

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl<sup>7</sup>

C09D 5/08

C23F 11/14 C23F 11/173

C08F 8/42 C07F 7/18



# [12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 96195143.5

[43] 授权公告日 2003 年 8 月 13 日

[11] 授权公告号 CN 1117825C

[22] 申请日 1996.6.17 [21] 申请号 96195143.5

[30] 优先权

[32] 1995. 6. 29 [33] CH [31] 1911/1995

[86] 国际申请 PCT/EP96/02600 1996.6.17

[87] 国际公布 WO97/01606 英 1997.1.16

[85] 进入国家阶段日期 1997.12.29

[71] 专利权人 希巴特殊化学控股公司

地址 瑞士巴塞尔

[72] 发明人 A·克拉莫 M·福雷 A·布拉格

审查员 李 旭

[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

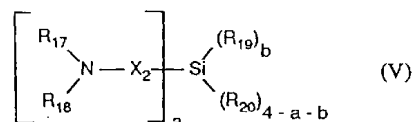
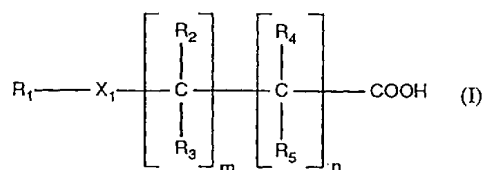
代理人 陈季壮

权利要求书 18 页 说明书 54 页

[54] 发明名称 羧酸的氨基硅烷盐和硅烷酰胺缓蚀剂

[57] 摘要

本发明介绍了在保护金属表面的涂料组合物中用做缓蚀剂的盐和酰胺，它们源自：i) 聚丙烯酸，丙烯酸-马来酸共聚物或下述式 I 羧酸，和 ii) 式 V 氨基硅烷，其中各符号定义同权利要求 1。

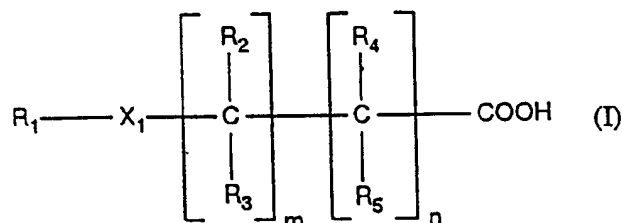


ISSN 1008-4274

1.一种涂料组合物，它含有下述组分：

a)一种有机成膜粘合剂，和

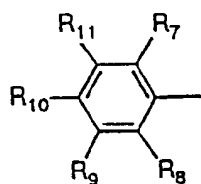
b)作为缓蚀剂的源自 i)聚丙烯酸，丙烯酸-马来酸共聚物或下式 I 羧酸，及 ii)式 V 氨基硅烷的  $\alpha$ ) 至少一种盐和/或  $\beta$ ) 至少一种酰胺



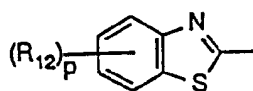
其中，对 i) 而言：

$R_1$  是氢， $C_1-C_{25}$  烷基，间以氧或硫的  $C_2-C_{25}$  烷基； $C_2-C_{24}$  链烯基，未取代的或为  $C_1-C_4$  烷基和/或羧基取代的  $C_4-C_{15}$  环烷基；未取代的或为  $C_1-C_4$  烷基和/或羧基取代的  $C_5-C_{15}$  环烯基， $C_{13}-C_{26}$  多环烷基，未取代的或在苯环上被  $C_1-C_4$  烷基取代  $C_7-C_9$  苯基烷基； $-COR_6$ ，未取代的或被  $C_1-C_4$  烷基， $C_1-C_4$  烷氧基，卤素或羧基取代的 5- 或 6- 元杂环；未取代的或为  $C_1-C_4$  烷基， $C_1-C_4$  烷氧基，卤素或羧基取代的苯并稠合 5- 或 6- 元杂环；

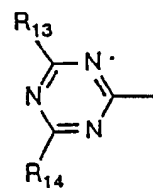
或者  $R_1$  是式 II，III 或 IV 基团



(II)



(III)

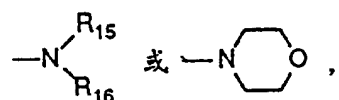


(IV)

$R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$  和  $R_5$  各自独立地是氢，羟基， $C_1-C_{18}$  烷氧基，间以氧或硫的  $C_2-C_{18}$  烷氧基； $C_1-C_{25}$  烷基，间以氧或硫的  $C_2-C_{25}$  烷基； $C_2-C_{24}$  链烯基，未取代的或为  $C_1-C_4$  烷基取代的  $C_5-C_{15}$  环烷基；未取代的或为  $C_1-C_4$  烷基取代的  $C_5-C_{15}$  环烷基；未取代的或为  $C_1-C_4$  烷

基取代的苯基或萘基；未取代的或在苯环上为  $C_1 - C_4$  烷基取代的  $C_7 - C_9$  苯烷基；未取代的或在萘环系上为  $C_1 - C_4$  烷基取代的  $C_{10} - C_{12}$  萘烷基；或者  $-COR_6$ ，前提条件是：如果  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$  和  $R_5$  中的一个基团是羟基，则与同一碳原子相连的另一基团不是羟基；或者  $R_2$  和  $R_3$  或  $R_4$  和  $R_5$  与和它们相连的碳原子一起形成一个未取代的或为  $C_1 - C_4$  烷基取代的  $C_5 - C_{12}$  环亚烷基环，

$R_6$  是羟基， $C_1 - C_{18}$  烷氧基，间以氧或硫的  $C_2 - C_{18}$  烷氧基；或者是



$R_7$ ,  $R_8$ ,  $R_9$ ,  $R_{10}$  和  $R_{11}$  各自独立地是氢，羟基，卤素，硝基，氰基， $CF_3$ ， $-COR_6$ ， $C_1 - C_{25}$  烷基，间以氧或硫的  $C_2 - C_{25}$  烷基； $C_1 - C_{25}$  卤代烷基； $C_1 - C_{18}$  烷氧基，间以氧或硫的  $C_2 - C_{18}$  烷氧基， $C_1 - C_{18}$  烷硫基， $C_2 - C_{24}$  链烯基，未取代的或为  $C_1 - C_4$  烷基取代的  $C_5 - C_{15}$  环烷基；未取代的或为  $C_1 - C_4$  烷基取代的  $C_5 - C_{15}$  环烯基；未取代的或为  $C_1 - C_4$  烷基取代的苯基或萘基；未取代的或在苯环上为  $C_1 - C_4$  烷基取代的  $C_7 - C_9$  苯烷基；未取代的或在萘环系上为  $C_1 - C_4$  烷基取代的  $C_{10} - C_{12}$  萘烷基；未取代的或为  $C_1 - C_4$  烷基取代的苯氧基或萘氧基；未取代的或在苯环上为  $C_1 - C_4$  烷基取代的  $C_7 - C_9$  苯基烷氧基；未取代的或在萘环系上为  $C_1 - C_4$  烷基取代的  $C_{10} - C_{12}$  萘基烷氧基，或者基团  $R_8$  和  $R_9$  或基团  $R_9$  和  $R_{10}$  或基团  $R_{10}$  和  $R_{11}$  或基团  $R_7$  和  $R_{11}$  与和它们相连的碳原子一起形成一个未取代的或为  $C_1 - C_4$  烷基，卤素或  $C_1 - C_4$  烷氧基取代的苯并环，前提条件是  $R_7$ ,  $R_8$ ,  $R_9$ ,  $R_{10}$  和  $R_{11}$  中的至少一个基团是氢，

$R_{12}$  是羟基，卤素，硝基，氰基， $CF_3$ ， $C_1 - C_{25}$  烷基，间以氧或硫的  $C_2 - C_{25}$  烷基； $C_1 - C_{25}$  卤代烷基， $C_1 - C_{18}$  烷氧基，间以氧或硫的  $C_2 - C_{18}$  烷氧基； $C_1 - C_{18}$  烷硫基或  $C_2 - C_{24}$  链烯基，

$R_{13}$  和  $R_{14}$  各自独立地是氢、 $C_1 - C_{25}$  烷基， $C_1 - C_{18}$  烷氧基或  $-Y-(CH_2)_sCOR_6$ ，

$R_{15}$  和  $R_{16}$  各自独立地是氢， $C_1 - C_{25}$  烷基，间以氧或硫的  $C_3 - C_{25}$  烷基； $C_2 - C_{24}$  链烯基，未取代的或为  $C_1 - C_4$  烷基取代的  $C_5 - C_{15}$  环烷基；未

取代的或为  $C_1 - C_4$  烷基取代的苯基或萘基,

$X_1$  是一个直接键、氧、硫、 $>C=O$ ,  $C_1 - C_{18}$  亚烷基, 间以氧或硫的  $C_2 - C_{18}$  亚烷基;  $C_2 - C_{18}$  亚烯基,  $C_2 - C_{18}$  亚炔基,  $C_2 - C_{20}$  亚烷基,  $C_7 - C_{20}$  苯基亚烷基或  $C_5 - C_8$  环亚烷基, 前提条件是, 如果  $m$  和  $n$  是 0, 则  $X_1$  不是氧和硫,

$Y$  是氧或  $>N-R_a$ ,

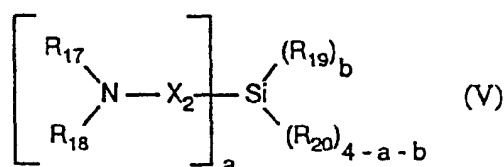
$R_a$  是氢或  $C_1 - C_8$  烷基,

$m$  和  $n$  互相独立地是整数 0 至 10,

$p$  是 0 至 4 的整数,

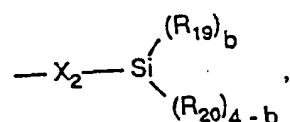
$s$  是 1 至 8 的整数, 和

对 ii) 式 V 的氨基硅烷而言



其中:

$R_{17}$  和  $R_{18}$  各自独立地是氢,  $C_1 - C_{25}$  烷基, 2-羟乙基, 间以氧或硫的  $C_3 - C_{25}$  烷基;  $C_2 - C_{24}$  链烯基或



$R_{19}$  是  $C_1 - C_{25}$  烷基, 间以氧或硫的  $C_2 - C_{25}$  烷基; 羟基,  $C_1 - C_{18}$  烷氧基或  $C_2 - C_{24}$  链烯基,

$R_{20}$  是羟基,  $C_1 - C_{18}$  烷氧基或间以氧或硫的  $C_2 - C_{18}$  烷氧基; 且如果  $a$  和  $b$  加起来为 1, 则三个基团  $R_{20}$  一起构成  $N(CH_2CH_2O-)_3$ ,

$R_{21}$  是氢或  $C_1 - C_8$  烷基,

$X_2$  是  $C_1 - C_{18}$  亚烷基,  $C_2 - C_{20}$  亚烷基,  $C_7 - C_{20}$  苯基亚烷基,  $C_5 - C_8$  环亚烷基, 未取代的或被  $C_1 - C_4$  烷基取代的亚苯基或亚萘基; 或者是间以氧、硫或  $>N-R_{21}$  的  $C_4 - C_{18}$  亚烷基, 前提条件是不能有两个氮原子连

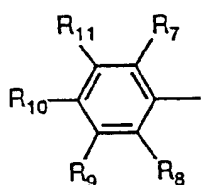
在同一个碳原子上,

a 是 1 或 2, 和

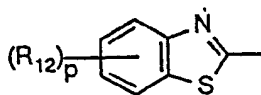
b 是 0, 1 或 2.

2. 根据权利要求 1 的涂料组合物, 其中:

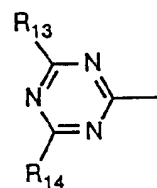
$R_1$  是  $C_1 - C_{25}$  烷基, 间以氧或硫的  $C_2 - C_{18}$  烷基;  $C_2 - C_{18}$  链烯基, 未被取代的或是被  $C_1 - C_4$  烷基和/或羧基取代的  $C_5 - C_{12}$  环烷基; 未被取代的或是被  $C_1 - C_4$  烷基和/或羧基取代的  $C_5 - C_{12}$  环烯基;  $C_{13} - C_{26}$  多环烷基;  $C_7 - C_9$  苯基烷基,  $-\text{COR}_6$  或下式 II, III 或 IV 的基团:



(II)

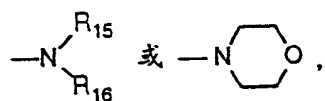


(III)



(IV)

$R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$  和  $R_5$  各自独立地是氢、羟基、 $C_1 - C_{12}$  烷氧基, 间以氧或硫的  $C_2 - C_{12}$  烷氧基;  $C_1 - C_{18}$  烷基, 间以氧或硫的  $C_2 - C_{18}$  烷基;  $C_2 - C_{18}$  链烯基,  $C_5 - C_{12}$  环烷基,  $C_5 - C_{12}$  环烯基, 苯基, 萘基,  $C_7 - C_9$  苯烷基,  $C_{10} - C_{12}$  萘烷基或  $-\text{COR}_6$ , 前提是如果  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$  和  $R_5$  中的一个羟基, 则与同一碳原子相连的另一基团不是羟基; 或  $R_2$  和  $R_3$ , 或  $R_4$  和  $R_5$  与和它们相连的碳原子一起形成一个  $C_5 - C_{10}$  亚环烷基环,  $R_6$  是羟基,  $C_1 - C_{12}$  烷氧基, 间以氧或硫的  $C_2 - C_{12}$  烷氧基; 或



$R_7$ ,  $R_8$ ,  $R_9$ ,  $R_{10}$  和  $R_{11}$  各自独立地是氢、羟基、卤素、硝基、氰基、 $\text{CF}_3$ ,  $-\text{COR}_6$ ,  $C_1 - C_{18}$  烷基, 间以氧或硫的  $C_2 - C_{18}$  烷基;  $C_1 - C_{18}$  卤代烷基,  $C_1 - C_{12}$  烷氧基, 间以氧或硫的  $C_2 - C_{12}$  烷氧基;  $C_1 - C_{12}$  烷硫基,  $C_2 - C_{18}$  链烯基,  $C_5 - C_{12}$  环烷基,  $C_5 - C_{12}$  环烯基, 苯基, 萘基,  $C_7 - C_9$  苯基烷基,  $C_{10} - C_{12}$  萘烷基, 苯氧基, 萘氧基,  $C_7 - C_9$  苯基烷氧基或  $C_{10} - C_{12}$  萘基烷氧基; 或者  $R_8$  和  $R_9$ , 或  $R_9$  和  $R_{10}$ , 或  $R_{10}$  和  $R_{11}$  或  $R_7$  和  $R_{11}$  与和它们相连的碳原子一起形成一个苯并环, 前提条件是  $R_7$ ,

$R_8$ ,  $R_9$ ,  $R_{10}$  或  $R_{11}$  中的至少一个基团是氢,

$R_{12}$  是羟基, 氯, 硝基, 氰基,  $CF_3$ ,  $C_1 - C_{18}$  烷基, 间以氧或硫的  $C_2 - C_{18}$  烷基;  $C_1 - C_{18}$  卤代烷基,  $C_1 - C_{12}$  烷氧基, 间以氧或硫的  $C_2 - C_{12}$  烷氧基,  $C_1 - C_{12}$  烷硫基或  $C_2 - C_{18}$  链烯基,

$R_{13}$  和  $R_{14}$  各自独立地是氢,  $C_1 - C_{18}$  烷基,  $C_1 - C_{12}$  烷氧基或  $-Y - (CH_2)_sCOR_6$ ,

$R_{15}$  和  $R_{16}$  各自独立地是氢,  $C_1 - C_{18}$  烷基,  $C_3 - C_{18}$  烷基, 间以氧或硫的  $C_3 - C_{18}$  烷基;  $C_2 - C_{18}$  链烯基,  $C_5 - C_{12}$  环烷基, 苯基或萘基,

$R_{17}$  和  $R_{18}$  各自独立地是氢,  $C_1 - C_{18}$  烷基, 间以氧或硫的  $C_3 - C_{18}$  烷基; 或者是  $C_2 - C_{18}$  链烯基,

$R_{19}$  是  $C_1 - C_{18}$  烷基,  $C_2 - C_{18}$  烷基, 间以氧或硫的  $C_2 - C_{18}$  烷基; 羟基,  $C_1 - C_{12}$  烷氧基或  $C_2 - C_{18}$  链烯基,

$R_{20}$  是羟基,  $C_1 - C_{12}$  烷氧基或  $C_2 - C_{12}$  烷氧基, 间以氧或硫的  $C_2 - C_{12}$  烷氧基, 且如果  $a$  和  $b$  合起来为 1, 则三个  $R_{20}$  基团合起来是  $N(CH_2CH_2O -)_3$ ,

$R_{21}$  是氢或  $C_1 - C_6$  烷基,

$X_1$  是直接键, 氧, 硫,  $>C=O$ ,  $C_1 - C_{12}$  亚烷基, 间以氧或硫的  $C_2 - C_{12}$  亚烷基;  $C_2 - C_{12}$  亚烯基,  $C_2 - C_{12}$  亚炔基,  $C_2 - C_{16}$  亚烷基,  $C_7 - C_{16}$  苯基亚烷基或  $C_5 - C_8$  环亚烷基, 前提条件是: 若  $m$  和  $n$  是 0,  $X_1$  不是氧和硫,

$X_2$  是  $C_2 - C_{12}$  亚烷基,  $C_2 - C_{16}$  亚烷基,  $C_7 - C_{16}$  苯亚烷基,  $C_5 - C_8$  亚环烷基, 亚苯基, 亚萘基, 或间以氧, 硫或  $>N - R_{21}$  的  $C_4 - C_{12}$  亚烷基, 前提条件是 不能有两个氮原子连在同一个碳原子上,

$Y$  是氧或  $>N - R_a$

$R_a$  是氢或  $C_1 - C_6$  烷基,

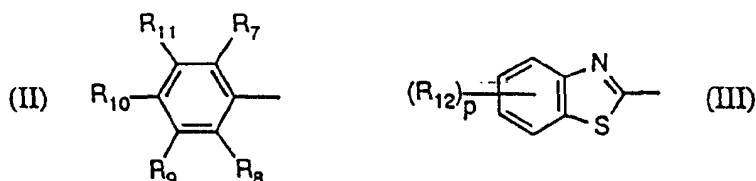
$m$  和  $n$  各自独立地是 0 至 8 的整数,

$p$  是 0 至 2 的整数, 和

$s$  是 1 至 6 的整数。

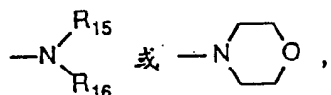
3. 根据权利要求 1 的涂料组合物, 其中:

$R_1$  是  $C_1 - C_{25}$  烷基, 间以氧的  $C_2 - C_{12}$  烷基;  $C_2 - C_{18}$  链烯基,  $C_5 - C_{12}$  环烷基, 未被取代的或被  $C_1 - C_4$  烷基和/或羧基取代的  $C_5 - C_{12}$  环烯基;  $C_7 - C_9$  苯烷基,  $-\text{COR}_6$  或式 II 或式 III 基团:



$R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$  和  $R_5$  各自独立地是氢,  $C_1 - C_8$  烷氧基,  $C_1 - C_{18}$  烷基, 间以氧的  $C_2 - C_{12}$  烷基;  $C_2 - C_{12}$  链烯基,  $C_5 - C_8$  环烷基,  $C_5 - C_8$  环烯基, 苯基, 萘基, 苄基或  $-\text{COR}_6$ , 或者  $R_2$  和  $R_3$ , 或  $R_4$  和  $R_5$  与和它们相连的碳原子一起形成一个  $C_5 - C_7$  亚环烷基环,

$R_6$  是羟基,  $C_1 - C_{12}$  烷氧基, 间以氧或硫的  $C_2 - C_{12}$  烷氧基; 或者是



$R_7$ ,  $R_8$ ,  $R_9$ ,  $R_{10}$  和  $R_{11}$  各自独立地是氢、羟基, 氯, 硝基,  $-\text{COR}_6$ ,  $C_1 - C_{12}$  烷基, 间以氧的  $C_2 - C_{12}$  烷基;  $C_1 - C_8$  烷氧基,  $C_1 - C_8$  烷硫基,  $C_2 - C_{12}$  链烯基,  $C_5 - C_8$  环烷基,  $C_5 - C_8$  环烯基, 苯基, 萘基, 苄基, 苯氧基, 萘氧基或苄氧基; 或者  $R_9$  和  $R_{10}$ , 或  $R_{10}$  和  $R_{11}$  与和它们相连的碳原子一起形成一个苯并环, 前提条件是  $R_7$ ,  $R_8$ ,  $R_9$ ,  $R_{10}$  和  $R_{11}$  中的至少一个是氢,

$R_{12}$  是羟基, 氯,  $C_1 - C_{12}$  烷基,  $C_1 - C_{12}$  烷氧基, 间以氧的  $C_2 - C_{12}$  烷氧基,

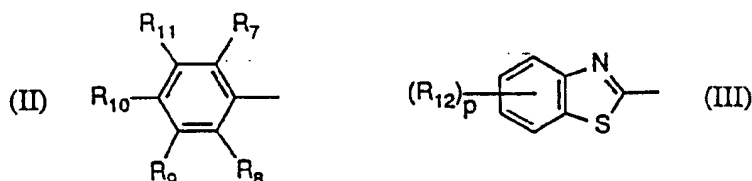
$R_{15}$  和  $R_{16}$  各自独立地是氢,  $C_1 - C_{12}$  烷基,  $C_2 - C_{12}$  链烯基,  $C_5 - C_7$  环烷基, 苯基或萘基,

$X_1$  是直接键, 硫,  $>\text{C}=\text{O}$ ,  $C_1 - C_{12}$  亚烷基, 间以氧的  $C_2 - C_{12}$  亚烷基;  $C_2 - C_{12}$  亚烯基或  $C_5 - C_8$  亚环烷基, 前提条件是如果  $m$  和  $n$  是 0, 则  $X_1$  不是硫,

$m$  和  $n$  各自独立地是 0 至 8 的整数, 和  
 $p$  是 0 至 2 的整数。

4.根据权利要求1的涂料组合物, 其中:

$R_1$  是  $C_1 - C_{25}$  烷基,  $C_2 - C_{18}$  链烯基,  $C_5 - C_8$  环烷基, 未被取代的或被  $C_1 - C_4$  烷基和/或羧基取代的  $C_5 - C_8$  环烯基; 苄基,  $-\text{COR}_6$  或式 II 或 III 基团,



$R_2, R_3, R_4$  和  $R_5$  各自独立地是氢,  $C_1 - C_{12}$  烷基,  $C_2 - C_{12}$  链烯基, 环己基, 苯基, 萘基, 苄基或  $-\text{COR}_6$ ,

$R_6$  是羟基,  $C_1 - C_8$  烷氧基或  $-\text{N}(\text{R}_{15})\text{R}_{16}$ ,

$R_7$  是氢, 氯或  $C_1 - C_4$  烷基,

$R_8$  是氢, 羟基,  $C_1 - C_4$  烷基, 硝基或氯,

$R_9$  是氢或  $C_1 - C_4$  烷基,

$R_{10}$  是氢,  $C_1 - C_4$  烷基, 硝基, 氯或  $-\text{COR}_6$ ,

$R_{11}$  是氢或  $C_1 - C_4$  烷基,

$R_{12}$  是氯,  $C_1 - C_8$  烷基或  $C_1 - C_8$  烷氧基,

$R_{15}$  和  $R_{16}$  各自独立地是氢或  $C_1 - C_4$  烷基,

$X_1$  是直接链, 硫,  $>\text{C}=\text{O}$  或  $C_1 - C_{10}$  亚烷基, 前提是如果  $m$  和  $n$  是 0, 则  $X_1$  不是硫,

$m$  和  $n$  各自独立地是 0 至 4 的整数, 和

$p$  是 1.

