

[19]中华人民共和国专利局

[51]Int.Cl⁶

C08L 83/10

C08L 5/16 C09D183/10



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 97109623.6

[43]公开日 1997年12月31日

[11] 公开号 CN 1168907A

[22]申请日 97.3.22

[30]优先权

[32]96.3.22 [33]DE[31]19611368.7

[71]申请人 拜尔公司

地址 联邦德国莱沃库森

[72]发明人 H·M·梅尔 M·梅格 K·迪克森
K·罗伊特

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 王景朝

权利要求书 3 页 说明书 8 页 附图页数 0 页

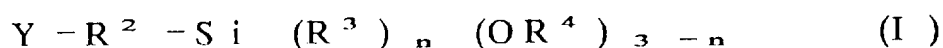
[54]发明名称 一种含硅混合物及其作为涂料和粘合剂的用途

[57]摘要

本发明涉及含有 A) 异氰酸酯和 NCO-反应性硅烷的反应产物和 B) 碳硅烷枝状体的混合物、用该混合物制备粉末涂料的方法及其用途。

权 利 要 求 书

1 混合物, 含有A) 至少一种异氰酸酯和至少一种式I 的NCO-反应性硅烷,



其中

Y = NHR¹ 或OH, 其中

R¹ = H、C₁-C₁₈-烷基、C₅-C₈-环烷基、C₆-C₁₀-芳基或C₇-C₁₂-芳烷基,

R² = C₁-C₅-亚烷基

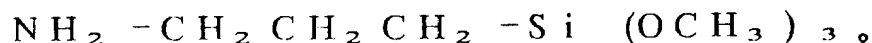
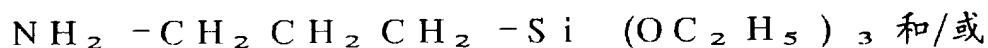
R³ 和R⁴ = C₁-C₁₈-烷基或有至多5个碳原子的烷氧基亚烷基, 和

n = 0、1 或2,

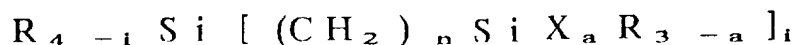
的至少一种反应产物和B) 有缩合-交联端基的至少一种碳硅烷枝状体。

2 按权利要求1 的混合物, 其特征在于至少一种异氰酸酯是基于1, 6-己二异氰酸酯和/或1-异氰基-3, 3, 5-三甲基-5-异氰基甲基-环己烷的多异氰酸酯。

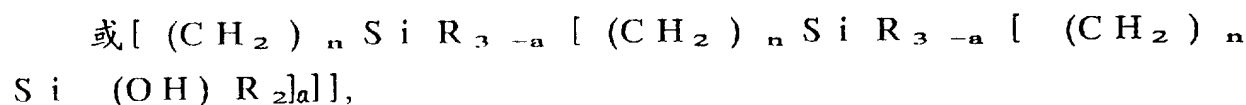
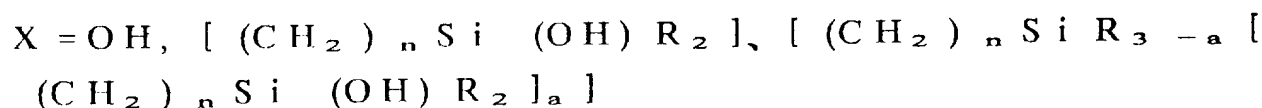
3 按权利要求1 的混合物, 其特征在于至少一种NCO-反应性硅烷是



4 按权利要求1 的混合物, 其特征在于至少一种有缩合交联端基的碳硅烷枝状体是式 (II) 的化合物

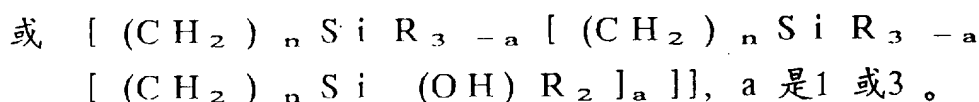
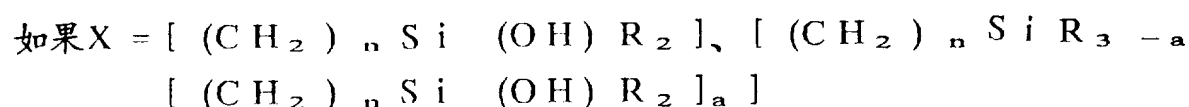


