



能德化工

为顾客创造价值!

有機功能硅烷偶聯劑和交聯劑

應用于乳液合成和水性塗料

南京能德化工有限公司
NANJING CAPATUE CHEMICAL CO.,LTD

电话: 0086-25-86371192、86371193 传真: 0086-25-86371191
地址: 南京市草场门大街101号文荟大厦19楼C座 邮编: 210036
[Http://www.capatue.com](http://www.capatue.com) E-mail: postmaster@capatue.com



应用于水性体系的硅烷

简介

3-11页

- ◆ 硅烷的化学结构
- ◆ 硅烷的化学机理
 - ◆ 有机反应
 - ◆ 硅反应
- ◆ 硅烷的水解和缩聚反应动力学
- ◆ 可供使用的硅烷功能团
- ◆ 在涂料和密封胶中使用硅烷的益处

在乳液合成技术中使用硅烷的传统技术

12-24页

- ◆ 益处和问题

在乳液合成和水性涂料中使用硅烷的新技术

25-59页

- ◆ 更稳定体系的概念
- ◆ 特点和益处
- ◆ SiLink™新产品


配方

30-59页

- ◆ 乳液聚合
- ◆ 硅烷和催化剂乳液



能德化工
为顾客创造价值!

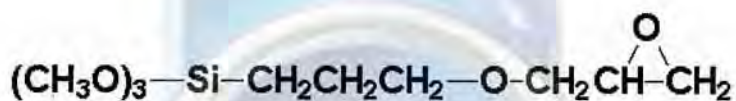


有机功能硅烷简介



有机功能硅烷的化学结构

(可水解基团)₃-Si-连接-有机反应基团



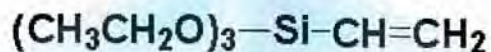
SiLink™ KH-560™ Silane



