



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102985503 A

(43) 申请公布日 2013. 03. 20

(21) 申请号 201180032999. 2

玛利亚·A·阿普琳

(22) 申请日 2011. 06. 28

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限

责任公司 11219

(30) 优先权数据

代理人 张爽 郭国清

61/359, 985 2010. 06. 30 US

61/360, 019 2010. 06. 30 US

61/423, 119 2010. 12. 15 US

(51) Int. Cl.

*C09D 183/04* (2006. 01)

*C07C 279/00* (2006. 01)

*C07F 9/6581* (2006. 01)

*C08L 83/04* (2006. 01)

*C08L 101/10* (2006. 01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

2012. 12. 31

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2011/042074 2011. 06. 28

(87) PCT申请的公布数据

W02012/003160 EN 2012. 01. 05

(71) 申请人 3M 创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

(72) 发明人 杨宇 迈克尔·A·西蒙尼克

乔治·G·I·莫尔

拉里·D·伯德曼

约翰·L·巴蒂斯特

权利要求书 3 页 说明书 24 页

(54) 发明名称

包含双重反应性硅烷官能团的可固化组合物

(57) 摘要

本发明涉及一种可固化组合物,其包含 (a) 至少一种包含反应性硅烷官能团的无机或有机化合物,所述反应性硅烷官能团包含至少一个氢甲硅烷基部分;(b) 至少一种包含反应性硅烷官能团的无机或有机化合物,所述反应性硅烷官能团包含至少一个羟基甲硅烷基部分,所述羟基甲硅烷基部分任选地通过水解至少一个氢甲硅烷基部分而在原位产生;和 (c) 至少一种碱,其选自脒、胍、磷腈、前氮磷川以及它们的组合;条件是,当组分 (a) 是有机聚合物时,那么组分 (b) 不同于组分 (a) 并且不是通过水解组分 (a) 而在原位产生的。

CN 102985503 A

1. 一种可固化组合物,其包含

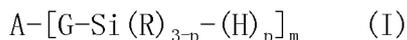
(a) 至少一种包含反应性硅烷官能团的无机或有机化合物,所述反应性硅烷官能团包含至少一个氢甲硅烷基部分;

(b) 至少一种包含反应性硅烷官能团的无机或有机化合物,所述反应性硅烷官能团包含至少一个羟基甲硅烷基部分,所述羟基甲硅烷基部分任选地通过水解至少一个所述氢甲硅烷基部分而在原位产生;和

(c) 至少一种碱,其选自脒、胍、磷腈、前氮磷川以及它们的组合;

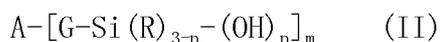
条件是,当所述组分(a)是有机聚合物时,那么所述组分(b)不同于所述组分(a)并且不是通过水解所述组分(a)而在原位产生的。

2. 根据权利要求1所述的组合物,其中所述组分(a)选自由以下通式表示的化合物:



其中A是m价非聚合基团(任选地含有至少一个杂原子),其选自烷基、氟烷基、全氟烷基、芳基、氟芳基、全氟芳基、环烷基、氟环烷基、全氟环烷基以及它们的组合,或者是包含低聚物或聚合物的m价聚合基团,所述低聚物或聚合物选自聚硅氧烷、聚丙烯酸酯、聚烯烃、聚醚、聚酯、聚氨酯、聚磷腈、氟化聚硅氧烷、氟化或全氟化聚丙烯酸酯、氟化或全氟化聚醚、氟化或全氟化聚酯、聚硅氮烷、氟化聚硅氮烷以及它们的衍生物和组合;每个G独立地为二价连接基团;每个R独立地选自烷基、酰基、环烷基、芳基、杂烷基、杂环烷基、杂芳基、羟基、三有机甲硅烷氧基 $(-OSi(R')_3)$ ,其中R'是有机或杂有机基团)以及它们的组合;每个p独立地为整数1、2或3;并且m是大于或等于1的整数。

3. 根据权利要求1或权利要求2所述的组合物,其中所述组分(b)选自由以下通式表示的化合物:



其中A是m价非聚合基团(任选地含有至少一个杂原子),其选自烷基、氟烷基、全氟烷基、芳基、氟芳基、全氟芳基、环烷基、氟环烷基、全氟环烷基以及它们的组合,或者是包含低聚物或聚合物的m价聚合基团,所述低聚物或聚合物选自聚硅氧烷、聚丙烯酸酯、聚烯烃、聚醚、聚酯、聚氨酯、聚磷腈、氟化聚硅氧烷、氟化或全氟化聚丙烯酸酯、氟化或全氟化聚醚、氟化或全氟化聚酯、聚硅氮烷、氟化聚硅氮烷以及它们的衍生物和组合;每个G独立地为二价连接基团;每个R独立地选自烷基、酰基、环烷基、芳基、杂烷基、杂环烷基、杂芳基、氢、三有机甲硅烷氧基 $(-OSi(R')_3)$ ,其中R'是有机或杂有机基团)以及它们的组合;每个p独立地为整数1、2或3;并且m是大于或等于1的整数。

4. 根据权利要求2或权利要求3所述的组合物,其中所述A是聚合基团;每个所述G独立地选自共价键、氧基、二有机甲硅烷氧基、二杂有机甲硅烷氧基、亚烷基、亚芳基、杂亚烷基、杂亚芳基、环亚烷基、杂环亚烷基以及它们的组合;每个所述R独立地为烷基;每个所述p为整数1;和/或所述m为1至50的整数。

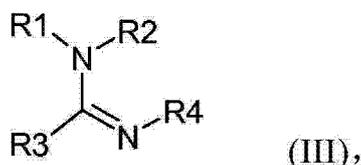
5. 根据权利要求4所述的组合物,其中所述A是聚合基团,其选自聚硅氧烷、聚丙烯酸酯、聚烯烃、聚醚、聚酯、氟化聚硅氧烷、氟化或全氟化聚丙烯酸酯、氟化或全氟化聚烯烃、氟化或全氟化聚醚、氟化或全氟化聚酯以及它们的组合。

6. 根据权利要求5所述的组合物,其中所述A是聚合基团,其选自聚硅氧烷、聚醚、聚丙烯酸酯、氟化聚硅氧烷、氟化或全氟化聚醚、氟化或全氟化聚丙烯酸酯以及它们的组合。

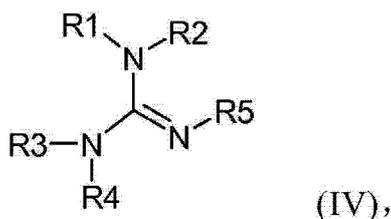
7. 根据权利要求 1 或任何其它前述权利要求所述的组合物,其中所述组分 (a) 和 (b) 中至少一种是无机的。

8. 根据权利要求 1 或任何其它前述权利要求所述的组合物,其中所述组分 (c) 选自

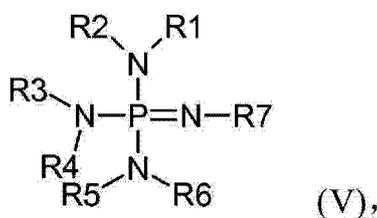
(1) 由以下通式表示的脒化合物:



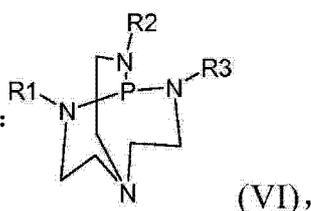
(2) 由以下通式表示的胍化合物:



(3) 由以下通式表示的磷脒化合物:



(4) 由以下通式表示的前氮磷川化合物: 以及它们的组合;



其中 R1、R2、R3、R4、R5、R6 和 R7 各自独立地选自氢、一价有机基团、一价杂有机基团以及它们的组合;并且其中所述脒、胍和 / 或磷脒化合物的 R1、R2、R3、R4、R5、R6 和 R7 中的任何两者或更多者任选地可键合在一起以形成环结构。

9. 根据权利要求 8 所述的组合物,其中所述组分 (c) 选自脒化合物、胍化合物、磷脒化合物以及它们的组合,其每个包含至少一个所述环结构。

10. 根据权利要求 1 或权利要求 8 所述的组合物,其中所述组分 (c) 选自 1,2-二甲基-1,4,5,6-四氢嘧啶、1,8-二氮杂二环 [5.4.0]-7-十一碳烯 (DBU)、1,5-二氮杂二环 [4.3.0]-5-壬烯 (DBN)、2,3,6,7-四氢-5H-噻唑并 [3,2-a] 嘧啶、3,4,7,8-四氢-2H,6H-嘧啶并 [2,1-b]-[1,3]-噻嗪、2,3,6,7-四氢咪唑并 [2,1-b] 噻嗪、1,5,7-三氮杂二环 [4.4.0] 癸-5-烯 (TBD)、7-甲基-1,5,7-三氮杂二环 [4.4.0] 癸-5-烯 (MTBD)、2-叔丁基-1,1,3,3-四甲基胍、2-叔丁基亚氨基-2-二乙基氨基-1,3-二甲基全氢-1,3,2-二氮杂磷杂苯、磷脒配体 P<sub>1</sub>-t-Bu-三(四亚甲基)、磷脒配体 P<sub>4</sub>-t-Bu、2,8,9-三异丙基-2,5,8,9-四氮杂-1-磷杂双环 [3.3.3] 十一碳烷以及它们的组合。

11. 根据权利要求 1 或任何其它前述权利要求所述的组合物,其中所述碱选自脒、胍以及它们的组合。

12. 根据权利要求 11 所述的组合物,其中所述碱选自脒及其组合。
13. 根据权利要求 12 所述的组合物,其中所述脒选自 1,8-二氮杂二环 [5.4.0]-7-十一碳烯 (DBU)、1,5-二氮杂二环 [4.3.0]-5-壬烯 (DBN) 以及它们的组合。
14. 根据权利要求 1 或任何其它前述权利要求所述的组合物,其中所述组分 (a) 是有机聚合物,所述脒和胍选自当根据 JIS Z 8802 测量时显示具有低于 13.4 的 pH 值的那些以及它们的组合。
15. 根据权利要求 1 或任何其它前述权利要求所述的组合物,其中所述组合物是不含有机金属催化剂的组合物。
16. 根据权利要求 1 或任何其它前述权利要求所述的组合物,其中所述组合物已经被固化。
17. 一种可固化组合物,其包含
  - (a) 至少一种包含反应性硅烷官能团的无机或有机化合物,所述反应性硅烷官能团包含至少一个氢甲硅烷基部分;
  - (b) 至少一种包含反应性硅烷官能团的无机或有机化合物,所述反应性硅烷官能团包含至少一个羟基甲硅烷基部分,所述羟基甲硅烷基部分任选地通过水解至少一个所述氢甲硅烷基部分而在原位产生;和
  - (c) 至少一种碱,其选自当根据 JIS Z 8802 测量时显示低于 13.4 的 pH 值的脒和胍以及它们的组合。
18. 根据权利要求 17 所述的可固化组合物,其中所述碱选自 1,8-二氮杂二环 [5.4.0]-7-十一碳烯 (DBU)、1,5-二氮杂二环 [4.3.0]-5-壬烯 (DBN) 以及它们的组合。
19. 一种固化方法,该方法包括
  - (a) 提供根据权利要求 1 或任何其它前述权利要求中所述的可固化组合物;和
  - (b) 使所述可固化组合物固化或引起其固化。
20. 一种包含至少一个具有至少一个主表面的基底的制品,所述基底在至少一个所述主表面的至少一部分上具有根据权利要求 1 或任何其它前述权利要求所述的可固化组合物。
21. 根据权利要求 20 所述的制品,其中所述可固化组合物已经被固化。

