



## [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 02814575.5

[43] 公开日 2005 年 4 月 27 日

[11] 公开号 CN 1610685A

[22] 申请日 2002.6.11 [21] 申请号 02814575.5

[30] 优先权

[32] 2001.6.29 [33] US [31] 09/896,082

[86] 国际申请 PCT/US2002/018433 2002.6.11

[87] 国际公布 WO2003/002057 英 2003.1.9

[85] 进入国家阶段日期 2004.1.19

[71] 申请人 弗吉尼亚技术知识资产公司

地址 美国弗吉尼亚

[72] 发明人 G·L·韦尔克斯 C·李

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商  
标事务所  
代理人 邓毅

权利要求书 7 页 说明书 25 页

[54] 发明名称 胺化合物和由其衍生的可固化组合物

[57] 摘要

公开了通过以下方法制得的化合物，该方法包括使胺反应物与环氧化物反应物反应的步骤，从而在它们之间形成水解稳定的碳-氮键，其中胺或环氧化物反应物中至少一种包含端烷氧基甲硅烷基基团。还公开了包括本发明化合物的可固化组合物和由其得到的固化产品。

1. 一种通过下述方法制得的胺化合物，该方法包括使胺反应物与环氧化物反应物反应从而形成碳-氮键的步骤，其中所述胺反应物或环氧化物反应物中至少一种包含至少一个端烷氧基硅烷基团。

2. 权利要求1的胺化合物，其中所述环氧化物反应物包括环氧官能硅烷。

3. 权利要求2的胺化合物，其中所述胺反应物包括选自单胺、二胺、三胺的化合物和其两种或多种结合。

4. 权利要求3的胺化合物，其中所述环氧官能硅烷选自3-缩水甘油氧丙基三甲氧基硅烷、3-缩水甘油氧丙基二甲氧基硅烷、3-缩水甘油氧丙基二甲基甲氧基硅烷、2-(3,4-环氧环己基)-乙基三甲氧基硅烷和其两种或多种的结合物。

5. 权利要求4的胺化合物，其中所述胺反应物选自氨、3-氨基丙基三乙氧基硅烷、氨基丙基三乙氧基硅烷、乙二胺、1,6-己二胺、1,3-氨基丙烷、1,2-二氨基丙烷、1,4-二氨基丁烷、1,5-二氨基戊烷、1,3-双(3-氨基丙基)-四甲基二硅氧烷、N-(3-三甲氧基甲硅烷基丙基)-二亚乙基二胺、二亚乙基三胺、三亚乙基四胺、异佛尔酮二胺以及其两种或多种的结合物。

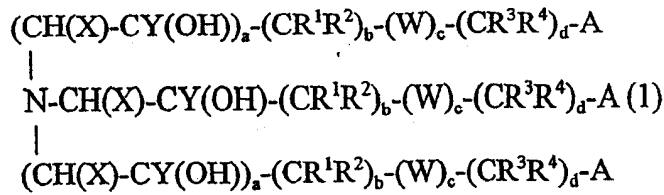
6. 权利要求1的胺化合物，其中所述胺反应物包括胺官能硅烷。

7. 权利要求6的胺化合物，其中所述环氧反应物包括拥有两个或多个环氧基团的化合物。

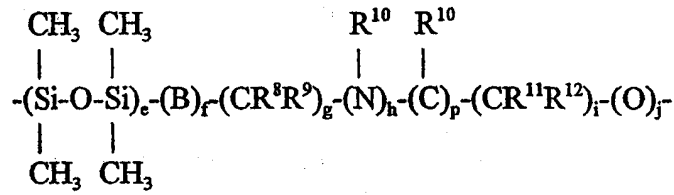
8. 权利要求7的胺化合物，其中所述胺官能硅烷选自3-(N-甲基氨基)丙基三甲氧基硅烷、3-(N-乙基氨基)丙基三甲氧基硅烷和其结合物。

9. 权利要求8的胺化合物，其中所述环氧反应物选自1,2,7,8-二环氧辛烷、N,N-二缩水甘油基-4-缩水甘油基氧基苯胺、4,4'-亚甲基双(N,N-二缩水甘油基)苯胺、三羟苯基甲基三缩水甘油醚、异氰脲酸三缩水甘油酯、双酚A二缩水甘油醚、苯酚甲醛-环氧化物以及其两种或多种的结合物。

10. 权利要求1的胺化合物, 它进一步用式1来表示:



其中:



W 独立地是  $\text{CH}_3$   $\text{CH}_3$  ;

X 和 Y 独立地是氢或低级烷基, 或者独立地 X 和 Y 连接在一起而形成环烷基部分;

$\text{R}^{10}$  独立地是  $-(\text{CR}^{13}\text{R}^{14})_k-(\text{O})_l-(\text{CR}^{15}\text{R}^{16})_m-\text{A}$ ;

A 独立地是低级烷基或  $-\text{Si}(\text{R}^5)(\text{R}^7)\text{OR}^6$ , 条件是至少一个 A 是  $-\text{Si}(\text{R}^5)(\text{R}^7)\text{OR}^6$ ;

B 独立地是氧、 $-\text{O}-(\text{CR}^{17}\text{R}^{18})_n-\text{O}-$ 、取代或未取代的环亚烷基基团、取代或未取代的亚芳基基团、取代或未取代的亚芳烷基基团, 其中所述环亚烷基、亚芳基或亚芳烷基基团中任一种可以进一步用 N、O 或 S 杂原子取代;

$\text{R}^5$  和  $\text{R}^7$  独立地是羟基、低级烷基或低级烷氧基;

$\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^8$ 、 $\text{R}^9$ 、 $\text{R}^{11}$ 、 $\text{R}^{12}$ 、 $\text{R}^{13}$ 、 $\text{R}^{14}$ 、 $\text{R}^{15}$ 、 $\text{R}^{16}$ 、 $\text{R}^{17}$  和  $\text{R}^{18}$  独立地是氢、羟基、低级烷基或低级烷氧基;

a、c、e、f、h、j、l 和 p 独立地是 0 或 1;

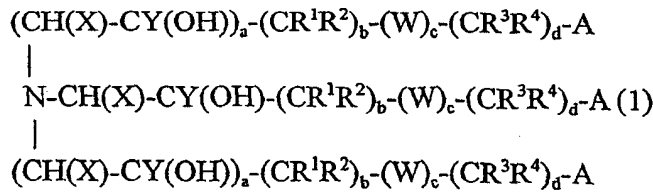
b、d、g、i、k、m 和 n 独立地是约 0 至约 8。

11. 一种胺化合物, 它包含:

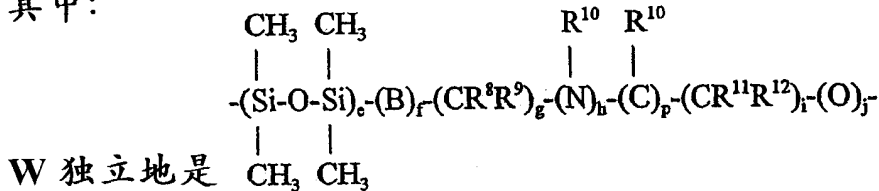
(a) 在相对于胺的  $\beta$  位置带有羟基的胺取代基; 和

(b) 带有端烷氧基硅烷基团的胺取代基, 该胺取代基可以与在相对于胺的  $\beta$  位置带有羟基的所述取代基相同或不同。

12. 权利要求11的化合物, 它进一步用式(1)表示



其中:



X 和 Y 独立地是氢或低级烷基, 或者独立地 X 和 Y 连接在一起而形成环烷基部分;

R<sup>10</sup> 独立地是  $-(\text{CR}^{13}\text{R}^{14})_k-(\text{O})_l-(\text{CR}^{15}\text{R}^{16})_m-\text{A}$ ;

A 独立地是低级烷基或  $-\text{Si}(\text{R}^5)(\text{R}^7)\text{OR}^6$ , 条件是至少一个 A 是  $-\text{Si}(\text{R}^5)(\text{R}^7)\text{OR}^6$ ;

B 独立地是氧、 $-\text{O}-(\text{CR}^{17}\text{R}^{18})_n-\text{O}-$ 、取代或未取代的环亚烷基基团、取代或未取代的亚芳基基团、取代或未取代的亚芳烷基基团, 其中所述环亚烷基、亚芳基或亚芳烷基基团中任一种可以进一步用 N、O 或 S 杂原子取代;

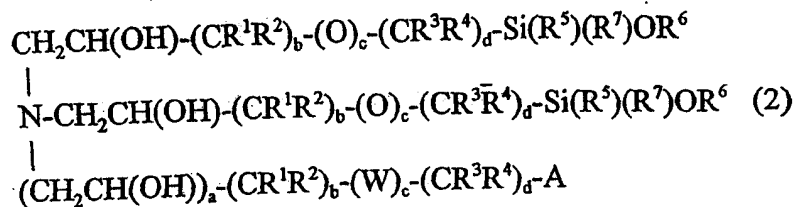
R<sup>5</sup> 和 R<sup>7</sup> 独立地是羟基、低级烷基或低级烷氧基;

R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>8</sup>、R<sup>9</sup>、R<sup>11</sup>、R<sup>12</sup>、R<sup>13</sup>、R<sup>14</sup>、R<sup>15</sup>、R<sup>16</sup>、R<sup>17</sup> 和 R<sup>18</sup> 独立地是氢、羟基、低级烷基或低级烷氧基;

a、c、e、f、h、j、l 和 p 独立地是 0 或 1;

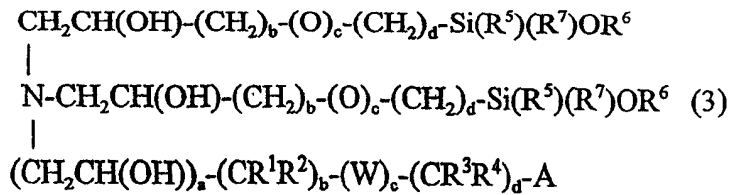
b、d、g、i、k、m 和 n 独立地是约 0 至约 8。

13. 权利要求12的化合物, 它进一步用式2来表示:



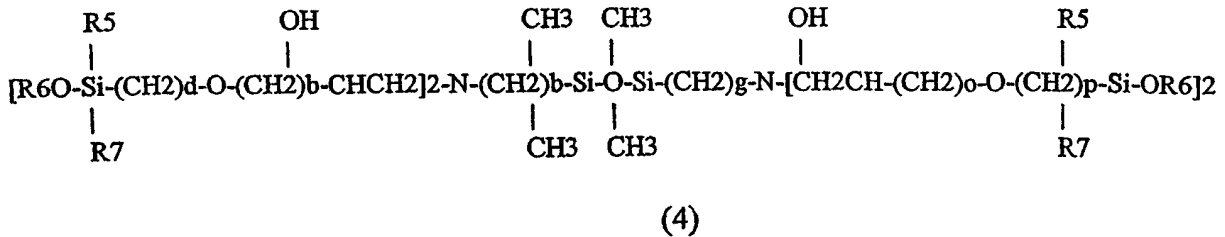
其中 b 和 d 是约 1 至约 6。

14. 权利要求13的化合物, 它进一步用式3来表示:



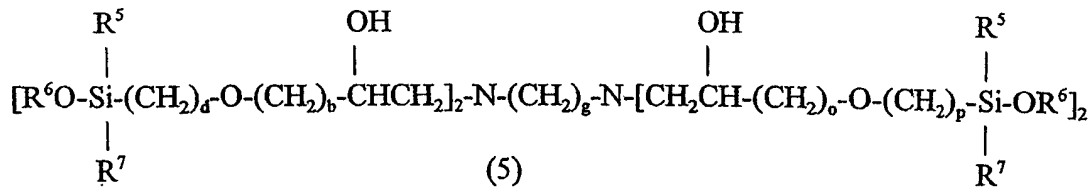
其中  $b$  和  $d$  独立地是约 1 至约 6。

15. 权利要求 14 的化合物，它进一步用式 4 来表示：



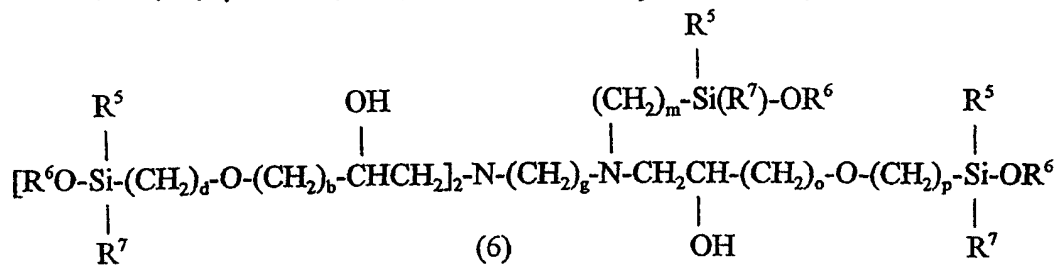
其中  $b$ 、 $d$ 、 $g$ 、 $o$  和  $p$  独立地是约 1 至约 6。

16. 权利要求 14 的化合物，它进一步用式 5 表示：



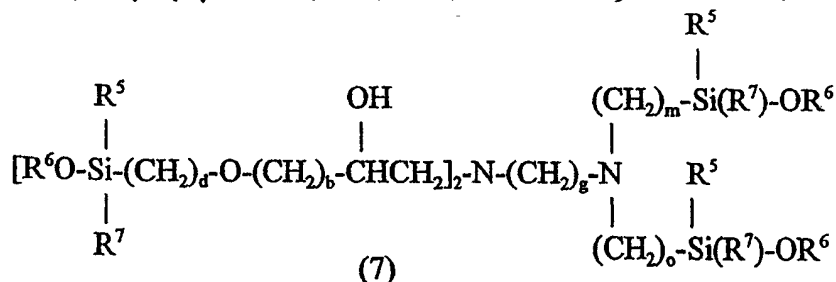
其中  $b$ 、 $d$ 、 $g$ 、 $o$  和  $p$  独立地是约 1 至约 4。

17. 权利要求 14 的化合物，它进一步用式 6 表示：



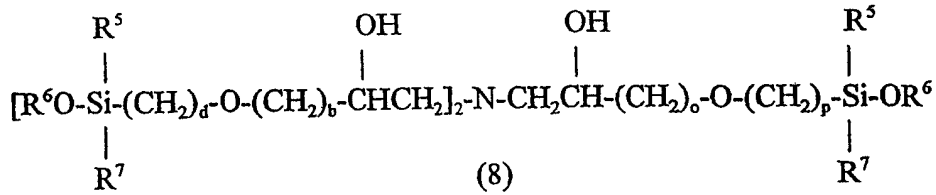
其中  $b$ 、 $d$ 、 $g$ 、 $m$ 、 $o$  和  $p$  独立地是约 1 至约 4。

18. 权利要求 14 的化合物，它进一步用式 7 表示：



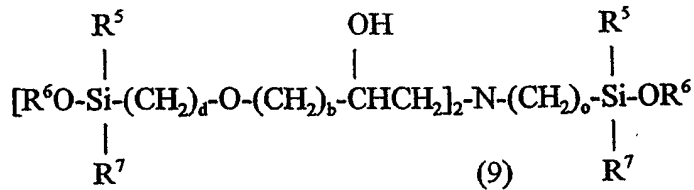
其中  $b$ 、 $d$ 、 $g$ 、 $m$  和  $o$  独立地是约 1 至约 6。

19. 权利要求 14 的化合物，它进一步用式 8 表示：



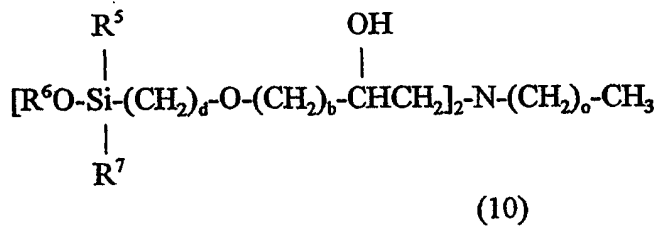
其中 b、d、o 和 p 独立地是约 1 至约 6。

20. 权利要求 14 的化合物，它进一步用式 9 表示：



其中 b、d 和 o 独立地是约 1 至约 6。

21. 权利要求 14 的化合物，它进一步用式 10 来表示：

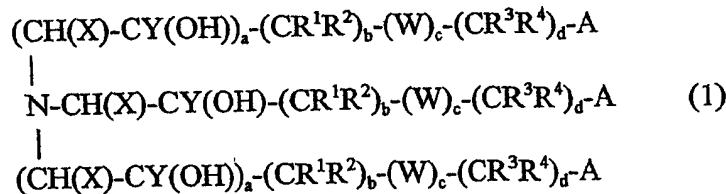


其中 b、d 和 o 独立地是约 1 至约 6。

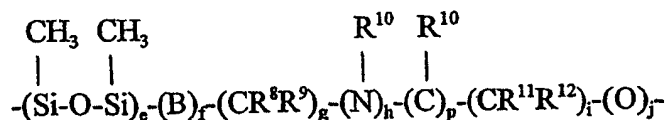
22. 一种包含权利要求 1 的化合物和水的可固化组合物。

23. 权利要求 22 的可固化组合物，该组合物进一步包含四烷氧基硅烷化合物和烷基三烷氧基硅烷化合物。

24. 权利要求 23 的可固化组合物，其中所述权利要求 1 的化合物进一步用式 1 表示：



其中：



W 独立地是  $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ | \quad | \end{array}$  ;

X 和 Y 独立地是氢或低级烷基，或者独立地 X 和 Y 连接在一起从

而形成环烷基部分;

$R^{10}$  独立地是  $-(CR^{13}R^{14})_k-(O)_l-(CR^{15}R^{16})_m-A$ ;

A 独立地是低级烷基或  $-Si(R^5)(R^7)OR^6$ , 条件是至少一个 A 是  $-Si(R^5)(R^7)OR^6$ ;

B 独立地是氧、 $-O-(CR^{17}R^{18})_n-O-$ 、取代或未取代的环亚烷基基团、取代或未取代的亚芳基基团、取代或未取代的亚芳烷基基团, 其中所述环亚烷基、亚芳基或亚芳烷基基团中任一种可以进一步用 N、O 或 S 杂原子取代;

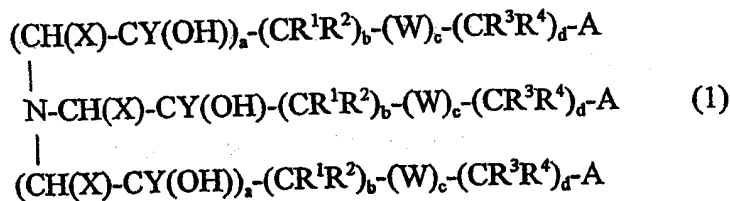
$R^5$  和  $R^7$  独立地是羟基、低级烷基或低级烷氧基;

$R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ 、 $R^{15}$ 、 $R^{16}$ 、 $R^{17}$  和  $R^{18}$  独立地是氢、羟基、低级烷基或低级烷氧基;

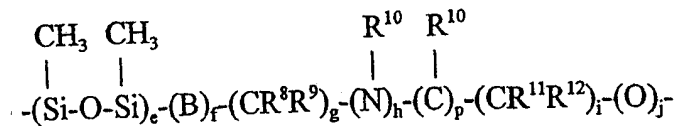
a、c、e、f、h、j、l 和 p 独立地是 0 或 1;

b、d、g、i、k、m 和 n 独立地是约 0 至约 8。

25. 一种制造储存稳定、可热固化的溶胶-凝胶组合物的方法, 该方法包括, 在足以使所述组合物的固化最小化的条件下, 将式1的化合物与烷基三烷氧基硅烷和四烷氧基硅烷在含水介质中混合的步骤:



其中:



W 独立地是  $CH_3$   $CH_3$  ;

X 和 Y 独立地是氢或低级烷基, 或者独立地 X 和 Y 连接在一起而形成环烷基部分;

$R^{10}$  独立地是  $-(CR^{13}R^{14})_k-(O)_l-(CR^{15}R^{16})_m-A$ ;

A 独立地是低级烷基或  $-Si(R^5)(R^7)OR^6$ , 条件是至少一个 A 是  $-Si(R^5)(R^7)OR^6$ ;

B 独立地是氧、 $-\text{O}-(\text{CR}^{17}\text{R}^{18})_n-\text{O}-$ 、取代或未取代的环亚烷基基团、取代或未取代的亚芳基基团、取代或未取代的亚芳烷基基团，其中所述环亚烷基、亚芳基或亚芳烷基基团中任一种可以进一步用 N、O 或 S 杂原子取代；

