



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 106164137 B

(45) 授权公告日 2020.10.16

(21) 申请号 201580018447.4

J · H · G · F · 布拉姆

(22) 申请日 2015.04.02

(74) 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 106164137 A

72002

(43) 申请公布日 2016.11.23

代理人 张海涛 于辉

(30) 优先权数据

1406234.3 2014.04.07 GB

(51) Int.CI.

C08G 77/442 (2006.01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2016.10.08

C08G 77/12 (2006.01)

(86) PCT国际申请的申请数据

C10M 155/04 (2006.01)

PCT/EP2015/057364 2015.04.02

C10M 173/02 (2006.01)

(87) PCT国际申请的公布数据

W02015/155127 EN 2015.10.15

(56) 对比文件

US 2002183445 A1, 2002.12.05

(73) 专利权人 汉高股份有限及两合公司
地址 德国杜塞尔多夫

JP 特开2011-111524 A, 2011.06.09

(72) 发明人 D-M · 国 M · Q · 什拉特
G · J · 奥丁克

CN 1184544 C, 2005.01.12

US 2010178266 A1, 2010.07.15

EP 1134060 A2, 2001.09.19

CN 101892115 A, 2010.11.24

审查员 杨士霞

权利要求书3页 说明书11页

(54) 发明名称

用于无蜡模铸润滑剂的改性硅油

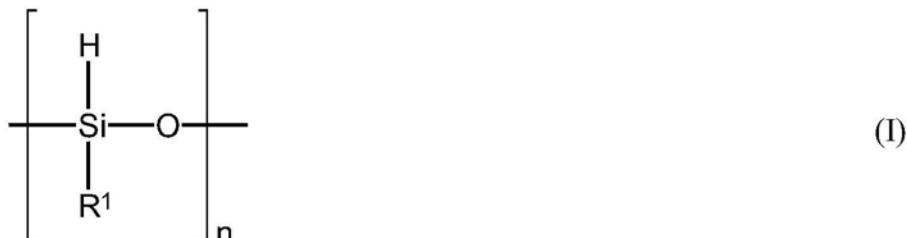
(57) 摘要

本发明涉及通过氢化硅烷化反应得到的聚烷基硅氧烷混合物，其中单不饱和烯烃混合物与一定量的一种或多种聚烷基氢硅氧烷在氢化硅烷化催化剂的存在下反应。此外，本发明涉及聚烷基硅氧烷，其包含由含有40-60个碳原子、16-30个碳原子、和6-15个碳原子的直链或支化烷基所组成的烷基侧链。而且，本发明涉及适用于金属铸造过程脱模剂的水基组合物，其包含聚烷基硅氧烷混合物、HLB值至少为8的非离子型表面活性剂、和小于20wt%的蜡。此外，本发明涉及所述聚烷基硅氧烷和聚烷基硅氧烷混合物的用途。

1. 通过氢化硅烷化反应得到的聚烷基硅氧烷混合物, 其中由下述物质组成的单不饱和烯烃混合物

- a) 1-20mol% 含有40-60个碳原子的烯烃,
- b) 1-20mol% 含有16-30个碳原子的烯烃, 和
- c) 60-98mol% 含有6-15个碳原子的烯烃

与一定量的一种或多种聚烷基氢硅氧烷在氢化硅烷化催化剂的存在下反应, 同时每种聚烷基氢硅氧烷都包含通式(I)的重复单元:



其中, n表示重复单元的数目, 在5-10,000的范围内;

基团R¹为选自含有少于6个碳原子的直链或支化烷基。

2. 权利要求1的聚烷基硅氧烷混合物, 其在氢化硅烷化反应中获得, 该氢化硅烷化反应中所用聚烷基氢硅氧烷的量为化学计量的至少60%。

3. 权利要求1或2的聚烷基硅氧烷混合物, 其在氢化硅烷化反应中获得, 在该氢化硅烷化反应中使用至少部分选自聚甲基氢硅氧烷的聚烷基氢硅氧烷。

4. 权利要求1或2的聚烷基硅氧烷混合物, 其在氢化硅烷化反应中获得, 其中至少80mol% 单不饱和烯烃选自α-烯烃。

5. 权利要求1或2的聚烷基硅氧烷混合物, 其在氢化硅烷化反应中获得, 其中氢化硅烷化催化剂是铂催化剂。

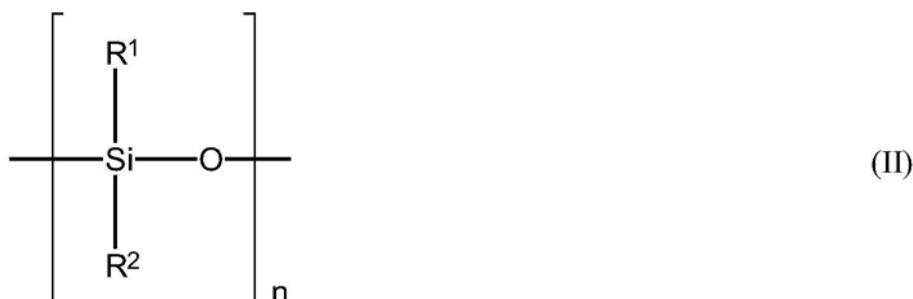
6. 权利要求1或2的聚烷基硅氧烷混合物, 其在氢化硅烷化反应中获得, 其中反应混合物被保持在80-180°C的温度范围内, 以产生包含不超过10mol% Si-H键的聚烷基硅氧烷混合物。

7. 权利要求1或2的聚烷基硅氧烷混合物, 其在氢化硅烷化反应中获得, 其中

i) 作为所述一定量的一种或多种聚烷基氢硅氧烷和/或单不饱和烯烃混合物的溶剂的惰性液体载体的重量分数小于20wt%; 和/或

ii) 所述聚烷基硅氧烷混合物是油。

8. 聚烷基硅氧烷, 包含通式(II)的重复单元:



其中n表示所述聚烷基硅氧烷中所包含的重复单元的数目, 其中n是5-10,000的整数, 和基团R¹选自由含有少于6个碳原子的直链或支化烷基所组成的组中,

其中

a) 在1-20%的重复单元中,R²选自由含有40-60个碳原子的直链或支化烷基所组成的组中,

b) 在1-20%的重复单元中,R²选自由含有16-30个碳原子的直链或支化烷基所组成的组中,和

c) 在60-98%的重复单元中,R²选自由含有6-15个碳原子的直链或支化烷基所组成的组中,

d) 在0-10%的重复单元中,R²是H。

9. 权利要求8的聚烷基硅氧烷,其中

i) 在2-10%的重复单元中,R²选自由含有40-60个碳原子的直链或支化烷基所组成的组中;

ii) 在2-15%的重复单元中,R²选自由含有16-30个碳原子的直链或支化烷基所组成的组中,

iii) 在60-96%的重复单元中,R²选自由含有6-15个碳原子的直链或支化烷基所组成的组中,

iv) 根据a)的重复单元对根据b)的重复单元的比例在2:3至3:2的范围内;

v) 所述聚烷基硅氧烷是油;和/或

vi) 根据通式(II)的各重复单元的R¹都是甲基。

10. 权利要求8的聚烷基硅氧烷,其中,对于c)部分,R²选自由含有10-14个碳原子的直链或支化烷基所组成的组中。

11. 适用于金属铸造过程作为脱模剂的水基组合物,包含

a) 1-50wt%权利要求1-7任一项的聚烷基硅氧烷混合物或至少一种权利要求8、9、或10的聚烷基硅氧烷,

b) 1-15wt%HLB值是至少8的非离子型表面活性剂,和

c) 小于20wt%的蜡。

12. 聚烷基硅氧烷作为金属铸造过程中的脱模剂的用途,

其中

i) 所述聚烷基硅氧烷是权利要求1-7中任一项所定义的聚烷基硅氧烷混合物,

ii) 所述聚烷基硅氧烷是权利要求9或10所定义的聚烷基硅氧烷,或

iii) 所述聚烷基硅氧烷包含下述通式(III)的重复单元:



其中n表示重复单元的数目,在5-10,000的范围内;

其中,对于各重复单元,基团R¹独立选自含有少于6个碳原子的直链烷基基团;和

其中,对于各重复单元,基团R²独立选自氢或含有6-15个碳原子、16-30个碳原子、或40-60个碳原子的直链或支化的烷基,同时,基团R²为氢的重复单元的分数小于0.1,基团R²为含有16-30个碳原子的直链或支化烷基的重复单元的分数为0.01-0.2,基团R²为含有40-60个碳原子的直链或支化烷基的重复单元的分数为0.01-0.2,和基团R²为含有6-15个碳原子的直链或支化烷基的重复单元的分数为0.6-0.98。

13. 权利要求12的用途,在选项iii)中

a) R²是含有16-30个碳原子的直链或支化烷基的通式(III)的重复单元的分数为至少0.02;

b) R²是含有40-60个碳原子的直链或支化烷基的通式(III)的重复单元的分数为至少0.02;和/或

c) R²是含有6-15个碳原子的直链或支化烷基的通式(III)的重复单元的分数为不超过0.96。

14. 权利要求12的用途,在选项iii)中,或权利要求13的用途,其中基团R²是含有16-30个碳原子的直链或支化烷基的通式(III)的重复单元对基团R²是含有40-60个碳原子的直链或支化烷基的通式(III)的重复单元的比例在2:3至3:2的范围内。

15. 权利要求12的用途,在选项iii)中,或权利要求13的用途,其中

i) 每个通式(III)的重复单元的基团R¹都是甲基;

ii) 所述聚烷基硅氧烷在25℃的动力学粘度是200-20000mPa·s;和/或

iii) 所述聚烷基硅氧烷是油。

用于无蜡模铸润滑剂的改性硅油

[0001] 本发明涉及有机硅、其制备方法及其用途，如用作模铸润滑剂。

[0002] 蜡通常被用于压力模铸(pressure die casting)的脱模剂中，主要以含水乳液的形式，用以提供良好的润滑和脱模，特别是对于较大和重的铸造物。然而，使用蜡导致在喷嘴上堆积蜡，最终造成其堵塞并需要定期彻底清洗喷涂设备。此外，由于残留的蜡会粘结到模具上，该方法还需要伴随着铸造设备的停机定期清洗模具。而且，使用蜡还意味着铸造物的过度清洗以达到其满意的涂敷或电镀。

[0003] US 6,635,606 B2公开了包含二甲基硅氧烷和含有6-18个碳原子烷基链的烷基改性的硅氧烷、表面活性剂及水的混合物的含水乳液脱模剂。所述烷基改性硅氧烷在25°C的动力学粘度为100-3000cSt。

[0004] US 6,211,323 B1涉及三有机硅氧基封端的聚(甲基(C6-40烷基)硅氧烷)-聚(甲基(芳烷基)硅氧烷)-聚(甲基(C2-4烷基)硅氧烷)三元共聚物及其作为脱模剂的用途。

[0005] US 2005/0167071 A1公开了用于在模铸模具润滑的包含分子量为9,000-50,000、熔点为约90-220°F的有机硅蜡化合物的模铸脱模剂，其中所述有机硅蜡化合物含有包含至少18个碳原子的烷基侧基。此外，已经上市了几种基于用中等长度烷基官能化的聚硅氧烷的无蜡压力模铸脱模剂。然而，所有这些润滑剂都不能与含蜡产品完全竞争，特别是在大型重铸件方面。

[0006] 因此，本发明的目的在于提供替代的压力模铸脱模剂，其润滑性质和铸造脱模速率与蜡基压力模铸脱模剂相同，但不具有其缺点，例如需要在铸件脱模后清洗模具和在涂敷或电镀铸件前需要清洗所述铸件。

