



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201030097 A1

(43)公開日：中華民國 99 (2010) 年 08 月 16 日

(21)申請案號：098143779

(22)申請日：中華民國 98 (2009) 年 12 月 18 日

(51)Int. Cl. : **C08L83/04 (2006.01)** **A43B17/02 (2006.01)**
C08J5/00 (2006.01) **C08J3/20 (2006.01)**

(30)優先權：2008/12/23 英國 0823431.2

(71)申請人：道康寧公司(美國) DOW CORNING CORPORATION (US)
美國

(72)發明人：布登 葛拉漢 BUDDEN, GRAHAM (GB)；多瓦羅 迪米崔 DOMVOGLOU,
DIMITRA (GR)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：23 項 圖式數：0 共 43 頁

(54)名稱

彈性體組合物

ELASTOMER COMPOSITION

(57)摘要

本發明係關於一種組合物，其包括以下組份之混合物：(A)具有在 100%伸長率下 0.1-10MPa 之模量的彈性體材料；及(B)具有在 25°C 下 1,000-3,000,000mPas 之黏度的非反應性聚矽氧流體。該彈性體較佳為聚矽氧彈性體。本發明亦提供一種包括該組合物之耐衝擊材料及一種由其製造之成形物件，例如模製物件。該組合物提供耐衝擊性。



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201030097 A1

(43)公開日：中華民國 99 (2010) 年 08 月 16 日

(21)申請案號：098143779

(22)申請日：中華民國 98 (2009) 年 12 月 18 日

(51)Int. Cl. : *C08L83/04 (2006.01) A43B17/02 (2006.01)*
C08J5/00 (2006.01) C08J3/20 (2006.01)

(30)優先權：2008/12/23 英國 0823431.2

(71)申請人：道康寧公司(美國) DOW CORNING CORPORATION (US)
美國

(72)發明人：布登 葛拉漢 BUDDEN, GRAHAM (GB)；多瓦羅 迪米崔 DOMVOGLOU,
DIMITRA (GR)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：23 項 圖式數：0 共 43 頁

(54)名稱

彈性體組合物

ELASTOMER COMPOSITION

(57)摘要

本發明係關於一種組合物，其包括以下組份之混合物：(A)具有在 100%伸長率下 0.1-10MPa 之模量的彈性體材料；及(B)具有在 25°C 下 1,000-3,000,000mPas 之黏度的非反應性聚矽氧流體。該彈性體較佳為聚矽氧彈性體。本發明亦提供一種包括該組合物之耐衝擊材料及一種由其製造之成形物件，例如模製物件。該組合物提供耐衝擊性。

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種彈性體組合物，及特定言之係關於一種用作吸能材料以提供耐衝擊性之彈性體組合物。

【先前技術】

目前可獲得之衝擊保護材料傾向於歸為兩類，亦即可能穿戴不舒適之剛性外殼(如護膝或護腕)或可提供較差保護程度且穿戴經常不舒適之泡棉墊(如衣服襯裡)。因此已提出組合剛性外殼之保護作用及泡棉墊之可撓性的吸能材料。

吸能材料具有廣泛的應用，例如用於針對諸如摩托車、滑雪、滑冰、滑板或滑雪板之潛在危險性運動的防護性衣服中，及作為防護封裝材料。一般先將吸能材料形成為片材，然後可將其進一步加工為部份或完全由該片材材料形成之成形物件。該片材材料可由吸能材料本身形成，或該片材可由經浸泡該吸能材料的基材(諸如織物或發泡體)形成。然而，可將吸能材料提供作為預成形物件，例如經由模製或原位形成製程。

舉例而言，WO 03/022085描述一種可撓性吸能材料，其中將膨脹(剪切稠化)材料含浸入諸如織物或發泡體之可撓性載體中。膨脹材料保持柔軟直至其受到衝擊，此時其之特性改變而賦予其暫時剛性。在該衝擊後膨脹材料返回至其之正常可撓狀態。較佳的膨脹材料係以「Dow Corning® 3179」購自Dow Corning之聚矽氧組合物。可穿戴可撓性

吸能材料作為衝擊防護物，例如作為衣服或作為護膝或護腕。FR2712487描述一種用於緩衝足底之減震材料，其係藉由使聚矽氧組合物視需要在併入包括可撓性編織或熱結合網狀體或長強化纖維之強化系統後交聯而製得。

然而，該技術中仍需要可吸收大量能量而不會使可撓性受損之可撓性吸能材料。

【發明內容】

因此，本發明提供一種組合物，其包括以下組份之混合物：(A)具有在100%伸長率下0.1-10 MPa之模量的彈性體材料；及(B)具有在25℃下1,000-3,000,000 mPas之黏度的實質上非反應性之聚矽氧流體。

【實施方式】

在一較佳實施例中，本發明提供一種包括以下組份之混合物之聚矽氧組合物：(A)具有在100%伸長率下0.1-10 MPa之模量的經交聯之聚矽氧彈性體；及(B)具有在25℃下1,000-3,000,000 mPas之黏度的非反應性聚矽氧流體。

此組份之組合提供可撓性及能量吸收之優異平衡。

組份A係具有在100%伸長率下0.1-10 MPa之模量的彈性體材料。在100%伸長率下之模量較佳為0.5-9 MPa。在100%伸長率下之模量可由描述於ASTM D638-97中之方法測定。然而，一些彈性體無法伸長至100%，在此等情況下，可在較低伸長率值下測定模量並外插至100%。

彈性體材料可為諸如膠乳橡膠之天然彈性體，或合成彈性體。適宜合成彈性體之實例包含氯丁橡膠；聚酯；聚胺

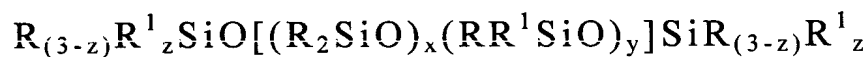
基甲酸酯，諸如來自 Baxenden Chemicals Ltd 之 Witcoflex 959 Matt，其係在異丙醇與甲苯中之基於溶劑之單組份聚胺基甲酸酯溶液且具有在 100% 伸長率下 3.5 MPa 之模量；乙烯/乙酸乙烯酯共聚物 (EVA)；諸如 EPDM 橡膠之 EP 橡膠；或包含具有諸如聚丙烯之烯烴嵌段或乙烯連同較軟嵌段的共聚物。此等彈性體材料可提供在溶液中或乳液中呈可熔融加工之珠粒形式之聚合物，或其等可提供隨後可與其他成份反應之前驅體，例如若該材料為聚胺基甲酸酯前驅體，則其等可與異氰酸酯反應。此等彈性體材料亦可經交聯，例如使用羥基及/或胺封端交聯劑交聯的聚胺基甲酸酯。較佳地，該等彈性體材料為非熱塑性彈性體。

然而，更佳地，該彈性體材料為矽氧烷材料，在此情況下，彈性體係經由交聯矽氧烷聚合物材料或聚有機矽氧烷而形成。聚合物及交聯條件並非關鍵，只要所形成之固化交聯彈性體在 100% 伸長率下具有所需模量即可。交聯(固化)反應之實例包含：使具有烯基或炔基官能基之聚有機矽氧烷與聚有機氫矽氧烷在氫化矽烷化觸媒(鉑類觸媒)之存在下交聯；使具有烯基或炔基官能基之聚有機矽氧烷在有機過氧化物觸媒之存在下交聯；使 α, ω -二羥基聚二有機矽氧烷與含可水解基之有機矽烷在縮合觸媒之存在下交聯。

在一實施例中，彈性體係由基於具有烯基或炔基官能基之聚有機矽氧烷及聚有機氫矽氧烷之可固化聚矽氧彈性體形成組合物在氫化矽烷化觸媒(鉑類觸媒)之存在下獲得。

該可固化聚矽氧彈性體形成組合物包括(i)每分子具有至少兩個烯基或炔基，較佳其中至少一者及最佳其中至少兩者為端基及視情況烯基或炔基沿著聚合物主鏈連接於矽原子之有機聚矽氧烷聚合物，較佳地(ii)一般經疏水劑處理之填料，及(iii)具有每分子含有至少三個Si-H基之矽氧烷交聯劑及氫化矽烷化觸媒之固化組套。