$\text{R}^5$  和  $\text{R}^7$  独立地是羟基、低级烷基或低级烷氧基；

$\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^8$ 、 $\text{R}^9$ 、 $\text{R}^{11}$ 、 $\text{R}^{12}$ 、 $\text{R}^{13}$ 、 $\text{R}^{14}$ 、 $\text{R}^{15}$ 、 $\text{R}^{16}$ 、 $\text{R}^{17}$  和  $\text{R}^{18}$  独立地是氢、羟基、低级烷基或低级烷氧基；

a、c、e、f、h、j、l 和 p 独立地是 0 或 1；

b、d、g、i、k、m 和 n 独立地是约 0 至约 8。

26. 权利要求25的方法，其中所述混合步骤包括以下步骤：

(a)将所述式1的化合物和所述四烷氧基硅烷化合物在所述含水介质中混合，从而形成溶胶-凝胶混合物；和

(b)将所述烷基三烷氧基硅烷化合物与所述溶胶-凝胶混合物混合，从而形成储存稳定、可热固化的溶胶-凝胶组合物。

27. 权利要求25的方法，其中所述混合步骤(b)维持在pH为约3至约5的条件下。

28. 一种涂布基材的方法，该方法包括：

(a)使权利要求28的可固化组合物接触基材；和

(b)使该可固化组合物在该基材上固化。

29. 一种由权利要求33的方法制得的被涂布基材。

30. 一种由下述方法制备的薄膜，该方法包括使权利要求28的组合物发生固化的步骤。



## 胺化合物和由其衍生的可固化组合物

### 发明领域

本发明主要涉及胺化合物，该胺化合物具体用于可固化、高耐磨性涂料组合物的溶胶-凝胶制备。本发明还涉及制造这些胺化合物的方法，包含该胺化合物的可固化组合物，固化这些组合物的方法以及由其得到的固化产品。

### 发明背景

高耐磨性涂料组合物广泛应用于各种各样的涂料应用。因为这些组合物形成的涂层往往提高了基材的硬度和耐磨性，所以用它们来保护所述基材的表面是很理想的。例如，高耐磨性涂料组合物用于制造透明制品，包括建筑物窗户、飞机窗口、眼镜和透镜，以防止其表面发暗、点蚀和擦伤。另外，高耐磨性涂料组合物还用来帮助金属基材(例如由铝制得的那些基材)保持物理品质和结构质量。

一类可用的这种高耐磨性涂料组合物是经由溶胶-凝胶工序得到的那些组合物。传统上，通过使一种或多种无机烷氧基硅烷化合物反应形成可固化组合物而制得这些涂料组合物，该可固化组合物包含硅氧烷键合(-Si-O-Si-)部分的网络。

近来，烷氧基硅烷化的胺化合物已经与无机化合物合用，以便经由溶胶-凝胶工序制成高耐磨性涂料组合物。例如，授予 Wilkes 等人的美国专利 Nos.5316855 和 5371261 公开了含有脲(-NH-C(O)-NH-)和/或氨基甲酸酯(-NH-C(O)-O-)键的烷氧基硅烷化有机化合物在制备溶胶-凝胶衍生的可固化组合物中的用途。这些有机组合物与金属醇盐或半金属醇盐化合物反应从而形成可固化组合物。

本发明人发现，含有脲(-NH-C(O)-NH-)键和/或氨基甲酸酯(-NH-C(O)-O-)键的有机化合物在可固化组合物中的用途因几个原因

而不利。例如，一个缺点在于，含有脬和氨基甲酸酯部分的有机化合物对水解敏感。这类化合物在水-醇所生的溶胶-凝胶组合物中的水解导致产生“悬挂”侧基，于是降低了所得涂料的耐磨性。此外，水解升高了这些组合物的 pH，而这又缩短了胶凝时间并降低了组合物的储存期限。

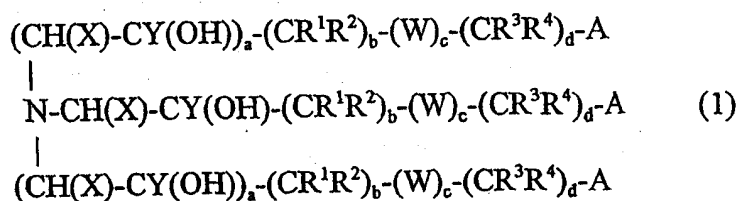
认识到现有技术的这些和其它缺陷，本发明人觉得需要新型的、稳定的烷氧基硅烷化有机化合物以用于各种各样的应用，尤其是在溶胶-凝胶涂料上的应用。如下所述，本发明达到了这些和其它目的。

### 发明概述

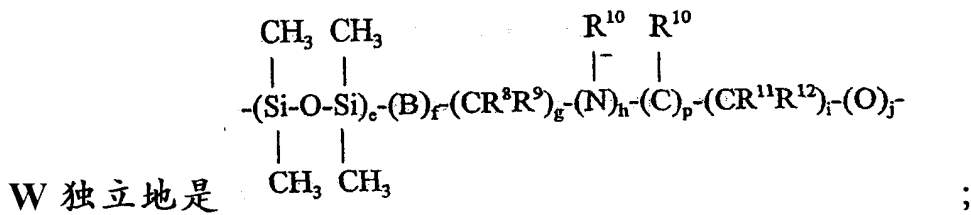
本发明涉及一系列烷氧基硅烷化胺化合物，该烷氧基硅烷化胺化合物具体用于涂料组合物的制备，尤其是经由溶胶-凝胶技术而形成的那些组合物的制备，以便用于各种各样涂料应用。本发明的胺化合物通过引入水解稳定的部分而克服了现有技术的缺陷，当形成可固化组合物时，该水解稳定的部分能够更容易地暴露在水中而无需冒险降低储存期限。而且，本发明的胺化合物可用于制备可固化组合物和涂料/膜，这些可固化组合物和涂料/膜比现有技术的那些组合物和涂料/膜具有更长的储存期限和更大的耐磨性。

本发明一方面提供了通过以下方法制备的化合物，该方法包括使胺反应物与环氧化物反应物反应的步骤，从而在它们之间形成水解稳定的碳-氮键，其中胺或环氧化物反应物中至少一种包含端烷氧基甲硅烷基基团。在优选的实施方案中，本发明提供的化合物是用下式 1 描述的化合物。

式 1:



其中:



X 和 Y 独立地是氢或低级烷基, 或者独立地 X 和 Y 连接在一起从而形成环烷基部分;

$\text{R}^{10}$  独立地是  $\text{-(CR}^{13}\text{R}^{14})_k\text{-(O)}_l\text{-(CR}^{15}\text{R}^{16})_m\text{-A}$ ;

A 独立地是低级烷基或  $\text{-Si(R}^5\text{)(R}^7\text{)OR}^6$ , 条件是至少一个 A 是  $\text{-Si(R}^5\text{)(R}^7\text{)OR}^6$ ;

B 独立地是氧、 $\text{-O-(CR}^{17}\text{R}^{18})_n\text{-O-}$ 、取代或未取代的环亚烷基基团、取代或未取代的亚芳基基团、取代或未取代的亚芳烷基基团, 其中所述环亚烷基、亚芳基或亚芳烷基基团中任一种可以进一步用 N、O 或 S 杂原子取代;

$\text{R}^5$  和  $\text{R}^7$  独立地是羟基、低级烷基或低级烷氧基;

$\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^8$ 、 $\text{R}^9$ 、 $\text{R}^{11}$ 、 $\text{R}^{12}$ 、 $\text{R}^{13}$ 、 $\text{R}^{14}$ 、 $\text{R}^{15}$ 、 $\text{R}^{16}$ 、 $\text{R}^{17}$  和  $\text{R}^{18}$  独立地是氢、羟基、低级烷基或低级烷氧基;

a、c、e、f、h、j、l 和 p 独立地是 0 或 1;

b、d、g、i、k、m 和 n 独立地是大约 0 至大约 8。

本发明另一方面是一系列含有本发明化合物的可固化组合物。因而, 本发明的可固化组合物包括至少一种通过以下方法制得的胺, 该方法包括使胺反应物与环氧化物反应物反应的步骤, 从而在它们之间形成水解稳定的碳-氮键。在优选的实施方案中, 本发明的可固化组合物包括至少一种式(1)的胺化合物。

本发明的可固化组合物可用于制造耐磨性涂料。因此, 本发明的又一方面是一种具有耐磨性涂层之基材的制备方法, 该方法包括以下步骤:

(a)在基材上施加一层本发明的可固化组合物;

和(b)使基材上的可固化组合物固化。

本发明创造性的方法制造出了带有耐磨性涂层的制品。因此, 本

发明的再另一方面是借助于本发明方法而制得的具有耐磨性涂层的基材。

本发明包含胺化合物的可固化组合物能够固化成薄膜。因此，本发明还包括，通过使包含至少一种本发明胺化合物的可固化组合物发生固化而制备的薄膜。

#### 本发明和优选实施方案的描述

以上所用的并且贯穿整个发明内容的下列术语，除非另有说明，否则应当将其理解为以下含义：

“烷基”意指直链或支化的脂族基团。优选的烷基是拥有大约 1 至大约 20 个碳原子的那些基团。“低级烷基”是拥有大约 1 至大约 6 个碳原子的烷基基团并且是最优选的。低级烷基的实例是甲基、乙基、正丙基、异丙基、丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基、异戊基、新戊基和正己基。

“亚烷基”意指二价直链或支化的脂族基团。优选的亚烷基是拥有大约 1 至大约 20 个碳原子的那些基团。“低级亚烷基”是拥有大约 1 至大约 6 个碳原子的亚烷基基团并且是最优选的。低级亚烷基基团的实例是亚甲基、亚乙基、正亚丙基、异亚丙基、亚丁基、仲亚丁基、叔亚丁基、正亚戊基、异亚戊基、新亚戊基和正亚己基。

“烷氧基”意指包含与氧原子相连的烷基基团的脂族基团。优选的烷氧基是拥有大约 1 至大约 20 个碳原子的那些基团。“低级烷氧基”是拥有大约 1 至大约 6 个碳原子的烷氧基基团并且是最优选的。低级烷氧基的实例是甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、丁氧基、仲-丁氧基、叔-丁氧基、正-戊氧基、异戊氧基、新戊氧基和正-己氧基。

“烷氧基甲硅烷基”意指包含至少一个至大约三个烷氧基基团的三取代甲硅烷基基团，其中任何非烷氧基取代基是羟基或低级烷基。优选的烷氧基甲硅烷基是拥有三个低级烷氧基取代基的那些甲硅烷基。

“胺官能硅烷”意指包含至少一个胺基团和至少一个端烷氧基硅烷基团的化合物。

“胺反应物”意指包含至少一个胺基团的化合物，该胺基团能够与环氧化物反应物反应，从而在它们之间形成水解稳定的碳-氮键。优选的胺反应物包括单-、二-和三-胺，胺官能硅烷，以及其两种或多种的结合物。

“环烷基”意指环状脂族基团。优选的环烷基是拥有大约 3 至大约 20 个碳原子的那些环烷基。优选的环烷基的实例是环丙基、环丁基、环戊基、环己基、环庚基、环辛基、环壬基、环癸基、环十一烷基和环十二烷基。

