



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102971380 B

(45) 授权公告日 2015.08.19

(21) 申请号 201180032966.8

(22) 申请日 2011.06.27

(30) 优先权数据

61/360,068 2010.06.30 US

61/360,007 2010.06.30 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2012.12.31

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2011/041993 2011.06.27

(87) PCT国际申请的公布数据

W02012/003152 EN 2012.01.05

(73) 专利权人 3M 创新有限公司

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

约翰·L·巴蒂斯特

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限
责任公司 11219

代理人 张爽 郭国清

(51) Int. Cl.

C08L 83/04(2006.01)

C09D 183/04(2006.01)

C07C 279/00(2006.01)

C07F 9/6581(2006.01)

C08L 101/10(2006.01)

(56) 对比文件

US 7482391 B1, 2009.01.27,

US 6277986 B1, 2001.08.21,

审查员 刘晓波

权利要求书4页 说明书24页

(54) 发明名称

包含双反应性硅烷官能团的可按需固化组合物

(57) 摘要

一种可固化组合物,包含:(a)至少一种无机或有机化合物,该化合物包含至少一个氢甲硅烷基部分的反应性硅烷官能团;(b)至少一种无机或有机化合物,该化合物包含至少一个羟基甲硅烷基部分的反应性硅烷官能团,所述羟基甲硅烷基部分任选地通过水解至少一个所述氢甲硅烷基部分而原位生成;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生成选自脒、胍、磷腈、前氮磷川和它们的组合的至少一种碱;前提条件是,当所述组分(a)为有机高分子时,组分(b)不同于组分(a)并且不通过水解组分(a)来原位生成。

1. 一种可固化组合物,其包含:

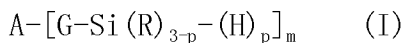
(a) 至少一种无机或有机化合物,该化合物包含至少一个氢甲硅烷基部分的反应性硅烷官能团;

(b) 至少一种无机或有机化合物,该化合物包含至少一个羟基甲硅烷基部分的反应性硅烷官能团,所述羟基甲硅烷基部分任选地通过水解至少一个所述氢甲硅烷基部分而原位生成;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生成选自脘、胍、膦脒、前氮磷川和它们的组合的至少一种碱,所述脘和所述胍选自根据 JIS Z8802 测量 pH 值低于 13.4 的那些;

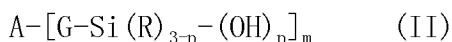
前提条件是,当所述组分 (a) 为有机高分子时,所述组分 (b) 不同于所述组分 (a) 并且不通过水解所述组分 (a) 来原位生成。

2. 根据权利要求 1 所述的组合物,其中所述组分 (a) 选自由以下通式表示的化合物:



其中 A 为 m- 价的非聚合基团 (其任选包含至少一个杂原子),所述非聚合基团选自烷基、氟烷基、全氟烷基、芳基、氟芳基、全氟芳基、环烷基、氟环烷基、全氟环烷基和它们的组合,或者 A 为 m- 价的聚合物基团,所述聚合物基团包含低聚物或聚合物,所述低聚物或聚合物选自聚硅氧烷、聚丙烯酸酯、聚烯烃、聚醚、聚酯、聚氨酯、聚磷脒、氟化聚硅氧烷、氟化或全氟化聚丙烯酸酯、氟化或全氟化聚醚、氟化或全氟化聚酯、聚硅氮烷、氟化聚硅氮烷以及它们的衍生物和组合;各个 G 独立地为二价连接基团;各个 R 独立地选自烷基、酰基、环烷基、芳基、杂烷基、杂环烷基、杂芳基、羟基、三有机甲硅烷氧基 $(-OSi(R')_3)$, 其中 R' 为有机或杂有机基团) 和它们的组合;各个 p 独立地为整数 1、2 或 3;并且 m 为大于或等于 1 的整数。

3. 根据权利要求 1 或权利要求 2 所述的组合物,其中所述组分 (b) 选自由以下通式表示的化合物:



其中 A 为 m- 价的非聚合基团 (其任选包含至少一个杂原子),所述非聚合基团选自烷基、氟烷基、全氟烷基、芳基、氟芳基、全氟芳基、环烷基、氟环烷基、全氟环烷基和它们的组合,或者是 m- 价的聚合物基团,其包含低聚物或聚合物,该低聚物或聚合物选自聚硅氧烷、聚丙烯酸酯、聚烯烃、聚醚、聚酯、聚氨酯、聚磷脒、氟化聚硅氧烷、氟化或全氟化聚丙烯酸酯、氟化或全氟化聚醚、氟化或全氟化聚酯、聚硅氮烷、氟化聚硅氮烷以及它们的衍生物和组合;各 G 独立地为二价连接基团;各 R 独立选自烷基、酰基、环烷基、芳基、杂烷基、杂环烷基、杂芳基、氢、三有机甲硅烷氧基 $(-OSi(R')_3)$, 其中 R' 为有机或杂有机基团) 和它们的组合;各 p 独立地为整数 1、2 或 3;并且 m 为大于或等于 1 的整数。

4. 根据权利要求 2 所述的组合物,其中所述 A 为聚合物基团;各个所述 G 独立地选自共价键、氧基、二有机甲硅烷氧基、二杂有机甲硅烷氧基、亚烷基、亚芳基、杂亚烷基、杂亚芳基、亚环烷基、杂亚环烷基和它们的组合;各个所述 R 独立地为烷基;各个所述 p 为整数 1;和 / 或所述 m 为 1 到 50 的整数。

5. 根据权利要求 4 所述的组合物,其中所述 A 为聚合物基团,所述聚合物基团选自聚硅氧烷、聚丙烯酸酯、聚烯烃、聚醚、聚酯、氟化聚硅氧烷、氟化或全氟化聚丙烯酸酯、氟化或全

氟化聚烯烃、氟化或全氟化聚醚、氟化或全氟化聚酯和它们的组合。

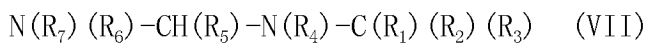
6. 根据权利要求 5 所述组合物,其中所述 A 为聚合物基团,所述聚合物基团选自聚硅氧烷、聚醚、聚丙烯酸酯、氟化聚硅氧烷、氟化或全氟化聚醚、氟化或全氟化聚丙烯酸酯和它们的组合。

7. 根据权利要求 1 所述的组合物,其中所述组分 (a) 和 (b) 中至少一个为无机的。

8. 根据权利要求 1 所述的组合物,其中所述可光活化组合物包含至少一种 1,3-二胺化合物,该 1,3-二胺化合物在至少一个氮原子上被至少一个芳烷基基团取代。

9. 根据权利要求 8 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波长范围 200nm 到 650nm 的光,导致生成所述脒或胍的光致消除。

10. 根据权利要求 8 或权利要求 9 所述的组合物,其中所述 1,3-二胺化合物选自由以下通式表示的那些:



其中 R_1 选自芳族基团、杂芳族基团和它们的组合,其吸收波长范围为 200nm 到 650nm 的光并且未被取代或由至少一种单价基团取代一次或多次,所述单价基团选自 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, $-\text{NO}_2$, $-\text{NR}_{10}\text{R}_{11}$, $-\text{CN}$, $-\text{OR}_{12}$, $-\text{SR}_{12}$, $-\text{C}(\text{O})\text{R}_{13}$, $-\text{C}(\text{O})\text{OR}_{14}$, 卤素, 式 $\text{N}(\text{R}_7)(\text{R}_6)-\text{CH}(\text{R}_5)-\text{N}(\text{R}_4)-\text{C}(\text{R}_2)(\text{R}_3)-$ 的基团,其中 R_2 - R_7 如对式 VII 所定义的,和它们的组合,并且所述 R_1 在所述吸收时形成产生所述脒或胍的光致消除; R_2 和 R_3 各独立地选自氢、 C_1 - C_{18} 烷基、苯基、取代的苯基(即由至少一种单价基团取代一次或多次,所述单价基团选自 C_1 - C_{18} 烷基、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{OR}_{12}$ 、 $-\text{SR}_{12}$ 、卤素、 C_1 - C_{18} 卤代烷基和它们的组合),和它们的组合; R_5 选自 C_1 - C_{18} 烷基、 $-\text{NR}_8\text{R}_9$ 和它们的组合; 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} 烷基和它们的组合;或 R_4 和 R_6 一起形成 C_2 - C_{12} 亚烷基桥,所述亚烷基桥未被取代或由一个或多个单价基团取代,所述单价基团选自 C_1 - C_4 烷基基团和它们的组合;或与 R_4 和 R_6 无关地, R_5 和 R_7 一起形成 C_2 - C_{12} 亚烷基桥,所述亚烷基桥未被取代或由一个或多个单价基团取代,所述单价基团选自 C_1 - C_4 烷基基团和它们的组合;或,如果 R_5 为 $-\text{NR}_8\text{R}_9$, 则 R_7 和 R_9 一起形成 C_2 - C_{12} 亚烷基桥,所述亚烷基桥未被取代或由一个或多个单价基团取代,所述单价基团选自 C_1 - C_4 烷基基团和它们的组合; R_{12} 和 R_{13} 各自独立地选自氢、 C_1 - C_{19} 烷基和它们的组合;并且 R_{14} 选自 C_1 - C_{19} 烷基和它们的组合。

11. 根据权利要求 10 所述的组合物,其中所述 R_1 选自取代的和未取代的苯基、萘基、蒽基、蒽醌-2-基、联苯基、茈基、噻吨基、噻蒽基、吩噻嗪基和它们的组合;所述 R_2 和 R_3 各自独立地选自氢、 C_1 - C_6 烷基和它们的组合;所述 R_4 和 R_6 一起形成 C_2 - C_6 亚烷基桥,所述亚烷基桥未被取代或由一个或多个基团取代,所述基团选自 C_1 - C_4 烷基基团和它们的组合;和/或所述 R_5 和 R_7 一起形成 C_2 - C_6 亚烷基桥,所述亚烷基桥未被未取代或由一个或多个如下基团取代,所述基团选自 C_1 - C_4 烷基基团和它们的组合,或如果 R_5 为 $-\text{NR}_8\text{R}_9$, R_9 和 R_7 一起形成 C_2 - C_6 亚烷基桥,所述亚烷基桥未被取代或由一个或多个如下基团取代,所述基团选自 C_1 - C_4 烷基基团和它们的组合。

