



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101268133 B

(45) 授权公告日 2012.06.27

(21) 申请号 200680034945.9

(22) 申请日 2006.09.13

(30) 优先权数据

102005045228.0 2005.09.22 DE

(85) PCT申请进入国家阶段日

2008.03.21

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2006/008908 2006.09.13

(87) PCT申请的公布数据

W02007/033786 DE 2007.03.29

(73) 专利权人 巴斯夫涂料有限公司

地址 德国明斯特

(72) 发明人 A·波佩 E·韦斯特霍夫

S·黑森纳 M·尼迈尔 W·施蒂贝

(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 11038

代理人 刘明海

(51) Int. Cl.

C08K 5/5333 (2006.01)

(56) 对比文件

EP 1193278 A1, 2002.04.03, 全文.

US 4547397 A, 1985.10.15,

US 6111002 A, 2000.08.29,

CN 1556273 A, 2004.12.22, 全文.

JP 62260868 A, 1987.11.13,

审查员 苗文俊

权利要求书 4 页 说明书 16 页

(54) 发明名称

磷酸二酯和二磷酸二酯的用途以及含磷酸二酯和二磷酸二酯的含硅烷基的可固化混合物

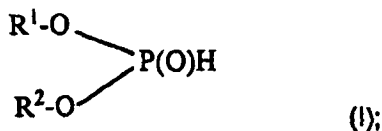
(57) 摘要

本发明涉及磷酸二酯和二磷酸二酯 (A) 在含硅烷基的混合物中的用途, 该含硅烷基的混合物包含: (A) 至少一种磷酸二酯和/或至少一种二磷酸二酯和 (B) 至少一种含有至少两个可缩合的硅烷基的化合物; 并涉及该含硅烷基的混合物用于生产固化材料, 特别是涂层的用途。

1. 磷酸二酯或二磷酸二酯 (A) 在包含至少一种含有至少两个可缩合的硅烷基的化合物的混合物中的用途, 其中磷酸二酯是磷酸  $\text{HP}(\text{O})(\text{OH})_2$  的酯, 该磷酸  $\text{HP}(\text{O})(\text{OH})_2$  与亚磷酸  $\text{P}(\text{OH})_3$  是互变异构的; 二磷酸二酯是二磷酸  $(\text{HO})(\text{O})\text{PH}-\text{O}-\text{PH}(\text{O})(\text{OH})$  的二酯。

2. 权利要求 1 的用途, 其中磷酸二酯或二磷酸二酯 (A) 选自由无环磷酸二酯、环状磷酸二酯、无环二磷酸二酯、环状二磷酸二酯和环状 - 无环二磷酸二酯组成的组。

3. 权利要求 2 的用途, 其中无环磷酸二酯 (A) 具有通式 I:



其中各变量具有下述定义:

$\text{R}^1$  和  $\text{R}^2$  彼此相同或不同且选自由下述组成的组:

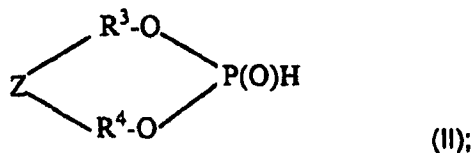
- 取代和未取代的具有 1-20 个碳原子的烷基-, 具有 3-20 个碳原子的环烷基-, 和具有 5-20 个碳原子的芳基-, 在每一情况下短划线连字符表示在基团  $\text{R}^1$  或  $\text{R}^2$  中的碳原子与 O-P 基中的氧原子之间的共价键;

- 取代和未取代的烷芳基-, 芳烷基-, 烷基环烷基-, 环烷基烷基-, 芳基环烷基-, 环烷基芳基-, 烷基环烷基芳基-, 烷基芳基环烷基-, 芳基环烷基烷基-, 芳基烷基环烷基-, 环烷基烷基芳基- 和环烷基芳基烷基-, 在此其中包含的烷基-, 环烷基- 和芳基- 各自含有以上列举的碳原子数, 和在每一情况下短划线连字符表示在基团  $\text{R}^1$  和  $\text{R}^2$  中的碳原子与 O-P 基中的氧原子之间的共价键; 和

- 上述列举种类的取代和未取代的基团-, 它含有选自由氧原子、硫原子、氮原子、磷原子和硅原子组成的组中的至少一个杂原子, 其中短划线连字符表示在该基团的碳原子与 O-P 基中的氧原子之间的共价键,

其中取代基是卤素原子、腈基或硝基。

4. 权利要求 2 的用途, 其中环状磷酸二酯 (A) 具有通式 II:



其中各变量具有下述定义:

$\text{R}^3$  和  $\text{R}^4$  彼此相同或不同且选自由下述组成的组:

- 取代和未取代的二价具有 1-20 个碳原子的烷基-, 具有 3-20 个碳原子的环烷基-, 和具有 5-20 个碳原子的芳基-, 其中在每一情况下短划线连字符表示在基团  $\text{R}^3$  或  $\text{R}^4$  中的碳原子与 O-P 基中的氧原子之间的共价键;

- 取代和未取代的二价烷芳基-, 芳烷基-, 烷基环烷基-, 环烷基烷基-, 芳基环烷基-, 环烷基芳基-, 烷基环烷基芳基-, 烷基芳基环烷基-, 芳基环烷基烷基-, 芳基烷基环烷基-, 环烷基烷基芳基- 和环烷基芳基烷基-, 在此其中含有的烷基-, 环烷基- 和芳基- 各自含有以上列举的碳原子数, 和在每一情况下短划线连字符表示在基团  $\text{R}^3$  和  $\text{R}^4$  中的碳原子与 O-P 基中的氧原子之间的共价键; 和

- 上述列举种类的取代和未取代的二价基团-, 它含有选自由氧原子、硫原子、氮原子、

磷原子和硅原子组成的组中的至少一个杂原子,其中短划线连字符表示在该基团的碳原子与 O-P 基中的氧原子之间的共价键;

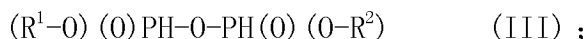
Z 是

- 基团 R<sup>3</sup> 的原子和基团 R<sup>4</sup> 的原子之间的共价键 ;或

- 选自由氧原子,取代和未取代的硫原子,取代的氮原子,取代的磷原子,取代的硅原子,取代和未取代的具有 1-10 个碳原子的烷基、具有 3-10 个碳原子的环烷基和具有 5-10 个碳原子的芳基组成的组中的二价连接基,所述烷基、环烷基和芳基不含杂原子或者含有选自由氧原子、硫原子、氮原子、磷原子和硅原子组成的组中的至少一个杂原子,

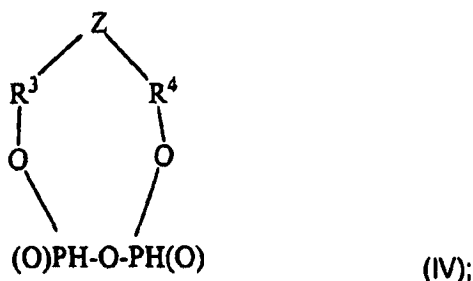
其中取代基是卤素原子、腈基或硝基。

5. 权利要求 2 的用途,其中无环二磷酸二酯 (A) 具有通式 III :



其中各变量具有以上所述定义。

6. 权利要求 2 的用途,其中环状二磷酸二酯 (A) 具有通式 IV :



其中各变量具有以上所述定义。

7. 权利要求 3 或 5 的用途,其中变量 R<sup>1</sup> 和 R<sup>2</sup> 选自由苯基、甲基和乙基组成的组。

8. 权利要求 7 的用途,其中 R<sup>1</sup> 和 R<sup>2</sup> 是苯基。

9. 含硅烷基的混合物,它包含 :

(A) 至少一种磷酸二酯和 / 或至少一种二磷酸二酯和

(B) 至少一种含有至少两个可缩合的硅烷基的化合物,

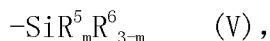
其中磷酸二酯是磷酸 HP(O)(OH)<sub>2</sub> 的酯,该磷酸 HP(O)(OH)<sub>2</sub> 与亚磷酸 P(OH)<sub>3</sub> 是互变异构的 ;二磷酸二酯是二磷酸 (HO)(O)PH-O-PH(O)(OH) 的二酯。

10. 权利要求 9 的混合物,其中它包含权利要求 2-8 中任何一项的至少一种磷酸二酯和 / 或至少一种二磷酸二酯 (A)。

11. 权利要求 9 或 10 的混合物,其中它含有基于混合物的固体计用量为 1-40wt% 的至少一种磷酸二酯和 / 或至少一种二磷酸二酯 (A)。

12. 权利要求 9 或 10 的混合物,其中它含有基于混合物的固体计用量为 60-99wt% 的至少一种化合物 (B)。

13. 权利要求 9 或 10 的混合物,其中可缩合的硅烷基具有通式 V :



