

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C08G 77/388

C08G 77/26

C08L 83/08

C09D163/00

C09D183/08

//C08L63/00,83:08



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 03814007.1

[43] 公开日 2005 年 8 月 31 日

[11] 公开号 CN 1662581A

[22] 申请日 2003.4.30 [21] 申请号 03814007.1

[30] 优先权

[32] 2002.5.3 [33] EP [31] 02447079.1

[32] 2002.5.3 [33] EP [31] 02447081.7

[86] 国际申请 PCT/EP2003/004513 2003.4.30

[87] 国际公布 WO2003/093352 英 2003.11.13

[85] 进入国家阶段日期 2004.12.16

[71] 申请人 式玛卡龙服务股份有限公司

地址 荷兰厄伊特霍伦

[72] 发明人 L·I·克拉森斯 J·德炯

H·范德波尔

C·斯林格尼杰德戈斯文 S·米尔

M·吉拉德

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司

代理人 周承泽

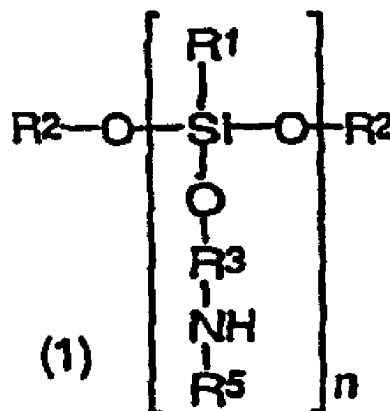
权利要求书 9 页 说明书 33 页 附图 3 页

[54] 发明名称 氨基-官能化聚硅氧烷及其在涂料中的用途

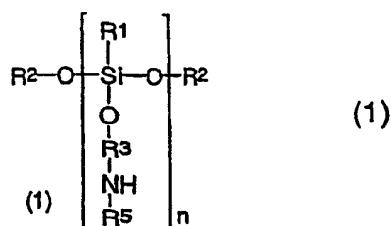
[57] 摘要

本发明涉及氨基官能化的通式(1)的聚硅氧烷,其中, R^1 分别选自氢,烷基和芳基, R^2 分别选自氢,烷基和芳基,选择 n ,使聚硅氧烷的分子量在400-10000范围, R^3 是二价基团,或 $-O-R^3-NH-R^5$ 是羟基或烷氧基, R^5 选自氢,氨基烷基,氨基链烯基,氨基芳基,氨基环烷基,任选被下列基团取代:烷基,芳基,环烷基,氢,羟基,烷基,烷硫基,氨基,氨基衍生物,酰氨基,羟氨基,硝基,氰基,酮基,酰基衍生物,酰氧基衍生物,羧基,酯,醚,酯氧基,杂环,链烯基或炔基,其中,0-90%的 $-O-R^3-NH-R^5$ 是羟基或烷氧基。本发明还涉及环氧-聚硅氧烷组合物,它可通过组合下列组分得到:(a)通式(4)的聚硅氧烷,其中 R^1 分别选自羟基,最多有6个碳原子的烷基,芳基和烷氧基, R^2 分别选自氢和最多有6个碳原子的烷基,芳基,选择 n ,使聚硅氧烷的分子量在400-10000范围,(b)环氧树脂,其每分子具有1个以

上1,2-环氧基团,环氧当量在100-约5000范围,(c)氨基聚硅氧烷硬化剂组分或通式(1)的氨基-官能化聚硅氧烷硬化剂组分,具有能与环氧树脂中的环氧基团反应形成环氧聚合物的活性氢,能与聚硅氧烷反应形成聚硅氧烷聚合物,环氧链聚合物和聚硅氧烷聚合物聚合,形成固化的环氧-聚硅氧烷聚合物组合物。



1. 通式(1)的氨基-官能聚硅氧烷,



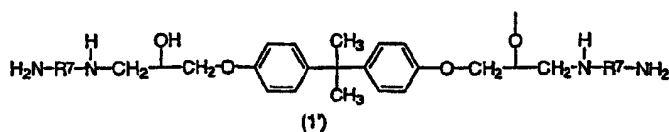
- 5 其中, R^1 分别选自烷基和芳基, R^2 分别选自氢, 烷基和芳基, 选择 n , 使官能聚硅氧烷的分子量在 400-10000 范围, R^3 是二价基团, 或 $-O-R^3-NH-R^5$ 是羟基或烷氧基, R^5 选自氢, 氨基烷基, 氨基链烯基, 氨基芳基, 氨基环烷基, 任选被下列基团取代: 烷基, 芳基, 环烷基, 氢, 羟基, 烷氧基, 烷硫基, 氨基, 氨基衍生物, 酰氨基, 羟氨基, 硝基, 氰基, 酮基, 酰基衍生物, 酰氧基衍生物, 羧基, 酯, 醚, 酯氧基, 杂环, 链烯基或炔基, 其中, 0-90%的 $-O-R^3-NH-R^5$ 是羟基或烷氧基。

2. 通式(1)的氨基-官能聚硅氧烷, 具有下列化学计量式 $R^1_a R^2_b (R^9 O)_c SiO_{(4-a-b-c)/2}$, 其中, R^1 分别选自烷基和芳基, R^2 分别选自氢, 烷基和芳基, R^9 分别选自氢, 烷基或 $-O-R^3-NH-R^5$, a 和 b 分别是 0.0-2.0 的实数, 尤其 0.1-2.0, c 是 0.1-1.0 的实数, b/a 是 0.2-2.0, $a+b+c$ 小于 4, R^3 是二价基团, R^5 选自氢, 氨基烷基, 氨基链烯基, 氨基芳基, 氨基环烷基, 任选被下列基团取代: 烷基, 芳基, 环烷基, 氢, 羟基, 烷氧基, 烷硫基, 氨基, 氨基衍生物, 酰氨基, 羟氨基, 硝基, 氰基, 酮基, 酰基衍生物, 酰氧基衍生物, 羧基, 酯, 醚, 酯氧基, 杂环, 链烯基或炔基, 其中, 0-90%的 $-O-R^3-NH-R^5$ 是羟基或烷氧基。

3. 如权利要求 1 或 2 中所述的氨基-官能聚硅氧烷, 其特征在于: R^3 选自亚烷基, 亚烷氧基, 亚烯基, 亚芳基, 芳亚烷基, 芳亚烯基, 氨基亚烷基, 亚烷氧基芳烷氧基亚烷基, CH_2 -苯基- $(CH_2)_n$ -, -苯基- $(CH_2)_n$ -, $-C(=O)-$, $-C(=S)-$, $-S(=O)_2-$, 亚烷基- $C(=O)-$, 亚烷基- $C(=S)-$, 亚烷基- $S(=O)_2-$, $-NR^4-C(=O)-$, $-NR^4$ -亚烷基- $C(=O)-$, 或 $-NR^4-S(=O)_2-$, 其中, $C(=O)$ 基团或 $S(=O)_2$ -基团连接到 NR^4 部分, 任选被下列基团取代: 烷基, 芳基, 环烷基, 卤素, 羟基, 烷氧基, 烷硫基, 氨基, 氨基衍生物, 酰氨基, 羟氨基, 硝基, 氰基, 酮基, 酰基衍生物, 酰氧基衍生物, 羧基, 烷基羧基, 酯, 烷基酯, 醚, 酯氧基, 磺酸, 磺酰衍生物, 亚磺酰衍生物, 杂环, 链烯基或炔基, 其中 R^4 是氢, 烷基, 链烯基, 芳烷基, 环烷基, 环烷基烷基, 芳基, 杂环或杂环烷基。

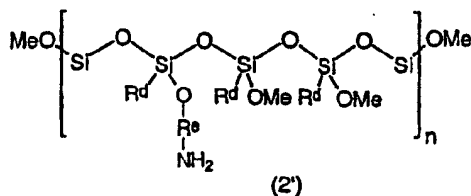
4.如权利要求3中所述的氨基-官能聚硅氧烷,其特征在于:R³选自亚烷基,亚烯基,亚芳基,芳亚烷基,芳亚烯基,氨基亚烷基,亚烷氧基,亚烷氧基芳烷氧基亚烷基,CH₂-苯基-(CH₂)_n-, -苯基-(CH₂)_n-, 任选被下列基团取代:烷基,芳基,环烷基,羟基,烷氧基,烷硫基,氨基,氨基衍生物,酰氨基,羟氨基,酰基衍生物,酰氧基衍生物,羧基,烷基羧基,酯,烷基酯,醚,酯氧基,杂环,链烯基或炔基。

5. 如权利要求 1 或 2 中所述的氨基-官能聚硅氧烷, 其特征在于: 基团-O-R³-NH-R⁵是通式(1')的基团,



其中，R⁷选自：烷基，链烯基，芳基，环烷基，任选被下列基团取代：烷基，芳基，环烷基，卤素，羟基，烷氧基，烷硫基，氨基，氨基衍生物，酰氨基，羟氨基，硝基，氰基，酮基，酰基衍生物，酰氧基衍生物，羧基，酯，醚，酯氧基，杂环，链烯基或炔基。

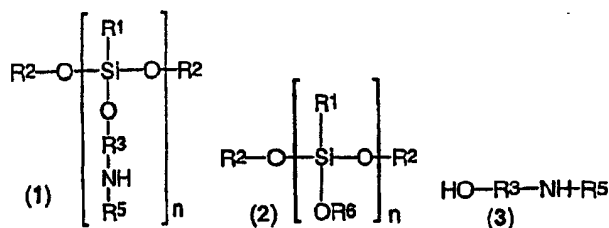
6. 如权利要求 1-5 中任一项所述的氨基-官能聚硅氧烷, 其特征在于: 所述氨基聚硅氧烷是通式(2')的聚硅氧烷,



其中，R^d 是烷基或芳基，R^e 选自：亚烷基，亚烯基，亚芳基，芳亚烷基，芳亚烯基，氨基亚烷基，亚烷氧基，亚烷氧基芳烷氧基亚烷基，CH₂-苯基-(CH₂)_n-, -苯基-(CH₂)_n-, 任选被下列基团取代：烷基，芳基，环烷基，羟基，烷氧基，烷硫基，氨基，氨基衍生物，酰氨基，羟氨基，酰基衍生物，酰氧基衍生物，羧基，烷基羧基，酯，烷基酯，醚，酯氧基，杂环，链烯基或炔基。

7. 权利要求 1-6 中任一项所述的氨基-官能聚硅氧烷, 为表 1 中列出的氨基-官能聚硅氧烷。

8. 制备如权利要求 1-7 中任一项所述的通式(1)的氨基-官能聚硅氧烷的方法, 包括步骤: 通式(2)聚硅氧烷与通式(3)的氨基-醇任选在适当催化剂的存在下反应, 所述氨基-醇包含至少一个羟基和至少一个伯胺,



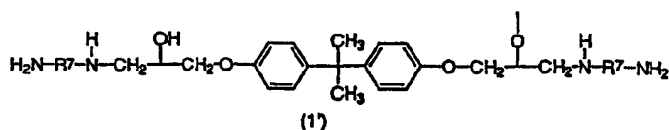
其中： R^1 分别选自烷基和芳基， R^2 和 R^6 可以相同或不同，分别选自氢，烷基和芳基，选择 n ，使官能化聚硅氧烷的分子量在400-10000范围， R^3 是二价基团，或 $-\text{O}-\text{R}^3-\text{NH}-\text{R}^5$ 是通式(1)化合物中的羟基或烷氧基， R^5 选自氢，氨基烷基，氨基链烯基，氨基芳基，氨基环烷基，任选被下列基团取代：烷基，芳基，环烷基，氢，羟基，烷氧基，烷硫基，氨基，氨基衍生物，酰氨基，羟氨基，硝基，氰基，酮基，酰基衍生物，酰氧基衍生物，羧基，酯，醚，酯氧基，杂环，链烯基或炔基，其中，0-90%的 $-\text{O}-\text{R}^3-\text{NH}-\text{R}^5$ 是羟基或烷氧基。

9. 如权利要求8中所述的方法，其特征在于：通式(1)的氨基-官能聚硅氧烷具有下列化学计量式 $\text{R}^1_a\text{R}^2_b(\text{R}^9\text{O})_c\text{SiO}_{(4-a-b-c)/2}$ ，其中， R^9 分别选自氢，烷基或 $-\text{O}-\text{R}^3-\text{NH}-\text{R}^5$ ， R^1 ， R^2 ， R^3 ， R^5 具有如上面定义的不同含义， a 和 b 分别是0.0-2.0的实数，尤其0.1-2.0， c 是0.1-1.0的实数， b/a 在0.2-2.0范围， $a+b+c$ 小于4，其中，0-90%的 $-\text{O}-\text{R}^9$ 是羟基或烷氧基。

10. 如权利要求8或9中所述的方法，其特征在于： R^3 选自亚烷基，亚烷氧基，亚烯基，亚芳基，芳亚烷基，芳亚烯基，氨基亚烷基，亚烷氧基芳烷氧基亚烷基， CH_2 -苯基 $-(\text{CH}_2)_n-$ ，-苯基 $-(\text{CH}_2)_n-$ ， $-\text{C}(=\text{O})-$ ， $-\text{C}(=\text{S})-$ ， $-\text{S}(=\text{O})_2-$ ，亚烷基 $-\text{C}(=\text{O})-$ ，亚烷基 $-\text{C}(=\text{S})-$ ，亚烷基 $-\text{S}(=\text{O})_2-$ ， $-\text{NR}^4-\text{C}(=\text{O})-$ ， $-\text{NR}^4$ -亚烷基 $-\text{C}(=\text{O})-$ 或 $-\text{NR}^4-\text{S}(=\text{O})_2-$ ，使 $\text{C}(=\text{O})$ 基团或 $\text{S}(=\text{O})_2$ -基团连接到 NR^4 部分，任选被下列基团取代：烷基，芳基，环烷基，卤素，羟基，烷氧基，烷硫基，氨基，氨基衍生物，酰氨基，羟氨基，硝基，氰基，酮基，酰基衍生物，酰氧基衍生物，羧基，烷基羧基，酯，烷基酯，醚，酯氧基，磺酸，磺酰衍生物，亚磺酰衍生物，杂环，链烯基或炔基，其中 R^4 是氢，烷基，链烯基，芳烷基，环烷基，环烷基烷基，芳基，杂环或杂环烷基。

11. 如权利要求10中所述的方法，其特征在于： R^3 选自亚烷基，亚烯基，亚芳基，芳亚烷基，芳亚烯基，氨基亚烷基，亚烷氧基，亚烷氧基-芳烷氧基亚烷基， CH_2 -苯基 $-(\text{CH}_2)_n-$ ，-苯基 $-(\text{CH}_2)_n-$ ，任选被下列基团取代：烷基，芳基，环烷基，羟基，烷氧基，烷硫基，氨基，氨基衍生物，酰氨基，羟氨基，酰基衍生物，酰氧基衍生物，羧基，烷基羧基，酯，烷基酯，醚，酯氧基，杂环，链烯基或炔基。

12. 如权利要求 8 或 9 中所述的方法, 其特征在于: 基团-O-R³-NH-R⁵是通式(1')的基团,



其中, R⁷选自烷基, 链烯基, 芳基, 环烷基, 任选被下列基团取代: 烷基, 芳基, 环
5 烷基, 卤素, 羟基, 烷氧基, 烷硫基, 氨基, 氨基衍生物, 酰氨基, 羟氨基, 硝基, 氰基, 酮基, 酰基衍生物, 酰氧基衍生物, 羧基, 酯, 醚, 酯氧基, 杂环, 链烯基或炔基。

13. 如权利要求 8-12 中任一项所述的方法, 其特征在于: 通式(2)的聚硅氧烷具有下列化学计量式 $R^1_a R^2_b (R^6O)_c SiO_{(4-a-b-c)/2}$, 其中, R¹, R², R⁶具有按上面定义的相同
10 含义, a 和 b 分别是 0.0-2.0 的实数, c 是 0.1-1.0 的实数, a+b+c 小于 4。

