



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114981321 A

(43) 申请公布日 2022. 08. 30

(21) 申请号 202180009820.5

K · 李

(22) 申请日 2021.01.21

(74) 专利代理机构 北京泛华伟业知识产权代理有限公司 11280

(30) 优先权数据

专利代理师 徐舒

62/964439 2020.01.22 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

(51) Int. Cl.

2022.07.19

C08F 30/08 (2006.01)

(86) PCT国际申请的申请数据

C08F 130/08 (2006.01)

PCT/US2021/014292 2021.01.21

C08F 220/18 (2006.01)

(87) PCT国际申请的公布数据

C08F 220/32 (2006.01)

W02021/150668 EN 2021.07.29

C08F 230/08 (2006.01)

(71) 申请人 美国陶氏有机硅公司

C09D 143/04 (2006.01)

地址 美国密歇根州

C09D 201/00 (2006.01)

申请人 陶氏环球技术有限责任公司

C09J 143/04 (2006.01)

C09J 201/00 (2006.01)

(72) 发明人 E · B · 沃格尔 R · E · 德鲁姆赖特

W · 萨特勒 T · C · 郭 J · M · 麦加

权利要求书3页 说明书30页

(54) 发明名称

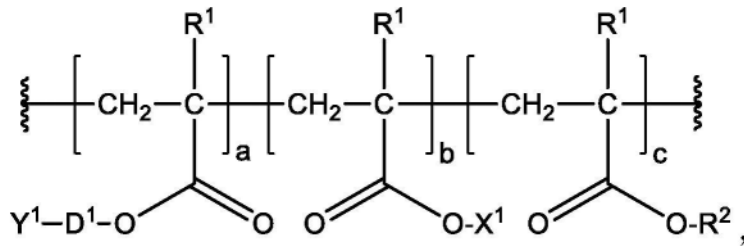
有机硅-丙烯酸酯聚合物、共聚物以及相关方法和组合物

(57) 摘要

本发明公开了一种液体组合物。该液体组合物包含有机硅-丙烯酸酯聚合物。该有机硅-丙烯酸酯聚合物包含丙烯酸酯衍生的单体单元,这些丙烯酸酯衍生的单体单元包含硅氧烷部分、任选的环氧化物官能部分和任选的烃基部分。还公开了一种制备该有机硅-丙烯酸酯聚合物和该液体组合物的方法。

1. 一种液体组合物,所述液体组合物包含:

有机硅-丙烯酸酯聚合物,所述有机硅-丙烯酸酯聚合物具有以下平均单元式:



其中每个 R^1 独立地是H或 CH_3 ;每个 R^2 独立地是H或者取代或未取代的烃基基团; X^1 是独立地选择的环氧化物官能部分;每个 D^1 是二价连接基团;每个 Y^1 是独立地选择的硅氧烷部分; $a \geq 1, b \geq 0$ 并且 $c \geq 0$,条件是 $a+b+c \geq 2$;其中由下标 a, b 和 c 指示的部分在所述有机硅-丙烯酸酯聚合物中可以是任何顺序;和

任选的载体媒介物;

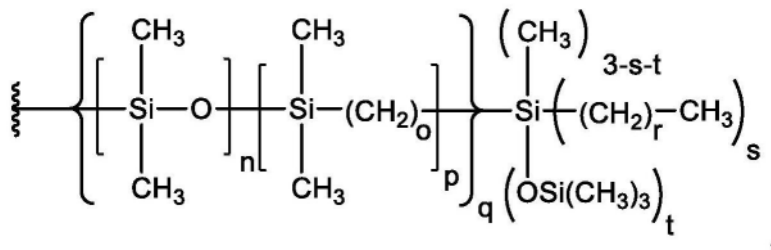
其中基于所述液体组合物的总重量,所述液体组合物包含的挥发性有机化合物(VOC)的总量在0重量%至25重量%的范围内。

2. 根据权利要求1所述的液体组合物,其中所述有机硅-丙烯酸酯聚合物包含:(i) 500Da至5000Da的数均分子量(M_n);(ii) 在25°C下小于1,000厘泊(cP)的动态粘度;(iii) 1.1至10的质量分散度(D_m);或(iv) (i)至(iii)的任何组合。

3. 根据权利要求1或2所述的液体组合物,其中所述有机硅-丙烯酸酯聚合物包含:(i) 2至35的数均聚合度(X_n);(ii) -20°C至-60°C的玻璃化转变温度(T_g);或(iii) (i)和(ii)两者。

4. 根据任一前述权利要求所述的液体组合物,其中在所述有机硅-丙烯酸酯聚合物中:(i) 每个 R^1 是 CH_3 ;(ii) 每个 R^2 是独立地选择的具有1至10个碳原子的未取代的烃基基团;(iii) 下标 a 是1至25;(iv) 下标 b 是0至25;(v) 下标 c 是1至25;或(vi) (i)至(v)的任何组合。

5. 根据任一前述权利要求所述的液体组合物,其中在所述有机硅-丙烯酸酯聚合物中:(i) 每个 R^1 是 CH_3 ,并且每个 R^2 独立地选自甲基基团、乙基基团、丁基基团、己基基团和辛基基团;(ii) 至少一个硅氧烷部分 Y^1 包含具有以下通式的硅氧烷基团:



其中 $0 \leq n \leq 100$,下标 o 是2至6,下标 p 是0或1,下标 q 是0或1,下标 r 是0至9,下标 s 是0或1,并且下标 t 是0或2,条件是当下标 s 是1时下标 t 是0,并且当下标 s 是0时下标 t 是2;(iii) (i)和(ii)二者。

6. 根据任一前述权利要求所述的液体组合物,基于所述液体组合物中存在的所述有机硅-丙烯酸酯聚合物的总量,所述液体组合物包含大于0重量%至25重量%的量的载体媒介物,其中所述载体媒介物是非水性的。

14. 根据权利要求13所述的方法, 其中在所述链转移剂(F)的所述硫醇化合物中: (i) Y包含具有6至12个碳原子的取代或未取代的烃基基团; (ii) Y包含具有2至11个碳原子的亚烷基基团; (iii) Y包含具有式 $-\text{Si}(\text{OR}^3)_c(\text{R}^3)_{3-c}$ 的烷氧基硅烷基团, 其中每个 R^3 是独立地选择的具有1至6个碳原子的未取代的烃基基团, 并且下标c是1、2或3; 或(iv) (i)至(iii)的任何组合。

15. 根据权利要求13或14所述的方法, 其中所述链转移剂(F)包含: $(\text{H}_3\text{CO})_2(\text{H}_3\text{C})\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{SH}$; (ii) 十二烷硫醇; 或(iii) (i)和(ii)两者。

16. 根据权利要求9至15中任一项所述的方法, 其中所述方法进一步包括将所述有机硅-丙烯酸酯共聚物和链终止剂(G)组合, 并且其中所述链终止剂(G)包含具有通式 $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}(\text{OR}^2)$ 的丙烯酸烷基酯, 其中 R^2 是独立地选择的并且如上文所定义。

17. 根据权利要求1至6中任一项所述的液体组合物, 所述液体组合物进一步被定义为以下中的至少一者: (i) 溶剂型组合物; (ii) 水性组合物; (iii) 油组合物; (iv) 成膜组合物; (v) 可固化组合物; (vi) 涂料组合物; (vii) 油漆组合物; (viii) 表面处理组合物; 或(ix) 粘合剂组合物。

18. 一种由根据权利要求1至6和17中任一项所述的液体组合物形成的膜。

19. 一种根据权利要求1至6和17中任一项所述的液体组合物作为成膜剂、表面处理剂、涂料用添加剂、油漆用添加剂或粘合剂用添加剂中的至少一者的用途。

有机硅-丙烯酸酯聚合物、共聚物以及相关方法和组合物

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求2020年1月22日提交的美国临时专利申请62/964,439的优先权和所有优点,该专利申请的内容以引用方式并入本文。

技术领域

[0003] 本公开整体涉及硅氧烷官能化聚合物,并且更具体地涉及包含有机硅官能化的丙烯酸酯聚合物的液体组合物和其制备方法。

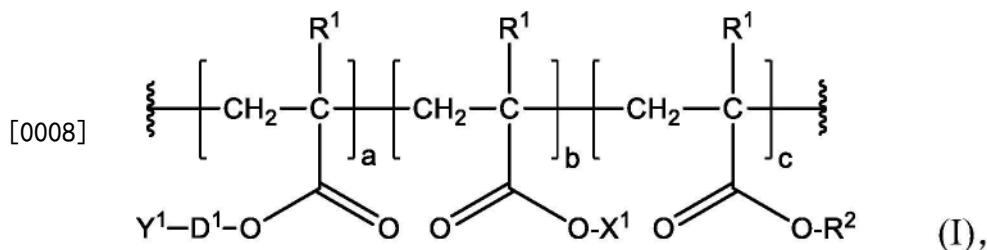
[0004] 相关技术描述

[0005] 有机硅是用于许多商业应用的聚合物材料,主要是由于它们具有优于它们的碳基类似物的显著优点。更确切地说,被称为聚合硅氧烷或聚硅氧烷的有机硅具有无机硅-氧主链($\cdots\text{-Si-O-Si-O-Si-O}\cdots$),其中有机侧基连接到硅原子。有机侧基可用于将这些主链中的两个或更多个主链连接在一起。通过改变-Si-O-链长、侧基和交联,可合成具有多种性能和组成的有机硅,其中有机硅网络的稠度从液体到凝胶到橡胶再到硬塑料不等。

[0006] 有机硅材料和硅氧烷基材料是本领域已知的,并且用于多种最终用途应用和环境中。最常见的有机硅材料是基于直链有机聚硅氧烷聚二甲基硅氧烷(PDMS),一种硅油。此类有机聚硅氧烷用于许多工业、家庭护理和个人护理制剂中。第二大组有机硅材料基于由支链和笼状低聚硅氧烷形成的有机硅树脂。遗憾的是,由于常规有机硅网络的机械性能弱,因此在可能受益于有机聚硅氧烷的特定固有属性(例如,低损失和稳定的光学透射、热和氧化稳定性等)的某些应用中,硅氧烷基材料的使用仍然受到限制,这可能表现在材料具有较差或不适合的特性,诸如低拉伸强度、低撕裂强度等。此外,常规有机硅网络和碳基聚合物通常不相容和/或相对于彼此具有拮抗特性。

发明内容

[0007] 提供了包含有机硅-丙烯酸酯聚合物的液体组合物。有机硅-丙烯酸酯聚合物具有以下通用平均单元式(I):



[0009] 其中:每个 Y^1 是独立地选择的硅氧烷部分;每个 D^1 是二价连接基团;每个 X^1 是独立地选择的环氧化物官能部分;每个 R^1 独立地选自H和 CH_3 ;每个 R^2 独立地是取代或未取代的烷基基团或H;下标 $a \geq 1$;下标 $b \geq 0$;下标 $c \geq 0$,条件是 $a+b+c \geq 2$;并且由下标a、b和c指示的单元在有机硅-丙烯酸酯聚合物中可以是任何顺序。该液体组合物任选地包含载体媒介物,并且基于该液体组合物的总重量,挥发性有机化合物(VOC)的总量在0重量%至25重量%的范围内。

[0010] 还提供了制备该液体组合物的方法(“制备方法”)。该制备方法包括将有机硅-丙烯酸酯聚合物和任选的载体媒介物组合以得到该液体组合物。

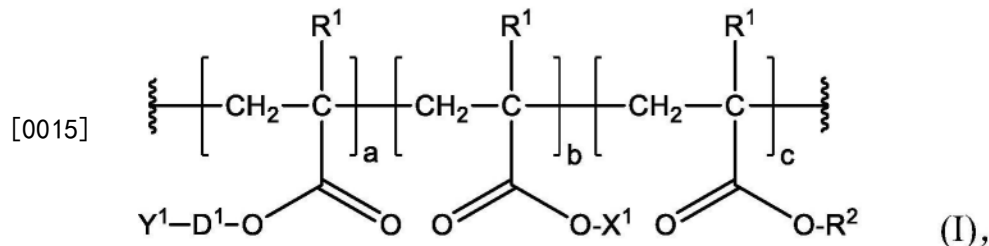
[0011] 还提供了用该液体组合物形成的膜。

具体实施方式

[0012] 提供了包含有机硅-丙烯酸酯聚合物的液体组合物。该液体组合物可用于各种最终用途应用中,包括作为功能组合物中的组分、用于制备共聚物或其他材料的前体等,在涂料组合物中或作为涂料组合物等。所谓“液体”意指液体组合物在25℃下可流动,并且该液体组合物具有可在25℃下测量的粘度。在具体实施方案中,该液体组合物具有可在25℃下用Anton Paar MCR-302流变仪在 50s^{-1} 至 500s^{-1} 的剪切速率下使用50mm锥板几何结构(前向扫描,低至高剪切)测量的粘度。

[0013] 有机硅-丙烯酸酯聚合物通常包含衍生自丙烯酰氧基官能单体的两个或更多个单体单元,该两个或更多个单体单元可以彼此相同或不同,例如有机硅-丙烯酸酯聚合物可以是均聚物、共聚物、三元共聚物等。有机硅-丙烯酸酯聚合物可被表征、定义或以其他方式称为丙烯酸酯或丙烯酸聚合物或共聚物。然而,如下文所述并且由本文的示例所示,有机硅-丙烯酸酯聚合物可包含与丙烯酸酯/丙烯酰氧基官能团或单体无关的官能团(例如其他聚合部分、封端基团等),但仍可简单地描述或称为丙烯酸酯聚合物,如本领域技术人员将理解的。

[0014] 有机硅-丙烯酸酯聚合物具有以下通用平均单元式(I):



[0016] 其中:每个 Y^1 是独立地选择的硅氧烷部分;每个 D^1 是二价连接基团;每个 X^1 是独立地选择的环氧化物官能部分;每个 R^1 独立地选自H和 CH_3 ;每个 R^2 独立地是取代或未取代的烷基基团或H;下标 $a \geq 1$;下标 $b \geq 0$;下标 $c \geq 0$,条件是 $a+b+c \geq 2$;并且由下标a、b和c指示的单元在有机硅-丙烯酸酯聚合物中可以是任何顺序。

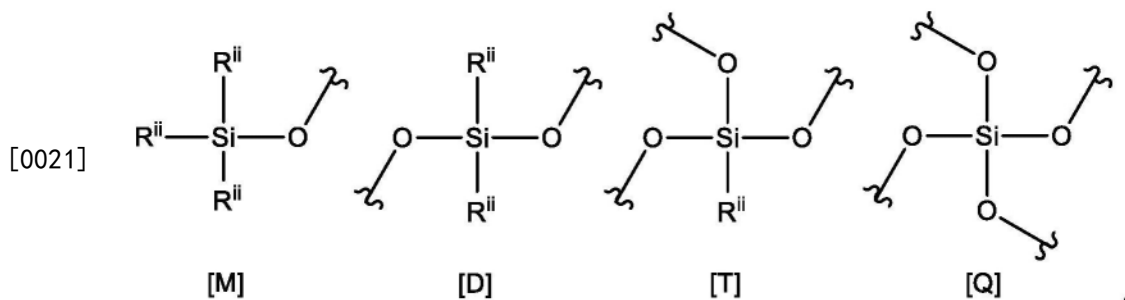
[0017] 关于式(I),如上所介绍的, Y^1 表示硅氧烷部分。一般来讲,硅氧烷部分 Y^1 包含硅氧烷并且在其他方面不受特别限制。如本领域中所理解,硅氧烷包含无机硅-氧-硅基团(即, $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$),其中有机硅和/或有机侧基团连接至硅原子。因此,硅氧烷可由通式 $([\text{R}_f\text{SiO}_{(4-f)/2}]_e)_g(\text{R})_{3-g}\text{Si}-$ 表示,其中下标f独立地选自由下标e指示的每个部分中的1、2和3,下标e至少是1,下标g是1、2或3,并且每个R独立地选自烷基基团、烷氧基和/或芳氧基基团以及甲硅烷氧基基团。

