



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I831769 B

(45)公告日：中華民國 113 (2024) 年 02 月 11 日

- (21)申請案號：108108806 (22)申請日：中華民國 108 (2019) 年 03 月 15 日
- (51)Int. Cl. : *C09J183/10 (2006.01)* *C08G77/442 (2006.01)*
C09J183/07 (2006.01) *C09J183/02 (2006.01)*
C09J11/06 (2006.01) *C09J5/06 (2006.01)*
C09K3/10 (2006.01) *H01L23/29 (2006.01)*
- (30)優先權：2018/03/19 美國 62/644838
 2018/03/19 美國 62/644855
- (71)申請人：美商陶氏全球科技公司(美國) DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC (US)
 美國
 美商陶氏有機矽公司(美國) DOW SILICONES CORPORATION (US)
 美國
- (72)發明人：思威爾 史帝文 SWIER, STEVEN (BE)；戈登 格倫 GORDON, GLENN (US)；
 基恩 札卡里 KEAN, ZACHARY (US)；貝赫 麥克 BEHR, MICHAEL (US)；霍
 斯特曼 約翰伯納德 HORSTMAN, JOHN BERNARD (US)
- (74)代理人：閻啓泰；林景郁
- (56)參考文獻：
 TW 201003947A CN 105008432A
 WO 2004/037941A2
- 審查人員：林佳慧
- 申請專利範圍項數：17 項 圖式數：0 共 101 頁

(54)名稱

含有聚烯烴-聚二有機矽氧烷共聚物之聚有機矽氧烷熱熔融黏著組成物及其製備方法與用途

(57)摘要

一種聚有機矽氧烷熱熔融黏著組成物，其包括聚烯烴-聚二有機矽氧烷嵌段共聚物、聚二有機矽氧烷、及聚有機矽酸鹽樹脂。該熱熔融黏著組成物可用於電子裝置組裝程序中。

A polyorganosiloxane hot melt adhesive composition includes a polyolefin - polydiorganosiloxane block copolymer, a polydiorganosiloxane, and a polyorganosilicate resin. The hot melt adhesive composition is useful in electronic device assembly processes.



I831769

【發明摘要】

【中文發明名稱】 含有聚烯烴-聚二有機矽氧烷共聚物之聚有機矽氧烷熱熔融黏著組成物及其製備方法與用途

【英文發明名稱】 POLYORGANOSILOXANE HOT MELT ADHESIVE COMPOSITIONS CONTAINING POLYOLEFIN - POLYDIORGANOOSILOXANE COPOLYMERS AND METHODS FOR THE PREPARATION AND USE THEREOF

【中文】

一種聚有機矽氧烷熱熔融黏著組成物，其包括聚烯烴-聚二有機矽氧烷嵌段共聚物、聚二有機矽氧烷、及聚有機矽酸鹽樹脂。該熱熔融黏著組成物可用於電子裝置組裝程序中。

【英文】

A polyorganosiloxane hot melt adhesive composition includes a polyolefin - polydiorganosiloxane block copolymer, a polydiorganosiloxane, and a polyorganosilicate resin. The hot melt adhesive composition is useful in electronic device assembly processes.

【指定代表圖】 無

【代表圖之符號簡單說明】 無

【特徵化學式】 無

【發明說明書】

【中文發明名稱】 含有聚烯烴-聚二有機矽氧烷共聚物之聚有機矽氧烷熱熔融黏著組成物及其製備方法與用途

【英文發明名稱】 POLYORGANOSILOXANE HOT MELT ADHESIVE
COMPOSITIONS CONTAINING POLYOLEFIN -
POLYDIORGANOOSILOXANE COPOLYMERS AND
METHODS FOR THE PREPARATION AND USE
THEREOF

【技術領域】

【0001】 在聚有機矽氧烷熱熔融黏著組成物中可包括聚烯烴-聚二有機矽氧烷嵌段共聚物。熱熔融黏著組成物可經由冷卻、固化、或兩者硬化以形成黏著劑及/或密封劑。該熱熔融黏著組成物可用於電子裝置組裝程序中。

【先前技術】

【0002】 習知的聚有機矽氧烷熱熔融黏著組成物遭受對於某些應用具有生坯強度(green strength)及潛變抗性(creep resistance)不足的缺點。曾經添加烴蠟以改良生坯強度。然而，含有此等烴蠟之聚有機矽氧烷熱熔融黏著組成物可能遭受生坯強度不足的缺點，且添加此等烴蠟不足以改良潛變抗性。

【0003】 為了提高在組裝程序中的生產力（諸如電子裝置組裝程序），工業上需要當施配時具有相對低之熔融黏度，而在冷卻時快速建立生坯強度之熱熔融黏著組成物。

【發明內容】

【0004】 一種熱熔融黏著組成物，其包含：**(A)**聚烯烴-聚二有機矽氧烷嵌段共聚物、**(B)**聚二有機矽氧烷、及**(C)**聚有機矽酸鹽樹脂。本文中亦提供用於製備該熱熔融黏著組成物之方法，以及在組裝程序中使用該熱熔融黏著組成物之方法。

【實施方式】

【0005】 熱熔融黏著組成物包含：**(A)**聚烯烴-聚二有機矽氧烷嵌段共聚物、**(B)**聚二有機矽氧烷、及**(C)**聚有機矽酸鹽樹脂。熱熔融黏著組成物可以藉由冷卻而硬化，例如不固化。替代地，熱熔融黏著組成物可以係反應性的，例如藉由矽氫化反應、藉由縮合反應、或其組合。反應性熱熔融黏著組成物係藉由冷卻及固化而硬化。熱熔融黏著組成物可進一步包含一或多種額外的起始材料，其選自由下列所組成之群組：進一步包含一或多種額外的起始材料，其選自由以下所組成之群組：**(D)**催化劑、**(E)**交聯劑、**(F)**抑制劑、**(G)**媒劑、**(H)**去濕劑、**(I)**填充劑、**(J)**著色劑、**(K)**螢光增亮劑、**(L)**腐蝕抑制劑、**(M)**熱穩定劑、及**(E)**、**(F)**、**(G)**、**(H)**、**(I)**、**(J)**、**(K)**、**(L)**、及**(M)**中之二或更多者的組合。當熱熔融黏著組成物係反應性時，則除**(A)**聚烯烴-聚二有機矽氧烷嵌段共聚物、**(B)**聚二有機矽氧烷、及**(C)**聚有機矽酸鹽樹脂之外，該熱熔融黏著組成物一般還包含**(D)**催化劑及**(E)**交聯劑。當熱熔融黏著組成物係反應性的時，則**(A)**聚烯烴-聚二有機矽氧烷嵌段共聚物、**(B)**聚二有機矽氧烷、及**(C)**聚有機矽酸鹽樹脂中之至少一者具有反應性取代基。當**(E)**交聯劑存在時，則**(A)**聚烯烴-聚二有機矽氧烷嵌段共聚物、**(B)**聚二有機矽氧烷、及**(C)**聚有機矽酸鹽樹脂中之至少一

者具有能夠與在(E)交聯劑上之反應性取代基反應的反應性取代基。當(E)交聯劑不存在於反應性熱熔融黏著組成物中時，則(A)聚烯烴-聚二有機矽氧烷嵌段共聚物、(B)聚二有機矽氧烷、及(C)聚有機矽酸鹽樹脂中之至少兩者具有反應性取代基。替代地，在反應性熱熔融黏著組成物中，所有起始材料(A)、(B)、及(C)均可具有反應性取代基。

(A)聚烯烴-聚二有機矽氧烷嵌段共聚物

【0006】 起始材料(A)係聚烯烴-聚二有機矽氧烷嵌段共聚物，該聚烯烴-聚二有機矽氧烷嵌段共聚物可如在2018年3月19日提交的同在審查中之美國專利申請序列第62/644838號中所述者製備，其據此以引用方式併入。聚烯烴-聚二有機矽氧烷嵌段共聚物可以藉由包含下列之方法製備：

1)組合起始材料，該等起始材料包含：

A)聚烯烴，其每分子具有1至2個末端矽基，其中該末端矽基具有式

$\text{---Si} \begin{matrix} \text{R}^1 \\ | \\ \text{a} \end{matrix} \text{---H}^{(3-a)}$ ，其中各 R^1 係經獨立地選擇之單價烴基且下標 a 係1或2（矽基封端之聚烯烴），

B)實質上直鏈聚二有機矽氧烷，其具有1至2個能夠進行矽氫化反應之末端矽鍵結的末端脂族不飽和有機基團；及

C)矽氫化反應催化劑。起始材料可選地可以進一步包含一或多種額外的起始材料，其係選自由下列所組成之群組：*D*)溶劑、*E*)矽氫化反應抑制劑、*F*)具有至少一個矽鍵結氫原子的烷氧基矽基官能性有機矽化合物、及*D*)、*E*)、及*F*)中之二或更多者的組合。

【0007】 步驟1)可以藉由任何便利的手段進行，諸如在環境壓力下，在50°C至200°C、替代地在100°C至120°C的溫度下混合。步驟1)可以藉由任何便利的手段進行，諸如溶液加工（即，將其他起始材料溶解及/或分散於D)溶劑中並加熱）或熔融擠製（例如，當不使用溶劑或溶劑在加工期間經移除時）。

【0008】 該方法可選地可以進一步包含一或多個額外的步驟。例如，該方法可以進一步包含：2)在步驟1)之後回收聚烯烴-聚二有機矽氧烷嵌段共聚物。回收可以藉由任何便利的手段進行，諸如針對非所要的材料之汽提及/或蒸餾，例如催化劑、抑制劑（若使用）、副產物、及/或未反應之起始材料。替代地，可以藉由在非溶劑中沉澱聚烯烴-聚二有機矽氧烷嵌段共聚物，從而移除非所要的材料（可選地用水洗滌）來進行回收。

A)矽基封端之聚烯烴

【0009】 起始材料A)係每分子具有1至2個末端矽基的聚烯烴（矽基封端之聚烯烴）。該末端矽基具有式(AI)：
$$\begin{array}{c} R^1 \\ | \\ \text{---Si---} \\ | \\ H(3-a) \end{array}$$
，其中各 R^1 係經獨立地選擇之單價烴基且各下標 a 獨立地係1或2。用於 R^1 之適合的單價烴基可以具有1至20個碳原子、替代地1至12個碳原子、替代地1至8個碳原子、替代地1至4個碳原子、及替代地1至2個碳原子。替代地，用於 R^1 之烴基可以選自由烷基、烯基、及芳基所組成之群組；替代地烷基及芳基；及替代地烷基。烷基係例示為甲基、乙基、丙基（例如異丙基及/或正丙基）、丁基（例如異丁基、正丁基、三級丁基、及/或二級丁基）、戊基（例如異戊基、新戊基、及/或三級戊基）、己基、庚基、辛基、壬基、及癸基、以及6或更多個碳原子的支鏈飽和

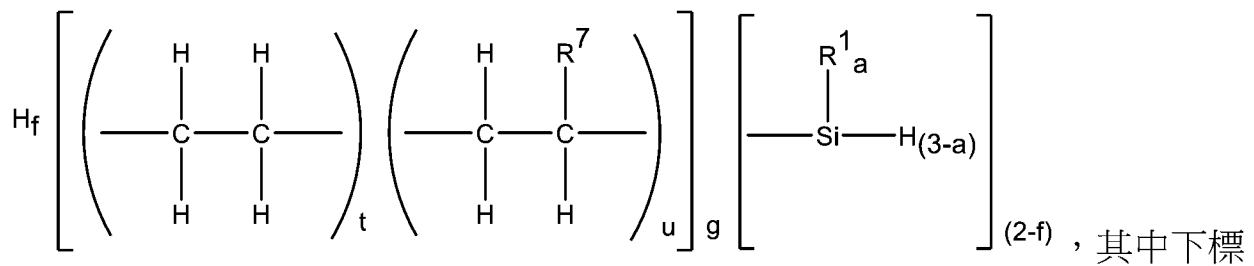
單價烴基（其包括環烷基諸如環戊基及環己基）。烯基係例示為，但不限於乙炔基、烯丙基、丁烯基（包括正丁烯基、異丁烯基、及三級丁烯基）、及己烯基（包括其直鏈及支鏈異構物）。芳基係例示為環戊二烯基、苯基、甲苯基、二甲苯基、蔥基、苜基、1-苯基乙基、2-苯基乙基、及萘基。單環芳基可具有5至9個碳原子、替代地6至7個碳原子、及替代地5至6個碳原子。多環芳基可以具有10至17個碳原子、替代地10至14個碳原子、及替代地12至14個碳原子。替代地，各R¹可以獨立地選自由烷基及芳基所組成之群組，替代地甲基及苯基。替代地，各R¹可以係甲基。

【0010】 替代地，矽基封端之聚烯烴可具有以下單元式(A2)：

$$\text{H}_f[(\text{R}^{\text{et}})_t(\text{R}^{\text{o}})_u]_g \left[\begin{array}{c} \text{R}^1_a \\ | \\ \text{---Si---} \\ | \\ \text{H}^{(3-a)} \end{array} \right]_{(2-f)}$$

其中下標a及R¹係如上述，下標f係0至1，下標t及u具有相對值使得0 < t ≤ 1、0 ≤ u ≤ 1，下標g係1或更大，各R^{et}表示乙烯單元，且各R^o表示除乙烯之外的烯烴單元。R^o可以係α烯烴或環烯烴。α烯烴的實例係如下所述並包括乙烯、丙烯、及辛烯。環烯烴的實例係如下所述並包括亞乙基降莖烯、降莖烯、乙烯基降莖烯、環己烯、及環戊烯。替代地，下標p可以係1至500、替代地10至400、及替代地18至360。替代地，下標g具有之值可足以給出Mn係500至50,000 g/mol、替代地係500至10,000 g/mol的矽基封端之聚烯烴。

【0011】 替代地，矽基封端之聚烯烴可具有以下單元式(A3)：



a、f、g、t、及u、和 R^1 係如上述。各 R^7 獨立地係2至20個碳原子的單價烴基。

用於 R^7 之單價烴基可以係烷基、烯基、或芳基；替代地烷基。替代地， R^7 可以係2至12個碳原子，及替代地2至6個碳原子的烷基。替代地，各 R^7 係己基。

【0012】 起始材料A) (矽基封端之聚烯烴) 每分子可具有一個末端矽基 (即其中下標 $f = 1$)。在聚合物鏈的一個末端具有矽基的此矽基封端之聚烯烴的實例包括二甲基、氫矽基封端之聚乙烯；二甲基、氫矽基封端之聚(乙烯/辛烯)共聚物；甲基、二氫矽基封端之聚乙烯；甲基、二氫矽基封端之聚(乙烯/辛烯)共聚物；二苯基氫矽基封端之聚乙烯；二苯基氫矽基封端之聚(乙烯/辛烯)共聚物；苯基二氫矽基封端之聚乙烯；苯基二氫矽基封端之聚(乙烯/辛烯)共聚物；氯苯基氫矽基封端之聚乙烯；或氯苯基氫矽基封端之聚(乙烯/辛烯)共聚物。此矽基封端之聚烯烴可以藉由於2018年3月19日提交之同在審查中之美國專利申請序列第62/644635號及2018年3月19日提交之同在審查中之美國專利申請案序列第62/644624號中所述之程序製備，其等均特此以引用方式併入。

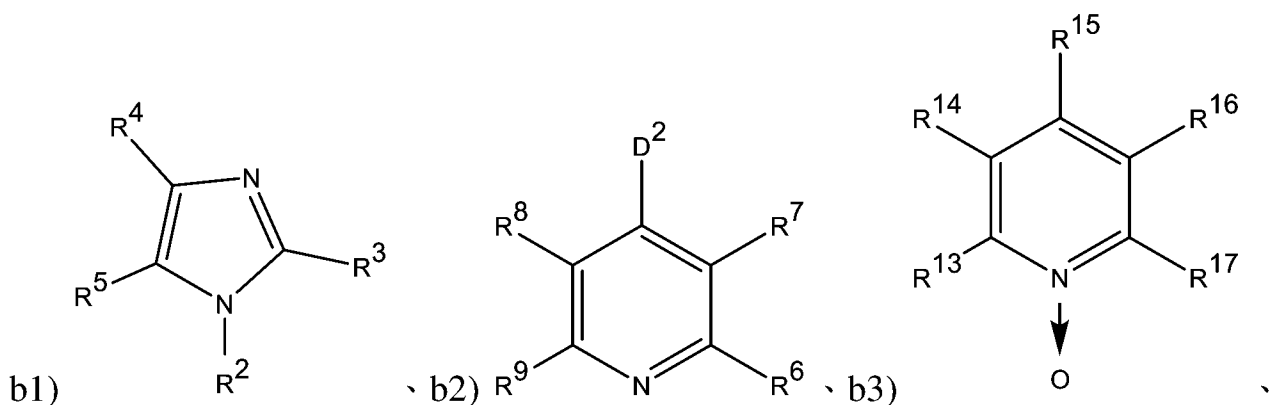
【0013】 每分子具有一個末端矽基的矽基封端之聚烯烴可以藉由包含下列步驟之程序來製備：1)組合起始材料，其包含：a)聚合物基金屬、可選地b)含氮雜環、及c)鹵矽烷；從而形成包含該矽基封端之聚烯烴的產物。起始材料可選地可以進一步包含d)溶劑。該程序可選地可以進一步包含一或多個選自：

2)用水洗滌該產物，及3)回收該產物之額外的步驟。a)聚合物基金屬可以藉由包含下列步驟之程序來製備：組合起始材料，其包含：i)烯烴單體、ii)催化劑、及iii)式 RF_NM 的鏈梭移劑，其中M係來自元素週期表之1、2、12、或13族的金屬原子，各RF獨立地係1至20個碳原子之單價烴基，且下標N係1至M所選用的金屬之最大價數。在某些實施例中，M可以係二價金屬，包括但不限於鈣(Ca)、鎂、及鋅(Zn)，且在此實施例中下標 $N = 2$ 。在某些實施例中，M可以係三價金屬，包括但不限於鋁(Al)、硼(B)、及鎵(Ga)，且在此實施例中下標 $N = 3$ 。替代地，M可以係Zn或Al；及替代地Zn。1至20個碳原子的單價烴基可以係烷基（如本文中所定義），替代地由乙基、丙基、辛基、以及其組合所例示。適合的烯烴單體揭示在例如美國專利第7,858,706號的第16欄第5至36行及美國專利第8,053,529號的第12欄第7至41行中，其等特此以引用方式併入。適合的烯烴單體的實例包括2至30個碳原子、替代地2至20個碳原子的直鏈或支鏈 α 烯烴，諸如乙烯、丙烯、1-丁烯、3-甲基-1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、4-甲基-1-戊基、3-甲基-1-戊基、1-辛烯、1-癸烯、1-十二烯、1-十四烯、1-十六烯、1-十八烯、及1-二十烯；3至30個、替代地3至20個碳原子的環烯烴，諸如環戊烯、環庚烯、降莖烯、5-甲基-2-降莖烯、四環十二烯、及2-甲基-1,4,5,8-二甲橋-1,2,3,4,4a,5,8,8a-八氫萘。替代地，起始材料i)可以包含乙烯及可選地一或多種除乙烯之外的烯烴單體，諸如丙烯或1-辛烯。替代地，烯烴單體可以係乙烯及1-辛烯。替代地，烯烴單體可以係乙烯。適合的催化劑（及可選的輔催化劑）揭示在例如美國專利第7,858,706號的第19欄第45行至第51欄第29行及美國專利第8,053,529號的第16欄第37行至第48欄第17行中，其等特此以引用方式併入。適合的鏈梭移劑包括三烷基鋁及二烷基鋅化合物，諸如三乙基鋁、三(異丙基)

鋁、三(異丁基)鋁、三(正己基)鋁、三(正辛基)鋁、三乙基鎘、及二乙基鋅。適合的鏈梭移劑揭示在美國專利第7,858,706號的第16欄第37行至第19欄第44行及美國專利第8,053,529號的第12欄第49行至第14欄第40行中，其等特此以引用方式併入。

【0014】 可以使用已知的程序條件及設備製備可用於製備矽基封端之聚烯烴的聚合物基金屬，諸如在Arriola等人之美國專利第7,858,706號的第52欄第2行至第57欄第21行及Carnahan等人之美國專利第8,053,529號中所揭示者。

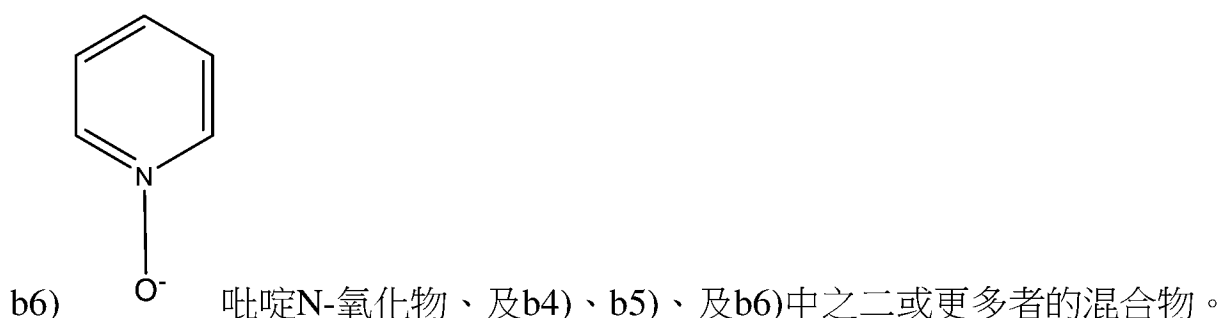
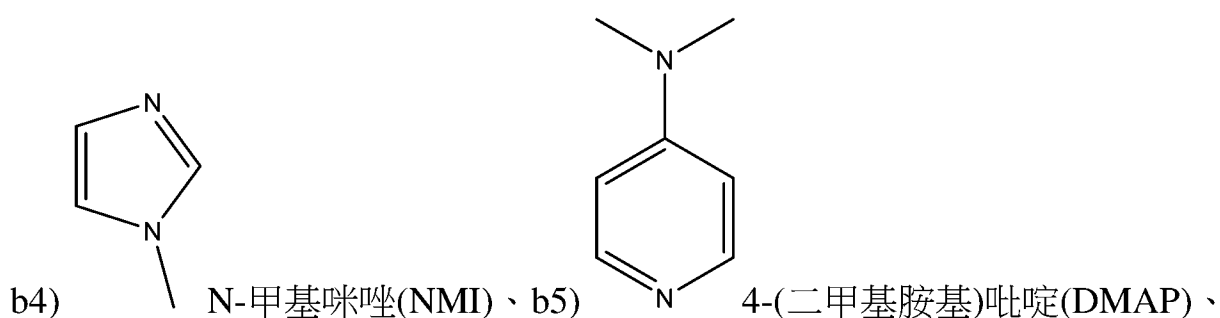
【0015】 可以添加可選的含氮雜環，例如當該聚合物基金屬係聚合物基鋅且鹵矽烷係氯矽烷時。可選的含氮雜環可以具有選自由以下所組成之群組的通式：



及b1)、b2)、及b3)中之二或更多者的混合物，其中在式b1)、式b2)、及式b3)

中，其中R²係單價烴基，R³係氫原子或單價烴基，R⁴係氫原子或單價烴基，R⁵係氫原子或單價烴基，R⁶係氫原子或單價烴基，R⁷係氫原子或單價烴基，R⁸係氫原子或單價烴基，R⁹係氫原子或單價烴基，且D²係胺基官能性烴基或式-NR¹¹₂之基團，其中各R¹¹係單價烴基，R¹³係氫原子或單價烴基，R¹⁴係氫原子或單價烴基，R¹⁵係氫原子或單價烴基，R¹⁶係氫原子或單價烴基，且R¹⁷係氫原子或單價烴基。R²至R⁹及R¹³至R¹⁷之適合地烴基可具有1至12個碳原子、替代地1

至8個碳原子、替代地1至4個碳原子、且替代地1至2個碳原子。替代地， R^2 至 R^9 及 R^{13} 至 R^{17} 的烴基可係烷基。該等烷基係由下列基團所例示：甲基、乙基、丙基（包括其支鏈及直鏈異構體）、丁基（包括其支鏈及直鏈異構體）、及己基；替代地甲基。替代地，各 R^3 至 R^{10} 可以選自由氫及甲基所組成之群組。替代地，各 R^{13} 至 R^{17} 可以係氫。在程序中用作鹼性添加劑之含氮雜環可以選自由以下所組成之群組：



【0016】 當使用含氮雜環時，可以回收所得產物，例如在用於製備本文中所述之聚烯烴-聚二有機矽氧烷嵌段共聚物之方法中，在使用矽基封端之聚烯烴之前藉由水洗滌以移除含氮雜環。不希望受理論束縛，據認為含氮雜環的存在可能對矽氫化反應有害，因此藉由水洗滌移除可改善產生聚烯烴-聚二有機矽氧烷嵌段共聚物之方法中的反應性。

【0017】 鹵矽烷可具有式 $H_JR^{12}_KSiX_{(4-J-K)}$ ，其中各 R^{12} 係獨立地選自氫及1至18個碳原子的單價烴基，各 X 獨立地係鹵素原子，下標 J 係1至3，下標 K 係0至2，其限制條件為數量 $(J + K) \leq 3$ 。適合的鹵矽烷的實例包括但不限於：二鹵矽

烷，諸如甲基氫二氯矽烷、甲基氫二碘矽烷、甲基氫氯碘矽烷、乙基氫二氯矽烷、乙基氫二溴矽烷、乙基氫二碘矽烷、乙基氫氯碘矽烷、丙基氫二氯矽烷、丙基氫二溴矽烷、丙基氫二碘矽烷、丙基氫氯碘矽烷、苯基氫二氯矽烷、苯基氫二碘矽烷、苯基氫二溴矽烷、及其混合物。適合的鹵矽烷的實例進一步包括但不限於：單鹵矽烷，諸如二甲基氫氯矽烷、二甲基氫溴矽烷、二甲基氫碘矽烷、二乙基氫氯矽烷、二乙基氫碘矽烷、二丙基氫氯矽烷、二丙基氫溴矽烷、二丙基氫碘矽烷、二苯基氫氯矽烷、二苯基氫碘矽烷、二苯基氫溴矽烷、及其混合物。替代地，鹵矽烷可以選自由下列所組成之群組：c1)二甲基氫氯矽烷、c2)二苯基氫氯矽烷、c3)苯基二氫氯矽烷、c4)苯基氫二氯矽烷、c5)二甲基氫碘矽烷、及c1)、c2)、c3)、c4)及c5)中之二或更多者的混合物。

【0018】 起始材料(d)為溶劑，其可選地可以在用於製造矽基封端之聚烯烴之程序的步驟1)中使用。溶劑可以係烴溶劑，諸如芳族溶劑或異石蠟烴溶劑。適合的溶劑包括但不限於非極性脂族或芳族烴溶劑，其係選自下列之群組：戊烷、己烷、庚烷、辛烷、壬烷、癸烷、十一烷、十二烷、環戊烷、甲基環戊烷、環己烷、甲基環己烷、環庚烷、環辛烷、十氫化萘、苯、甲苯、二甲苯、異烷烴流體（包括但不限於Isopar™ E、Isopar™ G、Isopar™ H、Isopar™ L、Isopar™ M）、脫芳化流體（包括但不限於Exxsol™ D或異構物）、及其二或更多者的混合物。替代地，溶劑可以係甲苯及/或Isopar™ E。

【0019】 替代地，起始材料A)矽基封端之聚烯烴，其每分子可具有兩個矽基末端基團（即在式(A2)及(A3)中，其中下標 $f = 0$ ，該矽基封端之聚烯烴係遙爪的(telechelic)）。此種遙爪矽基封端之聚烯烴可以藉由諸如在2018年3月19

