



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105017535 A

(43) 申请公布日 2015. 11. 04

(21) 申请号 201510336395. 7

(22) 申请日 2015. 06. 17

(71) 申请人 建德市聚合新材料有限公司

地址 311600 浙江省杭州市建德市下涯镇工业功能区乌石山路 8 号

(72) 发明人 李志云 尤竞端 虞卫东 邵慧娟
童茂生 朱璐丹

(74) 专利代理机构 杭州杭诚专利事务所有限公司 33109

代理人 俞润体

(51) Int. Cl.

C08G 77/38(2006. 01)

C08G 77/12(2006. 01)

C08G 77/08(2006. 01)

C09D 5/16(2006. 01)

C09D 175/04(2006. 01)

权利要求书1页 说明书5页

(54) 发明名称

一种羟烷基硅油的制备方法与应用

(57) 摘要

本发明涉及涂料助剂技术领域,为解决防涂鸦抗污涂料效果不明显的问题,本发明提出了一种羟烷基硅油的制备方法,以混合硅氧烷为原料,在酸催化作用下,平衡得到端氢硅油;在铂催化剂作用下,通氮气、加溶剂,端氢硅油与烯炔醇通过硅氢加成反应得到羟烷基硅油。工艺简单,使其应用于防涂鸦抗污涂料中,效果显著。

1. 一种羟烷基硅油的制备方法,其特征在于,所述的制备方法为以下步骤:

(1) 端氢硅油的制备:

在容器中加入含氢双封头和二甲基环硅氧烷混合物,然后加入酸催化剂,加热至 30~60℃,平衡反应 4~12 小时,再加入中和剂使 pH 值呈中性,过滤,减压蒸馏,脱除低沸,得到端氢硅油;

(2) 羟烷基硅油的制备:

在容器中加入步骤(1)制备的端氢硅油、烯炔醇、溶剂,通氮气,升温至 40~60℃加入铂催化剂,回流反应 1~5 小时,减压蒸馏,脱除烯炔醇和溶剂,过滤得到羟烷基硅油。

2. 根据权利要求 1 所述的一种羟烷基硅油的制备方法,其特征在于,步骤(1)中所述的含氢双封头与二甲基环硅氧烷混合物的质量比为 1 :5~60。

3. 根据权利要求 1 所述的一种羟烷基硅油的制备方法,其特征在于,步骤(1)所述的酸催化剂选自浓硫酸、酸性白土、酸性离子交换树脂、三氟甲磺酸中一种,其中酸浓度 $[H^+]$ 为 0.1~1mol/L。

4. 根据权利要求 1 所述的一种羟烷基硅油的制备方法,其特征在于,步骤(2)所述的铂催化剂选自氯铂酸异丙醇溶液、Karstedt 铂催化剂中一种,用量为 2~10ppm,溶剂选自甲苯、二甲苯、异丙醇、乙醇中一种或几种。

5. 根据权利要求 1 所述的一种羟烷基硅油的制备方法,其特征在于,步骤(2)端氢硅油与烯炔醇的摩尔比为 1 :1.2~2。

6. 一种如根据权利要求 1 所述的一种羟烷基硅油的制备方法制备的羟烷基硅油在防涂鸦抗污涂料中的应用。

7. 根据权利要求 6 所述的一种羟烷基硅油在防涂鸦抗污涂料中的应用,其特征在于,所述的防涂鸦抗污涂料有 A、B 两组份组成,A 组份中各组分的重量百分比为:基础树脂 50~70%,羟烷基硅油 1~10%,水 5~10%,颜填料:10~20%,助剂 0.1~6%;B 组份中各组份的重量百分比为:固化剂 15~25%,溶剂 85~75%。

