(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 102977660 B
(45)授权公告日 2015.08.05

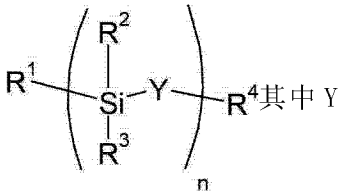
(21)申请号 201210434943.6
(22)申请日 2007.08.23
(30)优先权数据
60/840,440 2006.08.28 US
(62)分案原申请数据
200780032212.6 2007.08.23
(73)专利权人 湛新比利时股份有限公司
地址 比利时布鲁塞尔
(72)发明人 赵明 J·方
(74)专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所 11038
代理人 夏正东
(51)Int.Cl.
C08F 230/08(2006.01)
(56)对比文件
WO 2006/048133 A1,2006.05.11, 实施例A, 实施例5, 说明书第15页第1段.
CN 1168723 A,1997.12.24, 权利要求书.
US 6383502 B1,2002.05.07, 权利要求书.
审查员 朱佳

权利要求书2页 说明书19页 附图2页

(54)发明名称

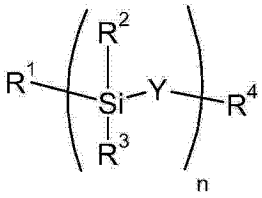
聚合物组合物

(57)摘要

公开了由式1的双和单-官能的硅酮和硅烷单体制备的聚合物，其中Y表示直接键或者氧基；R^1表示具有至少一个双键的任选取代的有机基团，其任选地是诸如(甲基)丙烯酸酯基之类的活化不饱和组成部分：例如1-正丙氧基(丙烯酸酯)或者乙烯基；以及R^2和R^3各自分别地，以及独立地在每个任选重复单元内，表示任选取代的烃基、烃(氧)基、氢硅基和/或氢硅(氧)基例如，甲基；三甲基甲硅烷氧基；R^4独立地表示具有至少一个双键的任选取代的有机基团(比如上述R^1)、任选取代的烃基、和/或氢硅基例如三甲基甲硅烷基或乙烯基；以及n是约0至约2000；优选约1至约100，例如n是1。上述的聚合物前体可以用于制备流动改进剂，消泡剂和/或压敏粘合剂。

CN 102977660 B

1. 液体涂料树脂组合物，包含液体涂料树脂和聚合物型流动改进剂组合物，该聚合物型流动改进剂组合物包含聚合物分子，所述聚合物分子具有衍生自至少一种由式 1a 表示的聚合物前体的组成部分：



式 1a

其中

Y 表示氧基；

R^1表示具有至少一个双键的任选取代的有机基团；

R^2和 R^3各自分别地，以及独立地在每个任选重复单元内，表示一个或多个任选取代的烃基、烃氧基、氢硅基和 / 或氢硅氧基；

R^4独立地表示具有至少一个双键的任选取代的有机基团；

n 是 1 至 2000；

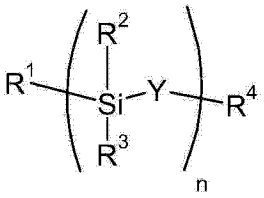
条件是该聚合物前体并非由聚硅氧烷主链和聚合的不饱和单体的至少一个嵌段组成，其是通过使含有至少一个可转移基团的至少一种包含聚硅氧烷的预聚物与烯属不饱和单体在受控自由基加成聚合中反应而获得。

2. 权利要求 1 所述的液体涂料树脂组合物，其中液体涂料树脂组合物的所述聚合物分子进一步包含衍生自至少一种乙烯基类单体的组成部分，所述乙烯基类单体不包含硅原子或硅基团。

3. 权利要求 1 或 2 所述的液体涂料树脂组合物，其中所述聚合物型流动改进剂组合物中硅的质量分数为 0.001％至 50％。

4. 权利要求 1 的液体涂料树脂组合物，其中聚合物型流动改进剂组合物的重均摩尔质量为 10kg/mol 至 250kg/mol。

5. 制备权利要求 1-4 任一项的液体涂料树脂组合物的方法，包括由式 1b 表示的一种或多种反应性含硅的聚合物前体制备聚合物型流动改进剂组合物：



式 1b

其中

Y 表示氧基；

R^1表示具有至少一个双键的任选取代的有机基团：

R^2和 R^3各自分别地，以及独立地在每个任选重复单元内，表示任选取代的烃基、烃氧基、氢硅基和 / 或氢硅氧基；

R^4独立地表示具有至少一个双键的任选取代的有机基团，

n 是 1 至 2000 ；

该方法包括如下步骤 ：

通过热方式、光化方式、自由基、或者离子诱导的聚合将式 1b 的至少一种聚合物前体聚合 ；和

将所述聚合物型流动改进剂组合物加入到包含液体涂料树脂的液体涂料树脂组合物中。

6. 权利要求 5 的方法，其中式 1b 的聚合物前体与至少一种其它不含硅的共聚物前体一起聚合。

7. 权利要求 5 的方法，其中式 1b 的聚合物前体与至少一种（甲基）丙烯酸酯单体一起聚合。

8. 使用权利要求 1-4 任一项所述的液体涂料树脂组合物的方法，包括采用所述液体涂料树脂组合物涂覆基材以在所述基材上形成具有基本平坦表面的涂层。

9. 权利要求 8 的方法，该方法包括如下步骤 ：向液体涂料树脂加入该聚合物型流动改进剂组合物。

聚合物组合物

技术领域

[0001] 本申请是中国专利申请 200780032212.6 的分案申请。本发明涉及特定含硅聚合物，该含硅聚合物具有各种用途。上述用途包括但不局限于，用作添加剂以减少在添加它们的组合物中所产生的泡沫量（消泡剂）；用作添加剂以调节添加它们的组合物的流变性（流动改进剂）；和 / 或用作压敏粘合剂 (PSA)。本发明还涉及用于制备这些聚合物的适合的聚合物前体；制备该聚合物的方法；在各种用途中应用这些聚合物，例如用作消泡剂、流动改进剂和 / 或 PSA；以及包含这些聚合物和 / 或它们的聚合物前体的适合的配方。

[0002] 本申请要求 2006 年 8 月 28 日提交的美国临时申请 USSN60/840,440 的权益，其内容引入本文作为参考。

[0003] 消泡剂

[0004] 一些组合物（例如滑润剂）倾向于在使用期间产生大量不需要的泡沫。可以通过配制剂中的许多其它添加剂比如那些用于提高滑润剂性能的添加剂，可能使这种倾向恶化。已经开发出各种试剂（比如丙烯酸酯聚合物），该试剂普遍地以较少的有效量加入以抑制泡沫的产生。

[0005] 然而目前的消泡剂令人不满意以及对更有效地抑制泡沫的形成存在持续的需要。已经开发出更新的适用于更宽条件范围的滑润剂配方。这些滑润剂配方要求在消泡性能方面相应的改善。期望提供改进的消泡剂，该消泡剂如果在适合的配方（如烃油）中加入，则该消泡剂在宽范围的条件下抑制泡沫。本发明目的之一是解决这个问题。

[0006] 因此本发明一方面提供包含下述聚合物的消泡添加剂（消泡剂）。本发明另一方面涉及用于制备这些消泡剂的（共聚）单体以及制备它们的方法。本发明再一方面提供加入这些消泡剂的组合物 / 配方（消泡组合物）。优选的消泡组合物是滑润剂和 / 或诸如合成油和 / 或烃油之类的油类。

[0007] 流动改进剂

[0008] 一些组合物（例如涂料配方）可能不具有所需的流变性，例如它们可能不易于涂覆到所需的基材以在其上形成基本无缺陷的均一涂层。已经开发出各种试剂（流动改进剂），这些试剂能够加入到涂料组合物以调节流变性以及例如改善所生成涂料膜的表面质量。使用适当的流动改进剂可以提高性能，比如组合物流动性和流平性，高光泽度（即提高的定向反射性比如镜面光泽度、对比光泽度、DOI[图像分辨性] 光泽度、无纹理光泽度、雾度和 / 或光辉）；控制缺陷形成（比如小坑 (crater)、白点、针孔、和 / 或桔皮 [因液体在涂覆后涂覆不均匀导致的麻面不规则]）。

[0009] 然而，目前的流动改进剂不是完全令人满意的以及期望提供显示所有上述一些性能中的改进的流动改进剂。解决这个问题是本发明的目的之一。

[0010] 因此本发明另一方面提供流动改进剂，其包含如下所述聚合物。本发明另一方面涉及用于制备这些流动改进剂的（共聚）单体以及制备它们的方法。本发明再一方面提供加入这些流动改进剂的组合物 / 配方（流动改性的组合物）。优选的流动改性的组合物是诸如液体涂料树脂之类的涂料组合物。

[0011] 压敏粘合剂

[0012] 压敏粘合剂 (PSA) 形成永久性胶粘薄膜，在环境温度下该胶粘薄膜在轻压时能够粘附于各种表面。PSA 可以由其它溶剂中的含水胶乳或者溶液形成以及用于制备自粘性产品，比如贴签、胶带或者膜。PSA 经常需要能量（例如以热量、UV 或电子束辐射的形式）以固化粘合剂和 / 或蒸发溶剂。

