



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 108026410 B

(45) 授权公告日 2021.02.12

(21) 申请号 201680052298.8  
(22) 申请日 2016.07.07  
(65) 同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 108026410 A  
(43) 申请公布日 2018.05.11  
(30) 优先权数据  
62/190,464 2015.07.09 US  
62/275,989 2016.01.07 US  
(85) PCT国际申请进入国家阶段日  
2018.03.09  
(86) PCT国际申请的申请数据  
PCT/US2016/041309 2016.07.07  
(87) PCT国际申请的公布数据  
W02017/007920 EN 2017.01.12  
(73) 专利权人 莫门蒂夫性能材料股份有限公司  
地址 美国纽约  
(72) 发明人 姜平 路易莎·梅约  
维克拉姆·库马尔 马丁·伍西克  
尤盖希·蒂瓦里 迈克尔·西伯  
(74) 专利代理机构 北京品源专利代理有限公司  
11332  
代理人 刘明海 杨生平  
(51) Int.Cl.  
C09D 183/04 (2006.01)  
C08L 83/04 (2006.01)  
(56) 对比文件  
CN 1950458 A, 2007.04.18  
CN 101248131 A, 2008.08.20  
US 3976497 A, 1976.08.24  
US 4652470 A, 1987.03.24  
审查员 李丹

权利要求书2页 说明书20页

(54) 发明名称

有机硅基乳液、其制备方法和包含该乳液的水基共粘合剂树脂组合物

(57) 摘要

一种可交联的有机硅基乳液组合物包括接枝到至少一种胶态二氧化硅分散体上的羟基化的聚二有机聚硅氧烷,其中所述接枝到所述至少一种胶态二氧化硅分散体上的至少一种羟基化的聚二有机聚硅氧烷含有来自所述至少一种羟基化的聚二有机基聚硅氧烷的残留硅烷醇基团。此外,一种水基共粘合剂有机硅-有机树脂组合物包括(A)所述可交联的有机硅乳液和(B)有机树脂乳液,其提供了改善的固化性能,包括但不限于改善的疏水性(耐水性)、耐刮擦性和光泽度保持性,以及制备所述乳液和所述组合物的方法。

1. 一种可交联的有机硅基乳液组合物,其包含:

接枝到至少一种胶态二氧化硅分散体上的至少一种羟基化的聚二有机硅氧烷;

至少一种催化剂;

至少一种乳液稳定剂;

至少一种表面活性剂;和

水,

其中接枝到至少一种胶态二氧化硅分散体上的所述至少一种每分子具有两个硅键合的羟基并且具有5,000至1,000,000的重均分子量的羟基化的聚二有机硅氧烷含有来自所述至少一种羟基化的聚二有机硅氧烷的残留硅烷醇基团,其中所述胶态二氧化硅分散体包含粒径为85纳米至125纳米的胶态二氧化硅。

2. 根据权利要求1所述的可交联的有机硅基乳液组合物,其进一步包含至少一种有机树脂。

3. 根据权利要求1或2所述的可交联的有机硅基乳液组合物,其中所述至少一种表面活性剂是非离子表面活性剂、阴离子表面活性剂或其组合。

4. 根据权利要求1或2所述的可交联的有机硅基乳液组合物,其中所述羟基化的聚二有机硅氧烷具有200,000至1,000,000的重均分子量。

5. 根据权利要求1或2所述的可交联的有机硅基乳液组合物,其中所述羟基化的聚二有机硅氧烷是羟基封端的聚二甲基硅氧烷。

6. 根据权利要求1或2所述的可交联的有机硅基乳液组合物,其中所述催化剂包含选自如下组的金属化合物:锡化合物、钛化合物、锆化合物、铅化合物、铁化合物、钴化合物、铈化合物、镧化合物、铈化合物、铈化合物、铈化合物及其组合。

7. 根据权利要求1或2所述的可交联的有机硅基乳液组合物,其中所述乳液稳定剂是一种或多种选自如下组的有机胺化合物:2-氨基-2-甲基-1-丙醇(AMP)、2-氨基-1-丁醇、2-氨基-2-甲基-1,3-丙二醇、2-氨基-2-乙基-1,3-丙二醇、2-氨基-2-羟甲基-1,3-丙二醇、2-氨基-2-羟甲基-1,3-丙二醇的N-甲基衍生物或2-氨基-2-羟甲基-1,3-丙二醇的N-乙基衍生物、2-氨基-2-羟甲基-1,3-丙二醇的N,N-二甲基衍生物、2-氨基-2-羟甲基-1,3-丙二醇的N,N-二乙基衍生物及其组合。

8. 根据权利要求1或2所述的可交联的有机硅基乳液组合物,其中所述组合物是水基涂料。

9. 根据权利要求8所述的可交联的有机硅基乳液组合物,其中所述水基涂料是封闭涂料。

10. 一种制品,其包含设置在所述制品的至少一部分表面上的根据权利要求8所述的水基涂料。

11. 一种水基共粘合剂有机硅-有机树脂组合物,其中所述组合物包含以下物质的混合物:

(A) 权利要求1或3所述的可交联的有机硅基乳液组合物

(B) 有机树脂乳液,其包含水、至少一种表面活性剂和至少一种有机树脂。

12. 根据权利要求11所述的水基共粘合剂有机硅-有机树脂组合物,其中所述可交联的有机硅基乳液组合物(A)的存在量为每100重量份所述有机树脂乳液(B)5至100重量份。

13. 根据权利要求11或12所述的水基共粘合剂有机硅-有机树脂组合物,其中所述有机树脂乳液(B)是通过至少一种烯属不饱和单体在水中乳液聚合可获得的胶乳聚合物、聚氨酯乳液或分散体、聚醚乳液或环氧树脂乳液。

14. 根据权利要求11或12所述的水基共粘合剂有机硅-有机树脂组合物,其进一步包含至少一种环氧官能的聚硅氧烷和/或烷基聚倍半硅氧烷的乳液。

15. 一种制备根据权利要求1或3所述的可交联的有机硅基乳液组合物的方法,包括将包含如下物质的有机硅基乳液组合物在65°C至90°C的温度下加热2至24小时:

(i) 至少一种每分子具有两个硅键合的羟基并且具有5,000至1,000,000的重均分子量的羟基化的聚二有机硅氧烷,

(ii) 粒度为85至125纳米的胶态二氧化硅,

(iii) 至少一种催化剂,

(iv) 至少一种乳液稳定剂,

(v) 至少一种表面活性剂;和

(vi) 水,

其中使用所述至少一种表面活性剂乳化所述至少一种羟基化的聚二有机硅氧烷和所述至少一种催化剂,其中加热过程导致0.1至90摩尔%的在加热步骤之前存在的所述羟基化的聚二有机硅氧烷的羟基与所述胶态二氧化硅反应。

16. 根据权利要求15所述的用于制备可交联的有机硅基乳液组合物的方法,包括:

(a) 将胶态二氧化硅、催化剂和乳液稳定剂加入到包含非离子或阴离子稳定化的羟基化的聚二有机硅氧烷的第一乳液中以形成第二乳液;和

(b) 将所述第二乳液加热至65°C至90°C的温度2至24小时,

其中所述胶态二氧化硅的存在量为每100重量份所述羟基化的聚二有机硅氧烷1至150重量份的胶态二氧化硅。

17. 一种由根据权利要求14所述的组合物形成的膜。

## 有机硅基乳液、其制备方法和包含该乳液的水基共粘合剂树脂组合物

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求于2015年7月9日提交的题为“有机硅基乳液、其制备方法和包含该乳液的水基共粘合剂树脂组合物”的美国临时申请第62/190,464号及2016年1月7日提交的题为“有机硅基乳液、其制备方法和包含该乳液的水基共粘合剂树脂组合物”的美国临时申请第62/275,989号的优先权和权益,其公开内容各自通过引用全部并入本文。

### 技术领域

[0003] 本技术总的来说涉及有机硅乳液、制备这种乳液的方法以及这种乳液作为共粘合剂在有机树脂组合物,特别是为胶乳组合物的有机树脂组合物中的用途。

### 背景技术

[0004] 用于外部应用的涂层要求良好的耐候性。当通过乳液聚合获得的水性丙烯酸酯聚合物乳液在室温或升高的温度条件下干燥时,获得具有可接受的耐久性的涂层。因为干燥的丙烯酸酯聚合物具有良好的耐久性,所以水性丙烯酸酯聚合物乳液被广泛用作水性油漆的树脂。然而,当由丙烯酸酯聚合物乳液或由包含其中引入颜料的丙烯酸酯聚合物乳液的油漆获得的涂层暴露于户外条件或紫外光时,不仅涂层的光泽可能迅速劣化,而且所述涂层也具有较差的光泽度保持性和较差的耐水性。

[0005] 已经使用有机硅来改善有机树脂组合物的耐候性。例如,用有机硅改性醇酸树脂和丙烯酸树脂改善了它们用于外部应用的溶剂基涂层中的耐久性。对挥发性有机化合物(VOC)排放的关注促使了水基类似物的发展。然而,将有机硅材料引入水基有机树脂组合物通常是困难的,因为有机硅与水基有机树脂组合物不相容和/或不混溶。典型地,使用非常少量的有机硅作为添加剂。因此,用作添加剂的有机硅材料通常不是交联的凝胶或弹性体化合物。而是用作添加剂的有机硅材料是硅油和有机硅树脂。当大量加入时,硅油和有机硅树脂一般与水基有机树脂不相容。为了将有机硅材料引入水基有机树脂中,已经使用功能性有机硅中间体材料首先化学改性有机树脂,然后乳化这些改性的有机树脂。硅油和有机硅树脂的使用要求包括树脂合成和乳化在内的多个加工步骤,其不容易实施并增加了最终的改性有机树脂乳液的成本。

