



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101137721 B

(45) 授权公告日 2013. 07. 24

(21) 申请号 200680007734. 6

(22) 申请日 2006. 01. 27

(30) 优先权数据

0501194 2005. 02. 07 FR

(85) PCT申请进入国家阶段日

2007. 09. 10

(86) PCT申请的申请数据

PCT/FR2006/000189 2006. 01. 27

(87) PCT申请的公布数据

W02006/084972 FR 2006. 08. 17

(73) 专利权人 罗狄亚化学公司

地址 法国欧贝维利耶

(72) 发明人 N·马丁 M·德品埃勒 P·伯德莱

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

代理人 张力更

(51) Int. Cl.

C08L 83/04 (2006. 01)

C09D 183/04 (2006. 01)

(56) 对比文件

EP 0655475 A, 1995. 05. 31, 全文.

审查员 叶坤

权利要求书3页 说明书12页

(54) 发明名称

有机硅水分散体、包含其的配制剂尤其是油漆及其制备方法之一

(57) 摘要

本发明涉及一种有机硅水分散体,其包含通过缩聚可交联或者被交联的聚有机硅氧烷(POS)。本发明的目标是提供克服已知缺陷并能够恰当且充分地交联成弹性体的这类分散体,其为最终用途(例如油漆)提供有效的防水性,即提高的湿耐磨性(WAR)和不透水性。

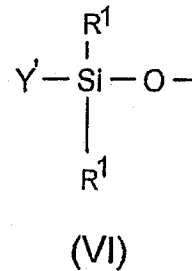
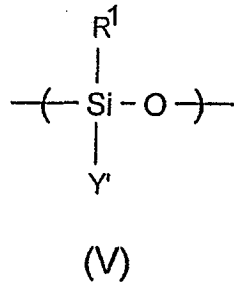
1. 有机硅水分散体, 该有机硅水分散体基本上由以下物质组成:

a) 至少一种聚有机硅氧烷树脂 (A), 其含有以至少 0.05 重量% 的量存在的可缩合羟基取代基, 其中聚有机硅氧烷树脂 (A) 在乳化前包含:

- 以至少 0.05 重量% 的量存在的可缩合羟基取代基; 和

-D、T 和任选的 M 和 / 或 Q 甲硅烷氧基单元, T 甲硅烷氧基单元以 50 至 85 摩尔% 的量存在;

b) 至少一种环氧官能化聚有机硅氧烷 (B), 其中环氧官能化聚有机硅氧烷 (B) 由如下所示的式 (V) 的单元构成并被式 (VI) 的单元封端和 / 或由式 (V) 的单元构成:



其中:

- 符号 R¹ 相同或不同, 并代表:

- 含有 1 至 8 个碳原子的直链或支化烷基;
- 含有 5 至 8 个环碳原子的环烷基;
- 含有 6 至 12 个碳原子的芳基, 或者二氯苯基;

• 具有含 5 至 14 个碳原子的烷基部分和含 6 至 12 个碳原子的芳基部分的芳基烷基, 任选地在芳基部分上被卤素、含有 1 至 3 个碳原子的烷基和 / 或烷氧基取代;

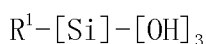
- 符号 Y' 相同或不同, 并代表:

- 基团 R¹; 和 / 或

• 经由含有 2 至 20 个碳原子并可以含有至少一个杂原子的二价基团连接到聚有机硅氧烷的硅上的环氧官能基团; 和

- 符号 Y' 中的至少一个代表环氧官能基团;

c) 至少一种水溶性羟基化烷基氨基硅烷 (C), 该硅烷以通式 (I) 的其单体形式和 / 或以低聚类型的缩合形式存在



(I)

其中:

-R¹ 是具有 1 至 6 个碳原子的氨基烷基或通式 H₂N-(CH₂)_xR²-(CH₂)_z- 的基团; 其中 R² 代表 O、S、-NH- 或 -NH-CH₂-CH₂-NH- 且 x ≥ 2、z ≥ 2;

d) 至少一种表面活性剂 (S);

e) 任选地, 至少一种杀生物剂 (D);

f) 水; 和

g) 任选地, 有效量的缩聚催化剂;

所述有机硅水分散体不含具有烷氧基 -OR 类型的可水解官能团的硅烷, 其中 R 是 C₁-C₂₀

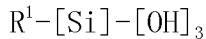
脂族烃基,其中水溶性羟基化烷基氨基硅烷(C)以相对于分散体总重量为最多15重量%存在,其中按重量计该分散体的主要成分是聚有机硅氧烷树脂(A)。

2. 权利要求1的有机硅水分散体,该有机硅水分散体基本上由以下物质组成:

a) 至少一种聚有机硅氧烷树脂(A),其含有以至少0.05重量%的量存在的可缩合羟基取代基;

b) 至少一种环氧官能化聚有机硅氧烷(B);

c) 至少一种水溶性羟基化烷基氨基硅烷(C),该硅烷以通式(I)的其单体形式和/或以低聚类型的缩合形式存在



(I)

其中:

-R¹是具有1至6个碳原子的氨基烷基或通式H₂N-(CH₂)_xR²-(CH₂)_z-的基团;其中R²代表O、S、-NH-或-NH-CH₂-CH₂-NH-且x ≥ 2、z ≥ 2;

d) 至少一种表面活性剂(S);

