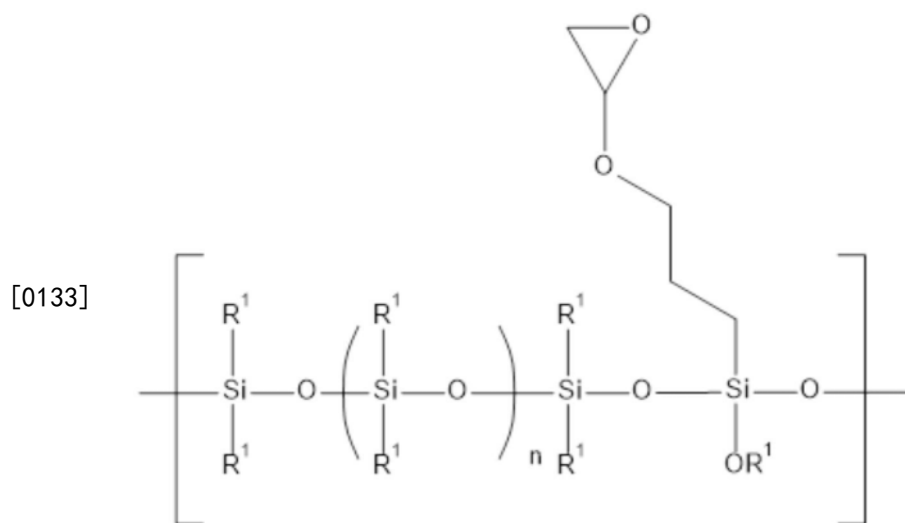


或约8%

至约28%的(E) :

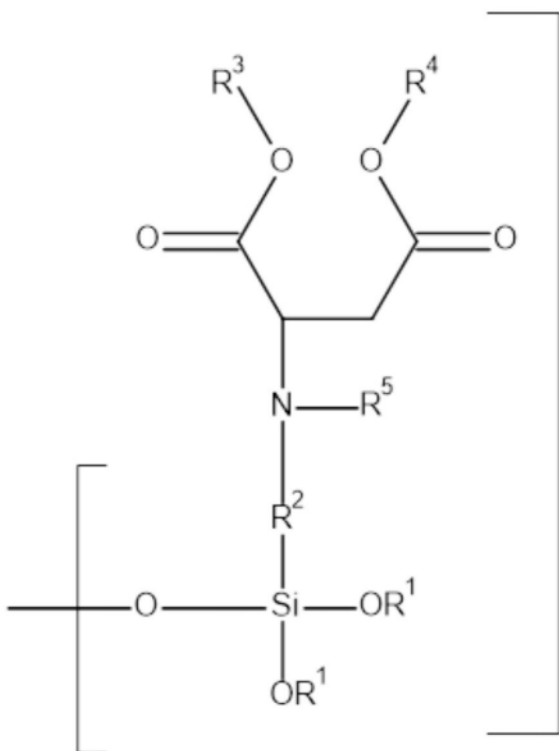


8%至约28%的(G) :



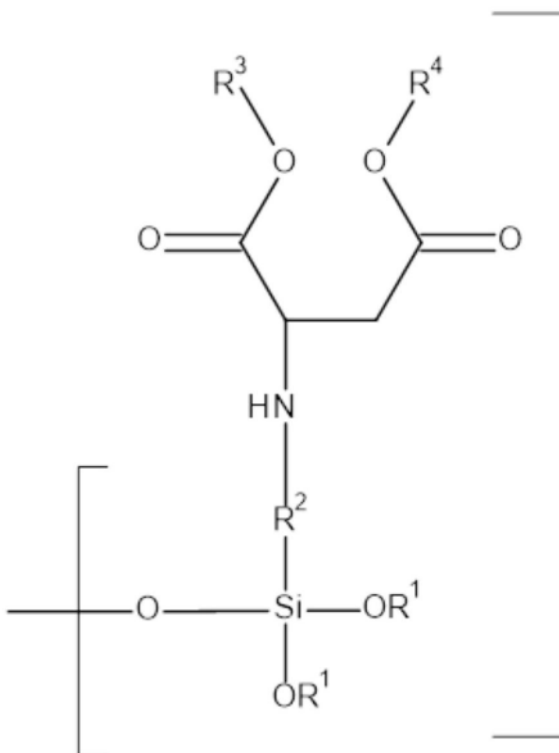
[0134] 约为3%至23%的(C) :

[0135]



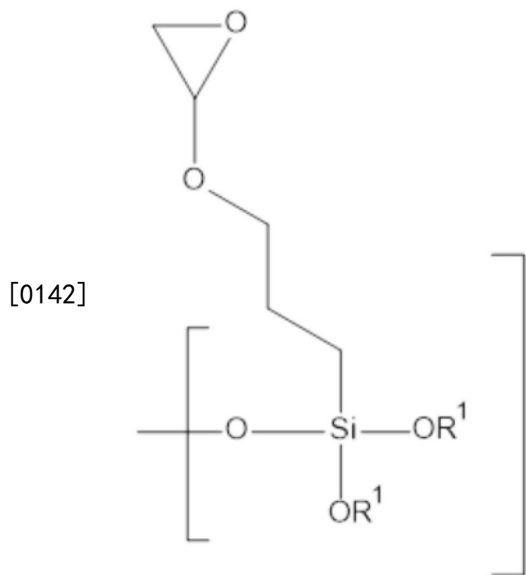
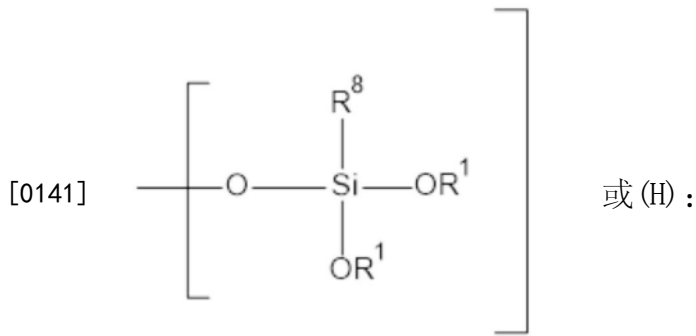
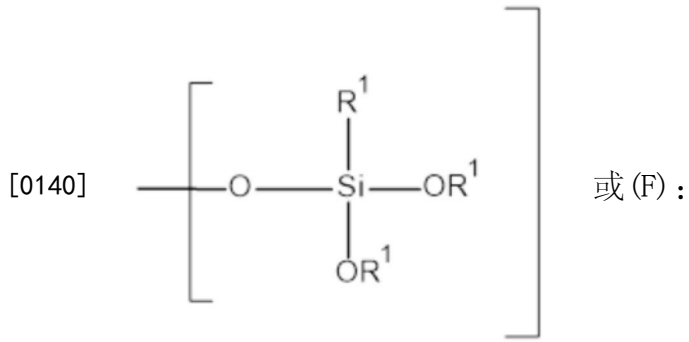
[0136] 优选地

[0137]



[0138] 以及

[0139] 约为20%至45% (D) :



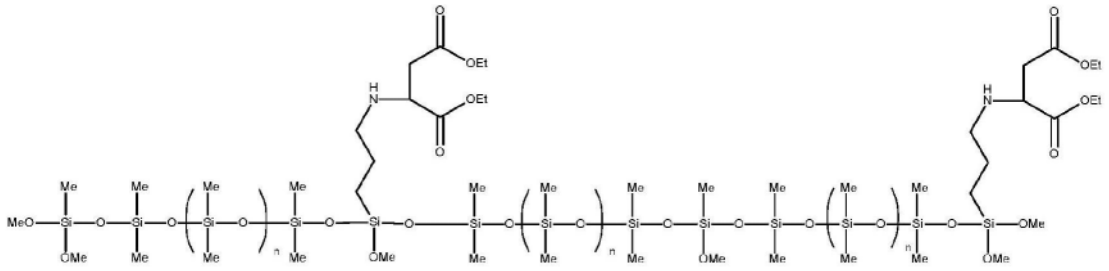
[0143] 其中R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸、x和n各自为如以上所定义的，

[0144] 基于(A)至(H)、或者(A)至(D)的摩尔百分比之和的100mol%。这些百分比可通过NMR光谱测定，包括¹H-、¹³C-和²⁹Si的NMR光谱。

[0145] 在本发明优选的实施方式中，R¹选自烷基和芳基基团、优选地选自烷基基团、更优选地选自C1至C6烷基基团、更优选地选自甲基和乙基基团、最优选地R¹为甲基。

[0146] 在本发明优选的实施方式中所述聚有机硅氧烷(I)具有平均式

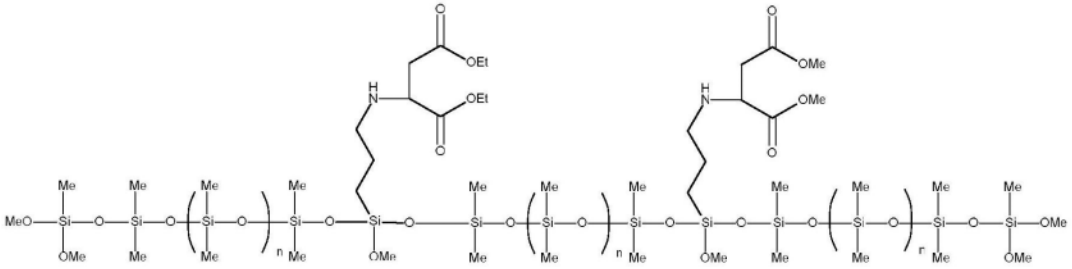
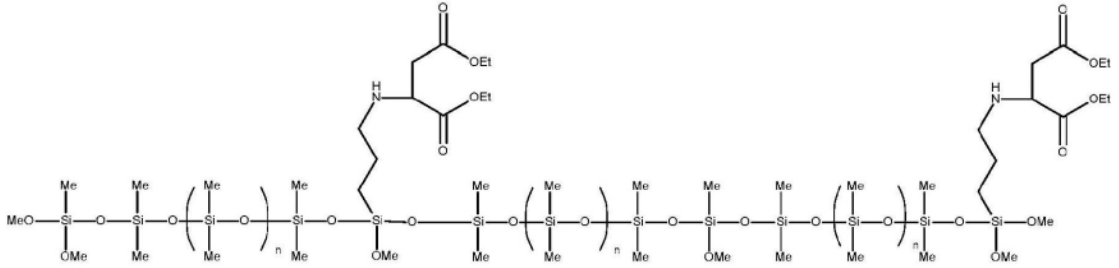
[0147]



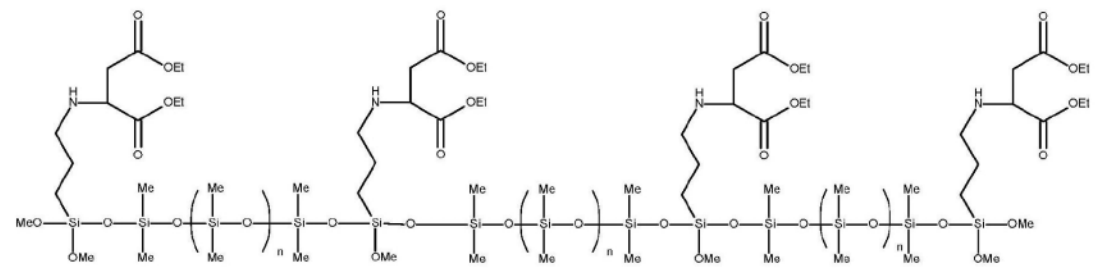
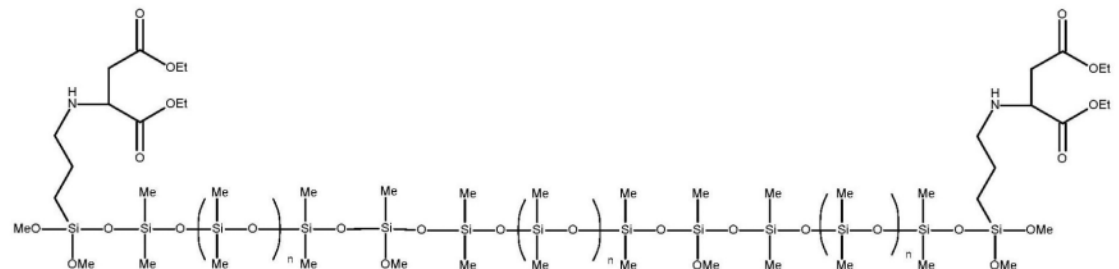
[0148] 其中n为如以上所定义的,优选地n为约4至约8。

[0149] 根据本发明所述的聚有机硅氧烷(I),可包含选自以下平均式的两种或多种化合物的混合物:

[0150]

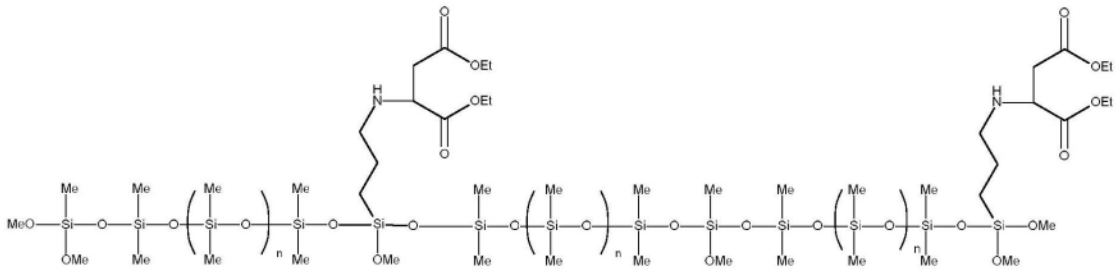


[0151]



[0152] 其中n为如以上所定义的。在这类混合物中以下平均式的化合物

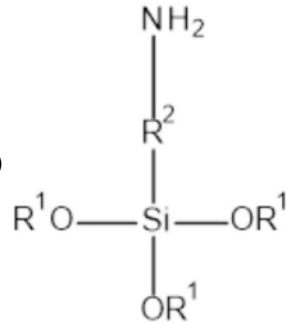
[0153]



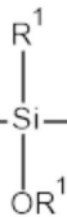
[0154] 为一般存在的并甚至形成这种混合物的主要组分(即至少50摩尔%、更优选地至少60摩尔%)。

[0155] 本发明进一步涉及用于制造所述聚有机硅氧烷(I)的工艺,其包含以下步骤:

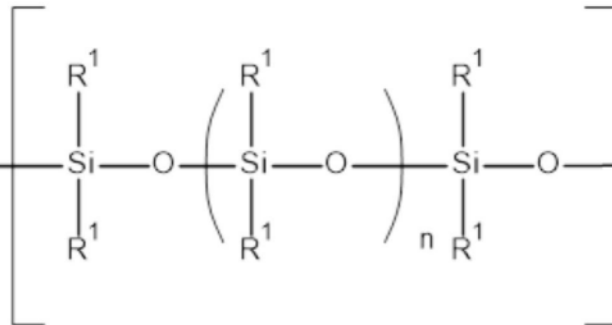
[0156] (i) 将式(a) 的硅烷和



[0157] 式(b) $\text{R}^1\text{O}-\text{Si}-\text{OR}^1$ 的硅烷



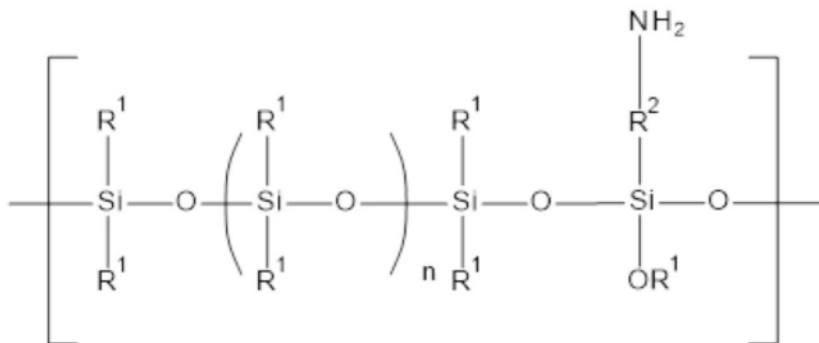
[0158] 与式(c) $\text{HO}-\left[\text{Si}(\text{R}^1)_2-\text{O}-\left(\text{Si}(\text{R}^1)_2-\text{O} \right)_n-\text{Si}(\text{R}^1)_2-\text{O} \right]-\text{H}$ 的硅烷醇反应