在可固化聚矽氧彈性體形成組合物為液態聚矽氧橡膠(LSR)組合物之情況下，該有機聚矽氧烷聚合物包括一或多種具有下式之聚合物：



其中各R係相同或不同且代表C₁₋₆烷基、芳基(如苯基或萘基)或氟代-C₁₋₆烷基，較佳地，各R基為甲基或乙基；R¹係C₂₋₆烯基或炔基，較佳係乙烯基或己烯基；x係一整數而y係零或一整數且x+y係使聚合物具有在25℃下50-250,000 mPas，較佳100-100,000 mPas之黏度之數目(如100-1000)，其如例如藉由布洛克菲爾德(Brookfield)旋轉式黏度計(該技術適用於說明書中提及之所有黏度測量，除非另有指明)所測定。

可固化聚矽氧彈性體形成組合物亦可為經稀釋之高稠度橡膠(HCR)，其係基於與LSR相同之化學式，但聚合物之起始黏度係在25℃下大於250,000 mPas，更通常在25℃下大於500,000 mPas及一般在25℃下大於1,000,000 mPas。上限可為數百萬。在本發明中並不阻止使用具有在25℃下低於250,000 mPas之黏度的有機聚矽氧烷聚合物，但此等將

被認為係LSR而不是HCR。

由於HCR通常係呈具有使黏度之測量極其困難之高黏度的膠狀材料形式，故HCR經常係參考其等之威廉(Williams)塑性值(ASTM D926)。高黏度聚矽氧烷膠狀聚合物之威廉塑性值通常係至少30，一般其等係在約30至250之範圍內。如本文所用之塑性值係定義為在使2 cm³體積及約10 mm高度之圓柱體試件在25℃下受到49牛頓之壓縮負荷達三分鐘後，該試件以毫米×100計之厚度。此等聚矽氧烷膠狀聚合物通常實質上含有矽氧烷主鏈(-Si-O-)，其連接烷基諸如甲基、乙基、丙基、異丙基及第三丁基，及不飽和基例如烯基諸如烯丙基、1-丙烯基、異丙烯基或己烯基，但乙烯基尤佳及/或乙烯基與羥基之組合以促進其等之交聯。該等聚矽氧烷膠狀聚合物一般具有500-20,000之聚合度(DP)，其代表在該聚合物中重複Si-O單元之數目。雖然可使用HCR，但LSR為較佳，因其黏度較易處理。

以上所述之LSR與HCR組合物通常係利用有機氫矽氧烷在氫化矽烷化反應觸媒之存在下進行交聯。為達成固化，當含烯基或炔基之聚合物具有平均不超過2個烯基或炔基時，該有機氫矽氧烷必須含有多於兩個與矽鍵結之氫原子/分子，較佳4-200個與矽鍵結之氫原子/分子，及最佳4-50個與矽鍵結之氫原子/分子。有機氫矽氧烷較佳具有在25℃下高達約10,000 mPas，較佳在25℃下高達1,000 mPas之黏度。存於該有機氫矽氧烷中之與矽鍵結之有機基團可

包含1-4個碳原子之經取代及未經取代之烷基，除此之外其不含烯系或炔系不飽和。較佳地，每一有機氫矽氧烷分子包括至少三個與矽鍵結之氫原子，其量係足以使該有機氫矽氧烷中之Si-H基與聚合物中之烯基或炔基之總量的莫耳比為1:1至10:1。

可使用任何適宜的氫化矽烷化觸媒。此等氫化矽烷化觸媒於該技術中係眾所周知的且包含任何可促進與矽鍵結之氫原子與不飽和烴基之反應的含金屬觸媒，一般為鈦、銻、鈮、鐵、鋱或鉑。適宜的氫化矽烷化觸媒包含氯鉑酸、經醇改質之氯鉑酸、氯鉑酸之烯烴錯合物、氯鉑酸與二乙烯基四甲基二矽氧烷之錯合物、吸附於碳載體上之微細鉑顆粒、負載於金屬氧化物載體上之鉑諸如 $\text{Pt}(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 、鉑黑、乙醯丙酮鉑、鉑(二乙烯基四甲基二矽氧烷)、亞鉑鹵化物(例如 PtCl_2 、 PtCl_4 、 $\text{Pt}(\text{CN})_2$)、亞鉑鹵化物與例如乙烯、丙烯及有機乙烯基矽氧烷之不飽和化合物之錯合物、苯乙烯六甲基二鉑。此等貴金屬觸媒描述於展示鉑觸媒之US 3,923,705中。一較佳之鉑觸媒為Karstedt觸媒，其係描述於US 3,715,334與US 3,814,730中之一般在諸如甲苯之溶劑中含有1重量百分比鉑的二乙烯基四甲基二矽氧烷鉑錯合物。另一較佳鉑觸媒係氯鉑酸與含有脂族不飽和端基之有機矽化合物之反應產物，參見US 3,419,593。最佳觸媒係氯化亞鉑與二乙烯基四甲基二矽氧烷之中和錯合物，參見US 5,175,325。

可替代性使用諸如 $\text{RhCl}_3(\text{Bu}_2\text{S})_3$ 之鈦觸媒及諸如1,1,1-三

氟乙醯丙酮鈣、乙醯丙酮鈣及十二羰基三鈣或1,3-酮烯醇(ketoenolate)鈣之鈣羰基化合物。適宜用於本發明之其他氫化矽烷化觸媒包含例如銨觸媒及適宜的銨觸媒。

觸媒可以等於僅僅0.001重量份金屬/一百萬份(ppm)該組合物之量添加至本發明組合物中。較佳地，組合物中之金屬濃度係可提供相當於至少1份/百萬份元素金屬。提供相當於約3-50份/百萬份元素金屬之觸媒濃度大體上係較佳量。

可視需要使用任何適宜填料或填料之組合。該等組合物可含有一或多種細粒、強化填料，諸如發煙或沉澱矽石、及/或碳酸鈣，及/或非強化填料，諸如壓碎石英、矽藻土、硫酸鋁、氧化鐵、二氧化鈦、碳黑、滑石、及矽灰石。可單獨使用或在上述之外另外使用之其他填料包含礬石、硫酸鈣(硬石膏)、石膏、硫酸鈣、碳酸鎂、氧化鋅、黏土(例如高嶺土)、三氫氧化鋁、氫氧化鎂(水鎂石)、石墨、碳酸銅(例如孔雀石)、碳酸鎳(例如zarachite)、碳酸鋁(例如毒重石)及/或碳酸鋇(例如菱鋇礦)、氧化鋁、選自下列之矽酸鹽：橄欖石組、石榴石組、鋁矽酸鹽、環狀矽酸鹽、鏈狀矽酸鹽及層狀矽酸鹽(橄欖石組包括矽酸鹽礦物，諸如(但不限於)鎂橄欖石及 Mg_2SiO_4 ；石榴石組包括研磨的矽酸鹽礦物，諸如(但不限於)鎂鋁榴石、 $Mg_3Al_2Si_3O_{12}$ 、鈣鋁榴石、及 $Ca_2Al_2Si_3O_{12}$ ；鋁矽酸鹽包括研磨的矽酸鹽礦物，諸如(但不限於)矽線石、 Al_2SiO_5 、多鋁紅柱石、 $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ 、藍晶石、及 Al_2SiO_5 ；環狀矽酸

鹽組包括矽酸鹽礦物，諸如(但不限於)堇青石及 $\text{Al}_3(\text{Mg,Fe})_2[\text{Si}_4\text{AlO}_{18}]$ ；鏈狀矽酸鹽組包括研磨的矽酸鹽礦物，諸如(但不限於)矽灰石及 $\text{Ca}[\text{SiO}_3]$ ；層狀矽酸鹽組包括矽酸鹽礦物，諸如(但不限於)雲母、 $\text{K}_2\text{Al}_{14}[\text{Si}_6\text{Al}_2\text{O}_{20}](\text{OH})_4$ 、葉蠟石、 $\text{Al}_4[\text{Si}_8\text{O}_{20}](\text{OH})_4$ 、滑石、 $\text{Mg}_6[\text{Si}_8\text{O}_{20}](\text{OH})_4$ 、蛇紋石(例如石棉)、高嶺石、 $\text{Al}_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8$ 、及蛭石)。又另一類填料可為低密度填料，諸如可用於減輕根據本發明之組合物重量的玻璃微球體或聚合物珠粒。