[0018] 适用于R的烷基基团包括一价烃部分,以及其衍生物和改性物,其可独立地是取代或未取代的、直链的、支链的、环状的或它们的组合,以及饱和或不饱和的。关于此类烷基基团,术语“未取代的”描述由碳和氢原子组成的烃部分,即,不含杂原子取代基。术语“取代的”描述其中至少一个氢原子被除氢以外的原子或基团(例如,卤素原子、烷氧基基团、胺基

团等) (即, 作为侧接取代基或末端取代基) 替换、烃的链/主链内的碳原子被除碳以外的原子(例如, 杂原子, 诸如氧、硫、氮等) (即, 作为链/主链的一部分) 替换或同时满足这两种条件的烃部分。因此, 合适的烃基基团可包含或为烃部分, 该烃部分在其碳链/主链中和/或碳链/主链上具有一个或多个取代基(即, 附接至碳链/主链和/或与碳链/主链整合在一起), 使得烃部分可包含或为醚、酯等。直链和支链烃基基团可独立地为饱和或不饱和的, 并且当不饱和时, 可为共轭的或非共轭的。环烃基可独立地为单环或多环的, 并且涵盖环烷基基团、芳基基团和杂环, 其可为芳族、饱和以及非芳族和/或非共轭的等。直链烃基基团和环状烃基基团的组合的示例包括烷芳基基团、芳烷基基团等。适合用于烃基基团中或用作烃基基团的烃部分的一般示例包括烷基基团、芳基基团、烯基基团、炔基基团、卤化碳基团等, 以及它们的衍生物、改性物和组合。烷基基团的示例包括甲基、乙基、丙基(例如异丙基和/或正丙基)、丁基(例如异丁基、正丁基、叔丁基和/或仲丁基)、戊基(例如异戊基、新戊基和/或叔戊基)、己基、辛基(包括乙基辛基)等(即其他直链或支链饱和烃基团)。芳基基团的示例包括苯基、甲苯基、二甲苯基、萘基、苝基、二甲基苯基等, 以及它们的衍生物和改性物, 其可与烷芳基基团(例如苝基)和芳烷基基团(例如甲苯基、二甲基苯基等)重叠。烯基基团的示例包括乙烯基、烯丙基、丙烯基、异丙烯基、丁烯基、异丁烯基、戊烯基、庚烯基、己烯基、环己烯基基团等, 以及它们的衍生物和改性物。卤代烃基团的一般示例包括上述烃部分的卤代衍生物, 诸如卤代烷基基团(例如, 上述烷基基团中的任一个, 其中一个或多个氢原子被卤素原子(诸如F或Cl)替代)、芳基基团(例如, 上述芳基基团中的任一个, 其中一个或多个氢原子被卤素原子(诸如F或Cl)替代)以及它们的组合。卤代烷基基团的示例包括氟甲基、2-氟丙基、3,3,3-三氟丙基、4,4,4-三氟丁基、4,4,4,3,3-五氟丁基、5,5,5,4,4,3,3-七氟戊基、6,6,6,5,5,4,4,3,3-九氟己基以及8,8,8,7,7-五氟辛基、2,2-二氟环丙基、2,3-二氟环丁基、3,4-二氟环己基、3,4-二氟-5-甲基环庚基、氯甲基、氯丙基、2-二氯环丙基、2,3-二氯环戊基等, 以及它们的衍生物和改性物。卤代芳基基团的示例包括氯苝基、五氟苯基、氟苝基基团等, 以及它们的衍生物和改性物。

[0019] 适用于R的烷氧基和芳氧基基团包括具有通式 $-OR^i$ 的那些, 其中 R^i 是上文关于R所阐述的烃基基团中的一者。烷氧基基团的示例包括甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基、苝氧基等, 以及它们的衍生物和改性物。芳氧基基团的示例包括苯氧基、甲苯氧基、五氟苯氧基等, 以及它们的衍生物和改性物。

[0020] 适用于R的合适的甲硅烷氧基基团的示例包括[M]、[D]、[T]和[Q]单元, 根据本领域的理解, 其各自代表存在于硅氧烷(诸如有机硅氧烷和有机聚硅氧烷)中的各个官能团的结构单元。更具体地说, [M]表示通式 $R^{ii}_3SiO_{1/2}$ 的单官能单元; [D]表示通式 $R^{ii}_2SiO_{2/2}$ 的双官能单元; [T]表示通式 $R^{ii}SiO_{3/2}$ 的三官能单元; 并且[Q]表示通式 $SiO_{4/2}$ 的四官能单元, 如以下一般结构部分所示:



[0022] 在这些一般结构部分中,每个 R^{ii} 独立地是一价或多价取代基。如本领域中所了解,适用于每个 R^{ii} 的具体取代基不受限制,并且可以是单原子或多原子的、有机或无机的、直链或支链的、取代或未取代的、芳族的、脂族的、饱和或不饱和的,以及它们的组合。通常,每个 R^{ii} 独立地选自烷基基团、烷氧基和/或芳氧基基团,以及甲硅烷氧基基团。因此,每个 R^{ii} 可独立地是式 $-R^i$ 的烷基基团或式 $-OR^i$ 的烷氧基或芳氧基基团,其中 R^i 如上文所定义,或由上述[M]、[D]、[T]和/或[Q]单元中的任一者或组合表示的硅甲硅烷氧基基团。

[0023] 硅氧烷部分 Y^1 可以是直链的、支链的或它们的组合,例如基于其中存在的[M]、[D]、[T]和/或[Q]甲硅烷氧基单元的数量和排列。当呈支链形式时,硅氧烷部分 Y^1 可以是分支度最低的,或者另选地可以是高支化的和/或树枝形的。

[0024] 在某些实施方案中,硅氧烷部分 Y^1 是具有通式 $-\text{Si}(R^3)_3$ 的支链硅氧烷部分,其中至少一个 R^3 是 $-\text{OSi}(R^5)_3$,并且每个其他 R^3 独立地选自 R^4 和 $-\text{OSi}(R^5)_3$ 。在此类实施方案中,每个 R^5 独立地选自 R^4 、 $-\text{OSi}(R^6)_3$ 和 $[-D^2-\text{Si}R^4_2]_m\text{OSi}R^4_3$;其中每个 R^6 独立地选自 R^4 、 $-\text{OSi}(R^7)_3$ 和 $[-D^2-\text{Si}R^4_2]_m\text{OSi}R^4_3$;其中每个 R^7 独立地选自 R^4 和 $[-D^2-\text{Si}R^4_2]_m\text{OSi}R^4_3$ 。在每个选择中, R^4 是独立地选择的取代或未取代的烷基基团,诸如上文关于R所述的任何那些, D^2 是在由下标 m 指示的每个部分中独立地选择的二价连接基团,并且独立地选择每个下标 m ,使得 $0 \leq m \leq 100$ (即,在适用的每个选择中)。

[0025] 在 Y^1 的此类支链硅氧烷部分中,每个二价连接基团 D^2 通常选自氧(即 $-O-$)和二价烃基团。此类烃基团的示例包括上述烷基和烷基团的二价形式,诸如以上关于R所述的那些中的任一者。因此,应当理解,二价连接基团 D^2 的合适烃基团可以是取代或未取代的,并且是直链的、支链的和/或环状的。然而,通常,当二价连接基团 D^2 是二价烃基团时, D^2 选自未取代的直链亚烷基基团,诸如乙烯、丙烯、丁烯等。

[0026] 在某些实施方案中,每个二价连接基团 D^2 是氧(即 $-O-$),使得每个 R^5 独立地选自 R^4 、 $-\text{OSi}(R^6)_3$ 和 $[\text{OSi}R^4_2]_m\text{OSi}R^4_3$,每个 R^6 独立地选自 R^4 、 $-\text{OSi}(R^7)_3$ 和 $[\text{OSi}R^4_2]_m\text{OSi}R^4_3$,并且每个 R^7 独立地选自 R^4 和 $[\text{OSi}R^4_2]_m\text{OSi}R^4_3$,其中每个 R^4 如上文所定义和描述,并且每个下标 m 如上文所定义和描述。

[0027] 如上文所介绍的,每个 R^3 选自 R^4 和 $-\text{OSi}(R^5)_3$,条件是至少一个 R^3 具有式 $-\text{OSi}(R^5)_3$ 。在某些实施方案中,至少两个 R^3 具有式 $-\text{OSi}(R^5)_3$ 。在具体实施方案中,每个 R^3 具有式 $-\text{OSi}(R^5)_3$ 。应当理解,越多的 R^3 是 $-\text{OSi}(R^5)_3$,硅氧烷部分 Y^1 中的分支度越高。例如,当每个 R^3 是 $-\text{OSi}(R^5)_3$ 时,每个 R^3 所键合的硅原子是[T]甲硅烷氧基单元。另选地,当仅有两个 R^3 具有式 $-\text{OSi}(R^5)_3$ 时,每个 R^3 所键合的硅原子是[D]甲硅烷氧基单元。此外,当任何 R^3 具有式 $-\text{OSi}(R^5)_3$ 时,其中这些 R^5 中的至少一者具有式 $-\text{OSi}(R^6)_3$ 时,在硅氧烷部分 Y^1 中存在其他硅氧烷键和支链。当任何 R^6 具有式 $-\text{OSi}(R^7)_3$ 时,也是这种情况。因此,本领域技术人员将理解的,硅氧烷

部分 Y^1 中的每个后续 R^{5+n} 部分可引起产生其他支链,这取决于它们的具体选择。例如,至少一个 R^5 可具有式 $-OSi(R^6)_3$,其中这些 R^6 中的至少一者可具有式 $-OSi(R^7)_3$ 。因此,取决于每个取代基的选择,在硅氧烷部分 Y^1 中可能存在可归因于[T]和/或[Q]甲硅烷氧基单元的其他支链(即除上述其他取代基/部分的支链以外)。

[0028] 每个 R^5 独立地选自 R^4 、 $-OSi(R^6)_3$ 和 $[-D^2-SiR^4_2]_m OSiR^4_3$,其中每个 R^4 、 D^2 和 R^6 如上文所定义和描述,并且每个下标 m 如上文所定义并且如下文描述。例如,当 D^2 是氧(即-O-)时, R^5 选自 R^4 、 $-OSi(R^6)_3$ 和 $[-OSiR^4_2]_m OSiR^4_3$,其中 $0 \leq m \leq 100$ 。根据 R^5 和 R^6 的选择,硅氧烷部分 Y^1 中可存在其他支链。例如,当每个 R^5 是 R^4 时,那么每个 $-OSi(R^5)_3$ 部分(即式 $-OSi(R^5)_3$ 的每个 R^3)是末端[M]甲硅烷氧基单元。换句话说,当每个 R^3 是 $-OSi(R^5)_3$ 并且每个 R^5 是 R^4 时,那么每个 R^3 可被表示为 $-OSiR^4_3$ (即[M]甲硅烷氧基单元)。在此类实施方案中,硅氧烷部分 Y^1 包括键合到式(I)中的基团 D^1 的[T]甲硅烷氧基单元,该[T]甲硅烷氧基单元由三个[M]甲硅烷氧基单元封端。此外,当 R^5 具有式 $[-D^2-SiR^4_2]_m OSiR^4_3$ 并且 D^2 是氧(即-O-)时,硅氧烷部分 Y^1 包括任选的[D]甲硅烷氧基单元(即,在每个部分中由下标 m 指示的那些甲硅烷氧基单元)以及[M]甲硅烷氧基单元(即,由 $OSiR^4_3$ 表示)。因此,当每个 R^3 具有式 $-OSi(R^5)_3$, R^5 具有式 $[-D^2-SiR^4_2]_m OSiR^4_3$,并且每个 D^2 是氧(即-O-)时,那么每个 R^3 包括[Q]甲硅烷氧基单元。更具体地说,在此类实施方案中,每个 R^3 具有式 $-OSi([OSiR^4_2]_m OSiR^4_3)_3$,使得当每个下标 m 是0时,每个 R^3 是由三个[M]甲硅烷氧基单元封端的[Q]甲硅烷氧基单元。同样,当下标 m 大于0时,每个 R^3 包括直链部分(即,二有机基硅氧烷部分),其中聚合程度取决于下标 m 。

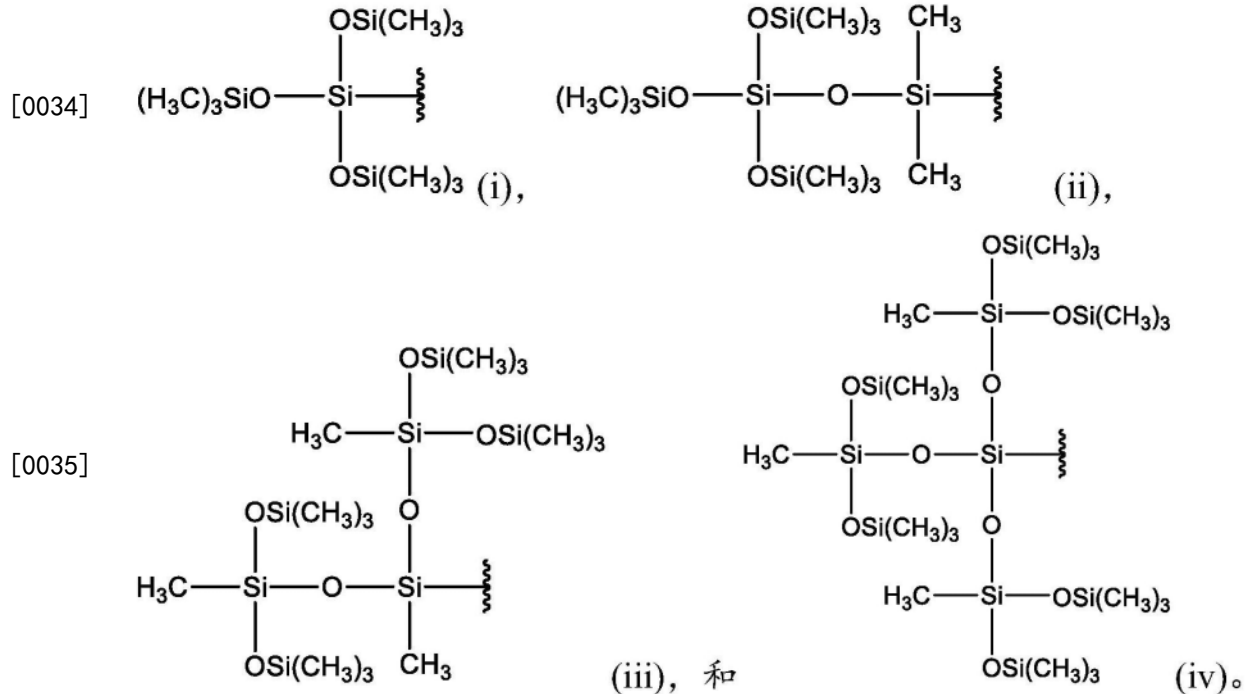
[0029] 如上文所述,每个 R^5 也可具有式 $-OSi(R^6)_3$ 。在其中一个或多个 R^5 具有式 $-OSi(R^6)_3$ 的实施方案中,取决于 R^6 的选择,硅氧烷部分 Y^1 中可存在其他支链。更具体地说,每个 R^6 选自 R^4 、 $-OSi(R^7)_3$ 和 $[-D^2-SiR^4_2]_m OSiR^4_3$,其中每个 R^7 选自 R^4 和 $[-D^2-SiR^4_2]_m OSiR^4_3$,并且其中每个下标 m 如上文所定义。例如,在一些实施方案中, D^2 是氧(即-O-),使得每个 R^6 选自 R^4 、 $-OSi(R^7)_3$ 和 $[-OSiR^4_2]_m OSiR^4_3$,其中每个 R^7 选自 R^4 和 $[-OSiR^4_2]_m OSiR^4_3$,并且其中每个下标 m 如上文所定义并且如下文描述。

[0030] 如上文所介绍的,关于 Y^1 的支链硅氧烷部分,下标 m 是(并包括)0至100、另选地0至80、另选地0至60、另选地0至40、另选地0至20、另选地0至19、另选地0至18、另选地0至17、另选地0至16、另选地0至15、另选地0至14、另选地0至13、另选地0至12、另选地0至11、另选地0至10、另选地0至9、另选地0至8、另选地0至7、另选地0至6、另选地0至5、另选地0至4、另选地0至3、另选地0至2,另选地0至1,另选地是0。在某些实施方案中,每个下标 m 是0,使得硅氧烷部分 Y^1 不含[D]甲硅烷氧基单元。

