



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102405251 A

(43) 申请公布日 2012.04.04

(21) 申请号 201080017532.6

C08L 83/08 (2006.01)

(22) 申请日 2010.03.19

C09D 183/08 (2006.01)

(30) 优先权数据

102009017822.8 2009.04.20 DE

(85) PCT申请进入国家阶段日

2011.10.20

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2010/053622 2010.03.19

(87) PCT申请的公布数据

W02010/121872 DE 2010.10.28

(71) 申请人 赢创德固赛有限责任公司

地址 德国埃森

(72) 发明人 P. 阿尔伯特 E. 尤斯特

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 石克虎 杨思捷

(51) Int. Cl.

C08G 77/388 (2006.01)

权利要求书 5 页 说明书 28 页

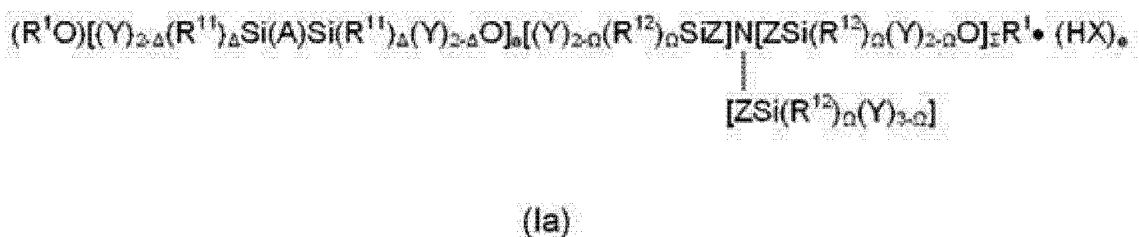
(54) 发明名称

基于三(烷氧基甲硅烷基烷基)胺的含水硅烷体系及其用途

(57) 摘要

本发明涉及一种基于三甲硅烷基化氨基官能硅化合物的含水组合物,所述组合物基本不含有机溶剂并且即使在交联过程期间也基本不放出任何醇,并且涉及其制备方法,和其例如用于金属、玻璃或矿物表面例如混凝土和砖的疏水化,作为粘结促进剂或尤其用于岩石加固的用途。

1. 组合物, 包含基本水溶性的三甲硅烷基化氨基官能硅化合物和水, 其中所述硅化合物衍生自烷氧基硅烷并且具有交联结构单元, 所述结构单元形成链状、环状、交联和 / 或空间交联的结构, 其中至少一种结构在理想形式对应于通式 Ia,

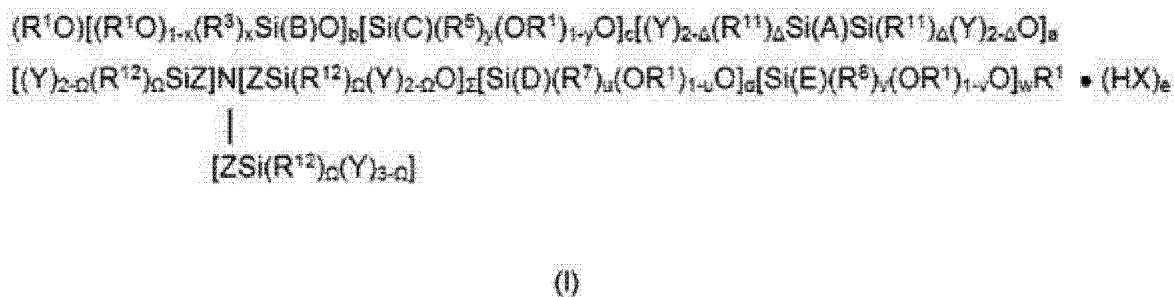


其中在衍生自烷氧基硅烷的结构单元中,

- A 是二价氨基烷基,
- Z 在三甲硅烷基化胺中彼此独立地是二价烯基,
- Y 对应于 OR^1 或者在交联和 / 或空间交联的结构中彼此独立地是 OR^1 或 $O_{1/2}$,
- 其中 R^1 彼此独立地基本是氢, 和 R^{11} 和 / 或 R^{12} 彼此独立地对应于有机官能团, 和
- HX 是酸, 其中 X 是无机或有机酸基团,
- 其中 $0 \leq \Delta \leq 2; 0 \leq \Omega \leq 2; a \geq 0, \Sigma \geq 1, e \geq 0$ 且 $(a+\Sigma+e) \geq 1$,
- 所述组合物基本不含有机溶剂并且在交联期间基本不再释放醇。

2. 组合物, 尤其根据权利要求 1 的组合物, 特征在于:

其包含基本水溶性的三甲硅烷基化氨基官能硅化合物和水, 尤其作为溶胶 - 凝胶体系或溶液, 其中所述硅化合物衍生自烷氧基硅烷并且具有交联结构单元, 所述结构单元形成链状、环状、交联和 / 或空间交联的结构, 其中至少一种结构在理想形式对应于通式 I,



其中在衍生自烷氧基硅烷的结构单元中,

- A 是二价氨基烷基,
- B 是氨基烷基,
- C 是烷基,
- D 是环氧基或醚基, 和 - E 是有机官能基团, - Z 在三甲硅烷基化胺中彼此独立地为二价亚烷基,
- Y 是 OR^1 或者在交联和 / 或空间交联的结构中彼此独立地是 OR^1 或 $O_{1/2}$,
- 其中 R^1 基本彼此独立地是氢, 和 $R^3, R^5, R^7, R^8, R^{11}$ 和 / 或 R^{12} 彼此独立地是有机官能基团, 和
- HX 是酸, 其中 X 是无机或有机酸基团,

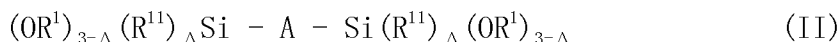
- 其中 $0 \leq \Delta \leq 2, 0 \leq \Omega \leq 2; 0 \leq x \leq 1, 0 \leq y \leq 1, 0 \leq u \leq 1, 0 \leq v \leq 1, a \geq 0, b \geq 0, c \geq 0, d \geq 0, w \geq 0, \Sigma \geq 1, e \geq 0$ 和 $(a+b+c+d+w+\Sigma+e) \geq 2$,

- 其中所述组合物基本不含有机溶剂并且在交联期间基本不再释放醇。

3. 如权利要求 1 或 2 所述的组合物,特征在于:

所述三甲硅烷基化氨基官能硅化合物衍生自至少一种或多种以下的烷氧基硅烷,并且

- A 在所述结构单元中是源自通式 II 的二价氨基烷基

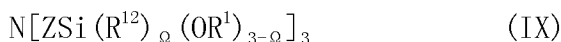


其中 A 是式 III 的二价氨基官能团



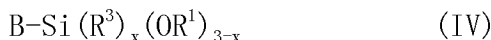
其中 Z* 独立地是二价亚烷基,尤其是 $-(CH_2)_i-$ 或结构异构体,优选 $-CH_2-$ 、 $-(CH_2)_2-$ 、 $-(CH_2)_3-$ 或 $-[CH_2CH(CH_3)CH_2]-$, 并且其中 i、f、f*、g 或 g* 相同或不同,其中 $i = 0 - 8$, f 和 / 或 $f* = 1, 2$ 或 3, g 和 / 或 $g* = 0, 1$ 或 2, R^{11} 是具有 1 - 24 个碳原子的直链、支化和 / 或环状烷基或者是芳基,

- Z 在三甲硅烷基化胺结构单元中独立地是源自通式 IX 的二价亚烷基

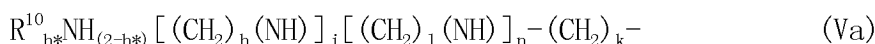


其中 Z 独立地是二价亚烷基,尤其选自 $-CH_2-$ 、 $-(CH_2)_2-$ 、 $-(CH_2)_3-$ 或 $-[CH_2CH(CH_3)CH_2]-$, R^{12} 是具有 1 - 24 个碳原子的直链、支化和 / 或环状烷基或者是芳基,并且独立地 $\Omega = 0$ 或 1,

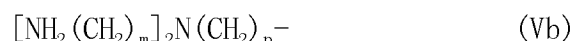
- B 在所述结构单元中是源自通式 IV 的氨基官能团



其中 $x = 0$ 或 1, 其中 R^3 是具有 1 - 24 个碳原子的直链、支化或环状烷基和 / 或芳基, 和 B 是以下通式 Va 或 Vb 的氨基官能团的一种



其中 $0 \leq h \leq 6; h* = 0, 1$ 或 2, $j = 0, 1$ 或 2; $0 \leq l \leq 6; n = 0, 1$ 或 2; $0 \leq k \leq 6$ 和 R^{10} 是苄基、芳基、乙烯基、甲酰基和 / 或具有 1 - 8 个碳原子的直链、支化和 / 或环状烷基, 和 / 或



其中 $0 \leq m \leq 6$ 和 $0 \leq p \leq 6$,

- C 在所述结构单元中是源自通式 VI 的烷基



其中 $y = 0$ 或 1, 其中 C 是具有 1 - 20 个碳原子的直链、支化或环状烷基, R^5 是具有 1 - 24 个碳原子的直链、支化或环状烷基和 / 或是芳基,

- D 在所述结构单元中是源自通式 VII 的环氧基或醚基



其中 $u = 0$ 或 1, 其中 D 是 3-环氧丙氧基烷基、3-环氧丙氧基丙基、环氧基烷基、环氧基环烷基、聚烷基二醇烷基或聚烷基二醇-3-丙基, R^7 是具有 1 - 24 个碳原子的直链、支化和 / 或环状烷基或者是芳基, 和 / 或

- E 在所述结构单元中是源自通式 VIII 的有机官能团



其中 $v = 0$ 或 1 , 其中 R^8 是具有 $1 - 4$ 个碳原子的直链、支化或环状烷基,

- E 是 $R^{8*}-Y_m-(CH_2)_s-$ 基团, 其中 R^{8*} 是具有 $1 - 9$ 个碳原子的单、寡或全氟代烷基或者单、寡或全氟代芳基, 其中另外 Y 是 CH_2 、O、芳基或 S 基团, 并且 $m = 0$ 或 1 和 $s = 0$ 或 2 , 和 / 或

- E 是乙烯基、烯丙基、异丙烯基、巯基烷基、硫烷烷基、脲基烷基、丙烯酰氧基烷基或者具有 $1 - 24$ 个碳原子, 尤其是 $1 - 4$ 个碳原子的直链、支化或环状烷氧基, 和

- R^1 在式 II、IX、IV、VI、VII 和 / 或 VIII 中在每一情形下彼此独立地是具有 $1 - 24$ 个碳原子, 尤其是 $1 - 4$ 个碳原子的直链、环状和 / 或支化烷基。

4. 根据权利要求 1 - 3 任一项的组合物, 特征在于:

硅化合物中的硅原子与通式 I 或 Ia 中的 HOR^1 或 $-OR^1$ 的摩尔比大于 $1 : 0.1$, 其中 R^1 彼此独立地是具有 $1 - 24$ 个碳原子的直链、环状和 / 或支化烷基。

5. 根据权利要求 1 - 4 任一项的组合物, 特征在于:

其具有 $1 - 12$, 尤其为 $1 - 9$, 优选 $1 - 6$, 更优选 $1 - 5.4$ 的 pH。

6. 根据权利要求 1 - 5 任一项的组合物, 特征在于:

相对于使用的烷氧基硅烷, 其具有 $1 - 50$ 重量 % 的硅化合物含量。

7. 根据权利要求 1 - 6 任一项的组合物, 特征在于:

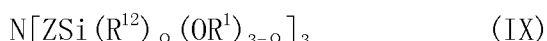
对于包含 C, 即烷基, 的结构单元, $c \geq 1$ 。

8. 根据权利要求 1 - 7 任一项的组合物, 特征在于:

所述酸是甲酸、乙酸、柠檬酸、酸性硅溶胶、冰醋酸、硝酸、硫酸和 / 或磷酸。

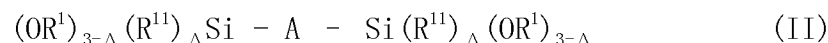
9. 通过以下方式制备包含基本水溶性的三甲硅烷基化氨基官能硅化合物, 尤其是基本无烷氧基的硅化合物, 水和任选的酸的组合物的方法, 其中: 使

- 至少一种式 IX 的三甲硅烷基化氨基烷氧基硅烷



其中 Z 独立地是二价亚烷基, 尤其选自 $-CH_2-$ 、 $-(CH_2)_2-$ 、 $-(CH_2)_3-$ 或 $-[CH_2CH(CH_3)CH]-$, R^{12} 是具有 $1 - 24$ 个碳原子的直链、支化或环状烷基, 和其中 Ω 独立地为 0 或 1 , 和 / 或它们的水解和 / 或缩合产物, 和任选的

- 至少一种式 II 的双氨基烷氧基硅烷

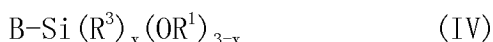


其中 A 是式 III 的双氨基官能团

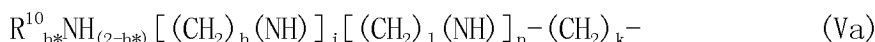


其中 i 、 i^* 、 f 、 f^* 、 g 和 g^* 相同或不同, 其中 i 和 / 或 $i^* = 0 - 8$, f 和 / 或 $f^* = 1, 2$ 或 3 , g 和 / 或 $g^* = 0, 1$ 或 2 , R^{11} 是具有 $1 - 24$ 个碳原子的直链、支化或环状烷基或者是芳基, 其中 $\Delta = 0$ 或 1 , 和 / 或它们的水解和 / 或缩合产物, 和任选的

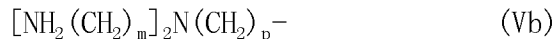
- 至少一种式 IV 的氨基烷基烷氧基硅烷



其中 $x = 0$ 或 1 , 其中 R^3 是具有 $1 - 24$ 个碳原子的直链、支化和 / 或环状烷基, 和 B 是以下通式 Va 或 Vb 的氨基官能团的一种



其中 $0 \leq h \leq 6$; $h^* = 0, 1$ 或 2 , $j = 0, 1$ 或 2 ; $0 \leq l \leq 6$; $n = 0, 1$ 或 2 ; $0 \leq k \leq 6$ 和 R^{10} 是苄基、芳基、乙烯基、甲酰基和 / 或具有 1 — 8 个碳原子的直链、支化和 / 或环状烷基, 和 / 或

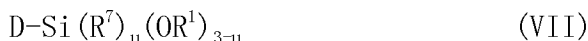


其中 $0 \leq m \leq 6$ 和 $0 \leq p \leq 6$, 和 / 或它们的水解和 / 或缩合产物, 和任选的
- 至少一种通式 VI 的烷基烷氧基硅烷



其中 $y = 0$ 或 1 , 其中 C 是具有 1 — 20 个碳原子的直链、支化或环状烷基, R^5 是具有 1 — 24 个碳原子的直链、支化或环状烷基和 / 或芳基, 和 / 或它们的水解和 / 或缩合产物, 和任选的

- 至少一种通式 VII 的环氧烷氧基硅烷或醚烷氧基硅烷



其中 $u = 0$ 或 1 , 其中 D 是 3- 环氧丙氧基烷基、3- 环氧丙氧基丙基、环氧基烷基、环氧基环烷基、聚烷基二醇烷基或聚烷基二醇 -3- 丙基, R^7 是具有 1 — 24 个碳原子的直链、支化或环状烷基或者是芳基, 和 / 或它们的水解和 / 或缩合产物, 和任选的

- 至少一种式 VIII 的有机官能烷氧基硅烷



其中 $v = 0$ 或 1 , 其中 R^8 是具有 1 — 4 个碳原子的直链、支化或环状烷基, E 是 $\text{R}^{8*}-\text{Y}_m-(\text{CH}_2)_s-$ 基团, 其中 R^{8*} 是具有 1 — 9 个碳原子的单、寡或全氟代烷基或者单、寡或全氟代芳基, 其中此外 Y 是 CH_2- 、 O- 、芳基或 S 基团, 并且 $m = 0$ 或 1 和 $s = 0$ 或 2 , 或者乙烯基、烯丙基、异丙烯基、巯基烷基、硫烷烷基、脲基烷基、丙烯酰氧基烷基或者具有 1 — 24 个碳原子, 尤其具有 1 — 4 个碳原子的直链、支化或环状烷氧基, 和 / 或它们的水解和 / 或缩合产物, 和 / 或任选的