14. 如权利要求 8-13 中任一项所述的方法, 其特征在于: 通式(2)的聚硅氧烷分子量在 500-6000 范围。

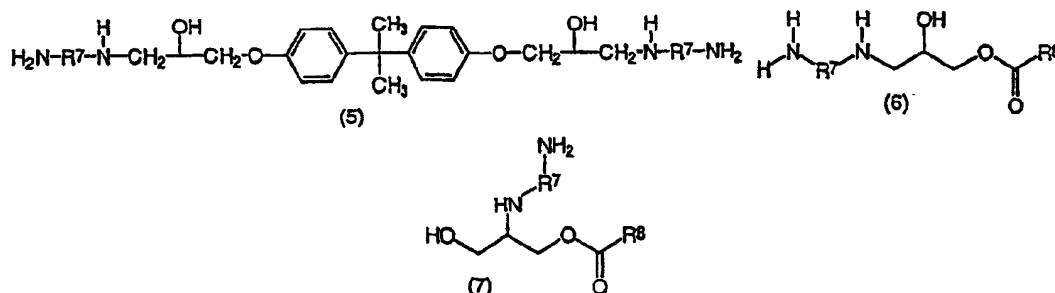
15. 如权利要求 8-14 中任一项所述的方法, 其特征在于: 通式(2)的聚硅氧烷的烷氧基含量为 10-50%。

16. 如权利要求 8-15 中任一项所述的方法, 其特征在于: 通式(2)的聚硅氧烷选自烷氧基-官能聚硅氧烷和硅烷醇-官能化聚硅氧烷。

17. 如权利要求 8-16 中任一项所述的方法, 其特征在于: 通式(3)的氨基醇选自:
2-氨基-1-乙醇, 1-氨基-2-丙醇, 2-氨基-1-丙醇, 3-氨基-1-丙醇, 2-氨基-丁醇, 新戊醇
胺(3-氨基-2,2-二甲基-1-丙醇), 2-氨基-1-甲基-1-丙醇, 2-氨基-2-甲基-1-丙醇, 2-氨基
20 -2-乙基丙烷-1,3-二醇, 2-氨基-2-甲基丙烷-1,3-二醇, 5-氨基-1-戊醇, 1,2-二甲基乙醇
胺, 3-allyloxy-2-羟基-丙胺, 1-氨基-2-甲基-戊醇, 羟基-乙基吗啉, N-甲基乙醇胺, N-
羟基乙基丙烷二胺, N-环己基乙醇胺, 二乙基乙醇胺, 二甲基乙醇胺, 对-(β-羟乙基)-
苯胺, N-(β-羟丙基)-N'-(β-氨基乙基)哌嗪, 2-羟基-3-(间-乙基苯氧基)丙胺, 2-羟基-2-
苯基乙醇胺, 三(羟甲基)氨基甲烷, β-(β-羟基 thoxy)乙胺, 2-氨基-1-苯基乙醇, 3-氨基-1-苯基乙醇, 4-
25 氨基-邻-甲酚, 2-氨基-邻-甲酚, 1-氨基-1-环戊烷甲醇, 2-(2-氨基乙氧基)乙醇, 6-氨基-
1-己醇, 3-(1-羟乙基)苯胺, 2-氨基-1-苯基乙醇, 1-氨基-1-环己醇, 8-氨基-2-萘
酚, 2-氨基-苯乙醇, 4-氨基-苯乙醇, 3-(α-羟乙基)苯胺, 曼尼期碱, 氨基醇与顺-
2-戊烯腈的反应产物, 环氧-胺加合物及其混合物。

18. 如权利要求 8-17 中所述的方法, 其特征在于: 通式(3)的氨基醇选自 2-氨基

-1-乙醇, 2-氨基-1-丁醇, 1-氨基-2-丙醇, 2-氨基-1-丙醇, 3-氨基-1-丙醇, 通式(5)的化合物和通式(6)的化合物,



其中, R^7 选自烷基, 链烯基, 芳基, 环烷基, 任选被下列基团取代: 烷基, 芳基, 环烷基, 卤素, 羟基, 烷氧基, 烷硫基, 氨基, 氨基衍生物, 酰氨基, 羟氨基, 硝基, 氰基, 酮基, 酰基衍生物, 酰氧基衍生物, 羧基, 酯, 醚, 酯氧基, 杂环, 链烯基或炔基, R^8 选自直链或支链的脂族基团, 优选支链 C_{1-20} 烷基。

19. 如权利要求 8-18 中任一项所述的方法, 其特征在于: 催化剂是丁醇钛(IV)。

20. 用权利要求 1-7 任一项中所述的氨基-官能聚硅氧烷作为硬化剂的用途。

10 21. 权利要求 1-7 中任一项所述的氨基-官能聚硅氧烷在涂料中的用途。

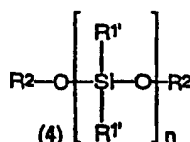
22. 聚合物组合物, 包含如权利要求 1-7 中任一项所述的氨基-官能聚硅氧烷, 环氧树脂, 任选的聚硅氧烷树脂和任选催化剂。

23. 如权利要求 22 中所述的聚合物组合物, 其特征在于: 氨基-官能聚硅氧烷在 40-80 重量%范围, 环氧树脂在 20-60 重量%范围。

15 24. 制备如权利要求 22 或 23 中所述的聚合物组合物的方法, 包括混合权利要求 1-7 中任一项所述的氨基-官能聚硅氧烷, 与环氧树脂、任选聚硅氧烷树脂和催化剂的步骤。

25. 一种环氧-聚硅氧烷组合物, 通过组合下列组分获得:

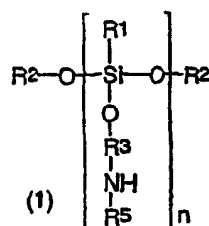
20 -通式(4)的聚硅氧烷, 其中, $R^{1'}$ 分别选自羟基, 最多有 6 个碳原子的烷基, 芳基和烷氧基, R^2 分别选自氢和最多有 6 个碳原子的烷基, 芳基和烷氧基, 其中, 选择 n , 使聚硅氧烷的分子量在 400-10000 的范围,



- 环氧树脂, 其每分子具有 1 个以上 1,2-环氧基团, 环氧当量重量在 100-约 5000 范围,

- 氨基聚硅氧烷硬化剂组分或权利要求 1-7 中任一项所述的氨基-官能化聚硅氧烷硬化剂组分，具有能与环氧树脂中的环氧基团反应形成环氧聚合物的活性氢，能与聚硅氧烷反应形成聚硅氧烷聚合物，其中，环氧链聚合物和聚硅氧烷聚合物聚合，形成固化的环氧-聚硅氧烷聚合物组合物。

- 5 26. 如权利要求 25 中所述的组合物，其特征在于：氨基聚硅氧烷硬化剂是通式(1)的氨基-官能聚硅氧烷，



其中， R^1 分别选自烷基和芳基， R^2 分别选自氢，烷基和芳基，选择 n ，使官能化聚硅氧烷的分子量在 400-10000 范围， R^3 是二价基团，或 $-O-R^3-NH-R^5$ 是羟基或烷氧基，

- 10 R^5 选自氢，氨基烷基，氨基链烯基，氨基芳基，氨基环烷基，任选被下列基团取代：烷基，芳基，环烷基，氢，羟基，烷氧基，烷硫基，氨基，氨基衍生物，酰氨基，羟氨基，硝基，氰基，酮基，酰基衍生物，酰氧基衍生物，羧基，酯，醚，酯氧基，杂环，链烯基或炔基，其中，0-90%的 $-O-R^3-NH-R^5$ 是羟基或烷氧基。

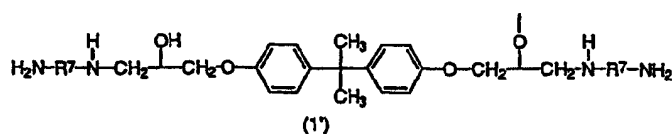
27. 如权利要求 26 中所述的组合物，其特征在于：通式(1)的氨基-官能聚硅氧烷具有下列化学计量式 $R^1_a R^2_b (R^9 O)_c SiO_{(4-a-b-c)/2}$ ，其中， R^1 分别选自烷基和芳基， R^2 分别选自氢，烷基和芳基， R^9 分别选自氢，烷基或 $-R^3-NH-R^5$ ， a 和 b 分别是 0.0-2.0 的实数，尤其 0.1-2.0， c 是 0.1-1.0 的实数， b/a 是 0.2-2.0， $a+b+c$ 小于 4，其中 R^3 是二价基团， R^5 选自氢，氨基烷基，氨基链烯基，氨基芳基，氨基环烷基，任选被下列基团取代：烷基，芳基，环烷基，氢，羟基，烷氧基，烷硫基，氨基，氨基衍生物，酰氨基，羟氨基，硝基，氰基，酮基，酰基衍生物，酰氧基衍生物，羧基，酯，醚，酯氧基，杂环，链烯基或炔基取代，其中，0-90%的 $-O-R^9$ 是羟基或烷氧基。

28. 如权利要求 26 或 27 中所述的组合物，其特征在于： R^3 选自亚烷基，亚烷氧基，亚烯基，亚芳基，芳亚烷基，芳亚烯基，氨基亚烷基，亚烷氧基芳烷氧基亚烷基， CH_2 -苯基- $(CH_2)_n$ -, -苯基- $(CH_2)_n$ -, $-C(=O)-$ -, $-C(=S)-$ -, $-S(=O)_2$ -, 亚烷基- $C(=O)-$ -, 亚烷基- $C(=S)-$ -, 亚烷基- $S(=O)_2$ -, $-NR^4-C(=O)-$ -, $-NR^4$ -亚烷基- $C(=O)-$ 或 $-NR^4-S(=O)_2$ -, 使 $C(=O)$ 基团或 $S(=O)_2$ -基团连接到 NR^4 部分，任选被下列基团取代：烷基，芳基，环烷基，卤素，羟基，烷氧基，烷硫基，氨基，氨基衍生物，酰氨基，羟氨基，硝基，氰

基, 酮基, 酰基衍生物, 酰氧基衍生物, 羧基, 烷基羧基, 酯, 烷基酯, 醚, 酯氧基, 杂环, 链烯基或炔基。

29. 如权利要求 26-28 中任一项所述的组合物, 其特征在于: R^3 选自亚烷基, 亚烯基, 亚芳基, 芳亚烷基, 芳亚烯基, 氨基亚烷基, 亚烷氧基, 亚烷氧基芳烷氧基亚烷基, CH_2 -苯基- $(CH_2)_n$ -, -苯基- $(CH_2)_n$ -, 任选被下列基团取代: 烷基, 芳基, 环烷基, 羟基, 烷氧基, 烷硫基, 氨基, 氨基衍生物, 酰氨基, 羟氨基, 酰基衍生物, 酰氧基衍生物, 羧基, 烷基羧基, 酯, 烷基酯, 醚, 酯氧基, 杂环, 链烯基或炔基。

30. 如权利要求 26-28 中任一项所述的组合物, 其特征在于: 基团- $O-R^3-NH-R^5$ 是通式(1')的基团,

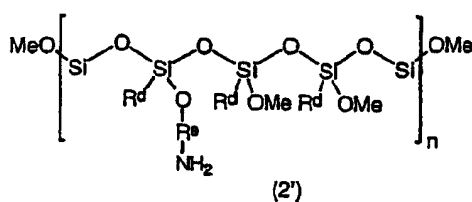


10

其中, R^7 选自烷基, 链烯基, 芳基, 环烷基, 任选被下列基团取代: 烷基, 芳基, 环烷基, 卤素, 羟基, 烷氧基, 烷硫基, 氨基, 氨基衍生物, 酰氨基, 羟氨基, 硝基, 氰基, 酮基, 酰基衍生物, 酰氧基衍生物, 羧基, 酯, 醚, 酯氧基, 杂环, 链烯基或炔基。

31. 如权利要求 26-30 中任一项所述的组合物, 其特征在于: R^5 选自 $H_2N(CH_2)_3$ -, $H_2N(CH_2)_2$ -, $H_2N(CH_2)_4$ -, $H_2N(CH_2)_2-NH(CH_2)_2$ -和 $C_4H_9-NH(CH_2)_2NH(CH_2)_2$ -。

32. 如权利要求 26-31 中任一项所述的组合物, 其特征在于: 所述氨基聚硅氧烷是通式(2')的氨基聚硅氧烷,



- 其中, R^d 是烷基或芳基, R^e 选自亚烷基, 亚烯基, 亚芳基, 芳亚烷基, 芳亚烯基, 氨基亚烷基, 亚烷氧基, 亚烷氧基芳烷氧基亚烷基, CH_2 -苯基- $(CH_2)_n$ -, -苯基- $(CH_2)_n$ -, 任选被下列基团取代: 烷基, 芳基, 环烷基, 羟基, 烷氧基, 烷硫基, 氨基, 氨基衍生物, 酰氨基, 羟氨基, 酰基衍生物, 酰氧基衍生物, 羧基, 烷基羧基, 酯, 烷基酯, 醚, 酯氧基, 杂环, 链烯基或炔基。

33. 如权利要求 32 中所述的组合物, 其特征在于: R^d 选自甲基, 乙基, 丙基和

苯基；R^e选自亚甲基，亚乙基和亚丙基。

34. 如权利要求 25-33 中任一项所述的组合物，其特征在于：所述氨基聚硅氧烷选自表 1 中列出的基团。

35. 如权利要求 25-34 中任一项所述的组合物，其特征在于：环氧树脂是非芳族
5 环氧树脂。

36. 如权利要求 35 中所述的组合物，其特征在于：环氧树脂是非芳族氢化环氧树脂。

37. 如权利要求 35 或 36 中所述的组合物，其特征在于：非芳族环氧树脂选自脂
10 环族环氧树脂，它包括环己烷二甲醇的二缩水甘油醚和氢化双酚 A 环氧树脂的二缩水甘油醚。

38. 如权利要求 25-37 中任一项所述的组合物，其特征在于：组合物还包含至少一种金属催化剂，以便环境温度下进行固化，其中，催化剂选自含锌，锰，锆，钛，钴，铁，铅和锡的干燥剂。

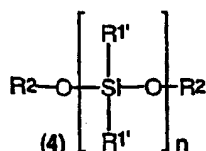
39. 如权利要求 25-38 中任一项所述的组合物，包含至少一种选自下列的另外的
15 组分，流变改性剂，增塑剂，消泡剂，触变剂，颜料湿润剂，促粘剂，抗沉降剂，稀释剂，紫外光稳定剂，脱气剂，分散助剂以及它们的混合物。

40. 如权利要求 25-39 中任一项所述的组合物，还包含细粒度的颜料或填料，选自有机或无机颜料，其中至少 90 重量%的颜料粒度小于 40 微米。

41. 如权利要求 25-40 中任一项所述的组合物，包含 10-80 重量%聚硅氧烷，10-50
20 重量%环氧树脂组分，5-40 重量%氨基聚硅氧烷硬化剂，任选最多约 5 重量%催化剂。

42. 制备如权利要求 25-41 中任一项所述的环氧-聚硅氧烷聚合物组合物的方法，包括组合下列组分的步骤：

- 通式(4)的聚硅氧烷，其中，R¹分别选自羟基，最多有 6 个碳原子的烷基，芳基和烷氧基，R²分别选自氢和最多有 6 个碳原子的烷基和芳基，选择 n，使聚硅氧烷的
25 分子量在 400-10000 的范围，



- 环氧树脂，其每分子具有 1 个以上 1,2-环氧基团、环氧当量重量在 100-约 5000 范围，

- 足够量的具活性氢的氨基聚硅氧烷或权利要求 1-7 中任一项所述的氨基-官能聚硅氧烷的硬化剂组分，

- 任选的催化剂，

- 足够量的水，以进行水解和聚缩反应，在环境温度形成完全固化的交联环
5 氧聚硅氧烷聚合物组合物。

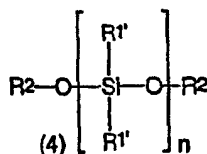
43. 如权利要求 42 中所述的方法，其特征在于：所述聚硅氧烷选自分子量
w2400-10000 的烷氧基-和硅烷醇-官能聚硅氧烷。

44. 基材，提供有至少一层权利要求 25-41 中任一项所述的固化网。

45. 制备如权利要求 25-41 中所述的完全固化的热固性环氧-聚硅氧烷组合物的方
10 法，包括下列步骤：

通过组合下列组分形成基本组分：

-通式(4)的聚硅氧烷，其中，R^{1'}分别选自羟基，最多有 6 个碳原子的烷基，芳基
和烷氧基，R²分别选自氢和最多有 6 个碳原子的烷基和芳基，选择 n，使聚硅氧烷的
分子量在 400-10000 的范围内，



