



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101048464 B

(45) 授权公告日 2011.04.20

(21) 申请号 200580036555.0

C08L 63/04 (2006.01)

(22) 申请日 2005.10.20

C08L 63/02 (2006.01)

(30) 优先权数据

60/621,740 2004.10.25 US

(56) 对比文件

US 5814679 A, 1998.09.29, 全文.

(85) PCT申请进入国家阶段日

2007.04.25

CN 1534074 A, 2004.10.06, 说明书第2页倒数第2段, 说明书第3页第2段至第4页第1段, 说明书第7页第2-3段.

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2005/037964 2005.10.20

US 5939491 A, 1999.08.17, 全文.

(87) PCT申请的公布数据

WO2006/047319 EN 2006.05.04

WO 2003093368 A, 2003.11.13, 全文.

(73) 专利权人 陶氏康宁公司

US 5015700 A, 1991.05.14, 说明书第4栏第29-60行, 第11栏第20-28行, 实施例1-4, 6-8.

地址 美国密执安

审查员 赵长青

(72) 发明人 G·V·高登 J·B·霍斯特曼

R·G·施密特 G·M·威贝尔

A·J·采列皮斯

(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.

C08L 83/06 (2006.01)

权利要求书 3 页 说明书 12 页

(54) 发明名称

含有醇官能的有机硅树脂或者酸酐官能的有
机硅树脂的涂料组合物

(57) 摘要

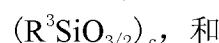
可辐射或者热固化的涂料组合物含有脂环族
环氧树脂; 醇官能的有机硅树脂、酸酐官能的有
机硅树脂, 和热或者光活化的酸催化剂。有机多元
醇也可作为任选的组分包括在该组合物内。该组
合物可用作可辐射固化的涂层、用作粘合剂、可光
确定的涂层或者用作热固化涂层。脂环族环氧树
脂增加组合物的韧度和粘合性, 而醇官能的有机
硅树脂或者酸酐官能的有机硅树脂任何一种提供
耐水性、耐候性、热稳定性和挠性。

1. 可辐射或者热固化的组合物，它包含：

(a) 20–300 重量份脂环族环氧树脂；
 (b) 100 重量份醇官能的有机硅树脂或其与酸酐官能的有机硅树脂的混合物，条件是不能存在大于 50 重量份酸酐官能的有机硅树脂；和

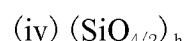
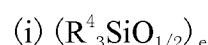
(c) 0.01–10 重量份热或光活化的酸催化剂；

其中醇官能的有机硅树脂含有下述单元：



其中 R^1 和 R^2 各自独立地为氢原子、具有 1–8 个碳原子的烷基、芳基、具有至少 3 个碳原子的不含芳基的醇基、或者具有至少 6 个碳原子的含芳基的醇基； R^3 是具有 1–8 个碳原子的烷基、或者芳基， a 的数值小于或等于 0.6， b 的数值为 0 或者大于 0， c 的数值大于 0， d 的数值小于 0.5，和 $a+b+c+d = 1$ ；条件是当每一 R^2 是甲基时， b 的数值小于 0.3；每一醇官能的有机硅树脂分子存在平均至少一个醇基；和大于 10wt% 的 $R^1+R^2+R^3$ 基是苯基；

和酸酐官能的有机硅树脂含有下述单元：



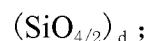
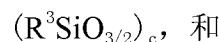
其中 R^4 、 R^5 和 R^6 各自独立地为酸酐基团、氢原子、具有 1–8 个碳原子的烷基、芳基、芳烷基或烷芳基； e 的数值为 0.1–0.6， f 的数值为 0–0.5， g 的数值为 0.3–0.8， h 的数值为 0–0.3； e 、 f 、 g 和 h 之和为 1；条件是该树脂分子的平均组成为含有大于两个酸酐基团。

2. 可辐射或者热固化的组合物，它包含：

(a) 20–300 重量份脂环族环氧树脂；

(b) 100 重量份醇官能的有机硅树脂；和

(c) 0.01–10 重量份热或光活化的酸催化剂；其中醇官能的有机硅树脂含有下述单元：



其中 R^1 和 R^2 各自独立地为氢原子、具有 1–8 个碳原子的烷基、芳基、具有至少 3 个碳原子的不含芳基的醇基、或者具有至少 6 个碳原子的含芳基的醇基； R^3 是具有 1–8 个碳原子的烷基、或者芳基， a 的数值小于或等于 0.6， b 的数值为 0 或者大于 0， c 的数值大于 0， d 的数值小于 0.5，和 $a+b+c+d = 1$ ；条件是当每一 R^2 是甲基时， b 的数值小于 0.3；每一醇官能的有机硅树脂分子存在平均至少一个醇基；和大于 10wt% 的 $R^1+R^2+R^3$ 基是苯基；

基是苯基。

3. 可辐射或者热固化的组合物，它包含：

(a) 20-300 重量份脂环族环氧树脂；

(b) 100 重量份醇当量为 200-1000 的醇官能的有机硅树脂；和

(c) 0.01-10 重量份热或光活化的酸催化剂；其中醇官能的有机硅树脂含有下述单元：

$(R^1_3SiO_{1/2})_a$

$(R^2_2SiO_{2/2})_b$

$(R^3SiO_{3/2})_c$ ，和

$(SiO_{4/2})_d$ ；

其中 R^1 和 R^2 各自独立地为氢原子、具有 1-8 个碳原子的烷基、芳基、具有至少 3 个碳原子的不含芳基的醇基、或者具有至少 6 个碳原子的含芳基的醇基； R^3 是具有 1-8 个碳原子的烷基、或者芳基， a 的数值小于或等于 0.6， b 的数值为 0 或者大于 0， c 的数值大于 0， d 的数值小于 0.5，和 $a+b+c+d = 1$ ；条件是当每一 R^2 是甲基时， b 的数值小于 0.3；每一醇官能的有机硅树脂分子存在平均至少一个醇基；和大于 10wt% 的 $R^1+R^2+R^3$ 基是苯基。

4. 权利要求 1-3 任何一项的组合物，其中醇官能的有机硅树脂 (b) 含有选自下述的单元：

I. 单元：

$((CH_3)_3SiO_{1/2})_a$

$((R^2)CH_3SiO_{2/2})_b$ ，其中 R^2 是 $-(CH_2)_3C_6H_4OH$

$((C_6H_5)CH_3SiO_{2/2})_b$ ，和

$(C_6H_5SiO_{3/2})_c$ ，

II. 单元：

$((R^1)(CH_3)_2SiO_{1/2})_a$ ，其中 R^1 是 $-(CH_2)_3C_6H_4OH$ ，和

$(C_6H_5SiO_{3/2})_c$ ，

III. 单元：

$((R^1)(CH_3)_2SiO_{1/2})_a$ ，其中 R^1 是 $-(CH_2)_3OH$ ，和

$(C_6H_5SiO_{3/2})_c$ ，

IV. 单元：

$((R^1)(CH_3)_2SiO_{1/2})_a$ ，其中 R^1 是 $-(CH_2)_3OH$

$(CH_3SiO_{3/2})_c$ ，和

$(C_6H_5SiO_{3/2})_c$ ，

V. 单元：

$((CH_3)_3SiO_{1/2})_a$

$((R^2)CH_3SiO_{2/2})_b$ ，其中 R^2 是 $-(CH_2)_3OH$

$((C_6H_5)CH_3SiO_{2/2})_b$ ，和

$(C_6H_5SiO_{3/2})_c$ ，

VI. 单元：

$((\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2})_a$
 $((\text{R}^1)(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{1/2})_a$, 其中 R^1 是 $-(\text{CH}_2)_3\text{OH}$, 和
 $(\text{C}_6\text{H}_5\text{SiO}_{3/2})_c$, 和

