

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200380108863.0

[51] Int. Cl.

C08L 83/04 (2006.01)

C08G 77/442 (2006.01)

C09D 183/04 (2006.01)

[45] 授权公告日 2008 年 1 月 2 日

[11] 授权公告号 CN 100358947C

[22] 申请日 2003.11.5

[21] 申请号 200380108863.0

[30] 优先权

[32] 2002.11.15 [33] US [31] 10/295,586

[86] 国际申请 PCT/US2003/035183 2003.11.5

[87] 国际公布 WO2004/046248 英 2004.6.3

[85] 进入国家阶段日期 2005.7.15

[73] 专利权人 通用电气公司

地址 美国纽约州

[72] 发明人 约翰·A·基尔戈

埃德温·C·库阿

约翰·A·卡明斯

[56] 参考文献

CN1437642A 2003.8.20

WO0198418A2 2001.12.27

US6388005B1 2002.5.14

审查员 李开杨

[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

代理人 封新琴 巫肖南

权利要求书 5 页 说明书 7 页

[54] 发明名称

星形支化的硅氧烷聚合物作为涂布应用的防雾添加剂

[57] 摘要

氢化硅氧烷在氢化硅烷化条件下(优选)与长链烯烃不完全反应,制备部分取代的氢化硅氧烷,该部分取代的氢化硅氧烷在氢化硅烷化条件下进一步与含乙烯基的 MQ 树脂反应,部分消耗余下的氢化物物质,然后其在氢化硅烷化条件下反应,用长链二烯烃消耗余下的氢化物物质,制备在柔性支持物涂布中用作防雾添加剂的组合物。

1. 一种组合物，其包含以下物质的氢化硅烷化反应产物：

a) 化合物 A

b) 和 α 量的 $\text{CH}_2=\text{CHR}'\text{CH}=\text{CH}_2$

其中 R' 是二价基团，其选自卤素、氢、C1~C60 二价烃基、C1~C60 二价聚酯基团、C1~C60 二价腈基、C1~C60 二价烷基卤化物基团和 C1~C60 二价聚醚基团，并且 $\alpha > b+d+f-g-h-i$ ，其中化合物 A 是以下物质的氢化硅烷化反应产物：

c) $\text{M}'_g\text{M}_a\text{M}^{\text{H}}_{b-g}\text{D}_c\text{D}'_h\text{D}^{\text{H}}_{d-h}\text{T}_e\text{T}'_i\text{T}^{\text{H}}_{f-i}$ 和

d) $(\text{M}_j\text{M}^{\text{Vi}}_k\text{D}_l\text{D}^{\text{Vi}}_m\text{T}_n\text{T}^{\text{Vi}}_o)_p\text{Q}$ ，

其中下标 a、b、c、d、e、f、g、h、i、j、k、l、m、n、o、p 为 0 或正数，q 不为 0 且为正数，其中 $k+m+o < b+d+f-g-h-i$ ，p 为 0.4~4.0，q 为 1~200，其中

$\text{M}'_g\text{M}_a\text{M}^{\text{H}}_{b-g}\text{D}_c\text{D}'_h\text{D}^{\text{H}}_{d-h}\text{T}_e\text{T}'_i\text{T}^{\text{H}}_{f-i}$ 和 $((\text{M}_j\text{M}^{\text{Vi}}_k\text{D}_l\text{D}^{\text{Vi}}_m\text{T}_n\text{T}^{\text{Vi}}_o)_p\text{Q})_q$ 之间的比率由 $(b+d+f-g-h-i)/(((k+m+o)p)q)$ 限定，其为 50.0~0.01；以及其中化合物：