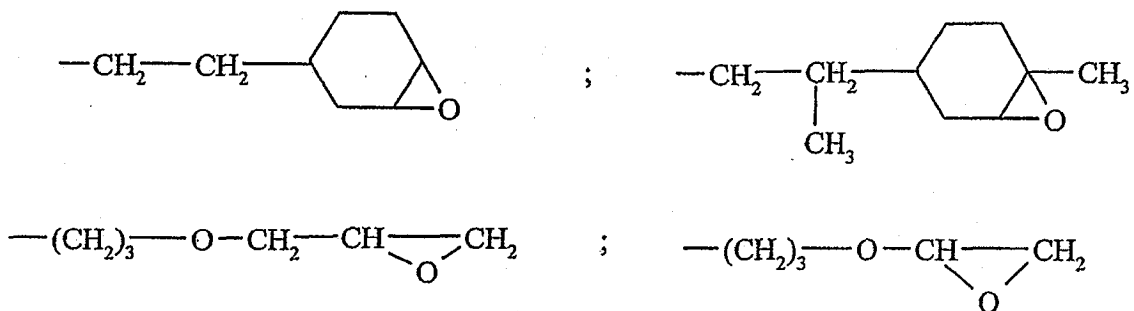
e) 任选地,至少一种杀生物剂(D);和

f) 水;

所述有机硅水分散体不含具有烷氧基-OR类型的可水解官能团的硅烷,其中R是C₁-C₂₀脂族烃基。

3. 权利要求1-2中任一项的有机硅水分散体,其特征在于该水分散体为水包油乳液的形式。

4. 权利要求1的有机硅水分散体,其特征在于环氧官能化聚有机硅氧烷(B)的环氧官能基团选自以下基团:



5. 权利要求1的有机硅水分散体,其中聚有机硅氧烷树脂(A)是T(OH)、DT(OH)、DQ(OH)、DT(OH)、MQ(OH)、MDT(OH)、MDQ(OH)类型的液态聚有机硅氧烷树脂或它们的混合物。

6. 权利要求1-2中任一项的有机硅水分散体,其中所述有机硅水分散体用于油漆配制剂中。

7. 制备有机硅水分散体的方法,该方法的特征在于其包括以下的相继或不相继的基本步骤:

a) 制备:

- 包含至少一种如权利要求1、2或6任一项所述的聚有机硅氧烷树脂(A)的预混物I,和包含至少一种如权利要求1、2、4或6任一项所述的环氧官能化聚有机硅氧烷(B)的预混

物 II ;或

- 包含至少一种如权利要求 1、2、5 或 6 任一项所述的聚有机硅氧烷树脂 (A) 和至少一种如权利要求 1、2、4 或 6 任一项所述的环氧官能化聚有机硅氧烷 (B) 的预混物 III ;

b) 在至少一种表面活性剂 (S) 存在下用水乳化 :

- 在步骤 a) 中所得的每种预混物 I 和 II ;或

- 预混物 III ;并且

c) 混合 :

- 在步骤 b) 中由预混物 I 和 II 获得的乳液与至少一种如权利要求 1、2 或 6 任一项所述的水溶性羟基化烷基氨基硅烷 (C) ;或者

- 在步骤 b) 中由预混物 III 获得的乳液与至少一种如权利要求 1、2 或 6 任一项所述的水溶性羟基化烷基氨基硅烷 (C) ;

d) 任选地固化由步骤 c) 获得的分散体,以使在树脂的乳液中通过缩合进行的交联在分散的有机硅相的液滴内进行,以在最后获得分散体。

8. 权利要求 7 的方法,其中所述有机硅水分散体用于油漆配制剂中。

9. 水配制剂,该水配制剂包含 :

- 权利要求 1 至 6 任一项所述的或由权利要求 7 或 8 所述的制备方法制成的有机硅水分散体 ;

- 硅质或非硅质填料 ;和

以下列出的化合物中的至少一种 :

- 一种或多种有机分散体 ;

- 一种或多种增稠剂 ;

- 一种或多种聚结剂 ;

- 一种或多种润湿剂或分散剂 ;

- 一种或多种张力剂 ;

- 一种或多种中和剂 ;

- 一种或多种杀生物剂 ;

- 一种或多种稀释剂 ;

- 一种或多种增塑剂 ;

- 一种或多种防沫剂 ;和

- 一种或多种有机或无机的颜料或染料。

10. 权利要求 9 的水配制剂,其中所述有机硅水分散体用于油漆配制剂中。

11. 油漆,其特征在于其包含权利要求 1 至 6 任一项所述的有机硅水分散体、通过实施权利要求 7 或 8 所述的方法而获得的分散体、或权利要求 9 或 10 所述的水配制剂。

12. 权利要求 1 至 6 任一项所述的有机硅水分散体或权利要求 9 或 10 的水配制剂在油漆领域中的用途。

有机硅水分散体、包含其的配制剂尤其是油漆及其制备方法之一

技术领域

[0001] 本发明涉及新型涂料组合物,尤其是外部和内部油漆组合物。这些组合物可用在各种应用中,例如水基漆、粗涂产品 (crépis)、lazure 油漆、浸渍、半厚涂层 (STC) 或用于建筑物外立面的油漆。

背景技术

[0002] 现有技术并没有指出任何一种如下这样的涂料组合物,该组合物能够通过缩合作用恰当且充分地交联成弹性体或交联产物,该组合物例如以油漆的形式为最终应用提供了提高的湿耐磨性 (WSR)、令人满意的成珠效应和不透水性。

发明内容

[0003] 本发明的主要目标之一因此是提供新型涂料用有机硅水分散体,其赋予最终应用以有效的防水性,即提高的湿耐磨性 (WSR)、令人满意的不透水性、水蒸汽渗透性和成珠效应。

[0004] 更具体地,本发明涉及一种有机硅水分散体,其包含一种或多种打算交联或者已经交联的聚有机硅氧烷 (POS),该交联有利地在环境温度下通过按照所发生的缩聚机理消除水或醇来进行。

[0005] 本发明还涉及有机硅水乳液和分散体,尤其是根据本发明的类型的有机硅水乳液和分散体的制备方法中的一种。

[0006] 上述类型的配制剂的生产商对于无毒或低毒性 (尤其是不含挥发性有机溶剂) 且使用方便简单 (例如工具容易洗涤) 的环境友好产品的市场需求激励了下述这种水分散体/乳液的开发,该水分散体/乳液能够有利地替代有机聚合物基料和/或有机硅在挥发性溶剂或有机化合物 (VOC) 中的溶液和分散体。

