



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102695712 B

(45) 授权公告日 2015. 11. 25

(21) 申请号 201080059611. 3

C08G 77/04(2006. 01)

(22) 申请日 2010. 12. 20

C08L 83/04(2006. 01)

C09J 183/04(2006. 01)

(30) 优先权数据

61/290, 921 2009. 12. 30 US

(56) 对比文件

CN101346414 A , 2009. 01. 14, 权利要求
1-17, 说明书实施例 1.

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2012. 06. 27

CN1370187 A , 2002. 09. 18, 权利要求
1, 8, 15.

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2010/061274 2010. 12. 20

审查员 王建芳

(87) PCT国际申请的公布数据

W02011/090644 EN 2011. 07. 28

(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 理查德·G·汉森 戴维·S·海斯

苏雷什·S·耶尔 约翰·W·弗兰克

拉梅什·C·库玛

(74) 专利代理机构 北京天昊联合知识产权代理

有限公司 11112

代理人 丁业平 金小芳

(51) Int. Cl.

C07F 7/18(2006. 01)

C07F 7/10(2006. 01)

权利要求书3页 说明书22页

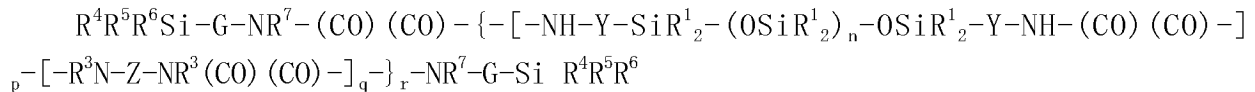
(54) 发明名称

湿固化硅氧烷和硅氧烷聚合物

(57) 摘要

本发明公开了一种含硅氧烷的反应性化合物,所述化合物包含湿固化烷氧基硅烷官能化端基。所述包含硅氧烷的反应性化合物可以由含硅氧烷的草酰胺化合物或胺化合物制备而得。可以由所述反应性化合物通过与水反应制备含硅氧烷的聚合物。所述含硅氧烷的聚合物可以是防粘材料或粘合剂。

1. 一种反应性化合物,所述化合物具有以下化学式:



其中每个 R^1 独立地为烷基、卤代烷基、芳烷基、烯基、芳基或被烷基、烷氧基或卤素取代的芳基;

每个 Y 独立地为亚烷基、亚芳烷基或它们的组合;

G 为具有 1-10 个碳原子的亚烷基或亚芳烷基;

Z 为亚烷基、亚芳烷基或杂亚烷基;

每个 R^3 为氢或烷基,或 R^3 与 Z 以及它们连接的氮合在一起形成杂环基;

R^4 、 R^5 和 R^6 各自独立地为烷基、芳基或烷氧基,前提条件是 R^4 、 R^5 和 R^6 中的至少一者为烷氧基;

每个 R^7 独立地为氢、烷基、芳基或杂烷基;

n 独立地为 0-1500 的整数;

p 为 1 或更大的整数;

q 为大于 0 的整数;并且

r 为 1 或更大的整数。

2. 根据权利要求 1 所述的反应性化合物,其中每个 R^1 为甲基。

3. 根据权利要求 1 所述的反应性化合物,其中 Y 为具有 1 至 4 个碳原子的亚烷基。

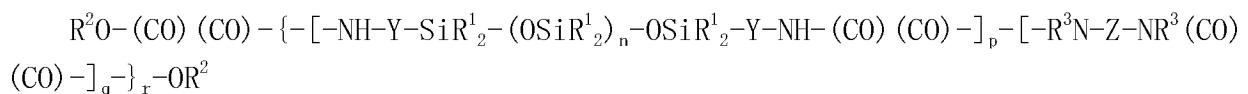
4. 根据权利要求 1 所述的反应性化合物,其中 n 为至少 40。

5. 根据权利要求 1 所述的反应性化合物,其中 R^4 、 R^5 、 R^6 是相同的。

6. 根据权利要求 1 所述的反应性化合物,其中 R^4 、 R^5 、 R^6 包含具有 1-6 个碳原子的烷氧基。

7. 一种制备权利要求 1 所述的反应性化合物的方法,所述方法包括使式 Ia 所示的草酰胺酯封端的硅氧烷与式 V 所示的包含湿固化基团的胺反应,或者使式 VI 所示的胺-官能化硅氧烷与式 VII 所示的具有湿固化基的草酰胺官能化化合物反应,从而制得所述反应性化合物,

式 Ia:



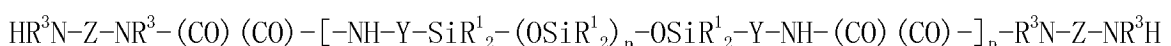
其中 R^1 、 R^3 、 Y 、 Z 、 n 、 q 、 r 和 p 同权利要求 1 中的定义,并且每个 R^2 独立地为烷基、卤代烷基、芳基或被烷基、烷氧基、卤素、烷氧羰基取代的芳基、或式 $-N=CR^8R^9$ 的亚氨基,其中 R^8 为氢、烷基、芳烷基、取代的芳烷基、烷基或取代的芳基, R^9 为烷基、芳烷基、取代的芳烷基、芳基或取代的芳基;

式 V:



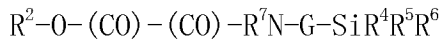
其中 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 和 G 同权利要求 1 中的定义;

式 VI:



其中 R^1 、 R^3 、 Y 、 n 、 p 和 Z 同权利要求 1 中的定义;

式 VII :



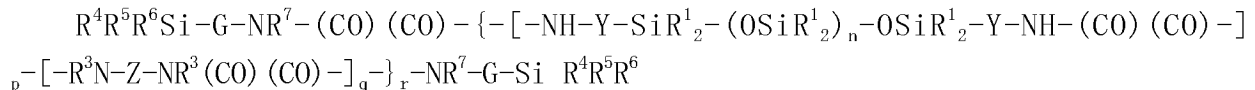
其中 R^2 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 和 G 同权利要求 1 中的定义。

8. 根据权利要求 7 所述的方法, 其中 R^7 为氢。

9. 根据权利要求 7 所述的方法, 其中所述方法还包括从共聚物中除去具有式 R^2OH 的反应副产物。

10. 一种聚合物, 所述聚合物包含通过反应混合物的缩合反应获得的反应产物, 所述反应混合物包含:

由下式表示的反应性化合物:



其中每个 R^1 独立地为烷基、卤代烷基、芳烷基、烯基、芳基或被烷基、烷氧基或卤素取代的芳基;

每个 Y 独立地为亚烷基、亚芳烷基或它们的组合;

G 为具有 1-10 个碳原子的亚烷基或亚芳烷基;

Z 为亚烷基、亚芳烷基或杂亚烷基;

每个 R^3 为氢或烷基, 或 R^3 与 Z 以及与它们相连的氮合在一起形成杂环基;

R^4 、 R^5 和 R^6 各自独立地为烷基、芳基或烷氧基, 前提条件是 R^4 、 R^5 和 R^6 中的至少一者为烷氧基;

每个 R^7 独立地为氢、烷基、芳基或杂烷基;

n 独立地为 0-1500 的整数;

p 为 1 或更大的整数;

q 为大于 0 的整数; 并且

r 为 1 或更大的整数; 以及

水。

11. 根据权利要求 10 所述的聚合物, 其中所述反应性化合物具有为至少 40 的 n。

12. 根据权利要求 10 所述的聚合物, 其中 R^4 、 R^5 和 R^6 包含具有 1-6 个碳原子的烷氧基。

13. 根据权利要求 10 所述的聚合物, 其中水包括环境水分。

14. 根据权利要求 10 所述的聚合物, 其中所述反应混合物还包含湿固化催化剂。

15. 根据权利要求 14 所述的聚合物, 其中所述湿固化催化剂包括: 酸、酸酐、有机锡化合物、叔胺、或它们的组合。

16. 根据权利要求 10 所述的聚合物, 其中所述聚合物包含防粘材料。

17. 根据权利要求 10 所述的聚合物, 还包括用以形成压敏粘合剂的增粘树脂。

18. 根据权利要求 10 所述的聚合物, 还包括交联剂。

19. 根据权利要求 18 所述的聚合物, 其中所述交联剂包括:

多官能烷氧基硅烷、二氧化硅纳米粒子或表面上具有多个羟基的纳米粒子。

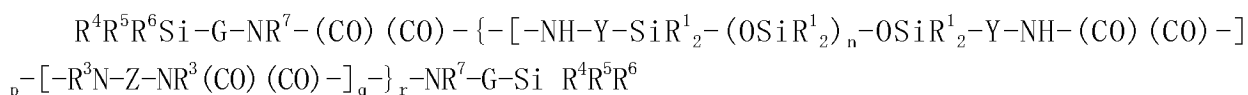
20. 一种制品, 包括:

基底; 和

所述基底上的聚合物层, 其中所述聚合物包含通过反应混合物的缩合反应获得的反应

产物,所述反应混合物包含:

由下式表示的反应性化合物:



其中每个 R^1 独立地为烷基、卤代烷基、芳烷基、烯基、芳基或被烷基、烷氧基或卤素取代的芳基;

每个 Y 独立地为亚烷基、亚芳烷基或它们的组合;

G 为具有 1-10 个碳原子的亚烷基或亚芳烷基;

Z 为亚烷基、亚芳烷基或杂亚烷基;

每个 R^3 为氢或烷基,或 R^3 与 Z 以及与它们相连的氮合在一起形成杂环基;

R^4 、 R^5 和 R^6 各自独立地为烷基、芳基或烷氧基,前提条件是 R^4 、 R^5 和 R^6 中的至少一者为烷氧基;

每个 R^7 独立地为氢、烷基、芳基或杂烷基;

n 独立地为 0-1500 的整数;

p 为 1 或更大的整数;

q 为大于 0 的整数;并且

r 为 1 或更大的整数;以及

水。

21. 根据权利要求 20 所述的制品,其中所述聚合物包含防粘材料。

22. 根据权利要求 21 所述的制品,其中所述基底包括:

膜、板、光学装置或具有锐利刀片的切削工具的表面。

23. 根据权利要求 22 所述的制品,其中所述切削工具包括剪刀、刀、机械刀片或锯。

24. 根据权利要求 20 所述的制品,其中所述聚合物层还包含增粘树脂。

25. 根据权利要求 24 所述的制品,其中所述基底包括:

膜、板、胶带背衬或防粘衬里。

湿固化硅氧烷和硅氧烷聚合物

技术领域

[0001] 本发明整体涉及反应性硅氧烷化合物,特别是湿固化硅氧烷化合物和由反应性硅氧烷化合物制备的聚合物。

背景技术

[0002] 硅氧烷聚合物具有主要来源于硅氧烷键的物理和化学特性的独特性质。这些性质包括低玻璃化转变温度、热和氧化稳定性、抗紫外线辐射性、低表面能和疏水性、对多种气体的高渗透性,以及生物相容性。然而,硅氧烷聚合物通常缺乏拉伸强度。

[0003] 可以通过形成嵌段共聚物提高硅氧烷聚合物的低拉伸强度。一些嵌段共聚物包含“软”硅氧烷聚合物嵌段或链段以及多种“硬”嵌段或链段中的任何一种。聚二有机硅氧烷聚酰胺和聚二有机硅氧烷聚脲是示例性的嵌段共聚物。

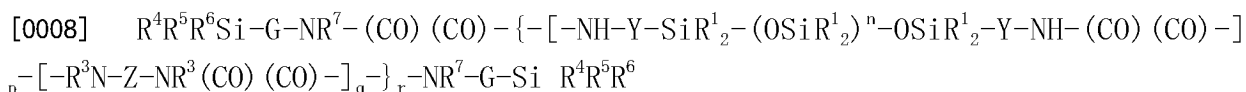
[0004] 已经通过氨基封端的硅树脂与短链二羧酸的缩合反应制备聚二有机硅氧烷聚酰胺。或者,通过羧基封端的硅树脂与短链二胺的缩合反应制备这些共聚物。因为聚二有机硅氧烷(如,聚二甲硅氧烷)和聚酰胺通常具有显著不同的溶解参数,所以难以找到可导致(特别是与聚有机硅氧烷链段的较大同系物)高度聚合化的用于制备硅氧烷基聚酰胺的反应条件。许多已知的硅氧烷基聚酰胺共聚物包含较短的聚二有机硅氧烷(如,聚二甲硅氧烷)链段,如具有不大于约30个二有机硅氧基(如,二甲基硅氧基)单位的链段,或共聚物中的聚二有机硅氧烷链段的量较低。即,所得共聚物中的聚二有机硅氧烷(如,聚二甲硅氧烷)软链段的比率(即,按重量计的量)往往比较低。

