

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200810146380.4

[51] Int. Cl.

C09D 183/08 (2006.01)

D21H 19/46 (2006.01)

C08J 7/04 (2006.01)

B41M 5/50 (2006.01)

[43] 公开日 2009 年 3 月 4 日

[11] 公开号 CN 101376792A

[22] 申请日 2008.8.27

[21] 申请号 200810146380.4

[30] 优先权

[32] 2007.8.28 [33] DE [31] 102007040802.3

[71] 申请人 赢创德固赛有限责任公司

地址 德国埃森

[72] 发明人 P·詹克纳 C·巴茨-索恩

H·莱克 S·沙弗 P·艾伯特

E·朱斯特

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 温宏艳 林 森

权利要求书 4 页 说明书 17 页

[54] 发明名称

用于处理纸或膜的涂料的含贫挥发性有机化合物的氨基烷基官能的硅化合物的组合物

[57] 摘要

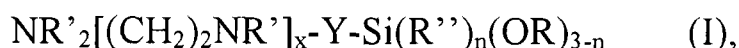
本发明涉及用于处理纸或膜的涂料的含贫挥发性有机化合物的氨基烷基官能的硅化合物的组合物。具体地, 本发明涉及贫挥发性有机化合物(VOC)的组合物或基本上不含VOC的组合物在涂料中的用途, 其中该组合物至少按比例基于一种或多种部分或完全水解和任选缩合或共缩合的氨基烷基官能的以及低聚甲硅烷基化氨基烷基官能的、烷氧基官能的或羟基官能的硅化合物, 并且至少按比例从组合物中去除醇。本发明还涉及一种组合物, 其中所含的氨基烷基官能的或低聚甲硅烷基化氨基烷基官能的、羟基官能的和视需要烷氧基官能的硅化合物是如说明书中(A)-(D)反应的反应产物, 其中组合物中游离醇的含量小于等于1重量%, 基于所述组合物计, 还涉及该组合物的用途。

1. 一种贫挥发性有机化合物(VOC) 组合物或基本上不含 VOC 的组合物在涂料中的用途, 该组合物至少按比例地基于一种或多种部分或完全水解或任选缩合或共缩合的氨基烷基官能的以及低聚甲硅烷基化氨基烷基官能的、烷氧基官能的或羟基官能的硅化合物, 并且至少按比例从该组合物中去除醇。

2. 权利要求 1 的用途, 其中, 所述涂料用于涂覆纸或膜。

3. 权利要求 1 或 2 的用途, 其中, 该组合物中所含的氨基烷基官能的或低聚甲硅烷基化氨基烷基官能的、羟基官能的和视需要烷氧基官能的硅化合物是由下列(A)-(D)反应的反应产物:

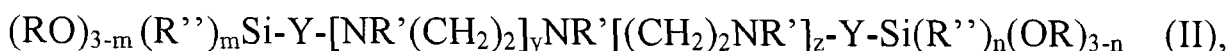
(A) 至少一种通式 I 的氨基烷基烷氧基硅烷



其中基团 R、R'和 R''是相同的或不同的, 并各为氢原子或含 1-8 碳原子的直链或支链烷基, Y 是选自下列的二价亚烷基: $-\text{CH}_2-$ 、 $-(\text{CH}_2)_2-$ 、 $-(\text{CH}_2)_3-$ 或 $-\text{[CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2]-$, x 等于 0、1 或 2, n 等于 0 或 1,

或

(B) 至少一种通式 II 的双-甲硅烷基化的烷基胺



其中基团 R、R'和 R''是相同的或不同的, 并各为氢原子或含 1-8 碳原子的直链或支链烷基, 基团 Y 是相同的或不同的, 且 Y 是选自下列的二价亚烷基: $-\text{CH}_2-$ 、 $-(\text{CH}_2)_2-$ 、 $-(\text{CH}_2)_3-$ 或 $-\text{[CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2]-$, y 和 z 独立地等于 0、1 或 2, m 和 n 独立地等于 0 或 1,

或

(C) 至少一种通式 III 的三-甲硅烷基化的烷基胺



其中基团 R 和 R''是相同的或不同的, 并各为氢原子或含 1-8 碳原子的

直链或支链烷基，Y独立地是选自下列的二价亚烷基： $-\text{CH}_2-$ 、 $-(\text{CH}_2)_2-$ 、 $-(\text{CH}_2)_3-$ 或 $-\text{[CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2]-$ ，n独立地等于0或1，

或

(D) 至少二种上述通式I、II和III的甲硅烷基化的烷基胺。

4. 权利要求3的用途，其中，组分(A)选自AMMO、AMEO、DAMO、TRIAMO、3-(N-烷基氨基)丙基三烷氧基硅烷，其中烷基意指甲基、乙基、正丙基或正丁基，烷氧基意指甲氧基或乙氧基，组分(B)选自双-AMMO、双-AMEO、双-DAMO、双-TRIAMO，和组分(C)选自三-AMMO、三-AMEO。

5. 权利要求1至4之一的用途，其中，所述组合物中的游离醇的含量按该组合物计小于等于1重量%、优选小于等于0.5重量%。

6. 权利要求1至5之一的用途，其中，所述组合物的至少一种至少部分水解的硅化合物的含量按该组合物计为0.1-99.5重量%。

7. 权利要求1至6之一的用途，其中，所述组合物的水含量按该组合物计为99.9-0.5重量%。

8. 权利要求1至7之一的用途，其中，所述组合物的pH值为2-11。

9. 权利要求1至8之一的用途，其中，所述组合物含酸和/或该酸相应的盐和上述氨基官能化合物之一。

10. 权利要求1至9之一的用途，其中，所述涂料含至少一种金属氧化物，优选如热解二氧化硅，该热解二氧化硅的平均粒度小于 $1\text{ }\mu\text{m}$ ，其量按该组合物计为5-50重量%。

