

(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103304762 A

(43) 申请公布日 2013. 09. 18

(21) 申请号 201310270856. 6

C09D 175/08 (2006. 01)

(22) 申请日 2013. 07. 01

C09D 5/16 (2006. 01)

(71) 申请人 浙江大学

地址 310058 浙江省杭州市西湖区余杭塘路
866 号

(72) 发明人 张庆华 刘海龙 詹晓力 陈丰秋

(74) 专利代理机构 杭州求是专利事务所有限公
司 33200

代理人 周烽

(51) Int. Cl.

C08G 18/61 (2006. 01)

C08G 18/48 (2006. 01)

C08G 18/12 (2006. 01)

C08G 77/388 (2006. 01)

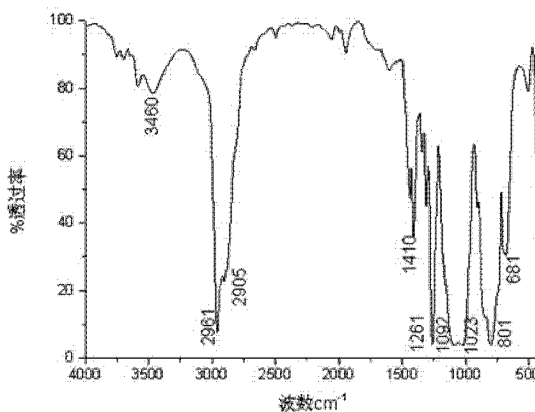
权利要求书1页 说明书7页 附图1页

(54) 发明名称

海洋防污涂料用有机硅季铵盐改性聚氨酯树脂的制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种海洋防污涂料用有机硅季铵盐改性聚氨酯树脂的制备方法,该方法首先由 1, 3- 双 [3-(1- 甲氧基 -2- 羟基丙氧基) 丙基]- 四甲基二硅氧烷、 γ - 氯丙基甲基二甲氧基硅烷、二甲基二甲氧基硅烷、去离子水和十二烷基二甲基叔胺制备双羟基封端有机硅季铵盐,然后将制备的双羟基封端有机硅季铵盐、聚醚多元醇与二异氰酸酯在溶剂中混合并加入固化剂制备海洋防污涂料用有机硅季铵盐改性聚氨酯树脂;本发明制备的有机硅季铵盐改性聚氨酯树脂结合了低表面能与毒杀的双重效果,用作海洋防污涂料成膜物质,不仅可以抑制海洋生物的吸附,还能通过季铵盐杀死吸附在船体表面的细菌。



1. 一种海洋防污涂料用有机硅季铵盐改性聚氨酯树脂的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

(1) 制备双羟基封端有机硅季铵盐:将 1 摩尔份 1,3-双[3-(1-甲氧基-2-羟基丙氧基)丙基]-四甲基二硅氧烷、3-18 摩尔份 γ -氯丙基甲基二甲氧基硅烷、21-72 摩尔份二甲基二甲氧基硅烷、30-90 摩尔份去离子水混合均匀,氮气保护下,加入 0.5-1.5 摩尔份强酸催化剂,升温至 50-60℃,反应 0.5-1h 后,抽除反应产生的小分子甲醇;再升温至 70℃,继续反应 4-6h 后,调节 pH 到 7,70℃ 下控制压力为 5mmHg 进行减压蒸馏至蒸余物中无气泡得到含氯丙基双羟基封端聚硅氧烷;将所得含氯丙基双羟基封端聚硅氧烷和 3-18 摩尔份十二烷基二甲基叔胺及 20-60 摩尔份有机溶剂混合,在氮气保护下,于 100-120℃ 下回流反应 14-20h,80℃ 下控制压力为 5mmHg 进行减压蒸馏至无气泡,即得到双羟基封端有机硅季铵盐;

(2) 制备海洋防污涂料用有机硅季铵盐改性聚氨酯树脂:将 10-50 摩尔份步骤 1 制备的双羟基封端有机硅季铵盐、10-50 摩尔份聚醚多元醇与 20-50 摩尔份二异氰酸酯在 40-60 摩尔份溶剂中混合,控制总的 -NCO 与 -OH 的摩尔比为 1:1.2-1:3,加入 0.2-0.5 摩尔份催化剂后在干燥氮气保护下于 80℃-100℃ 反应 3h-5h,得到端羟基聚氨酯预聚体;向端羟基聚氨酯预聚体中加入 10-40 摩尔份固化剂,即得到有机硅季铵盐改性聚氨酯树脂。

