



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101959939 B

(45) 授权公告日 2013. 02. 06

(21) 申请号 200980107625. 5

C09J 183/14 (2006. 01)

(22) 申请日 2009. 02. 23

(56) 对比文件

(30) 优先权数据

61/033, 444 2008. 03. 04 US

US 5112779 A, 1992. 05. 12, 说明书实施例 1-11.

(85) PCT申请进入国家阶段日

2010. 09. 03

WO 2008/018981 A2, 2008. 02. 14, 说明书第 10-12 段.

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2009/034828 2009. 02. 23

US 4841006 A, 1989. 06. 20, 说明书第 2 列第 27 行 - 第 5 列第 40 行.

(87) PCT申请的公布数据

W02009/111193 EN 2009. 09. 11

审查员 马骅

(73) 专利权人 陶氏康宁公司

地址 美国密执安

(72) 发明人 朱弼忠

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

代理人 张钦

(51) Int. Cl.

C08G 77/56 (2006. 01)

C08L 83/14 (2006. 01)

C09D 183/14 (2006. 01)

权利要求书 2 页 说明书 20 页 附图 1 页

(54) 发明名称

硼硅氧烷组合物, 硼硅氧烷粘合剂, 涂布和层压的基底

(57) 摘要

一种硼硅氧烷组合物, 它包含每一分子平均具有至少两个链烯基的硼硅氧烷, 每一分子平均具有至少两个与硅键合的氢原子的有机基硅化合物, 和氢化硅烷化催化剂; 一种硼硅氧烷粘合剂, 它包括至少一种硼硅氧烷的固化产物; 和涂布的基底与层压基底, 其中它们各自包括硼硅氧烷粘合剂。

1. 一种硼硅氧烷组合物,它包含:

(A) 选自下述中的硼硅氧烷:(i) 至少一种具有下式的聚硼硅氧烷: $(R^1_2BO_{1/2})_1[(BO_{(3-v)/2})(OH)_v]_m[(R^1BO_{(2-w)/2})(OH)_w]_n(R^1_3SiO_{1/2})_p[(R^1_2SiO_{(2-x)/2})(OH)_x]_q[(R^1SiO_{(3-y)/2})(OH)_y]_r[(SiO_{(4-z)/2})(OH)_z]_s$ (I), (ii) 至少一种具有下式的硼硅氧烷化合物: $R^1_aB(OSiR^1_3)_{3-a}$ (II), 和 (iii) 含 (A) (i) 和 (A) (ii) 的混合物, 其中每一 R^1 独立地为 C_1-C_{10} 烃基或 C_1-C_{10} 卤素取代的烃基, l 为 0-0.2, m 为 0-0.5, n 为 0-0.6, p 为 0-0.7, q 为 0-0.9, r 为 0-0.999, s 为 0-0.5, v 为 0-0.05, w 为 0-0.05, x 为 0-0.45, y 为 0-0.63, z 为 0-0.25, $m+n$ 为 0.001-0.58, $q+r+s$ 为 0.42-0.999, $(p+2q+3r+4s)/(3m+2n)$ 为 1.01-1000, $l+m+n+p+q+r+s \approx 1$, 和 a 为 0、1 或 2, 条件是硼硅氧烷每一分子平均具有至少两个链烯基;

(B) 每一分子平均具有至少两个与硅键合的氢原子的有机基硅化合物, 其用量足以固化所述硼硅氧烷; 和

(C) 氢化硅烷化催化剂。

2. 权利要求 1 的硼硅氧烷组合物, 其中组分 (A) 是 (A) (i)。

3. 权利要求 1 的硼硅氧烷组合物, 其中组分 (A) 是 (A) (ii)。

4. 一种硼硅氧烷粘合剂, 它包括硼硅氧烷的固化产物, 其中所述硼硅氧烷选自: 至少一种具有下式的聚硼硅氧烷: $(R^1_2BO_{1/2})_1[(BO_{(3-v)/2})(OH)_v]_m[(R^1BO_{(2-w)/2})(OH)_w]_n(R^1_3SiO_{1/2})_p[(R^1_2SiO_{(2-x)/2})(OH)_x]_q[(R^1SiO_{(3-y)/2})(OH)_y]_r[(SiO_{(4-z)/2})(OH)_z]_s$ (I), 至少一种具有下式的硼硅氧烷化合物: $R^1_aB(OSiR^1_3)_{3-a}$ (II), 条件是所述硼硅氧烷化合物每一分子平均具有至少两个链烯基, 和含至少一种具有式 (I) 的聚硼硅氧烷和至少一种具有式 (II) 的硼硅氧烷化合物的混合物, 条件是在该混合物内聚硼硅氧烷和硼硅氧烷化合物各自每一分子平均具有至少两个链烯基, 其中每一 R^1 独立地为 C_1-C_{10} 烃基或 C_1-C_{10} 卤素取代的烃基, l 为 0-0.2, m 为 0-0.5, n 为 0-0.6, p 为 0-0.7, q 为 0-0.9, r 为 0-0.999, s 为 0-0.5, v 为 0-0.05, w 为 0-0.05, x 为 0-0.45, y 为 0-0.63, z 为 0-0.25, $m+n$ 为 0.001-0.58, $q+r+s$ 为 0.42-0.999, $(p+2q+3r+4s)/(3m+2n)$ 为 1.01-1000, $l+m+n+p+q+r+s \approx 1$, 和 a 为 0、1 或 2。

5. 权利要求 4 的硼硅氧烷粘合剂, 其中所述硼硅氧烷是至少一种具有式 (I) 的聚硼硅氧烷。

6. 权利要求 4 的硼硅氧烷粘合剂, 其中所述硼硅氧烷是至少一种具有式 (II) 的硼硅氧烷化合物, 条件是所述硼硅氧烷化合物每一分子平均具有至少两个链烯基。

7. 一种涂布的基底, 它包括:

基底; 和

在该基底表面的至少一部分上的硼硅氧烷粘合剂涂层, 其中该粘合剂涂层包括硼硅氧烷的固化产物, 其中所述硼硅氧烷选自: 至少一种具有下式的聚硼硅氧烷: $(R^1_2BO_{1/2})_1[(BO_{(3-v)/2})(OH)_v]_m[(R^1BO_{(2-w)/2})(OH)_w]_n(R^1_3SiO_{1/2})_p[(R^1_2SiO_{(2-x)/2})(OH)_x]_q[(R^1SiO_{(3-y)/2})(OH)_y]_r[(SiO_{(4-z)/2})(OH)_z]_s$ (I), 至少一种具有下式的硼硅氧烷化合物: $R^1_aB(OSiR^1_3)_{3-a}$ (II), 条件是所述硼硅氧烷化合物每一分子平均具有至少两个链烯基, 和含至少一种具有式 (I) 的聚硼硅氧烷和至少一种具有式 (II) 的硼硅氧烷化合物的混合物, 条件是在该混合物内聚硼硅氧烷和硼硅氧烷化合物各自每一分子平均具有至少两个链烯基, 其中每一 R^1 独立地为 C_1-C_{10} 烃基或 C_1-C_{10} 卤素取代的烃基, l 为 0-0.2, m 为 0-0.5, n 为 0-0.6, p 为 0-0.7, q 为 0-0.9, r 为 0-0.999, s 为 0-0.5, v 为 0-0.05, w 为 0-0.05, x 为 0-0.45, y 为 0-0.63, z 为

0-0.25, $m+n$ 为 0.001-0.58, $q+r+s$ 为 0.42-0.999, $(p+2q+3r+4s)/(3m+2n)$ 为 1.01-1000, $l+m+n+p+q+r+s \approx 1$, 和 a 为 0、1 或 2。

8. 权利要求 7 的涂布的基底, 其中所述硼硅氧烷是至少一种具有式 (I) 的聚硼硅氧烷。

9. 权利要求 7 的涂布的基底, 其中所述硼硅氧烷是至少一种具有式 (II) 的硼硅氧烷化合物, 条件是所述硼硅氧烷化合物每一分子平均具有至少两个链烯基。

10. 权利要求 7 的涂布的基底, 其中所述基底选自玻璃和增强的有机硅树脂膜。

11. 一种层压的基底, 它包括:

第一基底;

覆在第一基底上的至少一个额外的基底; 和

在每一基底的至少一个表面的至少一部分上的硼硅氧烷粘合剂涂层, 条件是至少一部分粘合剂涂层在相邻基底的相对表面之间且与之直接接触, 其中该粘合剂涂层包括硼硅氧烷的固化产物, 其中所述硼硅氧烷选自: 至少一种具有下式的聚硼硅氧烷: $(R^1_2BO_{1/2})_l[(BO_{(3-v)/2})(OH)_v]_m[(R^1BO_{(2-w)/2})(OH)_w]_n(R^1_3SiO_{1/2})_p[(R^1_2SiO_{(2-x)/2})(OH)_x]_q[(R^1SiO_{(3-y)/2})(OH)_y]_r[(SiO_{(4-z)/2})(OH)_z]_s$ (I), 至少一种具有下式的硼硅氧烷化合物: $R^1_aB(OSiR^1_3)_{3-a}$ (II), 条件是所述硼硅氧烷化合物每一分子平均具有至少两个链烯基, 和含至少一种具有式 (I) 的聚硼硅氧烷和至少一种具有式 (II) 的硼硅氧烷化合物的混合物, 条件是在该混合物内聚硼硅氧烷和硼硅氧烷化合物各自每一分子平均具有至少两个链烯基, 其中每一 R^1 独立地为 C_1 - C_{10} 烷基或 C_1 - C_{10} 卤素取代的烷基, l 为 0-0.2, m 为 0-0.5, n 为 0-0.6, p 为 0-0.7, q 为 0-0.9, r 为 0-0.999, s 为 0-0.5, v 为 0-0.05, w 为 0-0.05, x 为 0-0.45, y 为 0-0.63, z 为 0-0.25, $m+n$ 为 0.001-0.58, $q+r+s$ 为 0.42-0.999, $(p+2q+3r+4s)/(3m+2n)$ 为 1.01-1000, $l+m+n+p+q+r+s \approx 1$, 和 a 为 0、1 或 2。

12. 权利要求 11 的层压基底, 其中所述硼硅氧烷是至少一种具有式 (I) 的聚硼硅氧烷。

13. 权利要求 11 的层压基底, 其中所述硼硅氧烷是至少一种具有式 (II) 的硼硅氧烷化合物, 条件是所述硼硅氧烷化合物每一分子平均具有至少两个链烯基。

14. 权利要求 11 的层压基底, 其中至少一个基底是玻璃。

15. 权利要求 11 的层压基底, 其中至少一个基底是增强的有机硅树脂膜。

硼硅氧烷组合物, 硼硅氧烷粘合剂, 涂布和层压的基底

[0001] 相关申请的交叉参考

[0002] 根据 35U. S. C. § 119(e), 本申请要求 2008 年 3 月 4 日提交的美国临时专利申请序列号 No. 61/033444 的权益。美国临时专利申请序列号 No. 61/033444 在此通过参考引入。

发明领域

[0003] 本发明涉及硼硅氧烷组合物, 和更特别地涉及包含下述的硼硅氧烷组合物: 每一分子平均具有至少两个链烯基的硼硅氧烷, 每一分子平均具有至少两个与硅键合的氢原子的有机基硅化合物, 和氢化硅烷化催化剂。本发明还涉及硼硅氧烷粘合剂, 它包括至少一种硼硅氧烷的固化产物。本发明进一步涉及涂布的基底和层压的基底, 它们各自包括所述硼硅氧烷粘合剂。

[0004] 发明背景

[0005] 硅氧烷粘合剂因其独特的性能的结合, 其中包括高热稳定性、良好的耐湿性, 优良的挠性, 高的离子纯度, 低的 α 粒子发射, 和对各种基底良好的粘合性, 因此可用于各种应用。例如, 硅氧烷粘合剂广泛用于机动车、电子、建筑、器具和航空工业上。

[0006] 然而, 当常规的硅氧烷粘合剂暴露于高温下, 例如与开放式火焰直接接触而遇到的高温下时, 该粘合剂分解, 形成焦炭, 典型地一种不粘附的粉末。

[0007] 鉴于前述问题, 需要含硅氧烷的组合物, 它固化形成具有高的焦炭产率和在暴露于比粘合剂的分解温度高的温度下之中和之后具有高的粘合性的粘合剂。

[0008] 发明概述

[0009] 本发明涉及一种硼硅氧烷组合物, 它包含:

[0010] (A) 选自下述中的硼硅氧烷: (i) 至少一种具有下式的聚硼硅氧烷: $(R^1_2BO_{1/2})_1[(BO_{(3-v)/2})(OH)_v]_m[(R^1BO_{(2-w)/2})(OH)_w]_n(R^1_3SiO_{1/2})_p[(R^1_2SiO_{(2-x)/2})(OH)_x]_q[R^1SiO_{(3-y)/2})(OH)_y]_r[(SiO_{(4-z)/2})(OH)_z]_s$ (I), (ii) 至少一种具有下式的硼硅氧烷: $R^1_aB(OSiR^1_3)_{3-a}$ (II), 和 (iii) 含 (A) (i) 和 (A) (ii) 的混合物, 其中每一 R^1 独立地为 C_1 - C_{10} 烷基或 C_1 - C_{10} 卤素取代的烷基, 1 为 0-0.2, m 为 0-0.5, n 为 0-0.6, p 为 0-0.7, q 为 0-0.9, r 为 0-0.999, s 为 0-0.5, v 为 0-0.05, w 为 0-0.05, x 为 0-0.45, y 为 0-0.63, z 为 0-0.25, m+n 为 0.001-0.58, q+r+s 为 0.42-0.999, $(p+2q+3r+4s)/(3m+2n)$ 为 1.01-1000, $1+m+n+p+q+r+s \approx 1$, 和 a 为 0、1 或 2, 条件是硼硅氧烷每一分子平均具有至少两个链烯基;

[0011] (B) 每一分子平均具有至少两个与硅键合的氢原子的有机基硅化合物, 其用量足以固化所述硼硅氧烷; 和

[0012] (C) 氢化硅烷化催化剂。

[0013] 本发明还涉及硼硅氧烷粘合剂, 它包括硼硅氧烷的固化产物, 其中所述硼硅氧烷选自下述: 至少一种具有下式的聚硼硅氧烷: $(R^1_2BO_{1/2})_1[(BO_{(3-v)/2})(OH)_v]_m[(R^1BO_{(2-w)/2})(OH)_w]_n(R^1_3SiO_{1/2})_p[(R^1_2SiO_{(2-x)/2})(OH)_x]_q[(R^1SiO_{(3-y)/2})(OH)_y]_r[(SiO_{(4-z)/2})(OH)_z]_s$ (I), 至少一种具有下式的硼硅氧烷: $R^1_aB(OSiR^1_3)_{3-a}$ (II), 条件是所述硼硅氧烷化合物每一分子平均具有至少两个链烯基, 和含至少一种具有式 (I) 的聚硼硅氧烷和至少一种具有式 (II) 的硼硅

氧烷的混合物,条件是在该混合物内聚硼硅氧烷和硼硅氧烷化合物各自每一分子平均具有至少两个链烯基,其中每一 R^1 独立地为 C_1-C_{10} 烃基或 C_1-C_{10} 卤素取代的烃基, l 为 $0-0.2$, m 为 $0-0.5$, n 为 $0-0.6$, p 为 $0-0.7$, q 为 $0-0.9$, r 为 $0-0.999$, s 为 $0-0.5$, v 为 $0-0.05$, w 为 $0-0.05$, x 为 $0-0.45$, y 为 $0-0.63$, z 为 $0-0.25$, $m+n$ 为 $0.001-0.58$, $q+r+s$ 为 $0.42-0.999$, $(p+2q+3r+4s)/(3m+2n)$ 为 $1.01-1000$, $l+m+n+p+q+r+s \approx 1$, 和 a 为 $0, 1$ 或 2 。

[0014] 本发明进一步涉及涂布的基底,它包括:

[0015] 基底;和

[0016] 在该基底表面的至少一部分上的硼硅氧烷粘合剂涂层,其中该粘合剂涂层包括硼硅氧烷的固化产物,该固化产物如上所述。

[0017] 本发明仍进一步涉及层压的基底,它包括:

[0018] 第一基底;

[0019] 覆在第一基底上的至少一个额外的基底;和

[0020] 在每一基底的至少一个表面的至少一部分上的硼硅氧烷粘合剂涂层,条件是至少一部分粘合剂涂层在相邻基底的相对表面之间且与之直接接触,其中该粘合剂涂层包括硼硅氧烷的固化产物,该固化产物如上所述。

[0021] 本发明的硼硅氧烷粘合剂具有高的耐湿性、高的透明度和对各种基底具有优良的粘合性。而且,硼硅氧烷粘合剂在暴露于比该粘合剂的分解温度高的温度之中和之后具有高的粘合性,低的可燃性(这通过低的热量释放速度来佐证)和高的焦炭产率。

[0022] 本发明的硼硅氧烷粘合剂可用于要求具有高耐湿性、在升高的温度下具有高的粘合性、低的可燃性和高的透明度的粘合剂的应用中。例如,在制造防火窗和玻璃防火墙中,该粘合剂可用于粘结玻璃板。

[0023] 参考下述说明、所附权利要求书和附图,本发明的这些和其他特征,以及优点将变得显而易见。

[0024] 附图简述

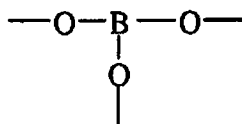
[0025] 图 1 示出了根据本发明的层压基底的一个实施方案的截面视图。

[0026] 图 2 示出了前述层压基底实施方案的截面视图,所述层压基底进一步包括在第二基底上的第二硼硅氧烷粘合剂涂层,和在第一基底的第二相对表面上的第三硼硅氧烷粘合剂涂层。

[0027] 发明详述

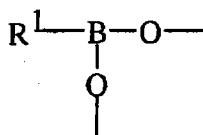
[0028] 此处所使用的符号 $(BO_{(3-v)/2})(OH)_v$ 和 $(R^1BO_{(2-w)/2})(OH)_w$ 分别表示硼键合到三个氧原子和两个氧原子上的平均单元式,其中每一氧原子还键合到另一原子,亦即 Si 或 H 上。例如,具有通式 $(BO_{(3-v)/2})(OH)_v$ 的单一单元(其中 $v = 0$)可用下述结构式表示:

[0029]



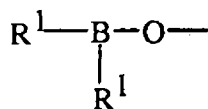
[0030] 类似地,具有 $(R^1BO_{(2-w)/2})(OH)_w$ 通式的单一单元(其中 R^1 为 C_1-C_{10} 烃基或 C_1-C_{10} 卤素取代的烃基,和 $w = 0$)可用下述结构式表示:

[0031]



[0032] 此外,具有通式 $\text{R}^1_2\text{BO}_{1/2}$ 的单元(其中每一 R^1 独立地为 $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ 烃基或 $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ 卤素取代的烃基)具有下式:

[0033]



[0034] 在前述每一通式中,与氧原子相连的线段代表自由价态,即与其他原子连接的连接点。

[0035] 本发明的硼硅氧烷组合物包含:

[0036] (A) 选自下述中的硼硅氧烷:(i) 至少一种具有下式的聚硼硅氧烷: $(\text{R}^1_2\text{BO}_{1/2})_1[(\text{BO}_{(3-v)/2})(\text{OH})_v]_m[(\text{R}^1\text{BO}_{(2-w)/2})(\text{OH})_w]_n(\text{R}^1_3\text{SiO}_{1/2})_p[(\text{R}^1_2\text{SiO}_{(2-x)/2})(\text{OH})_x]_q[(\text{R}^1\text{SiO}_{(3-y)/2})(\text{OH})_y]_r[(\text{SiO}_{(4-z)/2})(\text{OH})_z]_s$ (I), (ii) 至少一种具有下式的硼硅氧烷: $\text{R}^1_a\text{B}(\text{OSiR}^1_3)_{3-a}$ (II), 和 (iii) 含 (A) (i) 和 (A) (ii) 的混合物,其中每一 R^1 独立地为 $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ 烃基或 $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ 卤素取代的烃基, l 为 $0\text{-}0.2$, m 为 $0\text{-}0.5$, n 为 $0\text{-}0.6$, p 为 $0\text{-}0.7$, q 为 $0\text{-}0.9$, r 为 $0\text{-}0.999$, s 为 $0\text{-}0.5$, v 为 $0\text{-}0.05$, w 为 $0\text{-}0.05$, x 为 $0\text{-}0.45$, y 为 $0\text{-}0.63$, z 为 $0\text{-}0.25$, $m+n$ 为 $0.001\text{-}0.58$, $q+r+s$ 为 $0.42\text{-}0.999$, $(p+2q+3r+4s)/(3m+2n)$ 为 $1.01\text{-}1000$, $l+m+n+p+q+r+s \approx 1$, 和 a 为 0 、 1 或 2 , 条件是硼硅氧烷每一分子平均具有至少两个链烯基;

[0037] (B) 每一分子平均具有至少两个与硅键合的氢原子的有机基硅化合物,其用量足以固化所述硼硅氧烷;和

[0038] (C) 氢化硅烷化催化剂。

[0039] 组分 (A) 是选自下述中的硼硅氧烷:(i) 至少一种具有下式的聚硼硅氧烷: $(\text{R}^1_2\text{BO}_{1/2})_1[(\text{BO}_{(3-v)/2})(\text{OH})_v]_m[(\text{R}^1\text{BO}_{(2-w)/2})(\text{OH})_w]_n(\text{R}^1_3\text{SiO}_{1/2})_p[(\text{R}^1_2\text{SiO}_{(2-x)/2})(\text{OH})_x]_q[(\text{R}^1\text{SiO}_{(3-y)/2})(\text{OH})_y]_r[(\text{SiO}_{(4-z)/2})(\text{OH})_z]_s$ (I), (ii) 至少一种具有下式的硼硅氧烷: $\text{R}^1_a\text{B}(\text{OSiR}^1_3)_{3-a}$ (II), 和 (iii) 含 (A) (i) 和 (A) (ii) 的混合物,其中每一 R^1 独立地为 $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ 烃基或 $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ 卤素取代的烃基, l 为 $0\text{-}0.2$, m 为 $0\text{-}0.5$, n 为 $0\text{-}0.6$, p 为 $0\text{-}0.7$, q 为 $0\text{-}0.9$, r 为 $0\text{-}0.999$, s 为 $0\text{-}0.5$, v 为 $0\text{-}0.05$, w 为 $0\text{-}0.05$, x 为 $0\text{-}0.45$, y 为 $0\text{-}0.63$, z 为 $0\text{-}0.25$, $m+n$ 为 $0.001\text{-}0.58$, $q+r+s$ 为 $0.42\text{-}0.999$, $(p+2q+3r+4s)/(3m+2n)$ 为 $1.01\text{-}1000$, $l+m+n+p+q+r+s \approx 1$, 和 a 为 0 、 1 或 2 , 条件是硼硅氧烷每一分子平均具有至少两个链烯基。

[0040] 硼硅氧烷 (A) (i) 是至少一种具有下式的硼硅氧烷: $(\text{R}^1_2\text{BO}_{1/2})_1[(\text{BO}_{(3-v)/2})(\text{OH})_v]_m[(\text{R}^1\text{BO}_{(2-w)/2})(\text{OH})_w]_n(\text{R}^1_3\text{SiO}_{1/2})_p[(\text{R}^1_2\text{SiO}_{(2-x)/2})(\text{OH})_x]_q[(\text{R}^1\text{SiO}_{(3-y)/2})(\text{OH})_y]_r[(\text{SiO}_{(4-z)/2})(\text{OH})_z]_s$ (I), 其中每一 R^1 独立地为 $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ 烃基或 $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ 卤素取代的烃基, l 为 $0\text{-}0.2$, m 为 $0\text{-}0.5$, n 为 $0\text{-}0.6$, p 为 $0\text{-}0.7$, q 为 $0\text{-}0.9$, r 为 $0\text{-}0.999$, s 为 $0\text{-}0.5$, v 为 $0\text{-}0.05$, w 为 $0\text{-}0.05$, x 为 $0\text{-}0.45$, y 为 $0\text{-}0.63$, z 为 $0\text{-}0.25$, $m+n$ 为 $0.001\text{-}0.58$, $q+r+s$ 为 $0.42\text{-}0.999$, $(p+2q+3r+4s)/(3m+2n)$ 为 $1.01\text{-}1000$, $l+m+n+p+q+r+s \approx 1$, 条件是该聚硼硅氧烷每一分子平均具有至少两个链烯基。

[0041] 聚硼硅氧烷含有通式 $[(\text{BO}_{(3-v)/2})(\text{OH})_v]$ 的单元和 / 或通式 $[(\text{R}^1\text{BO}_{(2-w)/2})(\text{OH})_w]$ 的

单元结合下述中的至少一个:通式 $[(R^1_2SiO_{(2-x)/2})(OH)_x]$ 的单元,通式 $[R^1SiO_{(3-y)/2}(OH)_y]$ 的单元,和通式 $[(SiO_{(4-z)/2})(OH)_z]$ 的单元,其中 R^1 、 v 、 w 、 x 、 y 和 z 如下定义和例举。