11. 权利要求1至10之一的用途，其中，所述涂料含至少部分水解的氨基官能的硅化合物，其数量按涂料计为1-10重量%，作为硅计算。

12. 权利要求1至11之一的用途，其中，所述涂料基于含硅化合物的组合物和至少一种金属氧化物，此外还含至少一种选自下列的其它组分：粘合剂、交联剂、光学增白剂以及加工助剂。

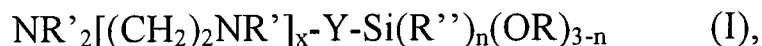
13. 权利要求1至12之一的用途，其中，将所述涂料施加于膜或PE改性纸的表面，并干燥或硬化。

14. 权利要求1至12之一的用途，其中，可使用所述组合物或所述涂料获得的纸或膜用于喷墨应用和/或用作相纸或影印用膜。

15. 一种组合物，在该组合物中所含的氨基烷基官能的或低聚甲硅烷基化氨基烷基官能的、羟基官能的和视需要烷氧基官能的硅化合物是

下列 (A) - (D) 反应的反应产物:

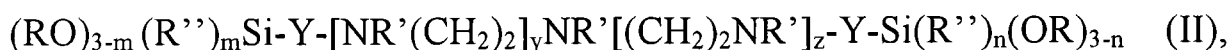
(A) 至少一种通式 I 的氨基烷基烷氧基硅烷



其中基团 R、R' 和 R'' 是相同的或不同的, 并各为氢原子或含 1-8 碳原子的直链或支链烷基, Y 是选自下列的二价亚烷基: $-\text{CH}_2-$ 、 $-(\text{CH}_2)_2-$ 、 $-(\text{CH}_2)_3-$ 或 $-\text{[CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2]-$, x 等于 0、1 或 2, n 等于 0 或 1,

或

(B) 至少一种通式 II 的双-甲硅烷基化的烷基胺



其中基团 R、R' 和 R'' 是相同的或不同的, 并各为氢原子或含 1-8 碳原子的直链或支链烷基, 基团 Y 是相同的或不同的, 且 Y 是选自下列的二价亚烷基: $-\text{CH}_2-$ 、 $-(\text{CH}_2)_2-$ 、 $-(\text{CH}_2)_3-$ 或 $-\text{[CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2]-$, y 和 z 独立地等于 0、1 或 2, m 和 n 独立地等于 0 或 1,

或

(C) 至少一种通式 III 的三-甲硅烷基化的烷基胺



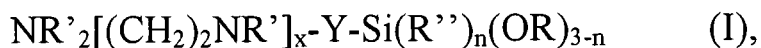
其中基团 R 和 R'' 是相同的或不同的, 并各为氢原子或含 1-8 碳原子的直链或支链烷基, Y 独立地是选自下列的二价亚烷基: $-\text{CH}_2-$ 、 $-(\text{CH}_2)_2-$ 、 $-(\text{CH}_2)_3-$ 或 $-\text{[CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2]-$, n 独立地等于 0 或 1,

或

(D) 至少二种上述通式 I、II 和 III 的甲硅烷基化的烷基胺, 和所述组合物中游离醇的含量小于等于 1 重量%, 基于该组合物计。

16. 一种制备权利要求 15 的组合物的方法, 其中将下列 (A) - (D) 与一定量的水和任选在加酸条件下水解以及缩合或共缩合并由该体系中基本去除游离醇:

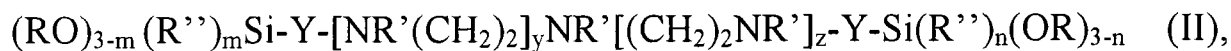
(A) 至少一种通式 I 的氨基烷基烷氧基硅烷



其中基团 R、R'和 R''是相同的或不同的，并各为氢原子或含 1-8 碳原子的直链或支链烷基，Y 是选自下列的二价亚烷基：-CH₂-、-(CH₂)₂-、-(CH₂)₃-或-[CH₂CH(CH₃)CH₂]-，x 等于 0、1 或 2，n 等于 0 或 1，

或

(B) 至少一种通式 II 的双-甲硅烷基化的烷基胺



其中基团 R、R'和 R''是相同的或不同的，并各为氢原子或含 1-8 碳原子的直链或支链烷基，基团 Y 是相同的或不同的，且 Y 是选自下列的二价亚烷基：-CH₂-、-(CH₂)₂-、-(CH₂)₃-或-[CH₂CH(CH₃)CH₂]-，y 和 z 独立地等于 0、1 或 2，m 和 n 独立地等于 0 或 1，

或

(C) 至少一种通式 III 的三-甲硅烷基化的烷基胺



其中基团 R 和 R''是相同的或不同的，并各为氢原子或含 1-8 碳原子的直链或支链烷基，Y 独立地是选自下列的二价亚烷基：-CH₂-、-(CH₂)₂-、-(CH₂)₃-或-[CH₂CH(CH₃)CH₂]-，n 独立地等于 0 或 1，

或

(D) 至少二种上述通式 I、II 和 III 的甲硅烷基化的烷基胺。

用于处理纸或膜的涂料的含贫挥发性有机化合物的 的氨基烷基官能的硅化合物的组合物

技术领域

本发明涉及一种含贫 VOC 的氨基烷基官能的硅化合物的组合物用于处理供喷墨应用使用的纸或膜的涂料的用途，本发明还涉及相应的组合物本身及其制备(VOC = 挥发性有机化合物)。