SiLink™ KH-570™ Silane

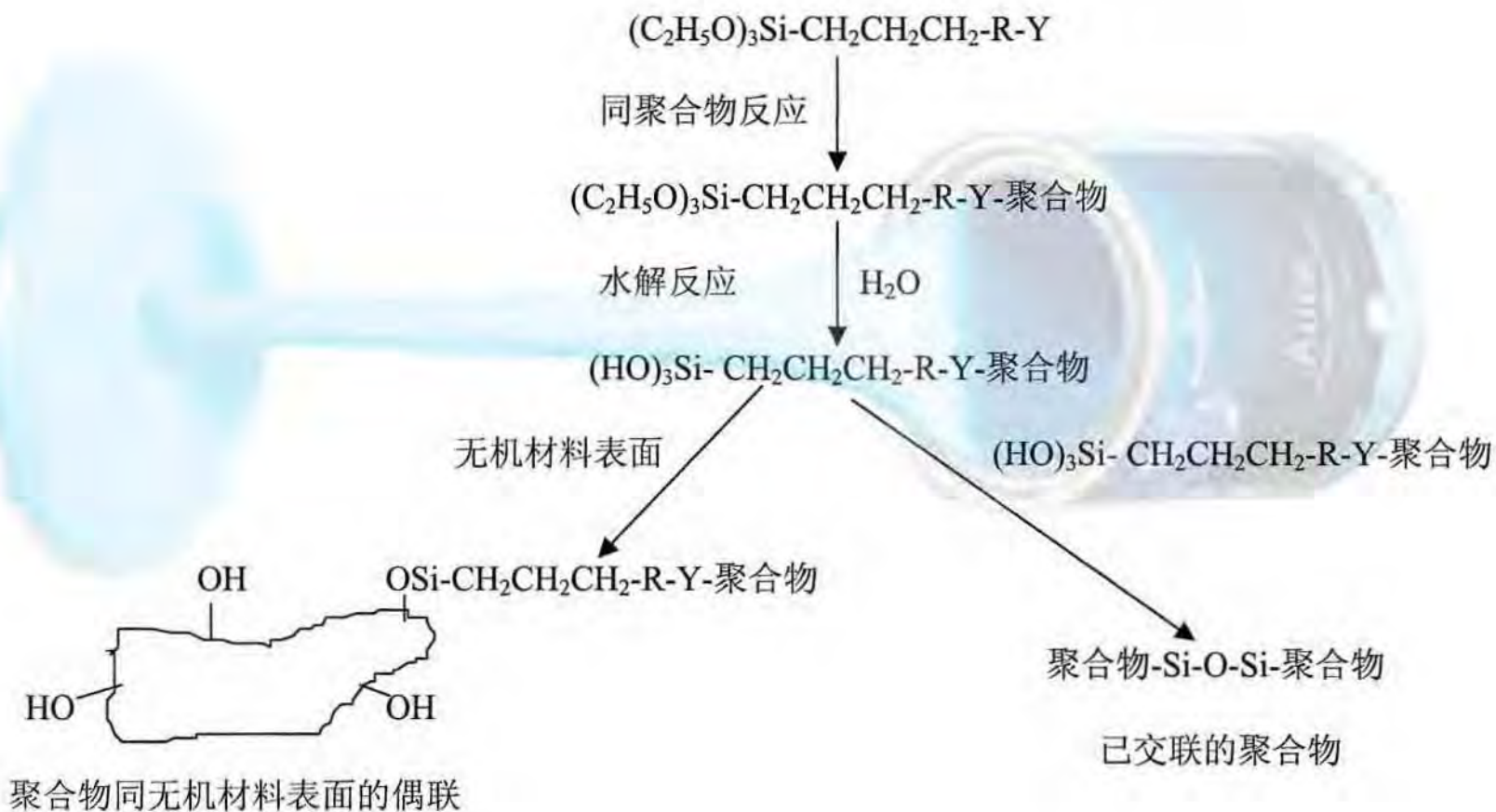


SiLink™ KH-171™ Silane



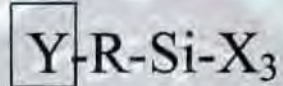
SiLink™ KH-151™ Silane

硅烷反应的化学原理





硅烷产品的选择



选择合适的有机官能团基团或“Y”基团来配合有机树脂体系

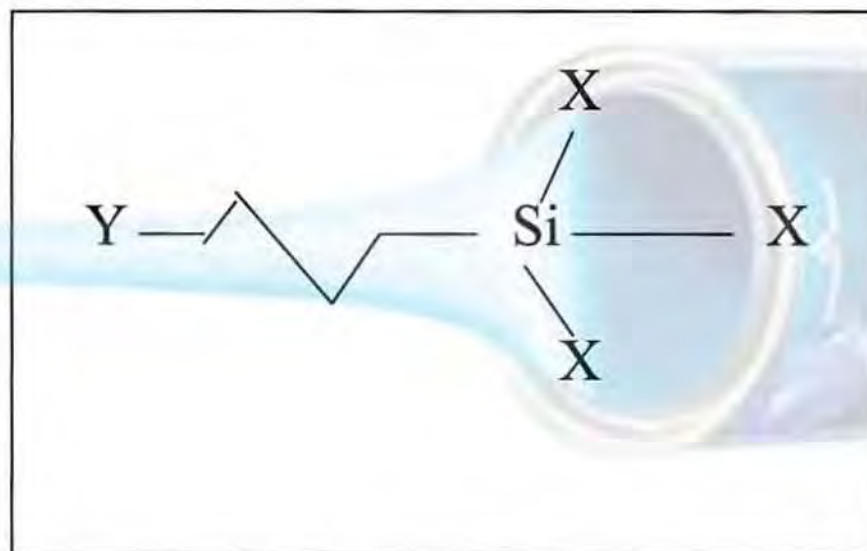
树脂体系

不饱和聚脂
丙烯酸
环氧
酚醛
三聚氰胺
EPDM
硫磺硫化的橡胶
脲烷
聚硫
丁基

硅烷

甲基丙烯酰氧基
甲基丙烯酰氧基, 环氧基, 乙烯基
环氧基, 氨基, 巯基
氨基, 脲基
氨基
乙烯基
巯基
氨基, 环氧基, 巯基
环氧基, 巯基
氨基

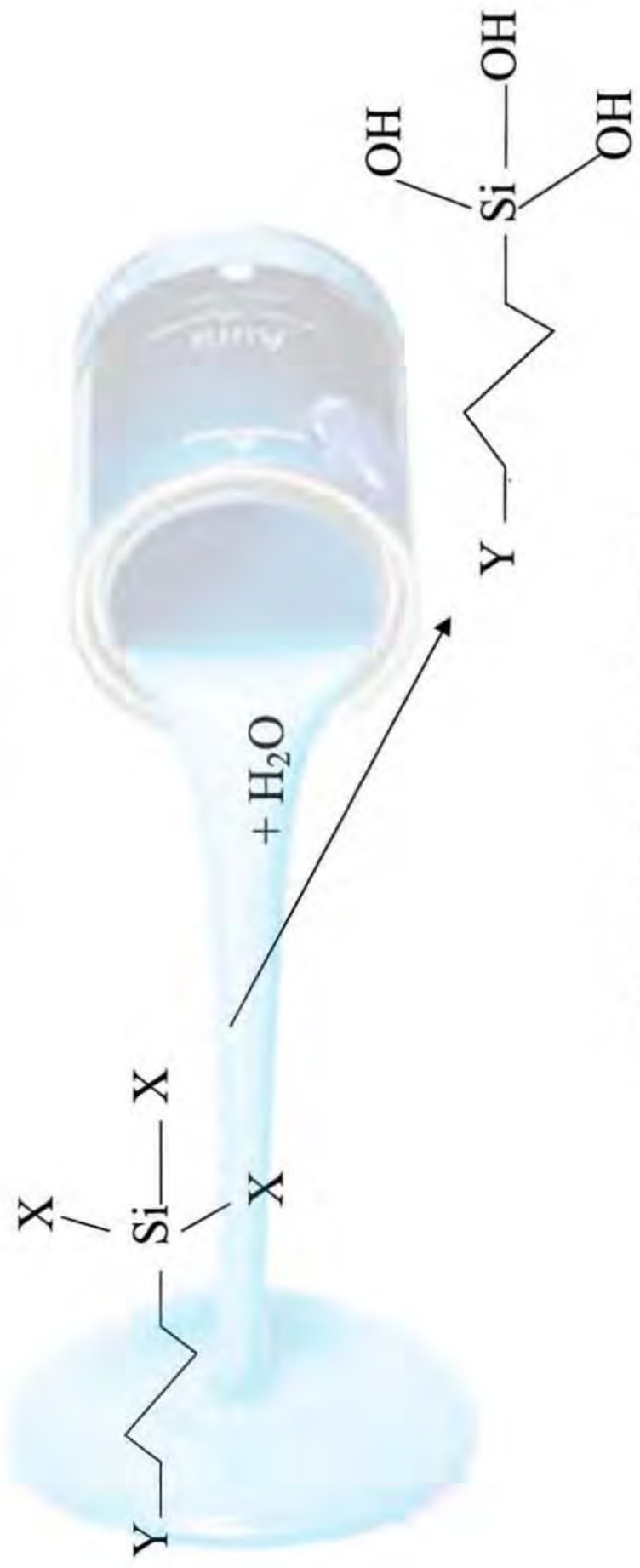
硅烷水解和缩聚反应的化学机理



经历两步反应

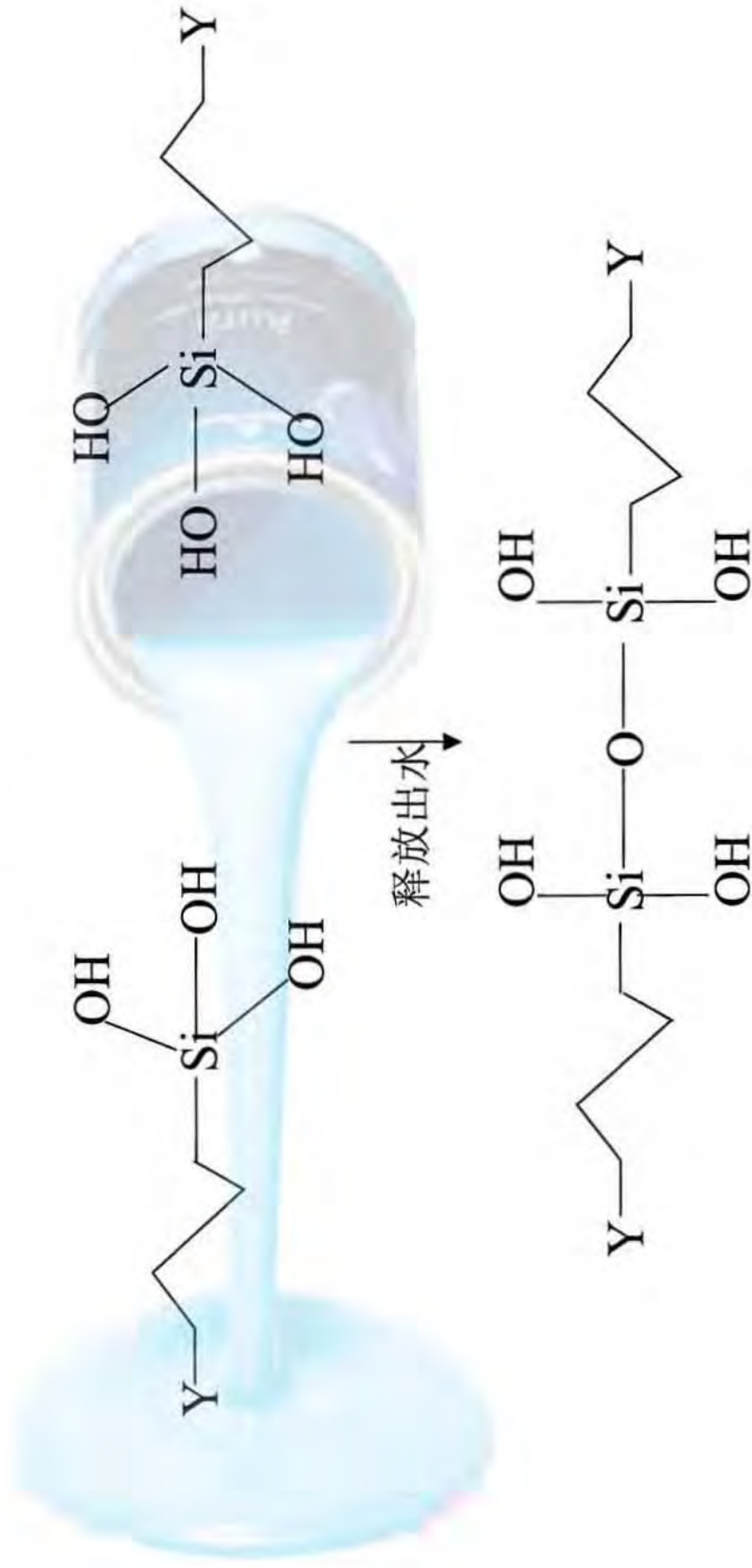
- ◆ 水解
- ◆ 缩聚

硅烷的水解反应



同湿气接触导致水解反应

硅烷的缩聚反应





硅烷的水解和缩聚反应

水解反应：

烷氧基硅烷水解后变为反应性的硅醇，并释放出乙醇。

下面的因素影响水解反应的平衡：

- 硅烷在水中的溶解度和浓度。
- 分子结构上的空间位阻因素以及分子的极性。
- 催化剂—如酸和碱。
- 乙醇存在下的可逆反应。
- pH值—在pH约为7时反应最慢。