2. 根据权利要求 1 所述海洋防污涂料用有机硅季铵盐改性聚氨酯树脂的制备方法,其特征在于,所述步骤 1 中,所述强酸催化剂为三氟甲基磺酸。

3. 根据权利要求 1 所述海洋防污涂料用有机硅季铵盐改性聚氨酯树脂的制备方法,其特征在于,所述步骤 1 中,所述有机溶剂由正丁醇和 N,N-二甲基甲酰胺的一种或两种按任意配比混合组成。

4. 根据权利要求 1 所述海洋防污涂料用有机硅季铵盐改性聚氨酯树脂的制备方法,其特征在于,所述步骤 2 中,所述溶剂为乙酸丁酯或丙二醇甲醚醋酸酯。

5. 根据权利要求 1 所述海洋防污涂料用有机硅季铵盐改性聚氨酯树脂的制备方法,其特征在于,所述步骤 2 中,所述催化剂为二月桂酸二丁基锡。

6. 根据权利要求 1 所述海洋防污涂料用有机硅季铵盐改性聚氨酯树脂的制备方法,其特征在于,所述步骤 2 中,所述固化剂为甲苯二异氰酸酯三聚体或异佛尔酮二异氰酸酯三聚体或六亚甲基二异氰酸酯三聚体。

7. 根据权利要求 1 所述海洋防污涂料用有机硅季铵盐改性聚氨酯树脂的制备方法,其特征在于,所述步骤 2 中,所述二异氰酸酯为异佛尔酮二异氰酸酯或六亚甲基二异氰酸酯。

8. 根据权利要求 1 所述海洋防污涂料用有机硅季铵盐改性聚氨酯树脂的制备方法,其特征在于,所述步骤 2 中,所述聚醚多元醇为聚四氢呋喃二醇或聚丙二醇;所述的聚四氢呋喃二醇、聚丙二醇的分子量都为 1000g/mol。

海洋防污涂料用有机硅季铵盐改性聚氨酯树脂的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种海洋防污涂料用的有机硅季铵盐改性聚氨酯树脂,尤其涉及一种既具有低表面能又具有杀菌性的有机硅型海洋防污涂料树脂的制备方法。

背景技术

[0002] 在海洋中的船只或者水下设备都会受到海洋生物的污损,对于它们的性能、使用寿命等造成负面的影响。而解决海洋生物污染的方法有机械清除,水下清理,涂覆海洋防污涂料等,其中最有效也是最方便的就是涂覆海洋防污涂料。

[0003] 现阶段的海洋防污涂料要达到防污的效果,主要通过两个途径,一是毒杀,通过毒性物质直接杀死吸附在表面的海洋生物,二是低表面能,通过疏水疏油性防止海洋生物在表面富集。毒杀型海洋防污涂料最好的是有机锡自抛光涂料,而锡类防污剂因为其对海洋环境有污染,所以在 2008 年 1 月 1 日已经禁止使用。作为替代品的铜系防污剂也被发现对环境有破坏性,所以在部分海域已经被禁止使用。而目前为止,还没有找到既长效又环保的防污剂,因此仅仅是毒杀性的防污剂,很难达到好的防污效果。低表面能是指表面能低于 100mN/m 的材料,而所对应的水静态接触角则要 $>98^\circ$,低表面能型防污涂料也称为污损释放型防污涂料,主要是指基于氟碳树脂基有机硅化合物的低表面能防污涂料,从保护环境的角度看,低表面能防污涂料由于不含毒杀剂,是防污涂料最有吸引力的选择;有研究表明生物的附着与物体的表面能有关,并且得到当物体表面能在 23-25mN/m 时生物附着强度最小的结论。但由于海洋生物的附着机理极其复杂,防污涂料的防污效果受到诸多因素的制约,目前所使用的低表面能涂料只能有趋避作用,一旦海洋生物吸附在船底,则需要施加一定的力才能够脱离,所以只能应用在高速船体上。因此,必须将低表面能等多种有效防污技术协同作用,方能更好地实现高效、无毒、节能的防污目标。

