



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 113354792 A

(43) 申请公布日 2021.09.07

(21) 申请号 202110484315.8

(22) 申请日 2021.04.30

(71) 申请人 浙江艾特普科技有限公司

地址 310000 浙江省杭州市下城区华西路
299、301号4幢121室

(72) 发明人 卢鹏飞 徐轶 姜山 赵军子
朱银邦

(74) 专利代理机构 杭州杭诚专利事务所有限公
司 33109

代理人 尉伟敏

(51) Int.Cl.

C08G 18/64 (2006.01)

C09D 175/02 (2006.01)

权利要求书2页 说明书8页

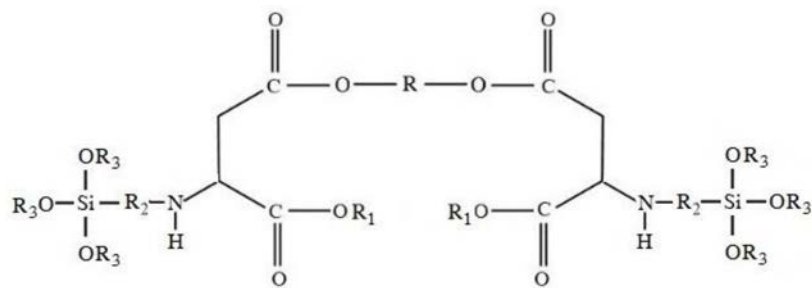
(54) 发明名称

一种低粘度高渗透聚天门冬氨酸酯

(57) 摘要

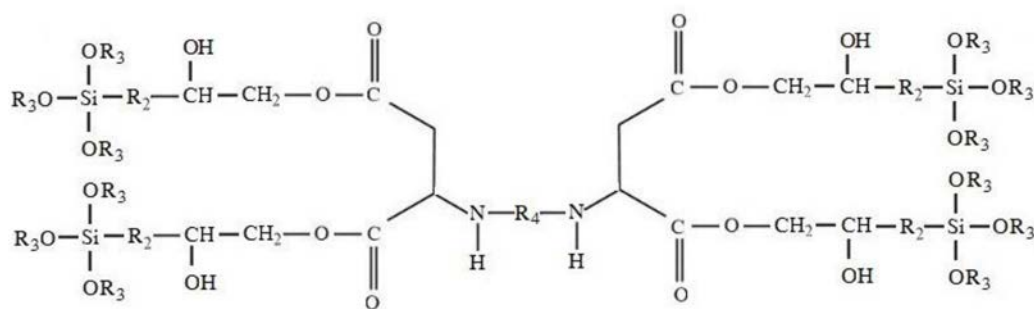
本发明公开了一种低粘度高渗透聚天门冬氨酸酯,通过马来酸酐与二元醇进行酯化反应,然后再用酯化产物与氨基硅烷反应,得到有机硅改性的聚天门冬氨酸酯;或用马来酸酐与环氧基硅烷发生开环反应,然后再与二元胺反应得到有机硅改性的聚天门冬氨酸酯,本发明用有机硅氧烷侧链对聚天门冬氨酸酯进行改性,可以在有效降低聚天门冬氨酸酯的粘度的同时不影响其分子链的强度,有利于聚天门冬氨酸酯在涂层材料中的应用。

1. 一种低粘度高渗透聚天门冬氨酸酯,其特征是,结构式为:



(I);

或



(II);

其中,R和R₁各自独立为烷基或醚基中的一种;

R₂为C2~C4的直链或支链烷基中的一种;

R₃为甲基或乙基;

R₄为醚基、聚乙二醇基团、C2~C10的直链或支链烷基中的一种。

2. 根据权利要求1所述的一种低粘度高渗透聚天门冬氨酸酯,其特征是,所述结构式为(I)的聚天门冬氨酸酯的制备方法为:

(1) 用马来酸酐与R基二元醇进行酯化反应;

(2) 加入R₁基一元醇对步骤(1)的酯化产物封端;

(3) 用步骤(2)的产物与氨基硅烷反应得到所述聚天门冬氨酸酯。

3. 根据权利要求2所述的一种低粘度高渗透聚天门冬氨酸酯,其特征是,步骤(1)中马来酸酐与R基二元醇的摩尔比为1.8~2.1:1;步骤(1)的反应条件为:将马来酸酐、阻聚剂和R基二元醇混合,145~155℃氮气保护下反应4~6h至酸值无变化;阻聚剂的添加量为反应物总质量的0.1~0.2%。

4. 根据权利要求2所述的一种低粘度高渗透聚天门冬氨酸酯,其特征是,步骤(2)中添加的R₁基一元醇与马来酸酐的摩尔比为1:0.9~1.1;封端方法为:在步骤(1)的酯化产物中加入R₁基一元醇,反应至酸值<5mg KOH/g后结束反应。

