



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101501087 B

(45) 授权公告日 2011.02.02

(21) 申请号 200780028872.7

C08F 290/06 (2006.01)

(22) 申请日 2007.08.07

C08F 290/14 (2006.01)

(30) 优先权数据

C08F 2/06 (2006.01)

102006037272.7 2006.08.09 DE

C08F 2/00 (2006.01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

C08L 51/08 (2006.01)

2009.02.02

C09D 151/08 (2006.01)

C08G 77/28 (2006.01)

(86) PCT申请的申请数据

(56) 对比文件

PCT/EP2007/058188 2007.08.07

CN 1646607 A, 2005.07.27, 说明书第3页第

(87) PCT申请的公布数据

3段, 说明书第8页第3段, 说明书第6页第3、5段, 说明书第4页第2-3段, 说明书第9页第5段, 权利要求12, 权利要求13.

WO2008/017672 DE 2008.02.14

(73) 专利权人 瓦克化学有限公司

DE 4240108 A1, 1994.06.01, 说明书1-19页.

地址 德国慕尼黑

(72) 发明人 A·哈希姆扎德

WO 03085035 A1, 2003.10.16, 说明书1-23页.

(74) 专利代理机构 北京戈程知识产权代理有限公司 11314

审查员 许喆

代理人 程伟

(51) Int. Cl.

C08F 283/12 (2006.01)

权利要求书 2页 说明书 7页

(54) 发明名称

具有高硅氧烷含量和高固体含量的包含有机硅共聚物的固体的溶液、其制备方法和用途

其特征在于聚合在溶剂或溶剂混合物中进行, 其中硅氧烷b) 包含在通常条件下低于5重量%的溶解度。

(57) 摘要

本发明涉及固体含量> 30重量%的以其高固体含量溶液形式的具有≥ 25重量%硅含量的高硅含量的有机硅共聚物, 其可使用如下自由基引发的溶液聚合获得 :a) 20重量%至75重量%的一种或多种烯键式不饱和单体, 和 b) 25重量%至80重量%的一种或多种具有通式 $R^1_a R_{3-a} SiO(SiR_2O)_n SiR_{3-a} R^1_a$ 的硅氧烷, 其中 R 相同或不同, 并且指具有1至18个碳原子的一价的、可能取代的烷基或烷氧基, R^1 指可聚合基团, a 为0或1, 且 $n = 10$ 至1000, 其中85至100重量%的硅氧烷 b) 含有1个或2个可聚合基团, 其中使用仅在与具有2个可聚合基团的硅氧烷 b) 的混合物中且其重量比为 < 50/50 的仅具有1个可聚合基团的硅氧烷 b), 其中组分 a) 至 b) 的重量%表示参照所用单体的全部重量并且合计达100重量%,

CN 101501087 B

1. 固体含量高于 30 重量%的以其高固体溶液形式的具有 ≥ 25 重量%硅氧烷含量的一种高硅氧烷含量的有机硅氧烷共聚物,其通过如下的自由基引发的溶液聚合获得:

a) 20 重量%至 75 重量%的一种或多种烯键式不饱和单体,和

b) 25 重量%至 80 重量%的一种或多种具有通式 $R^1_a R_{3-a} SiO(SiR_2O)_n SiR_{3-a} R^1_a$ 的硅氧烷,其中每个 R 相同或不同,并且为在每种情况下具有 1 至 18 个碳原子的一价的、任选取代的烷基或烷氧基, R^1 为可聚合基团, a 为 0 或 1,且 $n = 10$ 至 1000,

85 重量%至 100 重量%的硅氧烷 b) 含有 1 至 2 个可聚合基团,且仅具有 1 个可聚合基团的硅氧烷 b) 仅用在与具有 2 个可聚合基团的硅氧烷 b) 的混合物中,其重量比为 $< 50/50$,

组分 a) 至 b) 的以重量%计的量在每种情况下以所用单体的总重量计,并且合计达 100 重量%,

其特征在于聚合在作为溶剂的异丙醇中进行,其中硅氧烷 b) 具有在标准条件下低于 5 重量%的溶解度。

2. 根据权利要求 1 所述的高硅氧烷含量的有机硅氧烷共聚物,其特征在于获得固体含量为 30%至 90%的高硅氧烷含量的有机硅氧烷共聚物的溶液。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的高硅氧烷含量的有机硅氧烷共聚物,其特征在于使用选自 α , ω -二乙烯基-聚二甲基硅氧烷、 α , ω -二(3-丙烯酰氧丙基)-聚二甲基硅氧烷、 α , ω -二(3-甲基丙烯酰氧丙基)-聚二甲基硅氧烷、 α -单乙烯基-聚二甲基硅氧烷、 α -单-(3-丙烯酰氧丙基)-聚二甲基硅氧烷、 α -单-(丙烯酰氧甲基)-聚二甲基硅氧烷、 α -单-(3-甲基丙烯酰氧丙基)-聚二甲基硅氧烷的一种或多种硅氧烷作为硅氧烷 b)。

