



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 104080838 B

(45) 授权公告日 2016. 08. 17

(21) 申请号 201280065018. 9

(22) 申请日 2012. 12. 21

(30) 优先权数据

61/581, 257 2011. 12. 29 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2014. 06. 27

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2012/071299 2012. 12. 21

(87) PCT国际申请的公布数据

W02013/101742 EN 2013. 07. 04

(73) 专利权人 3M 创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

(72) 发明人 杨宇 G·G·I·穆尔

M·A·西莫尼克

(74) 专利代理机构 北京市金杜律师事务所

11256

代理人 陈文平 陈长会

(51) Int. Cl.

C08G 77/08(2006. 01)

C08G 77/12(2006. 01)

C08G 77/16(2006. 01)

C08L 83/04(2006. 01)

C09D 183/04(2006. 01)

C09J 7/02(2006. 01)

B01J 31/02(2006. 01)

(56) 对比文件

W0 2010146254 A1, 2010. 12. 23,

US 2003139287 A1, 2003. 07. 24,

审查员 张子平

权利要求书3页 说明书28页

(54) 发明名称

可按需固化的聚硅氧烷涂料组合物

(57) 摘要

可固化组合物包含 (a) 包含反应性硅烷官能团的至少一种聚有机硅氧烷、氟化聚有机硅氧烷、或它们的组合, 所述反应性硅烷官能团包含至少两个羟基甲硅烷基部分; (b) 包含反应性硅烷官能团的至少一种聚有机硅氧烷、氟化聚有机硅氧烷、或它们的组合, 所述反应性硅烷官能团包含至少两个氢甲硅烷基部分; 和 (c) 包含至少一种有机硼酸盐的至少一种可光活化的组合物, 所述有机硼酸盐选自至少一种碱的四芳基硼酸盐、三芳基有机硼酸盐、二芳基二有机硼酸盐、和芳基三有机硼酸盐 (以及它们的组合), 所述碱选自脒、胍、磷腈、含氮二环磷碱、以及它们的组合; 其中所述组分 (a) 和 (b) 中的至少一者的平均反应性硅烷官能度为至少三。

1. 一种可固化组合物,其包含

(a)包含反应性硅烷官能团的至少一种聚有机硅氧烷、氟化聚有机硅氧烷、或它们的组合,所述反应性硅烷官能团包含至少两个羟基甲硅烷基部分;

(b)包含反应性硅烷官能团的至少一种聚有机硅氧烷、氟化聚有机硅氧烷、或它们的组合,所述反应性硅烷官能团包含至少两个氢甲硅烷基部分;和

(c)包含至少一种有机硼酸盐的至少一种可光活化的组合物,所述有机硼酸盐选自至少一种碱的四芳基硼酸盐、三芳基有机硼酸盐、二芳基二有机硼酸盐、和芳基三有机硼酸盐、以及它们的组合,所述碱选自脒、胍、磷腈、含氮二环磷碱、以及它们的组合;

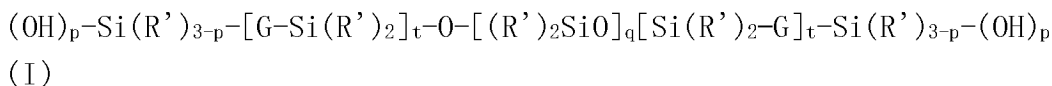
其中所述组分(a)和(b)中的至少一者的平均反应性硅烷官能度为至少三。

2. 根据权利要求1所述的组合物,其中所述组分(a)和(b)各自包含至少一种聚有机硅氧烷。

3. 根据权利要求2或权利要求1所述的组合物,其中所述聚有机硅氧烷包括聚甲基硅氧烷。

4. 根据权利要求1所述的组合物,其中所述组分(a)为羟基封端的。

5. 根据权利要求1所述的组合物,其中所述组分(a)选自由以下通式表示的聚硅氧烷:



其中每个p独立地为整数1、2或3;每个G独立地为二价连接基团;每个R'独立地选自烷基、烯基、氟烷基、芳基、氟芳基、环烷基、氟代环烷基、杂烷基、杂氟烷基、杂芳基、杂氟芳基、杂环烷基、杂氟代环烷基、以及它们的组合;q为整数0至15,000;并且每个t独立地为整数0或1。

6. 根据权利要求5所述的组合物,其中每个所述G独立地选自氧基、亚烷基、亚芳基、杂亚烷基、杂亚芳基、环亚烷基、杂环亚烷基、以及它们的组合;每个所述R'独立地选自烷基、氟烷基、芳基、以及它们的组合;所述q为整数20至15,000;和/或所述t为整数0。

7. 根据权利要求6所述的组合物,其中每个所述R'独立地选自甲基、 $\text{C}_4\text{F}_9\text{C}_2\text{H}_4\text{-}$ 、 $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{C}_2\text{H}_4\text{-}$ 、苯基、 $\text{CF}_3\text{C}_2\text{H}_4\text{-}$ 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_4\text{-}$ 、以及它们的组合。

8. 根据权利要求1所述的组合物,其中所述组分(a)包含下列的混合物:(1)重均分子量在300,000至1,000,000范围内的至少一种聚有机硅氧烷、氟化聚有机硅氧烷、或它们的组合,和(2)重均分子量在150至150,000范围内的至少一种聚有机硅氧烷、氟化聚有机硅氧烷、或它们的组合。

9. 根据权利要求1所述的组合物,其中所述组分(b)的平均反应性硅烷官能度为至少三。

10. 根据权利要求1所述的组合物,其中所述组分(b)选自由以下通式表示的聚硅氧烷:



其中每个R'独立地选自烷基、烯基、氟烷基、芳基、氟芳基、环烷基、氟代环烷基、杂烷基、杂氟烷基、杂芳基、杂氟芳基、杂环烷基、杂氟代环烷基、以及它们的组合;每个R''独立地为氢或R';r为整数0至150;并且s为整数2至150。

11. 根据权利要求10所述的组合物,其中每个所述R'独立地选自烷基、氟烷基、芳基、以及它们的组合。

12. 根据权利要求11所述的组合物, 其中每个所述R'独立地选自甲基、 $C_4F_9C_2H_4-$ 、 $C_6F_{13}C_2H_4-$ 、苯基、 $CF_3C_2H_4-$ 、 $C_6H_5C_2H_4-$ 、以及它们的组合。

13. 根据权利要求10所述的组合物, 其中所述R'和所述R''为甲基; 所述r为整数0; 和/或所述s为整数40。

14. 根据权利要求1所述的组合物, 其中所述可光活化的组合物包含至少一种有机硼酸盐, 所述有机硼酸盐选自至少一种所述碱的四芳基硼酸盐、三芳基有机硼酸盐、和二芳基二有机硼酸盐、以及它们的组合。

15. 根据权利要求1所述的组合物, 其中所述可光活化的组合物包含至少一种有机硼酸盐, 所述有机硼酸盐选自至少一种所述碱的四芳基硼酸盐和三芳基有机硼酸盐、以及它们的组合。

16. 根据权利要求1所述的组合物, 其中所述可光活化的组合物包含至少一种有机硼酸盐, 所述有机硼酸盐选自至少一种所述碱的四芳基硼酸盐、以及它们的组合。

17. 根据权利要求1所述的组合物, 其中所述有机硼酸盐的有机基团各自独立地为从碳原子键合至硼的有机或杂有机基团。

18. 根据权利要求17所述的组合物, 其中每个所述有机或杂有机基团独立地选自烷基、芳基、烷芳基、烯丙基、芳烷基、烯基、炔基、氰基、环烷基、它们的组合、以及它们的含杂原子的形式。

19. 根据权利要求1所述的组合物, 其中所述有机硼酸盐选自由以下通式表示的那些
 $AH[BR^1R^2R^3R^4]$ (III)

其中 R^1 为芳基或取代的芳基; R^2 、 R^3 和 R^4 为有机或杂有机基团, 其各自独立地选自烷基、取代的烷基、芳基、取代的芳基、以及它们的组合; 并且A为至少一种碱, 所述碱选自脒、胍、磷腈、含氮二环磷碱、以及它们的组合。

20. 根据权利要求19所述的组合物, 其中所述 R^2 、 R^3 和 R^4 各自独立地选自芳基、取代的芳基、以及它们的组合; 和/或所述碱选自脒、胍、以及它们的组合。

21. 根据权利要求19或权利要求20所述的组合物, 其中所述芳基为苯基; 所述取代的芳基为取代的苯基; 和/或所述碱选自环状脒、环状胍、以及它们的组合。

22. 根据权利要求21所述的组合物, 其中所述环状脒选自1,8-二氮杂二环[5.4.0]-7-十一碳烯(DBU)、1,5-二氮杂二环[4.3.0]-5-壬烯(DBN)、1,2-二甲基-1,4,5,6-四氢嘧啶、以及它们的组合; 和/或其中所述环状胍选自1,5,7-三氮杂双环[4.4.0]癸-5-烯(TBD)、7-甲基-1,5,7-三氮杂双环[4.4.0]癸-5-烯(MTBD)、2-叔丁基-1,1,3,3-四甲基胍、以及它们的组合。

23. 根据权利要求1所述的组合物, 其中所述可光活化的组合物包含1,5,7-三氮杂双环[4.4.0]癸-5-烯(TBD)的四苯基硼酸盐。

24. 根据权利要求1所述的组合物, 其中所述可光活化的组合物还包含至少一种光敏剂。

25. 根据权利要求24所述的组合物, 其中所述光敏剂选自芳族酮、染料、以及它们的组合。

26. 根据权利要求1所述的组合物, 其中所述组合物为不含有机金属催化剂的组合物。

27. 根据权利要求1所述的组合物, 其中所述组合物为无溶剂的。

28. 根据权利要求1所述的组合物,其中所述组合物已被固化。

29. 一种可固化组合物,其包含

(a)至少一种羟基封端的聚有机硅氧烷、氟化聚有机硅氧烷、或它们的组合;

(b)至少一种包含至少三个氢甲硅烷基部分的聚有机硅氧烷、氟化聚有机硅氧烷、或它们的组合;和

(c)至少一种可光活化的组合物,所述可光活化的组合物包含至少一种碱的至少一种四芳基硼酸盐,所述碱选自1,5,7-三氮杂双环[4.4.0]癸-5-烯(TBD)、7-甲基-1,5,7-三氮杂双环[4.4.0]癸-5-烯(MTBD)、2-叔丁基-1,1,3,3-四甲基胍、1,8-二氮杂二环[5.4.0.]-7-十一碳烯(DBU)、1,5-二氮杂二环[4.3.0]-5-壬烯(DBN)、1,2-二甲基-1,4,5,6-四氢嘧啶、以及它们的组合。

30. 一种涂覆方法,所述方法包括

(a)提供根据权利要求1或前述权利要求中任何其它项所述的可固化组合物;

(b)提供至少一种具有至少一个主表面的基底;

(c)将所述可固化组合物施用到所述基底的至少一个所述主表面的至少一部分;以及

(d)通过将所述可固化组合物的至少一部分暴露于辐射而引起所述可固化组合物固化以形成涂层。

31. 根据权利要求30所述的方法,其中所述辐射包括紫外线辐射、可见光辐射、或它们的组合。

32. 一种制品,其包括至少一种具有至少一个主表面的基底,所述基底在至少一个所述主表面的至少一部分上具有通过权利要求30所述的涂覆方法制备的涂层。

33. 根据权利要求32所述的制品,其中所述制品还包括压敏粘合剂层,所述压敏粘合剂层如下制备:将可光聚合的组合物施用到所述涂层,随后照射所述可光聚合的组合物以实现其光聚合。

可按需固化的聚硅氧烷涂料组合物

[0001] 优先权声明

[0002] 本专利申请要求于2011年12月29日提交的美国临时专利申请61/581,257的优先权;该专利的内容在此以引用方式并入。

技术领域

[0003] 本发明涉及包含反应性硅烷官能团的可固化涂料组合物,并且在其它方面,涉及用于涂覆该组合物的方法以及由此制备的制品。

背景技术

[0004] 水分可固化的聚硅氧烷组合物在存在水分的情况下固化以形成交联材料,例如可用于许多行业中的隔离涂层和表面处理。例如,通常选择聚硅氧烷或氟化聚硅氧烷来提供适于与压敏粘合剂使用的水分可固化的隔离涂层。用于固化的水分通常得自大气环境或其上已施用组合物的基底,但其也可以添加至组合物(例如,用于实现在深度或禁闭中固化)。

