

(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102971381 A

(43) 申请公布日 2013. 03. 13

(21) 申请号 201180033011. 4

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限

(22) 申请日 2011. 06. 27

责任公司 11219

(30) 优先权数据

代理人 张爽 郭国清

61/360, 007 2010. 06. 30 US

(51) Int. Cl.

61/360, 068 2010. 06. 30 US

C08L 83/04 (2006. 01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

C09D 183/04 (2006. 01)

2012. 12. 31

C09J 183/04 (2006. 01)

(86) PCT申请的申请数据

C07C 279/00 (2006. 01)

PCT/US2011/042006 2011. 06. 27

C07F 9/6581 (2006. 01)

(87) PCT申请的公布数据

WO2012/003153 EN 2012. 01. 05

(71) 申请人 3M 创新有限公司

权利要求书 4 页 说明书 25 页

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

米凯莱·A·克拉顿

(54) 发明名称

可按需固化的聚硅氧烷涂层组合物

(57) 摘要

本发明提供一种可固化组合物，其包含 (a) 至少一种包含反应性硅烷官能团的聚二有机硅氧烷、氟化聚二有机硅氧烷或它们的组合，所述反应性硅烷官能团包含至少两个羟基甲硅烷基部分；(b) 至少一种包含反应性硅烷官能团的聚二有机硅氧烷、氟化聚二有机硅氧烷或它们的组合，所述反应性硅烷官能团包含至少两个氢甲硅烷基部分；和 (c) 至少一种可光活化组合物，所述组合物在暴露于辐射时产生至少一种选自肟、肟、磷腈、前氮磷川以及它们的组合的碱；其中所述组分 (a) 和 (b) 中的至少一者的平均反应性硅烷官能度为至少三。

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聚二有机硅氧烷、氟化聚二有机硅氧烷或它们的组合, 所述反应性硅烷官能团包含至少两个羟基甲硅烷基部分;

(b) 至少一种包含反应性硅烷官能团的聚二有机硅氧烷、氟化聚二有机硅氧烷或它们的组合, 所述反应性硅烷官能团包含至少两个氢甲硅烷基部分; 和

(c) 至少一种可光活化组合物, 所述可光活化组合物在暴露于辐射时产生至少一种选自脒、胍、磷腈、前氮磷川以及它们的组合的碱;

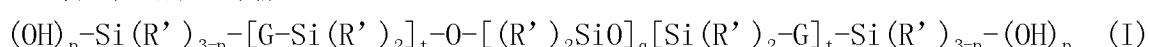
其中所述组分 (a) 和 (b) 中的至少一者的平均反应性硅烷官能度为至少三。

2. 根据权利要求 1 所述的组合物, 其中所述组分 (a) 和 (b) 各自包含至少一种聚二有机硅氧烷。

3. 根据权利要求 2 或权利要求 1 所述的组合物, 其中所述聚二有机硅氧烷包括聚二甲基硅氧烷。

4. 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) 为羟基封端的。

5. 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) 选自由以下通式表示的聚硅氧烷 :



其中每个 p 独立地为整数 1、2 或 3; 每个 G 独立地为二价连接基团; 每个 R' 独立地选自烷基、烯基、氟烷基、芳基、氟芳基、环烷基、氟代环烷基、杂烷基、杂氟烷基、杂芳基、杂氟芳基、杂环烷基、杂氟代环烷基以及它们的组合; q 为 0 至 15,000 的整数; 并且每个 t 独立地为整数 0 或 1。

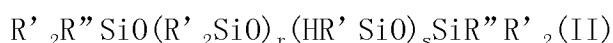
6. 根据权利要求 5 所述的组合物, 其中每个所述 G 独立地选自氧基、亚烷基、亚芳基、杂亚烷基、杂亚芳基、环亚烷基、杂环亚烷基以及它们的组合; 每个所述 R' 独立地选自烷基、氟烷基、芳基以及它们的组合; 所述 q 为 20 至 15,000 的整数; 和 / 或所述 t 为整数 0。

7. 根据权利要求 6 所述的组合物, 其中每个所述 R' 独立地选自甲基、C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-、C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-、苯基、CF<sub>3</sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-、C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>- 以及它们的组合。

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 (a) 包括如下 (1) 与 (2) 的混合物:(1) 重均分子量在 300,000 至 1,000,000 范围内的至少一种聚二有机硅氧烷、氟化聚二有机硅氧烷或它们的组合, (2) 重均分子量在约 150 至约 150,000 范围内的至少一种聚二有机硅氧烷、氟化聚二有机硅氧烷或它们的组合。

9. 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 (b) 的平均反应性硅烷官能度为至少三。

10. 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 (b) 选自由以下通式表示的聚硅氧烷 :



其中每个 R' 独立地选自烷基、烯基、氟烷基、芳基、氟芳基、环烷基、氟代环烷基、杂烷基、杂氟烷基、杂芳基、杂氟芳基、杂环烷基、杂氟代环烷基以及它们的组合; 每个 R'' 独立地为氢或 R'; r 为 0 至 150 的整数; 并且 s 为 2 至 150 的整数。

11. 根据权利要求 10 所述的组合物, 其中每个所述 R' 独立地选自烷基、氟烷基、芳基以

及它们的组合。

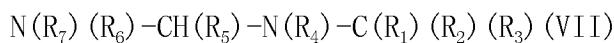
12. 根据权利要求 11 所述的组合物, 其中每个所述 R' 独立地选自甲基、C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-、C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-、苯基、CF<sub>3</sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-、C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>- 以及它们的组合。

13. 根据权利要求 10 所述的组合物, 其中所述 R' 和所述 R'' 为甲基; 所述 r 为整数 0; 和 / 或所述 s 为整数 40。

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, 其中所述可光活化组合物包含至少一种在至少一个氮原子上被至少一个芳烷基基团取代的 1, 3- 二胺化合物。

15. 根据权利要求 14 所述的组合物, 其中所述芳烷基基团包含至少一个芳族或杂芳族基团, 该芳族或杂芳族基团吸收 200nm 至 650nm 波长范围内的光从而导致产生脒或胍的光消去反应。

16. 根据权利要求 14 或权利要求 15 所述的组合物, 其中所述 1, 3- 二胺化合物选自由下式表示的那些:



其中 R<sub>1</sub> 选自芳族基团、杂芳族基团以及它们的组合, 所述这些基团吸收 200nm 至 650nm 波长范围内的光并且为未取代的或被至少一个选自以下的一价基团取代一次或多次: C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> 烷基、C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub> 烯基、C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub> 炔基、C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> 卤代烷基、-NO<sub>2</sub>、-NR<sub>10</sub>R<sub>11</sub>、-CN、-OR<sub>12</sub>、-SR<sub>12</sub>、-C(O)R<sub>13</sub>、-C(O)OR<sub>14</sub>、卤素、式 N(R<sub>7</sub>)(R<sub>6</sub>)-CH(R<sub>5</sub>)-N(R<sub>4</sub>)-C(R<sub>2</sub>)(R<sub>3</sub>)- 的基团, 其中 R<sub>2</sub>-R<sub>7</sub> 如对化学式 VII 所定义的, 以及它们的组合, 并且所述这些基团在所述吸收后引起产生脒或胍的光消去反应; R<sub>2</sub> 和 R<sub>3</sub> 各自独立地选自氢、C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> 烷基、苯基、取代的苯基(即, 被至少一个选自 C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> 烷基、-CN、-OR<sub>12</sub>、-SR<sub>12</sub>、卤素、C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> 卤代烷基以及它们的组合的一价基团取代一次或多次)以及它们的组合; R<sub>5</sub> 选自 C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> 烷基、-NR<sub>8</sub>R<sub>9</sub> 以及它们的组合; R<sub>4</sub>、R<sub>6</sub>、R<sub>7</sub>、R<sub>8</sub>、R<sub>9</sub>、R<sub>10</sub> 和 R<sub>11</sub> 各自独立地选自氢、C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> 烷基以及它们的组合; 或者 R<sub>4</sub> 和 R<sub>6</sub> 一起形成 C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub> 亚烷基桥, 所述亚烷基桥为未取代的或被一个或多个选自 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 烷基基团及它们的组合的一价基团取代; 或者 R<sub>5</sub> 和 R<sub>7</sub>, 独立于 R<sub>4</sub> 和 R<sub>6</sub>, 一起形成 C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub> 亚烷基桥, 所述亚烷基桥为未取代的或被一个或多个选自 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 烷基基团及它们的组合的一价基团取代; 或者, 如果 R<sub>5</sub> 为 -NR<sub>8</sub>R<sub>9</sub>, 则 R<sub>7</sub> 和 R<sub>9</sub> 一起形成 C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub> 亚烷基桥, 所述亚烷基桥为未取代的或被一个或多个选自 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 烷基基团及它们的组合的一价基团取代; R<sub>12</sub> 和 R<sub>13</sub> 各自独立地选自氢、C<sub>1</sub>-C<sub>19</sub> 烷基以及它们的组合; 并且 R<sub>14</sub> 选自 C<sub>1</sub>-C<sub>19</sub> 烷基及它们的组合。

17. 根据权利要求 16 所述的组合物, 其中所述 R<sub>1</sub> 选自取代和未取代的苯基、萘基、蒽基、蒽醌-2-基、联苯基、芘基、噻吨基、噻蒽基、吩噻嗪基以及它们的组合; 所述 R<sub>2</sub> 和 R<sub>3</sub> 各自独立地选自氢、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷基以及它们的组合; 所述 R<sub>4</sub> 和 R<sub>6</sub> 一起形成 C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> 亚烷基桥, 所述亚烷基桥为未取代的或被一个或多个选自 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 烷基基团及它们的组合的基团取代; 和 / 或所述 R<sub>5</sub> 和 R<sub>7</sub> 一起形成 C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> 亚烷基桥, 所述亚烷基桥为未取代的或被一个或多个选自 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 烷基基团及它们的组合的基团取代; 或者, 如果 R<sub>5</sub> 为 -NR<sub>8</sub>R<sub>9</sub>, 则 R<sub>9</sub> 和 R<sub>7</sub> 一起形成 C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> 亚烷基桥, 所述亚烷基桥为未取代的或被一个或多个选自 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 烷基基团及它们的组合的基团取代。