缩聚反应：

烷氧基硅醇缩聚而形成硅氧（Si - O - Si）键。

缩聚也是一个平衡的过程，水可使其可逆。

空间位阻因素，极性因素和催化剂影响缩聚反应：

- 同双官能团以及单官能团硅烷相比，三官能团 $[R - Si -(OR)_3]$ 硅烷最容易缩聚。
- 在pH 4—5时缩聚最慢。

接在聚合物上的烷氧基硅烷基团的水解和缩聚提供了固化时释放出乙醇的室温交联方法。



在涂料中使用硅烷的优点

- ◆ 室温固化。
- ◆ 自交联体系。
- ◆ 坚硬和耐久的交联膜。
- ◆ 更好的耐划伤性和耐擦洗性。
- ◆ 涂层膜耐酸雨浸蚀。
- ◆ 更好的湿态附着力。
- ◆ 更好的耐腐蚀性，耐水性和耐溶剂性。
- ◆ 更好的颜料分散。
- ◆ 较低的毒性。



能德化工

为顾客创造价值!

有机功能硅烷

应用于乳液合成和水性涂料的传统技术

在水性体系中使用硅烷的益处

交联：

- ◆ 硅氧烷键交联，耐酸，碱和溶剂。
- ◆ 提供耐久的，抗浸蚀的水基透明的汽车罩面漆。
- ◆ 更坚硬 — 具有更好的耐划伤性。
- ◆ 室温或低温烘烤固化。
- ◆ 在聚氨酯皮革涂饰剂中避免异氰酸酯固化的化学机理。
- ◆ 在水性木材涂料中可替代氮丙啶或氨基塑料等交联剂。

附着力：

- ◆ 在乳胶漆中降低成本和获得更好的耐擦洗性。
- ◆ 在纸张涂料中减少掉漆和更高的颜料添加量。
- ◆ 增加乙烯基和丙烯酸密封胶的湿态附着力，使其通过更严格的试验标准。

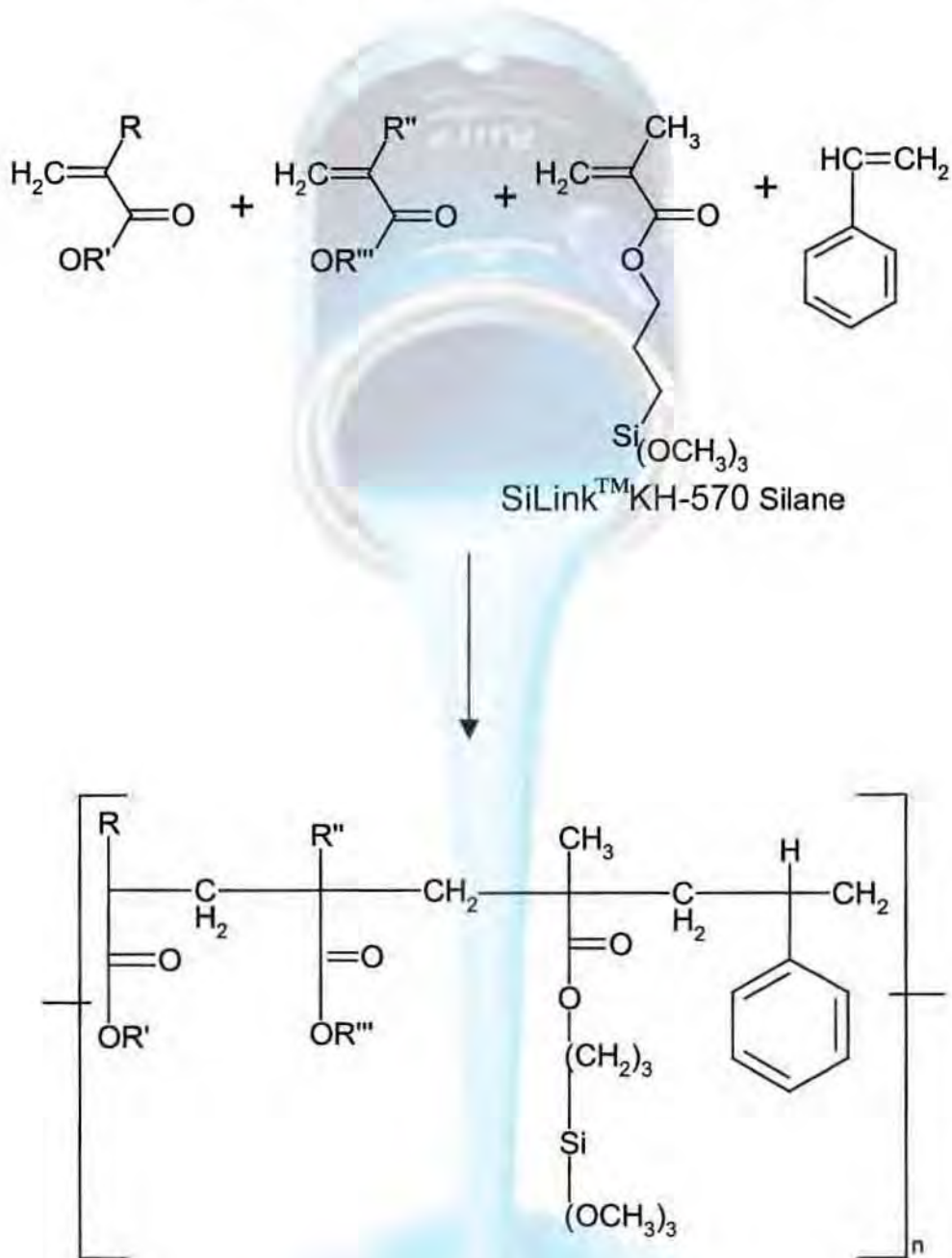


能德化工

为顾客创造价值!

