(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 119013332 A
(43)申请公布日 2024.11.22

(21)申请号 202380029413.X
(22)申请日 2023.01.18
(30)优先权数据
63/330348 2022.04.13 US
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2024.09.23
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/US2023/010994 2023.01.18
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2023/200497 EN 2023.10.19
(71)申请人 美国陶氏有机硅公司
地址 美国密歇根州
(72)发明人 M·格拉斯曼 E·迪凯纳 朱弼忠 B·哈克尼斯
(74)专利代理机构 北京泛华伟业知识产权代理有限公司 11280
专利代理师 徐舒
(51)Int.Cl.
C08G 77/38(2006.01)
C08G 77/46(2006.01)

权利要求书2页 说明书9页

(54)发明名称

可氢化硅烷化固化的聚醚制剂

(57)摘要

一种组合物,其含有(a)每分子具有平均1.4个或更多的不饱和碳-碳键的聚醚;(b)一种或多种甲硅烷基氢化物官能的聚硅氧烷交联剂,其不含苯基基团并且包含90摩尔%或更多的以下硅氧烷单元的组合:$H(R^3)_2SiO_{1/2}$、$SiO_{4/2}$以及任选地$(R^3)_3SiO_{1/2}$,其中$H(R^3)_2SiO_{1/2}$单元的每分子平均数为2或更多,$SiO_{4/2}$单元的每分子平均数为一或更多,并且$(R^3)_3SiO_{1/2}$单元的每分子平均数使得$(R^3)_3SiO_{1/2}$单元的数量除以$H(R^3)_2SiO_{1/2}$和$(R^3)_3SiO_{1/2}$单元的总和小于0.7;其中R^3在每次出现时独立地选自具有一至8个碳原子的烃基基团;以及(C)氢化硅烷化催化剂;其中该组合物中的SiH/C=C的摩尔比在0.3至10的范围内。

CN 119013332 A

1.一种可加成反应固化的聚醚组合物,其包含:

a.每分子具有平均1.4个或更多的不饱和碳-碳键的聚醚;

b.一种甲硅烷基氢化物官能的聚硅氧烷交联剂或多于一种甲硅烷基氢化物官能的聚硅氧烷交联剂的组合,其不含苯基基团并且包含90摩尔%或更多的以下硅氧烷单元的组合:$H(R^3)_2SiO_{1/2}$、$SiO_{4/2}$以及任选地$(R^3)_3SiO_{1/2}$,其中$H(R^3)_2SiO_{1/2}$单元的每分子平均数为2或更多,$SiO_{4/2}$单元的每分子平均数为一或更多,并且$(R^3)_3SiO_{1/2}$单元的每分子平均数使得$(R^3)_3SiO_{1/2}$单元的数量除以$H(R^3)_2SiO_{1/2}$和$(R^3)_3SiO_{1/2}$单元的总和小于0.7;其中R^3在每次出现时独立地选自具有一至8个碳原子的烃基基团;以及

c.氢化硅烷化催化剂;

其中所述可加成反应固化的聚醚组合物中的SiH/C=C的摩尔比在0.3至10的范围内。

2.根据权利要求1所述的可加成反应固化的聚醚组合物,其中所述可加成反应固化的聚醚组合物还包含扩链剂组分,所述扩链剂组分每分子含有平均两个甲硅烷基氢化物基团并且不含$SiO_{4/2}$硅氧烷单元。

3.根据任一项前述权利要求所述的可加成反应固化的聚醚组合物,其中所述可加成反应固化的聚醚组合物还包含氢化硅烷化催化剂抑制剂。

4.根据任一项前述权利要求所述的可加成反应固化的聚醚组合物,其中在所述可加成反应固化的聚醚组合物中的SiH/C=C的所述摩尔比在0.4至5的范围内。

5.根据任一项前述权利要求所述的可加成反应固化的聚醚组合物,其中所述聚醚的所述不饱和碳-碳键是烯丙基或甲代烯丙基基团的一部分。

6.根据任一项前述权利要求所述的可加成反应固化的聚醚组合物,其中所述聚醚是以下聚醚中的任一者或多于一者的任何组合:

(i)具有平均化学结构(I)的三支链聚环氧丙烷:

$(H_2C=CHCH_2-[OCH_2CH(CH_3)]_m-O)_3-R^2$(I)

m值是给定聚醚链段中环氧丙烷单元的平均数并且对于三个聚醚链段中的每一者可以相同或不同,前提条件是在所述三个链段中的每一者中所述m值大于零并且所有三个m值的总和的平均值为60或更大并且同时为1000或更小,并且R^2是三价烃基基团;

(ii)具有平均化学结构(II)的二烯丙基封端的聚环氧丙烷:

$\{CH_2=CHCH_2O-[CH_2CH(CH_3)O]_n\}_2-R^4$(II)

其中R^4是二价烃基,并且下标n是从R^4延伸出的两个聚环氧丙烷基团中的每一者中的环氧丙烷单元的平均数,并且在每次出现时独立地具有10或更大的平均值,同时具有1600或更小的平均值;以及