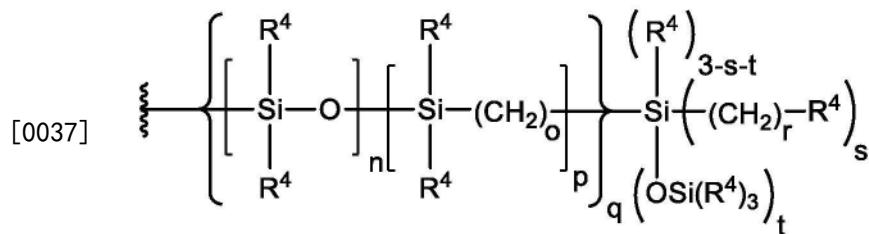
[0031] 重要的是, R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 和 R^7 中的每一者都是独立地选择的。因而,上文关于这些取代基中的每一个取代基的描述并不意味着意指或暗示每个取代基是相同的。相反,上文与 R^5 有关的任何描述例如可涉及硅氧烷部分 Y^1 中的仅一个 R^5 或任何数量的 R^5 ,等等。另外, R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 和 R^7 的不同选择可产生相同的结构。例如,如果特定 R^3 是 $-OSi(R^5)_3$,其中每个 R^5 是 $-OSi(R^6)_3$,其中每个 R^6 是 R^4 ,那么特定 R^3 可表示为 $-OSi(OSiR^4_3)_3$ 。类似地,如果具体的 R^3 是 $-OSi(R^5)_3$,其中每个 R^5 是 $[-D^2-SiR^4_2]_m OSiR^4_3$,其中下标 m 是0,则该具体的 R^3 可表示为 $-OSi(OSiR^4_3)_3$ 。如所展示,基于 R^5 的不同选择,这些具体选择产生相同的 R^3 的最终结构。为此,对硅氧烷部分 Y^1 的最终结构的任何限制条件应被视为可由产生该限制条件中要求的相同结构的替代选择满足。

[0032] 在某些实施方案中,每个R⁴是独立地选择的烷基基团。在一些此类实施方案中,每个R⁴是独立地选择的具有1至10个、另选地1至8个、另选地1至6个、另选地1至4个、另选地1至3个、另选地1至2个碳原子的烷基基团。

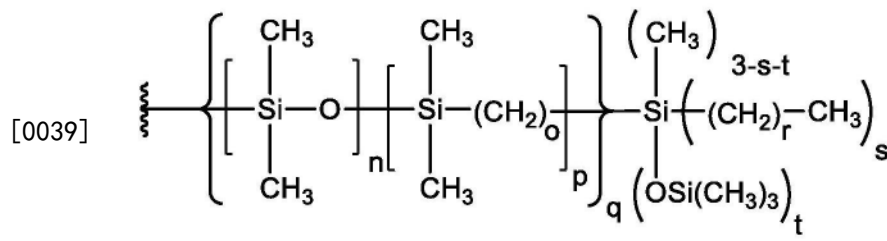
[0033] 在特定实施方案中,每个下标m是0并且每个R⁴是甲基,并且硅氧烷部分Y¹具有以下结构(i) - (iv)中的一者:



[0036] 在某些实施方案中,硅氧烷部分Y¹是具有以下通式的直链硅氧烷部分:



[0038] 其中0 ≤ n ≤ 100,下标o是2至6,下标p是0或1,下标q是0或1,下标q是0至9,下标s是0或1,下标t是0或2,s+t > 0,并且每个R⁴是独立地选择的并且如上文所定义。例如,在一些此类实施方案中,每个R⁴是甲基,使得硅氧烷部分Y¹是具有以下通式的直链硅氧烷部分:



[0040] 其中下标n、o、p、q、r、s和t如上文所定义。然而,应当理解,任何R⁴可选自其他烷基基团,诸如上文所述的那些。

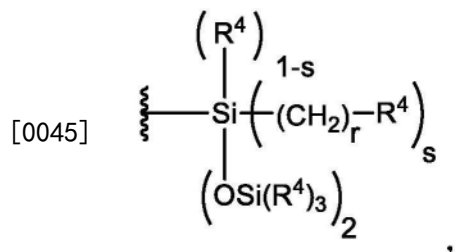
[0041] 一般来讲,相对于Y¹的直链硅氧烷部分,下标n等同于上述下标m,并且因此表示

(并且包括)0至100的值。同样,下标n可以是0至80,诸如0至60,另选地0至40,另选地0至20,另选地0至19,另选地0至18,另选地0至17,另选地0至16,另选地0至15,另选地0至14,另选地0至13,另选地0至12,另选地0至11,另选地0至10,另选地0至9,另选地0至8,另选地0至7,另选地0至6,另选地0至5,另选地0至4,另选地0至3,另选地0至2,另选地0至1,另选地是0。在某些实施方案中,下标n是0,使得直链硅氧烷部分 Y^1 在由下标q指示的区段中不含[D]甲硅烷氧基单元(即,当q是1时)。然而,在其他实施方案中,下标q是1并且下标 $n \geq 1$,使得由下标q指示的直链硅氧烷部分 Y^1 的区段包括至少一个[D]甲硅烷氧基单元。例如,在此类实施方案中,下标n是1至100,诸如5至100,另选地5至90,另选地5至80,另选地5至70,另选地7至70,使得由下标q指示的直链硅氧烷部分 Y^1 的区段包括那些范围中的一者中的多个[D]甲硅烷氧基单元。

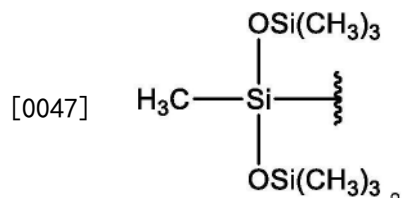
[0042] 下标o是2至6,使得由下标o指示的区段是 C_2-C_6 亚烷基基团,诸如亚乙基、亚丙基、亚丁基、亚戊基或亚己基基团。同样,下标r是0至9,并且当 $r \geq 1$ 时,由下标r指示的区段是 C_1-C_9 亚烷基基团,诸如上文关于下标0所描述的那些中的任一者,或亚庚基、亚辛基或亚壬基。

[0043] 下标s和t表示直链硅氧烷部分 Y^1 的末端硅原子的取代。一般来讲,下标s和t中的至少一者 >0 (即, $s+t > 0$)。例如,在某些实施方案中,下标s是1并且下标t是0。在其他实施方案中,下标s是0并且下标t是2。在特定实施方案中,上述直链硅氧烷部分 Y^1 的通式服从如下条件:当下标s是1时,下标t是0,并且当下标s是0时,下标t是2。

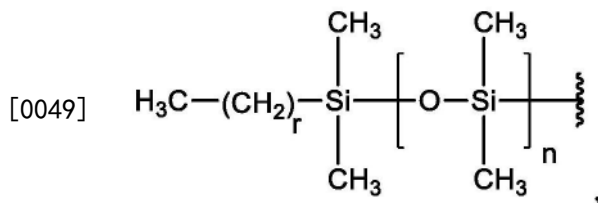
[0044] 在一些实施方案中,下标q是0,并且下标t是2,使得 Y^1 以下通式的MD' M硅氧烷



[0046] 其中每个 R^4 、下标r和下标s如上文所定义。本领域技术人员将认识到,在此类实施方案中,在前述通式内的不同选择将实现直链硅氧烷部分 Y^1 的相同特定结构。特别地,当下标r是0时,直链硅氧烷部分 Y^1 是式 $-\text{Si}(\text{OSi}(R^4)_3)_2(R^4)$ 的MD' M硅氧烷,与选择下标s为0或1无关。例如,在某些实施方案中,下标q是0,下标r是0,下标t是2,并且每个 R^4 是甲基,使得 Y^1 是具有下式的MD' M硅氧烷:

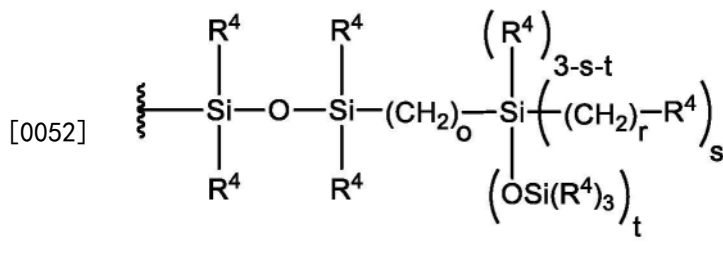


[0048] 在特定实施方案中,下标p是0,下标q是1,下标s是1,下标t是0,并且每个 R^4 是甲基,使得 Y^1 具有下式:

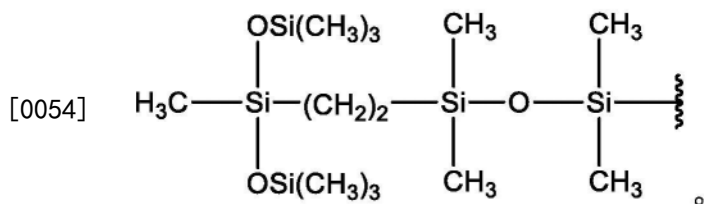


[0050] 其中下标n和r如上文所定义和描述。在一些此类实施方案中，下标r是4或6。在这些或其他此类实施方案中，下标n \geq 1，诸如5至70。

[0051] 在某些实施方案中，下标q是1，下标p是1，并且下标n是1，使得Y¹具有下式：



[0053] 其中每个R⁴和下标o、r、s和t如上文所定义。例如，在某些此类实施方案中，下标o是2，下标s是0，下标t是2，并且每个R⁴是甲基。在其他此类实施方案中，下标o是2，下标s是1，下标r是0，下标t是2，并且每个R⁴是甲基。在前述实施方案中的两个实施方案中，Y¹具有下式：



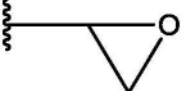
[0055] 进一步关于式(I)，如上文所介绍的，每个D¹是独立地选择的二价连接基团。适用于D¹的二价连接基团没有特别限制。通常，二价连接基团D¹选自二价烃基团。此类烃基团的示例包括上述烃基和烃基团的二价形式，诸如以上关于R所述的那些中的任一者。因此，应当理解，二价连接基团D¹的合适烃基团可以是取代或未取代的，并且是直链的、支链的和/或环状的。

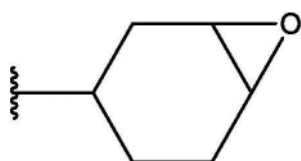
[0056] 在一些实施方案中，二价连接基团D¹包括、另选地是直链或支链烃部分，诸如取代或未取代的烷基基团、亚烷基基团等。例如，在某些实施方案中，二价连接基团D¹包括、另选地是C₁-C₁₈烃部分，诸如具有式(CH₂)_d-的线性烃部分，其中下标d是1至18。在一些此类实施方案中，下标d为1至16，诸如1至12、另选地1至10、另选地1至8、另选地1至6、另选地2至6、另选地2至4。在特定实施方案中，下标d是3，使得二价连接基团D¹包含、另选地是亚丙基(即，具有3个碳原子的链)。如本领域技术人员将理解，下标d表示的每个单元是亚甲基单元，使得直链烃部分可被定义或以其他方式称为亚烷基基团。还应理解，每个亚甲基基团可独立地为未取代和非支链的，或取代的(例如，氢原子被非氢原子或基团替换)和/或支链的(例如，氢原子被烷基基团替换)。在某些实施方案中，二价连接基团D¹包含或为未取代的亚烷基基团。

[0057] 在一些实施方案中，二价连接基团D¹包括、另选地是取代的烃部分，诸如取代的亚烷基基团。在此类实施方案中，二价连接基团D¹可包含具有至少2个碳原子和至少一个杂原

子(例如, O、N、S等)的碳主链,使得该主链包含醚部分、胺部分等。例如,在特定实施方案中,二价连接基团 D^1 包括、另选地是氨基取代的烃基团(即,包括氮取代的碳链/主链的烃)。例如,在一些此类实施方案中,二价连接基团 D^1 是氨基取代的烃,该氨基取代的烃具有式 $-D^3-N(R^4)-D^3-$,其中每个 D^3 是独立地选择的二价烃基团,并且 R^4 如上文所定义(即,烃基基团,诸如烷基(例如甲基、乙基等)。在某些实施方案中, R^4 在前述式的氨基取代的烃中为甲基。每个 D^3 通常包含独立地选择的亚烷基基团,诸如上文关于二价连接基团 D^1 所描述的任何亚烷基基团。例如,在一些实施方案中,每个 D^3 独立地选自具有1至8个碳原子,诸如2至8个,另选地2至6个,另选地2至4个碳原子的亚烷基基团。在某些实施方案中,每个 D^3 是亚丙基(即 $-(CH_2)_3-$)。然而,应当理解,一个或两个 D^3 可以是或包含另一个二价连接基团(即,除上述亚烷基基团以外)。此外,每个 D^3 可以是取代或未取代的、直链的或支链的,以及它们的各种组合。

[0058] 继续关于式(I),如上文所介绍的, X^1 表示环氧化物官能部分,即包含环氧基团的部分。对环氧化物基团没有特别限制,并且可以是包含环氧化物的任何基团(例如,二碳三原子环醚)。例如, X^1 可包含或是环状环氧化物或直链环氧化物。如本领域技术人员所理解的,环氧化物(例如环氧化物基团)通常根据两个环氧化物碳组成的碳骨架(例如衍生自烯烃的环氧化的环氧烷烃)来描述。例如,直链环氧化物通常包含直链烃,该直链烃包含键合到相同氧原子上的两个相邻碳原子。类似地,环状环氧化物通常包含环状烃,该环状烃包含键合到相同氧原子上的两个相邻碳原子,其中至少一个但通常两个相邻碳原子位于环状结构的环中(即,为环氧化物环和烃环的一部分)。环氧化物可为末端环氧化物或内部环氧化物。 X^1 的合适环氧化物的具体示例包括环氧烷基基团(例如环氧乙基基团、环氧丙基基团(即,环氧乙烷基甲基基团)、环氧乙烷基丁基基团、环氧己基基团、环氧乙烷基辛基基团等)、环氧环烷基基团(例如环氧环戊基基团、环氧环己基基团等)、缩水甘油基烷基基团(例如3-缩水甘油基氧基丙基基团、4-缩水甘油基氧基丁基基团等)等。本领域技术人员将理解,此类环氧化物基团可以是取代或未取代的。

[0059] 在某些实施方案中, X^1 包括、另选地是被式  的环氧乙基基团或式

 的环氧环己基基团取代的烃基基团。在特定实施方案中, X^1 是式

 的环氧丙基基团。

[0060] 进一步关于式(I),如上文所介绍的,每个 R^1 独立地选自H和 CH_3 。换句话说, R^1 在由下标a指示的每个部分中独立地是H或 CH_3 ,在由下标b指示的每个部分中独立地是H或 CH_3 ,并且在由下标c指示的每个部分中独立地是H或 CH_3 。在某些实施方案中, R^1 在由下标a指示的每个部分中是 CH_3 。在这些或其他实施方案中, R^1 在由下标b指示的每个部分中是 CH_3 。在这些或其他实施方案中, R^1 在由下标c指示的每个部分中是 CH_3 。在某些实施方案中, R^1 在由下标a和b指示的每个部分中是 CH_3 ,并且 R^1 在由下标c指示的每个部分中是H。然而,应当理解,由下标

a、b和/或c指示的部分可包含不同 R^1 基团的混合物。例如,在某些实施方案中, R^1 在由下标c指示的主要部分中是H, R^1 在由下标c指示的其余部分中是 CH_3 。

[0061] 进一步关于式(I),如上文所介绍的, R^2 表示H或取代或未取代的烃基基团。通常, R^2 是取代或未取代的烃基基团。此类烃基基团的示例包括上文关于R描述的那些。