通过在基本组分中加入下列组分，环境温度固化基本组分：

-氨基聚硅氧烷或如权利要求 1-7 中任一项所述的氨基-官能聚硅氧烷，具有活性
氢，能与环氧树脂中的环氧基团反应形成含羟基聚合物，能与水解聚硅氧烷的硅烷醇
基团反应形成聚合物网，其中环氧链聚合物和聚硅氧烷聚合物聚合，形成完全固化的
20 环氧-聚硅氧烷聚合物组合物，

- 任选的催化剂，以便在环境温度固化基本组分。

46. 如权利要求 45 中所述的方法，其特征在于：所述聚硅氧烷选自分子量在
400-10000 范围的烷氧基-聚硅氧烷和硅烷醇-官能聚硅氧烷。

氨基-官能化聚硅氧烷及其在涂料中的用途

5 发明的领域

本发明涉及用作树脂的新的氨基-官能化聚硅氧烷。本发明还涉及这些氨基官能化聚硅氧烷在用于保护涂层等的树脂基组合物中的用途。本发明进一步涉及用于具有改进的光泽保留性的保护涂层等的基于环氧-聚硅氧烷树脂的组合物。

10 背景

已知聚硅氧烷作为树脂和涂料能提供令人感兴趣的性质。保护涂层现状的真实进步，要求在耐候性(主要抗紫外线辐射)，耐热性，耐化学性及腐蚀控制方面的实质性改进。聚硅氧烷化学性质具有提供许多这样进步的潜力。聚硅氧烷定义为由主链中重复硅-氧原子组成的聚合物，提供较以前使用的碳基聚合物粘合剂的一些优点；这些优点之一是：由于硅-氧键，增强耐化学性和耐热性。聚硅氧烷的聚合物键也是对紫外光透明的，使它能耐紫外辐射的降解。最后，聚硅氧烷不易燃，能耐许多化学品和溶剂，包括酸。

描述了氨基-官能化聚硅氧烷。美国专利号 4,413,104(授予 Wacker)描述了制备氨基-官能聚硅氧烷及其共聚物的方法。这些氨基-官能化聚硅氧烷在聚合物的聚硅氧烷主链和官能连接支链之间有 Si-C 键。而且，DE 1 125 171(授予 Schering)描述制备氨基-官能硅氧烷的方法。

环氧基保护涂料是众所周知的，并作为钢，铝，电镀钢和维护混凝土的保护涂层和装饰性涂层，在航海，结构，建筑，飞行器以及产品抛光市场，得到商业上的认可。作为主要组分，用于制备这些涂料的基本原材料一般包括：(a)环氧树脂，(b)硬化剂，(c)颜料或填料组分。

环氧基涂料一般拥有使它们作为涂料需要的许多性质。它们容易得到，并能地以各种各样方法容易地施用，包括喷涂，辊涂和刷涂。它们与能很好粘合到钢，混凝土和其他基材，具有低的透湿气性，并作为对水，氯化物和硫酸根离子侵入的屏障，提供各种大气暴露情况下的优良防腐蚀性，并具有良好的耐许多化合物和溶剂的性能。环氧基涂层一般显示极佳的保护性质，但值得考虑的缺点是：当暴露于大气时，

其有限的光泽保留性和保色性。

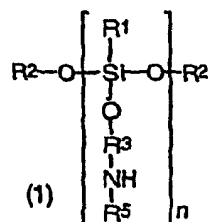
从美国专利 5618860 可了解到基于环氧-聚硅氧烷的化合物。虽然环氧-聚硅氧烷基涂料一般能耐阳光天候，但它们中有一些仍具有不良的光泽保留性。

因此，环氧-聚硅氧烷基涂料得到工业认同，但仍然需要具备改进性质的环氧-聚硅氧烷基材料。对一级和二级化学容器结构需要具备改进的光泽保留性的涂料，用于保护在化工厂、发电厂、轨道车、污水和废水处理中，以及纸张和纸浆加工中的钢和混凝土。

本发明的目标是提供新的具有各种胺结构的氨基-官能聚硅氧烷，并可以简单的方法制备。另一个目标是在聚硅氧烷主链上引入氨基官能团，它是反应性的，例如与环氧基。本发明的另一个目标是提供新的聚合物组合物，包含所述氨基-官能化聚硅氧烷，具有改进的硬度。再一个目标是提供新的聚合物组合物，包含所述具改进的构形保留性和耐候性的氨基-官能聚硅氧烷。本发明的再一个目标是提供基于环氧-聚硅氧烷的涂料组合物，具有构形的光泽保留性，同时保留其他性质，如固化，硬度形成，耐化学性。

发明概述

发明的第一方面，描述通式(1)的新颖氨基-官能化聚硅氧烷，其中， R^1 分别选自烷基和芳基， R^2 分别选自氢，烷基和芳基，选择 n ，使官能聚硅氧烷的分子量在 400-10000 范围， R^3 是二价基团，或 $-O-R^3-NH-R^5$ 是羟基或烷氧基， R^5 选自氢，或氨基烷基，氨基链烯基，氨基芳基，氨基环烷基，任选被烷基，芳基，环烷基，氢，羟基，烷氧基，烷硫基，氨基，氨基衍生物，酰氨基，羟氨基，硝基，氰基，酮基，酰基衍生物，酰氧基衍生物，羧基，酯，醚，酯氧基，杂环基，链烯基或炔基，其中，0-90%的 $-O-R^3-NH-R^5$ 是羟基或烷氧基。



根据一个实施方式，通式(1)的氨基-官能聚硅氧烷宜具有下列化学计量式 $R^1_a R^2_b (R^9O)_c SiO_{(4-a-b-c)/2}$ ，其中， R^9 分别选自氢，烷基或 $-O-R^3-NH-R^5$ ， R^1 ， R^2 ，具有和上面相同的定义， a 和 b 分别是 0.0-2.0 的实数，尤其 0.1-2.0， c 是 0.1-1.0 的实数， b/a

是 0.2-2.0, 且 $a+b+c$ 是小于 4, 其中, -0-90% 的 $O-R^9$ 是羟基或烷氧基。在上面的化学计量式中, a 优选 1.4-0.4, b 优选 0.5-1.5, c 优选 0.1-0.4。

所述氨基-官能聚硅氧烷在聚合物主链和官能团之间有 Si-O-C 键。

这些新颖化合物含有至少一个经氧键合到硅的碱性氮(basic nitrogen), 并且碱性氮具有至少一个直接键合到它的氢原子。

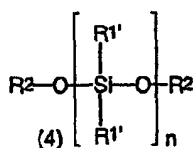
在第二方面, 本发明涉及通式(1)氨基-官能聚硅氧烷的制备方法。本发明的方法的优点是: 从可得到的聚硅氧烷简单一步合成所述氨基-官能聚硅氧烷。

本发明还涉及所述氨基-官能聚硅氧烷作为硬化剂的使用和在涂层中的使用。

本发明还提供包括所述通式(1)的氨基-官能聚硅氧烷的新聚合物组合物及其制备方法。所述聚合物具有改进的硬度形成和改进的光泽保留性及耐候性。

在第三方面, 根据发明, 通过组合下列组分, 制备环氧-聚硅氧烷组合物:

- 通式(4)的聚硅氧烷, 其中, R^1 分别选自羟基, 最多有 6 个碳原子的烷基, 芳基和烷氧基, R^2 分别选自氢和最多有 6 个碳原子的烷基和芳基, 选择 n , 使聚硅氧烷的分子量在约 400-10000 的范围;



- 环氧树脂, 其每分子具有一个以上 1,2-环氧基团, 环氧当量重量在 100-约 5000 的范围;

- 氨基聚硅氧烷硬化剂组分, 或在此所述的通式(1)氨基-官能聚硅氧烷硬化剂组分, 它具有能与环氧树脂中的环氧基团反应形成环氧聚合物活性氢, 它能与聚硅氧烷反应形成聚硅氧烷聚合物, 其中环氧链聚合物和聚硅氧烷聚合物聚合, 形成固化的环氧-聚硅氧烷聚合物组合物。

氨基聚硅氧烷硬化剂可以是任何氨基-官能聚硅氧烷。从美国专利 3890269, EP 02 830 09, 美国专利 4413104, 美国专利 4972029 和 4857608, EP 0 887 366 和美国专利 3941856 了解到氨基-官能聚硅氧烷, 这些专利参考结合于此。美国专利 3890269 涉及制备氨基-官能聚硅氧烷聚合物的方法, 它是在催化剂的存在下, 用氨基官能硅化合物, 平衡含环状有机-聚硅氧烷的混合物。

美国专利 4857608 涉及通过有机硅化合物改性环氧树脂, 制备涂层的方法, 所述有机硅化合物包含经碳连接到硅, 并具有至少一个直接连接到它的氢原子的碱性氮。

优选例子示于第2栏第5行到第3栏第49行。这些已知的氨基聚硅氧烷适合作为本发明的硬化剂。

环氧-聚硅氧烷组合物，宜用约10-80重量%的聚硅氧烷，10-50重量%的环氧树脂成分，5-40重量%氨基聚硅氧烷硬化剂，和任选最多约5重量%催化剂的制备。

- 5 假定上面确定的组分反应形成包括环氧-聚硅氧烷共聚物连续相的网状组合物。与常规环氧树脂基的涂层相比，本发明的环氧-聚硅氧烷组合物，在时，显示改进的耐紫外光性和太阳光下的耐候性，而没有削弱耐化学性和耐腐蚀性。另外，本发明环氧-聚硅氧烷组合物显示达到顶级脂族聚氨酯具备的改进的保色性和光泽保留性，并可消除对顶层的需要。

10

详细说明

在第一方面，本发明涉及如上所述的通式(1)的氨基-官能聚硅氧烷。应理解为：通式(1)仅是说明性的，本发明的氨基-官能聚硅氧烷可含有0-90%的烷氧基或羟基。

- 如这里使用的，术语“分别选自”表示每个这样描述的基团R，可以是相同或不同的。例如，通式(1)的聚硅氧烷中的每个R₁，对每个n值可以是不同的，并在所述聚硅氧烷的每个单元中。

这里使用的“实数”是指正的数，包括整数和整数的分数，或任何有理数或无理数。例如，a是0.0-2.0的实数意指：a可以假定为0.0-2.0范围内的任何值。

- 如这里使用的，术语“烷基”，单独或组合中，意指含1-10个碳原子支链，较好1-8个碳原子，更好1-6个碳原子的直链和支链的饱和烃基。这些基团的例子包括甲基，乙基，正丙基，异丙基，正丁基，异丁基，仲丁基，叔丁基，2-甲基丁基，戊基，异戊基，己基，3-甲基戊基，辛基，2-乙基己基等。

- 如这里使用的，术语“链烯基”，单独或组合中，定义含2-18个碳原子，较好2-8个碳原子，更好2-6个碳原子，含至少一个双键的直链和支链烃基，例如，乙烯基，丙烯基，丁烯基，戊烯基，己烯基等。

如这里使用的，术语“亚烯基(alkenylene)”，单独或组合中，定义含2-18个碳原子，较好2-8个碳原子，更好2-6个碳原子，含至少一个双键的直链和支链烃基，例如，亚乙烯基，亚丙烯基，亚丁烯基，亚戊烯基，亚己烯基等。

- 术语“烷氧基”或“烷基氧(alkyloxy)”，单独或组合中，意指烷基醚基团，这里术语烷基如上面定义的。合适的烷基醚基团的例子包括甲氧基，乙氧基，正丙氧基，异丙氧基，正丁氧基，异丁氧基，仲丁氧基，叔丁氧基，己氧基等。

术语“亚烷基”，单独或组合中，定义含 1-10 个碳原子，较好 1-8 个碳原子，更好 1-6 个碳原子的二价直链和支链饱和烃基，如亚甲基，亚乙基，亚丙基，亚丁基，亚戊基，亚己基等。

术语“炔基”，单独或组合中，定义有 2-10 个碳原子，更好 2-约 6 个碳原子，含至少一个三键的直链和支链烃基。炔基的例子包括乙炔基，丙炔基，(炔丙基)，丁炔基，戊炔基，己炔基等。

术语“氨基亚烷基”意指二价亚烷基胺基团，其中，术语“亚烷基”如上面所定义。氨基亚烷基的例子包括氨基亚甲基(-CH₂NH-)，氨基亚乙基(-CH₂CH₂NH-)，氨基亚丙基，氨基亚异丙基，氨基亚丁基，氨基亚异丁基，氨基亚戊基等。

术语“芳烷基”单独或组合中，意指：如这里定义的烷基，其中的烷基氢原子被如这里定义的芳基取代。芳烷基的例子包括苄基，苄乙基，二苄基甲基，甲基苄基，3-(2-萘基)-丁基等。

如这里使用的术语“芳亚烷基”，与通式亚烷基-亚芳基的基团有关，其中亚烷基如上面定义的。芳亚烷基的例子包括亚苄基，苄亚乙基(phenethylene)等。

术语“芳基”，单独或组合中，意指包括被一个或多个取代基任选取代的苯基和萘基，取代基选自：烷基，烷氧基，卤素，羟基，氨基，硝基，氰基，卤代烷基，羧基，烷氧基羰基，环烷基，杂环基，酰氨基，任选单或二取代的氨基羰基，甲硫基，甲磺酰基；任选被一个或多个取代基取代的苯基，取代基其选自烷基，烷氧基，卤素，羟基，任选单或二取代的氨基，硝基，氰基，卤代烷基，羧基，烷氧基羰基，环烷基，杂环基，任选单或二取代的氨基羰基，甲硫基和甲磺酰基；氨基官能团上的任选取代基独立地选自：烷基，烷氧基，杂环基，杂环烷基，杂环氧代(heterocyclooxy)，杂环氧代烷基(heterocyclooxyalkyl)，苯基，苯氧基，苯氧烷基，苄基，烷氧基羰基氨基，氨基，和其中氨基可被烷基单或二取代的氨基烷基。芳基的例子包括苯基，对甲苯基，4-甲氧苯基，4-(叔丁氧)苯基，3-甲基-4-甲氧苯基，4-氟苯基，4-氯苯基，3-硝基苯基，3-氨基苯基，3-乙酰氨基苯基，4-乙酰氨基苯基，2-甲基-3-乙酰氨基苯基，2-甲基-3-氨基苯基，3-甲基-4-氨基苯基，2-氨基-3-甲基苯基，2,4-二甲基-3-氨基苯基，4-羟基苯基，3-甲基-4-羟基苯基，1-萘基，2-萘基，3-氨基-1-萘基，2-甲基-3-氨基-1-萘基，6-氨基-2-萘基，4,6-二甲氧基-2-萘基等。

如这里使用的术语“亚芳基”，包括通过除去两个氢而衍生自芳烃的二价有机基团，如亚苯基。

术语“环烷基”单独或组合中，意指饱和的或部分饱和的单环，二环或多环烷基，

其中，每个环部分含 3-8 个碳原子，更好 3-7 个碳原子。单环环烷基的例子包括环丙基，环丁基，环戊基，环己基，环庚基，环癸基等。多环环烷基的例子包括十氢萘基，二环[5.4.0]十一烷基，金刚烷基(adamantyl)等。

术语“环烷基烷基”指按上面定义的烷基，其中，烷基上的至少一个氢原子被在此定义的环境基取代。这样的环境基烷基的例子包括：环丙基甲基，环丁基甲基，环戊基甲基，环己基甲基，1-环戊基乙基，1-环己基乙基，2-环戊基乙基，2-环己基乙基，环丁基丙基，环戊基丙基，3-环戊基丁基，环己基丁基等。

术语“卤代烷基”单独或组合中，意指按上面定义的烷基，其中一个或多个氢被卤素取代，较好氯或氟原子，更好氟原子。这种卤代烷基的例子包括：氯甲基，1-溴乙基，氟甲基，二氟甲基，三氟甲基，1,1,1-三氟乙基等。