- 上述烷氧基硅烷、它们的水解和 / 或缩合产物中的至少两种的混合物;

- 并且其中 R^1 在式 IX、II、IV、VI、VII 和 / 或 VIII 中在每一情形下彼此独立地是具有 1 — 24 个碳原子, 尤其具有 1 — 4 个碳原子的直链、环状和 / 或支化烷基;

- 在水的存在下和任选地在酸的存在下, 并且任选地在最初装入和 / 或加入醇和 / 或催化剂情况下水解, 并且基本除去醇。

10. 根据权利要求 9 的方法, 特征在于:

进行基本完全的水解, 并且尤其是至少部分共缩合。

11. 根据权利要求 9 和 10 任一项的方法, 特征在于:

所述水解期间 pH 低于 12, 尤其为 1 — 12, 优选 1 — 9, 更优选 1 — 6。

12. 根据权利要求 9 — 11 任一项的方法, 特征在于:

使用至少一种式 IX 的三甲硅烷基化氨基烷基烷氧基硅烷和通式 VI 的烷基烷氧基硅烷。

13. 根据权利要求 9 — 12 任一项的方法, 特征在于:

加入水并且除去醇 / 水混合物直到组合物基本无醇。

14. 能根据权利要求 9 — 13 任一项得到的组合物。

15. 本发明还提供在基材或基材表面, 例如金属表面或合金表面, 尤其是经铬酸盐化、

磷酸盐化或亚铬酸盐化金属表面上的涂层,其通过使根据权利要求 1 — 14 任一项的组合物或混合物与基材或者在基材上固化得到。

16. 本发明还提供经涂覆或加固的产物,其能通过使用根据权利要求 1 — 14 任一项的组合物和 / 或混合物并且尤其是使根据权利要求 1 — 14 任一项的组合物和 / 或混合物与基材或者在基材上固化得到。

17. 根据权利要求 1 — 14 任一项的组合物在与基于硅烷的组合物的混合物中的用途。

18. 根据权利要求 1 — 14 任一项的组合物或根据权利要求 17 的混合物用于改性和 / 或处理基材和 / 或基材表面,尤其是用于在基材和 / 或基材表面上构成阻隔层,用于制备杀虫、杀真菌和 / 或杀病毒涂料,作为脱模助剂,作为粘结促进剂,作为底漆和 / 或用于岩石加固,和作为用于液体漆料或粉末漆料或在液体漆料或粉末漆料中的组分或成分的用途。

19. 根据权利要求 18 的用途,基于根据权利要求 1 — 14 任一项的组合物或根据权利要求 17 的混合物作为溶胶 - 凝胶体系,和 / 或基于根据权利要求 1 — 14 任一项的基本无溶胶 - 凝胶组合物或根据权利要求 17 的无溶胶 - 凝胶混合物,用于在有机和 / 或无机基材和 / 或有机 / 无机复合材料上制备至少一个至少部分层,尤其是固化层,用于提供保护以免于腐蚀和 / 或 UV 辐照。

基于三（烷氧基甲硅烷基烷基）胺的含水硅烷体系及其用途

[0001] 本发明涉及一种基于三甲硅烷基化氨基官能硅化合物的含水组合物,所述组合物基本不含有有机溶剂并且即使在交联期间也基本不再释放醇,并且涉及其制备方法,和其例如用于金属、玻璃或矿物表面例如混凝土和砖的疏水化,作为粘结促进剂、作为底漆或尤其用于岩石加固的用途。

[0002] 人们对包含低含量或者不含有有机溶剂并且因此更加环境友好的含水硅烷体系存在越来越大的兴趣。然而通常,这些含水体系不是长时间稳定的。

[0003] 水溶性氨基聚硅氧烷的制备描述于 EP 0 590 270 A2 中。使氨基硅烷在 50% 醇溶液中与规定量的水混合并且初始水解。缺点是含有有机溶剂含量和相关的低闪点。稀的含水聚硅氧烷混合物在 80°C 固化。

[0004] DE 103 35 178 A1 公开了制备可水稀释的硅烷体系,例如 3-氨基丙基三烷氧基硅烷和双（三烷氧基甲硅烷基丙基）胺在醇溶剂中的混合物。该硅烷混合物用规定摩尔量的水部分水解。硅烷混合物具有 25 - 99.99% 的醇含量并且不含 VOC（挥发性有机化合物）。

[0005] US 5 051 129 公开了水溶性氨基硅烷和烷基三烷氧基硅烷的水溶液组合物。通过将规定量的水加入硅烷混合物并且随后调温到 60°C 进行制备。由此制备的硅烷混合物以特定比例溶于水并且用于表面疏水化。

[0006] EP 0 716 128 A1 公开了水基含有有机聚硅氧烷的组合物、其制备方法和其应用。水溶性氨基烷基烷氧基硅烷与烷基三烷氧基硅烷和 / 或二烷基二烷氧基硅烷混合并且在规定 pH 下加入水得到含有有机聚硅氧烷的组合物。

[0007] 由氨基烷基三烷氧基硅烷和双甲硅烷基氨基硅烷反应的反应产物组成的含水硅烷体系被 EP 1 031 593 A2 公开。基于双甲硅烷基氨基硅烷单独水解的这些水溶液据信不适合于应用,因为它们容易凝胶化和絮凝。

[0008] WO 00/39177 A2 描述了双甲硅烷基氨基硅烷和 / 或双甲硅烷基聚硫烷在含水含醇溶液中的应用。硅烷与水、醇和任选的乙酸混合,并且水解至少 24 h。随后施加至金属。

[0009] US 6,955,728 B1 描述了乙酰氧基硅烷与其它硅烷组合用于水溶液中,和其在金属上的应用。对于出售推荐 2- 组分体系形式的未水解浓缩物或者无水预混浓缩物,以防止硅烷缩合。混合后所述水溶液总是包含水解醇。

[0010] DE 1008703 涉及一种对玻璃纤维涂覆或涂胶的方法。为了该目的,将氨基烷氧基硅烷施加至玻璃纤维。这例如由具有 0 - 60 重量 % 水含量的醇溶液进行。

[0011] WO 2005/014741 A1 涉及基于还包含少量三（三烷氧基甲硅烷基丙基）胺的氨基硅烷的反应产物的含水醇制剂。所述制剂具有 25 - 99 重量 % 的醇含量并且适用于改性玻璃纤维。

[0012] 本发明的目的是提供基于三甲硅烷基化氨基官能烷氧基硅烷的含水并且基本无 VOC 和 / 或溶胶 - 凝胶基组合物,所述组合物可以多方面使用,尤其具有腐蚀保护和底涂性能并且即使在低温下也交联,并且显著耐磨。特别希望提供可由其制备的层和产物。

[0013] 根据独立权利要求实现了该目的；优选的实施方案详述于从属权利要求和说明书中。

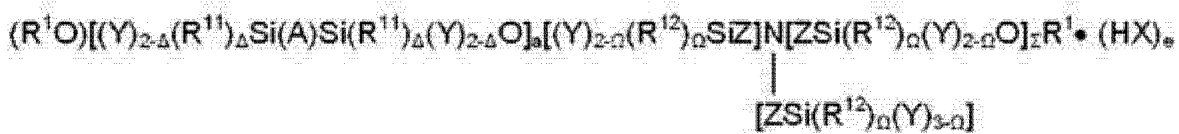
[0014] 惊奇地发现，基于硅化合物的稳定含水，基本无醇的组合物可由三氨基官能烷氧基硅烷，尤其是式 IX 的三氨基官能烷氧基硅烷，与有机官能烷氧基硅烷，尤其是与烷氧基官能烷氧基硅烷，优选式 VI 的烷氧基官能烷氧基硅烷，获得，所述硅化合物以基本完全水解的形式存在。另外应该着重强调这些组合物即使在低温下也有利地交联。

[0015] 因此根据本发明发现，可由三（三乙氧基甲硅烷基丙基）胺（三-AMEO）制备具有特定性能的稳定的基本无 VOC 的含水硅烷体系，下面也称为组合物。例如，由三-AMEO 和正丙基三甲氧基硅烷（PTMO）形成的含水共缩合物当施加至玻璃板、金属表面或其它合适的基材表面时，在室温干燥后表现出高稳定性（Festigkeit）和疏水性。与基于双（三乙氧基甲硅烷基丙基）胺（双-AMEO）或其它硅烷体系，例如基于氨基硅烷或纯的烷氧基硅烷的共缩合物相比，三-AMEO 基硅烷体系固化明显更快，这对于各种各样的应用，尤其是对于基材的涂覆特别有利。此外，得到的涂层对于侵蚀性化学影响，例如沸水、酸性环境影响、芥末或常规清洗流体明显更稳定。

[0016] 令人惊奇地，在室温在金属或玻璃表面上固化 12 小时的本发明组合物在沸水中不会分离。得到的固化层在基材上保持基本不变。发现得到的固化涂层在室温在 12 小时后即使相对于醋去污剂、芥末和烤炉清洁剂而言也稳定。猜测这可归因于可能的与基材更强的交联，但不受该理论的束缚。

[0017] 交联被理解是指硅化合物彼此缩合，并且尤其是与基材的官能团缩合。作为其结果并且任选地，作为硅化合物的氨基官能团与基材官能团相互作用或反应，例如形成络合物的结果，由该含水的基本无醇组合物形成耐沸水的稳定层。

[0018] 本发明提供一种包含基本水溶性三甲硅烷基化氨基官能硅化合物和水的尤其作为溶胶-凝胶体系或作为溶液的组合物，另外也称为硅烷体系，所述硅化合物衍生自烷氧基硅烷（还参见下面所示的烷氧基硅烷或有机烷氧基硅烷，尤其是通式 II、IX、IV、VI、VII 和 VIII 的烷氧基硅烷或有机烷氧基硅烷），并且具有交联结构单元，尤其具有如下文定义的 A、Z、Y、C、D 和 / 或 E 基团，以及 R^1 、 R^3 、 R^5 、 R^7 、 R^8 、 R^{11} 和 / 或 R^{12} ，所述结构单元形成链状、环状、交联和 / 或空间交联的结构，其中至少一种结构以理想形式对应于通式 I 或 Ia，



(Ia)

其中在衍生自烷氧基硅烷的结构单元中，

- A 是二价氨基烷基，

- Z 在三甲硅烷基化胺中彼此独立地是二价烯基，

- Y 对应于 OR^1 或者在交联和 / 或空间交联的结构中彼此独立地是 OR^1 或 $O_{1/2}$ ，

- 其中 R^1 ，尤其是在式 Ia 中，彼此独立地基本是氢，和 R^{11} 和 / 或 R^{12} 彼此独立地对应于有机官能团，和

- HX 是酸,其中 X 是无机或有机酸基团,

- 其中 $0 \leq \Delta \leq 2$; $0 \leq \Omega \leq 2$; $a \geq 0$, 优选 1 - 12 000, 更优选 2 - 10 000, 非常特别优选 3 - 5000, $\Sigma \geq 1$, 优选 2 - 15 000, 更优选 3 - 10 000, 非常特别优选 4 - 6000, $e \geq 0$, 优选 1 至特定分子中的氮原子数, 更优选 2 - 10 000, 非常特别优选 3 - 8000, 尤其为 4 - 5000, 和 $(a + \Sigma + e) \geq 1$, 尤其是平均地 $(a + \Sigma) \geq 2$ 至 27 000, 包括所有中间值,

- 所述组合物基本不含有机溶剂并且在交联期间,尤其在固化期间基本不再释放醇。

[0019] 本发明还提供了一种包含基本水溶性三甲硅烷基化氨基官能硅化合物,其基本不含烷氧基并且硅化合物中的至少一个氨基被三甲硅烷基化,和水的尤其作为溶胶-凝胶体系或作为溶液的组合物,另外也称为硅烷体系。

[0020] 本硅化合物,称为三甲硅烷基化氨基官能硅化合物—换句话说—被理解是指其在一个分子中存在至少一个具有三个与氮键合的甲硅烷基的氨基的氨基化合物。所述甲硅烷基通常通过二价烷基单元,例如 $-\text{CH}_2-$ 、 $-(\text{CH}_2)_2-$ 、 $-(\text{CH}_2)_3-$ 、 $-\text{CH}_2[\text{CH}(\text{CH}_3)]\text{CH}_2-$ 与所述氮键合。另外,所述甲硅烷基可以彼此独立地相同或不同,并且除了“Si-OH”和/或“Si-O-Si”单元之外任选地具有另外的官能团,尤其是有机官能团,这可从下面的通式 I、Ia、II、IX、IV、VII 和 VIII 中推断;还参见图式 1。

[0021] 因此,所述的基本水溶性三甲硅烷基化氨基官能的、特别是不含烷氧基的、硅化合物被理解是指可通过尤其是式 IX 的三甲硅烷基化氨基官能烷氧基硅烷、其水解和/或缩合产物在水解和/或缩合条件下水解和/或缩合,尤其是至少部分缩合得到的化合物,可以在含水醇相中制备并且可以在基本水相中储存。优选在 1 - 6 的 pH 值下水解和储存。

[0022] 同样,基本水溶性的三甲硅烷基化氨基官能的、特别是不含烷氧基的、硅化合物被理解是指可通过三甲硅烷基化氨基官能烷氧基硅烷、尤其是式 IX 的三甲硅烷基化氨基官能烷氧基硅烷或者其水解和/或缩合产物,与另外的官能化烷氧基硅烷、尤其是式 II、III、IV、VI、VII 和/或 VIII 的官能化烷氧基硅烷、其水解和/或缩合产物或者混合物在水解和/或缩合条件下水解和/或缩合,尤其是至少部分缩合得到的化合物,其中可以在含水醇相中制备并且可以在基本水相中储存。优选在 1 - 6 的 pH 值下水解和储存。

[0023] 例如,这类共缩合物可由三-AMEO/三-AMMO 和 PTMO 或与 GLYMO 或者由三-AMEO/三-AMMO 和 AMEO、双-AMEO、MEMO、VTMO、VTEO、Dynasylan® 1189、巯基烷基硅烷、DAMO、TRIAMO、Dynasylan® 4144、Dynasylan A、烷基三烷氧基硅烷、双(三烷氧基甲硅烷基烷基)聚硫烷(例如 Si69)、双(三烷氧基甲硅烷基烷基)二硫烷(例如 Si 266)制备。

[0024] 根据本发明,溶胶-凝胶间接或直接通过式 IX 的三甲硅烷基化氨基烷氧基硅烷和/或该化合物的水解和/或缩合物,任选地与另外的官能烷氧基硅烷,例如特别是式 II、III、IV、VI、VII 和/或 VIII 的那些,或者至少两种上述的烷氧基硅烷,它们的水解和/或部分缩合产物和/或共缩合物或嵌段共缩合物的水解和/或缩合得到。溶胶-凝胶体系被理解为当其通过三氨基官能烷氧基硅烷与二氧化硅(SiO_2)反应制备时间接得到,并且当溶胶-凝胶体系尤其地仅通过加入的烷氧基硅烷缩合形成时直接得到。

[0025] 溶液在此被理解是指组合物的硅化合物和基本水相的均匀混合物。

[0026] 相对于整个组合物,溶剂,基本是游离醇的含量优选低于 2 重量%,尤其为 ≤ 1 重量%,更优选小于或等于 0.4 重量%,优选小于或等于 0.3 重量%。特别优选尤其是在固化或