日提交之同在審查中之美國專利申請序列第62/644808號中所揭示之彼等方法製備，其特此以引用方式併入。

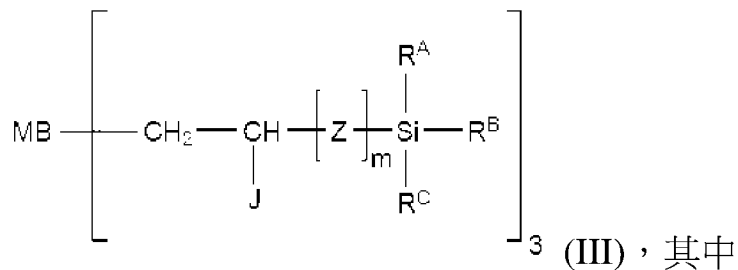
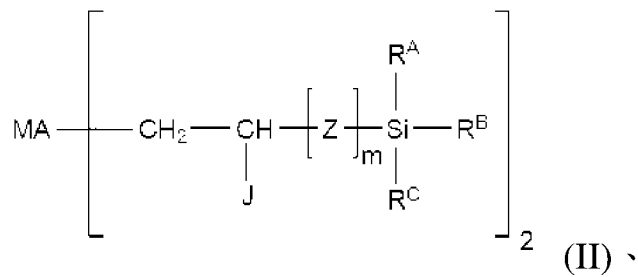
【0020】 遙爪矽基封端之聚烯烴可以例如藉由包含以下步驟之程序來製備：1)組合起始材料，其包含a')矽封端之有機金屬及c)鹵矽烷（如上所述），從而獲得包含矽基封端之聚烯烴的產物。在進一步實施例中，此程序的起始材料可以進一步包含b)含氮雜環（如上所述）。此程序的起始材料可選地可以進一步包含d)溶劑（如上所述）。

【0021】 該程序可選地可以進一步包含一或多個額外的步驟。例如，該程序可以進一步包含：2)回收該遙爪矽基封端之聚烯烴。回收可以藉由任何適合的手段進行，例如沉澱及過濾，可選地用水洗滌，從而移除非所要的材料。

【0022】 各起始材料的量取決於各種因素，包括各起始材料的特定選擇。然而，在某些實施例中，每莫耳當量的起始材料a')可以使用莫耳過量的起始材料c)。例如，起始材料c)的量可以係每莫耳當量起始材料a')為2至3莫耳當量。若使用起始材料b)，則起始材料b)的量可以係每莫耳當量的起始材料a')為2莫耳當量。

【0023】 d)溶劑的量將取決於各種因素，包括起始材料a')、c)、及b)（若存在的話）的選擇。然而，基於步驟1)中所使用之所有起始材料的組合重量計，d)溶劑的量可以係65%至95%。

【0024】 起始材料a')可以係矽封端之有機金屬，其具有以下式(II)或(III)：



MA係選自由Zn、Mg、及Ca所組成之群組的二價金屬；

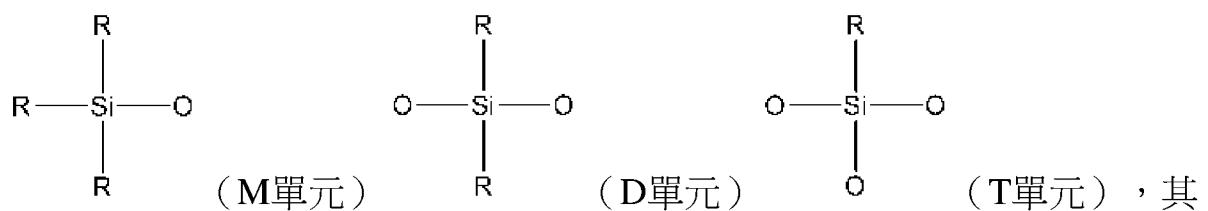
MB係選自由Al、B、及Ga所組成之群組之三價金屬；

各Z係經獨立地選擇之1至20個碳原子的二價烴基；

下標m係1至100,000之數字；

各J獨立地係氫原子或1至20個碳原子的單價烴基；

各R^A、R^B、及R^C係獨立地選自由下列所組成之群組：氫原子、1至10個碳原子的單價烴基、乙烯基、烷氧基、或一或多個選自M、D、及T單元之矽氧基單元：



其中各R獨立地係氫原子、1至10個碳原子的單價烴基、或環狀、乙烯基、或烷氧基；

當 R^A 、 R^B 、及 R^C 中之二或所有三者各自獨立地係一或多個選自D及T單元之矽氧基單元時， R^A 、 R^B 、及 R^C 中之二或所有三者可選地可鍵結在一起以形成環結構。

【0025】 在某些實施例中，式(II)及(III)的下標 m 係1至75,000、1至50,000、1至25,000、1至10,000、1至5,000、1至2,500、及/或1至1,000的數字。

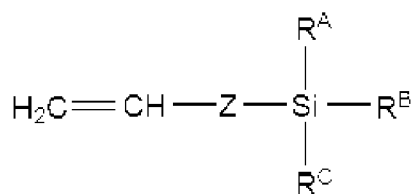
【0026】 在式(II)的某些實施例中，MA係Zn。在式(III)的某些實施例中，MB係Al。在式(II)的進一步實施例中，J係乙基。在式(III)的進一步實施例中，J係氫原子。

【0027】 在此程序之前，矽封端之有機金屬可以根據皆在2018年3月19日提交之同在審查中之美國專利申請案第62/644654號及第62/644664號的揭露來製備，其等均特此以引用方式併入。

【0028】 例如，在某些實施例中，矽封端之有機金屬可以藉由包含以下步驟之程序來製備：組合起始材料，該等起始材料包含：*(a)*乙烯基封端之基於矽化合物、*(b)*鏈梭移劑、*(c)*主催化劑(procatalyst)、*(d)*活化劑、*(e)*可選的溶劑、及*(f)*可選的清除劑，從而獲得包含矽基封端之有機金屬的產物。

【0029】 替代地，矽封端之有機金屬可以藉由包含以下步驟之程序來製備：在高溫下組合起始材料，該等起始材料包含：*(a)*乙烯基封端之基於矽化合物、*(b)*鏈梭移劑、及可選地*(e)*溶劑。此程序可以在60°C至200°C、替代地在80°C至180°C、替代地在100°C至150°C的溫度下進行。此程序可以進行30分鐘至200小時的持續時間。

【0030】 在某些實施例中，*(a)*乙烯基封端之基於矽化合物可以具有以下式(IV)：



(IV)，其中Z、R^A、R^B、及R^C係如上述。

【0031】 在某些實施例中，(b)鏈穿梭劑可具有式R^F_NM，其中R^F、M、及下標N係如上所述。

【0032】 在某些實施例中，當與活化劑組合時，(c)主催化劑可以係能夠聚合不飽和單體之任何化合物或化合物組合。適合的主催化劑包括但不限於在WO 2005/090426、WO 2005/090427、WO 2007/035485、WO 2009/012215、WO 2014/105411、WO 2017/173080、美國專利公開案第2006/0199930號、第2007/0167578號、第2008/0311812號、及美國專利第7,355,089 B2號、第8,058,373 B2號、及第8,785,554 B2號中所揭示者。如上所述用於起始材料b)及c)之含氮雜環及鹵矽烷係用於製造每分子具有一個末端矽基的矽基封端之聚烯烴。

【0033】 在某些實施例中，(d)活化劑可以係能夠活化主催化劑以形成活性催化劑組成物或活性催化劑系統之任何化合物或化合物組合。適合的活化劑包括但不限於布忍斯特酸(Brønsted acid)、路易士酸、碳陽離子物種、或所屬技術領域中所習知之任何活化劑，包括但不限於在WO 2005/090427及美國專利第8,501,885 B2號中所揭示者。在例示性實施例中，輔催化劑係[(C₁₆₋₁₈H₃₃₋₃₇)₂CH₃NH]肆(五氟苯基)硼酸鹽。

【0034】 在某些實施例中，(e)可選的溶劑可以係以上所揭示作為起始材料(d)或如下所述之任何溶劑。

【0035】 在進一步實施例中，藉由上述程序所製備之矽封端之有機金屬可以接著進行後續聚合步驟。具體而言，藉由如上所述之程序所製備之矽封端之有機金屬可以與至少一種烯烴單體、如本文中所定義之主催化劑、如本文中所定義之活化劑、及可選的材料（諸如溶劑及/或清除劑）在所屬技術領域中已知的聚合程序條件下組合，包括但不限於在美國專利第7,858,706號及美國專利第8,053,529號中所揭示者。此種聚合步驟基本上會增加在式(I)中的下標n及在式(II)及(III)中的下標m。用於聚合步驟中之適合的烯烴單體的實例係如上所述。

【0036】 如下述，矽封端之有機金屬亦可以藉由組合包含6-溴-1-己烯、THF、及氯二甲基矽烷之起始材料以形成己-5-烯-1-基二甲基矽烷，接著組合己-5-烯-1-基二甲基矽烷、三乙基硼烷、硼烷-二甲基硫錯合物、及二乙基鋅以形成矽封端之有機金屬來製備。

【0037】 替代地，矽封端之有機金屬可在批次反應器中使用如下在參照實例H中所述之程序、藉由改變適當的起始材料（即烯烴單體、催化劑、鏈梭移劑、催化劑、主催化劑、活化劑、及溶劑）來製備，其等適合的實例係在本文中描述。組合起始材料的步驟1)可以藉由任何適合的手段進行，例如在環境壓力下，在50°C至200°C、替代地在100°C至120°C的溫度下混合。加熱可以在惰性、乾燥條件下進行。在某些實施例中，組合起始材料的步驟1)可以進行30分鐘至20小時、替代地1小時至10小時的時間。在進一步實施例中，組合起始材料的步驟1)可以藉由溶液加工（即，在(d)溶劑中溶解及/或分散起始材料並加熱）或熔融擠製（例如，當不使用(d)溶劑或其在加工期間經移除時）進行。

【0038】 然後可將如上所述製備用於起始材料(a')之矽封端之有機金屬與(c)鹵矽烷、及可選的(b)含氮雜環、及/或(d)溶劑組合，從而產生遙爪矽基封端之聚烯烴。

【0039】 替代地，適合用作起始材料A)之矽基封端之聚烯烴可以在溶液聚合程序中製備，其中該聚烯烴聚合物係藉由包含以下步驟之方法製得：a)將上述之i)烯烴單體、ii)催化劑、及iii)鏈梭移劑組合以製備iv)聚合物基金屬；b)將iv)聚合物基金屬、v)鹵矽烷、及可選地v)含氮雜環組合；其中步驟a)及b)在溶液中進行。在溶液中，所得矽基封端之聚烯烴可以佔反應混合物總重量的10%至20%。其餘量一般包含未反應的烯烴單體及非反應性溶劑。商業程序一般係在一連續反應器中完成，其中將新製成的烯烴單體及催化劑連續地進料以達到對聚烯烴之穩態轉化，且該聚烯烴以與此等進料及對聚烯烴之轉化成比例的速率移除。在此等系統中，烯烴單體不會完全轉化成聚烯烴。例如，在乙烯與 α 烯烴的共聚合的情況下，來自反應器的流出物一般含未反應的單體，10%為乙烯及>50%為 α 烯烴。聚合之後，可以藉由去揮發物(devolatilization)程序移除溶劑及未反應的單體，以留下固體的矽基封端之聚烯烴。在矽基封端之聚烯烴的去揮發物之後，包含矽基封端之聚烯烴、聚二有機矽氧烷、及催化劑之起始材料可以在上述用於製造聚烯烴-聚二有機矽氧烷嵌段共聚物之方法的步驟1)中組合。

【0040】 起始材料A)可以是一種矽基封端之聚烯烴或可包含兩或更多種在下列性質中之至少一者不同的矽基封端之聚烯烴：結構、黏度、平均分子量、烯烴嵌段、及序列。替代地，起始材料A)可包含矽基封端之聚烯烴的混合

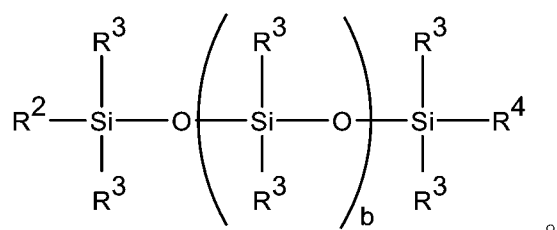
物，其中每分子具有一個末端矽基的矽基封端之聚烯烴之單封端矽基封端之聚烯烴）及遙爪矽基封端之聚烯烴兩者皆使用於起始材料A)的混合物中。

【0041】 用於製造本文中所述的共聚物之方法的步驟1)中使用的起始材料A)的量將取決於各種因素，其包括是否使用單封端矽基封端之聚烯烴及遙爪矽基封端之聚烯烴的混合物、待形成之聚烯烴-聚二有機矽氧烷嵌段共聚物的所欲架構、及起始材料B)的選擇，然而，起始材料A)的量可以係以步驟1)中組合的所有起始材料之合併重量計5%至95%。替代地，起始材料A)的量可以在相同基礎上係10%至60%、及替代地係10%至40%。

B)聚二有機矽氧烷

【0042】 在用於製造共聚物的方法中，起始材料B)係具有1至2個末端矽鍵結之末端脂族不飽和有機基團的聚二有機矽氧烷，其能夠進行矽氫化反應。聚二有機矽氧烷係實質上直鏈的，替代地係直鏈的。

【0043】 起始材料B)可包含式(B1)之聚二有機矽氧烷：



【0044】 在式(B1)中，各R²係經獨立地選擇之具有末端脂族不飽和之單價有機基團。各R³獨立地係地氫原子或不飽和之單價有機基團。各R⁴係獨立地選自R²及R³。下標b可以係0或正數。替代地，下標b具有至少2的平均值。替代地下標b可以係2至2000。替代地，下標b可以係10至1,000。替代地，下標b可以係30至500。

【0045】 用於 R^2 之具有末端脂族不飽和的基團可以係烯基，例如但不限於乙烯基、烯丙基、丁烯基（包括正丁烯基、異丁烯基、及三級丁烯基）、及己烯基（包括其直鍊及支鏈異構體）。替代地， R^2 之具有末端脂族不飽和的基團可以係炔基，例如但不限於乙炔基、丙炔基、及丁炔基（包括其支鍊及直鍊異構體）。替代地，各 R^2 可以係烯基。替代地，各 R^2 可選自由乙烯基、烯丙基、及己烯基所組成之群組。替代地，各 R^2 可以係乙烯基或烯丙基。替代地，各 R^2 可以係乙烯基。

【0046】 用於 R^3 之適合的單價有機基團包括單價烴基及單價鹵化烴基。單價烴基的實例包括但不限於烷基（諸如以上針對 R^1 所述者）及芳基（諸如以上針對 R^1 所述者）。單價鹵化烴基的實例包括但不限於氯化烷基諸如氯甲基與氯丙基；氟化烷基如氟甲基、2-氟丙基、3,3,3-三氟丙基、4,4,4-三氟丁基、4,4,4,3,3-五氟丁基、5,5,5,4,4,3,3-七氟戊基、6,6,6,5,5,4,4,3,3-九氟己基與8,8,8,7,7-五氟辛基；氯化環烷基基團如2,2-二氯環丙基、2,3-二氯環戊基；以及氟化環烷基基團如2,2-二氟環丙基、2,3-二氟環丁基、3,4-二氟環己基與3,4-二氟-5-甲基環庚基。其他單價有機基團的實例包括但不限於經氧原子取代之烴基（諸如環氧丙氧基烷基）、及經氮原子取代之烴基（諸如胺基烷基）、及氰基官能性基團（諸如氰基乙基及氰基丙基）。替代地，各 R^3 係由烷基及芳基、替代地甲基及苯基所例示之單價烴基。

【0047】 在一個實施例中，如上所述，各 R^4 係 R^3 基團。替代地，如上所述，各 R^4 係 R^2 基團。替代地，聚二有機矽氧烷的混合物可用作起始材料B)，其中 R^4 的一些示例係 R^3 且 R^4 的其他示例係 R^2 。起始材料B)可以是一種聚二有機矽

氧烷或可包含兩或更多種在下列性質中之至少一者不同的聚有機矽氧烷：結構、黏度、平均分子量、矽氧烷單元、及序列。

【0048】 起始材料*B*)可包含聚二有機矽氧烷諸如

- i) α,ω -二甲基乙炔基矽氧基封端之聚二甲基矽氧烷；
- ii) α -二甲基乙炔基矽氧基封端、 ω -三甲基矽氧基封端之聚二甲基矽氧烷；
- iii) α,ω -二甲基乙炔基矽氧基封端之聚(二甲基矽氧烷/甲基苯基矽氧烷)；
- iv) α -二甲基乙炔基矽氧基封端、 ω -三甲基矽氧基封端之聚(二甲基矽氧烷/甲基苯基矽氧烷)；
- v) α,ω -(苯基、甲基、乙炔基-矽氧基)-封端之聚二甲基矽氧烷；
- vi) α,ω -二甲基己烯基矽氧基封端之聚二甲基矽氧烷；
- vii) α -二甲基己烯基矽氧基封端、 ω -三甲基矽氧基封端之聚二甲基矽氧烷；
- viii) i)、ii)、iii)、iv)、v)、vi)、及vii)中之二或更多者的組合。

【0049】 適合作為起始材料*B*)使用之聚二有機矽氧烷的製備方法係所屬技術領域中眾所周知者，諸如對應的有機鹵矽烷的水解及縮合作用或環狀聚二有機矽氧烷的平衡作用。

【0050】 本文中所述的方法之步驟1)中使用的起始材料*B*)的量將取決於各種因素，其包括是否使用單封端及遙爪聚二有機矽氧烷的混合物、待形成之聚烯烴-聚二有機矽氧烷嵌段共聚物的所欲架構、以及起始材料*A*)及*B*)的選擇，然而，起始材料*B*)的量可以係以步驟1)中組合的所有起始材料之合併重量計5%至95%。替代地，起始材料*B*)的量可以在相同的基礎上係10%至60%、可替代地係10%至40%。

C) 催化劑

【0051】 在用於製造共聚物之方法中，起始材料C)係矽氫化反應催化劑。矽氫化反應催化劑包括鉑族金屬催化劑，其等係在所屬技術領域中所習知者並且可商購得的。此類矽氫化催化劑可以係選自鉑、銻、鈺、鈮、鐵、及銻之金屬。替代地，矽氫化催化劑可係此類金屬之化合物，例如參(三苯基膦)氯化銻(I) (威爾金森催化劑(Wilkinson's Catalyst))、銻二膦螯合物(諸如[1,2-雙(二苯基膦基)乙烷]二氯二銻或[1,2-雙(二乙基膦基)乙烷]二氯二銻)、氯鉑酸(史氏(Speier's)催化劑)、氯鉑酸六水合物、二氯化鉑、及該化合物與低分子量有機聚矽氧烷之錯合物、或微封裝於基質或核殼型結構中的鉑化合物。鉑與低分子量有機聚矽氧烷之錯合物包括1,3-二乙炔基-1,1,3,3-四甲基二矽氧烷與鉑之錯合物(卡斯特催化劑(Karstedt's Catalyst))。可將此等錯合物微封裝於樹脂基質內。替代地，矽氫化催化劑可包含1,3-二乙炔基-1,1,3,3-四甲基二矽氧烷與鉑之錯合物。例示性矽氫化催化劑係描述於美國專利第3,159,601號；第3,220,972號；第3,296,291號；第3,419,593號；第3,516,946號；第3,814,730號；第3,989,668號；第4,784,879號；第5,036,117號；及第5,175,325號；及EP 0 347 895 B中。經微封裝之矽氫化催化劑及製備其之方法在所屬技術領域中係已知的，如美國專利第4,766,176號及第5,017,654號中所例示。

【0052】 本文所述方法的步驟1)中所使用的催化劑之量將取決於各種因素，包括起始材料A)及B)之選擇及其等各別的矽鍵結氫原子及末端脂族不飽和基團之含量(無論抑制劑是否存在)及步驟1)期間的溫度，然而催化劑的量足以催化包含A)及B)的起始材料之矽氫化反應，替代地催化劑的量足以提供1 ppm

至1000 ppm的鉑族金屬，此係基於步驟1)中組合的所有起始材料之組合重量，替代地在同一基礎上提供5 ppm至100 ppm。

D)溶劑

【0053】 起始材料D)可選地可在用於製造上述共聚物之方法期間添加。溶劑可以係有機溶劑，其係例示為a)醇，諸如甲醇、乙醇、異丙醇、丁醇、或正丙醇；b)酮，諸如丙酮、甲乙酮、或甲基異丁基酮；c)芳香烴，諸如苯、甲苯、或二甲苯；d)脂族烴，諸如庚烷、己烷、或辛烷；e)二醇醚，諸如丙二醇甲醚、二丙二醇甲醚、丙二醇正丁醚、丙二醇正丙醚、或乙二醇正丁醚；f)鹵化烴，諸如二氯甲烷(dichloromethane)、1,1,1-三氯乙烷、或二氯甲烷(methylene chloride)；g)氯仿；h)二甲基亞砷；i)二甲基甲醯胺；j)乙腈；k)四氫呋喃；l)白油溶劑(white spirit)；m)礦油精；n)石腦油；o)異石蠟諸如sopar™ E，可商購自ExxonMobil Chemical Company；或a)、b)、c)、d)、e)、f)、g)、h)、i)、j)、k)、l)、m)、n)、及o)中之二或更多者的組合。

【0054】 溶劑的量將取決於各種因素，包括所選溶劑之類型及為在本文所述之用於製造聚烯烴-聚二有機矽氧烷嵌段共聚物之方法的步驟1)中使用而選擇的其他起始材料之量及類型。然而，當存在時，基於步驟1)中所組合之所有起始材料的組合重量計，溶劑的量可以係1%至99%的範圍內、替代地係2%至50%的範圍內。例如，溶劑可在組合包含A)、B)、及C)之起始材料期間添加以幫助混合及遞送。可替代地，在與本文中所述之方法的步驟1)中之其他起始材料組合之前，可以將一或更多種起始材料溶解在溶劑中。

E)抑制劑

【0055】 起始材料E)抑制劑可在上述方法的步驟1)中添加，用於改變起始材料之反應速率，此係與含有相同起始材料但省略抑制劑之反應相比。用於矽氫化反應之抑制劑係由下列例示：*(E1)*炔醇，諸如甲基丁炔醇、乙炔基環己醇、二甲基己醇、及3,5-二甲基-1-己炔-3-醇、1-丁炔-3-醇、1-丙炔-3-醇、2-甲基-3-丁炔-2-醇、3-甲基-1-丁炔-3-醇、3-甲基-1-戊炔-3-醇、3-苯基-1-丁炔-3-醇、4-乙基-1-辛炔-3-醇、3,5-二乙基-1-己炔-3-醇、及1-乙炔基-1-環己醇、及其二或更多者之組合；*(E2)*環烯基矽氧烷，諸如甲基乙炔基環矽氧烷，例如1,3,5,7-四甲基-1,3,5,7-四乙炔基環四矽氧烷、1,3,5,7-四甲基-1,3,5,7-四己炔基環四矽氧烷、及其二或更多者之組合；*(E3)*烯-炔化合物，諸如3-甲基-3-戊烯-1-炔、3,5-二甲基-3-己烯-1-炔、及其二或更多者之組合；*(E4)*三唑，諸如苯并三唑；*(E5)*膦；*(E6)*硫醇；*(E7)*胼；*(E8)*胺，諸如四甲基乙二胺；*(E9)*反丁烯二酸酯，諸如反丁烯二酸二烷酯、反丁烯二酸二烯酯、反丁烯二酸二烷氧基烷酯、及其二或更多者之組合；*(E10)*順丁烯二酸酯，諸如順丁烯二酸二烯丙酯；*(E11)*腈；*(E12)*醚；*(E13)*一氧化碳；*(E14)*醇，諸如苄醇；*(E15)*矽基化炔化合物；及*(E1)*至*(E15)*中之二或更多者的組合。

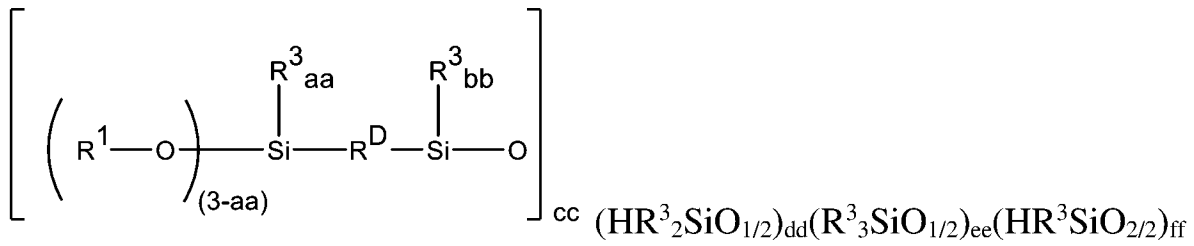
【0056】 如與不含矽化炔屬化合物或含有機炔屬醇（諸如以上所述者）之反應產物相比，矽化炔屬化合物可用於減少或最小化步驟1)中所生產之反應產物的變色（黃化）。矽化炔屬化合物之例子係(3-甲基-1-丁炔-3-氧基)三甲矽烷、((1,1-二甲基-2-丙炔基)氧基)三甲矽烷、雙(3-甲基-1-丁炔-3-氧基)二甲矽烷、雙(3-甲基-1-丁炔-3-氧基)矽烷甲基乙炔基矽烷、雙((1,1-二甲基-2-丙炔基)氧基)二甲矽烷、甲基(參(1,1-二甲基-2-丙炔基氧基))矽烷、甲基(參(3-甲基-1-丁

炔-3-氧基))矽烷、(3-甲基-1-丁炔-3-氧基)二甲基苯基矽烷、(3-甲基-1-丁炔-3-氧基)二甲基己烯基矽烷、(3-甲基-1-丁炔-3-氧基)三乙基矽烷、雙(3-甲基-1-丁炔-3-氧基)甲基三氟丙基矽烷、(3,5-二甲基-1-己炔-3-氧基)三甲矽烷、(3-苯基-1-丁炔-3-氧基)二苯基甲矽烷、(3-苯基-1-丁炔-3-氧基)二甲基苯基矽烷、(3-苯基-1-丁炔-3-氧基)二甲基乙烯基矽烷、(3-苯基-1-丁炔-3-氧基)二甲基己烯基矽烷、(環己基-1-乙炔-1-氧基)二甲基己烯基矽烷、(環己基-1-乙炔-1-氧基)二甲基乙烯基矽烷、(環己基-1-乙炔-1-氧基)二苯基甲矽烷、(環己基-1-乙炔-1-氧基)三甲矽烷、及其組合。替代地，抑制劑係例示為甲基(參(1,1-二甲基-2-丙炔基氧基))矽烷、((1,1-二甲基-2-丙炔基)氧基)三甲矽烷、或其組合。可用作抑制劑之矽基化炔化合物可藉由所屬技術領域中已知的方法製備，諸如藉由在酸受體存在下使上述炔醇與氯矽烷反應而使其矽基化。

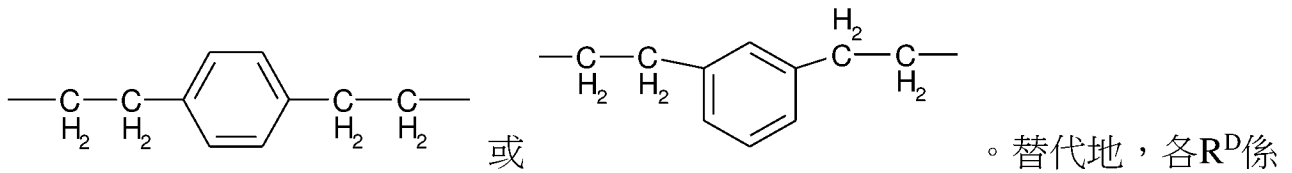
【0057】 添加至起始材料中的抑制劑之量將取決於各種因素，包括起始材料之所欲適用期、為步驟1)而選擇之溫度、所用之具體抑制劑、及所用之其他起始材料之選擇及量。然而，當存在時，抑制劑之量可在> 0%至1%之範圍內，替代地> 0%至5%，替代地0.001%至1%，替代地0.01%至0.5%，且替代地0.0025%至0.025%，此係基於所有起始材料之組合重量。

起始材料F)烷氧基矽基官能性有機矽化合物

【0058】 起始材料F)係具有至少一個矽鍵結氫原子的烷氧基矽基官能性有機矽化合物。適合的烷氧基矽基官能性有機矽化合物的實例係例示為單元式(F1)的烷氧基官能性有機氫矽氧烷寡聚物：