[0007] 在第一方面，本发明涉及通过氢化硅烷化反应获得的聚烷基硅氧烷混合物，其中由下述化合物组成的单不饱和烯烃混合物：

[0008] a) 1-20mol%带有40-60个碳原子的烯烃，

[0009] b) 1-20mol%带有16-30个碳原子的烯烃，和

[0010] c) 60-98mol%带有6-15个碳原子的烯烃

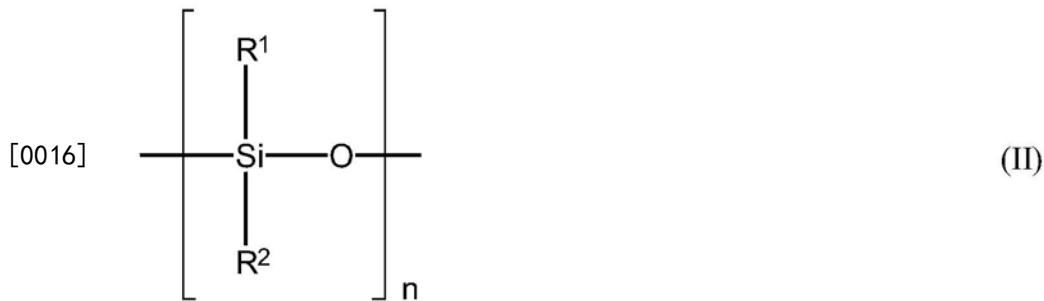
[0011] 在氢化硅烷化催化剂存在下与一定量的一种或多种聚烷基氢硅氧烷反应，同时每种聚烷基氢硅氧烷都包含通式(I)的重复单元：



[0013] 其中n表示重复单元的数目，在5-10,000范围内；

[0014] 基团R¹选自少于6个碳原子的直链或支化烷基。

[0015] 另一方面，本发明涉及包含重复单元为通式(II)的聚烷基硅氧烷：



[0017] 其中n表示包含在所述聚烷基硅氧烷中的重复单元的数目,其中n是5-10,000的整数和基团R¹选自由少于6个碳原子的直链或支化烷基所组成的组中,

[0018] 其中

[0019] a) 在1-20%的重复单元中,R²选自由40-60个碳原子的直链或支化烷基所组成的组中,

[0020] b) 在1-20%的重复单元中,R²选自由16-30个碳原子的直链或支化烷基所组成的组中,和

[0021] c) 在60-98%的重复单元中,R²选自由6-15个碳原子的直链或支化烷基所组成的组中,

[0022] d) 在0-10%,优选小于10%的重复单元中,R²是H。

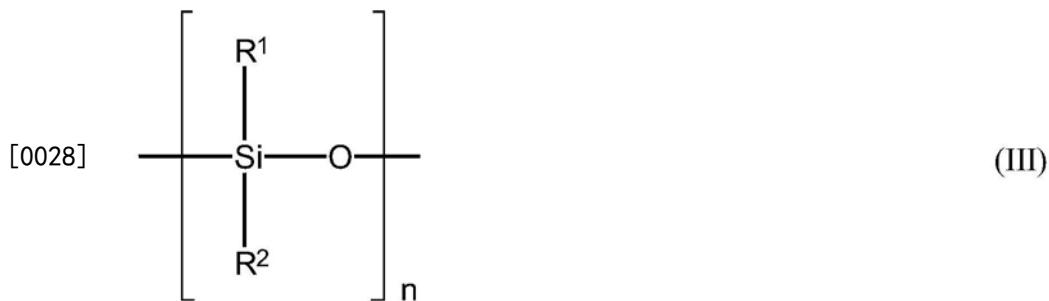
[0023] 在另一个方面,本发明涉及适用于金属铸造过程脱模剂的水基组合物,其包含

[0024] a) 1-50wt%如上定义的聚烷基硅氧烷混合物或聚烷基硅氧烷,

[0025] b) 1-15wt%HLB值至少为8的非离子型表面活性剂,和

[0026] c) 少于20wt%,优选少于10wt%,更优选少于1wt%,甚至更优选少于0.1wt%的蜡。

[0027] 在另一个方面,本发明涉及聚烷基硅氧烷作为脱模剂在金属制造过程中的用途,其中i)所述聚烷基硅氧烷是这里所定义的聚烷基硅氧烷混合物,ii)所述聚烷基硅氧烷是这里所定义的聚烷基硅氧烷,或iii)所述聚烷基硅氧烷包含通式(III)的重复单元:



[0029] 其中n表示重复单元的数目,在5-10,000的范围内;其中,对于各重复单元,基团R¹独立地选自具有少于6个碳原子的直链烷基基团;和其中,对于各重复单元,基团R²都独立选自氢或具有6-15个碳原子、16-30个碳原子、或40-60个碳原子的直链或支化的烷基,同时,基团R²为氢的重复单元的分数小于0.1,基团R²为含有16-30个碳原子的直链或支化烷基的重复单元的分数为0.01-0.2,基团R²为含有40-60个碳原子的直链或支化烷基的重复单元的分数为0.01-0.2,和基团R²为含有6-15个碳原子的直链或支化烷基的重复单元的分数为0.6-0.98。

[0030] 其它实施方案定义于所附权利要求中。

[0031] 本发明的发明者出人意料地发现在聚硅氧烷中引入长的烷基链赋予了聚硅氧烷聚合物类似于蜡在压力模铸脱模剂中的润滑性。此外，本发明者还发现在聚硅氧烷主链上使用短、中等、和长烷基链的混合物可以得到对粘度的优异控制。不希望受限于特定理论，相信长烷基基团为硅氧烷提供了蜡类型的特性，伴随着压力模铸中的有利特性，而所述短和中等烷基链同时消除了含蜡脱模剂的缺点。

[0032] 这些特点有利于该化合物在无蜡压力模铸脱模剂中的应用。具体而言，在压力模铸脱模剂中使用这些改性聚硅氧烷结合了蜡的有利的润滑性质，而没有蜡在喷嘴和模具上的不利累积以及含蜡脱模剂所遇到的可涂敷性问题。