[0159] 以形成聚有机硅氧烷(II),其包含至少一个式(A¹)的单元:

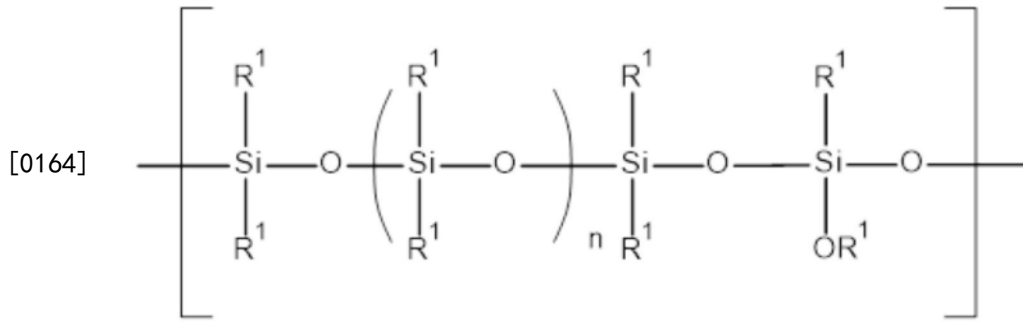
[0160] (A¹):

[0161]



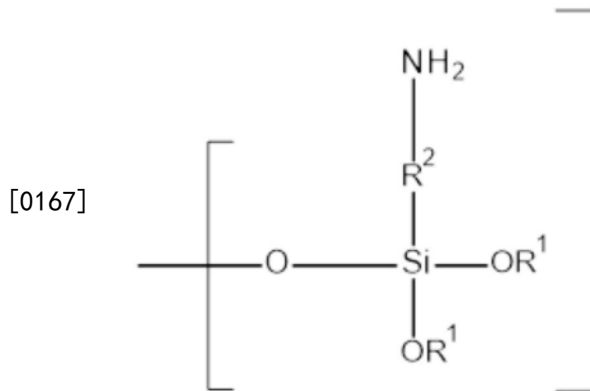
[0162] 和至少一个式(B)的单元:

[0163] (B) :



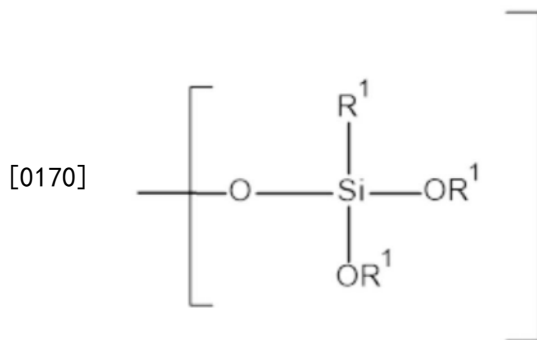
[0165] 并且其中所述聚有机硅氧烷(II)的末端单元选自式(C¹)和(D) :

[0166] (C¹) :



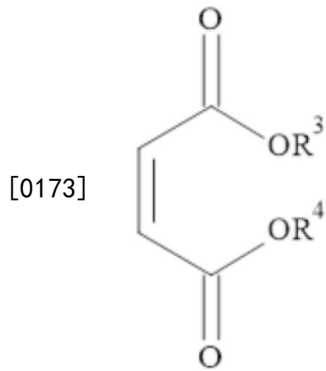
[0168] 和

[0169] (D) :



[0171] 其中R¹、R²和n各自为如以上所定义的,这些单元(A)至(D)以在它们之间形成Si-O-Si键的方式彼此连接,

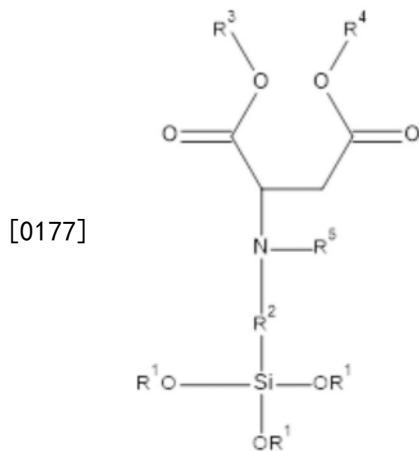
[0172] (ii) 将步骤(i)中获得的聚有机硅氧烷(II)与下式的化合物(马来酸酯)反应:



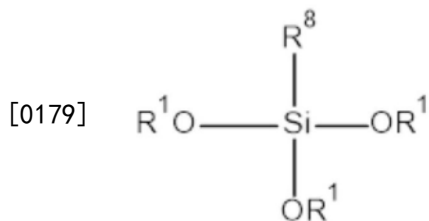
[0174] 其中R³和R⁴各自为如以上所定义的，

[0175] 以获得如以上所定义的聚有机硅氧烷(I)。

[0176] 同样，也可将天冬氨酸酯官能的三烷氧基硅烷

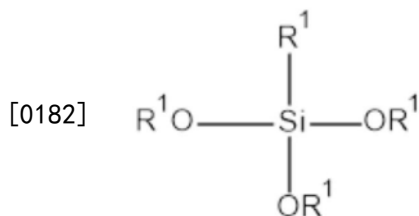


[0178] 其中取代基各自为如以上所定义的，并且R⁵优选地为氢，环氧官能的三烷氧基硅烷



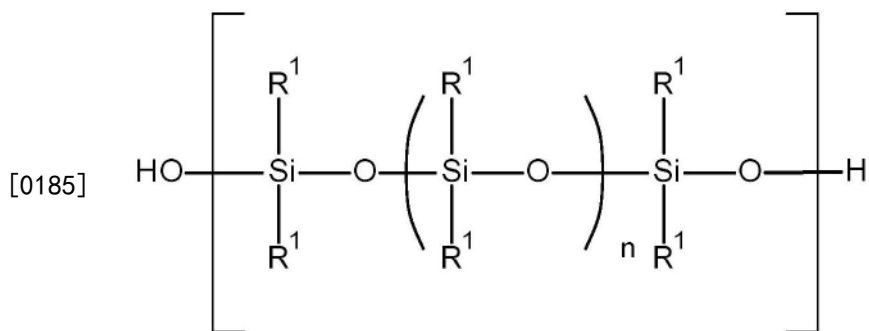
[0180] 其中取代基为各自如以上所定义的，

[0181] 和任选地非官能的下式(b)的硅烷：

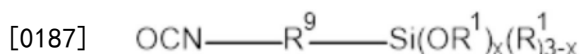


[0183] 其中取代基R¹各自为如以上所定义的，例如烷基三烷氧基硅烷，或其混合物，

[0184] 与下式(c)的硅烷醇反应：



[0186] 任选地,根据本发明的工艺进一步包含与异氰酸酯官能的烷氧基硅烷,优选地下述的异氰酸酯官能的烷氧基硅烷反应的步骤:



[0188] 其中 x 和 R^1 为如以上所定义的且 R^9 表示优选地具有1至3个碳原子的亚烷基基团,并且最优选地 R^9 表示 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 基团,以引入不同于氢的基团 R^5 。

[0189] 所述工艺的步骤(i)通常在例如胺类的常规缩合催化剂的存在下、优选地在DBU(1,8-二氮杂双环[5.4.0]十一碳-7-烯)的存在下制备。反应在搅拌下进行,加热至约 90°C 以开始反应,以起泡或回流作为证据。在稳定回流之后,将醇,特别是甲醇收集到接收器中。当收集到适当量的醇(例如甲醇)且没有更多醇(例如甲醇)流出时,施加真空以去除挥发分。

[0190] 在所述工艺的步骤(ii)中,将步骤(i)中获得的聚有机硅氧烷(II)与马来酸酯(含有如以上所示的 R^3 和 R^4)反应。通常将聚有机硅氧烷(II)装入到装备有加热罩、J-KEM、机械搅拌、滴液漏斗和冷水冷凝器的烧瓶中。然后在室温(RT)搅拌下,从滴液漏斗滴加马来酸酯,例如马来酸二乙酯。添加之后,将反应烧瓶加热至至少 50°C ,例如 80°C ,并让反应持续至少1优选地至少2小时至5小时,例如3小时。

[0191] 在进一步优选的实施方式中提供了水包油乳液,其包含至少一种根据本发明的聚有机硅氧烷(I)作为油性组分。优选地这种水包油乳液包含至少一种表面活性剂。在具体工艺中,将一种或多种表面活性剂添加至装备有机械搅拌器和加热水浴的烧瓶中,以溶解表面活性剂。在表面活性剂熔融后,加入所述聚有机硅氧烷(I)并混合。在搅拌下,将混合物冷却至 30°C 以下,并将水添加至混合物。搅拌后,将混合物送入至APV均质器中,并在一次或多次通过后,例如在60/600巴压力下,可获得根据本发明所述的聚有机硅氧烷(I)的稳定的水包油乳液(例如具有10至50、例如35重量%的活性物)。

[0192] 在优选的实施方式中,所述水包油乳液包含0.01至30重量%、更优选地0.01至20重量%的表面活性剂以及10至80重量%、优选地10至50重量%的根据本发明所述的聚有机硅氧烷(I),剩余部分为水,任选地具有有机溶剂。

[0193] 所述表面活性剂可包括阳离子型表面活性剂、阴离子型表面活性剂或非离子型表面活性剂。阳离子型表面活性剂可选自:具有最高达50个碳原子的伯、仲、或叔胺化合物及其盐,具有最高达50个碳原子的酰胺基胺化合物及其盐,例如山嵛酰氨基丙基二甲基胺,以及其烷基基团中具有最高达50个碳原子、且优选地具有最高达20个碳原子的季铵化合物,例如四烷基铵化合物,例如十六烷基三甲基铵盐、二甲基双十八烷基铵盐、二硬脂基(stearyl,硬脂酰)二甲基铵盐、西曲铵盐(cetrimonium salts)、西吡铵盐

(cetylpyridinium salts)、烷基苄基二甲基铵盐例如苯扎铵盐(benzalkonium salts)、苜索铵盐(benzethonium salts)、具有至少一个季铵基团和至少一个酯基团的酯季铵盐(ester quats)。

[0194] 用于阳离子乳化剂的优选的实例为含有线型或支化的C8至C50、优选的C8至40、更优选的C8至C30有机基团的季铵化合物或氨基化合物,其任选地具有进一步的官能团,例如基于烷基、脂肪醇和脂肪酸的乳化剂,例如含有一个或两个脂肪酸部分的基于脂肪酸的酯季铵盐,脂肪胺和乙氧基化/丙氧基化的脂肪胺,例如脂肪醇聚氧亚乙基醚硫酸铵。

[0195] 优选地,所述阳离子型表面活性剂为单长烷基-三短烷基季铵盐或二长烷基-二短烷基季铵盐,其中一个或两个烷基取代基独立地选自9至30个碳原子的任选地取代烷基基团,以及其他短烷基基团独立地选自约1至约8个碳原子的任选地取代烷基基团。在这些阳离子型表面活性剂中,所述长烷基基团也可被具有最高达9至30个碳原子的芳族基团、烷氧基基团、聚氧亚烷基基团、烷基酰胺基基团、羟基烷基基团或烷基芳基基团替代,或者所述短烷基基团被具有最高达约8个碳原子的芳族基团、烷氧基基团、聚氧亚烷基基团、烷基酰胺基基团、羟基烷基基团、烷基芳基基团替代。

[0196] 铵化合物(其可为季铵化的铵化合物或质子化的氨基化合物)的平衡离子包括成盐阴离子,例如选自卤根(例如,氯根、溴根)、乙酸根、柠檬酸根、乳酸根、乙醇酸根、磷酸根、硝酸根、磺酸根、硫酸根、烷基硫酸根、谷氨酸根、和烷基磺酸根基团的那些。

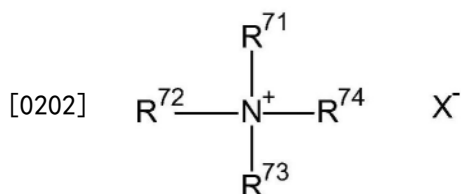
[0197] 所述阳离子乳化剂中的脂族基团除了碳和氢原子外,还可含有醚连接基,以及例如氨基基团的其它基团。较长链的脂族基团,例如约9个碳原子、或更高的那些,可为饱和或不饱和的。

[0198] 优选地,烷基基团选自如下的烷基基团:约9至约30个碳原子、更优选地约14至约26个碳原子、还要更优选地约14至22个碳原子;其他烷基基团独立地选自: $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{C}_2\text{H}_5$ 、 $-\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$ 、 $-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ 、及其混合;以及平衡离子选自: Cl^- 、 Br^- 、 $\text{CH}_3\text{OSO}_3^-$ 、及其混合。

[0199] 这种单长烷基季铵化的铵盐阳离子型表面活性剂的非限制性实例包括:山嵛基三甲基氯化铵,例如,可从Clariant以商品名Genamine KDMP、从Croda以商品名INCROQUAT TMC-80和从Sanyo Kasei以ECONOL TM22获得;硬脂基三甲基氯化铵,例如,可从Nikko Chemicals以商品名CA-2450获得;鲸蜡基三甲基氯化铵,例如,可从Nikko Chemicals以商品名CA-2350获得;山嵛基三甲基铵甲基硫酸盐,可从FeiXiang获得;氢化牛脂基烷基三甲基氯化铵;硬脂基二甲基苄基氯化铵;以及硬脂酰胺丙基二甲基苄基氯化铵。阳离子型表面活性剂可为酰胺基胺表面活性剂例如硬脂酰胺丙基二甲基胺、山嵛酰胺丙基二甲基胺。其它优选的阳离子型表面活性剂为酯季铵盐,例如二棕榈酰氧乙基羟乙基甲基铵甲基硫酸盐(例如商品名stepanquat GA90)或双[乙基牛油酸酯]-2-羟乙基铵甲基硫酸盐。

[0200] 优选的阳离子型表面活性剂为例如饱和或不饱和的基于脂肪酸的单酯和双酯季铵盐,其烷基链中具有10至18个碳原子。可商购获得的实例为Arquad PC SV-60PG和Armocare VGH70(Akzo Nobel)。酯季铵盐的其它实例为二棕榈酰氧乙基羟乙基甲基铵甲基硫酸盐(例如商品名Stepanquat®GA90)或双[乙基牛油酸酯]-2-羟乙基铵甲基硫酸盐。

[0201] 最优选的阳离子型表面活性剂为具有下式的单长烷基季铵化的铵盐:



[0203] 其中 R^{71} 、 R^{72} 、 R^{73} 、和 R^{74} 中的一个选自约16至约30个碳原子的脂族基团或具有最高达约30个碳原子的芳族、烷氧基、聚氧亚烷基、烷基酰胺基、羟基烷基、芳基或烷基芳基基团； R^{71} 、 R^{72} 、 R^{73} 、和 R^{74} 的剩余部分独立地选自约1至约8个碳原子的脂族基团或具有最高达约8个碳原子的芳族、烷氧基、聚氧亚烷基、烷基酰胺基、羟基烷基、芳基或烷基芳基基团；并且 X 为成盐阴离子例如选自以下的那些：卤根（例如，氯根、溴根）、乙酸根、柠檬酸根、乳酸根、乙醇酸根、磷酸根、硝酸根、磺酸根、硫酸根、烷基硫酸根、谷氨酸根、和烷基磺酸根基团，并且其中所述脂族基团除了碳和氢原子外，还可含有醚连接基，以及例如氨基的其它基团。较长链的脂族基团，例如约16个碳原子、或更高的那些，可为饱和或不饱和的。优选地， R^{71} 、 R^{72} 、 R^{73} 、和 R^{74} 中的一个选自如下的烷基基团：约16至约30个碳原子、更优选地约18至约26个碳原子、还要更优选地约22个碳原子； R^{71} 、 R^{72} 、 R^{73} 、和 R^{74} 的剩余部分独立地选自： $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{C}_2\text{H}_5$ 、 $-\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$ 、 $-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ 、及其混合；并且 (X^-) 选自： Cl^- 、 Br^- 、 $\text{CH}_3\text{OSO}_3^-$ 及其混合。最优选地为三甲基（C12至C24）烷基铵盐，例如西曲氯化铵、西曲溴化铵、山嵛基三甲基氯化铵。

[0204] 更多可适用的具体的阳离子型表面活性剂公开于例如W02009035970中（特别是在第7页、第8行至第17页最后一行），其全部公开内容通过引用并入以及还在US2013/259820中（特别是第[0074]至[0078]段，其全部公开内容通过引用并入）。