[0013] 然而，目前的 PSA 不完全满足许多高性能的应用。期望提供已改善胶粘特性的 PSA。适用改进的方面包括以下一方面或多方面 :PSA 在宽温度范围既在高温又在低温下的执行能力、低表面张力粘着性、改善的耐化学品性、耐用性以及环路粘性 (loop tack)。解决这些问题的一些或全部是本发明的目的之一。

[0014] 因此本发明再另一方面提供包含如下所述聚合物的 PSA。本发明另一方面涉及用于制备这些 PSA 的（共聚）单体以及制备它们的方法。本发明又一方面提供加入这些 PSA 的组合物 / 配方 (PSA 组合物）。

现有技术

[0015] US3166508(Monsanto) 公开了常规的消泡添加剂，该消泡添加剂是各种包含丙烯酸 C_{3-7}烷基酯的均聚物和共聚物的混合物。将该混合物加入油中，加入量小于 0.1 重量百分比，因为声明这个量抑制泡沫且对油粘度没有不利影响。这篇文献未提及使用含硅酮的单体。

[0016] US5840813(Dow Corning) 公开了使用低分子量（甲基）丙烯酸酯硅氧烷单体通过微乳液制备高分子量均聚物的方法，该高分子量均聚物包含作为该聚合物主链的（甲基）丙烯酰氧基，带有有机硅氧烷侧链。所声明的这些高分子量聚合物的用途是配制化妆品以及墨水以及滑润剂。

[0017] US5523373(=EP0679675)(Th.Goldschmidt) 公开了聚甲基丙烯酸酯聚硅氧烷 AB 嵌段共聚物，该共聚物用作适用于漆和清漆的添加剂。

[0018] US2002-0103288(=EP1193303)(Byk Chemie) 公开了具有防粘着和抵制污垢特性的组合物，该组合物包含聚硅氧烷添加剂，该聚硅氧烷添加剂具有硅氧烷侧链和主链，该主链由包括烷基丙烯酸酯在内的许多单体形成。该文献指出单丙烯酸酯官能的硅氧烷单体可以用于将硅氧烷引入最终的聚合物。上述单官能的单体具有梳状结构。

[0019] US2004-0054071(=EP1375605)(Byk Chemie) 公开了分子量优选 1-100 千道尔顿的 AB 嵌段共聚物，每个嵌段通过硅氧烷和丙烯酸酯单体的活性自由基聚合制备。所述聚合物用单官能的硅烷制备，其形成具有线性或者梳状结构的优选聚合物。它们用作流平剂。

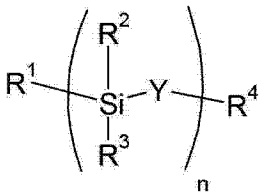
[0020] 本发明各方面公开在本申请和权利要求书中。

[0021] 除非上下文明确指出，否则本文所用术语的复数形式在本文解释为包括单数形式并且反之亦然。

[0022] 理解本文所用术语“包含”指下面所罗列的不是穷举的并且可以或者不可以包括任何其它适合的增列项目，例如一种或多种另外的合适的特征、组分、成分和 / 或取代基。

[0023] 因此广泛地讲，本发明涉及一种或多种反应性的含硅聚合物前体，由式 1 所示：

[0024]

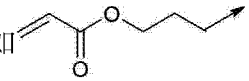


[0025] 式 1

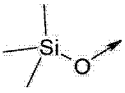
[0026] 其中

[0027] Y 表示直接键或者氧基 ;优选氧基,

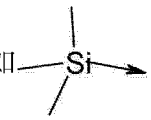
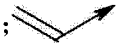
[0028] R^1表示具有至少一个双键的任选取代的有机基团,其任选地是诸如 (甲基) 丙烯酸酯基之类的活化不饱和组成部分 (moiety):

[0029] 例如 1- 正丙氧基 (丙烯酸酯); (乙烯基);

[0030] R^2和 R^3各自分别地 , 以及独立地在每个任选重复单元内,表示任选取代的烃基 (hydrocarbo)、烃 (氧) 基 (hydrocarbo(oxy))、氢硅基 (hydrosilico) 和 / 或氢硅基 (氧基)(hydrosilico(oxy)) ;

[0031] 例如,甲基 ;(三甲基甲硅烷氧基);

[0032] R^4独立地表示具有至少一个双键的任选取代的有机基团 (比如上述 R^1)、任选取代的烃基、和 / 或氢硅基,

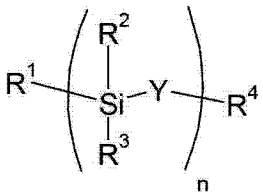
[0033] 例如 (三甲基甲硅烷基); (乙烯基);

[0034] n 是约 0 至约 2000 ;优选约 1 至约 100,

[0035] 例如 n 是 1。

[0036] 广泛地讲,本发明一方面提供一种或多种反应性的含硅聚合物前体,由式 1a 所示 :

[0037]

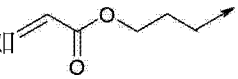


[0038] 式 1a

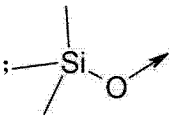
[0039] 其中

[0040] Y 表示直接键或者氧基 ;优选氧基 ,

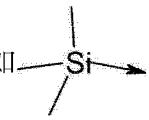
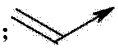
[0041] R^1表示具有至少一个双键的任选取代的有机基团,其任选地是诸如 (甲基) 丙烯酸酯基之类的活化不饱和组成部分 ;

[0042] 例如 1- 正丙氧基 (丙烯酸酯); (乙烯基);

[0043] R^2和 R^3各自分别地 , 以及独立地在每个任选重复单元内,表示任选取代的烃基、烃 (氧) 基、氢硅基和 / 或氢硅 (氧) 基 ;

[0044] 例如，甲基：（三甲基甲硅烷氧基）；

[0045] R^4独立地表示具有至少一个双键的任选取代的有机基团（比如上述R^1）、任选取代的烃基、和／或氢硅基，

[0046] 例如（三甲基甲硅烷基）；（乙烯基）；

[0047] n 是约 0 至约 2000；优选约 1 至约 100，

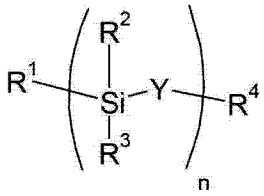
[0048] 例如 n 是 1，

[0049] 条件（“条件 P”）是该聚合物前体并非由聚硅氧烷主链和聚合的不饱和单体的至少一个嵌段组成，其是通过使含有至少一个可转移基团的至少一种包含聚硅氧烷的预聚物与烯属不饱和单体在受控自由基加成聚合中反应而获得。

[0050] 本发明另一方面提供作为流动改进剂的用途，该流动改进剂由式 1a（如本文所述）所示的一种或多种反应性的含硅聚合物前体表示，即不包括本申请条件 P 所述的式 1 的那些。

[0051] 本发明又一方面提供式 1b（如本文所述）所示的一种或多种反应性含硅的聚合物前体作为消泡剂的用途：

[0052]

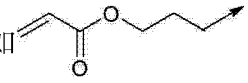


[0053] 式 1b

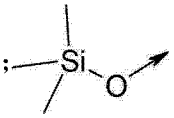
[0054] 其中

[0055] Y 表示直接键或者氧基；优选氧基，

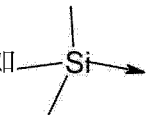
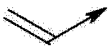
[0056] R^1表示具有至少一个双键的任选取代的有机基，其任选地是诸如（甲基）丙烯酸酯基之类的活化不饱和组成部分；

[0057] 例如1- 正丙氧基（丙烯酸酯）；（乙烯基）；

[0058] R^2和 R^3各自分别地，以及独立地在每个任选重复单元内，表示任选取代的烃基、烃（氧）基、氢硅基和／或氢硅基（氧基）；

[0059] 例如，甲基：（三甲基甲硅烷氧基）；

[0060] R^4独立地表示具有至少一个双键的任选取代的有机基团（比如上述R^1）、任选取代的烃基、和／或氢硅基，

[0061] 例如（三甲基甲硅烷基）；（乙烯基）；

[0062] n 是约 0 至约 2000；优选约 1 至约 100，

[0063] 例如 n 是 1。

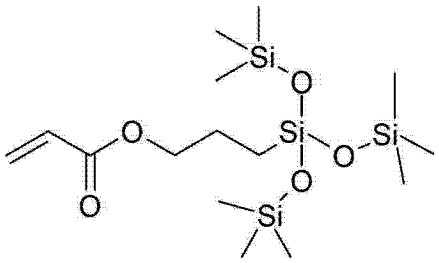
[0064] 本发明再另一方面提供在压敏粘合剂制备中的应用，该压敏粘合剂由式 1b（如本文所述）所示的一种或多种反应性含硅聚合物前体制得：

[0065] 为方便起见，本文所用式 1a 只表示非条件“P”所述的式 1 那些化合物而本文所用式 1b 表示包括条件“P”所述的那些在内的式 1 所有那些化合物。式 2a、式 2b 等的使用相似。

