



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101448573 B

(45) 授权公告日 2012. 05. 23

(21) 申请号 200780018715. 8

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2007. 02. 06

B01J 31/14 (2006. 01)

(30) 优先权数据

B01J 33/00 (2006. 01)

60/802, 749 2006. 05. 23 US

C08F 4/52 (2006. 01)

C08F 220/18 (2006. 01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

C08G 77/00 (2006. 01)

2008. 11. 21

C08K 5/55 (2006. 01)

(86) PCT申请的申请数据

C08L 77/00 (2006. 01)

PCT/US2007/003062 2007. 02. 06

C08L 83/04 (2006. 01)

C08L 83/10 (2006. 01)

(87) PCT申请的公布数据

C09J 4/00 (2006. 01)

W02007/139596 EN 2007. 12. 06

审查员 范丽

(73) 专利权人 陶氏康宁公司

地址 美国密执安

(72) 发明人 M·默哈迈德

(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 11038

代理人 张钦

权利要求书 2 页 说明书 27 页

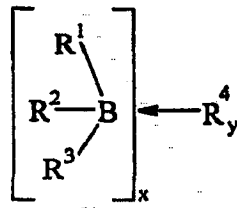
(54) 发明名称

具有酰胺官能的聚合物的硼烷催化剂络合物
和由其制备的可固化的组合物

(57) 摘要

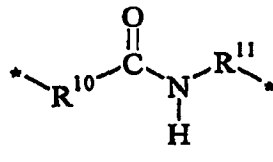
具有胺官能的聚合物的硼烷催化剂络合物具有可含至少一个硅原子的络合物的硼烷部分。该催化剂络合物可作为可固化的组合物的组分,所述可固化的组合物含有 (i) 催化剂络合物, (ii) 自由基可聚合单体低聚物或聚合物, 和任选地 (iii) 解络剂。该可固化的组合物可含有能生成气体的组分以及各种其他任选的成分。这些可固化的组合物可用作橡胶、胶带、粘合剂、保护性涂层、薄膜、热塑性整体模塑部件、热固性整体模塑部件、密封剂、泡沫体、垫圈、密封件、o 形环、压敏粘合剂、小片固定粘合剂、盖子密封剂、包封剂、封装化合物、共形涂层和电子部件。该组合物也可在其中基底用组合物涂布或一起粘结并固化的复合制造制品例如连接器、潜水面具或其他一体化粘结部件中使用。

1. 一种催化剂络合物,它包括硼烷化合物和酰胺官能的聚合物,其中络合物的通式为:



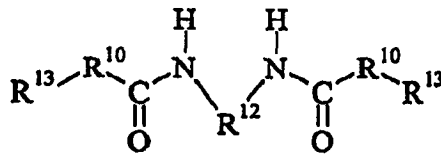
其中下标 x 为大于或等于 1,下标 y 为大于或等于 1, R¹、R² 和 R³ 各自独立地选自氢、环烷基、具有 1-12 个碳原子的直链或支化烷基、烷芳基、有机基硅烷基、有机基硅氧烷基、能起到与另一硼原子的共价桥作用的亚烷基或能起到与另一硼原子的共价桥作用的二价有机基硅氧烷基;其中 R¹、R² 或 R³ 中的至少一个任选地含有一个或多个硅原子,和含硅基团共价连接到硼上;和 R⁴ 是能络合硼的酰胺官能的聚合物。

2. 权利要求 1 的催化剂络合物,其中 R⁴ 包括下式的至少一个二价基团:



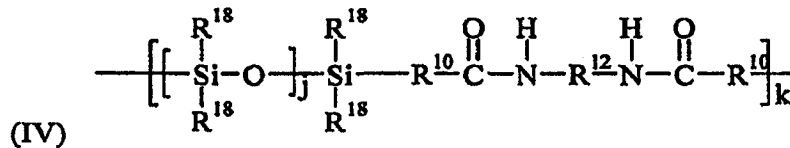
其中 R¹⁰ 是二价有机基团,二价硅氧烷基,或二价硅氧烷-有机嵌段共聚物,和 R¹¹ 是二价有机基团或二价硅氧烷-有机嵌段共聚物。

3. 权利要求 1 的催化剂络合物,其中 R⁴ 包括:



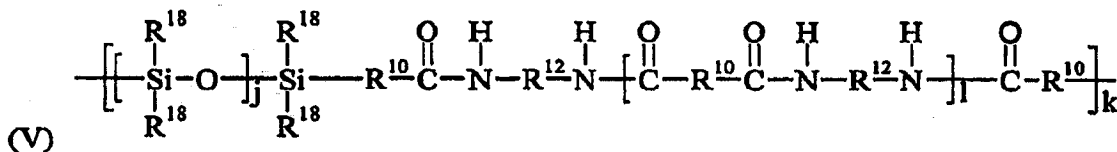
其中每一 R¹⁰ 是二价有机基团,二价硅氧烷基,或二价硅氧烷-有机嵌段共聚物, R¹² 是二价有机基团或二价硅氧烷-有机嵌段共聚物,和每一 R¹³ 是单价封端基。

4. 权利要求 1 的催化剂络合物,其中 R⁴ 包括式 (IV) 的单元:



其中下标 j 的范围为 1-700,下标 k 的范围为 1-300,每一 R¹⁰ 独立地为二价有机基团,二价硅氧烷基,或二价硅氧烷-有机嵌段共聚物,每一 R¹² 独立地为二价有机基团,每一 R¹⁸ 独立地选自烷基、卤代烷基、含硅氧烷的链、和芳基。

5. 权利要求 1 的催化剂络合物,其中 R⁴ 包括式 (V) 的单元:



其中下标 j 的范围为 1-700,下标 k 的范围为 1-300,下标 l 的范围为 1-60,每一 R¹⁰ 独立地为二价有机基团,二价硅氧烷基,或二价硅氧烷-有机嵌段共聚物,每一 R¹² 独立地为二

价有机基团,每一 R¹⁸ 独立地选自烷基、卤代烷基、含硅氧烷的链、和芳基。

6. 权利要求 1 的催化剂络合物,其中有机基硼烷化合物含有至少一个硅原子。

7. 一种组合物,它包含 (i) 权利要求 1-6 任何一项的催化剂络合物, (ii) 自由基可聚合单体、低聚物或聚合物,和任选地 (iii) 解络剂。

8. 权利要求 7 的组合物,其中自由基可聚合单体、低聚物或聚合物是有机化合物 (a)、有机基硅单体、低聚物或聚合物 (c)、或 (a) 和 (c) 的混合物;其中 (a) 和 (c) 是不饱和的且能经历自由基聚合。

9. 权利要求 7 的组合物,其中自由基可聚合单体、低聚物或聚合物是单官能或多官能的有机化合物的混合物 (b)、单官能或多官能的有机基硅烷的混合物 (d)、单官能或多官能的有机基聚硅氧烷的混合物 (e) 或 (b)、(d) 和 (e) 的混合物;其中 (b)、(d) 和 (e) 是不饱和的且能经历自由基聚合。

10. 权利要求 7 的组合物,其中解络剂 (iii) 是具有胺反应性基团的化合物,且选自无机酸、路易斯酸、羧酸、羧酸衍生物、羧酸金属盐、异氰酸酯、醛、环氧化物、酰氯和磺酰氯。

11. 权利要求 10 的组合物,其中胺反应性基团被有机基硅烷、有机基聚硅氧烷、有机基钛酸酯或有机基锆酸酯携带。

12. 权利要求 10 的组合物,其中解络剂 (iii) 固定到固体颗粒上。

13. 权利要求 7 的组合物,其中催化剂络合物与解络剂分开包装。

14. 权利要求 7 的组合物,其中催化剂络合物 (ii), 自由基可聚合单体、低聚物或聚合物 (i) 和解络剂 (iii) 在一部分内包装在一起。

15. 复合制造制品,它包括用权利要求 7 的组合物涂布的基底。

16. 权利要求 15 的复合制造制品,其中固化在基底上的组合物。

17. 一种复合制造制品,它包括用权利要求 7 的组合物涂布两个或更多个基底,和该组合物作为固定或可变厚度的粘合层置于基底之间。

18. 权利要求 17 的复合制造制品,其中固化置于基底之间的组合物。

19. 一种制造制品,它包括橡胶、胶带、粘合剂、保护性涂层、薄膜、电子部件、光学部件、声音阻尼部件、热塑性整体模塑部件、热固性整体模塑部件、密封剂、泡沫体、垫圈、密封件、o 形环、连接器或压敏粘合剂,其是权利要求 7 的组合物固化产物。

20. 权利要求 19 的制造制品,其中组合物的固化产物具有范围从共形凝胶到硬质树脂的性能。

21. 权利要求 20 的制造制品,其中固化产物是自粘合的硅氧烷弹性体或自粘合的硅氧烷凝胶。

22. 权利要求 21 的制造制品,其中固化产物是粘结到柔性或硬质基底上的小片固定粘合剂、盖子密封剂、包封剂、封装化合物、共形涂层或电子部件。

23. 固化权利要求 7 的组合物方法,它包括施加该组合物到基底上,多个基底之间,或施加到模具上;并在气相内将该组合物暴露于解络剂下。

24. 权利要求 23 的方法,其中解络剂是当暴露于紫外辐射线下时能生成胺反应性基团的化合物。

25. 权利要求 23 的方法,其中组合物进一步包含光敏化合物。

具有酰胺官能的聚合物的硼烷催化剂络合物和由其制备的可固化的组合物

[0001] 相关申请的交叉参考

[0002] 本申请要求 2006 年 5 月 23 日提交的美国临时申请序列号 No. 60/802749 的权益。美国临时申请序列号 No. 60/802749 在此通过参考引入。

技术领域

[0003] 具有酰胺官能的聚合物的硼烷催化剂络合物（“催化剂络合物”）适合作为固化各种可固化的组合物的引发剂。固化此处定义为诸如聚合或交联之类的化学反应，所述化学反应导致可聚合化合物的平均分子量增加，以便组合物增稠或硬化。

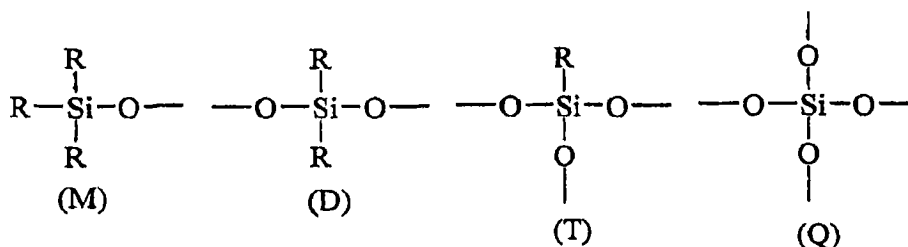
[0004] 公开了含催化剂络合物的可固化的组合物和含该可固化的组合物和至少一个基底的复合制品。可固化的组合物可提供能在低温下固化的优点。

[0005] 可在比前面使用的温度低的温度下进行其中可固化的组合物为粘合剂形式的复合制品的制备方法。粘合剂施加到其上的基底和该粘合剂组合物可在较低温度下粘结在一起，以制备复合制品。

背景技术

[0006] 此处所使用的符号 M、D、T 和 Q 表示聚有机基硅氧烷（其中包括有机基硅流体、树脂及其固化产物）中的结构单元的官能团。根据硅氧烷工业的已有的理解，使用这些符号。M 表示单官能单元 $R_3SiO_{1/2}$ ；D 表示双官能单元 $R_2SiO_{2/2}$ ；T 表示三官能单元 $RSiO_{3/2}$ ；和 Q 表示四官能单元 $SiO_{4/2}$ 。R 表示原子或取代基，例如有机基团。这些单元的结构式如下所示。

[0007]



[0008] 有机基硼烷胺络合物是已知的。例如，在美国专利 3275611 (1966 年 9 月 27 日) 中公开了丙烯酸单体聚合所使用的有机基硼烷胺络合物。有机基硼化合物例如三烷基硼烷本身在氧气存在下产生火花，认为有机基硼化合物和胺化合物之间的如此预形成的络合物具有赋予有机基硼化合物例如三烷基硼烷改进的稳定性。

[0009] 在美国专利 6706831 (2004 年 3 月 16 日) 中公开了一些有机基硼烷胺络合物的结构的一些最近进展，其中包括在丙烯酸酯基粘合剂内使用该络合物。公开了结合烷基硼烷胺络合物与胺反应性解络剂，以在室温下引发丙烯酸粘合剂聚合。然而，在聚合之后，胺络合剂和解络剂保持在未反应的组合物内，这种未反应的物质可放气，从而引起气泡并导致粘合失败。

[0010] 美国专利 No. 6777512 (2004 年 8 月 17 日，下文称为 '512 专利) 公开了一些可聚

合的硅氧烷组合物,所述组合物含有有机基硼烷胺络合物,具有能自由基聚合的不饱和基团的一种或多种化合物并结合有具有硅氧烷主链和能固化的反应性部分的化合物,和固化该硅氧烷的催化剂。这种组合物提供的优点是形成对低能基底具有良好粘合性的可加成固化的产物且没有与可氢化硅烷化固化的组合物有关的抑制问题。形成有机基硼烷胺络合物所使用的有机基硼烷化合物以通式为 BR'_3 的三烷基硼烷或烷基环烷基硼烷形式描述,其中 R' 是 C_{1-10} 烷基、 C_{3-10} 环烷基,或其中两个或更多个 R' 基结合形成脂环族环的结构。然而,这种三烷基硼烷催化剂的一个局限是,在固化完成之后它们倾向于渗出表面或表面起霜,这是因为它与基体的相容性有限,尤其在非极性基体例如硅氧烷的情况下。

[0011] ' 512 专利还公开了含硅烷或有机基硅氧烷化合物的已知胺化合物用以与三烷基硼烷化合物形成络合物。在胺络合剂上接枝含硅基团可导致一些性能改进,其中包括在固化之前与硅氧烷的改进的相容性,这取决于含硅基团的性质。然而,当胺化合物从三烷基硼烷化合物中解离以引发固化反应时,硼化合物保持未改性,结果现有技术的组合物的前述局限中的许多仍然保留。' 512 专利没有公开任何有机基硼烷胺催化剂,其中与硼相连的任何 R' 基含有硅原子。

[0012] 一般地,可固化的有机基硅组合物及其用途是已知的,其中包括含有机基聚硅氧烷的组合物。在这种应用中,期望使用可加成固化的材料,这是因为在固化这种材料的反应过程中,没有生成挥发性副产物。合适的可加成固化材料的一个实例是硅氧烷基弹性体,它当通过氢化硅烷化固化时交联。这种材料可用于各种应用,例如模塑的橡胶部件、剥离涂层、压敏粘合剂、原地固化的粘合剂、和用于保护与钝化电路板的涂层或包封剂。

[0013] 然而,使用氢化硅烷化学来固化材料例如这些材料受到限制,这是因为包括铂在内的氢化硅烷化催化剂易于被与这种催化剂强烈地缔合的少量含氮、磷、硫、锡和砷的化合物毒害或抑制。这导致形成不合适地形成或未固化的产物并限制了改性可氢化硅烷化固化的组合物可使用的添加剂的类型与浓度。另外,以醇、酸和甚至水形式存在的活性氢可与有机基氢聚硅氧烷反应,发生非所需的副反应。