VII. 单元 :

$((\text{R}^1)(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{1/2})_a$, 其中 R^1 是 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OH}$
 $((\text{H})(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{1/2})_a$, 和
 $(\text{C}_6\text{H}_5\text{SiO}_{3/2})_c$

其中, 在树脂内 a 的总值为 0.2-0.4, 在树脂内 b 的总值为 0-0.4, 和在树脂内 c 的总值为 0.3-0.8, 且在 I-VII 单元的每一个中, 各单元中的下标 a 、 b 、 c 之和或 a 、 c 之和为 1。

5. 可热或者辐射固化的组合物, 它包含 :

- (a) 20-300 重量份脂环族环氧树脂;
- (b) 50 重量份酸酐官能的有机硅树脂;
- (c) 0.01-10 重量份热或光活化的酸催化剂; 和
- (d) 1-300 重量份选自多羟基烷烃和聚氧亚烷基多元醇、丙烯酸和乙烯基多元醇以及聚酯多元醇中的有机多元醇;

其中酸酐官能的有机硅树脂含有下述单元 :

- (i) $(\text{R}^4_3\text{SiO}_{1/2})_e$
- (ii) $(\text{R}^5_2\text{SiO}_{2/2})_f$
- (iii) $(\text{R}^6\text{SiO}_{3/2})_g$, 和
- (iv) $(\text{SiO}_{4/2})_h$

其中 R^4 、 R^5 和 R^6 各自独立地为酸酐基团、氢原子、具有 1-8 个碳原子的烷基、芳基、芳烷基或烷芳基; e 的数值为 0.1-0.6, f 的数值为 0-0.5, g 的数值为 0.3-0.8, h 的数值为 0-0.3; e 、 f 、 g 和 h 之和为 1; 条件是该树脂分子的平均组成为含有大于两个酸酐基团。

6. 权利要求 1 或 5 的组合物, 其中酸酐官能的有机硅树脂包括仅仅 $(\text{R}^4_3\text{SiO}_{1/2})_e$ 和 $(\text{R}^6\text{SiO}_{3/2})_g$ 单元, 其中 R^4 和 R^6 各自独立地为酸酐基团、氢原子、具有 1-8 个碳原子的烷基、芳基、芳烷基或烷芳基; e 的数值为 0.1-0.6, 和 g 的数值为 0.3-0.8, 且 $e+g = 1$; 条件是该树脂分子的平均组成为含有大于两个酸酐基团。

7. 权利要求 1-3 和 5 中任何一项的组合物, 其中脂环族环氧树脂 (a) 每一分子平均具有两个或更多个环氧基, 且选自 (i) 二羧酸的脂环族酯的二环氧化物; (ii) 3, 4-环氧基环己基甲基-3, 4-环氧基环己烷羧酸酯; (iii) 双(2, 3-环氧基环戊基)醚、双(3, 4-环氧基环己基甲基)己二酸酯和 2-(3, 4-环氧基环己基-5, 5-螺-3, 4-环氧基)环己烷-间-二噁烷的脂环族二环氧化物; (iv) 具有 6 元环结构的环氧化物; (v) 甲酚醛环氧树脂; (vi) 环氧基苯酚醛树脂; (vii) 多核苯酚-缩水甘油醚衍生的树脂; (viii) 芳族和杂环缩水甘油基胺树脂; 和 (ix) 羟基取代的脂环族单环氧化物。

8. 权利要求 5 的组合物, 其中所述聚酯多元醇是聚己内酯多元醇。

9. 一种涂布基底的方法, 该方法包括将权利要求 1-8 任何一项的组合物施加到基底的至少一个表面上, 并固化该组合物。

含有醇官能的有机硅树脂或者酸酐官能的有机硅树脂的涂料组合物

[0001] 相关申请的交叉参考

[0002] 本申请要求 2004 年 10 月 25 日提交的美国专利申请 No.60/621740 的优先权。

[0003] 说明书

[0004] 本发明涉及可辐射或者热固化的涂料组合物，它含有脂环族环氧树脂，醇官能的有机硅树脂或酸酐官能的有机硅树脂，和热或光活化的酸催化剂。该组合物可用作可辐射固化的涂料、粘合剂、包封剂、可光确定的 (photodefinable) 涂料和热固化的涂料与粘合剂。脂环族环氧树脂增加组合物的韧度和粘合性，而醇和酸酐官能的有机硅树脂赋予组合物耐水性、耐候性、热稳定性和挠性。

[0005] 环氧基聚硅氧烷结合醇官能的有机硅树脂是本领域已知的。例如，美国专利 5814679(1998 年 9 月 29 日)公开了可光固化的组合物的共混物，所述组合物含有环氧官能化聚硅氧烷和含醇官能团的长链非树脂聚硅氧烷。'679 专利表明长链非树脂的含醇的聚硅氧烷与环氧官能化的聚硅氧烷共聚或者共固化，从而允许配制优良剥离性可光固化的聚硅氧烷组合物。

[0006] 一些类型的有机硅树脂结合环氧树脂是本领域已知的。例如，美国专利 5135993(1992 年 8 月 4 日)公开了 (A) 可固化的环氧树脂，和 (B) 含有诸如 (i) $\text{PhSiO}_{3/2}$ ，(ii) R_2SiO ，和 (iii) 氨基官能的甲硅烷氧基单元，例如 (a) $\text{H}_2\text{NR}^{\text{i}}\text{SiO}_{3/2}$ ，(b) $\text{R}^{\text{iv}}\text{HNR}^{\text{ii}}\text{SiO}_{3/2}$ ，(c) $(\text{R}^{\text{iv}}\text{HNR}^{\text{ii}})_{3-y}(\text{R}^{\text{v}})_y\text{SiO}_{1/2}$ ，和 (d) $(\text{H}_2\text{NR}^{\text{ii}})_{3-x}(\text{R}^{\text{v}})_x\text{SiO}_{1/2}$ 之类单元的氨基官能的有机硅树脂的共混物。

[0007] 相反，在一个实施方案中，本发明涉及涂料组合物，它含有 (a) 20-300 重量份不含硅原子的脂环族环氧树脂；和 (b) 100 重量份含有下述单元的醇官能的有机硅树脂：