如这里使用的，术语“卤”或“卤素”作为一个基团或基团的一部分，一般是对氟代，氯代，溴代或碘代。

术语“杂环”单独或组合中，定义为饱和的或部分不饱和的或芳族单环的，双环的或多环的杂环，较好具有 3-12 个环原子，更好 5-10 环原子，最好 5-8 个环原子，含有一个或多个选自氮，氧或硫的杂环原子，在一个或多个碳原子上任选被下列基团取代：烷基，烷氧基，卤素，羟基，氧，任选单或二取代的氨基，硝基，氰基，卤代烷基，羧基，烷氧羰基，环烷基，任选单或二取代的氨基羰基，甲硫基，甲磺酰基，芳基；以及饱和的或部分不饱和的或芳族单环，二环或三环的杂环，具有 3-12 环原子，含有一个或多个选自氮，氧或硫的杂环原子，任一氨基官能团上的任选取代基分别选自：烷基，烷氧基，杂环基，杂环烷基，杂环-氧，杂环-氧烷基，芳基，芳氧基，芳氧烷基，芳烷基，烷氧基羰基氨基，氨基，和每个氨基基团任选被烷基单取代或可能二取代的氨基烷基。

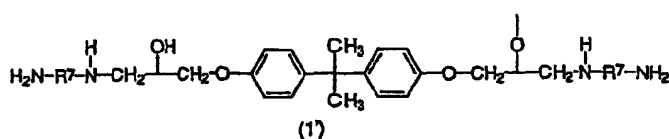
术语“杂环烷基”意指如这里定义的烷基，其中烷基氢原子被如这里定义的杂环取代。杂环烷基的例子包括 2-吡啶基甲基，3-(4-噻唑基)-丙基等。

如这里使用的，术语(C=O)形成与它连接的碳原子形成羰基部分。

术语“烷硫基”意指烷基硫醚基团，这里术语“烷基”如上面定义的。烷硫基基团的例子包括甲硫基(SCH₃)，乙硫基(SCH₂CH₃)，正丙硫基，异丙硫基，正丁硫基，异丁硫基，仲丁硫基，叔丁硫基，正戊硫基等。

根据一个实施方式，本发明涉及通式(1)的氨基-官能聚硅氧烷，其中二价基团 R³选自亚烷基，亚烷氧基，亚烯基，亚芳基，芳亚烷基，芳亚烯基(arelenylene)，氨基亚烷基，亚烷氧基芳烷氧基亚烷基，CH₂-苯基-(CH₂)_n-，-苯基-(CH₂)_n-，-C(=O)-，-C(=S)-，

-S(=O)₂-, 亚烷基-C(=O)-, 亚烷基-C(=S)-, 亚烷基-S(=O)₂-, -NR⁴-C(=O)-, -NR⁴-亚烷基-C(=O)-或-NR⁴-S(=O)₂-, 其中 C(=O)基团或 S(=O)₂-基团连接到 NR⁴ 部分, 任选地被下列基团取代: 烷基, 芳基, 环烷基, 卤素, 羟基, 烷氧基, 烷硫基, 氨基, 氨基衍生物, 酰氨基, 羟氨基, 硝基, 氰基, 酮基, 酰基衍生物, 酰氧基衍生物, 羧基, 烷基羧基, 酯, 烷基酯, 醚, 酯氧基, 磺酸, 磺酰衍生物, 亚磺酰衍生物, 杂环, 链烯基或炔基取代, 其中, R⁴ 是氢, 烷基, 链烯基, 芳烷基, 环烷基, 环烷基烷基, 芳基, 杂环或杂环烷基。根据另一实施方式, 基团-O-R³-NH-R⁵可以是通式(1')的基团,

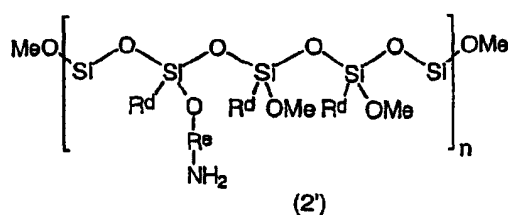


其中, R⁷选自: 烷基, 链烯基, 芳基, 环烷基, 可任选被下列基团取代: 烷基, 芳基, 环烷基, 卤素, 羟基, 烷氧基, 烷硫基, 氨基, 氨基衍生物, 酰氨基, 羟氨基, 硝基, 氰基, 酮基, 酰基衍生物, 酰氧基衍生物, 羧基, 酯, 醚, 酯氧基, 杂环, 链烯基或炔基。

更具体的, 本发明涉及通式(1)的氨基-官能聚硅氧烷, 其中 R³可以是亚烷基, 亚烯基, 亚芳基, 芳亚烷基, 芳基亚烯基, 氨基亚烷基, 亚烷氧基, 亚烷氧基芳烷氧基亚烷基, CH₂-苯基-(CH₂)_n-, -苯基-(CH₂)_n-, 任选被下列基团取代: 烷基, 芳基, 环烷基, 羟基, 烷氧基, 烷硫基, 氨基, 氨基衍生物, 酰氨基, 羟氨基, 酰基衍生物, 酰氧基衍生物, 羧基, 烷基羧基, 酯, 烷基酯, 醚, 酯氧基, 杂环, 链烯基或炔基。

R⁵代表的氨基烷基的例子选自: H₂N(CH₂)₃-, H₂N(CH₂)₂-, H₂N(CH₂)₄-, H₂N(CH₂)₂-NH-(CH₂)₂-和 C₄H₉-NH(CH₂)₂NH(CH₂)₂-。

优选的硬化剂由通式(2')所示的单元组成。



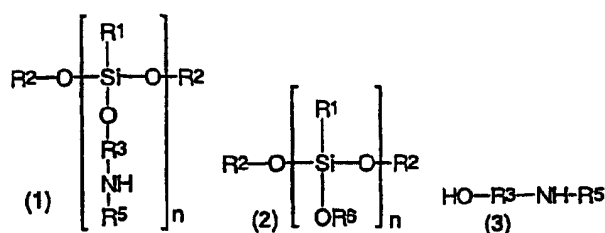
其中, R^d是烷基或芳基, R^e可选自: 亚烷基, 亚烯基, 亚芳基, 芳亚烷基, 芳亚烯基, 氨基亚烷基, 亚烷氧基, 亚烷氧基芳烷氧基氧亚烷基, CH₂-苯基-(CH₂)_n-, -苯基-(CH₂)_n-, 任选被下列基团取代: 烷基, 芳基, 环烷基, 羟基, 烷氧基, 烷硫基, 氨基, 氨基衍生物, 酰氨基, 羟氨基, 酰基衍生物, 酰氧基衍生物, 羧基, 烷基羧基, 酯, 烷基酯,

醚, 酯氧基, 杂环, 链烯基或炔基取代。在一个实施方式中, R^d 选自甲基, 乙基, 丙基和苯基, R^e 可选自亚甲基, 亚乙基和亚丙基。

本发明的氨基-官能聚硅氧烷的非限制例子包括实施列中描述的以及表 1 中列出的那些。

- 5 这些氨基-官能聚硅氧烷具有作为硬化剂的良好反应性, 因为它们含有至少一个伯胺官能部分, 能在聚合物组合物如涂料中提供较佳的交联反应。本发明的氨基-官能聚硅氧烷是能由市售聚硅氧烷容易地制备的新聚合物, 其胺的官能度是宽的。它们适合作为环氧树脂的硬化剂, 可以在环境温度快速固化并具有良好的硬度形成。

- 10 在第二方面, 本发明涉及制备上述通式(1)的氨基-官能聚硅氧烷。所述方法包括: 任选在合适催化剂存在下, 通式(2)的聚硅氧烷与通式(3)的氨基-醇反应的步骤, 氨基-醇包含至少一个羟基和至少一个伯胺, 其中, R^1, R^2, R^3, R^5 和 n 具有和上面相同的定义, R^6 选自氢, 烷基和芳基。



- 15 根据一个实施方式, 通式(2)的聚硅氧烷优选具有下列化学计量式 $\text{R}^1_a \text{R}^2_b (\text{R}^6\text{O})_c \text{SiO}_{(4-a-b-c)/2}$, 其中, R^1, R^2, R^6 具有和上面相同的定义, a 和 b 分别是 0.0-2.0 的实数, 尤其 0.1-2.0, c 是 0.1-1.0 的实数, b/a 是 0.2-2.0, 且 $a+b+c$ 小于 4。

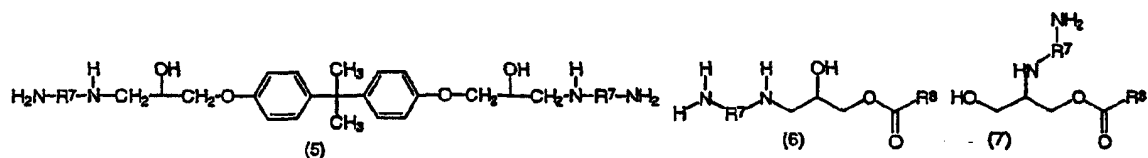
合适的通式(2)聚硅氧烷的分子量在 500-6000 范围, 烷氧基含量为 10-50%。

- 20 适合所述方法的通式(2)的聚硅氧烷的例子包括烷氧基-和硅烷醇-官能聚硅氧烷。合适的烷氧基-官能聚硅氧烷包括但不限于, 来自 Dow Corning 的 DC-3074 和 DC-3037, 来自 Wacker Silicone 的 Silres SY-550, 和 SY-231; 来自 Rhodia Silicones 的 Rhodorsil Resin 10369A, Rhodorsil 48V750, 48V3500; 来自 General Electrics 的 SF 1147。合适的硅烷醇-官能化聚硅氧烷包括但不限于, 来自 Wacker Silicone 的 Silres SY 300, Silres SY 440, Silres MK 和 REN 168; Dow Corning 的 DC-840, DC-233 和 DC-431 HS 硅树脂和 DC-Z-6018 中间体, 以及 Rhodia Silicones 的 Rhodorsil Resin 6407 和 6482X。

- 25 为了得到所述通式(1)的氨基-官能聚硅氧烷, 通式(2)的聚硅氧烷起始物可与合适的通式(3)氨基醇反应。所述反应可以是部分的或全部的, 并且在反应终点得到的氨基-官能聚硅氧烷可含有 0-90% 的烷氧基和羟基。

本发明通式(3)的合适氨基醇的例子包括但不限于, 2-氨基-1-乙醇, 1-氨基-2-丙醇, 2-氨基-1-丙醇, 3-氨基-1-丙醇, 2-氨基-丁醇, 3-氨基-1-丁醇, 新戊醇胺(3-氨基-2,2-二甲基-1-丙醇), 2-氨基-1-甲基-丙醇, 2-氨基-2-甲基-1-丙醇, 2-氨基-2-乙基丙烷-1,3-二醇, 2-氨基-2-甲基丙烷-1,3-二醇, 5-氨基-1-戊醇, 1,2-二甲基乙醇胺, 3-allyoxy-2-羟基-丙胺, 1-氨基-2-甲基-戊醇, N-甲基乙醇胺, N-羟基乙基丙烷二胺, N-环己基乙醇胺, 对-(β-羟乙基)-苯胺, N-(β-羟丙基)-N'-(β-氨基乙基)哌嗪, 2-羟基-3-(间-乙基苯氧基)丙胺, 2-羟基-2-苯基乙胺, 三(羟甲基)氨基甲烷, 2-氨基-1-丙醇, 3-氨基-邻-甲酚, 4-氨基-邻-甲酚, 5-氨基-邻-甲酚, 2-氨基-对-甲酚, 4-氨基-间-甲酚, 6-氨基-间-甲酚, 1-氨基-1-环戊烷甲醇, 2-(2-氨基乙氧基)乙醇, 2-(2-氨基乙基氨基)乙醇, 6-氨基-1-己醇, 3-(1-羟乙基)苯胺, 2-氨基-1-苯基乙醇, 1-氨基-1-环己醇, 8-氨基-2-萘酚, 2-氨基-苯乙基醇, 4-氨基-苯乙基醇, 3-(α-羟乙基)苯胺, 曼尼期碱, 氨基醇与顺-2-戊烯腈反应接着氢化步骤的产物, 氨基苯酚, 如对-氨基苯酚, 酪氨酸, 酪胺等, 环氧-胺加合物及其混合物。根据本发明的另一实施方式, 通式(3)的更合适的氨基醇可选自 2-氨基-1-乙醇, 2-氨基-1-丁醇, 1-氨基-2-丙醇, 2-氨基-1-丙醇, 3-氨基-1-丙醇, 2-(2-氨基乙氧基)乙醇, 2-(2-氨基乙基氨基)乙醇。

根据本发明的另一实施方式, 本发明通式(3)的氨基醇可以是环氧胺加合物。这些氨基醇是环氧和胺之间反应的结果, 可以定义为较高分子量的胺(具有环氧主链)。例如, 这些氨基醇可以是通式(5), (6)或(7), 其中 R⁷ 选自: 烷基, 链烯基, 芳基, 环烷基, 任选被下列基团取代: 烷基, 芳基, 环烷基, 卤素, 羟基, 烷氧基, 烷硫基, 氨基, 氨基衍生物, 酰氨基, 羟氨基, 硝基, 氰基, 酮基, 酰基衍生物, 酰氧基衍生物, 羧基, 酯, 醚, 酯氧基, 杂环, 链烯基或炔基, R⁸ 选自直链支链直链或支链的脂族基团, 优选支链支链 C₁₋₂₀ 烷基。



这些氨基醇可通过环氧与多胺反应得到。对这一反应适合的环氧可通过环氧化物基团连接到链烷烃链(例如, 衍生自丁二醇的二环氧化物)或聚醚链如 α-ω-二环氧聚丙二醇的两端产生。适合于所述反应的更奇异二环氧化物包括但不限于, 乙烯基环己烯二酮(vinylcyclohexene dioxide), 3,4-环氧环己基甲基 3,4-环氧环己烷单羧酸酯, 3-(3,4-环氧环己基)-8,9-环氧-2,4-二氧杂螺-[5.5]十一烷, 双(2,3-环氧环戊基)醚, 双(3,4-环氧-

6-甲基环己基)己二酸酯和间苯二酚二缩水甘油醚。其他适合的环氧树脂每分子上可含两个以上环氧化物官能团,如环氧化大豆油,线型酚醛清漆型酚树脂的多缩水甘油醚,对-氨基酚三缩水甘油基醚或1,1,2,2-四(对-羟基苯基)乙烷四缩水甘油醚。另一类适合用在所述聚合物组合物中的环氧树脂,包括在碱的存在下表卤代醇(如表氯醇或表溴醇)与多酚反应得到的环氧聚醚。适合的多酚包括间苯二酚,邻苯二酚,氢醌,双(4-羟基苯基)-2,2-丙烷即双酚 A;双(4-羟基苯基)-1,1-异丁烷,4,4-二羟基二苯酮;双(4-羟基苯基)-1,1-乙烷;双(2-羟基萘基(2-hydroxynaphenyl))甲烷;双(4-羟基苯基)甲烷,即双酚 F,和1,5-羟基萘。一个非常普通的聚环氧化物是多酚,如双酚 A 的聚缩水甘油醚。另一类适合的环氧树脂包括基于双酚 A 的氢化环氧树脂,如来自 Shell 的 Eponex 1510。其他适合的环氧树脂的例子是,多羟醇的聚缩水甘油醚。这些化合物可衍生自多羟醇,如乙二醇,二甘醇,三甘醇,1,2-丙二醇,1,4-丁二醇,1,5-戊二醇,1,2,6-己三醇,甘油,三羟甲基丙烷,和双(4-羟基环己基)-2,2-丙烷。适合所述反应的环氧化物的详细清单,可在手册 A.M.Pauquin,“Epoxidverbindungen und Harze”(环氧化合物和树脂),Springer Verlag, Berlin 1958, Chapter IV and H.Lee and K.Neville,“环氧树脂手册”MC Graw Hill Book Company, New York 1982 Reissue, 以及 C.A.May, “环氧树脂化学和技术”, Marcel Dekker Inc. New York and Basle, 1988。

适合所述反应的环氧化物也可选自支链羧酸的缩水甘油酯,如新戊酸或酸部分含5-10个碳原子的缩水甘油酯,例如,来自 Resolution 的 Cardura E5 或 Cardura E10, 环己烷二甲醇的非芳族二缩水甘油醚,双酚 A 二缩水甘油醚,如 Epikote 828, 加氢双酚 A 二缩水甘油醚(DGEBA)型环氧树脂,如 Eponex 1510; 脂族环氧树脂,如来自 Vantico 的 Araldite DY-C, DY-T 和 DY-0397; 双酚 F 二缩水甘油醚型环氧树脂,如来自 Resolution Performance Products 的 Epikote 862 和氢化的双酚 F 二缩水甘油醚型环氧树脂,如来自 Rutgers Bakelite 的 Rutapox VE4261/R。

