



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106715535 B

(45)授权公告日 2020.01.17

(21)申请号 201580051601.8

A·邦萨尔

(22)申请日 2015.09.23

(74)专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

(65)同一申请的已公布的文献号

利商标事务所 11038

申请公布号 CN 106715535 A

代理人 刘学媛

(43)申请公布日 2017.05.24

(51)Int.Cl.

(30)优先权数据

C08L 63/00(2006.01)

62/055,313 2014.09.25 US

C08G 18/58(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

C08G 59/14(2006.01)

2017.03.24

C07F 7/18(2006.01)

C09D 163/00(2006.01)

(86)PCT国际申请的申请数据

(56)对比文件

PCT/US2015/051732 2015.09.23

US 5019607 A, 1991.05.28,

(87)PCT国际申请的公布数据

US 7803958 B2, 2010.09.28,

W02016/049192 EN 2016.03.31

US 3327016 A, 1967.06.20,

(73)专利权人 瀚森公司

WO 2014129877 A1, 2014.08.28,

地址 美国俄亥俄

US 6071990 A, 2000.06.06,

专利权人 迈图新材料集团

WO 2014066041 A2, 2014.05.01,

(72)发明人 A·尼基坚科 M·平诺

审查员 张旭

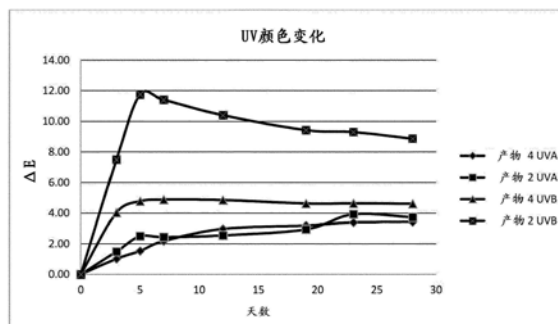
权利要求书3页 说明书34页 附图4页

(54)发明名称

硅烷官能化的化合物及其组合物

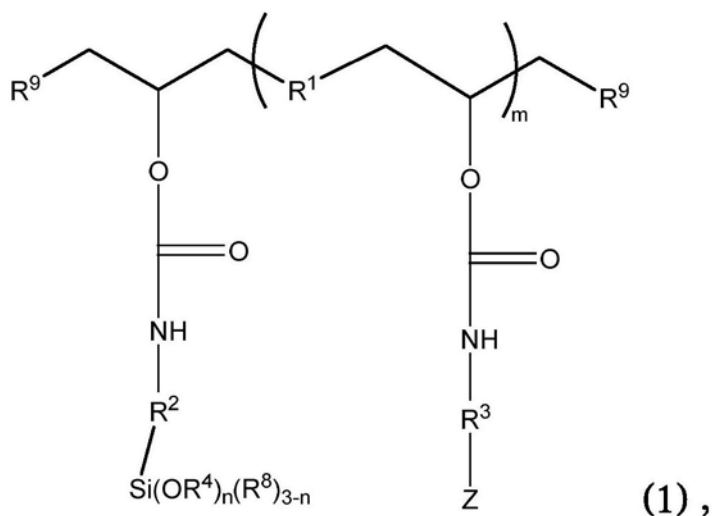
(57)摘要

提供了包括硅烷官能化的化合物的组合物。在一个实施方案中,所述硅烷官能化的化合物包括具有从骨架悬垂或充当末端封闭基团的硅烷官能基团的环氧树脂衍生的骨架。可以将包括硅烷官能化的化合物的组合物用于各种应用,包括涂料制剂、粘合剂制剂、复合材料及其组合。



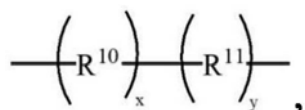
1. 组合物,其包含

(i) 具有式 (1) 的硅烷官能化的化合物和 (ii) 催化剂、聚合物树脂或二者:



其中

R^1 各自独立地选自饱和的或不饱和的、具有至多30个碳原子的直链、支化或环状脂族基团,具有3至30个碳原子的杂环基团,和具有6至30个碳原子的芳族基团,其中 R^1 具有至少一个杂原子并且具有下式:



其中, R^{10} 为3至30个碳原子的环状脂族基团或杂环基团或芳族基团; R^{11} 为1至30个碳原子的直链或支化的亚烷基,或者为1至30个碳原子并且具有至少一个杂原子的直链或支化的亚烷基, x 为0至20, y 为0至20,并且其中 R^1 具有至少非零的 x 或非零的 y ,或者非零的 x 和非零的 y 二者;

R^2 和 R^3 各自独立地为具有1至30个碳原子的二价烷基、具有3至30个碳原子的二价环烷基或具有6至30个碳原子的二价芳基;

R^4 为具有1至8个碳原子的烷基,

R^8 为具有1至10个碳原子的烷基;

R^9 为具有通式 $\text{---N}(\text{R}^5\text{D})_a(\text{R}^6\text{D})_b$ 的基团,其中 R^5 和 R^6 独立地为苯基或式 $(\text{---CHR}^{13}\text{---})_f$,其中 f 为1至20,和 R^{13} 为氢或1至10个碳原子的烃基, D 为氢原子或 $\text{---O}(\text{CO})\text{NH---R}^3\text{---Z}$ 基团, a 为0至2和 b 为0至2,其中 a 或 b 之一为非零的数, Z 为氢原子或 $\text{Si}(\text{OR}^4)_n(\text{R}^8)_{3-n}$ 基团,其中 n 为1至3;

Z 各自独立地为氢原子或 $\text{Si}(\text{OR}^4)_n(\text{R}^8)_{3-n}$ 基团,

m 大于或等于1; n 为1至3,条件是其中硅烷官能化的化合物不含羟基。

2. 根据权利要求1所述的组合物,其中所述硅烷官能化的化合物占组合物的重量%计的5重量%至80重量%的量。

3. 根据权利要求1所述的组合物,其中当存在催化剂时,所述催化剂为金属有机化合物。

4. 根据权利要求1所述的组合物,其中当存在催化剂时,所述催化剂占组合物的0.01重量%至10重量%。

5. 根据权利要求1所述的组合物,其中所述聚合物树脂包括选自以下的物质:胺树脂、环氧树脂、聚二甲基硅氧烷树脂、丙烯酸系树脂、其它有机官能化的聚硅氧烷树脂、聚酰亚胺树脂、氟碳树脂、苯并环丁烯树脂、氟化的聚烯丙基醚、聚酰胺树脂、聚酰亚胺基酰胺树脂、苯酚甲酚树脂、芳族聚酯树脂、聚亚苯基醚(PPE)树脂、双马来酰亚胺树脂、氟树脂及其组合。

6. 根据权利要求5所述的组合物,其中所述组合物还包括含胺的固化剂、含酰胺的固化剂或二者,其中每种固化剂具有一个或多个活性氢原子。

7. 根据权利要求6所述的组合物,其中如果存在固化剂,则所述固化剂占所述组合物的0.1重量%至2重量%。

8. 根据权利要求1所述的组合物,其中所述组合物还包括溶剂。

9. 根据权利要求1所述的组合物,其中所述组合物还包括无机填料,额外的阻燃剂,染料,颜料,表面活性剂,流动控制剂及其组合。

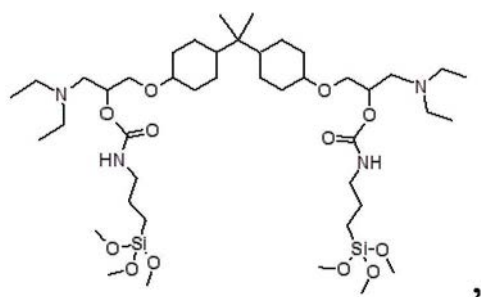
10. 根据权利要求1所述的组合物,其中m为1。

11. 根据权利要求1所述的组合物,其中所述硅烷官能化的化合物具有350至500,000的重均分子量。

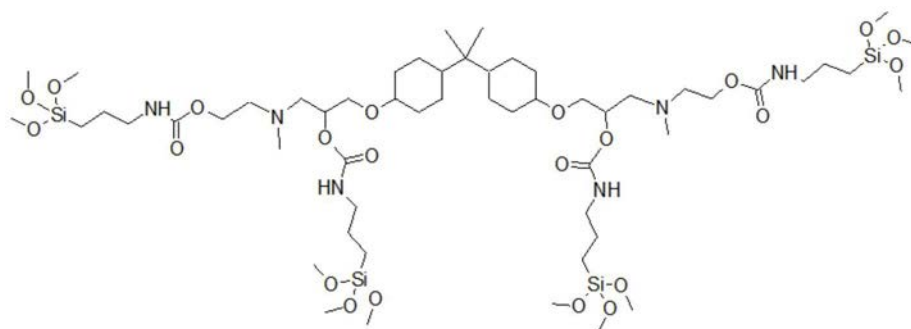
12. 根据权利要求1所述的组合物,其中R¹衍生自由间苯二酚、邻苯二酚、氢醌、双酚、双酚A、双酚AP(1,1-双(4-羟基苯基)-1-苯基乙烷)、双酚F、双酚K、4,4'-氧代二苯酚、4,4'-二羟基二苯甲酮、4,4'-二羟基联苯、4,4'-二羟基- α -甲基茈及其组合衍生的基团。

13. 根据权利要求1所述的组合物,其中R⁹为二乙基氨基。

14. 根据权利要求1所述的组合物,其中所述硅烷官能化的化合物为:



或



15. 根据权利要求1所述的组合物,其中所述硅烷官能化的化合物由包括以下的方法形成:

(a) 采用仲胺将环氧树脂的缩水甘油基单元开环,和

(b) 使在前一步骤(a)中形成的羟基与(烷氧基甲硅烷基)烷基异氰酸酯反应,所述(烷

氧基甲硅烷基)烷基异氰酸酯单独地或者与含非甲硅烷基的异氰酸酯一起混合使用。

16. 根据权利要求15所述的组合物,其中所述硅烷官能化的化合物由包括以下的方法形成:(a)采用双官能反应物使环氧树脂扩链以提供包括从环氧树脂衍生的骨架悬垂的仲羟基的扩链的环氧树脂;(b)使形成的羟基与可以或可以不包含硅烷基团的异氰酸酯反应;(c)采用官能团使末端环氧基团开环,和(d)将形成的羟基用包含硅烷的异氰酸酯官能化。

17. 根据权利要求1所述的组合物,其中具有式(1)的硅烷官能化的化合物包含至少一个Z基团,所述Z基团为氢原子。

硅烷官能化的化合物及其组合物

[0001] 相关申请数据

[0002] 本申请要求于2014年9月25日提交的美国临时申请第62/055,313号的权益,通过引用将所述申请的全部内容引入本文。

发明领域

[0003] 本发明涉及硅烷官能化的化合物,其包括衍生自环氧树脂骨架的硅烷官能化的化合物。硅烷官能化的化合物包括具有从骨架悬垂或充当封闭基的硅烷基团的环氧树脂衍生的骨架。本发明还涉及包括所述硅烷官能化的化合物的组合物,可以将其用于许多应用。

背景技术

[0004] 本领域中已知的许多高性能的涂料、粘合剂和密封剂包括基于环氧化物、环氧基硅氧烷、丙烯酸酯硅氧烷、聚氨酯、多元醇、丙烯酸酯和聚酯的树脂体系。这些体系通常作为两个单独的组分(2K)供应,其中一个组分为树脂且另一个组分为固化剂,在邻近施用前将所述组分混合。

[0005] 将这些树脂体系用于许多应用,包括涂料、粘合剂、层合体和复合材料。将2K树脂体系用于各种功能和装饰应用,包括地下管道和钢筋的耐腐蚀涂层、电绝缘涂层、设备涂层和汽车部件的罩面漆。这些涂层提供良好的粘合性、硬度和抗冲击性以及对各种化学和腐蚀性环境的保护。然而,这些涂层在暴露至UV辐射、风化或在热、湿条件下使用时可能显示出性能损失。

[0006] 存在对提供显示出合适的性质(包括,但不限于柔韧性、抗冲击性、易于清洁、优异的粘合性、耐候性及其组合)的树脂组合物的需要。

[0007] 此外,2K体系必须与抛弃的任何未使用的部分混合之后不久使用,导致不足的加工和使用。本领域中还存在着对提供可以无需事先混合而使用的单组分(1K)树脂组合物的需求,所述组合物具有超常的耐化学性和耐久性。

[0008] 发明简述

[0009] 本发明提供了硅烷官能化的化合物,所述化合物包括衍生自环氧树脂骨架的硅烷官能化的化合物,其在本文中也可以被称为“硅烷官能化的衍生物”。本发明还提供了包括这样的硅烷官能化的化合物的组合物。所述化合物和组合物适合用于许多应用,包括但不限于,用于涂料、底漆、粘合剂、电子材料、复合材料及其组合。

[0010] 在一个方面,本发明提供了硅烷官能化的环氧树脂衍生物,其包括具有用亲核体开环的环氧基的缩水甘油醚单元的环氧骨架和从所形成的骨架悬垂的硅烷基团。在一个实施方案中,包括硅烷官能基团的悬垂基团通过到衍生自环氧基的缩水甘油醚单元开环的悬垂羟基的连接子连接至环氧基骨架。

[0011] 在一个实施方案中,亲核体包括胺。

[0012] 在一个实施方案中,悬垂基团包括烷氧基硅烷。在一个实施方案中,悬垂基团包括(烷氧基硅烷)烷基氨基甲酸酯并且经由(烷氧基硅烷)烷基异氰酸酯与衍生自环氧基的缩

水甘油醚单元开环的悬垂羟基的反应引入。

[0013] 在一个实施方案中,包括硅烷官能基团的悬垂基团连接至用于缩水甘油基醚单元开环的亲核体。

[0014] 在一个实施方案中,亲核体包括烷氧基硅烷官能化的胺。

[0015] 在一个方面,本发明提供了硅烷官能化的环氧树脂化合物,其包含环氧基团和从环氧基骨架悬垂的硅烷基团二者。经由包括二价连接基分子的扩链反应形成环氧基骨架。所述连接基通过缩水甘油基醚单元开环连接两个或多个环氧基分子。在一个实施方案中,包括硅烷官能基团的悬垂基团通过到沿着衍生自环氧基缩水甘油基醚单元开环的环氧基骨架的悬垂羟基的连接子连接至环氧基骨架。

[0016] 在一个方面,扩链的环氧树脂化合物经历采用亲核体的末端缩水甘油基醚单元的开环并形成扩链的环氧树脂衍生物。在一个实施方案中,包括硅烷官能基团的悬垂基团通过到衍生自缩水甘油基醚开环的悬垂羟基的连接子连接至环氧基骨架。

[0017] 在一个实施方案中,硅烷官能化的环氧树脂和环氧树脂衍生物基本上不含任何残余羟基。

[0018] 在一个实施方案中,硅烷官能化的环氧树脂化合物和环氧树脂衍生物包含(烷氧基硅烷)烷基氨基甲酸酯和非硅烷基化的氨基甲酸酯悬垂基团二者。

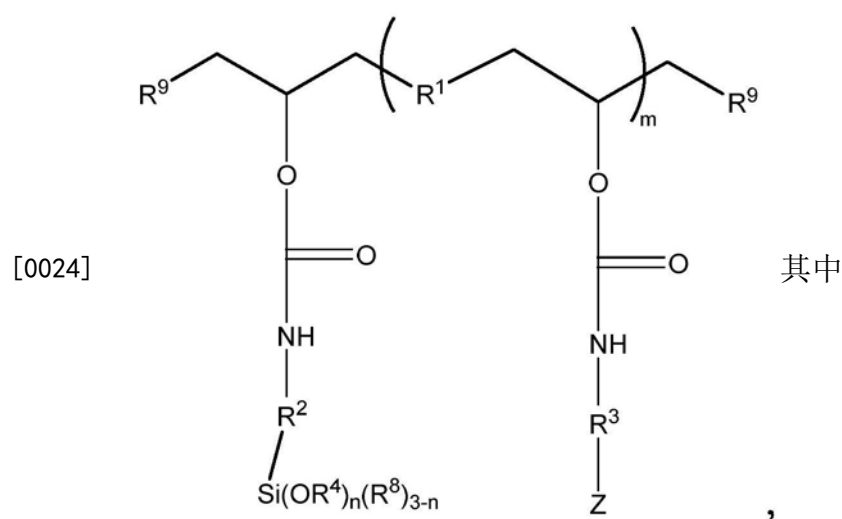
[0019] 在一个实施方案中,烷氧基硅烷和(烷氧基硅烷)烷基氨基甲酸酯的烷基组成部分独立地包括1至10个碳原子。

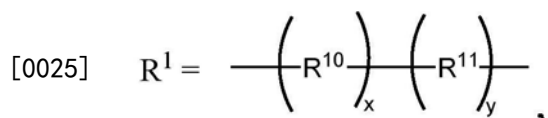
[0020] 在一个实施方案中,所述化合物具有约350至约500,000的重均分子量。

[0021] 在另一方面,本发明提供了形成硅烷官能化的化合物的方法,包括:(a)采用合适的双官能反应物使环氧树脂扩链以提供包括从环氧树脂骨架悬垂的仲羟基的扩链的环氧树脂;和(b)将包含硅烷的化合物接枝至环氧基骨架的悬垂羟基。

[0022] 在一个实施方案中,所述方法包括用包括烷氧基硅烷的仲胺将硅烷官能化的化合物封闭。

[0023] 在一个实施方案中提供了组合物,所述组合物包括具有下式的硅烷官能化的化合物和任选的催化剂、固化剂或二者:

