



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104080870 B

(45)授权公告日 2016.12.07

(21)申请号 201280068493.1

(22)申请日 2012.12.18

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 104080870 A

(43)申请公布日 2014.10.01

(30)优先权数据
13/329,430 2011.12.19 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2014.07.30

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/US2012/070277 2012.12.18

(87)PCT国际申请的公布数据
W02013/096272 EN 2013.06.27

(73)专利权人 莫门蒂夫性能材料股份有限公司
地址 美国纽约州

(72)发明人 N.P.艾耶 L.黄 V.库马
C.盖斯曼 C.康多斯 S-C.苏

(74)专利代理机构 北京市柳沈律师事务所
11105

代理人 孙梵

(51)Int.Cl.
C09D 183/06(2006.01)
C08G 77/14(2006.01)
C09J 183/06(2006.01)

(56)对比文件
US 2007/0179268 A1,2007.08.02,
DE 102007038313 A1,2009.02.19,
DE 102007038314 A1,2009.04.16,
DE 102011111757 A1,2013.02.28,
CN 101367985 A,2009.02.18,
Christopher M. Byrne等.EPOXYSILANE
OLIGOMER FOR PROTECTIVE COATINGS.《JCT
Coatings Tech》.2010,第7卷(第10期),

审查员 黄淑芬

权利要求书5页 说明书20页 附图2页

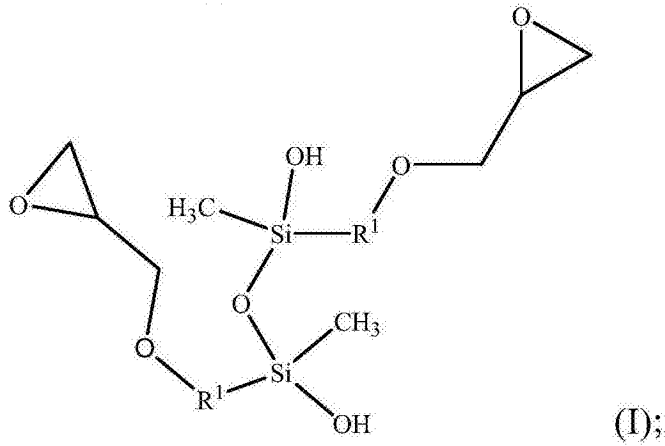
(54)发明名称

含环氧基团的聚硅氧烷低聚物组合物、其制备方法及其用途

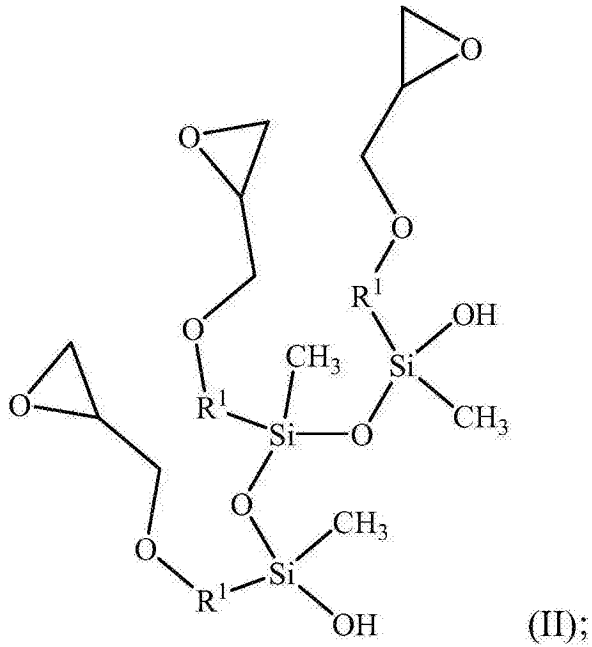
(57)摘要

本发明涉及稳定的、零或低VOC的含环氧基团的聚硅氧烷低聚物组合物,其可为包含有机树脂的组合物提供高度的耐化学性,而同时保持或改善这些含有机树脂的组合物的挠性,本发明还涉及制备含环氧基团的聚硅氧烷低聚物组合物的方法,并且涉及这些组合物在包含它们的涂料、密封剂、粘合剂、和复合材料中的用途。

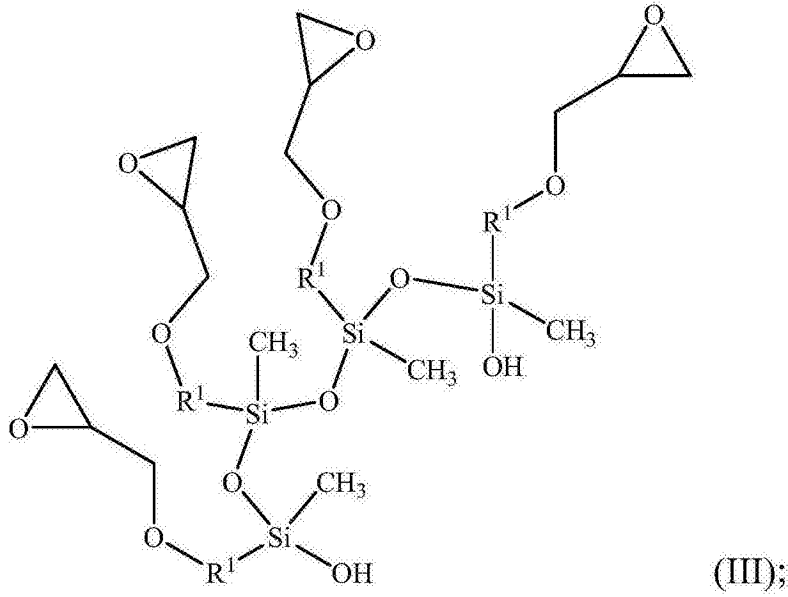
1. 含环氧基团的聚硅氧烷低聚物组合物,其包含,
(i)5至65摩尔%式(I)的聚硅氧烷:



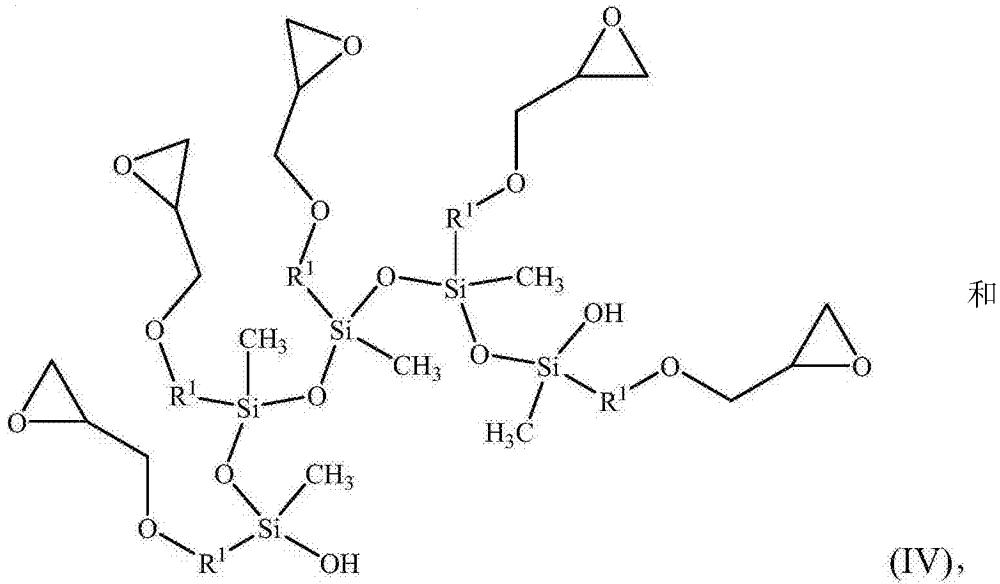
- (ii)10至55摩尔%式(II)的聚硅氧烷:



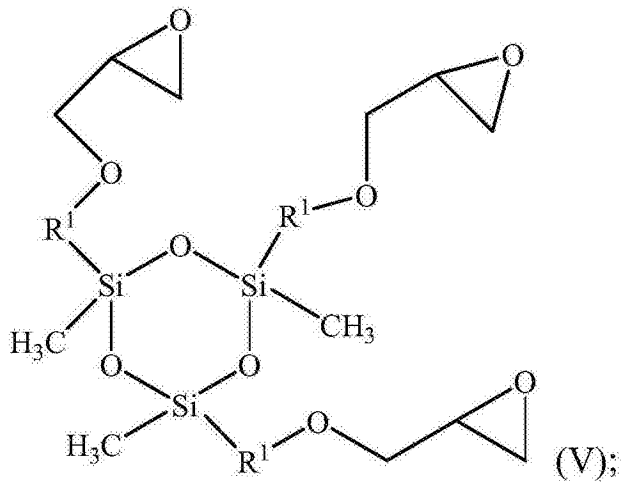
- (iii)5至45摩尔%式(III)的聚硅氧烷:



(iv) 1至20摩尔%式(IV)的聚硅氧烷:



(v) 0.1至20摩尔%式(V)的聚硅氧烷:



其中R¹每次出现时为-CH₂CH₂CH₂-, 组分(i)、(ii)、(iii)、(iv)和(v)的摩尔%基于组分

(i)、(ii)、(iii)、(iv)和(v)的摩尔量的总和。

2. 权利要求1的含环氧基团的聚硅氧烷低聚物组合物,其中组分(i)为9至30摩尔%,组分(ii)为30至50摩尔%;组分(iii)为20至40摩尔%;组分(iv)为5至18摩尔%;组分(v)为2至8摩尔%,其中组分(i)、(ii)、(iii)、(iv)和(v)的摩尔%基于组分(i)、(ii)、(iii)、(iv)和(v)的摩尔量总和。

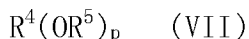
3. 权利要求2的含环氧基团的聚硅氧烷低聚物组合物,其中组分(i)为10至20摩尔%,组分(ii)为35至48摩尔%;组分(iii)为25至35摩尔%;组分(iv)为7至15摩尔%;组分(v)为3至6摩尔%,其中组分(i)、(ii)、(iii)、(iv)和(v)的摩尔%基于组分(i)、(ii)、(iii)、(iv)和(v)的摩尔量总和。

4. 权利要求1的含环氧基团的聚硅氧烷低聚物组合物,其中所述聚硅氧烷低聚物组合物的粘度为50厘斯至250厘斯,在20℃根据ASTM方法D-1545测得。

5. 权利要求1的含环氧基团的聚硅氧烷低聚物组合物,其中所述聚硅氧烷低聚物组合物的数均分子量为500克/摩尔至700克/摩尔。

6. 权利要求1的含环氧基团的聚硅氧烷低聚物组合物,其中所述聚硅氧烷低聚物组合物含有小于1wt%的可释放醇,基于组分(i)、(ii)、(iii)、(iv)和(v)的重量总和。

7. 权利要求1的含环氧基团的聚硅氧烷低聚物组合物,其还包含具有式(VII)的稳定剂:



其中:

R^4 是硼原子, $HP(=O)(-)_2$ 基团, $P(=O)(-)_3$ 基团, $R^6C(=O)(-)$ 基团, 包含3至20个碳原子的多价烃基, 或包含3至20个碳原子的多价杂烃基;

R^5 各自独立地为氢, $R^6C(=O)(-)$ 基团, 或包含1至6个碳原子的烃基;

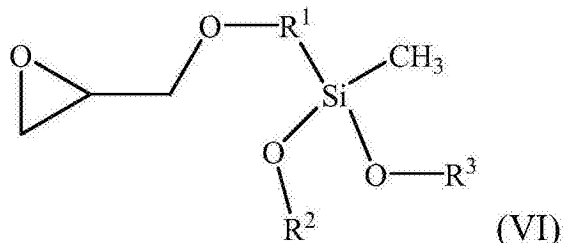
R^6 各自独立地为包含1至5个碳原子的一价烃基; 和

p 为整数1至6。

8. 权利要求7的含环氧基团的聚硅氧烷低聚物组合物,其中所述稳定剂选自硼酸, 磷酸, 亚磷酸, 乙酸, 乙酸酐, 甘油, 2-甲基-1,3-丙二醇, 1-甲氧基-2,3-丙二醇, 1,2-己二醇, 和2,3-二甲基-2,3-丁二醇。

9. 制备权利要求1的含环氧基团的聚硅氧烷低聚物组合物的方法, 包括:

(a) 在2至15摩尔水/摩尔硅烷和在10℃至100℃的温度使通式(VI)的硅烷水解从而得到包含硅烷醇和醇的中间体,



其中:

R^1 是 $-CH_2CH_2CH_2-$;

R^2 是包含1至3个碳原子的一价烷基; 和

R^3 是包含1至3个碳原子的一价烷基;

(b)通过蒸馏移除醇;和

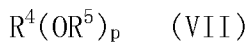
(c)移除水以将所述硅烷醇缩合成所需聚硅氧烷低聚物组合物,该组合物包含5至65摩尔%式(I)的聚硅氧烷、10至55摩尔%式(II)的聚硅氧烷、5至45摩尔%式(III)的聚硅氧烷、1至20摩尔%式(IV)的聚硅氧烷、和0.1至20摩尔%式(V)的聚硅氧烷,其中式(I)、(II)、(III)、(IV)和(V)如上定义,其中组分(i)、(ii)、(iii)、(iv)和(v)的摩尔%基于组分(i)、(ii)、(iii)、(iv)和(v)的摩尔量总和,

从而制备权利要求1的聚硅氧烷低聚物组合物。

10. 权利要求9的方法,其中所述步骤(b)在0.1千帕至200千帕的压力进行。

11. 权利要求9的方法,其中所述步骤(c)在0.1千帕至200千帕的压力进行。

12. 权利要求9的方法,其中所述方法进一步包括将具有式(VII)的稳定剂添加到步骤(c)的所述的所需聚硅氧烷低聚物组合物中:



其中:

R^4 是硼原子,HP(=O)(-)₂基团,P(=O)(-)₃基团, $R^6C(=O)(-)$ 基团,包含3至20个碳原子的多价烃基,或包含3至20个碳原子的多价杂烃基;

R^5 各自独立地为氢, $R^6C(=O)(-)$ 基团,或包含1至6个碳原子的烃基;

R^6 各自独立地为包含1至5个碳原子的一价烃基;和

p为整数1至6。

13. 权利要求12的方法,其中所述稳定剂选自硼酸,磷酸,亚磷酸,乙酸,乙酸酐,甘油,2-甲基-1,3-丙二醇,1-甲氧基-2,3-丙二醇,1,2-己二醇,和2,3-二甲基-2,3-丁二醇。

14. 权利要求9的方法,其中所述方法进一步包括在水解催化剂的存在下进行步骤(a)的反应。

15. 权利要求14的方法,其中所述催化剂选自金属盐,羧酸,无机酸或金属螯合物。

16. 一种组合物,其包含:

(i) 权利要求1的含环氧基团的聚硅氧烷低聚物组合物;

(ii) 包含至少一个官能团的有机树脂,所述官能团选自:环氧基团,羧酸基团,羧酸根阴离子,氨基,酰脲基,氨基甲酸酯基团,巯基,羟基,烷氧基甲硅烷基和异氰酸根合;和

(iii) 至少一种另外的组分,选自:溶剂,表面活性剂,颗粒状金属,颜料,生物灭杀剂,填料,触变胶,催化剂,固化剂,和流平剂。

17. 权利要求16的组合物,其中所述有机树脂(ii)是环氧树脂,异氰酸酯封端的聚合物,烷氧基甲硅烷基封端的聚氨酯,烷氧基甲硅烷基封端的聚醚,聚酰胺,聚乙酸乙烯基酯,聚乙烯基醇,聚碳酸酯,多胺,烯炔和(甲基)丙烯酸类的共聚物,(甲基)丙烯酸酯和(甲基)丙烯酸的共聚物,烯炔、(甲基)丙烯酸酯和(甲基)丙烯酸的三元共聚物,酚类树脂,或其组合。

18. 权利要求16的组合物,其中所述有机树脂(ii)是乳液或分散体。

19. 权利要求16的组合物,其中所述有机树脂(ii)是选自以下的环氧树脂:双酚A的二缩水甘油醚,双酚F的二缩水甘油醚,环氧酚类线型酚醛清漆树脂,双酚的缩水甘油醚,脂族多元醇的缩水甘油醚,缩水甘油基酰胺,缩水甘油胺,硫代缩水甘油基树脂,二羧酸的缩水甘油酯,四苯酚乙烷的四缩水甘油醚,环氧甲酚线型酚醛清漆,及其组合。

20. 权利要求16的组合物,其中所述固化剂选自二羧酸,羧酸酐,吡丙啶,脂肪酸聚酰胺,双氰胺,丙烯酰胺,咪唑,酰肼,亚乙基亚胺,硫脲,磺胺,三聚氰二胺,三聚氰胺,脲,多胺,咪唑啉-多胺,和多胺-酰胺。

21. 权利要求16的组合物,其中所述溶剂选自水,醇,酮,酯,酰胺,醚-醇,及其混合物。

22. 权利要求16的组合物,其中所述组合物是涂料,密封剂,粘合剂或复合材料。

23. 权利要求22的组合物,其中所述涂料选自粉末涂料,转化涂层,钝化涂料,底涂料,高固体涂料,水性涂料,溶剂型涂料,电镀涂料和硬涂料。

24. 权利要求23的组合物,其中所述涂料选自转化涂层和钝化涂料。

25. 一种基底,其具有施涂于其的权利要求16的组合物。

26. 权利要求25的基底,其中所述组合物是固化的。

含环氧基团的聚硅氧烷低聚物组合物、其制备方法及其用途

技术领域

[0001] 本发明涉及含环氧基团的聚硅氧烷低聚物组合物、其制备方法及其用途。

背景技术

[0002] 已知单体环氧官能的硅烷在涂料、粘合剂、密封剂和复合材料应用中的用途。最近，公开了低聚环氧官能的硅烷作为水性涂料的重要组分。例如，美国专利7,732,552和7,893,183公开了水基涂料组合物，其包含单体环氧官能的硅烷和一种或多种任选成分，例如表面活性剂、pH调节剂、助溶剂、单体硅烷、粘合剂、交联剂和颜料糊剂分散体。这些低聚环氧官能的硅烷由缩水甘油氧基硅烷和/或具有2或3个烷氧基的脂环族环氧硅烷和小于1.5当量的水在催化剂的存在下制备，其中在反应期间连续进料水。

[0003] 低聚环氧官能的硅烷也可以通过其它方法制备。例如，美国专利申请公开2010/0191001公开了低聚环氧官能的硅烷，其通过使用0.001至小于5摩尔水/摩尔硅烷的烷氧基官能团且不使用除硼酸之外的任何其它水解或缩合催化剂作为水解催化剂和缩合组分来制备。

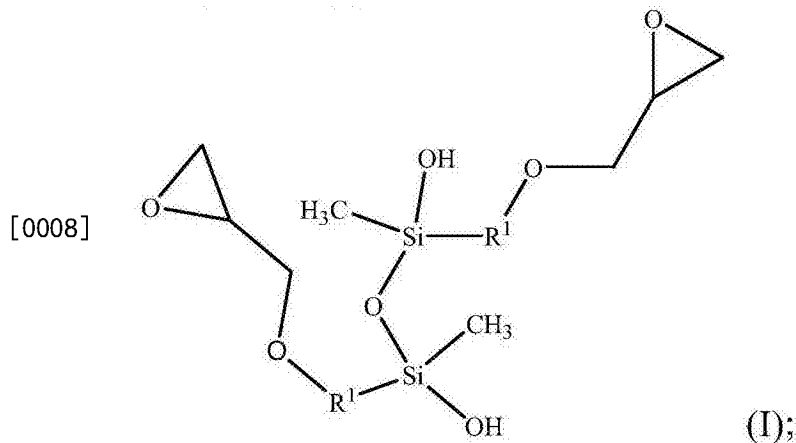
[0004] 遗憾的是，尽管在涂料组合物中使用低聚环氧官能的硅烷可以改善涂层的耐化学性，但是可能损害涂层的挠性，这是由于与使用高分子量低聚环氧官能的硅烷有关的较高度度的交联所致。此外，现有技术公开的包含低分子量环氧官能的硅烷低聚物的涂料中醇形式的挥发性有机化合物(VOC)的排放量可较高，这是由于单体环氧官能的烷氧基硅烷的部分水解所致。

[0005] 因此，涂料行业中持续需要一种稳定的、零或低VOC的含环氧基团的聚硅氧烷低聚物组合物，其改善涂层的耐化学性，而同时保持或改善包含该含环氧基团的聚硅氧烷低聚物组合物的涂层的挠性，本发明可满足这种需求。