[0062] 在一些实施方案中, R^2 是具有1至20个碳原子的烃基基团。在某些此类实施方案中, R^2 包含、另选地是烷基基团。合适的烷基基团包括饱和烷基基团,其可以是直链、支链、环状(例如,单环或多环)或它们的组合。此类烷基基团的示例包括具有通式 $C_jH_{2j-2k+1}$ 的那些,其中下标j是1至20(即,存在于烷基基团中的碳原子的数量),下标k是独立环/环状圈的数量,并且由下标j指定的至少一个碳原子键合到上式(I)中显示键合到 R^2 的羧基氧上。此类烷基基团的直链和支链异构体的示例(即,其中烷基基团不含环基基团,使得下标k=0)包括具有通式 C_jH_{2j+1} 的那些,其中下标j如上文所定义并且由下标j指定的至少一个碳原子键合到上式(I)中显示键合到 R^2 的羧基氧上。单环烷基基团的示例包括具有通式 C_jH_{2j-1} 的那些,其中下标j如上文所定义并且由下标j指定的至少一个碳原子键合到上式(I)中显示键合到 R^2 的羧基氧上。此类烷基基团的具体示例包括甲基基团、乙基基团、丙基基团、丁基基团、戊基基团、己基基团、庚基基团、辛基基团、壬基基团、癸基基团、十一烷基基团、十二烷基基团、十三烷基基团、十四烷基基团、十五烷基基团、十六烷基基团、十七烷基基团、十八烷基基团、十九烷基基团和二十烷基基团,包括它们的直链、支链和/或环状异构体。例如,戊基基团涵盖正戊基(即,线性异构体)和环戊基(即,环状异构体),以及支链异构体,诸如异戊基(即,3-甲基丁基)、新戊基(即,2,2-二甲基丙基)、叔戊基(即,2-甲基丁-2-基)、仲戊基(即,戊-2-基)、仲异戊基(即,3-甲基丁-2-基)等)、3-戊基(即,戊-3-基)和活性戊基(即,2-甲基丁基)。

[0063] 在一些实施方案中,每个 R^2 独立地选自具有1至12个碳原子,诸如1至8个,另选地2至8个,另选地2至6个碳原子的烷基基团。在此类实施方案中,每个 R^2 通常选自甲基基团、乙基基团、丙基基团(例如正丙基基团和异丙基基团)、丁基基团(例如,正丁基基团、仲丁基基团、异丁基基团和叔丁基基团)、戊基基团(例如上文所描述的那些)、己基基团、庚基基团等,以及它们的衍生物和/或改性物。此类烷基基团的衍生物和/或改性物的示例包括它们的取代形式。例如, R^2 可包括、另选地可以是羟乙基基团,其将被理解为上述乙基的衍生物和/或改性物。同样, R^2 可包括、另选地可以是乙酰乙酸乙基基团,其也将被理解为上述乙基基团的衍生物和/或改性物(例如作为乙酰乙酸基取代的乙基基团)以及上述其他烃基基团的衍生物和/或改性物(例如,被酯和酮取代的己基基团等)。

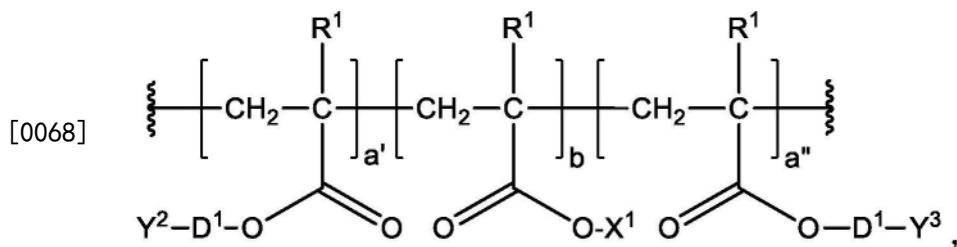
[0064] 在某些实施方案中,每个 R^2 独立地选自乙基基团、正丁基基团、异丁基基团、异冰片基基团、环己基基团、新戊基基团、2-乙基己基基团、羟乙基基团和乙酰乙酸乙基基团。在特定实施方案中,至少一个 R^2 是丁基基团(例如,正丁基)。

[0065] 下标a、b和c表示上文式(I)中所示的单体单元的数量,其中有机硅-丙烯酸酯聚合物包含由下标a指示的部分中的至少1个部分(即,下标 $a \geq 1$),任选地由下标b指示的部分中的一个或多个部分(即,下标 $b \geq 0$),以及任选地由下标c指示的部分中的一个或多个部分(即,下标 $c \geq 0$)。有机硅-丙烯酸酯聚合物包含至少两个单体单元,使得 $a+b+c \geq 2$ 。换句话说,一般来讲,下标a是至少1,连续地大于1,下标b是0、1或大于1,并且下标c是0、1或大于1。在某些实施方案中,下标a是值1至100,诸如1至80,另选地1至70、另选地1至60、另选地1至

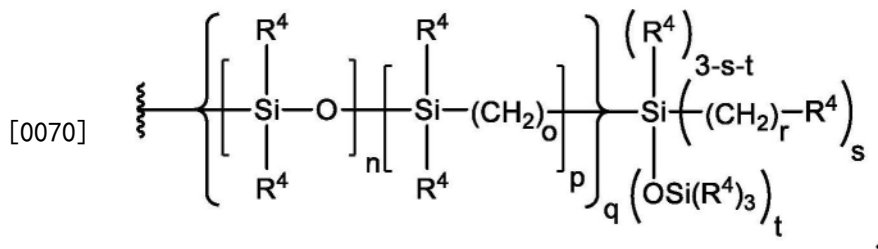
50、另选地1至40、另选地1至30、另选地1至25、另选地5至25。在这些或其他实施方案中,下标b是值1至100,诸如1至80,另选地1至70、另选地1至60、另选地1至50、另选地1至40、另选地1至30、另选地1至20、另选地1至10。在其他实施方案中,下标b是0。在特定实施方案中,下标c是0。在其他实施方案中,下标c \geq 1。例如,在一些此类实施方案中,下标c是值1至100,诸如1至80,另选地1至70、另选地1至60、另选地1至50、另选地1至40、另选地1至30、另选地1至20、另选地1至15。

[0066] 在一些实施方案中,有机硅-丙烯酸酯聚合物的聚合度(DP)或数均聚合度(X_n)是2至100,诸如2至50,另选地5至50、另选地10至50、另选地1至40、另选地2至35、另选地5至30、另选地5至25。另选地5至20,另选地5至15。在具体实施方案中,下标b和c均是0,使得有机硅-丙烯酸酯聚合物是均聚物。在其他实施方案中,下标b是0并且下标c \geq 1,使得有机硅-丙烯酸酯聚合物是共聚物。由c指示的每个单元可基于 R^2 独立地选择,并且考虑到由下标c指示的不同部分,该共聚物可以是三元共聚物。另选地,下标a、b和c都可 \geq 1。如本领域所理解的,DP基于有机硅-丙烯酸酯聚合物中单体单元的数量,并且 X_n 是有机硅-丙烯酸酯聚合物的物质聚合度的加权平均值,由物质的摩尔份数(或分子数)进行加权。测量DP和 X_n 的方法在本领域中是已知的。

[0067] 应当理解,由下标a、b和c指示的部分是独立地选择的。因此,例如,当下标a至少是2时,有机硅-丙烯酸酯聚合物可包含由下标a指示的多于一个部分(即,通过对 R^1 、 D^1 和/或 Y^1 的不同选择而彼此不同)。同样,当下标b至少是2时,有机硅-丙烯酸酯聚合物可包含由下标b指示的多于一个部分(即,通过对 R^1 和/或 X^1 的不同选择而彼此不同)类似地,当下标c至少是2时,有机硅-丙烯酸酯聚合物可包含由下标c指示的多于一个部分(即,通过对 R^1 和/或 R^2 的不同选择而彼此不同)例如,在某些实施方案中,下标c是0,并且有机硅-丙烯酸酯聚合物包含由下标a指示的多于一个部分,这些部分通过对 Y^1 的不同选择而彼此不同,使得上述式(I)可被重新写入以下通式单元式中:



[0069] 其中 Y^2 和 Y^3 是对上述硅氧烷部分 Y^1 的不同选择,下标 $a' \geq 1$,下标 $a'' \geq 1$, $a' + a'' = a$ (即下标 a' 和 a'' 的总和等于上述式(I)的下标a),并且每个 R^1 、 D^1 、 X^1 和下标b如上文所定义和描述。在一些此类实施方案中,例如,每个 Y^2 独立地是具有通式 $-\text{Si}(\text{R}^3)_3$ 的支链硅氧烷部分,并且每个 Y^3 独立地是具有以下通式的直链硅氧烷部分:



[0071] 其中每个变量如上文关于硅氧烷部分 Y^1 的相同特定部分所述。本领域技术人员将

理解,在本文描述和示例的界限内,有机硅-丙烯酸酯聚合物(即,关于由下标a、b和c指示的部分)内的其他组合和变化同样是可能的。

[0072] 在某些实施方案中,有机硅-丙烯酸酯聚合物的重均分子量(Mw)大于0Da至50,000Da。例如,有机硅-丙烯酸酯聚合物的Mw可以是100Da至40,000Da、另选地100Da至30,000Da、另选地100Da至20,000Da、另选地100Da至10,000Da、另选地500Da至5,000Da。在具体实施方案中,有机硅-丙烯酸酯聚合物的数均分子量(Mn)是500至5,000、另选地1,000至3,000、另选地1,500至2,500。在这些或其他实施方案中,有机硅-丙烯酸酯聚合物的质量分散度是1.1至10、另选地1.5至5、另选地1.5至4、另选地1.5至3、另选地1.5至2、另选地1.5至1.65。在这些或其他实施方案中,有机硅-丙烯酸酯聚合物的玻璃化转变温度(Tg)是-20°C至-70°C、另选地-20°C至-60°C、另选地-30°C至-70°C、另选地-30°C至-60°C。有机硅-丙烯酸酯聚合物的分子量和质量分散度可通过本领域已知的技术容易地确定,诸如经由凝胶渗透色谱法(GPC)对照聚苯乙烯标准(例如使用尺寸排阻色谱法(GPC/SEC))。玻璃化转变温度(Tg)可通过差示扫描量热法(DSC)测量。

[0073] 在某些实施方案中,该液体组合物还包含载体媒介物。当利用时,载体媒介物是非水性的。该载体媒介物通常会溶解有机硅-丙烯酸酯共聚物,并且在此类实施方案中是溶剂。在一些实施方案中,载体媒介物包含有机溶剂,另选地为有机溶剂。有机溶剂的示例包括:芳族烃,诸如苯、甲苯、二甲苯、均三甲苯等;脂族烃,诸如庚烷、己烷、辛烷等;二醇醚,诸如丙二醇甲醚、二丙二醇甲醚、丙二醇正丁醚、丙二醇正丙醚、乙二醇正丁醚等;卤代烃,诸如二氯甲烷、1,1,1-三氯乙烷和氯仿;酮,诸如丙酮、甲基乙基酮或甲基异丁基酮;乙酸盐,诸如乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙二醇单乙醚乙酸酯和丙二醇甲基醚乙酸酯;醇,诸如甲醇、乙醇、异丙醇、丁醇和正丙醇;和其他有机化合物,这些有机化合物在典型的反应温度下作为液体/流体存在,诸如二甲基亚砷、二甲基甲酰胺、乙腈、四氢呋喃、白节油、溶剂油、石脑油、n-甲基吡咯烷酮;等,以及它们的衍生物、改性物和组合。

[0074] 无论是否存在载体媒介物,该液体组合物都是液体。例如,可控制有机硅-丙烯酸酯聚合物的粘度,使得有机硅-丙烯酸酯聚合物在不存在任何载体媒介物的情况下是液体。在某些实施方案中,液体有机硅组合物基本上由有机硅-丙烯酸酯聚合物和任选的载体媒介物组成、另选地由有机硅-丙烯酸酯聚合物和任选的载体媒介物组成。

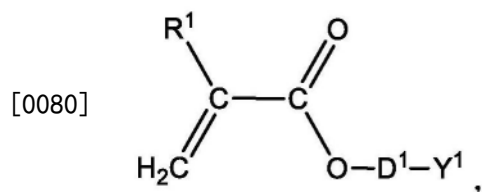
[0075] 基于该液体组合物的总重量,该液体组合物具有0重量%至25重量%的挥发性有机化合物(VOC)含量。VOC是本领域已知的,并且通常归因于有机溶剂的存在。出于本公开的目的,VOC不是基于VOC的任何监管定义,例如由任何政府机构定义的,而是基于VOC,而不考虑环境影响。在各种实施方案中,VOC是有机溶剂。在这些或其他实施方案中,VOC是具有蒸气压的有机化合物,使得VOC可在室温(25°C)或升高(例如,大于25°C至200°C)的温度下挥发(即,蒸发或升华)。

[0076] 在某些实施方案中,该液体组合物不含VOC。在其他实施方案中,基于该液体组合物的总重量,该液体组合物具有大于0重量%至25重量%、另选地大于0重量%至20重量%、另选地大于0重量%至15重量%、另选地大于0重量%至10重量%、另选地大于0重量%至5重量%的VOC含量。相比之下,常规的有机硅-丙烯酸酯聚合物或共聚物具有显著的VOC含量,因为需要高重量百分比的有机溶剂来溶解高分子量并且通常是固体有机硅-丙烯酸酯聚合物。相比之下,本发明的液体组合物是具有低VOC含量的液体,另选地不含VOC含量。

[0077] 本发明还公开了制备该液体组合物的方法。该方法包括将有机硅-丙烯酸酯聚合物和任选的载体媒介物组合。在某些实施方案中,该方法进一步包括制备有机硅-丙烯酸酯聚合物。制备有机硅-丙烯酸酯聚合物的方法包括使(A)丙烯酰氧基官能有机硅组分、任选的(B)环氧官能丙烯酸酯组分和任选的(C)丙烯酸酯组分反应,得到有机硅-丙烯酸酯聚合物。

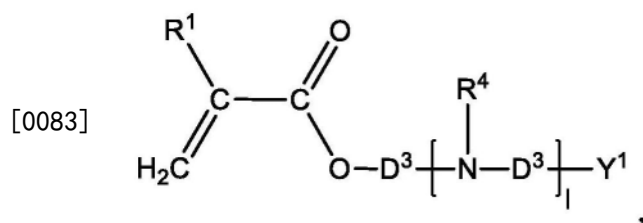
[0078] 根据本文的描述,本领域技术人员将理解,组分(A)、(B)和(C)中的每一者包含形成上述有机硅-丙烯酸酯聚合物的式(I)表示的单元的单体(例如经由聚合/反应)。因此,以上关于有机硅-丙烯酸酯聚合物的特定官能团和变量(例如 R^1 、 D^1 和 Y^1 、 X^1 、 R^2)同样适用于制备方法中使用的特定单体,这些单体将在下文依次进行描述。

[0079] 丙烯酰氧基官能有机硅组分(A)包含具有以下通式的丙烯酰氧基官能有机硅单体:

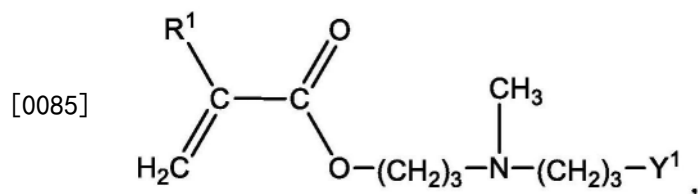


[0081] 其中 R^1 、 D^1 和 Y^1 如上文所定义和描述。更具体地说,根据本文的描述,本领域技术人员将理解,组分(A)的丙烯酰氧基官能有机硅单体形成了上文所述的有机硅-丙烯酸酯聚合物的式(I)中由下标a指示的部分。因此,以上关于有机硅-丙烯酸酯聚合物的 R^1 、 D^1 和 Y^1 的描述同样适用于丙烯酰氧基官能有机硅单体。

[0082] 例如,在某些实施方案中, D^1 包含任选地被烷基氨基取代的直链亚烷基基团,并且 Y^1 包含支链硅氧烷部分。在此类实施方案中,丙烯酰氧基官能有机硅单体可具有以下通式:

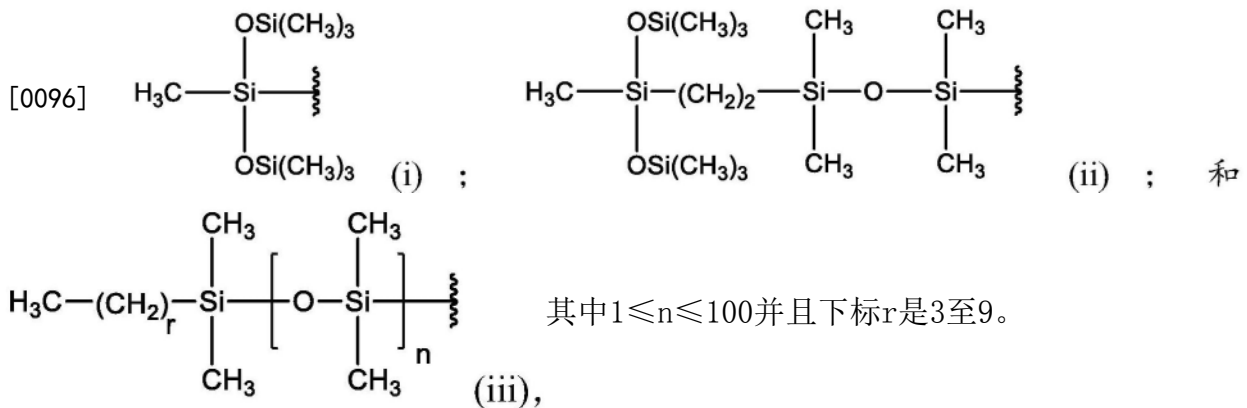


[0084] 其中每个 D^3 是具有2至6个碳原子的独立地选择的线性亚烷基基团, R^4 是烷基基团(例如甲基、乙基等),下标1是0或1,并且 R^1 和 Y^1 如上所定义和描述。在一些此类实施方案中,下标1是1,每个 D^3 是丙烯基团,并且 R^4 是甲基,使得丙烯酰氧基官能有机硅单体具有以下通式:



[0086] 其中 R^1 和 Y^1 如上文所定义和描述。在其他此类实施方案中,下标1是0,并且 D^3 是丙烯基团,使得丙烯酰氧基官能有机硅单体具有以下通式:

(iii):



[0097] 关于丙烯酰氧基官能有机硅单体的前述化学式, R^1 是 H 或 CH_3 。在某些实施方案中, R^1 是 H (即, 丙烯酰氧基官能有机硅单体包含丙烯酰氧基基团)。在其他实施方案中, R^1 是 CH_3 , 使得丙烯酰氧基官能有机硅组分 (A) 包含 (甲基) 丙烯酰氧基官能有机硅单体 (即, 丙烯酰氧基官能有机硅单体进一步被定义为 (甲基) 丙烯酰氧基官能的)。在这两种情况下, 如本领域技术人员将理解的, 术语丙烯酰氧基官能的可用于表示包括未取代的丙烯酰氧基官能团 (例如, 其中 R^1 是 H) 以及甲基取代的丙烯酰氧基官能团 (例如, 其中 R^1 是 CH_3) 的种类, 正如术语“丙烯酸酯”通常理解为包括丙烯酸酯、(甲基) 丙烯酸酯等。

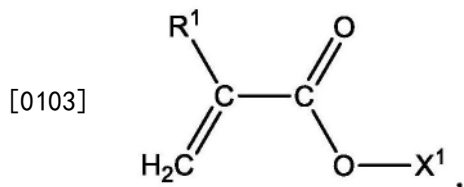
[0098] 丙烯酰氧基官能有机硅单体可以任何量用于组分 (A) 中, 这将由本领域技术人员选择, 例如取决于选择用于反应的特定组分、采用的反应参数、反应规模 (例如待反应的丙烯酰氧基官能有机硅单体和/或待制备的有机硅-丙烯酸酯聚合物的总量) 等。

[0099] 丙烯酰氧基官能有机硅单体可制备或以其他方式获得, 即作为制备的化合物。制备丙烯酰氧基官能有机硅单体的方法是本领域已知的, 其中此类化合物和合适的起始材料可从各供应商商购获得。当作为该方法的一部分时, 制备丙烯酰氧基官能有机硅单体可在将其与丙烯酰氧基官能有机硅组分 (A) 的任何其他组分组合之前或在存在下进行。

[0100] 同样, 丙烯酰氧基官能有机硅单体可以任何形式用于组分 (A) 中, 诸如纯形式 (即, 不存在溶剂、载体媒介物、稀释剂等), 或设置在载体媒介物 (诸如溶剂或分散剂) 中。例如, 丙烯酰氧基官能有机硅组分 (A) 可包括载体媒介物, 诸如本文所述的那些载体媒介物中的一者。应当理解, 在与丙烯酰氧基官能有机硅组分 (A) 的任一者或多者其他组分组合之前、期间或之后, 可将丙烯酰氧基官能有机硅单体与载体媒介物 (如果利用的话) 组合。在一些实施方案中, 丙烯酰氧基官能有机硅组分 (A) 不含、另选地基本上不含载体媒介物。例如, 在某些实施方案中, 该方法可包括汽提丙烯酰氧基官能有机硅单体的挥发物和/或溶剂, 或者从溶剂、挥发物等中蒸馏丙烯酰氧基官能有机硅单体以制备丙烯酰氧基官能有机硅组分 (A)。

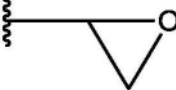
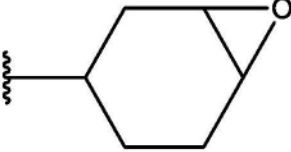
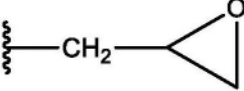
[0101] 丙烯酰氧基官能有机硅组分 (A) 可仅包含一种类型的丙烯酰氧基官能有机硅单体, 或者另选地可包含多于一种类型的丙烯酰氧基官能有机硅单体, 诸如两种、三种或更多种丙烯酰氧基官能有机硅单体, 它们在如上文所定义和描述的变量 R^1 、 D^1 和 Y^1 中的至少一个方面彼此不同。

[0102] 任选的环氧官能丙烯酸酯组分 (B) 包括具有以下通式的环氧乙烷基官能丙烯酰氧基单体 (即, 环氧乙烷基丙烯酸酯单体):



[0104] 其中 R^1 和 X^1 如上文所定义和描述。更具体地说,根据本文的描述,本领域技术人员将理解,组分(B)的环氧乙烷基官能丙烯酸酯氧基单体形成了上文所述的有机硅-丙烯酸酯聚合物的式(I)中由下标b指示的部分。因此,以上关于有机硅-丙烯酸酯聚合物的 R^1 和 X^1 的描述同样适用于组分(B)的环氧乙烷基官能丙烯酸酯氧基单体。

[0105] 例如,在某些实施方案中, X^1 包括环氧烷基基团(例如环氧乙基基团、环氧丙基基团(即环氧乙烷基甲基基团)、环氧乙烷基丁基基团、环氧己基基团、环氧乙烷基辛基基团等)或环氧环烷基基团(例如环氧环戊基基团、环氧环己基基团等)。例如,在一些实施方案

中, X^1 包括、另选地是被式的环氧乙基基团或式的环氧环己基基团取代的烃基基团。在特定实施方案中, X^1 是式的环氧丙基基团。

[0106] 关于环氧乙烷基官能丙烯酸酯氧基单体的前述式, R^1 是H或 CH_3 。在某些实施方案中, R^1 是H(即,环氧乙烷基官能丙烯酸酯氧基单体包含丙烯酸酯氧基基团)。在其他实施方案中, R^1 是 CH_3 ,使得环氧官能丙烯酸酯组分(B)包含环氧乙烷基官能(甲基)丙烯酸酯氧基单体。

[0107] 鉴于本文的描述,本领域技术人员将理解,用于或作为组分(B)的合适环氧乙烷基官能丙烯酸酯氧基单体的示例包括丙烯酸缩水甘油酯、环氧环己基丙烯酸酯等。例如,在某些实施方案中,环氧官能丙烯酸酯组分(B)包括丙烯酸缩水甘油酯、(甲基)丙烯酸缩水甘油酯、丙烯酸缩水氧基甘油丁酯、(3,4-环氧环己基)丙烯酸甲酯、(3,4-环氧环己基)(甲基)丙烯酸甲酯、(3,4-环氧环己基)丙烯酸乙酯、(3,4-环氧环己基)丙烯酸乙酯或它们的组合。

[0108] 当利用组分(B)时,环氧乙烷基官能丙烯酸酯氧基单体可以任何量用于组分(B)中,这将由本领域技术人员选择,例如取决于选择用于反应的特定组分、采用的反应参数、反应规模(例如待反应的环氧乙烷基官能丙烯酸酯氧基单体和/或待制备的有机硅-丙烯酸酯聚合物的总量)等。

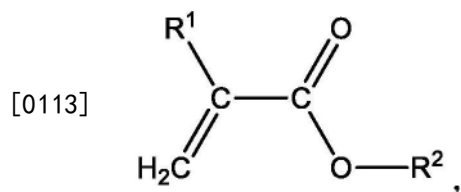
[0109] 环氧乙烷基官能丙烯酸酯氧基单体可制备或以其他方式获得,即作为制备的化合物。制备环氧乙烷基官能丙烯酸酯氧基单体的方法是本领域已知的,其中此类化合物和合适的起始材料可从各供应商商购获得。当作为该方法的一部分时,制备环氧乙烷基官能丙烯酸酯氧基单体可在将其与环氧官能丙烯酸酯组分(B)的任何其他组分组合之前或在存在下进行。

[0110] 同样,环氧乙烷基官能丙烯酸酯氧基单体(如果有的话)可以任何形式用于组分(B)中,诸如纯形式(即,不存在溶剂、载体媒介物、稀释剂等),或设置在载体媒介物(诸如溶剂或分散剂)中。例如,环氧官能丙烯酸酯组分(B)可包括载体媒介物,诸如本文所述的那些载

体媒介物中的一者。应当理解,在与环氧官能丙烯酸酯组分(B)的任一者或多者其他组分组合之前、期间或之后,可将环氧乙烷基官能丙烯酰氧基单体与载体媒介物(如果利用的话)组合。在一些实施方案中,环氧官能丙烯酸酯组分(B)不含、另选地基本上不含载体媒介物。例如,在某些实施方案中,该方法可包括汽提环氧乙烷基官能丙烯酰氧基单体的挥发物和/或溶剂,或者从溶剂、挥发物等中蒸馏环氧乙烷基官能丙烯酰氧基单体,以制备环氧官能丙烯酸酯组分(B)(例如,当该方法包括制备环氧乙烷基官能丙烯酰氧基单体时)。

[0111] 环氧官能丙烯酸酯组分(B)(如果利用的话)可仅包含一种类型的环氧乙烷基官能丙烯酰氧基单体,或者另选地可包含多于一种类型的环氧乙烷基官能丙烯酰氧基单体,诸如两种、三种或更多种环氧乙烷基官能丙烯酰氧基单体,它们在如上文所定义和描述的变量 R^1 和 X^1 中的至少一个方面彼此不同。

[0112] 丙烯酸酯组分(C)是任选的并且包含具有以下通式的丙烯酸酯单体:



[0114] 其中 R^1 和 R^2 如上文所定义和描述。更具体地说,根据本文的描述,本领域技术人员将理解,组分(C)的丙烯酸酯单体形成了上文所述的有机硅-丙烯酸酯聚合物的式(I)中由下标c指示的部分。因此,以上关于有机硅-丙烯酸酯聚合物的 R^1 和 R^2 的描述同样适用于组分(C)的丙烯酸酯单体。

[0115] 如上文所介绍的, R^1 是H或 CH_3 ,并且 R^2 是H或烃基基团,并且通常是烃基基团。因此,丙烯酸酯单体通常选自取代和未取代的丙烯酸、取代和未取代的丙烯酸酯,诸如丙烯酸酯(即“丙烯酸酯”)和(甲基)丙烯酸酯(即“(甲基)丙烯酸酯”或“甲基丙烯酸酯”)丙烯酸酯,它们也可分别称为丙烯酰氧基或(甲基)丙烯酰氧基官能烃化合物,并且可以是单官能的或多官能的(例如就其上的丙烯酰氧基基团的数量而言)。

[0116] 适合用作组分(C)的丙烯酸酯单体的具体单官能丙烯酸酯的示例包括(烷基)丙烯酸化合物,诸如丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸苯氧基乙酯、(甲基)丙烯酸苯氧基-2-甲基乙酯、(甲基)丙烯酸苯氧基乙氧基乙酯、(甲基)丙烯酸3-苯氧基-2-羟丙酯、(甲基)丙烯酸2-苯基苯氧基乙酯、(甲基)丙烯酸4-苯基苯氧基乙酯、(甲基)丙烯酸3-(2-苯基苯基)-2-羟丙酯、聚氧乙烯改性的对枯基苯酚(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸2-溴苯氧基乙酯、(甲基)丙烯酸2,4-二溴苯氧基乙酯、(甲基)丙烯酸2,4,6-三溴苯氧基乙酯、聚氧乙烯改性的苯氧基(甲基)丙烯酸酯、聚氧丙烯改性的苯氧基(甲基)丙烯酸酯、聚氧乙烯壬基苯基醚(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸异冰片酯、(甲基)丙烯酸1-金刚烷基酯、(甲基)丙烯酸2-甲基-2-金刚烷基酯、(甲基)丙烯酸2-乙基-2-金刚烷基酯、(甲基)丙烯酸冰片酯、(甲基)丙烯酸三环癸酯、(甲基)丙烯酸二环戊烷酯、(甲基)丙烯酸二环戊烯酯、(甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸4-丁基环己酯、丙烯酰吗啉、(甲基)丙烯酸2-羟乙酯、(甲基)丙烯酸2-羟丙酯、(甲基)丙烯酸2-羟丁酯、(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丙酯、(甲基)丙烯酸异丙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸戊酯、(甲基)丙烯酸异丁酯、(甲基)丙烯酸叔丁酯、(甲基)丙烯酸戊酯、(甲基)丙烯酸异戊酯、(甲基)丙烯酸己酯、(甲基)丙烯酸庚酯、(甲基)丙烯酸辛酯、(甲基)丙烯酸异辛酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸壬酯、(甲基)

丙烯酸癸酯、(甲基)丙烯酸异癸酯、(甲基)丙烯酸十一烷基酯、(甲基)丙烯酸十二烷基酯、(甲基)丙烯酸月桂酯、(甲基)丙烯酸硬脂基酯、(甲基)丙烯酸异硬脂基酯、(甲基)丙烯酸苄酯、(甲基)丙烯酸1-萘甲酯、(甲基)丙烯酸2-萘甲酯、(甲基)丙烯酸四氢糠酯、(甲基)丙烯酸丁氧基乙酯、乙氧基二乙二醇(甲基)丙烯酸酯、聚(乙二醇)单(甲基)丙烯酸酯、聚(丙二醇)单(甲基)丙烯酸酯、甲氧基乙二醇(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸乙氧基乙酯、甲氧基聚(乙二醇)(甲基)丙烯酸酯、甲氧基聚(丙二醇)(甲基)丙烯酸酯等,以及它们的衍生物。

[0117] 具体的多官能丙烯酸单体的示例包括具有两个或更多个丙烯酰基团或甲基丙烯酰基团的(烷基)丙烯酸化合物,诸如三羟甲基丙烷二(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、聚氧乙烯改性的三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、聚氧丙烯改性的三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、聚氧乙烯/聚氧丙烯改性的三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、二甲基氧杂环丙烷二(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、四乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、苯基乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚(乙二醇)二(甲基)丙烯酸酯、聚(丙二醇)二(甲基)丙烯酸酯、二(甲基)丙烯酸1,4-丁二醇酯、二(甲基)丙烯酸1,6-己二醇酯、二(甲基)丙烯酸新戊二醇酯、1,9-壬二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,10-癸二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,3-金刚烷二甲醇二(甲基)丙烯酸酯、二(甲基)丙烯酸间苯二甲酯、二(甲基)丙烯酸对苯二甲酯、三(2-羟乙基)异氰脲酸酯三(甲基)丙烯酸酯、三(丙烯酰氧基)异氰脲酸酯、双(羟甲基)三环癸烷二(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯、聚氧乙烯改性的2,2-双(4-((甲基)丙烯酰氧基)苯基)丙烷、聚氧丙烯改性的2,2-双(4-((甲基)丙烯酰氧基)苯基)丙烷、聚氧乙烯/聚氧丙烯改性的2,2-双(4-((甲基)丙烯酰氧基)苯基)丙烷等,以及它们的衍生物。

