[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C09D 183/08 (2006.01)
C08K 5/544 (2006.01)
C08K 5/549 (2006.01)

[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200380110417.3

[45] 授权公告日 2010 年 1 月 6 日

[11] 授权公告号 CN 100577756C

[22] 申请日 2003.11.11
[21] 申请号 200380110417.3
[30] 优先权
[32] 2003.7.30 [33] DE [31] 10335178.7
[86] 国际申请 PCT/EP2003/050814 2003.11.11
[87] 国际公布 WO2005/014741 英 2005.2.17
[85] 进入国家阶段日期 2006.2.5
[73] 专利权人 德古萨公司
地址 德国杜塞尔多夫
[72] 发明人 S·吉斯勒 E·朱斯特
P·延克纳 R·伯格尔
J·蒙基维茨
[56] 参考文献
US5591818A 1997.1.7
US5206285A 1993.4.27
US6534667B1 2003.3.18
US5679147A 1997.10.21
审查员 高志纯
[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 王景朝

权利要求书 4 页 说明书 13 页

[54] 发明名称

氨基烷基官能的和低甲硅烷基化氨基烷基官能的硅化合物的混合物的组合物及其制备和用途

[57] 摘要

本发明涉及一种组合物，所述组合物包含氨基烷基官能且低甲硅烷基化氨基烷基官能的、烷氧基官能且在需要时羟基官能的硅化合物的混合物，其中：所述组合物中存在的氨基烷基官能且低甲硅烷基化氨基烷基官能的、烷氧基官能且在需要时羟基官能的硅化合物的混合物的至少一种硅化合物为(A)与(B)的反应产物，其中(A)至少一种通式 I：$NH_2[(CH_2)_2NH]_x(CH_2)_3Si(OR)_3$的氨基烷基烷氧基硅烷和/或至少一种通式 II 的环氨基烷基烷氧基硅烷；(B)至少一种通式 III：$(RO)_3Si(CH_2)_3[NH(CH_2)_2]_yNH[(CH_2)_2NH]_z(CH_2)_3Si(OR)_3$的二甲硅烷基化烷基胺和/或至少一种通式 IV：$N[(CH_2)_3Si(OR)_3]_3$的三甲硅烷基化烷基胺或至少两种式 III 和/或 IV 的烷基胺的反应产物，且所用的氨基烷基化合物(A)与所用的低甲硅烷基化氨基烷基化合物(B)的重量比小于或等于 0.5。

1.一种组合物，所述组合物包含氨基烷基官能且至少二甲硅烷基化氨基烷基官能的、烷氧基官能以及任选羟基官能的硅化合物的混合物，

其中：

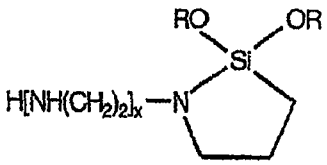
所述组合物中存在的氨基烷基官能且至少二甲硅烷基化氨基烷基官能的、烷氧基官能以及任选羟基官能的硅化合物的混合物的至少一种硅化合物为(A)与(B)的反应产物，其中