[0042] 用 R^1 表示的烃基和卤素取代的烃基典型地具有 1-10 个碳原子,或者 1-6 个碳原子,或者 1-4 个碳原子。含有至少 3 个碳原子的无环烃基和卤素取代的烃基可具有支化或未支化的结构。用 R^1 表示的烃基的实例包括但不限于:烷基,例如甲基、乙基、丙基、1-甲基乙基、丁基、1-甲基丙基、2-甲基丙基、1,1-二甲基乙基、戊基、1-甲基丁基、1-乙基丙基、2-甲基丁基、3-甲基丁基、1,2-二甲基丙基、2,2-二甲基丙基、己基、庚基、辛基、壬基和癸基;环烷基,例如环戊基、环己基和甲基环己基;芳基,例如苯基和萘基;烷芳基,例如甲苯基和二甲苯基;芳烷基,例如苄基和苯乙基;链烯基,例如乙烯基、烯丙基和丙烯基、丁烯基、己烯基和辛烯基;芳基链烯基,例如苯乙烯基和肉桂基;和炔基,例如乙炔基和丙炔基。用 R^1 表示的卤素取代的烃基的实例包括但不限于 3,3,3-三氟丙基、3-氯丙基、氯苯基、二氯苯基、2,2,2-三氟乙基、2,2,3,3-四氟丙基和 2,2,3,3,4,4,5,5-八氟戊基。

[0043] 在一个实施方案中,在聚硼硅氧烷的式 (I) 中,用 R^1 表示的烃基不是苯基。

[0044] 在聚硼硅氧烷的式 (I) 中,下标 l 、 m 、 n 、 p 、 q 、 r 和 s 是摩尔分数。下标 l 的数值典型地为 0-0.2,或者 0-0.1,或者 0-0.05;下标 m 的数值典型地为 0-0.5,或者 0.1-0.4,或者 0.15-0.3;下标 n 的数值典型地为 0-0.6,或者 0-0.4,或者 0.1-0.2;下标 p 的数值典型地为 0-0.7,或者 0-0.5,或者 0-0.2;下标 q 的数值典型地为 0-0.9,或者 0-0.7,或者 0-0.5;下标 r 的数值典型地为 0-0.999,或者 0-0.8,或者 0.1-0.4;和下标 s 的数值典型地为 0-0.5,或者 0-0.35,或者 0.05-0.2。此外, $m+n$ 之和典型地为 0.001-0.58,或者 0.01-0.4,或者 0.1-0.3; $q+r+s$ 之和典型地为 0.42-0.999,或者 0.45-0.9,或者 0.6-0.8;和 $(p+2q+3r+4s)/(3m+2n)$ 为 1.01-1000,或者 1.2-100,或者 1.5-10。

[0045] 此外,在聚硼硅氧烷的式 (I) 中,下标 v 、 w 、 x 、 y 和 z 表示在该式中与各种单元有关的羟基的平均值。下标 v 的数值典型地为 0-0.05,或者 0-0.04,或者 0-0.03;下标 w 的数值典型地为 0-0.05,或者 0.01-0.04,或者 0.01-0.02;下标 x 的数值典型地为 0-0.45,或者 0.01-0.35,或者 0.05-0.25;下标 y 的数值典型地为 0-0.63,或者 0.01-0.4,或者 0.05-0.25;下标 z 的数值典型地为 0-0.25,或者 0.01-0.15,或者 0.01-0.05。

[0046] 此外,在聚硼硅氧烷的式 (I) 中, $l+m+n+p+q+r+s \approx$ (约等于) 1。这意味着除了具有上式 (I) 中所示的平均式的单元以外,聚硼硅氧烷还可含有残留量例如不大于 5mol% 具有下式平均式中的一个或多个单元: $(BO_{(3-v')/2})(OR_2)_{v'}$ 、 $(R^1BO_{(2-w')/2})(OR^2)_{w'}$ 、 $(R^1SiO_{(2-x')/2})(X)_{x'}$ 、 $(R^1SiO_{(3-y')/2})(X)_{y'}$ 和 $(SiO_{(4-z')/2})(X)_{z'}$;其中 R^1 如上定义和例举, R^2 是 C_1 - C_8 烷基, X 是 $-Cl$ 或 $-Br$, v' 的平均值为 0-0.04; w' 的平均值为 0-0.02; x' 的平均值为 0-0.03; y' 的平均值为 0-0.03;和 z' 的平均值为 0-0.03。

[0047] 用 R^2 表示的烷基典型地具有 1-8 个碳原子,或者 1-6 个碳原子,或者 1-4 个碳原子。含有至少 3 个碳原子的无环烷基可具有支化或未支化的结构。用 R^2 表示的烷基的实例包括但不限于甲基、乙基、丙基、1-甲基乙基、丁基、1-甲基丙基、2-甲基丙基、1,1-二甲基乙基、戊基、1-甲基丁基、1-乙基丙基、2-甲基丁基、3-甲基丁基、1,2-二甲基丙基、2,2-二甲基丙基、己基、庚基和辛基;环烷基,例如环戊基、环己基和甲基环己基。

[0048] 聚硼硅氧烷每一分子平均具有至少两个链烯基。用 R^1 表示的链烯基可键合到硼原子、硅原子、或硼和硅这两个原子上。典型地,至少 10mol% 或者至少 25mol% 或者至少

50mol%在聚硼硅氧烷内的 R^1 基是链烯基。此处所使用的术语“mol%在聚硼硅氧烷内的 R^1 基是链烯基”定义为在聚硼硅氧烷内与硅键合和与硼键合的链烯基的摩尔数与聚硼硅氧烷内 R^1 基内的总摩尔数之比乘以 100。

[0049] 聚硼硅氧烷的数均分子量 (M_n) 典型地为 500-1,000,000, 或者 500-500,000, 或者 10,000-500,000, 或者 10,000-50,000, 其中通过凝胶渗透色谱法, 使用折射指数检测仪和有机硅树脂 (MQ) 标准物, 测定分子量。

[0050] 聚硼硅氧烷在 25℃ 下的粘度典型地为 0.5-10,000Pa.s, 或者 1-1000Pa.s, 或者 2-100Pa.s。

[0051] 聚硼硅氧烷典型地含有小于 20% (w/w) 或者小于 15% (w/w) 或者小于 10% (w/w) 的与硅键合的羟基, 这通过 ^{29}Si NMR 测定。

[0052] 此外, 聚硼硅氧烷典型地含有小于 5mol% 或者小于 4mol% 或者小于 3mol% 的与硼键合的羟基, 其中“mol%与硼键合的羟基”定义为在聚硼硅氧烷的与硼键合的羟基的摩尔数与聚硼硅氧烷内 Si 原子和 B 原子的摩尔数之和之比乘以 100。此外, 可根据下述关系式: $D = v \cdot B/C$ 估算 mol%与硼键合的羟基, 其中 D 是 mol%与硼键合的羟基; v 是比例常数, 假设其数值为 1; A 是在聚硼硅氧烷的 FTIR 光谱内在以约 $\sim 3400\text{cm}^{-1}$ 处为中心的 Si-OH 吸收峰的面积; B 是在聚硼硅氧烷的 FTIR 光谱内, 在以约 $\sim 3230\text{cm}^{-1}$ 处为中心的 B-OH 吸收峰的面积; 和 C 是在聚硼硅氧烷内 mol%与硅键合的羟基, 这通过 ^{29}Si NMR 测定。

[0053] 具有式 (I) 的聚硼硅氧烷的实例包括但不限于具有下式的聚硼硅氧烷:

[0054] $(\text{ViMe}_2\text{SiO}_{1/2})_{0.7}(\text{BO}_{3/2})_{0.25}(\text{SiO}_{4/2})_{0.05}$

[0055] $(\text{BO}_{3/2})_{0.15}(\text{Me}_2\text{SiO}_{2/2})_{0.55}(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.30}$

[0056] $(\text{BO}_{3/2})_{0.1}(\text{PhBO}_{2/2})_{0.25}(\text{ViMe}_2\text{SiO}_{1/2})_{0.25}(\text{MeSiO}_{3/2})_{0.4}$

[0057] $(\text{BO}_{3/2})_{0.25}(\text{BO}_{2/2}(\text{OH}))_{0.05}(\text{Me}_2\text{SiO}_{2/2})_{0.6}(\text{Me}_2\text{SiO}_{1/2}(\text{OH}))_{0.1}$

[0058] $(\text{PhBO}_{2/2})_{0.15}(\text{PhBO}_{1/2}(\text{OH}))_{0.03}(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.31}(\text{PhSiO}_{2/2}(\text{OH}))_{0.51}$

[0059] $(\text{ViMeBO}_{1/2})_{0.05}(\text{BO}_{3/2})_{0.2}(\text{ViMe}_2\text{SiO}_{1/2})_{0.1}(\text{MeSiO}_{3/2})_{0.65}$

[0060] $(\text{BO}_{3/2})_{0.01}(\text{Me}_2\text{SiO}_{2/2})_{0.4}(\text{Me}_2\text{SiO}_{1/2}(\text{OH}))_{0.05}(\text{PhSiO}_{2/2}(\text{OH}))_{0.54}$, 和

[0061] $(\text{PhBO}_{2/2})_{0.3}(\text{MeSiO}_{3/2})_{0.6}(\text{ViMe}_2\text{SiO}_{1/2})_{0.1}$

[0062] 其中 Me 是甲基, Vi 是乙烯基, Ph 是苯基, 和在括号外的数值下标表示摩尔分数。此外, 在前式中, 没有规定单元序列。

[0063] 硼硅氧烷 (A) (i) 可以是单一的聚硼硅氧烷或含两种或更多种不同聚硼硅氧烷的混合物, 其中各种具有上式 (I), 且每一分子平均具有至少两个链烯基。

[0064] 可通过下述步骤制备具有式 (I) 的聚硼硅氧烷: (I) 在路易斯酸催化剂存在下, 使 (a) 选自下述中的烷氧基硼烷: (i) 至少一种具有通式 $\text{B}(\text{OR}^2)_3$ 的三烷氧基硼烷, (ii) 至少一种具有通式 $\text{R}^1\text{B}(\text{OR}^2)_2$ 的二烷氧基硼烷, (iii) 含 (a) (i) 和 (a) (ii) 的混合物, 和 (iv) 含具有通式 R^1_2BOR^2 的单烷氧基硼烷和 (a) (i) 和 (a) (ii) 中至少一种的混合物, 与 (b) 选自下述中的卤代硅烷反应: (i) 至少一种具有通式 R^1SiX_3 的三卤代硅烷, (ii) 至少一种具有通式 R^1_2SiX_2 的二卤代硅烷, (iii) 至少一种具有通式 SiX_4 的四卤代硅烷, (iv) 含 (b) (i)、(b) (ii) 和 (b) (iii) 中至少两种的混合物, 和 (v) 含具有通式 R^1_3SiX 的单卤代硅烷及 (b) (i)、(b) (ii) 和 (b) (iii) 中至少一种的混合物, 形成聚硼硅氧烷中间体, 其中每一 R^1 独立地为 C_1 - C_{10} 烷基或 C_1 - C_{10} 卤素取代的烷基, R^2 为 C_1 - C_8 烷基, X 为 -Cl 或 -Br, (a) (i) 和 (a) (ii)

的摩尔数之和与烷氧基硼烷 (a) 和卤代硅烷 (b) 的摩尔数之和之比为 0.001-0.58, (b) (i)、(b) (ii) 和 (b) (iii) 的摩尔数之和与烷氧基硼烷 (a) 和卤代硅烷 (b) 的摩尔数之和之比为 0.42-0.999, 卤代硅烷 (b) 的摩尔数与烷氧基硼烷 (a) 的摩尔数之比为 0.724-999, 和在卤代硅烷 (b) 内 -X 基的摩尔数与在烷氧基硼烷 (a) 内 -OR² 基的摩尔数之比为至少 1.01; (II) 使该聚硼硅氧烷中间体和任选地至少一种具有通式 R¹_nSiX_{4-n} 的卤代硅烷与水反应, 形成水不溶的水解产物, 其中 R¹ 和 X 如上所定义, 和 n = 0、1、2 或 3, 条件是当使用过量水时, 该方法进一步包括分离该水解产物与水; 和 (III) 蒸馏水解产物, 除去缩合水; 条件是该聚硼硅氧烷每一分子平均含有至少两个链烯基。