[0004] 常用的方式是在低表面能基料里面混入毒杀型物质,比如将苯甲酸钠,辣素,纳米银等物质加入到聚硅氧烷树脂内部,通过其在海洋中的慢慢释放而达到杀死海洋附着生物的效果。而最新的研究成果则是在具有低表面能的高分子链上引入具有杀菌效果的侧链基团,比如长碳链季铵盐或者三氯生基团。这样使涂料通过与海洋生物接触,依靠毒杀基团能够将吸附在船只或水下物体表面的海洋生物杀死,又能通过有机硅的疏水疏油性能,抑制海洋生物开始在船只或水下物体表面的生长,很有效地将两者结合。这种方式既结合了低表面能和毒杀两种效果,同时,由于不释放毒杀剂,可以很好的保护海洋环境,是一种具有良好应用前景的制备环保型海洋防污涂料的思路和途径。

[0005] 有机硅聚合物具有低表面能的特性,能够有效地防止生物在其表面吸附、生长,而且与另一类低表面能物质有机氟类化合物相比,其成本也比较低,应用广泛。季铵盐类化合物绿色环保、杀菌灭藻速度快、且价格低廉,已被广泛研究与应用,在海洋防污中,可以控制细菌吸附的步骤,从而阻断其它大型生物继续在船舶表面生长。因此,将有机硅与季铵盐结合作为防污涂料,具有很好的效果。

[0006] 但是有机硅分子间作用力较弱,作为单一材料使用时,力学性能差,在一定程度上

限制了其应用范围。将反应性活泼基团作为侧基或者端基引入到聚硅氧烷链段中,使之成为具有反应活性的聚硅氧烷,然后再与其他的聚合物如聚氨酯形成嵌段或接枝共聚物,是提高聚硅氧烷力学性能并且将聚硅氧烷的优点引入到其他聚合物中相当有效的手段。如能将聚硅氧烷与聚氨酯结合起来,不仅有效地提高聚氨酯的耐水性、耐候性,而且同时克服了聚硅氧烷机械性能差的缺点。聚氨酯材料有良好的机械耐磨性能,力学性能,表面附着力,应用范围极为广泛。但由于有机硅和聚氨酯的相容性较差,一般需要提供混合软段加以改善。以聚硅氧烷为软段,聚醚多元醇为混合软段的聚氨酯嵌段共聚物通过在共聚物中引入低表面能的硅氧烷结构单元,赋予了共聚物低表面能的特性,增强了其耐水性,而聚氨酯结构单元又赋予共聚物优良的力学性能及表面附着力。因此,聚硅氧烷改性的聚氨酯嵌段共聚物已成为低表面能涂层聚合物活跃的研究领域之一。

发明内容

[0007] 本发明的目的是为了克服现有技术的缺点与不足,提供了一种环保、经济、高效的海洋防污涂料用有机硅季铵盐改性聚氨酯树脂的制备方法。本发明采用两步法将有机硅和季铵盐引入到聚氨酯上,既可以依靠杀菌基团将吸附在船只或水下物体表面的细菌以及藻类杀灭,又能通过有机硅的疏水疏油性能,抑制海洋生物开始在船只或水下物体表面的生长。这种方式既结合了低表面能和毒杀两种效果,同时,由于不释放毒杀剂,可以很好的保护海洋环境。本发明树脂固含量高,使用时,只需加入固化剂,操作方便可控。

[0008] 本发明为实现上述目的所采用的技术方案为:一种海洋防污涂料用有机硅季铵盐改性聚氨酯树脂的制备方法,包括以下步骤:

(1) 制备双羟基封端有机硅季铵盐:将 1 摩尔份 1,3-双[3-(1-甲氧基-2-羟基丙氧基)丙基]-四甲基二硅氧烷、3-18 摩尔份 γ -氯丙基甲基二甲氧基硅烷、21-72 摩尔份二甲基二甲氧基硅烷、30-90 摩尔份去离子水混合均匀,氮气保护下,加入 0.5-1.5 摩尔份强酸催化剂,升温至 50-60 $^{\circ}$ C,反应 0.5-1h 后,抽除反应产生的小分子甲醇;再升温至 70 $^{\circ}$ C,继续反应 4-6h 后,调节 pH 到 7,70 $^{\circ}$ C 下控制压力为 5mmHg 进行减压蒸馏至蒸余物中无气泡得到含氯丙基双羟基封端聚硅氧烷;将所得含氯丙基双羟基封端聚硅氧烷和 3-18 摩尔份十二烷基二甲基叔胺及 20-60 摩尔份有机溶剂混合,在氮气保护下,于 100-120 $^{\circ}$ C 下回流反应 14-20h,80 $^{\circ}$ C 下控制压力为 5mmHg 进行减压蒸馏至无气泡,即得到双羟基封端有机硅季铵盐;