[0005] 聚二有机硅氧烷聚脲是另一类嵌段共聚物。尽管这些嵌段共聚物具有许多所需的特性,但它们中的一些在经受高温(例如 250°C 或更高)时往往会降解。

发明内容

[0006] 本发明提出了包含湿固化基团的反应性化合物以及制备所述反应性化合物的方法。另外,还公开了由湿固化反应性化合物制备的聚合物以及包含这些聚合物的制品。

[0007] 公开了由下式表示的反应性化合物:



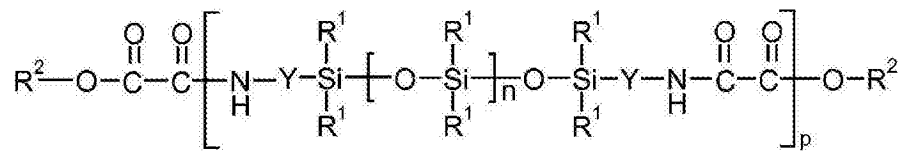
[0009] 式 I

[0010] 其中每个 R^1 独立地为烷基、卤代烷基、芳烷基、烯基、芳基或被烷基、烷氧基或卤素取代的芳基;每个 Y 独立地为亚烷基、亚芳烷基、或它们的组合; G 为具有 1-10 个碳原子的亚烷基或亚芳烷基; Z 为亚烷基、亚芳烷基或杂亚烷基;每个 R^3 为氢或烷基,或 R^3 与 Z 以及它们相连的氮合在一起形成杂环基; R^4 、 R^5 和 R^6 各自独立地为烷基、芳基或烷氧基,前提是 R^4 、 R^5 和 R^6 中的至少一者为烷氧基;每个 R^7 独立地为氢、烷基、芳基或杂烷基; n 独立地为 0 至 1500 的整数; p 为 1 或更大的整数; q 为 0 或更大的整数; r 为 1 或更大的整数。

[0011] 公开了制备反应性化合物的方法,所述方法包括在反应条件下将下式化合物混合

在一起：

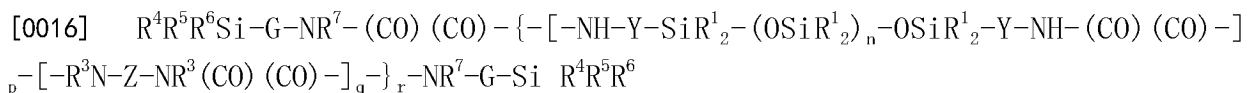
[0012]



[0013] 式 II

[0014] 其中每个 R^1 独立地为烷基、卤代烷基、芳烷基、烯基、芳基或被烷基、烷氧基或卤素取代的芳基；每个 R^2 独立地为烷基、卤代烷基、芳基或被烷基、烷氧基、卤素、烷氧羰基、或式 $-\text{N}=\text{CR}^8\text{R}^9$ 的亚氨基取代的芳基，其中 R^8 为氢、烷基、芳烷基、取代的芳烷基、芳基或取代的芳基， R^9 为烷基、芳烷基、取代的芳烷基、芳基、或取代的芳基；每个 Y 独立地为亚烷基、亚芳烷基或它们的组合；n 独立地为 0 至 1500 的整数；p 为 1 或更大的整数；其中胺为式 $\text{R}^7\text{HN}-\text{G}-\text{SiR}^4\text{R}^5\text{R}^6$ 的胺，其中 G 为具有 1-10 个碳原子的亚烷基或亚芳烷基； R^7 为氢或烷基，或 R^7 与 G 以及与它们相连的氮合在一起形成杂环基； R^4 、 R^5 和 R^6 各自独立地为烷基、芳基或烷氧基，前提条件是 R^4 、 R^5 和 R^6 中的至少一者为烷氧基。

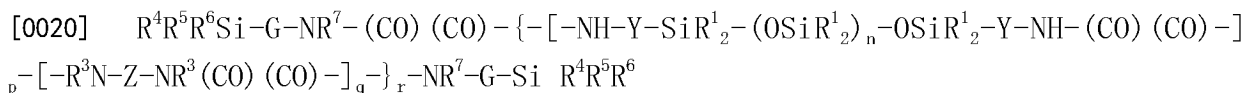
[0015] 本发明还公开了包含反应混合物的反应产物的聚合物，其中反应混合物包含具有下式的反应性化合物：



[0017] 式 I

[0018] 其中每个 R^1 独立地为烷基、卤代烷基、芳烷基、烯基、芳基或被烷基、烷氧基或卤素取代的芳基；每个 Y 独立地为亚烷基、亚芳烷基或它们的组合；G 为具有 1-10 个碳原子的亚烷基或亚芳烷基；Z 为亚烷基、亚芳烷基或杂亚烷基；每个 R^3 为氢或烷基，或 R^3 与 Z 以及与它们相连的氮合在一起形成杂环基； R^4 、 R^5 和 R^6 各自独立地为烷基、芳基或烷氧基，前提条件是 R^4 、 R^5 和 R^6 中的至少一者为烷氧基；每个 R^7 独立地为氢、烷基、芳基或杂烷基；n 独立地为 0 至 1500 的整数；p 为 1 或更大的整数；q 为 0 或更大的整数；r 为 1 或更大的整数；以及水。在一些实施例中，反应混合物还可以包含湿固化催化剂和 / 或交联剂。聚合物可以具有多种性质，在某些情况下，聚合物可以包含防粘材料，或可以在添加增粘树脂的情况下包含粘合剂。

[0019] 本发明还公开了多种制品。包括具有基底和基底上的聚合物层的制品，其中聚合物包含反应混合物的反应产物，反应混合物包含具有下式的反应性化合物：



[0021] 式 I

[0022] 其中每个 R^1 独立地为烷基、卤代烷基、芳烷基、烯基、芳基或被烷基、烷氧基或卤素取代的芳基；每个 Y 独立地为亚烷基、亚芳烷基或它们的组合；G 为具有 1-10 个碳原子的亚烷基或亚芳烷基；Z 为亚烷基、亚芳烷基或杂亚烷基；每个 R^3 为氢或烷基，或 R^3 与 Z 以及与它们相连的氮合在一起形成杂环基； R^4 、 R^5 和 R^6 各自独立地为烷基、芳基或烷氧基，前提条件是 R^4 、 R^5 和 R^6 中的至少一者为烷氧基；每个 R^7 独立地为氢、烷基、芳基或杂烷基；n 独立地为 0 至 1500 的整数；p 为 1 或更大的整数；q 为 0 或更大的整数；r 为 1 或更大的整数；以

及水。

具体实施方式

[0023] 本发明提出了湿固化硅氧烷化合物和制备湿固化硅氧烷化合物的方法。湿固化硅氧烷化合物可容易地由一系列广泛的前体分子制备而得。可以用湿固化硅氧烷化合物制备多种硅氧烷聚合物。硅氧烷聚合物可以是交联的或非交联的,并可以是弹性或防粘聚合物。可以用弹性聚合物通过添加有机硅增粘树脂制备压敏粘合剂。由本公开的湿固化硅氧烷化合物制备的聚合物具有多种所需的聚硅氧烷特征,如低玻璃化转变温度、热和氧化稳定性、抗紫外线辐射性、低表面能和疏水性,以及对多种气体的高渗透性。另外,由于聚合物是由用硅氧烷聚二乙酰胺制备的湿固化硅氧烷化合物制备而成的,因此,由于存在这些基团,形成的聚合物可具有提高的机械强度和热稳定性。在一些实施例中,聚合物具有所需的光学性质,如光学透明,或具有低折射率,或甚至这些性质的组合。

[0024] 术语“一个(种)”和“该”与“至少一个(种)”可替换使用,意指一个(种)或多个(种)所描述的要素。

[0025] 如本文所用,术语“粘合剂”是指可用于将两个粘附体粘附在一起的聚合物型组合物。粘合剂的例子为热活化粘合剂和压敏粘合剂。

[0026] 热活化粘合剂在室温下不发粘,但在高温下变得发粘并能够粘到基底上。这些粘合剂通常具有高于室温的玻璃化转变温度(T_g)或熔点(T_m)。当温度高于 T_g 或 T_m 时,储能模量通常会降低并且粘合剂变得发粘。

[0027] 本领域普通技术人员熟知压敏粘合剂组合物在室温下具有包括如下在内的性质:(1)有力且持久的粘着性,(2)用手指轻轻一压就能粘附,(3)能够充分地粘着于粘附体,和(4)足够的内聚强度,可从粘附体上干净地移除。已发现的适合用作压敏粘合剂的材料为设计并配制为具有所需粘弹性的聚合物,所述粘弹性可导致粘着性、剥离粘附力和剪切保持力间的所需平衡。获得性质间的适当平衡不是一个简单的过程。

[0028] 术语“烯基”是指烯烃基单价基团,烯烃为具有至少一个碳-碳双键的烃。烯基可以是直链的、支链的、环状的或它们的组合,并通常包含2至20个碳原子。在一些实施例中,烯基包含2至18、2至12、2至10、4至10、4至8、2至8、2至6或2至4个碳原子。示例性的烯基包括乙烯基、正-丙烯基和正-丁烯基。

[0029] 术语“烷基”是指烷烃基单价基团,烷烃为饱和烃类。烷基可以是直链的、支链的、环状的或它们的组合,并通常具有1至20个碳原子。在一些实施例中,烷基包含1至18、1至12、1至10、1至8、1至6或1至4个碳原子。烷基的例子包括(但不限于)甲基、乙基、正-丙基、异丙基、正-丁基、异丁基、叔-丁基、正戊基、正-己基、环己基、正-庚基、正-辛基和乙基己基。

[0030] 术语“亚烷基”是指烷烃基二价基团。亚烷基可以是直链的、支链的、环状的或它们的组合。亚烷基通常具有1至20个碳原子。在一些实施例中,亚烷基包含1至18、1至12、1至10、1至8、1至6或1至4个碳原子。亚烷基的根心可以在相同的碳原子(即,烷叉基)或不同的碳原子上。

[0031] 术语“烷氧基”是指具有式-OR结构的单价基团,其中R为烷基。

[0032] 术语“烷氧羰基”是指具有式-(CO)OR结构的单价基团,其中R为烷基,(CO)表示

羰基,其中碳以双键连接氧。

[0033] 术语“芳烷基”是指式 $-R^a-Ar$ 的单价基团,其中 R^a 为亚烷基, Ar 为芳基。即,芳烷基为被芳基取代的烷基。

[0034] 术语“亚芳烷基”是指式 $-R^a-Ar^a-$ 所示的二价基团,其中 R^a 为亚烷基, Ar^a 为亚芳基(即亚烷基与亚芳基键合)。

[0035] 术语“芳基”是指芳香族和碳环单价基团。芳基可以具有 1 至 5 个连接到或稠合到芳族环上的环。其他环结构可以为芳香族、非芳香族或它们的组合。芳基的例子包括(但不限于)苯基、联苯、三联苯基、萘基、蒽基、茚基、萘醌基、菲基、蒽基、芘基、茈萘基和芴基。

[0036] 术语“亚芳基”是指碳环和芳香族二价基团。该基团具有 1 至 5 个连接、稠合或它们的组合的环。其他环可以为芳香族、非芳香族或它们的组合。在一些实施例中,亚芳基具有最多 5 个环、最多 4 个环、最多 3 个环、最多 2 个环,或一个芳族环。例如,亚芳基可以为亚苯基。

