



(12) 发明专利



(10) 授权公告号 CN 112654629 B

(45) 授权公告日 2024. 06. 14

(21) 申请号 201980057411.5

(22) 申请日 2019.09.26

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 112654629 A

(43) 申请公布日 2021.04.13

(30) 优先权数据
62/739473 2018.10.01 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2021.03.03

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/US2019/053146 2019.09.26

(87) PCT国际申请的公布数据
W02020/072269 EN 2020.04.09

(73) 专利权人 陶氏东丽株式会社

地址 日本东京都

专利权人 陶氏环球技术有限责任公司

(72) 发明人 E·S·蒋 小川琢哉 大川直

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公
司 31100

专利代理师 郭辉 胡嘉倩

(51) Int.Cl.
C07F 9/32 (2006.01)
C07F 7/08 (2006.01)

(56) 对比文件
US 2016039851 A1, 2016.02.11

审查员 杨杰

权利要求书2页 说明书12页

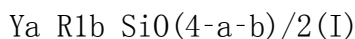
(54) 发明名称

有机硅化合物、制备方法及其用途

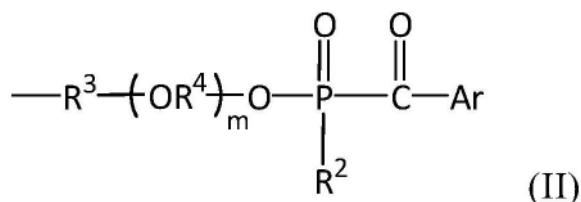
(57) 摘要

本发明提供了每分子具有不超过200个硅原子的新型有机硅化合物。所述有机硅化合物由以下平均组成式(I)表示： $Y_a R^1_b SiO_{(4-a-b)/2}$ ，其中R¹是具有1个至12个碳原子的烷基基团、具有2个至12个碳原子的烯基基团、具有6个至20个碳原子的芳基基团、具有1个至6个碳原子的烷氧基基团，或羟基基团；Y是特定的酰基次磷酸根残基；并且“a”和“b”是满足以下条件的数值： $0 < a \leq 2$ 、 $0 < b \leq 3$ ，并且 $a \leq b$ 。所述有机硅化合物与有机聚硅氧烷相容，并且可用作各种类型的可光固化的组合物的光引发剂。

1. 一种有机硅化合物,所述有机硅化合物每分子具有不超过200个硅原子,并且由以下平均组成式(I)表示:



其中 R^1 是具有1个至12个碳原子的烷基基团、具有2个至12个碳原子的烯基基团、具有6个至20个碳原子的芳基基团、具有1个至6个碳原子的烷氧基基团,或羟基基团;Y是由以下通式(II)表示的酰基次磷酸根残基:



其中 R^2 是具有1个至12个碳原子的未经取代或经卤素取代的烷基基团、具有6个至20个碳原子的未经取代或经卤素取代的芳基基团、具有7个至20个碳原子的芳烷基基团,或具有1个至6个碳原子的烷氧基基团; R^3 是具有1个至12个碳原子的直链或支链亚烷基基团; R^4 是具有2个至6个碳原子的亚烷基基团;Ar是具有6个至20个碳原子的未经取代、经烷氧基取代或经卤素取代的芳基基团;并且“m”是从0至100的整数;并且

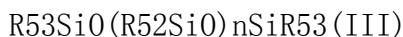
“a”和“b”是满足以下条件的数值: $0 < a \leq 2$ 、 $0 < b \leq 3$ 、 $a \leq b$ 并且 $a+b \leq 3$ 。

2. 根据权利要求1所述的有机硅化合物,其中 R^2 为具有6个至20个碳原子的芳基基团。

3. 根据权利要求1或2所述的有机硅化合物,其中“m”为0。

4. 根据权利要求1或2所述的有机硅化合物,其中“a”和“b”是满足以下条件的数值: $1.5 \leq a+b \leq 2.3$ 。

5. 根据权利要求1或2所述的有机硅化合物,其中所述有机硅化合物是由以下通式(III)表示的有机硅氧烷:

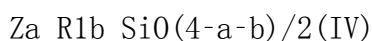


其中每个 R^5 相同或不同,且是如上所述的 R^1 或Y,然而,每分子至少有一个 R^5 是如上所述的Y;并且“n”是从0至198的整数。

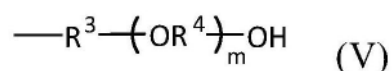
6. 根据权利要求5所述的有机硅化合物,其中所述有机硅化合物在25°C为液体。

7. 一种用于制备根据权利要求1至6中任一项所述的有机硅化合物的方法,所述方法包括以下步骤:

i) 使由以下平均组成式(IV)表示的有机硅化合物:

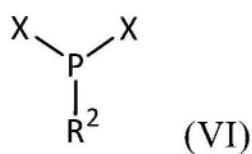


其中 R^1 、“a”和“b”如上所述;并且Z是由以下通式(V)表示的基团:



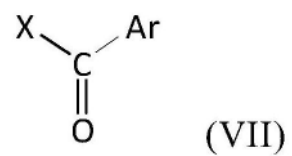
其中 R^3 、 R^4 和“m”如上所述;

与由以下通式(VI)表示的有机磷化合物反应,以得到反应产物:



其中R²如上所述;并且X是相同或不同的卤素原子;然后

ii) 使所述反应产物与由以下通式 (VII) 表示的羧酸卤化物反应:



其中X和Ar如上所述。

8. 一种光引发剂,其包含:根据权利要求1至6中任一项所述的有机硅化合物。

9. 一种可光固化的组合物,其包含根据权利要求8所述的光引发剂。

有机硅化合物、制备方法及其用途

[0001] 相关申请的交叉引用

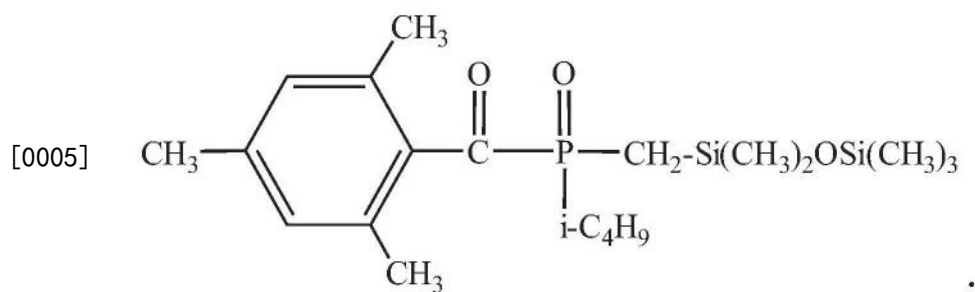
[0002] 本申请要求2018年10月1日提交的美国临时专利申请号62/739,473的优先权和所有优点,该临时专利申请的内容以引用方式并入本文。

技术领域

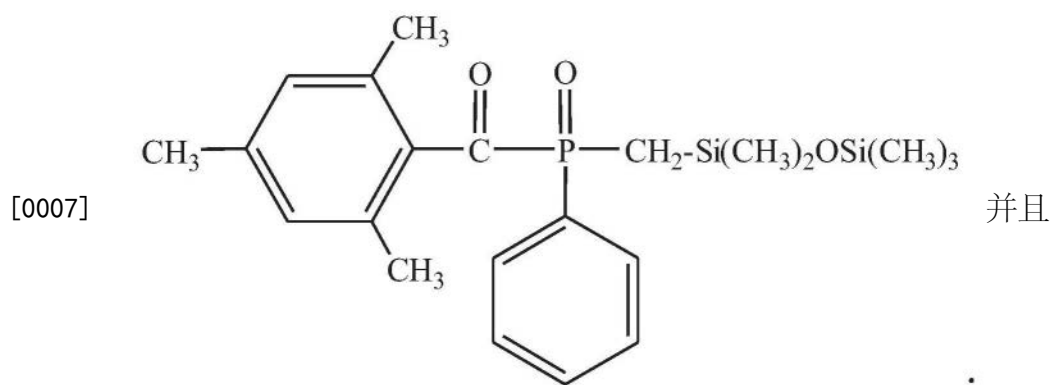
[0003] 本发明涉及每分子具有至少一个酰基次磷酸根残基的新型有机硅化合物、其制备方法及其作为光引发剂的用途。

背景技术

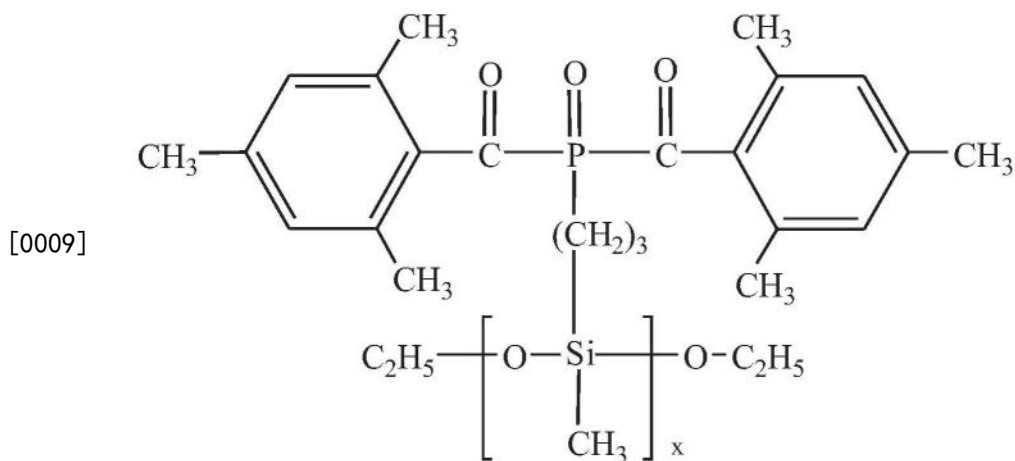
[0004] 为了改善可光固化的组合物的可固化性,有机磷化合物已知可用作此类组合物的光引发剂。例如,作为有机磷化合物,专利文献1叙述了由下式表示的单酰基烷基膦氧化物:



[0006] 专利文献2叙述了由下式表示的单酰基芳基膦氧化物:



[0008] 专利文献3叙述了由下式表示的二酰基芳基膦氧化物:



[0010] 其中“x”对于 $M_n=245,079$ 是足够大的数。

[0011] 然而,在专利文献1至3中,没有提出每分子具有至少一个酰基次磷酸根残基的有机硅化合物。

[0012] 现有技术文献

[0013] 专利文献

[0014] 专利文献1:美国(“US”)专利申请公布号2002/0026049 A1

[0015] 专利文献2:美国专利申请公布号2001/0031898 A1

[0016] 专利文献3:美国专利申请公布号2012/0142805 A1

发明内容

[0017] 技术问题

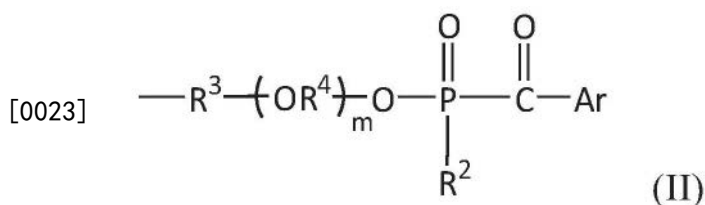
[0018] 本发明的目标是提供一种新型有机硅化合物,其每分子具有至少一个酰基次磷酸根残基,表现出与有机聚硅氧烷的优异的相容性,并且可用作各种类型的可光固化的组合物的光引发剂。