[0005] 水分可固化的聚硅氧烷组合物通常包含具有可在存在水分的情况下反应以形成固化的(即交联的)材料的基团(例如,烷氧基甲硅烷基或酰氧基甲硅烷基部分)的硅氧烷聚合物。包含烷氧基甲硅烷基或酰氧基甲硅烷基官能团的水分可固化的组合物通常通过两个反应固化。在第一个反应中,烷氧基甲硅烷基或酰氧基甲硅烷基基团在存在水分和催化剂的情况下水解以形成具有羟基甲硅烷基基团的硅烷醇化合物。在第二个反应中,羟基甲硅烷基基团在存在催化剂的情况下与其它羟基甲硅烷基、烷氧基甲硅烷基或酰氧基甲硅烷基基团缩合以形成 --Si--O--Si-- 键。一旦生成硅烷醇化合物,两个反应基本上同时进行。常用于这两个反应的催化剂包括布仑斯惕酸(Bronsted acid)和路易斯酸(Lewis acid)。单一材料可以催化这两个反应。

[0006] 优选地,水解和缩合反应在水分可固化的组合物已施用到例如基底之后迅速进行。然而,同时反应不能过早进行(例如在加工或储存期间)。

[0007] 这些性质之间的良好平衡经常难以获得,因为迅速反应性和储存稳定性是彼此相背的性质。例如,诸如四烷基钛酸酯的高度活性催化剂迅速加快水分固化反应,但同时可使在进料槽、涂覆设备和其它制造和处理设备中无过早胶凝风险地加工材料变得困难。控制水分的量可为关键的,太少的水分可能导致缓慢或不完全的固化,而太多的水分会导致过早固化。

[0008] 已使用多种方法用于提供具有可接受的固化速率而没有加工和储存困难的水分可固化的组合物。例如,已经开发出两部分体系(一部分包含官能化硅氧烷聚合物,而另一部分包含催化剂),其中在使用之前迅速混合所述两个部分。虽然这种方法已用于小规模应用,但其对于大规模制造不那么有效,其中由必须混合两个部分所造成的延迟一直是不期望的。此外,涂覆操作必须在组合物于罐中固化之前迅速完成,并且这在使用大表面积基底或大体积的组合物操作时一直是困难的。

[0009] 已经开发出铵盐催化剂,该铵盐催化剂在充分加热以释放引发水分固化反应的酸

化合物之前一直为惰性的。酸的释放也生成胺,然而所述胺必须通过蒸发除去。此外,用于活化催化剂的热可损坏其上已施用组合物的热敏感基底。

[0010] 已使用其它材料(例如,诸如铈和碘~~铈~~盐的~~铈~~盐)来在照射(例如,使用紫外光照射)时于原位生成酸物质。这类材料不需要热活化并因而使得能够使用热敏感基底而没有损坏(并且不会生成需要除去的不期望物质),但是这类材料较昂贵,需要水分控制并且在一些基底上显示具有固化抑制。

[0011] 诸如二月桂酸二丁基锡的常规锡催化剂可提供稳定的可固化的聚硅氧烷组合物,该组合物可进行加工和涂覆而不会过早胶凝。除了典型的水分可固化体系之外,已经发现的是包含氢甲硅烷基和羟基甲硅烷基基团形式的双重反应性硅烷官能团的可固化组合物(可脱氢固化体系)可通过使用锡催化剂来固化。这种组合物已广泛用于压敏粘合剂和脱模剂应用,但有时经受相对短的罐藏期。此外,锡催化剂的使用变得尤其有问题,因为通常用作催化剂的有机锡化合物现在被视为毒物学上有异议的。

[0012] 已通过将化合物如二有机亚砷、咪唑和胺(包括脒和取代的胍)与各种硅氧烷组合物(包括室温固化硅氧烷组合物和脱氢固化的硅氧烷组合物)中的锡催化剂(并且在一些情况下,仅胺化合物)组合使用来实现加速固化。还已经提出,将包括脒的胺化合物在不存在锡催化剂的情况下用于固化水分可固化的甲硅烷基官能化有机聚合物,但烷氧基甲硅烷基官能化有机聚合物的实用固化性和可接受的对基底的粘附力仅使用强碱性胺(在水性溶液中显示具有至少13.4的pH的那些)才实现。

发明内容

[0013] 因此,我们认识到存在对可提供可接受的固化速率而没有显著加工和储存困难(例如,由于过早胶凝所导致)的可固化聚硅氧烷组合物的持续需要。优选地,这些组合物将为可有效加工的(例如,无需在固化之前混合两部分体系),将采用不生成需要除去的物质的催化剂,和/或将不需要热活化(从而使得能够在较低的温度下固化和/或使用热敏感基底)。这些组合物将优选采用相对无毒性的、提供在溶液中相对稳定但在干燥时相对快速固化的组合物、在较低的浓度下有效、和/或在较低的(或无)水分条件下有效的催化剂。理想的是,这些组合物将可按需固化(例如,通过原位生成催化剂)并且可在不需要大量添加溶剂的情况下(例如,以100%固体形式)可涂覆。

[0014] 简而言之,在一个方面,本发明提供包含双重反应性硅烷官能团的可固化聚硅氧烷组合物。该组合物包含

[0015] (a)至少一种聚有机硅氧烷、氟化的聚有机硅氧烷或它们的组合,其包含含有至少两个羟基甲硅烷基部分(即,包含与硅原子直接键合的羟基的一价部分)的反应性硅烷官能团;

[0016] (b)至少一种聚有机硅氧烷、氟化的聚有机硅氧烷或它们的组合,其包含含有至少两个氢甲硅烷基部分(即,包含与硅原子直接键合的氢原子的一价部分)的反应性硅烷官能团;和

[0017] (c)包含至少一种有机硼酸盐的至少一种可光活化的组合物,所述有机硼酸盐选自至少一种碱的四芳基硼酸盐、三芳基有机硼酸盐、二芳基二有机硼酸盐、和芳基三有机硼酸盐(以及它们的组合),所述碱选自脒、胍、磷腈、含氮二环磷碱、以及它们的组合;

[0018] 其中组分(a)和(b)中的至少一者的平均反应性硅烷官能度为至少三(也就是说,组分(a)具有至少三个羟基甲硅烷基部分(平均),组分(b)具有至少三个氢甲硅烷基部分(平均),或两者)。

[0019] 组分(a)和(b)优选包含至少一种各自具有上文指定的反应性硅烷官能团的聚有机硅氧烷(更优选至少一种聚烷基硅氧烷(即至少一种聚二烷基硅氧烷、聚烷基(氢)硅氧烷、或它们的组合);最优选至少一种聚甲基硅氧烷(即至少一种聚二甲基硅氧烷、聚甲基(氢)硅氧烷、或它们的组合))。优选地,组分(a)为羟基封端的,从而包含两个末端羟基甲硅烷基部分(平均)。

[0020] 在可光活化的组合物暴露于辐射时,碱可原位生成以催化可固化聚硅氧烷组合物的聚硅氧烷组分的固化。可光活化的组合物优选包含至少一种有机硼酸盐,所述有机硼酸盐选自所述碱的四芳基硼酸盐、三芳基有机硼酸盐、和二芳基二有机硼酸盐、以及它们的组合(更优选选自所述碱的四芳基硼酸盐和三芳基有机硼酸盐、以及它们的组合;最优选选自所述碱的四芳基硼酸盐、以及它们的组合)。在可光活化的组合物暴露于辐射时生成的碱优选包括至少一种脒或胍(最优选为1,8-二氮杂二环[5.4.0]-7-十一碳烯(DBU))。

[0021] 已发现,与标准胺碱例如4,4'-三亚甲基双(1-甲基哌啶)(其无效)不同,上述碱可有效地催化聚硅氧烷组合物的固化(显然通过脱氢缩合),所述聚硅氧烷组合物包含呈氢甲硅烷基和羟基甲硅烷基部分形式的反应性硅烷官能团。已经进一步发现的是,可光活化的组合物可有效地用于在原位生成碱。已经发现这种原位生成提供如下可按需固化的聚硅氧烷组合物:其可表现出增强的储存稳定性和/或罐藏期,并且可以完全不含溶剂(即100%固体)或基本上不含溶剂(仅使用较少量的溶剂)的形式进行涂覆。

[0022] 在光活化时,可固化聚硅氧烷组合物可甚至在低至环境温度的温度(例如,约23℃)下相对迅速地固化(例如,在照射时,固化可在短至数秒或更短的时间段内进行)而无需热活化,并且可光活化的组合物可在较少的量(例如,基于组分(a)、(b)和(c)的总重量计在低至约0.5重量%或更小的浓度)下有效。因此,包含可光活化的组合物的可固化聚硅氧烷组合物可适用于工业环境中的高速涂覆和固化操作,而无需添加热。尽管具有这种有效的固化性,但可固化聚硅氧烷组合物以100%固体形式或任选地在多种溶剂(例如,庚烷、甲基乙基酮,或它们的组合)中可表现出相对良好的储存稳定性(例如,在封闭容器中达数周或更长的时间)和/或相对长的罐藏期(例如,在不存在光的情况下大约数天),而无需在使用之前迅速混合两部分体系。

[0023] 在与现有技术组合物的惊人对比之下,原位生成的碱在基本上不存在其它缩合催化剂和/或在基本上不存在水分的情况下,可有效用于本发明的可固化聚硅氧烷组合物。碱可用作常规锡催化剂的替代物以提供不含有机金属催化剂的可固化聚硅氧烷组合物,而无需改变常规锡固化的聚硅氧烷组合物(例如,隔离涂料组合物如得自密歇根州米德兰的道康宁公司(Dow Corning Corporation, Midland, MI)的Syl-Off™292涂料组合物)的聚硅氧烷组分的性质。与常规锡催化剂不同,至少一些碱(例如DBU)和它们的可光活化的前体为相对无毒性的,并且为非持久性的,从而适于制备相对环境友好的或“绿色”的聚硅氧烷组合物。

[0024] 可将本发明的可固化聚硅氧烷组合物固化以提供交联网络,该交联网络具有可根据各种不同应用的需求进行调整的性质(例如,通过改变起始组分(a)和/或(b)的反应性硅

烷官能团的性质、相对量和/或程度)。因此,可固化聚硅氧烷组合物可用于提供具有多种可用于许多涂层应用(例如,用作压敏粘合剂的隔离涂层、保护性涂层、斥水和/或斥油涂层或表面处理等)的表面特性的涂层。本发明的可固化聚硅氧烷组合物尤其可用于需要谨慎和/或表面特性的定制控制的相对敏感的应用(例如,隔离涂层应用),因为光解产物(即碱催化剂和其它光解副产物)不呈现出构成或生成需要除去的物质,并且在一些实施例中,为充分挥发性的,以便在加工过程中从组合物中蒸发掉,从而在固化材料中基本上不留下催化剂污染(与常规锡催化剂的金属污染形成对比,该金属污染在电子领域中可为尤其有问题的)。

[0025] 根据前述,本发明的可固化聚硅氧烷组合物的至少一些实施例满足上述对可按需固化、不含溶剂的组合物的持续需要,该可按需固化、不含溶剂的组合物可提供可接受的(或甚至优越的)固化速率而没有显著加工和储存困难(例如,无需在固化之前混合两部分体系、无需除去污染物和/或无需热活化)。可固化聚硅氧烷组合物的至少一些实施例也采用相对无毒性的、同时在较低的浓度和/或在较低的(或无)水分条件下有效的碱催化剂和相应的可光活化的前体。

[0026] 在另一方面,本发明还提供涂覆方法,所述方法包括

[0027] (a)提供本发明的上述可固化聚硅氧烷组合物;

[0028] (b)提供至少一种具有至少一个主表面的基底;

[0029] (c)将可固化聚硅氧烷组合物施用到基底的至少一个主表面的至少一部分;以及

[0030] (d)通过将可固化聚硅氧烷组合物的至少一部分暴露于辐射而引起可固化聚硅氧烷组合物固化从而形成涂层。

[0031] 在另一方面,本发明提供包含至少一种具有至少一个主表面的基底的制品,所述基底在至少一个主表面的至少一部分上具有通过上述涂覆方法制备的涂层。

具体实施方式

[0032] 在以下详细说明中,描述了各组数值范围(例如,特定部分中的碳原子数的数值范围、特定组分的量的数值范围等等),并且在每组数值范围内,范围的任何下限可与范围的任何上限配对。这种数值范围另外旨在包括包含在该范围内的所有数(例如,1至5包括1、1.5、2、2.75、3、3.80、4、5等等)。

