

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C09D 4/00 (2006.01)

C09D 183/04 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200780038197.6

[43] 公开日 2009年11月25日

[11] 公开号 CN 101589117A

[22] 申请日 2007.9.10

[21] 申请号 200780038197.6

[30] 优先权

[32] 2006.9.18 [33] DE [31] 102006044310.1

[86] 国际申请 PCT/DE2007/001602 2007.9.10

[87] 国际公布 WO2008/034409 德 2008.3.27

[85] 进入国家阶段日期 2009.4.13

[71] 申请人 纳米 X 有限公司

地址 德国萨尔布吕肯

[72] 发明人 S·赛皮尔 N·拉耶 C·瑟恩

G·施里克

[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 邓毅

权利要求书 2 页 说明书 5 页

[54] 发明名称

硅烷涂布材料以及生产硅烷涂层的方法

[57] 摘要

本发明涉及硅烷涂布材料以及生产硅烷涂层的方法。为提供根据前文所述的避免上述缺陷的硅烷涂布材料,根据本发明推荐一种生产硅烷涂层的方法,其中用反应物掺混一种或多种未预缩合或仅略微预缩合的硅烷,随后将由此得到的涂布材料施涂至基底上并固化。表现出令人惊奇的是,经过该较高分子量和仅略微预交联的硅烷和合适反应物的反应,可以制得一种新的涂布材料。根据现有技术的情况,通过溶胶-凝胶法处理硅烷,其中是从经预缩合的物质出发。根据本发明的方法则相反,在不存在适用期限限制方面是有利的,此外,还得到更好的涂布材料性能,尤其是高耐划伤性。

1. 生产硅烷涂层的方法，其特征是用反应物掺混一种或多种未预缩合或仅略微预缩合的硅烷，随后将由此形成的涂布材料施涂至基底上并固化。

2. 根据权利要求1所述的方法，其特征是所述硅烷的分子量大于200，尤其是大于300，优选大于500并且最优选大于1,000。

3. 根据权利要求2所述的方法，其特征是所述硅烷在有机侧链中具有适于形成氢桥键的极性化基团。

4. 根据权利要求1所述的方法，其特征是所述硅烷的蒸气压为在20℃下低于2，优选低于1并且最优选低于0.5 hPa。

5. 根据权利要求1所述的方法，其特征是在固化之前，将所述硅烷与同系或非同系的硅烷或者与有机单体、低聚物或聚合物进行有机交联反应。

6. 根据权利要求5所述的方法，其特征是有机分子量大于无机分子量。

7. 根据权利要求1所述的方法，其特征是水含量最大值是5%，优选最大值是1%并且最优选反应在没有水存在下进行。

8. 根据权利要求1所述的方法，其特征是所述硅烷有最大5%，优选最大1%经预交联并且最优选没有经无机预交联。

9. 根据权利要求1所述的方法，其特征是作为反应物使用最多到20%，优选0.5至50重量百分比的路易斯酸或路易斯碱，尤其以过渡金属络合物，过渡金属盐或过渡金属颗粒、优选微米颗粒或纳米颗粒的形式使用。

10. 根据权利要求9所述的方法，其特征是所述过渡金属络合物、过渡金属盐或过渡金属颗粒是钛、铝、锡或锆的络合物。

11. 根据权利要求1所述的方法，其特征是作为填料加入颗粒，尤其是微米颗粒、亚微米颗粒或纳米颗粒。

12. 根据权利要求1所述的方法，其特征是加入溶剂，尤其是醇、

醋酸酯、醚或反应稀释剂。

13. 根据权利要求1所述的方法，其特征是加入去光剂、交联分散剂、消泡剂、蜡、杀生物剂、防腐剂或有色颜料。

14. 根据权利要求1所述的方法，其特征是向基底上湿化学涂覆涂布材料，特别通过喷雾、浸渍、流涂、辊涂、涂抹、压涂、离心涂布、刮涂或通过真空蒸发进行所述涂覆。

15. 根据权利要求14所述的方法，其特征是所述基底由金属、塑料，陶瓷，漆，织物，纺织品，天然物质，例如木材或皮革，玻璃，矿物质或复合材料构成。

16. 根据权利要求14所述的方法，其特征是涂布材料涂覆后在室温至1,200℃，优选室温至250℃的温度下固化，其中所述固化优选以热、用微波辐射或UV辐射来进行。

