



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104704069 B

(45)授权公告日 2016.10.12

(21)申请号 201380038444.8

(22)申请日 2013.06.17

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 104704069 A

(43)申请公布日 2015.06.10

(30)优先权数据

61/673,587 2012.07.19 US

61/764,726 2013.02.14 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2015.01.19

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2013/046062 2013.06.17

(87)PCT国际申请的公布数据

W02014/014594 EN 2014.01.23

(73)专利权人 3M创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

(72)发明人 李海承 巴布·N·加德丹

罗伯特·A·阿斯穆斯

史蒂文·D·泰斯

(74)专利代理机构 中原信达知识产权代理有限

责任公司 11219

代理人 张爽 郭国清

(51)Int.Cl.

C08F 279/02(2006.01)

C08F 299/00(2006.01)

C08K 5/315(2006.01)

C09D 153/02(2006.01)

A61F 13/02(2006.01)

A61L 24/00(2006.01)

A61L 26/00(2006.01)

C09D 151/04(2006.01)

C08G 81/02(2006.01)

审查员 彭钦

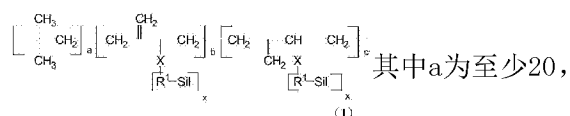
权利要求书2页 说明书15页

(54)发明名称

官能化异丁烯-异戊二烯共聚物组合物

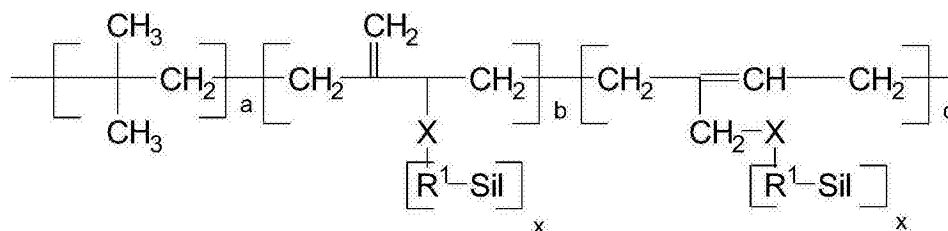
(57)摘要

本发明描述了一种硅氧烷官能异丁烯共聚物及其用途。所述共聚物具有下式：



并且b和c中的至少一者为至少一，X为氧或氮；R¹为共价键或二价(杂)烃基基团；Si1为聚二烷基硅氧烷；并且x为1或2。

1. 一种组合物,其包含下式的共聚物:



其中

a为至少20,并且b和c中的至少一者为至少一;

X为氧或氮;

R¹为共价键、二价烃基基团或二价杂烃基基团;

SiI为聚二烷基硅氧烷,并且

x为1或2。

2. 根据权利要求1所述的组合物,其中所述SiI基团在所述共聚物中的重量百分比为大于0.1重量%至小于70重量%。

3. 根据权利要求1所述的组合物,其中X为氧并且x为1,或X为氮并且x为1或2。

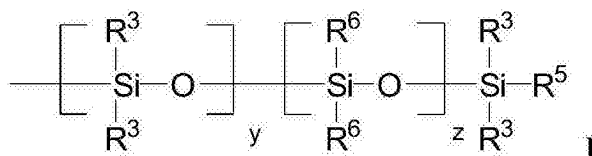
4. 根据权利要求1所述的组合物,其中-X-R¹-具有下式:

-O-CO-R²-,其中R²为亚烷基。

5. 根据权利要求1所述的组合物,其中R¹为亚烷基。

6. 根据权利要求1所述的组合物,其中R¹为-R¹³-O-R¹⁴-,其中R¹³和R¹⁴为亚烷基。

7. 根据权利要求1所述的组合物,其中SiI具有下式:



其中

R³各自独立地为烷基或芳基基团;

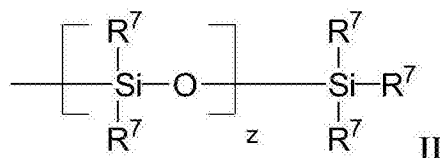
R⁵各自独立地为烷基、芳基或-Si(R³)₂R¹⁵,其中R¹⁵为烷基或芳基;

R⁶各自独立地为烷基、芳基或-Si(R³)₂R¹⁵,其中R¹⁵为烷基或芳基;

z为0至200;并且

y为至少3。

8. 根据权利要求1所述的组合物,其中SiI具有下式:

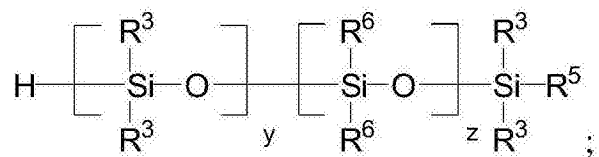


其中

每个R⁷独立地为烷基,并且z为至少3。

9. 一种制备权利要求1所述的共聚物的方法,其包括以下步骤:具有不饱和侧基的异丁烯/异戊二烯共聚物通过氢化聚二有机硅氧烷进行硅氢化反应。

10. 根据权利要求9所述的制备共聚物的方法, 其中所述氢化聚二有机硅氧烷具有下式:



其中

R^3 各自独立地为烷基或芳基基团;

R^5 各自独立地为H、烷基、芳基或 $-\text{Si}(\text{R}^3)_2\text{R}^{15}$, 其中 R^{15} 为烷基或芳基;

R^6 各自独立地为H、烷基、芳基或 $-\text{Si}(\text{R}^3)_2\text{R}^{15}$, 其中 R^{15} 为烷基或芳基;

z 为0至20; 并且

y 为至少10, 并且所述 R^5 或 R^6 基团中的至少一个为H。

11. 一种涂料组合物, 其包含根据权利要求1至8中任一项所述的共聚物和非官能弹性体。

12. 根据权利要求11所述的涂料组合物, 其包含:

a) 0.1至50重量%的所述共聚物, 和

b) 50至99.9重量%的所述非官能弹性体。

官能化异丁烯-异戊二烯共聚物组合物

背景技术

[0001] 异丁烯-异戊二烯弹性体用于粘合剂、农业化学品、光纤化合物、球囊、填缝剂和密封剂、粘性膜、电液、润滑剂(2循环发动机油)、纸材和纸浆、个人护理产品、颜料浓缩物的制造、用于橡胶和聚合物的改性、作为汽油/柴油燃料添加剂用于保护和密封用于其中存在化学有害物的领域的某些设备。

[0002] 在许多此类应用中,高表面摩擦限制了这种用途。具体地,诸如垫圈、囊和密封件的模制品难以从模具移除,从而引起模制品的损坏和模具的污染。许多此类模制品需要使用添加剂来减小表面摩擦。

[0003] 通常,弹性体可展示出粘连行为。涂层的表面将不感觉发粘,但是当涂覆表面中的两个彼此接触时,该涂覆表面示出对彼此的亲和力并将附着。另外,弹性体涂层可具有弹性体涂层和外表面之间的增加摩擦力或曳力。