[0033] 因此，无蜡润滑剂的使用使得在涂敷或电镀之前无需再进行清洗。

[0034] 此外，润滑剂中没有额外的蜡防止了在喷嘴和模具上固体蜡残余的累积。这规避了定期耗时的喷涂设备清洗的需要。而且，所得铸件更干净和更适用于后续的涂敷或电镀，不需要额外的清洗步骤。此外，本发明润滑剂与现有的无蜡模铸润滑剂相比具有更好的性能。

[0035] 这些改进的聚烷基硅氧烷衍生物可以是有机硅油的形态。

[0036] 该化合物可直接被用作润滑剂或包含在压力模铸的无蜡脱模剂中。

[0037] 所述聚烷基硅氧烷衍生物在水基乳液中是特别有利的。

[0038] 然而，第二个应用领域是将所述改性的硅油用于铸造过程中，其中所述硅油被直接施加(不是作为乳液)到模具上。蜡因其在硅油中的不溶性而不能应用于该技术中。在该技术中使用所述新型改性的硅油因此允许在硅油中引入了蜡类型的特性。

[0039] 因此，本发明涉及根据现有方法通过聚甲基氢硅氧烷与短(C6-C15)、中等(C16-C30)、和长 α -烯烃(>C40，优选C40-C60)的氢化硅烷化反应制备的改性聚硅氧烷。选择所述构成 α -烯烃的比例以提供改性聚硅氧烷，其具有高的长烷基含量同时保持聚硅氧烷液体在25°C的动力学粘度为200-20000mPa·s。这样所形成的改性聚硅氧烷可被用于无蜡模铸脱模剂中。

[0040] 在一些实施方案中，所述改性聚硅氧烷可被直接施加到模具上。

[0041] 在另一些实施方案中，所述改性聚硅氧烷可被包含在含水乳液中。

[0042] 更具体而言，所述模铸脱模剂可以是包含所述改性聚硅氧烷(5-50wt%)、表面活性剂混合物(1-15wt%)和水且总和为100wt%的含水乳液。

[0043] 通常，所述改性聚硅氧烷的制备如下：所述改性硅油是通过使用铂催化剂以>94%的Si-H转化率将适当的 α -烯烃混合物加成到聚甲基氢硅氧烷上而制备的。所述改性的聚硅氧烷可以是用长烷基(>C40，优选C40-C60，1-20mol%)、中等尺寸的烷基(C16-C30，1-20mol%)、和剩余的为短烷基(C6-C15)的混合物官能化的聚甲基硅氧烷。所述改性聚硅氧烷优选地在25°C的动力学粘度低于20000mPa·s，优选低于7000mPa·s以允许成功乳化。

[0044] 相应地，本发明涉及通过氢化硅烷化反应而得到的聚烷基硅氧烷混合物，其中由下述物质组成的单不饱和烯烃混合物

[0045] a) 1-20mol%含有40-60个碳原子的烯烃，

[0046] b) 1-20mol%含有16-30个碳原子的烯烃，和

[0047] c) 60-98mol%含有6-15个碳原子的烯烃

[0048] 与一定量的一种或多种聚烷基氢硅氧烷在氢化硅烷化催化剂的存在下反应，同时

每种聚烷基氢硅氧烷都包含通式(I)的重复单元:



[0050] 其中,n表示重复单元的数目,在5-10,000的范围内;

[0051] 基团R¹为选自于含有少于6个碳原子的直链或支化烷基。

[0052] 这里所用的术语“烯烃”是指单不饱和烯烃,含有单个烯烃双键的烃,如正构和直链脂肪族烯烃。烯烃不包含双不饱和键。

[0053] 术语“短”烯烃或烷基是指C6-C15烯烃或烷基。术语“中等”烯烃或烷基是指C16-C30烯烃或烷基。术语“长”烯烃或烷基是指C40-C60烯烃或烷基。

[0054] 术语“mol% 烯烃”是指在反应中短、中等、或长链烯烃相对于反应中烯烃的总摩尔数的摩尔比例。

[0055] 术语“聚烷基氢硅氧烷”是指包含通式(I)重复单元的聚合物。在一些实施方案中,所述聚合物还包含三甲基基团作为终止基。

[0056] 术语“氢化硅烷化”,也称为催化氢化硅烷化,描述的是Si-H键与不饱和键的加成。通常,所述反应催化进行且底物通常是不饱和有机化合物。烯烃和炔烃可得到烷基和烯基硅烷。通常使用铂催化剂。

[0057] 含有6-15个碳原子的烯烃优选选自含有10-14个碳原子的烯烃组中。最优先,本发明选择使用的含有6-15个碳原子的烯烃为1-十二烯。

[0058] 在一些实施方案中,2-10mol%,优选约5mol%的烯烃由含有40-60个碳原子的直链或支化烷基组成。

[0059] 在各种实施方案中,2-15mol%,优选约5mol%的烯烃由含有16-30个碳原子的直链或支化烷基组成。

[0060] 在一些实施方案中,60-96mol%或75-96mol%,优选60-90mol%或75-90mol%的烯烃由含有6-15个碳原子的直链或支化烷基组成。

[0061] 在一些实施方案中,n是5-10,000,5-7,000,或5-5,000的整数。优选,n是5-2,500,5-1,000,或5-500的整数。更优选,n是5-250,5-200,5-100的整数。甚至更优选,n是5-50,5-40,5-30,5-29,5-28,5-27,5-26,或5-25的整数。

[0062] 在一些实施方案中,R¹选自由甲基、乙基、直链或支化C3-C5烷基组成的组中。在一些实施方案中,R¹选自由甲基、乙基、正丙基、1-甲基乙基、正丁基、叔丁基、1-甲基丙基、2-甲基丙基、正戊基、2-戊基、3-戊基、2-甲基丁基、3-甲基丁基、3-甲基丁-2-基、2-甲基丁-2-基、和2,2-二甲基丙基组成的组中。在一些实施方案中,R¹选自由H、乙基、正丙基、1-甲基乙基所组成的组中。在一些实施方案中,R¹是H。