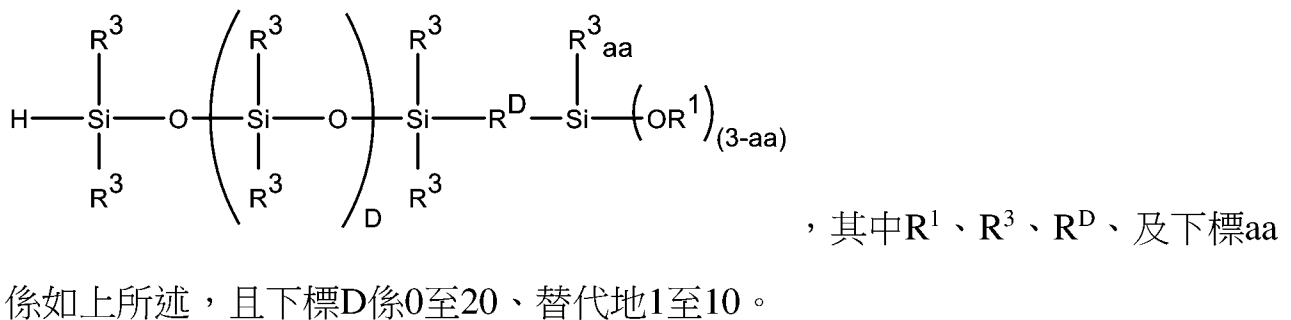


$\left(\text{R}^3_2\text{SiO}_{2/2} \right)_{gg} \left(\text{R}^3\text{SiO}_{3/2} \right)_{hh} \left(\text{HSiO}_{3/2} \right)_{ii} \left(\text{SiO}_{4/2} \right)_{jj}$ ，其中 R^1 及 R^3 係如上述；各下標 aa 獨立地係0、1、或2；替代地係0或1；各下標 bb 獨立地係0、1、或2；下標 $cc > 0$ ；各 R^D 獨立地係2至18個碳原子的二價烴基；下標 $dd \geq 0$ ，下標 ee 具有之值使得 $5 \geq ee \geq 0$ ，下標 $ff \geq 0$ ，下標 $gg \geq 0$ ，下標 $hh > 0$ ，下標 $ii \geq 0$ ，及下標 $jj \geq 0$ ，且數量 $(cc + dd + ee + ff + gg + hh + ii + jj) \leq 50$ 。用於 RD 之適合的二價烴基係例示為伸烷基，諸如伸乙基、伸丙基、伸丁基、或伸己基；伸芳基，諸如伸苯基，或伸烷基芳基，諸如：

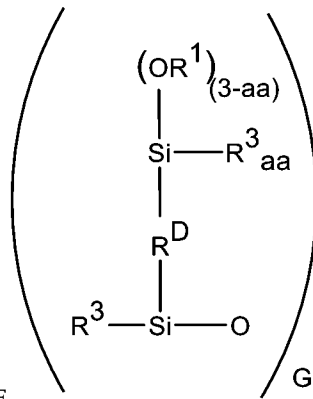


此類烷氧基官能性有機矽氧烷寡聚物的實例可以藉由在Weyenberg之美國專利第3,175,993號及同在審查中之美國臨時專利申請案序列第62/524636號、第62/524637號、及第62/524639號中之方法製備，此等全部於2017年6月26日提交，且此等全部特此以引用方式併入。

【0059】 替代地，起始材料 F 可具有以下式 $(F2)$ ：



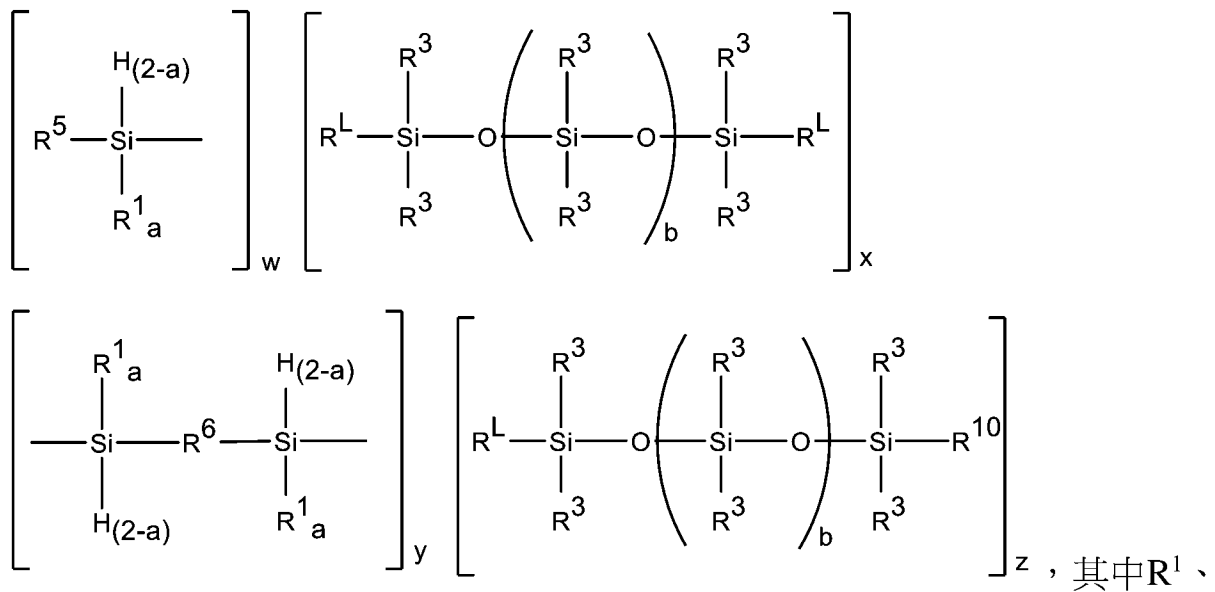
【0060】 替代地，起始材料 F 可具有以下式 $(F3)$ ：



$(\text{R}^3_2\text{SiO}_{2/2})_E(\text{R}^3\text{HSiO}_{2/2})_F$ ，其中 R^1 、 R^3 、 R^D 、及下標 aa 係如上所述，下標 E 係0或更大，下標 F 係1或更大，及下標 G 係1或更大，且 $4 \leq (E + F + G) \leq 50$ 。

【0063】 在本文所述的聚烯烴-聚二有機矽氧烷嵌段共聚物之單元式(I)中，基團 R^{10} 作為起始材料(F)的矽鍵結氫原子及起始材料(B)的末端脂族不飽和有機基團的矽氫化反應產物形成。當包括起始材料(F)時，起始材料(B)包含遙爪聚二有機矽氧烷。可選擇起始材料(B)及(F)之量，使得在起始材料(B)的遙爪聚二有機矽氧烷中存在至多1.05莫耳當量的起始材料(F)對1莫耳當量的末端脂族不飽和基團(F:B莫耳比)。替代地，例如當將形成具有BAB架構之三嵌段共聚物時，F:B莫耳比可以係1.05:1至1:1。在一個實施例中，起始材料(A)、(B)、(C)、及(F)可在步驟1)中同時混合。替代地，起始材料(A)、(B)、及(C)可以一定量混合，使得在聚烯烴-聚二有機矽氧烷嵌段共聚物之末端處來自起始材料(B)的每分子一個脂族不飽和基團與來自起始材料(A)的SiH保持未反應，且接著添加起始材料(F)，使起始材料(F)上之SiH與來自起始材料(B)的剩餘脂族不飽和基團反應。以此方式，可製備具有BAB架構之共聚物或具有B(AB) n 架構之共聚物，其包含烷氧基矽基伸烴基官能性末端基團。

【0064】 如上所述製備聚烯烴-聚二有機矽氧烷嵌段共聚物，其包含以下單元式(I)：



R^3 、 R^{10} 、下標a、及下標b如上所述。

【0065】 各 R^L 係二價烴基。如以上在單元式(I)中所示， R^L 基團連接共聚物之聚烯烴及聚有機矽氧烷嵌段。各 R^L 係起始材料A)矽基封端之聚烯烴的矽鍵結氫原子及起始材料B)聚二有機矽氧烷的末端脂族不飽和有機基團(R^2)之反應產物。用於 R^L 之適合的二價烴基係例示為以上針對 R^D 所述之基團。替代地，各 R^L 係式- C_2H_4 -或- C_3H_6 -的基團。

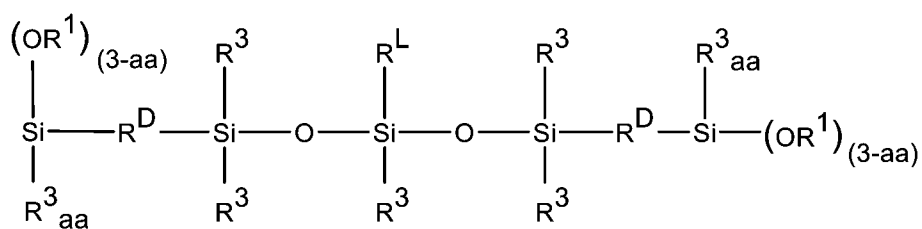
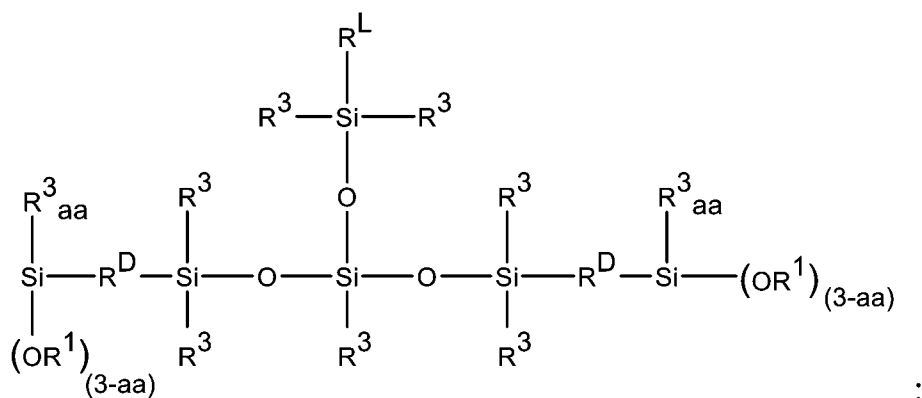
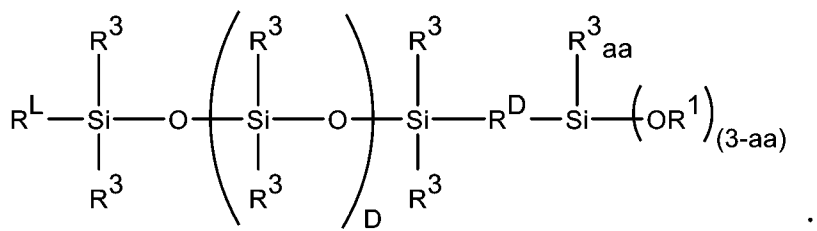
【0066】 各 R^5 係經獨立地選擇之氫封端聚烯烴嵌段。

各 R^5 可以具有單元式： $\text{H}[(\text{R}^{\text{et}})_t(\text{R}^{\text{O}})_u]_g$ ，其中 R^{et} 、 R^{O} 、及下標t、u、及g係如上述。替代地，各 R^5 可以具有單元式(II)： $\text{H}[(\text{CH}_2\text{CH}_2)_t(\text{CHR}^7\text{CH}_2)_u]_g$ ，其中 R^7 及下標t、u、及g係如上述。替代地，氫封端之聚烯烴嵌段可以係氫封端之乙烯聚合嵌段。替代地，二價聚烯烴嵌段可以係氫封端之乙烯-辛烯共聚合嵌段。

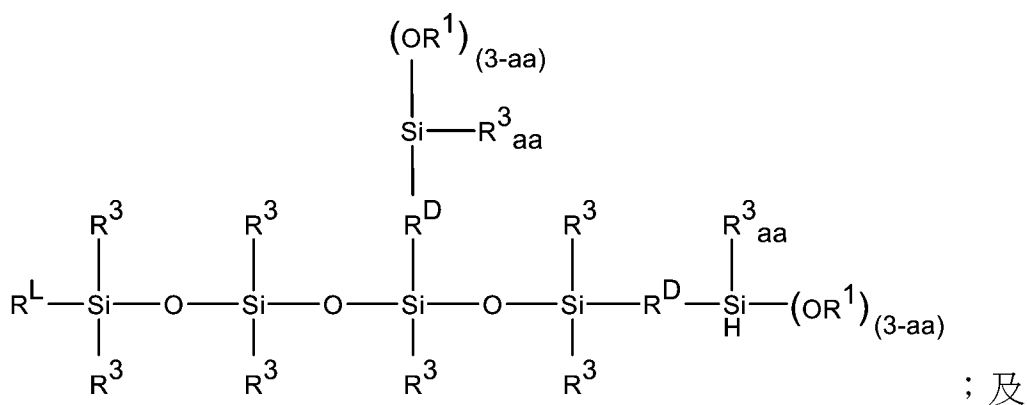
【0067】 各 R^6 係經獨立地選擇之二價聚烯烴嵌段。各 R^6 可以具有單元式： $[(\text{R}^{\text{et}})_t(\text{R}^{\text{O}})_u]_g$ ，其中 R^{et} 、 R^{O} 、及下標t、u、及g係如上述。替代地，各 R^6 可以具有單元式(III)： $[(\text{CH}_2\text{CH}_2)_t(\text{CHR}^7\text{CH}_2)_u]_g$ ，其中 R^7 及下標t、u、及g係如上

述。替代地，二價聚烯烴嵌段可以係二價乙烯聚合嵌段。替代地，二價聚烯烴嵌段可以係二價乙烯-辛烯共聚合嵌段。

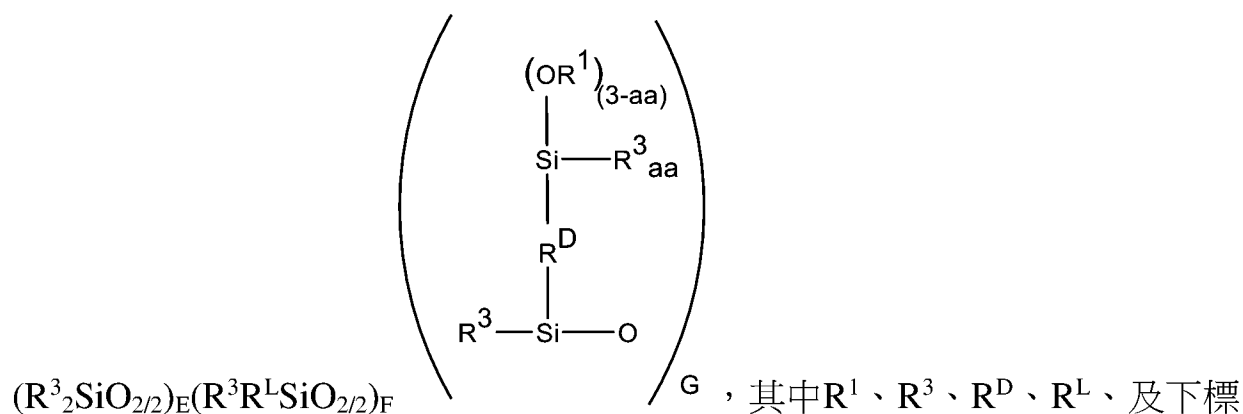
【0068】 各 R^{10} 獨立地選自 R^3 及含烷氧基矽基官能性伸烴基之基團。在一個實施例中，各 R^{10} 係 R^3 （即，當不使用起始材料F）製備聚烯烴-聚二有機矽氧烷嵌段共聚物時）。替代地， R^{10} 的至少一些示例可以具有選自以下之式：



中之一者或兩者；及



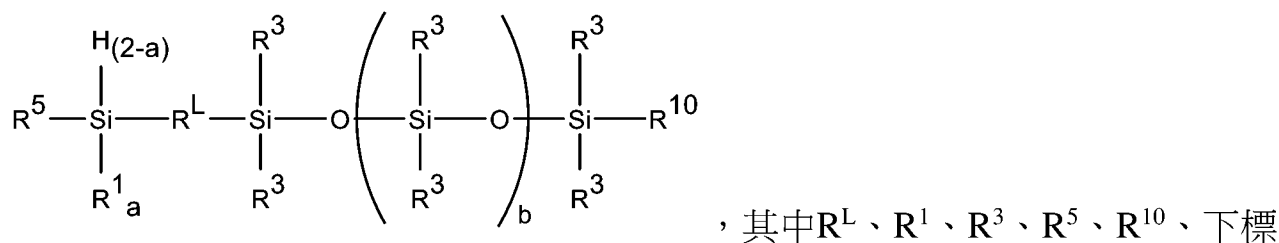
；及



其中 R^1 、 R^3 、 R^D 、 R^L 、及下標 aa 、 D 、 E 、 F 、及 G 係如上述。

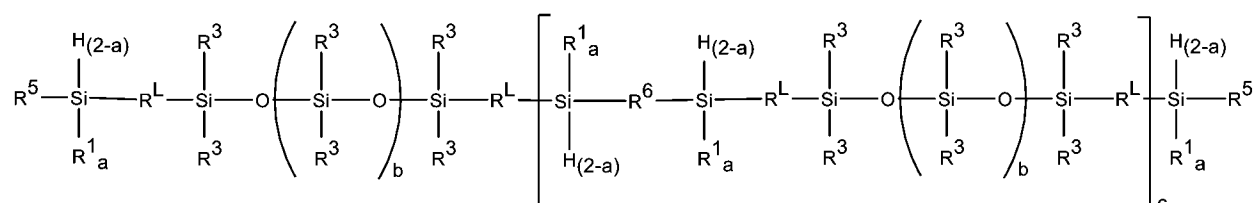
【0069】 下標 w 係0至2。下標 x 係0或正數。下標 y 係0或正數。下標 z 係0至2。數量 $(w + y) \geq 1$ 。數量 $(x + z) \geq 1$ 。當下標 $w = 0$ 時，下標 z 係 > 0 。當下標 $z = 0$ 時，下標 w 係 > 0 。

【0070】 在一個實施例中，在單元式(I)中，下標 $x = 0$ ，下標 $y = 0$ ，下標 $w = 1$ ，及下標 $z = 1$ 。在此實施例中，聚烯烴-聚二有機矽氧烷嵌段共聚物具有AB架構。該共聚物具有以下式(IV)：



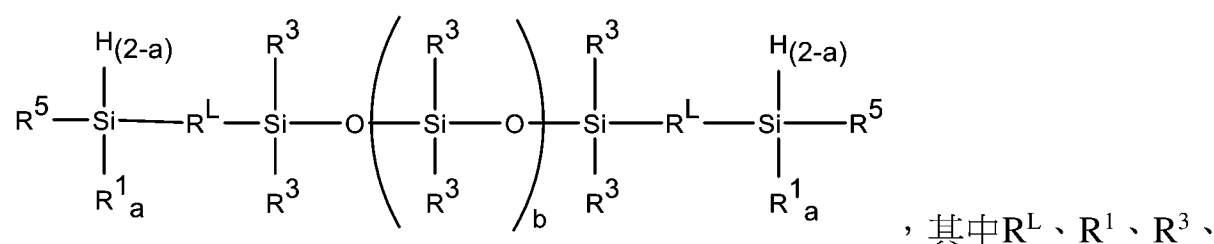
其中 R^L 、 R^1 、 R^3 、 R^5 、 R^{10} 、下標 a 、及下標 b 係如上述。

【0071】 在一替代性實施例中，在單元式(I)中，下標 $w = 2$ ，下標 $z = 0$ ，下標 $x \geq 1$ ，及下標 $y \geq 0$ 。在此實施例中，聚烯烴-聚二有機矽氧烷嵌段共聚物具有式(V)：



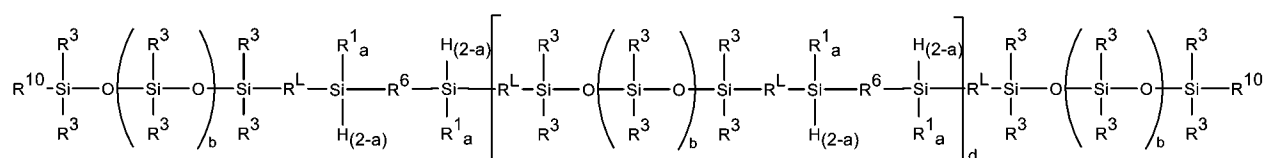
其中 R^L 、 R^1 、 R^3 、 R^5 、 R^6 、下標 a 、及下標 b 係如上述；且下標 c 係0或正數。替代地，下標 c 可以係1至1,000；替代地2至1,000；替代地1至100，及替代地2至100。替代地，在式(V)中下標 $c > 0$ ，即當在單元式(I)中時，下標 $w = 2$ ，下標 $x > 1$ ，下標 $y > 1$ ，及下標 $z = 0$ 。替代地，當下標 $c = 0$ 時，聚烯烴-聚二有機矽氧烷嵌段共聚物具有(ABA)架構。

【0072】 在一替代性實施例中，在單元式(I)中，下標 $w = 2$ ，下標 $x = 1$ ，下標 $y = 0$ ，及下標 $z = 0$ ，且該共聚物具有(ABA)架構。此共聚物具有以下式(VI)：



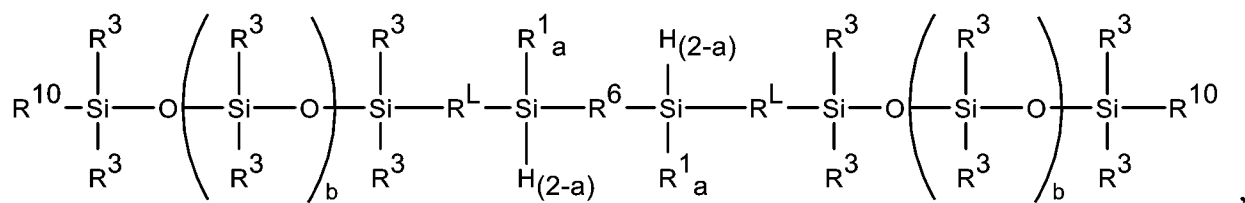
R^5 、下標 a 、及下標 b 係如上所述。共聚物可在上述方法中製造，其中起始材料A)每分子具有一個矽基端基，且起始材料B)每分子具有兩個具有末端脂族不飽和之末端有機基團（遙爪）。

【0073】 在一替代性實施例中，在單元式(I)中，下標 $z = 2$ ，下標 $w = 0$ ，下標 $x \geq 0$ ，下標 $y \geq 1$ ，且聚烯烴-聚二有機矽氧烷嵌段共聚物具有式(VII)：



其中 R^L 、 R^1 、 R^3 、 R^6 、 R^{10} 、下標 a 、及下標 b 係如上述；且下標 d 係0或正數。替代地，下標 d 可以係1至1,000；替代地2至1,000；替代地1至100，及替代地2至100。替代地，在式(VII)中下標 $d > 0$ ，即當在單元式(I)中時，下標 $w = 0$ ，下標 $x > 1$ ，下標 $y > 1$ ，及下標 $z = 2$ 。替代地，下標 $d = 0$ ，且該共聚物具有(BAB)架構。

【0074】 在一替代性實施例中，在單元式(I)中，下標 $w = 0$ ，下標 $x = 1$ ，下標 $y = 0$ ，且下標 $z = 2$ ，且聚烯烴-聚二有機矽氧烷嵌段共聚物具有式(VIII)：



其中 R^L 、 R^1 、 R^3 、 R^6 、 R^{10} 、下標 a 、及下標 b 係如上所述。此共聚物可在上述方法中製造，其中起始材料(B)每分子具有一個具有末端脂族不飽和之末端有機基團，且起始材料(A)係遙爪。

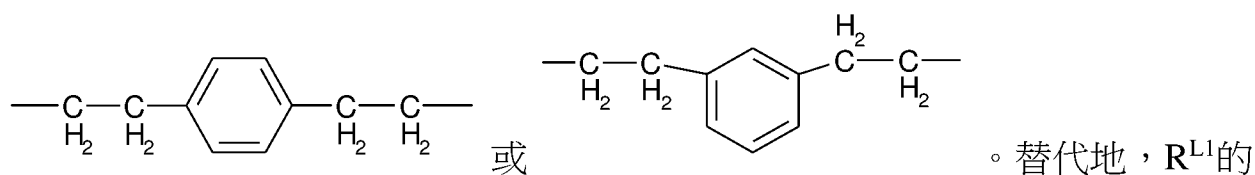
【0075】 替代地，式(I)及式(IV)至式(VIII)中之任一者可以具有以下情況中之一或多者：各 R^1 係甲基，各 R^3 係甲基，及各 R^L 係 $-C_2H_2-$ 。在此實施例中，各 R^5 可以係氫封端之聚乙烯或氫封端之聚(乙烯/辛烯)且各 R^6 可以係聚乙烯或聚(乙烯/辛烯)。如上所述製備的聚烯烴-聚二有機矽氧烷共聚物中之任一或更多者可在熱熔融黏著組成物中用作起始材料(A)。

(B)聚二有機矽氧烷

【0076】 在熱熔融黏著組成物中可用作起始材料(B)之聚二有機矽氧烷可以是實質上直鏈的，替代地係直鏈的。聚二有機矽氧烷包含式 $X^3_{kk}R^3_{(2-kk)}SiO_{2/2}$ 的雙官能性單元（「D」單元）及式 $X^3_{mm}R^M_{(3-mm)}SiR^{L1}$ 的末端單元，其中各 R^M 係經獨立地選擇之單價有機基團（諸如以上針對 R^3 所述）；各 X^3 係經獨立地選擇之可水解取代基，下標 kk 係0或1；下標 mm 係0、1、或2；且 R^{L1} 係氧原子或二價烴基，其連接該末端單元的矽原子與另一個矽原子。以式 $R^MSiO_{3/2}$ 的總三官能性單元（「T」單元）計，聚二有機矽氧烷可選地可含有至多20%，其中 R^M 係如上述。

【0077】 替代地，在(B)聚二有機矽氧烷中，各 R^M 可以係獨立地選自由烷基、烯基、及芳基所組成之群組。替代地，各 R^M 可選自甲基、乙烯基、及苯基。替代地至少50%、替代地至少80%的 R^M 基團係1至4個碳原子的烷基、替代地係甲基。替代地，聚二有機矽氧烷中末端單元可以係例示為 $(Me_3SiO_{1/2})$ 、 $(Me_2PhSiO_{1/2})$ 及 $(Me_2ViSiO_{1/2})$ ，及且D單元可以係例示為 $(Me_2SiO_{2/2})$ 及 $(MePhSiO_{2/2})$ 。

【0078】 在用於末端單元之式中， R^{L1} 係氧原子、二價烴基、或二價烴基及二價矽氧烷基團的組合。 R^{L1} 將該末端單元的矽原子與在該聚二有機矽氧烷中另一個矽原子連接，使得該末端單元在熱熔融黏著組成物的硬化期間不會被移除。用於 R^{L1} 之適合的二價烴基係例示為伸烷基，諸如伸乙基、伸丙基、伸丁基、或伸己基；伸芳基，諸如伸苯基，或伸烷基芳基，諸如：



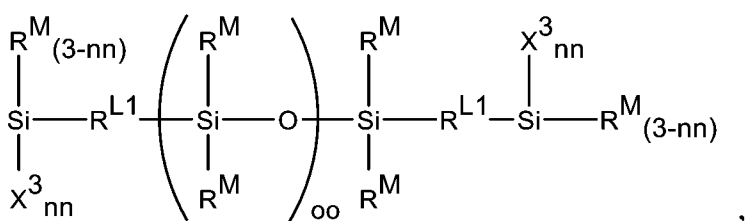
。替代地， R^{L1} 的一示例可以是氧原子，而 R^{L1} 的不同示例係二價烴基。替代地，各 R^{L1} 可以是氧

原子。當 R^{L1} 係二價烴基時，起始材料(B)可包含具有至少一個矽鍵結氫原子的烷氧基矽烷官能性有機矽氧烷化合物與每分子平均具有至少2個脂族不飽和有機基團的聚有機矽氧烷在矽氫化催化劑存在下反應的反應產物。

