

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200710300284.6

[51] Int. Cl.

*C08G 18/83 (2006.01)*

*C08G 18/48 (2006.01)*

*C08G 18/10 (2006.01)*

[43] 公开日 2009年7月1日

[11] 公开号 CN 101469055A

[22] 申请日 2007.12.26

[21] 申请号 200710300284.6

[71] 申请人 汉高股份两合公司

地址 德国杜塞尔多夫

[72] 发明人 阚成友 侯昭升 谢伟 赵志清

张勇 T·F·利姆

[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 王长青

权利要求书5页 说明书12页

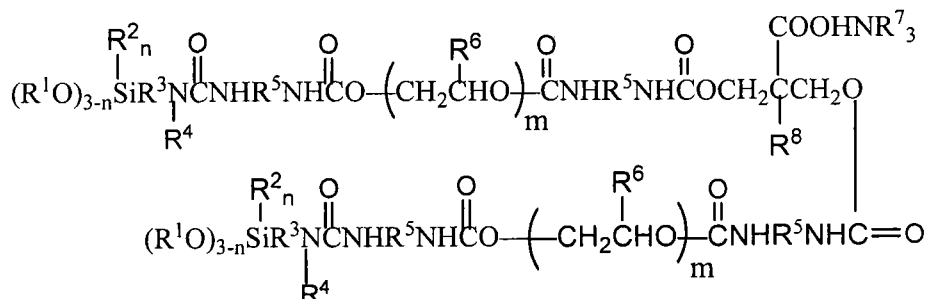
[54] 发明名称

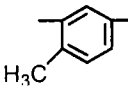
活性有机硅 - 聚氨酯预聚体及其制备的无  
溶剂活性有机硅 - 聚氨酯乳液

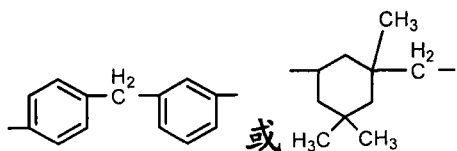
[57] 摘要

本发明以活性有机硅化合物、异氰酸酯、聚醚、亲水性单体等为主要原料，通过本体聚合反应合成出了活性有机硅 - 聚氨酯预聚体，然后在不加任何有机溶剂的条件下，通过相反转乳化工工艺制备出了高稳定性的有机硅 - 聚氨酯乳液；该乳液在室温下随着水分的挥发能很快交联，形成具有良好性能的乳胶膜。该制备方法设备投资少，工艺简单，生产成本低，所得乳液产品可广泛应用于环境友好型水性密封胶和水性涂料的生产，也可用于皮革加工、造纸、织物整理等领域。

1. 一种活性有机硅-聚氨酯预聚体,其中所述有机硅-聚氨酯预聚体的重均分子量为 3000-200000, 优选 5000-100000, 最优选 8000-50000, 和具有如下示意性通式:



其中,  $n$  为 0 或 1,  $m$  为 5-1000 的整数,  $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$  分别独立地为甲基或乙基,  $\text{R}^3$  为亚甲基或  $-(\text{CH}_2)_3-$ ,  $\text{R}^4$  为 H 或苯基,  $\text{R}^5$  为  $-(\text{CH}_2)_6-$ 、、



,  $\text{R}^6$  为甲基或氢, 条件是  $\text{R}^6$  不全部为氢,  $\text{R}^7$  为甲基、乙基、丙基、丁基或苄基, 和  $\text{R}^8$  为甲基和/或乙基。

2. 权利要求 1 的活性有机硅-聚氨酯预聚体, 其中所述有机硅-聚氨酯预聚体中活性有机硅部分的含量可达 15wt%。

3. 权利要求 1 或 2 的活性有机硅-聚氨酯预聚体, 其中所述有机硅-聚氨酯预聚体中活性有机硅部分的含量为 9-12.5wt%。

4. 权利要求 1-3 任一项的活性有机硅-聚氨酯预聚体的制备方法, 该方法利用本体聚合技术进行, 包括如下步骤:

a. 将二异氰酸酯、聚醚和亲水性单体混合, 然后升温, 并充分搅拌使之熔融;

b. 向步骤 a 的熔融混合物中加入催化剂使之充分聚合;

c. 向步骤 b 的反应混合物中加入叔胺继续搅拌反应一段时间; 和

d. 向步骤 c 的反应混合物中加入活性有机硅单体, 继续恒温反应一段时间, 最后得到活性有机硅-聚氨酯预聚体。

5. 权利要求 4 的方法, 其中步骤 a 中使混合物升温至 35-120℃,

优选 50-95℃，和搅拌熔融的时间为 5 分钟-10 小时，优选 10 分钟-4 小时，最优选 15 分钟-1 小时。

6. 权利要求 4 或 5 的方法，其中步骤 b 中所使用的催化剂为有机锡类化合物，选自二丁基锡二月桂酸酯和辛酸亚锡；和/或为叔胺类化合物，选自三乙胺和三甲胺，其中优选为有机锡类化合物。

7. 权利要求 4-6 任一项的方法，其中步骤 b 中恒温聚合 0.5-24 小时，优选 0.5-12 小时，最优选 1.5-4 小时。

8. 权利要求 4-7 任一项的方法，其中步骤 c 中叔胺的加入方式采用滴加工工艺。

9. 权利要求 4-8 任一项的方法，其中步骤 c 中的反应时间为 5 分钟-10 小时，优选 10 分钟-3 小时，最优选 15 分钟-1.5 小时。

10. 权利要求 4-9 任一项的方法，其中步骤 d 中的恒温反应时间为 10 分钟-24 小时，优选 20 分钟-10 小时，最优选 30 分钟-4 小时。

11. 权利要求 4-10 任一项的方法，其中所述二异氰酸酯选自甲苯-2,4-二异氰酸酯、二苯基甲烷-2,4'-二异氰酸酯、1,6-六次甲基二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯以及它们的混合物。