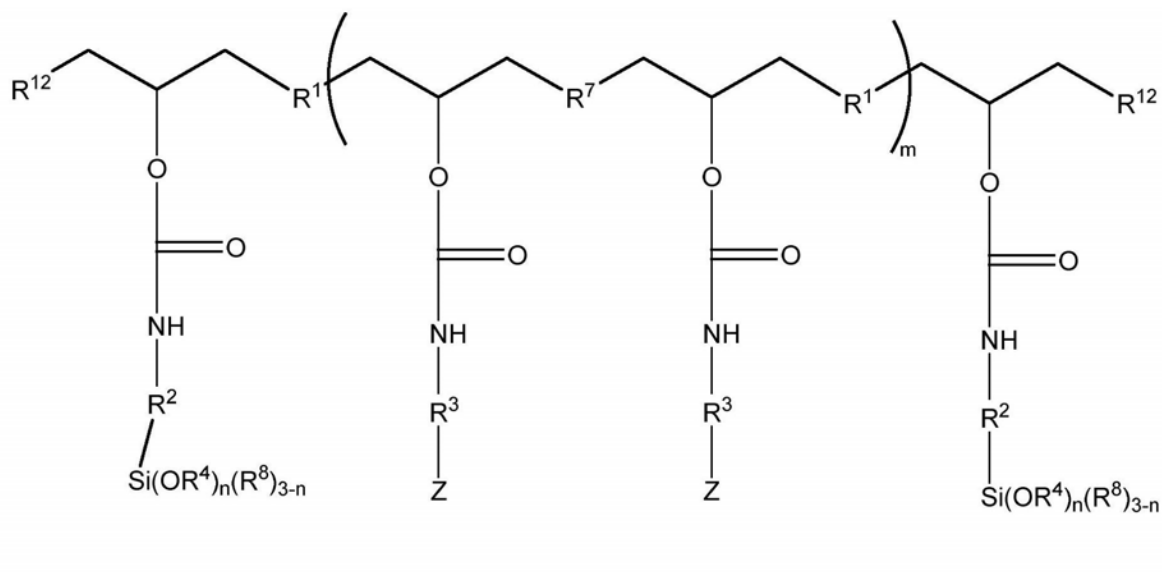




[0026] 其中,m大于或等于1,x为0至20,y为0至20, R^2 和 R^3 独立地包括烷基、环烷基或芳基,其具有1至30个碳原子, R^4 为具有1至8个碳原子的烷基, R^8 为具有1至10个碳原子的烷基, R^9 包括选自氨基、羟基、羧基或硫醇基的亲核体单元, R^{10} 为3至30个碳原子的环状组成部分, R^{11} 包括1至30个碳原子的脂族组成部分,Z包括氢原子或 $Si(OR^4)_n(R^8)_{3-n}$ 基团,其中n包括0.1至3。

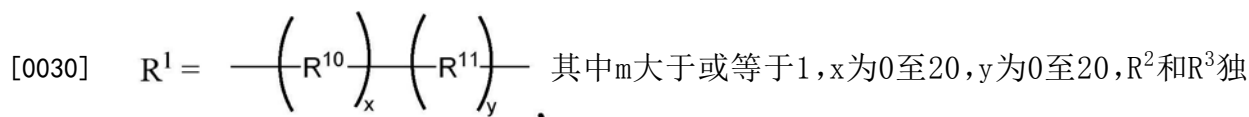
[0027] 在一个实施方案中提供了组合物,所述组合物包括具有下式的硅烷官能化的化合物和任选的催化剂、固化剂或二者:

[0028]



,

[0029] 其中



立地包括烷基、环烷基或芳基,其具有1至30个碳原子, R^4 为具有1至8个碳原子的烷基, R^8 为具有1至10个碳原子的烷基, R^7 包括双酚、双硫醇、二羧酸、双仲胺或伯胺, R^{10} 为3至30个碳原子的环状组成部分, R^{11} 包括1至30个碳原子的脂族组成部分, R^{12} 包括式 $N(R^5D)_a(R^6D)_b$,其中 R^5 和 R^6 可以各自独立地为苯基,与异氰酸酯硅烷反应的甲基乙醇胺,或具有式 $(-CHR^{13}-)_f$,其中f为1至20,和 R^{13} 为氢或1至10个碳原子的烃基,D为氢原子或 $-O(CO)NH-R^3-Z$ 基团,和a为0至2和b为0至2,其中a或b之一为非零的数,Z包括氢原子或 $Si(OR^4)_n(R^8)_{3-n}$ 基团,其中n包括0.1至3。

[0031] 附图详述

[0032] 以下是附图简述,其中同样的编号表示同样的要素。

[0033] 图1是阐释随时间流逝的UV颜色变化的图表;

[0034] 图2是阐释随时间流逝的光泽度(60°)变化的图表;

[0035] 图3是阐释随时间流逝的产品6的UVB颜色和光泽度保留的图表;

[0036] 图4是阐释随时间流逝的491-7UVB颜色和光泽度的图表;

[0037] 图5是阐释随时间流逝的产品17的UVB颜色和光泽度保留的图表;

[0038] 图6是阐释随时间流失的产品29的UVB颜色和光泽度的图表;

[0039] 图7是阐释随时间流逝的产品30的UVB颜色和光泽度保留的图表。

[0040] 发明详述

[0041] 本发明提供了硅烷官能化的化合物,所述化合物包括衍生自环氧树脂的硅烷官能化的化合物,其在本文中也可被称为“硅烷官能化的衍生物”。本发明还提供了包括这样的硅烷官能化的化合物的组合物。

[0042] 硅烷官能化的化合物

[0043] 本发明的硅烷官能化的化合物包括环氧树脂衍生的骨架,其中至少一个从所述骨架悬垂的硅烷基团。可以将硅烷通过到悬垂的反应性羟基的连接子连接至骨架。

[0044] 悬垂羟基可以由骨架的缩水甘油基醚单元开环形成。悬垂羟基还可以在环氧树脂的扩链过程期间通过缩水甘油基醚单元开环形成。悬垂羟基可以由骨架的缩水甘油基醚单元通过含非羟基的亲核体(例如二乙胺)开环形成。额外的悬垂羟基可以由骨架的缩水甘油基醚单元通过含羟基的亲核体(例如二乙醇胺)开环形成。另外的悬垂羟基可以通过缩水甘油基醚单元在环氧树脂的扩链过程期间开环或通过亲核体(其例如可以为含羟基的胺)的羟基形成。

[0045] 可用于制备本发明的硅烷官能化的化合物的环氧树脂可以为饱和的或不饱和的、脂族、环脂族、芳族或杂环的并且可以包含悬垂的杂原子和官能团。环氧树脂还可以为单体的或聚合的。所使用的环氧树脂化合物可以为例如环氧树脂或环氧树脂的组合,其制备自表卤醇和酚或酚型化合物、制备自表卤醇和胺、制备自表卤醇和羧酸、制备自表卤醇和具有至少一个脂族或环脂族羟基的化合物或制备自不饱和化合物的氧化。

[0046] 在一个实施方案中,环氧树脂包括由表卤醇和酚或酚型化合物产生的那些树脂。酚型化合物包括每分子具有平均大于一个芳族羟基的化合物。酚型化合物的实例包括二羟基酚、联酚、双酚、卤代联酚、卤代双酚、氢化的双酚、烷基化的联酚、烷基化的双酚、三酚、酚醛树脂、酚醛清漆树脂(即酚和简单的醛,优选甲醛的反应产物)、卤代苯酚甲醛酚醛清漆树脂、取代的苯酚甲醛酚醛清漆树脂、酚烃树脂、取代的酚烃树脂、酚-羟基苯甲醛树脂、烷基化的酚-羟基苯甲醛树脂、烃-酚树脂、烃-卤代酚树脂、烃-烷基化的酚树脂,或它们的两种或多种的组合。

[0047] 在另一实施方案中,环氧树脂包括由表卤醇和双酚、卤代的双酚s,氢化的双酚、酚醛清漆树脂和聚亚烷基二醇或它们的两种或多种的组合产生的那些树脂。

[0048] 在另一实施方案中,环氧树脂包括由表卤醇和间苯二酚、邻苯二酚、氢醌、联酚、双酚A、双酚AP(1,1-双(4-羟基苯基)-1-苯基乙烷)、双酚F、双酚K、四溴双酚A、苯酚甲醛酚醛清漆树脂、烷基取代的酚醛树脂、酚-羟基苯甲醛树脂、甲酚-羟基苯甲醛树脂、二环戊二烯-酚树脂、二环戊二烯取代的酚树脂、四甲基联酚、四甲基-四溴联酚、四甲基三溴联酚、四氯双酚A、氢化的双酚A、1,4-环己二醇、1,4-环己烷二甲醇或其组合产生的那些树脂。

[0049] 环氧树脂的制备是本领域已知的。参见Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 第三版第9卷第267-289页。适合用于本发明的组合物的环氧树脂和它们的前体的实例包括还描述于例如美国专利第5,137,990和6,451,898号中,通过引用将其引入本

文。

[0050] 合适的环氧树脂组分的实例包括,但不限于可从Columbus,Ohio的Hexion Inc.商购获得的EPON™ Resins 825、826、828、862和1001。

[0051] 在另一实施方案中,环氧树脂包括由表卤醇和胺产生的那些树脂。合适的胺包括二氨基二苯基甲烷、氨基酚、二甲苯二胺、苯胺类等,或其两种或多种的组合。

[0052] 在另一实施方案中,环氧树脂包括由表卤醇和羧酸产生的那些树脂。合适的羧酸包括邻苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸、四氢邻苯二甲酸和/或六氢邻苯二甲酸、内次甲基四氢邻苯二甲酸、间苯二甲酸、甲基六氢邻苯二甲酸等或其组合。

[0053] 在另一实施方案中,环氧树脂包括由表卤醇和具有至少一个脂族或环脂族羟基的化合物产生的那些树脂。在该实施方案中,要理解的是这样的树脂组合物包含平均大于一个羟基。每分子具有至少一个脂族或环脂族羟基的化合物的实例包括脂族或环脂族醇、二醇、多元醇、聚醚二醇、聚醚三醇、聚醚四醇、其任意组合等。所述二醇或多元醇的实例包括,但不限于1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、新戊二醇、环己烷二甲醇、氢化的BPA、聚乙二醇、聚丙二醇、三羟甲基乙烷、三羟甲基丙烷及其混合物。脂族二醇的聚缩水甘油基醚的实例包括1,6-己二醇二缩水甘油基醚(HDDGE)和1,4-丁二醇二缩水甘油基醚(BDDGE)。商购可得的实例包括,但不限于HELOXY Modifier 32(聚(氧化丙烯)二醇的二缩水甘油基醚)、HELOXY Modifier 68(新戊二醇的二缩水甘油基醚)、HELOXY Modifier 67(1,4-丁二醇的二缩水甘油基醚)、HELOXY HD(1,6-己二醇的二缩水甘油基醚)和HELOXY Modifier 107(1,4-环己烷二甲醇的二缩水甘油基醚),全部可得自Hexion Inc.。

[0054] 在另一实施方案中,环氧树脂是指高级环氧树脂,其为如上文所描述的一种或多种环氧树脂组分与如上文所描述的一种或多种酚型化合物和/或一种或多种每分子具有平均大于一个脂族羟基的化合物的反应产物。替代性地,环氧树脂可以与羧基取代的烃反应,所述羧基取代的烃在本文中被描述为具有烃骨架,优选C₁-C₄₀烃骨架和一个或多个,优选大于一个且最优选两个羧基结构部分的化合物。所述C₁-C₄₀烃骨架可以为直链或支链烷烃或烯烃,任选包含氧。脂肪酸和脂肪酸二聚体属于有用的羧酸取代的烃。羧酸包括己酸、辛酸(caprylic acid)、癸酸、辛酸(octanoic acid)、可得自Hexion Inc.,Columbus,Ohio的VERSATIC™酸、癸酸、月桂酸、肉豆蔻酸、棕榈酸、硬脂酸、棕榈油酸、油酸、亚油酸、亚麻酸、芥子酸、十五烷酸、十七烷酸、花生酸及其二聚体。

[0055] 在另一实施方案中,环氧树脂为聚环氧化物与含多于一个异氰酸酯结构部分的化合物或多异氰酸酯的反应产物。优选地,在这样的反应中产生的环氧树脂为环氧基封端的聚噁唑烷酮。

[0056] 环氧树脂衍生的骨架可以为扩链的环氧基。扩链的环氧树脂和环氧基衍生的树脂可以通过双官能的环氧基物质与双官能的醇(二醇)、羧酸、异氰酸酯、酚、胺及其组合反应产生。在一个实施方案中,促进扩链的物质选自二醇,其包括但不限于,脂族二醇、环脂族二醇、聚醚二醇、芳族二醇、双酚衍生物芳族二醇及其组合。在一个实施方案中,所述二醇为双酚A。脂族和芳族二羧酸如琥珀酸、己二酸、壬二酸、十二烷二酸、二聚体、邻苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸及其组合也可以用于扩链反应。

[0057] 用于扩链的骨架的二醇可以衍生自短链二环氧化物。在一个实施方案中,所述二醇为氢化的双酚A的衍生物;采用过量的双异氰酸酯加速扩链,并将产生的异氰酸酯官能化

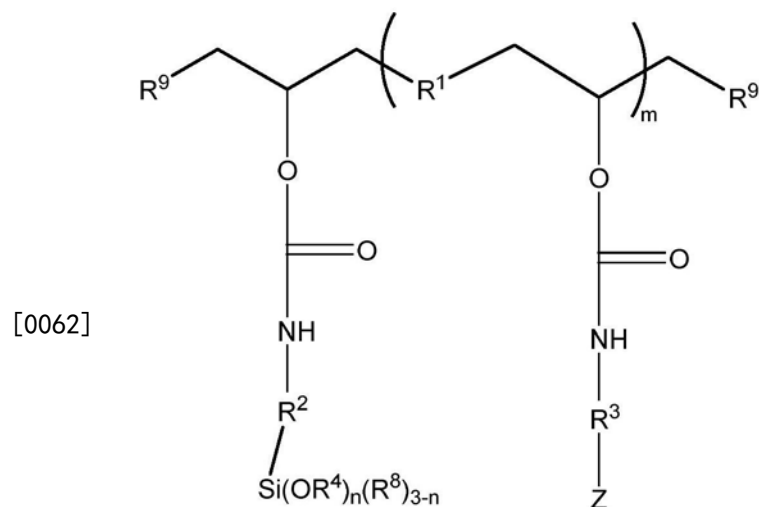
的扩链的环氧衍生物用(烷氧基硅烷基)烷基胺封闭。

[0058] 在用硅烷改性环氧化合物之前,可以将所述化合物末端处的环氧化物(二缩水甘油基醚基团)用特定目的或想要的用途所需的另一基团封闭。末端封闭所述化合物的合适的基团包括胺、氨基硅烷、氨基二硅烷、(例如双(γ -三乙氧基甲硅烷基丙基)胺)及其组合。氨基硅烷和氨基二硅烷可以包括烷氧基硅烷官能。

[0059] 硅烷官能基团从环氧树脂衍生的骨架悬垂并且可以按照特定目的或想要的用途的需要进行选择。硅烷官能可以包括一个或多个烷氧基单元(C-O-),以形成烷氧基硅烷。烷氧基硅烷的实例包括三甲氧基硅烷、三乙氧基硅烷、三丙氧基硅烷及其组合。硅烷官能基团可以通过与环氧基衍生的骨架的悬垂羟基反应的连接基团或结构部分连接至环氧基衍生的骨架。在一个实施方案中,硅烷官能化的环氧树脂或硅烷官能化的衍生物通过异氰酸基硅烷与环氧树脂或环氧基衍生的树脂反应来提供。合适的异氰酸基硅烷的实例是3-(烷氧基硅烷基)烷基异氰酸酯,其中所述烷氧基硅烷基和烷基可以包含1至10个碳原子。特别合适的异氰酸基硅烷包括但不限于,3-(三乙氧基硅烷基)丙基异氰酸酯。

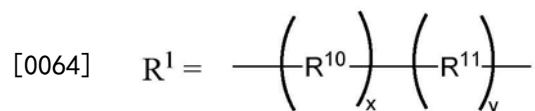
[0060] 本发明的硅烷官能化的化合物可以在最终官能化的化合物中包括零个、一个或多个悬垂羟基官能团。在一个实施方案中,硅烷官能化的化合物不含任何沿着环氧树脂衍生的骨架的悬垂羟基,如基本上全部悬垂羟基已经被包括硅烷基团或非甲硅烷化的异氰酸酯衍生物的悬垂基团官能化。

[0061] 在一个实施方案中,硅烷官能化的化合物可以由式1表示:



式 1

[0063] 其中



[0065] 在式1中, R^1 可以具有0至20如0.5至10和1至2.5的x,其中非零的x产生 R^{10} 环状组成部分,其可以为3至30个碳原子的碳环的或杂环的饱和、不饱和或芳族基团; R^1 可以具有0至20如0至10和0至2的y,其中非零的y产生 R^{11} 脂族组成部分,其中 R^{11} 包括1至30个碳原子;或 R^1 可以具有非零的x和非零的y二者,产生环状组成部分和脂族组成部分二者;和 R^1 具有至少

非零的x或至少非零的y。如果存在x和y二者,则y比x的摩尔比可以为0.01至50,如0.1至20,例如0.4至1。所述m大于或等于1或m为1至10或1至5或1至3。

[0066] 在式1中, R^2 和 R^3 独立地选自直链或支链的烷基、环烷基或芳基,其中烷基具有1至30个碳原子,如2至10个碳原子,例如3至5个碳原子,环烷基具有3至30个碳原子,如3至10个碳原子,例如3至6个碳原子,芳基具有6至30个碳原子,如6至10个碳原子。 R^9 为亲核体单元,选自氨基、羟基、羧基、硫醇基。

[0067] Z为氢原子或 $\text{Si}(\text{OR}^4)_n(\text{R}^8)_{3-n}$ 基团,其中 R^4 为具有1至8个碳原子,如1至5个碳原子,例如1至3个碳原子的烷基,具有3至8个碳原子的环烷基,或具有6至8个碳原子的芳基,n为0.1至3,如1至3,例如2至3,和 R^8 为具有1至10个碳原子,如2至5个碳原子,例如2至3个碳原子的烷基。

[0068] 在一个实施方案中, R^1 为饱和的或不饱和的、脂族、环脂族、芳族或杂环基团,其中脂族和杂环基团具有1至30个碳原子,如4至20个碳原子,例如6至16个碳原子;环脂族基团具有3至30个碳原子,如4至20个碳原子,例如6至16个碳原子;和芳族基团具有6至30个碳原子,如6至20个碳原子,例如6至16个碳原子;和 R^1 可以包含悬垂的杂原子。替代性地, R^1 为具有1至30个碳原子的直链或支链的烷基或具有3至30个碳原子的环脂族单元或具有6至30个碳原子的芳基单元。

[0069] 在一个实施方案中, R^1 可以选自间苯二酚、邻苯二酚、氢醌、双酚、双酚A、氢化的双酚A、1,4-环己二醇、1,4-环己烷二甲醇、双酚AP(1,1-双(4-羟基苯基)-1-苯基乙烷)、双酚F、双酚K、双酚M、4,4'-氧代二苯酚、4,4'-二羟基二苯甲酮、4,4'-二羟基联苯和4,4'-二羟基- α -甲基芪及其组合。 R^1 可以选自双酚A、氢化的双酚A、1,4-环己烷二甲醇、双酚F及其组合。最优选地, R^1 可以为双酚A、氢化的双酚A及其组合。