[0014] 因此,在固化工艺过程中可能存在的含氢化硅烷化催化剂抑制基的添加剂和杂质倾向于降低可氢化硅烷化固化的组合物的固化速度或物理性能。在其中抑制基存在于基底表面上的情况下,在基底和可氢化硅烷化固化的组合物之间产生粘合性要求比平常显著高的固化温度。在几种情况下,因存在抑制基可甚至一起防止粘合与固化。

[0015] 使用缩合固化催化剂的可固化的有机基硅组合物也是已知的。例如,美国专利 6534581 (2003 年 3 月 18 日) 公开了含有具有与硅键合的羟基的有机基聚硅氧烷,交联剂,导电填料和缩合类型催化剂的一些组合物。这些组合物不含容易中毒的氢化硅烷化基催化剂,因此缩合固化有机基硅组合物提供低温固化的优点。然而,缩合固化要求湿气扩散和因此可缩合固化的组合物可能花费显著较长的时间来在受限的几何形状内或者在深的部分内固化。因此,' 581 专利指出,组合物可在室温下在 10-20 小时内固化或者在 70°C 下小于约 16 小时内固化。在诸如组装和包装电子产品之类的应用中,延长的固化时间将在制造工艺中引入高成本的延迟。此外,可缩合固化的组合物能生成挥发性副产物,例如醇,这些挥发性副产物由于放气会导致形成孔隙。

[0016] 当可加成固化的组合物是可自由基固化时,使用催化剂例如有机过氧化物要求高温引发固化,或导致在环境条件下有限的储存稳定性。此外,在大气氧存在下,通过有机过

氧化物引发的自由基固化容易受到抑制,从而导致未固化或固化差的产品,或者生成非所需的分解副产物。

[0017] 另外,由于需要高温来形成与已有的可加成固化的有机基硅组合物的粘合性,因此夹带的挥发性材料例如水从基底中放气或者从可固化的组合物内放气将导致在硅氧烷基弹性体和它施加到其上的基底之间形成的连接点内形成非所需的孔隙或气泡。对于吸湿的极性聚合物基底例如聚酯、聚酰胺、聚酰亚胺和环氧树脂来说,这一问题尤其严重。为了克服该问题,制备组合物所使用的各组分常常要求预干燥,所述预干燥使得在制备工艺中需要额外的工艺步骤和干燥设备。此外,固化可加成固化的有机基硅组合物所需的温度超过一些聚合物基底和/或在其上安装的部件的热稳定性极限。尽管存在组件表面的外部处理方法的其他实例,例如施加底漆或暴露于高能源例如等离子体、电晕或紫外光下,但甚至这些处理方法也要求在制备工艺中额外的加工时间或高成本的设备,或这二者。

[0018] 待解决的问题

[0019] 由于与以上所述的组合物有关的缺陷,需要在较低温度下或较短时间内或者这二者情况下快速地固化且具有改进的表面性能的组合物,且该组合物不需要预干燥和外部处理组合物施加到其上的表面。由于与以上所述的有机基聚硅氧烷基材料有关的这些缺陷,因此需要能在较低温度下或较短时间内或者这二者情况下快速地固化且具有改进的表面性能和抗常见的固化抑制剂的组合物,在通常归因于有机基硅基材料的性能方面,该组合物拥有独特的优点。此外,需要产生具有改进的贮存期、改进的货架寿命或这二者的单部分可固化的组合物。

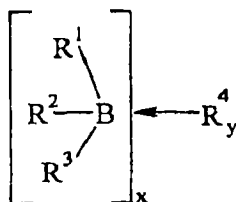
[0020] 发明概述

[0021] 催化剂络合物包括硼烷化合物和胺官能的聚合物。

[0022] 发明详述

[0023] 具有酰胺官能的聚合物的硼烷催化剂络合物(催化剂络合物)是在任选地含有至少一个硅原子的硼烷化合物和使得该络合物在使用条件下、优选在环境条件下稳定的合适的酰胺官能的聚合物之间形成的络合物。硼烷化合物可以是不含硅原子的有机基硼烷。或者,硼烷化合物可以是有机基硅官能的硼烷,其中硼烷含有至少一个硅原子。“有机基硅”此处定义为是指含有任何硅原子的基团,含有硅氧烷低聚物的基团,或含有硅氧烷聚合物的基团。该催化剂络合物可具有下式:

[0024]



[0025] 在该式中,下标 x 大于或等于 1,下标 y 大于或等于 1, B 表示硼; R^1 、 R^2 和 R^3 是可独立地选自下述的基团:氢;环烷基;在主链上具有 1-12 个碳原子的直链或支化烷基;烷基芳基;有机基硅烷基,例如烷基硅烷或芳基硅烷基;有机基硅氧烷基;能起到与另一硼原子的共价桥作用的亚烷基;能起到与另一硼原子的共价桥作用的二价有机基硅氧烷基;或其取代的类似物。术语“类似物”是指具有结构上类似的核但具有不同化学部分的化合物。 R^1 、 R^2 或 R^3 中的至少一个可任选地含有一个或多个硅原子,且含硅基团共价键合到硼上。 R^4 是

能络合硼的酰胺官能的聚合物。

[0026] R^1 、 R^2 和 R^3 例举氢, 含有 1-10 个碳原子的烷基, 含有 1-10 个碳原子的卤素取代的烷基, 或有机基硅官能团。 R^1 、 R^2 和 R^3 取代基中的两个或更多个可结合形成杂环结构, 条件是两个结合的基团中的原子数之和不超过 11。或者, 含硅基团使得硼原子与最近的硅原子相隔至少一个共价键, 和或者相隔至少两个共价键。不含硅的有机基硼烷化合物是本领域已知的且例如商购于 Aldrich。

[0027] 络合物 ($R^1R^2R^3B$) 中的硼烷部分任选地含有硅官能团 (即硅烷或硅氧烷官能团)。硅官能团可包括含硅和硼这两个原子的任何基团。硼和硅原子可通过任何含有碳、氮、硫或氧的基团连接。

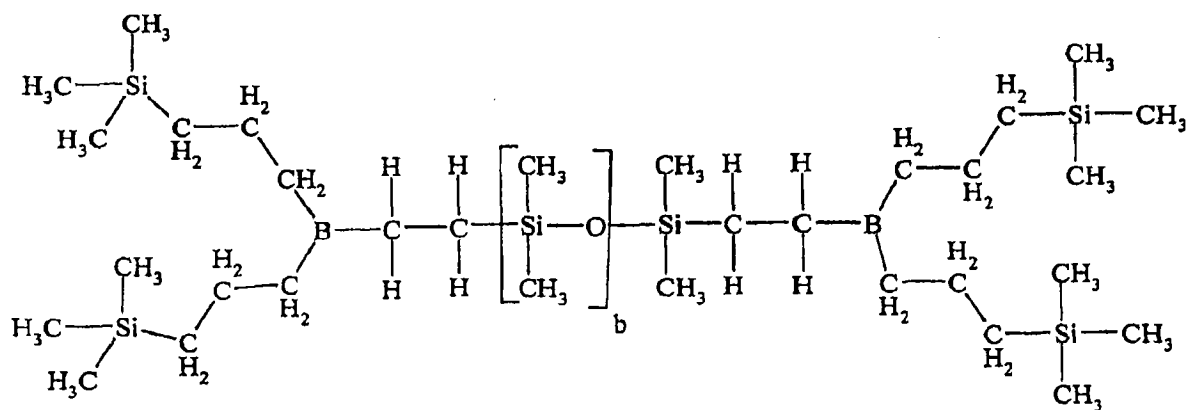
[0028] 适合作为 R^1 、 R^2 和 R^3 基的基团的一些实例包括 $R^5_3SiCH_2CH_2CH_2-$ 、 $(R^5O)_3SiCH_2CH_2CH_2-$ 、 $R^5_3SiCH_2CH_2-$ 、 $(R^5O)_3SiCH_2CH_2-$ 、 $(R^5O)_3SiCH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2-$ 、 $(R^5O)_3SiCH_2CH_2CH_2OC(O)CH_2CH_2-$ 、 $(R^5O)_3SiCH_2CH_2CH_2OC(O)CH(CH_3)-$ 、 $(R^5O)_3SiCH_2CH_2CH_2OC(O)CH(CH_3)CH_2-$ 、 $(R^5O)_3SiCH_2CH_2CH_2OC(O)CH(CH_3)_2-$, 和 $CH_2=CH-(CH_2)_a-(Si(R^5)_2-O)_bSi(R^5)_2-(CH_2)_a-CH_2CH_2-$ 。在这些基团中, 下标 a 的范围可以是 0-20, 和下标 b 的范围可以是 1-1000。当 R^1 、 R^2 和 R^3 基团中的两个或更多个与硼原子结合形成杂环结构时, 可使用的合适基团的一些代表性实例包括: $-CH_2CH_2CH_2Si(R^5)_2CH_2CH_2CH_2-$; $-CH_2CH_2Si(R^5)_2CH_2CH_2-$ 和 $-CH_2CH_2Si(R^5)_2OSi(R^5)_2CH_2CH_2-$ 。

[0029] 适合作为 R^5 基的单价基团的一些实例包括氢; 卤素; 烷基, 例如甲基、乙基、丙基和丁基; 链烯基, 例如乙烯基、烯丙基和丁烯基; 丙烯酸官能团, 例如丙烯酰氧基甲基、3-丙烯酰氧基丙基、甲基丙烯酰氧基甲基和 3-甲基丙烯酰氧基丙基; 炔基, 例如乙炔基和丙炔基; 芳基, 例如苯基、甲苯基和二甲苯基; 氰烷基, 例如氰甲基、氰乙基和氰丙基; 卤代烃基, 例如 3,3,3-三氟丙基、3-氯丙基、二氯苯基和 6,6,6,5,5,4,4,3,3-九氟己基; 链烯基氧基聚(氧亚烷基), 例如烯丙基氧基(聚氧亚乙基)、烯丙基氧基聚(氧亚丙基)和烯丙基氧基-聚(氧亚丙基)-共-聚(氧亚乙基); 烷氧基聚(氧亚烷基), 例如丙氧基(聚氧亚乙基)、丙氧基聚(氧亚丙基)和丙氧基-聚(氧亚丙基)-共-聚(氧亚乙基); 卤素取代的烷氧基聚(氧亚烷基), 例如全氟丙氧基(聚氧亚乙基)、全氟丙氧基聚(氧亚丙基)和全氟丙氧基聚(氧亚丙基)-共-聚(氧亚乙基); 烷氧基, 例如甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、正丁氧基和乙基己氧基; 环氧基烷基, 例如环氧丙氧甲基、3-环氧丙氧丙基、2-(3,4-环氧基环己基)乙基和 5,6-环氧基己基; 酯官能团, 例如乙酰氧基甲基和苯甲酰氧基丙基; 和羟基官能团, 例如羟基和 2-羟乙基。

[0030] 形成络合物可使用的合适的有机基硅官能的硼化合物的一些代表性实例包括具有 R^1 、 R^2 和 R^3 基的各种结合的下述化合物。在这些式中, b 的数值与以上定义的相同。

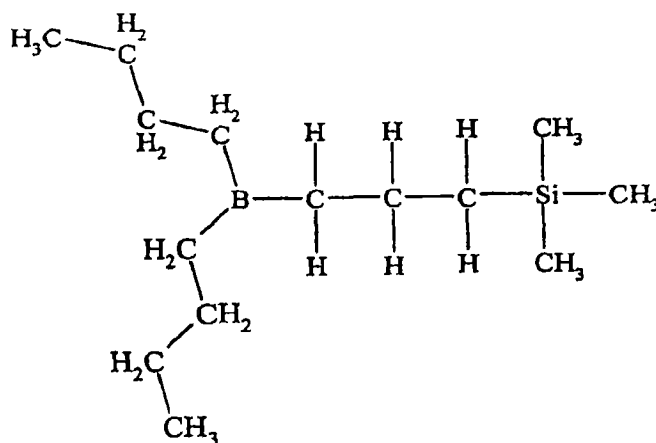
[0031] 有机基硅官能的硼化合物 1

[0032]



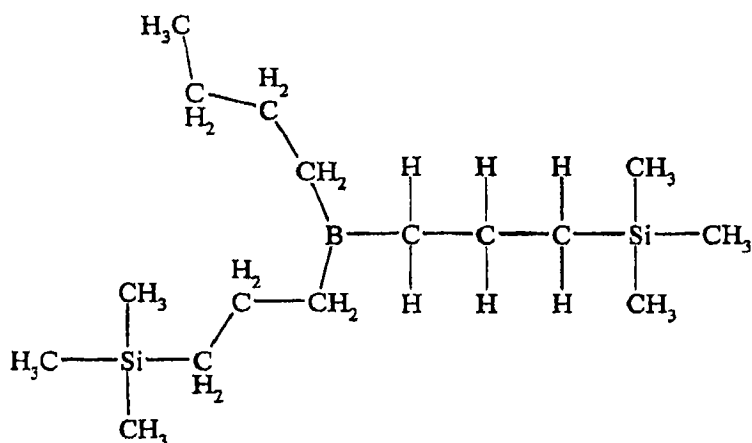
[0033] 有机硅官能的硼化合物 2

[0034]



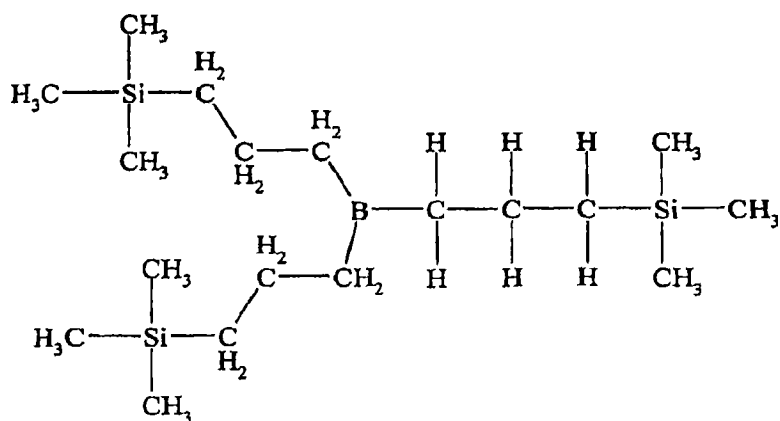
[0035] 有机硅官能的硼化合物 3

[0036]



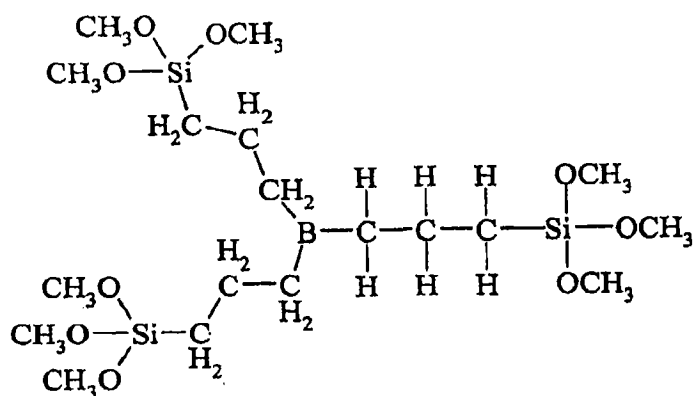
[0037] 有机硅官能的硼化合物 3A

[0038]