[0063] 通常,所得聚烷基硅氧烷混合物是油。

[0064] 在一些实施方案中,在量等于至少60%,优选至少80%的化学计量但优选不超过化学计量的聚烷基氢硅氧烷进行的氢化硅烷化反应中得到聚烷基硅氧烷混合物。在一些实施方案中,所述反应用量等于至少60%、70%、80%、90%、95%、97.5%、99%、或99.5%。

化学计量的聚烷基氢硅氧烷进行。

[0065] 在一些实施方案中,得到所述聚烷基硅氧烷混合物的氢化硅烷化反应使用至少部分选自聚甲基氢硅氧烷的聚烷基氢硅氧烷,并优选聚烷基氢硅氧烷中至少80mol%通式(I)重复单元中的基团R¹是甲基。

[0066] 然而,在一些实施方案中,本发明方法中使用了聚烷基氢硅氧烷,其中至少80mol%、85mol%、95mol%、97.5mol%、98mol%、99mol%、或99.5mol%的通式(I)重复单元具有是甲基的基团R¹。

[0067] 在另一些实施方案中,所述聚烷基硅氧烷混合物在氢化硅烷化反应获得,其中至少80mol%单不饱和烯烃选自α-烯烃。

[0068] 优选,所述聚烷基硅氧烷混合物在氢化硅烷化反应中获得,其中至少80mol%、90mol%、95mol%、97.5mol%、99mol%、或99.5mol%单不饱和烯烃选自于α-烯烃。

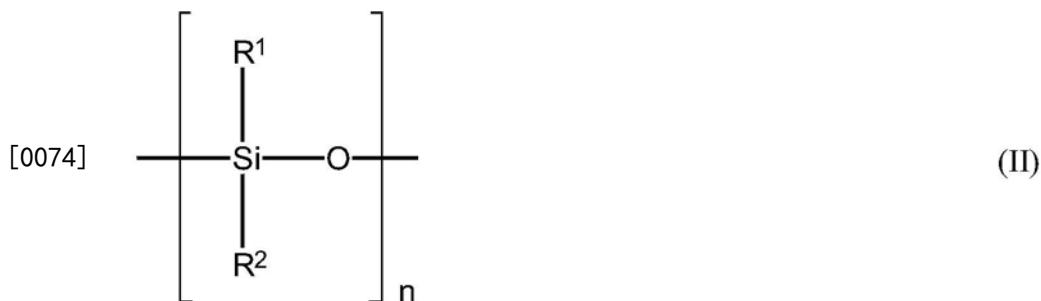
[0069] 在各种实施方案中,所述聚烷基硅氧烷混合物在氢化硅烷化反应中获得,其中所述氢化硅烷化催化剂为铂催化剂。该铂催化剂选自于由氯铂酸、醇改性的氯铂酸、氯铂酸的烯烃络合物、氯铂酸和二乙烯基四甲基二硅氧烷的配合物、吸附在碳载体上的铂微粒、铂黑、铂乙酰丙酮化物、如PtCl₂、PtCl₄、Pt(CN)₂的铂卤化物、铂卤化物与如乙烯、丙烯、和有机乙烯基硅氧烷等不饱和化合物的配合物、苯乙烯六甲基二铂、RhCl₃(Bu₂S)₃、speier催化剂、和karstedt催化剂。优选,所述铂催化剂是speier或karstedt催化剂,更优选speier催化剂。

[0070] 在一些实施方案中,所述聚烷基硅氧烷混合物通过氢化硅烷化反应获得,其中反应混合物保持在80–180°C的温度范围内,优选足够长的时间以产生含有不超过10mol% Si-H键的聚烷基硅氧烷混合物。优选所述反应进行足够长的时间以产生含有不超过10mol%、9mol%、8mol%、7mol%、6mol%、5mol%、4mol%、3mol%、2mol%、或1mol% Si-H键的聚烷基硅氧烷混合物。优选所述反应进行足够长的时间以产生含有不超过6mol% Si-H键的聚烷基硅氧烷混合物。

[0071] 在一些实施方案中,所述聚烷基硅氧烷混合物通过氢化硅烷化反应获得,其中作为所述一种或多种聚烷基氢硅氧烷和/或单不饱和烯烃混合物的溶剂的惰性液体载体的重量分数可以小于20wt%,优选小于10wt%,更优选小于1wt%。合适的惰性液体载体可以选自,但不限于,非质子溶剂如甲苯或四氢呋喃。所述反应优选不使用任何该类惰性液体载体。优选在反应完成后除去任何残留的溶剂。可以用现有已知的方法从所述反应混合物中除去所述催化剂。

[0072] 在另一些实施方案中,所述混合物包含聚烷基硅氧烷,其中处于含有16–30个碳原子的直链或支化烷基和含有40–60个碳原子的直链或支化烷基的范畴内的R²的比例为2:3至3:2。这意味着所述聚烷基硅氧烷包含重复单元,其中一些取代基R²处于含有40–60个碳原子的直链或支化烷基的范围内而其他取代基R²则处于含有16–30个碳原子的直链或支化烷基的范围内。

[0073] 在另一个方面,本发明涉及包含通式(II)重复单元的聚烷基硅氧烷:



[0075] 其中n表示所述聚烷基硅氧烷中所包含的重复单元的数目,其中n是5-10,000的整数,和基团R¹选自由含有少于6个碳原子的直链或支化烷基所组成的组中,