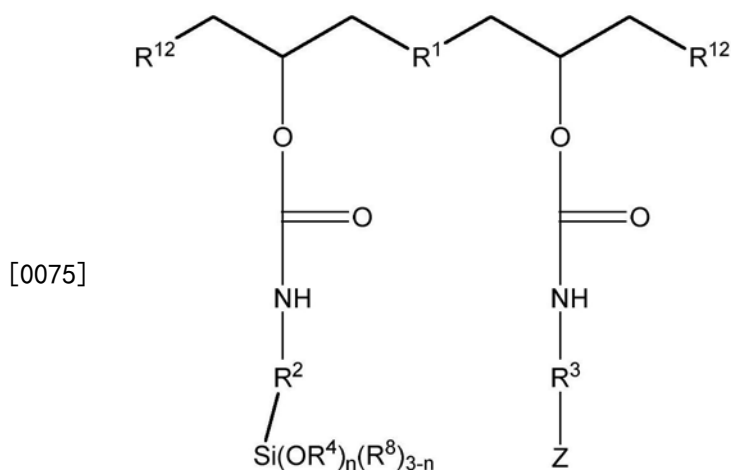
[0070] 在一个实施方案中, R^2 可以具有式 $R^2 = (-\text{CHR}^{13}-)_f$,其中f为1至20,如1至10,例如2-5,和 R^{13} 为氢或1至10个碳原子,如1至5个碳原子,例如1个碳原子的烃基。合适的 R^2 组成部分的实例包括正丙基、正丁基、正戊基和正己基及其组合,其中最优选的是正丙基或丁基。

[0071] 在一个实施方案中, R^3 可以为苯基组成部分或具有式 $R^3 = (-\text{CHR}^{14}-)_f$,其中f为1至20,如1至10,例如2-5,和 R^{14} 为氢或1至10个碳原子,如1至5个碳原子,例如1个碳原子的烃基。合适的 R^2 组成部分的实例包括乙基、丙基、戊基、己基、环己基、苯基、异丙基和丁基,优选包括乙基、丙基、戊基、己基、苯基和丁基,最优选的是乙基和苯基。

[0072] 在一个实施方案中, R^4 可以为乙二醇或具有式 $R^4 = (-\text{CHR}^{15}-)_f$,其中f为1至20,如1至10,例如2-5,和 R^{15} 为氢或1至10个碳原子,如1至5个碳原子,例如1个碳原子的烃基。合适的 R^4 组成部分的实例为甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基和乙二醇,优选包括甲基、乙基、异丙基和乙二醇,其中最优选的是甲基和乙基。

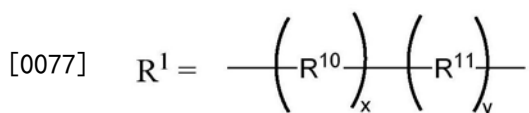
[0073] 在一个实施方案中, R^9 选自二乙胺、(2-甲基氨基)乙醇、二乙醇胺、吗啉和包含烷氧基硅烷结构部分的胺。包含烷氧基硅烷结构部分的胺可以包括 $\text{HN}-(\text{C}_3\text{H}_6\text{Si}(\text{OR}^2)_3)_2$,其中 $R^2 = (-\text{CHR}^{13}-)_f$,其中f为1至20,如1至10,例如2-5,和 R^{13} 为氢或1至10个碳原子,如1至5个碳原子,例如1个碳原子的烃基。包含烷氧基硅烷结构部分的胺的实例包括双(三甲氧基甲硅烷基丙基)胺、N-乙基-氨基异丁基三甲氧基硅烷及其组合。

[0074] 在一个实施方案中,当在式1中m=1时,硅烷官能化的化合物可以由式2表示:



式 2

[0076] 其中



[0078] 在式2中, R^1 可以具有0至20如0.5至10和1至2.5的x,其中非零的x产生 R^{10} 环状组成部分,其可以为3至30个碳原子的碳环的或杂环的饱和、不饱和或芳族基团; R^1 可以具有0至20如0至10和0至2的y,其中非零的y产生 R^{11} 脂族组成部分,其中 R^{11} 包括1至30个碳原子;或 R^1 可以具有非零的x和非零的y二者,产生环状组成部分和脂族组成部分二者;和 R^1 具有至少非零的x或至少非零的y。如果存在x和y二者,则y比x的摩尔比可以为0.01至50,如0.1至20,例如0.4至1。

[0079] 在式2中, R^2 和 R^3 独立地选自直链或支链的烷基、环烷基或芳基,其中烷基具有1至30个碳原子,如2至10个碳原子,例如3至5个碳原子,环烷基具有3至30个碳原子,如3至10个碳原子,例如3至6个碳原子,芳基具有6至30个碳原子,如6至10个碳原子。

[0080] R^{12} 为 R^9 的衍生物,和 R^{12} 由式 $N(R^5D)_a(R^6D)_b$ 表示,其中 R^5 和 R^6 可以各自独立地为苯基、与异氰酸酯硅烷反应的甲基乙醇胺,或具有式 $R=(-CHR^{13}-)_f$,其中f为1至20,如1至10,例如2-5, R^{13} 为氢或1至10个碳原子,如1至5个碳原子,例如1个碳原子的烃基,D为氢原子或 $-O(CO)NH-R^3-Z$ 基团,和a为0至2,如0.5至1.5,例如0.9至1.1,b为0至2,如0.5至1.5,例如0.9至1.1,其中a和b之一为非零的数。合适的 R^5 和 R^6 组成部分的实例包括二苯氧基胺、二烷基胺、二甲胺、二乙胺、二丁胺、与异氰酸酯硅烷反应的甲基乙醇胺及其组合,其中最优选的是二甲胺、二乙胺、二丁胺和与异氰酸酯反应的甲基乙醇胺。

[0081] Z为氢原子或 $Si(OR^4)_n(R^8)_{3-n}$ 基团,其中 R^4 为具有1至8个碳原子,如1至5个碳原子,例如1至3个碳原子的烷基,具有3至8个碳原子的环烷基,或具有6至8个碳原子的芳基,n为0.1至3,如1至3,例如2至3,和 R^8 为具有1至10个碳原子,如2至5个碳原子,例如2至3个碳原子的烷基。

[0082] 在一个实施方案中, R^1 为饱和的或不饱和的、脂族、环脂族、芳族或杂环基团,其中脂族和杂环基团具有1至30个碳原子,如4至20个碳原子,例如6至16个碳原子;环脂族基团具有3至30个碳原子,如4至20个碳原子,例如6至16个碳原子;和芳族基团具有6至30个碳原子,如6至20个碳原子,例如6至16个碳原子;和 R^1 可以包含悬垂的杂原子。替代性地, R^1 为具

有1至30个碳原子的直链或支链的烷基或具有3至30个碳原子的环脂族单元或具有6至30个碳原子的芳基单元。

[0083] 在一个实施方案中, R¹可以选自间苯二酚、邻苯二酚、氢醌、双酚、双酚A、氢化的双酚A、1,4-环己二醇、1,4-环己烷二甲醇、双酚AP (1,1-双(4-羟基苯基)-1-苯基乙烷)、双酚F、双酚K、双酚M、4,4-氧代二苯酚、4,4'-二羟基二苯甲酮、4,4'-二羟基联苯和4,4'-二羟基- α -甲基茈及其组合。R¹可以选自双酚A、氢化的双酚A、1,4-环己烷二甲醇、双酚F及其组合。最优选地, R¹可以为双酚A、氢化的双酚A及其组合。

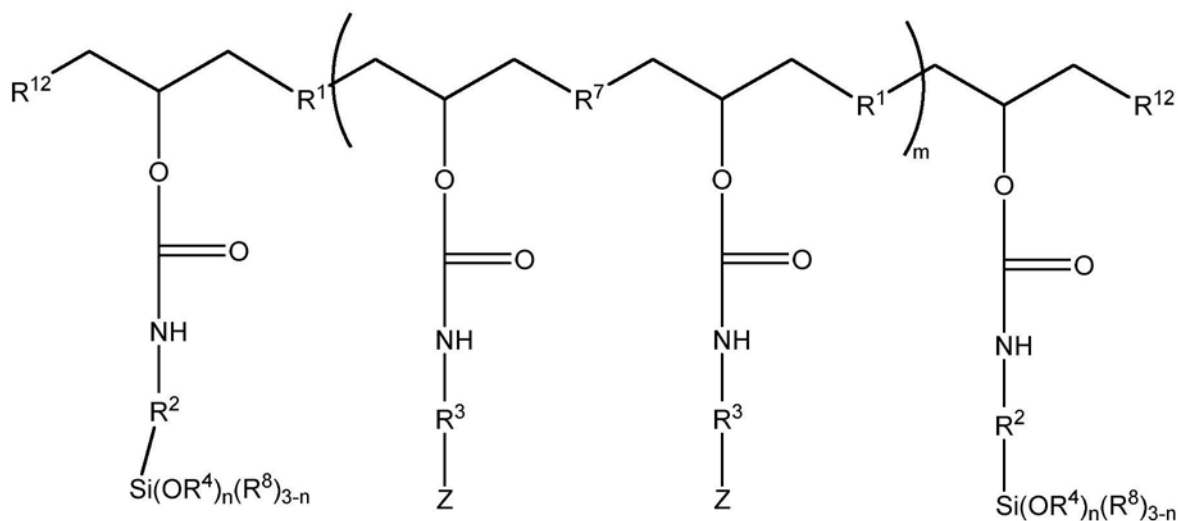
[0084] 在一个实施方案中, R^2 可以具有式 $R^2 = (-CHR^{13}-)_f$, 其中 f 为 1 至 20, 如 1 至 10, 例如 2-5, 和 R^{13} 为氢或 1 至 10 个碳原子, 如 1 至 5 个碳原子, 例如 1 个碳原子的烷基。合适的 R^2 组成部分的实例包括正丙基、正丁基、正戊基和正己基, 其中最优选的是正丙基或丁基。

[0085] 在一个实施方案中, R³可以为苯基组成部分或具有式R³ = (-CHR¹⁴-)_f, 其中f为1至20, 如1至10, 例如2-5, 和R¹⁴为氢或1至10个碳原子, 如1至5个碳原子, 例如1个碳原子的烷基。合适的R²组成部分的实例包括乙基、丙基、戊基、己基、环己基、苯基、异丙基和丁基, 优选包括乙基、丙基、戊基、己基、苯基和丁基, 其中最优选的是乙基和苯基。

[0086] 在一个实施方案中, R^4 可以为乙二醇或具有式 $R^4 = (-CHR^{15}-)_f$, 其中 f 为 1 至 20, 如 1 至 10, 例如 2-5, 和 R^{14} 为氢或 1 至 10 个碳原子, 如 1 至 5 个碳原子, 例如 1 个碳原子的烃基。合适的 R^4 组成部分的实例包括甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基和乙二醇, 优选包括甲基、乙基、异丙基和乙二醇, 其中最优选的是甲基和乙基。

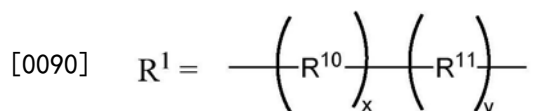
[0087] 替代性地,硅烷官能化的化合物可以由式3表示:

[0088]



式 3

[0089] 其中



[0091] 在式3中, R¹可以具有0至20如0.5至10和1至2.5的x, 其中非零的x产生环状组成部分, 其可以为3至30个碳原子的碳环的或杂环的饱和、不饱和或芳族基团; R¹可以具有0至20如0至10和0至2的y, 其中非零的y产生R¹ 脂族组成部分, 其中R¹¹包括1至30个碳原子; 或R¹可

以具有非零的x和非零的y二者,产生环状组成部分和脂族组成部分二者;和 R^1 具有至少非零的x或至少非零的y。如果存在x和y二者,则y比x的摩尔比可以为0.01至50,如0.1至20,例如0.4至1。所述m大于或等于1或m为1至10或1至5或1至3,和n为0.1至3,如1至3,例如2至3。

[0092] 在式3中, R^2 和 R^3 独立地选自直链或支链的烷基、环烷基或芳基,其中烷基具有1至30个碳原子,如2至10个碳原子,例如3至5个碳原子,环烷基具有3至30个碳原子,如3至10个碳原子,例如3至6个碳原子,芳基具有6至30个碳原子,如6至10个碳原子。

[0093] R^7 独立地选自双硫醇、二羧酸、双仲胺或伯胺。所述伯胺可以具有式 $C_{18}H_{39}N$ 或 $C_{16}H_{35}N$ 。所述仲胺可以为哌嗪或对称的二甲基乙二胺。

[0094] R^{12} 为 R^9 的衍生物,和 R^{12} 可以包括由式 $N(R^5C)_a(R^6C)_b$ 表示的胺基团,其中 R^5 和 R^6 可以各自独立地为苯基、与异氰酸酯硅烷反应的甲基乙醇胺,或具有式 $R = (-CHR^{13}-)_f$,其中f为1至20,如1至10,例如2-5,和 R^{13} 为氢或1至10个碳原子,如1至5个碳原子,例如1个碳原子的烷基,C为氢原子或 $-O(CO)NH-R^3-Z$ 基团,和a为0至2,如0.5至1.5,例如0.9至1.1,a为0至2,如0.5至1.5,例如0.9至1.1,其中a或b之一为非零的数。合适的 R^5 和 R^6 组成部分的实例包括二苯氧基胺、二烷基胺、二甲胺、二乙胺、二丁胺、与异氰酸酯硅烷反应的甲基乙醇胺、其组合,其中最优选的是二甲胺、二乙胺、二丁胺和与异氰酸酯硅烷反应的甲基乙醇胺。

[0095] Z为氢原子或 $Si(OR^4)_n(R^8)_{3-n}$ 基团,其中 R^4 为具有1至8个碳原子,如1至5个碳原子,例如1至3个碳原子的烷基,具有3至8个碳原子的环烷基或具有6至8个碳原子的芳基,n为0.1至3,如1至3,例如2至3,和 R^8 为1至10个碳原子,如2至5个碳原子,例如2至3个碳原子的烷基。

[0096] 在一个实施方案中, R^1 为饱和的或不饱和的、脂族、环脂族、芳族或杂环基团,其中脂族和杂环基团具有1至30个碳原子,如4至20个碳原子,例如6至16个碳原子;环脂族基团具有3至30个碳原子,如4至20个碳原子,例如6至16个碳原子;和芳族基团具有6至30个碳原子,如6至20个碳原子,例如6至16个碳原子;和 R^1 可以包含悬垂的杂原子。替代性地, R^1 为具有1至30个碳原子的直链或支链的烷基或具有3至30个碳原子的环脂族单元或具有6至30个碳原子的芳基单元。

[0097] 在一个实施方案中, R^1 可以选自间苯二酚、邻苯二酚、氢醌、双酚、双酚A、氢化的双酚A、1,4-环己二醇、1,4-环己烷二甲醇、双酚AP(1,1-双(4-羟基苯基)-1-苯基乙烷)、双酚F、双酚K、双酚M、4,4'-氧代二苯酚、4,4'-二羟基二苯甲酮、4,4'-二羟基联苯和4,4'-二羟基- α -甲基茈及其组合。 R^1 可以选自双酚A、氢化的双酚A、1,4-环己烷二甲醇、双酚F及其组合。最优选地, R^1 可以为双酚A、氢化的双酚A及其组合。

[0098] 在一个实施方案中, R^2 可以具有式 $R^2 = (-CHR^{13}-)_f$,其中f为1至20,如1至10,例如2-5,和 R^{13} 为氢或1至10个碳原子,如1至5个碳原子,例如1个碳原子的烷基。合适的 R^2 组成部分的实例包括正丙基、正丁基、正戊基和正己基,其中最优选的是正丙基或丁基。

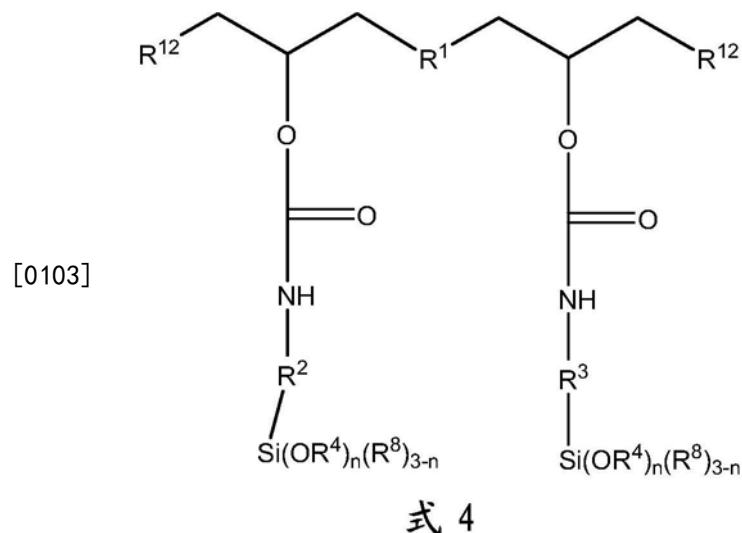
[0099] 在一个实施方案中, R^3 可以为苯基组成部分或具有式 $R^3 = (-CHR^{14}-)_f$,其中f为1至20,如1至10,例如2-5,和 R^{14} 为氢或1至10个碳原子,如1至5个碳原子,例如1个碳原子的烷基。合适的 R^2 组成部分的实例包括乙基、丙基、戊基、己基、环己基、苯基、异丙基和丁基,优选包括乙基、丙基、戊基、己基、苯基和丁基,其中最优选的是乙基和苯基。

[0100] 在一个实施方案中, R^4 可以为乙二醇或具有式 $R^4 = (-CHR^{15}-)_f$,其中f为1至20,如1至10,例如2-5,和 R^{15} 为氢或1至10个碳原子,如1至5个碳原子,例如1个碳原子的烷基。合适

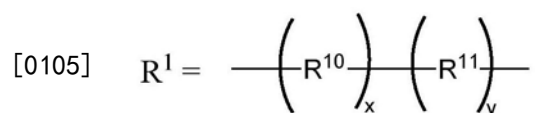
的 R^4 组成部分的实例包括甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基和乙二醇,优选包括甲基、乙基、异丙基和乙二醇,其中最优选的是甲基和乙基。

[0101] 在一个实施方案中, R^7 独立地选自双硫醇、二羧酸、双仲胺或伯胺。所述伯胺可以具有式 $C_{18}H_{39}N$ 或 $C_{16}H_{35}N$ 。所述仲胺可以为哌嗪或对称的二甲基乙二胺。

[0102] 在一个实施方案中,当在式3中 m 为零(0)时,硅烷官能化的化合物可以由式4表示:

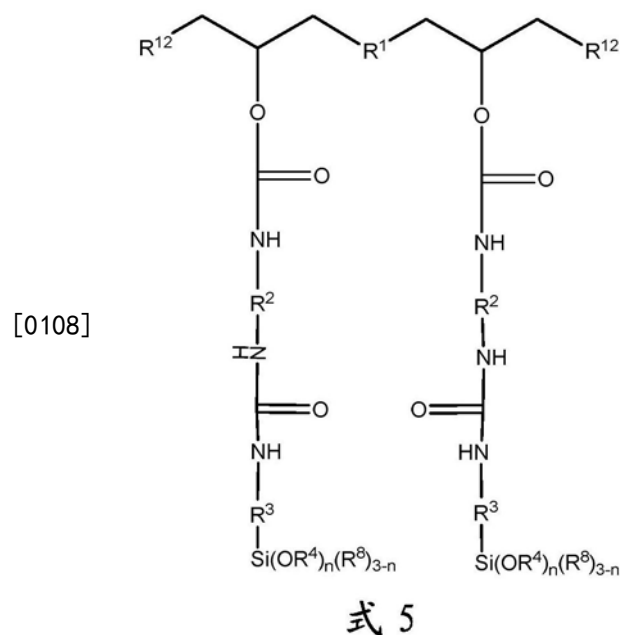


[0104] 其中



[0106] 其中所述 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^8 、 R^{10} 、 R^{11} 和 R^{12} 的值如上文对式3所定义。式4也可以衍生自式1,其中在式1中, m 为一(1), Z 为 $Si(OR^4)_n(R^8)_{3-n}$ 基团和 R^9 为本文中如 R^{12} 定义的氨基。

[0107] 在进一步的实施方案中,硅烷官能化的化合物可以由式5表示:

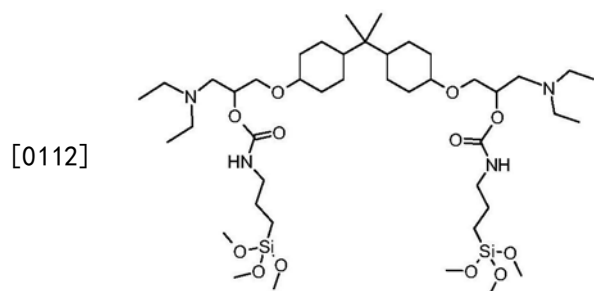


[0109] R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^8 和 R^{12} 的值如上文对式3所定义。

[0110] 在一个实施方案中,硅烷官能化的化合物可以具有约350至约500,000;约500至约

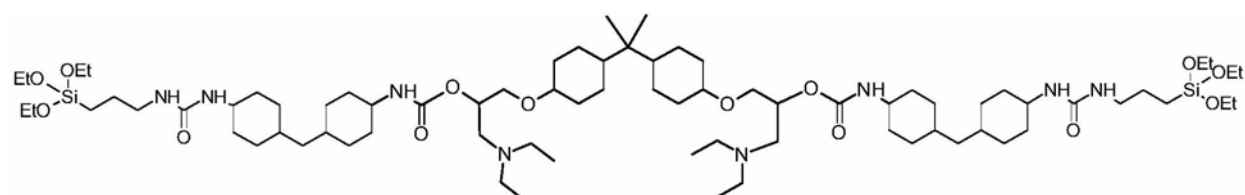
100,000;约1,000至约50,000;甚至约1,000至约5,000的重均分子量。在一个实施方案中,硅烷官能化的化合物可以具有约350至约50,000的重均分子量。此处如说明书和权利要求书其它地方那样,可以将数值合并以形成新的且未公开的范围。

[0111] 在一个实施方案中,硅烷官能化的化合物具有下式:

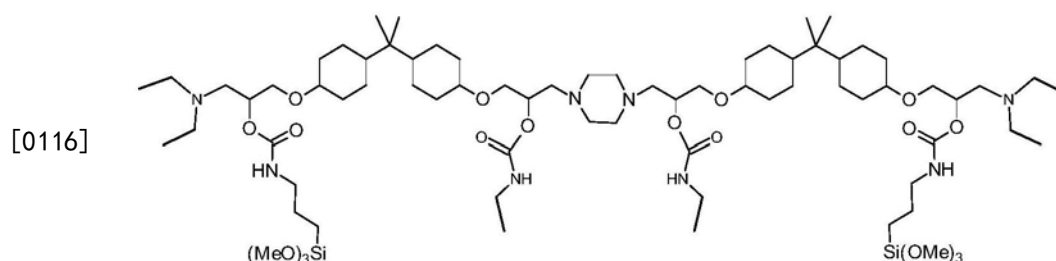


[0113] 在一个实施方案中,硅烷官能化的化合物具有下式:

[0114]

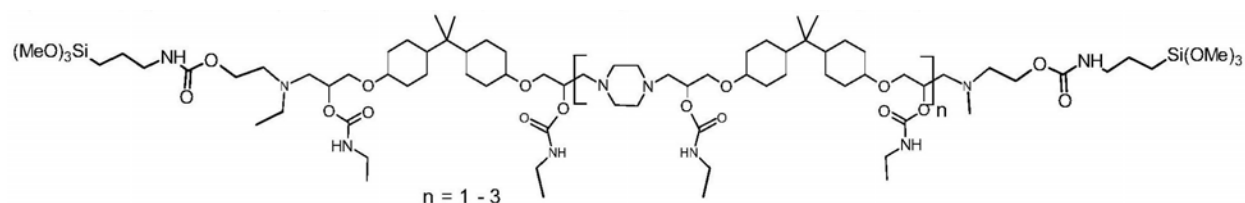


[0115] 在一个实施方案中,硅烷官能化的化合物具有下式:



[0117] 在一个实施方案中,硅烷官能化的化合物具有下式:

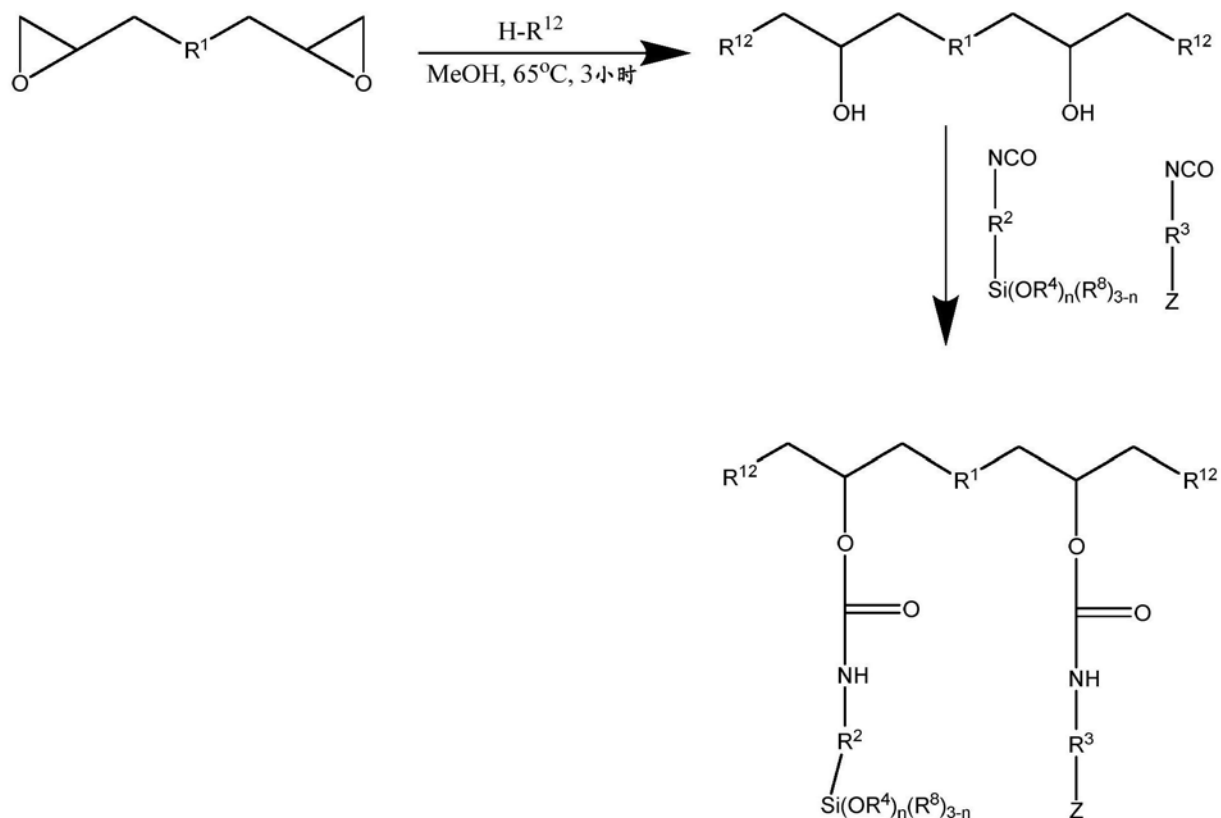
[0118]



[0119] 在一个实施方案中,硅烷官能化的化合物可以根据以下反应方案1通过如下形成:

(a) 采用仲胺将环氧基的缩水甘油基单元开环,和 (b) 使在前一步骤中形成的羟基与 (烷氧基硅烷) 烷基异氰酸酯反应,所述 (烷氧基硅烷) 烷基异氰酸酯可以单独地或与含非甲硅烷基的异氰酸酯一起混合使用:

[0120]



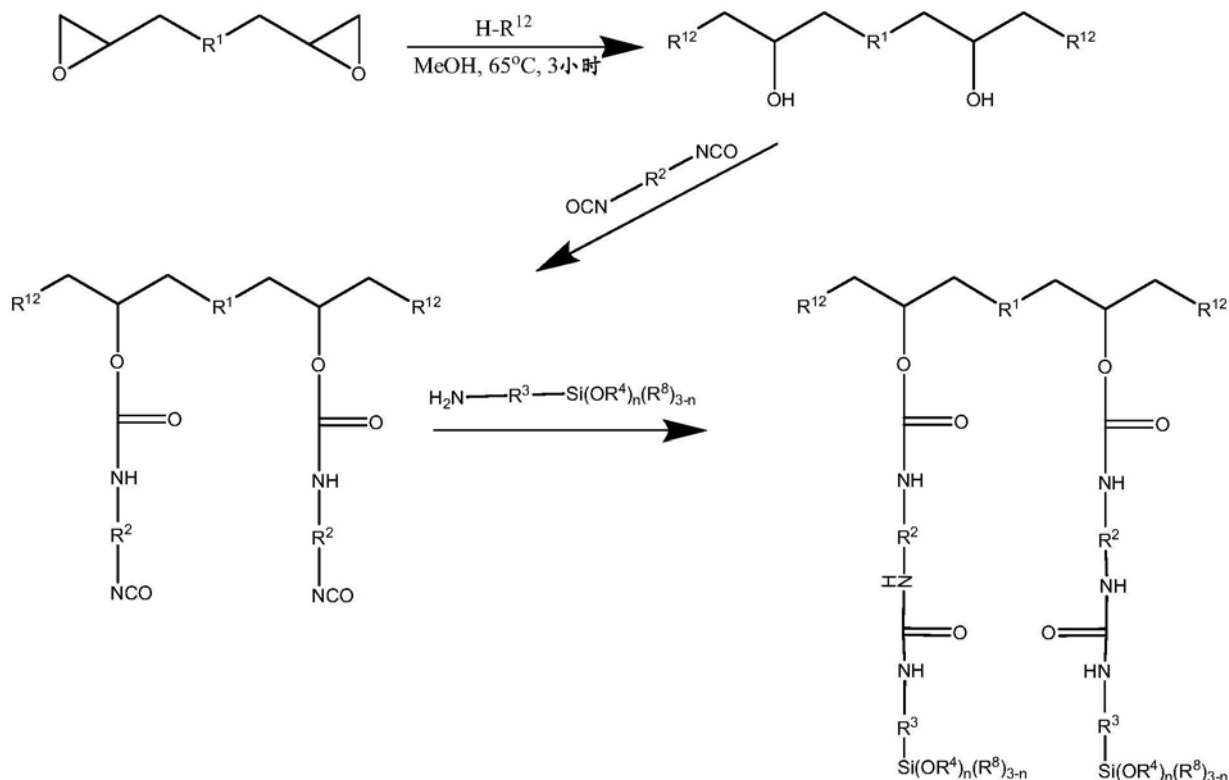
方案 1

[0121] 方案1的最终产物具有式2的结构。

[0122] 在一个实施方案中,硅烷官能化的化合物可以根据以下反应方案2通过如下形成:

(a) 采用仲胺将环氧基的缩水甘油基单元开环, (b) 采用双异氰酸酯使中间体扩链, 和 (c) 采用 (烷氧基甲硅烷基) 烷基胺封闭末端异氰酸基基团:

[0123]



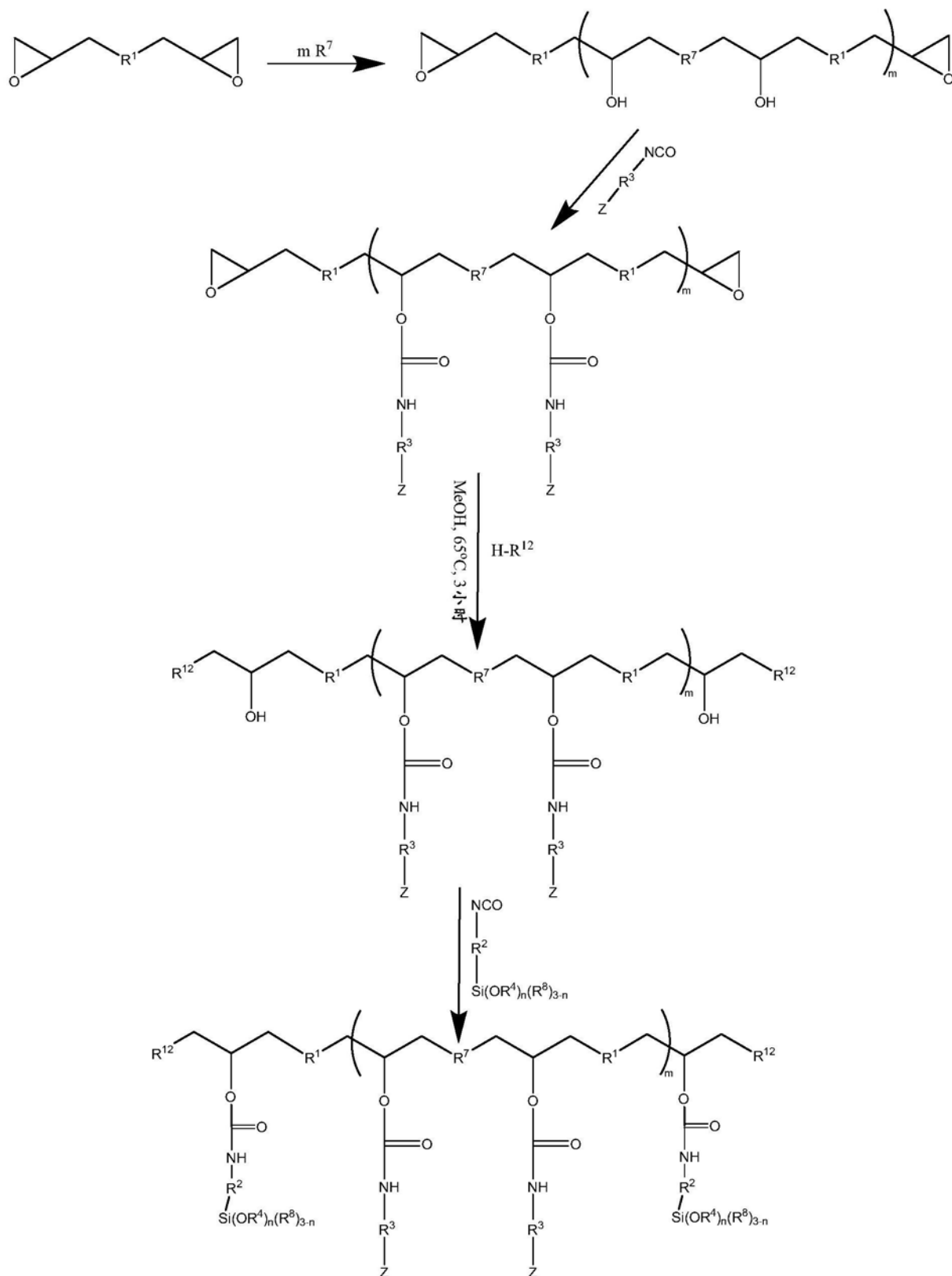
方案 2

[0124] 方案1的最终产物具有式5的结构。

[0125] 在一个实施方案中,硅烷官能化的化合物可以通过如下形成:(a)采用合适的双官能反应物使环氧树脂扩链,以提供包括从环氧树脂骨架悬垂的仲羟基的扩链的环氧树脂;(b)使形成的羟基与合适的异氰酸酯(其可以或可以不包含硅烷)反应;(c)采用合适的官能团使末端环氧基团开环,和(d)将形成的羟基用包含硅烷的异氰酸酯官能化。

[0126] 在一个实施方案中,所述顺序可以在步骤(b)之后停止,以提供环氧基封端的结构;在该情况下,将包含硅烷的异氰酸酯用于步骤(b)。在另一实施方案中,将未甲基化的异氰酸酯用于步骤(b),将产物用合适的胺末端封闭,和将包含硅烷的异氰酸酯用在最后的步骤。所述过程通过方案3阐释。方案3的最终产物具有式3的结构。

[0127]



方案 3

[0128] 组合物

[0129] 可以将本发明的硅烷官能化的化合物用于组合物。在一个实施方案中,所述组合

物包括：(a) 根据本发明的方面的硅烷官能化的化合物，和任选的 (b) 催化剂，(c) 聚合物树脂或二者。

[0130] 组合物可以包含 (a) 约5重量%至约80重量%，约5重量%至约50重量%，甚至约10重量%至约25重量%的量的硅烷官能化的化合物。

[0131] 催化剂材料没有特别限制并且可以按照特定目的或想要的用途的需要进行选择。在一个实施方案中，与硅烷官能化的化合物一起使用的催化剂可以包括金属有机化合物。这样的催化剂的实例包括，但不限于，钛酸四烷基酯，如原钛酸四丁酯；二烷基氧化锡；二烷基氧化锡氢氧化物；铝烷氧化物；氧化锌；氧化亚锡；氧化二丁基锡；丁基氧化锡氢氧化物；四烷基锡，如二月桂酸二丁基锡；膦酸钙；氯化锂；无水乙酸锌；十一碳烯酸锌；乙酸钙一水合物及其组合，或它们的任意组合或亚组。

