



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101490120 B

(45) 授权公告日 2013. 04. 10

(21) 申请号 200780027660. 7 *C08F 2/06* (2006. 01)
(22) 申请日 2007. 08. 07 *C08F 2/00* (2006. 01)
(30) 优先权数据 *C08L 51/08* (2006. 01)
102006037270. 0 2006. 08. 09 DE *C09D 151/08* (2006. 01)
C08G 77/28 (2006. 01)
(85) PCT申请进入国家阶段日
2009. 01. 21 审查员 翟晓晓
(86) PCT申请的申请数据
PCT/EP2007/058187 2007. 08. 07
(87) PCT申请的公布数据
W02008/017671 DE 2008. 02. 14
(73) 专利权人 瓦克化学有限公司
地址 德国慕尼黑
(72) 发明人 A·哈希姆扎德
(74) 专利代理机构 北京戈程知识产权代理有限公司 11314
代理人 程伟
(51) Int. Cl.
C08F 283/12 (2006. 01)
C08F 290/06 (2006. 01)
C08F 290/14 (2006. 01)

权利要求书 2 页 说明书 8 页

(54) 发明名称

自分散硅氧烷共聚物及其制备方法及其用途

(57) 摘要

本发明涉及高度透明的有机官能硅氧烷共聚物,其可在水中自分散而无需乳化剂或保护胶体,可通过 a) 一种或多种烯键式不饱和有机单体和 b) 一种或多种硅氧烷大分子单体的自由基引发的溶液聚合获得,其特征在于 c) 一种或多种水溶性共聚单体在有机溶剂或溶剂混合物中共聚。

1. 一种高度透明的有机硅氧烷共聚物,所述有机硅氧烷共聚物在无乳化剂或保护胶体下可在水中自分散,并可利用 a) 一种或多种烯键式不饱和有机单体和 b) 一种或多种硅氧烷大分子单体的自由基引发的溶液聚合获得,所述一种或多种烯键式不饱和有机单体为醋酸乙烯酯,或醋酸乙烯酯和乙烯,或醋酸乙烯酯和具有 5 至 11 个 C 原子的 α -支化单羧酸的乙烯酯,或醋酸乙烯酯和月桂酸乙烯酯和任选的乙烯,或乙烯和具有 5 至 11 个 C 原子的 α -支化单羧酸的乙烯酯,所述一种或多种硅氧烷大分子单体来自 α, ω -二乙烯基-聚二甲基硅氧烷、 α, ω -二(3-丙烯酰氧丙基)-聚二甲基硅氧烷、 α, ω -二(3-甲基丙烯酰氧丙基)-聚二甲基硅氧烷、 α -单乙烯基-聚二甲基硅氧烷、 α -单(3-丙烯酰氧丙基)-聚二甲基硅氧烷、 α -单(丙烯酰氧甲基)-聚二甲基硅氧烷、 α -单(3-甲基丙烯酰氧丙基)-聚二甲基硅氧烷,其特征在于存在的硅氧烷大分子单体 b) 的含量以组分 a-c) 的总重量计为 ≥ 20 重量%,

c) 含量为组分 a) 至 c) 的总重量的 1-30 重量%的一种或多种水溶性共聚单体,该水溶性共聚单体来自巴豆酸、丙烯酸、甲基丙烯酸、二烯丙基二甲基氯化铵、2-甲基-2-丙烯-1-磺酸、2-丙烯-1-磺酸或 2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸的一种或多种

在有机溶剂或溶剂混合物中共聚。

2. 根据权利要求 1 所述的高度透明的有机硅氧烷共聚物,其特征在于使用具有 1 至 6 个 C 原子的醇作为溶剂或作为溶剂混合物中的组分。

3. 根据权利要求 2 所述的高度透明的有机硅氧烷共聚物,其特征在于将水加入所述溶剂或所述溶剂混合物。

4. 根据权利要求 1 所述的高度透明的有机硅氧烷共聚物,其特征在于在溶剂或溶剂混合物中发生聚合,其中所述硅氧烷大分子单体 b) 在标准条件下具有低于 5 重量%的溶解度。

5. 一种制备如权利要求 1 所述的高度透明的有机硅氧烷共聚物的方法,所述有机硅氧烷共聚物在无乳化剂或保护胶体下可在水中自分散,并可利用 a) 一种或多种烯键式不饱和有机单体和 b) 一种或多种硅氧烷大分子单体的自由基引发的溶液聚合获得,所述一种或多种烯键式不饱和有机单体为醋酸乙烯酯,或醋酸乙烯酯和乙烯,或醋酸乙烯酯和具有 5 至 11 个 C 原子的 α -支化单羧酸的乙烯酯,或醋酸乙烯酯和月桂酸乙烯酯和任选的乙烯,或乙烯和具有 5 至 11 个 C 原子的 α -支化单羧酸的乙烯酯,所述一种或多种硅氧烷大分子单体来自 α, ω -二乙烯基-聚二甲基硅氧烷、 α, ω -二(3-丙烯酰氧丙基)-聚二甲基硅氧烷、 α, ω -二(3-甲基丙烯酰氧丙基)-聚二甲基硅氧烷、 α -单乙烯基-聚二甲基硅氧烷、 α -单(3-丙烯酰氧丙基)-聚二甲基硅氧烷、 α -单(丙烯酰氧甲基)-聚二甲基硅氧烷、 α -单(3-甲基丙烯酰氧丙基)-聚二甲基硅氧烷,其特征在于存在的硅氧烷大分子单体 b) 的含量以组分 a-c) 的总重量计为 ≥ 20 重量%,

c) 含量为组分 a) 至 c) 的总重量的 1-30 重量%的一种或多种水溶性共聚单体,该水溶性共聚单体来自巴豆酸、丙烯酸、甲基丙烯酸、二烯丙基二甲基氯化铵、2-甲基-2-丙烯-1-磺酸、2-丙烯-1-磺酸或 2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸的一种或多种