(iii)具有平均化学结构(III)的二甲代烯丙基封端的聚环氧丙烷:

$\{CH_2=C(CH_3)CH_2O-[CH_2CH(CH_3)O]_o\}_2-R^4$(III)

其中R^4是二价烃基,并且下标o是从R^4延伸出的两个聚环氧丙烷基团中的每一者中的环氧丙烷单元的平均数,并且在每次出现时独立地具有10或更大的平均值,同时具有1600或更小的平均值。

7.根据任一项前述权利要求所述的可加成反应固化的聚醚组合物,其中所述可加成反应固化的聚醚组合物还包含附加甲硅烷基氢化物官能的交联剂。

8.根据任一项前述权利要求所述的可加成反应固化的聚醚组合物,其中所述可加成反

应固化的聚醚组合物不含也具有苯基官能团的甲硅烷基氢化物官能的聚硅氧烷。

9.根据任一项前述权利要求所述的可加成反应固化的聚醚组合物,其中所述甲硅烷基氢化物官能是交联剂含有平均5至6个$SiO_{4/2}$单元/分子,4至10个$H(R^3)_2SiO_{1/2}$单元/分子和零至5个$(R^3)_3SiO_{1/2}$单元/分子,其中每个R^3在每次出现时独立地选自具有一至8个碳原子的烃基基团。

10.一种用于使用根据任一项前述权利要求所述的可加成反应固化的聚醚组合物的方法,所述方法包括将所述可加成反应固化的聚醚组合物设置到另一种材料上,以及然后通过加热至80摄氏度或更高来固化所述可加成反应固化的聚醚组合物。

可氢化硅烷化固化的聚醚制剂

技术领域

[0001] 本发明涉及可加成反应固化的聚醚组合物,其不需要苯基官能化的有机硅交联剂作为增容交联剂。

[0002] 引言

[0003] 硅烷改性的聚合物(SMP)是由用硅烷基团封端的有机聚合物主链组成的一类材料。利用硅烷末端基团的反应性进行固化,SMP可用于配制粘合剂和密封剂,诸如可室温硫化(RTV)密封剂。两种类型的目前可用的SMP是硅烷封端的聚醚(STPE)和硅烷改性的聚氨酯(STPU)。硅烷封端的聚醚往往提供比硅烷封端的聚氨酯更低的模量和更好的耐久性,因此它们通常是更期望的,特别是在密封剂应用中。

[0004] SMP组合物通过缩聚固化,因此它们需要水分来固化。通常,SMP组合物的缩聚固化利用大气水分来固化。这意味着必须存在大气水分以实现固化。另外,这意味着水分必须渗透到SMP组合物中以实现彻底固化。因此,SMP组合物的固化速率取决于可用的水分和该水分可渗透到SMP材料中的速率。当大气水分低时(诸如干旱地区),固化难以实现。即使当存在大气水分时,水分渗透到SMP材料中通常也是缓慢的,因此彻底固化可能需要数小时至数天来实现。当基于SMP的制剂位于需要大气水分通过长扩散路径甚至到达制剂的位置时,水分的渗透变得甚至更成问题。缩聚固化SMP组合物的附加缺点在于它们在固化时会产生挥发性有机化合物(VOC)诸如甲醇。

[0005] 期望发现目前可用的SMP组合物的替代物,其通过除缩聚以外的机制固化以避免对水分的需要和VOC副产物的产生。特别地,期望鉴定通过除缩聚以外的机制固化的加成固化硅烷改性的聚醚组合物。一种另选的选项是使用加成固化化学诸如氢化硅烷化来固化。聚醚组合物的氢化硅烷化化学的挑战是实现与聚醚组分和有机硅交联剂组分(这两者都在组合物中)的相容性,使得它们是可混溶的。在现有技术中已经通过在硅氧烷交联剂上掺入苯基基团以增加相容性来解决该挑战。然而,含苯基的有机硅材料由于制造它们的复杂性而是昂贵的。因此,期望鉴定可加成反应固化的聚醚组合物,其不需要苯基官能化的有机硅交联剂,但具有彼此相容的组分并且在80摄氏度(℃)下在90分钟内并且优选在25℃下在24小时内固化。

发明内容

[0006] 本发明提供了可加成反应固化的聚醚组合物,其不需要苯基官能化的有机硅交联剂,但具有彼此相容的组分。可加成反应固化的聚醚组合物可在80摄氏度(℃)下在90分钟内固化,并且在一些情况下可在25℃下在24小时内固化。事实上,整个组合物可以不含苯基官能化的有机硅交联剂,并且甚至可以完全不含苯基官能化的组分。

