

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200480029011.7

[51] Int. Cl.

C08G 77/16 (2006.01)

C08G 77/14 (2006.01)

C08G 18/61 (2006.01)

[45] 授权公告日 2008 年 9 月 17 日

[11] 授权公告号 CN 100419001C

[22] 申请日 2004.10.8

[21] 申请号 200480029011.7

[30] 优先权

[32] 2003.10.10 [33] US [31] 60/510,247

[86] 国际申请 PCT/US2004/033189 2004.10.8

[87] 国际公布 WO2005/037891 英 2005.4.28

[85] 进入国家阶段日期 2006.4.4

[73] 专利权人 陶氏康宁公司

地址 美国密执安

[72] 发明人 J·B·霍斯特曼 D·利里斯

R·施密特 G·维贝尔

G·L·维塔克奇

[56] 参考文献

US5814679A 1998.9.29

US6297331B1 2001.10.2

US5290901A 1994.3.1

审查员 李开杨

[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

代理人 刘明海

权利要求书 4 页 说明书 23 页

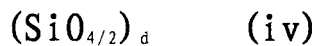
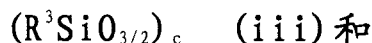
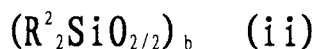
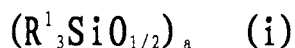
[54] 发明名称

醇官能的有机硅树脂

[57] 摘要

本发明涉及醇官能的有机硅树脂和制备醇官能的有机硅树脂的方法。本发明还涉及含该醇官能的有机硅树脂的乳液组合物。可使用该醇官能的有机硅树脂，通过配制并使这些有机硅树脂与一些有机物反应，从而制备坚韧、耐水、耐溶剂、抗划和耐热的材料。

1. 一种含下述单元的醇官能的有机硅树脂:



其中 R^1 和 R^2 各自独立地为氢原子、具有 1-8 个碳原子的烷基、芳基、具有至少 3 个碳原子的不含芳基的醇基, 或者具有至少 6 个碳原子的含芳基的醇基, R^3 是具有 1-8 个碳原子的烷基, 或芳基, a 的数值小于或等于 0.6, b 的数值为 0 或大于 0, c 的数值大于 0, d 的数值小于 0.5, 和 $a+b+c+d=1$, 条件是当每一 R^2 是甲基时, b 的数值小于 0.3, 和条件是每一树脂分子平均具有至少一个醇基, 和条件是大于 10wt% 的 $R^1+R^2+R^3$ 基是苯基。

2. 权利要求 1 的醇官能的有机硅树脂, 其中

烷基是甲基;

芳基是苯基;

具有至少 3 个碳原子的不含芳基的醇基选自通式为 R^4OH 的基团, 其中 R^4 选自:

(1) 通式为 $-(CH_2)_x-$ 的基团, 其中 x 的数值为 3-10,

(2) $-CH_2CH(CH_3)-$,

(3) $-CH_2CH(CH_3)CH_2-$,

(4) $-CH_2CH_2CH(CH_2CH_3)CH_2CH_2CH_2-$, 和

(5) 通式为 $-OCH(CH_3)(CH_2)_x-$ 的基团, 其中 x 的数值为 1-10, 和通式为 $R^6(OH)$ 的基团, 其中 R^6 是通式为 $-CH_2CH_2(CH_2)_xOCH_2CH-$ 的基团, 其中在每一情况下, x 的数值为 1-10;

具有至少 6 个碳原子的含芳基的醇基是通式为 R^5OH 的基团, 其中 R^5 选自:

(1) 通式为 $-(CH_2)_xC_6H_4-$ 的基团, 其中 x 的数值为 0-10,

(2) 通式为 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_x\text{C}_6\text{H}_4-$ 的基团, 其中 x 的数值为 $0-10$, 和

(3) 通式为 $-(\text{CH}_2)_x\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2)_x-$ 的基团, 其中 x 的数值为 $1-10$ 。

3. 一种含下述单元的醇官能的有机硅树脂:

$(\text{R}^1_3\text{SiO}_{1/2})_a$ (i)

$(\text{R}^2_2\text{SiO}_{2/2})_b$ (ii)

$(\text{R}^3\text{SiO}_{3/2})_c$ (iii) 和

$(\text{SiO}_{4/2})_d$ (iv)

其中 R^1 独立地为氢原子、具有 $1-8$ 个碳原子的烷基、芳基、具有至少 6 个碳原子的不含芳基的醇基, 或者具有至少 6 个碳原子的含芳基的醇基, R^2 为氢原子、具有 $1-8$ 个碳原子的烷基、芳基、具有至少 3 个碳原子的不含芳基的醇基, 或者具有至少 6 个碳原子的含芳基的醇基, R^3 是具有 $1-8$ 个碳原子的烷基, 或芳基, a 的数值小于或等于 0.6 , b 的数值为 0 或大于 0 , c 的数值大于 0 , d 的数值小于 0.5 , 和 $a+b+c+d=1$, 条件是当每一 R^2 是甲基时, b 的数值小于 0.3 , 和条件是在醇官能的有机硅树脂内大于 $25\text{wt}\%$ 的 $\text{R}^1 + \text{R}^2 + \text{R}^3$ 基是苯基。

4. 权利要求 $1-3$ 任何一项的醇官能的有机硅树脂, 其中 a 的数值为 $0.1-0.6$, b 的数值为 $0-0.4$, c 的数值为 $0.3-0.8$, 和 d 的数值为 $0-0.3$ 。

5. 一种制备醇官能的有机硅树脂的方法, 该方法包括在 (C') 氢化硅烷化催化剂, 和任选地 (D') 至少一种溶剂存在下, 使

(A') 含下述单元的至少一种氢官能的有机硅树脂:

$(\text{R}^7_3\text{SiO}_{1/2})_a$ (i)

$(\text{R}^8_2\text{SiO}_{2/2})_b$ (ii)

$(\text{R}^3\text{SiO}_{3/2})_c$ (iii) 和

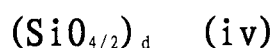
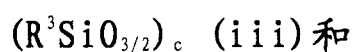
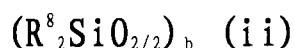
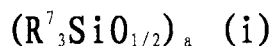
$(\text{SiO}_{4/2})_d$ (iv)

其中 R^7 和 R^8 各自独立地为具有 $1-8$ 个碳原子的烷基, 芳基, 或氢原子, R^3 是具有 $1-8$ 个碳原子的烷基或芳基, a 的数值小于或等于 0.6 , b 的数值为 0 或大于 0 , c 的数值大于 0 , d 的数值小于 0.5 , $a+b+c+d=1$,

条件是当每一 R^8 是甲基时, b 的数值小于 0.3, 条件是在有机硅树脂内存在至少两个与硅键合的氢原子和条件是大于 10wt% 的 $R^7+R^8+R^3$ 基团是苯基; 和 (B') 至少一种乙烯基封端的醇反应。

6. 一种制备醇官能的有机硅树脂的方法, 该方法包括在 (C') 氢化硅烷化催化剂, 和任选地 (D') 至少一种溶剂存在下, 使

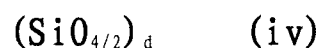
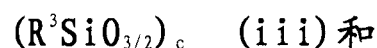
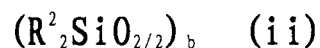
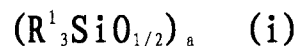
(A') 含下述单元的至少一种氢官能的有机硅树脂:



其中 R^7 和 R^8 各自独立地为具有 1-8 个碳原子的烷基, 芳基, 或氢原子, R^3 是具有 1-8 个碳原子的烷基, 或芳基, a 的数值小于或等于 0.6, b 的数值为 0 或大于 0, c 的数值大于 0, d 的数值小于 0.5, $a+b+c+d=1$, 条件是当每一 R^8 是甲基时, b 的数值小于 0.3, 条件是在有机硅树脂内存在至少两个与硅键合的氢原子, 和条件是大于 30wt% 的 $R^7+R^8+R^3$ 基团是苯基; 和 (B') 至少一种乙烯基封端的醇反应。

7. 权利要求 5 或 6 的制备醇官能的有机硅树脂的方法, 其中 a 的数值为 0.1-0.6, b 的数值为 0-0.4, c 的数值为 0.3-0.8, d 的数值为 0-0.3。

8. 一种乳液组合物, 它包括: (A) 含下述单元的醇官能的有机硅树脂:



其中 R^1 和 R^2 各自独立地为氢原子、具有 1-8 个碳原子的烷基、芳基、具有至少 3 个碳原子的不含芳基的醇基, 或者具有至少 6 个碳原子的含芳基的醇基, R^3 是具有 1-8 个碳原子的烷基, 或芳基, a 的数值小于或等于 0.6, b 的数值为 0 或大于 0, c 的数值大于 0, d 的数值小于

0.5, 和 $a+b+c+d=1$, 和条件是当每一 R^2 是甲基时, b 的数值小于 0.3, 和条件是每一树脂分子平均具有至少一个醇基; (B) 至少一种表面活性剂; 和 (C) 水。

9. 权利要求 8 的乳液组合物, 其中

烷基是甲基;

芳基是苯基;

具有至少 3 个碳原子的不含芳基的醇基选自通式为 R^4OH 的基团, 其中 R^4 选自:

(1) 通式为 $-(CH_2)_x-$ 的基团, 其中 x 的数值为 3 - 10,

(2) $-CH_2CH(CH_3)-$,

(3) $-CH_2CH(CH_3)CH_2-$,

(4) $-CH_2CH_2CH(CH_2CH_3)CH_2CH_2CH_2-$, 和

(5) 通式为 $-OCH(CH_3)(CH_2)_x-$ 的基团, 其中 x 的数值为 1 - 10, 和通式为 $R^6(OH)$ 的基团, 其中 R^6 是通式为 $-CH_2CH_2(CH_2)_xOCH_2CH-$ 的基团, 其中在每一情况下, x 的数值为 1 - 10;

具有至少 6 个碳原子的含芳基的醇基是通式为 R^5OH 的基团, 其中 R^5 选自:

(1) 通式为 $-(CH_2)_xC_6H_4-$ 的基团, 其中 x 的数值为 0 - 10,

(2) 通式为 $-CH_2CH(CH_3)(CH_2)_xC_6H_4-$ 的基团, 其中 x 的数值为 0 - 10,

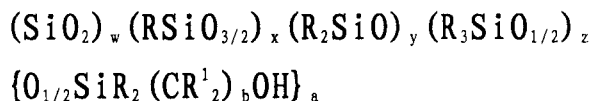
和

(3) 通式为 $-(CH_2)_xC_6H_4(CH_2)_x-$ 的基团, 其中 x 的数值为 1 - 10。

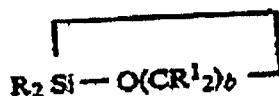
10. 权利要求 8 或 9 的乳液组合物, 其中 a 的数值为 0.1 - 0.6, b 的数值为 0 - 0.4, c 的数值为 0.3 - 0.8, 和 d 的数值为 0 - 0.3。

醇官能的有机硅树脂

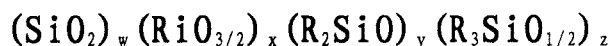
[0001] 本发明涉及醇官能的有机硅树脂和制备醇官能的有机硅树脂的方法。通过配制并使这些有机硅树脂与一些有机物反应，醇官能的有机硅树脂可用于制备坚韧、耐水、耐溶剂、抗划和耐热材料。现有技术中公开了制备醇官能的有机硅树脂的方法。例如，在美国专利 No. 5290901 中，公开了制备醇官能的有机硅氧烷和醇官能的有机硅氧烷树脂的方法。该方法包括在约 25℃ - 150℃ 的温度范围内，使环状甲硅烷基醚与有机硅氧烷或有机硅氧烷树脂接触。可在存在惰性有机溶剂下进行该方法，以促进反应物的溶解与接触。在美国专利 No. 5290901 中还公开了制备下式所述的醇官能的有机硅氧烷树脂的方法：



该方法包括：在约 25 - 150℃ 的温度范围内，使下式所述的环状甲硅烷基醚



与下式所述的有机硅氧烷接触：

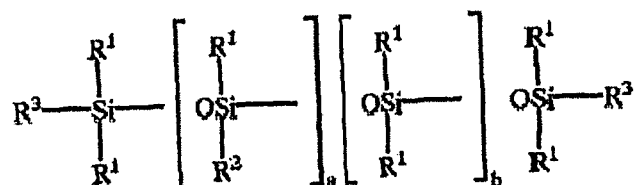


其中每一 R 独立地选自含 1 - 20 个碳原子的烷基、含 3 - 20 个碳原子的环烷基、含 2 - 20 个碳原子的链烯基、芳烷基和芳基；每一 R¹ 独立地选自氢、R 和含 1 - 20 个碳原子的取代烷基；b=3、4 或 5；数值 w、x、y、z 是摩尔百分数，w<100，w+x>0，和 w + x + y + z=100；该有机硅氧烷树脂包括大于 0wt% 的硅烷醇到约 30wt% 的硅烷醇，和数值 a 代表用醇官能的甲硅烷基取代的硅烷醇的百分数，和 a>0。

[0002] 在美国专利 No. 5814679 中公开了醇官能化的硅氧烷，其通过与环氧官能化的硅氧烷一起光固化，降低环氧硅氧烷可光固化的剥离组合物的剥离力。该专利进一步公开了具有含醇官能团的长链硅氧烷化合物的可光固化的硅氧烷组合物与环氧官能的可光固化的硅氧

烷共聚或共固化,从而使得可得到优良剥离性的可光固化的硅氧烷组合物配方。

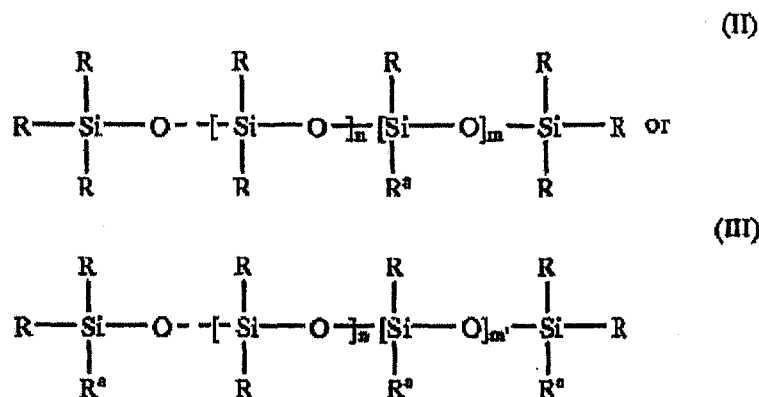
[0003]在美国专利 No. 6297331 中公开了乙基羟烷基醚借助碳连接到硅上的有机硅氧烷基衍生物,及其制备和它们作为油漆原料的用途和它们作为中间体用以制备硅氧烷聚醚、硅氧烷聚酯、硅氧烷聚氨酯、硅氧烷丙烯酸酯和硅氧烷异氰酸酯的用途。该化合物具有下述通式:



其中 R^1 为相同或不同的脂族或芳族烃基, $\text{R}^2 = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}(\text{CR}^4\text{R}^5)_x\text{OH}$, 其中 $\text{R}^3 = \text{R}^2$ 或 R^1 , $a=1-50$ 和 $b=0-500$ 。

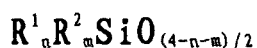
[0004]在美国专利 No. 5939491 中公开了一种可固化的组合物,所述可固化的组合物包括可含有各种反应性官能团的有机聚硅氧烷和含有对该聚硅氧烷中的官能团具有反应性的官能团的固化剂。这种可固化组合物尤其可用于涂料组合物中,所述涂料组合物可在环境和热固化条件下固化,其中它们提供诸如增加的适用期、改进的发粘时间、粘合性、抗擦伤性和抗酸蚀刻之类的优良性能。

[0005]该可固化组合物包括含有反应性官能团的有机聚硅氧烷和含有对该有机聚硅氧烷中的官能团具有反应性的官能团的组分,所述聚硅氧烷具有下述通式结构:



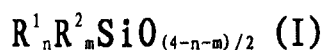
其中 m 为至少 1; m' 为 0-50; n 为 0-50; R 选自 OH 和连接到硅原子上的单价烃基; R^a 具有下述结构: R_1-O-X , 其中 R_1 是亚烷基、氧基亚烷基或亚烷基芳基; 和 X 是含有选自下述的官能团的部分: OH、COOH、NCO、羧酸酯 (例如酯、碳酸酯和酸酐)、伯胺、仲胺、酰胺、氨基甲酸酯和环氧官能团。优选地, 可固化组合物包括: (a) 含有反应性官能团的有机聚硅氧烷, 该聚硅氧烷的通式为 (II) 或 (III), 其中 m 、 m' 、 n 、 R 、 R^a 和 X 如上所述; (b) 含有反应性官能团的聚合物或低聚物; 和 (c) 含有对 (a) 和 (b) 中的官能团具有反应性的官能团的固化剂。在一个优选的实施方案中, $n+m$ 和 $n+m'$ 为 2 或 3。