合适的多胺包括1,2-二氨基乙烷,1,2-二氨基丙烷,1,3-二氨基丙烷,1,4-二氨基丁烷和更高同族体,以及2-甲基-1,5-二氨基戊烷,1,3-二氨基戊烷,2,2,4-三甲基-1,6-二氨基己烷和2,4,4-三甲基-1,6-二氨基己烷以及它们的工业混合物,1-氨基-3-氨基甲基-3,5,5-三甲基环己烷,2,2-二甲基-1,3-二氨基丙烷,1,3-双(氨基甲基)环己烷,1,2-二氨基-环己烷,1,3-双(氨基甲基)苯,双(4-氨基环己基)甲烷,双(4-氨基-3-甲基环己基)甲烷,3-氮杂戊烷-1,5-二胺,4-氮杂庚烷-1,7-二胺,3,6-二氮杂辛烷-1,8-二胺,苄氧基丙基胺丙基胺,二乙基氨基-丙基胺,3(4),8(9)-双(氨基甲基)三环-[5.2.1.0^{2,6}]癸烷,3-甲基-3-氮杂戊烷-1,5-二胺,3,6-二氧杂辛烷-1,8-二胺,3,6,9-三氧杂十一烷-1,11-二胺,

4,7-二氧杂癸烷-1,10-二胺, 4,7,10-三氧杂十三烷-1,13-二胺, 4-氨基甲基-1,8-二氨基辛烷, 2-丁基-2-乙基-1,5-二氨基戊烷, 3-(氨基甲基)苄胺(MXDA), 5-(氨基-甲基)二环[[2.2.1]庚-2-基]甲胺(NBDA), 聚氨基咪唑啉(Versamid 140™)以及二亚乙基三胺(DETA), 三亚乙基四胺(TETA, 是数个多胺的混合物), 五亚乙基-四胺, 二甲基二亚丙基-三胺, 二甲基氨基丙基-氨基丙基胺(DMAPAPA), N-2-(氨基乙基)哌嗪(N-AEP), N-(3-氨基丙基)哌嗪, 降冰片烷二胺, epilink MX, 异佛尔酮二胺(IPD), 二氨基二环己基甲烷(PACM), 二甲基二氨基二环己基甲烷(Laromin C260™), 四甲基六亚甲基二胺(TMD), 双氨基甲基-二环戊二烯(三环癸基二胺, TCD), 二氨基环己烷, 二乙基氨基丙基胺(DEAPA)等。合适的聚氧化烯多胺例如可以商品名®Jeffamin 得到, 如聚氧亚丙基三胺(Jeffamin T403)和聚氧亚丙基二胺(Jeffamin D230), 例如以商品名®Polymin 可得到合适的聚亚氨基亚烷基多胺。另外, 几种胺的混合物是可能的。

脂肪伯一元胺也可加到固化组合物中。合适的一元胺包括, 例如, 未支化例如有 6-22 个碳原子的饱和烷基的 1-氨基烷。更具代表性的这类化合物也称作脂肪胺。非限制性例子包括月桂基胺, 硬脂基胺、棕榈基胺和二苯基胺。但是, 有未支化一元胺也是适合的, 例如 2-乙基己-1-胺或 3,5,5-三甲基己-1-胺, 氨基-2-丁烷, 甲氧基丙基胺, 异丙氧基丙基胺。它们可以单独使用或以混合物使用, 具体的用量范围在 0.1-10%, 例如, 1-5%。

通式(2)聚硅氧烷与通式(3)氨基醇之间的反应也可以在合适催化剂存在下进行。所述催化剂可以是, 例如, 无机酸如盐酸, 硝酸, 硫酸和磷酸, 有机酸如乙酸, 对甲苯磺酸, 甲酸, 或者碱催化剂如氢氧化钾, 氢氧化钠, 氢氧化钙或氨, 有机金属, 金属醇盐, 有机锡化合物如二月桂酸二丁锡, 二辛酸二丁锡, 或二乙酸二丁锡, 或硼化合物如丁醇硼或硼酸。金属醇盐的说明性例子包括: 三乙醇铝, 三异丙醇铝, 三丁醇铝, 三仲丁醇铝, 二异丙氧基-仲丁醇铝, 二异丙氧基乙酰基丙酮酸铝, 二-仲-丁氧基乙酰基丙酮酸铝, 二异丙氧基乙基乙酰乙酸铝, 二-仲-丁氧基乙基乙酰乙酸铝, 三乙酰基丙酮酸铝, 三乙基乙酰乙酸铝, 乙酰基丙酮酸铝二乙基乙酰乙酸盐, 四乙醇钛, 四异丙醇钛, 丁醇钛(IV), 二异丙氧基二乙酰基丙酮酸钛, 二异丙氧基二乙基钛乙酰乙酸酯, 四-2-乙基己醇钛, 二异丙氧基双(2-乙基-1,3-己二醇)钛, 二丁氧基双(三乙醇胺化)钛, 四丁醇锆, 四异丙醇锆, 四甲醇锆, 三丁醇锆单乙酰基丙酮酸酯, 二丁醇锆二乙酰基丙酮酸酯, 丁醇锆三乙酰基丙酮酸酯, 四乙酰基丙酮酸锆, 三丁醇锆单乙基乙酰乙酸酯, 二丁醇锆二乙基乙酰乙酸酯, 丁醇锆三乙基乙酰乙酸酯和四乙基乙酰乙酸锆。除这些化合物外, 也可使用环 1,3,5-三异丙氧基环 trialuminoxane 等。这些化合

物中,可优选使用三异丙醇铝,三仲丁醇铝,二异丙氧基乙基乙酰乙酸铝,二-仲-丁氧基乙基乙酰乙酸铝,三乙酰基丙酮酸铝,四异丙醇钛,四丁醇钛和四丁醇锆。根据一个实施方式,本发明涉及催化剂是丁醇钛(IV)的方法。

根据另一方面,本发明涉及使用本发明的氨基官能聚硅氧烷作为硬化剂。

- 5 根据另一实施方式,本发明还涉及使用选自氨基烷氧硅化合物和氨基烷氧硅氧烷的化合物作为硬化剂。合适的烷氧硅化合物例子在美国专利 3941856 中有所描述(第 2 栏至第 4 栏和实施例 1,氨基烷氧基化合物 A-M),合适的烷氧基硅氧烷的例子在 EP 0 887 366 中有所描述,这些参考结合于此供。

本发明还涉及上面所述氨基-官能聚硅氧烷在涂料中的应用。

- 10 本发明还涉及根据本发明方法制备的环氧-聚硅氧烷组合物,所述方法为:通过组合(a)包含如上所述的通式(4)的聚硅氧烷的基本组分,和每分子具有一个以上 1,2-环氧基团,且环氧重量当量在 100-约 5000 范围的环氧树脂;与(b)如上描述的氨基聚硅氧烷硬化剂组分或本发明通式(1)的氨基-官能聚硅氧烷;(c)任选催化剂;(d)任选颜料和/或填料组分,和(e)任选第二氨基化合物作为另外的硬化剂。

- 15 在制备本发明的环氧-聚硅氧烷组合物中,硬化剂组分对树脂组分的比例可在很大的范围内变化,不管硬化剂是选自一般类型的胺,还是选自上面通式(1)或(2'),还是它们的组合。通常,环氧树脂组分以足够的硬化剂固化,对每 1 环氧当量重量提供至少约 0.5-1.5 胺当量重量。

- 适合用在所述组合物中的常规氨基-硬化剂的例子包括但不限于,脂族胺、脂环族胺,芳族胺、芳脂族胺,基于单或多价酸的含咪唑啉基团的聚氨基酰胺,以及它们的加合物。这些化合物是本领域普通技术水平的部分,并在 *inter alia*, in Lee & Neville, “环氧树脂手册”, MC Graw Hill Book Companu, 1987, 第 6-1 章至第 10-19 章中描述。尤其,可任选加入组合物的有用氨基-硬化剂,包括有至少 2 个伯氨基基团的、在各种情况下连接到脂族碳原子的多胺,它也可含有另外的仲或叔氨基。适合的多胺包括聚氨基酰胺(从脂族二胺和脂族或芳族二羧酸)和聚亚氨基亚烷基-二胺和聚氧亚乙基-多胺,聚氧亚丙基-多胺和混合的聚氧亚乙基/聚氧亚丙基-多胺,或胺加合物,如胺-环氧树脂加合物。所述胺可含有 2-40 个碳原子。例如,胺可选自亚烷基基团中有 2-4 个碳原子的聚氧化烯-多胺和聚亚氨基亚烷基-多胺,具有聚合度的平均数 2-100,胺的其他例子可以是直链的,支链或脂环族的、具 2-40 个碳原子的伯二氨基烷。另外,所述胺
- 20
- 25
- 30 可以是具有至少两个伯氨基基团的芳脂族胺,每个氨基连接到脂族碳原子。

在另一实施方式中,本发明涉及一种聚合物组合物,包含本发明通式(1)氨基-官

能聚硅氧烷的, 环氧树脂, 任选的聚硅氧烷树脂和任选的催化剂。聚合物组合物可包括 40-90 重量%(聚合物总重量的%: 氨基-官能聚硅氧烷+环氧), 或例如, 40-80 重量%, 和例如 40-75 重量%量的这些氨基-官能聚硅氧烷。

尤其, 聚合物组合物可包括 40-80 重量%本发明的氨基-官能聚硅氧烷和 20-60 重量%的环氧树脂。

关于用于构成基本组分的聚硅氧烷, 优选由如上所述通式(4)的聚硅氧烷组成。较好的, R^1 和 R^2 包含具有少于 6 个碳原子的基团, 以便使聚硅氧烷的快速水解, 通过水解的醇类似产物的挥发, 使反应不断进行。

合适的聚硅氧烷组分的例子包括但不限于, 前面所述的通式(2)的聚硅氧烷。合适的烷氧基-和硅烷醇-官能聚硅氧烷与上面描述的相同。

优选的环氧-聚硅氧烷组合物包含 10-80 重量%聚硅氧烷。聚硅氧烷成分用量超出此范围, 可造成组合物具有不良的挠性, 耐候性和耐化学性。特别优选的环氧-聚硅氧烷组合物包含约 30 重量%聚硅氧烷。

基本组分包括环氧树脂和聚硅氧烷的掺合物。适合聚合物组合物的环氧树脂的例子与制备环氧胺加合物所述的那些相同。具体的, 适合于所述环氧-聚硅氧烷组合物的环氧树脂, 是每分子含一个以上 1,2-环氧基团的非-芳族环氧树脂。优选的非-芳族环氧树脂每分子包含两个 1,2-环氧基团。环氧树脂优选以液体形式而不是固体形式, 具有环氧当量重量约 100-5000, 官能度约为 2。在另一实施方式中, 适合于所述环氧-聚硅氧烷组合物的环氧树脂是非-芳族氢化的环氧树脂。

合适的环氧树脂包括但不限于, 非-芳族环己烷二甲醇的二缩水甘油醚, 双酚 A 二缩水甘油醚, 氢化的双酚 A 二缩水甘油醚(DGEBA)型环氧树脂, 如来自 Reslution performance products 的 Heloxy 107, Eponex 1510 和 1513, 来自 CVC Specialty Chemicals 的 Erisys GE-22, Epalloy 5000 和 5001, 来自 UPPC GmbH 的 Polypox R11; 来自 UPPC GmbH 的 Polypox R11, 来自 Tohto Kasei 的 Epo Tohto ST-1000 和 ST-3000; 来自 Air Products 的 Epodil 757; 和来自 Vantico 的 Araldite DY-C 和 DY-T。

其他适合的非芳族环氧树脂包括来自 Dow Chemical 的 DER 732 和 736, 来自 Resolution performance products 的 Heloxy 67, 68, 48, 84, 505 和 71; 来自 CVC Specialty Chemicals 的 Erisys GE-20, GE-21, GE-23, GE-30, GE-31 和 GE-60; 来自 UPPC GmbH 的 Polypox R3, R14, R18, R19, R20, AND R21; 脂族环氧树脂如来自 Vantico 的 Araldite DY-T 和 DY-0397; 来自 Union Carbide 的 ERL4221; 来自 Reichold Chemicals 的 Aroflint 607, 和来自 Resolution performance products 的双酚 F 二缩水甘油醚型环氧

树脂,如 Epikote 862 和氢化双酚 F 二缩水甘油醚型环氧树脂,如来自 Rutgers Bakelite 的 Rutapox VE4261/R。

优选的环氧-聚硅氧烷组合物包含 10-50 重量%环氧树脂。如果组合物包含小于约 10 重量%环氧树脂,使涂层的耐化学性受损。如果组合物包含大于 50 重量%环氧树脂,使涂层的耐候性受损。特别优选的组合物包含约 20 重量%环氧树脂。

如果需要,本发明的聚合物组合物可另外包含惰性稀释剂。合适的稀释剂的例子包括有 4-20 个碳原子的脂族直链直链,支链或环状的醚和有 7-20 个碳原子的混合脂族-芳族醚,如二苄基醚,四氢呋喃,1,2-二甲氧乙烷或甲氧基苯;有 4-20 个碳原子的脂族直链直链,支链或环状或混合的脂族-芳族酮,如丁酮,环己酮,甲基异丁基酮或苯乙酮;有 4-20 个碳原子的脂族直链,支链或环状或混合的芳族-脂族醇,如甲醇,乙醇,丁醇,2-丙醇,异丁醇,异丙醇,苄醇,甲氧基丙醇或糠醇;脂族直链,支链或环状或混合的芳族-脂族酯,如甲氧基乙酸丙酯,乙氧基乙酸丙酯或 DBE(来自 Dupont 的二价酯,己二酸二甲酯,丁二酸二甲酯和戊二酸二甲酯的混合物);脂族直链,支链或环状或混合的芳族-脂族烃,如甲苯,二甲苯,戊烷和常压下沸点约 80°C 芳族-脂族烃的混合物,以及低粘度苯并呋喃-茛树脂,苯乙烯酚树脂或二甲苯-甲醛树脂。优选具有一个苯基的脂族醇,如苄基醇,1-苯氧基丙烷-2,3-二醇,3-苯基-1-丙醇,2-苯氧基-1-乙醇,1-苯氧基-2-丙醇,2-苯氧基-1-丙醇,2-苯基乙醇,1-苯基-1-乙醇或 2-苯基-1-丙醇。稀释剂可单独使用或作为混合物使用,具体用量为 1-35 重量%,例如为 5-25 重量%,例如为 10-30 重量%。

根据应用,聚合物组合物也可含其他组分,以达到用户要求的性质,例如,助剂或添加剂,如颜料或填料成分,溶剂,着色剂,矿物油,填料,弹性体,抗氧化剂,稳定剂,消泡剂,增量剂,流变改性剂,增塑剂,触变剂,助粘剂,催化剂,颜料糊,增强剂,流控剂,增稠剂,阻燃剂,附加硬化剂和附加固化化合物。

本发明的环氧-聚硅氧烷组合物的配制,可用常规的空气,无气,气助无气和静电喷涂设备,刷子或辊筒施涂。组合物可用作钢,电镀钢,铝,混凝土和其他基材的保护涂层,干膜的厚度范围约 50-500 微米。

适合的颜料可选自有机和无机颜料,包括二氧化钛,碳黑,灯黑,氧化锌,天然和合成的红,黄,棕色和氧化铁黑,甲苯胺和对二氨基联苯黄,酞菁蓝和绿,以及吡啶紫,体质颜料包括粉碎和结晶的二氧化硅,硫酸钡,硅酸镁,硅酸钙,云母,云母铁矿,碳酸钙,锌粉,铝和硅酸铝,石膏,长石等。用于形成组合物的颜料用量可根据具体组合物应用而变化,在要求透明组合物时可以是零。例如,聚合物组合物可包

含最多约 50 重量%细粒度颜料和/或填料。根据具体的最终用途,优选的组合物可包含约 25 重量%细粒度填料和/或颜料。

更具体的,所述具有细粒度的颜料或填料选自有机和无机颜料,其中至少 90 重量%的颜料粒度小于 40 微米。

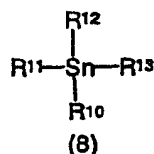
- 5 颜料和/或填料成分,一般加入树脂组分的环氧树脂部分,并用高速溶解混合器分散到至少 50 微米研磨细度,或球磨或砂磨到同样研磨细度。选择细粒度颜料或填料,分散或研磨到约 50 微米颗粒,用常规空气的,气助无气的,无气和静电喷涂设备,可雾化混合的树脂和固化组分,在施涂后,提供光滑,均匀表面外观。