[0066] 最适宜的式 1 化合物（即式 1a 和 / 或式 1b）可以包含：

[0067] a) 式 2 化合物

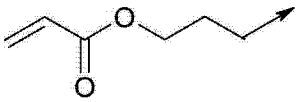
[0068]

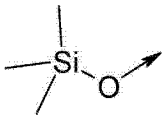


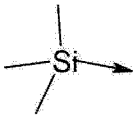
[0069] 式 2

[0070] 其是式 1 的那些，其中

[0071] Y 是 -O-，n 是 1

[0072] R^1是  （1- 正丙氧基（丙烯酸酯））；

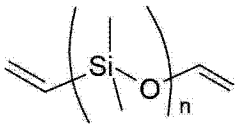
[0073] R^2和 R^3都是  （三甲基甲硅烷氧基）；以及

[0074] R^4是 

[0075] ；或者

[0076] b) 式 3 化合物

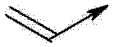
[0077]



[0078] 式 3

[0079] 其是式 1 的那些，其中

[0080] Y 是 -O-，

[0081] R^1和 R^4都是  （乙烯基），以及

[0082] R^2和 R^3都是甲基。

[0083] 适宜的是本发明中式 1 所示的聚合物前体包含双官能的硅烷和 / 或单或者多官能的硅酮。

[0084] 优选式 1 聚合物前体适用于制备一种或多种如下物质：消泡聚合物型添加剂（消

泡剂）；加入后调节组合物流变性的添加剂（流动改进剂）；和 / 或压敏粘合剂。

[0085] 优选式 1 中，

[0086] R^1是氢或者烃基；

[0087] R^2和 R^3各自分别地，以及在各自独立地任选重复单元内，表示任选地取代的烃基和 / 或任选地取代的烃基甲硅烷氧基；

[0088] n 是约 0 至约 2000；优选约 1 至约 100。

[0089] 本发明又一方面提供使用一种或多种式 1b 化合物制备一种或多种聚合物型消泡添加剂（消泡剂）的方法；

[0090] 本发明又一方面提供使用一种或多种式 1b 化合物制备一种或多种压敏粘合剂的方法。

[0091] 本发明又一方面提供使用一种或多种式 1a 化合物制备一种或多种在加入后调节组合物流变性的添加剂（流动改进剂）的方法。

[0092] 适宜的是式 1 所示聚合物前体包含单官能的硅烷，双官能的硅烷和 / 或单或者多官能的硅酮。

[0093] 优选的式 1a 单官能的硅酮聚合物前体是那些，其中：

[0094] Y 是氧基，

[0095] R^1是 H 或者 C_{1-10}烃基，更优选是 H 或者 C_{1-4}烷基。

[0096] X^1是 H、乙烯基、（甲基）丙烯酰氧基、氨基、羟基、环氧基和 / 或羧基，

[0097] R^2和 R^3独立地表示烷基、烷氧基、$-CH=CH_2$、苯基、烷基，烷基或烷氧基，上述的任意一种任选地被一种或多种卤素、胺、羟基和 / 或羧基取代：更优选独立地选自任选被氟、氨基、羟基和 / 或羧基取代的 C_{1-4}烷基，任选被氨基、羟基和 / 或羧基取代的 C_{1-4}烷氧基、$-CH=CH_2$、苯基，以及

[0098] R^4是任选地取代的烷基或烷氧基（更优选取代的 C_{1-4}烷基和 / 或 C_{1-4}烷氧基）；其中任选的取代基选自 H、乙烯基、（甲基）丙烯酰氧基、氨基、羟基、环氧基和 / 或羧基。

[0099] 优选的式 1b 的双官能的硅酮聚合物前体是那些，其中：

[0100] R^1和 R^4独立地表示任选取代的烷基或烷氧基，（更优选任选取代的 C_{1-4}烷基和 / 或 C_{1-4}烷氧基）；其中任选的取代基选自 H、乙烯基、（甲基）丙烯酰氧基、氨基、羟基、环氧基和 / 或羧基以及

[0101] R^2和 R^3独立地表示烷基、烷氧基、$-CH=CH_2$和 / 或苯基，上述的任意一种任选地被一种或多种烷基、卤素、胺、羟基和 / 或羧基取代：更优选独立地选自任选被氟、氨基、羟基和 / 或羧基取代的 C_{1-4}烷基，任选地被氨基、羟基和 / 或羧基取代的 C_{1-4}烷氧基、$-CH=CH_2$、和 / 或苯基。

[0102] 本发明另一方面适宜提供式 1 聚合物前体，其中 Y 是直接键（即硅烷）。优选的式 1 硅烷聚合物前体是那些，其中：

[0103] R^1表示任选取代的 $-CH=CH_2$，（更优选 $-CH=CH_2$或 $-CMe=CH_2$），其中任选的取代基（其可以是二价的以及从而和硅烷组成部分连接）是 C_{1-4}烷基或 C_{1-4}烷氧基烷氧基；以及

[0104] R^2、R^3和 R^4独立地表示烷基、烷氧基、$-CH=CH_2$和 / 或苯基，上述的任一种任选被一种或多种烷基、卤素、胺、羟基和 / 或羧基取代：更优选独立地选自任选被氟、氨基、羟基和 / 或羧基取代的 C_{1-4}烷基，任选被氨基、羟基和 / 或羧基取代的 C_{1-4}烷氧基、$-CH=CH_2$、和

/ 或苯基。

[0105] 在式 1、式 1a 和式 1b 中，优选 n 是约 5 至约 500，更优选约 10 至约 200。如果本申请中式 1 表示多分散性混合物，则 n 是该混合物的平均值，如果式 1 表示单分散性化合物，则 n 是整数。

[0106] 优选地本发明的聚合物前体的分子量是约 200 至约 6000 道尔顿，更优选 500 至约 4000 道尔顿，最优选约 800 至约 2000 道尔顿。

[0107] 有利地式 1 单体可以包含乙烯基封端硅氧烷、烯丙基单三甲基甲硅烷氧基封端聚氧化乙烯、甲基丙烯酰氧基单三甲基甲硅烷氧基封端聚氧化乙烯、单甲醇封端聚二甲基硅氧烷、单或二甲醇封端聚二甲基硅氧烷、2 或 3- 环氧丙醚封端聚二甲基硅氧烷。

[0108] 本发明有用的硅酮单体包含下式的那些：

[0109] $X^1R^5Si(Me)_2[OSi(Me_2)]_nOSi(Me)_2Y^1$

[0110] 即在式 1 的那些中，其中

[0111] Y 是 -O-

[0112] R^1是 $-OSi(Me)_2Y^1$

[0113] 其中

[0114] Y^1是氢或者烷基，例如甲基或者 X^1（如下所述）；以及

[0115] R^2和 R^3都是甲基；

[0116] R^4是 $X^1R^5Si(Me)_2-$

[0117] 其中

[0118] X^1是氢、乙烯基、丙烯酰氧基、甲基丙烯酰氧基、氨基、羟基、环氧基或羧基例如丙烯酰氧基；

[0119] 以及

[0120] R^5是亚烷基或亚烷氧基。

[0121] 更有用的硅酮单体是那些叔硅酮比如：

[0122] $(Me_3SiO)_3SiC_3H_6OCOCH=CH_2$

[0123] 即在式 1 的那些中，其中

[0124] Y 是 -O-

[0125] n 是 1

[0126] R^1是 Me_3Si-

[0127] R^2和 R^3各自是 Me_3SiO-

[0128] R^4是 $-C_3H_6OCOCH=CH_2$。

[0129] 适宜的是当 R^2和 R^3独立地在每个重复单元中各自再出现时是相同的和 / 或适宜的是 R^2和 R^3在每个重复单元内是相同的以及一个或多个重复单元可以不同。适宜的是 R^2和 R^3在式 1 中全部相同。

[0130] 本文所用术语‘官能团’；‘任选的取代基’和 / 或‘任选被取代的’（除非后面跟随一列其它取代基）表示一种或多种下列基团（或用这些基团取代）：羧基、磺基、甲酰基、羟基、氨基、亚氨基、次氮基、巯基、氰基、硝基、甲基、甲氧基、磷酸基和 / 或其组合。这些任选的基团包括在多个（优选两个）上述基团的相同组成部分中所有化学上可能的组合（例如氨基和磺酰基，如果彼此直接连接则表示磺胺基）。优选地任选的取代基包含：羧基、磺

基、羟基、氨基、巯基、氰基、甲基、卤素、三卤代甲基和/或甲氧基。

[0131] 本文所用的同义术语‘有机取代基’和“有机基团”(本文中也缩写成“有机基(organo)”)表示任何一价或多价组成部分(任选地与一个或多个其它组成部分连接),该组成部分包含一个或多个碳原子以及任选一个或多个其它杂原子。

[0132] 有机基可以包含有机杂基团(也称为有机元素基团),该有机杂基团包含含碳的一价基,其因此是有机的,但是其在除碳外的原子上具有它们的自由价(例如有机硫基)。有机基可以以替换方式或者额外地包含有机基团,其包含任一有机取代基,与官能类型无关,在碳原子上具有一个自由价。有机基团还可以包含杂环基团,该杂环基团包含由从杂环化合物的任一环原子中去除氢原子而形成的一价基团:(环状化合物具有作为成环原子的至少两种不同元素,在这种情况下一种是碳)。优选在有机基中该非碳原子可以选自:氢、卤素、磷、氮、氧、硅和/或硫,更优选选自氢、氮、氧、磷和/或硫。适宜的含磷基团可以包含:氧膦基(即‘$-PR_3$’自由基,其中R独立地表示H或烃基);次膦酸基(即‘$-P(=O)(OH)_2$’基);以及膦酸基(即‘$-P(=O)(OH)_3$’基)。