12. 根据权利要求 11 所述的组合物,其中所述 R_2 和 R_3 为氢;所述 R_4 和 R_6 一起形成 C_3 亚烷基桥;和/或所述 R_5 和 R_7 一起形成 C_3 或 C_5 亚烷基桥。

13. 根据权利要求 1 或权利要求 8 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-(苾-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-(苾醌-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]癸烷和它们的组合。

14. 根据权利要求1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]十一烷和它们的组合的化合物。

15. 根据权利要求1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。

16. 根据权利要求15所述的组合物,其中所述光敏剂选自芳族酮、染料和它们的组合。

17. 根据权利要求1所述的组合物,其中所述组合物为不包含机金属催化剂的组合物。

18. 根据权利要求1所述的组合物,其中所述组合物是无溶剂的。

19. 根据权利要求1所述的组合物,其中所述组合物已被固化。

20. 一种可固化组合物,其包含:

(a) 至少一种无机或有机化合物,该化合物包含至少一个氢甲硅烷基部分的反应性硅烷官能团;

(b) 至少一种无机或有机化合物,该化合物包含至少一个羟基甲硅烷基部分的反应性硅烷官能团,所述羟基甲硅烷基部分任选地通过水解至少一个所述氢甲硅烷基部分而原位生成;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,生成至少一种碱,所述碱选自当根据 JIS Z8802 测量时显示 pH 值低于 13.4 的脘和胍和它们的组合。

21. 一种固化方法,其包括:

(a) 提供根据权利要求1所述的组合物;和

(b) 通过使所述可固化组合物的至少一部分暴露于辐射引起所述可固化组合物固化。

22. 根据权利要求21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。

23. 一种制品,其包括具有至少一个主表面的至少一种基材,所述基材在至少一个所述主表面的至少一部分上具有权利要求1所述的组合物。

24. 根据权利要求 23 所述的制品,其中所述可固化组合物已被固化。

25. 一种可固化组合物,其包含:

(a) 至少一种无机或有机化合物,该化合物包含至少一个氢甲硅烷基部分的反应性硅烷官能团;

(b) 至少一种无机或有机化合物,该化合物包含至少一个羟基甲硅烷基部分的反应性硅烷官能团,所述羟基甲硅烷基部分任选地通过水解至少一个所述氢甲硅烷基部分而原位生成;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生成选自膦腈、前氮磷川、1,8-二氮杂二环[5.4.0]十一碳-7-烯(DBU)、1,5-二氮杂二环[4.3.0]壬-5-烯(DBN)、1,3-二苯基胍和它们的组合的至少一种碱。

26. 一种可固化组合物,其包含:

(a) 至少一种无机或有机化合物,该化合物包含至少一个氢甲硅烷基部分的反应性硅烷官能团;

(b) 至少一种无机或有机化合物,该化合物包含至少一个羟基甲硅烷基部分的反应性硅烷官能团,所述羟基甲硅烷基部分任选地通过水解至少一个所述氢甲硅烷基部分而原位生成;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生成选自脒、胍、膦腈、前氮磷川和它们的组合的至少一种碱;

其中所述组分(a)和(b)的无机化合物选自除聚硅氧烷之外的无机化合物;前提条件是,当所述组分(a)为有机高分子时,所述组分(b)不同于所述组分(a)并且不通过水解所述组分(a)来原位生成。

包含双反应性硅烷官能团的可按需固化组合物

[0001] 优先权声明

[0002] 本申请要求 2010 年 6 月 30 日提交的美国临时申请 No. 61/360,007 ;和也在 2010 年 6 月 30 日提交的 No. 61/360,068 的优先权 ;所述专利申请的内容籍此以引用方式并入。

技术领域

[0003] 本发明涉及包含反应性硅烷官能团的可固化组合物,并在其它方面,涉及包含所述组合物的制品和固化所述组合物的方法。

背景技术

[0004] 水分可固化组合物在存在水分的情况下固化以形成交联材料,例如可用于多种工业的粘合剂、密封剂和涂层。用于固化的水分通常可得自大气环境或已被涂述组合物的基材,但其也可被加入所述组合物(例如,用于实现在深度或禁闭区中固化)。

[0005] 水分可固化组合物通常包含这样的聚合物,所述聚合物具有可在存在水分的情况下反应以形成固化(即交联)材料的基团(例如,烷氧基甲硅烷基或酰氧基甲硅烷基部分)。可以提供各种各样的水分可固化的聚合物,包括聚烯烃、聚酯、聚醚、聚丙烯酸酯、聚氯乙烯、聚磷腈、聚硅氧烷、聚硫化物、嵌段共聚物和它们的氟化衍生物,所述特定聚合物根据预期用途来选择。例如择聚硅氧烷或氟化聚醚来提供适于与压敏粘接剂使用的剥离涂层。

[0006] 包含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在两个反应中固化。在第一个反应中,所述烷氧基甲硅烷基或酰氧基甲硅烷基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的硅烷醇化合物。在第二个反应中,羟基甲硅烷基在存在催化剂的情况下与其它羟基甲硅烷基、烷氧基甲硅烷基、或酰氧基甲硅烷基缩合以形成 --Si--O--Si-- 键。一生成硅烷醇化合物,两个反应基本上同时进行。两个反应的常用催化剂包括布朗斯台德酸和路易斯酸(Bronsted and Lewis acids)。单一材料可以催化这两个反应。

[0007] 优选地,在水分可固化组合物已被(例如)涂覆至基材之后,所述水解和缩合反应快速进行。然而,在同一时间,所述反应必须不在例如处理或储存期间过早发生。

[0008] 这些性质之间的美好平衡常常难以获得,因为快速反应性和贮存稳定性是彼此相反的性质。例如,高活性催化剂如四烷基钛酸酯快速地加速水分固化反应,但同时使得在没有于供料槽、涂布装备和其它制备和处理设备中过早胶凝的风险下难以处理所述材料。水分量的控制可能十分关键,太少的水分潜在地导致很慢或不完全固化而太多水分导致过早固化。

[0009] 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存储困难的水分可固化组合物。例如,已开发了两部分体系(包含官能化聚合物的一个部分和包含催化剂的另一部分),所述两个部分在使用之前立即混合。虽然该方法已在小规模应用中使用,但其对大规模制备来说不够高效,其中必须混合所述两个部分所导致的延迟是不利的。此外,在所述组合物在罐中固化之前,涂布操作必须迅速完成,并且当用大表面积基材或大体积组

合物来操作时这十分困难。

[0010] 已开发了铵盐催化剂,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。然而,酸的释放还产生必须通过蒸发去除的胺。另外,用于激活所述催化剂的热量可能损坏其上已涂覆了组合物的热敏基材。

[0011] 已将其它材料(例如,镧盐,例如铈盐和碘镧盐)用于在照射(例如用紫外光照射)时原位生成酸类。这种材料不具有所需的热激活作用并因此已实现无损坏的情况下(并且不产生不利的需要去除的物质)使用热敏基材,但所述材料相对昂贵,具有所需的水分控制,并且已显示对某些基材的固化抑制作用。

[0012] 常规的锡催化剂如二月桂酸二丁基锡可提供可被处理和涂布而不过早胶凝的稳定可固化组合物。除了通常的水分可固化体系之外,已经发现包含氢甲硅烷基和羟基甲硅烷基形式(脱氢可固化体系)的双反应性硅烷官能团的可固化组合物可通过使用锡催化剂来固化。所述组合物已广泛用于压敏粘合剂和脱模应用,但有时受累于相对短的适用期。另外,锡催化剂的使用变得特别成问题,因为一般用作催化剂的有机锡化合物现在被认为是毒理学不可接受的。

[0013] 通过与在室温下硬化硅酮组合物的锡催化剂结合使用诸如取代的胍、二有机基亚砷、咪唑、脒和胺化合物,已实现固化的加速。已提出在不存在用于固化水分可固化的、甲硅烷基官能化有机聚合物的锡催化剂的情况下使用包括脒的胺类化合物,但仅用强碱性胺类(在水溶液中显示至少 13.4 的 pH 的那些)实现了烷氧基甲硅烷基官能化聚合物的实际可固化性和对基材可接受附着力。

发明内容

[0014] 因此,我们认识到存在对可提供可接受的固化速度而没有显著处理和储存困难(例如由于过早胶凝)的可固化组合物的需要。优选地,这些组合物将是可有效处理的(例如,无需在固化前混合两部分体系),将采用不生成需要去除的物质的催化剂,和/或将不需要热激活(以便能够在相对低的温度下固化和/或使用热敏基材)。所述组合物优选将采用这样的催化剂,其相对无毒,提供溶液中相对较稳定但在干燥时相对快速固化的组合物,在相对低浓度下有效,和/或在相对低(或无)水分条件下有效。理想的是,所述组合物可按需固化(例如,通过原位生成催化剂)并且可在无需大量添加溶剂(例如,100% 固体形式)的情况下固化。

[0015] 简而言之,在一个方面,本发明提供一种包含双反应性硅烷官能团的可固化组合物。该可固化组合物包含:

[0016] (a) 至少一种无机或有机化合物,其包含包含至少一个氢甲硅烷基部分(即包含直接键合硅原子的氢原子的单价部分)的反应性硅烷官能团;

