



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 114641541 B

(45) 授权公告日 2023. 06. 16

(21) 申请号 202080076084.0

(22) 申请日 2020.08.27

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 114641541 A

(43) 申请公布日 2022.06.17

(30) 优先权数据
2019-196496 2019.10.29 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2022.04.26

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2020/032432 2020.08.27

(87) PCT国际申请的公布数据
W02021/084881 JA 2021.05.06

(73) 专利权人 信越化学工业株式会社
地址 日本东京都

(72) 发明人 后藤智幸

(74) 专利代理机构 北京路浩知识产权代理有限公司 11002
专利代理师 张晶 谢顺星

(51) Int.Cl.
C09D 7/65 (2018.01)
C09D 201/00 (2006.01)

(56) 对比文件
CN 104768746 A, 2015.07.08
JP 2018080274 A, 2018.05.24

审查员 张迪

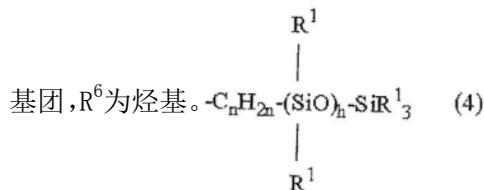
权利要求书1页 说明书13页

(54) 发明名称

水性涂料用添加剂、水性涂料组合物及涂层

(57) 摘要

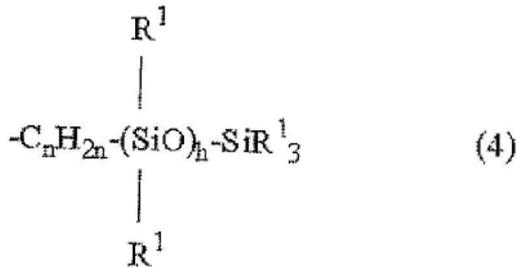
本发明为一种水性涂料用添加剂,其包含平均组成式(1) $R^1_a R^2_b R^3_c SiO_{(4-a-b-c)/2}$ 所表示的重均分子量为500~100,000的硅氧烷支链型聚醚改性有机硅,所述硅氧烷支链型聚醚改性有机硅满足式(I)、式(II)。由此,提供环境负担小、赋予优异的防污性能的涂料添加剂及涂料组合物,特别是水性涂料。式(1)中的R¹为烷基、芳基、芳烷基、通式(2) $-C_m H_{2m} -O- (C_2 H_4 O)_d (C_3 H_6 O)_e R^4$ 所表示的有机基团,R²为通式(3) $-C_m H_{2m} -O- (C_2 H_4 O)_f (C_3 H_6 O)_g -R^5$ 所表示的基团,R³为下述通式(4)所表示的有机硅氧烷,R⁴为烃基或R⁶-(CO)-所表示的有机基团,R⁵为氢原子、烃基或R⁶-(CO)-所表示的有机



1. 一种水性涂料用添加剂,其特征在于,其包含平均组成式(1) $R^1_a R^2_b R^3_c SiO_{(4-a-b-c)/2}$ 所表示的重均分子量为500~100,000的硅氧烷支链型聚醚改性有机硅,

式(1)中的 R^1 为选自碳原子数为1~30的烷基、芳基、芳烷基或通式(2) $-C_m H_{2m}-O-(C_2 H_4 O)_d (C_3 H_6 O)_e R^4$ 所表示的有机基团中的同种或不同种的有机基团, R^2 为通式(3) $-C_m H_{2m}-O-(C_2 H_4 O)_f (C_3 H_6 O)_g -R^5$ 所表示的基团, R^3 为下述通式(4)所表示的有机硅氧烷,

[化学式1]



R^4 为碳原子数为4~30的烃基或 $R^6-(CO)-$ 所表示的有机基团, R^5 为氢原子、碳原子数为1~30的烃基或 $R^6-(CO)-$ 所表示的有机基团, R^6 为碳原子数为1~30的烃基,所述通式(4)中的 R^1 与所述式(1)中的 R^1 相同; a 、 b 、 c 分别为 $1.0 \leq a \leq 2.5$ 、 $0.001 \leq b \leq 1.5$ 、 $0.001 \leq c \leq 1.5$ 、 d 、 e 分别为 $0 \leq d \leq 50$ 、 $0 \leq e \leq 50$ 的整数, f 、 g 分别为 $2 \leq f \leq 200$ 、 $0 \leq g \leq 200$,且 $f+g$ 为3~200的整数;此外, m 为 $0 \leq m \leq 10$ 的整数, h 为 $0 \leq h \leq 500$ 的整数, n 为 $1 \leq n \leq 5$ 的整数,

所述硅氧烷支链型聚醚改性有机硅满足下述式(I)及下述式(II),

式(I):

$5 \leq \{(\text{所述硅氧烷支链型聚醚改性有机硅中所含的所述通式(2)中的}(C_2 H_4 O)_d \text{部分与所述通式(3)中的}(C_2 H_4 O)_f \text{部分的分子量的合计}) / (\text{所述硅氧烷支链型聚醚改性有机硅的分子量})\} \times 20 \leq 10$;

式(II):

$\{(\text{所述硅氧烷支链型聚醚改性有机硅中所含的所述通式(2)中的}(C_3 H_6 O)_e \text{部分与所述通式(3)中的}(C_3 H_6 O)_g \text{部分的分子量的合计}) / (\text{所述硅氧烷支链型聚醚改性有机硅中所含的所述通式(2)中的}(C_2 H_4 O)_d \text{部分与所述通式(3)中的}(C_2 H_4 O)_f \text{部分的分子量的合计})\} \leq 1.0$ 。

2. 根据权利要求1所述的水性涂料用添加剂,其特征在于,其进一步包含溶剂。

3. 一种水性涂料组合物,其特征在于,其包含权利要求1或2所述的水性涂料用添加剂。

4. 根据权利要求3所述的水性涂料组合物,其特征在于,其包含选自由氨基甲酸酯树脂、丙烯酸树脂、酰胺树脂、酚醛树脂、环氧树脂、三聚氰胺树脂、脲醛树脂、醇酸树脂、聚酰亚胺树脂、聚烯烃树脂、聚氯乙烯、聚苯乙烯、聚醋酸乙烯酯及上述树脂的合金组成的组中的树脂。

5. 根据权利要求4所述的水性涂料组合物,其特征在于,所述树脂为氨基甲酸酯树脂或丙烯酸树脂。

6. 根据权利要求3所述的水性涂料组合物,其特征在于,其用于防污涂料。

7. 根据权利要求4所述的水性涂料组合物,其特征在于,其用于防污涂料。

8. 根据权利要求5所述的水性涂料组合物,其特征在于,其用于防污涂料。

9. 一种涂层,其特征在于,其由权利要求3~8中任一项所述的水性涂料组合物形成。

水性涂料用添加剂、水性涂料组合物及涂层

技术领域

[0001] 本发明涉及一种包含硅氧烷支链型聚醚改性有机硅的水性涂料用添加剂。此外，涉及包含该水性涂料用添加剂的水性涂料组合物及涂层，进一步具体而言，还涉及具有防污性能的水性涂料组合物及涂层。