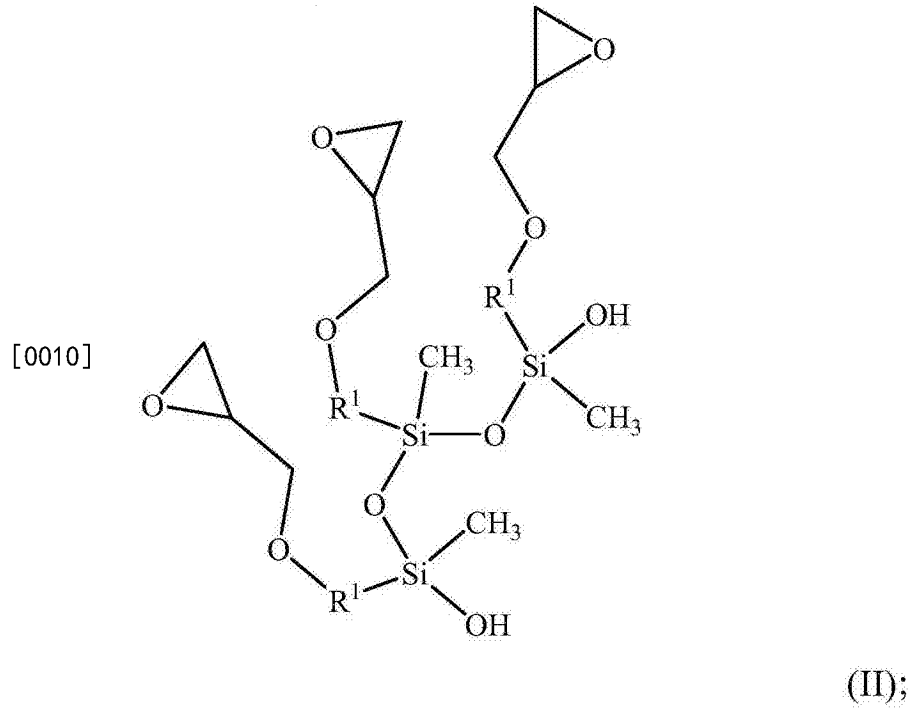
发明内容

[0006] 一方面，本发明涉及含环氧基团的聚硅氧烷低聚物组合物，其包含：

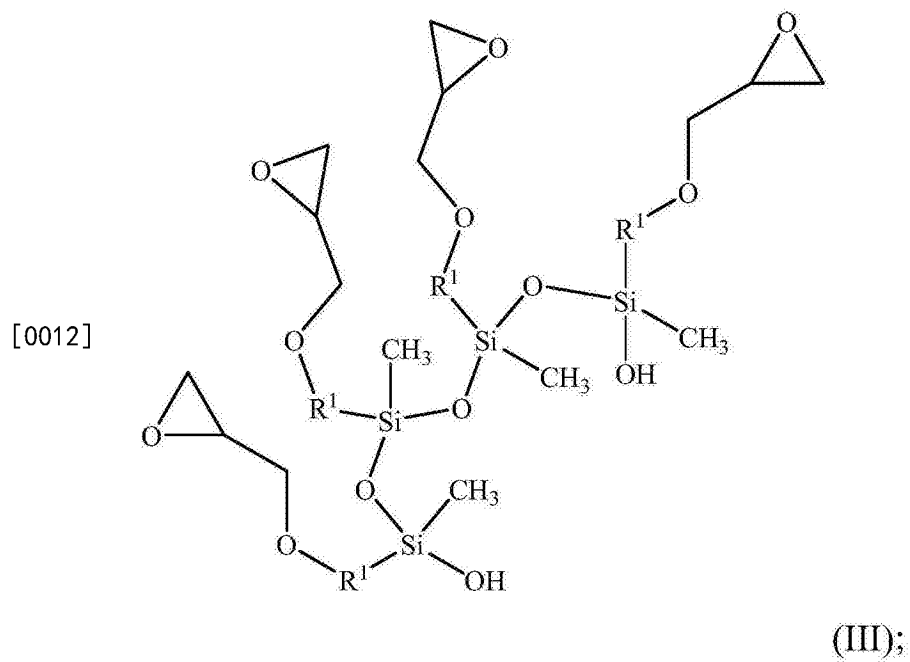
[0007] (i) 5至65摩尔%式(I)的聚硅氧烷：



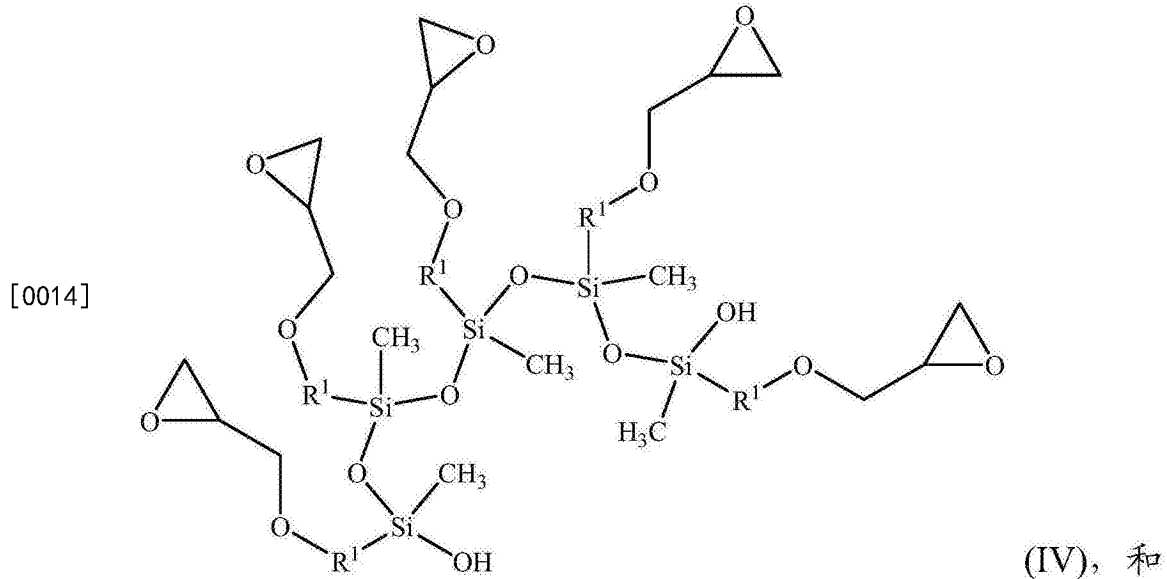
[0009] (ii) 0至55摩尔%式(II)的聚硅氧烷:



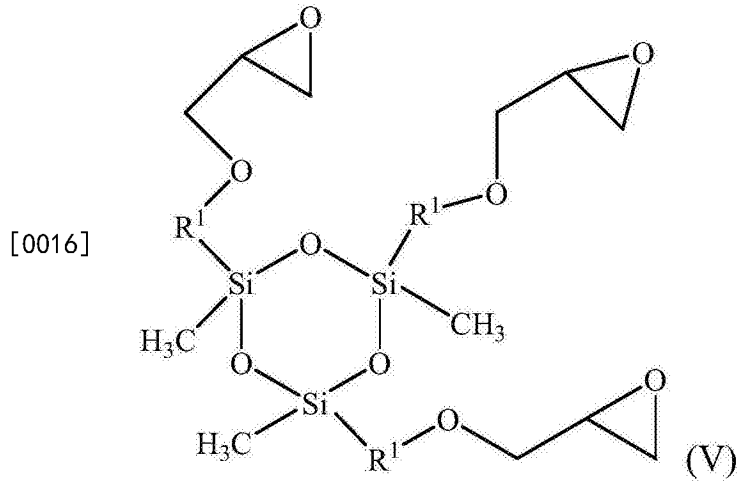
[0011] (iii) 5至45摩尔%式(III)的聚硅氧烷:



[0013] (iv) 1至20摩尔%式(IV)的聚硅氧烷:



[0015] (v) 0.1至20摩尔%式(V)的聚硅氧烷:

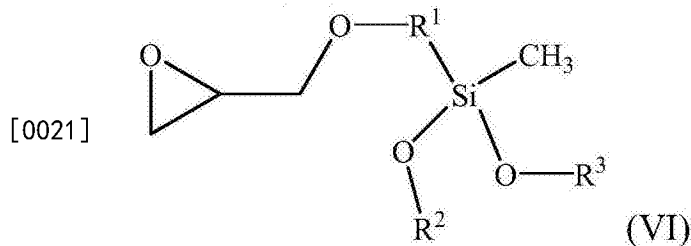


[0017] 其中R¹每次出现时为-CH₂CH₂CH₂-, 组分(i)、(ii)、(iii)、(iv)和(v)的摩尔%基于组分(i)、(ii)、(iii)、(iv)和(v)的摩尔量的总和。

[0018] 在另一种实施方式中, 本发明含环氧基团的组合物进一步包含稳定剂。

[0019] 本发明含环氧基团的聚硅氧烷低聚物组合物可以通过包括以下步骤的方法制备:

[0020] (a) 在2至15摩尔水/摩尔硅烷和任选的水解催化剂的存在下在10°至100°C的温度使通式(VI)的硅烷水解从而得到包含硅烷醇和醇的中间体,



[0022] 其中:

[0023] R¹是-CH₂CH₂CH₂-;

[0024] R²是包含1至3个碳原子的一价烷基; 和

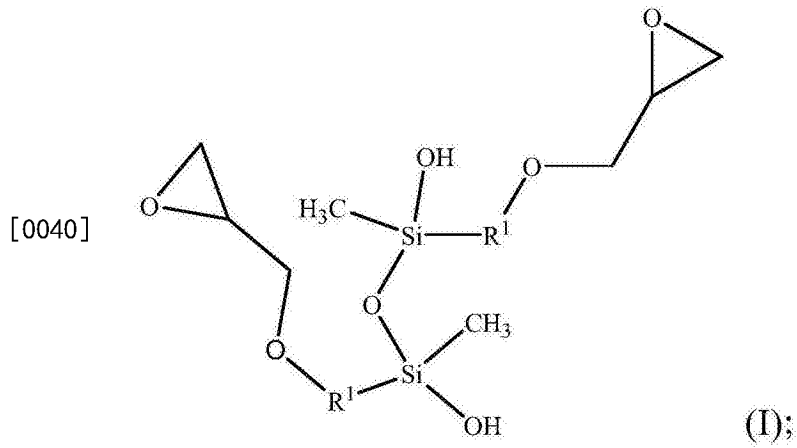
- [0025] R³是包含1至3个碳原子的一价烷基；
- [0026] (b)通过蒸馏移除醇；
- [0027] (c)移除水以将所述硅烷醇缩合，从而提供包含环氧基团的聚硅氧烷低聚物组合物，该组合物包含5至65摩尔%式(I)的聚硅氧烷、10至55摩尔%式(II)的聚硅氧烷、5至45摩尔%式(III)的聚硅氧烷、1至20摩尔%式(IV)的聚硅氧烷、和0.1至20摩尔%式(V)的聚硅氧烷，其中式(I)、(II)、(III)、(IV)和(V)如上定义，其中组分(i)、(ii)、(iii)、(iv)和(v)的摩尔%基于组分(i)、(ii)、(iii)、(iv)和(v)的摩尔量总和；和任选地
- [0028] (d)添加稳定剂。
- [0029] 另一方面，本发明涉及组合物，其包含：
- [0030] (i)上述含环氧基团的聚硅氧烷低聚物组合物；
- [0031] (ii)包含至少一个选自以下基团的官能团的有机树脂：环氧基团，羧酸基团，羧酸根阴离子，氨基，酰脲基，氨基甲酸酯基团，巯基，羟基，烷氧基甲硅烷基和异氰酸根合；和
- [0032] (iii)至少一种选自以下的另外组分：溶剂，表面活性剂，颗粒状金属，颜料，生物灭杀剂，填料，触变胶，催化剂，固化剂，和流平剂。
- [0033] 在阅读了本发明的以下描述之后，更易理解这些和其它方面。

附图说明

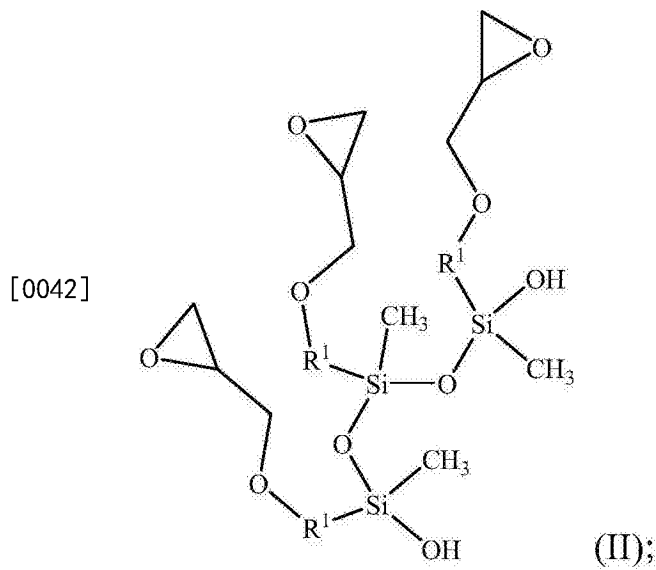
- [0034] 图1说明使用稳定剂改善含环氧基团的聚硅氧烷低聚物组合物的稳定性的效果。
- [0035] 图2说明在室温后固化三天之后，实施例6和对比实施例D的60度光泽度与MEK双摩擦(double rubs)的关系。
- [0036] 图3说明在室温后固化十天之后，实施例6以及对比实施例D和E的60度光泽度与MEK双摩擦的关系。

具体实施方式

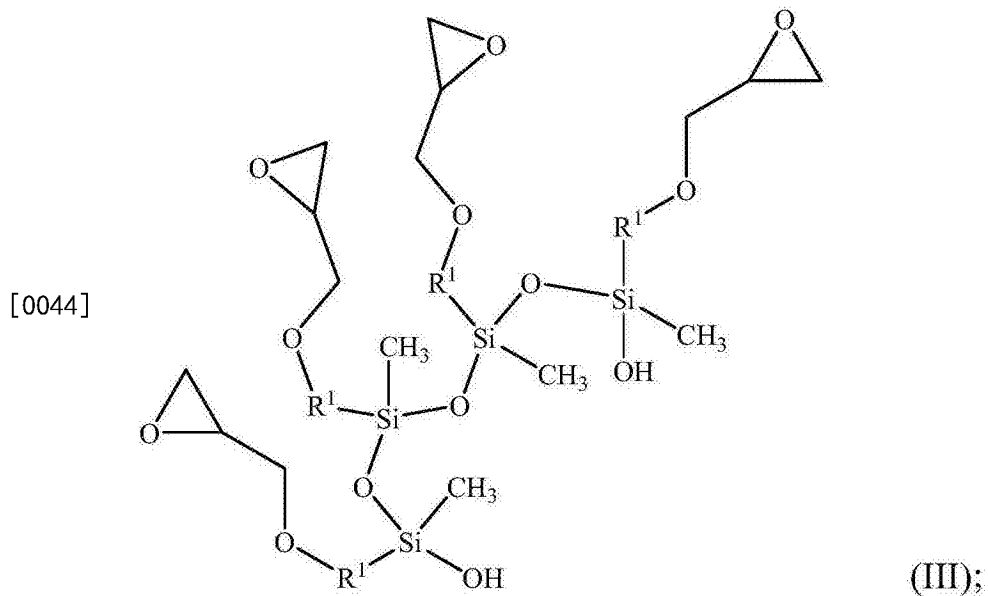
- [0037] 已经出乎意料地发现，本发明含环氧基团的聚硅氧烷低聚物组合物为涂层提供高度的耐化学性，同时保持或改善了涂层的挠性。而且，本发明含环氧基团的聚硅氧烷低聚物组合物赋予涂料制剂极低或零的醇形式的VOC。
- [0038] 有利地，在一种实施方式中，本发明含环氧基团的聚硅氧烷低聚物组合物包含：
- [0039] (i)5至65摩尔%、更特别为9至30摩尔%、甚至更特别为10至20摩尔%式(I)的聚硅氧烷：