“环氧官能硅烷”意指包含至少一个端环氧基团和至少一个端烷氧基硅烷基团的化合物。

“环氧化物反应物”意指包含至少一个环氧基团的化合物，该环氧基团能够与胺反应物反应，从而在它们之间形成水解稳定的碳-氮键。优选的环氧反应物包括含有两个或多个环氧基团的化合物、环氧官能硅烷以及其两种或多种的结合物。

“水解稳定”意指在中性、弱酸性或弱碱性介质中在长达大约 3-6 个月的时间内基本上不与水发生反应的有机部分或基团。

“羟烷基”意指带有至少一个与其相连的羟基取代基的烷基基团。优选的羟烷基是拥有大约 1 至大约 20 个碳原子的那些羟烷基。“低级羟烷基”是拥有大约 1 至大约 6 个碳原子的羟烷基并且是最优选的。低级羟烷基的实例是羟甲基、羟乙基、羟正丙基、羟异丙基、羟丁基、羟仲丁基、羟叔丁基、羟正戊基、羟异戊基、羟新戊基和羟正己基。

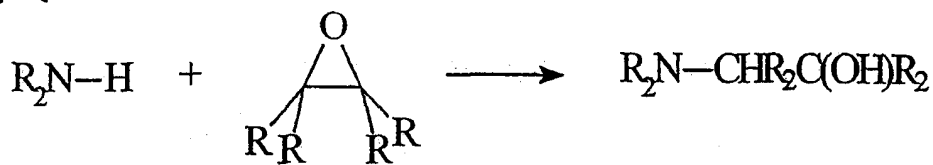
“羟亚烷基”意指带有至少一个与其相连的羟基取代基的亚烷基基团。优选的羟亚烷基是拥有大约 1 至大约 20 个碳原子的那些基团。“低级羟亚烷基”是拥有大约 1 至大约 6 个碳原子的羟亚烷基并且是最优选的。低级羟亚烷基的实例是羟甲基、羟乙基、羟正丙基、羟异丙基、羟丁基、羟仲丁基、羟叔丁基、羟正戊基、羟异戊基、羟新戊基和羟正己基。

“独立地”意指化学式中在不止一个位置上出现的给定变量在该式的各个位置上可以相同或不同。

## 胺化合物

本发明的胺化合物通常包括由以下方法制成的化合物，该方法包括使胺反应物与环氧化物反应物反应的步骤，从而在它们之间形成水解稳定的碳-氮键，其中胺反应物或环氧化物反应物中至少一种包含端烷氧基甲硅烷基基团。虽然申请人并不想被束缚于或受限于任何具体操作理论，但是以下所示的图式 1 通常表明了一种可能的机理，即胺反应物与环氧化物反应物反应从而形成本发明的碳-氮键。

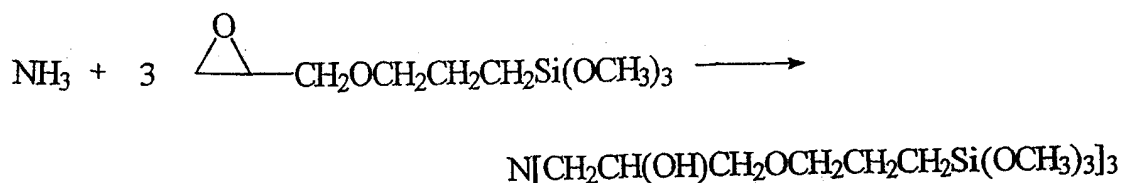
图式 1:



其中 R 独立地是氢、未取代或取代的脂族基团或者未取代或取代的芳族基团，和/或其中环氧化物的两个 R 基团和/或胺化合物的两个 R 基团可以连接在一起从而形成环状化合物，并且至少一个 R 基团包含端烷氧基甲硅烷基基团。

各种各样的胺/环氧化物反应都可以用于本发明实践。按照某些优选的实施方案，通过使单-、二-或三-胺起始材料或者其两种或多种的结合物与环氧官能硅烷在低级醇溶液中反应，而制备出本发明的化合物。例如，图式 2 解释了一种可能的机理，通过使氨与 3-缩水甘油氧丙基三甲氧基硅烷在乙醇存在下(未画出)反应而制成本发明化合物。

图式 2:



任何各式各样的胺都可以用于本发明化合物的制备。适宜的胺的实例包括氨、3-氨基丙基三乙氧基硅烷、3-氨基丙基三乙氧基硅烷、乙二胺、1,6-己二胺、1,3-氨基丙烷、1,2-二氨基丙烷、1,4-二氨基丁烷、1,5-二氨基戊烷、1,3-双(3-氨基丙基)-四甲基二硅氧烷、N-(3-三甲氧基甲硅烷基丙基)-亚乙基二胺、二亚乙基三胺、三亚乙基四胺、异佛尔酮

二胺等等。这些化合物一般可商购得到(例如,从 Aldrich Chemical 获得的氨水、乙二胺、1,6-己二胺、1,3-氨基丙烷和 1,2-二氨基丙烷以及从 Gelest Inc.获得的 3-氨基丙基三乙氧基硅烷、3-氨基丙基三乙氧基硅烷、1,3-双(3-氨基丙基)-四甲基二硅氧烷和 N-(3-三甲氧基甲硅烷基丙基)-乙二胺),许多这类化合物是文献已知的,并且可采用现有技术公认的方法过程而制得。

适用于本发明的环氧官能硅烷化合物包括任何能够与-NH 基团反应从而形成-NCH<sub>2</sub>CH(OH)-部分的环氧官能化硅烷化合物。适宜的环氧官能硅烷化合物的实例包括,3-缩水甘油氧丙基三甲氧基硅烷、3-缩水甘油氧丙基二甲氧基硅烷、3-缩水甘油氧丙基二甲基甲氧基硅烷、2-(3,4-环氧环己基)-乙基三甲氧基硅烷等等。这些化合物一般可商购得到(例如,从 Aldrich Chemical 获得的 3-缩水甘油氧丙基三甲氧基硅烷,以及从 Gelest Inc.获得的 3-缩水甘油氧丙基三甲氧基硅烷和 2-(3,4-环氧环己基)-乙基三甲氧基硅烷),许多这类化合物是文献已知的并且可采用现有技术公认的方法过程而制得。

按照本发明,本领域熟练技术人员将能够领会,所用的胺和环氧官能硅烷化合物的量取决于许多可变因素,这些可变因素包括所用的特定的胺和希望从反应中得到的产量。所用反应试剂的量优选为有效量,以便将高于 50%、优选高于 70%且更优选至少大约 90%的胺起始材料转化为希望的胺产物。通常,胺 N-H 部分与环氧基团之比可以是约 2:1 至约 1:2。N-H 部分与环氧基团之比优选是约 1.1:1 至约 1:1.1,甚至更优选约 1:1.05 至约 1:1.1。例如,在某些优选的方法中,其中胺是乙二胺(每分子 4 个 N-H 部分)而环氧官能硅烷是 3-缩水甘油氧丙基三甲氧基硅烷(每分子一个环氧基团),N-H 基团对环氧基团的当量比是约 2:1 至约 1:2,优选约 1.1:1 至约 1:1.1,甚至更优选约 1:1.05 至约 1:1.1。

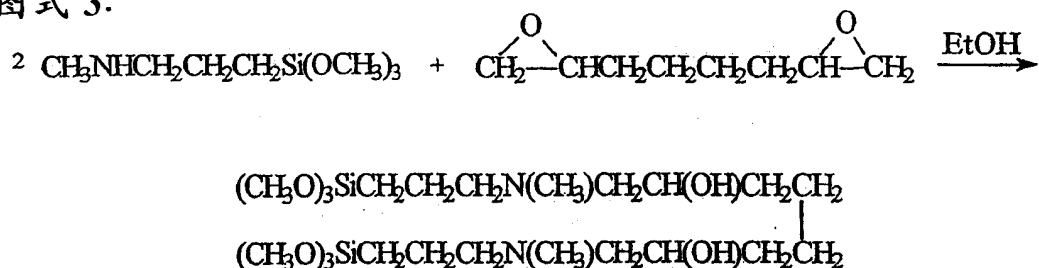
除了胺和环氧官能硅烷化合物之外,反应混合物优选还包括适宜的低级醇溶剂。适宜的低级醇溶剂的实例是甲醇、乙醇、异丙醇等等。在本发明优选的实施方案中,溶剂是乙醇。醇溶剂的用量优选至少是

反应混合物重量的约 20wt%。在更优选的实施方案中醇溶剂的用量至少是约 30wt%，甚至更优选至少约 50wt%。

本领域熟练技术人员将能够领会，发生反应的条件(包括温度、压力和反应时间在内)取决于众多因素，这些因素包括所用的具体起始试剂和希望的反应产量。根据此处所述的教导，本领域熟练技术人员将能够选择适当的反应条件，以便获得所希望的特定结果。例如，对于其中胺反应物是乙二胺而环氧官能硅烷是 3-缩水甘油氧丙基三甲氧基硅烷的优选实施方案，进行反应的温度优选是约 0℃ 至约 130℃，更优选是约 0℃ 至约 100℃，进一步更优选是约 0℃ 至约 70℃。对于这样的实施方案，反应压力优选是约 1 个大气压(atm)至约 10 atm，更优选是约 1 atm 至约 2 atm，进一步更优选是约 1 atm 至约 1.2 atm。还有，对于这样的实施方案，随着反应温度和压力的不同，反应时间通常是大约 1 天至大约 20 天。当乙醇溶剂 (50wt%) 中乙二胺与 3-缩水甘油氧丙基三甲氧基硅烷之摩尔比是约 1:4.1 时，在室温(15-25℃)下反应时间通常是 10-20 天，在 60℃ 下反应时间是 2-4 天。

按照优选实施方案的某种替换方式，可以通过使含有两个或多个环氧或缩水甘油氧基团的环氧化物反应物与胺官能硅烷化合物反应，来制备本发明的胺化合物。例如，图式 3 表示，分别采用 3-(N-甲基氨基)丙基三乙氧基硅烷和 1,2,7,8-二环氧辛烷作为胺官能硅烷和环氧化物反应物，来合成本发明的化合物。

图式 3:



各种各样的环氧化物化合物都适用于本发明化合物的制备。这类适宜的化合物的实例包括，1,2,7,8-二环氧辛烷、N,N-二缩水甘油基-4-缩水甘油基氧基苯胺、4,4'-亚甲基双(N,N-二缩水甘油基)苯胺、三羟苯基甲基三缩水甘油醚、异氰脲酸三缩水甘油酯、双酚 A 二缩水甘油醚、