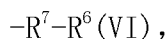
其中指数和变量具有下述含义 :

m 是整数 1-3 ;

R<sup>5</sup> 是单价可缩合的原子或单价可缩合的有机基团 ;

R<sup>6</sup> 是单价的惰性有机基团。

14. 权利要求 13 的混合物,其中单价可缩合原子选自由氢原子、氟原子、氯原子和溴原子组成的组,和单价可缩合有机基团  $R^5$  选自由羟基和通式 VI 的基团组成的组:



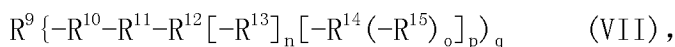
其中变量  $R^7$  是二价连接原子或二价连接官能团,和  $R^6$  如上所定义。

15. 权利要求 14 的混合物,其中二价连接原子或二价连接官能团  $R^7$  是氧原子或者选自由  $-C(=R^8)-$ 、 $-O-C(=R^8)-$ 、 $-C(=R^8)-O-$ 、 $-NH-$  和  $-N(-R^6)-$  组成的组,其中变量  $R^8$  是二价原子,其中“=”表示双键,和左侧外侧的补充短划线连字符表示的共价键将通式 VI 的基团与通式 V 的基团中的硅原子连接。

16. 权利要求 13 的混合物,其中单价惰性有机基团  $R^6$  选自由基团  $R^1$  或  $R^2$  组成的组。

17. 权利要求 14 的混合物,其中通式 VI 中的硅烷基选自由三甲氧基甲硅烷基和三乙氧基甲硅烷基组成的组。

18. 权利要求 13 的混合物,其中化合物 (B) 具有通式 VI I:



其中指数和变量具有下述含义:

n 为 0 或 1;

o 为 1、2 或 3;

p 为 1 或 2;

q 为整数 1-10,条件是若  $q = 1$ ,则  $o = 2$  或 3 和 / 或  $p = 2$ ;

$R^9$  是至少单价的惰性有机基团,条件是若  $R^9 =$  单价有机基团,则  $o = 2$  或 3 和 / 或  $p = 2$ ;

$R^{10}$  在第一个选择方案中为基团  $-NH-$ ,条件是:

(i) 基团  $R^{12}$  借助左侧外侧的补充短划线连字符表示的共价键与基团  $R^{11}$  的碳原子连接,并借助右侧外侧的补充短划线连字符、由“<”或由“=”表示的共价键与基团  $R^{14}$  或  $R^{14}$  和  $R^{13}$  连接;

或者

在第二个选择方案中为基团  $R^{12}$ ,条件是:

(ii) 与  $R^{14}$  直接连接的基团  $R^{12} = -NH-$  和

(iii) 基团  $R^{12}$  借助左侧外侧的补充短划线连字符表示的共价键与基团  $R^{11}$  的碳原子连接,并借助右侧外侧的补充短划线连字符、由“<”或由“=”表示的共价键与基团  $R^9$  连接;

$R^{11}$  是基团  $-C(=R^8)-$ ,其中“=”如上所定义;

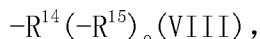
$R^{12}$  是选自由二价连接原子  $R^7$  和三价氮原子  $-N <$  和  $-N =$  组成的组中的二价或三价原子,其中符号“=”表示双键;或者

是 选 自 由  $-NH-$ 、 $-N(-R^6)-$ 、 $-NH-C(=R^8)-$ 、 $-NH[-C(=R^8)-]_2$ 、 $-NH-C(=R^8)-NH-$ 、 $-NH-C(=R^8)-O-$ 、 $-NH-C(=R^8)-NH-C(=R^8)-O-$ 、 $-O-N-$ 、 $-O-NH-C(=R^8)-$ 、 $-NH-C(=R^8)-S-$ 、 $-NH-C(=R^8)-NH-C(=R^8)-S-$ 、 $-S-N =$ 、 $-S-NH-C(=R^8)-$  和  $-NH-C(=R^8)-NH-N = C <$  组成的组中的二价或三价连接官能团,

其中“=”、 $R^7$  和  $R^6$  如上所定义;

左侧外侧的补充短划线连字符表示的共价键将原子或基团  $R^7$  与基团  $R^{11}$  的碳原子连接;

$R^{13}$  是单价惰性有机基团  $R^6$  或者通式 VIII 的基团：



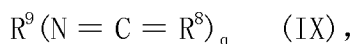
其中指数  $o$  如上所定义和基团  $R^{14}$  与  $R^{15}$  如下所定义；

$R^{14}$  是至少二价惰性有机基团；

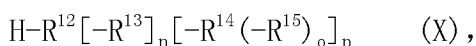
$R^{15}$  是通式 V 的硅烷基。

19. 权利要求 9 或 10 的混合物,其中化合物 (B) 可通过下述方式来制备：

(a) 在第一选择方案中,使通式 IX 的至少一种化合物与通式 X 的至少一种化合物反应：

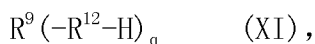


其中指数  $q$  和变量  $R^9$  如上所定义,和  $R^8$  是氧原子或硫原子,

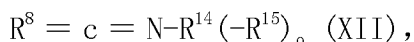


其中指数和变量如上所定义；或者

(b) 在第二选择方案中,使通式 XI 的至少一种化合物与通式 XII 的至少一种化合物反应：



其中指数和变量如上所定义,



其中指数和变量如上所定义。

20. 权利要求 18 的混合物,其中基团  $R^{14}$  选自由基团  $R^3$  或  $R^4$  组成的组。

21. 权利要求 19 的混合物,其中基团  $R^{14}$  选自由基团  $R^3$  或  $R^4$  组成的组。

22. 权利要求 9 或 10 的混合物,其中它包括至少一种另外的成分 (C)。

23. 权利要求 22 的混合物,其中成分 (C) 选自由下述组成的组：反应性和惰性的低聚合物与聚合物型成膜粘结剂；交联剂；反应性和惰性的有机与无机溶剂；可用光化辐射活化的化合物；有机和无机、彩色和非彩色、光学效应、导电、磁屏蔽和荧光性颜料；透明和不透明的有机和无机填料；纳米颗粒；稳定剂；UV 吸收剂；光稳定剂；自由基清除剂；光敏引发剂；自由基聚合引发剂；干燥剂；脱挥发分剂；滑爽添加剂；阻聚剂；消泡剂；乳化剂和润湿剂；粘合促进剂；流平剂；成膜助剂；流变控制添加剂和阻燃剂。

24. 权利要求 23 的混合物,其中所述光化辐射是 UV 辐射。

25. 权利要求 9 或 10 的混合物,其中它的固体含量为 20-100wt%。

26. 权利要求 9 或 10 的混合物,其中它不含水。

27. 权利要求 9 或 10 的混合物,其中它可热固化。

28. 权利要求 9 或 10 的混合物,其中它不含水,可热固化并且是涂料。

## 磷酸二酯和二磷酸二酯的用途以及含磷酸二酯和二磷酸二酯的含硅烷基的可固化混合物

### 技术领域

[0001] 本发明涉及磷酸二酯和二磷酸二酯作为含硅烷基的混合物中的成分的新用途。本发明还涉及含磷酸二酯和二磷酸二酯作为成分的新型含硅烷基的可固化混合物。

### 背景技术

[0002] 磷酸二酯是磷酸  $[\text{HP}(\text{O})(\text{OH})_2]$  的酯,该磷酸  $[\text{HP}(\text{O})(\text{OH})_2]$  与亚磷酸  $[\text{P}(\text{OH})_3]$  是互变异构的。磷酸二酯常常不完全正确地也称为次亚磷酸酯 (sekundäre Phosphite)。然而,亚磷酸的真正衍生物仅仅是三酯。

[0003] 二磷酸二酯是二磷酸  $(\text{HO})(\text{O})\text{P}(\text{H})-\text{O}-\text{P}(\text{H})(\text{OH})$  (以前也称为二亚磷酸)的二酯。

[0004] (关于这一点,参见 Römpp Lexikon der Chemie, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1990,“亚磷酸酯”、“磷酸酯”、“磷酸”、“亚磷酸二乙酯”和“亚磷酸二甲酯”)。

[0005] 从国际专利申请 WO 2004/072189 A2 或欧洲专利申请 EP 0267689A2 和 EP 1193278 A1 中已知,可借助硅烷基,通过缩聚交联的含硅烷基的不含水的可热固化的混合物,尤其涂料。