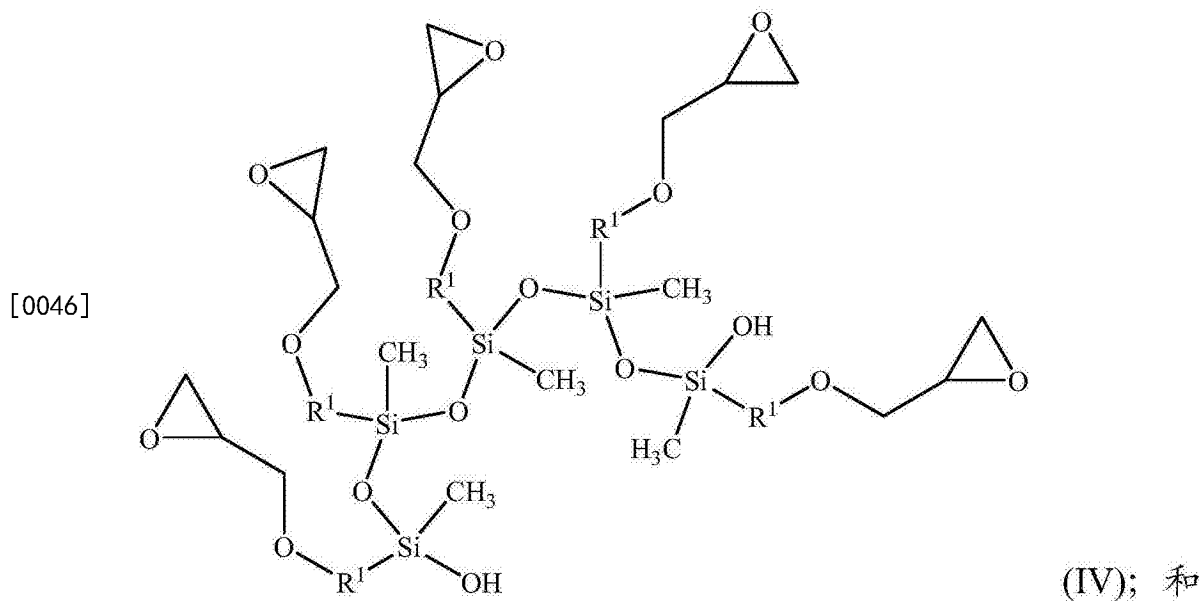
[0041] (ii) 10至55摩尔%、更特别为30至50摩尔%、甚至更特别为35至48摩尔%式(II)的聚硅氧烷:



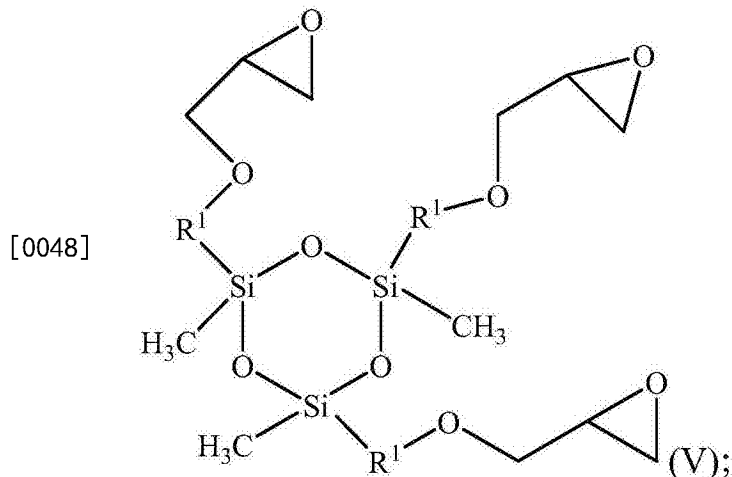
[0043] (iii) 5至45摩尔%、更特别为20至40摩尔%、甚至更特别为25至35摩尔%式(III)的聚硅氧烷:



[0045] (iv)1至20摩尔%、更特别为5至18摩尔%、甚至更特别为7至15摩尔%式(IV)的聚硅氧烷:



[0047] (v)0.1至20摩尔%、更特别为2至8摩尔%、甚至更特别为3至6摩尔%式(V)的聚硅氧烷:



[0049] 其中R¹是-CH₂CH₂CH₂-,组分(i)、(ii)、(iii)、(iv)和(v)的摩尔%基于组分(i)、(ii)、(iii)、(iv)和(v)的摩尔量的总和。

[0050] 在另一种实施方式中,含环氧基团的聚硅氧烷低聚物组合物的组成包括5至65峰面积%、更特别为9至30峰面积%、甚至更特别为10至20峰面积%的组分(i);10至55峰面积%、更特别为30至50峰面积%、甚至更特别为35至48峰面积%的组分(ii);5至45峰面积%、更特别为20至40峰面积%、甚至更特别为25至35峰面积%的组分(iii);1至20峰面积%、更特别为5至18峰面积%、甚至更特别为7至15峰面积%的组分(iv);和0.1至20峰面积%、更特别为2至8峰面积%、甚至更特别为3至6峰面积%的组分(v),

[0051] 其中组分(i)、(ii)、(iii)、(iv)和(v)的峰面积%基于通过对组分(i)、(ii)、(iii)、(iv)和(v)的液相色谱-质谱方法(LC-MS方法)测定的峰面积的总和,如本申请所述。

[0052] 在又另一种实施方式中,含环氧基团的组合物的粘度为50厘斯至250厘斯、更特别

为100厘斯至200厘斯,在20℃使用气泡粘度计且根据ASTM方法D-1545进行测定的。

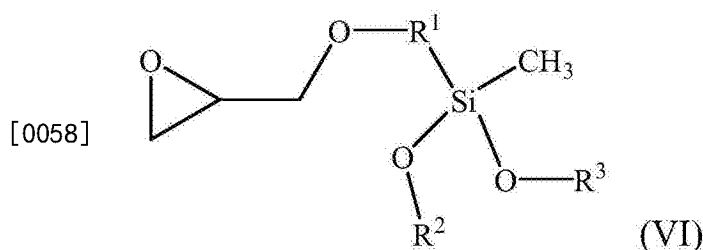
[0053] 在另一种实施方式中,环氧含量为5.2毫当量/克至5.7毫当量/克,更特别为5.3毫当量/克至5.6毫当量/克,通过滴定方法测定,该滴定方法包括使含环氧基团的聚硅氧烷低聚物组合与十六烷基三甲基溴化铵在乙酸中反应,并用高氯酸滴定乙酸根阴离子。

[0054] 在又另一种实施方式中,由含环氧基团的聚硅氧烷低聚物组合与水的反应生成的可释放醇的量小于1wt%,更特别小于0.5wt%,甚至更特别小于0.2wt%,基于组分(i)、(ii)、(iii)、(iv)和(v)的重量总和。在一种实施方式中,可释放醇的重量百分比使用¹³C-NMR方法计算,其中烷氧基甲硅烷基碳SiOC的相对摩尔量用于如下计算醇的重量:将烷氧基甲硅烷基碳SiOC的相对摩尔量乘以醇的分子量;而甲基甲硅烷基碳SiCH₃的摩尔量用于如下计算组分(i)、(ii)、(iii)、(iv)和(v)的重量总和;将甲基甲硅烷基碳SiCH₃的相对摩尔量乘以162;而可释放醇的重量百分比如下计算:将醇的重量除以组分(i)、(ii)、(iii)、(iv)和(v)的重量,再将商乘以100%。

[0055] 再在另一种实施方式中,本发明含环氧基团的组合物包含小于10摩尔%、更特别为小于5摩尔%、甚至更特别为小于3摩尔%具有6个或更多个硅原子的含环氧基团的聚硅氧烷低聚物组分,基于组分(i)、(ii)、(iii)、(iv)和(v)的摩尔量的总和。再在另一种实施方式中,含环氧基团的聚硅氧烷低聚物组合物的数均分子量为500克/摩尔至700克/摩尔,通过GPC方法使用聚苯乙烯标样测定,如本申请所述。

[0056] 本发明含环氧基团的聚硅氧烷低聚物组合物可以通过包括以下步骤的方法制备:

[0057] 使式(VI)的硅烷水解以形成硅烷醇,移除副产物醇,和通过移除水而使硅烷醇缩合,



[0059] 其中:

[0060] R¹是-CH₂CH₂CH₂-;

[0061] R²是包含1至3个碳原子的一价烷基;和

[0062] R³是包含1至3个碳原子的一价烷基。

[0063] 有利地,R²和R³独立地为甲基或乙基。

[0064] 特别地,本发明的方法包括以下步骤:

[0065] (a)使通式(VI)的硅烷在2至15摩尔水/摩尔硅烷和任选的水解催化剂的存在下在10℃至100℃的温度水解,从而得到包含硅烷醇和醇的中间体;

[0066] (b)通过蒸馏移除醇;

[0067] (c)移除水以将硅烷醇缩合成所需聚硅氧烷低聚物组合物,该组合物包含5至65摩尔%、更特别为9至30摩尔%、甚至更特别为10至20摩尔%式(I)的聚硅氧烷,10至55摩尔%、更特别为30至50摩尔%、甚至更特别为35至48摩尔%式(II)的聚硅氧烷,5至45摩尔%、更特别为20至40摩尔%、甚至更特别为25至35摩尔%式(III)的聚硅氧烷,1至20摩

尔%、更特别为5至18摩尔%、甚至更特别为7至15摩尔%式(IV)的聚硅氧烷,和0.1至20摩尔%、更特别为2至8摩尔%、甚至更特别为3至6摩尔%式(V)的聚硅氧烷,其中式(I)、(II)、(III)、(IV)和(V)如上定义,其中组分(i)、(ii)、(iii)、(iv)和(v)的摩尔%基于组分(i)、(ii)、(iii)、(iv)和(v)的摩尔量总和;和任选地

[0068] (d)添加稳定剂,从而制备本发明的聚硅氧烷低聚物组合物。

[0069] 在混合步骤(a)中,式(VI)的硅烷在2至15摩尔水/摩尔硅烷、特别是4至10摩尔水/摩尔硅烷、更特别是5至7摩尔水/摩尔硅烷存在下和任选在催化剂存在下水解。

[0070] 催化剂可以是金属盐,烷基铵盐,离子交换树脂,羧酸,无机酸或金属螯合物。优选地,催化剂是差的亲核试剂,其不容易与硅烷的缩水甘油氧基反应,并且差的用于步骤(a)的硅烷醇中间体的缩合的催化剂。这些优选的催化剂包括pKa值为2至5、更优选为3.5至4.8的羧酸。催化剂的代表性和非限制性实例包括甲酸,乙酸,丙酸,1-丁酸,和酒石酸。酸催化剂的用量可以为1份每百万份(ppm)至1wt%,基于式VI的硅烷的重量,更特别为5ppm至1,000ppm,甚至更特别为50ppm至500ppm。

[0071] 步骤(a)的水解温度为10°C至100°C,更特别为15°C至50°C,甚至更特别为20°C至35°C。步骤(a)的水解可以在低于大气压、大气压或高于大气压的压力进行。步骤(a)的水解压力为0.01千帕至200千帕,更特别为80千帕至110千帕。水解时间可以为1分钟至200小时,更特别为1小时至100小时,甚至更特别为16小时至96小时。

[0072] 醇副产物可以通过蒸馏移除。在一种实施方式中,步骤(b)的醇的移除通过在0.01千帕至200千帕、更特别为0.1千帕至110千帕、甚至更特别为2千帕至105千帕的压力蒸馏进行。蒸馏的温度可以为10°C至100°C,更特别为20°C至80°C,甚至更特别为25°C至60°C。

[0073] 步骤(c)的水的移除和硅烷醇的缩合可以通过蒸馏进行。在一种实施方式中,步骤(c)的水的移除和硅烷醇的缩合通过在0.01千帕至200千帕、更特别为0.1千帕至110千帕、甚至更特别为2千帕至105千帕的压力蒸馏进行。蒸馏的温度可以为10°C至100°C,更特别为20°C至80°C,甚至更特别为40°C至75°C。完成缩合的时间可以根据使用的温度和压力变化。通常,步骤(c)的水的移除和硅烷醇的缩合需要1小时至200小时,更特别为2小时至24小时,甚至更特别为3小时至16小时。水的移除和硅烷醇的缩合可以通过用惰性气体例如氮气喷洒步骤(c)的反应混合物来辅助。

[0074] 在一种实施方式中,在步骤(c)中待移除的水的量可以由以下方程计算:

$$[0075] \quad W_{wd} = 18.02M_{sa} [M_{wa} - M_{wr} - 0.235x]$$

[0076] 其中:

[0077] W_{wd} = 以克计的在步骤(c)中移除的水的量;

[0078] M_{wa} = 针对每摩尔硅烷在步骤(a)中添加的水的摩尔数;

[0079] M_{sa} = 在步骤(a)中添加的硅烷的摩尔数;

[0080] M_{wr} = 针对每摩尔硅烷反应的水的摩尔数;

[0081] 如果副产物醇是乙醇,则 $x=1$,如果副产物醇是甲醇、丙醇或异丙醇,则 $x=0$ 。

[0082] M_{wr} 的值为1.25摩尔水/摩尔硅烷至1.45摩尔水/摩尔硅烷。

[0083] 当在步骤(b)中移除的醇与水形成共沸物时,例如在乙醇的情况下,则针对每摩尔最初在步骤(a)中添加的硅烷,因水:乙醇共沸物而在步骤(c)中移除0.235摩尔水。水:乙醇共沸物是4.4wt%的水和95.6wt%的乙醇,或0.117摩尔水/摩尔乙醇。如果醇不与水形成共

沸物,则 $0.235(x)$ 的值为0。

[0084] 在一种实施方式中,实施所述方法,其中在步骤(a)中,硅烷是3-缩水甘油氧基丙基甲基二甲氧基硅烷或3-缩水甘油氧基丙基甲基二乙氧基硅烷,水的量为5至7摩尔/摩尔硅烷;水解在以下条件进行,温度为 20°C 至 30°C ,压力为80至105千帕,时间为10至100小时;步骤(b)的醇的移除在 25°C 至 60°C 的温度、2至105千帕的压力进行1至10小时;步骤(c)的水的移除和硅烷醇的缩合在 40°C 至 75°C 的温度、1千帕至15千帕的压力进行2至16小时的时间,其中针对每摩尔硅烷移除的水的量为62.1克水/摩尔硅烷至104.5克水/摩尔硅烷。

[0085] 任选地,在移除水之后,可以在步骤(d)中将稳定剂添加到含环氧基团的聚硅氧烷低聚物组合中。适宜的稳定剂由式(VII)表示:



[0087] 其中:

[0088] R^4 是硼原子, $\text{HP}(=\text{O})(-)_2$ 基团, $\text{P}(=\text{O})(-)_3$ 基团, $\text{R}^6\text{C}(=\text{O})(-)$ 基团, 包含3至20个碳原子的多价烃基, 或包含3至20个碳原子的多价杂烃基;

[0089] R^5 各自独立地为氢, $\text{R}^6\text{C}(=\text{O})(-)$ 基团, 或包含1至6个碳原子的烃基;

[0090] R^6 各自独立地为包含1至5个碳原子的一价烃基;

[0091] p 为整数1至6。特别地, R^4 是硼原子或二价烃基, 该二价烃基选自包含4至12个碳原子的亚烷基、环亚烷基、亚烯基、亚芳基和亚芳烷基。更特别地, R^4 是硼原子, $\text{P}(=\text{O})(-)_3$ 基团, $\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})(-)$ 基团, 2-甲基亚丙基, 1-甲氧基-2,3-亚丙基, 1,2-亚己基, 或2,3-二甲基-2,3-亚丁基; R^5 是氢, $\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})(-)$, 甲基或乙基; p 为1、2或3。

[0092] 稳定剂的代表性非限制性实例是硼酸, 磷酸, 亚磷酸, 乙酸, 乙酸酐, 甘油, 2-甲基-1,3-丙二醇, 1-甲氧基-2,3-丙二醇, 1,2-己二醇, 和2,3-二甲基-2,3-丁二醇。

[0093] 稳定剂的用量可以为100份每百万份至25wt%, 基于组分(i)、(ii)、(iii)、(iv)、和(v)的重量总和。特别地, 当 R^4 是硼原子、 $\text{HP}(=\text{O})(-)_2$ 、 $\text{P}(=\text{O})(-)_3$ 、或 $(\text{CH}_3)\text{C}(=\text{O})(-)$ 时, 稳定剂的用量可以为100份每百万份至2wt%, 基于组分(i)、(ii)、(iii)、(iv)、和(v)的重量总和, 或当 R^4 是包含3至20个碳原子的多价烃基时, 该用量可以为1至25wt%, 基于组分(i)、(ii)、(iii)、(iv)、和(v)的重量总和。

[0094] 在一种实施方式中, 组分(i)、(ii)、(iii)、(iv)和(v)的重量百分比使用液相色谱-质谱(LC-MS)方法测定, 其根据公开于以下参考文献的ESI电离方法改编, “Quantitative mass spectrometry of technical polymers: a comparison of several ionization methods”, W. Yan, et al., Eur. Mass Spectrom. 4, 467-474(1998)。该方法包括在分析前, 将含环氧基团的聚硅氧烷的样品以0.1wt%的浓度溶解于乙腈中。使用Waters LCT Premier XE LC/MS仪器进行该分析。使用Atlantis dC18(2.1x30mm, 3 μm)柱和以下梯度:

	时间(min)	%水	% MeOH	% 2-丙醇
	0.00	7	93	0
	3.00	7	93	0
[0095]	4.00	0	0	100
	15.00	0	0	100
	15.01	7	93	0
	25.00	7	93	0

[0096] 流动速率为0.3ml/min,注射体积为1.00ml。质谱仪使用以下设置操作:

光学模式: V
 电离: ESI +
 毛细管电压: 3000
 样品锥孔电压(Cone Voltage): 50

[0097] 脱溶剂 T(°C) 300
 来源(Source)T(°C) 120
 氮气流速(L/hr.)
 锥孔: 50
 脱溶剂: 650
 质量范围: 100-2000

[0098] 将组分(i)至(v)各自的峰面积除以组分(i)、(ii)、(iii)、(iv)和(v)的峰面积总和,再将该商值乘以100%。组分的摩尔%可以由峰面积百分比计算,这通过上述液相色谱-质谱(LC-MS)方法并设置响应参数测定,该响应参数是针对每个峰面积百分比的摩尔%,组分(i)、(ii)、(iii)、(iv)和(v)各自的响应参数等于1。

[0099] 在又另一种实施方式中,含环氧基团的聚硅氧烷低聚物组合物的数均分子量通过凝胶渗透色谱方法(GPC)测定。GPC方法包括使用Waters2690色谱,该色谱装备有Waters2460Variable Wavelength UV和Waters2420ELS检测器和Waters Millenium System数据收集装置。该检测器通常用于在45°C操作的浓度,其利用N₂作为雾化气体。柱是一个100x4.6mm防护柱和两个300x7.6mm线型混合床柱(linear mixed bed columns),其报告的分子量范围为100-20,000,000(聚苯乙烯)。所有的柱填充有5微米粒度的苯乙烯-二乙烯基苯珠,并且具有0.2微米入口烧结玻璃过滤器(frits)和0.5微米出口烧结玻璃过滤器,并且由Phenomenex Spherogel Linear(2)制造。操作条件是:

[0100] 溶剂:氯仿。

[0101] 流动速率:1.0mL/min。

[0102] 注射体积:10微升。

[0103] 样品浓度:1.0-1.5重量%。

[0104] 将所有样品通过0.45微米一次性过滤器过滤,以除去不溶解的颗粒物质。校准基于264克/摩尔至2,800,000克/摩尔的窄分子量聚苯乙烯标样。为了校正小的流动速率变化,将一滴甲苯添加到各样品中,并通过UV吸光率测量保留时间。基于甲苯的保留时间,对每个分析进行保留时间校正。

[0105] 本发明含环氧基团的聚硅氧烷低聚物组合物具有很多应用。因此,在一种实施方式中,本发明涉及包含以下组分的组合物

[0106] (i)本发明含环氧基团的聚硅氧烷低聚物组合物;

[0107] (ii)包含至少一个选自以下基团的官能团的有机树脂:环氧基团,羧酸基团,羧酸根阴离子,氨基,酰胺基,氨基甲酸酯基团,巯基,羟基,烷氧基甲硅烷基和异氰酸根合;和

[0108] (iii)至少一种选自以下的另外组分:溶剂,表面活性剂,颗粒状金属,颜料,生物灭杀剂,填料,触变胶,催化剂,固化剂,缓冲剂和流平剂。

[0109] 特别地,有机树脂(ii)可以是环氧树脂,异氰酸酯封端的聚合物,烷氧基甲硅烷基封端的聚氨酯,烷氧基甲硅烷基封端的聚醚,聚酰胺,聚乙酸乙烯酯,聚乙烯基醇,聚碳酸酯,多胺,烯烃和(甲基)丙烯酸类的共聚物,(甲基)丙烯酸酯和(甲基)丙烯酸的共聚物,烯烃、(甲基)丙烯酸酯和(甲基)丙烯酸的三元共聚物,脲增量的酚类树脂,和酚类树脂。更特别地,有机树脂(ii)是选自以下的环氧树脂:双酚A的二缩水甘油醚,双酚F的二缩水甘油醚,环氧酚类线型酚醛清漆树脂,双酚的缩水甘油醚,脂族多元醇的缩水甘油醚,缩水甘油基酰胺,缩水甘油胺,硫代缩水甘油基树脂,二羧酸的缩水甘油酯,四苯酚乙烷的四缩水甘油醚,环氧甲酚线型酚醛清漆,及其组合。适用于本发明的商业环氧树脂列于以下文献:Handbook of Epoxy Resins, Henry Lee and Kris Neville, McGraw-Hill Book Company, New York(1967),附录4-2,其全部内容通过参考并入本申请。

[0110] 有机树脂(ii)的形式可以为乳液或分散体,其中树脂使用水和表面活性剂进行乳化或使树脂分散在水中。乳液或分散体的固含量可以为0.1至70wt%,更特别为5至60wt%且甚至更特别为30至55wt%,基于乳液或分散体的总重量。

[0111] 固化剂不特别受限并且可以为二羧酸,羧酸酐,吡丙啶,脂肪酸聚酰胺,双氰胺,丙烯酰胺,咪唑,酰肼(hydrazidines),亚乙基亚胺,硫脲,磺胺,丙烯酰胺,三聚氰二胺,三聚氰胺,脲,多胺,咪唑啉-多胺,或多胺-酰胺。代表性和非限制性实例包括间苯二胺,4,4'-亚甲基二胺,二氨基二苯基砷,苄基二甲基胺,苄基二乙基胺,二甲基乙醇胺,二乙基乙醇胺,2-甲基吡啶,4-甲基吡啶,2,6-二甲基吡啶,及其混合物。

[0112] 适当的溶剂包括水,醇,酮,酯,酰胺,醚-醇,烃,及其混合物。代表性和非限制性溶剂包括水,甲醇,乙醇,丙醇,异丙醇,丁醇,乙二醇单甲醚,乙二醇单乙醚,乙二醇单丙醚,乙二醇单丁醚,乙二醇单己醚,乙二醇单-2-乙基己基醚,乙二醇单苯醚,二甘醇单甲醚,二甘醇单乙醚,二甘醇单丙醚,二甘醇单丁醚,丁基卡必醇,一缩二丙二醇二甲醚,丁二醇,丁基二甘醇,乙二醇单甲醚乙酸酯,乙二醇单丁醚乙酸酯,二甘醇单乙醚乙酸酯,二甘醇单丁醚乙酸酯,乙酸正丙酯,乙酸正丁酯,乙酸异丁酯,乙酸甲氧基丙基酯,丁基纤维素乙酸酯,丁基卡必醇乙酸酯,丙二醇正丁基乙酸酯,乙酸叔丁酯,丙二醇,2-丁氧基乙醇,甲基乙基酮,二甲基酮,乙酸乙酯,丙酸乙酯,二甲基甲酰胺,甲苯,二甲苯,矿物油精,石脑油(naphtha),及其混合物。溶剂的存在量为0.1至99wt%,更特别为5至90wt%甚至更特别为15至80wt%,基于向其中加入溶剂的组合物总重量。

[0113] 表面活性剂可以是阳离子表面活性剂,阴离子表面活性剂或非离子表面活性剂,或其任何组合。表面活性剂的亲水-亲油平衡(HLB)为5至13。表面活性剂的量可以为0.1至6wt%,更特别为1至5wt%,基于向其中加入溶剂的组合物的总重量。表面活性剂的代表性和非限制性实例包括烷基-苯酚-乙氧基化物表面活性剂,基于聚醚硅氧烷的表面活性剂,季铵卤化物表面活性剂,铵的烷基磷酸盐,碱金属或碱土金属离子,有机磷酸酯,二醚磺基琥珀酸酯,或其混合物。