[0008] $(\text{R}^1_3\text{SiO}_{1/2})_a$

[0009] $(\text{R}^2_2\text{SiO}_{2/2})_b$

[0010] $(\text{R}^3\text{SiO}_{3/2})_c$ ，和

[0011] $(\text{SiO}_{4/2})_d$ 。

[0012] 在上式中， R^1 和 R^2 各自独立地为氢原子、具有 1-8 个碳原子的烷基、芳基、具有至少 3 个碳原子的不含芳基的醇基、或者具有至少 6 个碳原子的含芳基的醇基。 R^3 是具有 1-8 个碳原子的烷基或者芳基， a 的数值小于或等于 0.6， b 的数值大于或等于 0， c 的数值大于 0， d 的数值小于 0.5，和 $a+b+c+d = 1$ 。当每一 R^2 是甲基时， b 的数值小于 0.3。

[0013] 每一醇官能的有机硅树脂分子存在平均至少一个醇基。优选地，在醇官能的有机硅树脂组分 (b) 内 $\text{R}^1+\text{R}^2+\text{R}^3$ 基含有足够高含量的苯基，以提供组分 (b) 与组分 (a) 的合适的相容性。优选地，大于 10wt% 的 $\text{R}^1+\text{R}^2+\text{R}^3$ 基是苯基，更优选大于 25wt%。含有脂环族环氧树脂和醇官能的有机硅树脂的可辐射固化的涂料组合物还含有 (c) 基于组分 (b) 的重量份为 0.01-10 重量份，优选 0.1-5 重量份热或光活化的酸催化剂，和任选的可含有 (d) 基于组分 (b) 的重量份为 0-300 重量份有机多元醇，优选基于相同的基础，为 1-300

重量份，和更优选 1-50 重量份有机多元醇。

[0014] 在第二个实施方案中，本发明还涉及涂料组合物，它含有：(a) 20-300 重量份不含硅原子的脂环族环氧树脂；和 (b) 50 重量份含有下述单元的酸酐官能的有机硅树脂：

[0015] (i) $(R^4_3SiO_{1/2})_e$

[0016] (ii) $(R^5_2SiO_{2/2})_f$

[0017] (iii) $(R^6SiO_{3/2})_g$ ，和

[0018] (iv) $(SiO_{4/2})_h$ 。

[0019] 在式 (i)-(iv) 中， R^4 、 R^5 和 R^6 可各自独立地表示酸酐基团、氢原子、具有 1-8 个碳原子的烷基、芳基、芳烷基或烷芳基。 e 的数值为 0.1-0.6， f 的数值为 0-0.5， g 的数值为 0.3-0.8， h 的数值为 0-0.3。优选地， e 为 0.2-0.4， f 为 0-0.2， g 为 0.5-0.8，和 h 为 0。 e 、 f 、 g 和 h 之和为 1。树脂分子的平均组成含有大于两个酸酐基团。优选地，每一酸酐官能的有机硅树脂中酸酐基团的当量为 100-1000，和更优选 200-800。含有脂环族环氧树脂和酸酐官能的有机硅树脂的可辐射固化的涂料组合物还含有 (c) 基于组分 (b) 为 0.01-10 重量份，优选 0.1-5 重量份的热或光活化的酸催化剂，和 (d) 基于组分 (b) 的重量份为 0-300 重量份有机多元醇，优选基于相同的基础，0-50 重量份有机多元醇。在第三个实施方案中，本发明还涉及可辐射或者热固化的组合物，它包含：(a) 20-300 重量份脂环族环氧树脂；(b) 100 重量份上述醇官能的有机硅树脂或其与上述酸酐官能的有机硅树脂的混合物，条件是不能存在大于 50 重量份酸酐官能的有机硅树脂；和 (c) 0.01-10 重量份热或光活化的酸催化剂。

[0020] 脂环族环氧树脂

[0021] 此处所使用的组分 (a) 脂环族环氧树脂是不含硅原子的树脂。这种树脂是已知的组分，且例如公开于美国专利 4977199 (1990 年 12 月 11 日) 中。在 '199 专利的第 6-12 栏中，详细地公开了许多树脂组分。'199 专利在此通过参考引入。

[0022] 脂环族环氧树脂的代表性实例包括通过用有机过酸 (例如过乙酸或过氧化氢) 环氧化多环烯基 (即含有碳-碳双键的多环脂族化合物) 制备的化合物。这些脂环族环氧树脂可与微量的缩水甘油基类型的环氧化物、脂族环氧化物、环氧基甲酚线型酚醛树脂、环氧基苯酚线型酚醛树脂，多核苯酚-缩水甘油醚衍生的树脂，芳族和杂环缩水甘油基胺树脂，乙内酰脲环氧树脂，和天然油 (例如大豆油和亚麻子油) 的环氧化物共混。

[0023] 本发明中所使用的脂环族环氧树脂是每一分子平均具有两个或更多个环氧基的那些树脂。这种脂环族环氧树脂的例举实例是 (i) 二羧酸的脂环族酯，例如双 (3, 4- 环氧基环己基甲基) 草酸酯、双 (3, 4- 环氧基环己基甲基) 己二酸酯、双 (3, 4- 环氧基-6- 甲基环己基甲基) 己二酸酯和双 (3, 4- 环氧基环己基甲基) 庚二酸酯的二环氧化物；(ii) 3, 4- 环氧基环己基甲基-3, 4- 环氧基环己烷羧酸酯类，例如 3, 4- 环氧基环己基甲基-3, 4- 环氧基环己烷羧酸酯、3, 4- 环氧基-1- 甲基环己基甲基-3, 4- 环氧基-1- 甲基环己烷羧酸酯、6- 甲基-3, 4- 环氧基环己基甲基-6- 甲基-3, 4- 环氧基环己烷羧酸酯、3, 4- 环氧基-3- 甲基环己基甲基-3, 4- 环氧基-3- 甲基环己烷羧酸酯和 3, 4- 环氧基-5- 甲基环己基甲基-3, 4- 环氧基-5- 甲基环己烷羧酸酯；(iii) 双 (2, 3- 环氧基环戊基) 醚、双 (3, 4- 环氧基环己基甲基) 己二酸酯和 2-(3, 4- 环氧基环己基-5, 5- 螺-3, 4- 环氧基) 环己烷-间-二噁烷的脂环族二环氧化物；(iv) 具有 6 元环结构的

环氧化物，例如有机二酸（其中包括邻苯二甲酸、部分氢化的邻苯二甲酸或者全部氢化的邻苯二甲酸）的二缩水甘油基酯，特别是六氢邻苯二甲酸的二缩水甘油基酯；(v) 甲酚醛环氧树脂；(vi) 环氧基苯酚醛树脂；(vii) 多核苯酚-缩水甘油醚衍生的树脂；(viii) 芳族和杂环缩水甘油基胺树脂，例如四缩水甘油基亚甲基二苯胺衍生的树脂、三缩水甘油基-对氨基苯酚衍生的树脂、三嗪基树脂，和乙内酰脲环氧树脂；和(ix) 羟基取代的脂环族单环氧化物。

