



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104837874 B

(45)授权公告日 2016.10.26

(21)申请号 201380048996.7

A·F·雅各宾 J·D·沙尔

(22)申请日 2013.08.13

(74)专利代理机构 永新专利商标代理有限公司
72002

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 104837874 A

代理人 于辉

(43)申请公布日 2015.08.12

(51)Int.Cl.

(30)优先权数据

61/684,829 2012.08.20 US

C08F 8/30(2006.01)

13/738,348 2013.01.10 US

C08F 8/42(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

C08F 20/10(2006.01)

2015.03.20

C08L 33/04(2006.01)

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2013/054621 2013.08.13

(56)对比文件

(87)PCT国际申请的公布数据

W02014/031383 EN 2014.02.27

US 4652497 A, 1987.03.24,

CA 2171483 A1, 1997.09.12,

CN 1608111 A, 2005.04.20,

CN 1705684 A, 2005.12.07,

CN 101855260 A, 2010.10.06,

CN 102272233 A, 2011.12.07,

(73)专利权人 汉高知识产权控股有限责任公司

审查员 宋甜甜

地址 德国杜塞尔多夫

(72)发明人 P·T·克莱马尔齐克

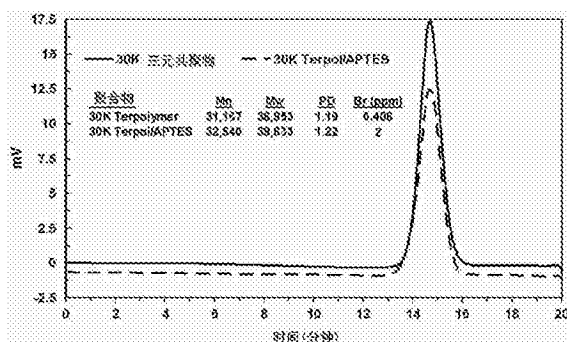
权利要求书2页 说明书8页 附图3页

(54)发明名称

可湿气固化的聚丙烯酸酯

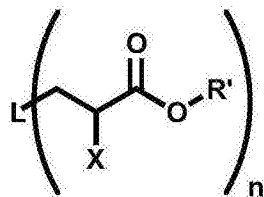
(57)摘要

本发明提供制备可湿气固化化合物的方法和由所述方法的产物制备的可湿气固化组合物。



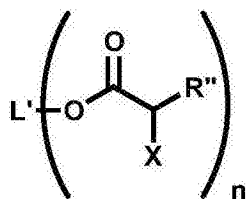
1. 制备氨基烷基烷氧基硅烷官能化的烃化合物的方法,其包括:

在容器中提供(a)以下结构式I或结构式II表示的化合物,(b)氨基烷基烷氧基硅烷,(c)碱,以及(d)有机溶剂,并将(a)-(d)混合,所述混合经历足以形成氨基烷基烷氧基硅烷官能化的烃化合物的时间:



I

其中L是烷基、聚(丙烯酸酯)、亚烷基、烯基、亚烯基、芳基,X是离去基团,R'是烷基,并且n为1-4,



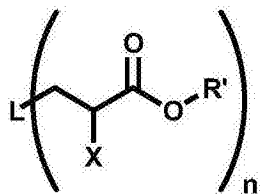
II

其中L'是烷基、聚(丙烯酸酯)、亚烷基、烯基、亚烯基、芳基,X是离去基团,R''是烷基,并且n为1-4。

2. 根据权利要求1所述的方法,其中X是卤素、甲苯磺酸酯基或甲磺酸酯基。
3. 根据权利要求1所述的方法,其中X是选自氯、溴或碘的卤素。
4. 根据权利要求1所述的方法,其中所述碱是碳酸钾或三烷基胺。
5. 根据权利要求1所述的方法,其中所述有机溶剂是乙腈。
6. 根据权利要求1所述的方法,其中混合在回流温度下进行。
7. 根据权利要求1所述的方法,其中在回流下混合2-24小时的时间。
8. 根据权利要求1所述的方法,其中在回流下的混合进行2-24小时的时间,以达到高于90%的所述氨基烷基烷氧基硅烷官能化的烃化合物的产率。
9. 根据权利要求1所述的方法,其中结构I或II表示的所述化合物通过受控的自由基聚合技术制得。

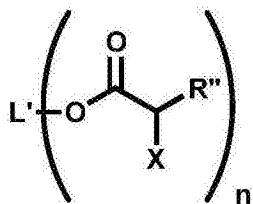
10. 根据下述方法制备的氨基烷基烷氧基硅烷官能化的烃化合物:

在容器中提供(a)以下结构式I或结构式II表示的化合物,(b)氨基烷基烷氧基硅烷,(c)碱,以及(d)有机溶剂,并将(a)-(d)混合,所述混合经历足以形成氨基烷基烷氧基硅烷官能化的烃化合物的时间:



I

其中L是烷基、聚(丙烯酸酯)、亚烷基、烯基、亚烯基、芳基,X是离去基团,R'是烷基,并且n为1-4,



II

其中L'是烷基、聚(丙烯酸酯)、亚烷基、烯基、亚烯基、芳基,X是离去基团,R''是具有2-10个碳原子的烷基,并且n为1-4。

11.可湿气固化组合物,其包含:

- (a)根据权利要求1所述的方法制备的氨基烷基烷氧基硅烷官能化的烃化合物;以及
- (b)湿气固化催化剂。

12.根据权利要求11所述的组合物,其还包含填料组分、增韧组分、增塑剂组分和交联剂组分中的一种或多种。

可湿气固化的聚丙烯酸酯

技术领域

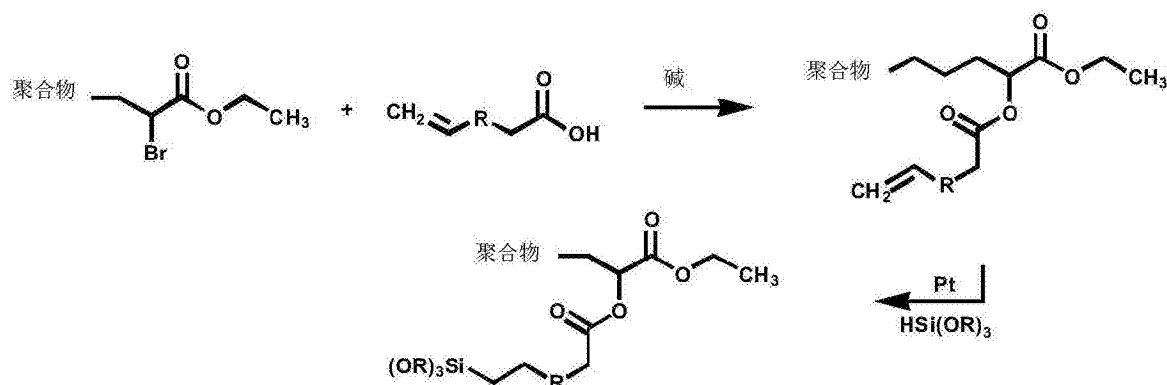
[0001] 本发明提供制备可湿气固化化合物的方法和由该方法的产物制备的可湿气固化组合物。

背景技术

[0002] 可湿气固化的单体、低聚物和聚合物,以及用它们制成的组合物众所周知,并且已被详尽地描述和在商业上使用了一段时间。

[0003] 一种此类聚合物是烷氧基硅烷封端的聚丙烯酸酯。市售可湿气固化的烷氧基硅烷封端的聚丙烯酸酯(例如可从日本Kaneka Corporation购得的那些)目前以两步法制备。还参见美国专利第5,986,014号、第6,274,688号和第6,420,492号。在公开的方法中,用不饱和羧酸取代溴,随后用烷氧基硅烷进行氢化硅烷化(hydrosilation)。该两步法对制造商而言昂贵且耗时。此外,附加的步骤增加了操作人员的处理,这会通过例如更多的交联机会或引入杂质而产生更不纯净的产物。在后一种情况下,可能需要另外的步骤以纯化产物。下文示出了所述合成的理想化形式。

[0004]

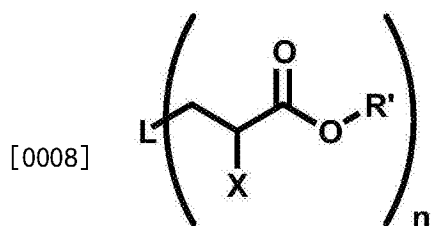


[0005] 出于各种原因,包括原料反应物的可得性和降低合成的复杂性,期望开发制备此类聚合物的替代合成方案。例如,减少合成步骤的数量可以节省人力和时间或处理,从而产生获得这些以及其它聚合物的更有效的方式。

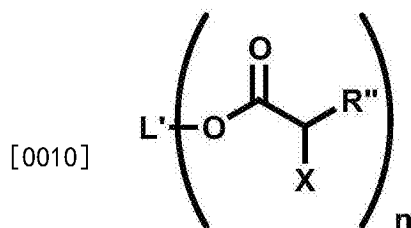
发明内容

[0006] 本发明提供满足该期望的解决方案。

[0007] 在一个方面中,本发明提供制备氨基烷基烷氧基硅烷官能化的烃化合物的方法。该方法包括:在容器中提供(a)以下结构式I或结构式II表示的化合物,(b)氨基烷基烷氧基硅烷,(c)碱,以及(d)有机溶剂,并将(a)-(d)混合,所述混合经历足以形成氨基烷基烷氧基硅烷官能化的烃化合物的时间:

**I**

[0009] 其中L是烷基或聚(烷基)(poly(alkyl))、亚烷基或聚(亚烷基)(poly(alkylene))、烯基或聚(烯基)(poly(alkenyl))、亚烯基或聚(亚烯基)(poly(alkenylene))、芳基或芳环体系,X是离去基团,R'是烷基,并且n为1-4,

**II**

[0011] 其中L'是烷基或聚(烷基)、亚烷基或聚(亚烷基)、烯基或聚(烯基)、亚烯基或聚(亚烯基)、芳基或芳环体系,X是离去基团,R''是烷基,并且n为1-4。

[0012] 通过阅读“具体实施方式”以及其后的例示性实施例将更全面地理解本发明。

附图说明

[0013] 图1示出了30,000MW二溴-丙烯酸丁酯-丙烯酸乙酯-丙烯酸甲氧基乙酯(dibromo-butyl-ethyl-methoxyethyl acrylate,75/20/5摩尔比)三元共聚物和所述三元共聚物/APTES产物的GPC分析。

[0014] 图2示出了14,000Mn二溴-聚丙烯酸丁酯(PolyBA)和所述PolyBA/APTES产物的GPC分析。

[0015] 图3示出了与作为对照的Kaneka XMAP OR110S相比,包含13,000Mn聚丙烯酸丁酯/APTMS的可湿气固化组合物和包含13,000Mn聚丙烯酸丁酯/APTES的可湿气固化组合物各自的流变分析。