[0007] 本发明是以下发现的结果:相对于树脂中的所有硅氧烷单元,甲硅烷基氢化物官能的有机硅树脂包含90摩尔%(mol%)或更多并且可包含95mol%或更多、甚至99mol%或更多、甚至100mol%的$SiO_{4/2}$、$H(R^1)_2SiO_{1/2}$以及任选地$(R^1)_3SiO_{1/2}$硅氧烷单元的组合,其中mol%相对于SiH官能的聚硅氧烷中的总硅氧烷单元以及优选地所有共聚单元,与通过加成

化学而不是缩聚固化的不含苯基的硅烷改性的聚醚组合物中的烯基官能的聚醚和合适的交联剂相容。

[0008] 在第一方面,本发明是可加成反应固化的聚醚组合物,其包含:(a)每分子具有平均1.4个或更多的不饱和碳-碳键的聚醚;(b)一种甲硅烷基氢化物官能的聚硅氧烷交联剂或多于一种甲硅烷基氢化物官能的聚硅氧烷交联剂的组合,其不含苯基基团并且包含90摩尔%或更多的以下硅氧烷单元的组合:$H(R^3)_2SiO_{1/2}$、$SiO_{4/2}$以及任选地$(R^3)_3SiO_{1/2}$,其中$H(R^3)_2SiO_{1/2}$单元的每分子平均数为2或更多,$SiO_{4/2}$单元的每分子平均数为一或更多,并且$(R^3)_3SiO_{1/2}$单元的每分子平均数使得$(R^3)_3SiO_{1/2}$单元的数量除以$H(R^3)_2SiO_{1/2}$和$(R^3)_3SiO_{1/2}$单元的总和小于0.7;其中R^3在每次出现时独立地选自具有一至8个碳原子的烃基基团;以及(C)氢化硅烷化催化剂;其中可加成反应固化的聚醚组合物中的SiH/C=C的摩尔比在0.3至10的范围内。

[0009] 在第二方面,本发明是用于使用前述方面的可加成反应固化的聚醚组合物的方法,该方法包括将可加成反应固化的聚醚组合物设置到另一种材料上,以及然后通过加热至80摄氏度或更高来固化可加成反应固化的聚醚组合物。

[0010] 本发明的可加成反应固化的聚醚组合物可用作例如可用作密封剂或粘合剂的组合物。

具体实施方式

[0011] 当未用测试方法编号表示日期时,测试方法是指截至本文档的优先权日的最新测试方法。对测试方法的引用包括对测试协会和测试方法编号两者的引用。以下测试方法缩写和标识符适用于本文:ASTM是指美国材料与试验协会;EN是指欧洲标准;DIN是指德国标准化学会;并且ISO是指国际标准化组织。

[0012] "多个"是指两个或更多个。"和/或"意指"和,或作为替代形式"。除非另外指明,否则所有范围均包括端点。

[0013] 本文中的化学结构将环氧丙烷单元指示为$[OCH_2CH(CH_3)]$,但应当理解并且意图是化学结构不限于环氧丙烷的该取向。例如,环氧丙烷单元可以是$[OCH_2CH(CH_3)]$、$[OCH(CH_3)CH_2]$或两种取向的组合。

[0014] 硅氧烷单元可通过名称M、D、T或Q来表征。M是指具有式"$(CH_3)_3SiO_{1/2}$"的硅氧烷单元。D是指具有式"$(CH_3)_2SiO_{2/2}$"的硅氧烷单元。T是指具有式"$(CH_3)SiO_{3/2}$"的硅氧烷单元。"Q"是指具有式"$SiO_{4/2}$"的硅氧烷单元。除非另外说明或指明,否则M、D和T单元中结合到硅原子的非氧基团为甲基基团。值得注意的是,具有"1/2"倍数下标的氧原子表示氧将指定原子桥接至第二原子,其中第二原子也用具有"1/2"倍数下标的氧指定。例如,$((CH_3)_3SiO_{1/2})(SiO_{4/2})$或MQ是指结合到Q单元的M单元,其中氧原子在M单元的硅原子和Q单元的硅原子之间共享。1/2倍数下标指示多少氧原子与硅氧烷单元的硅原子处于这种共享键合构型。

[0015] 对带有后缀"-型"的硅氧烷单元名称的引用是指其中任何一个或多于一个甲基基团实际上是R基团的硅氧烷单元,其中R是除甲基以外的基团,诸如羟基、烷氧基或烃基。烃基通常含有一至8个碳原子。例如,R可以是甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基或辛基。

[0016] 作为上标,硅氧烷单元可包括代替烷基基团结合到该硅原子的基团的指示。例如,"M^H-型"单元是指一个R基团被氢取代的M-型单元:$((R^1)_2HSiO_{1/2})$。"M^H"单元是指一个甲基

被氢原子取代的M单元($(CH_3)_2HSiO_{1/2}$)。T^{Ph}单元是指甲基被苯基基团取代的T单元。

[0017] 使用M、D、T、Q缩写的聚硅氧烷的化学式名称通常具有与单元名称相关联的下标，该单元名称可以是指该硅氧烷单元相对于分子中所有硅氧烷单元的平均摩尔比或分子中相关联的硅氧烷单元的平均数。当与硅氧烷单元相关联的下标大于或等于一时，则该下标是指分子中那些硅氧烷单元的平均数。当与硅氧烷单元相关联的下标小于一时，则该下标是指该硅氧烷单元相对于分子中所有硅氧烷单元的摩尔数的平均摩尔比。下标的缺失意味着下标值为一。