18. 根据权利要求 17 所述的组合物, 其中所述 R<sub>2</sub> 和 R<sub>3</sub> 为氢; 所述 R<sub>4</sub> 和 R<sub>6</sub> 一起形成 C<sub>3</sub> 亚烷基桥; 和 / 或所述 R<sub>5</sub> 和 R<sub>7</sub> 一起形成 C<sub>3</sub> 或 C<sub>5</sub> 亚烷基桥。

19. 根据权利要求 1 或权利要求 14 所述的组合物, 其中所述可光活化组合物包含至少一种选自以下的化合物: 5- 苄基 -1, 5- 二氮杂二环 [4.3.0] 壬烷、5-( 葱 -9- 基 - 甲

基)-1,5-二氮杂[4.3.0]壬烷、5-(2'-硝基苄基)-1,5-二氮杂二环[4.3.0]壬烷、5-(4'-氰基苄基)-1,5-二氮杂二环[4.3.0]壬烷、5-(3'-氰基苄基)-1,5-二氮杂二环[4.3.0]壬烷、5-(2'-氯苄基)-1,5-二氮杂二环[4.3.0]壬烷、5-(4'-甲基苄基)-1,5-二氮杂二环[4.3.0]壬烷、5-(2',4',6'-三甲基苄基)-1,5-二氮杂二环[4.3.0]壬烷、5-(4'-乙烯基苄基)-1,5-二氮杂二环[4.3.0]壬烷、5-(3'-三甲基苄基)-1,5-二氮杂二环[4.3.0]壬烷、5-(2',3'-二氯苄基)-1,5-二氮杂二环[4.3.0]壬烷、5-(萘-2-基-甲基)-1,5-二氮杂二环[4.3.0]壬烷、1,4-双(1,5-二氮杂二环[4.3.0]壬基甲基)苯、8-苄基-1,8-二氮杂二环[5.4.0]十一烷、8-苄基-6-甲基-1,8-二氮杂二环[5.4.0]十一烷、9-苄基-1,9-二氮杂二环[6.4.0]十二烷、10-苄基-8-甲基-1,10-二氮杂二环[7.4.0]十三烷、11-苄基-1,11-二氮杂二环[8.4.0]十四烷、8-(2'-氯苄基)-1,8-二氮杂二环[5.4.0]十一烷、8-(2',6'-二氯苄基)-1,8-二氮杂二环[5.4.0]十一烷、4-(二氮杂二环[4.3.0]壬基甲基)-1,1'-联苯、4,4'-双(二氮杂二环[4.3.0]壬基甲基)-11'-联苯、5-苄基-2-甲基-1,5-二氮杂二环[4.3.0]壬烷、5-苄基-7-甲基-1,5,7-三氮杂二环[4.4.0]癸烷以及它们的组合。

20. 根据权利要求1或任何其它前述权利要求所述的组合物，其中所述可光活化组合物包含至少一种选自8-苄基-1,8-二氮杂二环[5.4.0]十一烷、8-苄基-6-甲基-1,8-二氮杂二环[5.4.0]十一烷以及它们的组合的化合物。

21. 根据权利要求1或任何其它前述权利要求所述的组合物，其中所述可光活化组合物还包含至少一种光敏剂。

22. 根据权利要求21所述的组合物，其中所述光敏剂选自芳族酮、染料以及它们的组合。

23. 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。

24. 根据权利要求1或任何其它前述权利要求所述的组合物，其中所述组合物为无溶剂的。

25. 根据权利要求1或任何其它前述权利要求所述的组合物，其中所述组合物已被固化。

26. 一种可固化组合物，其包含：

- (a) 至少一种为羟基封端的聚二有机硅氧烷、氟化聚二有机硅氧烷或它们的组合；
- (b) 至少一种包含至少三个氢甲硅烷基部分的聚二有机硅氧烷、氟化聚二有机硅氧烷或它们的组合；和

(c) 至少一种可光活化组合物，所述可光活化组合物在暴露于辐射时产生至少一种选自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)以及它们的组合的碱。

27. 一种涂覆方法，其包括

- (a) 提供根据权利要求1或任何其它前述权利要求所述的可固化聚硅氧烷组合物；
- (b) 提供至少一种具有至少一个主表面的基底；
- (c) 将所述可固化聚硅氧烷组合物施加到所述基底的至少一个所述主表面的至少一部

分；和

(d) 通过将所述可固化聚硅氧烷组合物的至少一部分暴露于辐射而引起所述可固化聚硅氧烷组合物固化从而形成涂层。

28. 根据权利要求 27 所述的方法，其中所述辐射包括紫外线辐射、可见光辐射或它们的组合。

29. 一种制品，其包括至少一种具有至少一个主表面的基底，所述基底在至少一个所述主表面的至少一部分上具有通过根据权利要求 27 所述的涂覆方法制备的涂层。

30. 根据权利要求 29 所述的制品，其中所述制品还包括压敏粘合剂层，所述压敏粘合剂层通过将可光聚合组合物施加到所述涂层，然后照射所述可光聚合组合物以进行其光聚合来制备。

## 可按需固化的聚硅氧烷涂层组合物

### [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. 61/360,068；和也于 2010 年 6 月 30 日提交的美国临时专利申请 No. 61/360,007 的优先权；该专利的内容在此以引用方式并入。

### 技术领域

[0003] 本发明涉及含有反应性硅烷官能团的可固化涂层组合物，并且在其它方面，涉及用于涂覆该组合物的方法以及由此制备的制品。

### 背景技术

[0004] 水分可固化聚硅氧烷组合物在存在水分的情况下固化以形成交联材料，例如可用于许多行业中的隔离涂层和表面处理。例如，通常选择聚硅氧烷或氟化聚硅氧烷来提供适于与压敏粘合剂使用的水分可固化隔离涂层。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，用于实现在深度或禁闭中固化）。

[0005] 水分可固化的聚硅氧烷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）的硅氧烷聚合物。具有烷氧基甲硅烷基或酰氧基甲硅烷基官能团的水分可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它羟基甲硅烷基、酰氧基甲硅烷基或酰氧基甲硅烷基基团缩合以形成  $--\text{Si}--\text{O}--\text{Si}--$  键合。一旦生成硅烷醇化合物，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伦斯惕酸 (Bronsted acid) 和路易斯酸 (Lewis acid)。单一材料可以催化这两个反应。

[0006] 优选地，水解和缩合反应在水分可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。

[0007] 这些性质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性质。例如，诸如四烷基钛酸酯的高度反应性催化剂迅速加快水分固化反应，但同时可使在进料槽、涂覆设备和其它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。

[0008] 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水分可固化组合物。例如，已开发出两部分体系（一部分包含官能化硅氧烷聚合物，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。

[0009] 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水分固化反应的酸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。

[0010] 已使用其它材料(例如，诸如锍和碘鎓盐的鎓盐)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，需要水分控制并且在一些基底上显示具有固化抑制。

[0011] 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聚硅氧烷组合物，该组合物可进行加工和涂覆而不会过早胶凝。除了典型的水分可固化体系之外，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。

[0012] 已通过将诸如取代的胍、二有机亚砜、咪唑、脒和胺的化合物与室温下硬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水分可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有机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

[0013] 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)的可固化聚硅氧烷组合物的持续需要。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)。这些组合物将优选采用相对无毒性、提供在溶液中相对稳定但在干燥相对快速固化的组合物、在相对低的浓度下有效、和 / 或在相对低(或无)水分条件下有效的催化剂。理想的是，这些组合物将可按需固化(例如，通过原位生成催化剂)并且可在不需要大量添加溶剂的情况下(例如，以 100% 固体形式)可涂覆。

[0014] 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聚硅氧烷组合物。该组合物包含

[0015] (a) 至少一种包含反应性硅烷官能团的聚二有机硅氧烷、氟化聚二有机硅氧烷或它们的组合，所述反应性硅烷官能团包含至少两个羟基甲硅烷基部分(即包含与硅原子直接键合的羟基的一价部分)；

[0016] (b) 至少一种包含反应性硅烷官能团的聚二有机硅氧烷、氟化聚二有机硅氧烷或它们的组合，所述反应性硅烷官能团包含至少两个氢甲硅烷基部分(即包含与硅原子直接键合的氢原子的一价部分)；和

[0017] (c) 至少一种可光活化组合物，该可光活化组合物在暴露于辐射时产生至少一种选自脒、胍、磷腈、前氮磷川 (proazaphosphatrane)，以及它们的组合的碱；

[0018] 其中组分 (a) 和 (b) 中的至少一者的平均反应性硅烷官能度为至少三(也就是说，

组分 (a) 具有至少三个羟基甲硅烷基部分(平均), 组分 (b) 具有至少三个氢甲硅烷基部分(平均), 或两者)。

[0019] 组分 (a) 和 (b) 优选包含至少一种聚二有机硅氧烷(更优选地, 至少一种聚二烷基硅氧烷; 最优选地, 至少一种聚二甲基硅氧烷)。优选地, 组分 (a) 为羟基封端的, 从而包含两个末端羟基甲硅烷基部分(平均)。

[0020] 可光活化组合物优选包含至少一种在至少一个氮原子上被至少一个芳烷基基团取代的 1, 3- 二胺化合物。在将可光活化组合物暴露于辐射时产生的碱优选包含至少一种脒(最优选地, 1, 8- 二氮杂二环 [5. 4. 0]-7- 十一碳烯 (DBU))。

[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聚硅氧烷组合物的固化(明显地通过缩合)。已经进一步发现的是, 可光活化组合物可有效地用于在原位产生碱。已经发现这种原位产生提供如下可按需固化的聚硅氧烷组合物: 其可显示具有增强的储存稳定性和 / 或罐藏期, 并且可以完全不含溶剂(即 100% 固体)或基本上不含溶剂(仅使用相对少量的溶剂)的形式进行涂覆。