缩合的情形中, ≤ 1 重量%的醇, 优选小于或等于 0.5 重量%从尤其是具有 OR^1 的式 Ia 或 I 的三甲硅烷基化氨基官能硅化合物中放出, 其中 R^1 是具有 1-4 个碳原子的烷基; 优选地, 三甲硅烷基化氨基官能硅化合物, 尤其是式 Ia 和 / 或 I 的三甲硅烷基化氨基官能硅化合物以基本完全水解和至少部分缩合、共缩合的形式或者作为嵌段共缩合物存在; 更优选地, 游离醇的含量小于或等于 1 重量%, 优选小于或等于 0.5 重量%, 尤其是当反应产物由式 II、IX 或 IV 的硅烷或者至少两种上述的化合物反应得到时。还应该着重强调可获得的高于 95°C 的闪点。溶剂被认为是醇, 例如甲醇、乙醇、丙醇、丁醇, 或本领域那些技术人员已知的常规有机溶剂例如烃、酮或醚。

[0027] 本发明还提供了包含得自于式 IX 或 IX 和 II 或 IX 和 IV 或者 IX、II 和 IV 的化合物水解和 / 或缩合的基本水溶性并且不含烷氧基的反应产物, 和其水解和 / 或缩合产物, 和任选的酸及其共轭盐以及水和任选的醇的组合物, 相对于组合物, 游离醇的含量尤其低于 1 重量%。

[0028] 基本不含烷氧基并且不含有机溶剂例如醇的组合物被认为是硅化合物中硅原子与游离醇 (HOR^1 , 其中 R^1 是烷基) 或者硅化合物中的烷氧基 ($-OR^1$, 其中 R^1 是烷基) 的比例, 尤其在通式 Ia 或 I 中, 小于 1 : 0.3, 优选 1 : ≤ 0.15 ; 更优选 1 : ≤ 0.05 , 非常特别优选 1 : ≤ 0.01 , 尤其为 1 : 0.001 - 1 : 0.0001 的组合物。

[0029] 这同样适用于基于式 IX 的硅烷与式 II、IV、IX、VI、VII 和 / 或 VIII 的化合物反应的反应产物。

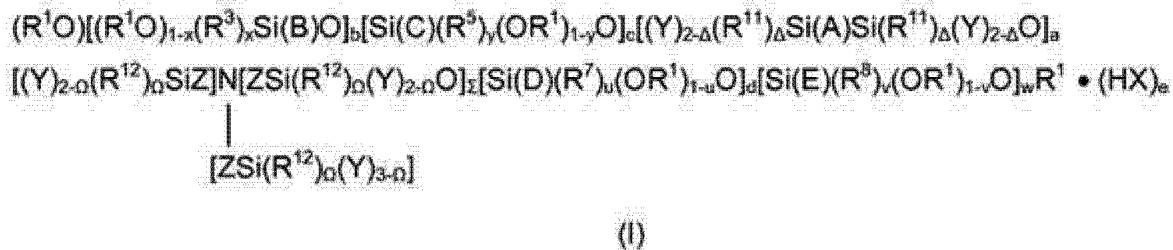
[0030] 施加至玻璃板、金属表面或其它基材表面, 包含缩合物或共缩合物的组合物迅速与基材交联并且形成高稳定性的疏水层。例如, 在室温下交联的硅烷体系即使在沸水中也不会再次从玻璃或金属表面脱离。

[0031] 基于三氨基官能烷氧基硅烷例如三(三乙氧基硅烷)胺或三(三甲氧基硅烷)胺与选自以下的烷氧基硅烷或有机烷氧基硅烷体系的共缩合物的硅烷体系也具有在基材层上的该高稳定性: 正丙基三乙氧基硅烷、正丙基三甲氧基硅烷 (PTMO)、3-环氧丙氧基丙基三乙氧基硅烷 (GLYEO)、3-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷 (GLYMO)、3-氨基丙基三乙氧基硅烷 (AMEO)、3-氨基丙基三甲氧基硅烷 (AMMO)、甲基丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷 (MEEO)、甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷 (MEMO)、N-(正丁基)-3-氨基丙基三乙氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷 (VTMO)、N-(正丁基)-3-氨基丙基三甲氧基硅烷 (Dynasylan® 1189)、3-巯基丙基三甲氧基硅烷 (MTMO)、3-巯基丙基三乙氧基硅烷 (MTEO)、N-2-氨基乙基-3-氨基丙基三甲氧基硅烷 (DAMO)、聚乙二醇官能化烷氧基硅烷、四乙氧基硅烷 (Dynasylan A)、四甲氧基硅烷 (Dynasylan M)、甲基三乙氧基硅烷 (MTES)、甲基三甲氧基硅烷 (MTMS)、双(三乙氧基甲硅烷基丙基)四硫烷 (Si 69)、双(三乙氧基甲硅烷基丙基)二硫烷 (Si 266)、双(三甲氧基甲硅烷基丙基)二硫烷、双(三甲氧基甲硅烷基丙基)四硫烷、乙烯基三乙氧基硅烷 (VTEO)、1-氨基甲基三乙氧基硅烷、1-氨基甲基三甲氧基硅烷、1-甲基丙烯酰氧基甲基三甲氧基硅烷、1-甲基丙烯酰氧基甲基三乙氧基硅烷、1-巯基甲基三乙氧基硅烷、1-巯基甲基三甲氧基硅烷、异丁基三甲氧基硅烷、异丁基三乙氧基硅烷、辛基三乙氧基硅烷 (Dynasylan® 0TEO)、辛基三甲氧基硅烷、十六烷基三乙氧基硅烷、十六烷基三甲氧基硅烷、苯基三甲氧基硅烷、苯基三乙氧基硅烷、2-氨基乙基-3-氨基丙基甲基二甲氧基硅烷、2-氨基乙基-3-氨基丙基甲基二乙氧基硅烷、脲基丙基三甲氧基硅烷、脲基丙基三乙氧基

硅烷、十三氟辛基三乙氧基硅烷、十三氟辛基三甲氧基硅烷,有机烷氧基甲硅烷基琥珀酸酐例如三乙氧基甲硅烷基丙基琥珀酸酐、三甲氧基甲硅烷基丙基琥珀酸酐、甲基二乙氧基甲硅烷基丙基琥珀酸酐、甲基二甲氧基甲硅烷基丙基琥珀酸酐、二甲基乙氧基甲硅烷基丙基琥珀酸酐、二甲基甲氧基甲硅烷基丙基琥珀酸酐 - 仅举几个例子, Dynasytan® 1151 (无醇氨基硅烷水解物)、Dynasytan® HS 2627 (氨基硅烷和烷基硅烷的无醇共缩合物)、Dynasytan® HS 2776 (二氨基硅烷和烷基硅烷的含水无醇共缩合物)、Dynasytan® HS 2909 (氨基硅烷和烷基硅烷的含水无醇共缩合物)、Dynasytan® HS 2926 (基于环氧基硅烷的含水无醇产物)、Dynasytan® SIVO 110 (环氧基硅烷的含水无醇产物)、双(三乙氧基硅烷)胺和/或双(三甲氧基硅烷)胺。

[0032] 特别重要的是通过所述硅烷的特定组合能有针对性地调节固化表面的疏水性和反应性。然而,前提条件一般是至少一种三氨基官能化合物或其水解和/或缩合产物存在于基本无溶剂的组合物,三氨基官能化合物例如为三(三烷氧基硅烷)胺,以得到低固化温度。因此,即使基于不同取代的烷氧基硅烷的含水硅烷体系也在低温下固化,只要三氨基官能化合物作为另外的组分存在。即使通过与氟硅烷共缩合,也可以制备在室温下固化,即尤其是与基材表面的反应性官能团交联和/或发生相互作用或反应并且形成稳定疏油性表面的含水硅烷体系。

[0033] 根据特别优选的备选方案,本发明还提供一种尤其作为溶胶-凝胶体系或溶液的包含基本水溶性三甲硅烷基化氨基官能硅化合物和水的组合物,所述硅化合物衍生自烷氧基硅烷并且具有交联结构单元,所述结构单元形成链状、环状、交联和/或空间交联的结构,其中至少一种结构在理想形式对应于通式 I,



其中在衍生自烷氧基硅烷的结构单元中,

- A 是二价氨基烷基,
- B 是氨基烷基,
- C 是烷基,
- D 是环氧基或醚基,和 - E 是有机官能团, - Z 在三甲硅烷基化胺中独立地为二价亚烷基,
- Y 是 OR¹ 或者在交联和/或空间交联的结构中彼此独立地是 OR¹ 或 O_{1/2},
- 其中 R¹ 彼此独立地基本是氢,和 R³、R⁵、R⁷、R⁸、R¹¹ 和/或 R¹² 彼此独立地是有机官能基团,和
- HX 是酸,其中 X 是无机或有机酸基团,
- 其中 0 ≤ Δ ≤ 2, 0 ≤ Ω ≤ 2; 0 ≤ x ≤ 1, 0 ≤ y ≤ 1, 0 ≤ u ≤ 1, 0 ≤ v ≤ 1, a ≥ 0, b ≥ 0, c ≥ 0, d ≥ 0, w ≥ 0, Σ ≥ 1, e ≥ 0 和 (a+b+c+d+w+Σ+e) ≥ 2,

- 其中所述组合物基本不含有有机溶剂并且在交联期间基本不再释放醇,

所述硅化合物尤其地基本以完全水解和至少部分缩合的形式、以共缩合的形式或者部分地以嵌段共缩合物的形式存在。因此三甲硅烷基化硅化合物优选基本不含烷氧基。

[0034] 得自于尤其是式 II、IX、IV、VI、VII 和 / 或 VIII 的烷氧基硅烷的反应产物优选具有 A、B、D、E、Z、Y、R¹、R³、R⁵、R⁷、R⁸、R¹¹ 和 / 或 R¹² 基团作为硅化合物的交联结构单元。

[0035] 特别优选由通式 I 和 / 或 Ia 以理想形式说明的硅化合物, 其中 $c \geq 1$ 和 $\Sigma \geq 1$ 或 $d \geq 1$ 和 $\Sigma \geq 1$ 或者 $w \geq 1$ 和 $\Sigma \geq 1$, 并且在每一情形中其中 $a \geq 0$ 、 $b \geq 0$ 、 $e \geq 0$ 。因此优选作为得自式 IX 和 VI 或 IX 和 VII 或者 IX 和 VII 的烷氧基硅烷的反应产物、水解产物和 / 或缩合产物, 和任选地在每一情形下与式 II 和 / 或 III 制备或得到的硅化合物。更特别地, $\Delta = 0, 1$ 或 2 , $\Omega = 0, 1$ 或 2 ; $x = 0$ 或 1 , $y = 0$ 或 1 , $u = 0$ 或 1 , $v = 0$ 或 1 , $a = 0, 1, 2$ 至 ∞ , $b = 0, 1, 2$ 至 ∞ , $c = 0, 1, 2$ 至 ∞ , $d = 0, 1, 2$ 至 ∞ , $w = 0, 1, 2$ 至 ∞ , $\Sigma = 0, 1, 2$ 至 ∞ 和 $e = 0, 1, 2$ 至 ∞ , 其中 $(a+b+c+d+w+\Sigma+e) \geq 2$ 。

[0036] 在特别优选的组合物中, 对于包含 C—烷基—的结构单元, 尤其是在小于 12 的 pH, 优选 3.5—6 的 pH 下 $c \geq 1$ 。作为备选方案, 对于包含 D—环氧基或醚基—的结构单元, d 可以 ≥ 1 。在另一个优选的备选方案中, 对于包含 E—有机官能团, 例如氟代烷基或烷氧基—的结构单元, w 可以 ≥ 1 , 其中组合物中的 pH 优选小于 12, 尤其为 3.5—6。

[0037] 本发明组合物具有低于 12, 尤其为 1—12, 优选 1—9, 更优选 1—5.4, 尤其优选 3.0—5.4 的 pH, 但尤其为 pH 3.5—4.8。pH 是关键参数并且取决于硅化合物的精确组成, 对组合物的水溶性和稳定性有大的影响。

[0038] 可用于制备组合物或用于调节最终产物的 pH 的酸包括本领域那些技术人员熟知的常规有机或无机酸。这些尤其是水溶性酸, 例如甲酸、乙酸、柠檬酸、酸性硅溶胶、冰醋酸、硝酸、硫酸和 / 或磷酸。

[0039] 在一个实施方案中, 通过使用本发明的包含三氨基官能硅化合物的含水、基本无溶剂的组合物与另外的硅烷体系一起的混合物, 可以积极的方式改变硅烷体系的产品性能。例如, 可以降低这些硅烷体系的固化温度, 对性能没有任何不利影响。

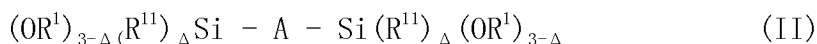
[0040] 另外, 可以将未水解的硅烷加入本发明组合物。这可以例如在应用前即刻进行。

[0041] 本发明含水硅烷体系的应用范围十分多样; 它们可以用作各种各样的基材, 例如玻璃或混凝土、砖、砂石等上的疏水化剂。与氟硅烷组合—作为共缩合物或混合物—另外可以获得另外具有疏油性和防涂鸦和 / 或防指纹性能的基材。另一些应用领域在于在基材表面例如玻璃、金属、混凝土、砂石、砖和另外的无机基材等的底涂中。例如金属表面的底涂实现了顶层例如但非排他性地对于 1K 和 2K 液体漆料或粉末漆料的粘附性, 并且因此还实现了改善的腐蚀保护。另外, 基于三氨基官能硅烷化合物的含水硅烷体系也可用于岩石加固或者含水漆料制剂、漆料分散体或通常用于分散体中。

[0042] 也可以将本发明的硅烷体系照原样或者以制剂用于其中还希望杀虫、杀真菌或杀病毒效果的应用, 例如用于涂覆或表面处理医疗设备或仪器。

[0043] 本发明组合物基于得自于至少一种或多种的烷氧基硅烷, 例如单或二官能化烷氧基硅烷或四烷氧基硅烷的水溶性三甲硅烷基化氨基官能硅化合物, 所述硅化合物具有交联结构单元, 尤其是在通过根据本发明的方法制备或得到的硅化合物中, 其中

- A 在所述结构单元中是源自通式 II 的二价氨基烷基

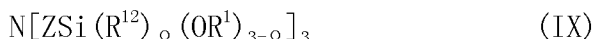


其中 A 是式 III 的二价氨基官能团



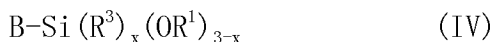
其中 Z* 独立地是二价亚烷基, 尤其是 $-(CH_2)_i-$ 或结构异构体, 优选 $-CH_2-$ 、 $-(CH_2)_2-$ 、 $-(CH_2)_3-$ 或 $-[CH_2CH(CH_3)CH_2]-$, 并且其中 i、f、f*、g 或 g* 相同或不同, 其中 $i = 0 - 8$, f 和 / 或 $f^* = 1, 2$ 或 3, g 和 / 或 $g^* = 0, 1$ 或 2, R^{11} 是具有 1 - 24 个碳原子, 尤其是 1 - 16 个碳原子, 优选 1 - 8 个碳原子, 更优选 1 - 4 个碳原子的直链、支化和 / 或环状烷基, 或者芳基, 其中 $\Delta = 0$ 或 1, 其中 i 优选为 0、1、2、3 或 4,

- Z 在三甲硅烷基化胺结构单元中独立地是源自通式 IX 的二价亚烷基



其中 Z 独立地是二价亚烷基, 尤其选自 $-CH_2-$ 、 $-(CH_2)_2-$ 、 $-(CH_2)_3-$ 或 $-[CH_2CH(CH_3)CH_2]-$, R^{12} 是具有 1 - 24 个碳原子, 尤其是 1 - 16 个碳原子, 优选 1 - 8 个碳原子, 更优选 1 - 4 个碳原子的直链、支化和 / 或环状烷基, 或者芳基, 并且独立地 $\Omega = 0$ 或 1,

- B 在结构单元中是源自通式 IV 的氨基官能团

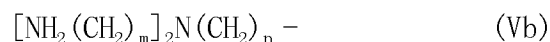


其中 $x = 0$ 或 1, 其中 R^3 是具有 1 - 24 个碳原子, 尤其是 1 - 16 个碳原子, 优选 1 - 8 个碳原子, 更优选 1 - 4 个碳原子的直链、支化或环状烷基, 和 / 或取代或未取代的芳基、芳基烷基, 和 B 是以下通式 Va 或 Vb 的氨基官能团的一种