[0017] (b) 至少一种无机或有机化合物,其包含包含至少一个羟基甲硅烷基部分(即为包含直接键合硅原子的羟基的单价部分)的反应性硅烷官能团,所述羟基甲硅烷基部分任选地通过水解至少一个氢甲硅烷基部分而原位生成;和

[0018] (c) 至少一种可光活化组合物,其在暴露于辐射时生成选自脒、胍、膦脒、前氮磷川和它们的组合的至少一种碱;

[0019] 前提条件是,当组分(a)(包含至少一个氢甲硅烷基部分的所述化合物)为有机高

分子时,组分 (b) (包含至少一个羟基甲硅烷基部分的所述化合物)不同于组分 (a) 并且不通过组分 (a) 水解而原位生成(即,在存在组分 (a) 和 (c) 的情况下)。

[0020] 所述可光活化组合物包含在至少一个氮原子上由至少一个芳烷基基团取代的至少一种 1,3-二胺化合物。在可光活化组合物暴露于辐射时生成的碱优选包括至少一种脒(最优选为 1,8-二氮杂二环 [5.4.0]-7-十一碳烯 (DBU))。

[0021] 已发现,与标准胺碱例如 4,4'-伸丙基双(1-甲基哌啶)(其无效)不同,上述碱可有效地催化组合物的固化(显然通过缩合),所述组合物包含呈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。还进一步发现,可光活化组合物可以有效地用于原位生成所述碱。这种原位生成已被发现提供可按需固化的组合物,所述组合物可具有增大的贮存稳定性和/或适用期并且可以完全无溶剂(即 100% 固体)或基本上无溶剂(使用仅相对少量溶剂)形式来涂布。

[0022] 在光激活时,可固化组合物可以甚至在低至环境温度下(例如约 23°C)相对快速地固化(例如,在照射时,固化可以在短至几秒或更少的时间内发生),而不需热激活,并且可光活化组合物可以在相对小的用量下(例如,基于组分 (a)、(b) 和 (c) 的总重量计,浓度低至约 0.5 重量%或更小)有效。尽管这种有效可固化性,所述可固化组合物可以 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)中展现相对良好的贮存稳定性(例如,在封闭容器中数周或更多时间)和/或相对长适用期(例如,在缺光下大约数天),不需在使用之前立即混合两部分体系。

[0023] 与现有技术组合物令人惊讶的对比,在基本不存在其它缩合催化剂的情况下和/或在基本不存在水分的情况下,原位生成的碱可在本发明的可固化组合物中有效。所述碱可用作常规锡催化剂的替代物以提供有机金属无催化剂、可固化组合物。与常规的锡催化剂不同,所述碱的至少一些(例如 DBU)和其可光激活前体是相对无毒的并因此适用于制备相对环境友好的或“绿色”组合物。

[0024] 本发明的可固化组合物可被固化以提供具有可针对各种不同应用的要求定制的性质交联网络(例如,通过改变起始组分 (a) 和 (b) 的反应性硅烷官能团的性质、相对量、和程度)。因此,可固化组合物可以用于提供用于许多应用(例如,用作密封剂、粘接剂、剥离涂层、橡胶、硬涂层、软涂层、模制部分等等)的具有多种体积和/或表面特性的材料。本发明的可固化组合物可特别用于需要控制表面性质的应用(例如,亲水或疏水表面处理和剥离涂层应用),因为碱催化剂和其可光激活前体似乎不生产需要去除的物质,并且在一些实施例中,所述碱催化剂和其可光激活前体具有充分挥发性以在处理期间从组合物中蒸发,从而在固化材料中大致无催化剂杂质残留(与常规锡催化剂的金属杂质相比,所述金属杂质可能在电子器件的区域中特别难以解决)。

[0025] 根据上述,本发明的可固化组合物的至少某些实施例符合上述存在的对按需固化、无溶剂组合物的需要,所述组合物可提供可接受的(或甚至突出的)固化速度而无显著的处理和储存困难(例如,无需为了污染物去除、和/或热激活在固化之前混合两部分体系)。可固化组合物的至少某些实施例也采用相对无毒的催化剂和催化剂前体,同时在相对低浓度下和/或在相对低(或无)水分条件下有效。

[0026] 在另一方面,本发明也提供一种固化方法,其包括:

[0027] (a) 提供本发明的上述可固化组合物;和

[0028] (b) 通过使所述可固化组合物的至少一部分暴露于辐射引起所述可固化组合物固化。

[0029] 在又一方面,本发明提供一种包含上述本发明的可固化组合物的制品(例如,一种包括具有至少一个主表面的至少一种基材的制品,所述基材在至少一个主表面的至少一部分上具有本发明的上述可固化组合物)。

具体实施方式

[0030] 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)。

[0031] 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。

[0032] 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。

[0033] 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。

[0034] 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。

[0035] 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。

[0036] 定义

[0037] 如本专利申请中所用的:

[0038] “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);

[0039] “固化”意指转变成交联聚合物网络(例如通过催化);

[0040] “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,使得至少存在一个键合碳的氢原子;

[0041] “含氟”指氟化或全氟化;

[0042] “杂有机”是指包含至少一个杂原子(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);

[0043] “氢甲硅烷基”是指包含直接键合氢原子的硅原子的单价部分或基团(例如氢甲硅烷基部分可以具有式 $-\text{Si}(\text{R})_{3-p}(\text{H})_p$, 其中 p 为整数 1、2、或 3 并且 R 为可水解的或不可水解的基团(优选不可水解的),例如烷基或芳基);

[0044] “羟基甲硅烷基”是指包含直接键合羟基的硅原子的单价部分或基团(例如羟基甲硅烷基部分可以具有式 $-\text{Si}(\text{R})_{3-p}(\text{OH})_p$, 其中 p 为整数 1、2、或 3 并且 R 为可水解的或不可水解的基团(优选不可水解的),例如烷基或芳基);

[0045] “异氰酸基”是指式 $-NCO$ 的单价基团或部分；

[0046] “巯基”是指式 $-SH$ 的单价基团或部分；

[0047] “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；

[0048] “氧基”是指式 $-O-$ 的二价基团或部分；

[0049] “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；

[0050] “聚硅氮烷”指具有直链、支链或环状的主链或骨架中的至少一者的化合物，所述直链、支链或环状的主链或骨架包含多个 $Si-N$ 键；

[0051] “聚硅氧硅氮烷”指具有直链、支链或环状的主链或骨架中的至少一者的化合物，所述直链、支链或环状的主链或骨架包含 $Si-N$ 和 $Si-O$ 键；简而言之，在该专利申请中，“聚硅氮烷”也包括“聚硅氧硅氮烷”和“聚脲硅氮烷”；和

[0052] “聚脲硅氮烷”指具有直链、支链或环状的主链或骨架中的至少一者的化合物，所述直链、支链或环状的主链或骨架包含多个 $Si-N$ 键并具有至少一个键合至两个氮原子中的每一个的羰基基团。

[0053] 组分 (a)

[0054] 适用作本发明的可固化组合物的组分 (a) 的化合物包括无机化合物和有机化合物（优选无机化合物），其包含具有至少一个氢甲硅烷基部分（即，具有直接键合硅原子的氢原子的单价部分）的反应性硅烷官能团。所述化合物可以是小分子、低聚物、聚合物或它们的组合。优选地，所述化合物是可为线性、支链、或环状的聚合物。可用的聚合物包括那些具有无规、交替、嵌段、或接枝结构或者它们的组合的聚合物。

[0055] 根据例如组分 (b) 的分子量和反应性硅烷官能度和可固化和 / 或固化的组合物所需的性质，组分 (a) 的分子量和反应性硅烷官能度（包括氢甲硅烷基部分的数量和性质）可广泛变化。优选地，组分 (a) 或组分 (b) 的平均反应性硅烷官能度为至少三，并且两个组分 (a) 和 (b) 中另一个的平均反应性硅烷官能团为至少二，以允许交联网络的形成。

[0056] 一类可用的化合物包括可由以下通式表示的那些：

[0057] $A-[G-Si(R)_{3-p}(H)_p]_m$ (I)

[0058] 其中 A 为 m- 价的非聚合基团（任选地包含至少一个杂原子），所述非聚合基团选自烷基（优选具有 1 到约 30 个碳原子；更优选地，具有约 12 到约 20 个碳原子），氟烷基（优选地，具有 1 到约 12 个碳原子；更优选地，具有约 6 到约 10 个碳原子），全氟烷基（优选地，具有 1 到约 12 个碳原子；更优选地，具有约 6 到约 10 个碳原子），芳基、氟芳基、全氟芳基、环烷基、氟环烷基、全氟环烷基和它们的组合，或者 A 为 m- 价的聚合物基团，所述聚合物基团包含低聚物或聚合物，所述低聚物或聚合物选自聚硅氧烷、聚丙烯酸酯、聚烯烃、聚醚、聚酯、聚氨酯、聚磷腈、氟化聚硅氧烷、氟化或全氟化聚丙烯酸酯、氟化或全氟化聚醚、氟化或全氟化聚酯、聚硅氮烷、氟化聚硅氮烷以及它们的衍生物和组合；各个 G 独立地为二价连接基团；各个 R 独立选自烷基（优选地，具有 1 到约 4 个碳原子）、酰基（优选地，具有 1 到约 3 个碳原子）、环烷基、芳基（优选地，苯基）、杂烷基、杂环烷基、杂芳基、羟基、三有机甲硅烷氧基（ $-OSi(R')_3$ ，其中 R' 为有机或杂有机基团；优选地，具有 1 到约 20 个碳原子的基团）和它