[0022] 在光活化时, 可固化聚硅氧烷组合物可甚至在低至环境温度的温度(例如, 约 23°C)下相对迅速地固化(例如, 在照射时, 固化可在短至数秒或更少的时间段内进行)而无需热活化, 并且可光活化组合物可在相对少的量(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。因此, 包含可光活化组合物的可固化聚硅氧烷组合物可适用于工业环境中的高速涂覆和固化操作, 而无需添加热。尽管具有这种有效的固化性, 但可固化聚硅氧烷组合物以 100% 固体形式或任选地在多种溶剂(例如, 庚烷、甲基乙基酮, 或它们的组合)中可显示具有相对良好的储存稳定性(例如, 在封闭容器中达数周或更长的时间)和 / 或相对长的罐藏期(例如, 在不存在光的情况下大约数天), 而无需在使用之前迅速混合两部分体系。

[0023] 在与现有技术组合物的惊人对比之下, 原位产生的碱在基本不存在其它缩合催化剂和 / 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聚硅氧烷组合物中。碱可用作常规锡催化剂的替代物以提供不含有机金属催化剂的可固化聚硅氧烷组合物, 而无需改变常规锡固化的聚硅氧烷组合物(例如, 隔离涂层组合物如 Sy1-Off™292 涂层组合物, 可得自密歇根州米德兰的道康宁公司(Dow Corning Corporation (Midland, MI)))的聚硅氧烷组分的性质。与常规锡催化剂不同, 碱中的至少一些(例如 DBU) 和其光致活化前体为相对无毒性的并因而适用于制备相对环保或“绿色”的聚硅氧烷组合物。

[0024] 可将本发明的可固化聚硅氧烷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性质(例如, 通过改变起始组分 (a) 和 / 或 (b) 的反应性硅烷官能团的性质、相对量和 / 或程度)。因此, 可固化聚硅氧烷组合物可用于提供具有多种可用于许多涂层应用(例如, 用作压敏粘合剂的隔离涂层、保护性涂层、斥水和 / 或斥油涂层或表面处理等)的表面特性的涂层。本发明的可固化聚硅氧烷组合物尤其可用于需要小心和表面性质的定制控制的相对敏感的应用(例如, 隔离涂层应用), 因为碱催化剂和其光致活化前体呈现出不产生需要移除的物质, 并且在一些实施方案中, 碱催化剂和其光致活化前体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)。

[0025] 根据前述,本发明的可固化聚硅氧烷组合物的至少一些实施方案满足上述、对可按需固化、不含溶剂的组合物的持续需要,该可按需固化、不含溶剂的组合物可提供可接受的(或甚至优越的)固化速率而没有显著加工和储存困难(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)。可固化聚硅氧烷组合物的至少一些实施方案也采用相对无毒性、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和催化剂前体。

[0026] 在另一方面,本发明还提供涂覆方法,其包括

[0027] (a) 提供本发明的上述可固化聚硅氧烷组合物;

[0028] (b) 提供至少一种具有至少一个主表面的基底;

[0029] (c) 将可固化聚硅氧烷组合物施加到基底的至少一个主表面的至少一部分;和

[0030] (d) 通过将可固化聚硅氧烷组合物的至少一部分暴露于辐射而引起可固化聚硅氧烷组合物固化从而形成涂层。

[0031] 在又一方面,本发明提供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通过上述涂覆方法制备的涂层。

## 具体实施方式

[0032] 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)。

[0033] 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。

[0034] 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,其它实施例在相同或其它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它实施例是不可用的,且并非意图将其它实施例排除在本发明范围之外。

[0035] 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。

[0036] 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。

[0037] 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。

[0038] 定义

[0039] 如本专利申请中所用的:

[0040] “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);

[0041] “固化”指转化成交联聚合物网络(例如,通过催化);

[0042] “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,以至至少存在一个键合碳的氢原子;

[0043] “含氟”指氟化或全氟化;

[0044] “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);

[0045] “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 $-Si(R)_{3-p}(H)_p$ ,其中p是1、2或3的整数,并且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);

[0046] “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 $-Si(R)_{3-p}(OH)_p$ 其中p是1、2或3的整数,并且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);

[0047] “异氰酸基”是指式 $-NCO$ 的一价基团或部分;

[0048] “巯基”是指式 $-SH$ 的单价基团或部分;

[0049] “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;

[0050] “氧基”指式 $-O-$ 的二价基团或部分;和

[0051] “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。

#### [0052] 组分(a)

[0053] 适于用作本发明的可固化聚硅氧烷组合物的组分(a)的聚硅氧烷包括包含反应性硅烷官能团的聚二有机硅氧烷、氟化聚二有机硅氧烷,以及它们的组合(优选地,聚二有机硅氧烷),该反应性硅烷官能团包含至少两个羟基甲硅烷基部分(即包含与硅原子直接键合的羟基的一价部分)。聚硅氧烷可为寡聚物、聚合物,或它们的组合。优选地,聚硅氧烷为聚合物,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,或它们的组合的那些。

[0054] 聚硅氧烷的组分(a)的分子量和反应性硅烷官能团(包括羟基甲硅烷基部分的数量和性质)可以根据例如组分(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性质而广泛变化。组分(a)和(b)中的至少一者的平均反应性硅烷官能度为至少三,然而(也就是说,组分(a)具有至少三个羟基甲硅烷基部分(平均),组分(b)具有至少三个氢甲硅烷基部分(平均),或这两种),从而使得能够形成交联网络。

[0055] 优选地,用于组分(a)的聚二有机硅氧烷、氟化聚二有机硅氧烷,以及它们的组合为羟基封端的,以便包含两个末端羟基甲硅烷基部分(平均)。聚硅氧烷的重均分子量优选为约150至约1,000,000(更优选地,约1,000至约1,000,000)。

[0056] 一类优选可用的聚硅氧烷包括可由以下通式表示的那些:

[0057]  $(OH)_p-Si(R')_{3-p}-[G-Si(R')_2]_t-O-[ (R')_2SiO]_q[Si(R')_2-G]_t-Si(R')_{3-p}-(OH)_p$   
(I)

[0058] 其中每个p独立地为整数1、2或3(优选为1);每个G独立地为二价连接基团;每个R'独立地选自烷基、烯基、氟烷基、芳基、氟芳基、环烷基、氟代环烷基、杂烷基、杂氟烷基、杂芳基、杂氟芳基、杂环烷基、杂氟代环烷基,以及它们的组合;q为0至约15,000(优选地,

约 20 至约 15,000)的整数;并且每个  $t$  独立地为整数 0 或 1 (优选 0)。优选地,每个  $R'$  独立地选自烷基(优选地,具有 1 至约 8 个碳原子)、氟烷基(优选地,具有 3 至约 8 个碳原子;更优选地,  $R_fC_2H_4-$ , 其中  $R_f$  为具有 1 至约 6 个碳原子(优选地, 1 至约 6 个碳原子)的氟化或全氟化烷基)、芳基,以及它们的组合。更优选地,每个  $R'$  独立地选自甲基、 $C_4F_9C_2H_4-$ 、 $C_6F_{13}C_2H_4-$ 、 $CF_3C_2H_4-$ 、 $C_6H_5C_2H_4-$ 、苯基,以及它们的组合(甚至更优选地,甲基、 $CF_3C_2H_4-$ 、苯基、 $C_4F_9C_2H_4-$ ,以及它们的组合;最优选地,甲基)。每个二价连接基团  $G$  优选独立地选自氧基、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,选自氧基、亚烷基、亚芳基,以及它们的组合)。杂原子(以  $G$  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)。 $G$  可含有氟,前提条件是其与硅被至少两个碳原子隔开。

[0059] 优选的聚硅氧烷包括羟基封端的聚二甲基硅氧烷均聚物以及羟基封端的共聚物,该共聚物包含二甲基硅氧烷单元和高达约 40 摩尔 % 或 50 摆尔 % 的其它选自以下的单元:二烷基硅氧烷单元、(烷基)(甲基)硅氧烷单元、和(烷基)(苯基)硅氧烷单元(其中每个烷基独立地选自具有 2 至约 8 个碳原子的烷基(例如,己基))、二(氟烷基)硅氧烷单元、(氟烷基)(甲基)硅氧烷单元、和(氟烷基)(苯基)硅氧烷单元(其中每个氟烷基独立地选自具有 3 至约 8 个碳原子的氟烷基(例如,三氟丙基或九氟己基))、二苯基硅氧烷单元,以及它们的组合。

[0060] 可用作组分 (a) 的聚硅氧烷可单独或以不同聚硅氧烷的混合物的形式用在本发明的可固化组合物中。有时混合物可为优选的。用作组分 (a) 的优选组合物包括以下组分的混合物:(1)重均分子量在约 300,000 至约 1,000,000 (更优选地,约 400,000 至约 900,000;最优选地,约 500,000 至约 700,000) 范围内的至少一种聚二有机硅氧烷、氟化聚二有机硅氧烷或它们的组合(优选地,至少一种聚二有机硅氧烷)和(2)重均分子量在约 150 至约 150,000 (更优选地,约 10,000 至约 120,000;最优选地,约 10,000 至约 15,000) 范围内的至少一种聚二有机硅氧烷、氟化聚二有机硅氧烷或它们的组合(优选地,至少一种聚二有机硅氧烷)。可以根据待使用的粘合剂(或其它材料)的性质和所需的释放水平来选择组分 (1) 和组分 (2) 的相对量以及它们的分子量以用于释放应用。

[0061] 例如,对于脱模应用,前聚硅氧烷与后聚硅氧烷的重量比可在约 3:1 至约 19:1(优选地,约 4:1 至约 9:1;更优选地,约 6:1) 范围内。对于压敏粘结剂 (PSA) 释放应用,前聚硅氧烷与后聚硅氧烷的重量比可在例如约 2:1 至约 1:10 (优选地,约 1:1 至约 1:6;更优选地,约 1:2 至约 1:4) 范围内。

[0062] 适于用作组分 (a) 的聚硅氧烷可通过已知的合成方法来制备并且很多可商购获得。例如, Sy1-Off<sup>TM</sup>292 涂层组合物(可得自密歇根州米德兰的道康宁公司(Dow Corning Corporation(Midland, MI))) 的羟基甲硅烷基官能化组分是优选的聚硅氧烷,并且其它具有不同分子量的可用聚硅氧烷可购自宾夕法尼亚州莫里斯威尔的格雷斯特公司(Gelest, Inc. (Morrisville, PA)) (参见例如 Silicon Compounds:Silanes and Silicones (《硅化合物:硅烷和硅酮》)第二版, B. Arkles 和 G. Larson 编辑, 格雷斯特公司(Gelest, Inc.) (2008) 中描述的聚硅氧烷)。