[0024] 关于这些和其它合适的脂环族环氧树脂的细节可参见`199专利。适合于用作组分(a)的特别有用的可商购的材料的一些实例是CYRACURE® UVR6110，一种环氧当量为约142的脂环族环氧树脂，它获自The Dow Chemical Company, Midland, Michigan；和CYRACURE™ 6105，一种环氧当量为126-135的脂环族环氧树脂，同样获自The Dow Chemical Company, Midland, Michigan。与这种脂环族环氧树脂共混的合适树脂的实例是PAPHEN™ PKHP-200，一种苯氧基树脂，它获自InChem Corporation, Rock Hill, South Carolina。

[0025] 醇官能的有机硅树脂

[0026] 醇官能的有机硅树脂含有下述单元：

[0027] $(R^1_3SiO_{1/2})_a$

[0028] $(R^2_2SiO_{2/2})_b$

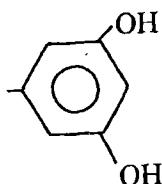
[0029] $(R^3SiO_{3/2})_c$ ，和

[0030] $(SiO_{4/2})_d$ 。

[0031] 在上式中， R^1 和 R^2 各自独立地为氢原子，具有1-8个碳原子的烷基，芳基，具有至少3个碳原子的不含芳基的醇基，或者具有至少6个碳原子的含芳基的醇基。 R^3 是具有1-8个碳原子的烷基或者芳基， a 的数值小于或等于0.6， b 的数值为0或者大于0， c 的数值大于0， d 的数值小于0.5，和 $a+b+c+d = 1$ 。当每一 R^2 是甲基时， b 的数值小于0.3。每一醇官能的有机硅树脂分子存在平均至少一个醇基。优选地，在醇官能的有机硅树脂组分(b)内 $R^1+R^2+R^3$ 基含有足够高含量的苯基，以提供组分(b)与组分(a)的合适的相容性。优选地，大于10wt%的 $R^1+R^2+R^3$ 基是苯基，更优选大于25wt%。

[0032] 此处所使用的措辞“醇基”被视为含有至少一个与碳键合的羟基(COH)的任何基团。醇基可含有大于一个COH基，例如

[0033]



[0034] 醇官能的有机硅树脂内的烷基可例举甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基和辛基，其中烷基典型地为甲基。芳基可例举苯基、萘基、苊基、甲苯基、二甲苯基、联苯基、甲基苯基、2-苯乙基、2-苯基-2-甲基乙基、氯苯基、溴苯基和氟苯基，其中芳基典型地为苯基。

[0035] 具有至少3个碳原子且不含芳基的醇基可例举基团 R^7OH ，其中 R^7 是具有至少3个碳原子的二价烃基，或者具有至少3个碳原子的二价烃氧基， R^7 可

例举亚烷基，例如 $-(\text{CH}_2)_m-$ ，其中m为3-10， $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 和 $-\text{OCH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_m-$ ，其中m为1-10。具有至少3个碳原子且不含芳基的醇基还可例举基团 $\text{R}^8(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$ ，其中 R^8 是基团 $-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_m\text{OCH}_2\text{CH}-$ ，其中m为1-10。

[0036] 具有至少6个碳原子的含芳基的醇基可例举 R^9OH ，其中 R^9 是亚芳基，例如 $-(\text{CH}_2)_n\text{C}_6\text{H}_4-$ ，其中n为0-10， $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_n\text{C}_6\text{H}_4-$ ，其中n为0-10，和 $-(\text{CH}_2)_n\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2)_n-$ ，其中n为1-10。含芳基的醇基典型地具有6-14个原子。

[0037] 在本发明的醇官能的有机硅树脂组分(b)中，a的数值小于或等于0.6，优选0.1-0.6，更优选0.2-0.4；b的数值为0或大于0，优选0-0.4；c的数值大于0，优选0.3-0.8，和更优选0.4-0.8；和d的数值小于0.5，优选0-0.3。当每一 R^2 基是甲基时，b的数值应当小于0.3，优选小于0.1。以每一个醇官能的有机硅树脂分子计，本发明醇官能的有机硅树脂平均具有至少一个醇基。优选地，每一个醇官能的有机硅树脂中醇基的当量为100-1,000，更优选200-800。

[0038] 一些合适的醇官能的有机硅树脂用下述表示：

[0039] I. 含下述单元的醇官能的有机硅树脂：

[0040] $((\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2})_a$

[0041] $((\text{R}^2)\text{CH}_3\text{SiO}_{2/2})_b$ ，其中 R^2 是 $-(\text{CH}_2)_3\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$

[0042] $((\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}_3\text{SiO}_{2/2})_b$ ，和

[0043] $(\text{C}_6\text{H}_5\text{SiO}_{3/2})_c$ ，

[0044] II. 含下述单元的醇官能的有机硅树脂：

[0045] $((\text{R}^1)(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{1/2})_a$ ，其中 R^1 是 $-(\text{CH}_2)_3\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$ ，和

[0046] $(\text{C}_6\text{H}_5\text{SiO}_{3/2})_c$ ，

[0047] III. 含下述单元的醇官能的有机硅树脂：

[0048] $((\text{R}^1)(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{1/2})_a$ ，其中 R^1 是 $-(\text{CH}_2)_3\text{OH}$ ，和

[0049] $(\text{C}_6\text{H}_5\text{SiO}_{3/2})_c$ ，

[0050] IV. 含下述单元的醇官能的有机硅树脂：

[0051] $((\text{R}^1)(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{1/2})_a$ ，其中 R^1 是 $-(\text{CH}_2)_3\text{OH}$

[0052] $(\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2})_c$ ，和

[0053] $(\text{C}_6\text{H}_5\text{SiO}_{3/2})_c$ ，

[0054] V. 含下述单元的醇官能的有机硅树脂：

[0055] $((\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2})_a$

[0056] $((\text{R}^2)\text{CH}_3\text{SiO}_{2/2})_b$ ，其中 R^2 是 $-(\text{CH}_2)_3\text{OH}$

[0057] $((\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}_3\text{SiO}_{2/2})_b$ ，和

[0058] $(\text{C}_6\text{H}_5\text{SiO}_{3/2})_c$ ，

[0059] VI. 含下述单元的醇官能的有机硅树脂：

[0060] $((\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2})_a$

[0061] $((\text{R}^1)(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{1/2})_a$ ，其中 R^1 是 $-(\text{CH}_2)_3\text{OH}$ ，和

[0062] $(\text{C}_6\text{H}_5\text{SiO}_{3/2})_c$ ，和

[0063] VII. 含下述单元的醇官能的有机硅树脂：

[0064] $((R^1)(CH_3)_2SiO_{1/2})_a$, 其中 R^1 是 $-CH_2CH(CH_3)CH_2OH$

[0065] $((H)(CH_3)_2SiO_{1/2})_a$, 和

[0066] $(C_6H_5SiO_{3/2})_c$ 。

[0067] 在式 I-VII 中, 在树脂内 a 的总值为 0.2-0.4, 在树脂内 b 的总值为 0-0.4, 和在树脂内 c 的总值为 0.3-0.8。

[0068] 可在 (C) 氢化硅烷化催化剂和任选地 (D) 至少一种溶剂存在下, 通过使:

[0069] (A) 含下式单元的至少一种氢官能的有机硅树脂:

[0070] $(R^{11}_3SiO_{1/2})_a$

[0071] $(R^{12}_2SiO_{2/2})_b$

[0072] $(R^3SiO_{3/2})_c$, 和

[0073] $(SiO_{4/2})_d$ 与

[0074] (B) 至少一种乙烯基封端的醇反应,

[0075] 来制备醇官能的有机硅树脂。

[0076] 在上式中, R^{11} 和 R^{12} 各自独立地为具有 1-8 个碳原子的烷基, 芳基, 或者氢原子; R^3 是具有 1-8 个碳原子的烷基或芳基, a 的数值小于或等于 0.6; b 为 0 或者大于 0, c 大于 0, d 小于 0.5; $a+b+c+d = 1$; 和条件是当每一 R^2 是甲基时, b 的数值小于 0.3, 和条件是在有机硅树脂内存在至少两个与硅键合的氢原子。

[0077] 酸酐官能的有机硅树脂

[0078] 酸酐官能的有机硅树脂含有下式的单元:

[0079] (i) $(R^4_3SiO_{1/2})_e$

[0080] (ii) $(R^5_2SiO_{2/2})_f$

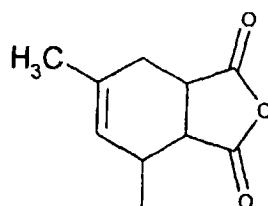
[0081] (iii) $(R^6SiO_{3/2})_g$, 和

[0082] (iv) $(SiO_{4/2})_h$ 。

[0083] 在式 (i)-(iv) 中, R^4 、 R^5 和 R^6 可各自独立地表示酸酐基团、氢原子、具有 1-8 个碳原子的烷基、芳基、芳烷基或烷芳基。 e 的数值为 0.1-0.6, f 的数值为 0-0.5, g 的数值为 0.3-0.8, h 的数值为 0-0.3。 优选地, e 为 0.2-0.4, f 为 0-0.2, g 为 0.5-0.8, 和 h 为 0。 e 、 f 、 g 和 h 之和为 1。 树脂分子的平均组成含有大于两个酸酐基团。 优选地, 以酸酐官能的有机硅树脂计, 酸酐基团的当量为 100-1,000, 更优选 200-800。

[0084] 合适的酸酐基团和优选的酸酐基团的代表是以下所示的四氢邻苯二甲酸酐:

[0085]



[0086] 合适的烷基包括甲基、乙基、丙基、丁基和辛基。 合适的芳基是苯基。 芳烷基可包括苄基、苯乙基和 2- 苯丙基。 烷芳基可以是甲苯基或二甲苯基。

[0087] 在 2004 年 9 月 29 日提交的共同转让人的悬而未决的美国临时申请序列号 No.60/614249 中公开了酸酐官能的有机硅树脂和制造该树脂的方法, 以及实施例 13 中

所使用的树脂。一般地，通过首先制备 SiH 官能的树脂中间体，接着用 2- 甲基 -3- 丁炔 -2- 醇 ($\text{HC} = \text{CC}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$) 氢化硅烷化 SiH 官能的树脂中间体，脱水形成二烯官能团，并 Diels-Alder 加成马来酸酐，从而制备酸酐官能的有机硅树脂。

[0088]



[0089] 马来酸酐。

[0090] 在诸如苯、甲苯、二甲苯、四氢呋喃、二乙醚之类溶剂中，在 -50 °C 到 100 °C 的温度下进行反应。反应典型地进行 30 分钟 -24 小时，通常 6-12 小时。所使用的马来酸酐的用量与 SiH 官能的树脂中间体的用量之比以摩尔为基础计为 1 : 0.1 到 1 : 2.5，优选 1 : 0.2 到 1 : 1.5。

[0091] 氢化硅烷化要求催化剂以进行含有 $\equiv \text{SiH}$ 的反应物和含有 不饱和的反应物之间的反应。合适的催化剂是第 VIII 族过渡金属。可使用的金属催化剂的一些实例是美国专利 3419593(1968 年 12 月 31 日)公开的由氯铂酸与含有末端脂族不饱和的有机基硅化合物反应得到的铂催化剂；Karstedt 在其美国专利 3715334(1973 年 2 月 6 日) 和美国专利 3814730(1974 年 6 月 4 日) 公开的 Karstedt 催化剂(它是基本上不含化学结合的卤素的铂 - 乙烯基硅氧烷)；美国专利 3923705(1975 年 12 月 2 日) 公开的沉积的铂催化剂和络合的铂催化剂；美国专利 5175325(1992 年 12 月 29 日) 中公开的通过使卤化亚铂与具有含末端烯属不饱和的与硅键合的有机基团的有机基聚硅氧烷反应制备的铂 - 有机基聚硅氧烷络合物；和承载在活性碳颗粒上的铂。

[0092] 热或光活化的酸催化剂

[0093] 组分 (c) 热或光活化的酸催化剂可例举在溶液中暴露于辐射线下时能产生阳离子催化剂的光引发剂，其中包括布朗斯台德 - 洛瑞或路易斯酸。典型地，这些光引发剂暴露于紫外线 (UV) 辐射下。或者，在双部分体系中，可就在热固化之前，添加阳离子催化剂，或者它可被热活化。可用作组分 (c) 的光引发剂可例举鎓盐、磺酸的二芳基碘鎓盐、磺酸的三芳基锍盐、硼酸的二芳基碘鎓盐和硼酸的三芳基锍盐。

[0094] 代表性鎓盐是 $\text{R}^{10}_2\text{I}^+\text{MX}_z^-$ 、 $\text{R}^{10}_3\text{S}^+\text{MX}_z^-$ 、 $\text{R}^{10}_3\text{Se}^+\text{MX}_z^-$ 、 $\text{R}^{10}_4\text{P}^+\text{MX}_z^-$ 和 $\text{R}^{10}_4\text{N}^+\text{MX}_z^-$ ，其中每一 R^{10} 是具有 1-30 个碳原子的有机基团，例如具有 6-20 个碳原子的芳族碳环基团。每一 R^{10} 基可被 1-4 个单价烃基取代，所述单价烃基例如具有 1-8 个碳原子的烷氧基、具有 1-16 个碳原子的烷基或硝基、氯、溴、氰基、羧基、巯基和芳族杂环基团，例如吡啶基、噻吩基和吡喃基。

[0095] 在上式中的 M 代表金属或者准金属，其中包括过渡金属，例如 Sb、Fe、Sn、Bi、Al、Ga、In、Ti、Zr、Sc、V、Cr、Mn、Cs、Co；稀土金属，例如镧系；Cd、Pr 和 Nd；和准金属，例如 B、P 和 As。 MX_z^- 代表非碱性、非亲核阴离子，例如 BF_4^- 、 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$ 、 PF_6^- 、 AsF_6^- 、 SbF_6^- 、 SbCl_6^- 、 HSO_4^- 、 ClO_4^- 、 FeCl_4^- 、 SnCl_6^- 和 BiCl_5^- 。