[0205] 所述阴离子型表面活性剂优选地选自：有机硫酸盐、有机磺酸盐、有机磷酸盐、有机膦酸盐和有机羧酸盐，例如烷基硫酸盐，包括月桂基硫酸铵、月桂基硫酸钠，烷基醚硫酸盐，包括月桂醇聚醚硫酸钠，和肉豆蔻醇聚醚硫酸钠。

[0206] 阴离子型表面活性剂优选的实例为优选地含有具有C8至C50碳原子、优选的C8至40碳原子、更优选的C8至C24碳原子的线型或支化的有机基团的有机羧酸盐、有机硫酸盐、有机磺酸盐、有机磷酸盐和有机膦酸盐，例如基于烷基、脂肪醇和脂肪酸的表面活性剂，即含有一个或两个脂肪酸部分的C8至C24脂肪酸羧酸盐、C8至C24脂肪酸聚醚羧酸盐、C8至C24脂肪酸聚醚硫酸盐、C8至C24马来酸加成产物、C8至C24脂肪醇硫酸盐、C8至C24的磺酸盐、C8至C40的磷酸盐。

[0207] 优选地，适合用于组合物的阴离子型表面活性剂为烷基和烷基醚硫酸盐。其它合适的阴离子型表面活性剂为有机硫酸反应产物的水溶性盐。还有其它合适的阴离子型表面活性剂为用羟乙基磺酸酯化并用氢氧化钠中和的脂肪酸的反应产物。用于涂料中的示例性阴离子型表面活性剂包括月桂基硫酸铵、月桂醇聚醚硫酸铵、月桂基硫酸三乙胺、月桂醇聚醚硫酸三乙胺、月桂基硫酸三乙醇胺、月桂醇聚醚硫酸三乙醇胺、月桂基硫酸单乙醇胺、月桂醇聚醚硫酸单乙醇胺、月桂基硫酸二乙醇胺、月桂醇聚醚硫酸二乙醇胺、月桂酸单甘油酯硫酸钠、月桂基硫酸钠、月桂醇聚醚硫酸钠、月桂基硫酸钾、月桂醇聚醚硫酸钾、月桂基肌氨酸钠、月桂酰肌氨酸钠、月桂基肌氨酸、椰油酰肌氨酸、椰油酰硫酸铵、月桂酰硫酸铵、椰油酰硫酸钠、月桂酰硫酸钾、月桂基硫酸钾、月桂基硫酸三乙醇胺、月桂基硫酸三乙醇胺、椰油酰硫酸单乙醇胺、月桂基硫酸单乙醇胺、十三烷基苯磺酸钠、十二烷基苯磺酸钠、椰油酰羟乙磺酸钠及其组合。在本发明进一步的实施方式中，阴离子型表面活性剂为

月桂基硫酸钠或月桂醇聚醚硫酸钠。

[0208] 优选的阴离子型表面活性剂为具有在烷基链中的10至18个碳原子和2至30个环氧乙烷(EO)单元的基于饱和或不饱和脂肪醇的聚醚硫酸盐。可商购获得的实例为Emulsogen EPM类型(Clariant)。

[0209] 进一步优选的阴离子型表面活性剂为具有在烷基链中的10至18个碳原子和2至30个EO单元的基于饱和或不饱和脂肪醇的聚醚羧酸盐。可商购获得的实例为Empicol类型(Huntsman)。

[0210] 关于阴离子型表面活性剂的细节公开于US2015/011449中(WO2015002812A1第10页)其全部内容因此通过引用被并入。

[0211] 用于非离子型表面活性剂的优选的实例为含有环氧乙烷(EO)、环氧丙烷(PO)和环氧丁烷(BO)的基于线型或支化的C8至C50、优选的C8至40、更优选的C8至C24脂肪醇和脂肪酸的乳化剂以及基于糖类的乳化剂,即烷基糖苷、烷氧基化脂肪酸脱水山梨糖醇酯和脂肪酸葡萄糖酰胺。另一种优选的非离子型表面活性剂为半极性的氧化胺、膦氧化物、及亚砷。

[0212] 优选的非离子型表面活性剂为具有在烷基链中的10至18个碳原子和5至80个EO单元的基于饱和或不饱和天然醇的乙氧基化物。可商购获得的实例为Genapol C、LA、V、O和T类型(Clariant)。其它可在Aldrich商购获得的实例为Brij C2(基于鲸蜡醇的非离子乙氧基化醇)和Brij S100(聚氧乙烯(100)硬脂基醚)。

[0213] 优选的非离子型表面活性剂为具有在烷基链中的11至17个碳原子和5至100个EO单元的基于线型或支化的氧化醇(oxo alcohol)的乙氧基化物。可商购获得的实例为Genapol UD、OA、OX、X、LCN类型(Clariant)。

[0214] 优选的非离子型表面活性剂为具有在烷基链中的10至18个碳原子和2至20个EO单元的基于饱和或不饱和醇的嵌段乙氧基化物-丙氧基化物。可商购获得的实例为Genapol EP类型(Clariant)。

[0215] 优选的非离子型表面活性剂为含有5至70重量%的EO单元的乙氧基-丙氧基嵌段共聚物。可商购获得的实例为Genapol PF和PH类型(Clariant)。

[0216] 优选的非离子型表面活性剂为具有在烷基链中的10至18个碳原子和5至100个EO单元的基于饱和或不饱和脂肪酸的乙氧基化物。可商购获得的实例为Genagen O和S类型(Clariant)。

[0217] 优选的非离子型表面活性剂为具有在烷基链中的10至18个碳原子和5至80个EO单元的基于饱和或不饱和脂肪酸的蓖麻油乙氧基化物。可商购获得的实例为Emulsogen HCO和EL类型(Clariant)。

[0218] 优选的非离子型表面活性剂为饱和或不饱和脂肪酸衍生的低聚甘油。优选的实例为脂肪酸衍生的一缩二、二缩三、或三缩四甘油,即具有在烷基链中具有10至18个碳原子和任选地5至100个EO单元的一缩二甘油的单酯或二酯。可商购获得的实例为Hostacerine类型(Clariant)。

[0219] 优选的非离子型表面活性剂为具有在烷基链中的10至18个碳原子和衔接至脱水山梨糖醇环的5至50个EO单元的基于饱和或不饱和脂肪酸脱水山梨醇酯的乙氧基化物。可商购获得的实例为Emulsogen 4156(Clariant)。

[0220] 优选的非离子型表面活性剂为具有在烷基链中的8至18个碳原子和1至10个糖基

单元的基于饱和或不饱和醇的糖苷。可商购获得的实例为Plantacare 818up和1200up (BASF)。

[0221] 优选的非离子型表面活性剂为具有在烷基链中的8至18个碳原子的基于饱和或不饱和脂肪酸的葡萄糖酰胺、优选的脂肪酸N-甲基葡萄糖酰胺。可商购获得的实例为MEGA-10类型 (Avanti)。

[0222] 优选的非离子型表面活性剂为具有在烷基链中的8至18个碳原子的基于饱和或不饱和脂肪酸的链烷醇酰胺、基于脂肪酸的乙醇酰胺。可商购获得的实例为Aminon C类型 (Kao)。

[0223] 优选的非离子型表面活性剂为具有在烷基链中的8至30个碳原子的基于脂肪胺或脂肪酸酰胺的胺氧化物。可商购获得的实例为Tomamine A0类型 (Air产品) 和Genamineox类型 (Clariant)。

[0224] 优选地,合适的甜菜碱表面活性剂包括广义上被描述为如下脂族仲和叔胺衍生物的那些表面活性剂:其中脂族基团可为直链或支链,并且其中脂族取代基的一个含有约8至约30个碳原子以及一个含有阴离子型基团例如羧基、磺酸根、硫酸根、磷酸根或膦酸根。用于本发明配方 (formulation, 配制物, 配制) 中的示例性两性表面活性剂包括椰油酰两性基乙酸盐、椰油酰两性基二乙酸盐、月桂酰两性基乙酸盐、月桂酰两性二乙酸盐及其混合物。

[0225] 它们还包括广义上被描述为如下脂族季铵、磷和硫化合物衍生物的那些表面活性剂:其中脂族基团可为直链或支链,并且其中脂族取代基的一个含有约8至约30个碳原子以及一个含有阴离子型基团例如羧基、磺酸根、硫酸根、磷酸根或膦酸根。

[0226] 优选的碳甜菜碱 (carbobetaine) 表面活性剂为具有在烷基链中的10至18个碳原子的基于饱和或不饱和脂肪酸的肌氨酸盐 (sarcosides)。可商购获得的实例为Medialan LD (Clariant)。

[0227] 优选的碳甜菜碱表面活性剂为具有在烷基链中的10至18个碳原子的基于饱和或不饱和脂肪酸的酰胺基丙基甜菜碱。可商购获得的实例为Genagen CAB (Clariant)。

[0228] 优选的磺基甜菜碱表面活性剂为具有在烷基链中的10至18个碳原子的基于饱和或不饱和脂肪酸的牛磺酸盐 (taurides)。可商购获得的实例为Hostapon CT (Clariant)。

[0229] 关于甜菜碱表面活性剂的细节公开于US2015/011449中,其全部内容通过引入并入本文。

[0230] 基于阳离子有机硅的乳化剂的优选的实例为E0/P0部分附接至有机硅链末端的季铵或氨基端 (W02009/042083,其全部内容通过引入并入本文) 的含有季铵基团或氨基基团的ABA类型的乳化剂,或者具有以梳状排列附接至有机硅链的聚醚部分的季铵/氨基乳化剂 (US2008/213208,其全部内容通过引入并入本文)。

[0231] 在本发明另一优选的实施方式中,亲水性多羟基部分以及亲油性脂肪烷基或脂肪烷基酯部分附接至有机硅链 (US2012/289649,其全部内容通过引入并入本文)。这类W/O乳化剂可商购获得的实例为Silform EOF (Momentive Performance Materials公司)。

[0232] 使用多于一种表面活性剂以优化配方的稳定性也在本发明的范围内。

[0233] 根据本发明所述的聚有机硅氧烷 (I) 或其水包油乳液可用于例如制造油漆,涂料,胶黏剂,泡沫体,封装剂,包括聚氨基甲酸酯真空浇注树脂,聚氨基甲酸酯快速浇注树脂,弹性体固化PU浇注树脂,电器灌封料,边缘浇注料;聚氨基甲酸酯制品,包括床垫,鞋底,垫圈,

软管,地板,绝缘材料,密封料,滑雪板,汽车座椅,体育馆跑道,仪表板,浇注料,无乳胶避孕套和浇注地板。

[0234] 根据本发明所述的聚有机硅氧烷(I)或其水包油乳液进一步可用作例如在工业/架构/建筑涂料、胶黏剂和密封料(水性和溶剂性丙烯酸、环氧树脂、聚氨基甲酸酯、有机硅、三聚氰胺、聚酯、粉末涂料等)中的添加剂或共聚树脂。

[0235] 特别优选的为根据本发明所述的聚有机硅氧烷(I)或其水包油乳液作为用于涂料组合物、优选地易于清洁的涂料组合物的添加剂,以及作为用于涂料组合物的剥离剂和抗涂鸦添加剂的用途。

[0236] 特别优选的为进一步根据本发明所述的聚有机硅氧烷(I)或其水包油乳液作为用于基于聚氨基甲酸酯树脂或丙烯酸类树脂的涂料组合物,优选地用于基于溶剂或水的抗涂鸦2K聚氨基甲酸酯面漆(topcoats)的添加剂的用途。

[0237] 特别优选的为进一步根据本发明所述的聚有机硅氧烷(I)或其水包油乳液作为用于固化性组合物(优选地包含多异氰酸酯)的添加剂的用途。

[0238] 多异氰酸酯包括各种多异氰酸酯,包括特别是NCO官能度大于或等于2的脂族、芳族或脂环族多异氰酸酯,并且为本领域普通技术人员所已知的。

[0239] 这样的合适的多异氰酸酯的代表性和非限制性实例包括1,4-亚丁基二异氰酸酯、1,6-六亚甲基二异氰酸酯(HDI)、异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)、2,2,4-三甲基六亚甲基二异氰酸酯、2,4,4-三甲基六亚甲基二异氰酸酯、双(4,4'-异氰酸基环己基)甲烷、含有任意期望异构体含量的双(4,4'-异氰酸基环己基)甲烷的异构体混合物、1,4-亚环己基二异氰酸酯、4-异氰酸基甲基-1,8-辛烷二异氰酸酯、1,4-亚苯基二异氰酸酯、2,4-亚甲苯基二异氰酸酯、2,6-亚甲苯基二异氰酸酯、1,5-亚萘基二异氰酸酯、2,2'-二苯甲烷二异氰酸酯、2,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯、4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯、1,3-双(2-异氰酸基丙-2-基)苯、1,4-双(2-异氰酸基丙-2-基)苯、1,3-双(异氰酸基甲基)苯、具有C1-C8烷基基团的2,6-二异氰酸基己酸烷基酯(赖氨酸二异氰酸酯)及其混合物。

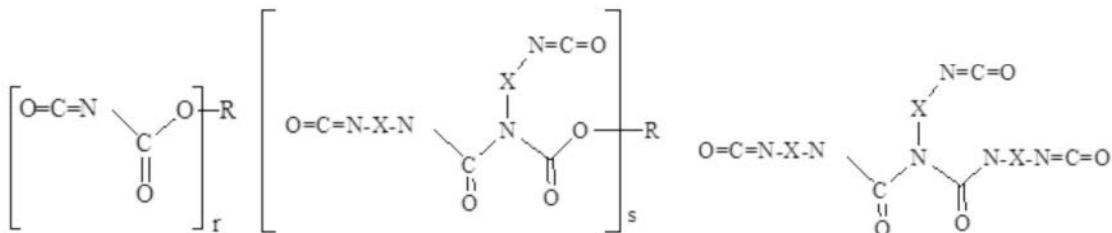
[0240] 所述多异氰酸酯还包括由其通过使用合适的改性反应例如三聚或缩二脲化制备的更高分子量的低聚物型多异氰酸酯。可将六亚甲基二异氰酸酯和异佛尔酮二异氰酸酯用作制备相应多异氰酸酯的起始二异氰酸酯。这样的低聚物型多异氰酸酯在本发明中是优选的。它们包括如下的多异氰酸酯:其中通过将异氰酸酯基团的部分反应、任选地通过添加例如单羟基或多羟基醇,至少两个一般相等的二异氰酸酯单元彼此键合。

[0241] 特别优选的低聚物型多异氰酸酯为二异氰酸酯的二聚体、三聚体或二聚体和三聚体的混合物。这些低聚物型多异氰酸酯具有高于相应的二异氰酸酯的分子量。基于六亚甲基二异氰酸酯的低聚物型多异氰酸酯优选地具有按分子的基础结构计算(=数均)高于168.20克/摩尔的分子量。基于异佛尔酮二异氰酸酯的低聚物型多异氰酸酯优选地具有按分子的基础结构计算高于222.29克/摩尔的分子量。在本发明的意义上,特别是优选的是,所述低聚物型多异氰酸酯是通过将仅一种类型的二异氰酸酯(例如仅作为二异氰酸酯单元的六亚甲基二异氰酸酯或异佛尔酮二异氰酸酯)反应而获得的。优选地,所述低聚物型多异氰酸酯具有按分子的基础结构计算小于1500克/摩尔的分子量。根据反应条件,二异氰酸酯单元可发生不同的反应以形成多异氰酸酯。

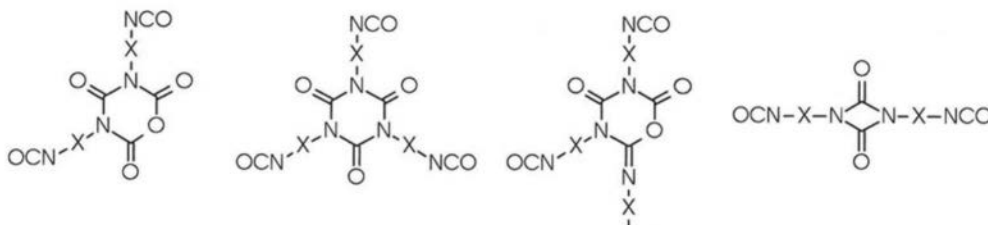
[0242] 此外,所述多异氰酸酯还包括二异氰酸酯与优选地低分子量多元醇的反应产物以