[0065] 在制备聚硼硅氧烷的方法的步骤 (I) 中, 在路易斯酸存在下, 使 (a) 选自下述中的烷氧基硼烷: (i) 至少一种具有通式 B(OR²)₃ 的三烷氧基硼烷, (ii) 至少一种具有通式 R¹B(OR²)₂ 的二烷氧基硼烷, (iii) 含 (a) (i) 和 (a) (ii) 的混合物, 和 (iv) 含具有通式 R¹₂BOR² 的单烷氧基硼烷及 (a) (i) 和 (a) (ii) 中至少一种的混合物, 与 (b) 选自下述中的卤代硅烷反应: (i) 至少一种具有通式 R¹SiX₃ 的三卤代硅烷, (ii) 至少一种具有通式 R¹₂SiX₂ 的二卤代硅烷, (iii) 至少一种具有通式 SiX₄ 的四卤代硅烷, (iv) 含 (b) (i)、(b) (ii) 和 (b) (iii) 中至少两种的混合物, 和 (v) 含具有通式 R¹₃SiX 的单卤代硅烷及 (b) (i)、(b) (ii) 和 (b) (iii) 中至少一种的混合物, 形成聚硼硅氧烷中间体, 其中每一 R¹ 独立地为 C₁-C₁₀ 烷基或 C₁-C₁₀ 卤素取代的烷基, R² 为 C₁-C₈ 烷基, X 为 -Cl 或 -Br, (a) (i) 和 (a) (ii) 的摩尔数之和与烷氧基硼烷 (a) 和卤代硅烷 (b) 的摩尔数之和之比为 0.001-0.58, (b) (i)、(b) (ii) 和 (b) (iii) 的摩尔数之和与烷氧基硼烷 (a) 和卤代硅烷 (b) 的摩尔数之和之比为 0.42-0.999, 卤代硅烷 (b) 的摩尔数与烷氧基硼烷 (a) 的摩尔数之比为 0.724-999, 和在卤代硅烷 (b) 内 -X 基的摩尔数与在烷氧基硼烷 (a) 内 -OR² 基的摩尔数之比为至少 1.01。

[0066] 烷氧基硼烷 (a) 选自 (i) 至少一种具有通式 B(OR²)₃ 的三烷氧基硼烷, (ii) 至少一种具有通式 R¹B(OR²)₂ 的二烷氧基硼烷, (iii) 含 (a) (i) 和 (a) (ii) 的混合物, 和 (iv) 含具有通式 R¹₂BOR² 的单烷氧基硼烷和 (a) (i) 和 (a) (ii) 中至少一种的混合物, 其中 R¹ 和 R² 如上定义和例举。

[0067] 烷氧基硼烷 (a) (i) 是至少一种具有通式 B(OR²)₃ 的三烷氧基硼烷, 其中 R² 如上所述和例举。三烷氧基硼烷的实例包括但不限于硼酸三甲酯、硼酸三乙酯、硼酸三丙酯、硼酸三戊酯、硼酸三己酯和硼酸三辛酯。

[0068] 烷氧基硼烷 (a) (i) 可以是单一的三烷氧基硼烷或含两种或更多种不同三烷氧基硼烷的混合物, 其中各种具有通式 B(OR²)₃, 其中 R² 如上定义和例举。制备三烷氧基硼烷的方法是本领域众所周知的, 许多这些化合物可商购。

[0069] 烷氧基硼烷 (a) (ii) 是至少一种具有通式 R¹B(OR²)₂ 的二烷氧基硼烷, 其中 R¹ 和 R² 如上定义和例举。二烷氧基硼烷的实例包括但不限于苯基二甲氧基硼烷、甲基二甲氧基硼烷、苯基二乙氧基硼烷、甲基二乙氧基硼烷和正丁基二甲氧基硼烷。

[0070] 烷氧基硼烷 (a) (ii) 可以是单一的二烷氧基硼烷或含两种或更多种不同的二烷氧基硼烷的混合物, 其中各种具有通式 R¹B(OR²)₂, 其中 R¹ 和 R² 如上定义和例举。制备二烷氧基硼烷的方法是本领域众所周知的, 许多这些化合物可商购。

[0071] 烷氧基硼烷 (a) (iii) 是含 (a) (i) 和 (a) (ii) 的混合物, 其中各种如上所述。

[0072] 烷氧基硼烷 (a) (iv) 是具有通式 R¹₂BOR² 的单烷氧基硼烷和 (a) (i) 和 (a) (ii) 中

至少一种的混合物,其中 R^1 和 R^2 如上定义和例举。单烷氧基硼烷的实例包括但不限于甲基苯基甲氧基硼烷和二甲基甲氧基硼烷。

[0073] 单烷氧基硼烷可以是单一的单烷氧基硼烷或含两种或更多种不同的单烷氧基硼烷的混合物,其中各种具有通式 $R^1_2BOR^2$, 其中 R^1 和 R^2 如上定义和例举。制备单烷氧基硼烷的方法是本领域众所周知的,许多这些化合物可商购。

[0074] 卤代硅烷 (b) 选自 (i) 至少一种具有通式 R^1SiX_3 的三卤代硅烷, (ii) 至少一种具有通式 $R^1_2SiX_2$ 的二卤代硅烷, (iii) 至少一种具有通式 SiX_4 的四卤代硅烷, (iv) 含 (b) (i)、(b) (ii) 和 (b) (iii) 中至少两种的混合物, 和 (v) 含具有通式 R^1_3SiX 的单卤代硅烷及 (b) (i)、(b) (ii) 和 (b) (iii) 中至少一种的混合物, 其中 R^1 为 C_1-C_{10} 烃基或 C_1-C_{10} 卤素取代的烃基, X 为 $-Cl$ 或 $-Br$ 。

[0075] 卤代硅烷 (b) (i) 是至少一种具有通式 R^1SiX_3 的三卤代硅烷, 其中 R^1 和 X 如上所述和例举。三卤代硅烷的实例包括但不限于具有通式 $MeSiCl_3$ 、 $EtSiCl_3$ 、 $MeSiBr_3$ 、 $EtSiBr_3$ 、 $PhSiCl_3$ 、 $n-BuSiCl_3$ 和 $i-PrSiCl_3$ 的硅烷, 其中 Me 是甲基, Et 是乙基, Ph 是苯基, $n-Bu$ 是正丁基, 和 $i-Pr$ 是异丙基。

[0076] 卤代硅烷 (b) (i) 可以是单一的二卤代硅烷或含两种或更多种不同三卤代硅烷的混合物, 其中各种具有通式 R^1SiX_3 , 其中 R^1 和 X 如上所述和例举。制备三卤代硅烷的方法是本领域众所周知的, 许多这些化合物可商购。

[0077] 卤代硅烷 (b) (ii) 是至少一种具有通式 $R^1_2SiX_2$ 的二卤代硅烷, 其中 R^1 和 X 如上所述和例举。二卤代硅烷的实例包括但不限于具有通式 Me_2SiCl_2 、 Et_2SiCl_2 、 Me_2SiBr_2 、 Et_2SiBr_2 、 $PhMeSiCl_2$ 、 $ViMeSiCl_2$ 和 Ph_2SiCl_2 的硅烷, 其中 Me 是甲基, Et 是乙基, Ph 是苯基, 和 Vi 是乙烯基。

[0078] 卤代硅烷 (b) (ii) 可以是单一的二卤代硅烷或含两种或更多种不同的二卤代硅烷的混合物, 其中各种具有通式 $R^1_2SiX_2$, 其中 R^1 和 X 如上所述和例举。制备二卤代硅烷的方法是本领域众所周知的, 许多这些化合物可商购。

[0079] 卤代硅烷 (b) (iii) 是至少一种具有通式 SiX_4 的四卤代硅烷, 其中 X 为 $-Cl$ 或 $-Br$ 。四卤代硅烷的实例包括 $SiCl_4$ 和 $SiBr_4$ 。

[0080] 卤代硅烷 (b) (iii) 可以是单一的四卤代硅烷或含两种或更多种不同四卤代硅烷的混合物, 其中各种具有通式 SiX_4 , 其中 X 如上所述和例举。制备四卤代硅烷的方法是本领域众所周知的, 许多这些化合物可商购。

[0081] 卤代硅烷 (b) (iv) 是含 (b) (i)、(b) (ii) 和 (b) (iii) 中至少两种的混合物, 其中各种如上所述。

[0082] 卤代硅烷 (b) (v) 是含具有通式 R^1_3SiX 的单卤代硅烷及 (b) (i)、(b) (ii) 和 (b) (iii) 中至少一种的混合物, 其中每一 R^1 和 X 如上所述和例举。单卤代硅烷的实例包括但不限于具有式 $ViMe_2SiCl$ 、 $ViPhMeSiCl$ 、 Me_3SiBr 、 $PhMe_2SiCl$ 、 $Vi_2MeSiBr$ 和 $Ph_2MeSiCl$ 的硅烷, 其中 Me 是甲基, Vi 是乙烯基, Ph 是苯基。

[0083] 单卤代硅烷可以是单一的单卤代硅烷或含两种或更多种不同的单卤代硅烷的混合物, 其中各种具有通式 R^1_3SiX , 其中每一 R^1 和 X 如上所述和例举。制备单卤代硅烷的方法是本领域众所周知的, 许多这些化合物可商购。

[0084] 路易斯酸催化剂是能促进烷氧基硼烷 (a) 中与硼键合的 $-OR^2$ 基和卤代硅烷 (b) 中

与硅键合的 -X 基之间缩合反应的至少一种路易斯酸催化剂。路易斯酸催化剂的实例包括但不限于具有式 AlCl_3 、 FeCl_3 、 BCl_3 和 ZnCl_2 的催化剂。路易斯酸催化剂可以是单一的路易斯酸催化剂或含两种或更多种不同路易斯酸催化剂的混合物。

[0085] 可在适合于例如使卤代硅烷与烷氧基硼烷接触的任何标准反应器内进行烷氧基硼烷与卤代硅烷的反应,以产生聚硼硅氧烷中间体。合适的反应器包括玻璃和 Teflon- 衬里的玻璃反应器。优选地,该反应器配有搅拌例如搅动的设备。此外,优选在惰性氛围,例如氮气或氩气中,在不存在湿气情况下,进行反应。

[0086] 典型地将烷氧基硼烷 (a) 加入到卤代硅烷 (b) 和路易斯酸催化剂的混合物中。在路易斯酸催化剂存在下,反向添加,即添加卤代硅烷到烷氧基硼烷中也是可行的。然而,反向添加可能导致具有更高分散度的聚硼硅氧烷,和在一些情况下,可能引起凝胶形成。

[0087] 对于 1000ml 配有有效的搅拌设备的反应容器来说,添加烷氧基硼烷 (a) 到卤代硅烷 (b) 和路易斯酸催化剂的混合物中的速度典型地为 0.1-2ml/min。当添加速度太慢时,反应时间不必要地延长。当添加速度太快时,反应混合物可能形成凝胶。

[0088] 典型地在 25-150°C 或者 30-90°C 或者 40-80°C 下进行烷氧基硼烷 (a) 与卤代硅烷 (b) 的反应。当温度小于 25°C 时,反应速度典型地非常缓慢,当温度大于 150°C 时,发生反应物的过度挥发。

[0089] 反应时间取决于几个因素,其中包括烷氧基硼烷 (a) 和卤代硅烷 (b) 的结构以及温度。反应典型地进行足以将至少 95mol % 最初存在于烷氧基硼烷内的 $-\text{OR}^2$ 基转化成 $-\text{O}-\text{Si}$ 键的时间。例如,在 40-80°C 的温度下,反应时间典型地为 1-24 小时,或者 1-8 小时,或者 2-5 小时。可通过常规实验,使用以下实施例部分中列出的方法确定最佳反应时间。

[0090] (a) (i) 和 (a) (ii) 的摩尔数之和与烷氧基硼烷 (a) 和卤代硅烷 (b) 的摩尔数之和之比典型地为 0.001-0.58,或者 0.01-0.4,或者 0.1-0.35。

[0091] (b) (i)、(b) (ii) 和 (b) (iii) 的摩尔数之和与烷氧基硼烷 (a) 和卤代硅烷 (b) 的摩尔数之和之比典型地为 0.42-0.999,或者 0.5-0.9,或者 0.6-0.8。

[0092] 卤代硅烷 (b) 的摩尔数与烷氧基硼烷 (a) 的摩尔数之比典型地为 0.724-999,或者 1.2-99,或者 1.5-9。

[0093] 在卤代硅烷 (b) 中的 -X 基的摩尔数与烷氧基硼烷 (a) 中的 $-\text{OR}^2$ 基的摩尔数之比典型地为至少 1.01。例如,在卤代硅烷 (b) 中的 -X 基的摩尔数与烷氧基硼烷 (a) 中的 $-\text{OR}^2$ 基的摩尔数之比典型地为 1.01-1000,或者 1.2-100,或者 1.5-10。

[0094] 路易斯酸催化剂的浓度足以催化烷氧基硼烷 (a) 和卤代硅烷 (b) 的反应。典型地,基于烷氧基硼烷和卤代硅烷的结合重量,路易斯酸催化剂的浓度为 0.1-3% (w/w),或者 0.51% (w/w)。