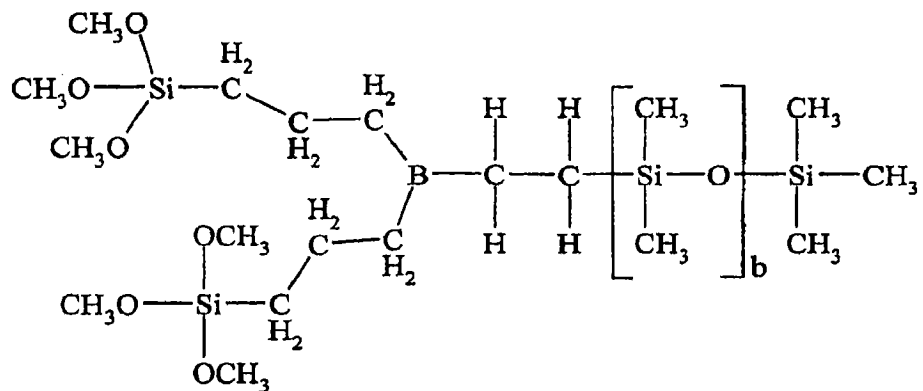
[0039] 有机基硅官能的硼化合物 4

[0040]



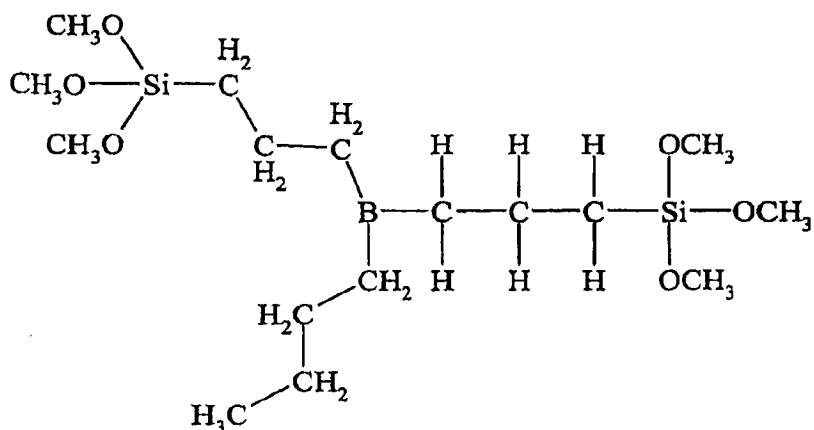
[0041] 有机基硅官能的硼化合物 5

[0042]



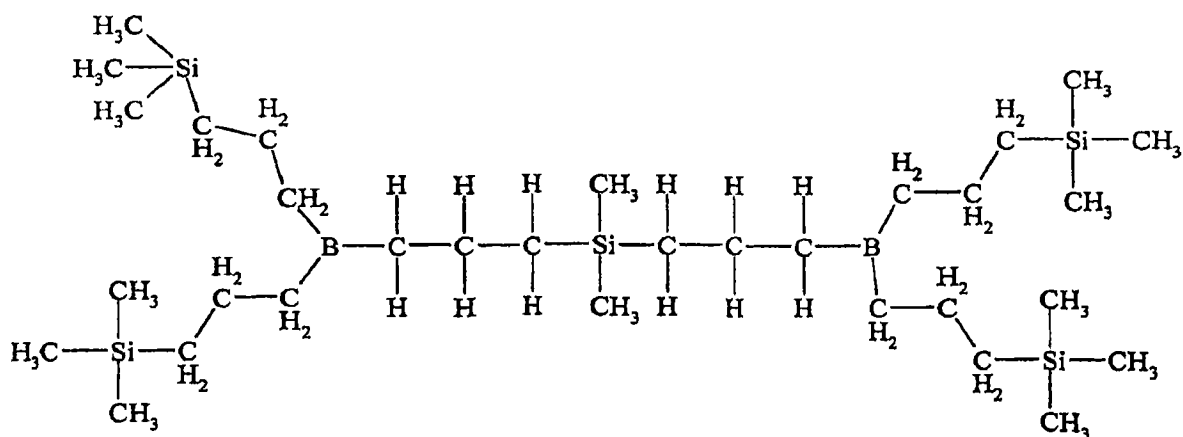
[0043] 有机基硅官能的硼化合物 6

[0044]



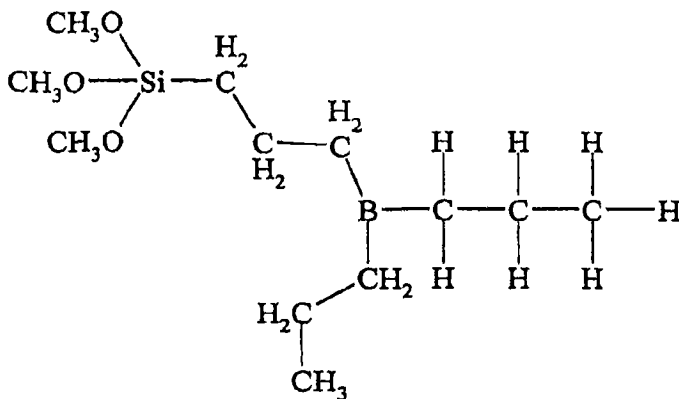
[0045] 有机基硅官能的硼化合物 7

[0046]



[0047] 有机基硅官能的硼化合物 8

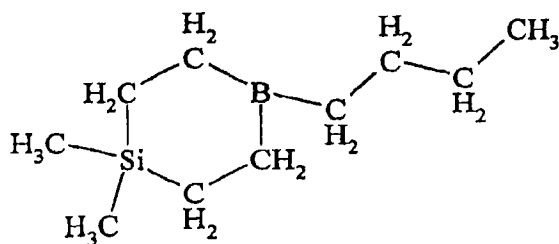
[0048]



[0049] 当 R^1 、 R^2 和 R^3 基中的两个或更多个与硼原子结合形成杂环结构时,形成络合物可使用的合适的有机基硅官能的硼化合物的一些代表性实例包括下述三种化合物,其中 y 具有与以上定义의相同数值:

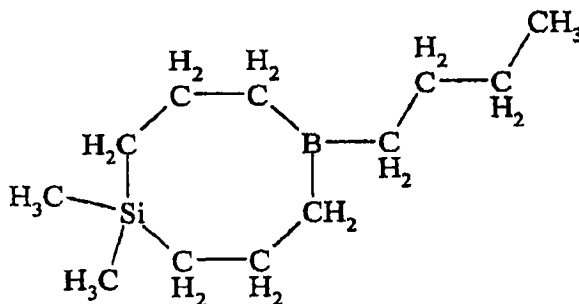
[0050] 有机基硅官能的硼化合物 9

[0051]



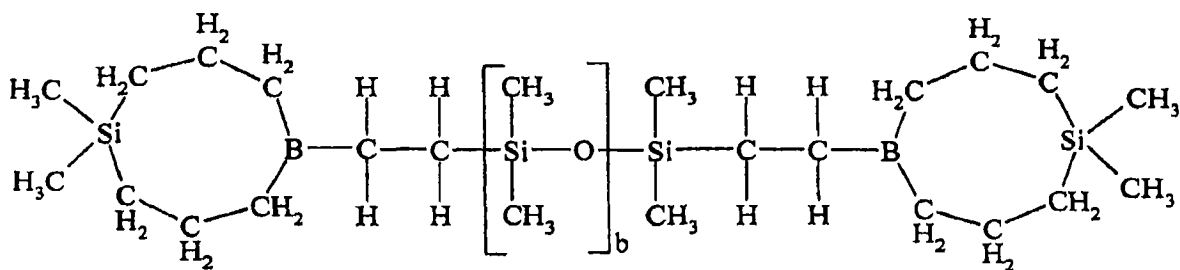
[0052] 有机基硅官能的硼化合物 10

[0053]



[0054] 有机基硅官能的硼化合物 11

[0055]



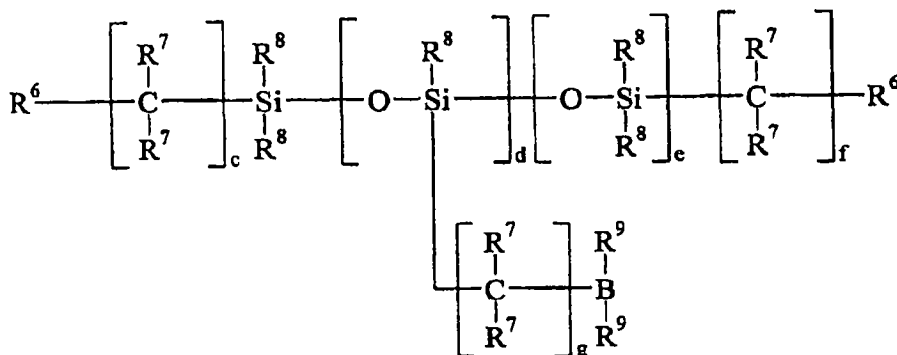
[0056] 可通过下述例举的反应流程中所示的技术,合成杂环结构,其中 9-BBN 表示 9-硼杂双环 [3,3,1] 壬烷。正如所示的,双环通常描述为在涉及硼化合物的化学文献中所示的,并参考 The Journal of Organic Chemistry, 1980, Vol. 45, p. 3571-3578 中 John A. Soderquist 和 Herbert C. Brown 的标题为 Convenient and Regiospecific Route to Functionalized Organosilanes through Hydroboration of Alkenylsilanes 的论文。

[0057]



[0058] 以下示出了形成催化剂络合物可使用的一种有机基硅官能的硼烷化合物的另一实例。在这一种中,硼通过至少两个共价键桥键合到有机基聚硅氧烷上。在有机基聚硅氧烷主链中,硼原子可在末端或侧基位置处连接:

[0059]

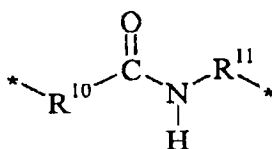


[0060] 正如所示的, R^6 是氢、卤素、烷基、烷氧基、环烷基、芳基、卤素取代的烷基或卤素取代的环烷基、或基团 $-\text{B}(\text{R}^9)_2$ 。当 R^6 是 $-\text{B}(\text{R}^9)_2$ 时, 下标 c 和 f 的数值应当至少为 1 和不大于 12。 R^7 是氢、卤素、支化或直链烷基、或卤素取代的直链或卤素取代的支化烷基。 R^8 表示与前面针对 R^6 定义的相同类型的基团。 R^9 基表示与前面针对 R^1 、 R^2 和 R^3 基定义的相同类型的基团。下标 c 、 d 和 f 的数值范围各自是 0-20 ; e 的数值范围为 1-20,000 ; 和 g 的数值范围为 1-12。

[0061] 以上所述的 Soderquist 和 Brown 的文章和在其内引证的参考文献提供许多实例和通过氢化硼烷化反应制备催化剂络合物的有机基硅官能的硼烷部分的详细合成路线。例如, 一种容易的通用路线涉及硼烷 - 四氢呋喃络合物与末端不饱和的有机基硅化合物的反应。本领域已知这种反应通常可生产由硼加成到双键碳的 α 次末端位置或 β 末端位置上而衍生的产物的混合物。为了简单起见, 此处所示的结构的具体实例仅仅示出了 β 氢化硼烷化产物。然而, 应当理解, α 产物, 或 β 和 α 产物的混合物, 也可用作催化剂络合物的有机基硅官能的硼烷部分。有机基硅官能的硼烷化合物可使得至少 20mol% 或者至少 50mol% 的直接连接到硼上的有机基硅官能的基团衍生于 β 末端加合物。

[0062] 酰胺官能的聚合物 R^4 包括式 (I) 的至少一个二价基团:

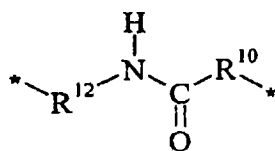
[0063]



[0064] 其中 R^{10} 是二价有机基团、二价硅氧烷基或二价硅氧烷 - 有机嵌段共聚物, 和 R^{11} 是二价有机基团或二价硅氧烷 - 有机嵌段共聚物。针对 R^{10} 的二价有机基团可以是直链或支化的且例举脂族烃基、聚醚和聚氨酯基。二价硅氧烷基例举聚二甲基硅氧烷、聚二苯基硅氧烷和聚甲基苯基硅氧烷基。或者, R^{10} 可以是二价烃基。针对 R^{10} 的二价烃基可以是直链或支化的。针对 R^{10} 的二价烃基可以是饱和的。针对 R^{10} 的二价烃基可以具有 2-30 个碳原子, 或者 3-12 个碳原子。 R^{11} 可以是二价烃基。针对 R^{11} 的二价烃基可以是直链或支化的。针对 R^{11} 的二价烃基可以是饱和的。针对 R^{11} 的二价烃基可以具有 2-30 个碳原子或者 3-12 个碳原子。

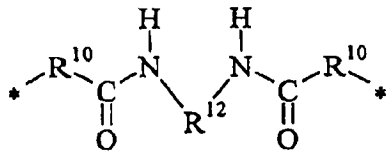
[0065] 在一个实施方案中, R^{11} 可具有下式:

[0066]



[0067] 从而得到含至少一个式 (II) 的基团的酰胺官能的聚合物：

[0068]



[0069] 其中 R^{12} 是二价有机基团或二价硅氧烷-有机嵌段共聚物。针对 R^{12} 的二价有机基团可以是直链或支化的且例举脂族烃基、聚醚和聚氨酯基。

[0070] 或者, R^{12} 可以是二价烃基。针对 R^{12} 的二价烃基可以是直链或支化的。针对 R^{12} 的二价烃基可以具有 2-40 个碳原子, 或者 2-20 个碳原子, 或者 2-10 个碳原子, 和或者 2-6 个碳原子。

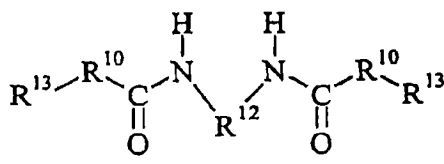
[0071] 或者, R^{12} 可以是含被例如下述基团中至少一个取代的烃的二价有机基团: 羟基; 3-8 个碳原子的环烷基; 1-3 个成员, 其各自独立地选自 1-3 个碳原子的烷基、未取代的苯基和被各自独立地选自 1-3 个碳原子的烷基、1-3 个碳原子的羟烷基、和 1-6 个碳原子的烷基氨基中的 1-3 个成员取代的苯基。

[0072] 针对 R^{12} 的二价有机基团可包括含至少下述之一的烃链: (i) 1-3 个酰胺键; (ii) 5 或 6 个碳原子的环状二价饱和烃基; 和 (iii) 任选地被 1-3 个各自独立地选自 1-3 个碳原子的烷基中的成员取代的亚苯基。