$\text{M}'_g\text{M}_a\text{M}^{\text{H}}_{b-g}\text{D}_c\text{D}'_h\text{D}^{\text{H}}_{d-h}\text{T}_e\text{T}'_i\text{T}^{\text{H}}_{f-i}$ 是以下物质的氢化硅烷化反应产物：

e) $\text{M}_a\text{M}^{\text{H}}_b\text{D}_c\text{D}^{\text{H}}_d\text{T}_e\text{T}^{\text{H}}_f$ 和

f) β 量的 $\text{CH}_2=\text{CHR}^1$

其中 $\beta+1 \leq b+d+f$ ，且 $b+d+f-g-h-i > 0$ ，其中 $1.5 \leq b+d+f \leq 100$ ； $2 \leq a+b \leq 12$ ； $0 \leq c+d \leq 1000$ ； $0 \leq e+f \leq 10$ ，且 R^1 是一价基团，其选自卤素、氢、C1~C60 一价烃基、C1~C60 一价聚酯基团、C1~C60 一价腈基、C1~C60 一价烷基卤化物基团和 C1~C60 一价聚醚基团，及其混合物；其中

$$\text{M} = \text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4\text{SiO}_{1/2};$$

$$\text{M}^{\text{H}} = \text{HR}^5\text{R}^6\text{SiO}_{1/2};$$

$$\text{M}^{\text{Vi}} = \text{R}^{\text{Vi}}\text{R}^5\text{R}^6\text{SiO}_{1/2};$$

$$\text{D} = \text{R}^7\text{R}^8\text{SiO}_{2/2};$$

$$\text{D}^{\text{H}} = \text{HR}^9\text{SiO}_{2/2};$$

$$\text{D}^{\text{Vi}} = \text{R}^{\text{Vi}}\text{R}^{10}\text{SiO}_{2/2};$$

$$\text{T} = \text{R}^{11}\text{SiO}_{3/2};$$

$$\text{T}^{\text{H}} = \text{HSiO}_{3/2};$$

$$T^{Vi} = R^{Vi}SiO_{3/2};$$

$$Q = SiO_{4/2};$$

$$M' = (CH_2CHR^1)R^5R^6SiO_{1/2};$$

$$D' = (CH_2CHR^1)R^9SiO_{2/2}; \text{ 和}$$

$$T' = (CH_2CHR^1)SiO_{3/2}$$

其中各 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 和 R^{11} 独立地选自 C1~C60 一价烃基，并且各 R^{Vi} 独立地选自 C2~C60 一价烯烃基团。

2. 权利要求 1 的组合物，其中 R^1 选自 C15~C60 一价烃基、C15~C60 一价聚酯基团、C15~C60 一价腈基、C15~C60 一价烷基卤化物基团、C15~C60 一价聚醚基团，及其混合物。

3. 权利要求 1 的组合物，其中 R^1 选自 C30~C60 一价烃基、C30~C60 一价聚酯基团、C30~C60 一价腈基、C30~C60 一价烷基卤化物基团、C30~C60 一价聚醚基团，及其混合物。

4. 权利要求 1 的组合物，其中 R^1 选自 C10~C40 一价烃基、C10~C40 一价聚酯基团、C10~C40 一价腈基、C10~C40 一价烷基卤化物基团、C10~C40 一价聚醚基团，及其混合物。

5. 权利要求 2 的组合物，其中各 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 和 R^{11} 是甲基。

6. 权利要求 3 的组合物，其中各 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 和 R^{11} 是甲基。

7. 权利要求 4 的组合物，其中各 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 和 R^{11} 是甲基。

8. 权利要求 1 的组合物，其中各 R^1 是苯乙烯基。

9. 权利要求 1 的组合物，其中各 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 和 R^{11} 是甲基。

10. 权利要求 1 的组合物，其中各 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 和 R^{11} 选自 C30~C60 一价烃基、C30~C60 一价聚酯基团、C30~C60 一价腈基、C30~C60 一价烷基卤化物基团、C1~C60 一价聚醚基团，及其混合物。

11. 一种在涂布柔性支持物期间减少起雾的组合物，包括以下物质的氢化硅烷化产物：

a) 化合物 A

b) 和 α 量的 $\text{CH}_2=\text{CHR}'\text{CH}=\text{CH}_2$, 其中 R' 是二价基团, 其选自卤素、氢、C1~C60 二价烃基、C1~C60 二价聚酯基团、C1~C60 二价腈基、C1~C60 二价烷基卤化物基团和 C1~C60 二价聚醚基团及其混合物, 并且 $\alpha > b+d+f-g-h-i$, 其中化合物 A 是以下物质的氢化硅烷化反应产物:

c) $\text{M}'_g\text{M}_a\text{M}^{\text{H}}_{b-g}\text{D}_c\text{D}'_h\text{D}^{\text{H}}_{d-h}\text{T}_e\text{T}'_i\text{T}^{\text{H}}_{f-i}$ 和

d) $(\text{M}_j\text{M}^{\text{Vi}}_k\text{D}_l\text{D}^{\text{Vi}}_m\text{T}_n\text{T}^{\text{Vi}}_o)_p\text{Q})_q$,