或者，該填料可包括有機聚矽氧烷樹脂。該有機聚矽氧烷樹脂可由包括下列之樹脂例示： $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$ 單元及 $\text{SiO}_{4/2}$ 單元； $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$ 單元、 $(\text{CH}_2=\text{CH})\text{SiO}_{3/2}$ 單元、及 $\text{SiO}_{4/2}$ 單元； $(\text{CH}_2=\text{CH})(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{1/2}$ 單元及 $\text{SiO}_{4/2}$ 單元；及 $(\text{CH}_2=\text{CH})(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{1/2}$ 單元、 $(\text{CH}_2=\text{CH})\text{SiO}_{3/2}$ 單元、及 $\text{SiO}_{4/2}$ 單元。在此等樹脂中，含乙烯基之樹脂為較佳，此因其等可改良聚矽氧橡膠塗層薄膜強度之故。

此外，可例如利用脂肪酸或諸如硬脂酸酯之脂肪酸酯，或利用有機矽烷、有機矽氧烷或有機矽氮烷六烷基二矽氮烷或短鏈矽氧烷二醇進行該(等)填料之表面處理，以賦予該(等)填料疏水性，並因此易於處理及獲得與其他組份之均質混合物。填料之表面處理使其等可經聚矽氧聚合物輕易潤濕。此等經表面改質之填料不會結塊，且可均勻地併入於聚矽氧聚合物中。另外，該等經表面處理之填料較未經處理的或原材料提供更低傳導性。

經發現最適宜用於處理填料之矽烷係通式 $R^3_{(4-n)}Si(OR^3)_n$ 之烷氧基矽烷，其中 n 具有 1-3 之值；及各 R^3 係相同或不同且代表單價有機基團諸如烷基、芳基、或諸如烯基(如乙烯基或烯丙基)、胺基或醯胺基之官能基。因此，一些適宜的矽烷包含烷基三烷氧基矽烷，諸如甲基三乙氧基矽烷、甲基三甲氧基矽烷；苯基三烷氧基矽烷，諸如苯基三甲氧基矽烷；或烯基三烷氧基矽烷，諸如乙烯基三乙氧基矽烷、及乙烯基三甲氧基矽烷。若須要，矽氮烷亦可用作處理劑。此等包含(但不限於)六甲基二矽氮烷、1,1,3,3-四甲基二矽氮烷及 1,3-二乙烯基四甲基二矽氮烷。短鏈有機聚矽氧烷可例如包含具有 2 至 20 之聚合度之以羥基封端之聚二甲基矽氧烷，具有 2 至 20 之聚合度之以羥基封端之聚二烷基烷基烯基矽氧烷。

較佳地，當施以處理時，約 1 至 10 重量%之經處理填料可為處理劑。最佳地，處理劑將係 2.5 至 10 重量%之經處理填料。可先將填料進行預處理然後再將其加入組合物，或可在與聚合物混合期間於原位進行處理。

此等填料於施用時之比例將視在彈性體形成組合物及經固化彈性體中之所需性質而定。通常該組合物之填料含量將係在 5-500 重量份/100 重量份除增量劑部份外之聚合物，較佳 20 至 200 份，更佳 50 至 100 份之範圍內。

在另一實施例中，組份 A 係基於較佳具有一或多個烯基或炔基官能基之聚有機矽氧烷在有機過氧化物之存在下之交聯。具有烯基或炔基官能基之聚有機矽氧烷係如上文所

描述。固化劑係有機過氧化物，諸如二烷基過氧化物、二苯基過氧化物、苯甲醯基過氧化物、1,4-二氯苯甲醯基過氧化物、對甲基苯甲醯基過氧化物、2,4-二氯苯甲醯基過氧化物、二-第三丁基過氧化物、二異丙苯基過氧化物、第三丁基-過苯甲酸酯、單氯苯甲醯基過氧化物、二-第三丁基過氧化物、2,5-雙-(第三丁基-過氧基)-2,5-二甲基己烷、1,1-雙(第三丁基過氧基)-3,3,5-三甲基環己烷、第三丁基-三甲基過氧化物、第三丁基-第三丁基-第三-三苯基過氧化物、及第三丁基過苯甲酸酯。最適宜的基於過氧化物之固化劑係苯甲醯基過氧化物、2,4-二氯苯甲醯基過氧化物、二-第三丁基過氧化物、及二異丙苯基過氧化物。當如上文所定義之聚合物中之 R^1 係烷基時，尤其可利用諸如上述之有機過氧化物，但每分子存在一些不飽和烴基係較佳的。明顯地，在此實施例中，聚有機氫矽氧烷及氫化矽烷化觸媒並非所需，儘管仍較佳使用填料以獲致必要之100%模量。

在一進一步實施例中，彈性體可藉由使 α,ω -二羥基聚二有機矽氧烷或具有兩或多個可水解基之聚二有機矽氧烷與具有至少三個可水解基之適宜可水解交聯劑諸如有機矽烷交聯而獲得。聚合物主鏈基本上係與如上文所述者相同，但其視需要具有可水解基而不是反應性不飽和基。然而，聚合物端基係不同的。

羥基端基或可水解基之實例包含 $-\text{Si}(\text{OH})_3$ 、 $-(\text{R}^a)\text{Si}(\text{OH})_2$ 、 $-(\text{R}^a)_2\text{SiOH}$ 、 $-\text{R}^a\text{Si}(\text{OR}^b)_2$ 、 $-\text{Si}(\text{OR}^b)_3$ 、

$-R^a_2SiOR^b$ 或 $-SiR^d_p(OR^b)_{3-p}$ ，其中各 R^a 獨立地代表單價烴基，例如烷基，特定言之具有 1 至 8 個碳原子(且較佳係甲基)；各 R^b 及 R^d 基獨立地為烷基或烷氧基，其中烷基適宜地具有高達 6 個碳原子。

可與上述一起使用任何適宜的可水解交聯劑。該交聯劑可為含有至少 3 個可水解基之矽烷化合物。此等包含一或多種含有與矽鍵結之可水解基之矽烷或矽氧烷，該等可水解基諸如醯氧基(例如乙醯氧基、辛醯氧基、及苯甲醯氧基)；酮羧亞胺基(例如二甲基酮羧亞胺基、及異丁基酮羧亞胺基)；烷氧基(例如甲氧基、乙氧基及丙氧基)及烯氧基(例如異丙烯氧基及 1-乙基-2-甲基乙烯氧基)。

在基於矽氧烷之交聯劑之情況下，分子結構可為直鏈、分支鏈或環狀。

一些交聯劑可具有兩個可縮合基/分子，但大多數較佳具有三個或四個與矽鍵結之可縮合(較佳羧基及/或可水解)基/分子，其等可與該等有機聚矽氧烷聚合物中之可縮合基反應。當交聯劑為矽烷且當該矽烷具有三個與矽鍵結之可水解基/分子時，第四個基團適宜為非可水解之與矽鍵結之有機基團。此等與矽鍵結之有機基團適宜為視情況經諸如氟與氯之鹵素所取代之烴基。此等第四基團之實例包含烷基(例如甲基、乙基、丙基、及丁基)；環烷基(例如環戊基與環己基)；烯基(例如乙烯基與烯丙基)；芳基(例如苯基與甲苯基)；芳烷基(例如 2-苯基乙基)及由鹵素置換在上述有機基團中的所有或部份氫而獲得之基團。然而，較

佳地，該第四與矽鍵結之有機基團係甲基。

可用作交聯劑之矽烷及矽氧烷包含烷基三烷氧基矽烷，諸如甲基三甲氧基矽烷(MTM)及甲基三乙氧基矽烷，烯基三烷氧基矽烷，諸如乙烯基三甲氧基矽烷及乙烯基三乙氧基矽烷、異丁基三甲氧基矽烷(iBTM)。其他適宜矽烷包含乙基三甲氧基矽烷、乙烯基三乙氧基矽烷、苯基三甲氧基矽烷、烷氧基三肟基矽烷、烯基三肟基矽烷、3,3,3-三氟丙基三甲氧基矽烷、甲基三乙醯氧基矽烷、乙烯基三乙醯氧基矽烷、乙基三乙醯氧基矽烷、二-丁氧基二乙醯氧基矽烷、苯基-三丙醯氧基矽烷、甲基三(甲基乙基酮肟基)矽烷、乙烯基-三(甲基乙基酮肟基)矽烷、甲基三(甲基乙基酮羥亞胺基)矽烷、甲基三(異丙烯氧基)矽烷、乙烯基三(異丙烯氧基)矽烷、聚矽酸乙酯、正矽酸正丙酯、正矽酸乙酯、二甲基四乙醯氧基二矽氧烷。

