



## (12) 发明专利



(10) 授权公告号 CN 109072001 B

(45) 授权公告日 2021.09.28

(21) 申请号 201680082028.1

专利权人 上阿尔萨斯大学

(22) 申请日 2016.12.22

(72) 发明人 G·皮布雷 J-M·弗朗斯

(65) 同一申请的已公布的文献号

X·阿洛纳 A·易卜拉欣

申请公布号 CN 109072001 A

C·马利韦内 P·泰伊

(43) 申请公布日 2018.12.21

(74) 专利代理机构 中国贸促会专利商标事务所  
有限公司 11038

(30) 优先权数据

代理人 张力更

1563147 2015.12.22 FR

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

(51) Int.Cl.

2018.08.17

G09D 183/04 (2006.01)

(86) PCT国际申请的申请数据

(56) 对比文件

PCT/EP2016/082456 2016.12.22

US 4585669 A, 1986.04.29

(87) PCT国际申请的公布数据

WO 97/40090 A2, 1997.10.30

W02017/109116 FR 2017.06.29

审查员 杨姗姗

(73) 专利权人 埃肯有机硅法国简易股份公司

地址 法国里昂

权利要求书5页 说明书35页

(54) 发明名称

II型光引发剂体系用于交联硅酮组合物的  
用途

(57) 摘要

本发明涉及一种硅酮组合物C, 该硅酮组合物通过将其暴露于在200nm与450nm之间波长的辐射可交联, 所述组合物包含: -至少一种自由基引发剂A; -至少一种共引发剂B, 该至少一种共引发剂选自包含至少一个与硅原子键合的氢原子的化合物。

1. 一种硅酮组合物C,其是通过暴露于波长在200nm与450nm之间的辐射可交联的,该硅酮组合物包含:

-至少一种自由基光引发剂A;

-至少一种共引发剂B,该至少一种共引发剂B选自包含至少一个与硅原子键合的氢原子的化合物;以及

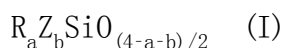
-至少一种包含至少一个(甲基)丙烯酸酯基团的有机聚硅氧烷D;

其中该共引发剂B包含至少0.05摩尔的Si-H官能团/100g共引发剂B,并且

其中自由基光引发剂A的摩尔数与共引发剂B的Si-H官能团的摩尔数之间的比率是大于或等于0.5;并且

其中该有机聚硅氧烷D包含:

a1) 至少一个具有下式(I)的单元:



其中:

-符号R,是相同的或不同的,各自表示任选取代的直链或支链C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>烷基基团、C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>芳基或芳烷基基团,或烷氧基-OR<sup>4</sup>基团;

其中R<sup>4</sup>是氢原子或包含从1至10个碳原子的烃基,

-符号Z是具有式-y-(Y')<sub>n</sub>的单价基团,其中:

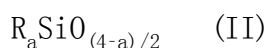
• y表示直链或支链C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>亚烷基多价基团,其任选地通过任选地被羟基取代的二价C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>氧亚烷基或聚氧亚烷基基团延伸,

• Y'表示单价烯基羰基氧基,并且

• n是1、2或3,并且

-a是等于0、1或2的整数,b是等于1或2的整数,并且和a+b=1、2或3;以及

a2) 任选的具有下式(II)的单元:



其中:

-符号R,是相同的或不同的,各自表示任选取代的直链或支链C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>烷基基团、C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>芳基或芳烷基基团,并且

-a是等于0、1、2或3的整数。

2. 根据权利要求1所述的组合物C,其中该共引发剂B包含至少一个硅氧烷键和至少一个与硅原子键合的氢原子。

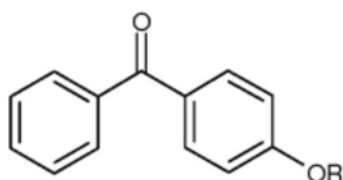
3. 根据权利要求1或2所述的组合物C,其中该共引发剂B选自有机氢聚硅氧烷。

4. 根据权利要求1或2所述的组合物C,其中该共引发剂B包含至少0.08摩尔的Si-H官能团/100g共引发剂B。

5. 根据权利要求1或2所述的组合物C,其中该自由基光引发剂A选自下组,该组由以下各项组成:二苯甲酮及其衍生物、噻吨酮及其衍生物、蒽醌及其衍生物、苯甲酰基甲酸酯的酯、樟脑醌、苯偶酰、菲醌、香豆素和酮香豆素,以及其混合物。

6. 根据权利要求1或2所述的组合物C,其中该自由基光引发剂A是二苯甲酮。

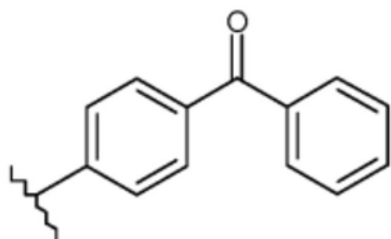
7. 根据权利要求1或2所述的组合物C,其中该自由基光引发剂A选自在每个芳环上具有1个取代的二取代的二苯甲酮和具有下式(IV)的化合物:



(IV)

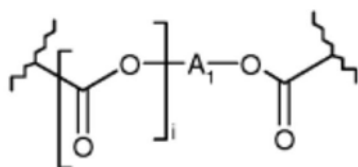
其中R选自：

- H;
- Si(R<sup>1</sup>)<sub>3</sub>基团,其中R<sup>1</sup>基团是相同或不同的,是(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)烷基基团;以及
- (C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>)烷基基团,任选地被基团OR<sup>2</sup>取代,其中R<sup>2</sup>对应于下式(V):



(V)

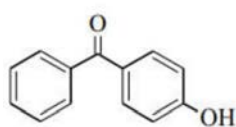
- C(=O)-R<sup>3</sup>基团,其中基团R<sup>3</sup>选自直链或支链(C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>)烷基基团;
- A-CH=CH<sub>2</sub>基团,其中基团A选自:
  - 共价键,
  - -C(=O)-基团,或
  - 具有下式(VI)的基团:



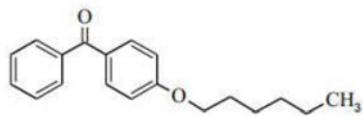
(VI)

其中i是0或1,并且A<sub>1</sub>表示(C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>)亚烷基。

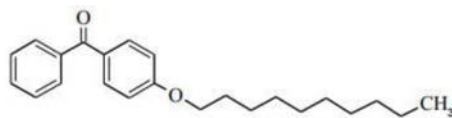
8. 根据权利要求7所述的组合物C,其中该自由基光引发剂A选自以下化合物(3)至(13)和(15)至(17):



(3)



(4)



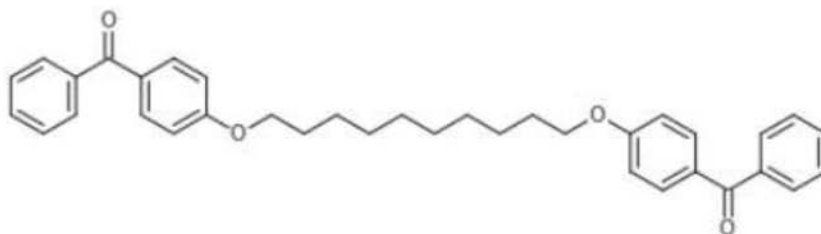
(5)



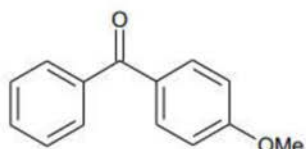
(6)



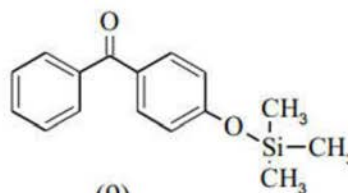
(7)



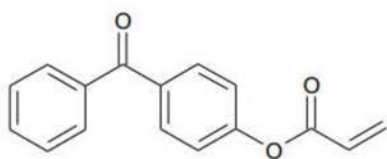
(7a)



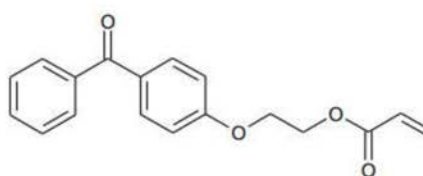
(8)



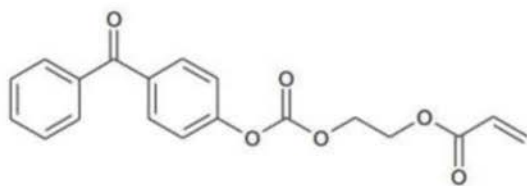
(9)



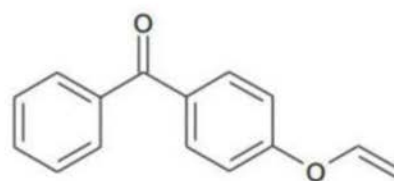
(10)



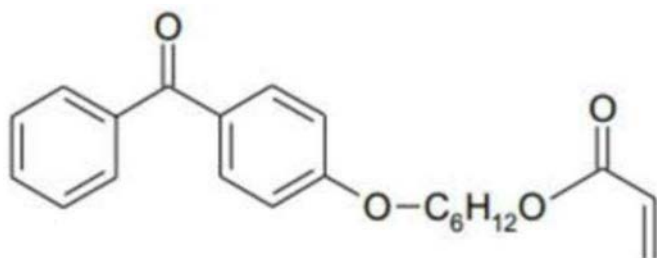
(11)



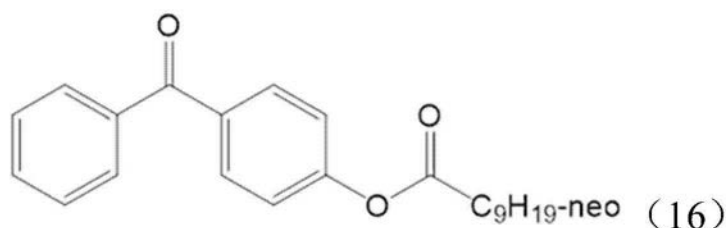
(12)



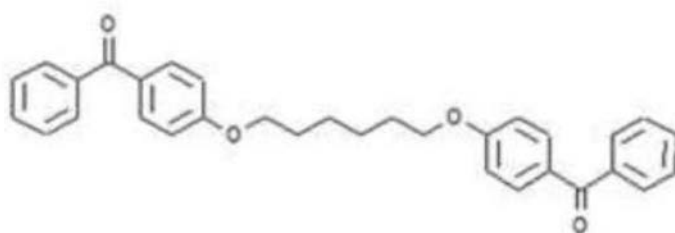
(13)



(15)



(16)



(17)

9. 根据权利要求1或2所述的组合物C, 其中自由基光引发剂A的摩尔数与共引发剂B的Si-H官能团的摩尔数之间的比率在0.5与20之间。

10. 根据权利要求1或2所述的组合物C, 其中Si-H官能团的浓度是小于或等于0.01mol/100g组合物C。

11. 根据权利要求1或2所述的组合物C, 其中自由基光引发剂A的浓度是在0.0003与0.015摩尔/100g组合物C之间。

12. 根据权利要求1至11中任一项所述的组合物C用于制备具有不粘特性的硅酮膜的用途。

13. 一种硅酮弹性体, 该硅酮弹性体通过使根据权利要求1至11中任一项所述的组合物C交联而获得。

14. 一种用于制备具有不粘特性的硅酮膜的方法, 该方法包括使根据权利要求1至11中任一项所述的组合物C交联的步骤。

15. 根据权利要求14所述的方法, 其中该交联步骤是在空气或在惰性气氛下进行的。

16. 根据权利要求14所述的方法, 其中该交联步骤是通过暴露于波长在200nm与450nm之间的辐射而进行的。

17. 一种用于在基材上制备涂层的方法, 该方法包括以下步骤:

- 将根据权利要求1至11中任一项所述的组合物C施加在基材上,以及
- 通过暴露于波长在200nm与450nm之间的辐射来使该组合物交联。

18. 一种涂覆的基材,该涂覆的基材通过根据权利要求17所述的方法可获得。

## II型光引发剂体系用于交联硅酮组合物的用途

[0001] 本发明的目的是II型光引发剂体系用于硅酮组合物、特别是丙烯酸类硅酮组合物的自由基交联的用途。

[0002] 使用塑料膜作为施加硅酮涂层的支撑材料以产生不粘涂层(释放涂层)需要适当的技术。事实上,这些塑料膜中的大多数是热敏感性的。因此,在强加在膜上的张力和温度的组合作用下,在热炉中涂覆和干燥硅酮层期间发生这些膜的外部变形。在紫外线(UV)辐射下用于官能硅油的交联技术使得可以无需使用高温并因此可以使不粘层交联而不会影响支撑物。此外,这种技术具有在不是能量密集型的且无需使用溶剂的情况下实现高生产率的优点。塑料基材是用于许多应用的所选材料,并且它们的使用不断增长。此外,研究和创新在UV下硅酮薄膜的交联领域中是必不可少的。

[0003] 这些硅酮组合物通常在由掺杂或未掺杂的汞蒸气灯发射的UV或可见光辐射下交联,其发射光谱从200nm延伸至450nm。也可以使用提供特定UV或可见光的光源,如发光二极管,其通过首字母缩略词“LED”更为人们所知。