[0118] 应当理解,上述示例性丙烯酸类单体仅为简明起见根据(甲基)丙烯酸酯物质进行描述,并且本领域中技术人员将容易理解,可等同地利用此类化合物的其他烷基和/或氢化物型式。例如,本领域中技术人员将理解,上文列出的单体“(甲基)丙烯酸2-乙基己酯”例示了(甲基)丙烯酸2-乙基己酯以及丙烯酸2-乙基己酯两者。同样,虽然在上文示例中一般将丙烯酸类单体描述为丙烯酸酯(即, α,β -不饱和酯),但应当理解,在这些描述中使用的术语“丙烯酸酯”可等同地指所例示的酯的酸、盐和/或共轭碱。例如,本领域中技术人员将理解,上面列出的单体“丙烯酸甲酯”例示了丙烯酸的甲酯以及丙烯酸、丙烯酸盐(例如丙烯酸钠)等。此外,也可利用上述丙烯酸类单体的多官能衍生物/变型。例如,上面列出的单体“(甲基)丙烯酸乙酯”例示了官能化衍生物,诸如取代的(甲基)丙烯酸乙酯和丙烯酸乙酯(例如,分别为(甲基)丙烯酸羟乙酯和丙烯酸羟乙酯)。

[0119] 在某些实施方案中,组分(C)的丙烯酸酯单体(如果利用的话)选自丙烯酸甲酯(MA)、丙烯酸乙酯(EA)、丙烯酸正丁酯(BA)、丙烯酸异丁酯、丙烯酸异冰片酯、丙烯酸环己酯、丙烯酸新戊酯、丙烯酸2-乙基己酯(2-EHA)、丙烯酸羟乙酯(HEA)、(甲基)丙烯酸甲酯(MMA)、(甲基)丙烯酸乙酯(EMA)、(甲基)丙烯酸正丁酯(BMA)、(甲基)丙烯酸异丁酯、(甲基)丙烯酸异冰片酯、(甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸新戊酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯(2-EHMA)、(甲基)丙烯酸羟乙酯(HEMA)和(甲基)丙烯酸乙酰乙酸基乙酯(AAEM)。

[0120] 丙烯酸酯单体(如果利用的话)可以任何量用于组分(C)中,这将由本领域技术人员选择,例如取决于选择用于反应的特定组分、采用的反应参数、反应规模(例如待反应的

丙烯酸酯单体和/或待制备的有机硅-丙烯酸酯聚合物的总量)等。

[0121] 丙烯酸酯单体可制备或以其他方式获得,即作为制备的化合物。制备丙烯酸酯单体的方法是本领域已知的,其中此类化合物和合适的起始材料可从各供应商商购获得。当作为该方法的一部分时,制备丙烯酸酯单体可在将其与丙烯酸酯组分(C)的任何其他组分组合之前或在存在下进行。一般来讲,制备丙烯酸酯官能化合物的方法利用至少一种具有丙烯酰氧基或烷基丙烯酰氧基的丙烯酸类单体(即,丙烯酸酯、丙烯酸烷基酯、丙烯酸、烷基丙烯酸等,以及它们的衍生物和/或组合)。此类丙烯酸类单体可为单官能或多官能丙烯酸类单体。

[0122] 同样,当利用时,丙烯酸酯单体可以任何形式用于组分(C)中,诸如纯形式(即,不存在溶剂、载体媒介物、稀释剂等),或设置在载体媒介物(诸如溶剂或分散剂)中。例如,丙烯酸酯组分(C)可包括载体媒介物,诸如本文所述的那些载体媒介物中的一者。应当理解,在与丙烯酸酯组分(C)的任一者或多者其他组分组合之前、期间或之后,可将丙烯酸酯单体与载体媒介物(如果利用的话)组合。在一些实施方案中,丙烯酸酯组分(C)不含、另选地基本上不含载体媒介物。例如,在某些实施方案中,该方法可包括汽提丙烯酸酯单体的挥发物和/或溶剂,或者从溶剂、挥发物等中蒸馏丙烯酸酯单体,以制备丙烯酸酯组分(C)(例如,当该方法包括制备丙烯酸酯单体时)。

[0123] 丙烯酸酯组分(C)(如果利用的话)可仅包含一种类型的丙烯酸酯单体,或者另选地可包含多于一种类型的丙烯酸酯单体,诸如两种、三种或更多种丙烯酰氧基官能有机硅单体,它们在如上文所定义和描述的变量 R^1 和 R^2 中的至少一个方面彼此不同。

[0124] 此外,丙烯酸酯组分(C)(如果利用的话)可包含另外的单体或共反应物,即,除了上述的丙烯酸酯单体之外,另外的单体/共反应物没有特别的限制,并且可选自羧酸单体,诸如丙烯酸(AA)、(甲基)丙烯酸(MAA)以及它们的衍生物(例如上述丙烯酸酯中的任一者的酸)、衣康酸以及它们的盐;丙烯酰胺单体,诸如上述丙烯酸酯中的任一者的酰胺衍生物/形式(例如异癸基丙烯酰胺、双丙酮(甲基)丙烯酰胺、异丁氧基甲基(甲基)丙烯酰胺、N,N-二甲基(甲基)丙烯酰胺、叔辛基(甲基)丙烯酰胺、(甲基)丙烯酸二甲氨基乙酯、(甲基)丙烯酸二乙氨基乙酯、7-氨基-3,7-二甲基辛基(甲基)丙烯酸酯、N,N-二乙基(甲基)丙烯酰胺、N,N-二甲基氨基丙基(甲基)丙烯酰胺等);磺酸单体,诸如苯乙烯磺酸钠、丙烯酰胺-甲基-丙烷磺酸盐和它们的盐;磷酸单体,诸如甲基丙烯酸磷乙酯及其盐;其他单体,诸如苯乙烯、丙烯腈和共聚多烯键式不饱和单体基团(例如(甲基)丙烯酸烯丙酯、邻苯二甲酸二烯丙酯、1,4-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,2-乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、二乙烯基苯等);等,以及它们的衍生物、改性物和组合。将此类单体基团不均匀地并入到有机硅-丙烯酸酯聚合物中以形成多相颗粒,例如具有核-壳、半球面或闭塞形态,也可能是有利的。

[0125] 应当理解,关于制备有机硅-丙烯酸酯聚合物的任选组分的描述基于组分(B)和(C)是任选的,并且因此对组分(A)、(B)和(C)的任何提及不应被解释为需要组分(B)和(C),而是用于制备有机硅-丙烯酸酯共聚物的集合组分,包括任选的组分。

[0126] 在某些实施方案中,丙烯酰氧基官能有机硅组分(A)、任选的环氧官能丙烯酸酯组分(B)和任选的丙烯酸酯组分(C)在自由基引发剂(即“引发剂(D)”)的存在下反应,以制备有机硅-丙烯酸酯聚合物。

[0127] 本领域技术人员基于所选择的特定组分(A)和任选的(B)和任选的(C)、反应中存在的任何载体媒介物(如果有的话)等,可容易地选择用于或用作引发剂(D)的特定类型或特定化合物。一般来讲,对引发剂(D)没有特别限制,并且可包括或者是适合于促进组分(A)、(B)和(C)的各种单体的烯基官能团的聚合(例如经由自由基聚合、自由基偶联等)的任何化合物,如本领域技术人员根据本文的描述将会理解的。因此,引发剂(D)通常是自由基聚合引发剂,诸如常规用于乙烯基官能化合物的聚合中的那些中的任一者。

[0128] 引发剂的示例包括各种过氧化物,诸如无机过氧化物(例如过硫酸钾、过硫酸钠、过硫酸铵等的过氧化氢衍生物)和各种有机过氧化物,包括过氧化苯甲酰、叔丁基过氧化马来酸、过氧化琥珀酸、叔丁基过氧化氢、过氧化新戊酸叔丁酯(tBPPiv)等。引发剂的另外的示例包括暴露于反应条件下,例如当被某种类型的能量源(例如热、UV光等)等激发时,产生自由基的化合物。此类化合物的示例包括(2,2,6,6-四甲基哌啶-1-基)氧基(TEMPO)、三嗪、噻嗪诸如10-苯基吩噻嗪、9,9'-联咕吨-9,9'-二醇、2,2-二甲氧基-2-苯基苯乙酮、过氧化物诸如2,5-二甲基-2,5-二-(叔丁基过氧)己烷(DBPH)等,以及它们的衍生物、改性物和组合。在一些实施方案中,引发剂(D)可包括或可以是可光活化的催化剂,其可通过照射和/或热(例如,在暴露于波长为150纳米(nm)至800nm等辐射时)引发聚合。例如,在某些实施方案中,引发剂(D)可包含fac-三(2-苯基吡啶)基催化剂,其可用于聚合经由包含光介导的自由基产生的反应利用的组分(A)、(B)和(C)的单体。除上述那些以外的合适引发剂的其他示例(例如各种过氧和偶氮化合物)在本领域中是已知的。

[0129] 引发剂(D)可以任何量利用,这将由本领域技术人员选择,例如取决于所选择的特定引发剂(D)(例如其活性组分的浓度/量、所利用的催化剂的类型等)、所采用的反应参数、反应规模(例如所利用的组分(A)、(B)、(C)的总量等)。反应中利用的引发剂(D)与组分(A)、(B)和(C)(即它们的单体)的摩尔比可影响制备有机硅-丙烯酸酯聚合物的聚合速率和/或量。因此,与组分(A)、(B)和(C)的单体相比,引发剂(D)的量以及它们之间的摩尔比可变化。通常,选择这些相对量和摩尔比以最大程度增加组分(A)、(B)和(C)的反应,同时最大程度减小引发剂(D)的负载(例如,以增加反应的经济效率、增加所形成的反应产物的纯化容易度等)。

[0130] 在某些实施方案中,基于100重量份组分(A)的总重量,引发剂(D)的利用范围是0.01重量份至20重量份、另选地0.1重量份至10重量份。

[0131] 在某些实施方案中,基于所利用的组分(A)的总量(即,wt./wt.),引发剂(D)在反应中利用量是0.01重量%至20重量%。例如,基于所利用的组分(A)的总量,引发剂(D)的使用量可以是0.01至15重量%,诸如0.1至15重量%、另选地0.1至10重量%。在其他实施方案中,基于所利用的组分(A)、(B)和(C)的总量,引发剂(D)在反应中的利用量是0.01重量%至20重量%,诸如基于组分(A)、(B)和(C)的总量,利用量是0.01重量%至15重量%、另选地0.1重量%至15、另选地1重量%至10重量%。应当理解,也可使用这些范围之外的比率,并且引发剂(D)可以一份或多份利用,每份在上述范围中的一者内(例如,当在组分(A)、(B)和(C)的反应期间可利用另外的引发剂(D)以达到或以其他方式向完成移动时)。还应理解,引发剂(D)本身可包含多于一种类型的引发剂化合物,诸如两种、三种或更多种不同的引发剂化合物,它们可以上述范围中的一者内的量单独或共同使用。

[0132] 在某些实施方案中,丙烯酰氧基官能有机硅组分(A)、任选的环氧官能丙烯酸酯组

分(B)和任选的丙烯酸酯组分(C)在(E)溶剂的存在下反应,以制备有机硅-丙烯酸酯聚合物。本文所用的溶剂是有助于起始物质(即,组分(A)、(B)和(C))的流化但基本上不与这些起始物质中的任一者反应的那些,并且在其他方面没有特别限制。因此,溶剂将基于起始物质的溶解度、溶剂的挥发性(即,蒸气压)、采用的制备方法的参数等来选择。溶解度是指溶剂足以溶解和/或分散组分(A)、(B)和(C)。特定溶剂的示例包括适合于在制备有机硅-丙烯酸酯聚合物期间充分携带、溶解和/或分散反应混合物的任何组分的任何载体媒介物、流体等。

[0133] 在一些实施方案中,溶剂(E)包括、另选地是有机溶剂。有机溶剂的示例包括:芳族烃,诸如苯、甲苯、二甲苯、均三甲苯等;脂族烃,诸如庚烷、己烷、辛烷等;二醇醚,诸如丙二醇甲醚、二丙二醇甲醚、丙二醇正丁醚、丙二醇正丙醚、乙二醇正丁醚等;卤代烃,诸如二氯甲烷、1,1,1-三氯乙烷和氯仿;酮,诸如丙酮、甲基乙基酮或甲基异丁基酮;乙酸盐,诸如乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙二醇单乙醚乙酸酯和丙二醇甲基醚乙酸酯;醇,诸如甲醇、乙醇、异丙醇、丁醇和正丙醇;和其他有机化合物,这些有机化合物在典型的反应温度下作为液体/流体存在,诸如二甲基亚砷、二甲基甲酰胺、乙腈、四氢呋喃、白节油、溶剂油、石脑油、n-甲基吡咯烷酮;等,以及它们的衍生物、改性物和组合。

[0134] 在某些实施方案中,组分(A)、(B)和(C)的反应在不存在任何载体媒介物或溶剂的情况下进行。例如,无载体媒介物或溶剂可与丙烯酰氧基官能有机硅组分(A)、环氧官能丙烯酸酯组分(B)、丙烯酸酯组分(C)和/或引发剂(D)离散地组合。在这些或其他实施方案中,组分(A)、(B)、(C)和(D)均不置于任何载体媒介物或溶剂中,使得在聚合期间反应混合物中不存在载体媒介物或溶剂(即,反应混合物不含、另选地基本上不含溶剂)。尽管如此,在某些实施方案中,组分(A)、(B)和(C)中的一者或多者可以是载体,例如当以足以携带、溶解或分散反应混合物的任何其他组分的量用作流体时。

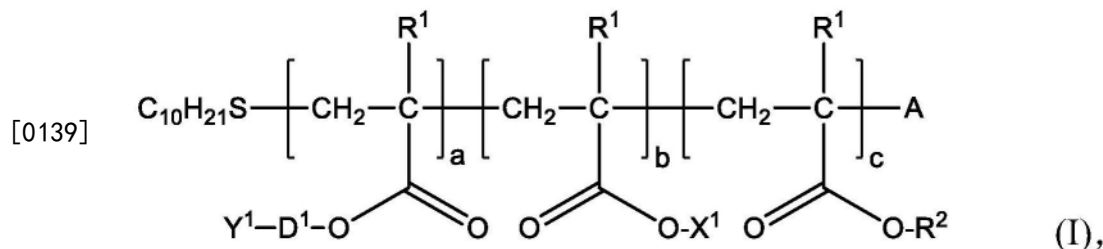
[0135] 所利用的溶剂(E)的量可取决于各种因素,包括选择的溶剂的类型、采用的组分(A)、(B)、(C)和(D)的量和类型等。通常,基于组分(A)、(B)、(C)和(D)的组合重量,溶剂(E)的量可在0.1重量%至99重量%的范围内。在一些实施方案中,基于组分(A)、(B)和(C)的组合重量,溶剂(E)的利用量是1重量%至99重量%,诸如2重量%至99重量%、另选地2重量%至95重量%、另选地2重量%至90重量%、另选地2重量%至80重量%、另选地2重量%至70重量%、另选地2重量%至60重量%、另选地2重量%至50重量%。在其他实施方案中,基于组分(A)、(B)和(C)的组合重量,溶剂(E)的利用量是50重量%至99重量%,诸如60重量%至99重量%、另选地70重量%至99重量%、另选地80重量%至99重量%、另选地90重量%至99重量%、另选地95重量%至99重量%。

[0136] 在某些实施方案中,丙烯酰氧基官能有机硅组分(A)、任选的环氧官能丙烯酸酯组分(B)和任选的丙烯酸酯组分(C)在(F)链转移剂的存在下反应,以制备有机硅-丙烯酸酯聚合物。适用于或作为链转移剂(F)(即,用于组分(A)、(B)和(C)的丙烯酰氧基官能单体的自由基聚合)的化合物是本领域已知的,并以各种硫醇化合物为例。