在有机溶剂或溶剂混合物中共聚。

6. 根据权利要求 5 所述的制备高度透明的有机硅氧烷共聚物的方法,其特征在于在初始进料中包括所有的单体、溶剂、和一部分引发剂,并计量加入或按份加入剩余引发剂。

7. 根据权利要求 5 所述的制备高度透明的有机硅氧烷共聚物的方法,其特征在于在溶剂中的初始进料中包括所需比例的全部硅氧烷大分子单体 b) 和部分共聚单体 c), 并一起或分别地计量加入单体的剩余部分。

8. 一种如权利要求 1 所述的高度透明的有机硅氧烷共聚物的水分散体,所述有机硅氧烷共聚物在无乳化剂或保护胶体下可在水中自分散,并可利用 a) 一种或多种烯键式不饱和有机单体和 b) 一种或多种硅氧烷大分子单体的自由基引发的溶液聚合获得,所述一种或多种烯键式不饱和有机单体为醋酸乙烯酯,或醋酸乙烯酯和乙烯,或醋酸乙烯酯和具有 5 至 11 个 C 原子的 α -支化单羧酸的乙烯酯,或醋酸乙烯酯和月桂酸乙烯酯和任选的乙烯,或乙烯和具有 5 至 11 个 C 原子的 α -支化单羧酸的乙烯酯,所述一种或多种硅氧烷大分子单体来自 α , ω -二乙烯基-聚二甲基硅氧烷、 α , ω -二(3-丙烯酰氧丙基)-聚二甲基硅氧烷、 α , ω -二(3-甲基丙烯酰氧丙基)-聚二甲基硅氧烷、 α -单乙烯基-聚二甲基硅氧烷、 α -单(3-丙烯酰氧丙基)-聚二甲基硅氧烷、 α -单(丙烯酰氧甲基)-聚二甲基硅氧烷、 α -单(3-甲基丙烯酰氧丙基)-聚二甲基硅氧烷,其特征在于存在的硅氧烷大分子单体 b) 的含量以组分 a-c) 的总重量计为 ≥ 20 重量%,

c) 含量为组分 a) 至 c) 的总重量的 1-30 重量%的一种或多种水溶性共聚单体,该水溶性共聚单体来自巴豆酸、丙烯酸、甲基丙烯酸、二烯丙基二甲基氯化铵、2-甲基-2-丙烯-1-磺酸、2-丙烯-1-磺酸或 2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸的一种或多种

在有机溶剂或溶剂混合物中共聚,

所述有机硅氧烷共聚物无溶剂,

且固体形式的有机硅氧烷共聚物分散于水中。

9. 根据权利要求 1 所述的高度透明的有机硅氧烷共聚物作为制备粘合涂料的隔离剂和涂层材料的用途。

10. 根据权利要求 1 所述的高度透明的有机硅氧烷共聚物作为涂布织物、纸张、膜、木材和金属的涂层材料的用途。

11. 根据权利要求 1 所述的高度透明的有机硅氧烷共聚物在制备耐候性涂料或密封剂的建筑保护中的用途。

12. 根据权利要求 1 所述的高度透明的有机硅氧烷共聚物作为改性剂、疏水化试剂和擦亮剂的用途。

13. 根据权利要求 1 所述的高度透明的有机硅氧烷共聚物作为清漆的添加剂,也作为化妆品的添加剂的用途。

自分散硅氧烷共聚物及其制备方法及其用途

[0001] 本发明涉及可在水中自分散的高度透明的有机硅氧烷共聚物,也涉及利用自由基引发的溶液聚合由有机单体、硅氧烷大分子单体和水溶性共聚单体制备所述有机硅氧烷共聚物。

[0002] 通过在水介质中的乳液聚合可获得可分散的有机硅氧烷共聚物的组合物,所得分散体的稳定化进一步需要乳化剂或保护胶体,例如在 EP-A 1308468 或 EP-A 771826 中所述。

[0003] EP-A 614924 也描述了利用加入表面活性物质的在水中的乳液聚合制备有机硅氧烷共聚物。本文描述的方法仅适用于自由基可聚合的低分子量硅氧烷单体,因为若使用高分子量硅氧烷单体,聚合速率会降低,而且,在聚合过程中聚合物会聚集,或者共聚物乳状液的稳定性会降低。

[0004] EP-A 352339 描述了利用溶液聚合制备有机硅氧烷共聚物的方法,其中硅氧烷部分包含于溶剂中的初始进料,且连续计量单体和油可溶性引发剂的混合物。然而,可以这种方式获得的共聚物在水中不可分散。这些共聚物的分散需要如乳化剂或保护胶体的分散助剂。

