



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 108192356 B

(45) 授权公告日 2021.01.12

(21) 申请号 201711494296.7

(22) 申请日 2017.12.31

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 108192356 A

(43) 申请公布日 2018.06.22

(73) 专利权人 广州硅碳新材料有限公司
地址 510663 广东省广州市开发区科学城
开源大道11号A2栋1层

(72) 发明人 孙东明 肖杰 麦家瑞 李荣银

(51) Int. Cl.

C08L 83/08 (2006.01)

C08L 71/00 (2006.01)

C08L 1/28 (2006.01)

C08K 3/36 (2006.01)

C08K 3/26 (2006.01)

C08K 3/16 (2006.01)

C08K 3/04 (2006.01)

C08G 77/26 (2006.01)

C08G 77/14 (2006.01)

C08L 23/06 (2006.01)

C08L 23/12 (2006.01)

C08L 69/00 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 105440438 A, 2016.03.30

CN 102070833 A, 2011.05.25

CN 103571331 A, 2014.02.12

CN 101967350 A, 2011.02.09

CN 103113824 A, 2013.05.22

CN 105562314 A, 2016.05.11

CN 101759893 A, 2010.06.30

CN 103319716 A, 2013.09.25

CN 102532650 A, 2012.07.04

CN 106893201 A, 2017.06.27

CN 102585614 A, 2012.07.18

CN 102153754 A, 2011.08.17

CN 105949917 A, 2016.09.21

US 6743515 B1, 2004.06.01

WO 2015023934 A1, 2015.02.19

DE 50005134 D1, 2004.03.04

US 6743515 B1, 2004.06.01

郭志光,等.PP塑料表面涂料的研制.《特种功能性涂料》.2003,(第03期),正文第10-12页.

裴秀君.有机硅氧烷的研制及其在防腐涂料中的应用.《中国优秀硕士学位论文全文数据库工程科技I辑》.2013,(第04期),B018-8页.

审查员 孙艳彬

权利要求书1页 说明书5页

(54) 发明名称

一种载体型有机硅附着力促进剂及其制备方法

(57) 摘要

本发明提供了一种载体型有机硅附着力促进剂及其制备方法,所述的载体型有机硅附着力促进剂由如下重量份的组分制备而成:正硅酸乙酯10-50份、胺丙基三甲氧基硅烷1-10份、缩水甘油醚甲基二甲氧基硅烷1-10份、胺乙基胺丙基三甲氧基硅烷1-10份、胺乙基胺丙基甲基二甲氧基硅烷1-10份、催化剂0.1-2份、中和剂0.1-2份、分散剂1-3份、载体1-50份、稳定剂1-5份、水1-10份。本发明制备的载体型有机硅附着力促进剂极

大改善塑料制品表面附着力,该材料可以通过物理共混挤出的方式改性塑料,提高塑料表面附着力,改善制品的手感、耐磨特性。

1. 一种载体型有机硅附着力促进剂,其特征就在于载体型有机硅附着力促进剂由如下重量份的组分制备而成:正硅酸乙酯10-50份、胺丙基三甲氧基硅烷1-10份、缩水甘油醚甲基二甲氧基硅烷1-10份、胺乙基胺丙基三甲氧基硅烷1-10份、胺乙基胺丙基甲基二甲氧基硅烷1-10份、催化剂0.1-2份、中和剂0.1-2份、分散剂1-3份、载体1-50份、稳定剂1-5份、水1-10份。

2. 根据权利要求1所述的载体型有机硅附着力促进剂,其特征就在于,所述催化剂为柠檬酸、甲酸。

3. 根据权利要求1所述的载体型有机硅附着力促进剂,其特征就在于,所述中和剂为氢氧化钾、氢氧化钠。

4. 根据权利要求1所述的载体型有机硅附着力促进剂,其特征就在于,所述载体为白炭黑、碳酸钙、聚乙二醇、硅藻土、炭黑的一种或多种。

5. 根据权利要求1所述的载体型有机硅附着力促进剂,其特征就在于,所述稳定剂为羧甲基纤维素钠、无水氯化钙、无水碳酸钙的一种或多种。

6. 根据权利要求1所述的载体型有机硅附着力促进剂,其特征就在于,所述分散剂为有机硅改性聚醚。

7. 一种根据权利要求1-6任意一项所述的载体型有机硅附着力促进剂的制备方法,其特征就在于,该方法依次包括如下步骤:

1) 将催化剂和正硅酸乙酯、胺丙基三甲氧基硅烷、胺乙基胺丙基三甲氧基硅烷混合均匀后,缓慢滴加水 and 缩水甘油醚甲基二甲氧基硅烷的混合物,滴加时间为1小时,滴加完毕后,然后再加入胺乙基胺丙基二甲氧基硅烷,升温50-90℃回流反应3小时,反应产物为淡黄色透明液体,减压蒸馏,加入中和剂,中和,过滤,得到有机硅附着力促进剂;

2) 将载体加到捏合机中,升温到100℃,抽真空,搅拌1小时,降温到70℃,将分散剂加入其中,搅拌0.5小时,然后将有机硅附着力促进剂分批次加入搅拌,形成均匀粉末,无团聚现象后,加入稳定剂,搅拌均匀,得到载体型有机硅附着力促进剂。

8. 一种含有权利要求1-6任意一项所述的载体型有机硅附着力促进剂的塑料,其特征就在于,包含0.1-5重量份的载体型有机硅附着力促进剂,95-99.9重量份的塑料,所述的塑料为PC或PP。

9. 一种根据权利要求8所述的载体型有机硅附着力促进剂的塑料的制备方法,其特征就在于,该方法包括如下步骤:将载体型有机硅附着力促进剂与塑料颗粒进行共混造粒,共混温度不超过250℃,挤出时间不超过1分钟。

一种载体型有机硅附着力促进剂及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及高分子材料领域,更具体的说涉及载体型有机硅附着力促进剂及其制备方法。

技术背景

[0002] 近十几年我国塑料工业迅速发展,国内应用较广泛的工程塑料有ABS、PG、PA、POM,通用塑料有PS、PC、PP、PVC等。塑料制品质轻、理化性能优异、易批量生产,已成为国民经济和人民生活不可缺少的材料。

[0003] 塑料是无定形聚合物,它具有良好的综合性能,而且可对塑料制品进行二次加工,因此在家电、食品、玩具、医疗等产品上得到广泛的应用。但由于PP或者PE等塑料是非极性材料,具有极低的表面能,很难再在表层进行喷漆、涂覆处理,影响后续客户对外观及表面性能的要求。

[0004] 涂层能在PP塑料上附着,是由于有两种作用的存在。一种是物理机械作用,PP塑料制品表面具有均匀的微观粗糙结构,涂料喷涂到这种微观粗糙表面后,在液体状态时就能侵入微观粗糙的“孔”中,干燥后涂料发生交联,漆膜就像钉子一样“钉”在PP塑料制品上,这就是机械锚合锁扣效应。另一种就是化学键作用,PP分子中含有一定的极性基团,由于受涂料中溶剂的侵蚀,这些极性基团被激活,与涂料中的一些极性基团形成化学键,随着涂料的固化,二者发生交联。同时,涂料中的溶剂的侵蚀也使PP塑料表面产生凹坑,从而也为机械锚合锁扣效应创造了条件。

发明内容

[0005] (一)要解决的技术问题

[0006] 为解决以上问题,本发明的目的是提供一种可以极大改善塑料制品表面附着力的载体型有机硅附着力促进剂,该材料可以通过物理共混挤出的方式改性塑料,提高塑料表面附着力,改善制品的手感、耐磨特性。

[0007] (二)技术方案

[0008] 本发明第一方面提供一种载体型有机硅附着力促进剂,载体型有机硅附着力促进剂由如下重量份的组分制备而成:正硅酸乙酯10-50份、胺丙基三甲氧基硅烷1-10份、缩水甘油醚甲基二甲氧基硅烷1-10份、胺乙基胺丙基三甲氧基硅烷1-10份、胺乙基胺丙基甲基二甲氧基硅烷1-10份、催化剂0.1-2份、中和剂0.1-2份、分散剂1-3份、载体1-50份、稳定剂1-5份、水1-10份。