[0004] 从一般观点来看,照射下的交联由光引发剂分子促进。大量文献描述了光引发剂及其用途。在丙烯酸类硅酮组合物的自由基聚合领域中,通常使用的光引发剂分子是所谓的I型光引发剂。在照射下,这些分子分裂并产生自由基。这些自由基诱导聚合引发反应,该反应导致这些组合物的硬化。已经实施了许多举措,使得I型光引发剂具有允许其在丙烯酸类硅酮配制品中使用以便获得不粘涂层的特性。遍及本申请中,术语“I型光引发剂”应理解是指为本领域技术人员所熟知并且能够在UV激发下通过分子内均裂片段化而产生聚合的自由基引发剂的化合物。

[0005] 还存在II型光引发剂体系,这些体系包含自由基光引发剂和共引发剂。在II型光引发剂体系中,所使用的光引发剂能够通过与称为共引发剂的另一种化合物反应而产生引发聚合的自由基,其中该反应使得氢从该共引发剂转移至光引发剂。在II型光引发剂体系中使用的光引发剂被称为“II型光引发剂”。

[0006] 迄今为止,尚不存在有效于丙烯酸类硅酮组合物的聚合的包含自由基光引发剂和共引发剂的II型光引发剂体系。本发明的目的是提供一种包含II型光引发剂体系的自由基可聚合或可交联的硅酮组合物,该II型光引发剂体系适用于交联硅酮组合物,特别是通过暴露于辐射。

[0007] 本发明还旨在提供一种包含II型光引发剂体系的自由基可聚合或可交联的硅酮组合物,该II型光引发剂体系适于硅酮组合物的交联,特别是通过暴露于辐射,可混溶在该硅酮组合物中并在考虑施加的波长,即在200nm与450nm之间的波长下提供对光辐射的良好吸收特性。

[0008] 本发明还旨在提供一种用于由根据本发明的自由基可聚合的硅酮组合物在基材上制备膜或涂层的方法。

[0009] 本发明还旨在提供一种涂覆有由根据本发明的自由基可聚合的硅酮组合物获得的膜或涂层的基材。

[0010] 本发明的另一个目的是提供硅酮组合物,这些硅酮组合物使得可以基于包含(甲

基) 丙烯酸酯基团、特别是酯(甲基) 丙烯酸或环氧丙烯酸酯或聚醚丙烯酸酯基团的有机聚硅氧烷获得在辐射下、且特别是在UV辐射下交联的不粘涂层。

[0011] 因此, 本发明涉及一种通过暴露于波长在200nm与450nm之间的辐射而可交联的硅酮组合物C, 其包含:

[0012] -至少一种自由基光引发剂A;

[0013] -至少一种共引发剂B, 该至少一种共引发剂B选自包含至少一个与硅原子键合的氢原子的化合物; 以及

[0014] -至少一种包含至少一个(甲基) 丙烯酸酯基团的有机聚硅氧烷D;

[0015] 其中该共引发剂B包含至少0.05摩尔的Si-H官能团/100g共引发剂B。

[0016] 与硅原子键合的氢原子意指Si-H官能团或Si-H键。根据本发明, 为了定义共引发剂B, 术语“包含至少一个与硅原子键合的氢原子的化合物”或“包含至少一个Si-H键的化合物”或“包含至少一个氢化甲硅烷基(hydrogenosilyl) 官能团的化合物”或“包含至少一个Si-H官能团的化合物”可以无区别地使用。

[0017] 本发明因此是基于特定II型光引发剂体系的用途, 该特定II型光引发剂体系包含自由基光引发剂A和共引发剂B的组合, 该共引发剂B选自包含至少一个与硅原子键合的氢原子的化合物。

[0018] 遍及本申请中, 术语“交联”应理解为意指通过甲基(丙烯酸酯) 官能团的聚合反应使组合物硬化。

[0019] 术语“通过暴露于辐射可交联的硅酮组合物”意指能够通过暴露于波长在200nm与450nm之间的辐射、特别是UV辐射而硬化的包含至少一种有机聚硅氧烷的组合物。

[0020] 为了通过辐射获得光交联, 该组合物包含II型光引发剂体系, 该体系在吸收入射光能的作用下将自由基释放到介质中。这些基团充当(甲基) 丙烯酸类官能团的自由基聚合的引发剂。由于它引发该组合物的硬化, 所以光引发剂体系是本专利申请的必需元素。

[0021] 根据本发明的II型光引发剂体系使得可以通过照射获得交联膜, 特别是具有不粘特性的交联膜, 该II型光引发剂体系包含光引发剂分子A与包含至少一个与硅原子键合的氢原子的共引发剂分子B的组合, 并且被引入到包含至少一种具有(甲基) 丙烯酸类官能团的有机聚硅氧烷D的硅酮组合物C中。

[0022] 共引发剂

[0023] 根据本发明, 所使用的共引发剂B是包含至少一个与硅原子键合的氢原子的化合物。

[0024] 根据本发明, 该共引发剂B优选是包含至少一个与硅原子键合的氢原子的有机硅化合物。

[0025] 根据一个实施例, 根据本发明的硅酮组合物C包含共引发剂的混合物。

[0026] 在包含至少一个与硅原子键合的氢原子的有机硅化合物中, 可以提及硅烷S和有机氢聚硅氧烷H。

[0027] 在硅烷S中, 可以提及具有式 $R_3SiH$ 的化合物, 其中基团R, 是相同或不同的, 选自H、 $(C_1-C_{20})$  烷基和 $(C_6-C_{10})$  芳基组成的组。根据本发明, 基团R还可以表示基团 $-SiR'_3$ , 其中基团R', 是相同或不同的, 选自 $(C_1-C_{10})$  烷基和 $(C_6-C_{10})$  芳基。

[0028] 具体地说, R可以表示苯基基团或烷基基团, 尤其是甲基、乙基或十八烷基。R也可



以表示-SiMe<sub>3</sub>基团。

[0029] 作为可以用作根据本发明的共引发剂B的硅烷S的实例,可以提及2-三乙基硅烷、二甲基苯基硅烷、二苯基硅烷、三苯基硅烷和三(三甲基甲硅烷基)硅烷。

[0030] 作为硅烷S,还可以提及N,N-二乙基-1,1-二甲基甲硅烷基胺、1,1,3,3-四甲基二硅氮烷、N,N',N''-三叔丁基-硅烷三胺、五甲基二硅烷或二苯基氯硅烷。

[0031] 根据一个实施例,根据本发明的共引发剂B选自由三(三甲基-甲硅烷基)硅烷(TTMS)、三苯基硅烷(TPSi)和十八烷基硅烷(OctaSi)组成的组。

[0032] 根据一个实施例,根据本发明的共引发剂B包含至少一个硅氧烷键和至少一个与硅原子键合的氢原子。硅氧烷键意指≡Si-O-Si≡键。根据一个实施例,根据本发明的共引发剂B选自有机氢聚硅氧烷H。

[0033] 根据一个优选的实施例,该有机氢聚硅氧烷H包含至少两个、且优选三个、各自与不同的硅原子键合的氢原子。

[0034] 根据一个优选的实施例,该有机氢聚硅氧烷H包含:

[0035] (i) 至少两个具有式(H1)的单元,

[0036] 
$$H_d L_e SiO_{(4-(d+e))/2} \quad (H1)$$

[0037] 其中:

[0038] -L表示与氢原子不同的单价基团,

[0039] -H表示氢原子,

[0040] -d和e表示整数,其中d是1或2,e是0、1或2,并且(d+e)是1、2或3;

[0041] (ii) 以及任选的具有式(H2)的其他单元:

[0042] 
$$L_f SiO_{(4-f)/2} \quad (H2)$$

[0043] 其中:

[0044] -L具有与上述相同的含义,并且

[0045] -f表示等于0、1、2或3的整数。

[0046] 应理解在上式(H1)和(H2)中,如果存在若干个L基团,则它们可以是相同的或不同的。在式(H1)中,符号d可以优先地是1。此外,在式(H1)中和式(H2)中,L可以优选地表示选自具有1至8个碳原子、任选地被至少一个卤素原子取代的烷基基团、以及芳基基团组成的组的单价基团。L可以有利地表示选自下组的单价基团,该组由以下各项组成:甲基、乙基、丙基、3,3,3-三氟丙基、二甲苯基、甲苯基、以及苯基。具有式(H1)的单元的实例如下: $H(CH_3)_2SiO_{1/2}$ 、 $H(CH_3)SiO_{2/2}$ 和 $H(C_6H_5)SiO_{2/2}$ 。

[0047] 有机氢聚硅氧烷H可以具有直链、支链、环状或网状结构。在直链有机氢聚硅氧烷的情况下,这些可以基本上由以下各项组成:

[0048] -选自具有式 $HLSiO_{2/2}$ (也称为D'单元)和 $L_2SiO_{2/2}$ 的单元的甲硅烷氧基“D”单元;以及

[0049] -选自具有式 $HL_2SiO_{1/2}$ (也称为M'单元)和 $L_3SiO_{2/2}$ 的单元的甲硅烷氧基“M”单元,

[0050] 其中符号L具有与上述相同的含义,并且符号H表示氢原子。

[0051] 这些直链有机氢聚硅氧烷H可以是在25℃下具有在1mPa.s与100,000mPa.s之间、优选在1mPa.s与5,000mPa.s之间且甚至更优选在1mPa.s与2,000mPa.s之间的动态粘度的油类。

[0052] 本文提及的所有粘度对应于在25℃下称为“牛顿”的动态粘度量,即以本身已知的方式用布氏粘度计在剪切速率梯度下测量的动态粘度,该剪切速率梯度足够低以便所测量的粘度与速度梯度无关。

[0053] 当涉及环状有机氢聚硅氧烷时,这些可以由选自具有式 $\text{HLSiO}_{2/2}$ 和 $\text{L}_2\text{SiO}_{2/2}$ 的单元的“D”甲硅烷氧基单元或具有单独的式 $\text{HLSiO}_{2/2}$ 的甲硅烷氧基单元组成。具有式 $\text{L}_2\text{SiO}_{2/2}$ 的单元可以特别是二烷基甲硅烷氧基或烷基芳基甲硅烷氧基。这些环状有机氢聚硅氧烷在25℃下具有在1mPa.s与5,000mPa.s之间的动态粘度。

[0054] 有机氢聚硅氧烷H的实例是:

[0055] -具有氢化二甲基甲硅烷基末端的聚二甲基硅氧烷;

[0056] -具有三-甲基甲硅烷基末端的聚(二甲基硅氧烷-共-氢化甲基硅氧烷);

[0057] -具有氢化二甲基甲硅烷基末端的聚(二甲基硅氧烷-共-氢化甲基硅氧烷);

[0058] -具有三甲基甲硅烷基末端的聚氢化甲基硅氧烷;以及

[0059] -环状氢化甲基聚硅氧烷。

[0060] 在支链或网状有机氢聚硅氧烷H的情况下,这些可以进一步包含:

[0061] -选自具有式 $\text{HSiO}_{3/2}$ 和 $\text{LSiO}_{3/2}$ 的单元的甲硅烷氧基“T”单元;

[0062] -具有式 $\text{SiO}_{4/2}$ 的甲硅烷氧基单元“Q”,

[0063] 其中符号H表示氢原子,并且L具有与上述相同的含义。

[0064] 根据一个实施例,该共引发剂B包含至少0.08mol的Si-H官能团/100g共引发剂B,更优选在0.08mol与2.5mol之间的Si-H官能团/100g共引发剂B,且甚至更优先地在0.08mol与1.8mol之间的Si-H官能团/100g共引发剂B。

[0065] 根据一个实施例,该共引发剂B是有机氢聚硅氧烷聚合物H,该有机氢聚硅氧烷聚合物H包含至少0.05mol的Si-H官能团/100g聚合物,优选至少0.08mol的Si-H官能团/100g聚合物,更优选在0.08mol与2.5mol之间的Si-H官能团/100g聚合物,且仍然更优选在0.08mol与1.8mol之间的Si-H官能团/100g聚合物。

[0066] 根据一个实施例,在根据本发明的可交联硅酮组合物C中, Si-H官能团的浓度是小于或等于0.01mol/100g组合物C,优选小于0.006mol/100g组合物C,且更优选小于0.005mol/100g组合物C。

[0067] 根据一个实施例,根据本发明的可交联硅酮组合物C包含在0.0001摩尔与0.01摩尔之间的Si-H官能团/100g组合物C,尤其是在0.0002摩尔与0.01摩尔之间的Si-H官能团/100g组合物C,并且优选在0.0002摩尔与0.006摩尔之间的Si-H官能团/100g组合物C。

[0068] 自由基光引发剂A

[0069] 根据本发明,所使用的光引发剂是自由基光引发剂A。

[0070] 为了使优选地用(甲基)丙烯酸酯基团官能化的有机聚硅氧烷聚合,本领域技术人员将能够选择适合的自由基光引发剂A,该自由基光引发剂A能够用于II型光引发剂体系中并且吸收波长在200nm与450nm之间的发光辐射。