可室温固化的丙烯酸水性涂料的合成

一种典型的硅烷基化丙烯酸聚合物



R, R', R'', R''' = 烷基

硅烷基化苯乙烯丙烯酸共聚物树脂的组份和合成¹

成份	重量比
容器	
乙酸丁酯 (BA)	336
VM&P Naphtha (脂肪族溶剂油, 又称石脑油, 壳牌公司生产)	144
甲苯	96
加入I	
甲基丙烯酸甲酯 (MMA)	896
丙烯酸丁酯 (BAc)	448
苯乙烯	560
SiLink™KH-570 Silane	360
加入II	
乙酸丁酯	192
二叔丁基过氧化物 (DTBP)	112
加入III	
乙酸丁酯	192
SiLink™KH-590 Silane	112

1. 按照 R. Dowbenko et al, US Patent 4,499,150, Feb. 12, 1985.



硅烷基化苯乙烯丙烯酸共聚物的特点

测试方法	9%硅烷 共聚物	14%硅烷 共聚物	19%硅烷 共聚物
凝胶色谱分析 (GPC分析)			
峰位分子量 (Mp)	8106	8482	8935
Mn——.数均分子量 (Mn)	5219	4981	4598
Mw——重均分子量 (Mw)	7990	8379	9452
聚合分散度	1.53	1.68	2.06
固含量	67.9%	67.3%	71.1%
粘度 (厘泊)	3160	2405	2400
酸值 (mg KOH/g)	0.04	0.08	0.03
玻璃化温度Tg (°C)	25.7	16.2	-22.4
²⁹ 硅核磁共振谱Si NMR			
T ⁰	100.0%	100.0%	96.6%
T ¹			3.4%

1. 相对于9%, 14%和19%硅烷共聚物的MMA/BA/苯乙烯/
KH-570/ KH-590 /DTBP 重量比分别为
45.9/18.0/22.5/4.5/4.5,41.4/18.0/22.5/9.1/4.5/4.5
36.0/18.0/22.5/14.5/4.5/4.5。加入MMA来补偿相差的数量。

清漆的配方

清漆的组分¹

成分

硅烷共聚体溶液

UV吸收剂²

聚硅氧烷溶液³

原甲酸三乙酯

二月桂酸二丁基锡溶液⁴

乙酸丁酯

丙酮

甲苯

二甲苯

二乙二醇单乙基醚醋酸酯

二乙二醇单丁基醚醋酸酯

重量比

49.6

0.7

0.9

1.7

2.5

7.8

10.8

15.2

5.1

3.6

2.1

1. 按照R.Dowbenko et al, U. S. Patent 4,499,150, Feb. 12, 1985

2. 汽巴公司的Tinuvin 328.

3. 聚硅氧烷, 100cst. 溶于二甲苯中以获得0.5%聚硅烷浓度

4. 10%重量比的二月桂酸二丁基锡于二甲苯溶液中

经QUV（紫外线加速耐候试验机）老化测试的含有双/三官能团硅烷的清漆漆膜性能

试验方法	A	B	C
铅笔硬度			
0周	2H	2H	6H
2周	2H	2H	6H
4周	7H	2H	6H
8周	7H	4H	6H
12周	7H	6H	6H
用胶带试验的附着力			
2周	2B	2B	3B
4周	2B	2B	---
12周	5B	5B	5B
用锥形辐条试验的挠曲性			
2周	3.8	3.7	3.5
4周	3.6	4.2	3.8
8周	6.1	7.1	3.3
12周	12.9	12.8	11.9

A: 19%KH-570/KH-590(14.5%KH-570 and 4.5%KH-590); B: 19%MPMDM/KH-570/KH-590(4.8%MPMDM, 9.7%KH-570 and 4.5%KH-590); C: 14%MPMDM/KH-590(9.1%MPMDM and 4.5%KH-590)。加入甲基丙烯酸甲酯以补偿相差的数量。在QUV装置上完成加速老化。每个老化周期包含一个干的时期（在60℃时UV-B灯下4小时）和一个湿的周期（在40℃下缩合4小时）

有机功能硅烷在乳液合成中的应用

硅烷的类型

对于含有醋酸乙烯/丙烯酸酯的乳液合成，一般推荐KH-570, KH-171, KH-151和KH-172。

典型的物理性质

性质	KH-570	KH-171	KH-151	KH-172
有机官能团	甲基丙烯酰 氧基	乙烯基	乙烯基	乙烯基
物理形态	透明液体	透明液体	透明液体	透明液体
颜色	淡草黄色	淡草黄色	草黄色	淡草黄色
比重 (25/25°C)	1.045	0.968	1.035	0.89
折光率, 25°C	1.429	1.3908	1.427	
闪点, Tag密封杯 ¹ °C	108	28	64	54

1. ASTM Method D93



有机功能硅烷在乳液合成中的应用

乳液的类型

1. 醋酸乙烯单体 (VAM)
2. 丙烯酸酯

优点

- 良好的附着力。
- 改善固化产品的防水性，提供：
 - 减少溶胀
 - 耐磨性
 - 耐划伤性和擦洗性
- 优秀的耐化学品性。
- 改善填料分散性和颜料粘结性。

醋酸乙烯单体和KH-171的硅烷基化反应

典型配方	重量%
水, 表面活性剂, 缓聚剂, 保护胶体, 引发剂	65
乳液固含量	55
注:	
乳液组成:	
醋酸乙烯单体 (VAM)	94
丙烯酸-2-乙基己酯	5
SiLink™ KH-171	1

在丙烯酸和醋酸乙烯乳液合成中 使用硅烷的步骤

典型的步骤

该反应为高度放热性的。典型的操作是在反应器中仅仅先聚合一小部分共聚单体预混物，然后从一个缓冲罐中慢慢加入剩余的部分。

典型的步骤如下：

1. 向反应器中加入水，表面活性剂，缓聚剂。
2. 向反应器中加入5%—10%的共聚物单体预混物(不含硅烷)。
3. 加热以上的混和物至制造商所掌握的最佳温度，典型的温度控制在约65—75℃。
4. 向反应器中加入所有的催化剂/引发剂。
5. 控制剩余共聚物单体预混物向反应器中添加的速度，典型的时间范围为4—6小时。
6. 在共聚物单体预混物尚余10%时，向缓冲罐另外加入硅烷。把硅烷和剩余的10%共聚物单体预混物完全混合，并且继续按所控制的速度向反应器添加。
7. 加完共聚物单体预混物之后，维持足够的时间以获得最大程度的聚合。