[0095] 在制备聚硼硅氧烷的方法的步骤 (II) 中,使该聚硼硅氧烷中间体,和任选地至少一种具有通式 $\text{R}^1_n\text{SiX}_{4-n}$ 的卤代硅烷与水反应,形成水不溶的水解产物,其中 R^1 和 X 如上所定义,和 $n = 0, 1, 2$ 或 3,条件是当使用过量水时,该方法进一步包括分离该水解产物与水。

[0096] 步骤 (II) 中的任选的卤代硅烷是至少一种具有通式 $\text{R}^1_n\text{SiX}_{4-n}$ 的卤代硅烷,其中 R^1 和 X 如上定义和例举,和 $n = 0, 1, 2$ 或 3。因此,该卤代硅烷可以是具有通式 R^1_3SiX 的单卤代硅烷,具有通式 R^1_2SiX_2 的二卤代硅烷,具有通式 R^1SiX_3 的三卤代硅烷,或具有通式 SiX_4 的

四卤代硅烷,其中 R^1 和 X 如上定义和例举。单卤代硅烷、二卤代硅烷、三卤代硅烷和四卤代硅烷的实例如上针对本发明方法的步骤 (I) 所述的一样。而且,任选的卤代硅烷可以是单一的卤代硅烷或含两种或更多种不同的卤代硅烷的混合物,其中各种具有通式 $R_n^1SiX_{4-n}$, 其中 R^1 和 X 如上定义和例举。

[0097] 典型地通过添加聚硼硅氧烷中间体到水中,结合该中间体和任选的卤代硅与水。反向添加,即添加水到聚硼硅氧烷中间体中也是可行的。

[0098] 对于 1000ml 的反应容器(它优选配有有效的搅拌设备)来说,聚硼硅氧烷中间体和任选的卤代硅烷添加到水中的速度典型地为 2ml/min-1000ml/min。当添加速度太慢时,反应时间不必要地延长。当添加速度太快时,反应混合物可能形成凝胶。

[0099] 典型地,在 0-50°C 的温度,或者 0-30°C,或者 2-10°C 下进行硼硅氧烷中间体与水的反应。当温度小于 0°C 时,反应速度典型地非常缓慢。当温度大于 50°C 时,反应混合物可能形成凝胶。

[0100] 反应时间取决于几个因素,其中包括聚硼硅氧烷中间体的结构和温度。典型地在足以进行聚硼硅氧烷中间体和任何任选的卤代硅烷水解的时间下进行反应。此处所使用的术语“水解”是指至少 95mol % 最初存在于聚硼硅氧烷中间体和任何任选的卤代硅烷内的与硅键合的 $-X$ 基转化成与硅键合的羟基。例如,在 2-10°C 的温度下,反应时间典型地为 15-300 分钟,或者 15-100 分钟,或者 30-50 分钟。可通过常规实验,使用以下实施例部分中列出的方法,确定最佳反应时间。

[0101] 反应混合物内水的浓度典型地足以进行聚硼硅氧烷中间体和任何任选的卤代硅烷的水解。例如,水的浓度典型地使得水的摩尔数与聚硼硅氧烷中间体和任选的卤代硅烷内的与硅键合的 $-X$ 基的摩尔数之和之和为 0.5-10,或者 1-8,或者 4-6。

[0102] 也可在有机溶剂存在下,进行聚硼硅氧烷中间体和任选的卤代硅烷与水的反应。有机溶剂可以是在本发明方法的条件下不与聚硼硅氧烷中间体和任选的卤代硅烷反应且与聚硼硅氧烷中间体和水解产物混溶的任何非质子或双极性非质子有机溶剂。有机溶剂典型地与水互不混溶。此处所使用的术语“互不混溶”是指在 25°C 下在溶剂内水的溶解度小于约 0.1g/100g 溶剂。

[0103] 有机溶剂的实例包括但不限于:饱和脂族烃,例如正戊烷、己烷、正庚烷、异辛烷和十二烷;脂环族烃,例如环戊烷和环己烷;芳烃,例如苯、甲苯、二甲苯和 1,3,5-三甲基苯;环醚,例如四氢呋喃(THF)和二氧六环;酮,例如甲基异丁基酮(MIBK);卤代烷烃,例如三氯乙烷;和卤代芳烃,例如溴苯和氯苯。

[0104] 有机溶剂可以是单一的有机溶剂或含两种或更多种不同有机溶剂的混合物,其中各种如上所述和例举。

[0105] 若存在的话,则有机溶剂的浓度典型地基于反应混合物的总重量,为 1-80% (w/w),或者 5-60% (w/w),或者 30-50% (w/w)。

[0106] 当聚硼硅氧烷中间体和任选地,卤代硅烷与过量水反应时,该方法典型地进一步包括如下步骤:在进行到步骤 (III) 之前,分离反应产物与水。此处所使用的术语“过量水”是指水的浓度使得水的摩尔数与聚硼硅氧烷中间体和任选的卤代硅烷内与硅键合的 $-X$ 基的摩尔数之和之比典型地大于 1,例如 1-8,或者 4-6。

[0107] 可通过中止搅拌混合物,允许该混合物分离成两层,有机相和水相,和除去含有水

解产物的有机相,从而分离水解产物与水。典型地用水洗涤有机相。水可进一步包括中性的无机盐,例如氯化钠,以最小化在洗涤过程中水和有机相之间形成乳液。中性无机盐在水内的浓度可以最多至饱和。可通过混合有机相与水,允许该混合物分离成两层,和除去水层,从而洗涤有机相。有机相典型地用单独的部分水洗涤 1-5 次。每一次洗涤水的体积典型地为有机相体积的 0.5-2 倍。可通过常规方法,例如搅拌或摇动,进行混合。

[0108] 在制备聚硼硅氧烷的方法的步骤 (III) 中,蒸馏水解产物,除去缩合水,即在加热过程中在水解产物内与硅键合的羟基缩合形成的水。可在大气压或亚大气压下进行蒸馏。典型地在 100kPa 下,在 80-150℃ 的温度,或者 90-110℃ 下进行蒸馏。典型地持续蒸馏的时间足以产生数均分子量为 500-1000,000 的聚硼硅氧烷。例如,水解产物典型地在 80-149℃ 的温度下加热 0.5-24 小时的时间段,或者在 90-120℃ 的温度下加热 1-12 小时的时间段,或者在 100-115℃ 的温度下加热 3-8 小时的时间段。当在如下所述的缩合催化剂存在下进行蒸馏时,典型地可在较低温度下和 / 或在较少时间内形成聚硼硅氧烷。

[0109] 当聚硼硅氧烷具有相对高的粘度,例如在 25℃ 下大于 100Pa. s 时,通过在与水不混溶的有机溶剂(它与水形成最小沸腾的共沸物)存在下进行水解产物的蒸馏,以有助水的除去。在这一情况下,可方便地使用 Dean-Stark 分水器,进行蒸馏,所述 Dean-Stark 分水器收集水并将溶剂返回到蒸馏容器内。

[0110] 也可在缩合催化剂存在下蒸馏水解产物。缩合催化剂可以是典型地促进与硅键合的羟基(硅烷醇基)缩合形成 Si-O-Si 键所使用的任何缩合催化剂。缩合催化剂的实例包括但不限于:锡(II)和锡(IV)化合物,例如二月桂酸锡,二辛酸锡,和四丁基锡;锌化合物,例如辛酸锌;和钛化合物,例如四丁醇钛。缩合催化剂可以是单一的缩合催化剂或含两种或更多种不同缩合催化剂的混合物。

[0111] 若存在的话,则缩合催化剂的浓度基于该方法的步骤 (I) 中所使用的烷氧基硼烷和卤代硅烷的结合重量,典型地为 0.1-10% (w/w),或者 0.5-5% (w/w),或者 1-3% (w/w)。

[0112] 可在蒸馏水解产物之后,通过过滤聚硼硅氧烷和缩合催化剂的混合物,容易地除去缩合催化剂。

[0113] 根据制备聚硼硅氧烷的方法的一个实施方案,烷氧基硼烷(a)、卤代硅烷(b)和任选的卤代硅烷(步骤 II)不含有苯基。

[0114] 根据本发明方法的另一实施方案,至少 10mol % 或者至少 25mol % 或者至少 50mol % 在烷氧基硼烷(a)、卤代硅烷(b)和任选的卤代硅烷(步骤 II)内用 R¹ 表示的基团是链烯基。

[0115] 硼硅氧烷(A)(ii)是至少一种具有通式 R¹_aB(OSiR¹)_{3-a}(II)的硼硅氧烷,其中 R¹和 a 如上定义和例举,条件是所述硼硅氧烷化合物每一分子平均具有至少两个链烯基。

[0116] 具有通式 (II) 的硼硅氧烷化合物的实例包括但不限于 (ViMe₂SiO)₃B、(ViMe₂SiO)₂BMe、(ViMe₂SiO)₂BPh、(ViPhMeSiO)₃B、((CH₂=CHCH₂)PhMeSiO)₃B 和 Vi₂MeSiOBPh₂,其中 Me 是甲基,Vi 是乙烯基,Ph 是苯基。

[0117] 硼硅氧烷(A)(ii)可以是单一的硼硅氧烷化合物或含两种或更多种不同硼硅氧烷化合物的混合物,其中各种具有式 (II)。

[0118] 可通过在路易斯酸催化剂存在下,使选自中下述的烷氧基硼烷:具有通式 B(OR²)₃ 的三烷氧基硼烷,具有通式 R¹B(OR²)₂ 的二烷氧基硼烷,具有通式 R¹₂BOR² 的单烷氧基硼烷,

与具有通式 R^1_3SiX 的单卤代硅烷反应,产生硼硅氧烷化合物,从而制备具有式 (II) 的硼硅氧烷化合物,其中每一 R^1 独立地为 C_1-C_{10} 烷基或 C_1-C_{10} 卤素取代的烷基, R^2 为 C_1-C_8 烷基, X 为 $-Cl$ 或 $-Br$,和在单卤代硅烷内 $-X$ 基的摩尔数与在烷氧基硼烷内 $-OR^2$ 基的摩尔数之比为至少 1,条件是所述硼硅氧烷化合物每一分子平均具有至少两个链烯基。

[0119] 在制备具有式 (II) 的硼硅氧烷化合物的前述方法中,三烷氧基硼烷、二烷氧基硼烷、单烷氧基硼烷和单卤代硅烷和路易斯酸催化剂如上针对制备具有式 (I) 的聚硼硅氧烷的方法的步骤 (I) 中所述和列举的一样。

[0120] 可按照以上在制备聚硼硅氧烷的方法的步骤 (I) 中所述的方式,进行制备硼硅氧烷化合物的反应,所不同的是在单卤代硅烷内 $-X$ 基的摩尔数与在烷氧基硼烷内 $-OR^2$ 基的摩尔数之比为至少 1。例如,在单卤代硅烷内 $-X$ 基的摩尔数与在烷氧基硼烷内 $-OR^2$ 基的摩尔数之比典型地为 1-3,或者 1.05-2,或者 1.1-1.5。此外,可从反应混合物中通过真空蒸馏,回收硼硅氧烷化合物。

[0121] 硼硅氧烷 (A) (iii) 是含 (A) (i) 和 (A) (ii) 的混合物,其中各种如上所述和列举。

[0122] 组分 (B) 是每一分子平均具有至少两个与硅键合的氢原子的至少一种有机硅化合物,其用量足以固化组分 (A) 的硼硅氧烷。

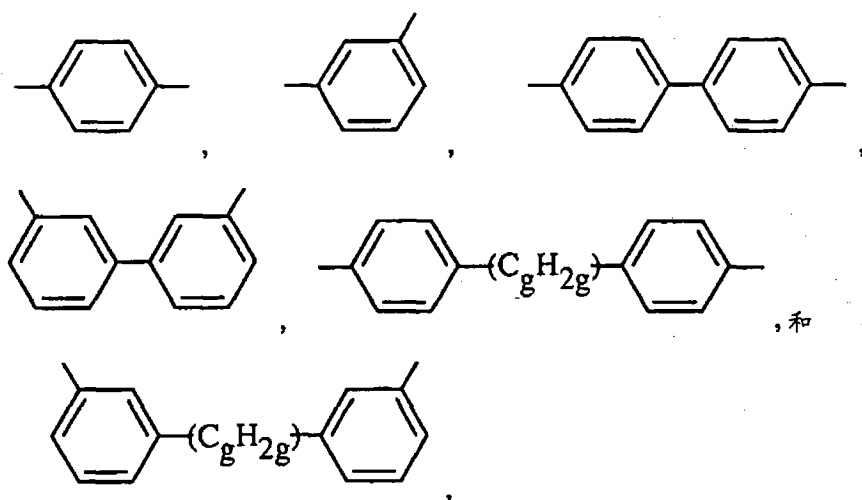
[0123] 有机硅化合物每一分子平均具有至少两个与硅键合的氢原子,或者每一分子平均具有至少三个与硅键合的氢原子。通常要理解,当在组分 (A) 中每一分子链烯基的平均数和组分 (B) 中每一分子与硅键合的氢原子的平均数之和大于 4 时,发生交联。