[0132] 如果存在 (b) 催化剂，则所述组合物可以包含约0.01重量%至约10重量%，约0.1重量%至约5重量%，例如约0.5重量%至约1重量%量的 (b) 催化剂。

[0133] 可以按照特定目的或想要的用途的需要使聚合物树脂材料 (c) 包括在组合物中。合适的树脂的非限制性实例包括胺树脂、环氧树脂、聚二甲基硅氧烷树脂、丙烯酸系树脂、其它有机官能化的聚硅氧烷树脂、聚酰亚胺树脂、氟碳树脂、苯并环丁烯树脂、氟化的聚烯丙基醚、聚酰胺树脂、聚酰亚氨基酰胺树脂、酚甲酚树脂、芳族聚酯树脂、聚亚苯基醚 (PPE) 树脂、双马来酰亚胺树脂、氟树脂、其混合物和混杂物，和本领域技术人员已知的任意其它聚合物体系。胺和氨基树脂是在树脂骨架的任意部分上包括至少一个胺取代基的那些树脂。胺和氨基树脂还有衍生自脲、硫脲、三聚氰胺或有关的化合物与醛 (特别是甲醛) 的反应的合成树脂。环氧树脂可以为任意环氧树脂。

[0134] 如果存在任选的 (c) 聚合物树脂，则所述组合物可以包含约10重量%至约50重量%，约15重量%至约40重量%，甚至约20重量%至约30重量%的量的 (c) 聚合物树脂。此处如说明书和权利要求书其它地方那样，可以将数值合并以形成新的且未公开的范围。在任意组合物中的组分 (a) - (c) 的总重量%为100重量%，并且组合物的重量%可以由于添加其它组分如溶剂而改变。

[0135] 在一个实施方案中，可以将本发明的硅烷官能化的化合物用于环氧树脂组合物。在一个实施方案中，环氧树脂组合物包括：(a) 根据本发明的方面的硅烷官能化的化合物，(b) 环氧树脂和任选的 (c) 环氧固化剂 (或被称为环氧硬化剂)，(d) 催化剂，或二者。环氧树脂可以为与本文用于制备本发明的硅烷官能化的化合物中所描述相同的环氧树脂。

[0136] 环氧树脂组合物可以包含约5重量%至约80重量%，约5重量%至约50重量%，甚至约10重量%至约25重量%的量的 (a) 硅烷官能化的化合物。

[0137] 环氧树脂组合物可以包含约10重量%至约50重量%，约15重量%至约40重量%，甚至约20重量%至约30重量%的量的 (b) 环氧树脂。此处如说明书和权利要求书其它地方那样，可以将数值合并以形成新的且未公开的范围。在任意组合物中的组分 (a) - (d) 的总重量%为100重量%，并且组合物的重量%可以由于添加其它组分如溶剂而改变。

[0138] 如果存在 (c) 环氧固化剂，则所述组合物可以以约0.1至约2，约0.2至约0.8，甚至约0.3至约0.7的环氧固化剂比环氧基摩尔比包含 (c) 固化剂胺固化剂。

[0139] 如果存在 (d) 催化剂，则所述组合物可以包含约0.01重量%至约10重量%，约0.1重量%至约5重量%，例如约0.5重量%至约1重量%的量的 (d) 催化剂。所述 (d) 催化剂是与

本文中描述为 (b) 催化剂相同的催化剂。

[0140] 所述 (c) 环氧固化剂 (或固化剂) 没有特别限制并且可以按照特定目的或最终用途的需要进行选择。在一个实施方案中, 用于所述组合物中的固化剂包括具有一个或多个活性氢原子的含胺和含酰胺的固化剂。所述活性氢原子可以键合至相同的氮原子或键合至不同的氮原子。合适的固化剂的实例包括包含伯胺结构部分的那些化合物和包含连接至共有的中心有机结构部分的两个或多个伯胺或仲胺或酰胺结构部分的化合物。合适的含胺的固化剂的实例包括乙二胺、二亚乙基三胺、聚氧亚丙基二胺、三亚乙基四胺、双氰胺、三聚氰胺、环己胺、苄胺、二乙基苯胺、亚甲基二苯胺、间亚苯基二胺、二氨基二苯基砒、2,4-双(对氨基苄基)苯胺、哌啶、N,N-二乙基-1,3-丙烷二胺等, 和氨与聚环氧化物的可溶性加合物以及它们的盐, 如美国专利第2,651,589和2,640,037号中所描述。

[0141] 在另一实施方案中, 可以将聚酰氨基胺用作树脂组合物中的固化剂。聚酰氨基胺典型地为多元酸与胺的反应产物。用于制备这些聚酰氨基胺的多元酸的实例包括1,10-癸二酸、1,12-十二烷二酸、1,20-二十烷二酸、1,14-十四烷二酸、1,18-十八烷二酸和二聚的和三聚的脂肪酸。用于制备聚酰氨基胺的胺的包括脂族和环脂族多胺, 如乙二胺、二亚乙基三胺、三亚乙基四胺、四亚乙基五胺、1,4-二氨基丁烷、1,3-二氨基丁烷、六亚甲基二胺、3-(N-异丙基氨基)丙基胺等。在另一实施方案中, 聚酰胺是衍生自以下的那些: 包含不超过12个碳原子的脂族多胺和通过使包含至多25个碳原子的烯属不饱和脂肪酸二聚和/或三聚获得的聚合的脂肪酸。

[0142] 在另一实施方案中, 固化剂为脂族多胺、聚二醇二胺、聚氧亚丙基二胺、聚氧亚丙基三胺、酰氨基胺、咪唑、反应性聚酰胺、酮亚氨、芳脂族多胺 (即亚二甲苯二胺)、环脂族胺 (即异佛尔酮二胺或二氨基环己烷)、薄荷烷二胺、4,4-二氨基-3,3-二甲基二环己基甲烷、杂环胺 (氨基乙基哌嗪)、芳族多胺 (亚甲基二苯胺)、二氨基二苯基砒、曼尼希碱、酚烷基胺、N,N',N''-三(6-氨基己基)三聚氰胺等。在另一实施方案中, 也可以将可以用作固化剂的加速剂的咪唑用作固化剂。

[0143] 在另一实施方案中, 固化剂是酚系固化剂, 其包括每分子具有平均一个或更多个酚基团的化合物。合适的酚固化剂包括二羟基酚、联酚、双酚、卤代的联酚、卤代的双酚、氢化的双酚、烷基化的联酚、烷基化的双酚、三酚、酚醛树脂、苯酚-甲醛酚醛清漆树脂、卤代的苯酚-甲醛酚醛清漆树脂、取代的苯酚-甲醛酚醛清漆树脂、酚-烃树脂、取代的酚-烃树脂、酚-羟基苯甲醛树脂、烷基化的酚-羟基苯甲醛树脂、烃酚树脂、烃-卤代的酚树脂、烃-烷基化的酚树脂或其组合。优选地, 酚系固化剂包括取代的或未取代的酚、联酚、双酚、酚醛清漆或其组合。

[0144] 在另一实施方案中, 固化剂为多元的酸或其相应的酸酐。多元的酸的实例包括二羧酸、三羧酸和更高级的羧酸, 如草酸、邻苯二甲酸、对苯二甲酸、琥珀酸、烷基和烯基取代的琥珀酸和酒石酸。实例还包括聚合的不饱和酸, 例如包含至少10个碳原子且优选多于14个碳原子的那些, 如十二烯二酸和10,12-二十碳二烯二酸。合适的酸酐的实例包括邻苯二甲酸酐、琥珀酸酐、马来酸酐、纳迪克酸酐、纳迪克甲基酸酐、均苯四酸酐、偏苯三酸酐等。有用的其它类型的酸为包含硫、氮、磷或卤素的那些; 氯菌酸、苯膦酸和磺酰基二丙酸双(4-羧基苯基)酰胺。

[0145] 可以选择固化剂比环氧树脂的比例, 以提供完全固化的树脂。可以存在的固化剂

的量可以取决于所使用的特定的固化剂而变化(由于固化化学和固化剂当量重量),如本领域已知那样。

[0146] 在本发明的组合物中,可以使硅烷官能化的化合物(单独的或与固化剂、催化剂化合物、聚合物树脂及其组合组合在一起)任选地溶于溶剂中。当存在溶剂时,包含硅烷官能化的化合物的溶液可以包括约0至约50重量%的溶剂,如10至40重量%,例如约20至约30重量%的溶液中的溶剂。优选地,具有溶剂的溶液中的固体的浓度为约50至约100%,如约60至约90%,例如约70至约80%固体。

[0147] 合适的溶剂的非限制性实例包括酮、醇、水、二醇醚、酯、芳族烃及其混合物。合适的溶剂包括丙酮、甲基乙基酮、甲基异丁基酮、环己酮、甲基吡咯烷酮、丙二醇单甲醚、乙二醇单甲醚、甲基戊基酮、乙酸乙酯、乙酸丁酯、甲醇、异丙醇、甲苯、二甲苯、二甲基甲酰胺(DMF)等。可以使用单种溶剂,但也可以将单独的溶剂用于一种或多种组分。环氧树脂的合适的溶剂包括,但不限于,酮,包括丙酮、甲基乙基酮等。固化剂的合适的溶剂包括例如酮,酰胺如二甲基甲酰胺(DMF),醚醇如乙二醇、二乙二醇、丙二醇或二丙二醇的甲醚、乙醚、丙醚或丁醚,乙二醇单甲醚或1-甲氧基-2-丙醇。催化剂的合适的溶剂包括,但不限于,醇,酮,水,二甲基甲酰胺(DMF),二醇醚如丙二醇单甲醚或乙二醇单甲醚及其组合。

[0148] 树脂组合物还可以包括额外的组分,包括但不限于,无机填料,额外的阻燃剂,例如氧化锑,八溴二苯醚,十溴二苯醚,染料,颜料,表面活性剂,流动控制剂及其组合。

[0149] 在一个方面,本发明的组合物在固化时显示出良好的性质。在一个实施方案中,本发明的组合物具有良好的柔韧性、抗冲击性、光稳定性及其组合的一种或多种。

[0150] 可以将本发明的包含硅烷官能化的化合物的组合物用于许多应用,包括但不限于,涂料、粘合剂、密封剂、作为复合材料的组分及其组合。在一个实施方案中,可以将所述组合物用作金属表面的底漆。在一个实施方案中,可以将所述组合物用作涂料如建筑或工业涂料,管道涂料,油罐衬里,及其组合。在一个实施方案中,可以将本发明的包括硅烷官能化的化合物的组合物用于防污涂料。在另一实施方案中,可以将所述组合物用作结构粘合剂。

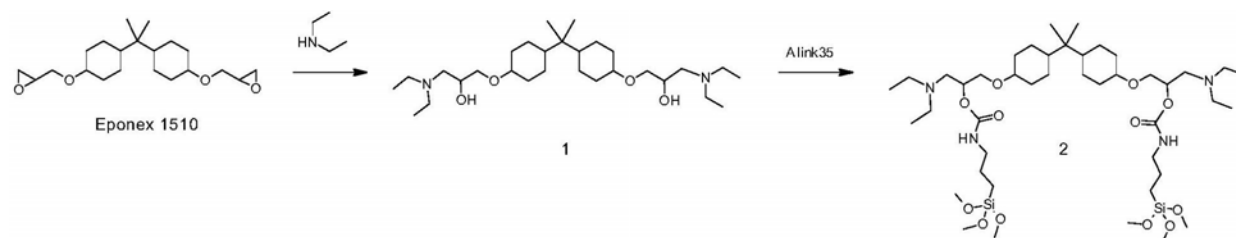
实施例

[0151] 硅烷官能化的环氧基衍生的树脂

[0152] 实施例1

[0153] 如下制备根据式2的硅烷官能化的环氧基衍生的树脂:

[0154]



[0155] 中间体1。将420g, 1mol的Eponex 1510与154g, 2.1摩尔的二乙胺和100g甲醇在配备有机械搅拌器、温度探针、回流冷凝器和氮气入口的四颈圆底烧瓶中混合。反应放热,并用将温度保持在或低于65-67℃所必需的冰浴冷却。当放热消退时,用加热套将反应温度在

50℃保持4小时。通过采用和不采用CTAB(鲸蜡基三甲基溴化铵)的环氧滴定监测反应。在通过采用和不采用CTAB获得的相同的值指示完成时,在烧瓶中使氮气流过反应混合物,通过在80℃蒸馏从反应混合物中除去甲醇和过量的胺。为了保证除去甲醇和二乙胺,将甲苯(2x100g)添加至反应混合物,将温度升至115℃并通过GC分析馏出物,以确定不存在甲醇和二乙胺。向反应烧瓶中的中间体添加103g乙酸乙酯,以降低其粘度。在湿度分析仪上测定中间体1(672g包含13%的残余甲苯)。

[0156] 产物2。将254g中间体1,390mmol加热至50℃并将168g,2.1当量的异氰酸基丙基三甲氧基硅烷(A-link 35)快速添加至搅拌的反应混合物,将另外的漏斗用乙酸乙酯(15ml)冲洗。将添加过程中和之后的温度保持在70℃或以下;有必要偶然冷却。当放热消退时,将反应混合物在70℃保持2小时,然后取样用于FTIR,其显示没有在2270 cm^{-1} 处的残余异氰酸酯和在1690–1720 cm^{-1} 处的羰基峰。LC/MS分析在主峰中显示存在目标质量910(m/z H⁺,双电荷)。将产物2,424g转移至具有PFTE衬里的盖的罐中,用氮气进行表面吹扫。通过湿度分析仪的溶剂含量为15.6%。

[0157] 以类似的方式,使用二乙胺和A-link 25获得产物3。FTIR:羰基峰在1690–1720 cm^{-1} 处。LC/MS:在主峰中的目标质量994(m/z H⁺,双电荷)。

[0158] 以类似的方式,使用二丁胺和A-link 35获得产物4。FTIR:羰基峰在1690–1720 cm^{-1} 处。LC/MS:在主峰中的目标质量1022(m/z H⁺,双电荷)。

[0159] 以类似的方式,使用吗啉和A-link 35获得产物5。FTIR:羰基峰在1690–1720 cm^{-1} 处。LC/MS:在主峰中的目标质量937(m/z H⁺)。

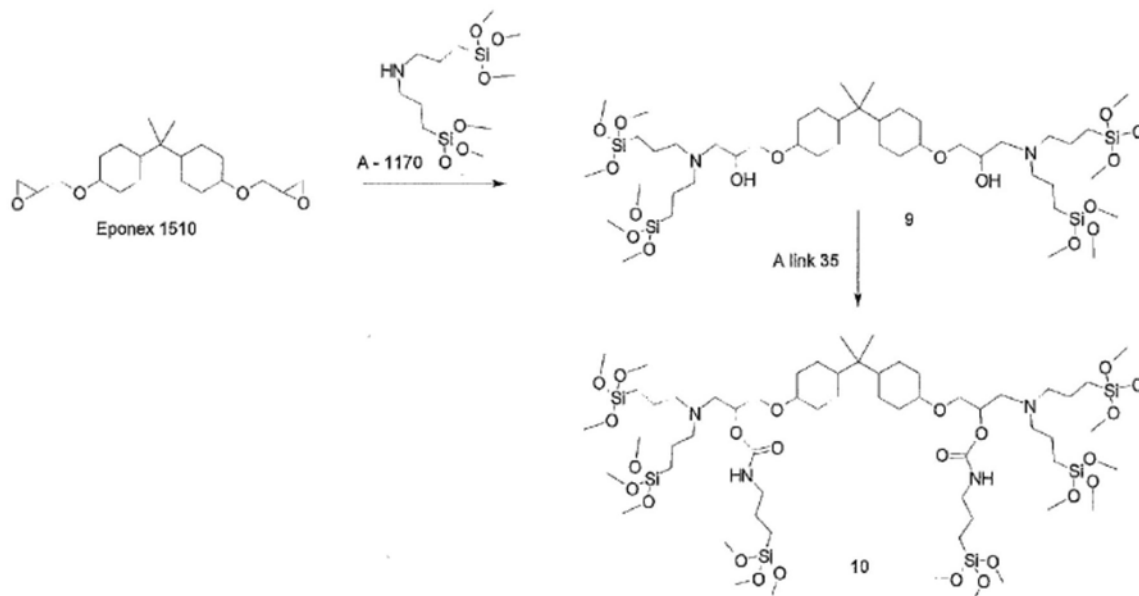
[0160] 以类似的方式,使用二乙醇胺和2-(甲基氨基)乙醇并调节A-link35的量,获得产物6(FTIR:羰基峰在1690–1720 cm^{-1} 处。LC/MS:在主峰中的目标质量1323(m/z H⁺,双电荷))和产物7(FTIR:羰基峰在1690–1720 cm^{-1} 处。LC/MS:目标质量1794(m/z H⁺,双电荷))。

[0161] 以类似的方式,使用EPON™ 828、二乙胺和A-link 35,获得产物8。FTIR:羰基峰在1690–1720 cm^{-1} 处。LC/MS:在主峰中的目标质量898(m/z H⁺,双电荷)。

[0162] 实施例2

[0163] 如下制备根据式2的硅烷官能化的环氧基衍生的树脂:

[0164]



[0165] 将Eponex 1510 (40.9g, 100mmol) 和胺A-1170 (78g, 230mmol) 采用顶置式搅拌器在配备有温度计、回流冷凝器、加料漏斗、氮气入口的0.5L四颈圆底烧瓶中混合。将烧瓶浸入预热至65℃的油浴并将反应在所述温度搅拌4小时和在所述浴中在76℃搅拌另外一小时。通过采用和不采用CTAB试剂滴定监测环氧基开环。在75-78℃在20分钟内将A-link 35 (41.6g, 200mmol) 添加至产生的混合物。观察到短暂放热至90℃。将所产生的反应混合物在80℃搅拌一小时,并在90℃搅拌另外的一小时,直至FTIR分析显示没有在2270cm⁻¹处的残余异氰酸酯。向所产生的清澈粘性混合物添加甲醇 (70g),并在氮气下过夜使其冷却至室温。将220g产物10储存在具有PFTE衬里的罐中,采用氮气进行表面吹扫。FTIR: 羰基峰在1690-1720cm⁻¹处。LC/MS: 主峰中的目标质量1446 (m/z H⁺, 双电荷)。