[0006] 因此,仍然需要一种改善水基有机树脂的疏水性(耐水性)、耐刮擦性和光泽度保持性的添加剂,特别是在暴露于环境老化条件之后。

### 发明内容

[0007] 因此,本发明提供了其中可交联的有机硅基乳液是组分之一的水基共粘合剂有机硅-有机树脂组合物。所述可交联的有机硅基乳液可用于水基有机树脂组合物中,为所述树脂提供改善的性能,包括但不限于改善的疏水性(耐水性)、耐刮擦性和光泽度保持性。

[0008] 一方面,本发明提供了一种水基共粘合剂有机硅-有机树脂组合物,其包含(A)可

交联的有机硅基乳液,其包含(i)羟基封端的有机硅与(ii)胶态二氧化硅的反应产物以形成可交联的有机硅部分,和(iii)催化剂,(iv)乳液稳定剂和(v)表面活性剂;和(B)包含表面活性剂和有机树脂的有机树脂乳液。

[0009] 本发明还提供了一种制备这种可交联的有机硅基乳液的方法。

[0010] 一方面,本发明提供了一种用于形成可交联的有机硅乳液的方法,包括提供包含羟基化的聚二有机硅氧烷、胶态二氧化硅、水、离子或阴离子表面活性剂、乳液稳定剂和催化剂的有机硅乳液组合物,和将所述有机硅乳液组合物在约40°C至约100°C的温度下加热约1至约72小时以形成可交联的有机硅乳液。

[0011] 又一方面,本发明提供了一种可交联的有机硅基乳液组合物,其包含:接枝到至少一种胶态二氧化硅分散体上的至少一种羟基化的聚二有机聚硅氧烷;至少一种催化剂;至少一种乳液稳定剂;至少一种表面活性剂;和水,其中接枝到所述至少一种胶态二氧化硅分散体上的所述至少一种羟基化的聚二有机聚硅氧烷含有来自所述至少一种羟基化的聚二有机聚硅氧烷的残留硅烷醇基团。

[0012] 在一个实施方案中,所述组合物进一步包含至少一种有机树脂。

[0013] 在任何前述实施方案所述的组合物的一个实施方案中,所述至少一种表面活性剂是非离子表面活性剂、阴离子表面活性剂或其组合。

[0014] 在任何前述实施方案所述的组合物的一个实施方案中,所述羟基化的聚二有机硅氧烷具有约5,000至约1,000,000的重均分子量。

[0015] 在任何前述实施方案所述的组合物的一个实施方案中,所述羟基化的聚二有机硅氧烷具有约200,000至约1,000,000的重均分子量。

[0016] 在任何前述实施方案所述的组合物的一个实施方案中,所述羟基化的聚二有机硅氧烷是羟基封端的聚二甲基硅氧烷。

[0017] 在任何前述实施方案所述的组合物的一个实施方案中,所述胶态二氧化硅分散体包含平均粒度为约5至约125纳米的二氧化硅颗粒。

[0018] 在任何前述实施方案所述的组合物的一个实施方案中,所述催化剂包含选自如下组的金属化合物:锡化合物、钛化合物、锆化合物、钨化合物、铁化合物、钴化合物、镍化合物、锰化合物、铋化合物、锌化合物及其组合。

[0019] 在任何前述实施方案所述的组合物的一个实施方案中,所述乳液稳定剂是一种或多种选自如下组的有机胺化合物:2-氨基-2-甲基-1-丙醇(AMP)、2-氨基-1-丁醇、2-氨基-2-甲基-1,3-丙二醇、2-氨基-2-乙基-1,3-丙二醇、2-氨基-2-羟甲基-1,3-丙二醇、2-氨基-2-羟甲基-1,3-丙二醇的N-甲基衍生物或2-氨基-2-羟甲基-1,3-丙二醇的N-乙基衍生物、2-氨基-2-羟甲基-1,3-丙二醇的N,N-二甲基衍生物、2-氨基-2-羟甲基-1,3-丙二醇的N,N-二乙基衍生物及其组合。

[0020] 一方面,本发明提供了包含根据任何前述实施方案所述的有机硅组合物的水基涂料。

[0021] 在一个实施方案中,水基涂料是封闭涂料(sealer)。

[0022] 又一方面,本发明提供了一种制品,其包含设置在所述制品表面的至少一部分上的任何前述实施方案所述的水基涂料。

[0023] 再一方面,本发明提供了一种水基共粘合剂有机硅-有机树脂组合物,其包含:至

少一种羟基化的聚二有机聚硅氧烷;至少一种胶态二氧化硅分散体、至少一种催化剂、至少一种乳液稳定剂、至少一种表面活性剂、至少一种有机树脂和水。

[0024] 在一个实施方案中,所述水基共粘合剂有机硅-有机树脂组合物是包含如下组成的混合物:(A)可交联的有机硅基乳液,其包含(i)所述至少一种羟基化的聚二有机聚硅氧烷和(ii)胶态二氧化硅的反应产物,和(iii)所述至少一种催化剂,(iv)所述至少一种乳液稳定剂,(v)所述至少一种表面活性剂和(vi)水;和(B)有机树脂乳液,其包含水、所述至少一种表面活性剂和所述至少一种有机树脂;和任选的(C)环氧官能的聚硅氧烷和/或烷基聚倍半硅氧烷的乳液。

[0025] 在所述水基共粘合剂有机硅-有机树脂组合物一个实施方案中,所述可交联的有机硅基乳液(A)的存在量为每100份所述有机树脂乳液(B)约5至约100重量份。

[0026] 在根据任何前述实施方案所述的水基共粘合剂有机硅-有机树脂组合物一个实施方案中,所述至少一种羟基化的聚二有机聚硅氧烷、所述至少一种催化剂和所述至少一种有机树脂中的每一种都是乳液。

[0027] 在所述水基共粘合剂有机硅-有机树脂的一个实施方案中,所述有机树脂乳液(B)是可通过至少一种烯属不饱和单体在水中乳液聚合获得的胶乳聚合物、聚氨酯乳液或分散体、聚醚乳液或环氧树脂乳液。

[0028] 另一方面,本发明提供了一种用于制备可交联的有机硅基乳液(A)的方法,所述方法包括在约40°C至100°C的温度下将包含如下组成的有机硅乳液组合物加热约1至约72小时:(i)至少一种羟基化的聚二有机聚硅氧烷,(ii)胶态二氧化硅,(iii)至少一种催化剂,(iv)至少一种乳液稳定剂,(v)至少一种表面活性剂和(vi)水,其中用所述至少一种表面活性剂乳化所述至少一种羟基化的聚二有机聚硅氧烷和所述至少一种催化剂。

[0029] 在一个实施方案中,任何前述实施方案所述的或由所述方法形成的组合物是涂料、粘合剂或密封剂组合物。

[0030] 另一方面,本发明提供了一种用于制备可交联的有机硅基乳液组合物方法,其包括:(a)将胶态二氧化硅、催化剂和乳液稳定剂加入到包含非离子或阴离子稳定化的羟基化的聚二有机聚硅氧烷的第一乳液中以形成第二乳液;和(b)将所述第二乳液加热至约40°C至约100°C的温度。

[0031] 在一个实施方案中,所述方法包括在约70°C至约85°C的温度下加热所述组合物。

[0032] 在任何前述实施方案所述的方法的一个实施方案中,所述胶态二氧化硅具有约5至约125纳米的平均粒度。

[0033] 在任何前述实施方案所述的方法的一个实施方案中,所述胶态二氧化硅的存在量为每100份所述羟基化的聚二有机聚硅氧烷约1至约150重量份的胶态二氧化硅。

[0034] 在任何前述实施方案所述的方法的一个实施方案中,所述羟基化的聚二有机聚硅氧烷包含羟基化的聚二甲基硅氧烷。

[0035] 在任何前述实施方案所述的方法的一个实施方案中,所述聚二有机聚硅氧烷具有约5,000至约1,000,000的重均分子量。

[0036] 另一方面,本发明提供了一种水基共粘合剂有机硅树脂组合物,其包含有机树脂乳液和通过权利要求20所述的方法制备的可交联的有机硅基乳液。

[0037] 在一个实施方案中,所述水基共粘合剂有机硅树脂组合物进一步包含至少一种环

氧官能的聚硅氧烷。

[0038] 又一方面,本发明提供了一种由任何前述实施方案所述的水基共粘合剂有机硅树脂组合物形成的膜。

[0039] 这些以及其它方面和实施方案参考下面的详细描述进一步加以理解。

### 具体实施方式

[0040] 本发明总的来说提供了一种可交联的有机硅基乳液、制备这种可交联的有机硅基乳液的方法和包含这种可交联的有机硅基乳液的水基有机树脂组合物。所述可交联的有机硅基乳液可用水基有机树脂组合物,特别是胶乳乳液中,以便为所述水基有机树脂提供改善的性能。所述可交联的有机硅基乳液可以用作水基有机树脂的共粘合剂,并且可以提供水基有机硅-有机树脂基涂料,其在浇铸和干燥时产生具有良好弹性、耐水性、耐刮擦性和其它所需性能的膜。

[0041] 一方面,本发明提供了一种水基共粘合剂有机硅-有机树脂组合物,其包含(A)可交联的有机硅基乳液,其包含(i)羟基封端的有机硅与(ii)胶态二氧化硅的反应产物以形成可交联的有机硅部分,和(iii)催化剂,(iv)乳液稳定剂,(v)表面活性剂和(vi)水;和(B)有机树脂乳液。