所用交聯劑亦可包括上述中兩者或多者之任何組合。

存於此進一步實施例之組合物中之交聯劑之量將視該交聯劑之特定性質及特定言之係所選分子之分子量而定。組合物適宜含有與上述聚合材料相比至少化學計量之量的交聯劑。組合物可含有例如2-30% w/w之交聯劑，但通常係2至10% w/w。乙醯氧基交聯劑一般可以3至8% w/w，較佳4至6% w/w之量存在，而通常具有較高分子量之羥亞胺基交聯劑一般包括3-8% w/w。

此進一步實施例之組合物進一步包括縮合觸媒。此加快該組合物固化之速度。經選擇用於包含於特定聚矽氧組合

物中之觸媒係視所需之固化速度而定。可利用任何適宜的縮合觸媒於固化該組合物，其包含錫、鉛、銻、鐵、鎘、鋇、鎂、鋅、鉻、鈷、鎳、鈦、鋁、鎳或鎳及鎳基觸媒，諸如有機錫金屬觸媒，亦可替代使用鐵、鈷、鎂、鉛及鋅之2-乙基己酸鹽。有機錫、鈦酸鹽及/或鎳酸鹽基觸媒為較佳。含有肟基矽烷或乙醯氧基矽烷之聚矽氧組合物通常使用有機錫觸媒，諸如二月桂酸二丁基錫、二乙酸二丁基錫、辛酸亞錫及螯合錫觸媒，諸如雙(乙基乙醯乙酸)二(正丁基)錫及雙(乙基丙酮酸根)二(正丁基)錫。應指出此等後者觸媒可替代地與諸如以下所述之鈦酸鹽及/或鎳酸鹽觸媒組合使用作為助觸媒。對包含烷氧基矽烷交聯劑化合物之組合物而言，較佳的固化觸媒係包含螯合鈦酸鹽與鎳酸鹽之鈦酸鹽或鎳酸鹽化合物。

鈦酸鹽化合物尤佳。此等鈦酸鹽可包括根據通式 $Ti[OR]_4$ 之化合物，其中各R可相同或不同且代表單價、可為含有1至10個碳原子之直鏈或分支鏈的一級、二級或三級脂族烴基。視需要鈦酸鹽可含有部份不飽和基。然而，R之較佳實例包含(但不限於)甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、第三丁基及分支鏈第二烷基諸如2,4-二甲基-3-戊基。較佳地，當各R相同時，R係無分支鏈之第二烷基、分支鏈第二烷基或第三烷基，特定言之第三丁基，諸如鈦酸四丁酯、鈦酸四異丙酯。

為避免疑惑，無分支鏈之第二烷基係欲意指不具有含有一或多個碳原子之附屬鏈的直鏈有機鏈，亦即異丙基，而

分支鏈第二烷基具有一或多個碳原子之附屬鏈，諸如2,4-二甲基-3-戊基。

可使用任何適宜的螯合鈦酸酯或鋇酸酯。較佳地，所用之螯合基團係諸如乙醯丙酮化物及烷基乙醯丙酮化物之單酮酯，其產生經螯合之鈦酸酯，諸如雙(乙醯基丙酮酸根基)鈦酸二異丙基酯、雙(乙基乙醯丙酮酸根基)鈦酸二異丙基酯、雙(乙基乙醯乙酸根基)二異丙氧基鈦及其類似物。適宜觸媒之實例額外描述於EP 1254192及WO 2001/49774中。

較佳地，縮合觸媒將係以0.3至6重量份/100重量份聚合物，亦即組合物之約0.2至2重量%之量存在。在使用螯合劑時，該觸媒可以大於6重量份之量存在。

某些額外的組份可視需要包含於用於本發明之彈性體形成組合物中。為獲得較長工作時間或「適用期」，可藉由加入適宜的抑制劑而延緩或抑制氫化矽烷化觸媒在周圍條件下之活性。已知之鉑族金屬觸媒抑制劑包含揭示於US 3,445,420中之炔系化合物。諸如2-甲基-3-丁炔-2-醇與1-乙炔基-2-環己醇之炔屬醇構成在25°C下抑制鉑基觸媒之活性的較佳類別抑制劑。含有此等觸媒之組合物一般需要在70°C或以上之溫度下加熱，以使其以實用的速率固化。室溫固化一般係藉由此等系統使用兩件式系統來達成，在該系統中交聯劑與抑制劑係存於該兩件中的一者中，而鉑係存於另一件中。增加鉑之量以使其在室溫下固化。

在一些實例中，低至1莫耳抑制劑/莫耳鉑族金屬之抑制

劑濃度可賦予令人滿意的儲存安定性及固化速率。在其他實例中，需要500或更多莫耳抑制劑/莫耳鉑族金屬之抑制劑濃度。在指定組合物中之指定抑制劑之最優濃度可由常規實驗方法輕易確定。

可將額外的已知可增進此等反應之組份加入氫化矽烷化組合物中。此等組份包含與鉑類觸媒組合具有緩衝作用之鹽類，諸如乙酸鈉。

可包含於此等組合物中之其他成份包括(但不限於)用於加速該組合物之固化的助觸媒(諸如羧酸金屬鹽類及胺類)、流變改質劑、黏合促進劑、顏料、著色劑、乾燥劑、熱安定劑、阻燃劑、UV安定劑、鏈增長劑、固化改質劑、電及/或熱傳導性填料、發泡劑、抗黏合劑、處理劑、過氧化物固化助劑、酸受體、殺真菌劑及/或殺生物劑及其類似物(其適宜以0至0.3重量%之量存在)、水淨化劑(一般為與彼等用作交聯劑或矽氮烷者相同之化合物)。應瞭解一些添加劑包含於多於一系列添加劑中。此等添加劑可因此具有以如所述之每一方式作用之能力。

流變添加劑包含諸如彼等描述於EP 0 802 233中之聚矽氧有機共聚物，其係基於聚醚或聚酯之多元醇、選自由聚乙二醇、聚丙二醇、乙氧基化蓖麻油、油酸乙氧基化物、烷基酚乙氧基化物、環氧乙烷(EO)及環氧丙烷(PO)之共聚物、及聚矽氧聚醚共聚物組成之群之非離子性界面活性劑；以及聚矽氧二醇類。

亦可併入黏合促進劑。此等可包含烷氧基矽烷類，諸如

胺基烷基烷氧基矽烷類、環氧烷基烷氧基矽烷類，如3-縮水甘油氧基丙基三甲氧基矽烷及巰基-烷基烷氧基矽烷與 γ -胺基丙基三乙氧基矽烷，乙二胺與丙烯酸矽烷基酯之反應產物。可額外地使用含有矽基之異三聚氰酸酯，諸如1,3,5-三(三烷氧基矽烷基烷基)異三聚氰酸酯。其他適宜的黏合促進劑為螯合材料或諸如3-縮水甘油氧基丙基三甲氧基矽烷之環氧烷基烷氧基矽烷與諸如3-胺基丙基三甲氧基矽烷之經胺基取代的烷氧基矽烷及視需要諸如甲基-三甲氧基矽烷、環氧烷基烷氧基矽烷、巰基烷基烷氧基矽烷及其衍生物之烷基烷氧基矽烷之反應產物。

熱安定劑可包含鐵氧化物及碳黑、鐵羧酸鹽類、鉀水合物、鋇酸鋇、氧化鋅、氧化鎂、鉀及鋇辛酸鹽類、及吡啉類。

阻燃劑可包含例如碳黑、水合氫氧化鋁、及諸如矽灰石之矽酸鹽類、鉑及鉑化合物。

電傳導性填料可包含碳黑、諸如任何適宜銀顆粒之金屬顆粒、電傳導性金屬氧化物填料諸如其表面已經錫及/或銻處理之氧化鈦粉末、其表面已經錫及/或銻處理之鈦酸鉀粉末、其表面已經銻處理之氧化錫、及其表面已經鋁處理之氧化鋅。

熱傳導性填料可包含金屬顆粒，諸如粉末、薄片及膠態銀、銅、鎳、鉑、金鋁及鈦，金屬氧化物，尤其係氧化鋁(Al_2O_3)及氧化鋇(BeO)、氧化鎂、氧化鋅、氧化鋇，諸如單碳化鎢、碳化矽及氮化鋁、氮化硼及金剛石之陶瓷填

料。

處理劑係用於改質以各種商標(諸如由Dow Corning Corporation出售之SILASTIC® HA-1、HA-2及HA-3)出售之聚矽氧橡膠之未固化性質，諸如原始強度或可加工性。