[0166] 以类似的方式,使用A-1170和异氰酸乙酯,获得产物11。

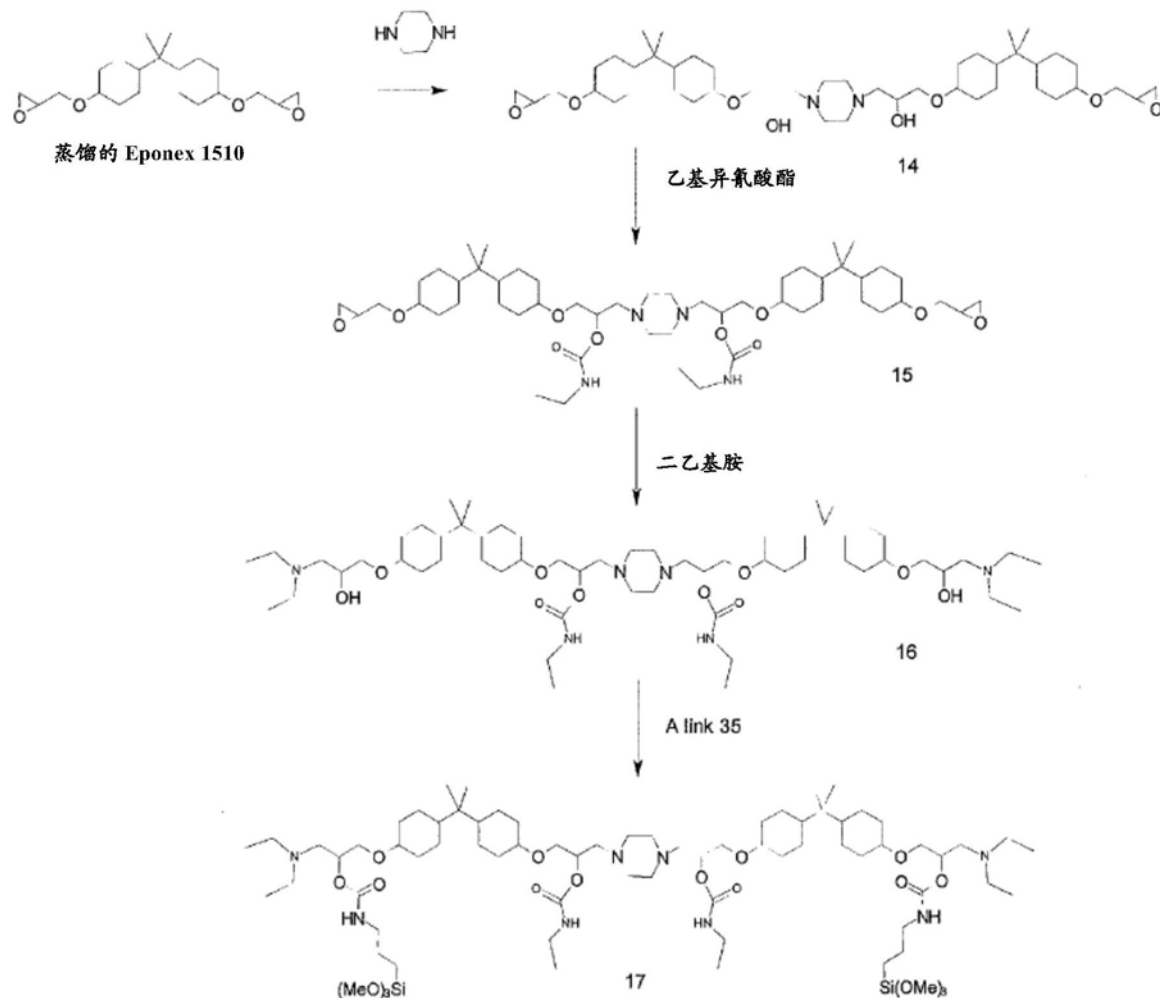
[0167] 以类似的方式,使用A-link 15和A-link 35,获得产物12。

[0168] 以类似的方式,使用A-link 15和异氰酸乙酯,获得产物13。

[0169] 实施例3

[0170] 如下制备根据式3的硅烷官能化的环氧基衍生的树脂:

[0171]

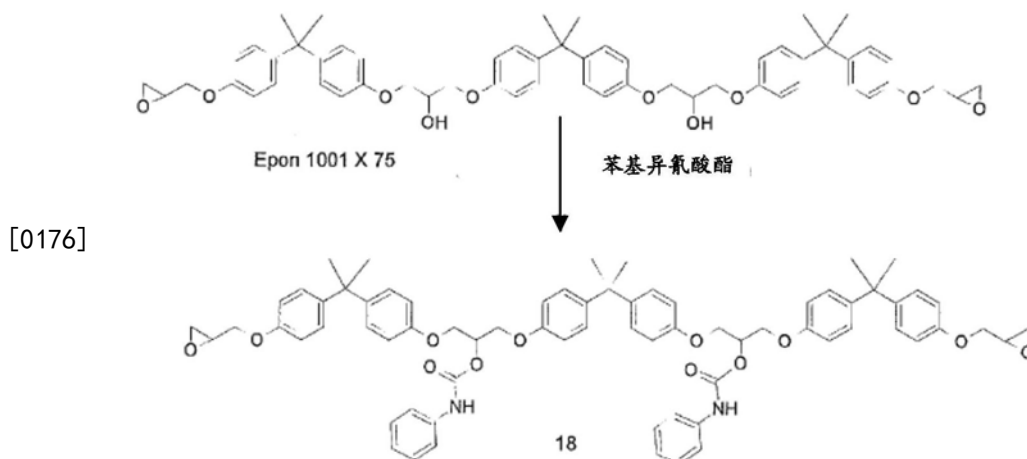


[0172] 将蒸馏的Eponex 1510 (35.2g, 100mmol) 和甲醇 (30g) 在配备有机械搅拌器、温度探针、回流冷凝器和氮气入口的四颈圆底烧瓶中混合。向混合物中添加哌嗪 (4.3g, 50mmol)，并将产生的溶液在50℃搅拌2小时。在烧瓶中使氮气流过反应混合物，通过在80℃蒸馏从反应混合物中除去甲醇。为了保证除去甲醇，将甲苯 (2x30g) 添加至反应混合物并蒸馏除去。在55℃向中间体14添加异氰酸乙酯 (7.8g, 110mmol)，并将产生的混合物在50℃搅拌20小时，然后取样用于FTIR。分析显示没有在2270cm⁻¹处的残余的异氰酸酯，这表明形成中间体15 (黄色稠胶)。向中间体15中添加甲醇 (50g) 和二乙胺 (10.5g, 143mmol)，并将产生的混合物在50℃搅拌24小时。在通过采用和不采用CTAB获得的相同的值指示完成时，在烧瓶中使氮气流过反应混合物，通过在80℃蒸馏从反应混合物中除去甲醇和过量的胺。为了保证除去甲醇，将甲苯 (2x30g) 添加至反应混合物，并蒸馏除去。在66-70℃向形成的中间体16添加40g甲苯和20.5g, 100mmol的异氰酸基丙基三甲氧基硅烷 (A-link 35)。将添加过程中和之后的温度保持在70℃或以下；有必要偶然冷却。当放热消退时，将反应混合物在70℃保持2小时，然后取样用于FTIR，其显示没有在2270cm⁻¹处的残余异氰酸酯。向产物17添加10g甲醇，并将其转移至具有PFTE衬里的盖的罐中，采用氮气进行表面吹扫。

[0173] 实施例4

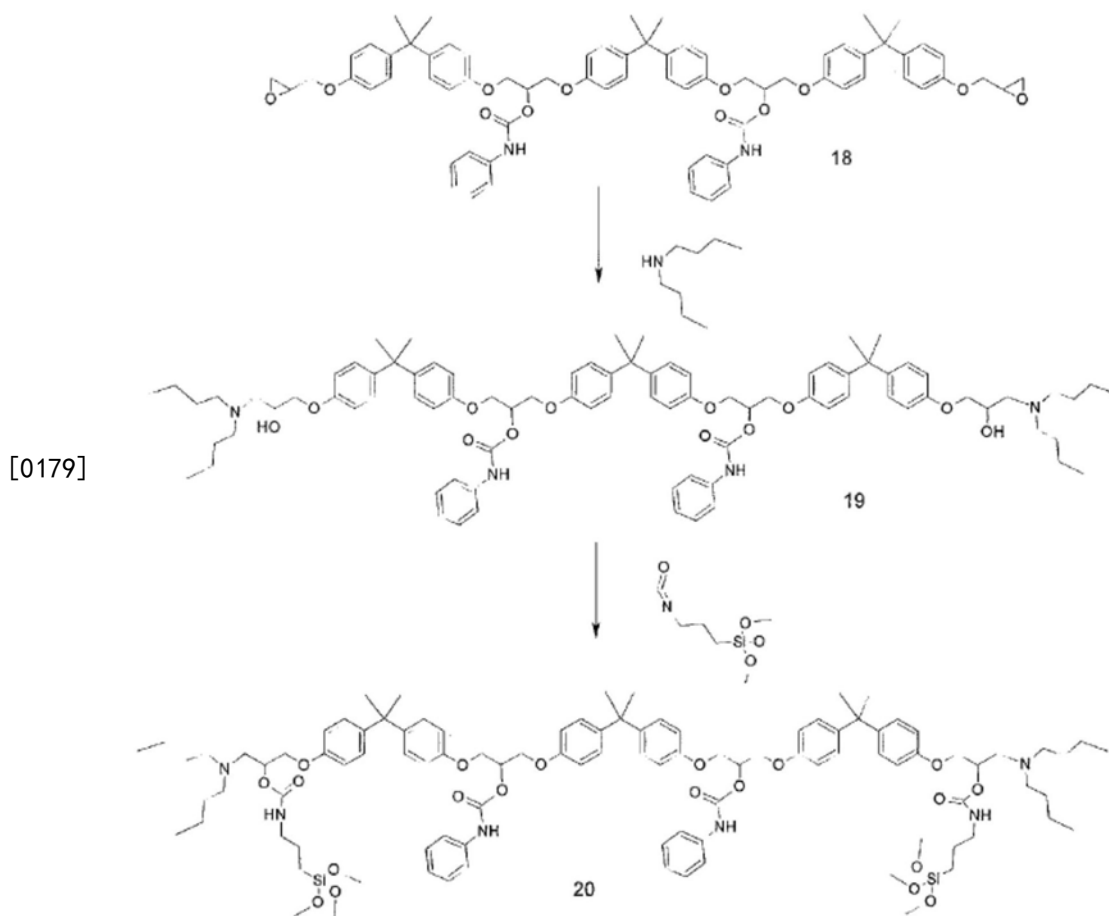
[0174] 如下制备根据式3的硅烷官能化的环氧基衍生的树脂：

[0175] 中间体18



[0177] 向配备有机械搅拌器、温度探针、回流冷凝器和氮气入口的1L四颈圆底烧瓶中放置460g,780mmol的EPON™ 1001x75环氧树脂。在搅拌下将树脂加热至75℃并向其添加92g,780mmol的苯基异氰酸酯。将添加期间和之后的温度保持在80℃或更低(有必要偶然冷却)。在完成添加之后,将反应混合物在75℃搅拌直至FTIR显示没有在2270cm⁻¹处的残余异氰酸酯(约2小时)。向产生的浅黄色粘性液体添加30g二甲苯和100g甲苯至低粘度。表征中间体18,环氧当量重量为860和溶剂含量为29.5%。

[0178] 产物20



[0180] 将中间体18(215g,250mmol)、二正丁胺(35g,275mmol)和甲醇(30g)的混合物加热至70℃并在该温度搅拌5小时。通过采用或不采用CTAB的环氧滴定监测反应。在通过采用和

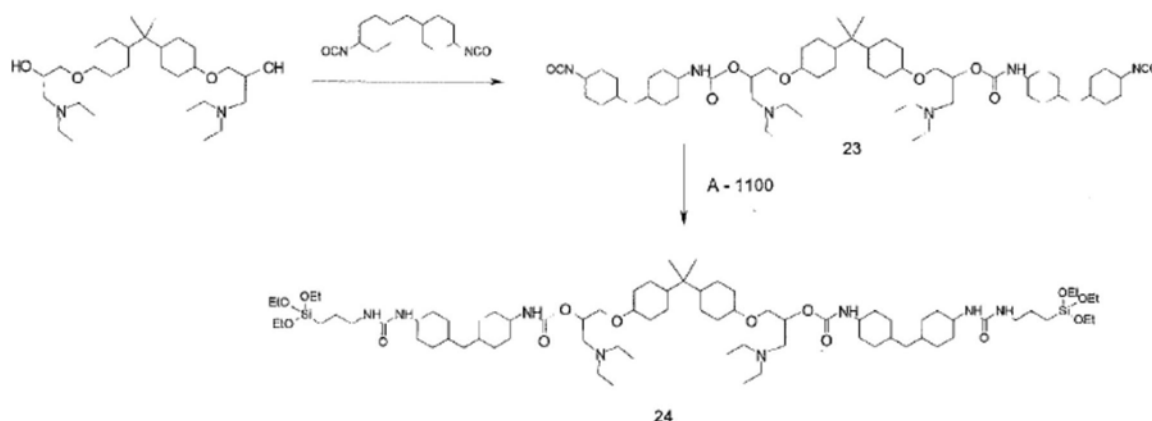
不采用CTAB获得的相同的值指示完成时,在烧瓶中使氮气流过反应混合物,在115℃从反应混合物中蒸馏除去甲醇。为了保证除去甲醇,将甲苯(100g)添加至反应混合物,并蒸馏除去。在66-70℃向形成的中间体19添加56.4g,275mmol异氰酸基丙基三甲氧基硅烷(A-link 35)。当放热消退时,将反应混合物在50℃保持10小时,然后取样用于FTIR,其显示没有在 2270cm^{-1} 处的残余异氰酸酯。向产物20添加30g的NBA,并将其转移至具有PFTE衬里的盖的罐中,采用氮气进行表面吹扫。产量427g,溶剂含量37.0%。

[0181] 以类似的方式,使用二乙醇胺和2-(甲基氨基)乙醇替代二丁胺并调节A-link 35的量,获得产物21和22。

[0182] 实施例5

[0183] 如下制备根据式4的硅烷官能化的环氧基衍生的树脂:

[0184]

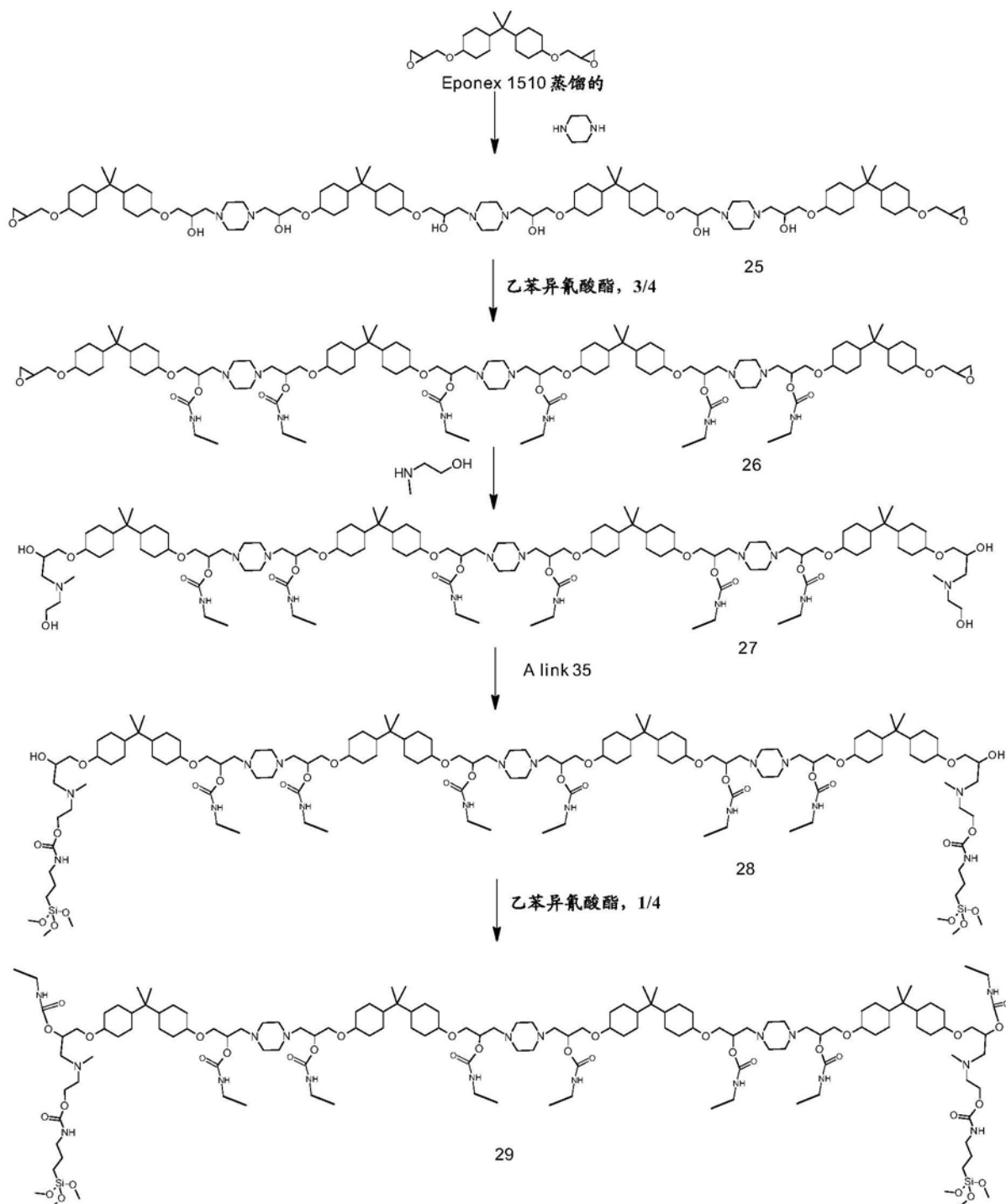


[0185] 向配备有机械搅拌器、温度探针、回流冷凝器和氮气入口的500ml四颈圆底烧瓶中放置63g,240mmol的4,4'-亚甲基双(环己基异氰酸酯)和30g乙酸正丁酯(NBA)。将混合物升温至50℃并向其添加78.4g,120mmol中间体1(Mw 566,按氨基含量,13%乙酸乙酯,按湿度分析仪)。将产生的混合物在50℃搅拌20小时,变得非常粘稠;然后添加30g的NBA,并将反应混合物在70℃搅拌2小时。将产生的中间体22(黄色粘稠液体)冷却至环境温度,并向其添加54g,240mmol氨基丙基三乙氧基硅烷(A-1100)。所述添加非常放热;为了将温度保持在低于50℃,有必要用冰浴冷却。将非常粘稠的所产生混合物用90g的NBA稀释并取样用于FTIR,其显示没有在 2270cm^{-1} 处的残余异氰酸酯。将产物24(355g)转移至具有PFTE衬里的盖的罐中,采用氮气进行表面吹扫。按湿度分析仪,溶剂含量为48%。

