

(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 105622940 A

(43) 申请公布日 2016. 06. 01

(21) 申请号 201610102621. X

(22) 申请日 2016. 02. 24

(71) 申请人 杨洪

地址 528000 广东省佛山市禅城区福兴街 2
号 507 房

(72) 发明人 杨洪

(74) 专利代理机构 北京商专永信知识产权代理
事务所（普通合伙） 11400
代理人 高之波 杨晓欣

(51) Int. Cl.

C08G 77/16(2006. 01)

C09D 183/06(2006. 01)

权利要求书2页 说明书5页

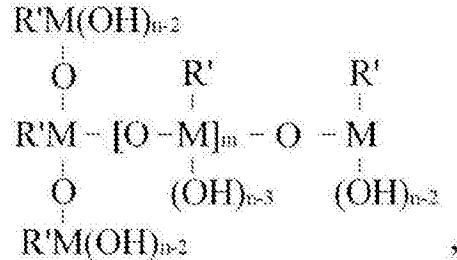
(54) 发明名称

多支链高活性水性树脂预聚体及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种多支链高活性水性树脂预聚体及其合成方法，本发明的预聚体的羟基与水中的氢键发生缔合，多羟基能使预聚体易溶于水，因此该预聚体是固含高且呈透明状的液体，又易溶于水。在交联固化过程中，羟基随着脱水缩聚而消失，最终形成硬度、丰满度极高的耐水膜层。该预聚体的高活性羟基能在常温、且无催化剂作用下自行脱水缩聚，交联成膜，适宜制作以木器漆为主的各类水性涂料。该预聚体的合成方法步骤简单，反应条件易控制，对设备要求低，有效降低生产成本。

1. 多支链高活性水性树脂预聚体,其特征在于,所述预聚体的通式为:



其中,R'表示一价疏水基团,M表示金属性元素,n,m为自然数。

2. 根据权利要求1所述的多支链高活性水性树脂预聚体,其特征在于,R'的官能团为烃基、卤代烃、硝基-N0₂或酯基-COO-,M表示C、Sn、Si、Ti、Zr或Ge。

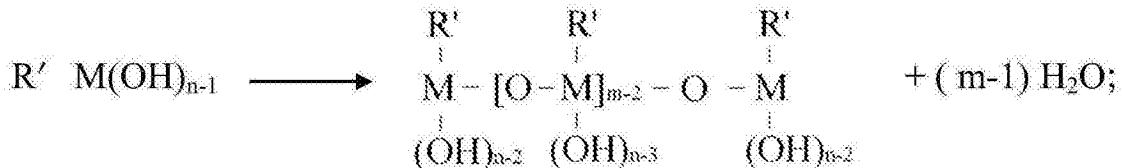
3. 根据权利要求2所述的多支链高活性水性树脂预聚体,其特征在于,n=4。

4. 多支链高活性水性树脂预聚体的合成方法,其特征在于,包括以下化学反应步骤:

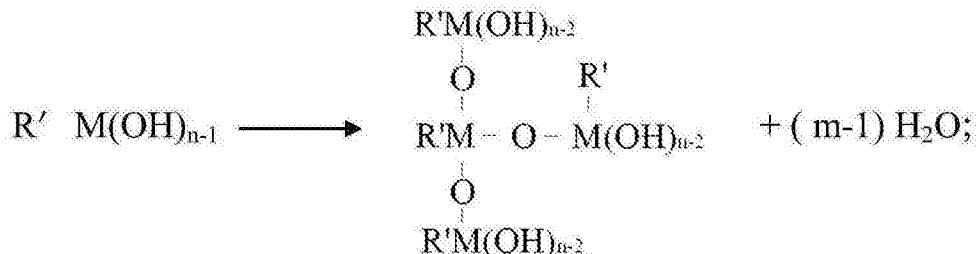
金属醇盐水解形成初始单元,反应式为:



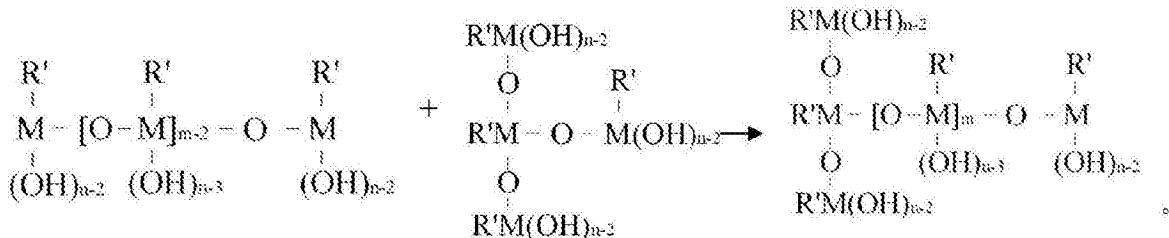
初始单元素缩聚为带羟基的链状聚合物,其中,m为自然数,R'均表示一价疏水基团,M表示金属性元素,



初始单元素缩聚为带短支链的链状聚合物,反应式为:



带羟基的链状聚合物和带短支链的链状聚合物缩聚获得多支链高活性水性树脂预聚体,反应式为:



5. 根据权利要求4所述的多支链高活性水性树脂预聚体的合成方法,其特征在于,具体步骤如下:

原料准备:甲基三乙氧基硅烷与二甲基二乙氧基硅烷的摩尔比为1~1.4:1,十二醇与甲基三甲氧基硅烷的摩尔比为0.8~0.95:1,去离子水与甲基三乙氧基硅烷的摩尔比为1.2~1.8:1,催化剂A为反应物总质量的0.6%,催化剂B为反应物总质量的1.8%,其中催化剂A

和催化剂B均为有机金属类催化剂；

缩聚反应：按上述原料比例，把两种硅烷和催化剂A加入四口瓶中，搅拌加温至75℃，滴入离子水，20分钟滴完，85℃回流反应两小时，85℃蒸出乙醇，然后，加入催化剂B和十二醇，加温至130℃，回流2~4小时，得到多支链高活性水性树脂预聚体。

6. 根据权利要求5所述的多支链高活性水性树脂预聚体的合成方法，其特征在于，具体步骤如下：

原料准备：甲基三乙氧基硅烷与二甲基二乙氧基硅烷的摩尔比为1.2:1，十二醇与甲基三甲氧基硅烷的摩尔比为0.9:1，去离子水与甲基三乙氧基硅烷的摩尔比为1.6:1，催化剂A为反应物总质量的0.6%，催化剂B为反应物总质量的1.8%；

缩聚反应：按上述原料比例，把两种硅烷和催化剂A加入四口瓶中，搅拌加温至75℃，滴入离子水，20分钟滴完，85℃回流反应两小时，85℃蒸出乙醇，然后，加入催化剂B和十二醇，加温至130℃，回流3小时，得到多支链高活性水性树脂预聚体。

多支链高活性水性树脂预聚体及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及有机高分子化合物,特别涉及一种多支链高活性水性树脂预聚体及其制备方法。

背景技术

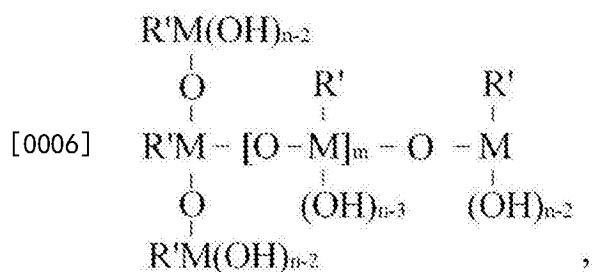
[0002] 现有的装潢涂料种类很多,随着现代人认知水平和生活水平的提高,对家装环保要求越来越高。但是现有的环保型涂料效果差,难以推广。