8. 根据权利要求 7 所述的一种羟烷基硅油在防涂鸦抗污涂料中的应用,其特征在于,A 组份中基础树脂选自羟基丙烯酸树脂、有机硅改性羟基丙烯酸树脂、丙烯酸树脂乳液、聚氨酯、聚氨酯乳液、树脂组合体中一种,颜填料选自红色浆、白色浆、钛白粉、白炭黑中一种,助剂选自流平剂、老化剂、消光剂、润湿分散剂中一种。

9. 根据权利要求 7 所述的一种羟烷基硅油在防涂鸦抗污涂料中的应用,其特征在于,B 组份中固化剂选自脂肪族异氰酸酯,溶剂选自高沸点有机溶剂、酯类、酮类中一种。

10. 根据权利要求 8 或 9 所述的一种羟烷基硅油在防涂鸦抗污涂料中的应用,其特征在于,使用时,将 A 组份和 B 组份按质量比为 100 :5~50 混合并搅拌,得到抗污防涂鸦涂料。

一种羟烷基硅油的制备方法与应用

技术领域

[0001] 本发明涉及涂料助剂技术领域,更具体的是涉及一种羟烷基硅油的制备方法与应用。

背景技术

[0002] 近年来,随着经济的发展,在很多城市随处可见贴满小广告的站牌墙壁等,每年都要人工去除,而且效果不理想,这种现象在国外称为“Graffiti”,它不仅影响市容,也耗费了经济开支。另外,PU合成革和水性漆等在家居和墙面装修应用中越来越多,这些家居和墙面装修不耐沾污、不耐涂鸦的问题也随之而来,这个问题影响了市场对产品的接受度。

[0003] 为了解决这些问题,国内外开发了防涂鸦抗污涂料。防涂鸦涂料的实现方式主要表现在树脂和专用助剂两个方面。专用助剂这块,聚硅氧烷的应用比较广泛,例如甲基硅油、聚醚硅油等,但这些助剂加入只能片面改变流平性、抗粘性、滑爽性,不能达到防涂鸦抗污的效果。因此制备一种有效的助剂具有重要意义。专利 CN102161766 采用环氧基二硅氧烷为原料经过水解、醇解、酸平衡得到双羟烷基聚硅氧烷,该制备方法工艺较复杂,且原料成本较高。专利 CN102504260 采用环氧化合物, D_4^H 经硅氢加成、环氧开环、平衡聚合得到双羟烷基聚硅氧烷,该制备方法工艺较复杂,没有涉及防涂鸦抗污助剂应用。专利 CN101386682 采用两步法制得端羟烷基聚硅氧烷,该样品用于聚氨酯合成革添加剂,相容性、流平性、防水防潮性能佳,防涂鸦方面没有涉及。

发明内容

[0004] 为解决防涂鸦抗污涂料效果不明显的问题,本发明提出了一种羟烷基硅油的制备方法,工艺简单,使其应用于防涂鸦抗污涂料中,效果显著。

[0005] 本发明是通过以下技术方案实现的:一种羟烷基硅油的制备方法为以下步骤:以混合硅氧烷为原料,在酸催化作用下,平衡得到端氢硅油;在铂催化剂作用下,通氮气、加溶剂,端氢硅油与烯醇醇通过硅氢加成反应得到羟烷基硅油。

[0006] (1) 端氢硅油的制备:

[0007] 在容器中加入含氢双封头和二甲基环硅氧烷混合物(DMC),然后加入酸催化剂,加热至 $30 \sim 60^\circ\text{C}$,平衡反应 $4 \sim 12$ 小时,再加入中和剂使 pH 值呈中性,过滤,减压蒸馏,脱除低沸,得到端氢硅油;

[0008] 作为优选,所述的含氢双封头与二甲基环硅氧烷混合物(DMC)的质量比为 $1 : 5 \sim 60$,优选为 $1 : 7 \sim 30$ 。

[0009] 作为优选,所述的酸催化剂选自浓硫酸、酸性白土、酸性离子交换树脂、三氟甲磺酸中一种,其中酸浓度 $[\text{H}^+]$ 为 $0.1 \sim 1\text{mol/L}$,酸浓度针对反应体系而言。