形成聚氨基甲酸酯。这样的多元醇优选地具有按分子的基础结构计算62至400克/摩尔的分子量范围。

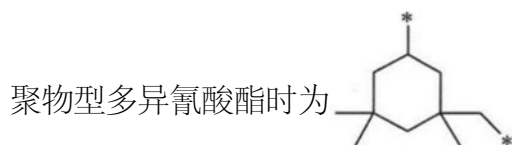
[0243] 二异氰酸酯的反应可形成不同的官能团,例如,脲二酮、异氰脲酸酯、亚氨基二嗪二酮、氨基甲酸酯、脲基甲酸酯、缩二脲和/或二嗪三酮基团。具有这些官能团的至少一个的低聚物型多异氰酸酯可被称为相应的二异氰酸酯的“衍生物”。一般地,所述低聚物型多异氰酸酯的合成不是以所定义的化合物的形式发生,而是具有分子量分布的不同低聚物的混合物。所述低聚物型多异氰酸酯可优选地包括如Nachrichten aus der Chemie (News from Chemistry) ,55,380-384(2007)中所公开的具有式(IX) - (XV)的以下类型的结构:



[0244] 氨基甲酸酯(IX) 脲基甲酸酯(X) 缩二脲(XI)

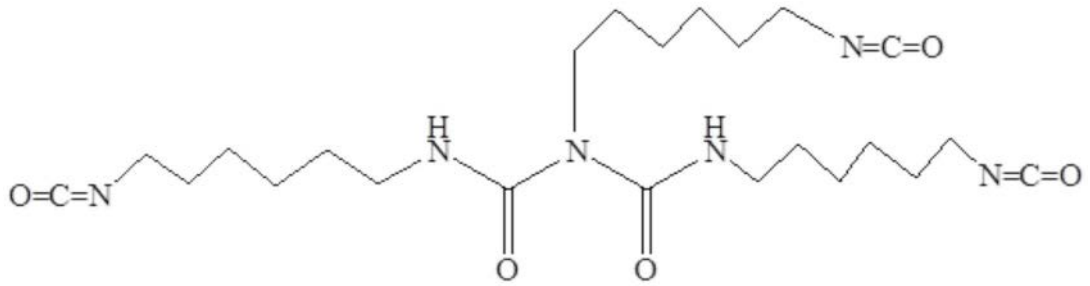


[0245] 二嗪三酮(XII) 异氰脲酸酯(XIII) 亚氨基二嗪二酮(XIV) 脲二酮(XV) 其中X为脂族残基,R为有机基团,n为范围自1至10的整数、优选地2或3,并且m为范围自2至10的整数、优选地2或3。所述低聚物型多异氰酸酯可含有这些官能团的至少一个,并且可含有这些不同官能团的两个或多个。对X而言特别优选地的结构当其为基于六亚甲基二异氰酸酯的低聚物型多异氰酸酯时为 $-CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2-$,或者当其为基于异佛尔酮二异氰酸酯的低



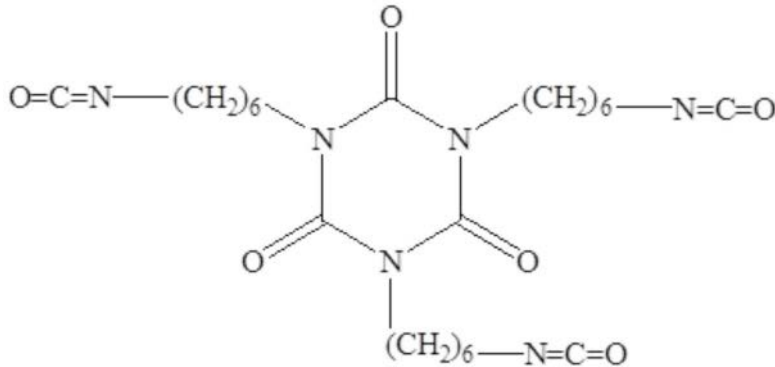
[0246] 因此优选的是如下的低聚物型多异氰酸酯:其具有 ≥ 2 的官能度,并选自式(IX) - (XV)的脲二酮、异氰脲酸酯、氨基甲酸酯、脲基甲酸酯、缩二脲、亚胺基二嗪二酮或二嗪三酮化合物,以及这些化合物的混合物,特别是在多异氰酸酯例如缩二脲、脲基甲酸酯、氨基甲酸酯和异氰脲酸酯上含有三价或更高价脂族基团的低聚物型多异氰酸酯,以及二异氰酸酯的更高低聚物,特别是六亚甲基二异氰酸酯、1-异氰酸基-3,3,5-三甲基-5-异氰酸基甲基-环己烷和/或双(异氰酸酯基环己基)-甲烷的低聚物。这样的多异氰酸酯的具体实例包括,例如具有以下结构的六亚甲基二异氰酸酯的缩二脲:

[0247]



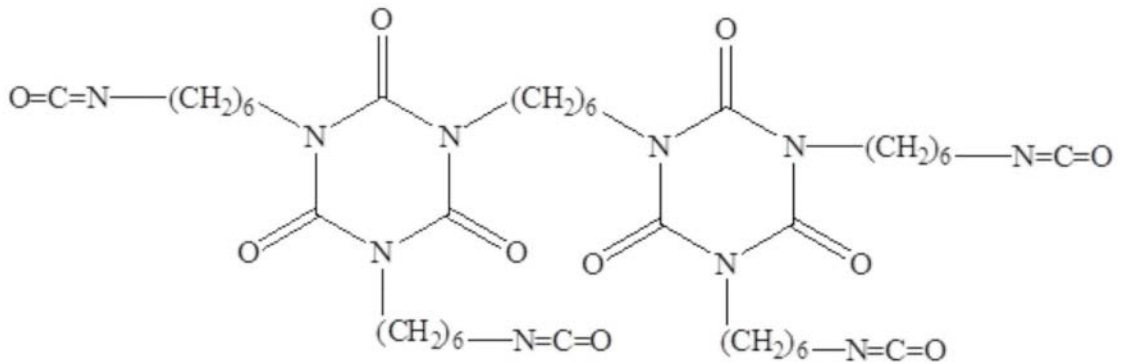
[0248] 及其低聚物,其可从Covestro以商品名 **Desmodur[®]** 100商购获得,六亚甲基二异氰酸酯的异氰脲酸酯三聚体,其具有以下结构:

[0249]

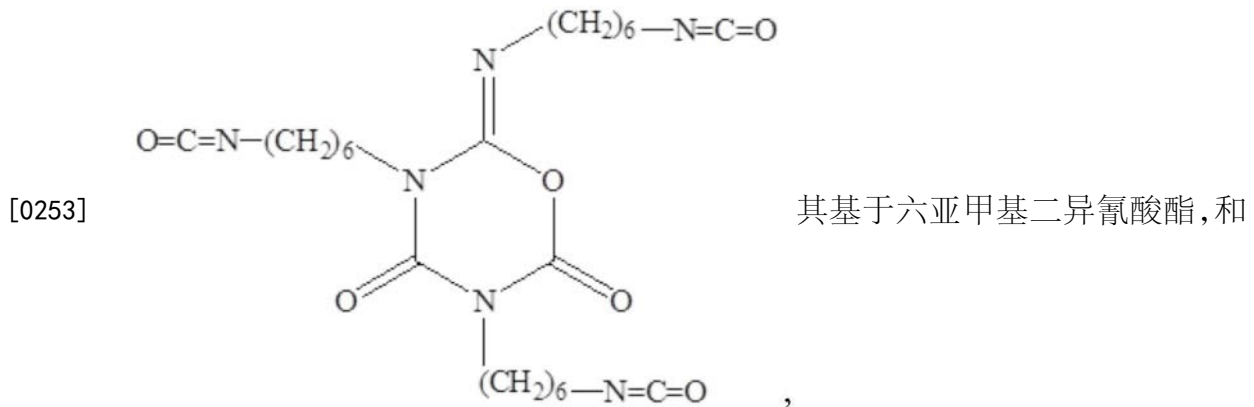


[0250] 并且可从Covestro以商品名 **Desmodur[®]** N3300商购获得,N,N',N''-三-[4-异氰酸基-1,3,3-三甲基环己基]甲基]异氰脲酸酯,其可从Covestro以商品名 **Desmodur[®]** Z4470或从Vencorex以商品名Tolonate IDT 70B商购获得,其更高级的低聚物例如基于六亚甲基二异氰酸酯的具有以下结构的五聚物:

[0251]



[0252] 以及基于4,4'-亚甲基双(环己基异氰酸酯)的类似五聚体或者不对称三聚体例如:



基于4,4'-亚甲基双(环己基异氰酸酯)的类似不对称三聚体。

[0254] 特别合适的多异氰酸酯包括具有优选地2.0至5.5、优选地2.8至5.0以及更优选地3.0至4.5的平均NCO官能度的异氰酸酯或其混合物。基于多异氰酸酯的固体含量,NCO含量为优选地约2至约50重量百分、优选地约10至约30重量百分、并且更优选地约11至约25重量百分。所述多异氰酸酯中的单体型二异氰酸酯的含量优选地小于约10重量百分、更优选地小于约2重量百分、和最优选地小于约0.5重量百分。

[0255] 特别合适的多异氰酸酯包括含有缩二脲、异氰脲酸酯、亚氨基嘧二嗪二酮、脲二酮、脲基甲酸酯和/或氨基甲酸酯基团的多异氰酸酯加合物。所述聚氨基甲酸酯基团基于单体异氰酸酯与分子量多官能醇例如三羟甲基丙烷、1,6-己二醇、1,5-戊二醇、一缩二乙二醇、二缩三乙二醇、2,2,4-三甲基-1,3-丙二醇、新戊二醇及其混合物的反应产物。这些多异氰酸酯加合物描述于例如以下中:J.Prakt.Chem.,336,185-200(1994)和“Lackharze, Chemie,Eigenschaften und Anwendungen”,publ.D.Stoye,W.Freitag,Hanser Verlag, Munich,Vienna 1996。

[0256] 所述多异氰酸酯加合物可通过单体型二异氰酸酯的低聚反应来制备,例如如在J.Prakt.Chem.,336,185-200(1994)中所描述的。合适的单体型二异氰酸酯的实例包括1,4-丁烷二异氰酸酯、1,6-己烷二异氰酸酯、3-异氰酸基甲基-3,3,5-三甲基环己基二异氰酸酯(异佛尔酮二异氰酸酯)、2-甲基-1,5-戊烷二异氰酸酯、2,2,4-三甲基-六亚甲基二异氰酸酯、1,12-十二烷二异氰酸酯、双(异氰酸基甲基)降莪烷和4,4'-二异氰酸基-环己基甲烷。

[0257] 特别优选的是含有具有3.0至4.5的NCO官能度和小于2重量百分的单体含量的异氰脲酸酯基团的多异氰酸酯(三聚体)。它们可通过EP 330,996中所描述的二聚体化工艺制备。此外,示例性的多异氰酸酯包括,但不限于:4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯(“MDI”)、聚合物型MDI、碳二亚胺改性的液体MDI、4,4'-二环己基甲烷二异氰酸酯(“H.sub.12MDI”)、对-亚苯基二异氰酸酯(“PPDI”)、间-亚苯基二异氰酸酯(“MPDI”)、甲苯二异氰酸酯(“TDI”)、3,3'-二甲基-4,4'-亚联苯基二异氰酸酯(“TODI”)、异佛尔酮二异氰酸酯(“IPDI”)、六亚甲基二异氰酸酯(“HDI”)、萘二异氰酸酯(“NDI”)、二甲苯二异氰酸酯(“XDI”)、对-四甲基二甲苯二异氰酸酯(“p-TMXDI”)、间-四甲基二甲苯二异氰酸酯(“m-TMXDI”)、亚乙基二异氰酸酯、亚丙基-1,2-二异氰酸酯、四亚甲基-1,4-二异氰酸酯、环己基二异氰酸酯、1,6-六亚甲基-二异氰酸酯(“HDI”)、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、1-异氰酸基-3,3,5-三甲基-5-异氰酸基甲基环己烷、

甲基亚环己基二异氰酸酯、HDI的异氰脲酸酯、2,4,4-三甲基-1,6-己烷二异氰酸酯(“TMDI”)的三异氰酸酯、并四苯二异氰酸酯、萘二异氰酸酯、蒽二异氰酸酯、三(4-异氰酸基苯基)甲烷(可从Covestro以商品名Desmodur R获得)、1,3,5-三(3-异氰酸基-4-甲基苯基)-2,4,6-三氧代六氢-1,3,5-三嗪(可从Covestro以商品名Desmodur IL获得)、N-异氰酸基己基-氨基羰基N,N'-双(异氰酸基己基)脲(可从Covestro以商品名Desmodur N获得)、2,4,6-三氧代-1,3,5-三(6-异氰酸基-己基)六氢-1,3,5-三嗪(可从Covestro以商品名Desmodur N3390获得)、2,4,6-三氧代-1,3,5-三(5-异氰酸基-1,3,3-三甲基环己基甲基)六氢-1,3,5-三嗪(可从Covestro以商品名Desmodur N4370获得)、4,4'-二甲基二苯基甲烷-2,2',5,5'-四异氰酸酯、4-甲基二苯基甲烷-3,5,2',4',6'-五异氰酸酯等。

[0258] 为了更好操作,可将所述多异氰酸酯(混合物)用最高达约50重量百分的常规溶剂稀释。合适的溶剂为对NCO基团没有反应性的那些,例如乙酸丁酯、乙酸乙酯、乙酸1-甲基-2-丙酯、甲苯、2-丁酮、二甲苯、1,4-二氧六环、N-甲基吡咯烷酮、二甲基乙酰胺、二甲基甲酰胺和二甲基亚砷。

[0259] 在进一步优选的实施方式中,本发明涉及固化性涂料组合物,其包含至少一种根据本发明所述的聚有机硅氧烷(I)。

[0260] 优选地,本发明所述的固化性涂料组合物,包含:

[0261] A) 至少如以上所定义的根据本发明的聚有机硅氧烷(I);

[0262] B) 至少一种多异氰酸酯;以及

[0263] C) 和一种或多种与异氰酸酯具有反应性的化合物(不同于A))。

[0264] 所述与异氰酸酯具有反应性的化合物没有特别限制,但优选地包括在其分子内具有两个或多个与异氰酸酯基团具有反应性的活性氢原子的化合物。所述在其分子内具有两个或多个活性氢原子的化合物的代表性且非限制性的实例包括多元醇、多元胺和多元硫醇。在这些之中,多元醇和多元胺为优选的。多元胺为特别优选的。多元醇的具体的非限制性实例包括聚酯多元醇、聚醚多元醇、丙烯酸类多元醇、聚烯烃多元醇和含氟多元醇,优选地丙烯酸类多元醇和/或聚酯多元醇。这些在其分子内具有两个或多个活性氢原子的化合物可各自单独使用或者以其两种或多种的组合使用。优选地为多元醇,特别是羟基官能的丙烯酸树脂。

[0265] 使用本发明化合物的固化性组合物可为基于溶剂的或者基于水的组合物。当制备基于溶剂的或基于水的固化性组合物时,可添加例如以下的添加剂:另外的与异氰酸酯具有反应性的化合物、催化剂、颜料、流平剂、抗氧化剂、紫外吸收剂、光稳定剂、增塑剂、表面活性剂以及在涂料中典型使用的其它成分。如果必要,可所述添加有机溶剂或水,以调节所述混合物的粘度。所述与异氰酸酯具有反应性的化合物也可作为水分散体或水溶解的形式添加。

[0266] 所述聚酯多元醇可通过例如以下之间、而限于以下之间的缩合反应获得:二元酸例如羧酸例如琥珀酸、己二酸、二聚体酸、马来酸酐、邻苯二甲酸酐、间苯二甲酸、对苯二甲酸、和4-环己烷二羧酸的单一酸或酸混合物,以及乙二醇、丙二醇、一缩二乙二醇、1,4-丁二醇、新戊二醇、1,6-己二醇、三甲基戊二醇、环己二醇、三羟甲基丙烷、甘油、季戊四醇、2-羟甲基丙二醇、和乙氧化三羟甲基丙烷的单一多羟基醇或多羟基醇混合物。此外,例如,还可使用通过将内酯例如 ϵ -己内酯使用多羟基醇进行开环聚合而获得的聚己内酯作为聚酯