[0096] 一些合适的鎓盐包括双 - 二芳基碘鎓盐，例如以 UV 9380C 形式获自 General Electric Company, Schenectady, New York 的双 (十二烷基苯基) 碘鎓六氟砷酸盐，它以双 (十二烷基苯基) 碘鎓六氟砷酸盐在醇和环氧官能的烃内的分散体形式供应；以 Rhodorsil RTM 2074 形式获得的甲苯基 - 枯基四 (五氟苯基) 碘鎓硼酸盐，它以 20wt% 在

双丙酮醇内的溶液形式供应；双（十二烷基苯基）碘鎓六氟锑酸盐；和二烷基苯基碘鎓六氟锑酸盐。其它这种盐包括以商品名 FC-508 或者 FX-512 和 FC-509 商购于 3M 的多芳基锍六氟磷酸盐，商购于 General Electric Company 的 UVE-1014 多芳基锍六氟锑酸盐和商购于 The Dow Chemical Company, Midland, Michigan 的 CYRACURE® UVI-6992 六氟锍磷酸盐光引发剂。

[0097] 磺酸的二芳基碘鎓盐，磺酸的三芳基锍盐，硼酸的二芳基碘鎓盐，和硼酸的三芳基锍盐也合适作为阳离子光引发剂。

[0098] 一些合适的磺酸的二芳基碘鎓盐是全氟烷磺酸的二芳基碘鎓盐，和芳基磺酸的二芳基碘鎓盐。全氟烷磺酸的二芳基碘鎓盐包括全氟丁磺酸的二芳基碘鎓盐，全氟乙磺酸的二芳基碘鎓盐，全氟辛磺酸的二芳基碘鎓盐，和三氟甲磺酸的二芳基碘鎓盐。芳基磺酸的二芳基碘鎓盐包括对甲苯磺酸的二芳基碘鎓盐，十二烷基苯磺酸的二芳基碘鎓盐，苯磺酸的二芳基碘鎓盐和 3-硝基苯磺酸的二芳基碘鎓盐。磺酸的三芳基锍盐包括全氟烷磺酸的三芳基锍盐和芳基磺酸的三芳基锍盐。全氟烷磺酸的三芳基锍盐包括全氟丁磺酸的三芳基锍盐、全氟乙磺酸的三芳基锍盐、全氟辛磺酸的三芳基锍盐和三氟甲磺酸的三芳基锍盐。芳基磺酸的三芳基锍盐包括对甲苯磺酸的三芳基锍盐、十二烷基苯磺酸的三芳基锍盐、苯磺酸的三芳基锍盐和 3-硝基苯磺酸的三芳基锍盐。

[0099] 一些合适的硼酸的二芳基碘鎓盐包括全卤代芳基硼酸的二芳基碘鎓盐，和硼酸的三芳基锍盐，例如全卤代芳基硼酸的三芳基锍盐。

[0100] 基于组分 (b) 的重量份，所使用的光引发剂的用量为 0.01-10 重量份，优选基于相同的基础，为 0.1-5 重量份。

[0101] 有机多元醇

[0102] 任选的组分 (d) 有机多元醇是同样在 '199 专利中的第 13-19 栏中详细地公开的已知组分。一些代表性有机多元醇包括聚醚多元醇，例如多羟基烷烃和聚氧亚烷基多元醇；丙烯酸和乙烯基多元醇；聚酯多元醇；聚己内酯多元醇；和其它内酯多元醇，例如聚戊内酯多元醇和聚甲基己内酯多元醇。

[0103] 合适的聚醚多元醇包括 (a) 多羟基烷烃的氧化烯加合物；(b) 非还原性糖和糖衍生物的氧化烯加合物；(c) 磷和多亚磷酸的氧化烯加合物；(d) 多元酚的氧化烯加合物；和 (e) 来自天然油例如蓖麻油的多元醇。

[0104] 在本发明的涂料组合物中最优选使用的一组有机多元醇是聚己内酯多元醇，其代表性实例是以商品名 TONE™ 由 The Dow Chemical Company, Midland, Michigan 销售的许多可商购的产品。在实施例中使用 TONE™ 0305 多元醇。它是在涂料应用中使用的低当量的三官能团液体多元醇。关于这些和其它合适的有机多元醇的类型的详细信息可参见 '199 专利。可基于组分 (b) 的重量份，以约 0-300 重量份，优选 1-300 重量份，和更优选基于相同的基础，以 1-50 重量份的用量使用有机多元醇。

[0105] 本发明的涂料组合物可用作可辐射或者热固化的保形涂料，用于施加到电子材料或者器件上，所述器件例如印刷电路板、光学器件，例如光纤包覆层和光学体系夹层。可通过一起结合并混合组合物中的各组分，施加该组合物到基底的至少一个表面上，并使组合物或者允许它固化，从而在这种应用中制备并使用该涂料组合物。可通过简单地一起混合合适的成分，制备组合物。可使用混合和施加技术与设备的标准现有技

术。

[0106] 实施例

[0107] 列出下述实施例，为的是更加详细地阐述本发明。

[0108] 实施例 1-3 制备有机硅树脂中间体 A1-A3

[0109] 通过三氟甲磺酸 (TFMSA) 催化苯基三甲氧基硅烷和甲基三甲氧基硅烷，用去离子水水解，接着蒸馏除去副产物甲醇。添加 1, 1, 3, 3- 四甲基 -1, 3- 二硅氧烷 (TMDS) 和乙酸，加热该混合物到 50°C 3 小时。通过蒸馏除去甲醇和乙酸甲酯。添加庚烷，并用 (i) 饱和碳酸氢钠水溶液和 (ii) 多等份的去离子水洗涤该混合物。然后过滤该混合物，并视需要通过蒸馏除去溶剂。表 1 中示出了在这一实施例中所使用的成分的用量。表 2 中示出了所得产物。

[0110] 对比例 4- 制备有机硅树脂中间体 A4

[0111] 在 4.93g 三氟甲磺酸存在下，用 252.3g 去离子水水解 4958.4g 甲基三甲氧基硅烷。添加 5456.4g 1, 1, 3, 3- 四甲基 -1, 3- 二硅氧烷 (TMDS) 和额外量的 725.8g 去离子水。借助蒸馏除去挥发性组分，然后将产物混合物溶解在 2210g 己烷中。用饱和碳酸氢钠水溶液和多等份的去离子水洗涤产物溶液，在硫酸镁上干燥，过滤并除去溶剂。有机硅树脂 A4 的组成通过 NMR 分析确定为 $M^H_{0.54}D^{Me2}_{0.03}T^{Me}_{0.43}$ ，其中 M^H 表示 $H(CH_3)_2SiO_{1/2}D^{Me2}$ 表示 $(CH_3)_2SiO_{2/2}$ ，和 T^{Me} 表示 $CH_3SiO_{3/2}$ 。

[0112]