[0018] 本发明的可加成反应固化的聚醚组合物包含具有不饱和碳-碳键的聚醚，优选地为烯丙基和/或甲代烯丙基官能团的形式。聚醚可以是直链或支链的，或者是直链和支链聚醚的组合。聚醚可以不含苯基基团。聚醚每分子具有平均1.4个或更多、优选地1.6个或更多、1.7个或更多、甚至1.8个或更多，并且可具有平均2.0个或更多的不饱和碳-碳键，同时通常每分子具有平均5个或更少、4个或更少、3个或更少、甚至2个或更少的不饱和碳-碳键。通常，不饱和碳-碳键是碳-碳双键(C＝C)。

[0019] 聚醚没有特别限制，并且可以使用各种聚醚。其典型示例包括具有重复(-R^1-O-)单元的主链的聚醚，其中-R^1-表示二价亚烷基基团。聚醚可具有一种重复单元或多种重复单元，即R^1在重复单元中可以是相同或不同的。聚醚可以是直链聚合物或支链聚合物。聚醚可以并且通常确实含有少量的其他单元，这些单元可以或可以不沿着聚合物链重复出现。其他单元可以来自例如用于合成聚合物的引发剂。引发剂可以是可被催化以聚合聚醚前体的任何化学物质。合适的引发剂的示例包括甘油和1,4-丁二醇。

[0020] 聚醚的主链有利地为聚氧丙烯(即，上述-R^1-为-$CH_2CH(CH_3)$-)。从商业可得性和可加工性的角度来看，具有聚氧丙烯作为主链的聚醚是有利的。聚醚中除不饱和碳-碳键基团的那些区域以外的所有区域优选地具有聚氧化烯骨架，但该区域也可含有其他结构单元。在这样的情况下，相对于聚醚的重量，聚合物中聚醚骨架的总量优选地为80重量％或更多，更优选地90重量％或更多。从室温下的可加工性和粘合特性的角度来看，聚醚的数均分子量优选地为3000或更高，甚至5000或更高，同时通常为50000或更低，优选地40000或更低。数均分子量小于3000的聚醚通常得到更脆的固化产物，而数均分子量大于50000的聚醚更具粘性，导致可加工性劣化。可加成反应固化的聚醚组合物可包含具有不同分子量的聚醚的组合，当需要或期望宽分子量分布的特性时，这可能是期望的。上述分子量是通过凝胶渗透色谱法(GPC)确定的作为聚苯乙烯的数均分子量。不饱和碳-碳双键基团与聚醚的键没有特别限制，并且其示例包括烯基基团醚的直接键、酯键、碳酸酯键、氨基甲酸酯键、脲键等。

[0021] 聚醚可以例如是直链或支链烯丙基或甲代烯丙基封端的聚环氧丙烷或它们的组合。期望地，聚合物选自以下三种示例性聚醚中的任一者或多于一者的任何组合：

[0022] 首先，具有平均化学结构(I)的三支链聚环氧丙烷：

[0023] $(H_2C＝CHCH_2-[OCH_2CH(CH_3)]_m-O)_3-R^2$(I)

[0024] 其中：

[0025] m值是给定聚醚链段中环氧丙烷单元的平均数并且对于三个聚醚链段中的每一者可以相同或不同，前提条件是在三个链段中的每一者中m值大于零并且所有三个m值的总和的平均值为60或更大、80或更大、100或更大、125或更大、150或更大、200或更大、250或更大、300或更大、350或更大、375或更大、385或更大、甚至400或更大，而同时为1000或更小、

750或更小、700或更小、600或更小、500或更小、400或更小、或甚至385或更小;并且

[0026] R^2是三价烃基基团,这意味着它是具有附接到其上的三个聚醚链的烃基基团。例如,R^2可具有化学结构-CH(CH_2-)-,其中聚醚链连接在每个"-"处。

[0027] 第二,具有平均化学结构(II)的二烯丙基封端的聚环氧丙烷:

[0028] $\{CH_2=CHCH_2O-[CH_2CH(CH_3)O]_n\}_2-R^4$(II)

[0029] 其中R^4是二价烃基,其优选地含有一个或多个并且可含有2个或更多、3个或更多、4个或更多、5个或更多、6个或更多、7个或更多、甚至8个或更多,而同时通常含有10个或更少、9个或更少、8个或更少、7个或更少、6个或更少、5个或更少、4个或更少、甚至3个或更少的碳原子;并且下标n是从R^4延伸出的两个聚环氧丙烷基团中的每一者中的环氧丙烷单元的平均数并且在每次出现时可独立地具有10或更大、20或更大、50或更大、60或更大、75或更大、100或更大、甚至125或更大的平均值,同时通常具有1600或更小、1400或更小、1200或更小、1000或更小、750或更小、500或更小、250或更小、200或更小的平均值,并且可具有175或更小、150或更小、100或更小、75或更小、70或更小、甚至65或更小的平均值。一种特别期望的R^4二价烃基是:-CH(CH_3)CH_2-。