[0003] 现有的涂料树脂基本上是以聚氨酯、聚丙烯酸酯等有机聚合物为主导,要实现溶液的水性化。通常的做法是,在上述的有机聚合物分子链上引入氨基、醚基等亲水性基团,使之形成W/O或O/W胶束,把油相物质分散到水相乳液中。而为了保证相当的固含量并控制乳液的粘度,聚合物往往需要形成线性分子链。此外,溶剂型的固化体系在水相中难以作用;胶束对交联形成一定的阻障;亲水基团残留在漆膜中,因此,硬度和丰满度以及耐水性乃至涂膜质感,均达不到溶剂型涂料的效果。

发明内容

[0004] 本发明的目的是提供一种多支链高活性水性树脂预聚体及其制备方法,至少能够解决上述问题之一。

[0005] 为实现上述目的,根据本发明的一个方面,提供了一种多支链高活性水性树脂预聚体,预聚体的通式为:



[0006] 其中,R'表示一价疏水基团,M表示金属性元素,n,m为自然数。

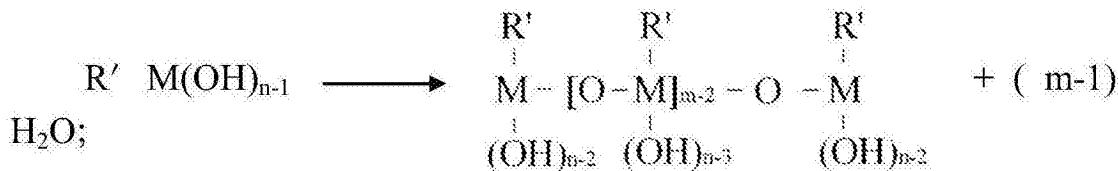
[0008] 在一些实施方式中,R'表示烃基、卤代烃、硝基-NO₂、酯基-COO-,M表示C、Sn、Si、Ti、Zr或Ge。

[0009] 在一些实施方式中,n=4。

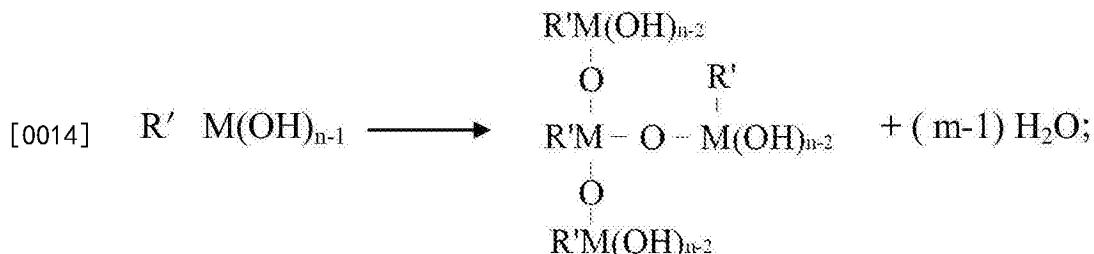
[0010] 相应地,本发明还提供了一种多支链高活性水性树脂预聚体的合成方法,包括以下步骤:

[0011] 将初始单元素缩聚为带羟基的链状聚合物,其中,m为自然数,R'均表示一价疏水基团;

[0012]



[0013] 将初始单元素缩聚为带短支链的链状聚合物,反应式为:

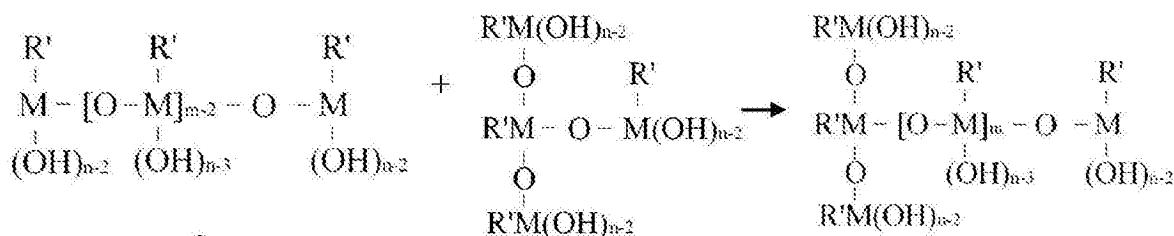


[0015] 在一些实施方式中,还包括步骤:将金属醇盐水解形成初始单元,反应式为:

[0016] $\text{R}'\text{M(OH)}_{n-1} + x\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{R}'\text{M(OR)}_{n-1} + x \text{R-OH}$,其中,x=n-1,R和R'均表示一价疏水基团;

[0017] 在一些实施方式中,将带羟基的链状聚合物和带短支链的链状聚合物缩聚获得多支链高活性水性树脂预聚体,反应式为:

[0018]



[0019] 在一些实施方式中,多支链高活性水性树脂预聚体的合成方法,具体步骤如下:

[0020] 原料准备:甲基三乙氧基硅烷与二甲基二乙氧基硅烷的摩尔比为1~1.4:1,十二醇与甲基三甲氧基硅烷的摩尔比为0.8~0.95:1,去离子水与甲基三乙氧基硅烷的摩尔比为1.2~1.8:1,催化剂A为反应物总质量的0.6%,催化剂B为反应物总质量的1.8%,其中催化剂A和催化剂B均为有机金属类催化剂;

[0021] 缩聚反应:按上述原料比例,把两种硅烷和催化剂A加入四口瓶中,搅拌加温至75℃,滴入离子水,20分钟滴完,85℃回流反应两小时,85℃蒸出乙醇,然后,加入催化剂B和十二醇,加温至130℃,回流2~4小时,得到多支链高活性水性树脂预聚体。

[0022] 在一些实施方式中,多支链高活性水性树脂预聚体的合成方法,具体步骤如下:

[0023] 原料准备:甲基三乙氧基硅烷与二甲基二乙氧基硅烷的摩尔比为1.2:1,十二醇与甲基三甲氧基硅烷的摩尔比为0.9:1,去离子水与甲基三乙氧基硅烷的摩尔比为1.6:1,催化剂A为反应物总质量的0.6%,催化剂B为反应物总质量的1.8%;

[0024] 缩聚反应:按上述原料比例,把两种硅烷和催化剂A加入四口瓶中,搅拌加温至75℃,滴入离子水,20分钟滴完,85℃回流反应两小时,85℃蒸出乙醇,然后,加入催化剂B和十二醇,加温至130℃,回流3小时,得到多支链高活性水性树脂预聚体。

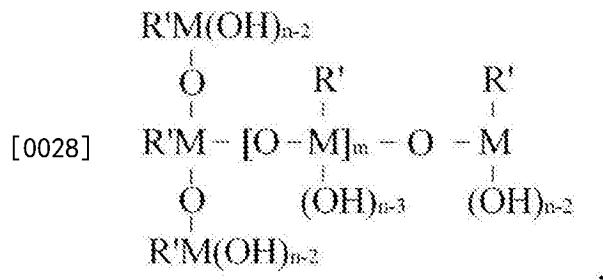
[0025] 本发明的有益效果为:本发明的多支链高活性水性树脂在交联固化过程中,羟基随着脱水缩聚而消失,最终形成硬度、丰满度极高的耐水膜层。该预聚体的高活性羟基能在

常温、且无催化剂作用下自行脱水缩聚，交联成膜，适宜制作以木器漆为主的各类水性涂料。该预聚体的合成方法步骤简单，反应条件易控制，对设备要求低，有效降低生产成本。

具体实施方式

[0026] 下面对本发明作进一步详细的说明。

[0027] 本发明的多支链高活性水性树脂预聚体，预聚体为线状聚合物，其通式为：



[0029] 其中，R'表示一价疏水基团，例如烃基、卤代烃、硝基-N0₂、酯基-COO-；M表示金属性元素，C、Sn、Si、Ti、Zr或Ge；m为自然数，n=4。酯基-COO-为酯基-COO-酯或酯基-COO-油脂