[0071] 根据一个实施例,该自由基光引发剂A选自下组,该组由以下各项组成:二苯甲酮及其衍生物、噻吨酮及其衍生物、蒽醌及其衍生物、甲酸苄酯的酯、樟脑醌、苯偶酰、菲醌、香豆素和酮香豆素,以及其混合物。

[0072] 二苯甲酮衍生物意指取代的二苯甲酮和二苯甲酮的聚合物形式。

[0073] 术语“噻吨酮衍生物”是指取代的噻吨酮,并且术语“蒽醌衍生物”是指取代的蒽醌,特别是蒽醌磺酸和丙烯酰胺基取代的蒽醌。

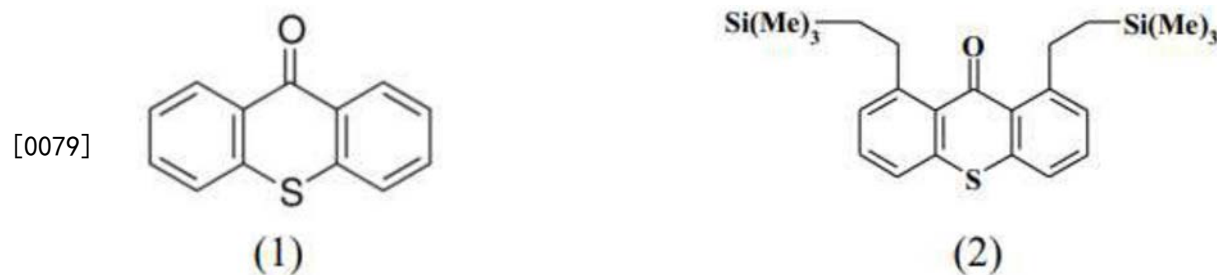
[0074] 根据本发明,在苯甲酰甲酸酯中,可以提及苯甲酰基甲酸甲酯,任选地是双官能的。

[0075] 作为自由基光引发剂A的实例,可以特别提及以下产物:异丙基噻吨酮;二苯甲酮;樟脑醌;9-咕吨酮;蒽醌;1-4-二羟基蒽醌;2-甲基蒽醌;2,2'-双(3-羟基-1,4-萘醌);2,6-二羟基蒽醌;1-羟基环己基-苯基酮;1,5-二羟基蒽醌;1,3-二苯基-1,3-丙烷-二酮;5,7-二羟基黄酮;过氧化二苯甲酰;2-苯甲酰苯甲酸;2-羟基-2-甲基苯丙酮;2-苯基苯乙酮;蒽酮;4,4'-二甲氧基安息香;菲醌;2-乙基蒽醌;2-甲基蒽醌;2-乙基蒽醌;1,8-二羟基蒽醌;过氧化二苯甲酰;2,2-二甲氧基-2-苯基苯乙酮;安息香;2-羟基-2-甲基苯丙酮;苯甲醛;4-(2-羟基乙氧基)苯基-(2-羟基-2-甲基丙基)酮;苯甲酰基-丙酮;乙基(2,4,6-三甲基苯甲酰基)苯基次膦酸酯、以及其混合物。

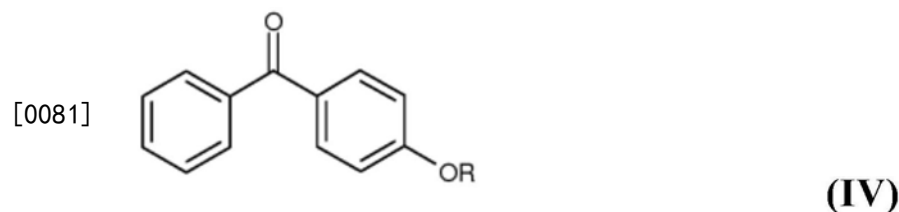
[0076] 作为根据本发明的自由基光引发剂A的商业产品的实例,在二苯甲酮衍生物中可以提及 **Esacure<sup>®</sup> TZT**、**Speedcure<sup>®</sup> MBP**、**Omnipol<sup>®</sup> BP** 产品,并且在噻吨酮衍生物中可以提及 **Irgacure<sup>®</sup> 907**、**Omnipol<sup>®</sup> TX** 和 **Genopol<sup>®</sup> TX-1** 产品。

[0077] 根据一个实施例,根据本发明的自由基光引发剂A选自下组,该组由以下各项组成:二苯甲酮、取代的二苯甲酮、噻吨酮、取代的噻吨酮、以及其混合物。

[0078] 在取代的或未取代的噻吨酮中,可以提及例如以下化合物:



[0080] 在取代的二苯甲酮中,可以提及二取代的二苯甲酮(在每个芳环上1个取代)和具有下式 (IV) 的化合物:



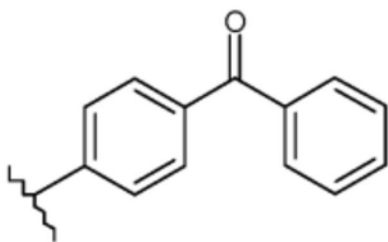
[0082] 其中R选自:

[0083] -H;

[0084] -Si(R<sup>1</sup>)<sub>3</sub>基团,R<sup>1</sup>基团,是相同或不同的,是(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)烷基基团;以及

[0085] -(C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>)烷基基团,任选地被基团OR<sup>2</sup>取代,其中R<sup>2</sup>对应于下式(V):

[0086]



(V)

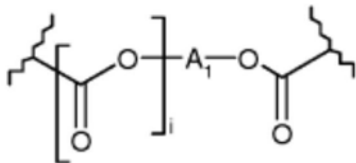
[0087] --C(=O)-R<sup>3</sup>基团,其中基团R<sup>3</sup>选自直链或支链(C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>)烷基基团;[0088] --A-CH=CH<sub>2</sub>基团,其中基团A选自:

[0089] • 共价键,

[0090] • -C(=O)-基团,或

[0091] • 具有下式(VI)的基团:

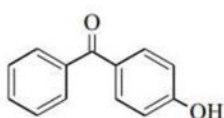
[0092]



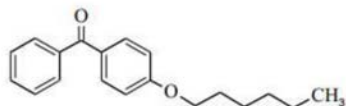
(VI)

[0093] 其中i是0或1,并且A<sub>1</sub>表示(C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>)亚烷基,优选是直链的。

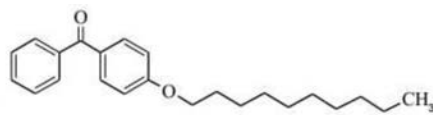
[0094] 在具有式(IV)的化合物中,可以提及以下化合物(3)至(13)和(15)至(17):



(3)

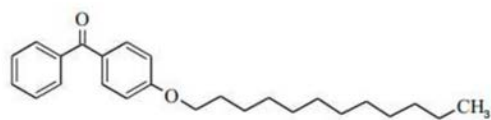


(4)



(5)

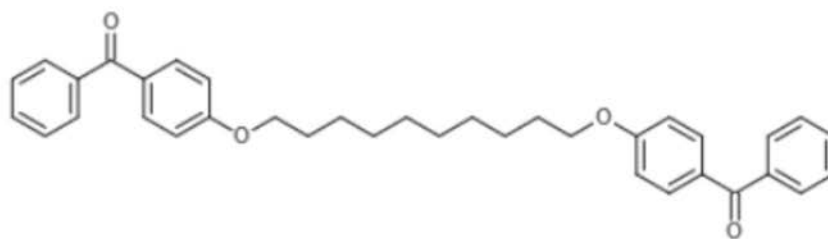
[0095]



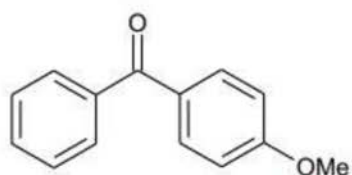
(6)



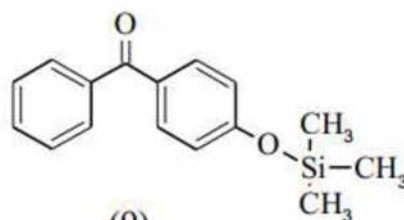
(7)



(7a)

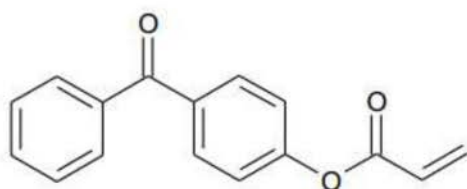


(8)

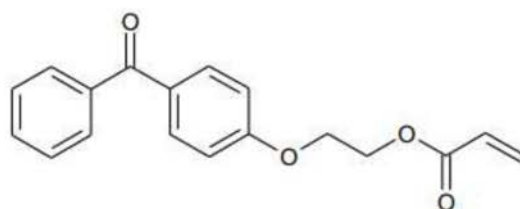


(9)

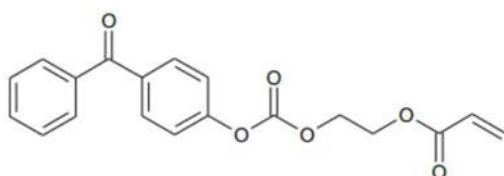
[0096]



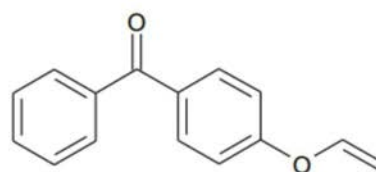
(10)



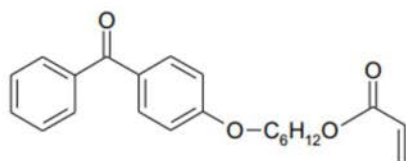
(11)



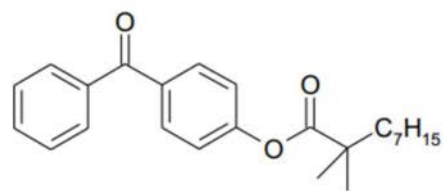
(12)



(13)

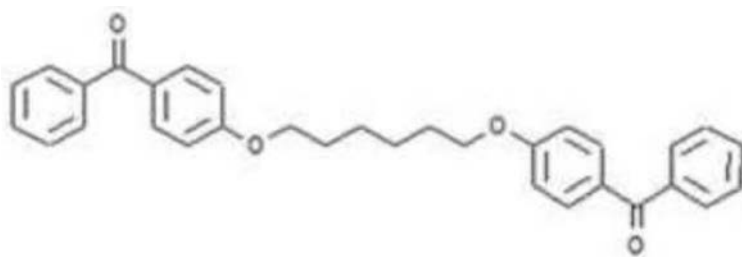


(15)



(16)

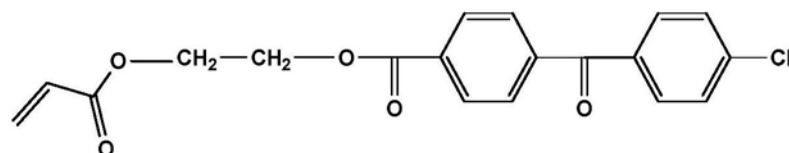
[0097]



(17)

[0098] 作为根据本发明可用的二苯甲酮的另一个实例,可以提及化合物(14):

[0099]



(14)

[0100] 该化合物对应于产品Ebecryl P36 (CAS:85340-63-2)。

[0101] 优选地,该自由基光引发剂A选自下组,该组由以下各项组成:二苯甲酮、2-甲基二苯甲酮、3-甲基二苯甲酮、2,5-二甲基二苯甲酮、3,4-二甲基二苯甲酮、2,4-二甲基二苯甲酮、4-异丙基二苯甲酮和2-三甲基甲硅烷氧基二苯甲酮以及其混合物。

[0102] 根据一个实施例,在组合物C中光引发剂A的摩尔数与共引发剂B的Si-H官能团的摩尔数之间的比率大于或等于0.5,优选在0.5与20之间,且甚至更优选在1与10之间。

[0103] 根据一个优选的实施例,在组合物C中光引发剂A的摩尔数与共引发剂B的Si-H官能团的摩尔数之间的比率是在1与5之间。

[0104] 根据一个实施例,根据本发明的可交联硅酮组合物C包含至少0.0003摩尔的自由基光引发剂A/100g组合物C,并且优选至少0.0005摩尔的自由基光引发剂A/100g组合物C。优选地,在本发明组合物C中的自由基光引发剂A的摩尔含量是在0.0003与0.015摩尔之间/100g组合物C,并且仍然更优选在0.0005与0.015摩尔之间/100g组合物C。

[0105] 有机聚硅氧烷D

[0106] 根据本发明,根据本发明的可交联硅酮组合物C包含至少一种包含至少一个(甲基)丙烯酸酯基团的有机聚硅氧烷D。

[0107] 作为由硅酮携带并且特别适用于本发明的(甲基)丙烯酸酯官能团的代表,可以更特别地提及经由Si-C键与聚硅氧烷链连接的丙烯酸酯衍生物、甲基丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸酯的醚、以及(甲基)丙烯酸酯的酯。

[0108] 根据一个实施例,该有机聚硅氧烷D包含:

[0109] a1) 至少一个具有下式(I)的单元:

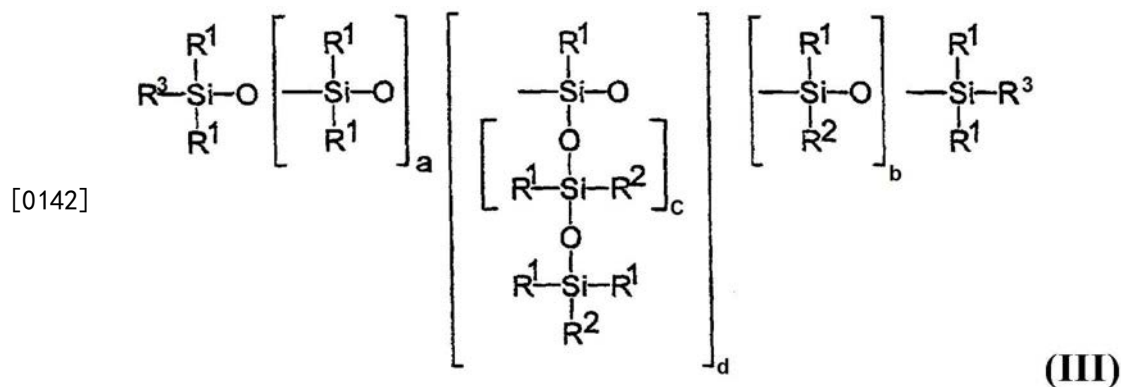
[0110] 
$$R_a Z_b SiO_{(4-a-b)/2} \quad (I)$$

[0111] 其中:

[0112] -符号R,是相同的或不同的,各自表示任选取代的、优选被卤素原子取代的直链或支链C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>烷基基团、C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>芳基或芳烷基基团,或烷氧基-OR<sup>4</sup>基团;

[0113] 其中R<sup>4</sup>是氢原子或包含从1至10个碳原子的烃基,

- [0114] -符号Z是具有式 $-y-(Y')_n$ 的单价基团,其中:
- [0115] ●y表示直链或支链 $C_1-C_{18}$ 亚烷基多价基团,其任选地通过任选地被羟基取代的二价 $C_1-C_4$ 氧亚烷基或聚氧亚烷基基团延伸,
- [0116] ●Y'表示单价烯基羰基氧基,并且
- [0117] ●n是1、2或3,并且
- [0118] -a是等于0、1或2的整数,而b是等于1或2的整数,并且和 $a+b=1、2$ 或3;以及
- [0119] a2) 任选的具有下式(II)的单元:
- [0120]  $R_aSiO_{(4-a)/2}$  (II)
- [0121] 其中:
- [0122] -符号R,是相同的或不同的,各自表示任选取代的、优选被卤素原子取代的直链或支链 $C_1-C_{18}$ 烷基基团、 $C_6-C_{12}$ 芳基或芳烷基基团,并且
- [0123] -a是等于0、1、2或3的整数。
- [0124] 在上式(I)和(II)中,符号R可以有利地表示选自下组的单价基团,该组由以下各项组成:甲基、乙基、丙基、3,3,3-三氟丙基、二甲苯基、甲苯基、以及苯基。
- [0125] 该有机聚硅氧烷D可以具有直链、支链、环状或网状结构。在直链有机聚硅氧烷的情况下,这些可以基本上由以下各项组成:
- [0126] -选自具有式 $R_2SiO_{2/2}$ 、 $RZSiO_{2/2}$ 和 $Z_2SiO_{2/2}$ 的单元的甲硅烷氧基“D”单元;
- [0127] -选自具有式 $R_3SiO_{1/2}$ 、 $R_2ZSiO_{1/2}$ 、 $RZ_2SiO_{1/2}$ 、以及 $Z_3SiO_{1/2}$ 的单元的甲硅烷氧基“M”单元,并且
- [0128] -符号R和Z是如上在式(I)中所定义的。
- [0129] 根据一个实施例,在上式(I)中,在上述烯基羰基氧基Y'中,可以提及丙烯酰氧基 $[CH_2=CH-CO-O-]$ 和甲基丙烯酰氧基: $[(CH_3)CH=CH-CO-O-]$ 和 $[CH_2=C(CH_3)-CO-O-]$ 。
- [0130] 作为对具有式(I)的单元中的符号y的例证,可以提及基团:
- [0131]  $-CH_2-$ ;
- [0132]  $-(CH_2)_2-$ ;
- [0133]  $-(CH_2)_3-$ ;
- [0134]  $-CH_2-CH(CH_3)-CH_2-$ ;
- [0135]  $-(CH_2)_3-NH-CH_2-CH_2-$ ;
- [0136]  $-(CH_2)_3-OCH_2-$ ;
- [0137]  $-(CH_2)_3-[O-CH_2-CH(CH_3)-]-$ ;
- [0138]  $-(CH_2)_3-O-CH_2-CH(OH)-(-CH_2-)$ ;
- [0139]  $-(CH_2)_3-O-CH_2-C(CH_2-CH_3)[- (CH_2)_2-]_2$ ;以及
- [0140]  $-(CH_2)_2-C_6H_9(OH)-$ 。
- [0141] 优选地,有机聚硅氧烷D具有下式(III):



[0143] 其中：

[0144] -符号 $\text{R}^1$ ，可以是相同的或不同的，各自表示任选取代的、优选被卤素原子取代的直链或支链 $\text{C}_1$ 至 $\text{C}_{18}$ 烷基基团、 $\text{C}_6$ 至 $\text{C}_{12}$ 芳基或芳烷基基团，或烷氧基- $\text{OR}^4$ 基团；其中 $\text{R}^4$ 是氢原子或包含从1至10个碳原子的烃基，

[0145] -符号 $\text{R}^2$ 和 $\text{R}^3$ ，是相同的或不同的，各自表示基团 $\text{R}^1$ 或具有式 $\text{Z} = -\text{w} - (\text{Y}')_n$ 的单价基团，其中：

[0146] ● $\text{w}$ 表示直链或支链 $\text{C}_1$ - $\text{C}_{18}$ 亚烷基多价基团，其任选地通过任选地被羟基基团取代的 $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ 二价氧亚烷基或聚氧亚烷基基团延伸，

[0147] ● $\text{Y}'$ 表示单价烯基羰基氧基，并且

[0148] ● $n$ 是1、2或3，并且

[0149] -其中 $a=0$ 至1000， $b=0$ 至500， $c=0$ 至500， $d=0$ 至500，并且 $a+b+c+d=0$ 至2500，并且

[0150] -条件是至少一个符号 $\text{R}^2$ 或 $\text{R}^3$ 表示具有式 $\text{Z}$ 的单价基团。

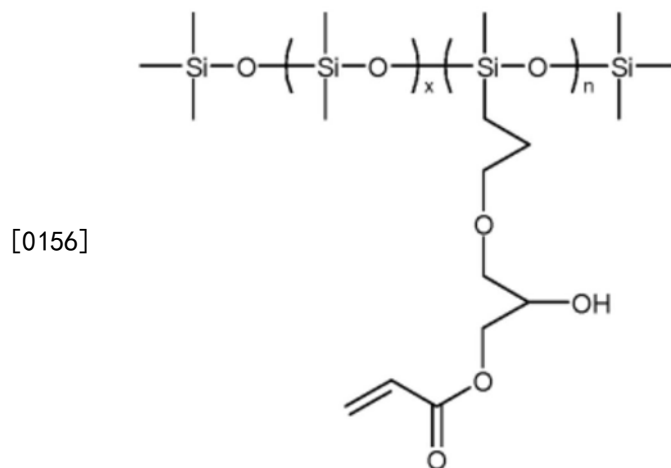
[0151] 根据一个优选的实施例，在上式(III)中：

[0152] - $c=0$ ， $d=0$ ， $a=1$ 至1000， $b=1$ 至250，其中符号 $\text{R}^2$ 表示具有式 $\text{Z}$ 的单价基团，而符号 $\text{R}^1$ 和 $\text{R}^3$ 具有与上述相同的含义。

[0153] 甚至更优选地，在上式(III)中：

[0154] - $c=0$ ， $d=0$ ， $a=1$ 至500， $b=1$ 至100，其中符号 $\text{R}^2$ 表示具有式 $\text{Z}$ 的单价基团，并且符号 $\text{R}^1$ 和 $\text{R}^3$ 具有与上述相同的含义。

[0155] 根据一个实施例，根据本发明的有机聚硅氧烷D具有下式：





[0157] 其中：

[0158] -x是在1与1000之间；

[0159] -n是在1与100之间。

[0160] 根据本发明的可交联硅酮组合物C可以进一步包含至少一种添加剂。作为添加剂，至少一种用于控制硅酮/粘合剂界面的不粘力的添加剂可以包含于组合物中，该添加剂选自：

[0161] (i) 有机(甲基)丙烯酸酯衍生物，以及

[0162] (ii) 具有一个或多个(甲基)丙烯酸酯官能团的硅酮。

[0163] 特别适合的有机(甲基)丙烯酸酯衍生物是环氧化(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸甘油基聚酯((meth)acryloglyceropolyester)、(甲基)丙烯酸酐聚氨酯、(甲基)丙烯酸酐聚醚、(甲基)丙烯酸酐聚酯、以及(甲基)丙烯酸酐丙烯酸类化合物。更特别优选的是三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、三丙二醇二丙烯酸酯和季戊四醇四丙烯酸酯。

[0164] 根据本发明的优选变体，所使用的添加剂是具有一个或多个(甲基)丙烯酸酯官能团的硅酮。作为由硅酮携带并且特别适用于本发明的(甲基)丙烯酸酯官能团的代表，可以更特别地提及经由Si-C键与聚硅氧烷链连接的丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸酯醚、以及甲基(丙烯酸酯)酯衍生物。此类丙烯酸酯衍生物特别描述于专利EP 0 281 718、FR 2,632,960和EP 0 940 458中。

[0165] 可加入其他添加剂如硫醇或芳族胺以加速组合物的交联。

[0166] 根据一个实施例，该组合物C不包含铂。

[0167] 本发明还涉及根据本发明的组合物C用于制备具有不粘特性的硅酮膜的用途。

[0168] 优选地，为了制备这些硅酮膜，使用了如上定义的组合物C，其中光引发剂A的摩尔数与共引发剂B的Si-H官能团的摩尔数之间的比率是在0.5与20之间，优选在1与5之间，其中该共引发剂B优选地包含至少0.08mol、优选在0.1mol与2.5mol之间的Si-H官能团/100g。

[0169] 本发明还涉及一种通过使如上定义的可交联组合物C交联而获得的硅酮弹性体。

[0170] 本发明还涉及一种用于制备具有不粘特性的硅酮膜的方法，该方法包括使如上定义的可交联组合物C交联的步骤。

[0171] 优选地，在根据本发明的方法中，使用了如上定义的组合物C，其中自由基光引发剂A的摩尔数与共引发剂B的Si-H官能团的摩尔数之间的比率是在0.5与20之间，优选在1与5之间，其中该共引发剂B优选地包含至少0.08mol、优选在0.1mol与2.5mol之间的Si-H官能团/100g共引发剂B。

[0172] 根据本发明的方法的一个实施例，该交联步骤在空气或在惰性气氛下进行。优选地，该交联步骤在惰性气氛下进行。

[0173] 根据一个实施例，根据本发明的方法的交联步骤通过优选在惰性气氛下、波长在200nm与450nm之间的辐射进行。

[0174] 本发明还涉及一种用于在基材上制备涂层的方法，该方法包括以下步骤：

[0175] -将如上定义的可交联组合物C施加在基材上，以及

[0176] -通过暴露于波长在200nm与450nm之间的辐射来使该组合物C交联。

[0177] 该UV辐射可以由掺杂或未掺杂的汞蒸气灯发射，其发射光谱从200nm延伸至450nm。也可以使用提供特定UV或可见光的光源，如发光二极管，其通过首字母缩略词“LED”

更为人知。

[0178] 根据本发明的一个优选实施例,该辐射是波长小于400纳米的紫外光。

[0179] 根据本发明的一个优选实施例,该辐射是波长大于200纳米的紫外光。

[0180] 照射时间可以较短并且通常少于1秒,并且对于低涂层厚度是大约几百分之一秒。即使在没有任何加热的情况下,所获得的交联也是优异的。

[0181] 根据一个实施例,该交联步骤在在10℃与50℃之间、优选在15℃与35℃之间的温度下进行。

[0182] 当然,硬化速度可以特别地通过所使用的UV灯的数量、UV暴露时间、以及组合物与UV灯之间的距离来进行调节。

[0183] 可以使用能够以均匀的方式沉积少量液体的装置来施加根据本发明的无溶剂的(即未稀释的)组合物C。为此目的,例如,可以使用被称为“滑动赫利奥(helio)”的装置,该装置具体地包括两个叠置的圆柱体:其中浸入组合物所在的涂覆槽中的最低放置的圆柱体的作用是用一个非常薄的涂层浸渍最高放置的圆柱体,而后一个圆柱体的作用然后是沉积所希望的量的与其一起浸渍在纸上的组合物,其中通过调节这两个圆柱体在彼此相反的方向上旋转的相应速度来获得这种剂量。

[0184] 沉积在支撑物上的组合物C的量是可变的并且通常在从0.1至5g/m<sup>2</sup>的处理表面的范围内。这些量取决于支撑物的特性和所需的不粘特性。对于无孔支撑物,它们最通常在0.5与1.5g/m<sup>2</sup>之间。