5.根据权利要求1的涂料组合物, 其中:

$R_{17}$  和  $R_{18}$  各自独立地是氢,  $C_1 - C_{12}$  烷基, 间以氧的  $C_3 - C_{12}$  烷基; 或  $C_2 - C_{12}$  链烯基,

$R_{19}$  是  $C_1 - C_{12}$  烷基, 间以氧的  $C_3 - C_{12}$  烷基, 羟基,  $C_1 - C_{10}$  烷氧基或  $C_2 - C_{12}$  链烯基,

$R_{20}$  是羟基,  $C_1 - C_{10}$  烷氧基或间以氧的  $C_2 - C_{10}$  烷氧基; 且如果  $a$

与 b 合起来为 1, 则三个  $R_{20}$  基团一起构成  $N(CH_2CH_2O-)_3$ ,

$R_{21}$  是氢或  $C_1 - C_4$  烷基,

$X_2$  是  $C_2 - C_{10}$  亚烷基,  $C_2 - C_{12}$  亚烷基 ( $RCH<$ ),  $C_5 - C_8$  亚环烷基, 亚苯基或间以  $>N - R_{21}$  的  $C_4 - C_{12}$  亚烷基, 前提是不能有两个氮原子连在同一个碳原子上。

6. 根据权利要求 1 的涂料组合物, 其中:

$R_{17}$  和  $R_{18}$  各自独立地是氢或  $C_1 - C_8$  烷基,

$R_{19}$  是  $C_1 - C_8$  烷基, 羟基,  $C_1 - C_8$  烷氧基或  $C_2 - C_8$  链烯基,

$R_{20}$  是羟基或  $C_1 - C_8$  烷氧基; 和如果 a 和 b 合起来是 1, 则三个  $R_{20}$  基团一起构成  $N(CH_2CH_2O-)_3$ ,

$R_{21}$  是氢或  $C_1 - C_4$  烷基,

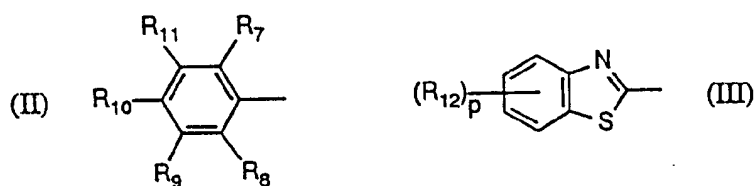
$X_2$  是  $C_2 - C_6$  亚烷基,  $C_5 - C_8$  亚环烷基, 亚苯基, 或间以  $>N - R_{21}$  的  $C_4 - C_8$  亚烷基, 前提是不能有两个氮原子连在同一个碳原子上,

a 是 1, 和

b 是 0 或 1.

7. 根据权利要求 1 的涂料组合物, 其中:

$R_1$  是  $C_1 - C_{25}$  烷基,  $C_2 - C_{16}$  链烯基, 2-羧基-4-甲基环己烯基, 环己基, 苄基,  $-COR_6$  或下式 II 或 III 的基团:



$R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$  和  $R_5$  各自独立地是氢,  $C_1 - C_8$  烷基, 苯基, 苄基或  $-COR_6$ ,

$R_6$  是羟基,  $C_1 - C_4$  烷氧基或  $-N \begin{smallmatrix} R_{15} \\ R_{16} \end{smallmatrix}$ ,

$R_7$  是氢或  $C_1 - C_4$  烷基,

$R_8$  是氢, 羟基,  $C_1 - C_4$  烷基, 硝基或氯,

$R_9$  是氢或  $C_1 - C_4$  烷基,

$R_{10}$  是氢,  $C_1 - C_4$  烷基, 硝基, 氯或  $-COR_6$ ,

$R_{11}$  是氢或  $C_1 - C_4$  烷基,

$R_{12}$  是氯,  $C_1 - C_4$  烷基或  $C_1 - C_4$  烷氧基,

$R_{15}$  和  $R_{16}$  各自独立地是氢或  $C_1 - C_4$  烷基,

$R_{17}$  和  $R_{18}$  各自独立地是氢或  $C_1 - C_4$  烷基,

$R_{19}$  是  $C_1 - C_6$  烷基,  $C_2 - C_6$  链烯基, 羟基或  $C_1 - C_4$  烷氧基,

$R_{20}$  是羟基或  $C_1 - C_4$  烷氧基, 和如果  $a$  和  $b$  合起来为 1, 三个  $R_{20}$  基团一起构成  $N(CH_2CH_2O-)_3$ ,

$R_{21}$  是氢或  $C_1 - C_4$  烷基,

$X_1$  是直接键, 硫,  $>C=O$  或  $C_1 - C_{10}$  亚烷基, 前提是如果  $m$  和  $n$  是 0,  $X_1$  不是硫,

$X_2$  是  $C_2 - C_6$  亚烷基, 亚环己基, 或间以  $>N-R_{21}$  的  $C_4 - C_8$  亚烷基, 前提是不能有两个氮原子连在同一个碳原子上,

$a$  是 1,

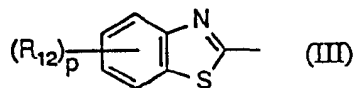
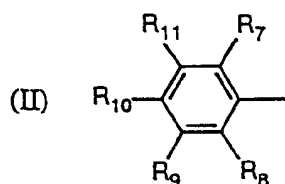
$b$  是 0 或 1,

$m$  和  $n$  各自独立地是 0, 1 或 2, 和

$p$  是 0 或 1.

8. 根据权利要求 1 的涂料组合物, 其中:

$R_1$  是  $C_1 - C_{18}$  烷基, 2-羧基-4-甲基环己烯基,  $-COR_6$  或下式 II 或 III 的基团:



$R_2$  是氢,

$R_3$  是氢或  $-COR_6$ ,

$R_4$  和  $R_5$  是氢,

$R_6$  是羟基,

$R_7$  是氢,

$R_8$  是氢, 羟基,  $C_1 - C_4$  烷基, 硝基或氯,

$R_9$  是氢,

$R_{10}$  是氢,  $C_1 - C_4$  烷基或硝基,

$R_{11}$  是氢,

$R_{17}$  和  $R_{18}$  是氢或甲基,

$R_{19}$  是  $C_1 - C_4$  烷基, 羟基或  $C_1 - C_4$  烷氧基,

$R_{20}$  是羟基或  $C_1 - C_4$  烷氧基, 和如果  $a$  和  $b$  合起来是 1, 则三个  $R_{20}$  基团一起构成  $N(CH_2CH_2O-)_3$ ,

$R_{21}$  是氢,

$X_1$  是直接键, 硫,  $>C=O$  或  $C_1 - C_8$  亚烷基, 前提是如果  $m$  和  $n$  是 0, 则  $X_1$  不是硫,

$X_2$  是  $C_2 - C_4$  亚烷基或间以  $>N-R_{21}$  的  $C_4 - C_6$  亚烷基, 前提是不能有两个氮原子连在同一个碳原子上,

$a$  是 1,

$b$  是 0 或 1,

$m$  和  $n$  各自独立地是 0 或 1, 和

$p$  是 0.

9. 根据权利要求 1 的涂料组合物, 其中组分 ( $\beta$ ) 源自式 V 氨基硅烷, 式中基团  $R_{17}$  和  $R_{18}$  中至少有一个是氢.

10. 根据权利要求 1 的涂料组合物, 其中的组分 ( $\alpha$ ) 是通过分别加入组分 (i) 和 (ii) 并随后混合该涂料组合物来制备涂料组合物时就地形成的.

11. 根据权利要求 1 的涂料组合物, 该组合物是一种表面涂料.

12. 根据权利要求 1 的涂料组合物, 该组合物是一种含水表面涂料.

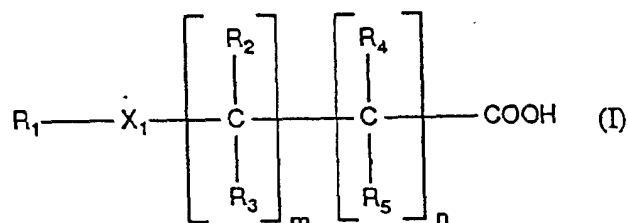
13. 根据权利要求 1 的涂料组合物, 其中的组分 a) 是一种环氧树脂, 聚氨酯树脂, 聚酯树脂, 丙烯酸树脂, 丙烯酸共聚物树脂, 聚乙烯基树脂, 酚醛树脂, 醇酸树脂或这些树脂的混合物.

14. 根据权利要求 1 的涂料组合物，其中还含有选自颜料，染料，填料，流动控制剂，分散剂，触变剂，粘附促进剂，抗氧化剂，光稳定性剂和硫化促进剂的组分。

15. 根据权利要求 1 的涂料组合物，其中的组分 (b) 含量为该涂料组合物总固体含量的 0.01-20%wt。

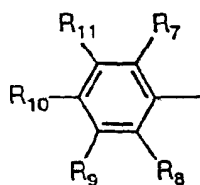
16. 含权利要求 1 所述盐的涂料组合物的制备方法，该方法包括将一种有机成膜粘合剂与至少一种权利要求 1 所述的式 I 羧酸和至少一种权利要求 1 所述式 V 氨基硅烷混合。

17. 一种盐，该盐源自 i) 聚丙烯酸，丙烯酸-马来酸共聚物或式 I 羧酸，及 ii) 式 V 氨基硅烷，

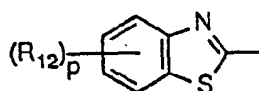


其中，对 i) 而言：

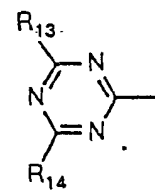
$R_1$  是氢， $C_1 - C_{25}$  烷基，间以氧或硫的  $C_2 - C_{25}$  烷基； $C_2 - C_{24}$  链烯基，未取代的或为  $C_1 - C_4$  烷基和/或羧基取代的  $C_4 - C_{15}$  环烷基；未取代的或为  $C_1 - C_4$  烷基和/或羧基取代的  $C_5 - C_{15}$  环烯基， $C_{13} - C_{26}$  多环烷基，未取代的或在苯环上被  $C_1 - C_4$  烷基取代  $C_7 - C_9$  苯基烷基； $-CROR_6$ ，未取代的或被  $C_1 - C_4$  烷基， $C_1 - C_4$  烷氧基，卤素或羧基取代的 5- 或 6- 元杂环；未取代的或为  $C_1 - C_4$  烷基， $C_1 - C_4$  烷氧基，卤素或羧基取代的苯并稠合 5- 或 6- 元杂环；或者  $R_1$  是式 II，III 或 IV 基团



(II)



(III)

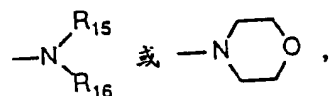


(IV)

$R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$  和  $R_5$  各自独立地是氢，羟基， $C_1 - C_{18}$  烷氧基，间以氧

或硫的  $C_2 - C_{18}$  烷氧基;  $C_1 - C_{25}$  烷基, 间以氧或硫的  $C_2 - C_{25}$  烷基;  $C_2 - C_{24}$  链烯基, 未取代的或为  $C_1 - C_4$  烷基取代的  $C_5 - C_{15}$  环烷基; 未取代的或为  $C_1 - C_4$  烷基取代的  $C_5 - C_{15}$  环烷基; 未取代的或为  $C_1 - C_4$  烷基取代的苯基或萘基; 未取代的或在苯环上为  $C_1 - C_4$  烷基取代的  $C_7 - C_9$  苯烷基; 未取代的或在萘环系上为  $C_1 - C_4$  烷基取代的  $C_{10} - C_{12}$  萘烷基; 或者  $-COR_6$ , 前提条件是: 如果  $R_2, R_3, R_4$  和  $R_5$  中的一个基团是羟基, 则与同一碳原子相连的另一基团不是羟基; 或者  $R_2$  和  $R_3$  或  $R_4$  和  $R_5$  与和它们相连的碳原子一起形成一个未取代的或为  $C_1 - C_4$  烷基取代的  $C_5 - C_{12}$  环亚烷基环,

$R_6$  是羟基,  $C_1 - C_{18}$  烷氧基, 间以氧或硫的  $C_2 - C_{18}$  烷氧基; 或者是



$R_7, R_8, R_9, R_{10}$  和  $R_{11}$  各自独立地是氢, 羟基, 卤素硝基、氰基、 $CF_3$ ,  $-COR_6$ ,  $C_1 - C_{25}$  烷基, 间以氧或硫的  $C_2 - C_{25}$  烷基;  $C_1 - C_{25}$  卤代烷基,  $C_1 - C_{18}$  烷氧基, 间以氧或硫的  $C_2 - C_{18}$  烷氧基,  $C_1 - C_{18}$  烷硫基,  $C_2 - C_{24}$  链烯基, 未取代的或为  $C_1 - C_4$  烷基取代的  $C_5 - C_{15}$  环烷基; 未取代的或为  $C_1 - C_4$  烷基取代的  $C_5 - C_{15}$  环烯基; 未取代的或为  $C_1 - C_4$  烷基取代的苯基或萘基; 未取代的或在苯环上为  $C_1 - C_4$  烷基取代的  $C_7 - C_9$  苯烷基; 未取代的或在萘环系上为  $C_1 - C_4$  烷基取代的  $C_{10} - C_{12}$  萘烷基; 未取代的或为  $C_1 - C_4$  烷基取代的苯氧基或萘氧基; 未取代的或在苯环上为  $C_1 - C_4$  烷基取代的  $C_7 - C_9$  苯基烷氧基; 未取代的或在萘环系上为  $C_1 - C_4$  烷基取代的  $C_{10} - C_{12}$  萘基烷氧基, 或者基团  $R_8$  和  $R_9$  或基团  $R_9$  和  $R_{10}$  或是基团  $R_{10}$  和  $R_{11}$  或是基团  $R_7$  和  $R_{11}$ , 与和它们相连的碳原子一起形成一个未取代的或是为  $C_1 - C_4$  烷基, 卤素或  $C_1 - C_4$  烷氧基取代的苯并环, 前提条件是  $R_7, R_8, R_9, R_{10}$  和  $R_{11}$  中的至少一个基团是氢,

$R_{12}$  是羟基, 卤素, 硝基, 氰基,  $CF_3$ ,  $C_1 - C_{25}$  烷基, 间以氧或硫的  $C_2 - C_{25}$  烷基;  $C_1 - C_{25}$  卤代烷基,  $C_1 - C_{18}$  烷氧基, 间以氧或硫的  $C_2 - C_{18}$  烷氧基;  $C_1 - C_{18}$  烷硫基或  $C_2 - C_{24}$  链烯基,

$R_{13}$  和  $R_{14}$  各自独立地是氢、 $C_1 - C_{25}$  烷基,  $C_1 - C_{18}$  烷氧基或  $-Y - (CH_2)_s COR_6$ ,

$R_{15}$  和  $R_{16}$  各自独立地是氢,  $C_1 - C_{25}$  烷基, 间以氧或硫的  $C_3 - C_{25}$  烷基;  $C_2 - C_{24}$  链烯基, 未取代的或为  $C_1 - C_4$  烷基取代的  $C_5 - C_{15}$  环烷基; 未取代的或为  $C_1 - C_4$  烷基取代的苯基或萘基,

$X_1$  是一个直接键、氧、硫、 $>C=O$ ,  $C_1 - C_{18}$  亚烷基, 间以氧或硫的  $C_2 - C_{18}$  亚烷基;  $C_2 - C_{18}$  亚烯基,  $C_2 - C_{18}$  亚炔基,  $C_2 - C_{20}$  亚烷基,  $C_7 - C_{20}$  苯基亚烷基或  $C_5 - C_8$  环亚烷基, 前提条件是, 如果  $m$  和  $n$  是 0, 则  $X_1$  不是氧和硫,

$Y$  是氧或  $>N - R_a$ ,

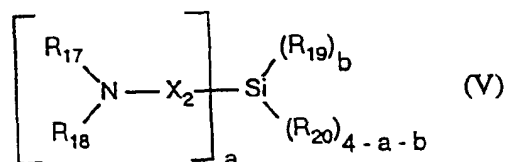
$R_a$  是氢或  $C_1 - C_8$  烷基,

$m$  和  $n$  互相独立地是整数 0 至 10,

$p$  是 0 至 4 的整数,

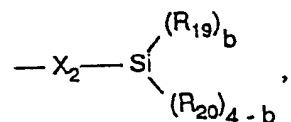
$s$  是 1 至 8 的整数, 和

对 ii) 式 V 的氨基硅烷而言



其中:

$R_{17}$  和  $R_{18}$  各自独立地是氢,  $C_1 - C_{25}$  烷基, 2-羟乙基, 间以氧或硫的  $C_3 - C_{25}$  烷基;  $C_2 - C_{24}$  链烯基或



$R_{19}$  是  $C_1 - C_{25}$  烷基, 间以氧或硫的  $C_2 - C_{25}$  烷基; 羟基,  $C_1 - C_{18}$  烷氧基或  $C_2 - C_{24}$  链烯基,

$R_{20}$  是羟基,  $C_1 - C_{18}$  烷氧基或间以氧或硫的  $C_2 - C_{18}$  烷氧基; 且如果  $a$  和  $b$  加起来为 1, 则三个  $R_{20}$  基团一起构成  $N(CH_2CH_2O-)_3$ ,

$R_{21}$  是氢或  $C_1 - C_8$  烷基,

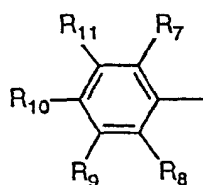
$X_2$  是  $C_1 - C_{18}$  亚烷基,  $C_2 - C_{20}$  亚烷基,  $C_7 - C_{20}$  苯基亚烷基,  $C_5 - C_8$  环亚烷基, 未取代的或被  $C_1 - C_4$  烷基取代的亚苯基或亚萘基; 或者是间以氧、硫或  $N - R_{21}$  的  $C_4 - C_{18}$  亚烷基, 前提条件是不能有两个氮原子连在同一个碳原子上,

a 是 1 或 2, 和

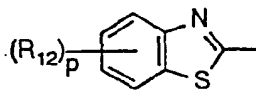
b 是 0, 1 或 2.

18. 根据权利要求 17 的盐, 该盐源自 i) 式 I 羧酸和 ii) 式 V 氨基硅烷, 其中:

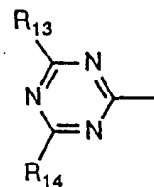
$R_1$  是氢,  $C_1 - C_{25}$  烷基, 间以氧或硫的  $C_2 - C_{25}$  烷基;  $C_2 - C_{24}$  链烯基, 未取代的或为  $C_1 - C_4$  烷基和/或羧基取代的  $C_4 - C_{15}$  环烷基; 未取代的或为  $C_1 - C_4$  烷基和/或羧基取代的  $C_5 - C_{15}$  环烯基,  $C_{13} - C_{26}$  多环烷基, 未取代的或在苯环上被  $C_1 - C_4$  烷基取代  $C_7 - C_9$  苯基烷基;  $-COR_6$ , 未取代的或被  $C_1 - C_4$  烷基,  $C_1 - C_4$  烷氧基, 卤素或羧基取代的 5- 或 6- 元杂环; 未取代的或为  $C_1 - C_4$  烷基,  $C_1 - C_4$  烷氧基, 卤素或羧基取代的苯并稠合 5- 或 6- 元杂环; 或者  $R_1$  是式 II, III 或 IV 基团



(II)



(III)

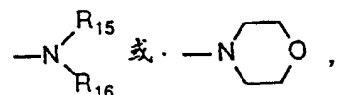


(IV)

$R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$  和  $R_5$  各自独立地是氢, 羟基,  $C_1 - C_{18}$  烷氧基, 间以氧或硫的  $C_2 - C_{18}$  烷氧基;  $C_1 - C_{25}$  烷基, 间以氧或硫的  $C_2 - C_{25}$  烷基;  $C_2 - C_{24}$  链烯基, 未取代的或为  $C_1 - C_4$  烷基取代的  $C_5 - C_{15}$  环烷基; 未取代的或为  $C_1 - C_4$  烷基取代的  $C_5 - C_{15}$  环烯基; 未取代的或为  $C_1 - C_4$  烷基取代的苯基或萘基; 未取代的或在苯环上为  $C_1 - C_4$  烷基取代的  $C_7 - C_9$  苯烷基; 未取代的或在萘环系上为  $C_1 - C_4$  烷基取代的  $C_{10} - C_{12}$  萘烷基; 或者  $-COR_6$ , 前提条件是: 如果  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$  和  $R_5$  中的一个基团是羟基, 则与同一碳原子相连的另一基团不是羟基; 或者  $R_2$  和  $R_3$  或  $R_4$  和

$R_5$  与和它们相连的碳原子一起形成一个未取代的或为  $C_1 - C_4$  烷基取代的  $C_5 - C_{12}$  环亚烷基环,

$R_6$  是羟基,  $C_1 - C_{18}$  烷氧基, 间以氧或硫的  $C_2 - C_{18}$  烷氧基; 或者是



$R_7, R_8, R_9, R_{10}$  和  $R_{11}$  各自独立地是氢, 羟基, 卤素硝基、氰基、 $CF_3$ ,  $-COR_6$ ,  $C_1 - C_{25}$  烷基, 间以氧或硫的  $C_2 - C_{25}$  烷基;  $C_1 - C_{25}$  卤代烷基,  $C_1 - C_{18}$  烷氧基, 间以氧或硫的  $C_2 - C_{18}$  烷氧基,  $C_1 - C_{18}$  烷硫基,  $C_2 - C_{24}$  链烯基, 未取代的或为  $C_1 - C_4$  烷基取代的  $C_5 - C_{15}$  环烷基; 未取代的或为  $C_1 - C_4$  烷基取代的  $C_5 - C_{15}$  环烯基; 未取代的或为  $C_1 - C_4$  烷基取代的苯基或萘基; 未取代的或在苯环上为  $C_1 - C_4$  烷基取代的  $C_7 - C_9$  苯烷基; 未取代的或在萘环系上为  $C_1 - C_4$  烷基取代的  $C_{10} - C_{12}$  萘烷基; 未取代的或为  $C_1 - C_4$  烷基取代的苯氧基或萘氧基; 未取代的或在苯环上为  $C_1 - C_4$  烷基取代的  $C_7 - C_9$  苯基烷氧基; 未取代的或在萘环系上为  $C_1 - C_4$  烷基取代的  $C_{10} - C_{12}$  萘基烷氧基, 或者基团  $R_8$  和  $R_9$  或基团  $R_9$  和  $R_{10}$  或是基团  $R_{10}$  和  $R_{11}$  或是基团  $R_7$  和  $R_{11}$ , 与和它们相连的碳原子一起形成一个未取代的或是为  $C_1 - C_4$  烷基, 卤素或  $C_1 - C_4$  烷氧基取代的苯并环, 前提条件是  $R_7, R_8, R_9, R_{10}$  和  $R_{11}$  中的至少一个基团是氢,

$R_{12}$  是羟基, 卤素, 硝基, 氰基,  $CF_3$ ,  $C_1 - C_{25}$  烷基, 间以氧或硫的  $C_2 - C_{25}$  烷基;  $C_1 - C_{25}$  卤代烷基,  $C_1 - C_{18}$  烷氧基, 间以氧或硫的  $C_2 - C_{18}$  烷氧基;  $C_1 - C_{18}$  烷硫基或  $C_2 - C_{24}$  链烯基,

$R_{13}$  和  $R_{14}$  各自独立地是氢、 $C_1 - C_{25}$  烷基,  $C_1 - C_{18}$  烷氧基或  $-O-(CH_2)_sCOR_6$ ,

$R_{15}$  和  $R_{16}$  各自独立地是氢,  $C_1 - C_{25}$  烷基, 间以氧或硫的  $C_3 - C_{25}$  烷基;  $C_2 - C_{24}$  链烯基, 未取代的或为  $C_1 - C_4$  烷基取代的  $C_5 - C_{15}$  环烷基; 未取代的或为  $C_1 - C_4$  烷基取代的苯基或萘基,

$X_1$  是一个直接键、氧、硫、 $>C=O$ ,  $C_1 - C_{18}$  亚烷基, 间以氧或硫的  $C_2 - C_{18}$  亚烷基;  $C_2 - C_{18}$  亚烯基,  $C_2 - C_{18}$  亚炔基,  $C_2 - C_{20}$  亚烷基,  $C_7 - C_{20}$  苯基亚烷基或  $C_5 - C_8$  环亚烷基, 前提条件是, 如果  $m$  和  $n$  是 0,

则  $X_1$  不是氧和硫,

$m$  和  $n$  互相独立地是整数 0 至 10,

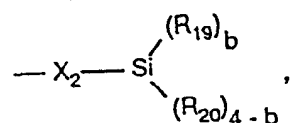
$p$  是 0 至 4 的整数,

$s$  是 1 至 8 的整数, 和

对 ii) 式 V 的氨基硅烷而言

其中:

$R_{17}$  和  $R_{18}$  各自独立地是氢,  $C_1 - C_{25}$  烷基, 2-羟乙基, 间以氧或硫的  $C_3 - C_{25}$  烷基;  $C_2 - C_{24}$  链烯基或



$R_{19}$  是  $C_1 - C_{25}$  烷基, 间以氧或硫的  $C_2 - C_{25}$  烷基; 或  $C_2 - C_{24}$  链烯基,

$R_{20}$  是羟基,  $C_1 - C_{18}$  烷氧基或间以氧或硫的  $C_2 - C_{18}$  烷氧基;

$R_{21}$  是氢或  $C_1 - C_8$  烷基,

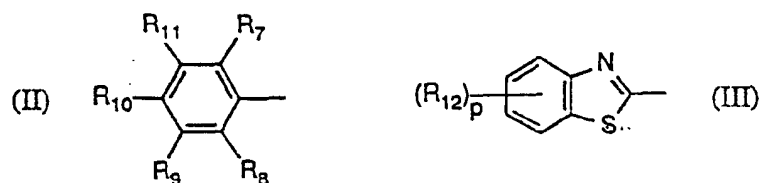
$X_2$  是  $C_1 - C_{18}$  亚烷基,  $C_2 - C_{20}$  亚烷基,  $C_7 - C_{20}$  苯基亚烷基,  $C_5 - C_8$  环亚烷基, 未取代的或被  $C_1 - C_4$  烷基取代的亚苯基或亚萘基; 或者是间以氧、硫或  $>N-R_{21}$  的  $C_4 - C_{18}$  亚烷基, 前提条件是不能有两个氮原子连在同一个碳原子上,

$a$  是 1 或 2, 和

$b$  是 0, 1 或 2.