(2) 制备海洋防污涂料用有机硅季铵盐改性聚氨酯树脂:将 10-50 摩尔份步骤 1 制备的双羟基封端有机硅季铵盐、10-50 摩尔份聚醚多元醇与 20-50 摩尔份二异氰酸酯在 40-60 摩尔份溶剂中混合,控制总的 -NCO 与 -OH 的摩尔比为 1:1.2-1:3,加入 0.2-0.5 摩尔份催化剂后在干燥氮气保护下于 80 $^{\circ}$ C-100 $^{\circ}$ C 反应 3h-5h,得到端羟基聚氨酯预聚体;向端羟基聚氨酯预聚体中加入 10-40 摩尔份固化剂,即得到有机硅季铵盐改性聚氨酯树脂。

[0009] 本发明相对于现有技术的有益效果是:

1、本发明是将低表面能与杀菌性引入到同一材料当中,不仅能有效抑制海洋生物在船体表面吸附,又可以通过季铵盐杀死吸附在表面的细菌,同时由于不释放毒杀剂,可以很好的保护海洋环境。本发明采用聚醚多元醇作为混合软段,可以提高有机硅和聚氨酯的相容性,降低有机硅的使用量,从而降低成本。本发明树脂固含量高,使用时,只需加入固化

剂,操作方便可控;

2、本发明合成的有机硅季铵盐改性聚氨酯树脂经测定,水的静态接触角在 107° 以上,说明具有了低表面能;接触培养 30min 之后,用平板计数法测定杀菌率,含季铵盐摩尔含量 20% 的涂料对金黄色葡萄球菌杀菌率达 95% 以上,对大肠杆菌杀菌率达到 97% 以上,说明树脂具有了较强的杀菌性;

3、硅树脂本身的成膜性、透气性、耐磨性比较好,赋予被涂饰表面具有更好的耐候性和防污性能;本合成方法简单、方便、成膜快,能够在玻璃、PVC 板材和金属板材等多种表面使用。

附图说明

[0010] 图 1 是实施例 1 所得海洋防污涂料用有机硅季铵盐改性聚氨酯树脂制备过程中关键前驱体含氯丙基双羟基封端聚硅氧烷的红外光谱图。

具体实施方式

[0011] 本发明海洋防污涂料用有机硅季铵盐改性聚氨酯树脂的制备方法,包括以下步骤:

1、制备双羟基封端有机硅季铵盐

将 1 摩尔份 1,3-双[3-(1-甲氧基-2-羟基丙氧基)丙基]-四甲基二硅氧烷、3-18 摩尔份 γ -氯丙基甲基二甲氧基硅烷、21-72 摩尔份二甲基二甲氧基硅烷、30-90 摩尔份去离子水混合均匀,氮气保护下,加入 0.5-1.5 摩尔份强酸催化剂,升温至 $50-60^{\circ}\text{C}$,反应 0.5-1h 后,抽除反应产生的小分子甲醇;再升温至 70°C ,继续反应 4-6h 后,调节 pH 到 7, 70°C 下控制压力为 5mmHg 进行减压蒸馏至蒸余物中无气泡得到含氯丙基双羟基封端聚硅氧烷;将所得含氯丙基双羟基封端聚硅氧烷和 3-18 摩尔份十二烷基二甲基叔胺及 20-60 摩尔份有机溶剂混合,在氮气保护下,于 $100-120^{\circ}\text{C}$ 下回流反应 14-20h, 80°C 下控制压力为 5mmHg 进行减压蒸馏至无气泡,即得到双羟基封端有机硅季铵盐。