其中 $n = 2 - 10$, $a = 1 - 3$, $i = 3$ 或 4 , $R =$ 任意被取代的 $C_1 - C_{18}$ - 烷基和/或任意被取代的 $C_6 - C_{10}$ 芳基, 其中分子中的 n 是相同或不同的,



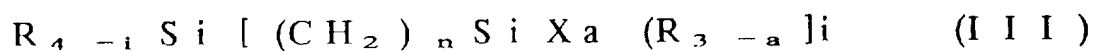
条件为

如果 $X = OH$, $a = 1$ 和

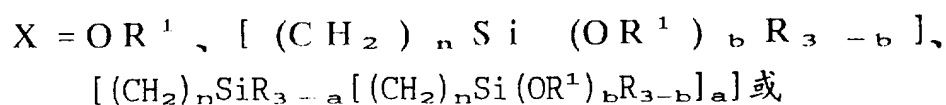


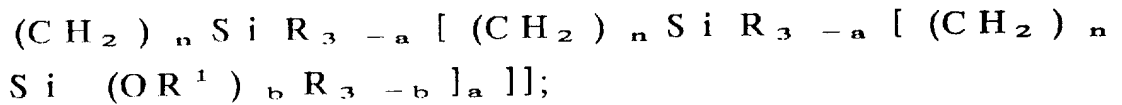
5 按权利要求1的混合物, 其特征在于至少一种碳硅烷枝状体是 $Si[(CH_2)_2 Si(OH)(CH_3)_2]_4$ 或 $Si(CH_2)_2 Si[(CH_2)_2 Si(OH)(CH_3)_2]_3]_4$ 。

6 按权利要求1的混合物, 其特征在于至少一种有缩合交联端基的碳硅烷枝状体B)选自式(I I I)的化合物,



其中 $n = 2 - 10$, a 和 b 各自独立地 $= 1 - 3$, $i = 3$ 或 4 , R 和 R_1 各自独立地二任意被取代的 $C_1 - C_{18}$ - 烷基和/或任意被取代的 $C_6 - C_{10}$ 芳基, 其中分子中的 n 可以相同或不同。





其在加入成分A)之前或期间被水解。

7 按权利要求1的混合物,其特征在于还另外含有添加剂C),C)选自颜料、脱气剂、流体控制剂、光稳定剂和催化剂。

8 按权利要求1的混合物,其特征在于A)对B)的量的比为10:90至90:10。

9 制备含有按权利要求1的混合物的粉末涂料混合物的方法,其特征在于各个成分A)、B)和任意的C)被熔化,在液态非常彻底地混合,然后冷却。

10 应用按权利要求1的混合物的方法,其中所述混合物作为粉末涂料被施加到基片上。

11 按权利要求1的混合物的使用方法,其中所述混合物作为粘合剂被施加到基片的表面上。

12 按权利要求7的混合物,其中所述添加剂C)是颜料,根据A)和B)的总重量,颜料存在的量为0.1-100wt%。

13 按权利要求7的混合物,其中所述添加剂C)选自脱气剂、催化剂、流体控制剂和光稳定剂,根据A)和B)的总重量,每种所述添加剂存在的量为0.1-5wt%。

14 按权利要求9的方法,其中各个成分A)、B)和任意的C)在约120°C被熔化。

说 明 书

一种含硅混合物及其作为涂料和粘合剂的用途

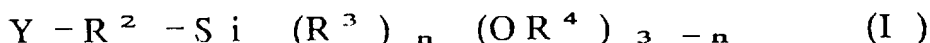
本发明涉及含有A) 异氰酸酯和NCO-反应性硅烷的反应产物和B) 碳硅烷 (Carbosilane) 枝状体 (dendrimers) 的混和物、由该混和物制备粉末涂料的方法及其用途。