[0114] 颗粒状金属可以是侵蚀保护填料或颜料。颗粒状金属是任何磨碎的铝、锰、镉、镍、不锈钢、锡、镁、锌、其合金或铁合金,或盐或金属有机抑制剂或金属磷酸盐。更特别地,颗粒状金属是锌粉,锌片,铝粉,或者粉末或糊剂分散体形式的铝。颗粒状金属可以是任何前述物质的混合物,以及其合金和金属间混合物。可以将金属薄片与粉末状金属粉末共混,但是通常将其仅与少量粉末共混。金属粉末具有的粒度通常使得所有粒子通过100目以及主要的粒子通过325目(本申请使用的“目”是美国标准分级筛)。粉末通常是球形的,这与薄片的剥离特性相反。当金属颗粒是锌与铝的组合时,铝以特定的量存在,为颗粒状金属的2至50wt%。颗粒状金属包括金属氧化物,例如氧化铈,氧化铝,氧化铁,氧化硅等。一些颗粒状金属粒子可以分散在水性溶剂中,水性溶剂例如为胶体氧化铈或胶体二氧化硅。颗粒状金属含量通常不超过组合物总重量的70wt%,基于向其中加入颗粒状金属的组合物的总重量,但是优选用量为1.5至35wt%。其它颗粒状金属也包括金属盐,其中代表性和非限制性实例是铬酸锌,铬酸锌钾,磷酸锌,三磷酸铝,磷酸铝锌,钼酸盐,钨酸盐,锆酸盐和钒酸盐,5-硝基邻苯二甲酸的锌盐或磷化铁。

[0115] 增稠剂是增加组合物的粘度的聚合物化合物。增稠剂可以是水溶性纤维素醚,黄原胶,氨基甲酸酯联合增稠剂,不含氨基甲酸酯的非离子缔合增稠剂,其通常为不透明的高沸点液体,或改性粘土。当存在时,增稠剂可以占0.01至2wt%,基于向其中加入增稠剂的组合物的总重量。代表性和非限制性的增稠剂包括以下:羟基乙基纤维素醚,甲基纤维素,甲基乙基纤维素,高度选矿的锂蒙脱粘土,有机改性和活化的蒙脱粘土或其混合物。当使用增稠剂时,其通常是最后添加到组合物中的成分。

[0116] 填料可以包括进行密度改性、物理性质改进的那些,所述物理性质改进例如机械性质或隔音、阻燃性或其它益处,包括可以具有改善的经济性的那些益处。例如,碳酸钙或其它填料可以降低制造的组合物的成本;三水合铝或其它阻燃填料可以改善阻燃性;硫酸钡或其它高密度填料可以用于隔音;材料例如玻璃或聚合物的微球体可以改善物理性质。可以用于改变机械性质例如刚度或挠曲模量的具有高纵横比的填料包括人造填料例如碾碎的玻璃纤维或石墨纤维,天然矿物纤维例如硅灰石,天然动物纤维例如羊毛,或植物纤维例如棉花,人造片状填料例如碎玻璃,和天然矿物片状填料例如云母。当使用时,填料的用量可以为0.1至80wt%,更特别为5至50wt%,基于向其中加入填料的组合物的总重量。

[0117] 组合物可以包括表面活性剂,用于减少泡沫、辅助脱气、或辅助改善表面,例如提高抗擦伤性、降低摩擦系数、提供平坦或拉平效果、和改善抗磨损性。表面活性材料可以包括基于有机硅的材料,例如聚醚有机硅共聚物和硅油,和疏水化的二氧化硅粒子。这些表面活性材料的用量通常为0.01wt%至5wt%,基于向其中加入表面活性剂的组合物的总重量。代表性和非限制性的表面活性材料包括Coat0Sil*100E变形剂,Coat0Sil*1211润湿剂,Coat0Sil*1220表面活性剂,Coat0Sil*1221表面活性剂,用于降低摩擦系数的Coat0Sil*

3500、Coat0Sil*3501、Coat0Sil*3505或Coat0Sil*3573试剂,用于改善抗擦伤性的Coat0Sil*3509试剂,和用于拉平和流动的Coat0Sil*7001E试剂,全部由Momentive Performance Materials Inc商业出售。

[0118] 生物灭杀剂是可以通过化学或生物手段阻止任何有害生物体、使任何有害生物体呈现无害状态或对任何有害生物体施加防治效果的化学物质或微生物。生物灭杀剂可以是杀虫剂或抗菌剂。很多生物灭杀剂是合成的,但是存在一类天然生物灭杀剂,其源自细菌和植物。生物灭杀剂的用量为0.01wt%至2wt%,基于向其中加入表面活性剂的组合物的总重量。化学生物灭杀剂的代表性和非限制性实例包括丙烯醛(acrolein),氯醛糖(alphachloralose),磷化铝,联苯菊酯(bifenthrin),硼酸,氧化硼,溴鼠灵(brodifacoum),溴敌隆(bromadilone),氯鼠酮(chlorophacinone),chothianidin,杀鼠迷(coumatetralyl),棉隆(dazomet),dichloofluanid,鼠得克(difenacoum),噻鼠酮(difethialone),八硼酸二钠四水合物,及其混合物。基于微生物的生物灭杀剂的代表性和非限制性实例包括以下细菌:野生甘蓝(brassica oleracea),孢子甘蓝(brassica oleracea gemmifera),和梭菌属肉毒杆菌(clostridium botulinum)。

[0119] 本发明含环氧基团的聚硅氧烷低聚物组合物可以用作涂料、密封剂、粘合剂或矿物填充的复合材料中的组分。在使用中,可以通过常规技术将这些涂料、密封剂、粘合剂或矿物填充的复合材料施用于所需基底。说明性的基底包括塑料、金属、木材、混凝土、和玻璃质表面。因此,在一种实施方式中,本发明涉及具有施用于其的组合物的基底,其中组合物包含(i)本发明含环氧基团的聚硅氧烷低聚物组合物;(ii)包含至少一个选自以下基团的官能团的有机树脂:环氧基团,羧酸基团,羧酸根阴离子,氨基,酰脲基,氨基甲酸酯基团,巯基,羟基,烷氧基甲硅烷基和异氰酸根合;和(iii)至少一种选自以下的另外组分:溶剂,表面活性剂,颗粒状金属,颜料,生物灭杀剂,填料,触变胶,催化剂,固化剂,和流平剂。可以使组合物固化以向基底提供所需性质。

[0120] 有利地,本发明含环氧基团的聚硅氧烷低聚物组合物可用作涂料的添加剂以改善耐化学性,同时保持固化涂层的挠性而又在使用过程中不会向环境排放VOC。包含本发明含环氧基团的聚硅氧烷低聚物组合物的涂料可以包括粉末涂料,转化涂层,钝化涂层,底涂料,高固体涂料,水性涂料,溶剂型涂料,电镀涂料和硬涂料等。这些涂料可以用于装饰表面,保护免于磨损、化学蚀刻或擦伤,抑制金属表面的腐蚀,将不同涂层结合在一起或结合于表面,抑制由生物有机体引起的表面污染,或改善表面的耐滑性。

[0121] 以下实施例意在说明而不以任何方式限制本发明。所有的份和百分比均基于重量,所有的温度都以摄氏度计,除非另有明确说明。

[0122] 实施例

[0123] 实施例1

[0124] 制备含环氧基团的聚硅氧烷低聚物组合物1

[0125] 向两个装备有机械搅拌器、冷凝器、和温度探针的5升圆底反应烧瓶中装入硅烷、水和催化剂。在第一个烧瓶中装入3-缩水甘油氧基丙基甲基二乙氧基硅烷(3262.0克,13.1摩尔Silquest*A-2287,购自Momentive Performance Materials Inc.)和含水乙酸催化剂(1427.6克溶液,79.3摩尔水和 2.4×10^{-4} 摩尔乙酸)。在第二个烧瓶中装入3-缩水甘油氧基丙基甲基二乙氧基硅烷(3252.9克,13.1摩尔Silquest*A-2287,购自Momentive Performance

Materials Inc.)和含水乙酸催化剂(1414.3克,78.6摩尔水和 2.4×10^{-4} 摩尔乙酸)。将混合物在环境温度搅拌96小时的时间段以实现硅烷的水解。然后在烧瓶上安装蒸馏头。然后在23-24°C的初始温度和16.0千帕至17.3千帕(120-130mmHg)的压力缓慢升高温度从而除去剩余的共沸物来从蒸馏装置移除作为共沸物的水和乙醇。将温度进一步升至60°C的最终温度,并将压力降至0.013千帕至1.2千帕(0.1至9mmHg)的最终压力,从而移除水并使硅烷醇缩合。然后将两个反应容器的内容物合并到一个反应容器,将任何剩余的挥发物在60°C的温度和0.26千帕(2mmHg)的压力移除。然后在70-80°C在13.3千帕(100mmHg)用氮气喷洒反应容器11小时。在喷洒之后,将硼酸(1.2克,购自Sigma-Aldrich)装入反应容器,得到含环氧基团的聚硅氧烷低聚物组合物1。分析组合物具有以下性质:

[0126] 环氧含量:通过滴定测定为5.32meq/克

[0127] 低聚物分布通过本申请所述的LC-MS方法测定:

[0128] 组分(i)16.3摩尔%;

[0129] 组分(ii)40.7摩尔%

[0130] 组分(iii)31.6摩尔%;

[0131] 组分(iv)11.2摩尔%;

[0132] 组分(v)0.2摩尔%。

[0133] 其它组分包括2摩尔%的六聚物,和小于<0.5摩尔%的七聚物。

[0134] 粘度:177厘斯,通过气泡粘度计在20°C测得

[0135] 乙氧基(Ethanoxy)或乙醇含量:0摩尔%(未检测出),通过本申请所述的¹³-C NMR方法测量。

[0136] 实施例2

[0137] 制备含环氧基团的聚硅氧烷低聚物组合物2

[0138] 将3-缩水甘油氧基丙基甲基二乙氧基硅烷(248克,1摩尔)装入装备有机械搅拌器的3-颈圆底烧瓶。将硼酸水溶液(108克溶液,6摩尔水和0.054克硼酸, 8.75×10^{-4} 摩尔硼酸)添加到烧瓶并在约25°C的室温和大气压搅拌16小时的时间段。然后在反应烧瓶上装备蒸馏头和真空泵。将混合物加热至78-80°C的温度以除去乙醇和水的共沸物,然后通过历时3小时施加真空移除挥发性副产物和水。将含环氧基团的聚硅氧烷低聚物组合物2冷却至室温并在氮气下储存。产物的分析为:

[0139] 环氧含量:通过滴定测定为5.49meq/克

[0140] 低聚物分布通过本申请所述的LC-MS方法测定:

[0141] 组分(i)15.3摩尔%;

[0142] 组分(ii)42.8摩尔%

[0143] 组分(iii)30.5摩尔%;

[0144] 组分(iv)11.2摩尔%;

[0145] 组分(v)0.2摩尔%。

[0146] 其它组分包括2摩尔%的六聚物,和小于<0.5摩尔%的七聚物。

[0147] 粘度:125厘斯,通过气泡粘度计在20°C测得

[0148] 乙氧基或乙醇含量:0.5摩尔%,通过本申请所述的¹³-C NMR方法测得。

[0149] 实施例3

[0150] 制备含环氧基团的聚硅氧烷低聚物组合物3

[0151] 将3-缩水甘油氧基丙基甲基二乙氧基硅烷(1464.56克,5.89摩尔,购自Momentive Performance Materials Inc.)和乙酸水溶液(655.25克溶液,36.4摩尔水, 1.0×10^{-4} 摩尔乙酸)装入装备有机械搅拌器、冷凝器、和温度探针的圆底烧瓶中。将混合物在环境温度搅拌24小时的时间段以使硅烷水解。在将烧瓶装备有蒸馏头之后,将混合物在12.1千帕(91mmHg)压力加热到23°C的温度,然后在0.7千帕(5mmHg)的压力将温度缓慢升至30°C,从而移除乙醇和水。然后在90°C的温度和10.8千帕(81mmHg)的压力用氮气喷洒反应容器4.5小时。将2-甲基-1,3-丙二醇(20.46克)与含环氧基团的聚硅氧烷低聚物组合物(173.57克)混合。