[0037] 术语“羰基”是指具有式 $-(CO)-$ 结构的二价基团,其中碳原子以双键与氧原子连接。

[0038] 术语“卤素”是指氟、氯、溴或碘。

[0039] 术语“卤代烷基”是指具有至少一个被卤素取代的氢原子的烷基。一些卤代烷基为氟代烷基、氯代烷基或溴代烷基。

[0040] 术语“杂亚烷基”是指包括至少两个由硫基、氧基或 $-NR-$ (其中 R 为烷基)连接的亚烷基的二价基团。杂亚烷基可以是直链的、支链的、环状的或它们的组合,并可以包括最多 60 个碳原子和最多 15 个杂原子。在一些实施例中,杂亚烷基包括最多 50 个碳原子、最多 40 个碳原子、最多 30 个碳原子、最多 20 个碳原子或最多 10 个碳原子。一些杂亚烷基为聚亚烷基氧化物,其中杂原子为氧。

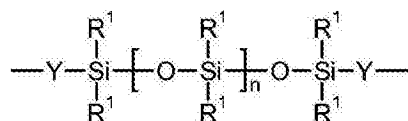
[0041] 术语“草酰胺酯”是指式 $R^aO-(CO)-(CO)-NR^b-$ 的基团,其中每个 (CO) 表示羰基, R^a 为烷基、卤代烷基、芳基或被烷基、烷氧基、卤素或烷氧羰基取代的芳基,或式 $-N=CR^8R^9$ 的亚氨基,其中 R^8 为氢、烷基、芳烷基、取代的芳烷基、芳基或取代的芳基, R^9 为烷基、芳烷基、取代的芳烷基、烷基或取代的芳基, R^b 为氢或烷基。

[0042] 术语“亚氨基”是指式 $-N=CR^8R^9$ 的基团,其中 R^8 基为氢、烷基、芳烷基、取代的芳烷基、芳基或取代的芳基, R^9 基为烷基、芳烷基、取代的芳烷基、芳基或取代的芳基。

[0043] 术语“聚合物”和“聚合物材料”是指由一种单体制备的材料(如均聚物),或由两种或更多种单体制备的材料(如共聚物、三元共聚物等)。同样,术语“共聚化”是指制备可以是均聚物、共聚物、三元共聚物等的聚合物材料的过程。术语“共聚物”和“共聚材料”是指由至少两种单体制备的聚合物材料。

[0044] 术语“聚二有机硅氧烷”指具有以下化学式结构的二价链段

[0045]



[0046] 其中每个 R^1 独立地为烷基、卤代烷基、芳烷基、烯基、芳基、或者被烷基、烷氧基或卤素取代的芳基;每个 Y 独立地为亚烷基、亚芳烷基、或它们的组合;下标 n 独立地为 0 至

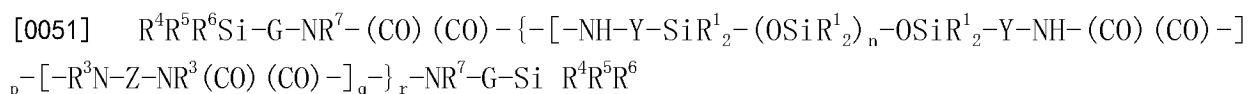
1500 的整数。

[0047] 术语“室温”和“环境温度”可互用，指 20℃至 25℃范围内的温度。

[0048] 除非另外指明，否则在所有的情况下，说明书和权利要求书中使用的表示特征大小、量和物理性质的所有数字都应该理解为受术语“约”限制。因此，除非有相反的指示，否则所示数字是近似值，取决于所期望的性质利用本文所公开的教导内容而可以变化。

[0049] 本公开的湿固化硅氧烷化合物是可用于制备多种硅氧烷材料的结构单元。可以将湿固化硅氧烷化合物描述为具有湿固化端基的草酰氨基硅氧烷。由于这些化合物的湿反应性，在一些实施例中，可能有利的是在反应混合物中生成湿固化硅氧烷化合物，并允许它们进行湿固化以制备聚合物，而不是分离湿固化硅氧烷化合物并将它们用作聚合物结构单元。

[0050] 这些湿固化硅氧烷化合物的通式结构用下式 I 描述，它是链段化合物，其中用下标 p 和 q 表示的链段可以任何顺序排列：



[0052] 式 I

[0053] 其中每个 R¹独立地为烷基、卤代烷基、芳烷基、烯基、芳基或被烷基、烷氧基或卤素取代的芳基；每个 Y 独立地为亚烷基、亚芳烷基或它们的组合；G 为具有 1-10 个碳原子的亚烷基、亚芳烷基或杂亚烷基；Z 为亚烷基、亚芳烷基或杂亚烷基；每个 R³为氢、烷基或芳基，或 R³基与 Z 以及与它们相连的氮合在一起形成杂环基；R⁴、R⁵和 R⁶各自独立地为烷基、芳基或烷氧基，前提条件是 R⁴、R⁵和 R⁶中的至少一者为烷氧基；每个 R⁷独立地为氢、烷基、芳基或杂烷基；n 独立地为 0 至 1500 的整数；p 为 1 或更大的整数；q 为 0 或更大的整数；r 为 1 或更大的整数。

[0054] 每个 R¹独立地为烷基、卤代烷基、芳烷基、烯基、芳基，或被烷基、烷氧基或卤素取代的芳基。一般来讲，至少 50% 的 R¹基为甲基。通常，如果一些 R¹基不是甲基，那么它们是苯基或取代的芳基。在一些实施例中，希望取代硅氧烷主链中的一部分甲基，以引起硅氧烷性质的改变，尤其是光学性质。用（例如）苯基取代大量甲基可以提高由这些湿固化硅氧烷形成的聚合物的折射率。由于其中所有 R¹基都为甲基的硅氧烷起始物质具有较大的商业可用性和较低的成本，所以许多实施例的所有或基本上所有 R¹基都为甲基。

[0055] 每个 Y 独立地为亚烷基、亚芳烷基，或它们的组合。一般来讲，Y 基是相同的，为具有 1 至 10 个碳原子的亚烷基。更通常的是，Y 基为具有 1-3 个碳原子的亚烷基。由于湿固化硅氧烷通常是由其中 Y 基为丙烯基（-CH₂CH₂CH₂-）的硅氧烷二胺制备而成的，所以在许多实施例中 Y 基为这些基团。

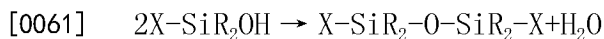
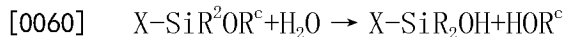
[0056] 每个 R⁷独立地为氢、具有 1 至 10 个碳原子的烷基、具有 1 至 10 个碳原子的芳基，或杂烷基。当 R⁷为杂烷基时，它可以包含氮或氧原子。

[0057] 每个 R³独立地为氢、具有 1 至 10 个碳原子的烷基、具有 1 至 10 个碳原子的芳基，或 R³基与 Z 以及与它们相连的氮合在一起形成杂环基。通常，R³为氢或具有 1-3 个碳原子的烷基。

[0058] 基团 G 为用于制备湿固化硅氧烷的胺分子的残基。G 通常为具有 1-10 个碳原子，更通常 1-5 碳原子的亚烷基、亚芳烷基或杂亚烷基。当 G 为杂亚烷基时，杂原子可以是氧或

氮。在一个具体实施例中,G基包含 $-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}-(\text{CH}_2)_3-$ 基。基团G将N原子连接到湿固化烷氧基硅烷基 $-\text{SiR}^4\text{R}^5\text{R}^6$ 上。基团 R^4 、 R^5 和 R^6 各自独立地为烷基、芳基或烷氧基,前提条件是 R^4 、 R^5 和 R^6 中的至少一者为烷氧基。烷氧基硅烷与水反应形成如反应方案A中所示的硅烷醇基。这些硅烷醇基进一步缩合形成 $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$ 键。从反应方案A(其中R和 R^c 表示烷基、芳烷基或芳基)的反应可以看出,整个转化是在水中催化的(消耗的和生成的水一样多)并生成等量的醇。

[0059] 反应方案A



[0062] 可以使用多种湿固化烷氧基硅烷基 $-\text{SiR}^4\text{R}^5\text{R}^6$ 。市售并因此易得的湿固化烷氧基硅烷基通常有两类。在一类中, R^4 、 R^5 和 R^6 基中的两个为烷氧基,另一个基团通常为烷基或芳基。在另一类易得的类中, R^4 、 R^5 和 R^6 基相同,因此都是烷氧基。通常,在本公开的实施例中, R^4 、 R^5 和 R^6 基无论是烷基还是烷氧基,都包含1-10个碳原子,或1-5个碳原子或甚至1-3个碳原子。合适的湿固化烷氧基硅烷基 $-\text{SiR}^4\text{R}^5\text{R}^6$ 的例子包括 $-\text{Si}(\text{OMe})_3$ 、 $-\text{Si}(\text{OEt})_3$ 、 $-\text{Si}(\text{OPr})_3$ 、 $-\text{Si}(\text{OMe})_2\text{Me}$ 、 $-\text{Si}(\text{OEt})_2\text{Me}$ 、 $-\text{Si}(\text{OMe})_2\text{Et}$ 、 $-\text{Si}(\text{OEt})_2\text{Et}$ 、 $-\text{Si}(\text{OPr})_2\text{Me}$ 等等,其中Me=甲基,Et=乙基,Pr=丙基。

[0063] 下标n为0至1500的整数。n的值反映湿固化硅氧烷化合物的硅氧烷部分的分子量。可以使用范围宽泛的n值。例如,下标n可以是最大1000、最大500、最大400、最大300、最大200、最大100、最大80、最大60、最大40、最大20或最大10的整数。n的值通常为至少1、至少2、至少3、至少5、至少10、至少20或至少40。例如,下标n可以在40至1500、0至1000、40至1000、0至500、1至500、40至500、1至400、1至300、1至200、1至100、1至80、1至40或1至20范围内。湿固化硅氧烷化合物的硅氧烷部分的分子量对由湿固化硅氧烷化合物制备的聚合物的最终性质具有很大影响。

[0064] 下标p可以是1或更大的整数。在一些实施例中,p的值在1至10范围内。例如,p的值通常为最大9、最大8、最大7、最大6、最大5、最大4、最大3或最大2的整数。在一些实施例中,p的值可以在1至8、1至6或1至4范围内。在一些实施例中,p的值大于10。

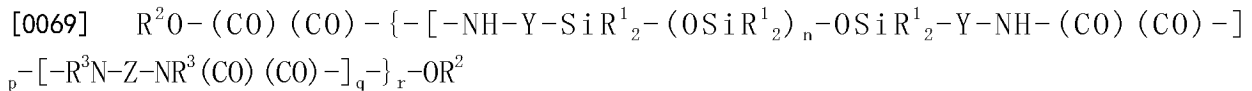
[0065] 下标q为0或更大的整数。如q的值为0,那么该值所对的单元在化合物中不存在。如果q的值为1或更大,q所对的单元存在。在一些实施例中,q的值为1至10。下标q所对的基团为用二胺分子($\text{HR}^3\text{N}-\text{Z}-\text{NHR}^3$)与硅氧烷草酰胺的扩链反应形成的湿固化化合物中的任选基团。下文将进一步解释硅氧烷草酰胺与二胺的扩链反应。Z单元为亚烷基、亚芳烷基或杂亚烷基。当Z为亚烷基或亚芳烷基时,它通常具有1-10个碳原子,更通常1-6个碳原子。亚烷基和亚芳烷基的例子包括亚甲基、亚乙基、亚丙基、亚丁基、亚戊基、亚苄基等。当Z为杂亚烷基时,它通常为氧亚烷基。Z基还可以是包含 R^3 基和与它们相连的氮原子的杂环基。可以生成此类Z基的胺的例子为哌嗪。

[0066] 下标r为1或更大的整数。在一些实施例中,r的值在1至10范围内。通常下标r为1至5、1至3或甚至1至2的整数。在其它实施例中,r的值可以大于10。

[0067] 尽管式I示出了单一结构,但应当理解,本公开的湿固化硅氧烷化合物的样品可以包含不止一种式I化合物,即,湿固化硅氧烷可以是混合物。一般来讲,湿固化硅氧烷化合物的混合物可由为混合物的前体化合物形成、由包含胺混合物的反应形成,或者上述两