[0133] 最优选的有机基团包含一个或多个下列含碳组成部分:烷基、烷氧基、烷酰基、羧基、羰基、甲酰基和/或其组合;任选地与一个或多个下列含杂原子组成部分结合:氧基、硫代基、亚磺酰基、磺酰基、氨基、亚氨基、次氮基和/或其组合。有机基包括在多个(优选两个)上述含碳和/或杂原子组成部分在相同组成部分中所有化学上可能的组合(例如烷氧基和羰基,如果彼此直接连接则表示烷氧基羰基)。

[0134] 本申请所用术语‘烃基’是有机基的子集以及表示任何一价或多价组成部分(任选地与一个或多个其它组成部分连接),其由一个或多个氢原子和一个或多个碳原子组成以及可以包含一个或多个饱和的、不饱和的和/或芳香族组成部分。烃基可以包含一个或多个下列基。烃基包含由从烃中去除氢原子而形成的一价基(例如烷基)。亚烃基包含由从烃中去除两个氢原子而形成的二价基,其自由价不构成双键(例如亚烷基)。烃叉基包含由从烃的同一碳原子处去除两个氢原子而形成的二价基(其可以用“$R_2C=$”表示),其自由价不构成双键(例如亚烷基)。次烃基包含三价基(其可以用“$RC\equiv$”表示),由从烃的同一碳原子处去除三个氢原子而形成,其自由价不构成三键(例如次烷基)。烃基还可以包含饱和的碳-碳单键(例如在烷基中);不饱和的碳-碳双和/或三键(例如分别在链烯基和炔基中);芳族基团(例如在芳基中)和/或其在相同组成部分内的组合以及其中所指出的可以用其它官能基取代。

[0135] 与术语有机基相似,上面本申请所用术语硅基表示任何一价或多价组成部分(任选地与一个或多个其它部分连接),该组成部分包含一个或多个(优选一个)硅原子,该硅原子与一个或多个有机部分和/或氢原子结合。术语甲硅烷基表示一价硅组成部分(与烃基相似)以及亚甲硅基是二价硅组成部分(与亚烃基相似),其包含与一个或多个有机组成部分和/或氢原子结合的硅原子。

[0136] 本申请所用术语‘烷基’或者它的等价物(例如‘烷基(alk)’)可以是易被取代的,其中适合的以及除非本上下文明确表示为其它,根据术语包含任何诸如本申请那些公开之类的其它烃基(例如包含双键、三键、芳族组成部分(比如分别地链烯基、炔基和/或芳基)和/或其组合(例如芳烷基)以及任何连接两个或多个组成部分的多价烃基(比如二价亚烃基,例如亚烷基)。

[0137] 除非另作说明或本上下文明确表示为其它，本申请所提及任何基团或组成部分（例如作为取代基）可以是多价或单价基团（例如连接两个其它部分的二价亚烃基部分）。然而如果本申请指示，则这种单价或多价基团仍然还可以包含任选的取代基。包含三个或更多个原子的链的基团表示基团，在该基团中该链全部地或部分地可以是线性的、支化的和 / 或形成环的（包括螺环和 / 或稠环）。某种原子的总数用于限定某种取代基，例如 C_{1-N} 有机基表示包含 1-N 个碳原子的有机组成部分。在本申请任一通式中，如果一种或多种取代基不表示为与组成部分中任何特定原子连接（例如在沿链和 / 或环的特定位置上），则该取代基可以替代任何 H 和 / 或可以位于任何化学上合适和 / 或有效的组成部分上可用的位置。

[0138] 优选地本申请列举的任一有机基包含 1-36 个碳原子，更优选 1-18 个。特别优选有机基中的碳原子数是 1-12，尤其 1-10 包括，例如 1-4 碳原子。

[0139] 本申请所用化学术语（除适用于具体确定化合物的 IUAPC 名称外）其包含括号中给出的特征—比如（烷基）丙烯酸酯、（甲基）丙烯酸酯和 / 或（共聚）聚合物—表示那个括号中的部分如本文范围规定是任选的，因此例如专有名词（甲基）丙烯酸酯既表示甲基丙烯酸酯又表示丙烯酸酯。

[0140] 包含于和 / 或用于本文所述本发明全部或部分的某些组成部分、种类、基团、重复单元、化合物、低聚物、聚合物、原料、混合物、组合物和 / 或配方可以一种或多种不同形式存在，比如在以下非穷举的那些中的任一种：立体异构体（比如对映体（例如 E 和 / 或 Z 形）、非对映异构体和 / 或几何异构体）；互变异构体（例如酮基和 / 或烯醇式）、构象异构体 (conformers)、盐类、两性离子、配合物 (complexes)（比如螯合物 (chelates)、包合物 (clathrates)、冠状化合物、穴状配体 / 穴状化合物 (cryptatdes)、包藏复合物、夹层复合物、充隙化合物、配位复合物、有机金属配合物、非化学计量复合物、π - 加合物、溶剂化物和 / 或水合物）；同位素取代形式、聚合物结构［比如均或者共聚物，无规、接枝和 / 或嵌段聚合物，线性和 / 或支化聚合物（例如星和 / 或侧 (side) 支化），交联和 / 或网状聚合物，可从二和 / 或三 - 价重复单元获得的聚合物，树枝状聚合物，不同立构规整度的聚合物（例如全同立构、间规立构或者无规立构聚合物）］；多晶型物（比如空隙形、晶形和 / 或非晶态）、不同相、固体溶液；其中可能的和 / 或其组合和 / 或其混合物。本发明包含和 / 或使用所有上述在本申请定义下有效的形式。

[0141] 聚合物

[0142] 本发明又一方面提供聚合物，该聚合物从和 / 或能够从一种或多种本发明的单硅官能聚合物前体获得（例如式 1 所示以及本申请所述）。

[0143] 优选地本发明的聚合消泡剂包含共聚物，该共聚物从和 / 或能够从一种或多种本发明的单硅官能聚合物前体以及一种或多种非硅聚合物前体获得。

[0144] 优选包含一个或多个活化不饱和组成部分的非硅官能聚合物前体，更优选一个或多个乙烯基 - 官能化的聚合物前体，例如一个或多个（甲基）丙烯酸酯。下面更全面地描述这些。

[0145] 本发明的硅酮改性聚合物可以包括均聚物、共聚物、三元共聚物，四元共聚物以及非硅酮和单官能硅酮聚合物前体的五元 - 或多元 - 单体组合物共混物和 / 或混合物。

[0146] 适宜的是本发明的硅酮改性聚合物可以包含聚合物，该聚合物由乙烯基 - 官能化

的单端基硅酮单体形成，比如单甲基丙烯氧代丙基封端聚二甲基硅氧烷和单乙烯基封端聚二甲基硅氧烷以及本申请公开的任一非硅酮单体。

[0147] 构成本发明聚合物的反应性硅酮的存在量优选从痕量至 100 重量 %。更优选本发明的聚合物包含按重量约 0.1% 至约 50%, 最优选约 0.1% 至约 20%, 例如约 1% 至约 10% 的聚合物，该聚合物由单官能反应性硅烷和 / 或诸如（甲基）丙烯酸酯的大硅酮之类的硅酮单体获得。适宜的是不从反应性的硅酮单体获得的聚合物基本上全部由乙烯基官能化的聚合物前体获得，例如一种或多种（甲基）丙烯酸酯。

[0148] 如本文所用的分子量可以以道尔顿 (Da) 或者千道尔顿 (kDa) 为单位表示。单位 kg/mol 也可以用于本申请表示重均摩尔质量（其中 1kDa 等于 1kg/mol）。除非相反指示，本申请使用的所有分子量或者摩尔质量按重均 (Mw) 测量或者计算。

[0149] 优选本发明聚合物的分子量从约 5 千道尔顿 (kDa) 到几百万道尔顿、更优选从约 20kDa 到约 500kDa、最优选高达约 150kDa、例如高达约 100kDa。

[0150] 优选式 1 的聚合物前体包含至少约 0.1% 硅以及优选从约 0.1% 到约 10% 重量 % 硅。

[0151] 在该丙烯酸聚合物中硅酮化 (siliconated) 丙烯酸酯单体的数量足以在该丙烯酸聚合物中提供高达约 60 重量 % 硅的上述确定数量 (positive amount)。

[0152] 可用于在该共聚物中获得所要求浓度的硅酮化 (siliconated) 丙烯酸酯单体的优选数量从约 0.001 到约 20 重量 %、更优选从约 0.01 到约 10 重量 %、最优选约 0.1 至约 5 重量 %。