5. 根据权利要求2所述的一种低粘度高渗透聚天门冬氨酸酯,其特征是,步骤(3)中所述的氨基硅烷中的氨基与马来酸酐的摩尔比为0.95~1:1,步骤(3)的反应条件为:在步骤(2)所得产物中加入氨基硅烷和催化剂,55~65℃氮气保护下反应10~16h,所述催化剂为甲醇钠,催化剂的添加量为反应物总质量的0.02~0.04%。

6. 根据权利要求1所述的一种低粘度高渗透聚天门冬氨酸酯,其特征是,所述结构式为(II)的聚天门冬氨酸酯的制备方法为:

A) 用马来酸酐与环氧基硅烷反应得到马来酸酯;

B) 用所述马来酸酯与 R_4 基二元胺反应得到所述聚天门冬氨酸酯。

7. 根据权利要求6所述的一种低粘度高渗透聚天门冬氨酸酯,其特征是,步骤A)中所述的马来酸酐与环氧基硅烷中的环氧基的摩尔比为1:2~2.4。

8. 根据权利要求6或7所述的一种低粘度高渗透聚天门冬氨酸酯,其特征是,步骤A)的反应条件为:将马来酸酐、阻聚剂与环氧基硅烷混合,并加入催化剂,90~110℃氮气保护下反应2~4h至酸值 $<5\text{mg KOH/g}$;所述催化剂为三苯基磷,催化剂的添加量为反应物总质量的0.07~0.09%;阻聚剂的添加量为反应物总质量的0.1~0.2%。

9. 根据权利要求6所述的一种低粘度高渗透聚天门冬氨酸酯,其特征是,步骤B)中所述的马来酸酯与二元胺的摩尔比为2~2.4:1。

10. 根据权利要求6或9所述的一种低粘度高渗透聚天门冬氨酸酯,其特征是,步骤B)的反应条件为:将 R_4 基二元胺按比例加入马来酸酯中,并加入催化剂,55~65℃氮气保护下反应8~12h,所述催化剂为甲醇钠,催化剂的添加量为反应物总质量的0.02~0.04%。

一种低粘度高渗透聚天门冬氨酸酯

技术领域

[0001] 本发明涉及聚天门冬氨酸酯制备技术领域,尤其是涉及一种低粘度高渗透聚天门冬氨酸酯。

背景技术

[0002] 聚天门冬氨酸酯聚脲树脂(PAE树脂)是一种脂肪族、慢反应、高性能涂层材料,被称为第三代聚脲。聚天门冬氨酸酯实际上是一种脂肪族仲胺,其分子结构中的氨基,处于空间冠状位阻环境的包围中,通过人为增加其分子中空间冠状结构的位阻密度,可合成出凝胶时间从几分钟到几小时的系列聚脲材料。

[0003] 现有的PAE树脂普遍存在材料玻璃化温度较高,固化速度过快,粘度过高的问题,对水泥、玻璃等材料的浸润较差,导致涂层的附着力低。因此,对聚天门冬氨酸酯进行改性,从而降低PAE树脂的粘度,提升其渗透性和浸润性,引起了广泛关注。

[0004] 现有技术中一般通过有机硅改性降低聚天门冬氨酸酯的粘度。例如,中国专利文献上公开的“一种硅改性天门冬氨酸酯聚脲及其制备方法和应用”,其公开号CN111848950A,和中国专利文献上公开的“一种硅改性天门冬氨酸酯聚脲及其制备方法和用途”,其公开号CN109457571A,上述方法将带环氧基团的有机硅氧烷和聚天门冬氨酸酯直接反应,生成一种硅氧烷改性聚天门冬氨酸酯,以增加无机物和有机物之间粘结强度,但该方法会使体系粘度增大不利于渗透。

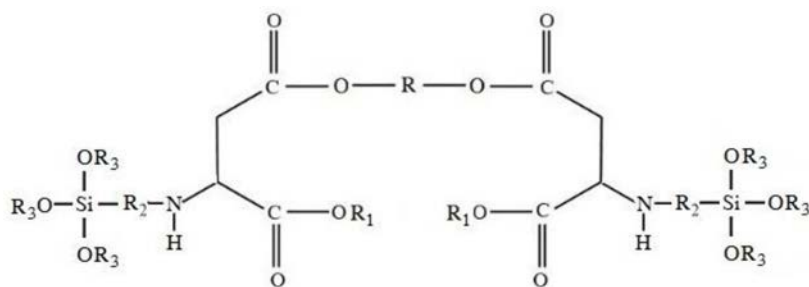
[0005] 中国专利文献上公开的“一种聚硅氧烷天门树脂/聚天冬聚脲及其制备方法”,其公开号CN112250868A,该方法通过端氨基封端聚硅氧烷与马来酸酯反应制备硅氧烷改性聚天门冬氨酸酯,达到防水降低树脂玻璃化温度,提高渗透性和界面强度的要求,但得到的产物主链为硅氧烷,链强度不高,不利于聚天门冬氨酸酯在涂层材料中的应用。

