



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 89101584.1

[51] Int.Cl⁴
C08L 83/14

[43] 公开日 1989 年 10 月 4 日

[22] 申请日 89.3.18

[30] 优先权

[32] 88.3.21 [33] US [31] 171,498

[71] 申请人 通用电气公司

地址 美国纽约州

[72] 发明人 理查德·保罗·埃克堡

[74] 专利代理机构 中国专利代理有限公司

代理人 刘元金

C08L 83/04 C08K 5/49

说明书页数: 10 附图页数:

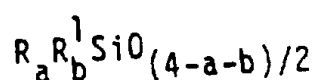
[54] 发明名称 可用紫外光固化的环氧聚硅氧烷

[57] 摘要

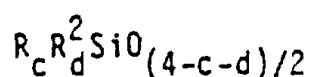
用羧酸酯化法使环氧有机多分子硅醚中一部分数目可控制的环氧基改性,从而使该环氧有机多分子硅醚能与锡盐光催化剂相混溶。

1.一种可用紫外光固化的组合物，含有：

(A) 环氧有机多分子硅醚，此硅醚含有足够数量的下式所示的单元，以便使所述的组合物交联和固化：



式中：R可为氢，C₁₋₈烷基，或芳基；R¹是含2-20个碳原子的一价环氧有机基；a为0,1或2；b为1,2或3；a+b等于1,2或3；此硅醚还含有足够数量的下式所示的改性单元，以便提高其溶解组分(B)的能力：



式中：R的定义同上，R²是R¹与HOOC-R³的环氧酯化反应产物，R³是氢或为取代或未取代的C₁₋₂₀的烃基，c是0,1或2，d是1,2或3，c+d等于1,2或3，和

(B) 催化量的镨盐光催化剂。

2.按照权利要求1所述的组合物，其中所述的环氧有机多分子硅醚基本上是线型的。

3.按照权利要求1所述的组合物，其中b和d都是1。

4.按照权利要求1所述的组合物，其中有约1-20%的聚硅氧烷单元是环氧聚硅氧烷单元，而且有约1-20%的聚硅氧烷单元是改性了的环氧聚硅氧烷单元。

5.按照权利要求1所述的组合物，其中所述的环氧有机多分子硅醚在25℃时的粘度为10-500,000厘泊。

6.按照权利要求1所述的组合物，其中HOOR-R³可为芳族羧酸、烯酸或烷酸。

7.按照权利要求1 所述的组合物，其中 HOOC-R^3 是苯甲酸。

8.按照权利要求1 所述的组合物，其中所述的镨盐光催化剂可为卤镨盐，硫镨盐或磷镨盐。

9.按照权利要求1 所述的组合物，其中含有占组合物总重量约0.1-15% 的镨盐光催化剂。

10. 按照权利要求1 所述的组合物，其中还含有有效量染料增感剂。

11. 按照权利要求10所述的组合物，其中所含的染料增感剂占组合物总重量的约0.01-1.5% 。

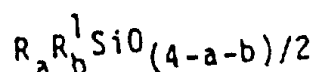
12. 按照权利要求10所述的组合物，其中所述的染料增感剂是噻吨酮或氨基噻吨。

13. 按照权利要求1 所述的组合物，其中还含有有效量的环氧有机化合物以便进一步交联。

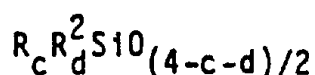
14. 按照权利要求13所述的组合物，其中所含的环氧有机化合物约占环氧有机多分子硅醚重量的1-50% 。

15. 一种可用紫外光固化的组合物，主要由下列组分组成：

(A) 环氧有机多分子硅醚，此硅醚含有足够数量的下式所示的单元，以便使所述的组合物交联和固化：



式中：R可为氢， C_1 — C_8 烷基，或芳基； R^1 是含2-20个碳原子的一价环氧有机基；a为0,1 或2；b 为1,2 或3；a+b 等于1,2 或3；此硅醚还含有足够数量的下式所示的改性单元，以便提高其溶解组分(B) 的能力：



式中：R的定义同上， R^2 是 R^1 与 HOOC-R^3 的环氧酯化反应产物， R^3 是氢或为取代或未取代的 C_{1-20} 的烃基，c是0,1 或2，d 是1,2 或3，c+d 等于1,2