其中下标 a、b、c、d、e、f、g、h、i、j、k、l、m、n、o、p 为 0 或正数, q 不为 0 且为正数, 其中 $k+m+o < b+d+f-g-h-i$, p 为 0.4~4.0, q 为 1~200, 其中

$\text{M}'_g\text{M}_a\text{M}^{\text{H}}_{b-g}\text{D}_c\text{D}'_h\text{D}^{\text{H}}_{d-h}\text{T}_e\text{T}'_i\text{T}^{\text{H}}_{f-i}$ 和 $((\text{M}_j\text{M}^{\text{Vi}}_k\text{D}_l\text{D}^{\text{Vi}}_m\text{T}_n\text{T}^{\text{Vi}}_o)_p\text{Q})_q$ 之间的比率由 $(b+d+f-g-h-i)/(((k+m+o)p)q)$ 限定, 其为 50.0~0.01; 及其中化合物:

$\text{M}'_g\text{M}_a\text{M}^{\text{H}}_{b-g}\text{D}_c\text{D}'_h\text{D}^{\text{H}}_{d-h}\text{T}_e\text{T}'_i\text{T}^{\text{H}}_{f-i}$

是以下物质的氢化硅烷化反应产物:

e) $\text{M}_a\text{M}^{\text{H}}_b\text{D}_c\text{D}^{\text{H}}_d\text{T}_e\text{T}^{\text{H}}_f$ 和

f) β 量的 $\text{CH}_2=\text{CHR}^1$

其中 $\beta+1 \leq b+d+f$, 且 $b+d+f-g-h-i > 0$, 其中 $1.5 \leq b+d+f \leq 100$; $2 \leq a+b \leq 12$; $0 \leq c+d \leq 1000$; $0 \leq e+f \leq 10$, 且 R^1 是一价基团, 其选自卤素、氢、C1~C60 一价烃基、C1~C60 一价聚酯基团、C1~C60 一价腈基、C1~C60 一价烷基卤化物基团和 C1~C60 一价聚醚基团, 及其混合物; 其中

$\text{M} = \text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4\text{SiO}_{1/2}$;

$\text{M}^{\text{H}} = \text{HR}^5\text{R}^6\text{SiO}_{1/2}$;

$\text{M}^{\text{Vi}} = \text{R}^{\text{Vi}}\text{R}^5\text{R}^6\text{SiO}_{1/2}$;

$\text{D} = \text{R}^7\text{R}^8\text{SiO}_{2/2}$;

$\text{D}^{\text{H}} = \text{HR}^9\text{SiO}_{2/2}$;

$\text{D}^{\text{Vi}} = \text{R}^{\text{Vi}}\text{R}^{10}\text{SiO}_{2/2}$;

$\text{T} = \text{R}^{11}\text{SiO}_{3/2}$;

$\text{T}^{\text{H}} = \text{HSiO}_{3/2}$;

$\text{T}^{\text{Vi}} = \text{R}^{\text{Vi}}\text{SiO}_{3/2}$;

$\text{Q} = \text{SiO}_{4/2}$;

$\text{M}' = (\text{CH}_2\text{CHR}^1)\text{R}^5\text{R}^6\text{SiO}_{1/2}$;

$\text{D}' = (\text{CH}_2\text{CHR}^1)\text{R}^9\text{SiO}_{2/2}$; 和



其中各 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 和 R^{11} 独立地选自 C1~C60 一价烃基，并且各 R^i 独立地选自 C2~C60 一价烯烃基团。

12. 权利要求 11 的组合物，其中 R^1 选自 C1~C60 一价烃基、C1~C60 一价聚酯基团、C1~C60 一价腈基、C1~C60 一价烷基卤化物基团、C1~C60 一价聚醚基团，及其混合物。

13. 权利要求 11 的组合物，其中 R^1 选自 C15~C60 一价烃基、C15~C60 一价聚酯基团、C15~C60 一价腈基、C15~C60 一价烷基卤化物基团、C1~C60 一价聚醚基团，及其混合物。