[0004] 添加至弹性体或其表面的许多常规粘连剂已知用于减小表面摩擦或粘连。可将诸如脂肪醇、脂肪醇酯和醚以及蜡质聚合物的抗粘连剂添加至弹性体涂料组合物。其它蜡质材料也可用于减小粘连。然而,常规抗粘连剂可减小涂层的总体伸长特性。

[0005] 诸如聚二甲基硅氧烷的有机硅已用于减小弹性体涂层的粘连行为。然而,有机硅不相容于大多数烃弹性体,诸如丁基橡胶,并且在涂布时趋于相分离,从而降低涂层的物理特性。另外,由于不相容性,有机硅和弹性体在溶解于有机溶剂时趋于相分离,从而难以分裂均匀、均质涂层。

发明内容

[0006] 本公开涉及新型有机硅官能化异丁烯-异戊二烯共聚物组合物。该新型共聚物特别地适合用作非官能弹性体的添加剂。本公开提供了包含可涂布于基材上以提供涂层的有机硅官能化异丁烯-异戊二烯共聚物和非官能弹性体的涂料组合物,该涂层与该基材的表面共形,具有对该基材的良好粘附力、柔性和可延展性。另选地,速溶有机硅官能化共聚物可与弹性体配混,并浇铸或模制成制品,诸如密封件或垫圈,这些制品具有减小的表面摩擦同时维持所需的机械特性。具体地,有机硅官能化共聚物可用作添加剂以提供具有减小的表面摩擦的涂层。

[0007] 呈现的有机硅官能化共聚物通过提供有机硅官能化共聚物、非官能弹性体和有机溶剂的稳定涂料组合物克服了本领域的问题。所得涂层仅需要蒸发溶剂,并且无需额外施加抗粘连剂,诸如滑石粉、二氧化硅和有机硅流体。涂层还表现出减小的粘连趋势,具有较低的表面能、减小的摩擦,并且可提供比其它抗粘连剂更长的服务时间。常规试剂可通过接触其它物体容易地去除,但是基于本技术的涂层由于共聚物在弹性体基质中的相容性将维持长时间段的所需表面特性。

[0008] 如本文所用,“烷基”包括直链的、支化的和环状烷基基团并且包括未取代的和取代的烷基基团。除非另外指明,所述烷基基团通常包含1至20个碳原子。如本文所用,“烷基”的例子包括但不限于甲基、乙基、正丙基、正丁基、正戊基、异丁基、叔丁基、异丙基、正辛基、

正庚基、乙基己基、环戊基、环己基、环庚基、金刚烷基和降冰片基等。除非另外说明，否则烷基基团可以为一价或多价的。

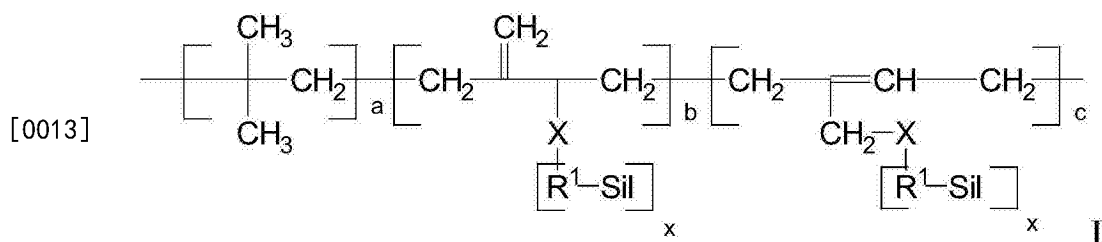
[0009] 如本文所用，术语“杂烷基”包括具有一个或多个独立地选自S、O和N的杂原子的直链、支化的和环状烷基基团，并具有未取代的和取代的烷基基团。除非另外指明，所述杂烷基基团通常包含1至20个碳原子。“杂烷基”为下文所述“包含一个或多个S、N、O、P、或Si原子的烃基”的子集。如本文所用，“杂烷基”的例子包括但不限于甲氧基、乙氧基、丙氧基、3,6-二氧杂庚基、3-(三甲基硅烷基)-丙基、4-二甲基氨基丁基等。除非另有说明，否则杂烷基基团可为一价或多价的。

[0010] 如本文所用，“芳基”是包含6-18个环原子的芳族基团并且可以包含任选的稠环，稠环可以是饱和的、不饱和的或芳族的。芳基基团的例子包括苯基、萘基、联苯基、菲基和蒽基。杂芳基为包含1-3个杂原子诸如氮、氧或硫的芳基并且可包含稠环。杂芳基基团的一些例子为吡啶基、呋喃基、吡咯基、噻吩基、噻唑基、~~噻~~唑基、咪唑基、吡唑基、苯并呋喃基和苯并噻唑基。除非另有说明，否则芳基和杂芳基基团可为一价或多价的。

[0011] 如本文所使用的“(杂)烃基”包括烃基烷基和芳基基团，和杂烃基杂烷基和杂芳基基团，后者包含一个或多个链状氧杂原子，如醚或氨基基团。杂烃基可任选地包含一种或多种链中(处于链中的)官能团，所述官能团包括酯、酰胺、脲、氨基甲酸酯和碳酸酯官能团。除非另外指明，非聚合的(杂)烃基基团通常包含1至60个碳原子。除了以上对于“烷基”、“杂烷基”、“芳基”和“杂芳基”所述的那些外，如本文所用，此类杂烃基的一些例子还包括但不限于甲氧基、乙氧基、丙氧基、4-二苯基氨基丁基、2-(2'-苯氧基乙氧基)乙基、3,6-二氧杂庚基、3,6-二氧杂己基-6-苯基。

具体实施方式

[0012] 本公开提供了由下式表示的新型有机硅官能化共聚物：



[0014] 其中

[0015] a为至少20，并且b和c中的至少一者为至少一，

[0016] X为氧或氮；

[0017] R¹为共价键或二价(杂)烃基基团，包括亚烷基或亚芳基，所述亚烷基任选地被一个或多个链中醚氧原子中的一个取代，例如“-O-R¹³-O-R¹⁴-”，其中R¹³和R¹⁴为亚烷基；

[0018] SiI为聚二有机硅氧烷，并且

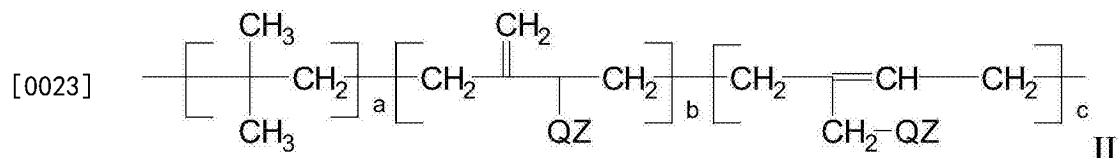
[0019] 每个x为1或2。

[0020] 在大多数实施例中，有机硅官能化共聚物的取代度为使得SiI基团在共聚物中的所得重量百分比为大于0.1重量%至小于70重量%。

[0021] 式I的共聚物通常通过具有不饱和侧基的异丁烯/异戊二烯共聚物由氢化聚二有

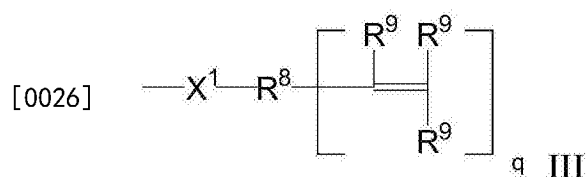
机硅氧烷进行硅氢化反应来制备,该硅氢化反应通常由铂催化剂来催化。具有不饱和侧基的起始异丁烯/异戊二烯共聚物可通过卤化异丁烯/异戊二烯共聚物由具有亲核官能团的不饱和化合物的亲核置换来制备。