[0030] 第三,具有平均化学结构(III)的二-甲代烯丙基封端的聚环氧丙烷:

[0031] $\{CH_2=C(CH_3)CH_2O-[CH_2CH(CH_3)O]_o\}_2-R^4$(III)

[0032] 其中R^4是二价烃基,其优选地含有一个或多个并且可含有2个或更多、3个或更多、4个或更多、5个或更多、6个或更多、7个或更多、甚至8个或更多,而同时通常含有10个或更少、9个或更少、8个或更少、7个或更少、6个或更少、5个或更少、4个或更少、甚至3个或更少的碳原子;并且下标o是从R^4延伸出的两个聚环氧丙烷基团中的每一者中的环氧丙烷单元的平均数并且在每次出现时可独立地具有10或更大、20或更大、50或更大、60或更大、65或更大、75或更大、100或更大、甚至125或更大的平均值,同时通常具有1600或更小、1400或更小、1200或更小、1000或更小、750或更小、500或更小、250或更小、200或更小的平均值,并且可具有175或更小、150或更小、100或更小、75或更小、甚至70或更小的平均值。一种特别期望的R^4二价烃基是:-CH(CH_3)CH_2-。

[0033] 可加成反应固化的聚醚组合物还包含一种甲硅烷基氢化物(SiH)官能的聚硅氧烷交联剂或多于一种甲硅烷基氢化物(SiH)官能的聚硅氧烷交联剂的组合。值得注意的是,SiH官能的聚硅氧烷交联剂不含苯基基团。

[0034] SiH官能聚硅氧烷交联剂包含90摩尔%(mol%)或更多,并且可包含95mol%或更多、甚至99mol%或更多、甚至100mol%的以下硅氧烷单元的组合,其中mol%相对于SiH官能的聚硅氧烷交联剂中的总硅氧烷单元以及优选地所有共聚单元:$SiO_{4/2}$、$H(R^3)_2SiO_{1/2}$以及任选地$(R^3)_3SiO_{1/2}$。每个R^3在每次出现时独立地选自烃基基团,该烃基基团具有一个或多个并且可具有2个或更多、3个或更多、4个或更多、5个或更多、6个或更多、甚至7个或更多,同时通常具有8个或更少、7个或更少、6个或更少、5个或更少、4个或更少、3个或更少、或甚至2个或更少的碳原子。每个R^3可以相同或者在相同分子中可存在不同的R^3基团。期望地,每个R^3为甲基基团。

[0035] 通常,SiH官能的聚硅氧烷交联剂每分子含有平均一个或多个、2个或更多、3个或更多、4个或更多、5个或更多、6个或更多、10个或更多、15个或更多、甚至20个或更多,同时通常40个或更少、30个或更少、25个或更少、20个或更少、甚至15个或更少的$SiO_{4/2}$硅氧烷单

元。

[0036] 通常,SiH官能的聚硅氧烷交联剂每分子含有平均2个或更多并且可含有3个或更多、4个或更多、5个或更多、6个或更多、10个或更多、15个或更多、甚至20个或更多,同时通常含有40个或更少并且可含有30个或更少、25个或更少、20个或更少、15个或更少、10个或更少、8个或更少、7个或更少、6个或更少、甚至5个或更少的$H(R^3)_2SiO_{1/2}$单元。

[0037] 通常,SiH官能的聚硅氧烷交联剂每分子含有平均零个或多个、一个或多个并且可含有2个或更多、3个或更多、4个或更多、5个或更多、6个或更多、10个或更多、甚至20个或更多,同时通常含有30个或更少并且可含有20个或更少、15个或更少、10个或更少、8个或更少、7个或更少、6个或更少、甚至5个或更少的$(R^3)_3SiO_{1/2}$单元,前提条件是$(R^3)_3SiO_{1/2}$单元的每分子平均数使得$(R^3)_3SiO_{1/2}$单元的数量除以$H(R^3)_2SiO_{1/2}$和$(R^3)_3SiO_{1/2}$单元的总和小于0.7,并且可以是0.6或更小、0.5或更小、0.4或更小、0.3或更小、0.2或更小、0.1或更小、或甚至零。

[0038] 硅氧烷“树脂”含有T-型和Q-型硅氧烷单元并且通常包含具有“-OZ”基团的非完全缩合的Q-型、T-型和有时D-型硅氧烷单元,其中Z选自H或具有一个或多个、或两个或更多个并且同时8个或更少、通常6个或更少的碳原子的烷基基团。通常,基于树脂中硅氧烷单元的摩尔数,硅氧烷树脂中-OZ基团的浓度为5摩尔%(mol%)或更低。在本文中,假设“树脂”包含基于树脂中硅氧烷单元的摩尔数的至多5mol%,即使在树脂的式中未指定-OZ组分。