(A)至少一种通式 I 的氨基烷基烷氧基硅烷：

$$NH_2[(CH_2)_2NH]_x(CH_2)_3Si(OR)_3 \qquad (I),$$

其中 x 为 0、1 或 2，基团 R 相同或不同，为氢原子或具有 1-4 个碳原子的直链或支链烷基，

和/或至少一种通式 II 的环氨基烷基烷氧基硅烷：



(II),

其中 x 为 0、1 或 2，基团 R 相同或不同，为氢原子或具有 1-4 个碳原子的直链或支链烷基，

(B)至少一种通式 III 的二甲硅烷基化烷基胺：

$$(RO)_3Si(CH_2)_3[NH(CH_2)_2]_yNH[(CH_2)_2NH]_z(CH_2)_3Si(OR)_3 \quad (III),$$

其中 y 和 z 为 0、1 或 2 且相同或不同，R 为具有 1-4 个碳原子的直链或支链烷基，

和/或至少一种通式 IV 的三甲硅烷基化烷基胺：

$$N[(CH_2)_3Si(OR)_3]_3 \quad (IV),$$

其中基团 R 相同或不同，为氢原子或具有 1-4 个碳原子的直链或支链烷基，

或至少两种式 III 和/或 IV 的甲硅烷基化烷基胺的反应产物，

且

所用的氨基烷基化合物(A)与所用的至少二甲硅烷基化氨基烷基化合物(B)的重量比小于或等于 0.5。

2.权利要求 1 的组合物，其特征在于还包含含量为 25%-99.99%重量的醇。

3.权利要求 1 或 2 的组合物，其特征在于所述组合物中存在酸。

4.权利要求 3 的组合物，其特征在于所述氨基烷基和至少二甲硅烷基化氨基烷基的中和程度为 80%-160%，基于胺数目计算。

5.权利要求 1 或 2 的组合物，其特征在于所述(A)与(B)的反应产物的含量为 0.01%-60%重量。

6.权利要求 1 的组合物，其特征在于所述组合物中存在醇。

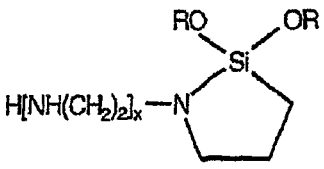
7.一种制备权利要求 1-6 中任一项的组合物的方法，所述方法包括以重量比(A):(B)≤0.5 将(A)与(B)混合，其中

(A)至少一种通式 I 的氨基烷基烷氧基硅烷:

$$NH_2[(CH_2)_2NH]_x(CH_2)_3Si(OR)_3 \qquad (I),$$

其中 x 为 0、1 或 2，基团 R 相同或不同，为氢原子或具有 1-4 个碳原子的直链或支链烷基，

和/或至少一种通式 II 的环氨基烷基烷氧基硅烷:



(II),

其中 x 为 0、1 或 2，基团 R 相同或不同，为氢原子或具有 1-4 个碳原子的直链或支链烷基，

(B)至少一种通式 III 的二甲硅烷基化烷基胺:

$$(RO)_3Si(CH_2)_3[NH(CH_2)_2]_yNH[(CH_2)_2NH]_z(CH_2)_3Si(OR)_3 \quad (III),$$

其中 y 和 z 为 0、1 或 2 且相同或不同，基团 R 相同或不同，为氢原子或具有 1-4 个碳原子的直链或支链烷基，

和/或至少一种通式 IV 的三甲硅烷基化烷基胺:

$$N[(CH_2)_3Si(OR)_3]_3 \quad (IV),$$

其中基团 R 相同或不同，为氢原子或具有 1-4 个碳原子的直链或支链烷基，

加入醇作为溶剂和/或稀释剂，加入有机酸或无机酸，加入水有目的地部分水解所用烷氧基硅烷，每摩尔硅烷使用总计 0.6-1.4 摩尔水，随后缩合和共缩合所述水解产物。

8.权利要求 7 的方法，其中所用的氨基硅烷(A)和至少二甲硅烷基化烷基胺(B)的重量比(A)/(B)为 0.001-0.5。

9.权利要求 7 或 8 的方法，其中所述水解、缩合和共缩合在小于 100℃下进行。

10.权利要求 7 或 8 的方法，其中所用的酸为乙酸或甲酸。

11.权利要求 1-6 任一项的组合物的用途，所述用途为将 100 重量份水和 0.001-4 重量份的所述组合物的氨基烷基官能且至少二甲硅烷基化氨基烷基官能的、烷氧基官能以及任选羟基官能的硅化合物的混合物进行混合用于制备溶剂主要为水的溶液。

12. 权利要求 11 的用途，所述用途为用作助粘剂、用作油墨和油漆的组分、用作环氧树脂和酚醛树脂中的组分、用作塑料中的组分、用作有机改性玻璃中的组分、用于玻璃纤维表面和矿物纤维表面改性、用于塑料的玻璃纤维增强、用作胶料中的组分以及用于填料和颜料处理。

13. 权利要求 12 的用途，所述用途为用作涂料体系中的组分以及用作粘合剂和密封剂的添加剂。

14.一种水溶液，所述水溶液通过将100重量份水和0.001-4重量份的权利要求1－6中任一项所述组合物的氨基烷基官能且至少二甲硅烷基化氨基烷基官能的、烷氧基官能以及任选羟基官能的硅化合物的混合物进行混合得到。

15.权利要求1-6中任一项的组合物的用途，所述用途为用作助粘剂、用作油墨和油漆的组分、用作环氧树脂和酚醛树脂中的组分、用作塑料中的组分、用作有机改性玻璃中的组分、用于玻璃纤维表面和矿物纤维表面改性、用于塑料的玻璃纤维增强、用作胶料中的组分以及用于填料和颜料处理。

16. 权利要求15的用途，所述用途为用作涂料体系中的组分以及用作粘合剂和密封剂的添加剂。

17. 权利要求7-10中任一项的方法得到的组合物的用途，所述用途为用作助粘剂、用作油墨和油漆的组分、用作环氧树脂和酚醛树脂中的组分、用作塑料中的组分、用作有机改性玻璃中的组分、用于玻璃纤维表面和矿物纤维表面改性、用于塑料的玻璃纤维增强、用作胶料中的组分以及用于填料和颜料处理。