[0007] 因此,有机硅水乳液已经显示出可用作生产油漆、STC 或胶料 (mastic) 的原材料,并含有一种或多种可通过缩合交联成弹性体的有机硅油。这类乳液的目标是完全或部分替代迄今为止常规使用的有机聚合物基料,尤其是油漆中的基料。

[0008] 生产这些有机硅水乳液的技术难题众多。其中可以将它们分成对所有预期的最终应用共有的第一类难题,以及更专门地针对油漆和 STC 的第二类难题。

[0009] 关于第一类,应当首先提到这些水包油 (O/W) 乳液的储存稳定性。显然,有机硅水乳液的不合意相变在应用中是完全不可接受的。

[0010] 还必须极大关注安全性和毒性问题。这是因为,即使这些问题由于使用水作为分散介质而相对较小,但事实仍然在于,可能通过水解就地生成有害产品 (VOC)。

[0011] 此外,在施涂后,乳液的有机硅固化时间必须不能太长。另外,所形成的交联产物或弹性体必须具有适合所述应用的合适的机械性能 (硬度、弹性、耐磨性)。

[0012] 毫无疑问,由此制成的有机硅水乳液或产品必须容易使用。

[0013] 最后,无论预计的用途如何,重要的是,施涂后所得的材料(膜、涂层、密封料、补充料)要完美地粘附到所施涂的载体上。

[0014] 关于油漆和STC特有的第二类难题,必须强调,油漆乳液的稳定性甚至更为重要。

[0015] 此外,油漆必须容易通过已知方法以膜的形式施涂:刷涂、辊涂、喷涂、浸渍等。

[0016] 此外,至关重要的是,油漆及其所含的聚合物基料(特别是有机硅)恰当地交联以产生硬弹性体膜。换言之,该膜必须不发粘,从而防止灰尘粘附到其上。漆膜的不完全固化还具有降低其耐久性及其对外界环境或生物侵袭的耐受性的有害作用。

[0017] 还需要油漆不可被来自外部的的水透过但可以使来自内部的水蒸汽透过。

[0018] 概括而言,基于有机硅水乳液的油漆所要求的规格是:

[0019] - 环境友好的性质(安全性、无毒性);

[0020] - 高粘结能力和强内聚力(高WSR);

[0021] - 与耐久性和干净不粘的外观同义的硬度;

[0022] - 水蒸汽渗透性;

[0023] - 防水性,低液体水吸收性;和

[0024] - 成珠效应。

[0025] 更具体而言,所开发的作为本发明目标的尤其可用在油漆配制剂中的新型有机硅水分散体基本上由以下物质组成:

[0026] a) 至少一种聚有机硅氧烷树脂(A),其含有以至少0.05重量%的量存在的可缩合羟基取代基;

[0027] b) 至少一种环氧官能化聚有机硅氧烷(B);

[0028] c) 至少一种水溶性羟基化烷基氨基硅烷(C),该硅烷以通式(I)的其单体形式和/或以低聚类型的缩合形式存在

[0029] $R^1-[Si]-[OH]_3$

[0030] (I)

[0031] 其中:

[0032] - R^1 是具有1至6个碳原子的氨基烷基或通式 $H_2N-(CH_2)_xR^2-(CH_2)_z-$ 的基团;其中 R^2 代表O、S、-NH-或NH-CH₂-CH₂-NH-且 $x \geq 2$ 、 $z \geq 2$;

[0033] d) 至少一种表面活性剂(S);

[0034] e) 任选地,至少一种杀生物剂(D);

[0035] f) 水;和

[0036] g) 任选地,有效量的缩聚催化剂;

[0037] 所述有机硅水分散体不含任何具有烷氧基-OR类型的可水解官能团的硅烷,其中R是C₁-C₂₀脂族烃基。

[0038] 该催化剂优选是锡催化化合物,通常是有机锡盐,优选以水乳液的形式引入。可用的有机锡盐尤其描述于No11的著作中,Chemistry and Technology of silicones, Academic Press(1968),第337页。

[0039] 如专利US-A-3862 919中所述,作为锡催化化合物,也可以使用二锡氧烷(distannoxane)、或聚有机锡氧烷、或锡盐的反应产物,特别是二羧酸锡与聚硅酸乙酯的反应产物。

[0040] 如比利时专利 BE-A-842 305 中所述,硅酸烷基酯或烷基三烷氧基硅烷与二乙酸二丁基锡的反应产物也是适合的。

[0041] 根据其它可能性,可以使用锡 II 盐,例如 SnCl_2 或辛酸亚锡。

[0042] 优选的锡盐是锡双螯合物 (EP-A-147 323 和 EP-A-235 049)、二羧酸二有机锡,特别是 diversatate 二丁基锡或二辛基锡 (英国专利 GB-A-1289 900)、二乙酸二丁基锡或二辛基锡、二月桂酸二丁基锡或二辛基锡或者上述物质的水解产物 (例如,二有机锡氧烷和聚锡氧烷)。

[0043] 根据一种特别有利的方式,本发明的有机硅水分散体不含缩聚催化剂,并且基本上由以下物质组成:

[0044] a) 至少一种聚有机硅氧烷树脂 (A),其含有以至少 0.05 重量%的量存在的可缩合羟基取代基;

[0045] b) 至少一种环氧官能化聚有机硅氧烷 (B);

[0046] c) 至少一种水溶性羟基化烷基氨基硅烷 (C),该硅烷以通式 (I) 的其单体形式和 / 或以低聚类型的缩合形式存在

[0047] $\text{R}^1\text{-[Si]-[OH]}_3$

[0048] (I)

[0049] 其中:

[0050] -R^1 是具有 1 至 6 个碳原子的氨基烷基或通式 $\text{H}_2\text{N-(CH}_2)_x\text{R}^2\text{-(CH}_2)_z\text{-}$ 的基团;其中 R^2 代表 O、S、 -NH- 或 $\text{NH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH-}$ 且 $x \geq 2$ 、 $z \geq 2$;

[0051] d) 至少一种表面活性剂 (S);

[0052] e) 任选地,至少一种杀生物剂 (D);和

[0053] f) 水;

[0054] 所述有机硅水分散体不含任何具有烷氧基 -OR 类型的可水解官能团的硅烷,其中 R 是 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 脂族烃基。

[0055] 根据本发明的一种优选实施方式,该水分散体为水包油乳液的形式。

[0056] 本发明人已经解决了改进含有这种乳液的油漆的机械和流变特性 的问题,本发明人的贡献在于认识到了通过选择不含由有机烷基进行烷氧基化的官能团的羟基化水溶性氨基硅烷并且结合具有羟基官能团的聚有机硅氧烷和结合环氧官能化聚有机硅氧烷所得到的该解决方案。

[0057] 与所有的预期均相反,这种分散体看来是持久稳定的,并且其满足以下的指定目标:基于这种分散体的油漆的改进的 WSR,易于制备和使用,对液体形式或蒸汽形式的水交换的选择性阻隔,安全性 / 无毒性,以及改进的成膜效应。

[0058] 此外,特别令人惊讶地注意到,在固化 / 交联后,分散体仍然成膜。实际上,尽管其为交联状态且具有提高的分子量,但观察到,随着薄膜形成,树脂 (A) 的液滴聚结且分散体干燥。

[0059] 乳液中的交联 (本发明的特征) 使得能够原位提高树脂 (A) 的平均分子量及其粘度。在其交联之前,羟基化树脂 (A) 具有足够低的重均分子量 M_w , 并且因此实际上具有足够低的粘度,以便能够被乳化。不必按照传统操作程序首先将这种树脂溶于溶剂中以将其乳化。

[0060] 因此,本发明的这种分散体在交联之后包含具有改进的机械性能(尤其是耐磨性)的有机硅交联产品或弹性体,而不使用有毒和危险的溶剂。

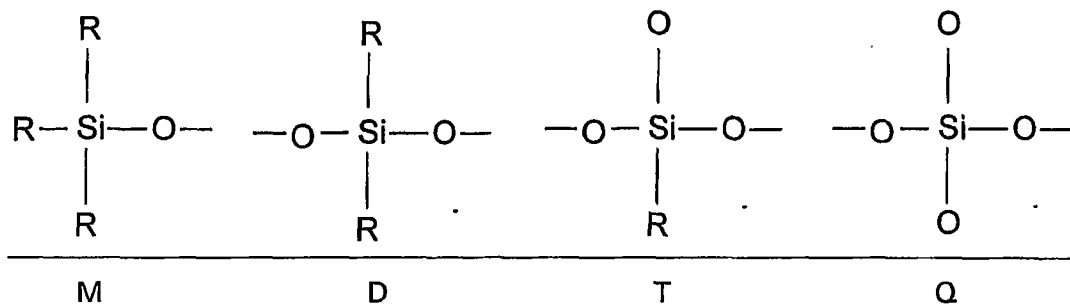
[0061] 分散体的成分(A)、(B)、(C)、(S)和(D)在本文中通过它们的初始化学结构(即在乳化之前表征它们的结构)来定义。这是因为,从它们在含水介质中的时刻起,它们通过水解/缩合被转化,并且它们的结构则变得难以定义。

[0062] 按重量计该分散体的主要成分是聚有机硅氧烷树脂(A)。该树脂的羟基基团优选由T单元携带,但不排除M和/或D和/或任选的Q单元的羟基取代。以重量%表示羟基化水平。按照这种表示方式,最小羟基化优选等于0.05%。在实践中其大于或等于0.3%,更优选为0.5%至3%。

[0063] 在任何情况下,合适的是,这种羟基化水平足以确保符合预期水平的恰当的交联。

[0064] 需要回顾的是,在有机硅化学的术语中,硅氧烷单元M、D、T和Q定义如下:

[0065]



[0066] 更特别选择的树脂是T(OH)、DT(OH)、DQ(OH)、DT(OH)、MQ(OH)、MDT(OH)、MDQ(OH)类型的树脂或者它们的混合物。在这些树脂中,每个OH基团由属于D、T或Q单元的硅原子携带。

[0067] 这些树脂是带有可缩合基团(优选羟基类型)的单体、低聚物或POS聚合物的缩合(单缩合或缩聚,杂缩合或均缩合)产物。

[0068] 优选地,聚有机硅氧烷树脂(A)在乳化前包含:

[0069] -以至少0.05重量%的量存在的可缩合羟基取代基;和

[0070] -D、T和任选的M和/或Q甲硅烷氧基单元,T甲硅烷氧基单元以50至85摩尔%,优选55至80摩尔%的量存在。

[0071] 根据一种特别有利的实施方案,聚有机硅氧烷树脂(A)是T(OH)、DT(OH)、DQ(OH)、DT(OH)、MQ(OH)、MDT(OH)、MDQ(OH)类型的液态聚有机硅氧烷树脂或它们的混合物,优选MDT(OH)、DT(OH)或它们的混合物。

[0072] 本文中所述的所有粘度都对应于在25°C的动态粘度的量值,被称作“牛顿粘度”,也就是说按照本身已知的方式,在低到足以使所测粘度不依赖于剪切速率的剪切速率下,测量动态粘度。

