

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 03812507.2

[51] Int. Cl.

C08L 83/04 (2006.01)
C09D 183/04 (2006.01)
C08G 77/12 (2006.01)
C08G 77/50 (2006.01)

[45] 授权公告日 2007 年 12 月 12 日

[11] 授权公告号 CN 100354372C

[22] 申请日 2003.4.29 [21] 申请号 03812507.2

[30] 优先权

[32] 2002. 5. 1 [33] US [31] 60/377,505

[86] 国际申请 PCT/US2003/013214 2003.4.29

[87] 国际公布 WO2003/093369 英 2003.11.13

[85] 进入国家阶段日期 2004.11.30

[73] 专利权人 陶氏康宁公司

地址 美国密执安

[72] 发明人 K·阿施 B·查普曼 L·德菲
R·亨塞尔 L·琼斯 T·米切尔
J·汤奇 P·万多特

[56] 参考文献

EP0600512A2 1994.6.8

US6303729B1 2001.10.16

US3372178A 1968.3.5

EP0259711A 1988.3.16

审查员 王名松

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所

代理人 刘明海

权利要求书 3 页 说明书 48 页

[54] 发明名称

槽池寿命改进的组合物

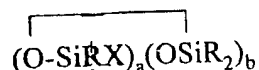
[57] 摘要

一种组合物，包含 (A) 至少一种有至少一个脂族不饱和的化合物；(B) 至少一种每分子含有至少一个与硅键合的氢原子的有机氢硅化合物，和 (C) 含铂族金属的催化剂。

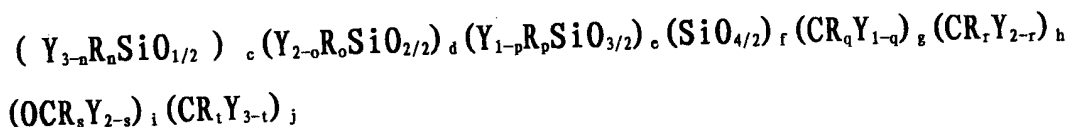
1. 一种组合物, 包含:

(A) 至少一种有至少一个脂族不饱和的化合物;

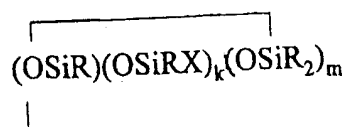
(B) 至少一种下式(III)所示每分子含有至少一个与硅键合的氢原子的有机氢硅化合物:



其中每个 R 独立地选自氢原子和不含脂族不饱和的有 1 至 20 个碳原子的一价烃基, a 为 1 至 18 的整数, b 为 1 至 19 的整数, a+b 为 3 至 20 的整数, 每个 X 为独立地选自卤原子、醚基、烷氧基、烷氧基醚基、酰基、环氧基、氨基、或甲硅烷基、或 -Z-R' 基团的官能团, 其中每个 Z 独立地选自氧和有 2 至 20 个碳原子的二价烃基, 每个 R' 基独立地选自 -BR_uY_{2-u}、-SiR_vY_{3-v}、或下式(IV)所示基团:



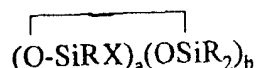
其中 B 表示硼, 每个 R 如前面所述, c 为 0 至 50 的整数, d 为 0 至 5000 的整数, e 为 0 至 48 的整数, f 为 0 至 24 的整数, g 为 0 至 50 的整数, h 为 0 至 50 的整数, i 为 0 至 50 的整数, j 为 0 至 50 的整数, 且 c+d+e+f+g+h+i+j 之和为至少 2, n 为 0 至 3 的整数, o 为 0 至 2 的整数, p 为 0 至 1 的整数, q 为 0 至 1 的整数, r 为 0 至 2 的整数, s 为 0 至 2 的整数, t 为 0 至 3 的整数, u 为 0 至 2 的整数, v 为 0 至 3 的整数, 每个 Y 为独立地选自卤原子、醚基、烷氧基、烷氧基醚基、酰基、环氧基、氨基、或甲硅烷基、或 -Z-G 基团的官能团, 其中 Z 如前面所述, 每个 G 为下式(V)所示环硅氧烷:



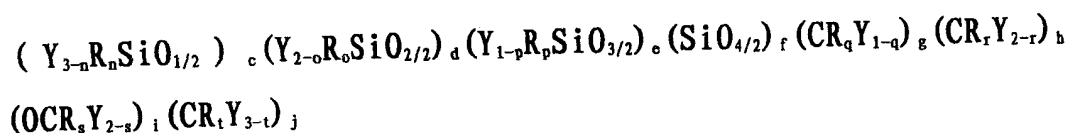
其中 R 和 X 如前面所述, k 为 0 至 18 的整数, m 为 0 至 18 的整数, k+m 为 2 至 20 的整数, 条件是式 (IV) 中 Y 基之一被使 R⁴ 基与式 (III) 的环硅氧烷键合的 Z 基代替, 而且如果 g+h+i+j>0, 则 c+d+e+f>0; 和 (C) 包含铂族金属的催化剂。

2. 一种固化涂层的制备方法, 包括以下步骤:

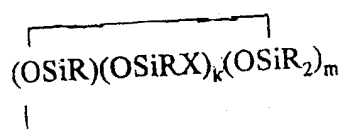
(I) 使 (A) 至少一种有至少两个脂族不饱和的化合物、(B) 至少一种式 (III) 所示的每分子含有至少三个与硅键合的氢原子的有机氢硅化合物:



其中每个 R 独立地选自氢原子和不含脂族不饱和的有 1 至 20 个碳原子的一价烃基, a 为 1 至 18 的整数, b 为 1 至 19 的整数, a+b 为 3 至 20 的整数, 每个 X 为独立地选自卤原子、醚基、烷氧基、烷氧基醚基、酰基、环氧基、氨基、或甲硅烷基、或 -Z-R⁴ 基团的官能团, 其中每个 Z 独立地选自氧和有 2 至 20 个碳原子的二价烃基, 每个 R⁴ 基独立地选自 -BR_uY_{2-u}、-SiR_vY_{3-v}、或下式 (IV) 所示基团:



其中 B 表示硼, 每个 R 如前面所述, c 为 0 至 50 的整数, d 为 0 至 5000 的整数, e 为 0 至 48 的整数, f 为 0 至 24 的整数, g 为 0 至 50 的整数, h 为 0 至 50 的整数, i 为 0 至 50 的整数, j 为 0 至 50 的整数, 且 c+d+e+f+g+h+i+j 之和为至少 2, n 为 0 至 3 的整数, o 为 0 至 2 的整数, p 为 0 至 1 的整数, q 为 0 至 1 的整数, r 为 0 至 2 的整数, s 为 0 至 2 的整数, t 为 0 至 3 的整数, u 为 0 至 2 的整数, v 为 0 至 3 的整数, 每个 Y 为独立地选自卤原子、醚基、烷氧基、烷氧基醚基、酰基、环氧基、氨基、或甲硅烷基、或 -Z-G 基团的官能团, 其中 Z 如前面所述, 每个 G 为下式 (V) 所示环硅氧烷:



其中 R 和 X 如前面所述, k 为 0 至 18 的整数, m 为 0 至 18 的整数, $k+m$ 为 2 至 20 的整数, 条件是式 (IV) 中 Y 基之一被使 R' 基与式 (III) 的环硅氧烷键合的 Z 基代替, 而且如果 $g+h+i+j>0$, 则 $c+d+e+f>0$; 和

(C) 含铂族金属的催化剂混合, 其中所述催化剂的存在量足以催化所述反应;

(II) 将来自 (I) 的混合物涂于基质表面; 和

(III) 使所述涂层和所述基质暴露于选自 (i) 热和 (ii) 光化辐射的能源, 其量足以使所述涂层固化。

槽池寿命改进的组合物

本发明涉及一种组合物，包含：(A)至少一种有至少一个脂族不饱和的化合物；(B)至少一种每分子含有至少一个与硅键合的氢原子的有机氢硅化合物；和(C)包含铂族金属的催化剂。

通过氢化硅烷化固化的硅基组合物适用于生产涂料、弹性体、粘合剂、泡沫或流体的许多应用。在有机硅剥离涂料领域，有机硅组合物适用于需要相对不粘表面的应用。单面衬里例如用于压敏粘合标签的背衬纸通常适合于暂时保留标签而不影响标签的胶粘性。双面衬里例如用于双面转印胶带的隔离纸用于确保双面自粘胶带或粘合膜的保护和所要退卷特性。通过在基质上涂布硅基剥离涂料组合物然后通过例如热引发的氢化硅烷化使所述组合物固化涂布基质例如单面衬里。

通过氢化硅烷化固化的硅基组合物的基本组分是链烯基化聚二有机基硅氧烷，典型的是有末端链烯基的线型聚合物；用于使所述链烯基化聚二有机基硅氧烷交联的聚有机基氢硅氧烷交联剂；和催化上述交联反应的催化剂。所述组合物中通常还包含第四种组分，用于防止在先决固化温度以下开始固化的抑制剂。

有这三种必要组分和任选抑制剂的硅基剥离涂料组合物一般称为优质剥离涂料组合物。为控制剥离涂料的剥离力，使硅基剥离涂料组合物包含添加剂(通常称为剥离改性剂)已成惯例。剥离改性剂通常取代优质剥离涂料组合物中的一部分链烯基化聚二有机基硅氧烷。

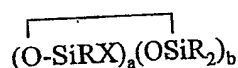
一直试图在例如易固化即在较低温度下缩短固化时间、延长配方槽池的工作时间即薄膜和本体槽池寿命更长、涂料与基质的锚定、和特别是对于催化剂含量高的涂料如剥离涂料而言在催化剂含量降低因而成本降低的情况下保持在上述领域的优异性能方面改进通过氢化硅烷化固化的组合物的性能。

本发明的目的之一是描述在保持优异的固化和锚定性的同时槽池

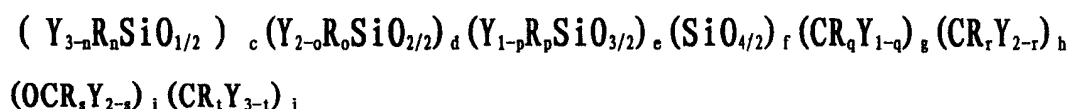
寿命改善的组合物。另一目的是描述甚至在催化剂含量减少的情况下仍有上述性质的组合物。

本发明涉及一种组合物，包含：(A)至少一种有至少一个脂族不饱和的化合物；(B)至少一种每分子含有至少一个与硅键合的氢原子的有机氢硅化合物；和(C)包含铂族金属的催化剂。

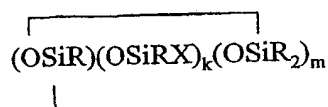
本发明涉及一种组合物，包含：(A)至少一种有至少一个脂族不饱和的化合物；(B)至少一种下式(III)所示每分子含有至少一个与硅键合的氢原子的有机氢硅化合物：



其中每个R独立地选自氢原子和不含脂族不饱和的有1至20个碳原子的一价烃基，a为1至18的整数，b为1至19的整数，a+b为3至20的整数，每个X为独立地选自卤原子、醚基、烷氧基、烷氧基醚基、酰基、环氧基、氨基、或甲硅烷基、或-Z-R'基团的官能团，其中每个Z独立地选自氧和有2至20个碳原子的二价烃基，每个R'基独立地选自-BR_uY_{2-u}、-SiR_vY_{3-v}、或下式(IV)所示基团：

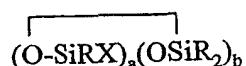


其中B表示硼，每个R如前面所述，c+d+e+f+g+h+i+j之和为至少2，n为0至3的整数，o为0至2的整数，p为0至1的整数，q为0至1的整数，r为0至2的整数，s为0至2的整数，t为0至3的整数，u为0至2的整数，v为0至3的整数，每个Y为独立地选自卤原子、醚基、烷氧基、烷氧基醚基、酰基、环氧基、氨基、或甲硅烷基、或-Z-G基团的官能团，其中Z如前面所述，每个G为下式(V)所示环硅氧

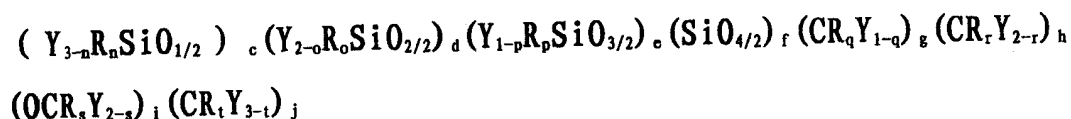


其中 R 和 X 如前面所述, k 为 0 至 18 的整数, m 为 0 至 18 的整数, k+m 为 2 至 20 的整数, 条件是式 (IV) 中 Y 基之一被使 R' 基与式 (III) 的环硅氧烷键合的 Z 基代替, 而且如果 g+h+i+j>0, 则 c+d+e+f>0; 和 (C) 包含铂族金属的催化剂。

本发明另一实施方案是一种组合物, 包含: (A) 至少一种有至少一个脂族不饱和的化合物; (B) 至少一种下式 (III) 所示每分子含有至少一个与硅键合的氢原子的有机氢硅化合物:

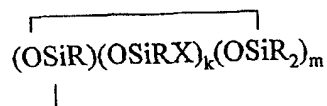


其中每个 R 独立地选自氢原子和不含脂族不饱和的有 1 至 20 个碳原子的一价烃基, a 为 1 至 18 的整数, b 为 2 至 19 的整数, a+b 为 3 至 20 的整数, 每个 X 为独立地选自卤原子、醚基、烷氧基、烷氧基醚基、酰基、环氧基、氨基、或甲硅烷基、或 -Z-R' 基团的官能团, 其中每个 Z 独立地选自氧和有 2 至 20 个碳原子的二价烃基, 每个 R' 基独立地选自 -BR_uY_{2-u}、-SiR_vY_{3-v}、或下式 (IV) 所示基团:



其中 B 表示硼, 每个 R 如前面所述, c+d+e+f+g+h+i+j 之和为至少 2, n 为 0 至 3 的整数, o 为 0 至 2 的整数, p 为 0 至 1 的整数, q 为 0 至 1 的整数, r 为 0 至 2 的整数, s 为 0 至 2 的整数, t 为 0 至 3 的整数, u 为 0 至 2 的整数, v 为 0 至 3 的整数, 每个 Y 为独立地选自卤原子、醚基、烷氧基、烷氧基醚基、酰基、环氧基、氨基、或甲硅烷基、

或-Z-G基团的官能团，其中Z如前面所述，每个G为下式(V)所示环硅氧烷：



其中R和X如前面所述，k为0至18的整数，m为0至18的整数，k+m为2至20的整数，条件是式(IV)中Y基之一被使R'基与式(III)的环硅氧烷键合的Z基代替，而且如果g+h+i+j>0，则c+d+e+f>0；和(C)包含铂族金属的催化剂。

本文所用术语“脂族不饱和”意指碳-碳重键。除非另有说明，本文所用术语“化合物”是有特定分子个性的化学物质或由此物质的混合物形成例如聚合物。术语“氢化硅烷化”意指包含与硅键合的氢的有机硅化合物加成至含有脂族不饱和的化合物中，本申请所述氢化硅烷化过程意指用包含铂族金属的催化剂使有与硅键合的氢原子的有机硅化合物加成至有烯属或炔属不饱和的脂族不饱和化合物中的过程。

组分(A)包括至少一种有至少一个脂族不饱和的化合物。组分(A)的化合物可以是直链、支链、树脂状或环状的，可以是单体或聚合物(包括二元共聚物、三元共聚物等)，条件是有至少一个脂族不饱和。用于本发明的包含脂族不饱和的化合物有链烯基(也称为烯属)不饱和或炔基(也称为炔属)不饱和。这些化合物为氢化硅烷化领域公知，公开在诸如US3159662(Ashby)、US3220972(Lamoreaux)、和US3410886(Joy)等专利中，所述化合物的公开引入本文供参考。这些不饱和化合物包含除碳和氢以外的元素的情况下，优选这些元素是氧、氮、硅、卤素或其组合。

组分(A)的脂族不饱和化合物可包含一或多个碳-碳重键。可使用的脂族不饱和烃的典型实例包括单烯烃例如乙烯、丙烯和1-戊烯，二烯烃例如二乙烯基苯、丁二烯、1,5-己二烯和1-丁烯-3-炔，环烯烃例如环己烯和环庚烯，和单炔烃例如乙炔、丙炔和1-己炔。

含氧的脂族不饱和化合物也可用作组分(A)，尤其是在所述不饱和为烯属不饱和的情况下，例如乙烯基环己基环氧化物、烯丙基缩水甘油醚、甲基乙烯基醚、二乙烯基醚、苯基乙烯基醚、乙二醇单烯丙基醚、烯丙醛、甲基乙烯基酮、苯基乙烯基酮、丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯酸甲酯、丙烯酸烯丙酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸烯丙酯、乙烯基乙酸、乙酸乙烯酯和亚麻酸。

环内包含脂族不饱和的杂环化合物如二氢呋喃和二氢吡喃也适合作为组分(A)用于本发明。

上述脂族不饱和化合物的卤化衍生物可用作组分(A)，包括酰基氯以及在羰基碳原子以外的碳原子上包含卤素取代基的化合物。此类含卤素的化合物包括例如氯乙烯和乙烯基氯苯基酯。