多元醇。

[0267] 所述聚醚多元醇的代表性和非限制性实例包括：例如，通过将单一环氧烷烃或环氧烷烃混合物（例如环氧乙烷、环氧丙烷、环氧丁烷、环氧环己烷和氧化苯乙烯），经由使用氢氧化物（例如氢氧化锂、钠、或钾），强碱性催化剂（例如醇盐、或烷基胺），以及复合金属氰化合物（cyan compound）络合物（例如金属卟啉、或六氰钴酸锌络合物），对多羟基化合物无规或嵌段加成而获得的聚醚多元醇；通过将环氧烷烃与多元胺化合物（例如乙二胺）反应而获得的聚醚多元醇；以及通过经由使用这些聚醚多元醇作为介质将丙烯酰胺等聚合而获得的所谓聚合物多元醇。

[0268] 所述多羟基化合物的代表性和非限制性实例包括例如多元醇例如一缩二甘油、一缩二（三羟甲基丙烷）、季戊四醇和一缩二季戊四醇；糖醇化合物例如赤藓糖醇、D-蔗糖醇、L-阿拉伯糖醇、核糖醇、木糖醇、山梨糖醇、甘露糖醇、半乳糖醇和鼠李糖醇以及糖类，例如低聚糖。

[0269] 所述丙烯酸类多元醇可例如通过将在其一个分子中具有一个或多个活性氢原子的可聚合单体与可与前述可聚合单体共聚的另外的单体共聚而获得。含有活性氢的丙烯酸酯的实例为丙烯酸2-羟基乙酯、丙烯酸2-羟基丙酯和丙烯酸2-羟基丁酯，或甲基丙烯酸酯，例如甲基丙烯酸2-羟基乙酯、甲基丙烯酸2-羟基丙酯、甲基丙烯酸2-羟基丁酯、甲基丙烯酸3-羟基丙酯和甲基丙烯酸4-羟基丁酯；含有多羟基型活性氢的（甲基）丙烯酸酯，例如三元醇例如甘油和三羟甲基丙烷的（甲基）丙烯酸单酯。可共聚单体包括（甲基）丙烯酸酯，例如丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸异丙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸2-乙基己酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸异丙酯、甲基丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸异丁酯、甲基丙烯酸正己酯、甲基丙烯酸环己酯、甲基丙烯酸月桂酯和甲基丙烯酸缩水甘油酯，不饱和羧酸，例如丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸和衣康酸，不饱和酰胺，例如丙烯酰胺、N-羟甲基丙烯酰胺和双丙酮丙烯酰胺，或含有可水解甲硅烷基基团的乙烯基单体，例如乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基甲基二甲氧基硅烷和 γ -（甲基）丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷，以及例如苯乙烯、乙烯基甲苯、乙酸乙烯酯、丙烯腈和富马酸二丁酯的其它可聚合单体。

[0270] 所述聚烯烃多元醇的代表性和非限制性实例包括具有两个或多个羟基基团的聚丁二烯、具有两个或多个羟基基团的氢化聚丁二烯、具有两个或多个羟基基团的聚异戊二烯和具有两个或多个羟基基团的氢化聚异戊二烯。

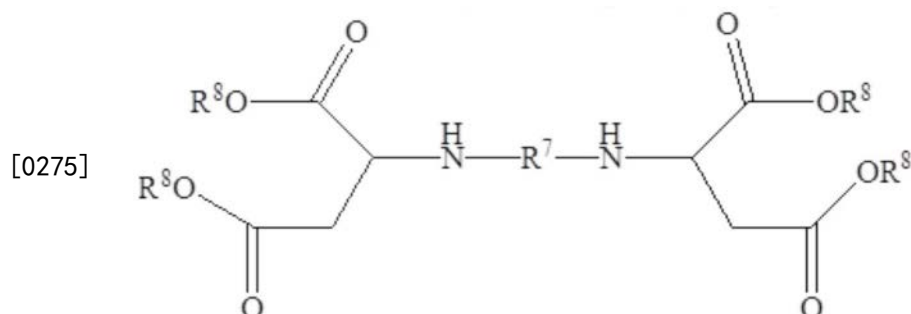
[0271] 在优选的实施方式中，所述固化性组合物包含至少一种脂族多元胺。如本文中所述的，“多元胺”是指具有各自含有至少一个选自伯氨基和仲氨基基团的活性氢（N-H基团）的至少两个氨基基团的化合物。示例性的脂族多元胺包括脂族伯多元胺、脂族仲多元胺、及其组合。示例性的非限制性脂族伯多元胺包括：聚（氧基亚丙基）二胺，例如来自Huntsman的JEFFAMINE D-230和JEFFAMINE D-400，聚（氧基亚丙基）三胺，其优选地具有在400-5000克/摩尔的范围内的分子量，1,4-二氨基丁烷、1,2-乙二胺、1,2-二氨基丙烷和1,3-二氨基丙烷。示例性的非限制性仲胺包括环状脂族仲二胺、非环脂族仲二胺。另外的示例性和非限制性仲胺包括天冬氨酸酯多元胺。有用的环状脂族仲二胺包括例如在WO 2013/188176中所描述的通过桥连基团键合的两个任选地被取代的己基基团，其中己基环各自包括仲胺取代基。可商购获得的具有该结构的脂族环状仲二胺包括可从Dorf Ketal Chemicals LLC作为CLEARLINK 1000和CLEARLINK 3000获得的那些。在另一实施方式

中,有用的脂族环状仲二胺包括单个己基环。可商购获得的具有该结构的脂族环状仲二胺是例如可从Huntsman作为JEFFLINK 754获得的。

[0272] 有用的脂族环状仲二胺可通过异佛尔酮二胺与具有降低所得仲胺基团亲核性的迈克尔受体基团的化合物的反应来制备。代表性迈克尔受体包括丙烯腈和 α,β -不饱和羰基化合物,典型地优选丙烯腈。在一些实施方式中,末端-CN基团和胺基团之间的亚烷基基团具有至少两个碳原子。可商购获得的具有该结构的脂族环状仲二胺包括例如来自Hanson Group LLC的HXA CE 425、和来自BASF的BAXXODUR PC-136。

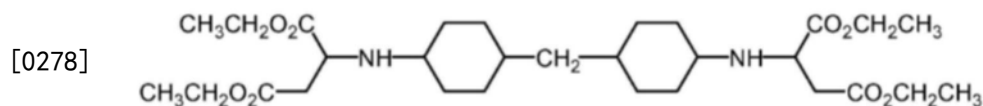
[0273] 示例性的非环状的脂族仲二胺包括N,N'-双(3',3'-二甲基丁烷-2-基)-1,6-二氨基己烷,其可从Albemarle Corporation以商品名ETHACURE 90获得。

[0274] 特别优选的多元胺为天冬氨酸酯多元胺。这些天冬氨酸酯多元胺为具有仲氨基基团的多元胺,其可例如通过将伯脂族二胺加成到马来酸或富马酸二烷基酯,或者通过将伯脂族胺加成到不饱和低聚酯或聚酯而制造。有用的天冬氨酸酯多元胺包括,例如,具有以下通式的天冬氨酸酯多元胺:

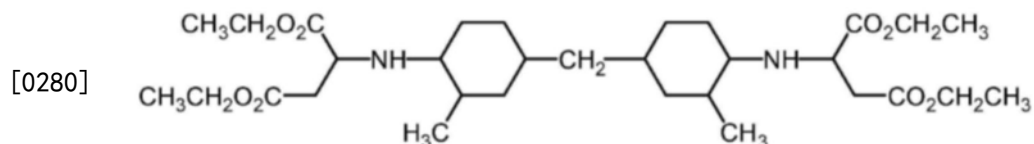


[0276] 其中 R^7 为具有最高达40个碳原子的二价有机基团,并且每个 R^8 独立地表示具有1至4个碳原子的低级烷基基团。例如, R^8 可为甲基、乙基、丙基、或丁基。优选地, R^7 表示二价脂族基团,其优选地具有1至20个碳原子,其可为例如支化的、非支化的、或环状的。更优选地, R^7 选自二价烃基团亚丁基、亚己基、2,2,4-三甲基亚己基,或通过从1-氨基-3,3,5-三甲基-5-氨基甲基环己烷、4,4'-二氨基-二环己基甲烷或3,3-二甲基-4,4'-二氨基-二环己基甲烷去除氨基基团而获得。在一些实施方式中, R^7 为支化的C4至C12亚烷基基团。

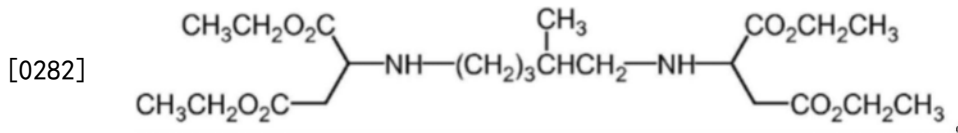
[0277] 合适的天冬氨酸酯胺树脂可从Covestro以商品名DESMOPHEN NH 1420、DESMOPHEN NH 1520、和DESMOPHEN NH 1220商购获得。DESMOPHEN NH 1420树脂基本上由以下化合物组成:



[0279] DESMOPHEN NH 1520树脂基本上由以下化合物组成:



[0281] DESMOPHEN NH 1220基本上由以下化合物组成:



[0283] 所述脂族多元胺(一种或多种)可与一种或多种芳族多元胺组合。合适的固体芳族多元胺包括烷基苯胺例如:4,4'-亚甲基双(2-异丙基-6-甲基苯胺),其可从Lonza以商品名LONZACURE M-MIP A商购获得,4,4'-亚甲基双(2,4,4'-亚甲基双(2-乙基-6-甲基苯胺)和4,4'-亚甲基双(3-氯-2,6-二乙基苯胺),其可从Lonza以商品名LONZACURE MCDEA商购获得。

[0284] 所述一种或多种与异氰酸酯具有反应性的化合物、所述多异氰酸酯成分可原样使用或者与有机溶剂混合使用。所述有机溶剂没有特别限制,但是所述有机溶剂优选地不具有与羟基基团和异氰酸酯基团反应的官能团并且优选地能与所述多异氰酸酯成分充分相容。这类有机溶剂的实例包括,而不限于,一般作为涂料材料溶剂使用的以下化合物,例如酯化合物、醚化合物、酮化合物、芳族化合物、基于乙二醇二烷基醚的化合物、基于聚乙二醇二羧酸酯的化合物、基于烃的溶剂和芳族溶剂。

[0285] 本发明所述的固化性涂料组合物可包括各种常规添加剂,例如催化剂、颜料、流平剂、抗氧化剂、紫外吸收剂、光稳定剂、增塑剂和表面活性剂。

[0286] 所述固化促进催化剂的代表性和非限制性实例包括金属盐例如二月桂酸二丁基锡、2-乙基己酸锡、2-乙基己酸锌和钴盐;以及叔胺例如三乙基胺、吡啶、甲基吡啶、苄基二甲基胺、N,N-二甲基环己基胺、N-甲基哌啶、五甲基二亚乙基三胺、N,N'-桥亚乙基哌嗪和N,N'-二甲基哌嗪。

[0287] 本发明所述的固化性涂料组合物可用作,而不限于,涂料材料,例如,辊涂料、帘流涂料、喷涂料、钟(bell)涂料和静电涂料。例如,本实施方式的固化性涂料组合物还可用作作用于材料例如金属(包括钢板和经表面处理的钢板)、塑料、木材、膜、和无机材料的底漆或上部和中间涂层的涂料材料。本实施方式的固化性涂料组合物也可用作作用于向例如预涂料金属(包括防锈钢板和车辆涂层)赋予例如美学、耐候性、耐酸性、防锈性和耐崩裂性的涂料材料。此外,本实施方式的固化性涂料组合物还可用作作用于胶黏剂、压敏性胶黏剂、弹性体、泡沫体和表面处理剂的氨基甲酸酯的起始材料。

[0288] 本发明进一步涉及通过将根据本发明所述的固化性组合物固化而获得的经固化的组合物。

[0289] 根据本发明所述的固化性组合物可用于多种应用,例如制造油漆,涂料,胶黏剂,泡沫体,封装剂,例如聚氨基甲酸酯真空浇注树脂,聚氨基甲酸酯快速浇注树脂,弹性体固化聚氨基甲酸酯浇注树脂,电器灌封料,边缘浇注料;聚氨基甲酸酯制品,例如床垫,鞋底,垫圈,软管,地板,绝缘材料,油漆,胶黏剂,密封剂,滑雪板,汽车座椅,体育馆跑道,仪表板,浇注料,无乳胶避孕套和浇注地板。

[0290] 进一步,本发明涉及包含根据本发明所述的经固化的组合物的制品。

[0291] 进一步,本发明涉及通过将根据本发明所述的固化性组合物固化而获得的涂层以及所得的复合制品,所述复合制品包含至少一种在其表面的至少一部分上具有含有至少一种根据本发明的聚有机硅氧烷(I)的经固化的组合物的基材。其上可施加本发明的涂料组合物的优选的基材例如选自金属、塑料、混凝土和木材。优选的特别是金属,其包括各种金

属,包括经预处理(例如通过电镀)的那些。

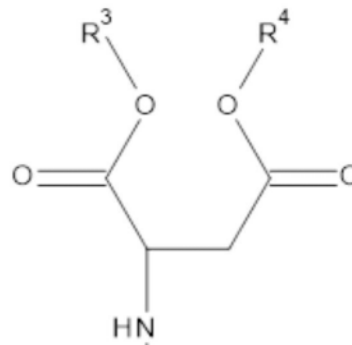
[0292] 虽然以上所描述的含有许多细节,但是这些细节不应被理解为对本发明范围的限制,而仅是作为其优选实施方式的示例。本领域的技术人员可想到在由所附权利要求和优选的实施方式所限定的本发明的范围和精神内的许多其它可能的变型。

[0293] 本发明的实施方式特别地包括:

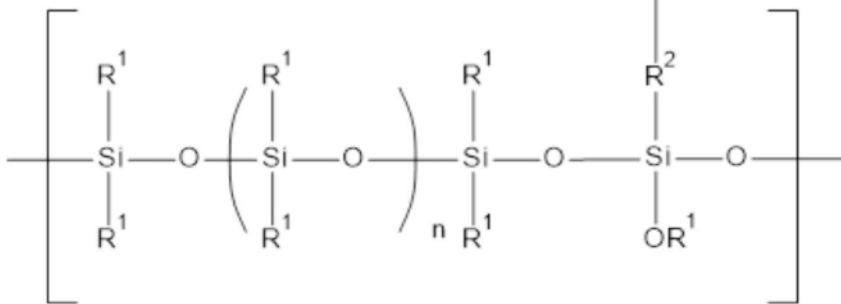
[0294] 1. 聚有机硅氧烷(I),包含:

[0295] 至少一个式(A)的单元:

[0296] (A):

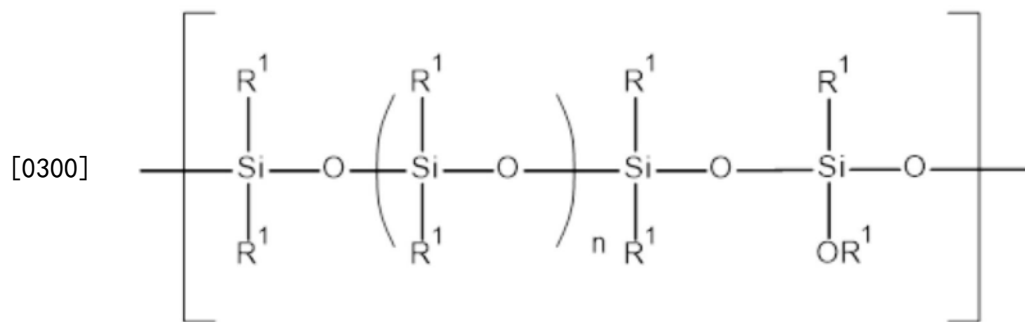


[0297]