[0153] 该丙烯酸聚合物消泡剂的分子量（重均 Mw）可以在宽范围内变化以及通常从约 10kDa 到约 500kDa、优选从约 20kDa 到约 250kDa、更优选从约 20kDa 到约 250kDa。申请人已经发现在分子量在约 250kDa 之上时（尤其是高于 500kDa）该丙烯酸聚合物倾向于在许多烃油剂中沉淀出来以及丧失除泡沫效果，其依赖于被细分散在该油剂中。如果分子量低于约 10,000 道尔顿，则通常该聚合物倾向于溶解以及形成和该油相同的相以及当这发生时，该聚合物不能作为消泡剂。

[0154] 该丙烯酸聚合物流动改进剂的分子量（重均 Mw）可以在宽范围内变化，但是优选从约 1,000Da 到约 50,000Da、更优选从约 3,000Da 到约 30,000Da。

[0155] 用于压敏粘合剂的该丙烯酸聚合物分子量（重均 Mw）可以从约 1,000Da 到约 5 百万 Da、优选从约 5,000Da 到约 800,000Da。

[0156] 本发明的含硅丙烯酸酯聚合物消泡剂在极低浓度下有效，即小于约 2000 份每百万份烃油、优选小于 1500ppm。优选从 20 到 500 份的该共聚物，但是这可以根据该油的性质而变化，按重量计，小于 200ppm 的数量通常足够。

[0157] 本发明的聚合物可以形成聚合物颗粒和 / 或膜以及通过诸如的本申请公开之类的任何适合方法产生。

[0158] 根据所要求的用途，本发明的聚合物可以具有在 -75℃至 250℃之间的 T_g。

[0159] 本发明的硅酮改性聚合物还可混和本领域技术人员已知的其它适合的配制组分。这些可以包含：紫外光引发剂、紫外稳定剂、抗氧化剂、游离基清除剂、增稠剂；其它的消泡剂；增塑剂、溶剂、增粘剂、交联剂、以及催化剂。为提高消泡性能，优选提高高温性能、耐用性、使用年限长度和 / 或成本效率的组分。

[0160] 本发明的聚合物可以通过一种或多种其它适合的聚合物前体制备，该聚合物前体

可以是有机的和/或无机的以及包含任何适合的（共聚）单体、（共）聚物［包括均聚物］及其混合物其包含组成部分该组成部分能够与该聚合物前体或者各聚合物前体形成键合以按本申请教导经由直接的键合提供扩链和/或与该前体或者各聚合物前体的另一部分交联。

[0161] 本发明的聚合物前体可以包含一种或多种单体、低聚物、聚合物；其混合物和/或其组合，其具有适合的可聚合的官能度。

[0162] 单体是低分子量（例如小于一千道尔顿）的基本上单分散化合物，该单体能够聚合。

[0163] 聚合物是大分子量的高分子的多分散混合物（例如成千上万道尔顿）通过聚合方法制备，其中该高分子包含许多重复的较小单元（其可以本身属于单体、低聚物和/或聚合物）以及其中（除非性能是精密地取决于该分子结构的细节）增加或者除去一个或者几个该单元对该高分子的性能的影响可以忽略。

[0164] 低聚物是具有介于单体和聚合物之间的中间分子量的分子的多分散混合物，该分子包含小的多个单体单元，除去该小的多个单体单元中的一个或者几个将显著地改变该分子的性能。

[0165] 根据该上下文含义，该术语聚合物可以包括或者可以不包括低聚物。

[0166] 本发明的和/或用于本发明的聚合物前体可以通过直接合成或者（如果该聚合物前体本身是聚合物）通过聚合制备。如果可聚合的聚合物本身用作本发明的聚合物前体和/或用于本发明，则优选上述聚合物前体具有低多分散性，更优选是基本上单分散、以使副反应、副产物数量和/或此聚合物前体形成的任何聚合物材料的多分散性最小化。在标准温度和压力下该聚合物前体基本上是非反应性的。

[0167] 除了本申请中公开的本发明的聚合物和/或聚合物型聚合物前体和/或本发明所用的聚合物和/或聚合物型聚合物前体可以由本领域技术人员公知的任何合适的聚合方法（共）聚合。适合的方法实例包含：热引发；由加入适合的试剂而化学引发；催化作用；和/或引发使用任选引发剂继之以辐照，例如在适合的波长比如紫外线下用电磁辐射（光化学的引发）；和/或用其它种类的辐射比如电子束、α-粒子、中子和/或其它粒子。

[0168] 在聚合物和/或低聚物的重复单元上的取代基可以选择以改善聚合物和/或树脂与材料的兼容性，其中它们可以针对本申请用途进行配料和/或混合。由此该取代基尺寸以及长度可以选择以优化与树脂的物理缠结或者嵌入或者它们可以或者可以不包含其它的反应性单元(entities)，该其它的反应性单元能够化学反应和/或与上述的其它的树脂交联。

[0169] 非硅酮共聚单体

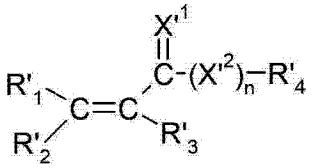
[0170] 通常根据应用性能标准、比如要求的 T_g、极性、分散性、可溶性、比如基材湿润性、剥落和绝对强度(sheer strength)、粘性和循环性之类的性能、耐化学性、兼容性、韧性和/或挠性来选择用于制备本发明共聚物的优选的非硅酮共聚单体。所要求性能取决于所制备聚合物的最终用途。优选不含硅的聚合物前体是包含活化不饱和组成部分的那些。

[0171] 贯穿本说明书，该术语"活化不饱和组成部分"用来表示类别，该类别包含至少一种在化学上接近至少一种活化组成部分的不饱和碳-碳双键。优选该活化组成部分包含任何基团，该基团通过适合的亲电基团(electrophillicgroup)活化烯属不饱和双键用于

在其上加成。适宜的是该活化组成部分包含氧代、硫代、(任选地有机取代的)氨基、硫代羰基和/或羰基(后两种基团任选地由硫代、氧代或者(任选地有机基取代的)氨基取代)。更适宜的活化组成部分是(硫代)醚、(硫代)酯和/或(硫代)酰胺的组成部分。最适宜的"活化不饱和组成部分"包含"不饱和酯组成部分"其表示有机类别,该有机类别包含一种或多种"亚烃烯基(硫代)羰基(硫代)氧代"和/或一种或多种"亚烃烯基(硫代)-羰基(有机基)氨基"基团和/或类似的和/或衍生出的组成部分例如包含(甲基)丙烯酸酯官能和/或其衍生物的组成部分。"不饱和酯组成部分"可以任选地包含任选取代的同属的 α,β-不饱和酸、该同属的 α,β-不饱和酸的酯和/或包括其硫代衍生物和类似物在内的其它的衍生物。

[0172] 有利的活化不饱和组成部分是式 Z 表示的那些:

[0173]



[0174] 式 Z'

[0175] 其中

[0176] n'是 0 或 1,

[0177] X'^{1}是氧代或,硫代

[0178] X'^{2}是氧代、硫代或 NR'_5(其中 R'_5表示 H 或任选取代的有机基),

[0179] R'_1, R'_2, R'_3和 R'_4各自独立地表示氢、任选地取代基和/或任选取代的有机基团;及

[0180] 其所有的适合的异构体、同样物质和/或其混合物组合。

[0181] 将理解本申请术语"活化不饱和组成部分";"不饱和酯组成部分"和/或式 Z 可以表示离散的化学物质(比如化合物、离子、自由基、低聚物和/或聚合物)和/或其任何部分。由此式 Z 可同时表示多价的(优选二价)基团。由此本申请对于 n', X'^{1}, X'^{2}, R'_1, R'_2, R'_3, R'_4和 R'_5的选择视情况而定,也包含相应二价或者多价的基团。

[0182] 更有利的式 Z 组成部分是(包括异构体及其混合物在内)那些,其中 n'是 1;X'^{1}是 O;X'^{2}是 O, S 或 NR'_5;

[0183] R'_1, R'_2, R'_3, 和 R'_4独立地选自:氢、任选取代基以及任选取代的 C_{1-10}烃基,以及

[0184] 其中存在的 R'_5选自氢以及任选取代的 C_{1-10}烃基。

[0185] 最有利的是 n'是 1, X'^{1}是 O;X'^{2}是 O 或者 S 以及 R'_1, R'_2, R'_3和 R'_4独立地是氢、羟基和/或任选取代的 C_{1-6}烃基。

[0186] 具体地讲 n'可以是 1, X'^{1}和 X'^{2}可以都是 O;以及 R'_1, R'_2, R'_3和 R'_4独立地可以是氢、羟基和/或 C_{1-4}烷基。

[0187] 对于属于式 Z 的组成部分而言,其中 n'是 1 以及 X'^{1}和 X'^{2}都是 O:

[0188] 如果(R'_1和 R'_2)之一是 H 以及还有 R'_3是 H,式 Z 表示丙烯酸酯组成部分,其包括丙烯酸酯(如果 R'_1和 R'_2都是 H)及其衍生物(如果 R'_1或者 R'_2之一不是 H)。同样地,如果(R'_1和 R'_2)之一是 H 以及还有 R'_3是 CH_3,式 1'表示甲基丙烯酸酯组成部分,其包括