[0006] 已知的含硅烷基的不含水的可热固化的混合物包含任选地采用胺封端的酸性磷酸酯、任选地采用胺封端的磺酸、有机锡化合物,例如二月桂酸二丁锡、二乙酸二丁锡、辛酸锡或氧化二丁锡,胺类,例如三乙胺、四甲基胍或三亚乙基二胺,和钛、锡(II)、锌或铋的化合物作为热固化用的催化剂。

[0007] 然而,这些催化剂中的每一种具有特定的缺点。

[0008] 例如,强酸性催化剂显示出与如在可热固化的混合物,特别是涂料中使用的那些种类的常规、已知的光稳定剂的非所需的强相互作用。此外,它们可降低已知含硅烷基的不含水的可热固化混合物的储存稳定性,其程度使得该混合物过早胶凝。

[0009] 含金属催化剂和胺催化剂常常导致泛黄现象,这尤其在由已知的含硅烷基的不含水的可热固化的混合物生产的清漆涂层情况下使得可明显观察到干扰。

[0010] 待解决的问题

[0011] 本发明基于下述目的:发现磷酸二酯和二磷酸二酯的新用途和因此拓宽其应用可能性,以丰富本技术领域。

[0012] 本发明还基于下述目的:发现含磷酸二酯和/或二磷酸二酯的新的含硅烷基的混合物。

[0013] 新的含硅烷基的混合物应当可容易地制备,甚至在高于室温,例如在  $40^\circ\text{C}$  的温度下稳定储存较长的时间,但至少 4 周。然而,优选地,它们应当具有的反应性使得它们甚至在汽车系列涂层(OEM)条件下可没有问题并快速地固化,例如在  $100-160^\circ\text{C}$  下在 10-60 分钟内。

[0014] 新的含硅烷基的混合物,尤其涂料特别也应当提供热固化的材料,特别是尤其硬

质、耐磨、高度抗擦划,尤其耐化学品和抗蚀刻的,和作为清漆涂层尤其具有高光泽与透明度的涂层。

[0015] 解决方案

[0016] 据此发现磷酸二酯和 / 或二磷酸二酯 (A) 在含硅烷基的混合物中的新用途,这在以下称为“本发明用途”。

[0017] 还发现包含下述的新型含硅烷基的混合物:

[0018] (A) 至少一种磷酸二酯和 / 或至少一种二磷酸二酯和

[0019] (B) 含有至少两个可缩合的硅烷基的至少一种化合物,

[0020] 以下将其称为“本发明混合物”。

[0021] 根据说明书可以得知本发明的另外的主题。

[0022] 本发明的优点

[0023] 鉴于现有技术,令人惊奇和对于本领域技术人员预料不到的是,可借助本发明用途和本发明混合物来实现本发明所基于的目的。

[0024] 特别地,令人惊奇的是,本发明的用途极大地拓宽了磷酸二酯和二磷酸二酯 (A) 的应用可能性,从而丰富本技术领域。

[0025] 特别地,本发明的用途允许提供新型的可固化,特别是可热固化的混合物,它可通过缩聚可缩合的硅烷基而固化。

[0026] 然而,令人惊奇的是,由于本发明的用途,缩聚含有硅烷基的化合物尤其快速和没有问题地进行。

[0027] 本发明的混合物可容易地制备且甚至在高于室温的温度,例如在 40°C 下储存稳定较长的时间,但至少 4 周。尽管如此,它们具有的反应性使得它们甚至在汽车系列涂层 (OEM) 条件下可没有问题并快速地固化,例如在 100-160°C 下在 10-60 分钟内。

[0028] 令人惊奇的特别也是下述事实:本发明的混合物提供新的可热固化的混合物,尤其新的涂层,它尤其坚硬、尤其耐磨、高度抗擦划,尤其耐化学品和抗蚀刻,且还作为清漆涂层尤其具有高光泽与透明度。

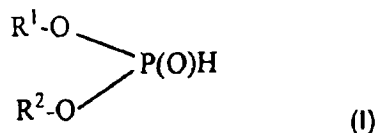
[0029] 发明详述

[0030] 根据本发明,磷酸二酯 (A) 用作含硅烷基的混合物中的成分。

[0031] 对于本发明的用途来说,磷酸二酯和二磷酸二酯 (A) 优选选自自由无环磷酸二酯、环状磷酸二酯、无环二磷酸二酯和环状二磷酸二酯组成的组。

[0032] 无环磷酸二酯 (A) 优选选自自由通式 I 的无环磷酸二酯 (A) 组成的组:

[0033]



[0034] 在通式 I 中,基团  $\text{R}^1$  和  $\text{R}^2$  彼此相同或不同;优选它们相同。

[0035] 基团  $\text{R}^1$  和  $\text{R}^2$  选自自由下述组成的组:

[0036] - 取代和未取代的具有 1-20, 优选 2-16, 和尤其 2-10 个碳原子的烷基-, 具有 3-20, 优选 3-16 和尤其 3-10 个碳原子的环烷基- 和具有 5-20, 优选 6-14, 和尤其 6-10 个碳原子的芳基-, 其中在每一情况下短划线连字符表示在基团  $\text{R}^1$  或  $\text{R}^2$  中的碳原子与 O-P 基

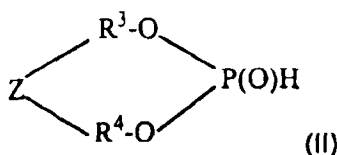
中的氧原子之间的共价键；

[0037] - 取代和未取代的烷芳基-、芳烷基-、烷基环烷基-、环烷基烷基-、芳基环烷基-、环烷基芳基-、烷基环烷基芳基-、烷基芳基环烷基-、芳基环烷基烷基-、芳基烷基环烷基-、环烷基烷基芳基-和环烷基芳基烷基-，在此其中含有的烷基-、环烷基-和芳基-各自含有以上所列的碳原子数，和在每一情况下短划线连字符表示在基团  $R^1$  和  $R^2$  中的碳原子与 O-P 基中的氧原子之间的共价键；和

[0038] - 上述列举种类的取代和未取代的基团，它含有选自由氧原子、硫原子、氮原子、磷原子和硅原子，尤其氧原子、硫原子和氮原子组成的组中的至少一个杂原子，特别是一个杂原子，其中短划线连字符表示在该基团的碳原子与 O-P 基中的氧原子之间的共价键。

[0039] 环状磷酸二酯 (A) 优选选自由通式 II 的环状磷酸二酯 (A) 组成的组：

[0040]



[0041] 在通式 II 中，基团  $R^3$  和  $R^4$  彼此相同或不同，优选它们相同。

[0042] 基团  $R^3$  和  $R^4$  选自由下述组成的组：

[0043] - 取代和未取代的二价具有 1-20，优选 1-10，和尤其 1-6 个碳原子的烷基，具有 3-20，优选 3-10 和尤其 3-6 个碳原子的环烷基，和具有 5-20，优选 6-14，和尤其 6-10 个碳原子的芳基，其中在每一情况下短划线连字符表示在基团  $R^3$  或  $R^4$  中的碳原子与 O-P 基中的氧原子之间的共价键；

[0044] - 取代和未取代的二价烷芳基、芳烷基、烷基环烷基、环烷基烷基、芳基环烷基、环烷基芳基、烷基环烷基芳基、烷基芳基环烷基、芳基环烷基烷基、芳基烷基环烷基、环烷基烷基芳基和环烷基芳基烷基，在此其中含有的烷基、环烷基和芳基各自含有以上列举的碳原子数，和在每一情况下短划线连字符表示在基团  $R^3$  和  $R^4$  中的碳原子与 O-P 基中的氧原子之间的共价键；和

[0045] - 上述列举种类的取代和未取代的二价基团，它含有选自由氧原子、硫原子、氮原子、磷原子和硅原子组成的组中的至少一个，尤其一个杂原子，其中短划线连字符表示在该基团的碳原子与 O-P 基中的氧原子之间的共价键。

[0046] 在通式 II 中，变量 Z 是

[0047] - 基团  $R^3$  的原子和基团  $R^4$  的原子之间的共价键；

[0048] - 选自由氧原子，取代的、特别是氧取代的、和未取代的硫原子，取代的、特别是烷基取代的氮原子，取代的、特别是氧取代的磷原子，和取代的、特别是烷基和烷氧基取代的硅原子，特别是氧原子组成的组中的二价连接基；或者

[0049] - 选自由取代和未取代的具有 1-10，优选 1-6，和尤其 1-4 个碳原子的烷基，具有 3-10，优选 3-6，和尤其 6 个碳原子的环烷基，和具有 5-10，尤其 6 个碳原子的芳基组成的组中的二价连接基，所述烷基、环烷基和芳基不含杂原子或者含有选自由氧原子、硫原子、氮原子、磷原子和硅原子，特别是氧原子、硫原子和氮原子组成的组中的至少一个杂原子。