19. 根据权利要求 17 的盐, 其中:

$R_1$  是  $C_1 - C_{25}$  烷基,  $C_2 - C_{16}$  链烯基, 2-羧基-4-甲基环己烯基, 环己基, 苄基,  $-COR_6$  或下式 II 或 III 的基团:



$R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$  和  $R_5$  各自独立地是氢,  $C_1 - C_8$  烷基, 苯基, 苄基或  $-COR_6$ ,

$R_6$  是羟基,  $C_1 - C_4$  烷氧基或  $-\text{N} \begin{smallmatrix} R_{15} \\ R_{16} \end{smallmatrix}$ ,

$R_7$  是氢或  $C_1 - C_4$  烷基,

$R_8$  是氢, 羟基,  $C_1 - C_4$  烷基, 硝基或氯,

$R_9$  是氢或  $C_1 - C_4$  烷基,

$R_{10}$  是氢,  $C_1 - C_4$  烷基, 硝基, 氯或  $-\text{COR}_6$ ,

$R_{11}$  是氢或  $C_1 - C_4$  烷基,

$R_{12}$  是氯,  $C_1 - C_4$  烷基或  $C_1 - C_4$  烷氧基,

$R_{15}$  和  $R_{16}$  各自独立地是氢或  $C_1 - C_4$  烷基,

$R_{17}$  和  $R_{18}$  各自独立地是氢或  $C_1 - C_4$  烷基,

$R_{19}$  是  $C_1 - C_6$  烷基,  $C_2 - C_6$  链烯基, 羟基或  $C_1 - C_4$  烷氧基,

$R_{20}$  是羟基或  $C_1 - C_4$  烷氧基, 和如果  $a$  和  $b$  合起来为 1, 则三个  $R_{20}$  基团一起构成  $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-)_3$ ,

$R_{21}$  是氢或  $C_1 - C_4$  烷基,

$X_1$  是直接键, 硫,  $>\text{C}=\text{O}$  或  $C_1 - C_{10}$  亚烷基, 前提是如果  $m$  和  $n$  是 0, 则  $X_1$  不是硫,

$X_2$  是  $C_2 - C_6$  亚烷基, 亚环己基, 或间以  $>\text{N}-R_{21}$  的  $C_4 - C_8$  亚烷基, 前提是不能有两个氮原子连在同一个碳原子上,

$a$  是 1,

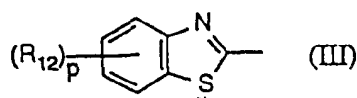
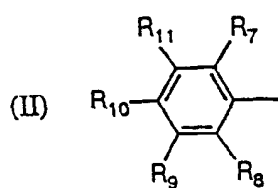
$b$  是 0 或 1,

$m$  和  $n$  各自独立地是 0, 1 或 2, 和

$p$  是 0 或 1.

20. 根据权利要求 17 的盐, 其中:

$R_1$  是  $C_1 - C_{18}$  烷基, 2-羧基-4-甲基环己烯基,  $-\text{COR}_6$  或下式 II 或 III 的基团:



$R_2$  是氢,  
 $R_3$  是氢或  $-COR_6$ ,  
 $R_4$  和  $R_5$  是氢,  
 $R_6$  是羟基,  
 $R_7$  是氢,  
 $R_8$  是氢, 羟基,  $C_1 - C_4$  烷基, 硝基或氯,  
 $R_9$  是氢,  
 $R_{10}$  是氢,  $C_1 - C_4$  烷基或硝基,  
 $R_{11}$  是氢,  
 $R_{17}$  和  $R_{18}$  是氢或甲基,  
 $R_{19}$  是  $C_1 - C_4$  烷基, 羟基或  $C_1 - C_4$  烷氧基,  
 $R_{20}$  是羟基或  $C_1 - C_4$  烷氧基, 和如果  $a$  和  $b$  合起来是 1, 则三个  $R_{20}$  基团一起构成  $N(CH_2CH_2O-)_3$ ,  
 $R_{21}$  是氢,  
 $X_1$  是直接键, 硫,  $>C=O$  或  $C_1 - C_8$  亚烷基, 前提是如果  $m$  和  $n$  是 0, 则  $X_1$  不是硫,  
 $X_2$  是  $C_2 - C_4$  亚烷基或间以  $>N-R_{21}$  的  $C_4 - C_6$  亚烷基, 前提是不能有两个氮原子连在同一个碳原子上,  
 $a$  是 1,  
 $b$  是 0 或 1,  
 $m$  和  $n$  各自独立地是 0 或 1, 和  
 $p$  是 0.

21. 可被腐蚀金属基材的保护方法, 该方法包括将权利要求 1 的涂料组合物用于该基材, 然后将其干燥和/或固化。

22. 权利要求 1 所述的盐或酰胺在用于金属表面的涂料组合物中的缓蚀剂用途。

## 羧酸的氨基硅烷盐和硅烷酰胺缓蚀剂

本发明涉及涂料组合物，该组合物含有一种有机成膜粘合剂，优选一种表面涂料和作为缓蚀剂的羧酸氨基硅烷盐和/或羧酸硅烷酰胺；本发明还涉及它们在保护金属表面的涂料组合物中的用途，以及新的羧酸氨基硅烷盐。

羧酸的及酮羧酸的过渡金属配合物的碱金属、碱土金属、过渡金属、铵和氨盐在含水体系中作为缓蚀剂的用途是已知的，并已有所记载，例如，US - A - 4,909,987，EP - A - 0,412,933，EP - A - 0,496,555, EP-A-0,554,023 或 EP-A-0,619,290。

GB - A - 2,279,344 中描述了用于保护金属表面的涂料组合物中作为缓蚀剂的载体约束的酮羧酸。

US - A - 3,773,607 公开了作为玻璃纤维偶合剂的硅烷酰胺的制备和用途。

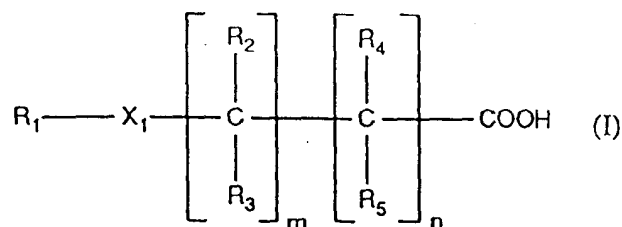
现已发现，羧酸的氨基硅烷盐和/或硅烷酰胺抑制了金属，特别是铁的氧化，同时它们还明显改善了涂料中的涂层与金属的粘附力。因而这些化合物适用于涂料组合物，作为缓蚀剂及粘附促进剂。

本发明提供了下述组合物：

a) 一种有机成膜粘合剂，和

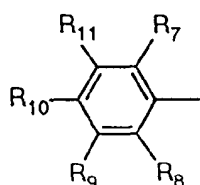
b) 作为缓蚀剂的源自 i) 聚丙烯酸，丙烯酸 - 马来酸共聚物或下式 I 羧酸的，及 ii) 式 V 氨基硅烷的

$\alpha$ ) 至少一种盐和/或  $\beta$ ) 至少一种酰胺

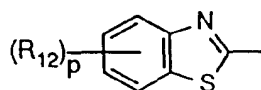


其中, 对 i) 而言:

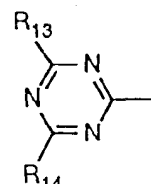
$R_1$  是氢,  $C_1 - C_{25}$  烷基, 间以氧或硫的  $C_2 - C_{25}$  烷基;  $C_2 - C_{24}$  链烯基, 未取代的或为  $C_1 - C_4$  烷基和/或羧基取代的  $C_4 - C_{15}$  环烷基; 未取代的或为  $C_1 - C_4$  烷基和/或羧基取代的  $C_5 - C_{15}$  环烯基,  $C_{13} - C_{26}$  聚环烷基, 未取代的或在苯环上被  $C_1 - C_4$  烷基取代  $C_7 - C_9$  苯基烷基;  $-COR_6$ , 未取代的或被  $C_1 - C_4$  烷基,  $C_1 - C_4$  烷氧基, 卤素或羧基取代的 5 - 或 6 - 元杂环; 未取代的或为  $C_1 - C_4$  烷基,  $C_1 - C_4$  烷氧基, 卤素或羧基取代的苯并稠合 5 - 或 6 - 元杂环; 或者  $R_1$  是式 II, III 或 IV 基团



(II)



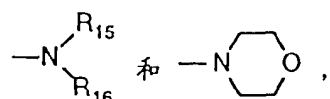
(III)



(IV)

$R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$  和  $R_5$  各自独立地是氢, 羟基,  $C_1 - C_{18}$  烷氧基, 间以氧或硫的  $C_2 - C_{18}$  烷氧基;  $C_1 - C_{25}$  烷基, 间以氧或硫的  $C_2 - C_{25}$  烷基;  $C_2 - C_{24}$  链烯基, 未取代的或为  $C_1 - C_4$  烷基取代的  $C_5 - C_{15}$  环烷基; 未取代的或为  $C_1 - C_4$  烷基取代的  $C_5 - C_{15}$  环烷基; 未取代的或为  $C_1 - C_4$  烷基取代的苯基或萘基; 未取代的或在苯环上为  $C_1 - C_4$  烷基取代的  $C_7 - C_9$  苯烷基; 未取代的或在萘环系上为  $C_1 - C_4$  烷基取代的  $C_{10} - C_{12}$  萘烷基; 或者  $-COR_6$ , 前提条件是: 如果  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$  和  $R_5$  中的一个基团是羟基, 则与同一碳原子相连的另一基团不是羟基; 或  $R_2$  和  $R_3$  或  $R_4$  和  $R_5$  与和它们相连的碳原子一起形成一个未取代的或为  $C_1 - C_4$  烷基取代的  $C_5 - C_{12}$  环亚烷基环,

$R_6$  是羟基,  $C_1 - C_{18}$  烷氧基, 间以氧或硫的  $C_2 - C_{18}$  烷氧基; 或者是



$R_7$ ,  $R_8$ ,  $R_9$ ,  $R_{10}$  和  $R_{11}$  各自独立地是氢, 羟基, 卤素, 硝基, 氰基,  $CF_3$ ,  $-COR_6$ ,  $C_1 - C_{25}$  烷基, 间以氧或硫的  $C_2 - C_{25}$  烷基;  $C_1 - C_{25}$  卤代烷基,  $C_1 - C_{18}$  烷氧基, 间以氧或硫的  $C_2 - C_{18}$  烷氧基,  $C_1 -$

$C_{18}$  烷硫基,  $C_2 - C_{24}$  链烯基, 未取代的或为  $C_1 - C_4$  烷基取代的  $C_5 - C_{15}$  环烷基; 未取代的或为  $C_1 - C_4$  烷基取代的  $C_5 - C_{15}$  环烯基; 未取代的或为  $C_1 - C_4$  烷基取代的苯基或萘基; 未取代的或在苯环上为  $C_1 - C_4$  烷基取代的  $C_7 - C_9$  苯烷基; 未取代的或在萘环系上为  $C_1 - C_4$  烷基取代的  $C_{10} - C_{12}$  萘烷基; 未取代的或为  $C_1 - C_4$  烷基取代的苯氧基或萘氧基; 未取代的或在苯环上为  $C_1 - C_4$  烷基取代的  $C_7 - C_9$  苯基烷氧基; 未取代的或在萘环系上为  $C_1 - C_4$  烷基取代的  $C_{10} - C_{12}$  萘基烷氧基; 或基团  $R_8$  和  $R_9$  或基团  $R_9$  和  $R_{10}$  或基团  $R_{10}$  和  $R_{11}$  或基团  $R_7$  和  $R_{11}$  与和它们相连的碳原子一起形成一个未取代的或是为  $C_1 - C_4$  烷基、卤素或  $C_1 - C_4$  烷氧基取代的苯并环, 前提条件是  $R_7$ ,  $R_8$ ,  $R_9$ ,  $R_{10}$  和  $R_{11}$  中的至少一个基团是氢,

$R_{12}$  是羟基, 卤素, 硝基, 氰基,  $CF_3$ ,  $C_1 - C_{25}$  烷基, 间以氧或硫的  $C_2 - C_{25}$  烷基;  $C_1 - C_{25}$  卤代烷基,  $C_1 - C_{18}$  烷氧基, 间以氧或硫的  $C_2 - C_{18}$  烷氧基;  $C_1 - C_{18}$  烷硫基或  $C_2 - C_{24}$  链烯基,

$R_{13}$  和  $R_{14}$  各自独立地是氢、 $C_1 - C_{25}$  烷基,  $C_1 - C_{18}$  烷氧基或  $-Y-(CH_2)_sCOR_6$ ,

$R_{15}$  和  $R_{16}$  各自独立地是氢,  $C_1 - C_{25}$  烷基, 间以氧或硫的  $C_3 - C_{25}$  烷基;  $C_2 - C_{24}$  链烯基, 未取代的或为  $C_1 - C_4$  烷基取代的  $C_5 - C_{15}$  环烷基; 未取代的或为  $C_1 - C_4$  烷基取代的苯基或萘基,

$X_1$  是一个直接键、氧、硫、 $>C=O$ ,  $C_1 - C_{18}$  亚烷基, 间以氧或硫的  $C_2 - C_{18}$  亚烷基(烷叉);  $C_2 - C_{18}$  亚烯基,  $C_2 - C_{18}$  亚炔基,  $C_2 - C_{20}$  亚烷基(烷叉),  $C_7 - C_{20}$  苯基亚烷基(烷叉)或  $C_5 - C_8$  环亚烷基, 前提条件是, 如果  $m$  和  $n$  是 0, 则  $X_1$  不是氧和硫,

$Y$  是氧或  $>N-R_a$ ,

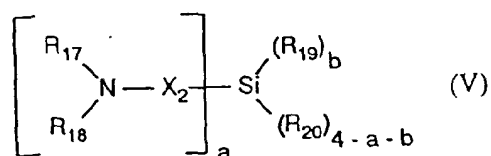
$R_a$  是氢或  $C_1 - C_8$  烷基,

$m$  和  $n$  互相独立地是整数 0 至 10,

$p$  是 0 至 4 的整数,

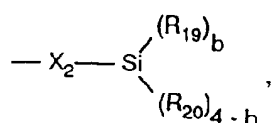
$s$  是 1 至 8 的整数, 和

对 ii) 式 V 的氨基硅烷而言



其中:

$R_{17}$  和  $R_{18}$  各自独立地是氢,  $C_1 - C_{25}$  烷基, 2-羟乙基, 间以氧或硫的  $C_3 - C_{25}$  烷基;  $C_2 - C_{24}$  链烯基或



$R_{19}$  是  $C_1 - C_{25}$  烷基, 间以氧或硫的  $C_2 - C_{25}$  烷基; 羟基,  $C_1 - C_{18}$  烷氧基或  $C_2 - C_{24}$  链烯基,

$R_{20}$  是羟基,  $C_1 - C_{18}$  烷氧基或间以氧或硫的  $C_2 - C_{18}$  烷氧基; 且如果  $a$  和  $b$  加起来为 1, 则三个基团  $R_{20}$  一起构成  $N(CH_2CH_2O-)_3$ ,

$R_{21}$  是氢或  $C_1 - C_8$  烷基,

$X_2$  是  $C_1 - C_{18}$  亚烷基,  $C_2 - C_{20}$  亚烷基(烷叉),  $C_7 - C_{20}$  苯基亚烷基(烷叉),  $C_5 - C_8$  环亚烷基, 未取代的或被  $C_1 - C_4$  烷基取代的亚苯基或亚萘基; 或者是间以氧、硫或  $N-R_{21}$  的  $C_4 - C_{18}$  亚烷基, 前提条件是\*\*不能有两个氮原子连在同一个碳原子上,

$a$  是 1 或 2, 和

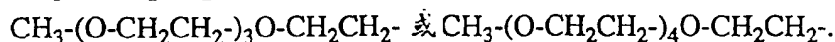
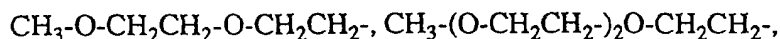
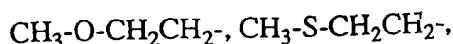
$b$  是 0, 1 或 2.

最多有 25 个碳原子的烷基是如下的支链或无支链基团, 例如甲基, 乙基, 丙基, 异丙基, 正丁基, 仲丁基, 异丁基, 叔丁基, 2-乙基丁基, 正戊基, 异戊基, 1-甲基戊基, 1, 3-二甲丁基, 正己基, 1-甲基己基, 正庚基, 异庚基, 1, 1, 3, 3-四甲丁基, 1-甲基庚基, 3-甲基庚基, 正辛基, 2-乙基己基, 1, 1, 3-三甲己基, 1, 1, 3, 3-四甲戊基, 壬基, 癸基, 十一烷基, 1-甲基十一烷基, 十二烷基, 1, 1, 3, 3, 5, 5-六甲己基, 十三烷基, 十四烷基, 十五烷基, 十六烷基, 十七烷基, 十八烷基, 十二烷基或二

十二烷基。R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub>, R<sub>8</sub>, R<sub>9</sub>, R<sub>10</sub>, R<sub>11</sub>, R<sub>12</sub>, R<sub>13</sub>, R<sub>14</sub>, R<sub>15</sub>, R<sub>16</sub>, R<sub>17</sub>, R<sub>18</sub>, R<sub>19</sub>之一优选如 C<sub>1</sub> - C<sub>22</sub> 烷基, 特别是 C<sub>1</sub> - C<sub>20</sub> 烷基, 如 C<sub>1</sub> - C<sub>18</sub> 烷基。特别优选的 R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub>, R<sub>8</sub>, R<sub>9</sub>, R<sub>10</sub>, R<sub>11</sub>, R<sub>12</sub>, R<sub>13</sub>, R<sub>14</sub>, R<sub>15</sub>, R<sub>16</sub>, R<sub>17</sub>, R<sub>18</sub> 和 R<sub>19</sub> 是例如 C<sub>1</sub> - C<sub>16</sub> 烷基, 尤其是 C<sub>1</sub> - C<sub>12</sub> 烷基, 如 C<sub>1</sub> - C<sub>8</sub> 烷基。同样特别优选的 R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub>, R<sub>8</sub>, R<sub>9</sub>, R<sub>10</sub>, R<sub>11</sub>, R<sub>12</sub>, R<sub>13</sub>, R<sub>14</sub>, R<sub>15</sub>, R<sub>16</sub>, R<sub>17</sub>, R<sub>18</sub>, R<sub>19</sub> 和 R<sub>21</sub> 是例如 C<sub>1</sub> - C<sub>6</sub> 烷基, 尤其是 C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub> 烷基, 如甲基或乙基。

间以氧或硫的 2 至 25 碳烷基可被间断一次多次, 例如 CH<sub>3</sub> - O - CH<sub>2</sub> -, CH<sub>3</sub> - S - CH<sub>2</sub> -, CH<sub>3</sub> - O - CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> - O - CH<sub>2</sub> -, CH<sub>3</sub> - (O - CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> -)<sub>2</sub>O - CH<sub>2</sub> -, CH<sub>3</sub> - (O - CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> -)<sub>3</sub>O - CH<sub>2</sub> - 或 CH<sub>3</sub> - (O - CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> -)<sub>4</sub>O - CH<sub>2</sub> -。特别优选的 R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>7</sub>, R<sub>8</sub>, R<sub>9</sub>, R<sub>10</sub>, R<sub>11</sub>, R<sub>12</sub> 和 R<sub>19</sub> 是例如, 间以氧或硫的 C<sub>2</sub> - C<sub>18</sub> 烷基, 尤其是间以氧的 C<sub>4</sub> - C<sub>18</sub> 烷基, 如间以氧的 C<sub>4</sub> - C<sub>12</sub> 烷基。

间以氧或硫的 3 至 25 碳烷基可被间断一次或数次, 例如:



优选的 R<sub>15</sub>, R<sub>16</sub>, R<sub>17</sub> 和 R<sub>18</sub> 是其中与氮原子相连的碳原子不同时连到另外的氧原子或硫原子的那些基团。特别优选的 R<sub>15</sub>, R<sub>16</sub>, R<sub>17</sub> 和 R<sub>18</sub> 是例如间以氧或硫 C<sub>3</sub> - C<sub>18</sub> 烷基, 尤其是间以氧原子的 C<sub>3</sub> - C<sub>18</sub> 烷基, 如间以氧的 C<sub>3</sub> - C<sub>12</sub> 烷基。

有 2 至 24 个碳原子的链烯基是如下的支链或无支链基团, 例如: 乙烯基、丙烯基、2-丁烯基、3-丁烯基, 异丁烯基, 正-2, 4-戊二烯基, 3-甲基-2-丁烯基, 正-2-辛烯基, 正-2-十二烯基, 异十二烯基, 油基, 正-2-十八烯基或正-4-十八烯基。特别优选的 R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>7</sub>, R<sub>8</sub>, R<sub>9</sub>, R<sub>10</sub>, R<sub>11</sub>, R<sub>12</sub>, R<sub>15</sub>,

$R_{16}$ ,  $R_{17}$ ,  $R_{18}$  和  $R_{19}$  是含有 3 - 18 个碳原子的链烯基, 特别是含有 3 - 12 个碳原子, 如 3 - 10 个碳原子的链烯基。

未取代的或被  $C_1 - C_4$  烷基和/或羧基取代的, 且优选含有 1 - 3 个, 特别是 1 或 2 个支链或无支链烷基和/或 1 或 2 个羧基的  $C_4 - C_{15}$  环烷基, 尤其是  $C_5 - C_{15}$  环烷基是例如: 环戊基, 甲基环戊基, 二甲基环戊基, 环己基, 2 - 羧基环己基, 3 - 羧基环己基, 甲基环己基, 二甲基环己基, 三甲基环己基, 叔丁基环己基, 环庚基, 环辛基或环十二烷基。优选的  $R_1$  是, 例如存在于环烷酸中的  $C_4 - C_{12}$  环烷基 [J.Buckingham, Dictionary of Organic Compounds, 第 4 卷, 第 4152 页, 第五版 (1982)]。特别优选的  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$ ,  $R_5$ ,  $R_7$ ,  $R_8$ ,  $R_9$ ,  $R_{10}$ ,  $R_{11}$ ,  $R_{15}$  和  $R_{16}$  是  $C_5 - C_{12}$  环烷基, 尤其是  $C_5 - C_8$  环烷基, 如环己基。

未被取代的或被  $C_1 - C_4$  烷基和/或羧基取代的, 且优选含有 1 - 3 个, 特别是 1 或 2 个支链或无支链烷基和/或 1 或 2 个羧基的  $C_5 - C_{15}$  环烯基是, 例如环戊烯基, 甲基环戊烯基, 二甲基环戊烯基, 环己烯基, 2 - 羧基环己烯基, 3 - 羧基环己烯基, 2 - 羧基 - 4 - 甲基环己烯基, 甲基环己烯基, 二甲基环己烯基, 三甲基环己烯基, 叔丁基环己烯基, 环庚烯基, 环辛烯基或环十二烯基。优选  $C_5 - C_{12}$  环烯基, 特别是  $C_5 - C_8$  环链烯基, 如: 环己烯基。

$C_{13} - C_{26}$  多环烷基是例如存在于环烷酸中的  $C_{13} - C_{26}$  环烷基 [J.Buckingham, Dictionary of Organic Compounds, 第四卷, 第 4152 页, 第五版 (1982)]。

未被取代的或在苯基上被  $C_1 - C_4$  烷基取代的, 且优选含有 1 - 3 个, 特别是 1 或 2 个, 支链或无支链烷基的  $C_7 - C_9$  苯烷基是, 例如苯基,  $\alpha$  - 甲基苄基,  $\alpha$ ,  $\alpha$  - 二甲基苄基, 2 - 苯乙基, 2 - 甲基苄基, 3 - 甲基苄基, 4 - 甲基苄基, 2, 4 - 二甲基苄基, 2, 6 - 二甲基苄基或 4 - 叔丁基苄基。苄基是优选。