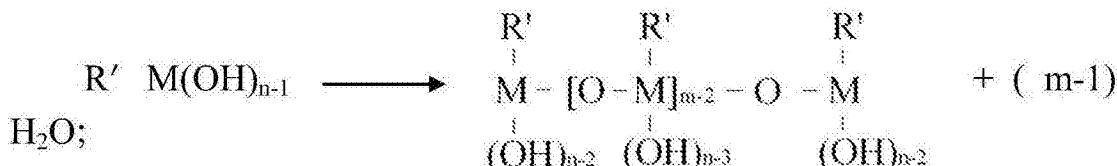
[0030] 上述多支链高活性水性树脂预聚体的合成方法，包括以下步骤：

[0031] a、将金属醇盐水解形成初始单元，反应式为：

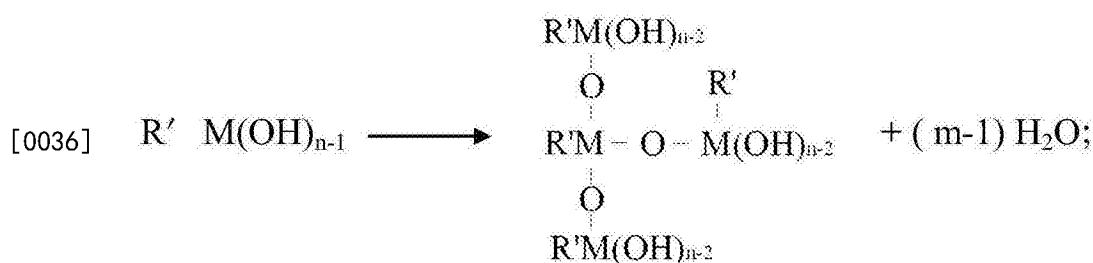
[0032] R'M(OR)_{n-1}+xH₂O→R'M(OH)_{n-1}+x R-OH, 其中，x=n-1, R和R'均表示一价疏水基团，M表示金属性元素；

[0033] b、将初始单元素缩聚为带羟基的链状聚合物，其中，m为自然数，

[0034]

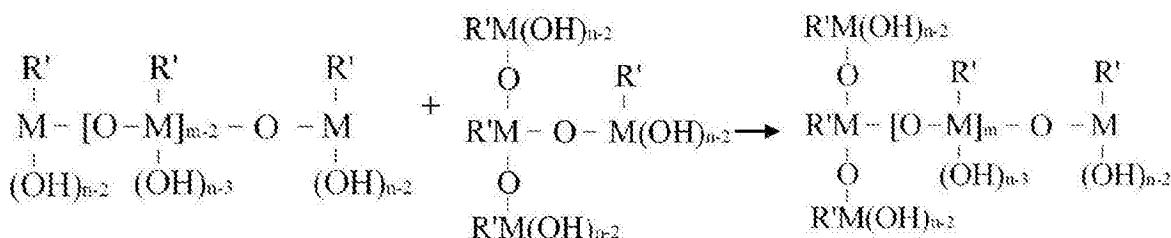


[0035] c、将初始单元素缩聚为带短支链的链状聚合物，反应式为：



[0037] d、将带羟基的链状聚合物和带短支链的链状聚合物缩聚获得多支链高活性水性树脂预聚体，反应式为：

[0038]



[0039] 具体地,上述预聚体的合成方法为:

[0040] 原料准备:甲基三乙氧基硅烷与二甲基二乙氧基硅烷的摩尔比为1~1.4:1,十二醇与甲基三甲氧基硅烷的摩尔比为0.8~0.95:1,去离子水与甲基三乙氧基硅烷的摩尔比为1.2~1.8:1,催化剂A为反应物总质量的0.6%,催化剂B为反应物总质量的1.8%,其中催化剂A和催化剂B均为有机金属类催化剂;