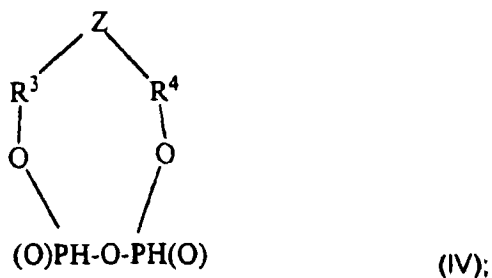
[0050] 优选地，无环二磷酸二酯 (A) 选自由通式 III 的无环二磷酸二酯 (A) 组成的组：

[0051]  $(R^1-O)(O)PH-O-PH(O)(O-R^2)$  (III)；

[0052] 其中各变量具有以上所述定义。

[0053] 优选地,环状二磷酸二酯 (A) 选自自由通式 IV 的环状二磷酸二酯 (A) 组成的组:

[0054]



[0055] 其中各变量具有以上所述定义。

[0056] 基团  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  和  $R^4$  的合适取代基包括不会不利影响磷酸二酯和二磷酸二酯 (A) 的作用,不会抑制本发明混合物中的固化反应,不会导致不想要的副反应并且不会引发有毒作用的所有基团和原子。合适的取代基的实例是卤素原子、腈基或硝基,优选卤素原子,特别是氟原子、氯原子和溴原子。

[0057] 优选地,基团  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  和  $R^4$  是未取代的。

[0058] 优选地,基团  $R^1$  和  $R^2$  选自自由苯基、甲基和乙基组成的组。更优选使用苯基。

[0059] 优选地,使用通式 I 的无环磷酸二酯 (A)。

[0060] 更优选通式 I 的无环磷酸二酯 (A) 中的基团  $R^1$  和  $R^2$  选自自由苯基、甲基和乙基组成的组。尤其使用苯基。

[0061] 通式 I 的特别合适的磷酸二酯 (A) 的实例是磷酸二苯酯,本领域技术人员有时(并不完全正确)也将其称为亚磷酸二苯酯。

[0062] 用于本发明目的的合适的含硅烷基的混合物尤其包括有机含硅烷基的混合物。混合物中的硅烷基可与单体、低聚物或聚合物母体结构连接。硅烷基也可尤其以硅氧烷基形式自身形成母体结构的结构单元。它们可另外是对反应迟钝的或者为惰性的。优选地,它们具有反应性,尤其对水解和/或缩合反应具有反应性。

[0063] 本发明用途的特殊优点是,甚至在相对小的用量下,磷酸二酯 (A) 在含硅烷基的混合物中就已经显示出它们突出的作用。

[0064] 本发明的混合物必须包含:

[0065] (A) 至少一种,特别是一种,以上所述的磷酸二酯和

[0066] (B) 至少一种,特别是一种,含有至少两个,尤其至少三个可缩合的硅烷基的化合物。

[0067] 它们还可进一步包括至少一种另外的成分 (C)。

[0068] 在给定的化合物 (B) 中,母体结构与至少两个,尤其至少三个可缩合的硅烷基连接。

[0069] 可缩合的硅烷基优选具有通式 V:

[0070]  $-\text{SiR}_m^5\text{R}_{3-m}^6$  (V),

[0071] 其中指数和变量具有下述定义:

[0072] m 是整数 1-3,特别是 3;

[0073]  $R^5$  是单价可缩合的原子或单价可缩合的有机基团;

- [0074]  $R^6$  是单价的惰性有机基团。
- [0075] 单价可缩合的原子优选自由氢原子、氟原子、氯原子和溴原子组成的组。
- [0076] 单价可缩合有机基团  $R^5$  优选自由羟基和通式 VI 的基团组成的组：
- [0077]  $-R^7-R^6$  (VI)
- [0078] 其中变量  $R^7$  是二价连接原子或二价连接官能团, 和  $R^6$  如上所定义。
- [0079] 单价惰性有机基团  $R^6$  优选自由下述组成的组：
- [0080] - 单价、取代和未取代的优选具有 1-20, 更优选 2-16 和尤其 2-10 个碳原子的烷基, 优选具有 3-20, 更优选 3-16 和尤其 3-10 个碳原子的环烷基, 和优选具有 5-20, 更优选 6-14 和尤其 6-10 个碳原子的芳基；
- [0081] - 单价取代和未取代的烷芳基、芳烷基、烷基环烷基、环烷基烷基、芳基环烷基、环烷基芳基、烷基环烷基芳基、烷基芳基环烷基、芳基环烷基烷基、芳基烷基环烷基、环烷基烷基芳基和环烷基芳基烷基, 其中所包含的烷基、环烷基和芳基优选各自含有以上列举的碳原子数；和
- [0082] - 以上列举种类的单价取代和未取代的基团, 其含有至少一个, 特别是一个, 选自由氧原子、硫原子、氮原子、磷原子和硅原子, 特别是氧原子、硫原子和氮原子组成的组中的杂原子；
- [0083] 其中合适的取代基是以上所述的那些。
- [0084] 二价连接原子  $R^7$  优选自由氧原子和硫原子组成的组, 特别是氧原子。
- [0085] 二价连接官能团  $R^7$  优选自由  $-C(=R^8)-$ 、 $-R^7-C(=R^8)-$ 、 $-C(=R^8)-R^7$ 、 $-NH-$  和  $-N(-R^6)-$  组成的组, 其中变量  $R^8$  是二价原子, 其中变量  $R^7$  如上所定义, 和尤其是氧原子或硫原子, 和变量  $R^6$  如上所定义, 其中“=”表示双键, 和左侧外侧的补充短划线连字符表示的共价键将通式 VI 的基团与通式 V 的基团中的硅原子连接。
- [0086] 特别地, 二价原子  $R^8$  选自由氧原子和硫原子组成的组, 特别是氧原子。
- [0087] 非常尤其优选使用二价连接原子  $R^7$ 。
- [0088] 特别地, 通式 V 中的硅烷基选自由三甲氧基甲硅烷基和三乙氧基甲硅烷基组成的组。
- [0089] 化合物 (B) 可以单体、低聚物或聚合物形式构成, 即它们可具有单体、低聚物或聚合物母体结构。
- [0090] “单体”是指所讨论的化合物 (B) 或其母体结构基本上由一种结构单元或者由彼此可以相同或不同的两种结构单元组成。
- [0091] “低聚物”是指所讨论的化合物 (B) 或其母体结构按统计平均由 3-12 个彼此可以相同或不同的单体结构单元组成。
- [0092] “聚合物”是指所讨论的化合物 (B) 或其母体结构按统计平均由至少 8 个彼此可以相同或不同的单体结构单元组成。
- [0093] 按统计平均由 8-12 个单体结构单元组成的化合物 (B) 或其母体结构是否被本领域的技术人员视为低聚物或聚合物尤其取决于这种化合物 (B) 或其母体结构的数均分子量和质均分子量。在分子量相当高的情况下, 它被称为聚合物, 在分子量相对低的情况下, 称为低聚物。
- [0094] 化合物 (B) 的单体母体结构衍生于低分子量的常规的已知有机化合物。

[0095] 化合物 (B) 的低聚物和聚合物母体结构优选衍生于常规已知的有机和有机金属低聚物与聚合物。这些可具有各种结构。作为实例,它们可以是线性、星形、梳形或不规则支化的,树枝状体或环形,其中这些结构中的多于一种可存在于一种化合物 (B) 中。在此该结构可以是单体结构单元的无规和 / 或嵌段分布。

[0096] 化合物 (B) 的低聚物和聚合物母体结构优选衍生于常规已知的,通过自由基、阴离子或阳离子聚合烯属或炔属,优选烯属的不饱和单体可制备的低聚物和聚合物,通过缩聚可制备的低聚物和聚合物,或者通过聚加成可制备的低聚物和聚合物。

[0097] 化合物 (B) 的低聚物和聚合物母体结构尤其优选衍生于常规已知的聚烯烃、聚苯乙烯、聚丙烯腈、(甲基)丙烯酸酯(共)聚合物、聚酯、聚酰胺、聚苯醚和聚氨酯。

[0098] 尤其优选化合物 (B) 的母体结构含有至少一个基团,和尤其至少两个基团,所述基团选自自由通式 (VIII1)、(VII2) 和 (VII3) 的基团组成的组:

[0099]  $-R^{10}-R^{11}-R^{12}-(VIII1)$ ,

[0100]  $-R^{10}-R^{11}-R^{12}=(VII2)$  和

[0101]  $-R^{10}-R^{11}-R^{12}<(VII3)$ ,

[0102] 其中变量  $R^{10}$ 、 $R^{11}$  和  $R^{12}$  具有以下与通式 VII 相关地详述的定义。

[0103] 非常尤其优选化合物 (B) 具有通式 VII:

[0104]  $R^9\{-R^{10}-R^{11}-R^{12}[-R^{13}]_n[-R^{14}(-R^{15})_o]_p\}_q$  (VII),

[0105] 其中指数和变量具有下述含义:

[0106] n 为 0 或 1;

[0107] o 为 1、2 或 3;

[0108] p 为 1 或 2;

[0109] q 为整数 1-10,条件是,若  $q=1$ ,则  $o=2$  或 3 和 / 或  $p=2$ ;

[0110]  $R^9$  是至少单价,优选至少二价,和尤其至少三价的惰性有机基团,条件是若  $R^9$  = 单价有机基团,则  $o=2$  或 3 和 / 或  $p=2$ ;

[0111]  $R^{10}$  第一个选择方案中为基团  $-NH-$ ,条件是:

[0112] (i) 基团  $R^{12}$  借助左侧外侧的补充短划线连字符表示的共价键与基团  $R^{11}$  的碳原子连接,并借助右侧外侧的补充短划线连字符、由“<”或由“=”表示的共价键与基团  $R^{14}$  或  $R^{14}$  和  $R^{13}$  连接;

[0113] 或者

[0114] 在第二个选择方案中为基团  $R^{12}$ ,条件是:

[0115] (ii) 与  $R^{14}$  直接连接的基团  $R^{12} = -NH-$  和

[0116] (iii) 基团  $R^{12}$  借助左侧外侧的补充短划线连字符表示的共价键与基团  $R^{11}$  的碳原子连接,并借助右侧外侧的补充短划线连字符、由“<”或由“=”表示的共价键与基团  $R^9$  连接;

[0117]  $R^{11}$  是基团  $-C(=R^8)-$ ,其中“ $=R^8$ ”如上所定义;

[0118]  $R^{12}$  是选自由二价连接原子  $R^7$  和三价氮原子  $-N<$  和  $-N=$  组成的组中的二价或三价原子,其中符号“=”表示双键;或者

[0119] 是选自由  $-NH-$ 、 $-N(-R^6)-$ 、 $-NH-C(=R^8)-$ 、 $-NH[-C(=R^8)-]_2$ 、 $-NH-C(=R^8)-NH-$ 、 $-NH-C(=R^8)-R^7-$ 、 $-NH-C(=R^8)-NH-C(=R^8)-R^7-$ 、 $-R^7-N=$ 、 $-R^7-NH-C(=$

$R^8$ )-和  $-NH-C(=R^8)-NH-N=C<$ 组成的组中的二价或三价连接官能团,其中“ $=R^8$ ”、 $R^7$ 和  $R^6$ 如上所定义;

[0120]  $R^{13}$ 是单价惰性有机基团  $R^6$ 或者通式 VIII 的基团:

[0121]  $-R^{14}(-R^{15})$ 。(VIII),

[0122] 其中指数  $o$ 如上所定义和基团  $R^{14}$ 与  $R^{15}$ 如下所定义;

[0123]  $R^{14}$ 是至少二价惰性有机基团;

[0124]  $R^{15}$ 是通式 V 的硅烷基。

[0125] 优选地,至少单价基团  $R^9$ 选自由下述组成的组:

[0126] -至少单价的取代和未取代的优选具有 1-20,更优选 2-16,和尤其 2-10 个碳原子的烷基,优选具有 3-20,更优选 3-16 和尤其 3-10 个碳原子的环烷基,和优选具有 5-20,更优选 6-14 和尤其 6-10 个碳原子的芳基;

[0127] -至少单价的取代和未取代的烷芳基、芳烷基、烷基环烷基、环烷基烷基、芳基环烷基、环烷基芳基、烷基环烷基芳基、烷基芳基环烷基、芳基环烷基烷基、芳基烷基环烷基、环烷基烷基芳基和环烷基芳基烷基,其中所包含的烷基、环烷基和芳基优选各自含有以上列举的碳原子数;和

[0128] -以上列举种类的至少单价的取代和未取代的基团,其含有至少一个,特别是一个,选自由氧原子、硫原子、氮原子、磷原子和硅原子,特别是氧原子、硫原子和氮原子组成的组中的杂原子;

[0129] 在此合适的取代基是如上所述的那些。

[0130] 优选地,基团  $R^{10}$ 是  $-NH-$ 基(=第一选择方案)。

[0131] 优选地,基团  $R^{11}$ 是  $-C(=O)-$ 基。

[0132] 优选地,基团  $R^{12}$ 选自由三价氮原子  $-N<$ 和二价连接官能团  $-N(-R^6)-$ 组成的组,其中变量  $R^6$ 如上所定义,优选甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基和叔丁基,特别是正丁基。

[0133] 优选基团  $R^{12}$ 借助由左侧外侧的补充短划线连字符表示的共价键与基团  $R^{11}$ 的碳原子连接,并借助右侧外侧的补充短划线连字符或者由“ $<$ ”表示的共价键与基团  $R^{14}$ 或  $R^{14}$ 和  $R^{13}$ 连接(=第一选择方案)。

[0134] 优选地,至少二价,尤其二价基团  $R^{14}$ 选自由下述组成的组:

[0135] -至少二价的取代和未取代的优选具有 1-20,更优选 2-16,和尤其 2-10 个碳原子的烷基,优选具有 3-20,更优选 3-16 和尤其 3-10 个碳原子的环烷基,和优选具有 5-20,更优选 6-14 和尤其 6-10 个碳原子的芳基;

[0136] -至少二价的取代和未取代的烷芳基、芳烷基、烷基环烷基、环烷基烷基、芳基环烷基、环烷基芳基、烷基环烷基芳基、烷基芳基环烷基、芳基环烷基烷基、芳基烷基环烷基、环烷基烷基芳基和环烷基芳基烷基,其中所包含的烷基、环烷基和芳基优选各自含有以上列举的碳原子数;和

[0137] -以上列举种类的至少二价的取代和未取代的基团,其含有至少一个,特别是一个选自由氧原子、硫原子、氮原子、磷原子和硅原子,特别是氧原子、硫原子和氮原子组成的组中的杂原子;

[0138] 其中合适的取代基是如上所述的那些。尤其使用丙-1,3-二基。

[0139] 可通过有机硅化学中常规的已知方法制备以上所述的化合物 (B)。

[0140] 优选地,它们可以通过如下方式制备:

[0141] (a) 在第一选择方案中,使通式 IX 的至少一种化合物与通式 X 的至少一种化合物反应:

[0142]  $R^9(-N=C=R^8)_q$  (IX),

[0143] 其中指数  $q$  和变量  $R^9$  如上所定义,和  $R^8$  是氧原子或硫原子,

[0144]  $H-R^{12}[-R^{13}]_n[-R^{14}(-R^{15})_o]_p$  (X),

[0145] 其中指数和变量如上所定义,

[0146] 或者

[0147] (b) 在第二选择方案中,使通式 XI 的至少一种化合物与通式 XII 的至少一种化合物反应:

[0148]  $R^9(-R^{12}-H)_q$  (XI),

[0149] 其中指数和变量如上所定义,

[0150]  $R^9=C=N-R^{14}(-R^{15})_o$  (XII),

[0151] 其中指数和变量如上所定义。

[0152] 优选应用第一选择方案 (a)。

[0153] 优选地,在这两个选择方案 (a) 和 (b) 的情况下,使用接近于 1, 优选 1.5 : 1 到 1 : 1.5, 非常优选 1.3 : 1 到 1 : 1.3, 和尤其 1.2 : 1 到 1 : 1.2 的互补的反应性官能团  $-N=C=R^8$  :  $-R^{12}-H$  的当量比。

[0154] 通式 X 的合适的化合物的实例是:

[0155] - 单异氰酸酯,例如异氰酸乙酯、丙酯、丁酯、戊酯、己酯、庚酯、辛酯、壬酯、癸酯、十一烷酯、月桂酯、环己酯或苯酯;

[0156] - 二异氰酸酯,例如四亚甲基 1,4-二异氰酸酯、六亚甲基 1,6-二异氰酸酯、2,2,4-三甲基六亚甲基 1,6-二异氰酸酯、 $\omega, \omega'$ -二丙基醚二异氰酸酯、环己基 1,4-二异氰酸酯、环己基 1,3-二异氰酸酯、环己基 1,2-二异氰酸酯、二环己基甲烷 4,4'-二异氰酸酯、1,5-二甲基-2,4-二(异氰酸甲酯基)苯、1,5-二甲基-2,4-二(异氰酸乙酯基)苯、1,3,5-三甲基-2,4-二(异氰酸甲酯基)苯、1,3,5-三乙基-2,4-二(异氰酸甲酯基)苯、异佛尔酮二异氰酸酯、二环己基二甲基甲烷 4,4'-二异氰酸酯、2,4-甲苯二异氰酸酯、2,6-甲苯二异氰酸酯和二苯甲烷-4,4'-二异氰酸酯;和