或3，

(B) 催化量的镧盐光催化剂，

(C) 有效量的染料增感剂；

(D) 有效量的环氧有机化合物以便使组合物进一步交联。

可用紫外光固化的环氧聚硅氧烷

本发明涉及可用紫外光固化的环氧聚硅氧烷，这种聚硅氧烷的改进在于增加了对其用途所需的某些化合物的溶解能力。更具体来说，本发明是关于这样的一种可用紫外光固化的环氧聚硅氧烷，其中数目可控的环氧基得到改进，从而增加了对镨盐光引发剂的溶解性。

可用紫外光固化的各种环氧聚硅氧烷因其可用光催化剂固化而著称。这些聚硅氧烷可用作粘合剂的剥离涂层、光纤涂层以及电子器件的保形涂层等。

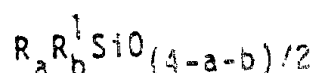
Eckberg 的美国专利4,576,999 公开了用作紫外光固化的粘合剂剥离涂层的、含环基和/或丙烯酸类基团的聚硅氧烷催化剂可以是一种光引发的镨盐和/或一种自由基光引发催化剂。Eckberg 等人的美国专利4,279,717 和4,421,904 公开了含环氧基的液态二聚有机硅氧烷与碘的镨盐混合而形成的可用紫外光固化的粘合剂剥离涂料组合物。美国专利4,547,431 公开了含环氧基的二聚有机硅氧烷与镨盐催化剂和多官能环氧基的单体混合也形成了一种粘合剂剥离涂料。多官能环氧基单体可以是有机化合物或硅氧烷。加入这些单体的目的是控制剥离度。

环氧聚硅氧烷与镨盐光催化剂配合显示出一种快速的非惰性的紫外光固化反应。然而，尽管这种配合有很多优点，它仍然有很大的缺点。这些缺点中，最重要的是环氧聚硅氧烷对一些染料增感剂和镨盐光催化剂的溶解能力极为有限，这就降低了这些材料的效果。由于镨盐对环氧材料来说是一种很好的光催化剂，因此它在待固化的环氧组合物中的溶解性就显得非常重要。

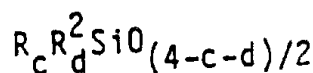
本发明的一个目的是提高环氧聚硅氧烷与镨盐催化剂的可混溶性。

本发明的另一个目的是通过直接改进环氧官能基来提高与镨盐光催化剂配合的环氧聚硅氧烷的性能和扩大其用途。

本发明主要是提供一种含有催化量的镨盐光催化剂和环氧有机多分子硅醚的可用紫外光固化的组合物。其中的硅醚经过改性，与镨盐有足够的混溶性，且含有足够数量的下式所示的结构单元，以便能使组合物交联和固化：



式中：R可为氢、C₁₋₈ 烷基或芳基，R¹ 可为2 至20个碳原子的单价环氧有机基，a可为0、1 或2，b 可为1、2 或3，a+b 可为1,2 或3，此硅醚中还含有足够数量的下式所示的结构单元，以便提高其溶解镨盐的能力：



式中：R如上所述，R² 是R¹与HOOC-R³ 的环氧酯化反应物，R³ 是取代或未取代的C₁₋₂₀的烃基，c可为0、1 或2，d 可为1、2 或3，c+d 可为1、2 或3。

可混溶的环氧有机多分子硅醚很容易直接从基料环氧有机多分子硅醚制得。制备环氧有机多分子硅醚的一个方法是在铂催化剂的存在下使有机多分子硅醚的氢化物与不饱和的环氧化合物反应。这种硅醚氢化物可以以H₂SiO_{3/2} 单元、HSiO_{3/2}单元、(CH₃)₂HSiO_{1/2}单元和/ 或更好的是以(CH₃)HSiO_{2/2}单元存在于有机多分子硅醚中。由于氢化物能与环氧化合物的不饱和部分反应并从而被取代，因此氢化物的数目就决定了所存在的环氧基的最大数目。