其中 $0 \leq h \leq 6$; $h^* = 0, 1$ 或 2, $j = 0, 1$ 或 2; $0 \leq l \leq 6$; $n = 0, 1$ 或 2;

$0 \leq k \leq 6$ 和 R^{10} 是苄基、芳基、乙烯基、甲酰基和 / 或具有 1 - 8 个碳原子的直链、支化和 / 或环状烷基, 优选地, $k = 3$, $n = 1$ 或 2, $l = 1, 2$ 或 3 和 $j = 0$, 更优选 $k = 3$, $n = 1$ 或 2, $l = 2$ 和 $j = 0$; 对于 N, N-二(2-氨基乙基)-3-氨基丙基, $m = 2$ 和 $p = 3$, 和 / 或



其中 $0 \leq m \leq 6$ 和 $0 \leq p \leq 6$,

- C 在结构单元中是衍生自 (abgeleitet aus) 通式 VI 的烷基



其中 $y = 0$ 或 1, 其中 C 是具有 1 - 20 个碳原子的直链、支化或环状烷基, R^5 是具有 1 - 24 个碳原子, 尤其是 1 - 16 个碳原子, 优选 1 - 8 个碳原子, 更优选 1 - 4 个碳原子的直链、支化或环状烷基, 和 / 或取代或未取代的芳基或芳基烷基,

- D 在结构单元中是源自通式 VII 的环氧基或醚基



其中 $u = 0$ 或 1, 其中 D 是 3-环氧丙氧基烷基、3-环氧丙氧基丙基、环氧基烷基、环氧基环烷基、聚烷基二醇烷基或聚烷基二醇-3-丙基, R^7 是具有 1 - 24 个碳原子, 尤其是 1 - 16 个碳原子, 优选 1 - 8 个碳原子, 更优选 1 - 4 个碳原子的直链、支化和 / 或环状烷基或者是芳基, 和 / 或

- E 在结构单元中是源自通式 VIII 的有机官能团



其中 $v = 0$ 或 1, 其中 R^8 是具有 1 - 24 个碳原子, 尤其是 1 - 16 个碳原子, 优选 1 -

8 个碳原子,更优选 1—4 个碳原子的直链、支化或环状烷基,

- E 是 $R^{8*}-Y_m-(CH_2)_s-$ 基团,其中 R^{8*} 是具有 1—9 个碳原子的单、寡或全氟代烷基或者是单、寡或全氟代芳基,其中另外 Y 是 CH_2 、O、芳基或 S 基团,并且 $m = 0$ 或 1 和 $s = 0$ 或 2, 和 / 或

- E 是乙烯基、烯丙基、异丙烯基、巯基烷基、硫烷基、脲基烷基、丙烯酰氧基烷基或者具有 1—24 个碳原子,尤其是 1—16 个碳原子,优选 1—4 个碳原子的直链、支化或环状烷氧基,和

- R^1 在式 II、IX、IV、VI、VII 和 / 或 VIII 中在每一情形下彼此独立地是具有 1—24 个碳原子,尤其是 1—16 个碳原子,优选 1—8 个碳原子,更优选 1—4 个碳原子的直链、环状和 / 或支化烷基。 R^1 通常是甲基、乙基或丙基。

[0044] 可优选使用的式 IX 的化合物是:

三(三烷氧基甲硅烷基烷基)胺、三-N,N'-(三烷氧基甲硅烷基烷基)亚烷基二胺和 / 或三-N,N'-(三烷氧基甲硅烷基烷基)二亚烷基三胺,尤其是三(三乙氧基甲硅烷基丙基)胺 ($N[(CH_2)_3Si(OC_2H_5)_3]_3$, 三-AMEO)、三(三甲氧基甲硅烷基丙基)胺 ($N[(CH_2)_3Si(OCH_3)_3]_3$, 三-AMMO)、三-DAMO ($N[(CH_2)_2NH(CH_2)_3Si(OCH_3)_3]_3$ 和 / 或三-TRIAMO ($N[(CH_2)_2NH(CH_2)_2NH(CH_2)_3Si(OCH_3)_3]_3$), 特别优选三-AMEO 和三-AMMO。

[0045] 可优选使用的式 II 的双氨基烷氧基硅烷化合物是:

双(三烷氧基甲硅烷基烷基)胺、双-N,N'-(三烷氧基甲硅烷基烷基)亚烷基二胺和 / 或双-N,N'-(三烷氧基甲硅烷基烷基)二亚烷基三胺,尤其是双(三乙氧基甲硅烷基丙基)胺 ($(H_5C_2O)_3Si(CH_2)_3NH(CH_2)_3Si(OC_2H_5)_3$, 双-AMEO)、双(三甲氧基甲硅烷基丙基)胺 ($(H_3CO)_3Si(CH_2)_3NH(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$, 双-AMMO)、双-DAMO ($(H_3CO)_3Si(CH_2)_3NH(CH_2)_2NH(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$) 和 / 或双-TRIAMO ($(H_3CO)_3Si(CH_2)_3NH(CH_2)_2NH(CH_2)_2NH(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$)、双(二乙氧基甲基甲硅烷基丙基)胺、双(二甲氧基甲基甲硅烷基丙基)胺、双(三乙氧基甲硅烷基甲基)胺、双(三甲氧基甲硅烷基甲基)胺、双(二乙氧基甲基甲硅烷基甲基)胺、双(二甲氧基甲基甲硅烷基甲基)胺、 $(H_3CO)_2(CH_3)Si(CH_2)_3NH(CH_2)_2NH(CH_2)_3Si(OCH_3)_2(CH_3)$ 和 / 或 $(H_3CO)_3(CH_3)Si(CH_2)_3NH(CH_2)_2NH(CH_2)_2NH(CH_2)_3Si(OCH_3)_2(CH_3)$,

特别优选双(三乙氧基甲硅烷基丙基)胺 ($(H_5C_2O)_3Si(CH_2)_3NH(CH_2)_3Si(OC_2H_5)_3$, 双-AMEO)。

[0046] 可优选使用的式 IV 的氨基烷氧基化合物是:

氨基丙基三甲氧基硅烷 ($H_2N(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$, AMMO)、氨基丙基三乙氧基硅烷 ($H_2N(CH_2)_3Si(OC_2H_5)_3$, AMEO)、二氨基亚乙基-3-丙基三甲氧基硅烷 ($H_2N(CH_2)_2NH(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$, DAMO)、三氨基二亚乙基-3-丙基三甲氧基硅烷 ($H_2N(CH_2)_2NH(CH_2)_2NH(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$ (TRIAMO)、氨基丙基甲基二乙氧基硅烷、氨基丙基甲基二甲氧基硅烷、2-氨基乙基三甲氧基硅烷、2-氨基乙基甲基二甲氧基硅烷、2-氨基乙基苯基二甲氧基硅烷、2-氨基乙基三乙氧基硅烷、2-氨基乙基甲基二乙氧基硅烷、2-氨基乙基三乙氧基硅烷、(2-氨基乙基氨基)乙基三乙氧基硅烷、6-氨基正己基三乙氧基硅烷、6-氨基正己基三甲氧基硅烷、6-氨基正己基甲基二甲氧基硅烷, 并且尤其是 3-氨基正丙基三甲氧基硅烷、3-氨基正丙基甲基二甲氧基硅烷、3-氨基正丙基三乙氧基硅烷、3-氨基正丙基甲基二乙氧基硅烷、1-氨基甲基三乙氧基硅烷、1-氨基甲基甲基二乙氧基硅烷、1-氨基甲基三甲氧基

硅烷、1-氨基甲基甲基二乙氧基硅烷、N-丁基-3-氨基丙基三乙氧基硅烷、N-丁基-3-氨基丙基甲基二乙氧基硅烷、N-丁基-3-氨基丙基三甲氧基硅烷、N-丁基-3-氨基丙基甲基二甲氧基硅烷、N-丁基-1-氨基甲基三乙氧基硅烷、N-丁基-1-氨基甲基甲基二甲氧基硅烷、N-丁基-1-氨基甲基三甲氧基硅烷、N-丁基-1-氨基甲基甲基三乙氧基硅烷、N-环己基-1-氨基甲基甲基三乙氧基硅烷、N-环己基-1-氨基甲基甲基三甲氧基硅烷、N-苯基-1-氨基甲基甲基三乙氧基硅烷、N-苯基-1-氨基甲基甲基三甲氧基硅烷、N-甲酰基-3-氨基丙基三乙氧基硅烷、N-甲酰基-3-氨基丙基三甲氧基硅烷、N-甲酰基-1-氨基甲基甲基二甲氧基硅烷和 / 或 N-甲酰基-1-氨基甲基甲基二乙氧基硅烷, 或它们的混合物。

[0047] 可优选使用的式 VI 的烷基烷氧基硅烷化合物是:

式 VI 的化合物, 其中 $y = 0$ 或 1 , 其中 C 是具有 $1 - 24$ 个碳原子, 尤其具有 $1 - 8$ 个碳原子的直链或支化烷基, 优选甲基、乙基, 更优选正丙基、异丙基或辛基, R^5 是具有 $1 - 24$ 个碳原子, 尤其具有 $1 - 8$ 个碳原子的直链、支化或环状烷基, 优选甲基、乙基, 更优选正丙基、异丙基和 / 或辛基, R^4 是具有 $1 - 3$ 个碳原子的直链和 / 或支化烷基, 更优选甲基、乙基和 / 或异丙基或正丙基。作为例子提及的优选的烷氧基硅烷化合物是: 丙基三甲氧基硅烷 (PTMO)、二甲基二甲氧基硅烷 (DMDMO)、二甲基二乙氧基硅烷、甲基三乙氧基硅烷 (MTES)、丙基甲基二甲氧基硅烷、丙基甲基二乙氧基硅烷、正辛基甲基二甲氧基硅烷、正己基甲基二甲氧基硅烷、正己基甲基二乙氧基硅烷、丙基甲基二乙氧基硅烷、丙基甲基二乙氧基硅烷、丙基三乙氧基硅烷、异丁基三甲氧基硅烷、异丁基三乙氧基硅烷、辛基三甲氧基硅烷、辛基三乙氧基硅烷、正己基三乙氧基硅烷、环己基三乙氧基硅烷、正丙基三正丁氧基硅烷、正丙基三甲氧基硅烷、正丙基三乙氧基硅烷、异丁基三乙氧基硅烷、十六烷基三乙氧基硅烷、十六烷基三甲氧基硅烷、十八烷基三乙氧基硅烷、十八烷基三甲氧基硅烷、十八烷基甲基二乙氧基硅烷、十八烷基甲基二甲氧基硅烷、十六烷基甲基二甲氧基硅烷和 / 或十六烷基甲基二乙氧基硅烷, 和这些硅烷的混合物。

[0048] 用 D 基团官能化并且可优选使用的式 VII 的烷氧基硅烷化合物是这些化合物, 例如 3-环氧丙氧基丙基三烷氧基硅烷, 作为三乙氧基或三甲氧基硅烷; 环氧基环己基三烷氧基硅烷, 作为三乙氧基或三甲氧基硅烷。

[0049] 作为聚烷基二醇基团的 D 基团适宜地选自聚乙二醇-3-丙基 (PEG-丙基)、聚丙二醇-3-丙基、聚亚甲基二醇-3-丙基, 或者具有丙二醇和乙二醇基团的共聚物, 例如无规分布或嵌段聚合物, 其中聚亚烷基二醇基团优选每分子具有约 $3 - 14$ 个亚烷基二醇基团的平均分布程度。

[0050] 可优选使用的式 VIII 的有机官能化烷氧基硅烷化合物例如是以下化合物: 在优选实施方案中, E 是 $F_3C(CF_2)_r(CH_2)_s$ 基团, 其中 r 为 $0 - 9$ 的整数, s 为 0 或 2 , 并且 r 更优选为 5 并且 s 更优选为 2 , $CF_3(CF_2)_5(CH_2)_2-$ 或 $CF_3(C_6H_4)-$ 或者 C_6F_5- 基团。在另一个实施方案中, E 为通式 XI $-(CH_2)_q-X-(CH_2)_q-Si(R^8)_v(OR^1)_{3-v}$ (XI) 的硫烷烷基, 其中 $q = 1, 2$ 或 3 , $X = S_p$, 其中 p 平均为 2 或 2.18 , 或者平均为 4 或 3.8 , 链中具有 $2 - 12$ 个硫原子分布, 并且 v, R^8 和 R^1 各自如上定义。其中 E 对应于通式 XI 的相应硅烷可以例如为双(三乙氧基甲硅烷基丙基)二硫烷 (Si 266)、双(三甲氧基甲硅烷基丙基)二硫烷、双(三乙氧基甲硅烷基丙基)四硫烷 (Si 69)、双(三甲氧基甲硅烷基丙基)四硫烷、双(三乙氧基甲硅烷基甲

基)二硫烷、双(三甲氧基甲硅烷基甲基)二硫烷、双(三乙氧基甲硅烷基丙基)二硫烷、双(二乙氧基甲基甲硅烷基丙基)二硫烷、双(二甲氧基甲基甲硅烷基丙基)二硫烷、双(二甲氧基甲基甲硅烷基甲基)二硫烷、双(二乙氧基甲基甲硅烷基甲基)二硫烷、双(二乙氧基甲基甲硅烷基丙基)四硫烷、双(二甲氧基甲基甲硅烷基丙基)四硫烷、双(二甲氧基甲基甲硅烷基甲基)四硫烷、双(二乙氧基甲基甲硅烷基甲基)四硫烷、3-巯基丙基三甲氧基硅烷、3-巯基丙基三乙氧基硅烷和/或混合物。在另一个合适的实施方案中, E 是甲氧基、乙氧基、异丙氧基或正丙氧基, 其中 $v = 0$, 使得化合物对应于通式 VIII, 四烷氧基硅烷。常规的四烷氧基硅烷是四甲氧基硅烷或四乙氧基硅烷。

[0051] 进一步特别优选的通式 VIII 的烷氧基硅烷化合物还有十三氟 -1, 1, 2, 2- 四氢辛基 -1- 三甲氧基硅烷、十三氟 -1, 1, 2, 2- 四氢辛基 -1- 三乙氧基硅烷或者包含由其衍生的硅烷的相应混合物, 或者 3, 3, 3- 三氟丙基三甲氧基硅烷、3, 3, 3- 三氟丙基甲基二甲氧基硅烷、3, 3, 3- 三氟丙基甲基二甲氧基硅烷、3, 3, 3- 三氟丙基环己基二甲氧基硅烷、3, 3, 3- 三氟丙基苯基二乙氧基硅烷、3, 3, 3- 三氟丙基三乙氧基硅烷、3, 3, 3, 2, 2- 五氟丙基甲基二甲氧基硅烷、3, 3, 3- 三氟丙基氧基乙基三甲氧基硅烷、3, 3, 3- 三氟丙基巯基乙基三甲氧基硅烷、3, 3, 3- 三氟丙基氧基乙基甲基二甲氧基硅烷, 并且尤其是十三氟 -1, 1, 2, 2- 四氢辛基三甲氧基硅烷和十三氟 -1, 1, 2, 2- 四氢辛基三乙氧基硅烷, 以及丙烯酰氧基丙基三烷氧基硅烷、甲基丙烯酰氧基丙基三烷氧基硅烷, 其中烷氧基可由甲氧基、乙氧基或丙氧基代替。合适的化合物还有甲基丙烯酰氧基甲基三乙氧基硅烷、甲基丙烯酰氧基甲基三甲氧基硅烷、甲基丙烯酰氧基丙基甲基二乙氧基硅烷、甲基丙烯酰氧基丙基甲基二甲氧基硅烷、甲基丙烯酰氧基丙基甲基二乙氧基硅烷、甲基丙烯酰氧基甲基甲基二乙氧基硅烷和/或甲基丙烯酰氧基甲基甲基二甲氧基硅烷, 和/或混合物。