【0079】 用於 X^3 之可水解取代基係例示為氫原子；鹵原子；醯胺基，諸如乙醯胺基、苯醯胺基或甲基乙醯胺基；醯氧基，諸如乙醯氧基；烴氧基，諸如烷氧基（例如甲氧基及乙氧基）或烯氧基；胺基；胺氧基；羥基；硫基；肟基；酮肟基；烷氧基矽基伸烴基；或其組合。替代地， X^3 可選自鹵素原子；醯胺基，諸如乙醯胺基、苯醯胺基或甲基乙醯胺基；醯氧基，諸如乙醯氧基；烴氧基，諸如烷氧基（例如甲氧基及乙氧基）或烯氧基；胺基；胺氧基；羥基；硫基；烷氧基矽基伸烴基；或其組合。替代地，各 X 可以是羥基、烴氧基、或烷氧基矽基伸烴基。替代地，各 X^3 可以是羥基或甲氧基。替代地，各 X 可以是羥基。替代地，各 X^3 可以是烷氧基矽基伸烴基。

【0080】 在一個實施例中，聚二有機矽氧烷可具有可水解取代基，即其中下標 kk 及下標 mm 中之至少一者 > 0 。在此實施例中，熱熔融黏著組成物可以是反應性的，例如可縮合反應固化。用於起始材料(B)之具有可水解取代基的適合聚二有機矽氧烷揭示於例如美國專利第8,580,073號的第4欄第35行至第5欄第56行中。

【0081】 在此實施例中，起始材料(B)可包含以下式(B1)的聚二有機矽氧烷：



第33頁，共 95 頁(發明說明書)

當 R^{L1} 、 R^M 、及 X^3 係如上述，各下標 nn 獨立地係1、2、或3，且下標 oo 係一整數，其具有之值足以提供聚二有機矽氧烷在25°C下具有至少1000 mPa·s的零剪切黏度(zero-shear viscosity)及/或至少300的DP。DP可以藉由GPC利用聚苯乙烯標準品校正而進行量測。替代地，下標 oo 可具有之值在100至10,000範圍內。此類黏度測量可使用配備錐板幾何形狀(cone-and plate geometry)之流變儀進行，其中零剪切黏度係在黏度不受剪切應力及剪切速率影響的狀態下所獲得的。

【0082】 替代地，當在上式(B1)中，各下標 nn 係1且各 R^{L1} 係氧原子時，起始材料(B)可包含 α,ω -雙官能性-聚二有機矽氧烷。例如，起始材料(B)可具有以下式(B2)：

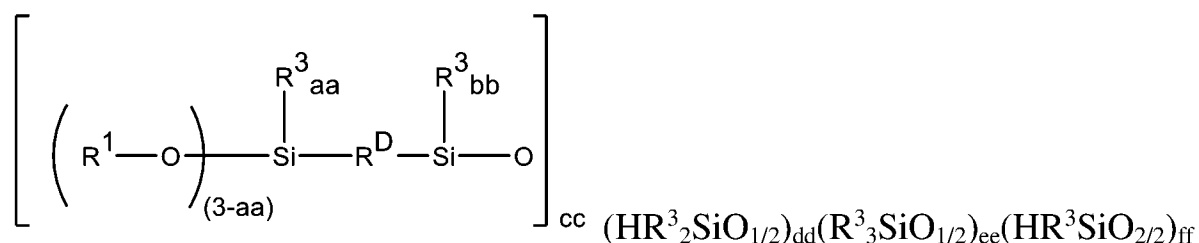
$X^3R^M_2SiO-(R^M_2SiO)_{pp}-SiR^M_2X^3$ ，其中 X^3 及 R^M 係如上述且下標 pp 係一正數，其具有之值足以給予式(B2)的聚二有機矽氧烷上述之黏度。替代地，下標 pp 可具有之值在100至10,000、替代地150至500、及替代地300至900範圍內。

【0083】 替代地，起始材料(B)可包含上述式(B2)的羥基官能性聚二有機矽氧烷，其中各 X^3 可以是羥基、各 R^M 可以是烷基諸如甲基，且下標 pp 可具有之值使得羥基官能性聚二有機矽氧烷在25°C下具有至少1000 mPa·s的零剪切黏度。替代地，下標 pp 可具有之值在300至900範圍內。例示性羥基封端之聚二有機矽氧烷係羥基封端之聚二甲基矽氧烷。適合作為起始材料(B)使用之羥基封端之聚二有機矽氧烷可以藉由所屬技術領域中所習知之方法製備，諸如對應的有機鹵矽烷的水解及縮合作用或環狀聚二有機矽氧烷的平衡作用。

【0084】 替代地，例如，當在上式(B1)中各 R^{L1} 係二價羥基或二價羥基及二價矽氧烷基團的組合時，起始材料(B)可包含烷氧基矽基伸羥基封端之聚二有

機矽氧烷。替代地，各 R^M 可以是烷基，各 R^{L1} 可以是伸烷基諸如伸乙基，且各下標 mn 可以是3。

【0085】 可將乙烯基封端之聚二甲基矽氧烷與(烷氧基矽基烴基)四甲基二矽氧烷反應以製備烷氧基矽基亞烴基端蓋聚二有機矽氧烷。此類烷氧基矽基伸烴基封端之聚二有機矽氧烷的實例可以藉由諸如在Weyenberg之美國專利第3,175,993號；及美國專利公開案第2015/0376482號的段落[0016]至[0020]及[0045]至[0060]中所揭示之方法製備，其等特此以引用方式併入。替代地，聚二有機矽氧烷（其中 R^3 係二價烴基）可以藉由將上述具有末端脂族不飽和基團之聚二有機矽氧烷與在分子末端具有至少一個矽鍵結氫原子之烷氧基矽基官能性有機矽化合物在矽氫化反應催化劑（諸如下述之催化劑）存在下反應來製備。適合的烷氧基矽基官能性有機矽化合物的實例係例示為以下單元式的烷氧基官能性有機氫矽氧烷寡聚物：



$(R^3_2SiO_{2/2})_{gg} (R^3SiO_{3/2})_{hh} (HSiO_{3/2})_{ii} (SiO_{4/2})_{jj}$ ，其中 R^1 及 R^3 及下標 aa 、 bb 、 cc 、 dd 、 ee 、 ff 、 gg 、 hh 、 ii 、及 jj 係如上述。此類烷氧基官能性有機氫矽氧烷寡聚物的實例可以藉由在同在審查中之美國臨時專利申請案序列第62/524636號、第62/524637號、及第62/524639號中之方法製備，且其均特此以引用方式併入。

【0086】 替代地，當在上述D單元及末端單元中，下標 $kk = 0$ 且下標 $mm = 0$ 時，(B)聚二有機矽氧烷可以是不含可水解取代基的。在一個實施例中，聚

二有機矽氧烷可具有末端脂族不飽和基團，例如當熱熔融黏著組成物係可矽氫化反應固化時。

【0087】 在此實施例中，起始材料(B)可包含以下的聚二有機矽氧烷式(B3)： $R^{M1}_2R^{M2}SiO(R^{M1}_2SiO)_{qq}(R^{M1}R^{M2}SiO)_{rr}SiR^{M1}_2R^{M2}$ 、式(B4)： $R^{M1}_3SiO(R^{M1}_2SiO)_{ss}(R^{M1}R^{M2}SiO)_{tt}SiR^{M1}_3$ 、或其組合。

【0088】 在式(B3)與(B4)中，各 R^{M1} 獨立地係氫原子或不含脂族不飽和性之單價烴基，且各 R^{M2} 獨立地係脂族不飽和單價烴基。下標 qq 可以是0或正數。替代地，下標 qq 具有至少2之平均值。替代地，下標 qq 可具有在2至2000範圍內之值。下標 rr 可以是0或正數。替代地，下標 rr 可具有在0至2000範圍內之平均值。下標 ss 可以是0或正數。替代地，下標 ss 可具有在0至2000範圍內之平均值。下標 tt 具有至少2之平均值。替代地，下標 tt 具有在2至2000範圍內之平均值。用於 R^{M1} 的適合單價有機基團係如上述。替代地，在式(B3)及(B4)中，各 R^{M1} 係單價烴基，其例示為烷基（諸如甲基）及芳基（諸如苯基）；且各 R^{M2} 獨立地係脂族不飽和單價有機基團，其例示為烯基，諸如乙烯基、烯丙基、丁烯基、己烯基；及炔基（諸如乙炔基及丙炔基）。

【0089】 在此實施例中，起始材料(B)可包含聚二有機矽氧烷，諸如

- i) 二甲基氫乙烯基矽氧基封端之聚二甲基矽氧烷、
- ii) 二甲基乙烯基矽氧基封端之聚(二甲基矽氧烷/甲基乙烯基矽氧烷)、
- iii) 二甲基乙烯基矽氧基封端之聚甲基乙烯基矽氧烷、
- iv) 三甲基矽氧基封端之聚(二甲基矽氧烷/甲基乙烯基矽氧烷)、
- v) 三甲基矽氧基封端之聚甲基乙烯基矽氧烷、

- vi) 二甲基乙炔基矽氧基封端之聚(二甲基矽氧烷/甲基乙炔基矽氧烷)、
- vii) 二甲基乙炔基矽氧基封端之聚(二甲基矽氧烷/甲基苯基矽氧烷)、
- viii) 二甲基乙炔基矽氧基封端之聚(二甲基矽氧烷/二苯基矽氧烷)、
- ix) 苯基、甲基、乙炔基-矽氧基封端之聚二甲基矽氧烷、
- x) 二甲基己烯基矽氧基封端之聚二甲基矽氧烷、
- xi) 二甲基己烯基矽氧基封端之聚(二甲基矽氧烷/甲基己烯基矽氧烷)、
- xii) 二甲基己烯基矽氧基封端之聚甲基己烯基矽氧烷、
- iv) 三甲基矽氧基封端之聚(二甲基矽氧烷/甲基己烯基矽氧烷)、
- xiv) 三甲基矽氧基封端之聚甲基己烯基矽氧烷、
- xv) 二甲基己烯基矽氧基封端之聚(二甲基矽氧烷/甲基己烯基矽氧烷)、
- xvi) 二甲基乙炔基矽氧基封端之聚(二甲基矽氧烷/甲基己烯基矽氧烷)、
- xvii) 其組合。

【0090】 適合作為起始材料(B)使用之聚二有機矽氧烷的製備方法係所屬技術領域中眾所周知者，諸如對應之有機鹵代矽烷的水解及縮合作用或環狀聚二有機矽氧烷的平衡作用。

在一替代性實施例中，聚二有機矽氧烷可具有式(B5)：

$R^{M3}_3SiO(R^{M3}_2SiO)_{ss}SiR^{M3}_3$ ，其中ss係如上述，且各 R^{M3} 係經獨立地選擇之不含脂族不飽和性之單價烴基。各 R^{M3} 可以是烷基或芳基，諸如苯基。替代地，各 R^{M3} 可以是烷基，諸如甲基。

【0091】 式(B5)的聚二有機矽氧烷可用於非反應性熱熔融黏著組成物中，或可添加至反應性熱熔融黏著組成物中，該反應性熱熔融黏著組成物含有一或多種額外之具有反應性取代基的聚二有機矽氧烷（例如用於可縮合反應固

化熱熔融黏著組成物之可水解取代基 X^3 或在可矽氫化固化熱熔融黏著組成物中具有末端脂族不飽和烴基的聚二有機矽氧烷)。式(B5)之聚二有機矽氧烷的實例包括三甲基矽氧基封端之聚二甲基矽氧烷及三甲基矽氧基封端之(二甲基/甲基苯基)矽氧烷共聚物。

【0092】 在熱熔融黏著組成物中起始材料(B)的量取決於各種因素，其包括是否添加除(A)、(B)、及(C)之外的任何起始材料及該熱熔融黏著組成物是否係反應性的。然而，起始材料(B)聚二有機矽氧烷可以是以熱熔融黏著組成物中所有起始材料之組合重量計0%至35%的量存在於熱熔融黏著組成物中；替代地在相同基礎上5%至25%。

(C)聚有機矽酸鹽樹脂

【0093】 可用作起始材料(C)之聚有機矽酸鹽樹脂包含式 $R^M_3SiO_{1/2}$ 的單官能性單元(「M」單元)及式 $SiO_{4/2}$ 的四官能性矽酸鹽單元(「Q」單元)，其中各 R^M 係經獨立地選擇之單價有機基團，如以上針對起始材料(B)所述者。替代地，在聚有機矽酸鹽樹脂中，各 R^M 可以係獨立地選自由烷基、烯基、及芳基所組成之群組。替代地，各 R^M 可選自甲基、乙烯基、及苯基。替代地，至少三分之一、可替代地至少三分之二的 R^M 基團係甲基。替代地，M單元可以係例示為 $(Me_3SiO_{1/2})$ 、 $(Me_2PhSiO_{1/2})$ 、及 $(Me_2ViSiO_{1/2})$ 。聚有機矽酸鹽樹脂可溶於諸如上述之溶劑(其例示為液體烴，諸如苯、甲苯、二甲苯、及庚烷)中，或可溶於液體有機矽化合物(諸如低黏度直鏈及環狀聚二有機矽氧烷)中。

【0094】 當製備時，聚有機矽酸鹽樹脂包含上述M及Q單元，且聚有機矽氧烷進一步包含具有矽鍵結烴基的單元並可包含式 $Si(OSiR^M_3)_4$ 的新五聚體

(其中 R^M 係如上述)，例如該新五聚體可以是肆(三甲基矽氧基)矽烷。可使用 ^{29}Si NMR光譜測量羥基含量及M與Q單元的莫耳比，其中該比例係表示為{M (樹脂)}/{Q (樹脂)}，其不包括來自新五聚體之M及Q單元。M:Q比表示聚有機矽酸鹽樹脂樹脂狀部分之三有機矽氧基 (M單元) 的總數與樹脂狀部分中矽酸鹽基團 (Q單元) 的總數之莫耳比。M:Q比可以是0.5:1至1.5:1。

【0095】 聚有機矽酸鹽樹脂的Mn取決於各種因素，其包括由存在的 R^M 表示之羥基的類型。聚有機矽酸鹽樹脂的Mn係指使用凝膠滲透層析法(gel permeation chromatography, GPC)當自該測量排除表示新五聚體之峰時所測得之數量平均分子量。聚有機矽酸鹽樹脂的Mn可大於3,000 Da、替代地>3,000至8,000 Da。替代地，聚有機矽酸鹽樹脂的Mn可以是3,500至8,000 Da。

【0096】 美國專利第8,580,073號的第3欄第5行至第4欄第31行、及美國專利公開案第2016/0376482的段落[0023]至[0026]係特此以引用方式併入以用於揭示MQ樹脂，其係用於本文中所述的熱熔融黏著組成物中適合的聚有機矽酸樹脂。聚有機矽酸鹽樹脂可以藉由任何適合的方法製備，諸如對應矽烷的共水解或藉由二氧化矽水溶膠封蓋方法。聚有機矽酸鹽樹脂可以藉由二氧化矽水溶膠封端程序製備，諸如在Daudt等人之美國專利第2,676,182號；Rivers-Farrell等人之美國專利第4,611,042號；及Butler等人之美國專利第4,774,310號中所揭示者。上述Daudt等人之方法涉及使二氧化矽水溶膠在酸性條件下與可水解三有機矽烷 (諸如三甲基氯矽烷)、矽氧烷 (諸如六甲基二矽氧烷) 或其混合物反應，然後回收具有M單元與Q單元的共聚物。所得共聚物通常含有2至5重量百分比的羥基基團。

【0097】 用於製備聚有機矽酸鹽樹脂之中間體可以是三有機矽烷及具有四個可水解取代基之矽烷或鹼金屬矽酸鹽。三有機矽烷可具有式 $R^M_3SiX^1$ ，其中 R^M 係如上述且 X^1 表示可水解取代基，諸如以上針對 X^3 所述者。具有四個可水解取代基之矽烷可具有式 SiX^2_4 ，其中各 X^2 係鹵素、烷氧基、或羥基。適合的鹼金屬矽酸鹽包括矽酸鈉。

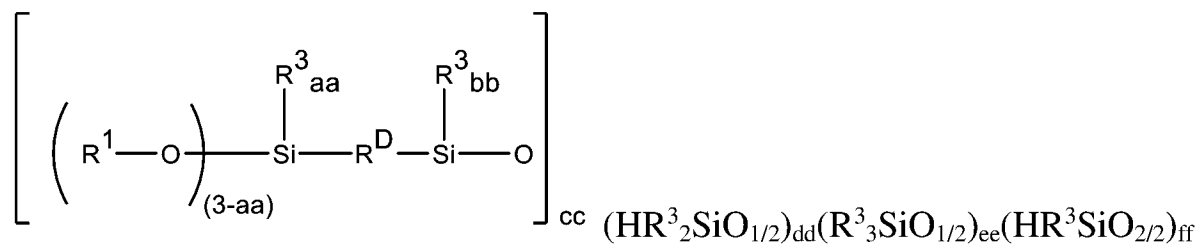
【0098】 如上所述製備之聚有機矽酸鹽樹脂一般含有矽鍵結羥基，即式為 $HOSi_{3/2}$ 及/或 $HOR^M_2SiO_{1/2}$ 。該聚有機矽酸鹽樹脂可以藉由FTIR光譜測得包含至多2%的矽鍵結羥基。針對某些應用，可為所欲的是矽鍵結羥基的量低於0.7%、替代地0.3%、替代地小於1%、及替代地0.3%至0.8%。在製備聚有機矽酸鹽樹脂期間所形成之矽鍵結羥基可以藉由使該聚矽氧樹脂與含有適當端基之矽烷、二矽氧烷、或二矽氮烷反應而轉化成三羥基矽氧烷基團或不同的可水解基團。含有可水解基團之矽烷可以是以與聚有機矽酸鹽樹脂上之矽鍵結羥基反應所需量的莫耳過量添加。

【0099】 在一實施例中，聚有機矽酸鹽樹脂可進一步包含2%或更少、替代地0.7%或更小、及替代地0.3%或更少，及替代地0.3%至0.8%的由式 $XSiO_{3/2}$ 及/或 $XR^M_2SiO_{1/2}$ 表示之單元，其中 R^M 係如上述，且 X 表示可水解取代基，如以上針對 X^3 所述者。聚有機矽氧烷中存在的矽醇基團的濃度可使用FTIR光譜法判定。

【0100】 替代地，聚有機矽酸鹽樹脂可具有末端脂族不飽和基團。具有末端脂族不飽和基團之聚有機矽酸鹽樹脂可以藉由使Daudt等人的產物與含不飽和有機基團之封端劑及不含脂族不飽和性封端劑反應來製備，其量足以提供3至30莫耳百分比的不飽和有機基團在最終產物中。封端劑的實例包括但不限

於矽氮烷(silazane)、矽氧烷與矽烷。適合的封端劑係所屬技術領域中所習知者並且係例示於美國專利第4,584,355號；第4,591,622號；及4,585,836號中。單一封端劑或此類封端劑之混合物可用於製備此種樹脂。

【0101】 替代地，聚有機矽酸鹽樹脂可進一步包含烷氧基官能性基團。此樹脂可以藉由使上述具有末端脂族不飽和基團的聚有機矽酸鹽樹脂與在分子末端具有至少一個矽鍵結氫原子的烷氧基矽基官能性有機矽化合物在矽氫化反應催化劑（諸如下述之催化劑）存在下反應來製備。適合的烷氧基矽基官能性有機矽化合物的實例係例示為以下單元式的烷氧基官能性有機氫矽氧烷寡聚物：



$(\text{R}^3_2\text{SiO}_{2/2})_{gg} (\text{R}^3\text{SiO}_{3/2})_{hh} (\text{HSiO}_{3/2})_{ii} (\text{SiO}_{4/2})_{jj}$ ，其中 R^1 及 R^3 及下標aa、bb、cc、dd、ee、ff、gg、hh、ii、及jj係如上述。此類烷氧基官能性有機氫矽氧烷寡聚物的實例可以藉由在同在審查中之美國臨時專利申請案序列第62/524636號、第62/524637號、及第62/524639號中之方法製備，且其均特此以引用方式併入。聚烷氧基矽基官能性聚有機矽酸鹽樹脂的實例及用於彼等的製備方法係揭示於例如Gordon等人之美國專利第9,862,867號及Bekemeier等人之美國專利公開案第2015/0376482號的段落[0011]至[0016]及段落[0021]至[0044]中，其等特此以引用方式併入。所得的聚烷氧基矽基官能性聚有機矽酸鹽樹脂可以是MQ或MDQ樹脂。

【0102】 在熱熔融黏著組成物中起始材料(C)的量取決於各種因素，其包括是否添加除(A)、(B)、及(C)之外的任何起始材料及該熱熔融黏著組成物是否係反應性的。然而，起始材料(C)聚有機矽酸鹽樹脂可以是以足以提供(C)聚有機矽酸鹽樹脂對聚二有機矽氧烷（樹脂/聚合物，比例）的重量比為50/50至70/30、替代地為55/45至65/35的量存在於熱熔融黏著組成物中。在樹脂/聚合物比中，納入考量的聚二有機矽氧烷之量包括(B)聚二有機矽氧烷及起始材料(A)的聚二有機矽氧烷嵌段。

(D)催化劑

【0103】 當熱熔融黏著組成物係反應性的時，催化劑可以是能夠催化其他起始材料上的反應性取代基之任何催化劑。當熱熔融黏著組成物係經由矽氫化反應之反應性時，該催化劑係矽氫化反應催化劑。當熱熔融黏著組成物係經由縮合反應之反應性時，該催化劑係縮合反應催化劑。在雙重固化熱熔融黏著組成物中，可將矽氫化反應催化劑及縮合反應催化劑兩者添加至熱熔融黏著組成物中。

【0104】 矽氫化反應催化劑包括鉑族金屬催化劑，其等係在所屬技術領域中所習知者並且可商購得的。此類矽氫化催化劑可以係選自鉑、銻、鈺、鈮、鐵、及銱之金屬。替代地，矽氫化催化劑可以是此種金屬的化合物，例如氯化參(三苯基磷烷)銻(I) (Wilkinson氏催化劑)、銻二膦螯合物(rhodium diphosphine chelate)諸如[1,2-雙(二苯基膦基)乙烷]二氯二銻或[1,2-雙(二乙基膦基)乙烷]二氯二銻、氯鉑酸 (Speier氏催化劑)、氯鉑酸六水合物、二氯化鉑、及該等化合物與低分子量有機聚矽氧烷之錯合物、或微包覆於基質或核殼型結

構中之鉑族金屬化合物。鉑與低分子量有機聚矽氧烷之錯合物包括1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二矽氧烷與鉑之錯合物（卡斯特催化劑(Karstedt's Catalyst)）。可將此等錯合物微封裝於樹脂基質內。替代地，矽氫化催化劑可包含1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二矽氧烷與鉑之錯合物。例示性矽氫化催化劑係描述於美國專利第3,159,601號；第3,220,972號；第3,296,291號；第3,419,593號；第3,516,946號；第3,814,730號；第3,989,668號；第4,766,176號；第4,784,879號；第5,017,654號；第5,036,117號；及第5,175,325號及EP 0 347 895 B中。

【0105】 在矽氫化反應性熱熔融黏著組成物中催化劑的使用量將取決於多種因素，其包括起始材料(A)、(B)、及(C)的選擇及彼等矽鍵結氫原子及末端脂族不飽和基團的各別含量、是否存在抑制劑、及加工期間的溫度。然而，催化劑的量係足以催化起始材料中反應性取代基的矽氫化反應，替代地催化劑的量在相同的基礎上以熱熔融黏著組成物中所有起始材料之合併重量計係足以提供1 ppm至1000 ppm的鉑族金屬，替代地在相同基礎上提供5 ppm至100 ppm。

【0106】 縮合反應催化劑包括錫及鈦化合物，其等係所屬技術領域中所習知者並且可商購得的。用於縮合反應催化劑的有機錫化合物係錫的價數為+4或+2者，即錫(IV)化合物或錫(II)化合物。錫(IV)化合物之實例包括羧酸的四價錫鹽，例如二丁基錫二月桂酸鹽、二甲基錫二月桂酸鹽、二-(正丁基)錫雙酮酸鹽、二丁基錫二乙酸鹽、二丁基錫順丁烯二酸鹽、二丁基錫二乙醯丙酮酸鹽、二丁基錫二甲醇鹽、甲氧羰基苯基錫參辛二酸鹽、二丁基錫二辛酸鹽、二丁基錫二甲酸鹽、異丁基錫三蟲膠酸鹽 (isobutyl tin triceroate)、二甲基錫二丁酸鹽、二甲基錫二新癸酸鹽、二丁基錫二新癸酸鹽、三乙基錫酒石酸鹽、二丁基

錫二苯甲酸鹽、丁基錫三-2-乙基己酸鹽、二辛基錫二乙酸鹽、錫辛酸鹽、錫油酸鹽、錫丁酸鹽、錫環烷酸鹽、二甲基錫二氯化物、其組合及/或其部分水解產物。錫(IV)化合物係所屬技術領域中所習知者且可商購得的，諸如來自Acima Specialty Chemicals of Switzerland, Europe之Metatin™ 740及Fascat™ 4202，其係The Dow Chemical Company的事業單位。錫(II)化合物之實例包括有機羧酸之錫(II)鹽，諸如二乙酸錫(II)、二辛酸錫(II)、二乙基己酸錫(II)、二月桂酸錫(II)；羧酸之錫鹽，諸如辛酸錫、油酸錫、乙酸錫、月桂酸錫、硬脂酸錫、環烷酸錫、己酸錫、琥珀酸錫、辛酸錫、及其組合。有機鈦化合物，諸如鈦酸四丁酯及2,5-二異丙氧基-雙(乙酸乙酯)鈦；並且此等鹽類與螯合劑（諸如乙醯乙酸酯及β-二酮）的部分螯合衍生物可替代地用作縮合反應催化劑。

【0107】 在縮合反應性熱熔融黏著組成物中催化劑的使用量將取決於多種因素，其包括起始材料(A)、(B)、及(C)的選擇以及彼等可水解取代基的各別類型及含量、是否存在交聯劑、及加工期間之溫度，然而，催化劑的量係足以催化在起始材料中反應性取代基的縮合反應，替代地催化劑的量可以是以起始材料(A)、(B)及(C)之組合重量計0.01%至3%。替代地，催化劑的量在相同基礎上可以是0.05%至1%。

(E)交聯劑

【0108】 起始材料(E)係交聯劑，當其係反應性時可添加至熱熔融黏著組成物中。交聯劑的選擇取決於反應性的類型，例如矽氫化型或縮合型、或雙重固化型。

【0109】 在一個實施例中，例如當熱熔融黏著組成物係矽氫化反應性時，交聯劑可以是每分子具有至少三個矽鍵結氫原子的矽基化合物。在此實施例中，起始材料(E)可以是SiH官能性有機矽化合物，即每分子平均具有一或多個矽鍵結氫原子的化合物。交聯劑可包含矽烷及/或有機氫矽化合物。替代地，此交聯劑每分子可平均具有至少兩個矽鍵結氫原子。在矽氫化反應性熱熔融黏著組成物中交聯劑的量取決於各種因素，其包括交聯劑的SiH含量、起始材料(A)、(B)及(C)的不飽和基團含量，然而，交聯劑的量可以是足以提供在熱熔融黏著組成物中之SiH基團與在熱熔融黏著組成物中之末端脂族不飽和有機基團的莫耳比（通常稱為總SiH:Vi比）在0.3:1至5:1、可替代地在0.1:10至10:1範圍內。交聯劑可具有單體性或聚合性結構。當交聯劑具有聚合性結構時，該聚合性結構可以是直鏈、支鏈、環狀、或樹脂狀結構。當交聯劑係聚合性時，則交聯劑可係均聚物或共聚物。在交聯劑中之矽鍵結氫原子可位於末端、側接或同時位於末端及側接位置。交聯劑可以是一種SiH官能性化合物。替代地，交聯劑可包含二或更多種SiH官能性化合物的組合。交聯劑可以是二或更多種在下列性質中之至少一者不同的有機氫聚矽氧烷：結構、平均分子量、黏度、矽氧烷單元、及序列。

【0110】 交聯劑可包含式 $R^{M^4}_{uu}SiH_{vv}$ 的矽烷，其中下標uu係0、1、2或3；下標vv係1、2、3或4，其限制條件為數量 $(uu + vv) = 4$ 。各 R^{M^4} 獨立地係鹵素原子或單價烴基，諸如以上針對 R^M 所述之單價烴基。用於 R^{M^4} 的適合鹵素原子係例示為氯、氟、溴、及碘；替代地係氫。用於交聯劑的適合矽烷的實例係例示為三氯矽烷($HSiCl_3$)及 Me_2HSiCl 。