[0010] 作为优选,中和剂选自 Na_2CO_3 、 NaHCO_3 中一种。

[0011] (2) 羟烷基硅油的制备:

[0012] 在容器中加入步骤(1)制备的端氢硅油、烯醇醇、溶剂,通氮气,升温至 $40 \sim 60^\circ\text{C}$

加入铂催化剂,回流反应 1 ~ 5 小时,减压蒸馏,脱除烯烃醇和溶剂,过滤得到羟烷基硅油。

[0013] 作为优选,所述的铂催化剂选自氯铂酸异丙醇溶液、Karstedt(1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷铂)铂催化剂中一种,用量为 2 ~ 10ppm。

[0014] 作为优选,所述的溶剂选自甲苯、二甲苯、异丙醇、乙醇中一种或几种。

[0015] 作为优选,烯烃醇的结构式为 $\text{CH}_2 = \text{CR}-\text{R}$,其中 R 选自 $-(\text{CH}_2)_n\text{OH}$ ($n = 1-5$)、 $-(\text{CH}_2)_3\text{OC}_2\text{H}_4\text{OH}$ 、 $-(\text{CH}_2)_3\text{OCH}_2\text{CHMeOH}$ 、 $-(\text{CH}_2)_3\text{OCH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $-(\text{CH}_2)_3\text{OCH}(\text{CH}_2\text{OH})_2$ 、 $-\text{CH}_2\text{CHMeC}_6\text{H}_4\text{OH}$ 中一种。

[0016] 端氢硅油与烯烃醇的摩尔比为 1 : 1.2 ~ 2。

[0017] 所述的一种羟烷基硅油的制备方法制备的羟烷基硅油在防涂鸭抗污涂料中的应用。羟烷基硅油中的 C-OH 键,可与有机化合物中的 OH、Cl、COOH、NCO 等基团反应,从而使聚硅氧烷与有机聚合物得以通过 Si-C 键连结,使其具有了抗水、抗油、抗污等性能。

[0018] 所述的防涂鸭抗污涂料有 A、B 两组份组成。A 组份中各组分的重量百分比为:基础树脂 30 ~ 90%,羟烷基硅油 1 ~ 10%,水 5 ~ 10%,颜填料:5 ~ 30%,助剂 0 ~ 10%; B 组份中各组份的重量百分比为:固化剂 15-25%,溶剂 85-75%。

[0019] A 组份中基础树脂选自羟基丙烯酸树脂、有机硅改性羟基丙烯酸树脂、丙烯酸树脂乳液、聚氨酯、聚氨酯乳液、树脂组合体中一种,在 A 组份中的重量百分比优选为 40 ~ 80%,更优选为 50 ~ 70%。颜填料选自红色浆、白色浆、钛白粉、白炭黑中一种,助剂选自流平剂、老化剂、消光剂、润湿分散剂中一种,在 A 组份中的重量百分比优选为 10 ~ 20%。助剂选自防老化剂、流平剂、消光剂、润湿分散剂中一种或几种,在 A 组份的重量百分比优选为 0.1 ~ 6%,其中流平剂为聚醚改性硅油,消泡剂为本领域的常规助剂,目的是防止涂料膜层产生气孔,选自改性机硅类、高级脂肪酸甘油酯、多乙烯多胺的衍生物中一种或几种。

[0020] B 组份中固化剂选自脂肪族异氰酸酯,优选为已二异氰酸酯(HDI)的缩二脲或三聚体。溶剂选自高沸点有机溶剂、酯类、酮类中一种,优选为酯类或酮类,最优选为乙二醇甲醚醋酸酯或醋酸丁酯。

[0021] 使用时,将 A 组份和 B 组份按质量比为 100 : 5 ~ 50 混合并搅拌,得到抗污防涂鸭涂料。A 组份与 B 组份的质量比优选为 100 : 10 ~ 40,更优选为 100 : 10 ~ 30,最优选为 100 : 15 ~ 25。