注意：

- * 可用其它不同类型的硅烷，如KH-151、KH-172或KH-570来代替KH-171。
- * 实行延迟单体聚合以提高乳液的性能。
- * KH-151、KH-171、KH-570或KH-172 的典型用量限在单体总重量的1% 以下。更高的添加量有缩短产品贮存期的危险。

硅烷基化丙烯酸乳液的合成 — 二步批次法工艺

乳液共聚物由摩尔比为 47.3/48.4/1.3/3.0 的 BA/MMA/MAA/SiLink™ KH-570Silane 所组成。

步骤：

向装有搅拌器，温度计，滴液漏斗和氮气通入口的1升反应器中加入去离子水(100g)和辛基酚聚氧乙烯醚(O P-40)(42g,罗地亚Rhodia)。在室温下加入去离子水(416.4g)，丙烯酸丁酯(119.5g)，甲基丙烯酸甲酯(122.2g)，甲基丙烯酸(3.3g)，0.15%的硫酸亚铁水溶液(6.0g)和过硫酸铵(1.5g)，并搅拌5分钟。加入2%的甲醛次硫酸钠水溶液(6.0g)。放热使温度从室温升到反应温度60°至65℃。让混合物冷却到35℃。第二次向反应器中加入丙烯酸丁酯(98.1g)，甲基丙烯酸甲酯(100.4g)，甲基丙烯酸(2.7g)和SiLink™ KH-570Silane(13.8g)。第二次向反应器中加入2%的甲醛次硫酸钠水溶液(6.0g)。加热混合物到60°至65℃，然后冷却到50℃。缓慢地向反应的混合物加入t-叔丁基过氧化氢-70(0.1g)，随后加入2%甲醛次硫酸钠的溶液(12.0g)。搅拌反应的混合物，然后冷却到室温。使用浓缩的氢氧化铵溶液来调节硅烷基化乳液的pH值至7.5。然后过滤硅烷基化乳液以去除固体。



在水性体系中 使用传统硅烷所出现的问题

- ◆ 除非添加量很低，否则在单组份体系用传统硅烷难以获得贮存寿命超过几周的乳液。
- ◆ 物理添加，接枝和共聚皆受此限制。
- ◆ 通过高硅烷浓度来获得高性能体系的可能性是不存在的—甚至双组份体系也快速凝胶。
- ◆ 附着力强的优点在贮存过程中渐渐丧失。
- ◆ 由于过早的交联而导致凝胶发生和粘度的增加。
- ◆ 即使在当前很低添加量的情况下，种子化，凝胶，和困难的乳液共聚限制了硅烷的使用。



能德化工
为顾客创造价值!



有机功能硅烷应用于
乳液合成和水性涂料的最新技术



更有效使用硅烷的三个方法

- ◆ 使用新硅烷单体可获得快速固化的稳定的“高硅烷”乳液共聚物。
- ◆ 固化羧基化乳液体系的稳定的新硅烷乳液添加剂。
- ◆ 稳定的新硅烷乳液添加剂，可固化有硅烷反应性的乳液聚合物。

由于该化学反应的本质条件不苛刻，可通过提高硅烷含量（可达重量比的25%）或简化低硅烷浓度的加入方法而获得高性能的乳液。



能德化工
为顾客创造价值!

水性技术 I

阻碍性(Hindered)的硅烷共聚单体



能德化工

为顾客创造价值!

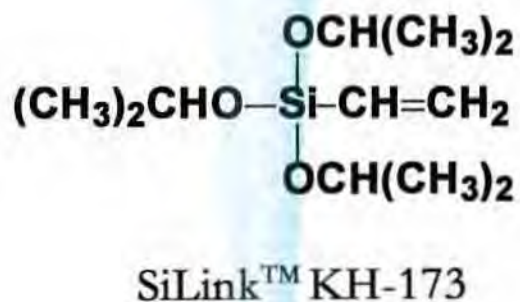
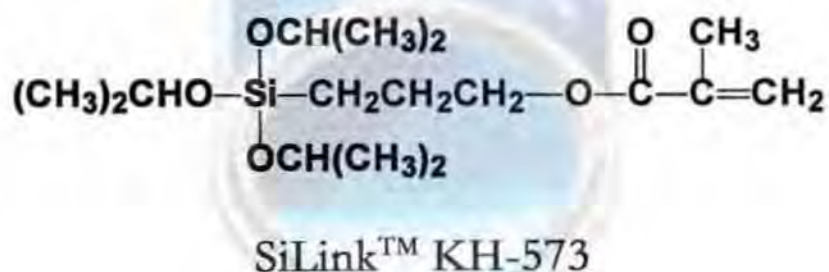
稳定的硅烷基化乳液共聚物的新概念

- 增加烷氧基团的分子大小以减慢硅烷的水解以及改善乳液稳定性。
- 用水相中的催化剂来补偿降低的水解/缩聚反应速率。
 - 可溶于水的钛酸酯类
 - 水可分散的有机锡
 - 阻碍酸(Blocked Acid)

加有新硅烷单体的 乙烯基和丙烯酸共聚物的固化

甚至在高浓度时也可提高硅烷的稳定性

新硅烷单体：



用新硅烷单体改性的乳液可同下列固化催化剂混合使用，例如：

- 可溶于水的钛酸酯类
- 阻碍酸(Blocked Acid)
- 水可分散的有机锡



使用新的硅烷单体，可获得快速固化的稳定的“高硅烷”乙烯基和丙烯酸乳液

- ◆ 乙烯基和甲基丙烯酰氧基官能团。
- ◆ 异丙氧基或乙氧基可水解基团。
- ◆ 容易共聚。
- ◆ 在硅烷浓度>10%，乳液稳定性仍可达15个月。
- ◆ 使用催化剂可在室温下固化得很好。
- ◆ 获得稳定的单组份体系，可用：
 - ✓ 水溶性钛酸酯
 - ✓ 阻碍酸
 - ✓ 水可分散的锡类
- ◆ 有些新硅烷列于欧洲现有商业化学物质名录（EINECS）和美国有毒物质控制法（TOSCA）
- ◆ 可提供样品。