4. 根据权利要求 1 或 2 所述的高硅氧烷含量的有机硅氧烷共聚物,其特征在于使用 α , ω -二乙烯基-聚二甲基硅氧烷,或 α , ω -二乙烯基-聚二甲基硅氧烷与 α -单乙烯基-聚二甲基硅氧烷的二元混合物,或 α , ω -二乙烯基-聚二甲基硅氧烷、 α -单乙烯基-聚二甲基硅氧烷与未官能化的聚二甲基硅氧烷的三元混合物作为硅氧烷 b)。

5. 根据权利要求 1 或 2 所述的高硅氧烷含量的有机硅氧烷共聚物,其特征在于使用具有 1 至 15 个碳原子的未分枝或分枝的烷基羧酸的乙烯酯或者丙烯酸或(甲基)丙烯酸与具有 1 至 15 个碳原子的未分枝或分枝的醇的酯作为单体 a)。

6. 根据权利要求 1 或 2 所述的高硅氧烷含量的有机硅氧烷共聚物,其特征在于使用选自 a) 丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、甲基丙烯酸丙酯、丙烯酸正、异和叔丁酯、甲基丙烯酸正、异和叔丁酯、丙烯酸 2-乙基己酯、丙烯酸降冰片烯酯的一种或多种单体作为单体。

7. 根据权利要求 1 或 2 所述的高硅氧烷含量的有机硅氧烷共聚物,其特征在于使用乙酸乙烯酯,或乙酸乙烯酯和乙烯,或乙酸乙烯酯和具有 5 至 11 个碳原子的 α -分枝的单羧酸的乙烯酯,或乙酸乙烯酯和 VeoVa9,或乙酸乙烯酯和 VeoVa10,或乙酸乙烯酯和月桂酸乙酯,或乙烯和具有 5 至 11 个碳原子的 α -分枝的单羧酸的乙烯酯作为单体 a)。

8. 一种制备固体含量高于 30 重量%的以其高固体溶液形式的具有 ≥ 25 重量%硅氧烷含量的高硅氧烷含量的有机硅氧烷共聚物的方法,所述高硅氧烷含量的有机硅氧烷共聚物通过如下的自由基引发的溶液聚合获得:

a) 20 重量%至 75 重量%的一种或多种烯键式不饱和单体,和

b) 25 重量%至 80 重量%的一种或多种具有通式 $R^1_a R_{3-a} SiO(SiR_2O)_n SiR_{3-a} R^1_a$ 的硅氧烷, 其中每个 R 相同或不同, 并且为在每种情况下具有 1 至 18 个碳原子的一价的、任选取代的烷基或烷氧基, R^1 为可聚合基团, a 为 0 或 1, 且 $n = 10$ 至 1000,

85 重量%至 100 重量%的硅氧烷 b) 含有 1 至 2 个可聚合基团, 且仅具有 1 个可聚合基团的硅氧烷 b) 仅用在与具有 2 个可聚合基团的硅氧烷 b) 的混合物中, 其重量比为 $< 50/50$,

组分 a) 至 b) 的以重量%计的量在每种情况下以所用单体的总重量计, 并且合计达 100 重量%,

其特征在于聚合在作为溶剂的异丙醇中进行, 其中硅氧烷 b) 具有在标准条件下低于 5 重量%的溶解度。

9. 根据权利要求 8 所述的制备高硅氧烷含量的有机硅氧烷共聚物的方法, 其特征在于在初始进料中包括所有单体、溶剂, 和一部分引发剂, 并以计量形式或分份加入引发剂的剩余部分。

10. 根据权利要求 8 所述的制备高硅氧烷含量的有机硅氧烷共聚物的方法, 其特征在于在初始进料中以所需的比例包括单体 a) 和 b) 的混合物的 3 重量%至 40 重量%, 并计量加入作为混合物的单体 a) 和 b) 的剩余部分。