[0042] 可交联的有机硅基乳液

[0043] 所述可交联的有机硅基乳液组合物包含有机硅流体与胶态二氧化硅的反应产物以形成可交联的有机硅部分,以及水、表面活性剂如阴离子表面活性剂、催化剂和乳液稳定剂。

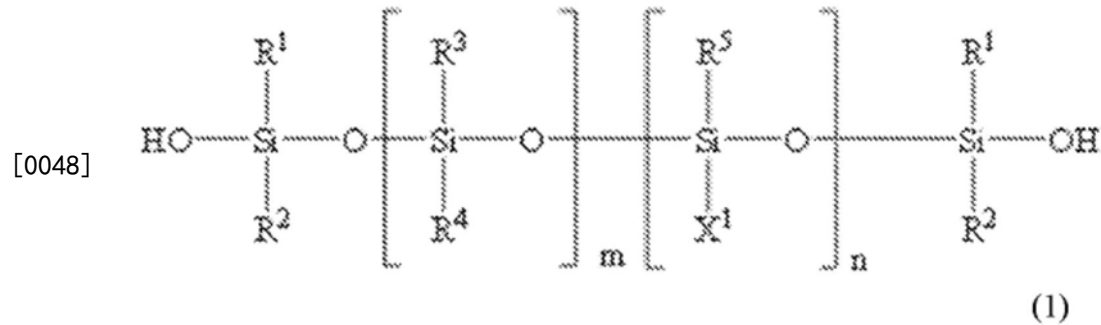
[0044] 所述有机硅流体可以选自羟基化的有机硅流体。在一个实施方案中,合适的羟基化的有机硅流体是羟基化的聚二有机硅氧烷。适用于本发明的羟基化的聚二有机硅氧烷包括可被乳化且当与胶态二氧化硅反应时和从反应产物中除去水之后,将赋弹性体性能那些。术语“羟基化的聚二有机硅氧烷”包括但不限于,基本上为重复二有机硅氧烷单元的线性种类的聚合物,和含有少量单有机硅氧烷单元的聚合物种类,其最多达每100个二有机硅氧烷单元约五个单有机硅氧烷单元,更优选每100个二有机硅氧烷单元一个单有机硅氧烷单元。所述羟基化的聚二有机硅氧烷每分子可具有平均约两个硅键合的羟基直至多个硅键合的羟基,其等于所述羟基化的聚二有机硅氧烷分子中每个单有机硅氧烷一个硅键合的羟基加上两个链端部硅键合的羟基。在实施方案中,所述羟基化的聚二有机硅氧烷每分子包含约两个硅键合的羟基。

[0045] 合适的羟基化的聚二有机硅氧烷是,当所述羟基化的聚二有机硅氧烷与胶态二氧化硅反应时和从乳液中除去水之后具有弹性体性能的那些。在一个实施方案中,所述羟基化的聚二有机硅氧烷具有的重均分子量(Mw)为至少约5,000,更优选约5,000至约1,000,000,甚至更优选约100,000至约1,000,000,甚至更优选约200,000至约1,000,000且还更优选约500,000至约1,000,000。具有低的重均分子量的羟基化的聚二有机硅氧烷可能不为弹性体产品提供高水平的伸长率,特别是大于约100%的伸长率,但可用于某些涂层应用。拉伸强度和断裂伸长率随着分子量的增加而改善,其中约30,000以上的重均分子量获得合理的拉伸强度和伸长率,并且约50,000以上的重均分子量获得更好的拉伸强度和伸长率。所述羟基化的聚二有机硅氧烷的最大重均分子量是,其可乳化且当与胶态二氧化硅反应时会

产生弹性体性能并且在从水基共粘合剂有机硅-有机树脂组合物中除去水之后赋予所述组合物所需要的性能分子量。具有较高重均分子量的羟基化的聚二有机硅氧烷理想地含有一些单有机硅氧烷单元以增加硅键合的羟基含量。在实施方案中,含有至少一个单有机硅氧烷单元的羟基化的聚二有机硅氧烷的重均分子量为约100,000至约1,000,000,更优选约200,000至约700,000,甚至更优选约400,000至约600,000。

[0046] 在另一个实施方案中,包括含有至少一个单有机硅氧烷单元的羟基化的聚二有机硅氧烷在内的羟基化的聚二有机硅氧烷的重均分子量根据ASTM D5296-11“聚苯乙烯的分子量平均值和分子量分布通过高效尺寸排阻色谱仪的标准测试方法”测定。

[0047] 在又一个实施方案中,所述羟基化的聚二有机硅氧烷是具有式(1)结构的化合物:

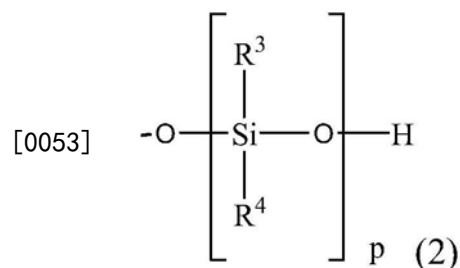


[0049] 其中:

[0050] 每次出现的 $\text{R}^1$ 和 $\text{R}^2$ 独立地选自下组:羟基、具有1至10个碳原子的烷基、具有1至10个碳原子且被至少一个氟基团取代的烷基、具有6至10个碳原子的芳基、具有3至10个碳原子的环烷基、含有2至10个碳原子的烯基和具有7至12个碳原子的芳烷基,更优选 $\text{R}^1$ 和 $\text{R}^2$ 独立地选自甲基、乙基或苯基,甚至更优选甲基;

[0051] 每次出现的 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ 和 $\text{R}^5$ 独立地选自下组:具有1至10个碳原子的烷基、具有1至10个碳原子且被至少一个氟基团取代的烷基、具有6至10个碳原子的芳基、具有3至10个碳原子的环烷基、含有2至10个碳原子的烯基和具有7至12个碳原子的芳烷基,更优选每次出现的 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ 和 $\text{R}^5$ 独立地选自甲基、乙基或苯基,甚至更优选甲基;

[0052] 每次出现的 $\text{X}^1$ 独立地为具有式(2)的结构基团:



[0054] 其中每次出现的 $\text{R}^3$ 和 $\text{R}^4$ 独立地选自下组:具有1至10个碳原子的烷基、具有1至10个碳原子且被至少一个氟基团取代的烷基、具有6至10个碳原子的芳基、具有3至10个碳原子的环烷基、含有2至10个碳原子的烯基和具有7至12个碳原子的芳烷基,更优选式(2)中每次出现的 $\text{R}^3$ 和 $\text{R}^4$ 独立地选自甲基、乙基或苯基,甚至更优选甲基;

[0055] 其中下标 $m$ 、 $n$ 和 $p$ 是独立选择的整数,使得所述材料的重均分子量具有满足上述值或范围的重均分子量。在另一个实施方案中, $m$ 、 $n$ 和 $p$ 是整数,其中优选地, $m$ 为约65至约13,500, $n$ 为0至约135, $p$ 为0至约1,000,甚至更优选 $m$ 为130至10,000, $n$ 为0至13,且 $p$ 为0至约



100,甚至更优选 $m$ 为约325至2,700, $n$ 为0至约5,且 $p$ 为0至10,还更优选 $m$ 为约650到1,350, $n$ 是0或1,且 $p$ 是0,条件是

[0056] (i)  $m:n$ 的摩尔比为100:0至100:5,更优选100:0至100:1,甚至更优选100:0,和

[0057] (ii)  $m+n+p$ 之和为65至13,500。

[0058] 所述羟基化的聚二有机硅氧烷的有机基团可以是含有少于七个碳原子的一价烷基和含少于七个碳原子的2-(全氟烷基)乙基。代表性和非限制性的烷基包括甲基、乙基、丙基、丁基、异丙基、戊基和己基。烯基的代表性和非限制性实例包括乙烯基和烯丙基。环烷基的代表性和非限制性实例包括环戊基、环己基、环辛基和环癸基。芳基的代表性和非限制性实例是苯基和甲苯基;芳烷基的非限制性实例是苄基或苯乙基。2-(全氟烷基)乙基的代表性和非限制性实例包括3,3,3-三氟丙基和2-(全氟丁基)乙基。在又一个实施方案中,所述羟基化的聚二有机硅氧烷可以含有其中至少50摩尔%为甲基的有机基团。在一个实施方案中,所述羟基化的聚二有机硅氧烷是羟基封端的聚二甲基硅氧烷。

[0059] 所述羟基化的聚二有机聚硅氧烷的乳液可以使用非离子表面活性剂、阴离子表面活性剂或其组合制备,在一个实施方案中,优选阴离子表面活性剂。使用阴离子表面活性剂制备的羟基化的聚二有机聚硅氧烷的此乳液可以称为阴离子稳定化的有机硅流体。所述非离子表面活性剂或阴离子表面活性剂可以选自如可能所希望的且适合于预期目的的任何合适的表面活性剂。合适的阴离子表面活性剂的实例包括但不限于,羧酸表面活性剂、硫酸表面活性剂、磺酸表面活性剂、磷酸表面活性剂,这样的表面活性剂的盐,或其两种或更多种表面活性剂的组合。