## 包含双重反应性硅烷官能团的可固化组合物

[0001] 优先权声明

[0002] 本专利申请要求于 2010 年 6 月 30 日提交的美国临时专利申请 No. 61/359, 985 ; 于 2010 年 6 月 30 日提交的 No. 61/360, 019 ; 以及于 2010 年 12 月 15 日提交的 No. 61/423, 119 的优先权 ; 其内容据此以引用方式并入本文。

### 技术领域

[0003] 本发明涉及包含反应性硅烷官能团的可固化组合物, 并且在其他方面, 涉及包含所述组合物的制品以及涉及用于固化所述组合物的方法。

### 背景技术

[0004] 可湿固化组合物在存在水分的情况下固化以形成交联材料, 于多种工业的粘接剂、密封剂和涂料。用于固化的水分通常得自大气环境或其上已施加组合物的基底, 但其也可以添加至组合物中(例如, 以允许深度或封闭固化)。

[0005] 可湿固化组合物通常包含具有可在存在水分的情况下反应以形成固化的(即交联的)材料的基团(例如, 烷氧基甲硅烷基或酰氧基甲硅烷基部分)的聚合物。多种聚合物可被赋予可湿固化性, 包括聚烯烃、聚酯、聚醚、聚丙烯酸酯、聚氯乙烯、聚磷腈、聚硅氧烷、聚硫化物、嵌段共聚物、以及它们的氟化衍生物, 具体的聚合物基于预期用途来进行选择。例如, 经常选择聚硅氧烷或氟化聚醚来提供适于与压敏粘合剂一起使用的剥离涂层。

[0006] 具有烷氧基甲硅烷基或酰氧基甲硅烷基官能团的可湿固化组合物通常以两个反应固化。在第一个反应中, 烷氧基甲硅烷基或酰氧基甲硅烷基基团在存在水分和催化剂的情况下水解以形成具有羟基甲硅烷基基团的硅烷醇化合物。在第二个反应中, 羟基甲硅烷基基团在存在催化剂的情况下与其他羟基甲硅烷基、烷氧基甲硅烷基或酰氧基甲硅烷基基团缩合以形成  $\text{--Si--O--Si--}$  键合。一生成硅烷醇化合物, 两个反应基本上同时进行。常用于这两个反应的催化剂包括布仑斯惕酸 (Bronsted acid) 和路易斯酸 (Lewis acid)。单一材料可以催化这两个反应。

[0007] 优选地, 水解和缩合反应在可湿固化组合物已施加到例如基底之后迅速进行。然而, 同时反应不能过早(例如在加工或储存期间)进行。

[0008] 这些特性之间的良好平衡经常难以获得, 因为迅速反应性和储存稳定性是彼此相背的特性。例如, 诸如四烷基钛酸酯的高活性催化剂迅速加快湿固化反应, 但同时可使在进料槽、涂覆设备和其他制造和处理设备中无过早胶凝风险地加工材料变得困难。控制水分的量可为关键的, 太少的水分可能导致缓慢或不完全的固化, 而太多的水分会导致过早固化。

[0009] 已使用多种方法用于提供具有可接受的固化速率而没有加工和储存困难的可湿固化组合物。例如, 已经开发出两部分体系(一部分包含官能化聚合物, 而另一部分包含催化剂), 其中在使用之前迅速混合所述两个部分。虽然这种方法已用于小规模应用, 但其对于大规模制造不那么有效, 其中必须混合两个部分所造成的延迟一直是不期望的。此外, 涂

覆操作必须在组合物于罐中固化之前迅速完成,并且这在使用大表面积基底或大体积的组合物工作时一直是困难的。

[0010] 已经开发出铵盐催化剂,该铵盐催化剂在充分加热以释放引发湿固化反应的酸化化合物之前一直为惰性的。酸的释放也产生胺,然而所述胺必须通过蒸发移除。此外,用于活化催化剂的热可损坏其上已施加组合物的热敏感基底。

[0011] 已使用其他材料(例如,诸如铈和碘镱盐的镱盐)来在照射(例如,使用紫外光照射)时于原位产生酸物质。这类材料不需要热活化并因而使得能够使用热敏感基底而没有损坏(并且不会产生需要移除的不期望物质),但是这类材料相对昂贵,已在一些基底上显示具有固化抑制、并且需要水分控制以及使用具有照射能力的涂覆设备。

[0012] 诸如二月桂酸二丁基锡的常规锡催化剂可提供可稳定固化的组合物,该组合物可进行加工和涂覆而不会过早胶凝。除了典型的可湿固化体系之外,已经发现的是包含氢甲硅烷基和羟基甲硅烷基基团形式的双重反应性硅烷官能团的可固化组合物(可脱氢固化体系)可通过使用锡催化剂来固化。这种组合物已广泛用于压敏粘合剂和脱模剂应用,但有时遭受相对短的罐藏期。此外,使用锡催化剂变得尤其有问题,因为通常用作催化剂的有机锡化合物现在被视为毒物学上有异议的。

[0013] 已通过将诸如取代的胍、二有机亚砷、咪唑、脒和胺的化合物与室温固化硅酮组合物中的锡催化剂结合使用来实现加速固化。还已经提出将包括脒的胺化合物在不存在锡催化剂的情况下用于固化可湿固化的甲硅烷基官能化有机聚合物,但烷氧基甲硅烷基官能化聚合物的实用固化性和可接受的对基底的粘附力仅使用强碱性胺(在水溶液中显示具有至少 13.4 的 pH 的那些)才实现。

## 发明内容

[0014] 因此,我们认识到存在对可提供可接受的固化速率而没有显著加工和储存困难(例如,由于过早胶凝所导致)的可固化组合物的持续需要。优选地,这些组合物将为可有效加工的(例如,无需在固化之前混合两部分体系),将采用不产生需要移除的物质的催化剂,和/或将不需要热活化(从而使得能够在相对低的温度下固化和/或使用热敏感基底)。理想的是,这些组合物将采用相对无毒性的催化剂、提供在溶液中相对稳定但在干燥时相对快速固化、在相对低的浓度下有效、和/或在相对低(或无)水分条件下有效的组合物。

[0015] 简而言之,在一个方面,本发明提供包含双重反应性硅烷官能团的可固化组合物。该可固化组合物包含

[0016] (a) 至少一种包含反应性硅烷官能团的无机或有机化合物,所述反应性硅烷官能团包含至少一个氢甲硅烷基部分(即包含与硅原子直接键合的氢原子的一价部分);

[0017] (b) 至少一种包含反应性硅烷官能团的无机或有机化合物,所述反应性硅烷官能团包含至少一个羟基甲硅烷基部分(即包含与硅原子直接键合的羟基基团的一价部分),所述羟基甲硅烷基部分任选地通过水解至少一个氢甲硅烷基部分而在原位产生;和

[0018] (c) 至少一种碱,其选自脒、胍、磷腈、前氮磷川(proazaphosphatranes)以及它们的组合;

[0019] 条件是,当组分(a)(包含至少一个氢甲硅烷基部分的化合物)是有机聚合物时,那么组分(b)(包含至少一个羟基甲硅烷基部分的化合物)不同于组分(a)并且不是通过

水解组分 (a) 而在原位产生的(即,在存在组分 (a) 和 (c) 的情况下)。

[0020] 优选地,碱包含至少一种脒(最优选地,1,8-二氮杂二环 [5.4.0]-7-十一碳烯 (DBU))。组合物优选地还包含至少一种溶剂(例如,非质子有机溶剂诸如庚烷)。

[0021] 已经发现的是,与诸如4,4'-三亚甲基双(1-甲基哌啶)的标准胺碱(其是无效的)不同,上述碱可有效地催化包含氢甲硅烷基和羟基甲硅烷基部分形式的反应性硅烷官能团的组合物的固化(明显地通过缩合)。所述碱可甚至在低至环境温度的温度(例如,约23°C)下提供相对迅速的固化(例如,在移除溶剂时,固化可在短至约1分钟的时间段内进行)而无需热活化,并且可在相对少的量(例如,在基于组分(a)、(b)和(c)的总重量计低至约0.5重量%或更小的浓度)下有效。尽管具有这种有效的固化性,但包含所述碱的组合物在多种溶剂(例如,庚烷、甲基乙基酮、或其组合)中可显示具有相对良好的贮存稳定性(例如,在封闭容器中达数周)和/或相对长的罐藏期(例如,大约8小时或更长的时间),而无需在使用之前迅速混合两部分体系。

[0022] 在与现有技术组合物惊人对比之下,所述碱在基本不存在其他缩合催化剂和/或在基本上不存在水分的情况下可有效用于本发明的可固化组合物中。所述碱可用作常规锡催化剂的替代物以提供不含有有机金属催化剂的可固化组合物。与常规锡催化剂不同,所述碱中的至少一些(例如DBU)为相对无毒性的并因而适用于制备相对环保或“绿色”的组合物。

[0023] 可将本发明的可固化组合物固化以提供交联网络,该交联网络具有可根据各种不同应用的需求进行调整的特性(例如,通过改变起始组分(a)和(b)的反应性硅烷官能团的性质、相对量和程度)。因此,所述可固化组合物可用于提供具有多种整体和/或表面特性的材料以用于多种应用(例如,用作密封剂、粘合剂、剥离涂层、橡胶、硬涂层、软涂层、模制部件等)。本发明的可固化组合物尤其可用于需要控制表面特性的应用(例如,亲水性或疏水性表面处理和剥离涂层应用),因为碱催化剂似乎不产生需要去除的物质,并且在一些实施例中,碱催化剂为充分挥发性的以便在加工过程中从组合物蒸发掉,从而在固化材料中基本不留下催化剂污染(与常规锡催化剂的金属污染形成对比,该金属污染在电子领域中可为尤其有问题的)。