[0076] 其中

[0077] a) 在1-20%重复单元中,R²选自由含有40-60个碳原子的直链或支化烷基所组成的组中,

[0078] b) 在1-20%重复单元中,R²选自由含有16-30个碳原子的直链或支化烷基所组成的组中,和

[0079] c) 在60-98%重复单元中,R²选自由含有6-15个碳原子的直链或支化烷基所组成的组中,

[0080] d) 在0-10%,优选小于10%的重复单元中,R²是H。

[0081] 在这些实施方案中,如a)-d)中所定义的重复单元百分比的加和为100%。所给出的百分比是指所述聚烷基硅氧烷中整个重复单元的数目。

[0082] 组a)的R²选自由含有40-60个碳原子的直链或支化烷基所组成的组中。在1-20%的重复单元中,R²选自于组a)。

[0083] 组b)的R²选自由含有16-30个碳原子的直链或支化烷基所组成的组中。在1-20%的重复单元中,R²选自于组b)。

[0084] 组c)的R²选自由含有6-15个碳原子的直链或支化烷基所组成的组中。在60-98%的重复单元中,R²选自于组c)。

[0085] 组d)的R²是氢。在0-10%,优选小于10%的重复单元中,R²选自组d)。

[0086] 通式(II)的R¹的定义与通式(I)的R¹相同。

[0087] 在一些实施方案中,聚烷基硅氧烷在25°C的动力学粘度为200-20000mPa • s,优选在25°C为200-7000mPa • s。

[0088] 术语“动力学粘度”是指通过测量动态粘度μ,并用流体密度ρ除动态粘度μ所确定的粘度。测定动态粘度的方法在现有技术中为已知。

[0089] 在另一些实施方案中,所述聚烷基硅氧烷定义如上,其中对于c)部分,R²选自由含有10-14个碳原子的直链或支化烷基所组成的组中。在一些实施方案中,c)部分的R₂选自由己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十一烷基、和十二烷基所组成的组中。优选c)部分的R₂为十二烷基。

[0090] 在一些实施方案中,a)部分的重复单元,即含有为具有40-60个碳原子的直链或支化烷基的R²,占聚烷基硅氧烷中整个重复单元的2-10%,优选约5%。

[0091] 在各种实施方案中,含有处于b)部分的范围内的R²的重复单元占聚烷基硅氧烷中整个重复单元的2-15%,优选约5%。

[0092] 在一些实施方案中,含有处于c)部分的范畴内的R²的重复单元占聚烷基硅氧烷中整个重复单元的60-96%或75-96%,优选60-90%或75-90%。

[0093] 在一些实施方案中,a)部分对b)部分的摩尔比例在2:3至3:2的范围内。

[0094] 根据一些实施方案,根据通式(II)的各重复单元的取代基R¹都是甲基。在另一些实施方案中,至少80%通式(II)各重复单元的取代基R¹都是甲基。在一些实施方案中,至少80%、90%、95%、97.5%、99%、或99.5%通式(II)重复单元的取代基R¹都是甲基。

[0095] 优选,本发明的聚烷基硅氧烷是油。此时,所述聚烷基硅氧烷可在没有其它添加剂的情况下被用作模铸润滑剂。

[0096] 如上所提及的,所述改性聚硅氧烷可与适当的表面活性剂和水组合而被包括在水基乳液中。

[0097] 在一些实施方案中,所述水基乳液包含表面活性剂混合物。所述表面活性剂混合物包含能与所述改性聚硅氧烷形成稳定乳液的乳化剂。在一些实施方案中,所述表面活性剂混合物可以是乙氧基化的羧基醇混合物。

[0098] 术语“乙氧基化”是指将环氧乙烷加成到醇上以得到表面活性剂。

[0099] 术语“羧基醇(oxo alcohols)”是指通过利用加氢甲酰化反应将一氧化碳(CO)和氢加成到烯烃上以得到醛并随后氢化该醛以得到醇而制备的醇。

[0100] 术语“乙氧基化的羧基醇”是指进行了乙氧基化的羧基醇。

[0101] 例如,用于所述水基乳液中的表面活性剂可以是聚山梨酯85和乙氧基化的(6-8)十三烷醇的混合物。

[0102] 在一些实施方案中,在所述水基乳液中所用的乙氧基化的羧基醇相对于改性聚硅氧烷的重量比为1:4至1:10。此外,其它表面活性剂,或者是阴离子型、非离子型和/或阳离子型,也可被用在所述水基乳液中。

[0103] 相应地,本发明还涉及适用于金属铸造过程脱模剂的水基组合物,其包含a)1-50wt%这里所定义的聚烷基硅氧烷混合物或聚烷基硅氧烷,b)1-15wt%HLB值至少为8的非离子型表面活性剂,和c)小于20wt%,优选小于10wt%的蜡。

[0104] 在各种实施方案中,所述脱模剂优选包含小于1wt%,更优选小于0.1wt%,特别优选小于0.01wt%的蜡。

[0105] 在一些实施方案中,含水乳液中改性聚硅氧烷的含量为1-50wt%,优选5-50wt%,更优选5-30wt%。

[0106] 此外,含水乳液中表面活性剂的含量为可以是1-15wt%,优选5-15wt%,更优选5-10wt%。

[0107] 这里所用的术语“蜡”或“多种蜡”是指一类不溶于水且在20°C是塑性的(可延展性)和在45°C以上熔融得到低粘度液体的化合物。蜡不溶于水但溶于有机非极性溶剂。所有的蜡,合成的或天然的,都是有机化合物。

[0108] 与蜡相关的术语“塑性”是指其形变,在响应施加的力而发生的非可逆形状变化。术语“可延展性”是指在压缩应力下蜡的形变能力。用于现有脱模组合物中的蜡的实例是可能被改性的聚乙烯和聚丙烯。与聚乙烯和聚丙烯相关的术语“改性”是指酯化或皂化的聚乙烯和聚丙烯。