14. 权利要求 11 的组合物，其中 R^1 选自 C30~C60 一价烃基、C30~C60 一价聚酯基团、C30~C60 一价腈基、C30~C60 一价烷基卤化物基团、C1~C60 一价聚醚基团，及其混合物。

15. 权利要求 12 的组合物，其中各 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 和 R^{11} 是甲基。

16. 权利要求 13 的组合物，其中各 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 和 R^{11} 是甲基。

17. 权利要求 14 的组合物，其中各 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 和 R^{11} 是甲基。

18. 权利要求 11 的组合物，其中各 R^1 是苯乙烯基。

19. 权利要求 11 的组合物，其中各 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 和 R^{11} 是甲基。

20. 权利要求 11 的组合物，其中各 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 和 R^{11} 选自 C30~C60 一价烃基、C30~C60 一价聚酯基团、C30~C60 一价腈基、C30~C60 一价烷基卤化物基团、C1~C60 一价聚醚基团，及其混合物。

21. 一种在柔性基底涂布中减少起雾的方法，所述方法包括制备用于涂布所述基底的涂布组合物和向其中加入权利要求 1 的组合物。

22. 一种在柔性基底涂布中减少起雾的方法，所述方法包括制备用于涂布所述基底的涂布组合物和向其中加入权利要求 2 的组合物。

23. 一种在柔性基底涂布中减少起雾的方法，所述方法包括制备用于涂布所述基底的涂布组合物和向其中加入权利要求 3 的组合物。

24. 一种在柔性基底涂布中减少起雾的方法，所述方法包括制备用于

涂布所述基底的涂布组合物和向其中加入权利要求 4 的组合物。

25. 一种在柔性基底涂布中减少起雾的方法，所述方法包括制备用于涂布所述基底的涂布组合物和向其中加入权利要求 5 的组合物。

26. 一种在柔性基底涂布中减少起雾的方法，所述方法包括制备用于涂布所述基底的涂布组合物和向其中加入权利要求 6 的组合物。

27. 一种在柔性基底涂布中减少起雾的方法，所述方法包括制备用于涂布所述基底的涂布组合物和向其中加入权利要求 7 的组合物。

28. 一种在柔性基底涂布中减少起雾的方法，所述方法包括制备用于涂布所述基底的涂布组合物和向其中加入权利要求 8 的组合物。

29. 一种在柔性基底涂布中减少起雾的方法，所述方法包括制备用于涂布所述基底的涂布组合物和向其中加入权利要求 9 的组合物。

星形支化的硅氧烷聚合物作为涂布应用的防雾添加剂

技术领域

本发明涉及用硅氧烷组合物涂布柔性材料或支持物如纸张或其它聚合材料, 纺织的或非纺织的。本发明还涉及用包含一种或多种可交联的聚有机硅氧烷的液体组合物涂布柔性材料或支持物, 其中该聚有机硅氧烷是通过加成反应、缩合反应、阳离子反应或自由基反应交联的。本发明也涉及星形支化(star-branched)的聚有机硅氧烷(硅氧烷聚合物), 其在对柔性材料或支持物涂布硅氧烷组合物(聚有机硅氧烷)期间减少起雾。该柔性支持物可以为纸、纸板、塑料膜、金属膜等。一些示范性的应用有食品包装纸、胶粘标签、胶粘带、密封物等。

背景技术

通常在高速连续操作的涂布设备上用液体硅氧烷进行柔性支持物的涂布。这些设备一般包括由数个辊(特别包括压力辊和涂布辊)构成的涂布头(coating head), 这些辊通过一系列相互相邻放置的辊连续输入可交联的或不可交联的硅氧烷组合物。在压力辊和至少一个表面上待涂布的涂布辊之间, 高速输入欲涂布所需材料的柔性支持物带。当打算交联硅氧烷涂层时, 实施交联反应的装置置于涂布头的下游。例如, 实施交联的装置可以是烤箱、辐射(如紫外(UV)辐射)发射器或电子束(EB)发射器。