17. 通过根据权利要求1-16所述的方法生产的硅烷涂层。

18. 根据权利要求17所述的涂层作为耐划伤、抗腐蚀、易清洗、抗指印、防反射、抗起雾、起皮防护、扩散屏障、辐射保护的涂层或作为自洁、抗菌、抗微生物、摩擦特性或亲水的涂层的用途。

硅烷涂布材料以及生产硅烷涂层的方法

技术领域

本发明涉及硅烷涂布材料以及生产硅烷涂层的方法。

背景技术

由硅树脂生产的硅烷涂层是已知的。为此，预缩合结构分子，例如二甲基硅氧烷或其他有机改性的同系物，直到有高分子量的树脂存在。随后可以将这些通过常规的市购引发剂固化。应用该系统作为涂层、建筑物保护剂、密封剂等。

为了使这些系统保持在可涂布状态并为了不发生胶凝，通常使用带有两条有机改性的侧链的硅烷。

这些涂层系统具有高耐热性，但是通常仅显示中等的耐磨性。

将可三重或四重交联硅烷通过溶胶-凝胶法成为可处理形式。在该方法中，将硅烷，例如四乙氧基硅烷（TEOS）或甲基三乙氧基硅烷（MTEOS），也可以是有机改性的硅烷，例如缩水甘油氧基丙基三乙氧基硅烷（GPTES、Glyeo）或甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷（MPTS）等在催化剂存在下用水水解和预缩合。这形成可涂布溶胶，其可涂覆于表面在施涂并固化后作为涂层。

由此得到额外的有机网络并且该涂层通常耐划伤以及高度交联和具有耐化学性。

然而，在合成过程中会产生低分子量醇，例如甲醇和乙醇，其具有低闪点并难以除去。这些可以通过如 DE19816136 A1 中所述除去，或如 DE10063519 A1 中所述经由相分离分离。另一个问题是由缩合反应不可控地进行的有限的适用期。

发明内容

因此本发明的目的是提供一种根据前文所述的硅烷涂层的生产方法，其中上述的缺点得以克服。

根据本发明，该目的通过一种生产硅烷涂层的方法来完成，该方法中用反应物掺混一种或多种未预缩合或仅略微预缩合的硅烷，随后将由此形成的涂布材料施涂至基底上并固化。

表现出令人惊奇的是，经过该较高分子量的和至多略微预交联的硅烷与合适反应物的反应，可以制得一种新的涂布材料。根据现有技术，经由溶胶-凝胶法处理硅烷，其中是从经预缩合的物质出发。根据本发明的方法（其中预缩合反应被很大程度地或完全地避免）相反则是有利的，其在适用期方面不再受限制，此外，还得到更好的涂布材料性能，尤其是高耐划伤性。