发明内容

[0006] 本发明是为了克服现有技术中用有机硅对聚天门冬氨酸酯进行改性时,存在会降低聚天门冬氨酸酯的渗透性或降低其分子链强度的问题,提供一种低粘度高渗透聚天门冬氨酸酯,通过硅烷对聚天门冬氨酸酯进行改性,可以在有效降低聚天门冬氨酸酯的粘度的同时不影响其分子链的强度,有利于聚天门冬氨酸酯在涂层材料中的应用。

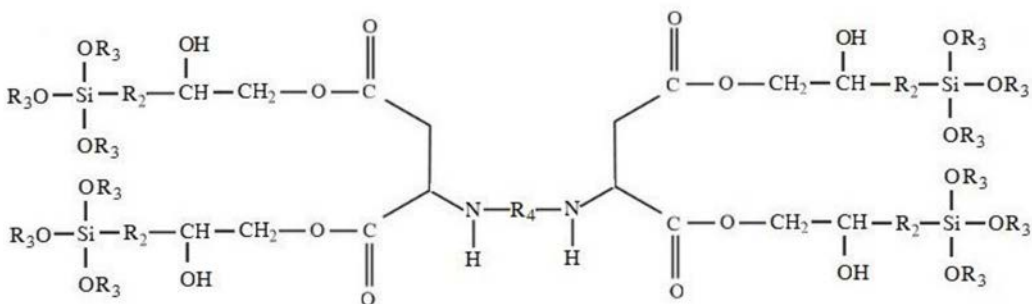
[0007] 为了实现上述目的,本发明采用以下技术方案:

一种低粘度高渗透聚天门冬氨酸酯,结构式为:



(I);

或



(II);

其中, R 和 R_1 各自独立为烷基或醚基中的一种;

R_2 为 $C_2 \sim C_4$ 的直链或支链烷基中的一种;

R_3 为甲基或乙基;

R_4 为醚基、聚乙二醇基团、 $C_2 \sim C_{10}$ 的直链或支链烷基中的一种。

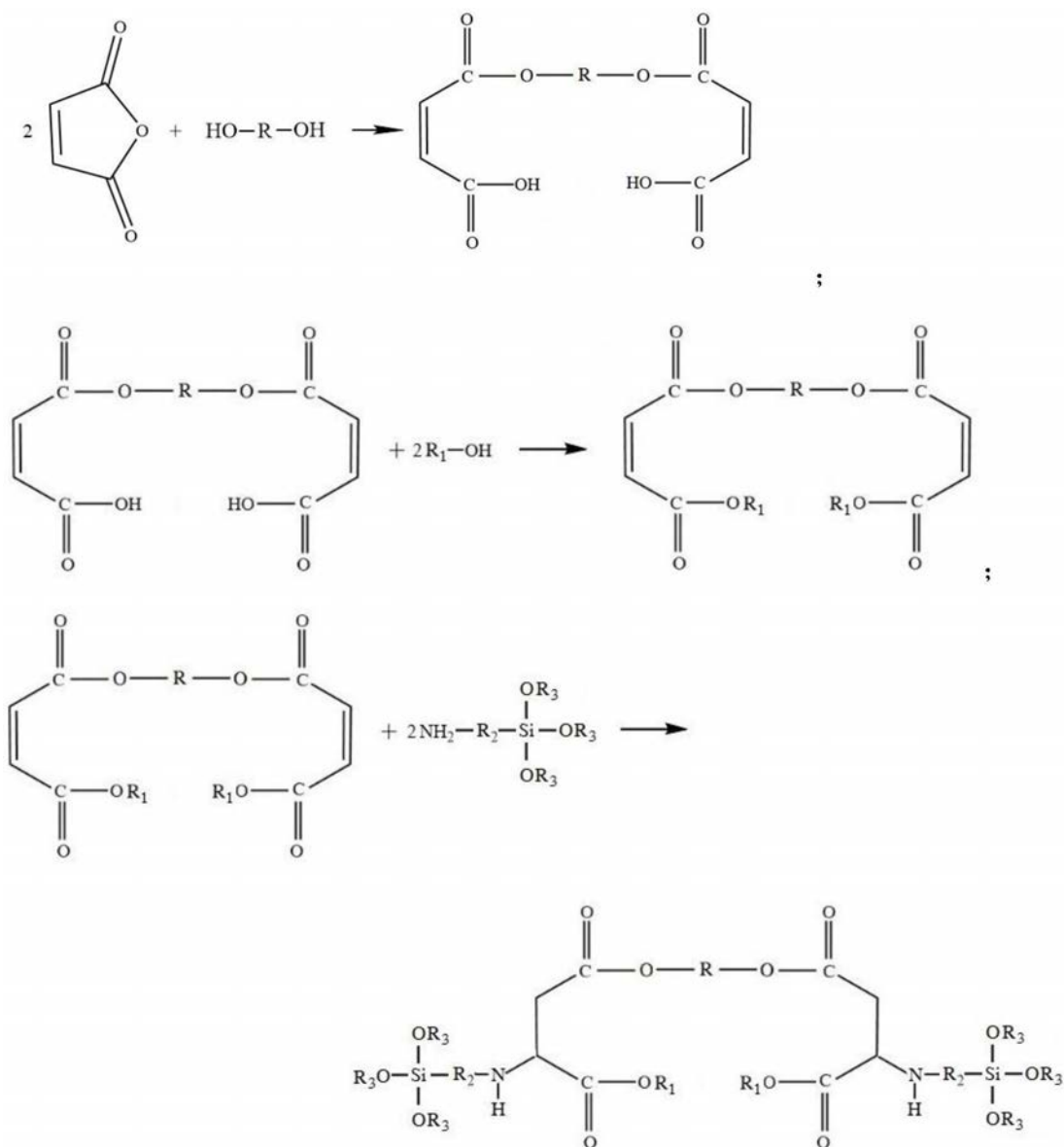
[0008] 本发明在聚天门冬氨酸酯的分子链中修饰硅氧烷基团, 得到的聚天门冬氨酸酯分子链具有较高的柔性, 粘度低、渗透性好。用于涂层材料中时, 硅氧烷可以水解脱去小分子醇与无机水泥偶联从而增加水泥强度, 且有机端通过化学键直接成膜强度高; 并且硅氧烷可以水解脱去小分子醇形成硅醇渗透与水泥成膜, 渗透成膜不受水泥水分湿度的影响, 可以实现无溶剂直接渗透应用; 形成的高分子渗透膜具有防水、增强效果。