种形成途径均包括。

[0068] 式 I 的湿固化硅氧烷化合物可以由多种起始物质制备而得,这些起始物质的选择对湿固化硅氧烷化合物和由其制备的聚合物的性质具有很大影响。湿固化硅氧烷化合物由草酰胺酯封端的硅氧烷与包含湿固化基团的胺反应制备而得。草酰胺酯封端的硅氧烷的通式结构用下式 Ia 表示,它是链段化合物,其中用下标 p 和 q 描述的链段可以任何顺序排列:



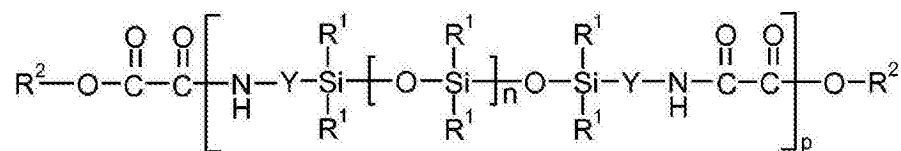
[0070] 式 Ia

[0071] 其中 R^1 、 R^3 、Y、Z、n、q、r 和 p 如此前所定义,并且每个基团 R^2 独立地为烷基、卤代烷基、芳基或被烷基、烷氧基、卤素、烷氧羰基取代的芳基,或式 $-N=CR^8R^9$ 的亚氨基,其中 R^8 为氢、烷基、芳烷基、取代的芳烷基、烷基或取代的芳基, R^9 为烷基、芳烷基、取代的芳烷基、芳基或取代的芳基。适于 R^2 的烷基和卤代烷基通常具有 1 至 10、1 至 6 或 1 至 4 个碳原子。尽管可以使用叔烷基(如叔丁基)和卤代烷基,但通常具有直接连接(即键合)到相邻氧基上的伯或仲碳原子。示例性的烷基包括甲基、乙基、正-丙基、异-丙基、正-丁基和异-丁基。示例性的卤代烷基包括氯代烷基和氟代烷基,其中对应烷基上的一些(但不是全部)氢原子被卤素原子取代。例如,氯代烷基或氟代烷基可以是氯甲基、2-氯乙基、2,2,2-三氯乙基、3-氯丙基、4-氯丁基、氟代甲基、2-氟乙基、2,2,2-三氟乙基、3-氟丙基、4-氟丁基等。适于 R^2 的芳基包括具有 6 至 12 个碳原子的那些芳基,例如,苯基。芳基可以不被取代,或被烷基(如,具有 1 至 4 个碳原子的烷基,如甲基、乙基或正-丙基)、烷氧基(如,具有 1 至 4 个碳原子的烷氧基,如甲氧基、乙氧基或丙氧基)、卤素(如,氯、溴或氟)或烷氧羰基(如,具有 2 至 5 个碳原子的烷氧羰基,如甲氧羰基、乙氧羰基或丙氧羰基)取代。合适的式 $-N=CR^8R^9$ 的亚氨基为以下亚氨基:其中 R^8 和 R^9 为直链或支链的并通常包含 1 至 10 个碳原子、1 至 8 个碳原子、1 至 6 个碳原子或 1 至 4 个碳原子的烷基,或具有 6 至 12 碳原子的芳基、取代的芳基、芳烷基和取代的芳烷基。特别合适的基团 R^2 包括具有 1 至 4 个碳原子的烷基、具有 1 至 4 个碳原子的卤代烷基、苯基和亚氨基。

[0072] 可以用多种不同的合成路线制备式 Ia 的草酰胺酯封端的硅氧烷。在某些情况下,式 Ia 的草酰胺酯封端的硅氧烷在与包含湿固化基的胺反应之前是被隔离的,而在其他情况下,式 Ia 的草酰胺酯封端的硅氧烷是由反应混合物生成的,并将包含湿固化基的胺加入单罐内的反应混合物中。

[0073] 一种可用的合成路线包括使用下式 II 表示的草酰胺酯封端的硅氧烷:

[0074]



[0075] 式 II

[0076] 其中 R^1 、 R^2 、Y、n 和 p 如此前所定义。式 II 的结构对应于式 Ia 的结构,其中下标 q 为 0,因此不存在 q 所对的单元。

[0077] 式 II 的草酰胺可以包括单一化合物(即,所有化合物都具有相同的 p 和 n 值),或可以包括多种化合物(即,化合物具有不同的 p 值、不同的 n 值,或 p 值和 n 值都不同)。具

有不同 n 值的草酰胺具有不同长度的硅氧烷链。 p 值为至少 2 的草酰胺是扩链的。

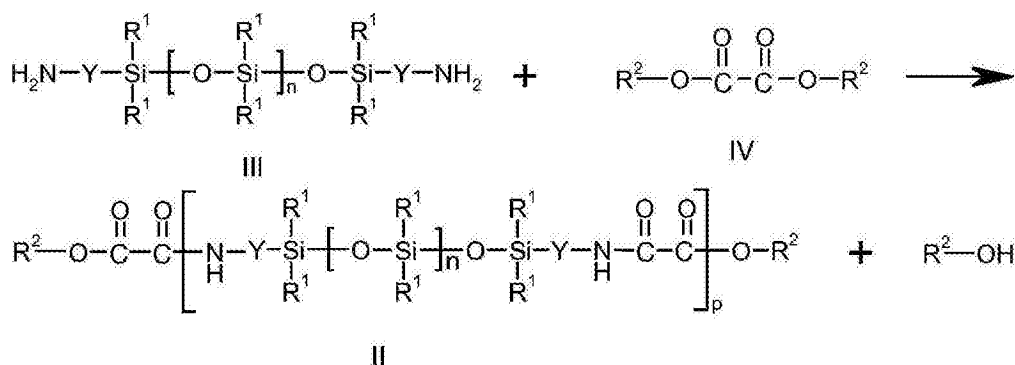
[0078] 在一些实施例中,草酰胺为下标 p 等于 1 的式 II 第一化合物与下标 p 等于至少 2 的式 II 第二化合物的混合物。第一化合物可以包括多种具有不同 n 值的不同化合物。第二化合物可以包括多种具有不同 p 值、不同 n 值或 p 值和 n 值都不同的化合物。按混合物中的第一和第二化合物的总重量计,混合物可以包括至少 50 重量%的式 II 第一化合物(即, p 等于 1)和不大于 50 重量%的第二式 II 化合物(即, p 等于至少 2)。在一些混合物中,按式 II 化合物的总量计,第一化合物的含量为至少 55 重量%、至少 60 重量%、至少 65 重量%、至少 70 重量%、至少 75 重量%、至少 80 重量%、至少 85 重量%、至少 90 重量%、至少 95 重量%或至少 98 重量%。混合物通常包含不大于 50 重量%、不大于 45 重量%、不大于 40 重量%、不大于 35 重量%、不大于 30 重量%、不大于 25 重量%、不大于 20 重量%、不大于 15 重量%、不大于 10 重量%、不大于 5 重量%或不大于 2 重量%的第二化合物。

[0079] 混合物中不同量的式 II 扩链草酰胺会影响式 I 化合物和由式 I 化合物制备的聚合物的性质。即,式 II 第二化合物(即, p 等于至少 2)的量可以有利地改变,以便提供具有一系列性质的弹性体材料。例如,较高含量的式 II 第二化合物可以改变熔融流变性(如,弹性体材料以熔融形式存在时更容易流动)、改变弹性体材料的柔软性、降低弹性体材料的模量,或者它们的组合。

[0080] 可以用任何已知的方法制备式 II 的含聚二有机硅氧烷的草酰胺。在一些实施例中,根据反应方案 B 制备这种草酰胺。

[0081] 反应方案 B

[0082]



[0083] 式 III 的聚二有机硅氧烷二胺与摩尔过量的式 IV 草酸盐在惰性气氛下反应,生成式 II 的含聚二有机硅氧烷的草酰胺和 R^2-OH 副产物。在该反应中, R^1 、 R^2 、 Y 、 n 和 p 与此前关于式 I 所述相同。根据反应方案 B 制备式 II 的草酰胺还在美国专利公布 No. 2007/0149745 (Leir 等人) 和美国专利 No. 7, 501, 184 (Leir 等人) 有所描述。

[0084] 式 II 的草酰胺酯封端的硅氧烷可以与 2 当量的包含湿固化基的胺反应,生成式 I 的湿固化硅氧烷化合物和 2 当量的醇 R^2OH 。另外,反应混合物中还可以包含 $\text{HR}^3\text{N}-\text{Z}-\text{NHR}^3$ 型二胺扩链剂(其中 R^3 和 Z 如此前所定义),以便将单元 $-\text{R}^3\text{N}-\text{Z}-\text{NR}^3-$ 结合到式 I 化合物中。与其中湿固化基单官能并因此链封端的含湿固化基的胺不同,二胺扩链剂是双官能的,因此可以扩链而不是封端。相似地,也可以在形成式 II 的草酰胺酯封端的硅氧烷时进行扩链,其中它具有式 Ia 的结构。无论是使用一种扩链剂还是多种扩链剂,此类制剂的用量都由形成的湿固化硅氧烷化合物的所需性质以及这些化合物形成的聚合物的性质决定。例如,当

将具有 1-5 个碳原子的短链亚烷基二胺扩链剂掺入湿固化硅氧烷化合物中时,与由未掺入扩链剂的湿固化硅氧烷化合物形成的聚合物相比,由此类化合物形成的聚合物的硬度有所增加。

[0085] 还有不从式 II 化合物开始的适于制备式 Ia 的草酰胺酯封端的硅氧烷的其他途径和反应。例如,可以用包含式 III 的聚二有机硅氧烷二胺、至少一种式 $\text{HR}^3\text{N-Z-NR}^3\text{H}$ 的二胺(其中 Z 和 R^3 如此前所定义)和摩尔过量的式 IV 草酸盐的反应混合物在惰性气氛下制备式 Ia 的草酰胺酯封端的硅氧烷。可以用多种不同的反应顺序进行草酸盐封端的化合物的合成,例如,可以将二胺加入摩尔过量的草酸盐中,可以将草酸盐加入二胺混合物中,或可以将式 $\text{HR}^3\text{N-Z-NR}^3\text{H}$ 的二胺加入草酸盐与聚二有机硅氧烷二胺的混合物中。然后让所得的草酸盐封端的化合物与式 V 表示的包含湿固化基的胺反应,如下文所述。

[0086] 也可以使用与反应方案 B 类似的替代合成途径,不同的是不是使用式 IV 的草酸盐,而是使用通式 $\text{R}^2\text{-O-(CO)(CO)-R}^3\text{N-Z-NR}^3\text{-O-R}^2$ 的草酸盐封端的二胺,其中 R^2 、 R^3 和 Z 如此前所定义,(CO) 表示羰基 C=O 。通式 $\text{R}^2\text{-O-(CO)(CO)-R}^3\text{N-Z-NR}^3\text{-O-R}^2$ 的草酸盐封端的二胺可以由式 $\text{HR}^3\text{N-Z-NR}^3\text{H}$ 的二胺与摩尔过量的式 IV 草酸盐的反应制备而得。摩尔过量的通式 $\text{R}^2\text{-O-(CO)(CO)-R}^3\text{N-Z-NR}^3\text{-O-R}^2$ 的草酸盐封端的二胺与聚二有机硅氧烷二胺的反应可以生成式 Ia 的草酰胺酯封端的硅氧烷。然后该草酸盐封端的化合物可以与式 V 表示的包含湿固化基的胺反应,如下文所述。

[0087] 包含湿固化基的胺的通式结构用下式 V 表示:



[0089] 式 V

[0090] 其中基团 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 和 G 如此前所定义。在一些实施例中, R^7 为氢或具有 1-6 个碳原子的烷基或芳基;G 为具有 1-10 个碳原子、1-5 个碳原子或 1-3 个碳原子的亚烷基,或具有 1-10 个碳原子的杂亚烷基,和氮杂原子;湿固化烷氧硅烷基 $-\text{SiR}^3\text{R}^4\text{R}^5$ 包括 $-\text{Si}(\text{OMe})_3$ 、 $-\text{Si}(\text{OEt})_3$ 、 $-\text{Si}(\text{OPr})_3$ 、 $-\text{Si}(\text{OMe})_2\text{Me}$ 、 $-\text{Si}(\text{OEt})_2\text{Me}$ 、 $-\text{Si}(\text{OMe})_2\text{Et}$ 、 $-\text{Si}(\text{OEt})_2\text{Et}$ 、 $-\text{Si}(\text{OPr})_2\text{Me}$ 等,其中 Me= 甲基,Et= 乙基,Pr= 丙基。合适的包含湿固化基的胺的例子包括可从 Momentive Performance Materials, Albany NY 商购获得的 SILQUEST 系列化合物中的成员,例如:以 SILQUEST A-1100 商购获得的 $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OEt})_3$;以 SILQUEST A-1110 商购获得的 $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OMe})_3$;以 SILQUEST A-LINK 15 商购获得的 $\text{H}(\text{Et})\text{NCH}_2\text{CH}(\text{Me})\text{CH}_2\text{Si}(\text{OMe})_3$;以 SILQUEST A-2120 商购获得的 $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OMe})_2\text{Me}$;以及以 SILQUEST Y-9669 商购获得的 $\text{H}(\text{Ph})\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OMe})_3$ (其中 Ph= 苯基)。

[0091] 式 II 的草酰胺与 2 当量的包含湿固化基的胺的缩合反应通常在室温下进行,但反应也可以在高温下进行,如最高约 250°C 。更通常的是,反应可以在室温或最高约 100°C 的稳定性进行。在一些实施例中,使用反应温度的组合,例如,反应温度可以在一段时间内为高温,在一段时间内为室温。缩合反应通常在不到 1 小时、不到 2 小时、不到 4 小时、不到 8 小时或不到 12 小时内完成。

[0092] 可以在存在或不存在溶剂的情况下反应形成式 I 的湿固化硅氧烷。合适的溶剂不会与任何反应物或反应产物发生反应。另外,合适的溶剂通常能够在整个聚合反应过程中保留溶液中所有反应物和所有产物。示例性的溶剂包括(但不限于)甲苯、四氢呋喃、二氯甲烷、脂族烃(如烷烃,如己烷)、酯(如乙酸乙酯)或它们的混合物。

[0093] 可以在反应完成时用汽提法将存在的任何溶剂从所得的湿固化硅氧烷中移除。通常优选的是在相同条件下用于移除醇副产物的可移除溶剂。汽提过程通常在至少 100℃、至少 125℃或至少 150℃的温度下进行。汽提过程通常在低于 300℃、低于 250℃或低于 225℃的温度下进行。

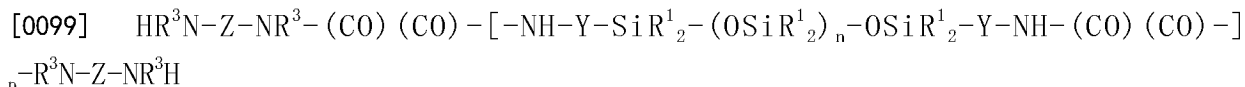
[0094] 希望的是在不存在溶剂的情况下反应形成式 I 的化合物,因为在反应结束时只需移除挥发性的副产物 R²OH。

[0095] 可以用任何合适的反应器或工艺制备式 I 的化合物。可以用间歇工艺、半间歇工艺或连续工艺进行反应。通常用间歇工艺制备式 I 的化合物。间歇工艺可以在几乎任何装有能够搅动流体的搅拌装置的反应容器中进行。反应容器可以是玻璃、玻璃衬里的金属或金属的,通常容器是玻璃的。合适的搅拌装置包括机械搅拌器、磁性搅拌器、振动台、旋转支架、辊、Brabender 搅拌器等。合适的反应容器的例子包括搅拌烧瓶、摇动烧瓶或瓶、旋转烧瓶或瓶等等。示例性的半间歇工艺可以在连续搅拌的管、槽或流化床中进行。示例性的连续工艺可以在单螺杆或双螺杆挤出机中进行,如刮面反向旋转或同向旋转双螺杆挤出机。

[0096] 如此前所述,由于湿固化硅氧烷化合物的湿反应性,在一些实施例中,可能有利的是制备反应混合物中的湿固化硅氧烷,并在不隔离硅氧烷化合物的情况下继续固化湿固化硅氧烷。

[0097] 或者,可以用不同的通道制备式 I 的湿固化化合物,其中包含硅氧烷链段的试剂为胺-官能化的,包含湿固化链段的试剂是草酰胺官能化的。

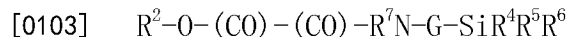
[0098] 胺-官能化硅氧烷可以是(如)用式 III 表示的硅氧烷二胺,或胺封端的草酰胺酯封端的硅氧烷。胺封端的草酰胺通常用下式 VI 表示:



[0100] 式 VI

[0101] 其中基团 R¹、Y、n、p、R⁷和 Z 如此前所定义。可以通过式 II 草酰胺与大于 2 当量的 HR³N-Z-NHR³型二胺(此前被描述为扩链剂)的反应制备式 VI 的化合物。然而,当存在的二胺大于化学计量过量并且保持二胺总是过量的反应条件,那么二胺可以充当链终止剂,而不是扩链剂。实现该反应的一种技术是将式 II 的草酰胺加入快速搅拌的大于化学计量过量的二胺溶液或纯混合物中。通常使用低分子量的二胺,因为在反应完成后易于移除过量的二胺。在一些实施例中,二胺包含 Z 基,它为短链烷基,如乙烯、丙烯或丁烯,并且每个 R³都为氢。

[0102] 式 VI 的胺封端的草酰胺可以与包含湿固化基的草酰胺官能化化合物反应。包含湿固化基的草酰胺官能化化合物通常用下式 VII 表示:



[0104] 式 VII

[0105] 其中基团 R²、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷和 G 如此前所定义,-(CO)-代表羰基 C=O。可以通过式 V 化合物与式 IV 草酸盐的反应制备此类化合物。

[0106] 式 VI 的胺-官能化硅氧烷与式 VII 的具有湿固化基的草酰胺官能化化合物发生反应获得式 I 的湿固化硅氧烷。

[0107] 可以用由式 I 表示的湿固化硅氧烷化合物提供聚合物材料。通常用硅氧烷化合物

的湿固化端基将化合物结合到聚合物中。

[0108] 可以用本公开的湿固化硅氧烷化合物制备多种不同的聚合物。通常,形成的聚合物具有弹性体性质,即使是交联的。可以允许湿固化硅氧烷化合物自凝结(即,湿固化硅氧烷化合物是唯一存在的水分反应性化合物),或者可以存在另外的湿固化或硅烷醇反应性基团。

[0109] 上述反应方案 A 中示出了湿固化硅氧烷化合物的湿固化反应。在该方案中,湿固化端基与水反应生成 Si-OH 基。这些 Si-OH 基与其他 Si-OH 基缩合生成 Si-O-Si 键。由于反应生成的水与消耗的水一样多,所以只需极少量的水就可以产生这种固化。通常环境湿度(即空气中存在的水分的量)就足以进行该固化反应。在一些实施例中,可能有利的是用环境湿度固化本公开的湿固化化合物并生成硅氧烷基聚合物。在其他实施例中,可能有利的是加入一定量的水固化本公开的湿固化化合物并生成硅氧烷基聚合物。

[0110] 生成的聚合物可以是自支撑膜或基底上的层或涂层的形式。用于制备聚合物的方法根据形成的聚合物的性质和所需的用途而有所不同。

[0111] 通常通过以下方法制备聚合物:制备包含湿固化硅氧烷化合物的反应混合物,将反应混合物涂覆到基底上,允许混合物进行湿固化并形成聚合物。反应混合物可以包含湿固化硅氧烷化合物,或者它可以包含反应时可形成湿固化硅氧烷化合物的分子。当反应混合物包含湿固化硅氧烷化合物时,它还可以包含多种添加剂。添加剂可以包括反应性添加剂或非反应性添加剂,从这个意义上讲,反应性是指添加剂包含湿固化或硅烷醇反应性基团。反应性添加剂的例子包括(例如)固化剂和催化剂(如水和下文所述的催化剂)、交联剂等等。非反应性添加剂的例子包括(例如)溶剂或多种改性剂,如增粘剂、增塑剂、填料或增强剂等等。

[0112] 当反应混合物包含反应时形成湿固化硅氧烷化合物的分子时,反应混合物包括用式 II 表示的草酰胺酯封端的硅氧烷和用式 V 表示的包含湿固化基的胺。另外,可以包括其他胺-官能化分子,如可用作扩链剂的二胺、可用作链终止剂的单胺,以及可用作支化剂的三胺或其他大于双官能胺的胺。与上文所述的包含预形成的湿固化硅氧烷化合物的反应混合物类似,包含草酰胺分子的反应混合物也可以包含多种添加剂。可以在形成反应混合物时将添加剂加入反应混合物中,或者可以稍后加入添加剂,以便提供在反应混合物中形成湿固化硅氧烷化合物的时间。具体地讲,如果加入反应性添加剂,从这个意义上讲,反应性是指添加剂包含湿固化或硅烷醇反应性基团,可能有利的是不要将它们立即加入反应混合物中,以使得湿固化反应不会与形成湿固化硅氧烷的反应竞争。

[0113] 如上所述,用于制备湿固化聚合物的反应混合物可以包含多种反应性添加剂。这些反应性添加剂包括水、固化催化剂、交联剂以及其他硅烷醇反应性或湿固化化合物。如上所述,可以将一定量的水加入反应混合物中,以进行湿固化反应,但通常环境水分就足以实现所需的固化,而无需添加额外的水。

[0114] 可能有利的是,添加湿固化催化剂以促进湿固化反应。合适的催化剂的例子包括酸、酸酐、叔胺和有机金属化合物。酸的例子包括(例如)有机酸三氯乙酸。酸酐的例子包括(例如)三氯乙酰酸酐。有机金属化合物的例子包括(例如)铝基、铋基、锡基、钒基、锌基或镉基催化剂。优选地使用锡基催化剂。最理想的是二丁基锡化合物,如二乙酸二丁基锡、二月桂酸二丁基锡、双乙酰丙酮基二丁基锡、二硫醇二丁基锡、二辛酸二丁基锡、二马来酸二丁

基锡、丙酮基丙酮酸二丁基锡和二丁基氧化锡。具体地讲，二月桂酸二丁基锡催化剂 DABCO T-12 (可从 Air Products and Chemicals, Inc., Allentown, PA 商购获得) 是特别合适的。催化剂的含量通常为至少 1,000ppm 或更高。

[0115] 希望将交联剂或其他硅烷醇-反应性或湿固化化合物添加到反应混合物中。合适的交联剂的例子包括(例如)具有多个硅烷醇-反应性基团的化合物,如四烷氧基硅烷。市售的四烷氧基硅烷的例子为四乙氧基硅烷(TEOS)。其他硅烷醇-反应性或湿固化化合物的例子包括(例如)包含硅烷醇、烷氧基硅烷或羟基表面基团的颗粒,如纳米粒子。这些颗粒包括二氧化硅颗粒以及涂覆有二氧化硅、硅烷醇或烷氧基硅烷的颗粒,和具有(例如)Al-OH 表面基团的颗粒。一般来讲,如果使用交联剂或其它硅烷醇-反应性或湿固化化合物的话,它们的浓度很低,如 1-5 重量%。另外,湿固化基团可以与(例如)Si-OH、Al-OH 或其他金属氧化物或氢氧根表面基团共同反应,形成表面与形成的湿固化聚合物之间的强键。除了上文所述的二氧化硅颗粒以外,合适的表面的例子还包括玻璃、石英、云母、滑石和无机氧化物(如氧化铝、氧化铜或氧化铁)表面。