12. 权利要求 4-11 任一项的方法，其中所述聚醚选自聚氧化乙烯、聚氧化丙烯、氧化乙烯与氧化丙烯共聚物以及聚氧化乙烯和聚氧化丙烯的共混物。

13. 权利要求 4-12 任一项的方法，其中所述亲水性单体选自 2,2-二羟甲基丙酸、2,2-二羟甲基丁酸以及它们的混合物。

14. 权利要求 4-13 任一项的方法，其中所述活性有机硅单体选自  $\gamma$ -氨丙基三乙氧基硅烷、 $\gamma$ -氨丙基甲基二乙氧基硅烷、 $\gamma$ -氨丙基三甲氧基硅烷、 $\gamma$ -氨丙基甲基二甲氧基硅烷、苯胺甲基三乙氧基硅烷、苯胺甲基甲基二乙氧基硅烷、苯胺甲基三甲氧基硅烷和苯胺甲基二甲氧基硅烷。

15. 权利要求 4-14 任一项的方法，其中步骤 c 中的所述叔胺选自三甲胺、三乙胺、三丙胺、三丁胺和含苄基的叔胺，优选三甲胺和三乙胺，最优选三乙胺。

16. 权利要求 4-15 任一项的方法, 其中:

聚醚与二异氰酸酯的摩尔比为  $1/1.05-1/5$ , 优选  $1/1.1-1/3$ , 最优选  $1/1.2-1/2$ ;

亲水性单体与聚醚的摩尔比为  $1/1-1/10$ , 优选  $1/2-1/8$ , 最优选  $1/2-1/4$ ;

步骤 c 中的叔胺与亲水性单体的摩尔比为  $0.8/1-3/1$ , 优选  $1/1-2/1$ , 最优选  $1/1-1.5/1$ ;

活性有机硅单体与二异氰酸酯的摩尔比为  $1/1.1-1/5$ , 优选  $1/1.2-1/4$ , 最优选  $1/1.5-1/2.5$ ; 和

步骤 b 中所使用的催化剂的用量为单体总重量的  $0.01-5\text{wt}\%$ , 优选  $0.01-3\text{wt}\%$ , 最优选  $0.05-1.5\text{wt}\%$ 。

17. 权利要求 4-16 任一项的方法, 其中控制所述聚醚的分子量为  $200-40000$ , 优选  $200-20000$ , 最优选  $300-10000$ 。

18. 一种无溶剂活性有机硅-聚氨酯乳液, 其包含在水中分散的由权利要求 1-3 任一项的有机硅-聚氨酯预聚体或权利要求 4-17 任一项的方法制备的有机硅-聚氨酯预聚体以及保护胶体和乳化剂。

19. 权利要求 18 的无溶剂活性有机硅-聚氨酯乳液, 其中所述乳液的固含量为  $25-55\text{wt}\%$ 。

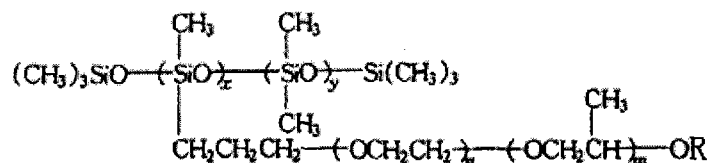
20. 权利要求 18 或 19 的无溶剂活性有机硅-聚氨酯乳液, 其中所述乳液的固含量为  $30-45\text{wt}\%$ 。

21. 权利要求 18-20 任一项的无溶剂活性有机硅-聚氨酯乳液, 其中所述乳液的乳胶粒粒径小于  $500\text{nm}$ 。

22. 权利要求 18-21 任一项的无溶剂活性有机硅-聚氨酯乳液, 其中所述乳液的乳胶粒粒径为  $100-300\text{nm}$ 。

23. 权利要求 18-22 任一项的无溶剂活性有机硅-聚氨酯乳液, 其中所述保护胶体的含量为体系固含量的  $0.1-20\text{wt}\%$ , 优选  $0.5-10\text{wt}\%$ , 最优选  $1-7\text{wt}\%$ 。

24. 权利要求 18-23 任一项的无溶剂活性有机硅-聚氨酯乳液, 其中所述保护胶体是聚醚改性的聚硅氧烷, 其具有以下示意性通式:



其中，x 为 10-10000 的整数，y 为 0-10000 的整数，n 为 5-2000 的整数，m 为 0-2000 的整数，和 R 为 H、CH<sub>3</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> 或 OCCH<sub>3</sub>。

25. 权利要求 18-24 任一项的无溶剂活性有机硅-聚氨酯乳液，其中所述乳化剂的含量为体系固含量的 0.1-10wt%，优选 0.5-7.5wt%，最优选 1-4wt%。

26. 权利要求 18-25 任一项的无溶剂活性有机硅-聚氨酯乳液，其中所述乳化剂为阴离子乳化剂或阴离子乳化剂和非离子乳化剂的混合物，和当为混合物时，其中阴离子乳化剂和非离子乳化剂的重量比为 1/50-1/5，优选 1/35-1/10，最优选 1/30-1/15。