[0124] 有机硅化合物可以是有机基氢硅烷或有机基氢硅氧烷。有机基氢硅烷可以是单硅烷、二硅烷、三硅烷或聚硅烷。类似地,有机基氢硅氧烷可以是二硅氧烷、三硅氧烷或聚硅氧烷。有机硅化合物的结构可以是直链、支链、环状或树脂结构。环硅氧烷和环硅氧烷典型地具有 3-12 个硅原子,或者 3-10 个硅原子,或者 3-4 个硅原子。在无环聚硅烷和聚硅氧烷中,与硅键合的氢原子可位于末端、侧链或同时位于末端和侧链这二者上。

[0125] 有机基氢硅烷的实例包括但不限于二苯基硅烷、2-氯乙基硅烷、双[(对二甲基甲硅烷基)苯基]醚,1,4-二甲基二甲硅烷基乙烷,1,3,5-三(二甲基甲硅烷基)苯,1,3,5-三甲基-1,3,5-三硅烷,聚(甲基亚甲硅烷基)亚苯基,和聚(甲基亚甲硅烷基)亚甲基。

[0126] 有机基氢硅烷也可具有通式 $HR^1_2Si-R^3-SiR^1_2H$,其中 R^1 是 C_1-C_{10} 烷基或 C_1-C_{10} 卤素取代的烷基,二者均不含脂族不饱和键,和 R^3 是通式选自下述中的不含脂族不饱和键的亚烷基:

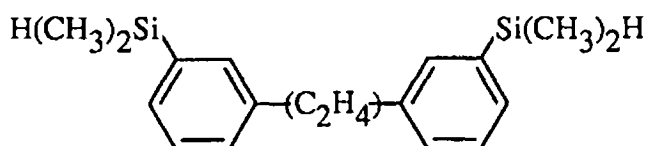
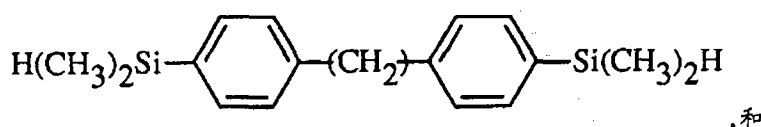
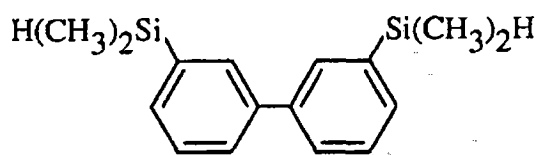
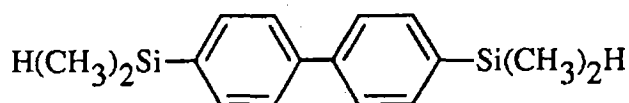
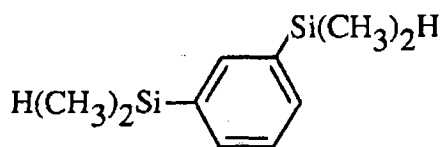
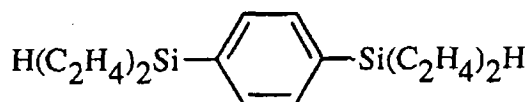
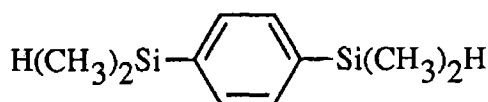
[0127]



[0128] 其中 g 为 1-6。用 R^1 表示的烃基和卤素取代的烃基如上针对组分 (A) 的有机硅树脂所定义和例举的一样。

[0129] 通式为 $HR^1_2Si-R^3-SiR^1_2H$ 的有机基氢硅烷 (其中 R^1 和 R^3 如上所述和例举) 的实例包括但不限于具有下式的硅烷:

[0130]



[0131] 有机基氢硅氧烷的实例包括但不限于 1,1,3,3-四甲基二硅氧烷、1,1,3,3-四苯基二硅氧烷,苯基三(二甲基甲硅烷氧基)硅烷,1,3,5-三甲基环三硅氧烷,三甲基甲硅烷氧基封端的聚(甲基氢硅氧烷),三甲基甲硅烷氧基封端的聚(二甲基硅氧烷/甲基氢硅氧烷),二甲基氢甲硅烷氧基封端的聚(甲基氢硅氧烷),和基本上由 $\text{HMe}_2\text{SiO}_{1/2}$ 单元、 $\text{Me}_3\text{SiO}_{1/2}$ 单元和 $\text{SiO}_{4/2}$ 单元组成的树脂,其中 Me 是甲基。

[0132] 组分 (B) 可以是单一的有机基硅化合物或含两种或更多种不同的有机基硅化合物的混合物,其中各种如上所述。例如,组分 (B) 可以是单一的有机基氢硅烷,两种不同的有机基氢硅烷的混合物,单一的有机基氢硅氧烷,两种不同的有机基氢硅氧烷的混合物,或者有机基氢硅烷和有机基氢硅氧烷的混合物。

[0133] 组分 (B) 的浓度足以固化(交联)组分 (A) 的硼硅氧烷。组分 (B) 的确切用量取决于所需的固化程度,其随着组分 (B) 中与硅键合的氢原子的摩尔数与组分 (A) 中链烯基的摩尔数之比增加而增加。组分 (B) 的浓度典型地足以提供相对于每摩尔在组分 (A) 中的链烯基,0.5-100 摩尔与硅键合的氢原子,或者 1-10 摩尔与硅键合的氢原子,或者 1.1-6 与硅键合的氢原子。

[0134] 制备含有与硅键合的氢原子的有机基硅化合物的方法是本领域众所周知的。例

如,可通过使格氏试剂与烷基或芳基卤反应,制备有机基氢硅烷。特别地,可通过在醚中用镁处理通式为 R^3X_2 的二卤代芳基,产生相应的格氏试剂,然后用通式为 HR^1_2SiCl 的氯代硅烷处理该格氏试剂,制备通式为 $HR^1_2Si-R^3-SiR^1_2H$ 的有机基氢硅烷,其中 R^1 和 R^3 如上所述和例举。

[0135] 制备有机基氢硅氧烷的方法,例如水解和缩合有机基卤代硅烷也是本领域众所周知的。

[0136] 氢化硅烷化可固化的硅氧烷组合物中的组分 (C) 是至少一种氢化硅烷化催化剂,它促进组分 (A) 与组分 (B) 的加成反应。氢化硅烷化催化剂可以是任何众所周知的氢化硅烷化催化剂,包括铂族金属,含铂族金属的化合物,或微包封的含铂族金属的催化剂。铂族金属包括铂、铑、钯、钼、钨和铱。优选地,铂族金属是铂,因为其在氢化硅烷化反应中具有高的活性。

[0137] 优选的氢化硅烷化催化剂包括氯铂酸和一些含乙烯基的有机基硅氧烷的络合物,如 Willing 在美国专利 No. 3419593 中公开的,在此通过参考引入。优选的这类催化剂是氯铂酸和 1,3- 二乙烯基 -1,1,3,3- 四甲基二硅氧烷的反应产物。

[0138] 氢化硅烷化催化剂也可以是微包封的含铂族金属的催化剂,它包含包封在热塑性树脂内的铂族金属。含微包封的氢化硅烷化催化剂的组合物在环境条件下长时间稳定,典型地数月或更长,但在高于热塑性树脂的熔点或软化点的温度下相对快速地固化。微包封的氢化硅烷化催化剂及其制备方法是本领域众所周知的,如美国专利 No. 4766176 和其内引用的参考文献和美国专利 No. 5017654 中例举的。

[0139] 组分 (C) 可以是单一的氢化硅烷化催化剂或含至少一种例如下述性能不同的两种或更多种不同的催化剂的混合物;结构、形式、铂族金属、络合配体和热塑性树脂。

[0140] 组分 (C) 的浓度足以催化组分 (A) 与组分 (B) 的加成反应。典型地,组分 (C) 的浓度足以提供基于组分 (A) 和 (B) 的结合重量,0.1-1000ppm 铂族金属,优选 1-500ppm 铂族金属,和更优选 5-150ppm 铂族金属。在 0.1ppm 以下的铂族金属情况下,固化速度非常缓慢。使用大于 1000ppm 铂族金属没有导致固化速度的显著增加,因此不经济。

[0141] 硼硅氧烷组合物可包括额外的成分,条件是这些成分不妨碍硼硅氧烷组合物中的硼硅氧烷固化形成本发明如下所述的硼硅氧烷粘合剂。额外的成分的实例包括但不限于:氢化硅烷化催化剂的抑制剂,例如 3- 甲基 -3- 戊烯 -1- 炔、3,5- 二甲基 -3- 己烯 -1- 炔、3,5- 二甲基 -1- 己炔 -3- 醇、1- 乙炔基 -1- 环己醇、2- 苯基 -3- 丁炔 -2- 醇、乙烯基环硅氧烷,和三苯基膦;粘合促进剂,例如在美国专利 Nos. 4087585 和 5194649 中教导的粘合促进剂;颜料;抗氧化剂;热稳定剂;UV 稳定剂;阻燃剂;流动控制添加剂;填料,例如增强填料和增量填料;和稀释剂,例如有机溶剂和反应性稀释剂。

[0142] 硼硅氧烷组合物典型地不含有有机溶剂。然而,该组合物可进一步包括有机溶剂以降低组合物的粘度或有助组合物施加到基底上。

[0143] 典型地通过环境温度下,在有或无有机溶剂辅助下,以所述的比例,结合主要组分和任何任选的成分,制备硼硅氧烷组合物。尽管各组分的添加顺序不是关键的,但若立即使用硼硅氧烷组合物,则氢化硅烷化催化剂优选在低于约 30°C 的温度下最后添加,以防止组合物过早固化。

[0144] 可通过本领域已知的任何技术,例如研磨、共混和搅拌,在间歇或者在连续工艺中

实现混合。通过各组分的粘度和最终的硼硅氧烷组合物的粘度来确定具体的装置。

[0145] 本发明的硼硅氧烷粘合剂包括硼硅氧烷的固化产物,其中所述硼硅氧烷选自下述:至少一种具有下述通式的聚硼硅氧烷: $(R^1_2BO_{1/2})_1[(BO_{(3-v)/2})(OH)_v]_m[(R^1BO_{(2-w)/2})(OH)_w]_n[(R^1_3SiO_{1/2})_p[(R^1_2SiO_{(2-x)/2})(OH)_x]_q[(R^1SiO_{(3-y)/2})(OH)_y]_r[(SiO_{(4-z)/2})(OH)_z]_s$ (I),至少一种具有通式 $R^1_aB(OSiR^1_3)_{3-a}$ (II) 的硼硅氧烷,条件是硼硅氧烷化合物每一分子平均具有至少两个链烯基,和含至少一种具有式 (I) 的聚硼硅氧烷和至少一种具有式 (II) 的硼硅氧烷化合物的混合物,条件是在该混合物中,聚硼硅氧烷和硼硅氧烷化合物每一分子各自平均具有至少两个链烯基,其中每一 R^1 独立地为 C_1 - C_{10} 烃基或 C_1 - C_{10} 卤素取代的烃基,1 为 0-0.2, m 为 0-0.5, n 为 0-0.6, p 为 0-0.7, q 为 0-0.9, r 为 0-0.999, s 为 0-0.5, v 为 0-0.05, w 为 0-0.05, x 为 0-0.45, y 为 0-0.63, z 为 0-0.25, m+n 为 0.001-0.58, q+r+s 为 0.42-0.999, $(p+2q+3r+4s)/(3m+2n)$ 为 1.01-1000, $1+m+n+p+q+r+s \approx 1$, 和 a 为 0、1 或 2。

[0146] 硼硅氧烷粘合剂包括硼硅氧烷的固化产物,其中所述硼硅氧烷选自至少一种具有式 (I) 的聚硼硅氧烷,它可以或可以不含链烯基,至少一种具有式 (II) 的硼硅氧烷化合物,条件是硼硅氧烷化合物每一分子平均具有至少两个链烯基,和含至少一种具有式 (I) 的聚硼硅氧烷和至少一种具有式 (II) 的硼硅氧烷化合物的混合物,条件是在该混合物中,聚硼硅氧烷和硼硅氧烷化合物每一分子各自平均具有至少两个链烯基。聚硼硅氧烷和硼硅氧烷化合物如上针对硼硅氧烷组合物所述和列举的一样。此处所使用的“硼硅氧烷的固化产物”是指具有三维网络结构的交联的硼硅氧烷。