[0033] 如本文所用,术语“和/或”意指所列要素的一个或全部,或所列要素的任何两个或更多的组合。

[0034] 术语“优选的”和“优选地”是指本发明的实施例在某些情况下可提供一定的益处。然而,其他实施例在相同或其他情况下也可能是优选的。此外,对一个或多个优选实施例的表述并不暗示其它实施例不是可用的,并且并非意图从本发明的范围中排除其它实施例。

[0035] 当术语“包括”及其变型出现在说明书和权利要求中时,这些术语不具有限制的意思。

[0036] 本文所用的“一种(个)”、“所述(该)”、“至少一种(个)”以及“一种或多种(一个或多个)”可互换使用。

[0037] 上述“发明内容”部分不意在描述本发明的每个实施例或每种实施方式。以下具体实施方式更具体地描述了示例性实施例。在整个具体实施方式中,通过例子的列表提供指

导,这些例子可以各种组合使用。在每种情况下,所述的列表仅用作代表性的组类,并且不应解释为排它性列表。

[0038] 定义

[0039] 如本专利申请中所用的:

[0040] “链中杂原子”是指代替碳链中的一个或多个碳原子的非碳(例如氧、氮或硫)的原子(例如,以便形成碳-杂原子-碳链或碳-杂原子-杂原子-碳链);

[0041] “固化”是指转化成交联聚合物网络(例如,通过催化);

[0042] “氰基”是指具有式-CN的一价基团;

[0043] “氟代”(例如,涉及基团或部分,如“氟代亚烷基”或“氟烷基”或“氟烃”的情况)或“氟化”是指仅部分氟化,以使得存在至少一个键合碳的氢原子;

[0044] “含氟”指氟化或全氟化;

[0045] “杂有机”是指含有至少一个杂原子(优选至少一个链中杂原子)的有机基团或部分(例如烷基或亚烷基基团);

[0046] “氢甲硅烷基”是指包含直接与氢原子键合的硅原子的一价部分或基团(例如,氢甲硅烷基部分可以是式-Si(R)_{3-p}(H)_p,其中p是1、2或3的整数,并且R是可水解或不可水解的基团(优选地,不可水解的)诸如烷基或芳基);

[0047] “羟基甲硅烷基”是指包含直接与羟基键合的硅原子的一价部分或基团(例如,羟基甲硅烷基部分可以是式-Si(R)_{3-p}(OH)_p其中p是1、2或3的整数,并且R是可水解或不可水解的基团(优选地,不可水解的)诸如烷基或芳基);

[0048] “巯基”是指式-SH的一价基团或部分;

[0049] “低聚物”是指包含至少两个重复单元并且分子量小于其缠结分子量的分子;与聚合物不同,当除去或加入单个重复单元时,此类分子在特性上表现出显著的改变;

[0050] “氧基”指式-O-的二价基团或部分;

[0051] “全氟”(例如,涉及基团或部分,如“全氟亚烷基”或“全氟烷基”或“全氟烃”的情况)或“全氟化”是指完全氟化,以使得除非另外指明,否则不存在可由氟置换的键合碳的氢原子;和

[0052] “硫基”是指式-S-的二价基团。

[0053] 组分(a)

[0054] 适用作本发明可固化聚硅氧烷组合物的组分(a)的聚硅氧烷包括包含反应性硅烷官能团的聚有机硅氧烷、氟化聚有机硅氧烷、以及它们的组合(优选聚有机硅氧烷;更优选聚二烷基硅氧烷),所述反应性硅烷官能团包含至少两个羟基甲硅烷基部分(即包含与硅原子直接键合的羟基的一价部分)。聚硅氧烷可为低聚物、聚合物、或它们的组合。优选地,聚硅氧烷为可以是直链、支链或环状的聚合物。可用的聚合物包括具有无规、交替、嵌段、或接枝结构、或它们的组合的那些。

[0055] 聚硅氧烷的组分(a)的分子量和反应性硅烷官能团(包括羟基甲硅烷基部分的数量和性质)可以根据例如组分(b)的分子量和反应性硅烷官能团以及可固化的和/或固化的组合物期望的性质而广泛变化。组分(a)和(b)中的至少一者的平均反应性硅烷官能度为至少三,然而(也就是说,组分(a)具有至少三个羟基甲硅烷基部分(平均),组分(b)具有至少三个氢甲硅烷基部分(平均),或这两种),从而使得能够形成交联网络。

[0056] 优选地,用于组分(a)的聚有机硅氧烷、氟化聚有机硅氧烷、以及它们的组合为羟基封端的,以便包含两个末端羟基甲硅烷基部分(平均)。聚硅氧烷的重均分子量优选为约150至约1,000,000(更优选地,约1,000至约1,000,000)。

[0057] 一类优选可用的聚硅氧烷包括可由以下通式表示的那些:

[0058] $(\text{OH})_p\text{-Si}(\text{R}')_{3-p}\text{-[G-Si}(\text{R}')_2]_t\text{-O-[(R')}_2\text{SiO}]_q\text{[Si}(\text{R}')_2\text{-G]}_t\text{-Si}(\text{R}')_{3-p}\text{-(OH)}_p$ (I)

[0059] 其中每个p独立地为整数1、2或3(优选为1);每个G独立地为二价连接基团;每个R'独立地选自烷基、烯基、氟烷基、芳基、氟芳基、环烷基、氟代环烷基、杂烷基、杂氟烷基、杂芳基、杂氟芳基、杂环烷基、杂氟代环烷基以及它们的组合;q为0至约15,000(优选地,约20至约15,000)的整数;并且每个t独立地为整数0或1(优选为0)。优选地,每个R'独立地选自烷基(优选地,具有1至约8个碳原子)、氟烷基(优选地,具有3至约8个碳原子;更优选地, $\text{R}_f\text{C}_2\text{H}_4\text{-}$, 其中 R_f 为具有1至约6个碳原子(优选1至约6个碳原子)的氟化或全氟化烷基、芳基、以及它们的组合(最优选烷基)。更优选地,每个R'独立地选自甲基、 $\text{C}_4\text{F}_9\text{C}_2\text{H}_4\text{-}$ 、 $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{C}_2\text{H}_4\text{-}$ 、 $\text{CF}_3\text{C}_2\text{H}_4\text{-}$ 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_4\text{-}$ 、苯基,以及它们的组合(甚至更优选地,甲基、 $\text{CF}_3\text{C}_2\text{H}_4\text{-}$ 、苯基、 $\text{C}_4\text{F}_9\text{C}_2\text{H}_4\text{-}$, 以及它们的组合;最优选地,甲基)。每个二价连接基团G优选独立地选自氧基、亚烷基、亚芳基、杂亚烷基、杂亚芳基、环亚烷基、杂环亚烷基,以及它们的组合(更优选地,选自氧基、亚烷基、亚芳基,以及它们的组合)。杂原子(以G和/或R'表示)可包括氧、硫、氮、磷,以及它们的组合(优选地,氧、硫,以及它们的组合;更优选地,氧)。G可含有氟,前提条件是其与硅被至少两个碳原子隔开。

[0060] 优选的聚硅氧烷包括羟基封端的聚二甲基硅氧烷均聚物以及羟基封端的共聚物,该共聚物包含二甲基硅氧烷单元和至多约40摩尔%或50摩尔%的其它选自以下的单元:二烷基硅氧烷单元、(烷基)(甲基)硅氧烷单元、和(烷基)(苯基)硅氧烷单元(其中每个烷基独立地选自具有2至约8个碳原子的烷基(例如,己基))、二(氟烷基)硅氧烷单元、(氟烷基)(甲基)硅氧烷单元、和(氟烷基)(苯基)硅氧烷单元(其中每个氟烷基独立地选自具有3至约8个碳原子的氟烷基(例如,三氟丙基或九氟己基)、二苯基硅氧烷单元,以及它们的组合。

[0061] 可用作组分(a)的聚硅氧烷可单独或以不同聚硅氧烷的混合物的形式用在本发明的可固化组合物中。有时混合物可为优选的。用作组分(a)的优选组合物包括以下组分的混合物:(1)重均分子量在约300,000至约1,000,000(更优选约400,000至约900,000;最优选约500,000至约700,000)范围内的至少一种聚有机硅氧烷、氟化聚有机硅氧烷、或它们的组合(优选至少一种聚有机硅氧烷)和(2)重均分子量在约150至约150,000(更优选约10,000至约120,000;最优选约10,000至约15,000)范围内的至少一种聚有机硅氧烷、氟化聚有机硅氧烷、或它们的组合(优选至少一种聚有机硅氧烷)。可以根据待使用的粘合剂(或其它材料)的性质和所需的释放水平来选择组分(1)和组分(2)的相对量以及它们的分子量以用于释放应用。

[0062] 例如,对于脱模应用,前者聚硅氧烷与后者聚硅氧烷的重量比可在约3:1至约19:1(优选地,约4:1至约9:1;更优选地,约6:1)范围内。对于压敏粘合剂(PSA)释放应用,前者聚硅氧烷与后者聚硅氧烷的重量比可在例如约2:1至约1:10(优选地,约1:1至约1:6;更优选地,约1:2至约1:4)范围内。

[0063] 适于用作组分(a)的聚硅氧烷可通过已知的合成方法来制备并且很多可商购获得。例如, $\text{Sy1-Off}^{\text{TM}}292$ 涂料组合物的羟基甲硅烷基官能化组分(可得自密歇根州米德兰的

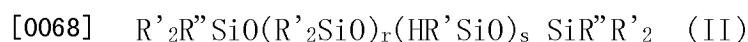
道康宁公司(Dow Corning Corporation, Midland, MI))是优选的聚硅氧烷,并且其它具有不同分子量的可用的聚硅氧烷可购自宾夕法尼亚州莫里斯威尔的格雷斯特公司(Gelest, Inc., Morrisville, PA)(参见例如Silicon Compounds: Silanes and Silicones(《硅化合物: 硅烷和硅氧烷》)第二版, B. Arkles和G. Larson编辑, 格雷斯特公司(Gelest, Inc.)(2008)中描述的聚硅氧烷)。

[0064] 组分(B)

[0065] 适用作本发明的可固化组合物的交联剂组分(b)的聚硅氧烷包括包含反应性硅烷官能团的聚有机硅氧烷、氟化聚有机硅氧烷、以及它们的组合(优选聚有机硅氧烷;更优选聚烷基(氢)硅氧烷),所述反应性硅烷官能团包含至少两个氢甲硅烷基部分(即包含与硅原子直接键合的氢原子的一价部分)。聚硅氧烷可为小分子、低聚物、聚合物,或它们的组合。所述聚硅氧烷优选为聚合物。聚硅氧烷可为直链、支链或环状的。可用的聚合物包括具有无规、交替、嵌段、或接枝结构,或它们的组合的那些。

[0066] 组分(b)的分子量和反应性硅烷官能团(包括氢甲硅烷基部分的数量和性质)可根据例如组分(a)的分子量和反应性硅烷官能团以及可固化的和/或固化的组合物所需的特性而广泛变化。优选地,组分(b)的平均反应性硅烷官能度为至少三(从而允许在组分(a)为羟基封端时形成交联网络)。聚硅氧烷的重均分子量优选为约100至约100,000。

[0067] 一类优选的聚硅氧烷包括可由以下通式表示的那些:



[0069] 其中R'如以上化学式(I)所定义;每个R''独立地为氢(氢)或R';r为0至约150(优选地,0至约100;更优选地,0至约20)的整数;并且s为2至约150(优选地,约5至约100;更优选地,约20至约80)的整数。最优选地,R''和R'均为甲基,r为0,和/或s为约40。