[0073] R^{12} 可以是通式 $\text{R}^{14}\text{T}(\text{R}^{15})\text{R}^{16}$ 的基团, 其中 R^{14} 和 R^{16} 是 1-10 个碳原子的二价烃基, 和 R^{15} 是 1-10 个碳原子的单价或二价烃基, 这种基团彼此独立, 和 T 是 C(R^{17}), 其中 R^{17} 可以是: 氢, 三价 N、P 或 Al, 此处所述的二价和三价应当理解和认为在一些情况下和视需要允许支化或交联等; 烷基, 例如甲基、乙基、丙基、异丙基; 卤代烷基, 例如三氟丙基; 含硅氧烷例如聚二甲基硅氧烷或硅氧烷基聚酰胺的链; 或芳基, 例如苯基, 其中苯基可被独立地选自甲基和乙基中的 1-3 个成员任选地取代。

[0074] 酰胺官能的聚合物 R^4 可具有通式 (III)：

[0075]

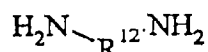


[0076] 其中 R^{10} 和 R^{12} 如上所述, 和 R^{13} 是单价封端基团。 R^{13} 可以是反应性或非反应性基团。针对 R^{13} 的反应性基团例举含诸如下述的官能团的基团: 羟基; 可水解部分, 例如烷氧基, 如甲氧基、乙氧基化和丁氧基; 氢化物; 不饱和基团, 例如乙烯基; 和异氰酸酯基团。反应性基团可以是自由基反应性基团, 例如双键或缩合可固化的基团, 例如烷氧基硅烷或异氰酸酯基团。在式 (III) 中, 每一 R^{10} 可以是 2-30 或者 2-12 个碳原子的二价直链烃基。在式 (III) 中, R^{12} 可以是聚醚、聚氨酯、硅氧烷例如聚二甲基硅氧烷、聚二苯基硅氧烷、聚甲基

苯基硅氧烷或任何这些硅氧烷和有机基团的嵌段共聚物。

[0077] 可使用下述通式的二胺由已知技术制备针对 R^4 的酰胺官能的聚合物：

[0078]



[0079] 其中 R^{12} 如上所述。二胺可以是例如烷基二胺、聚氧烷基胺或芳胺。二胺的实例包括脂族二胺，例如亚乙基二胺、六亚甲基二胺、芳族二胺、多胺和聚氧亚烷基二胺。

[0080] 可通过二胺与具有胺反应性基团的物质例如醛、异氰酸酯、酸酐或羧酸反应，制备酰胺官能的聚合物。可使用宽泛的各种羧酸，其中包括但不限于脂族羧酸，不饱和脂族酸，芳族、芳基取代的、链烯基取代的羧酸。

[0081]



[0082] 其中 R^{10} 、 R^{12} 和 R^{13} 如上所述。 R^{13} 可含有反应性官能团，以便当引发聚合时，酰胺官能的聚合物参与聚合并在组合物内化学反应。针对 R^{13} 的反应性官能团可独立地选自氢化物、烯属不饱和基团、羟基、异氰酸酯和可水解部分。反应性基团可以是自由基反应性基团，例如双键或缩合可固化的基团，例如烷氧基硅烷或异氰酸酯基团。反应性基团在基体内反应，从而在组合物内消除了未反应物质的存在。

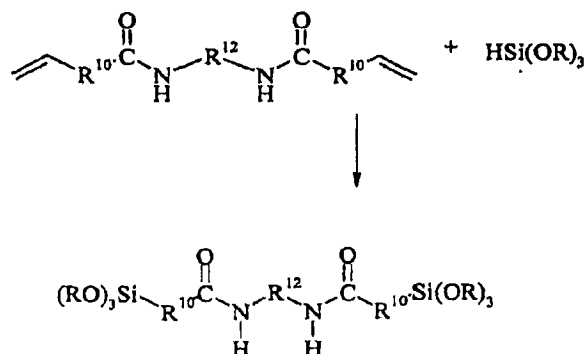
[0083] R^{13} 可以是不饱和官能团，它可由羧酸例如 4-戊烯酸、2-戊烯酸、3-戊烯酸、辛烯酸、十一烯酸与二胺反应来制备。

[0084]



[0085] 或者， R^{13} 可以是可湿气固化的官能团，例如以下所示的烷氧基硅烷：

[0086]



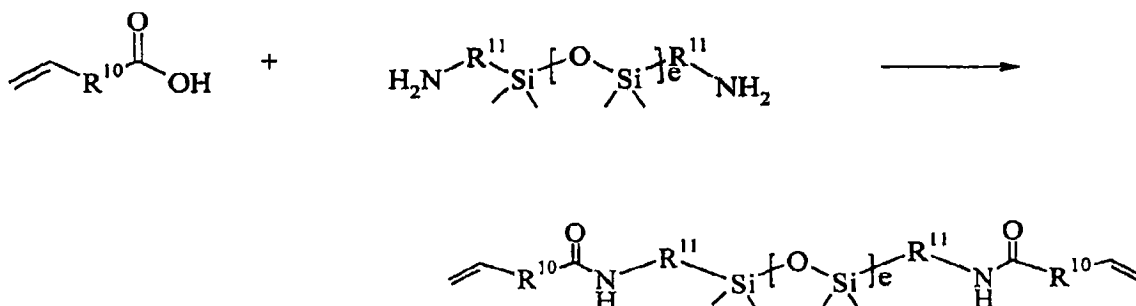
[0087] R 如上所述。 R^{12} 可以是含至少一个通式为 $-(C_hH_{2h}O)_i-$ 的聚氧亚烷基的二价有机基团，其中下标 h 的范围为 2-4，包括端值，下标 i 的范围为 1-700，或者 1-100，或者 1-20。聚氧亚烷基可包括氧亚乙基单元 $-(C_2H_4O)-$ 、氧亚丙基单元 $-(C_3H_6O)-$ 、氧亚丁基单元 $-(C_4H_8O)-$ 或其组合。若存在大于一个氧亚烷基，则该氧亚烷基单元可按照任何方式排列，以形成嵌段或者无规共聚物结构，或者无规共聚物基团。聚氧亚烷基嵌段可包括氧亚乙基单元 (C_2H_4O) 和氧亚丙基单元 (C_3H_6O) 这两者。聚氧亚烷基可借助二价烃基键合到每一氮原子上，其独立地选自具有 2-5 个碳原子的烷基，例如乙基、丙基、丁基及其异构体，

或者亚异丙基 $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ 或亚乙基 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 。

[0088] 可用于制备 R^4 的二胺可含有至少一个通式为 $-(\text{C}_h\text{H}_{2h}\text{O})_i-$ 的聚氧亚烷基, 其中 h 和 i 如上所述。聚氧亚烷基二胺也常常称为聚醚二胺, 且可例如是聚(氧亚乙基)二胺或聚(氧亚丙基)二胺, 这种二胺可包括聚氧亚烷基多胺, 例如聚氧化乙烯二胺、聚氧化丙烯二胺。聚氧化丙烯三胺、二甘醇二丙胺、三甘醇二丙胺、聚氧化四亚甲基二胺、聚(氧化乙烯-共-氧化丙烯)二胺、聚(氧化乙烯-共-氧化丙烯)三胺。聚氧亚烷基二胺是本领域已知的, 且许多可商购。合适的聚氧亚烷基二胺的代表性非限定性实例包括 XTJ-502 聚(氧亚乙基)二胺、XTJ-504 三甘醇二胺、JEFFAMINE® HK-511 聚醚二胺、JEFFAMINE® D-230、JEFFAMINE® D-400 和 JEFFAMINE® D-2000 聚氧亚丙基二胺。

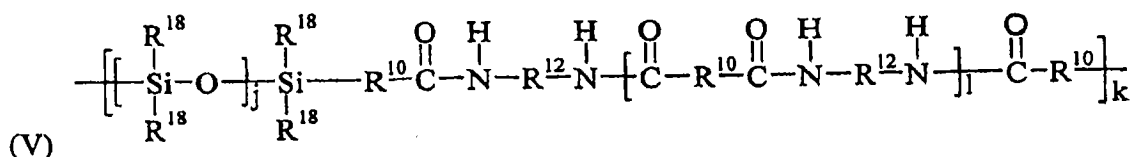
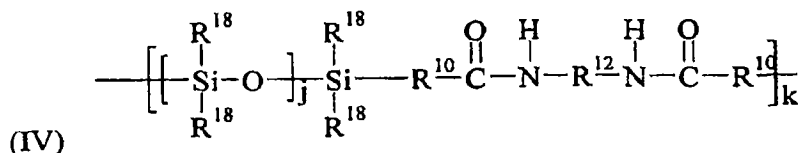
[0089] 或者, 制备 R^4 可使用的胺官能的硅氧烷可以是具有侧挂或末端胺基的硅氧烷。有用的二胺材料可商购于 Gelest: 双(3-氨基丙基)-四甲基二硅氧烷、DMS-A11、DMSA12、DMS-A15、DMS-A21、DMS-A21、DMS-A31、DMSA32。

[0090]



[0091] 或者, 酰胺官能的聚合物 R^4 可以是含通式 (IV)、通式 (V) 的单元或其组合的硅氧烷-有机嵌段共聚物。

[0092]



[0093] 下标 j 代表式 (IV) 所示的硅氧烷单元的聚合度的平均值, 其中这一平均值是基于在式 (IV) 的全部单元内的所有硅氧烷链段的平均数值。单独的 j 的数值可变化。下标 j 的范围可以是 1-700, 或者 10-500, 或者 12-50, 或者 15-45, 或者 15-30, 或者 15-18。

[0094] 下标 k 的范围可以是 1-300, 或者 4-200, 或者 45-125, 或者 55-80, 或者 60-80。在不希望束缚于理论的情况下, 认为增加 k 值将增加硅氧烷-有机嵌段共聚物的熔体粘度。

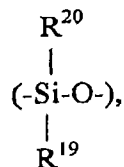
[0095] 在式 (IV) 和 (V) 中, R^{10} 如上所述, 和 R^{12} 是如上所述的二价有机基团。每一 R^{18} 独立地选自烷基、卤代烷基、含硅氧烷的链、和芳基。或者每一 R^{18} 独立地为甲基、乙基、丙基、异丙基、卤代烷基例如三氟丙基、含硅氧烷的链(例如聚二甲基硅氧烷或硅氧烷基聚酰胺)和苯基, 其中苯基可被独立地选自甲基和乙基的 1-3 个成员任选地取代。或者, 每一 R^{18} 选

自甲基和乙基,或者每一 R^{18} 是甲基。

[0096] 对于硅氧烷-酰胺嵌段共聚物的每一单元(它可包括在式(IV)的任何 k 单元之间的那些)来说, j 、 R^{10} 和 R^{12} 的单独值可以相同或不同。对于在式(IV)的每一 k 单元内的 R^{10} 基来说,这种变化可以或者也可以不存在。单独的 R^{12} 基可以是脂族、芳族的或这二者。

[0097] 当参考式(IV)使用和除非另有说明时,术语“硅氧烷基”是指具有诸如下述之类硅氧烷单元的基团:

[0098]



[0099] 其中 R^{19} 和 R^{20} 各自独立地选自有机部分,且 R^{19} 和 R^{20} 中的每一个通过碳-硅键与硅相连。此外,在式(IV)中,在 R^{10} 和 R^{12} 中的碳数不包括在任何任选的链段或取代基上的碳。此外,硅氧烷-酰胺嵌段共聚物在主链内具有硅氧烷部分和任选地可在侧挂或支化部分内具有硅氧烷部分。

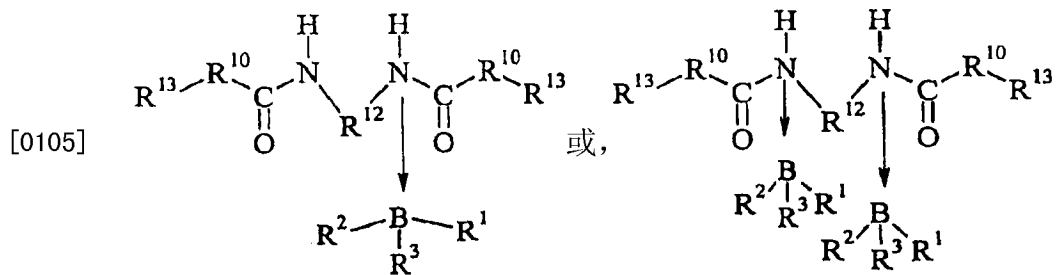
[0100] 式(IV)的可接受的变体包括:(1)硅氧烷-酰胺嵌段共聚物,其中在一个聚合物分子内存在 j 、 R^{10} 和 R^{12} 的多个数值(它可包括在式(IV)的 k 单元之间和甚至 R^{10} 基内的变化),其中这些单元的顺序可以是交替、无规或嵌段;(2)硅氧烷-酰胺嵌段共聚物,其中有机三胺或更高级的胺,例如三(2-氨基乙基)胺部分替代有机二胺,以产生支化或交联分子;和(3)任何(1)与(2)的物理共聚物,或者交替的嵌段共聚物,或其组合。

[0101] 式(IV)表示交替的嵌段共聚物或 $(AB)_k$ 型共聚物。取决于式(IV)的共聚物如何封端,式(IV)可代表 $B(AB)_k$ 或 $A(BA)_k$ 型共聚物。式(IV)可用酰胺基、三取代的硅氧烷基或这二者封端。

[0102] 在式(V)中, R^{10} 、 R^{12} 、 j 和 k 如以上针对式(IV)所定义的一样。下标 1 是 $1-18$ 的整数。 $1/k$ 的摩尔比为至少 0.1 。下标 k 表示通过酰胺链段的缩合化学扩链度的平均值。若下标 k 为 0 ,则式(V)的结构转化成式(IV)。下标 1 的范围可以是 $1-60$,或者 $2-55$,或者 $10-55$ 。单独的 1 值可变化。式(V)表示交替的嵌段共聚物或 $(AB)_k$ 型共聚物。取决于式(V)的共聚物被如何封端,式(V)可代表 $B(AB)_k$ 或 $A(BA)_k$ 型共聚物。式(V)可用酰胺基、三取代的硅氧烷基或这二者封端。

[0103] 可如美国专利 6815468 中所述,通过使用 JP63230781、W02001/68363 和美国专利 4282346 中所述的缩合化学,首先改性二酰胺;接着如美国专利 5981680 和 6051216 中所述的方法,制备式(V)的硅氧烷-酰胺嵌段共聚物。本领域的技术人员可在没有过度的实验情况下制备式(V)的硅氧烷-酰胺嵌段共聚物。

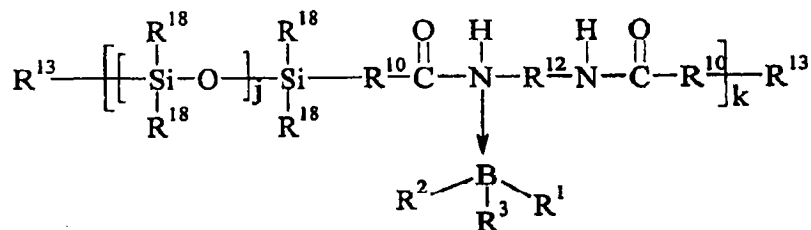
[0104] 以上所述的聚合物将通过包封硼烷催化剂形成稳定的络合物。式(III)的聚合物可形成下式的络合物:



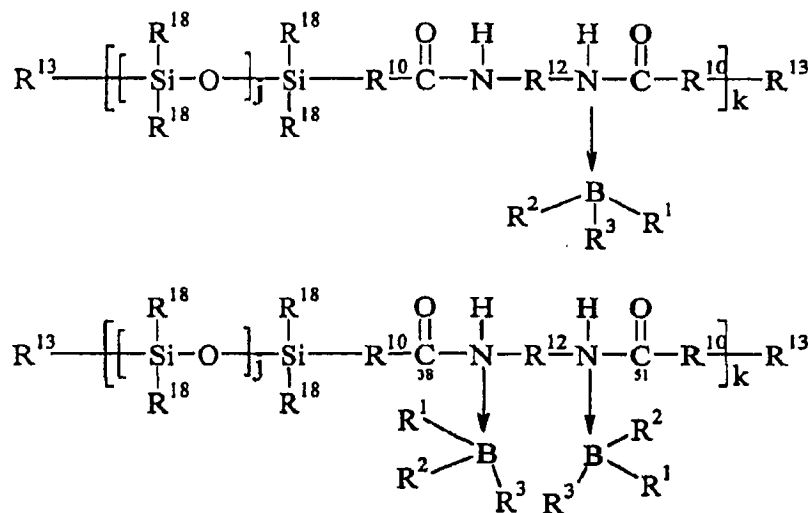
[0106] 或这二者。

[0107] 式 (IV) 的聚合物可形成下式的络合物：

[0108]

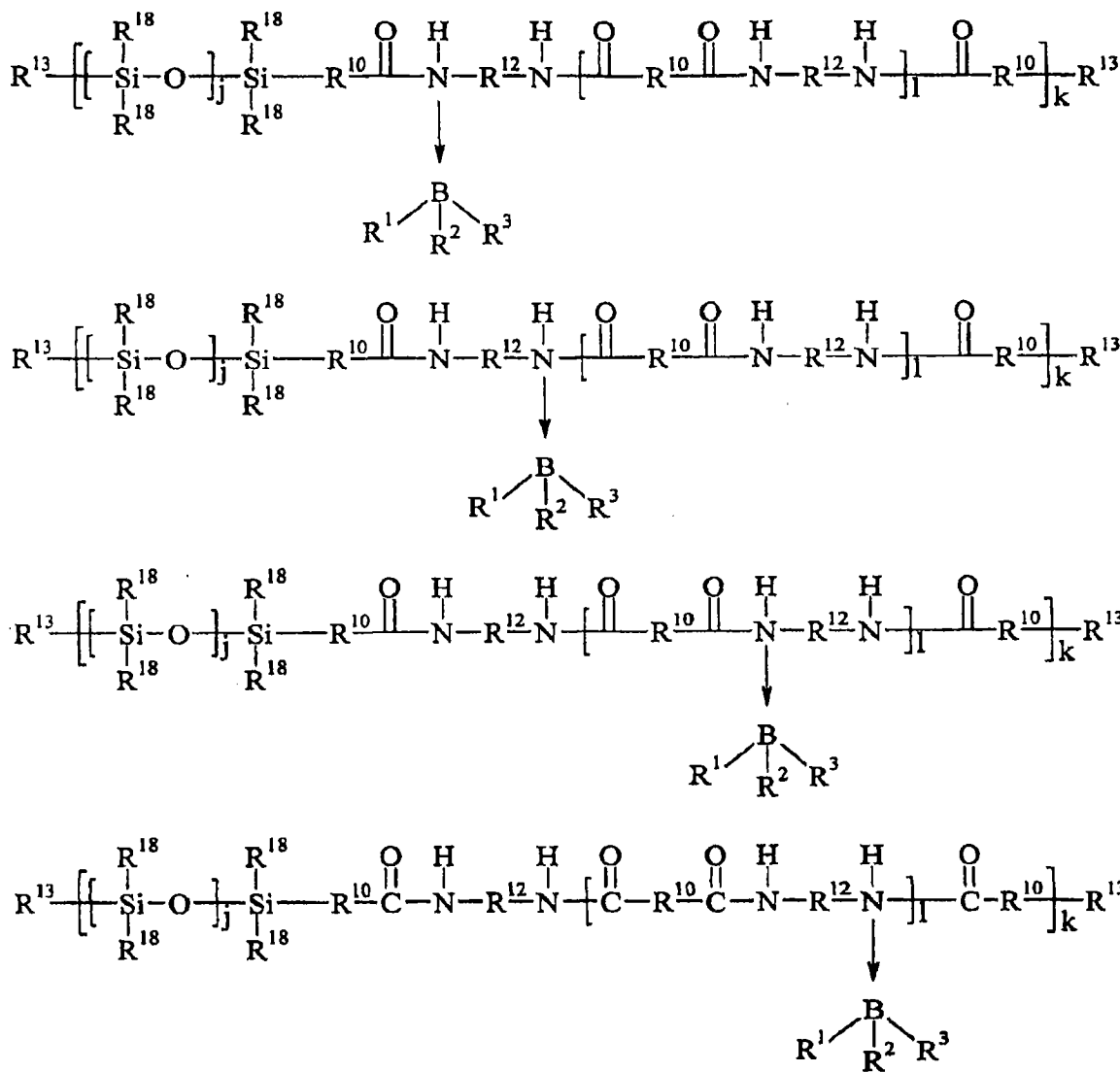


[0109]



[0110] 或其组合。式 (V) 的可形成下式的络合物：

[0111]



[0112] 或其组合,或者其中大于一个有机基硼烷与大于一个氮原子络合的络合物。在这些式中, R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^{10} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{18} 、 j 、 k 和 1 如上所述。每一络合物每一分子中的硼原子数量取决于酰胺官能的聚合物与有机基硼烷的用量之比。

[0113] 应当理解,此处的公开范围应当被视为不仅公开该范围本身,而且公开在其内包含的任何数值,以及端点。例如,范围为 1-10 的公开内容应当理解为包括不仅范围 1-10,而且单独的 1、2、7、9 和 10,以及在该范围内包含的任何其他数值。类似地,范围为 1-5 个碳原子的烃的公开内容应当理解为公开不仅 1-5 个碳原子的烃作为一组,而且分别公开了 1 个碳原子的烃,2 个碳原子的烃,3 个碳原子的烃,4 个碳原子的烃和 5 个碳原子的烃。

[0114] 可固化的组合物

[0115] 以上所述的催化剂络合物可用于固化自由基可聚合的单体、低聚物和聚合物。该催化剂络合物能通过引入解络剂和/或通过加热引发自由基可聚合单体、低聚物或聚合物的聚合或交联。可固化的组合物包含 (i) 以上所述的催化剂络合物,和 (ii) 自由基可聚合单体、低聚物或聚合物。自由基可聚合单体、低聚物或聚合物可以是 (a) 有机化合物或 (b) 含不饱和基团且能经历自由基聚合的有机基硅单体、低聚物或聚合物。

[0116] 可固化的组合物可任选地进一步包含 (iii) 解络剂。组分 (iii) 例举无机酸、路易斯酸、羧酸、羧酸衍生物、羧酸金属盐、异氰酸酯、醛、环氧化物、酰氯或磺酰氯。解络剂中的

官能团可被有机分子或有机金属化合物例如有机基硅烷、有机基聚硅氧烷、有机钛酸酯或者有机锆酸酯携带。解络剂可以是单体、低聚物或聚合物。解络剂 (iii) 可含有有自由基可聚合的基团, 例如丙烯酸或聚丙烯酸。另外, 解络剂 (iii) 可连接到固体颗粒 (例如粉碎二氧化硅、沉淀二氧化硅、碳酸钙、炭黑、碳纳米颗粒、硅纳米颗粒、硫酸钡、二氧化钛、氧化铝、氮化硼、银、金、铂、钯、其合金) 或碱金属 (例如镍、铝、铜和钢) 上。组分 (iii) 应当能引起催化剂络合物解离。在不含组分 (iii) 的组合物中, 可加热这些组合物到足以引起催化剂络合物解离的温度。

[0117] 该可固化的组合物可用于制备其中用该可固化的组合物涂布基底或粘结在一起并固化的复合制造制品中。这种可固化的组合物和由其制备的复合制品可用于广泛的应用, 例如电子、机动车、建筑、运动和娱乐、消费用品和医疗工业上。

[0118] 这些可固化的组合物在低温下提供快速的固化速度, 尤其当包括组分 (iii) 时。当用于制备复合制品时, 将可固化的组合物施加到基底的至少一个表面上。当用于制造复合制品时, 可通过在显著较低温度下, 例如典型地在 20-25°C (68-77°F) 的室温 (RT) 下, 在较短的时间段内粘结可固化的组合物到基底表面上, 来进行该工艺。

[0119] 自由基可聚合的单体、低聚物或聚合物

[0120] 组分 (ii) 是自由基可聚合组分。组分 (ii) 可以是有机化合物或有机金属化合物, 例如有机基硅化合物。在任何一种情况下, 它可以是含有不饱和基团且能经历自由基聚合的单一的单体、低聚物或聚合物。也可使用单体、低聚物和聚合物的混合物。在许多情况下, 使用单体、低聚物和聚合物的混合物赋予本体和表面性能例如固化速度、模量和粘合性的所需结合。当组分 (ii) 是有机化合物时, 所选化合物取决于固化产物的用途。在美国专利 6762260 (2004 年 7 月 13 日) 中公开了一些合适的有机化合物, 其中包括诸如下述的有机化合物: 丙烯酸 2-乙基己酯、甲基丙烯酸 2-乙基己酯、甲基丙烯酸酯、甲基丙烯酸甲酯、新戊二醇二丙烯酸酯、新戊二醇二甲基丙烯酸酯、丙烯酸缩水甘油酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯、丙烯酸烯丙酯、甲基丙烯酸烯丙酯、丙烯酸硬脂酯、甲基丙烯酸四氢糠酯、丙烯酸己内酯、丙烯酸全氟丁酯、甲基丙烯酸全氟丁酯、丙烯酸 1H, 1H, 2H, 2H-十七氟癸酯、甲基丙烯酸 1H, 1H, 2H, 2H-十七氟癸酯、四氢全氟丙烯酸酯、丙烯酸苯氧基乙酯、甲基丙烯酸苯氧基乙酯、双酚 A 丙烯酸酯、双酚 A 二甲基丙烯酸酯、乙氧基化双酚 A 丙烯酸酯、乙氧基化双酚 A 甲基丙烯酸酯、六氟双酚 A 二丙烯酸酯、六氟双酚 A 二甲基丙烯酸酯、二甘醇二丙烯酸酯、二甘醇二甲基丙烯酸酯、二丙二醇二丙烯酸酯、二丙二醇二甲基丙烯酸酯、聚乙二醇二丙烯酸酯、聚乙二醇二甲基丙烯酸酯、聚丙二醇二丙烯酸酯、聚丙二醇二甲基丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯、乙氧基化三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、乙氧基化三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯、季戊四醇三丙烯酸酯、季戊四醇三甲基丙烯酸酯、季戊四醇四丙烯酸酯、季戊四醇四甲基丙烯酸酯、3-丁烯酸甲酯、烯丙基甲基碳酸酯、焦碳酸二烯丙酯、乙酰乙酸烯丙酯、碳酸二烯丙酯、邻苯二甲酸二烯丙酯、衣康酸二甲酯或其组合。其他有用的有机化合物包括通过使对异氰酸酯具有反应性的丙烯酸酯单体、低聚物或聚合物例如羟基丙烯酸酯与异氰酸酯官能的预聚物反应制备的丙烯酸酯封端的聚氨酯预聚物。同样有用的是每一分子平均具有至少一个自由基可聚合基团且能传输电子、离子、空穴、光子的一组传导单体、掺杂剂、低聚物、聚合物和大分子或其组合。例如, 可参考美国专利 5929194 (1999 年 7 月 27 日), 它公开了制备各种自由基可聚合的空穴传输化合物, 例如

4,4',4''-三[N-(3(2-丙烯酰氧基乙氧基)苯基)-N-苯基氨基]三苯基胺、4,4',4''-三[N-(3(苯甲酰氧基苯基)-N-苯基氨基)三苯基胺,和由其制造的电致发光器件的制备。丙烯酸官能团前缀丙烯酰基和丙烯酰基(acryl 和 acryloyl)在整个说明书中可互换使用,例如甲基丙烯酰基(methacryloyl-)和甲基丙烯酰基(methacryl-)。

[0121] 当有机基硅化合物用作组分(ii)时,所选化合物再次取决于固化产物的用途。有机基硅化合物可包括平均具有至少一个自由基可聚合部分的有机基硅烷或有机基聚硅氧烷。有机基硅化合物可以是单体、低聚物、聚合物,或者它可以是单体和/或低聚物和/或聚合物的混合物。这种自由基可聚合化合物的较高分子量物质常常称为大分子单体。有机基硅化合物可在自由基可聚合基团内含有单官能或多官能的单元。这允许其聚合成各种结构的直链聚合物、支化聚合物,各种结构的共聚物,或交联的聚合物网络。单体和低聚物可以是通常用于制备加成或缩合可固化聚合物的任何单体或低聚物,或者它们可以在其他类型的固化反应中使用的单体或低聚物,条件是它们含有至少一个自由基可聚合基团。

[0122] 合适的有机基硅单体包括结构通常对应于通式 $R^{21}_oSi(OR^{22})_{4-o}$ 的化合物,其中下标o的范围为0-4;和其中 R^{21} 或 R^{22} 基团中的至少一个含有自由基可聚合基团。 R^{21} 和 R^{22} 基可独立地为:氢;卤素原子;或有机基团,其中包括烷基、卤代烷基、芳基、卤代芳基、链烯基、炔基、丙烯酸酯官能团和甲基丙烯酸酯官能团。 R^{21} 和 R^{22} 基也可含有其他有机官能团,其中包括缩水甘油基、胺基、醚基、氰酸酯基、异氰基、酯基、羧酸基、羧酸盐基、琥珀酸酯基、酸酐基、巯基、硫基、叠氮基、膦酸酯基、膦基、掩蔽的异氰基、和羟基。

[0123] 自由基可聚合的有机基硅单体的代表性实例包括诸如下述的化合物:甲基丙烯酰氧基甲基三甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、甲基丙烯酰氧基甲基三乙氧基化硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基三乙氧基化硅烷、丙烯酰氧基甲基三甲氧基硅烷、3-丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、甲基丙烯酰氧基甲基三甲基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲基硅烷、丙烯酰氧基甲基三乙氧基化硅烷、3-丙烯酰氧基丙基三乙氧基化硅烷、丙烯酰氧基甲基三甲基硅烷、3-丙烯酰氧基丙基三甲基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、烯丙基三甲氧基硅烷、1-己烯基三甲氧基硅烷、四(烯丙氧基硅烷)、四(3-丁烯基-1-氧基)硅烷、三(3-丁烯基-1-氧基)甲基硅烷、二(3-丁烯基-1-氧基)二甲基硅烷和3-丁烯基-1-氧基三甲基硅烷。用于这些有机基硅化合物的自由基可聚合部分可以是脂族不饱和基团,其中双键相对于官能团位于末端位置、内部位置或这两个位置。或者,用于有机基硅化合物的自由基可聚合部分可以是丙烯酸酯基或甲基丙烯酸酯基。