包含氮取代基的不饱和化合物如丙烯腈、N-乙烯基吡咯烷酮、烯丙基腈、硝基乙烯等也适用于实施本发明。

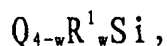
实施本发明中适合作组分(A)的其它化合物包括上述各种化合物的聚合物(包括二元共聚物、三元共聚物等)，只要有至少一个脂族不饱和。例子包括由有2至20个碳原子的烯烃单体和有4至20个碳原子的二烯烃衍生的聚合物；单烯烃、异单烯烃和乙烯基芳族单体如有2至20个碳原子的单烯烃、有4至20个碳原子的异单烯烃、和乙烯基芳族单体包括苯乙烯、对烷基苯乙烯、对甲基苯乙烯的聚合物。所述化合物还可以是聚二烯类及其衍生物。大多数由二烯衍生的聚合物通常包含位于主链或侧链上的不饱和烯键式单元。典型实例包括聚丁二烯、聚异戊二烯、聚丁二烯、聚烷基丁二烯(其中烷基包括有1至20个碳原子的烷基)、聚苯基丁二烯、聚戊二烯、天然橡胶(聚异戊二烯的一种形式)；和丁基橡胶(异丁烯和异戊二烯的共聚物)。

组分(A)的化合物也可以是有脂族不饱和的卤化烯烃聚合物。有脂族不饱和的卤化烯烃聚合物的典型实例包括使异单烯烃与对甲基苯乙烯的共聚物溴化以引入苣型卤素所得聚合物(如US5162445中所述)、卤化聚丁二烯、卤化聚异丁烯、聚(2-氯-1,3-丁二烯)、聚氯丁二烯(85%反式)、聚(1-氯-1-丁二烯)(Neoprene™)、和氯磺化聚乙烯。

组分(A)的有脂族不饱和的化合物还可包括含有上述其它化合物如乙烯醚基、丙烯酸酯基、甲基丙烯酸酯基、和环氧官能团的聚合物。

本发明中可用作组分(A)的特别适用的一类化合物是含硅化合物如通常称为有机硅化合物和硅改性有机化合物的那些化合物。适用的有机硅化合物每分子有至少一个与硅相连的脂族不饱和基团。所述脂族不饱和有机硅化合物包括硅烷、聚硅烷、硅氧烷、硅氮烷、以及包含通过烃基如亚烷基或聚亚烷基或亚芳基连接在一起的硅原子的单体或聚合材料。适用于本发明的硅改性有机化合物包括如上所述有至少一个以硅烷或硅氧烷链段形式连接的硅原子的有机单体或聚合物。所述含硅单体可包含脂族不饱和而且可连在有机聚合物链的端位和/或侧位或为共聚物。

适用于本发明的硅烷可用式(I)表示:



其中每个 R^1 是独立选择的不含脂族不饱和的有 1 至 20 个碳原子的一价烃基, 每个 Q 独立地选自有至少一个脂族不饱和的包含 2 至 20 个碳原子的一价烃基、有至少一个脂族不饱和的包含 2 至 20 个碳原子的一价氧烃基、卤原子、烷氧基、或酰基, 条件是至少一个 Q 基有至少一个脂族不饱和。

硅烷的例子包括乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、乙烯基三甲基硅烷、乙烯基二甲基氯硅烷、乙烯基甲基二氯硅烷、二乙烯基二甲基硅烷、二烯丙基二甲基硅烷、己烯基二甲基氯硅烷、和己烯基甲基二氯硅烷、和乙烯基三乙酰氧基硅烷。

硅烷改性的有机聚合物的例子是由烯烃、异单烯烃、二烯烃、环氧乙烷或环氧丙烷、和有 2 至 20 个碳原子的乙烯基芳族单体衍生的甲硅烷基化聚合物如 US6177519 和 5426167 中所述硅烷接枝的异单烯烃和乙烯基芳族单体的共聚物。其它典型的硅改性有机聚合物包括但不限于链烯基甲硅烷氧基官能的聚合物如乙烯基甲硅烷氧基-、烯丙基甲硅烷氧基-和己烯基甲硅烷氧基-有机聚合物和硅氧烷-有机嵌段共聚物。

优选的有机硅聚合物和硅改性有机聚合物可用式(II)表示:

$$(Q_{3-n}, R_n^1, SiO_{1/2})_c, (Q_{2-o}, R_o^1, SiO_{2/2})_d, (Q_{1-p}, R_p^1, SiO_{3/2})_e, (SiO_{4/2})_f, (CR_q^2, Q_{1-q'})_g, (CR_r^2, Q_{2-r'})_h, (OCR_s^2, Q_{2-s'})_i, (CR_t^2, Q_{3-t'})_j,$$

其中每个 R^1 和 Q 基如前面所述, 每个 R^2 为独立选择的氢原子或不含脂族不饱和的有 1 至 20 个碳原子的一价烃基, $c'+d'+e'+f'+g'+h'+i'+j'$ 之和为至少 2, n' 为 0 至 3 的整数, o' 为 0 至 2 的整数, p' 为 0 至 1 的整数, q' 为 0 至 1 的整数, r' 为 0 至 2 的整数, s' 为 0 至 2 的整数, t' 为 0 至 3 的整数, 条件是如果 $g'+h'+i'+j'>0$, 则 $c'+d'+e'+f'>0$ 。

式(I)和(II)中, 每个 R^1 基是独立选择的不含脂族不饱和的有 1 至 20 个碳原子的一价烃基。每个 R^1 基可以是直链、支链或环状的。 R^1 可以是未取代或被卤原子取代的。 R^1 的一价烃基可列举烷基如甲基、乙基、丙基、丁基、己基、辛基、3,3,3-三氟丙基、氟甲基和癸基, 脂环基如环己基, 芳基如苯基、甲苯基和二甲苯基, 氟苯基, 和芳烷基如苄基、苯乙烯基和 α -甲基苯乙烯基。优选每个 R^1 为独立选择的有 1 至 8 个碳原子的烷基或有 6 至 9 个碳原子的芳基。最优选每个 R^1 基独立地选自甲基、 α -甲基苯乙烯基、3,3,3-三氟丙基和九氟丁基乙基。根据需要, 每个 R^1 可相同或不同。

式(II)中, 每个 R^2 基是独立选择的氢原子或不含脂族不饱和的有 1 至 20 个碳原子的一价烃基。 R^2 的每个一价烃基可以是直链、支链或环状的。 R^2 的每个一价烃基可以是未取代或被卤原子取代的。 R^2 的一价烃基的例子如前面针对 R^1 的一价烃基所列举的。优选每个 R^2 是独立选择的氢原子、有 1 至 8 个碳原子的烷基、或有 6 至 9 个碳原子的芳基。最优选每个 R^2 均为氢。根据需要, 每个 R^2 可相同或不同。

式(I)和(II)中, 每个 Q 独立地选自有至少一个脂族不饱和的含 2 至 20 个碳原子的一价烃基、有至少一个脂族不饱和的含 2 至 20 个碳原子的一价氧烃基、卤原子、烷氧基、或酰基, 条件是至少一个 Q 基有至少一个脂族不饱和。

Q 的脂族不饱和可位于烃链的侧位、烃链的端位或这二种位置，端位是优选的。每个一价烃和氧烃基可以是直链、支链或环状的。

Q 的有至少一个脂族不饱和的含 2 至 20 个碳原子的一价烃基的例子包括链烯基如乙烯基、烯丙基、3-丁烯基、4-戊烯基、5-己烯基、环己烯基、6-庚烯基、7-辛烯基、8-壬烯基、9-癸烯基、10-十一碳烯基，和含 4 至 20 个碳原子的二烯基如 4, 7-辛二烯基、5, 8-壬二烯基、5, 9-癸二烯基、6, 11-十二碳二烯基、4, 8-壬二烯基和 7, 13-十四碳二烯基。

Q 的有至少一个脂族不饱和的含 2 至 20 个碳原子的一价氧烃基的例子包括链烯氧基如氧丁基乙烯基醚和炔氧基如丙炔氧基或己炔氧基。

Q 的卤原子的例子包括氯、氟和溴原子。Q 的烷氧基的例子包括甲氧基、乙氧基和异丙氧基。Q 的酰基的例子是乙酰氧基。

优选每个 Q 为独立选择的有至少一个脂族不饱和的含 2 至 20 个碳原子的一价烃基。更优选每个 Q 为独立选择的含 2 至 20 个碳原子的链烯基，最优选含 2 至 8 个碳原子的链烯基。

式(II)中， $c'+d'+e'+f'+g'+h'+i'+j'$ 之和为至少 2、优选 2 至 5300、更优选 2 至 1000。优选下标 c' 为 0 至 50 的整数、更优选 2 至 20、最优选 2 至 10。优选下标 d' 为 0 至 5000 的整数、更优选 0 至 500、最优选 1 至 300。优选下标 e' 为 0 至 48 的整数、更优选 0 至 30、最优选 0 至 15。优选下标 f' 为 0 至 24 的整数、更优选 0 至 10、最优选 0 至 6。优选下标 g' 为 0 至 50 的整数、更优选 0 至 20、最优选 0 至 10。优选下标 h' 为 0 至 150 的整数、更优选 0 至 80、最优选 0 至 60。优选下标 i' 为 0 至 50 的整数、更优选 0 至 20、最优选 0 至 10。优选下标 j' 为 0 至 50 的整数、更优选 0 至 15、最优选 0 至 10。

式(II)中， n' 为 0 至 3 的整数、优选 2 至 3； o' 为 0 至 2 的整数、优选 1 至 2； p' 为 0 至 1 的整数、优选 1； q' 为 0 至 1 的整数、优选 1； r' 为 0 至 2 的整数、优选 1 至 2； s' 为 0 至 2 的整数、优选 1 至 2；和 t' 为 0 至 3 的整数、优选 2 至 3。

式(II)所示有机硅聚合物和硅改性有机聚合物的例子包括三甲基甲硅烷氧基封端的聚二甲基硅氧烷-聚甲基乙烯基硅氧烷共聚物、乙烯基二甲基甲硅烷氧基封端的聚二甲基硅氧烷-聚甲基乙烯基硅氧烷共聚物、三甲基甲硅烷氧基封端的聚二甲基硅氧烷-聚甲基己烯基硅氧烷共聚物、己烯基二甲基甲硅烷氧基封端的聚二甲基硅氧烷-聚甲基己烯基硅氧烷共聚物、乙烯基二甲基甲硅烷氧基封端的聚二甲基硅氧烷-聚甲基己烯基硅氧烷共聚物、三甲基甲硅烷氧基封端的聚甲基乙烯基硅氧烷聚合物、三甲基甲硅烷氧基封端的聚甲基己烯基硅氧烷聚合物、乙烯基二甲基甲硅烷氧基封端的聚二甲基硅氧烷聚合物、和己烯基二甲基甲硅烷氧基封端的聚二甲基硅氧烷聚合物、乙烯基二甲基甲硅烷氧基封端的聚(二甲基硅氧烷-单甲基硅倍半氧烷)聚合物、乙烯基二甲基甲硅烷氧基封端的聚(二甲基硅氧烷-乙烯基甲基硅氧烷-甲基硅倍半氧烷)共聚物;三甲基甲硅烷氧基封端的聚(二甲基硅氧烷-乙烯基甲基硅氧烷-甲基硅倍半氧烷)聚合物、己烯基二甲基甲硅烷氧基封端的聚(二甲基硅氧烷-单甲基硅倍半氧烷)聚合物、己烯基二甲基甲硅烷氧基封端的聚(二甲基硅氧烷-己烯基甲基硅氧烷-甲基硅倍半氧烷)共聚物;三甲基甲硅烷氧基封端的聚(二甲基硅氧烷-己烯基甲基硅氧烷-甲基硅倍半氧烷)聚合物、乙烯基二甲基甲硅烷氧基封端的聚(二甲基硅氧烷-硅酸酯)共聚物、己烯基二甲基甲硅烷氧基封端的聚(二甲基硅氧烷-硅酸酯)共聚物、三甲基甲硅烷氧基封端的聚(二甲基硅氧烷-乙烯基甲基硅氧烷-硅酸酯)共聚物和三甲基甲硅烷氧基封端的聚(二甲基硅氧烷-己烯基甲基硅氧烷-硅酸酯)共聚物、乙烯基甲硅烷氧基或己烯基甲硅烷氧基封端的聚(二甲基硅氧烷-烃基共聚物)、乙烯基甲硅烷氧基封端的或己烯基甲硅烷氧基封端的聚(二甲基硅氧烷-聚氧化烯)嵌段共聚物、链烯氧基二甲基甲硅烷氧基封端的聚异丁烯和链烯氧基二甲基甲硅烷氧基封端的聚二甲基硅氧烷-聚异丁烯嵌段共聚物。

优选的组分(A)化合物的例子包括己烯基二甲基甲硅烷氧基封端的聚二甲基硅氧烷-聚甲基己烯基硅氧烷共聚物、己烯基二甲基甲硅烷氧基封端的聚二甲基硅氧烷聚合物、乙烯基二甲基甲硅烷氧基封端的聚

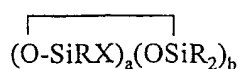
二甲基硅氧烷聚合物、乙烯基或己烯基二甲基甲硅烷氧基封端的聚(二甲基硅氧烷-硅酸酯)共聚物和乙烯基或己烯基二甲基甲硅烷氧基封端的聚(二甲基硅氧烷-烃基)共聚物,其聚合度(Dp)为25至500,25℃下粘度为50至3000毫帕-秒(mPa.s)。

更优选组分(A)选自己烯基二甲基甲硅烷氧基封端的聚二甲基硅氧烷-聚甲基己烯基硅氧烷共聚物、乙烯基二甲基甲硅烷氧基封端的聚二甲基硅氧烷聚合物、乙烯基二甲基甲硅烷氧基封端的聚(二甲基硅氧烷-硅酸酯)共聚物,其Dp为50至300,25℃下粘度为80至1000mPa.s。

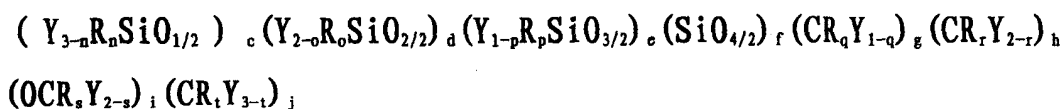
组分(A)包含至少一种有至少一个脂族不饱和的化合物。这意味着组分(A)可以是有至少一个脂族不饱和的一种化合物或不同化合物的混合物。组分(A)还可有一或多个脂族不饱和。优选实施方案中,组分(A)包含至少一种有至少两个脂族不饱和的化合物。更优选组分(A)包含有至少两个脂族不饱和的一种化合物。

一般地,所述组合物中使用基于100重量份总固体(所有非溶剂成分)0至99重量份的组分(A)。优选加入15至99重量份的组分(A)。组分(A)化合物可通过本领域已知方法制备或商购。

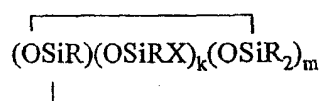
组分(B)包含至少一种下式(III)所示每分子含有至少一个与硅键合的氢原子的有机氢硅化合物:



其中每个R独立地选自氢原子和不含脂族不饱和的有1至20个碳原子的一价烃基,a为1至18的整数,b为1至19、优选2至19的整数,a+b为3至20的整数,每个X为独立地选自卤原子、醚基、烷氧基、烷氧基醚基、酰基、环氧基、氨基、或甲硅烷基、或-Z-R⁴基团的官能团,其中每个Z独立地选自氧和有2至20个碳原子的二价烃基,每个R⁴基独立地选自-BR_uY_{2-u}、-SiR_vY_{3-v}、或下式(IV)所示基团:



其中 B 表示硼, 每个 R 如前面所述, $c+d+e+f+g+h+i+j$ 之和为至少 2, n 为 0 至 3 的整数, o 为 0 至 2 的整数, p 为 0 至 1 的整数, q 为 0 至 1 的整数, r 为 0 至 2 的整数, s 为 0 至 2 的整数, t 为 0 至 3 的整数, u 为 0 至 2 的整数, v 为 0 至 3 的整数, 每个 Y 为独立地选自卤原子、醚基、烷氧基、烷氧基醚基、酰基、环氧基、氨基、或甲硅烷基、或 -Z-G 基团的官能团, 其中 Z 如前面所述, 每个 G 为下式 (V) 所示环硅氧烷:



其中 R 和 X 如前面所述, k 为 0 至 18 的整数, m 为 0 至 18 的整数, $k+m$ 为 2 至 20 的整数, 条件是式 (IV) 中 Y 基之一被使 R^4 基与式 (III) 的环硅氧烷键合的 Z 基代替, 而且如果 $g+h+i+j>0$, 则 $c+d+e+f>0$ 。

式 (III)、(IV) 和 (V) 中, 每个 R 基为独立选择的氢原子或不含脂族不饱和的有 1 至 20 个碳原子的一价烃基。R 的每个一价烃基可以是直链、支化或环状的。R 的每个一价烃基可以是未取代或被卤原子取代的。R 的一价烃基的例子如前面针对 R^1 所述。优选每个 R 基独立地选自氢原子、有 1 至 8 个碳原子的烷基、或有 6 至 9 个碳原子的芳基。最优选每个 R 基独立地选自氢、甲基、 α -甲基苯乙烯基、3, 3, 3-三氟丙基和九氟丁基乙基。根据需要, 每个 R 可相同或不同。