[0009] 进一步的,

[0010] 所述催化剂为柠檬酸、甲酸。

[0011] 所述中和剂为氢氧化钾、氢氧化钠。

[0012] 所述载体为白炭黑、碳酸钙、聚乙二醇、硅藻土、炭黑的一种或多种。

[0013] 所述稳定剂为羧甲基纤维素钠、无水氯化钙、无水碳酸钙的一种或多种。

[0014] 所述分散剂为有机硅改性聚醚。

[0015] 本发明第二方面提供一种载体型有机硅附着力促进剂制备方法,该方法依次包括如下步骤:

[0016] 1)将催化剂和正硅酸乙酯、胺丙基三甲氧基硅烷、胺乙基胺丙基三甲氧基硅烷混合均匀后,缓慢滴加水 and 缩水甘油醚甲基二甲氧基硅烷的混合物,滴加时间为1小时,滴加完毕后,然后再加入胺乙基胺丙基二甲氧基硅烷,升温75℃回流反应3小时,反应产物为淡黄色透明液体,减压蒸馏,加入中和剂,中和,过滤,得到有机硅附着力促进剂;

[0017] 2)将载体加到捏合机中,升温到100℃,抽真空,搅拌1小时,降温到70℃,将分散剂加入其中,搅拌0.5小时,然后将有机硅附着力促进剂分批次加入搅拌,形成均匀粉末,无团聚现象后,加入稳定剂,搅拌均匀,得到载体型有机硅附着力促进剂。

[0018] 本发明第三方面提供一种含有上述的载体型有机硅附着力促进剂的塑料,包含0.1-5重量份的载体型有机硅附着力促进剂,95-99.9重量份的塑料,所述的塑料为PC或PP。

[0019] 本发明第四方面提供一种含有载体型有机硅附着力促进剂的塑料的制备方法,将载体型有机硅附着力促进剂与塑料颗粒进行共混造粒,共混温度不超过250℃,挤出时间不超过1分钟。

[0020] 本发明提供的技术方案具有如下有益效果:

[0021] 1、本发明通过特殊官能团的比例控制,以及以二官能团(氨基反应活性)形成主链结构,其中参有一些结构刚性强的四管能团的支点,起到力学结构强度,再接一部分三管能团的其他类的反应性官能团,提高反应活性,可以极大提高基材之间的附着力,提供长期的附着力效果,以及部分手感、耐磨特性。

[0022] 2、本发明的载体型有机硅附着力促进剂,通过特殊的捏合工艺将有机硅附着力促进剂分散到粉体载体中,然后以混炼挤出的方式与塑料颗粒进行改性,从根本上解决塑料附着力的问题,并可改善塑料的手感、耐磨等特性。

[0023] 3、本发明的载体型有机硅附着力促进剂的使用方法简单有效,产品无毒无危害,有效性较长,适应范围较广。

具体实施方式

[0024] 正硅酸乙酯购自常州市武进恒业化工有限公司。胺丙基三甲氧基硅烷、胺乙基胺丙基三甲氧基硅烷、胺乙基胺丙基甲基二甲氧基硅烷购自南京旗宇化学科技有限公司。缩水甘油醚甲基二甲氧基硅烷购自曲阜晨光化工有限公司。柠檬酸、甲酸、氢氧化钾、氢氧化钠购自烟台双双试剂有限公司。白炭黑、碳酸钙、聚乙二醇、硅藻土、炭黑、羧甲基纤维素钠、无水氯化钙、无水碳酸钙、有机硅改性聚醚购自江苏海安石油化工。低密度聚乙烯,台湾塑料工业股份有限公司。涂料,安阳市日秀涂料有限责任公司。

[0025] 实验列1

[0026] 1)有机硅附着力促进剂的合成:将柠檬酸0.1g和正硅酸乙酯10g、胺丙基三甲氧基硅烷1g、胺乙基胺丙基三甲氧基硅烷1g,混合均匀后,缓慢滴加水1g和缩水甘油醚甲基二甲氧基硅烷1g的混合物,滴加时间为1小时,滴加完毕后,然后再加入胺乙基胺丙基二甲氧基硅烷1g,升温75℃回流反应3小时,反应产物为淡黄色透明液体,减压蒸馏,加入氢氧化钾0.1g,中和,过滤,得到有机硅附着力促进剂;