[0070] 优选的氢化物官能化聚硅氧烷包括包含聚甲基(氢)硅氧烷均聚物的那些以及包含一种或多种共聚物的那些,所述共聚物包含甲基(氢)硅氧烷单元和至多约40摩尔%或50摩尔%的其它选自以下的单元:二烷基硅氧烷单元、(烷基)(甲基)硅氧烷单元、和(烷基)(苯基)硅氧烷单元(其中每个烷基独立地选自具有2至约8个碳原子的烷基(例如,己基))、二(氟烷基)硅氧烷单元、(氟烷基)(甲基)硅氧烷单元和(氟烷基)(苯基)硅氧烷单元(其中每个氟烷基独立地选自具有3至约8个碳原子的氟烷基(例如,三氟丙基或九氟己基)、二苯基硅氧烷单元,以及它们的组合。虽然均聚物通常是优选的,但对于一些应用而言共聚物可为优选的。

[0071] 可用作组分(b)的聚硅氧烷可单独或以不同聚硅氧烷的混合物的形式用在本发明的可固化组合物中。聚硅氧烷可通过已知的合成方法来制备并且很多可商购获得。例如, Syl-Off™Q2-7560交联剂、Syl-Off™7678交联剂、以及Syl-Off™292和Syl-Off™294涂料组合物的氢甲硅烷基官能化组分(例如, Syl-Off™7048交联剂)(均可得自密歇根州米德兰的道康宁公司(Dow Corning Corporation, Midland, MI))是优选的聚硅氧烷,并且其它具有不同分子量的可用聚硅氧烷交联剂可购自宾夕法尼亚州莫里斯威尔的格雷斯特公司(Gelest, Inc., Morrisville, PA)(参见例如Silicon Compounds: Silanes and Silicones(《硅化合物: 硅烷和硅氧烷》)第二版, B. Arkles和G. Larson编辑, 格雷斯特公司(Gelest, Inc.)(2008)中描述的聚硅氧烷)。

[0072] 组分(C)

[0073] 适用作本发明的可固化组合物的组分(c)的可光活化的组合物包含在暴露于辐射(优选紫外线辐射、可见光辐射、或它们的组合)时生成至少一种碱的有机硼酸盐组合物(已知或以后开发的化合物或混合物),所述碱选自脒、胍(包括取代的胍,例如双胍)、磷腈、含氮二环磷碱(也称为Verkade碱)、以及它们的组合。优选的可光活化的组合物包括暴露于辐射时生成至少一种碱的那些有机硼酸盐组合物,所述碱选自脒、胍、以及它们的组合(更优选环状脒、环状胍、以及它们的组合;最优选环状胍、以及它们的组合)。

[0074] 已经发现的是,所列出结构类型的碱可有效催化如上所述组分(a)和(b)之间的反应。碱(以及它们的可光活化的前体)可单独(独立地)或以混合物(包括不同结构类型)的形式用于可固化组合物中。

[0075] 可用的可光活化的组合物包括包含至少一种有机硼酸盐的那些,所述有机硼酸盐选自至少一种碱的四芳基硼酸盐、三芳基有机硼酸盐、二芳基二有机硼酸盐、和芳基三有机硼酸盐(以及它们的组合),所述碱选自脒、胍、磷腈、含氮二环磷碱、以及它们的组合。此类盐包括包含至少一个有机硼酸根阴离子 $[\text{BR}'\text{R}_3]^-$ 的那些,其中 R' 为芳基(例如苯基或萘基)或取代的芳基(这些基团任选可包含一个或多个杂原子如氮、硫、氧、卤素等;例如具有一个或多个取代基如氯、溴、氟、三氟甲基、乙基、硫等);并且每个 R 独立地为从碳原子键合至硼的有机或杂有机基团)和至少一个质子化碱阳离子 (AH^+) ,其中 A 代表碱,其包含至少一个可质子化的氮或磷原子)。优选地,每个 R 独立地选自烷基、芳基、烷芳基、烯丙基、芳烷基、烯基、炔基、氰基、环烷基、以及它们的组合(这些基团可任选包含一个或多个杂原子,如氮、硫、氧、卤素等)。 R' 和 R 基团可具有至多约20个碳原子(优选至多约12个碳原子;更优选至多约8个碳原子)。优选的 R 基团包括芳基、烷基、环烷基、它们的组合(包括芳烷基和烷芳基)、以及它们的含杂原子的型式(更优选芳基、烷基、它们的组合((包括芳烷基和烷芳基)、以及它们的含杂原子的型式)。

[0076] 优选的可光活化的组合物包含至少一种有机硼酸盐,所述有机硼酸盐选自所述碱的四芳基硼酸盐、三芳基有机硼酸盐、和二芳基二有机硼酸盐、以及它们的组合(更优选选自所述碱的四芳基硼酸盐和三芳基有机硼酸盐、以及它们的组合;最优选选自所述碱的四芳基硼酸盐、以及它们的组合)。

[0077] 一类可用的有机硼酸盐包括由下列通式表示的那些

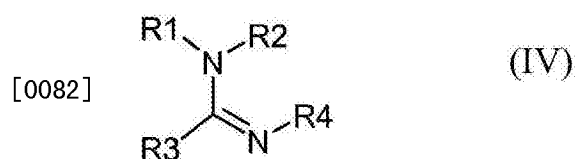
[0078] $\text{AH}[\text{BR}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4]$ (III)

[0079] 其中 R^1 为芳基或取代的芳基(例如具有一个或多个取代基,如氯、溴、氟、三氟甲基、乙基、硫等); R^2 、 R^3 和 R^4 为有机或杂有机基团,其各自独立地选自烷基(例如具有1至约18个碳原子;优选1至约12个碳原子;更优选1至约6个碳原子;最优选乙基、异丙基、叔丁基、以及它们的组合)、取代的烷基(例如具有一个或多个取代基,如氯、溴、氟、三氟甲基、硫等)、芳基(例如具有6至约14个碳原子;优选6至约10个碳原子;更优选6至约9个碳原子)、取代的芳基(例如具有一个或多个取代基,如氯、溴、氟、三氟甲基、乙基、硫等)、以及它们的组合;并且 A 为至少一种选自脒、胍、磷腈、含氮二环磷碱、以及它们的组合的碱。优选地, R^2 、 R^3 和 R^4 各自独立地选自芳基、取代的芳基、以及它们的组合。优选的芳基包括苯基、取代的苯基(例如具有两个三氟甲基)、以及它们的组合。可用的碱包括下述那些,优选下述脒和胍,更优选下述环状脒和环状胍,并且最优选下述环状胍。

[0080] 可用的有机硼酸盐的代表性例子包括下述碱的三苯基乙基硼酸盐、三苯基异丙基

硼酸盐、三苯基(叔丁基)硼酸盐、二苯基二乙基硼酸盐、二苯基双((甲硫基)甲基)硼酸盐、苯基三(叔丁基)甲基)硼酸盐、四[3,5-双(三氟甲基)苯基]硼酸盐、三苯基[3,5-双(三氟甲基)苯基]硼酸盐、四(五氟苯基)硼酸盐、四(三氟甲基苯基)硼酸盐、四苯基硼酸盐、和四(二氟苯基)硼酸盐(等,以及它们的组合)。优选的有机硼酸盐包括下述碱的四苯基硼酸盐、四[3,5-双(三氟甲基)苯基]硼酸盐、三苯基[3,5-双(三氟甲基)苯基]硼酸盐、四(五氟苯基)硼酸盐、四(三氟甲基苯基)硼酸盐、和四(二氟苯基)硼酸盐(以及它们的组合)(更优选下述碱的四苯基硼酸盐和四(三氟甲基苯基)硼酸盐(以及它们的组合));最优选下述碱的四苯基硼酸盐(以及它们的组合)。尤其优选的可光活化的组合物包含1,5,7-三氮杂双环[4.4.0]癸-5-烯(TBD)的四苯基硼酸盐。

[0081] 可用的可光活化的组合物包括在暴露于辐射时生成可由以下通式表示的脒的那些:

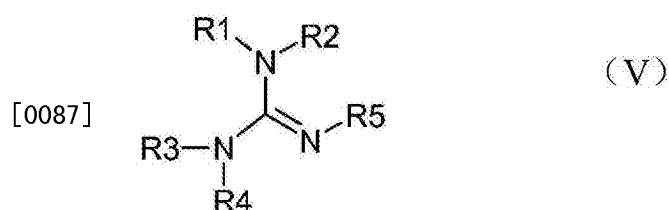


[0083] 其中R1、R2、R3和R4各自独立地选自氢、一价有机基团、一价杂有机基团(例如,以优选地通过碳原子键合并并且不含有诸如羧基或磺酸基的酸官能团的基团或部分的形式包含氮、氧、磷、硅或硫),以及它们的组合;并且其中R1、R2、R3和R4的任何两者或更多者任选地可键合在一起以形成环结构(优选地,五元、六元或七元环;更优选地,六元或七元环)。有机和杂有机基团优选地具有1至约20个碳原子(更优选地,1至约10个碳原子;最优选地,1至约6个碳原子)。优选地,R4不是氢。

[0084] 可生成包含至少一个环结构的脒(即环脒)的可光活化的组合物通常为优选的。可生成包含两个环结构的环脒(即二环脒)的可光活化的组合物是更优选的。

[0085] 可用的可光活化的组合物的代表性例子包括可生成诸如以下的脒化合物的那些:1,2-二甲基-1,4,5,6-四氢嘧啶、1-乙基-2-甲基-1,4,5,6-四氢嘧啶、1,2-二乙基-1,4,5,6-四氢嘧啶、1-正丙基-2-甲基-1,4,5,6-四氢嘧啶、1-异丙基-2-甲基-1,4,5,6-四氢嘧啶、1-乙基-2-正丙基-1,4,5,6-四氢嘧啶、1-乙基-2-异丙基-1,4,5,6-四氢嘧啶、DBU(即,1,8-二氮杂二环[5.4.0]-7-十一碳烯)、DBN(即,1,5-二氮杂二环[4.3.0]-5-壬烯)等,以及它们的组合。优选的可光活化的组合物包括可生成诸如以下的脒的那些:1,2-二甲基-1,4,5,6-四氢嘧啶、DBU(即,1,8-二氮杂二环[5.4.0]-7-十一碳烯)、DBN(即,1,5-二氮杂二环[4.3.0]-5-壬烯)、以及它们的组合,可生成DBU、DBN以及它们的组合的那些是更优选的,并且可生成DBU的那些是最优选的。

[0086] 可用的可光活化的组合物包括在暴露于辐射时生成可由以下通式表示的胍的那些:



[0088] 其中R1、R2、R3、R4和R5各自独立地选自氢、一价有机基团、一价杂有机基团(例如,

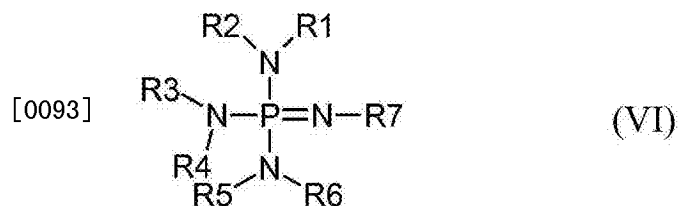
以优选地通过碳原子键合并并且不含有诸如羧基或磺酸基的酸官能团的基团或部分的形式包含氮、氧、磷、硅或硫)、以及它们的组合;并且其中R1、R2、R3、R4和R5的任何两者或更多者任选地可键合在一起以形成环结构(优选地,五元、六元或七元环;更优选地,五元或六元环;最优选地,六元环)。有机和杂有机基团优选地具有1至约20个碳原子(更优选地,1至约10个碳原子;最优选地,1至约6个碳原子)。优选地,R5不是氢。