附加水存在的量应足以造成聚硅氧烷的水解和形成的硅烷醇随后缩合。

- 10 根据环境条件,如在干旱环境中使用涂料组合物,可再加入水,加速所述聚合物组合物的固化。水的来源主要是大气中水分和吸附在颜料或填料材料上的水分。其他水源包括存在于环氧树脂,硬化剂,稀释溶剂或其他可加入所述组合物的成分中的微量水。

- 例如,环氧-聚硅氧烷组合物可包含最多为化学计量的水,以利水解。如果需要,水可加入环氧树脂或硬化剂。无论它的来源,如果存在,总水量应是进行水解反应所需的化学计量量。由于过量水会降低最后固化组合物产品表面光泽,因此不希望水量超过化学计量量。

- 最多约 5 重量%催化剂可加入到树脂组分,或作为完全分开的组分加入,加速本发明环氧-聚硅氧烷组合物的干燥和固化。有用的催化剂包括油漆工业中熟知的金属催干剂,例如,含锌,锰,锆,钛,钴,铁,铅和锡的含催干剂。合适的催化剂包括具有通式(8)的有机锡催化剂:



- 其中, R^{13} 和 R^{10} 分别选自烷基,芳基和具有最多 11 个碳原子的烷氧基, R^{11} 和 R^{12} 分别选自与 R^{13} 和 R^{10} 相同的基团,或选自包含无机原子如卤素,硫或氧的基团。二月桂二丁基锡,二乙酸二丁基锡,有机钛酸盐,乙酸钠,和脂族仲或叔多胺,包括丙基胺,乙氨基乙醇,三乙醇胺,三乙胺,和甲基二乙醇胺,可单独或结合使用,以加速聚硅氧烷的水解聚缩。优选的催化剂是二月桂酸二丁锡。

其他合适的催化剂包括酸,如有机酸,无机酸,有机磺酸,硫酸和超酸(superacid)

的酯。有机酸包括乙酸，甲酸等。无机酸包括硫酸，盐酸，高氯酸，硝酸，磷酸等。有机磺酸包括芳族和脂族磺酸。市场有售的代表性磺酸包括甲磺酸，三氟甲磺酸，苯磺酸，十二烷基苯磺酸，十二烷基二苯醚磺酸，5-甲基-1-萘磺酸，和对甲苯磺酸，磺化的聚苯乙烯，和衍生自聚四氟乙烯的磺酸酯。适合作为催化剂的超酸，在 G.A.Olah, 5 G.K.S.Prakash, J. Sommer, Supersacids, John Wiley & Sons: New York, 1985 中描述。有用的超酸包括高氯酸，氟磺酸，三氟甲磺酸和全氟烷基磺酸。它们还包括路易斯超酸，如 SbF_5 , TaF_5 , NbF_5 , PF_5 和 BF_3 。超酸还包括氟化氢与氟化路易斯酸的如 SbF_5 , TaF_5 , NbF_5 , PF_5 和 BF_3 的组合。它们还包括氧化的布朗斯台德酸，如硫酸，氟硫酸，三氟甲磺酸，全氟烷基磺酸与路易斯酸，如 SbF_5 , TaF_5 , NbF_5 和 BF_3 的组合。

- 10 合适催化剂的其他例子包括多价金属离子的硝酸盐，如硝酸钙，硝酸镁，硝酸铝，硝酸锌或硝酸锶。

本发明的环氧-聚硅氧烷组合物一般粘度较低，无需加入溶剂就可以喷涂。但是，可加入有机溶剂来改善雾化和用静电喷涂设备的施涂，或在用刷子，辊筒或标准空气和无空气喷涂设备时，改善流动，流平以及外观。用于此目的的示例溶剂包括芳族烃，15 酯，醚，醇，酮，二醇类等。加入本发明组合物的溶剂量，优选小于 250 克/升，更优选小于 120 克/升。

本发明的环氧改性聚硅氧烷也可含有流变改进剂，增塑剂，消泡剂，触变剂，促粘剂，颜料湿润剂，抗沉降剂，稀释剂，紫外光稳定剂，脱气剂，分散助剂。优选的环氧改性聚硅氧烷组合物可包含最多约 10 重量%的这些改进剂和试剂。

- 20 本发明的环氧改性聚硅氧烷组合物可用防潮容器以 2-包装系统供应。一个包装含有环氧树脂，聚硅氧烷，颜料和/或填料成分，如果需要，任选地含有催化剂，添加剂和溶剂。第二个包装含有任选的氨基聚硅氧，任选仲胺化合物作为附加的硬化剂，和任选地含有催化剂，溶剂和添加剂。

本发明环氧-聚硅氧烷组合物可在约-10℃至 50℃的环境条件下施涂和完全固化。25 在温度低于 0℃，没有水会严重影响固化速度，而且影响涂层的最后性质。但本发明所述组合物的固化一般可很快进行，一般可在-10℃至 50℃范围内进行，特别在 0℃至 40℃，更特别在 3℃至 25℃。而且，本发明的组合物可再通过加热固化。

本发明还涉及制备如上所述聚合物组合物的方法，该方法包括：混合本发明的氨基-官能聚硅氧烷与环氧树脂、任选的聚硅氧烷树脂和任选的催化剂。

- 30 本发明还涉及制备环氧-聚硅氧烷组合物的方法，包括：混合如上所述通式(4)聚硅氧烷，与每分子具一个以上 1,2-环氧基团且环氧当量重量在 100-约 5000 的环氧树

脂；足够量的氨基聚硅氧烷硬化剂组分或具有活性氢，较好为 2 个活性氢的通式(1)的氨基官能聚硅氧烷，任选的催化剂；以及足够量的水，以进行水解和聚缩反应，在环境温度形成完全固化的交联环氧-聚硅氧烷聚合物的组合物。优选地，氨基聚硅氧烷硬化剂提供每一环氧当量重量在 0.5-1.5 胺当量重量。根据一个实施粉碎，所述聚硅氧烷选自分子量在约 400-10000 范围的烷氧基-和硅烷醇-官能化聚硅氧烷。

适合所述方法的催化剂例子已在上面描述。最多约 10 重量%催化剂可加入到聚合物组合物，或作为完全分开的组分加入，以加速聚合物组合物的干燥和固化。如上面所述，有用的催化剂包括油漆工业中熟知的金属干燥剂，例如，含锌，锰，钴，钛，钴，铁，铅和含锡的干燥剂。合适的催化剂包括有机催化剂。例如，二月桂酸二丁锡，二乙酸二丁基锡，有机钛酸盐，乙酸钠，和脂族仲或叔多胺，包括丙基胺，乙氨基乙醇，三乙醇胺，三乙胺，和甲基二乙醇胺，可单独或结合使用。

本发明还涉及可通过组合下面组分得到环氧-聚硅氧烷聚合物组合物：足够量的通式(1)的氨基-官能聚硅氧烷，与前面描述的通式(4)的聚硅氧烷，每分子具有一个以上 1,2-环氧基团且环氧当量重量为 100-5000 的环氧树脂。

适合环氧-聚硅氧烷聚合物组合物的环氧树脂的例子与上面描述的相同。优选的环氧树脂包括环己烷二甲醇的非-芳族二缩水甘油醚，双酚 A 二缩水甘油醚，氢化双酚 A 二缩水甘油醚(DGEBA)型环氧树脂，如来自 Resolution performance products 的 Heloxy 107, Eponex 1510 和 1513；来自 CVC Specialty Chemicals 的 Erisys GE-22, Epalloy 5000 和 5001；来自 UPPC GmbH 的 Polypox R11；来自 Tohto Kasei 的 Epo Tohto ST-1000 和 ST-3000；来自 Air Products 的 Epodil 757；和来自 Vantico 的 Araldite DY-C。其他适合的非芳族环氧树脂包括来自 Dow Chemical 的 DER 732 和 736，来自 Resolution performance products 的 Heloxy 67, 68, 48, 84, 505 和 71，来自 CVC Specialty Chemicals 的 Erisys GE-20, GE-21, GE-23, GE-30, GE-31 和 GE-60；来自 UPPC GmbH 的 Polypox R3, R14, R18, R19, R20, R21；来自 Vantico 的 DY-T 和 DY-0397；来自 Union Carbide 的 ERL4221；来自 Reichold Chemicals 的 Aroflint 607 和来自 Resolution performance products 的双酚 F 二缩水甘油醚型环氧树脂，如 Epikote 862，和氢化的双酚 F 二缩水甘油醚型环氧树脂，如来自 Rutgers Bakelite 的 Rutapox VE4261/R。

上面已描述了合适的通式(4)聚硅氧烷的例子。其他适合的聚硅氧烷例子包括上面描述的通式(2)的聚硅氧烷。聚合物组合物也可含一些非改性的聚硅氧烷。

根据应用，环氧-聚硅氧烷组合物也可含有助剂或添加剂，如颜料或填料成分，溶剂，着色剂，矿物油，弹性体，抗氧化剂，稳定剂，消泡剂，增量剂，流变改性剂，

增塑剂，触变剂，促粘剂，催化剂，颜料糊，增强剂，流控剂，增稠剂，阻燃剂，另外的硬化剂和附加可固化化合物。

本发明还包括有至少一层本发明环氧-聚硅氧烷聚合物组合物的固化网的基材。

本发明还涉及制备完全固化的热固性环氧-聚硅氧烷组合物的方法，包括步骤：

- 5 - 通过组合如上所述环氧树脂，如上所述的通式(4)聚硅氧烷，形成基本组分；
- 通过加入以下组分，在环境温度固化上述基本组分：具有活性氢的，较好具有至少 2 个活性氢的通式(1)氨基聚硅氧烷或氨基-官能聚硅氧烷，能与环氧树脂中的环氧基团反应，形成含羟基的聚合物，它能与水解的聚硅氧烷的硅烷醇基团反应，形成聚合物网，其中，环氧链聚合物和聚硅氧烷聚合物聚合，形成完全固
- 10 化的环氧-聚硅氧烷聚合物组合物，以及任选的催化剂，以便在环境温度固化基本组分。

在另一实施方式中，所述聚硅氧烷选自分子量为 400-10000 的烷氧基-和硅烷醇-官能化聚硅氧烷。

- 在不希望受任何特殊理论束缚的同时，认为：本发明环氧-聚硅氧烷组合物的固
- 15 化是通过(i)环氧树脂与通式(1)的氨基聚硅氧烷和/或仲胺化合物反应，形成环氧聚合物链；(ii)聚硅氧烷成分水解聚缩，生成醇和聚硅氧烷聚合物；和(iii)环氧聚合物链与聚硅氧烷聚合物共聚。认为该共聚反应是通过水解聚硅氧烷(聚合物)的硅烷醇基团与硅烷醇和环氧聚合物链中的羟基基团的缩合反应。最后，形成完全固化的环氧-聚硅氧烷聚合物组合物。氨基聚硅氧烷的胺部分和作为附加硬化剂的任选仲胺化合物，经历
 - 20 环氧-胺加成反应，氨基聚硅氧烷的硅烷部分与聚硅氧烷水解聚缩。在它的固化形式中，环氧-聚硅氧烷组合物作为与环氧聚合物链段互相盘绕的连续的聚硅氧烷聚合物矩阵，均匀分布排列存在，而这些链段与聚硅氧烷聚合物矩阵交联，由此形成聚合物网，它具有超越常规聚硅氧烷体系的优点。

- 本发明的环氧-聚硅氧烷组合物呈现对光泽保留性未预期的和令人惊讶改进。而
- 25 且，本发明的组合物还显示对硬度形成的未预期的和令人惊讶的改进。本发明的组合物提高了机械粘合强度并具有高挠性，使这类涂料有可能应用在复杂的、有破裂危险限制的钢结构上。

本发明的组合物与合适的分散剂着色系统相容，并能容易地提供各种颜色。

- 这些组合物的着色，一般可用常规光快干油漆颜料进行，对于特定条件，可考虑
- 30 加入玻璃鳞片，进一步降低水的渗透并延长使用期限。

即使在低温和高大气湿度下，因为本发明组合物的良好性能，如储放时间结合合

理的快固化时间，迅速干燥，它们可施用于各种工业应用。所述组合物的典型工业应用包括：例如，用于工具构造的成型制品(浇铸树脂)的生产，或许多种类基材上涂层或中间涂层的生产，例如，在有机或无机种类的基材上，如天然或合成原料的纺织品，塑料，玻璃，陶瓷和建筑材料如混凝土，纤维板和人造石，但尤其在金属上，如任选
5 预处理的钢板，铸铁，铝和非铁金属，如黄铜，青铜和铜上。本发明的组合物可用作粘合剂，油灰，层压树脂和合成树脂接合剂，尤其，作为油漆和涂料的组分，用于涂敷工业制品、家庭用品和家具，以及在造船工业，陆地存储罐和管线及在建筑行业中，如冰箱，洗衣机，电器，窗和门。

这些涂料可才用刷涂，喷涂，辊涂，浸涂等进行施涂。使用本发明涂料的特别优
10 选的领域是油漆配料。

由下面的实施例和附图能更清楚地理解本发明的这些和其他特性。虽然，本发明的环氧-聚硅氧烷组合物，已参照一些优选的变化方式详细地描述，但其他变化方式也是可以的。所以，权利要求的精神和范围不限于这里描述的优选变化方式。

15 附图简述

图 1，2 和 3 所示为说明本发明和比较例的涂层的光泽保留性方面的图。

实施例

实施例 1-13 描述了制备本发明氨基-官能聚硅氧烷。为了制备所述氨基-官能聚硅
20 氧烷，通式(2)的聚硅氧烷与不同氨基-醇反应。

合成的氨基-官能聚硅氧烷的总胺值，根据 ASTM D2073-92 的方法测定。

采用 Haake VT500 粘度计，用圆柱形 E30 锭子，在 23℃测定低剪切粘度。

由凝胶渗透色谱(GPC 装置来自 Millipore)测定分子量分布，使用 THF 为溶剂，3
根 Plgel 5 毫米柱，混合的-D 来自 Polymer Laboratories，用市售聚苯乙烯标准校准曲
25 线。

除非另行规定，使用的氨基醇购自 Acros Organics 或 Aldrich。

实施例 1

在氮气氛中，140 克乙醇胺和 1110 克聚硅氧烷树脂 Silres SY231(Wacker)在装备
30 了机械搅拌器、蒸馏柱和冷凝器的反应容器中混合。加入丁醇钛(IV)。然后在 170℃加热混合物直至所有醇被蒸馏。反应中形成的最后挥发的醇，用真空除去。改性聚硅

氧烷的 MW 为 1061, 多分散性为 4.99(GPC 测定)。NMR 分析显示 0.6%的乙醇胺是游离的, MeO 基团的浓度是 10.3%, 丁氧基是 5.5%, 键合的氨基乙基是 16.6%。氨基值是 106.3 毫克 KOH/克。

5 实施例 2

在氮气氛围中, 129 克 1-氨基-2 丙醇和 832 克聚硅氧烷树脂 DC3074(Dow Corning) 在装备了机械搅拌器、蒸馏柱和冷凝器的反应容器中混合。然后, 在 160℃加热混合物直至所有醇被蒸馏。反应中形成的最后挥发的醇, 用真空除去。改性聚硅氧烷的 MW 为 1006, 多分散性为 7.45(GPC 测定)。NMR 分析显示 2.3%的 1-氨基-2-丙醇是游离的, MeO 基团的浓度是 26.0%, 键合的 1-氨基-2-丙基浓度是 13.7%。氨基值是 105 毫克 KOH/克。

实施例 3

在氮气氛围中, 153 克 2-氨基-1 丁醇和 832 克聚硅氧烷树脂 DC3074(Dow Corning) 在装备了机械搅拌器、蒸馏柱和冷凝器的反应容器中混合。加入 45 克庚烷和 1 克丁醇钛(IV)。然后, 在 175℃加热混合物直至所有共沸混合物被蒸出。反应中形成的最后挥发的醇用真空除去。改性聚硅氧烷的 MW 为 1123, 多分散性为 3.16(GPC 测定)。NMR 分析显示 3%的 2-氨基-1-丁醇是游离的, MeO 基团的浓度是 25.0%, 键合的 2-氨基-1-丁基浓度是 14.8%。粘度(Haak, 23℃)是 6.5 dPa.s。氨基值是 103.8 毫克 KOH/克。