[0039] 具有烯丙基和/或甲代烯丙基官能团的聚醚与SiH官能的聚硅氧烷交联剂的相对浓度使得可加成反应固化的聚醚组合物中SiH/C=C键的摩尔比为0.3或更大、优选地0.4或更大,并且可为0.5或更大、0.6或更大、0.7或更大、0.8或更大、0.9或更大、一或更大、甚至1.5或更大,同时期望地为10或更小、优选地9或更小、8或更小、7或更小、6或更小、甚至5或更小、4或更小、或甚至3或更小。

[0040] 可加成反应固化的聚醚组合物还包含氢化硅烷化催化剂。通常,氢化硅烷化催化剂为铂基氢化硅烷化催化剂。铂基氢化硅烷化催化剂包括化合物和络合物,诸如铂(0)-1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷(卡斯特催化剂)、铂-羰基络合物、铂环乙烯基甲基硅氧烷络合物、乙酰丙酮铂(acac)、环戊二烯基烷基铂、铂黑、铂化合物(诸如氯铂酸、六水合氯铂酸、氯铂酸与一元醇的反应产物、双(乙酰乙酸乙酯)铂、双(乙酰丙酮)铂、二氯化铂和铂化合物与烯烃或低分子量有机聚硅氧烷的络合物或在基质或核壳型结构中微囊化的铂化合物。催化剂可以是负载的Pt催化剂,其中Pt金属颗粒或化合物被吸附到载体材料(诸如碳或氧化铝)上或吸附到该载体材料中。氢化硅烷化催化剂可为包括铂与低分子量有机聚硅氧烷的络合物的溶液的一部分,这些络合物包括1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷与铂的络合物。这些络合物可被微囊化于树脂基质中。其他过渡金属或贵金属化合物也可用作氢化硅烷化催化剂,例如二-μ.-羰基二-.π.-环戊二烯基二镍。

[0041] 可加成反应固化的聚醚组合物还可包含或不含扩链剂组分,该扩链剂组分每分子含有平均两个SiH基团并且不含$SiO_{4/2}$硅氧烷单元。扩链剂可包含或不含苯基基团。作为示例,扩链剂可具有平均化学组成:$HR^3_2SiOPh_2SiOSiR^3_2H$,其中“Ph”是指苯基基团并且R^3如上文所定义并且优选地为甲基。扩链剂的浓度通常为可加成反应固化的聚醚组合物重量的2重量%或更低,并且可为1.8重量%或更低、1.6重量%或更低、1.4重量%或更低、1.2重量%或更低、1.0重量%或更低、0.8重量%或更低、0.6重量%或更低、0.3重量%或更低、

0.1重量%或更低或甚至0重量%。

[0042] 可加成反应固化的聚醚组合物还可包含或不含氢化硅烷化催化剂抑制剂。合适的氢化硅烷化催化剂抑制剂的示例包括以下中的任一者或多于一者的任何组合:乙炔类化合物,诸如2-甲基-3-丁炔-2-醇;3-甲基-1-丁炔-3-醇;3,5-二甲基-1-己炔-3-醇;2-苯基-3-丁炔-2-醇;3-苯基-1-丁炔-3-醇;1-乙炔基-1-环己醇;1,1-二甲基-2-丙炔基)氧基)三甲基硅烷;以及甲基(三(1,1-二甲基-2-丙炔基氧基))硅烷;烯-炔化合物,诸如3-甲基-3-戊烯-1-炔和3,5-二甲基-3-己烯-1-炔;三唑类,诸如苯并三唑;基于肼的化合物;基于膦的化合物;基于硫醇的化合物;环烯基硅氧烷,包括甲基乙烯基环硅氧烷,诸如1,3,5,7-四甲基-1,3,5,7-四乙烯基环四硅氧烷和1,3,5,7-四甲基-1,3,5,7-四己烯基环四硅氧烷。

[0043] 作为相对于来自催化剂的铂的摩尔比的氢化硅烷化催化剂抑制剂的浓度可以是零或更大、0.5或更大、1.0或更大、5.0或更大、10或更大、20或更大、30或更大、40或更大、50或更大、甚至100或更大,同时通常为200或更小、100或更小、50或更小、40或更小、30或更小、20或更小、10或更小、5或更小,并且可以是1.0或更小。

[0044] 可加成反应固化的聚醚组合物还可包含或不含每分子含有平均2个或更多、优选地3个或更多的SiH官能团的"附加"SiH官能交联剂,其中附加SiH官能的交联剂不满足上文所述的SiH官能的聚硅氧烷交联剂的资格。附加SiH官能的交联剂可含有Ph基团或不含Ph基团。另外,SiH官能的交联剂可包含$SiO_{4/2}$硅氧烷单元或不含$SiO_{4/2}$硅氧烷单元。