甲基丙烯酸酯（如果 R'$_1$和 R'$_2$都是 H）及其衍生物（如果 R'$_1$或者 R'$_2$之一不是 H）。式 Z 的丙烯酸酯和 / 或甲基丙烯酸酯组成部分对于制备本发明共聚物是特别有用的共聚单体。

[0189] 适宜的组成部分是那些式 Z，其中 n' 是 1；X'^{1}和 X'^{2}都是 O；R'$_1$和 R'$_2$独立地是氢、甲基或者 OH，以及 R'$_3$是 H 或者 CH_3。

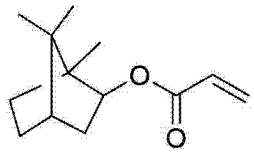
[0190] 更适宜组成部分是那些式 Z 中 n' 是 1；X'^{1}和 X'^{2}都是 O；R'$_1$是 OH，R'$_2$是 CH_3，以及 R'$_3$是 H，和 / 或其互变体（例如具有乙酰基乙酰氧基官能的物质）。

[0191] 最适宜的是不饱和酯组成部分，其选自：-OCO-CH=CH_2；-OCO-C(CH_3)=CH_2；乙酰基乙酰氧基，-OCOCH=C(CH_3)(OH) 以及其所有的适合的互变体。

[0192] 将理解任何适合的式 Z 表示的组成部分在本发明上下文中可被用于诸如其它的反应性的组成部分。

[0193] 上述优选的乙烯基单体是丙烯酸酯以及甲基丙烯酸酯。用于形成本发明的共聚物消泡剂的不含硅丙烯酸酯单体可以包含一种或多种丙烯酸烷基酯，其中该烷基有 1 到 18 个碳原子以及该丙烯酸烷基酯在该丙烯酸聚合物中存在量为至少 50 重量％。可与上述的丙烯酸烷基酯单体共聚的任选的另外单体（除所述非氟化的丙烯酸烷基酯之外的）可以存在于该共聚物中其包括烷基化苯乙烯、甲基丙烯酸高级烷基 (5-18 碳原子）酯、马来酸或者富马酸的高级烷基酯以及高级脂肪族单羧酸乙烯基酯。

[0194] 可以用作（共聚）单体制备本发明的聚合添加剂的具体的适合的活化不饱和单体实例包含任一项以下：

[0195] 丙烯酸及其酯比如：丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸 2- 乙基己酯、丙烯酸月桂酯、丙烯酸硬脂酯、丙烯酸二十二烷基 (behenyl) 酯、丙烯酸环己酯和 / 或丙烯酸异冰片酯；（IBOA）；

[0196] 甲基丙烯酸以及其酯如甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丙酯、甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸 2- 乙基己酯、甲基丙烯酸癸酯；，甲基丙烯酸月桂酯、甲基丙烯酸硬脂酯、甲基丙烯酸单二十二烷基酯、甲基丙烯酸环己酯和 / 或甲基丙烯酸异冰片酯，

[0197] 羟基乙烯基化合物比如丙烯酸羟乙基酯、丙烯酸羟丙基酯、甲基丙烯羟乙基酯、甲基丙烯酸羟丙基酯和 / 或羟基乙基丙烯酸酯；

[0198] 氨基乙烯基化合物比如 N- 烷基氨基乙烯基化合物例如 N,N- 二甲基氨基乙基丙烯酸酯、N,N- 二甲基氨基丙基丙烯酸酯；N,N- 二甲氨基乙基甲基丙烯酸酯和 / 或 N,N- 二甲基氨基丙基甲基丙烯酸酯；

[0199] 乙烯基芳族比如苯乙烯和 / 或 α - 甲基苯乙烯

[0200] 氰基化合物比如丙烯腈、丙烯酰胺和 / 或甲基丙烯酰胺

[0201] 乙烯基酸如马来酸、马来酐、丙烯酸和 / 或（任选 β -）丙烯酸酯 (CEA)

[0202] 乙烯基酯比如醋酸乙烯酯、乙烯醇缩甲醛以及乙烯醇缩丁醛；

[0203] 交联单体比如甲基丙烯酸缩水甘油酯、甲基丙烯酸烯丙酯、环氧基烷基（甲基）丙烯酸酯、马来酸二烯丙酯以及丁二醇二丙烯酸酯；及其混合物

[0204] 乙烯基醚比如乙基乙烯基醚、丁基乙烯醚以及环己基乙烯醚；包含全氟化烷基的

单体；

[0205] 大分子单体比如聚乙二醇丙烯酸酯，

[0206] 和/或其适合的混合物（比如丙烯酸以及可从 Arkema 按商标Nosorcryl®商购的酯那些混合物）

[0207] 聚合

[0208] 广泛地说，在本发明另一方面中，提供制备适用合用于消泡剂聚合物的方法，该方法包含的步骤有：聚合本申请式 1 表示的一种或多种单硅酮官能聚合物前体，任选地在一种或多种其它的不含硅的聚合物前体（比如本申请公开的那些中任一项）存在下。

[0209] 本发明的聚合物通过任何适合的方法产生，比如为本领域技术人员已知的聚合反应、缩合反应或者交联反应。适合的化学方法包含在溶剂、乳液和/或分散体中用任何适合的固化方法比如用加热和/或通过光化辐射（比如紫外线或者电子束）任选地在光引发剂存在下进行自由基引发聚合。任选地本发明的该丙烯酸酯硅酮共聚物可以在自由基催化剂以及还任选地连同已知的聚合调节剂存在下通过本体、乳液或者溶液聚合制备。

[0210] 在适合的制备本发明聚合物的本体聚合中，适合的聚合物前体和自由基催化剂的混合物可以在适合的温度下搅拌比如从约 35℃到约 180℃直到聚合反应基本完成。

[0211] 在适合的制备本发明聚合物的乳液聚合中，适合的聚合物前体在具有适合的乳化剂的水溶液中的乳液（比如脂肪酸盐或者烷基取代的磺基丁二酸盐）可以在适合的温度例如从约 25℃到约为水的沸点下聚合。

[0212] 在适合的制备本发明聚合物的溶液聚合中，适合的聚合物前体可以溶于惰性的液体以及在催化剂存在下搅拌该溶液在适合的温度下比如从约 25℃到约为该溶液沸点。适合的溶剂通常是基本上中性的有机液体，优选脂肪族的、芳族烷基芳族的和/或脂环族的烃（例如己烷、苯、乙苯和/或环己烷）；酮（例如甲基乙基酮和/或丙酮）；酯（例如乙酸乙酯和/或丙酸甲酯）；氯化烃类（例如四氯化碳和/或氯仿）；醚（例如乙醚和/或二氧杂环已烷）和/或任何其适合的混合物。

[0213] 由于本发明的聚合物可以被加到油剂中（尤其当用作消泡剂时），优选在溶剂中形成该聚合物其对该要求油没有劣化影响因此该所生成的聚合物溶液可以直接地加入而无需从该反应介质分离该聚合物。然而，如果在完成聚合反应以后，该聚合物溶液对于适当的处理而言太粘稠，则该溶剂可以被分离以及该固态聚合物在一浓度（一般为 30-60 重量％聚合物）下再溶于另外的溶剂以提供较低粘稠度的、更容易处理的溶液，该溶液适合添加此该添加剂的油剂。改变该聚合溶剂的其它理由可以是为了提供对环境更友好、更安全（例如具有高闪点）和/或是气味较小。

[0214] 本发明的聚合物可以通过在调节聚合物可溶性的聚合反应调节剂存在下聚合而获得。上述的调节剂可以包含适合的链转移剂比如烷基硫醇、例如叔丁基硫醇和/或正－十二烷硫醇；多卤代烷例如四氯化碳、氯仿和/或三溴甲烷；硝基烷例如硝基乙烷和/或 2-硝基丙烷；液烃例如甲苯、乙苯、和/或煤油 (kerotene)；和/或任何其适合的混合物。如果使用链转移剂，则可以是在反应期间使用的溶剂和/或可能作为外来的溶剂混合加入例如二氧杂环已烷、丙酮、异丙醇、烷属烃等等。

[0215] 可用来制备本发明聚合物的适合的催化剂如本领域技术人员所已知的优选的催化剂包含有机过氧化物比如乙酰基、苯甲酰基、月桂酰基或者硬脂酰基的过氧化物以及叔

丁基或者枯烯的氢过氧化物；无机的过氧化物比如过氧化氢，过硼酸钠，或者过硫酸钾、重氮化合物比如偶氮二异丁腈，α，α－偶氮二异丁酰胺和／或其适合的混合物。

[0216] 本发明的聚合物可通过间歇聚合获得例如其中搅拌该反应物（开始时一次加料或者在聚合反应期间随时间进行部分地计量加料）在适合的温度下从约 25℃至约 200℃、优选从约 80℃到约 150℃直到反应完成。该聚合可替换的方式是或者还可以是通过不断地除去聚合物的同时再加入一种或多种该聚合物前体、催化剂和／或调节剂的连续方式。当间歇操作时，通常通过馏出溶剂和任何未反应的原料而将该聚合物的反应产物与该反应混合物分离。然而，如指示的，当作为聚合物在溶剂中的溶液的该反应混合物直接地用作该烃油的添加剂时，可以不需要分离。