[0022] 具有可自由基聚合的烯键式不饱和侧基的异丁烯/异戊二烯共聚物可以衍生自卤化丁基橡胶并由以下通式表示:



[0024] 其中a为至少20,并且b和c中的至少一者为至少一,Q为多价连接基,并且Z为可自由基聚合的烯键式不饱和侧基。

[0025] 更具体地,-Q-Z部分可由下式表示:



[0027] 其中

[0028] X^1 为-O-、-O₂C-、-NR¹⁰-,其中R¹⁰为H或C₁-C₄烷基,或-R⁸-C(R⁹)=CR⁹₂;R⁸为多价饱和或不饱和亚烷基或亚芳基,每个R⁹独立地选自H或C₁-C₄烷基,并且R⁵基团中的任何两个可以合在一起以形成碳环,并且q为1或2。

[0029] 式II的共聚物通常通过可商购获得的包含卤化聚(异丁烯-共-异戊二烯)的卤化PIB的亲核置换来制备。另选地,可以先将非卤化的PIB基材料卤化,随后再进行取代。这些材料中的卤素部分允许引入烯键式不饱和侧基。

[0030] 反应方案涉及与“亲核烯键式不饱和化合物”的置换反应;该化合物为具有至少一个亲核官能团和至少一个烯键式不饱和基团的有机化合物(下文称为“亲核不饱和化合物”)。不饱和基团可以是烯基,包括乙烯基、烯丙基或烯丙氧基,并且亲核官能团可以是氨基、羧基或羟基。当羧基与羟基或胺相比不太亲核时,可以通过使用相转移催化剂(诸如四-正丁基氢氧化铵)来增强亲核置换。

[0031] 在一些实施例中,亲核不饱和化合物为具有羟基与一个或多个不饱和基团的多不饱和化合物,包括萜烯醇和酸,其衍生自植物材料。在其它实施例中,亲核不饱和化合物由具有一个或多个不饱和基团的羧基组成,诸如衍生自不饱和脂肪酸(诸如亚油酸、亚麻酸和花生四烯酸)的那些羧基化合物。

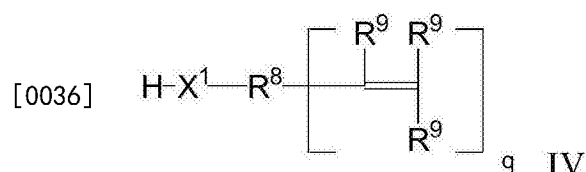
[0032] 萜烯醇和酸是基于五碳异戊二烯单元明确定义的一类化合物,其具有至少一个羟基,可以是伯、仲或叔或羧酸基团。萜烯醇和酸为包含介于10和40个之间的碳原子的源自蔬菜的无环或者一-、二-或三环、单-或多烯键不饱和醇。萜烯醇和酸在结构上类似于萜烯烃,不同的是其结构还包含一些羟基或羧基官能团。萜烯醇和酸可以存在于精油中,并通常通过商业来源获得。

[0033] 不饱和脂族萜烯醇的例子包括香叶醇、橙花醇、香茅醇、羟基香茅醇、里哪醇、 α -萜烯醇、龙脑、异冰片、松油烯-4-醇、柠檬烯-4-醇、香芹醇、薰衣草花醇、薄荷醇、8-对-伞花

醇、顺式-蒎烷醇、反式-蒎烷醇、二氢月桂烯醇、月桂烯醇、二氢芳樟醇、异薄荷醇、新薄荷醇、异蒲勒醇、反式-对薄荷烷-3,8-二醇、异冰片、蓝桉醇、雪松醇、薄荷醇、水合蒎醇、伞柳醇、橙花叔醇、蒎烷二醇、金合欢醇、葑醇、丁子香酚、植醇、异植醇、植烷三醇、马鞭草烯醇、反式-松香芹醇、香芹醇、诺品醇、cimenol、辣薄荷醇、茴香脑、茨烯醇、柠檬烯醇、枞醇、二氢枞醇、2-羟基-甲基-5-降冰片烯、6,6-二甲基二环(3,1,1)-2-庚烯-2-乙醇,以及它们的组合。如将会了解到的,也可以使用对应的胺或羧基取代的萜烯。

[0034] 在此类实施例中,其中不饱和亲核化合物衍生自萜烯醇或酸,本公开提供了一种衍生自可再生资源的粘合剂组合物。油价和伴随的石油生产物的增加已导致多种粘合剂产品的价格波动和供应。故希望用衍生自可再生资源(诸如植物)的那些原料置换全部或部分的石油基原料,因为这些材料相对便宜,并因此在经济上和社会上都是有益的。因此,对这些衍生自植物的材料的需求已变得日益显著。

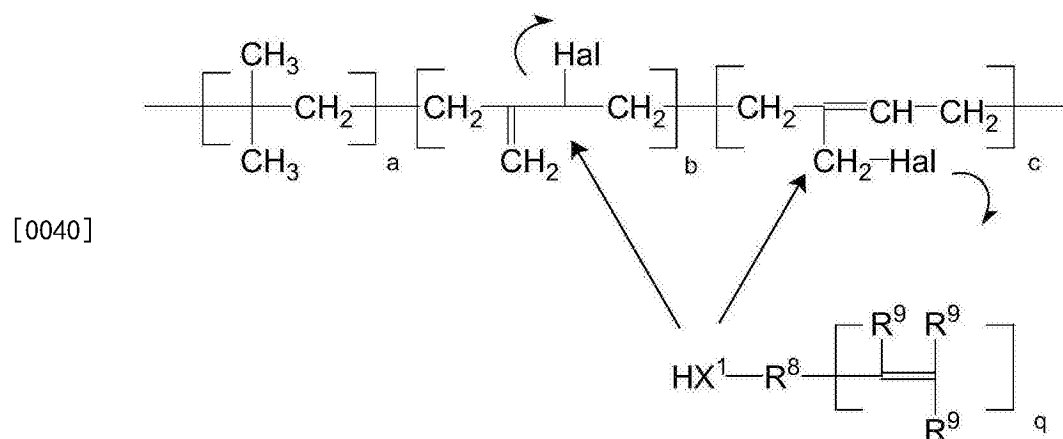
[0035] 在一些实施例中,可用的不饱和亲核化合物包括具有下式的那些:



[0037] 其中

[0038] X^1 为 $-\text{O}-$ 、 $-\text{O}_2\text{C}-$ 、 $-\text{NR}^{10}-$,其中 R^{10} 为H或 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷基,或 $-\text{R}^8\text{-C}(\text{R}^9)=\text{CR}^9_2$; R^8 为多价饱和或不饱和亚烷基或亚芳基,并且每个 R^9 独立地选自H或 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷基,并且 R^9 基团中的任何两个可以合在一起以形成碳环,诸如存在于许多萜烯醇中的碳环,并且 q 为1或2。 q 优选地大于1。所得的亲核多不饱和化合物允许在共聚物上添加多个交联位点。

[0039] 方案1



[0041] 其中

[0042] X^1 为 $-\text{O}-$ 、 $-\text{O}_2\text{C}-$ 、 $-\text{NR}^{10}-$,其中 R^{10} 为H或 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷基,或 $-\text{R}^8\text{-C}(\text{R}^9)=\text{CR}^9_2$; R^8 为多价饱和或不饱和亚烷基或亚芳基,并且每个 R^9 独立地选自H或 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷基,并且 R^9 基团中的任何两个可以合在一起以形成碳环,诸如存在于许多萜烯醇中的碳环,并且 q 为1或2;

[0043] Hal 为离去基团,诸如卤离子,优选溴离子,

[0044] a 为至少20,并且 b 和 c 中的至少一者为至少一。

[0045] 如上述方案中可见,具有可自由基聚合的烯键式不饱和侧基的异丁烯共聚物通过

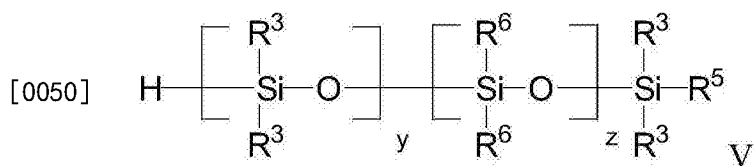
用亲核烯键式不饱和化合物对卤化异丁烯共聚物进行亲核置换来制备。除了所描述的Sn2置换之外,卤化物的烯丙基置换也可发生。卤化物离去基团的全部或一部分可通过式IV的化合物来置换。

[0046] 对于不具有强亲核基团的式III的化合物,诸如羧酸盐基团,置换利用相转移催化剂来增强。可使用在普遍反应条件下稳定且有效的此类催化剂中的任一种。特别优选的是四烷基铵卤化物,诸如四正丁基铵盐。一般而言,式III的化合物以相对于卤化物基团(方案1中的Ha1)的量以摩尔为单位过量添加。最通常地,卤化物侧基与亲核基团的摩尔量的当量比为约0.5-1.5:1,并且相转移催化剂与基料的重量比为约0.01-0.3:1。

[0047] 式IV的化合物包括:多元醇的末端单、二或多不饱和的醚,诸如1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇、环己烷二甲醇、新戊二醇、己内酯改性的羟基特戊酸新戊二醇酯、二甘醇、双丙二醇、双酚A、三羟甲基丙烷、新戊二醇、四甘醇、三环癸烷二甲醇、三乙二醇、三丙二醇;丙三醇、季戊四醇和五丙烯酸二戊赤藓醇酯。

[0048] 可用的亲核不饱和化合物包括羟基链烯,诸如烯丙基醇、甲代烯丙基醇、烯丙氧基乙醇、2-烯丙氧基甲基丙醇(源自二羟甲基乙烷)和2,2-二(烯丙氧基甲基)丁醇(源自三羟甲基丙烷)以及对应的胺,特别是二烯丙基胺。

[0049] 式IV的化合物的亲核置换的产物然后进行氢化以提供所需的聚硅氧烷侧基。具有可自由基聚合的烯键式不饱和侧基的异丁烯共聚物可与下式的氢化聚二有机硅氧烷反应:



[0051] 其中

[0052] R^3 各自独立地为烷基或芳基基团;

[0053] R^5 为烷基、芳基或 $-\text{Si}(\text{R}^3)_2\text{R}^5$;

[0054] R^6 为烷基、芳基或 $-\text{Si}(\text{R}^3)_2\text{R}^5$;

[0055] z 为0至20;优选为1至75;

[0056] y 为至少,并且

[0057] 所述 R^5 或 R^6 基团中的至少一个为H。优选地, R^5 端基为H。

[0058] 许多专利提出钴、铈、镍、钨或铂的多种络合物作为催化剂用于含硅键合的氢的化合物(诸如式V)和含脂肪族不饱和基团的化合物之间的氢化硅烷化。例如,美国专利4,288,345(Ashby等人)公开了在氢化硅烷化反应中作为催化剂的铂-硅氧烷络合物。美国专利3,715,334、3,775,452和3,814,730(Karstedt等人)中公开了在氢化硅烷化反应中作为催化剂的其他铂-硅氧烷络合物。美国专利3,470,225(Knorre等人)公开了有机硅化合物的制备,通过使用经验式为 $\text{PtX}_2(\text{RCOCR}'\text{COR}'')_2$ 的铂化合物向含至少一个非芳族双键或三键的碳-碳键的有机化合物中加入含硅键合的氢的化合物,其中X为卤素,R为烷基,R'为氢或烷基,并且R''为烷基或烷氧基。

[0059] 在上述专利中所公开的催化剂通过其高催化活性来表征。其他用于加快上述热活化加成反应的铂络合物包括:具有式 $(\text{PtCl}_2\text{C}_3\text{H}_6)_2$ 的铂环丁烷(platinacyclobutane)络合物(U.S.3,159,662,Ashby);铂盐和烯烃的络合物(U.S.3,178,464,Pierpoint);由氯铂酸

与醇、醚、醛或它们的混合物反应制备的含铂络合物(美国3,220,972,Lamoreaux);选自三甲基铂碘化物和六甲基二铂的铂化合物(U.S.3,313,773,Lamoreaux);烃基或卤代烃腈铂(II)卤化物络合物(U.S.3,410,886,Joy);六甲基二吡啶二铂碘化物(U.S.3,567,755,Seyfried等人);由氯铂酸与具有最多15个碳原子的酮反应得到的铂固化催化剂(美国3,814,731,Nitzsche等人);通式为(R')PtX₂的铂化合物,其中R'为具有两个脂族碳-碳双键的环烷基或取代的环烷基,并且X为卤素或烷基(美国4,276,252,Kreis等人);铂炔烃络合物(U.S.4,603,215,Chandra等人);铂烯环己烯络合物(U.S.4,699,813,Cavezzan);以及通过硅烷或硅氧烷氢化物与铂(0)或铂(II)络合物之间的反应制备的胶态氢化硅烷化催化剂(美国4,705,765,Lewis)。