[0116] 反应混合物中除存在反应性化合物之外,还可以存在多种非反应性添加剂。非反应性添加剂的例子包括(例如)溶剂或多种改性剂(如增粘剂、增塑剂、填料或增强剂)、着色剂和性能添加剂,如防静电剂。如本文所用,术语溶剂是指反应混合物中存在的瞬态液体介质,它不会与反应成分反应并且通常不存在于,或不预期存在于最终的固化聚合物中。溶剂之所以存在是因为它有助于混合反应性和/或非反应性组分、帮助消散反应热量、便于处理反应混合物(例如提供可涂覆型粘度)或这些原因的组合。合适的溶剂的例子包括:醚,如二乙基醚、四氢呋喃和叔-丁基甲基醚;酮,如丙酮和甲基乙基酮;烃,如己烷、庚烷、苯和甲苯;酯,如乙酸乙酯;和卤代烃,如二氯甲烷和四氯化碳;以及它们的混合物。

[0117] 在一些实施例中,形成的聚合物为自支撑膜。可以通过制备反应混合物并将反应混合物涂覆或浇铸到防粘基底上制备此类自支撑膜。多种防粘基底都是合适的,包括(例如)防粘衬里和具有防粘表面的基底。具有防粘表面的基底的例子包括(例如)由低表面能聚合物(如聚四氟乙烯(特氟隆)或聚烯烃,如聚乙烯或聚丙烯)制备的盘或上面具有低表面能涂层的盘。反应混合物可以是 100% 的固体,也可以是溶液。通常,如果使用溶剂,涂层或铸造物的制备可以包括干燥步骤,该步骤可以使用高温(如使用干燥箱)或低压(如使用真空烘箱或高压釜)或它们的组合。在一些实施例中,反应混合物包含湿固化硅氧烷化合物和催化剂。催化剂可以包括有机金属化合物催化剂,如二月桂酸二丁基锡。尽管可以通过加水加快固化反应,但在多个实施例中,使用环境水固化湿固化硅氧烷化合物。根据环境大气含水量,可以允许在较长的时间(如几天)内或较短的时间(如几小时)内进行固化。为了确保一致的固化,希望使用受控制的和可重复的环境条件,如恒温和湿度可控的房间或室。

[0118] 在其他实施例中,将反应混合物浇注或涂覆到基底上并让其在基底上固化。该过程通常描述为“浇注和固化”过程。可以在多种基底上涂覆反应混合物,包括柔性(如膜)和非柔性基底(如玻璃或金属板、制品表面等)。在一些实施例中,因多种原因希望进行浇注和固化过程。在某些情况下,可能有利的是形成非常薄的湿固化聚合物层,并且制备如自支撑膜这样的薄涂层是不切实际的或甚至是不可能的。另外,在基底上进行浇注和固化可以为基底提供极好的涂层固定点,而无需任何置于涂层和基底表面之间的附加层,例如粘合剂层。因为湿固化反应通常可以在室温下发生,无需额外的热量或辐射,所以可以在不损坏基

底的情况下将涂层浇注到热敏或易损坏的基底上并固化。

[0119] 可以用通过式 I 的湿固化化合物的湿固化形成的聚合物形成多种不同的制品。在一些实施例中,湿固化聚合物为基底或膜上的涂层或层,并可提供低表面能层。使用固化硅氧烷聚合物低表面能层的制品的例子包括防粘基底,如防粘衬里和低粘合力背胶层(LAB)。

[0120] 防粘衬里可以用本发明的湿固化聚合物通过将包含本发明湿固化化合物的混合物涂覆到基底(如膜或纸张)上并固化制备而得。防粘衬里是包含至少一个防粘表面的制品。防粘表面被定义为没有粘合力的表面,可以很容易地将其从基底(尤其是涂覆粘合剂的基底)上取下。当施加到涂覆粘合剂的表面上时,防粘衬里只是轻微地粘附,易于取下。多种防粘衬里都是已知的,它们中的许多是具有载体层(可以是(例如)纸张、聚合物膜等)和载体层上的防粘涂层的多层制品。通常防粘衬里采用的构造可暂时保护涂覆粘合剂的表面,防止过早粘附和/或污染粘合剂表面。

[0121] 在一些实施例中,防粘衬里可以任选地结构化,并且可以用防粘衬里上的结构形成粘合剂上结构的反转结构,从而形成结构化的粘合剂。例如,对于粘合剂中的每个凹槽而言,防粘衬里具有对应的脊。脊可从衬里基准平面突出,其中基准平面是由每个脊的基部处的衬里表面限定的。每个脊的尺寸对应粘合剂中每个凹槽的所需尺寸。例如,基准平面处的凹槽宽度对应于衬里基准平面处的脊宽度。在包含来自基准平面或粘合剂结构化表面上的实壁的凸起的实施例中,防粘衬里包含对应的凹陷。可以用多种已知的方法形成防粘衬里上的结构,包括通过压印衬里形成结构化表面或在表面上印刷结构。

[0122] 除了用作防粘衬里,本发明的湿固化化合物还可以用于制备涂覆有粘合剂的制品(如胶带)的防粘层。胶带通常包含背衬,其中背衬的一侧涂有粘合剂,相对侧涂有防粘涂层。因此,当将胶带卷起时,粘合剂接触防粘涂层,从而允许在使用时将胶带展开。胶带上的防粘涂层有时称为“低粘附力背胶层”或“LAB”。本发明的湿固化聚合物可以用作LAB。

[0123] 制备胶带时,可将包含本发明湿固化化合物的混合物涂覆到胶带背衬上并固化,以形成LAB涂层。然后可以在胶带背衬的与LAB涂层相对的一侧涂覆粘合剂涂层。该涂层可以使用溶剂型涂料(溶剂或水中)或无溶剂涂料(例如,热熔融涂料)。此类技术常用于制备胶带。

[0124] 粘合剂可以是任何合适的粘合剂,但通常为压敏粘合剂。合适的压敏粘合剂的例子包括(例如)丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯型压敏粘合剂;天然橡胶型压敏粘合剂;合成橡胶型压敏粘合剂;烯炔型压敏粘合剂;嵌段共聚物型压敏粘合剂,如苯乙烯-异戊二烯嵌段共聚物;乙烯醚型压敏粘合剂;和聚氨酯或聚脲型压敏粘合剂。在一些实施例中,也可以使用这些压敏粘合剂的混合物。通常,可以根据所需胶带用途以及其他因素(如成本、易于处理性以及粘合剂与LAB涂层的释放性能)选择粘合剂。

[0125] 可以包含固化硅氧烷聚合物层的制品的另一个例子包括切割工具。低表面能涂层可防止要切割的材料粘到切割工具上。切割工具的例子包括剪刀、大剪刀、刀子、刀片、锯等。可以通过以下方法将涂层粘附到切割工具上:制备含湿固化硅氧烷的聚合物自支撑膜并将膜粘附到刀片上;或将包含式 I 湿固化化合物和其他任选组分的反应混合物涂覆并固化到刀片上并让聚合物在合适的位置固化(浇注和固化过程)。在一些实施例中,浇注和固化工艺特别适于生成非常薄的涂层并便于将固化的含硅氧烷聚合物层固定到刀片上。

[0126] 可以用湿固化含硅氧烷聚合物通过将一种或多种增粘树脂(如有机硅增粘树脂)

添加到湿固化含硅氧烷聚合物中制备硅氧烷基粘合剂,如热活化粘合剂或压敏粘合剂。合适的有机硅增粘树脂包括MQ增粘树脂。MQ增粘树脂和湿固化含硅氧烷聚合物通常以MQ增粘树脂与有机硅聚合物的共混物的形式存在。通常,硅氧烷聚合物在硅氧烷基压敏粘合剂组合物中的含量为约30重量%至约90重量%、30重量%至85重量%、30重量%至70重量%,或甚至45重量%至55重量%。MQ增粘树脂(如果存在的话)的含量通常为至少10重量%。在一些实施例中,MQ增粘树脂在硅氧烷基压敏粘合剂组合物中的含量为约15重量%至约70重量%、约30重量%至约70重量%,或约40重量%至约60重量%,或甚至45重量%至55重量%。

[0127] 可用的MQ增粘树脂包括(如)MQ有机硅树脂、MQD有机硅树脂和MQT有机硅树脂,其也可以称为共聚有机硅树脂,并且其通常具有约100至约50,000或约500至约20,000的数均分子量,并通常具有甲基取代基。MQ有机硅树脂包括非官能化和官能化树脂,官能化树脂具有一个或多个官能团,包括(例如)硅键合的氢、硅键合的烯基和硅烷醇。

[0128] MQ有机硅树脂为具有 $R'_3SiO_{1/2}$ 单元(M单元)和 $SiO_{4/2}$ 单元(Q单元)的共聚有机硅树脂。此类树脂在以下文献中有所描述:例如,Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, vol. 15, John Wiley&Sons, New York, (1989), pp. 265至270(《聚合物科学与工程百科全书》第15卷, John Wiley Sons, New York, (1989), 第265至270页),以及美国专利No. 2,676,182 ;3,627,851 ;3,772,247 ;和5,248,739。具有官能团的MQ有机硅树脂在以下专利中有所描述:美国专利No. 4,774,310,其描述了氢硅烷基;美国专利No. 5,262,558,其描述了乙烯基和三氟丙基;以及美国专利No. 4,707,531,其描述了氢硅烷基和乙烯基。上述树脂通常在溶剂中制备。干燥或无溶剂的MQ有机硅树脂的制备如美国专利No. 5,319,040、5,302,685和4,935,484中所述。

[0129] MQD有机硅树脂是具有 $R'_3SiO_{1/2}$ 单元(M单元)、 $SiO_{4/2}$ 单元(Q单元)和 $R'_2SiO_{2/2}$ 单元(D单元)的三元共聚物,如(例如)美国专利No. 5,110,890和日本Kokai HEI 2-36234中所述。

[0130] MQT有机硅树脂是具有 $R_3SiO_{1/2}$ 单元(M单元)、 $SiO_{4/2}$ 单元(Q单元)和 $RSiO_{3/2}$ 单元(T单元)的三元共聚物(MQT树脂)。

[0131] 市售的MQ树脂包括甲苯中的SR-545MQ树脂,其得自General Electric Co., Silicone Resins Division(Waterford, N. Y.);MQOH树脂,其为甲苯中的MQ有机硅树脂,得自PCR, Inc. (Gainesville, Fla.)。此类树脂通常以有机溶剂的形式提供。MQ有机硅树脂的这些有机溶液可以用本领域已知的多种技术进行干燥,包括(如)喷雾干燥、烘箱干燥和蒸汽分离,以提供100%非挥发性含量的MQ有机硅树脂。MQ有机硅树脂还可以包括两种或更多种有机硅树脂的共混物。某些MQ有机硅树脂可以干燥粉末的形式商购获得,例如,得自Wacker Chemie的WACKER-BELSIL TMS-803。

[0132] 硅氧烷基压敏粘合剂组合物可以用多种工艺制备而得。通常通过在形成湿固化硅氧烷聚合物之前添加MQ有机硅树脂制备该组合物。在一些实施例中,制备的湿固化组合物包含如上所述的湿固化硅氧烷化合物。在该可固化组合物中添加MQ有机硅树脂,然后涂覆并固化该混合物。湿固化硅氧烷化合物和MQ有机硅树脂可以用多种混合技术进行混合,包括溶剂型和无溶剂型方法。通常,用无溶剂方法混合湿固化硅氧烷化合物和MQ有机硅树脂。在一些实施例中,用熔融共混设备混合湿固化硅氧烷化合物和MQ有机硅树脂。

[0133] 混合之后,可以将湿固化硅氧烷化合物和MQ有机硅树脂混合物涂覆到基底上。合适的涂布技术包括以下技术:例如,模具涂布法、刮涂、辊涂、凹版印刷涂布、棒涂、帘式涂布、气刀涂布和印刷技术,如网版印刷或喷墨印刷。基底可以是防粘衬里、刚性表面、胶带背衬、膜或片。胶带背衬可以包括单层或多层构造。可用的背衬包括(例如)金属箔、聚合物型膜(包括多孔膜)、纸张、聚合物型泡沫、非织造背衬、织物背衬等等。可用的聚合物型背衬材料的代表性例子包括聚烯烃(如聚乙烯,包括高密度聚乙烯、低密度聚乙烯、线性低密度聚乙烯和线性超低密度聚乙烯)、聚丙烯和聚丁烯;乙烯基共聚物,如聚氯乙烯(增塑和未增塑的)和聚乙酸乙烯酯;烯烃共聚物,如乙烯/甲基丙烯酸酯共聚物、乙烯/乙烯基乙酸酯共聚物、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物和乙烯/丙烯共聚物;丙烯酸类聚合物和共聚物;以及它们的组合。