27. 权利要求 26 的无溶剂活性有机硅-聚氨酯乳液，其中所述阴离子乳化剂选自脂肪族硫酸盐、芳香族硫酸盐、脂肪族磺酸盐和芳香族磺酸盐，优选脂肪族硫酸盐如十二烷基硫酸钠；所述非离子乳化剂选自聚氧化乙烯烷基酯、聚氧化乙烯烷基醚和聚氧化乙烯芳基醚，优选聚氧化乙烯芳基醚如壬基酚聚氧化乙烯醚。

28. 一种无溶剂活性有机硅-聚氨酯乳液的制备方法，该方法采用无有机溶剂存在下的相反转乳化工艺进行，包括如下步骤：

a1. 向权利要求 1-3 任一项的有机硅-聚氨酯预聚体或权利要求 4-17 任一项的方法制备的有机硅-聚氨酯预聚体中加入保护胶体，并搅拌使之混合均匀；

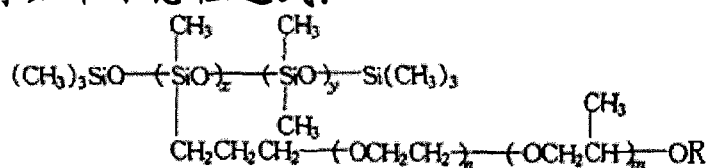
b1. 使步骤 a1 的混合体系自然冷却，然后在搅拌下向其中加入乳化剂水溶液；和

c1. 搅拌使有机硅-聚氨酯预聚体充分分散，然后用稀酸水溶液调节体系的 pH 值，得到有机硅-聚氨酯乳液。

29. 权利要求 28 的方法，其中步骤 a1 的混合温度为制备所述有机硅-聚氨酯预聚体的聚合温度，和该步骤中的搅拌混合时间为 5-240 分钟，优选 10-120 分钟，最优选 15-60 分钟。

30. 权利要求 28 或 29 的方法，其中所述保护胶体是聚醚改性的

聚硅氧烷，其具有如下示意性通式：



其中，x 为 10-10000 的整数，y 为 0-10000 的整数，n 为 5-2000 的整数，m 为 0-2000 的整数，和 R 为 H、CH<sub>3</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> 或 OCCH<sub>3</sub>。

31. 权利要求 28-30 任一项的方法，其中所述保护胶体的用量为体系固含量的 0.1-20wt%，优选 0.5-10wt%，最优选 1-7wt%。

32. 权利要求 28-31 任一项的方法，其中步骤 b1 中使步骤 a1 的混合体系自然冷却至 20-90℃。

33. 权利要求 28-31 任一项的方法，其中所述乳化剂水溶液采用滴加或分批加入的方式加入，其中所述乳化剂为阴离子乳化剂或阴离子乳化剂和非离子乳化剂的混合物，和当为混合物时，其中阴离子乳化剂和非离子乳化剂的重量比为 1/50-1/5，优选 1/35-1/10，最优选 1/30-1/15。

34. 权利要求 33 的方法，其中：所述阴离子乳化剂选自脂肪族硫酸盐、芳香族硫酸盐、脂肪族磺酸盐和芳香族磺酸盐，优选脂肪族硫酸盐如十二烷基硫酸钠；所述非离子乳化剂选自聚氧化乙烯烷基酯、聚氧化乙烯烷基醚和聚氧化乙烯芳基醚，优选聚氧化乙烯芳基醚如壬基酚聚氧化乙烯醚。

35. 权利要求 28-34 任一项的方法，其中所述乳化剂的用量为体系固含量的 0.1-10wt%，优选 0.5-7.5wt%，最优选 1-4wt%。

36. 权利要求 28-35 任一项的方法，其中步骤 c1 中的初始搅拌速率为 5-100rpm，优选 5-75rpm，最优选 10-50rpm，和随着有机硅-聚氨酯预聚体在水中的分散，逐渐提高搅拌速率，最终搅拌速率为 150-3000rpm，优选 200-2500rpm，最优选 200-2000rpm。

37. 权利要求 28-36 任一项的方法，其中步骤 c1 中所用稀酸浓度为 2-10wt%，该稀酸在搅拌下逐滴加入，和该稀酸选自稀盐酸、稀硫酸和稀醋酸，优选稀盐酸，和最终乳液的 pH 值调节至 5-9，优选 5.5-8.5，最优选 6-8。

## 活性有机硅-聚氨酯预聚体及其制备的 无溶剂活性有机硅-聚氨酯乳液

### 技术领域

本发明属于材料科学领域，更具体地，本发明涉及一种活性有机硅-聚氨酯预聚体及其制备方法以及利用所述有机硅-聚氨酯预聚体分散获得的无溶剂活性有机硅-聚氨酯乳液及所述乳液的制备方法。

### 背景技术

水性聚氨酯(WPU)自上个世纪七十年代有产品问世以来已得到了广泛应用，并展示出了良好的应用前景。由于WPU以水为介质，不仅符合环保要求，而且可以节省资源和能源，因而越来越受到人们的关注。同时，由于WPU粘度及流动性与聚合物的分子量无关，因而可将分子量调节到所希望的水平，而不用过多地考虑使用时的粘度或流动性等因素的影响，因此其应用范围不断拓宽。WPU现已广泛地应用在皮革加工、造纸、织物整理、织物涂层、胶粘剂、油田用化学品等领域。将活性有机硅化合物引入到WPU中，可以使材料兼具有机硅和聚氨酯的性能。有机硅氧烷改性的WPU产品通常有较短的成膜时间，良好的使用寿命，其粘接性、强度、韧性、耐磨性、以及耐水性和耐溶剂性能也很优异。