适用的不饱和环氧化合物包括含有诸如烯丙基缩水甘油醚、丙烯酸缩水甘油酯、乙烯基一氧化降冰片烯、一氧化二环戊二烯和4-乙烯基-

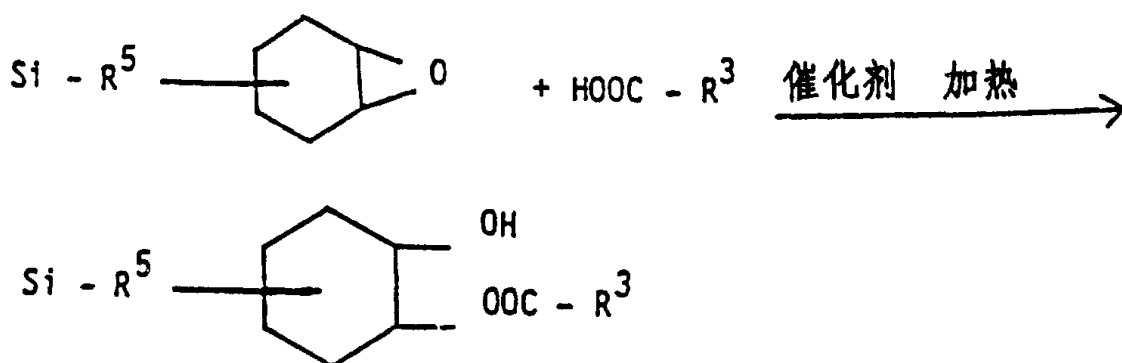
氧化环己烯等乙烯基或烯丙基环氧化合物。其中以氧化环己烯类化合物较为理想。美国专利4,576,999 和4,279,717 叙述了基料环氧有机多分子硅醚及其生产方法，这两篇专利可作为本申请的参考文献。

氢化有机多分子硅醚的分子结构决定了含环氧基的有机多分子硅醚基料的结构，而后者又决定了可混溶的环氧有机多分子硅醚的结构。对有机多分子硅醚来说，合适的分子结构有树脂状结构、支化结构及线型结构。在树脂状结构中， $\text{SiO}_{4/2}$ 和/或 $\text{R}^4\text{SiO}_{3/2}$ 与 $\text{R}^4\text{SiO}_{1/2}$ (也可还有 $\text{R}^4\text{SiO}_{2/4}$)相结合。在支化结构中， $\text{R}_2^4\text{SiO}_{2/2}$ 单元大大多于 $\text{R}^4\text{SiO}_{3/2}$ 单元。在线型结构中，几乎所有单元都是 $\text{R}_2^4\text{SiO}_{2/2}$ 。 R^4 代表取代或未取代的有机基。对于有机多分子硅醚来说取线型结构较好。线型有机多分子硅醚在低粘度下很容易用于各种目的，同时还可以进一步聚合成高粘度或硬化态物质。

基料环氧有机多分子硅醚中带环氧基的单元数必须占硅氧烷单元总数的大约2%至40%，占约3%至25% 较好。为使基料环氧有机多分子硅醚更容易与催化剂或其它原料混溶，必须有一定数量的环氧基与 HOOC-R 进行环氧酯化或改性反应，以便得到改性。式中 R 是取代或未取代的C的烃基。一般来说，必须有约5%至约60% 的环氧基进行这种改性反应，从而得到改性，约10% 至约35% 更好。

经改性的环氧有机多分子硅醚必须有约1-20% 的环氧硅氧烷单元和约1-20% 的经改性的环氧硅氧烷单元。

脂环族环氧有机多分子硅醚较理想的改性反应图示如下：



式中 R^5 为二价有机基。

缩水甘油环氧化合物及其它环氧化合物的改性反应也是这样。

适用的 $HOO-R^3$ 化合物包括芳香族羧酸，如苯甲酸；链烯酸，如丙烯酸或甲基丙烯酸；以及烷酸，如乙酸，丙酸，丁酸和癸酸。可以认为如果 R^3 是芳族性的，则有机多分子硅醚与具有芳族特征的化合物之间的混溶性就会有较大程度的增加。同样，如果 R^3 是烷基或烯基，则硅醚与具有烷、烯特征的化合物之间的混溶性就会增加。依此类推， R^3 可换成胺、酰胺、羟基、酰亚胺等以改善硅醚与这类特定物质的混溶性。 R^3 可以按照需要加以选择，以改善硅醚与一系列化合物的混溶性。很明显，对 R^3 的选择必须不妨碍聚合物的合成或固化。

适用于 $HOOC-R^3$ 与基料环氧有机多分子硅醚之间的改性反应的催化剂包括四烷基脲和四烷基胍。特别有效的是1,1',3,3'-四甲基脲和1,1',3,3'-四甲基胍。对催化剂用量的要求不严格，可以少到占全部反应物重量的0.01%至5.0%或更多一点。较佳的用量范围是0.1%至2.0%。一个经验不甚丰富的技工就能容易地决定某一具体条件下实现环氧基/羧酸酯化反应的最有效的催化剂用量。