背景技术

氨基硅烷已知为水溶性粘附助剂，例如用作玻璃纤维工业的所谓浆料或底涂料。

氨基官能硅烷或硅氧烷的一系列其它应用领域是：在涂层体系中的用途、在防腐领域的用途、表面抗微生物处理、在木材处理中的用途、在制备电子照相调色剂中的用途(EP 0 992 857 B1)、在造纸工业中的用途(EP 1 559 750 A2, EP 1 408 155 A1, EP 1 413 451 B1)、作为氨基硅液体的成分(US 5 077 421)、作为环氧树脂中的成分[Chemical Abstracts (1991)-CA 114: 83579s]、制备有机改性玻璃的用途(EP 0 223 987 A2)、作为抗癌剂[Chemical Abstracts (1983)-CA 99: 133650c]、用于改性玻璃表面和玻璃纤维表面的用途、在污水处理中的用途、用于颜料处理、作为催化剂的成分以及用于催化剂制备(US 4053534)、在粘合剂和密封剂或电缆用途中作为絮凝剂，在此仅举出一些例子。

此外，还已知氨基官能的部分水解的烷氧基硅烷低聚物用于降低无机粉末的结块形成。如从 US 5543173 已知，该制剂还含显著量的醇。

例如由 US 5591818 已知溶于醇溶液中的阳离子性有机硅烷缩聚产物。在制备酸式盐时仅使用单甲硅烷基化的烷基胺。

低聚-甲硅烷基化的烷基胺如双(三烷氧基甲硅烷基-烷基)胺或三(3-乙氧基甲硅烷基-丙基)胺或其混合物在加有酸的情况下也不是无限地溶于水中。此外，该溶液通常不能长期稳定。其易于形成凝胶或形成颗粒，这在应用时可导致喷嘴堵塞增多，并由此造成停产和较长的停机时间。此外还释放出明显量的水解醇。

WO 05/014741 中公开了含氨基硅烷或含氨基硅氧烷的醇式(即富

VOC 的) 组合物以及其在色料和漆料中的用途和用于处理填料和颜料。

此外, US 2006/0013971 A1 中对于喷墨用途的材料公开了仅含氨基硅化合物和醇的组合物以及基于该组合物的涂料 (Streichfarbe)。

通常这种体系还含高的挥发性有机化合物(VOC)特别是醇, 其特别是在制备喷墨专用纸时会导致高的环境负担或需采用相应的昂贵技术, 这就需避免以及提供对相关人员的劳动保护。

此外还已知作为粘附助剂的纯基于水的含多官能有机聚硅氧烷的组合物, 尤其可参看 EP 0 675 128 B1、EP 0 716 128 B1 和 EP 1 101 787 A2。这种聚硅氧烷通常不再含烷氧基, 即其以完全水解形式存在。EP 0 716 127 A2 还公开了基于水的含有机聚硅氧烷的组合物, 其特别是用于填料的硅烷化、织物、皮革、纤维素产品和淀粉产品的疏水化以及作为色料和漆料的添加剂。虽然此体系几乎可用水任意稀释, 但该体系在加入其它成分如在制备用于涂覆喷墨应用专用纸的涂料时加入聚乙烯醇(PVA)在其稳定性和特性方面敏感。

发明内容

本发明的目的在于提供一种用于制备涂料的基于氨基硅烷的尽可能贫 VOC 的组合物。特别是用这种涂料处理喷墨应用的专用纸或膜而不会损害性能。

根据本发明, 所提出的目的由权利要求的陈述实现。

令人意外地发现, 可使用简单而又经济的方式制备一种贫挥发性有机化合物(VOC)或基本上不含挥发性有机化合物(VOC)的组合物, 并因为其对环境友好性涂料, 所以特别可有利地用于处理供喷墨应用使用的纸和膜, 所述组合物至少按比例 (anteilig) 基于一种或多种部分或完全水解或任选缩合或共缩合的氨基烷基官能的以及低聚甲硅烷基化氨基烷基官能的、烷氧基官能的或羟基官能的硅化合物, 并且至少按比例从组合物中去除醇。

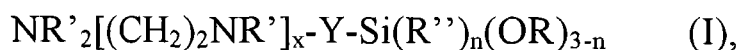
在本发明范围内, 该待用组合物可有利地制备, 这时将一种或多种可水解的氨基官能的硅烷配料预先加入或混入, 还可任选加入溶剂或稀释剂, 优选是与使用烷氧基硅烷相适合的醇, 还可任选加入有机或无机酸, 该单甲硅烷基化氨基烷基基团或低聚甲硅烷基化氨基烷基基团的中和度适宜地调为 0-125%, 优选 0.01-120%, 特别优选 70-115%, 非常特

别优选 75-110%，该优选使用的烷氧基硅烷通过加入一定量的水有针对性地部分或完全水解，其中所使用的硅烷的每 mol 硅使用总量为 0.01-1000 mol，优选 0.1-500 mol，特别优选 0.2-250 mol，非常特别优选 0.3-100 mol，尤其是 0.5-10 mol，使该水解物任选缩合和共缩合，由此可形成所使用的硅化合物的缩合物或共缩合物的相应的有机硅氧烷，并优选经蒸馏特别是在略微加热和减压下基本上从体系中去掉所存在的游离醇成分或易挥发有机组分。由此将组合物中在环境条件下易挥发的有机化合物(VOC)特别是醇如甲醇、乙醇或异丙醇的含量按该组合物计调节为小于 1 重量%，特别是小于 0.5 重量%，即直到检出限值(例如按卡尔·费歇尔法或用 GC-分析法测定水)。如果希望在反应时避免添加酸或改变所存在氨基的中和度或降低所存在组合物的 pH 值或再处理该组合物，也可在制备之后向所述组合物中添加酸。但在本发明可用的组合物中可完全不加酸。由此可制备贫-VOC 即基本上不含 VOC 的本发明可用的组合物，并有利地作为基料用于涂料，由此可将基于本发明组合物的涂料极好地用于处理特别是供喷墨应用使用的纸和膜。