11. 权利要求 1 或 2 所述的高硅氧烷含量的有机硅氧烷共聚物作为制备粘合剂涂层的脱模剂和涂层材料的用途。

12. 权利要求 1 或 2 所述的高硅氧烷含量的有机硅氧烷共聚物作为涂覆织物、纸、薄膜和金属的涂层材料的用途。

13. 权利要求 1 或 2 所述的高硅氧烷含量的有机硅氧烷共聚物在制备耐候性涂层或密封剂的建筑保护中的用途。

14. 权利要求 1 或 2 所述的高硅氧烷含量的有机硅氧烷共聚物作为改性剂和疏水剂的用途。

15. 权利要求 1 或 2 所述的高硅氧烷含量的有机硅氧烷共聚物作为化妆品的添加剂的用途。

具有高硅氧烷含量和高固体含量的包含有机硅共聚物的固体的溶液、其制备方法和用途

[0001] 本发明涉及以其高固体含量溶液形式的高硅氧烷含量有机硅氧烷共聚物,也涉及其利用自由基溶液聚合的制备,及其用途。

[0002] 发现聚硅氧烷和有机硅氧烷共聚物在各种应用领域具有用途,例如,在织物整理中、在塑料加工中、或在造纸和纺织生产中作为油漆、清漆、粘合剂和化妆品的添加剂。

[0003] 有机硅氧烷共聚物,例如,通过在有机溶剂中的自由基聚合或在水分散体中通过乳液聚合或悬浮聚合而获得。由于反应物的差的相容性,特别是在高于 25 重量%的硅氧烷部分下,在由烯烃单体和硅氧烷制备有机硅氧烷共聚物过程中的聚合伴随着源于相分离或凝胶化的问题,这导致有机硅氧烷共聚物的浑浊。特别是当固体含量在聚合过程中增加时,这些问题会发生。

[0004] 例如在 DE 4240108 A1 中描述了使用甲苯、二甲苯,和乙酸丁酯作为溶剂的自由基溶液聚合。在自由基可聚合的单体的聚合过程中,聚硅氧烷嵌入聚合物基体中。聚合物基体的交联和聚硅氧烷的交联在应用阶段仅在加入另外的组分之后发生。在交联之前,可能有有机硅氧烷共聚物组分的凝胶化和相分离。

[0005] WO 03/085035 A1 描述了使用包含至少两种非水溶剂的溶剂混合物的自由基溶液聚合的方法。也描述了具有高固体含量的高硅氧烷含量的有机硅氧烷共聚物的溶液。这通过使用非常特定的溶剂混合物实现。然而,特别公开的所有具有高于 30%的固体含量的聚合物组合物均表现相分离、凝胶化和 / 或交联。此外,由于溶剂混合物要求昂贵和不便的蒸馏分离以再循环分别的溶剂组分,所以对于工艺工程而言,溶剂混合物的使用是不利的。

[0006] 在此背景下,本发明的目的是提供以其高固体含量溶液形式的高度透明、高硅氧烷含量的有机硅氧烷共聚物,及其经济有效的制备方法。

[0007] 本发明提供了具有固体含量高于 30 重量%的以其高固体溶液形式的具有 ≥ 25 重量%硅氧烷含量的高硅氧烷含量的有机硅氧烷共聚物,其可通过如下的自由基引发的溶液聚合获得:

[0008] a) 20 重量%至 75 重量%的一种或多种烯键式不饱和单体,和

[0009] b) 25 重量%至 80 重量%的一种或多种具有通式 $R^1_a R_{3-a} SiO(SiR_2O)_n SiR_{3-a} R^1_a$ 的硅氧烷,其中每个 R 相同或不同,并且为在每种情况下具有 1 至 18 个碳原子的一价的、任选取代的烷基或烷氧基, R^1 为可聚合基团, a 为 0 或 1, 且 $n = 10$ 至 1000,

[0010] 85 重量%至 100 重量%的硅氧烷 b) 含有 1 至 2 个可聚合基团,且仅具有 1 个可聚合基团的硅氧烷 b) 仅用在与具有 2 个可聚合基团的硅氧烷 b) 的混合物中,其重量比为 $< 50/50$,

[0011] 组分 a) 至 b) 的以重量%计的量在每种情况下以所用单体的总重量计,并且合计达 100 重量%,

[0012] 其特征在于聚合在溶剂或溶剂混合物中进行,其中硅氧烷 b) 具有在标准条件下低于 5 重量%的溶解度。

[0013] 所述溶剂或溶剂混合物中的溶剂的特征在于它们对于硅氧烷 b) 为非溶剂并对于

单体 a) 为溶剂。在根据 DIN50014 的标准条件 (23/50) 下, 硅氧烷 b) 在其中溶解小于 5 重量%, 且单体 a) 在其中溶解大于 5 重量%。

[0014] 优选溶剂为异丙醇。也优选由异丙醇和一种或多种选自具有 1 至 6 个碳原子的醇的溶剂组成的溶剂混合物。特别优选的溶剂混合物为异丙醇和乙醇或异丙醇和丙醇。