[0024] 根据前述,本发明的可固化组合物的至少一些实施例满足上述、对于如下可固化组合物的持续需要,所述可固化组合物可提供可接受的固化速率而没有显著加工和储存困难(例如,在溶液中相对稳定但在干燥时相对快速固化),同时还可有效加工(例如,无需在固化之前混合两部分体系、无需进行污染物移除和/或无需热活化)。可固化组合物的至少一些实施例也采用相对无毒性、同时在相对低的浓度和/或在相对低(或无)水分条件下有效的催化剂。

[0025] 在另一方面,本发明还提供固化方法,所述固化方法包括

[0026] (a) 提供本发明的上述可固化组合物;和

[0027] (b) 使所述可固化组合物固化或引起其固化。

[0028] 在又一方面,本发明提供包含本发明的上述可固化组合物的制品(例如,包含至少一种具有至少一个主表面的基底的制品,所述基底在至少一个主表面的至少一部分上具有本发明的上述可固化组合物)。

## 具体实施方式

[0029] 在以下详细说明中,描述了各组数值范围(例如,特定部分中的碳原子数的数值范围、特定组分的量的数值范围等等),并且在每组数值范围内,范围的任何下限可与范围的任何上限配对。这种数值范围另外旨在包括包含在该范围内的所有数(例如,1至5包括1、1.5、2、2.75、3、3.80、4、5等等)。

[0030] 如本文所用,术语“和/或”意指所列要素的一个或全部,或所列要素的任何两个或更多个的组合。

[0031] 术语“优选的”和“优选地”是指本发明的实施例在某些情况下可提供一定的益处。然而,其他实施例在相同或其他情况下也可能是优选的。此外,对一个或多个优选实施例的表述并不暗示其他实施例是不可用的,且并非意图将其他实施例排除在本发明范围之外。

[0032] 当术语“包含”及其变型出现在说明书和权利要求中时不具有限制的意思。

[0033] 本文所用的“一种(个)”、“所述(该)”、“至少一种(个)”以及“一种或多种(一个或多个)”可互换使用。

[0034] 上述“发明内容”部分并非旨在描述本发明的每个实施例或每种实施方式。以下具体实施方式更具体地描述了示例性实施例。在整个具体实施方式中,通过实例的列表提供指导,这些实例可以各种组合使用。在每种情况下,所述列表仅用作代表性的组类,并且不应解释为排他性列表。

### [0035] 定义

[0036] 如本专利申请中所用的:

[0037] “链中杂原子”是指取代碳链中的一个或多个碳原子的不是碳的原子(例如氧、氮或硫)(例如以形成碳-杂原子-碳链或碳-杂原子-杂原子-碳链);

[0038] “固化”指转化成交联聚合物网络(例如,通过催化);

[0039] “氟代”(例如,涉及基团或部分,如“氟亚烷基”或“氟烷基”或“氟烃”的情况)或“氟化”是指仅部分氟化,以致至少存在一个键合碳的氢原子;

[0040] “含氟化合物”指氟化或全氟化;

[0041] “杂有机”是指含有至少一个杂原子(优选至少一个链中杂原子)的有机基团或部分(例如烷基或亚烷基基团);

[0042] “氢甲硅烷基”指包含直接与氢原子键合的硅原子的一价部分或基团(例如,氢甲硅烷基部分可以是式  $-\text{Si}(\text{R})_{3-p}(\text{H})_p$ , 其中  $p$  是整数 1、2 或 3, 并且  $\text{R}$  是可水解或不可水解的基团(优选地,不可水解的)诸如烷基或芳基);

[0043] “羟基甲硅烷基”指包含直接与羟基键合的硅原子的一价部分或基团(例如,羟基甲硅烷基部分可以是式  $-\text{Si}(\text{R})_{3-p}(\text{OH})_p$  其中  $p$  是整数 1、2 或 3, 并且  $\text{R}$  是可水解或不可水解的基团(优选地,不可水解的)诸如烷基或芳基);

[0044] “异氰酸基”是指式  $\text{NCO}$  的一价基团或部分;

[0045] “巯基”是指式  $-\text{SH}$  的一价基团或部分;

[0046] “低聚物”是指包含至少两个重复单元并且分子量小于其缠结分子量的分子;与聚合物不同,当除去或加入一个重复单元时,上述分子在特性上表现出显著的改变;

[0047] “氧基”是指式  $-\text{O}-$  的二价基团或部分;

[0048] “全氟”(例如,涉及基团或部分,如“全氟亚烷基”或“全氟烷基”或“全氟化碳”的

情况)或“全氟化”是指完全氟化,以使得除非另外指明,否则不存在可由氟置换的键合碳的氢原子;

[0049] “聚硅氮烷”指具有直链、支链或环状的主链或骨架中的至少一者的化合物,所述直链、支链或环状的主链或骨架包含多个 Si-N 键;

[0050] “聚环氧硅氮烷”指具有直链、支链或环状的主链或骨架中的至少一者的化合物,所述直链、支链或环状的主链或骨架包含 Si-N 和 Si-O 键;为简单起见,在本申请中,“聚硅氮烷”也包括“聚环氧硅氮烷”和“聚脲硅氮烷”;和

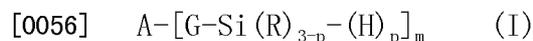
[0051] “聚脲硅氮烷”是指具有直链、支链或环状的主链或骨架中的至少一者的化合物,所述直链、支链或环状的主链或骨架包含多个 Si-N 键并具有至少一个键合至两个氮原子中的每一个的羰基基团。

[0052] 组分 (a)

[0053] 适于用作本发明的可固化组合物的组分 (a) 的化合物包括包含反应性硅烷官能团的无机化合物和有机化合物(优选地,无机化合物),所述反应性硅烷官能团包含至少一个氢甲硅烷基部分(即,包含与硅原子直接键合的氢原子的一价部分)。所述化合物可为小分子、低聚物、聚合物、或其组合。优选地,所述化合物为聚合物、其可以是直链、支链或环状的。可用的聚合物包括具有无规、交替、嵌段、或接枝结构、或其组合的那些。

[0054] 组分 (a) 的分子量和反应性硅烷官能度(包括氢甲硅烷基部分的数量和性质)可根据例如组分 (b) 的分子量和反应性硅烷官能团以及可固化和 / 或固化组合物所需的特性而广泛变化。优选地,组分 (a) 或组分 (b) 的平均反应性硅烷官能度为至少三,并且两种组分 (a) 和 (b) 的另一种的平均反应性硅烷官能度为至少二,从而使得能够形成交联网络。

[0055] 一类可用的化合物包括可由以下通式表示的那些:



[0057] 其中 A 是 m 价非聚合基团(任选地含有至少一个杂原子),其选自烷基(优选地,具有 1 至约 30 个碳原子;更优选地,具有约 12 至约 20 个碳原子)、氟烷基(优选地,具有 1 至约 12 个碳原子;更优选地,具有约 6 至约 10 个碳原子)、全氟烷基(优选地,具有 1 至约 12 个碳原子;更优选地,具有约 6 至约 10 个碳原子)、芳基、氟芳基、全氟芳基、环烷基、氟环烷基、全氟环烷基以及它们的组合,或者是包含低聚物或聚合物的 m 价聚合基团,其选自聚硅氧烷、聚丙烯酸酯、聚烯烃、聚醚、聚酯、聚氨酯、聚磷腈、氟化聚硅氧烷、氟化或全氟化聚丙烯酸酯、氟化或全氟化聚醚、氟化或全氟化聚酯、聚硅氮烷、氟化聚硅氮烷以及它们的衍生物和组合;每个 G 独立地为二价连接基团;每个 R 独立地选自烷基(优选地,具有 1 至约 4 个碳原子)、酰基(优选地,具有 1 至约 3 个碳原子)、环烷基、芳基(优选地,苯基)、杂烷基、杂环烷基、杂芳基、羟基、三有机甲硅烷氧基(-OSi(R')<sub>3</sub>,其中 R' 是有机或杂有机基团;优选地,具有 1 至约 20 个碳原子的基团)以及它们的组合;每个 p 独立地为整数 1、2 或 3;并且 m 是大于或等于 1 的整数(优选地,1 至约 50;更优选地,1 至约 5)。每个二价连接基团 G 优选独立地选自共价键、氧基、二有机甲硅烷氧基、二杂有机硅氧基、亚烷基、亚芳基、杂亚烷基、杂亚芳基、环亚烷基、杂环亚烷基以及它们的组合(更优选地,选自共价键、氧基、亚烷基、亚芳基以及它们的组合)。杂原子(以 A、G 和 / 或 R 表示)可包括氧、硫、氮、磷以及它们的组合(优选地,氧、硫以及它们的组合;更优选地,氧)。R 和 / 或 G 可含有氟,条件是其与硅被至少两个碳原子隔开。

[0058] 优选地, A 是聚合基团(更优选地, 选自聚硅氧烷、聚丙烯酸酯、聚烯烃、聚醚、聚酯、氟化聚硅氧烷、氟化或全氟化聚丙烯酸酯、氟化或全氟化聚烯烃、氟化或全氟化聚醚、氟化或全氟化聚酯以及它们的组合; 甚至更优选地, 选自聚硅氧烷、聚醚、聚丙烯酸酯、氟化聚硅氧烷、氟化或全氟化聚醚、氟化或全氟化聚丙烯酸酯以及它们的组合; 最优选地, 选自聚硅氧烷、氟化聚硅氧烷以及它们的组合)。R 优选为烷基(更优选地, 甲基), 并且 p 优选等于一。

[0059] 可用作组分 (a) 的化合物可单独或以不同化合物的混合物的形式用在本发明的可固化组合物中。该化合物可通过已知的合成方法来制备, 并且一些(例如, 硅酮氢化物)可商购获得。

[0060] 在示例性的合成方法中, 可通过使具有至少一个不饱和(例如, 乙烯基)基团的化合物与具有巯基基团和反应性硅烷官能团的化合物反应(例如, 通过自由基加成)将反应性硅烷官能团引入无机或有机化合物(例如, 聚合物)中。具有至少一个异氰酸基团的无机或有机化合物也可与具有含活性氢的基团和反应性硅烷官能团的化合物反应。在聚合材料中, 根据组分 (b) 的性质和可固化和 / 或固化组合物所需的特性, 可通过此类方法在聚合物的主链末端、在侧链末端和 / 或在沿着主链或侧链的一个或多个非末端位置将反应性硅烷官能团引入。

[0061] 可用的氢甲硅烷基官能化合物的代表性例子包括以下(其中 Me 是甲基):

[0062]  $\text{HMe}_2\text{SiO}\text{SiMe}_2\text{H}$ 、

[0063]  $\text{HMe}_2\text{SiC}_2\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{H}$ 、

[0064]  $\text{HMe}_2\text{SiC}_6\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{H}$ 、