[0019] 问题的解决方案

[0020] 本发明的有机硅化合物每分子具有不超过200个硅原子,并且由以下平均组成式(I)表示:

$$[0021] \quad Y_a R_b^1 \text{SiO}_{(4-a-b)/2} \quad (\text{I})$$

[0022] 其中 R^1 是具有1个至12个碳原子的烷基基团、具有2个至12个碳原子的烯基基团、具有6个至20个碳原子的芳基基团、具有1个至6个碳原子的烷氧基基团,或羟基基团;Y是由以下通式(II)表示的酰基次磷酸根残基:



[0024] 其中 R^2 是具有1个至12个碳原子的未经取代或经卤素取代的烷基基团、具有6个至20个碳原子的未经取代或经卤素取代的芳基基团、具有7个至20个碳原子的芳烷基基团,或具有1个至6个碳原子的烷氧基基团; R^3 是具有1个至12个碳原子的直链或支链亚烷基基团;

R^4 是具有2个至6个碳原子的亚烷基基团;Ar是具有6个至20个碳原子的未经取代、经烷氧基取代或经卤素取代的芳基基团;并且“m”是从0至100的整数;并且

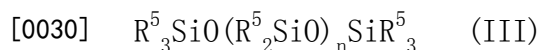
[0025] “a”和“b”是满足以下条件的数值: $0 < a \leq 2$ 、 $0 < b \leq 3$,并且 $a \leq b$ 。

[0026] 在各种实施方案中, R^2 是具有6个至20个碳原子的芳基基团。

[0027] 在各种实施方案中,“m”是0。

[0028] 在各种实施方案中,“a”和“b”是满足以下条件的数值: $a+b \leq 3$ 。在某些实施方案中,“a”和“b”是满足以下条件的数值: $1.5 \leq a+b \leq 2.3$ 。

[0029] 在各种实施方案中,本发明的有机硅化合物是由以下通式(III)表示的有机硅氧烷:

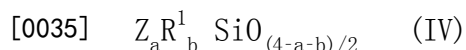


[0031] 其中每个 R^5 与如上所述的 R^1 和Y相同或不同,然而,每分子至少有一个 R^5 是如上所述的Y;并且“n”是从0至198的整数。

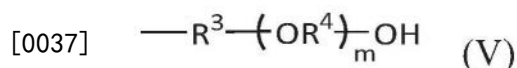
[0032] 在各种实施方案中,本发明的有机硅化合物在25℃为液体。

[0033] 本发明的用于制备如上所述的有机硅化合物的方法包括以下步骤:

[0034] i) 使由以下平均组成式(IV)表示的有机硅化合物:

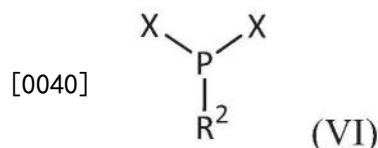


[0036] 其中 R^1 、“a”和“b”如上所述;并且Z是由以下通式(V)表示的基团:



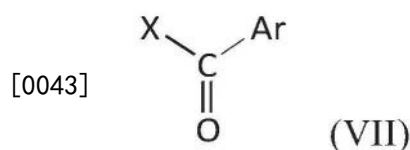
[0038] 其中 R^3 、 R^4 和“m”如上所述;

[0039] 与由以下通式(VI)表示的有机磷化合物反应,以得到反应产物:



[0041] 其中 R^2 如上所述;并且X是相同或不同的卤素原子;然后

[0042] ii) 使该反应产物与由以下通式(VII)表示的羧酸卤化物反应:



[0044] 其中X和Ar如上所述。

[0045] 本发明的光引发剂包括如上所述的有机硅化合物。

[0046] 本发明的可光固化的组合物包含如上所述的光引发剂。

[0047] 发明效果

[0048] 本发明的有机硅化合物是每分子具有至少一个酰基次磷酸根残基的新型化合物,表现出与有机聚硅氧烷的优异的相容性,并且可用作可光固化的硅酮组合物的光引发剂。此外,本发明的制备方法可以有效地制备这种新型有机聚硅氧烷。此外,本发明的光引发剂表现出与有机聚硅氧烷的优异的相容性,并且可以有效地固化各种类型的可光固化的组合物。

具体实施方式

[0049] 术语“包括”或“包含”在本文中以其最广泛的含义使用,用来表示和涵盖“包括”、“含有”、“基本上由……组成”和“由……组成”的概念。使用“例如”、“如”、“诸如”和“包括”来列出说明性示例并不仅限于所列出的示例。因此,“例如”或“诸如”表示“例如但不限于”或“诸如但不限于”并且涵盖其他的类似或等同示例。如本文所用,术语“约”用以合理地涵盖或叙述通过仪器分析测量的数值的或作为样品处置的结果的微小变化。此类微小变化可以为数值的大约 $\pm 0\%$ 至 25% 、 $\pm 0\%$ 至 10% 、 $\pm 0\%$ 至 5% 或 $\pm 0\%$ 至 2.5% 。另外,术语“约”当与数值范围相关联时适用于两个边界数值。此外,术语“约”还可以适用于数值,即使没有明确说明。

[0050] 一般来说,如本文所用,在值的范围内的连字符“-”或破折号“-”为“至”;“>”为“高于”或“大于”;“ $\geq$ ”为“至少”或“大于或等于”;“<”为“低于”或“小于”;以及“ $\leq$ ”为“至多”或“小于或等于”。在一个或多个非限制性实施方案中,具体到上述每一个,其在一个或多个专利和/或专利申请公布中的应用都明确地以全文引用的方式并入本文。