[0012] 所述强酸催化剂为三氟甲基磺酸。

[0013] 所述有机溶剂由正丁醇和 N,N-二甲基甲酰胺的一种或两种按任意配比混合组成。

2、制备海洋防污涂料用有机硅季铵盐改性聚氨酯树脂

将 10-50 摩尔份步骤 1 制备的双羟基封端有机硅季铵盐、10-50 摩尔份聚醚多元醇与 20-50 摩尔份二异氰酸酯在 40-60 摩尔份溶剂中混合,控制总的 -NCO 与 -OH 的摩尔比为 1:1.2-1:3,加入 0.2-0.5 摩尔份催化剂后在干燥氮气保护下于 $80^{\circ}\text{C}-100^{\circ}\text{C}$ 反应 3h-5h,得到端羟基聚氨酯预聚体;向端羟基聚氨酯预聚体中加入 10-40 摩尔份固化剂,即得到有机硅季铵盐改性聚氨酯树脂。

[0015] 其中,所述溶剂为乙酸丁酯或丙二醇甲醚醋酸酯。

[0016] 所述催化剂为二月桂酸二丁基锡。

[0017] 所述固化剂为甲苯二异氰酸酯三聚体或异佛尔酮二异氰酸酯三聚体或六亚甲基二异氰酸酯三聚体。

[0018] 所述二异氰酸酯为异佛尔酮二异氰酸酯或六亚甲基二异氰酸酯。

[0019] 所述聚醚多元醇为聚四氢呋喃二醇或聚丙二醇；所述的聚四氢呋喃二醇、聚丙二醇的分子量都为 1000g/mol。

[0020] 下面结合实施例对本发明做进一步描述，但本发明的实施方式不仅于此。

[0021] 实施例 1

(1) 双羟基封端有机硅季铵盐的制备

将 1 摩尔份 1,3-双[3-(1-甲氧基-2-羟基丙氧基)丙基]-四甲基二硅氧烷、9 摩尔份 γ -氯丙基甲基二甲氧基硅烷、21 摩尔份二甲基二甲氧基硅烷、30 摩尔份去离子水混合均匀，氮气保护下，加入 0.5 摩尔份三氟甲基磺酸，升温至 50℃，反应 1h 后，抽除反应产生的小分子甲醇；再升温至 70℃，继续反应 4h 后，调节 pH 到 7，70℃ 下控制压力为 5mmHg 进行减压蒸馏至蒸余物中无气泡得到含氯丙基双羟基封端聚硅氧烷；将所得含氯丙基双羟基封端聚硅氧烷和 9 摩尔份十二烷基二甲基叔胺及 20 摩尔份正丁醇混合，在氮气保护下，于 120℃ 下回流反应 14h，80℃ 下控制压力为 5mmHg 进行减压蒸馏至无气泡，即得到双羟基封端有机硅季铵盐；

(2) 有机硅季铵盐改性聚氨酯树脂的制备

将 10 摩尔份步骤(1)制备的双羟基封端有机硅季铵盐、50 摩尔份 1000g/mol 的聚四氢呋喃二醇与 50 摩尔份异佛尔酮二异氰酸酯在 60 摩尔份乙酸丁酯中混合，加入 0.5 摩尔份二月桂酸二丁基锡后在干燥氮气保护下于 80℃ 反应 3h，得到端羟基聚氨酯预聚体；向端羟基聚氨酯预聚体中加入 10 摩尔份固化剂甲苯二异氰酸酯三聚体，即得到有机硅季铵盐改性聚氨酯树脂。

[0022] 步骤(1)所得海洋防污涂料用有机硅季铵盐改性聚氨酯树脂制备过程中关键前驱体含氯丙基双羟基封端聚硅氧烷通过红外光谱仪（美国 Nicolet 公司 670 型）进行红外光谱分析，所得的红外光谱图如图 1 所示，从图 1 中可以看出， 3460cm^{-1} 是 -OH 的伸缩振动吸收峰， 1410cm^{-1} 是 -OH 的面内弯曲振动峰， 2961cm^{-1} 是 CH_3 伸缩振动峰， 2905cm^{-1} 是 CH_2 的伸缩振动峰， 1023cm^{-1} 、 1092cm^{-1} 是 Si-O-Si 的对称伸缩振动峰， 1263cm^{-1} 是 Si- CH_3 的弯曲振动峰， 801cm^{-1} 是 Si- CH_3 的摇摆振动峰， 681cm^{-1} 是 - CH_2 -Cl 的伸缩振动峰。