[0134] 实例

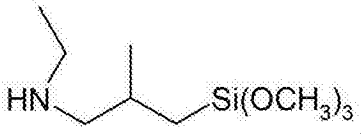
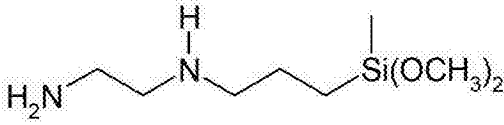
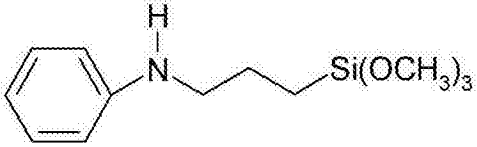
[0135] 这些实例只是为了进行示意性的说明,并不旨在限制所附权利要求书的范围。除非另外指明,否则实例和说明书其余部分中的所有份数、百分比、比率等都是按重量计。除非另有说明,否则所用的溶剂和其他试剂均得自Sigma-Aldrich Chemical Company;Milwaukee, Wisconsin。

[0136] 缩写表

[0137]

缩写或商品名	说明
MCA-1	湿固化胺-1, 以 SILQUEST A-1100 从 Momentive Performance

[0138]

	Materials, Albany NY 商购获得, 化学式为: $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$
MCA-2	湿固化胺-2, 以 SILQUEST A-1110 从 Momentive Performance Materials, Albany NY 商购获得, 化学式为: $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$
MCA-3	湿固化胺-3, 以 SILQUEST A-LINK 15 从 Momentive Performance Materials, Albany NY 商购获得, 化学式为: 
MCA-4	湿固化胺-4, 以 SILQUEST A-2120 从 Momentive Performance Materials, Albany NY 商购获得, 化学式为: 
MCA-5	湿固化胺-5, 以 SILQUEST Y-9669 从 Momentive Performance Materials, Albany NY 商购获得, 化学式为: 
DBTDL	二月桂酸二丁基锡
MQ 树脂-1	MQ 有机硅树脂, 以 Dow Corning 2-7066 从 Dow Corning Midland, MI 商购获得, 二甲苯中的 62.6% 固体混合物。
EDA	乙二胺
XDA	间苯二甲胺
THF	四氢呋喃
PDMS 二胺	聚二甲基硅氧烷二胺, 数均分子量为约 1,000g/mole (1K)、5,000g/mole (5K)、约 14,000g/mole (14K) 或约 25,000g/mole (25K), 根据美国专利 No. 5,214,119 制备而得。
CTH 室	恒温恒湿室, 其被设置为 25°C 和 50% 的相对湿度(RH)。
背衬-1	聚酯膜, 以 Mitsubishi Hostaphan 3SAB 商购获得
TEOS	四乙氧基硅烷
HCF-1	烃类流体-1, 以 Isopar-L 流体从 Exxon Mobil Chemical Company, Houston TX 商购获得。
SNP-1	二氧化硅纳米粒子-1, 以 IPA-ST-MS (胶态二氧化硅溶于异丙醇的组合物, 含直径为 20 纳米的二氧化硅颗粒) 从 Nissan Chemical Industries, Houston, TX 商购获得。

[0139] 测试方法

[0140] 180° 剥离粘接强度

[0141] 该剥离粘接强度测试与在 ASTM D 3330-90 中所描述的测试方法类似, 但用玻璃基

底替代ASTM D 3330-90 测试中所述的不锈钢基底(为了本发明的目的,也被称为“玻璃基底剥离粘接强度测试”)。

[0142] 在 CTH 室中进行样品测试。将聚酯膜上的粘合剂涂层切成 1.27 厘米 × 15 厘米 (0.5 英寸 × 6 英寸) 的胶带。然后用在胶带上移动的 2kg 辊将每个胶带粘附到 10 厘米 × 20 厘米的用溶剂洗涤过的干净玻璃试样块上。将粘合的组件在室温下放置约 1 分钟,用 IMASS 滑动 / 剥离试验机(型号 3M90,从 Instrumentors Inc., Strongsville, OH 商购获得)以 2.3 米 / 分钟 (90 英寸 / 分钟) 的速率在 5 秒数据采集时间内测试 180° 剥离粘接强度。测试两个样品 ; 报告的剥离粘接强度值为两个样品的剥离粘接强度值的平均值。

[0143] 剪切强度

[0144] 该剪切强度测试类似于 ASTM D 3654-88 中所述的测试方法。

[0145] 在 CTH 室内进行室温 (25°C) 样品测试,在 70°C 烘箱内进行 70°C 样品测试。将粘合剂涂层膜切成 1.27 厘米 (0.5 英寸) × 15 厘米 (6 英寸) 的胶带。然后将每个胶带粘附到不锈钢面板上,使得每个胶带的 1.27 厘米 × 1.27 厘米 (0.5 英寸 × 0.5 英寸) 部分与面板紧密接触,胶带的一端部分是自由的。将具有粘附的被涂覆胶带的面板保持在支架上,使得面板与伸展的胶带自由端成 178° 角,其中通过施加 1kg 力将胶带自由端拉紧,这 1kg 力是以涂覆胶带自由端的悬重形式施加的。用比 180° 小 2° 来消除任何剥离力,从而确保只测得剪切强度力,力图更准确地确定测试胶带的保持力。将每个胶带实例与测试面板分离所用的时间记作剪切强度。本文所报告的所有剪切强度破坏(如果在小于 10,000 分钟时粘合剂失效)为粘合剂的内聚破坏。每次测试在 10,000 分钟时结束,除非粘合剂在更早的时间(如所注)时失效。在室温或 70°C 下进行测试。

[0146] 滴定法测定 PDMS 二胺的胺当量 (AEW)

[0147] 通过将 PDMS 二胺溶解于 THF 并用标准的 1N HCL 滴定至终点(溴酚蓝作指示剂)确定 PDMS 二胺的胺当量 (AEW)。

[0148] 胶带快速移除测试

[0149] 用“胶带快速移除”测试对具有本公开湿固化制剂涂层的剪刀刀片进行胶带样品脱离涂层的能力的测试。通过重复 10 次以下操作进行胶带快速移除测试:施加 3M 165 SCOTCH Mailing and Storage 胶带(该胶带具有强力的丙烯酸类压敏粘合剂),然后将其从被涂覆的表面上快速移除。将 3M SCOTCH Crafting Tape Runner 007A 样品(转移胶带具有橡胶型压敏转移粘合剂)施加到表面上,并用手指将其从表面上擦掉。用以下表 A 中所示的等级评价快速移除胶带后擦掉 3M SCOTCH Crafting Tape Runner 007A 的能力。

[0150] 表 A

[0151]

涂层评价等级	等级说明
1	非常容易移除 007A 胶带
2	容易移除 007A 胶带
3	不太容易移除 007A 胶带

4	难以移除 007A 胶带
5	非常难以移除 007A 胶带

[0152] 制备实例:

[0153] 制备实例 A :5,000MW 草酰胺酯封端的硅氧烷的制备:

[0154] 将草酸二乙酯(250 克)放入 3 升的 2 部分树脂烧瓶中,所述烧瓶配备有机械搅拌器、加热套、氮气入口管(带有活塞)和出口管。在搅拌下缓慢加入 5K PDMS 二胺(2,000.00 克)。用氮气吹扫烧瓶 15 分钟。搅拌内容物并在真空(133 帕斯卡,1 托)下将其加热至 150℃,持续 4 小时,直到收集不到任何其他馏出液。将剩下的液体冷却至室温,得到式 II 的草酰胺酯封端的硅氧烷化合物。透明流动液体的气相色谱分析显示,没有残余的可检测水平的草酸二乙酯。通过用乙醇胺进行回滴定确定当量为 2,550 克 / 当量。

[0155] 制备实例 B :25,000MW 草酰胺酯封端的硅氧烷的制备:

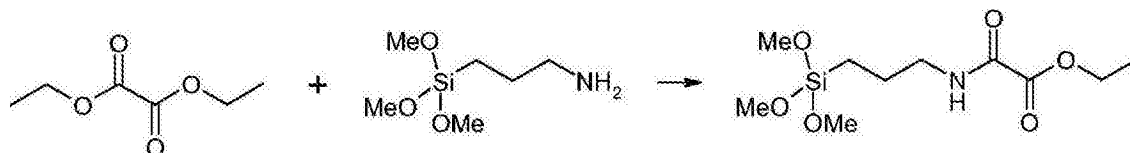
[0156] 将草酸二乙酯(398.60 克)放入 12 升的 3 颈树脂烧瓶中,烧瓶配备有机械搅拌器、加热套、氮气入口管(带有活塞)和出口管。用氮气吹扫烧瓶 15 分钟,并在搅拌下缓慢加入 25K PDMS 二胺(6818.70 克,分子量大约等于 25,000g/mole)。反应烧瓶配有蒸馏适配器和接受器。搅拌内容物,并在真空(133 帕斯卡,1 托)下将其加热至 165℃,持续 4 小时,直到收集不到任何其他馏出液。将剩下的液体冷却至室温,得到式 II 的草酰胺酯封端的硅氧烷化合物。通过用乙醇胺进行回滴定确定当量为 12,498 克 / 当量。

[0157] 制备实例 C :1,000MW 草酰胺酯封端的硅氧烷的制备:

[0158] 将草酸二乙酯(326.00 克)放入 2 升的 3 颈树脂烧瓶中,所述烧瓶配备有机械搅拌器、加热套、氮气入口管(带有活塞)和出口管。在搅拌下缓慢加入 1K PDMS 二胺(497.50 克,分子量大约等于 1,000g/mole)。在环境温度下将反应混合物混合 1 小时,然后在 80℃ 下混合 75 分钟,这时通过滴定没有检测到胺。反应烧瓶配有蒸馏适配器和接受器。搅拌内容物并在真空(133 帕斯卡,1 托)下将其加热至 120℃,持续 2 小时,直到收集不到任何其他馏出液。将剩下的液体冷却至室温,得到式 II 的酰胺酯封端的硅氧烷化合物。通过用乙醇胺进行回滴定确定当量为 910 克 / 当量。

[0159] 制备实例 D :草酸盐封端的氨基硅烷的制备:

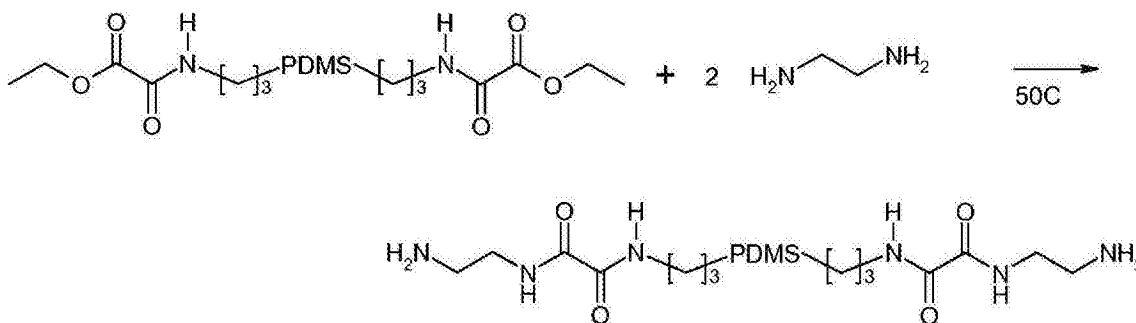
[0160]