[0006] 在美国专利 No. 6593417 中公开了一种由包括下述的组分形成的组合物: (a) 含至少一个反应性官能团的聚硅氧烷, 该聚硅氧烷包括至少一种下述结构单元 (I):



其中每一 R^1 可以相同或不同, 代表 H、OH 或单价烃基; 每一 R^2 可以相同或不同, 代表含至少一个反应性官能团的基团, 条件是当聚硅氧烷是硅烷醇的部分缩合物时, 则小于 70wt% 的部分缩合物是 $CH_3Si(OH)_3$ 的部分缩合物; 和 (b) 在掺入到组合物内之前, 平均粒度小于 100 纳米的众多颗粒, 其中每一组分不同, 和此处所述至少一种聚硅氧烷中的至少一种反应性官能团基本上不与该颗粒反应。

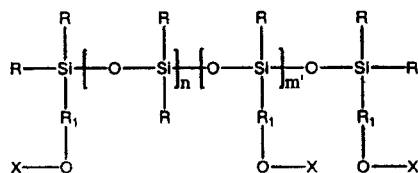
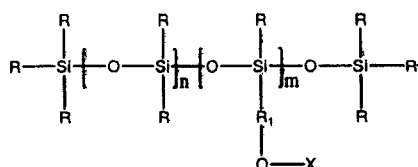
[0007] 美国专利 No. 6610777 中公开了一种由包括下述的组分形成的组合物: (a) 含至少一个反应性官能团的至少一种聚硅氧烷, 其中所述至少一种聚硅氧烷包括至少一种下述结构单元 (I):



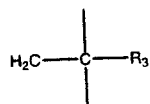
其中每一 R^1 可以相同或不同, 代表 H、OH、单价烃基或单价硅氧烷基; 每一 R^2 可以相同或不同, 代表包括至少一个反应性官能团的基团, 其中 m 和 n 满足条件 $0 < n < 4$, $0 < m < 4$ 和 $2 < (m+n) \leq 4$; (b) 羟值范围为 100-200 的至少一种多元醇; 和 (c) 含对选自所述至少一种聚硅氧烷 (a) 中的至少一种反应性官能团和所述至少一种多元醇 (b) 中的至少

一种官能团中的至少一种官能团具有反应性的至少一种官能团的至少一种反应物，其中每一组分不同，和其中根据挠性试验方法，在 70°F 的温度下，由该涂料组合物形成的涂层当固化时的挠性等级为至少 6。

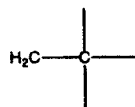
[0008]美国专利 No. 5916992 公开了新型的聚硅氧烷多元醇和制备这种聚硅氧烷多元醇的方法。该聚硅氧烷多元醇具有下述通式：



其中 n 为 0-50； m 为至少 1； m' 为 0-50； R 选自 OH 和连接到硅原子上的单价烷基； R_1 是亚烷基、氧基亚烷基或亚烷基芳基；和 X 是 H、单羟基取代的亚烷基或氧基亚烷基或 $R_2-(\text{CH}_2-\text{OH})_p$ ，其中 p 为 2 或 3，和 R_2 是：

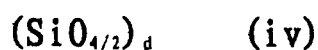
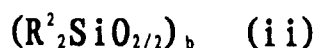
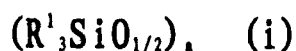


其中 p 是 2 和 R_3 是 C_1-C_4 烷基，或 R_2 是



其中 p 是 3，和其中部分 X 中的至少一部分是 $R_2-(\text{CH}_2-\text{OH})_p$ 。

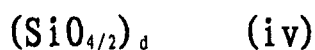
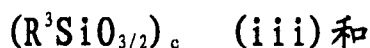
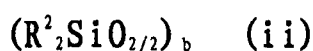
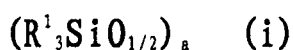
[0009]本发明涉及含下述单元的醇官能的有机硅树脂：



其中 R^1 和 R^2 各自独立地为氢原子、具有 1-8 个碳原子的烷基、

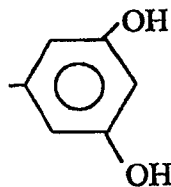
芳基、具有至少 3 个碳原子的不含芳基的醇基，或者具有至少 6 个碳原子的含芳基的醇基， R^3 是具有 1-8 个碳原子的烷基，或芳基， a 的数值小于或等于 0.6， b 的数值为 0 或大于 0， c 的数值大于 0， d 的数值小于 0.5，和 $a+b+c+d=1$ ，条件是当每一 R^2 是甲基时， b 的数值小于 0.3，和条件是每一树脂分子平均具有至少一个醇基。

[0010]本发明的另一实施方案涉及含下述单元的醇官能的有机硅树脂：



其中 R^1 独立地为氢原子、具有 1-8 个碳原子的烷基、芳基、具有至少 6 个碳原子的不含芳基的醇基，或者具有至少 6 个碳原子的含芳基的醇基， R^2 为氢原子、具有 1-8 个碳原子的烷基、芳基、具有至少 3 个碳原子的不含芳基的醇基，或者具有至少 6 个碳原子的含芳基的醇基， R^3 是具有 1-8 个碳原子的烷基，或芳基， a 的数值小于或等于 0.6， b 的数值为 0 或大于 0， c 的数值大于 0， d 的数值小于 0.5，和 $a+b+c+d=1$ ，条件是当每一 R^2 是甲基时， b 的数值小于 0.3，和条件是在醇官能的有机硅树脂内大于 25wt% 的 $R^1 + R^2 + R^3$ 基是苯基。

[0011]对于本发明的目的来说，“醇基”定义为含有至少一个与碳键合的羟基(COH)的任何基团。因此，醇基可含有大于一个 COH 基，例如



[0012]在组分(B)中的醇官能的有机硅树脂内的 R^1 和 R^2 的烷基可例举甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基和辛基，其中烷基典型地为甲基。 R^1 和 R^2 的芳基可例举苯基、萘基、苄基、甲苯基、二甲苯基、联苯基、甲基苯基、2-苯乙基、2-苯基-2-甲基乙基、氯代苯基、溴代

苯基和氟代苯基, 其中芳基典型地为苯基。

[0013] 具有至少 3 个碳原子的不含芳基的醇基可例举通式为 R^4OH 的基团, 其中 R^4 是具有至少 3 个碳原子的二价烃基或具有至少 3 个碳原子的二价烃氧基。 R^4 基可例举选自 $-(CH_2)_x-$ (其中 x 的数值为 3-10)、 $-CH_2CH(CH_3)-$ 、 $-CH_2CH(CH_3)CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2CH(CH_2CH_3)CH_2CH_2CH_2-$ 和 $-OCH(CH_3)(CH_2)_x-$ (其中 x 的数值为 1-10) 的亚烷基。具有至少 3 个碳原子的不含芳基的醇基还可例举通式为 $R^6(OH)CH_2OH$ 的基团, 和 R^6 是通式为 $-CH_2CH_2(CH_2)_xOCH_2CH_2-$ 的基团, 其中 x 的数值为 1-10。

[0014] 具有至少 6 个碳原子的含芳基的醇基可例举通式为 R^5OH 的基团, 其中 R^5 是选自 $(CH_2)_xC_6H_4-$ (其中 x 的数值为 0-10)、 $-CH_2CH(CH_3)(CH_2)_xC_6H_4-$ (其中 x 的数值为 0-10) 和 $-(CH_2)_xC_6H_4(CH_2)_x-$ (其中 x 的数值为 1-10) 的亚芳基。含有芳基的醇基典型地具有 6-14 个原子。

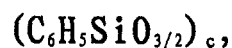
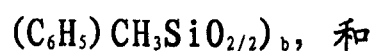
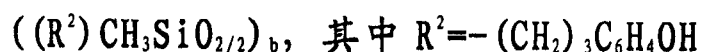
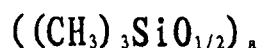
[0015] 在醇官能的有机硅树脂中, a 的典型数值为 0.1-0.6, 或者 0.2-0.4, b 的典型数值为 0-0.4, 或者 0-0.1, c 的典型数值为 0.3-0.8, 或者 0.4-0.8, d 的典型数值为 0-0.3, 或者 0。当每一 R^2 是甲基时, b 的数值小于 0.3 或者小于 0.1。