[0045] 可加成反应固化的聚醚组合物可以不含具有苯基官能团的SiH官能的聚硅氧烷。SiH官能的交联剂可以是环状的或非环状的。附加SiH官能的交联剂也可以是非环状的。可加成反应固化的聚醚组合物可以不含环状SiH官能的交联剂。

[0046] 本发明还包括用于使用可加成反应固化的聚醚组合物的方法。该方法包括将可加成反应固化的聚醚组合物放置到另一种材料(例如基材)上,以及然后通过将其加热(优选地加热至80摄氏度(℃)或更高的温度)来固化该可加成反应固化的聚醚组合物。

[0047] 实施例

[0048] 表1标识了在以下实施例中使用的组分。Me是指甲基,并且Ph是指苯基。

[0049] 表1

[0050]

组分	描述	来源
聚醚 1	具有平均化学结构的聚醚: $\{H_2C=CHCH_2-[OCH_2CH(CH_3)]_m-OCH_2\}_2-CH-O-[CH(CH_3)CH_2O]_p-CH_2CH=CH_2$, 其中每个 m 和 p 的总和具有 385 的平均值。	可以产品名 HMS-752M 购自 HuangMa 公司(HuangMa)的材料。
聚醚 2	具有平均化学结构的聚醚: $CH_2=CHCH_2O-[CH_2CH(CH_3)O]_{63}-CH(CH_3)CH_2-[O(CH_3)CHCH_2]_{63}-OCH_2CH=CH_2$。	以名称 UNISAFE PKA-5230 购自 NOF 公司(NOF)。

[0051]

聚醚 3	$CH_2=C(CH_3)CH_2O-[CH_2CH(CH_3)O]_{68}-CH(CH_3)CH_2-[O(CH_3)CHCH_2]_{68}-OCH_2C(CH_3)=CH_2$.	根据 US8901255 实施例 1 的教导内容制备，不同之处在于使用甲代烯丙基氯代替烯丙基氯。
SiH 交联剂 1	平均化学结构：$Me_3SiO-[HMeSiO]_{3.7}-[Me_2SiO]_{8.7}-SiMe_3$	以 DOWSIL™ 1-3502 聚合物购自陶氏化学公司（The Dow Chemical Company）。
SiH 交联剂 2	平均化学结构：$Me_3SiO-[HMeSiO]_{56}-[Me_2SiO]_{34}-SiMe_3$	以 SYL-OFF™ 12-7672 交联剂购自陶氏化学公司。
SiH 交联剂 3	平均化学结构：$Me_3SiO-[HMeSiO]_{50}-SiMe_3$	以 DOWSIL™ MH1107 流体 20cSt 购自陶氏化学公司。
SiH 交联剂 4	45%-50%氢化物封端的甲基氢硅氧烷-苯基甲基硅氧烷共聚物，75 厘泊（cSt）-110cSt，平均化学式：$[HMe_2SiO_{1/2}]_2[PhMeSiO_{2/2}]_{20}[HMeSiO_{2/2}]_{15}$	以 HPM 502 购自盖勒斯特公司（Gelest）。
SiH 交联剂 5	甲基三(二甲基甲硅烷氧基)硅烷。平均化学结构：$[HMe_2SiO]_3MeSi$	购自盖勒斯特公司。
SiH 交联剂 6	苯基三(二甲基甲硅烷氧基)硅烷平均化学结构：$[HMe_2SiO]_3PhSi$	购自 ABCR 公司（ABCR）
SiH 交联剂 7	平均化学式：$[HMe_2SiO_{1/2}]_6[PhSiO_{3/2}]_4$，具有至多 5mol%的 $Ph(OZ)SiO_{2/2}$，其中 Z 选自氢和具有 1 至 8 个碳原子的烷基基团。	如 US7625986 中所述制备。
SiH 交联剂 8	平均化学式：$[HMe_2SiO_{1/2}]_{9.83}[SiO_{4/2}]_{5.65}$，具有至多 5mol%的不完全缩合的 Q 组分，通常由 $(OZ)_aSiO_{(4-a)/2}$ 表示，其中下标 a 为 1 或 2，并且 Z 选自氢和具有 1 至 8 个碳原子的烷基基团。	如 US3884866 中所述制备。
SiH 交联剂 9	平均化学式：$[HMe_2SiO_{1/2}]_{3.22}[Me_3SiO_{1/2}]_{4.98}[SiO_{4/2}]_{5.72}$，具有至多 5mol%的不完全缩合的 Q 组分，通常由 $(OZ)_aSiO_{(4-a)/2}$ 表示，其中下标 a 为 1 或 2，并且 Z 选自氢和具有 1 至 8 个碳原子的烷基基团。	如 US4774310 中所述制备。
扩链剂 1	1,1,5,5-四甲基-3,3-二苯基三硅氧烷，具有平均化学结构：$[HMe_2SiO]_2Ph_2Si$	以产品号 T3832 购自 TCI 公司（TCI）。
氢化硅烷化催化剂 1	铂(0)-1.3-二乙烯基 1,1,3,3-四乙基二硅氧烷	购自西格玛奥德里奇公司（Sigma-Aldrich）（CAS#68478-92-2）