[0051] 所附权利要求书不限于表达具体实施方式中所叙述的特定化合物、组合物或方法,它们可以在落入所附权利要求书范围内的特定实施方案之间变化。关于本文中所依赖的用于叙述各种实施方案的特定特征或方面的任何马库什群组,每个马库什群组独立于所有其他马库什成员,可以从每个成员获得不同的、特殊的和/或出乎意料的结果。马库什群组的每个成员可以单独地和/或以成员组合形式做为被依赖的范围,并且对所附权利要求书的范围内的特定实施方案提供充分支持。

[0052] 叙述本发明的各种实施方案所依赖的任何范围和子范围独立地并且全体地落入所附权利要求书的范围内,这些范围和子范围叙述和涵盖了包括其中的整数值和/或分数值的所有范围,即使这些值在本文中没有明确地写出。本领域的技术人员明白所列举的范围和子范围充分地叙述并且实现了本发明的各种实施方案,并且可以将此类范围和子范围可以进一步分为相关的二分之一、三分之一、四分之一、五分之一等等。举一个例子,“从0.1至0.9”这个范围可以进一步分成其三分之一的低值范围(即从0.1至0.3)、中值范围(即从0.4至0.6)和高值范围(即从0.7至0.9),它们单独地并且全体地位于所附权利要求书的范围内,并且可以单独地和/或全体地做为被依赖的范围并对所附权利要求书的范围内的特定实施方案提供充分支持。此外,对于定义或修饰范围所用的语言,诸如“至少”、“大于”、“小于”、“不大于”等,这类语言包括了子范围和/或上限或下限。再举一个例子,“至少10”这个范围本身就包括了从至少10至35的子范围、从至少10至25的子范围、从25至35的子范围等等,并且每个子范围可以单独地和/或全体地做为被依赖的范围并对所附权利要求书的范围内的特定实施方案提供充分支持。最后,所公开范围内的单个数值可以做为被依赖的数值并且对所附权利要求书的范围内的特定实施方案提供充分支持。例如,“从1至9”这个范围包括各单个整数(如3),以及包括带有小数点(或分数)的单个数值(如4.1),这些数值可以做为被依赖的数值并且对所附权利要求书的范围内的特定实施方案提供充分支持。

[0053] <有机硅化合物>

[0054] 首先详细地叙述本发明的有机硅化合物。

[0055] 本发明的有机硅化合物由以下平均组成式(I)表示:

[0056]
$$Y_a R_b^1 SiO_{(4-a-b)/2} \quad (I)$$

[0057] 在式(I)中, R^1 是具有1个至12个碳原子的烷基基团、具有2个至12个碳原子的烯基基团、具有6个至20个碳原子的芳基基团、具有1个至6个碳原子的烷氧基基团,或羟基基团。

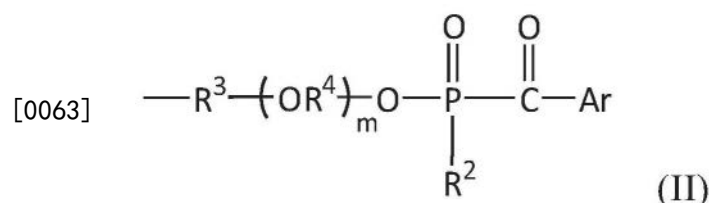
[0058] 用于 R^1 的烷基基团的示例包括甲基基团、乙基基团、丙基基团、丁基基团、戊基基团、己基基团、庚基基团、辛基基团、壬基基团、癸基基团、十一烷基基团和十二烷基基团。在某些实施方案中,至少一个 R^1 是甲基基团。

[0059] 用于 R^1 的烯基基团的示例包括乙烯基基团、烯丙基基团、异丙烯基基团、丁烯基基团、戊烯基基团、己烯基基团、环己烯基基团和辛烯基基团。在某些实施方案中,至少一个 R^1 是乙烯基基团并且/或者至少一个 R^1 是烯丙基基团。

[0060] 用于 R^1 的芳基基团的示例包括苯基基团、甲苯基基团、二甲苯基基团和萘基基团。在某些实施方案中,至少一个 R^1 是苯基基团。

[0061] 用于 R^1 的烷氧基基团的示例包括甲氧基基团、乙氧基基团、丙氧基基团和丁氧基基团。在某些实施方案中,至少一个 R^1 是甲氧基基团。

[0062] 在式(I)中,Y是由以下通式(II)表示的酰基次膦酸根残基:



[0064] 在式(II)中, R^2 是具有1个至12个碳原子的未经取代或经卤素取代的烷基基团、具有6个至20个碳原子的未经取代或经卤素取代的芳基基团、具有7个至20个碳原子的芳烷基基团,或具有1个至6个碳原子的烷氧基基团。

[0065] 用于 R^2 的未经取代或经卤素取代的烷基基团的示例包括甲基基团、乙基基团、丙基基团、丁基基团、戊基基团、己基基团、庚基基团、辛基基团、壬基基团、癸基基团、十一烷基基团、十二烷基基团、3-氯丙基基团和3,3,3-三氟丙基基团。在某些实施方案中,至少一个 R^2 是甲基基团。

[0066] 用于 R^2 的未经取代或经卤素取代的芳基基团的示例包括苯基基团、甲苯基基团、二甲苯基基团、均三甲苯基基团、萘基基团、氯苯基基团、二氯苯基基团和三氯苯基基团。在某些实施方案中,至少一个 R^2 是苯基基团。