[0060] 尽管这些铂络合物和多种其他的络合物在用于加快硅氢化反应的处理中用作催化剂,但用于促进这些化合物之间通过紫外线或可见光辐射活化的加成反应的处理在某些情况下可以为优选的。可用于引发紫外线辐射活化的硅氢化反应的铂络合物已经公开,例如铂偶氮络合物(美国专利4,670,531,Eckberg);(η^4 -环辛二烯)二芳基铂络合物(U.S.4,530,879,Drahnak);以及(η^5 -环戊二烯基)三烷基铂络合物(美国专利4,510,094,Drahnak)。其它通过紫外线辐射可固化的组合物包括在美国专利4,640,939和4,712,092以及欧洲专利申请0238033中描述的那些。美国专利4,916,169(Boardman等人)描述了通过可见光辐射活化的硅氢化反应。美国专利6,376,569(Oxman等人)描述了用于含硅键合的氢的化合物与含脂肪族不饱和基团的化合物的光化辐射活化的加成反应的处理,所述加成称为氢化硅烷化,改进包括作为催化剂,使用(η^5 -环戊二烯基)三(σ -脂族)络合物,并且作为反应促进剂,自由基光引发剂能够吸收光化辐射,即,具有约200nm至约800nm的波长范围的光。作为敏化剂,处理还可以采用吸收光化辐射、并能将能量传递到上述铂络合物或铂络合物/自由基光引发剂组合的化合物,使得在暴露于光化辐射时引发硅氢加成反应。该处理既适用于低分子量化合物的合成又适用于高分子量化合物(例如聚合物)的固化。

[0061] 应当理解,所描述的硅氢化反应将导致-CH₂CH₂-Si-键。

[0062] 式V的氢化聚有机硅氧烷通常以等于方案1产物的不饱和侧基的摩尔量使用以产生式I的共聚物。

[0063] 替代上文的反应方案,其中卤化丁基共聚物首先与不饱和基团官能化然后氢化,卤化丁基共聚物可与具有由下式表示的亲核官能团的聚硅氧烷反应:

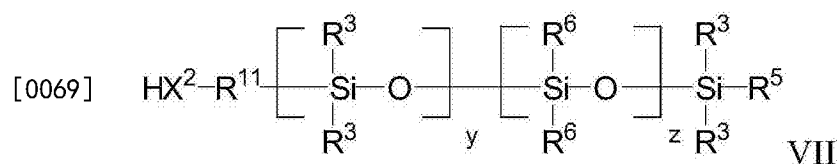
[0064] $H-X-R^1-Si1$, VI

[0065] 其中

[0066] R¹为共价键或二价(杂)烃基基团;

[0067] Si1为聚二有机硅氧烷。

[0068] 在一些优选的实施例中,卤化丁基共聚物可与下式的亲核硅烷反应:



[0070] 其中

[0071] X²为-O-或-NR¹²-,其中R¹²为H或C₁-C₄烷基,

[0072] R^{11} 为 C_2 - C_{12} 亚烷基,任选地包含酮或链中醚氧原子,例如,亚烷基氧化烯;

[0073] R^3 各自独立地为烷基或芳基基团;

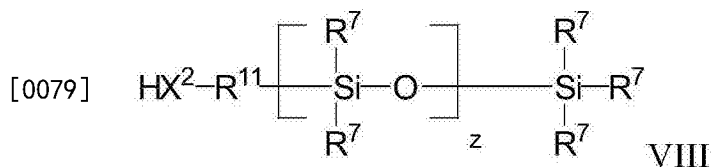
[0074] R^5 为烷基、芳基或 $-Si(R^3)_2R^5$;

[0075] R^6 为烷基、芳基或 $-Si(R^3)_2R^5$;

[0076] z 为2至200;优选为1至75;并且

[0077] y 为至少3。

[0078] 在一些特别优选的实施例中,式VII的化合物选为



[0080] X^2 为 $-O-$ 或 $-NR^{12}-$,其中 R^{12} 为H或 C_1 - C_4 烷基,

[0081] R^{11} 为 C_2 - C_{12} 亚烷基,任选地包含酮或链中醚氧原子,例如,亚烷基氧化烯;

[0082] 每个 R^7 独立地为烷基,并且 z 为至少10。

[0083] 新型共聚物可用作各种弹性体的添加剂,并且可提供涂料组合物,所述涂料组合物包含式I的有机硅官能化共聚物、非官能化弹性体和有机溶剂。速溶有机硅官能化共聚物更相容于非官能化弹性体,并且示出对相分离的减小趋势。

[0084] 可与共聚物配混的可用弹性体包括橡胶和热塑性弹性体两者,这两者包括聚异丁烯、聚异戊二烯、聚丁二烯、丁基橡胶、卤化丁基橡胶、二烯、苯乙烯橡胶共聚物、丙烯腈,以及它们的共聚物或混合物。优选地,弹性体选自未官能化的异丁烯(共)聚合物合成橡胶。未官能化的异丁烯(共)聚合物合成橡胶通常为具有聚异丁烯主链或侧链的树脂。在一些实施例中,异丁烯(共)聚合物基本上为异丁烯的均聚物,例如,可以商品名OPPANOL(BASF AG)和GLISSOPAL(BASF AG)获得的聚(异丁烯)树脂。在一些实施例中,异丁烯(共)聚合物树脂包含异丁烯的共聚物,例如,其中异丁烯与另一种单体共聚的合成橡胶。合成橡胶包括丁基橡胶,该丁基橡胶是大部分异丁烯与少量异戊二烯的共聚物,例如,可以商品名VISTANEX(埃克森化学公司(Exxon Chemical Co.))和JSR BUTYL(日本丁基聚合物有限公司(Japan Butyl Co.,Ltd.))获得的丁基橡胶。合成橡胶还包括大部分异丁烯与正丁烯或丁二烯的共聚物。在一些实施例中,可使用异丁烯均聚物与丁基橡胶的混合物,即第一聚异丁烯包含异丁烯的均聚物,而第二聚异丁烯包含丁基橡胶;或第一聚异丁烯包含丁基橡胶,而第二聚异丁烯包含异丁烯的均聚物。

[0085] 未官能化的异丁烯(共)聚合物合成橡胶(如PIB)材料通常具有显著高于胺-官能化(如PIB)合成橡胶材料的分子量(如下文进一步所述)。在一些实施例中,未官能化的异丁烯(共)聚合物合成橡胶(如PIB)的重均分子量(M_w)为至少35,000克/摩尔、至少100,000克/摩尔、至少250,000克/摩尔、至少500,000克/摩尔或甚至至少1,000,000克/摩尔。重均分子量通常不大于4,000,000克/摩尔。

[0086] 未官能化的异丁烯(共)聚合物合成橡胶可为均聚物、共聚物或它们的混合物。共聚物可为无规共聚物或嵌段共聚物。嵌段共聚物可在聚合物的主链、侧链或主链和侧链两者中含有聚异丁烯部分。通常通过在诸如氯化铝、三氯化硼(四氯化钛作为助催化剂)或三氟化硼的路易斯酸催化剂的存在下,单独地聚合异丁烯或聚合异丁烯加上另外的烯键式不