[0015] 获得的高硅氧烷含量的有机硅氧烷共聚物的溶液优选具有 30% 至 90% 的固体含量, 更优选具有 40% 至 90% 的固体含量, 且非常优选具有 40% 至 75% 的固体含量。

[0016] 优选的烯键式不饱和单体 a) 为具有 1 至 15 个碳原子的未分枝或分枝的烷基羧酸的乙烯酯或者丙烯酸或 (甲基) 丙烯酸与具有 1 至 15 个碳原子的未分枝或分枝的醇的酯。

[0017] 优选的作为不饱和单体 a) 的丙烯酸或 (甲基) 丙烯酸的酯为丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、甲基丙烯酸丙酯、丙烯酸正、异和叔丁酯、甲基丙烯酸正、异和叔丁酯、丙烯酸 2- 乙基己酯、丙烯酸降冰片烯酯。特别优选丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸正、异和叔丁酯、丙烯酸 2- 乙基己酯和丙烯酸降冰片烯酯。

[0018] 优选的作为单体 a) 的乙烯酯为乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、丁酸乙烯酯、2- 乙基己酸乙烯酯、月桂酸乙烯酯、乙酸 1- 甲基乙酯、三甲基乙酸乙烯酯、和具有 5 至 11 个碳原子的 α - 分枝的单羧酸的乙烯酯, 例如 VeoVa9^R 或 VeoVa10^R (Resolution 公司的商标名, 具有 9 或 10 个碳原子的 α - 分枝的单羧酸的乙烯酯)。特别优选乙酸乙烯酯、月桂酸乙烯酯, 和 VeoVa。合适的共聚单体为乙烯、丙烯、1, 3- 丁二烯和异戊二烯。优选乙烯。

[0019] 如需要, 也可能共聚以所用单体的总重量计 0.1 重量% 至 20 重量% 的辅助单体。辅助单体的例子为丙烯酸和甲基丙烯酸和来自丙烯酸或甲基丙烯酸的酯的单体, 如具有 1 至 15 个碳原子的未分枝或分枝的醇的酯。优选的甲基丙烯酸酯或丙烯酸酯为丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、甲基丙烯酸丙酯、丙烯酸正、异和叔丁酯、甲基丙烯酸正、异和叔丁酯、丙烯酸 2- 乙基己酯、丙烯酸降冰片烯酯。特别优选丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸正、异和叔丁酯、丙烯酸 2- 乙基己酯和丙烯酸降冰片烯酯。另外的辅助单体也为烯键式不饱和单羧酸, 如巴豆酸, 和烯键式不饱和二羧酸, 如富马酸和马来酸; 烯键式不饱和羧酰胺和腈, 优选丙烯酰胺和丙烯腈; 富马酸和马来酸的单酯和二酯, 如二乙酯和二异丙酯, 以及马来酸酐。进一步的例子为预交联的共聚单体, 如聚烯键式不饱和共聚单体, 例子为己二酸二乙酯、马来酸二烯丙酯、甲基丙烯酸烯丙酯、二丙烯酸丁二酯或氰尿酸三烯丙酯, 或后交联共聚单体, 例子为丙烯酰胺羟基乙酸 (AGA)、甲基丙烯酰胺羟基乙酸甲酯 (MAGNE)、N- 羟甲基甲基丙烯酰胺、N- 羟甲基氨基甲酸烯丙酯、如异丁氧基醚的烷基醚或 N- 羟甲基甲基丙烯酰胺的酯和 N- 羟甲基氨基甲酸烯丙酯的酯。

[0020] 通式 $R^1_a R_{3-a} SiO(SiR_2O)_n SiR_{3-a} R^1_a$ 的基团 R 的例子为甲基、乙基、正丙基、异丙基、1- 正丁基、2- 正丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、异戊基、新戊基、叔戊基、如正己基的己基、如正庚基的庚基、如正辛基和异辛基 (如 2, 2, 4- 三甲基戊基) 的辛基、如正壬基的壬基、如正癸基的癸基、如正十二烷基的十二烷基, 和如正十八烷基的十八烷基、如环戊基、环己基、环庚基的环烷基, 和甲基环己基。R 基团优选为具有 1 至 6 个碳原子的一价烃基, 如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、戊基和己基, 特别优选甲基。

[0021] 优选的烷氧基 R 为具有 1 至 6 个碳原子的那些, 如甲氧基、乙氧基、丙氧基和正丁氧基, 如需要, 所述烷氧基 R 也可被如氧化乙烯基或氧化亚甲基的氧化烯基取代。特别优选