【0111】 替代地，用於交聯劑之有機氫矽化合物可包含聚有機氫矽氧烷，其包含矽氧烷單元包括但不限於 $\text{HR}^{\text{M5}}_2\text{SiO}_{1/2}$ 、 $\text{R}^{\text{M5}}_3\text{SiO}_{1/2}$ 、 $\text{HR}^{\text{M5}}\text{SiO}_{2/2}$ 、 $\text{R}^{\text{M5}}_2\text{SiO}_{2/2}$ 、 $\text{R}^{\text{M5}}\text{SiO}_{3/2}$ 、 $\text{HSiO}_{3/2}$ 、及 $\text{SiO}_{4/2}$ 單元。在前述式中，各 R^{M5} 係獨立地選自上述不含末端脂族不飽和性之單價烴基。

【0112】 交聯劑可包含下式的聚有機氫矽氧烷：

式(III)： $\text{R}^{\text{M5}}_3\text{SiO}(\text{R}^{\text{M5}}_2\text{SiO})_{\text{ww}}(\text{R}^{\text{M5}}\text{HSiO})_{\text{xx}}\text{SiR}^{\text{M5}}_3$ 、

式(IV)： $\text{R}^{\text{M5}}_2\text{HSiO}(\text{R}^{\text{M5}}_2\text{SiO})_{\text{yy}}(\text{R}^{\text{M5}}\text{HSiO})_{\text{zz}}\text{SiR}^{\text{M5}}_2\text{H}$ 、或

上述者之組合。

【0113】 在上式(III)與(IV)中，下標 ww 具有之平均值在0至2000範圍內，下標 xx 具有之平均值在2至2000範圍內，下標 yy 具有之平均值在0至2000範圍內，且下標 zz 具有之平均值在0至2000範圍內。各 R^{M5} 獨立地係單價有機基團，如上述。

【0114】 用於交聯劑之聚有機氫矽氧烷係例示為：

- a) 二甲基氫矽氧基封端之聚二甲基矽氧烷、
- b) 二甲基氫矽氧基封端之聚(二甲基矽氧烷/甲基氫矽氧烷)、
- c) 二甲基氫矽氧基封端之聚甲基氫矽氧烷、
- d) 三甲基矽氧基封端之聚(二甲基矽氧烷/甲基氫矽氧烷)、
- e) 三甲基矽氧基封端之聚甲基氫矽氧烷、
- f) 基本上由 $\text{H}(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{1/2}$ 單元及 $\text{SiO}_{4/2}$ 單元所組成之樹脂、及
- g) 其組合。

【0115】 適合作為交聯劑使用之直鏈、支鏈、及環狀有機氫聚矽氧烷的製備方法係所屬技術領域中眾所周知者，諸如有機鹵矽烷的水解及縮合作用。

適合作為交聯劑使用之有機氫聚矽氧烷樹脂的製備方法亦係眾所周知，如例示於美國專利第5,310,843號；第4,370,358號；及第4,707,531號中。

【0116】 替代地，有機氫矽化合物可包含環狀有機氫矽化合物。此類有機氫矽化合物係可商購得的且包括SYL-OFF™ SL2 CROSSLINKER及SYL-OFF™ SL12 CROSSLINKER，其兩者均可商購自Dow Silicones Corporation of Midland, Michigan, U.S.A。上述之有機氫矽化合物及用於彼等的製備方法係例示於WO2003/093349及WO2003/093369中。

【0117】 在此實施例中，熱熔融黏著組成物中交聯劑的確切量將取決於多種因素，其包括起始材料(A)、(B)、及(C)的類型及量，以及任何額外的起始材料（若存在的話）的類型及量。然而，熱熔融黏著組成物中交聯劑的量可以是以熱熔融黏著組成物中所有起始材料之組合重量計0%至25%、替代地0.1%至15%、及替代地1%至5%。

【0118】 當熱熔融黏著組成物係縮合反應性時，交聯劑可以是每分子具有至少兩個可水解取代基的矽基化合物。在此實施例中，交聯劑可以是由下式的單體表示之矽烷：

$R^{M6}_{(4-A)}SiX^4_A$ 及其寡聚反應產物；其中 R^{M6} 係單價有機基團（諸如單價烴基）及以上針對 R^3 所述之單價鹵化烴基（諸如具有1至6個碳原子的烷基）。 X^4 在上式中係可水解取代基，如以上針對 X^3 所述者。替代地， X^4 可選自具有1至4個碳原子的烷氧基、酮肟基、胺氧基、乙醯胺基、N-甲基乙醯胺基、或乙醯氧基，且下標A係2至4、替代地3至4。酮肟基具有通式--ONC(R^{M6})₂，其中各 R^{M6} 獨立地表示1至6個碳原子的烷基或苯基。

【0119】 在縮合反應性熱熔融黏著組成物中，適合作為交聯劑的矽烷之具體實例包括但不限於甲基三乙氧基矽烷、乙基三甲氧基矽烷、丙基三甲氧基矽烷、四甲氧基矽烷、四乙氧基矽烷，苯基三甲氧基矽烷、異丁基三甲氧基矽烷、及3-巰基丙基三甲氧基矽烷、(1,6-雙(三甲氧基矽基)己烷)環氧丙氧丙基三甲氧基矽烷、胺乙基胺丙基三甲氧基矽烷、甲基三乙醯氧基矽烷、乙基三乙醯氧基矽烷、四(甲基乙基酮肟基)矽烷、甲基-參(甲基乙基酮肟基)矽烷、及乙烯基-參(甲基乙基酮肟基)矽烷、及其組合。

【0120】 在此實施例中，交聯劑可以是以起始材料(A)、(B)、及(C)之組合重量計0.01%至10%、替代地0.3%至5%的量添加至縮合反應性熱熔融黏著組成物中。此矽烷可添加用於幾個目的，包括但不限於作為去濕劑以對組成物提供穩定性、幫助形成網狀結構、及充當助黏劑。

(F)抑制劑

【0121】 與含有相同起始材料但省略抑制劑之熱熔融黏著組成物相比，可將起始材料(F)抑制劑添加至熱熔融黏著組成物（例如，當其係經由矽氫化反應之反應性時）中用於改變起始材料的反應速率。用於矽氫化反應之抑制劑係由下列例示：(F1)炔醇，諸如甲基丁炔醇、乙炔基環己醇、二甲基己醇、及3,5-二甲基-1-己炔-3-醇、1-丁炔-3-醇、1-丙炔-3-醇、2-甲基-3-丁炔-2-醇、3-甲基-1-丁炔-3-醇、3-甲基-1-戊炔-3-醇、3-苯基-1-丁炔-3-醇、4-乙基-1-辛炔-3-醇、3,5-二乙基-1-己炔-3-醇、及1-乙炔基-1-環己醇、及其二或更多者之組合；(F2)環烯基矽氧烷，諸如甲基乙烯基環矽氧烷，其例子係1,3,5,7-四甲基-1,3,5,7-四乙基環四矽氧烷、1,3,5,7-四甲基-1,3,5,7-四己基環四矽氧烷、及其二或更

多者的組合；(F3)烯炔化合物，諸如3-甲基-3-戊烯-1-炔、3,5-二甲基-3-己烯-1-炔、及其二或更多者的組合；(E4)三唑，諸如苯并三唑；(F5)膦；(F6)硫醇；(F7)胼；(F8)胺，諸如四甲基乙二胺；(F9)富馬酸酯，諸如富馬酸二烷基酯、富馬酸二烯基酯、富馬酸二烷氧基烷基酯、及其二或更多者的組合；(F10)馬來酸酯，諸如馬來酸二烯丙基酯；(F11)腈；(F23)醚；(F13)一氧化碳；(F14)醇，諸如苄醇；(F15)矽化(silylated)炔屬化合物；及(F1)至(F15)中之二或更多者的組合。

【0122】 如與不含矽化炔屬化合物或含有機炔屬醇（諸如以上所述者）之反應產物相比，矽化炔屬化合物可用於減少或最小化步驟1)中所生產之反應產物的變色（黃化）。矽化炔屬化合物之例子係(3-甲基-1-丁炔-3-氧基)三甲矽烷、((1,1-二甲基-2-丙炔基)氧基)三甲矽烷、雙(3-甲基-1-丁炔-3-氧基)二甲矽烷、雙(3-甲基-1-丁炔-3-氧基)矽烷甲基乙炔基矽烷、雙((1,1-二甲基-2-丙炔基)氧基)二甲矽烷、甲基(參(1,1-二甲基-2-丙炔基氧基))矽烷、甲基(參(3-甲基-1-丁炔-3-氧基))矽烷、(3-甲基-1-丁炔-3-氧基)二甲基苯基矽烷、(3-甲基-1-丁炔-3-氧基)二甲基己烯基矽烷、(3-甲基-1-丁炔-3-氧基)三乙基矽烷、雙(3-甲基-1-丁炔-3-氧基)甲基三氟丙基矽烷、(3,5-二甲基-1-己炔-3-氧基)三甲矽烷、(3-苯基-1-丁炔-3-氧基)二苯基甲矽烷、(3-苯基-1-丁炔-3-氧基)二甲基苯基矽烷、(3-苯基-1-丁炔-3-氧基)二甲基乙炔基矽烷、(3-苯基-1-丁炔-3-氧基)二甲基己烯基矽烷、(環己基-1-乙炔-1-氧基)二甲基己烯基矽烷、(環己基-1-乙炔-1-氧基)二甲基乙炔基矽烷、(環己基-1-乙炔-1-氧基)二苯基甲矽烷、(環己基-1-乙炔-1-氧基)三甲矽烷、及其組合。替代地，抑制劑係例示為甲基(參(1,1-二甲基-2-丙炔基氧基))矽烷、((1,1-二甲基-2-丙炔基)氧基)三甲矽烷、或其組合。可用作抑制劑之矽基化

炔化合物可藉由所屬技術領域中已知的方法製備，諸如藉由在酸受體存在下使上述炔醇與氯矽烷反應而使其矽基化。

【0123】 添加至熔融黏著組成物之抑制劑的量將取決於各種因素，其包括組成物的所欲使用期限、針對加工及施配所選用之溫度、所使用之特定抑制劑、及所使用之其他起始材料的選擇及量。然而，當存在時，抑制劑的量可以熱熔融黏著組成物中所有起始材料之合併重量計在> 0%至1%、替代地> 0%至5%、替代地0.001%至1%、替代地0.01%至0.5%、及替代地0.0025%至0.025%範圍內。

(G)媒劑

【0124】 媒劑（例如溶劑及/或稀釋劑）可選地可添加至熱熔融黏著組成物中。媒劑可促進熱熔融黏著組成物的流動及某些起始材料（諸如聚有機矽酸鹽樹脂）的導入，及/或媒劑可在熱熔融黏著組成物中充當流變助劑。本文中所使用之媒劑係幫助熱熔融黏著組成物中所使用之起始材料流體化但基本上不與此等起始材料中之任何一者反應者。媒劑可基於在熱熔融黏著組成物中之起始材料的溶解性及揮發性來選擇。溶解性係指媒劑足以溶解及/或分散熱熔融黏著組成物的起始材料。揮發性係指媒劑的蒸汽壓。若媒劑揮發性不足（蒸汽壓太低），則媒劑在熱熔融黏著劑中仍然可作為塑化劑，或該反應性熱熔融黏著劑建立物理性質的時間量可能比所欲的長。

【0125】 適合的媒劑包括具有適合蒸氣壓的聚有機矽氧烷，諸如六甲基二矽氧烷、八甲基三矽氧烷、六甲基環三矽氧烷、及其他低分子量聚有機矽氧

烷，諸如0.65至1.5厘史(cSt)之DOWSIL™ 200 Fluids及DOWSILL™ OS FLUIDS，其等可商購自Dow Silicones Corporation of Midland, Michigan, U.S.A.。

【0126】 替代地，媒劑可以是有機溶劑。有機溶劑可以係醇，諸如甲醇、乙醇、異丙醇、丁醇、或正丙醇；酮，諸如丙酮、甲基乙基酮、或甲基異丁基酮；芳香烴如苯、甲苯、或二甲苯；脂族烴如庚烷、己烷、或辛烷；二醇醚，諸如丙二醇甲醚、二丙二醇甲醚、丙二醇正丁醚、丙二醇正丙醚、或乙二醇正丁醚；鹵化烴，諸如二氯甲烷(dichloromethane)、1,1,1-三氯乙烷、或二氯甲烷(methylene chloride)；氯仿；二甲基亞砷；二甲基甲醯胺、乙腈；四氫呋喃；白油溶劑(white spirit)；礦油精(mineral spirit)；石腦油(naphtha)；n-甲基吡咯啉酮；或其組合。

【0127】 媒劑的量可取決於各種因素，其包括所選擇之媒劑的類型及針對熱熔融黏著組成物所選用之其他起始材料的量及類型。然而，媒劑的量可以組成物中所有起始材料之合併重量計在1%至99%、替代地2%至50%範圍內。起始材料(G)可以是一種媒劑。替代地，起始材料(G)可包含二或更多種不同的媒劑。

(H)去濕劑

【0128】 成分(H)係去濕劑，其可選地可添加至熱熔融黏著組成物中。去濕劑可經添加以結合來自各種來源之可能減少熱熔融黏著組成物的儲放期限的水。例如，當熱熔融黏著組成物係縮合反應性時，去濕劑可結合縮合反應的副產物，諸如水及/或醇。

【0129】 用於去濕劑之適合的吸附劑的實例可以是無機微粒。吸附劑之粒徑可為10微米或更小，或5微米或更小。吸附劑之平均孔隙尺寸可足以吸附水以及醇，例如為10 Å（埃）或更小，或5 Å或更小，或3 Å或更小。吸附劑之實例包括沸石，例如菱沸石、絲光沸石以及方沸石；分子篩，例如鹼金屬鋁矽磚、矽膠、矽鎂膠、活性碳、活性礬土氧化鈣及其組合。

【0130】 可商購得的去濕劑的實例包括乾分子篩，諸如3 Å（埃）分子篩（其可以商標名稱SYLOSIV™購自Grace Davidson及可以商標名稱PURMOL購自Zeochem of Louisville, Kentucky, U.S.A.）、及4 Å分子篩（諸如Doucil沸石4A，可購自Ineos Silicas of Warrington, England）。其他可用分子篩包括MOLSIV ADSORBENT TYPE 13X、3A、4A以及5A，其均可購自UOP of Illinois, U.S.A.；SILIPORITE™ 30AP及65xP（來自Arkema of King of Prussia, Pennsylvania, U.S.A.）；及可購自W.R. Grace of Maryland, U.S.A.之分子篩。

【0131】 替代地，去濕劑可以藉由化學手段結合水及/或其他副產物。添加至組成物中之矽烷交聯劑的量（除作為(E)交聯劑添加之任何量之外）可起化學去濕劑的作用。不希望受理論束縛，據認為可將化學去濕劑添加至多部份組成物之乾燥部份中以及在組成物的該等部份混合在一起之後保持該組成物不含水。例如，適合作為去濕劑之烷氧基矽烷具有高於150°C的沸點以耐受製造熱熔融黏著組成物之程序溫度並包括苯基三甲氧基矽烷、四乙氧基矽烷、異丁基三甲氧基矽烷、乙氧基三乙氧基矽烷、及其組合。

【0132】 去濕劑的量取決於所選擇之具體去濕劑。然而，當去濕劑係化學去濕劑時，其量可以組成物中所有起始材料之合併重量計在0%至5%、替代地0.1%至1%範圍內。

(I) 填料

【0133】 成分(I)係填充劑。填充劑可包含無機填充劑諸如發煙二氧化矽、二氧化矽氣凝膠、二氧化矽乾凝膠、或沉澱二氧化矽、熱解二氧化矽、矽藻土二氧化矽、石英粉、碎石英、矽酸鋁、混合的矽酸鋁及矽酸鎂、矽酸鋯、雲母粉、碳酸鈣諸如沉澱碳酸鈣或碳酸鈣粉、玻璃粉及纖維、熱解氧化物及金紅石型的氧化鈦、鋯酸鋇、硫酸鋇、偏硼酸鋇、氮化硼、鋅鋇白，鐵、鋅、鉻、鋯、鎂的氧化物、不同形式的氧化鋁（水合的或無水的）、石墨、滑石、矽藻土、白堊砂、碳黑、及黏土諸如煨燒黏土；及有機材料諸如酞菁、軟木粉、鋸屑、合成纖維及合成聚合物（聚四氟乙烯、聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、及聚氯乙烯）。填充劑係所屬技術領域中所習知者且係可商購得的。例如，發煙二氧化矽係所屬技術領域中所習知者且可商購得的；例如，以名稱CAB-O-SIL由Cabot Corporation of Massachusetts, U.S.A.所銷售之發煙二氧化矽。以名稱MIN-U-SIL由U.S. Silica of Berkeley Springs, WV所銷售之二氧化矽粉。適合的沉澱碳酸鈣包括來自Solvay S.A. of Brussels, Belgium之Winnofil™ SPM及來自Specialty Minerals Inc. of New York, U.S.A.之Ultra-pflex™及Ultra-pflex™ 100。填充劑添加量可以是以熱熔融黏著組成物中所有起始材料之合併重量計至多30%、替代地5%之15%。

【0134】 填充劑可選地可用填充劑處理劑處理。填充劑處理劑的量可隨多種因素而變化，諸如所選擇之處理劑的類型及待處理的微粒的類型及量、及在添加至組成物之前該等微粒是否要處理、或該等微粒是否要原位處理。然而，填充劑處理劑使用量可以是以熱熔融黏著組成物中所有起始材料之合併重

量計0.01%至20%、替代地0.1%至15%、替代地0.5%至5%。微粒（諸如填充劑、物理去濕劑、及/或某些著色劑）當存在時可選地可用填充劑處理劑表面處理。微粒可在添加至熱熔融黏著組成物中之前用填充劑處理劑處理，或用填充劑處理劑原位處理。填充劑處理劑可包含烷氧基矽烷、烷氧基官能性寡矽氧烷、環狀聚有機矽氧烷、經基官能性寡矽氧烷（諸如二甲基矽氧烷或甲基苯基矽氧烷）、或脂肪酸。脂肪酸的實例包括硬脂酸鹽，例如硬脂酸鈣。

【0135】 可使用之一些代表性有機矽填充劑處理劑包括通常用於處理二氧化矽填充劑之組成物，諸如有機氯矽烷；有機矽氧烷；有機二矽氮烷，諸如六烷基二矽氮烷；及有機烷氧基矽氧烷諸如 $C_6H_{13}Si(OCH_3)_3$ 、 $C_8H_{17}Si(OC_2H_5)_3$ 、 $C_{10}H_{21}Si(OCH_3)_3$ 、 $C_{12}H_{25}Si(OCH_3)_3$ 、 $C_{14}H_{29}Si(OC_2H_5)_3$ 、及 $C_6H_5CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$ 。其他可使用之處理劑包括烷基硫醇、脂肪酸、鈦酸鹽、鈦酸鹽偶合劑、鋇酸鹽偶合劑及其組合。

【0136】 替代地，填充劑處理劑可包含烷氧基矽烷，其具有式： $R^{M7}_B Si(OR^{M8})_{(4-B)}$ ，其中下標B可具有之值為1至3，替代地下標B = 3。各 R^{M7} 獨立地係單價有機基團，諸如1至50個碳原子、替代地8至30個碳原子、替代地8至18個碳原子的單價經基。 R^{M7} 係例示為烷基，諸如己基、辛基、十二基、十四基、十六基、及十八基（包括各自的支鏈及直鏈異構物）；以及芳族基團如苄基與苯乙基。 R^{M7} 可以係飽和或不飽和的，並且係支鏈或非支鏈的。替代地， R^{M7} 可以係飽和的且非支鏈的。

【0137】 各 R^{M8} 獨立地係1至4個碳原子、可替代地1至2個碳原子的飽和經基。填充劑處理劑之例子係己基三甲氧基矽烷、辛基三乙氧基矽烷、癸基三

甲氧基矽烷、十二基三甲氧基矽烷、十四基三甲氧基矽烷、苯基乙基三甲氧基矽烷、十八基三甲氧基矽烷、十八基三乙氧基矽烷、及其組合。

【0138】 烷氧基官能性寡聚矽氧烷亦可用作填充劑處理劑。例如，適合的烷氧基官能性寡矽氧烷包括式為 $(R^{M9}O)_C Si(OSiR^{M10}_2R^{M11})_{(4-C)}$ 者。在此式中，下標C係1、2、或3，替代地下標C = 3。各 R^{M9} 可以係烷基。各 R^{M10} 可以係1至10個碳原子的不飽和單價烴基。各 R^{M11} 可以係具有至少10個碳原子的不飽和單價烴基。

(J)著色劑

【0139】 起始材料(J)係著色劑（例如染料及/或顏料），其可選地可添加至熱熔融黏著組成物中。適合的著色劑的實例包括靛青、二氧化鈦、Stan-Tone 50SP01 Green或Stan-Tone 40SP03 Blue（其可商購自PolyOne）、及碳黑。碳黑之代表性且非限制性實例包括Shawinigan Acetylene黑，其可購自Chevron Phillips Chemical Company LP；SUPERJET™ Carbon Black (LB-1011)，其由Elementis Pigments Inc., of Fairview Heights, IL U.S.A.供應；SR 511，其由Sid Richardson Carbon Co, of Akron, OH U.S.A.供應；Colorant BA 33 Oxide著色劑（其可商購自Cathay Pigments (USA), Inc. Valparaiso, IN 46383 USA）；以及N330、N550、N762、N990（來自Degussa Engineered Carbons（址設Parsippany, NJ, U.S.A.））。著色劑的實例係所屬領域中所習知者並揭示於美國專利第4,962,076號；第5,051,455號；及第5,053,442號；及美國專利公開案第2015/0376482的段落[0070]中，其特此以引用方式併入。

【0140】 著色劑的量取決於多種因素，其包括所選擇之著色劑類型及熱熔黏著劑的所欲著色程度及熱熔融黏著組成物中之起始材料的選擇。例如，熱熔融黏著組成物可以熱熔融黏著組成物中所有起始材料的合併重量計包含0至10%、替代地0.001%至5%的著色劑。

(K) 螢光增亮劑

【0141】 起始材料(K)係螢光增亮劑，其可添加至熱熔融黏著組成物中，例如當將該熱熔融黏著組成物施配至一基材上時以幫助確保良好的施配。螢光增亮劑可以是在電磁光譜的紫外光區域及紫光區域（通常340至370 nm）中吸收光，藉由螢光在藍光區域（通常為420至470 nm）中重新放射光，且表現出極佳耐熱性之任何化學化合物。例示性螢光增亮劑包括芪，例如4,4'-二胺基-2,2'-芪二磺酸、香豆素、咪唑啉、二唑、三唑、及苯并咪唑啉(benzoxazoline)。螢光增亮劑係可商購得的，諸如2,5-噻吩二基雙(5-三級丁基-1,3-苯并咪唑啉)，其可如TINOPAL™ OB購自BASF Corporation of Southfield, Michigan, U.S.A.。當存在時，螢光增亮劑的量可以是以熱熔融黏著組成物中所有起始材料之合併重量計1 ppm至1%、替代地0.01%至0.05%。

(L) 腐蝕抑制劑

【0142】 起始材料(L)係腐蝕抑制劑，其可選地可添加至熱熔融黏著組成物中。適合的腐蝕抑制劑的實例包括苯并三唑、硫醇苯并三唑、巰基苯并噻唑，及可商購得的腐蝕抑制劑諸如來自R. T. Vanderbilt of Norwalk, Connecticut, U.S.A之2,5-二巰基-1,3,4-噻二唑衍生物(CUVAN™ 826)及烷基噻二唑(CUVAN™

484)。當存在時，腐蝕抑制劑的量可以是以熱熔融黏著組成物中所有起始材料之合併重量計0.05%至0.5%。

(M)抗老化添加劑

【0143】 起始材料(M)係抗老化添加劑，其可選地可添加至熱熔融黏著組成物中。抗老化添加劑可包含(M1)抗氧化劑、(M2) UV吸收劑、(M3) UV穩定劑、(M4)熱穩定劑、或(M1)、(M2)、(M3)、及(M4)中二或更多者的組合。適合的抗氧化劑係所屬領域中所習知者且可商購得的。適合的抗氧化劑包括酚系抗氧化劑以及酚系抗氧化劑與穩定劑的組合。酚系抗氧化劑包括完全立體受阻(fully sterically hindered)的酚與部分受阻的酚。替代地，穩定劑可以是立體受阻胺諸如四甲基哌啶衍生物。適合的酚系抗氧化劑包括維生素E及來自Ciba Specialty Chemicals, U.S.A.之IRGANOX™ 1010。IRGANOX™ 1010包含新戊四醇肆(3-(3,5-二-三級丁基-4-羥基苯基)丙酸酯)。UV吸收劑的實例包括酚、2-(2H-苯并三唑-2-基)-6-十二烷-4-甲基-、支鏈與直鏈者(TINUVIN™ 571)。UV穩定劑的實例包括雙(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)癸二酸酯；1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基/癸二酸甲酯；及其組合(TINUVIN™ 272)。此等及其他TINUVIN™添加劑，諸如TINUVIN™ 765係可購自Ciba Specialty Chemicals of Tarrytown, New York, U.S.A.。其他UV及光穩定劑係可商購得的，並且其係例示為來自Chemtura之LowLite、來自PolyOne之OnCap、及來自E. I. du Pont de Nemours及Company of Delaware, U.S.A之Light Stabilizer 210。使用寡聚性（較高分子量）穩定劑可替代地例如用以最小化穩定劑從該組成物或其經固化產物遷移出來的可能性。寡聚性抗氧化劑穩定劑的實例（具體而言即受阻胺光穩定劑(hindered amine light

stabilizer, HALS)) 係Ciba TINUVIN™ 622，其係丁二酸之二甲基酯(dimethylester of butanedioic acid)與4-羥基-2,2,6,6-四甲基-1-哌啶乙醇共聚合而成。熱穩定劑可包括Ce、Cu、Zr、Mg、Fe、或Zn的金屬鹽，諸如氧化鐵、碳黑、羧酸鐵鹽、銻水合物、鋳酸鋇，辛酸銻及辛酸鋳、及卟啉。抗老化添加劑的量取決於各種因素，其包括所選擇之具體抗老化添加劑及所欲之抗老化效益。然而，抗老化添加劑的量可以是以熱熔融黏著組成物中所有起始材料之合併重量計0至5%、替代地0.001%至1%、替代地0.1%至4%、及替代地0.5%至3%。

【0144】 當針對上述熱熔融黏著組成物組選擇起始材料時，起始材料的類型之間可能會有重疊，因為本文中所述的某些起始材料可能具有多於一種功能。例如，某些烷氧基矽烷在任何熱熔融黏著組成物中可用作填充劑處理劑及助黏劑；替代地，該等烷氧基矽烷在縮合反應性熱熔融黏著組成物中亦可用作去濕劑及/或交聯劑。碳黑可用作著色劑，及/或填充劑；

【0145】 在一個實施例中，熱熔融黏著組成物可以藉由將上述(A)聚烯烴-聚二有機矽氧烷嵌段共聚物添加至可濕氣固化熱熔融黏著組成物中來製備，如在Bekemeier等人之美國專利公開案第2015/0376482號中所述者。聚烯烴-聚二有機矽氧烷嵌段共聚物的量可以是以熱熔融黏著組成物中所有起始材料之合併重量計至少0.5%、可替代地0.5%至20%。

用於製備熱熔融黏著組成物之方法

【0146】 熱熔融黏著組成物可以藉由包含組合起始材料(A)、(B)、及(C)、及可選地額外的起始材料(D)、(F)、(I)、(I)、(J)、(K)、(L)、及(M)中之一

或多者之方法製備。組合可以藉由任何便利的手段進行，諸如將起始材料進料通過擠出裝置以混合起始材料；可選地移除揮發物（例如若存在媒劑）；及回收該熱熔融黏著組成物。熱熔融黏著組成物可具有97.5%至100%、替代地98.5%至100%、及替代地99%至100%的非揮發性含量。

【0147】 上述媒劑可用於製備熱熔融黏著組成物。例如，可將一或多種起始材料（諸如聚有機矽酸鹽樹脂）溶解或分散在媒劑中。該媒劑會幫助起始材料的流動及導入。然而，一些或所有媒劑可在用於生產熱熔融黏著組成物之連續程序中移除。在一個實施例中，熱熔融黏著劑可以藉由硬化含有0%至2.5%、替代地0%至0.5%的媒劑之熱熔融黏著組成物來製備。