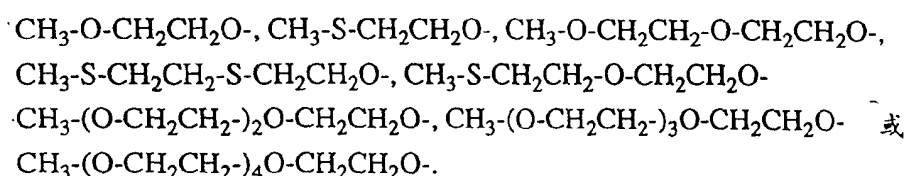
未被取代的或被  $C_1 - C_4$  烷基,  $C_1 - C_4$  烷氧基, 卤素或羧基, 且优选含有 1 - 3 个, 特别是 1 或 2 个支链或无支链烷基或烷氧基, 和优选含有 1 - 3 个, 特别是 1 或 2 个选自氮、氧和硫的杂原子的 5 元或 6

元杂环基是, 例如: 噻吩基, 2-甲基噻吩基, 3-氯噻吩基, 3-甲氧基噻吩基, 四氢呋喃基, 呋喃基, 吡咯烷基, 1-甲基吡咯烷基, 吡咯基, 噻唑基, 异噻唑基, 咪唑基, 羧基咪唑基, 三唑基, 四唑基, 噁唑基, 异噁唑基, 吡啶基, 哌啶基, 吗啉基, 吡嗪基, 羧甲基吡嗪基, 哌嗪基, 三嗪基或 2, 6-二甲氧基三嗪酮基。

未被取代的或被  $C_1 - C_4$  烷基,  $C_1 - C_4$  烷氧基, 卤素或羧基取代的, 且苯并稠合的五元或六元杂环优选含有 1 - 3 个, 特别是 1 或 2 个支链或无支链烷基或烷氧基, 并优选含有 1 - 3 个, 特别是 1 或 2 个选自氮、氧和硫的杂原子, 例如: 苯并噻唑基, 5-氯苯并噻唑基, 5-甲氧基苯并噻唑基, 5-甲基苯并噻唑基, 苯并咪唑基, 苯并噁唑基, 苯并异噻唑基或苯并噻吩基。

最多含有 18 个碳原子的烷氧基是如下的支链或无支链基团, 例如: 甲氧基, 乙氧基, 丙氧基, 异丙氧基, 正丁氧基, 异丁氧基, 戊氧基, 异戊氧基, 己氧基, 庚氧基, 辛氧基, 癸氧基, 十四烷氧基, 十六烷氧基或十八烷氧基。优选的  $C_1 - C_{12}$  烷氧基, 特别是  $C_1 - C_{10}$  烷氧基, 如  $C_1 - C_8$  烷氧基。特别优选的  $R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8, R_9, R_{11}, R_{12}, R_{13}, R_{14}, R_{19}$  和  $R_{20}$  是  $C_1 - C_6$  烷氧基, 特别是  $C_1 - C_4$  烷氧基, 如甲氧基或乙氧基。

间以氧或硫的  $C_2 - C_{18}$  烷氧基是例如:



为  $C_1 - C_4$  烷基取代、优选含有 1 - 3 个, 特别是 1 或 2 个烷基的苯基或萘基是例如: 邻-, 间-或对-甲基苯基, 2, 3-二甲基苯基, 2, 4-二甲基苯基, 2, 5-二甲基苯基, 2, 6-二甲苯基, 3, 4-二甲苯基, 3, 5-二甲苯基, 2-甲基-6-乙苯基, 4-叔丁苯基, 2-乙苯基, 2, 6-二乙苯基, 1-甲萘基, 2-甲萘基, 4-甲萘基, 1, 6-二甲萘基或 4-叔丁萘基。

在萘环上未被取代的或被  $C_1 - C_4$  烷基取代的, 且优选含有 1 - 3

个, 优选 1 或 2 个支链或无支链烷基的  $C_{10} - C_{12}$  萘烷基是例如: 萘甲基,  $\alpha$ -萘甲基甲基,  $\alpha$ ,  $\alpha$ -二甲萘基甲基, 萘乙基, 2-甲基-1-萘甲基, 3-甲基-1-萘甲基, 4-甲基-1-萘甲基, 2, 4-二甲基-1-萘甲基, 2, 6-二甲基-1-萘甲基或 4-叔丁基-1-萘甲基。

未被取代的或  $C_1 - C_4$  烷基取代的  $C_5 - C_{12}$  环烷基, 且其优选含有 1 - 3 个, 特别是 1 或 2 个支链或无支链烷基的例子有: 亚环戊烷基, 甲基亚环戊烷基, 二甲基亚环戊烷基, 亚环己基, 甲基亚环己基, 二甲基亚环己基, 三甲基亚环己基, 叔丁基亚环己基, 亚环庚基, 亚环辛基, 亚环癸基或亚环十二烷基。优选亚环己基和叔丁基亚环己基。

卤素是氯、溴或碘, 优选氯。

最多可含 25 个碳原子的卤代烷基是支链或无支链的基团, 例如: 氯甲基、氯乙基、氯丙基、氯丁基或 3-氯-1-丁基。优选的  $R_7$ ,  $R_8$ ,  $R_9$ ,  $R_{10}$ ,  $R_{11}$  和  $R_{12}$  的例子有  $C_1 - C_{18}$  卤代烷基, 特别是  $C_1 - C_{12}$  卤代烷基, 如  $C_1 - C_8$  卤代烷基。

最多可含 18 个碳原子的烷硫基是支链或无支链的基团, 例如, 甲硫基, 乙硫基、丙硫基、异丙硫基、正丁硫基、异丁硫基、戊硫基、异戊硫基、己硫基、庚硫基、辛硫基、癸硫基、十四烷硫基, 十六烷硫基或十八烷硫基。优选的烷硫基含有 1 - 12 个碳原子, 特别是含有 1 - 8 个碳原子, 如 1 - 6 个碳原子的烷硫基。

优选含有 1 - 3 个, 特别是 1 或 2 个烷基的  $C_1 - C_4$  烷基取代的苯氧基是例如: 邻-, 间-或对-甲苯氧基, 2, 3-二甲苯氧基, 2, 4-二甲苯氧基, 2, 5-二甲苯氧基, 2, 6-二甲苯氧基, 3, 4-二甲苯氧基, 3, 5-二甲苯氧基, 2-甲基-6-乙苯氧基, 4-叔丁基苯氧基, 2-乙基苯氧基, 2, 6-二乙基苯氧基, 1-甲基萘氧基, 2-甲萘氧基, 4-甲萘氧基, 1, 6-二甲萘氧基或 4-叔丁基萘氧基。

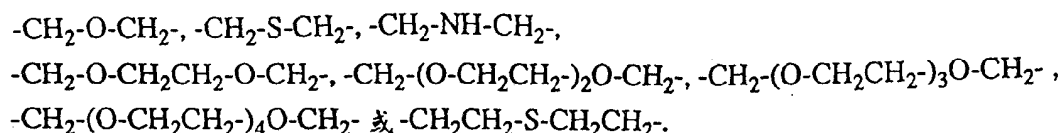
未被取代的或在苯环上为  $C_1 - C_4$  烷基取代, 且优选含有 1 - 3 个, 特别是 1 或 2 个支链或无支链烷基的  $C_7 - C_9$  苯氧基是例如: 苄氧基、2-苄基乙氧基、2-甲基苄氧基、3-甲基苄氧基、4-甲基苄氧基、

2, 4 - 二甲基苄氧基、2, 6 - 二甲基苄氧基或4 - 叔丁基苄氧基。苄氧基是优选的。

未被取代的或在萘环上为  $C_1 - C_4$  烷基取代的, 且优选含有 1 - 3 个, 特别 1 或 2 个支链或无支链烷基的  $C_{10} - C_{12}$  萘基烷氧基的例子有: 萘基甲氧基, 萘基乙氧基, 2 - 甲基 - 1 - 萘基甲氧基, 3 - 甲基 - 1 - 萘基甲氧基, 4 - 甲基 - 1 - 萘基甲氧基, 2, 4 - 二甲基 - 1 - 萘基甲氧基, 2, 6 - 二甲基 - 1 - 萘基甲氧基或 4 - 叔丁基 - 1 - 萘基甲氧基。

$C_1 - C_{18}$  亚烷基是支链或无支链的基团, 例如: 亚甲基, 亚乙基, 亚丙基, 四亚甲基, 五亚甲基, 六亚甲基, 七亚甲基, 八亚甲基, 十亚甲基, 十二亚甲基或十八亚甲基, 优选的  $X_1$  是, 例如:  $C_1 - C_{12}$  亚烷基, 特别是  $C_1 - C_{10}$  亚烷基, 如  $C_1 - C_8$  亚烷基。优选的  $X_2$  的例子有:  $C_2 - C_{12}$  亚烷基, 特别是  $C_2 - C_{10}$  亚烷基, 如  $C_2 - C_8$  亚烷基。特别优选的  $X_2$  实例是  $C_2 - C_6$  亚烷基, 尤其是  $C_2 - C_4$  亚烷基, 如亚丙基。

间以氧或硫的  $C_2 - C_{18}$  亚烷基可被间隔一次或数次, 例如:



优选的  $X_1$  例子如: 间以氧的  $C_2 - C_{18}$  亚烷基, 特别是间以氧的  $C_4 - C_{18}$  亚烷基, 如间以氧的  $C_4 - C_{12}$  亚烷基。

间以氧, 硫或  $>N - R_{21}$  的  $C_4 - C_{18}$  亚烷基可被间隔一次或数次, 其例子有:  $-CH_2CH_2-NH-CH_2CH_2-$ ,  $-CH_2CH_2-N(CH_3)-CH_2CH_2-$ ,  $-CH_2CH_2-NH-CH_2CH_2CH_2-$ ,  $-CH_2CH_2-S-CH_2CH_2-$ ,  $-CH_2CH_2-O-CH_2CH_2-O-CH_2CH_2-$ ,  $-CH_2CH_2NH-CH_2CH_2-NH-CH_2CH_2CH_2-$ ,  $-CH_2CH_2-(O-CH_2CH_2)_2O-CH_2CH_2-$ ,  $-CH_2CH_2-(O-CH_2CH_2)_3O-CH_2CH_2-$  或  $-CH_2CH_2-(O-CH_2CH_2)_4O-CH_2CH_2-$ 。

优选的  $X_2$  例子有: 间以氧, 硫或  $>N - R_{21}$  的  $C_4 - C_{12}$  亚烷基, 特别是间以  $>N - R_{21}$  的  $C_4 - C_{12}$  亚烷基, 如间以  $>N - H$  的  $C_4 - C_{12}$  亚烷基。

$C_2 - C_{18}$  亚烯基的例子有 1, 2 - 亚乙烯基, 甲基 - 1, 2 - 亚乙

烯基, 辛烯基-1, 2-亚乙基或十二烯基-1, 2-亚乙基。优选的  $C_2 - C_{12}$  的例子是  $C_2 - C_8$  亚烯基。特别优选的  $X_1$  是  $C_2 - C_4$  亚烯基, 特别是 1, 2-亚乙基。

$C_2 - C_{18}$  亚炔基的例子有:  $-C\equiv C-$ , 1, 3-亚丙炔-2-基( $-C\equiv C-CH_2-$ ), 1, 4-亚丁炔-2-基( $-CH_2-C\equiv C-CH_2-$ ), 2-亚戊炔基, 2-亚己炔基, 3-亚己炔基, 3-亚庚炔基, 2-亚癸炔基, 4-亚癸炔基或 8-亚十八炔基。优选的  $X_1$  是  $C_2 - C_{12}$  亚炔基, 特别是  $C_2 - C_8$  亚炔基, 如: 2-亚丁炔基。

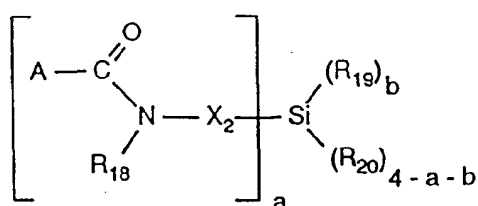
含有 2 - 20 个碳原子的亚烷基(烷叉)例子有: 亚乙基, 亚丙基, 亚丁基, 亚戊基, 4-甲基亚戊基, 亚庚基, 亚壬基, 亚十三烷基, 亚十九烷基, 1-甲基亚乙基, 1-乙基亚丙基或 1-乙基亚戊基。优选的  $X_1$  和  $X_2$  的例子有 2 - 16 碳亚烷基(烷叉), 特别是 2 - 12 碳亚烷基, 如 2 - 8 碳亚烷基。

含有 7 - 20 个碳原子的苯基亚烷基(亚烷基为烷叉)例子有: 亚苯基, 2-苯基亚乙基或 1-苯基-2-亚己基。优选的  $X_1$  和  $X_2$  是, 例如: 含有 7 - 16 个碳原子的苯基亚烷基, 特别是含 7 - 12 个碳原子, 如含 7 - 9 个碳原子的苯基亚烷基。

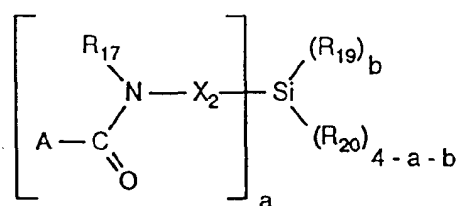
$C_5 - C_8$  亚环烷基是具有两个自由价的饱和烃基, 且至少一个环单元是, 例如: 亚环戊基, 亚环己基, 亚环庚基或亚环辛基。亚环己基是优选的。

未被取代的或  $C_1 - C_4$  烷基取代的亚苯基或亚萘基的例子如: 1,2-, 1,3-, 1,4-亚苯基, 1,2-, 1,3-, 1,4-, 1,6-, 1,7-, 2,6-或 2,7-亚萘基。1, 4-亚苯基是优选的。

新的组分( $\beta$ )是指下式 VIa 或 VIb 酰胺:

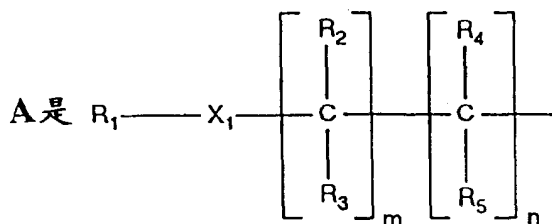


(VIa)



(VIb)

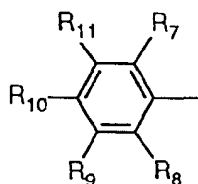
其中



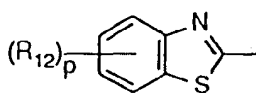
或者是，例如聚丙烯酸的聚合部分。

特别值得一提的涂料组合物中含有源自 i) 聚丙烯酸，丙烯酸 - 马来酸共聚物或式 I 羧酸和 ii) 式 V 氨基硅烷的盐和/或酰胺作为组分 (b)，其中：

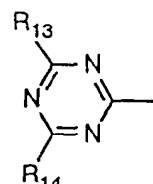
$R_1$  是  $C_1 - C_{25}$  烷基，间以氧或硫的  $C_2 - C_{18}$  烷基； $C_2 - C_{18}$  链烯基，未被取代的或是被  $C_1 - C_4$  烷基和/或羧基取代的  $C_5 - C_{12}$  环烷基；未被取代的或是被  $C_1 - C_4$  烷基和/或羧基取代的  $C_5 - C_{12}$  环烯基； $C_{13} - C_{26}$  多环烷基； $C_7 - C_9$  苯基烷基， $-COR_6$  或下式 II，III 或 IV 的基团：



(II)



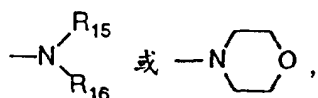
(III)



(IV)

$R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$  和  $R_5$  各自独立地是氢、羟基、 $C_1 - C_{12}$  烷氧基，间以氧或硫的  $C_2 - C_{12}$  烷氧基； $C_1 - C_{18}$  烷基，间以氧或硫的  $C_2 - C_{18}$  烷基； $C_2 - C_{18}$  链烯基， $C_5 - C_{12}$  环烷基， $C_5 - C_{12}$  环烯基，苯基，萘基， $C_7 - C_9$  苯烷基， $C_{10} - C_{12}$  萘烷基或  $-COR_6$ ，前提是如果  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$  和  $R_5$  中的一个羟基，则与同一碳原子相连的另一基团不是羟基；或  $R_2$  和  $R_3$ ，或  $R_4$  和  $R_5$  与和它们相连的碳原子一起形成一个  $C_5 - C_{10}$  亚环烷基环，

$R_6$  是羟基， $C_1 - C_{12}$  烷氧基，间以氧或硫的  $C_2 - C_{12}$  烷氧基；或



$R_7$ ,  $R_8$ ,  $R_9$ ,  $R_{10}$  和  $R_{11}$  各自独立地是氢、羟基、卤素、硝基、氰基、 $CF_3$ ,  $-COR_6$ ,  $C_1 - C_{18}$  烷基, 间以氧或硫的  $C_2 - C_{18}$  烷基;  $C_1 - C_{18}$  卤代烷基,  $C_1 - C_{12}$  烷氧基, 间以氧或硫的  $C_2 - C_{12}$  烷氧基;  $C_1 - C_{12}$  烷硫基,  $C_2 - C_{18}$  链烯基,  $C_5 - C_{12}$  环烷基,  $C_5 - C_{12}$  环烯基, 苯基, 萘基,  $C_7 - C_9$  苯基烷基,  $C_{10} - C_{12}$  萘烷基, 苯氧基, 萘氧基,  $C_7 - C_9$  苯基烷氧基或  $C_{10} - C_{12}$  萘基烷氧基; 或  $R_8$  和  $R_9$ , 或  $R_9$  和  $R_{10}$ , 或  $R_{10}$  和  $R_{11}$  或  $R_7$  和  $R_{11}$  与和它们相连的碳原子一起形成一个苯并环, 前提条件是  $R_7$ ,  $R_8$ ,  $R_9$ ,  $R_{10}$  和  $R_{11}$  中的至少一个基团是氢。

$R_{12}$  是羟基, 氯, 硝基, 氰基,  $CF_3$ ,  $C_1 - C_{18}$  烷基, 间以氧或硫的  $C_2 - C_{18}$  烷基;  $C_1 - C_{18}$  卤代烷基,  $C_1 - C_{12}$  烷氧基, 间以氧或硫的  $C_2 - C_{12}$  烷氧基,  $C_1 - C_{12}$  烷硫基或  $C_2 - C_{18}$  链烯基,

$R_{13}$  和  $R_{14}$  各自独立地是氢,  $C_1 - C_{18}$  烷基,  $C_1 - C_{12}$  烷氧基或  $-Y - (CH_2)_sCOR_6$ ,

$R_{15}$  和  $R_{16}$  各自独立地是氢,  $C_1 - C_{18}$  烷基,  $C_3 - C_{18}$  烷基, 其间以氧或硫;  $C_2 - C_{18}$  链烯基,  $C_5 - C_{12}$  环烷基, 苯基或萘基,

$R_{17}$  和  $R_{18}$  各自独立地是氢,  $C_1 - C_{18}$  烷基, 间以氧或硫的  $C_3 - C_{18}$  烷基; 或者是  $C_2 - C_{18}$  链烯基,

$R_{19}$  是  $C_1 - C_{18}$  烷基,  $C_2 - C_{18}$  烷基, 其间以氧或硫; 羟基,  $C_1 - C_{12}$  烷氧基或  $C_2 - C_{18}$  链烯基,

$R_{20}$  是羟基,  $C_1 - C_{12}$  烷氧基或  $C_2 - C_{12}$  烷氧基, 其间以氧或硫, 且如果  $a$  和  $b$  合起来为 1, 则三个  $R_{20}$  基团合起来是  $N(CH_2CH_2O -)_3$ ,

$R_{21}$  是氢或  $C_1 - C_6$  烷基,

$X_1$  是直接键, 氧, 硫,  $>C = O$ ,  $C_1 - C_{12}$  亚烷基, 间以氧或硫的  $C_2 - C_{12}$  亚烷基;  $C_2 - C_{12}$  亚烯基,  $C_2 - C_{12}$  亚炔基,  $C_2 - C_{16}$  亚烷基 (烷叉),  $C_7 - C_{16}$  苯基亚烷基 (其中的亚烷基为烷叉) 或  $C_5 - C_8$  亚环烷基, 前提条件是: 若  $m$  和  $n$  是 0,  $X_1$  不是氧和硫,

$X_2$  是  $C_2 - C_{12}$  亚烷基,  $C_2 - C_{16}$  亚烷基 (烷叉),  $C_7 - C_{16}$  苯亚烷基 (其中亚烷基部分是烷叉),  $C_5 - C_8$  亚环烷基, 亚苯基, 亚萘基, 或间以氧, 硫或  $>N - R_{21}$  的  $C_4 - C_{12}$  亚烷基, 前提条件是不能有两个氮原子连在同一个碳原子上,

Y 是氧或  $N - R_a$

$R_a$  是氢或  $C_1 - C_6$  烷基,

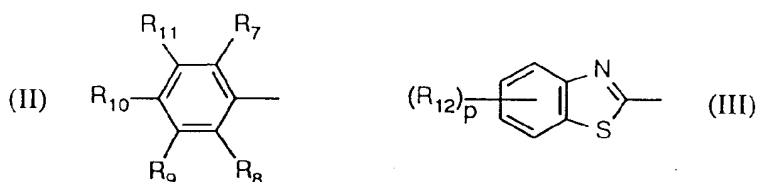
m 和 n 各自独立地是 0 至 8 的整数,

p 是 0 至 2 的整数, 和

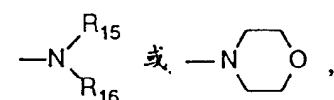
s 是 1 至 6 的整数。

令人感兴趣的是含有源自 i) 聚丙烯酸, 丙烯酸-马来酸共聚物或式 I 羧酸, 和 ii) 式 V 氨基硅烷的盐和/或酰胺作为组分 (b) 的那些涂料组合物, 其中:

$R_1$  是  $C_1 - C_{25}$  烷基, 间以氧的  $C_2 - C_{12}$  烷基;  $C_2 - C_{18}$  链烯基,  $C_5 - C_{12}$  环烷基, 未被取代的或被  $C_1 - C_4$  烷基和/或羧基取代的  $C_5 - C_{12}$  环烯基;  $C_7 - C_9$  苯烷基,  $-COR_6$  或式 II 或式 III 基团:



$R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$  和  $R_5$  各自独立地是氢,  $C_1 - C_8$  烷氧基,  $C_1 - C_{18}$  烷基, 间以氧的  $C_2 - C_{12}$  烷基;  $C_2 - C_{12}$  链烯基,  $C_5 - C_8$  环烷基,  $C_5 - C_8$  环烯基, 苯基, 萘基, 苄基或  $-COR_6$ , 或  $R_2$  和  $R_3$ , 或  $R_4$  和  $R_5$  与和它们相连的碳原子一起形成一个  $C_5 - C_7$  亚环烷基环,

$R_6$  是羟基,  $C_1 - C_{12}$  烷氧基, 间以氧或硫的  $C_2 - C_{12}$  烷氧基; 或者是 ,

$R_7$ ,  $R_8$ ,  $R_9$ ,  $R_{10}$  和  $R_{11}$  各自独立地是氢、羟基, 氯, 硝基,  $-COR_6$ ,  $C_1 - C_{12}$  烷基, 间以氧的  $C_2 - C_{12}$  烷基;  $C_1 - C_8$  烷氧基,  $C_1 - C_8$  烷硫基,  $C_2 - C_{12}$  链烯基,  $C_5 - C_8$  环烷基,  $C_5 - C_8$  环烯基, 苯基, 萘基, 苄基, 苯氧基, 萘氧基或苄氧基; 或  $R_9$  和  $R_{10}$ , 或  $R_{10}$  和  $R_{11}$  与和它们相连的碳原子一起形成一个苯并环, 前提条件是  $R_7$ ,  $R_8$ ,  $R_9$ ,  $R_{10}$  和  $R_{11}$  中的至少一个是氢,

$R_{12}$  是羟基, 氯,  $C_1 - C_{12}$  烷基,  $C_1 - C_{12}$  烷氧基, 间以氧的  $C_2 - C_{12}$  烷氧基,

$R_{15}$  和  $R_{16}$  各自独立地是氢,  $C_1 - C_{12}$  烷基,  $C_2 - C_{12}$  链烯基,  $C_5 - C_7$  环烷基, 苯基或萘基,

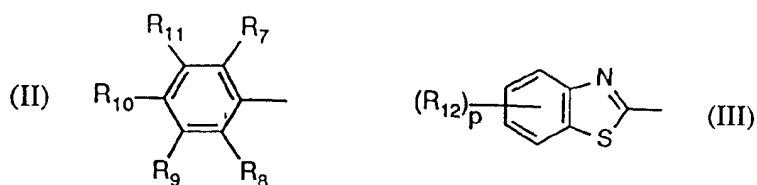
$X_1$  是直接键, 硫,  $>C=O$ ,  $C_1 - C_{12}$  亚烷基, 间以氧的  $C_2 - C_{12}$  亚烷基;  $C_2 - C_{12}$  亚烯基或  $C_5 - C_8$  亚环烷基, 前提条件是如果  $m$  和  $n$  是 0, 则  $X_1$  不是硫,

$m$  和  $n$  各自独立地是 0 至 8 的整数, 和

$p$  是 0 至 2 的整数。

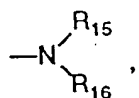
优选那些含有源自 i) 聚丙烯酸, 丙烯酸-马来酸共聚物或式 I 羧酸和 ii) 式 V 氨基硅烷的盐和/或酰胺作为组分 (b) 的涂料组合物,

其中  $R_1$  是  $C_1 - C_{25}$  烷基,  $C_2 - C_{18}$  链烯基,  $C_5 - C_8$  环烷基, 未被取代的或被  $C_1 - C_4$  烷基和/或羧基取代的  $C_5 - C_8$  环烯基; 苄基,  $-COR_6$  或式 II 或 III 基团,



$R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$  和  $R_5$  各自独立地是氢,  $C_1 - C_{12}$  烷基,  $C_2 - C_{12}$  链烯基, 环己基, 苯基, 萘基, 苄基或  $-COR_6$ ,

$R_6$  是羟基,  $C_1 - C_8$  烷氧基或



$R_7$  是氢, 氯或  $C_1 - C_4$  烷基,

$R_8$  是氢, 羟基,  $C_1 - C_4$  烷基, 硝基或氯,

$R_9$  是氢或  $C_1 - C_4$  烷基,

$R_{10}$  是氢,  $C_1 - C_4$  烷基, 硝基, 氯或  $-COR_6$ ,

$R_{11}$  是氢或  $C_1 - C_4$  烷基,

$R_{12}$  是氯,  $C_1 - C_8$  烷基或  $C_1 - C_8$  烷氧基,

$R_{15}$  和  $R_{16}$  各自独立地是氢或  $C_1 - C_4$  烷基,

$X_1$  是直接键, 硫,  $>C=O$  或  $C_1 - C_{10}$  亚烷基, 前提是如果  $m$  和

$n$  是 0, 则  $X_1$  不是硫,

$m$  和  $n$  各自独立地是 0 至 4 的整数, 和

$p$  是 1.