[0067] 用于 R^2 的芳烷基基团的示例包括苄基基团、苯乙基基团和苯丙基基团。在某些实施方案中,至少一个 R^2 是苯乙基基团。

[0068] 用于 R^2 的烷氧基基团的示例包括甲氧基基团、乙氧基基团、丙氧基基团和丁氧基基团。在某些实施方案中,至少一个 R^2 是甲氧基基团。

[0069] 在式(II)中, R^3 是具有1个至12个碳原子的直链或支链亚烷基基团。用于 R^3 的亚烷基基团的示例包括亚甲基基团、1,1-亚乙基基团、1,2-亚乙基基团、1,2-亚丙基基团、1,3-亚丙基基团和1,4-亚丁基基团。在某些实施方案中,至少一个 R^3 是1,3-亚丙基基团。

[0070] 在式(II)中, R^4 是具有2个至6个碳原子的亚烷基基团。用于 R^4 的亚烷基基团的示例包括1,2-亚乙基基团、1,2-亚丙基基团、1,3-亚丙基基团、1,4-亚丁基基团和1,2-亚乙基基团。在某些实施方案中,至少一个 R^4 是1,2-亚丙基基团。

[0071] 在式(II)中,Ar是具有6个至20个碳原子的未经取代、经烷氧基取代或经卤素取代

的芳基基团。用于Ar的未经取代、经烷氧基取代或经卤素取代的芳基基团的示例包括苯基基团、甲苯基基团、二甲苯基基团、均三甲苯基基团、萘基基团、甲氧基苯基基团、二甲氧基苯基基团、氯苯基基团、二氯苯基基团和三氯苯基基团。

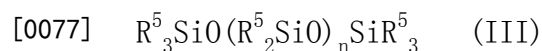
[0072] 在式(II)中,“m”是从0至100的整数,任选地从0至50的整数,任选地从0至10的整数,或任选地从0至5的整数。这是因为,当“m”等于或大于上述范围的下限时,可导致有机硅化合物的分子量增加,以及可导致有机硅化合物的挥发性降低。另一方面,当“m”等于或小于上述范围的上限时,可导致包含有机硅化合物作为光引发剂的可光固化的硅酮组合物的固化性增强。

[0073] 在式(II)中,“a”和“b”是满足以下条件的数值:

[0074] $0 < a \leq 2$ 、 $0 < b \leq 3$,并且 $a \leq b$,任选地“a”和“b”是满足以下条件的数值: $a+b \leq 3$,或者任选地“a”和“b”是满足以下条件的数值: $1.5 \leq a+b \leq 2.3$ 。这是因为,当“a”等于或大于上述范围的下限时,可导致包含有机硅化合物作为光引发剂的可光固化的硅酮组合物的固化性增强。另一方面,当“a”等于或小于上述范围的上限时,可导致有机硅化合物与有机聚硅氧烷的相容性增强。同时,当“b”等于或大于上述范围的下限时,可导致有机硅化合物与有机聚硅氧烷的相容性增强。另一方面,当“b”等于或小于上述范围的上限时,可导致包含有机硅化合物作为光引发剂的可光固化的硅酮组合物的固化性增强。

[0075] 该有机硅化合物每分子具有不超过200个硅原子。在各种实施方案中,每分子的硅原子数在从1至100的范围内,任选地在从5至50的范围内,任选地在从5至30的范围内,或任选地在从5至20的范围内。据认为,当硅原子数大于或等于上述范围的下限时,可导致有机硅化合物与有机聚硅氧烷的相容性增强。另一方面,当硅原子数等于或小于上述范围的上限时,可导致包含有机硅化合物作为光引发剂的可光固化的硅酮组合物的固化性增强。

[0076] 在各种实施方案中,这类有机硅化合物是由以下通式(III)表示的有机硅氧烷:



[0078] 在式(III)中, R^5 与如上所述的 R^1 和/或Y相同或不同。然而,每分子至少有一个 R^5 是如上所述的Y。

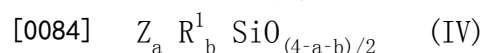
[0079] 在式(III)中,“n”是从0至198的整数,任选地从0至98的整数,任选地从0至48的整数,任选地从0至28的整数,或任选地从0至18的整数。这是因为,当“n”等于或大于上述范围的下限时,可导致有机硅化合物的分子量增加,以及可导致有机硅化合物的挥发性降低。另一方面,当“n”等于或小于上述范围的上限时,可导致包含有机硅化合物作为光引发剂的可光固化的硅酮组合物的固化性增强。

[0080] 有机硅化合物在25℃的状态不受限制,但是在各种实施方案中为液体。

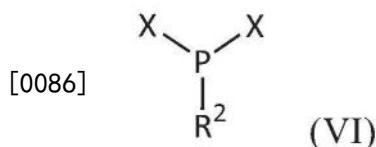
[0081] <有机硅化合物的制备方法>

[0082] 接下来将详细叙述用于制备本发明的有机硅化合物的方法。

[0083] 在步骤i)中,使由以下组成式(IV)表示的有机硅化合物:

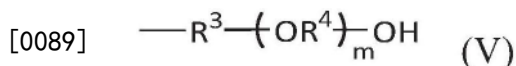


[0085] 与由以下通式(VI)表示的有机磷反应:



[0087] 在式 (IV) 中, R^1 、“a”和“b”如上所述。

[0088] 在式 (IV) 中, Z 是由以下通式 (V) 表示的基团:



[0090] 在式 (V) 中, R^3 、 R^4 和“m”如上所述。

[0091] 在式 (VI) 中, R^2 如上所述。

[0092] 在式 (VI) 中, X 是相同或不同的卤素原子。X 代表的卤素原子的示例包括氟原子、氯原子、溴原子和碘原子, 以及氯原子。在某些实施方案中, 至少一个 X 是溴原子。