甲氧基和乙氧基。当合适时,所述的烷基和烷氧基 R 也可被,例如卤素、巯基、环氧官能团、羧基、酮基、烯胺基、氨基、氨基乙基氨基、异氰酸基、芳氧基、烷氧基甲硅烷基、和羟基取代。

[0022] 合适的可聚合基团 R¹ 为具有 2 至 8 个碳原子的链烯基。这种可聚合基团的例子为乙烯基、烯丙基、丁烯基、以及丙烯酰氧烷基和甲基丙烯酰氧烷基,所述烷基含有 1 至 4 个碳原子。优选乙烯基、3- 甲基丙烯酰氧丙基、丙烯酰氧甲基和 3- 丙烯酰氧丙基。

[0023] 优选的硅氧烷 b) 为链长为 10 至 1000, 优选为 20 至 500 个 SiR₂O 单元的线性或分枝的聚二烷基硅氧烷。硅氧烷 b) 部分以单元 a)、b) 和当使用时, c) 的总重量计优选为 25 重量%至 80 重量%。

[0024] 特别优选 α, ω -二乙烯基-聚二甲基硅氧烷、 α, ω -二(3-丙烯酰氧丙基)-聚二甲基硅氧烷、 α, ω -二(3-甲基丙烯酰氧丙基)-聚二甲基硅氧烷。在仅由不饱和基团取代一次的硅氧烷的情况中, 优选 α -单乙烯基-聚二甲基硅氧烷、 α -单-(3-丙烯酰氧丙基)-聚二甲基硅氧烷、 α -单-(丙烯酰氧甲基)-聚二甲基硅氧烷、 α -单-(3-甲基丙烯酰氧丙基)-聚二甲基硅氧烷。在单官能化的聚二甲基硅氧烷的情况中, 烷基或烷氧基, 例如甲基或丁基位于链的另一端。

[0025] 也优选线性或分枝的二乙烯基-聚二甲基硅氧烷与线性或分枝的单乙烯基-聚二甲基硅氧烷和 / 或与未官能化的聚二甲基硅氧烷(后者不具有可聚合基团)的混合物。乙烯基优选位于链端。这类混合物的例子为获自 Wacker Chemie AG 的不含溶剂的 Dehesive[®] 6 系列(分枝)或 Dehesive[®] 9 系列(未分枝)的硅氧烷。在二元或三元混合物的情况中, 未官能化的聚二烷基硅氧烷部分为至多 15 重量%, 优选至多 5 重量%; 单官能化的聚二烷基硅氧烷部分为至多 50 重量%; 且双官能化的聚二烷基硅氧烷部分为至少 50 重量%, 优选至少 60 重量%, 在每种情况下以硅氧烷部分 b) 的总重量计。

[0026] 最优的硅氧烷 b) 为 α, ω -二乙烯基-聚二甲基硅氧烷, 或 α, ω -二乙烯基-聚二甲基硅氧烷与 α -单乙烯基-聚二甲基硅氧烷的二元混合物, 或 α, ω -二乙烯基-聚二甲基硅氧烷、 α -单乙烯基-聚二甲基硅氧烷与未官能化的聚二甲基硅氧烷的三元混合物。

[0027] 除了这些单体之外, 也可能另外共聚可水解的硅烷单体 c)。合适的可水解的硅化合物为, 例如, 具有通式 R³SiR²₀₋₂(OR⁴)₁₋₃ 的烯键式不饱和并因此可共聚的硅化合物, 其中 R² 具有 C₁ 至 C₃ 烷基、C₁ 至 C₃ 烷氧基或卤素(例如 Cl 或 Br) 的定义, R³ 具有 CH₂ = CR³-(CH₂)₀₋₁ 或 CH₂ = CR⁵CO₂(CH₂)₁₋₃ 的定义, R⁴ 为具有 1 至 12 个碳原子, 优选 1 至 3 个碳原子的未分枝或分枝的, 任取代的烷基, 或为具有 2 至 12 个碳原子的酰基, 若适当, R⁴ 可能被醚基中断, 且 R⁵ 为 H 或 CH₃。