[0089] 可生成包含至少一个环结构的胍(即环胍)的可光活化的组合物通常为优选的。可生成包含两个环结构的环胍(即二环胍)的可光活化的组合物是更优选的。

[0090] 可用的可光活化的组合物的代表性例子包括可生成诸如以下的胍化合物的那些: 1-甲基胍、1-正丁基胍、1,1-二甲基胍、1,1-二乙基胍、1,1,2-三甲基胍、1,2,3-三甲基胍、1,3-二苯基胍、1,1,2,3,3-五甲基胍、2-乙基-1,1,3,3-四甲基胍、1,1,3,3-四甲基-2-正丙基胍、1,1,3,3-四甲基-2-异丙基胍、2-正丁基-1,1,3,3-四甲基胍、2-叔丁基-1,1,3,3-四甲基胍、1,2,3-三环己基胍、TBD(即,1,5,7-三氮杂双环[4.4.0]癸-5-烯)、MTBD(即,7-甲基-1,5,7-三氮杂双环[4.4.0]癸-5-烯)、7-乙基-1,5,7-三氮杂双环[4.4.0]癸-5-烯、7-正丙基-1,5,7-三氮杂双环[4.4.0]癸-5-烯、7-异丙基-1,5,7-三氮杂双环[4.4.0]癸-5-烯、7-正丁基-1,5,7-三氮杂双环[4.4.0]癸-5-烯、7-异丁基-1,5,7-三氮杂双环[4.4.0]癸-5-烯、7-叔丁基-1,5,7-三氮杂双环[4.4.0]癸-5-烯、7-环己基-1,5,7-三氮杂双环[4.4.0]癸-5-烯、7-正辛基-1,5,7-三氮杂双环[4.4.0]癸-5-烯、7-2-乙基己基-1,5,7-三氮杂双环[4.4.0]癸-5-烯、7-癸基-1,5,7-三氮杂双环[4.4.0]癸-5-烯、双胍、1-甲基双胍、1-正丁基双胍、1-(2-乙基己基)双胍、1-正十八烷基双胍、1,1-二甲基双胍、1,1-二乙基双胍、1-环己基双胍、1-烯丙基双胍、1-正丁基-N2-乙基双胍、1,1'-亚乙基双胍、1-[3-(二乙氨基)丙基]双胍、1-[3-(二丁氨基)丙基]双胍、N',N''-二己基-3,12-二亚氨基-2,4,11,13-四氮杂十四烷二脒等,以及它们的组合。优选的可光活化的组合物包括可生成诸如以下的胍的那些: TBD(即,1,5,7-三氮杂双环[4.4.0]癸-5-烯)、MTBD(即,7-甲基-1,5,7-三氮杂双环[4.4.0]癸-5-烯)、2-叔丁基-1,1,3,3-四甲基胍、以及它们的组合。最优选的可光活化的组合物包括可生成TBD、MTBD,以及它们的组合的那些。

[0091] 如果需要,可以使用可生成根据JIS Z8802测量时显示具有低于13.4的pH值的脒和/或胍(例如,1,3-二苯基胍、DBU、DBN,或它们的组合;优选地,DBU、DBN,或它们的组合)的可光活化的组合物。通过以下方式进行用于测定水性溶液的pH的参考方法JIS Z8802:首先通过向100g由重量比为10:3的异丙醇和水组成的混合溶剂中加入5毫摩尔碱来制备碱的水性溶液。然后在23℃下使用pH计(例如,Horiba Seisakusho F-22型pH计)测量所得溶液的pH。

[0092] 可用的可光活化的组合物还包括在暴露于辐射时生成可由以下通式表示的磷腈的那些:

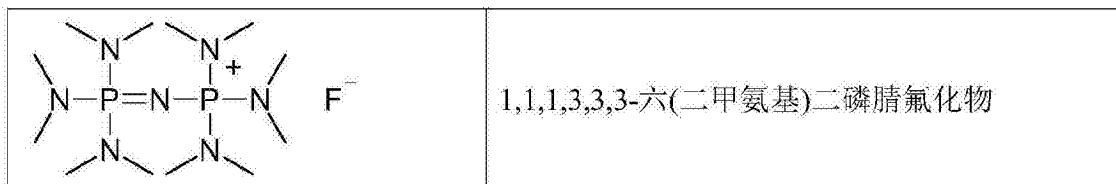


[0094] 其中R1、R2、R3、R4、R5、R6和R7各自独立地选自氢、一价有机基团、一价杂有机基团

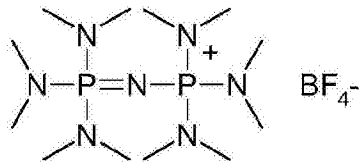
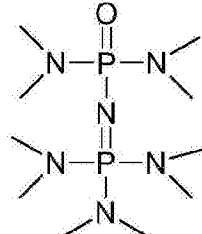
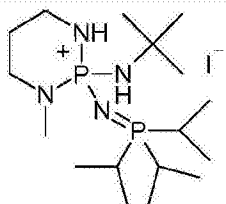
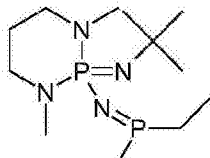
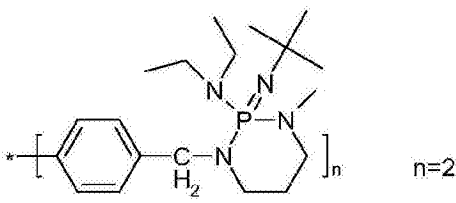
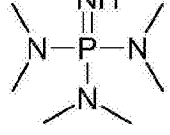
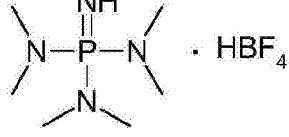
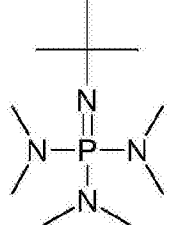
(例如,以优选地通过碳原子键合并并且不含有诸如羧基或磺酸基的酸官能团的基团或部分的形式包含氮、氧、磷、硅或硫)、以及它们的组合;并且其中R1、R2、R3、R4、R5、R6和R7中的任何两者或更多者任选地可键合在一起以形成环结构(优选地,五元、六元或七元环;更优选地,五元或六元环;最优选地,六元环)。有机和杂有机基团优选地具有1至约20个碳原子(更优选地,1至约10个碳原子;最优选地,1至约6个碳原子)。优选地,R7不是氢。

[0095] 可用的可光活化的组合物的代表性例子包括可生成诸如以下的磷腈化合物的那些:

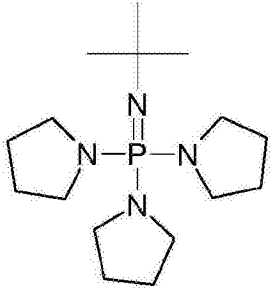
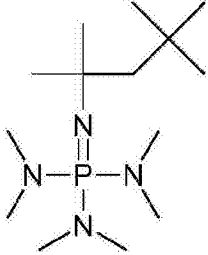
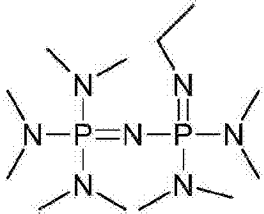
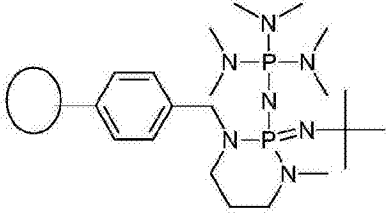
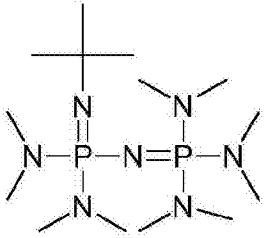
[0096]



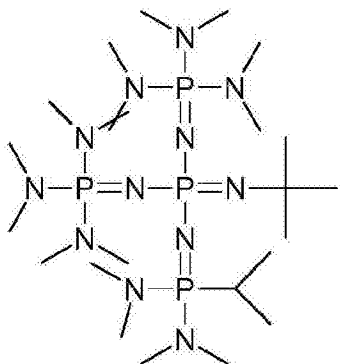
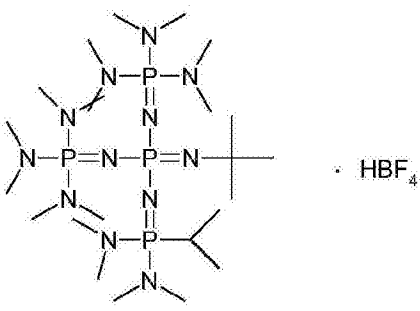
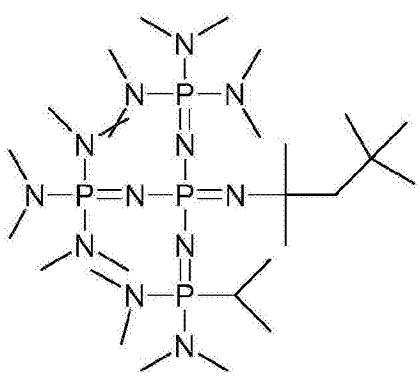
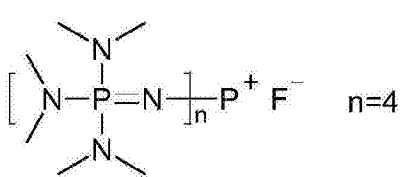
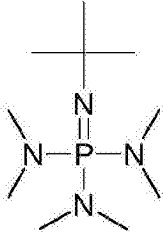
[0097]

	1,1,1,3,3,3-六(二甲氨基)二磷腈四氟硼酸盐
	1,1,3,3,3-五(二甲氨基)-1λ ⁵ ,3λ ⁵ -二磷腈 1-氧化物
	2-叔丁氨基-1-甲基-2-[三(二甲氨基)正磷亚基氨基]-全氢-1,3,2-二氮杂磷杂苯 磷 碘化物
	2-叔丁基亚氨基-2-二乙氨基-1,3-二甲基全氢-1,3,2-二氮杂磷杂苯
	2-叔丁基亚氨基-2-二乙氨基-1,3-二甲基全氢-1,3,2-二氮杂磷杂苯
	亚氨基-三(二甲氨基)正磷
	亚氨基三(二甲氨基)磷 磷 四氟硼酸盐
	磷腈配体 P ₁ -t-Bu

[0098]

	磷腈配体 P ₁ -t-Bu-三(四亚甲基)纯(purum)
	磷腈配体 P ₁ -t-Oct
	磷腈配体 P ₂ -Et 纯(purum)
	磷腈配体 P ₂ -t-Bu
	磷腈配体 P ₂ -t-Bu

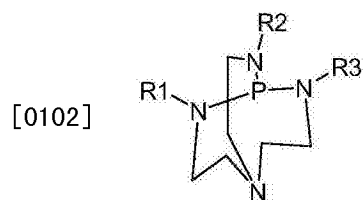
[0099]

	磷腈配体 P ₄ -t-Bu
	磷腈配体 P ₄ -t-Bu 四氟硼酸盐
	磷腈配体 P ₄ -t-Oct
	四[三(二甲氨基)正磷亚基氨基]氟化磷
	叔丁基亚氨基-三(二甲氨基)正磷

[0100] 等,以及它们的组合。优选的可光活化的组合物包括可生成诸如以下的磷腈的那

些:2-叔丁基亚氨基-2-二乙氨基-1,3-二甲基全氢-1,3,2-二氮杂磷杂苯、磷腈配体P₁-t-Bu-三(四亚甲基)、磷腈配体P₄-t-Bu,以及它们的组合。

[0101] 可用的可光活化的组合物还进一步包括在暴露于辐射时生成可由以下通式表示的含氮二环磷碱(也称为Verkade碱)的那些:



(VII)

[0103] 其中R₁、R₂和R₃各自独立地选自氢、一价有机基团、一价杂有机基团(例如,以优选地通过碳原子键合并并且不含有诸如羧基或磺酸基的酸官能团的基团或部分的形式包含氮、氧、磷、硅或硫)、以及它们的组合(较不优选氢)。有机和杂有机基团优选地具有1至约20个碳原子(更优选地,1至约10个碳原子;最优选地,1至约6个碳原子)。

[0104] 可用的可光活化的组合物的代表性例子包括可生成诸如以下的含氮二环磷碱化合物的那些:

[0105]

	2,8,9-三甲基-2,5,8,9-四氮杂-1-磷杂双环[3.3.3]十一烷
	2,8,9-三异丙基-2,5,8,9-四氮杂-1-磷杂双环[3.3.3]十一烷

[0106]

	2,8,9-三异丁基-2,5,8,9-四氮杂-1-磷杂双环[3.3.3]十一烷
--	---

[0107] 等,以及它们的组合。优选的可光活化的组合物包括可生成2,8,9-三异丙基-2,5,8,9-四氮杂-1-磷杂双环[3.3.3]十一烷的那些。

[0108] 上述碱的有机硼酸盐可由已知的方法制得。例如,所述碱的四苯基硼酸盐可通过在水或甲醇中将盐酸、至少一种碱和四苯基硼酸钠(其可商购获得)混合,然后过滤、洗涤、重结晶和干燥来制得。适宜的制备方法包括X.Sun等人在“(Bicyclic Guanidinium Tetraphenylborate: A Photobase Generator and A Photocatalyst for Living Anionic Ring-Opening Polymerization and Cross-Linking of Polymeric Materials