[0157] - 多异氰酸酯,例如三异氰酸酯,如壬烷三异氰酸酯 (NTI), 以及基于以上所述的二异氰酸酯和三异氰酸酯的多异氰酸酯,特别是含有异氰脲酸酯、缩二脲、脲基甲酸酯、亚氨基嘧啶二嗪二酮 (oxadiazindion)、氨基甲酸酯、碳二亚胺、脲和 / 或脲二酮 (Uretidion) 基的低聚物,例如从下述专利文献和专利申请中已知: CA 2163591 A1、US 4419513 A、US 4454317 A、EP 0646608 A1、US 4801675 A、EP 0183976A1、DE 4015155 A1、EP 0303150 A1、EP 0496208 A1、EP 0524500 A1、EP 0566037 A1、US 5258482 A、US 5290902 A、EP 0649806 A1、DE4229183 A1 或 EP 0531820 A1, 且有利地其 NCO 官能度为 2.0-5.0, 优选 2.2-4.0, 尤其 2.5-3.8;

[0158] - 德国专利申请 DE 19828935 A1 中所述种类的高粘度多异氰酸酯;和

[0159] - 从德国专利申请 DE 19924170 A1 第 2 栏第 6-34 行、第 4 栏第 16 行 - 第 6 栏第

62 行中已知的多异氰酸酯,从国际专利申请 W000/31194 第 11 页第 30 行 - 第 12 页第 26 行和 WO 00/37520 第 5 页第 4 行 - 第 6 页第 27 行已知的多异氰酸酯,和从欧洲专利申请 EP 0976723A2 第 12 页第 [0128] 段 - 第 22 页第 [0284] 段已知的多异氰酸酯。

[0160] 通式 XI 的合适化合物的实例是 N, N- 双 (3- 三甲氧基甲硅烷基丙 -1- 基) 胺、N, N- 双 (3- 三乙氧基甲硅烷基丙 -1- 基) 胺、N- (3- 三甲氧基甲硅烷基丙 -1- 基) -N- 正丁胺或 N- (3- 三乙氧基甲硅烷基丙 -1- 基) -N- 正丁基胺。

[0161] 合适的通式 XII 的化合物的实例是含有至少一个羟基、至少一个硫醇基和 / 或至少一个伯和 / 或仲氨基的常规已知的脂族、脂环族、芳族、脂族 - 脂环族、脂族 - 芳族或脂族 - 脂环族 - 芳族醇、硫醇 (Thiole)、硫代醇类 (Thioalkohole)、酚类、胺类、氨基醇类、氨基硫醇类或氨基硫代醇类。

[0162] 合适的通式 XIII 的化合物的实例是 3- 三甲氧基甲硅烷基丙 -1- 基异氰酸酯或 3- 三乙氧基甲硅烷基丙 -1- 基异氰酸酯。

[0163] 关于制备化合物 (B) 的方法没有特殊性,而借助常规已知的方法和装置使多异氰酸酯和有机硅化合物反应,其中采用处理多异氰酸酯的常规已知的安全措施进行。

[0164] 一般地,通式 X 和 XI 或 XII 和 XIII 的化合物彼此长时间反应,直到在所讨论的反应混合物中借助定性和定量检测异氰酸酯基的常规已知的方法不再可检测到游离异氰酸酯基。

[0165] 本发明的混合物特别也可进一步包括常规已知有效量的至少一种添加剂 (C)。添加剂 (C) 优选自由有机溶剂,不同于化合物 (B) 的交联剂和粘结剂,可用光化辐射,特别是 UV 辐射活化的化合物,有机和无机、彩色和非彩色、光学效应、导电、磁屏蔽和荧光性颜料,透明和不透明的有机和无机填料,纳米颗粒;稳定剂、UV 吸收剂、光稳定剂、自由基清除剂、光敏引发剂、自由基聚合引发剂、干燥剂、脱挥发分剂、清爽添加剂、阻聚剂、消泡剂、乳化剂和润湿剂、粘合促进剂、流平剂、成膜助剂、流变控制添加剂和阻燃剂组成的组。

[0166] 优选使用稳定剂,更优选二醇类,非常特别优选丙二醇、丁基乙二醇和在分子内具有 5-10 个碳原子的同系物,和特别是丙二醇与丁基乙二醇。

[0167] 在本发明的混合物中磷酸二酯和 / 或二磷酸二酯 (A) 的含量可非常宽泛地变化,且取决于具体情况的要求,以便可使它最佳适应于具体的情况。优选地,在每一情况下基于本发明混合物中的固体,磷酸二酯和 / 或二磷酸二酯 (A) 以 1-40wt%,更优选 2-30wt%,和尤其 3-20wt% 的用量存在于本发明混合物中。

[0168] 本发明混合物中的化合物 (B) 的含量同样可非常宽泛地变化且最佳适应于具体情况的要求。优选地,在每一情况下,基于本发明混合物中的固体,化合物 (B) 在本发明混合物中的存在量为 60-99wt%,更优选 70-98wt%,和尤其 80-97wt%。

[0169] 对于本发明的目的来说,固体等于本发明混合物的所有成分的总和,例如在除去挥发性成分后构成非挥发性残渣的可固化的本发明混合物中的所有成分的总和,例如本发明的固化材料。

[0170] 本发明的混合物中的固体含量也可非常宽泛地变化,因此最佳适应于具体情况的要求。固体含量优选 100wt%,换句话说,在以上提及的意义上,本发明的混合物不含挥发性成分。若存在这类挥发性成分,则在每一情况下基于本发明的混合物,固体含量优选为 20-80wt%,更优选 25-70wt%,和尤其 30-65wt%。

[0171] 本发明的混合物优选不含水。这意味着它们最多含有痕量的水, 在其制备过程中通过各成分和 / 或在其制备和 / 或处理过程中通过空气湿气引入。更优选水含量低于常规已知的定性和定量测定水的方法的检测极限。

[0172] 本发明的混合物优选可固化, 更优选可热固化。尤其通过缩聚在本发明混合物中存在的可缩合的硅烷基, 发生热固化, 形成三维网络, 即新的热固性材料。

[0173] 可另外通过其他常规已知的热固化机理, 其中使用除了可缩合硅烷基以外的其它互补的反应性官能团, 通过使合适的成膜性成分成膜而进行物理固化, 和 / 或通过采用光化辐射, 特别是 UV 辐射而进行固化, 从而辅助通过借助在本发明混合物中存在的可缩合的硅烷基的缩聚进行的热固化。这些固化模式对于借助可缩合的硅烷基固化提供了有利的变化方案, 所述固化对于本发明的混合物来说是特征性的且影响其应用技术性能曲线。

[0174] 本发明的混合物可以处于各种物理状态和三维形式。

[0175] 例如, 本发明的混合物可在室温下为固体或者液体或者可流动。但是, 它们也可以在室温下是固体和在较高温度下可流动, 在此它们优选显示出热塑性行为。特别地, 它们可以是含有机溶剂的常规混合物、含水混合物、基本上或者完全不含溶剂和不含水的液体混合物 (100% 体系), 基本上或者完全不含溶剂和不含水的固体粉末, 或者基本上或完全不含溶剂的粉末悬浮体 (粉末淤浆)。它们也可以是单组分体系, 其中所有成分彼此一起存在于一种组分中, 或者可以是双组分或多组分体系, 其中至少一种特别反应性的成分, 例如多异氰酸酯或聚环氧化物, 与其余成分开存在于单独的组分中, 直到就在制备和施加所讨论的本发明混合物之前不久。本发明的混合物尤其是含有机溶剂的单组分体系。

[0176] 就方法而言, 本发明混合物的制备没有特殊性, 而是借助常规已知的混合方法和装置, 例如搅拌罐、搅拌式研磨机、挤出机、捏合机、Ultraturrax、在线溶解器、静态混合器、微型混合器、齿轮分散器、卸压喷嘴和 / 或微流化器, 视需要在不存在光化辐射下, 通过混合和均化以上所述的成分进行。对于给定的单个情况来说最佳方法的选择尤其取决于本发明混合物所应具有的物理状态和三维形式。如果例如本发明的热塑性混合物应为膜片 (Folie) 或层压材料的形式存在, 则通过狭缝模头的挤出尤其适合于制备本发明的混合物及其成型。