在基料环氧有机多分子硅醚中加入所需的化学计量的 $HOOC-R^3$ 及催化剂并且加热就可容易地完成改性反应。进行改性反应的温度为75℃至约150℃，时间为0.5小时至约24小时。

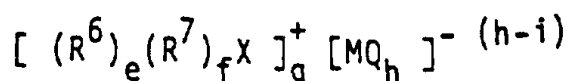
上面已详细叙述了制备可混溶的环氧有机多分子硅醚的一种方法。另一种方法是先将不饱和的环氧化合物改性，然后将该不饱和化合物加入到氢化有机多分子硅醚中。熟使本技术的人员还可采用其它方法来制备可混溶的环氧有机多分子硅醚。

可混溶的环氧有机多分子硅醚可以和各种必需的物料及有选择性的物料掺合或配料，以制备固化组合物。填料、颜料、交联剂或促进剂、催化剂、紫外光吸收剂等都可加入到含有环氧有机多分子硅醚的组合物

中。镨盐光催化剂及一些染料增感剂有助于光催化，因此对上述这种组合物特别重要。

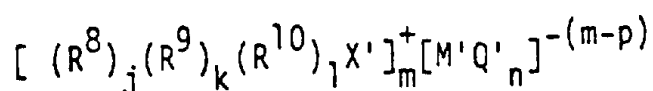
镨盐光催化剂，特别是与环氧材料一起使用，这是众所周知的。一般说来，镨盐光催化剂可分为三类，即卤镨光催化剂、硫镨光催化剂和磷镨光催化剂。

卤镨盐可用下面通式表示：



式中 R^6 是一价芳族有机基， R^7 是二价芳族有机基， X 是卤素，如 I, Br, Cl 等， M 是金属或准金属， Q 是卤基，如 Cl, F, Br, I 等， e 是0至2的整数。 f 为0或1的整数， $f=2$ ，或等于 X 的价数， $g=h-i$ ， i 是 M 的价数，可为2至7， h 大于 i ，可以大到8。优选的卤镨盐是碘镨盐，例如：3-甲氧基苯基-苯基- $I^+BF_4^-$ ，2-硝基苯基-苯基- $I^+BF_4^-$ ，等。卤镨盐是众所周知的，美国专利4,026,705和3,981,897有更详细的讨论，这两篇专利可作为本申请的参考文献。

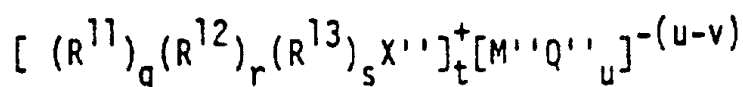
同样，硫镨盐可用下面通式表示：



式中： R^8 是一价芳族有机基， R^9 是选自烷基，环烷基，或取代烷基的一价脂族有机基， R^{10} 是形成杂环或稠环结构的多价有机基，可选自脂族或芳族各种基团； X' 是选自硫、硒或碲的VIa族元素； M' 是金属或准金属； Q' 是卤基， j 是0,1,2或3之中的整数， k 是0,1或2之中的整数， l 是0或1， $j+k+l=3$ ，或等于 X' 的价数， $m=n-p$ ， p 是 M' 的价数，可为2至7的整数， n 大于 p ，是最大为8的整数。与这里所给出名称一致， X' 最好是硫。适用的硫镨盐包括：三苯基- $S^+SbF_6^-$ ，4-苯硫酚基苯基-二苯基- $S^+SbF_6^-$ ，三环二亚苯基苯基- $S^+BF_4^-$ ，苯甲酰基甲基-环-丁烯 $S^+PF_6^-$ 。其它硫镨盐已

公开在美国专利4,161,478 中,可作为参考。

磷鎓盐可用下式表示:



式是 R^{11} 是一价芳族有机基,可选自各种碳环或杂环基团; R^{12} 是一价脂族有机基,可选自烷基,环烷基,或它们的取代衍生物; R^{13} 是与 X'' 形成芳族杂环或稠环结构的多价有机基; X'' 是选自N,P,As,Sb或Bi的Va族元素; M'' 是金属或准金属; Q'' 是卤基; q 是等于0至4之中的整数, r 是0至2之中的整数, s 是等于0至2之中的整数, $q+r+s=4$,或等于 X'' 的价数; $t=u-v$; v 是 M'' 的价数,可为2至7之中的整数; u 大于 v ,是最多为8的整数。从磷鎓盐这一名称来理解, X'' 最好是磷。下面的例子可以代表磷鎓盐:四苯基- $P^+BF_4^-$,三苯基-苯甲酰基甲基- $P^+AsF_6^-$,二甲基-苯基-苯甲酰基甲基- $N^+BF_6^-$ 。美国专利4,069,055详细叙述了磷鎓盐,可作为本申请的参考文献。