[0186] 实施例6

[0187] 如下制备根据式3的硅烷官能化的环氧基衍生的树脂:

[0188]



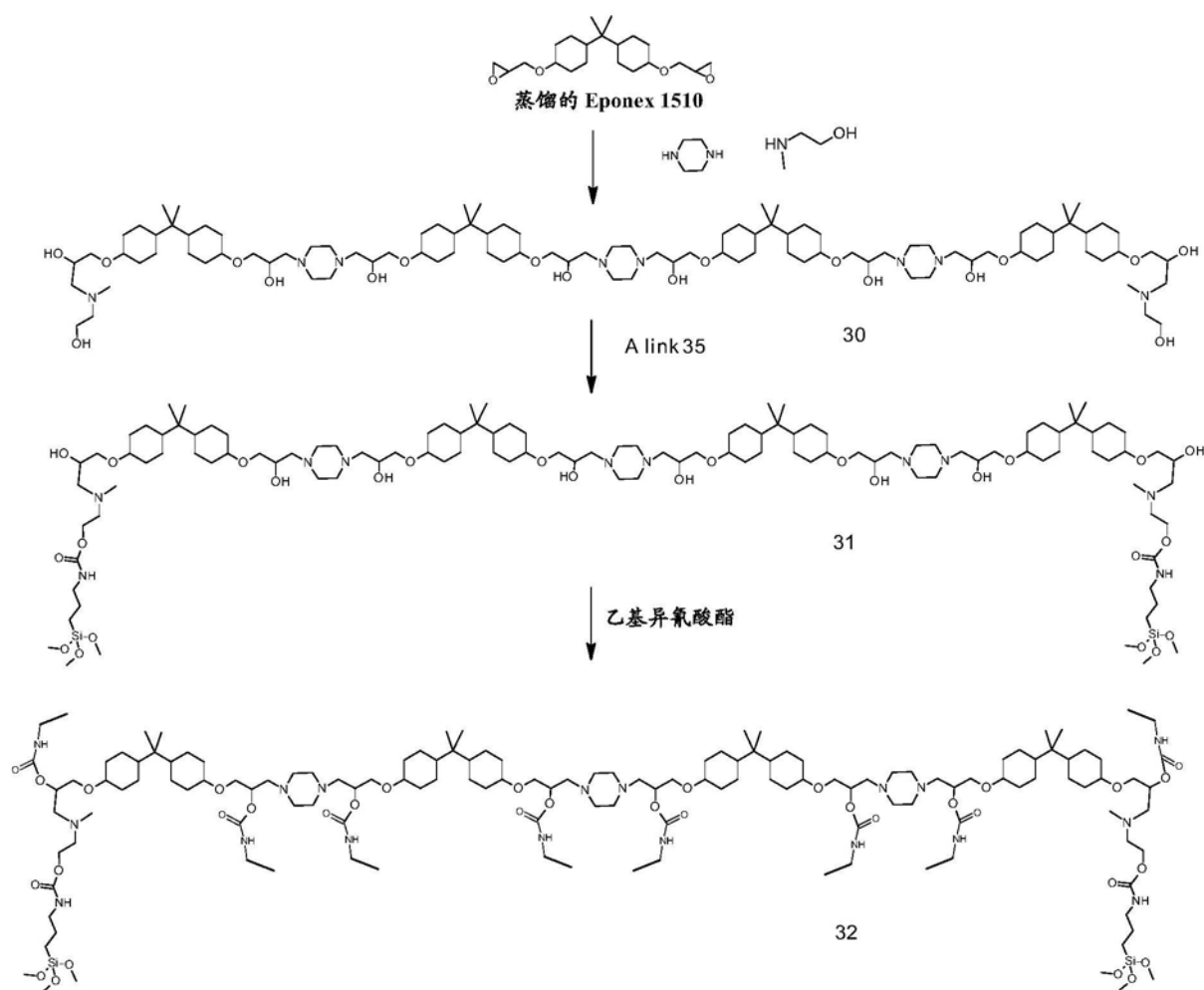
[0189] 将蒸馏的Eponex 1510 (35.2g, 100mmol) 和在甲醇 (16g) 中的哌嗪 (6.5g, 75mmol) 溶液在配备有机械搅拌器、温度探针、回流冷凝器和氮气入口的四颈圆底烧瓶中混合。将产生的溶液在65℃搅拌1小时。使氮气流过反应混合物, 将50g甲苯添加至反应混合物, 将温度升至105℃并蒸馏除去甲醇。通过¹H NMR监测甲醇的除去, 其显示在3.4ppm处对应于甲氧基的信号逐渐消失。在55℃经由注射器向中间体25添加异氰酸乙酯 (10.6g, 150mmol), 并将产生的混合物在50℃搅拌30小时, 然后取样用于FTIR。分析显示没有在2270cm⁻¹处的残余异氰酸酯, 其表明形成中间体26 (黄色稠胶)。向中间体26添加2-(甲基氨基)乙醇 (4.0g, 53mmol), 并将产生的混合物在70℃搅拌3小时。在通过采用和不采用CTAB获得的相同的值指示完成

时,在59-60℃向形成的中间体27添加异氰酸基丙基三甲氧基硅烷(A-link 35)(10.2g, 50mmol)。将添加期间和之后的温度保持在60℃或以下;有必要偶然冷却。在添加A-link 35结束之后,将反应温度降低至50-52℃并经由注射器添加异氰酸乙酯(3.6g, 50mmol)。观察到放热至55℃。当放热消退时,将反应混合物在55℃保持2小时并在室温保持16小时。对反应混合物取样用于FTIR,其显示没有在 2270cm^{-1} 处的残余异氰酸酯。向产物29添加11g甲苯,并将其转移至具有PFTE衬里的盖的罐中,采用氮气进行表面吹扫。产量111g, 37%甲苯于产物中。

[0190] 实施例7

[0191] 如下制备根据式3的硅烷官能化的环氧基衍生的树脂:

[0192]



[0193] 将蒸馏的Eponex 1510(35.2g, 100mmol)、哌嗪(6.5g, 75mmol)、2-(甲基氨基)乙醇(4.0g, 53mmol)和甲苯(25g)在配备有机械搅拌器、温度探针、回流冷凝器和氮气入口的四颈圆底烧瓶中混合。将产生的溶液在65℃搅拌24小时并通过采用或不采用CTAB滴定监测以确定环氧基团的完全转化并形成中间体30。向非常粘稠的浅黄色中间体30添加21g甲苯,将反应中的温度降低至46℃,并在该温度将A-link 35添加至反应。没有观察到明显放热。在50℃搅拌1小时之后,在50℃经由注射器向反应中添加异氰酸乙酯(124.2g, 200mmol)。将产生的混合物在55℃搅拌30小时,然后取样用于FTIR。分析显示没有在 2270cm^{-1} 处的残余异氰酸酯。这显示形成产物32。将其转移至具有PFTE衬里的盖的罐中,采用氮气进行表面吹扫。

产量104g,33%甲苯于产物中。

[0194] 然后将树脂产物施加至基材并测试,如下文所示。对于以下数据,详述以下信息。

[0195] **König** 摆锤硬度:使用BYK Gardner摆锤硬度测试仪使用**König** 摆锤收集**König** 硬度。使用12°至3°或传统的6°至3°振幅收集数据。

[0196] ΔE:使用Konica Minolta CR-400色度计使用L*a*b*色彩空间收集ΔE数据。

[0197] 光泽度(60度):使用BYK Gardner微型三角度光泽度仪测量光泽度并报道60°数据。

[0198] 粘度:使用Brookfield粘度计采用数据旁边注明的仪器类型和转子记录粘度。

[0199] 铅笔硬度:根据ASTM 3363收集铅笔硬度数据。

[0200] 前向抗冲击性(Forward Impact Resistance,以磅计):使用BYK Gardner冲击测试仪收集前向抗冲击性数据。通过涂层中的物理开裂的外观测定涂层失效。

[0201] MEK双摩擦:使用采用甲基乙基酮(MEK)饱和的棉签木棒收集MEK双摩擦数据。将饱和的棉签以一个定义为周期的振荡向前推动并向后拉回约2英寸。当记录到光泽度损失时记录失效。

[0202] X-网格粘合力:使用ASTM-3359中概述的程序使用3M**Scotch®** Tape 898测试粘合力。

[0203] 1英寸圆锥芯轴:使用BYK Gardner圆锥芯轴测试仪收集圆锥芯轴弯曲测试数据,其中在弯曲涂层开裂或剥离的直径处记录失效。

[0204] 使用具有5密耳间隙的正方形下拉式施加器,将树脂产物2和3涂覆在经清洁的冷轧钢板上。将干燥时间记录在表1中,通过触摸并分级为1=湿,2=粘,3=触摸干燥和4=干透。使膜在环境条件下固化48天并且使用**König**摆锤收集在表2中的涂层摆锤硬度。

[0205] 表1

[0206]

树脂	干燥时间									
	¼小 时	½小 时	¾小 时	1 小 时	2 小 时	3 小 时	4 小 时	7 小 时	23 小 时	2 天
产物 2 (15% MeOH)	1	1	1	1	1	1	1	1	4	—
产物 3 (15% EtOH)	1	1	1	1	1	1	1	1	3	4

[0207] 表2

[0208]	树脂	König 摆锤硬度 (12° ↔ 3°)	干膜厚度 (DFT) (密耳)
	产物 2 (15% MeOH)	154 (48 天)	2.0
	产物 3 (15% EtOH)	249 (48 天)	1.6

[0209] 使用具有10密耳间隙的正方形下拉式施加器,将树脂产物2、5、10、11、12和13涂覆至经清洁的冷轧钢板上。使膜在环境条件下固化并且使用**König**摆锤在固化时间的第3、7和14天测量涂层的摆锤硬度,如表3中所示。

[0210] 表3

树脂	DFT (密耳)	摆锤硬度 (12° ↔ 3°)		
		3 天	7 天	14 天
产物 2 (15% MeOH)	3.6	70	94	130
产物 5 (10% BuAc)	未固化			
产物 10 (15% MeOH)	4.0	30	96	70
产物 11 (10% MeOH)	3.3	18	24	213
产物 12 (10% MeOH)	3.7	32	24	68
产物 13 (10% MeOH)	4.0	7	18	70

[0212] 使用二氧化钛作为颜料将产物10配制成经着色的涂料,并用喷枪喷涂至经清洁的冷轧钢板上,如表4所示。使涂层经受Ultraviolet B (UVB) 辐射并在若干天内记录涂层在颜色和光泽度方面的变化,如表5中所示。在若干周内测量表4中的制剂的粘度,如表6中所示。在若干周内测量使用**König**摆锤的涂层的摆锤硬度,如表7中所示。

[0213] 表4

[0214]

原料	量 (g)	wt (%)
DuPont R-960	25.87	25.9%
产物10 (30%MeOH)	74.20	74.1%
总计	100.07	

[0215] 表5

[0216]

时间	0天	1天	7天
Δ E-UVB		1.1	2.6
光泽度 (60°) -UVB	76.6	65	50.8

[0217] 表6

[0218]

时间	3天	17天	36天
粘度 (rt, RV-DV3, #5)	140.8cp	139.6cp	155.2cp

[0219] 表7

[0220]

时间	DFT (密耳)	1 天	3 天	7 天	17 天
König 摆锤硬度 (12° ↔ 3°)	6.8	81	99	120	176

[0221] 使用二氧化钛作为颜料将产物2和产物4配制成着色的涂料,分别如表8和10所示。采用喷枪将涂料施加至经清洁的冷轧钢板上。分别如表9和11所示收集物理膜性质。在环境条件固化7天之后,将涂层置于Q-Labs QUV室中并经受恒定的UVB和UVA光。随时间变化收集ΔE和60°光泽度,如图1和2中所示。ΔE为颜色变化的标准测量。

[0222] 表8

[0223]

原料	量 (g)	wt (%)
DuPont R-960	9.43	22.0%
产物4 (10%EtOAc)	26.15	61.0%
乙酸丁酯	7.26	16.9%
总计	42.84	100%

[0224] 表9

[0225]

产物4着色的涂层数据						
天	2	5	7	14	26	30
König 摆锤硬度 (6° ↔ 3°)	—	14	16	14	15	15
铅笔硬度	—	—	<2B	2B	—	B
前向抗冲击性(以磅计)	—	—	—	52	—	56
MEK 双摩擦	—	—	—	—	—	>200
X-网格粘合力	—	—	—	—	—	3B
1 英寸圆锥芯轴	—	—	—	—	—	通过

[0226] 表10

[0227]

原料	量 (g)	wt (%)
DuPont R-960	9.43	21.9%
产物2 (10%EtOAc)	26.20	60.7%
乙酸丁酯	7.52	17.4%

总计	43.15	100%
----	-------	------

[0228] 表11

[0229]

产物 2 着色的涂层数据						
天	2	5	7	14	26	30
König 摆锤硬度 (6° ↔ 3°)	10	47	55	94	94	88
铅笔硬度	—	—	H	H	—	4H
前向抗冲击性 (以磅计)	—	—	—	32	—	16
MEK 双摩擦	—	—	—	—	—	>200
X-网格粘合力	—	—	—	—	—	1B
1 英寸圆锥芯轴	—	—	—	—	—	失效剥离

[0230] 使用二氧化钛作为颜料将产物6配制成着色的涂料,如表12所示。采用HVLP喷枪将涂料施加至经清洁的冷轧钢板上。如表13中所示收集着色的物理膜性质。在环境条件固化7天之后,将涂层置于Q-Labs QUV室中并经受恒定的UVB光。随时间的变化收集 ΔE 和 60° 光泽度,如图3中所示。

[0231] 表12

[0232]

原料	量 (g)	wt (%)
DuPont R-960	9.54	19.1%
产物6 (10%EtOAc)	25.38	50.8%
乙酸丁酯	15.07	30.1%
总计	49.99	100%

[0233] 表13

[0234]

天	5	7	19	28	29
König 摆锤硬度 (6° ↔ 3°)	19	60.5	95	95	—
铅笔硬度	—	4H	6H	6H	—
前向抗冲击性 (以磅计)	—	—	—	28	—
MEK 双摩擦	—	—	—	—	>400

[0235]

X-网格粘合力	—	—	—	<2B	—
1 英寸圆锥芯轴	—	—	—	失效剥离	—

[0236] 使用二氧化钛作为颜料将产物7配制成着色的涂料,如表14所示。采用HVLP喷枪将涂料施加至经清洁的冷轧钢板。如表15中所示收集物理膜性质。在环境条件固化7天之后,将着色的涂层置于Q-Labs QUV室中并经受恒定的UVB光。随时间变化收集 ΔE 和60°光泽度,如图4中所示。

[0237] 表14

[0238]

原料	量 (g)	wt (%)
DuPont R-960	8.87	22.7%
产物7 (15% Tol/EtOAc 1:1)	26.12	66.8%
乙酸丁酯	4.13	10.6%
总计	39.12	100%

[0239] 表15

天	12	19	28	29
König 摆锤硬度 (6° ↔ 3°)	6.5	14	13	
铅笔硬度		<2B	<6B	
前向抗冲击性 (以磅计)		—	120	
MEK 双摩擦		—	—	<50
X-网格粘合力		—	3B	
1 英寸圆锥芯轴		—	通过	

[0241] 使用二氧化钛作为颜料将产物17配制成着色的涂料,如表16所示。采用喷枪将涂料施加至经清洁的冷轧钢板上。还使用喷枪在冷轧钢板上使用产物17施涂透明涂层,如表18中所示。分别如表17和表19中所示收集涂层的物理膜性质。在环境条件固化7天之后,将着色的涂层置于Q-Labs QUV室中并经受恒定的UVB光。随时间变化收集 ΔE 和60°光泽度,如图5中所示。

[0242] 表16

原料	量 (g)	wt (%)
DuPont R-960	8.75	20.3%
产物 17 (30% MeOH/乙酸叔丁酯 1:1)	31.26	72.7%
乙酸丁酯 (近似)	3.00	7.0%
总计	43.01	100%

[0244] 表17

[0245]

产物 17 着色的涂层数据						
天	1	4	7	14	21	32
König 摆锤硬度 (12° ↔ 3°)	21	147.5	119	220	225	230.5
铅笔硬度			5H	6H		6H
前向抗冲击性 (以磅计)				28		24
X-网格粘合力						<2B
1 英寸圆锥芯轴				失效		剥离

[0246] 表18

原料	量 (g)	wt (%)
DuPont R-960	0	0.0%
产物 17 (30% MeOH/乙酸叔丁酯 1:1)	14.61	90.5%
乙酸丁酯 (近似)	1.53	9.5%
总计	16.14	100%

[0248] 表19

[0249]

产物 17 透明涂层数据					
天	1	4	7	14	32
铅笔硬度				4H	4H
前向抗冲击性 (以磅计)				32	32
X-网格粘合力					4B
1 英寸圆锥芯轴				失效	开裂

[0250] 使用二氧化钛作为颜料将产物8配制成着色的涂料,如表20所示。采用喷枪将涂料施加至经清洁的冷轧钢板上。还使用喷枪在冷轧钢板上使用产物8施涂透明涂层,如表23中所示。如表21、22和24中所示收集涂层的物理膜性质。在环境条件固化7天之后,将着色的涂层置于Q-Labs QUV室中并经受恒定的UVB光。随时间变化收集 ΔE 和 60° 光泽度,如表22中所示。

[0251] 表20

[0252]

原料	量 (g)	wt (%)
----	-------	--------

DuPont R-960	7.98	23.4%
产物8 (10%甲苯)	22.05	64.6%
乙酸丁酯	3.07	9.0%
DPMac	1.02	3.0%
总计	34.12	100%

[0253] 表21

产物 8 着色的涂层数据		
天	3	10
König 摆锤硬度 (6° ↔ 3°)	7	84

[0255] 表22

产物 8 着色的涂层数据		
天	0	17
Δ E	0	20.7
光泽度, 60°	88.7	24.4

[0257] 表23

[0258]

原料	量 (g)	wt (%)
DuPont R-960	0	0.0%
产物8 (10%甲苯)	15.06	88.2%
乙酸丁酯	1.51	8.8%
DPMac	0.50	3.0%
总计	17.07	100%

[0259] 表24

产物 8 透明涂层数据		
天	3	10
König 摆锤硬度 (6° ↔ 3°)	6	113

[0261] 使用二氧化钛作为颜料将产物29配制成着色的涂料,如表25所示。采用喷枪将涂料施加至经清洁的冷轧钢板上。如表26中所示收集涂层的物理膜性质。在环境条件固化7天之后,将着色的涂层置于Q-Labs QUV室中并经受恒定的UVB光。随时间变化收集ΔE和60°光泽度,如图6中所示。