[0052] 优选地, 组合物基本不含醇并且硅化合物基本不含烷氧基, 并且因此硅化合物中的硅原子与通式 I 或 Ia 中的醇和烷氧基, 或者 HOR^1 和 $-\text{OR}^1$ 的摩尔比优选大于 1 : 0.1, 其中为了计算仅考虑不是氢的 R^1 , 即仅有彼此独立地是尤其具有 1 - 4 个碳原子的直链、环状和/或支化的烷基的 R^1 。即使 1 : 1 的比例也是合适的, 这是指每 1mol 硅原子存在少于 1mol 的醇或烷氧基, 并且比例尤其大于 1 : 0.5, 优选大于 1 : 0.05, 更优选大于 1 : 0.01, 尤其优选大于 1 : 0.005。

[0053] 下文所指的组合物(最终产物)中以重量百分比计的含量反映了在本发明反应和从反应混合物中除去水解醇之前使用的烷氧基硅烷化合物的份额。

[0054] 优选地, 相对于整个组合物, 组合物中作为使用的烷氧基硅烷化合物的份额报导的以重量百分比计的含量为 0.1 - 99.9 重量%, 尤其为 1 - 80 重量%, 5 - 60 重量, 优选 5 - 50 重量%, 更优选 7.5 - 40 重量%, 尤其是在小于 12, 尤其是 1 - 6, 优选 1 - 4.8, 更优选 3.5 - 4.5 的 pH。一般而言, 通过本领域那些技术人员熟知的措施, 也可以将任何组合物调节至低于 1 重量%, 尤其为 0.0001 - 1 重量% 的含量。这些措施包括在制备之前和/或之后, 或者在施加之前即刻稀释。可用的稀释剂/稀释介质包括常规介质例如水、溶剂或者得自药物、化妆品、建筑领域或者机械领域的漆料或制剂。例如, 可以在其用作用于处理和/或改性基材的组合物或试剂前即刻稀释组合物。为了该目的, 基于使用的烷氧基硅烷尤其具有 0.1 - 95.5 重量% 硅化合物含量的含水组合物可以例如用水或水相以 1 : 0.5 至 1 : 1000 稀释。典型的稀释为 1 : 1 - 1 : 100, 尤其为 1 : 50, 优选 1 : 1 - 1 : 10。使用

的溶剂可以是醇、醚、酮、酯,这些溶剂的混合物,或者本领域技术人员通常熟知的溶剂。

[0055] 在从 0°C 并且优选低于 100°C,尤其是 15 — 25°C,本发明的组合物已经交联。本领域技术人员清楚知道在升高的温度,例如高达 200°C,交联或固化可以更迅速地进行。在固化期间相对于整个组合物,优选的组合物放出少于 1 重量% 至 0 重量%,优选少于 0.4 重量%,更优选低于 0.3 重量% 至 0 重量% 的醇。

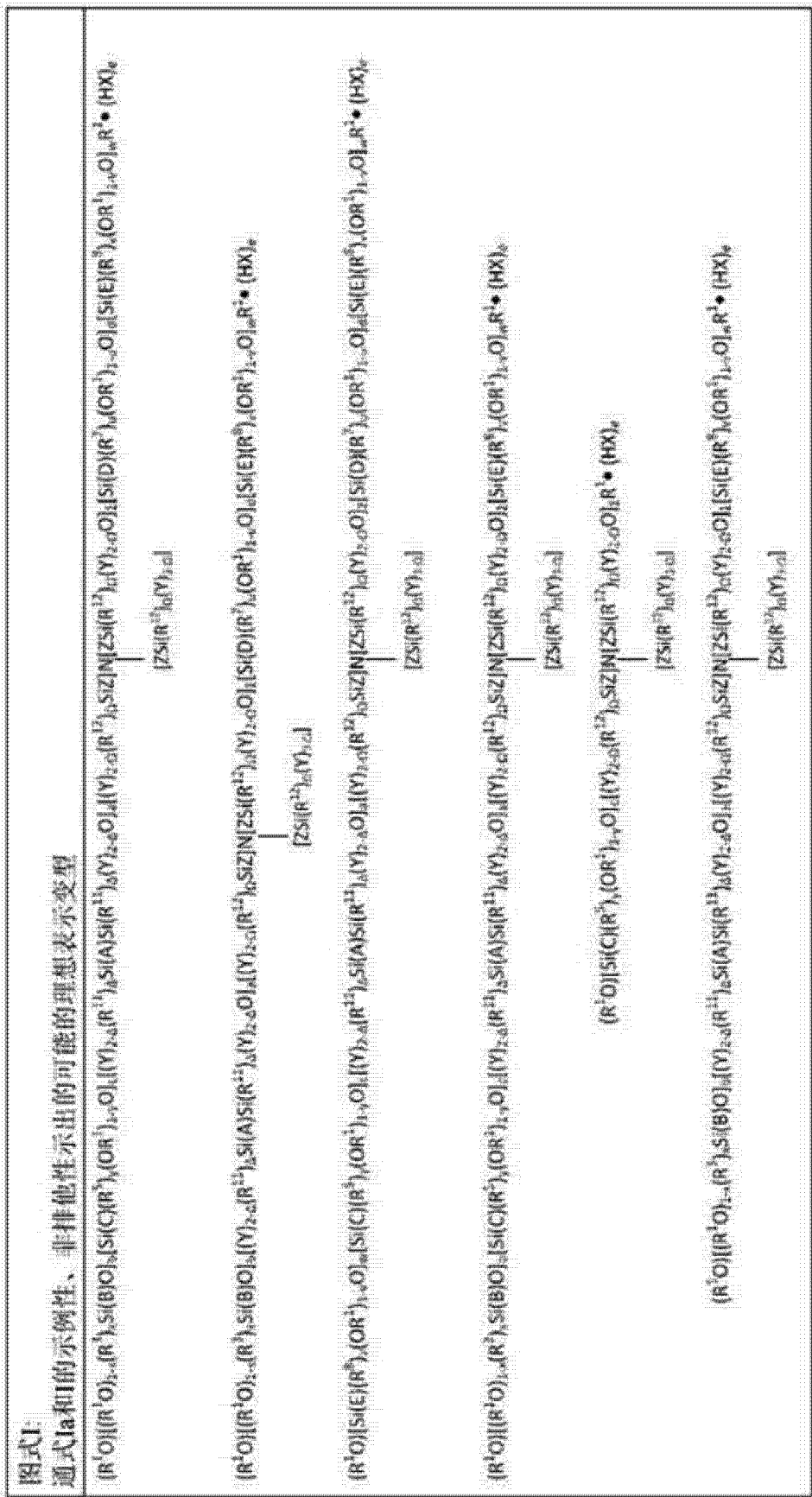
[0056] 当其在密闭容器中在室温至少 2 个月,优选 6 个月内,更优选在室温 (20–25°C) 下 10 个月内不会变得混浊或固化时,认为组合物稳定。特别稳定的组合物在上述条件下在 12 个月内稳定。作为选择,在苛刻条件 (Stressbedingung) 下特别稳定的组合物可以具有至多 2 个月,尤其是 6 个月的稳定性。苛刻条件被理解为是指在密闭容器中在 60°C 储存。

[0057] 通常在其制备期间已经设定组合物的 pH,因此可以不用稍后调节 pH。用于调节 pH,尤其是作为 HX,其中 X 是无机或有机酸残基形式的酸优选包括甲酸、乙酸、酸性硅凝胶、酸性硅溶胶、冰醋酸、硝酸、硫酸和 / 或磷酸。可用的硅溶胶尤其包括作为酸性硅溶胶的 Levasil 100S,以及沉淀二氧化硅 (Kieselsäure)、分散二氧化硅。另外,本领域技术人员知道可用于水解和 / 或缩合和用于调节最终组合物 pH 的另一些常规合适的酸。

[0058] 一般而言,当 pH 为 1.0 — 6,尤其是 3.0 — 5.4,优选 3.0 — 4.8,更优选 3.5 — 4.8 时,所有组合物特别稳定。适宜地,也可以调节即使在交联期间也基本不再释放醇的基本无溶剂组合物中的 pH,使得硅化合物仍然为水溶性和 / 或稳定。一般而言,这可以是至多约 6.0 或者甚至稍微更高的 pH 的情形。

[0059] 单体硅氧烷或双硅氧烷单元的结构单元在本上下文中被理解为是指单个 M、D、T 或 Q 单元,即烷氧基取代的硅烷、由其形成的水解硅烷,和 / 或缩合产物。根据本发明,结构单元,尤其是以下结构单元 $N[ZSi(R^{12})_{\Omega}(Y)_{3-\Omega}]_3$ 、 $N[ZSi(Y)_3]_3$ 、 $[(R^1O)_{1-x}(R^1)_xSi(B)O]_b$ 、 $(R^1O)[(R^1O)_{1-x}(R^3)_xSi(B)O]_b$ 、 $[(R^1O)_{1-x}(R^1)_xSi(B)O]_b$ 、 $[(R^1O)_1Si(B)O]_b$ 、 $[(Y)_{2-\Delta}(R^{11})_{\Delta}Si(A)Si(R^{11})_{\Delta}(Y)_{2-\Delta}O]_a$ 、 $(Y)[(Y)_2Si(A)Si(Y)_2O]_a$ 、 $[Si(C)(OR^1)_1O]_c$ 、 $[Si(C)(R^5)_y(OR^1)_{1-y}O]_c$ 、 $[Si(C)(R^5)_y(OR^1)_{1-y}O]_c$ 、 $[Si(D)(R^7)_u(OR^1)_{1-u}O]_d$ 、 $[Si(D)(R^7)_u(OR^1)_{1-u}O]_d$ 、 $[Si(E)(R^8)_v(OR^1)_{1-v}O]_w$ 、 $[Si(E)(OR^1)_1O]_w$ 、得自四烷氧基硅烷的 $[Si(Y)_2O]_w$,和 / 或 $[Si(E)(R^8)_v(OR^1)_{1-v}O]_w$ 形成具有统计和 / 或无规分布的结构单元和 / 或结构单元的嵌段缩合物的链状、环状、交联和 / 或空间交联结构;参见例如图式 1。通式 Ia 或 I 不代表实际存在的结构或组成。它们对应于理想的表示可能性。组合物优选包含由基于根据本发明的被 Z、A、B、C、D 或 E 基团取代的烷氧基硅烷的上述结构单元统计和 / 或无规共水解和 / 或共缩合和 / 或嵌段缩合产生、和 / 或在选择的实验条件下形成的硅化合物。

[0060] 取代形式同样相应地适用于未以理想形式示出的链状、环状、交联和 / 或空间交联的硅烷体系 / 硅化合物,其中 Y 是 OR^1 或者在交联和 / 或空间交联的结构中彼此独立地是 OR^1 或 $O_{1/2}$ (硅氧烷键中), R^1 在硅化合物中基本是氢,其中 OR^1 基团在交联和 / 或空间交联的结构中也可以彼此独立地与 $O_{1/2}$ 形成硅氧烷键,或者这些基团可以彼此独立地作为 $O_{1/2}$ 存在,并且 R^3 、 R^5 、 R^7 、 R^8 、 R^{11} 和 / 或 R^{12} 是有机官能团,Z 在三甲硅烷基化胺中独立地是二价亚烷基,A 是双氨基烷基,B 是氨基烷基,C 是烷基,D 是环氧基或醚基和 E 是有机官能团。作为例子,图式 1 以非限定方式示出了通式 Ia 和 I 的可能的理想表示变型。



[0061] 基本不含有有机溶剂的组合物将被理解为是指除了非常低的含量外,不再包含任何有机溶剂,并且尤其是不含醇例如甲醇、乙醇或丙醇的组合物。通过定义,在烷氧基硅烷水

解中形成的水解醇也从这些组合物中几乎完全除去。当含量为少于 5 重量 % 至 0 重量 %, 尤其少于 4 重量 %, 优选低于 2 重量 %, 尤其低于 1 重量 %, 更优选低于 0.4 重量 % 或低于 0.3 重量 % 时, 认为组合物基本不含有有机溶剂, 特别是基本不含醇和 / 或烷氧基, 这是指在交联期间基本不再释放醇。硅化合物的含量尤其为 1 - 50 重量 %, 尤其为 5 - 60 重量 %, 优选 5 - 50 重量 %, 更优选 5 - 40 重量 %, 尤其优选 7.5 - 40 重量 %。该含量基于最终组合物中使用的硅烷含量。

[0062] 包含三氨基官能硅化合物的本发明组合物包含至少一种基于式 IX 的三氨基官能硅烷的三氨基官能结构单元, 并且在从 0°C 起, 尤其从 5°C 起, 优选 5 - 30°C, 更优选 15 - 25°C 的温度交联。具有优异性能的组合在 5 - 30°C 在 24 小时内, 尤其在 12 小时内, 优选在 6 小时内交联。

[0063] 根据本发明的三氨基官能组合物包含至少一种基于三(三烷氧基硅烷)胺的三氨基官能结构单元, 其中结构单元的数字满足 $\Sigma \geq 1, b \geq 0, a \geq 0, c \geq 0, d \geq 0, w \geq 0$ 和 $e \geq 1$, 尤其是在式 I 和 / 或 Ia 的至少一个中。

[0064] 然而, 通常优选至少一种三(三烷氧基甲硅烷基烷基)胺、三-N, N'-(三烷氧基甲硅烷基烷基)亚烷基二胺和 / 或三-N, N'-(三烷氧基甲硅烷基烷基)二亚烷基三胺, 尤其是三(三乙氧基甲硅烷基丙基)胺 ($N[(CH_2)_3Si(OC_2H_5)_3]_3$, 三-AMEO)、三(三甲氧基甲硅烷基丙基)胺 ($N[(CH_2)_3Si(OCH_3)_3]_3$, 三-AMMO)、三-DAMO ($N[(CH_2)_2NH(CH_2)_3Si(OCH_3)_3]_3$ 和 / 或三-TRIAMO ($N[(CH_2)_2NH(CH_2)_2NH(CH_2)_3Si(OCH_3)_3]_3$ 的组合, 特别优选三-AMEO 和三-AMMO, 尤其与烷基烷氧基硅烷, 尤其与式 VI 的硅烷反应, 其中 $c \geq 1$, 例如正丙基三乙氧基硅烷 (PTEO)、正丙基三甲氧基硅烷 (PTMO)、二甲基二甲氧基硅烷 (DMDMO)、二甲基二乙氧基硅烷、正辛基三烷氧基硅烷、异丁基三甲氧基硅烷、异丁基三乙氧基硅烷、辛基三乙氧基硅烷 (Dynasylan® OCTEO)、辛基三甲氧基硅烷、十六烷基三乙氧基硅烷、十六烷基三甲氧基硅烷、苯基三甲氧基硅烷、苯基三乙氧基硅烷和 / 或甲基三乙氧基硅烷, 其中所述硅烷可以是甲氧基或乙氧基取代的。其中原料相对于彼此使用并且然后还相应地存在于组合物中的合适的重量比为 3:1 - 1:2 的三氨基官能硅烷与烷基官能硅烷。

[0065] 同样根据本发明的基本无溶剂组合物包含基本完全水解并且基本水溶性的三氨基官能硅化合物, 其中至少一种结构对应于以理想形式所示的通式 I 和 / 或 Ia, 其中 $\Sigma \geq 1, b \geq 0, a \geq 0, c \geq 1, d \geq 0$ 和 / 或 $w \geq 0$ 和 $e \geq 1$, 并且其中 $pH < 12$, 尤其可以是 $b = 0$ 。

[0066] 同样根据本发明的基本无溶剂组合物包含基本完全水解并且基本水溶性的三氨基官能硅化合物, 其中至少一种结构对应于以理想形式所示的通式 (I), 其中 $\Sigma \geq 1, b \geq 0, a \geq 1, c \geq 0, d \geq 0$ 和 / 或 $w \geq 0$ 和 $e \geq 1$, 并且其中 $pH < 12$, 尤其可以是 $c = 0$, 其中 pH 优选为 3.5 - 6。