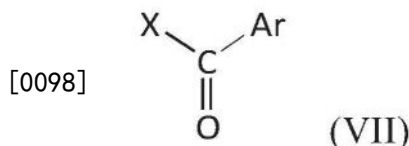
[0093] 在步骤 i) 中, 上述有机硅化合物 (IV) 中的等当量的羟基基团与有机磷化合物 (VI) 中的卤素原子反应。在各种实施方案中, 该反应以下述的量进行: 其中, 有机硅化合物 (IV) 中的 0.5mol 至 2mol、或任选地 0.75mol 至 1.5mol 羟基基团与有机磷化合物 (VI) 中的 1mol 卤素基团反应。

[0094] 在步骤 i) 中, 该反应在卤化氢受体的存在下进行。卤化氢受体的示例包括叔胺, 诸如三甲胺、三乙胺、三正丙胺、三正丁胺、三异丁胺、三正己胺, 三正辛胺、三苯胺、N,N-二甲基苯胺、N,N-二乙基苯胺、二甲基环己胺、二乙基环己胺、1-甲基哌啶和吡啶等; 仲胺, 诸如二甲胺、二乙胺和哌嗪等; 伯胺, 诸如丁胺和苯胺等; 以及无机盐, 诸如氢氧化钠、氢氧化钾和氨水等。在各种实施方案中, 该反应在至少一种叔胺的存在下进行。

[0095] 在步骤 i) 中, 可以在上述制备方法中使用有机溶剂。所用的有机溶剂的例子有醚、芳族烃或脂族烃, 以及两种或更多种类型的所述溶剂的混合物。在各种实施方案中, 使用了有机溶剂, 并且有机溶剂选自由己烷、庚烷、辛烷、甲苯和二甲苯组成的组。

[0096] 在步骤 i) 中, 反应温度不受限制, 但是在各种实施方案中, 反应温度在从约室温至约 150°C 的范围内。在步骤 i) 中, 所述反应通过卤化氢受体的存在而得到促进。当使用有机溶剂时, 所述反应通常在室温或更低但高于有机溶剂的凝固点的温度进行。

[0097] 接下来, 在步骤 ii) 中, 在米歇尔-阿尔布佐夫 (Arbuzov-Michaelis) 反应之后, 使步骤 i) 所获得的反应产物与由以下通式 (VII) 表示的羧酸卤化物反应:



[0099] 在式 (VII) 中, X 和 Ar 如上所述。

[0100] 在步骤 ii) 中, 等当量的由上述步骤 i) 获得的反应产物与羧酸卤化物 (VII) 中的卤素原子反应。在各种实施方案中, 所述反应以下述的量进行: 其中, 0.5mol 至 2mol、或任选地 0.75mol 至 1.5mol 的由步骤 i) 获得的反应产物与 1mol 羧酸卤化物 (VII) 反应。

[0101] 在步骤 ii) 中, 可以在上述制备方法中使用有机溶剂。所用的有机溶剂的例子有醚、芳族烃或脂族烃, 以及两种或更多种类型的所述溶剂的混合物。在各种实施方案中, 使用了有机溶剂, 并且有机溶剂选自由己烷、庚烷、辛烷、甲苯和二甲苯组成的组。

[0102] 在步骤ii)中,反应温度不受限制,但是在各种实施方案中,反应温度在从约室温至约150℃的范围内。在步骤ii)中,通过加热来促进所述反应。当使用有机溶剂时,所述反应通常在有机溶剂的回流温度下进行。

[0103] 本发明的有机硅化合物可用作光引发剂。因此,本发明的光引发剂包括如上所述的有机硅化合物。

[0104] <可光固化的组合物>

[0105] 在各种实施方案中,通过使用上述有机硅化合物作为光引发剂来获得根据本公开的可光固化的组合物。对可光固化的组合物没有特别限制,例如它可以是下列各项:丙烯酰基型可光固化的有机聚合物组合物、硫醇-烯型可光固化的硅酮组合物、丙烯酰基型可光固化的硅酮组合物等等。据认为,由于作为光引发剂的有机硅化合物具有良好至优异的相容性,和/或良好至优异的储存稳定性,所以此类可光固化的硅酮组合物具有良好至优异的固化性。

[0106] 在各种实施方案中,光引发剂的含量不受限制,但是在各种实施方案中,基于可光固化的硅酮组合物,所述含量在从约0.01质量%至约5质量%的范围内,任选地在从约0.05质量%至约5质量%的范围内,或任选地在从约0.05质量%至约2质量%的范围内。据认为,当光引发剂的含量大于或等于上述范围的下限时,所得可光固化的硅酮组合物的固化性提高,而当该含量小于或等于上述范围的上限时,所得可光固化的硅酮组合物的储存稳定性提高。

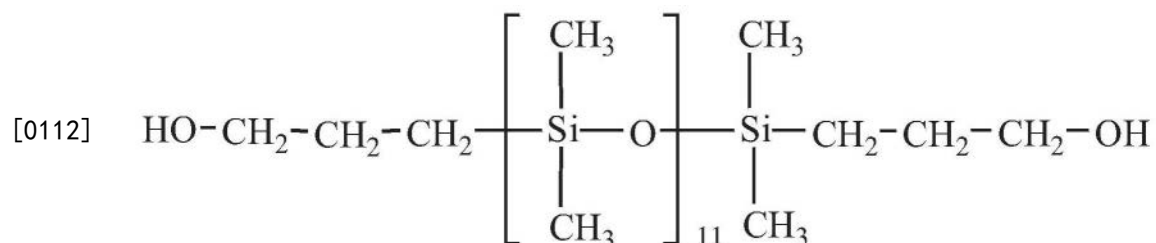
[0107] 可光固化的硅酮组合物还包含不同于上述有机硅化合物的光引发剂。这种随机的光引发剂的示例包括二苯基(2,4,6-三甲基苯甲酰基)膦氧化物(商品名:Omnirad TP0,由IGM Resins B.V.制造)、(2,4,6-三甲基苯甲酰基)苯基膦酸乙酯(商品名:Omnirad TP0-L,由IGM Resins B.V.制造)和苯基双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)膦氧化物(商品名:Omnirad 819,由IGM Resins B.V.制造)。