[0060] 羧酸表面活性剂的代表性和非限制性实例包括例如,羧酸,如聚丙烯酸,聚甲基丙烯酸,聚马来酸,聚马来酸酐,马来酸或马来酸酐和烯炔(例如乙烯、丙烯、异丁烯、二异丁烯等)的共聚物,丙烯酸和衣康酸的共聚物,甲基丙烯酸和衣康酸的共聚物,马来酸或马来酸酐和苯乙烯的共聚物,丙烯酸和甲基丙烯酸的共聚物,丙烯酸和丙烯酸甲酯的共聚物,丙烯酸和乙酸乙烯酯的共聚物,丙烯酸和马来酸或马来酸酐的共聚物,其中烷基具有4至28个碳原子,更优选8至18个碳原子的聚氧乙烯烷基醚乙酸,其中脂肪酸具有4至28个碳原子,更优选8至18个碳原子的N-甲基-脂肪酸肌氨酸盐,树脂酸和具有4至28个碳原子,更优选8至18个碳原子的脂肪酸,以及这些羧酸的盐。

[0061] 硫酸酯表面活性剂的代表性和非限制性实例包括,例如硫酸酯,如其中烷基具有4至28个碳原子,更优选8至18个碳原子的烷基硫酸酯,其中烷基具有4至28个碳原子,更优选8至18个碳原子的聚氧乙烯烷基醚硫酸酯,其中烷基具有4至28个碳原子,更优选8-18个碳原子的聚氧乙烯单-或二烷基苯基醚硫酸酯,其中烷基具有4-28个碳原子,更优选8-18个碳原子的聚氧乙烯单-或二烷基苯基醚的聚合物的硫酸酯,聚氧乙烯单、二或三苯基醚硫酸酯,聚氧乙烯单、二或三苄基苯基醚硫酸酯,聚氧乙烯单、二或三苯乙基苯基醚硫酸酯,聚氧乙烯单、二或三苯乙基苯基醚的聚合物的硫酸酯,聚氧乙烯聚氧丙烯嵌段聚合物的硫酸酯,硫酸化的油,硫酸化的脂肪酸酯,硫酸化的脂肪酸和硫酸化的烯炔以及这些硫酸酯的盐。

[0062] 磺酸表面活性剂的代表性和非限制性实例包括,例如磺酸,如其中链烷烃具有8-22个碳原子的链烷烃磺酸,其中烷基具有4至28个碳原子,更优选8至12个碳原子的烷基苯磺酸,其中烷基具有4至28个碳原子,更优选8至12个碳原子的烷基苯磺酸的福尔马林

(formalin) 缩合物, 甲酚磺酸的福尔马林缩合物, 其中 $\alpha$ -烯烃具有8-16个碳原子的 $\alpha$ -烯烃磺酸, 其中烷基具有4至28个碳原子, 更优选8至12个碳原子的二烷基磺基琥珀酸, 木质素磺酸, 其中烷基具有4至28个碳原子, 更优选8至12个碳原子的聚氧乙烯单-或二烷基苯基醚磺酸, 其中烷基具有4至28个碳原子, 更优选8至18个碳原子的聚氧乙烯烷基醚磺基琥珀酸半酯, 萘磺酸, 其中烷基具有1至12个碳原子, 更优选1至6个碳原子的单-或二烷基萘磺酸, 萘磺酸的福尔马林缩合物, 其中烷基具有1至12个碳原子, 更优选1至6个碳原子的单-或二烷基萘磺酸的福尔马林缩合物, 杂酚油磺酸的福尔马林缩合物, 其中烷基具有4至28个碳原子, 更优选8至12个碳原子的烷基二苯基醚二磺酸, Igepon T (N-油酰基-N-甲基牛磺酸钠的产品名称), 聚苯乙烯磺酸, 以及苯乙烯磺酸与甲基丙烯酸的共聚物, 以及这些磺酸的盐。

[0063] 磷酸酯表面活性剂的代表性和非限制性实例包括磷酸酯, 如其中烷基具有4至28个碳原子, 更优选8至12个碳原子的烷基磷酸酯, 其中烷基具有4至28个碳原子, 更优选8至18个碳原子的聚氧乙烯烷基醚磷酸酯, 其中烷基具有4至28个碳原子, 更优选8-12个碳原子的聚氧乙烯单-或二烷基苯基醚磷酸酯, 其中烷基具有4-28个碳原子, 更优选8-12个碳原子的聚氧乙烯单-、二-或三烷基苯基醚聚合物的磷酸酯, 聚氧乙烯单-、二-或三苯基醚磷酸酯, 聚氧乙烯单-、二-或三苄基苯基醚磷酸酯, 聚氧乙烯单-、二-或三苯乙炔基苯基醚磷酸酯, 聚氧乙烯单-、二-或三苯乙炔基苯基醚的聚合物的磷酸酯, 聚氧乙烯聚氧丙烯嵌段聚合物的磷酸酯, 磷脂酰胆碱, 磷脂酰乙醇亚胺, 和缩合磷酸, 例如三聚磷酸, 以及这些磷酸酯的盐。

[0064] 所述表面活性剂的盐可以包含上述阴离子材料和抗衡离子。用于阴离子表面活性剂的盐的合适抗衡离子包括但不限于碱金属, 包括锂、钠、钾等, 碱土金属, 包括钙、镁等, 铵, 和各种伯胺、仲胺、叔胺和季胺, 包括例如烷基胺、环烷基胺和链烷醇胺。

[0065] 特别合适的表面活性剂包括但不限于磺酸。实例包括在乳液聚合中使用以形成羟基化的聚二有机硅氧烷的表面活性磺酸的盐, 如US专利第3, 294, 725号中所示, 其全文通过引用并入本文。磺酸的碱金属盐, 其中钠盐是特别合适的。磺酸可示例为脂族取代的苯磺酸、脂族取代的萘磺酸、脂族磺酸甲硅烷基烷基磺酸和脂族取代的二苯基醚磺酸。

[0066] 非离子表面活性剂的代表性和非限制性实例可以包括聚氧乙烯烷基醚、聚氧乙烯烷基苯基醚、聚氧乙烯脂肪酸酯、脱水山梨糖醇脂肪酸酯和聚氧乙烯脱水山梨糖醇脂肪酸酯。

[0067] 基于羟基化的聚二有机硅氧烷、水和表面活性剂的乳液的总重量计, 表面活性剂, 特别是阴离子乳化剂, 和/或非离子乳化剂的量可以小于约15重量%, 基于羟基化的聚二有机硅氧烷、水和表面活性剂的乳液的总重量计, 更特别为约0.1至约5重量%, 甚至更特别为约0.5至约2重量%。此量可以例如由中和的磺酸得到, 其中所述磺酸用于制备所述羟基化的聚二有机硅氧烷的乳液聚合方法中。可以使用其它阴离子乳化剂, 包括但不限于, 碱金属磺基蓖麻油酸盐、脂肪酸的磺化甘油酯、磺化一元醇酯的盐、氨基磺酸的酰胺如油基甲基牛磺酸钠盐、磺化芳烃碱金属盐如 $\alpha$ -萘单磺酸钠、萘磺酸与甲醛的缩合产物, 以及硫酸盐如月桂基硫酸铵、月桂基硫酸三乙醇胺和月桂基醚硫酸钠。

[0068] 所述可交联的有机硅基乳液可以进一步包含胶态二氧化硅。通常, 可以使用任何胶态二氧化硅。合适的胶态二氧化硅的实例包括但不限于气相法胶态二氧化硅和沉淀胶态二氧化硅。特别合适的胶态二氧化硅是可在水性介质中获得的那些。水性介质中的胶态二

氧化硅通常以稳定形式可得,如用钠离子、氨或铝离子稳定化的那些。已经用钠离子稳定化的水性胶态二氧化硅是特别有用的,因为可以通过使用钠离子稳定化的胶态二氧化硅来满足pH要求,而不必添加额外的成分使pH在9-11.5的范围内。所述胶态二氧化硅可以具有5至125纳米,更特别地10至100纳米且甚至更特别地50至85纳米的粒径。在此如同说明书和权利要求中的其它地方,数值可组合形成新的和未公开的范围。已经发现使用相对大的胶态二氧化硅颗粒提供了具有优异的储存寿命稳定性的组合物。

[0069] 在一个实施方案中,所述胶态二氧化硅的粒径根据ASTM E2490-09(2015),通过光子关联光谱法(PCS)测量悬浮体中纳米材料的粒度分布的标准指南进行测定。

[0070] 所述可交联的有机硅基乳液具有连续的水相,其中存在包含阴离子稳定化的羟基化的聚二有机硅氧烷、乳液稳定剂、催化剂、表面活性剂和胶态二氧化硅的分散相。已经发现使用大的二氧化硅颗粒提供了具有良好储存寿命和储存稳定性的组合物。在一个实施方案中,所述可交联的有机硅基乳液的pH应当在7至12,更优选9至11.5包括端点在内的范围内,其也可以提供或有助于所述组合物的储存寿命和储存稳定性。在另一个实施方案中,所述组合物具有10.5至11.5的pH。

[0071] 在一个实施方案中,所述交联的有机硅基乳液的pH根据ASTM E70-07(2015),用玻璃电极测试水溶液pH的标准方法进行测定。

[0072] 所述可交联的有机硅基乳液包含约20至约99重量%的水,基于所述可交联的有机硅基乳液的水、羟基化的聚二有机硅氧烷、表面活性剂、二氧化硅、催化剂和乳液稳定剂的总重量计,和约1至约80重量%的包含羟基化的聚二有机硅氧烷、胶态二氧化硅、表面活性剂、催化剂和乳液稳定剂的分散相,基于所述可交联的有机硅基乳液的水、羟基化的聚二有机硅氧烷、表面活性剂、二氧化硅、催化剂和乳液稳定剂的总重量计。在一个实施方案中,基于所述可交联的有机硅基乳液的水、羟基化的聚二有机硅氧烷、表面活性剂、二氧化硅、催化剂和乳液稳定剂的总重量计,水为约30至约90重量%,所述分散相为约10至约70重量%。在另一个实施方案中,基于所述可交联的有机硅基乳液的水、羟基化的聚二有机硅氧烷、表面活性剂、二氧化硅、催化剂和乳液稳定剂的总重量计,水为约40至约80重量%,并且基于所述可交联的有机硅基乳液的水、羟基化的聚二有机硅氧烷、表面活性剂、二氧化硅、催化剂和乳液稳定剂的总重量计,所述分散相为约20-约60重量%。