式 (III) 和 (V) 中, 每个 X 为独立地选自醚基、烷氧基、烷氧基醚基、酰基、环氧基、氨基、或甲硅烷基、或 -Z- R^4 基团的官能团。

X 所示官能团选自卤原子、醚基、烷氧基、烷氧基醚基、酰基、环氧基、氨基、或甲硅烷基。适合官能团的例子包括氟基、氟基、溴基、

甲氧基、乙氧基、异丙氧基和氧丁基乙烯基醚。其它适合官能团是通过用来自式(III)或(V)硅氧烷前体的 SiH 使来自甲基乙烯基醚、甲基乙烯基酮、乙酸乙烯酯、苯甲酸乙烯酯、丙烯酸乙烯酯、硬脂酸乙烯酯、癸酸乙烯酯、甲基丙烯酸乙烯酯、乙烯基环己基环氧化物、烯丙基缩水甘油醚、乙烯基环己基环氧三甲氧基硅烷、三甲基乙烯基硅烷、三乙基乙烯基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙酰氧基硅烷、乙烯基吡啶、苯基乙烯基醚、苯基乙烯基酮、和烯丙醛的链烯基氢化硅烷化而衍生的,其中术语硅氧烷前体包括制备原始的式(III)或(V)物质和可进一步反应的任何原始的式(III)物质所用硅氧烷原料。

X 为官能团时,优选每个 X 独立地选自氯基、甲氧基、异丙氧基、和用来自式(III)或(V)硅氧烷前体的 SiH 使来自羟丁基乙烯基醚、乙烯基环己基环氧化物和烯丙基缩水甘油醚的链烯基氢化硅烷化而衍生的基团,其中术语硅氧烷前体包括制备原始的式(III)或(V)物质和可进一步反应的任何原始的式(III)物质所用硅氧烷原料。更优选 X 为官能团时,是通过用来自式(III)硅氧烷前体的 SiH 使来自烯丙基缩水甘油醚的链烯基氢化硅烷化而衍生的(即丙基缩水甘油醚)。

式(III)和(V)的每个 X 还可包含 Z-R' 基团。优选 X 为 Z-R' 基团。更优选 X 既包括-Z-R' 基团又包括烯丙基缩水甘油醚(即丙基缩水甘油醚)或乙烯基环己基环氧化物氢化硅烷化衍生的官能团。最优选所述官能团是使烯丙基缩水甘油醚(即丙基缩水甘油醚)氢化硅烷化衍生的。

每个 Z 独立地选自氧和含 2 至 20 个碳原子的二价烃基。Z 所代表的含 2 至 20 个碳原子的二价烃基的例子包括亚烷基如亚甲基、亚乙基、甲基亚甲基、亚丙基、异亚丙基、亚丁基、亚戊基、亚己基和亚十八烷基;亚烯基如亚乙烯基、亚烯丙基、亚丁烯基和亚己烯基;亚芳基如亚苯基和亚二甲苯基;亚芳烷基如亚苄基;和亚烷芳基如亚甲苯基。优选 Z 为含 2 至 18 个碳原子的二价烃基。更优选 Z 为亚烷基,最优选含 2 至 8 个碳原子的亚烷基。

每个 R' 选自 $-BR_uY_{2-u}$ 、 $-SiR_vY_{3-v}$ 、或式(III) $(Y_{3-n}R_nSiO_{1/2})_c(Y_{2-o}R_oSiO_{2/2})_d(Y_{1-p}R_pSiO_{3/2})_e(SiO_{4/2})_f(CR_qY_{1-q})_g(CR_rY_{2-r})_h(OCR_sY_{2-s})_i(CR_tY_{3-t})_j$ 所示基团,

其中 R、Y、c、d、e、f、g、h、i、j、n、o、p、q、r、s、t、u、v 如前面所述，条件是式(IV)中 Y 基之一被使 R⁴基与式(III)的环硅氧烷键合的 Z 基代替。

式(III)中，a 为 1 至 18 的整数，b 为 1 至 19、优选 2 至 19 的整数，a+b 为 3 至 20 的整数。

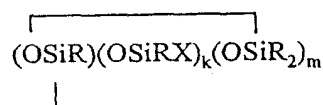
式(IV)中，c+d+e+f+g+h+i+j 之和为至少 2、优选 2 至 5300、更优选 2 至 1000。优选下标 c 为 0 至 50 的整数，更优选 2 至 15，最优选 2 至 10。优选下标 d 为 0 至 5000 的整数，更优选 0 至 1000，最优选 1 至 50。优选下标 e 为 0 至 48 的整数，更优选 0 至 13，最优选 0 至 8。优选下标 f 为 0 至 24 的整数，更优选 0 至 6，最优选 0 至 4。优选下标 g 为 0 至 50 的整数，更优选 0 至 20，最优选 0 至 10。优选下标 h 为 0 至 50 的整数，更优选 0 至 20，最优选 0 至 10。优选下标 i 为 0 至 50 的整数，更优选 0 至 20，最优选 0 至 10。优选下标 j 为 0 至 50 的整数，更优选 0 至 15，最优选 0 至 10。

式(IV)中，n 为 0 至 3 的整数，优选 2 至 3；o 为 0 至 2 的整数，优选 1 至 2；p 为 0 至 1 的整数，优选 1；q 为 0 至 1 的整数，优选 1；r 为 0 至 2 的整数，优选 1 至 2；s 为 0 至 2 的整数，优选 1 至 2；t 为 0 至 3 的整数，优选 2 至 3。尽管如此，由于式(IV)所示 R⁴基通过 Z 基与式(III)所示环硅氧烷相连，所以式(IV)所示 R⁴基团中存在的 Y 基之一将被 Z 基代替。

除式(IV)所示基团之外，每个 R⁴基还独立地选自 -BR_uY_{2-u} 和 -SiR_vY_{3-v}，其中 B 表示硼，u 为 0 至 2 的整数、优选 1 至 2，v 为 0 至 3 的整数、优选 2 至 3。这些 R⁴基的例子是由硼烷或硅烷例如三乙烯基硼烷、二烯丙基二甲基硅烷、二乙烯基二甲基硅烷和乙烯基三甲基硅烷衍生的基团。

R⁴的每个 Y 是独立地选自卤原子、醚基、烷氧基、烷氧基醚基、酰基、环氧基、氨基、或甲硅烷基、或 -Z-G 基的官能团。所述官能团的例子如前面针对 X 所述。Z 基也如前面所述。

每个 G 为下式(V)所示环硅氧烷：



其中 R 和 X 如前面所述, k 为 0 至 18 的整数, m 为 0 至 18 的整数, k+m 为 2 至 20 的整数。

式 (V) 中, 每个 k 为 0 至 18 的整数, 优选 1 至 3。

式 (V) 中, 每个 m 为 0 至 18 的整数, 优选 1 至 10, 最优选 2 至 4。

k+m 之和为 2 至 20 的整数, 优选 2 至 6, 最优选 2 至 5。

式 (IV) 的 Y 基优选为 -Z-G 基。虽然本发明有机氢硅化合物中不要求存在任何 -Z-G 基, 但优选所述有机氢硅化合物平均含有至少一个 -Z-G 基, 更优选至少两个 -Z-G 基。

式 (IV) 所示 R^4 基可以是直链、环状、支链或树脂状的。式 (IV) 所示 R^4 基可以是其中聚合物链单元仅含硅氧烷单元的硅氧烷材料, 也可以是硅氧烷单元与烃单元或氧烃单元的混合物, 其中氧烃意指还包括至少一个氧原子的烃基。优选 R^4 基为硅氧烷材料, 更优选 R^4 为线型硅氧烷材料。

优选用于本发明的式 (IV) 所示 R^4 基的例子包括 $-\text{R}_2\text{SiO}(\text{R}_2\text{SiO})_d\text{SiR}_2-\text{Z}-\text{G}$ 、 $-\text{R}_2\text{SiOSiR}_3$ 、 $-\text{R}_2\text{SiOSiR}_2-\text{Y}$ 、 $-\text{RSi}(\text{OSiR}_3)_2$, 其中 d 为 1 至 50 的整数, Z、G 和 R 如前面所述。更优选的 R^4 是 R 为甲基和 d 平均为 8 的上述基团。

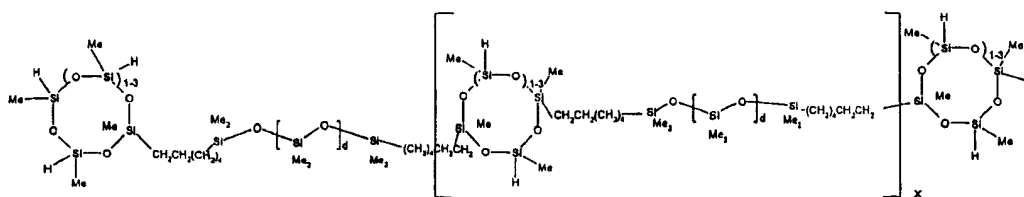
对于本发明所用有机氢硅化合物而言, 优选如果 $g+h+i+j>0$, 则 $c+d+e+f>0$ 。更优选 (a) 式 (III) 的至少一个 X 基为 -Z- R^4 基, (b) 如果 Z 为二价烃基、 $a=1$ 、 $c=2$ 、 $e+f+g+h+i+j=0$ 和 $d>0$, 则至少一个 d 单元 (即 $\text{Y}_{2-o}\text{R}_o\text{SiO}_{1/2}$) 含有 -Z-G 基或所述 c 单元 (即 $\text{Y}_{3-n}\text{R}_n\text{SiO}_{1/2}$) 没有 -Z-G 基或至少两个 -Z-G 基, 和 (c) 如果 Z 为二价烃基、 $a=1$ 、 $c=2$ 和 $d+e+f+g+h+i+j=0$, 则所述 c 单元 (即 $\text{Y}_{3-n}\text{R}_n\text{SiO}_{1/2}$) 没有 -Z-G 基或至少两个 -Z-G 基。

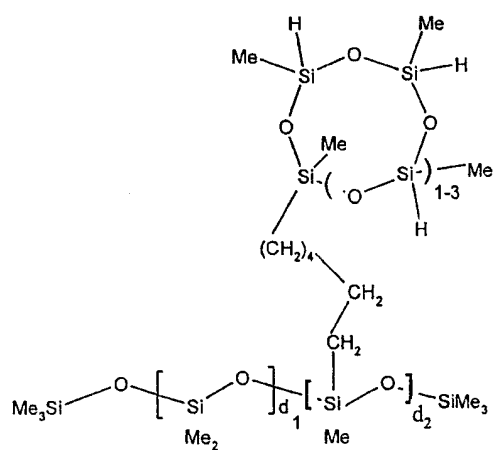
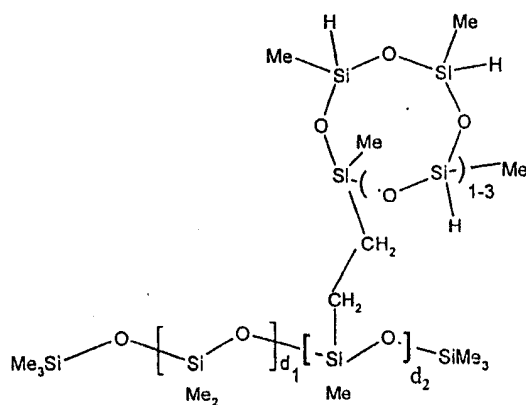
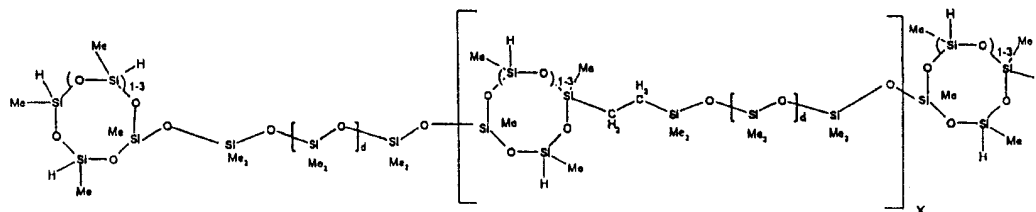
还优选用于本发明的有机氢硅化合物的粘度为 5 至 50000 mPa·s、

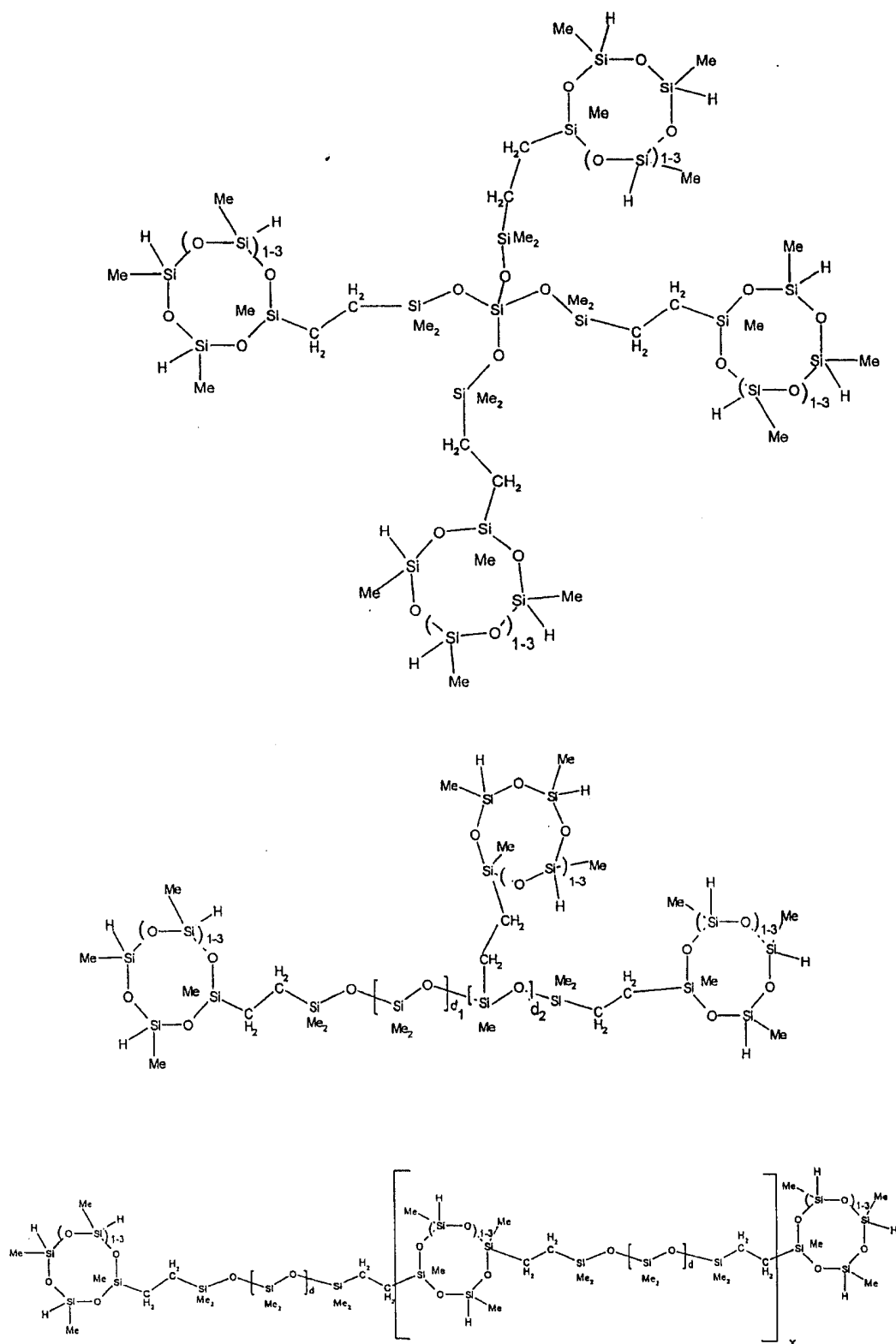
更优选 10 至 10000 mPa.s、最优选 25 至 2000 mPa.s。