[0022] 与现有技术相比,本发明的有益效果是:

[0023] (1) 本发明工艺简单,

[0024] (2) 本发明的羟烷基硅油具有了抗水、抗油、抗污等性能,可用作防涂鸭抗污涂料专用助剂,效果显著。

具体实施方式

[0025] 下面通过实施例对本发明作进一步详细说明,实施例中所用原料均可市购。

[0026] 实施例 1

[0027] (1) 端氢硅油合成:

[0028] 在装有搅拌、温度计和回流冷凝管的 1L 四口烧瓶中,加入含氢双封头 20g 和 DMC 560g,加入浓硫酸 11.6g,加热至 35℃,平衡反应 5 小时,加入碳酸氢钠 24g 中和,过滤。减压蒸馏 140℃,脱除低沸,得到透明端氢硅油。粘度为 51.8cp,含氢为 0.052% (质量分数),

挥发份为 4.7%。

[0029] (2) 羟烷基硅油合成：

[0030] 在装有搅拌、温度计和回流冷凝管的 5L 四口烧瓶中，加入步骤 (1) 制备的端氢硅油 1500g、甲苯 1000g，乙二醇单烯丙基醚 110g，通氮气。升温至 50℃加入 Karstedt 铂催化剂（自制）600 μ l，回流反应 4 小时。减压蒸馏 80℃，脱除过量烯醇和溶剂，经 1 μ m 螺旋式过滤器过滤得到羟烷基硅油。分子量为 4369，粘度为 70.3cp，折光率 1.408，挥发份 8.3%。

[0031] 实施例 2

[0032] (1) 端氢硅油合成：

[0033] 在装有搅拌、温度计和回流冷凝管的 1L 四口烧瓶中，加入含氢双封头 30g 和 DMC 540g，加入酸性白土 55g，加热至 45℃，平衡反应 8 小时，加入碳酸氢钠 24g 中和，过滤。减压蒸馏 140℃，脱除低沸，得到透明端氢硅油。粘度为 25cp，含氢为 0.074%（质量分数），挥发份为 8.1%。

[0034] (2) 羟烷基硅油合成：

[0035] 在装有搅拌、温度计和回流冷凝管的 5L 四口烧瓶中，加入步骤 (1) 制备的端氢硅油 1500g、二甲苯 1000g，乙二醇单烯丙基醚 230g，通氮气。升温至 40℃加入 Karstedt 铂催化剂（自制）1ml，回流反应 1 小时。减压蒸馏 80℃，脱除过量烯醇和溶剂，经 1 μ m 螺旋式过滤器过滤得到羟烷基硅油。分子量为 2945，粘度为 39.3cp，折光率 1.410，挥发份 10.8%。

[0036] 实施例 3：

[0037] (1) 端氢硅油合成：

[0038] 在装有搅拌、温度计和回流冷凝管的 1L 四口烧瓶中，加入含氢双封头 20g 和 DMC 240g，加入酸性离子交换树脂 46.4g，加热至 30℃，平衡反应 12 小时，加入碳酸氢钠 24g 中和，过滤。减压蒸馏 140℃，脱除低沸，得到透明端氢硅油。粘度为 22cp，含氢为 0.115%（质量分数），挥发份为 6.3%。

[0039] (2) 羟烷基硅油合成：

[0040] 在装有搅拌、温度计和回流冷凝管的 5L 四口烧瓶中，加入步骤 (1) 制备的端氢硅油 1500g、异丙醇 1000g，二乙二醇单乙基醚 130g，通氮气。升温至 60℃加入 Karstedt 铂催化剂（自制）1.2ml，回流反应 5 小时。减压蒸馏 80℃，脱除过量烯醇和溶剂，经 1 μ m 螺旋式过滤器过滤得到羟烷基硅油。分子量为 4410，粘度为 80.1cp，折光率 1.407，挥发份 6.4%。