[0023] 以上表明本发明所得的含氯丙基双羟基封端聚硅氧烷的结构中含有 -OH、Si-O-Si、 CH_3 、 CH_2 和 - CH_2 -Cl 等特征基团；进一步，此关键前驱体的季铵化及有机硅季铵盐改性聚氨酯树脂的制备是可行的。

[0024] 实施例 2

(1) 双羟基封端有机硅季铵盐的制备

将 1 摩尔份 1,3-双[3-(1-甲氧基-2-羟基丙氧基)丙基]-四甲基二硅氧烷、6 摩尔份 γ -氯丙基甲基二甲氧基硅烷、24 摩尔份二甲基二甲氧基硅烷、30 摩尔份去离子水混合均匀，氮气保护下，加入 0.5 摩尔份三氟甲基磺酸，升温至 60℃，反应 1h 后，抽除反应产生的小分子甲醇；再升温至 70℃，继续反应 6h 后，调节 pH 到 7，70℃ 下控制压力为 5mmHg 进行减压蒸馏至蒸余物中无气泡得到含氯丙基双羟基封端聚硅氧烷；将所得含氯丙基双羟基封端聚硅氧烷和 6 摩尔份十二烷基二甲基叔胺及 20 摩尔份 N,N-二甲基甲酰胺混合，在氮气保护下，于 120℃ 下回流反应 14h，80℃ 下控制压力为 5mmHg 进行减压蒸馏至无气泡，即得到双羟基封端有机硅季铵盐；

(2) 有机硅季铵盐改性聚氨酯树脂的制备

将 30 摩尔份步骤 1 制备的双羟基封端有机硅季铵盐、30 摩尔份 1000g/mol 的聚四氢呋喃二醇与 50 摩尔份六亚甲基二异氰酸酯 60 摩尔份丙二醇甲醚醋酸酯中混合,加入 0.5 摩尔份二月桂酸二丁基锡后在干燥氮气保护下于 80℃ 反应 3h,得到端羟基聚氨酯预聚体;向端羟基聚氨酯预聚体中加入 10 摩尔份固化剂六亚甲基二异氰酸酯三聚体,即得到有机硅季铵盐改性聚氨酯树脂。

[0025] 实施例 3

(1) 双羟基封端有机硅季铵盐的制备

将 1 摩尔份 1,3-双[3-(1-甲氧基-2-羟基丙氧基)丙基]-四甲基二硅氧烷、3 摩尔份 γ -氯丙基甲基二甲氧基硅烷、27 摩尔份二甲基二甲氧基硅烷、30 摩尔份去离子水混合均匀,氮气保护下,加入 0.5 摩尔份三氟甲基磺酸,升温至 60℃,反应 0.5h 后,抽除反应产生的小分子甲醇;再升温至 70℃,继续反应 4h 后,调节 pH 到 7,70℃ 下控制压力为 5mmHg 进行减压蒸馏至蒸余物中无气泡得到含氯丙基双羟基封端聚硅氧烷;将所得含氯丙基双羟基封端聚硅氧烷和 3 摩尔份十二烷基二甲基叔胺及 20 摩尔份正丁醇混合,在氮气保护下,于 100℃ 下回流反应 20h,80℃ 下控制压力为 5mmHg 进行减压蒸馏至无气泡,即得到双羟基封端有机硅季铵盐;

(2) 有机硅季铵盐改性聚氨酯树脂的制备

将 50 摩尔份步骤 1 制备的双羟基封端有机硅季铵盐、10 摩尔份 1000g/mol 的聚丙二醇与 50 摩尔份异佛尔酮二异氰酸酯在 60 摩尔份乙酸丁酯中混合,加入 0.5 摩尔份二月桂酸二丁基锡后在干燥氮气保护下于 100℃ 反应 3h,得到端羟基聚氨酯预聚体;向端羟基聚氨酯预聚体中加入 10 摩尔份固化剂异佛尔酮二异氰酸酯三聚体,即得到有机硅季铵盐改性聚氨酯树脂。