在漆方面, 大大提高了使用硅化合物的程度, 这是因为它们提高了漆对热、紫外线、溶剂和化学物质的耐受力并且提供了更高的抗划刻性。因此, 在US-A-3632557中成功地使用了含异氰酸酯基团的烷氧基硅烷。但这个漆体系不可避免地要使用溶剂。因为生态学的利益, 漆方面利用固体体系即粉末涂料的程度提高了。然而, 迄今还不可能提供基于含硅粘合剂的粉末涂料。

因此本发明的目的是提供可成为粉末使用的含硅混合物, 其熔点低于230°C, 当贮存时保持自由流动状态, 特别是可作为涂料或粘合剂使用。

现已惊奇地发现含有A) 异氰酸酯和NCO-反应性硅烷的反应产物和B) 碳硅烷枝状体的混和物具有这些性质。

因而本发明提供一类混合物, 其含有A) 至少一种异氰酸酯与至少一种式I 化合物



其中

Y = NHR¹ 或OH, 优选NHR¹, 其中

R¹ = H、C₁-C₁₈-烷基、C₅-C₈-环烷基、C₆-C₁₀-芳基或C₇-C₁₂-芳烷基, 优选H,

R² = C₁-C₅-亚烷基,

R³ 和R⁴ = C₁-C₁₈-烷基或有至多5个碳原子的烷氧基亚烷基,

n = 0、1 或2,

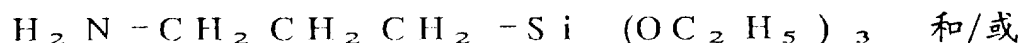
的至少一种反应产物和B) 有缩合交联端基的至少一种碳硅烷枝状体。

异氰酸酯类优选是单、双和多官能化合物, 诸如例如异氰酸苯酯、二异氰酸2, 4 - 二苯乙烯酯、二异氰酸2, 6 - 二苯乙烯酯、二异氰酸4, 4' - 二苯基甲酯、它们与低分子量多羟基化合物诸如例三甲基醇丙烷的反应产物、有uretdione的二异氰酸酯、有缩二脲基的基于二异氰酸2, 4 - 或2, 6 - 二苯乙烯酯、1 - 异氰基 - 3, 3, 5 - 三甲基 - 5 - 异氰基甲基 - 环己烷 (IPDI)、1, 6 - 己二异氰酸酯 (HDI)、4, 4' - 二异氰基二环己基甲烷的二异氰酸酯或有缩二脲基、异氰脲酯基、uretdione尿烷基、噁二嗪三酮基和/ 或脲基甲酸酯基的这些二异氰酸酯的衍生物或它们的混合物。

基于HDI 和/或IPDI 的聚异氰酸酯, 诸如有uretdione、缩二脲基或异氰脲酯基的聚异氰酸酯是特别优选的。

在本发明特别优选的实例中, 异氰酸酯是基于1, 6 - 己二异氰酸酯的异氰酸酯, 即Desmodur R N3300。

式I 的NCO - 反应性硅烷优选的是氨基硅烷, 尤其是3 - 氨基丙基 - 三乙氧基硅烷



根据本发明的反应产物A) 优选通过根据US - A - 3 6 3 2 5 5 7 或EP - A - 6 7 6 4 0 3 的一种含异氰酸酯的化合物与伯或仲氨基硅烷或羟基硅烷反应来获得。