[0041] 实施例 4：

[0042] (1) 端氢硅油合成：

[0043] 在装有搅拌、温度计和回流冷凝管的 1L 四口烧瓶中，加入含氢双封头 20g 和 DMC 800g，加入三氟甲磺酸 24g，加热至 60℃，平衡反应 4 小时，加入碳酸氢钠 24g 中和，过滤。减压蒸馏 140℃，脱除低沸，得到透明端氢硅油。粘度为 70.9cp，含氢为 0.036%（质量分数），挥发份为 3.5%。

[0044] (2) 羟烷基硅油合成：

[0045] 在装有搅拌、温度计和回流冷凝管的 5L 四口烧瓶中，加入步骤 (1) 制备的端氢硅油 1500g、乙醇 1000g，乙基乙二醇醚 90g，通氮气。升温至 50℃加入 Karstedt 铂催化剂 1.2ml，回流反应 3 小时。减压蒸馏 80℃，脱除过量烯醇和溶剂，经 1 μ m 螺旋式过滤器过滤

得到羟烷基硅油。分子量为 3924, 粘度为 133cp, 羟基含折光率 1.408, 挥发份 3.6%。

[0046] 应用例 1 ~ 4

[0047] (1) 防涂鸦涂料抗污涂料的 A 组分: 按照重量百分比, 在搅拌瓶内加入实施例 1 ~ 4 制备的羟烷基硅油 5%、羟基丙烯酸树脂 60%、流平剂聚醚改性硅油 1.5%、消泡剂 0.9%、润湿分散剂 0.6%, 水 12%, 颜填料白色浆 20% 等, 高速搅拌分散均匀后过滤, 得到 A 组份 1 ~ 4。

[0048] (2) 防涂鸦涂料抗污涂料的 B 组分: 按照重量百分比, 固化剂脂肪族异氰酸酯 20%, 溶剂乙二醇甲醚醋酸酯 80%。

[0049] 对比例

[0050] 按照应用例制备过程, 不添加羟烷基硅油, 得到防涂鸦涂料抗污涂料 5。

[0051] 测试例

[0052] 将应用例 1 ~ 5 制备的防涂鸦涂料抗污涂料 A 组份 1 ~ 4 与 B 组份按照质量比 5 : 1, 涂于不锈钢板上加热固化, 漆膜表面用油性记号笔 (黑), 水性记号笔 (黑) 涂鸦时, 漆膜表面较难涂鸦。涂鸦后清除棉布沾水、纸巾擦、乙醇擦拭等。涂料施工后性能如表 1、表 2 所示:

[0053] 表 1:

[0054]

项目	应用例 1	应用例 2	应用例 3	应用例 4
涂膜外观	涂膜均匀、无针孔	涂膜均匀、无针孔	涂膜均匀、无针孔	涂膜均匀、无针孔
附着力 (划格法) / 级	0	0	1	1
耐溶剂擦拭 (丙酮)	100 次不露底	100 次不露底	100 次不露底	50 次不露底
铅笔硬度	3H	2H	H	H
耐水性	96h 无异常	96h 无异常	96h 无异常	96h 无异常
抗沾污性	用胶带粘, 胶带易脱落; 用水彩笔书写, 用布可擦净、无痕迹			用水彩笔书写, 用布擦拭有痕迹

[0055] 表 2:

[0056]

序号	水性记号笔		油性记号笔	
	棉布沾水	纸巾擦	棉布沾水	纸巾擦
应用例 1	完全去除最佳	完全去除最佳	完全去除最佳	完全去除最佳
应用例:2	完全去除	完全去除	完全去除	完全去除
应用例 3	完全去除较慢	完全去除较慢	完全去除较慢	完全去除较慢
应用例 4	部份残留	部份残留	部份残留	部份残留
应用例 5	无法去除	无法去除	无法去除	无法去除