实施例 4:

在氮气氛围中, 306 克 2-氨基-1 丁醇和 832 克聚硅氧烷树脂 DC3074(Dow Corning) 在装备了机械搅拌器、蒸馏柱和冷凝器的反应容器中混合。加入 120 克庚烷和 1 克丁醇钛(IV)。然后, 在 175℃加热混合物直至所有共沸混合物被蒸出。反应中形成的最后挥发的醇用真空除去。改性聚硅氧烷的 MW 为 843, 多分散性为 4.08(GPC 测定)。氨基值是 200 毫克 KOH/克。23℃的 Haak 粘度是 13 dPa.s。20℃时密度是 1.132 克/升。

实施例 5:

在氮气氛围中, 129 克 3-氨基-1 丙醇和 832 克聚硅氧烷树脂 DC3074(Dow Corning) 在装备了机械搅拌器、蒸馏柱和冷凝器的反应容器中混合。在 190℃加热混合物直至

所有醇被蒸馏。反应中形成的最后挥发的醇用真空除去。改性聚硅氧烷的 MW 为 1283, 多分散性为 3.72(GPC 测定)。NMR 分析显示 2.5% 的 3-氨基-1-丙醇是游离的, MeO 基团的浓度是 24.4%, 键合的 3-氨基-1-丙基基团浓度是 14.9%。氨基值是 106 毫克 KOH/克。

5

实施例 6:

在氮气氛围中, 305 克氨基乙醇和 1110 克聚硅氧烷树脂 Silres SY231(Wacker)在装备了机械搅拌器、蒸馏柱和冷凝器的反应容器中混合。在 130℃加热混合物直至所有醇被蒸馏。反应中形成的最后挥发的醇用真空除去。氨基值是 163.7 毫克 KOH/克, 粘度(Haak, 23℃)是 27 dPa.s。20℃时密度是 1.168 克/升。

10

实施例 7:

在氮气氛围中, 153 克 2-氨基-1-丁醇和 832 克聚硅氧烷树脂 Silres SY231(Wacker)在装备了机械搅拌器、蒸馏柱和冷凝器的反应容器中混合。在 175℃加热混合物直至所有醇被蒸馏。反应中加入 1 克丁醇钛(IV)。反应中形成的最后挥发的醇用真空除去。氨基值是 92 毫克 KOH/克, 粘度(Haak, 23℃)是 29 dPa.s。

15

实施例 8:

在氮气氛围中, 153 克 2-氨基-1-丁醇和 832 克聚硅氧烷树脂 DC3074(Dow Corning)在装备了机械搅拌器、蒸馏柱和冷凝器的反应容器中混合。在 175℃加热混合物直至所有醇被蒸馏。反应中形成的最后挥发的醇用真空除去。改性聚硅氧烷的 MW 为 946, 多分散性为 32.2(GPC 测定)。氨基值是 97 毫克 KOH/克, 粘度(Haak, 23℃)是 5 dPa.s。

20

实施例 9:

a)降冰片烷二胺和有支链烷烃羧酸的缩水甘油酯之间的环氧-加合物:

25

在氮气氛围中, 154.4 克降冰片烷二胺和 250 克 Cardura E10(来自 Resolution), 在装备了机械搅拌器、蒸馏柱和冷凝器的反应容器中混合。在 60℃加热混合物 1 小时, 然后在 100℃加热 2 小时。改性胺的氨基值为 261 毫克 KOH/克。

b) 9a)与聚硅氧烷的反应:

在氮气氛围中, 210 克来自实施例 9 a)的氨基醇和 111 克聚硅氧烷树脂 DC3074(Dow Corning)在装备了机械搅拌器、蒸馏柱和冷凝器的反应容器中混合。100 克庚烷加入

30

到混合物中。在 175℃加热混合物直至所有共沸混合物被蒸馏。反应中形成的最后挥发的醇用真空除去。改性聚硅氧烷的 MW 为 2060, 多分散性为 12.7(GPC 测定)。胺值是 154 毫克 KOH/克, 粘度(Haak, 23℃)是 20 dPa.s。

5 实施例 10:

10 a)异佛尔酮二胺和有支链烷烃羧酸的缩水甘油酯之间的环氧-加合物:

在氮气氛中,170 克异佛尔酮二胺(来自 Degussa 的 Vestamin IPD)和 250 克 Cardura E10(来自 Resolution)在装备了机械搅拌器、蒸馏柱和冷凝器的反应容器中混合。在 100℃加热混合物 2 小时。改性氨基醇的胺值为 265 毫克 KOH/克。

10 10 b) 10a)与聚硅氧烷的反应:

在氮气氛中,210 克来自实施例 10a 的氨基醇和 111 克聚硅氧烷树脂 DC3074(Dow Corning)在装备了机械搅拌器、蒸馏柱和冷凝器的反应容器中混合。100 克庚烷加入到混合物中。在 175℃加热混合物直至所有共沸混合物被蒸馏。反应中形成的最后挥发的醇用真空除去。加入 60 克二甲苯。改性聚硅氧烷的 MW 为 2060, 多分散性为 12.7(GPC 测定)。胺值是 151 毫克 KOH/克, 粘度(Haak, 23℃)是 72 dPa.s。

实施例 11:

在氮气氛中,194.8 克 2-(2-氨基乙基氨基)乙醇和 830 克聚硅氧烷树脂 Silres SY231(Wacker)在装备了机械搅拌器、蒸馏柱和冷凝器的反应容器中混合。混合物中 20 加入 120 克庚烷。在 175℃加热混合物直至所有共沸混合物被蒸馏。反应中形成的最后挥发的醇用真空除去。胺值是 201 毫克 KOH/克, 粘度(Haak, 23℃)是 9 dPa.s。

实施例 12:

在氮气氛中,200.6 克 2-(2-氨基乙氧基)乙醇和 830 克聚硅氧烷树脂 Silres SY231(Wacker)在装备了机械搅拌器、蒸馏柱和冷凝器的反应容器中混合。混合物中 25 加入 120 克庚烷。在 175℃加热混合物直至所有共沸混合物被蒸馏。反应中形成的最后挥发的醇用真空除去。胺值是 201 毫克 KOH/克, 粘度(Haak, 23℃)是 7 dPa.s。

实施例 13:

30 在氮气氛中,369.1 克 2-(2-氨基乙氧基)乙醇和 830 克聚硅氧烷树脂 Silres SY231(Wacker)在装备了机械搅拌器、蒸馏柱和冷凝器的反应容器中混合。混合物中

加入 120 克庚烷。在 175℃加热混合物直至所有共沸混合物被蒸馏。反应中形成的最后挥发的醇，用真空除去。胺值是 345 毫克 KOH/克，粘度(Haak, 23℃)是 6 dPa.s。

实施例 14：本发明的透明涂层

5 此实施例描述本发明聚合物的制备，包括本发明的氨基-官能聚硅氧烷和环氧树脂。这些聚合物配制成透明薄膜配制，并测量 Koenig 硬度。参考例是通过混合环氧树脂从 Wacker 以 Silres 44100 VP 名购得的氨基聚硅氧烷混合制备，该聚硅氧烷具有 Si-C 键合的胺基团，胺值为 227 毫克 KOH/克(AHEW 247 克/当量)。比较例通过混合环氧树脂与 Jeffamine T403(Huntsman)制备。

10 5 克 Eponex 1510 (Resolution Performance Products)与下列聚硅氧烷以 1/1 化学计量量混合。用伯德式涂膜器 BA30 在玻璃上进行刮涂。

Koenig 硬度(ISO 1522 和 DIN53157)是评估涂层硬度的摆锤-阻尼试验。特定形状和摆动时间的摆锤搁置在油漆膜上的两个球上，并和从某一起始偏转角(从 6° 到 3°)开始运动。摆锤到达某最后角度的时间，是对油漆膜硬度的测定。涂层表面越硬，摆动数越高，然后将摆动数以秒转换。

在环境温度下 1, 2, 5, 13 和 21 天后测定 Koenig 硬度。结果列于表 A。

表 A

实施例	克/5 克 环氧树脂	Koenig 硬度 1 天	Koenig 硬度 2 天	Koenig 硬度 5 天	Koenig 硬度 13 天	Koenig 硬度 21 天
参考	5.51	90	157	176	203	195
实施例 1	11.81	48	113	138	160	178
实施例 5	12.92	69	111	120	120	124
实施例 2	12.92	71	167	200	212	196
实施例 8	12.92	不干不干	22	110	183	195
实施例 4	6.27	不干不干	48	133	179	202
比较例	1.81	不干	不干	不干	粘性	粘性
实施例 12	8.31	不干	11	67	154	195

包含本发明氨基-官能聚硅氧烷的膜，在 1 或 2 天后呈现为干燥的膜，但是包含

常规胺的膜(比较例)干燥不充分。根据油漆配方的要求,得到的硬度形成可以是中等至很高的。

实施例 15: 涂层

- 5 此实施例描述包含作为硬化剂的本发明氨基-官能聚硅氧烷,聚硅氧烷和环氧树脂的本发明环氧-聚硅氧烷涂料的制备。在此实施例中测试的涂层中,使用的白色基本的环氧油漆(Base)列于表 B。Base 的环氧当量重量(EEW)为 835.6 克/当量。测量 Koenig 硬度和涂层的外观。混合白色 Base 与市售氨基聚硅氧烷(购自 Wacker, 名称为 Silres 44100VP, 具有 Si-C 键合的胺基团, 胺值 227 毫克 KOH/克(AHEW 247 克/当量)), 制
- 10 备涂层 III(在下面指出作为参考)。

表 B

成分 Base	重量(单位: 克)
氢化的双酚 A 环氧树脂	25
触变剂	0.5
消泡剂	0.65
颜料, 进料	35.2
聚硅氧烷树脂, DC 3074	35
催化剂	2
溶剂	3

用 BA 30 在玻璃面板上进行刮涂。化学计量比是 100%。数量(单位: 克)和结果列于表 C。

表 C

15

涂层	I	II	III
基物(Base)	20	20	20
实施例 7	14.6	-	-
实施例 8	-	13.8	-
参考例	-	-	5.9
外观	有光泽, 平滑, 泛黄	有光泽, 平滑	有光泽
光泽 [H20/H60/H85]	84/94/97	80/91/96	70/91/94

涂层 I-III 具有高的光泽。涂料 I-III 的流动非常好, 膜显得非常平滑。

接着, 根据 ASTM G53, 测试涂层的加速老化, 在 QUV-B 中, 这些试验设计为

模拟由阳光引起的加速老化状况。试验面板暴露于交替的紫外线和湿度循环。定期检查它们，通过光泽损失测量降解。结果示于图 1。从这些结果，可以看到：本发明的涂层组合物比市售参考具有更好的光泽保留性和抗紫外性。

接着，测量涂层 IV，V，VI(表 D)的硬度形成。用 BA30 在玻璃面板上进行刮涂。
5 化学计量比是 100%。数量(单位：克)和结果示于表 D 和图 3，面板在 200-250 微米(湿的)喷涂，在环境温度下干燥 2 周。

表 D

涂层	基物 (Base)	氨基聚硅氧烷	二甲苯	粘度 dPa.s	Koenig 硬度[秒]		
					4 天	7 天	12 天
涂层 IV	250	111.2 的实施例 10	8	9.3	52	70	94
涂层 V	250	108.8 的实施例 9	/	8.6	73	77	87
涂层 VI	250	156.7 的实施例 2	/	8.2	111	122	127
参考	250	73.7	/	9.0	108	116	126

在 QUV 加速老化试验中的硬度测定和光泽保留性清楚显示：从本发明环氧-聚硅
10 氧烷聚合物组合物形成的涂层，在与常规环氧为基础的涂料组合物相比时，提高了光
泽保留性，耐候性，和类似同样的硬度形成。

实施例 16：涂料

涂料 1 是一比较例。它是常规涂料组合物，包含 75 重量%的双酚 A 环氧树脂的
15 二甲苯溶液，其环氧当量重量为 610-640 克/当量，以及作为硬化剂的市售氨基聚硅
氧烷，购自 Wacker，名称为 Silres44100VP，具有 Si-C 键合的胺基团，胺值为 227 毫克
KOH/克(AHEW247 克/当量)。

涂料 2 是本发明环氧-聚硅氧烷，包含聚硅氧烷 DC3074，75 重量%的双酚 A 环
氧树脂的二甲苯溶液，其环氧当量重量 610-640 克/当量，以及作为硬化剂的市售氨基
20 聚硅氧烷，购自 Wacker，名称为 Silres44100VP，具有 Si-C 键合的胺基团，胺值为 227
毫克 KOH/克(AHEW247 克/当量)。

涂料 3 是一比较例。它是来自 Ameron 的市售涂料，以 Ameron PSX 700 的名称
销售，包含聚硅氧烷，氢化的双酚 A 环氧树脂，其环氧当量重量 210-238 克/当量，以
及作为硬化剂的氨基-硅烷(PSX 700 Cure，来自 Ameron)。

涂料 4 是本发明环氧-聚硅氧烷组合物，包含聚硅氧烷 DC3074，氢化双酚 A 环氧树脂，其环氧当量重量 210-238 克/当量，以及作为硬化剂的市售氨基聚硅氧烷，购自 Wacker，名称为 Silres44100VP，具有 Si-C 键合的胺基团，胺值为 227 毫克 KOH/克(AHEW247 克/当量)。

- 5 涂料 5 是本发明环氧-聚硅氧烷组合物，包含聚硅氧烷 DC3074(Dow Corning)，氢化双酚 A 环氧树脂，其环氧当量重量 210-238 克/当量，以及实施例 4 的氨基聚硅氧烷硬化剂。

涂料的组合物示于表 E。

表 E

组合物	重量(克)				
涂料号	1	2	3	4	5
着色的基本组分					
双酚 A 树脂，75 重量%的二甲苯溶液， 环氧当量重量=610-640 克/当量	60	32	-	-	-
氢化双酚 A 环氧树脂， 环氧当量重量=210-238 克/当量	-	-	-	24	24
触变剂	0.5	0.5	-	0.5	0.5
消泡剂	0.5	0.5	-	0.5	0.5
二氧化钛	41.5	41.5	-	41.5	41.5
Dow Corning 3074	-	36	-	36	36
受阻胺类光稳定剂	1.5	1.5	-	1.5	1.5
催化剂	1	2	-	2	2
二甲苯	30	8	-	4	4
PSX 700 树脂	-	-	110	-	-
总计	135	122	110	110	110
EEW[克/当量]	1406	2383	-	995	995
硬化剂组分					
Silres 44100 VP	23.7	12.6	-	27.3	-
实施例 4 的硬化剂	-	-	-	-	31.1
PSX 700 Cure	-	-	17.9	-	-
AHEW[克/当量]	247	247	-	247	281

实施例 17：光泽保留性测定

根据 ASTM G53, 在 QUV-B 测试中(313 纳米峰波长)测定光泽保留性。试验设计成加速涂层由紫外光的耐候性测试。试验面板交替暴露于紫外线和潮湿的循环。定期检查它们, 用光泽损失测定降解。结果示于表 F 和图 2。

5

表 F					
	涂层 1	涂层 2	涂层 3	涂层 4	涂层 5
光泽保留性 小时数					
0	100	100	100	100	100
168	61	96	97	98	97
336	42	94	92	95	95
672	28	88	86	90	92
1008	25	85	79	87	87
1344	22	81	70	83	84
1680	20	76	60	80	79
2016	18	72	50	74	75
2688	15	63	31	69	69
3360	12	58	19	62	64
4032	10	52	13	57	57

这试验清楚显示：本发明环氧-聚硅氧烷涂层组合物在与比较性环氧涂层相比时, 具有更好的光泽保留性, 耐候性和耐紫外光性。本发明的组合物因此提供具极佳耐紫外线和光泽保留性的高光泽涂层。

10

实施例 18：在下面表 1 描述本发明环氧-官能聚硅氧烷的具体例子。

本发明的官能聚硅氧烷的例子, 可以交替和/或随机的形式含有通式(A)和(B)的单元, 其中羟基和/或烷氧基-OR⁶被 10-100%的-O-R⁹取代, 优选被 20-100%的-O-R⁹取代, 最优选被 30-100%的-O-R⁹取代。