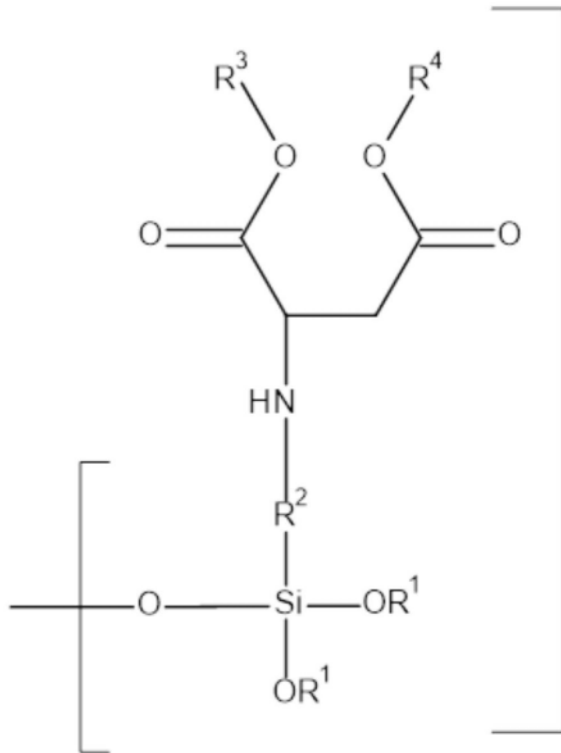
[0298] 和至少一个式(B)的单元:

[0299] (B):



[0301] 并且其中所述聚有机硅氧烷的末端单元选自式(C)和(D): (C):

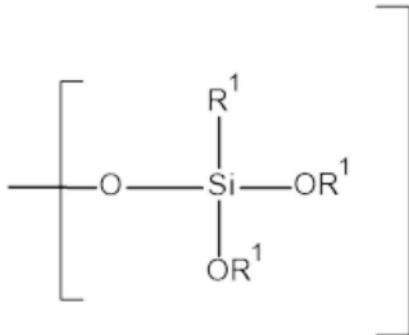
[0302]



[0303] 和

[0304] (D):

[0305]



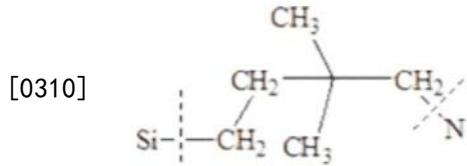
[0306] 这些单元(A)至(D)以在它们之间形成Si-O-Si键的方式彼此连接,其中

[0307] 每个n为约1至250的平均数,优选地1至100、更优选地1至40、更优选地1至30、更优选地1至20、且最优选地2至10,

[0308] 每个R¹独立地选自有机基团,优选地选自脂族或芳族基团,更优选地选自具有最高达30个碳原子的正烷基、异烷基、或叔烷基,具有最高达30个碳原子的烷氧基烷基,具有5至30个碳原子的环烷基,具有6至30个碳原子的芳基,具有7至30个碳原子的烷基芳基,其基团可另外含有一个或多个氧、氮、硫和/或氟原子,并且R¹任选地具有取代基基团,这样的官能团例如环氧基团、烯基基团例如乙烯基团,丙烯酸酯基团,巯基基团,或具有最高达500个亚烷基氧基单元的聚(C₂-C₄)-亚烷基醚,所述基团R¹优选地不含脂族不饱和性,且R¹可为包含至少一个选自如下的硅氧基单元的聚有机硅氧烷基残基:R₃SiO_{1/2}、R₂SiO_{2/2}、RSiO_{3/2}和SiO_{4/2},其中R可为有机基团,优选地R为甲基或苯基基团,优选地R¹为一价烃基团,包括烷基基团,例如CH₃-、CH₃CH₂-、CH₃CH₂CH₂-、(CH₃)₂CH-、C₈H₁₇-和C₁₀H₂₁-、脂环族基团,包括环己基乙基,芳基基团,包括苯基、甲苯基、二甲苯基,芳烷基基团,包括苄基和2-苯基乙基,一价卤

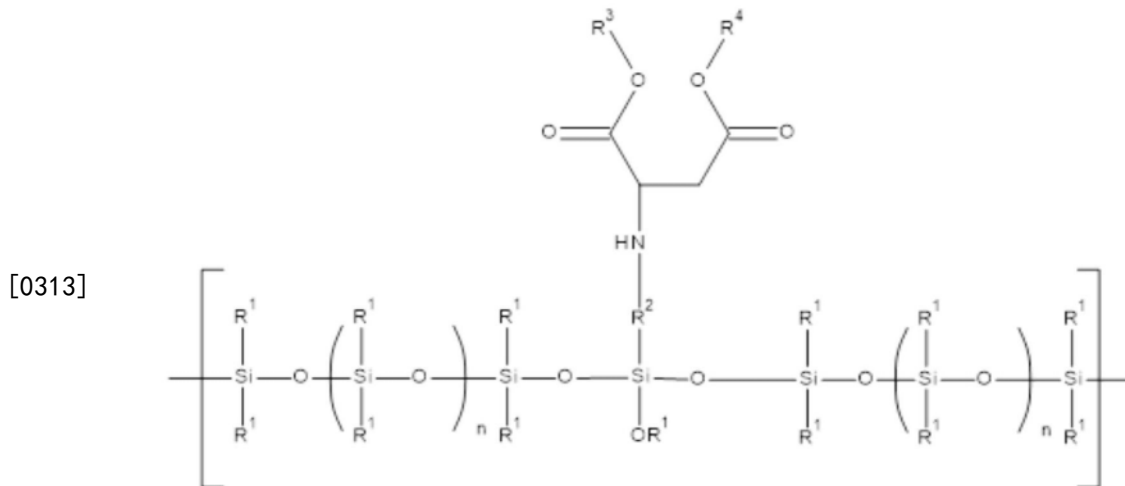
代烃基团具有式 $C_mF_{2m+1}CH_2CH_2-$ ，其中m具有1至10的值，包括 $CF_3CH_2CH_2-$ 、 $C_4F_9CH_2CH_2-$ 、 $C_6F_{13}CH_2CH_2-$ ，或者被氧取代的卤代烃基团，包括 $C_2F_5-O(CF_2-CF_2-O)_{1-10}CF_2-$ 、 $F[CF(CF_3)-CF_2-O]_{1-5}-(CF_2)_{0-2}-$ 、 $C_3F_7-OCF(CF_3)-$ 和 $C_3F_7-OCF(CF_3)-CF_2-OCF(CF_3)-$ ，更优选地 R^1 为甲基或苯基，并且最优选地 R^1 为甲基，

[0309] 每个 R^2 独立地选自：具有1至10个碳原子的直链亚烷基基团、具有3至10个碳原子的支链亚烷基基团、具有3至10个碳原子的亚环烷基基团、具有6至12个碳原子的亚芳基基团、具有7至10个碳原子的亚芳烷基基团和具有7至10个碳原子的亚芳烃基基团，优选地亚甲基、亚丙基、2-甲基亚丁基和2,2-二甲基亚丁基，并且更优选地具有3至10个碳原子的支链亚烷基基团，例如2,2-二甲基亚丁基，其特别地结合至Si和N原子，如以下示意性地所示：

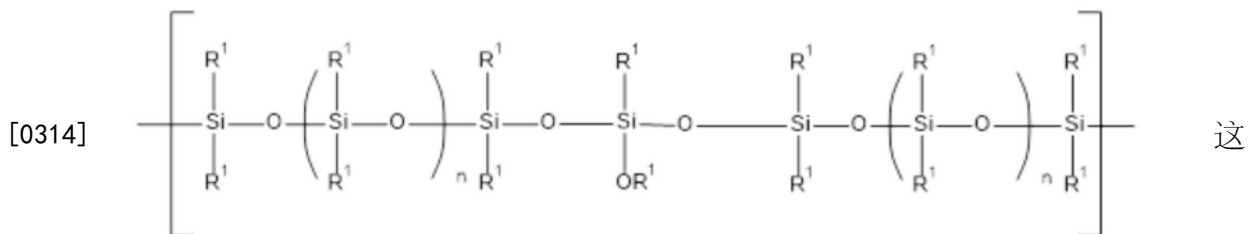


[0311] 每个 R^3 和 R^4 独立地选自：1至10个碳原子的直链烷基基团、具有3至10个碳原子的支链烷基基团和具有3至10个碳原子的环烷基基团。

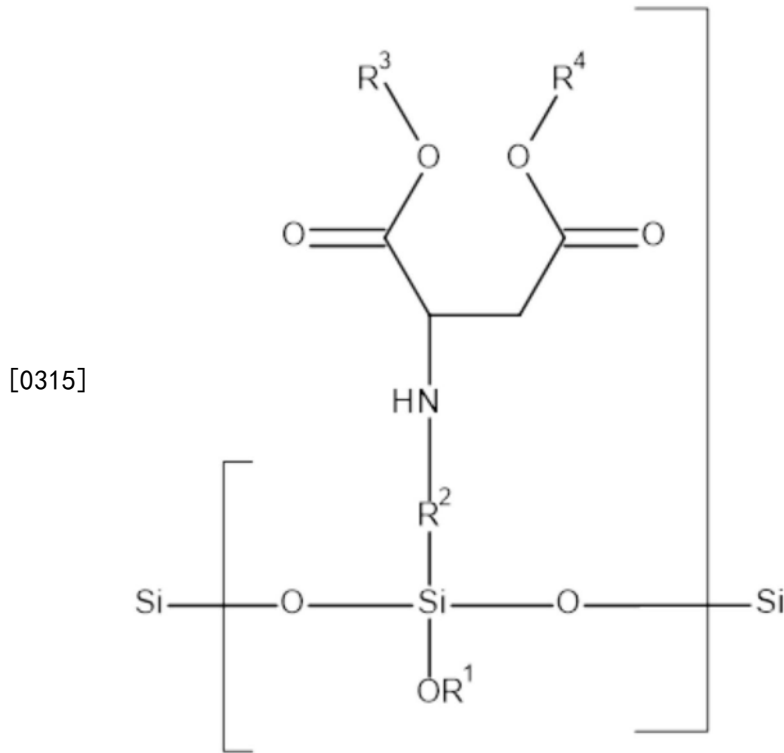
[0312] 2. 根据前述实施方式1所述的聚有机硅氧烷(I)，包含至少一个下式的基团：



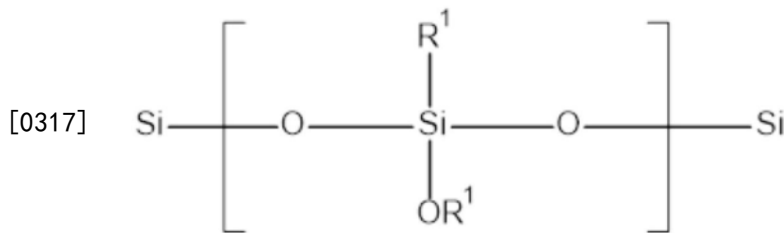
和



意指有至少一个选自以下的内部基团：



[0316] 和至少一个下式的基团：



[0318] 其中末端硅原子的键未显示，

[0319] 并且其中R¹、R²、R³、R⁴、R⁵和n各自为如以上所定义的。

[0320] 3. 根据前述实施方式1和2任一项所述的聚有机硅氧烷(I)，其中单元(A)和(B)为随机分布的。

[0321] 4. 根据前述实施方式1至3任一项所述的聚有机硅氧烷(I)，其中所述聚有机硅氧烷(I)中单元(A)和(B)的总平均数量为1至10。

[0322] 5. 根据前述实施方式1至4任一项所述的聚有机硅氧烷(I)，其中所述聚有机硅氧烷(I)中单元(A)和(B)的摩尔比率为约1:20至约20:1，优选地约1:10至约10:1，更优选地约1:5至约5:1，更优选地约1:2至约2:1，最优选地约1:1。

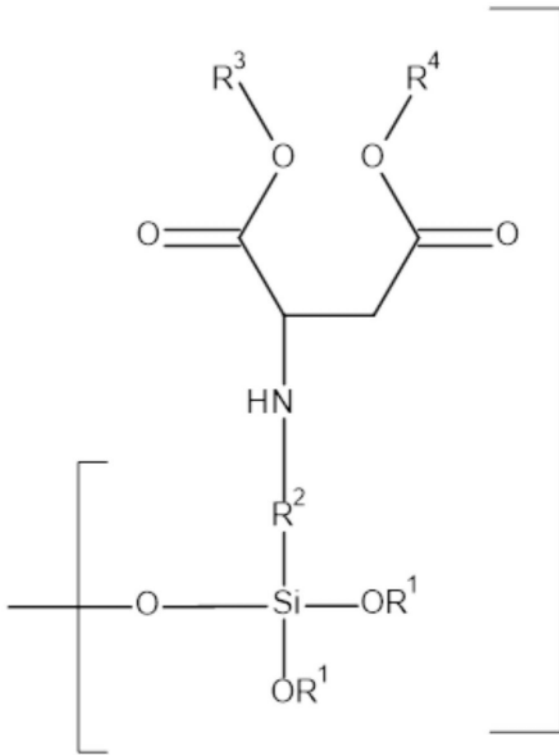
[0323] 6. 根据前述实施方式1至5中任一项所述的聚有机硅氧烷(I)，其中单元(A)的平均数量为约0至约10，优选地约0至约5，且单元(B)的平均数量为约0至约10，优选地约0至约5，更优选地单元(A)的平均数量为约1至2且单元(B)的平均数量为约1至约2。

[0324] 7. 根据前述实施方式1至6中任一项所述的聚有机硅氧烷(I)，其包含具有以下末端基团的组合的聚有机硅氧烷(I)的混合物：

[0325] (C) (C)、

[0326] (C) (D) (= (D) (C))、以及

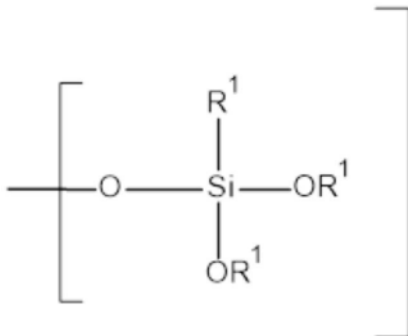
[0334]



[0335] 和

[0336] 约20%至45%的(D)：

[0337]