18. 权利要求17的用途，所述用途为用作涂料体系中的组分以及用作粘合剂和密封剂的添加剂。

19. 权利要求14的水溶液的用途，所述用途为用作助粘剂、用作油墨和油漆的组分、用作环氧树脂和酚醛树脂中的组分、用作塑料中的组分、用作有机改性玻璃中的组分、用于玻璃纤维表面和矿物纤维表面改性、用于塑料的玻璃纤维增强、用作胶料中的组分以及用于填料和颜料处理。

20. 权利要求19的用途，所述用途为用作涂料体系中的组分以及用作粘合剂和密封剂的添加剂。

氨基烷基官能的和低甲硅烷基化氨基烷基官能的硅化合物的混合物的组合物及其制备和用途

本发明涉及包含氨基烷基官能且低甲硅烷基化氨基烷基官能的、烷氧基官能且在需要时羟基官能的硅化合物的混合物的组合物。低甲硅烷基化氨基烷基官能的硅化合物是指多个甲硅烷化的，即至少二甲硅烷基化的烷基胺，甲硅烷基基本通过 Si-C 键连接于胺的一个烷基或连接于不同烷基上。

本发明还涉及制备这种组合物的方法及其用途，尤其以水溶液形式用作助粘剂。

氨基硅烷是已知的水溶性助粘剂，例如在玻璃纤维工业中被称为胶料(size)或底漆。

氨基官能硅烷和/或硅氧烷的其他应用范围包括：作为氨基硅油中的组分用于涂料体系、防腐蚀保护领域、用于表面抗微生物改性、木材处理、电子照相调色剂生产(US 5 077 421)、作为环氧树脂中的组分[Chemical Abstracts (1991)-CA 114: 83579s]、用于生产有机改性玻璃(EP 0 223 987 A2)、用做抗癌剂[Chemical Abstracts (1983)-CA 99: 133650c]、用于改性玻璃及玻璃纤维表面、用于废水处理、用于颜料处理、作为催化剂组分并用于制备催化剂(US 4 053 534)、在粘合剂和密封剂中作为絮凝剂或电缆应用，以上仅列举了几个实例。

也已知使用部分水解的氨基官能烷氧基硅烷低聚物以减少在无机粉末中附聚物的形成。例如 US 5 543 173 公开的这类制剂还包括相当量的醇。

还认为含有多官能的有机聚硅氧烷的水基组合物是助粘剂；参见 EP 0 675 128 B1 和 EP 0 716 128 B1。这种聚硅氧烷通常不再带任何烷氧基，即它们是完全水解形式。在这些体系中水溶性的提高主要是因为氨基官能团的盐。

醇溶液中的阳离子有机硅烷缩聚反应产物是公知的，例如参见US 5 591 818。在这里，制备中使用了仅单甲硅烷基化的烷基胺的酸加成盐(hydrogen salt)。

低甲硅烷基化烷基胺例如双(三烷氧基甲硅烷基烷基)胺或三(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)胺或其混合物在水中溶解度低，即使添加酸也如此。另外，这种溶液通常不能长期稳定。它们易于形成凝胶和/或微粒，这样在应用时可导致更易堵塞喷嘴并因此造成停机和更长时间停工。

EP 1 031 593 A2 称低甲硅烷基化氨基烷基官能的硅化合物为"bis- product(产物)"，例如 bis-AMMO、bis-AMEO、bis-cyclo-AMEO、bis-DAMO、bis-TRIAMO。EP 1 031 593 A2 相应地公开了基本不含醇的组合物，该组合物由水溶性氨基官能的硅化合物和低甲硅烷基化氨基官能的无烷氧基硅的化合物、水以及在需要情况下的酸的混合物组成，在这里单甲硅烷基化氨基官能团比低甲硅烷基化氨基官能团含量更高。所述组合物的制备使用过量的水进行，以便烷氧基几乎完全水解—也就是说，特别存在活性硅羟基，相应地含水组合物中存在的硅氧烷不含烷氧基。另外，EP 1 031 593 A2 报道了如果单甲硅烷基化烷基胺 a 与低甲硅烷基化烷基胺 b 的重量比 a/b<1，则产生胶凝或非常严重的混浊，因此阻碍了特别有利的应用。