背景技术

[0002] 近年来，在移动电话、个人电脑、电视、等离子显示器等电器、汽车、电车等运输设备、乃至各种日常用品等各种用途中，以防污为目的而利用涂料实施涂装。

[0003] 作为防污性优异的涂料，已知有通常采用在分子中包含氟的添加剂的组合物(专利文献1)，但该材料价格昂贵，并且从环境问题的角度出发，谋求一种不含氟的添加剂。此外，作为同样从环境问题的角度出发而使用的涂料，水性(水溶性·水分散性)涂料受到了关注。

[0004] 作为不含氟的涂料添加剂，以表面的流平性、消泡性等为目的，聚醚改性有机硅作为涂料添加剂得到了广泛应用(专利文献2)。然而，赋予优异的防污性能的聚醚改性有机硅却仍不为人所知。

[0005] 另一方面，作为以提高乳化特性为目的的用于化妆品的聚醚改性有机硅，已知使聚氧化烯化合物和有机硅化合物同有机氢聚硅氧烷进行加成反应而得到的硅氧烷支链型聚醚改性有机硅(专利文献3)，但完全没有关于将其用于涂料的记载。

[0006] 现有技术文献

[0007] 专利文献

[0008] 专利文献1:日本特开2018-070683号公报

[0009] 专利文献2:日本特开2013-166830号公报

[0010] 专利文献3:日本特开2001-039819号公报

发明内容

[0011] 本发明要解决的技术问题

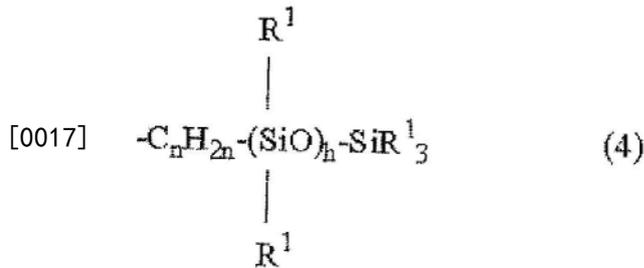
[0012] 本发明是鉴于上述情况而完成的，其目的在于提供环境负担小、赋予优异的防污性能的涂料添加剂及涂料组合物，特别是水性涂料。

[0013] 解决技术问题的技术手段

[0014] 为了解决上述技术问题，本发明提供一种水性涂料用添加剂，其包含平均组成式(1) $R^1_a R^2_b R^3_c SiO_{(4-a-b-c)/2}$ 所表示的重均分子量为500~100,000的硅氧烷支链型聚醚改性有机硅，

[0015] 式(1)中的 R^1 为选自碳原子数为1~30的烷基、芳基、芳烷基或通式(2) $-C_m H_{2m}-O-(C_2 H_4 O)_d (C_3 H_6 O)_e R^4$ 所表示的有机基团中的同种或不同种的有机基团， R^2 为通式(3) $-C_m H_{2m}-O-(C_2 H_4 O)_f (C_3 H_6 O)_g -R^5$ 所表示的基团， R^3 为下述通式(4)所表示的有机硅氧烷，

[0016] [化学式1]



[0018] R^4 为碳原子数为4~30的烃基或 $\text{R}^6-(\text{CO})-$ 所表示的有机基团, R^5 为氢原子、碳原子数为1~30的烃基或 $\text{R}^6-(\text{CO})-$ 所表示的有机基团, R^6 为碳原子数为1~30的烃基,所述通式(4)中的 R^1 与所述式(1)中的 R^1 相同; a 、 b 、 c 分别为 $1.0 \leq a \leq 2.5$ 、 $0.001 \leq b \leq 1.5$ 、 $0.001 \leq c \leq 1.5$, d 、 e 分别为 $0 \leq d \leq 50$ 、 $0 \leq e \leq 50$ 的整数, f 、 g 分别为 $2 \leq f \leq 200$ 、 $0 \leq g \leq 200$,且 $f+g$ 为3~200的整数;此外, m 为 $0 \leq m \leq 10$ 的整数, h 为 $0 \leq h \leq 500$ 的整数, n 为 $1 \leq n \leq 5$ 的整数,

[0019] 所述硅氧烷支链型聚醚改性有机硅满足下述式(I)及下述式(II),

[0020] 式(I):

[0021] $5 \leq \{(\text{所述硅氧烷支链型聚醚改性有机硅中所含的所述通式(2)中的}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_d\text{部分与所述通式(3)中的}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_f\text{部分的分子量的合计}) / (\text{所述硅氧烷支链型聚醚改性有机硅的分子量})\} \times 20 \leq 10$;

[0022] 式(II):

[0023] $\{(\text{所述硅氧烷支链型聚醚改性有机硅中所含的所述通式(2)中的}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_e\text{部分与所述通式(3)中的}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_g\text{部分的分子量的合计}) / (\text{所述硅氧烷支链型聚醚改性有机硅中所含的所述通式(2)中的}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_d\text{部分与所述通式(3)中的}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_f\text{部分的分子量的合计})\} \leq 1.0$ 。

[0024] 若如此,则能够制成环境负担小、赋予优异的防污性能的水性涂料用添加剂。

[0025] 此外,优选所述水性涂料用添加剂进一步包含溶剂。

[0026] 若如此,则能够制成操作性更优异的水性涂料用添加剂。

[0027] 此外,本发明提供一种包含上述水性涂料用添加剂的水性涂料组合物。

[0028] 若如此,则能够制成包含环境负担小、赋予优异的防污性能的涂料添加剂的涂料组合物,特别是水性涂料。

[0029] 此外,本发明的水性涂料组合物优选包含选自氨基甲酸酯树脂(urethane resin)、丙烯酸树脂、酰胺树脂、酚醛树脂、环氧树脂、三聚氰胺树脂、脲醛树脂、醇酸树脂、聚酰亚胺树脂、聚烯烃树脂(polyalkylene resin)、聚氯乙烯、聚苯乙烯、聚醋酸乙烯酯及上述树脂的合金(alloy)组成的组中的树脂。