[0124] 当自由基可聚合的有机基硅化合物是单体、低聚物或聚合物时,该化合物可以是具有直链、支化、超支化或树脂结构的有机基聚硅氧烷。该化合物可以是均聚物或共聚物。用于有机基聚硅氧烷的自由基可聚合部分可以是不饱和的有机基团,例如具有2-12个碳原子的链烯基,其中例举乙烯基、烯丙基、丁烯基和己烯基。不饱和的有机基团也可包括具有2-12个碳原子的炔基,其中例举乙炔基、丙炔基和丁炔基。不饱和的有机基团可以在低聚或聚合聚醚部分上带有自由基可聚合的基团,例如烯丙氧基聚(氧基亚烷基)或其卤素取代的类似物。自由基可聚合的有机基团可含有丙烯酸酯官能团或甲基丙烯酸酯官能团,其中例举丙烯酰氧基烷基,例如3-丙烯酰氧基丙基、2-丙烯酰氧基乙基和丙烯酰氧基甲基,和甲基丙烯酰氧基烷基,例如3-甲基丙烯酰氧基丙基、2-丙烯酰氧基乙基和丙烯酰氧基甲基。不饱和的有机基团相对于聚合物主链可以位于末端位置、侧链位置或同时在末端

和侧链这两个位置。单体、低聚和聚合的有机硅化合物的优选的自由基可聚合部分是丙烯酸酯基和甲基丙烯酸酯基。

[0125] 任何残留的与硅键合的有机基团可以是不含脂族不饱和键的单价有机基团。单价有机基团可具有 1-20 个碳原子, 优选 1-10 个碳原子, 且例举: 烷基, 例如甲基、乙基、丙基、戊基、辛基、十一烷基和十八烷基; 环烷基, 例如环己基; 芳基, 例如苯基、甲苯基、二甲苯基、苄基和 2-苯乙基; 烷氧基聚(氧亚烷基), 例如丙氧基聚(氧亚乙基)、丙氧基聚(氧亚丙基)、丙氧基聚(氧亚丙基)-共-聚(氧亚乙基)、其卤素取代的类似物; 氰基官能团, 其中包括氰烷基, 例如氰乙基和氰丙基; 咪唑基, 例如 3-(N-咪唑基)丙基; 芳基氨基官能团, 例如 4-(N,N-二苯基氨基)苯基-3-丙基; 和卤代烃基, 例如 3,3,3-三氟丙基、3-氯丙基、二氯苯基和 6,6,6,5,5,4,4,3,3-九氟己基。

[0126] 自由基可聚合的有机硅化合物的稠度可从 25°C 下的粘度为 0.001 Pa·s 的流体变化到胶状物。自由基可聚合的有机硅化合物也可以是固体, 它在升高的温度下或者通过施加剪切变得可流动。

[0127] 组分 (ii) 包括具有下式的有机基聚硅氧烷流体:

[0128] (a) $R^{23}_3SiO(R^{23}_2SiO)_p(R^{23}R^{24}SiO)_qSiR^{23}_3$,

[0129] (b) $R^{25}_2R^{26}SiO(R^{25}_2SiO)_r(R^{25}R^{26}SiO)_sSiR^{25}_2R^{26}$, 或

[0130] (c) 这种流体的组合。

[0131] 在式 (a) 中, 下标 p 的平均值在 0-20,000 范围内, q 的平均值在 1-20,000 范围内, r 的平均值在 0-20,000 范围内, 和 s 的平均值在 0-20,000 范围内。每一 R^{23} 独立地是单价有机基团。每一 R^{24} 独立地为不饱和单价有机基团。每一 R^{25} 独立地为单价有机基团。 R^{25} 基可以与 R^{23} 基相同。每一 R^{26} 独立地为不饱和有机基团。

[0132] 合适的 R^{23} 基是单价有机基团, 其中包括: 丙烯酸官能团, 例如丙烯酰氧基甲基、3-丙烯酰氧基丙基、甲基丙烯酰氧基甲基和 3-甲基丙烯酰氧基丙基; 烷基, 例如甲基、乙基、丙基和丁基; 链烯基, 例如乙烯基、烯丙基和丁烯基; 炔基, 例如乙炔基和丙炔基; 芳基, 例如苯基、甲苯基和二甲苯基; 氰烷基, 例如氰乙基和氰丙基; 卤代烃基, 例如 3,3,3-三氟丙基、3-氯丙基、二氯苯基和 6,6,6,5,5,4,4,3,3-九氟己基; 链烯基氧基聚(氧亚烷基), 例如烯丙基氧基(聚氧亚乙基)、烯丙基氧基聚(氧亚丙基), 和烯丙基氧基聚(氧亚丙基)-共-聚(氧亚乙基); 烷氧基聚(氧亚烷基), 例如丙氧基(聚氧亚乙基)、丙氧基聚(氧亚丙基), 和丙氧基聚(氧亚丙基)-共-聚(氧亚乙基); 卤素取代的烷氧基聚(氧亚烷基), 例如全氟丙氧基(聚氧亚乙基)、全氟丙氧基聚(氧亚丙基), 和全氟丙氧基聚(氧亚丙基)-共-聚(氧亚乙基); 烷氧基, 例如甲氧基、乙氧基化、正丙氧基、异丙氧基、正丁氧基和乙基己氧基; 氨烷基, 例如氨甲基、2-氨乙基、3-氨丙基、6-氨己基、11-氨基十一烷基、3-(N-烯丙基氨基)丙基、N-(2-氨乙基)-3-氨丙基、N-(2-氨乙基)-3-氨基异丁基、对氨基苯基、2-乙基吡啶和 3-丙基吡咯基; 环氧基烷基, 例如环氧丙氧甲基、3-环氧丙氧丙基、2-(3,4-环氧基环己基)乙基和 5,6-环己基; 酯官能团, 例如乙酰氧基甲基和苯甲酰氧基丙基; 羟基官能团, 例如羟基和 2-羟乙基; 异氰酸酯基和掩蔽的异氰酸酯官能团, 例如异氰酸甲酯基、3-异氰酸丙酯基、三-3-丙基异氰尿酸酯基、丙基叔丁基氨基甲酸酯基和丙基乙基氨基甲酸酯基; 醛官能团, 例如十一醛和丁醛基; 酸酐官能团, 例如 3-丙基琥珀酸酐和 3-丙基马来酸酐基; 咪唑基, 例如 3-(N-咪唑基)丙基; 芳基氨基官能团, 例如 4-(N,N-二

苯基氨基) 苯基-3-丙基;羧酸官能团,例如 3-羧丙基和 2-羧乙基;和羧酸的金属盐,例如 3-羧丙基和 2-羧乙基的锌、钠或钾盐。

[0133] R^{24} 基例举:链烯基,例如乙烯基、烯丙基和丁烯基;炔基,例如乙炔基和丙炔基;丙烯酸官能团,例如丙烯酰氧基甲基、3-丙烯酰氧基丙基、甲基丙烯酰氧基甲基和甲基丙烯酰氧基丙基。正如所述的, R^{25} 基可与 R^{23} 基相同。 R^{26} 基例举:链烯基,例如乙烯基、烯丙基和丁烯基;炔基,例如乙炔基和丙炔基;链烯基氧基聚(氧亚烷基),例如烯丙氧基(聚氧亚乙基)、烯丙氧基聚(氧亚丙基)和烯丙氧基聚(氧亚丙基)-共-聚(氧亚乙基);和丙烯酸官能团,例如丙烯酰氧基甲基、3-丙烯酰氧基丙基、甲基丙烯酰氧基甲基和 3-甲基丙烯酰氧基丙基。

[0134] 适合于用作组分(i)的一些代表性有机基聚硅氧烷流体包括 α, ω -甲基丙烯酰氧基甲基二甲基甲硅烷基封端的聚二甲基硅氧烷、 α, ω -甲基丙烯酰氧基丙基二甲基甲硅烷基封端的聚二甲基硅氧烷; α, ω -丙烯酰氧基甲基二甲基甲硅烷基封端的聚二甲基硅氧烷、 α, ω -丙烯酰氧基丙基二甲基甲硅烷基封端的聚二甲基硅氧烷;侧挂丙烯酸酯官能的聚合物和甲基丙烯酸酯官能的聚合物,例如聚(丙烯酰氧基甲基-甲基甲硅烷基氧基)-聚二甲基硅氧烷共聚物、聚(丙烯酰氧基丙基-甲基甲硅烷基氧基)-聚二甲基硅氧烷共聚物,聚(丙烯酰氧基甲基-甲基甲硅烷基氧基)-聚二甲基硅氧烷共聚物,和聚(甲基丙烯酰氧基丙基-甲基甲硅烷基氧基)-聚二甲基硅氧烷共聚物;和具有多个丙烯酸酯官能团或甲基丙烯酸酯官能团的遥爪聚二甲基硅氧烷,例如通过迈克尔加成多丙烯酸酯单体或多甲基丙烯酸酯单体到胺封端的聚二甲基硅氧烷上形成的组合物。这种官能化反应可事先或原位进行。

[0135] 可期望使用其官能度、自由基可聚合基团的性质或这二者不同的有机基聚硅氧烷流体的混合物。例如,相对于具有类似聚合度(DP)的双官能的甲基丙烯酰氧基丙基-二甲基甲硅烷基封端的聚二甲基硅氧烷,可使用通过 N-(甲基)异丁基-二甲基甲硅烷基封端的聚二甲基硅氧烷与 2 摩尔当量的三羟甲基丙烷三丙烯酸酯的迈克尔加成反应制备的四官能的遥爪聚二甲基硅氧烷作为组合物的组分(i),获得更快的固化速度和降低的溶胶含量。然而,前一组合物获得更好的操作时间和生产更低模量的弹性体。因此,结合具有不同结构的组分(i)可有益于不同的应用。制备这种有机基聚硅氧烷流体的方法是已知的且包括水解和缩合相应的有机基卤代硅烷或平衡环状聚二有机基硅氧烷。

[0136] 组分(ii)可以是有机基硅氧烷树脂,其中包括含 $R^{27}_3\text{SiO}_{1/2}$ 单元和 $\text{SiO}_{4/2}$ 单元的 MQ 树脂;含 $R^{27}\text{SiO}_{3/2}$ 单元和 $R^{27}_2\text{SiO}_{2/2}$ 单元的 TD 树脂;含 $R^{27}_3\text{SiO}_{1/2}$ 单元和 $R^{27}\text{SiO}_{3/2}$ 单元的 MT 树脂;含 $R^{27}_3\text{SiO}_{1/2}$ 单元、 $R^{27}\text{SiO}_{3/2}$ 单元和 $R^{27}_2\text{SiO}_{2/2}$ 单元的 MTD 树脂;或其组合。在这些有机基硅氧烷树脂内的每一 R^{27} 基代表单价有机基团。该单价有机基团 R^{27} 可具有 1-20 个碳原子,或者 1-10 个碳原子。

[0137] R^{27} 基的合适的单价有机基团的一些代表性实例包括丙烯酸酯官能团,例如丙烯酰氧基烷基;甲基丙烯酸酯官能团,例如甲基丙烯酰氧基烷基;氰基官能团;和单价烃基。单价烃基包括:烷基,例如甲基、乙基、丙基、戊基、辛基、十一烷基和十八烷基;环烷基,例如环己基;链烯基,例如乙烯基、烯丙基、丁烯基和己烯基;炔基,例如乙炔基、丙炔基和丁炔基;芳基,例如苯基、甲苯基、二甲苯基、苄基和 2-苯乙基;卤代烃基,例如 3,3,3-三氟丙基、3-氯丙基、二氯苯基和 6,6,6,5,5,4,4,3,3-九氟己基;和氰基官能团,其中包括氰烷基,例如氰乙基和氰丙基。

[0138] R²⁷ 基也可包括:烷氧基聚(氧亚烷基),例如丙氧基(聚氧亚乙基)、丙氧基聚(氧亚丙基),和丙氧基-聚(氧亚丙基)-共-聚(氧亚乙基);卤素取代的烷氧基聚(氧亚烷基),例如全氟丙氧基(聚氧亚乙基)、全氟丙氧基聚(氧亚丙基),和全氟丙氧基-聚(氧亚丙基)-共-聚(氧亚乙基);链烯基氧基聚(氧亚烷基),例如烯丙氧基聚(氧亚乙基)、烯丙基氧基聚(氧亚丙基),和烯丙氧基-聚(氧亚丙基)-共-聚(氧亚乙基);烷氧基,例如甲氧基、乙氧基化、正丙氧基、异丙氧基、正丁氧基和乙基己氧基;氨烷基,例如氨甲基、2-氨乙基、3-氨丙基、6-氨己基、11-氨基十一烷基、3-(N-烯丙基氨基)丙基、N-(2-氨乙基)-3-氨丙基、N-(2-氨乙基)-3-氨基异丁基、对氨基苯基、2-乙基吡啶和 3-丙基吡咯基;受阻氨烷基,例如四甲基哌啶基氧基丙基;环氧基烷基,例如 3-环氧丙氧丙基、2-(3,4-环氧基环己基)乙基和 5,6-环氧基己基;酯官能团,例如乙酰氧基甲基和苯甲酰氧基丙基;羟基官能团,例如羟基和 2-羟乙基;异氰酸酯和掩蔽的异氰酸酯官能团,例如异氰酸甲酯基、3-异氰酸丙酯基、三-3-丙基异氰脲酸酯基、丙基叔丁基氨基甲酸酯基和丙基乙基氨基甲酸酯基;醛官能团,例如十一醛和丁醛基;酸酐官能团,例如 3-丙基琥珀酸酐和 3-丙基马来酸酐基;咪唑基,例如 3-(N-咪唑基)丙基;芳基氨基官能团,例如 4-(N,N-二苯基氨基)苯基-3-丙基;羧酸官能团,例如 3-羧丙基、2-羧乙基和 10-羧癸基;和羧酸的金属盐,例如 3-羧丙基和 2-羧乙基的锌、钠和钾盐。