用硅氧烷高速涂布柔性支持物涉及到从涂布辊传送硅氧烷液体(或流体)至柔性支持物的有关问题, 所述硅氧烷液体(或流体)向前移动通过涂布装置。与将硅氧烷液体(或流体)从涂布辊传送至柔性支持物有关的特定问题之一是: 在紧靠涂布头的附近和特别接近涂布辊和涂布的柔性支持物之间的接触位置产生雾(fog)、烟雾(mist)或气溶胶(aerosol)。通常, 该雾、烟雾或气溶胶的密度随着用装置涂布的柔性支持物的前进速度的增加而增加。

该传送问题的第一个影响是降低了实际传送至柔性支持物的硅氧烷液体的量。第二个影响是包含雾、烟雾或气溶胶的小滴冷凝在涂布辊下游的刚刚涂布的柔性支持物上, 产生桔皮效应(orange peel effect)。该桔皮效应,

或涂布不均匀引起与覆盖、涂层的机械性质如擦去(ruboff)和耐粘附性有关的问题。

另一个由涂布中不均匀性引起的问题涉及工业卫生和在涂布设备附近操作涂布设备的人员的安全。

发明内容

本发明提供包括以下物质的氢化硅烷化(hydrosilylation)反应产物的组合物:

a) 化合物 A

b) 和 α 量的 $\text{CH}_2=\text{CHR}'\text{CH}=\text{CH}_2$, 其中 R' 是二价基团, 其选自卤素、氢、C1~C60 二价烃基、C1~C60 二价聚酯基团、C1~C60 二价腈基、C1~C60 二价烷基卤化物基团和 C1~C60 二价聚醚基团, 并且 $\alpha > b+d+f-g-h-i$,

其中化合物 A 是以下物质的氢化硅烷化反应产物:

c) $\text{M}'_g\text{M}_a\text{M}^{\text{H}}_{b-g}\text{D}_c\text{D}'_h\text{D}^{\text{H}}_{d-h}\text{TeT}'_i\text{T}^{\text{H}}_{f-i}$ 和

d) $(\text{M}_j\text{M}^{\text{Vi}}_k\text{D}_l\text{D}^{\text{Vi}}_m\text{T}_n\text{T}^{\text{Vi}}_o)_p\text{Q})_q$,

其中下标 a、b、c、d、e、f、g、h、i、j、k、l、m、n、o、p 为 0 或正数, q 不为 0 且为正数, 其中 $k+m+o < b+d+f-g-h-i$, p 为 0.4~4.0, q 为 1~200, 其中

$\text{M}'_g\text{M}_a\text{M}^{\text{H}}_{b-g}\text{D}_c\text{D}'_h\text{D}^{\text{H}}_{d-h}\text{TeT}'_i\text{T}^{\text{H}}_{f-i}$ 和 $(\text{M}_j\text{M}^{\text{Vi}}_k\text{D}_l\text{D}^{\text{Vi}}_m\text{T}_n\text{T}^{\text{Vi}}_o)_p\text{Q})_q$ 之间的比率由 $(b+d+f-g-h-i)/(((k+m+o)p)q)$ 限定, 其为 50.0~0.01, 优选为 10.0~0.10; 更优选为 5.0~0.20, 且最优选为 4.0~0.25, 以及介于其间的所有子区间; 以及其中化合物:

$\text{M}'_g\text{M}_a\text{M}^{\text{H}}_{b-g}\text{D}_c\text{D}'_h\text{D}^{\text{H}}_{d-h}\text{TeT}'_i\text{T}^{\text{H}}_{f-i}$

是以下物质的氢化硅烷化反应产物:

e) $\text{M}_a\text{M}^{\text{H}}_b\text{D}_c\text{D}^{\text{H}}_d\text{TeT}^{\text{H}}_f$ 和

f) β 量的 $\text{CH}_2=\text{CHR}^1$

其中 $\beta+1 \leq b+d+f$, 且 $b+d+f-g-h-i > 0$, 其中 $1.5 \leq b+d+f \leq 100$; $2 \leq a+b \leq 12$; $0 \leq c+d \leq 1000$; $0 \leq e+f \leq 10$, 且 R^1 是一价基团, 其选自卤素、氢、C1~C60 一价烃基、C1~C60 一价聚酯基团、C1~C60 一价腈基、C1~C60 一价烷基卤化物基团和 C1~C60 一价聚醚基团; 其中