過氧化物固化助劑係用於改質固化橡膠之性質，諸如拉伸強度、伸長率、硬度、壓縮變形性、回彈性、黏性及動態撓曲。此等可包含二-或三-官能性丙烯酸酯，諸如三羥甲基丙烷三丙烯酸酯及二甲基丙烯酸乙二醇酯；異三聚氰酸三烯丙酯、三聚氰酸三烯丙酯、聚丁二烯寡聚物及其類似物。矽烷基-氫化物官能性矽氧烷亦可用作助劑，以改良矽氧烷橡膠之過氧化物催化固化。

酸受體可包含氧化鎂、碳酸鈣、氧化鋅及其類似物。

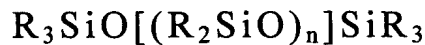
陶瓷化劑亦可稱為灰份安定劑且包含諸如矽灰石之矽酸鹽類。

可使用塑化劑或增量劑，其諸如彼等於GB 2 424 898中回顧，及彼等描述於WO 2008/045417中者。

視需要與HCR(且可能與具有較高黏性之LSR)一起使用之稀釋劑包含脂族化合物，亦即石油溶劑、斯托達得(Stoddard)溶劑、己烷、庚烷、環己烷、及諸如甲苯及二甲苯之芳香族化合物。

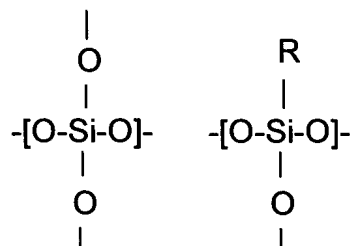
組份B係實質上非反應性之聚矽氧流體。較佳地，組份B係完全非反應性，儘管在大多數情況中可容許少量反應性。所謂非反應性係指其不與組份A之前驅體發生化學反應(而形成共價鍵)。非反應性聚矽氧流體可為由下式所描

述之聚有機矽氧烷：



其中各R係相同或不同且代表C₁₋₁₈烷基(較佳為C₁₋₈烷基及更佳為C₁₋₄烷基)或芳基(例如苯基或萘基)，其中任一者可視需要經諸如氟之非反應性基團進一步取代(例如三氟烷基)；較佳地，各R基係甲基或乙基。其一般係以三烷基矽烷基封端之聚二甲基矽氧烷(PDMS)流體。最佳地，各末端烷基係甲基或乙基但並不一定相同。

或者(或除此之外)，非反應性聚矽氧流體可含有因存在一或多個位於R₃SiO[(R₂SiO)_n]SiR₃聚合物主鏈中之以下基團之任一者或兩者而具有分支度之聚有機矽氧烷：



其中R係如上所述，且各R基可相同或不同。

數值n係使得聚合物具有所需的黏度。組份B之黏度係在25°C下1,000-3,000,000 mPas，較佳3,000-3,000,000 mPas，更佳10,000-1000,000 mPas。應指出1 mPas係0.1泊。泊係黏度之cgs單位，其等於在間隔1 cm之兩個平行流體平面之間維持1 cms⁻¹之速度差異所需的以達因每cm²計之切向力。此係使用旋轉流動方法測得，其使用浸入於測試液體中之旋轉軸並測量轉矩及因此測量液體流動阻力。可使用具有CP52轉軸之布洛克菲爾德旋轉式黏度計(例如型號DV

III)於0.5 rpm下操作並在25°C下進行測量。分離時的組份B係剪切稀化，此意指黏度隨剪切之增加而減小或為牛頓行為。

亦可使用其他聚矽氧流體，只需其等滿足黏度要求即可。為增加與彈性體組份A之相容性，尤其當此彈性體係非聚矽氧彈性體(例如聚胺基甲酸酯彈性體)時，可使用包含可改良相容性之有機基團的共聚物。此等材料包含(例如)聚矽氧胺基甲酸酯共聚物、聚矽氧-脲共聚物、聚矽氧聚醚共聚物、聚矽氧胺共聚物及其他。此等共聚物材料較佳亦為剪切稀化。

本發明之組合物係藉由形成組份A與B之均勻混合物而獲得。在一實施例中，該組合物基本上係由組份A及B組成。所謂基本上係意指可包含諸如彼等描述於上文中之習知添加劑，但其等不會不利影響吸能性質。該組合物較佳含有以該組合物之總重量計5-80重量%，及較佳20-60重量%，且最佳30-50%之組份B。所得組合物展現黏彈性性質。如本文所用，術語黏彈性係指展現與剪切速率相關之應變之性質，其同時具有液體(當受應力時線性應變)與彈性(當受應力時瞬間應變)性質。為避免疑惑，此係與膨脹不同的性質，其意指在衝擊條件下，應變率極高且組合物展現彈性性質，而在應變緩慢之正常條件下，組合物實質上展現黏性性質。

改良組份A與B或組份A之前驅體與組份B之相容性，以確保均勻混合物的替代方式可包含使用乳液、溶劑或其他

分散助劑。

本發明之組合物較佳係藉由在組份(B)之存在下形成組份(A)來製備，且因此係藉由將可固化形成組份A之可固化彈性體形成組合物與組份B均勻混合在一起而形成。因此，其較佳包括以下步驟：(a)將(i)可固化聚合物，例如聚胺基甲酸酯前驅體或聚有機矽氧烷，(ii)可能的填料，(iii)固化組套，例如異氰酸酯或聚矽氧基交聯劑及視需要之觸媒與(B)具有在25°C下1,000-3,000,000 mPas之黏度的非反應性聚矽氧流體混合；及(b)使所得混合物固化。組份(i)至(iii)及(B)係如上文所述。較佳地，固化係藉由加熱所得混合物而進行。可分階段進行固化，且可設想將組份A及B之部份混合，接著進行部分固化，然後進一步混合並固化相關組份之剩餘部份。

因此，組份A係藉由使其之組份部份在組份B之存在下反應或交聯，以使組份B分散於由組份A形成之整個基質中而形成。然而，組份B實質上係無反應性的，且因此不會與組份A共價鍵結至任何較大程度。所謂無反應性(或非反應性)係意指在交聯(固化)過程期間組份B不會與組份A之前驅體反應，且因此不參與交聯(或鏈增長)反應。明顯地，組份B之化學性質將取決於固化反應之性質。例如，若組份A係使用氫化矽烷化反應或矽氧烷類經由交聯來製備，則經乙烯基取代之聚有機矽氧烷將被視為係反應性的，但若組份A係藉由縮合反應或矽氧烷類製備，則其將無反應性。此形成該兩種組份之均勻混合物，亦即組份B分散

遍及組份A中之混合物。當該兩種組份未彼此化學鍵結(共價鍵結)時，其係混合物。雖然不欲受理論之侷限，但據信此兩種組份之均勻混合物，連同組份B之高黏性使組份B可在衝擊下抵抗流動。

該組合物可形成為耐衝擊材料。該耐衝擊材料可僅由本發明之組合物形成，尤其當該組合物係自持式時。例如，該耐衝擊材料可由基於由本發明之組合物形成之基質的發泡體組成。該組合物在固化過程中經發泡劑處理，以使片材材料係呈僅由具有分佈於整個彈性體發泡體中之組份B之彈性體材料(其可例如為聚胺基甲酸酯或聚矽氧組合物)所組成的發泡體形式。該耐衝擊材料亦可包括本發明之組合物以及強化材料，諸如強化纖維，例如聚酯、聚醯胺、聚芳醯胺、聚烯烴、聚醯亞胺、聚丙烯腈、PTFE、棉、碳纖維、玻璃纖維及/或矽石纖維。

或者，該耐衝擊材料可由一基材連同本發明之彈性體組合物形成。該基材支持該組合物並提供結構完整性(事實上，該基材在不存在該組合物時一般具有結構完整性)。可利用該彈性體組合物浸漬及/或塗佈該基材。當浸漬該基材時，該基材具有該組合物可進入之空隙/空穴。雖然任何量之該組合物將可相較於未經處理基材改良基材之性能，但該組合物較佳係以100-5,000 g/m²，更佳以500-3,000 g/m²存在。

該基材可為織物，諸如紡織物、不織物或針織物，且經常以間隔織物或絨頭織物銷售。該織物可由聚酯、聚醯

胺、聚烯烴、芳族聚醯胺、棉、羊毛、丙烯酸系或纖維素纖維形成。其可經構造成使諸如芳族聚醯胺之耐磨損纖維設置於防護衣服的外表面，且諸如棉或芯吸微纖維之舒適纖維置於內表面。