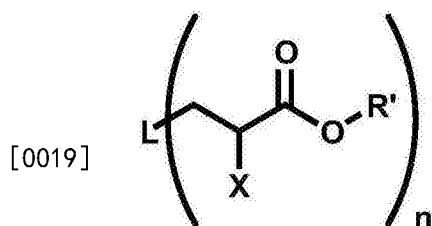
[0016] 图4示出了与作为对照的Kaneka XMAP OR110S相比,包含20,000MW丙烯酸丁酯-丙烯酸乙酯-丙烯酸甲氧基乙酯(45/30/25摩尔比)三元共聚物/APTES的可湿气固化组合物的流变分析。

[0017] 图5示出了与作为对照的Kaneka XMAP OR110S相比,包含30,000MW丙烯酸丁酯-丙烯酸乙酯-丙烯酸甲氧基乙酯(75/20/5摩尔比)三元共聚物/APTES的可湿气固化组合物的流变分析。

具体实施方式

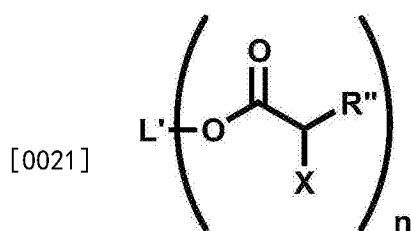
[0018] 在一个方面,本发明提供制备氨基烷基烷氧基硅烷官能化的烃化合物的方法,在

容器中由(a)以下结构式I或结构式II表示的化合物,(b)氨基烷基烷氧基硅烷,(c)碱,以及(d)有机溶剂来制备所述化合物,并将(a)-(d)混合,所述混合经历足以形成氨基烷基烷氧基硅烷官能化的烃化合物的时间:



I

[0020] 其中L是烷基或聚(烷基)、亚烷基或聚(亚烷基)、烯基或聚(烯基)、亚烯基或聚(亚烯基)、芳基或芳环体系,X是离去基团,R'是烷基,并且n为1-4,



II

[0022] 其中L'是烷基或聚(烷基)、亚烷基或聚(亚烷基)、烯基或聚(烯基)、亚烯基或聚(亚烯基)、芳基或芳环体系,X是离去基团,R''是烷基,并且n为1-4。

[0023] L和L',或者连接体(linker)或连接基团(linking groups)可以相同或不同,并且选自烷基或聚(烷基)、亚烷基或聚(亚烷基)、烯基或聚(烯基)、亚烯基或聚(亚烯基)、芳基或芳环体系。当n是1时,烷基连接体可以是具有1-20个碳原子的脂基。烷基连接体可以是直链、支化链或者含有一个或多个脂环基或者由一个或多个脂环基构成。当n是1时,烯基连接体可以是具有2-20个碳原子的不饱和脂基。烯基连接体可以是直链、支化链或者含有一个或多个脂环基或者由一个或多个脂环基构成。当n是1时,芳基连接体可以具有6-20个碳原子。

[0024] 当n是2-4时,适当时,亚烷基连接体可以是直链、支化链或者含有一个或多个具有1-20个碳原子的脂环基或者由一个或多个具有1-20个碳原子的脂环基构成;适当时,亚烯基连接体可以是直链、支化链或者含有一个或多个具有2-20个碳原子的脂环基或者由一个或多个具有2-20个碳原子的脂环基构成。芳基连接体可以具有6-20个碳原子。

[0025] 烷基、亚烷基、烯基和亚烯基的聚合物形式具有类似的定义,只是分别由重复基团以嵌段、接枝或无规顺序构成。聚合物形式通常由它们的分子量定义,在这里,分子量为约1,000Mn至约50,000Mn。特别期望的聚合物形式是由一种或多种(甲基)丙烯酸酯单体制成的聚(丙烯酸酯)。

[0026] 离去基团X是卤素、甲苯磺酸酯基(tosylate)或甲磺酸酯基(mesylate)。除氟以外,卤素可以选自氯、溴或碘。理想地,离去基团是溴。

[0027] R'和R''可以相同或不同,并且如上文所指出的,可以选自烷基,所述烷基可以具有1-10个碳原子,任选地被一个或多个氧原子中断。特别期望的R'和R''基团是乙基、丙基、丁

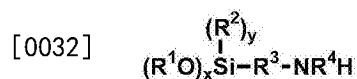
基和己基,以及甲氧基乙基。

[0028] 结构I中所示的化合物可以是2-溴烷酸烷基酯(alkyl 2-bromoalkanoate),例如2-溴烷酸乙酯,例如2-溴己酸烷基酯,有利地为2-溴己酸乙酯或2-溴丙酸乙酯。作为实例,结构II中所示的化合物可以是己二醇二-2-溴己酸酯。

[0029] 在一个实施方案中,结构I中所示的化合物是二-(2-溴烷酸酯,聚丙烯酸酯)(di-(2-bromoalkanoate, polyacrylate))。其代表性结构参见下文的实施例3。在这里,二-(2-溴烷酸酯,聚丙烯酸酯)应具有在约1,000Mn-约50,000Mn范围内,例如约30,000Mn的分子量。

[0030] 氨基烷基烷氧基硅烷可以选自许多可能的选择。例如,烷氧基硅烷的氨基烷基部分可以具有各种连接基(linkage)作为烷基,所述连接基包括甲基、乙基、丙基、丁基、戊基和己基,仅举几例。烷氧基硅烷的烷氧基部分可以在硅烷的硅原子上存在一次、两次或三次,并且可以选自各种基团,包括甲氧基、乙氧基和丙氧基。

[0031] 氨基烷基烷氧基硅烷的通式结构可参见下文



[0033] 其中R¹和R²选自具有1-4个碳原子的烷基,R³选自亚烷基和亚芳基,并且R⁴选自氢和具有1-4个碳原子的烷基,并且当x是3时,y是0,并且当x是2时,y是1。