[0009] 本发明中的聚天门冬氨酸酯, 硅氧烷基团作为侧基, 降低了分子间作用力, 形成粘度极低聚天门冬氨酸酯, 同时以烷基或醚基基团为主链, 保证了聚天门冬氨酸酯分子链的强度, 从而不会影响形成的涂膜强度。

[0010] 作为优选, 所述结构式为 (I) 的聚天门冬氨酸酯的制备方法为:

- (1) 用马来酸酐与 R 基二元醇进行酯化反应;
- (2) 加入 R_1 基一元醇对步骤 (1) 的酯化产物封端;
- (3) 用步骤 (2) 的产物与氨基硅烷反应得到所述聚天门冬氨酸酯。

[0011] 其反应机理为:



[0012] 作为优选,步骤(1)中马来酸酐与R基二元醇的摩尔比为1.8~2.1:1;步骤(1)的反应条件为:将马来酸酐、阻聚剂和R基二元醇混合,145~155℃氮气保护下反应4~6h至酸值无变化;阻聚剂的添加量为反应物总质量的0.1~0.2%。

[0013] 作为优选,所述R基二元醇选自乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,2-丁二醇、1,3-丁二醇、1,4丁二醇、一缩二乙二醇、一缩二丙二醇等中的一种。

[0014] 作为优选,步骤(2)中添加的R₁基一元醇与马来酸酐的摩尔比为1:0.9~1.1;封端方法为:在步骤(1)的酯化产物中加入R₁基一元醇,反应至酸值<5mg KOH/g后结束反应。