[0028] 优选 γ -丙烯酰基-和 / 或 γ -甲基丙烯酰氧丙基三(烷氧基)硅烷、 α -甲基丙烯酰氧甲基三(烷氧基)硅烷、 γ -甲基丙烯酰氧丙基甲基二(烷氧基)硅烷、乙烯基烷基二(烷氧基)硅烷, 和乙烯基三(烷氧基)硅烷, 能使用的烷氧基为, 例如甲氧基、乙氧基、甲氧基乙基、乙氧基乙基、甲氧基丙二醇醚和 / 或乙氧基丙二醇醚基。合适的硅化合物的例子是乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基甲基二甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、乙烯基甲基二乙氧基硅烷、乙烯基三丙氧基硅烷、乙烯基三异丙氧基硅烷、乙烯基三(1-甲氧基)异丙氧基硅烷、乙烯基三丁氧基硅烷、乙烯基三乙酰氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧丙基三甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧丙基甲基二甲氧基硅烷、甲基丙烯酰氧甲基三甲氧基硅烷、3-甲基

丙烯酰氧丙基三(2-甲氧基乙氧基)硅烷、乙烯基三氯硅烷、乙烯基甲基二氯硅烷、乙烯基三(2-甲氧基乙氧基)硅烷、三乙酰氧基乙烯基硅烷、烯丙基乙烯基三甲氧基硅烷、烯丙基三乙酰氧基硅烷、乙烯基二甲基甲氧基硅烷、乙烯基二甲基乙氧基硅烷、乙烯基甲基二乙酰氧基硅烷、乙烯基二甲基乙酰氧基硅烷、乙烯基异丁基二甲氧基硅烷、乙烯基三异丙氧基硅烷、乙烯基三丁氧基硅烷、乙烯基三己氧基硅烷、乙烯基甲氧基二己氧基硅烷、乙烯基三辛氧基硅烷、乙烯基二甲氧基辛氧基硅烷、乙烯基甲氧基二辛氧基硅烷、乙烯基甲氧基二月桂基氧基硅烷、乙烯基二甲氧基十二烷氧基硅烷,以及聚乙二醇改性的硅烷。

[0029] 最优选的硅烷为乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基甲基二甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、乙烯基甲基二乙氧基硅烷、乙烯基三(1-甲氧基)异丙氧基硅烷、甲基丙烯酰氧丙基三(2-甲氧基乙氧基)硅烷、3-甲基丙烯酰氧丙基三甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧丙基甲基二甲氧基硅烷,和甲基丙烯酰氧甲基三甲氧基硅烷,以及它们的混合物,尤其是两个或两个以上选自3-甲基丙烯酰氧丙基三甲氧基硅烷或甲基丙烯酰氧甲基三甲氧基硅烷与乙烯基三甲氧基硅烷或乙烯基三乙氧基硅烷的硅烷的混合物。

[0030] 最优选的有机硅氧烷共聚物为包含乙酸乙烯酯,或乙酸乙烯酯和乙烯,或乙酸乙烯酯和 VeoVa9 和若需要,乙烯,或乙酸乙烯酯和 VeoVa10 和若需要,乙烯,或乙酸乙烯酯、月桂酸乙烯酯和,若需要,乙烯作为单体单元 a) 的那些;以及包含 α, ω -二乙烯基-聚二甲基硅氧烷与 α -单乙烯基-聚二甲基硅氧烷的二元混合物或 α, ω -二乙烯基-聚二甲基硅氧烷、 α -单乙烯基-聚二甲基硅氧烷与未官能化的聚二甲基硅氧烷的三元混合物作为硅氧烷 b) 的那些。

[0031] 特别优选由 25-70 重量%的 α, ω -二乙烯基-聚二甲基硅氧烷、75-30 重量%的乙酸乙烯酯,和若需要,5-20 重量%的选自 VeoVa9、VeoVa10、月桂酸乙烯酯,或巴豆酸的单体制得的有机硅氧烷共聚物,各个单体的重量分数合计达 100 重量%。

[0032] 本发明进一步提供制备固体含量高于 30 重量%的以其高固体溶液形式的具有 ≥ 25 重量%硅氧烷含量的高硅氧烷含量的有机硅氧烷共聚物的方法,其可通过如下的自由基引发的溶液聚合获得:

[0033] a) 20 重量%至 75 重量%的一种或多种烯键式不饱和单体,和

[0034] b) 25 重量%至 80 重量%的一种或多种具有通式 $R^1_a R_{3-a} SiO(SiR_2O)_n SiR_{3-a} R^1_a$ 的硅氧烷,其中每个 R 相同或不同,并且为在每种情况下具有 1 至 18 个碳原子的一价的、任选取代的烷基或烷氧基, R^1 为可聚合基团, a 为 0 或 1, 且 $n = 10$ 至 1000,

[0035] 85 重量%至 100 重量%的硅氧烷 b) 含有 1 至 2 个可聚合基团,且仅具有 1 个可聚合基团的硅氧烷 b) 仅用在与具有 2 个可聚合基团的硅氧烷 b) 的混合物中,其重量比为 $< 50/50$,