[0108] 实施例

[0109] 下面通过实施例详细叙述本发明的有机硅化合物、制备方法和用途。注意,25℃时的粘度通过由Shibaura System Co.,Ltd.制造的旋转粘度计VG-DA测量得到。此外,在表达式中,“Me”表示甲基基团,“Ph”表示苯基基团。

[0110] <实施例1>

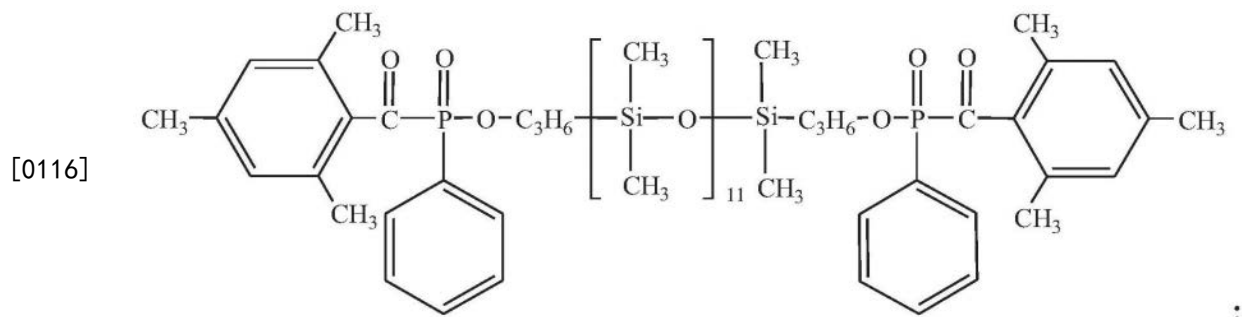
[0111] 在手套箱中的处于N₂气氛下的反应容器中,放入1.56g二氯苯基膦和150ml己烷,然后放入8.25g由下式表示的含有3-羟丙基基团的二甲基聚硅氧烷:



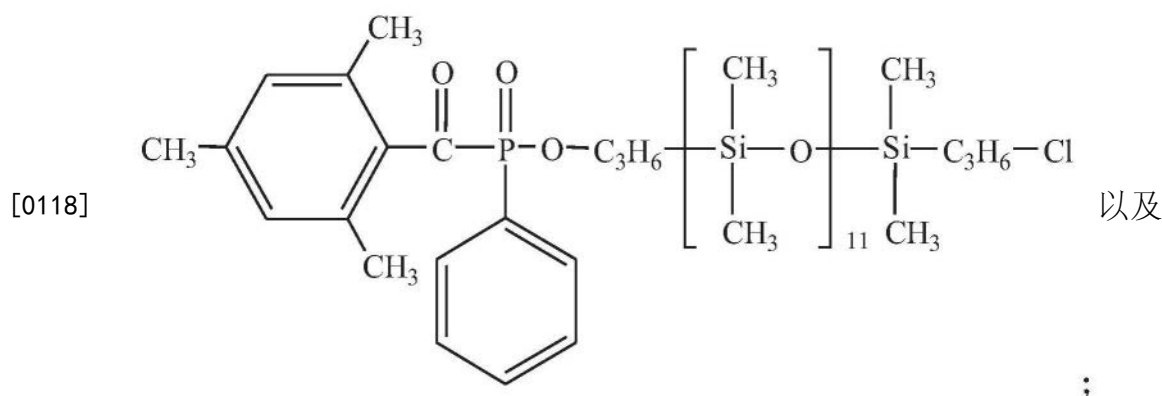
[0113] 在搅拌的同时添加2.38g三乙胺和20ml己烷,产生了白色析出物。将反应混合物在室温搅拌30分钟。据¹H-NMR分析发现,含有3-羟丙基基团的二甲基聚硅氧烷完全反应。滤出白色析出物之后,减压蒸馏己烷,然后得到无色液体。

[0114] 将该无色液体装入容纳70ml无水甲苯的250ml舒伦克瓶中。在搅拌混合物的同时添加1.55g 2,4,6-三甲基苯甲酰氯,然后在80℃和N₂流下反应12小时。通过³¹P-NMR分析确认反应完成之后,将反应混合物用饱和碳酸氢钠水溶液洗涤,用硫酸镁干燥,然后过滤。减压除去低沸点组分,得到3.26g浅黄色液体。据¹H-NMR分析发现该液体包含:

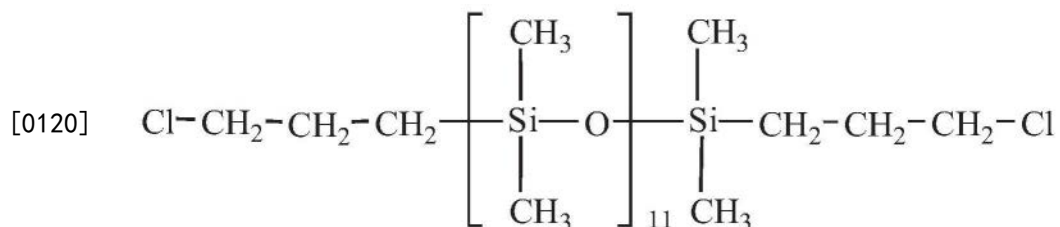
[0115] 由下式表示的有机硅化合物:



[0117] 由下式表示的有机硅化合物:



[0119] 约25摩尔%由下式表示的二甲基聚硅氧烷:



[0121] <参考示例1和2>

[0122] 表1所示的硅酮组合物是使用下述组分制备的。

[0123] 将以下组分用作组分(A)。

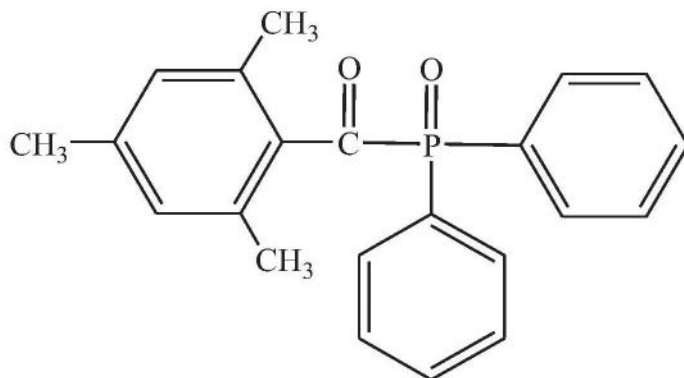
[0124] 一种二甲基聚硅氧烷,其在分子的两端均以二甲基乙烯基甲硅烷氧基基团封端,且粘度为10,000mPa·s。

[0125] 将以下组分用作组分(B)。

[0126] 组分(b-1):实施例1中制备的有机硅化合物

[0127] 组分(b-2):由下式表示的磷化合物:

[0128]



[0129] <硅酮组合物的透射率>

[0130] 通过透射率测量(由Shimadzu Corp.制造的UV-1650PC)来测量光通过长度为1cm的丙烯酸电池中的硅酮组合物的透射率。

[0131] <表1>

[0132]

类别		透射率 (%)	参考示例 1	参考示例 2
硅酮组合物 (质量份)	(A)		9.90	9.98
	(B)	(b-1)	0.10	-
		(b-2)	-	0.02
透射率 (%)			88	18

[0133] <实施例2至5和比较示例1>

[0134] 表2所示的可光固化的组合物是使用下述组分制备的。

[0135] 将以下组分用作组分(A)。

[0136] 组分(a-1):由下式表示的丙烯酰基化合物;

[0137] $\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{O})\text{O}-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_2-\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}_4\text{H}_9$

[0138] 组分(a-2):由下式表示的丙烯酰基化合物:

[0139] $\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{O})\text{O}-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_4-\text{C}_6\text{H}_5$

[0140] 组分(a-3):三羟甲基丙烷三丙烯酸酯

[0141] 组分(a-4):一种二甲基聚硅氧烷,其在分子的两端均以二甲基乙烯基甲硅烷氧基基团封端,且粘度为2,000mpa·s。

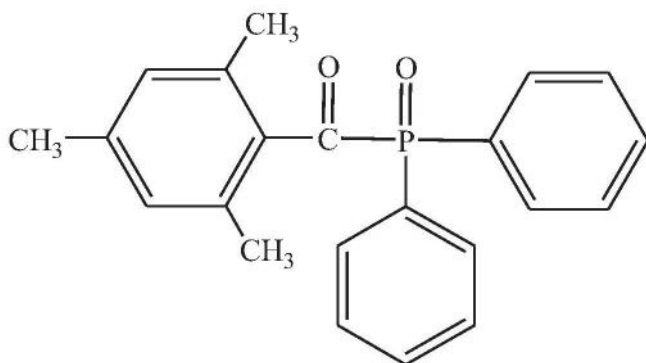
[0142] 组分(a-5):一种二甲基硅氧烷甲基(3-巯基丙基)硅氧烷共聚物,其在分子的两端均以三甲基甲硅烷氧基基团封端,且粘度为100mPa·s。

[0143] 将以下组分用作组分(B)。

[0144] 组分(b-1):实施例1中制备的有机硅化合物

[0145] 组分(b-2):由下式表示的磷化合物:

[0146]



[0147] <可光固化的组合物的固化>

[0148] 向深度为15mm且内径为30mm的玻璃容器中填装可光固化的组合物。然后,使用405nm、50mW/cm²的LED灯照射紫外线20秒,以形成固化产物。

[0149] <固化产物的硬度>

[0150] 使用A型硬度计,根据ASTM D2240测量所获得的固化产物的肖氏硬度A。使用配备有1/4锥体的针入度测试仪,根据JIS K 2220测量所获得的固化产物的针入度。

[0151] <可光固化的组合物和固化产物的外观>

[0152] 通过目视检查来观察可光固化的组合物和固化产物。

[0153] <表2-A>

[0154]

类别			实施例 2	实施例 3	实施例 4
条目					
可光固化的 组合物 的组成 (质量份)	(A)	(a-1)	9.95	9.50	-
		(a-2)	-	-	9.50
		(a-3)	-	0.45	0.45
		(a-4)	-	-	-
		(a-5)	-	-	-
	(B)	(b-1)	0.05	0.05	0.05
		(b-2)	-	-	-
外观			透明	透明	半透明
固化产物	外观		透明	透明	半透明
	针入度		> 80	8	< 5
	肖氏硬度 A		-	-	< 10

[0155] <表2-B>

类别			实施例 5	比较 示例 1
条目				
[0156] 可光固化的 组合物 的组成 (质量份)	(A)	(a-1)	-	-
		(a-2)	-	-
		(a-3)	-	-
		(a-4)	9.56	9.59
		(a-5)	0.39	0.39
	(B)	(b-1)	0.05	-
		(b-2)	-	0.02
外观			透明	乳白色
固化产物	外观		透明	没有固化
	针入度		23	-
	肖氏硬度 A		-	-

[0157] 工业适用性

[0158] 由于本发明的有机硅化合物表现出与有机聚硅氧烷的优异相容性,因此可以用作各种类型的可光固化的组合物的光引发剂。这种可光固化的组合物可以用作各种类型基材的粘合剂、灌封剂、保护性涂布剂或底部填充剂。