1997年，Chen等(*J. Coat. Technol.*, 1997, 69 (870): 43-51; 1997, 69 (875): 49-55)利用含环氧基的硅烷作为添加剂来改性苯丙乳液和聚氨酯水分散体，所得水性聚合物乳液具有很好的贮存稳定性，并且在使用时能够很快交联成膜。研究发现，这种改性方法可以显著提高乳胶膜的耐候性、耐溶剂性、粘接性以及乳胶膜的使用寿命。

王武生等(*高分子学报*, 2000 (3): 319-324; *高分子材料科学与工程*, 2001, 17 (3): 102-105)通过溶液聚合、水分散和蒸除溶剂等步骤得到了固含量为30wt%的有机硅改性水性聚氨酯分散体。但这种

含有终端硅烷氧基的聚氨酯水基分散体在室温下放置时即发生水解缩合，形成水基聚氨酯微凝胶。

Subramani 等 (*European Polymer J.*, 2004, 40 (12): 2745-2755; *Progress in Organic Coatings*, 2004, 51 (4): 329-338) 在有机溶剂存在下，采用异氰酸酯封闭技术制备出了含有丁酮脲片段的有机硅改性水性聚氨酯乳液，但该乳液在使用时必须经过加热使异氰酸酯基解封闭，同时还要加入含硅烷氧基的有机硅偶联剂，使有机硅与解封闭后生成的活性异氰酸酯基反应，以实现水解交联。虽然这种双组分水性聚氨酯体系的贮存稳定性很好，但在使用时需要附加设备，并且混合后的体系使用寿命较短。

最近 Subramani 等 (*J. Appl. Polym. Sci.*, 2005, 98 (2): 620-631) 以甲苯-2,4-二异氰酸酯、聚乙二醇和 2,2-二羟甲基丙酸为原料，以丙酮为溶剂，合成了异氰酸酯封端的聚氨酯预聚体，经中和及水分散后加入  $\gamma$ -氨丙基三甲氧基硅烷，然后真空蒸除丙酮，得到有机硅-聚氨酯水分散体。

总之，文献报道的活性有机硅-聚氨酯乳液的制备都使用了丙酮等有机溶剂，虽然体系中的大部分溶剂可以通过抽真空将其蒸除，但残留溶剂对环境造成的危害以及溶剂回收的损失仍然是一个亟待解决的问题，同时溶剂的真空蒸除也会增加额外的工艺并带来大量能耗。

另外，为了保持乳液的稳定性，通常这些活性有机硅-聚氨酯乳液的活性有机硅组分含量较低，可能仅占分散体固含量的 2-5wt%，而活性有机硅的含量与乳胶膜的性能紧密相关。

#### 发明内容

一方面，本发明提供一种活性有机硅-聚氨酯预聚体及其制备方法，另一方面，本发明还提供利用所述活性有机硅-聚氨酯预聚体分散获得的无溶剂活性有机硅-聚氨酯乳液及所述乳液的制备方法。

本发明的活性有机硅-聚氨酯预聚体采用本体聚合技术制备，该活性有机硅-聚氨酯预聚体的活性有机硅部分的含量可以高达 15wt%，相比于现有技术大大提高。



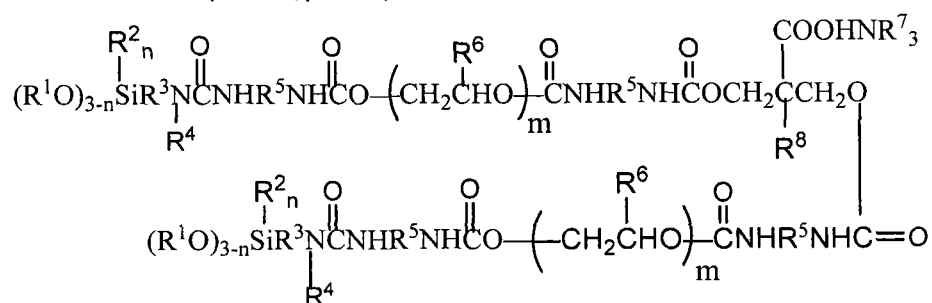
本发明的无溶剂活性有机硅-聚氨酯乳液采用相反转乳化技术制备，其工艺简单，操作容易，生产成本低。

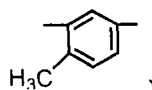
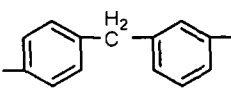
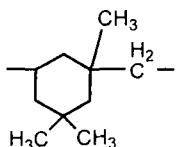
按照本发明，所述无溶剂活性有机硅-聚氨酯乳液不含任何有机溶剂，因此有利于环保；该乳液的固含量最高可达 55wt%，乳胶粒粒径可以达到 200nm 左右，这些相比于现有技术均有明显改进；该乳液具有很好的贮存稳定性和冻融稳定性，具体地，该乳液在室温下可稳定贮存 180 天以上，和在 50℃ 下可稳定贮存 150 天以上。

本发明的这种无溶剂活性有机硅-聚氨酯乳液不仅可直接用于皮革加工、造纸、织物整理等领域，而且可广泛应用于环境友好水性密封胶和水性涂料的生产。

另外，本发明的无溶剂活性有机硅-聚氨酯乳液的最低成膜温度可低于 0℃，其在室温下随水分的挥发可以很快交联成膜，其交联程度可达 90wt% 左右，成膜速率也远快于常见的水性聚氨酯乳液；且所获得的乳胶膜具有良好的力学性能，如具有非常好的附着力、柔韧性、抗冲强度等。

具体地，本发明提供一种活性有机硅-聚氨酯预聚体，其中所述有机硅-聚氨酯预聚体的重均分子量为 3000-200000，优选 5000-100000，最优选 8000-50000 和具有如下示意性通式：