2-(3,4-环氧环己基)乙基三甲氧基硅烷、苯酚甲醛-环氧化物等等。优选的环氧化物化合物包括含有两个或多个环氧或缩水甘油氧基团的化合物,例如 1,2,7,8-二环氧辛烷、N,N-二缩水甘油基-4-缩水甘油基氧基苯胺、4,4'-亚甲基双(N,N-二缩水甘油基)苯胺、三(2,3-环氧丙基)异氰酸酯、三羟苯基甲基三缩水甘油醚、异氰脲酸三缩水甘油酯、双酚 A 二缩水甘油醚。这些化合物一般可商购得到(例如从 Aldrich Chemical 获得的 1,2,7,8-二环氧辛烷、N,N-二缩水甘油基-4-缩水甘油基氧基苯胺、4,4'-亚甲基双(N,N-二缩水甘油基)苯胺、三(2,3-环氧丙基)异氰酸酯、三羟苯基甲基三缩水甘油醚、异氰脲酸三缩水甘油酯、双酚 A 二缩水甘油醚),许多这类化合物是文献已知的并且可采用现有技术公认的方法过程制得。

各种各样的胺官能硅烷化合物都适用于本发明。因为如果存在大量的伯胺官能硅烷则往往会导致体系发生凝胶化,所以本发明的胺官能硅烷优选是仲胺官能硅烷。适宜的仲胺官能硅烷化合物的实例包括 3-(N-甲基氨基)丙基三甲氧基硅烷、3-(N-乙基氨基)丙基三甲氧基硅烷等等。这些化合物一般可商购得到(例如,从 Gelest Inc.获得的 3-(N-甲基氨基)丙基三甲氧基硅烷和 3-(N-乙基氨基)丙基三甲氧基硅烷),许多这类化合物是文献已知的并且可采用现有技术公认的方法过程而制得。

本领域熟练技术人员将能够领会,按照替换实施方案,所用起始材料的量将取决于许多可变因素,这些可变因素包括所用的特定起始材料和希望由反应得到的产量。按照某些优选实施方案,对于环氧化物上的每个环氧基团使用大约 1 当量-NH 部分的化合物。而且,所用试剂的量优选为有效量,以便将大于约 50%、优选大于 70%且更优选至少约 90%的胺起始材料转化为希望的产物。例如,在某些优选的方法中,其中含环氧化物的化合物是三羟苯基甲基三缩水甘油醚(每分子 3 个环氧基团),而仲胺官能硅烷是 3-(N-甲基氨基)丙基三乙氧基硅烷(每分子一个-NH),3-(N-甲基氨基)丙基三乙氧基硅烷对三羟苯基甲基三缩水甘油醚的摩尔比优选是约 2:1 至约 3:1,更优选约 2.5:1 至约

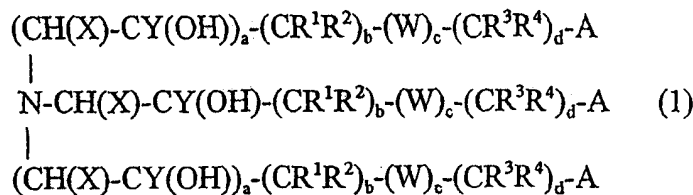
3:1, 进一步更优选约 2.8:1 至约 2.9:1。

除了胺官能硅烷和环氧化合物之外, 反应混合物优选还包括适宜的低级醇溶剂。适宜的低级醇溶剂的实例是甲醇、乙醇、异丙醇等等。在本发明的优选实施方案中, 溶剂是乙醇。醇溶剂的用量优选大于反应混合物重量的约 30wt%。对于大多数应用, 50wt%的乙醇溶剂可有效地阻止体系发生不理想的凝胶化。因此, 在特别优选的实施方案中, 本发明的反应混合物包含至少大约 50wt%的乙醇。

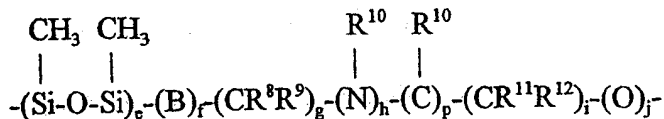
本领域熟练技术人员将能够领会, 发生反应的条件(包括温度、压力和反应时间在内)取决于众多因素, 这些因素包括所用的具体起始试剂和希望的反应产量。根据在中所述的教导, 本领域熟练技术人员将能够选择适当的反应条件, 以便获得所希望的特定结果。对于其中反应物是 3-(N-甲基氨基)丙基三乙氧基硅烷和三羟苯基甲基三缩水甘油醚的优选实施方案, 进行反应的温度优选是约 0℃至约 130℃, 更优选是约 0℃至约 100℃, 进一步更优选是约 0℃至约 70℃。对于这样的实施方案, 反应压力优选是约 1 个大气压(atm)至约 10 atm, 更优选是约 1 atm 至约 2 atm, 进一步更优选是约 1 atm 至约 1.2 atm。还有, 对于这样的实施方案, 随着反应温度的不同, 反应时间优选是大约 1 至大约 20 天。在室温下, 本发明的反应时间通常是约 5 至约 10 天。在 60-70℃下, 反应时间通常是大约 2-4 天。

在某些优选实施方案中, 通过使一种或多种环氧化物反应物与一种或多种胺反应物按照以上所讨论的过程发生反应, 可制得本发明的化合物。在这些实施方案中, 所得化合物往往具有复杂的结构。然而, 本发明这些化合物的特征在于它们包含水解稳定的碳-氮部分。

一般而言, 本发明的胺化合物包括至少一个在胺上的取代基(“胺取代基”), 该取代基在相对于胺的  $\beta$  位置带有羟基, 和至少一个带有端烷氧基硅烷基团的胺取代基, 该胺取代基可以与在相对于胺的  $\beta$  位置带有羟基的取代基相同或不同。按照某些优选实施方案, 本发明的化合物用下式(1)表示。



其中:



W 独立地是  $\text{CH}_3$   $\text{CH}_3$  ;

X 和 Y 独立地是氢或低级烷基, 或者独立地 X 和 Y 连接在一起从而形成环烷基部分;

$\text{R}^{10}$  独立地是  $-(\text{CR}^{13}\text{R}^{14})_k-(\text{O})_l-(\text{CR}^{15}\text{R}^{16})_m-\text{A}$ ;

A 独立地是低级烷基或  $-\text{Si}(\text{R}^5)(\text{R}^7)\text{OR}^6$ , 条件是至少一个 A 是  $-\text{Si}(\text{R}^5)(\text{R}^7)\text{OR}^6$ ;

B 独立地是氧、 $-\text{O}-(\text{CR}^{17}\text{R}^{18})_n-\text{O}-$ 、取代或未取代的环亚烷基基团、取代或未取代的亚芳基基团、取代或未取代的亚芳烷基基团, 其中所述环亚烷基、亚芳基或亚芳烷基基团中任一种可以进一步用 N、O 或 S 杂原子取代;

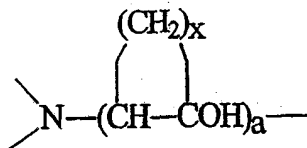
$\text{R}^5$  和  $\text{R}^7$  独立地是羟基、低级烷基或低级烷氧基;

$\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^8$ 、 $\text{R}^9$ 、 $\text{R}^{11}$ 、 $\text{R}^{12}$ 、 $\text{R}^{13}$ 、 $\text{R}^{14}$ 、 $\text{R}^{15}$ 、 $\text{R}^{16}$ 、 $\text{R}^{17}$  和  $\text{R}^{18}$  独立地是氢、羟基、低级烷基或低级烷氧基;

a、c、e、f、h、j、l 和 p 独立地是 0 或 1;

b、d、g、i、k、m 和 n 独立地是大约 0 至大约 8。

如上所述, 式 1 中 X 和 Y 基团可以连接在一起从而形成环烷基基团。在本发明化合物中相连的 X 和 Y 基团形成具有以下通式的部分:



其中 x 是约 2 至约 20。x 优选是约 3 至约 12, 更优选约 4 至约 8。

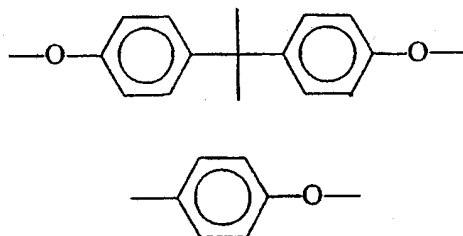
B 作为取代的或未取代的环亚烷基可以包括任何  $\text{C}_3-\text{C}_{20}$  环亚烷基, 它们包括, 例如, 环亚丙基、环亚丁基、环亚戊基、甲基环亚戊

基、环亚己基、甲基环亚己基、二甲基环亚己基、环亚庚基、环亚辛基或者其两种或多种的结合。这些基团中任一种都可以用例如烷氧基、芳氧基、烷基、氟烷基和芳烷基基团等等来取代。在优选的一类环亚烷基中，B 是 C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> 环亚烷基。在更优选的一类环亚烷基中，B 是 C<sub>6</sub>-C<sub>9</sub> 环亚烷基。

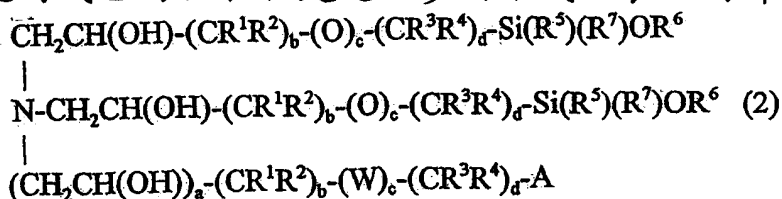
B 作为取代或未取代的亚芳基可以包括任何 C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> 亚芳基，它们包括，例如，苯基、邻-甲苯基、间-甲苯基、对-甲苯基、邻-二甲苯基、间-二甲苯基、对-二甲苯基、 $\alpha$ -萘基、 $\beta$ -萘基或者其两种或多种的结合。这些基团中任一种都可以用例如烷氧基、芳氧基、烷基、氟烷基和芳烷基基团等等来取代。在优选的一类亚芳基中，B 是 C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub> 亚芳基。在更优选的一类亚芳基中，B 是 C<sub>6</sub>-C<sub>9</sub> 亚芳基。

B 作为取代或未取代的亚芳烷基可以包括 C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> 亚芳烷基，它们包括，例如，苄基、4-甲基苄基、邻-甲基苄基、对-甲基苄基、二苯基甲基、2-苯基乙基、2-苯基丙基、3-苯基丙基或亚甲基二苯基。这些基团中任一种都可以用例如烷氧基、芳氧基、烷基、氟烷基和芳烷基基团等等来取代。

此外，环亚烷基、亚芳基或亚芳烷基基团中任一种可以进一步用 N、O 或 S 杂原子取代。这些基团中的杂原子可以引入环结构或者在脂族碳链中。本发明所用的、用杂原子取代的环亚烷基、亚芳基或亚芳烷基基团的优选实例包括下式的那些基团。