们的组合；各个 p 独立地为整数 1、2、或 3；并且 m 为大于或等于 1（优选地，1 到约 50；更优选地，1 到约 5）的整数。各个二价连接基团 (G) 优选独立地选自共价键、氧基、二有机甲硅烷氧基、二杂有机甲硅烷氧基、亚烷基、亚芳基、杂亚烷基、杂亚芳基、亚环烷基、杂亚环烷基和它们的组合（更优选地，选自共价键、氧基、亚烷基、亚芳基和它们的组合）。杂原子（在 A、G 和 / 或 R 中）可包括氧、硫、氮、磷和它们的组合（优选地，氧、硫和它们的组合；更优选地，氧）。R 和 / 或 G 可含氟，前提条件是其与硅间隔至少两个碳原子。

[0059] 优选地，A 为聚合物基团（更优选地，选自聚硅氧烷、聚丙烯酸酯、聚烯烃、聚醚、聚酯、氟化聚硅氧烷、氟化或全氟化聚丙烯酸酯、氟化或全氟化聚烯烃、氟化或全氟化聚醚、氟化或全氟化聚酯和它们的组合；甚至更优选地，选自聚硅氧烷、聚醚、聚丙烯酸酯、氟化聚硅氧烷、氟化或全氟化聚醚、氟化或全氟化聚丙烯酸酯和它们的组合；最优选地，选自聚硅氧烷、氟化聚硅氧烷和它们的组合）。R 优选为烷基（更优选为甲基），并且 p 优选等于 1。

[0060] 可用作组分 (a) 的化合物可单独或以不同化合物的混合物形式用于本发明的可固化组合物。所述化合物可以通过已知合成方法制备，并且某些（例如，硅氢化物）是市售的。

[0061] 在示例性合成方法中，可通过具有至少一个不饱和基（例如乙烯基）的化合物与具有巯基和反应性硅烷官能团的化合物的反应（例如，通过自由基加成），将反应性硅烷官能团引入无机或有机化合物（例如聚合物）。具有至少一个异氰酸根基团的无机或有机化合物还可以与具有活性含氢基和反应性硅烷官能团的化合物反应。在聚合物材料中，根据组分 (b) 性质的和可固化和 / 或固化组合物的所需特性，在聚合物主链的末端，在侧链的末端，和 / 或在沿着主链或侧链的一个或多个非端部的位置，可以通过这种方法引入反应性硅烷官能团。

[0062] 可用氢甲硅烷基官能化化合物的代表性例子包括以下（其中 Me 为甲基）：

[0063] $\text{HMe}_2\text{SiO}_2\text{SiMe}_2\text{H}$,

[0064] $\text{HMe}_2\text{SiC}_2\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{H}$,

[0065] $\text{HMe}_2\text{SiC}_6\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{H}$,

[0066] $\text{H}(\text{Me}_2\text{SiO})_n\text{SiMe}_2\text{H}$ （例如重均分子量（分子量）为 400-500、1000、6000、28,000 或 62,700），

[0067] $\text{Me}_3\text{SiO}(\text{Me}_2\text{SiO})_m(\text{MeHSiO})_n\text{SiMe}_3$ （例如，具有 0.5 到 55% 的 $-\text{MeHSiO}-$ 单元并且分子量为 900 到 65,000），

[0068] $\text{Me}_3\text{SiO}(\text{MeHSiO})_n\text{SiMe}_3$ （例如，分子量为 1400 到 2400），

[0069] $\text{HMe}_2\text{SiC}_3\text{H}_6\text{OCH}_2\text{R}_f\text{CH}_2\text{OC}_3\text{H}_6\text{SiMe}_2\text{H}$ （例如，其中 R_f 为 C_nF_{2n} ，其中 n 为 1 到 12 的整数或 R_f 为 $(\text{C}_n\text{F}_{2n}\text{O})\text{C}_n\text{F}_{2n}$ ，其中 n 为 1+2、2、或 3 的整数；这种材料可以例如通过过量 SiMe_2H_2 与烯烃的铂催化缩合或通过 SiMe_2HCl 与烯烃的缩合，然后用三丁基氢化锡还原氯化物来制备），

[0070] $\text{HMe}_2\text{SiO}_2\text{SiMe}_2\text{C}_3\text{H}_6\text{OCH}_2\text{R}_f\text{CH}_2\text{OC}_3\text{H}_6\text{SiMe}_2\text{OSiMe}_2\text{H}$ （例如，其中 R_f 为 C_nF_{2n} 其中 n 为 1 到 12 的整数或 R_f 为 $(\text{C}_n\text{F}_{2n}\text{O})\text{C}_n\text{F}_{2n}$ ，其中 n 为 1+2、2、或 3 的整数；可以由烯烃通过首先与过量 SiMe_2HCl 缩合并用水水解以形成组分 (b) 结构（如下所述）的二醇，然后与 SiMe_2Cl_2 缩合并还原，制备这种材料），

[0071] $\text{HMe}_2\text{SiO}_2\text{SiMe}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n\text{C}_2\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{OSiMe}_2\text{H}$ （例如，其中 n 为 1 到约 50 的整数），

[0072] $\text{C}_2\text{H}_5\text{C}[(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n\text{C}_3\text{H}_6\text{SiMe}_2\text{H}]_3$ （例如，其中 n 为 1 到约 10 的整数）

[0073] $\text{HMe}_2\text{SiO}(\text{SiMe}_2\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{SiMe}_2\text{OSiMe}_2\text{H})_m$ (例如,其中 n 为 2 到约 40 的整数),等,以及它们的组合。

[0074] 优选的氢甲硅烷基官能化化合物包括以下(其中 Me 为甲基):

[0075] $\text{Me}_3\text{SiO}(\text{Me}_2\text{SiO})_m(\text{MeHSiO})_n\text{SiMe}_3$ (例如,具有 0.5 到 55% 的 $-\text{MeHSiO}-$ 单元并且分子量为 900 到 65,000),

[0076] $\text{Me}_3\text{SiO}(\text{MeHSiO})_n\text{SiMe}_3$ (例如,分子量为 1400 到 2400),

[0077] 和它们的组合,包括尤其优选的化合物

[0078] $\text{Me}_3\text{SiOSiHMeOSiHMeOSiMe}_3$ 。

[0079] 组分 (b)

[0080] 适用作本发明的可固化组合物的组分 (b) 的化合物包括无机化合物和有机化合物(优选无机化合物),其包含具有至少一个羟基甲硅烷基部分(即,具有直接键合硅原子的羟基的单价部分)的反应性硅烷官能团。所述化合物可以是小分子、低聚物、聚合物或它们的组合。优选地,所述化合物是可为线性、支链或环状的聚合物。可用的聚合物包括那些具有无规、交替、嵌段或接枝结构或者它们的组合的聚合物。根据例如组分 (a) 的分子量和反应性硅烷官能度和可固化和 / 或固化的组合物所需的性质,分子量和反应性硅烷官能度(包括羟基甲硅烷基部分的数量和性质)可广泛变化。

[0081] 当组分 (a) (包含至少一个氢甲硅烷基部分的所述化合物)为有机高分子时,组分 (b) (包含至少一个羟基甲硅烷基部分的所述化合物)不同于组分 (a) 并且不通过组分 (a) 水解而原位生成(即,在存在组分 (a) 和 (c) 的情况下)。当组分 (a) 为除了有机高分子外的化合物时,如果需要,单个化合物(包含氢甲硅烷基和羟基甲硅烷基部分并且,任选地,原位生成)可以用作组分 (a) 和组分 (b)。

[0082] 一类可用的化合物包括可由以下通式表示的那些:

[0083] $\text{A}-[\text{G}-\text{Si}(\text{R})_{3-p}-(\text{OH})_p]_m$ (II)

[0084] 其中 A、G、p 和 m 如上文对式 (I) 所定义并且各个 R (其可任选地包含至少一个杂原子,如上文对式 (I) 定义)独立地选自烷基(优选地,具有 1 到约 4 个碳原子)、酰基(优选地,具有 1 到约 3 个碳原子)、环烷基、芳基、杂烷基、杂环烷基、杂芳基、氢、三有机甲硅烷氧基($-\text{OSi}(\text{R}')_3$,其中 R' 为有机或杂有机基团;优选地,具有 1 到约 20 个碳原子的基团)和它们的组合。R 优选为烷基(更优选地,甲基)。

[0085] 可用作组分 (b) 的化合物可单独或以不同化合物的混合物形式用于本发明的可固化组合物。所述化合物可以通过已知合成方法制备,并且某些(例如硅二醇)是市售的。可以使用类似于上述用于组分 (a) 的那些的合成方法。反应性硅烷官能化聚合物(例如,反应性硅烷官能化聚(甲基)丙烯酸酯)也可以通过反应性硅烷官能化单体与反应性共聚单体的共聚来制备。

[0086] 可用羟基甲硅烷基官能化化合物的代表性例子包括以下(其中 Me 为甲基):

[0087] $\text{HO}(\text{SiMe}_2\text{O})_n\text{H}$ (例如,重均分子量 (MW) 为 400 到 139,000),

[0088] $\text{HOSiMe}_2\text{O}(\text{SiMe}(\text{C}_2\text{H}_4\text{CF}_3)\text{O})_m\text{SiMe}_2\text{OH}$ (例如,分子量为 550 到 1200),

[0089] 聚倍半硅氧烷树脂 $\text{RSiO}_{1.5}$,

[0090] $\text{HOSiMe}_2\text{C}_3\text{H}_6\text{OCH}_2\text{R}_f\text{CH}_2\text{OC}_3\text{H}_6\text{SiMe}_2\text{OH}$ (例如,其中 R_f 为 C_nF_{2n} 其中 n 为 1 到 12 的整数或 R_f 为 $(\text{C}_n\text{F}_{2n}\text{O})_m\text{C}_n\text{F}_{2n}$,其中 n 为 1+2、2、或 3 的整数),

[0091] $\text{HOSiMe}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n\text{C}_2\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{OH}$,

[0092] $\text{HOMe}_2\text{SiC}_2\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{OH}$,

[0093] $\text{HOMe}_2\text{SiC}_6\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{OH}$,