硅烷基化乙烯基丙烯酸乳液的合成 —4摩尔% CoatOSil® 1706 Silane

乳液聚合物含量	重量比
醋酸乙烯	385.0
丙烯酸丁酯	65.0
硅烷SiLink™ KH-173	46.6
水	438.9
IGEPAL CA 897 (辛基酚聚氧乙烯醚, 即乳化剂OP-40)	26.5
IGEPAL CA 630 (辛基酚聚氧乙烯醚, 即乳化剂OP-9)	3.0
NaHCO ₃	2.0
Natrosol® 250 MXR (羟乙基纤维素, 阿克隆公司Aqualon生产)	2.5
NH ₄ S ₂ O ₈	1.8
ABEX EP-110 (烷基聚氧乙烯醚硫酸铵乳化剂, 罗地亚公司生产)	3.6
叔丁基过氧化氢-70	0.1
2%的甲醛次硫酸钠	25.0

步骤：

乳液合成采取半连续批次法工艺：向装有冷凝管和搅拌器的反应器中加入去离子水，IGEPAL CA-897和IGEPAL CA-630表面活性剂（来自Rhone-poulenc），碳酸氢钠和Natrosol 250 MXR(来自法国罗地亚公司),用加热燃罩把系统加热到65℃并通以氮气。加入过硫酸铵和ABEX EP-1100（来自法国罗地亚公司），随后加入10%的单体混合物。在种子乳液形成以后，剩下的单体混合物在75℃时在3小时内滴加。在叔丁基过氧化氢和甲醛次硫酸钠存在下继续反应1小时以完成聚合反应。在过滤前使用浓缩的氢氧化铵溶液来调节硅烷基化乳液的PH值至7.5。

SiLink™ KH-173硅烷交联的乙烯基丙烯酸涂料的性能和稳定性

组成	硅烷基化乳液		非硅烷基化乳液
	2周	12月	2周
乳液固含量 (重量%)	53	53	51
组份 (摩尔%)			
醋酸乙烯	86	86	86
丙烯酸丁酯	10	10	14
硅烷SiLink™ KH-173	4	4	0
KH-311W水溶性钛酸酯偶联剂 (重量%)	5	5	5
涂膜性能:			
光泽 (60°)	85	83	79
铅笔硬度	2B	2B	4B
胶带附着力	5B	5B	2B
MEK 磨擦	51	44	10

涂层在经磷化处理的钢板上制备，在121℃时烘烤20分钟并在23℃和50%相对湿度下进一步固化7天。

含有有机锡催化剂的硅烷SiLink™ KH-173改性的乙烯基丙烯酸乳液的固化

组成	非硅烷化乳液	硅烷化乳液	硅烷化乳液
	2周	2周	6月
乳液固含量 (重量%)	51	53	53
组份 (摩尔%)			
丙烯酸丁酯	14	10	10
醋酸乙烯	86	86	86
硅烷SiLink™ KH-173	0	4	4
Fascat® 4224 (法国阿科玛公司的水溶性硫醇二丁基锡催化剂) 乳液	1%	1%	1%
室温固化的涂膜性能:			
光泽 (60°)	85	76	56
胶带附着力	0B	5B	4B
MEK 磨擦	24	116	137
121℃固化:			
光泽 (60°)	87	84	70
胶带附着力	5B	5B	4B
MEK 磨擦	26	106	160

Fascat 4224催化剂⁽¹⁾乳液的制备

- 通过混合来制备25%的乳液
 - 5g Fascat 4224 (法国阿科玛公司的水溶性硫醇二丁基锡催化剂)
 - 7.1 g IGEPAL CA 897 (法国罗地亚公司的辛基酚聚氧乙烯醚, 即乳化剂OP-40)
- - 7.9 g 蒸馏水分钟以形成稳定的乳液。



硅烷基化丙烯酸乳液的合成

—6摩尔%硅烷SiLink™ KH-173

采取半连续批次法工艺。乳液共聚物由摩尔比为26/67/2/6的BA/MMA/MAA/硅烷SiLink™ KH-173所组成。

步骤：

向装有搅拌器，温度计，滴液漏斗和氮气通入口的1升反应器中加入去离子水（499.4g）和IGEPAL CA-897（44g，罗地亚公司）。用加热燃罩把系统加热到65℃并通以氮气。加入0.15%的硫酸亚铁水溶液（6.0g）和过硫酸钾（3.0g）并搅拌5分钟。在另外一个烧瓶中，把丙烯酸丁酯（120.0g），甲基丙烯酸甲酯（242.于2g），甲基丙烯酸（5.6g）和硅烷SiLink™ KH-173（49.6g）预混为单体混合物。在65℃时加入10%的单体混合物（41.74g）和2%的甲醛次硫酸钠水溶液（3.0g）并搅拌15分钟，剩下的单体混合物（375.6g）和2% 甲醛次硫酸钠的水溶液（21.0g）分别在65℃时在3小时内滴加。在叔丁基过氧化氢(0.1g)和2%的甲醛次硫酸钠水溶液存在下继续反应1小时以完成聚合反应。使用浓缩的氢氧化铵溶液来调节硅烷基化乳液的pH值至7.5。然后过滤硅烷基化乳液以去除固体粒子。

SiLink™ KH-173硅烷交联的丙烯酸涂料的性能和稳定性

组成	硅烷基化乳液			非硅烷基化乳液
	2周	6月	12月	2周
乳液固含量 (重量%)	45	45	45	43
组份 (摩尔%)				
丙烯酸丁酯	26	26	26	32
甲基丙烯酸甲酯	67	67	67	67
甲基丙烯酸	2	2	2	2
硅烷SiLink™ KH-173	6	6	6	0
涂膜性能:				
光泽 (60°)	88	80	80	84
铅笔硬度	2H	2H	2H	B
胶带附着力	5B	5B	5B	5B
MEK 磨擦	>400	>400	>400	20

涂层在经磷化处理的钢板上制备，在121℃时烘烤20分钟并在23℃和50%相对湿度下进一步固化7天。

硅烷基化丙烯酸乳液的合成 —6摩尔%硅烷SiLink™ KH-573

采取二步批次法工艺。乳液共聚物由摩尔比为26/67/2/6的BA/MMA/MAA/ 硅烷SiLink™ KH-573 所组成。

步骤：

在室温下向装有搅拌器，温度计，滴液漏斗和氮气入口的1升反应器中加入去离子水（479.4g）和IGEPAL CA-897（44g，罗地亚公司），丙烯酸丁酯(55.0g)，甲基丙烯酸甲酯(120.8g)，甲基丙烯酸(2.8g)，SiLink™ KH-573 硅烷（41.8g），0.15%的硫酸亚铁水溶液（6.0g）和过硫酸钾（3.0g），并搅拌5分钟。加入2%的甲醛次硫酸钠水溶液（12.0g）。放热使温度从室温升到反应温度60°至65℃。让混合物冷却到35℃。第二次向反应器中加入丙烯酸丁酯(65.0g)，甲基丙烯酸甲酯(121.4g)，甲基丙烯酸(2.8g)，硅烷SiLink™ KH-573 (27.8g)。第二次向反应器中加入2%的甲醛次硫酸钠水溶液（12.0g）。加热混合物到60°至65℃，然后冷却到50℃。缓慢地向反应的混合物加入t-叔丁基过氧化氢-70(0.1g)，随后加入2% 甲醛次硫酸钠的溶液（6.0g）。搅拌反应的混合物，然后冷却到室温。使用浓缩的氢氧化铵溶液来调节硅烷基化乳液的pH值至7.5。然后过滤硅烷基化乳液以去除固体粒子。