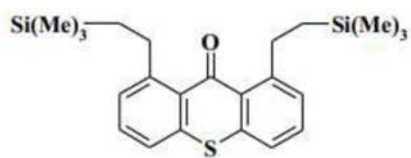
[0185] 这种方法特别适用于在基材上制备不粘硅酮涂层,该基材是由织物、纸、聚氯乙烯、聚酯、聚丙烯、聚酰胺、聚乙烯、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚氨酯或非织造玻璃纤维制成的柔性支撑物。

[0186] 这些涂层对于其在不粘溶液领域中的使用是特别适合的。

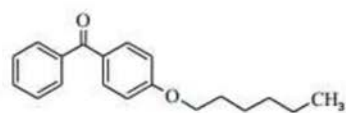
[0187] 本发明因此还涉及一种通过如上所定义的方法可获得的涂覆的基材。如上所指出的,该基材可以是织物、纸、聚氯乙烯、聚酯、聚丙烯、聚酰胺、聚乙烯、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚氨酯或非织造玻璃纤维的柔性支撑物。

[0188] 这些涂覆的基材具有不粘、防水特性或实现改善的表面特性,如光滑性、防污性或柔软性。

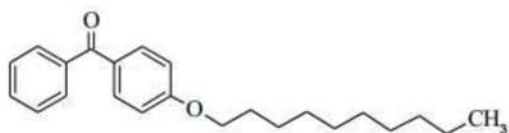
[0189] 本发明的另一个目的涉及以下化合物(2)、(4)、(5)、(6)、(7)、(7a)、(9)、(15)、(16)、以及(17):



(2)



(4)



(5)

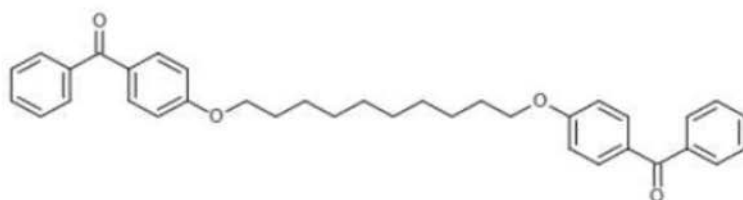


(6)

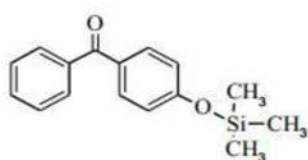
[0190]



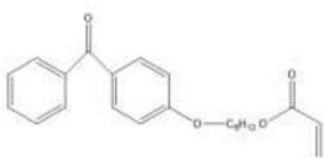
(7)



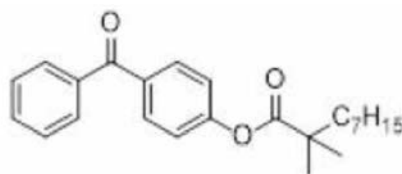
(7a)



(9)

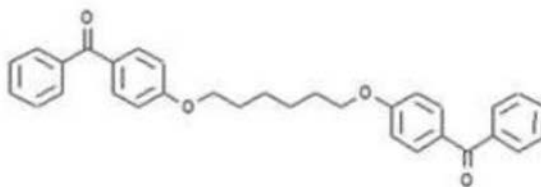


(15)



(16)

[0191]



(17)

[0192] 本发明还涉及以上所述的这些化合物 (2)、(4)、(5)、(6)、(7)、(7a)、(9)、(15)、(16)、以及 (17) 作为自由基光引发剂的用途, 并且优选地以上所述的化合物 (2)、(4)、(5)、(6)、(7)、(7a)、(9)、(15)、(16)、以及 (17) 作为用于交联硅酮组合物的自由基光引发剂的用途。

[0193] 出于说明性非限制性目的给出以下实例。这些实例尤其允许更好地理解本发明并显示出其所有优点。

[0194] 实例

[0195] 在以下实施中, 根据本发明使用了各种光引发剂、共引发剂和丙烯酸类硅酮, 同时它们的结构如下表中所指出的。

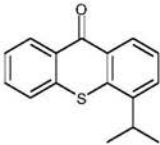
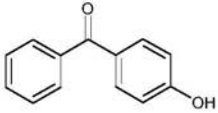
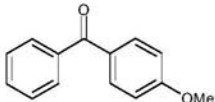
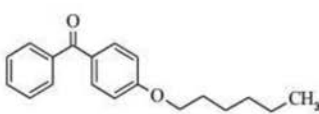
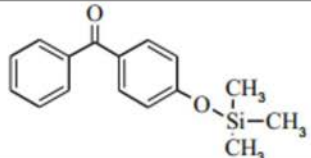
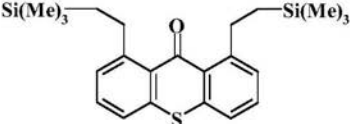
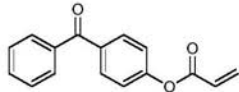
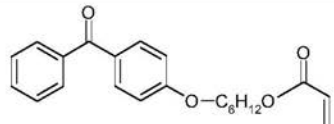
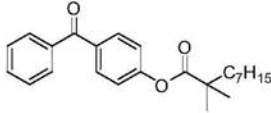
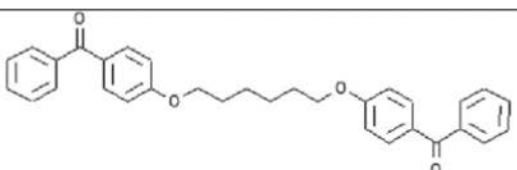
[0196] 光引发剂

[0197] (表1)

[0198]

名称	分子量 ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	结构
来自锐昂公司 (Rahn) 的二苯甲 酮 (BP)	182	
来自锐昂公司的 Genocure® LBP (LBP)	188.74	二苯甲酮与 4-甲基二苯甲酮的 混合物
来自锐昂公司的		聚合性二苯甲酮

[0199]

<b>Genopol® BP-2 (BP-2)</b>		
<b>异丙基噻吨酮 (ITX)</b>	<b>254.35</b>	
<b>BP-OH 化合物 (3)</b>	<b>198</b>	
<b>BP-OMe 化合物 (8)</b>	<b>212</b>	
<b>BP-OHexa 化合物 (4)</b>	<b>292</b>	
<b>BP-OTMeSi 化合物 (9)</b>	<b>270</b>	
<b>TX-TMVS 化合物 (2)</b>	<b>384</b>	
<b>BP-丙烯酸酯 (氟化工公司 (Fluorochem))</b>	<b>252</b>	
<b>BP-OHexa-丙烯酸 酯 化合物 (15)</b>	<b>352</b>	
<b>BP-O-CO-Neodeca 化合物 (16)</b>	<b>366</b>	
<b>BP-OC6H12O-BP 化合物 (17)</b>	<b>466</b>	

[0200] 在这些光引发剂中,根据下文说明的方案合成了化合物(2)、(4)、(8)、(9)、(15)、(16)、以及(17)。

[0201] 化合物(4)的合成

[0202] 将40.4mmol (6.67g) 的溴己烷和20.2mmol (2.79g) 的碳酸钾引入到10ml乙腈中的

100ml双颈烧瓶中。然后将溶液煮沸,之后逐滴加入10.1mmol (2g) 4-羟基二苯甲酮于30ml乙腈中的溶液。该溶液从无色变为黄色。当溶液再次无色时,反应完成。

[0203] 当反应完成时,将混合物通过Celite™过滤,并将滤液在旋转蒸发器上浓缩。

[0204] 然后将产物在硅胶柱上用90/10环己烷/乙酸乙酯洗脱液纯化。将产物置于叶片型泵真空下2天以去除痕量的溴己烷。

[0205] 所获得的产物是白色结晶固体,产率为70.7%。

[0206] 化合物(5)、(6)、(7)、(7a)、以及(8)的合成。

[0207] 将固体氢氧化钾(每羟基官能团4当量)加入无水二甲亚砜(DMSO) (2mL/mmol羟基官能团)中。在搅拌5分钟后,向反应混合物中逐滴加入5mmol的4-羟基二苯甲酮和每种化合物的不同卤化化合物(每羟基官能团2当量)。然后将混合物在环境温度下、在搅拌下并在氩气下放置过夜。然后向混合物加入20ml水并且用二氯甲烷(每次萃取20ml)萃取三次。然后将有机相用水(每次洗涤10ml)洗涤10五次。将有机相用MgSO<sub>4</sub>干燥。然后将溶剂在旋转蒸发器上蒸发且然后在叶片型泵真空下蒸发。

[0208] -化合物(5)是从4-羟基二苯甲酮和溴癸烷获得,产率为89%;

[0209] -化合物(6)是从4-羟基二苯甲酮和溴十二烷获得,产率为71%;

[0210] -化合物(7)是从4-羟基二苯甲酮和1,5-二溴戊烷获得,产率为63%;并且

[0211] -化合物(7a)是从4-羟基二苯甲酮和1,10-二溴癸烷获得,产率为40%。

[0212] -化合物(8)是从5mmol的4-羟基二苯甲酮和溴甲烷获得,产率为67%。

[0213] 化合物(9)的合成

[0214] 将0.25mmol的溴化镁的二乙醚络合物(diethyletherate)加入到5mmol的醇与3mmol的六甲基二硅氮烷的混合物中。将反应混合物在环境温度下搅拌4小时。

[0215] 向反应介质中加入10ml水,并且用二乙醚(每次萃取10ml)萃取三次。然后将合并的醚相用水洗涤,且然后用MgSO<sub>4</sub>干燥。将溶剂在旋转蒸发器上蒸发,且然后在叶片型泵真空下蒸发。

[0216] 该化合物用5mmol的4-羟基二苯甲酮以20%产率获得。

[0217] 化合物(2)的合成

[0218] 将0.1mmol的钌催化剂(RuH<sub>2</sub>(CO)(P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)加入到10ml甲苯中。将反应混合物在回流装置中、在Ar的惰性气氛下、在135℃搅拌15min(用于活化催化剂和溶液的颜色变成红色的时间)。向反应介质中加入5mmol的噻吨酮和10mmol的三甲基乙烯基硅烷。将反应混合物在135℃、在Ar下保持搅拌72h。将化合物(2)回收并在硅胶柱(9:1环己烷/乙酸乙酯洗脱液)上通过色谱法纯化。产率大于90%。

[0219] 化合物(15)的合成

[0220] 化合物(15),BP-0Hexa-丙烯酸酯是如下所述分两步合成。

[0221] 步骤1:Br-Hexa-丙烯酸酯的合成

[0222] 在含有12ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>的100ml双颈烧瓶中,在0℃下加入16.57mmol的6-溴己-1-醇与24.85mmol的三乙胺和催化量的DMAP(4-(二甲基氨基)吡啶)。在滴液漏斗中,加入18.22mmol的丙烯酸酯氯化物与2mL的二氯甲烷。将该后者混合物逐滴加入到烧瓶中制备的溶液中。将整体静置反应一周。

[0223] 一旦反应完成,就将反应混合物用CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>萃取,且然后用1N HCl、水和盐水洗涤,之

后用无水硫酸镁干燥。然后将有机相在旋转蒸发器上浓缩。然后将获得的产物通过硅胶柱用90/10环己烷醚洗脱液纯化。产率是65%。

[0224] 反应:



[0226] 步骤2:BP-0 Hexa-丙烯酸酯的合成

[0227] 程序:

[0228] 在100mL单颈烧瓶中,将8.26mmol的4-羟基二苯甲酮引入在30mL的含有12mmol纯 $K_2CO_3$ 的丙酮中。在搅拌下向该混合物中加入8.20mmol的Br-Hex-丙烯酸酯(步骤1)。将混合物升至60℃并搅拌24小时。

[0229] 当反应完成时,将丙酮蒸发,并将反应混合物用30mL的2N HCl溶液洗涤两次,然后用30mL的1N碳酸氢钠溶液洗涤两次,并且用30mL水洗涤两次。然后将有机相用硫酸镁干燥且然后蒸发。然后将获得的产物通过硅胶柱用90/10环己烷醚洗脱液纯化。化合物(15)BP-0 Hexa-丙烯酸酯的产率是25%。

[0230] 化合物(16) (BP-0-CO-Neodeca)的合成

[0231] 在0℃下向含有15mmol (3g) 的4-羟基-二苯甲酮、22.5mmol (4.29g) 的于12mL无水二氯甲烷中的新癸酰氯、22.5mmol (2.27g) 三乙胺的溶液中加入催化量的DMAP并在环境温度下在搅拌下反应1夜。一旦反应完成,就将反应介质稀释在20mL二乙醚中,并且依次用2N HCl溶液、水和盐水洗涤有机相,之后用无水硫酸镁干燥。然后将有机相在旋转蒸发器上浓缩。然后将获得的产物通过硅胶柱用90/10环己烷醚洗脱液纯化。所获得的产率是66%。

[0232] 化合物(17) (BP-OC<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O-BP)的合成

[0233] 在100mL单颈烧瓶中,添加24.6mmol (4.876g) 的于50mL DMSO中的4-羟基二苯甲酮,且然后引入98.4mmol (5.520g) 的氢氧化钾。然后在搅拌下且在氩气下逐滴引入8.20mmol (2g) 的1,6-二溴己烷。使反应持续反应6天。