[0063] 组分 (b)

[0064] 适于用作本发明的可固化组合物的交联剂组分 (b) 的聚硅氧烷包括包含反应性

硅烷官能团的聚二有机硅氧烷、氟化聚二有机硅氧烷，以及它们的组合，该反应性硅烷官能团包含至少两个氢甲硅烷基部分(即包含与硅原子直接键合的氢原子的一价部分)。聚硅氧烷可为小分子、低聚物、聚合物，或它们的组合。优选地，聚硅氧烷为聚合物。聚硅氧烷可为直链、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，或它们的组合的那些。

[0065] 组分(b)的分子量和反应性硅烷官能团(包括氢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。优选地，组分(b)的平均反应性硅烷官能度为至少三(从而允许在组分(a)为羟基封端时形成交联网络)。聚硅氧烷的重均分子量优选为约100至约100,000。

[0066] 一类优选的聚硅氧烷包括可由以下通式表示的那些：



[0068] 其中R'如以上化学式(I)所定义；每个R''独立地为氢或R'；r为0至约150(优选地，0至约100；更优选地，0至约20)的整数；并且s为2至约150(优选地，约5至约100；更优选地，约20至约80)的整数。最优选地，R''和R'两者为甲基，r为0，和/或s为约40。

[0069] 优选的氢化物官能化聚硅氧烷包括包含聚二甲基硅氧烷均聚物的那些以及包含共聚物的那些，该共聚物包含二甲基硅氧烷单元和高达约40摩尔%或50摩尔%的其它选自以下的单元：二烷基硅氧烷单元、(烷基)(甲基)硅氧烷单元、和(烷基)(苯基)硅氧烷单元(其中每个烷基独立地选自具有2至约8个碳原子的烷基(例如，己基))、二(氟烷基)硅氧烷单元、(氟烷基)(甲基)硅氧烷单元和(氟烷基)(苯基)硅氧烷单元(其中每个氟烷基独立地选自具有3至约8个碳原子的氟烷基(例如，三氟丙基或九氟己基)、二苯基硅氧烷单元，以及它们的组合。虽然均聚物通常是优选的，但对于一些应用而言共聚物可为优选的。

[0070] 可用作组分(b)的聚硅氧烷可单独或以不同聚硅氧烷的混合物的形式用在本发明的可固化组合物中。聚硅氧烷可通过已知的合成方法来制备并且很多可商购获得。例如，Syl-Off<sup>TM</sup>Q2-7560交联剂、Syl-Off<sup>TM</sup>7678交联剂、以及Syl-Off<sup>TM</sup>292和Syl-Off<sup>TM</sup>294涂层组合物的氢甲硅烷基官能化组分(例如，Syl-Off<sup>TM</sup>7048交联剂)(均可得自密歇根州米德兰的道康宁公司(Dow Corning Corporation(Midland, MI)))是优选的聚硅氧烷，并且其它具有不同分子量的可用聚硅氧烷交联剂可购自宾夕法尼亚州莫里斯威尔的格雷斯特公司(Gelest, Inc. (Morrisville, PA))(参见例如Silicon Compounds:Silanes and Silicones(《硅化合物：硅烷和硅酮》)第二版，B. Arkles和G. Larson编辑，格雷斯特公司(Gelest, Inc.) (2008)中描述的聚硅氧烷)。

### 组分(c)

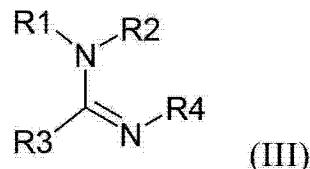
[0072] 适于用作本发明的可固化组合物的组分(c)的可光活化组合物包括在暴露于辐射(优选紫外线辐射、可见光辐射，或它们的组合)时产生至少一种选自脒、胍(包括诸如双胍的取代的胍)、磷腈、前氮磷川(也称为Verkade碱)，以及它们的组合的碱的组合物(已知的或下文中开发的化合物或混合物)。产生该碱的质子化形式(例如，诸如精氨酸的氨基酸)的可光活化组合物通常不那么适用并且因此被排除，因为该碱的此类形式为自中和的。优选的可光活化组合物包括在暴露于辐射时产生至少一种选自脒、胍，以及它们的组合(更

优选地，脒及其组合；最优选地，环脒以及其组合)的碱的那些。

[0073] 已经发现的是，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。碱(以及其光致活化前体)可单独(个别)或以混合物(包括不同结构类型)的形式用于可固化组合物中。

[0074] 可用的可光活化组合物包括在暴露于辐射时产生可由以下通式表示的脒的那些：

[0075]



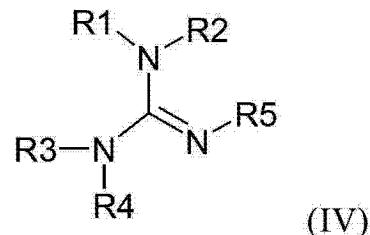
[0076] 其中 R1、R2、R3 和 R4 各自独立地选自氢、一价有机基团、一价杂有机基团(例如，以通过碳原子键合并且不含有诸如羧基或磺酸基的酸官能团的基团或部分的形式包含氮、氧、磷或硫)，以及它们的组合；并且其中 R1、R2、R3 和 R4 的任何两者或更多者任选地可键合在一起以形成环结构(优选地，五元、六元或七元环；更优选地，六元或七元环)。有机和杂有机基团优选地具有 1 至约 20 个碳原子(更优选地，1 至约 10 个碳原子；最优选地，1 至约 6 个碳原子)。优选地，R4 不是氢。

[0077] 可产生包含至少一个环结构的脒(即环脒)的可光活化组合物通常为优选的。可产生包含两个环结构的环脒(即二环脒)的可光活化组合物是更优选的。

[0078] 可用的可光活化组合物的代表性实例包括可产生诸如以下的脒化合物的那些：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)等，以及它们的组合。优选的可光活化组合物包括可产生诸如以下的脒的那些：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)以及它们的组合，可产生 DBU、DBN 以及它们的组合的那些是更优选的，并且可产生 DBU 的那些是最优选的。

[0079] 可用的可光活化组合物包括在暴露于辐射时产生可由以下通式表示的胍的那些：

[0080]



[0081] 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，以通过碳原子键合并且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。

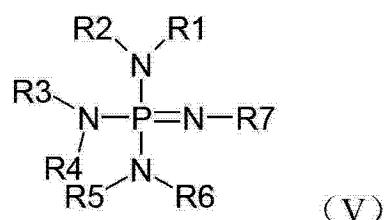
[0082] 可产生包含至少一个环结构的胍(即环胍)的可光活化组合物通常为优选的。可产生包含两个环结构的环胍(即二环胍)的可光活化组合物是更优选的。

[0083] 可用的可光活化组合物的代表性实例包括可产生诸如以下的胍化合物的那些: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。优选的可光活化组合物包括可产生诸如以下的胍的那些: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。最优选的可光活化组合物包括可产生TBD、MTBD,以及它们的组合的那些。

[0084] 如果需要,可以使用可产生当根据JIS Z 8802测量时显示具有低于13.4的pH值的脒和/或胍(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)的可光活化组合物。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的异丙醇和水构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。

[0085] 可用的可光活化组合物还包括在暴露于辐射时产生可由以下通式表示的磷腈的那些:

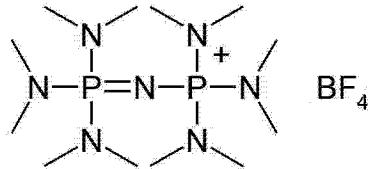
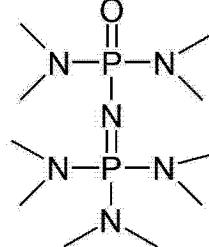
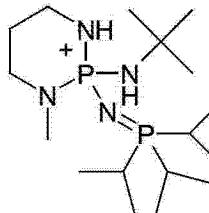
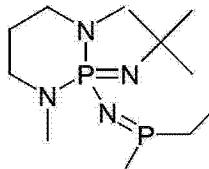
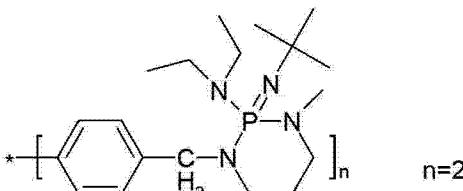
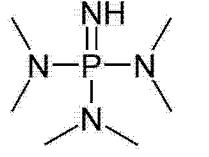
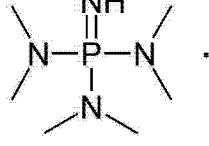
[0086]



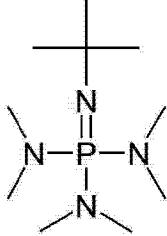
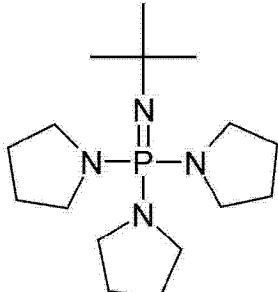
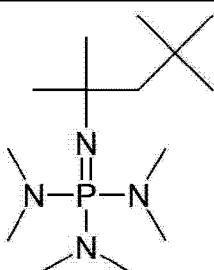
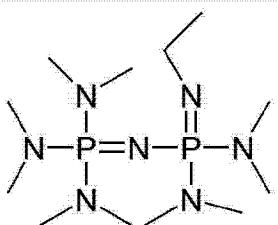
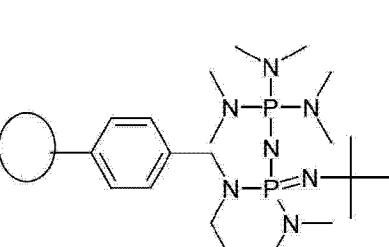
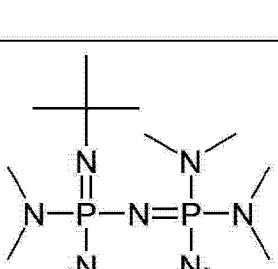
[0087] 其中R1、R2、R3、R4、R5、R6和R7各自独立地选自氢、一价有机基团、一价杂有机基