[0052] DOWSIL是陶氏化学公司的商标。SYL-OFF是陶氏有机硅公司(Dow Silicones Corporation)的商标。

[0053] 样品组合物的制备

[0054] 样品组合物的组分在下表中。将聚醚组分在110摄氏度(℃)下真空干燥12小时,并储存在手套箱中。在手套箱内使用Flacktec SpeedMixer™(Flacktek SpeedMixer是Flacktec股份有限公司(Flacktec,Inc.)的商标)以2500转/分钟(RPM)将聚醚与催化剂组分合并30秒。在手套箱内添加SiH交联剂组分,并且使用Flacktek SpeedMixer™以2500RPM混合30秒。

[0055] 如下表所指示,在80℃下将样品在开口杯中固化30分钟或90分钟。

[0056] 样品组合物的表征

[0057] 相容性。通过目视检测玻璃小瓶中的组合物混合物来评估组合物的组分的相容

性。“透明”或“T”混合物表示完全相容性。“混浊”或“H”混合物表示颗粒相容性。“不透明”或“0”混合物表示不混溶的不相容性。

[0058] 固化结果。在80℃下固化30分钟和90分钟后对每种组合物进行固化评估以便确定固化状态。将值“1”分配给“良好固化”成固体材料片的样品，该样品从顶部到底部在视觉上是均匀的，其中硬化的表面在用刮刀戳表面时是明显的。将值“2”分配给“固化但粘性的”样品，该样品是具有粘性的表面的固化组合物。将值“3”分配给具有粘度增加但未固化成固体材料片的样品。将值“4”分配给保持流体而没有显著粘度变化，并被认为是“未固化”样品的样品。

[0059] 样品和结果

[0060] 下表2和3列出了以克计的每种样品的组分(氢化硅烷化催化剂以重量份/百万重量份组合物计)以及相容性和固化的评价结果。

[0061] 表2中仅有的甚至在80分钟内实现相容性和完全固化的组合物是仅含有包括苯基官能团的SiH官能的交联剂的组合物。

[0062] 表3中的组合物中的每种组合物展示相容的组分和在80分钟内的完全固化，其中一些在仅30分钟内达到完全固化。表3中的组合物中的每种组合物使用SiH官能的交联剂，该SiH官能的交联剂不含苯基官能团并且包含90摩尔%或更多的以下硅氧烷单元的组合：$H(R^3)_2SiO_{1/2}$、$SiO_{4/2}$以及任选地$(R^3)_3SiO_{1/2}$，其中$H(R^3)_2SiO_{1/2}$单元的每分子平均数为2或更多，$SiO_{4/2}$单元的每分子平均数为一或更多，并且$(R^3)_3SiO_{1/2}$单元的每分子平均数使得$(R^3)_3SiO_{1/2}$单元的数量除以$H(R^3)_2SiO_{1/2}$和$(R^3)_3SiO_{1/2}$单元的总和小于0.7；其中R^3在每次出现时独立地选自具有一至8个碳原子的烃基基团。值得注意的是，表3包括相容组合物，该相容组合物包括此类交联剂与未实现表2的相容性和/或固化但在与表3的交联剂共混时实现的交联剂的组合。

[0063] 表2

[0064]

组分	样品						
	CE1	CE1	CE3	CE4	CE5	CE6	CE7
SiH 交联剂 1	0.2223						
SiH 交联剂 2		0.0863					
SiH 交联剂 3			0.0506				
SiH 交联剂 4				0.132			
SiH 交联剂 5					0.0717		
SiH 交联剂 6						0.0883	
SiH 交联剂 7							0.1286
聚醚 1	4	4	4	4	4	4	4
氢化硅烷化催化剂 1（ppm）	5	5	5	5	5	5	5
表征							
相容性	H	O	O	T	T	T	T
30 分钟固化	4	4	4	3	4	4	2
80 分钟固化	3	3	3	1	4	4	2

[0065] 表3

[0066]

组分	样品								
	IE1	IE1	IE3	IE4	IE5	IE6	IE7	IE8	IE9
SiH 交联剂 1				0.111					
SiH 交联剂 2					0.043				
SiH 交联剂 3						0.025			
SiH 交联剂 7			0.064						
SiH 交联剂 8	0.081	0.041	0.041	0.041	0.041	0.041		0.163	0.185
SiH 交联剂 9							0.182		
扩链剂 1		0.067							
聚醚 1	4	4	4	4	4	4	4		
聚醚 2								4	
聚醚 3									5
氢化硅烷化催化剂 1（ppm）	5	5	5	5	5	5	5	5	5
表征									
相容性	T	T	T	T	T	H	H	H	T
30 分钟固化	1	1	1	1	1	3	3	3	3
80 分钟固化	1	1	1	1	1	1	1	1	1