在本发明中的有缩合交联端基的碳硅烷枝状体B) 优选是式 (I I) 的化合物



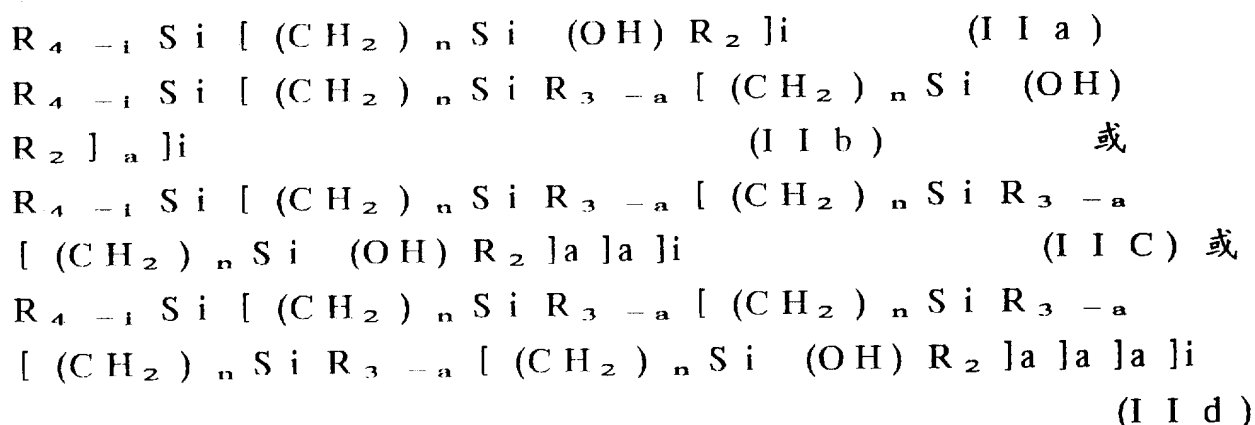
其中 $n = 2 - 10$, $a = 1 - 3$, $i = 3$ 或 4 , $R =$ 任意被取代的 $C_1 -$

C₁₋₈-烷基和/或任意被取代的C₆-C₁₀-芳基, 其中分子中的n可以相同或不同, 优选相同。

X = OH, [(CH₂)_n Si (OH) R₂], [(CH₂)_n Si R_{3-a} [(CH₂)_n Si (OH) R₂]_a] 或 [(CH₂)_n Si R_{3-a} [(CH₂)_n Si R_{3-a} [(CH₂)_n Si (OH) R₂]_a]], 前提为如果X = OH, a = 1 和, 如果X = [(CH₂)_n Si (OH) R₂], [(CH₂)_n Si R_{3-a} [(CH₂)_n Si (OH) R₂]_a] 或 [(CH₂)_n Si R_{3-a} [(CH₂)_n Si R_{3-a} [(CH₂)_n Si (OH) R₂]_a]], a 可以是1 或3。

在本发明中术语“取代”包括所有普通的取代基, 例如卤素、烷基、氨基等。

当考虑上述因素时, 根据本发明的碳硅烷枝状体与式 (I I a -I I d) 对应

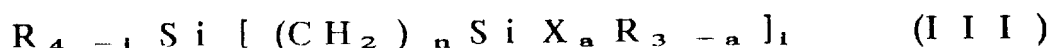


在本发明的优选实例中n = 2。

式Si [(CH₂)₂ Si (OH) (CH₃)₂]₄ 或 Si [(CH₂)₂ Si [(CH₂)₂ Si (OH) (CH₃)₂]₃]₄ 的碳硅烷枝状体是特别优选的。

在本发明另一个派生方法中, 碳硅烷枝状体有可水解和缩合-交联端基, 象那些在例如WO94/06807、美国专利5378790或美国专利548051所描述的。这些文件, 包括美国专利的整个公开内容清楚地在本发明中作为参考。

优选的有可水解和缩合-交联端基的碳硅烷枝状体B) 是式 (I I I) 的化合物



其中 $n = 2 - 10$, a 和 b 各自独立 $= 1 - 3$, $i = 3$ 或 4 ,
 R 和 $R^1 =$ 各自独立地、任意被取代的 $C_1 - C_{18}$ -烷基和/或任意被取代的 $C_6 - C_{10}$ 芳基, 其中分子中的 n 可以相同或不同, 优选相同,