[0065]  $\text{H}(\text{Me}_2\text{SiO})_n\text{SiMe}_2\text{H}$  (例如, 重均分子量 (MW) 为 400-500、1000、6000、28,000 或 62,700)、

[0066]  $\text{Me}_3\text{SiO}(\text{Me}_2\text{SiO})_m(\text{MeHSiO})_n\text{SiMe}_3$  (例如, -MeHSiO- 单元的百分比为 0.5 至 55 并且 MW 为 900 至 65,000)、

[0067]  $\text{Me}_3\text{SiO}(\text{MeHSiO})_n\text{SiMe}_3$  (例如, MW 为 1400 至 2400)、

[0068]  $\text{HMe}_2\text{SiC}_3\text{H}_6\text{OCH}_2\text{R}_f\text{CH}_2\text{OC}_3\text{H}_6\text{SiMe}_2\text{H}$  (例如, 其中  $\text{R}_f$  是  $\text{C}_n\text{F}_{2n}$  其中 n 是 1 至 12 的整数或  $\text{R}_f$  是  $(\text{C}_n\text{F}_{2n}\text{O})\text{C}_n\text{F}_{2n}$  其中 n 是 1+2、2 或 3 的整数; 此类材料可例如通过铂催化的过量  $\text{SiMe}_2\text{H}_2$  与烯烃缩合或通过  $\text{SiMe}_2\text{HCl}$  与烯烃缩合, 然后使用三丁基锡氢化物还原氯化物来制备)、

[0069]  $\text{HMe}_2\text{SiO}\text{SiMe}_2\text{C}_3\text{H}_6\text{OCH}_2\text{R}_f\text{CH}_2\text{OC}_3\text{H}_6\text{SiMe}_2\text{OSiMe}_2\text{H}$  (例如, 其中  $\text{R}_f$  是  $\text{C}_n\text{F}_{2n}$  其中 n 是 1 至 12 的整数或  $\text{R}_f$  是  $(\text{C}_n\text{F}_{2n}\text{O})\text{C}_n\text{F}_{2n}$  其中 n 是 1+2、2 或 3 的整数; 此类材料可通过首先缩合过量的  $\text{Me}_2\text{HCl}$  并用水进行水解以形成组分 (b) 结构(如下所述)的二醇, 然后与  $\text{SiMe}_2\text{Cl}_2$  缩合并还原而由烯烃制备)、

[0070]  $\text{HMe}_2\text{SiO}\text{SiMe}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n\text{C}_2\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{OSiMe}_2\text{H}$  (例如, 其中 n 是 1 至约 50 的整数)、

[0071]  $\text{C}_2\text{H}_5\text{C}[(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n\text{C}_3\text{H}_6\text{SiMe}_2\text{H}]_3$  (例如, 其中 n 是 1 至约 10 的整数)

[0072]  $\text{HMe}_2\text{SiO}\text{SiMe}_2\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{SiMe}_2\text{OSiMe}_2\text{H}$  (例如, 其中 n 是 2 至约 40 的整数)

[0073] 等, 以及它们的组合。

[0074] 优选的氢甲硅烷基官能化合物包括以下(其中 Me 是甲基):

[0075]  $\text{Me}_3\text{SiO}(\text{Me}_2\text{SiO})_m(\text{MeHSiO})_n\text{SiMe}_3$  (例如, -MeHSiO- 单元的百分比为 0.5 至 55 并且 MW 为 900 至 65,000)、

[0076]  $\text{Me}_3\text{SiO}(\text{MeHSiO})_n\text{SiMe}_3$  (例如, MW 为 1400 至 2400)、

[0077] 以及它们的组合,包括特别优选的化合物  $\text{Me}_3\text{SiOSiHMeOSiHMeOSiMe}_3$ 。

[0078] 组分 (b)

[0079] 适于用作本发明的可固化组合物的组分 (b) 的化合物包括包含反应性硅烷官能团的无机化合物和有机化合物(优选地,无机化合物),所述反应性硅烷官能团包含至少一个羟基甲硅烷基部分(即,包含与硅原子直接键合的羟基基团的一价部分)。所述化合物可为小分子、低聚物、聚合物、或其组合。优选地,所述化合物是聚合物、其可以是直链、支链或环状的。可用的聚合物包括具有无规、交替、嵌段、或接枝结构、或其组合的那些。分子量和反应性硅烷官能度(包括羟基甲硅烷基部分的数量和性质)可根据例如组分 (a) 的分子量和反应性硅烷官能团以及可固化和 / 或固化组合物所需的特性而广泛变化。

[0080] 当组分 (a) (包含至少一个氢甲硅烷基部分的化合物)是有机聚合物时,那么组分 (b) (包含至少一个羟基甲硅烷基部分的化合物)不同于组分 (a) 并且不是通过水解组分 (a) 而在原位产生的(即,在存在组分 (a) 和 (c) 的情况下)。当组分 (a) 是除有机聚合物之外的化合物时,则如果需要,单个化合物(包含氢甲硅烷基和羟基甲硅烷基两部分,并且任选地在原位产生)可充当组分 (a) 和组分 (b) 二者。

[0081] 一类可用的化合物包括可由以下通式表示的那些:

[0082]  $\text{A}-[\text{G}-\text{Si}(\text{R})_{3-p}(\text{OH})_p]_m$  (II)

[0083] 其中 A、G、p 和 m 如以上针对式 (I) 所定义,并且每个 R (其中可任选地含有至少一个杂原子,如以上针对式 (I) 所定义)独立地选自烷基(优选地,具有 1 至约 4 个碳原子)、酰基(优选地,具有 1 至约 3 个碳原子)、环烷基、芳基、杂烷基、杂环烷基、杂芳基、氢、三有机甲硅烷氧基( $-\text{OSi}(\text{R}')_3$ ),其中 R' 是有机或杂有机基团;优选地,具有 1 至约 20 个碳原子的基团),以及它们的组合。R 优选地是烷基(更优选地是甲基)。

[0084] 可用作组分 (b) 的化合物可单独或以不同化合物的混合物的形式用在本发明的可固化组合物中。该化合物可通过已知的合成方法来制备,并且一些(例如,硅酮二醇)可商购获得。可利用与上述组分 (a) 的合成方法类似的合成方法。也可以通过反应性硅烷官能化单体与反应性共聚单体的共聚来制备反应性硅烷官能化聚合物(例如,反应性硅烷官能化聚(甲基)丙烯酸酯)。

[0085] 可用的羟基甲硅烷基官能化化合物的代表性例子包括以下(其中 Me 是甲基):

[0086]  $\text{HO}(\text{SiMe}_2\text{O})_n\text{H}$  (例如,重均分子量 (MW) 为 400 至 139,000)、

[0087]  $\text{HOSiMe}_2\text{O}(\text{SiMe}(\text{C}_2\text{H}_4\text{CF}_3)\text{O})_m\text{SiMe}_2\text{OH}$  (例如, MW 为 550 至 1200)、

[0088] 聚倍半硅氧烷树脂  $\text{RSiO}_{1.5}$ ,

[0089]  $\text{HOSiMe}_2\text{C}_3\text{H}_6\text{OCH}_2\text{R}_f\text{CH}_2\text{OC}_3\text{H}_6\text{SiMe}_2\text{OH}$  (例如,其中  $\text{R}_f$  是  $\text{C}_n\text{F}_{2n}$  其中 n 是 1 至 12 的整数或  $\text{R}_f$  是  $(\text{C}_n\text{F}_{2n}\text{O})\text{C}_n\text{F}_{2n}$  其中 n 是 1+2、2 或 3 的整数)、

[0090]  $\text{HOSiMe}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n\text{C}_2\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{OH}$ 、

[0091]  $\text{HOMe}_2\text{SiC}_2\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{OH}$ 、

[0092]  $\text{HOMe}_2\text{SiC}_6\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{OH}$

[0093] 等,以及它们的组合。

[0094] 组分 (c)

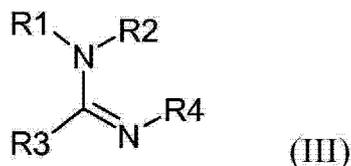
[0095] 适于用作本发明的可固化组合物的组分 (c) 的碱包括脘、胍(包括诸如双胍的取代的胍)、磷腈,前氮磷川(也称为 Verkade 碱)以及它们的组合。此类碱可通过已知的合成

方法制备,并且一些可商购获得。所述碱的自质子化形式(例如,氨基酸诸如精氨酸)通常不那么适用并且因此被排除,因为此类形式为自中和的。优选的碱包括脒、胍以及它们的组合(更优选地,脒以及它们的组合;最优选地,环脒以及它们的组合)。

[0096] 已经发现所列出结构类型的碱可有效催化如上所述组分(a)和(b)之间的反应。所述碱可单独(个别)或以一种或多种不同碱的混合物(包括来自不同结构类型的碱)的形式用于可固化组合物中。如果需要,所述碱可以光潜(photolabile)形式存在(例如,可活化组合物的形式,其在暴露于辐射或热时在原位产生碱)。

[0097] 可用的脒包括可由以下通式表示的那些:

[0098]



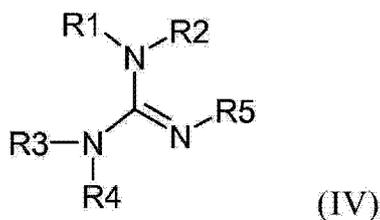
[0099] 其中 R1、R2、R3 和 R4 各自独立地选自氢、一价有机基团、一价杂有机基团(例如,以不含有诸如羧基或磺酸基的酸官能团的基团或部分的形式包含氮、氧、磷或硫)以及它们的组合;并且其中 R1、R2、R3 和 R4 的任何两者或更多者任选地可键合在一起以形成环结构(优选地,五元、六元或七元环;更优选地,六元或七元环)。有机和杂有机基团优选地具有 1 至约 20 个碳原子(更优选地,1 至约 10 个碳原子;最优选地,1 至约 6 个碳原子)。优选地, R4 不是氢。