[0217] 流体配方（例如油剂）

[0218] 广泛地说，在本发明另一方面中，提供抗起泡到消泡的组合物，该组合物包含有效量的一种或多种如本申请以上公开的本发明聚合物。

[0219] 加入本发明消泡剂的组合物是用作流体、更有用地用作例如润滑剂和／或油的液体。通过非限制说明一些适合的流体实例加入这些流体中的大多数本发明消泡剂如下列但是任何其它可以被使用的适合的流体为本领域技术人员所知。

[0220] 在本发明的（优选的）丙烯酸酯聚合物消泡添加剂中的硅酮显著地改善烃油剂的防泡沫性。通过在作为该丙烯酸酯聚合物的单体组分的聚合的硅酮丙烯酸酯存在下提供上述的硅酮。在该丙烯酸聚合物中结合的上述硅酮的数量将影响阻止泡沫的程度，该配方也会影响。由此消泡的数量将随本发明聚合物以及它如何分散在该烃油中这二者而变化。

[0221] 以该丙烯酸聚合物消泡剂总重量为基准，确定量（大于零）直到约 15 重量％硅(Si)通常适用于大多数烃油剂。优选在该聚合物的消泡剂中 Si 的数量为约 0.10％至约 5％、大多数优选从约 0.20％到约 2％，按重量计算。

[0222] 重油以及包含泡沫－诱导辅料的油剂与具有较少起泡特性的基础油剂相比，要求更多的本发明聚合物。本发明的聚合物消泡剂作为在烃溶剂中的溶液可以被加到烃油中。

[0223] 本发明的聚合物的泡沫－抑制作用不受由于加入它们的流体中其它的辅料存在而产生的物质上影响（例如烃油）因为该消泡剂在该流体中仅以很少的的量存在。例如在具有非常酸性的或者非常碱性的辅料的油剂中的应用对于本发明的防泡沫添加剂性能基本上无影响。包含本发明消泡剂的烃油剂的组合物是长期存储稳定的以及在使用期间当该流体在工作条件下经受热以及压力时也是稳定的。

[0224] 通过结合泡沫抑制量的该本发明聚合物而制成的基本上消泡的流体可以包含以下任一项和／或其适合的混合物烃油剂比如合成的或者不同粘度的石油润滑油料；用于内燃引擎和发动机的润滑油剂；柴油；润滑剂和压力传送介质、工业润滑剂、加工油剂、液压油剂、涡轮机油剂、锭子油、轴颈轴承油剂、气动工具润滑剂合成润滑剂、金属加工液、生物降解油剂、汽车发动机机油、齿轮油、自动变速箱用油、工业液压以及重负载曲轴箱润滑油、溶剂型液体涂料、水型液体涂料和／或任何其它的适合的流体。该流体可以是合成的和／或任何类型的天然烃类比如链烃、环烃、芳烃／或其掺混物。优选的本发明流体是适于运动机件高温下的润滑的烃油（比如在引擎和／或联动机件中）其还包含本发明的聚合物的消泡剂。

[0225] 总述

[0226] 通常如本文所用该术语’有效的’、’可接受的″活性的’和/或’适合的’(例如参照本发明的任何过程、用途、方法、应用、制备、产物、原料、配方、化合物、单体、低聚物、聚合物前体、和/或聚合物和/或本申请公开的,视情况而定)将理解为,除非上下文另作说明,如果正确使用的或者加入恰当数量的本发明,本发明那些特征能为加入它们的那些提供所要求性能和/或和/或被结合而具有如本申请公开的实用性。上述的实用性可以直接是例如其中材料具有用于上述用途的所要求性能和/或间接的例如其中材料用作合成的中间物和/或在制备其它的具有直接实用性材料中的诊断工具。如本文所用这些的术语也表示兼容地制备有效的、可接受的、活性的和/或适合的最终产品的功能集合。本发明中所要求实用性是泡沫抑制因此其有效特征和数量是其抑制泡沫的那些。在本发明的组合物中除非上下文另作说明,″有效的″等意指足以抑制泡沫的数量。

[0227] 在本发明再一方面中,提供本发明的聚合物和/或聚合物前体用于在组合物中抑制泡沫的用途。

[0228] 在本发明再一方面中,提供在组合物中抑制泡沫方法,该方法包含如下步骤:向其中加入本发明的一种或多种聚合物和/或聚合物前体。

[0229] 本发明的消泡剂可以使用单独和/或与结合其它的已知的消泡剂比如公开在美国专利US 6,391,984 和/或US 6,667,373 的那些来使用。

[0230] 本发明的其它方面以及实施方案公开在本申请权利要求书以及附图中以及在2006年8月28日提交的优先权申请USSN 60/840,440 中,其内容被结合至本文作为参考。

实施例

[0231] 本发明进一步地被下文中例证性的实施例公开,这些例证性的实施例不是要限制该本发明。除非该上下文另有说明,百分比基于重量。

[0232] 实施例 1

[0233] (消泡剂,具有 5% 的二乙烯基-封端的聚二甲硅氧烷):

[0234] 此实施例举例说明通过自由基聚合在溶剂中制备二乙烯基-封端的聚二甲基硅氧烷的方法。

[0235] 一配备顶部搅拌器和两延迟进料泵的 2000 毫升玻璃反应器起初进料为溶剂乙酸乙酯 (60g)、异丙醇 (40g)。该反应器加热至 82℃,在其之后,引发剂混合物(乙酸乙酯 (30g)、异丙醇 (20g)、2,2’-偶氮二 (2-羟甲基丙腈)(2.26g)) 和单体混合物(丙烯酸乙酯 (161g)、丙烯酸 2-乙基己酯 (376g) 和二乙烯基-封端的聚二甲基硅氧烷 (28g)) 历经 5 小时慢慢地被加到该反应器。使该反应混合物在逆流温度下再反应两小时,冷却至 65℃然后经 25 微米过滤器过滤以收集重均分子量 88,500 道尔顿的聚合物,重均分子量通过 GPC 测定,使用聚苯乙烯作为标准物。

[0236] 实施例 2

[0237] (消泡剂,具有 2% 的二乙烯基-封端的聚二甲基硅氧烷):

[0238] 制备类似于实施例 1 的聚合物,其中反应性硅酮的数量是 2 重量 %(与实施例 1 的 5% 对比)。GPC 测定所得到聚合物的重均分子量是 74,300 道尔顿。

[0239] 流体配方

[0240] 上述如实施例 1 和 2 制备的消泡剂加入各种配方中以及试验它们的消泡性能。作

为比较，在各种情形下，相同配方而没有任何消泡剂的对照物进行试验（对照物）。在图1&2中进一步的对比配方进行试验，该进一步的对比配方具有常规的丙烯酸酯消泡剂，按照商业名称PC-1644出售的该常规的丙烯酸酯消泡剂不含硅酮（对比A）。就图3&4而言，用于对比而加入的常规的不含硅酮丙烯酸酯消泡剂是按照商品名PC-2244供应的（对比B）。

[0241] 其中所加入的消泡剂在配方中存在的浓度为100ppm。

[0242] 该类似于本申请的实施例1&2的样品以及对照物以及或者对比A或者B的消泡性能的比较数据是给出于表1、2、3以及4中，其中

[0243] 图1比较用于自动传动液(ATF)的试验数据

[0244] 图2比较在陈化的齿轮油中消泡

[0245] 图3显示在合成齿轮油中按照标准程序IV(在150℃)试验的高温消泡性能

[0246] 图4显示在合成油中的消泡性能

[0247] 本发明所用不同试验方法是已知的ASTM方法D893和D6082，以及在附图中按程序I-IV被标识。

[0248] 实施例3(消泡剂，具有3%的3-甲基丙烯酰氧基丙基三（三甲基甲硅烷氧基）硅烷）：

[0249] 此实施例举例说明通过自由基聚合在溶剂中制备3-甲基丙烯酰氧基丙基三（三甲基甲硅烷氧基）硅烷的方法。

[0250] 一配备顶部搅拌器和两延迟进料泵的2000毫升玻璃反应器起初进料为乙酸乙酯(102.6g)以及异丙醇(25.7g)。该反应器加热至逆流，在其之后偶氮二异丁腈(5.17g)、乙酸乙酯(60.3g)、异丙醇(15.0g)、丙烯酸乙酯(235.07g)、丙烯酸2-乙基己酯(537.10g)，并且3-甲基丙烯酰氧基丙基三（三甲基甲硅烷氧基）硅烷)(16.51g)的混合物逐渐地被加到该反应器。

[0251] 使该反应混合物再反应两小时，以及该溶剂、剩余单体，及其它引发产生的副产物被蒸馏除去。该生成混合物是冷却至65℃然后经25微米过滤器过滤以收集重均分子量69,200道尔顿的无色的、粘稠的聚合物，重均分子量通过GPC测定，使用聚苯乙烯作为标准物。通过色质联用仪分析显示几乎所有的该反应性的硅烷聚合成为聚合物，仅500ppm的残余硅烷留在该最终产品中。