SiLink™ KH-573硅烷交联的丙烯酸涂料的性能和稳定性

组成	硅烷基化乳液		非硅烷基化乳液
	2周	5月	2周
乳液固含量 (重量%)	45	45	43
组份 (摩尔%)			
丙烯酸丁酯	26	26	32
甲基丙烯酸甲酯	67	67	67
甲基丙烯酸	2	2	2
硅烷SiLink™ KH-573	6	6	0
涂膜性能:			
光泽 (60°)	84	87	84
铅笔硬度	F	3H	B
胶带附着力	5B	5B	5B
MEK 磨擦	>400	>400	20

涂层在经磷化处理的钢板上制备，在121℃时烘烤20分钟并在23℃和50%相对湿度下进一步固化7天。



结论

阻碍性烷氧基硅烷单体:

- 阻碍性烷氧基硅烷单体形成稳定的乳液共聚物（15 个月的室温贮存期）。
- 固化这些乳液时可使用以下催化剂：
 - 水可分散的有机锡
 - 水溶性的钛酸酯
 - 阻碍酸单体
- 改善涂膜性能：
 - 耐磨性和耐划花性
 - 耐溶剂性



能德化工
为顾客创造价值!

水性技术 II

应用于羧基聚合物的
环氧基硅烷后添加剂



能德化工
为顾客创造价值!

使用一种新硅烷添加剂来 固化含羧基乳液

用在双组份室温固化体系



SiLink™ KH-567 Silane



SiLink™ KH-560™ Silane

硅烷SiLink™ KH-567和硅烷SiLink™ KH-560可和下列固化催化剂混合使用如：

2-乙基-4-甲基咪唑（环氧树脂固化剂，空气化学）

有机锡乳液

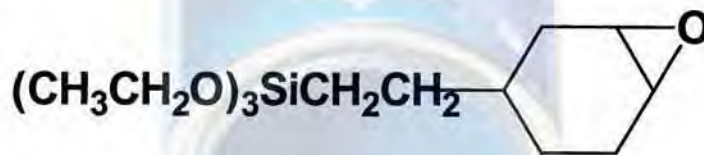
2,4,6-三(二甲氨基甲基)苯酚（环氧树脂固化剂，空气化学）



能德化工
为顾客创造价值!

使用一种新硅烷添加剂来 固化含羧基乳液

用在单组份体系



硅烷SiLink™ KH-567



能德化工
为顾客创造价值!

化学反应机理研究





当加在单组份体系中时，稳定的 “高硅烷”乳液可固化含羧基乳液

- ◆ 乙氧基官能团，环乙基环氧硅烷。
- ◆ 比缩水甘油基硅烷有更好的稳定性。
- ◆ 乳化的硅烷赋予更好的初始涂膜质量。
- ◆ 纯硅烷同含有共溶剂和表面活性剂的体系相容。
- ◆ 40%硅烷乳液储存稳定性达12个月以上。
- ◆ 硅烷在 Ames 试验（污染物致突变性检测）中为负性。
- ◆ 在活鼠的皮肤涂漆研究中没有发现致癌性。
- ◆ 同相当多的商用乳液固化得很好。
- ◆ 已研究了丙烯酸类。
- ◆ PMN 工艺在美国正处于发展中。
- ◆ 尚没有列于 EINECS（欧洲现有商业化学物质名录）。
列于 MITI（日本现有和新化学物质手册）。
- ◆ 专利允许。



配方指引

- 室温固化单组份体系—选择加有环氧基硅烷乳液的高T_g羧基化乳液。
- 高交联密度—用高酸值(>12)来符合化学计量上相当的环氧基硅烷。
- 避免不相容性—控制体系中的表面活性剂，共溶剂和pH值。
- 预乳化环氧环己基硅烷是方便的但不是必须的。
- 环氧基硅烷乳液的特性：低粘度，降低的最低成膜温度，要求更少的VOC。
- 通常与其它交联剂相容。

单组份体系

- 环氧基硅烷乳液的制备：

乳液成分	重量比
斯盘-60（山梨醇酐单硬脂酸酯，乳化剂）	3.85
吐温-40（聚氧乙烯山梨醇酐单棕榈酸酯，乳化剂）	3.65
硅烷SiLink™ KH-567	60.0
水	82.5

- 边用低剪切力混合边把环氧基硅烷乳液加入反应的乳液聚合物中。

在加有已乳化硅烷SiLink™ KH-567乳液的羧基丙烯酸乳液混合物的粘度和pH值同时间的关系

试验的类型	硅烷浓度 (%)		
	0%	1.0%	5%
粘度:			
0时间	28	65	148
1周	30	62	146
2周	29	64	107
6月	45	75	凝胶
pH:			
0时间	8.5	8.5	8.6
1周	8.5	8.6	8.9
2周	8.4	8.6	9.1
6月	7.9	8.3	凝胶

本研究采用美国庄成聚合物公司 (SC Johnson Polymer) 的苯丙乳液SCXTM 2550, 加入1%的二丙烯二醇作为凝聚剂。

在加有硅烷SiLink™ KH-567乳液的羧基丙烯酸水性涂料的性能 涂膜与时间的关系

试验类型	硅烷浓度 (%)		
	0.0%	3.0%	5.0%
MEK擦洗性:			
0	28	>400	>400
1周	14	>400	>400
16周	9	>400	凝胶
21周	10	>400	凝胶

本研究采用美国庄成聚合物公司 (SC Johnson Polymer) 的苯丙乳液SCXTM 2550, 加入2%的Butyl Propasol® (丙二醇单丁醚, 陶氏化学) 作为凝聚剂, 基材为经磷化处理的钢板。

SiLink™ KH-567 乳液/羧基丙烯酸涂层的性能 - 涂膜与混合物贮存时间的关系¹

试验类型	硅烷乳液的浓度 (重量%)		
	0.0%	3.0%	5.0%
光泽 (60°)			
0时间	97	87	84
1天	93	85	81
1周	93	83	76
2周	93	82	75
8周	95	82	76
15周	95	83	78
16周	95	81	凝胶
21周	95	79	凝胶
铅笔硬度			
0时间	3B	HB	F
1天	3B	HB	F
1周	4B	B	B
2周	4B	B	B
8周	4B	HB	F
15周	4B	HB	H
16周	4B	HB	凝胶
21周	5B	HB	凝胶

本研究采用美国庄成聚合物公司 (SC Johnson Polymer) 的苯丙乳液SCX™ 2550, 加入2%的Butyl Propasol® (丙二醇单丁醚, 陶氏化学) 作为凝聚剂, 采用刷涂法把涂料涂刷于经磷化处理的钢板上。涂层在121℃时烘烤20分钟并在23℃/相对湿度50%下进一步固化7天。