根据本发明，硅烷的分子量应当大于200，尤其是大于300，优选大于500并且最优选大于1,000。

重要的是，硅烷的摩尔质量很高，使得反应可以在表面开始而不蒸去未缩合的硅烷。

本发明范畴内包括的硅烷在有机侧链中具有适于形成氢桥键的极性化基团。

同时，根据本发明，硅烷的蒸气压为在20℃下低于2，优选低于1并且最优选低于0.5 hPa。

因此，在固化之前，将硅烷和同系或非同系的硅烷或者和有机单体、低聚物或聚合物进行有机交联反应是合乎目的的。

对此应当理解为两个硅烷或者硅烷和有机分子间通过有机官能团的有机交联，由此生成较高分子量的硅烷。

例如，硅烷可以是经与二元醇或多元醇预交联的异氰基硅烷。

在上下文中优选，有机分子量大于无机分子量。

作为硅烷，尤其要考虑下述硅烷：3-氨基丙基三乙氧基硅烷、氨基乙基胺丙基三甲氧基硅烷、氨基乙基氨基丙基三甲氧基硅烷、氨基乙基氨基丙基硅烷、3-氨基丙基三甲氧基硅烷、N-(2-氨基乙基)-3-氨基丙基三甲氧基硅烷、N-(2-氨基乙基)-3-氨基丙基甲基二甲氧基硅烷、N-(2-氨基乙基)-3-氨基丙基甲基二甲氧基硅烷、N-环己基-3-氨基丙基-三甲氧基硅烷、苄基氨基乙基氨基丙基三甲氧基硅烷、乙烯

基苄基氨基乙基氨基丙基三甲氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、乙烯基二甲氧基甲基硅烷、乙烯基三(甲氧基乙氧基)硅烷、乙烯基甲氧基甲基硅烷、乙烯基三(2-甲氧基乙氧基)硅烷、乙烯基三乙酰氧基硅烷、甲基三甲氧基硅烷、正己基三甲氧基硅烷、正辛基三乙氧基硅烷、丙基三甲氧基硅烷、丙基三乙氧基硅烷、叔丁基三甲氧基硅烷、异丁基三乙氧基硅烷、氯丙基三甲氧基硅烷、3-缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷、3-缩水甘油氧基丙基三乙氧基硅烷、缩水甘油氧基丙基甲基二乙氧基硅烷、苯基三甲氧基硅烷、苯基三乙氧基硅烷、巯基丙基-三甲氧基硅烷、双-三乙氧基甲硅烷基丙基二硫化硅烷、双-三乙氧基甲硅烷基-丙基二硫化硅烷、双-三乙氧基甲硅烷基丙基四硫化硅烷、四乙氧基硅烷、N-环己基氨基甲基甲基二乙氧基硅烷、N-环己基氨基甲基三乙氧基硅烷、N-苯基氨基甲基三甲氧基硅烷、(甲基丙烯酰氧基甲基)甲基二甲氧基硅烷、甲基丙烯酰氧基甲基三甲氧基硅烷、(甲基丙烯酰氧基甲基)甲基二乙氧基硅烷、甲基丙烯酰氧基甲基三乙氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷、(异氰酸根合甲基)甲基二甲氧基硅烷、3-异氰酸根合丙基三甲氧基硅烷、3-三甲氧基甲硅烷基甲基-0-甲基氨基甲酸酯、N-二甲氧基-(甲基)甲硅烷基甲基-0-甲基氨基甲酸酯、3-(三乙氧基甲硅烷基)丙基琥珀酸酐、甲基三甲氧基硅烷、甲基三乙氧基硅烷、二甲基二甲氧基硅烷、二甲基二乙氧基硅烷、三甲基乙氧基硅烷、异辛基三甲氧基硅烷、异辛基三乙氧基硅烷、十六烷基三甲氧基硅烷、(十八烷基)甲基二甲氧基硅烷、苯基三乙氧基硅烷、(环己基)甲基二甲氧基硅烷、二环戊基二甲氧基硅烷和硅酸四乙酯。

本发明范畴中，水含量最大值是5%，优选最大1%并且最优选反应在没有水存在下进行。

空气湿度通常不干扰反应。

此外，根据本构思，所述硅烷最大有5%，优选最大有1%经预交联并且最优选是非无机预交联的。

同样是本发明部分的是，作为反应物使用最多到 20%，优选 0.5 至 50 重量百分比的路易斯酸或路易斯碱，特别以过渡金属络合物，过渡金属盐或过渡金属颗粒、优选微米颗粒 (Mikropartikel) 或纳米颗粒的形式使用。