Containing Ester and Hydroxy Groups(四苯基硼酸双环胍:活性阴离子开环聚合反应和包含酯基和羟基的聚合材料交联的光产碱剂和光催化剂)”(J.Am.Chem.Soc.(美国化学会志)130,8130(2008))以及T.Rodima等人在“Acid-Base Equilibria in Nonpolar Media.2.Self-Consistent Basicity Scale in THF Solution Ranging from 2-Methoxypyridine to EtP1(pyrr)Phosphazene(非极性介质中的酸-碱平衡.2.THF溶液中2-甲氧基吡啶至EtP1(pyrr)磷腈范围内的自洽碱性标度)”(J.Org.Chem.(有机化学期刊)67(6),1873(2002))中描述的那些,将所述方法的描述以引用的方式并入本文。

[0109] 可光活化的组合物可任选地(但优选地)还包含至少一种光敏剂(例如,具有与待用的辐射源的发射光谱重叠或密切匹配的吸收光谱并可通过例如传递能量或传递电子至可光活化的组合物的其它组分而提高总体量子产率的化合物)。可用的光敏剂包括芳族酮(例如,取代或未取代的二苯甲酮、取代或未取代的噻吨酮、取代或未取代的蒽醌等,以及它们的组合)、染料(例如,曙红、吖啶、吩嗪、若丹明等,以及它们的组合)等,以及它们的组合。优选的光敏剂包括芳族酮以及它们的组合(更优选地,取代或未取代的二苯甲酮、取代或未取代的噻吨酮,以及它们的组合;最优选地,取代或未取代的二苯甲酮及其组合)。光敏剂的量可以根据例如其性质、可光活化的组合物的其它组分的性质、以及具体固化条件而广泛变化。例如,在约0.1重量%至约0.5重量%范围的量可用于一些应用。

[0110] 可固化组合物的制备

[0111] 本发明的可固化组合物包含组分(a)、(b)和(c)。优选地,可固化组合物基本上由这三种组分组成(即所述可固化组合物优选仅包含可脱氢固化的聚硅氧烷组分)。

[0112] 可通过以基本上任何顺序组合组分(a)、(b)和(c)(优选地,使用搅动或搅拌)来制备本发明的可固化组合物。优选地,初始地组合组分(a)和(b),然后加入组分(c)。组合物可在基本上不存在激发波长的辐射的情况下保持为相对耐储存的1-部分体系(包含所有三种组分)。在涂覆或以其它方式施用组合物之前并在添加或不添加溶剂(其是任选的)的情况下,组合物可在这种条件下稳定长达例如数天或数周的时间(相对长的罐藏期)。

[0113] 组分(a)和(b)的相对量可根据其性质和可固化和/或固化组合物所需性质而广泛变化。虽然化学计量规定1:1的摩尔比率(例如,一摩尔氢甲硅烷基部分对每摩尔羟基甲硅烷基部分),但是在实施过程中,缺乏或过量氢甲硅烷基官能团可能是有用的(例如,这在存在固化抑制剂时可能是有用的)。摩尔比率(氢甲硅烷基部分与羟基甲硅烷基部分的摩尔比率)至多例如约8:1或约13:1或甚至高达约35:1可能是有用的。基于组分(a)、(b)和(c)的总重量计,组分(c)(可光活化的组分)以例如约0.1重量%至约10重量%(优选地,约0.1重量%至约5重量%;更优选地,约0.5重量%至约2重量%)范围内的量存在于可固化组合物中。

[0114] 如果需要,所述可固化组合物可包含至少一种溶剂或稀释剂以有助于储存稳定性、混合、和/或涂覆,尤其是当组分(a)和(b)为聚合物时。适用于本发明的可固化组合物的溶剂包括非质子溶剂如芳族溶剂(例如二甲苯、甲苯、1,2-二氯苯、1,3-二氯苯、1,4-二氯苯等、以及它们的混合物)、酮(例如甲基乙基酮(MEK)、环己酮等、以及它们的混合物)、烷基酯(例如乙酸乙酯、乙酸丁酯等、以及它们的混合物)、烷烃(例如庚烷、异链烷烃等、以及它们的混合物)、醚(例如叔丁基甲基醚、四氢呋喃(THF)等、以及它们的混合物)等、以及它们的混合物。优选的溶剂包括芳族溶剂、烷烃、酮,以及它们的混合物;更优选二甲苯、庚烷、甲基

乙基酮、以及它们的混合物；并且最优选甲基乙基酮、以及甲基乙基酮与庚烷的混合物。

[0115] 可向该可固化组合物中加入少量的任选组分以赋予特定的固化方法或用途以特定的所需特性。可用的组合物可包含常规添加剂，如催化剂（包括常规缩合催化剂诸如锡催化剂，如果需要其可加入作为助催化剂）、引发剂、表面活性剂、稳定剂、热抑制剂、抗氧化剂、阻燃剂、助粘剂、隔离改性剂（例如，硅酸盐MQ树脂）、着色剂、除水剂等、以及它们的混合物。

[0116] 如果需要，所述可固化组合物可以乳液形式制得（例如使用水作为稀释剂），然而该形式是次优选的（例如由于在水存在下可能发生竞争性副反应）。可用的乳化剂也称为乳化物(emulgent))包括表面活性物质或表面活性剂。硅氧烷乳液常常包含水、硅油、稳定用表面活性剂、防腐剂和用于粘度稳定化和冻融稳定性的其它添加剂。

[0117] 可通过多种已知或以后开发的机械或化学乳化技术中的任一种来制备乳液形式的本发明的可固化组合物。一些适宜的乳液也是可商购获得的（例如Syl-Off™1181水乳液涂料组合物，购自密西根州米德兰的道康宁公司(Dow Corning Corporation, Midland, MI)，并且可与催化剂组合物(组分(c))联合使用)。可用的乳化技术包括例如在欧洲专利申请No.0 268982(特雷矽力(Toray Silicone Company, Ltd.))、No.0 459 500(道康宁公司)和No.0 698 633(道康宁公司)中所述那些，该技术的说明以引用方式并入本文中。

[0118] 用于制备水乳液中的硅氧烷的特别有用的技术在美国专利No.6,013,682(Dalle等人)中有所描述，该技术的说明以引用方式并入本文中。该技术提供乳液，其中硅氧烷在悬浮于水中的硅氧烷小滴的内部通过链延伸而聚合。美国专利No.5,229,212(Reed)描述另一种可用技术，其中使用高分子量、水溶性或水分散性聚合增稠剂（例如聚环氧乙烷），该技术的说明以引用方式并入本文中。

[0119] 本发明的可固化组合物中使用的合适乳化剂包括非离子的（包括聚合物型非离子表面活性剂（例如，烷基多糖））、阳离子的、阴离子的和两性的表面活性剂等等和它们的组合。表面活性剂可单独地或组合地使用。虽然基本可使用任何类型的表面活性剂，但非离子表面活性剂可为优选的。

[0120] 可用的非离子表面活性剂包括由聚乙二醇链（通过环氧乙烷的缩聚获得）的存在而变得亲水的那些。这种非离子表面活性剂称为“多乙氧基化非离子表面活性剂”。可用的非离子表面活性剂的其它例子包括聚烷醇（也称为聚乙烯基醇类）、聚氧化烯烷基醚、聚氧化烯山梨糖醇烷基酯、聚氧化烯烷基酯、聚氧化烯烷基酚醚、聚乙二醇类、聚丙二醇、二甘醇、聚环氧乙烷-聚环氧丙烷嵌段共聚物、乙氧基化或磺化树脂、羧甲基纤维素和其它多糖衍生物、聚丙烯酸酯、苍耳烷等等和它们的组合。优选的非离子表面活性剂包括聚合物型非-离子表面活性剂和它们的组合（更优选地，聚烷醇和它们的组合）。

[0121] 可用的阳离子表面活性剂的例子包括氢氧化季铵（例如，氢氧化四甲铵、辛基三甲基氢氧化铵、十二烷基三甲基氢氧化铵、十六烷基三甲基氢氧化铵、辛基二甲基苯甲基氢氧化铵、癸基二甲基苯甲基氢氧化铵、双十二烷基二甲基苯甲基氢氧化铵、双十八烷基二甲基氢氧化铵、牛油三甲基氢氧化铵、椰子三甲基氢氧化铵等等和它们的组合），氢氧化季铵的对应盐类，脂肪酸胺和酰胺和它们的衍生物，脂肪酸胺和酰胺的盐（包括脂族脂肪胺和酰胺）和它们的衍生物，具有脂肪链的芳族胺的同系物、衍生自脂族二胺的脂肪酰胺、衍生自二取代的胺的脂肪酰胺、乙二胺的衍生物、氨基醇的酰胺衍生物、长链脂肪酸的胺盐、衍生

自二取代的二胺的脂肪酰胺的季铵碱、苯并咪唑啉的季铵碱、吡啶鎓的碱性化合物及其衍生物、铕化合物、甜菜碱的季铵化合物、乙二胺的聚氨酯、聚乙二胺、聚丙醇聚乙醇胺等等和它们的组合。

[0122] 可用的阴离子表面活性剂的例子包括烷基苯磺酸盐(清洁剂)、脂肪酸(肥皂)、烷基硫酸盐例如月桂基硫酸盐(发泡剂)、二烷基磺基琥珀酸盐(润湿剂)、木质素磺酸盐(分散剂)等等和它们的组合。其它可用的阴离子表面活性剂包括美国专利No.6,013,682(Da11e等人)中描述那些,其说明以引用方式并入本文中。

[0123] 另一类别的可用表面活性剂为两性或两性离子的表面活性剂,其包括展现阴离子和阳离子解离的单一表面活性剂分子。可用两性表面活性剂的例子包括甜菜碱、磺基甜菜碱、天然物质如氨基酸和磷脂等等和它们的组合。

[0124] 可被包含在本发明的可固化组合物中的表面活性剂的量有差别(例如,根据表面活性剂的性质)。然而,在约0.01至约35重量%的范围内(基于可固化组合物的总重量计)的表面活性剂量可能通常是有用的(在约0.1到约20重量%的范围内的量是优选的,并且在约0.5至约5或10重量%的范围内的量是更优选的)。可被包含在可固化组合物中以形成水乳液的水的总量也可有差别,但一般可在约20至约95重量%(基于可固化组合物的总重量)的范围内。

[0125] 如果需要,在其与可固化组合物的其它组分组合之前,可将催化剂组合物(组分(c))预乳化(例如,通过将催化剂组合物加入表面活性剂和/或增稠剂的水性溶液中,然后振动或搅拌所得混合物)。

[0126] 可固化组合物的用途和固化

[0127] 本发明的可固化组合物可用于各种不同的应用。例如,组合物可用作密封剂、隔离涂层、表面处理、硬质涂层等。当用作氟化表面处理时,可赋予多种基底一定程度的疏水性和/或疏油性(例如,用于表面保护或提高清洁方便性)。

[0128] 本发明的可固化组合物(或者任选地,其组分)可通过基本上任何已知或在下文中开发的施用方法而施用到基底(例如,片材、纤维或成型物体)的至少一个主表面的至少一部分上,以便形成多种不同的涂覆制品。该组合物可以基本上任何可形成可用的涂层的方式(并且以任何厚度)来进行施用。

[0129] 可用的施用方法包括以下涂布方法,如浸涂、旋涂、喷涂、擦拭、辊涂等,以及它们的组合。该组合物可以纯的形式或者以溶剂溶液(例如,在诸如烷基酯、酮、烷烃、芳烃等以及它们的混合物的溶剂中)的形式施用。当使用溶剂时,组合物的可用浓度可在广泛的范围内变化(例如,约1重量%至约90重量%),这取决于组合物的粘度、所采用的施用方法、基底的性质和所需的特性。

[0130] 适用于制备涂覆制品的基底包括具有至少一个表面的那些,该表面包含为固体且优选地对任何所使用的涂料或施用溶剂为基本上惰性的材料。优选地,可固化组合物可通过化学相互作用、物理相互作用或它们的组合(更优选的是它们的组合)附着到基底表面。

[0131] 合适的基底可包含单一材料或不同材料的组合,且性质上可为均质的或异质的。可用的异质基底包括这样的经涂布的基底,所述经涂布的基底包括承载在物理载体(例如聚合物膜)上的材料(例如,金属或底漆)的涂层。