含有2%环氧基硅烷的Joncryl[®]95涂膜的耐MEK性能

固化温度	MEK双向擦洗		
	对照组 (不含硅烷)	KH-567 乳液	KH-560 (纯)
121℃	7	182	241
23℃	8	19	57

先按表中所示的温度烘烤20分钟，然后在室温和50%的相对湿度下再固化7天。
美国庄成聚合物公司 (SC Johnson Polymer) 的木器漆用水性丙烯酸乳液

含有3%乳化的硅烷SiLink™ KH-567的羧基丙烯酸乳液 室温固化后的性能

试验类型	室温固化时间			
	4小时	3天	7天	10天
没有添加剂				
铅笔硬度	<5B	2B	2B	2B
耐MEK性	18	8	21	7
加有硅烷乳液				
铅笔硬度	<5B	2B	3B	3B
耐MEK性	17	37	74	85

本研究采用美国庄成聚合物公司 (SC Johnson Polymer) 的苯丙乳液SCXTM 2550, 加入2%的二乙二醇丁醚, 基材为铝板。

含有3%乳化的硅烷SiLink™ KH-567的羧基丙烯酸乳液 在115°C烘烤10分钟固化后的性能

试验类型	固化时间			
	4小时	3天	7天	10天
没有添加剂				
铅笔硬度	2B	2B	2B	F
耐MEK性	19	19	17	10
加有硅烷乳液				
铅笔硬度	2B	2B	H	HB
耐MEK性	>400	>400	>400	>400

本研究采用美国庄成聚合物公司 (SC Johnson Polymer) 的苯丙乳液SCXTM 2550, 加入2%的二乙二醇丁醚, 基材为铝板。

含有和不含有环氧基硅烷的Rhoplex® CL-105乳液的涂层性能

环氧基硅烷类型	环氧对羧基的比例（当量比）			
	0/0	0.27/1.0	0.75/1.0	1.0/1.0
<u>室温固化7天</u>				
KH-560				
MEK双向擦洗	28	50	146	>400
KH-567				
MEK双向擦洗	--	50	>400	346
耐划伤性				
拇指甲	刮伤	没有刮伤	没有刮伤	没有刮伤
弹性	脆性	脆性	弹性	弹性
铅笔硬度	H	2H	H	H

本研究采用美国罗门哈斯公司（Rohm and Haas）的木器漆用水性丙烯酸乳液RHOPLEX™ CL-105，室温固化7天。

用硅烷SiLink™ KH-567和催化剂增强的 丙烯酸涂层的抗MEK性能

试验	先在66°C烘烤15分钟，然后室温固化		
	4小时	3天	7天
加有3%硅烷乳液			
铅笔硬度	B	B	B
MEK双向擦洗	33	30	149
加有3%硅烷乳液和1% 2-乙基-4-甲基咪唑⁽¹⁾			
铅笔硬度	B	B	B
MEK双向擦洗	21	219	>400
加有3%硅烷乳液和1%N,N二甲基苯胺⁽²⁾			
铅笔硬度	B	B	B
MEK双向擦洗	26	68	192

本研究采用美国罗门哈斯公司 (Rohm and Haas) 的木器漆用水性丙烯酸乳液RHOPLEX™ CL-204，室温固化7天。

用硅烷SiLink™ KH-560和硅烷SiLink™ KH-567 交联的 聚氨酯-丙烯酸杂合物涂膜¹的性能

试验	0%	环氧硅烷添加剂 (%)		
		3% KH-560	5% KH-560	3% KH-567
室温固化7天:				
铅笔硬度	H	H	2H	H
异丙醇擦洗 ²	200	280	>1300	250
先在121℃烘烤20分钟, 然后室温固化7天:				
铅笔硬度	H	H	H	F
异丙醇擦洗 ²	260	>1300	>1300	370

1. Flexthane 620: 聚氨酯-丙烯酸杂合聚合物, 来自空气化学。 2. 抗异丙醇能力是指浸过异丙醇的干酪布(一种粗布)包好的锤子向试样擦洗, 直到暴露出铝表面为止的双向擦洗次数。

用硅烷SiLink™ KH-560 增强的聚氨酯-丙烯酸杂合物涂膜¹ 加和不加催化剂的性能

抗异丙醇能力 ²	环氧硅烷添加剂 (%)		
	0%	3%	3%+1%催化剂 ³
室温固化			
1 天	-	100	420
2 天	-	280	810
3 天	-	330	1280
4 天	-	680	1600
7 天	70	1900	>2000

1. Flexthane 620: 聚氨酯-丙烯酸杂合聚合物, 来自空气化学。 2. 抗异丙醇能力是指浸过异丙醇的干酪布 (一种粗布) 包好的锤子向试样擦洗, 直到暴露出铝表面为止的双向擦洗次数。
3. 2,4,6-三(二甲氨基甲基)苯酚, 空气化学公司 (Air Products & Chemicals) 产品。

用硅烷SiLink™ KH-567 增强的聚氨酯-丙烯酸杂合物涂膜¹ 加和不加催化剂的性能

抗异丙醇能力 ²	环氧硅烷添加剂 (%)		
	0%	3%	3%+1%催化剂 ³
室温固化			
1 天	-	110	600
2 天	-	240	1680
7 天	60	1400	>3000

1. Flexthane 620: 聚氨酯-丙烯酸杂合聚合物, 来自 空气化学 。 2. 抗异丙醇能力是指浸过异丙醇的干酪布 (一种粗布) 包好的锤子向试样擦洗, 直到暴露出铝表面为止的双向擦洗次数。

3. 2,4,6-三(二甲氨基甲基)苯酚, 空气化学公司 (Air Products & Chemicals) 产品。

在丙烯酸乳液和聚氨酯分散体中使用环氧硅烷时推荐的催化剂

硅烷	丙烯酸 单组份	催 化 剂		
		丙烯酸 双组份	聚氨酯 单组份	聚氨酯 双组份
SiLink™ KH-567	无需催化剂	EMI-24	NA	NA
SiLink™ KH-560	NA	无需催化剂	NA	Ancamine K54
SiLink™ KH-578	--	--	EMI-24	--

催化剂的添加量为树脂重量的1%，边搅拌边加入硅烷偶联剂，然后再加入催化剂。使用20%的氨类催化剂的水溶液以便于与体系相容。



结论

- 环氧基硅烷同氢活性聚合物反应，可改善耐溶剂性，耐醇性和耐水性，改善附着力和硬度。
- 环脂肪环氧硅烷/羧基化聚合物分散体可得到贮存稳定性好的单组份体系。
- 缩水甘油醚氧基硅烷在双组份体系中有效。
- 对于低温应用可通过选择催化剂来加快固化反应。
- 可固化乳液适用于木材和工业涂料，建筑涂料，胶粘剂和密封剂和纺织上。