[0030] 如此,能够在本发明的水性涂料组合物中适用各种树脂。

[0031] 此时,优选所述树脂为氨基甲酸酯树脂或丙烯酸树脂。

[0032] 这些树脂与包含硅氧烷支链型聚醚改性有机硅的水性涂料用添加剂的相容性良好,故而优选。

[0033] 此外,优选将本发明的水性涂料组合物用于防污涂料。

[0034] 本发明的水性涂料组合物能够发挥良好的防污性而不损害消泡性、流平性等各种涂料性能。

[0035] 此外,本发明提供一种由上述水性涂料组合物形成的涂层。

[0036] 本发明的涂层能够适用于各种基材并发挥良好的防污性。

[0037] 发明效果

[0038] 通过使用本发明的包含硅氧烷支链型聚醚改性有机硅的水性涂料用添加剂,能够提供环境负担小、防污性优异的水性涂料组合物及涂层。

具体实施方式

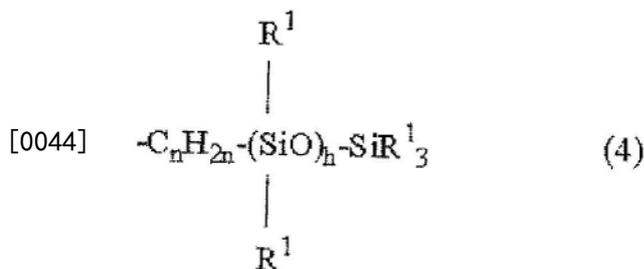
[0039] 如上所述,谋求开发环境负担小、赋予优异的防污性能的涂料添加剂及涂料组合物,特别是水性涂料。

[0040] 本申请的发明人为了实现上述目的而进行了深入研究,结果发现,硅氧烷支链型聚醚改性有机硅对涂料赋予优异的防污性能,进而完成了本发明。

[0041] 即,本发明为一种水性涂料用添加剂,其包含平均组成式(1) $R^1_a R^2_b R^3_c SiO_{(4-a-b-c)/2}$ 所表示的重均分子量为500~100,000的硅氧烷支链型聚醚改性有机硅,

[0042] 式(1)中的 R^1 为选自碳原子数为1~30的烷基、芳基、芳烷基或通式(2) $-C_m H_{2m}-O-(C_2 H_4 O)_d (C_3 H_6 O)_e R^4$ 所表示的有机基团中的同种或不同种的有机基团, R^2 为通式(3) $-C_m H_{2m}-O-(C_2 H_4 O)_f (C_3 H_6 O)_g -R^5$ 所表示的基团, R^3 为下述通式(4)所表示的有机硅氧烷,

[0043] [化学式2]



[0045] R^4 为碳原子数为4~30的烃基或 $R^6-(CO)-$ 所表示的有机基团, R^5 为氢原子、碳原子数为1~30的烃基或 $R^6-(CO)-$ 所表示的有机基团, R^6 为碳原子数为1~30的烃基,所述通式(4)中的 R^1 与所述式(1)中的 R^1 相同; a 、 b 、 c 分别为 $1.0 \leq a \leq 2.5$ 、 $0.001 \leq b \leq 1.5$ 、 $0.001 \leq c \leq 1.5$ 、 d 、 e 分别为 $0 \leq d \leq 50$ 、 $0 \leq e \leq 50$ 的整数, f 、 g 分别为 $2 \leq f \leq 200$ 、 $0 \leq g \leq 200$,且 $f+g$ 为3~200的整数;此外, m 为 $0 \leq m \leq 10$ 的整数, h 为 $0 \leq h \leq 500$ 的整数, n 为 $1 \leq n \leq 5$ 的整数,

[0046] 所述硅氧烷支链型聚醚改性有机硅满足下述式(I)及下述式(II),

[0047] 式(I):

[0048] $5 \leq \{(\text{所述硅氧烷支链型聚醚改性有机硅中所含的所述通式(2)中的}(C_2 H_4 O)_d \text{部分与所述通式(3)中的}(C_2 H_4 O)_f \text{部分的分子量的合计}) / (\text{所述硅氧烷支链型聚醚改性有机硅的分子量})\} \times 20 \leq 10$;

[0049] 式(II):

[0050] $\{(\text{所述硅氧烷支链型聚醚改性有机硅中所含的所述通式(2)中的}(C_3 H_6 O)_e \text{部分与所述通式(3)中的}(C_3 H_6 O)_g \text{部分的分子量的合计}) / (\text{所述硅氧烷支链型聚醚改性有机硅中所含的所述通式(2)中的}(C_2 H_4 O)_d \text{部分与所述通式(3)中的}(C_2 H_4 O)_f \text{部分的分子量的合计})\} \leq 1.0$ 。

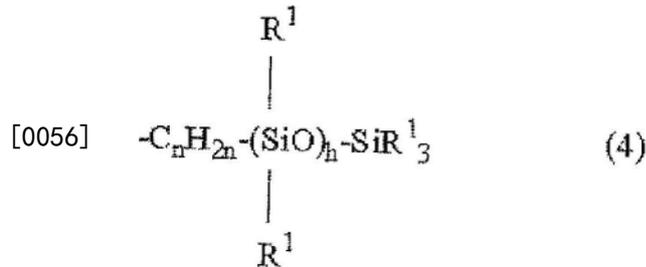
[0051] 以下,对本发明进行详细说明,但本发明并不限于此。

[0052] <水性涂料用添加剂>

[0053] 本发明的水性涂料用添加剂中所含的硅氧烷支链型聚醚改性有机硅由平均组成式(1) $R^1_a R^2_b R^3_c SiO_{(4-a-b-c)/2}$ 表示,

[0054] 式(1)中的 R^1 为选自碳原子数为1~30的烷基、芳基、芳烷基或通式(2) $-C_m H_{2m}-O-(C_2 H_4 O)_d (C_3 H_6 O)_e R^4$ 所表示的有机基团中的同种或不同种的有机基团, R^2 为通式(3) $-C_m H_{2m}-O-(C_2 H_4 O)_f (C_3 H_6 O)_g -R^5$ 所表示的基团, R^3 为下述通式(4)所表示的有机硅氧烷,

[0055] [化学式3]



[0057] R^4 为碳原子数为4~30的烃基或 $R^6-(CO)-$ 所表示的有机基团, R^5 为氢原子、碳原子数为1~30的烃基或 $R^6-(CO)-$ 所表示的有机基团, R^6 为碳原子数为1~30的烃基, 所述通式(4)中的 R^1 与所述式(1)中的 R^1 相同; a 、 b 、 c 分别为 $1.0 \leq a \leq 2.5$ 、 $0.001 \leq b \leq 1.5$ 、 $0.001 \leq c \leq 1.5$, d 、 e 分别为 $0 \leq d \leq 50$ 、 $0 \leq e \leq 50$ 的整数, f 、 g 分别为 $2 \leq f \leq 200$ 、 $0 \leq g \leq 200$, 且 $f+g$ 为3~200的整数; 此外, m 为 $0 \leq m \leq 10$ 的整数, h 为 $0 \leq h \leq 500$ 的整数, n 为 $1 \leq n \leq 5$ 的整数,