[0073] 所述胶态二氧化硅的存在量可以为每100重量份所述羟基化的聚二有机硅氧烷约1至约150重量份胶态二氧化硅,更优选每100重量份羟基化的聚二有机硅氧烷约10至约100重量份胶态二氧化硅,甚至更优选每100重量份羟基化的聚二有机硅氧烷约25至约70重量份胶态二氧化硅。

[0074] 所述可交联的有机硅基乳液包含乳液稳定剂。所述乳液稳定剂没有特别限制,并且可以根据特定目的或预期应用的需要进行选择。在一个实施方案中,所述乳液稳定剂选自链烷醇胺。用于乳液稳定剂的合适链烷醇胺的实例包括但不限于,2-氨基-2-甲基-1-丙醇(AMP)、2-氨基-1-丁醇、2-氨基-2-甲基-1,3-丙二醇、2-氨基-2-乙基-1,3-丙二醇、2-氨基-2-羟甲基-1,3-丙二醇及其N-甲基衍生物或其N-乙基衍生物和其N,N-二甲基衍生物或N,N-二乙基衍生物。还包括乙醇胺和丙醇胺及其N-取代的烷基衍生物,特别是N-取代的甲基衍生物或N-取代的乙基衍生物。AMP特别适合作为乳化稳定剂。

[0075] 基于所述可交联的有机硅基乳液的水、羟基化的聚二有机硅氧烷、表面活性剂、二

氧化硅、催化剂和乳液稳定剂的总重量计,乳液稳定剂的量为约0.1至约10重量%,更优选约0.5至约5重量%,甚至更优选约1至约3重量%。

[0076] 所述可交联的有机硅基乳液包含催化剂。在一个实施方案中,所述催化剂可以使用非离子或阴离子表面活性剂乳化。合适的催化剂包括金属和非金属催化剂。可用于本发明的金属缩合催化剂的金属部分的实例包括锡、钛、锆、铅、铁、钴、铈、锰、铋和锌化合物。催化剂的其它合适的非限制性实例在本领域中是公知的,并且包括各种金属的螯合物,如可由如下得到的那些:乙酰丙酮、苯甲酰丙酮、三氟乙酰丙酮、乙酰乙酸乙酯、水杨醛、环戊酮-2-羧酸酯、乙酰丙酮亚胺、双-乙酰丙酮-亚烷基二胺、水杨醛亚胺等与各种金属如Al、Be、Mg、Zn、Cd、Pb、Ti、Zr、Sn、As、Bi、Cr、Mo、Mn、Fe、Co、Ni和金属氧化物离子如 $\text{MoO}_2^{++}$ 、 $\text{UO}_2^{++}$ 等;各种金属的醇盐和酚盐如 $\text{Ti}(\text{OR})_4$ 、 $\text{Sn}(\text{OR})_4$ 、 $\text{Sn}(\text{OR})_2$ 、 $\text{Al}(\text{OR})_3$ 、 $\text{Bi}(\text{OR})_3$ 等,其中R是具有1至约18个碳原子的烷基或芳基,以及各种金属的醇盐与羧酸、 $\beta$ -二酮和2-(N,N-二烷基氨基)链烷醇的反应产物,如通过这种或等同的方法获得的公知的钛的螯合物。另外的催化剂包括四价锡、三价和五价的As、Sb和Bi的有机金属衍生物,以及铁和钴的金属羰基化物,及其组合。在一个实施方案中,作为羧酸的二烷基锡盐的有机锡化合物,可以包括如下非限制性实例:二乙酸二丁基锡、二月桂酸二丁基锡、马来酸二丁基锡、二乙酸二月桂基锡、二乙酸二辛基锡、二新癸酸二辛基锡、双(4-甲基氨基苯甲酸)二丁基锡、二丁基锡二月桂基硫醇盐、双(6-甲基氨基己酸)二丁基锡等,及其组合。类似地,在另一实施方案中,可以使用氢氧化三烷基锡、氧化二烷基锡、二烷基锡二醇盐、或二氯化二烷基锡,及其组合。这些化合物的非限制性实例包括氢氧化三甲基锡、氢氧化三丁基锡、氢氧化三辛基锡、氧化二丁基锡、氧化二辛基锡、氧化二月桂基锡、二丁基锡-双(异丙醇盐)、双(2-二甲基氨基戊酸)二丁基锡、二氯化二丁基锡、二氯化二辛基锡等,及其组合。

[0077] 所述催化剂的乳液使用非离子或阴离子表面活性剂、水和催化剂,通过本领域已知的方法制备。所述催化剂的乳液包含约0.1至约10重量%,更优选约1至约3重量%的表面活性剂和约1至约75重量%,更优选约25至约70重量%的催化剂,剩余的补足100重量%乳液的是水。

[0078] 在所述可交联的有机硅基乳液中,催化剂的量为约0.01至约10重量%,更优选约0.1至约5重量%,甚至更优选约1至约3重量%,基于所述可交联的有机硅基乳液的水、羟基化的聚二有机硅氧烷、表面活性剂、二氧化硅、催化剂和乳液稳定剂的总重量计。

[0079] 在一个实施方案中,所述可交联的有机硅基乳液通过以下方法制备

[0080] (a) 提供所述羟基化的聚二有机硅氧烷的第一非离子或阴离子稳定化的乳液;

[0081] (b) 向步骤(a)的所述第一乳液中加入胶态二氧化硅、催化剂的乳液和乳液稳定剂以形成第二乳液;和

[0082] (c) 加热步骤(b)的所述第二乳液以提供可交联的有机硅基乳液。

[0083] 所述羟基化的聚二有机硅氧烷的非离子或阴离子稳定化的乳液可以以任何合适的方式制备。例如,乳化的羟基化的聚二有机硅氧烷可以用阴离子聚合催化剂通过聚二有机环硅氧烷的乳液聚合来制备,以提供包含阴离子表面活性剂的羟基化的聚二有机硅氧烷。提供阴离子稳定化的羟基化的聚二有机硅氧烷的其它方法包括使用阴离子表面活性剂乳化羟基化的聚二有机硅氧烷。

[0084] 所述胶态二氧化硅可以作为干粉、水性分散体或其组合加入到所述羟基化的聚二

有机硅氧烷的非离子或阴离子稳定化的乳液中。在一个实施方案中,所述胶态二氧化硅作为水性分散体加入。特别地,在另一个实施方案中,所述胶态二氧化硅作为阴离子稳定化的分散体加入。所述胶态二氧化硅可以用任何合适的表面活性剂,包括适用于稳定所述羟基化的聚二有机硅氧烷的那些,进行阴离子稳定化。

[0085] 然后将所述羟基化的聚二有机硅氧烷的非离子或阴离子稳定化的乳液、乳液稳定剂、催化剂乳液和胶态二氧化硅的第二乳液进行加热以提供可交联的有机硅基乳液。所述第二乳液在约40°C至约100°C的温度下被加热约1至72小时。在另一个实施方案中,所述第二乳液在约65°C至约90°C,更特别是约70°C至约85°C,甚至更优选约80°C的温度下加热2至24小时。

[0086] 已经发现,通过在上述条件下加热所述可交联的有机硅基乳液,将形成具有合适弹性的膜。特别地,已经发现,如上所述加热所述乳液提供了一种乳液,其在交联后提供了具有约50至100重量%,更优选60至95重量%,甚至更优选75至90重量%的凝胶含量的膜,基于所述膜的总重量计。在一个实施方案中,凝胶含量根据ASTM D2765交联聚乙烯塑料的凝胶含量和溶胀比的测定进行测定。如果所述羟基化的聚二有机硅氧烷和胶态二氧化硅的乳液没有如上所述进行热处理,则所得乳液产生粉末状薄膜。

[0087] 在加热所述组合物时,出乎意料地发现,在所述可交联的有机硅基乳液已经浇铸并且水已蒸发之后,形成具有弹性体性能和其它所需性能的膜。在胶态二氧化硅、乳液稳定剂和催化剂乳液存在下加热所述羟基化的聚二有机硅氧烷乳液可导致所述羟基化的聚二有机硅氧烷吸附到所述胶态二氧化硅上和/或所述羟基化的聚二有机硅氧烷的羟基与所述胶态二氧化硅表面上的羟基反应形成水和硅氧烷键。所得到的可交联有机硅部分在除去水时提供了弹性体性能和其他所需的性能。

[0088] 应当理解的是,在加热过程中所述羟基化的聚二有机硅氧烷的羟基并非全部与所述胶态二氧化硅表面上的羟基反应。来自所述羟基化的聚二有机硅氧烷的残余羟基有利于在去除水的过程中形成弹性体。在一个实施方案中,加热过程导致约0.1至约90摩尔%的在加热步骤之前存在的所述羟基化的聚二有机硅氧烷的羟基与所述胶态二氧化硅反应,更特别地,约1至约50摩尔%的在加热步骤之前存在的所述羟基化的聚二有机硅氧烷的羟基,甚至更特别地,约5至约40摩尔%的在加热步骤之前存在的所述羟基化的聚二有机硅氧烷的羟基。