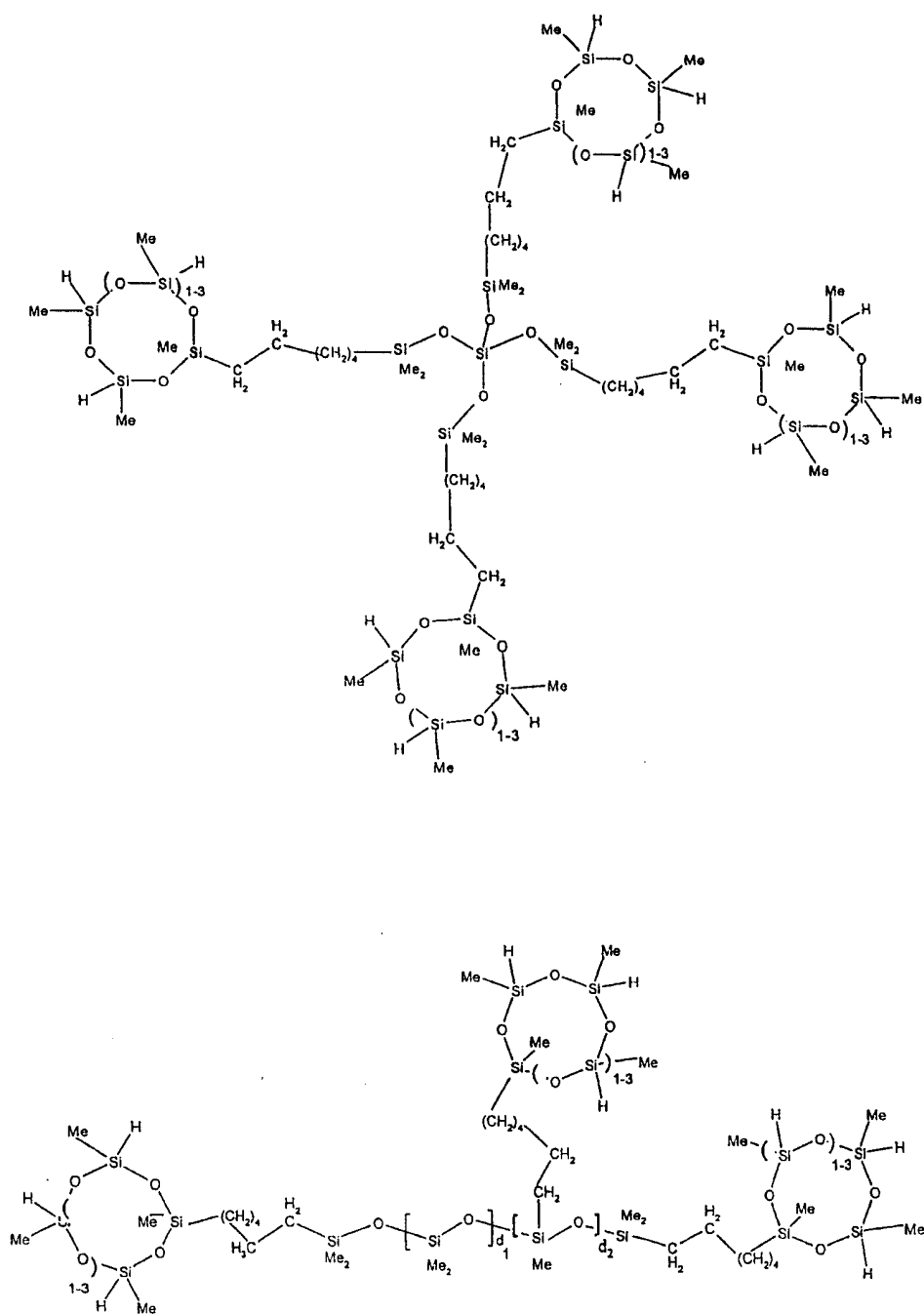
所述有机氢硅化合物每分子含有至少一个与硅键合的氢原子。优选所述有机氢硅化合物每分子含有至少两个与硅键合的氢原子。最优选所述有机氢硅化合物每分子含有至少三个与硅键合的氢原子。

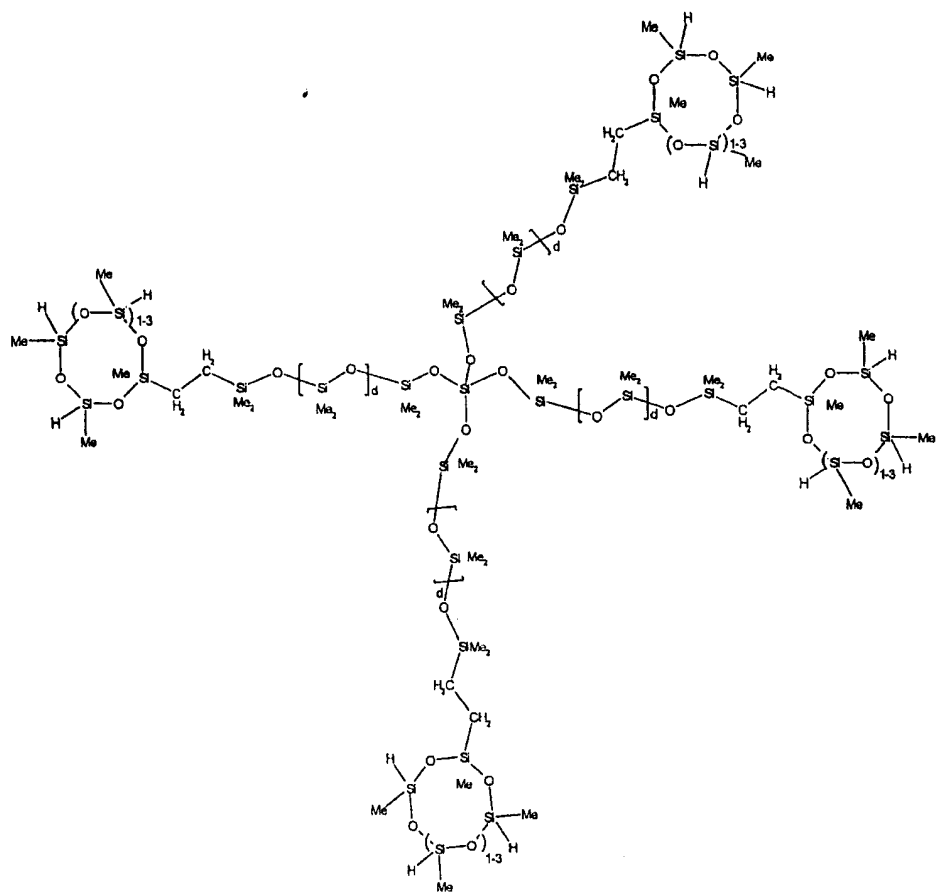
适用于本发明的式(III)所示有机氢硅化合物类型的例子如下，其中 Me 为甲基，d(等于 d_1+d_2)如前面所述，x 可在 1 至 100、优选 1 至 20 的范围内。







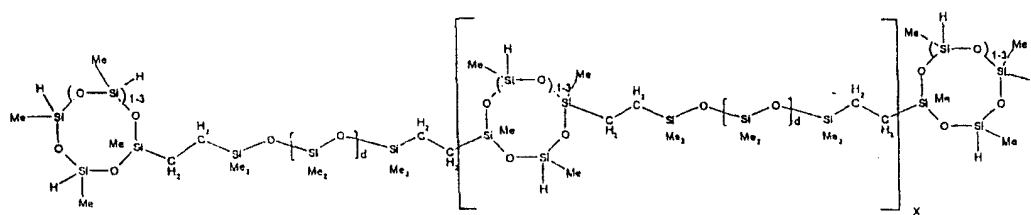




其它例子包括其中一些 SiH 键被烃、氧烃或官能团代替的如上所述化合物。这些 SiH 键被上述基团代替时, 优选 5 至 70%、更优选 5 至 50%、最优选 10 至 30% 的 SiH 键被此类其它基团代替。

上述烃、氧烃和官能团的例子包括本说明书中后面针对基团 A 所描述的基团类型。优选的基团包括通过烯丙基缩水甘油醚(即丙基缩水甘油醚)或乙烯基环己基环氧化物的氢化硅烷化而衍生的官能团、烷基如 1-己基、1-辛基、和乙基环己烯和链烯基如 5-己烯基。最优选所述 SiH 键被烯丙基缩水甘油醚氢化硅烷化而衍生的官能团代替。

最优选的式(III)所示有机氢硅化合物包括其中 Me 为甲基、d 平均为 8 而且 x 为 1 至 15 的整数的如下所示化合物和 10 至 30% 的 SiH 键被烯丙基缩水甘油醚氢化硅烷化衍生的官能团代替的如下所示化合物。



用于制备本发明组合物的组分(A)和组分(B)的量取决于各组分和所要求的 SiH 与脂族不饱和之比。适用于制备本发明组合物的组分(B)中 SiH 与来自组分(A)的脂族不饱和之比可为 0.5:1 至 4:1。优选 SiH 与脂族不饱和之比为 1:1 至 3.5:1, 最优选 1.5:1 至 3:1。如果组分(A)和(B)不是本发明组合物中唯一的包含脂族不饱和基团和含 SiH 基团的物质, 则上述比例涉及组合物而非仅这些组分中存在此基团的总量。

组分(C)包含常用于氢化硅烷化反应的任何催化剂。优选使用含铂族金属的催化剂。铂族意指钌、铑、钯、铱、钴和铂及其配合物。适用于制备本发明组合物的含铂族金属的催化剂是如 Willing 的 US3419593 和 Brown 等的 US5175325 所述制备的铂配合物, 引入本文供参

考以说明此类配合物及其制备。适用的含铂族金属的催化剂的其它例子可见 Lee 等的 US3989668; Chang 等的 US5036117; Ashby 的 US3159601; Lamoreaux 的 US3220972; Chalk 等的 US3296291; Modic 的 US3516946; Karstedt 的 US3814730; 和 Chandra 等的 US3928629, 均引入本文供参考以说明适用的含铂族金属的催化剂及其制备方法。所述含铂催化剂可以是铂金属、沉积于载体如硅胶或粉状炭之上铂金属、或铂族金属化合物或配合物。优选的含铂催化剂包括氯铂酸(六水合物或无水形式)、和/或通过包括使氯铂酸与脂族不饱和有机硅化合物如二乙烯基四甲基二硅氧烷反应的方法得到的含铂催化剂、或 2001 年 12 月 7 日申请的美国专利申请号 10/017229 中所述烯烃-铂-甲硅烷基配合物如 $(\text{COD})\text{Pt}(\text{SiMeCl}_2)_2$ (其中 COD 为 1,5-环辛二烯, Me 为甲基)。这些烯烃-铂-甲硅烷基配合物可通过例如使 0.015mol $(\text{COD})\text{PtCl}_2$ 与 0.045mol COD 和 0.0612mol HMeSiCl_2 混合制备。

适合的催化剂用量取决于所用具体催化剂。所述铂催化剂的存在量应足以提供基于组合物中 100 重量份总固体(所有非溶剂成分)至少 2ppm、优选 5 至 200ppm 的铂。非常优选铂的存在量足以提供 5 至 150ppm(重量)的铂。所述催化剂可以单一物质或两或多种不同物质的混合物形式加入。优选以单一物质形式加入所述催化剂。

本发明组合物可还包含抑制剂(D)。此任选组分(D)可以是已知或可用于抑制含铂族金属的催化剂的催化活性的任何物质。本文所用术语“抑制剂”意指抑制室温下催化剂活性但不影响升温下催化剂性能的物质。适合的抑制剂的例子包括烯键式不饱和或芳族不饱和酰胺、炔属化合物、甲硅烷基化炔属化合物、烯键式不饱和异氰酸酯、烯属硅氧烷、不饱和烃单酯和二酯、共轭的烯-炔、氢过氧化物、腈和二氮丙啶。

优选的抑制剂包括炔属醇例如 1-乙炔基-1-环己醇、2-甲基-3-丁炔-2-醇、2-苯基-3-丁炔-2-醇、2-乙炔基-异丙醇、2-乙炔基-丁-2-醇、和 3,5-二甲基-1-己炔-3-醇, 甲硅烷基化炔属醇例如三甲基(3,5-二甲基-1-己炔-3-氧基)硅烷、二甲基-双(3-甲基-1-丁炔氧基)硅烷、

甲基乙烯基双(3-甲基-1-丁炔-3-氧基)硅烷、和((1,1-二甲基-2-丙炔基)氧基)三甲基硅烷, 不饱和羧酸酯例如马来酸二烯丙酯、马来酸二甲酯、富马酸二乙酯、富马酸二烯丙酯、和马来酸二(2-甲氧基-1-甲基乙酯)、马来酸单辛酯、马来酸单异辛酯、马来酸单烯丙酯、马来酸单甲酯、富马酸单乙酯、富马酸单烯丙酯、和马来酸 2-甲氧基-1-甲基乙酯, 共轭的烯-炔例如 2-异丁基-1-丁烯-3-炔、3,5-二甲基-3-己烯-1-炔、3-甲基-3-戊烯-1-炔、3-甲基-3-己烯-1-炔、1-乙炔基环己烯、3-乙基-3-丁烯-1-炔、和 3-苯基-3-丁烯-1-炔, 乙烯基环硅氧烷如 1,3,5,7-四甲基-1,3,5,7-四乙烯基环丁硅氧烷, 和上述共轭的烯-炔与上述乙烯基环硅氧烷的混合物。

最优选的抑制剂是马来酸二烯丙酯、马来酸二(2-甲氧基-1-甲基乙酯)、1-乙炔基-1-环己醇、和 3,5-二甲基-1-己炔-3-醇。

使用时, 基于组合物中 100 重量份总固体(所有非溶剂成分)优选使用 0.03 至 10 重量份抑制剂。最优选使用 0.03 至 2 重量份抑制剂。

虽然使用组分(B)使组合物的槽池寿命改善, 但有时可能希望使槽池寿命延长甚至更长的时间周期。本文所用“槽池寿命”意指 40℃下全配方涂料组合物粘度增加一倍所需时间。因而, 本发明组合物的另一任选成分是槽池寿命延长剂(E), 可以足以进一步抑制室温下固化反应的总量加入。适合的槽池寿命延长剂的例子包括含有一或多个伯或仲醇基团的化合物、羧酸(包括在室温下暴露于水中时产生羧酸的化合物)、环醚和水。此组中包括伯和仲醇; 二元醇和三元醇如乙二醇、丙二醇和甘油; 二元醇和三元醇的偏醚如 2-甲氧基乙醇、2-甲氧基丙醇和 2-甲氧基异丙醇; 四氢呋喃; 水和无机酸、碱和盐的水溶液。对于本发明组合物而言, 伯和仲醇(优选有少于 10 个碳原子)是最优选的。例子包括甲醇、1-丁醇、2-丁醇、十四烷醇和其它链烷醇如乙醇、正和异-丙醇、异丁醇、和正-、仲-和异-戊醇、-己醇、庚醇和辛醇; 苄醇、苯酚、和其它芳族醇如甲基苯基原醇和 2-苯基乙醇; 烯丙醇、和环己醇。非常优选所述槽池寿命延长剂为苄醇或水。

包含在本发明组合物中时, 优选使用基于组合物中 100 重量份总固

体(所有非溶剂成分)0.005至10重量份槽池寿命延长剂(E)。更优选槽池寿命延长剂的用量基于组合物中100重量份总固体(所有非溶剂成分)在0.005至5重量份、最优选0.005至1重量份的范围内。

本发明组合物还可任选地包含(F)脱模添加剂。可使用本领域公知的任何脱模添加剂。一般地,所述脱模添加剂包括有机硅树脂,可包括选自以下组分的至少一种附加组分:(i)链烯基化聚二有机基硅氧烷、(ii)一或多种含14至30个碳原子的伯烯烃、和(iii)一或多种含至少10个碳原子的支链烯烃。

所述硅氧烷树脂主要由 $R^2_3SiO_{1/2}$ 单元(也称为M单元)和 $SiO_{4/2}$ 单元(也称为Q单元)组成,其中每个 R^2 独立地选自氢、不含脂族不饱和的有1至20个碳原子的一价烃基或有脂族不饱和的含2至20个碳原子的一价烃基。

R^2 的不含脂族不饱和的一价烃基的例子如前面针对R的此类基团所述。 R^2 的有至少一个脂族不饱和的一价烃基的例子如本说明书后面针对A的此类基团所述。优选每个 R^2 独立地选自不含脂族不饱和的有1至20个碳原子的一价烃基或有至少一个脂族不饱和的含2至20个碳原子的一价烃基。 $R^2_3SiO_{1/2}$ 单元与 $SiO_{4/2}$ 单元之摩尔比为0.6:1至4:1、优选0.6:1至1.9:1、最优选0.7:1至1.6:1。

所述脱模添加剂可还包含(i)链烯基化聚二有机基硅氧烷、(ii)一或多种含14至30个碳原子的伯烯烃、或(iii)一或多种含至少10个碳原子的支链烯烃之一或多种。

优选的链烯基化聚二有机基硅氧烷(i)包括本说明书后面针对组分(A)所描述的那些。所使用的每种伯烯烃(ii)可以是含10至30个碳原子的任何伯烯烃例如十四碳烯和十八碳烯。所使用的每种支链烯烃(iii)可以是任一种或多种适合的支链烯烃,其中总碳数为至少10、优选至少20。

所述剥离改性剂一般包含5至85%重量、优选25至85%重量的硅氧烷树脂,其余由组分(i)、(ii)或(iii)之一或多种组成。

虽然是任选的,但用于涂料组合物时,优选加入基于组合物中100

重量份总固体(所有非溶剂成分)5至99重量份的剥离改性剂。

本发明组合物可还包含铂族金属催化的有机硅组合物中常用的其它任选组分,如补强和增量填料、除雾添加剂、锚定添加剂、烃类和卤代烃类溶剂、着色剂、稳定剂、和粘合-剥离改性剂如非功能流体或树脂。

本发明组合物可还包含最多99重量份的溶剂,但优选所述溶剂(如果使用的话)在70至90重量份的范围内,所述重量是基于组合物中100重量份总固体(所有非溶剂成分)。适合溶剂的例子包括甲苯、二甲苯、甲基异丁基酮、异丙醇和庚烷。