其中，n 为 0 或 1，m 为 5-1000 的整数，R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup> 分别独立地为甲基或乙基，R<sup>3</sup> 为亚甲基或 -(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-，R<sup>4</sup> 为 H 或苯基，R<sup>5</sup> 为 -(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-、、 或 ，R<sup>6</sup> 为甲基或氢，条件是 R<sup>6</sup> 不全部为氢，R<sup>7</sup> 为甲基、乙基、丙基、丁基或苄基，和 R<sup>8</sup> 为甲基和/或乙基。

按照本发明，所述活性有机硅-聚氨酯预聚体中活性有机硅部分的

含量可达 15wt%，优选为 9-12.5wt%。

本发明还提供了所述活性有机硅-聚氨酯预聚体的制备方法，该方法利用本体聚合技术进行，包括如下步骤：

a. 将二异氰酸酯、聚醚和亲水性单体混合，然后升温，并充分搅拌使之熔融；

b. 向步骤 a 的熔融混合物中加入催化剂使之充分聚合；

c. 向步骤 b 的反应混合物中加入叔胺继续搅拌反应一段时间；和

d. 向步骤 c 的反应混合物中加入活性有机硅单体，继续恒温反应一段时间，最后得到活性有机硅-聚氨酯预聚体。

更具体地，按照本发明，在制备有机硅-聚氨酯 (SPU) 预聚体的方法的步骤 a 中：

所用原料二异氰酸酯选自甲苯-2,4-二异氰酸酯 (TDI)、二苯基甲烷-2,4'-二异氰酸酯 (MDI)、1,6-六次甲基二异氰酸酯 (HDI)、异佛尔酮二异氰酸酯 (IPDI)、以及它们的混合物；

所述聚醚选自聚氧化乙烯 (PEO)、聚氧化丙烯 (PPO)、氧化乙烯氧化丙烯共聚物 (PEO-co-PPO)、以及聚氧化乙烯与聚氧化丙烯的共混物，和控制该聚醚的分子量范围在 200-40000，优选 200-20000，最优选 300-10000；和

所述亲水性单体选自 2,2-二羟甲基丙酸 (DMPA)、2,2-二羟甲基丁酸 (DMBA)、以及它们的混合物；

另外，所述聚醚与二异氰酸酯的摩尔比为 1/1.05-1/5，优选 1/1.1-1/3，最优选 1/1.2-1/2；和

所述亲水性单体与聚醚的摩尔比为 1/1-1/10，优选 1/2-1/8，最优选 1/2-1/4；

另外，在步骤 a 中，所述原料按比例混合后，使混合物升温至 35-120℃，优选 50-95℃，使之搅拌熔融 5 分钟-10 小时，优选 10 分钟-4 小时，最优选 15 分钟-1 小时，使所述混合物完全熔融并混合均匀。

按照本发明，在制备有机硅-聚氨酯 (SPU) 预聚体的方法的步骤 b

中:

所使用的催化剂为有机锡类化合物,选自二丁基锡二月桂酸酯(DBTDL)和辛酸亚锡(SO),和/或为叔胺类,选自三乙胺和三甲胺;优选为有机锡类化合物;该催化剂的用量为单体总重量的0.01-5wt%,优选0.01-3wt%,最优选0.05-1.5wt%;加入催化剂后,使所述熔融混合物聚合(优选恒温聚合)0.5-24小时,优选0.5-12小时,最优选1.5-4小时。

按照本发明,在制备有机硅-聚氨酯(SPU)预聚体的方法的步骤c中:所加入的叔胺选自三甲胺、三乙胺、三丙胺、三丁胺和含苄基的叔胺,优选三甲胺和三乙胺,最优选三乙胺;该叔胺优选采用滴加方式加入,其加入量与亲水性单体的摩尔比为0.8/1-3/1,优选1/1-2/1,最优选1/1-1.5/1;加入叔胺后继续搅拌反应5分钟-10小时,优选10分钟-3小时,最优选15分钟-1.5小时。

按照本发明,在制备有机硅-聚氨酯(SPU)预聚体的方法的步骤d中:

所加入的活性有机硅单体选自 $\gamma$ -氨丙基三乙氧基硅烷(APTES)、 $\gamma$ -氨丙基甲基二乙氧基硅烷(APMDES)、 $\gamma$ -氨丙基三甲氧基硅烷(APTMS)、 $\gamma$ -氨丙基甲基二甲氧基硅烷(APMDMS)、苯胺甲基三乙氧基硅烷(PAMTES)、苯胺甲基甲基二乙氧基硅烷(PAMMDES)、苯胺甲基三甲氧基硅烷(PAMTMS)和苯胺甲基甲基二甲氧基硅烷(PAMMDMS);

该活性有机硅单体的加入量与二异氰酸酯的摩尔比为1/1.1-1/5,优选1/1.2-1/4,最优选1/1.5-1/2.5;

加入有机硅活性单体后继续恒温反应10分钟-24小时,优选20分钟-10小时,最优选30分钟-4小时,最后得到有机硅-聚氨酯预聚体。

本发明还提供了一种无溶剂活性有机硅-聚氨酯乳液,其包含在水中分散的上述有机硅-聚氨酯预聚体以及保护胶体和乳化剂,该乳液的固含量为25-55wt%,优选30-45wt%,乳胶粒粒径小于500nm,优选100-300nm。