[0262] 表25

[0263]

原料	量 (g)	wt (%)
DuPont R-960	7.037	17.0%
产物29 (37% 甲苯)	28.07	68.0%
乙酸丁酯	6.17	14.9%
总计	41.28	100%

[0264] 表26

[0265]

天	5	7	19	28	29
König 摆锤硬度 ($6^{\circ} \leftrightarrow 3^{\circ}$)	11	22	23	27	—
铅笔硬度	—	<2B	B	H	—
前向抗冲击性 (以磅计)	—	—	—	16	—
MEK 双摩擦	—	—	—	—	<50
X-网格粘合力	—	—	—	<2B	—
1 英寸圆锥芯轴	—	—	—	通过	—

[0266] 使用二氧化钛作为颜料将产物30配制成着色的涂料,如表27所示。采用HVLP喷枪将涂料施加至经清洁的冷轧钢板上。如表28中所示收集涂层的物理膜性质。在环境条件固化7天之后,将着色的涂层置于Q-Labs QUV室中并经受恒定的UVB光。随时间变化收集 ΔE 和 60° 光泽度,如图7中所示。

[0267] 表27

[0268]

原料	量 (g)	wt (%)
DuPont R-960	7.388	17.8%
产物30 (33% 甲苯)	27.66	66.5%
乙酸丁酯	6.55	15.7%
总计	41.60	100%

[0269] 表28

[0270]

天	5	7	19	28	29
König 摆锤硬度 (6° ↔ 3°)	9	20	22	27	—
铅笔硬度	—	<2B	HB	3H	—
前向抗冲击性 (以磅计)	—	—	—	12	—
MEK 双摩擦	—	—	—	—	<50
X-网格粘合力	—	—	—	4B	—
1 英寸圆锥芯轴	—	—	—	通过	—

[0271] 虽然已通过参考特定的实施方案描述和阐释了本发明,但是本领域普通技术人员将会意识到本发明为其本身赋予本文中未必要阐释的变型。例如包含碱金属的化合物可以在本发明的组合物中原位产生或原样添加。那么出于该原因,应当仅参考所附的权利要求用于确定本发明真实范围的目的。

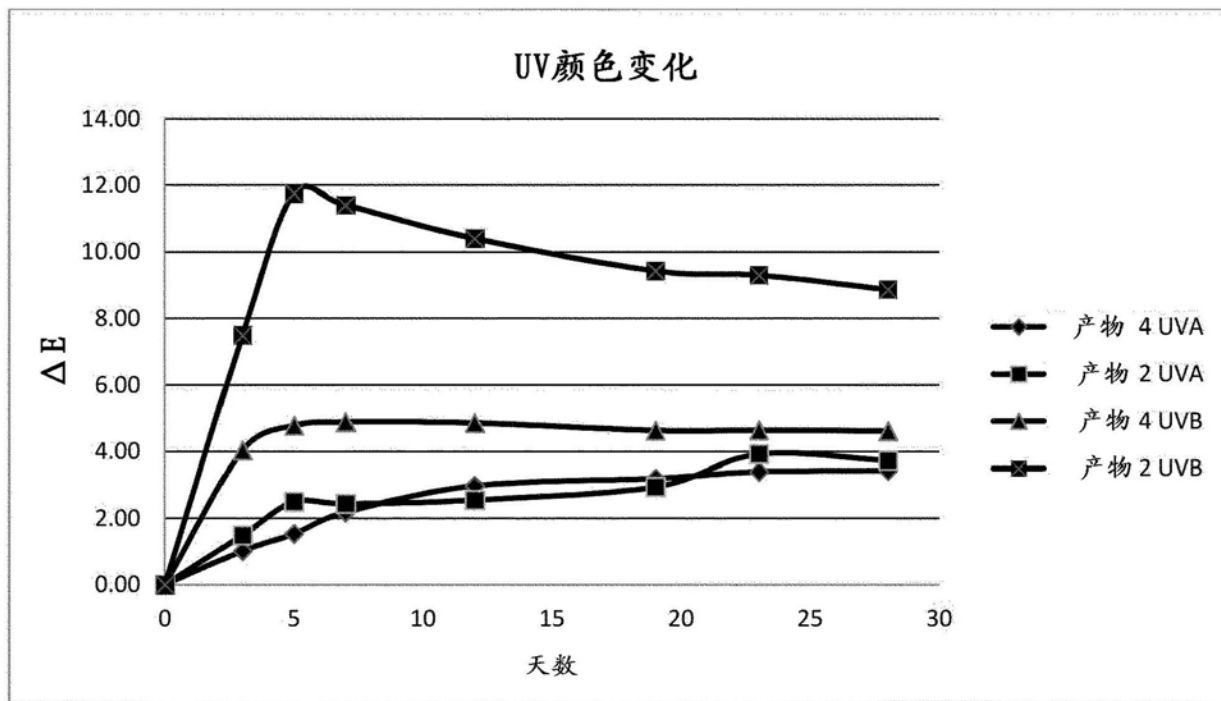


图1

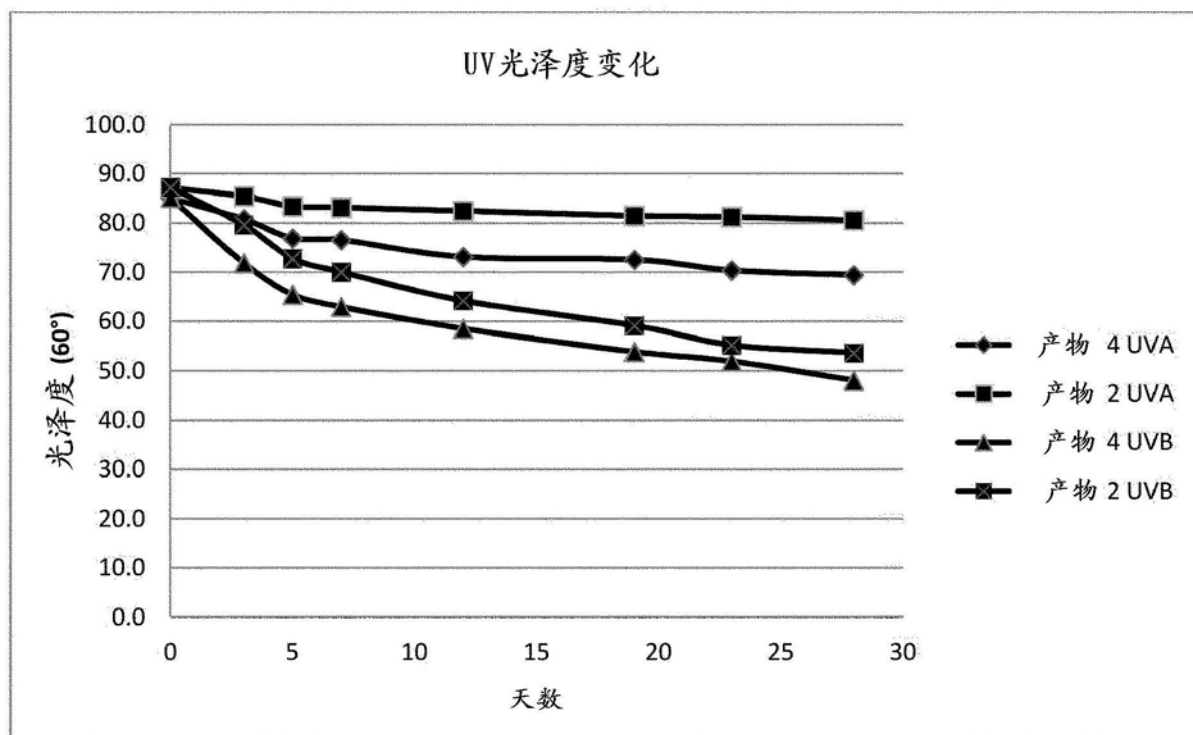


图2

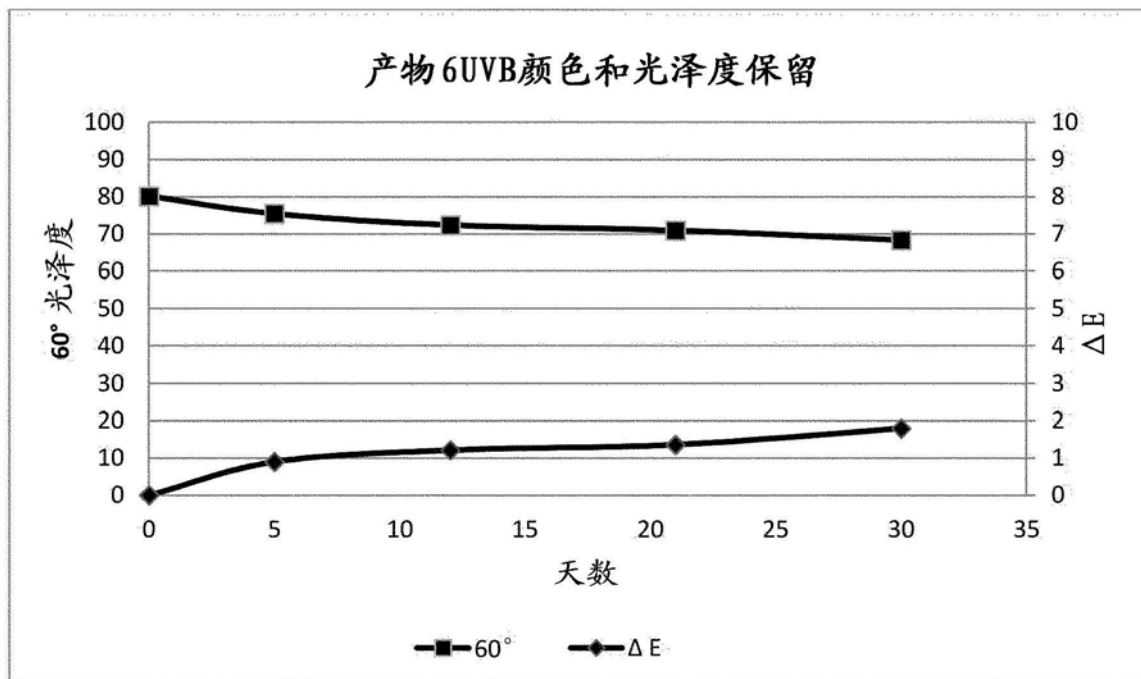


图3

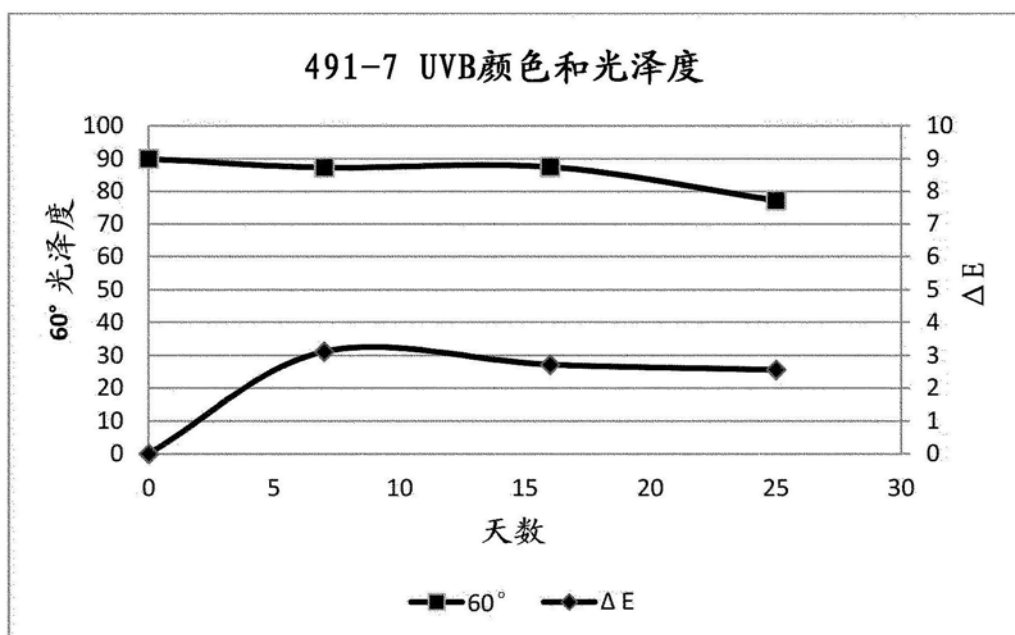


图4

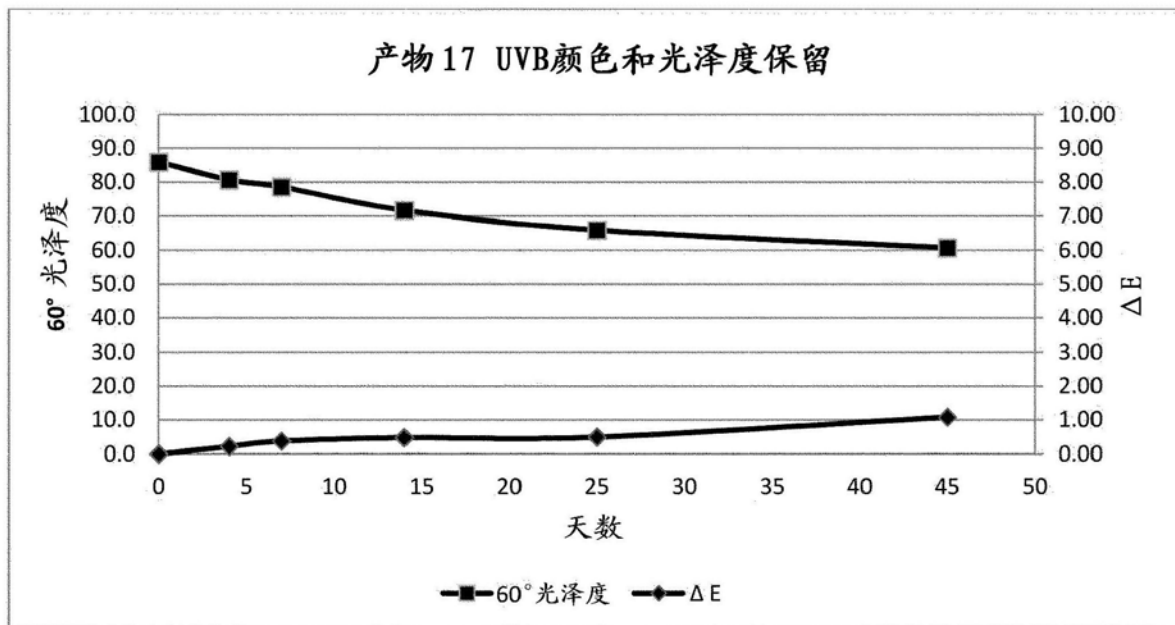


图5

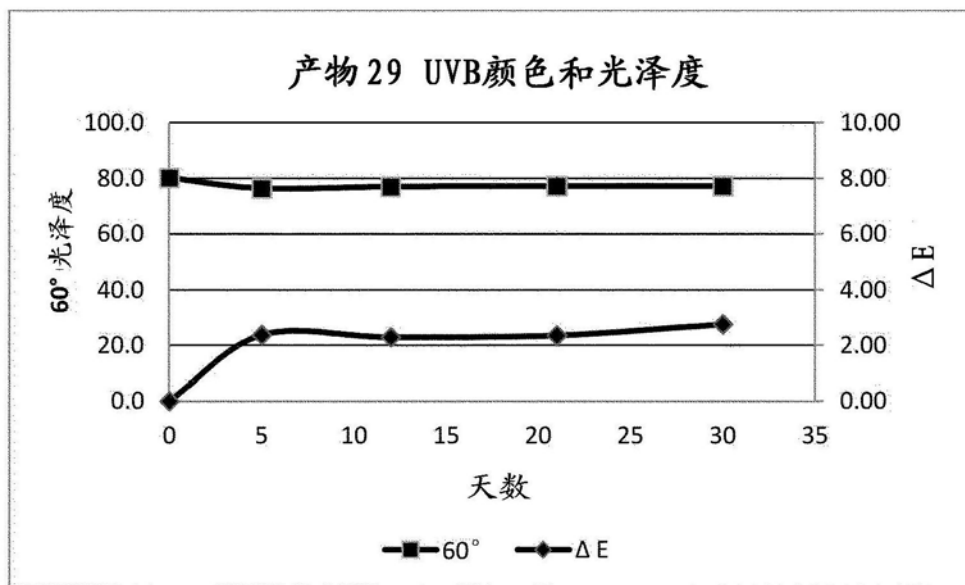


图6

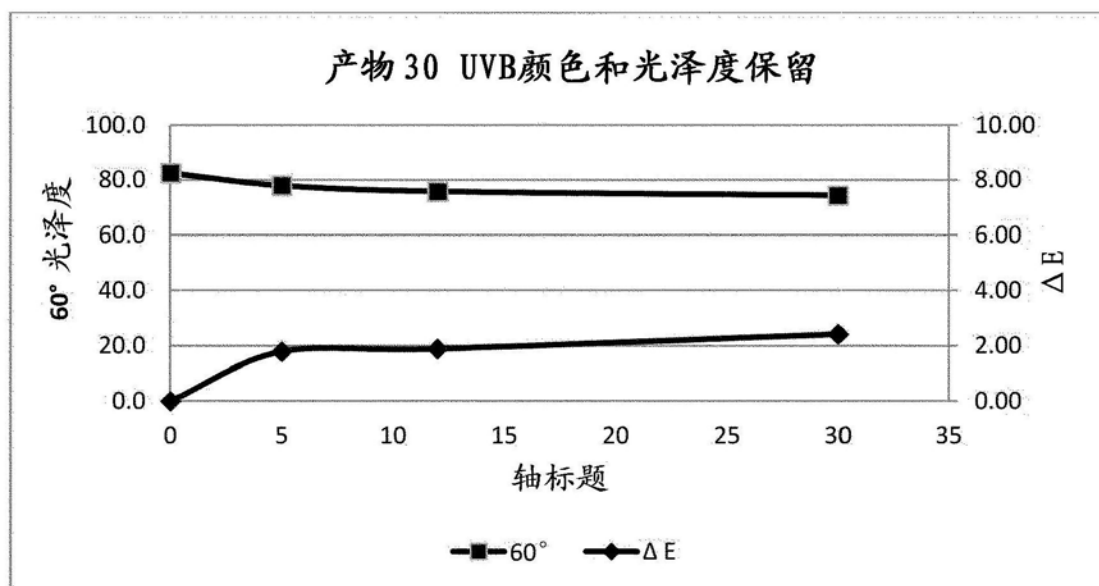


图7