本发明一优选实施方案是一种可固化的涂料组合物。这些组合物可在无溶剂的情况下或以水包油乳液形式施用。

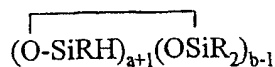
组分(A)、(C)和任选组分(D)-(F)可商购或者可通过本领域已知方法制备。式(III)所示有机氢硅化合物(组分(B))可直接制备,例如通过铂催化甲基氢环硅氧烷与含脂族不饱和、羟基官能团或二者混合物的反应物偶联。所要产品不仅随反应物而变,而且随反应化学计量而变。可通过使反应物预混然后催化进行反应或者用反应物之一作为控制剂。一旦初始的有机氢硅化合物制备后,还可进行后续的氢化硅烷化或缩合以替换或转化一些剩余的SiH键成为其它类型的基团。得到所要有有机氢硅化合物之后,优选用抑制剂使催化剂钝化。

一般地,适用于制备本发明组合物的组分(B)所述有机氢硅化合物的SiH与脂族不饱和或SiH与羟基官能团之比为至少2.5:1。优选SiH与脂族不饱和或SiH与羟基官能团之比为20:1至2.5:1,最优选4:1至3:1。尽管如此,如果再使采用上述比例制备的式(III)所示有机氢硅化合物进一步氢化硅烷化或缩合,例如转化或替换一些剩余的SiH基而形成式(III)所示其它有机氢硅化合物,则用于这些后续反应的SiH与脂族不饱和或SiH与羟基官能团之比不必遵循上述推荐值而仅受最终的有机氢硅化合物所要求的SiH量限制。

一方法中,如下制备有至少一个与硅键合的氢的有机氢硅化合物:

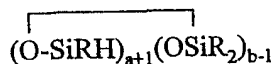
(1) 使(A1)至少一种每分子包含至少两个SiH键的下式所示有机氢环

硅氧烷



与 (B1) 至少一种每分子包含至少一个脂族不饱和或至少一个羟基的 $\text{BR}_u\text{Y}_{3-u}$ 、 $\text{SiR}_v\text{Y}_{4-v}$ 、或式 $(\text{A}_{3-n}\text{R}_n\text{SiO}_{1/2})_c (\text{A}_{2-o}\text{R}_o\text{SiO}_{2/2})_d (\text{A}_{1-p}\text{R}_p\text{SiO}_{3/2})_e (\text{SiO}_{4/2})_f (\text{CR}_q\text{A}_{1-q})_g (\text{CR}_r\text{A}_{2-r})_h (\text{OCR}_s\text{A}_{2-s})_i (\text{CR}_t\text{A}_{3-t})_j$ 所示化合物混合以致组分 (A1) 中 SiH 键与组分 (B1) 的脂族不饱和或羟基之比为至少 2.5:1; (2) 在 (C1) 催化剂存在下使组分 (A1) 和 (B1) 之间发生反应生成包含每分子有至少一个 SiH 键的有机氢硅化合物的反应混合物; (3) 任选地向所述反应混合物中加入抑制剂; 和 (4) 任选地离析出所述有机氢硅化合物; 其中 B 为硼, X、R、a、b、c、d、e、f、g、h、i、j、n、o、p、q、r、s、t、u、v 如前面所定义, 每个 A 独立地选自羟基、包含至少一个脂族不饱和的有 2 至约 20 个碳原子的一价烃基、包含至少一个脂族不饱和的有 2 至约 20 个碳原子的一价氧烃基、或选自卤原子、醚基、烷氧基、烷氧基醚基、酰基、环氧基、氨基、或甲硅烷基的官能团, 条件是至少一个 A 基有脂族不饱和或羟基。

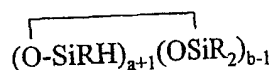
另一方法中, 如下制备有至少一个与硅键合的氢的有机氢硅化合物: (1') 使 (A1) 至少一种每分子包含至少两个 SiH 键的下式所示有机氢环硅氧烷



与 (C1) 催化剂混合形成 SiH 预混物; (2') 向所述 SiH 预混物中加入 (B1) 至少一种每分子包含至少一个脂族不饱和或至少一个羟基的 $\text{BR}_u\text{Y}_{3-u}$ 、 $\text{SiR}_v\text{Y}_{4-v}$ 、或式 $(\text{A}_{3-n}\text{R}_n\text{SiO}_{1/2})_c (\text{A}_{2-o}\text{R}_o\text{SiO}_{2/2})_d (\text{A}_{1-p}\text{R}_p\text{SiO}_{3/2})_e (\text{SiO}_{4/2})_f (\text{CR}_q\text{A}_{1-q})_g (\text{CR}_r\text{A}_{2-r})_h (\text{OCR}_s\text{A}_{2-s})_i (\text{CR}_t\text{A}_{3-t})_j$ 所示化合物以致组分 (A1) 中 SiH 键与组分

(B1) 的脂族不饱和或羟基之比为至少 2.5, 进行反应生成包含每分子有至少一个 SiH 键的有机氢硅化合物的反应混合物; (3') 任选地向所述反应混合物中加入抑制剂; 和 (4') 任选地离析出所述有机氢硅化合物; 其中 B 为硼, A、X、R、a、b、c、d、e、f、g、h、i、j、n、o、p、q、r、s、t、u 和 v 如前面所定义。

另一方法中, 如下制备有至少一个与硅键合的氢的有机氢硅化合物: (1'') 使 (B1) 至少一种每分子包含至少一个脂族不饱和或至少一个羟基的 BR_uY_{3-u} 、 SiR_vY_{4-v} 、或式 $(A_{3-n}R_nSiO_{1/2})_c(A_{2-o}R_oSiO_{2/2})_d(A_{1-p}R_pSiO_{3/2})_e(SiO_{4/2})_f(CR_qA_{1-q})_g(CR_rA_{2-r})_h(OCR_sA_{2-s})_i(CR_tA_{3-t})_j$ 所示化合物与 (C1) 催化剂混合分别形成脂族不饱和预混物或羟基预混物; (2'') 将所述脂族不饱和预混物或羟基预混物加入 (A1) 至少一种每分子包含至少两个 SiH 键的下式所示有机氢环硅氧烷



中以致组分 (A1) 中 SiH 键与组分 (B1) 的脂族不饱和或羟基之比为至少 2.5, 进行反应生成包含每分子有至少一个 SiH 键的有机氢硅化合物的反应混合物; (3'') 任选地向所述反应混合物中加入抑制剂; 和 (4'') 任选地离析出所述有机氢硅化合物; 其中 B 为硼, A、X、R、a、b、c、d、e、f、g、h、i、j、n、o、p、q、r、s、t、u 和 v 如前面所定义。

每个 A 基可独立地选自选自卤原子、醚基、烷氧基、烷氧基醚基、酰基、环氧基、氨基、或甲硅烷基的官能团。A 所代表的此类官能团的例子如前面针对 X 所述。

每个 A 基还可独立地选自羟基、有脂族不饱和的含 2 至 20 个碳原子的一价烃基和有脂族不饱和的含 2 至 20 个碳原子的一价氧烃基。A 的脂族不饱和可在烃链的侧位、烃链的端位或这两种位置, 端位是优选的。A 的每个一价烃基和氧烃基可以是直链、支链或环状的, 可以是未取代或被卤原子取代的。有脂族不饱和的含 2 至 20 个碳原子的一

价烃基的例子包括链烯基如乙烯基、烯丙基、3-丁烯基、4-戊烯基、5-己烯基、环己烯基、6-庚烯基、7-辛烯基、8-壬烯基、9-癸烯基、10-十一碳烯基、和含4至20个碳原子的二烯基如4,7-辛二烯基、5,8-壬二烯基、5,9-癸二烯基、6,11-十二碳二烯基、4,8-壬二烯基和7,13-十四碳二烯基。含2至20个碳原子的一价氧烃基的例子包括链烯氧基如氧丁基乙烯基醚和炔氧基如丙炔氧基或己炔氧基。

优选每个A独立地选自有至少一个脂族不饱和、羟基或环氧基的含2至20个碳原子的一价烃基。更优选每个A是独立选择的含2至20个碳原子的链烯基，最优选A为含2至8个碳原子的链烯基。

上述每分子有至少一个SiH基的有机氢硅化合物的制备方法是一些优选方法的例子，不是要描述此类物质的所有制备方法。取决于所用原料和所要有机氢硅化合物，可使生成的初始有机氢硅化合物经后续氢化硅烷化和/或利用至少一种烃、氧烃或有至少一个脂族不饱和或羟基的官能化合物进行缩合从而生成式(III)所示每分子有至少一个SiH基的所要有机氢硅化合物。

上述方法优选还包括步骤(2a)、(2'a)或(2''a)向步骤(2)、(2')或(2'')中生成的包含每分子有至少一个SiH键的有机氢硅化合物的反应混合物中加入至少一种烃、氧烃或有至少一个脂族不饱和或羟基的官能化合物，从而分别生成包含其中一定比率的SiH基已转化成烃、氧烃或官能团的每分子有至少一个SiH键的有机氢硅化合物的第二反应混合物。

适用于这些后续反应的烃、氧烃和有至少一个脂族不饱和或羟基的官能化合物的例子包括含有前面针对A所述类型的基团的化合物，只要它们还包括脂族不饱和或羟基。优选的化合物包括官能化合物如烯丙基缩水甘油醚和乙烯基环己基环氧化物，链烯如1-己烯、1-辛烯、和乙烯基环己烯，和二烯烃如1,5-己二烯。

利用这些后续反应时，优选使5至70%、更优选5至50%、最优选10至30%的SiH基替换或转化成烃、氧烃或官能团。

用于制备有机氢硅化合物(组分(B))的包含至少一个脂族不饱和或

羟基的化合物(组分(B1))和有机氢环硅氧烷(组分(A1))可通过已知方法制备或商购。优选用于所述反应的有机氢环硅氧烷相对较纯,基本上不含线型低聚物。

适用于制备有机氢硅化合物的催化剂(组分(C1))是典型地用于氢化硅烷化和/或缩合反应的催化剂。优选使用含铂族金属的化合物。铂族意指钌、铑、钯、铱、铱和铂及其配合物。这些催化剂的例子和适用量与前面针对制备本发明组合物的组分(C)所描述的相同。

所要有至少一个 SiH 键的有机氢硅化合物制备后,附加的优选步骤是用抑制剂使所述催化剂钝化。适用于此的抑制剂是本领域公知的和前面针对本发明组分(D)所描述的。对于每种抑制剂来说,用于钝化的抑制剂的最佳量是不同的。一般地,基于 100 重量份总固体(所有非溶剂成分)0.2 至 1 重量份的含量是理想的。

所述反应的温度无严格规定,但一般在约 20 至 150℃的范围内。反应时间长短也无关紧要,一般取决于控制剂的加料速度。

任选地,利用常用溶剂如甲苯、二甲苯、甲基异丁基酮和庚烷进行反应。

所述铂催化剂钝化后,可利用常规的脱除挥发分方法除去未反应的聚有机氢环硅氧烷和可能已使用的任何溶剂。

可通过利用任何适合的混合装置如刮刀、滚筒、机械搅拌器、三辊磨、曲拐式搅拌机、揉面机和双辊磨使组分(A)、(B)和(C)及任何任选组分以任何次序均匀混合制备本发明组合物。可以任何理想的包括多组分的包装组合或单组分包装形式提供本发明组合物。优选在组分(A)、(B)、(D)和任何其它任选组分存在下混入组分(C)含铂族金属的催化剂。

其它优选实施方案中,本发明涉及一种固化涂层的制备方法和所述固化涂层,所述方法包括以下步骤:(I)使(A)至少一种有至少两个脂族不饱和的化合物、(B)至少一种每分子含有至少三个与硅键合的氢原子的有机氢硅化合物和(C)含铂族金属的催化剂混合,其中所述催化剂的存在量足以催化所述反应;(II)将来自(I)的混合物涂于基质表面;

和(III)使所述涂料和所述基质暴露于选自(i)热和(ii)光化辐射的能源,其量足以使所述涂料固化。此方法可还包括步骤(III)之后在所述涂层上涂布压敏粘合剂。组分(A)、(B)和(C)包括其优选实施方案和用量如前面所述。

光化辐射意指紫外光;电子束辐射;和 α -、 β -、 γ -和x-射线。热意指红外辐射、热空气、微波辐射等。当然光化辐射通常伴随着热,二者组合使用也在本发明方法的范围和精神之内。除优选方法之外,也可通过本领域已知的任何适合方式如刮涂、刷涂、挤涂、喷涂、凹槽辊涂、轻触辊涂和气刀刮涂方式完成所述涂布过程。

本方法一优选实施方案中,所述固体基质是软质片材如纸、聚烯烃薄膜和聚烯烃涂覆纸或金属箔。可通过本发明方法涂布的其它适合的固体基质包括其它纤维素材料如木材、纸板和棉;金属材料如铝、铜、钢和银;硅质材料如玻璃和石材;和合成高分子材料如聚烯烃、聚酰胺、聚酯和聚丙烯酸酯。至于形式,所述固体基质可以是基本上片状的,如用于压敏粘合剂的可剥离衬里;织物或金属箔;或基本上三维形式的。

所述有机硅涂料组合物已涂布在基质上之后,加热和/或用光化辐射辐照(如本文所述)使所述液体涂料固化并使之粘附于基质之上。

本发明涂布方法的优选实施方案中,在软质片材如纸、聚烯烃薄膜和聚烯烃涂覆纸或金属箔上涂布一薄层所述有机硅涂料组合物,优选以连续方式涂布,然后将此涂覆材料加热和/或受到辐照使所述涂料迅速固化得到至少一面有粘合-剥离涂料的片材。然后使所述粘合-剥离涂料与压敏粘合剂接触,优选以在线方式,形成有可剥离的粘合剂/涂料界面的制品。此类制品的例子包括有可剥离衬里的粘胶标签、卷式胶带和包装在可剥去容器中的粘合剂。所述压敏粘合剂可以是非硅基粘合剂如公知的丙烯酸类或橡胶类,或硅基粘合剂如可用过氧化物或铂固化的聚二有机基硅氧烷基粘合剂。

该方法也适用于除压敏粘合剂以外的粘合材料。所述粘合材料的例子包括食品、石墨复合材料、沥青和树胶聚合物。

除适合制备涂料之外,本发明组合物还适用于制备弹性体、粘合剂、泡沫或流体。

公开以下实施例进一步教导但不限制由所附权利要求书适当地限定的本发明。

测试方法

气相色谱法 (GC) - 在配有 FID 和膜厚 0.25 μ m 的 J&W Scientific 30m $\times$ 0.25mm i.d. DB-1 柱的 HP5890A 上收集 GC 数据。

凝胶渗透色谱法 (GPC) - 用 Waters 515 泵、Water 717 自动取样器和 Waters 2410 示差折光计收集 GPC 数据。用两个 (300mm $\times$ 7.5mm) Polymer Laboratories Plgel 5 μ m Mixed-C 柱(前面有 Plgel 5 μ m 保护柱)进行分离。以 1.0ml/min 的流速使用 HPLC 级甲苯洗脱剂,柱和检测器加热至 45 $^{\circ}$ C。使用 50 μ l 的注射体积,试样通过 0.45 μ m PTFE 注射器过滤器预过滤。相对于用分子量在 1300-850 000 的聚二甲基硅氧烷 (PDMS) 标样建立的校准曲线确定分子量平均值。

硅 29 核磁共振波谱法 (^{29}Si NMR) - 用氯仿 D 溶剂在 Varian Mercury 300 上收集 ^{29}Si NMR 数据。试验在 60 秒的驰豫延迟下进行,采用门控去耦脉冲程序,使用 5mm 可切换 PFG 探针。或者用 Nalorac 16mm 无硅 Pulsetune $^{\circ}$ 探针在 Mercury 400 上测试试样,用 0.03M Cr(acac) $_3$ 作驰豫试剂,采用门控去耦确保定量条件。二者均采用 90 度脉冲宽度,所述 400 采用 12 秒驰豫延迟。

SiH 的测量 - 在 125ml Erlenmeyer 烧瓶中计量所述材料(根据评估的 SiH 含量)至最接近 0.01g,记录试样重量。向其中加入 20ml 准备好的乙酸汞溶液(4%乙酸汞粉末,96%(1:1 混合物)甲醇/氯仿),然后给烧瓶加盖,旋流混合。还制备空白试样(不加含 SiH 材料)用于对比。试样静置 30 分钟后,用 20ml 准备好的氯化钙溶液(25%氯化钙,75%甲醇)使之猝灭。然后由小移液管加入 10 滴准备好的酚酞溶液(1%酚酞的乙醇溶液)。然后用 0.1N 氢氧化钾的甲醇溶液滴定所述试样,记录测量结果。