[0058] 进一步, 所述硅氧烷支链型聚醚改性有机硅满足下述式(I)及下述式(II),

[0059] 式(I): $5 \leq \{ (\text{所述硅氧烷支链型聚醚改性有机硅中所含的所述通式(2)中的 } (C_2 H_4 O)_d \text{ 部分与所述通式(3)中的 } (C_2 H_4 O)_f \text{ 部分的分子量的合计}) / (\text{所述硅氧烷支链型聚醚改性有机硅的分子量}) \} \times 20 \leq 10$;

[0060] 式(II): $\{ (\text{所述硅氧烷支链型聚醚改性有机硅中所含的所述通式(2)中的 } (C_3 H_6 O)_e \text{ 部分与所述通式(3)中的 } (C_3 H_6 O)_g \text{ 部分的分子量的合计}) / (\text{所述硅氧烷支链型聚醚改性有机硅中所含的所述通式(2)中的 } (C_2 H_4 O)_d \text{ 部分与所述通式(3)中的 } (C_2 H_4 O)_f \text{ 部分的分子量的合计}) \} \leq 1.0$ 。

[0061] 上述式中的 R^1 为碳原子数为1~30的烷基、芳基、芳烷基, 优选为碳原子数为1~12的烷基、芳基、芳烷基, 特别优选为甲基、乙基、丙基、己基、辛基、十二烷基、苯基及2-苯丙基, 优选80%以上为甲基。

[0062] 此外, R^1 进一步也可以为通式(2) $-C_m H_{2m}-O-(C_2 H_4 O)_d (C_3 H_6 O)_e -R^4$ 所表示的烷氧基、酯基、烯基醚残基或烯基酯残基。在此, 式(2)中的 R^4 为碳原子数为4~30的一价烃基或 $R^6-(CO)-$ 所表示的有机基团, 从容易获得的角度出发, 优选碳原子数为4~10的一价烃基或 $R^6-(CO)-$ 所表示的有机基团, R^6 为碳原子数为1~30的烃基, 从容易获得的角度出发, 优选碳原子数为1~10的烃基。

[0063] d 、 e 及 m 分别为 $0 \leq d \leq 50$ 的整数、 $0 \leq e \leq 50$ 的整数、 $0 \leq m \leq 10$ 的整数, 从容易获得的角度出发, 优选 $0 \leq d \leq 30$ 、 $0 \leq e \leq 30$ 、 $2 \leq m \leq 5$ 的整数。另外, 式(2)中的聚氧化烯部分由环氧乙烷单元与环氧丙烷单元这两者构成时, 可以为这两个单元的嵌段聚合物及无规聚合物中的任意一种。

[0064] R^2 为通式(3) $-C_m H_{2m}-O-(C_2 H_4 O)_f (C_3 H_6 O)_g -R^5$ 所表示的基团。在此, 式(3)的 R^5 为氢原子、碳原子数为1~30的一价烃基或 $R^6-(CO)-$ 所表示的有机基团, 从容易获得的角度出发,

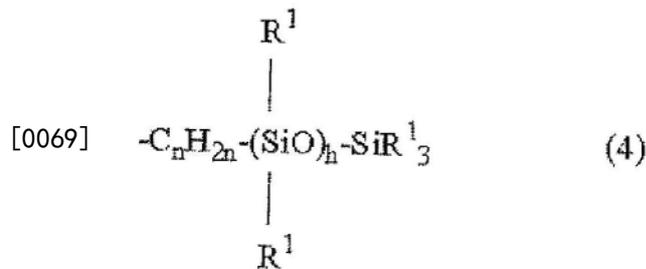
优选碳原子数为1~10的烃基或R⁶-(CO)-所表示的有机基团、氢原子,R⁶与上述R⁶相同。

[0065] f及g分别为2≤f≤200的整数、0≤g≤200的整数,从容易获得的角度出发,优选f及g分别为2≤f≤50、0≤g≤50的整数,且f+g为3~200的整数,优选f+g为5~100的整数。若f+g小于3则防污性降低,若f+g大于200则难以合成。M与上述M相同。

[0066] 另外,与式(2)相同,当式(3)中的聚氧化烯部分由环氧乙烷单元与环氧丙烷单元这两者构成时,可以为这两个单元的嵌段聚合物及无规聚合物中的任意一种。

[0067] R³为下述通式(4)所表示的有机硅氧烷,

[0068] [化学式4]



[0070] R¹与上述R¹相同,h为0≤h≤500的整数、优选h为1≤h≤100的整数,n为1≤n≤5的整数,从容易获得的角度出发,优选n为2。若h大于500则难以合成,此外在制成水性涂料组合物时,有时会在与树脂的相容性方面产生问题。

[0071] a、b、c分别为1.0≤a≤2.5、优选1.0≤a≤2.3,0.001≤b≤1.5、优选0.05≤b≤1.0,0.001≤c≤1.5、优选0.01≤c≤1.0。若a、b超出上述范围,则在制成水性涂料组合物时相容性会变得不稳定。此外,在制成水性涂料组合物时,若c低于0.001则防污特性降低,若c高于1.5,则在制成水性涂料组合物时相容性会变得不稳定。

[0072] 进一步,式(1)所表示的硅氧烷支链型聚醚改性有机硅的通过GPC测定的聚苯乙烯换算的重均分子量为500~100,000,优选为1,000~80,000,特别优选为1,500~40,000。若重均分子量小于500则防污性降低,此外若重均分子量大于100,000,则为高粘度且操作性差,并且在制成水性涂料组合物时有时会在与树脂的相容性方面产生问题。

[0073] 本发明的水性涂料用添加剂中所含的硅氧烷支链型聚醚改性有机硅可以通过公知的方法得到,例如如专利文献3(日本特开2001-039819号公报)所记载的,能够通过铂催化剂或铑催化剂的存在下使有机氢聚硅氧烷与含烯基的有机硅氧烷及含烯基的聚氧化烯化合物进行加成反应而容易地合成。

[0074] 式(1)所表示的硅氧烷支链型聚醚改性有机硅满足下述式(I)及下述式(II),

[0075] 式(I): $5 \leq \{ (\text{所述硅氧烷支链型聚醚改性有机硅中所含的所述通式(2)中的}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_d\text{部分与所述通式(3)中的}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_f\text{部分的分子量的合计}) / (\text{所述硅氧烷支链型聚醚改性有机硅的分子量}) \} \times 20 \leq 10;$

[0076] 式(II): $\{ (\text{所述硅氧烷支链型聚醚改性有机硅中所含的所述通式(2)中的}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_e\text{部分与所述通式(3)中的}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_g\text{部分的分子量的合计}) / (\text{所述硅氧烷支链型聚醚改性有机硅中所含的所述通式(2)中的}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_d\text{部分与所述通式(3)中的}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_f\text{部分的分子量的合计}) \} \leq 1.0.$