[0094] 等,以及它们的组合。

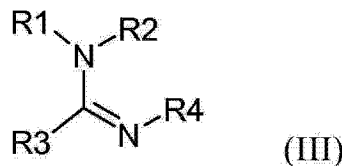
[0095] 组分 (c)

[0096] 适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(优选地,紫外线辐射、可见光辐射或它们的组合)时生成至少一种碱的组合物(已知或以后开发的化合物或混合物),所述碱选自脒、胍(包括取代的胍,例如双胍)、膦腈、前氮磷川(也称为 Verkade's 碱)和它们的组合。生成自质子化形式的碱(例如,氨基酸,例如精氨酸)的可光活化组合物一般不太合适并因此被排除,因为这种形式的碱为自中和的。优选的可光活化组合物包括在暴露于辐射时生成至少一种碱的那些,所述碱选自脒、胍和它们的组合(更优选地,脒和它们的组合;最优选地,环状脒和它们的组合)。

[0097] 已发现,所列结构类别的碱可有效地催化如上所述的组分 (a) 和 (b) 之间的反应。所述碱(和其可光激活前体)可单独地(个别地)或以混合物的形式(包括不同的结构类别)用于可固化组合物。

[0098] 可用的可光活化组合物包括在暴露于辐射时生成由以下通式表示的脒的那些组合物:

[0099]



[0100] 其中 R1、R2、R3 和 R4 各自独立选自氢、单价有机基、单价杂有机基(例如,包含基团或部分形式的氮、氧、磷、或硫,所述基团或部分通过碳原子键合并且不含酸官能团如羧基或磺基)和它们的组合;并且其中 R1、R2、R3 和 R4 中的任何两个或更多个任选地可键合在一起形成环状结构(优选五元、六元、或七元环;更优选地,六元或七元环)。有机基和杂有机基优选具有 1 到约 20 个碳原子(更优选地 1 到约 10 个碳原子;最优选 1 到约 6 个碳原子)。优选地, R4 不是氢。

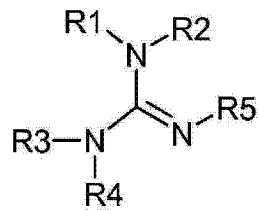
[0101] 可以生成具有至少一个环状结构(即环状脒)的脒可光活化组合物一般是优选的。可以生成具有两个环状结构(即双环脒)的环状脒的可光活化组合物是更优选的。

[0102] 可用的可光活化组合物的代表性例子包括可以生成脒化合物的那些,所述脒化合物例如 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)等等和它们的组合。优选的可光活化组合物包括可以生成脒的那些,所述脒例如 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),和它们的组合,并且可以生成 DBU、DBN 和它们的组合的那些是更优选的并且可以生成 DBU 的那些是最优选的。

[0103] 可用的可光活化组合物还包括在暴露于辐射时生成由以下通式表示的胍的那些

组合物：

[0104]



(IV)

[0105] 其中 R1、R2、R3、R4 和 R5 各自独立选自氢、单价有机基、单价杂有机基(例如,包含基团或部分形式的氮、氧、磷、或硫,所述基团或部分通过碳原子键合并且不含酸官能团如羧基或磺基)和它们的组合;并且其中 R1、R2、R3、R4 和 R5 中的任何两个或更多个任选地可键合在一起形成环状结构(优选五元、六元、或七元环;更优选地,五元或六元环;最优选地,六元环)。有机基和杂有机基优选具有 1 到约 20 个碳原子(更优选地,1 到约 10 个碳原子;最优选地,1 到约 6 个碳原子)。优选地,R5 不为氢。

[0106] 可以生成具有至少一个环状结构(即环状胍)的胍可光活化组合物一般是优选的。可以生成具有两个环状结构(即双环胍)的环状胍的可光活化组合物是更优选的。

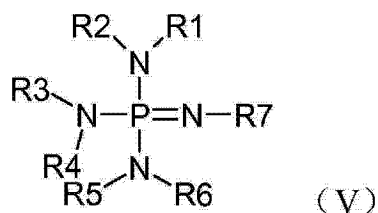
[0107] 可用的可光活化组合物的代表性例子包括可以生成胍化合物的那些,上所述胍化合物例如 1-甲基胍,1-正丁基胍,1,1-二甲基胍,1,1-二乙基胍,1,1,2-三甲基胍,1,2,3-三甲基胍,1,3-二苯基胍,1,1,2,3,3-五甲基胍,2-乙基-1,1,3,3-四甲基胍,1,1,3,3-四甲基-2-正丙基胍,1,1,3,3-四甲基-2-异丙基胍,2-正丁基-1,1,3,3-四甲基胍,2-叔丁基-1,1,3,3-四甲基胍,1,2,3-三环己基胍,TBD(即,1,5,7-三氮杂二环[4.4.0]癸-5-烯),MTBD(即,7-甲基-1,5,7-三氮杂二环[4.4.0]癸-5-烯),7-乙基-1,5,7-三氮杂双环[4.4.0]癸-5-烯,7-正丙基-1,5,7-三氮杂双环[4.4.0]癸-5-烯,7-异丙基-1,5,7-三氮杂双环[4.4.0]癸-5-烯,7-正丁基-1,5,7-三氮杂双环[4.4.0]癸-5-烯,7-异丁基-1,5,7-三氮杂双环[4.4.0]癸-5-烯,7-叔丁基-1,5,7-三氮杂双环[4.4.0]癸-5-烯,7-环己基-1,5,7-三氮杂双环[4.4.0]癸-5-烯,7-正辛基-1,5,7-三氮杂双环[4.4.0]癸-5-烯,7-2-乙基己基-1,5,7-三氮杂双环[4.4.0]癸-5-烯,7-癸基-1,5,7-三氮杂双环[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-正十八基双胍,1,1-二甲基双胍,1,1-二乙基双胍,1-环己基双胍,1-丙烯基双胍,1-正丁基-N2-乙基双胍,1,1'-伸乙基双胍,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等和它们的组合。优选的可光活化组合物包括可以生成胍的那些,所述胍例如 TBD(即 1,5,7-三氮杂二环[4.4.0]癸-5-烯),MTBD(即 7-甲基-1,5,7-三氮杂双环[4.4.0]癸-5-烯),2-叔丁基-1,1,3,3-四甲基胍和它们的组合。更优选的可光活化组合物包括可以生成 TBD、MTBD 和它们的组合的那些。

[0108] 如果需要,可生成根据 JIS Z8802 测量 pH 值低于 13.4 的脒和/或胍(例如 1,3-二苯基胍、DBU、DBN 或它们的组合;优选 DBU、DBN 或它们的组合)的可光活化组合物可以被使用。当组分(a)为有机高分子时,例如,这种较低 pH 的脒和胍可以被选择并且可以有效作用。通过首先将 5 微摩尔碱加入由重量比 10:3 的异丙醇和水构成的 100g 混合溶剂来制备碱的水溶液,进行用于测定水溶液 pH 的所述方法(JIS Z8802)。所得溶液的 pH 随后在 23°C

下使用 pH 计(例如,Horiba Seisakusho F-22 型 pH 计)测量。

[0109] 可用的可光活化组合物还包括在暴露于辐射时生成由以下通式表示的磷腈的那些组合物:

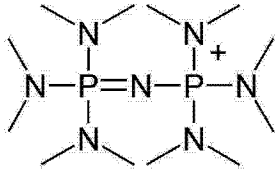
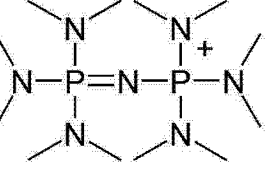
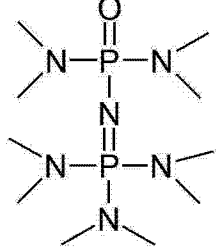
[0110]



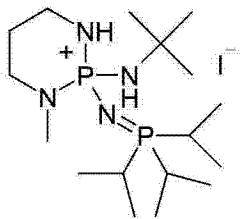
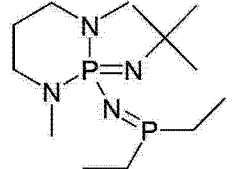
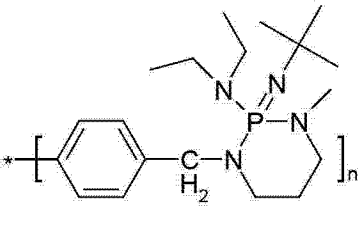
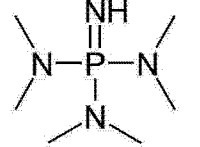
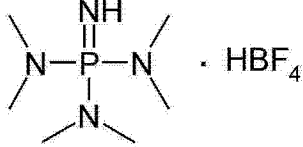
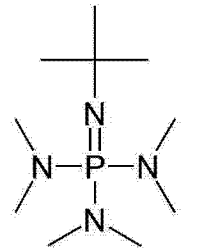
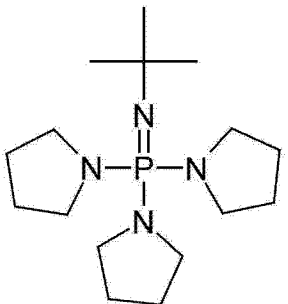
[0111] 其中 R1、R2、R3、R4、R5、R6 和 R7 各自独立地选自氢、单价有机基、单价杂有机基(例如,包含基团或部分形式的氮、氧、磷或硫,所述基团或部分通过碳原子键合并且不含酸官能团如羧基或磺基)和它们的组合;并且其中 R1、R2、R3、R4、R5、R6 和 R7 的任何两个或更多个任选地可键合在一起形成环状结构(优选五元、六元、或七元环;更优选地,五元或六元环;最优选地,六元环)。有机基和杂有机基优选具有 1 到约 20 个碳原子(更优选地 1 到约 10 个碳原子;最优选 1 到约 6 个碳原子)。优选地, R7 不为氢。