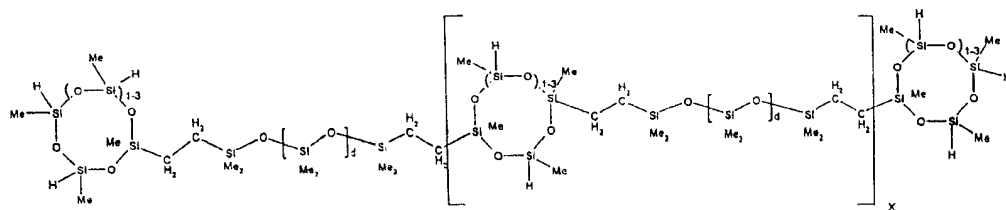
槽池寿命的测量 - 用适合于被测制剂粘度范围的锭子和锭子转速

在 Brookfield DV-II+ 转子粘度计或 DV-II 锥板式粘度计上测量粘度。槽池寿命定义为 40℃ 下全配方涂料组合物粘度增加一倍所需时间。

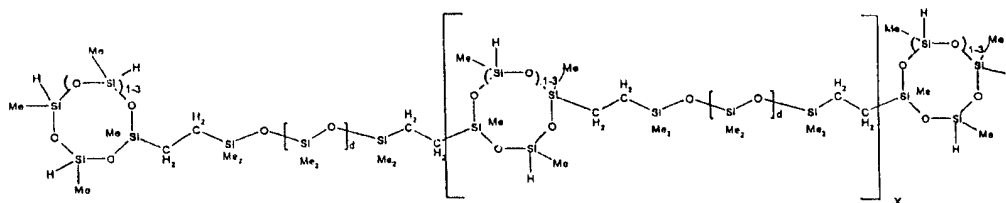
固化的测量 - 为根据可萃取有机硅的百分率测量固化, 采用圆盘状的有机硅涂覆基质试样。在 Oxford Lab-X 3000 Benchtop XRF 分析仪上通过 X-射线荧光 (XRF) 测得试样的初始涂布重量之后, 使之浸没在甲基异丁基酮 (MIBK) 中, 搅拌 30 分钟。MIBK 萃取后, 从 MIBK 溶剂中取出试样, 使之风干并获得第二涂布重量的测量结果。可萃取有机硅的百分率定义为有机硅涂布重量损失百分率。

有机氢硅化合物的制备

实施例 1: 在反应容器中加入 2947g 平均 Dp 为约 4.4 的聚(甲基氢)环硅氧烷 (MeH 环硅氧烷) (49.1mol SiH) 和 5053g 平均 Dp 为约 8 的二甲基乙基基甲硅烷氧基封端的聚二甲基硅氧烷聚合物 (14.4mol 乙烯基) 使 SiH/SiVi 之比为 3.4: 1。使聚合物充分混合, 加入乙烯基硅氧烷稀释的铂 (Pt) 催化剂使 Pt 含量为约 12ppm。引发放热反应, 经 10 分钟的时间容器内容物的温度从 25℃ 升至 137℃。冷却 2 小时后, 加入马来酸二(2-甲氧基-1-甲基乙酯) (80g, 1wt%) 以稳定所述 Pt 使之不再有活性。所得聚合物未被汽提, GC 表明剩余未反应的 MeH 环硅氧烷含量为约 4%。离析产品的粘度为 78mPa.s, 通过滴定测得 SiH 含量为 0.42wt% (SiH, 按 H 计), GPC Mn=2810, Mw=8115, 相对于聚二甲基硅氧烷 (PDMS) 标样。所述产品的 ^{29}Si NMR 分析证明: 所有乙烯基官能团均已耗尽产生硅亚乙基 (silethylene) 桥, 未发生开环, 所得分子结构与如下所示甲基氢环硅氧烷封端的线型硅氧烷聚合物一致, 其中 Me 为甲基, 对于 Mw 而言 x 平均为 6.5, 对于 Mn 而言 x 平均为 1.5, d 平均为约 8。

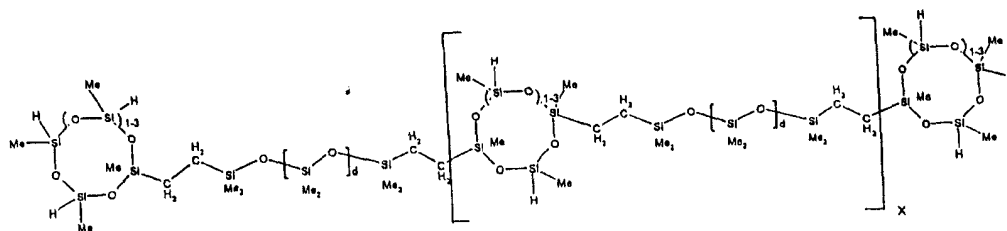


实施例 2: 在反应容器中加入 5211g 平均聚合度 (Dp) 为约 4.4 的聚(甲基氢)环硅氧烷 (MeH 环硅氧烷) (86.7mol SiH) 和 3340g 平均 Dp 为约 8 的二甲基乙烯基甲硅烷氧基封端的聚二甲基硅氧烷 (9.6mol 乙烯基) 使 SiH/SiVi 之比为 9:1。使聚合物充分混合, 加入乙烯基硅氧烷稀释的铂 (Pt) 催化剂使 Pt 含量为约 12ppm。引发放热反应, 经 10 分钟的时间容器内容物的温度从 23℃ 升至 100℃。冷却 30 分钟后, 加入马来酸二(2-甲氧基-1-甲基乙酯) (60g, 0.7wt%) 以稳定所述 Pt 使之不再有活性。所得产品在旋转蒸发器上于 1mmHg 和 50℃ 下汽提除去未反应的聚(甲基氢)环硅氧烷。离析产品的粘度为 23mPa.s, 通过滴定测得 SiH 含量为 0.58wt% (SiH, 按 H 计), GPC Mn=1396, Mw=2753, 相对于 PDMS 标样。所述交联剂产品的 ^{29}Si NMR 分析证明: 所有乙烯基官能团均已耗尽产生硅亚乙基桥, 未发生开环, 所得分子结构与如下所示甲基氢环硅氧烷封端的线型硅氧烷聚合物一致, 其中 Me 为甲基, 对于 Mw 而言 x 平均为 1.5, 对于 Mn 而言 x 平均为 0, d 平均为约 8。

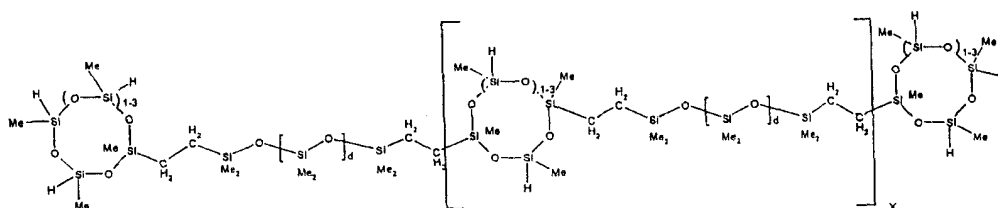


实施例 3: 在反应容器中加入 11.1g 平均 Dp 为约 4.4 的聚(甲基氢)环硅氧烷和 50g 平均 Dp 为约 25 的二甲基乙烯基甲硅烷氧基封端的聚二甲基硅氧烷聚合物使 SiH/SiVi 之比为 3.5:1。使聚合物充分混合, 加入乙烯基硅氧烷稀释的 Pt 催化剂使 Pt 含量为约 10ppm。观察到典型的预期放热反应。所得产品未被汽提, 在未使所述 Pt 钝化的情况下直接用于性能评价。滴定显示所述产品的 SiH 含量为 0.20wt% (SiH, 按 H 计)。所述产品的 ^{29}Si NMR 分析证明: 所有乙烯基官能团均已耗尽产生硅亚乙基桥, 未发生开环, 所得分子结构与如下所示甲基氢环硅氧烷封端的线型硅氧烷聚合物一致, 其中 Me 为甲基, 对于 Mw 而言 x

平均为 6.5, 对于 Mn 而言 x 平均为 1.5, d 平均为约 8。

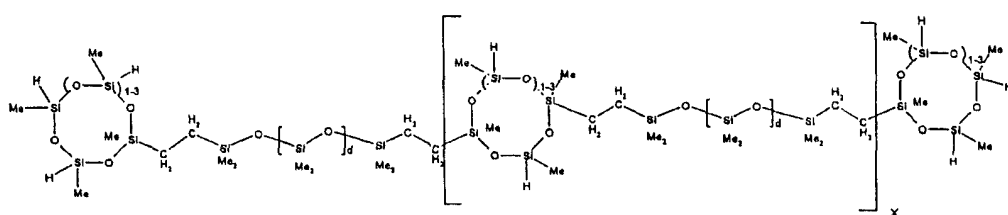


实施例 4: 在反应容器中加入 312g 平均 Dp 为约 4.4 的聚(甲基氢)环硅氧烷 (5.2mol SiH) 和 3000g 平均 Dp 为约 60 的二甲基乙烯基甲硅烷氧基封端的聚二甲基硅氧烷聚合物 (1.5mol Vi) 使 SiH/SiVi 之比为 3.5: 1。使聚合物充分混合, 加入乙烯基硅氧烷稀释的 Pt 催化剂使 Pt 含量为约 10ppm。观察到典型的预期放热反应。冷却 3 小时后, 加入马来酸二(2-甲氧基-1-甲基乙酯) (9.9g, 0.3wt%) 使所述 Pt 钝化。在未汽提的情况下离析所得聚合物, 得到 1350cP 的聚合物, SiH 含量为 0.09wt% (SiH, 按 H 计)。所述产品的 ^{29}Si NMR 分析证明: 所有乙烯基官能团均已耗尽产生硅亚乙基桥, 未发生开环, 所得分子结构与如下所示甲基氢环硅氧烷封端的线型硅氧烷聚合物一致, 其中 Me 为甲基, 对于 Mw 而言 x 平均为 6.5, 对于 Mn 而言 x 平均为 1.5, d 平均为约 8。

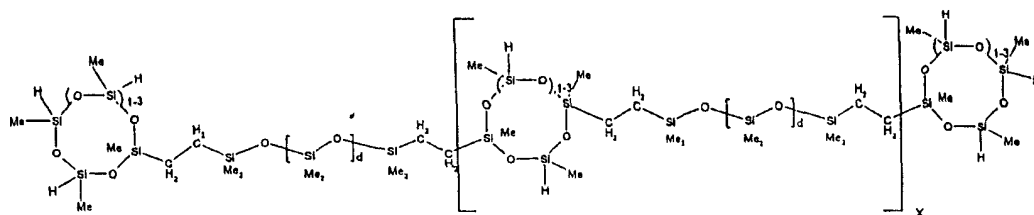


实施例 5: 在反应容器中加入 20.1g 平均 Dp 为约 4.4 的聚(甲基氢)环硅氧烷 (0.3mol SiH) 和 50g 平均 Dp 为约 60 的二甲基乙烯基甲硅烷氧基封端的聚二甲基硅氧烷聚合物 (0.02mol Vi) 使 SiH/SiVi 之比为 15: 1。使聚合物充分混合, 加入乙烯基硅氧烷稀释的 Pt 催化剂使 Pt

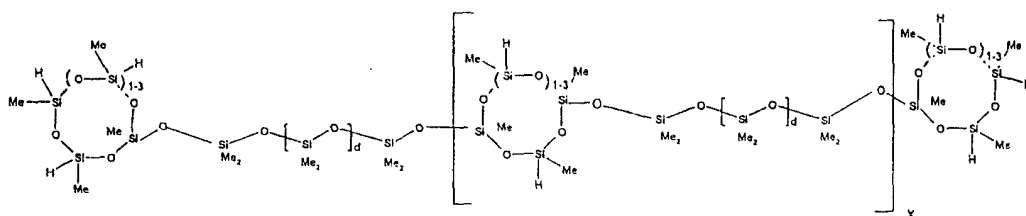
含量为约 10ppm。观察到典型的预期放热反应。所得聚合物在旋转蒸发器上汽提除去挥发分而在不使所述 Pt 钝化的情况下直接用于性能评价。滴定显示所述产品的 SiH 含量为 0.14wt%(SiH, 按 H 计)。所述产品的 ^{29}Si NMR 分析证明: 所有乙烯基官能团均已耗尽产生硅亚乙基桥, 未发生开环, 所得分子结构与如下所示甲基氢环硅氧烷封端的线型硅氧烷聚合物一致, 其中 Me 为甲基, 对于 Mw 而言 x 平均为 1.5, 对于 Mn 而言 x 平均为 0, d 平均为约 8。



实施例 6: 在反应容器中加入 297.1g 平均 Dp 为约 4.4 的聚(甲基氢)环硅氧烷(MeH 环硅氧烷) (5.0mol SiH)和 155.3g 平均 Dp 为约 25 的乙烯基封端的聚合物(0.15mol 乙烯基)使 SiH/SiVi 之比为 33: 1。使聚合物充分混合,加入乙烯基硅氧烷稀释的铂(Pt)催化剂使 Pt 含量为约 12ppm。所述放热反应导致小至中等的温升。使试样冷却几小时后,加入马来酸二(2-甲氧基-1-甲基乙酯)(0.4g, 1wt%)以稳定所述 Pt 使之不再有活性。所得聚合物在旋转蒸发器上于 1mmHg 和 50℃下汽提除去未反应的 MeH 环硅氧烷。离析产品的粘度为 49mPa.s, 通过滴定测得 SiH 含量为 0.28wt%(SiH, 按 H 计), 通过 GPC 测定的分子量 Mn=2518, Mw=33550, 相对于聚二甲基硅氧烷(PDMS)标样。所述产品的 ^{29}Si 和 ^{13}C NMR 分析证明: 所有乙烯基官能团均已耗尽产生硅亚乙基桥, 未发生开环, 所得分子结构与如下所示甲基氢环硅氧烷封端的线型硅氧烷聚合物一致, 其中 Me 为甲基, 对于 Mw 而言 x 相当于 10, 对于 Mn 而言 x 相当于 0, d 平均为约 25。

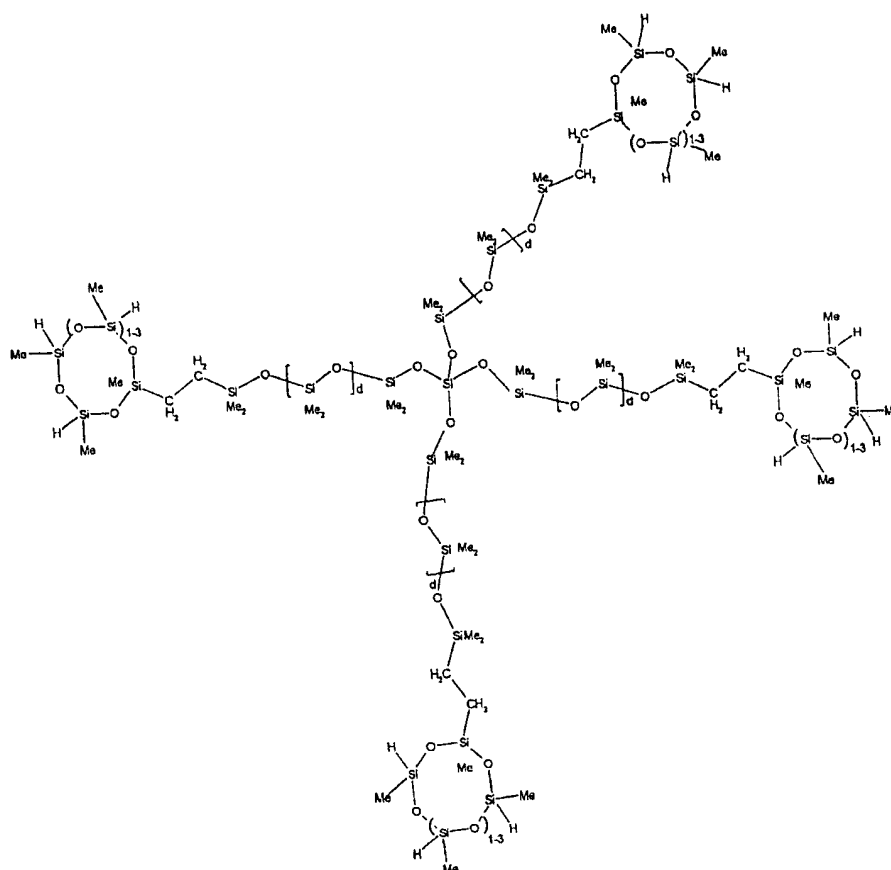


实施例 7: 在反应容器中加入 279.0g 平均 Dp 为约 4.4 的聚(甲基氢)环硅氧烷(MeH 环硅氧烷) (4.7mol SiH)和 175.0g 30 dpOH-封端的聚合物(0.16mol OH)使 SiH/SiOH 之比为 30: 1。使聚合物充分混合, 加入乙烯基硅氧烷稀释的铂(Pt)催化剂使 Pt 含量为约 12ppm。所述放热反应导致小至中等的温升。使试样冷却几小时后, 加入马来酸二(2-甲氧基-1-甲基乙酯) (0.4g, 1wt%)以稳定所述 Pt 使之不再有活性。所得产品在旋转蒸发器上于 1mmHg 和 50℃下汽提除去任何未反应的聚(甲基氢)环硅氧烷。离析产品的粘度为 422mPa.s, 通过滴定测得 SiH 含量为 0.22wt%(SiH, 按 H 计), 通过 GPC 测定的分子量 $M_n=5510$, $M_w=65260$, 相对于聚二甲基硅氧烷(PDMS)标样。所述产品的 ^{29}Si 和 ^{13}C NMR 分析证明: 所有 OH 官能团均已耗尽产生 $\text{SiO}_{3/2}$ 结构单元(T), 未发生开环, 所得分子结构与如下所示甲基氢环硅氧烷封端的线型硅氧烷聚合物一致, 其中 Me 为甲基, 对于 M_w 而言 x 平均为 18, 对于 M_n 而言 x 平均为 1.5, d 平均为约 30。