其它的优选涂料组合物是那些含有源自 i) 聚丙烯酸, 丙烯酸-马来酸共聚物或式 I 羧酸, 及 ii) 式 V 氨基硅烷的盐和/或酰胺作为组分 (b) 的组合物, 其中:

$R_{17}$  和  $R_{18}$  各自独立地是氢,  $C_1 - C_{12}$  烷基, 间以氧的  $C_3 - C_{12}$  烷基; 或  $C_2 - C_{12}$  链烯基,

$R_{19}$  是  $C_1 - C_{12}$  烷基, 间以氧的  $C_3 - C_{12}$  烷基, 羟基,  $C_1 - C_{10}$  烷氧基或  $C_2 - C_{12}$  链烯基,

$R_{20}$  是羟基,  $C_1 - C_{10}$  烷氧基或间以氧的  $C_2 - C_{10}$  烷氧基; 且如果  $a$  与  $b$  合起来为 1, 则 3 个  $R_{20}$  基团一起构成  $N(CH_2CH_2O-)_3$ ,

$R_{21}$  是氢或  $C_1 - C_4$  烷基,

$X_2$  是  $C_2 - C_{10}$  亚烷基,  $C_2 - C_{12}$  亚烷基 (烷叉),  $C_5 - C_8$  亚环烷基, 亚苯基或间以  $>N - R_{21}$  的  $C_4 - C_{12}$  亚烷基, 前提是不能有两个氮原子连在同一个碳原子上。

那些含有源自 i) 聚丙烯酸, 丙烯酸-马来酸共聚物或式 I 羧酸, 及 ii) 式 V 氨基硅烷的盐和/或酰胺作为组分 (b) 的涂料组合物也是令人感兴趣的, 其中:

$R_{17}$  和  $R_{18}$  各自独立地是氢或  $C_1 - C_8$  烷基,

$R_{19}$  是  $C_1 - C_{18}$  烷基, 羟基,  $C_1 - C_8$  烷氧基或  $C_2 - C_8$  链烯基,

$R_{20}$  是羟基或  $C_1 - C_8$  烷氧基; 和如果  $a$  和  $b$  合起来是 1, 则三个  $R_{20}$  基团一起构成  $N(CH_2CH_2O-)_3$ ,

$R_{21}$  是氢或  $C_1 - C_4$  烷基,

$X_2$  是  $C_2 - C_6$  亚烷基,  $C_5 - C_8$  亚环烷基, 亚苯基, 或间以  $>N - R_{21}$  的  $C_4 - C_8$  亚烷基, 前提是不能有两个氮原子连在同一个碳原子上,

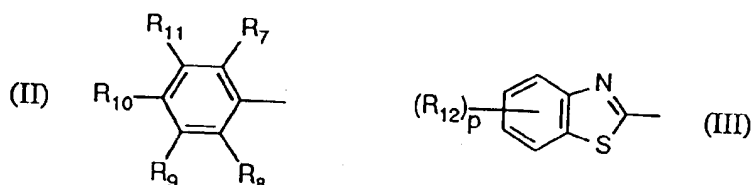
$a$  是 1, 和

$b$  是 0 或 1.

特别令人感兴趣的是那些含有源自 i) 聚丙烯酸, 丙烯酸-马来酸共聚物或式 I 羧酸, 及 ii) 式 V 氨基硅烷的盐和/或酰胺作为组分 (b) 的涂

料组合物，其中：

$R_1$  是  $C_1 - C_{25}$  烷基， $C_2 - C_{16}$  链烯基，2-羧基-4-甲基环己烯基，环己基，苄基， $-COR_6$  或下式 II 或 III 的基团：



$R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$  和  $R_5$  各自独立地是氢， $C_1 - C_8$  烷基，苯基，苄基或  $-COR_6$ ,

$R_6$  是羟基， $C_1 - C_4$  烷氧基或  $-N \begin{smallmatrix} R_{15} \\ R_{16} \end{smallmatrix}$ .

$R_7$  是氢或  $C_1 - C_4$  烷基，

$R_8$  是氢，羟基， $C_1 - C_4$  烷基，硝基或氯，

$R_9$  是氢或  $C_1 - C_4$  烷基，

$R_{10}$  是氢， $C_1 - C_4$  烷基，硝基，氯或  $-COR_6$ ,

$R_{11}$  是氢或  $C_1 - C_4$  烷基，

$R_{12}$  是氯， $C_1 - C_4$  烷基或  $C_1 - C_4$  烷氧基，

$R_{15}$  和  $R_{16}$  各自独立地是氢或  $C_1 - C_4$  烷基，

$R_{17}$  和  $R_{18}$  各自独立地是氢或  $C_1 - C_4$  烷基，

$R_{19}$  是  $C_1 - C_6$  烷基， $C_2 - C_6$  链烯基，羟基或  $C_1 - C_4$  烷氧基，

$R_{20}$  是羟基或  $C_1 - C_4$  烷氧基，和如果 a 和 b 合起来为 1，三个  $R_{20}$  基团一起构成  $N(CH_2CH_2O-)_3$ ,

$R_{21}$  是氢或  $C_1 - C_4$  烷基，

$X_1$  是直接键，硫， $>C=O$  或  $C_1 - C_{10}$  亚烷基，前提是如果 m 和 n 是 0， $X_1$  不是硫，

$X_2$  是  $C_2 - C_6$  亚烷基，亚环己基，或间以  $>N-R_{21}$  的  $C_4 - C_8$  亚烷基，前提是不能有两个氮原子连在同一个碳原子上，

a 是 1，

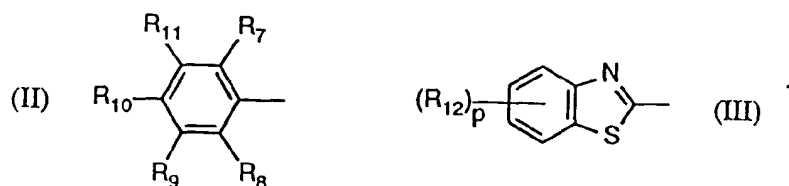
b 是 0 或 1，

$m$  和  $n$  各自独立地是 0, 1 或 2, 和

$p$  是 0 或 1.

极其令人感兴趣的是那些含有源自 i) 聚丙烯酸, 丙烯酸-马来酸共聚物或式 I 羧酸, 及 ii) 式 V 的氨基硅烷的盐和/或酰胺作为组分 (b) 的涂料组合物, 其中:

$R_1$  是  $C_1 - C_{18}$  烷基, 2-羧基-4-甲基环己烯基,  $-COR_6$  或下式 II 或 III 的基团:



$R_2$  是氢,

$R_3$  是氢或  $-COR_6$ ,

$R_4$  和  $R_5$  是氢,

$R_6$  是羟基,

$R_7$  是氢,

$R_8$  是氢, 羟基,  $C_1 - C_4$  烷基, 硝基或氯,

$R_9$  是氢,

$R_{10}$  是氢,  $C_1 - C_4$  烷基或硝基,

$R_{11}$  是氢,

$R_{17}$  和  $R_{18}$  是氢或甲基,

$R_{19}$  是  $C_1 - C_4$  烷基, 羟基或  $C_1 - C_4$  烷氧基,

$R_{20}$  是羟基或  $C_1 - C_4$  烷氧基, 和如果  $a$  和  $b$  合起来是 1, 则三个  $R_{20}$  基团一起构成  $N(CH_2CH_2O-)_3$ ,

$R_{21}$  是氢,

$X_1$  是直接键, 硫,  $>C=O$  或  $C_1 - C_8$  亚烷基, 前提是如果  $m$  和  $n$  是 0, 则  $X_1$  不是硫,

$X_2$  是  $C_2 - C_4$  亚烷基或间以  $N - R_{21}$  的  $C_4 - C_6$  亚烷基, 前提是不能有两个氮原子连在同一个碳原子上,

a 是 1,

b 是 0 或 1,

m 和 n 各自独立地是 0 或 1, 和

p 是 0.

最令人感兴趣的是组分(β)源自式 V 氨基硅烷的那些涂料组合物, 其中的 R<sub>17</sub> 和 R<sub>18</sub> 基团中的至少一个是氢。

最为优选含有源自下述 i) 及 ii) 的盐和/或酰胺作为组分 (b) 的那些涂料组合物, 其中

i) 聚丙烯酸, 丙烯酸-马来酸共聚物或式 I 羧酸, 其中式 I 的羧酸是乙酸, 庚酸, 邻-甲基苯甲酸 (2-甲基苯甲酸), 2-乙基己酸, 硬脂酸, 月桂酸, 油酸, 亚油酸, 丙炔酸, 环己烷羧酸, 环己烷甲酸, 苯甲酸, 邻-硝基苯甲酸, 对-硝基苯甲酸, 邻-氯苯甲酸, 4-甲基-4-环己烯-1, 2-二羧酸, 2-十二碳烯基琥珀酸, 苯二甲酸, 萘二甲酸, 苯乙酸, 肉桂酸, 癸二酸, 琥珀酸, 3-(4-甲基苯甲酰基)丙酸, 马来酸, 乙炔二羧酸, 环己烷二羧酸, 1, 2, 4-苯三酸, 羟基丁酸, 苯乙醇酸, 水杨酸, 羟基萘甲酸, 羟基琥珀酸, 邻-氨基苯甲酸, 2-巯基苯并噻唑基琥珀酸<sup>®</sup>Irgacor 252(Ciba-Geigy)], 6-[4,6-双(5-羧基戊氨基)-[1,3,5]-三嗪-2-基氨基]己烷羧酸<sup>®</sup>Reocor 190(Ciba-Geigy)]呋喃甲酸, 吡咯羧酸或吡唑二羧酸; 和

ii) 式 V 氨基硅烷, 其中式 V 氨基硅烷是 3-氨基丙基三乙氧基硅烷, 3-氨基丙基三甲氧基硅烷, N-甲基-3-氨基丙基三甲氧基硅烷, 3-氨基丙基甲基二乙氧基硅烷, 3-氨基丙基二甲基乙氧基硅烷, N-烯丙基-3-氨基丙基三甲氧基硅烷, 4-氨基丁基三乙氧基硅烷, N, N'-二甲基-3-氨基丙基三乙氧基硅烷, N, N'-二丁基-3-氨基丙基三乙氧基硅烷, N, N'-(二-2-羟乙基)-3-氨基丙基三乙氧基硅烷, 双[3-(三乙氧基甲硅烷基)丙基]胺, 3-(2-氨基乙基氨基)丙基三甲氧基硅烷, 3-(2-氨基乙基氨基)丙基甲基二甲氧基硅烷, 3-(6-氨基乙基氨基)丙基三甲氧基硅烷, 3-[2-(2-氨基乙基氨基)乙氨基]丙基三甲氧基硅烷, 氨基苯基三甲氧基硅烷或 3-氨基丙基。

特别优选那些含有源自月桂酸及式 V 氨基硅烷的盐和/或酰胺,特别是源自 3 - 氯丙基三乙氧基硅烷, 3 - 氯丙基三甲氧基硅烷, 3 - 氯丙基二乙氧基羟基硅烷, 3 - 氯丙基二羟基乙氧基硅烷, 3 - 氯丙基三羟基硅烷, 3 - 氯丙基二甲氧基羟基硅烷, 3 - 氯丙基二羟基甲氧基硅烷, 3 - 氯丙基硅灭鼠, 3 - 氯丙基甲基二乙氧基硅烷或 3 - (2 - 氯乙基氨基) 丙基三甲氧基硅烷的盐和/或酰胺作为组分 (b) 的涂料组合物。

其中的  $R_{19}$  和/或  $R_{20}$  是羟基的式 V 氨基硅烷脱水易于进行齐聚或聚合。因而本发明还提供了含有源自 i) 聚丙烯酸, 丙烯酸/马来酸共聚物或式 I 羧酸, 及 ii) 式 V 氨基硅烷 (如果  $R_{19}$  和  $R_{20}$  中至少一个是羟基, 所述硅烷可具有齐聚或聚合结构) 的盐和/或酰胺作为组分 (b) 的涂料组合物。

源自 i) 聚丙烯酸, 丙烯酸 - 马来酸共聚物或式 I 羧酸, 及 ii) 式 V 氨基硅烷的盐和/或酰胺是涂料组合物中用以保护金属表面的适宜的缓蚀剂和粘附促进剂, 也可用于预处理金属基质。因此也可将其加至所有的液体或固体有机材料中。

所述的盐最好在涂料组合物的制备过程中就地制备。因而在涂料组合物制备过程中, 通过分别加入组分 (i) 和 (ii), 并随后混合涂料组合物就地生成其组分 ( $\alpha$ ) 的涂料组合物也是令人感兴趣的。

本发明还提供了一种涂料组合物的制备方法, 该组合物含有 i) 源自聚丙烯酸, 丙烯酸 - 马来酸共聚物或式 I 羧酸, 及 ii) 式 V 氨基硅烷的盐。所述方法包括将有机成膜粘合剂与至少一种聚丙烯酸, 丙烯酸 - 马来酸共聚物或式 I 羧酸及至少一种式 V 氨基硅烷混合。

优选涂料组合物是表面涂敷材料。特别优选含水的表面涂敷组合物。

表面涂敷材料的例子有: 颜料、墨水或清漆。这些涂料中除其它任选组分外还含有有机成膜粘合剂。

优选的有机成膜粘合剂是环氧树脂, 聚氨酯树脂, 聚酯树脂, 丙烯酸树脂和其共聚物树脂, 聚乙烯基树脂, 酚醛树脂, 醇酸树脂或这些树脂的混合物。

合适的涂料组合物的有机成膜粘合剂是所有惯用的用于不含溶剂或含溶剂的成膜剂，特别是用于含水涂料组合物的成膜剂。这些成膜剂的实例有：环氧树脂，聚氨酯树脂，氨基树脂或这些树脂的混合物；酸性树脂的含水碱性分散体或溶液。

对于用于含水涂料组合物的有机成膜粘合剂特别感兴趣，例如：醇酸树脂，丙烯酸树脂；2-组分环氧树脂；聚氨酯树脂；聚酯树脂，这些树脂通常是饱和的；可用水稀释的酚醛树脂或其分散体；可用水稀释的尿素树脂；乙烯基-丙烯酸共聚物树脂；如环氧丙烯酸树脂的混合系统。

更具体地说，醇酸树脂可以是可用水稀释的醇酸树脂体系，该体系可用于空气干燥形式或烘箱烤干形式，也可与可用水稀释的密胺树脂一起使用，它们还可以是氧化干燥，空气干燥或烘箱烤干体系，可以与丙烯酸树脂或其共聚物的水性分散体，或与乙酸乙烯酯等一起使用。

这些丙烯酸树脂可以是纯的丙烯酸树脂，环氧丙烯酸酯混合体系，丙烯酸或丙烯酸酯共聚物，与乙烯基树脂或乙烯基单体，如乙烯基乙酸酯，苯乙烯或丁二烯共聚物一起使用。这些体系可以是空气干燥或烘箱系统。

可用水稀释的环氧树脂与适当的多胺交联剂一起使用，显示出出色的机械和化学抗性。当使用液体环氧树脂时，不必向含水体系中加入有机溶剂。使用固体树脂或固体树脂分散体时通常需要加入少量溶剂以改善成膜性。

特别优选那些来自芳香多酚的环氧树脂，特别是那些来自联苯酚的环氧树脂。这些环氧树脂与交联剂一起使用。具体而言后者可以是氨基或羟基官能化合物，酸，酸酐或路易斯酸。其实际有：多胺，多氨基酰胺，多硫化物的聚合物，多酚，硼氟化物及其络合物，多羧酸，1，2-二羧酸酐，或1，2，4，5-苯四酸酐。

聚氨酯树脂一方面来自带有末端羟基的聚醚，聚酯和聚丁二烯，另一方面来自脂族或芳族聚异氰酸酯。

合适的聚乙烯树脂实例有：聚乙烯醇缩丁醛，聚乙酸乙烯酯或其共聚物。

适用的酚醛树脂是合成酚类为其主要成份的合成树脂，即：苯酚-、甲酚-、二甲苯酚-和间苯二酚-甲醛树脂，烷基酚醛树脂和酚类与乙醛，糖醛，丙烯醛或其它醛的缩合产物。

该类涂料组合物还可以含有选自如下物质的一种或多种组分，这些物质包括：颜料，染料，流动控制剂，分散剂，触变剂，粘附促进剂，光稳定剂，抗氧化剂和硫化促进剂。它们还可以含有其它已知的抗腐蚀剂，例如抗腐蚀颜料，如含磷酸盐或含硼酸盐颜料或金属氧化物颜料，或其它有机或无机缓蚀剂，例如硝基间苯二酸盐，磷酸酯，工业胺或取代苯并三唑。

这些颜料的例子有：二氧化钛，氧化铁，青铜铝或酞菁蓝。

填料的实例有：滑石，氧化铝，硅酸铝，重晶石，云母或二氧化硅。也可将缓蚀剂负载在一种载体材料上。适用于该目的的材料有粉末填料或颜料。

流动控制剂和触变剂基于例如改性膨润土。

粘附促进剂基于例如改性硅烷。

加入碱性填料或颜料也是有利的，它们在某些粘合剂体系中会给腐蚀抑制带来协同效果。这些碱性填料和颜料的实例有碳酸钙或碳酸镁，氧化锌，碳酸锌，磷酸锌，氧化镁，氧化铝，磷酸铝或其混合物。碱性有机颜料的实例是基于氨基蒽醌的那些颜料。

可将缓蚀剂在其生产过程中，如在通过研磨将颜料分散的过程中加至表面涂敷材料中，或者将缓蚀剂溶解在一溶剂中，然后将其于搅拌下加至涂料组合物中。该缓蚀剂溶液可用于预处理金属表面。

在通过单体的加聚或缩聚制备有机膜粘合剂的过程中，可在聚合前，将缓蚀剂以固体或液体的形式与单体混合。

这些盐和/或酰胺，或是组分 ( i ) 和 ( ii ) 有宜的用量为 0.01 - 20 % wt，优选 0.05-5 % wt，0.1-5%wt 更好，上述百分比是以涂料组合物全部固体量为基准计算的。

这些表面涂敷材料可用常规方法，如：喷涂，浸渍，刷涂或电沉积的方法使用于基材上。通常使用两种或两种以上的涂层。先将缓蚀剂加至基底涂层（底漆）中，因为它们作用于金属/涂敷表面。它们也可被加

至中间涂层或表面涂层中。根据粘合剂是物理，化学或氧化干燥树脂或是热固树脂或辐射固化树脂，使涂层在室温或加热（烘烤）或辐射条件下固化。

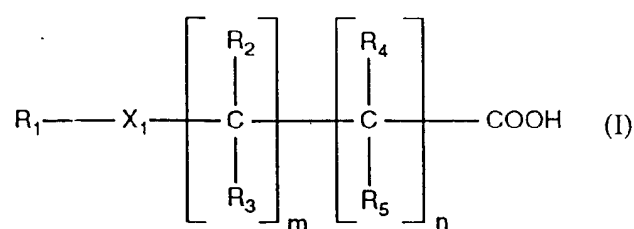
优选的表面涂敷材料是用于金属基材，如：铁，钢，铜，锌或铅及其合金的底漆。

除了它们的抗蚀作用，源自 i) 聚丙烯酸，丙烯酸-马来酸共聚物或式 I 羧酸，及 ii) 式 V 硅烷的盐和/或酰胺有益于涂层和金属之间的粘和，它们对新的涂料组合物储存稳定性无付作用，而且易于粘合剂匹配。

本发明的一个优选实施方案是在涂料组合物中使用源自 i) 聚丙烯酸，丙烯酸-马来酸共聚物或式 I 羧酸，和 ii) 式 V 硅烷的盐和酰胺作为用于金属表面的缓蚀剂。

本发明还提供了一种用以保护可被腐蚀金属基材的方法，该方法包括：将含有 a) 一种有机成膜粘合剂和 b) 作为缓蚀剂的源自 i) 聚丙烯酸，丙烯酸-马来酸共聚物或式 I 羧酸，及 ii) 式 V 氨基硅烷的  $\alpha$ ) 至少一种盐和/或  $\beta$ ) 至少一种酰胺用于该基材，然后使涂料组合物干燥和/或固化。

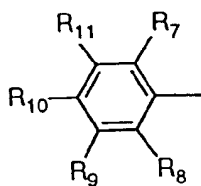
本发明同样还提供了源自 i) 聚丙烯酸，丙烯酸-马来酸共聚物或式 I 羧酸，及 ii) 式 V 氨基硅烷的新盐，



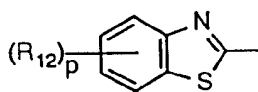
其中，对 i) 而言：

$R_1$  是氢， $C_1 - C_{25}$  烷基，间以氧或硫的  $C_2 - C_{25}$  烷基； $C_2 - C_{24}$  链烯基，未取代的或为  $C_1 - C_4$  烷基和/或羧基取代的  $C_4 - C_{15}$  环烷基；未取代的或为  $C_1 - C_4$  烷基和/或羧基取代的  $C_5 - C_{15}$  环烯基， $C_{13} - C_{26}$  多环烷基，未取代的或在苯环上被  $C_1 - C_4$  烷基取代  $C_7 - C_9$  苯基烷基； $-COR_6$ ，未取代的或被  $C_1 - C_4$  烷基， $C_1 - C_4$  烷氧基，卤素或羧基取代的 5 - 或 6 - 元杂环；未取代的或为  $C_1 - C_4$  烷基， $C_1 - C_4$  烷氧基，卤素或羧基取代的苯并稠合 5 - 或 6 - 元杂环；或者  $R_1$  是式 II，III 或

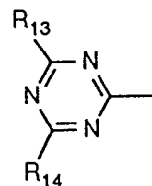
## IV 基团



(II)



(III)



(IV)