【0148】 一般而言，為了製備熱熔融黏著組成物，將包含(A)、(B)、及(C)之起始材料及任何額外的起始材料饋送至連續混合裝置中。添加至裝置中的順序對生產熱熔融黏著組成物而言不是關鍵。若熱熔融黏著組成物係縮合反應性的且該聚有機矽酸鹽樹脂具有大於0.7%矽醇，則可為所欲的是添加可與聚有機矽酸鹽樹脂一起使用之任何矽烷交聯劑及催化劑以允許任何反應發生並移除任何揮發性反應副產物（例如水或醇）。連續混合裝置應能夠混合起始材料且應包括用於移除揮發物（諸如上述副產物及媒劑）之手段。一般使用擠出裝置，諸如去揮發物式雙螺桿擠出機。當使用擠出裝置時，將起始材料饋送至擠出機中並可在50°C至250°C、替代地110°C至190°C的溫度下加熱。加熱起始材料亦會降低黏度以促進混合。在一個實施例中，首先將起始材料(A)聚烯烴-聚二有機矽氧烷嵌段共聚物、(B)聚二有機矽氧烷、(C)聚有機矽酸鹽樹脂、及(G)媒劑饋送至擠出裝置中。當熱熔融黏著組成物係反應性的時，催化劑及交聯劑

可同時添加，或在該製程中之稍後時點添加。當製備矽氫化反應性熱熔融黏著組成物時，抑制劑可在催化劑之前添加。

【0149】 可在連續混合裝置（例如去揮發物式擠出機）上以單個階段或多個階段中施加真空。使用多個真空階段對移除媒劑可能是有益的。由於某些起始材料諸如交聯劑可能是揮發性的，因此任何揮發性起始材料可在已移除一些或全部溶劑之後添加以防止揮發性起始材料隨著溶劑移除。所屬技術領域中具有通常知識者將能夠從本文中所述的該等起始材料，使用例如在美國專利第8,580,073號的第7欄第28行至第8欄第24行、美國專利公開案第2008/0300358號、或美國專利公開案第2015/0376482號中所述的加工技術來製備熱熔融黏著組成物。

使用/應用之方法

【0150】 本文中所述的熱熔融黏著組成物可用於組裝程序中，該程序包含：1)將經熔融之熱熔融黏著組成物施配在一基材上，2)在步驟1)之後將具有聚矽氧熱熔融黏著組成物之基材與一或多個額外的基材組裝並同時進行步驟3)，及3)冷卻該熱熔融黏著組成物。熱熔融黏著組成物在其冷卻時會凝固成黏著劑及/或密封劑。組裝程序可選地可進一步包含：4)在步驟3)期間及/或之後固化該熱熔融黏著組成物。本文中所述的熱熔融黏著組成物及程序對於電子裝置組裝係有用的。熱熔融施配可以藉由任何便利的手段進行，諸如受控且定時(controlled-and-timed)壓縮空氣方式、正排量方式、噴射方式、及所屬技術領域中所習知之任何其它方式。

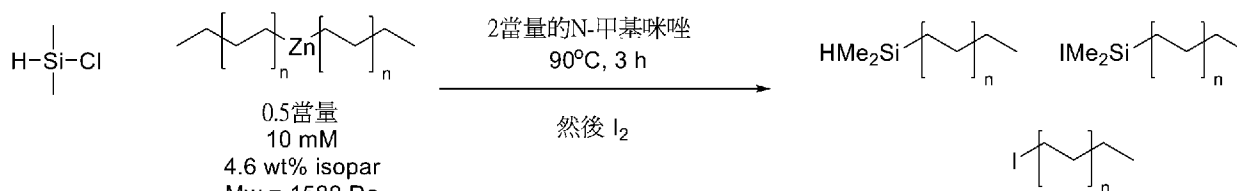
【0151】 基材（及任何額外的基材）可以是一電子裝置的任何組件。基材可包含選自由下列所組成之群組的材料構造：玻璃、塑膠、聚矽氧彈性體、金屬、及其組合。例示性塑膠包括經玻璃填充之聚碳酸酯、玻璃纖維、聚四氟乙烯、及聚氯乙烯。例示性的金屬基材包括鋁、鎂、及不鏽鋼。

實例

【0152】 這些實例旨在說明本發明的一些實施例，而且不應被解讀為限制申請專利範圍中提出的發明範圍。除非另有指示，否則參照實例不應視為先前技術。

參照實例A -用於二-聚乙炔-鋅與二甲基氫氯矽烷(HMe₂SiCl)的矽化之程序

【0153】 將二-聚乙炔-鋅及Isopar (M_w=1580 Da, 10 mM)置於小瓶中。將小瓶在120°C下加熱直至內容物變成透明且均質。將HMe₂SiCl及NMI添加至小瓶中。將小瓶在90°C下加熱3小時。然後添加碘(I₂)以淬滅未反應之二-聚乙炔-鋅。藉由¹H NMR評估所得產物。HMe₂SiCl的莫耳當量及轉化成產物的結果均如下所示。



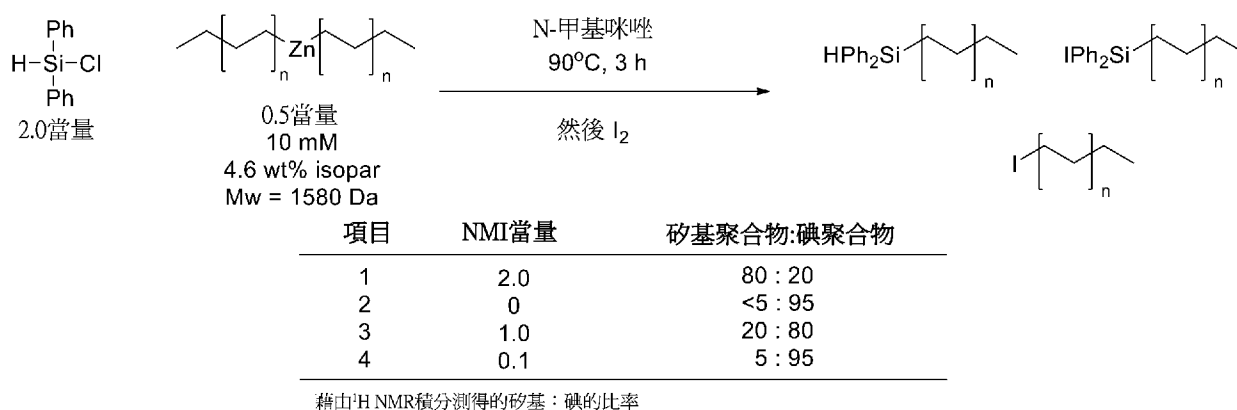
項目	當量Si-Cl	矽基-聚合物:碘-聚合物
1	2.0	75 : 25
2	8.0	90 : 10
3	10.0	90 : 10

藉由¹H NMR積分測得的矽基：碘的比率

【0154】 參照實例A顯示，當使用相對揮發性的氯矽烷時，利用額外當量的氯矽烷可達成改善之矽化。

參照實例B -用於二-聚乙炔-鋅與二苯基氫氯矽烷(HPh_2SiCl)的矽化之程序

【0155】 重複參照實例A，除了使用 HPh_2SiCl 而非 HMe_2SiCl 。結果如下所示。

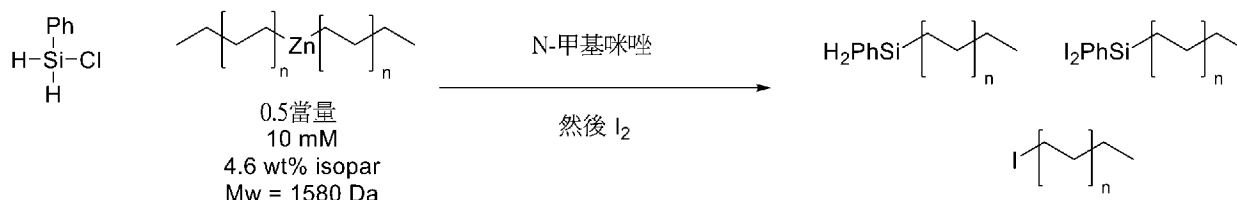


【0156】 參照實例B顯示，使用NMI作為添加劑，二-聚乙炔-鋅的完全矽化係可能的。

參照實例C -用於二-聚乙炔-鋅與苯基,二氫,氯矽烷(H_2PhSiCl)的矽化之程序

【0157】 將二-聚乙炔-鋅及Isopar ($\text{Mw}=1580$ Da, 10 mM)置於小瓶中。將小瓶在 120°C 下加熱直至內容物變成透明且均質。將 H_2PhSiCl 及添加劑（選自NMI或NMI與TMEDA的摻合物）添加至小瓶中。將小瓶加熱一段時間。然後添加碘(I_2)以淬滅未反應之二-聚乙炔-鋅。藉由 ^1H NMR評估所得產物。氯矽

烷、添加劑的莫耳當量、加熱的時間及溫度、及轉化成產物的結果均如下所示。



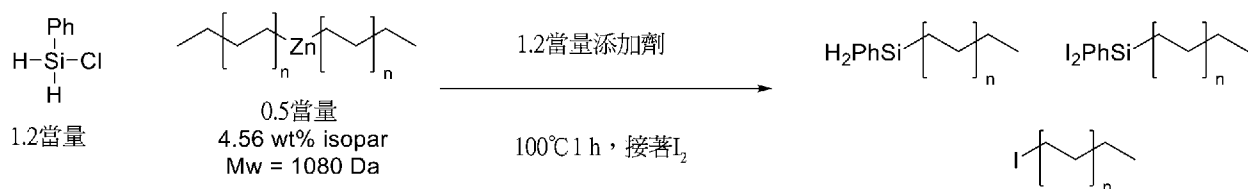
項目	NMI當量	當量氯矽烷	溫度(°C)	時間(h)	矽基聚合物:碘聚合物
1	2.0	2.0	90	3	>95 : 5
2	0.2	2.0	90	3	19 : 81
3	1.2	2.0	90	3	>95 : 5
4	2.0	1.2	90	3	>95 : 5
5	0.2 (0.55當量TMEDA)	1.2	90	3	50 : 50
6	1.2	1.2	120	0.5	>95 : 5

藉由¹H NMR積分測得的矽基：碘的比率

【0158】 參照實例C顯示在項目6中所述的條件下觀察到用H₂PhSiCl之完全矽化。至少1當量的N-甲基咪唑能夠完成矽氫化。在項目5中，使用N-甲基咪唑及另一種胺鹼的摻合物作為用於比較性目之添加劑。

參照實例D

【0159】 將二-聚乙炔-鋅及Isopar (Mw=1080 Da, 10 mM)置於小瓶中。將小瓶在120°C下加熱直至內容物變成透明且均質。將苯基,二氫,氯矽烷及添加劑添加至小瓶中。將小瓶在100°C下加熱1小時。然後添加碘(I₂)以淬滅未反應之二-聚乙炔-鋅。藉由¹H NMR評估所得產物。添加劑及轉換成產物的結果均如下所示。



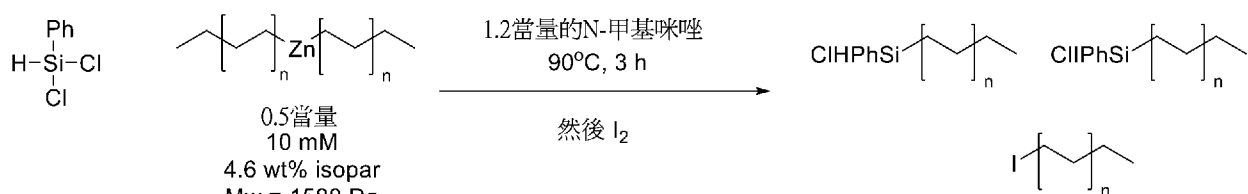
項目	添加劑	矽基聚合物:碘聚合物
1	TMAF	51 : 49
2	N-甲基-2-吡啶酮	79 : 21
3	DMPU	89 : 11
4	DMF	53 : 47
5	DMAP	>95 : 5
6	三乙胺	36 : 64
7	吡啶N-氧化物	>95 : 5
8	無	28 : 72

藉由¹H NMR積分測得的矽基：碘的比率

【0160】 參照實例D顯示在使用4-二甲基胺基吡啶、及吡啶-N-氧化物作為添加劑之測試條件下觀察到完全矽化。由於如項目2及項目3中所示，該實例還顯示N-甲基吡啶酮及DMPU還可用作添加劑以促進矽化，其等所形成的矽基聚合物比沒有添加劑之比較對照組（項目8）更多。

參照實例E

【0161】 使用苯基氫二氯矽烷(HPhSiCl₂)而非HMe₂SiCl並使用1.2當量的NMI而非2當量作為添加劑，重複參考實例A。結果如下所示。



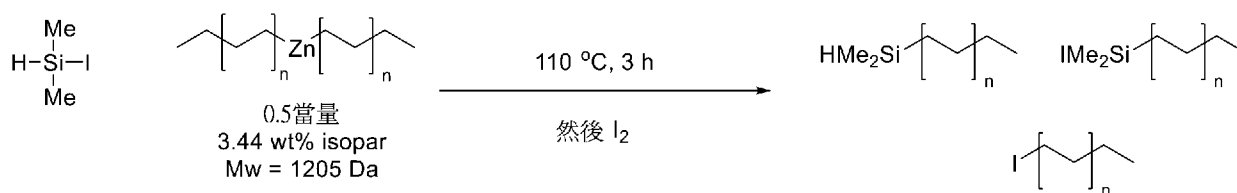
項目	氯矽烷當量	矽基聚合物:碘聚合物
1	0.6	65 : 35
2	1.2	95 : <5

藉由¹H NMR積分測得的矽基：碘的比率

【0162】 參照實例E顯示即使當HPhSiCl₂的量減少，取代僅發生在兩個Si-Cl鍵中之一者上。

參照實例F

【0163】 將二-聚乙炔-鋅及Isopar (Mw=1205 Da, 10 mM)置於小瓶中。將小瓶在120°C下加熱直至內容物變成透明且均質。將二甲基氫碘矽烷及NMI添加至小瓶中。將小瓶在110°C下加熱3小時。然後添加I₂以淬滅未反應之二-聚乙炔-鋅。藉由¹H NMR評估所得產物。HMe₂SiI的莫耳當量及轉化成產物的結果均如下所示。



項目	氫矽烷當量	矽基聚合物:碘聚合物
1	0.0	15 : 85
2	1.2	95 : <5

藉由¹H NMR積分測得的矽基：碘的比率

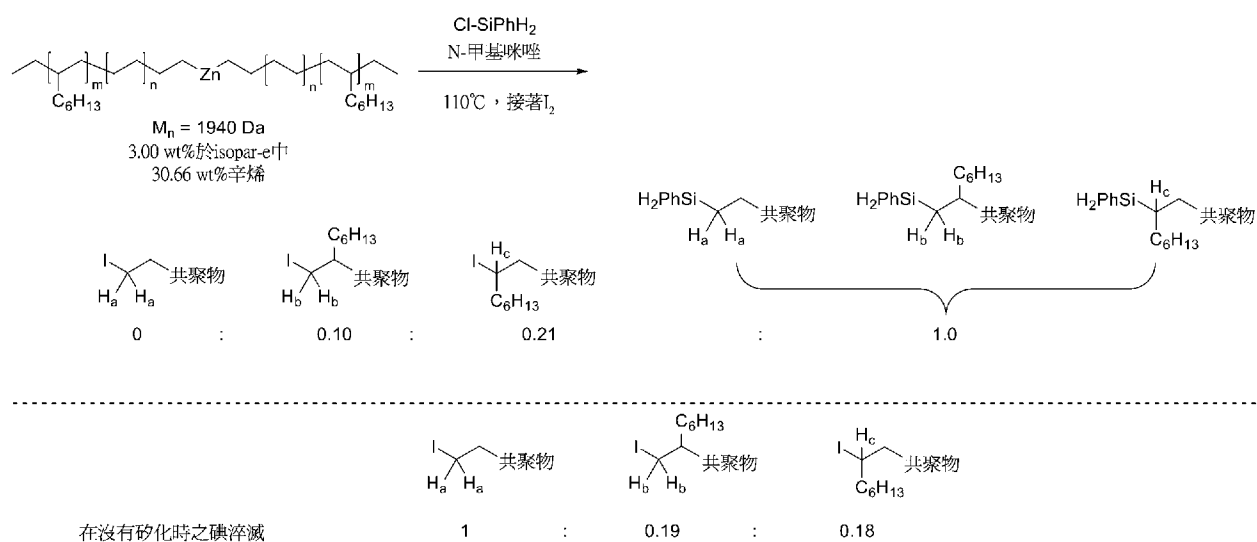
【0164】 參照實例F顯示NMI亦促進用除氫矽烷之外的鹵矽烷（例如碘矽烷）之矽化。在NMI不存在時，碘矽烷在此實例之測試條件下親電子性不足以與二-聚乙炔-鋅進行完全反應。

參照實例G

【0165】 乙炔/辛炔聚合物基鋅與H₂PhSiCl的矽化係進行如下。在手套箱中，向20 mL小瓶填入共聚物基鋅(copolymerylzinc) (Mn = 1940 Da, 30.66%辛

第65頁，共 95 頁(發明說明書)

烯，3.10%聚合物於Isopar™ E中，14.95 g，0.117 mmol，0.500當量）。攪拌混合物並加熱至110°C直至混合物變成透明且均質。添加NMI（22.5 μL，0.282 mmol，1.20當量），接著添加氯苯基矽烷（37.6 μL，0.282 mmol，1.20當量）。將混合物攪拌1小時。將一份的溶液取出並用過量的碘淬滅以進行轉化分析。將聚合物溶液倒入過量的甲醇中，從而沉澱出聚合物。藉由過濾分離聚合物並且在真空烘箱中乾燥。



【0166】 參照實例G顯示使用NMI，乙烯/辛烯共聚物基-鋅之矽化係可能的。

參照實例H -用於製備矽基封端之有機金屬之一般程序

【0167】 聚合係在2 L PARR批次反應器中進行。反應器藉由電加熱包加熱並藉由含冷卻水之內部蛇形冷卻盤管冷卻。反應器及加熱/冷卻系統均藉由CAMILE TG程序電腦控制及監測。反應器的底部配備傾卸閥，其將反應器內容

物排空到不鏽鋼傾卸鍋中。該傾卸鍋經排放至30加侖的洩放槽，而該鍋及該槽皆用氮氣吹掃。將用於聚合或催化劑成份(makeup)的所有溶劑均操作通過溶劑純化管柱以移除可能影響聚合的任何雜質。使1-辛烯、Isopar™ E、及甲苯通過兩個管柱，第一個含有A2氧化鋁，第二個含有Q5。將乙烯通過2個管柱，第一個含A204氧化鋁及4 Å分子篩，第二個含Q5反應物。將用於輸送的氮氣通過含A204氧化鋁、4 Å分子篩及Q5之單一管柱。

【0168】 取決於所欲反應器負載，將所欲量的Isopar™ E及/或甲苯溶劑及/或1-辛烯經由注射槽添加至負載管柱。藉由使用實驗室刻度尺將負載管柱充填至負載設定點，而負載管柱係安裝至該實驗室刻度尺上。在液體進料添加之後，將反應器加熱至聚合溫度設定點。若使用乙烯，則當在反應溫度下時將其添加至反應器中以維持反應壓力設定點。乙烯添加量藉由微動流量計監測。

【0169】 將清除劑（MMAO-3A，其係可商購自Akzo Nobel）在惰性手套箱中處理，將其吸取至注射器內並壓力輸送至該催化劑發射槽內。接著進行3次甲苯潤洗，每次5 mL，之後再注射至反應器內。將鏈梭移劑在惰性手套箱中處理，將其吸取至注射器內並壓力輸送至該催化劑發射槽內。接著進行3次甲苯潤洗，每次5 mL，之後再注射至反應器內。將主催化劑及活化劑與適當量的純化甲苯混合以達到所欲的體積莫耳濃度溶液。將催化劑在惰性手套箱中處理，將其吸取至注射器內並壓力輸送至該催化劑發射槽內。接著進行3次甲苯潤洗，每次5 mL。在催化劑添加之後立即啟動操作計時器。若使用乙烯，則藉由CAMILE添加乙烯以維持在反應器中之反應壓力設定點。使此等聚合反應操作10分鐘，或者達到目標之乙烯吸收量。然後停止攪拌器並打開底部傾卸閥以將反應器內容物排空至乾淨的傾卸鍋中，該傾卸鍋在使用之前將其儲存在130

°C的烘箱中超過60分鐘，以驅除金屬表面所吸吸之任何多餘的水。一旦將反應器內容物排空至傾卸鍋中，即經由球閥將正常氮氣惰化流切換至氬氣。將氬氣流動一段經計算的時間，以允許在鍋中進行五次氣體體積交換。當氬氣惰化完成時，將傾卸鍋從其固定架中下降，並且將具有入口閥及出口閥之附屬封蓋密封至該鍋的頂部。然後將該鍋用氬氣經由供應管線及入口/出口閥進行額外五次氣體交換來惰化。當完成時，將閥關閉。然後將該鍋轉移到手套箱中，並且使內容物不與外部大氣接觸。

參照實例I-根據參照實例H的一般程序製備樣本

【0170】 依循參照實例H中之一般程序使用下列條件製備樣本：120°C、乙烯初始負載為23 g、600 g甲苯、10 μmol MMAO-3A、活化劑對主催化劑為1.2當量。所用之主催化劑的量經過調整以達到所欲的效率。藉由在聚合期間饋送乙烯並依需要冷卻反應器使反應器壓力及溫度保持恆定。用雙(氫化牛脂烷基)甲基銨肆(五氟苯基)硼酸鹽作為活化劑，雙(*N*-異丁基-6-三甲苯基吡啶-2-胺)二甲基鋁作為主催化劑，及雙(8-(二甲基矽基)辛基)鋅作為鏈梭移劑來進行聚合。

參照實例J

【0171】 此參照實例J顯示水洗滌方法用於純化單-SiH封端之聚乙烯。在含有磁性攪拌子之100 mL圓底燒瓶中，將如上所述製備之0.90g單-SiH聚乙烯在甲苯中稀釋至10%。藉由將燒瓶置於溫度為85°C的鋁塊中來加熱溶液。單-SiH封端之聚乙烯即會溶解。添加去離子水(6 g)並混合5分鐘。然後停止攪拌，並且

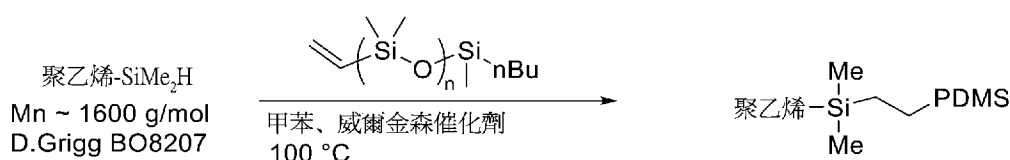
使用塑膠吸量管移除水相（在底部）。達成了極佳的分離。兩個相均係澄清的，且洗滌水的pH係鹼性。

【0172】 將下列程序在85°C下進行7次。添加去離子水(4g)並混合5分鐘。移除水相。將所得甲苯及單SiH封端之聚烯烴的溶液倒在Teflon™片材上以乾燥過夜。最終洗滌水的pH係在略酸性側，其指示咪唑已成功地移除。

【0173】 如以上參照實例中所述製備之矽基封端之聚烯烴可用作起始材料以製造聚烯烴-聚二有機矽氧烷嵌段共聚物，諸如聚乙烯-聚二甲基矽氧烷共聚物。

參照實例1 - 聚乙烯-聚二甲基矽氧烷二嵌段共聚物

【0174】 在此參照實例1中製備具有AB架構之聚乙烯-聚二甲基矽氧烷二嵌段共聚物，如下：



【0175】 將每分子具有一個式-Si(CH₃)₂H之末端基團且為1.6 kDa的矽基封端之聚乙烯(200 mg)及900 mg的Mw為5,500至6,500的單乙炔基封端之聚二甲基矽氧烷（可商購自Gelest, Inc. of Morrisville, Pennsylvania, U.S.A.）在100°C下溶於3 mL的甲苯中。接著，添加1 mL的威爾金森催化劑之儲備溶液（5.8 mg，0.05當量），將所得黃色溶液攪拌21小時，接著沉澱至甲醇中。將所得二嵌段共聚物再溶解於甲苯中並再沉澱至甲醇中，接著過濾並在100°C下在真空下乾

燥1小時，以產出850 mg的蠟狀共聚物。¹H NMR光譜係與50%轉化成二嵌段共聚物一致，沒有明顯剩餘的SiH官能性，如藉由SiH共振在4.04 ppm處的消失所指示。

參照實例2 -聚乙烯-聚二甲基矽氧烷-聚乙烯三嵌段共聚物

【0176】 在此參照實例2中製備具有ABA架構之聚乙烯-聚二甲基矽氧烷三嵌段共聚物，如下：在容器中組合4.43重量份的 α,ω -乙烯基封端之聚二甲基矽氧烷（具有124之DP及1.6 mol%的乙烯基）、1重量份的聚乙烯（每分子具有一個式-Si(CH₃)₂H之末端基團及1,050 Da之Mn）、及21.72重量份的甲苯。將容器用外部加熱器在105°C下加熱，並將卡斯特催化劑以足以向反應混合物提供320 ppm鉑的量添加至容器中。在105°C下繼續加熱4小時。SiH的IR分析藉由不存在可偵測的SiH顯示反應完成。使用旋轉蒸發器在油浴溫度120°C、及壓力1至2 mmHg下，將所得反應產物汽提至乾燥。30分鐘後，移除大部分甲苯溶劑。在120°C下，所得共聚物係混濁黏性液體。在室溫下，共聚物係半透明至不透明的蠟。

【0177】 在此參照實例2A中製備聚乙烯-聚二甲基矽氧烷-聚乙烯三嵌段共聚物如下。此共聚物具有下列各別嵌段之數量平均分子量：1030 g/mol PE - 9,200 g/mol PDMS - 1030 g/mol PE。用於製備此共聚物的試劑係：

- 乙烯基封端之PDMS，其中DP = 124，FW=74.47 g/mol Si；1.60 mol% M(Vi)；及4654 g/mol乙烯基。
- 單SiMe₂H封端之聚乙烯(Mn=1030)
- 甲苯- Fisher Scientific ACS等級

- Pt卡斯特催化劑

合成程序：向100 mL圓底燒瓶裝入：乙烯基封端之PDMS（6.78 g，0.00146莫耳Vi）、單SiMe₂H封端之聚乙烯（1.50 g，0.00146莫耳SiH）、及甲苯（33.12g）。將溶液在回流下加熱15分鐘以移除任何可能存在的水。將於溶液中（含有300 ppm Pt的溶液）中之卡斯特催化劑以基於固體合計為20 ppm Pt的量添加。使用鋁塊加熱器。在回流下加熱24小時後，IR分析顯示反應完成，如由SiH吸收的消失所推斷。使用旋轉蒸發器(rotary evaporator/rotovapor)在油浴溫度120°C及1 mm Hg下，將產物汽提至乾燥。所得產物在120°C下係具有輕微霧度的低黏度液體，且在室溫下係硬質半透明蠟。

【0178】 基於參照實例2A中的程序製造額外的三嵌段共聚物，其等具有下表1A中所示的下列特性，如下。

〔表1A〕：由單-Si(CH₃)₂H (SiH)官能性高密度聚乙烯(polyethylene, PE)及 α,ω -乙烯基封端之聚二甲基矽氧烷(α,ω -vinyl terminated polydimethylsiloxane, Vi-PDMS-Vi)製備的三嵌段共聚物之特性；除三嵌段共聚物中之PE的總重量%之外，也列出來自GPC的數量平均分子量Mn。

參照實例	Mn PE	Mn PDMS	在三嵌段中之 PE %
3	869	4362	28.5%
4	1205	9308	20.6%
5	1429	9308	23.5%
6	1037	9308	18.2%
7	1429	4362	39.6%
8	1205	13402	15.2%
9	1050	9308	18.4%
10	1050	4362	32.5%

參照實例	Mn PE	Mn PDMS	在三嵌段中之 PE %
11	1429	13402	17.6%
12	2062	13402	23.5%
13	3500	13402	34.4%
14	3500	24642	22.1%
15	1500	9308	24%
16	869	9308	16.1%