[0100] 包含至少一个环结构的脒(即,环脒)通常是优选的。包含两个环结构的环脒(即,二环脒)是更优选的。

[0101] 可用的脒化合物的代表性例子包括 1,2-二甲基-1,4,5,6-四氢嘧啶、1-乙基-2-甲基-1,4,5,6-四氢嘧啶、1,2-二乙基-1,4,5,6-四氢嘧啶、1-正丙基-2-甲基-1,4,5,6-四氢嘧啶、1-异丙基-2-甲基-1,4,5,6-四氢嘧啶、1-乙基-2-正丙基-1,4,5,6-四氢嘧啶、1-乙基-2-异丙基-1,4,5,6-四氢嘧啶、DBU(即,1,8-二氮杂二环[5.4.0]-7-十一碳烯)、DBN(即,1,5-二氮杂二环[4.3.0]-5-壬烯)、2,3,6,7-四氢-5H-噻唑并[3,2-a]嘧啶、3,4,7,8-四氢-2H,6H-嘧啶并[2,1-b]-[1,3]-噻嗪、2,3,6,7-四氢咪唑并[2,1-b]噻嗪、9,10-二氢-噻唑并[3,2-a]嘧啶、2,3-二氢-5H-噻唑并[2,3-b]喹唑啉、7,8-二氢-10H-1,3-二氧杂环戊烷并[4,5-g]噻唑并[2,3-b]喹唑啉等以及它们的组合。优选的脒包括 1,2-二甲基-1,4,5,6-四氢嘧啶、DBU(即,1,8-二氮杂二环[5.4.0]-7-十一碳烯)、DBN(即,1,5-二氮杂二环[4.3.0]-5-壬烯)、2,3,6,7-四氢-5H-噻唑并[3,2-a]嘧啶、3,4,7,8-四氢-2H,6H-嘧啶并[2,1-b]-[1,3]-噻嗪、2,3,6,7-四氢咪唑并[2,1-b]噻嗪以及它们的组合,其中 DBU、DBN 以及它们的组合是更优选的并且 DBU 是最优选的。

[0102] 可用的胍包括可由以下通式表示的那些:

[0103]



[0104] 其中 R1、R2、R3、R4 和 R5 各自独立地选自氢、一价有机基团、一价杂有机基团(例如,以不含有诸如羧基或磺酸基的酸官能团的基团或部分的形式包含氮、氧、磷或硫)以及它们的组合;并且其中 R1、R2、R3、R4 和 R5 的任何两者或更多者任选地可键合在一起以形成环结构(优选地,五元、六元或七元环;更优选地,五元或六元环;最优选地,六元环)。有机和杂有机基团优选地具有 1 至约 20 个碳原子(更优选地,1 至约 10 个碳原子;最优选地,1 至约 6 个碳原子)。优选地, R5 不是氢。

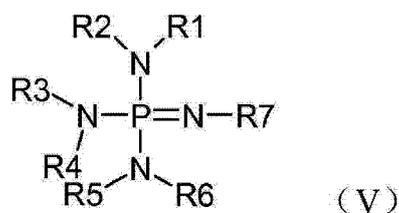
[0105] 包含至少一个环结构的胍(即,环胍)通常是优选的。包含两个环结构的环胍(即,二环胍)是更优选的。

[0106] 可用的胍化合物的代表性例子包括 1-甲基胍、1-正丁基胍、1,1-二甲基胍、1,1-二乙基胍、1,1,2-三甲基胍、1,2,3-三甲基胍、1,3-二苯基胍、1,1,2,3,3-五甲基胍、2-乙基-1,1,3,3-四甲基胍、1,1,3,3-四甲基-2-正丙基胍、1,1,3,3-四甲基-2-异丙基胍、2-正丁基-1,1,3,3-四甲基胍、2-叔丁基-1,1,3,3-四甲基胍、1,2,3-三环己基胍、TBD(即,1,5,7-三氮杂二环[4.4.0]癸-5-烯)、MTBD(即,7-甲基-1,5,7-三氮杂二环[4.4.0]癸-5-烯)、7-乙基-1,5,7-三氮杂二环[4.4.0]癸-5-烯、7-正丙基-1,5,7-三氮杂二环[4.4.0]癸-5-烯、7-异丙基-1,5,7-三氮杂二环[4.4.0]癸-5-烯、7-正丁基-1,5,7-三氮杂二环[4.4.0]癸-5-烯、7-异丁基-1,5,7-三氮杂二环[4.4.0]癸-5-烯、7-叔丁基-1,5,7-三氮杂二环[4.4.0]癸-5-烯、7-环己基-1,5,7-三氮杂二环[4.4.0]癸-5-烯、7-正辛基-1,5,7-三氮杂二环[4.4.0]癸-5-烯、7-2-乙基己基-1,5,7-三氮杂二环[4.4.0]癸-5-烯、7-癸基-1,5,7-三氮杂二环[4.4.0]癸-5-烯、双胍、1-甲基双胍、1-正丁基双胍、1-(2-乙基己基)双胍、1-正-十八烷基双胍、1,1-二甲基双胍、1,1-二乙基双胍、1-环己基双胍、1-烯丙基双胍、1-正丁基-N2-乙基双胍、1,1'-亚乙基双胍、1-[3-(二乙基氨基)丙基]双胍、1-[3-(二丁基氨基)丙基]双胍、N',N''-二己基-3,12-二亚氨基-2,4,11,13-四氮杂十四烷二脒等以及它们的组合。优选的胍包括 TBD(即,1,5,7-三氮杂二环[4.4.0]癸-5-烯)、MTBD(即,7-甲基-1,5,7-三氮杂二环[4.4.0]癸-5-烯)、2-叔丁基-1,1,3,3-四甲基胍以及它们的组合。更优选的是 TBD、MTBD 以及它们的组合。

[0107] 如果需要,脒和胍可选自当根据 JIS Z 8802 测量时显示具有低于 13.4 的 pH 值的那些(例如,1,3-二苯基胍、DBU、DBN、或它们的组合;优选地, DBU、DBN、或它们的组合)。当组分(a)是有机聚合物时,例如,可选择此类低 pH 脒和胍并且其可有效地发挥作用。通过以下方式进行用于测定水溶液的 pH 的参考方法 JIS Z 8802:首先通过向 100g 由重量比为 10:3 的异丙醇和水组成的混合溶剂中加入 5 毫摩尔碱来制备碱的水溶液。然后在 23°C 下使用 pH 计(例如,HoribaSeisakusho F-22 型号 pH 计)测量所得溶液的 pH。

[0108] 可用的磷脒包括可由以下通式表示的那些:

[0109]



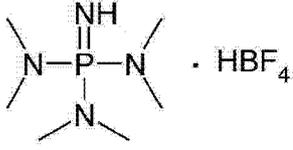
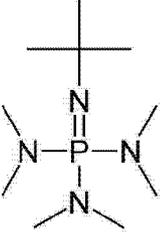
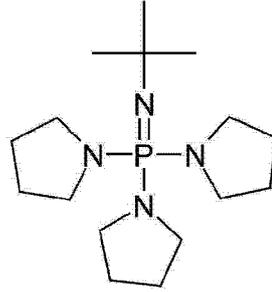
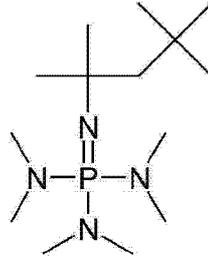
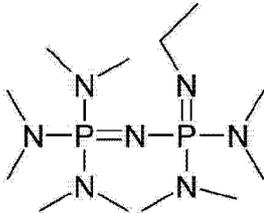
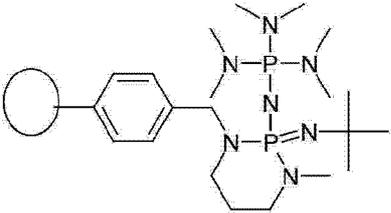
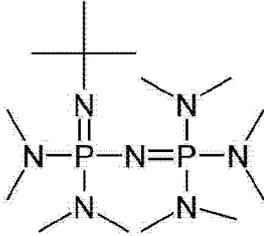
[0110] 其中 R1、R2、R3、R4、R5、R6 和 R7 各自独立地选自氢、一价有机基团、一价杂有机基团(例如,以不含有诸如羧基或磺酸基的酸官能团的基团或部分的形式包含氮、氧、磷或硫)以及它们的组合;并且其中 R1、R2、R3、R4、R5、R6 和 R7 中的任何两者或更多者任选地可键合在一起以形成环结构(优选地,五元、六元或七元环;更优选地,五元或六元环;最优选地,六元环)。有机和杂有机基团优选地具有 1 至约 20 个碳原子(更优选地,1 至约 10 个碳原子;最优选地,1 至约 6 个碳原子)。优选地, R7 不是氢。

[0111] 可用的磷腈化合物的代表性例子包括

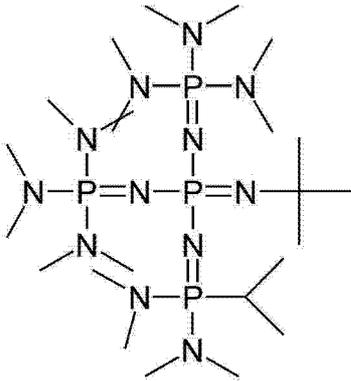
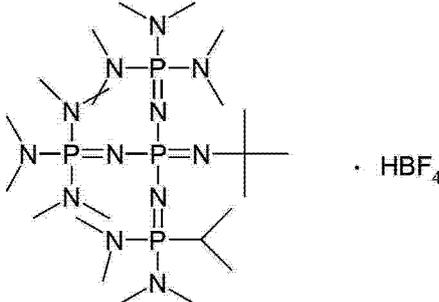
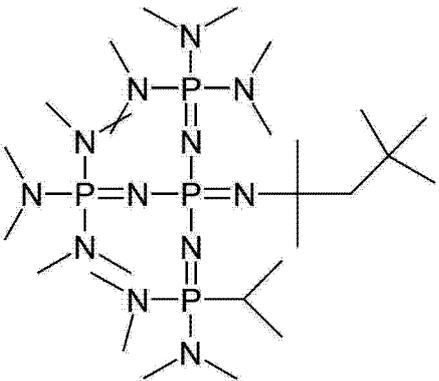
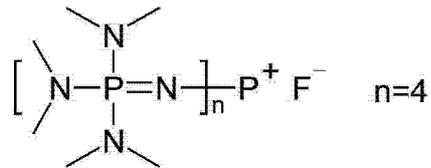
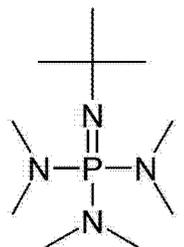
[0112]

	<p>1,1,1,3,3,3-六(二甲基氨基)二磷腈 鎓氟化物</p>
	<p>1,1,1,3,3,3-六(二甲基氨基)二磷腈 四氟硼酸盐</p>
	<p>1,1,3,3,3-五(二甲基氨基)-1λ<sup>5</sup>,3λ<sup>5</sup>- 二磷腈 1-氧化物</p>
	<p>2-叔丁基氨基-1-甲基-2-[三(二甲基 氨基)正磷亚基氨基]-全氢-1,3,2-二 氮杂碘化磷</p>
	<p>2-叔丁基亚氨基-2-二乙基氨基-1,3- 二甲基全氢-1,3,2-二氮杂磷杂苯</p>
	<p>2-叔丁基亚氨基-2-二乙基氨基-1,3- 二甲基全氢-1,3,2-二氮杂磷杂苯</p>
	<p>亚氨基-三(二甲基氨基)正磷</p>