[0005] 在 EP-A 810243 和 JP-A 05-009248 中,硅氧烷大分子单体在水乳状液中与有机单体聚合,所述聚合的操作只能使用油可溶性引发剂。涉及使用油可溶性引发剂的引发方法的缺点是所得分散体的不充分的稳定性,所述分散体具有相分离的强烈倾向。

[0006] US-A 5618879 描述了在阴离子型乳化剂和水溶性引发剂的存在下硅氧烷大分子单体和烯键式不饱和单体的混合物在水中的乳液共聚。在 JP-A 05-140255 中硅氧烷大分子单体溶解于有机单体中,使用阴离子型乳化剂,乳化在水中发生,且使用水溶性引发剂引发聚合。同样在此情况中的不利特征是必须使用表面活性物质,且相当大部分(超过 20%)的硅氧烷大分子单体未共聚。

[0007] 可分散的有机硅氧烷共聚物的已知组合物的共同特征是通过硅氧烷大分子单体与有机单体共聚制备它们需要乳化剂或保护胶体的存在。然而,可以这种方式获得的有机硅氧烷共聚物组合物具有相分离的倾向。聚合过程中的相分离导致浑浊的聚合物膜。已知在有机硅氧烷共聚物组合物中乳化剂或保护胶体的迁移对有机硅氧烷共聚物组合物的耐水性、粘合性或稳定性能具有反作用。

[0008] 进一步的问题在于提供具有高硅氧烷部分的高度透明的可分散的有机硅氧烷共聚物组合物。特别地,当制备具有高于 20 重量%的硅氧烷部分的有机硅氧烷共聚物时,烯烃单体和硅氧烷之间的差的相容性在自由基聚合过程中由于相分离或胶凝作用而导致问题,从而使得有机硅氧烷共聚物变得浑浊。

[0009] 在此背景下,本发明的目的是提供自分散、高度透明的硅氧烷共聚物,所述硅氧烷共聚物甚至在 ≥ 20 重量%的硅氧烷含量下能在水中分散而无需乳化剂或保护胶体。

[0010] 本发明提供了高度透明的有机硅氧烷共聚物,所述有机硅氧烷共聚物在无乳化剂或保护胶体下可在水中自分散,并可利用 a) 一种或多种烯键式不饱和有机单体和 b) 一种或多种硅氧烷大分子单体的自由基引发的溶液聚合获得,其特征在于

[0011] c) 一种或多种水溶性共聚单体

[0012] 在有机溶剂或溶剂混合物中共聚。

[0013] 可以这种方式获得的有机硅氧烷共聚物能在水中分散而无需乳化剂或保护胶体。

[0014] 优选的溶剂或在溶剂混合物中优选的溶剂组分为具有 1 至 6 个 C 原子的脂族醇, 例如, 甲醇、乙醇或丙醇, 特别优选异丙醇。特别优选由异丙醇和一种或多种选自具有 1 至 6 个 C 原子的醇的溶剂组成的溶剂混合物。最优选的溶剂混合物为异丙醇和乙醇或者异丙醇和丙醇。

[0015] 也优选水和一种或多种具有 1 至 6 个 C 原子的醇的混合物。特别优选异丙醇和水的混合物, 优选具有 2-35 重量%的水部分且最优选具有 10-25 重量%的水部分, 在每种情况下以溶剂混合物总重量计。

[0016] 在制备具有以组分 a) 至 c) 的总重量计 ≥ 20 重量%的硅氧烷含量的有机硅氧烷共聚物的过程中, 优选使用对于硅氧烷大分子单体 b) 为非溶剂且对于单体 a) 和 c) 为溶剂的溶剂或溶剂混合物。在根据 DIN50014 的标准条件 (23/50) 下, 硅氧烷大分子单体 b) 以低于 5 重量%在其中可溶, 且在单体 a) 至 c) 中的每一个以高于 5 重量%在其中可溶。

[0017] 在制备硅氧烷含量 ≥ 20 重量%的有机硅氧烷共聚物的过程中的一个优选的溶剂为异丙醇。为了该目的, 也优选由异丙醇和一种或多种选自具有 1 至 6 个 C 原子的醇和水的溶剂组成的溶剂混合物。特别优选的溶剂混合物为异丙醇和乙醇或异丙醇和丙醇或异丙醇和水。

[0018] 在聚合中优选使用的烯键式不饱和有机单体 a) 为一种或多种选自具有 1 至 15 个 C 原子的非支化或支化脂肪酸的乙烯基酯、具有 1 至 15 个 C 原子的非支化或支化的醇的甲基丙烯酸酯和丙烯酸酯、芳乙烯、烯烃、二烯, 或卤化乙烯的单体。

[0019] 通常使用 5 重量%至 95 重量%, 优选 20 重量%至 95 重量%, 且更优选 35-75 重量%的烯键式不饱和有机单体 a), 在每种情况下以组分 a) 至 c) 的总重量计。