$R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$  和  $R_5$  各自独立地是氢, 羟基,  $C_1 - C_{18}$  烷氧基, 间以氧或硫的  $C_2 - C_{18}$  烷氧基;  $C_1 - C_{25}$  烷基, 间以氧或硫的  $C_2 - C_{25}$  烷基;  $C_2 - C_{24}$  链烯基, 未取代的或为  $C_1 - C_4$  烷基取代的  $C_5 - C_{15}$  环烷基; 未取代的或为  $C_1 - C_4$  烷基取代的  $C_5 - C_{15}$  环烷基; 未取代的或为  $C_1 - C_4$  烷基取代的苯基或萘基; 未取代的或在苯环上为  $C_1 - C_4$  烷基取代的  $C_7 - C_9$  苯烷基; 未取代的或在萘环系上为  $C_1 - C_4$  烷基取代的  $C_{10} - C_{12}$  萘烷基; 或者  $-COR_6$ , 前提条件是: 如果  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$  和  $R_5$  中的一个基团是羟基, 则与同一碳原子相连的另一基团不是羟基; 或  $R_2$  和  $R_3$  或  $R_4$  和  $R_5$  与和它们相连的碳原子一起形成一个未取代的或为  $C_1 - C_4$  烷基取代的  $C_5 - C_{12}$  环亚烷基环,

$R_6$  是羟基,  $C_1 - C_{18}$  烷氧基, 间以氧或硫的  $C_2 - C_{18}$  烷氧基; 或者是  $-N(R_{15})(R_{16})$  或  $-N$  在六元杂环中, 杂原子为氧。

$R_7$ ,  $R_8$ ,  $R_9$ ,  $R_{10}$  和  $R_{11}$  各自独立地是氢, 羟基, 卤素硝基、氰基、 $CF_3$ ,  $-COR_6$ ,  $C_1 - C_{25}$  烷基, 间以氧或硫的  $C_2 - C_{25}$  烷基;  $C_1 - C_{25}$  卤代烷基,  $C_1 - C_{18}$  烷氧基, 间以氧或硫的  $C_2 - C_{18}$  烷氧基,  $C_1 - C_{18}$  烷硫基,  $C_2 - C_{24}$  链烯基, 未取代的或为  $C_1 - C_4$  烷基取代的  $C_5 - C_{15}$  环烷基; 未取代的或为  $C_1 - C_4$  烷基取代的  $C_5 - C_{15}$  环烯基; 未取代的或为  $C_1 - C_4$  烷基取代的苯基或萘基; 未取代的或在苯环上为  $C_1 - C_4$  烷基取代的  $C_7 - C_9$  苯烷基; 未取代的或在萘环系上为  $C_1 - C_4$  烷基取代的  $C_{10} - C_{12}$  萘烷基; 未取代的或为  $C_1 - C_4$  烷基取代的苯氧基或萘氧基; 未取代的或在苯环上为  $C_1 - C_4$  烷基取代的  $C_7 - C_9$  苯基烷氧基; 未取代的或在萘环系上为  $C_1 - C_4$  烷基取代的  $C_{10} - C_{12}$  萘基烷氧基, 要不然则基团  $R_8$  和  $R_9$  或基团  $R_9$  和  $R_{10}$  或是基团  $R_{10}$  和  $R_{11}$  或是基团  $R_7$  和  $R_{11}$ , 与和它们相连的碳原子一起形成一个未取代的或是为  $C_1 - C_4$  烷基, 卤

素或  $C_1 - C_4$  烷氧基取代的苯并环, 前提条件是  $R_7$ ,  $R_8$ ,  $R_9$ ,  $R_{10}$  和  $R_{11}$  中的至少一个基团是氢,

$R_{12}$  是羟基, 卤素, 硝基, 氰基,  $CF_3$ ,  $C_1 - C_{25}$  烷基, 间以氧或硫的  $C_2 - C_{25}$  烷基;  $C_1 - C_{25}$  卤代烷基,  $C_1 - C_{18}$  烷氧基, 间以氧或硫的  $C_2 - C_{18}$  烷氧基;  $C_1 - C_{18}$  烷硫基或  $C_2 - C_{24}$  链烯基,

$R_{13}$  和  $R_{14}$  各自独立地是氢、 $C_1 - C_{25}$  烷基,  $C_1 - C_{18}$  烷氧基或  $-Y-(CH_2)_sCOR_6$ ,

$R_{15}$  和  $R_{16}$  各自独立地是氢,  $C_1 - C_{25}$  烷基, 间以氧或硫的  $C_3 - C_{25}$  烷基;  $C_2 - C_{24}$  链烯基, 未取代的或为  $C_1 - C_4$  烷基取代的  $C_5 - C_{15}$  环烷基; 未取代的或为  $C_1 - C_4$  烷基取代的苯基或萘基,

$X_1$  是一个直接键、氧、硫、 $>C=O$ ,  $C_1 - C_{18}$  亚烷基, 间以氧或硫的  $C_2 - C_{18}$  亚烷基;  $C_2 - C_{18}$  亚烯基,  $C_2 - C_{18}$  亚炔基,  $C_2 - C_{20}$  亚烷基 (烷叉),  $C_7 - C_{20}$  苯基亚烷基 (烷叉) 或  $C_5 - C_8$  环亚烷基, 前提条件是, 如果  $m$  和  $n$  是 0, 则  $X_1$  不是氧和硫,

$Y$  是氧或  $>N-R_a$ ,

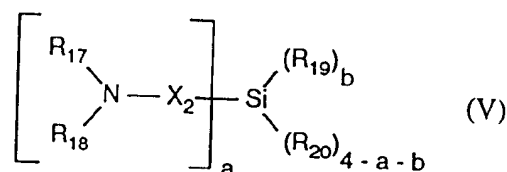
$R_a$  是氢或  $C_1 - C_8$  烷基,

$m$  和  $n$  互相独立地是整数 0 至 10,

$p$  是 0 至 4 的整数,

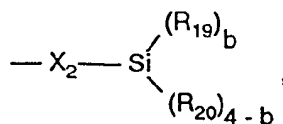
$s$  是 1 至 8 的整数, 和

对 ii) 式 V 的氨基硅烷而言



其中:

$R_{17}$  和  $R_{18}$  各自独立地是氢,  $C_1 - C_{25}$  烷基, 2-羟乙基, 间以氧或硫的  $C_3 - C_{25}$  烷基;  $C_2 - C_{24}$  链烯基或



$R_{19}$  是  $C_1 - C_{25}$  烷基, 间以氧或硫的  $C_2 - C_{25}$  烷基; 羟基,  $C_1 - C_{18}$  烷氧基或  $C_2 - C_{24}$  链烯基,

$R_{20}$  是羟基,  $C_1 - C_{18}$  烷氧基或间以氧或硫的  $C_2 - C_{18}$  烷氧基; 且如果  $a$  和  $b$  加起来为 1, 则三个  $R_{20}$  基团一起构成  $N(CH_2CH_2O -)_3$ ,

$R_{21}$  是氢或  $C_1 - C_8$  烷基,

$X_2$  是  $C_1 - C_{18}$  亚烷基,  $C_2 - C_{20}$  亚烷基(烷叉),  $C_7 - C_{20}$  苯基亚烷基(烷叉),  $C_5 - C_8$  环亚烷基, 未取代的或被  $C_1 - C_4$  烷基取代的亚苯基或亚萘基; 或者是间以氧、硫或  $-N-R_{21}$  的  $C_4 - C_{18}$  亚烷基, 前提条件是不能有两个氮原子连在同一个碳原子上,

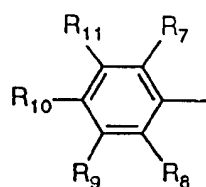
$a$  是 1 或 2, 和

$b$  是 0, 1 或 2.

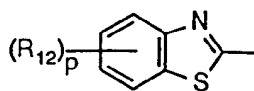
源自 i) 聚丙烯酸, 丙烯酸-马来酸共聚物或式 I 羧酸和式 V 氨基硅烷优选的新盐与上述涂料组合物中优选的情况一致。

还优选源自 i) 式 I 羧酸和源自 ii) 式 V 氨基硅烷的盐, 对 i) 式 I 羧酸而言, 其中:

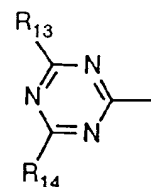
$R_1$  是氢,  $C_1 - C_{25}$  烷基, 间以氧或硫的  $C_2 - C_{25}$  烷基;  $C_2 - C_{24}$  链烯基, 未取代的或为  $C_1 - C_4$  烷基和/或羧基取代的  $C_4 - C_{15}$  环烷基; 未取代的或为  $C_1 - C_4$  烷基和/或羧基取代的  $C_5 - C_{15}$  环烯基,  $C_{13} - C_{26}$  多环烷基, 未取代的或在苯环上被  $C_1 - C_4$  烷基取代  $C_7 - C_9$  苯基烷基;  $-COR_6$ , 未取代的或被  $C_1 - C_4$  烷基,  $C_1 - C_4$  烷氧基, 卤素或羧基取代的 5-或 6-元杂环; 未取代的或为  $C_1 - C_4$  烷基,  $C_1 - C_4$  烷氧基, 卤素或羧基取代的苯并稠合 5-或 6-元杂环; 或者  $R_1$  是式 II, III 或 IV 基团



(II)



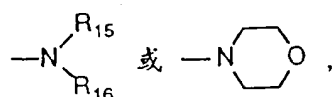
(III)



(IV)

$R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$  和  $R_5$  各自独立地是氢, 羟基,  $C_1 - C_{18}$  烷氧基, 间以氧或硫的  $C_2 - C_{18}$  烷氧基;  $C_1 - C_{25}$  烷基, 间以氧或硫的  $C_2 - C_{25}$  烷基;  $C_2 - C_{24}$  链烯基, 未取代的或为  $C_1 - C_4$  烷基取代的  $C_5 - C_{15}$  环烷基; 未取代的或为  $C_1 - C_4$  烷基取代的  $C_5 - C_{15}$  环烷基; 未取代的或为  $C_1 - C_4$  烷基取代的苯基或萘基; 未取代的或在苯环上为  $C_1 - C_4$  烷基取代的  $C_7 - C_9$  苯烷基; 未取代的或在萘环系上为  $C_1 - C_4$  烷基取代的  $C_{10} - C_{12}$  萘烷基; 或者  $-COR_6$ , 前提条件是: 如果  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$  和  $R_5$  中的一个基团是羟基, 则与同一碳原子相连的另一基团不是羟基; 或  $R_2$  和  $R_3$  或  $R_4$  和  $R_5$  与和它们相连的碳原子一起形成一个未取代的或为  $C_1 - C_4$  烷基取代的  $C_5 - C_{12}$  环亚烷基环,

$R_6$  是羟基,  $C_1 - C_{18}$  烷氧基, 间以氧或硫的  $C_2 - C_{18}$  烷氧基; 或者是



$R_7$ ,  $R_8$ ,  $R_9$ ,  $R_{10}$  和  $R_{11}$  各自独立地是氢, 羟基, 卤素硝基、氰基、 $CF_3$ ,  $-COR_6$ ,  $C_1 - C_{25}$  烷基, 间以氧或硫的  $C_2 - C_{25}$  烷基;  $C_1 - C_{25}$  卤代烷基,  $C_1 - C_{18}$  烷氧基, 间以氧或硫的  $C_2 - C_{18}$  烷氧基,  $C_1 - C_{18}$  烷硫基,  $C_2 - C_{24}$  链烯基, 未取代的或为  $C_1 - C_4$  烷基取代的  $C_5 - C_{15}$  环烷基; 未取代的或为  $C_1 - C_4$  烷基取代的  $C_5 - C_{15}$  环烯基; 未取代的或为  $C_1 - C_4$  烷基取代的苯基或萘基; 未取代的或在苯环上为  $C_1 - C_4$  烷基取代的  $C_7 - C_9$  苯烷基; 未取代的或在萘环系上为  $C_1 - C_4$  烷基取代的  $C_{10} - C_{12}$  萘烷基; 未取代的或为  $C_1 - C_4$  烷基取代的苯氧基或萘氧基; 未取代的或在苯环上为  $C_1 - C_4$  烷基取代的  $C_7 - C_9$  苯基烷氧基; 未取代的或在萘环系上为  $C_1 - C_4$  烷基取代的  $C_{10} - C_{12}$  萘基烷氧基; 或基团  $R_8$  和  $R_9$  或基团  $R_9$  和  $R_{10}$  或是基团  $R_{10}$  和  $R_{11}$  或是基团  $R_7$  和  $R_{11}$  与和它们相连的碳原子一起形成一个未取代的或是为  $C_1 - C_4$  烷基, 卤素或  $C_1 - C_4$  烷氧基取代的苯并环, 前提条件是  $R_7$ ,  $R_8$ ,  $R_9$ ,  $R_{10}$  和  $R_{11}$  中的至少一个基团是氢,

$R_{12}$  是羟基, 卤素, 硝基, 氰基,  $CF_3$ ,  $C_1 - C_{25}$  烷基, 间以氧或硫的  $C_2 - C_{25}$  烷基;  $C_1 - C_{25}$  卤代烷基,  $C_1 - C_{18}$  烷氧基, 间以氧或硫的  $C_2$

- C<sub>18</sub> 烷氧基; C<sub>1</sub> - C<sub>18</sub> 烷硫基或 C<sub>2</sub> - C<sub>24</sub> 链烯基,

R<sub>13</sub> 和 R<sub>14</sub> 各自独立地是氢、C<sub>1</sub> - C<sub>25</sub> 烷基, C<sub>1</sub> - C<sub>18</sub> 烷氧基或 - O - (CH<sub>2</sub>)<sub>s</sub>COR<sub>6</sub>,

R<sub>15</sub> 和 R<sub>16</sub> 各自独立地是氢, C<sub>1</sub> - C<sub>25</sub> 烷基, 间以氧或硫的 C<sub>3</sub> - C<sub>25</sub> 烷基; C<sub>2</sub> - C<sub>24</sub> 链烯基, 未取代的或为 C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub> 烷基取代的 C<sub>5</sub> - C<sub>15</sub> 环烷基; 未取代的或为 C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub> 烷基取代的苯基或萘基,

X<sub>1</sub> 是一个直接键、氧、硫、>C=O, C<sub>1</sub> - C<sub>18</sub> 亚烷基, 间以氧或硫的 C<sub>2</sub> - C<sub>18</sub> 亚烷基; C<sub>2</sub> - C<sub>18</sub> 亚烯基, C<sub>2</sub> - C<sub>18</sub> 亚炔基, C<sub>2</sub> - C<sub>20</sub> 亚烷基 (烷叉), C<sub>7</sub> - C<sub>20</sub> 苯基亚烷基 (烷叉) 或 C<sub>5</sub> - C<sub>8</sub> 环亚烷基, 前提条件是, 如果 m 和 n 是 0, 则 X<sub>1</sub> 不是氧和硫,

m 和 n 互相独立地是整数 0 至 10,

p 是 0 至 4 的整数,

s 是 1 至 8 的整数, 和

对 ii) 式 V 的氨基硅烷而言其中:

R<sub>17</sub> 和 R<sub>18</sub> 各自独立地是氢, C<sub>1</sub> - C<sub>25</sub> 烷基, 2-羟乙基, 间以氧或硫的 C<sub>3</sub> - C<sub>25</sub> 烷基; C<sub>2</sub> - C<sub>24</sub> 链烯基或

$$-X_2-Si \begin{matrix} (R_{19})_b \\ (R_{20})_{4-b} \end{matrix},$$

R<sub>19</sub> 是 C<sub>1</sub> - C<sub>25</sub> 烷基, 间以氧或硫的 C<sub>2</sub> - C<sub>25</sub> 烷基; 或 C<sub>2</sub> - C<sub>24</sub> 链烯基,

R<sub>20</sub> 是羟基, C<sub>1</sub> - C<sub>18</sub> 烷氧基或间以氧或硫的 C<sub>2</sub> - C<sub>18</sub> 烷氧基;

R<sub>21</sub> 是氢或 C<sub>1</sub> - C<sub>8</sub> 烷基,

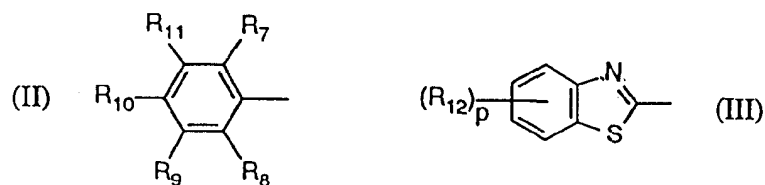
X<sub>2</sub> 是 C<sub>1</sub> - C<sub>18</sub> 亚烷基, C<sub>2</sub> - C<sub>20</sub> 亚烷基 (烷叉), C<sub>7</sub> - C<sub>20</sub> 苯基亚烷基 (烷叉), C<sub>5</sub> - C<sub>8</sub> 环亚烷基, 未取代的或被 C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub> 烷基取代的亚苯基或亚萘基; 或者是间以氧、硫或 >N - R<sub>21</sub> 的 C<sub>4</sub> - C<sub>18</sub> 亚烷基, 前提条件是 不能有两个氮原子连在同一个碳原子上,

a 是 1 或 2, 和

b 是 0, 1 或 2。

还对下述源自 i) 聚丙烯酸, 丙烯酸-马来酸共聚物或式 I 羧酸, 及 ii) 式 V 氨基硅烷的盐感兴趣, 其中:

R<sub>1</sub> 是 C<sub>1</sub> - C<sub>25</sub> 烷基, C<sub>2</sub> - C<sub>16</sub> 链烯基, 2-羧基-4-甲基环己烯基, 环己基, 苄基, -COR<sub>6</sub> 或下式 II 或 III 的基团:



$R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$  和  $R_5$  各自独立地是氢,  $C_1 - C_8$  烷基, 苄基, 苄基或  $-COR_6$ ,

$R_6$  是羟基,  $C_1 - C_4$  烷氧基或  $-N \begin{smallmatrix} R_{15} \\ R_{16} \end{smallmatrix}$ ,

$R_7$  是氢或  $C_1 - C_4$  烷基,

$R_8$  是氢, 羟基,  $C_1 - C_4$  烷基, 硝基或氯,

$R_9$  是氢或  $C_1 - C_4$  烷基,

$R_{10}$  是氢,  $C_1 - C_4$  烷基, 硝基或  $-COR_6$ ,

$R_{11}$  是氢或  $C_1 - C_4$  烷基,

$R_{12}$  是氯,  $C_1 - C_4$  烷基或  $C_1 - C_4$  烷氧基,

$R_{15}$  和  $R_{16}$  各自独立地是氢或  $C_1 - C_4$  烷基,

$R_{17}$  和  $R_{18}$  各自独立地是氢或  $C_1 - C_4$  烷基,

$R_{19}$  是  $C_1 - C_6$  烷基,  $C_2 - C_6$  链烯基, 羟基或  $C_1 - C_4$  烷氧基,

$R_{20}$  是羟基或  $C_1 - C_4$  烷氧基, 如果  $a$  和  $b$  合起来是 1, 则三个  $R_{20}$  基团一起形成  $N(CH_2CH_2O-)_3$ ,

$R_{21}$  是氢或  $C_1 - C_4$  烷基,

$X_1$  是直接键, 硫,  $>C=O$  或  $C_1 - C_{10}$  亚烷基, 条件是如果  $m$  和  $n$  为 0, 则  $X_1$  不为硫,

$X_2$  是  $C_2 - C_6$  亚烷基, 环亚烷基, 或间以  $>N-R_{21}$  的  $C_4 - C_8$  环亚烷基, 条件是两个氮原子不能连到同一碳原子上,

$a$  是 1,

$b$  是 0 或 1,

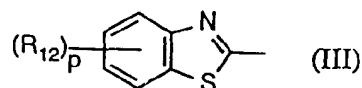
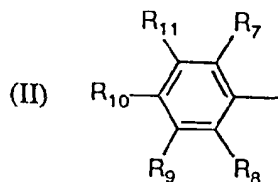
$m$  和  $n$  各自独立地是 0, 1 或 2, 且

$p$  是 0 或 1.

下述源自 i) 聚丙烯酸、丙烯酸-马来酸共聚物或式 I 羧酸和源自 ii)

式 V 氨基硅烷的盐特别有兴趣, 其中

$R_1$  是  $C_1 - C_{18}$  烷基, 2 - 羧基 - 4 - 甲基环己烯基,  $-COR_6$  或式 II 或 III 基团



$R_2$  是氢,

$R_3$  是氢或  $-COR_6$ ,

$R_4$  和  $R_5$  是氢,

$R_6$  是羟基,

$R_7$  是氢,

$R_8$  是氢, 羟基,  $C_1 - C_4$  烷基, 硝基或氯,

$R_9$  是氢,

$R_{10}$  是氢,  $C_1 - C_4$  烷基或硝基,

$R_{11}$  是氢,

$R_{17}$  和  $R_{18}$  是氢或甲基,

$R_{19}$  是  $C_1 - C_4$  烷基, 羟基或  $C_1 - C_4$  烷氧基,

$R_{20}$  是羟基或  $C_1 - C_4$  烷氧基, 以及如果 a 和 b 合起来为 1, 则三个  $R_{20}$  一起为  $N(CH_2CH_2O-)_3$ ,

$R_{21}$  是氢,

$X_1$  是直接键, 硫,  $>C=O$  或  $C_1 - C_8$  亚烷基, 前提是如果 m 和 n 是 0, 则  $X_1$  不是硫,

$X_2$  是  $C_2 - C_4$  亚烷基, 或间以  $>N - R_{21}$  的  $C_4 - C_6$  亚烷基, 前提是不能有两个氮原子连在同一个碳原子上,

a 是 1,

b 是 0 或 1,

m 和 n 各自独立地是 0 或 1, 和

p 是 0.