[0177] 在本发明方法范围内, 本发明混合物用于制备新型固化的材料, 特别是新型热固性材料, 其用于各种的应用目的并在下文中称为“本发明材料”。

[0178] 优选, 本发明的混合物是用于模塑件和膜片的起始产品或是涂料、粘合剂和密封剂, 特别是涂料。

[0179] 本发明的材料优选是新型模塑件、膜片、涂层、粘合层和密封件, 特别是新的涂层。

[0180] 特别地, 本发明的涂料用作新型的电泳涂料、二道浆 (Füller)、抗石击底漆、单面漆 (Unidecklacke)、含水底涂层材料和 / 或清漆, 特别是清漆, 以产生新的着色和 / 或效应、导电、磁屏蔽或荧光性多层涂层体系, 特别是着色和 / 或效应多层涂层体系。为了生产本发明的多层涂层体系, 可使用常规已知的湿碰湿方法和 / 或挤出方法以及常规已知的漆或膜片结构。

[0181] 通过施加本发明的混合物到常规已知的临时或永久底材上, 生产本发明的材料。

[0182] 优选, 使用常规已知的临时底材, 例如金属和塑料带和膜片, 或者金属、玻璃、塑料、木材或陶瓷的中空体, 生产本发明的膜片和模塑件, 其中所述临时底材在没有损坏由本

发明的混合物生产的本发明的膜片和模塑件的情况下可容易地除去。

[0183] 如果使用本发明的混合物生产本发明的涂层、粘合剂和密封件,则使用永久底材,例如运输工具的车体,特别是机动车车体,及其部件,建筑物在其内部和外部,及其部件,门、窗、家具、玻璃中空体、卷材、容器、包装、小部件、光学、机械和电工部件,以及大型家用电器的构件。本发明的膜片和模塑件可同样用作永久底材。

[0184] 就方法而言,施加本发明混合物的方法没有特殊性,而可通过适合于相应的本发明混合物的所有常规已知的施加方法进行,例如挤出、电泳涂装、喷淋(Spritzen)、喷涂,其中包括粉末喷涂、刮涂、抹涂(Streichen)、浇注、浸涂、滴涂或辊涂。优选使用挤出施加方法和喷淋施加方法,尤其喷淋施加方法。

[0185] 在其施加之后,对本发明的混合物以常规已知方式进行热固化。

[0186] 通常在某一静置时间或排气时间之后发生热固化。它可以具有 30 秒-2 小时的持续时间,优选 1 分钟-1 小时,和尤其 1-45 分钟。静置时间例如用于使本发明的混合物的膜层流平和脱气,和使挥发性成分,例如任何存在的溶剂和 / 或水蒸发。可通过升高的还不足以固化的温度,和 / 或通过降低的空气湿度来加速排气。

[0187] 还使用这一工艺措施干燥所施加的本发明混合物,尤其本发明的涂层的膜层,特别是应不固化或者仅仅部分固化的本发明的漆层的膜层。

[0188] 例如借助气态、液体和 / 或固体热介质,例如热空气、加热的油或加热的辊,或微波辐射、红外光和 / 或近红外光(NIR)实现热固化。优选在强制通空气的烘箱中或者通过用 IR 和 / 或 NIR 灯辐照来实现加热。也可分阶段进行固化。优选在从室温到 200°C 的温度下,更优选从室温到 180°C 下和尤其从室温到 160°C 下完成热固化。

[0189] 可另外通过上述另外的固化方法辅助热固化,为此任选使用常规已知的装置,例如用于采用光化辐射,特别是 UV 辐射固化。

[0190] 所得本发明的材料,特别是所得本发明的膜片、模塑件、涂层、粘合层和密封件突出地适合于涂布、粘合、密封、包裹和包装运输工具的车体,特别是机动车车体,及其部件,建筑物在其内部和外部,及其部件,门、窗、家具、玻璃中空体、卷材、容器、包装、小部件,例如螺帽、螺栓、轮缘或轮毂罩、光学组件、机械组件、电工组件,例如绕组(线圈、定子、转子),以及大型家用电器的组件,例如辐射器、家用器具、冰箱外壳或洗衣机外壳。

[0191] 本发明的混合物当作为本发明的清漆用于生产新的清漆涂层时,提供非常特殊的优点。

[0192] 本发明的清漆涂层通常是多层涂层体系或膜片或层压材料的最外层,它基本上决定总的外观并保护底材和 / 或多层涂层体系或膜片或层压材料的着色和 / 或效应层以免受机械和化学损害且避免辐射引起的损害。因此,也使得在清漆涂层中硬度、抗擦划性、耐化学品性和泛黄稳定性方面的不足可特别明显观察到。然而,所生产的本发明清漆涂层仅显示出很少的泛黄。它们高度抗擦划,且在划伤之后显示出仅仅非常低的光泽损失。尤其在 Amtec/Kistler 洗车(Waschstraßen)模拟试验中的光泽损失非常低。与此同时,它们具有高的硬度和尤其高的耐化学品性。它们特别也显示出突出的底材粘合和层间粘合作用。

## 具体实施方式

[0193] 实施例

[0194] 制备实施例 1

[0195] 制备化合物 (B1)

[0196] 向配有搅拌器、回流冷凝器、油加热和氮气导入管的反应容器中引入 456.38 重量份市售多异氰酸酯 (Basonat<sup>®</sup> HI 100, 获自 BASFAktiengesellschaft 公司) 和 228 重量份市售芳族溶剂混合物 (Solventnaphta<sup>®</sup>)。在搅拌下, 向这一混合物中缓慢地添加 815.62 重量份 N, N- 双 (3- 三甲氧基甲硅烷基丙 -1- 基) 胺 (获自 Degussa 公司的 Dynasilan<sup>®</sup> 1124)。随后, 在搅拌下, 将反应混合物在 2 小时内加热至 50°C。之后, 通过 IR 光谱不再可检测到游离的异氰酸酯基。该化合物 (B1) 的溶液具有 84-85wt% 的固体含量。

[0197] 制备实施例 2

[0198] 制备化合物 (B2)

[0199] 向配有搅拌器、回流冷凝器、油加热和氮气导入管的反应容器中引入 82 重量份市售多异氰酸酯 (获自 Degussa 公司的 Vestanat<sup>®</sup> T1890) 和 82 重量份市售芳族溶剂混合物 (Solventnaphta<sup>®</sup>)。在搅拌下, 向这一混合物中缓慢地添加 86 重量份 N-(3- 三甲氧基甲硅烷基丙 -1- 基)-N- 正丁胺 (获自 Degussa 公司的 Dynasilan<sup>®</sup> 1189)。随后, 在搅拌下, 将反应混合物在 2 小时内加热至 50°C。之后, 通过 IR 光谱不再可检测游离的异氰酸酯基。该化合物 (B2) 的溶液具有 52-53wt% 的固体含量。

[0200] 制备实施例 3

[0201] 制备化合物 (B3)

[0202] 向配有搅拌器、回流冷凝器、油加热和氮气导入管的反应容器中引入 48.38 重量份市售多异氰酸酯 (获自 Degussa 公司的 Vestanat<sup>®</sup> T1890) 和 48.38 重量份市售芳族溶剂混合物 (Solventnaphta<sup>®</sup>)。在搅拌下, 向这一混合物中缓慢地添加 32.82 重量份 N-(3- 三甲氧基甲硅烷基丙 -1- 基)-N- 正丁胺 (获自 Degussa 公司的 Dynasilan<sup>®</sup> 1189) 和 20.42 重量份 N, N- 双 (3- 三甲氧基甲硅烷基丙 -1- 基) 胺 (Silquest<sup>®</sup> A 1170, 获自 Witco 公司)。随后, 在搅拌下, 将反应混合物在 2 小时内加热至 50°C。之后, 通过 IR 光谱不再可检测到游离的异氰酸酯基。该化合物 (B3) 的溶液具有 58wt% 的固体含量。

[0203] 制备实施例 4

[0204] 制备添加剂 (C1)

[0205] 向配有搅拌器、回流冷凝器、两个进料容器和油加热的反应容器中引入 71.04 重量份 Solventnaphta<sup>®</sup>, 并在搅拌下, 加热到 145°C。随后, 在这一温度下, 在搅拌下, 从一个进料容器以均匀的速度在 2 小时内计量加入 100.1 重量份甲基丙烯酸甲酯和 6.79 重量份甲基丙烯酸异癸酯的混合物。同时开始在搅拌下, 在 5 小时内从另一进料容器中以均匀的速度计量加入 25.96 重量份氢过氧化叔丁基在 49.4 重量份 Solventnaphta<sup>®</sup> 中的溶液。在第二次进料结束后, 进一步在 145°C 下后聚合反应混合物 1.5 小时。所得甲基丙烯酸酯树脂溶液的固体含量为 47wt%。借助凝胶渗透色谱法, 使用聚苯乙烯作为内标, 测定甲基丙烯酸酯树脂的分子量分布。借助气相色谱法, 测量残留的单体含量。所得结果如下所述:

- [0206] 质均分子量 :2,874 道尔顿 ;
- [0207] 数均分子量 :1,132 道尔顿 ;
- [0208] 峰最大值处的分子量 :2,876 道尔顿 ;
- [0209] 分子量的多分散性 :2.5 ;和
- [0210] 残留单体含量 : $\leq 0.5\text{wt}\%$ 。
- [0211] 实施例 1
- [0212] 制备单组分的清漆 1 并生产各自含有清漆涂层 1 的多层涂层体系 1(银色)和 1(黑色)
- [0213] 通过混合 92 重量份获自制备实施例 2 的化合物 (B2),0.5 重量份获自 Byk Chemie 公司的市售漆添加剂 Byk ® 301,1.1 重量份获自 CibaSpecialty Chemicals 公司的市售光稳定剂 Tinuvin ® 384,1 重量份获自 Ciba Specialty Chemicals 公司的市售光稳定剂 Tinuvin ® 292,25 重量份 Solventnaphtha ® ,0.25 重量份获自 Byk Chemie 公司的市售漆添加剂 Byk ® 390 和 8 重量份磷酸二苯酯 (亚磷酸二苯酯),并均化所得混合物,从而制备单组分清漆 1。
- [0214] 单组分清漆 1 是储存稳定的 ;在 40°C 下可以没有问题地储存 4 周且没有可观察到的粘度增加。
- [0215] 将单组分清漆 1 施加到试验金属板上,所述试验金属板各自用常规已知的阴极沉积的热固化的电泳涂层、常规已知的热固化的二道浆涂层和在 80°C 下预干燥 10 分钟的市售常规黑色底涂层材料 (它获自 BASF Coatings AG 公司)的膜层涂布。底涂层膜层和清漆涂层膜层共同在 140°C 下固化 22 分钟。所得底涂层的膜层厚为 7.5 微米和清漆涂层的膜层厚度为 30 微米。
- [0216] 借助常规已知的梯度烘箱试验和借助常规已知的试验 GME604409,测定耐化学品性,其中 38%的硫酸在室温下在 72 小时内作用到多层涂层体系上。目测评价结果并用等级 1-10 评分。自等级 8 起,试验结果令人满意。
- [0217] 借助洗车模拟试验,使用获自 Amtec Kistler 公司的实验室洗车机 (参见 T. Klimmasch, T. Engbert, Technologietage, K ö ln, DF0, 报告卷 (Berichtsband)32, 第 59-66 页,1997),测定抗擦划性。通过在洗车模拟试验和随后用洗涤汽油浸渍的干揩布擦拭之后,测量样品的残留光泽,测量荷载 (Beanspruchung)。
- [0218] 还使用 Crockmeter (擦掉仪) (9 微米的纸张粒度)测定抗擦划性。
- [0219] 表 1 中列出了结果。
- [0220] 表 1 :多层涂层体系 1(银色)和 1(黑色)的耐化学品性和抗擦划性
- [0221]

试验	多层涂层体系: 1(银色)	1(黑色)
耐化学品性 梯度烘箱试验(在℃下在 24 小时之后损害开始)		
硫酸	51	47
NaOH	70	55
胰酶	43	50
树的树脂	>75	>75
蒸馏水	55	>75
GME 60409:		
72 小时之后的表面变化	没有测量	等级 9
抗擦划性 Amtec/Kistler:		
起始光泽(20°)	没有测量	85
没有清洁时的光泽(20°)	没有测量	38
清洁之后的光泽(20°)	没有测量	58
再流平(2 小时/80℃)		
未清洁侧的光泽(20°)	没有测量	41
清洁侧的光泽(20°)	没有测量	60
Crockmeter:		
残留光泽(%)	没有测量	67

[0222] 该结果论证了多层涂层体系 1(银色)和 1(黑色)的令人惊奇地高的耐化学品性以及多层涂层体系 1(黑色)的高光泽和高的抗擦划性。因此没有进行多层涂层体系 1(银色)的抗擦划性测量,因为通常使用黑色涂层体系测定抗擦划性,其中损害图比在银色涂层体系的情况下可更加好得多地识别。

[0223] 实施例 2

[0224] 制备单组分清漆 2 和生产含清漆涂层 2 的多层涂层体系 2(黑色)

[0225] 通过混合 100 重量份制备实施例 3 的化合物 (B3),0.5 重量份获自 Byk Chemie 公司的市售漆添加剂 Byk® 358,1.1 重量份获自 CibaSpecialty Chemicals 公司的市售光稳定剂 Tinuvin® 384,1 重量份获自 Ciba Specialty Chemicals 公司的市售光稳定剂 Tinuvin® 292,25 重量份 Solventnaphtha®,3 重量份丁基乙二醇二乙酸酯和 8 重量份磷酸二苯酯,并均化所得混合物,从而制备单组分清漆 1。

[0226] 单组分清漆 1 是储存稳定的;在 40℃下可以没有问题地储存 4 周且没有可观察到的粘度增加。

[0227] 将单组分清漆 2 施加到试验金属板上,所述试验金属板各自用常规已知的阴极沉积的热固化的电泳涂层、常规已知的热固化的二道浆涂层和在 80°C 下预干燥 10 分钟的市售常规黑色底涂层材料(它获自 BASF Coatings AG 公司)的膜层涂布。底涂层膜层和清漆涂层膜层共同在 140°C 下固化 22 分钟。所得底涂层的膜层厚为 7.5 微米和清漆涂层的膜层厚度为 30 微米。

[0228] 与实施例 1 的情况一样进行相同的研究。表 2 中示出了结果。它们论证了多层涂层体系 2(黑色)的令人惊奇地高的耐化学品性以及高的光泽和高的抗擦划性。

[0229] 表 2:多层涂层体系 2(黑色)的耐化学品性和抗擦划性

试验	多层涂层体系: 2(黑色)
耐化学品性 梯度烘箱试验(在 °C 下在 24 小时之后损害开始)	
硫酸	47
NaOH	<37
胰酶	38
树的树脂	>75
蒸馏水	>75
GME 60409:	
72 小时之后的表面变化	等级 8
抗擦划性 Amtec/Kistler:	
起始光泽(20°)	83
没有清洁时的光泽(20°)	42
清洁之后的光泽(20°)	53
Crockmeter:	
残留光泽(%)	78

[0231] 实施例 3

[0232] 制备单组分的清漆 3 和生产含清漆涂层 3 的多层涂层体系 3(黑色)

[0233] 通过混合 92 重量份制备实施例 1 的化合物(B1),45 重量份制备实施例 2 的化合物(B2),5 重量份制备实施例 4 的添加剂(C),0.5 重量份获自 Byk Chemie 公司的市售漆添加剂 Byk® 358,1.1 重量份获自 Ciba Specialty Chemicals 公司的市售光稳定剂 Tinuvin® 384,1 重量份获自 Ciba Specialty Chemicals 公司的市售光稳定剂 Tinuvin® 292,57 重量份 Solventnaphtha®,6 重量份丙二醇和 8 重量份磷酸二苯酯,并均化所得混合物,从而制备单组分清漆 3。

[0234] 单组分清漆 3 是储存稳定的;可以在 40°C 下没有问题地储存 4 周且没有可观察到

的粘度增加。

[0235] 将单组分清漆 3 施加到试验金属板上,所述试验金属板各自用常规已知的阴极沉积的热固化的电泳涂层、常规已知的热固化的二道浆涂层和在 80°C 下预干燥 10 分钟的市售黑色含水底涂层材料(它获自 BASF Coatings AG 公司)的膜层涂布。底涂层膜层和清漆涂层膜层共同在 140°C 下固化 22 分钟。所得底涂层的膜层厚为 7.5 微米和清漆涂层的膜层厚度为 30 微米。

[0236] 与实施例 1 的情况一样进行相同的研究。表 3 中示出了结果。它们论证了多层涂层体系 3(黑色)的令人惊奇地高的耐化学品性以及高的光泽和高的抗擦划性。

[0237] 表 3:多层涂层体系 3(黑色)的耐化学品性和抗擦划性

试验	多层涂层体系: 3(黑色)
耐化学品性 梯度烘箱试验(在°C下在 24 小时之后损害开始)	
硫酸	52
NaOH	<37
胰酶	46
树的树脂	>75
蒸馏水	51
GME 60409:	
72 小时之后的表面变化	等级 8
抗擦划性 Amtec/Kistler:	
在清洁之后的残留光泽(20°)	90% 起始光泽
Crockmeter:	
残留光泽(%)	98

[0239] 表 1-3 的结果总体表明,基于化合物(B)和磷酸二酯(A)的单组分清漆的性能曲线可以令人惊奇地简单的方式变化和优化。