[0034] 氨基烷基烷氧基硅烷的实例包括氨基丙基三乙氧基硅烷(“APTES”)、氨基丙基三甲氧基硅烷(“APTMS”)和氨基丙基二乙氧基甲基硅烷(“APDEMS”)。

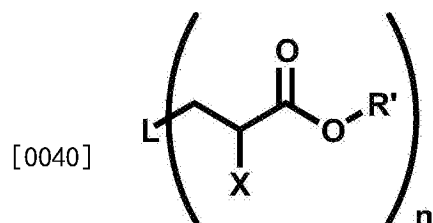
[0035] 相对于结构I或II所示的化合物,氨基烷基烷氧基硅烷应以摩尔过量使用。例如,1.1-6摩尔过量,例如1.5-2.5摩尔过量是优选的。

[0036] 在实施所述方法时,碱可以选自碳酸钾或三烷基胺,例如二异丙基乙胺。碱以相对于氨基烷基烷氧基硅烷约等摩尔量使用。

[0037] 所述方法在极性非质子的有机溶剂中进行。理想地,有机溶剂是乙腈。

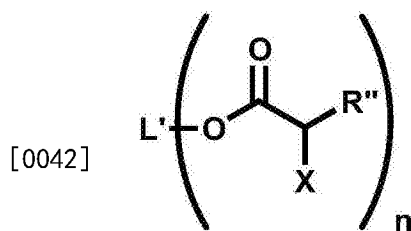
[0038] 在实施所述方法中,混合在环境温度下进行,然后加热至回流,例如对于含有乙腈的反应溶剂,在83℃或约83℃。回流进行约2-约24小时的时间。优选地,在回流下的混合进行约2-约24小时的时间,以达到高于约90%的氨基烷基烷氧基硅烷官能化的烃化合物的产率。

[0039] 对于从以下结构式I或结构式II表示的化合物制备氨基烷基烷氧基硅烷官能化的烃化合物的方法:



I

[0041] 其中L是烷基或聚(烷基)、亚烷基或聚(亚烷基)、烯基或聚(烯基)、亚烯基或聚(亚烯基)、芳基或芳环体系,X是离去基团,R'是烷基,并且n为1-4,



II

[0043] 其中L'是烷基或聚(烷基)、亚烷基或聚(亚烷基)、烯基或聚(烯基)、亚烯基或聚(亚烯基)、芳基或芳环体系,X是离去基团,R''是烷基,并且n为1-4,所述方法可以使用具有聚合物、低聚物或弹性体中心部分作为L和L'的化合物,如上文所指出的。在这种情况下,特别有用的是,进行受控的自由基聚合,所述受控的自由基聚合能够在聚合物上的限定位置,例如在末端引入给定的官能团。受控的自由基聚合是有利的,因为受控的自由基聚合是低速聚合并且具有高的通过自由基-自由基偶合终止的倾向,终止反应不容易发生,从而得到具有窄分子量分布($M_w/M_n = \text{约} 1.1-1.5$)的聚合物,并且因为分子量可以通过调节单体/引发剂的进料比而自由地控制。

[0044] 可以使用各种受控的自由基聚合技术,包括但不限于原子转移自由基聚合(“ATRP”)、单电子转移活性自由基聚合(“SET-LRP”)和可逆加成断裂链转移(“RAFT”),仅举几例。在ATRP中,使用有机卤化合物或磺酰卤化合物作为引发剂并且使用过渡金属络合物作为催化剂,使乙烯基单体聚合。在这种方法(其在本发明的上下文中特别有吸引力)中,除了所提到的优点以外,还可以形成在其末端具有卤素原子的聚合物。在聚合物上的该位置上的卤素原子由于为引发剂和催化剂的设计提供自由而特别令人感兴趣。参见例如美国专利第7,388,038号。

[0045] 在另一个方面中,可以将通过本发明的方法制得的产物与可固化基质(matrix)配制在一起。理想地,可固化基质包含可湿气固化的聚硅氧烷,例如具有烷氧基官能团的聚硅氧烷。

[0046] 可湿气固化组合物,无论是与可固化基质配制在一起还是简单地基于通过本文所公开的方法制得的氨基烷基烷氧基硅烷官能化的烃化合物,还应包含湿气固化催化剂。

[0047] 湿气固化催化剂包括羧酸的锡(IV)盐,例如二月桂酸二丁基锡;有机钛化合物,例如钛酸四丁酯,以及这些盐与螯合剂,例如乙酰乙酸酯和β-二酮和胺的部分螯合的衍生物。优选地,使用0.05-0.5%水平的钛酸四异丙酯、二月桂酸二丁基锡和四甲基胍。

[0048] 在本领域技术人员认为适当的情况下,其它添加剂例如增稠剂、非反应性增塑剂、填料、增韧剂(例如弹性体和橡胶)以及其它众所周知的添加剂可以掺入其中。此外,交联剂也可以掺入其中,其实例是取代的三烷氧基硅烷,例如APTMS、APTES、APDEMS和乙烯基三甲氧基硅烷。

[0049] 本发明还提供用于从可湿气固化组合物制备反应产物的方法,所述方法的步骤包括将所述组合物施加到所需的基材表面以及使所述组合物暴露于适当的条件经历足以固化所述组合物的时间。