[0020] 优选的乙烯酯为具有 1 至 15 个 C 原子的非支化或支化羧酸的乙烯酯。特别优选的乙烯酯为醋酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、丁酸乙烯酯、2-乙基己酸乙烯酯、月桂酸乙烯酯、醋酸 1-甲基乙烯酯、三甲基醋酸乙烯酯, 和具有 5 至 13 个 C 原子的 α -支化单羧酸的乙烯酯, 例子为 VeoVa5^R、VeoVa9^R、VeoVa10^R 或 VeoVa11^R (Shell 的商标)。最优选的是醋酸乙烯酯。

[0021] 选自丙烯酸或甲基丙烯酸的酯的优选的有机单体 a) 为具有 1 至 15 个 C 原子的非支化或支化醇的酯。特别优选的甲基丙烯酸酯或丙烯酸酯为丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、甲基丙烯酸丙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸异丁酯、丙烯酸叔丁酯、甲基丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸异丁酯、甲基丙烯酸叔丁酯、丙烯酸 2-乙基己酯, 和丙烯酸降冰片酯。最优选丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸异丁酯、丙烯酸叔丁酯、丙烯酸 2-乙基己酯, 和丙烯酸降冰片酯 (norbornyl acrylate)。

[0022] 优选的二烯为 1,3-丁二烯和异戊二烯。可共聚烯烃的例子为乙烯和丙烯。可共聚的芳乙烯包括苯乙烯和甲苯乙烯。在卤化乙烯中通常使用氯乙烯、偏二氯乙烯或氟乙烯, 优选氯乙烯。

[0023] 优选共聚的有机单体 a) 为醋酸乙烯酯和选自月桂酸乙烯酯、三甲基醋酸乙烯酯、乙烯基 2-乙基己酸酯、如叔碳酸的乙烯酯 (VeoVa9^R、VeoVa10^R) 的 α -支化羧酸的乙烯酯的其他乙烯酯;

[0024] 为醋酸乙烯酯和乙烯,其任选地进一步共聚选自月桂酸乙烯酯、三甲基醋酸乙烯酯、乙烯基 2-乙基己酸酯、富马酸二酯、马来酸二酯、如叔碳酸的乙烯酯 (VeoVa9^R、VeoVa10^R) 的 α -支化羧酸的乙烯酯;

[0025] 为乙烯和氯乙烯和一种或多种选自醋酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、月桂酸乙烯酯、三甲基醋酸乙烯酯、乙烯基 2-乙基己酸酯、如叔碳酸的乙烯酯 (VeoVa9^R、VeoVa10^R) 的 α -支化羧酸的乙烯酯的乙烯酯;

[0026] 为一种或多种乙烯酯和一种或多种丙烯酸酯和任选的乙烯、选自醋酸乙烯酯、月桂酸乙烯酯、叔碳酸的乙烯酯 (VeoVa9^R、VeoVa10^R) 的乙烯酯和选自丙烯酸丁酯、丙烯酸 2-乙基己酯的丙烯酸酯;

[0027] 为两种或两种以上丙烯酸酯和任选的 1,3-丁二烯、选自甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸 2-乙基己酯的丙烯酸酯;

[0028] 为苯乙烯和一种或多种选自 1,3-丁二烯、(甲基)丙烯酸酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸 2-乙基己酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸异丁酯或丙烯酸叔丁酯的单体。

[0029] 优选的硅氧烷大分子单体 b) 为具有至少 10 个重复硅氧烷单元并具有至少一个自由基可聚合官能团的线性、支化的、环状的,和三维交联的硅氧烷(聚硅氧烷)。链长优选为 10 至 1000 个重复硅氧烷单元。链长特别优选为 25 至 1000 个重复硅氧烷单元。如链烯基的烯键式不饱和基团优选作为可聚合官能团。共聚物中的硅氧烷部分优选为 5 重量%至 70 重量%,更优选为 15 重量%至 60 重量%,最优选为 25 重量%至 60 重量%,在每种情况下以组分 a) 至 c) 的总重量计。

[0030] 优选的硅氧烷大分子单体 b) 为具有通式 $R^1_a R_{3-a} SiO(SiR_2O)_n SiR_{3-a} R^1_a$ 的硅氧烷,其中每个 R 类似或不同,且为一价,任选地取代的,在每种情况下具有 1 至 18 个 C 原子的烷基或烷氧基, R^1 为可聚合基团,a 为 0 或 1,且 n 为 10 至 1000。

[0031] 在通式 $R^1_a R_{3-a} SiO(SiR_2O)_n SiR_{3-a} R^1_a$ 中,基团 R 的例子为甲基、乙基、正丙基、异丙基、1-正丁基、2-正丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、异戊基、新戊基、叔戊基、如正己基的己基、如正庚基的庚基、如正辛基和异辛基(如 2,2,4-三甲基戊基)的辛基、如正壬基的壬基、如正癸基的癸基、如正十二烷基的十二烷基、和如正十八烷基的十八烷基、如环戊基、环己基、环庚基的环烷基,和甲基环己基。基团 R 优选为具有 1 至 6 个碳原子的一价烷基,如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、戊基和己基,特别优选甲基。