因此本发明的目的是贫挥发性有机化合物(VOC) 组合物或基本上不含 VOC 的组合物的在涂料 (Streichfarbe) 中的用途，该组合物至少按比例 (anteilig) 基于一种或多种部分或完全水解和任选缩合或共缩合的氨基烷基官能的以及低聚甲硅烷基化氨基烷基官能的、烷氧基官能或羟基官能的硅化合物，并且至少按比例 (anteilig) 从组合物中去除醇。

本发明的目的还在于提供一种制备本发明可用的组合物的方法，方法中将下列(A)-(D)与一定量的水和任选在加酸条件下水解以及缩合或共缩合并由体系中基本去除游离醇：

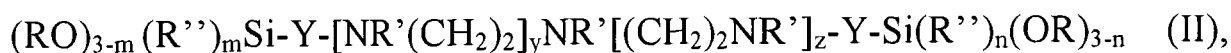
(A) 至少一种通式 I 的氨基烷基烷氧基硅烷



其中基团 R、R'和 R''是相同的或不同的，并各为氢原子或含 1-8 碳原子的直链或支链烷基，Y 是选自下列的二价亚烷基：-CH₂-、-(CH₂)₂-、-(CH₂)₃-或-[CH₂CH(CH₃)CH₂]-，x 等于 0、1 或 2，且 n 等于 0 或 1，

或

(B) 至少一种通式 II 的双-甲硅烷基化的烷基胺



其中基团 R、R'和 R''是相同的或不同的，并各为氢原子或含 1-8 碳原子的直链或支链烷基，基团 Y 是相同的或不同的，且 Y 是选自下列的二价亚烷基：-CH₂-、-(CH₂)₂-、-(CH₂)₃-或-[CH₂CH(CH₃)CH₂]-，y 和 z 独立地等于 0、1 或 2，m 和 n 独立地等于 0 或 1，

或

(C) 至少一种通式 III 的三-甲硅烷基化的烷基胺



其中基团 R 和 R''是相同的或不同的，并各为氢原子或含 1-8 碳原子的直链或支链烷基，Y 独立地是选自下列的二价亚烷基：-CH₂-、-(CH₂)₂-、-(CH₂)₃-或-[CH₂CH(CH₃)CH₂]-，n 独立地等于 0 或 1，

或

(D) 至少二种上述通式 I、II 和 III 的甲硅烷基化的烷基胺。

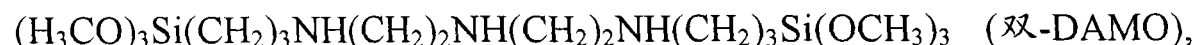
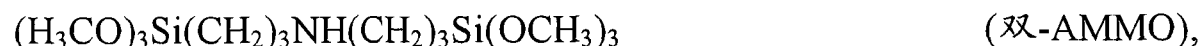
在本专利申请中，单甲硅烷基化胺意指式 I 的胺。低聚甲硅烷基化胺意指特别是其在氨基或烷基胺上带有 2 个或多于 2 个甲硅烷基的胺，例如式 II (二甲硅烷基化)或式 III (三甲硅烷基化)和/或相应的化合物，其也可呈环化存在。

在制备本发明所用的组合物时优选使用下列作为通式 I 的氨基烷基烷氧基硅烷：



以及视需要相应的所谓环状化合物。

作为式 II 的化合物优选：





作为式 III 的化合物:

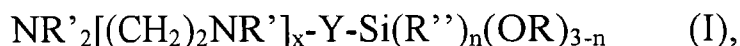


为实施本发明方法, 优选选择下列中的至少一种组分(A): AMMO、AMEO、DAMO、TRIAMO、3-(N-烷基氨基)丙基三烷氧基硅烷, 其中烷基意指甲基、乙基、正丙基或正丁基, 烷氧基意指甲氧基或乙氧基, 组分(B)可优选选自: 双-AMMO、双-AMEO、双-DAMO、双-TRIAMO, 以及组分(C)选自三-AMMO、三-AMEO。

在本发明方法中也可有利地使用含通式 I、II 和/或 III 的化合物的混合物。这种本发明可用的混合物也可含所谓的所述氨基烷氧基硅烷的缩合产物。通式 I、II 和/或 III 的氨基烷氧基硅烷的缩合产物或反应产物合适地意指二聚、三聚、四聚或更高的低聚产物, 其通常通过各单体的缩合或共缩合和/或预水解同时分离出醇的条件下形成。在相应的缩合或共缩合中, 该原料组分通过 Si-O-Si 键连接。此外还已知在水解或醇解时发生开环, 并得到相应的氨基烷基烷氧基硅烷或氨基烷基烷氧基硅烷醇。通式 II 的化合物也可以环状或双环状存在, 并以该形式用于本发明方法中。

本发明的目的还在于一种本发明可用的组合物, 该组合物中所含的氨基烷基官能的或低聚甲硅烷基化氨基烷基官能的、羟基官能的和视需要烷氧基官能的硅化合物是由下列(A)-(D)的反应即部分或完全水解以及视需要缩合或共缩合的反应产物:

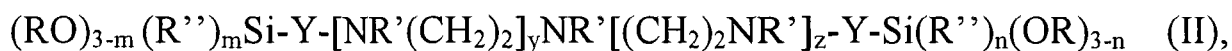
(A) 至少一种通式 I 的氨基烷基烷氧基硅烷



其中基团 R、R' 和 R'' 是相同的或不同的, 并各为氢原子或含 1-8 碳原子的直链或支链烷基, Y 是选自下列的二价亚烷基: $-\text{CH}_2-$ 、 $-(\text{CH}_2)_2-$ 、 $-(\text{CH}_2)_3-$ 或 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$, x 等于 0、1 或 2, 且 n 等于 0 或 1,

或

(B) 至少一种通式 II 的双-甲硅烷基化的烷基胺



其中基团 R、R'和 R''是相同的或不同的，并各为氢原子或含 1-8 碳原子的直链或支链烷基，基团 Y 是相同的或不同的，且 Y 是选自下列的二价亚烷基：-CH₂-、-(CH₂)₂-、-(CH₂)₃-或-[CH₂CH(CH₃)CH₂]-，y 和 z 独立地等于 0、1 或 2，m 和 n 独立地等于 0 或 1，

或

(C) 至少一种通式 III 的三-甲硅烷基化的烷基胺



其中基团 R 和 R''是相同的或不同的，并各为氢原子或含 1-8 碳原子的直链或支链烷基，Y 独立地是选自下列的二价亚烷基：-CH₂-、-(CH₂)₂-、-(CH₂)₃-或-[CH₂CH(CH₃)CH₂]-，n 独立地等于 0 或 1，

或

(D) 至少二种上述通式 I、II 和 III 的甲硅烷基化的烷基胺，

在该组合物中的游离醇的含量按该组合物计小于等于 1 重量%、优选小于等于 0.5 重量%。

在反应中，由通式 I、II 或 III 和/或相应的缩合产物经化学变化后主要形成含氨基的烷氧基-/羟基-硅烷和/或硅烷醇以及基于此的缩合产物和共缩合产物(相应的直链、支链、环状以及视需要空间交联的硅氧烷)。但特别优选是其中存在相应的氨基官能的硅化合物的组合物，这些硅化合物总是经完全水解的，即基本不再含烷氧基，这样，在水存在下可释放大量水解醇。

在制备本发明所用的组合物时，反应优选在<100℃，优选 10-80℃，特别优选 15-60℃，尤其是 20-50℃下进行。

任选可使用有机或无机酸。例如有利地使用氢氯酸(HCl 或盐酸水溶液)或醋酸水溶液或甲酸水溶液，其中由此引入的水含量通式也要计算到对于有目的地烷氧基硅烷水解的根据本发明有待引入的水量中。但酸也可在该组合物制备后加入，优选将 pH 值调节到 2-6，特别是 3-5。

在本发明方法中特别要进行反应产物混合物的蒸馏后处理，即在略

微加热和在减压下从所得产物混合物中至少按比例 (anteilig) 蒸馏出否则在环境条件下易挥发的成分, 特别是水解醇以及视需要加入的溶剂或稀释剂。视需要还可通过体积相同的水和/或酸替代从体系中去掉的挥发性成分的量。

本发明的组合物可优选含有机或无机酸, 氨基烷基基团或低聚甲硅烷基化氨基烷基基团的中和度按胺数计适宜地为 0-125%, 优选 0.1-120%, 特别优选 70-115%, 非常特别优选 75-110%。该胺数通常按 DIN 32625 测定(用 HCl 的电位图滴定)。

所使用的酸优选为无机或有机酸, 特别是盐酸、醋酸或甲酸, 在本发明组合物中的该氨基烷基官能的和低聚甲硅烷基化氨基烷基官能的硅化合物按化学理解至少按比例 (anteilig) 呈阳离子胺混合物存在, 即本发明使用的组合物优选含酸和/或酸的相应的盐和所存在的氨基官能化合物之一。

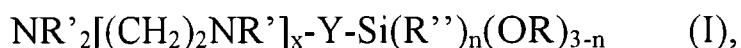
本发明使用的组合物的 pH 值优选为 2-11, 特别优选 2.5-6.5, 非常特别优选 3.0-6.0, 尤其是 3.5-5.0。

此外, 本发明的组合物通常的特征是粘度为 2-1000mPas, 优选 3-500mPas, 特别优选 4-250 mPa s, 该粘度例如可按 DIN 53015 测定。

本发明使用的组合物的特征特别是有特别好的水溶性。

在本发明范围中, 优选使用一种组合物, 在该组合物中所含的氨基烷基官能的或低聚甲硅烷基化氨基烷基官能的、羟基官能的和视需要烷氧基官能的硅化合物的至少一种硅化合物是下列 (A) - (D) 的反应即部分或完全水解以及视需要缩合或共缩合的反应产物:

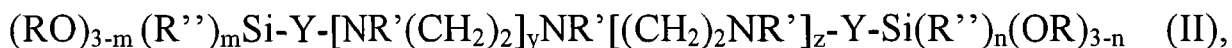
(A) 至少一种通式 I 的氨基烷基烷氧基硅烷



其中基团 R、R' 和 R'' 是相同的或不同的, 并各为氢原子或含 1-8 碳原子的直链或支链烷基, Y 是选自下列的二价亚烷基: $-\text{CH}_2-$ 、 $-(\text{CH}_2)_2-$ 、 $-(\text{CH}_2)_3-$ 或 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$, x 等于 0、1 或 2, n 等于 0 或 1,