[0089] 在一个实施方案中,加热之前和之后所述羟基化的聚二有机硅氧烷上的羟基用<sup>29</sup>Si-NMR光谱测定。

[0090] 当所述可交联的有机硅基乳液与有机树脂的乳液组合时,所述两种乳液的组合提供了水基共粘合剂有机硅-有机树脂组合物,其在浇铸和固化后提供了具有耐水性和光泽度保留性的膜。

[0091] 有机树脂乳液

[0092] 所述可交联的有机硅基乳液可用于提供水基共粘合剂有机硅-有机树脂组合物。本发明的可交联的有机硅基乳液可用作有机树脂体系内的共粘合剂。本发明的可交联的有机硅基乳液可用于赋予有机树脂所需的性能。例如,本发明的可交联的有机硅基乳液与有机树脂乳液一起使用,并可提供可形成均匀、光滑的膜的有机树脂,所述膜在浇铸和干燥之后具有所需的性能,例如疏水性、弹性等,或两种或更多种这种性能的组合。

[0093] 所述有机树脂没有特别限制,并且可以根据特定目的或预期应用的需要进行选择。在一个实施方案中,所述有机树脂可以是水基有机树脂。在另一个实施方案中,所述水基有机树脂包含通过使用表面活性剂和水溶性引发剂使至少一种烯属不饱和单体在水中乳液聚合而形成的胶乳聚合物。典型的烯属不饱和单体包括乙烯基单体、丙烯酸单体、丙烯酸酯单体、甲基丙烯酸单体、甲基丙烯酸酯单体、酸官能单体、烯丙基单体和丙烯酰胺单体。对于建筑应用,所述水基有机树脂可以由乙烯基单体和/或丙烯酸单体形成。合适的乙烯基单体包括乙烯基酯、乙烯基芳烃、乙烯基脂族烃、乙烯基烷基醚,或其两种或更多种的混合物。可以使用的乙烯基酯的实例包括但不限于,乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、月桂酸乙烯酯、新戊酸乙烯酯、壬酸乙烯酯、癸酸乙烯酯、新癸酸乙烯酯、丁酸乙烯酯、苯甲酸乙烯酯、乙烯基异丙基乙酸酯或其两种或更多种的组合。可以使用的乙烯基芳烃的实例包括但不限于苯乙烯、甲基苯乙烯和其它低级烷基苯乙烯、氯苯乙烯、乙烯基甲苯、乙烯基萘、二乙烯基苯或其两种或更多种的组合。可以使用的乙烯基脂族烃的实例包括但不限于,氯乙烯和偏二氯乙烯以及 $\alpha$ 烯烃例如乙烯、丙烯、异丁烯、己烯和辛烯,以及共轭二烯例如但不限于1,3-丁二烯、甲基-2-丁二烯、1,3-戊二烯(1,3-piperylene)、2,3-二甲基丁二烯、异戊二烯、环己二烯、环戊二烯和二环戊二烯。可以使用的乙烯基烷基醚的实例包括但不限于,甲基乙烯基醚、异丙基乙烯基醚、正丁基乙烯基醚和异丁基乙烯基醚。适合用于本发明的丙烯酸单体包括具有丙烯酸官能度的任何化合物,例如但不限于丙烯酸烷基酯、丙烯酸以及丙烯酸的芳族衍生物、丙烯酰胺和丙烯腈。适合用于本发明的甲基丙烯酸单体包括具有甲基丙烯酸官能度的任何化合物,例如但不限于甲基丙烯酸烷基酯、甲基丙烯酸以及甲基丙烯酸的芳族衍生物和甲基丙烯酰胺。通常,丙烯酸烷基酯单体(在本文中也称为“丙烯酸的烷基酯”)和甲基丙烯酸烷基酯单体(在本文中也称为“甲基丙烯酸的烷基酯”)具有每分子含1至12,优选约1至5个碳原子的烷基。

[0094] 合适的丙烯酸单体包括但不限于,丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸丙酯、丙烯酸2-乙基己酯、丙烯酸癸酯、丙烯酸异癸酯和丙烯酸新戊酯。丙烯酸芳基酯单体包括丙烯酸苯酯和丙烯酸甲苯酯。丙烯酸芳烷基酯单体包括丙烯酸苄基酯和丙烯酸苯乙酯。丙烯酸环烷基酯单体包括丙烯酸环己酯、丙烯酸异冰片酯、丙烯酸1-金刚烷酯。与丙烯酸反应的各种反应产物如丁基缩水甘油醚、苯基缩水甘油醚和甲基基缩水甘油醚,丙烯酸羟烷基酯,如丙烯酸羟乙基酯和丙烯酸羟丙基酯,氨基丙烯酸酯,以及丙烯酸类如丙烯酸、乙基丙烯酸(ethacrylic acid)、 $\alpha$ -氯丙烯酸、 $\alpha$ -氰基丙烯酸、巴豆酸、 $\beta$ -丙烯酰氧基丙酸和 $\beta$ -苯乙基丙烯酸可以用作单体。

[0095] 合适的甲基丙烯酸单体包括但不限于,甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸丙酯、甲基丙烯酸2-乙基己酯、甲基丙烯酸癸酯、甲基丙烯酸异癸酯和甲基丙烯酸新戊酯。甲基丙烯酸芳基酯单体包括甲基丙烯酸苯酯和甲基丙烯酸甲苯酯。甲基丙烯酸芳烷基酯单体包括甲基丙烯酸苄基酯和甲基丙烯酸苯乙酯。甲基丙烯酸环烷基酯单体包括甲基丙烯酸环己酯、甲基丙烯酸异冰片酯、甲基丙烯酸1-金刚烷酯。与甲基丙烯酸反应的各种反应产物如丁基缩水甘油醚、苯基缩水甘油醚和甲基基缩水甘油醚,甲基丙烯酸羟烷基酯,如甲基丙烯酸羟乙基酯和甲基丙烯酸羟丙基酯,氨基甲基丙烯酸酯,以及甲基丙烯酸类如甲基丙烯酸和 $\beta$ -苯乙基甲基丙烯酸可以用作单体。

[0096] 所述有机树脂乳液可以使用任何公知的用于配制胶乳聚合物的自由基乳液聚合

技术制备。适合用于本文的聚合技术教导于美国专利号5,486,576中,其通过引用并入本文。

[0097] 在一个实施方案中,所述有机树脂乳液是胶乳聚合物乳液。常规的胶乳乳液包括通过使用表面活性剂和水溶性引发剂使至少一种烯属不饱和单体在水中聚合制备的那些。典型的烯属不饱和单体包括乙烯基单体、丙烯酸单体、烯丙基单体、丙烯酰胺单体和单-和二羧酸不饱和酸。合适的乙烯基酯包括但不限于,乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、丁酸乙烯酯、乙烯基异丙基乙酸酯、新癸酸乙烯酯和类似的乙烯基酯;卤乙烯包括氯乙烯、氟乙烯和偏二氯乙烯;乙烯基芳烃包括苯乙烯、 $\alpha$ -甲基苯乙烯和类似的低级烷基苯乙烯。合适的丙烯酸单体包括单体如具有含1至12个碳原子的烷基酯部分的丙烯酸或甲基丙烯酸的低级烷基酯以及丙烯酸和甲基丙烯酸的芳族衍生物。有用的丙烯酸类单体包括但不限于,例如丙烯酸和甲基丙烯酸、丙烯酸甲酯和甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯和甲基丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯和甲基丙烯酸丁酯、丙烯酸丙酯和甲基丙烯酸丙酯、丙烯酸2-乙基己酯和甲基丙烯酸2-乙基己酯、丙烯酸环己酯和甲基丙烯酸酯环己酯、丙烯酸癸酯和甲基丙烯酸癸酯、丙烯酸异癸酯和甲基丙烯酸异癸酯以及丙烯酸苄基酯和甲基丙烯酸苄基酯。

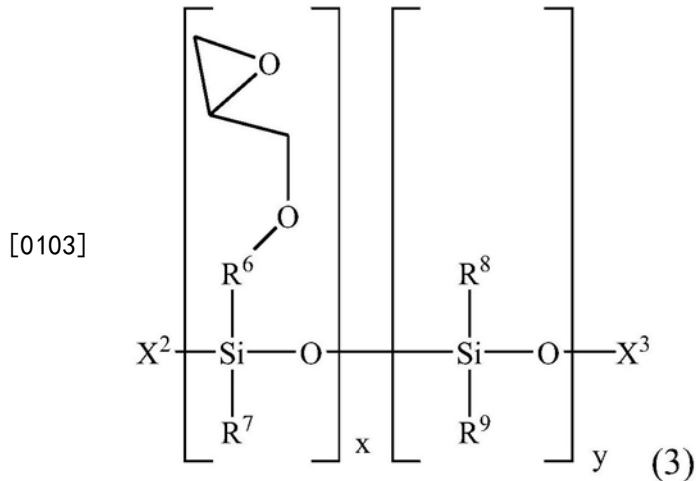
[0098] 可用作粘合剂的其它有机树脂乳液包括聚氨酯乳液、聚酯乳液和环氧乳液。

[0099] 所述有机树脂乳液包含约25至99重量%的水和约1至约75重量%的有机树脂和表面活性剂,更优选约30至约75重量%的水和约25至约70重量%的有机树脂和表面活性剂,其中所述重量百分比基于所述有机树脂、表面活性剂和水的总重量计。