本发明进一步提供了所述无溶剂活性有机硅-聚氨酯乳液的制备方法，该方法采用无有机溶剂存在下的相反转乳化工艺进行，包括如下步骤：

a1. 向本发明的有机硅-聚氨酯预聚体中加入保护胶体，并搅拌使之混合均匀；

b1. 使步骤 a1 的混合体系自然冷却，然后在搅拌下向其中加入乳化剂水溶液；和

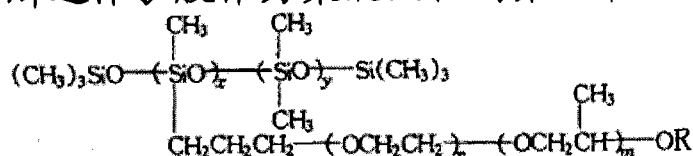
c1. 搅拌使有机硅-聚氨酯预聚体充分分散，然后用稀酸水溶液调节体系的 pH 值，得到有机硅-聚氨酯乳液。

更具体地，按照本发明，在制备无溶剂活性有机硅-聚氨酯乳液的方法的步骤 a1 中：

有机硅-聚氨酯预聚体与保护胶体的混合温度为制备所述有机硅-聚氨酯预聚体的聚合温度，搅拌混合的时间为 5-240 分钟，优选 10-120 分钟，最优选 15-60 分钟，使有机硅-聚氨酯预聚体与保护胶体充分混合；

所述保护胶体的用量为体系固含量的 0.1-20wt%，优选 0.5-10wt%，最优选 1-7wt%；和

所述保护胶体为聚醚改性的聚硅氧烷，其示意性通式如下：



其中，x 为 10-10000 的整数，y 为 0-10000 的整数，n 为 5-2000 的整数，m 为 0-2000 的整数，和 R 为 H、CH<sub>3</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> 或 OCCH<sub>3</sub>；

在本发明中，所述保护胶体参考文献的方法制备(蔡振云等，有机硅材料，2005，19(4)：20-22)。

按照本发明，在制备无溶剂活性有机硅-聚氨酯乳液的方法的步骤 b1 中：

使步骤 a1 中形成的混合体系自然冷却，将体系温度控制在 20-90℃，该温度一般低于制备所述有机硅-聚氨酯预聚体的聚合温度，然后采用滴加或分批加入的方式向体系中加入乳化剂水溶液；

所述乳化剂是阴离子乳化剂或阴离子乳化剂与非离子乳化剂的混合物，所述阴离子乳化剂选自脂肪族硫酸盐、芳香族硫酸盐、脂肪族磺酸盐和芳香族磺酸盐，优选脂肪族硫酸盐如十二烷基硫酸钠(SDS)，所述非离子乳化剂选自聚氧化乙烯烷基酯、聚氧化乙烯烷基醚和聚氧化乙烯芳基醚，优选聚氧化乙烯芳基醚如壬基酚聚氧化乙烯醚(OP-10)；和当为混合物时，其中阴离子乳化剂和非离子乳化剂的重量比为1/50-1/5，优选1/35-1/10，最优选1/30-1/15；和

所述乳化剂的用量为体系固含量的0.1-10wt%，优选0.5-7.5wt%，最优选1-4wt%。

按照本发明，在制备无溶剂活性有机硅-聚氨酯乳液的方法的步骤c1中：

初始搅拌速率为5-100rpm，优选5-75rpm，最优选10-50rpm，随着有机硅-聚氨酯预聚体在水中的分散，逐渐提高搅拌速率，最终搅拌速率为150-3000rpm，优选200-2500rpm，最优选200-2000rpm；

待有机硅-聚氨酯预聚体充分分散后，在搅拌下逐滴加入2-10wt%的稀酸调节体系的pH=5-9，优选pH=5.5-8.5，最优选pH=6-8，所述稀酸为稀盐酸、稀硫酸等无机酸，也可以是稀醋酸等有机酸，优选稀盐酸。

按照本发明，在制备所述有机硅-聚氨酯预聚体和有机硅-聚氨酯乳液的过程中均不使用任何有机溶剂，因此这些制备方法是成本节约且节能环保的，并且所述有机硅-聚氨酯预聚体的分子量、亲水性和刚性等可通过所用原料及投料比来控制，另外，由于在进行所述有机硅-聚氨酯预聚体相反转乳化时使用了保护胶体，从而明显改进了所述有机硅-聚氨酯乳液的冻融稳定性以及在室温和50℃下的贮存稳定性。

#### 具体实施方式

下面通过实施例，进一步详细描述本发明，所述实施例仅在于描述本发明而不是限制本发明。

在下述所有实施例中：乳液固含量用重量法测定；乳胶粒粒径在英国 Malvern 公司 Zetasize-3000HS 激光粒度分析仪上于 25℃ 下测

定；乳液粘度用国产 NDJ-8S 数显旋转粘度计在 25℃ 下测定；乳液的冻融稳定性按中华人民共和国国家标准 GB9268-88 方法测定；和乳液在室温和 50℃ 下的贮存稳定性采用静止法在恒温恒湿箱中测定。

在下述所有实施例中：乳胶膜按中华人民共和国国家标准 GB1727-92 方法制备；乳胶膜的附着力、柔韧性和抗冲击强度分别按中华人民共和国国家标准 GB1720-79、GB/T1731-93 和 GB/T1732-93 方法测定；乳胶膜失重 1wt% 时的温度用热重分析法在美国 Universal 公司 TGA2050 热重分析仪上于氮气气氛中测定，升温速率为 20℃/分钟；和通过将乳胶膜用索氏提取法以丁酮为溶剂抽提 24 小时，未被抽提下来的聚合物的质量百分数定义为乳胶膜的交联程度。