該基材可經浸漬本發明之組合物。該組合物可能需要使用有機溶劑稀釋達到用於施用至該基材之最優黏度。適宜溶劑之實例為脂族化合物，亦即石油溶劑、斯托達得(Stoddard)溶劑、己烷、庚烷、環己烷、及諸如甲苯及二甲苯之芳族化合物。此溶劑可為超臨界流體，例如超臨界二氧化碳。在此溶液中之組合物濃度可例如為10-95重量%，通常為20-80重量%。亦可藉由提供呈乳液形式之組合物而將該組合物引入該基材之內或之上。

浸漬後，乾燥該片材材料，其係藉由使織物在周圍條件下乾燥或者藉由施加熱及/或諸如空氣之乾燥氣體流以加速乾燥。可例如在40-200°C，尤其80-180°C下進行乾燥。

該基材亦可為發泡體，諸如開孔、部份開孔或閉孔發泡體，例如聚胺基甲酸酯發泡體或纖維素發泡體或藉由熔融結合或化學黏合劑材料連接在一起之個別發泡珠粒製成之發泡體材料。

經浸漬組合物之發泡體可經由將該組合物與發泡體形成成份混合，隨後使其發泡而製得。該等發泡體形成成份可為混有潛在氣體生成材料的塑膠材料，但較佳係反應形成利用在反應期間生成之氣體發泡之發泡體的試劑，例如聚胺基甲酸酯發泡體前驅體，諸如異氰酸酯或封端異氰酸酯

及諸如多元醇、尤其聚醚多元醇及/或聚酯多元醇之活性氫化合物。

本發明之組合物可在形成及固化發泡體之前或之後與發泡體形成成份混合。

根據本發明之一態樣，該基材係一種拉脹(auxetic)材料，亦即具有負或有效負泊松比(Poisson ratio)之材料，以使其垂直於受拉伸之軸膨脹。拉脹材料係描述於例如 WO 2004/088015、WO 00/53830、US 4,668,557及 WO 91/01210 中。藉由使用拉脹材料作為基材可增強衝擊保護。

本發明之耐衝擊材料可包含一種作為其中具有空隙或空穴之彈性載體的基材，如描述於 WO 03/022085 中，但使用本發明之組合物而非其中描述之膨脹材料。該彈性載體係塗有、浸有或組合有本發明之組合物，以使該彈性載體支持該組合物。

描述於 WO 03/022085 中用於彈性載體的以下較佳實施例同樣適用於本發明之基材。因此，該基材可為間隔材料；該間隔材料可包括夾在一對覆蓋層之間的彈性芯。此可呈夾在頂部片材與底部片材之間的翼肋材料之形式(參見 WO 03/022085 之圖 1 與 2 及附文)或呈夾在及連接於頂部片材與底部片材之間的彈性分隔物之形式(參見圖 5 與 6 及附文)。當然，亦可僅提供一片材，在其上提供該彈性體材料。另一選擇係「六角形」間隔材料(參見圖 7 與附文)。每一覆蓋層之外表面可於其中形成有複數個可壓縮氣泡(參見圖 8 及附文)，及可在該可壓縮芯中形成細長中空通道。此外，

上方及下方紡織物層可藉由縫合而在其中形成有複數個口袋，且該等口袋經填滿本發明之組合物，例如浸漬於纖維中(參見圖9及附文)。

基於該揭示於WO 03/022085中之基材亦可具有貫穿形成之孔洞。該基材亦可係發泡體(參見圖3及4及附文)。或者，耐衝擊材料可由夾在一對覆蓋層之間的本發明組合物製成的離散模組所形成(參見圖10-13及附文)。該等模組可隨機設置於可壓縮芯內，以橫跨片材寬度之軸向排成列或以平行的細長中空管狀元件設置。同樣地，每一模組可在其上具有一覆蓋層。該等模組可係球形及其等可係中空或具有輕量中心。該耐衝擊材料亦可經形成為成形物件，例如膝蓋或手肘墊、或鞋(參見圖21-23及25及附文)。

或者，本發明之耐衝擊材料可包含揭示於WO 03/055339中之基材。基於WO 03/055339之本發明之此實施例提供一種自支承的吸能複合物，其包括固體發泡合成聚合物基質及本發明之組合物。該基質較佳係彈性的，更佳係合成彈性體，及最佳係彈性體聚胺基甲酸酯。

在一較佳實施例中，該自支承的吸能複合物係發泡體且本發明之組合物係包含於該發泡體之孔內。

該發泡體可係開孔式、閉孔式或部份開孔部份閉孔式發泡體。發泡體在受到壓縮後會復原，且復原較佳係在5秒或更少及更佳2秒或更少內完成。較佳在形成發泡體期間包含本發明之組合物。

基礎聚胺基甲酸酯系統之一實例係購自Jacobson

Chemicals Ltd (Farnham, Surrey)之J-Foam 7087。進一步細節於WO 03/055339之實例1及2中給出。

或者，不作為用於本發明組合物之基材，可在無上文所述之基材的情況下將本發明之組合物形成為耐衝擊材料，但係呈描述於WO 03/055339中的材料形式。亦即，本發明之組份A可係WO 03/055339之固體發泡合成聚合物基質，而本發明之組份B可替代WO 03/055339之膨脹劑。然而，本發明之組合物(藉由使用指定模量之彈性體，及具有指定黏度範圍之流體)提供改良之耐衝擊性。

WO 03/055339亦提供JP 06-220242之交叉參照。JP 06-220242揭示一種藉由使用聚矽氧彈性油泥塗覆可撓性三維網狀物或具有連續內部空隙之發泡體之骨架點陣表面而獲得之衝擊緩衝材料。本發明之耐衝擊材料亦可基於此骨架點陣作為基材。此點陣可舉例為：具有開孔結構之塑膠發泡體，例如聚乙烯、聚苯乙烯、聚氯乙烯、聚胺基甲酸酯、酚系樹脂、尿素樹脂、甲基丙烯酸系樹脂、或聚矽氧樹脂；多孔天然材料，例如海綿及軟木；或由纖維性物質組成之多孔材料，例如紡織物及不織物。

本發明之耐衝擊材料較佳係呈片材形式，例如具有1-30 mm之厚度。該片材可具有均勻厚度或該厚度可在1-30 mm範圍內變化。該片材亦可由複數個一起形成具有所需厚度之片材的層體組成。

耐衝擊材料亦可呈成形物件之形式，例如以使其符合人類或動物軀體之外形，例如護膝、護腕或護肩，或形成成

形封裝材料。其亦可形成為衣服或包含作為衣服之一部份。

現參照以下不欲作限制性之實例描述本發明。

實例

實例 1

使用以下組份製備組合物，其中量係以重量份給出。

部份(i)：

65.4 具有在 25°C 下 2,000 mPas 黏度之以二甲基乙烯基矽
烷氧基封端之二甲基矽氧烷

4.2 六甲基二矽氮烷

1.4 水

29.0 沉澱矽石，Degussa FK320DS

0.1 1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二矽氧烷鉑錯合物

將六甲基二矽氮烷、水及一部份乙烯基矽氧烷添加於高剪切混合機中。逐漸加入 FK320DS 直至其充分分散。然後在真空下將所得混合物加熱至 170°C。然後加入剩餘的乙烯基矽氧烷及鉑錯合物。

部份(ii)：

72.5 具有在 25°C 下 2,000 mPas 黏度之以二甲基乙烯基矽
烷氧基封端之二甲基矽氧烷

27.0 具有在 25°C 下 5 mPas 黏度及 0.8% w/w 之鍵結於矽之
氮含量之以三甲基矽烷氧基封端之二甲基、甲基氮
矽氧烷

0.5 乙炔基環己醇

將諸成份混合直至均勻，且適度加熱(50℃)以利於溶解乙炔基環己醇。

然後將部份(i)及(ii)以10:1重量比混合且將摻混物稱為聚矽氧彈性體1(SE1)。接著將此混合物與聚二甲基矽氧烷(PDMS)以所需比混合(關於PDMS之進一步細節，參見下文)。

實例2

使用以下組份製備組合物，其中量係以重量份給出。

部份(i)

- 19.8 乙烯基官能性甲基聚矽氧烷樹脂，其包括 $\text{Vi}(\text{Me})_2\text{SiO}_{1/2}$ 單元及 $\text{SiO}_{4/2}$ 單元，且 Vi 基含量為 3.25% w/w
- 52.0 具有在 25℃ 下 2,000 mPas 黏度之以二甲基乙烯基矽氧基封端之二甲基矽氧烷
- 15.0 具有在 25℃ 下 55,000 mPas 黏度之以二甲基乙烯基矽氧基封端之二甲基矽氧烷
- 0.1 1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二矽氧烷鉑錯合物