源自 i) 聚丙烯酸, 丙烯酸 - 马来酸共聚物或式 I 羧酸, 及 ii) 式 V 氨基硅烷的新盐或酰胺可用已知的方法制备。

最好将等摩尔量式 I 羧酸和式 V 氨基硅烷于 10 - 80 °C, 特别是室温 - 60 °C 的温度下互相混合。当式 I 羧酸分子中带有两个或两个以上 -COOH 基团时, 每个单独的 -COOH 基团使用一当量氨基硅烷。当反应物为部分结晶时, 最好在溶剂中制备盐或酰胺。适宜的溶剂是水, 有机溶剂或含水的有机溶剂。其实例有: 酮类, 例如: 丙酮, 甲乙酮或环己酮; 酯类, 如乙酸乙酯或乙酸异丙酯; 醇类, 如甲醇, 乙醇, 异丙醇, 正丁醇, 1, 2 - 乙二醇, 丙三醇, 亚乙基二醇或甲氧基乙醇, 烃类, 例如: 戊烷, 己烷, 庚烷, 辛烷, 苯, 甲苯或二甲苯, 醚类, 例如乙醚, 丁醚, 四氢呋喃或三噁烷; 或酰胺类, 例如: 二甲基甲酰胺, 二甲基乙酰胺或 N - 甲基吡咯烷酮。

式 I 羧酸是文献中已知的, 它们的制备在本文开头提到的参考文献中有所记载。许多式 I 羧酸有市售。

聚丙烯酸或丙烯酸 - 马来酸共聚物是文献中已知的, 并在如 “Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Volume A21” 143 - 156 页 (1992)。

式 V 氨基硅烷也是文献中已知的, 可用类似于 J.L.Speier 等人, J.Org. Chem. 36, (21), 3120 - 3126 (1971); L.Birkofer 等人, 第 10 章, 第 655 - 751 页, 在 S.Patai, Z.Pappoport “The Chemistry of Organic Silicon Compounds”, John Wiley & Sons Ltd., 1989; 或 E.P.Plueddemann, “Silane Coupling Agents”, Plenum Press 1982, 第 1 - 233 页, 所述的方法制备。许多非常优选的氨基硅烷可从 Fluka AG 得到。

下述实施例对本发明进行具体的说明, 其中的份数和百分比均为重量份和重量百分比。

#### 实施例 1:

制备源自式 I 羧酸和式 V 氨基硅烷的盐(化合物 (101) 至 (117), 表 1) 的通用方法。

将 0.20mol 式 V 氨基硅烷于氮气氛下加至装有机机械搅拌器和温度计的磺化烧瓶内。然后在充分搅拌的条件下将相应的式 I 羧酸 0.20mol 加入其中, 并在室温下连续搅拌一小时。对于癸二酸[化合物 (112)]和 2 -

巯基苯并噻唑基琥珀酸<sup>®</sup>Irgacor 252(Ciba-Geigy),[化合物 ( 113 )]而言,使用 2 当量的氨基硅烷。如果式 I 羧酸没有完全溶解,则在 40 - 60 ℃之间对反应混合物进行短暂的加热。新盐的定量的产率制得。结果按序排在表 1 中。

表 1 :

| 化合物 | 式 I 羧酸     | 式 V<br>氨基硅烷 | 盐的外观 | C (%), H (%), N (%)<br>(理论值/实验值) |                |              |
|-----|------------|-------------|------|----------------------------------|----------------|--------------|
| 101 | 乙酸         | A           | 无色液体 | 46.95<br>46.97                   | 8.67<br>9.61   | 4.98<br>4.99 |
| 102 | 庚酸         | A           | 黄色液体 | 54.66<br>54.72                   | 10.61<br>10.97 | 3.98<br>3.94 |
| 103 | 月桂酸        | A           | 无色油  | 59.81<br>60.06                   | 11.23<br>11.33 | 3.32<br>3.32 |
| 104 | 硬脂酸        | A           | 无色油  | 64.11<br>64.03                   | 11.76<br>11.64 | 2.77<br>2.77 |
| 105 | 苯甲酸        | A           | 无色油  | 55.98<br>55.97                   | 8.45<br>8.56   | 4.08<br>4.17 |
| 106 | 水杨酸        | A           | 无色油  | 53.53<br>53.08                   | 8.07<br>8.44   | 3.89<br>3.81 |
| 107 | 邻甲苯甲酸      | A           | 白色粉末 | 57.11<br>55.82                   | 8.67<br>8.69   | 3.91<br>3.75 |
| 108 | 邻硝基苯<br>甲酸 | A           | 黄色油  | 49.47<br>48.62                   | 7.26<br>7.30   | 7.21<br>7.11 |
| 109 | 对硝基苯<br>甲酸 | A           | 黄色粉末 | 49.47<br>48.81                   | 7.26<br>7.38   | 7.21<br>7.18 |
| 110 | 间氯苯甲酸      | A           | 黄色树脂 | 50.85<br>50.38                   | 7.40<br>7.60   | 3.70<br>3.59 |

表 1 (续)

|     |     |    |      |                |              |              |
|-----|-----|----|------|----------------|--------------|--------------|
| 111 | D   | A  | 黄色液体 | 58.08<br>58.16 | 8.53<br>8.53 | 3.39<br>3.32 |
| 112 | 癸二酸 | A* | 白色粉末 | 52.22<br>50.70 | 9.99<br>9.90 | 4.35<br>4.10 |
| 113 | E   | A* | 橙色油  | 47.97<br>47.61 | 7.64<br>7.74 | 5.79<br>5.66 |
| 114 | D   | B  | 黄色液体 | 59.40<br>59.01 | 8.60<br>8.60 | 3.65<br>3.65 |
| 115 | 苯甲酸 | B  | 黄色油  | 57.47<br>57.44 | 8.68<br>8.67 | 4.47<br>4.47 |
| 116 | D   | C  | 黄色油  | 55.18<br>54.50 | 8.04<br>8.19 | 6.77<br>6.87 |
| 117 | E   | C* | 橙色树脂 | 44.50<br>44.05 | 7.28<br>7.26 | 9.61<br>9.73 |

\*使用 2 当量的式 V 氨基硅烷

A = 3 - 氨丙基三乙氧基硅烷 ( Fluka 09324 )

B = 3 - 氨丙基甲基二乙氧基硅烷 ( Fluka 09309 )

C = 3 - ( 2 - 氨基乙基氨基 ) 丙基三甲氧基硅烷 ( Fluka 06668 )

D = 3 - ( 4 - 甲基苯甲酰基 ) 丙酸

E = 2 - 巯基苯并噻唑基琥珀酸<sup>®</sup>Irgacor 252(Ciba-Geigy)

实施例 2：源自月桂酸和 3 - 氨基丙基二羟基乙氧基硅烷[化合物 ( 118 ) ] 的盐的制备

将 0.10mol 3 - 氨丙基三乙氧基硅烷于氮气氛下加至磺化烧瓶中。然后在充分搅拌下加入 0.20mol 水和 0.10mol 月桂酸,并在室温下连续搅拌 1 小时。源自月桂酸和 3 - 氨丙基二羟基乙氧基硅烷的盐[化合物 ( 118 ) ]以 80 % 的乙醇溶液形式定量制得。

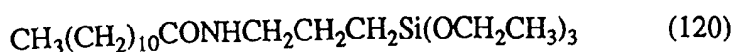
实施例 3：源自月桂酸和 3 - 氨基丙基三羟基硅烷的盐的制备[化合物 ( 119 ) ]

将 0.10mol 3 - 氨丙基三乙氧基硅烷于氮气氛下加至磺化烧瓶中。然后在充分搅拌下加入 0.30mol 水和 0.10mol 月桂酸,并在室温下连续搅拌一小时。源自月桂酸和 3 - 氨丙基三羟基硅烷的盐[化合物 ( 119 ) ]以 72 % 乙醇溶液形式定量制得。

实施例 4：源自月桂酸和 3 - 氨基丙基三乙氧基硅烷的酰胺[化合物 ( 120 ) ]的制备

于 0℃,在充分搅拌的条件下,将 0.10mol 月桂酰氯滴加至 0.10mol 3 - 氨丙基三乙氧基硅烷和 0.10mol 三乙胺于 500ml 甲苯中的溶液中。然后将该悬浮液于室温下搅拌 2 小时。然后滤出三乙胺盐酸盐,并将滤液在真空下的旋转蒸发器中浓缩。制得源自月桂酸和 3 - 氨丙基三乙氧基硅烷的酰胺[化合物 ( 120 ) ],白色蜡状物,产率 86 % ]。

元素分析: 理论值: C<sub>21</sub>H<sub>45</sub>O<sub>4</sub>SiN: C 62.48; H 11.24; N 3.47 %。实验值: C 62.55; H 11.17; N 3.20 %



实施例 5：源自月桂酸和 3 - 氨基丙基三乙氧基硅烷的 1：1 盐/酰胺混合物的制备[化合物 ( 121 ) ]

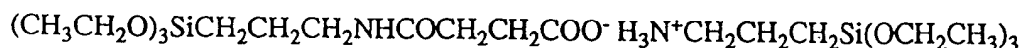
将 0.10mol 3 - 氨基丙基三乙氧基硅烷和 17.2g 乙醇于氮气氛下加至磺化烧瓶中。然后在充分搅拌下加入 0.05mol 月桂酸酐，室温下连续搅拌 1 小时。制得源自月桂酸和 3 - 氨基丙基三乙氧基硅烷的 1：1 盐/酰胺混合物[化合物 ( 121 ) ]70 % 乙醇溶液[50 份化合物 ( 103 ) 和 50 份化合物 ( 120 ) ]。

实施例 6：源自琥珀酸和 3 - 氨基丙基三乙氧基硅烷混合酰胺盐[化合物 ( 122 ) ]的制备

将 0.10mol 3 - 氨基丙基三乙氧基硅烷于氮气氛下加至磺化烧瓶中。然后在充分搅拌下加入 0.05mol 琥珀酸酐，并在室温下连续搅拌 1 小时。以定量产率制得所需的酰胺盐[化合物 ( 122 ) ]无色液体。

元素分析：

理论值：  $C_{22}H_{50}O_9Si_2N_2$ : C 48.68; H 9.28; N 5.16 %。实验值：C 46.92; H 9.17; N 5.20 %。



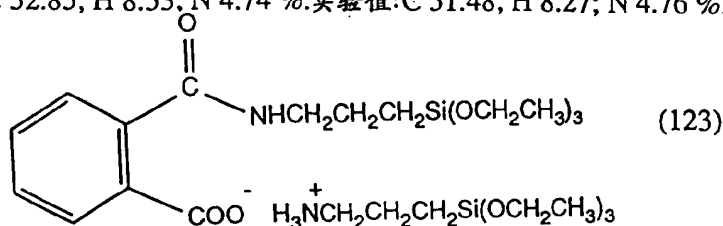
(122)

实施例 7：源自邻苯二甲酸和 3 - 氨基丙基三乙氧基硅烷的混合酰胺盐[化合物 ( 123 ) ]的制备

将 0.10mol 3 - 氨基丙基三乙氧基硅烷于氮气氛下加至磺化烧瓶中。然后于充分搅拌下加入 0.05mol 邻苯二甲酸酐，并在室温下连续搅拌 1 小时。以定量产率制得所需酰胺盐[化合物 ( 123 ) ]无色液体。

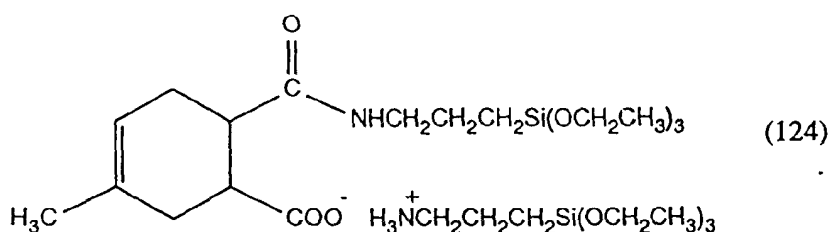
元素分析：

理论值：  $C_{26}H_{50}O_9Si_2N_2$ : C 52.85; H 8.53; N 4.74 %。实验值：C 51.48; H 8.27; N 4.76 %。



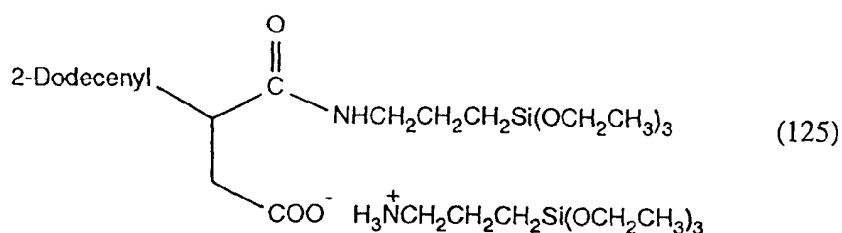
实施例 8：源自 4 - 甲基 - 4 - 环己烯 - 1, 2 - 二羧酸和 3 - 氨丙基三乙氧基硅烷的混合酰胺盐[化合物 ( 124 ) ]的制备

将 0.10mol 3 - 氨丙基三乙氧基硅烷和 6.0g 乙醇于氮气氛下加至磺化烧瓶中。然后于充分搅拌下加入 0.05mol 4 - 甲基 - 4 - 环己烯 - 1, 2 - 羧酸酐, 并在室温下连续搅拌 1 小时。以定量产率制得所需的酰胺盐[化合物 ( 124 ) ]80 % 乙醇溶液。



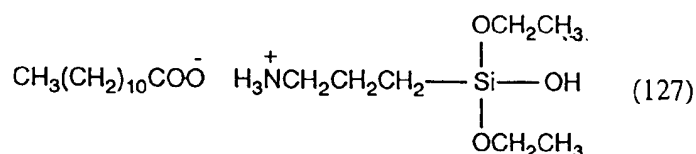
实施例 9：源自 2 - 十二碳烯基琥珀酸和 3 - 氨丙基三乙氧基硅烷的混合酰胺盐[化合物 ( 125 ) ]的制备

将 0.10mol 3 - 氨丙基三乙氧基硅烷和 11.2g 乙醇在氮气氛下加至磺化瓶中。然后于充分搅拌下加入 0.05mol 2 - 十二碳烯基琥珀酸酐, 并在室温下连续搅拌一小时。以定量产率制得所需的酰胺盐[化合物 ( 125 ) ]70 % 乙醇溶液。



实施例 10：源自月桂酸, 3 - 氨基丙基三乙氧基硅烷和 3 - 氨丙基二乙氧基羟基硅烷的 1: 1 酰胺/盐混合物[化合物 ( 126 ) ]的制备

于氮气氛下, 将化合物 ( 103 ) [实施例 1]的 70 % 乙醇溶液沸腾回流 4 小时。由此得到化合物 ( 120 ) [实施例 4]和化合物 ( 127 ) 的约 1: 1 混合物[化合物 ( 126 ) ]的约 70 % 乙醇溶液。



实施例 11：源自月桂酸，3-氨基丙基三乙氧基硅烷和 3-氨基二乙氧基羟基硅烷的 7：3 酰胺/盐混合物[化合物 (128)]的制备

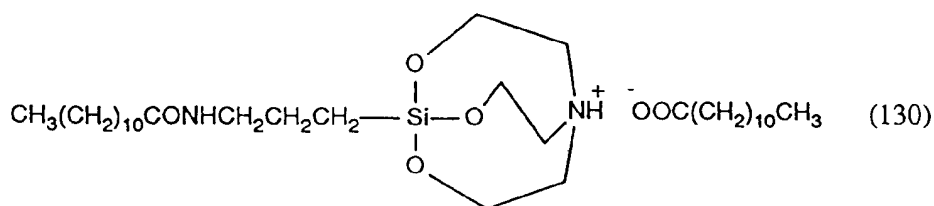
于氮气氛下将化合物 (103) [实施例 1]的 70 % 乙醇溶液沸腾回流 8 小时。由此制得化合物 (120) [实施例 4]和化合物 (127) 的约 7：3 混合物[化合物 (128)]的约 70 % 乙醇溶液。

实施例 12：源自月桂酸和 3-氨基丙基 silatrane 的盐[化合物 (129)]的制备

将 0.10mol 3-氨基丙 Silatrane[US - A - 4,048,206, 实施例 24]和 18.6g 乙醇于氮气氛下加至磺化烧瓶中。然后在充分搅拌下加入 0.10mol 月桂酸，并于室温下连续搅拌 1 小时。以定量产率制得源自月桂酸和 3-氨基丙 Silatrane[化合物 (129)]的盐的 70 % 乙醇溶液。

实施例 13：源自月桂酸和 3-氨基丙 Silatrane 的 Silatrane 酰胺盐的制备[化合物 (130)]

于氮气氛下将 0.10mol 3-氨基丙基三乙氧基硅烷，0.10mol 三乙醇胺和 0.50ml 的 3 % 甲醇钠加至磺化烧瓶中，并将其加至 60 °C。将该均匀反应溶液于 60 °C 搅拌 2 小时，然后冷至室温。随后在充分搅拌下加入 0.10mol 月桂酸酐，然后在室温下搅拌 1 小时，由此制得 Silatrane 酰胺盐[化合物 (130)]的 82 % 乙醇溶液。



实施例 14：源自月桂酸和 N, N'-二甲基-3-氨基丙基三甲氧基硅烷的盐[化合物 (131)]的制备

用类似于实施例 1 的方法，从 0.10mol 月桂酸和 0.10mol N, N'-二甲基-3-氨基丙基三乙氧基硅烷制得该盐[化合物 (131)]。

### 元素分析:

理论值:  $C_{20}H_{45}O_5SiN$ : C 58.93; H 11.13; N 3.44 %. 实验值: C 58.94; H 11.07; N 3.22 %.

实施例 15: 源自聚丙烯酸 (MW 约 2000) 和 3-氨基丙基三乙氧基硅烷的盐[化合物 (132)]的制备

将 9.8g 聚丙烯酸 (Aldrich; 分子量约 2000, 10.2mol COOH/kg) 和 33g 乙醇于氮气氛下加至磺化瓶中。于充分搅拌下加入 1.0mol 3-氨基丙基三乙氧基硅烷, 并在 40 °C 再连续搅拌 2 小时。由此制得源自聚丙烯酸和 3-氨基丙基三乙氧基硅烷的盐[化合物 (132)]的 50 % 乙醇溶液。

实施例 16: 源自聚丙烯酸 (MW 约 20000) 和 3-氨基丙基三乙氧基硅烷的盐[化合物 (133)]的制备

将 7.1g 聚丙烯酸 (Aldrich; 分子量约 20,000; 13.3mol COOH/kg) 和 30.8g 乙醇于氮气氛下加至磺化烧瓶中。然后于充分搅拌下加入 0.10mol 3-氨基丙基三乙氧基硅烷, 并在 40 °C 下再连续搅拌 2 小时。由此得到源自聚丙烯酸和 3-氨基丙基三乙氧基硅烷的盐[化合物 (133)]的 50 % 乙醇溶液。

实施例 17: 源自聚丙烯酸 (MW 约 250,000) 和 3-氨基丙基三乙氧基硅烷的盐的制备[化合物 (134)]

将 7.3g 聚丙烯酸 (Aldrich; 分子量约 250,000; 13.7mol COOH/kg) 和 91.5g 乙醇于氮气氛下加至磺化烧瓶中。然后于充分搅拌下加入 0.10mol 3-氨基丙基三乙氧基硅烷, 并于 40 °C 下再连续搅拌 2 小时。由此制得源自聚丙烯酸和 3-氨基丙基三乙氧基硅烷的盐[化合物 (134)]的 25 % 乙醇溶液。

实施例 18: 源自丙烯酸-马来酸共聚物 (MW 约 3000) 和 3-氨基丙基三乙氧基硅烷的盐[化合物 (135)]的制备

将 7.5g 丙烯酸-马来酸共聚物 (Aldrich: 分子量约 3000; 13.3mol COOH/kg) 和 71g 乙醇于氮气氛下加至磺化烧瓶中。然后于充分搅拌下

加入 0.10mol 3 - 氨丙基三乙氧基硅烷, 并于 40 ℃ 下再连续搅拌 2 小时。由此制得源自丙烯酸 - 马来酸共聚物和 3 - 氨丙基三乙氧基硅烷的盐[化合物 ( 135 ) ]的 30 % 乙醇溶液。

实施例 19: 新盐在基于 Beckopox EP 384 W/Beckopox EP 075/Beckopox EH 623W 的可用水稀释 2 - 组分环氧树脂抗腐蚀底漆中作为缓蚀剂的试验

通过按所述顺序 ( 组分 A, 参见表 2 ) 使用组分 1 - 8 ( 没有缓蚀剂的制剂 ) 或组分 1 - 9 ( 含有缓蚀剂的制剂 ) 制得基于 Beckopox EP 384 W/Beckopox EP 075/Beckopox EH 623W 的涂料组合物。新缓蚀剂的用量依不含缓蚀剂的制剂中全部固体含量 ( 总固体含量: 62 % ) 而定。例如向 166.7g 底漆中加入 0.5 % 缓蚀剂是指使用 0.51g 缓蚀剂。

表 2: 基于 Beckopox EP 384W/Beckopox EP 075/Beckopox EH 623W 的, 可用水稀释的 2 - 组分环氧树脂抗腐蚀底漆

| 组成                                              | % wt   |
|-------------------------------------------------|--------|
| <u>组分 A:</u>                                    |        |
| 1) Beckopox EH 623 W(80 % 供给形式 ) <sup>a)</sup>  | 14.4   |
| 2) 去离子水                                         | 29.2   |
| 3) Talkum AT Extra <sup>b)</sup>                | 13.8   |
| 4) Bayferrox 130 M <sup>c)</sup>                | 12.0   |
| 5) Millicarb <sup>d)</sup>                      | 27.3   |
| 6) Bentone SD 2 <sup>e)</sup>                   | 0.70   |
| 7) Borchigel L 75 (25 % 供给形式 ) <sup>f)</sup>    | 1.70   |
| 8) Additol XL 270 <sup>g)</sup>                 | 0.9    |
| 9) 新缓蚀剂                                         |        |
| 总计                                              | 100.00 |
| <u>组分 B:</u>                                    |        |
| 10) Beckopox EP 384 W(54 % 供给形式 ) <sup>h)</sup> | 63.0   |
| 11) Beckopox EP 075 <sup>i)</sup>               | 3.7    |

a) <sup>®</sup>Beckopox EH 623 W: 多胺坚膜剂 (Hoechst AG); b) <sup>®</sup>Talkum AT Extra: Norwegian; c) <sup>®</sup>Bayferrox 130 M: 铁红 (Bayer AG); d) <sup>®</sup>Millicarb: 碳酸钙 (Omya); e) <sup>®</sup>Bentone SD 2: 抗沉降剂 (Kronos Titan GmbH); f) <sup>®</sup>Borchigel L 75: 增稠剂/流变改进剂 (Gebr. Borchers AG); g) <sup>®</sup>Additol XL 270: 抗浮/分散助剂 (Hoechst AG); h) <sup>®</sup>Beckopox EP 384 W: 环氧树脂 (Hoechst AG); i) <sup>®</sup>Beckopox EP 075: 反应活性稀释剂 (聚丙二醇二环氧甘油醚; Hoechst AG) .

使用卧式球磨将所得组分 A（含或不含缓蚀剂的制剂）分散至 $<15\ \mu\text{m}$ 的粒度。分散结果通过测量研磨计值（ISO 1524）来评定。

将 100g（不含抗蚀添加剂的制剂）或  $100 + X\text{g}$ （含有缓蚀剂的制剂）与 66.7g 组分 B 混合以便使用。为调整至所需的喷雾浓度，用去离子水稀释该涂料。将其用于 Bonder 型钢板（ $19 \times 10.5\text{cm}$ 。冷轧的表面除油钢材，制造商：Chemetall, Frankfurt am Main /Germany），干燥后的涂层厚度为  $60 - 65\ \mu\text{m}$ （表 3 和 5）或  $50 - 55\ \mu\text{m}$ （表 4 和 6）。干燥条件：室温 10 天。

在风蚀开始前，用 Bonder 画交叉阴影线装置（Model 205；制造商/市场：Lau, Hemer/Germany）以平行切割形式（即：与钢板长边平行）使“涂料膜”经受指定的损伤。使用边缘保护剂（<sup>®</sup>Icosit 255；制造商：Interol AG, Winterthur, Switzerland）保护钢板边缘。

然后通过盐喷实验（DIN 50021 SS）168，230，500 和 1200 小时和湿度实验（ASTM D4585 - 87）500 小时，使样品快速风蚀。结果汇总在表 3 - 11 中。依据与评价关键所在相应的 DIN 标准，通过指出腐蚀保护因子 CPF 对结果进行评价。CPF 是基于对涂层（膜）的评价和对金属表面可见底膜腐蚀及外观评价的辅助因子，最高值为 12 点。在每种情况中单个最高值为 6 点。该值越高，说明防腐效果越好。

作为一个进一步的评价标准，在盐喷实验之后，根据 DIN 53 167，测定潮湿状态下（阴极剥离）沿故意破坏的位点的底膜迁移。剥离度越低，说明被测缓蚀剂越有效。潮湿实验后，根据 DIN 53 151，通过使用画交叉阴影线剥皮实验测定涂料组合物的潮湿附着性。根据 DIN 53 151（标度从 Gt0 至 Gt5），交叉阴影线（剥皮实验）值为 Gt0 时相应于涂膜的完全无损附着，Gt5 相应于不充分附着。

表 3：盐喷实验，168 小时，涂层厚度 60 - 65  $\mu\text{m}$ 

| 化合物         | CPF<br>膜 | CPF<br>金属 | CPF | 阴极剥离<br>( mm 总计 ) |
|-------------|----------|-----------|-----|-------------------|
| —           | 2.0      | 2.0       | 4.0 | 105               |
| 0.2 % (105) | 4.6      | 4.2       | 8.8 | 8                 |
| 0.5 % (105) | 5.0      | 4.2       | 9.2 | 6                 |
| 0.2 % (106) | 4.6      | 4.2       | 8.8 | 5                 |
| 0.5 % (106) | 5.2      | 4.2       | 9.4 | 5                 |
| 0.2 % (111) | 4.8      | 4.2       | 9.0 | 7                 |
| 0.5 % (111) | 4.6      | 5.0       | 9.6 | 7                 |
| 0.2 % (113) | 4.6      | 4.0       | 8.6 | 8                 |
| 0.5 % (113) | 5.0      | 4.2       | 9.2 | 7                 |

表 4：盐喷实验，168 小时，涂层厚度 60 - 65  $\mu\text{m}$ 

| 化合物         | CPF<br>膜 | CPF<br>金属 | CPF  | 阴极剥离<br>( mm 总计 ) |
|-------------|----------|-----------|------|-------------------|
| —           | 2.8      | 1.6       | 4.4  | 105               |
| 0.5 % (123) | 5.0      | 5.0       | 10.0 | 4                 |
| 0.8 % (123) | 5.0      | 5.0       | 10.0 | 4                 |
| 0.5 % (124) | 5.0      | 4.8       | 9.8  | 8                 |
| 0.5 % (125) | 5.0      | 5.0       | 10.0 | 4                 |
| 0.8 % (125) | 5.0      | 5.0       | 10.0 | 4                 |