[0161] 在玻璃小瓶中,在冰 / 水浴中冷却 48.91 克(0.669 当量)草酸二乙酯。在强力搅拌草酸二乙酯的同时,将 30.00 克(0.167 当量)MCA-2 滴加到小瓶中。通过连续搅拌,让反应混合物在冰融化时缓慢升至室温。将反应混合物转移到 3 颈烧瓶中,并在 25-120℃之间和高真空下蒸馏出乙醇副产物和过量的草酸二乙酯。

[0162] 制备实例 E :EDA 封端的 25,000MW 草酰胺酯封端的硅氧烷的制备:

[0163]



[0164] 在 1 升的 3 颈烧瓶中,在氮气层下搅拌 9.04g (0.301 当量)EDA 和 50g 二甲苯,并将其加热至 50°C 。在 165 分钟内在该强力搅拌的混合物中加入 400.00g (.0301 当量)制备实例 B 中制备的草酰胺酯封端的硅氧烷,在 50°C 下将所得反应混合物搅拌 2 小时。对烧瓶进行蒸馏,在 $50-120^\circ\text{C}$ 之间蒸馏出乙醇、过量的 EDA 和二甲苯。分离产物 (372.82g),通过滴定得到胺当量为 19,353g/mole。

[0165] 实例:

[0166] 实例 1:

[0167] 制备湿固化草酰胺基硅氧烷。在玻璃广口瓶中,将 100.05 克 (8.005×10^3 当量)制备实例 B 中制备的草酰胺酯封端的硅氧烷与 1.7716 克 (8.005×10^3 当量) MCA-1 混合,并在辊上混合过夜。将反应混合物在 60°C 下加热 6 小时,然后在环境温度下混合过夜。通过滴定没有检测到未反应的胺。

[0168] 实例 2:

[0169] 制备湿固化聚合物。在广口瓶中,将 20.00 克实例 1 中制备的草酰胺基三乙氧基硅烷封端的硅氧烷与 0.04 克 DBTDL 混合,并混合至均匀。将该混合物浇注到特氟隆托盘中,并让其在环境实验室条件下固化一周。产物为无色透明弹性体。

[0170] 实例 3:

[0171] 制备湿固化草酰胺基硅氧烷。在玻璃广口瓶中,将 101.23 克 (8.100×10^3 当量)制备实例 B 中制备的草酰胺酯封端的硅氧烷与 1.4524 克 (8.100×10^3 当量) MCA-2 混合,并在辊上混合过夜。将反应混合物在 60°C 下加热 6 小时,然后在环境温度下混合过夜。通过滴定没有检测到未反应的胺。

[0172] 实例 4:

[0173] 制备湿固化聚合物。在广口瓶中,将 20.00 克实例 3 中制备的草酰胺基三甲氧基硅烷封端的硅氧烷与 0.04 克 DBTDL 混合,并混合至均匀。将该混合物浇注到特氟隆托盘中,并让其在环境实验室条件下固化一周。产物为无色透明弹性体。

[0174] 实例 5:

[0175] 制备湿固化草酰胺基硅氧烷和湿固化聚合物。在玻璃广口瓶中,将 50.00 克 (1.9608×10^2 当量)制备实例 A 中制备的草酰胺酯封端的硅氧烷和 3.52 克 (1.9632×10^2 当量) MCA-2 混合,并在辊上混合过夜。在该混合物中加入 0.10 克 DBTDL 并混合至均匀。将所得的混合物浇注到特氟隆托盘中并放入 CTH 室内过夜。产物为无色透明弹性体。

[0176] 实例 6:

[0177] 制备湿固化草酰胺基硅氧烷和湿固化聚合物。在玻璃广口瓶中,混合 20.00 克 (2.1978×10^2 当量)制备实例 C 中制备的草酰胺酯封端的硅氧烷和 3.95 克 (2.2030×10^2

当量)MCA-2,并在辊上混合过夜。在该混合物中加入 0.04 克 DBTDL 并混合至均匀。将所得的混合物浇注到特氟隆托盘中并放入 CTH 室内过夜。产物为无色透明弹性体。

[0178] 实例 7:

[0179] 制备湿固化草酰胺基硅氧烷和湿固化聚合物。在玻璃广口瓶中,混合 20.00 克 (7.843×10^3 当量)制备实例 A 中制备的草酰胺酯封端的硅氧烷、0.0357 克 (1.176×10^3 当量) EDA 和 1.1953 克 (6.666×10^3 当量) MCA-2,并在辊上混合过夜。将所得的蜡质混合物溶解到 15.25 克 THF 中,加入 0.04 克 DBTDL,并将混合物混合至均匀。将所得的混合物浇注到特氟隆托盘中。在通风橱中让溶剂蒸发,然后将托盘放入 CTH 室中过夜。产物为无色透明弹性体。

[0180] 实例 8:

[0181] 制备湿固化草酰胺基硅氧烷和湿固化聚合物。在玻璃广口瓶中,将 20.00 克 (7.843×10^3 当量)制备实例 A 中制备的草酰胺酯封端的硅氧烷溶解到 15.25 克 THF 中,并加入 0.8174 克 (7.843×10^3 当量)MCA-4,然后在辊上将混合物混合过夜。在该混合物中加入 0.04 克 DBTDL,并混合至均匀。将所得的混合物浇注到特氟隆托盘中。在通风橱中让溶剂蒸发,然后将托盘放入 CTH 室中过夜。产物为无色透明弹性体。

[0182] 实例 9:

[0183] 制备湿固化草酰胺基硅氧烷和湿固化聚合物。在玻璃广口瓶中,混合 20.00 克 (7.843×10^3 当量)制备实例 A 中制备的草酰胺酯封端的硅氧烷、0.0809 克 (1.176×10^3 当量) XDA 和 1.4800 克 (6.667×10^3 当量) MCA-3,并在辊上混合过夜。将所得的蜡质混合物溶解到 15.25 克 THF 中,并加入 0.04 克 DBTDL,然后将混合物混合至均匀。将所得的混合物浇注到特氟隆托盘中。在通风橱中让溶剂蒸发,然后将托盘放入 CTH 室中过夜。产物为无色透明弹性体。

[0184] 实例 10:

[0185] 制备湿固化草酰胺基硅氧烷和湿固化聚合物。在玻璃广口瓶中,混合 20.00 克 (7.843×10^3 当量)制备实例 A 中制备的草酰胺酯封端的硅氧烷、0.0809 克 (1.176×10^3 当量) XDA 和 1.6940 克 (6.667×10^3 当量) MCA-5,并在辊上混合过夜。将所得的蜡质混合物溶解到 15.25 克 THF 中,并加入 0.04g DBTDL,然后将混合物混合至均匀。将所得的混合物浇注到特氟隆托盘中。在通风橱中让溶剂蒸发,然后将托盘放入 CTH 室中过夜。产物为无色透明油脂。

[0186] 实例 11:

[0187] 制备湿固化草酰胺基硅氧烷。在玻璃广口瓶中,混合 41.80 克 (3.184×10^3 当量)制备实例 B 中制备的草酰胺酯封端的硅氧烷、0.0938 克 (3.121×10^3 当量) EDA 和 0.0116 克 (6.29×10^5 当量)MCA-2,并混合至均匀。让反应混合物在环境温度下固化 6 天。将形成的湿固化草酰胺基硅氧烷溶解到 THF 中并浇注到特氟隆托盘中。在通风橱中让溶剂蒸发。

[0188] 实例 12:

[0189] 制备压敏粘合剂。在玻璃广口瓶中,混合 6.00 克实例 11 中制备的湿固化草酰胺基硅氧烷、9.60 克 MQ 树脂 -1 和 44.00 克甲苯,并混合至均匀。在该混合物中加入 0.0070 克 DBTDL,并将混合物混合至均匀。将所得的溶液刮涂到背衬 -1 上,间隙要足以提供约 38 微米 (1.5 密耳)的干燥厚度。将涂层在 70°C 下干燥 1 小时,然后在 CTH 室中调节过夜(最少)。

用上文所述的测试方法在室温和 70°C 下进行 180° 剥离粘接强度和剪切强度测试。数据示于表 1 中。

[0190] 比较例 C1:

[0191] 制备压敏粘合剂。在玻璃广口瓶中,混合 318.15 克制备实例 B 中制备的草酰胺酯封端的硅氧烷、508.70 克 MQ 树脂 -1 和 1,622.40 克甲苯,并混合至均匀。将所得的溶液刮涂到背衬 -1 上,间隙要足以提供约 38 微米(1.5 密耳)的干燥厚度。将涂层在 70°C 下干燥 1 小时,然后在 CTH 室中调节过夜(最少)。用上文所述的测试方法在室温和 70°C 下进行 180° 剥离粘接强度和剪切强度测试。数据示于表 1 中。

[0192] 表 1

[0193]

实例	% MCA	180°剥离粘接强度 (N/dm)	25°C剪切强度 (分钟)	70°C剪切强度 (分钟)
C1	0	74.8	>10,000	76
I2	2	79.6	>10,000	410

[0194] 实例 13:

[0195] 形成一系列高交联湿固化聚合物。在玻璃瓶中,制备包含实例 1 中制备的湿固化草酰胺基硅氧烷、HCF-1、1N HCl 以及 TEOS 或 SNP-1 的混合物(如表 2 所示),并在辊上混合过夜。用 Whatman 4 滤纸过滤所得的浑浊反应混合物,获得透明溶液。将所得的组合物稀释至 5 重量%,并喷涂到织物样品上,让其在室温下固化过夜。

[0196] 表 2

[0197]

实例	湿固化草酰胺基硅氧烷 (克)	HCF-1 (克)	1N HCl (克)	TEOS (克)	SNP-1 (克)
13A	10	30	1	60	0
13B	5	35	1	60	0
13C	20	30	1	50	0
13D	10	30	1	0	60
13E	20	30	1	0	50

[0198] 实例 14

[0199] 制备湿固化草酰胺基硅氧烷。在玻璃广口瓶中,混合 50.85 克(2.63×10^3 当量)制备实例 E 中制备的化合物和 20 克甲苯,并在辊上混合过夜。在该混合物中加入 0.7341 克(2.63×10^3 当量)制备实例 D 中制备的化合物,并将混合物混合至均匀。让反应混合物在环境温度下固化 5 天。

[0200] 实例 15:

[0201] 制备湿固化聚合物。在玻璃广口瓶中,将 20.00 克实例 14 中制备的化合物与 60 克 THF 及一滴 DBTDL 混合,并将混合物混合至均匀。将该混合物浇注到特氟隆托盘中,并让其在环境实验室条件下固化一周。产物为无色透明弹性体。

[0202] 实例 16-18 与比较例 C2:

[0203] 用表 3 中所示的在甲苯中具有三种不同浓度的实例 1 的湿固化草酰胺基硅氧烷制备涂层制剂。比较例 C2 未使用涂层制剂。用丙酮冲洗通过物理气相沉积涂覆 TiAlN 的不

锈钢剪刀刀片,并让其在强制通风橱中风干。将涂层制剂涂覆到剪刀刀片上。对于实例 16 而言,用移液管将涂层制剂三次喷涂到刀片上,让其在强制通风橱中于室温下风干 5 分钟,放入 140℃烘箱中 60 分钟,然后让其冷却。对于实例 17 和 18 而言,将刀片浸入包含涂层制剂的槽中,在槽中放置 5 分钟,然后从槽中取出,在强制通风橱中于室温下风干 5 分钟,放入 140℃烘箱中 60 分钟,然后让其冷却。用上文所述的胶带快速移除测试方法测试涂覆的剪刀刀片。结果示于表 3 中。对实例 17 的剪刀样品进行其他测试。用剪刀将标准 Staples 复印纸剪 10,000 次,再次测试擦掉 3M SCOTCH Crafting Tape Runner 007A 的能力。根据表 A 的等级,涂层具有等级“2”。然后用剪刀将 2,032 厘米(800 英寸)长的 3M165 SCOTCH Mailing and Storage 胶带的铺开的片以纵向沿着中间剪开,剪刀刀片上未观察到粘合剂积聚。

[0204] 表 3

[0205]

实例	涂层制剂实例编号	甲苯中的涂层制剂浓度 (重量%)	胶带快速移除测试评级
16	1	10	1
17	1	3	1
18	1	1	1
C2	----	----	5