[0027] 2) 载体型有机硅附着力促进剂的合成:将白炭黑1-50g加到捏合机中,升温到100℃,抽真空,搅拌1小时,降温到70℃,将有机硅改性聚醚1g加入其中,搅拌0.5小时,然后将有机硅附着力促进剂30g分3次加入搅拌,形成均匀粉末,无团聚现象后,加入无水碳酸钙1g,搅拌均匀,得到载体型有机硅附着力促进剂。

[0028] 实施例2

[0029] 1) 有机硅附着力促进剂的合成:将甲酸2g和正硅酸乙酯50g、胺丙基三甲氧基硅烷10g、胺乙基胺丙基三甲氧基硅烷10g,混合均匀后,缓慢滴加水10g和缩水甘油醚甲基二甲氧基硅烷10g的混合物,滴加时间为1小时,滴加完毕后,然后再加入胺乙基胺丙基二甲氧基硅烷10g,升温75℃回流反应3小时,反应产物为淡黄色透明液体,减压蒸馏,加入氢氧化钠)2g,中和,过滤,得到有机硅附着力促进剂;

[0030] 2) 载体型有机硅附着力促进剂的合成:将白炭黑50g加到捏合机中,升温到100℃,抽真空,搅拌1小时,降温到70℃,将有机硅改性聚醚3g加入其中,搅拌0.5小时,然后将有机硅附着力促进剂30g分5批次加入搅拌,形成均匀粉末,无团聚现象后,加入羧甲基纤维素钠5g,搅拌均匀,得到载体型有机硅附着力促进剂。

[0031] 实施例3

[0032] 1) 有机硅附着力促进剂的合成:将甲酸0.2g和正硅酸乙酯20g、胺丙基三甲氧基硅烷4g、胺乙基胺丙基三甲氧基硅烷3g,混合均匀后,缓慢滴加水6g和缩水甘油醚甲基二甲氧基硅烷3.5g的混合物,滴加时间为1小时,滴加完毕后,然后再加入胺乙基胺丙基二甲氧基硅烷6.5g,升温75℃回流反应3小时,反应产物为淡黄色透明液体,减压蒸馏,加入氢氧化钠1g,中和,过滤,得到有机硅附着力促进剂;

[0033] 2) 载体型有机硅附着力促进剂的合成:将白炭黑20g、碳酸钙10g加到捏合机中,升温到100℃,抽真空,搅拌1小时,降温到70℃,将有机硅改性聚醚1.3g加入其中,搅拌0.5小时,然后将有机硅附着力促进剂30g分3批次加入搅拌,形成均匀粉末,无团聚现象后,加入羧甲基纤维素钠0.5g、无水氯化钙1g,搅拌均匀,得到载体型有机硅附着力促进剂。

[0034] 实施例4

[0035] 1) 有机硅附着力促进剂的合成:将柠檬酸1.1g和正硅酸乙酯40g、胺丙基三甲氧基硅烷8g、胺乙基胺丙基三甲氧基硅烷2.5g,混合均匀后,缓慢滴加水7g和缩水甘油醚甲基二甲氧基硅烷2g的混合物,滴加时间为1小时,滴加完毕后,然后再加入胺乙基胺丙基二甲氧基硅烷3g,升温75℃回流反应3小时,反应产物为淡黄色透明液体,减压蒸馏,加入氢氧化钾0.8g,中和,过滤,得到有机硅附着力促进剂;

[0036] 2) 载体型有机硅附着力促进剂的合成:将白炭黑3g、碳酸钙5g、聚乙二醇600020g、炭黑5g加到捏合机中,升温到100℃,抽真空,搅拌1小时,降温到70℃,将有机硅改性聚醚3g加入其中,搅拌0.5小时,然后将有机硅附着力促进剂30g分3批次加入搅拌,形成均匀粉末,无团聚现象后,加入羧甲基纤维素钠2g,搅拌均匀,得到载体型有机硅附着力促进剂。

[0037] 实施例5

[0038] 1) 有机硅附着力促进剂的合成:将甲酸1.5g和正硅酸乙酯20g、胺丙基三甲氧基硅烷3g、胺乙基胺丙基三甲氧基硅烷4g,混合均匀后,缓慢滴加水9g和缩水甘油醚甲基二甲氧基硅烷1g的混合物,滴加时间为1小时,滴加完毕后,然后再加入胺乙基胺丙基二甲氧基硅烷3g,升温75℃回流反应3小时,反应产物为淡黄色透明液体,减压蒸馏,加入氢氧化钠1g,