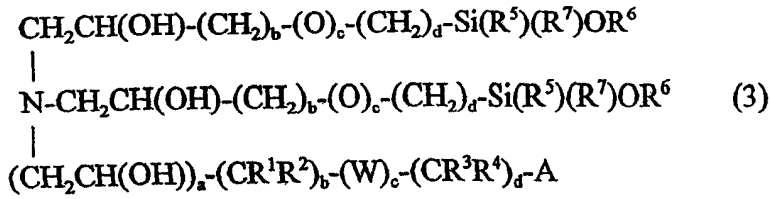


一些优选的式 1 的化合物是进一步用下式 2 表示的那些化合物。

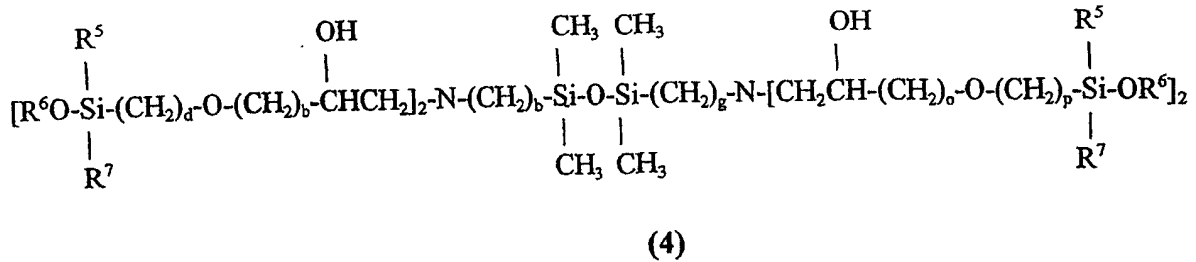


其中 b 和 d 独立地是约 1 至约 6。而且，优选的式 2 的化合物包

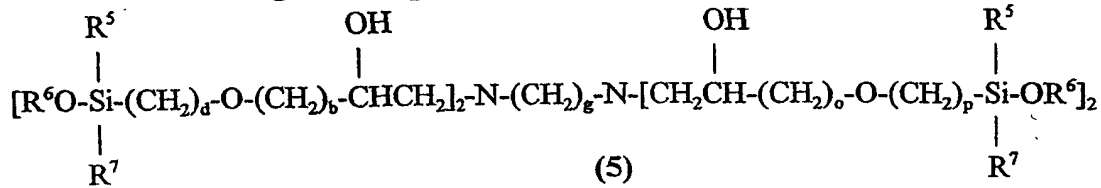
括用下式 3 表示的那些化合物。



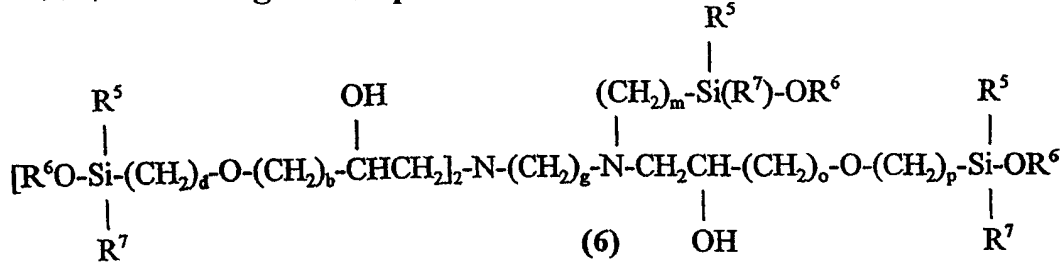
其中 b 和 d 独立地是约 1 至约 6。优选的式 3 的化合物包括用下式 4-10 表示的化合物。



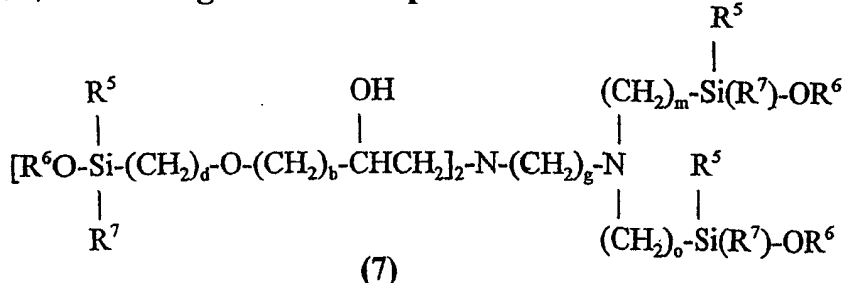
其中 b、d、g、o 和 p 独立地是约 1 至约 6；



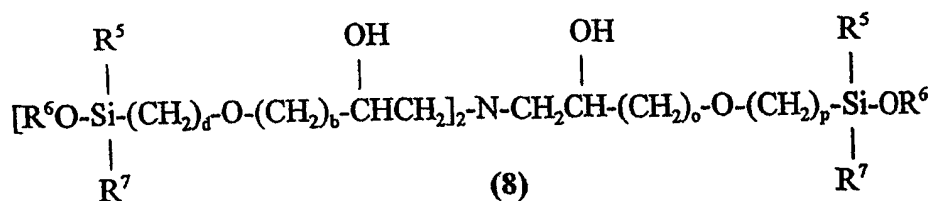
其中 b、d、g、o 和 p 独立地是约 1 至约 4；



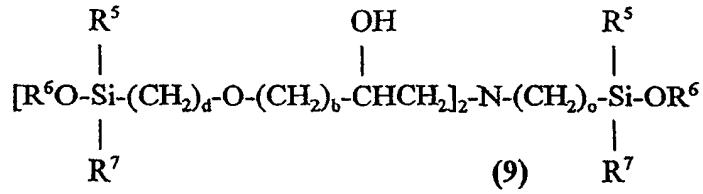
其中 b、d、g、m、o 和 p 独立地是约 1 至约 4；



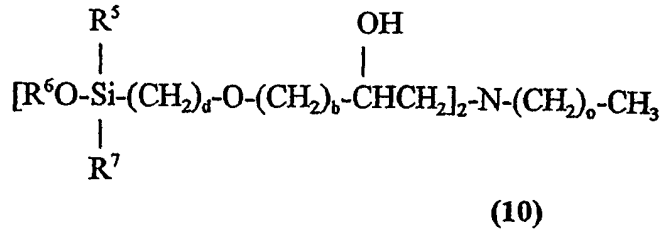
其中 b、d、g、m 和 o 独立地是约 1 至约 6；



其中 b、d、o 和 p 独立地是约 1 至约 6;

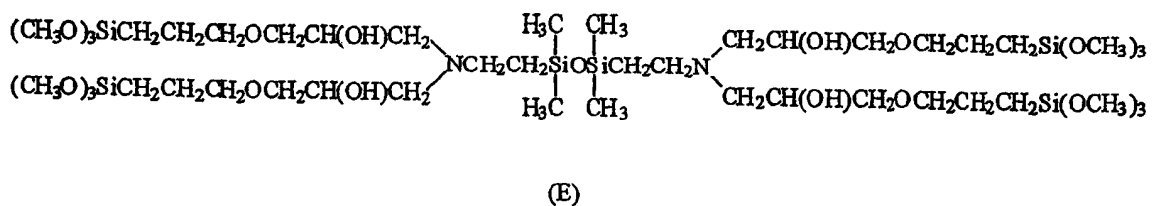
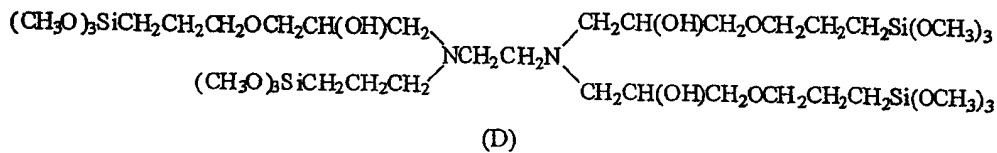
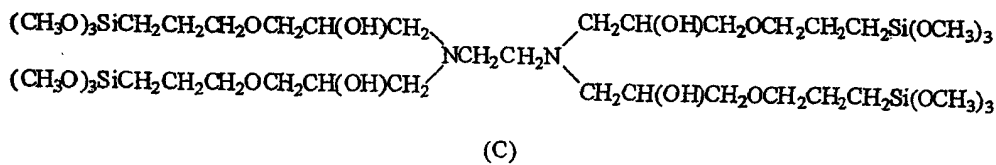
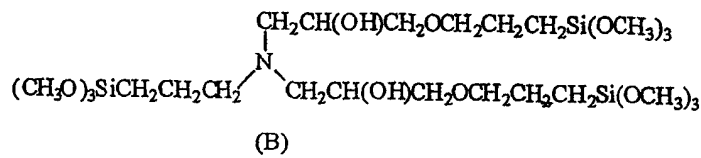
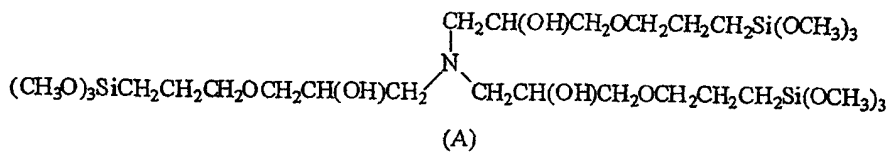


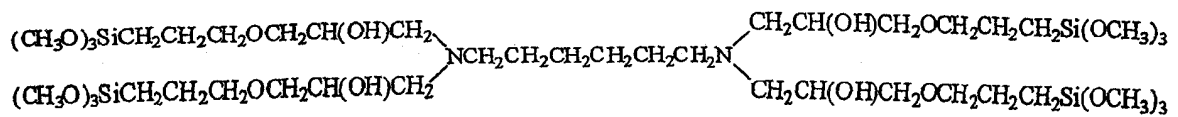
其中 b、d 和 o 独立地是约 1 至约 6;



其中 b、d 和 o 独立地是约 1 至约 6。

优选的式 2 所示化合物的例证性实例(化合物 A-F)如下。





(F)