[0234] 当反应完成时,引入100mL的水。然后将反应混合物用40mL的二氯甲烷萃取3次,且然后用水洗涤。然后将有机相用硫酸钠干燥,之后进行蒸发。

[0235] 然后将所获得的产物在叶片型泵真空下干燥2天以得到纯产物。该产物是结晶白色固体。所获得的产率是94%。

[0236] 共引发剂(表2)

[0237]

化合物	名称/供应商	Si-H 单元位置	Si-H 含量 (mol/100 g)
<b>S1</b>	三(三甲基甲硅烷基)硅烷 (TTMSS)	-	<b>0.402</b>
<b>S2</b>	三苯基硅烷 (TPSi)	-	<b>0.384</b>
<b>S3</b>	十八烷基硅烷 (OctaSi)	-	<b>1.054</b>
<b>H1</b>	来自 ABCR 的 PMHSi 油 (AB 112087) (CAS: 63148-57-23)	链中间	<b>1.41</b>
<b>H2</b>	Bluesil® 620V20	链末端	<b>0.114</b>
<b>H3</b>	Bluesil® WR 68	链中间	<b>1.530</b>
<b>H4</b>	Bluesil® 628V12H3,5	链中间	<b>0.362</b>
<b>H5</b>	ALKASIL MH-1667 油	链中间	<b>0.0228</b>
<b>H6</b>	蓝星有机硅公司	链中间	<b>1.097</b>

[0238]

	(Bluestar Silicones)-氢化有机聚硅氧烷		
<b>H7</b>	蓝星有机硅公司-氢化有机聚硅氧烷	链中间	<b>1.466</b>
<b>H8</b>	蓝星有机硅公司-氢化有机聚硅氧烷	链中间和末端	<b>0.0646</b>
<b>H9</b>	Bluesil® 626V30H2,5	链中间和末端	<b>0.252</b>
<b>H10</b>	蓝星有机硅公司-氢化有机聚硅氧烷	链中间和末端	<b>0.690</b>
<b>H11</b>	Bluesil®树脂 10339	M'4Q 树脂	<b>0.900</b>

[0239] 化合物S1、S2和S3是硅烷。

[0240] 化合物H1至H10是直链甲基氢硅氧烷,其中Si-H官能团可以在硅酮链中、在硅酮链的末端(这些链的末端)或这两者中。

[0241] 化合物H11是包含具有式 $\text{SiO}_{4/2}$ 的甲硅烷氧基单元“Q”和具有式 $\text{H}(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{1/2}$ 的甲硅烷氧基单元“M”的树脂。



[0242] 丙烯酸类硅酮(表3)

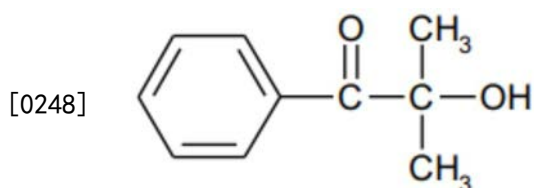
[0243] 所使用的丙烯酸类硅酮A1和A2具有上述式(III), 其中:

化合物	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	a	b	d	c
A1	CH <sub>3</sub>	$-(CH_2)_3-O-CH_2-\overset{\text{OH}}{\underset{ }{CH}}-CH_2-O-\overset{\text{O}}{\parallel}{C}-CH=CH_2$	CH <sub>3</sub>	85	7	0	0
A2	CH <sub>3</sub>	$-(CH_2)_3-O-CH_2-\overset{\text{OH}}{\underset{ }{CH}}-CH_2-O-\overset{\text{O}}{\parallel}{C}-CH=CH_2$	CH <sub>3</sub>	220	4	0	0

[0245] 实例1: 监测丙烯酸类硅酮丙烯酸类官能团的聚合

[0246] 此实例涉及使用作为共引发剂的H3油(参见上表2)与二苯甲酮光引发剂的组合, 以便引发丙烯酸类硅酮(A1和A2, 在上表3中所描述)的聚合。

[0247] 此外, 对于对比测试, 也使用了I型光引发剂, 即具有以下结构的Irgacure<sup>®</sup> 1173 (CAS#: 7473-98-5):



[0249] 如下获得这些制剂: 将二苯甲酮称重并引入到A1或A2树脂中, 并且将混合物搅拌直到获得均匀产物(约30分钟)。

[0250] 最后, 在称重后, 引入有机氢聚硅氧烷H3。

[0251] 然后使用带有365nm下的反射器的汞氙灯在UV辐射下使由此获得的制剂交联。将UV灯的功率设定在510mW·cm<sup>-2</sup>。

[0252] 将该程序在空气下进行或层压进行以便克服氧气对反应性物质的任何抑制作用。当层压进行该程序时, 将配制品置于两个聚丙烯片之间, 然后置于两个CaF<sub>2</sub>球粒之间。

[0253] 通过实时傅里叶变换红外线(RT-FTIR, 来自布鲁克光谱仪器公司(Bruker Optik)的Vertex 70)进行对聚合动力学的监测。这种光谱学技术包括将样品同时暴露于光和红外线, 以便跟踪1636cm<sup>-1</sup>处的IR光谱的变化, 其是丙烯酸官能团的C=C键的特征谱带。

[0254] 在聚合期间C=C至C-C的转化率根据以下等式与在1636cm<sup>-1</sup>处计算的峰下面积的减少直接相关: 转化率(%) = (A<sub>0</sub> - A<sub>t</sub>) / A<sub>0</sub> × 100, 其中A<sub>0</sub>是照射前的峰下面积, 而A<sub>t</sub>是在照射的每个瞬间t的峰下面积。

[0255] 针对时间的绘图允许获得最终的转化率, 但也可以获得其他重要参数, 如最大转化率((R<sub>p</sub>/[M]<sub>0</sub>) × 100)。后者由在其拐点处的转化率(%) = f(t) 曲线的斜率决定

[0256] 对在层压下II型体系对丙烯酸类硅酮A1和A2的引发效率的展示。

[0257] 下表(表4)表示在2g的A1或A2树脂的基础上制备的混合物。数据以重量%表示。该程序在层压下进行。

[0258] 表4:

	A1					A2				
	1C	2C	3C	4C	5 (本 发 明)	6C	7C	8C	9C	10 (本 发 明)
[0259] <b>Irgacure<sup>®</sup> 1173</b>	-	1%	-	-	-	-	1%	-	-	-
<b>BP</b>	-	-	1%	-	1%	-	-	1%	-	1%
<b>H3</b>	-	-	-	1%	1%	-	-	-	1%	1%
<b>Rp/[M]0×100</b>	无	82	7.3	1.9	52.6	无	160	4.3	0.7	61.5
<b>转化率 (%)</b>	12	99	36	16	98	9	99	27	14	93

[0260] 表示为C的实例对应于对比实例,而其他实例(5和10)对应于根据本发明的组合物。

[0261] 这些测试清楚地表明光引发剂(二苯甲酮)或共引发剂(H3)单独作为聚合引发剂是无效的(测试3C和4C以及测试8C和9C)。

[0262] 另一方面,构成根据本发明的II型光引发剂体系的两种元素的组合是有效的(测试5对比3C和4C,以及测试10对比8C和9C)。

[0263] 与I型光引发剂**Irgacure<sup>®</sup> 1173**相比,所获得的转化率非常有说服力(测试5对比2C以及测试10对比7C)。

[0264] 对在空气中II型体系对丙烯酸类硅酮A1和A2的引发效率的展示。

[0265] 下表(表5)表示在2g的A1或A2树脂的基础上制备的混合物。数据以重量%表示。这些程序在空气下进行。

[0266] 表5:

	A1		A2	
	11C	12 (本 发 明)	13C	14 (本 发 明)
[0267] <b>Irgacure<sup>®</sup> 1173</b>	1%	-	1%	-
<b>BP</b>	-	1%	-	1%
<b>H3</b>	-	1%	-	1%
<b>Rp/[M]0×100</b>	75	44.6	148	44.5
<b>转化率 (%)</b>	92	79	95	94

[0268] 表示为C的实例对应于对比实例,而实例12和14对应于根据本发明的组合物。

[0269] 这些测试表明与已知为更稳健的I型体系相比,根据本发明的II型光引发剂体系也允许在空气下的有效聚合(测试11C对比12以及测试13C对比14)。

[0270] 实例2:其他光引发剂的使用

[0271] 通过用二苯甲酮衍生物或异丙基噻吨酮衍生物代替二苯甲酮来再现实例1。

[0272] 共引发剂是H1油(参见表2)。

[0273] 使用 $1.2 \times 10^{-4}$ 摩尔的光引发剂和 $8.05 \times 10^{-5}$ 摩尔的-Si-H键进行这些测试。

[0274] 如实例1中,使用2g的丙烯酸类硅酮(A1)。

[0275] 所测试的光引发剂是BP-OH、BP-OMe、BP-ORHexa、BP-OTMeSi、TX-TMVSil、BP-丙烯酸酯、BP-ORHexa-丙烯酸酯、BP-O-CO-Neodeca、以及BP-O-C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>-O-BP,它们的结构在表1中进行了描述。

[0276] 所获得的结果在下表6中示出。

[0277] 表6:

[0278]	光引发剂	$R_p/[M]_0 \times 100$	转化率 (%)
	BP-OH	5.7	90
	BP-OMe	2.8	91.8
	BP-ORHexa	9.5	92
	BP-OTMeSi	7.6	94
	TX-TMVSil	1.8	55
	BP-丙烯酸酯	24	86
	BP-ORHexa-丙烯酸酯	52	89
	BP-O-CO-Neodeca	45	94
	BP-O-C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> -O-BP	15.5	77.2

[0279] 因此已经发现,除了二苯甲酮之外的所测试的光引发剂与有机氢聚硅氧烷组合也允许所测试的丙烯酸类硅酮的聚合。

[0280] 实例3:其他硅烷共引发剂的使用

[0281] 在与实例1相同的条件下进行聚合测试,同时改变共引发剂的性质。在此实例中,有机氢聚硅氧烷油用选自表2中所描述的S1、S2或S3的硅烷代替。

[0282] 所使用的光引发剂是如实例1中的二苯甲酮(BP),或异丙基噻吨酮(ITX)。

[0283] 在层压下使用 $1.2 \times 10^{-4}$ 摩尔的共引发剂和 $8.05 \times 10^{-5}$ 摩尔的-Si-H键进行这些测试。

[0284] 如实例1中,使用2g的丙烯酸类硅酮(A1或A2)。

[0285] 所获得的结果在下表7和表8中示出:

[0286] 表7:使用二苯甲酮

	A1		A2	
	$R_p/[M]_0 \times 100$	转化率 (%)	$R_p/[M]_0 \times 100$	转化率 (%)
[0287] S1	47	99	50.7	99
S2	62.4	99	55.1	99
S3	59.8	99	59.2	99

[0288] 表8:使用ITX

	A1	
	$R_p/[M]_0 \times 100$	转化率 (%)
[0289] S1	4.8	91.5
S2	6.1	93.7
S3	3.1	90.2

[0290] 因此已经发现,所测试的硅烷与二苯甲酮或异丙基噻吨酮组合,允许所测试的丙烯酸类硅酮的聚合。

[0291] 在以下实例中,将根据本发明的硅酮组合物涂覆且然后通过柔性支撑物上暴露于辐射而交联。评价由此获得的对支撑物的不粘性能。为此,通过混合在实例5至9中描述的各种组分来制备配制品,且然后将这些配制品在各种实例中描述的条件以下Rotomec导向(pilot)涂层涂覆在不同支撑物上。

[0292] 在涂覆有硅酮不粘涂层的基材上进行的测试

[0293] 沉积:通过硅的X射线荧光分析(Oxford Lab-X 3000)来控制涂覆在表面上的硅酮沉积。X射线管激发硅原子的电子层,其导致与受激发的硅的量成比例的X射线发射。该过程值或数通过硅酮量的计算(使用校准线)来进行转换。

[0294] 耐涂污性(smear):如下通过指纹法定性控制表面聚合:

[0295] -将待测试的涂覆硅酮的支撑物样品置于平坦、刚性的表面上;

[0296] -通过适度但清晰的按压用指尖产生痕迹;以及

[0297] -用眼睛检查由此产生的痕迹,优选在低角度的光线下。因此,我们可以通过表面光泽的差异观察到痕迹的存在(即使非常轻微)。

[0298] 该鉴定是定性的。用以下评级量化“耐涂污性”:

[0299] A:非常好,没有手指的痕迹

[0300] B:稍差一点,几乎看不到痕迹

[0301] C:清晰的痕迹

[0302] D:非常清晰的痕迹和表面的油性外观,几乎不聚合的产品,

- [0303] 即从最佳结果至最差结果,从A到D进行评级。
- [0304] 耐擦掉性(rub-off):如下通过来回摩擦手指来检查硅酮粘附至柔性支撑物的能力:
- [0305] -将待测试的涂覆硅酮的支撑物样品置于平坦且刚性的表面上,其中该硅酮是在上面上;
- [0306] -用指尖来回进行10次运动(约10cm长的),同时适度但清晰地按压;
- [0307] -用眼睛检查摩擦的外观。这些摩擦给出在手指下滚动的细白色粉末或小球的外观。
- [0308] 该鉴定是定性的。用以下评级量化这些摩擦:
- [0309] • 10:非常好,在10A-R后无摩擦外观
- [0310] • 1:非常糟,从第一遍开始有摩擦
- [0311] 该评级反映了在显现摩擦之前来回运动的数目(从1到10)。
- [0312] 即,从最差结果到最好的结果,得分为1到10。
- [0313] 去润湿性:硅酮层的聚合度通过使用标准表面张力调整油墨评价硅酮向与该涂层接触的粘合剂的转移来评估。方法如下:
- [0314] -沿退绕方向(机器方向)选择约20×5cm的待测试的涂覆硅酮的纸的样品;
- [0315] -切割约15cm长度的胶带,然后在无褶皱的情况下将其粘合剂侧置于待测试的纸上,并且通过沿着胶带的长度滑动手指施加压力10次。(3M Scotch胶带,参考号610,宽度:25mm);
- [0316] -去除胶带,并且将其平放,粘合剂侧朝上;
- [0317] -在胶带的粘合剂侧上用棉签(用于单次使用)放置约10cm长的油墨痕迹(表面张力约30达因/cm且粘度2至4mPa/s的或SHERMAN或FERARINI和BENELI牌油墨)。立即触发秒表;
- [0318] -我们认为当油墨笔划改变外观时,去润湿现象的阶段开始;然后停止计时器;
- [0319] -必须在硅酮涂覆后的2分钟内实现油墨从胶带的粘合剂侧的去除;
- [0320] -如果所获得的结果<10秒,则估计粘合剂上存在硅酮迁移,并且聚合是不完全的;
- [0321] -对应于在观察到去润湿现象之前过去的时间(秒)给出0到10的评级;
- [0322] -如果所获得的结果是10秒,则估计聚合完全。在这种情况下,给出10的得分,这意味着结果非常好;
- [0323] -记录所获得的评级和使用的油墨(名称,品牌,表面张力,粘度)。
- [0324] 可提取物:
- [0325] 测量未接枝到在聚合期间形成的网络上的硅酮的量。通过将来自机器出口的样品浸没在MIBK中最少24小时来从膜萃取这些硅酮。这通过火焰吸收光谱法进行测量。
- [0326] 自粘多层制品的制备
- [0327] 将标准化的涂覆粘合剂的支撑物TESA7475(支撑物=PET-粘合剂=丙烯酸类物)在以上产生的硅酮衬垫(=涂覆有通过在UV下交联获得的硅酮涂层的支撑物)上复合以形成多层制品。进行牵引试验以确定老化之前和之后的剥离力以及后续粘附性和环形初粘性(loop-tack)值。这些测试在下文进行了描述。
- [0328] 对所获得的多层制品进行的测试

[0329] 后续粘附(或“SubAd”)：

[0330] 根据本领域技术人员已知的FINAT 11 (FTM 11) 测试进行测量以验证已经与硅酮涂层接触的粘合剂(TESA 7475)的粘附性的保留。在此测试中,参考样本是PET并且将粘合剂与待测试硅酮表面在70℃下保持接触1天并且在70℃下保持接触7天。

[0331] 结果以参考胶带的粘合强度保留%表示: $CA = (Fm2/Fm1) \times 100 (\%)$

[0332] 其中：

[0333]  $Fm2$  = 在与硅酮支撑物接触20h后的平均胶带不粘力；并且

[0334]  $Fm1$  = 具有硅酮支撑物的平均(非接触)胶带不粘力。

[0335] 环形初粘性：环形初粘性测试包括确定在300mm/min下分离所需的力,粘合剂(TESA 7475)环与标准材料在无压力的情况下接触。清洁粘合剂与复合粘合剂在23℃下持续1天的结果比率使得能够根据本领域技术人员已知的FINAT 9测试 (FTM9) 评估粘附性的损失。

[0336] 最终结果将以N/英寸表示的三次测量值的平均值(单位:1英寸=2.54cm)。

[0337] 不粘性：使用标准化粘合剂TESA 7475进行剥离力的测量。将多层制品(粘合剂与硅酮表面接触)的样本在所需的压力条件下在23℃保持1天,在70℃保持1天并且在70℃保持7天,然后根据本领域技术人员已知的FINAT 3 (FTM3) 测试在低剥离速率下进行测试。

[0338] 剥离力以cN/英寸表示并且在环境温度(23℃)或在用于加速老化测试的更高温度(一般为70℃)下在向样品加压后用测力计进行测量。

[0339] 实例4：

[0340] 在此实例中,将二苯甲酮用作光引发剂,并且将化合物H9作为共引发剂(参见表2)。各种配制品描述于下表11中。还对I型光引发剂体系,即(1,4,6-三乙基苯甲酰基)苯基次膦酸乙酯(PA I)进行了测试。

[0341] 涂覆条件：

[0342] -线速度:50m/min-UV灯:好乐(**Hönle**),在100W/cm下

[0343] -电晕:1000W-灯下残留的 $O_2$ :<20ppm

[0344] 涂层支撑物是87g/m<sup>2</sup>的LDPE。涂覆在支撑物的外面上进行。目标沉积是在0.8与1.0g/m<sup>2</sup>之间。

[0345] 在机器输出处,所进行的测试的结果在下表9中呈现：

[0346] 表9

[0347]

组合物	对比 PAI 型	本发明 实例 A1	本发明 实例 A2	本发明 实例 A3
A1 (g)	99	99	99	99
PAI (g)	1			
BP (g)		1	1	1
H9 (g)		0.5	1	5
BP (mol/100 g 组合物)		0.0055	0.0054	0.0052
SiH (mol/100 g 组合物)		0.0013	0.0025	0.0120
摩尔比 BP/SiH		4.4	2.2	0.4
涂层表征				
耐涂污性	A	A	A	A
耐擦掉性	10	10	10	10
去润湿性	10	10	10	0
可提取物 (100 cm <sup>2</sup> ) 剂量	3.16	4.3	4.7	6.55
线上可提取 物 (100 cm <sup>2</sup> ) %	4.2	6.4	7.3	10.4
多层制品 TESA 7475 表征				
后续粘附 1 天@70°C	0.8	0.7	0.7	0.6
后续粘附 1 天@70°C (%)	71	65	64	60
后续粘附 7 天@70°C	0.72	0.75	0.72	0.71
后续粘附 7 天@70°C (%)	67	70	68	67
根据 FINAT3 的 环形初粘性 (N) (1 天	24	22.3	24.6	19.1

[0348]

<b>@23°C)</b>				
根据 <b>FINAT3 的</b> 环形初粘性 (%) (1 天 <b>@23°C)</b>	<b>108</b>	<b>102</b>	<b>112</b>	<b>87</b>
释放性 <b>TESA 7475</b>				
<b>1 天@23°C</b>	<b>11.82</b>	<b>9.4</b>	<b>9</b>	<b>7.2</b>
<b>1 天@70°C</b>	<b>13.73</b>	<b>9.63</b>	<b>9.42</b>	<b>10.43</b>
<b>7 天@70°C</b>	<b>19.82</b>	<b>16.5</b>	<b>23.2</b>	<b>71.9</b>

[0349] 此实例表明,对于II型光引发剂,在硅酮组合物(实例A1和A2)中具有低浓度的Si-H官能团的情况下获得了最佳结果,这些结果可与使用I型光引发剂获得的那些结果相比较。实例A3(其中硅酮组合物包含0.012mol Si-H/100g)导致高水平的可提取物、去润湿测试中的较差性能和在70°C下7天后的高不粘特性。

[0350] 实例5:光引发剂和共引发剂浓度的影响。

[0351] 在此实例中,我们在涂覆组合物中改变了涂覆组合物中的Si-H的摩尔含量和光引发剂的摩尔含量。为此,使用了3种摩尔浓度的不同Si-H官能团(0.001-0.002以及0.003mol/100g硅酮组合物),并且对于每种,使用了4种摩尔浓度的光引发剂(0.0017-0.0033-0.0064以及0.0129mol/100g硅酮组合物),其中使用I型PA I光引发剂体系作为对照。所使用的光引发剂是**Genocure**<sup>®</sup>LBP。

[0352] 涂覆条件:

[0353] -线速度:50m/min-UV灯:好乐,在200W/cm下

[0354] -电晕:1000W-灯下残留的O<sub>2</sub>:<20ppm

[0355] 涂层支撑物是23g/m<sup>2</sup>的LDPE,同时涂覆在其外面上进行。目标沉积是在0.8与1.0g/m<sup>2</sup>之间。

[0356] 下表10总结了所用的不同硅酮组合物,以及在上述测试中获得的结果。

[0357] 表10:



[0358]

组合物	对比 PA I 型	本发明 实例 B1	本发明 实例 B2	本发明 实例 B3	本发明 实例 B4	本发 明 实例 B5	本发 明 实例 B6
A1 (g)	100.48	100.33	100	101.18	99.99	101.21	99.89
PA I (g)	0.98						
LBP (g)		0.32	0.62	1.21	2.43	0.32	0.61
H9 (g)		0.3	0.32	0.31	0.3	0.61	0.64
LBP (mol/100 g 组合物)		0.0017	0.0032	0.0062	0.0125	0.0017	0.0032
SiH (mol/100 g 组合物)		0.001	0.001	0.001	0.001	0.002	0.002
摩尔比 LBP/SiH		2.2	4.1	8.2	17.0	1.1	2.0
涂层表征							
耐涂污性	A	A	A	A	A	A	A
耐擦掉性	10	10	10	10	10	10	10
去润湿性	9	10	10	10	9	10	10
可提取物 (100 cm <sup>2</sup> ) 剂量	1.7	2.58	2.71	2.83	2.59	3.47	3.24
线上可提 取物 (100 cm <sup>2</sup> ) %	2.5	3.9	4.3	3.9	4.2	4.9	5.1
多层制品 TESA 7475 表征							
后续粘附 1 天 @70°C	0.78	0.77	0.77	0.74	0.76	0.78	0.77
后续粘附 1 天 @70°C (%)	84	83	83	79	82	84	83
后续粘附 7 天 @70°C	0.68	0.57	0.57	0.55	0.61	0.68	0.5

[0359]

后续粘附 7 天 @70°C (%)	92	78	77	74	83	93	68
释放性 TESA 7475							
1 天 @23°C	10.94	8.63	8.29	8.19	8.78	7.7	8.06
1 天 @70°C	11.33	9.43	9.29	10.3	10.24	10.48	10.49
7 天 @70°C	14.36	14.37	14.4	17.51	14.97	21.92	18.15

[0360] 表10(续)

[0361]

组合物	本发明 实例 B7	本发明 实例 B8	本发明 实例 B9	本发明 实例 B10	本发明 实例 B11	本发明 实例 B12
A1 (g)	100.59	99.48	100.59	100.78	100.34	99.86
PA I (g)						
LBP (g)	1.21	2.41	0.3	0.62	1.19	2.42
H9 (g)	0.62	0.62	1.26	1.23	1.26	1.24
LBP (mol/100 g 组合物)	0.0063	0.0124	0.0016	0.0032	0.0061	0.0124
SiH (mol/100 g 组合物)	0.002	0.002	0.003	0.003	0.003	0.003
摩尔比 LBP/SiH	4.1	8.2	0.5	1.1	2.0	4.1
涂层表征						
耐涂污性	B	A	B	A	B	A
耐擦掉性	10	10	10	10	10	10
去润湿性	8	10	9	10	9	9
可提取物 (100 cm <sup>2</sup> ) 剂量	3.18	2.71	3.61	3.46	3.52	3.09
线上可提取 物 (100 cm <sup>2</sup> ) %	4.7	4.2	5.3	5.3	5.1	4.9

[0362]

多层制品 TESA 7475 表征						
后续粘附 1 天@70°C	0.79	0.57	0.72	0.75	0.69	0.72
后续粘附 1 天@70°C (%)	85	62	78	81	75	77
后续粘附 7 天@70°C	0.6	0.57	0.65	0.48	0.55	0.56
后续粘附 7 天@70°C (%)	81	78	88	65	75	76
释放性 TESA 7475						
1 天@23°C	8.03	9.31	7.13	7.81	7.69	8.49
1 天@70°C	10.14	11.19	8.91	9.13	10.25	11.58
7 天@70°C	24.07	19.74	36.11	16.11	17.6	21.47

[0363] 从上表10,观察到对于所有这些测试,水平测试(proficiency test)和可提取物测量的结果是令人满意的。发现随着组合物中Si-H官能团浓度增加,可提取物含量增加。具体地说,已发现使用低浓度的Si-H官能团是特别有利的。

[0364] 实例6:共引发剂的Si-H官能团含量的影响

[0365] 在此实例中,在起始组合物中Si-H官能团的恒定浓度下进行这些测试,但使用具有可变Si-H官能团含量的有机氢聚硅氧烷油。使用了油H4、H9、H8和H5(参见表2)。使用恒定浓度的**Genocure**<sup>®</sup> LBP光引发剂。