[0036] 组分 a) 至 b) 的以重量%计的量在每种情况下以所用单体的总重量计,并且合计达 100 重量%,

[0037] 其特征在于聚合在溶剂或溶剂混合物中进行,其中硅氧烷 b) 具有在标准条件下低于 5 重量%的溶解度。

[0038] 反应温度为 20°C 至 100°C , 优选为 40°C 至 80°C 。聚合一般在大气压下在回流下进行。当使在室温下为气体的单体(如乙烯)共聚时,制备一般在 1 至 100 巴的压力下进行。通常聚合进行至固体含量为 30%至 90%, 优选至固体含量为 40%至 90%, 且更优选至固体

含量为 40%至 75%。

[0039] 合适的自由基引发剂为油溶性引发剂,如过氧化-2-乙基己酸叔丁酯、过氧化新戊酸叔丁酯、过氧化新癸酸叔丁酯、过氧化二苯甲酰、过氧化新戊酸叔戊酯、过氧化二(2-乙基己基)二碳酸酯、1,1-二(叔丁过氧化)-3,3,5-三甲基环己烷,和过氧化二(4-叔丁基环己基)二碳酸酯。如偶氮二异丁腈的偶氮引发剂也是合适的。所述引发剂一般以 0.005 重量%至 3.0 重量%,优选 0.1 重量%至 1.5 重量%的量使用,以全部单体计。

[0040] 本领域技术人员公知分子量和聚合度的设置。这可以例如,通过加入调节剂,通过异丙醇与单体的比率,通过改变引发剂浓度,通过改变单体的计量,和通过改变温度来完成。调节剂或链转移剂为,例如乙醛或含有巯基的化合物,如十二碳硫醇或含有巯基的硅氧烷。

[0041] 可以在初始进料中包括反应混合物的所有组分或一些组分,或在初始进料中包括它们的部分,并随后计量反应混合物的组分或反应混合物的单独组分,或通过不用初始进料的计量方法进行聚合。优选的程序为在初始进料中以所需的比例包括单体 a)、b) 和,若使用,c) 的混合物的 3 重量%至 40 重量%,并计量加入作为混合物的单体 a)、b) 和,当使用时,c) 的剩余部分。进一步优选在初始进料中包括一些引发剂,优选为 3 重量%至 50 重量%,并计量加入剩余部分。特别优选在初始进料中包括所有的单体 b) 和一部分 a) 和,当使用时,c),并计量加入剩余部分。

[0042] 在间歇式方法的形式下,在初始进料中包括所有的单体、溶剂和一部分引发剂,并以计量形式或分份加入引发剂的剩余部分。

[0043] 当聚合结束时,能利用已知的方法通过后聚合去除残余的单体。也能通过蒸馏或汽提法,优选在减压下去除挥发性的残余单体和其他挥发性组分。

[0044] 分别在溶剂的去除和 / 或树脂部分的沉淀之后,能以溶液形式或作为固体树脂使用所述有机硅氧烷共聚物。在后者的情况下一般的程序是熔融所述树脂,然后将其加工形成颗粒。

[0045] 所述有机硅氧烷共聚物适合用作脱模剂和涂层材料,例如,用于生产释放涂层的粘合(非粘性)涂层。它们也适合用于织物、纸、薄膜和金属的涂层,例如用于保护涂层或防垢或防涂鸦(anti-graffiti)涂层。进一步的应用领域是建筑保护应用领域,特别是用于生产耐候性涂层或密封剂。它们也另外适合用作改性剂和疏水剂,和用作化妆品的添加剂,如发胶或发定型剂。

[0046] 所述有机硅氧烷共聚物优选用作疏水剂或用于制造美容、塑料、复合材料、油漆,和清漆中的天然或合成材料的光滑表面。所述有机硅氧烷共聚物能作为熔体或作为在有机溶剂,优选在甲苯、汽油、乙酸乙酯或二甲苯中,或者在反应性稀释剂中的溶液使用。反应性稀释剂为含有至少一个或多个官能团的低分子量物质,所述官能团由于同时或连续的一个或多个活化而导致聚合或交联。反应性稀释剂为例如,如丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯或苯乙烯的单体,所述单体在相应的引发剂的存在下热聚合或在照射下(紫外线交联)聚合。在电子束固化的情况下聚合在无引发剂下进行。多官能单体包括三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、季戊四醇三丙烯酸酯、乙氧基化和 / 或丙氧基化的三羟甲基丙烷三丙烯酸酯。