[0032] 优选的烷氧基 R 为具有 1 至 6 个碳原子的那些,如甲氧基、乙氧基、丙氧基、正丁氧基,当合适时,所述烷氧基 R 也可被如氧化乙烯基或氧化亚甲基的氧化烯基取代。特别优选甲氧基和乙氧基。所述烷基和烷氧基 R 也可任选地被取代,例如被卤素、巯基、环氧官能团、羧基、酮基、烯胺基、氨基、氨基乙基氨基、异氰酸基、芳氧基、烷氧基甲硅烷基,和羟基取代。

[0033] 合适的可聚合基团 R^1 为具有 2 至 8 个 C 原子的链烯基。这种可聚合基团的例子为乙烯基、烯丙基、丁烯基,也为丙烯酰氧烷基和甲基丙烯酰氧烷基(其中烷基含有 1 至 4 个 C 原子)。优选乙烯基、3-甲基丙烯酰氧丙基、丙烯酰氧甲基,和 3-丙烯酰氧丙基。

[0034] 优选 α , ω -二乙烯基-聚二甲基硅氧烷、 α , ω -二(3-丙烯酰氧丙基)-聚二甲基硅氧烷、 α , ω -二(3-甲基丙烯酰氧丙基)-聚二甲基硅氧烷。在硅氧烷仅被不饱和基团取代一次的情况中,优选 α -单乙烯基-聚二甲基硅氧烷、 α -单(3-丙烯酰氧丙基)-聚二甲基硅氧烷、 α -单(丙烯酰氧甲基)聚二甲基硅氧烷、 α -单(3-甲基丙烯酰氧丙基)-聚

二甲基硅氧烷。在单官能聚二甲基硅氧烷的情况中,烷基或烷氧基位于链的另一端,例如甲基或丁基。

[0035] 也优选线性或支化的二乙烯基-聚二甲基硅氧烷和线性或支化的单乙烯基-聚二甲基硅氧烷和/或未官能化的聚二甲基硅氧烷(后者不具有可聚合基团)的混合物。乙烯基位于链端。这种混合物的例子为来自 Wacker Chemie AG 的无溶剂 Dehesive® 6 系列(支化的)或 Dehesive® 9 系列(非支化的)的硅氧烷。在二元或三元混合物的情况中,非官能聚二烷基硅氧烷的部分高至 15 重量%,优选高至 5 重量%;单官能聚二烷基硅氧烷的部分高至 50 重量%;且双官能聚二烷基硅氧烷的部分至少为 50 重量%,优选至少为 60 重量%,在每种情况下以硅氧烷大分子单体总重量计。

[0036] 最优选的硅氧烷大分子单体 b) 为 α, ω -二乙烯基-聚二甲基硅氧烷。

[0037] 优选的水溶性共聚单体 c) 为烯键式不饱和单羧酸和二羧酸或它们的盐,优选巴豆酸、丙烯酸、甲基丙烯酸、富马酸、马来酸;烯键式不饱和羧酰胺和腈类,优选丙烯酰胺和丙烯腈;富马酸和马来酸的单酯和双酯(如二乙基酯和二异丙基酯,也如马来酸酐);烯键式不饱和磺酸和/或它们的盐,优选乙烯基磺酸、2-甲基-2-丙烯-1-磺酸、2-丙烯-1-磺酸、2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸;烯键式不饱和阳离子型单体,优选二烯丙基二甲基氯化铵(DADMAC)、氯化 3-三甲基铵丙基(甲基)-丙烯酰胺(MAPTAC)、氯化 2-三甲基铵乙基(甲基)丙烯酸酯;烯键式不饱和磷酸和/或它们的盐,优选乙烯基磷酸;烯键式不饱和羟基酯,优选甲基丙烯酸 2-羟乙酯、甲基丙烯酸羟丙酯、丙烯酸 2-羟乙酯、丙烯酸羟丙酯、1-烯丙基甘油醚;烯键式不饱和氨基官能单体,优选甲基丙烯酸 2-二甲基氨基乙酯、3-二甲基氨基丙基甲基丙烯酸酯、氯化 3-三甲基铵-丙基甲基丙烯酸酯、甲基丙烯酸 2-叔丁基氨基乙酯、盐酸烯丙基 N-(2-氨基乙基)氨基甲酸酯、盐酸烯丙基 N-(6-氨基己基)氨基甲酸酯、烯丙基 N-(3-氨基丙基)盐酸、烯丙胺、乙烯基吡啶。

[0038] 特别优选的水溶性共聚单体 c) 为巴豆酸、丙烯酸、甲基丙烯酸、二烯丙基-二甲基氯化铵(DADMAC)、2-甲基-2-丙烯-1-磺酸、2-丙烯-1-磺酸或 2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸。

[0039] 通常使用以所用的组分 a) 至 c) 的总重量计 1 重量%至 30 重量%,优选 2 重量%至 10 重量%,且更优选 2-5 重量%的水溶性共聚单体 c)。

[0040] 有机硅氧烷共聚物在水中的可分散性由共聚单体单元 c) 的极性官能团的相互作用引起,并取决于占有机硅氧烷共聚物的总重量的比例的共聚单体单元 c) 的部分。包含酸性或碱性共聚单体单元 c) 的有机硅氧烷共聚物的可分散性能通过加入酸、碱和/或缓冲剂提高,其中所述酸性或碱性共聚单体单元 c) 在中性水中不足以离子形式存在。在具有含羧基的共聚单体单元 c) 的有机硅氧烷共聚物的情况中,优选 ≥ 7.5 的 pH 值。