在该上下文中，过渡金属络合物、过渡金属盐或过渡金属颗粒应当优选是钛、铝、锡或锆的络合物。

同时可以提供，将颗粒尤其是微米颗粒、亚微米颗粒或纳米颗粒作为填料加入。

本发明的一个改进在于加入溶剂，尤其是醇、醋酸酯、醚或反应稀释剂。

本发明范畴内同样还包括加入去光剂、交联分散剂、消泡剂、蜡、杀生物剂、防腐剂或有色颜料。

本发明的进一步开发在于，向基底上湿化学涂覆涂布材料，特别通过喷雾、浸渍、流涂 (Fluten)、辊涂、涂抹或通过真空蒸发进行所述涂覆。

根据本发明，基底由金属、塑料，陶瓷，漆，纺织品，天然物质，例如木材或皮革、玻璃、矿物质或复合材料构成。

此外，本发明包括，涂布材料涂覆后在室温至 1,200°C，优选室温至 250°C 下固化，其中所述固化优选以热、用微波辐射或 UV 辐射完成。

根据本发明的方法生产的硅烷涂层同样包括在本发明中。

此外，耐划伤、抗腐蚀、易清洗、抗指印、防反射、抗起雾、起皮防护、扩散屏障、辐射保护的涂层或作为自洁、抗菌、抗微生物、摩擦特性或亲水的涂层也是本发明的部分。

具体实施方式

下述实施例提供本发明有关的进一步细节。

实施例 1:

将 11.8 克己二醇和 49.5 克 ICTES (异氰酸根合丙基三乙氧基硅烷) 搅拌加热至 50°C 并掺混入 0.1 克二月桂酸二丁基锡。50°C 下进一

步搅拌 30 分钟，接着冷却至室温。

将 5 克加合物 (Addukt) (见上文) 溶于 10 克 1-甲氧基-2-丙醇中并掺混入 0.2 克乙酰丙酮铝。

涂覆 (例如流涂) 到聚碳酸酯板上后，于 120°C 下在通风炉中固化 50 分钟。

所得的涂层显示出出色的耐划伤性。

实施例 2:

将 30.0 克 Desmophen 1145 和 4.3 克 ICTES (异氰酸根合丙基三乙氧基硅烷) 搅拌加热至 50°C 并掺混入 0.15 克二月桂酸二丁基锡。50°C 下进一步搅拌 1 小时接着冷却至室温。

将 10 克反应产物 (见上文) 溶于 8 克 1-甲氧基-2-丙醇中并掺混入 0.1 克乙酰丙酮铝。

利用喷雾施涂将所得的涂布溶液涂层在铁片上并于 150°C 下在通风炉中固化 60 分钟。

涂层显示高耐划伤性和高耐腐蚀性。

实施例 3:

45°C 下将 22.1 克氨基丙基三乙氧基硅烷和 27.8 克缩水甘油氧基丙基三乙氧基硅烷搅拌并在该温度下置留 45 分钟。

将 10 克反应混合物溶于 12 克异丙醇中并掺混入 0.3 克乙酰丙酮。

在流涂到铝片上后，将涂层于 120°C 下在通风炉中固化 20 分钟。

涂层显示高耐划伤性和高耐腐蚀性。

实施例 4:

将 24.8 克 3-甲氧基丙基三乙氧基硅烷溶于 12 克 1-甲氧基-2-丙醇中并掺混入 2.5 克 Ebecryl 1259 和 2.0 克 Desmodur N 3300 并在 40°C 下回火 2 小时。随后向该混合物掺混入 0.24 克乙酰丙酮铝。将该混合物通过流涂涂覆至 PMMA 板上并用 Hg 中压灯 (Hg-Mitteldrucklampe) 以大约 2.5 J/cm² 照射，随后在 80°C 下回火 2 小时。

涂层显示高的耐划伤性和耐磨性或对酸和碱的耐化学性。