人们进行不懈努力以进一步提高氨基硅烷和/或氨基硅氧烷体系的产品性能、应用性能及加工性能。

本发明的一个目标为提供一种用于配制水溶性助粘剂的基于氨基硅烷的水溶性组合物，存在于所述组合物中的硅化合物的单甲硅烷基化氨基烷基与低甲硅烷基化氨基烷基的比率小于 1。

采用本发明权利要求书中所描述的方法保证实现了这个目标。

令人惊奇地发现如果采用下述方法可简单经济地得到无凝胶、无微粒、可倾倒、通常澄清的、基本储存稳定和水溶性的组合物，所述组合物包含氨基烷基官能且低甲硅烷基化氨基烷基官能的、烷

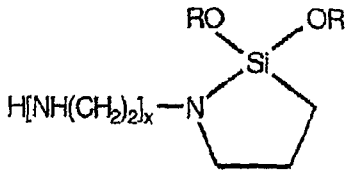
氧基官能且在需要时羟基官能的硅化合物，所述方法包括以硅烷物质重量比(A):(B)≤0.5 将(A)和(B)以及在需要的情况下基于化合物(A)和以及基于(B)的部分缩合产物(在每种情况下包括在上述化合物(A)和(B)中)混合，其中

(A)至少一种通式 I 的氨基烷基烷氧基硅烷:

$$NH_2[(CH_2)_2NH]_x(CH_2)_3Si(OR)_3 \qquad (I),$$

其中 x 为 0、1 或 2，基团 R 相同或不同，为氢原子或具有 1-4 个碳原子的直链或支链烷基，

和/或至少一种通式 II 的环氨基烷基烷氧基硅烷:



(II),

其中 x 为 0、1 或 2，基团 R 相同或不同，为氢原子或具有 1-4 个碳原子的直链或支链烷基，

(B)至少一种通式 III 的二甲硅烷基化烷基胺:

$$(RO)_3Si(CH_2)_3[NH(CH_2)_2]_yNH[(CH_2)_2NH]_z(CH_2)_3Si(OR)_3 \quad (III),$$

其中 y 和 z 为 0、1 或 2 且相同或不同，基团 R 相同或不同，为氢原子或具有 1-4 个碳原子的直链或支链烷基，

和/或至少一种通式 IV 的三甲硅烷基化烷基胺:

$$N[(CH_2)_3Si(OR)_3]_3 \quad (IV),$$

其中基团 R 相同或不同，为氢原子或具有 1-4 个碳原子的直链或支链烷基，

加入对应于所用烷氧基硅烷的适当的醇作为溶剂和/或稀释剂，优选醇超过(A)和(B)总重量的 20%，另外使用有机酸或无机酸，适当地将单甲硅烷基化氨基烷基与低甲硅烷基化氨基烷基的中和程度调整至 80%到 160%，加入水有目的地部分水解使用的烷氧基硅烷，硅

烷中每摩尔 Si 使用总计 0.6-1.4 mol、优选 0.8-1.2 mol 的水，随后将水解产物缩合和共缩合，形成所用硅化合物缩合物和/或共缩合物形式的相应的有机硅氧烷。

因此本发明提供了一种组合物，所述组合物包含氨基烷基官能且低甲硅烷基化氨基烷基官能的、烷氧基官能且在需要时羟基官能的硅化合物的混合物，

其中：

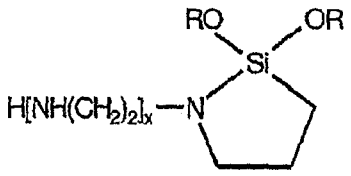
所述组合物中存在的氨基烷基官能且低甲硅烷基化氨基烷基官能的、烷氧基官能且在需要时羟基官能的硅化合物的混合物的至少一种硅化合物为(A)与(B)的反应产物，其中