[0015] 作为优选,所述R₁基一元醇选自甲醇、乙醇、丙醇、异丙二醇、正丁醇中的一种。

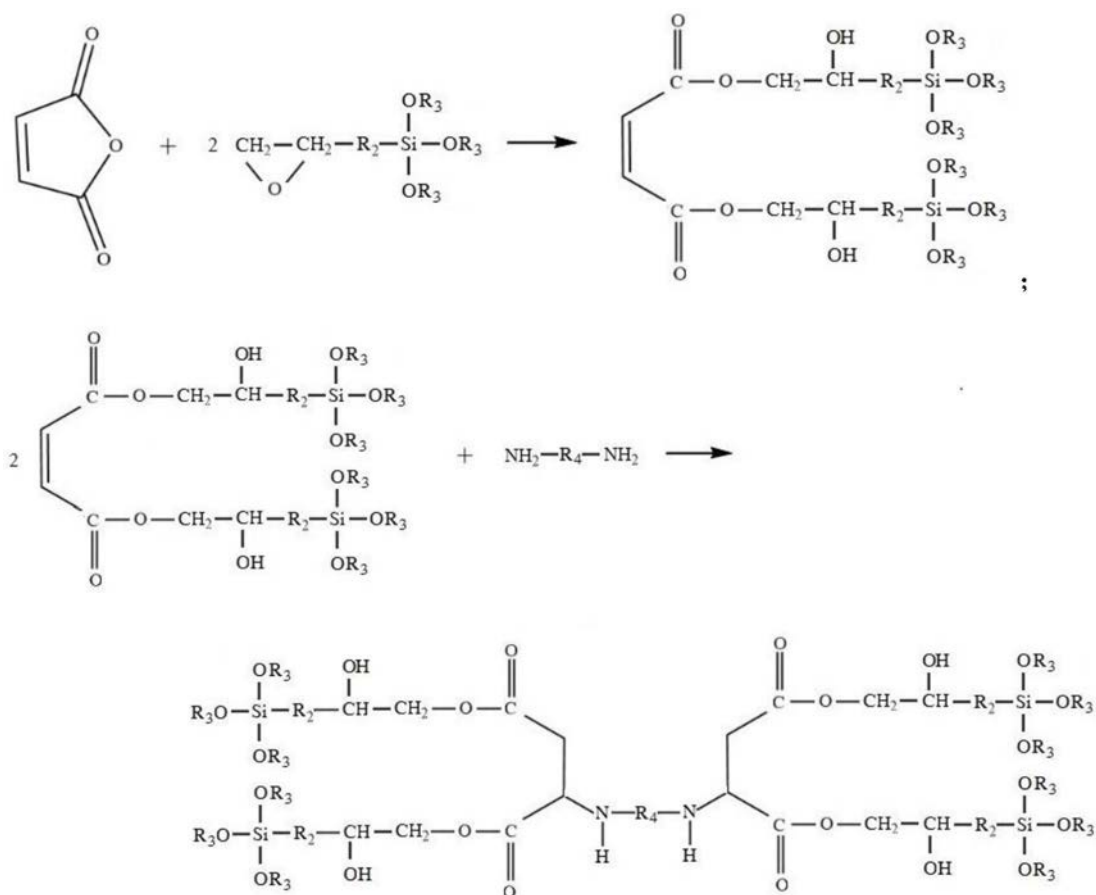
[0016] 作为优选,步骤(3)中所述的氨基硅烷中的氨基与马来酸酐的摩尔比为0.95~1:1,步骤(3)的反应条件为:在步骤(2)所得产物中加入氨基硅烷和催化剂,55~65℃氮气保护下反应10~16h,所述催化剂为甲醇钠,催化剂的添加量为反应物总质量的0.02~0.04%。

[0017] 作为优选,所述结构式为(II)的聚天门冬氨酸酯的制备方法为:

A) 用马来酸酐与环氧基硅烷反应得到马来酸酯;

B) 用所述马来酸酯与 R_4 基二元胺反应得到所述聚天门冬氨酸酯。

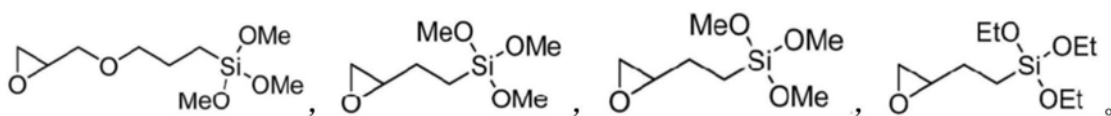
[0018] 其反应机理为：



[0019] 作为优选,步骤A)中所述的马来酸酐与环氧基硅烷中的环氧基的摩尔比为1:2~2.4。

[0020] 作为优选,步骤A)的反应条件为:将马来酸酐、阻聚剂与环氧基硅烷混合,并加入催化剂,90~110℃氮气保护下反应2~4h至酸值<5mg KOH/g,所述催化剂为三苯基磷,催化剂的添加量为反应物总质量的0.07~0.09%;阻聚剂的添加量为反应物总质量的0.1~0.2%。

[0021] 作为优选,所述环氧基硅烷选自以下结构中的一种:



[0022] 作为优选,步骤B)中所述的马来酸酯与二元胺的摩尔比为2~2.4:1。

[0023] 作为优选,步骤B)的反应条件为:将 R_4 基二元胺按比例加入马来酸酯中,并加入催化剂,55~65℃氮气保护下反应8~12h,所述催化剂为甲醇钠,催化剂的添加量为反应物总质量的0.02~0.04%。