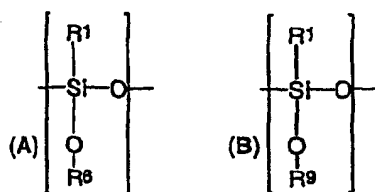
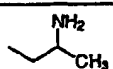
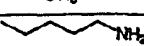
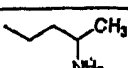
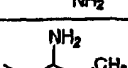
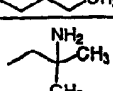
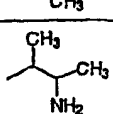
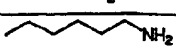
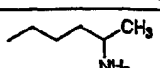
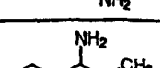
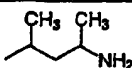
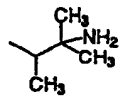
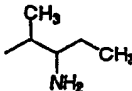
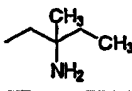
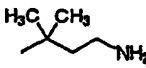
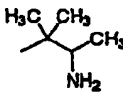
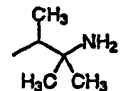
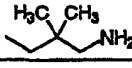
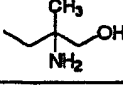
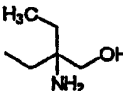
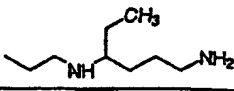
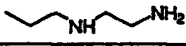
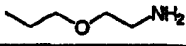
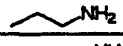
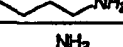
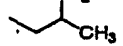
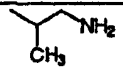
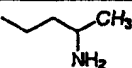
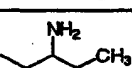
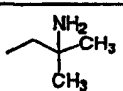
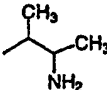
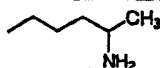
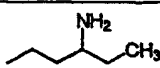
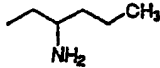
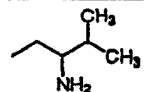
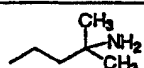
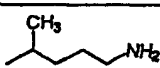
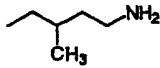
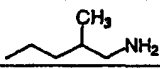
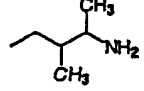
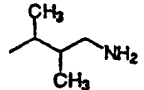
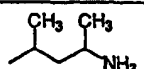
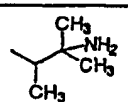
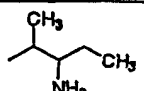
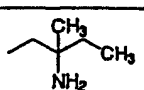
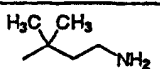
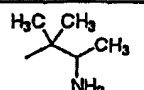
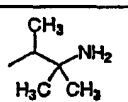


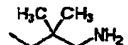
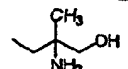
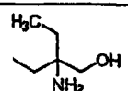
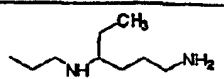
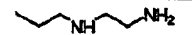
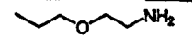
表 1

R^1	R^8	R^9
苯基和/或 C_{1-8} 烷基	H	
苯基和/或 C_{1-8} 烷基	H	
苯基和/或 C_{1-8} 烷基	H	
苯基和/或 C_{1-8} 烷基	H	
苯基和/或 C_{1-8} 烷基	H	
苯基和/或 C_{1-8} 烷基	H	
苯基和/或 C_{1-8} 烷基	H	
苯基和/或 C_{1-8} 烷基	H	
苯基和/或 C_{1-8} 烷基	H	
苯基和/或 C_{1-8} 烷基	H	
苯基和/或 C_{1-8} 烷基	H	
苯基和/或 C_{1-8} 烷基	H	

R^1	R^6	R^9
苯基和/或 C_{1-8} 烷基	H	
苯基和/或 C_{1-8} 烷基	H	
苯基和/或 C_{1-8} 烷基	H	
苯基和/或 C_{1-8} 烷基	Me	
苯基和/或 C_{1-8} 烷基	Me	
苯基和/或 C_{1-8} 烷基	Me	
苯基和/或 C_{1-8} 烷基	Me	
苯基和/或 C_{1-8} 烷基	Me	
苯基和/或 C_{1-8} 烷基	Me	
苯基和/或 C_{1-8} 烷基	Me	
苯基和/或 C_{1-8} 烷基	Me	
苯基和/或 C_{1-8} 烷基	Me	
苯基和/或 C_{1-8} 烷基	Me	
苯基和/或 C_{1-8} 烷基	Me	
苯基和/或 C_{1-8} 烷基	Me	
苯基和/或 C_{1-8} 烷基	Me	
苯基和/或 C_{1-8} 烷基	Me	
苯基和/或 C_{1-8} 烷基	Me	
苯基和/或 C_{1-8} 烷基	Me	
苯基和/或 C_{1-8} 烷基	Me	
苯基和/或 C_{1-8} 烷基	Me	
苯基和/或 C_{1-8} 烷基	Me	
苯基和/或 C_{1-8} 烷基	Me	

R^1	R^6	R^9
苯基和/或 C_{1-8} 烷基	Me	
苯基和/或 C_{1-8} 烷基	Me	
苯基和/或 C_{1-8} 烷基	Me	
苯基和/或 C_{1-8} 烷基	Me	
苯基和/或 C_{1-8} 烷基	Me	
苯基和/或 C_{1-8} 烷基	Me	
苯基和/或 C_{1-8} 烷基	Me	
苯基和/或 C_{1-8} 烷基	Me	
苯基和/或 C_{1-8} 烷基	Me	
苯基和/或 C_{1-8} 烷基	Me	
苯基和/或 C_{1-8} 烷基	Me	
苯基和/或 C_{1-8} 烷基	Me	
苯基和/或 C_{1-8} 烷基	Me	
苯基和/或 C_{1-8} 烷基	Bu	
苯基和/或 C_{1-8} 烷基	Bu	
苯基和/或 C_{1-8} 烷基	Bu	
苯基和/或 C_{1-8} 烷基	Bu	
苯基和/或 C_{1-8} 烷基	Bu	
苯基和/或 C_{1-8} 烷基	Bu	
苯基和/或 C_{1-8} 烷基	Bu	
苯基和/或 C_{1-8} 烷基	Bu	

R^1	R^6	R^9
苯基和/或 C_{1-8} 烷基	Bu	
苯基和/或 C_{1-8} 烷基	Bu	
苯基和/或 C_{1-8} 烷基	Bu	
苯基和/或 C_{1-8} 烷基	Bu	
苯基和/或 C_{1-8} 烷基	Bu	
苯基和/或 C_{1-8} 烷基	Bu	
苯基和/或 C_{1-8} 烷基	Bu	
苯基和/或 C_{1-8} 烷基	Bu	
苯基和/或 C_{1-8} 烷基	Bu	
苯基和/或 C_{1-8} 烷基	Bu	
苯基和/或 C_{1-8} 烷基	Bu	
苯基和/或 C_{1-8} 烷基	Bu	
苯基和/或 C_{1-8} 烷基	Bu	
苯基和/或 C_{1-8} 烷基	Bu	
苯基和/或 C_{1-8} 烷基	Bu	
苯基和/或 C_{1-8} 烷基	Bu	
苯基和/或 C_{1-8} 烷基	Bu	
苯基和/或 C_{1-8} 烷基	Bu	
苯基和/或 C_{1-8} 烷基	Bu	

R^1	R^2	R^3
苯基和/或 C_{1-8} 烷基	Bu	
苯基和/或 C_{1-8} 烷基	Bu	
苯基和/或 C_{1-8} 烷基	Bu	
苯基和/或 C_{1-8} 烷基	Bu	
苯基和/或 C_{1-8} 烷基	Bu	
苯基和/或 C_{1-8} 烷基	Bu	

虽然参照本发明的一些优选的变化方式详细描述了本发明的氨基-官能聚硅氧烷，但其他变化方式仍是可能的。所以，所附权利要求的精神和范围应不限于在此描述的优选的变化方式。

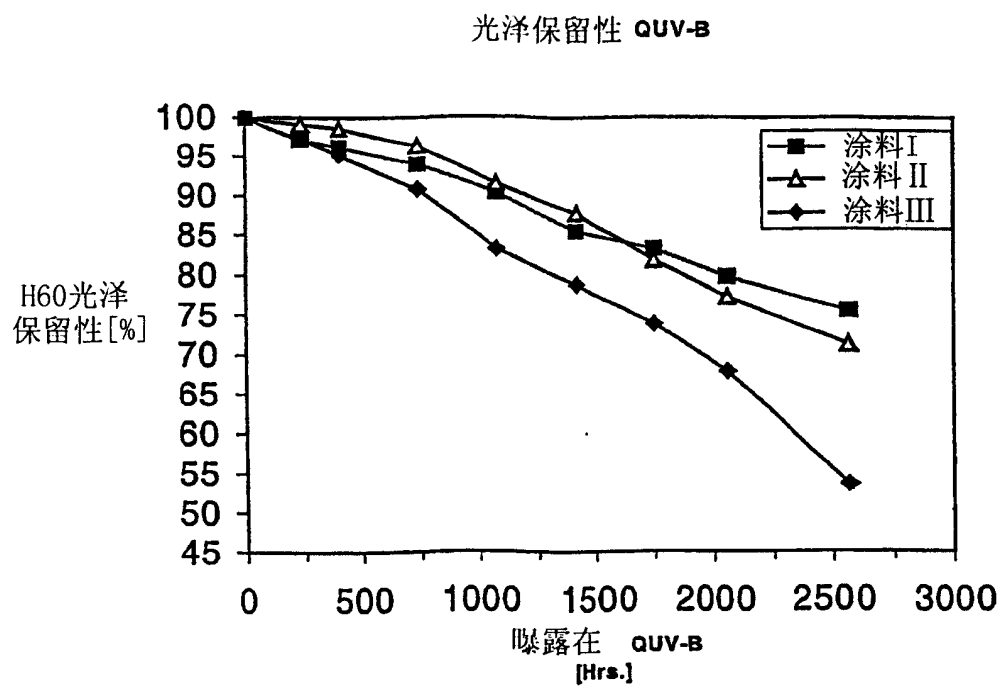


图 1

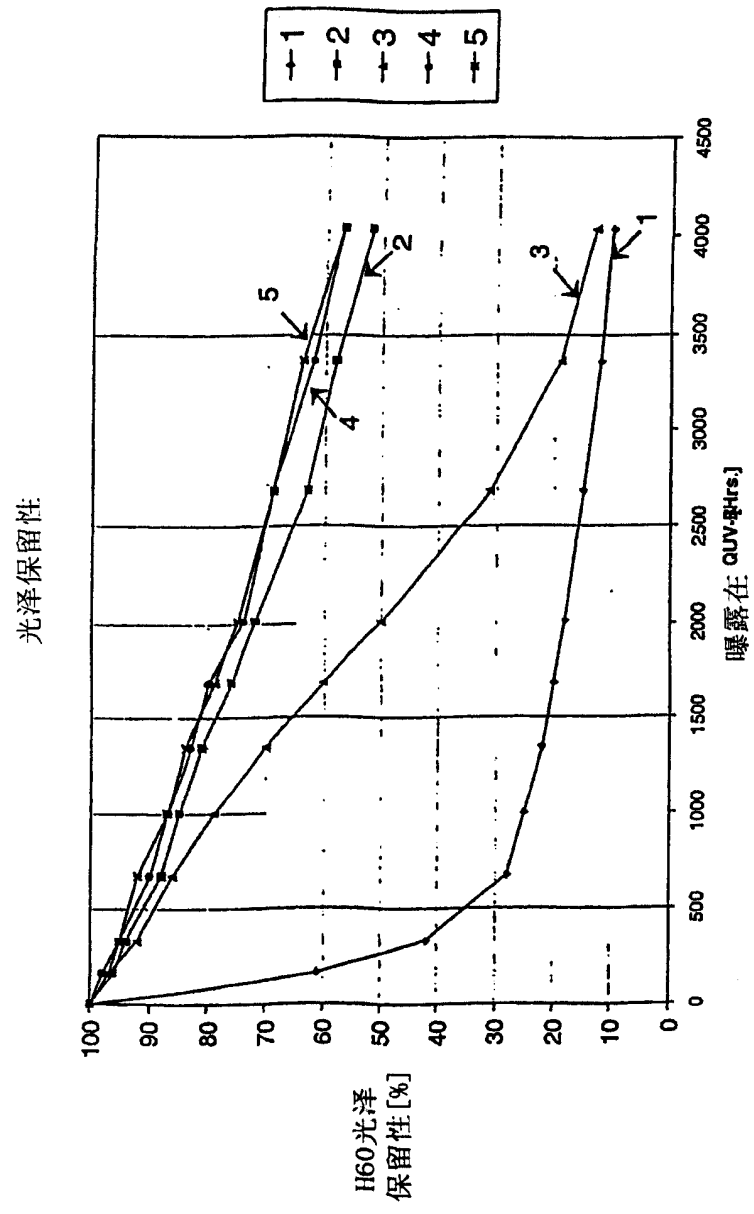


图 2

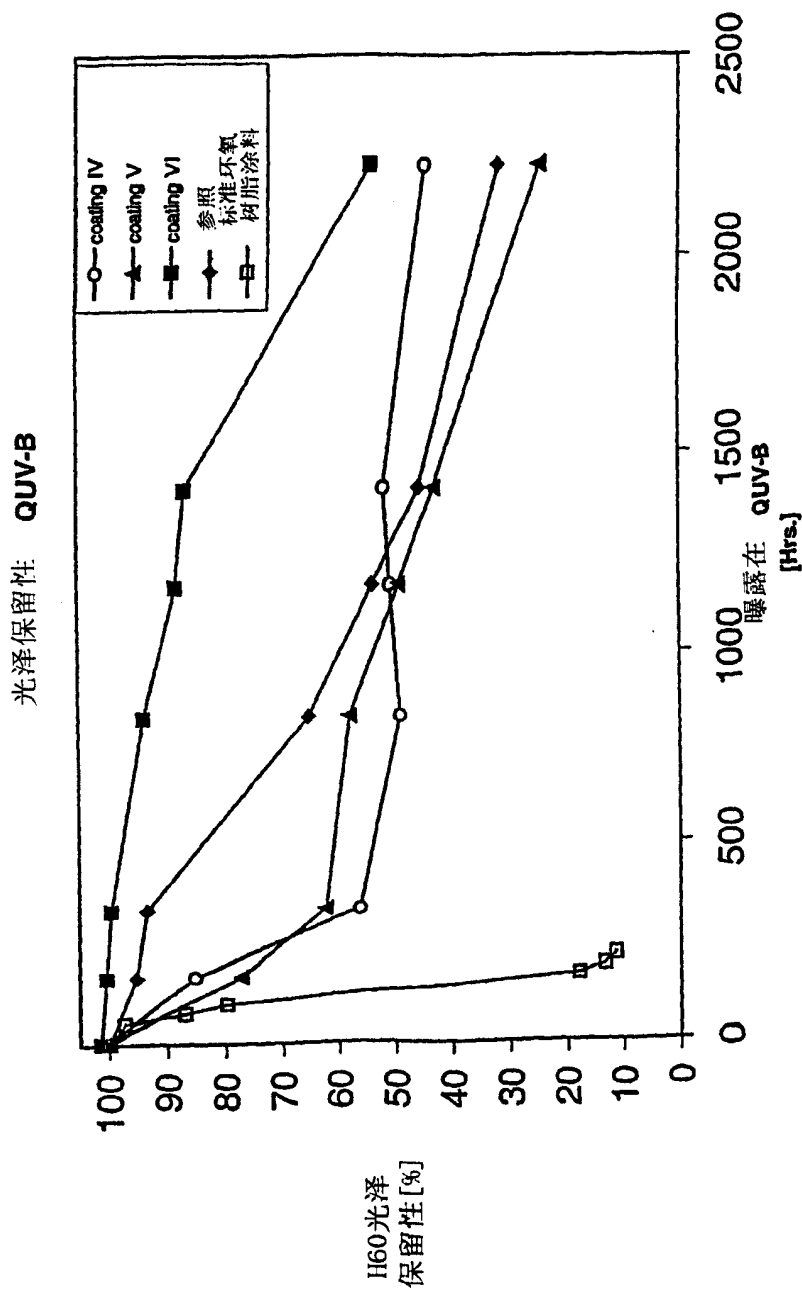


图 3