或

(B) 至少一种通式 II 的双-甲硅烷基化的烷基胺



其中基团 R、R' 和 R'' 是相同的或不同的，并各为氢原子或含 1-8 碳原子的直链或支链烷基，基团 Y 是相同的或不同的，且 Y 是选自下列的二价亚烷基：-CH₂-、-(CH₂)₂-、-(CH₂)₃-或-[CH₂CH(CH₃)CH₂]-，y 和 z 独立地等于 0、1 或 2，m 和 n 独立地等于 0 或 1，

或

(C) 至少一种通式 III 的三-甲硅烷基化的烷基胺



其中基团 R 和 R'' 是相同的或不同的，并各为氢原子或含 1-8 碳原子的直链或支链烷基，Y 独立地是选自下列的二价亚烷基：-CH₂-、-(CH₂)₂-、-(CH₂)₃-或-[CH₂CH(CH₃)CH₂]-，n 独立地等于 0 或 1，

或

(D) 至少二种上述通式 I、II 和 III 的甲硅烷基化的烷基胺。

在本发明范围内，优选一种组合物，其至少一种至少部分水解的硅化合物的含量按该组合物计为 0.1-99.5 重量%。

本发明可用的组合物特别是含阳离子型氨基官能的硅化合物或所述的反应产物，其活性物质含量按该组合物计为 0.1-95 重量%，优选为 1-80 重量%，特别优选为 5-60 重量%，非常特别优选为 10-50 重量%。

本发明所用的组合物可含的水含量按该组合物计为 99.9-0.5 重量%，组合物中所有组分的总和为 100 重量%。

本发明的组合物以有利的方式作涂料 (Streichfarbe) 的基料，其通常还含其它组分，例如粘合剂如聚乙烯醇(PVA)、淀粉、明胶、丙烯酸酯-胶乳等，优选纳米级金属氧化物如热解二氧化硅、磨细的二氧化硅、交联剂例如硼酸、乙二醛化合物、光学增白剂、加工助剂如消泡剂、表面活性物质，这里仅列出一些例子。

优选使用含至少一种金属氧化物如热解二氧化硅的涂料 (Streichfarbe)，该热解二氧化硅的平均粒度小于 1 μm，特别是 50-400 nm，特别优选 90-200 nm (中值，如用统计光散射法测定)，其量按该组合物计为 5-50 重量%，特别是 10-30 重量%。

此外,本发明中使用的涂料有利地含至少部分水解的氨基官能硅化合物,其量按涂料中所用的涂覆颜料(金属氧化物)计为 1-10 重量%,优选 2-7 重量%,特别优选 4-6 重量%。

优选将本发明涂料 (Streichmittel) 用于涂覆纸或膜,该涂料有利地涂于膜或纸,特别是用聚乙烯(PE)改性的专用纸的表面并干燥或硬化。

这样,使用本发明组合物或所述涂料所得的纸或膜可特别环境友好地用于喷墨用途和/或作为照相纸或影印 (Fotodrucke) 膜。

通常可如下说明本发明:

为制备所述组合物,首先预先置入根据所述(A)、(B)或(C)的氨基硅烷的至少一种,视需要在加入醇和/或酸的条件下混合,有目的地加水并在控温和充分搅拌下使存在的烷氧基硅烷至少部分水解或者缩合或共缩合。接着有利地通过蒸馏从本发明待用的组合物中去除 VOC-成分,特别是醇。

但也可加预先置入一定量的水,该水视需要可酸化和含醇,并在控温和充分混合下计量加入所需的氨基硅烷或氨基硅烷混合物。反应后有利地蒸馏掉至少按比例 (anteilig) 蒸馏去除易挥发成分特别是醇,并且只要需要可加酸以适配 pH 值。

所述组合物的制备通常可在保护气体覆盖下进行。

如此制得的组合物可有利地形成制备金属氧化物分散体,特别是热解二氧化硅的基料。为此可将该组合物分步加入金属氧化物分散体例如热解二氧化硅分散体中,并且要注意 pH 值优选保持为约 3-6,特别是约 pH 4。这可通过加无机酸如 HCl 但也可加有机酸如醋酸或甲酸实现。接着该配剂在高温以及视需要在超声波辅助搅拌下进行反应。然后可过滤该分散体,以去除不利的粗粒部分。

如此获得的分散体有利地用作制备涂料的基料。为此在搅拌下将该分散体加到粘合剂 (如 PVA) 的溶液中以及将其它涂料添加剂如交联剂 (例如硼酸、乙二醛化合物)、光学增白剂、加工助剂 (如消泡剂、表面活性物质) 加入其中,这里仅列举出一些例子。

可借助于已知的涂覆技术如刮涂、接触涂覆 (如刀涂) 以及无接触浇涂技术 (Gusstechnologien) 如滑涂、幕涂将涂料涂于纸或膜上并相应进行干燥。由此可优选在最佳的粘合剂和涂覆颜料的比下产生微孔型涂层,该涂层能高速吸收墨滴。该通过氨基硅烷组分而带正电的涂覆颜

料的表面可特别好地结合带负电的墨色料或墨颜料，并由此导致耐水的印刷件。

在喷墨用途中本发明使用的组合物在涂覆和使用于相应处理过的纸上时突出的特征是极好的粘附力和高的环境相容性。如在喷墨应用中所释放出的醇含量可再度明显地并由此有利地下降。

具体实施方式

通过下列实施例详述本发明，但本发明的主题并不受限于此。

实施例

技术数据	根据如下方法测定
密度	DIN 51 757
粘度	DIN 53 015
色值	ISO 4630
pH	DIN 19 268 (20°C, 1 000 g/l)
燃点	EN 22 719

特别是使用下列测定方法评估本发明的实施例：

游离醇含量的测定：

用 GC 进行醇-测定。

柱： RTX 200 (60 m)