[0024] 作为优选,所述 R_4 基二元胺选自C2~C8的端胺基直链二胺,或分子量小于1000的聚乙二醇二胺中的一种。

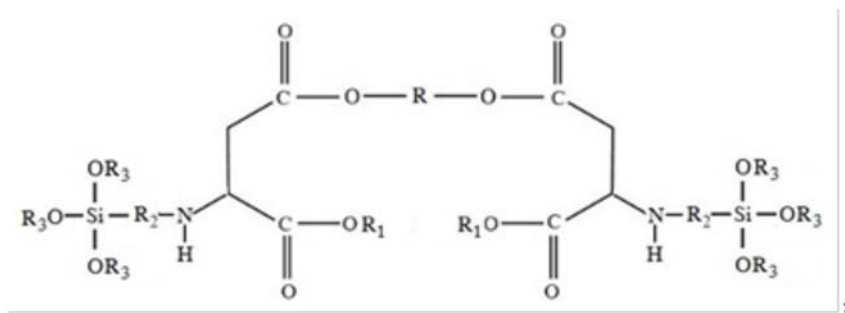
具体实施方式

[0025] 下面结合具体实施方式对本发明做进一步的描述。

[0026] 在本发明中,若非特指,所有原料均可从市场购得或是本行业常用的,下述实施例中的方法,如无特别说明,均为本领域常规方法。

[0027] 实施例1:

一种低粘度高渗透聚天门冬氨酸酯,结构式为:



其中,R和R₁为乙基;R₂为正丙基,R₃为乙基。

[0028] 其制备方法为:

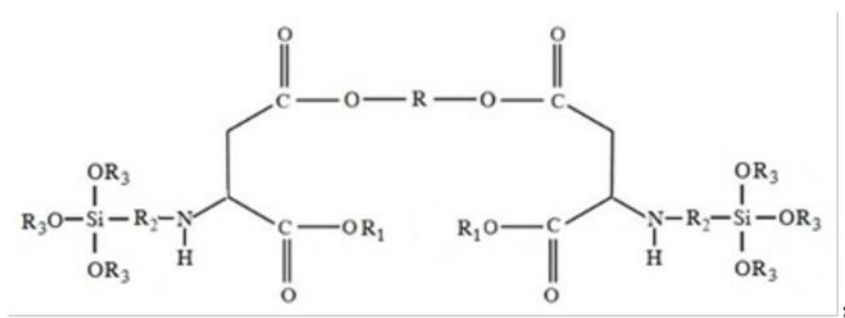
(1) 将摩尔比为2.0:1的马来酸酐和乙二醇加入带分水器的烧瓶中,并加入反应物总质量0.15%的阻聚剂对羟基苯甲醚(MEHQ),150℃氮气保护下反应5h,至酸值1h无变化;

(2) 将与马来酸酐摩尔比为1:1.0的乙醇加入步骤(1)的酯化产物中,反应至酸值<5mg KOH/g后结束反应;

(3) 在步骤(2)所得产物中加入与马来酸酐的摩尔比为0.98:1的γ-氨丙基三乙氧基硅烷,和反应物总质量0.03%的催化剂甲醇钠,60℃氮气保护下反应12h,得到所述聚天门冬氨酸酯。

[0029] 实施例2:

一种低粘度高渗透聚天门冬氨酸酯,结构式为:



其中,R为一缩二乙二醇基,R₁为乙基,R₂为正丙基,R₃为乙基。

[0030] 其制备方法为:

(1) 将摩尔比为1.8:1的马来酸酐和一缩二乙二醇加入带分水器的烧瓶中,并加入反应物总质量0.1%的阻聚剂MEHQ,145℃氮气保护下反应6h,至酸值1h无变化;

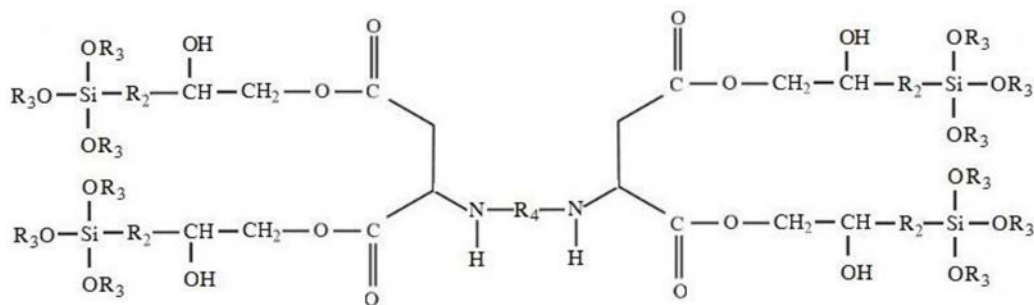
(2) 将与马来酸酐摩尔比为1:0.9的乙醇加入步骤(1)的酯化产物中,反应至酸值<5mg KOH/g后结束反应;