饱和单体(例如异戊二烯)来制备聚异丁烯材料。

[0087] 未官能化的异丁烯(共)聚合物型橡胶可从多个制造商处商购获得。均聚物可(例如)以商品名OPPANOL(例如,OPPANOL B10、B15、B30、B50、B80、B100、B150和B200)从新泽西州弗洛勒姆帕克的巴斯夫公司(BASF Corp.(Florham Park,NJ))商购获得。这些聚合物的重均分子量(M_w)通常在约35,000至4,000,000克/摩尔的范围内。其他示例性的均聚物可以宽泛的分子量范围商购自俄罗斯圣彼得堡的联合化工产品公司(United Chemical Products(UCP),St.Petersburg,Russia)。例如,以商品名SDG从UCP商购获得的均聚物的粘均分子量(M_v)在约35,000至65,000克/摩尔的范围内。以商品名EFROLEN商购自UCP的均聚物的粘均分子量(M_v)在约480,000至约4,000,000克/摩尔的范围内。以商品名JHY从UCP商购获得的均聚物的粘均分子量在约3000克/摩尔至约55,000克/摩尔的范围内。这些均聚物通常不具有反应性双键。应意识到未官能化的(如PIB)合成橡胶可具有极小浓度的反应性双键或其聚合残基的其他官能团。此类反应性双键或其他官能团的浓度通常小于5、4、3或2mol%。此类烯属不饱和基团通常也不是经由自由基聚合形成共价键的合适官能团。

[0088] 化合物弹性体组合物可包含0.1至50重量%的式I的共聚物和50至99.9重量%的非官能弹性体。0.1至30重量%的式I的共聚物和70至99.9重量%的非官能弹性体。

[0089] 另选地,式I的共聚物可以使得配混混合物的硅氧烷含量为0.01至30重量%的量添加至非官能弹性体。

[0090] 两种组分常常以1至50重量%总固体的量一起混合于合适的有机溶剂中。可用的溶剂包括挥发性液体烃溶剂,诸如异辛烷、辛烷、环己烷、新戊烷,等等;也可使用诸如乙酸乙酯、四氢呋喃、甲苯的挥发性溶剂。

[0091] 可利用常规涂布技术将包含硅氧烷官能的异丁烯共聚物、非官能弹性体和溶剂的涂料组合物涂布于任何合适的基材上,该合适的基材包括各种柔性和非柔性基材。柔性基材在本文中定义为通常用作条带背衬或可具有任何其它柔性材料的任何材料。例子包括(但不限于)塑性膜,诸如聚丙烯、聚乙烯、聚氯乙烯、聚酯(聚对苯二甲酸乙二醇酯)、聚碳酸酯、聚甲基(甲基)丙烯酸酯(PMMA)、醋酸纤维素、三乙酸纤维素和乙基纤维素。可使用泡沫背衬。非柔性基材的例子包括(但不限于)金属、金属化聚合物膜、氧化铟锡涂覆的玻璃和聚酯、PMMA板、聚碳酸酯板、玻璃或陶瓷片材料。粘合剂涂覆的片材料可采用常规已知能够与粘合剂组合物一起使用的任何制品形式,诸如标签、条带、指示牌、封面、标记标志、显示组件、触摸面板等等。还可以想到具有微复制型的表面的柔性背衬材料。

[0092] 涂料组合物可通过各种常规涂布技术来涂布,所述常规涂布技术包括但不限于喷涂技术、凹版印刷、浸涂(浸渍)技术,等等。溶剂中的固体浓度在干燥后应足以实现所得涂层的所需性能。一般来讲,固体优选地以0.1至15重量%;更优选0.5至10%;最优选1至5%的浓度置于溶剂中。可涂布基材的全部或一部分。一旦将涂料组合物沉积于基材上,则溶剂可被挥发掉,从而提供带涂层的基材。

[0093] 式I的共聚物在与弹性体配混时还可用于制造成型制品。在制造过程(具体地讲,其中使用注塑)期间,弹性体通常附着到模具的表面。因此,由弹性体制备的成型制品当从模具移除时在很多情况下撕裂或破损。另外,模具剥离剂结合至聚合物对固化组合物的物理特性可具有严重的不利影响(例如,门尼焦烧、收缩和压缩形变),这可限制固化组合物的成功商业用途。聚合物在模具腔体表面上的沉积(“模具污垢”)和成型制品从模具的差剥离

是缺陷的主要原因,从而导致制品的排斥(这然后增加了制造此类制品的花费)。

[0094] 本发明的成型制品(例如,纤维、膜和模制或挤塑制品,诸如垫圈密封件和O型圈,吹塑制品和挤出膜)可例如通过共混或以其它方式均匀地混合官能共聚物和非官能弹性体(例如,通过充分地混合官能共聚物与粒化或粉末状非官能弹性体),以及通过已知方法将混合物熔融挤成成型制品(诸如,球剂、纤维或膜)来制造。这些组分可本身混合,或可以聚合物中低聚物的“母料”(浓缩物)的形式混合。母料通常包含约10重量%至约25重量%的官能共聚物。另外,官能共聚物的有机溶液可与粉末状或粒化弹性体混合,将该混合物干燥以去除溶剂,然后熔化并挤成所需成型制品。另选地,熔融官能共聚物(作为化合物或母料)可被喷射成熔融弹性体料流以在挤成所需成型制品之前即刻形成共混物。

[0095] 实例

[0096] 缩写:

[0097] ●PDMS-聚二甲基硅氧烷

[0098] ●BPIB-溴化聚异丁烯(共)聚合物

[0099] 表1:材料

[0100]

名称	制造商	材料
BPIB	Lanxess 公司 (宾夕法尼亚州匹兹堡 (Pittsburg, PA))	Lanxess Bromobutyl 2030 -溴化聚(异丁烯-共-异戊二烯); Br 含量为 $1.8 \pm 0.2\%$
甲苯	阿法埃莎公司(Alfa Aesar)	
丙酮	阿法埃莎公司(Alfa Aesar)	
催化剂	盖斯特公司(Gelest) (宾夕法尼亚州莫里斯维尔 (Morrisville, PA))	SIP6830.3 -铂二乙烷基四甲基硅氧烷络合物(3-3.5%的 Pt)
PDMS1	盖斯特公司(Gelest)	MCR-H07 -单氢封端的 PDMS (MW 800-900)
PDMS2	盖斯特公司(Gelest)	MCR-H21 -单氢封端的 PDMS (MW 4000-5000)
PDMS3	盖斯特公司(Gelest)	MCR-C18 -单甲醇封端的 PDMS (MW ~ 5000)
UDA	西格玛奥德里奇公司 (Sigma Aldrich)	10-十一烯酸
DAA	西格玛奥德里奇公司 (Sigma Aldrich)	二烯丙基胺
TEA	西格玛奥德里奇公司 (Sigma Aldrich)	三乙胺
TBAB	西格玛奥德里奇公司 (Sigma Aldrich)	溴化四丁基铵
Hostaphan® 3SAB	南卡罗莱纳州格里尔三菱聚酯膜公司(Mitsubishi Polyester Film, Inc. Greer SC)	涂底漆的聚酯膜

[0101] 参考实例1:聚合物A的制备

[0102] 在配备有回流冷凝器、温度计和氮气入口的三颈圆底烧瓶中置入12.2g的BPIB、0.61g的UDA、0.22g的TBAB和48.8g的甲苯。在室温下在氮气气氛下用磁力搅拌棒搅拌烧瓶的内容物。待所有组分完全溶解后,将烧瓶加热至105℃。3小时后,将反应冷却至室温。将溶