[0016] 醇官能的有机硅树脂中每一树脂分子平均具有至少一个醇基。典型地, 在醇官能的有机硅树脂上的醇基的当量为 100-1000, 或者 200-800。

[0017] 典型地, 当醇官能的有机硅树脂中 R^1 或 R^2 含有醇基时, 仅一个醇基将存在于每一 R^1 或 R^2 上。

[0018] 醇官能的有机硅树脂可例举:

含下述单元的醇官能的有机硅树脂:



含下述单元的醇官能的有机硅树脂:

$((R^1)(CH_3)_2SiO_{1/2})_a$, 其中 $R^1 = -(CH_2)_3C_6H_4OH$ 和 $(C_6H_5SiO_{3/2})_c$,

含下述单元的醇官能的有机硅树脂:

$((R^1)(CH_3)_2SiO_{1/2})_a$, 其中 $R^1 = -(CH_2)_3C_6H_4OH$ 和 $(CH_3SiO_{3/2})_c$,

含下述单元的醇官能的有机硅树脂:

$((R^1)(CH_3)_2SiO_{1/2})_a$, 其中 $R^1 = -(CH_2)_3OH$ 和 $(C_6H_5SiO_{3/2})_c$,

含下述单元的醇官能的有机硅树脂:

$((R^1)(CH_3)_2SiO_{1/2})_a$, 其中 $R^1 = -(CH_2)_3OH$ $(CH_3SiO_{3/2})_c$ 和 $(C_6H_5SiO_{3/2})_c$,

含下述单元的醇官能的有机硅树脂:

$((CH_3)_3SiO_{1/2})_a$, $((R^2)CH_3SiO_{2/2})_b$, 其中 $R^2 = -(CH_2)_3OH$ $((C_6H_5)CH_3SiO_{2/2})_b$ 和 $(C_6H_5SiO_{3/2})_c$,

含下述单元的醇官能的有机硅树脂:

$((CH_3)_3SiO_{1/2})_a$, $((R^1)(CH_3)_2SiO_{1/2})_a$, 其中 $R^1 = -(CH_2)_3OH$ 和 $(C_6H_5SiO_{3/2})_c$,

含下述单元的醇官能的有机硅树脂:

$((R^1)(CH_3)_2SiO_{1/2})_a$, 其中 $R^1 = -CH_2CH(CH_3)CH_2OH$ $((H)(CH_3)_2SiO_{1/2})_a$ 和 $(C_6H_5SiO_{3/2})_c$, 以及

含下述单元的醇官能的有机硅树脂:

$((R^1)(CH_3)_2SiO_{1/2})_a$, 其中 $R^1 = -(CH_2)_3OH$ $(CH_3SiO_{3/2})_c$,

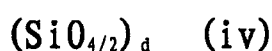
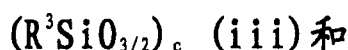
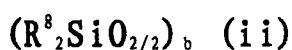
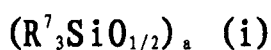
其中 a 的典型数值为 $0.1 - 0.6$, b 的典型数值为 $0 - 0.4$, 和 c 的

典型数值为 0.3 - 0.8。

[0019]可使用醇官能的有机硅树脂，通过配制并使这些有机硅树脂与一些有机物反应，从而制备坚韧、耐水、耐溶剂和耐热的材料。视需要，在醇官能的有机硅树脂中的 $R^1+R^2+R^3$ 基可含有足够高的苯基含量，以提供与其它组分合适的相容性。典型地大于 10wt% 的 $R^1+R^2+R^3$ 基是苯基，和甚至更典型地大于 25wt% 的 $R^1+R^2+R^3$ 基是苯基。

[0020]本发明进一步涉及制备醇官能的有机硅树脂的方法，该方法包括在 (C') 氢化硅烷化催化剂，和任选地 (D') 至少一种溶剂存在下，使

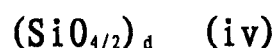
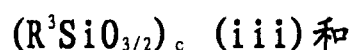
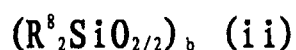
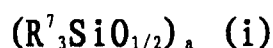
(A') 含下述单元的至少一种氢官能的有机硅树脂：



其中 R^7 和 R^8 各自独立地为具有 1 - 8 个碳原子的烷基，芳基，或氢原子， R^3 、a、b、c 和 d 如上所定义， $a+b+c+d=1$ ，条件是当每一 R^8 是甲基时，b 的数值小于 0.3，条件是在有机硅树脂内存在至少两个与硅键合的氢原子；和 (B') 至少一种乙烯基封端的醇反应。

[0021]本发明另一实施方案涉及制备醇官能的有机硅树脂的方法，该方法包括在 (C') 氢化硅烷化催化剂，和任选地 (D') 至少一种溶剂存在下，使

(A') 含下述单元的至少一种氢官能的有机硅树脂：



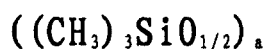
其中 R^7 和 R^8 各自独立地为具有 1 - 8 个碳原子的烷基，芳基，或氢原子， R^3 、a、b、c 和 d 如上所定义， $a+b+c+d=1$ ，条件是当每一 R^8 是甲基时，b 的数值小于 0.3，条件是在有机硅树脂内存在至少两个与

硅键合的氢原子，和条件是大于 30wt%的 $R^7+R^8+R^3$ 基是苯基；和 (B') 至少一种乙烯基封端的醇反应。

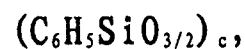
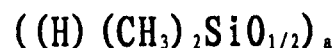
[0022]烷基和芳基如以上列出的一样。典型地，烷基是甲基和芳基是苯基。在组分 (A') 中，a 的典型数值为 0.1 - 0.6，或者 0.2 - 0.4，b 的典型数值为 0 - 0.4，或者 0-0.1，c 的典型数值为 0.3 - 0.8，或者 0.4 - 0.8，d 的典型数值为 0 - 0.3，或者 0。当每一 R^2 是甲基时，b 的数值小于 0.3，或者小于 0.1。典型地，小于 70wt%的 R^3 基是甲基。

[0023]此处所使用的“反应”是指在室温 (20 - 25℃) 下，混合组分 (A') - (C') 和任何任选的组分，或者加热含 (A') - (C') 的组分的混合物到高于室温的温度，例如最多 200℃ 的温度下，然而，优选若加热组分 (A') - (C') 和任何任选的组分，则加热它们到 70℃ - 110℃ 的温度。

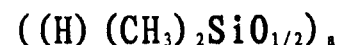
[0024]氢官能的有机硅树脂 (A') 可例举含下述单元的氢官能的有机硅树脂：



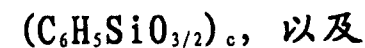
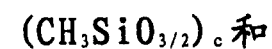
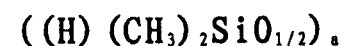
含下述单元的氢官能的有机硅树脂：



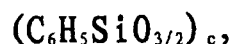
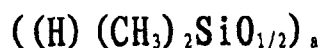
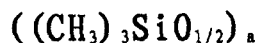
含下述单元的氢官能的有机硅树脂：



含下述单元的氢官能的有机硅树脂：



含下述单元的氢官能的有机硅树脂：



其中在树脂内 a 的典型数值为 0.1 - 0.6, 在树脂内 b 的典型数值为 0 - 0.4, 和在树脂内 c 的典型数值为 0.3 - 0.8。

[0025] 氢官能的有机硅树脂组分 (A') 的含量典型地为 25 - 95wt%, 所述重量百分数以组分 (A') + (B') + (C') + (D') 的总重量为基础。