[0077] 进一步,优选式(I)为

[0078] 式(I): $5.5 \leq \{ (\text{所述硅氧烷支链型聚醚改性有机硅中所含的所述通式(2)中的}$

$(C_2H_4O)_d$ 部分与所述通式(3)中的 $(C_2H_4O)_f$ 部分的分子量的合计)/(所述硅氧烷支链型聚醚改性有机硅的分子量)} $\times 20 \leq 9$,

[0079] 优选式(II)为

[0080] 式(II):{(所述硅氧烷支链型聚醚改性有机硅中所含的所述通式(2)中的 $(C_3H_6O)_e$ 部分与所述通式(3)中的 $(C_3H_6O)_g$ 部分的分子量的合计)/(所述硅氧烷支链型聚醚改性有机硅中所含的所述通式(2)中的 $(C_2H_4O)_d$ 部分与所述通式(3)中的 $(C_2H_4O)_f$ 部分的分子量的合计)} ≤ 0.5 。

[0081] 若式(I)的值低于上述范围,则会损害与水性涂料组合物中的其他物质的相容性,成为导致分离、流平性降低(产生斑点(spot))的主要原因,若高于上述范围,则会引起防污性的降低。此外,式(II)的值高于上述范围时,也会损害与水性涂料组合物中的其他物质的相容性,且不仅会成为导致分离、流平性降低(产生斑点)的主要原因,还会引起防污性降低。

[0082] 此外,本发明的水性涂料用添加剂可以单独由上述硅氧烷支链型聚醚改性有机硅构成,也可以在上述硅氧烷支链型聚醚改性有机硅的基础上进一步包含溶剂。若为包含溶剂的水性涂料用添加剂,则将本发明的水性涂料用添加剂添加到水性涂料组合物中时,更容易搅拌而使之均匀。此外,根据需要,也可以包含其他成分。

[0083] 作为能够掺合到本发明的水性涂料用添加剂中的溶剂,例如能够使用后述的水性涂料组合物中所说明的溶剂,但优选水、丙二醇甲醚、丙二醇乙醚、丙二醇丁醚、二丙二醇甲醚、二丙二醇乙醚、丙二醇单甲醚醋酸酯、醋酸丁酯甲基乙基酮、甲基异丁酮。此外,当包含溶剂时,例如能够将本发明的水性涂料用添加剂制成上述硅氧烷支链型聚醚改性有机硅的10~90%溶液,优选制成10~50%溶液,进一步优选制成15~30%溶液。

[0084] <水性涂料组合物>

[0085] 此外,本发明提供包含上述水性涂料用添加剂的水性涂料组合物、特别是用于防污涂料的水性涂料组合物。

[0086] 在100质量份的上述水性涂料组合物中,上述硅氧烷支链型聚醚改性有机硅(即,本发明的水性涂料用添加剂中所含的有效成分)的添加量为0.01~10质量份,优选为0.1~5质量份。若添加量在该范围内,则能够确保获得与添加量相对应的防污性,因此就成本而言也是有利的。

[0087] 本发明的水性涂料组合物优选包含树脂。树脂没有特别限定,但选自由氨基甲酸酯树脂、丙烯酸树脂、酰胺树脂、酚醛树脂、环氧树脂、三聚氰胺树脂、脲醛树脂、醇酸树脂、聚酰亚胺树脂、聚烯烃树脂、聚氯乙烯、聚苯乙烯、聚醋酸乙烯酯及上述树脂的合金组成的组,从与包含硅氧烷支链型聚醚改性有机硅的水性涂料添加剂的相容性的角度出发,优选氨基甲酸酯树脂或丙烯酸树脂。

[0088] 在100质量份的本发明的水性涂料组合物中,上述树脂的添加量为10~99.5质量份,优选为30~90质量份。若树脂成分为10质量份以上,则机械强度不会降低。

[0089] 此外,也可以根据需向本发明的水性涂料组合物中适当掺合固化剂、稀释溶剂、紫外线吸收剂、聚合引发剂、阻聚剂、中和剂、稳定剂(耐光稳定剂、耐候稳定剂、耐热稳定剂)、抗氧化剂、流平剂、消泡剂、粘度调节剂、防沉剂、颜料、染料、分散剂、抗静电剂、防雾剂、橡胶类等本领域熟知的其他成分。

[0090] 作为固化剂,可用于水性的异氰酸酯化合物是有用的,例如可列举出脂肪族异氰酸酯(六亚甲基二异氰酸酯衍生物,科思创公司制造,Bayhydur XP 2655)等。固化剂的量没有特别限制,但在100质量份的本发明的水性涂料组合物中为1~30质量份,优选为3~20质量份。

[0091] 作为稀释溶剂,可列举出水、醇、酯、脂肪族烃、芳香族烃、酮等,优选水、丙二醇甲醚、丙二醇乙醚、丙二醇丁醚、二丙二醇甲醚、二丙二醇乙醚、丙二醇单甲醚醋酸酯、醋酸丁酯甲基乙基酮、甲基异丁酮,特别优选水、丙二醇甲醚、丙二醇乙醚、丙二醇丁醚、二丙二醇甲醚、二丙二醇乙醚。稀释溶剂的量没有特别限制,但在100质量份的本发明的水性涂料组合物中为10~90质量份,优选为20~70质量份。

[0092] 若考虑到涂布性·膜厚等,则本发明的水性涂料组合物的粘度(25℃、B型粘度计)例如为1~10,000mPa·s,优选为10~5,000mPa·s。

[0093] <涂层>

[0094] 进一步,本发明涉及使用了上述水性涂料组合物的涂层。

[0095] 关于用于得到本发明的涂层的水性涂料组合物的涂装方法,能够使用适用于一般涂料的各种方法。即,可例示出喷涂、旋涂、辊涂、幕涂、刷涂、静电喷涂、阴离子电沉积涂布、阳离子电沉积涂布、浸渍(dipping)等。此外,涂装后的固化方法没有特别限定,尤其可列举出0~200℃下的(加热)固化,更优选40~180℃下的(加热)固化。

[0096] 此外,作为能够适用上述涂层的基材(被涂物),可例示出聚苯乙烯树脂、丙烯酸树脂、丙烯腈-苯乙烯-丁二烯树脂(ABS)、聚丙烯、乙烯-丙烯树脂、聚碳酸酯树脂、NORYL树脂、尼龙树脂、聚酯树脂、及这些树脂或聚烯烃、填料、玻璃或碳纤维等增强材料等的混合物(合金)等塑料类、环氧树脂、不饱和聚酯树脂、氨基甲酸酯树脂等热固性树脂、玻璃、砂浆、石棉水泥板、岩石等无机物、铁(及合金)、铜(及合金)、铝(及合金)、镁(及合金)等金属类、纸、乙烯布(vinylcloth)等可燃物等。