表 5：盐喷实验，168 小时，涂层厚度 50 - 55  $\mu\text{m}$ 

| 化合物         | CPF<br>膜 | CPF<br>金属 | CPF  | 阴极剥离<br>(mm 总计) |
|-------------|----------|-----------|------|-----------------|
| ——          | 2.4      | 2.0       | 4.4  | 105             |
| 0.2 % (101) | 4.8      | 3.8       | 8.6  | 10              |
| 0.5 % (101) | 3.6      | 3.8       | 7.4  | 12              |
| 0.2 % (102) | 5.0      | 5.0       | 10.0 | 6               |
| 0.8 % (102) | 5.0      | 4.5       | 9.5  | 4               |
| 0.2 % (103) | 5.0      | 4.0       | 9.0  | 8               |
| 0.8 % (103) | 5.0      | 4.5       | 9.5  | 4               |
| 0.2 % (104) | 3.8      | 3.6       | 7.4  | 20              |
| 0.5 % (104) | 4.0      | 3.6       | 7.6  | 20              |
| 0.2 % (107) | 5.0      | 5.2       | 10.2 | 8               |
| 0.5 % (107) | 5.0      | 5.0       | 10.0 | 6               |
| 0.2 % (108) | 5.0      | 4.2       | 9.2  | 10              |
| 0.5 % (108) | 5.0      | 5.2       | 10.2 | 6               |
| 0.2 % (110) | 5.0      | 4.6       | 9.6  | 10              |
| 0.5 % (110) | 5.0      | 4.8       | 9.8  | 6               |
| 0.2 % (111) | 5.0      | 5.0       | 10.0 | 8               |
| 0.5 % (111) | 5.2      | 5.3       | 10.5 | 6               |
| 0.2 % (114) | 5.2      | 5.4       | 10.4 | 10              |
| 0.8 % (114) | 5.4      | 5.4       | 10.8 | 6               |
| 0.2 % (115) | 5.2      | 5.3       | 10.5 | 8               |
| 0.8 % (115) | 5.4      | 5.0       | 10.4 | 4               |

表 6：盐喷实验，230 小时，涂层厚度 60 - 65  $\mu\text{m}$ 

| 化合物         | CPF<br>膜 | CPF<br>金属 | CPF | 阴极剥离<br>(mm 总计) |
|-------------|----------|-----------|-----|-----------------|
| —           | 2.4      | 2.0       | 4.4 | 105             |
| 0.2 % (126) | 3.8      | 4.0       | 7.8 | 22              |
| 0.2 % (135) | 4.8      | 4.8       | 9.6 | 8               |

表 7：盐喷实验，500 小时，涂层厚度 60 - 65  $\mu\text{m}$ 

| 化合物         | CPF<br>膜 | CPF<br>金属 | CPF | 阴极剥离<br>(mm 总计) |
|-------------|----------|-----------|-----|-----------------|
| —           | 2.2      | 2.0       | 4.2 | 105             |
| 0.5 % (120) | 2.6      | 2.5       | 5.1 | 65              |
| 0.8 % (120) | 4.4      | 5.0       | 9.4 | 22              |

表 8：盐喷实验，1200 小时，涂层厚度 60 - 65  $\mu\text{m}$ 

| 化合物         | CPF<br>膜 | CPF<br>金属 | CPF | 阴极剥离<br>(mm 总计) |
|-------------|----------|-----------|-----|-----------------|
| —           | 2.3      | 0.6       | 2.9 | 105             |
| 0.5 % (119) | 4.8      | 4.0       | 8.8 | 16              |
| 0.8 % (119) | 4.8      | 4.0       | 8.8 | 12              |
| 0.5 % (121) | 4.5      | 4.0       | 8.5 | 20              |
| 0.8 % (121) | 4.5      | 4.0       | 8.5 | 20              |
| 0.5 % (126) | 4.6      | 4.0       | 8.6 | 20              |
| 0.8 % (126) | 4.6      | 4.0       | 8.6 | 15              |
| 0.5 % (128) | 4.3      | 4.0       | 8.3 | 35              |
| 0.8 % (128) | 4.5      | 4.0       | 8.5 | 20              |
| 0.5 % (129) | 4.5      | 4.0       | 8.5 | 18              |

表 9：湿度实验，500 小时，涂层厚度 60 - 65  $\mu\text{m}$ 

| 化合物         | CPF<br>膜 | CPF<br>金属 | CPF  | 湿附着性<br>( Gt 值 ) |
|-------------|----------|-----------|------|------------------|
| —           | 3.7      | 4.0       | 7.7  | 5                |
| 0.2 % (105) | 5.6      | 5.4       | 11.0 | 0-1              |
| 0.5 % (105) | 5.4      | 5.6       | 11.0 | 0                |
| 0.2 % (106) | 4.8      | 5.6       | 10.4 | 0                |
| 0.2 % (111) | 5.0      | 5.0       | 10.0 | 0                |
| 0.8 % (111) | 4.8      | 5.4       | 10.2 | 0                |
| 0.2 % (113) | 4.4      | 5.4       | 9.8  | 0-1              |

表 10：湿度实验，500 小时，涂层厚度 60 - 65  $\mu\text{m}$ 

| 化合物         | CPF<br>膜 | CPF<br>金属 | CPF  | 湿附着性<br>( Gt 值 ) |
|-------------|----------|-----------|------|------------------|
| —           | 2.6      | 2.0       | 4.6  | 5                |
| 0.5 % (119) | 5.6      | 5.7       | 11.3 | 0                |
| 0.8 % (119) | 5.4      | 5.7       | 11.1 | 0                |
| 0.5 % (121) | 5.2      | 5.0       | 10.2 | 0                |
| 0.8 % (121) | 5.2      | 5.4       | 10.6 | 0                |
| 0.5 % (126) | 5.6      | 5.5       | 11.1 | 0                |
| 0.8 % (126) | 5.4      | 5.4       | 10.8 | 0                |
| 0.5 % (128) | 5.2      | 5.1       | 10.3 | 0                |
| 0.8 % (128) | 5.4      | 5.4       | 10.8 | 0                |
| 0.5 % (129) | 5.0      | 5.6       | 10.6 | 0                |

表 11：湿度实验，500 小时，涂层厚度 50 - 55  $\mu$  m

| 化合物         | CPF<br>膜 | CPF<br>金属 | CPF  | 湿附着性<br>( Gt 值 ) |
|-------------|----------|-----------|------|------------------|
| —           | 3.8      | 3.7       | 7.5  | 5                |
| 0.2 % (101) | 6.0      | 5.6       | 11.6 | 0                |
| 0.2 % (102) | 6.0      | 6.0       | 12.0 | 0                |
| 0.2 % (103) | 6.0      | 5.8       | 11.8 | 0                |
| 0.8 % (103) | 6.0      | 6.0       | 12.0 | 0                |
| 0.2 % (104) | 5.2      | 5.0       | 10.2 | 1                |
| 0.5 % (104) | 5.4      | 4.8       | 10.2 | 0                |
| 0.2 % (107) | 5.2      | 6.0       | 11.2 | 1                |
| 0.5 % (107) | 5.4      | 5.8       | 11.2 | 0                |
| 0.2 % (108) | 5.4      | 5.5       | 10.9 | 0                |
| 0.5 % (108) | 6.0      | 6.0       | 12.0 | 0                |
| 0.2 % (110) | 5.5      | 5.5       | 11.0 | 0                |
| 0.5 % (110) | 6.0      | 6.0       | 12.0 | 0                |
| 0.2 % (111) | 6.0      | 5.8       | 11.8 | 0                |
| 0.5 % (111) | 6.0      | 6.0       | 12.0 | 0                |
| 0.2 % (114) | 3.8      | 4.3       | 8.1  | 0                |
| 0.8 % (114) | 4.4      | 5.5       | 9.9  | 0                |
| 0.2 % (115) | 5.6      | 5.5       | 11.1 | 0                |
| 0.5 % (115) | 6.0      | 6.0       | 12.0 | 0                |

## 实施例 20：新盐在基于 Maincoat HG - 54 的丙烯酸分散体中作为缓蚀剂的试验

按所述顺序（参见表 12）使用组分 1 - 8（不含缓蚀剂的制剂）或组分 1 - 9（含缓蚀剂的制剂）制备基于 Maincoat HG-54 的涂料组合物

表 12：基于 Maincoat HG-54 的丙烯酸分散体

| 组成                                 | % wt   |
|------------------------------------|--------|
| 1) 去离子水                            | 3.10   |
| 2) 甲基卡必醇 <sup>a)</sup>             | 5.00   |
| 3) Orotan 165 <sup>b)</sup>        | 0.82   |
| 4) Triton CF 10 <sup>c)</sup>      | 0.29   |
| 5) Drew Plus TS 4380 <sup>d)</sup> | 0.28   |
| 6) Acrysol RM 8 <sup>e)</sup>      | 0.60   |
| 7) Bayferrox 130 M <sup>f)</sup>   | 5.72   |
| 8) Millicarb <sup>g)</sup>         | 17.40  |
| 9) 新缓蚀剂                            |        |
| 10) 丁基二甘醇                          | 3.67   |
| 11) Maincote HG-54 <sup>b)</sup>   | 58.70  |
| 12) Texanol <sup>i)</sup>          | 1.50   |
| 13) 邻苯二甲酸二丁酯 <sup>k)</sup>         | 1.50   |
| 14) 硝酸钠 (13.8 % 于水中) <sup>l)</sup> | 0.80   |
| 15) Drew T 4310 <sup>m)</sup>      | 0.32   |
| 16) 氨溶液 (25 %)                     | 0.30   |
| 总计                                 | 100.00 |

总固体含量: 47 %; pH: 8 - 8.5; a)<sup>®</sup>甲基卡必醇; 二甘醇单甲醚 ( Union Carbide ); b)<sup>®</sup>Orotan 165:分散助剂 ( Rohm & Haas ); c)<sup>®</sup>Triton CF10:非离子湿润剂 ( Rohm & Haas ); d)<sup>®</sup>Drew Plus TS 4380:消泡剂 ( Drew Chem.Corp. ); e)<sup>®</sup>Acrysol RM8:非离子增稠剂 ( Rohm & Haas ); f)<sup>®</sup>Bayferrox 130M: 铁红 ( Bayer AG ); g)<sup>®</sup>Millicarb:碳酸钙 ( Omya ); h)<sup>®</sup>Maincote HG-54: 丙烯酸分散体, 41.5 %, 于去离子水中 ( Rohm & Haas ); i)<sup>®</sup>Texanol:Coalescent (Eastman Chem.Prod.,Inc.);k)邻苯二甲酸二丁酯: 增塑剂 ( Eastman Chem.Prod.,Inc. ); l)硝酸钠:锈膜抑制剂 ( Fluba ); m)<sup>®</sup>Drew T4310:非离子消泡剂 ( Drew Chem.Corp. )。

将组分 1 - 8 和 1 - 9 用高速搅拌机以 3000 转/分的速度分散成粒度 $<15\ \mu\text{m}$ 的颗粒。由此得到的颜料浆料的分散结果通过测定研磨剂值 ( ISO 1524 ) 进行评价。新缓蚀剂的用量依不含添加物制剂中总固体含量 ( 总固体含量: 47 % ) 而定。例如, 向 100g 分散体中加入 0.5 % 缓蚀剂意味着缓蚀剂用量为 0.235g。新的缓蚀剂盐也可通过将相应的式 I 羧酸和对应的式 V 氨基硅烷分别称重加至颜料浆料中就地制得。以就地制备表 13 的缓蚀剂 ( 103 ) 为例, 需分别使用 0.22g 月桂酸和 0.25g 3 - 氯丙基三乙氧基硅烷以使缓蚀剂 ( 103 ) 浓度达到 1 %。

在完成涂料组合物的制备之后, 将表 12 中的组分 10 - 16 按所述顺序, 在低搅拌速度 ( 1000 转/分 ) 下加入。随后检查制剂的 pH 值, 如果需要可在使用前用氨溶液 ( 25 % ) 将其调节至 pH8 - 8.5。

也可通过真空喷涂, 刷涂或滚压方式使用未稀释的涂料组合物, 或者在稀释后用常规的喷涂方式使用。可通过加入丁基乙二醇/水 ( 1 : 1w/w ) 将其稀释至所需喷雾粘度。在本发明实施例中, 涂料组合物是以常规喷雾方式使用的。

将这些制剂用于 Bonder 型钢板 ( 19 次, 10.5cm, 冷轧除油钢材; 制造商: Chemetall, Frankfurt am Main, Germany ), 干燥后的涂层厚度 45 - 50  $\mu\text{m}$  ( 干燥条件: 室温 10 天 )。

在风蚀开始前, 使用 Bonder 画交叉阴影线装置 ( 205 型; 制造商/市场: Lau, 5870 Hemer/Germany ), 以平行切割形式 ( 即: 与长边

平行)使“涂料膜”经受指定的损伤(70次,0.5mm)。使用边缘保护剂(<sup>®</sup>Icosit 255;制造商:Inertol AG,Winterthur,Switzerland)保护钢板边缘。

然后使样品经历168小时盐喷试验(DIN 50 021 SS)和330小时湿度试验(ASTM D 4585 - 87)快速风蚀。所以结果汇总于表13和14中。依据与评价关键所在相应的DIN标准,通过指出腐蚀保护因子CPF,对结果进行评价。CPF是基于对涂层(膜)和对金属评价的辅助因子,其最大值为12点。对于涂层(膜)和金属而言,各自的最大值分别是6点。该值越高表明防腐效果越好。

作为一个进一步的评价标准,在盐喷实验之后,根据DIN 53 167,测定潮湿状态下(阴极剥离)沿故意破坏的位点的底膜迁移。剥离度越低,说明被测缓蚀剂越有效。潮湿实验后,根据DIN 53 151,通过使用画交叉阴影线剥皮实验测定涂料组合物的潮湿附着性。根据DIN 53 151(标度从Gt0至Gt5),交叉阴影线(剥皮实验)值为Gt0时相应于涂膜的完全无损附着,Gt5相应于不充分附着。

表13: 盐喷实验,168小时;涂层厚度45 - 50  $\mu$  m

| 化合物                                     | CPF<br>膜 | CPF<br>金属 | CPF  | 阴极剥离<br>(mm 总计) |
|-----------------------------------------|----------|-----------|------|-----------------|
| ——                                      | 3.0      | 3.6       | 6.6  | 105             |
| 0.5 % (111)                             | 4.4      | 5.6       | 10.0 | 20              |
| 0.8 % (111)                             | 4.4      | 4.5       | 9.9  | 12              |
| 1.0 % (103)                             | 4.6      | 5.2       | 9.8  | 14              |
| 2.0 % (103)                             | 4.8      | 5.0       | 9.8  | 5               |
| 0.22 g 月桂酸<br>0.25 g 氨基硅烷 <sup>a)</sup> | 5.0      | 4.8       | 9.8  | 13              |
| 0.45 g 月桂酸<br>0.49 g 氨基硅烷 <sup>a)</sup> | 5.0      | 4.6       | 9.6  | 7               |

**a) 3 - 氯丙基三乙氧基硅烷 ( Fluka 09324 )**

0.22g 月桂酸和 0.25g 3 - 氯丙基三乙氧基硅烷相应于 1.0 % 化合物 ( 103 )。 0.45g 月桂酸和 0.49g 3 - 氯丙基三乙氧基硅烷相应于 2.0 % 化合物 ( 103 )。

表 14： 湿度实验， 330 小时； 涂层厚度 45 - 50  $\mu$  m

| 化合物         | CPF<br>膜 | CPF<br>金属 | CPF | 湿附着性<br>( Gt 值 ) |
|-------------|----------|-----------|-----|------------------|
| ——          | 3.0      | 0.6       | 3.6 | >5               |
| 0.5 % (111) | 3.4      | 3.5       | 6.9 | 5                |
| 0.8 % (111) | 3.4      | 4.0       | 7.4 | 2                |

实施例 21： 新盐在基于<sup>®</sup>Araldit GZ 7071/HY815 的含溶剂 2 - 组分环氧树脂制剂中作为缓蚀剂的实验。

按所述顺序 ( 参见表 15 ) 使用组分 1 - 10 ( 不含缓蚀剂的制剂 ) 或组分 1 - 11 ( 含缓冲剂的制剂 ) 制备基于<sup>®</sup>Araldit GZ 7071/HY 815 的涂料组合物。 新缓蚀剂的用量以不含缓蚀剂的总制剂中全部固体含量 ( 全部固体含量： 64.8 % ) 为准计算。 例如： 向 128.15g 总制剂中加入 0.5 % 缓蚀剂意味着需加入 0.41g 缓蚀剂。

表 15： 2 - 组分环氧/聚酰胺胺底漆

| 组成                                                | % wt  |
|---------------------------------------------------|-------|
| <u>组分 A:</u>                                      |       |
| 1) Araldit GZ 7071 (75 % in xylene) <sup>a)</sup> | 24.2  |
| 2) Aerosil R 972 <sup>b)</sup>                    | 0.5   |
| 3) Thixatrol ST <sup>c)</sup>                     | 0.2   |
| 4) Kronos RN 56 <sup>d)</sup>                     | 25.0  |
| 5) Bayferrox 318 M <sup>e)</sup>                  | 0.1   |
| 6) Talkum AT Extra <sup>f)</sup>                  | 15.8  |
| 7) Blanc Fixe <sup>g)</sup>                       | 14.2  |
| 8) 环己酮                                            | 8.3   |
| 9) 二甲苯                                            | 11.7  |
| 10) n- 正丁醇                                        | 10.0  |
| 11) 新缓蚀剂                                          |       |
| 总计                                                | 110.0 |
| <u>组分 B:</u>                                      |       |
| 12) 坚膜剂 HY 815 ( 50 % 于二甲基中) <sup>h)</sup>        | 18.15 |

总固体含量: 64.8 %; a) <sup>®</sup>Araldit GZ 7071:环氧树脂 ( Ciba-Geigy AG ); b) <sup>®</sup>Aerosil R 972:憎水化硅酸, 抗沉降/增稠剂 ( Degussa ); c) <sup>®</sup>Thixatrol ST 融变剂 ( NL - Chemicals), d) <sup>®</sup>Kronos RN56: 二氧化钛 ( Kronos Titan GmbH ); e) <sup>®</sup>Bayferrox 318M; 铁黑 ( Bayer AG ); f) <sup>®</sup>Talkum AT Extra:Norwegian; g) <sup>®</sup>Blanc Fixe:硫酸钡 ( Sachtleben ); h) <sup>®</sup>Harter HY 815: 聚酰胺胺坚膜剂 ( Ciba-Geigy AG )。

使用卧式球磨将所得组分 A ( 含或不含缓蚀剂制剂 ) 分散成粒度 < 15  $\mu\text{m}$  的颗粒。分散体通过测定研磨计值 ( ISO 1524 ) 来评价。

为使用涂料组合物, 将 110g 组分 A ( 不含防腐添加剂的制剂 ) 或 110 + Xg ( 含有缓蚀剂的制剂 ) 与 18.15g 组分 B 混合, 并在 30 分钟诱导期后使用该混合物, 方式是将其喷涂至 Bonder 型钢板 ( 19 × 10.5cm ), 冷轧除油钢材, 制造商: Chemetall, Frankfurt am Main / Germany ), 涂层厚度在干燥后为 50  $\mu\text{m}$ 。干燥条件: 室温 10 天。用二甲苯稀释至所需的喷涂粘度。

风蚀开始前, 使用 Bonder 画交叉阴影线装置 ( 205 型; 制造商/市场: Lau, Hemer/Germany ), 以平行切割形式 ( 即: 与长边平行 ) 使“涂料膜”经受指定的损伤。使用边缘保护剂 ( <sup>®</sup>Icosit 255; 制造商: Inertol AG, Winterthur, Switzerland ) 保护钢板边缘。

随后使样品经受 322 小时盐喷实验 ( DIN 50021SS ) 快速风蚀。结果汇总于表 16。按照与实例 19 和 20 类似的方法对结果进行评价。

表 16: 盐喷实验, 322 小时, 涂层厚度 50  $\mu\text{m}$ 。

| 化合物         | CPF<br>膜 | CPF<br>金属 | CPF  | 阴极剥离<br>( mm 总计 ) |
|-------------|----------|-----------|------|-------------------|
| —           | 4.0      | 3.8       | 7.8  | 37                |
| 0.2 % (111) | 4.8      | 4.7       | 9.5  | 13                |
| 2.0 % (111) | 4.8      | 5.2       | 10.0 | 11                |

实施例 22: 新盐在基于胺 - 官能化和环氧官能化丙烯酸酯的含溶剂 2 -

组分一层底板涂层中作为缓蚀剂的试验。

按所述顺序(表 17)使用组分 1 - 7, 然后用卧式球磨将其分散成粒度 $<15\ \mu\text{m}$ 的颗粒, 制成涂料组合物。通过测量研磨值(ISO 1524)评价分散结果。

表 17: 基于 Setalux AA EPL 2514/Setalux AA EPL 2515 的 2 - 组分一层涂层

| 组成                                                        | % wt   |
|-----------------------------------------------------------|--------|
| <u>组分 A:</u>                                              |        |
| 1) Setalux AA EPL 2514 (55 % : 供给形式 ) <sup>a)</sup>       | 26.60  |
| 2) Anti Terra 203 <sup>b)</sup>                           | 0.05   |
| 3) Bayferrox 3920 <sup>c)</sup>                           | 16.00  |
| 4) Talkum AT Extra <sup>d)</sup>                          | 6.00   |
| 5) 硫酸钡 EWO <sup>e)</sup>                                  | 6.00   |
| 6) BYK 066 <sup>f)</sup>                                  | 0.10   |
| 7) 乙酸丁酯 /Solvesso 100 <sup>g)</sup> /<br>乙酸甲氧基丙脂 = 1:1:1  | 13.30  |
| 8) BYK 331 <sup>h)</sup>                                  | 0.10   |
| 9) BYK 358 <sup>i)</sup>                                  | 0.15   |
| 10) 乙酸丁酯 /Solvesso 100 <sup>g)</sup> /<br>乙酸甲氧基丙脂 = 1:1:1 | 18.30  |
| 11) 新缓蚀剂                                                  |        |
| <u>组分 B:</u>                                              |        |
| 12) Setalux AA EPL 2515 (60 % 供给形式 ) <sup>k)</sup>        | 13.40  |
| 总计                                                        | 100.00 |

总固体含量: 53.6 %; a) <sup>®</sup>Setalux AA EPL 2514; 胺 - 官能化丙烯酸树脂 ( Akzo Nobel ); b) <sup>®</sup>Anti Terra 203: 抗浮剂 ( BYK - Chemie GmbH ); c) <sup>®</sup>Bayferrox 3920: 铁黄 ( Bayer AG ); d) <sup>®</sup>Talkum AT Extra:Norwegian; e) 硫酸钡 EWO: Firma Lamberti; f) <sup>®</sup>BYK 066: 消泡剂 ( BYK - Chemie GmbH ); g) <sup>®</sup>Solvesso 100: 芳族化合物混合物 ( Deutsche Exxon Chemical GmbH ); h) <sup>®</sup>BYK331: 均化助剂 ( BYK - Chemie GmbH ); i) <sup>®</sup>BYK 358: 均化助剂 ( BYK - Chemie GmbH ); k) <sup>®</sup>Setalux AA EPL 2515: 环氧官能化丙烯酸酯 ( Akzo Nobel )。

然后将组分 8, 9 和 10 ( 不含缓蚀剂的制剂 ) 或组分 8 - 11 ( 含缓蚀剂的制剂 ) 加入, 并将该混合物再次分散以均化颜料配料。缓蚀剂的用量依涂料制剂 ( 组分 A 和 B ) 的总固体含量而定。例如: 1 % 的用量是指相对于 100g 总制剂使用 0.536g 缓蚀剂。

将制得的组分 A 与组分 B 混合以便于应用, 然后通过将该混合物喷至 Bonder 型钢板 ( 19 × 10.5cm ), 冷轧除油钢材; 制造商: Chemetall, Frankfurt am Main/Germany ) 上, 干燥后的涂层厚度为 45 - 50 μ m。干燥条件: 室温 10 天。

开始风蚀前, 使用 Bonder 画交叉阴影线装置 ( 205 型, 制造商/市场: Lau, Hemer/Germany ), 以平行切割形式 ( 即: 与长边平行 ) 使“涂料膜”经受指定的损伤。使用边缘保护剂 ( <sup>®</sup>Icosit 255; 制造商: Inertol AG, Winterthur, Switzerland ) 保护钢板边缘。

随后使这些样品经 216 小时盐喷实验 ( DIN 50021SS ) 快速风蚀。结果列于表 18。按与实例 19 及 20 类似的方法评价这些结果。

表 18: 盐喷实验, 216 小时; 涂层厚度 45-50 μ m

| 化合物         | CPF<br>膜 | CPF<br>金属 | CPF | 阴极剥离<br>( mm 总计 ) |
|-------------|----------|-----------|-----|-------------------|
| ——          | 3.2      | 2.7       | 5.9 | 105               |
| 1.4 % (111) | 4.0      | 5.0       | 9.0 | 12                |