中和,过滤,得到有机硅附着力促进剂;

[0039] 2) 载体型有机硅附着力促进剂的合成:将聚乙二醇4500 50g加到捏合机中,升温到100℃,抽真空,搅拌1小时,降温到70℃,将有机硅改性聚醚3g加入其中,搅拌0.5小时,然后将有机硅附着力促进剂30g分批3次加入搅拌,形成均匀粉末,无团聚现象后,加入稳定剂羧甲基纤维素钠1g,搅拌均匀,得到载体型有机硅附着力促进剂。

[0040] 试验例

[0041] 1、片材的制备

[0042] 试验例1~5:分别将3g的实施例1~5的载体型有机硅附着力促进剂、普通硅烷与97g聚丙烯(PP)颗粒在不超过250℃下进行共混造粒1小时,挤出成片材,出时间不超过1分钟。

[0043] 对比例:将3g普通硅烷与97g聚丙烯(PP)颗粒在不超过250℃下进行共混造粒1小时,挤出成片材,出时间不超过1分钟。

[0044] 2、涂层的制备

[0045] 采用流涂的方式制备试样样品。将准备好的98mm×98mm×3mm的上述片材,表面用防静电防尘布擦拭干净,喷涂面漆的,使面漆均匀地涂覆在片材表面,厚度2mm。室温表干1h后,在130℃的干燥烘箱中固化2h,冷却后即得涂层。

[0046] 底漆的配方:用质量比为1:1的甲苯一醋酸丁酯95g溶解5gCPP,静置半天以上,待CPP能被溶剂充分溶胀,再加热将混合物溶解成溶液。

[0047] 面漆的参考配方:耐晒黄12g、DFA1580 25g、BS1201 40g、DF133 10g、润湿分散剂适量、流平剂适量、消泡剂适量、稀释剂10g。所有涂料的细度都为20~25μm。

[0048] 3、涂层性能测试

[0049] 涂层性能的测试是在成膜7天后进行的。

[0050] 涂层附着力性能:按GB/T9286-1998测试;

[0051] 涂层铅笔硬度性能:按GB/T6739-2006测试;

[0052] 涂层耐乙醇性能:将样板置于无水乙醇中,在室温条件下浸泡1小时,取出、晾干,观测涂层的变化,判断涂层的耐乙醇性能;

[0053] 涂层耐水煮性:将样板置于80℃去离子水中,浸泡1小时,取出、晾干,观测样品涂层的变化;

[0054] 涂层的耐磨性:将样品置于放有500g负荷的0000#钢丝绒下,对样品表面进行来回摩擦40次,记0~5条划痕为优,5~10条划痕为良,10条以上划痕为差,根据划痕数量判断涂层的耐磨性。

[0055] 性能对比如下:

[0056]

	实验例					对比列
	1	2	3	4	5	普通 PP
附着力/级	0~1	0~1	0	0~1	0~1	2~3
表干/min	3	3.5	4	5	3	15
涂层外观	无裂纹	无裂纹	无裂纹	无裂纹	无裂纹	有裂纹
硬度	HB	HB	HB	HB	HB	2H
耐乙醇性	无变化	无变化	无变化	无变化	无变化	起皮、脱落
耐水煮性	无变化	无变化	无变化	无变化	无变化	起皮、脱落
手感	较好手感	较好手感	较好手感	较好手感	较好手感	塑料感

[0057] 结论：①在普通的PP上涂布的涂层的附着力均只能达到2~3级，达不到预期的标准，在添加了本发明的促进剂制成的PP上涂布的涂层的附着力均在0~1级，均到达工业产品的要求，涂层的流平性很好，不会出现缩孔和严重咬底现象，表干时间在4min左右。②试验的树脂如果单选用热塑性丙烯酸树脂，涂层的附着力较差，乙醇浸泡后的涂层起皮、脱落严重，这表明制备的涂层与热塑性丙烯酸树脂间的附着性差，使得涂层耐乙醇性均较差；但是添加附着力促进剂后，固化后的涂层外观虽无明显变化，但是性能变化显著。