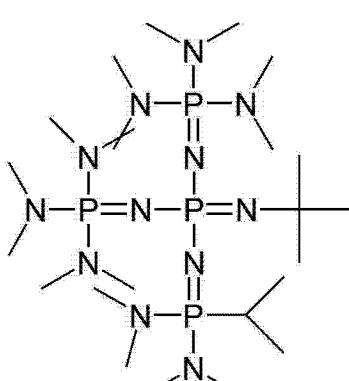
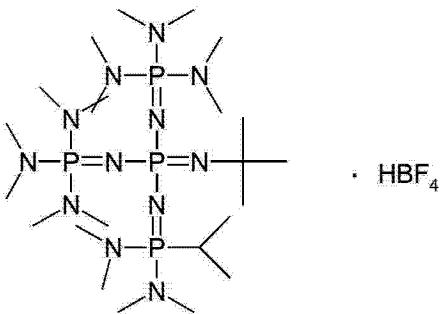
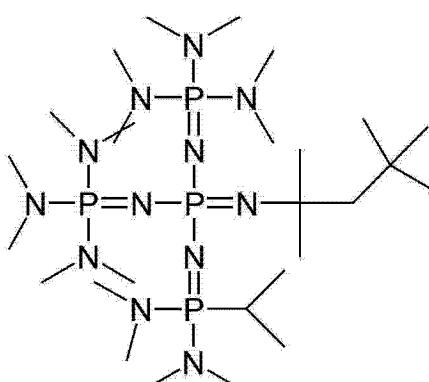
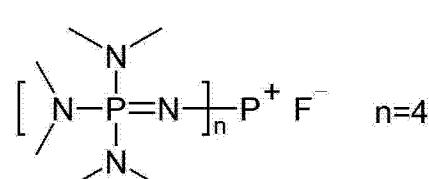
团(例如,以通过碳原子键合并且不含有诸如羧基或磺酸基的酸官能团的基团或部分的形式包含氮、氧、磷或硫),以及它们的组合;并且其中R1、R2、R3、R4、R5、R6和R7中的任何两者或更多者任选地可键合在一起以形成环结构(优选地,五元、六元或七元环;更优选地,五元或六元环;最优选地,六元环)。有机和杂有机基团优选地具有1至约20个碳原子(更优选地,1至约10个碳原子;最优选地,1至约6个碳原子)。优选地,R7不是氢。

[0088] 可用的可光活化组合物的代表性实例包括可产生诸如以下的磷腈化合物的那些:

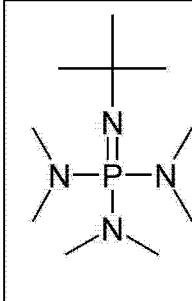
		1,1,1,3,3,3-六(二甲基氨基)二磷腈四氟硼酸盐
		1,1,3,3,3-五(二甲基氨基)-1λ⁵,3λ⁵-二磷腈 1-氧化物
[0089]		2-叔丁基氨基-1-甲基-2-[三(二甲基氨基)正膦亚基氨基]-全氢-1,3,2-二氮杂磷杂苯鎓碘化物
		2-叔丁基亚氨基-2-二乙基氨基-1,3-二甲基全氢-1,3,2-二氮杂磷杂苯
		2-叔丁基亚氨基-2-二乙基氨基-1,3-二甲基全氢-1,3,2-二氮杂磷杂苯
		亚氨基-三(二甲基氨基)正膦
		亚氨基三(二甲基氨基)𬭸鎓四氟硼酸盐

[0090]

		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
[0090]		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

		磷腈配体 P <sub>4</sub> -t-Bu
[0091]		磷腈基 P <sub>4</sub> -t-Bu 四氟硼酸盐
		磷腈配体 P <sub>4</sub> -t-Oct
		四[三(二甲基氨基)正膦亚基氨基]氟化磷

[0092]

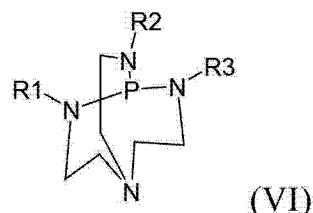


叔丁基亚氨基-三(二甲基氨基)正膦

[0093] 等,以及它们的组合。优选的可光活化组合物包括可产生诸如以下的磷腈的那些: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、磷腈配体P<sub>1</sub>-t-Bu-三(四亚甲基)、磷腈配体P<sub>4</sub>-t-Bu,以及它们的组合。

[0094] 可用的可光活化组合物还进一步包括在暴露于辐射时产生可由以下通式表示的前氮磷川(也称为Verkade碱)的那些:

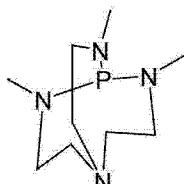
[0095]



[0096] 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,以通过碳原子键合并且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(较不优选的是氢)。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)。

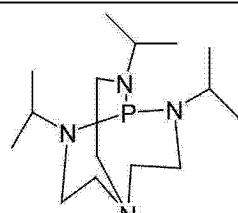
[0097] 可用的可光活化组合物的代表性实例包括可产生诸如以下的前氮磷川化合物的那些:

[0098]

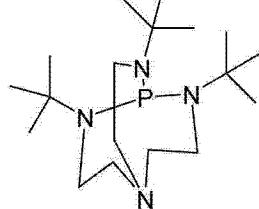


2,8,9-三甲基-2,5,8,9-四氮杂-1-磷杂双环[3.3.3]十一烷

[0099]



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



2,8,9-三异丁基-2,5,8,9-四氮杂-1-磷杂双环[3.3.3]十一烷

[0100] 等,以及它们的组合。优选的可光活化组合物包括可产生2,8,9-三异丙

基-2,5,8,9-四氮杂-1-磷杂双环[3.3.3]十一烷的那些。

[0101] 适用于产生上述碱的可光活化组合物是已知的。例如,可在热活化(例如,在高温下或暴露于红外线辐射时)时产生脒或胍碱的盐描述于美国专利 No. 5,219,958 (Noomen 等人) 中,这些盐的描述以引用方式并入本文。在照射时产生 DBU 的季铵盐(即,8-(4'-苯甲酰基苯基甲基)-8-氮杂阳离子(azania)-1-氮杂-双环[5.4.0]十一碳-7-烯苯并甲酸盐)已被 K. Suyama 等人, Journal of Photopolymer Science and Technology (《光聚合物科学与技术杂志》)19(1), 81 (2006) 描述,这种盐及其合成的描述以引用方式并入本文。美国专利 No. 6,124,371 (Stanssens 等人) 描述了具有结构式 Z-A 的对光不稳定的化合物(其中 Z 为对光不稳定的基团,A 为强碱,并且 Z 与 A 共价连接),该对光不稳定的化合物在照射(例如紫外光、电子束、红外线或激光照射)时可释放脒或胍碱,这类化合物的描述也以引用方式并入本文。

[0102] 美国专利 No. 6,277,986 (Hall-Goule 等人) 描述了在(用可见光或紫外光)照射时可从其中释放脒碱的 α-氨基酮(包含能够吸收 200 纳米至 650 纳米 (nm) 波长范围内的光的芳族或杂芳族基团),这种酮的描述以引用方式并入本文。美国专利 No. 6,551,761 (Hall-Goule 等人) 描述了光致活化的含氮盐,包括例如 α-脒酮的四芳基和三芳基烷基硼酸盐。光致活化盐在暴露于可见光或紫外光时可释放脒、胍或磷腈(并且明显地,通过延伸,前氮磷川)碱,这些光致活化盐的描述以引用方式并入本文。

[0103] 用于本发明的可固化组合物中的优选可光活化组合物包括美国专利 No. 7,538,104 (Baudin 等人) 中描述的那些,这种组合物(及其制备方法)的描述以引用方式并入本文。组合物包含至少一种在至少一个氮原子上被至少一个芳烷基基团取代的 1,3-二胺化合物。该芳烷基基团优选包含至少一个芳族或杂芳族基团,该芳族或杂芳族基团吸收 200nm 至 650nm 波长范围内的光的。光的吸收导致光消去反应,该反应导致产生脒或胍。

[0104] 一类优选的这种可光活化组合物包含至少一种选自如下化学式表示的那些的 1,3-二胺化合物:

[0105]  $N(R_7)(R_6)-CH(R_5)-N(R_4)-C(R_1)(R_2)(R_3)$  (VII)

[0106] 其中  $R_1$  选自芳族基团、杂芳族基团,以及它们的组合,这些基团吸收 200nm 至 650nm 波长范围内的光并且为未取代的或被至少一个选自以下的一价基团取代一次或多次: $C_1-C_{18}$  烷基、 $C_2-C_{18}$  烯基、 $C_2-C_{18}$  炔基、 $C_1-C_{18}$  卤代烷基、 $-NO_2$ 、 $-NR_{10}R_{11}$ 、 $-CN$ 、 $-OR_{12}$ 、 $-SR_{12}$ 、 $-C(O)R_{13}$ 、 $-C(O)OR_{14}$ 、卤素、式  $N(R_7)(R_6)-CH(R_5)-N(R_4)-C(R_2)(R_3)-$  的基团(其中  $R_2-R_7$  如化学式 VII 所定义),以及它们的组合,并且这些基团在所述吸收后引起产生脒或胍的光消去反应; $R_2$  和  $R_3$  各自独立地选自氢、 $C_1-C_{18}$  烷基、苯基、取代的苯基(即,被至少一个选自  $C_1-C_{18}$  烷基、 $-CN$ 、 $-OR_{12}$ 、 $-SR_{12}$ 、卤素、 $C_1-C_{18}$  卤代烷基,以及它们的组合的一价基团取代一次或多次),以及它们的组合; $R_5$  选自  $C_1-C_{18}$  烷基、 $-NR_8R_9$ ,以及它们的组合; $R_4$ 、 $R_6$ 、 $R_7$ 、 $R_8$ 、 $R_9$ 、 $R_{10}$  和  $R_{11}$  各自独立地选自氢、 $C_1-C_{18}$  烷基,以及它们的组合;或者  $R_4$  和  $R_6$  一起形成  $C_2-C_{12}$  亚烷基桥,该亚烷基桥为未取代的或被一个或多个选自  $C_1-C_4$  烷基基团及它们的组合的一价基团取代;或者  $R_5$  和  $R_7$ ,独立于  $R_4$  和  $R_6$ ,一起形成  $C_2-C_{12}$  亚烷基桥,该亚烷基桥为未取代的或被一个或多个选自  $C_1-C_4$  烷基基团及它们的组合的一价基团取代;或者,如果  $R_5$  为  $-NR_8R_9$ ,则  $R_7$  和  $R_9$  一起形成  $C_2-C_{12}$  亚烷基桥,该亚烷基桥为未取代的或被一个或多个选自  $C_1-C_4$  烷基基团及它