(3) 在步骤(2)所得产物中加入与马来酸酐的摩尔比为0.95:1的γ-氨丙基三乙氧基硅烷,和反应物总质量0.02%的催化剂甲醇钠,55℃氮气保护下反应16h,得到所述聚天

门冬氨酸酯。

[0031] 实施例3:

一种低粘度高渗透聚天门冬氨酸酯,结构式为:



其中, R_2 为 $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, R_3 为甲基, R_4 为乙基。

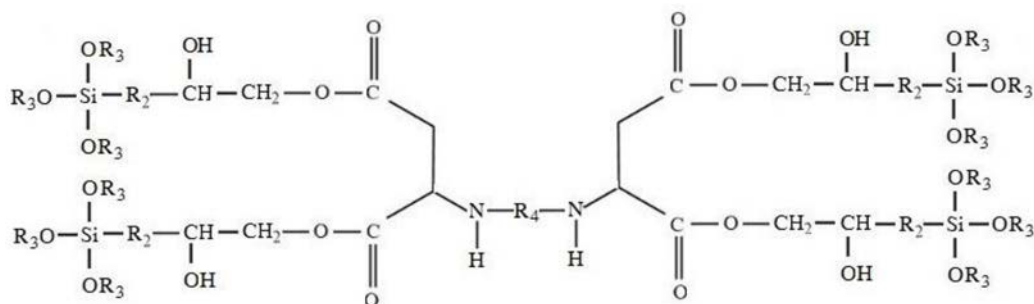
[0032] 其制备方法为:

A) 将摩尔比为1:2.2的马来酸酐与 γ -缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷加入烧瓶中,并加入反应物总质量的0.15%的阻聚剂MEHQ及反应物总质量0.08%的催化剂三苯基磷,100℃氮气保护下反应至酸值 $<5\text{mg KOH/g}$,得到马来酸酯;

B) 将乙二胺加入得到的马来酸酯中,马来酸酯与乙二胺的摩尔比为2.2:1,并加入反应物总质量的0.03%的催化剂甲醇钠,60℃氮气保护下反应10h,得到所述聚天门冬氨酸酯。

[0033] 实施例4:

一种低粘度高渗透聚天门冬氨酸酯,结构式为:



其中, R_2 为 $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, R_3 为甲基, R_4 为聚乙二醇基团。

[0034] 其制备方法为:

A) 将摩尔比为1:2.0的马来酸酐与 γ -缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷加入烧瓶中,并加入反应物总质量的0.1%的阻聚剂MEHQ及反应物总质量0.07%的催化剂三苯基磷,90℃氮气保护下反应至酸值 $<5\text{mg KOH/g}$,得到马来酸酯;

B) 将双氨基聚乙二醇(分子量290,阿拉丁试剂)加入得到的马来酸酯中,马来酸酯与双氨基聚乙二醇中氨基的摩尔比为1.0:1,并加入反应物总质量的0.04%的催化剂甲醇钠,55℃氮气保护下反应12h,得到所述聚天门冬氨酸酯。

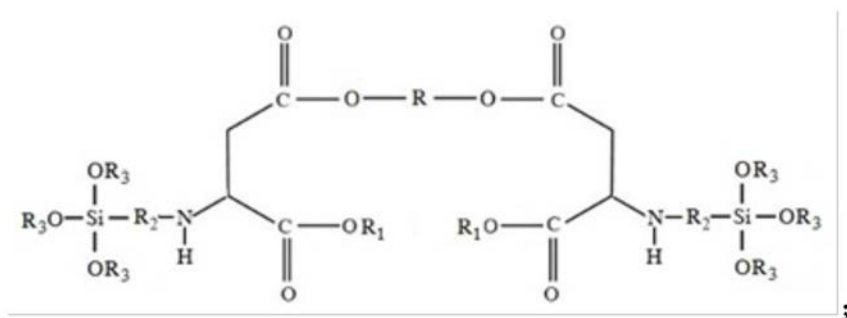
[0035] 对比例1:

一种聚天门冬氨酸酯,按如下方法制备:

将马来酸二乙酯与 γ -氨丙基三乙氧基硅烷按摩尔比1.05:1加入烧瓶,60℃通氮气反应12小时得到所述聚天门冬氨酸酯。

[0036] 对比例2(改变R及R₁的分子链长度):

一种聚天门冬氨酸酯,结构式为:



其中,R和R₁为正十二烷基;R₂为正丙基,R₃为乙基。

[0037] 其制备方法为:

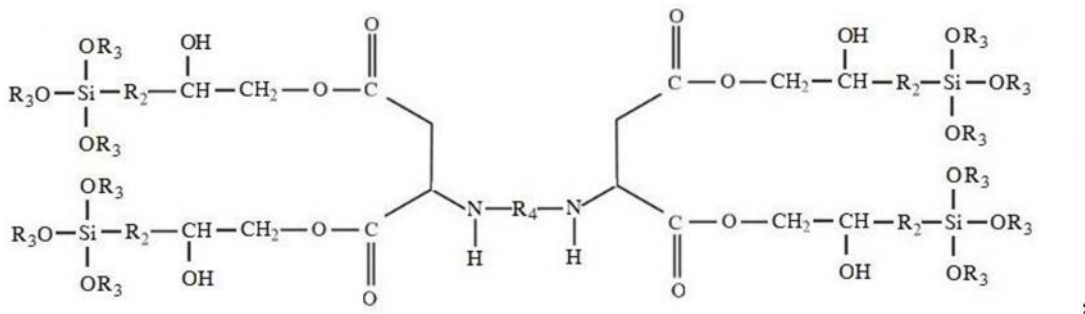
(1) 将摩尔比为2.0:1的马来酸酐和1,12-十二烷基二醇加入带分水器的烧瓶中,并加入反应物总质量0.15%的阻聚剂对羟基苯甲醚(MEHQ),150℃氮气保护下反应5h,至酸值1h无变化;

(2) 将与马来酸酐摩尔比为1:1.0的月桂醇加入步骤(1)的酯化产物中,反应至酸值<5mg KOH/g后结束反应;

(3) 在步骤(2)所得产物中加入与马来酸酐的摩尔比为0.98:1的γ-氨丙基三乙氧基硅烷,和反应物总质量0.03%的催化剂甲醇钠,60℃氮气保护下反应12h,得到所述聚天门冬氨酸酯。

[0038] 对比例3(改变R₄的分子链长度)

一种低粘度高渗透聚天门冬氨酸酯,结构式为:



其中,R₂为-CH₂-O-CH₂-CH₂-CH₂-,R₃为甲基,R₄为分子量为2000的聚乙二醇基。

[0039] 其制备方法为:

A) 将摩尔比为1:2.0的马来酸酐与γ-缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷加入烧瓶中,并加入反应物总质量的0.1%的阻聚剂MEHQ及反应物总质量0.07%的催化剂三苯基磷,90℃氮气保护下反应至酸值<5mg KOH/g,得到马来酸酯;

B) 将双氨基聚乙二醇(分子量2000,阿拉丁试剂)加入得到的马来酸酯中,马来酸酯与双氨基聚乙二醇中氨基的摩尔比为1.0:1,并加入反应物总质量的0.04%的催化剂甲醇钠,55℃氮气保护下反应12h,得到所述聚天门冬氨酸酯。

[0040] 将上述实施例和对比例中得到的聚天门冬氨酸酯与HDI三聚体(巴斯夫HI100)按5:1的质量比混合得到聚天门冬氨酸酯聚脲涂料,对涂料在水泥基体上的涂层性能进行测试,结果如表2中所示。

[0041] 其中,测试水泥依据JTG E30—2005《公路工程水泥及水泥混凝土试验规程》成型试件,采用P.O.42.5硅酸盐水泥,配比如表1:

表1:测试水泥配比 Kg/m²。

强度等级	水泥	砂	碎石	水
C30	449	526	1271	187

[0042] 涂层性能采用表面滚涂测试,测试温度25℃,湿度80%;涂层拉伸粘结强度的测试方法参照GB/T 22374-2018标准。

[0043] 表2:涂层性能测试结果。

项目	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	对比例 1	对比例 2	对比例 3
粘度 (20℃/cps)	55	50	105	120	50	800	1020
渗透深度 (mm)	19	19	12	8	19	1.5	1.5
固化时间 (h)	2	2	2	2	不固化	4	4
涂层拉伸粘结强度 (MPa)	5.2	5.0	5.0	4.8	3.5	3.5	3.8
浸水 35 天后 涂层拉伸粘结强度 (MPa)	5.0	4.8	5.0	4.8	2.5	3.2	3.8

[0044] 从表1中可以看出,实施例1和2中采用本发明中的方法制得的式(I)所示结构的聚天门冬氨酸酯粘度低、渗透性好,强度高,防水性好;实施例3和4中式(II)结构的聚天门冬氨酸酯虽然渗透和粘度比实施例1和2中稍有降低,但耐水性有所提高,主要是由于实施例3和4的侧基有更多的硅氧烷链段,增加了与水泥的粘结,形成的硅氧烷防护交联层更耐水;对比例1中直接用马来酸酯与氨基硅烷反应,得到的聚天门冬氨酸酯为单官能度树脂,反应固化难,虽然渗透性良好,但其强度和耐水性与实施例相比都显著降低;对比例2中R基分子链长度过长,得到的聚天门冬氨酸酯粘度大、渗透性差,粘结性能下降;对比例3中R₄的分子链过长,同样会导致渗透性降低,粘结性能下降。