[0147] 硼硅氧烷粘合剂典型地具有高的透明度。该粘合剂的透明度取决于许多因素,例如粘合剂的组成和厚度。例如,对于电磁光谱中可见光范围内的光(~ 400 到 ~ 700 nm)来说,厚度为 50 微米的硼硅氧烷粘合剂膜的%透光率为至少 80%,或者至少 90%。

[0148] 当硼硅氧烷粘合剂包括每一分子平均具有至少两个链烯基的硼硅氧烷的固化产物时,可通过固化以上所述的硼硅氧烷组合物中的硼硅氧烷,制备粘合剂。例如,可通过在大气压下,将硼硅氧烷组合物暴露于 50-200°C 的温度,或者 80-200°C,或者 100-150°C 下,固化硼硅氧烷。通常加热硼硅氧烷组合物的时间足以固化(交联)硼硅氧烷。例如,组合物典型地在 100-150°C 的温度下加热 0.15-1 小时的时间。

[0149] 或者,可通过固化具有上式 (I) 的聚硼硅氧烷,制备硼硅氧烷粘合剂,不管该聚硼硅氧烷是否含有链烯基。例如,可通过在 50-300°C 的温度下加热聚硼硅氧烷 0.5-24 小时的时间段,固化聚硼硅氧烷。

[0150] 本发明进一步涉及涂布的基底,它包括:

[0151] 基底;和

[0152] 在基底表面的至少一部分上的硼硅氧烷粘合剂涂层,其中该粘合剂涂层包括硼硅氧烷的固化产物,其中所述硼硅氧烷选自下述:至少一种具有下述通式的聚硼硅氧烷: $(R^1_2BO_{1/2})_1[(BO_{(3-v)/2})(OH)_v]_m[(R^1BO_{(2-w)/2})(OH)_w]_n[(R^1_3SiO_{1/2})_p[(R^1_2SiO_{(2-x)/2})(OH)_x]_q[(R^1SiO_{(3-y)/2})(OH)_y]_r[(SiO_{(4-z)/2})(OH)_z]_s$ (I),至少一种具有通式 $R^1_aB(OSiR^1_3)_{3-a}$ (II) 的硼硅氧烷,条件是硼硅氧烷化合物每一分子平均具有至少两个链烯基,和含至少一种具有式 (I) 的聚硼硅氧烷和至少一种具有式 (II) 的硼硅氧烷化合物的混合物,条件是在该混合物中,聚硼硅氧烷和硼硅氧烷化合物每一分子各自平均具有至少两个链烯基,其中每一 R^1 独立地为 C_1 - C_{10} 烃基或 C_1 - C_{10} 卤素取代的烃基,1 为 0-0.2, m 为 0-0.5, n 为 0-0.6, p 为 0-0.7, q 为

0-0.9, r 为 0-0.999, s 为 0-0.5, v 为 0-0.05, w 为 0-0.05, x 为 0-0.45, y 为 0-0.63, z 为 0-0.25, m+n 为 0.001-0.58, q+r+s 为 0.42-0.999, $(p+2q+3r+4s)/(3m+2n)$ 为 1.01-1000, $1+m+n+p+q+r+s \approx 1$, 和 a 为 0、1 或 2。

[0153] 基底可以是具有平面、复杂或不规则轮廓的任何硬质或软质材料。基底可以透过或者不透过电磁光谱中可见光范围内的光 (~ 400 到 $\sim 700\text{nm}$) 来说, 可以是透明或不透明的。此外, 基底可以是导电体、半导体或非导体。基底的实例包括但不限于: 半导体, 例如硅, 具有二氧化硅、碳化硅、磷化铟和砷化镓表面层的硅; 石英; 熔凝石英; 氧化铝; 陶瓷; 玻璃, 例如钠钙玻璃、硼硅酸盐玻璃、铅碱玻璃、硼酸盐玻璃、二氧化硅玻璃、铝硅酸盐玻璃、硼酸铅玻璃、硼硅酸钠玻璃、铝硅酸锂玻璃、硫系玻璃、磷酸盐玻璃、和碱-钡硅酸盐玻璃; 金属箔; 聚烯烃, 例如聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、聚对苯二甲酸乙二酯 (PET) 和聚萘二甲酸乙二酯; 氟烃聚合物, 例如聚四氟乙烯和聚氟乙烯; 聚酰胺, 例如尼龙; 聚酰亚胺; 聚酯, 例如聚(甲基丙烯酸甲酯); 环氧树脂; 聚醚; 聚碳酸酯; 聚砜; 和聚醚砜。

[0154] 另外, 基底可以通过在含有机硅树脂的可固化的硅氧烷组合物内浸渍纤维增强剂, 和加热该浸渍的纤维增强剂以固化有机硅树脂制备的增强的有机硅树脂膜。由各类可固化的硅氧烷组合物制备的增强的有机硅树脂膜是本领域众所周知的, 例如下述国际专利申请公布 W02006/088645、W02006088646、W02007/092032 和 W02007/018756 中所例举的。

[0155] 涂布的基底包括在基底表面的至少一部分上的硼硅氧烷粘合剂涂层。所述硼硅氧烷粘合剂涂层可以是在基底的一个或多个表面的一部分上或者在一个或多个表面的所有部分上。例如, 当基底是平板时, 硼硅氧烷粘合剂涂层可以在基底的一侧上, 在两侧上, 或者在两侧和边缘上。

[0156] 硼硅氧烷粘合剂涂层包括硼硅氧烷的固化产物, 其中该固化产物如上针对本发明的硼硅氧烷粘合剂所述和例举的一样。

[0157] 硼硅氧烷粘合剂涂层可以是含一层硼硅氧烷粘合剂的单一层, 或者含两层或更多层至少两种不同的硼硅氧烷粘合剂的多层, 其中直接相邻层包括不同的固化产物 (即固化产物具有不同的组成和 / 或性能)。多层涂层典型地包括 2-7 层, 或者 2-5 层, 或者 2-3 层。

[0158] 单一层硼硅氧烷粘合剂涂层的厚度典型地为 0.03-300 微米, 或者 0.1-100 微米, 或者 0.1-50 微米。多层涂层的厚度典型地为 0.06-300 微米, 或者 0.2-100 微米, 或者 0.2-50 微米。当硼硅氧烷粘合剂涂层的厚度小于 0.03 微米时, 该涂层可能不连续。当硼硅氧烷粘合剂涂层的厚度大于 300 微米时, 该涂层可能显示出降低的粘合性和 / 或龟裂。

[0159] 可通过在基底上形成硼硅氧烷粘合剂涂层, 制备涂布的基底, 其中该粘合剂涂层和基底如上定义和例举。例如, 可通过 (i) 在基底上施加以上所述的硼硅氧烷组合物, 形成膜, 和 (ii) 固化该膜中的硼硅氧烷, 制备含单一层硼硅氧烷粘合剂涂层的涂布的基底。可使用常规的方法, 例如旋涂、浸涂、喷涂、流涂、丝网印刷和辊涂, 在基底上施加硼硅氧烷组合物。若存在的话, 则典型地在加热膜之前, 允许溶剂从涂布的基底上蒸发。可使用任何合适的蒸发设备, 例如简单的空气干燥, 施加真空, 或加热 (最多 50°C)。

[0160] 在制备本发明的硼硅氧烷粘合剂的方法中, 可在以上所述的条件下, 固化膜中的硼硅氧烷。

[0161] 其中涂层包括单一层粘合剂涂层的制备涂布的基底的方法可进一步包括重复步骤 (i) 和 (ii), 以增加涂层的厚度, 所不同的是, 硼硅氧烷组合物施加在固化的粘合剂膜上

而不是基底上,和相同的硼硅氧烷组合物用于每一应用。

[0162] 可以按照与制备单一层涂层所使用的方法类似的方式,制备含多层硼硅氧烷粘合剂涂层的涂布的基底,使用具有不同组成的硼硅氧烷组合物制备仅仅相邻层的涂层,和典型地在施加下一层硼硅氧烷组合物之前,至少部分固化每一膜。例如,可通过 (i) 施加以上所述的硼硅氧烷组合物到基底上,形成第一膜, (ii) 至少部分固化第一膜中的硼硅氧烷, (iii) 在至少部分固化的第一膜上施加组成不同于 (i) 的硼硅氧烷组合物,形成第二膜,和 (iv) 固化第二膜中的硼硅氧烷,从而制备含具有两层的硼硅氧烷粘合剂涂层的涂布的基底。

[0163] 本发明的层压基底包括:

[0164] 第一基底;

[0165] 覆在第一基底上的至少一个额外的基底;和

[0166] 在每一基底的至少一个表面的至少一部分上的硼硅氧烷粘合剂涂层,条件是至少一部分粘合剂涂层在相邻基底的相对表面之间且与之直接接触,其中该粘合剂涂层包括硼硅氧烷的固化产物,其中所述硼硅氧烷选自下述:至少一种具有下式的聚硼硅氧烷: $(R^1_2BO_{1/2})_l[(BO_{(3-v)/2})(OH)_v]_m[(R^1BO_{(2-w)/2})(OH)_w]_n[(R^1_3SiO_{1/2})_p[(R^1_2SiO_{(2-x)/2})(OH)_x]_q[(R^1SiO_{(3-y)/2})(OH)_y]_r[(SiO_{(4-z)/2})(OH)_z]_s$ (I), 至少一种具有通式 $R^1_aB(OSiR^1_3)_{3-a}$ (II) 的硼硅氧烷,条件是硼硅氧烷化合物每一分子平均具有至少两个链烯基,和含至少一种具有式 (I) 的聚硼硅氧烷和至少一种具有式 (II) 的硼硅氧烷化合物的混合物,条件是在该混合物中聚硼硅氧烷和硼硅氧烷化合物每一分子各自平均具有至少两个链烯基,其中每一 R^1 独立地为 C_1 - C_{10} 烷基或 C_1 - C_{10} 卤素取代的烷基, l 为 0-0.2, m 为 0-0.5, n 为 0-0.6, p 为 0-0.7, q 为 0-0.9, r 为 0-0.999, s 为 0-0.5, v 为 0-0.05, w 为 0-0.05, x 为 0-0.45, y 为 0-0.63, z 为 0-0.25, $m+n$ 为 0.001-0.58, $q+r+s$ 为 0.42-0.999, $(p+2q+3r+4s)/(3m+2n)$ 为 1.01-1000, $l+m+n+p+q+r+s \approx 1$, 和 a 为 0、1 或 2。

[0167] 此处涉及额外的基底中所使用的术语“覆在...上”是指每一额外的基底占据第一基底和任何间隔的基底上的一个位置但不与之直接接触。

[0168] 层压基底中的基底和硼硅氧烷粘合剂涂层如上针对本发明的涂布的基底所述和例举的一样。层压基底包括第一基底和至少一个额外的基底。层压基底典型地含有 1-20 个额外的基底,或者 1-10 个额外的基底,或者 1-4 个额外的基底。当层压基底是层压玻璃基底时,至少一个基底是玻璃,和任选地至少一个基底是以上所述的增强的有机硅树脂膜。

[0169] 层压基底包括在每一基底的至少一个表面的至少一部分上的硼硅氧烷粘合剂涂层。该粘合剂涂层可以在每一基底的一个或多个表面的一部分上或者在每一基底的一个或多个表面的所有部分上。例如,当层压基底是含玻璃板的层压玻璃时,硼硅氧烷粘合剂涂层可以在每一玻璃板的一侧上,或者在两侧上,或者在两侧和边缘上。

[0170] 如图 1 所示,本发明层压基底的一个实施方案包括具有第一相对表面 100A 和第二相对表面 100B 的第一基底 100;在第一基底 100 的第一相对表面 100A 上的第一硼硅氧烷粘合剂涂层 102,其中第一硼硅氧烷粘合剂涂层 102 包括硼硅氧烷的固化产物;和在第一硼硅氧烷粘合剂涂层 102 上的第二基底 104。

[0171] 如图 2 所示,层压基底的前述实施方案可进一步包括在第二基底 104 上的第二硼硅氧烷粘合剂涂层 106 和在第一基底 100 的第二相对表面 100B 上的第三硼硅氧烷粘合剂

涂层 108, 其中第二和第三粘合剂涂层各自包括硼硅氧烷的固化产物。

[0172] 此处针对图 1 所描绘的层压基底阐述制备层压基底的合适方法。可通过 (i) 在基底的第一表面上施加以上所述的硼硅氧烷组合物, 形成第一粘合剂膜; 和 (ii) 在第一粘合剂膜上施加第二基底; 和 (iii) 固化第一粘合剂膜中的硼硅氧烷, 制备层压基底。可按照类似的方式制备含额外的硼硅氧烷粘合剂涂层和基底的层压基底。当层压基底包括至少一个多层硼硅氧烷粘合剂涂层时, 典型地在形成下一层时, 至少部分固化每一层涂层。