(A)至少一种通式 I 的氨基烷基烷氧基硅烷：

$$NH_2[(CH_2)_2NH]_x(CH_2)_3Si(OR)_3 \qquad (I),$$

其中 x 为 0、1 或 2，基团 R 相同或不同，为氢原子或具有 1-4 个碳原子的直链或支链烷基，

和/或至少一种通式 II 的环氨基烷基烷氧基硅烷：



(II),

其中 x 为 0、1 或 2，基团 R 相同或不同，为氢原子或具有 1-4 个碳原子的直链或支链烷基，

(B)至少一种通式 III 的二甲硅烷基化烷基胺：

$$(RO)_3Si(CH_2)_3[NH(CH_2)_2]_yNH[(CH_2)_2NH]_z(CH_2)_3Si(OR)_3 \quad (III),$$

其中 y 和 z 为 0、1 或 2 且相同或不同，基团 R 相同或不同，为氢原子或具有 1-4 个碳原子的直链或支链烷基，

和/或至少一种通式 IV 的三甲硅烷基化烷基胺：

$$N[(CH_2)_3Si(OR)_3]_3 \quad (IV),$$

其中基团 R 相同或不同，为氢原子或具有 1-4 个碳原子的直链或支链烷基，

和/或至少两种式 III 和/或式 IV 的烷基胺的反应产物，

且

所用的氨基烷基化合物(A)与所用的氨基烷基化合物(B)的重量比小于或等于 0.5。

本发明的组合物适当地包含占组合物总重量的 25-99.99%、优选 30%-80%、更优选 40%-70%、特别优选大于等于 37%的醇。醇含量低于 25%重量的本发明组合物通常具有高粘度或是固体。还优选对应于硅化合物中存在的烷氧基的醇。最好本发明的组合物包含甲醇、乙醇或异丙醇。

优选本发明组合物还包含有机或无机酸，氨基烷基和低甲硅烷基化氨基烷基的中和程度适合地为 80-160%、优选 90-150%、更优选 95-140%、非常优选 100-130%，基于胺数目(amine mumber)计算。胺数目通常可根据 DIN 32 625(用 HCl 电位滴定法滴定)测定。

本发明所用的酸优选为有机酸或无机酸，特别是乙酸和甲酸，从化学上理解，氨基烷基官能和低甲硅烷基化氨基烷基官能的硅化合物至少部分以阳离子胺混合物形式存在于本发明组合物中。

优选本发明组合物的 pH 值范围为 2.5-6.5，更优选为 3-5.5，并且特别是 3.5-5.0。

通常本发明组合物的特征在于粘度为 1-100 mPa.s，优选 2-50 mPa.s，更优选 4-25 mPa.s，例如根据 DIN 53 015 测定粘度。

特别是本发明组合物的特征在于令人惊奇的水溶性。

本发明还提供了一种制备本发明组合物的方法，所述方法包括以重量比(A):(B)≤0.5 将(A)与(B)混合，其中

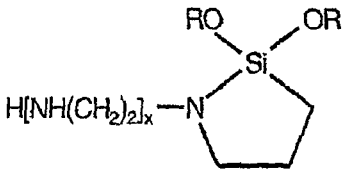
(A)至少一种通式 I 的氨基烷基烷氧基硅烷:

$$NH_2[(CH_2)_2NH]_x(CH_2)_3Si(OR)_3 \qquad (I),$$

其中 x 为 0、1 或 2，基团 R 相同或不同，为氢原子或具有 1-4

个碳原子的直链或支链烷基，

和/或至少一种通式 II 的环氨基烷基烷氧基硅烷：



(II)，

其中 x 为 0、1 或 2，R 为具有 1-4 个碳原子的直链或支链烷基，

(B)至少一种通式 III 的二甲硅烷基化烷基胺：

$$(RO)_3Si(CH_2)_3[NH(CH_2)_2]_yNH[(CH_2)_2NH]_z(CH_2)_3Si(OR)_3 \quad (III),$$

其中 y 和 z 为 0、1 或 2 且相同或不同，基团 R 相同或不同，为氢原子或具有 1-4 个碳原子的直链或支链烷基，

和/或至少一种通式 IV 的三甲硅烷基化烷基胺：

$$N[(CH_2)_3Si(OR)_3]_3 \quad (IV),$$

其中基团 R 相同或不同，为氢原子或具有 1-4 个碳原子的直链或支链烷基，

和/或基于式 III 和/或 IV 化合物的部分缩合产物，

加入醇作为溶剂和/或稀释剂，加入有机酸或无机酸，加入水有目的地部分水解所用烷氧基硅烷，每摩尔硅烷使用总计 0.6-1.4 摩尔水，随后缩合和共缩合所述水解产物。适当地通过充分混合进行本发明的反应。

优选本发明方法中使用的氨基硅烷(A)和低甲硅烷基化烷基胺(B)的重量比(A)/(B)为 0.001-0.5，更优选 0.01-0.4，非常优选 0.1-0.3。

本专利申请中单甲硅烷基化胺指式 I 和 II 的那些胺。低甲硅烷基化胺指特别是在氨基和/或烷基胺上带有两个或更多甲硅烷基的那些胺，例如符合式 III(二甲硅烷基化)或式 IV(三甲硅烷基化)和/或相应的环化形式的化合物。

在本发明方法中，优选的通式 I 的氨基烷基烷氧基硅烷为下面

这些及相应的式 II 的环状化合物：

$H_2N(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$ (AMMO),

$H_2N(CH_2)_3Si(OC_2H_5)_3$ (AMEO),

$H_2N(CH_2)_2NH(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$ (DAMO),

$H_2N(CH_2)_2NH(CH_2)_2NH(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$ (TRIAMO),