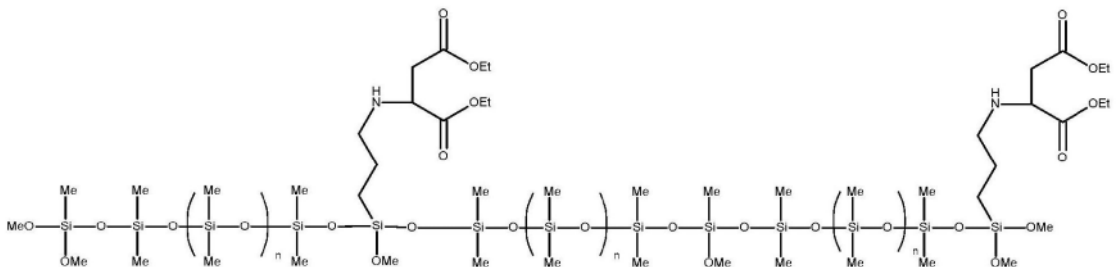
[0338] 其中R¹、R²、R³、R⁴和n各自为如以上所定义的。

[0339] 基于(A)至(D)的摩尔百分比之和的100mol%。

[0340] 9. 根据前述实施方式1至8中任一项所述的聚有机硅氧烷(I)，其中R¹为甲基。

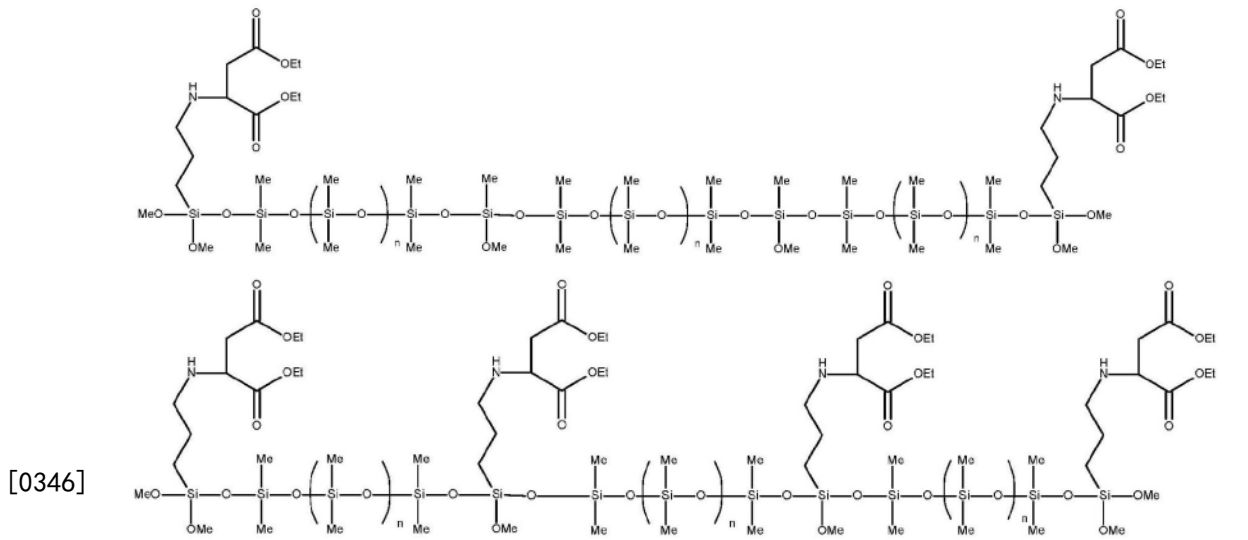
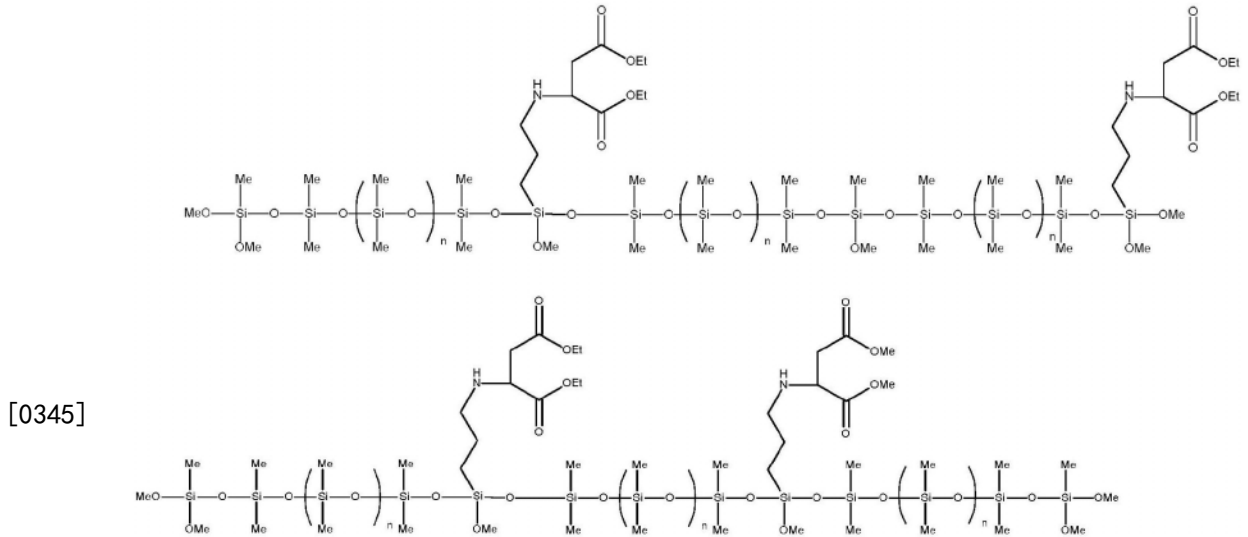
[0341] 10. 根据实施方式1至9中任一项所述的聚有机硅氧烷(I)，其平具有均式：

[0342]



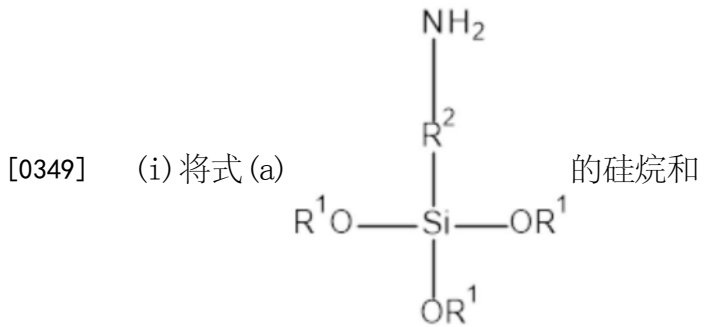
[0343] 其中n为如以上所定义的。

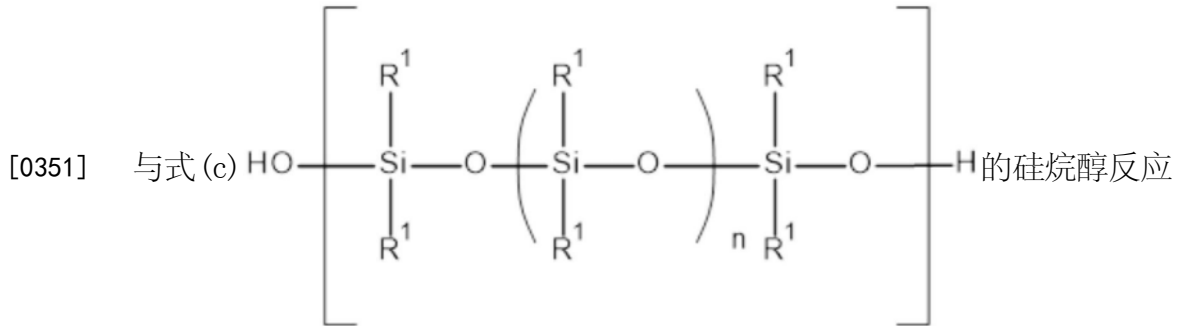
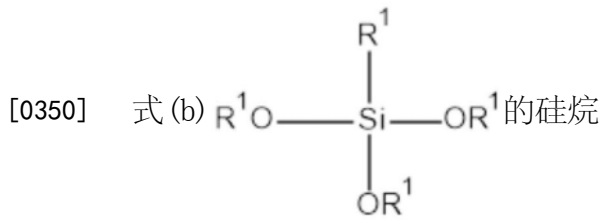
[0344] 11. 根据实施方式1至10任一项所述的聚有机硅氧烷(I)，其包含至少两种选自以下平均式的化合物：



其中n为如以上所定义的。

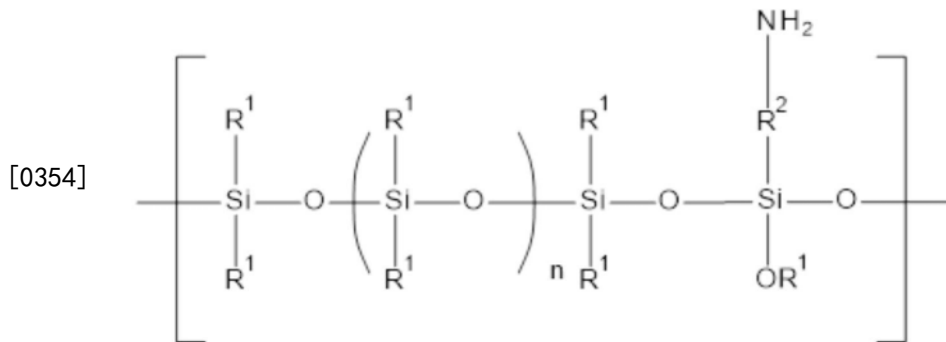
[0348] 12. 用于制造根据前述实施方式1至11任一项所述的聚有机硅氧烷(I)的工艺,其包含以下步骤:





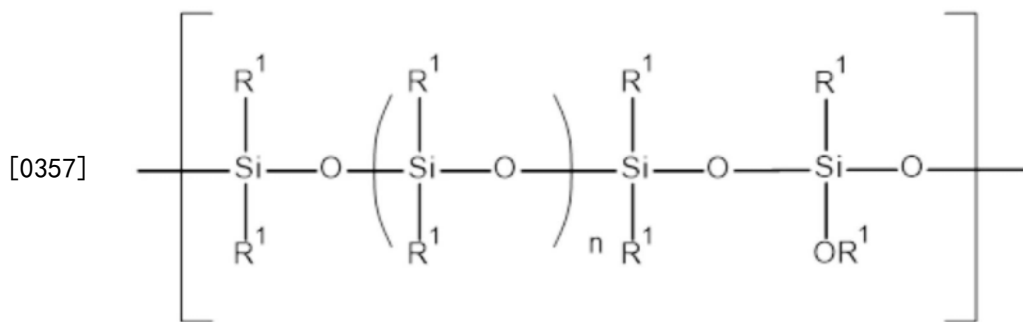
[0352] 以形成聚有机硅氧烷(II),其包含至少一个式(A¹)的单元:

[0353] (A¹):



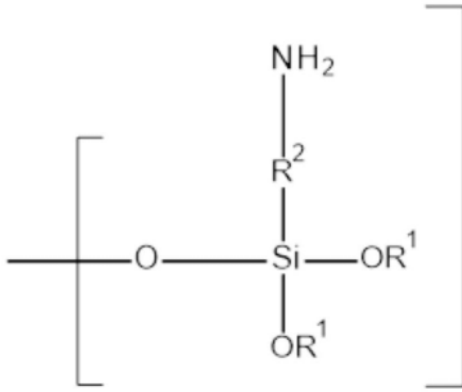
[0355] 和至少一个式(B)的单元:

[0356] (B):



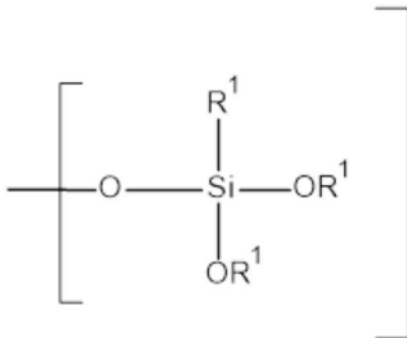
[0358] 并且其中所述聚有机硅氧烷(II)的末端单元选自式(C¹)和(D): (C¹):

[0359]



[0360] 和(D):

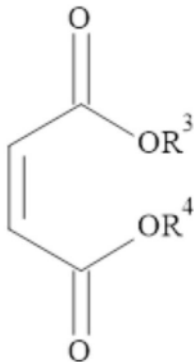
[0361]



[0362] 其中 R^1 、 R^2 和 n 各自为如以上所定义的,这些单元(A)至(D)以在它们之间形成Si-O-Si键的方式彼此连接,

[0363] (ii) 将步骤(i)中获得的聚有机硅氧烷(II)与下式的化合物反应

[0364]



[0365] 其中 R^3 和 R^4 各自为如以上所定义的,

[0366] 以获得如以上所定义的聚有机硅氧烷(I)。

[0367] 13. 水包油乳液,包含至少一种根据前述实施方式1至11任一项所述的聚有机硅氧烷(I)作为油性组分。

[0368] 14. 根据前述实施方式1至11任一项所述的聚有机硅氧烷(I)在如下的制造中的用途:油漆,涂料,胶黏剂,泡沫体,封装剂,包括聚氨基甲酸酯真空浇注树脂,聚氨基甲酸酯快速浇注树脂,弹性体固化PU浇注树脂,电器灌封料,边缘浇注料;聚氨基甲酸酯制品,包括床垫,鞋底,垫圈,软管,地板,绝缘材料,涂料,胶黏剂,密封剂,滑雪板,汽车座椅,体育馆跑道,仪表板,浇注料,无乳胶避孕套和浇注地板。

[0369] 15. 根据前述实施方式1至11任一项所述的聚有机硅氧烷(I)的用途,作为用于涂料组合物、优选地易于清洁的涂料组合物的添加剂,以及作为用于涂料组合物的剥离剂和

抗涂鸦添加剂。

[0370] 16. 根据前述实施方式1至11所述的聚有机硅氧烷(I)的用途,作为用于基于聚氨基甲酸酯树脂或丙烯酸树脂的涂料组合物的添加剂。

[0371] 17. 根据前述实施方式1至11任一项所述的聚有机硅氧烷(I)的用途,作为用于固化性组合物、优选地包含多异氰酸酯的固化性组合物的添加剂。

[0372] 18. 涂料组合物,包含至少一种如前述实施方式1至11中任一项所定义的聚有机硅氧烷(I)。

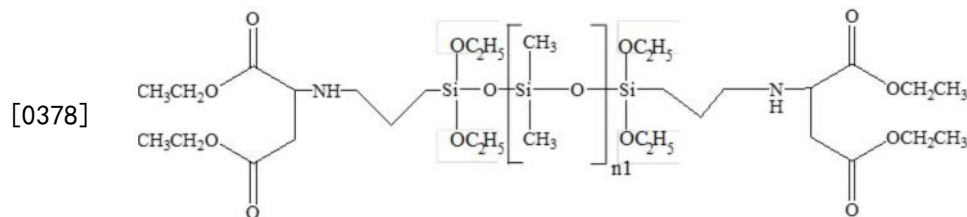
[0373] 19. 经固化的组合物,其通过将包含前述实施方式1至11中任一项所定义的聚硅氧烷(I)的固化性组合物固化而获得。

[0374] 20. 制品,包含在基材上的实施方式19所述的经固化的组合物。

[0375] 实施例

[0376] 实施例1:天冬氨酸酯官能的聚硅氧烷AEAFP-1的合成(来自W02020079097的实施例2,对比)

[0377] 将3-氨基丙基三乙氧基硅烷(221克,1摩尔,从Momentive以商品名SilquestTMA-1100硅烷获得)装入到装备有搅拌器、冷凝器、温度计和滴液漏斗的1000ml四颈烧瓶中。从室温下开始,经滴液漏斗将260克的羟基封端的聚二甲基硅氧烷(具有4.4毫摩尔/克的-OH含量或1.15摩尔-OH)经30分钟添加至所述氨基硅烷。在进料期间,温度升高至31°C。在进料之后,将混合物加热至70°C并在70°C下保持2小时。之后,将所形成的乙醇在150°C、20毫巴下汽提。产出:450克低粘性的氨基官能的聚硅氧烷(AFP-1),其具有通过用1摩尔/升盐酸滴定而测定的2.5毫摩尔N/克的胺含量。在下一步中,将氨基官能的聚硅氧烷AFP-1(610克,2摩尔氨基基团)装入在装备有搅拌器、冷凝器、温度计和滴液漏斗的2000ml四颈烧瓶中。在4小时期间,将马来酸二乙酯(340克,2摩尔)从滴液漏斗滴加至氨基官能的聚硅氧烷AFP-1,将反应温度保持在20-30°C。之后,将烧瓶温度升至80°C并将反应混合物在该温度下保持4小时。最后,将反应混合物冷却并在没有进一步纯化的情况下用于进一步实验。通过¹H和²⁹Si NMR分析而确认了产物(AEAFP-1)的以下一般结构。



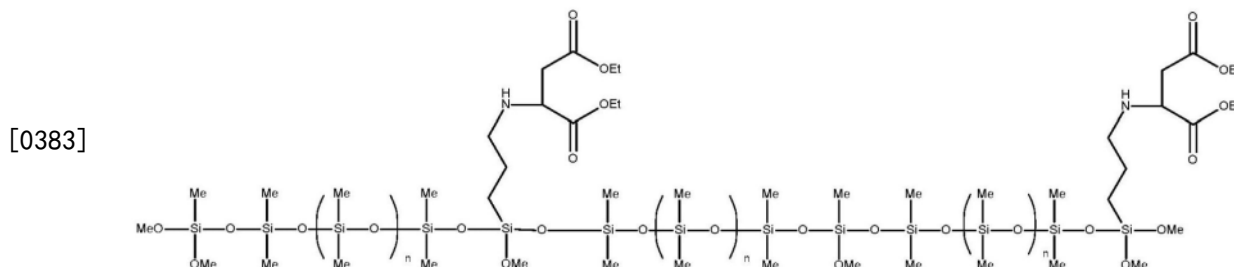
[0379] 其中n1为约4至约8。

[0380] 实施例2:天冬氨酸酯官能的聚硅氧烷AEAFP-2的合成(发明)

[0381] 向装备有J-KEM、搅拌棒和冷指回流蒸馏单元的2升烧瓶中,加入950g硅烷醇封端的聚二甲基硅氧烷(2.0mols,来自Momentive,含有7.15%-OH基团)、163.6g甲基三甲氧基硅烷(1.2mol,A-1630来自Momentive),215.2g γ-氨基丙基三甲氧基硅烷(1.2mols,A-1110来自Momentive)和0.1g DBU(1,8-二氮杂双环[5.4.0]十一碳-7-烯来自Aldrich)。在搅拌下,将烧瓶加热至约90°C以开始反应,通过起泡或回流作为证明。稳定回流后,开始将甲醇收集到接收器中。当收集到适当量的甲醇且不再有甲醇出来,施加真空以让更多的挥发分出来到收集瓶中,逐渐达到最大真空度直至不再有挥发分出来。收集反应瓶中的产物作为