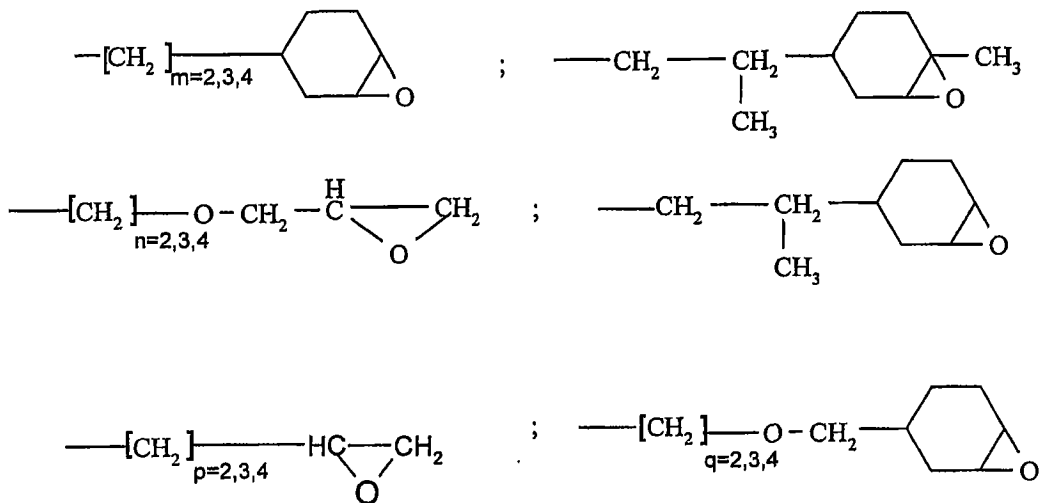
[0073] 根据本发明的一个优选变化形式,水溶性羟基化烷基氨基硅烷(C)是氨基丙基三羟基硅烷。

[0074] 根据本发明的一个优选方式,水溶性羟基化烷基氨基硅烷(C)以相对于分散体总重量为最多15重量%存在,优选以最多10重量%,更优选0.5至7重量%存在。

[0075] 本发明有机硅水分散体的环氧官能化聚有机硅氧烷(B)包含至少一个环氧官能

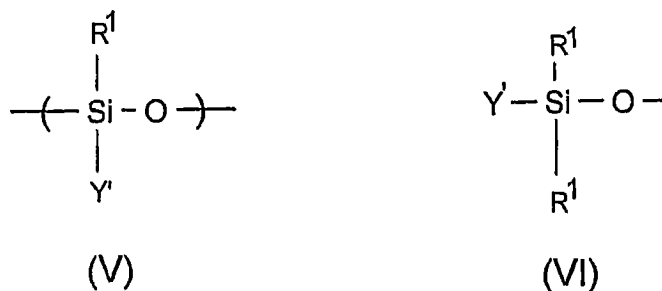
基团 Y, 该基团经由含有 2 至 20 个碳原子并可含有至少一个杂原子优选氧的二价基团连接到硅上, 带有至少一个环氧基单元, Y 优选选自下述基团:

[0076]



[0077] 根据本发明的一个优选方式, 环氧官能化聚有机硅氧烷 (B) 由如下所示的式 (V) 的单元构成并被式 (VI) 的单元封端和 / 或由式 (V) 的单元构成:

[0078]



[0079] 其中:

[0080] - 符号 R^1 相同或不同, 并代表:

[0081] ● 含有 1 至 8 个碳原子的直链或支化烷基, 该烷基优选为甲基、乙基、丙基和辛基;

[0082] ● 含有 5 至 8 个环碳原子的任选取代的环烷基;

[0083] ● 可以被取代的含有 6 至 12 个碳原子的芳基, 优选为苯基或二氯苯基;

[0084] ● 具有含 5 至 14 个碳原子的烷基部分和含 6 至 12 个碳原子的芳基部分的芳基烷基, 任选地在芳基部分上被卤素、含有 1 至 3 个碳原子的烷基和 / 或烷氧基取代;

[0085] - 符号 Y' 相同或不同, 并代表:

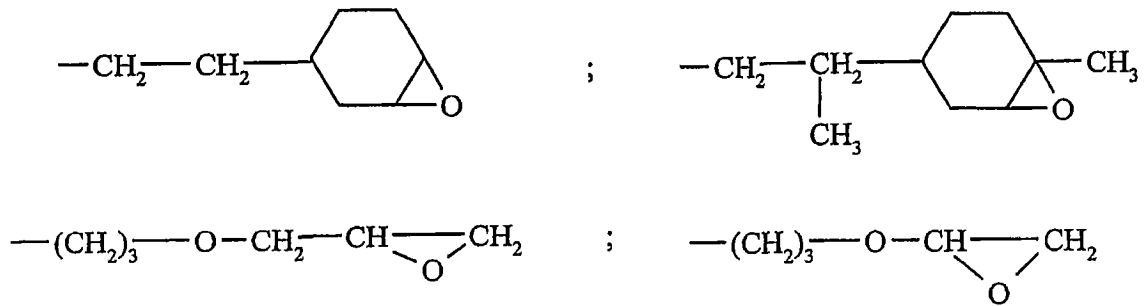
[0086] ● 基团 R^1 ; 和 / 或

[0087] ● 经由含有 2 至 20 个碳原子并可以含有至少一个杂原子优选氧的二价基团连接到聚有机硅氧烷的硅上的环氧官能基团; 和

[0088] ● 符号 Y' 中的至少一个代表环氧官能基团。

[0089] 根据本发明的一个优选方式, 环氧类型的有机官能基团 Y' 选自下式:

[0090]



[0091] 该环氧官能化聚有机硅氧烷 (B) 可以是线型的或环状的。

[0092] 当它们为环状聚有机硅氧烷时,它们由可以是例如二烷基甲硅烷氧基或烷基芳基甲硅烷氧基类型的单元 (II) 构成。这些环状聚有机硅氧烷的粘度为大约 1 至 5000mPa. s。