[0041] 优选有机硅氧烷共聚物,其包含一种或多种选自醋酸乙烯酯、月桂酸乙烯酯、VeoVa9^R、VeoVa10^R,或 VeoVa11^R 的有机单体单元 a),和一种或多种选自 α, ω -二乙烯基-聚二甲基硅氧烷、 α, ω -二(3-丙烯酰氧丙基)-聚二甲基硅氧烷,或 α, ω -二(3-甲基丙烯酰氧丙基)-聚二甲基硅氧烷的硅氧烷大分子单体单元 b),和一种或多种选自巴豆酸、乙烯基磺酸,或二烯丙基二甲基氯化铵(DADMAC)的共聚单体单元 c),和,若需要,另外的辅助单体单元和,若需要,乙烯,单个单体的重量分数合计达 100 重量%。

[0042] 合适的辅助单体为水解形式的可聚合的硅烷和巯基硅烷。优选 γ -丙烯酰-和

γ -甲基丙烯酰氧丙基-三(烷氧基)硅烷、 α -甲基丙烯酰氧甲基三(烷氧基)硅烷、 γ -甲基丙烯酰氧丙基甲基二(烷氧基)硅烷、乙烯基烷基二(烷氧基)硅烷,和乙烯基三(烷氧基)硅烷,能使用的烷氧基例如甲氧基、乙氧基、甲氧基乙烯、乙氧基乙烯、甲氧基丙二醇醚或乙氧基丙二醇醚基团。其例子为乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、乙烯基三丙氧基硅烷、乙烯基三异丙氧基硅烷、乙烯基三(1-甲氧基)异丙氧基硅烷、乙烯基三丁氧基硅烷、乙烯基三乙酰氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧丙基三甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧丙基甲基二甲氧基硅烷、甲基丙烯酰氧甲基三甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧丙基三(2-甲氧基乙氧基)硅烷、乙烯基三氯硅烷、乙烯基甲基二氯硅烷、乙烯基三(2-甲氧基乙氧基)硅烷、三乙酰氧基乙烯基硅烷、3-(三乙氧基甲硅烷基)丙基琥珀酐硅烷。也优选 3-巯丙基三乙氧基硅烷、3-巯丙基三甲氧基硅烷和 3-巯丙基甲基二甲氧基硅烷。

[0043] 进一步合适的辅助单体为官能化的(甲基)丙烯酸酯和官能化的烯丙基醚和乙烯基醚,特别为羟烷基官能化的,如羟乙基(甲基)丙烯酸酯,或取代或未取代的氨烷基(甲基)丙烯酸酯,或如 N-乙烯吡咯烷酮的环状单体,或 N-乙烯甲酰胺。

[0044] 通常所用的辅助单体的部分以有机单体 a) 的总重量计高至 10 重量%。

[0045] 本发明进一步提供了制备高度透明的有机硅氧烷共聚物的方法,所述有机硅氧烷共聚物在无乳化剂或保护胶体下可在水中自分散,并可利用 a) 一种或多种烯键式不饱和有机单体和 b) 一种或多种硅氧烷大分子单体的自由基引发的溶液聚合获得,其特征在于

[0046] c) 一种或多种水溶性共聚单体

[0047] 在有机溶剂或溶剂混合物中共聚。

[0048] 通常在 20°C 至 130°C,更特别在 60°C 至 90°C 的温度间隔内进行所述聚合。

[0049] 在初始进料中包括反应混合物的所有或单独组分,或在初始进料中包括它们的一些并随后计量加入反应混合物的组分的剩余部分或反应混合物的单独组分的剩余部分,或通过无初始进料的计量方法进行所述聚合。优选的程序为在初始进料中包括所有的硅氧烷大分子单体 b)、共聚单体 c) 的部分和溶剂,并一起或分别地计量加入单体的剩余部分。进一步优选在初始进料中包括一些引发剂(优选为 3 重量%至 50 重量%)并计量加入剩余部分。特别优选在初始进料中包括所有的溶剂、硅氧烷大分子单体 b) 和一部分有机单体 a) 和共聚单体 c),并计量加入剩余单体。

[0050] 以分批过程的形式,在初始进料中包括所有的单体、溶剂和一部分引发剂,并计量加入或按份加入剩余引发剂。

[0051] 当使用由例如异丙醇和水组成的溶剂混合物时,优选在初始进料中包括所有共聚单体和一部分引发剂,并计量加入水溶性共聚单体的剩余部分和引发剂的剩余部分。

[0052] 如单独组分的计量、计量速率或引发剂数量的加工参数能以已知的方式影响有机硅氧烷共聚物的分子量和在有机硅氧烷共聚物中水溶性共聚单体单元 c) 的分布。

[0053] 通过本发明的方法也可能获得有机硅氧烷共聚物的高固体含量的聚合物溶液,其中固体含量为 25%至 90%,固体含量优选为 30%至 75%,且固体含量更优选为 30%至 70%。