[0137] 例如,在一些实施方案中,链转移剂(F)包括、另选地是具有通式X-SH的硫醇化合物,其中X选自取代和未取代的烃部分、有机硅部分以及它们的组合,诸如以上关于R所述的那些中的任一者。此类硫醇化合物的示例包括十二烷基硫醇(即十二烷硫醇)、2-巯基乙醇、巯基丙酸丁酯、巯基丙酸甲酯、巯基丙酸等,以及它们的组合。适用于链转移剂(F)的硫醇化

合物的其他示例包括巯基三烷氧基硅烷、巯基二烷氧基硅烷和巯基单烷氧基硅烷。例如,在一些实施方案中,链转移剂(F)包括、另选地是 $(\text{H}_3\text{CO})_2(\text{H}_3\text{C})\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{SH}$ 。在这些或其他实施方案中,链转移剂(F)包括、另选地是十二硫醇。

[0138] 链转移剂(F)通常用于终止增长的聚合物链(例如经由组分(A)、(B)和(C)的单体聚合形成的),并引发新聚合物链的形成。以这种方式,链转移剂(F)可用于控制所制备的有机硅-丙烯酸酯聚合物的分子量,以及选择聚合物链的末端官能化。例如,当链转移剂(F)包括十二硫醇时,所制备的有机硅-丙烯酸酯聚合物可包括以下通式:



[0140] 其中A是封端基团(例如,H或衍生自反应物或反应组分的部分,诸如组分(A)、(B)或(C)的单体中的一者,引发剂(D),链转移剂(F)等),并且每个 Y^1 、 D^1 、 X^1 、 R^1 、 R^2 的下标a、下标b和下标c是独立地选择的并且如上文所定义。

[0141] 在某些实施方案中,基于所利用的组分(A)、(B)和(C)中的一者的总量(即,wt./wt.),链转移剂(F)在反应中的利用量是0.1重量%至20重量%。例如,基于所利用的组分(A)、(B)和(C)中的一者的总量,链转移剂(F)的使用量可以是0.1重量%至15重量%,诸如使用量是0.5重量%至15重量%、另选地1重量%至15重量%,另选地5重量%至15重量%。在其他实施方案中,基于所利用的组分(A)、(B)和(C)的总量,链转移剂(F)在反应中的利用量是0.01重量%至20重量%,诸如基于组分(A)、(B)和(C)的总量,利用量是0.1重量%至20重量%、另选地1重量%至20重量%、另选地1重量%至15重量%、另选地5重量%至15重量%。应当理解,也可使用这些范围之外的比率,并且链转移剂(F)可以一份或多份利用,每份在上述范围中的一者内(例如,当在组分(A)、(B)和(C)的反应期间利用另外的链转移剂(F)以达到或以其他方式向完成移动时)。还应理解,链转移剂(F)本身可包含多于一种类型的适合用作链转移剂的化合物,诸如两种、三种或更多种不同的此类化合物,它们可以上述范围中的一者内的量单独或共同使用。

[0142] 在某些实施方案中,不使用链转移剂(F)。

[0143] 在某些实施方案中,该方法包括将有机硅-丙烯酸酯共聚物和链终止剂(G)组合。通常,链终止剂(G)包含具有通式 $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}(\text{O})\text{OR}^2$ 的丙烯酸烷基酯,其中 R^2 是独立地选择的并且如上文所定义。通常,仅当还利用链转移剂(F)时才使用链终止剂(G),并且链终止剂(G)消耗或与任何残余量的链转移剂(F)反应。

[0144] 一般来讲,使组分(A)、(B)和(C)(即,当利用时)反应包括在引发剂(D)和/或反应的其他组分(例如,链转移剂(F)、溶剂(E)等)(统称为“反应组分”)的存在下,将丙烯酰氧基官能有机硅组分(A)和环氧官能丙烯酸酯组分(B),以及任选的丙烯酸酯组分(C)组合。换句话说,除了将组分结合在一起之外,反应通常不需要主动步骤。如上文所介绍的,该反应通常可被定义或以其他方式表征为自由基聚合反应,并且该反应的某些参数和条件可由此类反应领域中已知的那些进行选择以便制备有机硅-丙烯酸酯聚合物。

[0145] 通常,反应组分在容器或反应器中反应以制备有机硅-丙烯酸酯聚合物。当反应在如下所述的升高或降低的温度下进行,容器或反应器可以任何合适的方式加热或冷却,例如经由夹套、护套、交换器、浴槽、线圈等。在某些实施方案中,优化这些参数以避免使用链转移剂(F),同时获得具有用链转移剂(F)可获得的相同DP或 X_n 的有机硅-丙烯酸酯聚合物。

[0146] 反应组分中的任一者可一起或单独地进料到容器中,或者可以任何添加顺序以及以任何组合设置在容器中。然而,通常,仅当要引发反应时,引发剂(D)将与含单体的组分(例如组分(A)、(B)和/或(C))结合,如本领域技术人员将理解的。在某些实施方案中,将组分(B)和(C)添加到容纳组分(A)的容器中。在此类实施方案中,组分(B)和(C)可先在添加之前组合,或者可顺序地添加到容器中(例如,先添加(C)然后添加(B))。在某些实施方案中,将组分(D)添加到含有组分(A)和(B)的容器中,或者作为预制的催化剂/引发剂,或者作为单独的组分原位形成引发剂(D)。一般来讲,本文提及的“反应混合物”通常是指包含反应组分的混合物,即组分(A)、(B)和(D),以及任选的组分(C)、(E)和/或(F)(如果利用的话)(例如,如上所述,通过组合此类组分获得的)。

[0147] 取决于所制备的特定有机硅-丙烯酸酯聚合物,反应组分可以各种摩尔比反应(例如,对于上述式(I),所需的下标a、b和c的特定值和/或比率)。此外,组分之间的摩尔比将取决于其中活性分子的活性浓度,例如丙烯酰氧基官能有机硅成分(A)中的丙烯酰氧基官能有机硅单体的量等。因此,反应中组分的摩尔比通常将基于所利用的反应性单体的量来进行选择。例如,在某些实施方案中,该制备方法包括将组分(A)和(B)以足以使丙烯酰氧基官能有机硅单体和环氧乙烷基丙烯酸酯单体以10:1至1:10(诸如8:1至1:8,另选地6:1至1:6、另选地4:1至1:4、另选地2:1至1:2、另选地1:1(A):(B))的比例反应的量置于反应混合物中。在这些或其他实施方案中,该制备方法包括将组分(A)和(C)以足以使丙烯酰氧基官能有机硅单体和丙烯酸酯单体以10:1至1:10(诸如8:1至1:8,另选地6:1至1:6、另选地4:1至1:4、另选地2:1至1:2、另选地1:1(A):(C))的比例反应的量置于反应混合物中。在这些或其他实施方案中,该制备方法包括将组分(B)和(C)以足以使环氧乙烷基丙烯酸酯单体和丙烯酸酯单体以10:1至1:10(诸如8:1至1:8,另选地6:1至1:6、另选地4:1至1:4、另选地2:1至1:2、另选地1:1(B):(C))的比例反应的量置于反应混合物中。然而,也可利用这些范围之外的比率,并且本领域技术人员将选择所利用的特定比率,例如鉴于所制备的特定有机硅-丙烯酸酯聚合物、所利用的特定单体等。例如,当使用多于一种丙烯酰氧基官能有机硅单体时,可以上述比率中的一者利用此类单体中的每一者。

[0148] 反应的组分可以任何形式利用(例如纯形式(即不存在溶剂、载体媒介物、稀释剂等),设置在载体媒介物中等)并且可以得到或形成。例如,如上所述,每种化合物或组分可以“原样”提供,即准备好用于制备有机硅-丙烯酸酯聚合物的反应。另选地,一种或多种组分可在反应之前或期间形成。例如,在一些实施方案中,该方法包括制备丙烯酰氧基官能有机硅组分(A)、环氧官能丙烯酸酯组分(B)和/或丙烯酸酯组分(C)。

[0149] 该方法可进一步包括在形成期间和/或之后搅拌反应混合物。当混合时,例如在其反应混合物中,搅拌可增强反应组分的混合和接触。这种独立地接触可以采用其他条件,伴有搅拌(例如同时或按顺序)或没有搅拌(即,独立于搅拌,或者代替搅拌)。可定制其他条件以增强组分(A)、(B)和(C)的接触,并且因此增强反应(即聚合)以形成有机硅-丙烯酸酯聚

合物。其他条件可以是用于提高反应产率或使包括在反应产物内的特定反应副产物与有机硅-丙烯酸酯聚合物的量最小化的结果有效的条件。

[0150] 在一些实施方案中,反应在高温下进行。升高的温度将根据所选择的特定反应组分、所采用的反应参数等、所利用的反应容器(例如是否对环境压力开放、密封、在减压下等)等来进行选择和控制在。因此,鉴于所选择的反应条件和参数以及本文的描述,本领域技术人员将容易地选择升高的温度。升高的温度通常是从高于25°C(环境温度)至250°C,诸如30°C至225°C、另选地40°C至200°C、另选地50°C至200°C、另选地50°C至180°C、另选地50°C至160°C、另选地50°C至150°C、另选地60°C至150°C、另选地70°C至140°C、另选地80°C至130°C、另选地90°C至120°C、另选地100°C至120°C。在某些实施方案中,基于溶剂(E)的沸点选择和/或控制升高的温度,诸如当利用回流条件时。

[0151] 应当理解,升高的温度也可不同于上述范围,例如当使用升高的温度和降低的或升高的压力时,并且可采用其他或另选的反应条件。例如,在某些实施方案中,利用减压或升压以维持反应进展,同时利用较低的反应温度,这可能导致减少形成不期望的副产物(例如降解副产物和/或分解副产物)。同样,还应理解,在反应组分的反应期间可修改反应参数。例如,在反应期间可独立地选择或修改温度、压力和其他参数。这些参数中的任一个参数可独立地为环境参数(例如,室温和/或大气压)和/或非环境参数(例如,低温或高温以及/或者低压或高压)。也可动态地修改、实时地修改即在该方法期间修改任何参数,或者任何参数可为不变的(例如,在反应的持续时间内,或在其任何部分内)。在该制备方法期间可任选地从反应中移除氧气,例如通过将氮气或另一种惰性气体鼓泡通入容器中。

[0152] 制备有机硅-丙烯酸酯聚合物的反应进行的时间是规模、所利用的反应参数和条件、所选择的反应组分等的函数。在相对大的规模上(例如,大于1kg、另选地5kg、另选地10kg、另选地50kg、另选地100kg),反应可进行数小时,诸如2小时至240小时,另选地2小时至120小时、另选地2小时至96小时、另选地2小时至72小时、另选地2小时至48小时、另选地2小时至36小时、另选地2小时至24小时、另选地2小时至12小时、另选地3小时、4小时、5小时、6小时、12小时、18小时、24小时、36小时或48小时的持续时间,这将由本领域技术人员容易地确定(例如通过监测组分(A)、(B)和/或(C)的转化、有机硅-丙烯酸酯聚合物的生产等,诸如经由色谱和/或光谱方法)。在某些实施方案中,在反应组分组合后,进行反应的时间为大于0小时至240小时、另选地1小时至120小时、另选地1小时至96小时、另选地1小时至72小时、另选地1小时至48小时、另选地1小时至36小时、另选地1小时至24小时、另选地1小时至12小时、另选地2小时至12小时、另选地2小时至8小时。

[0153] 通常,组分(A)、(B)和(C)的反应制备了包含有机硅-丙烯酸酯聚合物的反应产物。特别地,在反应的过程中,反应混合物包含增加量的正在制备的有机硅-丙烯酸酯聚合物和减少量的用于反应的组分(A)、(B)和(C)的单体。一旦反应完成(例如,组分(A)、(B)和(C)中的一者或多者被消耗,不再制备另外的有机硅-丙烯酸酯聚合物等),反应混合物可被称为包含有机硅-丙烯酸酯聚合物的反应产物。以此方式,反应产物通常包括任何剩余量的反应组分以及其降解和/或反应产物。如果该反应是在任何载体或溶剂(例如溶剂(E))中进行,则反应产物也可包含这种载体或溶剂。

[0154] 在某些实施方案中,该方法还包括从反应产物中分离和/或纯化有机硅-丙烯酸酯聚合物。如本文所用,分离有机硅-丙烯酸酯聚合物通常定义为相比于与其组合的其他化合

物(例如在反应产物或其纯化形式中)增加有机硅-丙烯酸酯聚合物的相对浓度。因此,如本领域中所理解的,分离/纯化可包括从此类组合中移除其他化合物(即,例如在反应产物中,减少与有机硅-丙烯酸酯聚合物组合的杂质的量)以及/或者从该组合中移除有机硅-丙烯酸酯聚合物本身。可采用任何合适的分离技术和/或方案。合适的分离技术的示例包括蒸馏、汽提/蒸发、提取、过滤、洗涤、分配、相分离、色谱法等。如本领域技术人员将理解的,这些技术中的任一者可与任何其他技术组合(即,顺序地)使用以分离有机硅-丙烯酸酯聚合物。应当理解,分离可包括并因此可被称为纯化有机硅-丙烯酸酯聚合物。然而,与用于分离有机硅-丙烯酸酯聚合物的那些技术相比,纯化有机硅-丙烯酸酯聚合物可包括另选的和/或附加的技术。无论所选择的具体技术如何,有机硅-丙烯酸酯聚合物的分离和/或纯化可与反应本身依次(即,按顺序)进行,并因此可自动化。在其他情况下,纯化可以是包含有机硅-丙烯酸酯聚合物的反应产物所经受的独立程序。

[0155] 经由该制备方法制备的有机硅-丙烯酸酯聚合物是所利用的反应组分(例如组分(A)的每种丙烯酰氧基官能有机硅单体、组分(B)的每种环氧乙烷基丙烯酸酯单体、组分(C)的每种丙烯酸酯单体、组分(D)的每种自由基聚合活性化合物和组分(F)的每种硫醇化合物等,当使用此类组分时)的反应产物。因此,应当理解,可制备有机硅-丙烯酸酯聚合物的许多变体和特定物质,例如取决于所选择的特定反应组分和所采用的反应条件。然而,通过该制备方法制备的有机硅-丙烯酸酯聚合物对应于上述通用平均单元式(I)。

[0156] 在某些实施方案中,除了组分(I)和(II)之外,该液体组合物还包含一种或多种附加组分,诸如一种或多种添加剂(例如,试剂、佐剂、成分、改性剂、辅助组分等)。

[0157] 应当理解,适用于该液体组合物的添加剂可归类在许多不同的技术术语下,并且仅仅因为添加剂被归类在该术语下并不意味着它因此受到该功能的限制。此外,这些添加剂中的一些添加剂可存在于该液体组合物的特定组分中(例如,当多组分组合物时),或者替代地可在形成该液体组合物时并入。

[0158] 通常,该液体组合物可包含任何数量的添加剂,例如取决于该液体组合物中的添加剂的具体类型和/或功能。例如,在某些实施方案中,该液体组合物可包含一种或多种添加剂,该一种或多种添加剂包括以下项、另选地基本上由以下项组成、另选地由以下项组成:填充剂;填充处理剂;表面改性剂;表面活性剂;流变改性剂;粘度调节剂;粘合剂;增稠剂;增粘剂;粘合增进剂;消泡剂;增容剂;增量剂;增塑剂;末端封阻剂;反应抑制剂;干燥剂;释水剂;着色剂(例如,颜料、染料等);抗老化添加剂;杀生物剂;阻燃剂;缓蚀剂;催化剂抑制剂;UV吸收剂;抗氧化剂;光稳定剂;催化剂(例如,除了催化剂(C)之外)、前催化剂或催化剂产生剂;引发剂(例如,热活化引发剂、电磁活化引发剂等);光酸发生剂;热稳定剂;等,以及它们的衍生物、改性物和组合。

[0159] 这些添加剂中的该一者或多者可以液体组合物的任何合适的重量百分比(重量%)存在,诸如以0.01重量%至65重量%的量,诸如0.05重量%至35重量%、另选地0.1重量%至15重量%、另选地0.5重量%至5重量%。在这些或其他实施方案中,这些添加剂中的该一者或多者可以该液体组合物的0.1重量%或更少、另选地1重量%、2重量%、3重量%、4重量%、5重量%、6重量%、7重量%、8重量%、9重量%、10重量%、11重量%、12重量%、13重量%、14重量%或15重量%或更多的量存在于该液体组合物中。本领域的技术人员可根据例如添加剂的类型和期望的结果容易地确定特定添加剂的合适量。