### 可固化组合物

本发明提供了可固化组合物，该组合物包括至少一种本发明的胺化合物。一般而言，本发明的可固化组合物包括一种或多种本发明的胺化合物并且可进一步包括一种或多种任选的有机或无机化合物，该有机或无机化合物包含烷氧基甲硅烷基或羟基甲硅烷基基团。适用于本发明且包含烷氧基甲硅烷基或羟基甲硅烷基基团的无机和有机化合物的实例包括：烷基三烷氧基硅烷，例如苯基三甲氧基硅烷、甲基三甲氧基硅烷、甲基三乙氧基硅烷、3-缩水甘油氧丙基三甲氧基硅烷、3-三氟丙基三甲氧基硅烷等等；四烷氧基硅烷，例如四甲氧基硅烷(“TMOS”)、四乙氧基硅烷、四乙氧基硅烷(“TEOS”)、四异丙氧基硅烷、四丙氧基硅烷、四异丁氧基硅烷、四丁氧基硅烷等等。将本发明的胺化合物与含有烷氧基甲硅烷基或羟基甲硅烷基基团的化合物任意结合，也可以用来形成本发明的可固化组合物。在优选实施方案中，可固化组合物包含至少一种本发明的胺化合物、至少一种烷基三烷氧基硅烷和至少一种四烷氧基硅烷。

任何适宜量的本发明胺化合物、烷基三烷氧基硅烷和四烷氧基硅烷都可以用于本发明实践。本领域熟练技术人员能够很容易地确定用于本发明各种各样应用的化合物用量。通常，本发明的胺构成组合物的约 0.5wt% 至约 40wt%。优选地，胺构成组合物的约 2wt% 至约 30wt%，更优选约 6wt% 至约 20wt%。通常，四烷氧基硅烷构成组合物的约 0wt% 至约 40wt%，优选构成组合物的约 5wt% 至约 30wt%，更优选 10wt% 至约 30wt%。此外，烷基三烷氧基硅烷构成组合物的约 0wt% 至约 40wt%，优选构成组合物的约 2wt% 至约 30wt%，更优选 5wt% 至约 20wt%。

本发明的可固化组合物可进一步包含常用于溶胶-凝胶可固化组

合物的其它化合物，其它化合物包括水、低级醇溶剂和/或酸或碱催化剂。用于本发明的适宜的低级醇包括 C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> 醇，例如甲醇、乙醇、异丙醇、2-甲氧基乙醇、2-乙氧基乙醇、甲氧基-2-丙醇等等。优选的低级醇包括乙醇和甲氧基-2-丙醇。适宜的酸催化剂包括许多挥发性强酸，例如盐酸、氢溴酸等等。在优选实施方案中酸催化剂包含盐酸。适宜的碱包括，例如氢氧化钠、氢氧化钾等等。在某些优选实施方案中，所加碱的量较低，优选是痕量。另外，在本发明某些实施方案中，本发明胺化合物的胺部分在本发明可固化组合物中起到碱催化剂的作用。

本领域熟练技术人员将能够很容易地确定用于本发明各种各样应用的水和低级醇的用量。通常，本发明组合物所用的醇的量是组合物的约 5wt% 至约 50wt%，优选约 10wt% 至约 50wt%，甚至更优选约 25wt% 至约 40wt%。所用水量一般是组合物的约 1wt% 至约 50wt%，优选约 5wt% 至约 40wt%，甚至更优选约 20wt% 至约 35wt%。此外，经水解和缩合之后，组合物的全部固体含量是约 5wt% 至约 50wt%，优选约 15wt% 至约 30wt%，甚至更优选约 18wt% 至约 25wt%。

本发明的可固化组合物可进一步包含常用于溶胶-凝胶可固化组合物的其它添加剂或化合物，这些添加剂或化合物包括：UV稳定剂和表面活性剂(例如用作流动控制剂)。例如，在溶胶-凝胶制备中使用UV稳定剂和使用聚硅氧烷-聚醚表面活性剂分别描述于美国专利No. 6,072,018和美国专利No. 4,277,287中，在此将其引入作为参考。

按照某些优选实施方案，使本发明胺化合物和其它任选的含有烷氧基甲硅烷基或羟基甲硅烷基基团的化合物经过溶胶-凝胶水解和共水解反应而制得本发明的可固化组合物。溶胶-凝胶水解和共水解反应的过程是已知的，一般包括在酸性或碱性条件下使带有烷氧基甲硅烷基或羟基甲硅烷基基团的化合物在溶剂中反应，经由硅醇-硅醇缩合或硅醇-烷氧基硅烷缩合而形成硅氧烷(-Si-O-Si-)键。

虽然本领域熟练技术人员能够很容易地将已知的溶胶-凝胶方法过程运用到本发明，但是申请人发现，按照本发明某些优选实施方案



而制成的可固化组合物(其中该组合物包括至少一种本发明的胺化合物、至少一种烷基三烷氧基硅烷和至少一种四烷氧基硅烷),当胺和四烷氧基硅烷在第一步中共水解,接着烷基三烷氧基硅烷化合物与预水解的本发明胺和四烷氧基硅烷混合物进行共水解时,出乎意料地它具有延长的储存期限。在这些优选实施方案中,第一步要么在酸性条件下要么在碱性条件下进行。水解的第一步可以在酸性条件下进行,通过加入大于所需量的酸以中和组合物中存在的来自本发明胺化合物的所有胺基团,从而实施水解第一步。若不使用酸,或者所用酸的量不足以中和组合物中存在的胺基团,则水解的第一步可以在碱性条件下进行。

随后,通过向水解的混合物中加入烷基三烷氧基硅烷化合物与足够量的酸来实施第二步,酸足以使反应的pH为约1至约6,优选为约3至约5。虽然申请人并不希望被束缚于或受限于任何操作理论,但是相信 $3-5$ 的pH范围内,本发明胺化合物的胺基团能够大部分被酸质子化从而形成铵离子。铵离子往往阻止在相同或相邻簇群(cluster)中的硅醇或烷氧基硅烷彼此接近和叠并成为密集颗粒。铵离子进一步阻止簇群过分生长,簇群过分生长会导致体系过早发生不希望的凝胶化。固化期间在加热时,铵离子又转变为胺基团,由此进一步催化硅醇-硅醇缩合和硅醇-烷氧基硅烷缩合。

进一步确信的是,四烷氧基硅烷和烷基三烷氧基硅烷组分的存在可使本发明组合物的凝胶化作用变缓。这些组分往往首先与相对大量存在的胺化合物反应,从而形成带有硅醇/烷氧基硅烷基团的化合物簇群,这些化合物簇群在酸性介质中的反应活性较低。结果,可能减少了两种化合物簇群之间的反应。

### 涂料应用

本发明的组合物可用于许多应用,例如高技术领域,比如仪表板、光学器件和设备、涂料、层压制品、薄膜和上光材料。衍生自本发明化合物的涂料可应用到,例如,无孔连续基材,比如那些塑料、油漆、

金属等等；聚合物基材，包括但不限于，包含双酚A聚碳酸酯、聚(甲基丙烯酸甲酯)、聚(二甘醇二烯丙基碳酸酯)等等的那些聚合物；金属基材，包括例如铝、铜、黄铜、不锈钢等等；以及其它基材，以便赋予它们以改进的耐磨性或在腐蚀性环境中的耐破坏性。在本发明的某些优选实施方案中，本发明组合物可以用作建筑物窗户、汽车、火车和飞机用上光材料，还可以作为聚合物棱镜和透镜而用于光学仪器和眼镜。

如上所述，本发明的其它方面提供了一种制备涂布基材的方法和由其得到的被涂布基材。通常，该方法包括，将本发明的可固化组合物施用到基材上并且使基材上的可固化组合物固化。

各种各样将可固化组合物施用到基材上的方法都可以用于本发明。适宜的方法包括，例如，浸涂、旋涂、拉杆涂布、辊涂、溶剂涂布、挤压涂布、喷涂等等。优选的施用方法包括浸涂和旋涂。

在某些优选实施方案中，所希望的是在涂布步骤之前清洁基材，以避免将杂质带入涂层和基材/涂层界面。各种各样的清洁材料都可用于清洁本发明的基材。例如，可以采用诸如丙酮、2-丙醇之类的液体清洁金属表面，或者可以抛光或磨光金属表面。聚合物基材可以采用诸如2-丙醇之类的去油液体来清洁。

另外，按照某些优选实施方案，可以将增粘物质施用到基材上，以促进基材和涂层材料更好地粘合。例如，可以使用诸如3-氨基丙基三乙氧基硅烷之类的底漆。基材也可以用现有技术已知的等离子体处理工艺来进行预处理，以增强涂层对基材的粘合力。

在某些优选实施方案中，可固化组合物通过将该组合物暴露于热作用下而进行固化。很容易领会的是，组合物可采用烘箱来进行固化或者通过暴露在另一热源下而进行固化。虽然优选实施方案包括使可固化组合物热固化，但是本领域熟练技术人员将能够领会，根据可固化组合物特性的不同，落入权利要求范围内的该方法的许多变换方式也是可能的。例如，如果希望的话，可以采用现有技术已知的微波处理方法步骤来加速可固化组合物的固化。

本发明还提供了通过使本发明的可固化组合物发生固化而制成的涂层或薄膜。

### 实施例

为了使本发明更易于理解，将参考以下实施例，这些实施例用来解释本发明，而并不意欲限制其范围。

在以下实施例中，涂料的耐磨性采用两种类型Taber试验来进行评价。第一种是1000-转Taber试验(ASTM D 4060)，它包括一对CS10F磨轮，每只磨轮有500g载荷。正方形双酚A聚碳酸酯基材(4英寸x4英寸x1/16英寸)用作试验用基材。经Taber试验后基材雾度(ASTM D1044和ASTM D1003)的增大量用作涂层耐磨性指数。

第二种Taber试验包括500转磨损，采用一对CS10磨轮(比CS10F更粗糙的磨轮)，每只磨轮有500g载荷。在该试验中，相对于未磨蚀区域而言磨损痕迹的雾度和透明度都用作耐磨性指数。采用Shimadzu CS-9000 UV-VIS扫描仪，以420纳米光束扫描过磨损痕迹，来测量透明度。测量磨损痕迹与未磨蚀区域之间吸收率的差值，然后转化为透明度值。

### 实施例1

该实施例说明了三甲氧基硅烷化乙二胺的制备。

在1000毫升Erlenmeyer烧瓶内将乙二胺(10.0g, 99.5%, Aldrich)、3-缩水甘油氧丙基三甲氧基硅烷(156.0g, 98%, Aldrich)和156.0g无水乙醇混合。用隔膜封住烧瓶，以防止3-缩水甘油氧丙基三甲氧基硅烷在湿气作用下发生水解，该混合物在室温下搅拌24小时。将冷凝器连接至Erlenmeyer烧瓶，并将装有矿物油的鼓泡器连在冷凝器顶部，以防止反应混合物直接接触空气。Erlenmeyer烧瓶的底部浸没在加热/搅拌板上的硅油浴中，并且硅油浴的温度控制在60℃。在该温度下搅拌48小时后，烧瓶内基本上完成了加聚反应。最终产品是三甲氧基硅烷化乙二胺在乙醇(存在痕量甲醇)中的溶液(无色至微黄色)。该溶液储存在密闭容器内，并且数月保持有效。蒸发溶剂或用非醇类有机溶剂稀释，常常会使该化合物发生聚合。