[0050] 鉴于本发明的上文描述,显然,提供了广泛的实践机会。提供以下实施例仅用于说明目的,并不应解释为以任何方式限制本文的教导。

[0051] 实施例

[0052] A. 合成

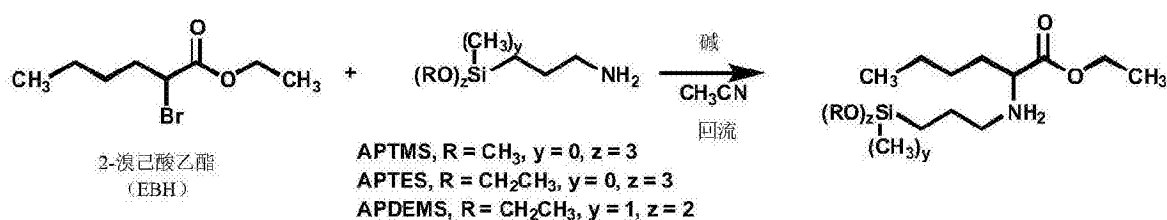
[0053] 2-溴己酸乙酯(“EBH”)、乙腈、二异丙醚、二异丙基乙胺、APTMS、APTES、碱性氧化铝和无水碳酸钾从Aldrich化学公司购买,并且原样使用。

[0054] ^1H NMR和 ^{13}C NMR分析用 CDCl_3 作为溶剂在300MHz Varian NMR系统上实施。红外光谱在装备有Universal ATR取样附件的Perkin Elmer Spectrum One FTIR光谱仪上获得。流变测定数据在TA Instruments AR2000EX流变仪上获得。

[0055] 实施例1

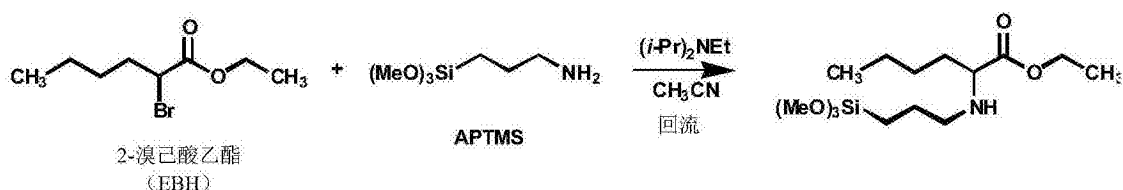
[0056] 按照下文反应方案中所示的路线,在碱[这里是 $(i\text{-Pr})_2\text{N-Et}$]]存在下,在乙腈溶剂中,用氨基丙基烷氧基硅烷处理EBH。

[0057]



[0058] 更具体地,并且如下文反应方案中所示,在氮气气氛中,向装备有冷凝器、温度控制热电偶、搅拌棒、磁力搅拌器和氮气入口的100mL四颈圆底烧瓶中加入2-溴己酸乙酯(10g, 45mmol)、APTMS(12.2g, 67.5mmol)、 $(i\text{-Pr})_2\text{N-Et}$ (8.7g, 67.5mmol)和 $(i\text{-Pr})_2\text{O}$ (50mL)。将反应混合物在搅拌下加热到回流。在回流下搅拌过夜后,然后将其冷却到环境温度。 $(i\text{-Pr})_2\text{N-Et}$ 氢溴化物盐从溶液中沉淀出来,并进行过滤。将溶剂在减压下除去,并将产物真空干燥。产率=13.3g(92%); ^1H NMR(CDCl_3) δ 4.2(q, 2, COOCH_2), 3.6(s, 9, SiOCH_3), 3.2(t, 1, NCH), 2.5(m, 2, NCH_2), 1.6(m, 4, CH_2), 1.3(m, 4, CH_2), 1.2(t, 3, $\text{COOCH}_2\text{CH}_3$), 0.9(t, 3, CH_3), 0.7(t, 2, SiCH_2); ^{13}C NMR(CDCl_3)175, 62, 60, 52, 51, 34, 28, 23.3, 22.7, 14.4, 13.9, 7; IR (纯)2938, 1732, 1466, 1182, 1080, 1029, 812。

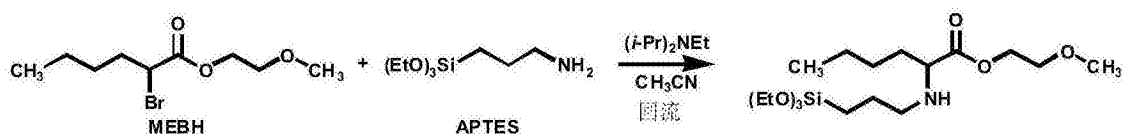
[0059]



[0060] 实施例2

[0061] 与实施例1类似,在与上文所述相当的条件,用APTES处理2-溴己酸甲氧基乙酯(“MEBH”)。

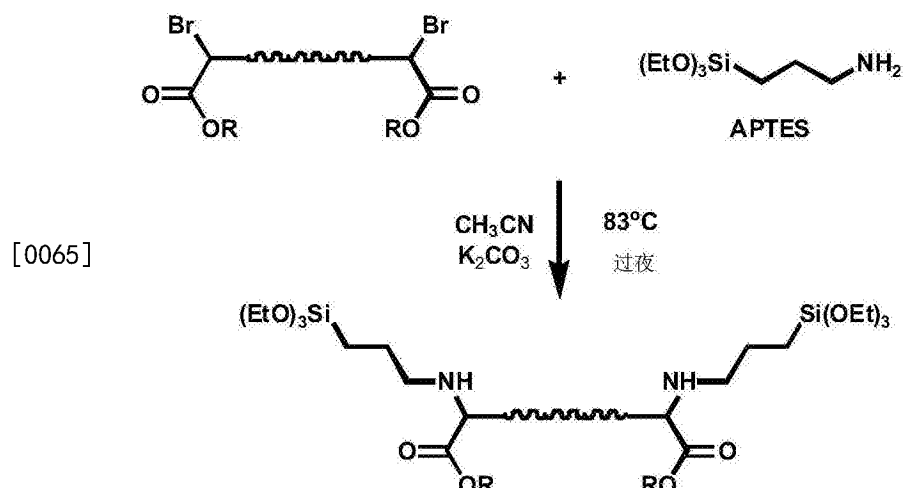
[0062]