[0067] 同样根据本发明的基本无溶剂组合物包含基本完全水解并且基本水溶性的三氨基官能硅化合物, 其中至少一种结构对应于以理想形式所示的通式 (I), 其中 $\Sigma \geq 1, b \geq 0, a \geq 0, c \geq 0, d \geq 0$ 和 / 或 $w \geq 0$ 和 $e \geq 1$, 并且其中 $pH < 12$, 尤其可以是 $a = 0, b = 0$ 和 $c = 0$ 并且 $d \geq 1$ 和 / 或 $w \geq 1$, 其中 pH 优选为 3.5 - 4.8。

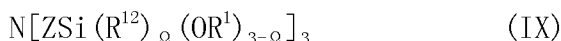
[0068] 作为选择的基本无溶剂组合物包含基本水溶性的三氨基官能硅化合物, 尤其前提条件是尤其地至少一种结构对应于以理想形式所示的通式 I 和 / 或 Ia, 其中 $\Sigma \geq 1$ 和 b

≥ 0 和 / 或 $a \geq 0$ 和 ($c \geq 1$ 或 $d \geq 1$ 或 $w \geq 1$) 和 $e \geq 1$, 其中 pH 优选为 1.0 - 6, 尤其为 3.0 - 6, 尤其为 3.5 - 6, 更优选 3.5 - 5, 优选 3.5 - 5。

[0069] 所述组合物可以优选仅由水、酸和衍生自通式 IX、II、IV、VI、VII 和 / 或 VIII 的基本水溶性烷氧基硅烷的硅化合物, 和 / 或它们的基本完全水解的水溶性水解物和 / 或缩合产物或共缩合产物组成, 其中尤其地至少一种结构对应于以理想形式所示的通式 Ia 或 I, 并且基本不含有有机溶剂。这些组合物的 pH 优选为 1 - 6, 尤其为 2.0 - 5.4, 优选 3.5 - 4.4。通常不需要另外的加入物用于组合物稳定。可以将纳米级填料或通常常用的填料加入组合物作为助剂和作为另外组分。这些也可以是中性或碱性硅溶胶或硅凝胶。还可以向组合物中添加添加剂例如流动助剂或例如添加剂来改变固化速度。

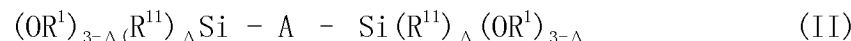
[0070] 本发明还涉及一种通过以下方式制备包含基本水溶性三甲硅烷基化氨基官能并且尤其是基本不含烷氧基的硅化合物, 水和任选的酸的组合物的方法, 并且尤其是可通过该方法得到的组合物: 使

- 至少一种式 IX 的三甲硅烷基化氨基烷氧基硅烷



其中 Z 独立地是二价亚烷基, 尤其选自 $-\text{CH}_2-$ 、 $-(\text{CH}_2)_2-$ 、 $-(\text{CH}_2)_3-$ 或 $-\text{[CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH]}-$, R^{12} 是具有 1 - 24 个碳原子, 尤其具有 1 - 16 个碳原子, 优选具有 1 - 8 个碳原子, 更优选具有 1 - 4 个碳原子的直链、支化或环状烷基或者是芳基, 和其中 Ω 独立地为 0 或 1, 和 / 或它们的水解产物和 / 或缩合产物, 和任选的

- 至少一种式 II 的双氨基烷氧基硅烷



其中 A 是式 III 的双氨基官能团

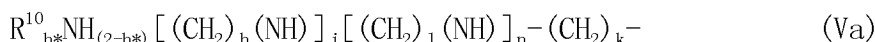


其中 i 、 i^* 、 f 、 f^* 、 g 和 g^* 相同或不同, 其中 i 和 / 或 $i^* = 0 - 8$, f 和 / 或 $f^* = 1, 2$ 或 3, g 和 / 或 $g^* = 0, 1$ 或 2, R^{11} 是具有 1 - 24 个碳原子, 尤其具有 1 - 16 个碳原子, 优选具有 1 - 8 个碳原子, 更优选具有 1 - 4 个碳原子的直链、支化或环状烷基或者是芳基, 其中 $\Delta = 0$ 或 1, 和 / 或它们的水解和 / 或缩合产物, 和任选的

- 至少一种式 IV 的氨基烷基烷氧基硅烷



其中 $x = 0$ 或 1, 其中 R^3 是具有 1 - 24 个碳原子, 尤其为 1 - 16 个碳原子, 优选 1 - 8 个碳原子, 更优选 1 - 4 个碳原子的直链、支化或环状烷基, 其中 R^1 是具有 1 - 24 个碳原子, 尤其为 1 - 4 个碳原子的直链、支化和 / 或环状烷基, 和 B 是以下通式 Va 或 Vb 的氨基官能团的一种



其中 $0 \leq h \leq 6$; $h^* = 0, 1$ 或 2, $j = 0, 1$ 或 2; $0 \leq 1 \leq 6$; $n = 0, 1$ 或 2; $0 \leq k \leq 6$ 和 R^{10} 是苄基、芳基、乙烯基、甲酰基和 / 或具有 1 - 8 个碳原子的直链、支化和 / 或环状烷基, 和 / 或



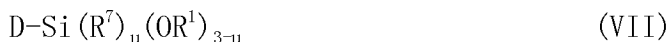
其中 $0 \leq m \leq 6$ 和 $0 \leq p \leq 6$, 和 / 或它们的水解和 / 或缩合产物, 和任选的

- 至少一种通式 VI 的烷基烷氧基硅烷



其中 $y = 0$ 或 1 , 其中 C 是具有 $1 - 20$ 个碳原子的直链、支化或环状烷基, R^5 是具有 $1 - 24$ 个碳原子, 尤其具有 $1 - 12$ 个碳原子的直链、支化或环状烷基, 和 / 或芳基, R^1 是具有 $1 - 24$ 个碳原子, 尤其具有 $1 - 4$ 个碳原子的直链、支化和 / 或环状烷基, 和 / 或它们的水解和 / 或缩合产物, 和任选的

- 至少一种通式 VII 的环氧或醚烷氧基硅烷



其中 $u = 0$ 或 1 , 其中 D 是 3- 环氧丙氧基烷基、3- 环氧丙氧基丙基、环氧基烷基、环氧基环烷基、聚烷基二醇烷基或聚烷基二醇 -3- 丙基, R^7 是具有 $1 - 24$ 个碳原子, 尤其具有 $1 - 4$ 个碳原子的直链、支化或环状烷基, 和 R^1 是具有 $1 - 24$ 个碳原子, 尤其具有 $1 - 4$ 个碳原子的直链、支化和 / 或环状烷基或者芳基, 和 / 或它们的水解和 / 或缩合产物, 和任选的

- 至少一种式 VIII 的有机官能烷氧基硅烷



其中 $v = 0$ 或 1 , 其中 R^8 是具有 $1 - 24$ 个碳原子, 优选 $1 - 4$ 个碳原子的直链、支化或环状烷基, E 是 $\text{R}^{8*}-\text{Y}_m-(\text{CH}_2)_s-$ 基团, 其中 R^{8*} 是具有 $1 - 9$ 个碳原子的单、寡或全氟代烷基或者单、寡或全氟代芳基, 其中此外 Y 是 CH_2- 、 $\text{O}-$ 、芳基或 S 基团, 并且 $m = 0$ 或 1 和 $s = 0$ 或 2 , 或者乙烯基、烯丙基、异丙烯基、巯基烷基、硫烷烷基、脲基烷基、丙烯酰氧基烷基或者具有 $1 - 24$ 个碳原子, 尤其具有 $1 - 4$ 个碳原子的直链、支化或环状烷氧基, 和 R^1 是具有 $1 - 4$ 个碳原子的直链、支化和 / 或环状烷基, 和 / 或它们的水解和 / 或缩合产物, 和 / 或任选的

- 至少两种上述烷氧基硅烷、它们的水解和 / 或缩合产物的混合物;

- 并且其中 R^1 在式 IX、II、IV、VI、VII 和 / 或 VIII 中在每一情形下彼此独立地是具有 $1 - 24$ 个碳原子, 尤其具有 $1 - 12$ 个碳原子, 优选具有 $1 - 8$ 个碳原子, 更优选具有 $1 - 4$ 个碳原子的直链、环状和 / 或支化烷基, 例如甲基、乙基、丙基和 / 或丁基;

- 在水的存在下和任选地在酸的存在下, 并且任选地最初装入和 / 或加入醇和 / 或催化剂, 尤其通过在低于 100°C , 尤其为 $50 - 70^\circ\text{C}$, 优选 $55 - 70^\circ\text{C}$ 的温度搅拌而水解。

[0071] 为了制备本发明的组合物, 包括加入式 IX、II、IV、VI、VII 和 / 或 VIII 的硅烷, 在一定时间内在所述温度, 优选 $40 - 240$ 分钟, 尤其为 $70 - 180$ 分钟, 优选约 $90 - 150$ 分钟, 在约 $60 - 65^\circ\text{C}$ 进行搅拌, 并且尤其在随后步骤中基本完全除去醇。

[0072] 将优选使用的烷氧基硅烷和其取代形式, 尤其是式 IX、II、IV、VI、VII 和 VIII 的那些在上面详述, 并且可以根据其中所述的取代形式用于方法中。除去醇后, 可以过滤组合物以尤其除去具有多于约 $20 \mu\text{m}$ 粒度的颗粒或杂质。

[0073] 根据本发明的方法可以使得通式 IX、II、IV、VI、VII 和 / 或 VIII 的硅烷, 或它们的水解和 / 或初始缩合和 / 或缩合产物和 / 或混合物加入水溶液和 / 或醇溶液的方式进行。另外, 通式 IX、II、IV、VI、VII 或 VIII 的硅烷和 / 或它们的缩合产物可以依次或作为混合物加入。

[0074] 根据所希望的产物, 根据本发明的方法可以备选方法变型进行。在特别优选的方法形式中, 最初加入水和酸例如至整个混合物 (加入烷氧基硅烷 (合计 100 重量 %) 后) 的约

92 重量 % 的程度 ; 通式 IX 和任选另外的式 II、IV、VI、VII 和 / 或 VIII 的烷氧基硅烷以约 8 重量 % 的程度加入。所得的 pH 应为 3.5 — 6。包括烷氧基硅烷的计量时间在内, 通常在升高的温度, 尤其在 55 — 70°C, 优选 60 — 65°C 在 90 分钟内进行搅拌。任选可以在约 65°C 的温度再搅拌 1 小时。随后, 通常约 10 重量 % 的反应混合物作为水 / 醇混合物蒸馏出。一般而言, 对应于酸和加入的烷氧基硅烷的量的数量被蒸馏出, 使得余下的总量可以大致对应于最初加入的水的原始量。如果余下的醇含量过高, 则可以再次加入特定量的水, 在该情形下该量然后可以再次作为水 / 醇混合物蒸馏出。

[0075] 在备选的方法形式中, 可以最初加入水和酸, 并且可以加入硅烷、时间上错开的至少两种硅烷、硅烷混合物、经水解和 / 或缩合的硅烷, 例如作为硅烷的低聚物、共缩合物和 / 或嵌段共缩合物。

[0076] 例如, 在根据本发明的方法中可以使式 IX 的三甲硅烷基化氨基烷基烷氧基硅烷和通式 VI 的烷基烷氧基硅烷彼此反应, 或者使式 IX 的三甲硅烷基化氨基烷基烷氧基硅烷和通式 VII 的烷基烷氧基硅烷, 或者式 IX 的三甲硅烷基化氨基烷基烷氧基硅烷和通式 VIII 的烷基烷氧基硅烷或另外任选的式 II 和 / 或 IV 的烷氧基硅烷彼此反应。本领域技术人员将清楚知道该列表仅举几个示例性组合并且不应该理解为结论性的。

[0077] 根据本发明的备选的方法形式, 水和酸最初以规定量加入, 然后计量加入式 IX、II 或 IV 的烷氧基硅烷或者至少两种所述硅烷的混合物, 并且在规定时间内, 尤其是在约 1 小时内, 包括计量时间, 在约 60°C 的温度搅拌。硅烷加入后 pH 应该低于 pH 6, 尤其约 3.5 — 6, 尤其约 4.3。随后, 可以补充计量加入式 VI 的烷氧基硅烷。作为选择, 也可以加入式 VI 或 VII 或 VIII 的硅烷或者至少两种所述硅烷的混合物或共缩合物。得到的反应混合物可以在 60 — 70°C 搅拌约 90 分钟, 然后通常蒸馏出水 / 醇混合物, 尤其直到反应混合物的重量大致对应于原始最初加入的水的量。

[0078] 本发明还提供制备组合物的以下方法, 以及可通过该方法得到的组合物, 尤其包括以下单个步骤:

1) 最初加入水和任选的酸或催化剂, 尤其最初加入 60 — 95 重量 % 水, 优选约 80 — 95 重量 %; 优选以使得 pH 为 1 — 6 的量加入, 尤其加入约 1 — 5 重量 %, 优选约 2 重量 % 的酸,

2) 将水和任选的酸或催化剂的混合物加热至 40 — 100°C, 优选 50 — 90°C 的温度, 更优选至约 55 — 70°C, 尤其至约 60 — 65°C,

3) 加入一种或多种式 IX、II、IV、VI、VII 和 / 或 VIII 的硅烷, 或者所述的水解和 / 或缩合产物和 / 或它们的混合物; 尤其至反应混合物的 2 — 40 重量 % 的程度, 优选 5 — 15 重量 %, 尤其补充至反应混合物的 100 重量 %; pH 应该尤其保持在 1.5 — 6;

4) 搅拌 40 — 400 分钟的时间, 所述时间包括硅烷的加入, 尤其为 50 — 240 分钟, 优选 60 — 200 分钟, 更优选约 60 — 180 分钟, 尤其在所述温度,

5) 任选地进一步加入一种或多种式 IX; II、IV、VI、VII 和 / 或 VIII 的硅烷; 尤其为反应混合物的 1 — 5 重量 %, 特别是补充至反应混合物的 100 重量 %, 如果在步骤 3) 中还没有调节到补充至 100 重量 % 的话;

6) 任选地进一步搅拌 10 — 400 分钟的时间, 所述时间包括硅烷的加入, 尤其为 10 — 240 分钟, 优选 20 — 180 分钟, 更优选约 20 — 160 分钟, 尤其在所述温度,

7) 尤其通过蒸馏例如在升高的温度和减压下除去醇 / 水混合物, 优选直到反应混合

物或组合物基本无溶剂,例如直到余下量的反应混合物对应于阶段 1) 中最初加入的水量。

[0079] 在 1) 中最初加入水,相对于总反应混合物更优选至约 90 重量%的程度;通常,在加入式 IX、II、IV、VII 和 / 或 VIII 的硅烷后,酸以使得 pH 为 1 - 6,优选 1.5 - 6.0 的量加入。一般而言,其为反应混合物的 0.5 - 1.5 重量%。计量加入至少一种或多种的式 IX、II、IV、VII 和 / 或 VIII 的硅烷,补充至反应混合物的 100 重量%。其为反应混合物的 9.5 - 8.5 重量%。本领域技术人员清楚知道本组合物也可以包含显著更高或更低含量的硅化合物,并且酸的量将相应地调节。

[0080] 与现有技术方法相反,在上述方法中取代的烷氧基硅烷在 50 - 95 重量%,尤其在 65 - 95 重量%水的水含量下水解。水含量基于最初加入的水量或者在醇和 / 或水从混合物中除去前总反应混合物中的总水含量。可以由含水形式的酸或催化剂或者由含水硅烷或者它们的水解和 / 或缩合产物将额外的水引入反应混合物。

[0081] 在本发明的备选方案中,至少一种式 IX 的三氨基官能烷基烷氧基硅烷和至少一种通式 VI 的烷基烷氧基硅烷用于方法中。特别优选的化合物是三-AMEO、三-AMMO 和丙基三烷氧基硅烷,例如正丙基三甲氧基硅烷、正丙基三乙氧基硅烷、甲基三甲氧基硅烷、甲基三乙氧基硅烷、辛基三甲氧基硅烷、辛基三乙氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、N-正丁基-3-氨基丙基三甲氧基硅烷、N-正丁基-3-氨基丙基三乙氧基硅烷、3-氨基丙基三甲氧基硅烷、3-氨基丙基三乙氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、3-缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷 - 仅举几个例子。