[0093] 这类官能化聚有机硅氧烷的生产完全在有机硅化学领域技术人员的能力范围内。

[0094] 当在本发明的分散体中使用表面活性剂 (S) 时,其优选为非离子型表面活性剂。

[0095] 在本发明中,可以任选使用阴离子型表面活性剂。作为例子,可以提到磺酸或烷基硫酸芳烃基酸的碱金属盐,优选的非离子型表面活性剂是聚氧乙烯化烷基酚或聚氧乙烯化脂肪醇。

[0096] 可用的表面活性剂的量是特别如专利 US-A-2891920 中所述的为了乳化而通常采用的量。

[0097] 非离子型 (优选)、离子型或两性表面活性剂可以单独或混合使用。

[0098] 在实践中,对于每 70 至 10 重量%,优选 70 至 40 重量%非水相来说,本发明的分散体包含 30 至 90 重量%,优选 30 至 60 重量%的水。

[0099] 本发明的第二主题涉及制备有机硅水分散体的方法,该有机硅水分散体尤其可用于油漆配制剂中,该方法的特征在于其包括以下的相继或不相继的基本步骤:

[0100] a) 制备:

[0101] - 包含至少一种如上所述的聚有机硅氧烷树脂 (A) 的预混物 I, 和包含至少一种如上所述的环氧官能化聚有机硅氧烷 (B) 的预混物 II ;或

[0102] - 包含至少一种如上所述的聚有机硅氧烷树脂 (A) 和至少一种如上所述的环氧官能化聚有机硅氧烷 (B) 的预混物 III ;

[0103] b) 在至少一种表面活性剂 (S) 存在下用水乳化:

[0104] - 在步骤 a) 中所得的每种预混物 I 和 II ;或

[0105] - 预混物 III ;并且

[0106] c) 混合:

[0107] - 在步骤 b) 中由预混物 I 和 II 获得的乳液与至少一种如上所述的水溶性羟基化烷基氨基硅烷 (C) ;或

[0108] - 在步骤 b) 中由预混物 III 获得的乳液与至少一种如上所述的水溶性羟基化烷基氨基硅烷 (C) ;

[0109] d) 任选地固化由步骤 c) 获得的分散体,以使在树脂的乳液中通过缩合进行的交联在分散的有机硅相的液滴内进行,以在最后获得分散体。

[0110] 本发明的第三主题涉及水配制剂,它尤其可用于油漆配制剂中,该水配制剂包

含：

[0111] - 如上所述的或由如上所述的制备方法制成的有机硅水分散体,所述有机硅分散体优选以相对于有机分散体(基料)中的一种或一些的总重量为最多 150 重量%存在,更优选 40 至 100 重量% ;

[0112] - 硅质或非硅质填料,优选选自下列产品:沉淀或非沉淀二氧化硅、胶态或粉状二氧化硅、碳酸盐、滑石、TiO₂ 和它们的混合物 ;和

[0113] 以下列出的化合物中的至少一种 :

[0114] - 一种或多种有机分散体(基料),优选选自包含苯乙烯和 / 或(甲基)丙烯酸的(共)聚合物的那些 ;

[0115] - 一种或多种增稠剂,优选选自丙烯酸类纤维素增稠剂、聚氨酯、天然树胶和它们的混合物 ;

[0116] - 一种或多种聚结剂,优选选自有机溶剂,更优选选自二醇和 / 或脂族石油馏分 ;

[0117] - 一种或多种润湿剂或分散剂,优选选自磷酸盐和 / 或聚丙烯酸类 ;

[0118] - 一种或多种张力剂 ;

[0119] - 一种或多种中和剂 ;

[0120] - 一种或多种杀生物剂 ;

[0121] - 一种或多种稀释剂 ;

[0122] - 一种或多种增塑剂,优选选自非反应性有机硅油 ;

[0123] - 一种或多种防沫剂 ;和

[0124] - 一种或多种颜料或染料(其是有机或无机的)。

[0125] 本发明的最后一个主题涉及油漆,其特征在于它包含 :

[0126] - 根据本发明的有机硅水分散体 ;

[0127] - 通过实施本发明方法获得的有机硅水分散体 ;或

[0128] - 根据本发明的水配制剂。

[0129] 本发明的油漆可以例如根据常规技术涂施到建筑物外立面上。作为例子,其可以通过任何合适的方式如刷涂、喷涂等施涂到表面上。可以涂施本发明涂料组合物的表面是各种性质的表面:例如,金属如铝、木材、水泥、砖,其预先涂或不涂粘合底漆。

具体实施方案

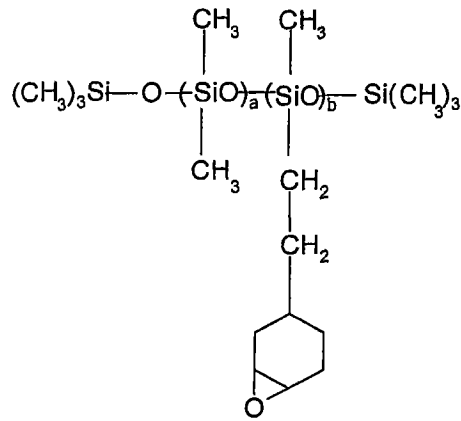
[0130] 下面示例性地给出下列实施例和试验。它们尤其可用于更好地理解本发明和突出其所有优点并预想一些实施方案变化形式。

[0131] A) 所用原材料

[0132] - 聚有机硅氧烷树脂(A):羟基含量为 0.7 重量%的羟基化甲基有机硅树脂 MDTOH ;

[0133] - 环氧官能化聚有机硅氧烷(POS)(B) :

[0134]



[0135] $a = 70, b = 7$

[0136] - 水溶性羟基化烷基氨基硅烷 (C) : 具有 20% 活性物质的 γ -氨基丙基三乙氧基硅烷的水性羟基化物, 从中已通过汽提除去了醇 (VS142 类型的 OSI 商品) ;