液倾注到丙酮中,以使改性的聚合物凝聚。用新鲜的丙酮将分离的聚合物洗涤3次,以去除残余的UDA和TBAB。然后将聚合物A(10-十一烯酸接枝的PIB)过滤并在真空炉中在50℃下干燥12小时。

[0103] 参考实例2:聚合物B的制备

[0104] 聚合物根据参考实例1的工序来制备,不同的是起始物质为14.0g的BPIB、0.37g的DAA、0.48g的TEA和56g的甲苯。在室温下溶解材料之后,将反应加热至105℃保持3小时,然后冷却至室温,烧瓶的内容物通过砂芯漏斗(5微米的孔尺寸)来真空过滤以在反应期间去除所形成的HBr-TEA盐。将滤液倾注到丙酮中,以使改性的聚合物凝聚。用新鲜的丙酮将分离的聚合物洗涤3次,以去除残余的DAA和TEA。然后将聚合物B(二烯丙基胺接枝的PIB)过滤并在真空炉中在50℃下干燥12小时。

[0105] 实例1

[0106] 在配备有回流冷凝器、温度计和氮气入口的三颈圆底烧瓶中置入5.0g的聚合物A、2.0g的PDMS1、0.05g的催化剂和20.0g的甲苯。在60℃下和氮气气氛下用磁力搅拌棒搅拌烧瓶的内容物。6小时之后,将反应冷却至室温并且将溶液倾注到丙酮中以凝聚PDMS接枝的聚合物。将分离的聚合物用新鲜丙酮洗涤3次以去除未反应的PDMS和催化剂。然后将PDMS接枝的PIB聚合物在真空炉中在50℃下干燥12小时。基于NMR分析,PDMS接枝的PIB聚合物包含3.2重量%的PDMS。

[0107] 实例2

[0108] PDMS接枝的PIB聚合物根据实例1的工序来制备,不同的是起始物质为10.0g的聚合物A、5.0g的PDMS2、0.067g的催化剂和40g的甲苯,并且将烧瓶的反应用磁力搅拌棒在60℃下在氮气下搅拌24小时。基于NMR分析,PDMS接枝的PIB聚合物包含21.1重量%的PDMS。

[0109] 实例3

[0110] PDMS接枝的PIB聚合物根据实例1的工序来制备,不同的是起始物质为10.0g的聚合物A、5.0g的PDMS1、0.042g的催化剂和40g的甲苯,并且将烧瓶的内容物用磁力搅拌棒在108℃下在氮气下搅拌24小时。基于NMR分析,PDMS接枝的PIB聚合物包含28.0重量%的PDMS。

[0111] 实例4

[0112] PDMS接枝的PIB聚合物根据实例2的工序来制备,不同的是起始物质为10g的聚合物B、5.0g的PDMS2、0.067g的催化剂和40g的甲苯。基于NMR分析,PDMS接枝的PIB聚合物包含29.5重量%的PDMS。

[0113] 实例5:聚合物B-2:PDMS接枝的PIB(接枝的PDMS;39.8重量%)

[0114] PDMS接枝的PIB聚合物根据实例2的工序来制备,不同的是起始物质为10g的聚合物B、7.5g的PDMS2、0.08g的催化剂和40g的甲苯,并且将烧瓶的内容物用磁力搅拌棒在100℃下在氮气下搅拌48小时。基于NMR分析,PDMS接枝的PIB聚合物包含39.8重量%的PDMS。

[0115] 实例6

[0116] PDMS接枝的PIB聚合物根据实例1的工序来制备,不同的是起始物质为10g的BPIB、2.5g的PDMS3、0.16g的催化剂和40g的甲苯,并且将烧瓶的内容物在110℃下在氮气下搅拌4小时。基于NMR分析,PDMS接枝的PIB聚合物包含20.0重量%的PDMS。

[0117] 实例7

[0118] PDMS接枝的PIB聚合物根据实例6的工序来制备,不同的是起始物质为10g的BPIB、4.3g的PDMS3、0.27g的TBAB和40g的甲苯。基于NMR分析,PDMS接枝的PIB聚合物包含29.6重量%的PDMS。

[0119] 实例8至10和比较例C1-C3:含有PDMS接枝的PIB聚合物的PIB溶液的制备

[0120] 具有10%固体的溶液通过将PIB单独地或PDMS接枝的PIB溶于100mL的广口瓶中用表2中所示的组合物在辊磨上过夜来制备。PIB/PDMS聚合物来自实例1、4和7。

[0121] 表2

[0122]

实例	BPIB (重量%)	PDMS 或 PDMS/PIB (重量%)	甲苯 (重量%)	混合之后的 均质性
C1	10%	-	90	透明、均匀
8	6%	实例 2(4%)	90	透明、均匀
9	6%	实例 4(4%)	90	透明、均匀
10	6%	实例 7(4%)	90	透明、均匀

[0123] 将实例C1和实例8-10的溶液刀涂至聚酯膜(Hostaphan[®] 3SAB)的15.2cm×63.5cm片材的涂底漆侧上,湿厚为约10密耳。在设定为70℃下的烘箱中将经涂覆的膜干燥20分钟,以提供具有约1密耳涂层厚度的条带。在测量涂层的摩擦系数之前,将涂层在23℃、50%的相对湿度下调理24小时。

[0124] 触觉摩擦测试用于测定涂层的摩擦系数。测试用具有测力板的多组件测力计(MiniDyn 9269C)进行。将测力计附接至双重模式放大器(5010B)。这两种器械均得自密歇根州诺维的奇石仪器公司(Kistler Instrument Corp., Novi, MI)。该测试测量动摩擦系数(COF),所述动摩擦系数为施加于侧向的法向力相关的无量纲因素,即,手指摩擦力,因为其沿着测力板的表面拖拽。曳力为通过摩擦系数量化的两个表面(皮肤和经固化涂层)之间的摩擦的感官评估。

[0125] 将经涂覆的测试材料的条利用可移除条带附接至测力板的表面。为制备测试目标的皮肤以用于测量,双手用温和清洁剂洗涤以去除任何表面油,并用纸巾干燥。然后将目标的食指浸入在足以完全覆盖手指的区域的去离子水中20秒,该手指将接触测试表面,然后用吸收性纸巾干燥。

[0126] 将测试目标的手指以与法向成约30度的角度放定位在测试材料的条的一端处并沿着该条拖曳,从而将该力从约0.5牛增加至约10牛。每次进程之后,将目标的手指重新浸入去离子水中20秒并干燥以用于下一次进程。该过程对每个测试条在约4分钟内重复8次。记录每次进程的法向力和侧向力数据并在法向力处转换成表3中所示的1牛至5牛(1N、2N,等等)的摩擦系数(COF)值。每个值为8次进程的平均值。