[0082] 通常在其制备期间已经调节组合物的 pH,使得在后面的阶段可以不需要调节 pH。可用于调节 pH,尤其是作为 HX,其中 X 是无机或有机酸残基形式的酸优选包括甲酸、乙酸、柠檬酸、酸性硅凝胶或酸性硅溶胶、冰醋酸、硝酸、硫酸和 / 或磷酸。可用的硅溶胶尤其包括作为酸性硅溶胶的 Levasil 100S,以及沉淀二氧化硅、分散二氧化硅。使用的催化剂可以是例如正丙醇锆或另外的常规催化剂。

[0083] 一般而言,最初加入水和酸,并且尤其在 1.5 - 6 的 pH,优选在 3.0 - 5.4 的 pH 下依次和 / 或作为混合物加入通式 IX、II、IV、VI、VII 和 / 或 VIII 的硅烷和 / 或由其衍生的产物,例如质子化硅烷、水解、共缩合和 / 或缩合产物,水解并且任选地缩合。通过进一步加入酸,在该过程期间可以保持或调节 pH。通式 IX、II、IV、VI、VII 和 / 或 VIII 的硅烷,它们的水解、共缩合或缩合产物和 / 或它们的混合物可以水溶液和 / 或醇溶液加入。它们可以依次或以混合物加入。

[0084] 在水 / 醇溶液的方法形式的情形中,通过加入醇或硅烷的醇溶液,水解可以在低于 12 的 pH,即包括在碱性条件下进行。随后,水解醇和任选另外加入的醇可以基本全部从反应混合物中除去。除去醇之前或之后可以 pH 调节。

[0085] 醇溶液可以尤其以下面的方式加入最初加入的酸化水。首先,使醇例如乙醇与式 IX、II、IV、VI、VII 和 / 或 VIII 的硅烷任选地伴随着少量水和任选的催化剂或任选的酸混合,并且在短暂反应后加入酸化的初始水进料。如果 pH 不在所希望的范围内,则可以通过加入另外的酸改变。同样也可以在至少一种硅烷加入反应混合物后加入额外的水。

[0086] 根据希望的组合物性能,可以适宜地在方法期间已经加入无机填料,例如 TiO₂、SiO₂、硅溶胶、Aerosil 分散体和 / 或 Al₂O₃。

[0087] 为了水解醇或加入的醇全部除去,可以在方法期间一再将水加入组合物,其与醇

共沸蒸馏出直到组合物基本无醇。

[0088] 作为选择,可以最初加入通式 IX 的含水硅烷和 / 或其共缩合产物或缩合产物,例如式 IX 与 VI 的共缩合产物,在例如 1.0 — 4.8 的低 pH 下水解,并且单独或作为混合物加入通式 II、IV、VII 和 / 或 VIII 的硅烷和 / 或它们的缩合产物,优选加入至少一种式 VI 的硅烷。通过加入另外的式 IX、II 和 / 或 IV 的氨基硅烷,pH 可以升高。加入后面的硅烷后,反应混合物仍然可以基本完全水解同时在 30 — 100°C 的温度搅拌。优选在本方法中在 40 — 100°C,更优选 50 — 90°C,非常特别优选 55 — 70°C,尤其约 60 — 65°C 进行水解。

[0089] 因此,本发明还提供一种制备包含基本水溶性三氨基官能和基本不含烷氧基的硅化合物、水和酸的组合物的方法,以及可通过该方法得到的组合物,其中

1) 最初加入,尤其是至少部分质子化,至少一种通式 IX、IV 和 / 或 VII 的水溶性硅烷或它们的水溶性缩合产物,尤其是还由由式 IX、IV 和 / 或 VII 的硅烷彼此或者与 VI 和 / 或 VIII,例如还与硅溶胶的共缩合产物,或者通式 VI 的硅烷的水溶性水解产物,尤其是甲基官能化水解产物的水溶液,和

2) 加入任选的酸、任选的醇和任选的催化剂以及任选的一种或多种另外的通式 II、IV、VI、VII 和 / 或 VIII 的硅烷或者它们的水解和 / 或缩合产物和 / 或它们的混合物,和

3) 水解并且基本除去醇。

[0090] 根据希望的组合物性能,可以适宜地在方法期间已经加入无机填料,例如 TiO₂、SiO₂、硅溶胶、Aerosil 分散体和 / 或 Al₂O₃。

[0091] 在本发明的所有方法变型中,已经存在和 / 或反应中形成的醇基本,优选全部从反应混合物中除去。优选在减压下进行醇蒸馏除去。优选进行醇蒸馏除去直到在塔底实现对应于水沸腾温度的温度。如果不可能基本完全除去醇,则再次加入水并且尤其通过蒸馏继续除去醇 / 水混合物。重复该过程直到醇基本除去。当其含量低于 4 重量%,尤其低于 2 重量%,优选低于 1 重量%,更优选低于 0.5 重量%,低于 0.1 重量%或低于 0.05 重量%时,醇被认为基本除去。所得组合物基本无醇,这是指任选加入的醇以及水解醇优选在大致完全水解后全部从反应体系中除去。因此当含量少于 4 重量%,尤其低于 2 重量%,优选低于 1 重量%,更优选低于 0.5 重量%,低于 0.1 重量%或低于 0.05 重量%时,使用的组合物基本不含游离醇和 / 或烷氧基。

[0092] 反应期间,pH 应该低于 pH 12,尤其为 1 — 6,例如 1.5 — 6,尤其为 3.0 — 5.4,优选 3.5 — 4.8。即使从反应混合物中除去醇后,组合物的 pH 也可以为 1.0 — 6,尤其为 1.5 — 6,优选 3.0 — 5.4。使用的被三氨基、双氨基、氨基、烷基、环氧基、聚烷基二醇烷基、3-环氧丙氧基烷基、环氧丙氧基烷基、氟烷基、巯基、脲基烷基、烯基、琥珀酸基、琥珀酸酐基和丙烯酰氧基烷基取代的烷氧基硅烷和 / 或四烷氧基硅烷,在除去醇后相对于使用的烷氧基硅烷,优选以 5 — 50 重量%,尤其为 5 — 50 重量%,优选 7.5 — 40 重量%,更优选 10 — 30 重量%的总含量存在于组合物中。

[0093] 通过根据本发明的方法制备的组合物是稳定并且清澈或者一定程度上还是乳白色至混浊的溶液,基本不含有机溶剂,可用水以任何比例稀释,当加入水时基本不放出水解醇,并且具有多于 63°C,优选多于 80°C,更优选多于 93°C 的闪点。

[0094] 本发明进一步提供可通过以下方式得到的包含基本水溶性三氨基官能和基本不含烷氧基的硅化合物、水和酸的含水组合物或含水硅烷体系:

1) 最初加入水、酸和任选的催化剂,和

2) 使至少一种式 IX 的三氨基官能烷氧基硅烷任选地与至少一种通式 II、IV、VI、VII 和 / 或 VIII 的硅烷或者至少两种上述硅烷,其中硅烷的取代形式在上面描述,和 / 或它们的水解和 / 或缩合产物和 / 或混合物,任选地在水相或含水醇相或醇相中反应,

3) 尤其可以通过加入另外的水使醇水解,尤其全部水解,基本完全除去,并且使其作为水 / 醇混合物除去。可以重复该步骤直到含水组合物基本不含醇。

[0095] 本发明进一步提供一种制备包含基本水溶性三氨基官能和基本不含烷氧基的硅化合物、水和酸的组合物的方法,以及可通过该方法得到的组合物,其中

1) 最初加入有机溶剂、任选的水、任选的酸和 / 或任选的催化剂,和

2) - 至少一种式 IX 的三氨基烷氧基硅烷和任选的

- 至少一种式 II 的双氨基烷氧基硅烷和 / 或其水解和 / 或缩合产物,和任选的

- 至少一种式 IV 的氨基烷基烷氧基硅烷和 / 或其水解和 / 或缩合产物,和任选的

- 至少一种通式 VI 的烷基烷氧基硅烷和 / 或其水解和 / 或缩合产物,和任选的

- 至少一种通式 VII 的环氧烷氧基硅烷或醚烷氧基硅烷和 / 或其水解和 / 或缩合产物,和任选的

- 至少一种式 VIII 的有机官能烷氧基硅烷和 / 或其水解和 / 或缩合产物,

- 尤其地至少两种上述烷氧基硅烷,它们的水解和 / 或缩合产物和 / 或混合物,

- 水解,尤其是完全水解,并且基本除去水解醇和溶剂。

[0096] 式 IX、II、IV、VI、VII 和 / 或 VIII 的硅烷对应于上述定义。例如,在本方法中可以将 IX 与 IV, IX 与 II 和 VI, IX 与 VI, IX 与 VII, IX 与 VIII 或 VII、II、IV 和 VI,或者其它可想到的组合一起使用。

[0097] 可用的溶剂尤其包括选自甲醇、乙醇、丙醇和 / 或它们的混合物的醇。然而,合适的溶剂也可以是乙酸乙酯、THF、酮或烃。

[0098] 根据本发明,最初将醇与至少一种通式 IX、II、IV、VI、VII 和 / 或 VIII 的硅烷,或者它们的水解和 / 或缩合产物和 / 或混合物一起加入。随后,可以加入水和 / 或酸。如果仅加入水,则可以在碱性条件下进行水解。

[0099] 本方法优选以使得最初加入醇和任选的水,加入至少一种通式 IX 的三氨基烷氧基硅烷和 / 或其缩合产物,并且水解和任选缩合的方式进行。由于加入通式 IX 的三氨基烷氧基硅烷,因此反应混合物变成碱性。根据本发明,使用至少一种式 IX 的三氨基烷基烷氧基硅烷和通式 VI 的烷基烷氧基硅烷。

[0100] 当最初加入醇和任选的水以及任选的酸时,加入通式 IX 的三氨基烷氧基硅烷和 / 或其缩合产物,并且水解和任选地缩合。优选地,然后依次或作为混合物加入至少一种式 VI 的烷基烷氧基硅烷和任选的至少一种式 IV 的氨基烷基烷氧基硅烷,任选的至少一种通式 VII 的环氧烷氧基硅烷或醚烷氧基硅烷,和任选的至少一种式 VIII 的有机官能烷氧基硅烷和 / 或它们的缩合产物。在该情形下,水解在碱性条件下进行,pH 优选低于 12。

[0101] 通式 IX、II、IV、VI、VII 或 VIII 的硅烷和 / 或由其衍生的产物,例如水解和 / 或缩合产物,例如共缩合产物可以依次或作为混合物加入。同样可以水和 / 或醇溶液加入通式 IX、II、IV、VI、VII 或 VIII 的硅烷和 / 或它们的缩合产物。如果需要,在该过程期间可以加入至少一种无机填料,例如二氧化钛、二氧化硅、硅溶胶、Aerosil 分散体或氧化铝。如

果在水解前或期间不加入酸,则 pH 可能变成碱性,并且可以尤其低于 12。反应可以在 30 — 100°C,优选 55 — 80°C 进行。在水解和任选实施的缩合后,pH 可以调节至 1.0 — 7.0 的值。这通过加入酸进行。

[0102] 在所有方法中,溶剂和反应中形成的醇可以通过蒸馏从反应混合物中除去。溶剂和 / 或醇的蒸馏除去优选在减压下进行。优选进行蒸馏除去直到在塔顶实现对应于水沸腾温度的温度。如果不可能基本完全除去醇和 / 或溶剂,则再次加入水并且尤其通过蒸馏继续除去溶剂 / 水或醇 / 水混合物。重复该过程直到醇基本除去。

[0103] 根据上述定义,所得组合物基本无溶剂。

[0104] 本发明还提供本发明组合物以与另外的基于硅烷的组合物的混合物的应用;所述混合物尤其包括包含三氨基官能硅化合物的组合物以及基于烷基、烯基、芳基、环氧基、二羟基烷基、双氨基烷基、氨基烷基、聚烷基二醇烷基、卤代烷基、巯基烷基、硫烷基、脲基烷基、丙烯酰氧基烷基官能和 / 或四烷氧基官能的硅烷和 / 或其混合物的硅烷基组合物。更特别地,本发明组合物以与另外硅烷的混合物的加入降低了固化温度,其中优选保持或改进了另外的硅烷的斥液性能。

[0105] 因此本发明提供了本发明组合物或混合物用于疏水化、作为腐蚀保护、作为粘结促进剂、作为底漆、用于岩石加固 (Gesteinsverfestigung)、用于制备阻隔层和 / 或基材表面的疏油化的用途。所述用途还可以延伸到形成允许浇注模型更容易脱模的层的固化组合物或混合物。因此,本发明还提供作为脱模助剂的用途。

[0106] 本发明的组合物或相应的混合物还可以用于制备杀虫、杀真菌和 / 或杀病毒涂料。

[0107] 本发明的组合物和 / 或混合物可用于例如具有游离羟基官能团的基材表面或基材的疏水化。与羟基官能团交联和 / 或可能的氨基官能团的络合物形成和 / 或反应实现了施加至基材表面的层的高稳定性。一般而言,所述组合物和 / 或混合物可用于处理或改性基材和 / 或基材表面,尤其用于在基材表面形成阻隔层和 / 或用于岩石加固。优选地,所述组合物或混合物用于疏水化金属表面或预处理的金属表面 (亚铬酸盐化、铬酸盐化、Zn-磷酸盐化、磷化、铝阳极氧化处理),例如锌、不锈钢 (Edelstahl)、铝、钢、钛、镁、合金,玻璃表面,有机材料例如塑料表面或者尤其是天然纤维,例如纸、硬纸板、棉或木材,矿物表面例如混凝土、砖、砂石、石膏和另外的无机表面。如果组合物基于含共缩合物或混合物形式的氟硅烷的硅化合物,则还可以实现疏油性和防涂鸦性能或防指纹性能。另外的应用领域是底涂玻璃、金属的表面,矿物表面例如混凝土、砂浆、抹灰或砂石、瓷器、沥青,用于涂覆管例如石管,用于密封地板,用于涂覆浇铸模具,尤其用于内涂覆和更容易的脱模性,或有机材料,尤其是天然纤维,例如纸、硬纸板、棉或木材。例如,金属表面底涂可以实现改进的粘附性和因此尤其实现更好的腐蚀保护。处理或改性的表面的例子是电子组件、汽车的底盘部件,和另外的本领域那些技术人员已知的合适基材。

[0108] 例如金属表面的底涂可以实现更好的顶层粘附性并且因此尤其还有更好的腐蚀保护。另外,组合物混合物也可用于底涂或密封,或者作为经处理的金属表面的阻隔层。也可以处理或改性磷化、亚铬酸盐化、铬酸盐化或经其它预处理的金属表面。另外,由此处理的表面可以有利地用粉末漆料、2K 液体漆料或 1K 液体漆料涂覆。

[0109] 示例性但非排他性的处理或改性的玻璃包括由玻璃制成的立面部件、窗、汽车玻

璃、玻璃纤维、光学玻璃、透镜。

[0110] 另外,本发明组合物还可以有利地用作用于液体漆料或粉末漆料的组分,或者作为液体漆料或粉末漆料中的成分。

[0111] 可以通过辊压、涂抹、喷射、挤出、捏和、混合、搅拌或者本领域那些技术人员熟知的另一些方法将本发明的组合物和 / 或混合物施加至或引入基材。

[0112] 另外,本含水组合物可用于石油开采中的岩石加固,例如制备混凝土和 / 或砂浆预制件,例如管等,或者用于含水漆料或树脂制剂或漆料分散体,或者一般性用于分散体。例如,本含水组合物也可用作砂浆、抹灰中的添加剂,或者用于固化产品用于密封表面。在另外可能的应用中,本发明组合物的产物性能可以进一步改进,尤其通过加入添加剂和 / 或填料。例如,通过加入润湿助剂,可以在表面上实现改进的分布。通过加入催化剂例如正丙醇锆,或者改变 pH,可以加快最终组合物的固化。