[0100] 所述水基共粘合剂有机硅-有机树脂组合物包含表示为A部分的可交联的有机硅基乳液,其量为约5至约100重量份/100份表示为B部分的所述有机树脂乳液,更特别地约10至约80重量份的可交联的有机硅基乳液A/100份有机树脂乳液B,甚至更特别地约20至约60重量份的可交联的有机硅基乳液A/100份所述有机树脂B,甚至更特别地约30至约50重量份的可交联的有机硅基乳液/100份有机树脂B。

[0101] 所述水基共粘合剂有机硅-有机树脂组合物可包含按照特定目的或预期应用所需的其它组分。这样的组分可以包括但不限于,填料,例如碳酸钙、滑石、云母、硫酸钡、二氧化硅、粘土或其两种或更多种的组合;颜料,如钛;分散剂,例如焦磷酸四钠、聚(丙烯酸)和大豆卵磷脂;润湿剂,例如有机硅聚醚共聚物;消泡剂,例如炔属二醇、矿物油和有机硅;增塑剂;用于流变控制的缔合性增稠剂;蜡;着色剂;抗氧化剂;UV稳定剂;杀菌剂;润湿粘合乳液添加剂;聚结剂,例如texanol、丁基甲醇、己二醇、乙二醇单丁醚、丙二醇的己二酸、邻苯二甲酸和苯甲酸酯和丙二醇醚;pH控制添加剂;环氧官能的聚硅氧烷,或其两种或更多种的组合。

[0102] 在一个实施方案中,所述水基共粘合剂有机硅-有机树脂组合物进一步包含环氧官能的聚硅氧烷。所述环氧官能的聚硅氧烷具有式(3)的结构:



[0104] 其中

[0105]  $X^2$ 是具有1至6个碳原子的烷基、具有1至6个碳原子的烷氧基、具有2至6个碳原子的羟基取代的烷氧基或羟基,更优选羟基或甲氧基;

[0106]  $X^3$ 为具有1至6个碳原子的烷基、具有2至6个碳原子的羟基取代的烷基、氢或 $-\text{SiR}^8$ 基团,更优选氢或甲基;

[0107]  $R^6$ 是含有2至6个碳原子的亚烷基,更优选亚丙基;

[0108]  $R^7$ 是具有1至6个碳原子的烷基、具有1至6个碳原子的烷氧基、具有2至6个碳原子的羟基取代的烷氧基或羟基,更优选羟基或具有1至3个碳原子的烷氧基;

[0109]  $R^8$ 是具有1至6个碳原子的烷基、具有6至10个碳原子的芳基、具有7至10个碳原子的芳烷基或具有2至6个碳原子的烯基;

[0110]  $R^9$ 是具有1至6个碳原子的烷基、具有1至6个碳原子的烷氧基、具有2至6个碳原子的羟基取代的烷氧基或羟基,更优选羟基或具有1至3个碳原子的烷氧基;和

[0111] 下标 $x$ 和 $y$ 是整数,其中 $x$ 是1至20个碳原子,更特别是1至6个碳原子, $y$ 是0至30,更优选0。

[0112] 加入到所述水基共粘合剂有机硅-有机树脂组合物中的环氧官能聚硅氧烷的量为每100重量份有机树脂约0.1重量份至约10重量份,更优选每100重量份有机树脂约0.5重量份至约5份重量。

[0113] 所述水基共粘合剂有机硅-有机树脂组合物通过将所述可交联的有机硅基乳液A与所述有机树脂乳液B以上述量混合进行制备。

[0114] 包含所述可交联的有机硅基乳液和有机树脂乳液的水基共粘合剂有机硅-有机树脂组合物可用于提供膜或涂层。本发明的涂料可以通过喷涂技术施涂、刷涂到基体上、用纤维基辊施涂、使用辊涂设备施涂等。本发明的涂料可应用的基体包括木材基、石膏板、水泥、壁纸、预涂布的表面、灰泥、皮革、塑料基表面、塑料膜、纸张、纸板、金属等。所述涂料适合于室内应用,但也可考虑外部应用。

[0115] 给出以下实施例是为了说明本发明的目的,而不应构成对权利要求书中适当描述的本发明范围的限制。

[0116] 实施例

[0117] 实施例1:可交联的有机硅基乳液



[0118] 制备可交联的有机硅基乳液。在搅拌下向配有机械搅拌器、J-kem热电偶和连接到N<sub>2</sub>鼓泡器的Friedrich冷水冷凝器的2升圆底三颈烧瓶中,加入羟基封端的聚二甲基硅氧烷乳液(400g约54%的非挥发性内容物,获自Momentive Performance Materials, Inc.的NP-1乳液,其中羟基封端的聚二甲基硅氧烷的重均分子量为206,000,具有数均分子量143,000),二氧化硅分散体(600g 40%胶态二氧化硅,以商品名Nexsil 125-40得自Nyacol,其中二氧化硅粒度为约85纳米)、消泡剂(1g得自Momentive Performance Materials, Inc.的Sag-10)、2-氨基-2-甲基-1-丙醇(20g,以商品名AMP 95得自Dow Chemical)和锡催化剂乳液(50%二新癸酸二辛基锡,以商品名SM-2146得自Momentive Performance Materials, Inc.)。将搅拌速度调节至约400rpm,并将所述混合物加热至80°C。在80°C下搅拌4小时后,将内容物冷却至室温,得到约1千克可交联的有机硅基乳液。

[0119] 实施例2:破坏有机硅乳液并确定组合物的交联含量的步骤

[0120] 破坏所述可交联的有机硅基乳液并进行分离用于分析。将所述可交联的有机硅基乳液(8盎司)倒入宽口的1磅罐中。该罐用异丙醇填充并用刮铲搅动。使罐的内容物静置2分钟以沉淀所述可交联的有机硅基乳液的分散相。倾析出含有异丙醇和水的水层,收集沉淀物,用水洗涤,倾析水相得到沉淀物。将所述沉淀物倒入250ml烧瓶中,用氮气喷射,并经历真空以干燥所述沉淀物。

[0121] 在上述步骤之后,将弹性凝胶与通过在80°C下加热制成的可交联的有机硅基乳液分离。

[0122] 所述可交联的有机硅基乳液具有表1所示的性能。

[0123] 表1

实施例 1 的可交联的有机硅基乳液的特性	
固含量	45%
粘度(在 25°C, cp)	20
pH	11
所述可交联的有机硅基乳液的干膜的凝胶含量(交联的)	90%

[0124] 对比例A:在室温下混合相同的成分

[0125] 在搅拌下向配有机械搅拌器、J-kem热电偶和连接到N<sub>2</sub>鼓泡器的Friedrich冷水冷凝器的2升圆底三颈烧瓶中,加入羟基封端的聚二甲基硅氧烷乳液(400g约54%的非挥发性内容物,获自Momentive Performance Materials, Inc.的NP-1乳液,其中羟基封端的聚二甲基硅氧烷的重均分子量为206,000,具有数均分子量143,000),二氧化硅分散体(600g 40%胶态二氧化硅,以商品名Nexsil 125-40得自Nyacol,其中二氧化硅粒度为约85纳米)、

消泡剂(1g得自Momentive Performance Materials, Inc.的Sag-10)、2-氨基-2-甲基-1-丙醇(20g,以商品名AMP95得自Dow Chemical)和锡催化剂乳液(50%二新癸酸二辛基锡,以商品名SM-2146得自Momentive Performance Materials, Inc.)。获得一种在室温下混合的具有相同成分的有机硅乳液用于比较。

[0127] 在如上所述破坏有机硅乳液的相同步骤之后,从在室温下混合的具有相同成分的有机硅乳液中分离出非弹性粉状二氧化硅和油性有机硅。

[0128] 实施例3:固化的可交联的有机硅基乳液

[0129] 制备可交联的有机硅基乳液的固化片材用于拉伸测量。清洁4×8英寸的模具并用A4脱模剂(PTFE)处理(喷射),并使其干燥10分钟。将交联的有机硅基乳液(30g)转移到所述模具中并在室温下干燥7天。将固化的片材从模具中轻轻取出并切成狗骨拉伸样品进行拉伸测量。根据ASTM D2370-98(2010)使用2519-107型Instron 3365拉伸试验机和20英寸/分钟的十字头速度进行测量。狗骨模具的尺寸是长度(跨度)4厘米,宽度0.6厘米。对每个测试样品测定使用狗骨模具切割后的膜厚度。报告的值是三次测量的平均值。

[0130] 来自可交联的有机硅基乳液的固化膜的物理性能列于表2中。

[0131] 表2.