將所有成份一起混合於低剪切混合機內，基本上遵循實例1之步驟。

部份(ii)

- 7.8 乙烯基官能性甲基聚矽氧烷樹脂，其包括 $\text{Vi}(\text{Me})_2\text{SiO}_{1/2}$ 單元及 $\text{SiO}_{4/2}$ 單元，且 Vi 基含量為 3.25% w/w
- 61.0 具有在 25℃ 下 5 mPas 黏度及 0.8% w/w 之鍵結於矽之

氮含量之以三甲基矽烷氧基封端之二甲基、甲基氫矽氧烷

24.3 具有在25℃下2,000 mPas黏度之以二甲基乙烯基矽烷氧基封端之二甲基矽氧烷

0.5 乙炔基環己醇

將所有成份一起混合於低剪切混合機中，基本上遵循實例1之步驟。

然後將部份(i)及(ii)以10:1重量比混合並將該摻混物稱為聚矽氧彈性體2(SE2)。接著將此混合物與PDMS以所需比混合(見下)。

實例3

使用以下組份製備組合物，其中量係以重量份給出。

部份(i)

12.0 具有在25℃下55,000 mPas黏度之以二甲基乙烯基矽烷氧基封端之二甲基矽氧烷

52.0 具有在25℃下2,000 mPas黏度之以二甲基乙烯基矽烷氧基封端之二甲基矽氧烷

16.8 乙烯基官能性甲基聚矽氧烷樹脂，其包括Vi(Me)₂SiO_{1/2}單元及SiO_{4/2}單元，且Vi基含量為3.25% w/w

0.25 水

0.82 六甲基二矽氮烷

4.9 發煙矽石，Cabot MS75

0.2 1,3-二乙炔基-1,1,3,3-四甲基二矽氧烷鉑錯合物

組合大多數乙烯基聚合物、矽石、水及處理劑。然後在真空下將混合物加熱並汽提。接著加入剩餘的聚合物。

部份(ii)

- 12.0 具有在25°C下55,000 mPas黏度之以二甲基乙烯基矽烷氧基封端之二甲基矽氧烷
- 36.7 具有在25°C下2,000 mPas黏度之以二甲基乙烯基矽烷氧基封端之二甲基矽氧烷
- 0.25 水
- 0.82 六甲基二矽氮烷
- 4.9 發煙矽石，Cabot MS75
- 11.8 乙烯基官能性甲基聚矽氧烷樹脂，其包括 $\text{Vi}(\text{Me})_2\text{SiO}_{1/2}$ 單元及 $\text{SiO}_{4/2}$ 單元，且 Vi 基含量為 3.25% w/w
- 9.3 具有在25°C下5 mPas黏度及0.8% w/w之鍵結於矽之氮含量之以三甲基矽烷氧基封端之二甲基、甲基氮矽氧烷
- 1.8 具有在25°C下30 mPas黏度及1.6% w/w之鍵結於矽之氮含量之以三甲基矽烷氧基封端之二甲基、甲基氮矽氧烷
- 0.1 乙炔基環己醇

組合大多數乙烯基聚合物、矽石、水及處理劑。然後在真空下將混合物加熱及汽提。接著加入剩餘的聚合物。

然後將部份(i)及(ii)以10:1重量比混合並將摻混物稱為聚矽氧彈性體3(SE3)。接著將此混合物以所需比與PDMS

混合(見下)。

實例 4

將在實例1至3中製得之混合物以不同比浸漬入各種基材中，亦即：

590 g/m²之5 mm厚間隔織物

570 g/m²之7 mm厚間隔織物

500 g/m²之8 mm厚不織物

間隔織物之供應商包含：英國的Baltex；西班牙的CIMA；中國的Dafa；英國的Heathcoat；德國的Mueller；及英國的Scott & Fyffe。不織物之供應商包含比利時的Captiqs；丹麥的Danweb；捷克的Ecotextil；德國的Freudenberg；立陶宛的JSC Neaustima；德國的Sandler；及德國的Ziegler。

然後將織物在180°C下熱處理10分鐘以固化聚矽氧。浸漬織物之手感係柔軟及具有良好回彈性之可撓性，但無過度的衝擊回彈。

接著使織物接受衝擊測試。所有的衝擊測試係根據EN1621部份1及2「摩托車騎士防護衣物對抗機械衝擊(Motorcyclists' protective clothing against mechanical impact)」進行，其中使5 kg重量之指定形體衝擊固定於指定形體之鈎上的裝置，以使衝擊能量為50 J。在鈎內之測力計測量經由該裝置傳遞之所得衝擊力。亦可在30 J之衝擊能量下獲得額外的數據。

結果記述於下文。

各種彈性體及黏彈性材料

測試各種類型之彈性體且在下表顯示結果。

EN1621-1測試

織物+聚矽氧	衝擊力(kN)	
	30 J	50 J
2×5 mm間隔織物		
聚矽氧彈性體+流體(SE3+12,500 mPas PDMS, 50/50) 2,167g/m ² (發明實例)	19	40
2×7 mm間隔織物		
聚矽氧彈性體(SE1), 2110 g/m ²	28	34
聚矽氧彈性體(SE3), 2387 g/m ²	23	31
聚矽氧彈性體+流體(SE3+12,500 mPas PDMS, 50/50), 2214 g/m ² (發明實例)	18	29
2×8 mm不織物		
聚矽氧彈性體+流體(SE2+60,000 mPas PDMS, 70/30) 2500 g/m ² (發明實例)		22

註：

聚矽氧彈性體：1、2及3分別係於實例1至3中製得。

使用浸有本發明之黏彈性聚矽氧彈性體之織物觀察到降低之衝擊力。

耐洗性

有需要可在正常使用過程中洗滌之用於運動及其他用途之防護性材料。此尤其係如果保護層係直接縫於衣服中或以其他方式不可移除之情況。根據EN 6330使用在40℃下之機器羊毛洗滌程式洗滌衝擊織物。在EN1621-1測試中洗滌二十次不會導致衝擊力傳送之任何顯著變化。

洗滌測試如下。所用之洗衣機係國產機器Hotpoint First Edition 1000，型號WM52，其使用洗滌循環：在40℃下及

18 L水容積下之羊毛循環「J」，利用3.38 g/L之「Dreft」(商標)溫和洗衣粉及2 kg織物載量。在每一次洗滌後，在80°C下於通風烘箱內乾燥經洗滌之織物達2個小時。對經浸漬至7 mm間隔物(使用兩層間隔物進行衝擊測試)內之各種樣品顯示結果。

50/50 w/w之LSR/流體類型	在n次洗滌後之EN1621-1峰值力		
	n=0	n=10	n=20
LSR 1/流體1	61	59	61
LSR 1/流體2	70	65	68
LSR 2/流體3	30	31	31

LSR 1=SE1 流體1=12,500 mPas PDMS

LSR 2=SE3 流體2=300,000 mPas PDMS

流體3=分支鏈30,000 mPas PDMS

浸漬重量效應

針對任何給定的彈性體及流體之組合，較高浸漬重量得到較低(較佳)的衝擊結果，尤其係在較高衝擊能量下。結果顯示於下表。

EN1621-1測試

2×7 mm間隔織物 SE2+60,000 mPas PDMS 70/30	衝擊力(kN)	
	30 J	50 J
1899 g/m ²	20	27
1795 g/m ²	20	37
1597 g/m ²	22	42

彈性體/流體比效應

重複衝擊測試以研究彈性體：流體比之效應。結果記述於下表中。

EN1621-1 測試

2×7 mm 間隔織物	衝擊力(kN)	
	30 J	50 J
SE2+PDMS 500,000 mPas 70/30 1715 g/m ²	23	31
SE2+PDMS 500,000 mPas 60/40 1696 g/m ²	21	33
SE2彈性體僅1840 g/m ²	25	35

EN1621-1 測試

2×7 mm 間隔織物	衝擊力(kN)	
	30 J	50 J
SE2+PDMS 60,000 mPas 70/30 1970 g/m ²	21	27
SE2+PDMS 60,000 mPas 60/40 1994 g/m ²	19	27
SE2+PDMS 60,000 mPas 50/50 2127 g/m ²	17	31