[0137] - 带有烷氧基基团的硅烷 :OTES = 辛基三乙氧基硅烷 ;

[0138] - 表面活性剂 (S) :Rhodia Chimie 以商品名 **ROX**[®] 出售的乙氧基化 (8 个乙氧基单元) 脂肪醇 (13 个碳的链) ;

[0139] - 催化乳液 (Cat) : 用聚乙烯醇类型的表面活性剂制成的具有 35% 活性锡物质的二月桂酸二辛基锡的乳液, 在这种情况下是以商标 **RHODOVIOL**[®] 出售的那种 ; 和

[0140] -OTES = 辛基三乙氧基硅烷。

[0141] B) 制备乳液的方法

[0142] 可以考虑几种用于制备分散体的操作程序。本发明实施例中所用的操作程序包括但不限于 :

[0143] -1- 混合水和一种或多种表面活性剂 (S) ;

[0144] -2- 在这种水混合物中掺入聚有机硅氧烷树脂 (A) 和环氧官能化聚有机硅氧烷 (B), 这种掺入在搅拌下进行以获得油包水乳液 ;

[0145] -3- 通过掺和 (MORITZ 掺和机) 进行在步骤 2 中获得的油包水 (W/O) 乳液的反转, 以最终获得水包油 (O/W) 乳液 ; 和

[0146] -4- 通过混合硅烷进行随后的添加。

[0147] 一种变化形式在于在步骤 2 中混合两种乳液, 一种含有聚有机硅氧烷树脂 (A), 另一种含有环氧官能化聚有机硅氧烷 (B)。对于对比试验, 所用成分随情况而定。

[0148] C) 湿耐磨性 (WSR) 的试验

[0149] 内部或外部施用的油漆必须能够容易地清洁而不降解。对于这种类型的产品, 聚合物的粘合能力 (也就是其确保整体内聚的能力) 是决定性因素。

[0150] 量化这种性能的方法在于评价油漆的湿耐磨性。

[0151] 湿耐磨性的定义

[0152] 根据标准 ISO 11998 = 漆膜在使用标准装置进行的指定摩擦周期后的厚度损失。

[0153] 原理

[0154] 评价指定厚度的漆膜耐受在水介质中由刷子或研磨垫的来回运动所施加的摩擦作用的能力。

[0155] 结果表示

[0156] 对于标准 ISO 11998

[0157] ●对于每一试样,应用下式:

[0158] $\Delta_m \times 10^6 / (39 \times 387 \times d_s)$

[0159] 其中

[0160] Δ_m 是试样在试验之前和之后的重量差;且

[0161] d_s 是油漆的干密度。

[0162] ●对于每一油漆,计算平均和标准偏差;

[0163] ●以微米表示结果,其对应于漆膜的厚度损失。根据厚度损失和摩擦周期数将油漆分级:

[0164] 等级 1:对于具有高粘合程度的油漆,在 200 次周期后 < 5 微米。

[0165] 等级 2:在 200 次周期后 ≥ 5 微米且 < 20 微米,油漆可清洁。

[0166] 等级 3:在 200 次周期后 ≥ 20 微米且 < 70 微米,油漆可洗。

[0167] 等级 4:在 40 次周期后 < 70 微米。

[0168] 等级 5:在 40 次周期后 ≥ 70 微米。

[0169] D) 透水性 (W24):用于液体水吸收性的标准化试验

[0170] 这个操作程序(标准 NF EN 1062-3,1999 年 2 月)规定了用于测定施涂到外部砖石和混凝土上的油漆产品和类似产品的液体水渗透性的方法。这种方法可应用于多孔载体如砖、混凝土和涂层用的油漆产品和涂料体系。

[0171] 原理

[0172] 外部砖石和混凝土用的涂料在防止径流水在多孔矿物载体中渗透方面发挥重要作用。通过高孔隙率矿物块评测这种标准,其中用涂料或涂料体系涂布该矿物块的一个表面。将试件在设定条件下浸在水中,并以规则的时间间隔将试件称重。当质量变化与时间间隔的平方根成正比时,通过质量变化测定液体水渗透性。

[0173] 结果表示

[0174] 测定随该时间的平方根而变化的水的增重。该曲线的直线部分的斜率是以 $\text{kg}/\text{m}^2 \cdot \text{t}^{1/2}$ 以小时表示的液体水透过系数 W。为了获得系数 W,必须将该增重除以表面积(以 m^2 计),或将该斜率除以表面积。表面积是没有被石蜡覆盖的表面积。

[0175] 通常,以 24 小时的周期计算 W。如果在 24 小时之前获得曲线的该部分,必须标示小时数作为 W 的指数(例如 W_6)。

[0176] $\text{PVC} = \text{颜料体积容量}$ 。

[0177] 2) 加速吸水试验的操作程序

[0178] 操作程序

[0179] 挥发性并可溶于水的化合物影响吸水性。在实践中,这些化合物可以在其暴露在外界的过程中从涂层中蒸发或被雨水洗掉,涂层在测定其液体水吸收性之前必须进行“加速老化”(两次洗涤而非传统操作程序中预计的三次)。