[0112] 可用的可光活化组合物的代表性例子包括可以生成磷腈化合物的那些,所述磷腈化合物例如

[0113]

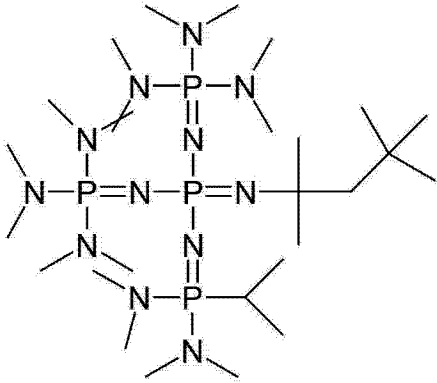
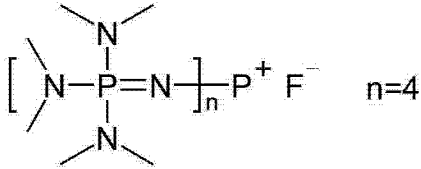
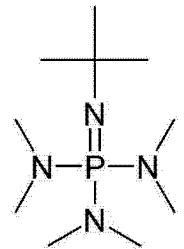
	1,1,1,3,3,3-六(二甲氨基)二磷腈鎓氟化物
	1,1,1,3,3,3-六(二甲氨基)二磷腈鎓四氟硼酸盐
	1,1,3,3,3-五(二甲氨基)-1λ ⁵ ,3λ ⁵ -二磷腈 1-氧化物

[0114]

	2-叔-丁基氨基-1-甲基-2-[三(二甲氨基)正磷亚基氨基]-全氢化-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-1,3-二甲基全氢化-1,3,2-二氮杂磷杂苯
	2-叔丁基亚氨基-2-二乙基氨基-1,3-二甲基全氢化-1,3,2-二氮杂磷杂苯 $n=2$
	亚氨基-三(二甲氨基)正磷
	亚氨基三(二甲氨基)磷鎓四氟硼酸盐
	磷脒碱 P ₁ -t-Bu
	磷脒碱 P ₁ -t-Bu-三(四亚甲基)丙烯酰胺

[0115]

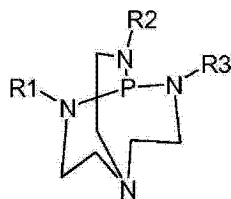
	<p>膦腈碱 P₁-t-Oct</p>
	<p>膦腈碱 P₂-Et 丙烯酰胺</p>
	<p>膦腈碱 P₂-t-Bu</p>
	<p>膦腈碱 P₂-t-Bu</p>
	<p>膦腈碱 P₄-t-Bu</p>
	<p>膦腈碱 P₄-t-Bu 四氟硼酸盐</p>

	<p>磷腈碱 P₄-t-Oct</p>
<p>[0116]</p> 	<p>四[三(二甲氨基)正磷亚基氨基]磷鎓 氟化物</p>
	<p>叔丁基亚氨基-三(二甲氨基)正磷</p>

[0117] 等以及它们的组合。优选的可光活化组合物包括可以生成磷腈的那些,所述磷腈例如 2-叔-丁基亚氨基-2-二乙氨基-1,3-二甲基全氢化-1,3,2-二氮杂磷杂苯、磷腈碱 P₁-t-Bu-三(四亚甲基)、磷腈碱 P₄-t-Bu 和它们的组合。

[0118] 可用的可光活化组合物还进一步包括在暴露于辐射时生成可由以下通式表示的前氮磷川(Verkade's 碱)的那些:

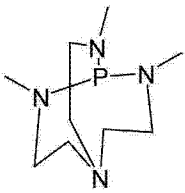
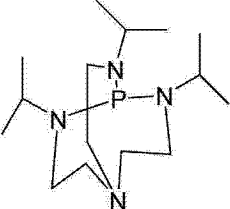
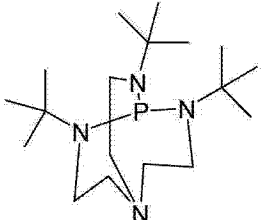
[0119]



(VI)

[0120] 其中 R1、R2 和 R3 各自独立选自氢、单价有机基、单价杂有机基(例如,包含基团或部分形式的氮、氧、磷、或硫,所述基团或部分通过碳原子键合并且不含酸官能团如羧基或磺基)和它们的组合(较不优选氢)。有机基和杂有机基优选具有 1 到约 20 个碳原子(更优选地 1 到约 10 个碳原子;最优选地,1 到约 6 个碳原子)。

[0121] 可用的可光活化组合物的代表性例子包括可以生成前氮磷川化合物的那些,所述前氮磷川化合物例如

	 <p>2,8,9-三甲基-2,5,8,9-四氮杂-1-磷杂二环[3.3.3]十一烷</p>
[0122]	 <p>2,8,9-三异丙基-2,5,8,9-四氮杂-1-磷杂二环[3.3.3]十一烷</p>
	 <p>2,8,9-三异丁基-2,5,8,9-四氮杂-1-磷杂二环[3.3.3]十一烷</p>

[0123] 等,以及它们的组合。优选的可光活化组合物包括可以生成 2,8,9-三异丙基-2,5,8,9-四氮杂-1-磷杂二环[3.3.3]十一烷的那些。

[0124] 用于生成上述碱的合适可光活化组合物是已知的。例如,在热激活时(例如,在高温下或在暴露于红外线辐射时)可以生成脒碱或胍碱的盐类描述于美国专利 No. 5,219,958 (Noomen 等人)中,所述盐类的说明以引用方式并入本文中。在照射时生成 DBU 的季铵盐(即,8-(4'-苯甲酰基苯基甲基)-8-azania-1-氮杂-二环[5.4.0]十一碳-7-烯苯并甲酸盐)已由 K. Suyama 等人描述:光聚合物科学与技术杂志 19(1),81(2006),该盐和其合成的说明以引用方式并入本文中。美国专利 No. 6,124,371 (Stanssens 等人)描述结构式 Z-A 的对光不稳化合物(其中 Z 为对光不稳的基团,A 为强碱,并且 Z 共价键合 A),其在照射时可释放脒碱或胍碱(例如,紫外光、电子束、红外或激光照射),所述化合物的说明也以引用方式并入本文中。

[0125] 美国专利 No. 6,277,986 (Hall-Goule 等人)描述 α -氨基酮(包含芳族或杂芳族基团,所述芳族或杂芳族基团能够吸收波长范围为 200 到 650 纳米 (nm) 的光),所述 α -氨基酮在照射时(用可见光或紫外光)可释放脒碱,所述酮的说明以引用方式并入本文中。美国专利 No. 6,551,761 (Hall-Goule 等人)描述可光激活含氮盐,包括(例如) α -脒鎓酮的四芳基-和三芳基烷基硼酸盐。可光激活盐可以在暴露于可见光或紫外光时释放脒碱、胍碱、或膦腈碱(以及显然地,扩展而言,前氮磷川),该可光激活盐的说明以引用方式并入本文中。

[0126] 用于本发明的可固化组合物的优选可光活化组合物包括美国专利 No. 7,538,104 (Baudin 等人)中所述那些,所述组合物(和其制备方法)的说明以引用方式并入本文中。所述组合物包含在至少一个氮原子上由至少一个芳烷基基团取代的至少一种 1,3-二胺化合物。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波长范围 200nm 到 650nm 的光。光的吸收导致光致消除,所述光致消除导致脒或胍的生成。

[0127] 优选类的所述可光活化组合物包含至少一种 1,3-二胺化合物,所述 1,3-二胺化合物选自下式表示的那些:

[0128] $N(R_7)(R_6)-CH(R_5)-N(R_4)-C(R_1)(R_2)(R_3)$ (VII)

[0129] 其中 R_1 选自芳族基团、杂芳族基团和它们的组合,其吸收波长范围为 200nm 到 650nm 的光并且未被取代或由至少一种单价基团取代一次或多次,所述单价基团选自 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 如式 VII 所定义, 和它们的组合, 并且所述 R_1 在所述吸收形成光致消除时, 生成脞或胍; R_2 和 R_3 各独立选自氢、 C_1-C_{18} 烷基、苯基、取代的苯基(即由至少一种单价基团取代一次或多次, 所述单价基团选自 C_1-C_{18} 烷基、 $-CN$ 、 $-OR_{12}$ 、 $-SR_{12}$ 、卤素、 C_1-C_{18} 卤代烷基和它们的组合), 和它们的组合; R_5 选自 C_1-C_{18} 烷基、 $-NR_8R_9$ 和它们的组合; R_4 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 、 R_{10} 和 R_{11} 各独立选自氢、 C_1-C_{18} 烷基和它们的组合; 或 R_4 和 R_6 一起形成 C_2-C_{12} 亚烷基桥, 其未被取代或由一个或多个单价基团取代, 所述单价基团选自 C_1-C_4 烷基基团和它们的组合; 或与 R_4 和 R_6 无关, R_5 和 R_7 一起形成 C_2-C_{12} 亚烷基桥, 其未被取代或由一个或多个单价基团取代, 所述单价基团选自 C_1-C_4 烷基基团和它们的组合; 或, 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, 其未被取代或由一个或多个单价基团取代, 所述单价基团选自 C_1-C_4 烷基基团和它们的组合; R_{12} 和 R_{13} 各独立选自氢、 C_1-C_{19} 烷基和它们的组合; 并且 R_{14} 选自 C_1-C_{19} 烷基和它们的组合。

[0130] 烷基和卤代烷基可以是直链或支链的, 并且优选包含 1 到约 12 个碳原子(更优选 1 到约 6 个碳原子)。卤素原子优选为氯、氟、和 / 或溴(更优选氯和 / 或氟)。烯基可以是直链或支链的, 并且优选包含 2 到约 12 个碳原子(更优选 2 到约 6 个碳原子)。炔基可以是直链或支链的, 并且优选包含 2 到约 12 个碳原子(更优选 2 到约 6 个碳原子)。