[0152] 低聚物分布通过本申请所述的LC-MS方法测定:

[0153] 组分(i)24.0摩尔%;

[0154] 组分(ii)46.2摩尔%;

[0155] 组分(iii)18.6摩尔%;

[0156] 组分(iv)3.7摩尔%;

[0157] 组分(v)7.5摩尔%。

[0158] 其它组分包括0.4摩尔%的六聚物。

[0159] 对比实施例A

[0160] 制备对比环氧官能的硅烷低聚物组合物A

[0161] 将3-缩水甘油氧基丙基甲基二乙氧基硅烷(36.04克,0.145摩尔)、水(3.92克,0.22摩尔)、和Purolite CT-275干燥离子交换树脂装入装备有机械搅拌器、冷凝器、和温度探针的圆底烧瓶中。将反应容器加热至74°C并保持3小时,然后在真空下在75°C的温度和0.11千帕(0.85mmHg)汽提,从而得到对比环氧官能的硅烷水解产物组合物A。使用气相色谱方法使用Agilent6850系列GC系统、HP5毛细管柱、氦气载气、热导率检测器和以下温度分布分析组合物:在80°C保持2分钟,然后以10°C/分钟的温升速率升温,直到达到250°C的温度,然后保持10分钟的时间段。组合物包含13.3wt%的3-缩水甘油氧基丙基甲基二乙氧基硅烷。

[0162] 环氧官能的硅烷水解产物组合物A包含13.3wt%的3-缩水甘油氧基丙基甲基二乙氧基硅烷,因为在步骤(a)中针对每摩尔硅烷仅添加了1.52摩尔的水。组合物A包含残留的乙氧基甲硅烷基,当使用时,该基团产生乙醇,即,属于排放到环境中的挥发性有机化合物。本发明含环氧基团的聚硅氧烷低聚物组合物不包含显著量的乙氧基甲硅烷基,因此不会在使用过程中产生挥发性有机化合物。

[0163] 实施例4

[0164] 稳定性试验

[0165] 监测得自实施例1、实施例2和实施例3的产物的低聚物分布随时间的变化。图1是针对组合物所有组分的峰面积总和的硅原子的加权峰面积平均数的图,使用液相色谱-质谱方法随时间推移测得。其说明稳定剂(d)以改善含环氧基团的聚硅氧烷低聚物组合物的稳定性的效果。

[0166] 如图1所示,来自实施例1的产物得到0.0063个Si单元/天(0.19个Si单元/月)。来自实施例2的产物得到0.0148个Si单元/天(0.444个Si单元/月)。来自实施例3的产物得到

0.0017个Si单元/天(0.0521个/月)。在步骤(d)中添加硼酸产生相对较稳定的含环氧基团的聚硅氧烷低聚物组合物,与当在步骤(a)中添加硼酸所得到的组合物相比。当用量为11.8wt%时,2-甲基-1,3-丙二醇也是有效的稳定剂。

[0167] 实施例5

[0168] 包括含环氧基团的聚硅氧烷的涂料制剂

[0169] 实施例1的低聚物组合物

[0170] 部分A:制备包含实施例1的含环氧基团的聚硅氧烷低聚物的涂料制剂。

[0171] 制备包含来自实施例1的含环氧基团的聚硅氧烷低聚物的涂料制剂,该低聚物的可释放乙氧基/乙醇含量为0摩尔%。在搅拌下,将来自实施例1的含环氧基团的聚硅氧烷低聚物(22.72克)添加到250mL广口玻璃瓶。添加去离子水(38.91克),然后添加丁基溶纤剂(22.99克)。最后,将三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(1.41克SR351,通过Sartomer购得)添加到混合物中。用手剧烈搅拌混合物约1分钟,形成部分A。

[0172] 部分B:制备胺催化剂共混物

[0173] 向250mL广口玻璃瓶中添加改性多胺加合物固化剂的53%固含量的非离子含水分散体,所述固化剂的胺值为235至265毫克/克(155.16克EpiKure6870-W-53,购自Momentive Specialty Chemicals Inc.)。在搅拌下添加去离子水(9.00克,0.5摩尔),然后将三(二甲基氨基甲基)苯酚(3253,4.50克EpiKure,购自Momentive Specialty Chemicals Inc.)添加到玻璃瓶。用手剧烈搅拌各物料的共混物约1分钟。然后储存该物料,用作实施例5以及对比实施例B和C的胺固化剂共混物。

[0174] 将胺固化剂部分B(62.51克)添加到部分A(86.03克)。在喷洒应用之前,将混合物剧烈搅拌1分钟。

[0175] 对比实施例B

[0176] 包含Coat0Si1*MP200环氧树脂的涂料制剂

[0177] 制备包含3-缩水甘油氧基丙基聚倍半硅氧烷(Coat0Si1*MP200,其含有可释放甲醇,有害空气污染物(HAP)含量为~20wt%,VOC释放量为~200g/L,购自Momentive Performance Materials Inc.)的涂料制剂。在搅拌下将Coat0Si1*MP200(24.33克)添加到广口瓶中。添加去离子水(38.70克),然后添加丁基溶纤剂(23.10克)。最后,将三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(1.41克SR351,购自Sartomer)添加到混合物中,形成部分A。将在实施例5中制备的胺固化剂(59.54克部分B)添加到部分A(86.13克)。在喷洒应用之前,将混合物剧烈搅拌1分钟。

[0178] 对比实施例C

[0179] 不存在本发明含环氧基团的聚硅氧烷低聚物的涂料制剂

[0180] 涂料制剂如下制备:将去离子水(38.90克)、丁基溶纤剂(22.98克),三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(1.41克SR351,通过Sartomer购得)以及最后的改性EPONTM Resin1001型固体双酚A环氧树脂的53wt%固含量非离子含水分散体(68.40克Epirez6520-WH-53,购自Momentive Specialty Chemicals Inc.)添加到250mL玻璃瓶中。用手剧烈搅拌混合物约1分钟,得到部分A。向该混合物,将以上在实施例5中制备的胺固化剂(38.28克部分B)添加到部分A(131.69克),并在喷洒应用之前剧烈搅拌1分钟。

[0181] 实施例6以及对比实施例D和E

[0182] 测试来自实施例5以及对比实施例B和C的涂料制剂

[0183] 用于测试涂料组合物的基底是购自ACT Test Panels的冷轧钢APR10184基底。

[0184] 清洁冷轧钢的溶液包含0.06wt% Triton X-100、0.52wt%无水硅酸钠、0.49wt%无水碳酸钠、0.35wt%磷酸钠、无水二元碱,全部购自Aldrich,以及包含98.57wt%去离子水。

[0185] 清洁冷轧钢板。将清洁溶液加热至65°C至70°C的温度。将冷轧钢板浸入到搅拌的加热的清洁溶液中达2至3分钟,以除去任何油污污染物。将板从溶液中取出并立即用去离子水冲洗。然后用水轻轻喷洒板以根据ASTM F-22,“Standard Method of Test for Hydrophobic Surface Films by the Water Break Test”确定清洁的板的水膜残迹。如果板子表现出水成珠状,则重复清洁过程。如果水形成连续光泽(continuous sheen),则然后用Kimwipe擦拭物干燥板子并储存用于使用。

[0186] 然后将来自实施例5以及对比实施例B和C的涂料溶液喷涂到裸冷轧钢板上。用购自DeVilbiss的StartingLine HVLP自流进料虹吸管喷雾手动喷枪进行喷涂。以241.3千帕(351b/in²)的壁压力喷洒涂料。喷涂技术是将喷雾以约2,540厘米/分钟(1,000英寸/分钟)的速率在板上横向扫过,每次扫过之后在板上上下地调整约5.0厘米(2英寸),直到将约25.4微米(1.0密耳)的涂层厚度施涂于板上。

[0187] 然后将板在室温条件固化24小时,然后使用甲基乙基酮(MEK)双摩擦根据AATCC8使用耐摩擦测量仪(Crockmeter)装置和4层粗棉布测试其耐擦洗性,根据ASTM D523测试其光泽度,根据ASTM D3363测试其铅笔硬度,和根据ASTM D2794使用4磅重物测试其加德纳正面&反向冲击强度。除非另有说明,否则在第1、3和10天测量试验结果。

[0188] 试验结果显示于表1-3和图2和3。

[0189] 表1.展示MEK双摩擦结果。MEK双摩擦报告为直到金属暴露或直到完成999+次洗擦为止双摩擦的次数。

[0190]

实施例	在实施例中制备的涂料	第1天	第3天	第10天	第40天
6	5	999+	999+	999+	-
D	B	999+	999+	999+	-
E	C	21	-	-	~800

[0191] 表2. 涂料组合物的铅笔硬度测试的结果

[0192]

实施例	来自实施例的涂料	第1天	第3天	第10天	第40天
实施例6	实施例5	-	4H	5H	-
对比实施例D	对比实施例B	-	4H-5H	4H-5H	-
对比实施例E	对比实施例C	-	-	-	3H

[0193] 表3. 涂料组合物的耐冲击性测试的结果。

[0194] 正面冲击

[0195]

实施例	来自实施例的涂料	第1天	第3天	第10天	第40天
-----	----------	-----	-----	------	------

实施例6	实施例5	160	120	80-100	-
对比实施例D	对比实施例B	140	60	40	-
对比实施例E	对比实施例C	-	-	-	160

[0196] 反向冲击

[0197]

实施例	来自实施例的涂料	第1天	第3天	第10天	第40天
实施例6	实施例5	160	160	160	-
对比实施例D	对比实施例B	140	60	<20	-
对比实施例E	对比实施例C	-	-	-	160

[0198] 测试的结果表明,实施例5的涂料组合物的MEK双摩擦超过999,这表现出它的耐化学性,以及反向冲击为160,这表现它的挠性。对比实施例B的涂层具有的MEK双摩擦超过999,但是在10天之后的反向冲击小于20,表明其挠性比实施例5的涂层的挠性差。同样,对比实施例C的涂层在1天之后的MEK摩擦仅为21,其在40天之后缓慢增至800次双摩擦,表明实施例5的涂层的较差的耐化学性,即使其通过反向冲击所表现出的挠性是相当的。仅包含本发明含环氧基团的聚硅氧烷低聚物组合物的涂料组合物具有良好的耐化学性而又未损害挠性。

[0199] 对比实施例F

[0200] 包含3-缩水甘油氧基丙基甲基二乙氧基硅烷的涂料制剂

[0201] 两组分涂料制剂使用3-缩水甘油氧基丙基甲基二乙氧基硅烷制备,其为用于制备含环氧基团的聚硅氧烷低聚物组合物的前体硅烷。

[0202] 部分A:制备包含3-缩水甘油氧基丙基甲基二乙氧基硅烷的涂料制剂。

[0203] 制备包含3-缩水甘油氧基丙基甲基二乙氧基硅烷的涂料制剂。将中等粘度氢化环氧基-4,4'-异丙叉二苯酚树脂(28.5克Eponex1510树脂,购自Momentive Specialty Chemicals Inc.)、微粉化的金红石二氧化钛(25克Bayertitan R-KB-4,购自Bayer AG)、甲氧基官能的甲基苯基聚硅氧烷(14.6克TSR-165,购自Momentive Performance Materials Inc.)和3-缩水甘油氧基丙基甲基二乙氧基硅烷(9.5克Silquest*A-2287,购自Momentive Performance Materials Inc.)在搅拌下添加到250mL广口玻璃瓶中。用手将混合物剧烈搅拌约1分钟,形成部分A。

[0204] 部分B:制备胺固化剂混合物

[0205] 向250mL广口玻璃瓶中装入基于二聚脂肪酸和胺含量为330至360毫克/克的多胺的中等粘度反应性聚酰胺固化剂(3125,9.2克Epikure固化剂,购自Momentive Specialty Chemicals Inc.),3-氨基丙基三乙氧基硅烷(11.2克Silquest*A-1100硅烷,购自Momentive Performance Materials Inc.)和二月桂酸二丁基锡(2克Fomrez锡催化剂SUL-4,购自Momentive Performance Materials Inc.)。用手将物料的共混物剧烈搅拌约1分钟。