[0180] 试样制备

[0181] ►在砂岩瓦上施涂 300 微米漆膜(每一相同油漆为两个试样)。

[0182] ►白天在空调室中干燥。

[0183] ►晚上将试样在炉中在 30°C 放置过夜。第二天早晨,将炉设定为 40°C ,并将试样

放置 48 小时 (2 天)。

[0184] ▶将试样放在空调室中一早上。

[0185] ▶在下午,使用放在涂层上的 Lénéra 片,用石蜡施涂试样。

[0186] ▶在空调室中调节最少一天。

[0187] 加速老化

[0188] ▶将海绵放在槽中。使它们浸在软化水中至海绵高度以下 0.5 厘米。将试样放在水浸透的过滤器上。将该体系静置 24 小时。

[0189] ▶用吸水纸将试样干燥,然后将其在 50°C 炉中放置 24 小时。

[0190] ▶使用过滤器 / 海绵,使试样重新与水接触 24 小时。

[0191] ▶用吸水纸将试样干燥,然后将其在 50°C 炉中放置 24 小时。

[0192] ▶将试样储存在空调室中 2 至 3 天。

[0193] 液体水吸收性测定

[0194] ▶在空调室中调节后,称重涂布过和老化的试样。将其放在通过过滤器润湿的海绵上。

[0195] ▶在 1 小时、2 小时、3 小时、6 小时和 24 小时后,将试样称重,将其表面首先用吸水纸干燥 (在每次称重之间替换海绵上的试样)。

[0196] 结果表示

[0197] 水的增重随时间的平方根而变 ($\Delta_{\text{重量}} = f(\sqrt{t})$) 。

[0198] 该曲线的直线部分的斜率为 W,其为以 $\text{kg}/\text{m}^2 \cdot \text{t}^{1/2}$ 表示的液体水透过系数。为了获得系数 W,必须将该增重除以涂层表面积 (m^2) 或将该斜率除以表面积。

[0199] 通常,以 24 小时周期计算 W。如果在 24 小时之前获得该曲线的直线部分,则必须标示小时数作为 W 的指数 (例如 W_6)。绘制作 $\sqrt{\text{时间}}$ 的函数的吸水性曲线 (kg/m^2)。获得直线。斜率等于透过系数 W。对于所研究的每一涂料,计算并显示 W_{24} 的平均和标准偏差。

[0200] 实施例 1 :乳液的制备

[0201] 表 1

[0202]

标号	树脂	水溶性氨基硅烷化合物(C)	OTES	环氧 POS 化合物(B)	催化乳液	(S)/树脂化合物	以%表示的在炉中干燥的固含量(105℃下每小时1克)	平均D(微米)
例1 (对比)	58.9	0	0	0	0	5%	52.2	0.38
例2 (对比)	57.5	2.5	0	0	0	5%	56.8	0.34
例3 (对比)	56.1	5	0	0	0	5%	52.5	0.39
例4 (本发明)	56.1	2.5	0	2.5	0	5%	55.4	0.40
例5 (本发明)	57.6	2.5	0	2.5	0	6%	58.9	0.33
例6 (本发明)	57.6	2.5	0	2.5	0	6%	58.6	0.33
例7 (对比)	57.9	2.5	2.5	0	0.15	5%	58.4	0.35

[0203] 表1中的值表示为相对于乳液总重量的重量%。

[0204] 使用 Malvern Master 筛分器 2000/Hydro 2000G 粒度分析器测量平均直径。

[0205] 实施例2:油漆制备

[0206] 参照:对照油漆 VPC = 70%

[0207]

成分	重量	体积	功能	供应商
水	22.13	22.13		
10%六偏磷酸钠溶液	0.54	0.50	分散剂	
PROXEL GXL	0.32	0.28	杀菌剂	AVECIA
RHODOLINE DP 1130	0.32	0.25	分散剂	RHODIA
RHODOLINE DP 6002	0.11	0.12	防沫剂	RHODIA
NATROSOL 250HR	0.21	0.14	纤维素增稠剂	AQUALON
分散超过15分钟				
TIONA 568 二氧化钛	12.98	3.25	TiO2 颜料	MILLENNIUM
OMYACARB 5-GU	23.62	8.75	CaCO3	OMYA
CALIBRITE SL	9.90	3.60	CaCO3	OMYA
LUZENAC TALC 10M0	3.92	1.41	滑石	LUZENAC
PLASTORIT 000	3.92	1.43	滑石	NAINTSCH
CELITE 281	2.94	1.28	硅藻二氧化硅	CELITE
高速分散				
RHODOPAS DS 910	9.54	9.17	丙烯酸苯乙烯	RHODIA
来自实施例1的有机硅乳液	7.94	7.49	有机硅乳液	RHODIA
TEXANOL	1.18	1.24	聚结剂	EASTMANN
RHODOLINE DF 6002	0.11	0.12	防沫剂	RHODIA
RHODOLINE RH 5210	0.32	0.31	聚氨酯增稠剂	RHODIA
总量	100.00	61.46		

[0208] 油漆特性:

[0209] 密度: 1.63

[0210] 固含量重量% 67.66

[0211] 固含量体积% 47.30

- [0212] 干膜的特性
 [0213] 干密度 2.33
 [0214] PVC(带有辅助剂) 67.78
 [0215] PVC(没有辅助剂) 69.33
 [0216] 油漆评测
 [0217] 表 2
 [0218]

油漆配制剂中使用的有机硅乳液	标准化 W_{24} ($\text{kg}/\text{m}^2 \cdot \text{h}^{0.5}$)	标准化 WSR (微米)
例 1(对比)	0.10	30
例 2(对比)	0.08	12
例 3(对比)	0.16	10
例 7(对比)	0.09	10

- [0219] 表 3

[0220]

油漆配制剂中使用的有机硅乳液	加速 W_{24} ($\text{kg}/\text{m}^2 \cdot \text{h}^{0.5}$)	标准化 WSR (微米)
例 2(对比)	0.15	
例 4(本发明)	0.09	
例 5(本发明)	0.11	9
例 6(本发明)	0.09	12

[0221] 结果表明,本发明的分散体可以避免使用催化剂和烷氧基化硅烷(油漆用有机硅水配制剂中常用)。这相应地简化了配制剂及生产方法,从生产成本角度看这特别有益。本发明的分散体能够获得使它们被分类为具有低液体水渗透性的油漆的 W_{24} 值。

[0222] 此外,本发明的油漆在施涂和干燥后具有对所需用途而言可接受的成珠效应。