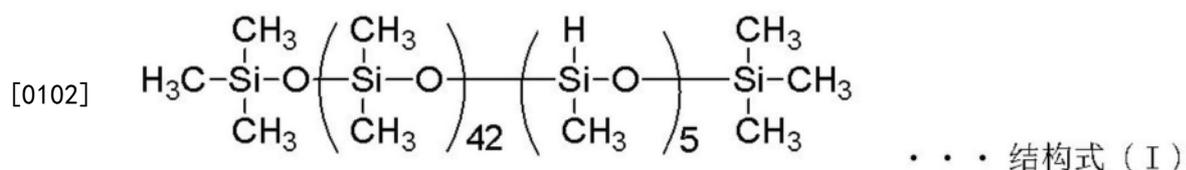
[0097] 实施例

[0098] 以下,使用实施例及比较例对本发明进行具体的说明,但本发明并不限于此。另外,在下述的结构式中存在多个以括号表示的重复单元时,这些单元无规排列。

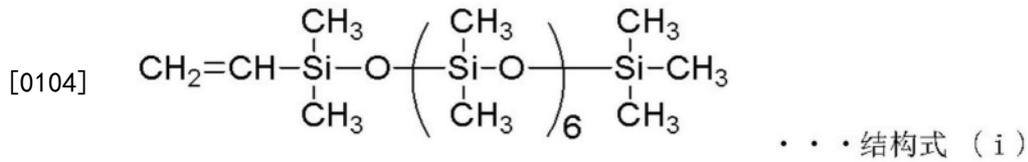
[0099] [合成例1]

[0100] 在反应器中,混合250g的下述结构式(I)所表示的有机氢硅氧烷、43g的下述结构式(i)的有机硅氧烷及150g的异丙醇,并添加0.05g的氯铂酸3质量%的异丙醇溶液,在80℃下反应4小时。

[0101] [化学式5]



[0103] [化学式6]



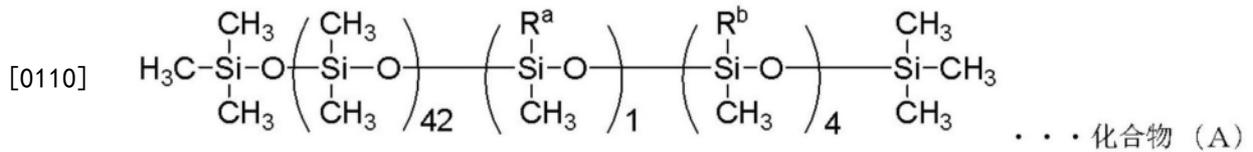
[0105] 然后,添加140g的下述结构式(a)的聚氧化烯化合物,进一步继续反应3小时。

[0106] [化学式7]

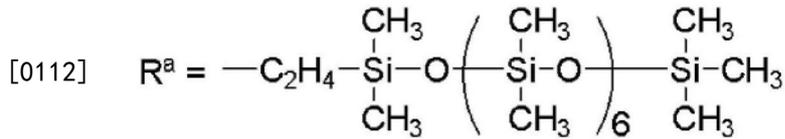
[0107] $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_9\text{H}$...结构式(a)

[0108] 在反应结束之后,将所得到的溶液在减压下加热并蒸馏去除溶剂,然后以95%的收率得到下述结构式所表示的有机聚硅氧烷的化合物(A)。

[0109] [化学式8]



[0111] [化学式9]



[0113] [化学式10]

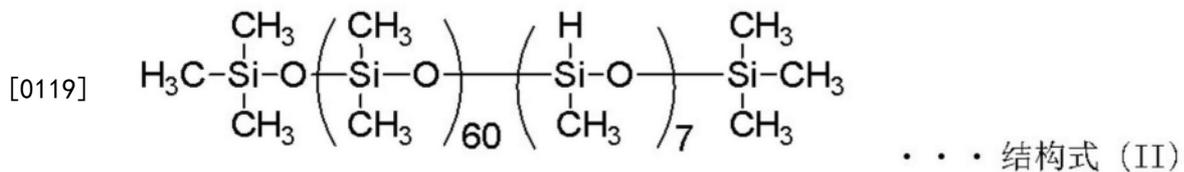
[0114] $\text{R}^b = -\text{C}_3\text{H}_6\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_9\text{H}$

[0115] 所得到的化合物(A)的上述式(I)的值为5.3、上述式(II)的值为0、重均分子量为6,000。

[0116] [合成例2]

[0117] 在合成例1中,使用250g的下述结构式(II)所表示的有机氢硅氧烷来代替结构式(I)、将上述结构式(i)的有机硅氧烷的添加量变更为62g、用结构式(b)的聚氧化烯化合物来代替上述结构式(a)且将添加量变更为160g,除此以外,以与合成例1相同的方式,以95%的收率得到下述式的化合物(B)。

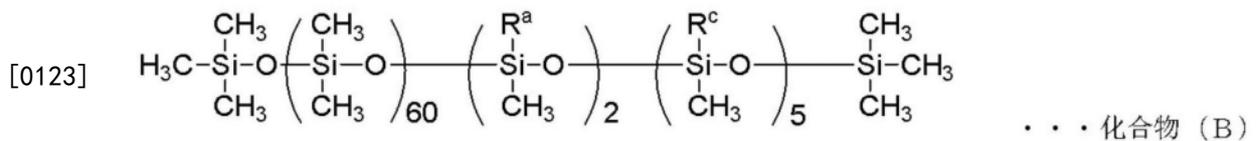
[0118] [化学式11]



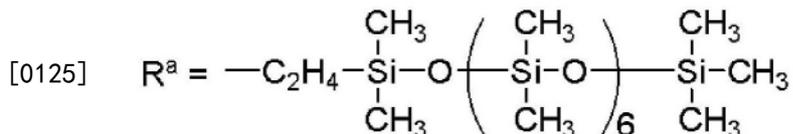
[0120] [化学式12]

[0121] $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{12}\text{H}$...结构式(b)

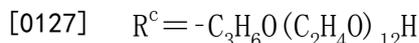
[0122] [化学式13]



[0124] [化学式14]



[0126] [化学式15]

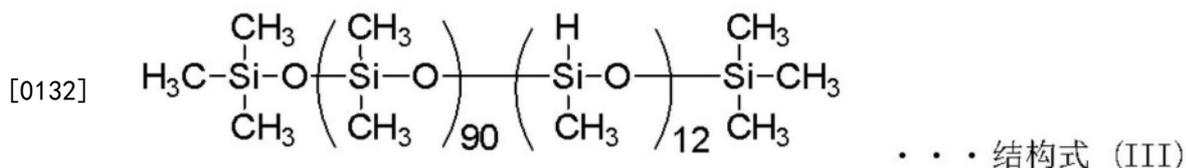


[0128] 所得到的化合物(B)的上述式(I)的值为5.7、上述式(II)的值为0、重均分子量为9,200。

[0129] [合成例3]