[0206] 在喷涂之前,将部分A和部分B混合并剧烈搅拌1分钟。

[0207] 实施例7

[0208] 包含在实施例2中制备的含环氧基团的聚硅氧烷低聚物的涂料制剂。

[0209] 部分A:制备包含在实施例2中制备的含环氧基团的聚硅氧烷低聚物的涂料制剂

[0210] 制备包含在实施例2中制备的含环氧基团的聚硅氧烷低聚物的涂料制剂。将中等粘度氢化环氧基-4,4'-异丙叉二苯酚树脂(27.8克Eponex1510树脂,购自Momentive Specialty Chemicals Inc.)、微粉化的金红石二氧化钛(25克Bayertitan R-KB-4,购自Bayer AG)、甲氧基官能的甲基苯基聚硅氧烷(14.6克TSR-165,购自Momentive Performance Materials Inc.)和在实施例2中制备的含环氧基团的聚硅氧烷低聚物组合(9.3克)在搅拌下添加到250mL广口玻璃瓶中。用手将混合物剧烈搅拌约1分钟,形成部分A。

[0211] 部分B:制备胺固化剂混合物

[0212] 向250mL广口玻璃瓶中装入基于二聚脂肪酸和胺含量为330至360毫克/克的多胺的中等粘度反应性聚酰胺固化剂(3125,9.6克Epikure固化剂,购自Momentive Specialty Chemicals Inc.)、3-氨基丙基三乙氧基硅烷(11.7克Silquest*A-1100硅烷,购自Momentive Performance Materials Inc.)和二月桂酸二丁基锡(2克Fomrez锡催化剂SUL-4,购自Momentive Performance Materials Inc.)。用手将物料的共混物剧烈搅拌约1分钟。

[0213] 在喷涂之前,将部分A和部分B混合并剧烈搅拌1分钟。

[0214] 实施例8和对比实施例G

[0215] 测试来自实施例7和对比实施例F的涂料制剂

[0216] 用于测试涂料组合物的基底是购自ACT Test Panels的冷轧钢APR10184基底。

[0217] 清洁冷轧钢的溶液包含0.06wt% Triton X-100、0.52wt% 无水偏硅酸钠、0.49wt% 无水碳酸钠、0.35wt% 磷酸钠、无水二元碱,全部购自Aldrich,以及包含98.57wt%去离子水。

[0218] 清洁冷轧钢板。将清洁溶液加热至65°C至70°C的温度。将冷轧钢板浸入到搅拌的加热的清洁溶液中达2至3分钟,以除去任何油污污染物。将板从溶液中取出并立即用去离子水冲洗。然后用购自Kimberly Clark的Kimwipe Kimtech Delicate Task擦拭物将板擦拭干燥。然后用水轻轻喷洒板以根据ASTM F-22,“Standard Method of Test for Hydrophobic Surface Films by the Water Break Test”确定清洁的板的水膜残迹。如果板子表现出水成珠状,则重复清洁过程。如果水形成连续光泽,则然后用Kimwipe擦拭物干燥板子并储存用于使用。

[0219] 然后将来自实施例7和对比实施例F的涂料制剂喷涂到裸冷轧钢板上,分别形成实施例8和对比实施例G的测试板。用购自DeVilbiss的StartingLine HVLP自流进料虹吸管喷雾手动喷枪进行喷涂。以241.3千帕(35lb/in²)的壁压力喷洒涂料。喷涂技术是将喷雾以约2,540厘米/分钟(1,000英寸/分钟)的速率在板上横向扫过,每次扫过之后在板上上下地调整约5.0厘米(2英寸),直到将约25.4微米(1.0密耳)的涂层厚度施涂于板上。

[0220] 然后将板在室温条件固化24小时,然后使用甲基乙基酮(MEK)双摩擦根据AATCC8使用耐摩擦测量仪装置和4层粗棉布测试其耐擦洗性,并根据ASTM D523测试其光泽度。在200次MEK双摩擦之前和之后测量光泽度保留率。测试结果报告于表4。

[0221] 表4. 涂料制剂的光泽度保留率测试结果

实施例	来自实施例的 涂料	初始光泽度@ 60°	在用 MEK 进行 200 次双摩擦之后的光 泽度@ 60°	光泽度保留 率
[0222] 实施例 G	实施例 F	82°	65°	79%
实施例 8	实施例 7	89°	85°	96%

[0223] 包含来自实施例2的含环氧基团的聚硅氧烷低聚物组合物的涂料组合物具有的初始光泽度和光泽度保留率优于包含单体硅烷(3-缩水甘油氧基丙基甲基二乙氧基硅烷)的类似涂料组合物的这些性质。实施例7的涂料96%的光泽度保留率表明其耐化学性优于对比实施例G(其光泽度保留率仅为79%)所观察到的该性质。

[0224] 具体实施方式的前述说明将如此充分地揭示了本发明的一般性质,而其它性质可以通过应用本领域技术人员技能范围内的常识而容易对这些具体实施方式进行修改和/或适用于各种应用,这无需过多实验即可实现,且没有背离本发明的一般概念。因此,这些改编和修改也旨在在所公开的实施方案的含义和等价物范围内,基于本申请展示的教导和指示,且本发明意在包括所有这些改编和修改,它们落入所附权利要求的精神和广义范围内。应进一步理解的是,本申请的措辞或术语是针对说明的目的而非限制的目的,以使本领域技术人员应按照教导和指示理解本说明书的该术语或措辞。

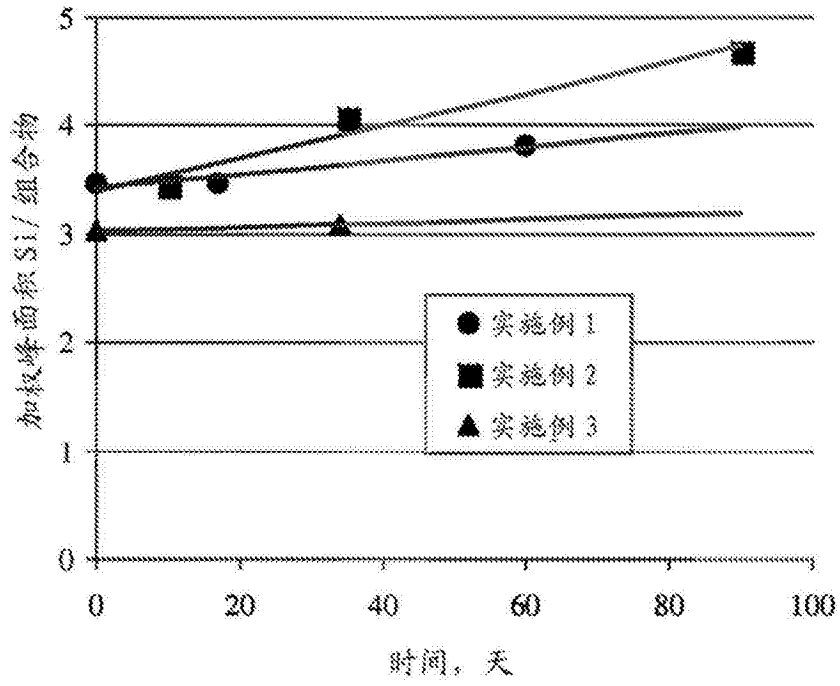


图1

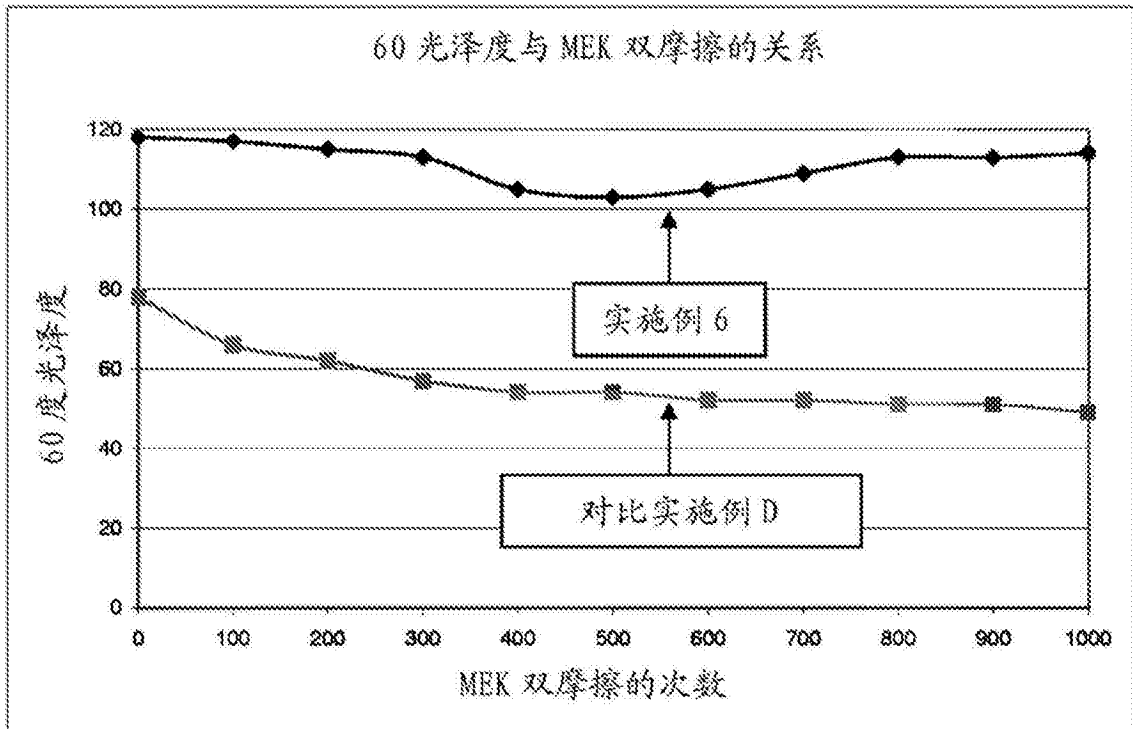


图2

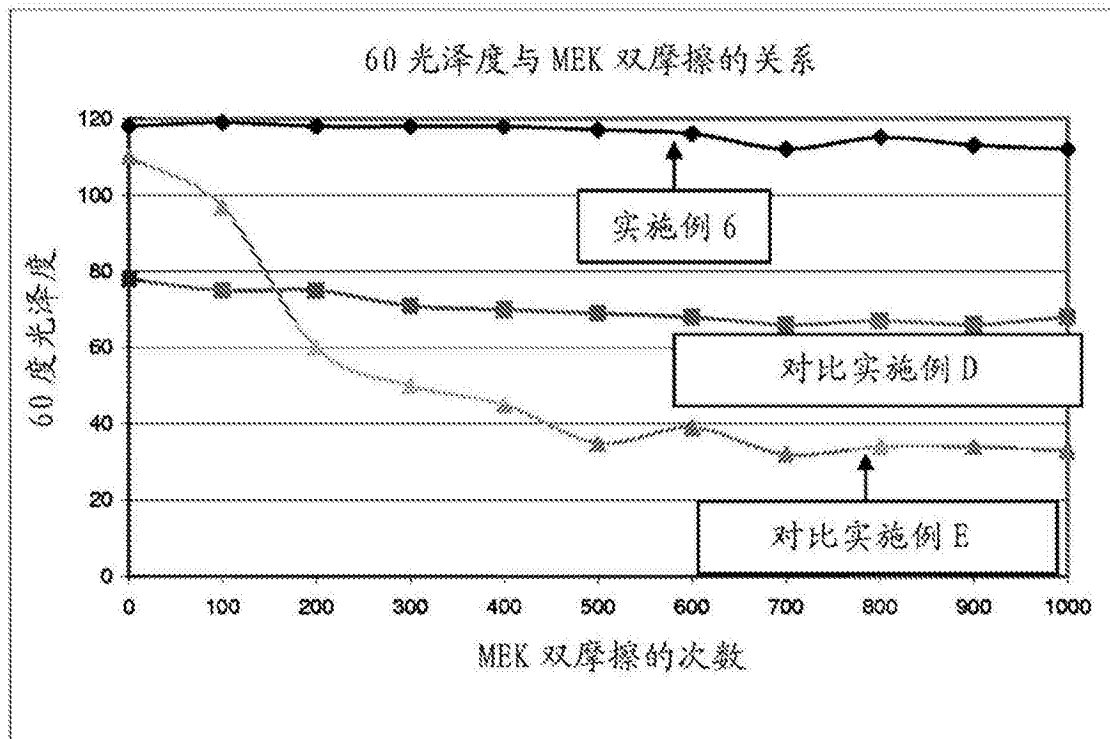


图3