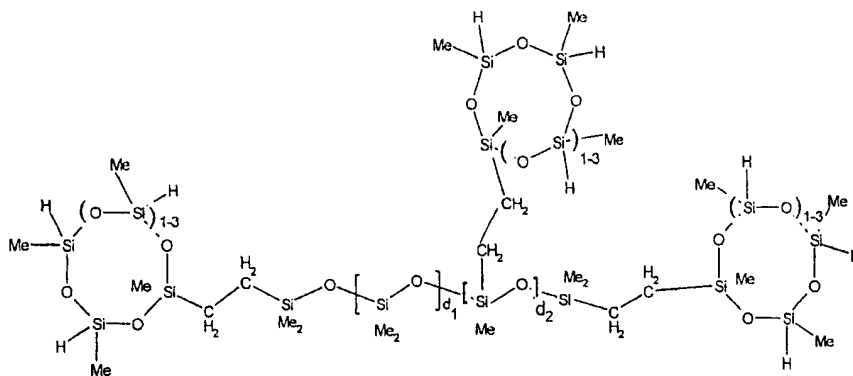
实施例 8: 在反应容器中加入 272.6g 平均 Dp 为约 4.4 的聚(甲基氢)环硅氧烷(MeH 环硅氧烷) (4.5mol SiH)和 175.0g 平均 Dp 为 100 的乙烯基二甲基甲硅烷氧基封端的聚(二甲基硅氧烷-硅酸酯)共聚物

(0.093mol 乙烯基)使 SiH/SiVi 之比为 49: 1。使聚合物充分混合, 加入乙烯基硅氧烷稀释的铂 (Pt) 催化剂使 Pt 含量为约 12ppm。所述放热反应导致小至中等的温升。使试样冷却几小时后, 加入马来酸二(2-甲氧基-1-甲基乙酯) (0.39g, 1wt%) 以稳定所述 Pt 使之不再有活性。所得聚合物在旋转蒸发器上于 1mmHg 和 50℃ 下汽提除去任何未反应的 MeH 环硅氧烷。离析产品的粘度为 263mPa.s, 通过滴定测得 SiH 含量为 0.15wt% (SiH, 按 H 计), 通过 GPC 测定的分子量 $M_n=5615$, $M_w=30030$, 相对于聚二甲基硅氧烷 (PDMS) 标样。所述产品的 ^{29}Si 和 ^{13}C NMR 分析证明: 所有乙烯基官能团均已耗尽产生硅亚乙基桥, 未发生开环, 所得分子结构与如下所示甲基氢环硅氧烷封端的硅氧烷聚合物一致, 其中 Me 为甲基, d 为约 25。当然此结构的低聚物可由任何或所有臂生长。



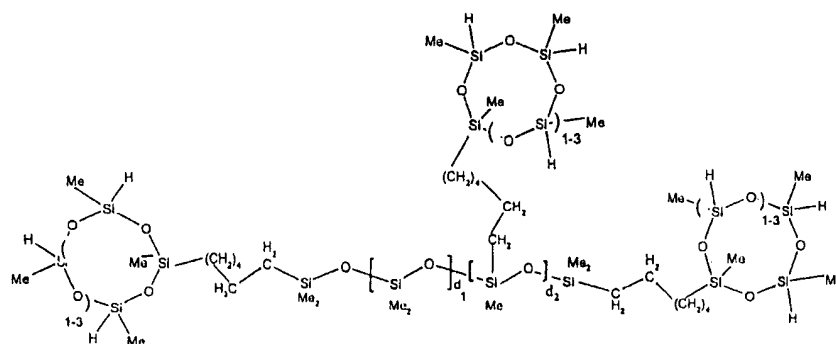
实施例 9: 在反应容器中加入 238.2g 平均 Dp 为约 4.4 的聚(甲基氢)环硅氧烷 (MeH 环硅氧烷) (4.0mol SiH) 和 175.0g 端封和有乙烯基

侧链的聚二甲基硅氧烷共聚物 (0.08mol 乙烯基)使 SiH/SiVi 之比为 50: 1。使聚合物充分混合, 加入乙烯基硅氧烷稀释的铂 (Pt) 催化剂使 Pt 含量为约 12ppm。所述放热反应导致小至中等的温升。使试样冷却几小时后, 加入马来酸二 (2-甲氧基-1-甲基乙酯) (0.39g, 1wt%) 以稳定所述 Pt 使之不再有活性。所得聚合物在旋转蒸发器上于 1mmHg 和 50℃ 下汽提除去任何未反应的 MeH 环硅氧烷。离析产品的粘度为 295mPa.s, 通过滴定测得 SiH 含量为 0.15wt% (SiH, 按 H 计), 通过 GPC 测定的分子量 $M_n=6872$, $M_w=21960$, 相对于聚二甲基硅氧烷 (PDMS) 标样。所述产品的 ^{29}Si 和 ^{13}C NMR 分析证明: 所有乙烯基官能团均已耗尽产生硅亚乙基桥, 未发生开环, 所得标称 Mn 分子结构与如下所示有甲基氢环硅氧烷封端的侧链和端封的 PDMS 硅氧烷聚合物一致, 其中 Me 为甲基, d_1 为约 97, d_2 为约 1.3。此结构的低聚物可由端封臂或侧臂生长。

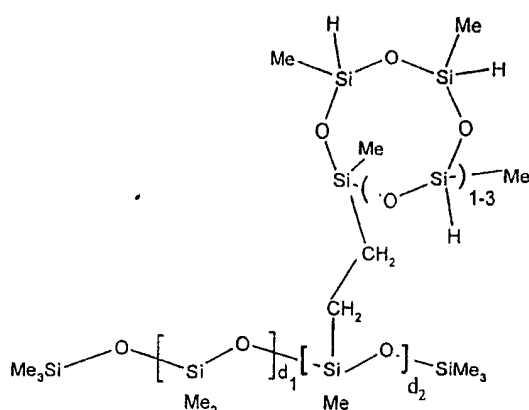


实施例 10: 在反应容器中加入 236.1g 平均 D_p 为约 4.4 的聚(甲基氢)环硅氧烷 (MeH 环硅氧烷) (3.9mol SiH) 和 175.0g 端封和有己烯基侧链的聚二甲基硅氧烷共聚物 (0.076mol 乙烯基) 使 SiH/SiVi 之比为 52: 1。使聚合物充分混合, 加入乙烯基硅氧烷稀释的铂 (Pt) 催化剂使 Pt 含量为约 12ppm。所述放热反应导致小至中等的温升。使试样冷却几小时后, 加入马来酸二 (2-甲氧基-1-甲基乙酯) (0.39g, 1wt%) 以稳定所述 Pt 使之不再有活性。所得聚合物在旋转蒸发器上于 1mmHg 和

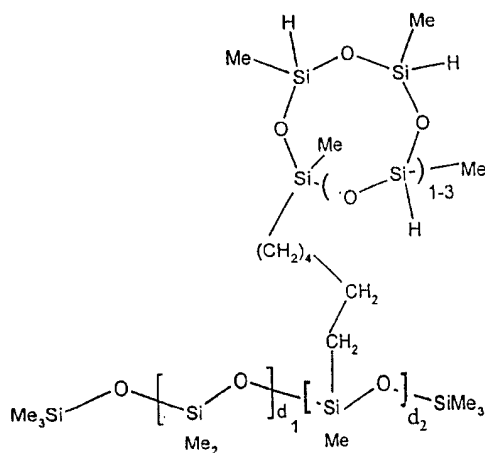
50℃下汽提除去任何未反应的聚(甲基氢)环硅氧烷。离析产品的粘度为 284mPa.s, 通过滴定测得 SiH 含量为 0.17wt%(SiH, 按 H 计), 通过 GPC 测定的分子量 $M_n=4282$, $M_w=17290$, 相对于聚二甲基硅氧烷(PDMS)标样。所述产品的 ^{29}Si 和 ^{13}C NMR 分析证明: 所有乙烯基官能团均已耗尽产生硅亚乙基桥, 未发生开环, 所得标称 M_n 分子结构与如下所示有甲基氢环硅氧烷封端和侧链的硅氧烷聚合物一致, 其中 Me 为甲基, d_1 为约 97, d_2 为约 1.3。



实施例 11: 在反应容器中加入 289.7g 平均 D_p 为约 4.4 的聚(甲基氢)环硅氧烷(MeH 环硅氧烷) (4.8mol SiH) 和 175.0g 平均 D_p 为约 165 的三甲基甲硅烷氧基封端的有乙烯基侧链的聚二甲基硅氧烷共聚物 (0.089mol 乙烯基) 使 SiH/SiVi 之比为 54: 1。使聚合物充分混合, 加入乙烯基硅氧烷稀释的铂(Pt)催化剂使 Pt 含量为约 12ppm。所述放热反应导致小至中等的温升。使试样冷却几小时后, 加入马来酸二(2-甲氧基-1-甲基乙酯) (0.40g, 1wt%) 以稳定所述 Pt 使之不再有活性。所得聚合物在旋转蒸发器上于 1mmHg 和 50℃下汽提除去任何未反应的聚(甲基氢)环硅氧烷。离析产品的粘度为 1020mPa.s, 通过滴定测得 SiH 含量为 0.19wt%(SiH, 按 H 计), 通过 GPC 测定的分子量 $M_n=8902$, $M_w=60370$, 相对于聚二甲基硅氧烷(PDMS)标样。所述产品的 ^{29}Si 和 ^{13}C NMR 分析证明: 所有乙烯基官能团均已耗尽产生硅亚乙基桥, 未发生开环, 所得标称 M_n 分子结构与如下所示有甲基氢环硅氧烷封端的乙烯基侧链的硅氧烷聚合物一致, 其中 Me 为甲基, d_1 为约 157, d_2 为约 6。

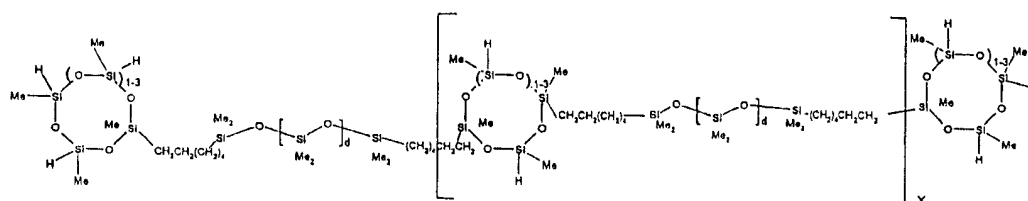


实施例 12: 在反应容器中加入 233.9g 平均 Dp 为约 4.4 的聚(甲基氢)环硅氧烷(MeH 环硅氧烷) (3.9mol SiH)和 175.0g 三甲基甲硅烷氧基封端的有己烯基侧链的聚二甲基硅氧烷共聚物(0.076mol 乙烯基)使 SiH/SiVi 之比为 51: 1。使聚合物充分混合,加入乙烯基硅氧烷稀释的铂(Pt)催化剂使 Pt 含量为约 12ppm。所述放热反应导致小至中等的温升。使试样冷却几小时后,加入马来酸二(2-甲氧基-1-甲基乙酯) (0.39g, 1wt%)以稳定所述 Pt 使之不再有活性。所得聚合物在旋转蒸发器上于 1mmHg 和 50℃下汽提除去任何未反应的聚(甲基氢)环硅氧烷。离析产品的粘度为 585mPa.s, 通过滴定测得 SiH 含量为 0.15wt%(SiH, 按 H 计), 通过 GPC 测定的分子量 Mn=7930, Mw=50100, 相对于聚二甲基硅氧烷(PDMS)标样。所述产品的 ^{29}Si 和 ^{13}C NMR 分析证明: 所有乙烯基官能团均已耗尽产生硅亚乙基桥, 未发生开环, 所得标称 Mn 分子结构与如下所示有甲基氢环硅氧烷封端侧链的硅氧烷聚合物一致, 其中 Me 为甲基, d_1 为约 143, d_2 为约 5。



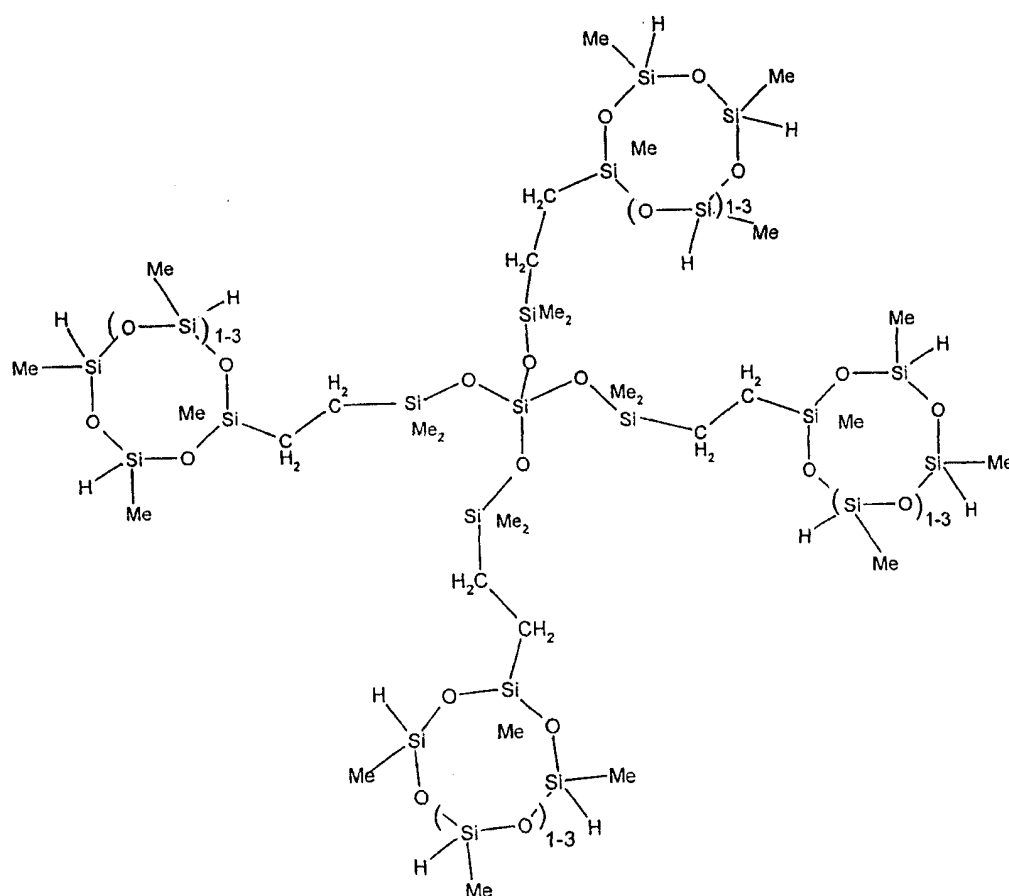
实施例 13: 在反应容器中加入 654.0g 平均 Dp 为约 4.4 的聚(甲基

氢)环硅氧烷(MeH 环硅氧烷) (6.9mol SiH)和 110.0g 己烯基封端的聚二甲基硅氧烷聚合物(0.25mol 乙烯基)使 SiH/SiVi 之比为 44: 1。使聚合物充分混合,加入乙烯基硅氧烷稀释的铂(Pt)催化剂使 Pt 含量为约 12ppm。所述放热反应导致小至中等的温升。使试样冷却几小时后,加入马来酸二(2-甲氧基-1-甲基乙酯)(0.39g, 1wt%)以稳定所述 Pt 使之不再有活性。所得聚合物在旋转蒸发器上于 1mmHg 和 50℃下汽提除去任何未反应的聚(甲基氢)环硅氧烷。离析产品的粘度为 29mPa.s,通过滴定测得 SiH 含量为 0.50wt%(SiH, 按 H 计),通过 GPC 测定的分子量 $M_n=1648$, $M_w=16060$, 相对于聚二甲基硅氧烷(PDMS)标样。所述产品的 ^{29}Si 和 ^{13}C NMR 分析证明: 所有乙烯基官能团均已耗尽产生硅亚乙基桥, 未发生开环, 所得分子结构与如下所示甲基氢环硅氧烷封端的线型硅氧烷聚合物一致, 其中 Me 为甲基, 对于 M_w 而言 x 相当于 8, 对于 M_n 而言 x 相当于 0, d 平均为约 10。