## 实施例2

该实施例说明了三乙氧基硅烷化的1,3-双(3-氨基丙基)-四甲基二硅氧烷的制备。

在室温下将1,3-双(3-氨基丙基)四甲基二硅氧烷(10.0g, Gelest)、3-缩水甘油氧丙基三甲氧基硅烷(38.0g, 98%, Aldrich)和48.0g无水乙醇混合在500毫升Erlenmeyer烧瓶内。采用与实施例1中所述相同的方法来处理该混合物。最终产品是三乙氧基硅烷化的1,3-双(3-氨基丙基)-四甲基二硅氧烷在乙醇(存在痕量甲醇)中的溶液(50wt%)(无色至微黄色)。它的化学性质类似于三甲氧基硅烷化乙二胺的化学性质,该产品同样储存在密闭容器内,以便将来用于涂料配方。

## 实施例3

该实施例说明了三甲氧基硅烷化1,6-己二胺的制备。

在室温下将1,6-己二胺(11.6g, 98%, Aldrich)、3-缩水甘油氧丙基三甲氧基硅烷(94.6g, 98%, Aldrich)和118g无水乙醇混合在500毫升Erlenmeyer烧瓶内。采用与实施例1中所述相同的方法来处理该混合物。所得产品是三甲氧基硅烷化1,6-己二胺在乙醇(存在痕量甲醇)中的无色至微黄色溶液(50wt%)。该产品的化学性质和储存与实施例1和2中所述相似。

## 实施例4

该实施例说明了包含三甲氧基硅烷化乙二胺的本发明涂料组合物的制备。

在50毫升Erlenmeyer烧瓶内将5.0g TMOS、4.0g三甲氧基硅烷化乙二胺(如实施例1所制备)、2.0g乙醇和2.0g水混合。用磁性搅拌器快速搅拌该混合物的同时,滴加大约3.5g 1M盐酸,以使最终pH落入约3至约5的范围内。经过30-60分钟后,将2.0g  $C_5H_5Si(OCH_3)_3$ 加入预水解的溶液中。搅拌该混合物,直到形成均匀一致的溶液。经过5-6小时的反应后获得涂料组合物。在室温下,该组合物具有长达约2周的储存期限。

将该组合物涂敷到以上所述的正方形基材上,涂层在125℃下固化

2小时。在1000-转Taber试验中，这些涂层的耐磨性指数是1.2%(雾度方面)。在500-转Taber试验中，雾度指数是3.2%。

#### 实施例5

该实施例说明了包含三甲氧基硅烷化1,3-双(3-氨基丙基)四甲基二硅氧烷的本发明涂料组合物的制备。

在50毫升Erlenmeyer烧瓶内将5.0g TMOS、4.0g三甲氧基硅烷化1,3-双(3-氨基丙基)四甲基二硅氧烷(如实施例2所制备)、2.0g乙醇和2.0g水混合。随后加入大约3.5g 1M盐酸，以使最终pH落入约3至约5的范围内。经过5-6小时后，将2.0g  $C_5H_5Si(OCH_3)_3$ 加入该预水解的TMOS溶液中。与TMOS反应5-6小时之后，获得涂料组合物。在室温下，该组合物具有长达约2周的储存期限。

将该组合物涂敷到以上所述的正方形基材上，涂层在125℃下固化2小时。在1000-转Taber试验中，这些涂层的耐磨性指数是2.2%(雾度方面)。在500-转Taber试验中，雾度指数是4.1%。

#### 实施例6

该实施例说明了包含三甲氧基硅烷化1,6-己二胺的本发明涂料组合物的制备。

在50毫升Erlenmeyer烧瓶内将5.0g TMOS、4.0g化合物F(如实施例3所制备)、2.0g乙醇和2.0g水混合，然后加入大约3.5g 1M盐酸，以使最终pH落入3-5的范围内。经过30-60分钟后，将2.0g  $C_5H_5Si(OCH_3)_3$ 加入该预水解的TMOS溶液中。经过5-6小时的进一步反应后获得了涂料组合物。在室温下，该组合物具有长达2周的储存期限。

将该组合物涂敷到以上所述的正方形基材上，涂层在125℃下固化2小时。在1000-转Taber试验中，这些涂层的耐磨性指数是1.2%(雾度方面)。在500-转Taber试验中，雾度指数是3.0%。

#### 实施例7

该实施例说明了含有三甲氧基硅烷化乙二胺和三种不同浓度TMOS的三种涂料组合物的制备。

在三个50毫升Erlenmeyer烧瓶内分别装入5.0、3.8和2.8g TMOS。

向每个烧瓶中加入三甲氧基硅烷化乙二胺(4.0g)(如实施例1所制备)、2.0g乙醇和2.0g水,从而形成混合物。每一混合物用磁性搅拌器进行搅拌,采用移液管滴加大约3.5g 1.0M盐酸,以使每一混合物的最终pH落入3-5的范围内。反应30-60分钟后,将2.0g  $\text{PhSi}(\text{OCH}_3)_3$ 加入预水解的混合物中。再经过5-6小时的反应后,获得了三种涂料组合物。按照TMOS的浓度,将这三种组合物分别标示为f-EPOXY 5.0、f-EPOXY 3.8和f-EPOXY 2.8。它们在室温下的储存期限长达2-4周。

将三种组合物涂敷到正方形基材上并且如上所述进行测试。表1列出了固化条件和基于500-转Taber试验的耐磨性测试结果。

表1

组合物	固化条件	透明度%
f-EPOXY 5.0	125℃/2小时	97.9
f-EPOXY 3.8	125℃/2小时	97.6
f-EPOXY 2.8	125℃/2小时	97.2

### 实施例8

该实施例阐述了含有三甲氧基硅烷化乙二胺和不同浓度苯基三甲氧基硅烷的涂料组合物。

在100毫升Erlenmeyer烧瓶内装入13.6g四乙氧基硅烷、4.0g三甲氧基硅烷化乙二胺(如实施例1所制备)、8.0g乙醇和6.0g水。在室温下用磁性搅拌器将该混合物搅拌24-48小时,以便进行碱性水解。然后将预水解的混合物分为两个相等的部分。向第一部分中加入2.0g三甲氧基硅烷化乙二胺和2.0g苯基三甲氧基硅烷。向第二部分中加入2.0g三甲氧基硅烷化乙二胺和4.0g苯基三甲氧基硅烷。对每一部分进行严格搅拌的同时,采用移液管向各部分中滴加大约3.5g 1M盐酸。混合物在室温下再搅拌5-6小时后,获得两种涂料组合物。这些组合物是无色溶液并且在室温下具有长达2-4周的储存期限。

将这两种组合物涂敷到如上所述的双酚A聚碳酸酯基材上,并且在100℃下固化3小时或者在125℃下固化2小时。下表列出了基于500-

转Taber试验(CS 10磨轮, 每只磨轮有500g载荷)的耐磨性结果。

组合物	固化条件	透明度%
部分1	100℃/3小时	96.7
	125℃/2小时	98.4
部分2	100℃/3小时	94.0
	125℃/2小时	96.4

### 实施例9

该实施例说明了含有三甲氧基硅烷化乙二胺和不同浓度甲基三甲氧基硅烷的可固化组合物的制备。

在100毫升Erlenmeyer烧瓶内装入13.6g四乙氧基硅烷、4.0g三甲氧基硅烷化乙二胺(如实施例1所制备)、12.0g 1-甲氧基-2-丙醇和6.0g水以及4.0g乙醇。该混合物在室温下搅拌(用磁性搅拌器)24-48小时, 以便进行碱性水解, 从而获得粘稠的乳状液体。将乳状液体分为两个相等的部分。向第一部分中加入2.0g三甲氧基硅烷化乙二胺和2.0g甲基三甲氧基硅烷。向第二部分中加入2.0g三甲氧基硅烷化乙二胺和4.0g甲基三甲氧基硅烷。在严格搅拌的同时, 采用移液管向每一部分中滴加大约3.5g 1M盐酸。反应5-6小时后, 获得了两种乳状涂料组合物。在室温下, 部分1具有长达约7-8天的储存期限, 而部分2具有至少约4周的储存期限。

将这两种组合物涂敷到如上所述的双酚A聚碳酸酯基材上, 并且在80℃下固化3小时、在100℃下固化3小时或者在125℃下固化2小时, 从而获得高度透明的涂层。下表列出了基于500-转Taber试验(CS 10磨轮, 每只磨轮有500g载荷)的耐磨性结果。

组合物	固化条件	透明度 %
部分1	80℃/3小时	96.7
	100℃/3小时	97.8
	125℃/2小时	99.2
部分2	80℃/3小时	84.9
	100℃/3小时	92.5
	125℃/2小时	98.1

### 实施例10

该实施例将含有三甲氧基硅烷化乙二胺和苯基三甲氧基硅烷的涂料组合物与含有三甲氧基硅烷化乙二胺和甲基三甲氧基硅烷的组合物进行了比较。

在100毫升Erlenmeyer烧瓶内装入27.2g四乙氧基硅烷、16.0g三甲氧基硅烷化乙二胺(如实施例1所制备)、24.0g 1-甲氧基-2-丙醇、12.0g水和6.0g乙醇。借助磁性搅拌器将该混合物在室温下搅拌,以便进行碱性水解。48小时之后获得了浅乳白液体。将该乳状液体分为两个相等的部分。向第一部分中加入4.0g甲基三甲氧基硅烷。向第二部分中加入4.0g苯基三甲氧基硅烷。每一混合物在室温下进行快速搅拌,采用移液管向每一部分中滴加大约7g 1M盐酸,直到pH在3-5的范围内。再反应5-6小时后,获得了两种涂料组合物。在室温下,这些组合物具有至少约4-6周的储存期限。

将这两种组合物涂敷到如上所述的双酚A聚碳酸酯基材上,并且在125℃下固化2小时。下表列出了基于500-转Taber试验(CS 10磨轮,每只磨轮有500g载荷)的耐磨性结果。

组合物	固化条件	透明度 %
部分1	100℃/3小时	97.8
	125℃/2小时	99.3
部分2	100℃/3小时	95.2
	125℃/2小时	97.5



由此已经描述了本发明的一些具体实施方案，对于本领域熟练技术人员而言，作出各种各样的变换、改变和改进将是很容易的。正因为由本发明公开内容作出这些变换、改变和改进是显而易见的，所以尽管在此未特意表述，但是这些变换、改变和改进也将是该说明书的一部分，并且意欲将其纳入本发明的精神和范围内。因此，前述说明内容只是作为实施例，而非对其进行限制。本发明仅由以下权利要求及其等同物所定义的内容限定。