优选的式 III 的化合物包括：

$(H_3CO)_3Si(CH_2)_3NH(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$ (bis-AMMO),

$(H_5C_2O)_3Si(CH_2)_3NH(CH_2)_3Si(OC_2H_5)_3$ (bis-AMEO),

$(H_3CO)_3Si(CH_2)_3NH(CH_2)_2NH(CH_2)_2NH(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$ (bis-DAMO),

$(H_3CO)_3Si(CH_2)_3NH(CH_2)_2NH(CH_2)_2NH(CH_2)_2NH(CH_2)_2NH(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$ (bis-TRIAMO),

优选的式 IV 的化合物包括：

$N[CH_2)_3Si(OCH_3)_3]_3$ (tris-AMMO),

$N[CH_2)_3Si(OC_2H_5)_3]_3$ (tris-AMEO).

在本方法中，可有利地使用包含通式 I、II、III 和/或 IV 的化合物的混合物。可用的本发明的这种混合物也可包括所述氨基烷氧基硅烷的部分缩合产物。通式 I、II、III 和/或 IV 的氨基烷氧基硅烷的部分缩合产物或反应产物是指在适当的情况下通常通过各单体缩合或共缩合和/或预水解消除醇形成的那些二聚物、三聚物、四聚物或更高的低聚物。因此，在相应的缩合产物和预缩合产物中，起始组分通过 Si-O-Si 键相连。同样已知在水解和醇解过程中，式 II 的环打开，并得到相应的氨基烷基烷氧基硅烷或氨基烷基烷氧基硅醇。通式 III 的化合物也可以环状或二环形式存在，并可以这样的形式用于本发明方法中。

优选用于本发明方法的溶剂和/或稀释剂为与特定使用的氨基烷氧基硅烷相应的醇。因此特别优选甲醇或乙醇。或者可使用高级醇，例如异丙醇或醇混合物。

在本发明的方法中，还优选使用有机酸或无机酸。最好使用含水乙酸和含水甲酸，同时加入的水可有目的地用于烷氧基硅烷的部分水解。

本发明方法中反应特别是水解和缩合或共缩合适合在小于 100℃下进行，优选 10℃-80℃，更优选 15℃-60℃，特别是 20℃-50℃。

本发明的方法通常采用下述方法进行：首先加入氨基烷氧基硅烷(A)和(B)并将其与加入的醇反应，有目的地加入酸和水，将存在的烷氧基硅烷水解和缩合或共缩合，同时监控温度并确保充分混合。为了调节本发明组合物中醇的含量，在需要的情况下可加入醇或通过蒸馏从体系中移走醇。

从化学上理解，本发明的反应主要制备了一种含氨基烷氧基硅氧烷的混合物，所述含氨基烷氧基硅基于缩合和共缩合产物，这些产物源自通式 I、II、III 和 IV 和/或相应的部分缩合产物。存在于本发明组合物中的这种硅化合物仅列举了几个实例，可以基本理解为式 V：

$$NH_2[(CH_2)_2NH]_x(CH_2)_3Si(OR)_rO_{(1.5-r/2)}, \quad (V)$$

其中基团 R 相同或不同，为氢原子或具有 1-4 个碳原子的直链或支链烷基，x 为 0、1 或 2，并且 r 为 0、1 或 2，

和式VI

$$[Si(OR)_pO_{(1.5-p/2)}](CH_2)_3[NH(CH_2)_2]_yNH[(CH_2)_2NH]_z(CH_2)_3Si(OR)_qO_{(1.5-q/2)}, \quad (VI)$$

其中基团 R 相同或不同，为氢原子或具有 1-4 个碳原子的直链或支链烷基，y 和 z 相同或不同，为 0、1 或 2，q 和 p 相同或不同，为 0、1、2 或 3，条件是 $q+p \leqslant 5$，

也可理解为基于通式 I、II、III、IV、V 和/或VI的通过-Si-O-Si-键连接的硅化合物的共缩合物。本发明组合物还可包括至少部分可为部分水解形式的单体的氨基烷氧基硅烷，即单体的氨基烷基烷氧基硅醇。