[0041] 缩聚反应:按上述原料比例,把两种硅烷和催化剂A加入四口瓶中,搅拌加温至75℃,滴入离子水,20分钟滴完,85℃回流反应两小时,85℃蒸出乙醇,然后,加入催化剂B和十二醇,加温至130℃,回流2~4小时,得到多支链高活性水性树脂预聚体。

[0042] 原料采用甲基三乙氧基硅烷、二甲基二乙氧基硅烷和十二醇,三者在特定的反应条件下形成符合通式 $R'M(OH)_{n-1}$ 初始单元,然后经一系列反应获得多支链高活性水性树脂预聚体。

[0043] 在十二醇的存在下,得到的多支链高活性水性树脂预聚体的支链的碳链长度达到十二,支链具有较大长度,使得多支链高活性水性树脂预聚体应用在涂料,可形成柔软度丰满度较好的漆膜。

[0044] 采用上述反应条件,使得多支链高活性水性树脂预聚体的主链长度为m,且m≥6,使得多支链高活性水性树脂预聚体应用在涂料,可形成硬度较好的漆膜。

[0045] 多支链高活性水性树脂预聚体的合成方法实施例1

[0046] 原料准备:甲基三乙氧基硅烷与二甲基二乙氧基硅烷的摩尔比为1.2:1,十二醇与甲基三甲氧基硅烷的摩尔比为0.9:1,去离子水与甲基三乙氧基硅烷的摩尔比为1.6:1,催化剂A为反应物总质量的0.6%,催化剂B为反应物总质量的1.8%;

[0047] 缩聚反应:按上述原料比例,把两种硅烷和催化剂A加入四口瓶中,搅拌加温至75℃,滴入离子水,20分钟滴完,85℃回流反应两小时,85℃蒸出乙醇,然后,加入催化剂B和十二醇,加温至130℃,回流3小时,得到多支链高活性水性树脂预聚体。

[0048] 多支链高活性水性树脂预聚体的合成方法实施例2

[0049] 原料准备:甲基三乙氧基硅烷与二甲基二乙氧基硅烷的摩尔比为1:1,十二醇与甲基三甲氧基硅烷的摩尔比为0.8:1,去离子水与甲基三乙氧基硅烷的摩尔比为1.2:1,催化剂A为反应物总质量的0.6%,催化剂B为反应物总质量的1.8%;

[0050] 缩聚反应:按上述原料比例,把两种硅烷和催化剂A加入四口瓶中,搅拌加温至75℃,滴入离子水,20分钟滴完,85℃回流反应两小时,85℃蒸出乙醇,然后,加入催化剂B和十二醇,加温至130℃,回流4小时,得到多支链高活性水性树脂预聚体。

[0051] 多支链高活性水性树脂预聚体的合成方法实施例3

[0052] 原料准备:甲基三乙氧基硅烷与二甲基二乙氧基硅烷的摩尔比为1.4:1,十二醇与甲基三甲氧基硅烷的摩尔比为0.95:1,去离子水与甲基三乙氧基硅烷的摩尔比为1.8:1,催化剂A为反应物总质量的0.6%,催化剂B为反应物总质量的1.8%;

[0053] 缩聚反应:按上述原料比例,把两种硅烷和催化剂A加入四口瓶中,搅拌加温至75℃,滴入离子水,20分钟滴完,85℃回流反应两小时,85℃蒸出乙醇,然后,加入催化剂B和十二醇,加温至130℃,回流2小时,得到多支链高活性水性树脂预聚体。

[0054] 以上所述的仅是本发明的一些实施方式。对于本领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明创造构思的前提下,还可以做出若干变形和改进,这些都属于本发明的保护范

围。