$\text{M} = \text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4\text{SiO}_{1/2}$;

$$M^H = HR^5R^6SiO_{1/2};$$

$$M^{Vi} = R^{Vi}R^5R^6SiO_{1/2};$$

$$D = R^7R^8SiO_{2/2};$$

$$D^H = HR^9SiO_{2/2};$$

$$D^{Vi} = R^{Vi}R^{10}SiO_{2/2};$$

$$T = R^{11}SiO_{3/2};$$

$$T^H = HSiO_{3/2};$$

$$T^{Vi} = R^{Vi}SiO_{3/2};$$

$$Q = SiO_{4/2};$$

$$M' = (CH_2CHR^1)R^5R^6SiO_{1/2};$$

$$D' = (CH_2CHR^1)R^9SiO_{2/2}; \text{ 和}$$

$$T' = (CH_2CHR^1)SiO_{3/2}$$

其中各 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 和 R^{11} 独立地选自 C1~C60 一价烷基，并且各 R^{Vi} 独立地选自 C2~C60 一价烯基团。

本发明还提供在柔性基底涂布中减少起雾的方法，所述方法包括制备用于涂布所述基底的涂布组合物和向其中加入本发明的组合物。

具体实施方式

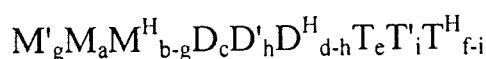
制备本发明的星形支化的硅氧烷化合物，其为以下物质：

化合物 $A + \alpha CH_2=CHR'CH=CH_2$ 的反应产物，其中 R' 是二价基团，其选自卤素、氢、C1~C60 二价烷基、C1~C60 二价聚酯基团、C1~C60 二价腈基、C1~C60 二价烷基卤化物基团和 C1~C60 二价聚醚基团及其化合物，并且 $\alpha > b+d+f-g-h-i$ ，其中化合物 A 是以下物质在贵金属氢化硅烷化催化剂存在下的反应产物：

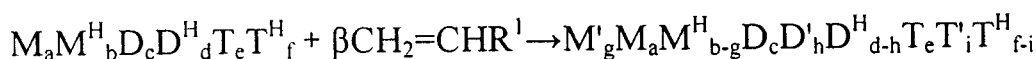
$$M'_g M_a M^H_{b-g} D_c D'_h D^H_{d-h} Te T'_i T^H_{f-i} \text{ 和 } (M_j M^{Vi}_k D_l D^{Vi}_m T_n T^{Vi}_o)_p Q)_q,$$

其中下标 a、b、c、d、e、f、g、h、i、j、k、l、m、n、o、p 为 0 或正数，q 不为 0 且为正数，对于化合物的混合物，各下标的平均值最可能为非整数，对于特定的化合物，下标将是整数，其中 $k+m+o < b+d+f-g-h-i$ ，p 为 0.4~4.0，优选为 0.5~3.0，更优选为 0.5~2.5，最优选为 0.5~1.5，以及介于其间的所有子区间，而 q 为 1~200，优选为 1~100，更优选为 1~75，最优选为 1~50，以及介于其间的所有子区间，其中含有氯化物的前体和含有乙

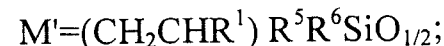
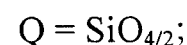
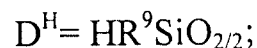
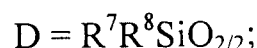
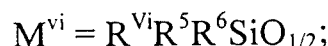
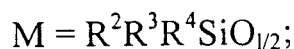
烯基的前体的比率通过下列各前体的化学计量下标之间的数学关系， $(b+d+f-g-h-i)/(((k+m+o)p)q)$ 确定，其为 50.0~0.01，优选为 10.0~0.10，更优选为 5.0~0.20，最优选为 4.0~0.25，以及介于其间的所有子区间，并且特别包括 3.5~0.25；3.0~0.25；2.5~0.25 和 2.0~0.25 (其中这些关系式得出在氢化物 $M'_g M_a M^H_{b-g} D_c D'_h D^H_{d-h} T_e T'_i T^H_{f-i}$ 中用于反应的总氢化物对在 MQ 树脂 $(M_j M^{Vi}_k D_l D^{Vi}_m T_n T^{Vi}_o)_p Q)_q$ 中用于反应的总乙烯基的化学计量过量)；其中化合物：