$X = OR'$ 、 $[(CH_2)_n Si (OR')_b R_3 - b]$ 、 $[(CH_2)_n Si R_3 - a [(CH_2)_n Si (OR')_b R_3 - b]_a]$
 或 $[(CH_2)_n Si R_3 - a [(CH_2)_n Si R_3 - a [(CH_2)_n Si (OR')_b R_3 - b]_a]]$ 。

这些在用于根据本发明的混合物之前或期间用常规方法水解。

本发明中术语“取代”包括所有普通的取代基, 象例如卤素、烷基、氨基等。

OR^1 官能碳硅烷枝状体优选在任意的催化剂和/或溶剂存在下在加到成分A) 之前或期间被水解。

用于根据本发明混合物的碳硅烷枝状体是根据DE-A-1951783 9.4 或根据WO 94/06807、美国专利5378790 或美国专利5548051 制备的。这些出版的文献或它们的US 副本的整个公开内容引入在本申请中作为参考。

在一个优选实例中, 根据本发明的混合物按照它的最后用途含有添加剂C), 诸如例如颜料、例如二苯乙醇酮的脱气剂和/或催化剂诸如例如有机或无机酸或金属有机化合物, 诸如例如锡皂、流量控制助剂、光稳定剂诸如例如空间位阻的氨基(HALS)、苯三唑类。

根据A) 和B) 的总重量, 用作添加剂C) 的颜料的量以 $0.1 - 100$ wt %、优选最高至 60 wt % 的量存在是有利的, 脱气剂、催化剂流量、控制剂和/或光稳定剂优选以 $0.1 - 5$ wt % 的量存在。

当异氰酸酯与NCO-反应硅烷反应时，异氰酸酯基与反应性硅烷中的N_{H2}、NHR¹或OH基的摩尔比优选小于或等于1，更优选0.1-1，特别是1。

在根据本发明的混合物中，异氰酸酯和NCO-反应性硅烷的反应产物A)对碳硅烷枝状体B)的量的比优选为10:90到90:10，更优选30:70到70:30。

A)和B)之间的比是以成分A)中Si-OR⁴基对成分B)中Si-OH和/或Si-OR¹基的比为特征的，其中OR⁴/(OH和/或Si-OR¹)的摩尔比优选为0.1-10，特别是0.8-5；最优选1-2。

根据本发明的混合物可通过混合A)和B)以及任意的C)来制备。

该混合物然后可被手工磨碎或优选用合适的磨机。

A)和B)以及任意的C)的混合物的制备优选在挤压机内均化成分，然后融化及研磨固化的熔化物的方法。

本发明还提供一种方法，用来制备基于根据本发明混合物的粉末涂料，其中各个成分A)、B)和任意的C)被融化，在液态彻底混合然后冷却。

本发明还提供根据本发明的混合物作为粉末涂料和作为粘合剂的用途。

当用作粉末涂料时，成分A)和B)以粉末形式涂到被涂敷的表面上，例如用静电喷涂设备，然后在高温处理以生成膜，优选在120°C-220°C。另一种加工方法包括在120°C融化A)和B)的混合物然后用合适的涂敷设备将熔化物涂在基底上并在120°C-220°C处理。

硬化点可以是例如120°C-220°C，优选140°C-180°C。

硬化时间可以不同，由温度决定，例如从10分钟-180分钟。

获得的涂层是抗溶剂、抗刮刻和非着色透明的，并且表现出在多种表面上的非常好的粘着性质，诸如在例如玻璃、金属和塑料材料(聚碳酸酯)上。

成分A)和B)和任意的C)的混合物另外也适用于表面粘合。为了这个目的，两个表面被涂上A)和B)以及任意的C)的磨碎的混合物，优选在120°C，然后将涂好的表面合在一起。在上述的条件下处理后，表面彼此牢固地胶结。

下面的实施例用来解释本发明。

然而，本发明不受实施例的限制。

成分A1 的制备:

准备工作

根据DE-A-19517839用四乙烯基硅烷与 HSiClMe_2 氯甲基硅烷化可得到使用的 $\text{Si}[(\text{CH}_2)_2\text{SiClMe}_2]_4$ ，其方法是在室温向5g (36.7 mmol) 四乙烯基硅烷、20.8g (220.1 mmol) 氯化二甲基硅烷和20 ml THF的混合物中加入5滴铂催化剂，开始在室温搅拌30分钟再加热到45°C-50°C。在几分钟后发生猛烈的放热反应，在这种情况下不得不移去热浴。当温度下降，再加热至45°C-50°C 2小时。冷却至室温后继续搅拌20小时，在真空下除去所有挥发性成分。获得的产生是无色的蜡。

在室温、氮气气氛中开始加入19.5g Desmodur RN3300 (NCO-当量195 g/mol)。然后，一边搅拌，一边用10分钟滴加22.1g 3-氨基丙基-三乙氧基硅烷(0.1 mol)。用反应热将反应混合物加热到100°C 3小时。冷却后，分离出浅黄色固体残余物并被压碎制成粉末。

软化点: Ca. 100°C

Si含量: 6.65% (理论值6.7%)

IR: 未测到NCO

产量: 41g

成分B1 $\text{Si}[(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OH})\text{Me}_2]_4$ 的合成

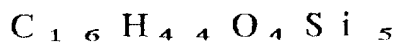
用30分钟将10.0g (19.5 mmol) $\text{Si}[(\text{CH}_2)_2\text{SiClMe}_2]_4$ 在20 ml 乙醚中的溶液滴加到8.5g (84.0 mmol) 三乙基氨和1.62g (90.0 mmol) 水在300 ml 乙醚中的溶液中。然后作为白色沉淀生成了三乙基氨氯化氢。在完成加料过程后，继续搅拌1小时，滤除固体。在真空下从滤液中除去溶剂。用此方法得到的无色固体被溶于THF并缓慢滴入500 ml 己烷中，同时剧烈搅拌。经过滤和用己烷洗涤一次后，产物作为细的白色沉淀而得到，无需进一步纯化。

得到稳定的固体。

熔点144°C。

元素分析:

	C	H	O	Si
CaCl :	43.58%	10.06%	14.51%	31.85%
检出:	43.6%	10.1%	4.2%	32.1%



$$M = 440.951 \text{ g/mol}$$

NMR: (DMSO-d₆)

¹H: δ = 0.0 ppm (s, 6H, SiCH₃); 0.39 ppm (m, 4H, Si(CH₂)₂Si); 5.21 ppm (s, 1H, SiOH)。

¹³C {¹H}: δ = -0.63 ppm (s, SiCH₃); 1.93 ppm (s, Si(CH₂)₄); 9.77 ppm (s, Si(OH)CH₂)。

²⁹Si {¹H}: δ = 14.26 ppm (s, Si(CH₂)₄); 16.33 ppm (s, SiOH)。

实施例1

5 g 成分A1 (=0.036 mol =OC₂H₅ 基) 和3.94 成分B1 (=0.036 mol OH基) 被研细, 在100-120 °C融化, 然后在0.6 mm厚的材料薄片上涂上15 μm厚一层。在160 °C将涂层处理1小时。

性质:

Cross-hatch 粘着力试验 (ISO 2409): 1

埃里克森 (Erichsen) 深 (ISO 1520): 9 mm

碰撞 (ASTM D 2794-93): 80 inch.lb

实施例2

实施例1 所得的混合物以相同方法在玻璃上涂15 μm厚一层, 在160

°C处理1 小时。

性质:

Cross-hatch 粘着力试验 (ISO 2409) : 0

摆锤硬度 (DIN 53 157) : 160 sec

实施例3

实施例1 所得的混合物在聚碳酸酯表面涂上15 μ m厚一层, 在160°C处理1 小时。

性质:

Cross-hatch 粘着力试验 (ISO 2409) : 0

淋沙试验 (根据ASTM D 1003 的雾状) : 5.3 %

比较, 未涂敷的聚碳酸酯表面: 35 %

实施例4

实施例1 所得的混合物在两块铝的表面, 涂上15 μ m厚一层。将两个表面合在一起, 在恒温160°C下保持1 小时。冷却后两部分铝被牢固地胶结在一起。