[0113]

	亚氨基三(二甲基氨基)磷鎓四氟硼酸盐
	磷腈配体 P <sub>1</sub> -t-Bu
	磷腈配体 P <sub>1</sub> -t-Bu-三(四亚甲基)纯 (purum)
	磷腈配体 P <sub>1</sub> -t-Oct
	磷腈配体 P <sub>2</sub> -Et 纯(purum)
	磷腈配体 P <sub>2</sub> -t-Bu
	磷腈配体 P <sub>2</sub> -t-Bu

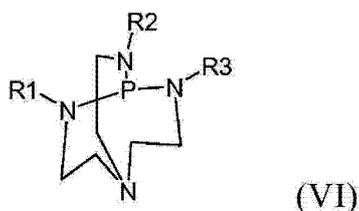
[0114]

	磷脒配体 P <sub>4</sub> -t-Bu
	磷脒配体 P <sub>4</sub> -t-Bu 四氟硼酸盐
	磷脒配体 P <sub>4</sub> -t-Oct
	四[三(二甲基氨基)正磷亚基氨基]氟化磷
	叔丁基亚氨基-三(二甲基氨基)正磷

[0115] 等以及它们的组合。优选的磷脒包括 2-叔丁基亚氨基-2-二乙基氨基-1,3-二甲基全氢-1,3,2-二氮杂磷杂苯、磷脒配体 P<sub>1</sub>-t-Bu-三(四亚甲基)、磷脒配体 P<sub>4</sub>-t-Bu 以及它们的组合。

[0116] 可用的前氮磷川(Verkade 碱)包括可由以下通式表示的那些：

[0117]



[0118] 其中 R1、R2 和 R3 各自独立地选自氢、一价有机基团、一价杂有机基团(例如,以不含有诸如羧基或磺酸基的酸官能团的基团或部分的形式包含氮、氧、磷或硫)以及它们的组合(较不优选氢)。有机和杂有机基团优选地具有 1 至约 20 个碳原子(更优选地,1 至约 10 个碳原子;最优选地,1 至约 6 个碳原子)。

[0119] 可用的前氮磷川化合物的代表性例子包括

	2,8,9-三甲基-2,5,8,9-四氮杂-1-磷杂双环 [3.3.3]十一碳烷
	2,8,9-三异丙基-2,5,8,9-四氮杂-1-磷杂双环 [3.3.3]十一碳烷
	2,8,9-三异丁基-2,5,8,9-四氮杂-1-磷杂双环 [3.3.3]十一碳烷

[0121] 等以及它们的组合。2,8,9-三异丙基-2,5,8,9-四氮杂-1-磷杂双环 [3.3.3]十一碳烷是优选的前氮磷川化合物。

#### [0122] 可固化组合物的制备

[0123] 可通过以基本上任何顺序组合组分 (a)、(b) 和 (c) (优选地,使用搅动或搅拌)来制备本发明的可固化组合物。优选地,开始合并组分 (a) 和 (b),然后加入组分 (c)。如果需要,组合物可保持为相对耐存储的 2 部分体系(例如,通过将组分 (c) 与其他两种组分分开),但是 1 部分体系(包含所有三种组分)在涂覆或以其他方式施加组合物之前在干燥溶剂中也可以稳定长达例如约两周的时间(相对长的罐藏期)。

[0124] 组分 (a) 和 (b) 的相对量可根据其性质和可固化和 / 或固化组合物所需特性而广泛变化。虽然化学计量规定 1:1 的摩尔比率反应性硅烷官能团(例如,一摩尔氢甲硅烷基部分对每摩尔羟基甲硅烷基部分),但是在实施过程中,缺乏或过量氢甲硅烷基官能团可能是有用的(例如,这在存在固化抑制剂时可能是有用的)。摩尔比率(氢甲硅烷基部分与羟基甲硅烷基部分的摩尔比率)高达例如约 8:1 或约 13:1 或甚至高达约 35:1 可能是有用的。组分 (c) (碱催化剂) 在可固化组合物中的存在量基于组分 (a)、(b) 和 (c) 的总重量计可在例如约 0.1 重量%至约 10 重量%(优选地,约 0.1 重量%至约 5 重量%;更优选地,约 0.5

重量%至约2重量%)范围内。

[0125] 优选地,可固化组合物包含至少一种溶剂或稀释剂以有助于存储稳定性、混合和/或涂覆,尤其是当组分(a)和(b)是低聚的或聚合的。适用于本发明的可固化组合物的溶剂包括非质子溶剂如芳族溶剂(例如,二甲苯、甲苯、1,2-二氯苯、1,3-二氯苯、1,4-二氯苯等、以及它们的混合物)、酮(例如,甲基乙基酮(MEK)、环己酮等、以及它们的混合物)、烷基酯(例如,乙酸乙酯、乙酸丁酯等、以及它们的混合物)、烷烃(例如,庚烷、异链烷烃等、以及它们的混合物)、醚(例如,叔丁基甲基醚、四氢呋喃(THF)等、以及它们的混合物)等、以及它们的混合物。优选的溶剂包括芳族溶剂、烷烃、酮、以及它们的混合物;其中二甲苯、庚烷、甲基乙基酮、以及它们的混合物是更优选的,并且庚烷、甲基乙基酮、以及它们的混合物是最优选的。

[0126] 可向该可固化组合物中加入少量的任选组分以赋予特定的固化方法或用途以特定的所需特性。可用的组合物可包含常规添加剂,例如,催化剂(包括常规缩合催化剂诸如锡催化剂,如果需要其可加入作为共催化剂),抑制剂、表面活性剂、稳定剂、抗氧化剂、阻燃剂、助粘剂、增粘剂、塑化剂、剥离改性剂、染料、颜料、填充剂等、以及它们的混合物。

#### [0127] 可固化组合物的用途和固化

[0128] 本发明的可固化组合物可用于各种不同的应用。例如,该组合物可用于模塑应用(任选地与至少一种填充剂组合)以形成各种成型制品。该组合物也可以用作密封剂、粘合剂、剥离涂层、表面处理、橡胶、硬涂层、软涂层等。当用作氟化表面处理时,可赋予多种基底一定程度的疏水性和/或疏油性(例如,用于表面保护或提高清洁方便性)。

[0129] 如果可固化组合物的组分(a)和(b)均是双官能的,那么应用碱催化剂可导致链延伸反应(例如,对于硅树脂: $\text{H}(\text{Me}_2\text{SiO})_n\text{SiMe}_2\text{H} + \text{H}(\text{SiMe}_2\text{O})_n\text{H} \rightarrow -[\text{O}(\text{SiMe}_2\text{O})_{2n}]_x-$ )。如果将相对少量的多官能组分(例如, $\text{Me}_3\text{SiO}(\text{MeHSiO})_n\text{SiMe}_3$ )纳入该可固化组合物中,那么所得的轻度支化聚合物可以是弹性体并且可与MQ树脂复合以制备压敏粘合剂。使用大量多官能组分可提供交联涂层。聚全氟醚可与极少量极性连接基团进行链延伸,任选地如上进行交联(例如, $\text{HMe}_2\text{SiOSiMe}_2\text{C}_3\text{H}_6\text{OCH}_2\text{C}_2\text{F}_4(\text{C}_3\text{F}_6\text{O})_{10}\text{C}_2\text{F}_4\text{CH}_2\text{OC}_3\text{H}_6\text{SiMe}_2\text{OSiMe}_2\text{H} + \text{H}(\text{SiMe}_2\text{O})_{10}\text{H} \rightarrow -[\text{SiMe}_2\text{C}_3\text{H}_6\text{OCH}_2\text{R}_f\text{CH}_2\text{OC}_3\text{H}_6(\text{SiMe}_2\text{O})_{13}]_x-$ )。

[0130] 本发明的可固化组合物(或者任选地,其组分)可通过基本上任何已知或此后开发的施加方法而施加到基底(例如,片材、纤维或成型物体)的至少一个主表面的至少一部分上,以便形成多种不同的经涂覆制品。该组合物可以以基本上任何可形成可用涂层的方式(并且基本上以任何厚度)来进行施加。

[0131] 可用的施加方法包括涂覆方法,如浸涂、旋涂、喷涂、擦拭、辊涂等以及它们的组合。该组合物可以以纯的形式或者以溶剂溶液(例如,在诸如烷基酯、酮、烷烃、芳烃等以及它们的混合物的溶剂中)的形式施加。当使用溶剂时,组合物的可用浓度可在很广的范围内变动(例如,约1重量%至约90重量%),这取决于组合物的粘度、所采用的施加方法、基底的性质和所需的特性。

[0132] 适用于制备经涂覆制品的基底包括具有至少一个表面的那些,所述表面包含为固体且优选地对任何所使用的涂料或施加溶剂为基本上惰性的材料。优选地,可固化组合物可通过化学相互作用、物理相互作用或其组合(更优选的是其组合)附着到基底表面。

[0133] 合适的基底可包含单种材料或不同材料的组合,且性质上可为均质的或异质的。

可用的异质基底包括这样的经涂覆基底,其包含承载在物理载体(例如聚合物膜)上的材料(例如,金属或底漆)涂层。

[0134] 可用的基底包括那些包含木材、玻璃、矿物(例如,人造陶瓷如混凝土和天然存在的石料如大理石等二者)、聚合物(例如,聚碳酸酯、聚酯、聚丙烯酸酯等)、金属(例如,铜、银、金、铝、铁、不锈钢、镍、锌等)、金属合金、金属化合物(例如,金属氧化物等)、皮革、羊皮纸、纸张、牛皮纸、聚烯烃涂覆的纸张、纺织品、涂漆表面以及它们的组合的基底。优选的基底包括玻璃、矿物、木材、金属、金属合金、金属化合物、聚合物以及它们的组合(更优选地,金属、金属合金、金属化合物、聚合物以及它们的组合)。优选地,基底是极性基底(例如,具有大于或等于约 30 达因 / 厘米的表面能)。

[0135] 可固化组合物可通过浓缩进行固化(例如,通过使溶剂蒸发)。优选的固化条件会因具体的应用及其伴随的要求和条件而异。水分可存在但通常不是必要的。固化通常可在室温(例如,约 20-23°C)高至约 150°C 或更高的温度(优选地,约 20°C 至约 125°C;更优选地,约 20°C 至约 100°C;最优选地,约 20°C 至约 80°C 的温度)下进行。固化时间可在几分钟(例如,在室温下)至几小时(例如,在低催化剂条件下)的范围。

#### [0136] 实例

[0137] 通过以下实例进一步说明了本发明的目的和优点,但是这些是实例中叙述的特定材料及其用量、以及其他条件和细节不应理解为对本发明进行不当限制。这些实例仅仅用于示例性目的,并且无意于限制所附权利要求书的范围。