結果顯示彈性體對流體之較高比在較高能量下更有效，但在較低能量下，較低比為較佳。

流體黏度

重複衝擊測試以研究流體黏度之效應。結果記述於下表中。黏度係在25℃下測量。

EN1621-1 測試

2×7 mm 間隔織物	衝擊力(kN)	
	30 J	50 J
SE2+PDMS 500,000 mPas 70/30 1715 g/m ²	23	31
SE2+PDMS 60,000 mPas 70/30 1795 g/m ²	20	37
SE2+PDMS 300,000 mPas 50/50 2206 g/m ²	18	24
SE2+PDMS 60,000 mPas 50/50 2112 g/m ²	19	28
SE3/SGM*膠50/50 1933 g/m ²	27	35
SE3+PDMS 500,000 mPas 50/50 1807 g/m ²	21	27
SE3+PDMS 30,000 mPas分支鏈50/50 1853 g/m ²	24	29

*SGM=有機聚矽氧烷膠 700,000 MW(該膠之性質係使得黏

度無法可靠地測量。作為參考，1M PDMS=175,000 MW)。

結果顯示較高黏度流體在較高能量下更有效，但超高分子量流體(即膠)係無效的。此外，分支鏈流體較相等黏度之直鏈流體佳(在此方面，不認為1807及1853 g/m²之浸漬含量的微小差異具有意義)。在一些實例中浸漬高黏度混合物之實用性會驅使使用較低黏度流體。

彈性體性質

重複衝擊測試以研究彈性體性質之效應。結果記述於下表。

EN1621-1測試

2×7 mm間隔織物	衝擊力(kN)		
	彈性體 100%模量 ASTM D638-97	30 J	50 J
SE2+PDMS 60,000 mPas 50/50 2127 g/m ²	7.6	17	31
SE3+PDMS 60,000 mPas 50/50 2112 g/m ²	5.2	20	28
9280+PDMS 60,000 mPas 50/50 2182 g/m ²	3.1	22	27

註

彈性體 9280係來自 Dow Corning Limited且以 Dow Corning® 9280出售之市售液態聚矽氧橡膠。

彈性體數據

產品	SE1	SE3	SE2
硬度計(Durometer)			
硬度，蕭耳(Shore)A (ASTM D2240-97)	34	54	48
模量50%，MPa (ASTM D638-97)	0.5	1.7	7.6

產品	SE1	SE3	SE2
拉伸強度MPa (ASTM D412-98a)	7.8	6.9	7.5
斷裂伸長率(ASTM D412-98a)	472	150	160

結果顯示在較低能量下，亦即低於約45 J，衝擊性能與彈性體之模量的關聯良好。高於此能量時，此性能更多係由流體黏度決定及關聯性瓦解。

使用反應性乙烯基流體替代非反應性PDMS

重複衝擊測試以研究流體與彈性體之反應性之效應。使用反應性乙烯基官能性PDMS(乙烯基端基)替代非反應性PDMS。所用之乙烯基聚合物具有在25°C下50,000 mPas之黏度。

浸有乙烯基流體之織物之手感較具有非反應性流體之對照織物硬。衝擊測試之結果記述於下表中。

EN1621-1

2×7 mm間隔織物	衝擊力(kN)	
	30 J	50 J
SE3/60,000 50/50 2112 g/m ²	19	28
SE3/50,000 mPas 乙烯基50/50 2242 g/m ²	25	30

發現浸有乙烯基流體之織物具有較差性能。咸信在固化期間乙烯基官能性PDMS與彈性體發生反應且因此鍵結於該彈性體而不利地影響流體性質。

使用纖維而非織物之強化

藉由將10重量%在SE2摻混物中之碳纖維與60,000 mPas流體以70：30之比組合，而製備得液體組合物。使用緩慢

高剪切混合機。將液體組合物倒入扁平鑄模內並在180℃下固化10分鐘。結果顯示於下表中。

EN1621-1

碳纖維%	片材重量 (g/m ²)	片材厚度 (mm)	50 J衝擊1×片材 (kN)	50 J衝擊2×片材 (kN)
10	5,100	5.5	35	15

碳纖維具有¼英吋(6.35 mm)之長度及7微米之直徑。適宜供應商係Toray Europe Ltd, SGL Technic Ltd, Toho Tenax Inc.及Hexcel Corporation。

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：98143779

※申請日：98.12.18

※IPC 分類：C08L 83/06 (2006.01)

A43B 17/62 (2006.01)

C08J 5/00 (2006.01)

C08J 3/20 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

彈性體組合物

ELASTOMER COMPOSITION

二、中文發明摘要：

本發明係關於一種組合物，其包括以下組份之混合物：

(A)具有在100%伸長率下0.1-10 MPa之模量的彈性體材料；及(B)具有在25°C下1,000-3,000,000 mPas之黏度的非反應性聚矽氧流體。該彈性體較佳為聚矽氧彈性體。本發明亦提供一種包括該組合物之耐衝擊材料及一種由其製造之成形物件，例如模製物件。該組合物提供耐衝擊性。

三、英文發明摘要：

This invention relates to a composition comprising a mixture of: (A) an elastomeric material having a modulus at 100% elongation of 0.1-10 MPa; and (B) a non-reactive silicone fluid having a viscosity of 1,000-3,000,000 mPas at 25°C. The elastomer is preferably a silicone elastomer. The invention also provides an impact-resistant material comprising the composition and a shaped article, e.g. a moulded article, made therefrom. The composition provides impact resistance.

七、申請專利範圍：

1. 一種組合物，其包括以下組份之混合物：

(A) 具有在100%伸長率下0.1-10 MPa之模量的彈性體材料；及

(B) 具有在25℃下1,000-3,000,000 mPas之黏度的非反應性聚矽氧流體。

2. 如請求項1之組合物，其包括以下組份之混合物：

(A) 具有在100%伸長率下0.1-10 MPa之模量的經交聯之聚矽氧彈性體；及

(B) 具有在25℃下1,000-3,000,000 mPas之黏度的非反應性聚矽氧流體。

3. 如請求項2之組合物，其中組份(A)係由(i)可固化聚有機矽氧烷，(ii)填料及(iii)固化組套之反應產物形成。

4. 如請求項3之組合物，其中組份(i)係具有每端基至少一個烯基或炔基及視需要沿著該聚合物主鏈連接於矽原子之烯基或炔基之有機聚矽氧烷聚合物，及組份(iii)包括每分子含至少三個Si-H基之矽氧烷交聯劑及氫化矽烷化觸媒。

5. 如請求項3或4之組合物，其中組份(ii)係聚矽氧樹脂或經表面處理之矽石。

6. 如請求項1之組合物，其中該彈性體係聚胺基甲酸酯彈性體。

7. 如上述請求項中任一項之組合物，其中組份(B)係以基於該組合物之總重量計5-80重量%存在。

8. 如上述請求項中任一項之組合物，其中組份(B)具有在25℃下5,000-1,000,000 mPas之黏度。
9. 如上述請求項中任一項之組合物，其中組份(B)係聚有機矽氧烷，其中該等有機取代基係烷基及/或芳基。
10. 如請求項9之組合物，其中組份(B)係聚二甲基矽氧烷。
11. 一種耐衝擊材料，其包括如上述請求項中任一項之組合物。
12. 如請求項11之耐衝擊材料，其包括一基材及該組合物。
13. 如請求項12之耐衝擊材料，其中該基材係經該組合物浸漬。
14. 如請求項12或13之耐衝擊材料，其中該基材係經該組合物塗覆。
15. 如請求項12至14中任一項之耐衝擊材料，其中該基材係選自織物、發泡體或其組合。
16. 如請求項11至15中任一項之耐衝擊材料，其係呈片材之形式。
17. 如請求項16之耐衝擊材料，其中該片材具有在1-30 mm範圍內之厚度。
18. 如請求項16或17之耐衝擊材料，其中該組合物係以100-5,000 g/m²存在。
19. 一種部份或完全由如請求項11至18中任一項之耐衝擊材料形成之成形物件。
20. 如請求項11至18中任一項之耐衝擊材料，其係呈發泡體之形式。

21. 一種用於製備如請求項1至10中任一項之組合物之方法，其包括在組份(B)之存在下形成組份(A)。
22. 一種用於製備如請求項2至5及7至10中任一項之組合物之方法，其包括以下步驟：
- (A) 將(i)可固化聚有機矽氧烷、(ii)強化填料、(iii)固化組套與(B)具有在25°C下1,000-3,000,000 mPas之黏度的非反應性聚矽氧流體混合；及
- (B) 固化所得混合物。
23. 如請求項22之方法，其中固化係藉由加熱該所得混合物而進行。

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：(無)

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)