表 1 - 试剂重量(g)

| 有机硅树脂 | PhSi(OMe) ₃ | MeSi(OMe) ₃ | TFMSA | TMDS | 庚烷 | 己烷 | 水 | 乙酸 | 产率 |
|-------|------------------------|------------------------|-------|--------|--------|------|-------|--------|--------|
| A1 | 4752.0 | - | 2.1 | 1316.3 | 1299.8 | - | 501.0 | 588.6 | 4051.6 |
| A2 | 2379.5 | 1634.6 | 2.3 | 1316.4 | 1800.0 | - | 500.9 | 588.6 | 3385.0 |
| A3 | 3668.4 | - | 1.9 | 3668.7 | 1387.5 | - | 190.5 | 1640.1 | 4578.9 |
| A4 | - | 4958.4 | 4.9 | 5456.4 | - | 2210 | 252.3 | - | NA |

[0113]

表 2 - 有机硅树脂中间体的组成

| 有机硅树脂 | 有机硅树脂中间体 |
|-------|---|
| A1 | $M^H_{0.41}T^{Ph}_{0.59}$ |
| A2 | $M^H_{0.393}T^{Me}_{0.304}T^{Ph}_{0.303}$ |
| A3 | $M^H_{0.634}T^{Ph}_{0.366}$ |
| A4 | $M^H_{0.54}D^{Me2}_{0.03}T^{Me}_{0.43}$ |

[0114]

表 3 - 醇有机硅树脂的组成、类型和试剂的用量(g)

| 实施例 | 醇有机硅树脂 | 有机硅树 脂类型 | 有机硅树 脂用量 | 烯丙醇 | 二甲苯 | 1%Pt / Al ₂ O ₃ | 产率 |
|-------|--|-------------|-------------|-------|-------|---------------------------------------|-------|
| 1 | M ^{PrOH} _{0.60} T ^{Ph} _{0.318} | A3 | 253.1 | 305.6 | 250.1 | 0.8 | 343.4 |
| 2 | M ^{PrOH} _{0.355} T ^{Me} _{0.314} T ^{Ph} _{0.314} | A2 | 249.9 | 196.5 | 250.0 | 1.8 | 301.9 |
| 3 | M ^{PrOH} _{0.387} T ^{Ph} _{0.583} | A1 | 250.0 | 166.0 | 251.0 | 2.1 | 297.0 |
| 对比例 4 | M ^{PrOH} _{0.502} D ^{Me2} _{0.03} T ^{Me} _{0.450} | A4 | 250.2 | 345.7 | 250.3 | 0.8 | 348.2 |

[0115] 在表2中, M^H表示H(CH₃)₂SiO_{1/2}, T^{Me}表示CH₃SiO_{3/2}, 和T^{Ph}表示C₆H₅SiO_{3/2}。

[0116] 将上述有机硅树脂A1-A4溶解在二甲苯内并加热到70-95°C。添加催化量1wt% Pt(Al₂O₃), 接着添加烯丙醇。在70-110°C下加热该混合物, 直到SiH被消耗, 这通过追踪在FTIR光谱内在约2165cm⁻¹处其峰的消失来确定。视需要添加三苯基膦和炭黑。过滤产物混合物, 并除去溶剂。表3中示出了有机硅树脂的类型、试剂的重量、产率和树脂的组成。在表3中, M^{PrOH}表示(HO(CH₂)₃)(CH₃)₂SiO_{1/2}, T^{Ph}表示C₆H₅SiO_{3/2}, T^{Me}表示CH₃SiO_{3/2}, 和烯丙醇表示CH₂=CHCH₂OH。

[0117] 在下述实施例5-9和对比例10中, 在制备涂料配方中所使用的材料包括(i) CYRACURE® UVR6110, 一种环氧当量为约142的脂环族环氧树脂, 它获自The Dow Chemical Company, Midland, Michigan; (ii) CYRACURE® UVI-6992, 一种六氟锍磷酸盐光引发剂, 获自The Dow Chemical Company, Midland, Michigan; 和(iii) TONE™ 0305多元醇, 一种聚己内酯三醇, 获自The Dow Chemical Company, Midland, Michigan。

[0118] 实施例5-9和对比例10-涂料配方

[0119] 向1g铝制样品锅中添加CYRACURE® UVR6110脂环族环氧树脂、醇官能的有机硅树脂组合物和4wt% CYRACURE® UVI-6992六氟锍磷酸盐光引发剂, 其用量如表4所示。用木制搅拌棒彻底混合锅的内容物, 并在被覆盖的盒内避光储存样品, 直到暴露于紫外(UV)单元下。UV单元由设定在50rpm下的传送带和每次穿过提供500mJ/cm²剂量的D单元和H单元UV灯组成。将每一样品暴露于UV灯下, 并评价在每次穿过之后固化的完全程度。

[0120] 在UV灯下, 在5次穿过(2500mJ/cm²)内, 所有样品固化成硬质的整块料。对照样品显示出不均匀固化的指示, 且样品的一些区域显示出比其它区域更暗的棕色。实施例5-9显示出非常均匀的固化和在固化进展过程中形成非常均匀的棕色色调。对比例10是唯一不透明的材料, 且具有差的表面质量, 这是因为含有非苯基的有机硅树脂与脂环族环氧树脂的相容性有限导致的。实施例8包括苯基含量低的醇有机硅树脂, 它显示出透明度, 但当固化时显示出表面粗糙度。

[0121] 由于大多数涂料应用需要醇官能的有机硅树脂和脂环族环氧树脂之间良好的相容性, 因此优选含苯基的醇官能的有机硅树脂; 但一些应用可受益于相容性较小的低苯基含量的醇官能的有机硅树脂的表面活性。

[0122]

| 表4-涂料配方(g) - 对比例1和2, 和实施例5-10 | | | | | | | | |
|-------------------------------|-----------------|-----------------|----------------|----------------|----------------|----------|----------------|-------------|
| 组分 | 对照1 | 对照2 | 实施例5 | 实施例6 | 实施例7 | 实施例8 | 实施例9 | 对比例10 |
| 脂环族环氧树脂 | | | | | | | | |
| UVR 6110 | 3 | 3 | 2 | 2 | 2 | 2 | 1 | 2 |
| 醇官能的有机硅树脂 | | | | | | | | |
| 实施例1 | | | | | | | 2 | |
| 实施例2 | | | | | | 2 | | |
| 实施例3 | | | 1 | 2 | 3 | | | |
| 对比例4 | | | | | | | | 2 |
| 有机多元醇 | | | | | | | | |
| Tone™ 0305 | | 1 | | | | | | |
| 光活化的酸催化剂 | | | | | | | | |
| UVI-6992 | 0.12 | 0.16 | 0.12 | 0.16 | 0.20 | 0.16 | 0.12 | 0.16 |
| 有机硅树脂固体wt% | 0 | 0 | 33 | 50 | 60 | 50 | 67 | 50 |
| 固化之后的外观 | 硬质透明不均匀的颜色 / 棕色 | 软质透明不均匀的颜色 / 棕色 | 硬质透明均匀的颜色 / 棕色 | 硬质透明均匀的颜色 / 棕色 | 硬质透明均匀的颜色 / 棕色 | 硬质透明表面皱纹 | 硬质透明均匀的颜色 / 棕色 | 硬质、发雾、不均匀固化 |