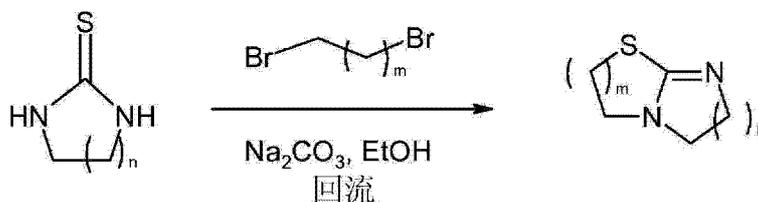
#### [0138] 材料

[0139] 除非另外指明,否则实例以及说明书其余部分中的所有份数、百分数、比例等均按重量计。除非另外指明,否则所有化学品均购自或可得自化学品供应商诸如威斯康辛州密尔沃基的奥德里奇化学公司(Aldrich Chemical Company (Milwaukee, WI))。

#### [0140] 2, 3, 6, 7- 四氢 -5H- 噻唑并 [3, 2-a] 咪啶的制备

[0141] 基本上根据有《有机化学通讯》,第 9 卷,第 1 期,2007 (Org. Lett., Vol. 9, No. 1, 2007)中描述和以下示出的反应方案(其中  $n=2$  并且  $m=1$ )通过环状硫脲的环烷化制备 2, 3, 6, 7- 四氢 -5H- 噻唑并 [3, 2-a] 咪啶:

[0142]



[0143] 向 10.2g 3, 4, 5, 6- 四氢 -2- 咪啶硫醇(可购自威斯康辛州密尔沃基的奥德里奇化学公司)和 10.53g  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  的混合物中加入无水乙醇(100mL)和 16.81g 1, 2- 二溴乙烷(可购自威斯康辛州密尔沃基的奥德里奇化学公司)。使所得混合物回流过夜,然后冷却并通过 CELITE™521 过滤介质(一种硅藻土材料,可购自密苏里州圣路易斯的西格玛奥德里奇公司(Sigma Aldrich (St. Louis, MO)))进行过滤并最后使用旋转蒸发仪进行浓缩。使用 NaOH 的 20 重量%水溶液使所得残渣碱化至 pH=14。用二氯甲烷对所得混合物萃取 3 次。将所得的有机层经  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  干燥并通过旋转蒸发仪进行浓缩。如通过快速色谱(flash chromatography)所测定,反应的产率为 50 百分比(%)。

[0144] 3, 4, 7, 8- 四氢 -2H, 6H- 嘧啶并 [2, 1-b]-[1, 3]- 噻嗪的制备

[0145] 通过上述反应方案(其中 n=2 并且 m=2) 制备 3, 4, 7, 8- 四氢 -2H, 6H- 嘧啶并 [2, 1-b]-[1, 3]- 噻嗪。起始材料为 3, 4, 5, 6- 四氢 -2- 嘧啶硫醇和 1, 3- 二溴丙烷(均可购自威斯康辛州密尔沃基的奥德里奇化学公司), 并且制备过程的其余部分基本上与上述相同。所得的粗产物纯度为 93 百分比 (%) 并且直接用于催化。

[0146] 2, 3, 6, 7- 四氢咪唑并 [2, 1-b] 噻嗪的制备

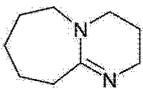
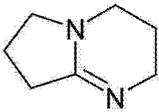
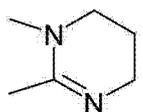
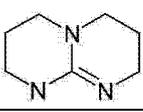
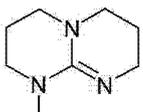
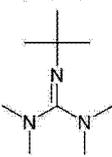
[0147] 通过上述反应方案(其中 n=1 并且 m=2)制备 2, 3, 6, 7- 四氢咪唑并 [2, 1-b] 噻嗪。起始材料为 2- 咪唑啉硫酮和 1, 3- 二溴丙烷(均可购自威斯康辛州密尔沃基的奥德里奇化学公司), 并且制备过程的其余部分基本上与上述相同。所得的粗产物纯度为 98 百分比 (%) 并且直接用于催化。

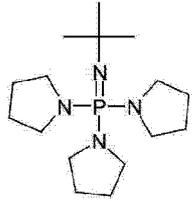
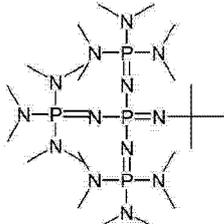
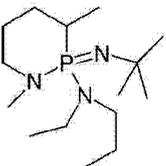
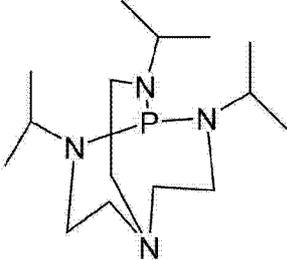
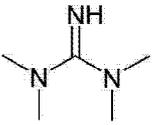
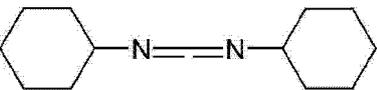
[0148] 实例 1-10 和比较例 C-1-C-12

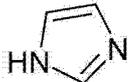
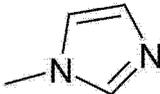
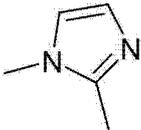
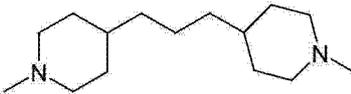
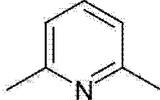
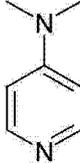
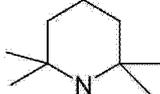
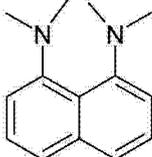
[0149] 用庚烷将反应性羟基甲硅烷基官能化硅氧烷聚合物(据说包含羟基封端的聚二甲基硅氧烷)和氢甲硅烷基官能化聚硅氧烷交联剂(据说包含聚(甲基)(氢)硅氧烷)的共混物在二甲苯(以商品名 Sy1-Off™292 购自密西根州米德兰的道康宁公司(Dow Corning Corporation(Midland, MI))的特级剥离涂层组合物)中的 30 重量 % 固体分散体的样品稀释至 10 重量 % 固体。对于实例 1-10 和比较例 C-1-C-12 中的每一个, 将 0.02g 催化剂(在下表 1 列出;所有催化剂均购自威斯康辛州密尔沃基的奥德里奇化学公司)加入到 5g Sy1-Off™292 溶液(10 重量 %, 于庚烷中)中, 然后混合。使用 4 号棒, 将所得混合物涂覆在 50 微米厚聚对苯二甲酸酯(PET)膜(可以商品名 Hostaphan™3SAB 购自南卡罗莱纳州格里尔三菱聚酯膜公司(Mitsubishi Polyester Film(Greer, SC)), 下文中称为 3SAB PET 膜, 其一侧经化学处理或涂底漆以改善硅酮涂层的粘附力)的涂底漆侧上。在室温(约 23°C)下搁置所得经涂覆 3SAB PET 样品并且监测其固化状态(厚度水平)。如果涂层在 5 分钟内硬化, 则认为所涂覆样品被固化。如果涂层没有硬化并且在室温下保持发粘达至少 24 小时, 则认为所涂覆样品未固化。结果示于下表 1 中。

[0150] 表 1。

[0151]

实例编号	催化剂	固化
1	DBU (1,8-二氮杂二环[5.4.0]十一碳-7-烯) 	是
2	DBN (1,5-二氮杂二环[4.3.0]壬-5-烯) 	是
3	1,2-二甲基-1,4,5,6-四氢嘧啶 	是
4	TBD (1,5,7-三氮杂二环[4.4.0]癸-5-烯) 	是
5	MTBD (7-甲基-1,5,7-三氮杂二环[4.4.0]癸-5-烯) 	是
6	2-叔丁基-1,1,3,3-四甲基胍 	是

实例编号	催化剂	固化
7	磷腈配体 P <sub>1</sub> -t-Bu-三(四亚甲基) 	是
8	磷腈配体 P <sub>4</sub> -t-Bu 溶液 (1M, 丁己烷中) 	是
9	2-叔丁基亚氨基-2-二乙基氨基-1,3-二甲基全氢 -1,3,2-二氮杂磷杂苯 	是
[0152]	2,8,9-三异丙基-2,5,8,9-四氮杂-1-磷杂双环 [3,3,3]十一烷 	是
C-1	1,1,3,3-四甲基胍 	否
C-2	N,N'-二异丙基碳二亚胺 	否
C-3	N,N'-二环己基碳二亚胺 	否

实例编号	催化剂	固化
C-4	咪唑 	否
C-5	N-甲基咪唑 	否
C-6	1,2-二甲基咪唑 	否
C-7	1,4-二氮杂二环[2.2.2]辛烷 	否
[0153] C-8	4,4'-三亚甲基双(1-甲基哌啶) 	否
C-9	2,6-二甲基吡啶 	否
C-10	4-二甲基氨基吡啶 	否
C-11	2,2,6,6-四甲基哌啶 	否
C-12		否

## [0154] 实例 11

[0155] 将 9g Syl-off™292 剥离涂层组合物、0.1g 1,8-二氮杂二环 [5.4.0]-7-十一碳烯 (DBU, 可购自威斯康辛州密尔沃基的奥德里奇化学公司)、16.7g 庚烷和 4.2g 甲基乙基酮 (MEK) 称量到 120mL 玻璃广口瓶中。摇动玻璃广口瓶直到内容物均匀。将均匀的混合物涂

覆在 50 微米厚 3SABPET 膜的涂底漆侧上。

[0156] 将经涂覆膜贴至纸板,然后在环境条件(约 23°C)下保持至少 3 分钟。2 分钟后,所述涂层不油滑但可用手指轻擦擦掉。2 分钟 40 秒后,所述涂层坚固并且不能用手指轻擦擦掉。然后将经涂覆膜放置在 Despatch 烘箱(型号 RFD2-19-2E,可从明尼苏达州明尼阿波利斯的迪斯派奇工业公司(Despatch Industries (Minneapolis, MN))商购获得)中,关闭加热并打开风扇 3 分钟以移除溶剂。

[0157] 实例 12

[0158] 将 29.4g Syl-Off™292 剥离涂层组合物、0.1gDBU、56.4g 庚烷和 14.1gMEK 称量到 120mL 玻璃广口瓶中。摇动玻璃广口瓶直到内容物均匀。将均匀的混合物涂覆在 50 微米厚 3SAB PET 膜的涂底漆侧上。

[0159] 将经涂覆膜贴至纸板,然后在环境条件(约 23°C)下保持至少 3 分钟。1 分钟 30 秒后,涂层干燥并且触摸感觉固化。然后将经涂覆膜放置在 Despatch 烘箱中,关闭加热并打开风扇 3 分钟以移除溶剂。