[0139] 有机基硅氧烷树脂可含有平均 1-40mol% 自由基可聚合基团,例如不饱和有机基团。不饱和有机基团可以是链烯基、炔基、丙烯酸酯官能团、甲基丙烯酸酯官能团,或这些基团的组合。在有机基硅氧烷树脂内不饱和有机基团的摩尔百分数此处被视为是 (i) 在该树脂内含不饱和基团的硅氧烷单元的摩尔数与 (ii) 在该树脂内硅氧烷单元的总摩尔数之比乘以 100。可用作组分 (i) 的合适的有机基硅氧烷树脂的一些具体实例是 M^{甲基丙烯酰氧基甲基} Q 树脂, M^{甲基丙烯酰氧基丙基} Q 树脂, MT^{甲基丙烯酰氧基甲基} T 树脂, MT^{甲基丙烯酰氧基丙基} T 树脂, MDT^{甲基丙烯酰氧基甲基} T 树脂, MDT^{甲基丙烯酰氧基丙基} T 树脂, M^{乙烯基} T 树脂, TT^{甲基丙烯酰氧基甲基} 树脂, TT^{甲基丙烯酰氧基丙基} 树脂, T^{苯基} T^{甲基丙烯酰氧基甲基} 树脂, T^{苯基} T^{甲基丙烯酰氧基丙基} 树脂, TT^{苯基} T^{甲基丙烯酰氧基甲基} 树脂, TT^{苯基} T^{甲基丙烯酰氧基丙基} 树脂,其中 M、D、T 和 Q 具有与以上定义相同的含义。

[0140] 制备这种有机基硅氧烷树脂的方法是已知的,其中包括通过用含链烯基的封端剂处理由二氧化硅水溶胶封端方法生产的树脂共聚物制备的树脂,正如在美国专利 2676182(1954 年 4 月 20 日)中所述。这一方法包括使二氧化硅水溶胶在酸性条件下与可水解的三有机基硅烷例如三甲基氯代硅烷、硅氧烷例如六甲基二硅氧烷或其混合物反应,接着回收具有 M 和 Q 单元的共聚物。该共聚物典型地含有约 2-5wt% 的羟基。然后可通过使该共聚物与含不饱和有机基团的封端剂和与不含脂族不饱和基团的封端剂(其用量足以在产物内提供 3-30mol% 不饱和有机基团)反应,制备含有小于 2wt% 与硅键合的羟基的有机基硅氧烷树脂。一些合适的封端剂包括硅氮烷、硅氧烷和硅烷;和在美国专利 4584355(1986 年 4 月 22 日)、美国专利 4585836(1986 年 4 月 29 日)和美国专利 4591622(1986 年 5 月 22 日)中公开了优选的封端剂。可使用单一的封端剂或封端剂的混合物制备这种有机基硅氧烷树脂。

[0141] 可用作组分 (i) 的另一类有机基硅化合物是通过共聚具有聚合物主链的有机化合物和有机基聚硅氧烷形成的组合物,其中每一分子平均掺入至少一个自由基可聚合基团。一些合适的有机化合物包括:羟基聚合物,例如聚异丁烯、聚丁二烯和聚异戊二烯;聚

烯烃,例如聚乙烯、聚丙烯和聚乙烯聚丙烯共聚物;聚苯乙烯;苯乙烯丁二烯;和丙烯腈丁二烯苯乙烯;聚丙烯酸酯;聚醚,例如聚环氧乙烷或聚环氧丙烷;聚酯,例如聚对苯二甲酸乙二酯或聚对苯二甲酸丁二酯;聚酰胺;聚碳酸酯;聚酰亚胺;聚脲;聚甲基丙烯酸酯;和部分氟化或全氟化的聚合物,例如聚四氟乙烯;氟化橡胶;末端不饱和的烃、烯烃和聚烯烃。该有机化合物可以是任何这些化合物的共聚物,其中包括含多个有机官能团、多个有机基聚硅氧烷官能团的聚合物,或者有机基聚硅氧烷和有机化合物的组合。该共聚物结构的重复单元的排列从性质上说可从无规、接枝变化到嵌段。

[0142] 组分(ii)除了平均带有至少一个自由基可聚合的基团以外,还可具有物理转变温度,带有具有物理转变温度的有机基官能团,或者固化时形成具有物理转变温度(即玻璃化转变温度或熔融转变温度)的基体,以便在使用条件下当达到一定温度时,该组合物经历以软化或其粘度的非线性下降为标志的变化。这种有机基聚硅氧烷基体可用于相变组合物,例如发现可用于电子部件的热界面材料的那些。有机基聚硅氧烷基体可以是有机基官能的硅氧烷蜡。该蜡可以是未交联的有机基官能的硅氧烷蜡,交联的有机基官能的硅氧烷蜡,或蜡的组合。诸如这些的硅氧烷蜡是可商购的且公开于美国专利 6620515(2003年9月16日)中。当有机基官能的硅氧烷蜡带有至少一个自由基可聚合的基团例如丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯基时,若用作组分(ii),则它可用于赋予相变。组分(ii)也可包括以上所述的任何有机化合物、有机硅化合物和/或有机基聚硅氧烷化合物的混合物。

[0143] 解络剂(iii)

[0144] 可固化的组合物可含有当与组分(ii)混合且暴露于含氧环境下时能引发聚合或交联的解络剂(iii)。该解络剂可以是液体、气体或固体。解络剂可以是小分子、单体、低聚物、聚合物、或其混合物,且也可被载体例如含水或非水溶剂稀释或携带或被填料颗粒携带。解络剂可含有自由基可聚合基团或其他官能团,例如可水解基团。在解络剂上的胺反应性基团可被携带在有机、有机基硅或有机基聚硅氧烷化合物上。组分(iii)的存在允许在比组分(i)的解离温度低的温度下(其中包括室温(RT)和室温以下的温度)引发聚合或交联。为了实现在氧气存在下可固化的组合物的储存稳定性,优选组分(i)和(iii)物理或化学隔离。因此,通过多组分配制剂内分开地包装组分(iii)与组分(i),可使得含组分(i)、(ii)和(iii)的可固化的组合物对空气稳定。或者,可在分开的相内包封或递送组分(i)或(iii)、或组分(i)和(iii)这二者,形成单组分配制剂。这可通过引入固体形式或者防止组分(i)和(iii)紧密混合的形式组分(i)和(iii)之一或二者来实现。可通过加热可固化的组合物到固相组分或包封剂的软化温度以上,或者通过引入允许组分(i)和(iii)混合的增溶剂,来活化可固化的组合物的固化。也可通过在其中混合条件是厌氧的容器内包装组分(i)和(iii),从而在单一的容器内在没有发生明显聚合或交联的情况下,结合组分(i)和(iii)。

[0145] 具有在氧气存在下能快速引发聚合或固化的胺反应性基团的解络剂的一些实例包括无机酸、路易斯酸、羧酸、羧酸衍生物例如酸酐和琥珀酸酯、羧酸金属盐、异氰酸酯、醛、环氧化物、酰氯和磺酰氯。合适的解络剂包括丙烯酸、甲基丙烯酸、聚丙烯酸、聚甲基丙烯酸、甲基丙烯酸酐、聚甲基丙烯酸酐、十一烯酸、油酸、月桂酸、月桂酸酐、柠檬酸酐、抗坏血酸(维生素C)、亚甲基双(4-环己基异氰酸酯)单体或低聚物、六亚甲基二异氰酸酯单体或低聚物、甲苯-2,4-二异氰酸酯单体或低聚物、亚甲基二苯基异氰酸酯单体或低聚物、异佛

尔酮二异氰酸酯单体或低聚物、(甲基丙烯酰基)异氰酸酯、2-(甲基丙烯酰氧基)乙酰乙酸酯、十一烯醛和十二烷基琥珀酸酐。

[0146] 为了改进在含有机基硅氧烷基体的可固化的组合物内解络剂的相容性,有利的是解络剂包括具有胺反应性基团的有机基硅烷或有机基聚硅氧烷。一些实例包括 3-异氰酸丙酯基三甲氧基硅烷;3-环氧丙氧丙基三甲氧基硅烷;丙基琥珀酸酐官能化的直链、支化、树脂和超支化的有机基聚硅氧烷;环己烯基酸酐官能的直链、树脂和超支化的有机基聚硅氧烷;羧酸官能化的直链、支化、树脂和超支化的有机基聚硅氧烷,例如羧基封端的低聚或聚合的聚二甲基硅氧烷;和醛官能化的直链、支化、树脂和超支化的有机基聚硅氧烷,例如十一烯醛封端的低聚或聚合的聚二甲基硅氧烷。'512 专利公开了可使用的其他含硅的化合物,其中包括当暴露于湿气下时释放酸的化合物。另外,'512 专利公开了可使用的其他类型的胺反应性解络剂。

[0147] 可使用的其他化合物包括当暴露于紫外辐射线例如光化生成剂下时能生成胺反应性基团的化合物。这种化合物的实例包括含 $[SbF_6]^-$ 抗衡离子的碘鎓盐。在这一实施方案中,它可有用地任选包括光敏化合物,例如异丙基噻吨酮。

[0148] 可通过固定解络剂到固体颗粒上,来稳定该可固化的组合物。这一工序使得人们能控制操作时间,和它稳定含解络剂的液相防止在储存过程中与可固化的组合物的其余部分分离。可以通过就地或事先进行的已知的表面处理技术,实现固定解络剂到固体颗粒上。一些表面处理方法包括使用缩合反应性化合物来预处理固体颗粒,例如粉碎或沉淀二氧化硅、碳酸钙、炭黑、碳纳米颗粒、硅纳米颗粒、硫酸钡、二氧化钛、氧化铝、氧化锌、氮化硼、银、金、铂、钯及其合金,或预处理碱金属,例如镍、铝、铜和钢。预处理之后使预处理的固体颗粒与具有胺反应性基团的化合物反应,或者之后用具有可水解部分的解络剂直接处理预处理的固体颗粒。缩合反应性化合物的一些实例包括异氰酸甲酯基三乙氧基化硅烷、3-异氰酸丙酯基三乙氧基化硅烷、异氰酸甲酯基三甲氧基硅烷、3-异氰酸丙酯基三甲氧基硅烷、三乙氧基化甲硅烷基十一醛、环氧丙氧甲基三甲氧基硅烷、3-环氧丙氧丙基三甲氧基硅烷、(三乙氧基化甲硅烷基)甲基琥珀酸酐、3-(三乙氧基化甲硅烷基)丙基琥珀酸酐和 2-(4-氯代磺酰基苯基)乙基三甲氧基硅烷。也可通过在易于形成酸碱络合物、氢键合的络合物或酸式盐的条件下,混合酸官能的化合物与具有合适的表面官能团的固体颗粒,实现将解络剂固定到固体颗粒上。

[0149] 一些填料可商购且已用称为润滑剂的表面处理剂预处理过,或可与含胺反应性基团例如羧酸的杂质一起获得。按照这一方式,组分 (iii) 可以处理过的填料形式一起递送。在这一情况下获得的优点是,催化剂络合物和在填料上的胺反应性基团之间的反应可辅助从填料颗粒表面上除去润滑剂。为了稳定性起见,还有利的是使用含胺反应性基团的填料和相对于胺化合物呈惰性的填料的组合。

[0150] 可用作 (iii) 的胺反应性基团的一些代表性实例包括羧酸、酸酐、异氰酸酯、醛和环氧化物。在其中替代环境聚合希望使用热来快速引发聚合的情况下,可使用封端的异氰酸酯。

[0151] 任选的成分 (iv)

[0152] 可包括在此处的可固化的组合物内的一些成分包括:填料,例如增强填料、增量填料、导电填料和导热填料;粘合促进剂;交联剂;可用于提供辅助固化基体的聚合物、交联

剂和催化剂的组合；当混合到组合物内时能增量、软化、增强、增韧、改性粘度或降低挥发性的聚合物；间隔剂；染料；颜料；UV 稳定剂；吡啶稳定剂；孔隙降低剂；固化改性剂，例如氢醌和受阻胺；自由基引发剂，例如有机过氧化物和臭氧化物；有机基硼烷-胺络合物；共聚单体，例如有机丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯；聚合物；稀释剂；流变改性剂；酸受体；抗氧化剂；氧清除剂；氧海绵；氧气释放剂；氧气生成剂；热稳定剂；阻燃剂；甲硅烷化剂；发泡剂；发泡催化剂；泡沫稳定剂；表面活性剂；润湿剂；溶剂；稀释剂；增塑剂；融合剂；和干燥剂。

[0153] 特别地，可用作任选的成分的导电填料的一些实例包括金属颗粒、导电非金属颗粒、具有金属外表面的金属颗粒、或具有金属外表面的导电非金属颗粒。外表面的金属可以是银、金、铂、钯、镍、铝、铜或钢。可用作任选的成分的导热填料的一些实例包括金属颗粒、金属氧化物颗粒、导热非金属粉末、或其组合。导热填料可以是铝、铜、金、镍、银、氧化铝、氧化镁、氧化铍、氧化铬、氧化钛、氧化锌、钛酸钡、金刚石、石墨、碳纳米颗粒、硅纳米颗粒、氮化硼、氮化铝、碳化硼、碳化钛、碳化硅、碳化钨或其组合。

[0154] 加工和制备

[0155] 可通过结合并混合下述成分制备本发明的可固化的组合物：

[0156] A. 0.1-50 重量份 (i) 足以固化该组合物的具有酰胺官能的聚合物的有机基硅官能的硼催化剂络合物，A 的用量取决于各种因素，其中包括络合物的分子量和每一分子中硼原子的数量；

[0157] B. 1-100 重量份 (ii) 自由基可聚合的单体、低聚物或聚合物；

[0158] C. 0-50 重量份 (iii) 足以使硼解络合的解络剂，C 的用量取决于各种因素，其中包括交联剂的分子量；

[0159] D. 0-1000 重量份一种或多种 (iv) 任选的成分；其中 A-D 的重量份基于可固化的组合物的总重量计。

[0160] 可通过引入额外的酰胺化合物以增加组合物内酰胺基与硼原子的摩尔比，控制本发明的可固化的组合物的操作时间和货架稳定性的延长。待添加的有效量取决于在组分 (i) 中使用的酰胺：硼之比。优选总的酰胺：硼之比保持相对低，以允许发生聚合。合适的酰胺：硼之比小于 10:1，优选小于 4:1。当解络剂 (iii) 已经存在于可固化的组合物内时，例如当残留的羧酸存在于填料颗粒上时，为了储存稳定性，可添加较高含量的酰胺化合物以中和或部分中和酰胺反应性基团。酰胺化合物可含有单官能或多官能的酰胺基，和它可包括伯酰胺、仲酰胺、叔酰胺或其组合。酰胺化合物可含有自由基可聚合的基团或其他官能团，例如可水解基团。解络剂可以是单体、低聚物或聚合物。酰胺基可以携带在有机、有机基硅或有机基聚硅氧烷化合物上。

[0161] 本发明的复合制品可包括布置或施加到单一基底上或多个基底之间的可固化的组合物。一个或多个基底可以是有机、热塑性、热固性、金属、陶瓷或其他合适的无机材料。基底可以是多层基底，例如在其中期望改进在可固化的组合物和复合制品的一个或多个基底之间的粘合性的印刷电路板中使用的基底。

[0162] 可通过粘结可固化的组合物到复合制品的基底的至少一个表面上，制备复合制品。这可通过充分地固化组合物以获得粘合性来进行，使得可固化的组合物和基底牢固地粘结在一起，形成复合制品。

[0163] 固化温度范围可以是 -40°C 到 80°C ，或者 0°C - 60°C ，或者 15°C - 35°C 。在基底上

可固化的组合物固化的时间范围可以是 5 秒 -24 小时, 或者 30 秒 -2 小时。这将确保组合物充分地固化和充分地粘合到基底上。可通过计量混合、挤出和 / 或使用机器或人工控制, 施加该可固化的组合物。