用来增加光催化剂效果的染料增感剂一般的作用是吸收那些对催化剂作用很小或根本没有作用的光再以某种形式释放所吸收的光从而对光催化剂起作用。因此,采用染料增感剂就能更好地利用光源的能量。可以和上述鎓盐一起使用的染料是一些阳离子染料,如Kirk-Othmer的百科全书(纽约John Wiley & Sons 1965年第二版)第20卷194-197页所述的阳离子染料。可以采用的阳离子染料例如有:

吡啶橙,C.I.46005;

吡啶黄,C.I.46035;

碱性染革黄棕R,C.I.46045;

苯并黄素,C.I.46065;

Setoflavin T,C.I.49005。

除了上述染料之外,碱性染料也可以使用。上述Kirk-Othmer的百

科全书第7 卷第532-534 页列举了一些碱性染料，包括：血卟啉，4,4'-双二甲氨基二苯甲酮，和4,4'-双二乙氨基二苯甲酮。适用的还有咕吨酮，如噻吨酮，2-异丙基噻吨酮及氨基咕吨。美国专利4,026,705 详述了采用染料增感剂的特殊例子，该专利也可作为本申请的参考文献。

在本发明的含有可混溶的环氧有机多分子硅醚和铟盐光催化剂的组合物中，通常用环氧有机化合物来改善固化性能和粘合性能。这些环氧有机化合物包括：氧化 α - 苈烯，4- 乙烯基- 氧化环己烯，烯丙基缩水甘油醚，7- 环氧-1- 辛烯，二氧化乙烯环己烯，二(2,3- 环氧环戊基) 醚，3,4- 环氧环己烷羧酸3,4-环氧环己基- 甲基酯，羟甲基苯基缩水甘油醚，丁二醇二缩水甘油醚等。这些环氧化合物的混合物也是适用的。这些化合物也可用作反应稀释剂。

按照本领域记载的技术，通过简单的混合操作，可以很方便地将可混溶的环氧有机多分子硅醚与铟盐光催化剂及其它成份掺和成可固化的组合物。铟盐光催化剂的用量通常要求占可固化组合物总重量的约0.1% 至约15% 。染料增感剂的用量可为任何有效量，但一般是占固化组合物总重量的约0.01% 至约1.5%。所用的环氧有机化合物的用量一般占环氧有机多分子硅醚用量的1%至约50%(重量)，优选用量为2%至20% 。

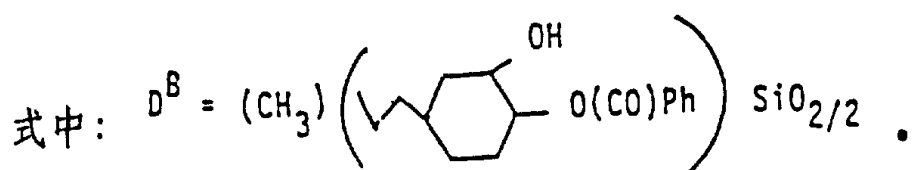
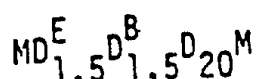
可固化的硅氧烷涂料可含有100 重量份的可混溶的线型环氧有机多分子硅醚(25℃时粘度为10-500,000厘泊)，可有选择地含有1-100 重量份的增强或补充填料，还可有选择地含有1-50重量份的环氧有机化合物，还含有占组合物总重量0.1-1.5%的铟盐光催化剂和占组合物总重量0.01-1.5% 的染料增感剂。