温度程序： 80-10-25-240-0

检测器： FID

注入量： 1.0 µl

内标： 2-丁醇

干燥残留物：

水性硅烷体系的固含量如下测定：

称重 1 g 样品于小的陶瓷皿中，并在干燥箱中于 105°C 下干燥到恒重。

SiO₂-含量：

向在 400-ml 烧杯中的 1.0-5.0 g 的样品中加入 Kjeldahl-小片和 20 ml 硫酸，首先慢慢加热。该烧杯用表壳玻璃盖上。将温度升高到硫酸强烈发烟，并破坏所有有机成分并保持溶液清澈明亮。用蒸馏水将该冷分解溶液稀释到大约 200 ml 并短时间煮沸(使在烧杯边缘上的水向下流进酸中)。通过镀白钢带过滤器 (Weißbandfilter) 过滤并用热水洗涤，直到洗涤水的 pH 值 > 4 (pH-试纸)。在铂坩锅中干燥过滤器、灰化和在 800 °C 的马弗炉中灼烧 1 小时。该残渣经称重后用氢氟酸烟化，用鼓风燃烧器灼烧坩锅并视需要再次在 800 °C 下灼烧，冷却后称重。两次称重之差即为 SiO₂ 的含量：

计算： $D \times 100 / E = \text{重量} \% \text{ SiO}_2$

D = 氟化前后的重量差，以 mg 计算

100 = 换算成 %

E = 称重，以 mg 计算

水解后的甲醇：

准确称重 5 g 样品到 500 ml 的磨口迈耶烧瓶 (Schilifferlenmeyerkolb) 中，并用 25 ml 硫酸 (w = 20%) 在摇动下水解直到透明溶液。

加入 75 ml 水后用氢氧化钠水溶液 (w = 20%) 中和该样品，并在合适的设备进行水蒸气蒸馏。馏出物收集在 250-ml 容量瓶中。加入 2-丁醇作为内标后用蒸馏水补充样品至刻度。用 GC 进行醇测定：

柱：RTX 200 (60 m)

温度程序 90-10-25-240-0

检测器：FID

注入量：1.0 µl

内标：2-丁醇

实施例 1

VOC 含量降低的组合物

在配置有计量设备和回流冷凝器的搅拌装置中在氮气气氛下预先置入 470.6 g Dynasylan[®] 1189 [N-(正丁基)-3-氨基丙基三甲氧基硅烷，制造商：Degussa GmbH] 和 80.0 g 甲醇。接着经计量设备在 10 分钟内计量

加入由 28.8 g H₂O 和 28.8 g 甲醇组成的混合物(摩尔水解比 Si : H₂O = 1 : 0.8)。温度由 28℃ 升至 50℃。在约 60℃ 下搅拌 3 小时。然后在约 200 mbar 下蒸馏出 208.89 g 甲醇。残留物/产物的重量为 394.87 g。

制得贮存稳定的淡黄色透明液体。

SiO₂-含量: 29.6%(质量)

甲醇(水解后): 19.5%(质量)

粘度(20℃): 26 mPas

密度(20℃): 0.996 g/cm³

实施例 2

VOC 含量降低的组合物

在配置有计量设备和回流冷凝器的搅拌装置中在氮气气氛下预先置入 470.6 g Dynasylan[®] 1189 和 80.0 g 甲醇。接着经计量设备在 10 分钟内加入由 43.20 g H₂O 和 43.20 g 甲醇组成的混合物(摩尔水解比 Si : H₂O = 1 : 1.2)。温度由 28℃ 升至 56℃。在约 60℃ 下搅拌 3 小时。然后在大约 200 mbar 下蒸馏出 263.50 g 甲醇。残留物/产物的重量为 357.77 g。

制得贮存稳定的淡黄色透明粘稠液体。

SiO₂-含量: 32.0%(质量)

甲醇(水解后): 9.2%(质量)

粘度(20℃): 187 mPas

密度(20℃): 1.027 g/cm³

实施例 3

基本不含 VOC 的组合物

在配置有计量设备和回流冷凝器的搅拌装置中在氮气气氛下预先置入 498.2 g 水和 55.0 g 甲酸(HCOOH 浓度 = 85%)。接着经计量设备加入 235.7 g Dynasylan[®] 1189。pH 值为 4.8。在 60℃ 下搅拌 3 小时。然后在大约 130-200 mbar 下蒸馏出甲醇/水混合物。残留物重量为 589.0 g。

制得贮存稳定的 pH 值为 5.3 的淡黄色透明液体。

SiO₂-含量: 9.2%(质量)

燃点: >100℃

游离甲醇: 0.5%(质量)
粘度(20℃): 11 mPas
密度(20℃): 1.070 g/cm³
干残留物 105℃: 36.2%(质量)

对比例 1

包括甲醇的含 Dynasylan® 1189 的分散体

N-丁基氨基丙基三甲氧基硅烷, (C₇H₁₆N)Si(OCH₃)₃, 235 g/mol, 经水解可释出的甲醇: 48.5%

仪器:

转子-定子-体系 (Ultra-Turrax)

双层壳罐 3 升

搅拌溶解器 AEROSIL® 200

Polytron (转子-定子)分散仪

搅拌器, 用于滴加硅烷溶液以及 HCl-溶液的 2 个滴液漏斗

可加热的超声浴(40 W 超声-功率)

500 μm 筛

预先置入 1600 g 去离子水, 并用溶解器搅拌加入 400 g AEROSIL® 200, 用 5 g 18%的 HCl 酸化直到 pH 为 2.1, 用 Polytron 以 10000 rpm 分散 15 分钟。固含量经测定为 20.07%。