[0130] 在合成例1中,使用250g的下述结构式(III)所表示的有机氢硅氧烷来代替上述结构式(I)、将上述结构式(i)的有机硅氧烷的添加量变更为41g、用结构式(c)的聚氧化烯化合物来代替上述结构式(a)且将添加量变更为335g,除此以外,以与合成例1相同的方式,以95%的收率得到下述式的化合物(C)。

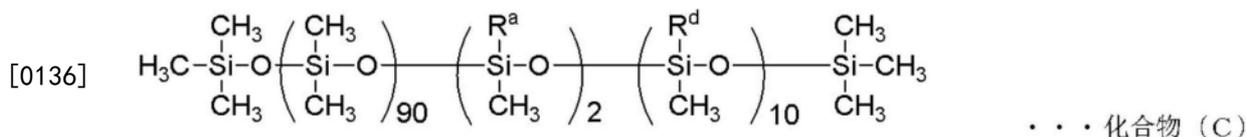
[0131] [化学式16]



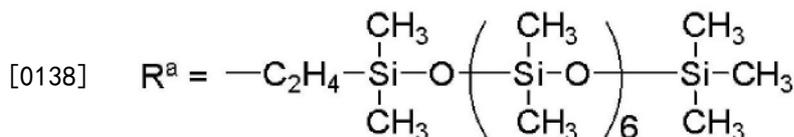
[0133] [化学式17]



[0135] [化学式18]



[0137] [化学式19]



[0139] [化学式20]

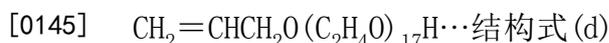


[0141] 所得到的化合物(C)的上述式(I)的值为7.0、上述式(II)的值为0.44、重均分子量为18,800。

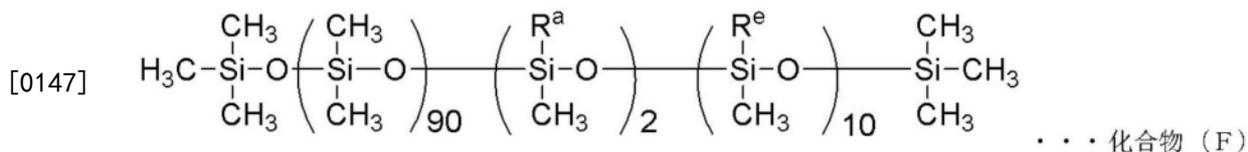
[0142] [合成例4]

[0143] 除了在合成例3中,使用269g的结构式(d)的聚氧化烯化合物来代替上述结构式(c)以外,以与合成例3相同的方式,以95%的收率得到下述式的化合物(F)。

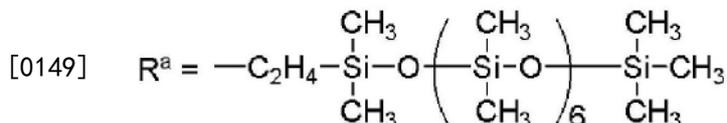
[0144] [化学式21]



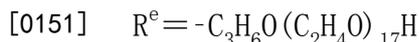
[0146] [化学式22]



[0148] [化学式23]



[0150] [化学式24]



[0152] 所得到的化合物(F)的上述式(I)的值为8.9,上述式(II)的值为0,重均分子量为16,800。

[0153] [实施例1]

[0154] 混合116g的Bayhydrol A 2651(科思创公司制造,丙烯酸树脂41%的水性分散体)、4.65g的水、23.3g的Bayhydur XP 2655(科思创公司制造,水性用固化剂,异氰酸酯类)、4.00g的二丙二醇甲醚,制备混合物。向20g的该混合物中添加0.8g的作为水性涂料用添加剂的合成例1中得到的化合物(A)的25%二丙二醇甲醚溶液,然后使用分散器将其混合至均匀,从而制备水性涂料组合物。在静置30分钟之后,以使厚度为30 μm 的方式、使用涂布机将所得到的水性涂料组合物涂布在玻璃上,以80 $^{\circ}\text{C}$ ×90分钟使之加热固化,形成涂层(1)。对于所得到的涂层(1),按照下述记载实施各种评价。

[0155] • 相容性…用分散器将水性涂料组合物混合均匀,并观察静置10分钟之后的水性涂料组合物的状态。

[0156] ○:透明。

[0157] △:略微浑浊。

[0158] ×:浑浊或分离。

[0159] • 消泡性…用分散器将水性涂料组合物混合均匀,并观察静置10分钟之后的水性涂料组合物的状态。

[0160] ○:无气泡。

[0161] △:存在些许细小的气泡。

[0162] ×:存在大量气泡。

[0163] • 流平性…肉眼观察玻璃上的涂层的表面状态。

[0164] ○:平滑的表面状态。

[0165] △:表面多处存在细小的痘痕。

[0166] ×:表面存在较大的痘痕、凸起。

[0167] • 防污性…用马克笔对玻璃上的涂层划线,对用纸巾擦拭时的线的消失容易度进行评价。

[0168] ○:该线容易消失。

[0169] △:通过用力反复擦拭,该线消失。

[0170] ×:该线没有消失。

[0171] [实施例2]

[0172] 除了在实施例1中,使用化合物(B)的25%二丙二醇甲醚溶液来代替化合物(A)的25%二丙二醇甲醚溶液以外,以与实施例1相同的方式形成涂层(2),并评价各种特性。

[0173] [实施例3]

[0174] 除了在实施例1中,使用化合物(C)的25%二丙二醇甲醚溶液来代替化合物(A)的25%二丙二醇甲醚溶液以外,以与实施例1相同的方式形成涂层(3),并评价各种特性。

[0175] [实施例4]

[0176] 除了在实施例1中,使用化合物(F)的25%二丙二醇甲醚溶液来代替化合物(A)的25%二丙二醇甲醚溶液以外,以与实施例1相同的方式形成了涂层(4),并评价各种特性。

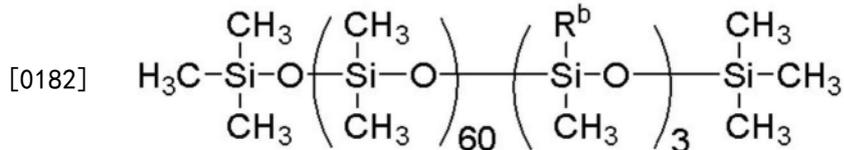
[0177] [比较例1]

[0178] 除了在实施例1中未添加化合物(A)的25%二丙二醇甲醚溶液以外,以与实施例1相同的方式形成涂层(5),并评价各种特性。

[0179] [比较例2]