[0173] 本发明的硼硅氧烷粘合剂具有高的耐湿性、高的透明度和对各种基底具有优良的粘合性。而且, 所述硼硅氧烷粘合剂在暴露于比粘合剂的分解温度高的温度之中和之后具有高的粘合性, 低的可燃性 (这通过低的热量释放速度来佐证) 和高的焦炭产率。

[0174] 本发明的硼硅氧烷粘合剂可用于要求具有高耐湿性、在升高的温度下具有高的粘合性、低的可燃性和高的透明度的粘合剂的应用中。例如, 在制造防火窗和玻璃防火墙中, 该粘合剂可用于粘结玻璃板。

实施例

[0175] 列出下述实施例, 更好地阐述本发明的硼硅氧烷组合物和层压基底, 但不要视为限制本发明, 本发明的范围通过所附权利要求书来描绘。除非另有说明, 在实施例中报道的所有份和百分数以重量计。在实施例中使用下述物质。

[0176] **Melinex®** 516, 由 DuPont Teijin Films (Hopewell VA) 销售, 它是在一侧上用剥离剂预处理以供滑动且厚度为 125 微米的聚对苯二甲酸乙二酯 (PET) 膜。

[0177] 玻璃织物是通过在 575°C 下加热具有平纹组织且厚度为 37.5 微米的 style 106 电玻璃织物 6 小时制备的热处理过的玻璃织物。未处理的玻璃织物获自 JPS Glass (Slater, SC)。

[0178] 硅氧烷基料: 含 82% 通式为 $(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.75}(\text{ViMe}_2\text{SiO}_{1/2})_{0.25}$ 的有机硅树脂和 18% 1, 4- 双 (二甲基甲硅烷基) 苯的混合物, 其中该树脂的重均分子量为约 1700, 数均分子量为约 1440, 且含有约 1mol% 与硅键合的羟基。在 1, 4- 双 (二甲基甲硅烷基) 苯中的与硅键合的氢原子与有机硅树脂中的与硅键合的乙烯基的摩尔比为 1.1 : 1, 这通过 ^{29}Si NMR 和 ^{13}C NMR 来测定。

[0179] 铂催化剂是含在甲苯内 1, 3- 二乙烯基 -1, 1, 3, 3- 四甲基二硅氧烷的铂 (0) 络合物, 其铂浓度为 1000ppm。

[0180] 实施例 1

[0181] 在少量亚硫酸氯上干燥氯化铁 (III) 过夜。在氮气中, 在 50°C 下, 将硼酸三甲酯逐滴加入到 0.4g FeCl_3 和 60g 二甲基二氯硅烷的搅拌混合物中。在添加过程中, 通过蒸馏, 除去挥发性产物。在完成硼酸三甲酯的添加之后, 在 50°C 下搅拌该混合物额外 1 小时。然后升高温度到 80°C 并维持在这一温度下 1 小时。中止加热并允许该混合物冷却到室温, 得到聚硼硅氧烷中间体。

[0182] 实施例 2

[0183] 结合实施例 1 的聚硼硅氧烷中间体 (5g) 与 5g 二甲基二氯硅烷和 10g 甲苯。将该混合物倾倒在 50g 去离子水中, 和剧烈地摇动所得两相混合物。中止搅拌并允许有机相和水相分离。收集上部的有机相, 并用 20g 一部分的去离子水洗涤数次。将该混合物转移到

配有 Dean-Stark 分水器和温度计的烧瓶中,并在 89°C -115°C 下蒸馏,以除去水。当收集的水的体积保持恒定时,允许混合物冷却到室温,得到聚硼硅氧烷。将聚硼硅氧烷样品放置在铝盘内并在空气循环烘箱中在 200°C 下加热 1 小时,一旦冷却到室温,以透明固体形式得到固化的聚硼硅氧烷。在环境条件下储存 4 小时之后,固化的聚硼硅氧烷保持透明。在储存过夜之后,固化的聚硼硅氧烷变得轻微浑浊。进一步储存没有产生透明度的进一步变化。

[0184] 实施例 3

[0185] 结合实施例 1 的聚硼硅氧烷中间体 (15g) 与 30g 二甲基二氯硅烷、8g 乙烯基二甲基氯代硅烷和 40g 对二甲苯。将该混合物倾倒在 40g 去离子水中,和剧烈地摇动所得两相混合物。中止搅拌并允许有机相和水相分离。收集上部的有机相,并用 40g 一部分的去离子水洗涤数次,在 5g 硫酸镁上干燥,然后过滤。基于聚硼硅氧烷的理论产率,用 0.2% (w/w) 辛酸锌处理滤液,并在配有 Dean-Stark 分水器和温度计的烧瓶中加热该混合物,并在 120°C 下蒸馏 2 小时,以除去水。允许该混合物冷却到室温,然后过滤。使用旋转蒸发仪,在 80°C 下减压 (5mmHg, 667Pa) 浓缩滤液,以粘稠液体形式得到聚硼硅氧烷。

[0186] 实施例 4

[0187] 结合实施例 3 的聚硼硅氧烷 (5g) 与 2g 通式为 $\text{Me}_3\text{SiO}(\text{HMeSiO})_n\text{SiMe}_3$ 的聚(甲基氢)硅氧烷(其中 Me 是甲基,和 n 的平均值为 67),和 0.035g 铂催化剂。将该混合物放置在铝盘内,并在 150°C 下加热 1 小时。一旦冷却到室温,以透明固体形式获得固化的聚硼硅氧烷。

[0188] 实施例 5

[0189] 在 500ml 配有搅拌器、冷凝器、Dean-Stark 分水器、温度计、加热煲和控温仪的三颈烧瓶中,在氮气下结合事先在亚硫酸氯上干燥过的硼酸三甲酯 (230.8g), 50g 氯代二甲基乙烯基硅烷和 1.4g 氯化铁 (III)。加热该混合物到 50°C,并通过蒸馏除去挥发性产物。当冷凝的 MeCl 的收集终止时,加热该混合物到 82°C 以上,以除去过量的氯代二甲基乙烯基硅烷。当温度达到 100°C 和氯代二甲基乙烯基硅烷的收集停止时,冷却该混合物到 40°C 以下,然后按序用 100g 甲苯和 50g 冷水处理。搅拌该混合物 2 分钟,并允许静置,直到观察到水相和有机相的分离。回收上部有机相,然后使用旋转蒸发仪,在 80°C 下和在 2mmHg 的最终压力下除去甲苯和残留的湿气,以液体形式得到通式为 $(\text{ViMe}_2\text{SiO})_3\text{B}$ 的硼硅氧烷化合物,其中 Me 是甲基。

[0190] 结合前述硼硅氧烷化合物 (5g) 与 8g 1,1,5,5-四甲基-3,3-二苯基三硅氧烷, 2g 表面积 (BET) 为 $200 \pm 25 \text{ m}^2/\text{g}$ 的熔凝硅石, 0.15g 乙烯基三甲氧基硅烷和 0.075g 铂催化剂。在空气循环烘箱中,在 150°C 下加热该混合物 1 小时。一旦冷却到室温,则以透明固体小时获得固化的硼硅氧烷。在环境条件下储存 3 个月之后,固化的硼硅氧烷变得轻微浑浊。

[0191] 实施例 6

[0192] 混合硅氧烷基料与基于所述基料的重量为 0.5% (w/w) 的铂催化剂。在 **Melinex®** 516PET 膜 (8 英寸 × 11 英寸) 的剥离剂处理过的表面上施加所得组合物,形成硅氧烷膜。在该硅氧烷膜上仔细地层铺具有与 PET 膜相同尺寸的玻璃织物,允许充足的时间供该组合物彻底润湿织物。然后均匀地施加前述硅氧烷组合物到包埋的织物上。在与硅氧烷组合物接触的剥离剂处理过的一侧上的涂层之上放置相同的 PET 膜。然后使层叠件在隔开 300 微米距离的两个不锈钢棒之间穿过。在烘箱中在 150°C 下加热层压体 10 分钟。

关闭烘箱,并允许层压体在烘箱内部冷却到室温。从增强的有机硅树脂膜中分离(剥离掉)上部的 PET 膜,然后从下部的 PET 膜中分离有机硅树脂膜。透明的增强的有机硅树脂膜的厚度为约 125 微米。

[0193] 实施例 7

[0194] 用洗涤剂在水中的温热溶液洗涤两块平的浮选玻璃板(6 英寸 × 6 英寸 × 1/8 英寸),用去离子水彻底漂洗,并在空气中干燥。将约 2g 实施例 5 的硅氧烷组合物施加在每一玻璃板的一侧上。在玻璃板之一的涂布表面上放置具有与玻璃板相同尺寸的实施例 6 的增强的有机硅树脂膜,然后在增强的有机硅树脂膜的暴露表面上放置另一玻璃板的涂布表面。在室温下真空(2500Pa)保持层压体 2 小时。在烘箱中,以 3°C/min 的速度加热复合体到 150°C,在这一温度下维持层压体 2 小时。关闭烘箱,并允许层压玻璃在烘箱内部冷却到室温。

[0195] 然后在烘箱内放置层压玻璃,并以 3°C/min 的速度加热到 500°C,在 500°C 下保持 0.5 小时,以 3°C/min 加热到 60°C,然后允许冷却到室温。在热处理之后,在层压体内的玻璃板保持粘结到增强的有机硅树脂膜上。

[0196] 对比例 1

[0197] 根据本领域众所周知的方法(参见美国专利 No. 5112779),制备聚硼硅氧烷。在配有温度计、冷凝器、机械搅拌器和加热煲的三颈烧瓶内结合 1,1,3,3-四甲基-1,3-二乙烯基二硅氧烷(0.125mol)、1.5 摩尔去离子水和 0.1g 三氟甲磺酸。在室温下,在搅拌下将 0.25 摩尔三甲氧基苯基硅烷、0.25 摩尔二甲基二甲氧基硅烷和 0.25 摩尔硼酸三甲酯的混合物逐滴加入到烧瓶中。在完成添加之后,加热混合物到 60°C 并保持在这一温度下 1 小时。然后缓慢地增加混合物的温度,以允许蒸馏副产物甲醇。当混合物的温度达到 85°C 时,中止加热并允许混合物冷却到室温。然后用 1g 碳酸钙处理混合物并搅拌 1 小时。使混合物过滤通过滤纸(孔度 5 微米)。在甲苯中溶解滤液,然后基于聚硼硅氧烷的理论产率,用 0.03% (w/w) 氢氧化钾处理。将混合物转移到配有 Dean-Stark 分水器和温度计的烧瓶中,并在 110°C 下蒸馏,以除去水。当所收集的水的体积保持恒定时,允许混合物冷却到室温。将该混合物样品置于铝盘内,并在空气循环烘箱内,在 150°C 下加热 1 小时,当冷却到室温时,得到高度粘稠的透明液体。

[0198] 结合该液体产物(50g)与 8.5g 1,1,5,5-四甲基-3,3-二苯基三硅氧烷和 0.293g 铂催化剂。在 150°C 下,在氮气中加热混合物 1 小时。一旦冷却到室温,则以透明无色固体形式获得固化的聚硼硅氧烷。在环境条件下储存 2 天之后,该固体变为白色且不透明。

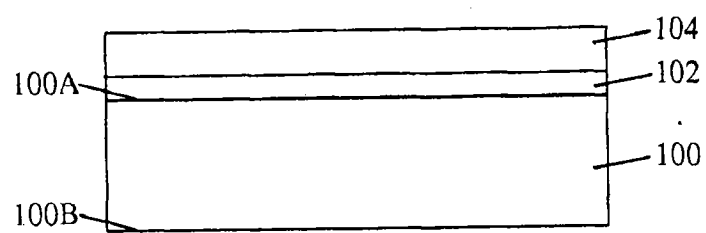


图 1

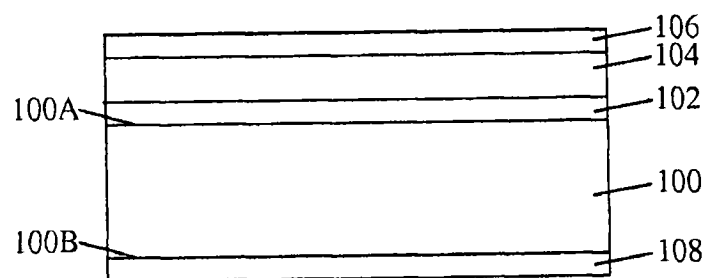


图 2