可以通过以下反应获得：



其中 $\beta+1 \leq b+d+f$ ，且 $b+d+f-g-h-i > 0$ (这些对下标和化学计量系数 β 的数学限制将确保：相对于烯烃 $CH_2=CHR^1$ 的摩尔量，氢化物 $M_a M^H_b D_c D^H_d T_e T^H_f$ 对于用于反应的与硅键合的氢的摩尔量是化学计量过量)，其中 $1.5 \leq b+d+f \leq 100$ ； $2 \leq a+b \leq 12$ ； $0 \leq c+d \leq 1000$ ； $0 \leq e+f \leq 10$ ，且 R^1 是一价基团，其选自卤素、氢、C1~C60 一价烷基、C1~C60 一价聚酯基团、C1~C60 一价腈基、C1~C60 一价烷基卤化物基团和 C1~C60 一价聚醚基团，及其混合物；其中



其中各 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 和 R^{11} 独立地选自 C1~C60 一价烷基，并且各 R^{Vi} 独立地选自 C2~C60 一价烯烷基团。在美国专利

5,817,729、美国专利 5,399,614 和美国专利 2,676,182 中描述了制备 MQ 树脂如 $(M_j M_k^{Vi} D_l D_m^{Vi} T_n T_o^{Vi})_p Q)_q$ 的方法, 在此特别引入作为参考。短语 C1~C60 是指碳数范围为 1~60, 且包括脂族和芳族基团, 例如苯乙烯基, 该范围也包括以下特定的子区间: 15~60, 30~60, 45~60, 1~15, 1~30, 1~45, 10~30, 10~40, 10~50, 以及介于其间的所有子区间。

由于在将被反应的各组分子上用于反应的氢化硅烷化位置的多样性, 以及将这种随机化学反应简化至分析说明的困难, 本发明的星形支化的硅氧烷化合物描述为以下两种化合物的反应产物: $M'_g M_a M_b^H D_c D'_h D_{d-h}^H T_e T'_i T_{f-i}^H$ 和 $(M_j M_k^{Vi} D_l D_m^{Vi} T_n T_o^{Vi})_p Q)_q$ 。

可通过净反应(neat reaction)或反应物被溶剂稀释的反应来制备本发明的组合物。由于这些物质中取代基的长链性质, 净反应, 即不存在任何不参与反应的溶剂(non-participating solvent)时进行的反应, 将倾向于产生与此处分子描述一致的产物, 但具有更杂乱的(entangled)宏观结构(macro-structure)。如果希望这些化合物的宏观结构不太杂乱, 应在合适的溶剂介质, 如环状硅氧烷、惰性烃溶剂等中进行这些制备反应。

已知多种类型的贵金属催化剂用于这种氢化硅烷化反应, 并且这些催化剂可用于本发明的反应中。当要求光学透明度时, 优选的催化剂是可溶于反应混合物中的催化剂。至于贵金属, 申请人定义 Ru、Rh、Pd、Os、Ir 和 Pt 为贵金属, 在定义中还包括 Ni, 这是因为它公知的氢化活性。催化剂优选为铂化合物, 且该铂化合物可以选自如美国专利 3,159,601 中描述的通式为 $(PtCl_2 Olefin)$ 和 $H(PtCl_3 Olefin)$ 的那些, 在此引入该专利作为参考。在上面两式中示出的烯烃(olefin)可以为几乎所有类型的烯烃, 但优选具有 2~8 个碳原子的亚烯烃(alkenylene)、5~7 个碳原子的环亚烯烃(cycloalkenylene)或苯乙烯。在上式中可利用的具体烯烃有乙烯、丙烯、丁烯的各种异构体、辛烯、环戊烯、环己烯、环庚烯等。

在本发明的组合物中可使用的另外的含铂材料为美国专利 3,159,662 中描述的氯化铂的环丙烷络合物, 在此引入该专利作为参考。

此外, 如美国专利 3,220,972 中描述的, 含铂材料可以由氯铂酸和每克铂高达 2 摩尔选自醇、醚、醛和上述物质的混合物中的物质形成的络合物, 在此引入该专利作为参考。