[0160] 在某些实施方案中,除了组分(I)和(II)之外,该液体组合物基本上不含、另选地不含反应催化剂或促进剂(例如,相对于组分(I)和(II)的交联反应)。在这些或其他实施方案中,该液体组合物基本上不含、另选地不含载体媒介物,即除了组分(I)和(II)之外(例如,当组分(I)和(II)中的一者或两者能够充当载体媒介物时)。

[0161] 在某些实施方案中,该液体组合物进一步被定义为(i)溶剂型组合物;(ii)水性组合物;(iii)油组合物;(iv)成膜组合物;(v)可固化组合物;(vi)涂料组合物;(vii)油漆组合物;(viii)表面处理组合物;或(ix)粘合剂组合物。如本领域所理解的,此类最终用途组合物可包括进一步的任选组分。例如,当该液体组合物是可固化组合物时,固化剂和/或催化剂通常包含在该液体组合物中或与该液体组合物组合。本领域技术人员知道如何用本发明的液体组合物配制此类最终用途组合物,包括基于有机硅-丙烯酸酯聚合物的任何官能团。

[0162] 该液体组合物可用于例如制备膜或涂料。例如,该液体组合物可以是成膜剂、表面处理剂、涂料用添加剂、油漆用添加剂或粘合剂用添加剂中的至少一者。

[0163] 应当理解,尽管聚合物通常被称为包含或由一种或多种具体单体“制成”,“基于”,“形成自”或“衍生自”具体单体或单体类型,“包含”具体单体含量或具体单体的比例,但是在本上下文中,术语“单体”被理解是指聚合物本身中的单体单元,即用于制备聚合物的具体单体的聚合残余物,或者可以如此制备的单元,并且不是指未聚合的单体物质。因此,如本文所用,聚合物通常被称为具有聚合形式的单体单元,这些单体单元各自对应于未聚合的单体(即,即使此类单体未用于制备所指示的特定单体单元,诸如当利用低聚物制备指定聚合物时)。

[0164] 在上述聚合物中的任一者中,还应当理解,痕量的杂质可被引入或以其他方式存在于聚合物结构中,而不改变聚合物本身的特征,这通常基于平均单体单元通式来分类(即,排除来自例如催化剂残余物、引发剂、终止剂等痕量杂质,这些杂质可并入聚合物中和/或聚合物内)。

[0165] 应当理解,所附权利要求不限于具体实施方式中描述的专门和特定的化合物、组合物或方法,其可以在落入所附权利要求的范围内的特定实施方案之间变化。关于本文中用于描述各个实施方案的具体特征或方面的任何马库什群组(Markush group),可以从独立于所有其他马库什成员的各个马库什群组的每个成员获得不同、特殊和/或意外的结果。马库什组的每个成员可以被单独地和/或组合地依赖,并且为所附权利要求范围内的具体实施方案提供足够的支持。

[0166] 示出本公开的实施方案的以下实施例旨在示出而非限制本发明。除非另有说明,否则所有反应均在空气下进行,并且所有溶剂、底物和试剂都是从各商业供应商处购买或以其他方式获得的。

[0167] 以下设备和表征程序/参数用于评价在以下实施例中制备的化合物和组合物的各种物理性能。在以下所有实施例中,所得有机硅-丙烯酸酯聚合物在室温下为液体,即使在没有任何有机溶剂或载体媒介物的情况下也是如此。

[0168] 核磁共振光谱(NMR)

[0169] 核磁共振(NMR)分析在Varian Unity INOVA 400(400MHz)光谱仪上进行,该光谱仪使用不含硅的10mm管和适当的溶剂(例如 CDCl_3)。光谱的化学位移参考内部质子溶剂共

振 ($^1\text{H}:\text{CDCl}_3$; ^{29}Si :四甲基硅烷)。

[0170] 凝胶渗透色谱法 (GPC)

[0171] 凝胶渗透色谱法 (GPC) 分析在安捷伦1260Infinity II色谱仪上进行,该色谱仪配备有安捷伦折光率检测器,使用GPC/SEC软件,并配备有PLgel 5 μm Mixed-C柱 (300 \times 7.5mm; Polymer Laboratories),之前是PLgel 5 μm 保护柱。使用四氢呋喃 (THF) 流动相在35 $^\circ\text{C}$ 下以1.0mL/min的标称流速进行分析,其中样品溶解在THF (5mg/mL) 中,并在注射前任选地通过0.2 μm PTFE注射器式过滤器过滤。使用涵盖580g/mol至2,300,000g/mol范围的窄聚苯乙烯 (PS) 标准品进行校准,拟合成3阶多项式曲线。

[0172] 动态粘度 (DV)

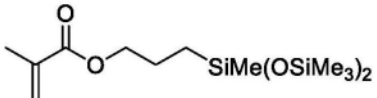
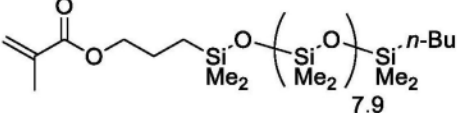
[0173] 粘度测量在Anton-Paar Physica MCR 301流变仪上进行,该流变仪配有50mm不锈钢板锥夹具 (CP 25, 1.988" 锥角, 104 μm 截断), 工作温度为25 $^\circ\text{C}$, 使用随附软件包 (RheoPlus 32V3.40) 中提供的专家流量曲线稳态控制方法。执行从0.1s $^{-1}$ 至500s $^{-1}$ 的剪切速率扫描,并且频率为10rad/sec的值以厘泊 (cP) 为单位报告。

[0174] 玻璃化转变温度 (Tg)

[0175] 玻璃化转变温度根据ASTM D7426经由基于差示扫描量热法的DSC Q2000 V24.10在第二个加热循环中使用约5mg至10mg的样品大小进行测量。

[0176] 将实施例1中利用的各种组分列于下表1中。

[0177] 表1:所利用的组分/化合物

组分	描述
有机硅单体(A1)	[双(三甲基硅烷氧基)甲基甲硅烷氧基]-甲基丙烯酸丙酯, 即, 具有下式的(甲基)丙烯酰氧基官能有机硅化合物(单体): 
有机硅单体(A2)	MW=800-1000的单-(甲基)丙烯酸酯封端的聚二甲基硅氧烷, 即, 具有以下通式的(甲基)丙烯酰氧基官能有机硅化合物(单体): 
环氧官能丙烯酸酯单体(B1)	甲基丙烯酸缩水甘油酯 (GMA)
丙烯酸酯单体(C1)	(甲基)丙烯酸正丁酯 (BMA)
丙烯酸酯单体(C2)	(甲基)丙烯酸 2-乙基己酯 (EHMA)
引发剂(D1)	过氧化新戊酸叔丁酯 (tBPPiv)
引发剂(D2)	过氧化苯甲酰基 (BPO)
链转移剂(F1)	具有下式的硫醇官能有机硅化合物: (H ₃ CO) ₂ (H ₃ C)Si(CH ₂) ₃ SH
链终止剂(G1)	丙烯酸正丁酯 (BA)
溶剂(E)	甲苯

[0179] 实施例1至实施例6和比较例1至比较例2:

[0180] 通用程序1:制备有机硅-丙烯酸酯聚合物

[0181] 实施例1至实施例6和比较例1至比较例2遵循通用程序1。特别地,将溶剂(E) (80g)

添加到烘箱干燥的500mL 4颈圆底烧瓶中,该烧瓶配备有搅拌轴、冷凝器、热电偶端口、添加端口和加热套。将烧瓶的内容物加热到85°C。然后,制备下表2中列出的单体共混物,并将其分成两个带有Luer Lock连接器的塑料注射器(除了实施例6,其仅利用一个塑料注射器),这些注射器配备有通向烧瓶的进料管并连接到注射器泵。单体混合物以7.267g/min的速率进料。开始向烧瓶中加入单体共混物五分钟后,将引发剂(D1) (11g)和溶剂(E) (20g) (“引发剂共混物”)的混合物添加到另一个带有Luer Lock连接器的塑料注射器中,该注射器配备有通向烧瓶的进料管并连接到注射器泵。引发剂共混物以0.148mL/min的速率进料。单体共混物进料一小时,并且引发剂共混物进料两小时。在停止进料单体共混物30分钟后,将4克链终止剂(G1)置于烧瓶中。在停止进料引发剂共混物后,将烧瓶加热80分钟。经由¹H NMR监测反应。在下表2中,每种单体更换为中的组分的量以克为单位,并且C.E.表示比较例。

[0182] 表2:单体共混物

实施例:	(A1)	(C1)	(C2)	(F1)	(E)
1	80	320	0	36	5
2	200	200	0	36	5
3	40	0	360	36	5
4	80	0	320	36	5
5	200	0	200	36	5
6	400	0	0	36	5
C.E. 1	0	0	400	36	5
C.E. 2	0	400	0	36	5

[0184] 实施例1至实施例6和比较例1至比较例2的性能:

[0185] 实施例1至实施例6的有机硅-丙烯酸酯聚合物的目标是具有2,000Da的数均分子量。数均聚合度(Xn)基于所利用的不同分子量的单体(A1)、(C1)和(C2)而变化。下表3示出了如上所述测量的实施例1至实施例6和比较例1至比较例2的有机硅-丙烯酸酯聚合物的物理性能。

[0186] 表3:物理性能

实施例:	Xn 目标	Mn 目标 (kDa)	Mn/Mw (kDa)	固体 (%)	粘度 (cP, $\gamma=50s^{-1}$ 下)	粘度 (cP, $\gamma=500s^{-1}$ 下)	Tg (°C)
1	12.4	2.0	2.2/3.6	81.3	994	1013	-33
2	9.9	2.0	2.3/3.5	78.5	144	145	-48
3	10.1	2.0	1.8/2.9	79.8	500	492	-50
4	9.7	2.0	1.9/3.0	79.8	479	462	-52
5	9.2	2.0	1.9/3.1	80.0	367	365	-48
6	7.9	2.0	1.9/3.0	79.7	157	158	-58
C.E. 1	14.1	2.0	2.1/3.5	80.1	2377	2232	-21
C.E. 2	10.1	2.0	1.8/2.9	79.8	500	492	-50

[0188] 实施例7至实施例12和比较例3至比较例4:

[0189] 通用程序2:制备有机硅-丙烯酸酯聚合物

[0190] 实施例7至实施例12和比较例3至比较例4遵循通用程序2。特别地,将溶剂(E) (80g)添加到烘箱干燥的500mL 4颈圆底烧瓶中,该烧瓶配备有搅拌轴、冷凝器、热电偶端

口、添加端口和加热套。将烧瓶的内容物加热到85℃。然后,制备下表4中列出的单体共混物,并将其分成两个带有Luer Lock连接器的塑料注射器(除了实施例12,其仅利用一个塑料注射器),这些注射器配备有通向烧瓶的进料管并连接到注射器泵。单体混合物以7.145g/min的速率进料。开始向烧瓶中加入单体共混物五分钟后,将引发剂(D1)(11g)和溶剂(E)(20g) (“引发剂共混物”)的混合物添加到另一个带有Luer Lock连接器的塑料注射器中,该注射器配备有通向烧瓶的进料管并连接到注射器泵。引发剂共混物以0.148mL/min的速率进料。单体共混物进料一小时,并且引发剂共混物进料两小时。在停止进料单体共混物30分钟后,将4克链终止剂(G1)置于烧瓶中。在停止进料引发剂共混物后,将烧瓶加热80分钟。经由¹H NMR监测反应。在下表4中,每种单体更换为中的组分的量以克为单位,并且C.E.表示比较例。

[0191] 表4:单体共混物

实施例:	(A1)	(C1)	(C2)	(F1)	(E)
7	80	320	0	28.7	5
8	200	200	0	28.7	5
9	40	0	360	28.7	5
10	80	0	320	28.7	5
11	200	0	200	28.7	5
12	400	0	0	28.7	5
C.E.3	0	0	400	28.7	5
C.E.4	0	400	0	28.7	5

[0193] 实施例7至实施例12和比较例3至比较例4的性能:

[0194] 实施例7至实施例12的有机硅-丙烯酸酯聚合物的目标是具有12.4的数均聚合度(Xn)。数均分子量(Mn)基于所利用的与Xn相关的不同分子量的单体(A1)、(C1)和(C2)而变化。下表5示出了如上所述测量的实施例7至实施例12和比较例3至比较例4的有机硅-丙烯酸酯聚合物的物理性能。

[0195] 表5:物理性能

实施例:	Xn 目标	Mn 目标 (kDa)	Mn/Mw (kDa)	固体 (%)	粘度 (cP, $\gamma=50s^{-1}$ 下)	粘度 (cP, $\gamma=500s^{-1}$ 下)	Tg (°C)
7	12.4	2.0	2.2/3.6	81.3	994	1013	-33
8	12.4	2.5	2.2/3.8	79.2	352	356	-42
9	12.4	2.6	2.2/3.8	80.1	748	719	-45
10	12.4	2.7	2.2/3.9	80.0	592	560	-42
11	12.4	3.2	2.5/4.4	78.9	323	323	-50
12	12.4	4.3	2.9/5.4	77.1	96	97	-55
C.E.3	12.4	1.7	1.8/3.0	80.2	1844	1705	-27
C.E.4	12.4	2.5	2.2/3.6	79.8	769	733	-43

[0197] 实施例13至实施例17和比较例5:

[0198] 通用程序3:制备有机硅-丙烯酸酯聚合物

[0199] 实施例13至实施例17和比较例5遵循通用程序3。通用程序3是实施例13特有的,并且实施例14至实施例17和比较例5改变了单体共混物中所利用的组分的摩尔比,如下文所定义并列于表6中。特别地,在实施例13和通用程序3中,将溶剂(E)(10g)添加到烘箱干燥的

500mL 4颈圆底烧瓶中,该烧瓶配备有搅拌轴、冷凝器、热电偶端口、添加端口和加热套。有机硅单体(A1)(45g)、有机硅单体(A2)(47g)、环氧官能的混合物。在具有Luer Lock连接器的塑料注射器中制备丙烯酸酯单体(B1)(11g)和链转移剂(F1)(5g)(统称为“单体共混物”),这些注射器配备有通向烧瓶的进料管并连接到注射器泵。将引发剂(D2)(3.15g)和溶剂(E)(30g)(“引发剂共混物”)的混合物添加到另一个带有Luer Lock连接器的塑料注射器中,该注射器配备有通向烧瓶的进料管并连接到注射器泵。在搅拌下将烧瓶加热至目标温度(110°C),此时开始加入单体共混物(速率:2g/min;持续时间:54min)。在5分钟延迟后,引发剂共混物开始进料(持续时间:150分钟),并且经由¹H NMR监测反应。在两个进料完成后,在搅拌下将反应混合物维持在目标温度(110°C)下1小时,并且然后使其冷却至室温(约23°C),得到包含环氧化物官能有机硅-丙烯酸酯聚合物的反应产物。真空汽提反应产物中的溶剂,分离出环氧化物官能有机硅-丙烯酸酯聚合物,然后根据上述程序对其进行表征。

[0200] 如上所述,在实施例14至实施例17和比较例5中,组分(A1)、(A2)和(B1)的摩尔比超过了上述实施例13和通用程序3中使用的特定值。实施例13至实施例17和比较例5的摩尔比列于下表6中。表6中的值是基于每个实施例中利用的单体共混物的总量的摩尔分数。

[0201] 表6:

实施例	(A1)	(A2)	(B1)	(C1)
13	0.5	0.2	0.3	0
14	0.7	0	0.3	0
15	0.6	0	0.4	0
16	0.5	0	0.5	0
17	0.5	0	0.5	0
C.E.5	0	0	0.28	0.72

[0203] 实施例13至实施例17和比较例5的特性:

[0204] 如上所述测量实施例13至实施例17和比较例5的有机硅-丙烯酸酯共聚物的数均分子量、多分散性和粘度,并列于下表7中。

[0205] 表7:物理性能

实施例:	Mn (Da)	PD	粘度 (cP, 25°C下)
13	8156	1.6	750
14	3741	1.46	11822
15	2920	1.42	11528
16	2847	1.44	36275
17	9260	2.03	1105
C.E.5	1815	1.71	22048