[0132] 可用的基底包括那些包含木材、玻璃、矿物(例如,人造陶瓷如混凝土和天然存在

的石料如大理石等)、聚合物(例如,聚碳酸酯、聚酯、聚丙烯酸酯等)、金属(例如,铜、银、金、铝、铁、不锈钢、镍、锌等)、金属合金、金属化合物(例如,金属氧化物等)、皮革、羊皮纸、纸张、纺织品、涂漆表面,以及它们的组合的那些。优选的基底包括玻璃、矿物、木材、金属、金属合金、金属化合物、聚合物、纸材、以及它们的组合(更优选纸材、金属、金属合金、金属化合物、聚合物、以及它们的组合)。

[0133] 优选的基底包括用于压敏粘合剂(PSA)产品的那些。例如,可将可固化组合物施用到合适的柔性或不可挠曲的背衬材料,然后固化。可用的柔性背衬材料包括纸张、牛皮纸、聚烯烃涂覆的纸张、塑料膜(例如聚(丙烯)、聚(乙烯)、聚(氯乙烯))、聚酯(包括聚(对苯二甲酸乙二酯)、聚酰胺、醋酸纤维素和乙基纤维素)等,以及它们的组合,但可以利用基本上任何需要对粘合剂隔离的表面。因此背衬也可以由诸如棉、尼龙、人造纤维、玻璃或陶瓷材料的合成或天然材料的线加工而成的织造织物制成,或者它们可由例如天然或合成纤维或它们的共混物的气纺纤网的非织造织物制成。此外,合适的背衬可由金属、金属化聚合物膜,或陶瓷片状材料形成。可以使用底漆,但其不总是必要的。

[0134] 本发明的可固化组合物可以提供适于制造PSA涂覆的标签和带材的涂层。在固化时提供的隔离的具体水平可以通过改变例如组合物的组分(a)的重量百分比和分子量或通过添加隔离改性剂(例如,硅酸盐MQ树脂)而可控制地进行改变,该隔离改性剂的性质和/或量也可以改变。

[0135] 可通过将组合物的至少一部分暴露于适当波长的辐射以活化可光活化的组合物来固化可固化组合物。优选的固化条件会因具体的应用及其伴随的要求和条件而异。水分可存在但通常不是必要的。

[0136] 优选的辐射源和暴露时间将根据例如可光活化的组合物的性质和量而改变。可以使用紫外线、可见光和/或红外线辐射的源(例如,在约200nm至约650nm或700nm或最多至约20,000nm范围内的波长;根据光敏剂的选择,优选紫外线辐射、可见光辐射,或它们的组合)。合适的辐射包括阳光和来自包括点光源和扁平辐射源两者的人造源的光。

[0137] 可用的辐射源的代表性例子包括碳弧灯;氙弧灯;中压、高压和低压汞灯,如果需要使用金属卤化物掺杂(金属卤素灯);微波刺激的金属蒸气灯;准分子灯;超级光化性荧光灯;荧光灯;白炽氙灯;电子手电筒;氙手电筒;摄影泛光灯;电子束;通过同步加速器或激光等离子体产生的X射线;激光光源(例如,准分子激光器);等等;以及它们的组合。辐射源和经涂布的基底之间的距离可根据具体应用以及辐射源的类型和/或功率而广泛变化(例如,可以使用在约2cm至约150cm范围内的距离)。

[0138] 通常可通过如下方式来进行固化:在室温(例如,约20-23℃)至最高约150℃或更高(优选约20℃至约125℃的温度;更优选约20℃至约100℃;最优选约20℃至约80℃)范围内的温度下实施经涂布的基底的照射和/或后续加工。固化时间可在几秒或更短时间(例如,在室温且具有足够量的催化剂和光暴露情况下)至几分钟或几小时(例如,在低催化剂和/或低光照条件下)范围内。

[0139] 通过固化本发明的可固化组合物而获得的隔离涂层通常包含较少或不含会不利地影响与其接触的PSA的粘性和剥离特性的游离的硅氧烷。本发明的可固化组合物可相对迅速地固化以提供相对牢固地固定的、高度交联的、耐溶剂的、无粘性的涂层,该涂层可与广泛范围的PSA类型(例如,丙烯酸酯类、增粘天然橡胶和增粘合成弹性体)一起使用。

[0140] PSA层合物形式的制品(例如,包括承载在隔离衬垫上的PSA层)可通过如下方式制备:通过干层合、润湿溶液流铸、或甚至通过将可光聚合的组合物施用到隔离涂层然后照射以进行光聚合(例如,如美国专利No.4,181,752(Martens等人)中所述,其描述以引用方式并入本文)来将PSA层设置成与隔离涂层接触。这种制品可显示具有相对良好的储存稳定性(如例如通过室温和/或热加速老化试验的结果所证明,该加速老化试验用于评价从隔离涂层释放的水平(剥离力)和/或后续对所需基底粘附力的水平的任何改变)。

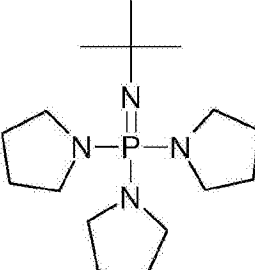
[0141] 实例

[0142] 本发明的目的和优点进一步通过以下实例来说明,但这些实例中列举的特定材料及其量,以及其他条件和细节不应解释为对本发明的不当限制。这些实例仅仅是用于示例性目的,并且无意于限制附带的权利要求的范围。

[0143] 材料

[0144] 除非另外指明,否则实例以及说明书其余部分中的所有份数、百分数、比例等均按重量计。除非另外指明,否则所有化学品均购自或可得自化学品供应商诸如威斯康星州密尔沃基的奥尔德利奇化学公司(Chemical Company, Milwaukee, WI)。

[0145]

材料	说明	来源
Syl-Off™ 292	二甲苯中的反应性羟基甲硅烷基官能化硅氧烷聚合物(据称包含羟基-封端的聚二甲基硅氧烷)与氢甲硅烷基官能化聚硅氧烷交联剂(据称包含聚(甲基)(氢)硅氧烷)的共混物的30重量%固体分散体。该产品旨在大多数应用中提供优质剥离,并且以商品名“Syl-Off™ 292”出售。	密歇根州米德兰的道康宁公司(Dow Corning Corporation, Midland, MI)
DBU	1,8-二氮杂二环[5.4.0]-十一碳-7-烯	马萨诸塞州沃德希市派克里奇路26号(邮编01835)的阿法埃莎公司(Alfa Aesar, 26 Parkridge Road, Ward Hill, MA 01835)
TBD	1,5,7-三氮杂双环[4.4.0]癸-5-烯	密苏里州圣路易斯的西格玛奥德里奇化学品公司(Sigma-Aldrich Chemical Company, St. Louis, MO)
磷腈配体 P1-t-Bu-三(四亚甲基)		密苏里州圣路易斯的西格玛奥德里奇化学品公司(Sigma-Aldrich Chemical Company, St. Louis, MO)

[0146]

材料	说明	来源
NaBPh ₄		密苏里州圣路易斯的西格玛奥德里奇化学品公司(Sigma-Aldrich Chemical Company, St. Louis, MO)
MeOH	甲醇 (95 重量%)	马萨诸塞州沃德希市派克里奇路 26 号(邮编 01835)的阿法埃莎公司(Alfa Aesar, 26 Parkridge Road, Ward Hill, MA 01835)
MEK	甲基乙基酮	新泽西州吉布斯汤市民主南路 480 号(邮编 08027-1239)的 EMD 公司(EMD, 480 South Democrat Road, Gibbstown, NJ 08027-1239)
庚烷		密苏里州圣路易斯的西格玛奥德里奇化学品公司(Sigma-Aldrich Chemical Company, St. Louis, MO)
氘代 DMSO	氘代二甲基亚砷	密苏里州圣路易斯的西格玛奥德里奇化学品公司(Sigma-Aldrich Chemical Company, St. Louis, MO)
CHCl ₃	氯仿	马萨诸塞州沃德希市派克里奇路 26 号(邮编 01835)的阿法埃莎公司(Alfa Aesar, 26 Parkridge Road, Ward Hill, MA 01835)
HCl	盐酸	马萨诸塞州沃德希市派克里奇路 26 号(邮编 01835)的阿法埃莎公司(Alfa Aesar, 26 Parkridge Road, Ward Hill, MA 01835)

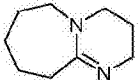
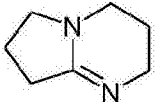
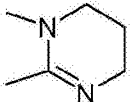
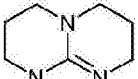
[0147] 碱1-10和比较碱C-1-C-12的初步筛选

[0148] 用庚烷将二甲苯中的反应性羟基甲硅烷基官能化硅氧烷聚合物(据述,包含羟基封端的聚二甲基硅氧烷)和氢甲硅烷基官能化聚硅氧烷交联剂(据述,包含聚(甲基)(氢)硅氧烷)的共混物的30重量%固体分散体(以商品名Syl-Off™292购自密歇根州米德兰的道康宁公司(Dow Corning Corporation, Midland, MI)的特级隔离涂料组合物)的样品稀释至10

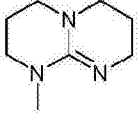
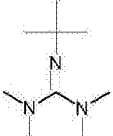
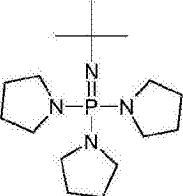
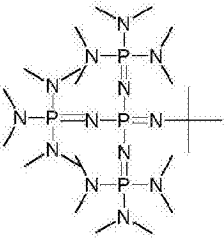
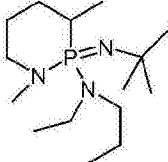
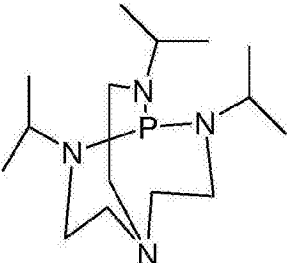
重量%的固体。对于碱1-10和比较碱C-1-C-12中的每一个,将0.02g碱(在下表1列出;所有碱均可购自威斯康辛州密尔沃基的奥德里奇化学公司(Aldrich Chemical Company, Milwaukee, WI)加入5g Syl-Off™292溶液(庚烷中10重量%)并随后混合。使用4号迈耶棒将所得混合物涂布在50微米厚聚对苯二甲酸酯(PET)膜(可以商品名Hostaphan™3SAB(下文称为3SAB PET film)购自南卡罗莱纳州格里尔的三菱聚酯膜(Polyester Film, Greer, SC),其具有经化学处理或涂底漆以提高硅氧烷涂层的附着力的一侧)的涂底漆侧上。将所得的经涂布的3SAB PET样品搁置在室温(约23℃)下并监测其固化状态(粘着度)。如果涂层在5分钟内硬化,则认为所涂覆样品被固化。如果涂层没有硬化并且在室温下保持发粘达至少24小时,则认为所涂覆样品未固化。碱筛选的结果示于下表1中。

[0149] 表1。

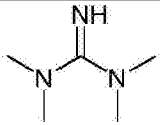
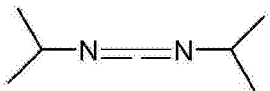
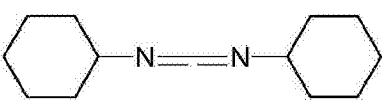
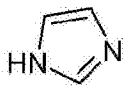
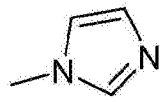
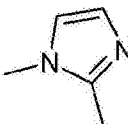
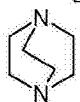
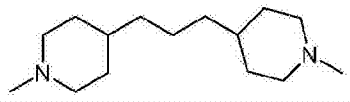
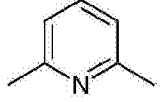
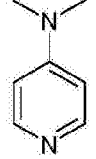
[0150]

碱 编号	碱	固化
1	DBU (1,8-二氮杂二环[5.4.0]十一碳-7-烯) 	是
2	DBN (1,5-二氮杂二环[4.3.0]壬-5-烯) 	是
3	1,2-二甲基-1,4,5,6-四氢嘧啶 	是
4	TBD (1,5,7-三氮杂双环[4.4.0]癸-5-烯) 	是