[0131] 式 VII 的优选 1, 3- 二胺化合物包括这样的那些, 其中 R_1 选自经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 (thioxanthyl), 吩噻噻基 (phenoxathiinyl), 吡咯基, 咪唑基, 吡啶基, 吡嗪基, 嘧啶基, 哒嗪基, 吲嗪基, 异吲嗪基, 吲哚基, 吲唑基, 嘌呤基, 喹啉基, 异喹啉基, 喹啉基, 酞嗪基, 茶啶基, 对二氨基萘基, 喹啉基, 噌啉基, 蝶啶基, 咪唑基, β - 咔啉基, 啡啶基, 吡啶基, 啉基, 菲咯啉基 (phenanthroline), 吩嗪基 (phenaziny), 异噻唑基, 吩噻唑基, 异噻唑基, 咪唑基, 三联苯基, 均二苯乙烯基 (stilbenyl), 茛基, 吩噻唑基 (phenoxaziny) 和它们的组合, 这些基团未被取代或 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、或它们的组合取代一次或多次, 其中 R_2-R_7 和 $R_{10}-R_{14}$ 如对式 VII 所定义, 或 R_1 为经取代或未经取代的联苯基, 其中各个苯基基团独立地被零至三个(优选零或一个)选自 C_1-C_{18} 烷基、 C_2-C_{18} 烯基、 $-OH$ 、 $-CN$ 、 $-OR_{10}$ 、 $-SR_{10}$ 、卤素、式 $N(R_7)(R_6)-CH(R_5)-N(R_4)-C(R_2)(R_3)-$ 的基团和它们的组合的取代基取代, 其中 R_2-R_7 和 $R_{10}-R_{14}$ 如对式 VII 所定义。

[0132] 更优选地, R_1 选自经取代和未经取代的苯基、萘基、蒽基、蒽醌 -2- 基、联苯基、芘基、噻吨基、噻蒽基、吩噻唑基和它们的组合(甚至更优选地, R_1 选自经取代和未经取代的苯基、蒽基、萘基、蒽醌 -2- 基、联苯基和它们的组合; 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- 基和它们的组合, 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 如对式 VII 所定义;最优选地, R_1 选自苯基、3-甲氧苯基、4-甲氧苯基、2,4,6-三甲氧苯基、2,4-二甲氧苯基和它们的组合)。

[0133] 优选地, R_2 和 R_3 各独立选自氢、 C_1-C_6 烷基和它们的组合(更优选地,均为氢); R_4 和 R_6 一起形成 C_2-C_6 亚烷基(优选 C_3 亚烷基)桥,其未被取代或被一个或多个选自 C_1-C_4 烷基和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 C_3 或 C_5 亚烷基)桥,其未被取代或被一个或多个选自 C_1-C_4 烷基和它们的组合的基团取代,或如果 R_5 为 $-NR_8R_9$ (其不太优选,因为胍碱相对脒碱而言一定程度上次优选), R_8 和 R_9 一起形成 C_2-C_6 亚烷基桥,其未被取代或被一个或多个选自 C_1-C_4 烷基基团和它们的组合的基团取代。

[0134] 可用的可光活化组合物的代表性例子包括包含选自以下至少一种化合物的那些: 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-(葱醌-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] 癸烷等和它们的组合。

[0135] 可光活化组合物的优选基团包括包含选自以下至少一种化合物的那些: 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-(葱醌-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]

癸烷和它们的组合。

[0136] 可光活化组合物的第二优选基团包括包含选自以下至少一种化合物的那些：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] 十四烷和它们的组合。最优选的是包含选自以下至少一种化合物的那种可光活化组合物：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] 十一烷和它们的组合。

[0137] 可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,化合物具有这样的吸收光谱,其覆盖或紧密匹配待使用辐射源的发射光谱并且可以通过例如能量转移或电子转移至可光活化组合物的其它组分而提高总量子产量)。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,取代或未取代的葱醌等等和它们的组合),染料(例如,曙红,吡啶,吩嗪,若丹明等等和它们的组合)等等和它们的组合。优选的光敏剂包括芳族酮和它们的组合(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,和它们的组合;最优选地,取代或未取代的二苯甲酮和它们的组合)。光敏剂量可广泛变化,取决于例如其性质、可光活化组合物其它组分的性质和具体固化条件。例如,对于某些应用,约 0.1 重量% 到约 0.5 重量% 的量可能是有用的。

[0138] 可固化组合物的制备

[0139] 可通过基本上任何顺序合并组分 (a)、(b) 和 (c) (优选伴随振荡或搅拌)来制备本发明的可固化组合物。优选地,组分 (a) 和 (b) 初始合并,然后添加组分 (c)。在基本不存在激发波长的辐射的情况下,所述组合物可以维持为相对货架稳定的 1 部分体系(包含所有三个组分)。在组合物的涂布或其它应用之前,在有或没有添加溶剂(其为任选的)的情况下,所述组合物可以在这种条件下稳定多达例如数天或数周(相对长的贮放期)的时间。

[0140] 根据其性质和可固化和 / 或固化组合物的所需特性,组分 (a) 和 (b) 的相对量可广泛变化。虽然化学计算法指示 1:1 摩尔比(例如,每摩尔羟基甲硅烷基部分对应 1 摩尔氢甲硅烷基部分),但实际上可能有用的是具有不足或过量的氢甲硅烷基官能团(例如,这在固化抑制剂存在时可是有用的)。最多例如约 8:1 或约 13:1 或甚至高达约 35:1 的摩尔比(氢甲硅烷基部分与羟基甲硅烷基部分)可以是有用的。基于组分 (a)、(b) 和 (c) 的总重量,组分 (c) (可光活化组合物)可以范围为例如约 0.1 到约 10 重量% (优选约 0.1 到约 5 重量%;更优选约 0.5 到约 2 重量%) 的量存在于可固化组合物中。

[0141] 如果需要,可固化组合物可以包含至少一种溶剂或稀释剂以有助于贮存稳定性、混合和 / 或涂布,特别是当组分 (a) 和 (b) 为低聚物或聚合物时。适用于本发明可固化组合物的溶剂包括非质子溶剂如芳族溶剂(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;并且二甲苯、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。

[0142] 可向该可固化组合物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

的所需性质。可用的组合物可以包含常规添加剂,例如催化剂(包括常规的缩合催化剂,例如锡催化剂,如果需要其可作为共催化剂添加),引发剂,表面活性剂,稳定剂,热抑制剂,抗氧化剂,阻燃剂,增粘剂,胶粘剂,增塑剂,剥离调节剂,染料,颜料,填料等等以及它们的混合物。

[0143] 可固化组合物的使用和固化

[0144] 本发明的可固化组合物可用于各种不同的应用。例如,所述组合物可以用于模铸应用(任选地与至少一种填料结合)以形成各种成形制品。组合物还可以用作密封剂、粘接剂、剥离涂层、表面处理、橡胶、硬涂层、软涂层等等。当用作氟化表面处理时,可赋予多种基材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)。

[0145] 如果可固化组合物的组分(a)和(b)是双官能的,则碱催化剂的应用可以导致链延伸反应(例如,用于硅酮: $\text{H}(\text{Me}_2\text{SiO})_n\text{SiMe}_2\text{H} + \text{H}(\text{SiMe}_2\text{O})_n\text{H} \rightarrow -[\text{O}(\text{SiMe}_2\text{O})_{2n}]_x-$)。如果相对少量的多官能组分(例如, $\text{Me}_3\text{SiO}(\text{MeHSiO})_n\text{SiMe}_3$)被包含在可固化组合物中,则所得轻度支化聚合物可以是弹性体并且可以与MQ树脂化合以制作压敏粘接剂。使用较大量的多官能组分可以提供交联涂层。聚全氟醚可以用最小极性连接基团链延伸,任选地如上文那样交联(例如, $\text{HMe}_2\text{SiOSiMe}_2\text{C}_3\text{H}_6\text{OCH}_2\text{C}_2\text{F}_4(\text{C}_3\text{F}_6\text{O})_{10}\text{C}_2\text{F}_4\text{CH}_2\text{OC}_3\text{H}_6\text{SiMe}_2\text{OSiMe}_2\text{H} + \text{H}(\text{SiMe}_2\text{O})_{10}\text{H} \rightarrow -[\text{SiMe}_2\text{C}_3\text{H}_6\text{OCH}_2\text{R}_f\text{CH}_2\text{OC}_3\text{H}_6(\text{SiMe}_2\text{O})_{13}]_x-$)。

[0146] 可以通过基本任何已知或以后开发的涂覆方法,将本发明的可固化组合物(或者其组分)涂覆至基材(例如,片材,纤维,或成形物)的至少一个主表面的至少一部分以形成多种不同涂布制品。用可形成可用涂层的基本上任何方式(且以基本任何厚度)涂覆所述组合物。

[0147] 有用的施加方法包括涂布方法,如浸涂、旋涂、喷涂、擦拭、辊涂等以及它们的组合。所述组合物可以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)形式施加。当使用溶剂时,所述组合物的有用浓度可在很广的范围内变动(例如从约1至约90重量%),这取决于组合物的粘度、所采用的涂覆方法、基材的性质和所需特性。

[0148] 适用于制备所述涂布制品的基材包括具有包含为固体且优选大体上对所用任何涂层或施加溶剂为惰性的材料的至少一个表面的那些基材。优选地,可固化组合物可通过化学相互作用、物理相互作用或者它们的组合(更优选的是它们的组合)附着到基材表面。

[0149] 合适的基材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。有用的异质基材包括这样的涂布基材,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)涂层。

[0150] 有用的基材包括那些包含木材、玻璃、矿物(例如人造陶瓷如混凝土和天然石头如大理石等)、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、纸材、牛皮纸、聚烯烃涂层纸、纺织品、涂漆面以及它们的组合的基材。优选的基材包括玻璃、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)。优选地,基材是极性基材(例如具有大于或等于约30达因/厘米的表面能)。