本发明还提供了一种通过本发明方法得到的组合物。

本发明组合物适当地包含占组合物重量的 0.01%-60%，优选 0.1%-60%，更优选 35%-55%，并且非常优选 40%-50%的活性物质，

即阳离子氨基官能硅化合物和/或所述反应产物。。

因此，本发明以特别有利的方法生产了可倾倒、稳定贮存和水溶性形式的本发明的醇组合物，该方法特别有利之处在于令人惊奇的可得性，并且可容易和经济地制备。

本发明组合物可以特别有利地用于制备通常澄清的基本含水溶液，并可直接使用。该水溶液通过以下方法制得：将 100 重量份的水与适合的 0.001-4 重量份、优选 0.01-3、更优选 0.1-2、特别是 0.2-1.5 重量份的本发明组合物的活性物质混合。重量以本发明组合物的活性物质含量计。因此，在本发明的水溶液中，优选活性氨基硅烷或氨基硅氧烷的量小于或等于溶液重量的 4%。

本发明的水溶液还可包含醇，例如甲醇、乙醇、异丙醇或其混合物，在溶液中使用醇的量通常取决于本发明的醇组合物的用途。

本发明的水溶液在例如浓度为 2%重量下 pH 值为 4-9。可通过加入酸或碱(例如乙酸或氨水)调节或调整 pH 值。本发明的水溶液通常可有利地使用长达 4 周。

因此本发明也提供了一种按照权利要求 12 得到的水溶液。

本发明的组合物，包括醇组合物和由其形成的水稀释液(即本发明的水溶液)具有令人注目的用途。

本发明还提供了以醇溶液(特别是乙醇溶液)形式的本发明组合物的用途。此外最好使用活性物含量为 0.001-4%重量的本发明的组合物或本发明的水溶液。这种应用涉及例如在玻璃纤维加工中使用的胶料。

可往胶料水溶液中加入 0.001%-4%重量活性物质的本发明组合物，在胶料中用作助粘剂，使得这样上胶的玻璃纤维与聚合物相容，例如用于汽车工业的玻璃纤维增强的尼龙。

另一种有益的应用是本发明组合物在密封胶中的用途。在这种情况下，可有利地往密封胶制剂中加入约 1%重量的活性物质作为添加剂。这样提高了密封胶的粘合力。

因此，本发明组合物和本发明水溶液的令人注目的用途是用作助粘剂、用作涂料体系中的组分、用作油墨和油漆的组分、用作环氧树脂和酚醛树脂中的组分、用作有机改性玻璃中的组分、用于玻璃表面和矿物表面以及玻璃纤维表面和矿物纤维表面改性、用作塑料(优选聚酰胺、聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT)、聚氨酯(PU)、环氧树脂、三聚氰胺)中的组分、用于塑料的玻璃纤维增强、用作玻璃纤维胶料中的组分、用于填料和颜料处理或用作粘合剂和密封剂的添加剂。因此，可使用本发明组合物和/和本发明水溶液来进一步改进增强产物的性质，例如拉伸强度和挠曲强度。

因此，在应用时，本发明组合物及其水溶液的不同之处在于优异的粘合促进效果。

根据本发明也可有利地得到基于所述氨基烷氧基硅烷的组合物和相应的水溶液，体系中存在的所有氨基烷基化合物(A)与低甲硅烷基化氨基烷基化合物(B)的重量比小于或等于0.5。

下列实施例说明了本发明。

实施例1

仪器:

500 ml搅拌反应器，内置温度计、计量装置、加热浴。

反应物:

含有 63%重量的环双(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)胺(cyclobis(3-triethoxysilylpropyl)amine)、30%重量的双(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)胺、2%重量的氨基丙基三乙氧基硅烷、3%重量的三(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)胺和 2%重量的硅氧烷(即部分缩合产物)的氨基烷氧基硅烷混合物，这种硅烷混合物的特征在于氮含量为 3.2%重量和胺数目为2.6%重量，乙醇(99%重量，使用石油醚或甲基乙基酮变性)、完全去离子水和冰乙酸(以100%形式)。

在搅拌装置中将260.5 g乙醇混入200 g氨基硅烷混合物中，并

在 10 分钟内加入 29.3 g 冰乙酸，加入的速度使的温度不超过 50℃。随后在液相温度为 50℃下在 10 分钟内计量加入 10.2 g 完全去离子水。将该混合物在 50℃下搅拌 4 小时以继续反应。

所得产物能稳定储存约 12 个月，pH 值为 4-5，加德纳(Gardner)色值约为 8，并且胺数目约为 1.1%重量。产物的浊度为 3.7 TU/F (DIN/EN27027)。闪点约为 13℃。总氮含量约为 1.3%重量。

再向所得产物中加入水，以制备活性物质含量为 2%重量的的水溶液。加入乙酸或氨水 pH 值可在 4-9 之间变化。以这种方式制备的水溶液能稳定保持 1 个月。

实施例 2

仪器:

500 ml 搅拌反应器，内置温度计、计量装置、加热浴。

反应物:

81%重量的双(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)胺、6%重量的 3-三乙氧基甲硅烷基丙基胺、0.2%重量的环(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)胺、2%重量的环双(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)胺、2%重量的三(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)胺和 8.8%重量的硅氧烷，其特征在于氮含量为 3.21%重量和胺数目为 2.55%重量。其他使用的材料为完全去离子水和乙酸。

在搅拌装置中用 148.6 g 乙醇稀释 200 g 乙醇硅烷混合物。在搅拌下在 10 分钟内加入 17.3 g 乙酸，加入的速度使得温度不超过 50℃。然后在液相温度为 50℃下在 10 分钟内加入 6.2 g 完全去离子水。在 50℃下将该混合物搅拌 4 小时继续反应。所得组合物的技术数据列于下表。所得组合物稳定储存长达超过 12 个月。

技术数据		测定方法
闪点	>13℃	DIN 51 755
密度	0.884 g/cm³	DIN 51 757
粘度	14.2 mPa.s	DIN 53 015
加德纳色值	8	ISO 4630
pH	4.5	DIN 19 268(20℃，1000 g/l)

比较实施例

在该比较实施例中使用与实施例 1 相同的搅拌反应器，带有内置温度计、计量装置、加热浴。

所用硅烷混合物由以下组分组成：42%重量的氨基丙基三乙氧基硅烷、27%重量的双(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)胺、27%重量的环双(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)胺、2%重量的三氨基丙基三乙氧基硅烷和约 2%重量的硅氧烷，其特征在于氮含量为 4.6%重量。

在搅拌装置中，首先用 80 g 乙醇稀释 200 g 硅烷混合物。然后在搅拌下，在 10 分钟内加入 65.2 g 乙酸，在此期间使得温度不超过 50℃。随后在基本温度为 50℃下在 60 分钟内计量加入 12.6 g 完全去离子水和 20 g 乙醇。随后用 122 g 乙醇稀释该产物。

在室温下贮存刚超过一个月后，本比较实施例制备的产物形成凝胶。

试验:

将按照实施例 1 和 2 制备的组合物分别在玻璃纤维增强的聚酰胺 6,6 和玻璃纤维增强的环氧树脂中进行试验。

在环氧树脂试验中，使用含 0.5%重量活性物质的含水胶料。在纺丝过程中将含有助粘剂的水溶液涂覆在玻璃纤维上。通过将玻璃纤维浸入树脂中在卷绕机上生产单向预浸料(unidirectional prepreg)。在水力压片机上将 10 层预浸料加工成层压材料。

测定干燥和暴露于湿气后层压材料的横向拉伸强度。使用 Zwick

1456 试验机进行。为研究湿气的影响，在测定横向拉伸强度前将试样在水中煮沸 2 个小时，然后用滤纸轻轻擦拭(DIN 53 499)。

使用实施例 1 和实施例 2 的组合物生产的层压材料的横向拉伸强度在干燥时为 54.9 Mpa，暴露于湿气后为 45.8 Mpa。

作为对照，用 3-氨基丙基三乙氧基硅烷生产的对照层压材料相应的数值为 53.9 Mpa 和 45.3 Mpa。

在环氧树脂层压材料的进一步测定中，根据 ISO 178 使用 Zwick Z010 仪器测定挠曲强度，实施例 1 和实施例 2 具有明显的优势。实施例的层压材料样品的强度为 648 Mpa，但是使用 3-氨基丙基三乙氧基硅烷的对照层压材料样品的强度仅为 604 Mpa。

在聚酰胺实验中，使用含 1%重量活性物质的胶料，基于组合物中的硅含量。随后将 PA 6.6 与玻璃纤维在双螺杆挤出机中加工。

在聚酰胺实验中，在纺丝操作中用助粘剂处理玻璃纤维。随后通过在双螺杆挤出机中配混生产短纤维增强的聚酰胺复合材料。测定这些复合材料的拉伸强度(ISO 527-2/1A/5，Zwick 试验仪 1456)和挠曲强度(ISO 179/1eU，带有冲击摆装置的 Charpy 冲击强度仪 PSW 4J)。由拉伸强度测试得出使用实施例 1 的组合物的弹性模量为 8690 MPa，而使用 3-氨基丙基三乙氧基硅烷的对比实验的弹性模量为 8527 Mpa。测定的相应的冲击强度分别为 58.6 kJ/m^2 和 58.4 kJ/m^2(对比实验)。