### 实施例 1

有机硅-聚氨酯预聚体的合成：将 7.5g MDI(化学纯)、15.0g PPO-1000(工业级)和 0.74g DMBA(化学纯)加入三口瓶中，升温至 90℃，使之搅拌熔融 30 分钟；加入 0.2g 催化剂 DBTDL，恒温反应 100 分钟；加入 0.71g 三乙胺(TEA，分析纯)中和预聚体侧链上的羧基，继续搅拌反应 25 分钟；然后，加入 3.23g APTES(工业纯)，继续恒温反应 80 分钟，得到有机硅-聚氨酯预聚体。

有机硅-聚氨酯预聚体的乳化：在 90℃ 下，于 27.2g 有机硅-聚氨酯预聚体中加入 1.5g 保护胶体(其示意性通式中： $x=500$ ,  $y=100$ ,  $m=0$ ,  $n=300$ ，和 R 为  $\text{CH}_3$ )，和搅拌混合 20 分钟；使所述混合物自然冷却至约 50℃ 后，控制搅拌速率在 50rpm 左右，然后向体系中加入 30ml 溶有 0.45g 十二烷基硫酸钠(SDS，化学纯)的去离子水；20 分钟后，分三次加入 30 ml 去离子水，每次 10ml，间隔 15 分钟，在此过程中逐渐提高搅拌速率至约 400rpm，搅拌 10 分钟后，向体系中滴加 5-10wt% 的稀盐酸，调节乳液的 pH 值约为 6-8，最后得到乳白色目标产物。

所得乳液和相应乳胶膜的性质分别见表 1 和表 2。

### 实施例 2

有机硅-聚氨酯预聚体的合成：将 5.22g TDI(化学纯)、20.0g PPO-2000(工业级)、6.0g PEO-2000(化学纯)和 0.74g DMBA(化学纯)

加入三口瓶中，升温至 70℃，使之搅拌熔融 60 分钟；加入 0.1g 催化剂 DBTDL，恒温反应 180 分钟；加入 0.71g TEA(分析纯)中和预聚体侧链上的羧基，继续搅拌反应 45 分钟；然后，加入 4.30g PAMTES(工业纯)，继续恒温反应 150 分钟，得到有机硅-聚氨酯预聚体。

有机硅-聚氨酯预聚体的乳化：在 70℃下，于 40.7g 有机硅-聚氨酯预聚体中加入 1.5g 保护胶体(其示意性通式中： $x=500, y=100, m=100, n=700$ ，和 R 为  $\text{CH}_3$ )，和搅拌混合 40 分钟；使所述混合物自然冷却至约 35℃后，控制搅拌速率在 40rpm 左右，然后向体系中滴加 60ml 溶有 1.0g 十二烷基苯磺酸钠(SDBS, 化学纯)和 0.8g 壬基酚聚氧化乙烯醚(OP-10, 化学纯)的去离子水；滴加完毕后，逐渐提高搅拌速率至约 500rpm，搅拌 10 分钟后，向体系中滴加 5-10wt% 的稀盐酸，调节乳液的 pH 值约为 6-8，最后得到乳白色目标产物。

所得乳液和相应乳胶膜的性质分别见表 1 和表 2。

### 实施例 3

有机硅-聚氨酯预聚体的合成：将 5.22g TDI(化学纯)、19.5g PPO-1500(工业级)和 0.67g DMPA(化学纯)加入三口瓶中，升温至 75℃，使之搅拌熔融 50 分钟；加入 0.07g 催化剂 SO，恒温反应 90 分钟；加入 0.36g 三甲胺(TMA, 分析纯)中和预聚体侧链上的羧基，继续搅拌反应 40 分钟；然后，加入 2.61g APTMS(工业纯)，继续恒温反应 120 分钟，得到有机硅-聚氨酯预聚体。

有机硅-聚氨酯预聚体的乳化：在 75℃下，于 27.7g 有机硅-聚氨酯预聚体中加入 1.5g 保护胶体(其示意性通式中： $x=500, y=300, m=100, n=700$ ，和 R 为  $\text{OCCH}_3$ )，和搅拌混合 40 分钟；使所述混合物自然冷却至室温(约 25℃)后，控制搅拌速率在 60rpm 左右，然后向体系中滴加 60ml 溶有 1.20g SDS(化学纯)的去离子水；滴加完毕后，逐渐提高搅拌速率至约 700rpm，搅拌 10 分钟后，向体系中滴加 5-10wt% 的稀盐酸，调节乳液的 pH 值约为 6-8，最后得到乳白色目标产物。

所得乳液和相应乳胶膜的性质分别见表 1 和表 2。

#### 实施例 4

有机硅-聚氨酯预聚体的合成：将 7.5g MDI(化学纯)、24g PPO-2000(工业级)和 0.89g DMBA(化学纯)加入三口瓶中，升温至 80℃，使之搅拌熔融 45 分钟；加入 0.15g 催化剂 DBTDL，恒温反应 150 分钟；加入 0.81g TEA(分析纯)中和预聚体侧链上的羧基，继续搅拌反应 40 分钟；然后，加入 3.44g APTES(工业纯)，继续恒温反应 120 分钟，得到有机硅-聚氨酯预聚体。