AFP-2的中间体。下一步,将990g AFP-2样品(胺当量重量为每摩尔NH₂基团990克)装入到装备有加热罩、J-KEM、机械搅拌、滴液漏斗和冷水冷凝器的2升烧瓶中。然后在室温搅拌下,将189g马来酸二乙酯(97%纯度,来自Aldrich)从滴液漏斗滴加到烧瓶中。添加完毕后,然后将反应瓶加热至80℃并将反应持续至少3小时。然后停止加热并将烧瓶冷却至RT,收集作为AEAFP-2树脂的反应产物,并按原样使用于以下步骤中。

[0382] 通过¹H和²⁹Si NMR分析而确认了产物(AEAFP-2)的以下一般结构。



[0384] 其中n为约4至约7的平均值。

[0385] 实施例3:天冬氨酸酯官能的聚硅氧烷乳液em1-AEAFP-2的制备(发明)

[0386] 向装备有机械搅拌器和加热水浴的烧瓶中加入40g Texanol溶剂(来自Aldrich)、和8.4g Brij C2(来自Aldrich)和5.6g Brij S100(来自Aldrich),后两种产品为非离子型表面活性剂。加热水浴以熔融或溶解这两种表面活性剂。表面活性剂完全熔融后,混入140g AEAFP-2样品(来自实施例2)。在有效搅拌下,将混合物冷却到30℃以下,然后装入206g去离子(DI)水。将混合物进一步搅拌30分钟。停止混合并将混合物倒入APV均质器中。在60/600巴的压力设定下的3次通过之后,获得~400g稳定的em1-AEAFP-2乳液(35重量%活性)。

[0387] 实施例4:天冬氨酸酯官能的聚硅氧烷乳液em2-AEAFP-2的制备(发明)

[0388] 向装备有机械搅拌器和加热水浴的烧瓶中加入146g DI水、20.7g Stepanol WA-EXTRA(29%,来自Stepan公司)、23.3g Stenol CS-230(26%,来自Stepan公司)。混合物在35-40℃下搅拌10分钟,然后混入200g AEAFP-2的样品(来自实施例2)并将混合物进一步搅拌30分钟。停止混合并将混合物倒入APV均质器中。在50/500巴的压力设定下的3次通过之后,获得~400g稳定的em2-AEAFP-2乳液(50%活性)。

[0389] 实施例5:基于溶剂的(SB)和抗涂鸭的2K-聚氨基甲酸酯面漆的配制和应用

[0390] 2K溶剂型聚氨基甲酸酯抗涂鸭涂料是通过将商用白色面漆材料与表1中列出的各种抗涂鸭添加剂的冷共混而制备的。抗涂鸭添加剂在基于总的即用型配方(含活化剂的涂料)的5重量%的浓度下使用。混合1小时后,用商用脂族多异氰酸酯交联剂(在2:1的涂料:活化剂的比率下)活化白色面漆。在将涂料与活化剂在150-300rpm下混合5分钟后,将所得的涂料体系转移至装备有1.6mm喷嘴的气动式常规手动重力进料喷枪中。将喷射压力调节为2.0-2.5巴。用实验室湿膜计控制所述涂料体系的湿膜形成(builds)。将所述面漆体系喷射到冷轧钢基材板(Gardobond OC)上。在喷涂之前,将基材板使用在二甲苯中浸渍的纸布清洁,然后使用在异丙醇中浸渍的纸布清洁。在喷涂之后,将液态涂膜在室温(50%的相对湿度(RH))下固化14天。涂覆体系的干膜厚度设定在80-85微米。

[0391] 表1.2K SB(基于溶剂的)聚氨基甲酸酯抗涂鸭涂料

	抗涂鸦添加剂	基于溶剂的抗涂鸦聚氨酯甲酸酯涂料的实例
	无添加剂	2K SB PUR 1
[0392]	CoatOSil 2812 聚硅氧烷-聚醚嵌段共聚物	2K SB PUR 2
	AEAFP-1(对比)	2K SB PUR 3
	AEAFP-2(发明)	2K SB PUR 4

[0393] 实施例6:基于水的(WB)抗涂鸦2K聚氨酯甲酸酯面漆的配制和应用

[0394] 根据表3中总结的一般配方实施白色2K聚氨酯甲酸酯面漆体系的配制。为此,将项目(position)1-8装入到装备有考雷斯(cowles)叶片分散混合器、在以300rpm搅动下的双夹套混合容器中。在装入颜料后,将该混合物以1000rpm分散30分钟。在混合和分散过程期间,将混合容器冷却至35-55℃。之后向所得预混物加入1千克的Zr-珠($\varnothing 1.2-1.4$ mm)并以1000rpm研磨45分钟。在混合和研磨过程期间,将混合容器冷却至35-55℃。在该过程完成后,将所得混合物的液相与Zr-珠分离并将所得的二氧化钛分散体装入项目9-14。装入后,将混合物以300-500rpm搅拌30分钟。将所得的白色底漆(部分A)小心地收集和存储在干燥且黑暗的地方直至进一步使用。独立于该白色底漆,将项目5-17在装备有机械搅拌器和氮气入口的3颈玻璃烧瓶中在氮气下通过搅动而混合。将所得多异氰酸酯交联剂(部分B)在氮气下在黑暗且干燥的地方存储直至进一步使用。

[0395] 表2.2K WB聚氨酯甲酸酯涂料的配制

部分 A

项目 1	Bayhydrol A145	83.7
项目 2	Edaplan 490	5.9
项目 3	丁二醇	7.2
项目 4	去离子水	11.4
项目 5	Silwet L-7210 聚硅氧烷	0.6
项目 6	TiO ₂ , TiPure R902+	126.8
项目 7	膨润土 EV	2.4
项目 8	去离子水	12.0
项目 9	Bayhydrol A145	210.4
项目 10	丁二醇	11.5
[0396] 项目 11	去离子水	26.5
项目 12	CoatOSil 7001 聚硅氧烷	0.2
项目 13	CoatOSil 2812 聚硅氧烷	0.2
项目 14	Tinuvin 292	1.1
总计部分 A		500.0

部分 B

项目 15	Desmodur 3900	51.0
项目 16	乙二醇乙酸丁酯	29.8
项目 17	3-乙氧基丙酸乙酯	4.3
总计部分 B		85.0

[0397] 通过将白色面漆材料(表2,部分A)与表3所列出的各种抗涂鸦添加剂的冷共混,制备2K基于水的聚氨基甲酸酯抗涂鸦涂料。抗涂鸦添加剂在2重量%的浓度(按抗涂鸦添加剂的100%的固体计算)下使用,基于总的即用型配方(含活化剂的涂料)。在混合72小时之后,用脂族多异氰酸酯交联剂(表2,部分B)活化白色面漆。在将涂料与活化剂在150-300rpm下混合5分钟后,将所得的涂料体系转移到装备有1.6mm喷嘴的气动式常规手动重力进料喷枪中。将喷射压力调节至2.0-2.5巴。用实验室湿膜计控制所述涂料体系的湿膜形成。将所述面漆体系喷射到冷轧钢基材板(Gardobond HDG7 OE)上。在喷涂之前,将基材板使用在二甲苯中浸渍的纸布清洁,然后使用在异丙醇中浸渍的纸布清洁。在喷涂之后,将液态膜在室温(50%的相对湿度)下固化14天。涂覆体系的干膜厚度设定在75-80微米。

[0398] 表3.2K WB(基于水的)聚氨基甲酸酯抗涂鸦涂料

	抗涂鸦添加剂	基于水的 WB 抗涂鸦聚氨酯甲酸酯涂料实例
	无添加剂	2K WB PUR 1
[0399]	CoatOSil 2812 聚硅氧烷-聚醚嵌段共聚物	2K WB PUR 2
	AEAFP-2(发明)	2K WB PUR 3
	em1-AEAFP-2(发明)	2K WB PUR 4

[0400] 实施例7测试方法

[0401] 使用以下测试方法和程序进行实验涂料体系的机械、化学和物理性质的评价：(i) 根据EN ISO 2409的十字划格粘附；根据DIN EN ISO 6270-2在冷凝水湿度室中调节测试试样后测量湿十字划格粘附；(ii) 根据DIN EN ISO 6860的圆柱形芯轴弯曲测试；(iii) 根据DIN EN ISO 6272的正向和反向冲击测试；(iv) 使用0.5M硫酸溶液进行耐化学性测试。在测试中，将该实验涂膜在50℃下暴露于所述硫酸溶液(1滴)的30、60和90分钟蚀刻。在暴露之后去除液滴，将测试表面用脱矿物质水冲洗并且检查其缺陷。分配的测试评分如下：R10-没有可见的蚀刻痕迹；R9-小的痕迹，用指尖感觉不到凹凸性(relief)；R8-痕迹，感觉到凹凸性；R6-痕迹，哑光的白色闪亮斑点(模糊的)；R4-开始劣化，白色斑点，对涂层明显损伤；R2-发生起泡；R0-涂层脱离。最终的评级得分是作为在30、60和90min获得的总数 ΣR 计算；(v) 在Krusss仪器上用水和二碘甲烷进行接触角测量；(vi) 根据DIN EN ISO 2813测量光泽度；(vii) 根据ASTM G-154测量QUV-B加速耐候性测试符合；(viii) 根据DIN 50101的Erichsen杯突。(ix) 为研究抗涂鸦性能，测试试样被涂覆有来自喷涂罐出的涂鸦硝基纤维素油漆(利用4种颜色：蓝色、红色、绿色和黑色)。之后将喷涂的涂鸦油漆在室温下干燥。通过在测试板表面上摩擦胶黏带(Tesa4651)并随后通过轻轻地拉动胶黏带进行剥离性质的测试。测试在施加涂鸦油漆后的1h、24h和240h后进行。抗涂鸦性能是基于多少涂鸦油漆从测试表面去除来评估。为评分抗涂鸦性能，利用如下分数：3-油漆完全去除；2-油漆部分去除($\geq 50\%$)；1-油漆轻微去除($\leq 50\%$)；0-油漆没有去除。对涂层体系的外观目测评估。(x) 根据DIN EN ISO 2808:2019-12规范的一般原则完成涂层膜厚度的表征。

[0402] 实施例8:基于溶剂的(SB)聚氨酯甲酸酯抗涂鸦涂料的研究

[0403] 各种抗涂鸦添加剂改性的2K基于溶剂的(SB)聚氨酯甲酸酯(PUR)白色面漆的测试结果总结在表4中。

[0404] 表4. 各种基于溶剂的聚氨酯甲酸酯抗涂鸦涂料的研究结果

测试:	2K SB PUR 1 无添加剂	2K SB PUR 2 CoatOSil 2812 共聚物	2K SB PUR 3 AEAFP-1 (对比)	2K SB PUR 4 AEAFP-2 (发明)
光泽度(20'; 60')	86; 93	72; 89	70.3; 87.0	83.6; 92.1
十字划格粘附干	GT3-4	GT5	GT0	GT0
十字划格粘附湿	GT5	GT5	GT0-1	GT0-1
正向抗冲击性(1m; 2KG)	失败	通过	通过	通过
反向抗冲击性(1m; 2KG)	失败	失败	通过	通过
[0405] 抗酸蚀刻性	23	25	25	25
Erichsen 杯突(mm)	>8mm	>8mm	>8mm	>8mm
WCA(水接触角)	83.3	88.9	92.5	93.0
抗涂鸦性能	0	2	2	3
1008h QUV-B 后的光泽度(20'; 60')	19.2; 60.8	18.2; 65.2	59.1; 80.4	66.0; 84.4
1008h QUV-B 后的 WCA(水接触角)	55.2	49.6	77.9	92.3
1008h QUV-B 后的抗涂鸦性能	0	0	1	3

[0406] 来自实验评价的结果展示出与实施例1的聚硅氧烷天冬氨酸结构相比,来自实施例2的有机硅天冬氨酸结构AEAFP-2在抗涂鸦性能上具有显著改善。特别地,具有AEAFP-2添加剂的基于溶剂的聚氨基甲酸酯油漆的改性为涂料体系提供更高效、更持久的剥离、抗涂鸦效果。

[0407] 实施例9:基于水的(WB)聚氨基甲酸酯(PUR)抗涂鸦涂料的研究

[0408] 各种抗涂鸦添加剂改性的2K基于水的聚氨基甲酸酯白色面漆的测试研究结果总结在表5中。

[0409] 表5. 各种基于水的抗涂鸦聚氨基甲酸酯涂料的研究结果

测试:	2K WB PUR 1	2K WB PUR 2	2K WB PUR 3	2K WB PUR 4
添加剂	无添加剂	CoatOSil 2812 共聚物	AEAFP-1 (对比)	em1-AEAFP-2 (发明)
光泽度(20'; 60')	70.7; 84.1	71.3; 85.8	72.9; 87.1	76.0; 87.4
外观	光滑、看起来 湿润的	光滑、看起来 湿润的	有凹坑的橙皮	光滑、看起来湿 润的
十字划格粘附干	GT5	GT0	GT0	GT0
十字划格粘附湿	GT5	GT5	GT2-3	GT5
[0410] 正向抗冲击性(1m; 2KG)	通过	通过	通过	通过
反向抗冲击性(1m; 2KG)	失败	通过	通过	通过
抗酸蚀刻性	14	6	14	12
Erichsen 杯突(mm)	>8mm	>8mm	>8mm	>8mm
WCA(水接触角)	85.6	87.9	95.3	93.0
抗涂鸦性能	0	3	3	3
504h QUV-B 后的光泽度(20'; 60')	57.5; 80.3	51.9; 80.1	56.9; 79.9	55.4; 78.8
504h QUV-B 后的 WCA(水接触 角)	73.2	72.2	94.7	93.0
504h QUV-B 后的抗涂鸦性能	0	0	2	2

[0411] 来自实验评价的结果展示出与实施例2的聚硅氧烷天冬氨酸结构相比,来自实施例3的有机硅天冬氨酸结构em1-AEAFP-2在与水稀释性聚合物的相容性方面具有显著改善。特别地,具有em1-AEAFP-2添加剂的基于水的聚氨基甲酸酯油漆的改性为涂料体系提供更高好流动性和流平性、无凹坑以及无桔皮的涂料体系。

[0412] 实施例10

[0413] 步骤1

[0414] 向装备有加热罩、J-KEM、机械搅拌器、滴液漏斗和冷水冷凝器的500ml烧瓶中加入179.3g γ -氨基丙基三甲氧基硅烷(A-1110,来自Momentive)。然后在RT下搅拌,从滴液漏斗向烧瓶滴加189.2克马来酸二乙酯(97%,来自Aldrich)。添加完成之后,将反应加热至180°C并允许继续反应5小时。允许反应冷却至RT并获得天冬氨酸酯官能的硅烷。

[0415] 步骤2

[0416] 下一步,在装备有J-KEM、搅拌棒和冷指回流蒸馏单元的一升烧瓶中,装入475g硅烷醇封端的聚二甲基硅氧烷(1.0mol,来自Momentive含有7.15%的-OH基团)、142g γ -缩水甘油氧丙基三甲氧基硅烷(A-187,来自Momentive公司)、221g从步骤1获得的硅烷和0.5g DBU(1,8-二氮杂双环-[5.4.0]-十一碳-7-烯,来自Aldrich)。在搅拌下,将烧瓶加热至约90°C以引发反应,通过起泡或回流作为证明。稳定回流后,将甲醇收集在接收器中。当没有另外的甲醇蒸馏出来时,施加真空以去除其它挥发分,逐渐达到最大真空度直到不再收集到物质。产物、环氧树脂和天冬氨酸酯官能的聚硅氧烷保留在反应瓶中。环氧树脂和天冬氨酸

酯官能的聚硅氧烷的稳定乳液也是按照如实施例4中所描述的相同的方式制备的。

[0417] 实施例11

[0418] 向装备有加热罩、J-KEM、机械搅拌器、滴液漏斗和冷水冷凝器的一升烧瓶中装入500g AEAFP-2 (发明实施例2中制备的样品)。然后在RT搅拌下,从滴液漏斗滴加88.7g γ -异氰酸丙基三甲氧基硅烷 (A-Link-35, 来自Momentive)。添加完成之后,在RT下再搅拌2小时得到实施例11的产物。