们的组合的一价基团取代;  $R_{12}$  和  $R_{13}$  各自独立地选自氢、 $C_1-C_{19}$  烷基, 以及它们的组合; 并且  $R_{14}$  选自  $C_1-C_{19}$  烷基及它们的组合。

[0107] 烷基和卤代烷基可为直链或支链的, 并且优选包含 1 至约 12 个碳原子(更优选地, 1 至约 6 个碳原子)。卤素原子优选为氯、氟、和 / 或溴(更优选地, 氯和 / 或氟)。烯基可为直链或支链的, 并且优选包含 2 至约 12 个碳原子(更优选地, 2 至约 6 个碳原子)。炔基可为直链或支链的, 并且优选地包含 2 至约 12 个碳原子(更优选地, 2 至约 6 个碳原子)。

[0108] 化学式 VII 的优选 1, 3-二胺化合物包括以下那些, 其中  $R_1$  选自取代和未取代的苯基、萘基、菲基、蒽基、芘基、5, 6, 7, 8-四氢-2-萘基、5, 6, 7, 8-四氢-1-萘基、噻吩基、苯并 [b] 噻吩基、萘并 [2, 3-b] 噻吩基、噻蒽基、蒽醌基、二苯并呋喃基、苯并吡喃基、吨基、噻吨基、吩噁噻基、吡咯基、咪唑基、吡唑基、吡嗪基、嘧啶基、哒嗪基、吲嗪基、异吲哚基、吲哚基、吲唑基、嘌呤基、喹嗪基、异喹啉基、喹啉基、酞嗪基、萘啶基、喹噁啉基、喹咤啉基、噌啉基、蝶啶基、咔唑基、 $\beta$ -咔啉基、啡啶基、吖啶基、啶基、菲咯啉基、吩嗪基、异噁唑基、吩噻嗪基、异噁唑基、吠吖基、三联苯基、均二苯乙烯基、芴基、吩噁嗪基, 以及它们的组合, 这些基团为未取代的或被  $C_1-C_{18}$  烷基、 $C_2-C_{18}$  烯基、 $C_2-C_{18}$  炔基、 $C_1-C_{18}$  卤代烷基、 $-NO_2$ 、 $-NR_{10}R_{11}$ 、 $-CN$ 、 $-OR$ 、 $-SR_{12}$ 、 $-C(O)R_{13}$ 、 $-C(O)OR_{14}$ 、卤素、式  $N(R_7)(R_6)-CH(R_5)-N(R_4)-C(R_2)(R_3)-$  的基团或它们的组合取代一次或多次, 其中  $R_2-R_7$  和  $R_{10}-R_{14}$  如化学式 VII 所定义, 或者  $R_1$  为取代或未取代的联苯基基团, 其中每个苯基基团独立地被零至三个(优选地, 零或一个)选自以下的取代基取代:  $C_1-C_{18}$  烷基、 $C_2-C_{18}$  烯基、 $-OH$ 、 $-CN$ 、 $-OR_{10}$ 、 $-SR_{10}$ 、卤素、式  $N(R_7)(R_6)-CH(R_5)-N(R_4)-C(R_2)(R_3)-$  的基团以及它们的组合, 其中  $R_2-R_7$  和  $R_{10}-R_{14}$  如化学式 VII 所定义。

[0109] 更优选地,  $R_1$  选自取代和未取代的苯基、萘基、蒽基、蒽醌-2-基、联苯基、芘基、噻吨基、噻蒽基、吩噻嗪基, 以及它们的组合(甚至更优选地,  $R_1$  选自取代和未取代的苯基、蒽基、萘基、蒽醌-2-基、联苯基, 以及它们的组合; 还更优选地,  $R_1$  选自苯基、4-甲基苯基、联苯基、2, 4, 6-三甲基苯基、4-氰基苯基、3-氰基苯基、2-氯苯基、2, 6-二氯苯基、3-甲氧基苯基、4-甲氧基苯基、4-乙烯基苯基、4-甲基苯硫基、4-三氟甲基苯基、2-硝基苯基、2, 4, 6-三甲氧基苯基、2, 4-二甲氧基苯基、萘基、蒽基、蒽醌-2-基, 以及它们的组合, 或选自被式  $N(R_7)(R_6)-CH(R_5)-N(R_4)-C(R_2)(R_3)-$  的基团取代的上述基团, 其中  $R_2-R_7$  如化学式 VII 所示; 最优选地,  $R_1$  选自苯基、3-甲氧基苯基、4-甲氧基苯基、2, 4, 6-三甲氧基苯基、2, 4-二甲氧基苯基以及它们的组合)。

[0110] 优选地,  $R_2$  和  $R_3$  各自独立地选自氢、 $C_1-C_6$  烷基, 以及它们的组合(更优选地, 两者为氢);  $R_4$  和  $R_6$  一起形成  $C_2-C_6$  亚烷基(优选地,  $C_3$  亚烷基)桥, 该亚烷基桥为未取代的或被一个或多个选自  $C_1-C_4$  烷基基团及它们的组合的基团取代; 和 / 或  $R_5$  和  $R_7$  一起形成  $C_2-C_6$  亚烷基(优选地,  $C_3$  或  $C_5$  亚烷基)桥, 该亚烷基桥为未取代的或被一个或多个选自  $C_1-C_4$  烷基基团及它们的组合的基团取代; 或者, 如果  $R_5$  为  $-NR_8R_9$  (其为较不优选的, 因为胍碱一定程度上较脒碱为次优选的), 则  $R_9$  和  $R_7$  一起形成  $C_2-C_6$  亚烷基桥, 该亚烷基桥为未取代的或被一个或多个选自  $C_1-C_4$  烷基基团及它们的组合的基团取代。

[0111] 可用的可光活化组合物的代表性实例包括包含至少一种选自以下的化合物的那些: 5-苄基-1, 5-二氮杂二环 [4.3.0] 壬烷、5-(蒽-9-基-甲基)-1, 5-二氮杂 [4.3.0] 壬烷、5-(2'-硝基苄基)-1, 5-二氮杂二环 [4.3.0] 壬烷、5-(4'-氰基苄基)-1, 5-二氮杂二环 [4.3.0] 壬烷、5-(3'-氰基苄基)-1, 5-二氮杂二环 [4.3.0] 壬烷、5-(蒽

酰-2-基-甲基)-1,5-二氮杂[4.3.0]壬烷、5-(2'-氯苄基)-1,5-二氮杂二环[4.3.0]壬烷、5-(4'-甲基苄基)-1,5-二氮杂二环[4.3.0]壬烷、5-(2',4',6'-三甲基苄基)-1,5-二氮杂二环[4.3.0]壬烷、5-(4'-乙烯基苄基)-1,5-二氮杂二环[4.3.0]壬烷、5-(3'-三甲基苄基)-1,5-二氮杂二环[4.3.0]壬烷、5-(2',3'-二氯苄基)-1,5-二氮杂二环[4.3.0]壬烷、5-(萘-2-基-甲基)-1,5-二氮杂二环[4.3.0]壬烷、1,4-双(1,5-二氮杂二环[4.3.0]壬基甲基)苯、8-苄基-1,8-二氮杂二环[5.4.0]十一烷、8-苄基-6-甲基-1,8-二氮杂二环[5.4.0]十一烷、9-苄基-1,9-二氮杂二环[6.4.0]十二烷、10-苄基-8-甲基-1,10-二氮杂二环[7.4.0]十三烷、11-苄基-1,11-二氮杂二环[8.4.0]十四烷、8-(2'-氯苄基)-1,8-二氮杂二环[5.4.0]十一烷、8-(2',6'-二氯苄基)-1,8-二氮杂二环[5.4.0]十一烷、4-(二氮杂二环[4.3.0]壬基甲基)-1,1'-联苯、4,4'-双(二氮杂二环[4.3.0]壬基甲基)-11'-联苯、5-苄基-2-甲基-1,5-二氮杂二环[4.3.0]壬烷、5-苄基-7-甲基-1,5,7-三氮杂二环[4.4.0]癸烷等,以及它们的组合。

[0112] 可光活化组合物的优选组包括包含至少一种选自以下的化合物的那些:5-苄基-1,5-二氮杂二环[4.3.0]壬烷、5-(蒽-9-基-甲基)-1,5-二氮杂[4.3.0]壬烷、5-(2'-硝基苄基)-1,5-二氮杂二环[4.3.0]壬烷、5-(4'-氰基苄基)-1,5-二氮杂二环[4.3.0]壬烷、5-(3'-氰基苄基)-1,5-二氮杂二环[4.3.0]壬烷、5-(蒽酰-2-基-甲基)-1,5-二氮杂[4.3.0]壬烷、5-(2'-氯苄基)-1,5-二氮杂二环[4.3.0]壬烷、5-(4'-甲基苄基)-1,5-二氮杂二环[4.3.0]壬烷、5-(2',4',6'-三甲基苄基)-1,5-二氮杂二环[4.3.0]壬烷、5-(4'-乙烯基苄基)-1,5-二氮杂二环[4.3.0]壬烷、5-(3'-三甲基苄基)-1,5-二氮杂二环[4.3.0]壬烷、5-(萘-2-基-甲基)-1,5-二氮杂二环[4.3.0]壬烷、1,4-双(1,5-二氮杂二环[4.3.0]壬基甲基)苯、8-苄基-1,8-二氮杂二环[5.4.0]十一烷、8-苄基-6-甲基-1,8-二氮杂二环[5.4.0]十一烷、8-(2'-氯苄基)-1,8-二氮杂二环[5.4.0]十一烷、8-(2',6'-二氯苄基)-1,8-二氮杂二环[5.4.0]十一烷、4-(二氮杂二环[4.3.0]壬基甲基)-1,1'-联苯、4,4'-双(二氮杂二环[4.3.0]壬基甲基)-11'-联苯、5-苄基-2-甲基-1,5-二氮杂二环[4.3.0]壬烷、5-苄基-7-甲基-1,5,7-三氮杂二环[4.4.0]癸烷,以及它们的组合。