在 Karstedt 的美国专利 3,715,334、3,775,452 和 3,814,730 中描述了用

于液体注塑组合物的优选催化剂。关于本领域的其它背景技术可以在由 Academic Press 出版(New York, 1979), F. G. A. Stone 和 R. West 编辑, J. L. Spier 的 “Homogeneous Catalysis of Hydrosilation by Transition Metals, Advances in Organometallic Chemistry, 第 17 卷, pp.407-447 中找到。本领域的技术人员可以容易地确定铂催化剂的有效量。通常, 用于氢化硅烷化的有效量为每百万份总有机聚硅氧烷组合物大约 0.1~50 份, 以及介于其间的所有子区间。

实施例

将 5.96 克(0.025 摩尔)C16-18 α -烯烃与 300 克(0.031 摩尔)甲硅烷基氢化物(silylhydride)封端的聚二甲基硅氧烷混合, 并加入 5 ppm Pt 作为 Karstedt 催化剂。在 95°C 反应加热并搅拌大约 4 小时, 以使烯烃加成至硅氧烷聚合物。残留 SiH 的定量化学分析表明在将烯烃连接至硅氧烷中已经消耗了所需的氢量。

将 1.94 克(0.0023 摩尔)((M^{Vi})₂Q)₄ 树脂加入第一步反应的产物中。加入 246 克异构烷烃 C(Isopar C)作为反应的溶剂。加入另外的 5 ppm Pt 作为 Karstedt 催化剂, 并且反应搅拌和加热至 95°C 约 4 小时。定量化学分析表明乙烯基和氢化物官能团已经反应到需要的程度。

将 0.132 克(0.0017 摩尔)1,5-己二烯用 62 克 Isopar C 稀释, 并加至上面的反应混合物中。反应加热至 80~85°C, 保持 4 小时。混合物的粘度升高至 70,000 cps 以上表明发生了链增长反应。加入 0.039 克烷基胺并搅拌混合物 1 小时。加入 308 克粘度约为 250 cps 的乙烯基封端的聚二甲基硅氧烷, 并将 Isopar C 从溶液中汽提掉。所得的产物在进一步测试中用作防雾化合物。

使用实验室测试仪器测量例 10 中的化合物的防雾能力, 该仪器包括两个橡胶包覆的轮子, 这两轮子彼此接触, 并以可控的、测量的速度旋转, 该仪器模拟纸张涂布机上的涂布。将待测试的对照溶液或物质从小储器输入至海绵体, 然后至轮子中的一个上, 该海绵体保持有恒定含量的物质。随着轮子旋转, 从松散接触的表面产生烟雾。使用 DustTrack Aerosol Monitor 测量雾量。在下表 1 中示出的结果表明加入来自例 10 的防雾添加剂显著降低了涂布过程中产生的雾量。

表 1 防雾测量结果

	对照硅氧烷	硅氧烷/防雾添加剂
RPM	无 AMA	2% 实施例 10
1770	1.35*	1.19
3300	11.6	4.73
4000	38.8	5.52

*通过 DustTrack Aerosol Monitor 测量雾量值，以 mg/m^3 计

上述实施例仅仅是说明本发明，仅用来说明本发明的一些特征。所附的权利要求意指要求本发明如所设想的一样宽，并且此处给出的实施例是说明从所有可行的实施方案的多种形式中选择的实施方案的。因此，申请人的目的是：所附的权利要求不应受限于用来说明本发明特征的实施例的选择。正如在权利要求中所用的，开放式措词“包含”和它的语法变化形式逻辑上也对着(subtend)并包含变化的和不同范围的措词，例如，但不限于“基本上包括”和“由.....组成”。必要时，提供了范围，那些范围包括它们之间的所有子区间。可以认识到：对本领域的普通技术人员而言，这些范围内的变化将显示它们自身，并且在没有对公知作出贡献时，那些变化用可能地认为被所附的权利要求覆盖。还可以预料到科技的进步使得等同物和替换物成为可能，这些等同物和替换物因语言的不精确目前未被注意过，并且这些变化也应认为可以被所附的权利要求覆盖。附上在此所引用的所有美国专利，由此具体引入作为参考。