[0366] 这些配制品在低涂覆速度和高灯功率下进行测试。

[0367] 涂覆条件:

[0368] -线速度:50m/min -UV灯:好乐,在200W/cm下

[0369] -电晕:1000W -灯下残留的O<sub>2</sub>:<20ppm

[0370] 涂层支撑物是23g/m<sup>2</sup>的LDPE。涂覆在其外面上进行。目标沉积是在0.8与1.0g/m<sup>2</sup>(0.90±0.10)之间。

[0371] 下表11总结了所使用的组合物和根据上述测试获得的结果。

[0372] 表11

[0373]

组合物	对比 PA I 型	本发明实例 C1	本发明实例 C2	本发明实例 C3	本发明实例 C4
A1 (g)	100.09	100.33	100	101.18	99.99
PA I (g)	1.07				
LBP (g)		1.18	1.2	1.21	1.23
H4 (g)		0.34			
H9 (g)			0.52		
H8 (g)				1.95	
H5 (g)					5.53
LBP (mol/100 g 组合物)		0.0061	0.0062	0.0061	0.0061
SiH (mol/100 g 组合物)		0.0012	0.0013	0.0012	0.0012
摩尔比 LBP/SiH		5.1	4.8	5.1	5.2
涂层表征					
耐涂污性	B	A	A	A-B	A
耐擦掉性	9	9	9	9	10
去润湿性	10	10	10	10	2
可提取物 (100 cm <sup>2</sup> ) 剂量	2.72	3.13	2.99	3.89	4.75
线上可提取物 (100 cm <sup>2</sup> ) %	3.9	4.4	4.6	5.7	6.7
多层制品 TESA 7475 表征					
后续粘附 1 天@70°C	0.73	0.74	0.68	0.71	
后续粘附 1 天@70°C (%)	76	77	70	74	56
后续粘附 7 天@70°C					0.55

[0374]

后续粘附 7 天@70°C (%)	90	83	87	78	58
根据 FINAT3 的 环形初粘性 (N) (1 天@23°C)	25.2	24.8	20.7	19.5	12.9
根据 FINAT3 的 环形初粘性 (%) (1 天@23°C)	88	87	73	68	45
释放性 TESA 7475					
1 天@23°C	10.23	9.17	8.06	7.43	7.05
1 天@70°C	12.22	11.76	11.97	27.47	9.98
7 天@70°C	15.53	16.18	24.77	96.6	15.72

[0375] 观察到去润湿性在油H5 (实例C4) 情况下劣化, 该油H5具有最低的Si-H官能团含量(0.0228mol/100g)。

[0376] Si-H官能团含量为0.0646mol/100g的H8 (实例C3) 油具有比使用共引发剂H4和H9 (实例C1和C2) 获得的那些高24%的可提取物水平, 同时不粘性值在70°C下1天和7天后急剧增加。

[0377] 因此, 此实例表明优选使用包含至少0.05摩尔的Si-H官能团/100g、且优选包含至少0.08摩尔的Si-H官能团/100g的有机氢聚硅氧烷作为共引发剂。

[0378] 实例7: 使用根据Si-H官能团的含量和Si-H单元的位置而不同的油进行的涂覆测试

[0379] 此实例涉及共引发剂的性质、且特别是Si-H单元的位置 (链末端、链中或两者中) 对聚合的影响的研究。

[0380] 涂覆条件:

[0381] -线速度: 50m/min-UV灯: 好乐, 在200W/cm下

[0382] -电晕: 1000W-灯下残留的O<sub>2</sub>: <20ppm

[0383] 涂层支撑物是白色LDPE GLD3 28g/m<sup>2</sup>。涂覆在其外面上进行。目标沉积是在0.8g/m<sup>2</sup>与1.0g/m<sup>2</sup>之间。

[0384] 作为光引发剂, 使用了 **Genocure**<sup>®</sup> LBP (表1)。该共引发剂选自具有不同结构和Si-H官能团含量的不同油或树脂 (参见表2)。

[0385] 下表12总结了所用的不同组合物以及根据上述测试获得的结果。

[0386] 表12

[0387]

组合物	对比 PA I 型	本发明 实例 D1	本发明 实例 D2	本发明 实例 D3	本发明 实例 D4	本发明 实例 D5	本发明 实例 D6	本发明 实例 D7	本发明 实例 D8
Al(g)	100.07	100.02	100.09	100.16	100	100.08	100.02	100.12	100.18
PA 1 (g)	1.002								
LBP (g)		0.47	0.48	0.47	0.47	0.46	0.49	0.46	0.48
H2(g)		0.691							
H9(g)			0.325						
H10(g)				0.125					
H4(g)					0.231				
H6(g)						0.077			
H3(g)							0.057		
H7(g)								0.062	
H11(g)									0.091
LBP (mol/100g 组合物)		0.0025	0.0025	0.0025	0.0025	0.0024	0.0026	0.0024	0.0025
SiH (mol/100g 组合物)		0.0008	0.0008	0.0009	0.0008	0.0008	0.0009	0.0009	0.0008
摩尔比 LBP/SiH		3.2	3.1	2.9	3.0	2.9	3.0	2.7	3.1

涂层表征

耐涂污性	A-B	A	A-B	A-B	A	A-B	A	A-B	A
去润湿性	9.5	9.5	9	9	10	10	10	9.5	10
耐擦掉性	10	10	10	10	10	10	10	10	10
可提取物(100 cm <sup>2</sup> ) 剂量	0.95	1.71	2.08	1.82	1.87	1.91	2.02	1.87	2.03
线上可提取物(100 cm <sup>2</sup> ) %	1.3	2.4	2.9	2.6	2.8	2.5	3	2.8	3.1

[0388] 对于整个系列,耐涂污性的评级是从A-B至A。耐擦掉性是在9与10之间。去润湿性是10。对涂覆组合物的聚合因此对于所有配制品是良好的,并且不受所使用的共引发剂的性质显著影响,也不受链中Si-H单元的位置显著影响。所有可提取物值均介与2.4%与3.1%之间。这证实了以下事实:无论Si-H单元的位置如何,聚合都是良好的。

[0389] 多层制品的表征结果和不粘性值也都是令人满意的。

[0390] 此实例还证实,当共引发剂具有大于或等于0.05mol/100g的Si-H含量时,获得了非常好的结果。

[0391] 实例8:使用A1和A2的混合物的涂覆测试

[0392] 在此实例中,使用了有机聚硅氧烷官能化的丙烯酸酯的混合物。将**Genocure®** LBP用作光引发剂,并且将H9油用作共引发剂。

[0393] 涂覆条件:

[0394] -线速度:50m/min-UV灯:好乐,在200W/cm下

[0395] 电晕:1000W-灯下残留的O<sub>2</sub>:<20ppm

[0396] 涂层支撑物是来自东丽公司(TORAY)的PET 30.01/30透明30g/m<sup>2</sup>。涂覆在其外面上进行。目标沉积是在0.8g/m<sup>2</sup>与1.0g/m<sup>2</sup>之间。下表13总结了所用的不同组合物以及根据上述测试获得的结果。

[0397] 表13

[0398]

组合物	对比 PA I 型	对比 PA I 型	本发明 实例 E1	本发明 实例 E2	本发明 实例 E3
A1 (g)	100.06	95.097	100.16	95.101	89.992
A2 (g)		5.096		5.095	10.122
PA I (g)	1.04	1.06			
LBP (g)			0.47	0.43	0.43
H9 (g)			0.339	0.327	0.333
LBP (mol/100 g 组合物)			0.0025	0.0023	0.0023
SiH (mol/100 g 组合物)			0.0009	0.0008	0.0008
摩尔比 LBP/SiH			2.9	2.8	2.7
涂层表征					
耐涂污性	A-B	A	A	A	A
耐擦掉性	9	10	10	10	10
去润湿性	10	10	10	10	9
可提取物 (100 cm <sup>2</sup> )	0.76	0.99	1.37	1.58	2.06

[0399]

剂量					
线上可提取物 (100 cm <sup>2</sup> ) %	1.1	1.5	2	2.4	3

[0400] 实例9:

[0401] 进行了一系列新的测试以对硅酮组合物中较低浓度的光引发剂和共引发剂进行测试。将 **Genocure**<sup>®</sup> LBP 和 **Genocure**<sup>®</sup> LBP-2 用作光引发剂, 并且将 H9 油用作共引发剂。

[0402] 涂覆条件:

[0403] -线速度: 50m/min -UV灯: 好乐, 在 100W/cm<sup>2</sup> 下[0404] -电晕: 1000W -灯下残留的 O<sub>2</sub>: <20ppm[0405] 涂层支撑物是 LDPE。涂覆在其外面上进行。目标沉积是在 0.8g/m<sup>2</sup> 与 1.0g/m<sup>2</sup> 之间。

[0406] 下表 14 总结了所用的不同组合物以及根据上述测试获得的结果。

[0407] 表 14

组合物	对比 PA I型	本发明 实例F1	本发明 实例F2	本发明 实例F3	本发明 实例F4	本发明 实例F5
A1 (g)	100.3	100.2	100.0	100.2	100.3	100.3
PA I (g)	1					
LBP (g)		0.34	0.6	0.15	0.34	
BP-2 (g)						1.56
H9 (g)		0.345	0.336	0.189	0.187	0.326
PA II (mol/100g 组合物)		0.0018	0.0031	0.0008	0.0018	0.0016
SiH (mol/100g 组合物)		0.0009	0.0008	0.0005	0.0005	0.0008
摩尔比PA II/SiH		2.1	3.7	1.7	3.8	1.9
涂层表征						
耐涂污性	A-B	A-B	B	A-B	A-B	A
耐擦掉性	10	10	10	10	10	10
去润湿性	10	10	10	10	10	10
可提取物 (100 cm <sup>2</sup> ) 剂量	0.96	1.95	1.7	2.56	2.5	4.45
线上可提取物 (100 cm <sup>2</sup> ) %	1.5	3	2.5	3.9	4	6.8
多层制品TESA 7475表征						
后续粘附性1天@70°C	0.64	0.67	0.69	0.8	0.7	0.59
后续粘附性1天@70°C(%)	81	85	87	101	88	75
后续粘附性7天@70°C	0.63	0.61	0.57	0.63	0.65	0.6
后续粘附性7天@70°C(%)	84	81	75	83	86	79
释放性 TESA 7475						
1天@23°C	9.45	9.95	10.26	10.62	10.32	8.24
1天@70°C	22.75	12.04	13.59	12.16	12.06	9.81
7天@70°C	30.41	19.5	18.15	13.33	13.83	10.33

[0409] 结果对于所有测试的组合物都是令人满意的。低浓度的光引发剂 (0.0008mol/100g组合物) 和共引发剂 (0.005mol/100g组合物) 的实例F3测试可以获得令人满意的结果。

[0410] 实例10:

[0411] 在此实例中,将改性的二苯甲酮用作光引发剂,并且将化合物H9用作共引发剂(参见表2)。不同的配制品描述于下表15中。还对二苯甲酮Genocure LBP和I型光引发剂体系(其是乙基(1,4,6-三乙基苯甲酰基)苯基次膦酸酯(PA I))进行了测试。

[0412] 由于涂覆是在没有电晕的情况下进行的,因此向所有配制品中添加了粘性添加剂。

[0413] 涂覆条件:

[0414] -线速度:50m/min-UV灯:好乐,在200W/cm下

[0415] -灯下残留的O<sub>2</sub>:<20ppm

[0416] 涂层支撑物是玻璃纸。

[0417] 涂覆在支撑物的外面上进行。目标沉积是在0.8与1.0g/m<sup>2</sup>之间。在机器输出处,所进行的测试的结果在下表15中呈现:

[0418] 表15



组合物	对比 PA I 型	本发明实 例 G1	本发明实 例 G2	本发明实例 G3
A1 (g)	70	70	70	70
粘性添加剂 (g)	30	30	30	30
PA I (g)	1			
Genocure LBP (g)		0.34		
丙烯酸 4-苯甲酰基苯基酯 (g)			0.40	
Bzp-O-neo (g)				0.61
H9 (g)		0.31	0.30	0.30
mol PA II	N.A.	0.0018	0.0016	0.0016
mol SiH	N.A.	0.0078	0.0078	0.0078
摩尔比 PA II / SiH	N.A.	2.2	2.2	2.2

涂层表征

耐涂污性	A	A	A	A
耐擦掉性	10	10	10	10
去润湿性	10	10	10	10
可提取物 (100 cm <sup>2</sup> ) 剂量	1.98	4.22	6.15	4.14
线上可提取物 (100 cm <sup>2</sup> ) %	2.8	6.1	8.5	5.9

多层制品 TESA 7475 表征

后续粘附 1 天@70°C (ref TESA 7475)	0.68	0.60	0.57	0.58
后续粘附 1 天@70°C (%)	103	91	87	88
后续粘附 6 天@70°C (ref TESA 7475)	0.63	0.64	0.62	0.66
后续粘附 6 天@70°C (%)	80	82	79	84
释放性 T ESA 7475				
1 天@23°C	9.98	9.77	8.93	8.26
1 天@70°C	14.46	14.04	12.87	12.51
6 天@70°C	25.07	24.41	22.02	15.30

[0419]