[0063] 实施例3

[0064] 然后按照下文反应方案中所示的路线,使采用原子转移自由基聚合制备的30,

000Mn二溴封端的聚丙烯酸丁酯与APTES反应。



[0066] 在氮气气氛中,向装备有冷凝器、温度控制热电偶、搅拌棒、磁力搅拌器和氮气入口的250mL四颈圆底烧瓶中加入30,000MW丙烯酸丁酯-丙烯酸乙酯-丙烯酸甲氧基乙酯(75/20/5摩尔比)三元共聚物(20g,0.67mmol)、APTES(0.6g,2.7mmol)、碳酸钾(0.4g,2.7mmol)和乙腈(500mL)。将反应混合物在搅拌下加热到回流。在回流下搅拌过夜后,然后将其冷却到环境温度。加入碱性氧化铝(20g),并将该混合物搅拌约4小时,然后过滤。将溶剂在减压下除去,并将产物真空干燥。产率=14.1g(72%); ^1H NMR(CDCl_3) δ 4.0(m),3.8(q),3.6(m),3.4(s),2.3(m),1.9(m),1.6(m),1.4(m),1.2(t),0.9(t),0.6(t); ^{13}C NMR(CDCl_3)175,64,61,59,41,35,31,19,14.2,14.4;IR(纯)2959,1728,1449,1243,1157,1063,941,842,739。

[0067] 也通过原子转移自由基聚合制备14,000Mn二溴-聚丙烯酸丁酯。然后,如上所示使该二溴-聚丙烯酸丁酯与APTES反应。

[0068] 将所得聚合物通过凝胶相色谱法("GPC")进行分析,以确定它们的分子量和多分散性,并且原料和产物的GPC曲线以及GPC数据示于图1和图2中。

[0069] B.可湿气固化的粘合剂配制物

[0070] 将烷氧基硅烷加合物(在表中称为"实验树脂")、MESAMOLL牌增塑剂和CAB-O-SIL TS530牌二氧化硅中的每一种加入混合杯中,并在DAC150快速混合机中进行混合。然后加入两种交联剂和催化剂,并将配制物再次混合(两次均为在2750rpm下3分钟)。由此形成样品编号1-4。还以这种方式形成了对照样品,但是代替烷氧基硅烷加合物,使用相同量的KANEKA OR110S牌聚丙烯酸酯。各种成分的说明和相对量示于下表1中。

[0071] 表1

[0072]

树脂	说明	1 (重量%)	2 (重量%)	3 (重量%)	4 (重量%)	C (重量%)
14K PBA/APTES	实验树脂	83.66	-	-	-	-
14K PBA/APTMS	实验树脂	-	83.66	-	-	-
20K 三元共聚物/APTES	实验树脂	-	-	83.66	-	-
30K 三元共聚物/APTES	实验树脂	-	-	-	83.66	-
Kaneka OR110S	市售树脂 对照	-	-	-	-	83.66
Mesamoll	增塑剂	6.33	6.33	6.33	6.33	6.33
Cab-O-Sil TS530	填料	4.19	4.19	4.19	4.19	4.19
乙烯基三甲氧基硅烷	交联剂	1.66	1.66	1.66	1.66	1.66
APTMS	交联剂	2.08	2.08	2.08	2.08	2.08
二月桂酸二丁基锡	催化剂	2.08	2.08	2.08	2.08	2.08

[0073] APTES=氨基丙基三乙氧基硅烷

[0074] APTMS=氨基丙基三甲氧基硅烷

[0075] 14K PBA/APTES=14,000MW聚丙烯酸丁酯/APTES产物

[0076] 14K PBA/APTMS=14,000MW聚丙烯酸丁酯/APTMS产物

[0077] 20K三元共聚物/APTES=20,000MW丙烯酸丁酯-丙烯酸乙酯-丙烯酸甲氧基乙酯三元共聚物(45-30-25摩尔比)/APTES

[0078] 30K三元共聚物/APTES=30,000MW丙烯酸丁酯-丙烯酸乙酯-丙烯酸甲氧基乙酯三元共聚物(75-20-5摩尔比)/APTES

[0079] 将样品立即装载到流变仪上,所述流变仪具有直径8mm的平行板并且所述平行板的间隙为1.0mm。对于振荡流变仪实验,应变设定为0.04%,并且最小扭矩规格为30microN*m。频率设定为30rad/s。在历时6或7天的总实验运行时间中,每10分钟收集一个数据点。复变剪切模量绘制为时间的函数,以确定不同湿气固化配制物的相对固化速度和最终固化程度。参考图3-5示出了这些结果。