[0109] 还有,其它组分也可以被引入到所述模铸脱模剂中,例如腐蚀抑制剂、抗菌剂、和

各种天然或合成油的乳液。

[0110] 优选，本发明水基组合物是水包油型乳液。

[0111] 本发明还涵盖本发明模铸脱模剂的制备。

[0112] 所述脱模剂可通过组合所述改性聚硅氧烷、乳化剂、和水，使用适当的乳化设备以得到稳定的水包油乳液，随后添加水和任选的其它成分而制备。

[0113] 一般情况下，所述模铸脱模剂的施加优选通过喷涂来进行。通常，所述模铸模铸脱模剂在稀释的状态下使用。在某些实施方案中，所述模铸脱模剂以1-200倍稀释，优选1-100倍稀释、1-50倍稀释、或1-20倍稀释来使用。

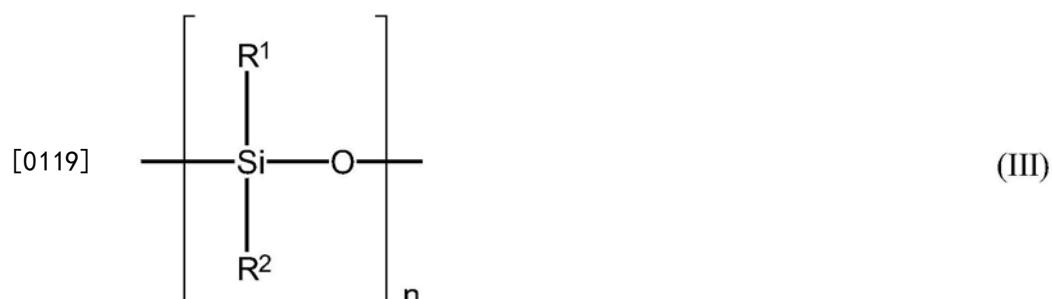
[0114] 这些水基组合物是有利的，因为它们具有像蜡一样或甚至改善的润滑性能，同时缺少或完全不含有蜡。因为不含有或几乎不含有蜡，所述组合物不具有蜡基润滑剂的典型缺点，例如需要定期彻底地清洗喷涂设备，即喷嘴。而且，避免了在模具上出现粘有残余蜡和因此需要的定期清洗模具及伴随的铸造设备的停机。此外，避免了为实现满意的涂敷或电镀而对铸件的过度清洗。

[0115] 在一些实施方案中，所述水基组合物包含聚山梨酯85和乙氧基化(6-8)十三烷醇混合物的非离子型表面活性剂。

[0116] 在各种实施方案中，所述水基组合物是水包油乳液。

[0117] 在一些实施方案中，所述蜡是聚乙烯和/或聚丙烯，其或者被改性/或者没有被改性、并且不溶于水且在20°C是塑性的(可延展性)和在45°C以上熔融。

[0118] 在另一方面，本发明涉及将聚烷基硅氧烷用作金属铸造过程中的脱模剂，其中i)所述聚烷基硅氧烷是这里所定义的聚烷基硅氧烷混合物，ii)所述聚烷基硅氧烷是这里所定义的聚烷基硅氧烷，或iii)所述聚烷基硅氧烷包含下述通式(III)的重复单元：



[0120] 其中n表示重复单元的数目，在5-10,000的范围内；其中，对于各重复单元，基团R¹都独立选自于含有少于6个碳原子的直链烷基基团；和其中，对于各重复单元，基团R²都独立选自于氢或含有6-15个碳原子、16-30个碳原子、或40-60个碳原子的直链或支化的烷基，同时，基团R²为氢的重复单元的分数小于0.1，基团R²为含有16-30个碳原子的直链或支化烷基的重复单元的分数为0.01-0.2，基团R²为含有40-60个碳原子的直链或支化烷基的重复单元的分数为0.01-0.2，和基团R²为含有6-15个碳原子的直链或支化烷基的重复单元的分数为0.6-0.98。

[0121] R¹如通式(I)和(II)中所定义的。R²可如上述本发明聚烷基硅氧烷所定义的。

[0122] 在一些实施方案中，R²可选自于由含有10-14个碳原子的直链或支化烷基所组成的组中。在一些实施方案中，R²选自由己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十一烷基、和十二烷基所组成的组中。优选，R²是十二烷基。

[0123] 根据一些实施方案,通式(III)各重复单元的基团R¹都是甲基。在进一步的实施方案中,至少80%通式(III)重复单元的基团R¹是甲基。在一些实施方案中,至少80%、90%、95%、97.5%、99%、或99.5%通式(III)重复单元的基团R¹是甲基。

[0124] 在一些实施方案中,将聚烷基硅氧烷用作金属铸造过程的脱模剂涉及如上定义的聚烷基硅氧烷,其中R²是含有16-30个碳原子的直链或支化烷基的通式(III)重复单元的分数为至少0.02,优选至少0.05,但优选不超过0.15;R²是含有40-60个碳原子的直链或支化烷基的通式(III)重复单元的分数为至少0.02,优选至少0.05,但优选不超过0.10;和/或R²是含有6-15个碳原子的直链或支化烷基的通式(III)重复单元的分数为不超过0.96,优选不超过0.90,但优选至少0.75。

[0125] 在一些实施方案中,含有落在含有40-60个碳原子的直链或支化烷基范畴的R²的重复单元的分数为0.02-0.10,优选约0.05。

[0126] 在各种实施方案中,含有落在含有16-30个碳原子的直链或支化烷基范畴的R²的重复单元的分数为0.02-0.15,优选约0.05。

[0127] 在一些实施方案中,含有落在含有6-15个碳原子的直链或支化烷基范畴的R²的重复单元的分数为0.60-0.96或0.75-0.96,优选0.60-0.90或0.75-0.90。

[0128] 在各种实施方案中,将聚烷基硅氧烷用作金属铸造过程的脱模剂涉及如上定义的聚烷基硅氧烷,其中基团R²是含有16-30个碳原子的直链或支化烷基的通式(III)重复单元对R²是含有40-60个碳原子的直链或支化烷基的通式(III)重复单元的摩尔比例在2:3至3:2范围内。

[0129] 在一些实施方案中,将聚烷基硅氧烷用作金属铸造过程的脱模剂涉及如上定义的聚烷基硅氧烷,其中每个通式(II)重复单元的R¹是甲基;且所述聚烷基硅氧烷在25℃的动力学粘度为200-20000mPa·s,优选在25℃为200-7000mPa·s。