【0179】 亦製備聚乙烯-聚二甲基矽氧烷-聚乙烯三嵌段/聚乙烯-聚二甲基矽氧烷二嵌段共聚物之混合物，其特性係詳述於表1B。此等混合物係藉由使單SiMe₂H封端之PE與遙爪乙烯基封端之聚二甲基矽氧烷(Vi-PDMS-Vi)以2比1之乙烯基對SiH化學計量莫耳比反應來製備。此處將詳述一種此類共聚物，具體而言為表1bB中的實例22。程序係如下。將10 g的具有13,402 g/mol之Mn及6,701 g/mol乙烯基之乙烯基當量重量的遙爪乙烯基封端之PDMS與1.07 g的具有1,429 g/mol之Mn的單SiH封端之聚乙烯及44.3 g的甲苯一起裝入100 mL圓底燒瓶中。使用鋁塊加熱器將混合物加熱至105°C。一旦溶液係均質的，添加基於固體為10 ppm的Pt（卡斯特催化劑，0.17g的含有636 ppm Pt之溶液）。將混合物保持在105°C下總共2.5小時。SiH的紅外線分析確認此時間過後反應完成。接著使用旋轉蒸發器在油浴溫度120°C及1至2 mmHg真空下，將產物溶劑汽提。30分鐘後溶劑已移除，且產物在此溫度下係低黏度混濁液體。一旦冷卻至室溫，產物係半透明軟質蠟。

【0180】 基於實例11中之程序，藉由改變起始材料之量製得額外的二嵌段/三嵌段共聚物混合物，且此等係列在表1B中。

〔表1B〕：由單-Si(CH₃)₂H (SiH)官能性高密度聚乙烯(PE)及 α,ω -乙炔基封端之聚二甲基矽氧烷(Vi-PDMS-Vi)製備的二嵌段/三嵌段共聚物之特性；除共聚物中之PE的總重量%之外，也列出來自GPC的數量平均分子量Mn

BCP 實例	Mn PE	Mn PDMS	PE %
17	869	4362	17
18	1205	9308	11
19	1429	9308	13
20	1429	4362	25
21	1205	4362	22
22	1429	13402	10
23	1037	4362	19
24	1429	13402	10
25	1205	9308	11
26	1037	9308	10
27	1429	4362	25
28	869	13402	6
29	880	4362	17
30	4750	13402	26
31	1500	9308	13.9

參照實例4-GPC測試方法

【0181】 將如上所述在參照實例中製備之共聚物及矽基封端之聚烯烴樣本在保持160°C之PolymerChar GPC-IR上進行分析。使每個樣本通過1x PLgel 20 μ m 50 \times 7.5 mm保護管柱及4x PLgel 20 μ m Mixed A LS 300 \times 7.5 mm管柱，用由300 ppm的二丁基羥基甲苯(butylated hydroxyl toluene, BHT)所穩定之1,2,4-三氯苯(trichlorobenzene, TCB)以1 mL/min的流率洗提。秤取16 mg的共聚物樣本並用8 mL的TCB藉由儀器稀釋。關於分子量，使用習知之聚苯乙烯(polystyrene, PS)標準品 (Agilent PS-1及PS-2) 校正，將表觀單位調整為均聚乙烯(PE)，並且在

此溫度下使用已知的PS及PE於TCB中之Mark-Houwink係數。使用癸烷作為內部流動標記並將滯留時間調整至此峰。關於共單體結合，使用已知組成的共聚物以建立用於結合之校正曲線。

實例5-熱熔融黏著組成物

【0182】 下列起始材料係用於以下HMA實例中以製備熱熔融黏著組成物。

- (C1) Vi MQ：乙烯基官能性聚有機矽酸鹽MQ樹脂，其如美國專利第9,862,867號及美國專利第公開案第2015/0376482號所述者製備，具有73.1%的非揮發性內容物(NVC)於二甲苯中； $M_n = 6,207$ Da； $M_w = 17,721$ Da；及乙烯基（樹脂固體基礎(resin solids basis)）= 1.0%（由 ^{29}Si NMR分析）；及羥基含量=1.3%（樹脂固體基礎）
- (B1) Vi-PDMS₃₃₃-Vi：遙爪乙烯基封端之PDMS，其具有之DP = 333
- (B2) Vi-PDMS₁₂₄-Vi：遙爪乙烯基封端之PDMS，其具有124之DP；參照9044858；FW=74.47 g/mol Si；1.60 mol% M(Vi)；及4654 g/mol乙烯基。
- (A1) SiH PE：單SiMe₂H封端之聚乙烯($M_n = 1,500$ g/mol)，其如以上參照實例F中所述者製備。
- 甲苯來自Fisher Scientific，ACS等級。
- 卡斯特催化劑，其具有675 ppm Pt於甲苯中。

HMA比較例5-1：PE（單SiH）佔5wt%，摻合有比例為6/4 wt/wt之Vi MQ/Vi-PDMS-Vi (123-A: MQ-PDMS-CP#1)

【0183】 此混合物的組成係：57.0% (C1) Vi MQ + (B1) 38.0% Vi-PDMS₃₃₃-Vi + (A1) 5.0% SiH PE。向100 mL圓底燒瓶裝入3.8的(C1) Vi MQ溶液（2.85 g固體）、0.25 g的(A1) SiH PE、及6.43 g的甲苯以達到30%固體。將1.9 g的(B1) Vi-PDMS₃₃₃-Vi溶解在4.43 g甲苯中。將此溶液添加至Vi MQ/SiH PE溶液中，同時混合。將該燒瓶置於旋轉蒸發器上，然後使用溫度為120°C的油浴旋轉加熱。一旦觀察到溶液澄清，即施加真空以移除溶劑。在室溫下，所得產物係不透明蠟狀材料（粒狀）。

HMA比較例5-2：PE（無官能性）佔5wt%，摻合有比例為6/4 wt/wt之Vi MQ及Vi-PDMS-Vi (27132-123-F)

【0184】 使用HMA比較例5-1之製備方法，使(A1) Vi MQ及(B1) Vi-PDMS₃₃₃-Vi的60/40摻合物與以5%添加的無官能性聚乙烯（具有之Mn為1580 g/mol）摻合。此混合物的組成係：57.0% (C1) Vi MQ + (B1) 38.0% Vi-PDMS₃₃₃-Vi + 5.0%的無官能性聚乙烯。產物在室溫下係不透明蠟狀材料，並且在120°C（油溫）下係非常混濁的黏性液體。

HMA比較例5-3 (27132-100A)：

【0185】 使用HMA比較例5-1及5-2之程序製備(C1) Vi MQ及(B1) Vi-PDMS₃₃₃-Vi的60/40摻合物，不同的是省略SiH PE及非反應性聚乙烯。

HMA實例5-1（非反應性熱熔融黏著劑）

【0186】 將Vi MQ (C1) /Vi-PDMS₃₃₃-Vi (B1)的60/40摻合物與如以上參照實例31中所述者製備之聚乙烯-聚二甲基矽氧烷嵌段共聚物(polyethylene - polydimethylsiloxane block copolymer, PE - PDMS BCP)以一定量添加，導致5% PE在最終產物（與沒有溶劑之總固體相比，經計算為5%）中。此混合物的組成係：57.0% (C1) Vi MQ + 38.0% (B1) Vi-PDMS₃₃₃-Vi + 5.0%聚乙烯（其來自(A1)共聚物的聚乙烯嵌段）。向100 mL圓底燒瓶裝入3.8 g的(C1) Vi MQ溶液（2.85 g固體）、(A1) 1.8 g的實例31之BCP、(B1) 0.35 g的Vi-PDMS₃₃₃-Vi、及(D1) 10.62 g的甲苯（30%固體）。將燒瓶置於油浴溫度為120°C的旋轉蒸發器上。一旦(A1)共聚物溶解並且溶液變澄清，即施加真空以移除溶劑。在真空為3至4 mmHg下放置45分鐘。該產物在室溫下係一種蠟（半透明/不透明取決於厚度）且在120°C（油溫）下係半透明黏性液體。

HMA實例5-2（非反應性熱熔融黏著劑）

【0187】 將(C1) Vi MQ / (B1) Vi-PDMS₃₃₃-Vi的60/40摻合物與如以上參照實例31中所述者製備之(A1)聚乙烯-聚二甲基矽氧烷嵌段共聚物(PE - PDMS BCP)以一定量添加，導致2.5% PE在最終產物（與沒有溶劑之總固體相比，經計算為2.5%）中。

【0188】 此混合物的組成係：57.0% (C1) Vi MQ + (B1) 40.5wt% Vi-PDMS₃₃₃-Vi + 2.5wt% PE（其來自如以上參照實例31中所述者製備之PE - PDMS BCP）。除了較低的PE負載來自BCP之外，此樣本係與HMA實例5-1類似地製

造。該產物在室溫下係半透明的蠟，並且在120°C（油溫）下係黏性液體（透明/輕微霧度）。

HMA實例5-3（非反應性熱熔融黏著劑）

【0189】 將(C1) Vi MQ / (B1) Vi-PDMS₃₃₃-Vi的60/40摻合物與如以上參照實例31中所述者製備之(A1)聚乙烯-聚二甲基矽氧烷嵌段共聚物(PE - PDMS BCP)以一定量添加，導致1.5% PE在最終產物（與沒有溶劑之總固體相比，經計算為1.5%）中。

【0190】 此混合物的組成係：57.0% (C1) Vi MQ + (B1) 41.5wt% Vi-PDMS₃₃₃-Vi + 1.5wt% PE（其來自參照實例31的嵌段共聚物）。除了較低的SiH PE負載之外，此樣本係與HMA實例5-1類似地製造。該產物在室溫下係半透明的蠟，並且在120°C（油溫）下係黏性液體（輕微霧度）。

下表3顯示了分析如上所述者製備之HMA組成物的結果。比較例顯示對於電子裝置組裝過程中某些應用而言，僅僅摻合均聚物PE不能提供成功熱熔融性黏著劑所需的潛變降低(HMA Comp. Ex. 5-2)。藉由將PE嵌段接枝到PDMS上，在與PDMS及MQ樹脂結合（摻合）之前製備之聚乙烯-聚二甲基矽氧烷嵌段共聚物，可以維持所得熱熔融黏著組成物的熔融黏度，同時顯著降低所得黏著劑的潛變(HMA Ex. 5-1)。注意，在所有情況下能維持低熔融動態黏度 η^* 係有利於熱熔融施配應用。

〔表3〕：摻混PE均聚物及摻混PE-PDMS嵌段共聚物之間的比較；T_{jump}係從振盪流變儀中動態黏度 η^* 開始躍變（2.5°C/min，自該熔體進行1 Hz冷卻實驗）

獲得， T_{melt} 係自 $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 之DSC加熱實驗中所獲得之熔融吸熱的峰值溫度，在 25°C 下之潛變為在 100 Pa 下 $10,000\text{ s}$ 之後的剪切應變， η^* 為在 1 Hz 下來自 120°C 之振盪剪切；在HMA性質中所示的係最終應用中所欲的，非所欲的、或中性之值。

樣本	批次#	T_{jump} , $^{\circ}\text{C}$ (流變儀)	T_{melt} , $^{\circ}\text{C}$ (DSC)	25 $^{\circ}\text{C}$ 下之潛變	在 120 $^{\circ}\text{C}$ 之 η^* , Pa.s
HMA Comp. Ex. 5-3	27132-100A	無	無	9.4	21.7
HMA Comp. Ex. 5-2	27132-123F	無	117	6.35	26.8
HMA Ex.5-1	27132-123B	114	115	0.14	28.5

【0191】 HMA Comp. Ex. 5-2及Comp. Ex 5-3在 25°C 下之潛變值係不足以用於某些電子裝置程序組裝應用上。

【0192】 在此實例6中，用表4中總結的特定嵌段共聚物（BCP實例）製備額外的熱熔融黏著組成物（HMA實例）。此等熱熔融黏著組成物的具體細節，特別是嵌段共聚物的架構、在總配方中PE的使用量、及熱熔融配方基底（其中所混合的該等共聚物）係給予在表5中。

〔表4〕：熱熔融黏著劑(hot melt adhesive, HMA)實例中使用何種嵌段共聚物(block copolymer, BCP)實例（包括其架構）的詳細內容

HMA 實例	BCP，來自參照實例	BCP 架構
6-1	31	二嵌段/三嵌段
6-2	31	二嵌段/三嵌段
6-3	31	二嵌段/三嵌段
6-4	n/a	均聚物 PE
6-5	15	三嵌段
6-6	16	三嵌段

6-8	17	二嵌段/三嵌段
6-9	3	三嵌段
6-10	4	三嵌段
6-11	18	二嵌段/三嵌段
6-12	21	二嵌段/三嵌段
6-13	5	三嵌段
6-14	19	二嵌段/三嵌段
6-15	20	二嵌段/三嵌段
6-16	22	二嵌段/三嵌段
6-17	23	二嵌段/三嵌段
6-18	6	三嵌段
6-19	24	二嵌段/三嵌段
6-20	24	二嵌段/三嵌段
6-21	26	二嵌段/三嵌段
6-22	26	二嵌段/三嵌段

【0193】 表5含有非反應性HMA組成物、額外的BCP架構、及含有聚乙
烯的HMA組成物之詳細結果。不希望受理論束縛，據信若維持低潛變（諸如<
0.2），則在熱熔融應用中可獲得較佳的性能。此將允許電子裝置製造商將
HMA組成物施加至一基材上、製備該組裝、並快速獲得足夠的機械力阻力以允
許開始下一個程序步驟。低熔融黏度（諸如< 50 Pa.s、替代地在120°C下< 20
Pa.s）可有助於促成薄接合線、及精確施配技術（噴射等）的用途。因此，此
低熔融黏度將能夠生產不斷收縮的電子裝置，例如用於窗口接合(window
bonding)。就熱熔融黏著劑的工業應用而言，某些電子裝置製造商希望在120°C
左右得到可擠出熔體，同時當冷卻至80°C時，該熔體突然增加的黏度將有效地
提供瞬間的生胚強度，使該黏著劑快速凝固。此將有助於降低組裝操作的總擁
有成本。如表5中可以看出，如本文中所述者製備的大多數HMA組成物均可達

到此等標準。其中PE負載相對較低的一些HMA組成物，例如% PE低於2.5%

(HMA Ex. 2及3、19及22)可能用於其他應用。此外，如表3的討論中已經提到，使用PE均聚物(即，不製備PE-PDMS嵌段共聚物)導致在本文中的測試條件下潛變降低效果較差。HMA Ex. 4顯示在5%下，PE均聚物未能提供足夠的潛變抗性，然而，當PE - PDMS嵌段共聚物在足以提供5% PE的負載使用時，可獲得足夠的潛變抗性用於電子裝置組裝程序。

【0194】 表中有關性能最佳化的一些重點係藉由突顯**所欲的**(粗體、斜體、及加底線) vs.中性的項目來完成。

[表5]：嵌段共聚物組成參數對於非可濕固化熱熔融黏著劑的關鍵性能標準之影響， T_{jump} 係從振盪流變儀中動態黏度 η^* 開始躍變(2.5°C/min，自該熔體進行1 Hz冷卻實驗)獲得， T_{melt} 係自20°C/min之DSC加熱實驗中所獲得之熔融吸熱的峰值溫度，在25°C下之潛變為在100 Pa下10,000 s之後的剪切應變， η^* 為在1 Hz下來自120°C之振盪剪切； M_n ：數量平均分子量，單位Da，依嵌段共聚物結構指示；在HMA性質中所示的係在最終應用中**所欲的**、**非所欲的**(加底線文字)、或中性之值

	嵌段共聚物結構					熱熔融基底		HMA 性質		
HMA 實例	架構	PE%	PE Mn	PDMS%	PDMS Mn	Vi MQ %	PDMS2%	T_{jump} , °C	潛變	η^* Pa.s
6-1	二嵌段	5.00	1500	31	9308	57	7	114	0.140	28.5
6-2	二嵌段	2.50	1500	16	9308	57	25	110	4.130	12.1
6-3	二嵌段	1.50	1500	9	9308	57	32	111	6.580	13.5
6-4	只有 SiH PE	5.00	1500	無	無	57	38	無	5.83	19.4
6-5	三嵌段	5.00	1500	16	9308	57	22	113	0.020	90.3
6-6	三嵌段	5.00	869	27	9308	57	11	104	0.002	7.7

第80頁，共 95 頁(發明說明書)

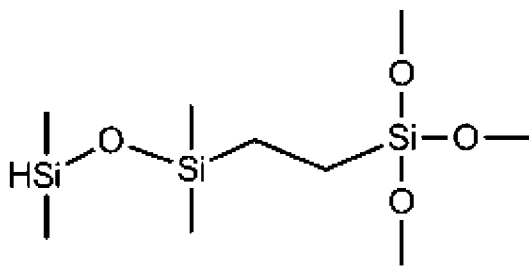
6-8	二嵌段	5.00	869	26	4362	57	12	98.5	0.009	5.8
6-9	三嵌段	5.00	869	13	4362	57	25	97.8	0.021	17.7
6-10	三嵌段	5.00	1205	19	9308	57	19	107.7	0.005	48.7
6-11	二嵌段	5.00	1205	38	9308	57	0	106.5	0.004	17.3
6-12	二嵌段	5.00	1205	18	4362	57	20	105.8	0.052	29.4
6-13	三嵌段	5.00	1429	16	9308	57	22	109.8	0.018	71.9
6-14	二嵌段	5.00	1429	33	9308	57	5	107.7	0.006	35.8
6-15	二嵌段	5.00	1429	15	4362	57	23	108.3	0.100	38.0
6-16	二嵌段	5.00	1429	47	13402	48	0	108.0	0.313	2.8
6-17	二嵌段	5.00	1037	21	4362	57	17	100.5	0.013	17.6
6-18	三嵌段	5.00	1037	22	9308	57	16	101.6	0.002	30.8
6-19	二嵌段	1.25	1429	11.75	13402	59	27.8	108.2	1.560	19.6
6-20	二嵌段	2.50	1429	23.5	13402	59	15.6	107.4	0.112	22.9
6-21	二嵌段	2.50	1037	22	9308	59	17	101.2	0.031	10.7
6-22	二嵌段	1.25	1037	11	9308	59	28	95.3	0.454	14.4

在上表5中，PDMS係遙爪乙炔基封端之聚二甲基矽氧烷，其具有之DP為56。

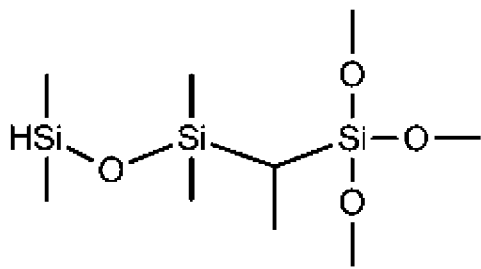
【0195】 在此實例7中，製備縮合反應性（可濕氣固化）熱熔融黏著組成物的樣本，並與不含聚烯烴-聚二有機矽氧烷嵌段共聚物之可濕固化熱熔融黏著組成物進行比較。

【0196】 下列起始材料係用於以下可濕氣固化熱熔融黏著劑(moisture curable hot melt adhesive, MC-HMA)實例中以製備熱熔融黏著組成物。

- “(C2)甲氧基官能性MQ樹脂（參照9085160， $M_w = 20,000$ Da，NVC為74.8%固體於二甲苯中），其根據美國專利公開案第2015/0376482號藉由使乙炔基官能性聚有機矽酸鹽MQ樹脂與乙炔三甲氧基矽烷(ethylene trimethoxysilane, ETM)反應來製備。ETM係 $FW=282.55$ g/mol之異構物的混合物（65%為 β 形式及35%為 α 形式），其具有以下化學通式



β加成物



α加成物

- “(B3) $(\text{OCH}_3)_3\text{-PDMS}_{333}\text{-(OCH}_3)_3$ 係三甲氧基封端之PDMS，其具有之DP為333（參照9084111）
- “(B4) Vi-PDMS₅₆-Vi係遙爪乙烷基封端之PDMS，其具有之DP = 56；參照8327406；FW=74.82 g/mol Si；3.43 mol% M(Vi)；及2181 g/mol乙烷基。
- 「單SiH封端之聚乙烯」：在一末端用式-SiMe₂H的基團封端之聚乙烯，其具有之Mn為1037 g/mol (B08294, 1037 g/mol) - 2A5水洗滌
- 甲苯- Fisher Scientific ACS等級
- 於甲苯中之卡斯特催化劑溶液
- 「IBTMS」係異丁基三甲氧基矽烷。
- 「TTBT」係四-三級-丁氧基鈦酸酯。

MC-HMA實例7-1（可溼氣固化熱熔融黏著劑）：

【0197】 首先，合成具有三甲氧基矽基官能度的聚乙烯-聚二甲基矽氧烷嵌段共聚物，即，大部分組分具有組成為PE-PDMS-ETM的二嵌段，其中PE及PDMS嵌段的Mn分別為1037 g/mol及4362 g/mol。需注意的是，PE-PDMS-ETM係指在PE及PDMS之間其中遙爪乙炔基封端之PDMS的一個末端乙炔基端係經由用上述ETM混合物矽氫化反應轉化的嵌段共聚物。此處使用的特定共聚物含有18% PE。為獲得乙炔基封端之共聚物PE-PDMS-Vi，向1 L圓底燒瓶裝入(B4) Vi-PDMS₅₆-Vi遙爪乙炔基封端之PDMS (63.00 g, 0.0289mol Vi)、如以上參照實例中所述者製備具有之Mn為1037 g/mol的單SiH PE(15.00 g, 0.0145mol SiH)、及甲苯(312.0 g)。此合計為20%固體於甲苯中。將此反應混合物加熱到100°C，之後添加卡斯特催化劑的甲苯溶液(0.65 g的溶液，其含有1200 ppm的Pt)。此合計以固體計為10 ppm的Pt。使用鋁塊加熱器，將溫度設定為120°C以將該反應混合物加熱至內部溫度為100°C，總共3小時。在2.5小時之後使用紅外線光譜(IR)分析樣本，顯示該反應已完成。一旦合成PE-PDMS-Vi共聚物，即添加4.1 g ETM混合物。然後將該反應混合物在~100°C下保持2.5小時。在2小時的時候分析的樣品之IR分析顯示反應已完成。接著，將由此製備的三甲氧基矽基封端PE-PDMS₅₆-(OCH₃)₃之共聚物摻混入比例為60/40的MQ樹脂及PDMS摻合物中。針對此目的，將46.9 g的(B3) (OCH₃)₃-PDMS₃₃₃-(OCH₃)₃聚合物(三甲氧基矽基封端之PDMS，具有之DP為333)溶入該嵌段共聚物溶液中。接下來添加228.64 g的於甲苯溶液中之(C2)甲氧基官能性聚有機矽酸鹽MQ樹脂(具有171 g固體)。將此混合物置於油浴溫度設定為120°C的旋轉蒸發器上。施加輕微的真空直至移除大部分溶劑，在此之後施加全真空(1-2 mmHg)維持2小時。該材料在此溫度下係混濁黏性液體。在此時，添加TTBT催化劑溶液。催化劑溶液事

先藉由在氮氣覆蓋層下將13g的IBTMS及1g的TTBT裝入小瓶中並混合而製得。在充分混合15分鐘後，將所得HMA組成物在熱的同時倒入300-mL鋁匣（一般用於熱熔槍施配）中，並用經聚矽氧潤滑的柱塞密封。

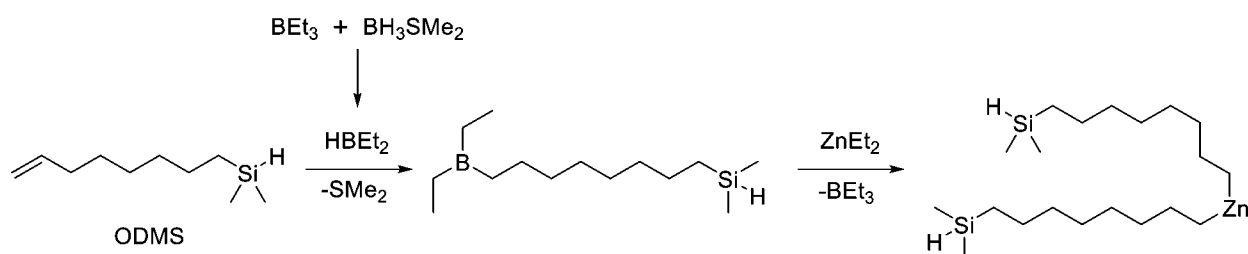
【0198】 表6含有原型可溼氣固化HMA組成物（MC-HMA實例1）與不含聚烯烴-聚二有機矽氧烷嵌段共聚物的HMA組成物的比較，該原型可溼氣固化HMA組成物含有如上所述之經ETM轉化的嵌段共聚物。此等比較性HMA組成物係如美國專利第9,862,867號及美國專利公開案第2015/0376482號中所述者製備。從商業產品的數據中可以看出，熔融黏度的降低（所欲的）一般導致搭接剪切黏著強度(lap shear adhesion strength)非所欲的降低，該搭接剪切黏著強度係用作固化間隔小於1500分鐘的生坯強度及固化間隔為30240分鐘（21天）的潛變抗性的量度單位。在此實例之測試條件下，如上述使用PE-PDMS-ETM嵌段共聚物製備的可溼氣固化HMA組成物提供了降低熔融黏度及增加搭接剪切黏著強度兩者的效益。

〔表6〕：可溼氣固化原型MC-HMA實例1 (27252-079)，其含有5wt% PE vs.1037 Mn PE偶合56 DP PDMS且在另一端用三甲氧基矽基部分封端的固體；濕氣固化之前熔融黏度提供針對該融體的熔融可施配性的指示（較小的數字係所欲的），同時搭接剪切黏著性提供針對生坯強度的指示（較高的數字係較佳）

	比較性 MC-HMA 7-1	比較性 MC-HMA 7-2	比較性 MC-HMA 7-3	比較性 MC-HMA 7-4	MC-HMA Ex. 7-1
100°C下之黏度，Pa·s	620	300	200	25	14.7

	比較性 MC-HMA 7-1	比較性 MC-HMA 7-2	比較性 MC-HMA 7-3	比較性 MC-HMA 7-4	MC-HMA Ex. 7-1
固化間隔, min	對 Al 之的搭接剪切黏著性, psi				
60	9	7	3	低	5
240	10	9	7	低	10.7
1440	20	15	16.3	8	26
30240	40	33	85.2	81	173

參考實例8



【0199】 下列反應及操作係使用經烘箱乾燥之玻璃器皿，在乾燥、氮氣充填的手套箱(< 1 ppm O₂)中進行。

【0200】 向在玻璃小瓶中之三乙基硼烷(5.8 mL, 40 mmol)添加入硼烷二甲基亞碲錯合物(10 M溶液, 2.0 mL, 20 mmol)。將該混合物在室溫下攪拌1小時，然後在冷凍櫃中冷卻至-30°C。然後將小瓶從冷凍櫃中移出並置於已經預先冷卻至-30°C之鋁塊中。向該小瓶添加已經預先冷卻至-30°C之7-辛烯基二甲基矽烷(10.02 g, 58.8 mmol)。將混合物在室溫下攪拌2小時，然後置於真空下30分鐘。

【0201】 將7.148 g (30 mmol)的混合物添加至玻璃小瓶中。向該小瓶添加二乙基鋅3.70 g (30 mmol)並且將混合物在環境溫度下攪拌2小時。將混合物通

過0.45 μm PTFE過濾器過濾，並且將濾液在真空及環境溫度下攪拌2小時，然後在真空及60°C下攪拌2小時。將混合物通過0.45 μm PTFE過濾器過濾，並且向該濾液添加二乙基鋅(1.23 g, 10 mmol)。將該混合物在環境溫度下攪拌1小時、然後在真空及環境溫度下1小時、然後在真空及60°C下2小時、及然後在真空及100°C下3小時。將混合物冷卻並通過0.45 μm PTFE過濾器過濾，並且將該無色的濾液(5.08 g)儲存在-30°C下。 $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, C_6D_6) δ 4.15 (9-tet, $^3J_{\text{HH}} = 3.6$ Hz, SiH, 2H), 1.62 (quin, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz, ZnCH_2CH_2 , 4H), 1.39 (br, CH_2 , 20H), 0.6 (br m, SiCH_2 , 4H), 0.34 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, ZnCH_2 , 4H), 0.06 (d, $^3J_{\text{HH}} = 3.7$ Hz, SiCH_3 , 12H)。 $^{13}\text{C NMR}$ (101 MHz, C_6D_6) δ 37.1, 33.8, 30.1, 30.0, 26.9, 24.9, 16.4, 14.6, -4.3。