[0047] 进一步的反应性稀释剂包括具有相似或不相似官能团的化合物,例如,丙氧基化甘油三缩水甘油醚、甲基丙烯酸缩水甘油酯、(3-甲基丙烯酰氧丙基)三甲氧基硅烷、(3-异

氰酸丙基)三甲氧基硅烷、(3-缩水甘油丙氧基)三乙氧基硅烷,和3-(三乙氧基甲硅烷基)丙基琥珀酸酐。

[0048] 可以以任何所需的适于由液体物质制备涂层并且公知的方式进行应用,例如通过浸渍、铺展、倾注、喷雾、穿轧、印刷,利用照相凹版涂布设备,通过刮刀或刀涂布,或利用气刷。

[0049] 使用根据本发明的程序可得到有机硅氧烷共聚物,其特征在于高透明度(玻璃透明产品)和可忽略的硅氧烷部分的迁移。

[0050] 实施例:

[0051] PDMS 混合物:

[0052] 三种在每种情况下具有约 100 个二甲基硅氧烷单元的链长的聚二甲基硅氧烷的混合物,所述混合物含有 5 重量%的未官能化的聚二甲基硅氧烷、20 重量%的 α -单乙烯基-聚二甲基硅氧烷,和 75 重量%的 α, ω -二乙烯基-聚二甲基硅氧烷。

[0053] 实施例 1

[0054] 在配备锚式搅拌器、回流冷凝器和计量装置的 2 升玻璃搅拌罐中装入 407.0 克异丙醇、274.0 克 PDMS 混合物、547.0 克乙酸乙烯酯、91.0 克月桂酸乙烯酯,和 1.6 克 PPV(过新戊酸叔丁酯,脂族化合物中 75%强度的溶液)。随后在 200rpm 的搅拌速度下将初始进料加热至 75°C。当达到 75°C 的内部温度时,开始计量加入引发剂(70 克异丙醇和 4.1 克 PPV)(计量时间 2 小时)。引发剂进料结束后,再在 75°C 下进行后聚合 2 小时。这样得到固体含量为 65 重量%且聚合物中的硅氧烷部分为 30 重量%的透明的聚合物溶液。在真空和高温下蒸馏出异丙醇。粘度(Höppler,在乙酸乙酯中 10%强度的溶液)为 3.17mPas。得自乙酸乙酯溶液的干燥薄膜(膜厚 70 微米)是透明的。

[0055] 实施例 2

[0056] 重复实施例 1 的程序,但使用 VeoVa10 代替月桂酸乙烯酯。

[0057] 粘度(Höppler,在乙酸乙酯中 10%强度的溶液)为 3.8mPas。得自乙酸乙酯溶液的干燥薄膜(膜厚 70 微米)是透明的。

[0058] 实施例 3

[0059] 在配备锚式搅拌器、回流冷凝器和计量装置的 2 升玻璃搅拌罐中装入 407.0 克异丙醇、228.0 克 PDMS 混合物、152.0 克乙酸乙烯酯,和 1.6 克 PPV(过新戊酸叔丁酯,脂族化合物中 75%强度的溶液)。随后在 200rpm 的搅拌速度下将初始进料加热至 75°C。当达到 75°C 的内部温度时,计量加入 532 克乙酸乙烯酯和引发剂溶液(70 克异丙醇和 4.1 克 PPV)。在 90 分钟的过程中计量加入所述乙酸乙烯酯并在 120 分钟的过程中计量加入所述引发剂溶液。引发剂进料结束后,再在 75°C 下进行后聚合 2 小时。这样得到固体含量为 65 重量%且聚合物中的硅氧烷部分为 25 重量%的透明的聚合物溶液。在真空和高温下蒸馏出异丙醇。粘度(Höppler,在乙酸乙酯中 10%强度的溶液)为 4.2mPas。得自乙酸乙酯溶液的干燥薄膜(膜厚 70 微米)是透明的。

[0060] 对比实施例 1:

[0061] 重复实施例 1 的程序但使用甲醇代替异丙醇。在聚合过程中观察到粘度的急剧增加。在约 2 小时的聚合之后,聚合物溶液凝胶化。

[0062] 对比实施例 2:

[0063] 重复实施例 1 的程序但使用乙酸乙酯代替异丙醇。在此情况中也观察到聚合物溶液的凝胶化。

[0064] 对比实施例 3：

[0065] 重复实施例 1 的程序但使用乙醇代替异丙醇。在此情况中也观察到聚合物溶液的凝胶化。

[0066] 对比实施例 4：

[0067] 重复实施例 3 的程序但显著增加乙醇的浓度。在聚合之后获得固体含量为 40 重量%的浑浊的聚合物溶液。