[0026] 组分 (B'), 即末端不饱和醇, 可例举通式为 $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_x\text{OH}$ 的乙烯基封端的醇, 其中 x 的数值为 1 - 10, 通式为 $\text{CH}_2=\text{CHCH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_x\text{OH}$ 的烯丙基封端的醇, 其中 x 的数值为 1 - 10, 通式为 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_x\text{OH}$ 的甲基烯丙基封端的醇, 其中 x 的数值为 1 - 10, 通式为 $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_xC_6H_4\text{OH}$ 的乙烯基封端的醇, 其中 x 的数值为 1 - 10, 通式为 $\text{CH}_2=\text{CHCH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_xC_6H_4\text{OH}$ 的烯丙基封端的醇, 其中 x 的数值为 1 - 10, 通式为 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_xC_6H_4\text{OH}$ 的甲基烯丙基封端的醇, 其中 x 的数值为 1 - 10。上述中一些典型的末端不饱和醇包括 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OH}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2C_6H_4\text{OH}$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OH}$ 和 $\text{CH}_2=\text{CHCH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)\text{OH}$ 。

[0027] 末端不饱和醇组分 (B') 的用量可以是 5 - 60wt%, 但典型地为 5 - 40wt%, 所述重量百分数以组分 (A') + (B') + (C') + (D') 的总重量为基础。

[0028] 组分 (C'), 即氢化硅烷化催化剂可例举促进组分 (A') 中与硅键合的氢原子与组分 (B') 中乙烯基反应的任何含金属的催化剂。金属可例举钨、铈、钇、钕、铟或铂。

[0029] 含金属的催化剂典型地为含铂的催化剂, 这是因为它们最广泛使用且可获得, 且因为对于本发明的组合物来说, 它们在改进的反应速度方面提供更有利的效果。含铂的催化剂可以是铂金属的化合物或络合物。

[0030] 在本发明的组合物中, 一类典型的含铂催化剂是当氯铂酸与脂族不饱和有机硅化合物如二乙烯基四甲基二硅氧烷反应时获得的

组合物，这是因为它容易分散在有机硅体系内。

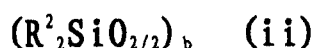
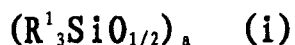
[0031]优选地，组分(C')选自氯铂酸，醇改性的氯铂酸，氯铂酸的烯烃络合物，氯铂酸和二乙烯基四甲基二硅氧烷的络合物，吸附在碳载体上的铂微粒，承载在金属氧化物载体上的铂例如 $\text{Pt}(\text{Al}_2\text{O}_3)$ ，铂黑，乙酰丙酮酸铂，(二乙烯基四甲基二硅氧烷)铂，以 PtCl_2 、 PtCl_4 、 $\text{Pt}(\text{CN})_2$ 为例子的卤化亚铂，卤化亚铂与以乙烯、丙烯和有机乙烯基硅氧烷为例子的不饱和化合物的络合物，苯乙烯六甲基二铂和 $\text{RhCl}_3(\text{Bu}_2\text{S})_3$ 。

[0032]并不较窄地限制所使用的氢化硅烷化催化剂的用量，只要在室温下或者在高于室温的温度下，足够地存在促进组分(A')和(B')之间反应的用量即可。这一催化剂的确切的必须量取决于所使用的特定的催化剂且不容易预测。然而，对于含铂的催化剂来说，相对于每一百万重量份组分(A')+(B')，用量可低至1重量份铂。相对于每一百万重量份组分(A')+(B')，可添加用量为10-120重量份的催化剂，但典型地相对于每一百万重量份组分(A')+(B')，添加量为10-60重量份。

[0033]组分(D')溶剂可以是醇，例如甲醇、乙醇、异丙醇、丁醇或正丙醇，酮如丙酮、甲乙酮或甲基异丁基酮；芳烃，例如苯、甲苯或二甲苯；脂族烃，例如庚烷、己烷或辛烷；二元醇醚，例如丙二醇甲醚、二丙二醇甲醚，丙二醇正丁基醚，丙二醇正丙基醚，或乙二醇正丁基醚，卤代烃如二氯甲烷、1,1,1-三氯乙烷或二氯甲烷、氯仿、二甲亚砷，二甲基甲酰胺，乙腈，四氢呋喃，石油溶剂、溶剂油或石脑油。

[0034]溶剂组分(D')的用量可以最多50wt%，但典型地为20-50wt%，所述重量百分数以组分(A')+(B')+(C')+(D')的总重量为基础。

[0035]本发明还涉及含下述的乳液组合物：(A)含下述单元的醇官能的有机硅树脂：



$(R^3SiO_{3/2})_c$ (iii) 和

$(SiO_{4/2})_d$ (iv)

其中 R^1 和 R^2 各自独立地为氢原子、具有 1-8 个碳原子的烷基、芳基、具有至少 3 个碳原子的不含芳基的醇基，或者具有至少 6 个碳原子的含芳基的醇基， R^3 是具有 1-8 个碳原子的烷基，或芳基， a 的数值小于或等于 0.6， b 的数值为 0 或大于 0， c 的数值大于 0， d 的数值小于 0.5，和 $a+b+c+d=1$ ，和条件是当每一 R^2 是甲基时， b 的数值小于 0.3，和条件是每一树脂分子平均具有至少一个醇基；(B) 至少一种表面活性剂；和 (C) 水。

[0036] 组分 (A) 的醇官能的有机硅树脂如以上所述的一样，其中包括其典型的实施方案。在该乳液组合物中组分 (A) 的含量典型地为 25-75wt%，所述重量百分数以该乳液组合物的总重量为基础。

[0037] 组分 (B) 是至少一种表面活性剂。该表面活性剂可以是阴离子、阳离子、非离子或两性表面活性剂。可独立地或者结合两种或多种使用表面活性剂。合适的阴离子表面活性剂的实例包括碱金属磺化蓖麻醇酸盐，脂肪酸的磺化甘油酯，例如椰子油酸的磺化单甘油酯，磺化单价醇酯的盐，例如 oleyl isethionate 钠，氨基磺酸的酰胺，例如油基甲基氨基乙磺酸的钠盐，脂肪酸腈的磺化产物，例如棕榈腈磺酸酯，磺化芳烃，例如 α -萘单磺酸钠，萘磺酸与甲醛的缩合产物，八氢萘磺酸钠，碱金属烷基硫酸盐，例如月桂基硫酸钠，月桂基硫酸铵或月桂基硫酸三乙醇胺，具有 8 或更多个碳原子的烷基的醚硫酸盐，例如月桂基醚硫酸钠，月桂基醚硫酸铵，烷基芳基醚硫酸钠，和烷基芳基醚硫酸铵，具有 8 或更多个碳原子的 1 或更多个烷基的烷基芳基磺酸酯，以己基苯磺酸钠盐、辛基苯磺酸钠盐、癸基苯磺酸钠盐、十二烷基苯磺酸钠盐、鲸蜡基苯磺酸钠盐和肉豆蔻基苯磺酸钠盐为例子的烷基苯磺酸碱金属盐，聚氧乙烯烷基醚的硫酸酯，其中包括 $CH_3(CH_2)_6CH_2O(C_2H_4O)_2SO_3H$ 、 $CH_3(CH_2)_7CH_2O(C_2H_4O)_{3.5}SO_3H$ 、 $CH_3(CH_2)_8CH_2O(C_2H_4O)_8SO_3H$ 、 $CH_3(CH_2)_{19}CH_2O(C_2H_4O)_4SO_3H$ 和 $CH_3(CH_2)_{10}CH_2O(C_2H_4O)_6SO_3H$ ，烷基萘磺酸的钠盐、钾盐和胺盐。

[0038]阳离子表面活性剂的实例包括各种脂肪酸胺和酰胺及其衍生物，和脂肪酸胺和酰胺的盐。脂族脂肪酸胺的实例包括十二烷胺乙酸盐，十八烷胺乙酸盐，和牛油脂肪酸胺的乙酸盐，具有脂肪酸的芳族胺的同系物，例如十二烷基 analin、衍生于脂族二胺的脂肪酰胺，例如十一烷基咪唑啉，衍生于二取代的胺的脂肪酰胺，例如油基氨基二乙胺，亚乙基二胺的衍生物，季铵化合物及其盐（其可例举牛油基三甲基氯化铵、双十八烷基二甲基氯化铵，双十二烷基二甲基氯化铵，双十六烷基氯化铵，烷基三甲基氢氧化铵，例如辛基三甲基氢氧化铵，十二烷基三甲基氢氧化铵或十六烷基三甲基氢氧化铵，二烷基二甲基氢氧化铵，例如辛基二甲基氢氧化铵，癸基二甲基氢氧化铵，双十二烷基二甲基氢氧化铵，双十八烷基二甲基氢氧化铵，牛油基三甲基氢氧化铵，椰子油，三甲基氢氧化铵，甲基聚氧乙烯椰油氯化铵和二棕榈基羟乙基甲硫酸铵，氨基醇的酰胺衍生物，例如 β -羟乙基硬脂基酰胺和长链脂肪酸的胺盐。