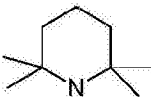
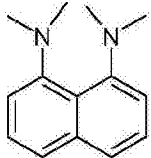
[0151]

碱 编号	碱	固化
5	MTBD (7-甲基-1,5,7-三氮杂双环[4.4.0]癸-5-烯) 	是
6	2-叔丁基-1,1,3,3-四甲基胍 	是
7	磷腈配体 P ₁ -t-Bu-三(四亚甲基) 	是
8	磷腈配体 P ₄ -t-Bu 溶液 (1M, 于己烷中) 	是
9	2-叔丁基亚氨基-2-二乙氨基-1,3-二甲基全氢-1,3,2-二氮杂 磷杂苯 	是
10	2,8,9-三异丙基-2,5,8,9-四氮杂-1-磷杂双环[3,3,3]十一烷 	是
C-1	1,1,3,3-四甲基胍	没有

[0152]

碱 编号	碱	固化
		
C-2	N,N'-二异丙基碳二亚胺 	没有
C-3	N,N'-二环己基碳二亚胺 	没有
C-4	咪唑 	没有
C-5	N-甲基咪唑 	没有
C-6	1,2-二甲基咪唑 	没有
C-7	1,4-二氮杂二环[2.2.2]辛烷 	没有
C-8	4,4'-三亚甲基双(1-甲基哌啶) 	没有
C-9	2,6-二甲基吡啶 	没有
C-10	4-二甲氨基吡啶 	没有

[0153]

碱 编号	碱	固化
C-11	2,2,6,6-四甲基哌啶 	没有
C-12		没有

[0154] 测试方法[0155] ^{13}C 和 ^1H 核磁共振(NMR)分析

[0156] 样品溶于氘代二甲基亚砜(DMSO)中。在得自威斯康星州麦迪逊的布鲁克AXS有限公司(Bruker AXS Inc., Madison, WI)的Bruker AVANCETM500MHz NMR光度计上获得 ^{13}C NMR光谱。在得自加利福尼亚州圣克拉拉的安捷伦科技公司(Agilent Technologies, Inc., Santa Clara, CA)的Varian INOVATM500MHz光度计上获得 ^1H NMR光谱。

[0157] 测定老化释放(隔离衬垫粘附力)和后续粘附力(重新粘附力)的测试方法

[0158] 这些测试测量已在恒定温度和相对湿度下老化一段时间的隔离衬垫的有效性。老化释放值是以特定角度和移除速率从隔离衬垫移除柔性粘合带所需的力的定量量度。该力以牛顿/分米(N/dm)为单位表示。除非另外说明,使用以下三个粘合带之一来测量老化释放值(隔离衬垫粘附力)和后续对基底的粘附力(有时称为重新粘附力)。

[0159] 带I是以商品名ScotchTMMagicTM胶带810从明尼苏达州圣保罗的3M公司(3M Company, St. Paul, MN)商购获得的包含聚丙烯背衬的丙烯酸类压敏粘合带。

[0160] 带II是以商品名ScotchTMBook胶带845从明尼苏达州圣保罗的3M公司(3M Company, St. Paul, MN)商购获得的包含聚丙烯背衬的丙烯酸类压敏粘合带。

[0161] 带材III为包含绉纸背衬的橡胶粘合带,可以商品名ScotchTM高性能遮蔽胶带232从明尼苏达州圣保罗的3M公司(3M Company, St. Paul, MN)商购获得。

[0162] 通过层合上述粘合带之一来对本发明的隔离衬垫(释放经涂布的基底)测试其老化释放值,其中隔离衬垫的隔离涂层面向粘合带具有粘合剂的一侧。将所得层合物切割成约2.54cm宽、大约12cm长的测试条。然后将该测试条在恒定温度和相对湿度(RH)下老化五天,如以下各个实例中所说明。使用施加至测试带的剥离衬垫侧的2.54cm宽双面涂布的粘合纸带(可以商品名3MTMDouble Coated Paper Tape410B从明尼苏达州圣保罗的3M公司(3M Company, St. Paul, MN)商购获得),将老化测试带连接到滑动/剥离测试仪(IMASS SP2000型,可购自俄亥俄州斯特朗斯维尔的Instrumentors有限公司(Instrumentors, Inc., Strongsville, OH)的工作台板。用2kg橡胶滚筒将附接的测试条在工作台板上滚轧一次。然后通过以180度和2.3米/分钟(90英寸/分钟)的速率剥离将测试条的粘合带从隔离衬垫移除,并且经五秒数据采集时间测量从隔离衬垫移除粘合带所需的力。

[0163] 所有的剥离测试在恒定温度(23℃)和恒定相对湿度(50%)的设施中进行。对每个样品进行至少两次测量,并且将数据记录为所有测量的平均值。以克-力/英寸为单位进行

测量并转化成N/dm。

[0164] 在从剥离衬垫上剥离胶带之后,通过将刚剥离的胶带(无剥离衬垫)附着到不锈钢测试面板,并且所述胶带的粘合剂承载侧接触面板,测量胶带的后续(180度剥离)附着力。首先使用拇指轻压然后使用速率为61厘米/分钟的2kg橡胶滚筒将粘附的粘合带按平在测试样板上。然后使用上述仪器和测试参数测量粘合带的后续粘附力值。采取这些测量来确定是否存在由于粘合表面被隔离衬垫的隔离涂层不期望地沾染而导致的粘附力值的下降。后续的粘附力测试也在23℃和50%相对湿度下进行。对每个样品进行至少两次测量,并且将数据记录为所有测量的平均值。以克-力/英寸为单位进行测量并转化成N/dm。

[0165] DBU四苯基硼酸盐的制备

[0166] (DBU.HBPh₄)

[0167] 将1,8-二氮杂二环[5.4.0]十一碳-7-烯(50mmol,7.6g)溶于50mL10重量% HCl(含水的)中,然后加入17.1g(50mmol)NaBPh₄的50mL水溶液。3小时后,通过过滤收集所得沉淀出的盐。将粗盐用水洗涤若干次,然后用甲醇(MeOH)最终洗涤。所得产物从4:1的MeOH和MEK混合物中重结晶,然后真空干燥,获得12.1g白色针状物。

[0168] 磷腈配体P1-t-Bu-三(四亚甲基)的四苯基硼酸盐的制备

[0169] (P1-t-Bu-三(四亚甲基).HBPh₄)

[0170] 将磷腈配体P1-t-Bu-三(四亚甲基)(5mmol,1.56g)溶于5mL10重量% HCl(含水的)中,然后加入1.71g(5mmol)NaBPh₄的5mL水溶液。3小时后,通过过滤收集所得沉淀出的盐。将粗盐用水洗涤若干次,然后用MeOH最终洗涤。所得产物从4:1的MeOH和MEK混合物中重结晶,然后真空干燥,获得1.6g白色针状物。

[0171] TBD四苯基硼酸盐的制备

[0172] (TBD.HBPh₄)

[0173] 将1,5,7-三氮杂双环[4.4.0]癸-5-烯(10mmol,1.39g)溶于10mL10重量% HCl(含水的)中。然后加入3.42g(10mmol)NaBPh₄的10mL水溶液。3小时后,通过过滤收集所得沉淀出的盐。将粗盐用水洗涤若干次,然后用MeOH最终洗涤。所得产物从4:1的MeOH和CHCl₃混合物中重结晶,然后真空干燥,获得2.2g无色立方晶状产物,熔点(mp)为223-224℃,并且分解温度(T_{dec})为251℃。所期望盐产物的形成由上述¹³C和¹H NMR分析证实。(¹H NMR波谱包括如下化学位移处的峰:1.80(m,4H),3.16(t,4H),3.26(t,4H),6.78(t,4H),6.92(t,8H),7.17(m,8H);并且¹³C NMR波谱包括如下化学位移处的峰:20.7,37.9,40(m),46.7,122,125.7(m),136。)

[0174] 实例1

[0175] 用MEK将二甲苯中的反应性羟基甲硅烷基官能化硅氧烷聚合物(据述,包含羟基封端的聚二甲基硅氧烷)和氢甲硅烷基官能化聚硅氧烷交联剂(据述,包含聚(甲基)(氢)硅氧烷)的共混物的30重量%固体分散体(以商品名Syl-Off™292购自密歇根州米德兰的道康宁公司(Dow Corning Corporation, Midland, MI)的特级隔离涂料组合物)的样品稀释至10重量%的固体。然后将5g所得Syl-Off™292溶液(10重量%的MEK溶于)与0.025g二苯甲酮和0.025g DBU.HBPh₄(基本上如上所述制得)混合。使用4号棒将所得混合物涂布在50微米厚聚酯对苯二酸酯(PET)膜(可以商品名Hostaphan™3SAB(下文称为3SAB PET膜)购自南卡罗莱纳州格里尔三菱聚酯公司(Mitsubishi Polyester Film(Greer, SC)),其具有经化学

处理或涂底漆以提高硅树脂涂层的粘附力的一侧)的涂底漆侧上。将所得的涂层膜贴至背衬板,然后以12米/分钟的速率通过配备有200瓦/厘米的汞灯(H-灯泡)的紫外线(UV)处理室(型号MC-6RQN,可得自马里兰州盖瑟斯堡的融合UV系统公司(Fusion UV Systems, Inc., Gaithersburg, Maryland))两次。将灯设置在涂层膜之上约15cm处。将UV处理室覆以氮气以降低氧气水平。在进入UV处理室之前,膜上的涂层为未固化的并且当通过手指擦时可抹掉。在第一次通过UV处理室之后,涂层大部分固化但仍可从膜上擦掉。在第二次通过UV处理室之后,涂层固化并且不能用手指压力擦掉。

[0176] 实例2

[0177] 实例2基本上以与上文实例1相同的方式进行,不同的是通过将0.023g二苯甲酮和0.023g P1-t-Bu-三(四亚甲基).HBPh₄(基本上如上所述制得)混合而不是将0.025g二苯甲酮和0.025g DBU.HBPh₄混合,来制备涂料组合物。实例2中的所有其它成分和方法保持与上文实例1相同。所得涂层在两个行程后固化,并且用指压无法磨去。

[0178] 实例3

[0179] 实例3基本上以与上文实例1相同的方式进行,不同的是11打兰玻璃小瓶中混合0.10g TBD.HPh₄(基本上如上所述制得)、0.09g二苯甲酮、3.42g MEK、13.67g庚烷和7.81g Syl-Off™292。将所得混合物涂布在50微米厚聚对苯二甲酸酯(PET)膜的涂底漆侧上,并且在80℃烘箱中放置一分钟,然后由上文实例1中所述方法进一步固化。所得涂层充分固化,并且用指压无法磨去。

[0180] 实例4

[0181] 实例4基本上以与上文实例1相同的方式进行,不同的是11打兰玻璃小瓶中混合0.10g TBD.HPh₄(基本上如上所述制得)、0.09g二苯甲酮、16.99g MEK和7.81g Syl-Off™292。将所得混合物涂布在50微米厚聚对苯二甲酸酯(PET)膜的涂底漆侧上,并且在80℃烘箱中放置一分钟,然后由上文实例1中所述方法进一步固化。所得涂层充分固化,并且用指压无法磨去。

[0182] 将实例3和4中涂层并且固化的PET膜在50%相对湿度(RH)下老化5天后,测定它们的老化释放和后续粘附力(重新粘附力)。所得数据示于下表2中。

[0183] 表2。

[0184]

实例 编号	条带	隔离衬垫粘附力 (N/dm)		重新粘附力 (N/dm)	
		23℃下老化	70℃下老化	23℃下老化	70℃下老化
3	带 I	0.39	1.01	27.51	22.68
	带 II	0.32	0.81	32.88	40.30
	带 III	0.76	3.12	36.68	46.44
4	带 I	0.25	0.62	33.93	25.42
	带 II	0.32	0.68	41.94	32.57
	带 III	0.58	0.93	36.99	47.95

[0185] 将本文所引用的专利、专利文献、专利公开中包含的参考描述以引用方式全文并入本文,就如同将它们每个单独引入本文一样。在不脱离本发明的范围和实质下,对本发明的多种不可预见的修改和更改将对本领域技术人员来说是显而易见的。应当理解,本发明

无意于不当地限制于本文所示出的示例性实施例和实例,并且上述实例和实施例仅以举例的方式提出,而且本发明的范围仅受下面本文所示出的权利要求书的限制。