[0113] 本发明还提供了组合物或混合物作为溶胶-凝胶体系或者作为基本无溶胶-凝胶体系用于在有机和 / 或无机基材和 / 或有机-无机复合材料上制备至少一个至少部分的层,优选连续层或涂层,尤其是固化层,用于提供保护以免于腐蚀和 / 或 UV 辐照的用途。

[0114] 通过使根据权利要求 1-14 任一项的组合物或混合物与基材或者在基材上固化,本发明还提供在基材或基材表面,例如金属表面或合金表面,尤其是铬酸盐化、磷化或亚铬酸盐化金属表面上的涂层。

[0115] 本发明还提供可通过使用并且尤其是使根据权利要求 1-14 任一项的组合物和 / 或混合物与基材或者在基材上固化得到的经涂覆或加固的产物。

[0116] 这里基材尤其提到一但非排他性地:经涂覆玻璃例如硅酸盐基玻璃,例如汽车玻璃、透镜、实验室玻璃器具等,或涂覆的丙烯酸玻璃,腐蚀保护的金属,合金或腐蚀保护的矿物基材,例如硬化混凝土或砂浆,或者提及的有机材料,尤其是由处理或涂覆的天然纤维制成的产品。它们的例子是用组合物处理的钢筋,在它们用于混凝土中之前用组合物涂覆。另外,其也可以作为仍然未硬化的混凝土混合物与本发明组合物混合、加工并且然后硬化。在该情形下,应该注意的是,组合物保持可加工,例如通过选择恰当的 pH 或其它参数。以该方式,可以获得例如疏水性耐腐蚀混凝土或者由混凝土制成的产品,例如排水管或用于建筑的预制件。如此处理的混凝土对环境影响具有明显更好的耐腐蚀性。

[0117] 通过下面的实施例详细解释本发明。

[0118] 实施例:

分析试验:

残余物:

如下测量含水硅烷体系的固含量:

将 1 g 样品称量到小瓷盘中并且在干燥箱中在 105°C 干燥至恒重。

[0119] SiO₂ 含量:

在 400 ml 烧杯中将 1.0-5.0 g 样品与 Kjeldahl 片剂和 20 ml 硫酸混合,并且首先缓慢加热。在这过程中,烧杯用表面皿覆盖。增加温度直到硫酸剧烈发烟并且所有有机组分破坏以及溶液保持清澈和浅色。用蒸馏水将冷的分解溶液稀释至约 200 ml 并且短暂煮沸(使在烧杯边缘的水在酸下流动)。通过白色带式过滤器过滤残余物,并且用热水清洗直到清洗水表现出 >4 的 pH(pH 试纸)。将滤液在铂坩埚中干燥,转化成灰并且在马弗炉中在

800℃煅烧 1 小时。称重后,用氢氟酸使残余物发烟,借助于鼓风燃烧器灼烧坩埚并且如果合适再次在 800℃灼烧,冷却并且然后称重。两个重量之间的差值对应于 SiO₂ 含量。

[0120] 评价: $D \times 100/E = \text{SiO}_2$ 的重量 %

D = 以 mg 计的在氢氟酸除去作为挥发性四氟化硅的硅之前和之后的重量差值

100 = 换算成 %

E = 以 mg 计的起始重量

测量游离甲醇和乙醇含量:

借助于 GC 进行醇测量。

[0121] 柱: RTX 200 (60 m)

温度程序: 90-10-25-240-0

检测器: FID

注射量: 1.0 μl

内标: 2-丁醇

使用的硅烷和硅烷体系:

商品名	产品说明	生产商
Dynasylan® Hydrosil 2926	含水环氧官能硅氧烷低聚物, 无醇	Evonik Degussa
Dynasylan® F 8261	十三氟辛基三乙氧基硅烷	Evonik Degussa
Dynasylan® SIVO 110	含水硅烷制剂, 不含VOC	Evonik Degussa
Dynasylan® 1124	双[三甲氧基甲硅烷基丙基]胺 (双-AMMO)	Evonik Degussa
Dynasylan® 1122	双[三乙氧基甲硅烷基丙基]胺 (双-AMEO)	Evonik Degussa
Dynasylan® MTES	甲基三乙氧基硅烷	Evonik Degussa
Dynasylan® F 8815	含水氟烷基官能疏水/疏油涂料	Evonik Degussa
TYZOR NPZ	正丙醇锆	Du Pont
Levasil 100S/45%	含水硅溶胶, 粒度100 nm, pH = 4; 浓度45%	H.C. Starck GmbH
Dynasylan® AMMO	3-氨基丙基三甲氧基硅烷	Evonik Degussa
Dynasylan® AMEO	3-氨基丙基三乙氧基硅烷	Evonik Degussa
Dynasylan® GLYMO	3-缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷	Evonik Degussa
Dynasylan® PTMO	丙基三甲氧基硅烷	Evonik Degussa
Dynasylan® VTMO	乙烯基三甲氧基硅烷	Evonik Degussa
	N-甲酰基-3-氨基-丙基三乙氧基硅烷 (三乙氧基甲硅烷基丙基甲酰胺)	
	三[三甲氧基甲硅烷基丙基]胺 (三-AMMO)	

[0122] 合成例 1

最初向装有计量装置和回流冷凝器的 1 l 搅拌装置中加入 400.0 g 水、3.5 g 甲酸 (HCOOH 浓度 85%)。将溶液加热至 60°C。通过计量装置计量加入 32.0 g 三-AMMO。推测 pH 约为 4.3。混合物在 60°C 搅拌 90 分钟 (包括计量时间)。随后在 65°C 搅拌 1 小时并且然后

在 130 – 200 毫巴下蒸馏出 35.5 g 醇 / 水混合物。残余物最终重量为 400 g。通过 Seitz T-900 滤板在室温下过滤产物。

[0123] 所得溶液清澈并且些微红色。

[0124] 实施例 1 的分析：

干燥残余物：6.6% (w/w)

SiO₂ 含量：5.5% (w/w)

游离甲醇：0.3%。

[0125] 合成例 2

最初向装有计量装置和回流冷凝器的 1 l 搅拌装置中加入 400.0 g 水、4.8 g 甲酸 (HCOOH 浓度 85%)。将溶液加热至 60°C。通过计量装置计量加入 16.0 g 双 -AMMO 和 16.0 g 三 -AMMO 的 32.0 g 混合物。pH 约为 4.3。混合物在 60°C 搅拌 90 分钟 (包括计量时间)。随后在 65°C 搅拌 1 小时。在 130 – 200 毫巴下蒸馏出 36.8 g 醇 / 水混合物。残余物最终重量为 400 g。通过 Seitz T-950 滤板在室温下过滤产物。结果是清澈橙色 – 淡红色液体。

[0126] 实施例 2 的分析：

干燥残余物：5.7% (w/w)

SiO₂ 含量：2.8% (w/w)

游离甲醇：0.2%。

[0127] 合成例 3

最初向装有计量装置和回流冷凝器的 1 l 搅拌装置中加入 400.0 g 水、3.5 g 甲酸 (HCOOH 浓度 85%)。将溶液加热至 60°C。通过计量装置计量加入 32.0 g 三 -AMMO。pH 约为 4.3。混合物在 60°C 搅拌 60 分钟, 包括计量时间。随后计量加入 12 g PTMO。在 65°C 搅拌混合物另外 90 分钟。随后在 130 – 200 毫巴下蒸馏出 47.5 g 醇 / 水混合物。通过 Seitz T-900 滤板过滤得到的产物, 得到清澈略微红色液体。

[0128] 实施例 3 的分析：

干燥残余物：7.2% (w/w)

SiO₂ 含量：3.5% (w/w)

游离甲醇：1.1%。

[0129] 应用实施例

1. 方法

1.1 涂覆经喷砂的玻璃板

应注意在施加前表面清洁并且特别是没有油脂。玻璃表面预处理 (玻璃板尺寸 0.07m x 0.15m)：通过以下方式使玻璃板脱脂：在 60°C 将它们浸入 1% Ridoline C-72 溶液 5 分钟, 然后在流动的去离子水下冲洗, 短暂浸入 0.2% H₂SO₄ 溶液并且用去离子水彻底冲洗。随后用纸巾干燥玻璃表面。

[0130] 通过擦拭用浸渍的纸巾将得自实施例的体系施加至经喷砂表面。所得的涂层随后在室温下固化至少 12 小时。

[0131] 1.2 测量静态接触角

用 KRÜSS G-15 接触角测量仪器基于 DIN EN 828 通过多次测量确定静态接触角。为了检验疏水性, 用去离子水测量静态接触角 (RW)。

[0132] 1.3 基于 DIN 53778 测量清洗和耐擦拭性：

基于 DIN 53778 用 ERICHSEN 耐清洗性和耐擦拭试验仪，型号 494，使用异丙醇作为洗液测试经涂覆的玻璃板。

[0133] 1.4 基于 DIN EN ISO 4892-3 测试 UV 稳定性：

用于快速风化的仪器 (QUV-se) 得自 Q-Panel 并且符合 DIN EN ISO 4892-3 的要求。玻璃板表面上的辐照强度在 340 nm 下为 0.92 W/m²。

[0134] 风化循环持续总计 8 小时：

在 60°C 4 小时照射周期，然后

在 45°C 3 小时 55 分钟冷凝水周期，和

5 分钟雨水周期

在各 161 h、638 h 和 1595 小时后，根据 1.2 用去离子水测量静态接触角。

[0135] 应用实施例 1.5

使 12.5 g 得自合成例 1 的产物与 0.5 g 含水产物 Dynasylan® F 8815 混合。用浸湿的纸巾将混合物施加至干净的经喷砂玻璃板（尺寸 = 8 x 15 cm）。所得涂层在室温下干燥 2 天。

[0136] 应用实施例 1.6

使 15 g 得自合成例 1 的产物与 3.0 g 含水产物 Dynasylan® F 8815 混合。用浸湿的纸巾将混合物施加至干净的经喷砂玻璃板（尺寸 = 8 x 15 cm）。所得涂层在室温下干燥 2 天。

[0137] 表 1

基于 DIN 53778 的清洗和耐擦拭性结果

应用实施例	RW H ₂ O [°]	1000 次 循环	2000 次 循环
1.5	128	127	120
1.6	136	135	127

[0138] 表 2

耐 UV 性结果

应用实施例	0 h (未照射)	161 h	638 h	1595 h
1.5	128	102	91	68
1.6	135	124	125	129

[0139] 接触角表明在磨损和 UV 照射后这些涂层显著的疏水性。因此通过该试验。

[0140] 2. 涂覆经研磨的不锈钢板

2.1 使用的不锈钢板的说明：

钢板根据 A. F. E. R. A. 4001 由 1.4301 合金制成，纵向粗糙至 Ra 0.05-0.4 μ，Rz < 4 μ。尺寸 = 200 x 50 x 2 mm，来源：Rocholl GmbH。

[0141] 2.2 清洁不锈钢板：

使 10.0 g Ridoline C-72 与去离子水混合并且加热至 60℃。在搅拌的同时,将不锈钢条浸渍 30 秒,然后在流动的去离子水下冲洗并且短暂浸入 0.2% H₂SO₄ 溶液,用去离子水冲洗,然后用纸巾干燥。

[0142] 2.3 负载试验后评价经涂覆的不锈钢表面

在施加蒸馏水、醋去污剂 (Frosch 醋去污剂)、芥末 (Löwensenf, 特别辣) 和烘炉清洁剂 (Sido1 烘炉和格栅清洁剂) 后视觉评价涂层。为了该目的,在大小约 3cm 的圆形区域上用试验介质覆盖基材。1 小时后,用水冲掉试验介质并且视觉评价基材表面。

[0143] (-) = 层破坏或分离

(0) = 层存在,但些微侵蚀

(+) = 层未改变。

[0144] 2.3. 涂覆不锈钢表面:

将纵向粗糙化的不锈钢表面用制剂涂覆达四分之三。每一情形下通过擦拭涂覆一个板。用浸入制剂的棉布通过使制剂涂抹在不锈钢表面上进行涂覆。在室温下进行固化。

[0145] 表 3

纵向粗糙化的不锈钢表面上选择的透明均匀涂料合成例的铅笔硬度试验和煮沸稳定性的结果:

得自合成例的涂层	煮沸试验	铅笔硬度	1 h 试验 Hac 去污剂	室温下 1 h H ₂ O	1 h 芥末	1 h 烘炉清洁剂
1			+	+	+	+
2			+	+	+	+

[0146] 评价:

醋去污剂和水试验后涂料的视觉评价

(-) = 层破坏或分离

(0) = 层存在,但些微侵蚀

(+) = 层未改变。

[0147] 应用实施例 2.4

使 12.5 g 得自合成例 1 的产物与 0.5 g 含水产物 Dynasyllan® F 8815 混合。用浸湿的纸巾将混合物施加至干净的纵向粗糙化的不锈钢表面 (尺寸 = 8200 x 50 x 2 mm)。所得涂层在室温下干燥 2 天。

[0148] 应用实施例 2.5

使 12.5 g 得自实施例 2 的产物与 0.5 g 含水产物 Dynasyllan® F 8815 混合。用浸湿的纸巾将混合物施加至干净的纵向粗糙化的不锈钢表面 (尺寸 = 8200 x 50 x 2 mm)。所得涂层在室温下干燥 2 天。

[0149] 表 4

研磨的不锈钢表面上选择的透明均匀涂料实施例的铅笔硬度试验和耐煮沸性的结果:

应用 实施例	煮沸 试验	铅笔 硬度	1 h 试验 Hac 去污剂	室温下 1 h H ₂ O	1 h 芥末	1 h 烘炉 清洁剂
2.4			+	+	+	+
2.5			+	+	+	+

[0150] 评价：

在施加蒸馏水、醋去污剂（Frosch 醋去污剂）、芥末（Löwensenf, 特别辣）和烘炉清洁剂（Sido1 烘炉和格栅清洁剂）后视觉评价涂料。为了该目的，在大小约 3cm 的圆形区域上用试验介质覆盖基材。1 小时后，用水冲掉试验介质并且视觉评价基材表面。

[0151] (-) = 层破坏或分离

(0) = 层存在, 但些微侵蚀

(+) = 层未改变。

[0152] 3. 在研磨的不锈钢表面应用实施例 3.1 上 Dynasytan® SIVO 110/SIVO 112 共混物的交联温度降低

使 20.0 g 得自合成例 1 的产物与 10.0 g 含水产物 Dynasytan® SIVO 112、10.0 g Dynasytan® SIVO 110 和 40.0 g 去离子水混合。用浸湿的纸巾将混合物施加至干净的研磨不锈钢表面（尺寸 = 8200 x 50 x 2 mm）。所得涂层在 120°C 干燥 10 分钟。

[0153] 比较例 3.2

使 10.0 g Dynasytan® SIVO 110 与 10.0 g 含水产物 Dynasytan® SIVO 112 和 20.0 g 去离子水混合。用浸湿的纸巾将混合物施加至干净的研磨不锈钢表面（尺寸 = 8200 x 50 x 2 mm）。所得涂层在 120°C 干燥 10 分钟。

[0154] 比较例 3.3

使 10.0 g Dynasytan® SIVO 110 与 10.0 g 含水产物 Dynasytan® SIVO 112 和 20.0 g 去离子水混合。用浸湿的纸巾将混合物施加至干净的研磨不锈钢表面（尺寸 = 8200 x 50 x 2 mm）。所得涂层在 220°C 干燥 10 分钟。

[0155] 表 5:

结果

制剂:	煮沸 试验	铅笔 硬度	1 h 试验 Hac 去污剂	室温下 1 h H ₂ O	1 h 芥末	1 h 烘炉 清洁剂
应用实施例 3.1			+	+	+	+
比较例 3.2			-	+	-	-
比较例 3.3			-	+	-	-

[0156] 醋去污剂和水试验后涂料的视觉评价

(-) = 层破坏或分离

(0) = 层存在, 但些微侵蚀

(+) = 层未改变。