[0039]非离子表面活性剂的实例包括聚氧乙烯烷基醚，聚氧乙烯烷基苯酚醚，聚氧乙烯月桂基醚，聚氧乙烯脱水山梨醇单油酸酯，聚氧乙烯烷基酯，聚氧乙烯脱水山梨醇烷酯，聚乙二醇，聚丙二醇，二甘醇，乙氧化三甲基壬醇，和聚氧亚烷基二元醇改性的聚硅氧烷表面活性剂。

[0040]可使用的两性表面活性剂的实例包括氨基酸表面活性剂和甜菜酸表面活性剂。

[0041]典型的可商购的表面活性剂包括三甲基壬基聚乙二醇醚和含具有 11-15 个直链烷基的聚乙二醇醚醇，例如 2,6,8-三甲基-4-壬基氧基聚乙烯氧基乙醇(6E0) (由 Dow Chemical Company, Midland, MI 以 Tergitol®TMN-6 形式销售)，2,6,8-三甲基-4-壬基氧基聚乙烯氧基乙醇(10E0) (由 Dow Chemical Company, Midland, MI 以 Tergitol®TMN-10 形式销售)，亚烷基氧基聚乙烯氧基乙醇(C₁₁₋₁₅ 仲烷基, 9E0) (由 Dow Chemical Company, Midland, MI 以 Tergitol®15-S-9 形式销售)，亚烷基氧基聚乙烯氧基乙醇(C₁₁₋₁₅ 仲烷基, 15E0) (由 Dow

Chemical Company, Midland, MI 以 Tergitol®15-S-15 形式销售), 具有可变量的环氧乙烷单元的辛基苯氧基聚乙氧基乙醇, 例如辛基苯氧基聚乙氧基乙醇 (40E0) (由 Rohm and Haas Company, Philadelphia, Pa. 以 Triton®X405 形式销售), 以通用商品名 Trycol 获自于 Emery Industries, Mauldin, S. C. 的非离子乙氧化十三烷基醚, 以通用商品名 Aerosol 获自 American Cyanamid Company, Wayne, N. J. 的二烷基磺基琥珀酸酯的碱金属盐, 以商品名 Ethoquad, Ethomeen 或 Arquad 获自 Armak Company, Chicago, Ill. 的聚乙氧化季铵盐和伯脂肪胺的环氧乙烷缩合产物, 和聚氧亚烷基二醇改性的聚硅氧烷。这些优选的表面活性剂也可以以不同商品名获自于其它供应商。

[0042]可用于本发明的表面活性剂还包括衍生于硅氧烷的那些, 脱水山梨醇衍生物, 和脂肪醇衍生物。更具体地说, 合适的表面活性剂包括但不限于脱水山梨醇倍半油酸酯, 脱水山梨醇油酸酯, 脱水山梨醇异硬脂酸酯; 烷氧化醇, 例如乙氧化脂肪醇, 其中包括月桂基聚氧乙烯 (4) 醚、月桂基聚氧乙烯 (7) 醚、月桂基聚氧乙烯 (12) 醚、硬脂基聚氧乙烯 (10) 醚; 聚合硅氧烷的羟化衍生物, 例如二甲聚硅氧烷共聚醇; 羟化聚合硅氧烷的烷化衍生物, 例如鲸蜡基二甲聚硅氧烷共聚醇; 甘油酯, 例如聚甘油基-4-异硬脂酸酯; 及其混合物, 特别是聚合硅氧烷的羟化衍生物、羟化聚合硅氧烷的烷化衍生物和甘油酯的混合物, 最特别是二甲聚硅氧烷共聚醇、鲸蜡基二甲聚硅氧烷共聚醇和聚甘油基-4-异硬脂酸酯的混合物。最优选这种表面活性剂, 即二甲聚硅氧烷共聚醇、脱水山梨醇倍半油酸酯和月桂基聚氧乙烯 (7) 醚的混合物。

[0043]在乳液组合物中, 组分(B)的用量典型地为 1-20wt%, 所述重量百分数以乳液组合物的总重量为基础。

[0044]组分(C)是水。典型地, 水以约 20-80wt%的含量存在, 所述重量百分数以乳液组合物的总重量为基础。

[0045]本发明的乳液组合物可进一步包括香料、防腐剂、维生素、神经酰胺、氨基酸衍生物、脂质体、多元醇, 例如甘油和丙二醇和植

物性药料(植物提取物)和额外的调节剂,例如季聚合物或硅氧烷材料。其它添加剂取决于用途可包括但不限于下述:二元醇,各种形式的维生素 A、维生素 C 和维生素 E,原维生素 B5,防晒剂(这些包括吸收介于约 290 - 320nm 的紫外光 (UV-B 区域) 的那些和吸收 320 - 400 范围内的紫外光 (UV-B 区域) 的那些),保湿剂,防腐剂,例如已知的对羟基苯甲酸酯,润肤剂,吸留剂和酯。特别是当乳液用作化妆品时,其它添加剂可包括颜料。

[0046]本发明的组合物也可含有用于人工晒黑皮肤和/或使皮肤成棕色的试剂(自晒黑剂),例如二羟基丙酮(DHA)。以 100 重量份乳液组合物计,这些任选的成分可以以最多 5 重量份的用量存在于本发明的乳液组合物内,但典型地以 100 重量份乳液组合物计,以 0.1 - 1 重量份的用量存在。此外,可喷雾干燥该乳液,形成树脂/活性剂复合颗粒。

[0047]可通过混合(或者机械搅拌)组分(A) - (C)和任何任选的组分,形成均匀的混合物,从而制备本发明的乳液组合物。这可通过本领域已知的任何常规的混合方法实现,这些方法可列举刮刀、机械搅拌器、含有挡板和/或浆叶的在线混合体系、动力在线混合器、均化器、圆筒辊、三辊磨机、 Σ 形浆式混合机、面包揉面机和双辊磨机。认为混合顺序不是关键的。

实施例

有机硅树脂 A1 - A8

[0048]通过三氟甲磺酸(TFMSA)催化,用去离子水水解苯基三甲氧基硅烷、甲基三甲氧基硅烷和/或苯基甲基二甲氧基硅烷,接着蒸馏除去副产物甲醇。添加 1,1,3,3-四甲基-1,3-二硅氧烷(TMDS)和/或甲基氢环硅氧烷和乙酸,并加热该混合物到 50℃ 3 小时。(任选地还添加六甲基二硅氧烷(HMDS)和额外的乙酸)。借助蒸馏除去甲醇和乙酸甲酯,接着任选地添加更多的乙酸和额外在 50℃ 下加热。添加烃溶剂并用饱和碳酸氢钠水溶液与多份去离子水洗涤混合物,视需要过滤并任选地除去溶剂。下表 1 中列出了各成分的用量。下表 2 中示出了所得产物。

有机硅树脂 B1

[0049]将 6240g 苯基三甲氧基硅烷溶解在 1875.36g 二甲氧基乙烷中，在回流下用 1291.68g 1wt% 盐酸水溶液水解它 1 小时，接着蒸馏除去副产物甲醇和一些溶剂。添加额外 1872g 溶剂和 131.04g 1wt% 含水 HCl，并通过蒸馏除去额外的挥发物。添加额外 2126.4g 二甲氧基乙烷，然后按序用 1181.62g 氯代二甲基硅烷和 80.71g 氯代三甲基硅烷使该结构封端。借助蒸馏除去挥发物，并将产物溶解在 3725.8g 甲苯内，并用多份饱和碳酸氢钠水溶液和水洗涤。添加 406g 水和 2035g 二甲氧基乙烷，并借助蒸馏除去。使用 1218g 水和 2500ml 二甲氧基硅烷重复这一步骤，接着蒸馏除去所有挥发物，得到 4100g 产物。通过 NMR 分析，测定有机硅树脂 B1 的组成为 $M_{0.20}^H T_{0.80}^{Ph}$ 。