[0164] 可通过在比水的沸点 (即 100°C) 低的温度下, 将可固化的组合物置于至少一个基底的至少一个表面上, 然后同时固化该可固化的组合物并将其粘结到基底上, 制备充分粘结的复合制品。这省去了预干燥基底的需要。也可在室温下按照类似的方式固化并粘结复合制品。

[0165] 如上所述, 可固化的组合物可容易地以多组分配制剂或者作为单组分配制剂形式包装和递送。当组分 (i) 和 (iii) 维持彼此隔离时, 组分 (i)、(ii) 和 (iii) 的组合可以多组分包装的部分形式使用。例如, 一部分 (ii) 自由基可聚合的单体、低聚物或聚合物, 和 (i) 催化剂络合物可在一份内包装在一起, 而其余部分的 (ii) 自由基可聚合的单体、低聚物或聚合物和 (iii) 解络剂在第二部分内包装在一起。视需要, 组分 (iii) 可以与用解络剂 (iii) 处理过的填料形式递送, 并独立于组分 (i) 包装。组分 (i)-(iii) 也可一起储存在单部分分配制剂内, 只要不存在氧气即可。

[0166] 在其中解络剂 (iii) 携带在填料上和所有组分结合成单一包装的实施方案中, 可将组分 (i)、(ii) 和 (iii) 混合、包装并储存在基本上不含氧的环境内, 以避免过早稠化。

[0167] 在两部分分配制剂中, 为了稳定性起见, 有利的是使用含酰胺反应性基团的填料和对酰胺化合物呈惰性的填料的组合。例如, 在两部分分配制剂内, 对酰胺化合物呈惰性的填料可与组分 (i) 结合。带有酰胺反应性基团的填料可充当组分 (iii) 并包装在独立于组分 (i) 的单独容器内。在这一情况下, 组分 (ii) 可与配制剂中的任何部分或者与这两部分包括在一起。或者, 可在允许在气相内递送 (iii) 解络剂到用含组分 (i) 和 (ii) 的组合物填充的预混模具的条件下引入解络剂 (iii)。这提供延长的操作时间, 接着当暴露于空气下时快速固化。

[0168] 可按照几种方式进行多部分包装的混合和分配。例如, 可在空气中或者在袋子中, 或者通过加压枪, 在所需的体积比下混合各成分。' 512 专利公开了能混合和分配双部分包装的几种设备。同样有益的是微调两部分包装的粘度和密度, 以实现充分的混合和分配。可使用不同密度的填料和粘度改性剂例如溶剂、单体和聚合物, 以赋予这些性能的控制。另外, 有益的是从混合器件内的环境中排除氧, 之后分配它到基底上, 以最小化过早固化和混合与分配设备的堵塞。尽管对多部分包装内的各组份之间的混合比没有限制, 但对于两部分包装来说, 体积比可维持在 0.05:1 到 20:1, 或者 0.1:1 到 10:1 下。

[0169] 本发明的可固化的组合物可用于制备橡胶、胶带、粘合剂、保护性涂层、薄膜、电子部件、光学部件、声音阻尼部件、热塑性和热固性整体模塑部件, 例如玩具或机动车车身板、密封剂、泡沫体、垫圈、密封件、o 形环、连接器和压敏粘合剂。取决于材料的选择, 固化的组合物的性能范围可以从共形的凝胶变化到硬质树脂。这些可固化的组合物特别地可用于制备自粘合的硅氧烷弹性体和凝胶。硅氧烷弹性体和凝胶具有许多应用, 其中包括它们用作小片固定粘合剂、盖子密封剂、包封剂、垫圈、o 形环、封装化合物和用作共形涂层。本发明的硅氧烷弹性体可从金属模具中剥离且与此同时选择性粘合到聚合物表面上。因此, 在形成一体粘结部件例如连接器和电子线材或电子板的外壳, 和斯库巴潜水用潜水面具中, 硅氧烷弹性体可与聚合物树脂共模塑或者重叠注塑。硅氧烷粘合剂可用于粘结电子部件到柔

性或硬质基底上。

[0170] 当导电填料用作任选的成分时,它的用量应当足以赋予可固化的组合物导电性。这种可固化的组合物可用于组装电子部件,作为钎焊的替代品,作为电界面材料,和作为导电油墨。可固化的组合物可作为硬质部件或者柔性弹性体形式递送,和可以卷材形式或者以片材形式作为膜分配、预固化以供用作压敏粘合剂。它们也可在一些最终应用中原地分配并固化。发泡的导电可固化的组合物在诸如电学和电子外壳之类的应用中可用作垫圈和密封件,以防止电磁和射频噪音传输穿过密封区域。

[0171] 当导热填料用作任选的成分时,它的用量应当足以赋予可固化的组合物的固化产物导热性。导热可固化的组合物类似地可用于制备导热橡胶、导热胶带、导热可固化粘合剂、导热泡沫体和导热的压敏粘合剂。可固化的组合物特别地可用于制备导热的硅氧烷粘合剂。导热硅氧烷粘合剂具有许多应用,其中包括用作小片固定粘合剂、钎焊替代品和导热涂层和/或垫圈。导热硅氧烷粘合剂特别地可用于粘结电子部件到柔性和/或硬质基底上。

[0172] 导热的可固化的组合物也可用于组装电子部件,作为钎焊的替代品,作为热界面材料和作为导热油墨和/或油脂。可固化的组合物可以是硬质部件或柔性弹性体形式,且可以卷材或片材形式作为膜预固化并分配以供作为压敏粘合剂施加。它们也可湿法分配且在最终的应用中原地固化。部分固化的导热组合物可用作导热油脂。发泡的导热组合物在电子和电学外壳中可用作垫圈和密封件。当可固化的组合物用作导热粘合剂时,该可固化的组合物尤其可用作热界面材料,因为它能在散热片、散热器或散热器件,特别是其中散热片或散热器件具有聚合物基体的情况下,提供良好的粘结强度。

[0173] 实施例

[0174] 列出下述实施例,为的是更详细地阐述本发明。在这些实施例内提供数均分子量或质均分子量,通过凝胶渗透色谱法(GPC),使用四氢呋喃作为溶剂测定这些数值,并采用单分散的聚苯乙烯标准物进行校正。

[0175] 实施例 1- 制备氧基亚烷基-酰胺

[0176]

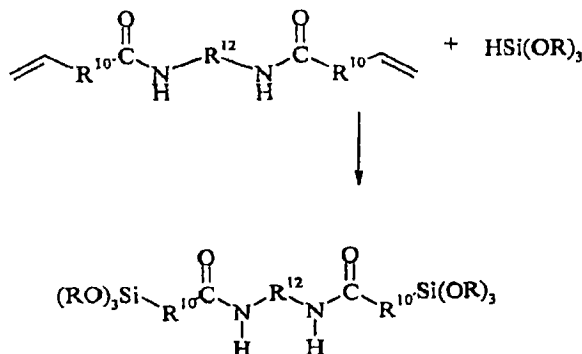


[0177] 向配有温度计、电搅拌器、氮气吹扫和冷凝器的 500ml 圆底烧瓶中引入 72.02g 三乙二醇二胺(XTJ-504Huntsman, Houston, Texas) 和 184.79g 十一烯酸(Atofina, 法国)。在停止搅拌的情况下,用氮气吹扫烧瓶内的混合物 5 分钟,以扫除顶部空间内的任何氧气。然后打开混合器,和一旦两种反应物反应,则混合物快速地变为浅黄色。然后加热所得混合物到 120°C 并维持在这一温度下 1 小时。接下来,允许反应在这一温度下继续 1 小时。然后在 220°C 下加热该材料 2 小时,和进一步加热到 240°C,并在真空和氮气吹扫下保持 2 小时,以汽提出杂质。

[0178] 冷却所得反应混合物到 150°C,倾倒在铝衬里的浅锅内,并允许在空气中冷却。所得聚醚酰胺的熔融温度为 89°C。作为在聚醚酰胺内残留的杂质的指示的酸值和碱值分别为 0.073 和 0.28。酸值定义为中和 1000g 样品所需的相当的 KOH 克数,而碱值定义为中和 1000g 样品所需的相当的 HCl 的克数。

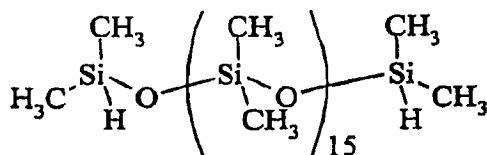
[0179] 实施例 2- 制备 Si-氧基亚烷基酰胺

[0180]



[0181] 向配有温度探针、电搅拌器和冷凝器的 1000ml 三颈圆底烧瓶中引入 50g 实施例 1 的聚醚-酰胺和 50g 甲苯,并在 115°C 下加热 15 分钟,以溶解聚醚-酰胺。然后,借助滴液漏斗逐滴添加 154g 具有下述平均式的二甲基氢封端的聚二甲基硅氧烷:

[0182]



[0183] 在添加头 5g 硅氧烷之后,将 0.28g 铂催化剂(在二甲基硅氧烷内的 1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷铂络合物)加入到该混合物中。当硅氧烷的添加完成时,添加进一步的 0.2g 催化剂,并混合额外 1 小时。然后加热反应混合物到 120°C 并缓慢地施加真空,以降低压力到低于 10mmHg,以便除去溶剂。所得聚合物的 M_w 为 58300 和多分散性为 3.75。熔融温度为 40.5°C。

[0184] 参考例 3-合成络合物的通用工序

[0185] 通过在不含氧的环境内,用 $\text{BH}_3\text{-THF}$ (四氢呋喃) 氢化硼烷化含烯丙基硅烷或乙烯基硅烷的单体/聚合物,合成具有酰胺官能的聚合物的有机基硅官能的硼烷-胺催化剂络合物。借助注射器和针,向配有磁搅拌棒、温度计、冷凝器和橡胶隔片的三颈圆底烧瓶内引入 $\text{BH}_3\text{-THF}$ 溶液。保持混合物在 0°C。然后添加合适的硅烷,并在室温下搅拌混合物 3 小时。用合适的酰胺共聚物处理所得氢化硼烷化产物,形成空气稳定的有机基硅官能的硼烷-酰胺共聚物催化剂络合物。

[0186] 实施例 4-合成 B-[2-(三甲基甲硅烷基)丙基]-9-硼杂双环[3,3,1]壬烷-酰胺催化剂络合物

[0187] 由三有机基硼烷与硅氧烷-酰胺共聚物的反应,制备空气稳定的催化剂。用烯丙基三甲基硅烷氢化硼烷化 9-BBN(9-硼杂双环[3,3,1]壬烷)制备有机基硼烷并与实施例 1 的氧基亚烷基-酰胺络合。借助注射器和针,向配有磁搅拌棒、温度计、冷凝器和橡胶隔片的三颈圆底烧瓶内引入 30ml 0.5M 9-BBN(9-硼杂双环[3,3,1]壬烷)-THF 溶液(0.015mol),在 0°C 下冷却该混合物。借助注射器和针,将 1 摩尔当量烯丙基三甲基硅烷(1.71g,0.015mol)逐滴加入到该混合物中,在室温下,在干燥氮气吹扫下搅拌混合物 3 小时。在干燥氮气吹扫的氛围下,用在 30ml 干燥 THF 内溶解的 10g 氧基亚烷基醚-酰胺(实施例 1)处理所得氢化硼烷化产物。向 90 份数均分子量为 950g/mol 的甲基丙烯酰氧基丙基二甲基甲硅烷氧基封端的 PDMS 中添加 5 份催化剂络合物。用刮刀彻底均化该混合物,之

后添加 5 份异佛尔酮二异氰酸酯。该固化的材料不透明。

[0188] 实施例 5- 制备三乙基硼烷 - 酰胺共聚物催化剂络合物

[0189] 向 500ml 三颈圆底烧瓶中引入 8g 实施例 2 制备的 Si- 氧基亚烷基酰胺和 50ml THF。在酰胺完全溶解之后,在室温下逐滴添加 5ml 三丁基硼烷的 1M THF 溶液。在室温下混合该物质 3 小时。真空除去溶剂,从而得到蜡状材料。当所得络合物与甲基丙烯酸丁酯混合时,这一络合物空气稳定,没有观察到聚合。然而,当引入异佛尔酮二异氰酸酯时,该络合物引发甲基丙烯酸丁酯聚合。类似地,在异佛尔酮二异氰酸酯存在下,该络合物引发由 80% 甲基丙烯酸甲酯和 20% 分子量为 350,000 的聚甲基丙烯酸甲酯 PMMA 的混合物制备的丙烯酸酯溶液的聚合。

[0190] 实施例 6- 合成三(三甲基甲硅烷基丙基)-硼烷-酰胺催化剂络合物

[0191] 借助注射器和针,向配有磁搅拌棒、温度计、冷凝器和橡胶隔片的三颈圆底烧瓶内引入 30ml 1.0 摩尔 BH_3 -THF 溶液 (0.03mol),并在 0°C 下冷却该混合物。借助注射器和针,将 3 摩尔当量的烯丙基三甲基硅烷 (10.26g,0.09mol) 逐滴加入到混合物中,并在室温下,在干燥氮气吹扫下搅拌该混合物 3 小时。在干燥氮气吹扫的氛围下用在 30ml 干燥 THF 中溶解的 20g Si- 氧基亚烷基 - 酰胺 (来自实施例 2) 处理所得氢化硼烷化产物。减压除去 THF,获得空气稳定的催化剂络合物。当所得络合物与甲基丙烯酸甲酯混合时,这一络合物空气稳定,或者在不存在解络剂的情况下,没有观察到聚合。当将 5 份络合物加入到 90 份数均分子量为 950g/mol 的甲基丙烯酰氧基丙基二甲基甲硅烷氧基封端的 PDMS 中并用刮刀彻底均化该混合物,之后添加 5 份异佛尔酮二异氰酸酯,形成白色的弹性体聚合物。

[0192] 可在没有脱离本发明的必要技术特征的情况下,对此处所述的化合物、组合和方法作出其他变化。此处具体地描述的本发明实施方案仅仅是例举且不打算作为对所附权利要求书中定义的本发明范围的限制。

[0193] 与含其他有机基硅官能的硼胺催化剂络合物的类似组合物相比,具有本发明酰胺官能的聚合物的有机基硅官能的硼胺催化剂络合物在含有这些催化剂络合物的可固化的组合物中可提供的优势是,更好的货架期、更好的储存期或这二者。与含其他有机基硅官能的硼胺催化剂络合物的类似组合物的固化产物相比,本发明的催化剂络合物也可改进含这些催化剂络合物的固化产物的粘合性。本发明的催化剂络合物的潜在应用包括机动车和电子。对塑料的改进的粘合性是本发明的主要应用之一。本发明也可在其中要求抗抑制配制剂的应用中使用。预期这些催化剂络合物改进产物的储存期。预期这一催化剂络合物改进与硅氧烷基体的相容性,因为络合剂和催化剂均含有硅氧烷。