[0026] 实施例 4

(1) 双羟基封端有机硅季铵盐的制备

将 1 摩尔份 1,3-双[3-(1-甲氧基-2-羟基丙氧基)丙基]-四甲基二硅氧烷、10 摩尔份 γ -氯丙基甲基二甲氧基硅烷、40 摩尔份二甲基二甲氧基硅烷、50 摩尔份去离子水混合均匀,氮气保护下,加入 1 摩尔份三氟甲基磺酸,升温至 50℃,反应 1h 后,抽除反应产生的小分子甲醇;再升温至 70℃,继续反应 6h 后,调节 pH 到 7,70℃ 下控制压力为 5mmHg 进行减压蒸馏至蒸余物中无气泡得到含氯丙基双羟基封端聚硅氧烷;将所得含氯丙基双羟基封端聚硅氧烷和 10 摩尔份十二烷基二甲基叔胺及 20 摩尔份正丁醇和 20 摩尔份 N,N-二甲基甲酰胺混合混合,在氮气保护下,于 120℃ 下回流反应 14h,80℃ 下控制压力为 5mmHg 进行减压蒸馏至无气泡,即得到双羟基封端有机硅季铵盐;

(2) 有机硅季铵盐改性聚氨酯树脂的制备

将 30 摩尔份步骤 1 制备的双羟基封端有机硅季铵盐、30 摩尔份 1000g/mol 的聚丙二醇与 20 摩尔份异佛尔酮二异氰酸酯在 40 摩尔份乙酸丁酯中混合,加入 0.2 摩尔份二月桂酸二丁基锡后在干燥氮气保护下于 80℃ 反应 5h,得到端羟基聚氨酯预聚体;向端羟基聚氨酯预聚体中加入 40 摩尔份固化剂异佛尔酮二异氰酸酯三聚体,即得到有机硅季铵盐改性聚氨酯树脂。

[0027] 实施例 5

(1) 双羟基封端有机硅季铵盐的制备

将 1 摩尔份 1,3-双[3-(1-甲氧基-2-羟基丙氧基)丙基]-四甲基二硅氧烷、18 摩尔份 γ -氯丙基甲基二甲氧基硅烷、72 摩尔份二甲基二甲氧基硅烷、90 摩尔份去离子水混合均匀,氮气保护下,加入 1.5 摩尔份三氟甲基磺酸,升温至 60℃,反应 1h 后,抽除反应产生的小分子甲醇;再升温至 70℃,继续反应 6h 后,调节 pH 到 7,70℃ 下控制压力为 5mmHg 进行减压蒸馏至蒸余物中无气泡得到含氯丙基双羟基封端聚硅氧烷;将所得含氯丙基双羟基封端聚硅氧烷和 18 摩尔份十二烷基二甲基叔胺及 40 份摩尔正丁醇和 20 摩尔份 N,N-二甲基甲酰胺混合混合,在氮气保护下,于 120℃ 下回流反应 14h,80℃ 下控制压力为 5mmHg 进行减压蒸馏至无气泡,即得到双羟基封端有机硅季铵盐;

(2) 有机硅季铵盐改性聚氨酯树脂的制备

将 10 摩尔份步骤 1 制备的双羟基封端有机硅季铵盐、50 摩尔份 1000g/mol 的聚四氢呋喃二醇与 50 摩尔份异佛尔酮二异氰酸酯在 60 份丙二醇甲醚醋酸酯中混合,加入 0.5 摩尔份二月桂酸二丁基锡后在干燥氮气保护下于 80℃ 反应 5h,得到端羟基聚氨酯预聚体;向端羟基聚氨酯预聚体中加入 10 摩尔份固化剂异佛尔酮二异氰酸酯三聚体,即得到有机硅季铵盐改性聚氨酯树脂。

[0028] 实施例 6

接触角测试方法:将制备的海洋防污涂料用有机硅季铵盐改性聚氨酯树脂溶剂稀释到 5wt%,均匀涂在洁净玻璃片上,然后在旋涂机上旋涂,80℃ 下真空干燥 24h,随后在空气中 110℃ 干燥 1h,得到平整的共聚物薄膜供表面性能测试。

[0029] 接触角采用芬兰 KSV 公司生产的 CAM200 型表面张力及接触角测量仪,测量水的静态接触角时,液滴大小为 3 μ L,所得的接触角数据基于样品表面三个不同点的接触角的平均值。

[0030] 测试结果:

海洋防污涂料用有机硅季铵盐改性聚氨酯树脂涂膜水的静态接触角测试结果如表 1:

表 1:有机硅季铵盐改性聚氨酯树脂涂膜的静态水接触角测试结果

编号	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5
静态水接触角 /°	107.8	113.7	123.7	117.3	121.4