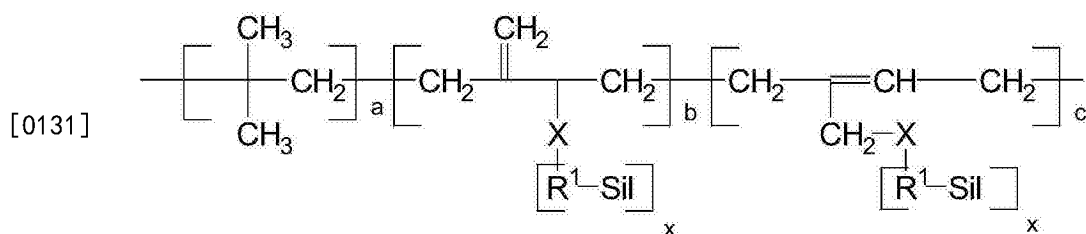
[0127] 表3

[0128]

实例	干燥膜中的 有机硅含量 (重量%)	摩擦系数				
		1N	2N	3N	4N	5N
C1	0	3.5 ± 0.5	3.5 ± 0.3	2.4 ± 0.1	2.0 ± 0.1	1.5 ± 0.2
8	8	0.8 ± 0.1	0.8 ± 0.1	0.8 ± 0.1	0.8 ± 0.1	0.6 ± 0.1
9	12	0.8 ± 0.1	0.7 ± 0.1	0.7 ± 0.1	0.7 ± 0.1	0.5 ± 0.1
10	12	0.8 ± 0.1	0.6 ± 0.1	0.6 ± 0.1	0.5 ± 0.1	0.5 ± 0.1

[0129] 本公开提供下列实施例：

[0130] 1. 一种组合物，其包含下式的共聚物：



[0132] 其中

[0133] a为至少20, 并且b和c中的至少一者为至少一；

[0134] X为氧或氮；

[0135] R¹为共价键或二价(杂)烃基基团；

[0136] Si1为聚二烷基硅氧烷, 并且

[0137] x为1或2。

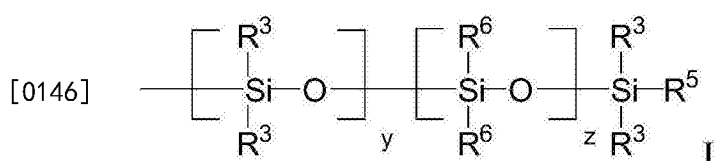
[0138] 2. 根据实施例1所述的组合物, 其中所述Si1基团在所述共聚物中的重量百分比为大于0.1重量%至小于70重量%。

[0139] 3. 根据前述实施例中任一项所述的组合物, 其中X为氧并且x为1, 或X为氮并且x为1或2。

[0140] 4. 根据前述实施例中任一项所述的组合物, 其中-X-R¹-具有下式：[0141] -O-CO-R²-, 其中R²为亚烷基。[0142] 5. 根据前述实施例中任一项所述的组合物, 其中R¹为亚烷基。[0143] 6. 根据前述实施例中任一项所述的组合物, 其中R¹为“-O-R¹³-O-R¹⁴-, 其中R¹³和R¹⁴为亚烷基。

[0144] 7. 根据前述实施例中任一项所述的组合物, 其中Si1具有下式：

[0145] 式：



[0147] 其中

[0148] R^3 各自独立地为烷基或芳基基团；

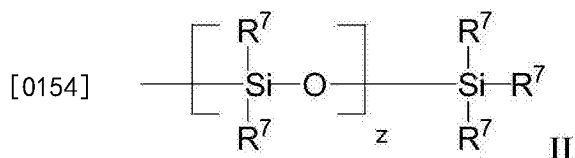
[0149] R^5 各自独立地为烷基、芳基或 $-\text{Si}(R^3)_2R^5$ ；

[0150] R^6 各自独立地为烷基、芳基或 $-\text{Si}(R^3)_2R^5$ ；

[0151] z 为0至200；优选为1至75；并且

[0152] y 为至少3。

[0153] 8. 根据实施例7所述的组合物，其中Si1具有下式：



[0155] 其中

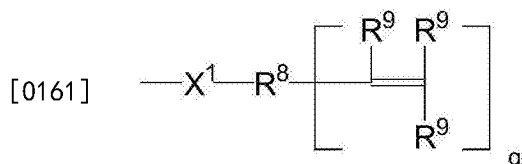
[0156] 每个 R^7 独立地为烷基，并且 z 为至少3。

[0157] 9. 一种制备根据前述实施例中任一项所述的共聚物的方法，其包括以下步骤：具有不饱和侧基的异丁烯/异戊二烯共聚物通过氢化聚二有机硅氧烷进行硅氢化反应。

[0158] 10. 根据实施例9所述的方法，其中具有不饱和侧基的所述异丁烯/异戊二烯共聚物通过卤化异丁烯/异戊二烯共聚物由具有亲核官能团的不饱和化合物的亲核置换来制备。

[0159] 11. 根据实施例10所述的方法，其中具有亲核官能团的所述不饱和化合物为不饱和醇、胺或羧酸。

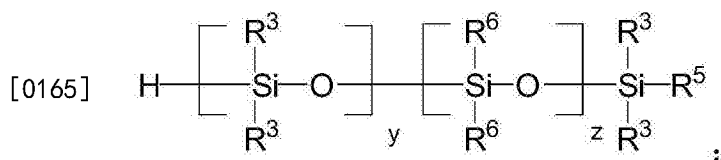
[0160] 12. 根据实施例10所述的方法，其中所述亲核烯键式不饱和化合物具有下式：



[0162] 其中

[0163] X^1 为 $-\text{O}-$ 、 $-\text{O}_2\text{C}-$ 、 $-\text{NR}^{10}-$ ，其中 R^{10} 为H或 $\text{C}_1\text{--C}_4$ 烷基，或 $-\text{R}^8-\text{C}(R^9)=\text{CR}^9_2$ ； R^8 为多价饱和或不饱和亚烷基或亚芳基，并且每个 R^9 独立地选自H或 $\text{C}_1\text{--C}_4$ 烷基，并且 R^9 基团中的任何两个可以合在一起以形成碳环。

[0164] 13. 根据实施例9所述的方法，其中所述氢化聚二有机硅氧烷具有下式：



[0166] 其中

[0167] R^3 各自独立地为烷基或芳基基团；

[0168] R^5 各自独立地为烷基、芳基或 $-\text{Si}(R^3)_2R^5$ ；

[0169] R^6 各自独立地为烷基、芳基或 $-\text{Si}(R^3)_2R^5$ ；

[0170] z 为0至20；优选为1至75；并且

- [0171] y为至少10,并且所述R⁵或R⁶基团中的至少一个为H。
- [0172] 14.一种涂料组合物,其包含根据实施例1至8中任一项所述的共聚物和非官能弹性体。
- [0173] 15.根据实施例14所述的涂料组合物,其包含:
- [0174] a)0.1至50重量%的所述共聚物,和
- [0175] b)50至99.9重量%的所述非官能弹性体。
- [0176] 16.根据实施例13或14所述的涂料组合物,其中所述非官能弹性体选自聚异丁烯、聚异戊二烯、聚丁二烯、丁基橡胶、卤化丁基橡胶、二烯、苯乙烯橡胶共聚物、丙烯腈,以及它们的共聚物或混合物。