有机硅树脂 C1

[0050]在 4.93g 三氟甲磺酸存在下，用 252.3g 去离子水水解 4958.4g 甲基三甲氧基硅烷。添加 5456.4g 1,1,3,3-四甲基-1,3-二硅氧烷(TMDS)和额外 725.8g 去离子水。借助蒸馏除去挥发物，然后将产物混合物溶解在 2210g 己烷内。用饱和碳酸氢钠水溶液和多份去离子水洗涤产物溶液，在硫酸镁上干燥，过滤并除去溶剂。通过 NMR 分析，测定有机硅树脂 C1 的组成为 $M_{0.55}^H T_{0.45}^{Me}$ 。

表1											
试剂重量(g)											产率(g)
有机硅树脂	PhSi (OMe) ₃	MeSi (OMe) ₃	PhMeSi (OMe) ₂	TRMSA	TMDS	MeH 环状 物	HMDS	庚烷	水	乙酸	
A1	4752.0			2.1	1316.3			1299.8	501.0	588.6	4051.6
A2	793.4		364.6	0.6		120.3	162.7	459.0	90.2	212.7	1040.8
A3	2379.5	1634.6		2.3	1316.4			1800.0	500.9	588.6	3385.0
A4	3668.4			1.9	3668.7			1387.5	190.5	1640.1	4578.9
A5	1546.6			0.7	88.7		267.9	527.3	169.2	277.4	1361.0
A6	4572.0			2.2	1316.4			1800.0	500.9	588.6	4050.3
A7	119.0	165.5		0.2	88.7			246.8 (甲苯)	37.9	39.6	480.2 (溶液)
A8	204.4	204		0.19	88.7			228.1 (甲苯)	37.9	39.6	431.6 (溶液)

表 2	
有机硅树脂	氢官能的有机硅树脂
A1	$M_{0.41}^H T_{0.59}^{Ph}$
A2	$M_{0.195} D_{0.202}^H D_{0.202}^{Ph} T_{0.303}^{Ph}$
A3	$M_{0.393}^H T_{0.304}^{Me} T_{0.303}^{Ph}$
A4	$M_{0.634}^H T_{0.366}^{Ph}$
A5	$M_{0.266} M_{0.098}^H T_{0.637}^{Ph}$
A6	$M_{0.40}^H T_{0.60}^{Ph}$
A7*	$M_{0.4}^H T_{0.4}^{Me} T_{0.2}^{Ph}$
A8*	$M_{0.4}^H T_{0.5}^{Me} T_{0.1}^{Ph}$

*近似组成

在上表 2 中:

M 表示 $(CH_3)_3SiO_{1/2}$

M^H 表示 $H(CH_3)_2SiO_{1/2}$

D^H 表示 $H(CH_3)SiO_{2/2}$

D^{Ph} 表示 $C_6H_5(CH_3)SiO_{2/2}$

T^{Me} 表示 $CH_3SiO_{3/2}$

T^{Ph} 表示 $C_6H_5SiO_{3/2}$

实施例 1-12

[0051] 添加催化剂量的 1%Pt (Al_2O_3), 接着添加烯丙基醇或者烯丙基苯酚。在 70-110℃ 下加热该混合物, 直到 SiH 被消耗, 这可通过跟踪在 FTIR 光谱内其峰值 ($\sim 2165cm^{-1}$) 的消失来测定。任选地, 添加三苯基膦和炭黑。过滤产物混合物并除去溶剂。下表 3 示出了有机硅树脂类型、试剂重量、产率和树脂组成。

表 3								
			试剂重量(g)					
实施例	醇官能的有机硅树脂组合物(CSR)	有机硅树脂类型	有机硅树脂用量	烯丙醇*	烯丙基苯酚 [^]	二甲苯	1% Pt/ Al ₂ O ₃	产率(g)
Ex1	$M_{0.193}D_{0.156}^{Ph}T_{0.228}^{Ph}$ 0.395	A2	250.1		65.2	167.0	1.2	303.7
Ex2	$M_{0.387}^{Ph}T_{0.586}^{Ph}$	A1	250.2		140.6	107.8	1.3	375.9
Ex3	$M_{0.196}^{Ph}T_{0.780}^{Ph}$	B1	250.0		63.1	250.0	1.3	N/A
Ex4	$M_{0.60}^{PrOH}T_{0.378}^{Ph}$	A4	253.1	305.6		250.1	0.8	343.4
Ex5	$M_{0.355}^{PrOH}T_{0.314}^{Me}T_{0.314}^{Ph}$	A3	249.9	196.5		250.0	1.8	301.9
Ex6	$M_{0.387}^{PrOH}T_{0.583}^{Ph}$	A1	250.0	166.0		251.0	2.1	297.0
Ex7	$M_{0.196}D_{0.172}^{PrOH}T_{0.208}^{Ph}T_{0.397}^{Ph}$	A2	227.9	73.6		151.9	2.0	248.8
Ex8	$M_{0.180}^{PrOH}T_{0.793}^{Ph}$	B1	250.1	74.6		250.1	3.6	268.9
Ex9	$M_{0.263}D_{0.082}^{PrOH}T_{0.628}^{Ph}$	A5	249.8	37.1		251.4	2.5	268.9
Ex10**	$M_{0.372}^{PrOH}T_{0.415}^{Me}T_{0.192}^{Ph}$	A7	480.2 (溶液)	209.1			1.0	288.0
Ex11	$M_{0.502}^{PrOH}T_{0.450}^{Me}$	C1	250.2	345.7		250.3	0.8	348.2
Ex12**	$M_{0.361}^{PrOH}T_{0.517}^{Me}T_{0.101}^{Ph}$	A8	431.6 (溶液)	209.1			0.9	260.5

**—配方包括 0.04g 三苯基膦

在上表 3 中:

M^{PrOH} 表示 $(HO(CH_2)_3)(CH_3)_2SiO_{1/2}$

D^{Ph} 表示 $(C_6H_5)(CH_3)SiO_{1/2}$

D^{PrOH} 表示 $(HO(CH_2)_3)(CH_3)SiO_{1/2}$

T^{Ph} 表示 $C_6H_5SiO_{3/2}$

M^{Me} 表示 $(HOC_6H_4(CH_2)_3)(CH_3)_2SiO_{1/2}$

T^{Me} 表示 $CH_3SiO_{3/2}$

D^{Me} 表示 $(HOC_6H_4(CH_2)_3)(CH_3)SiO_{1/2}$

*烯丙醇: 表示 $CH_2=CHCH_2OH$

M 表示 $(CH_3)_2SiO_{1/2}$

[^]烯丙基苯酚: 表示 $CH_2=CHCH_2C_6H_4OH$

D 表示 $(CH_3)_2SiO_{2/2}$

实施例 13

[0052] 将以上制备的有机硅树脂之一任选地溶解在甲苯内并加热到 70-100℃。添加催化量 0.52% 的铂(二乙烯基四甲基二硅氧烷)(铂催化剂), 接着添加甲基烯丙醇。在 70-110℃ 下加热该混合物, 直到 SiH 被消耗, 这通过跟踪在 FTIR 光谱内其峰值 ($\sim 2165cm^{-1}$) 的消失来

测定。任选地过滤产物混合物并除去溶剂。下表 4 示出了有机硅树脂类型、试剂重量、产率和树脂组成。

表 4						
试剂重量 (g)						
实施 例	醇官能的有机硅树脂 脂组合物 (CSR)	有机硅树脂 脂类型	SiH 树脂	甲基烯丙 醇*	铂催化剂	产率 (g)
13	$M^{iBuOH}_{0.310} M^H_{0.052} T^{Ph}_{0.609}$	A6	50	67	0.75	73.9

在上表 4 中:

M^{iBuOH} 表示 $(HOCH_2CH(CH_3)CH_2)(CH_3)_2SiO_{1/2}$

M^H 表示 $(H)(CH_3)_2SiO_{1/2}$

T^{Ph} 表示 $C_6H_5SiO_{3/2}$

*甲基烯丙醇表示 $CH_2=C(CH_3)CH_2OH$

实施例 14 和 15

[0053] ORGANOSILICASOL™ IPA-ST - 在异丙醇内 30 % 固体的 10-15nm 的胶态氧化硅分散体, 获自 Nissan Chemicals Ind.Ltd., 日本。

DOW CORNING® Z-6124Silane - 苯基三甲氧基硅烷, 获自 Dow Corning Corp., Midland MI.

DOW CORNING® 3-7010 Fluid - 四甲基二硅氧烷, 获自 Dow Corning Corp., Midland MI.

FC-24 - 三氟甲磺酸, 获自 3M, St. Paul, Minn. .