如此，环氧有机多分子硅醚就可制成可混溶的，即能与铟盐光催化剂混溶。下面的实例只是说明本发明，而不是对本发明的限定。

实例1

称取700 克粘度为62.5厘泊，结构大致为 $MD_3^E D_{20}M$ 〔式中

M-(CH₃)₃SiO_{1/2}, D^E-(4-乙基氧化环己烯)(CH₃)SiO_{2/2}, D^B-(CH₃)₂SiO_{3/2} 的基料环氧有机多分子硅醚, 并将其加入到装有700 克甲苯的容积为3 升的烧瓶中。在这部分基料环氧有机多分子硅醚中约有1 克分子的环氧乙烷。随后加入60克(0.5克分子) 苯甲酸, 使苯甲酸的起始重量浓度为4.1%。将此反应混合物在 117℃回流19小时, 此时由滴定测得苯甲酸的重量浓度为0.3%。汽提出溶剂、未反应的苯甲酸(采用升华法)及低聚物(150℃, 200mmHg), 可得到740 克粘度为580 厘泊的流体产品, 折光指数N₂₅^D-1.4377, 初始流体N₂₅^D-1.4245。产品粘度的增加, 折光指数的改变, 以及红外光谱中观察到的强羰基谱带均与最终产品中含有如下的大致结构相一致, 该结构为:

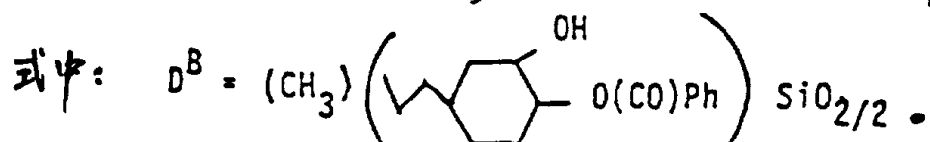


实例2

称取350 克例1 所述的基料环氧有机多分子硅醚并将其加入到装有100 克甲苯和12.2克(0.1克分子) 苯甲酸的容积为3 升的烧瓶中, 然后在 125℃回流16小时。经滴定揭示残余苯甲酸含量小于100ppm。按例1 所述方法进行汽提, 得360 克流体产品, 粘度为250 厘泊, 折光指数为N₂₅^D-1.4310。结构大致为MD_{2.4}^E D_{0.6}^B D₂₀^M。

实例3

将200 克例1 所述的基料环氧有机多分子硅醚和10克醋酸(0.167摩尔) 加入到容量为1 升的烧瓶中。该混合物在 120℃回流8 小时后按滴定法测得醋酸浓度降至小于0.2%。经汽提后得到205 克流体产品, 粘度为970 厘泊, 折光指数为N₂₅^D-1.4270。结构大致是MD_{1.5}^E D_{1.5}^A D₂₀^M,



实例4

按实例2 进行, 但只用6 克苯甲酸, 所得流体产品粘度为170 厘泊, 折光指数为 $N_{25}^D -1.4280$, 结构式大致是 $MD_{2.7}^E D_{0.3}^B D_{20}^M$.

实例5-8

将实例1-4 中所制得的每种改性氧化环氧有机多分子硅醚与某些环氧化合物或多元醇单体混合以测定其可混性。其方法是将9 重量份的改性聚合物与1 重量份的单体掺和。用结构为 $M^E D_{84}^E D_6^E M^E$ 的未改性聚合物作为对照试样C。表1 中环氧单体DY23是3-甲基- 苯基缩水甘油醚, EPON825 是BPA 二缩水甘油醚。HD是2-乙基-1,3- 己二醇。符号 I 表示不混溶,M表示混溶。

表 1

实例号	聚合物	DY23	EPON828	HD
C	$M^E D_6^E D_{84}^E M^E$	I	I	I
5	$MD_{2.7}^E D_{0.3}^B D_{20}^M$	I	I	M
6	$MD_{1.5}^E D_{1.5}^A D_{20}^M$	I	I	M
7	$MD_{2.4}^E D_{0.6}^B D_{20}^M$	M	I	M
8	$M_{1.5}^E D_{1.5}^B D_{20}^M$	M	部分混溶	M

实例9-12

用 $(C_{12}H_{25}C_6H_4)_2 I^+ SbF_6^-$ 与2-乙基-1,3- 己二醇组成的碘鎓光催化剂溶液(Sb 占溶剂的6%) 试验上述各种改性环氧聚硅氧烷及对照试样C 的可混溶性。聚合物与光催化剂溶液的混合比为9:1(重量),混溶性的观

察结果列于表2。

表 2

实例号	聚合物	催化剂溶液
C'	$M^E D_6^E D_{84}^E M^E$	I, 不透明
9	$M D_{2.7}^E D_{0.3}^B D_{20}^M$	部分混溶, 混浊
10	$M D_{1.5}^E D_{1.5}^A D_{20}^M$	M
11	$M D_{2.4}^E D_{0.6}^B D_{20}^M$	M
12	$M^E D_{1.5}^B D_{1.5}^D D_{20}^M$	M