[0054] 当聚合终止时,能使用已知方法通过后聚合去除残余单体。也能利用蒸馏或汽提法,优选在减压下去除挥发性残余单体和其他挥发性组分。

[0055] 所用的引发剂为油可溶性引发剂,如过氧化-2-乙基己酸叔丁酯(TBPEH)、过氧化

三甲基醋酸叔丁酯 (PPV)、过氧化新癸酸叔丁酯 (TBPND)、过氧化二苯甲酰、过氧化三甲基醋酸叔戊酯 (TAPPI)、过氧化二碳酸二 (2-乙基己) 酯 (EHPC)、过氧化 1,1-双 (叔丁基)-3,3,5-三甲基环己烷,和过氧化二碳酸二 (4-叔丁基环己) 酯。其他合适的油可溶性引发剂为如偶氮二异丁腈 (AIBN) 的偶氮引发剂。

[0056] 与如乙烯和氯乙烯的气体单体的共聚通常在 1 和 100bar_{abs} 之间的压力下操作。

[0057] 在适于使用通常的调节剂时可能控制分子量,所述调节剂的例子为如异丙醇的醇、如乙醛的醛、氯化合物、如正十二硫醇、叔十二硫醇的硫醇、巯基丙酸 (酯)。

[0058] 优选利用蒸馏,特别优选在真空和 / 或高温下完成通过从溶剂中以及,适当时,从反应混合物的其他组分中分离的有机硅氧烷共聚物的分离。所述有机硅氧烷共聚物以固体形式获得。或者能通过蒸汽蒸馏 (汽提) 去除溶剂,由此直接制得水分散体形式的有机硅氧烷共聚物。

[0059] 本发明进一步提供了高度透明的有机硅氧烷共聚物水分散体,所述有机硅氧烷共聚物在无乳化剂或保护胶体下可在水中自分散,并可利用 a) 一种或多种烯键式不饱和有机单体和 b) 一种或多种硅氧烷大分子单体的自由基引发的溶液聚合获得,其特征在于

[0060] c) 一种或多种水溶性共聚单体

[0061] 在有机溶剂或溶剂混合物中共聚,

[0062] 所述共聚物无溶剂,

[0063] 且剩余的固体分散于水中。

[0064] 通过将固体形式的有机硅氧烷共聚物在搅拌下掺入水中制备有机硅氧烷共聚物水分散体。持续剧烈搅拌和混合直至形成稳定的分散体。为了此目的,优选使用热水,所述热水更优选具有 20-95°C 的水温,最优选具有 50-80°C 的水温。在分散操作过程中,维持混合物在 10-95°C 的温度下。所用的搅拌器优选为锚式搅拌器。

[0065] 所述有机硅氧烷共聚物水分散体能与酸、碱或缓冲剂混合以设定 pH 值。

[0066] 所述水分散体具有 10% 至 40% 且优选具有 20% 至 35% 的有机硅氧烷共聚物含量。

[0067] 可在水中再分散的有机硅氧烷共聚物适用于粘合剂、涂层材料的用途,包括作为例如金属、膜、木材或释包衣的保护涂层,或纸处理的保护涂层 (例如在织物领域 (tissue sector)),作为固结纤维或其他粒状材料的粘合剂。它们也能用于纺织领域以进行织物处理、织物涂层、织物整理或作为织物涂饰剂,也能用于织物维护领域。此外它们也适合作为改性剂和作为疏水化试剂。另外,也可在擦亮剂领域中使用它们以得益。此外,所述分散体也能用作隔离剂。它们也适合用作油漆制造领域的粘结剂、粘合剂,和涂层材料,例如瓷砖粘合剂和用于一体化防热体系的粘合剂,特别是用于低排放聚合物粘合乳胶漆和聚合物粘合分散体基炼油,两者均用于内部领域和外部领域。或者它们能用作添加剂,例如在清漆中,或在如发胶、发乳或香波的化妆品制剂中。

[0068] 如下的实施例用于进一步说明本发明,而不以任何方式局限本发明。

[0069] 原料:

[0070] 具有大约 100、133,和 177 个重复 SiOMe₂ 单元的 α , ω -二乙烯基-官能化的 (VIPO 200、300、500) 聚二甲基硅氧烷 (PDMS)。制造商:Wacker Chemie AG

[0071] 实施例 1:具有羧基的有机硅氧烷共聚物 (2 重量%的巴豆酸)

[0072] 将 407.0 克异丙醇、274.0 克 PDMS 混合物、529.0 克醋酸乙烯酯、91.0 克月桂酸乙酯、18 克巴豆酸,和 1.6 克 PPV(过氧化新戊酸叔丁酯、在脂肪族中的 75%强度的溶液)装入带有锚式搅拌器、回流冷凝器,和计量设备的 2 升玻璃搅拌罐。然后将所述初始装料在 200rpm 的搅拌速度下加热至 75℃。当达到 75℃的内部温度时,开始引发剂进料(70 克异丙醇和 4.1 克 PPV)(计量时间:2 小时)。在引发剂进料结束后,在 75℃进行后聚合超过 2 小时。这生成具有 65 重量%的固体含量和 30 重量%的聚合物中的硅氧烷部分的澄清聚合物溶液。在真空和高温下蒸出异丙醇。

[0073] 再分散:将 20 克分离的共聚物引入带有 80 克热水(温度 50–80℃)和氨的玻璃烧杯,且用锚式搅拌器搅拌该装料。在均化过程中监测 pH。在该情况中 pH 必须高于 8。约 3 小时之后获得稳定分散体。