[0180] 除了在实施例1中,使用下述式的化合物(D)(上述式(I)的值为3.9、上述式(II)的值为0、重均分子量为6,100)的25%二丙二醇甲醚溶液来代替化合物(A)的25%二丙二醇甲醚溶液以外,以与实施例1相同的方式形成涂层(6),并评价各种特性。

[0181] [化学式25]

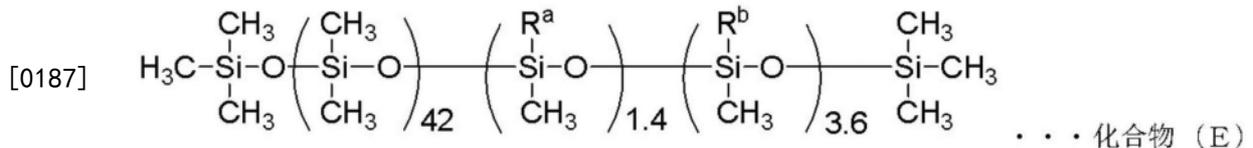


[0183] $\text{R}^b = -\text{C}_3\text{H}_6\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_9\text{H}\cdots$ 化合物(D)

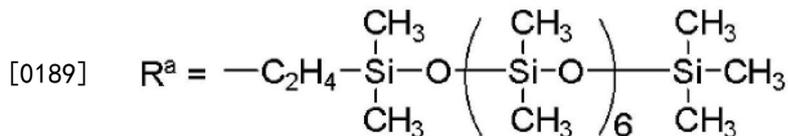
[0184] [比较例3]

[0185] 除了在实施例1中,使用下述式的化合物(E)(上述式(I)的值为4.7、上述式(II)的值为0、重均分子量为6,100)的25%二丙二醇甲醚溶液来代替化合物(A)的25%二丙二醇甲醚溶液以外,以与实施例1相同的方式形成涂层(7),并评价各种特性。

[0186] [化学式26]



[0188] [化学式27]



[0190] [化学式28]

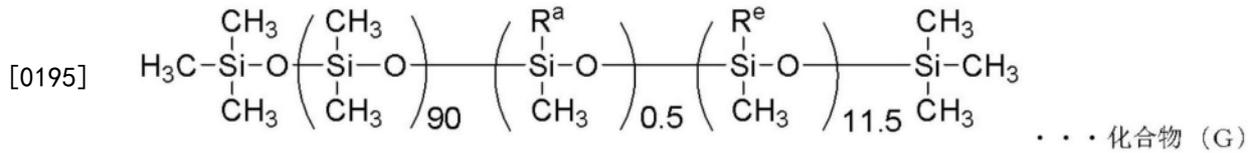
[0191] $\text{R}^b = -\text{C}_3\text{H}_6\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_9\text{H}$

[0192] [比较例4]

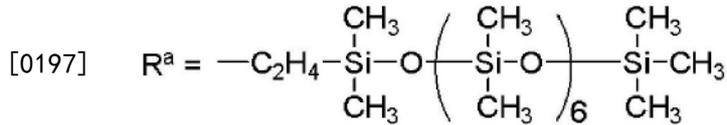
[0193] 除了在实施例1中,使用下述式的化合物(G)(上述式(I)的值为10.1、上述式(II)

的值为0、重均分子量为17,100)的25%二丙二醇甲醚溶液来代替化合物(A)的25%二丙二醇甲醚溶液以外,以与实施例1相同的方式形成涂层(8),并评价各种特性。

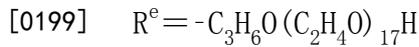
[0194] [化学式29]



[0196] [化学式30]



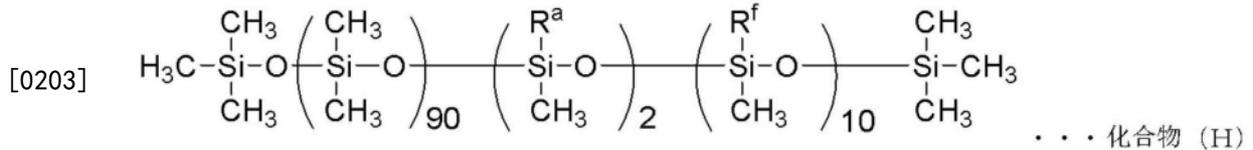
[0198] [化学式31]



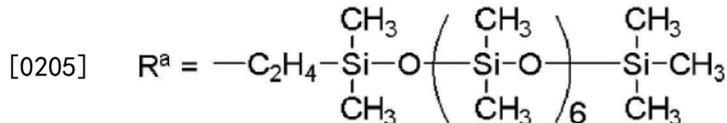
[0200] [比较例5]

[0201] 除了实施例1中,使用下述式的化合物(H) (上述式(I)的值为5.2、上述式(II)的值为1.10、重均分子量为20,400)的25%二丙二醇甲醚溶液来代替化合物(A)的25%二丙二醇甲醚溶液以外,以与实施例1相同的方式形成涂层(9),并评价各种特性。

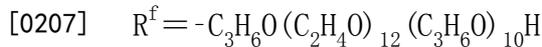
[0202] [化学式32]



[0204] [化学式33]



[0206] [化学式34]



[0208] 将实施例1、2、3、4及比较例1、2、3、4、5的结果示于下述表1。

[0209] [表1]

	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	比较例 1	比较例 2	比较例 3	比较例 4	比较例 5
涂层	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)
相容性	○	○	○	○	○	×	×	○	△
消泡性	○	○	○	○	△	○	○	△	○
流平性	○	○	○	○	×	×	△	○	△
防污性	○	○	○	○	×	×	△	×	×

[0210]

[0211] 如表1所示,得知由使用了本发明的水性涂料用添加剂的水性涂料组合物形成的涂层(1)、(2)、(3)及(4)表现出良好的防污性而不损害相容性、消泡性、流平性。

[0212] 另一方面,在使用了不含添加剂的水性涂料组合物的比较例1中,消泡性、流平性、防污性均未获得良好的结果。在比较例2中,由于使用的添加剂与本发明的水性涂料用添加剂不同、不具有上述通式(4)的结构,因此也未获得良好的防污性,并且由于式(I)的值低于下限值,因此相容性也不良。在比较例3中,尽管使用了具有上述通式(4)的结构的添加剂,但由于式(I)的值低于下限值,因此结果为相容性仍不良,此外与本发明相比防污性也差。此外,在比较例4中,由于式(I)高于上限,因此防污性降低。进一步在比较例5中,由于式(II)高于上限,因此观察到了相容性、流平性、防污性的降低。

[0213] 另外,本发明并不限定于上述实施方案。上述实施方案为例示,具有与本发明的权利要求书中记载的技术构思实质相同的构成、发挥相同的作用效果的技术方案均包含在本发明的保护范围内。