三苯基膦 - 获自 Sigma-Aldrich Chemical Co. Milwaukee WI.

DARCO® G-60 活性炭, 获自 Norit Americans, Inc. Corporation Amersfoort The Kingdom of Netherlands Georgia.

烯丙醇 (Sigma-Aldrich Chemical Co. Milwaukee WI).

四乙氧基硅烷 (Sigma-Aldrich Chemical Co. Milwaukee WI).

实施例 14

[0054] 用 42.9g 水和 0.12g 浓盐酸水解 225.0g 苯基三甲氧基硅烷和 111.5g ORGANOSILICASOL™ IPA-ST 的混合物。在加热至回流 15 分

钟之后, 添加 256.8g 甲苯、76.2g 四甲基二硅氧烷和 0.36g 三氟甲磺酸, 并在 65℃ 下加热混合物 3 小时。借助蒸馏除去挥发物, 并添加 2.4g 碳酸钙。过滤该混合物并借助蒸馏除去额外的溶剂。添加 1.38g 1wt%Pt/Al₂O₃ (催化剂) 和 197.8g 烯丙醇, 并加热混合物至回流 2.5 小时。添加 0.06g 三苯基膦和 1g DARCO® G-60。过滤该混合物, 并借助蒸馏真空除去溶剂, 得到 293.2g 不透明无色液体。通过 Si²⁹ NMR 分析该树脂, 和发现具有下述组成: $M^{PrOH}_{0.38}T^{Ph}_{0.41}Q_{0.21}$ 。

实施例 15

[0055] 在 2 升烧瓶中引入 93.8g 四乙氧基硅烷、356.9g 苯基三甲氧基硅烷、108.1g 二甲基二甲氧基硅烷、在 2.1g 水内预混合的 0.3g 三氟甲磺酸。加热该混合物到 50℃ 1 小时, 然后用 91.6g 额外的水进一步水解。添加 200g 甲苯、93.8g 四甲基二硅氧烷和 148.0g 乙酸, 并继续在 50℃ 下加热 2 小时。在借助蒸馏除去挥发物之后, 用碳酸氢钠溶液和水洗涤该混合物, 然后借助共沸蒸馏干燥, 得到具有 43% 非挥发物含量的澄清溶液。将约 767.6g 这一溶液加热到 95℃, 接着添加 1.84g 1%Pt/Al₂O₃ 和 154.4g 烯丙醇, 然后在回流下加热 15 小时。接下来添加约 0.074g 三苯基膦和约 1g 炭黑。过滤该混合物并借助蒸馏除去挥发物, 接着溶解在 125g 乙酸丁酯内, 得到略微混浊的无色产物溶液 (75% 固体)。产物的 Si²⁹ NMR 分析表明具有下述组成: $M^{PrOH}_{0.26}D_{0.21}T^{Ph}_{0.41}Q_{0.10}$, 其中 M^{PrOH}、D、T^{Ph} 和 Q 如上所定义。

实施例 16 - 23, 对照和对比例 1

[0056] 多元醇: Desmophen®870 BA 是 Bayer Corporation (Pittsburgh, PA) 供应的在乙酸丁酯内提供的羟基官能的聚丙烯酸酯树脂 (70% 固体)。

异氰酸酯: Desmodur N-3390 是 Bayer Corporation (Pittsburgh, PA) 供应的在乙酸丁酯内提供的基于六亚甲基二异氰酸酯 (HDI) 的聚异氰酸酯 (90% 固体)。

BA: 乙酸正丁酯。

Linear 是 3-羟丙基封端的聚二甲基硅氧烷。

对照涂料仅仅含有以上所述的多元醇、异氰酸酯和 BA。

[0057]再涂布性：相对于具体的涂料配方，规定这一试验的条件（施涂方法，膜厚和固化方案）。在起始固化之后，用相同的油漆配方单面涂布该样品。在固化该第二涂层之后，就该第二涂层润湿下面膜的能力评定面板。

5 - 优良的润湿和流动，没有膜缺陷，例如缩孔和鱼眼

4 - 轻微的去润湿和/或边缘收缩；最小的缺陷

3 - 适中的去润湿和/或边缘收缩；最小的缺陷

2 - 大量的去润湿和/或边缘收缩；少数缺陷

1 - 大量的去润湿和/或边缘收缩；许多缺陷

0 - 严重的去润湿和/或边缘收缩；大量的缺陷

[0058]将上述异氰酸酯，上述多元醇，上表 3 中制备的醇官能的有机硅树脂之一（在表 5 中用 CSR 表示），和乙酸正丁酯（溶剂）加入到混合器皿中，并采用刮刀剧烈地搅拌。在抛光的钢板上进行试验。借助 6mil 湿膜涂布器施涂该配方。使涂布的面板空气干燥 15 分钟，然后在 265°F 下烘箱固化 30 分钟。评价固化膜的外观，其中 1=差和 5=优良，和表 5 记录了这些数值。

[0059]然后，采用相同配方 (like on like)，垂直于起始涂层涂布固化膜，并固化与第一涂层相同的第二涂层（空气干燥 15 分钟，然后在 265°F 下烘箱固化 30 分钟）。表 5 中评价并记录了每一配方的再涂布性。

表5 涂料配方(重量g)											
组分	对照	Ex16	Ex17	Ex18	Ex19	Ex20	Ex21	Ex22	Ex23	Cex1	在 CSR 内的苯基 wt%
多元醇	15.5	11.4	12.5	12.7	14.2	13.2	12.2	12.1	11.1	13.5	
BA	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2	2.7	3.2	3.2	3.2	3.2	
Ex4 CSR		1.5									35.3
Ex5 CSR			1.6								40
Ex6 CSR				1.6							56.6
Ex7 CSR					1.7						62.2
Ex14 CSR						2.2					52
Ex10 CSR							1.6				34
Ex12 CSR								1.6			21
Ex11 CSR									1.5		0
Linear										1.7	0
异氰酸酯	6.3	6.3	6.3	6.3	6.3	6.3	6.3	6.3	6.3	6.3	
总计	25	22	24	24	25	24	23	23	22	25	
有机硅树脂 wt% (固体)	0	10	10	10	10	10	10	10	10	10	
起始涂层质量 1=差 5=完美	3	4	1*	4	3	3	1*	1*	1*	2*	
再涂布性(like on like) 1=差 5=完美	2	4	2	4	3	3	3	1	1	1	

1* - 严重的桔皮缺陷

2* - 均匀但混浊

[0060]在所述的固化条件下固化表5所列的所有涂料配方成干燥膜。若苯基含量足够提供与其它涂料组分的相容性的话,则用醇官能的树脂制备的涂层产生可容易地再涂布的良好质量的涂层。在使用与对照涂料配方相同的异氰酸酯和多元醇的情况下,要求超过 25wt%的苯基以实现良好的相容性和涂层质量。使用直链醇官能的二甲基硅氧烷材料制备的对比涂层(Cex1)显示出差的涂层质量和差的再涂布性。

实施例 24

[0061]称取约 6g 在 22℃下粘度为 4.7Pa.s 的 Ex4 CSR 放入 20ml

小瓶内，接着放入 0.20g HLB 为 10.6 的 C_{12-14} 仲醇乙氧化物(获自 Dow Chemical Company, Midland MI 的 Tergitol® 15-S-5)、0.20g HLB 为 18.0 的 C_{12-14} 仲醇乙氧化物(获自 Dow Chemical Company, Midland MI 的 Tergitol® 15-S-40)和 3.6g DI(去离子)水。使用配有微型尖头(microtip)的实验室超声处理器(Fisher Model 550 Sonic Dismembrator)，对组合物进行高剪切。该尖头放置在液面下方约 1cm 处，且经 20 秒给与超声探针电压到最大功率 550 瓦特的 50%。一旦给与超声探针电压，则几乎马上开始形成乳状白色乳液。从探针中取出小瓶，将盖帽放置在小瓶上并摇动该小瓶。使小瓶返回到超声探针中，并在相同的功率设定值下给与探针电压另外 30 秒的时间段。再次取出小瓶，盖上盖帽并摇动，然后返回到超声探针中。反复这一工序，以便小瓶的内容物经历 80 秒的超声处理。所得组合物由约 60wt%具有下述粒度特征的醇官能的有机硅树脂的含水的油/水乳液组成： $D(v, 0.5)=0.742\mu m$ 和 $D(v, 0.9)=3.22\mu m$ 。