[0123] 在以下的实施例 11 中，所使用的材料包括：(i) CYRACURE ® UVI-6976，一种三芳基锍六氟锑酸盐光引发剂，获自 The Dow Chemical Company, Midland, Michigan；(ii) ORGANOSILICASOL™ IPA-ST，在异丙醇内含有 30wt% 固体的 10–5nm 的胶态二氧化硅分散体，获自 Nissan Chemical American Corporation, Houston, Texas；和 (iii) DARCO ® G-60，一种获自 American Norit Co., Marshall, Texas 的活性炭。

[0124] 实施例 11- 制备有机硅树脂 A5 和由其得到的涂层

[0125] 用 42.9g 水 和 0.12g 浓 HCl 水解 225.0g 苯基三甲氧基硅烷 和 111.5g ORGANOSILICASOL™ IPA-ST 的混合物。在加热回流混合物 15 分钟之后，添加 256.8g 甲苯、76.2g 四甲基二硅氧烷 和 0.36g 三氟甲磺酸。在 65°C 下加热混合物 3 小时。借助蒸馏除去挥发性组分，和添加 2.4g 碳酸钙。过滤混合物，并借助蒸馏除去额外的溶剂。添加 1.38g 1wt% Pt/Al₂O₃ 催化剂，和 197.8g 烯丙醇，并加热回流混合物 2.5 小时。添加 0.06g 三苯基膦和 1g DARCO ® G60。过滤该混合物，并借助真空蒸馏除去溶剂，得到 293.2g 发乳光的无色液体。通过 Si²⁹ NMR 分析这一有机硅树脂 A5，并测定组成为 M^{PrOH}_{0.38}T^{Ph}_{0.41}Q_{0.21}。

[0126] 将 0.8g CYRACURE ® UVR6110 脂环族环氧树脂、0.4g 10wt% 在 CYRACURE ® UVR6110 脂环族环氧树脂内的 CYRACURE ® UVI 6976 三芳基锍六氟锑酸盐光引发剂，和 0.8g 有机硅树脂 A5 加入到铝锅中，用木制搅拌棒强烈地混合。将透明的混合物暴露于

前一实施例中所述的 UV 灯处理机下共 3 次穿过，其中每次穿过为 500mJ/cm^2 剂量。所得膜透明，显示出均匀的棕色，从而表明均匀固化并获得光催化剂的均匀分散。所得膜具有良好的抗划性。

[0127] 在以下的实施例 12 中，所使用的材料包括 (i) FC520 催化剂，一种获自 3M 公司， Minneapolis, Minnesota 的三氟甲磺酸催化剂；(ii) CYRACURETM ERL4221D，一种获自 The Dow Chemical Company, Midland, Michigan 的环氧当量为 130 的脂环族环氧树脂；和 (iii) 丙二醇单乙醚乙酸酯 (PGMEA)，获自 Mallinckrodt Baker, Phillipsburg, New Jersey。

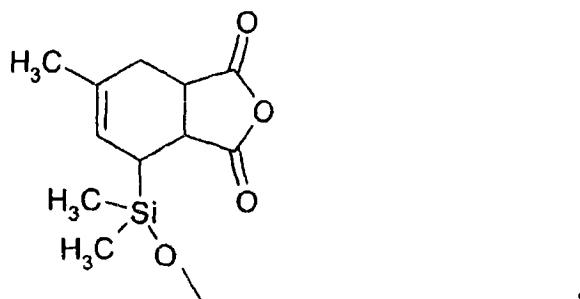
[0128] 实施例 12- 热固化

[0129] 向 2 盎司的玻璃样品小瓶中添加 5g 实施例 1 中所使用的醇官能的有机硅树脂，3.25g CYRACURETM ERL4221D 脂环族环氧树脂和 0.32g 10wt% FC520 催化剂在 PGMEA 溶剂内的溶液。用木制搅拌棒彻底混合所述材料，并在聚四氟乙烯 (PTFE) 处理过的 8 英寸硅片上流延该材料，并在实验室烘箱内，在 100°C 下热固化 1 小时，和在 150°C 下 1 小时。得到坚固地粘合到 PTFE 处理过的硅片上的硬质透明涂层。

[0130] 实施例 13- 酸酐官能的有机硅树脂和 UV 固化的组合物

[0131] 在玻璃小瓶内混合 8.04g(1.0 当量)CYRACURETM 6105(一种获自 The Dow Chemical Company, Midland, Michigan 的环氧当量为 126–135 的脂环族环氧树脂)与 1.96g(0.1 当量)酸酐官能的有机硅树脂。在这一实施例中所使用的酸酐官能的有机硅树脂是液体产物，其 ^{29}Si NMR 光谱表明含有在 7 ppm(0.21 mol 分数, M^R)、在 -20 ppm(0.29 mol 分数, $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{2/2}$)、和在 -66 ppm(0.40 mol 分数, $(\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2})$) 的化学位移(相对于四甲基硅烷的 0 ppm)处集中的主峰。单元 M^R 是以下详细地示出的四氢邻苯二甲酸酐。

[0132]



[0133] 用不锈钢刮刀搅拌该混合物，并得到在 25°C 下的粘度为 350 厘泡 (cP)/mPa.s 的透明、微黄色混合物。在密封的小瓶内，在 85°C 下加热该混合物 3 小时。所得混合物是在 25°C 下的粘度为 629 厘泡 (cP)/mPa.s 的透明黄色的液体。向 1.39g 该黄色液体中添加 1.15g PAPHENTM PKHP-200(一种获自 InChem Corporation, Rock Hill, SouthCarolina 的苯氧基树脂)和 0.05g 获自 3M 公司，Minneapolis, Minnesota 的光催化剂 FX-512 三芳基锍六氟锑酸盐。

[0134] 在 Hauschild 齿状混合器内均化所得混合物 30 秒，用不锈钢刮刀手工搅拌，并在该齿状混合器内均化额外 30 秒。产物为半透明浅黄色的胶状物，估计粘度大于 100,000 厘泡 (cP)/mPa.s。将该胶状物以 50 微米的厚度镂印在玻璃载片上。用第二块玻璃载片覆盖镂印字物，并使用在 300 瓦特和 30% 皮带功率下操作的汞蒸汽灯固化该制品。所测

量的总功率为 $3,175\text{mJ/cm}^2$ 。在没有打碎玻璃载片的情况下，不可能分离固化的制品。

[0135] 本发明的组合物可用于制备单部分紫外 (UV) 固化的涂层或包封剂，用作粘合剂、可光确定的涂层或者作为热固化的涂层。脂环族环氧树脂增加韧度和粘合性，而醇官能的有机硅树脂或者酸酐官能的有机硅树脂增加涂层和粘合剂的耐水性、耐候性、热稳定性和挠性。

[0136] 可在没有脱离本发明的基本特征的情况下，对此处所述的化合物、组合物和方法作出其它变化。此处具体地所述的本发明的实施方案仅仅是例举性的，不打算作为限制，本发明的范围通过所附权利要求书来定义。