參照實例9-用於參照實例之測試方法

【0202】 $^1\text{H NMR}$ ： $^1\text{H NMR}$ 光譜在環境溫度下在Bruker AV-400光譜儀上記錄。相對於TMS (0.00 ppm)，苯- d_6 之 $^1\text{H NMR}$ 的化學位移對應於7.16 ppm ($\text{C}_6\text{D}_5\text{H}$)。

【0203】 $^{13}\text{C NMR}$ ：使用配備Bruker Dual DUL高溫CryoProbe之Bruker 400 MHz光譜儀收集聚合物的 $^{13}\text{C NMR}$ 光譜。藉由將大約2.6g的四氯乙烷- d_2 /含有0.025M參乙醯基丙酮酸鎘(弛豫劑)之鄰二氯苯的50/50混合物添加至10 mm NMR管內0.2 g的聚合物中。藉由將該管及其內容物加熱至150°C使樣本溶解並均質化。在120°C的樣品溫度下，在7.3秒脈衝重複延滯下每個數據檔案使用320次掃描獲取數據。

【0204】 GC/MS：使用電子撞擊離子化(electron impact ionization, EI)之串連氣相層析/低解析度質譜儀(Tandem gas chromatography/low resolution mass spectroscopy)，在配備Agilent Technologies 5975惰性XL質量選擇偵測器及Agilent Technologies Capillary管柱（HP1MS，15 m × 0.25 mm，0.25微米）之Agilent Technologies 6890N系列氣相層析儀上以70 eV按照以下進行：

程序方法：

烘箱平衡時間0.5分鐘

50°C，0分鐘

然後25°C/min至200°C持續5分鐘

操作時間11分鐘

【0205】 GPC：凝膠滲透層析系統，由Polymer Laboratories Model PL-210或Polymer Laboratories Model PL-220儀器所組成。在140°C下操作管柱及樣品轉盤槽(carousel compartment)。使用三個Polymer (Laboratories 10-micron Mixed-B管柱。溶劑係1,2,4三氯苯。該等樣本以0.1克聚合物於50毫升含有200 ppm丁基化羥基甲苯(BHT)之溶劑中的濃度製備。樣本藉由在160°C下輕微攪拌2小時製備。所使用的注射體積係100微升且流速係1.0 ml/分鐘。

【0206】 用21種分子量在580至8,400,000範圍內之窄分子量分佈聚苯乙烯標準品進行GPC管柱組的校正，該等標準品經安排在6個「調配(cocktail)」混合物中，該等混合物在個別分子量之間具有至少十倍の間隔。標準品購自Polymer Laboratories (Shropshire, UK)。針對分子量等於或大於1,000,000，該等聚苯乙烯標準品係以0.025公克於50毫升溶劑中製備；而針對分子量小於1,000,000，該等聚苯乙烯標準品係以0.05公克於50毫升溶劑中製備。在80°C下溫和攪拌30分鐘

使聚苯乙烯標準品溶解。首先操作該等窄標準品混合物，並按最高分子量組分遞減的順序進行以使降解減到最低。使用以下等式（如Williams及Ward, J. Polym. Sci., Polym. Let., 6, 621 (1968)中所述者）將聚苯乙烯標準品峰分子量轉換成聚乙烯分子量： $M_{\text{聚乙烯}}=0.431(M_{\text{聚苯乙烯}})$ 。使用Viscotek TriSEC軟體3.0版進行聚乙烯當量分子量計算。

【0207】 分子量：分子量藉由光學分析技術判定，其包括串聯低角度雷射光散射偵測器之解捲積凝膠滲透層析法(GPC-LALLS)，如由Rudin, A.，「Modern Methods of Polymer Characterization」，John Wiley & Sons, New York(1991)第103-112頁所述者。

參照實例10

【0208】 向250 mL玻璃廣口瓶添加15.5 g (2.71 mmol, 1當量) SiH封端之聚(乙烯-共-辛烯) (藉由¹H-NMR, M_n 為5731 g/mol, 藉由GPC, M_n 為4690 g/mol、 M_w 為12.710 g/mol、PDI 2.71、12.8 mol%辛烯) 並放入氮氣填充的手套箱中。接著，在此聚烯烴之上直接稱取5.46 g (1.08 mmol, 0.4當量) 的二乙烯基PDMS (Gelest DMS-V21, 藉由NMR, M_n 為5038)。將125 mL的甲苯添加至廣口瓶中並加熱至110°C以溶解。接著，將18.5 mg PtMe₂COD (2 mol%)以固體添加至廣口瓶中，並將清透無色溶液攪拌過夜。

【0209】 15小時後，移出等分試樣用於¹H-NMR。基於聚烯烴及聚矽氧的化學計量並將主要脂族峰與起始材料之已知值積分，計算出大約98%的轉化率。NMR未偵測到乙烯基或SiH基團。

【0210】 將反應冷卻至觸摸為溫熱並傾倒至不鏽鋼盤中以乾燥過週末。收集到20.4 g產物。高溫液相層析分析顯示樣本含有< 1.5 wt%的聚矽氧，與¹H-NMR數據一致。三嵌段中有65.1%的聚烯烴。

參照實例11

【0211】 向250 mL廣口瓶添加9.1 g (0.608 mmol, 1當量) SiH封端之聚(乙烯-共-辛烯) (藉由¹H-NMR, M_n 為14978 g/mol, 藉由GPC, M_n : 14246 g/mol、 M_w : 32784、15.2 mol%辛烯) 並放入氮氣填充的手套箱中。接著，在此聚烯烴之上直接稱取4.16 g (0.24 mmol, 0.4當量) 的二乙基PDMS (DMS-V31, Gelest, 藉由NMR, M_n 17135 g/mol)。將160 mL的甲苯添加至廣口瓶中並加熱至90°C以溶解。接著，將0.81 mL (2 mol%)的於甲苯中之PtMe₂COD催化劑的5 mg/mL溶液添加至反應中，並將廣口瓶在90°C下攪拌過夜。

【0212】 18小時後，移出等分試樣並乾燥以用於NMR。¹H-NMR指示沒有更多可觀察到的SiH。基於聚烯烴及聚矽氧的化學計量並將主要脂族峰與起始材料之已知值積分，計算出大約64%的轉化率。可觀察到對應於乙烯基的0.29個質子。

【0213】 接著，將反應冷卻至觸摸為溫熱並從手套箱中移出。接著將廣口瓶倒入金屬盤中並使其在通風櫥中乾燥。接著，將盤置於真空烘箱中並在55°C下乾燥過夜。分離出12.76g的總材料。高溫液相層析顯示樣本為大約7.4 wt%的游離PDMS、或大約37.2%的三嵌段及47.6%的二嵌段共聚物。三嵌段中有63.6%的聚烯烴。

產業利用性

【0214】 與含有聚烯烴均聚物而非聚烯烴-聚二有機矽氧烷嵌段共聚物的比較性熱熔融黏合組成物相比，發現聚烯烴-聚二有機矽氧烷嵌段共聚物為聚有機矽氧烷熱熔融黏著組成物提供了性能益處。不希望受理論束縛，據認為將聚烯烴接枝至聚二有機矽氧烷聚合物嵌段中使該所得共聚物能夠極佳地分散至包含聚有機矽酸鹽樹脂及聚二有機矽氧烷聚合物之聚二有機矽氧烷熱熔融黏著組成物中，從而提升了增加剛性/模數的所欲之性能目標。經分散之聚烯烴相的結晶據認為提供了類似於次微米分散顆粒或分散相如何強化複合物之強化作用。

【0215】 據認為，將聚烯烴-聚二有機矽氧烷嵌段共聚物以足以提供相對低量之聚烯烴諸如聚乙烯的量（例如至多及包括5%）添加至聚有機矽氧烷熱熔融黏著組成物中可使該黏度或模數在從熔體施配溫度冷卻時在相對窄的5°C區間內因聚乙烯相的結晶而增加超過一個數量級（相較於不含該共聚物之相同的聚有機矽氧烷熱熔融黏著組成物）。此係相比於習知聚有機矽氧烷熱熔融黏著組成物之顯著改良，習知組成物隨著溫度降低展現出更和緩的黏度或模數增加。

用語的定義及用法

【0216】 除非本說明書之上下文中另有指明，否則所有數量、比例與百分比皆以重量計。組成物中所有起始材料的量以重量計共100%。發明內容及發明摘要特此以引用方式併入本文中。除非本說明書之上下文中另有指明，否則冠詞「一(a, an)」與「該(the)」各指一或更多者。所揭示的範圍包括該範圍本身以及涵蓋於其內之所有數，同時也包括端點。舉例而言，所揭示的範圍1至

20不只包括該範圍1至20（包括端點），同時也各別包括1、2、3、4、6、10、及20，以及該範圍內所涵蓋的任何其他數字。此外，所揭示的範圍例如1至20包括例如1至3、2至6、10至20及2至10之子集合，以及該範圍內所涵蓋的任何其他子集合。相類似地，所揭示的馬庫西群組包括整個群組以及任何各別選項以及涵蓋於其內的子群組。舉例而言，所揭示的氫原子、烷基、烯基或芳基馬庫西群組各別包括選項烷基；氫、烷基、及芳基之子群組；氫及烷基之子群組；以及任何其他獨立選項以及涵蓋於其內的子群組。

【0217】 「元素週期表(Periodic Table of the Elements)」係指由1987年，CRC Press, Inc，在CRC Handbook of Chemistry and Physics，第68th版中發表的元素週期表。任何提及的一族或多族意指使用IUPAC系統對族編號之此元素週期表中所對映之該族或該等族。

【0218】 用語「潛變(creep)」係指在靜態負載（恆定應力）下的剪切應變。潛變抗性（其中根據本發明的熱熔黏著劑展現出最小的潛變，或比不包含聚烯烴-聚有機矽氧烷嵌段共聚物的習知聚有機矽氧烷組成物更小的潛變係所欲的性質。

【0219】 用語「包含(comprise)」及其衍生詞（例如，comprising、comprises）意指包括並不意欲排除任何額外組分、起始材料、步驟、或程序的存在，無論其是否在本文中明確地陳述。

【0220】 用語「生坯強度(green strength)」係指在熱熔黏著劑達成完全固化之前，當將反應性熱熔黏著劑組成物從施配溫度冷卻至較低溫度時的凝固及模數增加。所欲的是，如本文中所述製備之熱熔黏著劑在小量冷卻後快速具有高生坯強度，例如在冷卻5°C之後凝固。

【0221】 用語「**烴基(hydrocarbyl)**」意指僅含氫原子及碳原子的基團，其包括支鏈或非支鏈的、飽和或不飽和的、環狀或非環狀的基團。單價烴基包括烷基（包括環烷基）、烯基、烷二烯基、環烯基、環烷二烯基、芳基、及炔基。

【0222】 用語「**著色劑(colorant)**」包括用於對由本文中所述的熱熔融黏著組成物製備之熱熔融黏著劑賦予顏色的任何起始材料。

【0223】 用語「**遙爪(telechelic)**」係指反應性聚合物且意指該反應性聚合物在鏈端處具有反應性官能基，其中該等聚合物鏈端可以具有相同或不同的反應性官能基。如本文中所使用，**A)**矽基封端之聚烯烴及**B)**聚二有機矽氧烷中之一者、兩者可以是遙爪，或兩者都不是遙爪。

【0224】 本說明書通篇使用以下縮寫。

〔表X〕-縮寫.

縮寫	定義
BCP	嵌段共聚物
°C	攝氏度
Da	道耳頓或 g/mol
DMAP	4-(二甲基胺基)吡啶
DMF	N,N-二甲基甲醯胺
DMPU	1,3-二甲基-3,4,5,6-四氫-2-嘓啶酮
DP	聚合度
Et	乙基
FTIR	傅立葉轉換紅外線
FW	式量
g	克
GPC	凝膠滲透層析法或粒徑排阻層析法，其可如參照實例 4 中所述者測量

縮寫	定義
HMA	熱熔黏著劑
hr	小時
IBTMS	異丁基三甲氧矽烷
IR	紅外線
kDa	千道耳頓或 1,000 Da
L	公升
Me	甲基
mg	毫克
min	分鐘
mL	毫升
mmol	毫莫耳
Mn	以 GPC 測定的數量平均分子量(Da)；聚二有機矽氧烷的 Mn 可以藉由粒徑排除層析法（商用 GPC 技術）測量。本文中所產生之矽基封端之聚烯烴及聚烯烴-聚二有機矽氧烷嵌段共聚物的 Mn 可藉由上述參考實例 4 的方法測量。
mol	莫耳
Mw	以 GPC 測定之重量平均分子量(Da)
nm	奈米
NMI	N-甲基咪唑
NMR	核磁共振
NVC	非揮發性內容物
PD	多分散性-基於 Mw 與 Mn 的比例
PDI	多分散性指數
PDMS	聚(二甲基矽氧烷)
PE	聚乙烯
Ph	苯基
ppm	每百萬份之重量份
PtMe ₂ COD	(1,5-環辛二烯)二甲基鉑(II) (CAS 號 12266-92-1)
RT	20°C 至 25°C 之室溫
THF	四氫呋喃
TMAF	四甲基氟化銨
TMEDA	四亞甲基二胺
TTBT	四-三級-丁氧基鈦酸酯

縮寫	定義
μ	微
Vi	乙烯基

本發明之實施例

【0225】 在第一實施例中，熱熔融黏著組成物可以是非反應性的，並且該熱熔融黏著劑將藉由使該熱熔融黏著組成物從熔融施配溫度冷卻至較低溫度來形成。在此實施例中，起始材料包含如上述之(A)、(B)、及(C)，且在上述起始材料上之取代基(R基團)彼此係非反應性的，而(D)催化劑、(E)交聯劑、及(F)抑制劑一般係不添加至非反應性熱熔融黏著組成物中。

【0226】 在第一第二實施例中，熱熔融黏著組成物係反應性的並且包含起始材料(A)、(B)、(C)、及(D)。該反應性熱熔融黏著組成物藉由冷卻及固化兩者硬化。當熱熔融黏著組成物係反應性時，其可進一步包含起始材料(E)交聯劑。當熱熔融黏著組成物係可矽氫化反應固化時，起始材料(D)包含上述矽氫化反應催化劑。在可矽氫化反應固化熱熔融黏著組成物中，起始材料(A)、(B)、及(C)中之一或多者具有能夠在此實施例中進行矽氫化反應的末端脂族不飽和烴基。在此實施例中，(E)交聯劑可具有矽鍵結氫原子。在此實施例中可添加(F)抑制劑以控制可矽氫化反應固化熱熔融黏著組成物的固化速率。

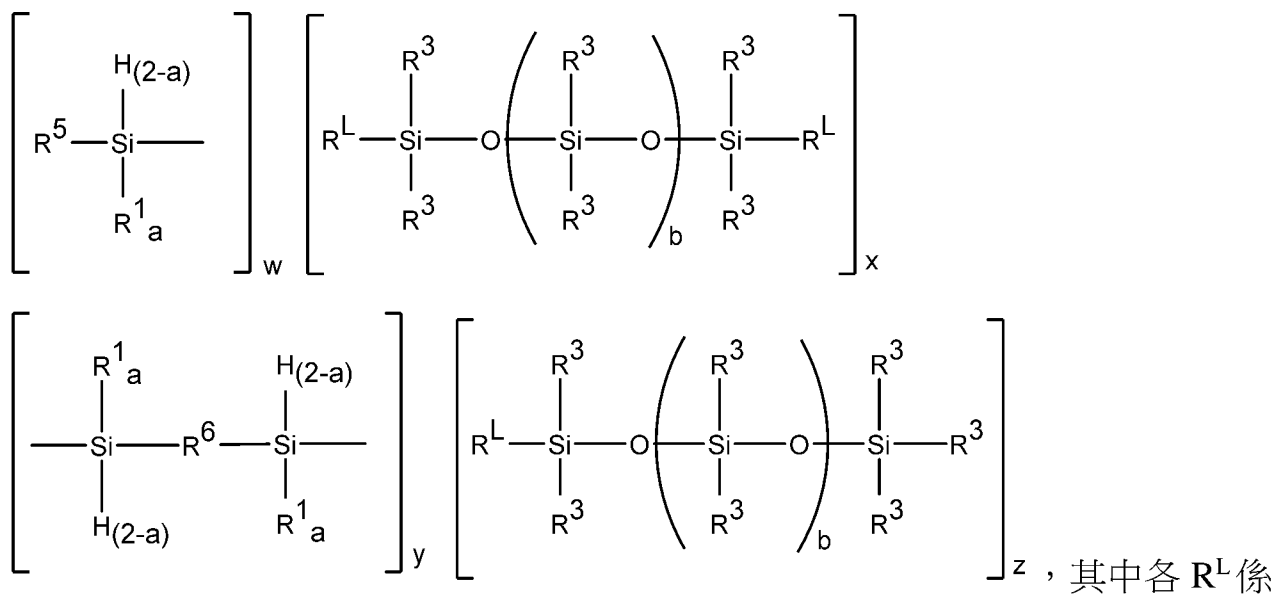
【0227】 當熱熔融黏著組成物係可縮合反應固化熱熔融黏著組成物時，起始材料(D)包含縮合反應催化劑。在此實施例中，起始材料(A)、(B)、及(C)中之一或多者具有矽鍵結可水解取代基。在此實施例中，可縮合反應固化熱熔融黏著組成物可進一步包含(H)去濕劑。

【0228】 可替代地，熱熔融黏著組成物可以是雙重固化組成物，例如含有矽氫化反應催化劑及縮合反應催化劑兩者。

【發明申請專利範圍】

【第1項】一種熱熔融黏著組成物，其包含：

(A) 聚烯烴-聚二有機矽氧烷嵌段共聚物，其中該聚烯烴-聚二有機矽氧烷嵌段共聚物包含以下單元式(I)：



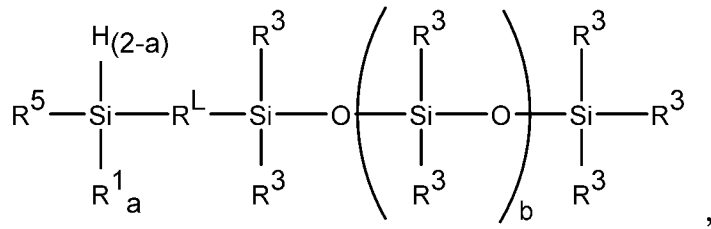
經獨立地選擇之二價烴基，各 R^1 係經獨立地選擇之單價烴基，各 R^3 係獨立地選自氫原子及不含末端脂族不飽和性之單價烴基，各 R^5 係經獨立地選擇之氫封端聚烯烴，各 R^6 係經獨立地選擇之二價聚烯烴，各下標 a 獨立地係 1 或 2，各下標 b 獨立地係 0 或正數；下標 w 係 0 至 2，下標 x 係 0 或正數，下標 y 係 0 或正數，下標 z 係 0 至 2，數量 $(w + y) \geq 1$ ，數量 $(x + z) \geq 1$ ，限制條件為當下標 w 係 0 時，下標 z 係 > 0 ，且當下標 $z = 0$ 時，下標 $w > 0$ ；

(B) 聚二有機矽氧烷；及

(C) 聚有機矽酸鹽樹脂。

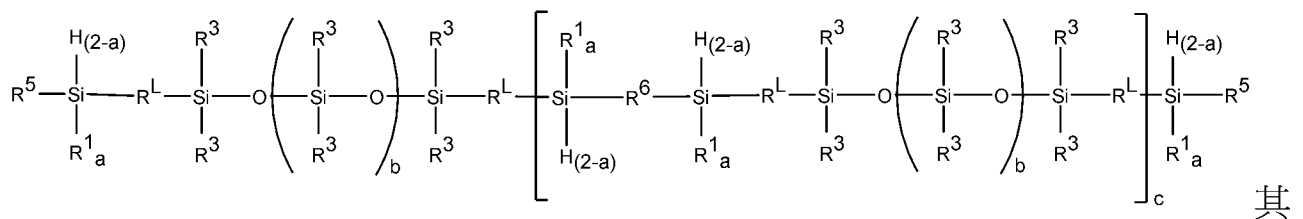
【第2項】如請求項1之熱熔融黏著組成物，其中在單元式(I)中下標 $w = 1$ ，

下標 $x = 0$ ，下標 $y = 0$ ，且下標 $z = 1$ ，並且(A)該共聚物具有以下式(IV)：



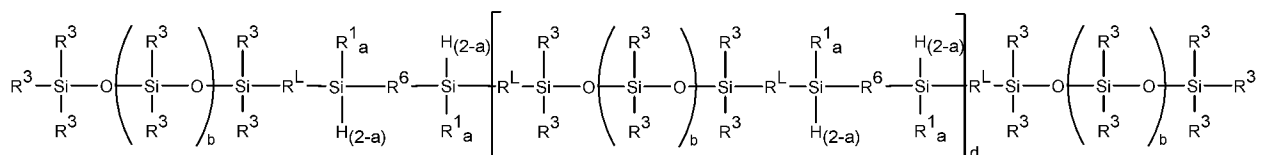
且其中各 R^1 係經獨立地選擇之單價烴基，各 R^3 係獨立地選自氫原子及不含末端脂族不飽和性之單價烴基，各 R^5 係經獨立地選擇之氫封端聚烯烴，各下標 a 獨立地係 1 或 2，各下標 b 獨立地係 0 或正數。

【第3項】如請求項1之熱熔融黏著組成物，其中在單元式(I)中下標 $w = 2$ ，下標 $z = 0$ ，下標 $x \geq 1$ ，下標 $y \geq 0$ ，並且該共聚物具有以下式(V)：



其中下標 $c \geq 0$ ，且其中各 R^L 係經獨立地選擇之二價烴基，各 R^1 係經獨立地選擇之單價烴基，各 R^3 係獨立地選自氫原子及不含末端脂族不飽和性之單價烴基，各 R^5 係經獨立地選擇之氫封端聚烯烴，各下標 a 獨立地係 1 或 2，各下標 b 獨立地係 0 或正數。

【第4項】如請求項1之熱熔融黏著組成物，其中在單元式(I)中，下標 $z = 2$ ，下標 $w = 0$ ，下標 $x \geq 0$ ，且下標 $y \geq 1$ ，且該共聚物具有式(VII)：



，其中下標 $d \geq 0$ ，且其中各 R^L 係經獨立地選擇之二價烴基，各 R^1 係經獨立地選擇之單價烴基，各 R^3 係獨立地選自氫原子及不含末端脂族不飽和性之單價烴

基，各 R^5 係經獨立地選擇之氫封端聚烯烴，各 R^6 係經獨立地選擇之二價聚烯烴，各下標 a 獨立地係 1 或 2，各下標 b 獨立地係 0 或正數。

【第5項】如請求項1至4中任一項之熱熔融黏著組成物，其中

(i) 各 R^5 具有單元式 $H[(CH_2CH_2)_t(CHR^7CH_2)_u]_g$ ，

(ii) 各 R^6 具有單元式 $[(CH_2CH_2)_t(CHR^7CH_2)_u]_g$ ；或

(iii) (i)及(ii)兩者，其中下標 t 及 u 具有相對值使得 $0 < t \leq 1$ 、 $0 \leq u \leq 1$ 、下標 $g \geq 1$ ，且各 R^7 係經獨立地選擇之 2 至 20 個碳原子的單價烴基。

【第6項】如請求項1至4中任一項之熱熔融黏著組成物，其中該聚烯烴-聚二有機矽氧烷嵌段共聚物能夠與(B)該聚二有機矽氧烷、(C)該聚有機矽酸鹽樹脂、或(B)及(C)兩者反應。

【第7項】如請求項1之熱熔融黏著組成物，其進一步包含選自由下列所組成之群組的額外起始材料：(D)催化劑、(E)交聯劑、(F)改變反應速率抑制劑、(G)媒劑、(H)去濕劑、(I)填充劑、(J)著色劑、(K)螢光增亮劑、(L)腐蝕抑制劑、(M)熱穩定劑、及(E)、(F)、(G)、(H)、(I)、(J)、(K)、(L)、及(M)中之二或更多者的組合。

【第8項】如請求項7之熱熔融黏著組成物，其中符合條件(I)及條件(II)中之一者或兩者，其中

條件(I)係(E)該交聯劑存在並且所有或一部分的起始材料(A)能夠與(E)該交聯劑反應；及

條件(II)係(D)該催化劑存在並且起始材料(A)、(B)及(C)中之至少兩者係反應性的。

【第9項】如請求項7之熱熔融黏著組成物，其中起始材料(B)及起始材料(C)中之至少一者包含矽鍵結氫原子或末端脂族不飽和單價有機基團，且起始材料(D)存在並且包含矽氫化反應催化劑，其限制條件為

當所有起始材料(A)、(B)、及(C)係不含矽鍵結氫原子時，則該組成物進一步包含作為交聯劑(E)的 SiH 官能性聚二有機矽氧烷，其每分子具有二或更多個矽鍵結氫原子；及

當所有起始材料(A)、(B)、及(C)係不含末端脂族不飽和單價有機基團時，則該組成物進一步包含作為交聯劑(E)的聚二有機矽氧烷，其每分子具有二或更多個末端脂族不飽和單價有機基團。

【第10項】如請求項9之熱熔融黏著組成物，其中起始材料(B)係聚二有機矽氧烷，其包含單元式： $(R^{M_{aa}}R^{M^1}_{(3-aa)}Si-O_{1/2})_2(R^{M^2}_2SiO_{2/2})_{bb}$ ，其中各 R^M 係經獨立地選擇之不含脂族不飽和性之單價烴基，各 R^{M^1} 係具有末端脂族不飽和性之單價烴基，下標 aa 係0、1、或2，及下標 $bb > 1$ 。

【第11項】如請求項9之熱熔融黏著組成物，其中起始材料(C)係聚有機矽酸鹽樹脂，其包含單元式 $(R^{M^2}SiO_{1/2})_{cc}(SiO_{4/2})_{dd}$ ，其中各 R^{M^2} 係經獨立地選擇之單價烴基，下標 $cc > 0$ 及下標 $dd > 0$ 。

【第12項】如請求項7之熱熔融黏著組成物，其中起始材料(B)包含可水解取代基，起始材料(C)包含可水解取代基，且起始材料(D)存在並且包含縮合反應催化劑，該縮合反應催化劑能夠催化起始材料(B)的可水解取代基與起始材料(C)的可水解取代基的反應。

【第13項】如請求項12之熱熔融黏著組成物，其中在起始材料(B)上的該可水解取代基係選自由矽鍵結氫原子、烴基、及烴氧基所組成之群組；在起始材

料(C)上的該可水解取代基係選自由矽鍵結氫原子、羥基、及烴氧基所組成之群組，其限制條件為起始材料(A)、(B)、及(C)中之至少一者具有作為可水解取代基之羥基或烴氧基或兩者。

【第14項】如請求項12之熱熔融黏著組成物，其中起始材料(B)係聚二有機矽氧烷，其包含單元式： $(R^{M3}_{ee}X_{(3-ee)}Si-R^{D1}_{1/2})_2(R^{M3}SiO_{2/2})_{ff}$ ，其中各 R^{M3} 係經獨立地選擇之單價烴基，各X係經獨立地選擇之可水解取代基，各 R^{D1} 係獨立地選自氧原子及二價烴基，下標ee係0或1，且下標ff ≥ 1 。

【第15項】如請求項12之熱熔融黏著組成物，其中起始材料(C)係聚有機矽酸鹽樹脂，其包含單元式 $(R^{M4}SiO_{1/2})_{gg}(SiO_{4/2})_{hh}$ ，其中各 R^{M4} 係獨立地選自單價烴基及可水解取代基所組成之群組，下標gg > 0 且下標hh > 0 。

【第16項】如請求項1至4中任一項之熱熔融黏著組成物，其中起始材料(A)存在量係以該組成物中所有起始材料之合併重量計至少0.1重量%。

【第17項】一種如前述請求項中任一項之熱熔融黏著組成物在電子裝置組裝程序中之用途。