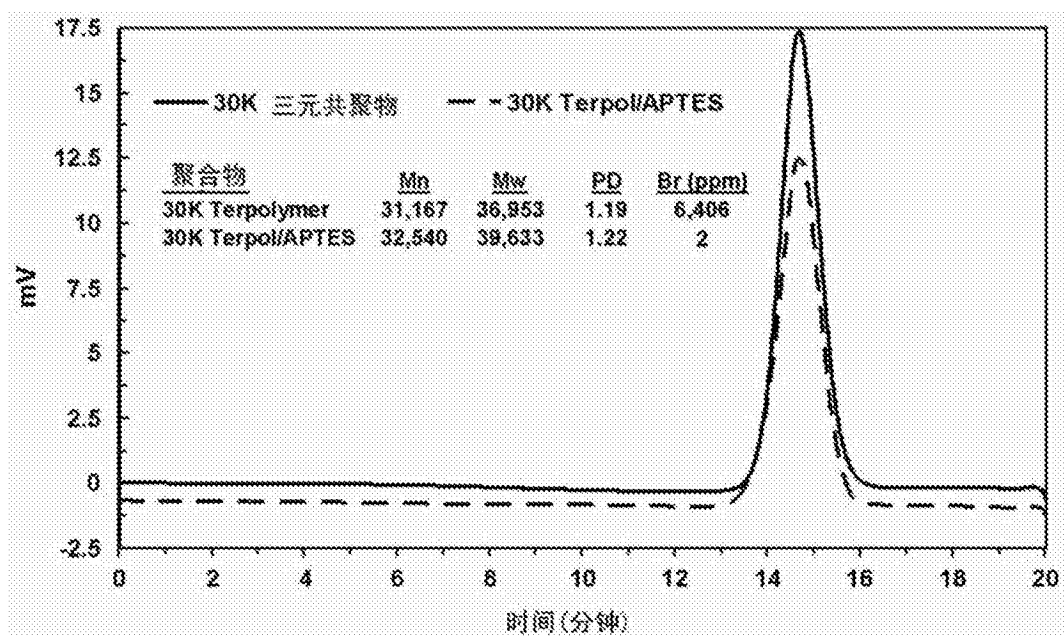


图1

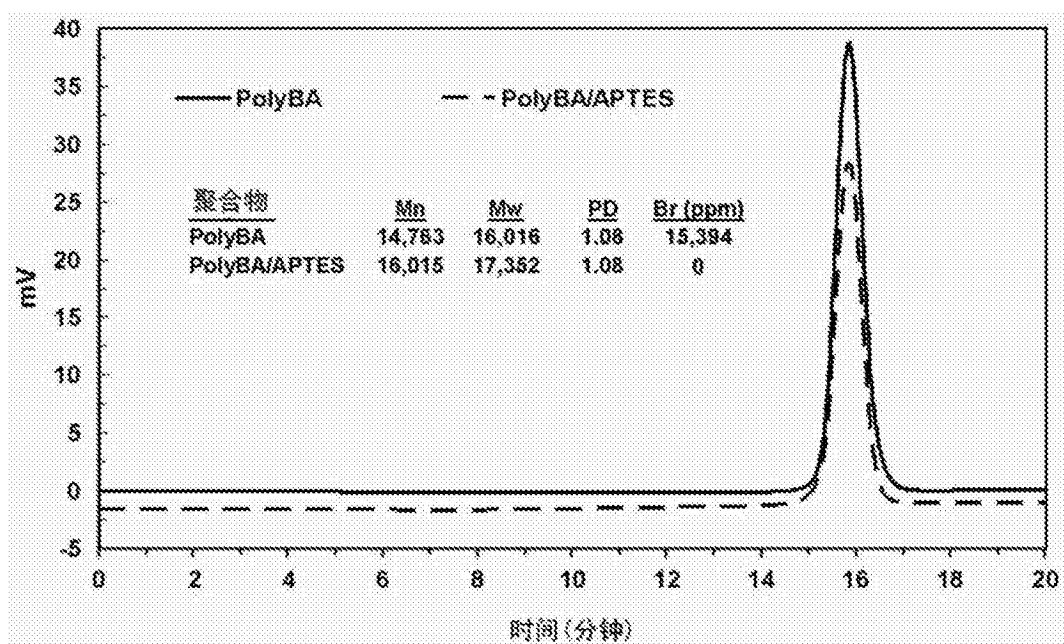


图2

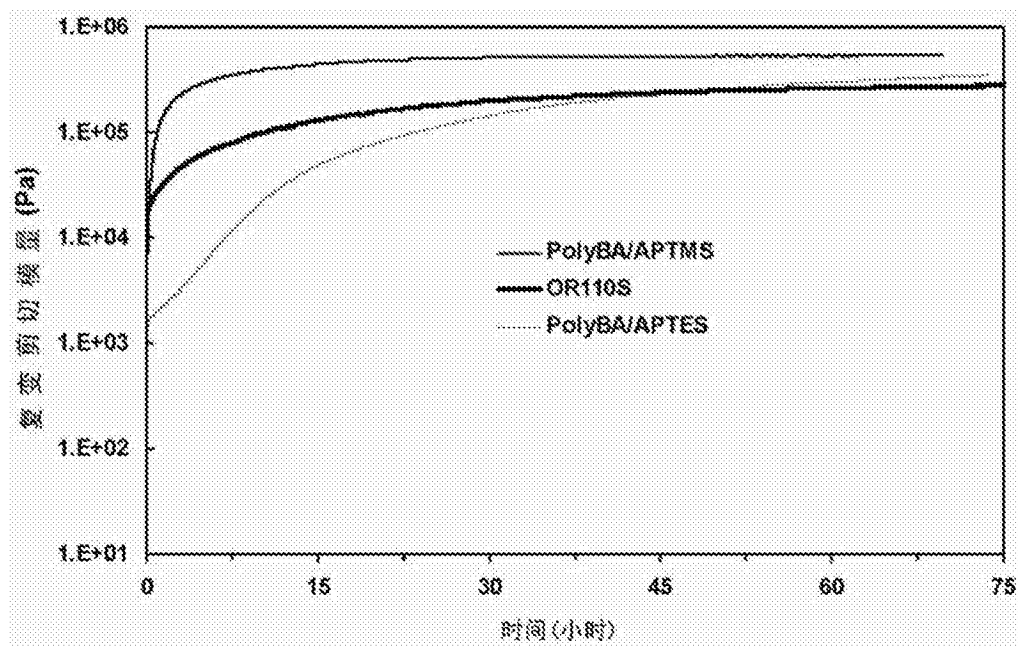