有机硅-聚氨酯预聚体的乳化：在 80℃下，于 38.56g 有机硅-聚氨酯预聚体中加入 2.3g 保护胶体(其示意性通式中： $x=500$ ,  $y=0$ ,  $m=700$ ,  $n=700$ , 和 R 为  $OCCH_3$ )，和搅拌混合 40 分钟；使所述混合物自然冷却至约 30℃，控制搅拌速率在 40rpm 左右，然后向体系中加入 30ml 溶有 2.60g SDS(化学纯)的去离子水；20 分钟后，分三次加入 30ml 去离子水，每次 10ml，间隔 15 分钟，在此过程中逐渐提高搅拌速率至约 800rpm，搅拌 10 分钟后，向体系中滴加 5-10wt% 的稀盐酸，调节乳液的 pH 值约为 6-8，最后得到乳白色目标产物。

所得乳液和相应乳胶膜的性质分别见表 1 和表 2。

#### 实施例 5

有机硅-聚氨酯预聚体的合成：将 7.5g MDI(化学纯)、15g PEO-co-PPO-1000(工业级)和 0.81g DMPA(化学纯)加入三口瓶中，升温至 95℃，使之搅拌熔融 30 分钟；加入 0.1g 催化剂 DBTDL，恒温反应 120 分钟；加入 0.41g TEA(分析纯)中和预聚体侧链上的羧基，继续搅拌反应 30 分钟；然后，加入 3.0g APTES(工业纯)，继续恒温反应 90 分钟，得到有机硅-聚氨酯预聚体。

有机硅-聚氨酯预聚体的乳化：在 95℃下，于 27.02g 有机硅-聚氨酯预聚体中加入 1.0g 保护胶体(其示意性通式中： $x=1000$ ,  $y=0$ ,  $m=1000$ ,  $n=1000$ , 和 R 为  $C_2H_5$ )，和搅拌混合 25 分钟；使所述混合物自然冷却至约 55℃，控制搅拌速率在 50rpm 左右，然后向体系中加入 30ml 溶有 0.8g SDBS(化学纯)和 0.8g OP-10 的去离子水；20 分钟后，分三次加入 30ml 去离子水，每次 10ml，间隔 15 分钟，然后逐渐提高



搅拌速率至约 800rpm, 搅拌 10 分钟后, 向体系中滴加 5-10wt% 的稀盐酸, 调节乳液的 pH 值约为 6-8, 最后得到乳白色目标产物。

所得乳液和相应乳胶膜的性质分别见表 1 和表 2。

#### 实施例 6

有机硅-聚氨酯预聚体的合成: 将 5.22g TDI(化学纯)、26g PEO-co-PP0-2000(工业级)和 0.89g DMBA(化学纯)加入三口瓶中, 升温至 80℃, 使之搅拌熔融 40 分钟; 加入 0.12g 催化剂 DBTDL, 恒温反应 180 分钟; 加入 0.71g TEA(分析纯)中和预聚体侧链上的羧基, 继续搅拌反应 30 分钟; 然后, 加入 4.30g PAMTMS(工业纯), 继续恒温反应 120 分钟, 得到有机硅-聚氨酯预聚体。

有机硅-聚氨酯预聚体的乳化: 在 80℃下, 于 36.3g 有机硅-聚氨酯预聚体中加入 2.0g 保护胶体(其示意性通式中:  $x=1000, y=500, m=0, n=2000$ , 和 R 为 H), 和搅拌混合 30 分钟; 使所述混合物自然冷却至约 60℃, 控制搅拌速率在 40rpm 左右, 然后向体系中滴加 60ml 溶有 1.20g SDS(化学纯)的去离子水; 滴加完毕后, 逐渐提高搅拌速率至约 800rpm, 搅拌 10 分钟后, 向体系中滴加 5-10wt% 的稀盐酸, 调节乳液的 pH 值约为 6-8, 最后得到乳白色目标产物。

所得乳液和相应乳胶膜的性质分别见表 1 和表 2。

表 1 为实施例 1-6 中所制备的有机硅-聚氨酯乳液的性质

表 1. 各实施例中制备的有机硅-聚氨酯乳液的性质

实 施 例	活性有机 硅理论含 量 /wt%*	固含量 /wt%	乳胶粒 粒径 /nm	粘度 /mPa.S	贮存稳定性/天		冻融稳定性		
					室温	50℃	循环 次数	冷冻恢复性(室温)	
							6 小时	48 小时	
1	11.9	32.0	259.9	11.0	>180	>150	3	无变化	无变化
2	11.7	36.2	235.1	43.0	>180	>150	3	无变化	无变化
3	9.1	33.6	231.8	29.7	>180	>150	3	无变化	无变化
4	9.4	37.8	212.6	48.8	>180	>150	3	无变化	无变化
5	11.1	32.4	242.5	13.2	>180	>150	3	无变化	无变化
6	11.6	37.9	218.3	43.8	>180	>150	3	无变化	无变化

\*占体系固含量的质量百分数。

表2为利用实施例1-6中所制备的有机硅-聚氨酯乳液获得的乳胶膜的性质

表2. 各实施例中有机硅-聚氨酯乳液的乳胶膜的性质

实施例	附着力 /级	柔韧性 /级	抗冲击强度 /Kg. cm	交联程度 /wt%	分解温度(残重 99wt%)/ °C
1	1	7	>50	92.2	209
2	1	7	>50	91.4	202
3	1	7	>50	87.6	219
4	1	7	>50	88.5	223
5	1	7	>50	90.1	215
6	1	7	>50	91.2	217

由表1和表2的数据可以看出,本发明所获得的有机硅-聚氨酯乳液的固含量高、乳胶粒粒径小、活性有机硅理论含量高,且具有很好的贮存稳定性和冻融稳定性,并且利用所述有机硅-聚氨酯乳液获得的乳胶膜的交联程度高、分解温度高,且具有良好的力学性能,如具有非常好的附着力、柔韧性、抗冲强度等。