由上表可见,本发明的方法制备的海洋防污涂料用有机硅季铵盐改性聚氨酯树脂的水的静态接触角在 107° 以上,说明具有了强的疏水性,进一步说明具有了低表面能。

[0031] 实施例 7

杀菌率测试方法:将不同样品各 0.15g 分别涂在盖玻片上,在烘箱和真空干燥箱除去全部溶剂。将样品放在六格板中,加入 5ml OD 为 1 左右的细菌培养液(浓度约为 10^9 CFU/mL,此时细菌增长速度最快),在 37℃ 下培养 30min 后,逐级稀释,取 10^{-6} , 10^{-5} , 10^{-4} , 10^{-3} 梯度菌液各 20 μ L 分别倒平板,于 37℃ 下在固体营养培养基上培养 24h,对菌落数在 $10^2 \sim 10^3$ 左右的平板做活菌计数,得接触后的活菌浓度(即菌落形成数,CFU/mL,与原菌数成正比)。

[0032] 杀菌率按下式计算:

$$\text{杀菌率}(\%) = (\text{原菌数} - \text{活菌数}) / \text{原菌数} \times 100\%$$

测试结果:

海洋防污涂料用有机硅季铵盐改性聚氨酯树脂杀菌率测试结果如表 2:

表 2:有机硅季铵盐改性聚氨酯树脂的杀菌率测试结果

编号	空白对比	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5
金黄色葡萄球菌 杀菌率 (%)	0	97.4	96.3	52.6	96.7	98.6
大肠杆菌 杀菌率 (%)	0	100	97.6	61.8	99.5	100

由上表可见,本发明的方法制备的海洋防污涂料用有机硅季铵盐改性聚氨酯树脂中季铵盐摩尔含量达到 20% 时,对金黄色葡萄球菌杀菌率达 95% 以上,对大肠杆菌杀菌率达到 97% 以上,说明树脂具有了较强的杀菌性。

[0033] 以上所述,仅是本发明比较好的实施例,并非对本发明其它形式的限制。其它的任何未背离本发明的精神实质与原理下所做的改变、修饰、替代、组合、简化等,均应为等效的置换方式,都包含在本发明的保护范围之内。

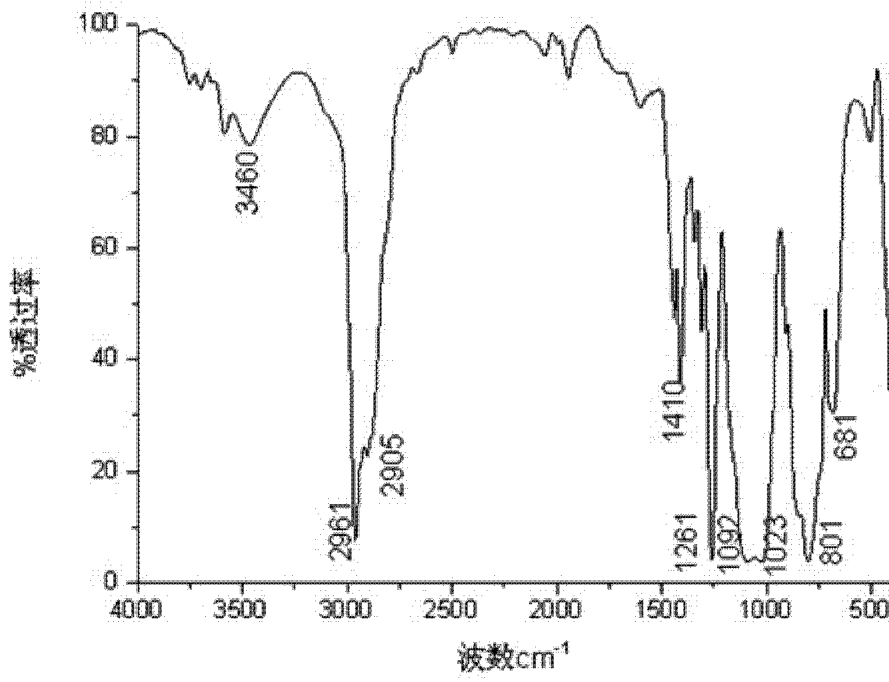


图 1