[0113] 可光活化组合物的第二优选组包括包含至少一种选自以下的化合物的那些:8-苄基-1,8-二氮杂二环[5.4.0]十一烷、8-苄基-6-甲基-1,8-二氮杂二环[5.4.0]十一烷、9-苄基-1,9-二氮杂二环[6.4.0]十二烷、10-苄基-8-甲基-1,10-二氮杂二环[7.4.0]十三烷、11-苄基-1,11-二氮杂二环[8.4.0]十四烷,以及它们的组合。最优选的为包含至少一种选自以下的化合物的可光活化组合物:8-苄基-1,8-二氮杂二环[5.4.0]十一烷、8-苄基-6-甲基-1,8-二氮杂二环[5.4.0]十一烷,以及它们的组合。

[0114] 光活化组合物可任选地(但优选地)还包含至少一种光敏剂(例如,具有与待用的辐射源的发射光谱重叠或密切匹配的吸收光谱并通过例如传递能量或传递电子至可光活化组合物的其它组分而提高总体量子产率的化合物)。可用的光敏剂包括芳族酮(例如,取代或未取代的二苯甲酮、取代或未取代的噻吨酮、取代或未取代的蒽醌等,以及它们的组合)、染料(例如,噁嗪、吖啶、吩嗪、若丹明等,以及它们的组合)等,以及它们的组合。优选

的光敏剂包括芳族酮及其组合(更优选地,取代或未取代的二苯甲酮、取代或未取代的噻吨酮,以及它们的组合;最优选地,取代或未取代的二苯甲酮及其组合)。光敏剂的量可以根据例如其性质、可光活化组合物的其它组分的性质、以及具体固化条件而广泛变化。例如,在约0.1重量%至约0.5重量%范围的量可用于一些应用。

[0115] 可固化组合物的制备

[0116] 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,初始地组合组分(a)和(b),然后加入组分(c)。组合物可在基本上不存在激发波长的辐射的情况下保持为相对耐存储的1-部分体系(包含所有三种组分)。在涂覆或以其它方式施加组合物之前并在添加或不添加溶剂(其是任选的)的情况下,组合物可在这种条件下稳定长达例如数天或数周的时间(相对长的罐藏期)。

[0117] 组分(a)和(b)的相对量可根据其性质和可固化和/或固化组合物所需性质而广泛变化。虽然化学计量规定1:1的摩尔比率的反应性硅烷官能团(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)(光致活化组分)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。

[0118] 如果需要,可固化组合物可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,诸如芳族溶剂(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。

[0119] 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,诸如,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助催化剂)、引发剂、表面活性剂、稳定剂、热抑制剂、抗氧化剂、阻燃剂、助粘剂、隔离改性剂(例如,硅酸盐MQ树脂)、着色剂等,以及它们的混合物。

[0120] 可固化组合物的用途和固化

[0121] 本发明的可固化组合物可用于各种不同的应用。例如,组合物可用作密封剂、隔离涂层、表面处理、硬涂层等。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)。

[0122] 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在下文中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涂层制品。该组合物可以基本上任何可形成可用涂层的方式

(并且以任何厚度)来进行施加。

[0123] 可用的施加方法包括涂层方法,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化(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。

[0124] 适用于制备涂层制品的基底包括具有至少一个表面的那些,该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、物理相互作用或它们的组合(更优选的是它们的组合)附着到基底表面。

[0125] 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涂层基底,其包括承载在物理载体(例如聚合物膜)上的材料(例如,金属或底漆)的涂层。

[0126] 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)、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、纺织品、涂漆表面,以及它们的组合的那些。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)。

[0127] 优选的基底包括用于压敏粘合剂 (PSA) 产品的那些。例如,可将可固化组合物施加到合适的柔性或不可挠曲的背衬材料,然后固化。可用的柔性背衬材料包括纸张、牛皮纸、聚烯烃涂覆的纸张、塑料膜(例如聚(丙烯)、聚(乙烯)、聚(氯乙烯))、聚酯(包括聚(对苯二甲酸乙二酯)、聚酰胺、醋酸纤维素和乙基纤维素)等,以及它们的组合,但可以利用基本上任何需要对粘合剂隔离的表面。因此背衬也可以由诸如棉、尼龙、人造纤维、玻璃或陶瓷材料的合成或天然材料的线加工而成的织造织物制成,或者它们可由例如天然或合成纤维或它们的混合物的气纺纤网的非织造织物制成。此外,合适的背衬可由金属、金属化聚合物膜,或陶瓷片状材料形成。可以使用底漆,但其不总是必要的。

[0128] 本发明的可固化组合物可以提供适用于制造 PSA 涂覆的标签和带材的涂层。在固化时提供的隔离的具体水平可以通过改变例如组合物的组分 (a) 的重量百分比和分子量或通过添加隔离改性剂(例如,硅酸盐 MQ 树脂)而可控制地进行改变,该隔离改性剂的性质和 / 或量也可以改变。

[0129] 可通过将组合物的至少一部分暴露于适当波长的辐射以活化可光活化组合物来固化可固化组合物。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。

[0130] 优选的辐射源和暴露时间将根据例如可光活化组合物的性质和量而改变。可以使用紫外线、可见光和 / 或红外线辐射的源(例如,在约 200nm 至约 650nm 或 700nm 或最多至约 20,000nm 范围内的波长;优选地,紫外线辐射、可见光辐射,或它们的组合)。合适的辐射包括阳光和来自包括点光源和扁平辐射源两者的人造源的光。

[0131] 可用辐射源的代表性实例包括碳弧灯;氙弧灯;中压、高压和低压汞灯,如果需要使用金属卤化物掺杂(金属卤素灯);微波刺激的金属蒸气灯;准分子灯;超级光化性荧光

灯；荧光灯；白炽氩灯；电子手电筒；氙手电筒；摄影泛光灯；电子束；通过同步加速器或激光等离子体产生的 X 射线；激光光源(例如，准分子激光器)；等；以及它们的组合。辐射源和经涂覆基底之间的距离可根据具体应用以及辐射源的类型和 / 或功率而广泛变化(例如，可以使用在约 2cm 至约 150cm 范围内的距离)。

[0132] 通常可通过如下方式进行固化：在室温(例如，约 20–23°C)至高达约 150°C 或更高范围内的温度(优选地，约 20°C 至约 125°C 的；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)下对经涂覆基底进行照射和 / 或后续加工。固化时间可在几秒或更短时间(例如，在室温且具有足够量的催化剂和光暴露情况下)至几分钟或几小时(例如，在少催化剂和 / 或少光照条件下)范围内。

[0133] 通过固化本发明的可固化组合物而获得的隔离涂层通常包含较少或不含会不利地影响与其接触的 PSA 的粘着性和剥离特性的游离硅酮。本发明的可固化组合物可相对迅速地固化以提供相对牢固地固定、高度交联、耐溶剂、无粘性的涂层，该涂层可与广泛范围的 PSA 类型(例如，丙烯酸酯类、增粘天然橡胶和增粘合成弹性体)一起使用。

[0134] PSA 层合物形式的制品(例如，包括承载在隔离衬垫上的 PSA 层)可通过如下方式制备：通过干层合、润湿溶液流铸、或甚至通过将可光聚合组合物施加到隔离涂层然后照射以进行光聚合(例如，如美国专利 No. 4, 181, 752 (Martens 等人) 中所述，其描述以引用方式并入本文)来将 PSA 层设置成与隔离涂层接触。这种制品可显示具有相对良好的储存稳定性(如例如通过室温和 / 或热加速老化试验的结果所证明，该加速老化试验用于评价从隔离涂层释放的水平(剥离力)和 / 或后续对所需基底粘附的水平的任何改变)。

### [0135] 实例

[0136] 通过以下实例进一步说明了本发明的目的和优点，但是这些实例中叙述的特定材料及其用量、以及其它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，并且无意于限制附带的权利要求书的范围。

### [0137] 材料

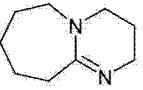
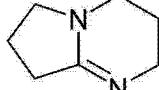
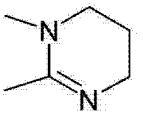
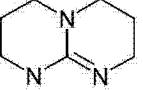
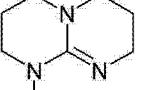
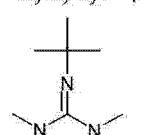
[0138] 除非另外指明，否则实例以及说明书其余部分中的所有份数、百分数、比例等均按重量计。除非另外指明，否则所有化学品均购自或可得自化学品供应商诸如威斯康星州密尔沃基的奥尔德利奇化学公司(Chemical Company (Milwaukee, WI))。

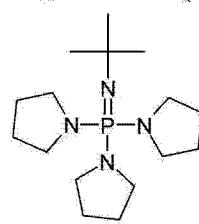
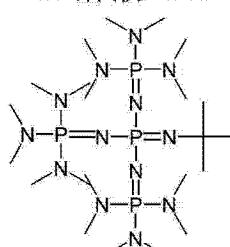
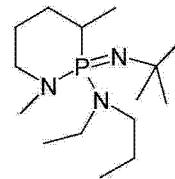
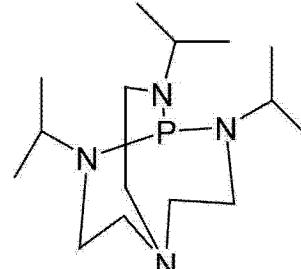
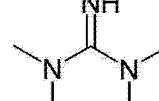
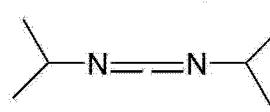
### [0139] 碱 1-10 和比较碱 C-1-C-12 的初步筛选