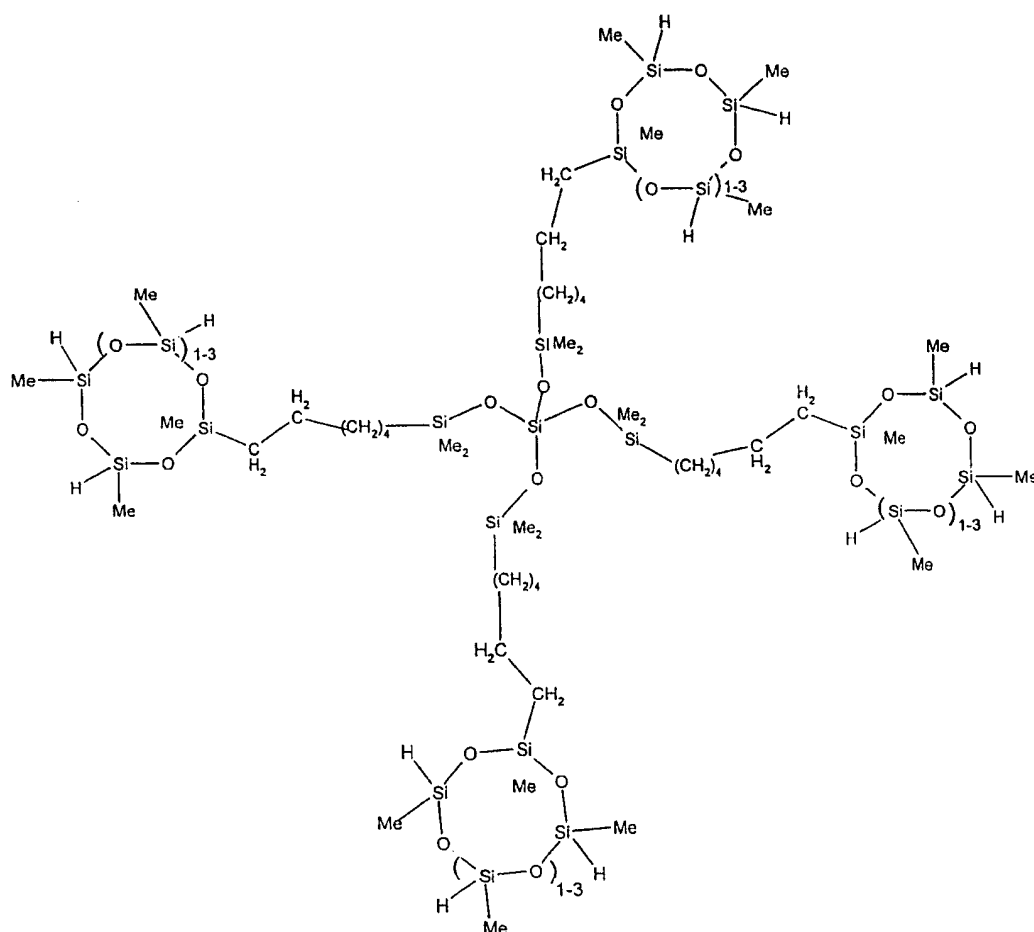
实施例 14: 在反应容器中加入 837.0g 平均 Dp 为约 4.4 的聚(甲基氢)环硅氧烷(MeH 环硅氧烷) (14.0mol SiH)和 65.0g 四(乙烯基二甲基甲硅烷氧基)硅烷(0.60mol 乙烯基)使 SiH/SiVi 之比为 23: 1。使聚合物充分混合,加入乙烯基硅氧烷稀释的铂(Pt)催化剂使 Pt 含量为约 12ppm。所述放热反应导致小至中等的温升。使试样冷却几小时后,加入马来酸二(2-甲氧基-1-甲基乙酯)(0.40g, wt%)以稳定所述 Pt 使之不再有活性。所得聚合物在旋转蒸发器上于 1mmHg 和 50℃下汽提除

去任何未反应的聚(甲基氢)环硅氧烷。离析产品的粘度为 81mPa.s, 通过滴定测得 SiH 含量为 0.90wt%(SiH, 按 H 计), 通过 GPC 测定的分子量 $M_n=1460$, $M_w=18600$, 相对于聚二甲基硅氧烷(PDMS)标样。所述产品的 ^{29}Si 和 ^{13}C NMR 分析证明: 所有乙烯基官能团均已耗尽产生硅亚乙基桥, 未发生开环, 所得标称 M_n 分子结构与如下所示甲基氢环硅氧烷封端的硅氧烷聚合物一致, 其中 Me 为甲基。可由任何支链生长更高的低聚物。



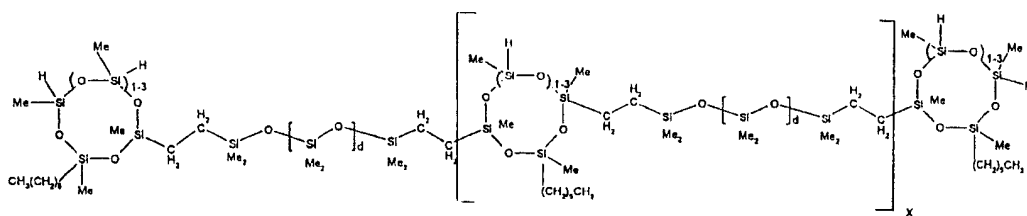
实施例 15: 在反应容器中加入 729.7g 平均 D_p 为约 4.4 的聚(甲基氢)环硅氧烷(MeH 环硅氧烷) (12.2mol SiH) 和 85.0g 四(己烯基二甲基甲硅烷氧基)硅烷(0.52mol 乙烯基)使 SiH/SiVi 之比为 24: 1。使聚合物充分混合, 加入乙烯基硅氧烷稀释的铂(Pt)催化剂使 Pt 含量为约 12ppm。所述放热反应导致小至中等的温升。使试样冷却几小时后, 加入马来酸二(2-甲氧基-1-甲基乙酯) (0.40g, wt%) 以稳定所述 Pt 使

之不再有活性。所得聚合物在旋转蒸发器上于 1mmHg 和 50℃ 下汽提除去任何未反应的聚(甲基氢)环硅氧烷。离析产品的粘度为 32mPa.s, 通过滴定测得 SiH 含量为 0.70wt%(SiH, 按 H 计), 通过 GPC 测定的分子量 $M_n=1453$, $M_w=27690$, 相对于聚二甲基硅氧烷(PDMS)标样。所述产品的 ^{29}Si 和 ^{13}C NMR 分析证明: 所有乙烯基官能团均已耗尽产生硅亚乙基桥, 未发生开环, 所得标称 M_n 分子结构与如下所示甲基氢环硅氧烷封端的硅氧烷聚合物一致, 其中 Me 为甲基。可由任何支链生长更高的低聚物。



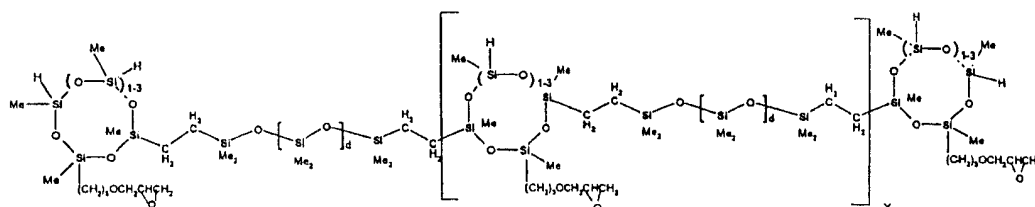
实施例 16: 在反应容器中加入 381.1g 平均 D_p 为约 4.4 的聚(甲基氢)环硅氧烷(MeH 环硅氧烷) (6.3mol SiH)和 80.0g 平均 D_p 为约 7 的二甲基乙烯基甲硅烷氧基封端的聚二甲基硅氧烷聚合物(0.29mol 乙烯基)使 SiH/SiVi 之比为约 22: 1。使聚合物充分混合, 加入乙烯基硅氧烷稀释的铂(Pt)催化剂使 Pt 含量为约 4ppm。引发放热反应,

经 10 分钟的时间容器内容物的温度升至高于室温。冷却 2 小时后, 将所得聚合物在旋转蒸发器上于 1mmHg 和 95℃ 下汽提除去任何未反应的聚(甲基氢)环硅氧烷。然后使所述物料冷却至室温。冷却后, 将 150g 上述产品加入另一反应容器。然后向反应容器中缓慢加入 24.3g (0.29mol 乙烯基) 1-己烯。每次加入少量引发放热反应。冷却 2 小时后, 加入马来酸二(2-甲氧基-1-甲基乙酯) (0.87g, 0.5wt%) 以稳定所述 Pt 使之不再有活性。然后将所得聚合物在旋转蒸发器上于 1mmHg 和 95℃ 下二次汽提除去任何未反应的 1-己烯。冷却至室温后, 加入马来酸二(2-甲氧基-1-甲基乙酯) (0.87g, 0.5wt%) 以稳定所述 Pt 使之不再有活性。然后使物料冷却至室温。离析产品的粘度为 62mPa.s, 通过滴定测得 SiH 含量为 0.32% (SiH, 按 H 计), GPC Mn=1723, Mw=15640, 相对于聚二甲基硅氧烷 (PDMS) 标样。所述产品的 ^{29}Si NMR 分析证明: 所有乙烯基官能团均已耗尽产生硅亚乙基桥, 未发生开环, 所得分子结构与如下所示甲基氢环硅氧烷封端的线型硅氧烷聚合物一致, 其中对于 Mn 而言 x 为约 1, 对于 Mw 而言 x 为约 9, d 平均为约 7。

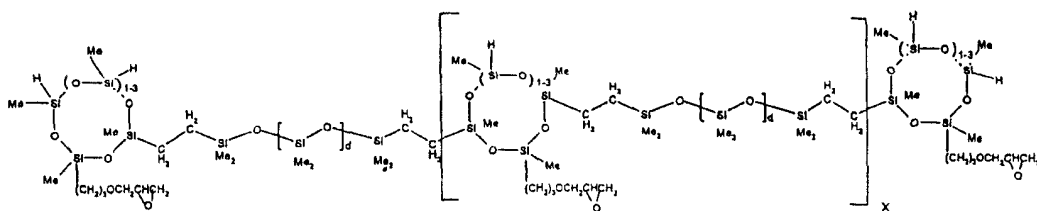


实施例 17: 在反应容器中加入 737g 平均 Dp 为约 4.4 的聚(甲基氢)环硅氧烷 (MeH 环硅氧烷) (12.2mol SiH) 和 1263g 平均 Dp 为约 8 的二甲基乙烯基甲硅烷氧基封端的聚二甲基硅氧烷聚合物 (3.6mol 乙烯基) 使 SiH/SiVi 之比为 3.4: 1。使聚合物充分混合, 加入乙烯基硅氧烷稀释的铂 (Pt) 催化剂使 Pt 含量为约 4ppm。引发放热反应, 经 10 分钟的时间容器内容物的温度从 25℃ 升至 137℃。反应混合物冷却至 25℃ 之后, 加入 91.1g (0.80mol) 烯丙基缩水甘油醚 (AGE)。然后通过加热套将反应混合物加热至 50℃, 此时停止加热。经 5 分钟反应混合物

继续放热至 66℃并在 66℃保持稳定 5 分钟。此时通过气相色谱法分析显示没有 AGE 原料的迹象。温度开始下降时, 重新开始加热, 使反应混合物在 80℃保持 2 小时。然后使反应冷却至 25℃。为使产品稳定, 加入 4.2g (0.2wt%) 马来酸二(2-甲氧基-1-甲基乙酯)。离析产品的粘度为 93mPa. s, 通过滴定测得 SiH 含量为 0.36wt%(SiH, 按 H 计), GPC Mn=2626, Mw=6405, 相对于聚二甲基硅氧烷 (PDMS) 标样。结构示于下面, 其中 10%的 SiH 官能团已被丙基缩水甘油醚基替换, x=1-5, d=约 8。



实施例 18: 在反应容器中加入 737.0g 平均 Dp 为约 4.4 的聚(甲基氢)环硅氧烷(MeH 环硅氧烷) (12.2mol SiH)和 1263.0g 平均 Dp 为约 8 的二甲基乙烯基甲硅烷氧基封端的聚二甲基硅氧烷聚合物(3.6mol 乙烯基)使 SiH/SiVi 之比为 3.4: 1。使聚合物充分混合, 加入乙烯基硅氧烷稀释的铂(Pt)催化剂使 Pt 含量为约 4ppm。引发放热反应, 经 10 分钟的时间容器内容物的温度从 25℃升至 137℃。反应混合物冷却至 25℃之后, 加入 227.9g (2.0mol) AGE。然后通过加热套将反应混合物加热至 50℃, 此时停止加热。经 10 分钟反应混合物继续放热至 91℃。此时通过气相色谱法分析显示没有 AGE 原料的迹象。反应温度降至 80℃时, 重新开始加热, 使反应混合物在 80℃保持 2 小时。然后使反应冷却至 25℃。为使产品稳定, 加入 4.2g (0.2wt%) 马来酸二(2-甲氧基-1-甲基乙酯)。离析产品的粘度为 85mPa. s, 通过滴定测得 SiH 含量为 0.30wt%(SiH, 按 H 计), GPC Mn=2867, Mw=7561, 相对于聚二甲基硅氧烷 (PDMS) 标样。结构示于下面, 其中 25%的 SiH 官能团已被丙基缩水甘油醚基替换, x=1-5, d=约 8。



涂料的制备

用乙烯基硅氧烷稀释的铂 (Pt) (催化剂)、马来酸二 (2-甲氧基-1-甲基乙酯) (抑制剂)、平均聚合度为 130 的二甲基乙烯基甲硅烷氧基封端的聚二甲基硅氧烷 (PDMS) 聚合物 (P-1)、和通过实施例 1-18 制备的有机氢硅化合物交联剂或选自 (C-1) 硅氧烷链上有约 70mol% 甲基氢部分的总平均聚合度为约 40 的三甲基甲硅烷氧基封端的聚二甲基硅氧烷-甲基氢硅氧烷共聚物或 (C-2) 总平均聚合度为约 20 的三甲基甲硅烷氧基封端的聚 (甲基氢) 硅氧烷聚合物的对比交联剂按 1.6: 1 的 SiH/Vi 之比配制涂料。使二甲基乙烯基甲硅烷氧基封端的聚二甲基硅氧烷 (PDMS) 聚合物、所述含 SiH 的原料和所述抑制剂在罐内混合, 然后在混合的情况下加入铂催化剂形成各涂料制剂。然后将各制剂以约 1.5 μ m 的厚度 (在 Oxford Lab-X 3000 Benchtop XRF Analyzer 上通过 X-射线荧光 (XRF) 测量) 涂布在纸上, 在移动网上于 300°F 的温度下固化 6 秒。催化剂和抑制剂的用量和槽池寿命的测量结果示于表 1 中, 固化对比测量结果示于表 2 中。

表 1. 涂料的槽池寿命对比

铂含量 (ppm)	100	100	60	20	20
抑制剂含量 (%)	0.1	0.7	0.4	0.1	0.7
槽池寿命 (hr)	58	340	360	230	1350
交联剂来自: 实施例 1					
C-1*	0.06	22	10	1.1	104
C-2*	0.05	14	6	0.8	105
实施例 6	14				
实施例 7	0.33				
实施例 8	14				
实施例 9	14				
实施例 10	14				
实施例 11	0.25				
实施例 12	5				
实施例 13	5				
实施例 14	0.5				
实施例 15	6				
实施例 16	12				
实施例 17	1.0				
实施例 18	5.4				

*对比

表 2. 涂料的固化对比

铂含量 (ppm)	100	60	20	20	20	10	5
抑制剂含量 (%)	0.7	0.4	0.1	0.4	0.7	0.4	0.4
可萃取的有机硅 (%)							
交联剂来自: 实施例 1	3	4	4	3	4	2	6
实施例 2				3	5	4	
实施例 3						2	4
实施例 4						2	2
实施例 5						3	17
实施例 6				2		4	42
实施例 7				2		10	
实施例 8				2		4	20
实施例 9				3		8	
实施例 10				2		8	
实施例 11				4		10	
实施例 12				4		6	
实施例 13				4		14	
实施例 14				7		25	
实施例 15				3		9	
实施例 16				4		4	8
实施例 17				3			
实施例 18				2			
C-1*	3	4	4		8	12	40
C-2*	3	5	27	25	43	75	94

*对比

粘合强度试验: 为测试在高温度和湿度下的粘合强度, 用乙烯基硅氧烷稀释的铂 (Pt) (催化剂)、马来酸二 (2-甲氧基-1-甲基乙酯) (抑制

剂)、平均聚合度为 130 的二甲基乙基基甲硅烷氧基封端的聚二甲基硅氧烷 (PDMS) 聚合物 (P-1) 或平均 Dp 为约 160 的乙基基二甲基甲硅烷氧基封端的聚 (二甲基硅氧烷-硅酸酯) 共聚物 (P-2)、和通过实施例 18 制备的有机氢硅化合物或对比交联剂 (C-2) 总平均聚合度为约 20 的三甲基甲硅烷氧基封端的聚 (甲基氢) 硅氧烷聚合物按 1.6: 1 的 SiH/Vi 之比配制涂料。使适当的聚合物、含 SiH 的原料和抑制剂在罐内混合, 然后在混合的情况下加入铂催化剂形成各涂料制剂。然后将所述涂料以约 1.5 μ m 的厚度涂布在纸上, 在移动网上固化至可萃取有机硅少于 5%。然后使固化的涂料与丙烯酸乳液胶粘剂层压在一起, 在保持在 150°F 和 85% 相对湿度的控制气候室内老化。定期通过手指揉搓试验 (finger rub-off test) 测量剥离涂层与基质的粘合强度。如果观察到擦掉则记为 “Y”, 表示粘合强度差, 如果未观察到擦掉则记为 “N”, 表示粘合强度好。结果见表 3。

表 3. 高温度和湿度下老化后涂料与基质的粘合强度

					手指擦掉 (Y/N)		
老化周期 (天):					0	1	7
	聚合物	交联剂	Pt 含量	基质			
	P-1	实施例 18	20	玻璃纸	N	N	N
	P-1	C-2*	100	玻璃纸	N	N	Y
	P-2	实施例 18	20	玻璃纸	N	N	N
	P-2	C-2*	20	玻璃纸	N	Y	

*对比