[0151] 可以通过使所述组合物的至少一部分暴露于适当波长的辐射以激活所述可光活

化组合物来固化所述可固化组合物。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。水分可以存在,但一般不是必需的。

[0152] 优选的辐射源和暴露时间将取决于(例如)可光活化组合物的性质和量而变化。紫外线、可见光和 / 或红外线辐射的源可能是有用的(例如,波长范围为约 200nm 到约 650 或 700nm 或至多约 20,000nm;优选紫外线辐射、可见光辐射、或它们的组合)。合适的辐射包括日光和人工源的光,包括点光源和平板散热器。

[0153] 可用的辐射源的代表性例子包括碳弧灯;氙弧灯;中压、高压和低压汞灯,如果需要,由金属卤化物掺杂(金属卤素灯);微波刺激金属蒸气灯;准分子灯;超光化荧光管;荧光灯;白炽光氙灯;电子闪光灯;氙闪光灯;照相泛光灯;电子束;X 射线,使用同步加速器或激光等离子体产生;激光源(例如,准分子激光器);和类似物;以及它们的组合。辐射源和涂层基材之间的距离可以广泛变化,取决于具体应用和辐射源的类型和 / 或功率(例如,范围从约 2cm 到约 150cm 的距离可能是有用的)。

[0154] 通过在从室温(例如约 20-23°C)直到约 150°C 或更大的温度范围下(优选温度约 20°C 到约 125°C;更优选约 20°C 到约 100°C;最优选约 20°C 到约 80°C)进行涂层基材的照射和 / 或后续处理,一般可以实现固化。固化时间可以为几秒或更少(例如,在足量催化剂和光照量的室温下)至几分钟或小时(例如,在少催化剂和 / 或少光条件下)。

[0155] 实例

[0156] 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。

[0157] 材料

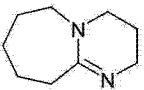
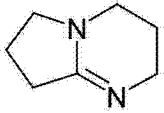
[0158] 除非另外指明,否则在实例和说明书的其余部分中的所有份数、百分比、比率等都是以重量计。除非另有说明,否则所有化学物质均得自或可得自化学供应商,例如威斯康辛州密尔沃基的奥德里奇化学公司(Aldrich Chemical Company, Milwaukee, WI)。

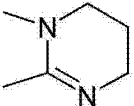
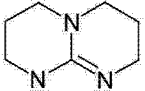
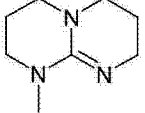
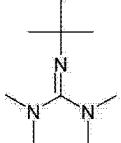
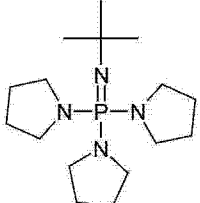
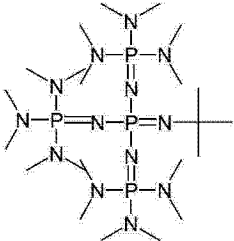
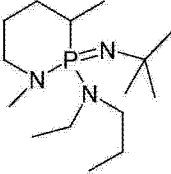
[0159] 碱 1-10 和比较性碱 C-1-C-12 的初步筛选

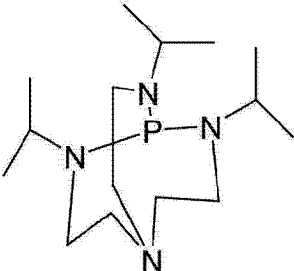
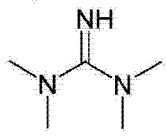
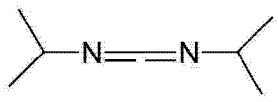
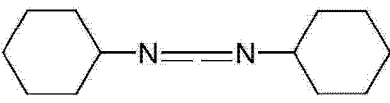
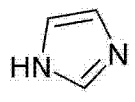
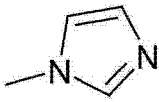
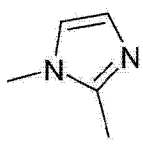
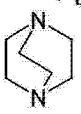
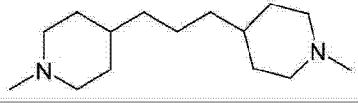
[0160] 用庚烷将二甲苯中的反应性羟基甲硅烷基-官能化硅氧烷聚合物(据说包含羟基-封端的聚二甲基硅氧烷)和氢甲硅烷基-官能化聚硅氧烷交联剂(据说包含聚(甲基)(氢)硅氧烷)的共混物的 30 重量% 固体分散体的样品(一种优质剥离涂层组合物,可以商品名 Sy1-Off™292 购自密西根州米德兰的道康宁公司(Dow Corning Corporation, Midland, MI))稀释到 10 重量% 固体。对于各碱 1-10 和比较性碱 C-1-C-12,将 0.02g 碱(下表 1 所列;所有碱均可购自威斯康辛州密尔沃基的奥德里奇化学公司)加入 5g Sy1-Off™292 溶液(庚烷中 10 重量%)并随后混合。使用 4 号杆将所得混合物涂布在 50 微米厚聚酯对苯二酸酯(PET)膜(可以商品名 Hostaphan™3SAB(下文称为 3SAB PET 膜)购自南卡罗莱纳州格里尔(Greer, SC)的三菱聚酯膜,其具有经化学处理或涂底漆以提高硅树脂涂层的附着力的一侧)的涂底漆侧上。将所得涂布 3SAB PET 样品搁置在室温(约 23°C)下并监测其固化状态(粘著水平)。如果涂层在 5 分钟内硬化,则认为涂布样品固化。如果在室温下经至少 24 小时所述涂层未硬化并保持发粘,则认为涂布样品未固化。碱筛选的结果示于下表 1。

[0161] 表 1。

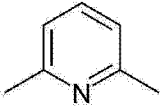
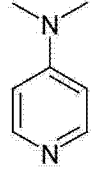
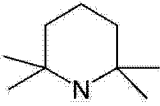
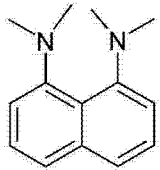
[0162]

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

碱编号	碱	固化
3	1,2-二甲基-1,4,5,6-四氢嘧啶 	是
4	TBD (1,5,7-三氮杂二环[4.4.0]癸-5-烯) 	是
5	MTBD (7-甲基-1,5,7-三氮杂二环[4.4.0]癸-5-烯) 	是
6	2-叔丁基-1,1,3,3-四甲基胍 	是
[0163] 7	膦胍碱 P ₁ -t-Bu-三(四亚甲基) 	是
8	膦胍碱 P ₄ -t-Bu 溶液 (己烷中 1M) 	是
9	2-叔丁基亚氨基-2-二乙基氨基-1,3-二甲基全 氢化-1,3,2-二氮杂磷杂苯 	是

碱编号	碱	固化
10	2,8,9-三异丙基-2,5,8,9-四氮杂-1-磷杂二环 [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
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'-伸丙基双(1-甲基哌啶) 	否

[0164]

碱编号	碱	固化
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

[0166] 实例 1

[0167] 将 34.0g (0.2 摩尔) 1,8-二氮杂双环 [5.4.0] 十一碳烯和 200mL 甲苯的混合物与 34.2g (0.2 摩尔) 溴甲苯混合。当温度经 10 分钟升高至 57°C 时, 不溶解的油形成并随后变为白色固体。在 4 小时之后, 过滤所述固体并干燥以提供 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, 其可溶于水)。用 10mL 水稀释 NaBH₄ 溶液 (1.58g、5.1mmol、4.4M NaBH₄ 于 14M NaOH 的溶液, 得自马萨诸塞州沃德山的阿法埃莎公司 (Alfa Aesar, Ward Hill, MA))。然后, 将 15mL 叔丁基甲基醚 (t-BuOMe) 加入该稀释溶液, 并且将所得混合物磁力搅拌并冷却至 3°C。向冷却混合物添加以上所制备的 3.23g DBU 的 8-苄基盐。2 小时后, 将所得冷混合物相分离, 所得水层用 t-BuOMe 来提取, 并且将所得 t-BuOMe 溶液合并、干燥并汽提以产生 0.86g 产物 (潜光催化剂混合物)。该产物的气-液色谱法 (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 (用热导检测器进行 GLC 面积响应; 由气体色谱分析/质谱分析 (GC/MS) 鉴定), 13% 的 N-3-苄基氨基丙基吡啶 (由 GC/MS 和核磁共振 (NMR) 分析鉴定), 以及 48% 据信为 N-(3-苄基氨基丙基) 吡啶-2-酮 (GC/MS 质量 262)。

[0168] 将 9g Syl-off™292 剥离涂层组合物、0.45g 如上所述预备的潜光催化剂混合物 (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 甲乙酮 (MEK) 和 0.11g 二苯甲酮称量入 120mL 玻璃罐中。摇动玻璃罐直至内容物均匀。将所得均匀混合物涂布在 50 微米厚 3SAB PET 膜的涂底漆侧上。

[0169] 将涂层膜胶粘到背衬板上并随后以 12 米/分的速率使其两次通过配备有 200 瓦每厘米的汞灯 (H-灯泡) 的紫外线 (UV) 处理室 (MC-6RQN 型, 得自马里兰州盖瑟斯堡的辐深紫外系统公司 (Fusion UV Systems, Inc., Gaithersburg, Maryland.))。将所述灯设置在涂层膜上方约 15cm 处。将 UV 处理室充氮以降低氧含量。在进入 UV 处理室之前, 所述膜上的

涂层未固化并且当手指摩擦时可能弄脏。在第一次通过 UV 处理室之后,所述涂层大部分固化,但仍可能被刮蹭下该薄膜。在第二次通过 UV 处理室之后,所述涂层固化并且不能用指压刮蹭掉。

[0170] 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。