[0130] 此外,根据本发明适用的聚烷基硅氧烷优选是油。

[0131] 这里所用的与数值相关的术语“约”是指加或减其所指数值的10%。因此,“约50%”意味着范围45%-55%。

[0132] “由…组成”是指包括并受限于“由…组成”后面的短语。因此,短语“由…组成”是指所列出的元素是要求或必须的,且没有其它元素可以存在。

[0133] “包含”意味着包括但不受限于“包含”后面的词语。因此,术语“包含”的使用是指所列的元素是要求或必须的,但其它元素是任选的并可以或不可以存在。

[0134] 在不存在任何这里没有具体公开的一个或多个元素及一个或多个限制的情况下,可以适当地实施这里说明性描述的本发明。因此,例如,术语“包含”、“包括”、“含有”等应被广义理解而不受限制。而且,这里所用的术语和表述被用作描述性而不是限制性术语,不旨在使用排除任何所示和所描述特性的等价物及其部分的术语和表述,但可认识到在所权利要求的本发明范围内,各种修改都是可能的。因此,应理解的是尽管通过优选实施方案和任选特点具体公开了本发明,本领域技术人员可以采用体现在公开内容不同部分的本发明的修改和改动,且这些修改和改动被认为是处于本发明的范围内的。

[0135] 本发明已经被广泛地和一般性地在此进行了说明。每个落于一般性公开内容内的较窄的种和亚组也都是本发明的一部分。

[0136] 其它的实施方案包含在下述权利要求和非限制性的实施例中。这里所引用的所有

文件其全部内容都在此以文献的方式并入此文。

实施例

[0137] 实施例1:

[0138] 改性聚硅氧烷的制备

[0139] 向平均式为 $(CH_3)_3SiO(CH_3HSiO)_{25}Si(CH_3)_3$ 的聚甲基氢硅氧烷(40g, 602.5mmol自由Si-H)、1-十二烯(4.76g, 28.3mmol)和平均式为 $CH_3(CH_2)_{40}CH=CH_2$ 的 α -烯烃(16.32g, 27.1mmol, AlphaPlus C30+HA)的混合物中添加4ppm H₂PtCl₆的异丙醇溶液(73μL, 17.1mg/mL)。将所述混合物加热到80℃，导致放热，将所述混合物加热到140℃。添加1-十二烯(74.64g, 443.4mmol)和平均式为 $CH_3(CH_2)_{19}CH=CH_2$ 的 α -烯烃(12.17g, 43.4mmol)的混合物，控制添加速率从而保持温度于140–150℃。在完成添加后，所述混合物在150℃加热2小时：FTIR分析显示有5.0%的残留Si-H基团。产物的粘度是6300mPa • s。

[0140] 制备模铸脱模剂

[0141] 将上述改性聚甲基硅氧烷(30.5g)添加到乳化剂混合物(14.3g)中。在强烈搅拌下，添加水以建立转化点(7.0g)。在强烈搅拌下缓慢添加额外的改性聚甲基硅氧烷(59.1g)。在10分钟后，缓慢添加水(89.1g)，随后添加Acticide MV14 (Thor Chemie, 0.02g)。将76g该乳液添加到Mayco base RP8765 (Dover Chemical Corporatin, 2.6g) 和水(120.5g)的混合物中。向该混合物中添加SAG 10E (Momentive, 0.1g) 和Acticide MBS (Thor Chemie 0.8g)。

[0142] 压力模铸测试

[0143] 针对在使用过程中产生润滑剂累积的含蜡润滑剂Deltacast CP-579(23%固体, 0.8%稀释到水中)，测试了所述压力模铸乳液。新润滑剂(17%固体, 1.0%稀释到水中)给出了良好的脱模并得到了良好的清洁铸件，在模或喷嘴上没有可观察到的润滑剂累积。

[0144] 实施例2:

[0145] 改性聚硅氧烷的制备

[0146] 制备类似与实施例1，使用平均式为 $(CH_3)_3SiO(CH_3HSiO)_{25}Si(CH_3)_3$ 的聚甲基氢硅氧烷(40g, 602.5mmol自由Si-H)、1-十二烯(4.65g, 27.7mmol)和平均式为 $CH_3(CH_2)_{40}CH=CH_2$ 的 α -烯烃(19.59g, 32.5mmol)的混合物。添加1-十二烯(72.93g, 433.3mmol)和平均式为 $CH_3(CH_2)_{19}CH=CH_2$ 的 α -烯烃(13.69g, 48.8mmol)的混合物。FTIR分析显示有4.7%的残留Si-H基团。产物的粘度是14000mPa • s。

[0147] 模铸脱模剂的制备以类似于实施例1的方式进行。

[0148] 实施例3:

[0149] 改性聚硅氧烷的制备

[0150] 制备类似与实施例1，使用平均式为 $(CH_3)_3SiO(CH_3HSiO)_{25}Si(CH_3)_3$ 的聚甲基氢硅氧烷(60g, 903.8mmol自由Si-H)、1-十二烯(10.27g, 61.0mmol)、平均式为 $CH_3(CH_2)_{19}CH=CH_2$ 的 α -烯烃(3.76g, 12.2mmol)和平均式为 $CH_3(CH_2)_{30}CH=CH_2$ 的 α -烯烃(3.42g, 8.1mmol)的混合物。添加1-十二烯(92.4g, 549.0mmol)、平均式为 $CH_3(CH_2)_{19}CH=CH_2$ 的 α -烯烃(33.88g, 109.8mmol)和平均式为 $CH_3(CH_2)_{30}CH=CH_2$ 的 α -烯烃(3.42g, 8.1mmol)的混合物。FTIR分析显示有5.5%的残留Si-H基团。产物的粘度是9100mPa • s。

[0151] 模铸脱模剂的制备以类似于实施例1的方式进行。