[0252] 流动/流平剂

[0253] 实施例4

[0254] （流动改进剂，具有5%的3-甲基丙烯酰氧基丙基三（三甲基甲硅烷氧基）硅烷）：

[0255] 此实施例举例说明通过自由基聚合在溶剂中制备3-甲基丙烯酰氧基丙基三（三甲基甲硅烷氧基）硅烷的方法。

[0256] 一配备顶部搅拌器和两延迟进料泵的2000毫升玻璃反应器起初加入溶剂Isopar L(162.2g)，然后被加热到162℃。引发剂混合物(Lupersol 533 M75(4.84g)以及Isopar L(31.94.9g))以及单体混合物（丙烯酸乙酯(87.41g)、丙烯酸2-乙基己酯(495.32g)、2-羟乙基丙烯酸酯(53.58g)，以及3-甲基丙烯酰氧基丙基三（三甲基甲硅烷氧基）硅烷)(33.49g))历经5小时慢慢地被加到该反应器。使该反应混合物再反应一小时，以及该溶剂、剩余单体，及其它引发产生的副产物被蒸馏除去。该生成混合物是冷却至65℃然后经25微米过滤器过滤以收集重均分子量8,300道尔顿的无色的、粘稠的聚合物，重均分子量

通过 GPC 测定，使用聚苯乙烯作为标准物。通过色质联用仪分析显示几乎所有的该反应性的硅烷聚合成为聚合物，仅 500ppm 的残余硅烷留在该最终产品中。

[0257] 实施例 5

[0258] 制备类似于实施例 4 的聚合物，其中使用二乙烯基 - 封端的聚二甲基硅氧烷（和用于实施例 4 的 3- 甲基丙烯酰氧基丙基三（三甲基甲硅烷氧基）硅烷）对比）。该重均分子量是 9,390 道尔顿、GPC 测定使用聚苯乙烯如标准物。

[0259] 实施例 6

[0260] 制备类似于实施例 5 的聚合物，其中使用大量引发剂。该重均分子量是 6,420 道尔顿、GPC 测定使用聚苯乙烯如标准物。

[0261] 液体涂覆试验

[0262] 配方：

[0263]

Epicure 3115-X-70	16.7%	Resolution	聚酰胺固化剂
Epon 1001-CX-75	27.9%	Resolution	具有-OH 官能团的环氧树脂
Cymel U-216-8	1.7%	Cytec	交联剂
正丁醇	2.3%		溶剂
二甲苯	22.1%		溶剂
PM Acetate	29.3%		溶剂
流平剂	0.035%		流动/流平助剂

[0264] 流动改进剂被稀释成在二甲苯中的 10% 溶液。通过自动喷涂设备实施涂覆。在 15 分钟闪蒸时间以后，在 121℃下于 10 分钟内实施固化。通过来自 Elcometer 的 Elcometer 256 测量薄膜厚度。来自 BykGardner 的 Micro-Tri-gloss 给出 20° 以及 60° 光泽度数据。通过来自 Analytical Measurement Technology 的 Appearmax 测量 DOI 以及剥落。

[0265]

样品	DFTmils		20°光泽度	60°光泽度	DOI	Si 剥落类型
空白	1.14	103.4	103.8	47.9	2.7	-
Modaflow 2100		1.09	102.1	103.5	87.3	6.8 -
实施例 1	1.07	103.9	103.3	92.3	8.4	硅烷
实施例 2	1.06	104.4	103.7	91.8	8.9	硅烷
实施例 3	1.04	103.1	103.7	90.6	8.2	硅烷
实施例 4	1.08	103.9	103.9	92.5	8.9	二官能 PDMS

[0266] PSA

[0267] 类似于本发明例举的那些聚合物配制成为 PSA 以具有有用的性能。以下给出配方实施例。

[0268] 实施例 7 基于丙烯酸系共聚物的透明涂层

[0269]

成分	总计(重量%)	来源
Viacryl VSC 5754/60 SNABAC	78.02%	Cytec Industries
Cymel 327/90%g	17.14%	Cytec Industries
乙酸甲氧基丙基酯	0.69%	
乙酸丁二醇酯	1.04%	
乙酸丁酯	3.11%	

。

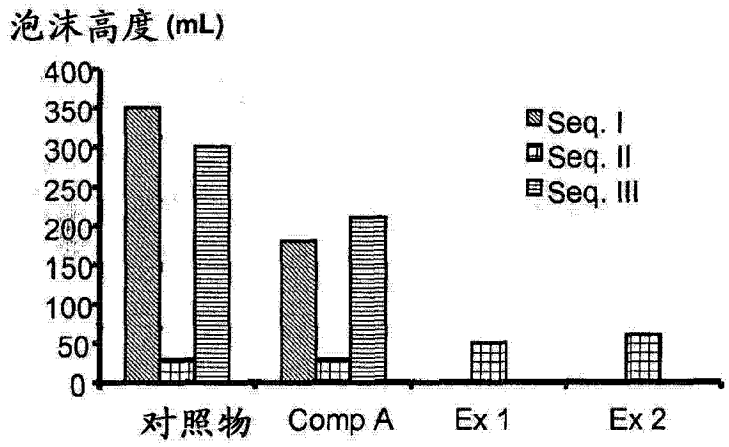

泡沫高度 (mL)
400
350
300
250
200
150
100
50
0
Seq. I
Seq. II
Seq. III
对照物
Comp A
Ex 1
Ex 2

图 1

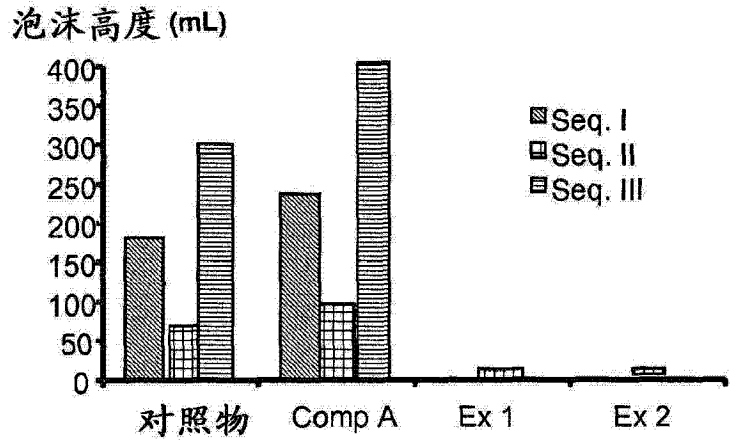

泡沫高度 (mL)
400
350
300
250
200
150
100
50
0
Seq. I
Seq. II
Seq. III
对照物
Comp A
Ex 1
Ex 2

图 2

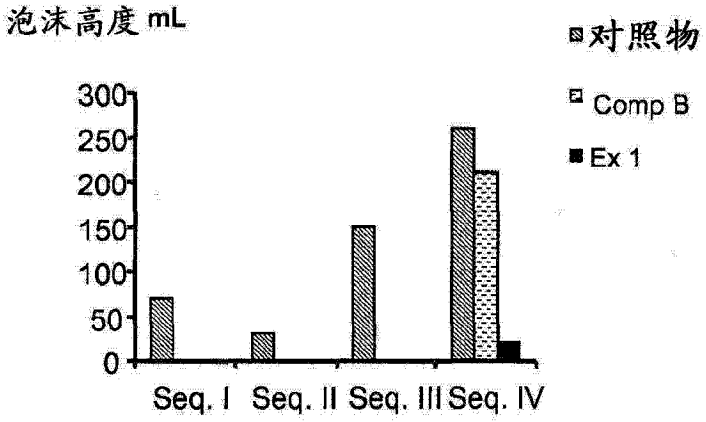

泡沫高度 mL
300
250
200
150
100
50
0
对照物
Comp B
Ex 1
Seq. I
Seq. II
Seq. III
Seq. IV

图 3

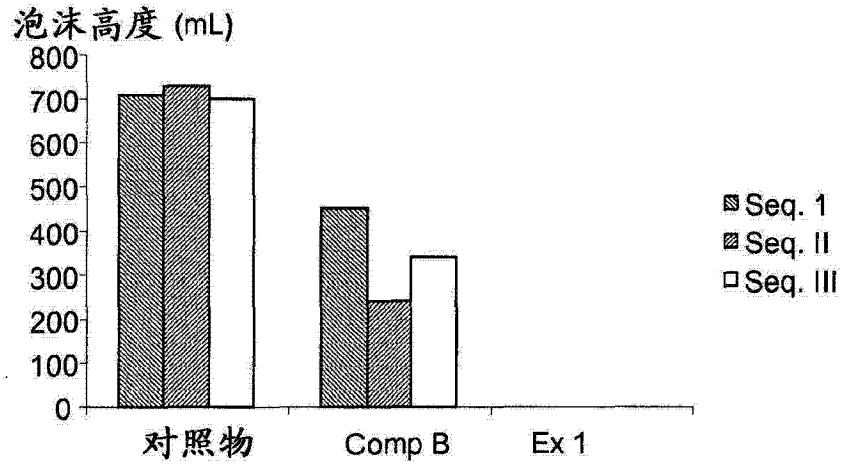

泡沫高度 (mL)
800
700
600
500
400
300
200
100
0
对照物
Comp B
Ex 1
Seq. I
Seq. II
Seq. III

图 4