重新将溶解器设置为 2000 rpm, 其中以溶于甲醇中的 20%溶液滴入 98.6 g Dynasylan® 1189, 同时通过滴加 18%的 HCl 保持 pH 3-4 (在 pH>4 下总共 13 g 分散体胶质化)。在 2000 rpm 下再反应 15 分钟, 然后在超声浴中于 80℃下(带盖)60 分钟, 冷却并经 500 μm 筛过滤。

分散体的甲醇含量: 88.4 g = 4.2%

经 24 小时后用布鲁克菲尔德粘度计测定如此制得的分散体的粘度。

实施例 4

含实施例 3 的组合物的分散体

类似于对比例 1, 不同点是使用作为在水中的 40%溶液的 41.3 g 来

自实施例3的组合物, pH 4.1, VPS Hydrosil 2930 作为硅烷组分。另外使用 8 g HCl。

分散体的甲醇含量: 未检测出甲醇。

对比例 2

含 Dynasylan[®] Hydrosil 2627 的分散体(基本上不含醇, 参见 EP 0716127 A2)

类似于对比例1, 不同点是使用 94 g Dynasylan[®] Hydrosil 2627 (在水中稀释到 20%溶液)作为硅烷组分。需 13 g HCl。

实施例 5

含实施例1的“1189-低聚物”的分散体

部分水解的 VPS“1189-低聚物”, $(C_7H_{16}N)SiO_{0.8}(OCH_3)_{1.4}$, 203.4 g/mol, 经水解可释出甲醇 26.1%。

类似于对比例1, 不同点是使用 85.3 g 低聚物(在水中的 20%溶液, pH 4.0) 作为硅烷组分。使用 7 g HCl。

分散体的甲醇含量: 4.45 g = 0.2%。

实施例 6

含实施例2的“1189-低聚物”的分散体

部分水解的 VPS“1189-低聚物”, $(C_7H_{16}N)SiO_{1.2}(OCH_3)_{0.4}$, 183.4 g/mol, 经水解可释出甲醇 8.3%。

类似于对比例1, 不同点是使用 77.0 g 低聚物(在水中的 20%溶液, pH 4.2) 作为硅烷组分。使用 7.5 g HCl。

分散体的甲醇含量: 1.28 g = 0.06%。

表 1

对比例 1 和 2 以及实施例 1-3 的改性二氧化硅-分散体的数据，参看实施例 4-6

	含对比例 1 的组合物的 分散体 1: 4.25% MeOH	含实施例 3 的组合物的 分散体 2: 不含 VOC	含对比例 2 的组合物的 分散体 3: 不含 VOC	含实施例 1 的组合物的 分散体 4: 0.2% MeOH	含实施例 2 的组合物的 分散体 5: 0.06% MeOH
PH 值	2.4	3.3	2.1	3.0	3.0
固含量 w	0.21	0.23	0.20	0.22	0.23
20UPM; Sp.2	104 mPa s	132 mPa s	84 mPa s	160 mPa s	184 mPa s
50UPM; Sp.2	88 mPa s	116 mPa s	88 mPa s	164 mPa s	188 mPa s
100UPM; Sp.2	120 mPa s	124 mPa s	96 mPa s	160 mPa s	172 mPa s

UPM = 布鲁克菲尔德粘度计的每分钟转数

应用实施例

喷墨涂料的制备

由水性分散体(参见表 1)制备喷墨涂料

在溶解器中于 500 rpm 将实施例和对比例中的分散体与 13%的聚乙烯醇(固体，缩写为 PVA)，Clariant 公司的 Mowiol 40-88，在 10 分钟内混合。组合时的比例如此计算：即按固体(热解氧化物 + PVA)计的 18%的分散体 C 按比例 4：1 产生(100：25 Aerosil® 对 PVA 和视需要加水)。经 24 小时后用布鲁克菲尔德粘度计测定该分散体 C 即喷墨涂料的粘度。

表 2

24 h 后测定的涂料粘度

	分散体 1 的涂料 1 (“4.25% MeOH”)	分散体 2 的 涂料 2 (“不含 VOC”)	分散体 3 的 涂料 3 (“不含 VOC”)	分散体 4 的 涂料 4 (“0.2% MeOH”)	分散体 5 的 涂料 5 (“0.06% MeOH”)
涂料的固含量 (含硅烷的热解 氧化物 + PVA) 重量%	17.45	18.64	不可制备	18.21	17.93
在 100UPM 和 50℃ 下的粘度 [mPas]	480	360	不可获得	430	330

用造型的刮片将该涂料涂于照相基纸(厚 300 微米)上。涂料的湿膜厚度为 110 微米。该涂层在 105℃ 下干燥 8 分钟。

该涂有涂层的纸在 Epson Stylus Photo R240 上用最高分辨率印刷。

表 3

印刷结果评定

评定 特性	涂料 1 的涂层 1		涂料 2 的涂层 2		涂料 4 的涂层 3		涂料 5 的涂层 4	
	评定	分数	评定	分数	评定	分数	评定	分数
色强	好	2	好	2	好	2	好	2
分辨率	好	2	好	2	好	2	好	2
色渗 (色渗)	无色渗	1	无色渗	1	无	1	无	1
色移	好	2	好	1.5	好-极好	1.5	好-极好	1.75
平均	好	1.75	好	1.625	好	1.625	好	1.688

最好为 1，最差为 6

综合涂层的所有特性，该所有涂层均有近似的精确相同值。

用不同分散体制备的涂料的粘度基本上是堪相比较的。未出现甲醇减少的缺点。

用本发明的组合物或分散体/涂料可产生一种涂层,该涂层尽管明显减少了 VOC 含量,但用喷墨印刷机可达到同样好的印刷。