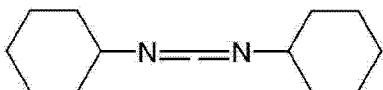
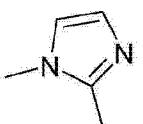
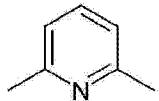
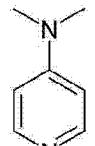
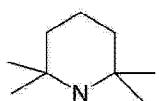
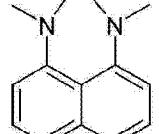
[0140] 用庚烷将反应性羟基甲硅烷基官能化硅氧烷聚合物(据述，包含羟基封端的聚二甲基硅氧烷)和氢甲硅烷基官能化聚硅氧烷交联剂(据述，包含聚(甲基)(氢)硅氧烷)的共混物在二甲苯(以商品名 Syl-Off<sup>TM</sup>292 购自密歇根州米德兰的道康宁公司(Dow Corning Corporation (Midland, MI)) 的特级隔离涂层组合物)中的 30 重量 % 固体分散体的样品稀释至 10 重量 % 的固体。对于碱 1-10 和比较碱 C-1-C-12 中的每一个，将 0.02g 碱(在下表 1 列出；所有碱均购自威斯康星州密尔沃基的奥尔德利奇化学公司(Chemical Company (Milwaukee, WI)) 加入到 5g Syl-Off<sup>TM</sup>292 溶液(10 重量 % 的庚烷)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<sup>TM</sup>3SAB 购自三菱聚酯薄膜(Mitsubishi Polyester Film)(南达科塔州的格里尔(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。在室温(约 23°C)下设置所得涂覆的 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。碱筛选的结果示于下表 1 中。

[0141] 表 1

碱 编号	碱	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
[0142]	1,2-二甲基-1,4,5,6-四氢嘧啶 	是
	TBD (1,5,7-三氮杂二环[4.4.0]癸-5-烯) 	是
	MTBD (7-甲基-1,5,7-三氮杂二环[4.4.0]癸-5-烯) 	是
	2-叔丁基-1,1,3,3-四甲基胍 	是

碱 编号	碱	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, 于己烷中) 	是
9 [0143]	2-叔丁基亚氨基-2-二乙基氨基-1,3-二甲基全氢 -1,3,2-三氮杂磷杂苯 	是
10	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

碱 编号	碱	固化
C-3	N,N'-二环己基碳二亚胺 	否
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
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

[0144]

用于测量老化释放和后续粘附力的测试方法

[0145] 这些测试测量已在恒定温度和相对湿度下老化一段时间的隔离衬垫的有效性。老

化释放值是以特定角度和移除速率从隔离衬垫移除柔性粘合带所需的力的定量量度。该力以牛顿 / 分米 (N/dm) 为单位表示。除非另有说明，否则使用以下四个粘合带之一来测量老化释放值和后续对基底的粘附力(有时称为重新粘附力)。

[0147] 带 I 是以商品名 Scotch<sup>TM</sup>Magic<sup>TM</sup> 胶带 810 从明尼苏达州圣保罗的 3M 公司 (3M Company (St. Paul, MN)) 商购获得的包含聚丙烯背衬的丙烯酸类压敏粘合带。

[0148] 带 II 是以商品名 Scotch<sup>TM</sup>Book 胶带 845 从明尼苏达州圣保罗的 3M 公司 (3M Company (St. Paul, MN)) 商购获得的包含聚丙烯背衬的丙烯酸类压敏粘合带。

[0149] 通过层合上述粘合带之一来对本发明的隔离衬垫(释放涂覆的基底)测试其老化释放值，其中隔离衬垫的隔离涂层面朝粘合带具有粘合剂的一侧。将所得层合物切割成约 2.54cm 宽、大约 12cm 长的测试条。然后将该测试条在恒定温度和相对湿度 (RH) 下老化一段时间，如以下各个实例中所说明。使用施加到测试条的隔离衬垫侧的 2.54cm 宽双面涂覆的粘合纸带(以商品名 3M<sup>TM</sup>Double Coated Paper Tape (双面涂层纸质胶带)410B 明尼苏达州圣保罗的 3M 公司 (3M Company (St. Paul, MN)) 商购获得)将经老化的测试条附接到滑动 / 剥离测试仪 (slip/peel tester) (型号 SP2000, 可购自俄亥俄州斯特朗斯的 Instrumentors 公司 (Instrumentors, Inc. (Strongsville, OH))) 的工作台板。用 2kg 橡胶滚筒将附接的测试条在工作台板上滚轧一次。然后通过以 180 度和 2.3 米 / 分钟 (90 英寸 / 分钟) 的速率剥离将测试条的粘合带从隔离衬垫移除，并且经五秒数据采集时间测量从隔离衬垫移除粘合带所需的力。

[0150] 所有释放测试均在恒定温度 (23°C) 和恒定相对湿度 (50%) 的设施中进行。对每个样品进行至少两次测量，并且将数据记录为所有测量的平均值。以克 - 力 / 英寸为单位进行测量并转化成 N/dm。

[0151] 在从隔离衬垫剥离粘合带之后，通过将刚剥离的粘合带(无隔离衬垫)粘附至浮法玻璃测试样板(其中粘合带具有粘合剂的一侧与样板接触)来测量粘合带的后续(180 度剥离)粘附力。首先使用拇指轻压然后使用速率为 61 厘米 / 分钟的 2kg 橡胶滚筒将粘附的粘合带按平在测试样板上。然后使用上述仪器和测试参数测量粘合带的后续粘附力值。采取这些测量来确定是否存在由于粘合表面被隔离衬垫的隔离涂层不期望地沾染而导致的粘附力值的下降。后续的粘附力测试也在 23°C 和 50% 相对湿度下进行。对每个样品进行至少两次测量，并且将数据记录为所有测量的平均值。以克 - 力 / 英寸为单位进行测量并转化成 N/dm。

#### [0152] 实例 1

[0153] 将 34.0g (0.2 摩尔) 1,8- 二氮杂二环 [5.4.0] 十一碳烯和 200mL 甲苯的混合物与 34.2g (0.2 摩尔) 苄基溴混合。形成不溶解的油，然后当温度经 10 分钟上升至 57°C 时变化成白色固体。4 小时之后，将固体过滤并干燥从而得到 62.5g 的 8- 苄基 -1,8- 二氮杂二环 [5.4.0] 十一烷 (DBU 的 8- 苄基盐，DBU 可溶于水)。将 NaBH<sub>4</sub> 溶液 (1.58g, 5.1mmol, 于 14M NaOH 溶液中的 4.4M NaBH<sub>4</sub>, 可购自马萨诸沃德山的阿法埃莎 (Alfa Aesar (Ward Hill, MA))) 用 10mL 水稀释。然后，将 15mL 叔丁基甲基醚 (t-BuOMe) 加入到经稀释的溶液中，然后将所得混合物进行磁力搅拌并冷却至 3°C。向该冷却的混合物中添加 3.23g 的如上所述制备的 DBU 的 8- 苄基盐。2 小时之后，所得冷却混合物发生相分离，使用 t-BuOMe 萃取所得水性层，并且将所得 t-BuOMe 溶液合并、干燥并汽提以获得 0.86g 产物(光潜催化剂混

合物)。产物的气液色谱 (GLC) 分析表明其包含 39% 的 8- 苄基 -1,8- 二氮杂二环 [5.4.0] 十一烷(使用热导检测器的 GLC 面积响应;通过气相色谱 / 质谱 (GC/MS) 分析鉴定)、13% 的 N-3- 苄基氨基丙基吖庚因(通过 GC/MS 和核磁共振 (NMR) 分析鉴定)和 48% 的被认为是 N-(3- 苄基氨基丙基 ) 叭庚因 -2- 酮的物质 (GC/MS 质量为 262)。

[0154] 将 9g Sy1-Off<sup>TM</sup>292 隔离涂层组合物、0.45g 如上所述制备的光潜催化剂混合物(包含 39% 的 8- 苄基 -1,8- 二氮杂二环 [5.4.0] 十一烷)、16.34g 庚烷、4.1g 甲基乙基酮 (MEK) 和 0.11g 二苯甲酮称量到 120mL 的玻璃广口瓶中。摇动玻璃广口瓶直到内容物均匀。将所得均匀的混合物涂覆在 50 微米厚 3SAB PET 膜的涂底漆侧上。

[0155] 将涂层膜贴至背衬板,然后以 12 米 / 分钟的速率通过配备有 200 瓦 / 厘米的汞灯 (H- 灯泡)的紫外线 (UV) 处理室(型号 MC-6RQN, 可得自马里兰州盖瑟斯堡的融合 UV 系统公司 (Fusion UV Systems, Inc. (Gaithersburg, Maryland)))两次。将灯设置在涂层膜之上约 15cm 处。将 UV 处理室覆以氮气以降低氧气水平。在进入 UV 处理室之前,膜上的涂层为未固化的并且当通过手指擦时可抹掉。在第一次通过 UV 处理室之后,涂层大部分固化但仍可从膜上擦掉。在第二次通过 UV 处理室之后,涂层固化并且不能用手指压力擦掉。

[0156] 通过将实例 1 的涂料溶液涂覆在 50 微米厚 3SAB PET 膜的涂底漆侧上并基本上如上所述 UV 固化涂层来制备固化的隔离衬垫。然后将隔离衬垫分别在 23°C 和 70°C 下于 50% 相对湿度下老化 5 天。然后通过进行上述测试方法测定隔离衬垫的老化释放值和后续粘附力值。所得数据示于下表 2 中。

[0157] 表 2.

[0158] 隔离衬垫实 例编号	层合带	释放	释放	后续粘附力	后续粘附力
		(N/dm) (23°C)	(N/dm) (70°C)	(N/dm) (23°C)	(N/dm) (70°C)
	I 带 I	0.17	0.56	36.79	23.83
	I 带 II	0.26	0.57	38.62	31.60

[0159] 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,并且上述实例和实施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。