来自实施例 1 的可交联有机硅基乳液的固化的膜	
拉伸(psi)	540
[0132] 伸长率(%)	420
干膜硬度(肖氏 A)	38
弹性恢复(%)	94

[0133] 实施例4-6:用可交联的有机硅基乳液改性的丙烯酸胶乳和对比例B

[0134] 将丙烯酸胶乳(从Arkema以商品名Encor 2502获得)与各种量的来自实施例1的可交联的有机硅基乳液共混。由在室温下固化7天的不同的水基共粘合剂有机硅-有机树脂组合物制备薄膜。对比例B是不加任何有机硅乳液的对照丙烯酸胶乳。表3显示了与没有任何有机硅乳液的胶乳相比,所述水基共粘合剂有机硅-有机树脂组合物的一些性能。包含角(contain angles)使用来自AST products Inc.的VCA Optima仪器和蒸馏水测量。摩擦系数在去除水分之后在水基共粘合剂有机硅-有机树脂组合物的薄膜上测量。使用来自Testing Machines Inc.的型号32-06的监测器/滑动&摩擦仪器来测量摩擦系数,其中在测量之前薄膜用蒸馏水润湿,滑片重量为200克,拖拉速度是6英寸每分钟。

[0135] 表3

来自实施例 1 的可交联的有机硅基乳液 与商业丙烯酸胶乳作为共粘合剂共混的对比研究				
实施例#	对比例 B	实施例 4	实施例 5	实施例 6
[0136] 胶乳共混组成	对照胶乳	对照胶乳 + 10 重量%实施例 1	对照胶乳 + 20 重量%实施例 1	对照胶乳 + 30 重量%实施例 1
相容性 &膜形成	对照 均匀的光滑膜	是 均匀的光滑膜	是 均匀的光滑膜	是 均匀的光滑膜
接触角 (在干膜表面上)	78	92	96	93
干膜上的 COF 静态(动态)	0.51 (0.36)	0.28 (0.21)	0.15 (0.10)	0.13 (0.09)

[0137] 实施例7-9:胶乳油漆配制剂和对比例C

[0138] 胶乳油漆配制剂使用丙烯酸胶乳制备,其中添加不同浓度的实施例1的可交联的有机硅基乳液。

[0139] 外用35%的PVC胶乳油漆配制剂的实施例示于表4中。

[0140] 表4

	组分	量, 份
[0141]	水	66
	单丙二醇	33
	聚丙烯酸盐, COADIS BR40	5
	泡沫控制剂, Drewplus L-108	1
	氧化钛颜料, Ti-Pure R902	210
	干磨的结晶碳酸钙, Durcal 5	140
	抑制微生物防腐剂 (Microbiostat preservative), 1,2-苯并异噻唑林-3-酮的水溶液, Proxel GXL	10
	总计	465
[0142]	丙烯酸胶乳或与可交联的有机硅基乳液的共混物	470
	2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇单异丁酸酯, Texanol	12
	流变改性剂, COAPUR 3020	30
	聚氨酯增稠剂, COADIS XS 71	2
	泡沫控制剂, Drewplus L-108	1
	水	20
	研磨相和配漆的总量	1000

[0142] 所述胶乳油漆配制剂的性能示于表5中。

[0143] 表5

可交联的有机硅基乳液与丙烯酸胶乳在外用油漆配制剂中共混				
实施例	对比例 C	实施例 7	实施例 8	实施例 9
[0144] 用于比较的胶乳 共混物	对照胶乳	对照胶乳 + 5 重量%可交联 的有机硅基乳液	对照胶乳 + 10 重量% 可交联的有机硅 基乳液	对照胶乳 + 30 重量% 可交联的有机硅 基乳液
油漆膜制备	测试之前浇铸油漆膜 8 mils 湿厚度棒和在 RT 下干燥膜 7 天			
接触角	70	81	82	87
COF 静态/动态	0.51 / 0.35	0.41 / 0.34	0.40 / 0.32	0.32 / 0.26

[0145] 实施例10-12:使用可交联的有机硅基乳液作为唯一粘合剂的乳胶油漆配制剂

[0146] 使用可交联的有机硅基乳液作为唯一的粘合剂制备三种油漆配制剂,表6中所示的实施例10-12。在油漆过夜平衡后,制备膜以评估表6中所示的不同表现性能。使用BYK micro-TRI-光泽计测量膜的光泽度,所述膜在来自Leneta的白色密封图表上制备,并在测量之前干燥1天。在室温下干燥1天和在室外暴露4-7天的膜上测试耐沾污性(DPUR)。使用漆刷用木炭和氧化铁在水中的浆液对干膜进行着色。将着色点在室温下干燥大概1小时,然后在烘箱内保持在50℃大概2小时,之后将每个样品在流水下洗涤,并用柔软的布块轻轻擦拭(每块样品使用新鲜的布块)。每个样品使用类似的水流速率、摩擦压力和洗涤持续时间。使用Color-Eye 7000A分光光度计在洗涤后未着色和着色的区域测量膜的L\*值。%DPUR按 $L^*_{\text{着色}}/L^*_{\text{未着色}} \times 100$ 计算,其中较高的值表示较高的耐性,并且100%是完美的耐性。使用Instron 3365拉伸试验机测量首先在Teflon块上制备的、在室温下干燥总共7天和在干燥3天后剥离并翻转的自由膜上测量断裂伸长率。

[0147] 表6

[0148]

	成分/性能	实施例 10	实施例 11	实施例 12
研磨阶段	水	7.87	18.70	27.89
	Emdilith DSP 颜料			
	分散剂	0.19	0.90	1.56
	Tergitol 15-S-9 表面活性剂	0.03	0.00	0.11
	TiPure R-706 TiO <sub>2</sub>	5.42	17.50	10.04
	Omyacarb 2 CaCO <sub>3</sub>	-	9.50	10.04
	Omyacarb 5 CaCO <sub>3</sub>	-	-	26.77
	羟乙基纤维素	0.11	0.40	0.45
	AMP-95 碱	0.05	0.20	0.22
配漆阶段	可交联的有机硅基乳液	76.00	48.00	21.06
	Tergitol 15-S-9 表面活性剂	-	0.10	-
	羟乙基纤维素 (2 重量%在水中的溶液)	10.50	-	-
	水	-	4.70	1.85
	总计	100	100	100
	性能	光泽度(20°, 60°, 85°)	2.9,19.5,47.4	1.4,4.9,21.2
	DPUR %	91	98	96
	伸长率% 干膜厚度)	598 (~175 μm	-	-

[0149] 实施例10、11和12中所示的配制剂分别适合作为具有缎面(satin)、平光(flat)和完全平光(dead-flat)光泽/光泽度水平的内用或外用油漆。所有三种配制剂均表现出超过90%的优异DPUR,这对于限制其用作外部油漆或涂料的有机硅基油漆来说通常认为是具有挑战性的。实施例10中的配制剂也表现出约600%的优异断裂伸长率,适合作为高性能弹性体壁或顶部油漆或涂料。通过优化填料类型和水平,可以进一步平衡伸长率和硬度性能(DPUR、耐刮擦性等)。

[0150] 实施例13-17:用于水基苯乙烯丙烯酸油漆的助粘剂和比较例D

[0151] 使用市售单组分油漆制备水基苯乙烯丙烯酸油漆配制剂,其中以不同浓度加入实施例1的可交联有机硅基乳液(材料B)和环氧当量重量为210的环氧官能的硅烷低聚物(材料A),以CoatOSil\*MP200硅烷,一种环氧官能的低聚物,由Momentive Performance Materials可得。所述水基苯乙烯丙烯酸油漆,商品名1-Part Epoxy Concrete&Garage Floor Paint,由Behr可得。

[0152] 在所述油漆样品热老化之前和之后,测试油漆配制剂在光滑的混凝土基体上的交

叉划线粘附力。

[0153] 基于全部树脂固体计,通过将材料A和材料B或其组合后添加到市售油漆中来制备油漆配制剂。所述油漆配制剂用机械搅拌器以高rpm混合30分钟。然后使所述油漆在密封的容器中在室温下放置24小时。油漆配制剂的示例浓度示于表6中,其中所述配制剂的其余部分是油漆。

[0154] 表6

	对比例 D	实施例 13	实施例 14	实施例 15	实施例 16	实施例 17
[0155]	商业对照物	0.5%材料 A	2%材料 A	2%材料 B	4%材料 B	2%材料 A/2%材料 B

[0156] 混凝土基体购自Masonry Test Block Co.。在施涂所述油漆配制剂之前通过酸性市售混凝土蚀刻剂和清洁剂清洁所述混凝土基体。将每个混凝土基体浸入清洁液中30秒钟,取出,放入玻璃板中静置8-10分钟。然后在清洁的流水下将所述湿的混凝土基体刷洗1-2分钟,以除去所有过量的酸和松散的沉积物。使所述混凝土基体在室温下干燥24小时或直至观察到恒重。

[0157] 使用市售的油漆刷通过刷涂或滚涂技术将油漆配制剂施加到混凝土基体上。将涂布的基体按每个基体的干膜总重量标准化。使涂布的基体在室温下固化总计7天,然后分析粘附性。

[0158] 交叉划线粘附性使用ASTM方法D3359-09测量。然而,通过计数4次胶带拖拉后留在混凝土上的单个方块来定量粘附性。使用木制压舌板压下胶带确保胶带与混凝土之间足够的粘附。每次胶带拖拉旋转90度。

[0159] 为了评估老化对所述油漆配制剂的粘附性的影响,进行50°C热老化2周。将油漆配制剂密封在容器中并在烘箱中在50°C连续放置2周。然后将油漆从烘箱中取出、搅拌并在室温下静置24小时,然后涂布混凝土基体。将老化的油漆以与老化前的油漆配制剂相同的方式施加到新鲜的混凝土基体上。所述结果在表7中可见。

[0160] 表7

	对比例 D	实施例 13	实施例 14	实施例 15	实施例 16	实施例 17	
[0161]	4次胶带拖拉后剩下的方块数	对照	0.5%材料 A	2%材料 A	2%材料 B	4%材料 B	2%材料 A/ 2%材料 B
	老化前	58	95	84	60	80	82
	老化后	5	17	17	55	27	76

[0162] 虽然上面的描述包含许多具体细节,但是这些具体细节不应被解释为对本发明的范围的限制,而仅仅是作为其优选实施方案的示例。本领域技术人员可以想到在由所附权利要求书限定的本发明的范围和精神内的许多其它可能的变体。