[0160] 实例 13

[0161] 将 29.4g Syl-Off™292 剥离涂层组合物、0.05g DBU、56.4g 庚烷和 14.1g MEK 称量到 120mL 玻璃广口瓶中。摇动玻璃广口瓶直到内容物均匀。将均匀的混合物涂覆在 50 微米厚 3SAB PET 膜的涂底漆侧上。

[0162] 将经涂覆膜贴至纸板,然后在环境条件(约 23°C)下保持至少 3 分钟。1 分钟 15 秒后,涂层干燥并且触摸感觉固化。然后将经涂覆膜放置在 Despatch 烘箱中,关闭加热并打开风扇 3 分钟以移除溶剂。

[0163] 实例 14

[0164] 将 0.1g 2-叔丁基亚氨基-2-二乙基氨基-1,3-二甲基全氢-1,3,2-二氮杂磷杂苯(BEMP,可购自威斯康辛州密尔沃基的奥德里奇化学公司)、56.4g 庚烷、14.1g MEK 和 29.4g Syl-Off™292 剥离涂层组合物以指出的顺序称量到 120mL 玻璃广口瓶中。摇动玻璃广口瓶直到内容物均匀。将均匀的混合物涂覆在 50 微米厚 3SAB PET 膜的涂底漆侧上。

[0165] 将经涂覆膜贴至纸板,然后在环境条件(约 23°C)下保持至少 3 分钟。1 分钟 30 秒后,涂层干燥并且触摸感觉固化。然后将经涂覆膜放置在 Despatch 烘箱中,关闭加热并打开风扇 3 分钟以移除溶剂。

[0166] 实例 15

[0167] 将 0.05g 2,8,9-三异丙基-2,5,8,9-四氮杂-1-磷杂双环[3.3.3]十一碳烷(TTP,可购自威斯康辛州密尔沃基的奥德里奇化学公司)、56.45g 庚烷、14.1gMEK 和 29.4g Syl-Off™292 剥离涂层组合物称量到 240mL 玻璃广口瓶中。摇动玻璃广口瓶直到内容物均匀。将均匀的混合物涂覆在 50 微米厚 3SAB PET 膜的涂底漆侧上并使其保留在罩中以风干(在约 23°C下)。在几分钟内经涂覆膜触摸干燥并固定良好。

[0168] 实例 16

[0169] 将 0.34g 100% 活性固体氟官能化硅酮交联剂(据说包括大于 60 重量% 三甲基硅氧基封端的甲基(全氟丁基乙基),甲基氢硅氧烷;可以商品名 Syl-Off™Q2-7560 购自密西根州米德兰的道康宁公司)和 0.8g 羟基封端的聚二甲基硅氧烷(硅烷醇封端的 PDMS,分子量(MW)为 400-700,可以商品名 GELEST DMS-S12 购自宾夕法尼亚州莫利斯维尔的 Gelest

公司(Gelest, Inc. (Morrisville, PA))以及 8.86g 庚烷混合以制备 10 重量%固体的溶液。将 0.04g DBU 催化剂加入到溶液中。混合后,将所得新鲜溶液涂覆在 50 微米厚 3SAB PET 膜的涂底漆侧上。使涂层在室温下干燥并固化(约 23°C ;约 6 分钟后固化)。

[0170] 实例 17

[0171] 将实例 11 的涂料溶液(含有 3.3 重量%DBU)用于电解槽寿命研究。对于此研究,使用粘度计(型号 DV-II+, 由马萨诸塞州米德尔伯勒的布鲁克菲尔德工程实验室公司(Brookfield Engineering Laboratories, Inc. (Middleboro, MA))制造)定期测量涂料溶液的粘度以确定溶液是否凝固和 / 或何时凝固。溶液制备 15 小时后溶液受到不利影响。

[0172] 实例 18

[0173] 使实例 11、12 和 13 的涂料溶液在室温(约 23°C)下熟化,并且定期(在熟化的第 0、1、2、4 和 6 小时)将每种溶液涂覆在 50 微米厚 3SAB PET 膜的涂底漆侧上。对每种涂层(每种涂料溶液和每个熟化时间)确定固化时间,所述固化时间定义为涂层不可用手指擦掉所需的实耗时间。所得固化时间示于下表 2 中。

[0174] 表 2

熟化时间 (小时)	固化时间 (分钟)		
	实例 11	实例 12	实例 13
0	1.5	1.5	1.75
1	1.5	3	3.67
2	3.25	2	4
4	7	3	4.33
6	6	3.75	5

[0176] 实例 19-20

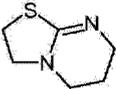
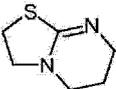
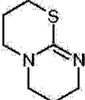
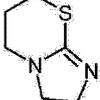
[0177] 将 0.09g 二环异硫脲催化剂(2, 3, 6, 7- 四氢 -5H- 噻唑并 [3, 2-a] 嘧啶, 基本如上所述进行制备)加入到反应性羟基甲硅烷基官能化硅氧烷聚合物(据说包含羟基封端的聚二甲硅氧烷)和氢甲硅烷基官能化聚硅氧烷交联剂(据说包含聚(甲基)(氢)硅氧烷)的共混物在二甲苯中的 3g 30 重量%固体分散体(以商品名 Syl-off™292 购自密西根州米德兰的道康宁公司的特级剥离涂层组合物)中。对于实例 19, 通过加入 6.81g 甲苯然后充分混合来将所得混合物稀释至 10 重量%固体。对于实例 20, 通过加入 6.4g 甲苯然后充分混合来将所得混合物稀释至 5 重量%固体。使用 4 号棒, 将所得稀释混合物的每种立即涂覆在 50 微米厚聚对苯二甲酸酯 (PET) 膜(可以商品名 Hostaphan™3SAB 购自南卡罗莱纳州格里尔三菱聚酯膜公司, 下文中称为 3SAB PET 膜, 其一侧经化学处理或涂底漆以改善硅酮涂层的粘附力)的涂底漆侧上。在室温(约 23°C)下搁置所得经涂覆 3SAB PET 膜并且监测其固化状态(厚度水平)。如果涂层在 5 分钟内硬化, 则认为所述膜被固化。结果示于下表 3 中。

[0178] 实例 21-22

[0179] 按与以上实例 19-20 基本上相同的方式进行实例 21-22, 除了使用不同的二

环异硫脲催化剂。对于实例 21, 二环异硫脲催化剂为 3, 4, 7, 8-四氢-2H, 6H-噻啉并[2, 1-b]-[1, 3]-噻嗪, 对于实例 22, 所述二环异硫脲催化剂为 2, 3, 6, 7-四氢咪唑并[2, 1-b]噻嗪(两种催化剂均基本上如上述制备)。如果涂层在 5 分钟内硬化, 则认为所得涂覆膜被固化。结果示于下表 3 中。

[0180] 表 3.

实例编号	催化剂	固化
19	2,3,6,7-四氢-5H-噻唑并[3,2-a]噻啉 	是
20	2,3,6,7-四氢-5H-噻唑并[3,2-a]噻啉 	是
21	3,4,7,8-四氢-2H,6H-噻啉并[2,1-b]-[1,3]-噻嗪 	是
22	2,3,6,7-四氢咪唑并[2,1-b]噻嗪 	是

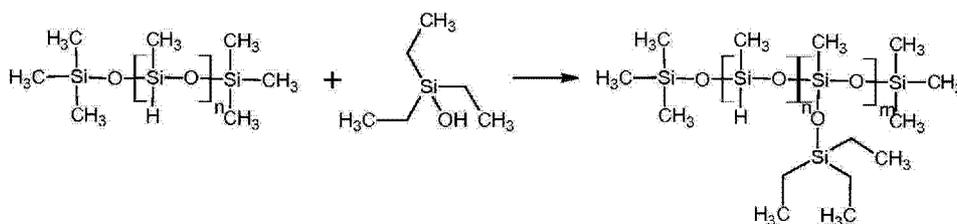
[0181] 实例 23

[0182] 通过混合 600 微升 Sy1-Off™7048、260 微升 TES、6 微升 DBU 和 134 微升氘代甲苯来制备含有三乙基硅烷醇 (TES)、氢甲硅烷基官能化聚硅氧烷交联剂(可以商品名 Sy1-Off™7048 购自密西根州米德兰的道康宁公司, 据说包含聚(甲基)(氢)硅氧烷)和 DBU 的反应混合物。TES 与 Sy1-Off™7048 的摩尔比率为约 20:80, 提供相对于 Si-OH 过量的 Si-H。DBU 以相当于约 1 重量%的 Sy1-Off™7048 (相当于混合物中总固体的约 0.7 重量%)的量存在。然后在配备有宽频带冷冻探针(可购自马萨诸塞州比尔里卡的布鲁克公司 (Bruker Corporation (Billerica, MA))) 的 BRUKER™AVANCE™500MHz 核磁共振 (NMR) 光谱仪上获得反应混合物的 NMR 光谱。

[0183] 反应混合物在混合时充分起泡, 并且 NMR 光谱的分析表明 TES 在 5-10 分钟内充分反应。反应 10 分钟后获得的混合物的  $2D^1H-^{29}Si$ NMR 光谱显示在 -65ppm 存在 T 基团, 自 17ppm 至 12ppm 的三乙基甲硅烷基  $^{29}Si$  转化(形成 M 基团), 以及 Si-H 整体相对于 Si-CH<sub>3</sub> 的减少, 与以下示出的反应一致。

[0184] 反应混合物在混合时充分起泡, 并且 NMR 光谱的分析表明 TES 在 5-10 分钟内充分反应。反应 10 分钟后获得的混合物的  $2D^1H-^{29}Si$ NMR 光谱显示在 -65ppm 存在 T 基团, 自 17ppm 至 12ppm 的三乙基甲硅烷基  $^{29}Si$  转化(形成 M 基团), 以及 Si-H 整体相对于 Si-CH<sub>3</sub> 的减少, 与以下示出的反应一致。

[0185]



[0186] 认为 NMR 数据显示 DBU 已催化有机硅烷醇 (TES) 与  $\text{D}^{\text{H}}$  聚合物诸如 Sy1-Off<sup>TM</sup>7048 中 Si-H 官能团的反应, 以形成 T 基团结构。

[0187] 将本文所引用的专利、专利文献、专利公开中包含的参考描述以引用方式全文并入本文, 就如同将它们每个单独引入本文一样。在不脱离本发明的范围和精神下, 对本发明的多种不可预见的修改和更改将对本领域技术人员来说是显而易见的。应当理解, 本发明无意于不当地限制于本文所示出的示例性实施例和实例, 并且上述实施例和实例仅以举例的方式提出, 而且本发明的范围仅受下面本文所示出的权利要求书的限制。