图3

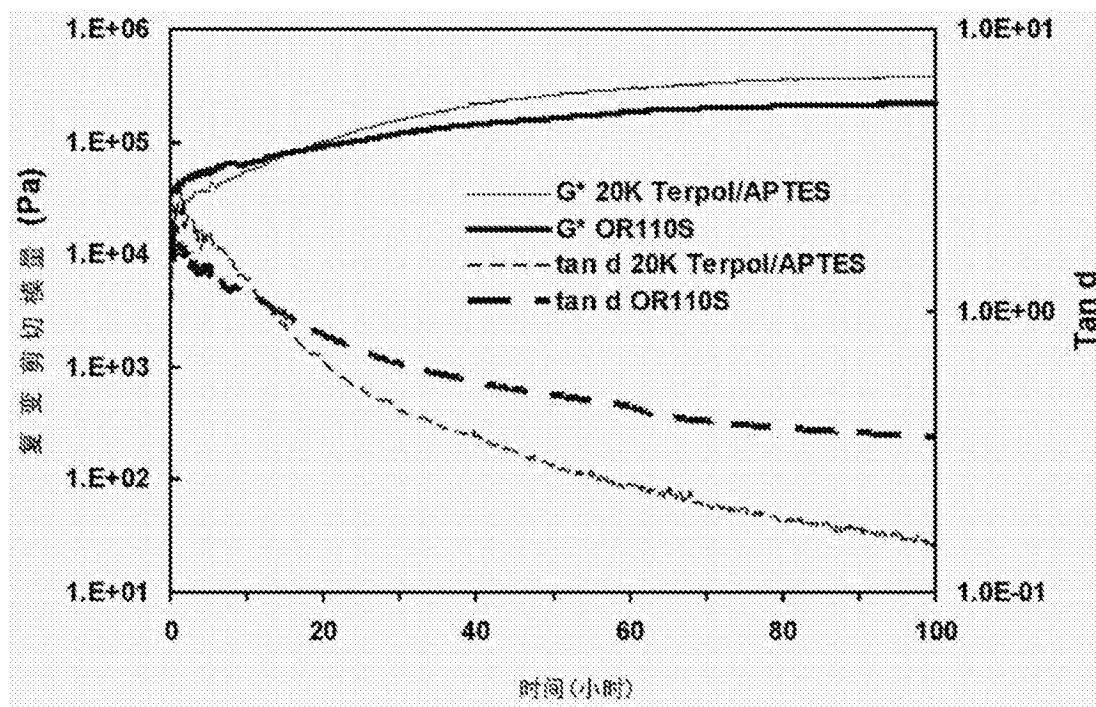


图4

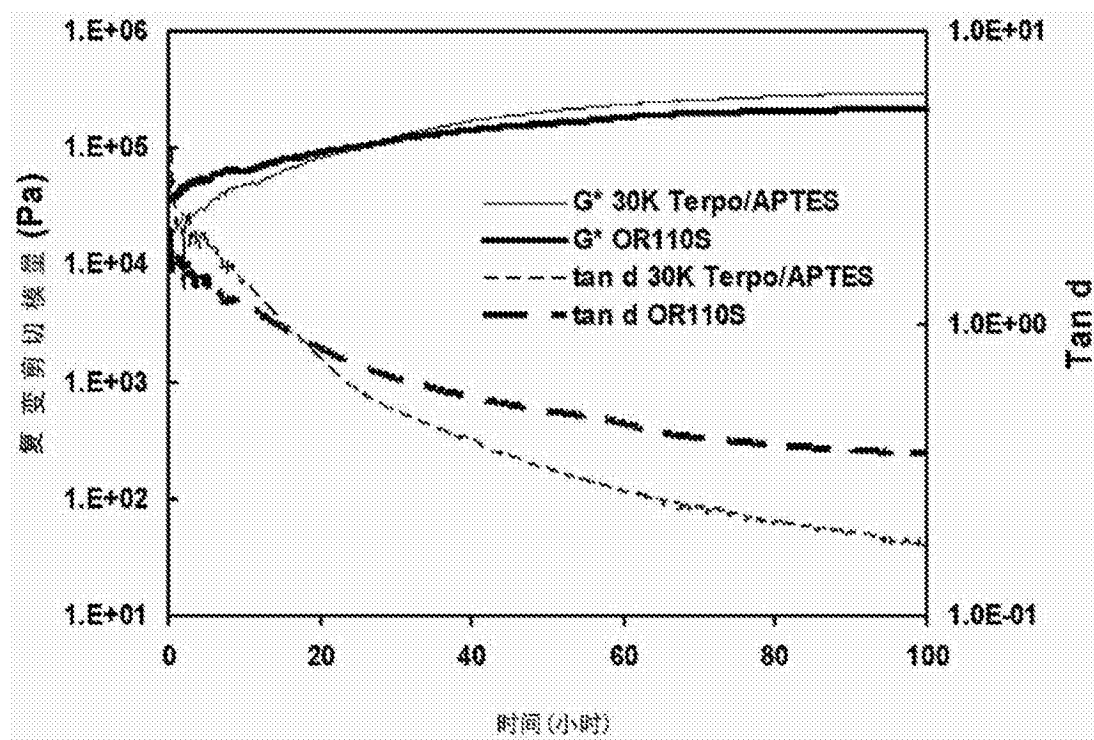


图5