[0074] 对比实施例 1:0.8 重量%巴豆酸

[0075] 进行的程序类似于实施例 1,但巴豆酸的浓度以单体总含量计从 2 重量%降低至 0.8 重量%。使用该共聚物未获得分散体。

[0076] 实施例 2:具有季铵化氮基团的有机硅氧烷共聚物(4 重量%的 DADMAC)

[0077] 将 407.0 克异丙醇、228.0 克 PDMS 混合物、152.0 克醋酸乙烯酯,和 1.6 克 PPV(过氧化新戊酸叔丁酯、在脂肪族中的 75%强度的溶液)装入带有锚式搅拌器、回流冷凝器,和计量设备的 2 升玻璃搅拌罐。然后将所述初始装料在 200rpm 的搅拌速度下加热至 75℃。当达到 75℃的内部温度时,计量如下溶液:

[0078] 进料 1:385 克醋酸乙烯酯+110 克月桂酸乙酯

[0079] 进料 2:57 克 DADMAC(二甲基二烯丙基氯化铵)(在水中 64%强度)

[0080] 进料 3:13 克 PPV+50 克异丙醇

[0081] 进料 1 和 2 的计量时间为 2 小时且进料 3 的计量时间为 3 小时。在进料 3 之后,在 75℃再发生后聚合 1 小时。这生成具有 65 重量%的固体含量和 25 重量%的聚合物中的硅氧烷部分的澄清聚合物溶液。在真空和高温下蒸出异丙醇和水。

[0082] 再分散:将 20 克分离的共聚物引入带有 80 克热水(50–80℃)的玻璃烧杯,并用锚式搅拌器搅拌。约 3 小时之后获得稳定分散体。

[0083] 实施例 3:具有季铵化氮基团的有机硅氧烷共聚物(4 重量%的 DADMAC)

[0084] 将 377.0 克异丙醇、30 克水、228.0 克 PDMS 混合物、537.0 克醋酸乙烯酯、110 克月桂酸乙酯,和 1.6 克 PPV(过氧化新戊酸叔丁酯、在脂肪族中的 75%强度的溶液)装入带有锚式搅拌器、回流冷凝器,和计量设备的 2 升玻璃搅拌罐。然后将所述初始装料在 200rpm 的搅拌速度下加热至 75℃。当达到 75℃的内部温度时,计量如下溶液:

[0085] 进料 1:57 克 DADMAC(二甲基二烯丙基氯化铵)(在水中 64%强度)

[0086] 进料 2:13 克 PPV+50 克异丙醇

[0087] 进料 1 的计量时间为 2 小时且进料 2 的计量时间为 3 小时。在进料 2 之后,在 75℃再发生后聚合 1 小时。这生成具有 65 重量%的固体含量和 24 重量%的聚合物中的硅氧烷部分的几乎澄清的聚合物溶液。在真空和高温下蒸出异丙醇和水。

[0088] 再分散:将 20 克分离的共聚物引入带有 80 克热水(50–80℃)的玻璃烧杯,并用锚式搅拌器搅拌。约 3 小时之后获得稳定分散体。

[0089] 对比实施例 2:0.8 重量%的 DADMAC

[0090] 进行的程序类似于实施例 2,但 DADMAC 的浓度从 4 重量% (以单体总含量计)降低至 0.8 重量%。使用该共聚物未获得分散体。

[0091] 实施例 4:具有砜基团的有机硅氧烷共聚物 (4 重量%的 2-甲基-2-丙烯-1-磺酸)

[0092] 将 373.0 克异丙醇、229.0 克 PDMS 混合物、153.0 克醋酸乙烯酯,和 1.6 克 PPV (过氧化新戊酸叔丁酯、在脂肪族中的 75%强度的溶液)装入带有锚式搅拌器、回流冷凝器,和计量设备的 2 升玻璃搅拌罐。然后将所述初始装料在 200rpm 的搅拌速度下加热至 75℃。当达到 75℃的内部温度时,计量如下溶液:

[0093] 进料 1:386 克醋酸乙烯酯+110 克月桂酸乙烯酯

[0094] 进料 2:91 克 2-甲基-2-丙烯-1-磺酸 (在水中 40%强度)

[0095] 进料 3:13 克 PPV+50 克异丙醇

[0096] 进料 1 和 2 的计量时间为 2 小时且进料 3 的计量时间为 3 小时。在进料 3 之后,在 75℃再发生后聚合 1 小时。这生成具有 65 重量%的固体含量和 25 重量%的聚合物中的硅氧烷部分的澄清聚合物溶液。在真空和高温下蒸出异丙醇和水。

[0097] 再分散:将 20 克分离的共聚物引入带有 80 克热水 (50-80℃) 的玻璃烧杯,并用锚式搅拌器搅拌。在室温下约 3 小时之后获得稳定分散体。

[0098] 对比实施例 3:具有 0.8 重量%的 2-甲基-2-丙烯-1-磺酸的有机硅氧烷共聚物

[0099] 进行的程序类似于实施例 4,但 2-甲基-2-丙烯-1-磺酸的浓度从 4 重量%降低至 0.8 重量% (以单体总含量计)。使用该共聚物未获得分散体。